



問題P1. 金属鉱物の組成決定

スロバキアは鉱業に関して豊かな歴史をもつ国である。中世から、金、銀、銅の鉱物がクレムニツァ、バンスカー・ビストリツァ、そして特にバンスカー・シュチャヴニツァで採掘されている。これらの地域では、死火山となった成層火山の跡に原料鉱物が豊富に存在しているからである。スロバキアでは、鉱業により技術がめざましく進歩してきた。1763年には、鉱山林業学校がバンスカー・シュチャヴニツァに設立された。この学校はヨーロッパで最も古い技術専門学校の1つである。特に化学科は傑出した学科であり、生徒に実際の実験室で実験をさせていた。



図P1. バンスカー・シュチャヴニツァの鉱山林業学校

この課題では、多金属鉱石の分解と適切な処理により得られた溶液中の銅イオンと亜鉛イオンの濃度を決定する。

使用する薬品

- 鉱物を処理した水溶液試料 (Zn^{2+} と Cu^{2+} を含んでいる), 50 cm^3
- Dowex 50 と同等の強酸性陽イオン交換樹脂 (H形), 15 cm^3
(訳注: Dowex 50はダウ・ケミカル社の製品名である。別の会社の製品を使う場合は、同等の性能を持つ樹脂を用いよ。)
- 0.1 M 水酸化ナトリウム標準溶液, 200 cm^3
- 0.05 M Cu^{2+} 標準溶液, 50 cm^3
- 2 M 希塩酸, 200 cm^3
- 0.15 M エチレンジアミン四酢酸 (EDTA) 二ナトリウム標準溶液, 200 cm^3
- 25% (w/w) アンモニア水, 50 cm^3
- 6% (w/w) 過酸化水素水, 1 cm^3
- 0.25 M シュウ酸アンモニウム水溶液, 100 cm^3
- 緩衝液 (の 25% (w/w) アンモニア水 35 cm^3 と塩化アンモニウム 5.4 g を混合し、 100 cm^3 に希釈したもの)
- 指示薬: メチルレッド溶液, 万能pH試験紙, ムレキシンド(固体指示薬混合物), エリオクロムブラックT (固体指示薬混合物)

物質	名前	状態	GHS危険有害性情報
NaOH	水酸化ナトリウム	水溶液	H314
HCl	塩化水素	水溶液	H314, H318
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	硫酸銅五水和物	水溶液	H302, H315, H410
NH_3	アンモニア	水溶液	H314, H400



$C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$	エチレンジアミン四酢酸二 ナトリウム二水和物	水溶液	H302, H315, H319, H335
$(NH_4)_2C_2O_4$	シュウ酸アンモニウム	水溶液	H302, H312
NH_4Cl	塩化アンモニウム	固体	H302, H319
H_2O_2	過酸化水素水	水溶液	H271, H302, H314, H333, H402
$C_{20}H_{12}N_3O_7SNa$	エリオクロムブラックT	固体	H319
$C_8H_8N_6O_6$	ムレキシド	固体	分類なし
$C_{15}H_{15}N_3O_2$	メチルレッド	溶液	H225, H319, H371

器具・装置

- スタンドとビュレットクランプ
- メスフラスコ, 250 cm³ (1個), 100 cm³ (4個)
- コニカルビーカー, 250 cm³ (3個)
- ビュレット, 25 cm³
- ホールピペット, 5, 10, 25, 50 cm³ (ピペットフィルター付き)
- 分光光度計とセル(2個, $l = 1$ cm)
- イオン交換クロマトグラフィー用カラム(直径約1.5 cmのものが望ましい)
- ホットプレート

手順

I. アルカリ滴定と分光測定による金属イオン濃度の決定

陽イオン交換樹脂を充填したカラムを銅イオンと亜鉛イオンの溶液が通過すると、金属イオンは樹脂に捕捉され、金属イオンと同じ量のH⁺イオンが溶出液に放出される。これらの金属イオンのうち1つは着色した化学種として存在しているので、吸光度測定により混合物での定量を行うことができる。

1. カラムに強酸性陽イオン交換樹脂を充填する。樹脂はカラム内での高さが12–15 cmになるように充填するとよい（樹脂の体積は10–15 cm³であることが望ましい）。
2. 2M 塩酸50 cm³をカラムに加え、1秒あたり2滴落ちる程度の速さで流す。液面が樹脂の上端のちょうど上に来たところで流すのを止め、溶出液を捨てる。中性の溶出液が得られるまでカラムに脱イオン水を同じ速さで流して洗浄する。滴下される溶出液のpHをpH試験紙で確認しながら行う。最後に、水面が樹脂の上端のちょうど上に来るようにする。これでカラムをH形で用いることができる。

（訳注：H形はイオン交換樹脂の対イオンがH⁺である状態のことである。対イオンがNa⁺ならばNa形と呼ばれる。）

3. 10.00 cm³ (V)の試料溶液の原液をカラムに加え、液面が樹脂の上端のちょうど上に来るまで液を滴下する。そして、1秒あたり2滴滴下するようにカラムを脱イオン水で洗浄し、溶出液を250 cm³ (V_{el})メスフラスコに集める。フラスコに溶出液が半分溜まったら、滴下液のpHを確認する。pH = 7ならばイオン交換は完了している。pH < 7ならばカラムの洗浄を続ける。pHが中性に達したら、メスフラスコに脱イオン水を標線まで満たす。
4. アルカリ滴定：ホールピペットにより溶出液の原液を50.00 cm³ (V_{1at}) とってコニカルビーカーに加え、メチルレッド指示薬を加える。水酸化ナトリウム標準溶液で、指示薬の色が最初に変化するまで滴定する(V_{2at})。必要に応じて滴定を繰り返す。



5. Cu^{2+} 標準溶液の、アンモニア水を含む希釈溶液を2種類調製する。片方の 100 cm^3 メスフラスコにはホールピペットを用いて 5.00 cm^3 の Cu^{2+} 標準溶液を量り取り、もう片方の 100 cm^3 メスフラスコにはホールピペットを用いて 10.00 cm^3 の Cu^{2+} 標準溶液を量り取る。それぞれのフラスコに 10 cm^3 のアンモニア水を加えたあと、脱イオン水を標線まで加える。調製した溶液の濃度 (c_{\min} と c_{\max} とする) をラベルに書いて、それぞれのフラスコに貼る。
6. ホールピペットを用いて試料溶液の原液を 100 cm^3 (V_{dil})メスフラスコに 25.00 cm^3 (V_{orig})量り取って、脱イオン水を標線まで加える。この溶液を別の 100 cm^3 メスフラスコにホールピペットで 5.00 cm^3 量り取る。 10 cm^3 のアンモニア水を加え、標線まで脱イオン水を加える。
7. 分光光度計の説明書に従い、適切な波長において希釈した標準溶液の吸光度(A_{\min} と A_{\max})と試料溶液の吸光度(A_x)を測定する。ブランク溶液として脱イオン水を用いよ。

注： Cu^{2+} 陽イオンはアンモニアと錯体 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ を形成する。この錯体は可視光域の $550\text{--}650 \text{ nm}$ に強い吸収をもつ。最大吸収を示す波長は 600 nm から 620 nm の間で、通常は 610 nm である。

II. イオン交換分離と錯滴定

I節で述べたように銅イオンと亜鉛イオンは溶液からイオン交換樹脂に捕捉される。シュウ酸アンモニウムを樹脂に通すと、銅シュウ酸錯体が溶出する。このとき、亜鉛イオンは樹脂に捕捉されたままである。次に強酸性溶液をカラムに通すと亜鉛陽イオンが溶出する。どちらの陽イオンもEDTA滴定によりそれぞれ定量できる。

1. I節の手順1, 2, 3を行う。
2. Cu^{2+} イオンの溶出：カラムを 60 cm^3 のシュウ酸アンモニウム水溶液で洗う（溶出液1）。
3. Zn^{2+} イオンの溶出：カラムを 50 cm^3 の塩酸で洗う（溶出液2）。
4. EDTA錯滴定による銅の定量：溶出液1に6–7滴の過酸化水素水を加えて10分間煮沸する。溶液が冷えたらムレキシド指示薬を加えてアンモニア水で中和し、EDTA標準溶液で色が黄色から紫色へ変化するまで滴定する。指示薬の色はムレキシドの量や銅イオンの濃度、pHに依存する。中和は溶液が黄色を保つよう注意深く行う。溶液が黄緑色であるならば、希釈して溶液が黄色になるまで1–2分待つ。終点に達していないのに溶液が鮮やかな黄色でない（褐色や灰色）ならば、アンモニア水を数滴加えてから溶液が黄色から紫色になるまで滴定する。滴定が正しく行われていれば、終点での色変化は鋭敏になる。
5. EDTA錯滴定による亜鉛の定量：酸性の溶出液2をアンモニア水で中和する。エリオクロムブラックT指示薬を用いてEDTA標準溶液で、溶液の色が深い赤色から青色に変化するまで滴定する。溶液の色が終点に達する前に青紫色になった場合は、 $40\text{--}50 \text{ }^\circ\text{C}$ に加熱する。溶液が青色に変色したならば、滴定は終了である（つまり、終点に達している）。もし青色に変色しなかったならば、青色になるまで滴定を続ける。

データ分析と問題

I. アルカリ滴定と分光測定による金属イオン濃度の定量

P1.1 次の場合に起こる反応の反応式を書け：

- a) 試料溶液とH形にある樹脂 $[\{\text{R-H}\}(\text{s})]$ で表わす、(s)は樹脂が固体であることを示す]の間でのイオン交換
- b) 滴定の終点 (HindとInd'の表記を用いよ)（訳注：HInd、Ind'は指示薬を表す。）



P1.2 イオン交換の前に樹脂を脱イオン水で洗わなければならない理由を説明せよ。

P1.3 分光測定による銅の定量におけるアンモニアの役割を説明せよ。

P1.4 分光測定実験で2つの濃度の Cu^{2+} 標準溶液を用いた理由を説明せよ。

P1.5 試料中の2つの陽イオンの濃度をそれぞれ計算せよ（単位： mol dm^{-3} ）。

II. イオン交換分離と錯滴定

P1.6 イオン交換樹脂から Cu^{2+} と Zn^{2+} が放出される際の反応式を書け。

P1.7 手順II.4.での過酸化水素の役割を説明せよ。

P1.8 試料 10.00 cm^3 中の2つの陽イオンはそれぞれ何モルか計算せよ。