

問題 12. 鉄の定量

鉄は人体の生理機能を支える最も重要な元素の一つである。鉄の不足は貧血を引き起こし、その治療にはふつう Fe(II) 補給を用いる。 Fe(III) 化合物の効果は、ずっと小さい。

Fe(II) は強い還元剤だから、 Fe(III) にたちまち酸化される。そのため、医薬品の品質管理には、鉄の総量だけでなく Fe(II) と Fe(III) を個別に定量する方法が必要になる。以下では、それを調べてみよう。

1. 通常、まず鉄イオンをすべて Fe(II) か Fe(III) に変えてから鉄の総量を測る。下表の標準酸化還元電位を用い、標準状態で Fe(II) を Fe(III) に酸化できる酸化剤の半反応式を書け。また、その酸化剤と Fe(II) の反応を、電荷がつり合った正味のイオン式で書け。

(訳者注：半反応式とは、電子 e^- を用いた還元反応式である。正味のイオン式とは電子を用いない酸化還元反応式である。両方ともイオン形式の表記を取ってよい。)

| 酸化体 | 還元体 | 標準酸化還元電位 E°, V |
|--------------------------------------|----------------------------|------------------------------|
| Fe^{3+} | Fe^{2+} | +0.77 |
| HNO_3 | $\text{NO (+H}_2\text{O)}$ | +0.96 |
| $\text{H}_2\text{O}_2 (+\text{H}^+)$ | H_2O | +1.77 |
| I_2 | I^- | +0.54 |
| Br_2 | Br^- | +1.09 |

2. 鉄をすべて Fe(III) に酸化した後、 Fe(OH)_3 の形で沈殿させ、沈殿物を加熱して得た Fe_2O_3 の質量から鉄の総量を算出する。

a) 0.010 M FeCl_3 水溶液の pH を計算せよ。ここで Fe(OH)_2 の Fe^{3+} カチオンは解離定数 $K_a = 6.3 \times 10^{-3}$ の一塩基酸とする。

b) 上記の溶液から Fe(OH)_3 が沈殿し始める pH を計算せよ。 Fe(OH)_3 の溶解度積は $K_{sp} = 6.3 \times 10^{-38}$ である。

c) 100.0 mL の 0.010 M FeCl_3 から $\text{Fe}(\text{OH})_3$ が沈殿し終わる pH はいくつか？ 溶液中に残る鉄が 0.2 mg 未満なら、沈殿が完了したと考えよ。

付記：pH 値は 0.1 単位の正確さで求めよ。なおイオン強度の効果は無視する。

3. 酸性媒雰囲気中、 KMnO_4 を使う滴定を行えば、 $\text{Fe}(\text{III})$ が共在する条件でも $\text{Fe}(\text{II})$ が定量できる。 KMnO_4 は水溶液中でゆっくり分解するため、 $\text{Fe}(\text{II})$ 定量の直前に正確な KMnO_4 濃度を決定しなければならない。そのためには通常、組成が決まっている純粋な物質（一次標準溶液）を KMnO_4 で滴定する。標準溶液は、正確に体積のわかったメスフラスコを用い、正確に秤量された一次標準物質を水に溶かして調製する。

水 100.0 mL に 0.2483 g の As_2O_3 を含む一次標準水溶液 10.00 mL の滴定には、12.79 mL の KMnO_4 水溶液を要した。いっぽう、1 リットルに 2.505 g の鉄を含む水溶液 15.00 mL の滴定には、上記 KMnO_4 水溶液 11.80 mL を要した。試料中の鉄のうち、 $\text{Fe}(\text{II})$ の形で存在している鉄の割合はいくらか。

4. $\text{Fe}(\text{II})$ と $\text{Fe}(\text{III})$ を含む溶液に酒石酸を加えた。その溶液をアンモニア水で中和した後、過剰量の KCN を加えた。この溶液にひたした白金電極電位は、飽和カロメル電極に対して +0.132 V であった。

a) 上記溶液中の鉄はすべて $\text{Fe}(\text{CN})_6^{n-}$ の形だと仮定し、もとの試料中のうち $\text{Fe}(\text{II})$ の形で存在している割合を求めよ。 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ の標準酸化還元電位は +0.364 V、標準カロメル電極の電位は +0.241 V とする。溶液の温度は 25 °C とせよ。

b) 酒石酸とアンモニアを試料溶液に加えたとき、どのような反応の進行が妨げられたか？ 反応を正味のイオン式で表せ。