

実験 A (銅合金の主成分分析)

1. 結果

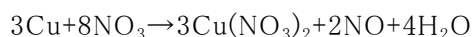
表 1 銅合金の主成分分析

| | 分子量 /g mol ⁻¹ | 質量 /g | 濃度 /mol dm ⁻³ | 滴定値 /mL | 含有率 /% |
|----------------------------|-----------------------------|----------|-----------------------------|------------|-----------|
| 銅合金(真鍮) | - | 0.3962 | - | - | 100.00 |
| EDTA・2Na・2H ₂ O | 372.24 | 1.8976 | 1.020 × 10 ⁻² | - | - |
| 銅と亜鉛 | - | 0.3802 | - | 23.22 | 95.97 |
| 銅 | 63.55 | 0.2346 | 1.476 × 10 ⁻² | 14.48 | 59.20 |
| 亜鉛 | 65.39 | 0.1457 | 8.911 × 10 ⁻³ | 8.74 | 36.77 |
| 不純物 | - | 0.01597 | - | - | 4.03 |

2. 考察

2.1. 真鍮の混酸または硝酸による分解

銅はイオン化傾向が水素より小であるので、酸化力のある硝酸には常温でも溶ける。



しかし、今回、加熱しながら反応を行わせたため、



の反応が起こり、褐色の二酸化窒素が発生し、この二酸化窒素が溶けるため、液の色は青ではなく緑色になるのである^[1.1.]。また、強酸性水溶液中でも溶解しないので、ビーカー底面に H₂SnO₃ の綿状沈殿が観察されたのである。

一方、混酸による分解では酸化力が低いため、熱や時間をかけることにより溶解し、まず、CuCl₄ 錯体のために溶液全体は一旦黄～黄緑色を呈し、加熱で HCl ガスが揮発するにつれて、水和イオン Cu²⁺ (青色) の割合が増えるために、緑色を呈する。溶液中の沈殿物を探したが、存在しなかった。これは、スズ(IV)がクロロ錯体となって溶解しているためである。

2.2. 少量成分沈殿のろ過による分離

合金中に主に含まれている不純物は、鉄、スズ、鉛などである。このうち、XO 指示薬による亜鉛のキレート測定時に、Fe³⁺ は指示薬の変色を妨害するほか、鉄やその他の金属もキレート錯体を形成し、正確な測定を妨げる。アンモニア水溶液を加えると、不純物は、水酸化物イオンとなって沈殿し^[3.1.]、銅や亜鉛は、一旦 Cu(OH)₂ (淡青色)、Zn(OH)₂ (白色) として沈殿するが、アンモニアを過剰量加えると、[Cu(NH₃)₄]²⁺ (深青色) や [Zn(NH₃)₄]²⁺ (無色) を生じ^[2.1.]、前者の色により深青色の溶液となり溶液の色は深まり^[1.2.]、この系中で選択的に亜鉛と銅のみを水溶液中に溶解させられる。

ろ過後、ろ紙上に黄褐色の沈殿物が付着していた。これは、不純物の主成分である Fe³⁺ の Fe(OH)₃ (赤褐色) と Fe²⁺ の Fe(OH)₂ (淡緑色) によるものである^[4.1.]。

2.3. キレート滴定による真鍮中の分別定量

2.3.1. EDTA の調製

真鍮 0.4 g 中の Cu, Zn の理論上の総濃度は 2.49 × 10⁻² M で、EDTA 1.00 × 10⁻² M により滴定すると 2.49 mL 必要であり、ビュレット目盛りの範囲内 (0-25 mL) に納まらない可能性があるため、EDTA を多めに量り取るのである。

2.3.2. 金属指示薬

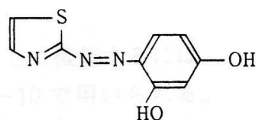


図 1 TAR 金属指示薬

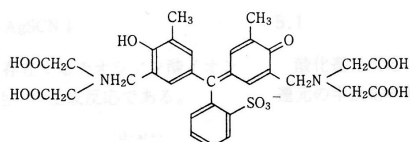
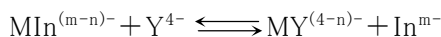


図 2 XO 金属指示薬

金属指示薬 TAR 及び XO を図 1 及び 2 に示す。金属指示薬はキレート試薬であって、遊離の状態 In^{m-} と錯体の状態 $MIn^{(m-n)-}$ で色が明白に異なるものである。少量の金属指示薬 In を金属イオン M^{n+} の含む溶液に加えると、錯体 MIn が生成する。ここに EDTA 徐々に加えると、初期には遊離の金

属イオン M^{n+} が反応して EDTA キレート MY が生成するが、反応が進むと遊離の金属イオン M^{n+} 濃度が減少し、



の反応によって、指示薬の一部は遊離の In に戻る。このとき溶液の変色が起こった^[5.1.]。

特に、亜鉛の滴定で、終点の見本用に作成した溶液は時間が経つと褐色に変色した。2 回目の滴定溶液を激しく振り混ぜても同様に変色したことから、チオ硫酸塩で銅(Ⅰ)に還元しマスクした銅(Ⅰ)チオ硫酸錯体 $[Cu(S_2O_3)_i]^{(2i-1)-}$ ($i=1-3$) の空気酸化が起こり、銅(Ⅱ)イオンが生成し、XO 指示薬はこの系での $pH \approx 5$ において銅(Ⅱ)イオンとも反応する^[6.2.] ので、赤みを帯び褐色に変化したと考えられる。

2.3.3. 選択滴定

今回、選択的に滴定を行うために、(1)沈殿による不純物の除去、(2)pH の調節、(3)マスクングを行った。(1)沈殿は 2.2.において前述した。

(2)を行うことにより、指示薬の変色範囲や、EDTA の選択滴定金属の指定^[6.1.]、マスクング剤の最適 pH のコントロールができ^[5.2.]、そのために酢酸ナトリウム溶液を加えたのであり、今回、総合的に評価して pH は 4-6 程度であるのが望ましい^{[5.1.],[6.2.]}。

(3)について、EDTA のようなキレート試薬は多くの金属イオンと安定な錯体を作るため、選択性が低い。したがって、妨害となる金属イオン Cu^{2+} を共存配位子チオ硫酸塩による副反応によって選択的に錯体を形成(マスクング)させておき、その後 Zn を選択定量した。

2.3.4. 真鍮中の銅と亜鉛の含有率

表 1 より、銅:亜鉛の含有率/%比はほぼ 6:4 となっていたが、亜鉛がやや少なかった。不純物として定量されたスズや鉛は、それぞれ耐海水性や被削性を高めるために真鍮中にわざと混合させることがある^[7.1.]。このため、検出されてもなんら不思議ではない。

3. 参考文献

- | | |
|---|---|
| [1.] 増訂 化学実験辞典 1982, 初版 第 7 刷, 山本大二郎, 講談社 [1.1.] p 360, [1.2.] p 361 | [4.] Photo science 化学図録 2004, 数研出版, 星野泰也 [2.1.] p 134-135 |
| [2.] 化学選書 錯体化学 1984, 初版, 山崎一雄, 裳華房 [2.1.] p 24 | [5.] 高純度化技術体系 第一巻 分析技術 1996, 初版, 保母敏行 [5.1.] p 155, [5.2.] p 154, [5.3.] p 156 |
| [3.] Analytical Chemistry, 6 th edition 2005, Gary D. Christian [2.1.] p 447 | [6.] キレート滴定法 1969, 第 13 版, 上野景平, 南江堂 [6.1.] p 164, [6.2.] p 123 |
| | [7.] WIKIPEDIA [7.1.] http://ja.wikipedia.org/wiki/ %E9%BB%84%E9%8A%85 |