

実験 D (溶媒抽出による Fe^{III}と Ni^{II}の分離)

共同実験者:藤田悠介, 古川絢深

1. 目的

金属イオンのカルボン酸錯体のベンゼン溶液に対する分配定数の違いを利用して、鉄(III)とニッケル(II)の分離を行う。また、分離した二種の金属イオンの定量をEDTAを用いた滴定により行う。

2. 操作及び観察

2.1. 各種溶液の調整

2.1.1. デカン酸ベンゼン溶液の調製

① デカン酸を 50 mL ビーカーに上皿天秤により 8.6 g (理論値 8.6 g) 秤量し, 50 mL のメスフラスコでベンゼンを加え調整した。溶解時, 溶液は冷たくなっていた。

2.1.2. EDTA 標準溶液の調製

② EDTA₂Na・2H₂O を電子天秤で減量法により 0.2122 g (理論値 0.1861 g) 精秤し, 100 mL のメスフラスコで蒸留水を加えて調整した。

2.2. 抽出操作

2.2.1. 混合溶液からの鉄(III)の抽出

① 分液ロートに鉄・ニッケル混合溶液 20 mL と 1.0 M 酢酸ナトリウム緩衝液をホールピペットにより 20 mL 加えたのち, さらにデカン酸ベンゼン溶液をホールピペットで 40 mL 加えると, 無色無臭の気体が発生した。上層は無色, 下層は橙色であった。

② 初めは数回軽く振とうし, ガス抜きを行いながら 1700 回以上激しく振とうした。

③ 15 分静置すると, 界面がはっきり分離した。上層は橙色, 下層は少し曇った無色であった。

④ 水相を Ni 用試料瓶に受けた。このとき, 静かに完全に水相のみを流し出し, 有機相は流さなかった。

2.2.2. ベンゼン溶液から鉄(III)の逆抽出

① 有機相に 0.1 M 硝酸をホールピペットにより 40 mL 加えると, 無色無臭の気体が発生した。上層は橙色, 下層は無色であった。2.2.1.-②と同様にして振とうした。

② 1600 回ほど一度静置させたが, 下相がやや白濁していたのでさらに 300 回程度振とうした。上層は淡橙色, 下層は少し曇った無色となった。

③ 少し水相を分液ロートに残し, 水相を Fe 用試料瓶に受けた。

2.3. 定量操作

2.3.1. 鉄(III)およびニッケル(II)の EDTA による滴定

① 抽出操作で採取したニッケル(II)の水溶液を三角フラスコにホールピペットで 10 mL 取り, 駒込ピペットで銅(II)-EDTA 溶液を 5 mL 加え, pH 4 の緩衝液 10 mL を駒込ピペットで加え, 指示薬 TAR を 3 滴滴下して, 75 mL 程度に希釈した。

② 加熱(煮沸)後ビュレットから EDTA 標準溶液を滴下し 3 回測定を行った。終点は溶液の色が溶液の色が紫から黄緑色に変わったところを終点とした。

③ 鉄(III)に関しても同様の操作を行い測定した。終点は少し黒ずんだ色が消え、緑色に変色するところを終点とした。

3. 結果

3.1. EDTA 標準溶液の濃度

$$C_{\text{EDTA}} = \frac{0.2122}{372.25} \times \frac{1000}{100} = 0.5685 \times 10^{-3} \text{ M}$$

3.2. 滴定結果

表 3.1. 滴定値

No.	Ni(II)/mL	Fe(III)/mL
1	6.50	7.40
2	6.52	7.45
3	6.53	7.42
av.	6.52	7.42

3.3. 結果の整理

V/mL : 滴下量, M : 金属とすると, 以下のように混合溶液中の金属濃度 C_M/M が求められる。

$$C_M = 2 \times \left(\frac{C_{\text{EDTA}}}{10} \times \frac{V}{10^{-3}} \right) \quad (3.3.)$$

したがって, 表 3.1. の平均の滴下量より, 濃度が算出できる。

表 3.2. 混合溶液中の金属濃度

	Ni(II)	Fe(III)
濃度/mM	7.41	8.44

4. 考察

4.1. 溶解熱

デカン酸をベンゼンに溶解させたとき, 溶液は冷たくなっていた。これは, デカン酸のベンゼンへの溶解が吸熱的だからである。

4.2. 有効数字

今回使用したビュレットは, B 級の 10 mL ビュレットで誤差は $\pm 0.02 \text{ mL}$ である。これによる許容誤差により有効数字を決定する。

表 4.1. 許容誤差の計算

	濃度/mM		許容誤差	
	0.00 mL	+0.02 mL	絶対/mL	相対/%
Ni(Ⅱ)	7.409	7.432	+0.023	+0.3
Fe(Ⅲ)	8.440	8.463	+0.023	+0.3

したがって、有効数字は小数点以下第 2 位までとなる。

4.3. 誤差

結果について、公表された正解値との比較を行い、考察する。

表 4.1. 正解値との比較

	濃度/mM		誤差	
	測定値	正解値	絶対誤差/mL	相対誤差/%
Ni(Ⅱ)	7.41	7.41	+0.00	0.0
Fe(Ⅲ)	8.44	8.35	+0.09	+1.1

4.4. 抽出中の色の变化

溶液色の变化は、誤差や反応を考える際に重要な情報を与える。したがって、溶液色の变化から溶液中の状態を読み取り考察する。

4.4.1. 混合溶液からの鉄(Ⅲ)の抽出

Fe(Ⅲ)-デカン酸錯体の生成により、鉄イオンの極性は弱められ、有機相に移動しやすくなる。また、Fe(Ⅲ)-デカン酸錯体は赤褐色であるため、有機相の「無色→橙色」という色の变化は、有機相への錯体の移動によるものだと考えられる。これと相補的な理由で、水相の「橙色→少し曇った無色」という色の变化も説明できる。また、無色ではなく少し曇った無色になったのは、抽出しきれなかった鉄によるものだと考えられる。

4.4.2. ベンゼン溶液から鉄(Ⅲ)の逆抽出

有機相の「橙色→淡橙色」という色の变化は、鉄の水相への移動によるものである。鉄の移動は、硝酸によって pH が酸性側へ強く傾き錯体が解離し、鉄がイオンとなり極性をもつことにより起こる。鉄の水相への移動に伴い、Fe³⁺の赤褐色の影響で水相の色は「無色→少し曇った無色」と変化したのである。

4.5. 誤差原因

4.5.1. 抽出操作

今回、抽出操作は一回のみ行ったが、本来の抽出操作は抽出に使用する溶液の量よりも、抽出回数が重要である。特に、鉄(Ⅲ)は抽出速度が遅いため、完全に抽出するには数回の抽出操作が望ましいと考えられる。しかし本実験では抽出操作は1回のみであった。この

ため、正解値との誤差が生じやすいと考えられる。

4.5.2. 測定誤差

3.4.1.の理由で実験値は小さい値となることが予想されるが、結果をみると、正解値のそれ以上となっていた。本実験では、測定誤差以外の要因で金属双方が正解値より大きい値をとることは考えにくい。したがって、測定による誤差について考察する。

正解値以上となったのは、滴定操作による誤差だと考えられる。それは、EDTA の滴下時、溶液の色が完全に変わった点を当量点とした。すなわち、実際の当量点を超えている可能性は十分にある。本来ならば、電位差測定法などで溶液の伝導度を測りながらプロットし、その電位差ジャンプの始点と終点に 45° の接線を引き、その中間の切片を持つ直線とジャンプした測定曲線との交点で決める。したがって、滴定誤差により当量点を超えて滴下してしまい、正の誤差が生まれたと考えられる。

実際の誤差値を求める。表 4.1.より、鉄の定量時に生じた誤差+0.09 mL は、式(3.3.)に 0.09 mL を代入すると求まり、EDTA を+0.10 mL 多めに加えれば十分だと分かる。この数値は視認して当量点を見分ける点や、表 3.1.における測定毎の滴下量の誤差範囲は 0.02-0.05 mL である点からも誤差として確かに起こりうる範囲である。

5. 参考文献

なし