

全国高校化学グランプリ 2004

二次選考問題 解答例と解説

主 催

日本化学会化学教育協議会

「夢・化学 21」委員会

1. はじめに

今年のグランプリの二次選考では、「水溶液中に含まれる金属イオンを判別すること(課題(1))」と「その量を求めること(課題(2))」の、二つの「分析」が課題でした。分析とは物質(通常は混合物)を構成する成分に関する情報を明らかにする操作です。分析が化学に関するすべての分野、そして生活全般に亘って不可欠なものであることは説明不要でしょう。

分析は大きく二つの種類に分けられます。成分の種類を明らかにする定性分析と成分の量を明らかにする定量分析です。本選考では課題(1)が定性分析、課題(2)が定量分析ということになります。

さて、われわれが未知の試料に遭遇(人によっては邂逅でしょうか)し、それを「分析する」ことを想定してみましょ。大抵の場合、まず成分として何が含まれているかを知り、次いで成分の量を定める、という手順を踏むでしょう。つまり、未知試料の素性を知るには、定性分析か定量分析のどちらかだけを行えば済むのではなく、両者を行う必要があるのがほとんどの場合です。そしてそれぞれの分析で要求される素養は必ずしも同じものではないというのも事実でしょう。従って、定性分析と定量分析のセンスをバランスよく磨くことは、化学を志す者にとって非常に望ましい姿といえます。

以下、課題(1)、(2)の順に解説します。

2. 課題(1)について

2.1. 課題略解

Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Zn^{2+} のうちの二種類の金属イオンを含む組み合わせは六通りあります。今回は、以下の組み合わせで溶液(A)~(F)を設定しました。本課題で探してもらった、 Ca^{2+} と Mg^{2+} の両方を含む溶液は(A)です。

溶液(A) : Ca^{2+} , Mg^{2+}	溶液(B) : Al^{3+} , Ca^{2+}	溶液(C) : Ca^{2+} , Zn^{2+}
溶液(D) : Mg^{2+} , Al^{3+}	溶液(E) : Mg^{2+} , Zn^{2+}	溶液(F) : Al^{3+} , Zn^{2+}

2.2. 金属イオンの沈殿形成反応と判別法

それぞれの溶液に何が含まれているかを調べるには、この六種類の混合溶液にいきなり薬品を加えるのではなく、それぞれの金属イオンを単独で含む(ア)~(工)の水溶液に薬品を加えて、その結果を基に追求方法を考えると良いでしょう。なお、溶液(ア)~(工)は以下のように設定しています。

溶液(ア) : Ca^{2+}	溶液(イ) : Mg^{2+}	溶液(ウ) : Al^{3+}	溶液(工) : Zn^{2+}
--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------

ここから、出題者が予め行った実験結果とその検討結果について述べましょ。

溶液(ア)~(工)を約 3 mL 採り、いろいろな試薬を加えてみました。その結果は次の通りでした。

なお、今回の実験の試薬調製は試験前日に原則として新品の薬品瓶を開封して行う予定になっています。一方、この解説の原稿はそれ以前に書かれています。従って、実際に使われる試薬と

事前に行った実験で使われた試薬とでは微妙に違った実験結果を与えることもあり得ます。この件については予め了承しておいてください。この原稿が書かれた後の予備実験で極端に異なる結果が出た場合には本解説配付時に訂正・補足等を行います。

操作(1) 0.1 mol L⁻¹ シュウ酸ナトリウム水溶液を数滴加えた。

Ca²⁺: シュウ酸カルシウムの白色沈殿がはっきり観察された。

Mg²⁺, Al³⁺: 変化は見られなかった。

Zn²⁺: うすい白濁が観察できる場合があった。白濁は水酸化亜鉛と考えられる。それはシュウ酸ナトリウムが加水分解されてわずかに塩基性を示したためと考えられる。

操作(2) 0.01 mol L⁻¹ 硫化アンモニウム水溶液を数滴加えた。

Ca²⁺: 変化は見られなかった。

Mg²⁺: 加えた直後は変化が見られなかった。しばらく静置しておくとうすい白濁が生じた。この白濁は水酸化マグネシウムと考えられる。

Al³⁺: うすうすと白色沈殿が生じた。硫化アンモニウム水溶液は弱塩基性であるため、水酸化アルミニウムの白色ゲル状沈殿が生じたものと考えられる。

Zn²⁺: 白色沈殿が生じた。硫化亜鉛 ZnS と考えられる。

操作(3) 1 mol L⁻¹ アンモニア水を 1 滴加えた。

Ca²⁺: 変化は見られなかった。

Mg²⁺: 加えた直後は変化が見られなかった。しばらく静置しておくとうすうすと沈殿が見られることもあった。この白濁は水酸化マグネシウムと考えられる。

Al³⁺: 白濁が見られた。水酸化アルミニウムの析出によるものと考えられる。

Zn²⁺: 白濁が見られた。水酸化亜鉛の析出によるものと考えられる。

操作(4) (3)の試験を行った溶液にさらに 1 mol L⁻¹ アンモニア水を 3 mL 加えた。

Ca²⁺: 変化は見られず、透明のまま。

Mg²⁺: 白色沈殿がゆっくりと析出した。この沈殿は水酸化マグネシウムと考えられる。(3)で既に白濁(水酸化マグネシウム)を生じている場合には、目立った変化はなかった。

Al³⁺: (3)で生じた白色沈殿(水酸化アルミニウム)はそのまま。

Zn²⁺: アンモニア水を加えた瞬間は白濁が生じたが(水酸化亜鉛の析出によるものと考えられる)、のち白濁が溶け、無色透明な溶液に変化した。テトラアンミン亜鉛(II)イオン [Zn(NH₃)₄]²⁺を生じたものと考えられる。

操作(5) 1 mol L⁻¹ 水酸化ナトリウム水溶液を 1 滴加えた。

Ca²⁺, Mg²⁺, Al³⁺, Zn²⁺すべての溶液で、白色沈殿または白濁が生じた。これらの沈殿はいずれも水酸化物と考えられる。

操作(6) (5)の試験を行った溶液にさらに 1 mol L^{-1} 水酸化ナトリウム水溶液を 3 mL 加えた。

Ca^{2+} , Mg^{2+} : 白色沈殿が生じた。水酸化物が生成したものと考えられる。

Al^{3+} , Zn^{2+} : 沈殿または白濁が溶け、無色透明な溶液に変化した。 Al^{3+} 溶液ではテトラヒドロキソアルミン酸イオン $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ を生じ、 Zn^{2+} 溶液ではテトラヒドロキソ亜鉛(II)酸イオン $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ を生じたものと考えられる。

(1)~(6)の結果に基づき、沈殿を、わずかな白濁を、生じた沈殿の再溶解を*、変化なしを・で示して整理すると次の表(表1)となる。

表1 加えた試薬と金属イオン溶液の変化

	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Al^{3+}	Zn^{2+}
0.1 mol L^{-1} シュウ酸ナトリウム水溶液		-	-	- /
0.01 mol L^{-1} 硫化アンモニウム水溶液(直後)	-	- /		
1 mol L^{-1} アンモニア水(1 滴)	-	- /		
1 mol L^{-1} アンモニア水(3 mL)				*
1 mol L^{-1} 水酸化ナトリウム水溶液(1 滴)				
1 mol L^{-1} 水酸化ナトリウム水溶液(3 mL)			*	*

これらの結果をよく見て考えると、 Ca^{2+} と Mg^{2+} とを含む溶液は、例えば次の試験においてそこに示したような特徴を持つかどうかから決定することができるということになる。

試験(1) 0.1 mol L^{-1} シュウ酸ナトリウム溶液を数滴加えて、強く白濁を生じるもの(Ca^{2+} が存在)。

試験(2) 0.01 mol L^{-1} 硫化アンモニウム水溶液を数滴加えたとき(直後)に、白濁を生じないもの(Al^{3+} も Zn^{2+} も含まない)。

試験(3) 1 mol L^{-1} アンモニア水を1滴入れても直後は透明のままのもの(Al^{3+} も Zn^{2+} も含まない)。

参考までに、それぞれの金属イオンの水酸化物が沈殿する pH の大きさは、以下ようになる。

pH 7 13 大

$\text{Zn}(\text{OH})_2^*$ $\text{Al}(\text{OH})_3^*$ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ $\text{Ca}(\text{OH})_2$

* $\text{Zn}(\text{OH})_2$ および $\text{Al}(\text{OH})_3$ は pH が大きくなると溶ける。

さて、単純に考えると、この問題では Al^{3+} も Zn^{2+} も含まない溶液を探せばいいことになる。それを決めるのには一つの試薬を用いるだけで済みそうな気もする。しかし実際にはそう簡単に済まず訳にはいきません。水溶液から沈殿が生じるかどうかは単純な ×問題ではないのです。無機イオンの沈殿形成は、試料溶液と検出試薬の濃度や pH,あるいは共存イオンの有無などに大きく影響されます。また、操作の仕方、微妙な違いによっても見た目が異なります。アンモニア水

を加えたときに一瞬白濁するのは、加えたアンモニア水の液滴周囲の pH が、溶液の他の部分と比べて局所的に大きくなっているためでしょう(このような場合、試薬を霧吹きで加えて液滴を微細にすれば、白濁は見えなくなります)。沈殿の析出も、比較的速く起こる場合とゆっくり起こる場合があります(これは、溶液中で水酸化物が生成しても、それが沈殿として十分成長しなければ肉眼で観察できないためと考えられます)。試料の状態を絶えず注意深く観察して素直に、先入観なしに試料と対峙することが、正しい判定に至る要件の一つでしょう。教科書で「沈殿が析出する」と書いてあっても、実験条件によっては微妙な判定が求められる場合が多いことを、いやむしろその方が一般的であることをこの機会に是非認識してほしいと思います。

3. 課題(2)について

3.1. 課題略解

今回調製した溶液中の Ca^{2+} と Mg^{2+} の濃度は、それぞれ約 0.06 mol L^{-1} 、約 0.04 mol L^{-1} でした。この溶液に対して EDTA によるキレート滴定を行うと、問題中に示した「滴定の標準的な手順」(溶液の pH 調整を pH 10 緩衝溶液で行う)に従った場合、 Ca^{2+} と Mg^{2+} とを合わせた濃度(つまり 0.1 mol L^{-1})が得られます。一方、pH 12~13 で滴定を行う(8 mol L^{-1} で pH 調整する)と Ca^{2+} のみの濃度が得られます。なぜなら、 Mg^{2+} はこの pH では $\text{Mg}(\text{OH})_2$ となって沈殿するからです(実はこの時生成する沈殿が微量で、肉眼では見えないのですが)。この二つの滴定値の差から Mg^{2+} の濃度も求められます。

なお、EDTA 水溶液は濃度が 0.01 mol L^{-1} のものを用いたのに対し、試料中の金属イオンの濃度は 0.1 mol L^{-1} でした。EDTA と金属イオンは 1:1 で結合するので、正確な濃度決定のためには、滴定の際に試料溶液を 10 倍に希釈する必要がありました。

3.2. キレート滴定の原理

(a) キレートとキレート滴定

キレートは配位化合物の一種で、金属イオンに配位できる原子を複数もつ配位子(多座配位子)が複数箇所て金属と配位結合してできます。キレートの語源はギリシャ語の“蟹のはさみ”で、配位子が金属イオンをはさみ込んで環構造を形成することに由来します。五・六員環をもつキレートは特に安定であることが知られています。今回用いたエチレンジアミン四酢酸(ethylenediaminetetraacetic acid; EDTA)は、代表的なキレート形成配位子(キレート剤)として知られ、アルカリ金属やその他わずかの金属を除くほとんどすべての金属イオンと安定なキレートを作ります。

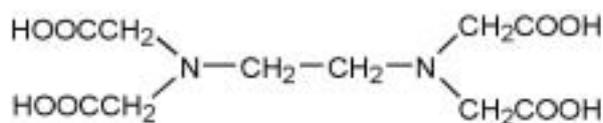


図1 エチレンジアミン四酢酸(EDTA)

ここでちょっとその原理に触れてみましょう。

金属イオンが配位子(非共有電子対を含む化合物)と結合してできた化合物を一般に錯体と呼びます。金属イオンは配位子が配位結合する数(配位数)が決まっており、例えば、 Co^{2+} イオンは配位子であるアンモニア NH_3 分子六個と配位結合し、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ という錯イオンを作ります。アンモニアの場合、非共有電子対を有しているのは窒素原子で配位子の中に配位結合できる非共有電子対の部分(配位基)は一つで単座配位子といいます。配位子の中の配位基の数は一つとは限らず、二、三および四個の配位基を持つものは、それぞれ、二座、三座および四座配位子と呼ばれます。また二座配位子以上を多座配位子と呼ばれます。

多座配位子は金属イオンと二つ以上の配位基で結合して環を形成します。このような環状化合物がキレートと呼ばれ、多座配位する試薬がキレート試薬と呼ばれます。キレートは、類似の配位基を持つ単座配位子から生成する錯体に比べて安定度が著しく高いのが特徴です。キレート構造を採ることによって安定化するのには電子状態よりも、五・六員環が含まれるなどの幾何学的な構造に由来することが多いとされています。

キレート滴定は、このキレート剤が金属イオンと安定なキレートを形成する性質を利用して、溶液中の金属イオンを定量する方法です。濃度既知のキレート剤水溶液を金属イオン水溶液に加え、キレートを形成するのに消費されたキレート剤の物質質量から金属イオンの量を求めるのがその原理です。キレート剤としては EDTA が多用されます。

(b) 基礎理論

EDTA は、 H^+ として電離できる四個の水素を有する四塩基酸です。EDTA の H^+ は、pH が大きくなるにしたがって順次電離し、pH 10 以上ですべて電離することになります。EDTA を H_4Y と表記すると、pH 10 での EDTA の電離の反応式と電離定数 K_a は以下のように書けます。



$$K_a = \frac{[\text{H}^+]^4 [\text{Y}^{4-}]}{[\text{H}_4\text{Y}]} = 8.16 \times 10^{-22} \quad (2)$$

また、金属イオンを M^{m+} で表すと、キレートを形成する反応の反応式は以下のように示されます。



この式から分る通り、EDTA のテトラカルボキシラート(Y^{4-})は、金属イオンの価数に関係なくモル比 1:1 でキレートを形成します。そして、キレート形成反応の平衡定数 K_{MY} は下式で示されます。

$$K_{\text{MY}} = \frac{[\text{MY}^{(4-m)-}]}{[\text{M}^{m+}][\text{Y}^{4-}]} \quad (4)$$

この平衡定数 K_{MY} はキレート安定度定数と呼ばれ、この値が大きいほど安定なキレートが得られます。表 2 に、EDTA といくつかの金属とのキレート安定度定数を示します。今回実験で用いた四種の金属イオン(Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+})のいずれに対しても、高い安定度定数を持っていることが分ります。

表 2 EDTA のキレート安定度定数

金属イオン	$\log K_{MY}$	金属イオン	$\log K_{MY}$	金属イオン	$\log K_{MY}$
Mg^{2+}	8.83	Mn^{2+}	13.81	Hg^{2+}	21.5
Ca^{2+}	10.61	Cu^{2+}	18.70	Fe^{2+}	14.27
Sr^{2+}	8.68	Zn^{2+}	16.44	Fe^{3+}	25.0
Ba^{2+}	7.80	Cd^{2+}	16.36	Al^{3+}	16.5

EDTA には配位基として働くことができる部分が、二個の窒素、四個のカルボキシ基の計六個ありますので、配位数 6 以下の金属イオンに対しては、EDTA 一分子だけで配位数を満足させることができます。従って、ほとんど全ての金属イオンと 1 対 1 の割合で反応してキレートを生成し、しかもそれは表 2 に示されている大きな安定度定数から分るように極めて安定な錯体となります。図 2 に配位数 4 と 6 の金属イオンが、EDTA 一分子によってできるキレートの様子を示します。

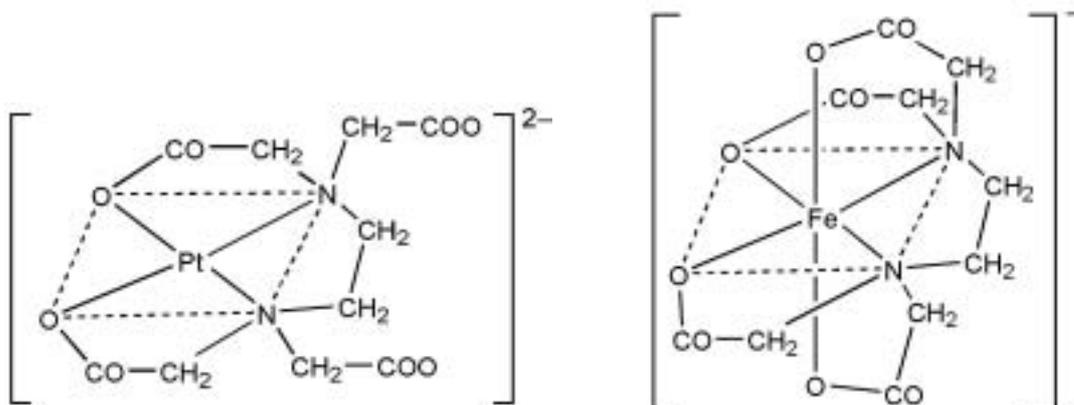


図 2 配位数 4 の Pt^{2+} の錯体 $[\text{PtY}]^{2-}$

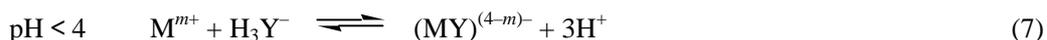
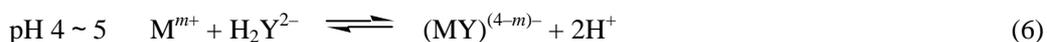
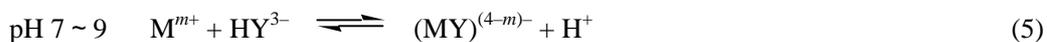
配位数 6 の Fe^{3+} の錯体 $[\text{FeY}]^{-}$

今回の実験では Ca^{2+} と Mg^{2+} のみを含む試料を滴定しましたが、四種のイオンすべてを含む溶液を滴定したならばすべてのイオンの含量が求まることとなります。そして、そのような溶液中の成分のみを定量するには、他のイオンを遮蔽するための操作が必要となります。この操作は、恐らく皆さんが考えているよりも複雑です。いろいろ考えなければならないことがあるからです。

キレート滴定の別の問題点の一つは、キレート形成反応が pH によって変化することです。さきほど EDTA の電離を式(1)で表したときに、EDTA の電離は四段階で起こり、完全な電離が起こ

るのは pH 10 の塩基性水溶液に限られる，と述べました。これをもう少し詳しく説明しましょう。

EDTA のキレート形成反応は，pH によって以下のように変化します。



これから分る通り，pH が小さくなるほど平衡が左に動きます。したがって，EDTA で金属イオンを滴定する場合は，安定度定数の大きさによって pH に一定の制限があるという問題が起こってきます。一般的に言えば，生成定数の大きい金属ほど小さい pH での滴定が可能ということになります。一方，滴定の対象となる金属イオンの安定性の視点から考えると，pH が大きくなると今度は金属イオンの水酸化物ができ滴定することができなくなってしまうことになります。これらの事情から，キレート滴定においては pH を正しく設定することが非常に大切であることが分ります。

さらに，キレート生成の反応速度は，普通のイオン反応に比べて遅いという特徴もあります。なんとなくイメージできますね。そのため終点付近では滴定をゆっくり行うことが必要です。そうしないと終点がうまく判別できなくなってしまうこともあります。特に，pH が大きくなると遅くなる人が多いので注意が必要です。この辺りは化学の知識とセンスが高度に要求されるところかもしれませんね。

EDTA はエデト酸塩の名前で工業的には使われ，金属イオン封鎖剤として，石鹼や洗剤の泡立ちをよくする目的で加えられています。

(c) 金属指示薬の作用

キレート滴定の終点の判別に用いられる指示薬は，金属指示薬と呼ばれ，実は EDTA と同じ一種のキレート剤なのです。これを頭に入れて以下の説明を読むとキレート滴定のポイントがきれいに理解できるかもしれません。

金属指示薬と金属イオンのキレート安定度定数 K_{MIn} と，EDTA と金属イオンの安定度定数 K_{MY} との大小関係は

$$K_{\text{MIn}} < K_{\text{MY}} \quad (8)$$

となっています。

金属イオンの水溶液に少量の金属指示薬を加えると，指示薬はすべて金属イオンとキレートを形成します。そこへ EDTA を加えてゆくと，EDTA はまず指示薬が配位していない金属イオンとキレートを形成します。そのような溶液中で金属イオンを消費し尽くされると，EDTA は，指示薬と金属イオンのキレートから指示薬を追い出し，自らが金属に配位していきます。EDTA の方が指示薬よりキレート安定度定数が大きいからです。すべての金属イオンが EDTA によってキレート化されると，金属指示薬はキレートを形成できる相手を失い，今度は水中に遊離した状態に

なるものができてきます。このときの色調が、金属イオンと結合してキレートとなっていた当初の色調と異なるため、滴定の終点を判定することができるのです。

今回の実験で二種類の金属指示薬(図 3)を用いたのは、EDTA と同じく、指示薬もそれ自身が多塩基酸であり、そのため、金属指示薬には有効に作用する特定の pH 範囲があるからです。金属指示薬の色調は、多塩基酸の電離状態すなわち pH によって変化します。そこで、具体的には EBT は pH 7~11, NN は pH 12~13 で青色を示し(遊離しているとき)、金属指示薬として用いられているのです。

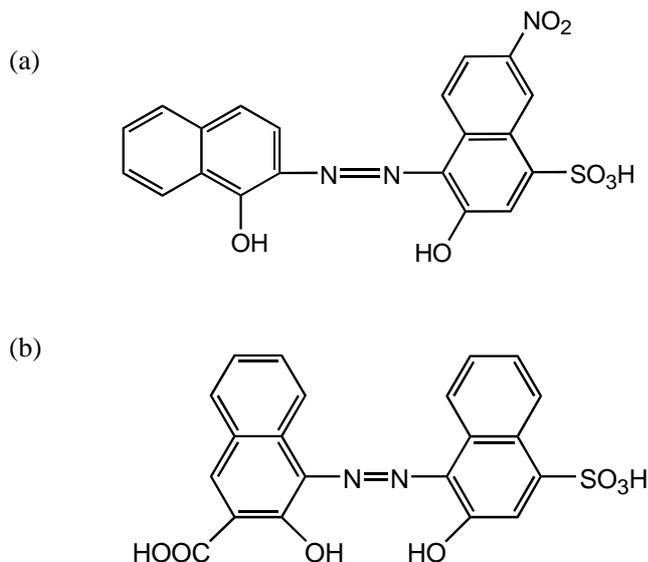


図 3 指示薬の構造 (a) EBT 指示薬と(b) NN 指示薬

最初にエリオクロームブラック T(Eriochrome Black T; EBT と略する)を例にとってこのことを説明しましょう。EBT は、次に示すような三塩基酸で、三段階に電離します($pK_{a2} = 6.3$, $pK_{a3} = 11.55$)。四つの状態のうちの後半の三つの状態に着目します。

		スルホ基 ($-\text{SO}_3\text{H}$)が電離	$-\text{OH}$ 基 1 個が電離	$-\text{OH}$ 基 2 個とも電離
		H_2In^-	$\xrightleftharpoons{pK_{a2}}$	HIn^{2-}
				$\xrightleftharpoons{pK_{a3}}$
				In^{3-}
EBT 指示薬 (H_3In と表す)	pH	6~7	7~11	12 以上
	色調	ワインレッド	青	橙

pH 7~11 の青色 EBT 指示薬に、二価や三価の金属イオンを加えるとキレートを生成し赤色に変わります。

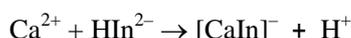
表3 EBT 指示薬のキレート生成定数

	pH = 7	8	9	10	11	12	
logK ₁	Ca ²⁺	0.85	1.85	2.85	3.84	4.74	5.27
	Mg ²⁺	2.45	3.45	4.45	5.44	6.34	6.87
	Zn ²⁺	8.4	9.4	10.4	11.4	12.3	
LogK ₂	Zn ²⁺	11.0	13.0	15.0	17.0	18.8	

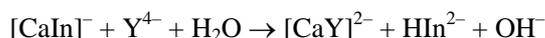
表2に示されているキレートの安定度定数と表3に示されているキレート生成定数とを比較すると、(8)式の関係が満たされていることが分ります。Zn²⁺イオンの場合には、EBT二分子が結合したキレートもできるのでK₂も示されています。

以上のことから、EBTを指示薬とし、Ca²⁺イオンを、EDTAで滴定する場合を考えてみましょう。

pHを10に調整したCa²⁺イオンを含む水溶液にEBT指示薬を数滴加えると、



[CaIn]⁻が生成して溶液は赤くなります。EDTAを滴下して行くと、初めはEBTと結合していないCa²⁺イオンがEDTAと反応して[CaY]²⁻(無色)が生成しますが、EBTともEDTAとも結合していないCa²⁺イオンがなくなってしまうと、



という置換反応が進行し、遊離したHIn²⁻が増加し、それにつれて液の色は、赤 紫 青と変化していきます。完全に赤味が消失したときが、当量点です。この滴定の間、液のpHは10前後に保たれていないと色調の変化がこのようにはならないので、滴定する時にはpH10の緩衝溶液を用いているのです。

今回用意した、もう一つの金属指示薬の名称は1-(2-ヒドロキシ-4-スルホ-1-ナフチルアゾ)-2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸と呼ばれる物質でNNと略されます。NN指示薬は、次に示されるような四塩基酸で、塩基性溶液中ではスルホ基、カルボキシ基が完全に電離しているので、OH基の電離平衡は次のようになる(pK_{a3} = 9.2, pK_{a4} = 13.6)

		-SO ₃ H		-OH 基		-OH 基
		-COOH の電離		1 個が電離		2 個とも電離
			pK _{a3}		pK _{a4}	
		H ₂ In ²⁻	⇌	HIn ³⁻	⇌	In ⁴⁻
NN 指示薬	pH	6~9		10~13		13 以上
(H ₄ In と表す)	色調	ピンク色		青		淡いピンク色

pH 12~13の青色のNN指示薬溶液にCa²⁺を添加するとCaIn²⁻を生成してピンクとなりますので、このpHにてCa²⁺滴定の指示薬として用いることができます。ここで分ることはEBTよりNNの方が青色を呈するpH領域が広いことです。NNの色素粉末は非常に安定ですが、溶液は、水溶

液・アルコール溶液ともに不安定なので、普通は粉末のまま加える指示薬として用います。

3.3. Ca^{2+} と Mg^{2+} の分別定量

以上を踏まえて、今回の Ca^{2+} , Mg^{2+} 混合水溶液中の金属イオンの分別定量を考えてみましょう。

今回の実験の試薬調製は前日に行うことになっていますので、この原稿の段階では試験に用いる試薬の正確な濃度は分っていません。そこでここでは、現時点で予定している状況を想定して典型的な実験例を示してみます。簡単のため濃度などはすべて「キリ」のいい数値にしてあります。また、これは想定ではありますが、「実験結果」の記述は過去形で書いてあります。

(a) EDTA 標準溶液の濃度決定

用意されている約 0.01 mol L^{-1} EDTA 標準溶液の濃度を $x \text{ mol L}^{-1}$, ビュレットからの滴下量(3回の平均値)を $V \text{ mL}$ とおく。濃度 0.01 mol L^{-1} の Ca^{2+} 標準溶液 10 mL を滴定したので次に様になります。

$$x \times V = 0.01000 \times 10 \quad x = 0.1000/V$$

x の有効桁数は、ビュレットの最小目盛りと滴下体積によりますが、今回の実験では通常は数字三桁となると考えられます。有効桁数の妥当性も正解の要件の一つとします。

(b) Ca^{2+} , Mg^{2+} の分別定量

Ca^{2+} , Mg^{2+} 混合溶液中の各金属イオンの濃度範囲は、 $0.02 \sim 0.15 \text{ mol L}^{-1}$ なので、 0.01 mol L^{-1} EDTA 標準溶液で滴定する場合、まず、混合溶液をホールピペットとメスフラスコを使って10倍に希釈する必要があります。

pH 10 の緩衝溶液下では、EBT 指示薬で Ca^{2+} , Mg^{2+} の両方、つまり混合溶液中の含量が定量できます(NN 指示薬も pH 10 の緩衝溶液下で使えなくはないのですが、 Ca^{2+} とのキレート形成にともなう変色が不明瞭という難点があります)。

一方、pH 12~13 に溶液を保つと、NN 指示薬は使えるのですが EBT 指示薬は使えません。また、この pH では、課題(1)の解説から分るように、 Mg^{2+} は水酸化物となって沈殿し、EDTA と反応しません。よって Ca^{2+} のみが EDTA と反応し、定量できます。

従って、分別定量のプロセスは以下ようになります。

10倍に希釈した混合溶液 10 mL をホールピペットで正確に量り採り、適量に薄め、pH 10 の緩衝溶液を加え、EBT 溶液を指示薬として、 0.01 mol L^{-1} EDTA 標準溶液を滴下した。滴定量は3回の平均で 10.00 mL であった。これより、10倍に希釈した水溶液中の Ca^{2+} , Mg^{2+} の含量の濃度は、

$$0.0100 \times 10.00 \div 10.00 = 1.00 \times 10^{-2} (\text{mol L}^{-1})$$

となります。

同様に10倍に希釈した Ca^{2+} , Mg^{2+} 混合溶液 10 mL をホールピペットで正確に量り採り、適量に薄め、水酸化カリウム水溶液で pH 約 12 に保ち、NN 指示薬を加え、 0.01 mol L^{-1} EDTA 標準溶液を滴下した。滴定量は3回の平均で 6.00 mL であった。これより、10倍に希釈した水溶液中の Ca^{2+} の濃度は、

$$0.01 \times 6.00 \div 10.00 = 6.00 \times 10^{-3} \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$$

となります。

よって、10 倍に希釈した水溶液中の Mg^{2+} の濃度は、含量からこれを引いて次のようになる。

$$1.00 \times 10^{-2} - 6.00 \times 10^{-3} = 4.00 \times 10^{-3} \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$$

希釈前の混合溶液中の Ca^{2+} , Mg^{2+} の各濃度は、これらの値を 10 倍して

$$\text{Ca}^{2+}: 6.00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{Mg}^{2+}: 4.00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

となる。有効桁数の妥当性も正解の要件とします。

4. 終わりに

今日みなさんが求めた水中の金属イオンの種類や量は、最先端の研究現場では、機器分析を用いて短時間のうちに求められます。しかし、機器の動作原理やそこで起こっている“化学”を知らずに、装置の出す数値を盲信しては、正しいかもしれませんが、決して生きたデータを扱っているとはいえません。分析データの異常に気づかずに世間を騒がせた例は、いくらでもあります。たとえ最先端の機器を用いようとも、結局はそれを使う人間がどれだけ分析の正しい素養を身につけているかどうかによって、そのデータが意義のあるものにもなるし、そうでなくなることもあります。その意味で、古典的とも思われる滴定の訓練を積むことは、今でも、そしてこれからもきっと重要なものであり続けます。