

5. 重量分析

重量分析は、与えられた試料から定量しようとする成分を分離して、これを一定組成のものに変え、その重量を正確にはかり、その結果から目的成分の量を求める方法である。その中で最も広く用いられているのは沈殿重量法であり、そのための必要な条件は、

1. 沈殿の溶解度がきわめて小さく、定量しようとする成分が完全に沈殿すること、
2. この沈殿に他の成分の沈殿が混入することなく、また他の成分が完全に洗い去れること、
3. この沈殿を乾燥または強熱することにより、安定な一定組成のものにできること、

などである。なお、ろ過洗浄中、沈殿がろ紙を通過することをさけ、かつ、ろ過を容易にするため、沈殿の粒子はなるべく大きくて結晶性であることが望ましい。そのため沈殿生成操作においては、溶液の温度、濃度、酸アルカリの濃度、沈殿剤の添加方法、静置時間などを調節して、なるべく粒子が大きくて結晶性の沈殿を得るようにしなければならない。

5. 1 硫酸銅中の硫酸イオンの定量

[要点]

硫酸銅溶液に塩酸を加えて微酸性とし、塩化バリウム溶液を加えると硫酸バリウムが沈殿する。硫酸バリウムは白色の微粒沈殿で、18℃において水1L中に約2.3mg溶解する。1M塩酸または硝酸では、その溶解度は20～30倍になる。」しかし、その溶液中に Ba^{2+} または SO_4^{2-} のいずれか一方のイオンを過剰に存在させると、その溶解度は著しく減少する。

硫酸バリウムは空气中で900℃以下ならば強熱しても変化しない。しかしながら硫酸バリウムの沈殿は著しい吸着性を有するので、沈殿生成の際沈殿剤の塩化バリウムはもとより、他の物質を吸着し、そのために高い結果を与える場合がある。また硫酸バリウム沈殿の粒子はきわめて微細となりろ紙の目を通過する傾向が大きいので、低い結果を与えることがある。これらの誤差を生ずる原因を除くため、つぎの事項に注意することが必要である。

(1) 3価イオンの吸着は一般に大きいから、溶液中に Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Al^{3+} などが存在する場合には、まずこれを除くことが必要である。

(2) 生ずる沈殿を粗大にするために、なるべく希薄な溶液から硫酸バリウム

を沈殿させることが大切である。そのために溶液の体積は 0.5 g の硫酸バリウムに対して 250ml より少なくならないようにする。また加える塩化バリウム溶液も希薄であるほうがよく、通常 0.2M以下の溶液を用いる。

(3) 硫酸銅溶液ならびに塩化バリウム溶液において塩酸を加えて微酸性にしておく、沈殿が他の成分を吸着するのを防ぐ上、粗い沈殿を得ることができる。

(4) 硫酸銅溶液をほとんど沸騰するまで加熱し、よくかき混ぜながら、これに熱した塩化バリウム溶液を少量ずつ徐々に滴下すると塩化バリウムの吸着を防ぐことができる上、加熱により沈殿の粒子を粗大にすることができる。

(5) 硫酸バリウム沈殿生成後、一定の時間温浸すると結晶粒子が粗大となる。この操作を、結晶の熟成という。

[操作]

[1] 沈殿の生成

1. 硫酸銅 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 約 0.25 g を秤量びんを用いて精秤する。
2. この硫酸銅を 500ml ビーカーにすべて移し、約 150ml の水を加えて溶解し、濃塩酸約 1ml を加え、沸騰近くまで加熱する。
3. 1%塩化バリウム溶液を 50ml 作り、沸騰近くまで加熱する。
4. 試料溶液を激しくかき混ぜながら、塩化バリウム溶液を少量ずつ加えていく。このとき塩化バリウム溶液の添加はゆっくりと時間をかけて行う。できた硫酸バリウムの沈殿が沈むのを待ってさらに上澄液に塩化バリウム溶液を加えるようにし、これ以上沈殿が生成しなくなるまで続ける。
5. 沈殿が完結したら、ビーカーを水浴上で 30 分間加温する。

[2] ろ過

1. 沈殿を No. 5c 径 7 cm のろ紙使用してろ過をする。
2. まず沈殿を作ったビーカーにガラス棒をあててそっと上澄みをろ過し、大部分の上澄みをこし終わったならば、ろ液が清澄である事を確かめてろ液を捨て、空のビーカーをロートの下におく。これはつぎの操作で沈殿がろ紙を通過するかも知れないからである。
3. ビーカーに残った沈殿に温水を注いでかき混ぜ、沈むのをまって上澄みをろ過する。
4. 3. の操作を 2 度行ってから、沈殿をろ紙上に移す。ビーカーに少量の温水を入れ、ビーカーの内壁を小さくちぎったろ紙片でぬぐい、ビーカー内の沈殿を完全にろ紙に移す。
5. 温水でろ紙上の沈殿を Cl^- の反応がなくなるまで (ろ液を少量取り AgNO_3 を加えて白濁しなくなるまで) 洗浄を繰り返す。

[3] ろつぼの恒量

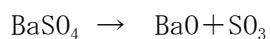
1. 洗浄した磁製ろつぼを乾燥機に入れて乾燥させる。

2. るつぼを電気炉に入れて、15 分間強熱する。
3. 電気炉からるつぼを取り出し、デシケーターに移し 15 分間放冷し、秤量する。
4. この操作を秤量の差が 0.2mg 以内になるまで繰り返す。

〔4〕灰化、強熱、秤量

1. 沈殿の入ったろ紙はよく水を切り、ろ紙が 1 枚の方を外側に、3 枚の方を内側になるようにたたみ、1 枚の方が下になるように、つまり沈殿がなるべく下に、ろ紙の部分が上にくるようにして恒量にしたるつぼに入れる。
2. 三脚にマッフル炉をのせて三角架を置き、その上にくつぼを置いて弱火で乾燥させる。
3. 乾燥したならば、ふたを少しずらしてかぶせ、弱い炎で煙が少しずつ出るくらいの状態でろ紙を炭化する。
4. ついで徐々に炎を強くして炭化したろ紙を完全に灰化する。
5. 灰化したならば電気炉に入れ、15 分間強熱し、デシケーター内で 15 分間放冷して、秤量する。
6. 2 度目に電気炉に入れる前に、るつぼ中の沈殿に濃硫酸を 1～2 滴加え 1)、バーナーで注意深く、白煙が出なくなるまで加熱し、その後強熱する。15 分間電気炉に入れ、15 分間放冷し秤量する。
7. この強熱－放冷－秤量の操作を恒量になるまで繰り返す。

1) 沈殿に濃硫酸を加えたのは、ろ紙の炭素で BaSO₄ が還元されて BaS を生じたり、強熱しすぎて BaSO₄ の一部が分解して BaO を生じたりしているおそれがあるからである。



〔結果〕

恒量になった重量から空のるつぼとろ紙の灰分量を差し引いて、硫酸バリウムの量を求める。さらに硫酸イオンの量を求め、硫酸銅五水和物中の硫酸イオンの%を算出し、理論値と比較して考察する。