

問題10 合金の分析

ハンガリー中央銀行のウェブサイトによれば、銀白色のハンガリーの2フォリント硬貨は、銅とニッケルだけを含む合金でできている。探究心旺盛なある化学者が(貨幣を損壊することがハンガリーでは違法行為であることを知らなかった)2フォリント硬貨を秤量してから(3.1422gだった)、この硬貨を約4時間かけてフードの中で濃硝酸に完全に溶解した。このとき褐色の気体が発生したが、ほかには気体は生じなかった。

a) この溶解反応の化学反応式(複数ある)はどのようになるか。

われらがヒーローは得られた溶液をメスフラスコで100.00 cm³に希釈した。硬貨の組成を決定しようと彼は巧妙な計画を思いついた。最初に6 gのNa₂S₂O₃·5H₂Oを1.0 dm³の水に溶かしてNa₂S₂O₃溶液を調製した。それから0.08590 gのKIO₃を水に溶かして100.00 cm³の標準溶液を作った。標準溶液10.00 cm³に5 cm³の20 %塩酸と2 gのKI固体を加えた。溶液は直ちに褐色になった。そこで彼はこの試料をさきほどのNa₂S₂O₃溶液で滴定した。何度も滴定を繰り返したところ、当量点の平均値は10.46 cm³だった。

b) おこったすべての反応の反応式を書き、またNa₂S₂O₃溶液の濃度を求めよ。われらがヒーローが使った指示薬はなんだっただろうか？

われらがヒーローが洗いものをしようとしたとき、最初の試料に何か白い沈殿が現れていることに気がついた。彼はこの試料に終点に到達するのに必要な量以上にNa₂S₂O₃溶液を加えたことをはっきりと思い出した。

c) この沈殿を生成した過程の化学反応式を書け。

次にわれらがヒーローは、最初に調製した緑青色の試料溶液にとりかかった。この溶液1.000 cm³をコニカルビーカーに入れ、20 cm³の5 %酢酸と2 gの固体KIを加えた。約5分間待った。溶液は褐色になり、薄い色のついた沈殿が現れた。

d) 色のついた物質と沈殿を生成した過程の化学反応式を書け。われらがヒーローはなぜ待つ必要があったか。数分ではなく数時間待ったとしたら失敗していたかもしれない。それはなぜか。

次にわれらがヒーローは試料をNa₂S₂O₃溶液で滴定した。当量点の平均値は16.11 cm³だった。これで彼は2フォリント硬貨の組成を求めることができた。

e) 硬貨の組成を質量%で求めよ。

優秀な分析化学者として、彼は一つの方法では満足せず、キレート滴定でも硬貨の組成を決定することを試みた。今回の測定ではヨウ素滴定の結果は気にしなかった。まず3.6811 gのNa₂EDTA·2H₂O (M = 372.25 g/mol)を溶解して1.0000 dm³の溶液を作った。次に0.2000 cm³のもとの緑青色の試料溶液に20 cm³の水と2 cm³の25 %アンモニア水を加えた。溶液の色が濃いすみれ色になった。

f) どちらの成分がこの色の原因か。アンモニアを加えたのはなぜか。

数回の実験の平均から当量点は 10.21 cm^3 だった。

g) この実験はさきほどの硬貨の組成についての結論を確かめたことになるか。

われらがヒーローはまだ満足しないばかりか、硬貨を秤量したときに間違っただのではないかとまで疑い始め、今度は実験室にあった古い分光器のスイッチを入れた。彼が仕事をしている実験室は非常によく維持整備されていて、最近調製されたばかりの 0.1024 mol/dm^3 の CuCl_2 標準溶液と 0.1192 mol/dm^3 の NiCl_2 標準溶液が実験室にあった。まず彼は 1.000-cm の石英セルを使って CuCl_2 溶液の吸収スペクトルを測定し、必要だと思われるいくつかの波長での吸光度をノートにとった。

λ / nm	260	395	720	815
A	0.6847	0.0110	0.9294	1.428

つぎに同じセルを使って同じ波長で NiCl_2 溶液の吸光度を測定した。

λ / nm	260	395	720	815
A	0.0597	0.6695	0.3000	0.1182

彼は、もとの緑青色の試料溶液 5.000 cm^3 をメスフラスコで 25.00 cm^3 に希釈してから吸光度を測定した。815 nmでは1.061, at 395 nmでは0.1583だった。

h) なぜ溶液を希釈したのか。この分光光度データのみから硬貨の組成を求めよ。

次に720 nmで吸光度を測定したところ0.7405だった。

i) この値はヨウ素滴定やキレート滴定の結果と一致するか。

最後に装置を260 nmに合わせた。驚いたことに読みは6.000であった。

j) 期待していた読みはいくつか。

この波長ではもっと薄い 1.00-mm の石英セルでも吸光度を測定することにした。読みは再び6.000だった。

k) この知見を説明する仮説を考え、これまでに我らがヒーローが使った薬品と器具を用いて検証する方法を述べよ。