



問題14. 花火の中の化学物質

花火に用いられる爆発性の低い火工品は燃料の中に、もしくは酸化剤や添加剤として無機物質を含む。典型的な燃料は金属や半金属の粉をベースとしたものである。また典型的な酸化剤は過塩素酸塩、塩素酸塩、硝酸塩をベースとしてアルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属を添加したものである。これらすべての物質は分析研究室で簡単に測定できるものである。

14.1 水溶液中のナトリウムイオン、バリウムイオン、リチウムイオンを定性的に検出する炎色反応の原理を説明せよ。上にあげたイオンにそれぞれどの色が対応するか答えよ。

アルカリ土類金属と遷移金属のイオンはEDTAによる錯滴定により測定することができる。EDTAは次の酸解離定数を持つ弱酸である。 $pK_{a1} = 2.00$, $pK_{a2} = 2.67$, $pK_{a3} = 6.16$, $pK_{a4} = 10.26$

14.2 金属-EDTA 錯体の構造を描け。また、 $pH = 10$ のEDTA溶液中において物質質量比で全体の0.5%以上を占めるEDTA由来の化学種を全て答えよ。

EDTAとの反応によるカルシウムイオン、ストロンチウムイオン、バリウムイオンの測定はしばしばアンモニア緩衝溶液中で行われる。アンモニア緩衝溶液は溶液のpHを10付近に保つために用いられる。

14.3 アンモニア緩衝溶液はどの物質により構成されるか答えよ。また金属イオンとEDTAとの反応においてアルカリ性のpHの意義はなにか答えよ。

花火に用いられる紙製の火薬筒に入った可燃性の混合物（亜鉛、マグネシウム、鉛を含みそのほかの多価イオンを含まない）を次の三段階で分析した。

- 試料(0.8472 g)を溶かし、亜鉛をマスクするために過剰量のシアン化物イオンを加えた。この混合溶液を $0.01983 \text{ mol dm}^{-3}$ EDTA溶液により滴定した。当量点に達するまでに $V_1 = 35.90 \text{ cm}^3$ を要した。
- 次に2,3-スルファニルプロパン-1-オール (2,3-スルファニル-1-プロパノール ; DMP) を加え、解離したEDTAを $0.01087 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Mg}^{2+}$ 標準溶液で滴定した。当量点に達するまでに 12.80 cm^3 を要した。
- 最後に亜鉛のマスクを解消するためにホルムアルデヒドを加え、解離した亜鉛を $0.01983 \text{ mol dm}^{-3}$ EDTA溶液により滴定した。当量点に達するまでに $V_2 = 24.10 \text{ cm}^3$ を要した。

14.4 亜鉛イオンをマスクする反応とマスクを解消する反応についてイオン反応式を書け。

14.5 DMP を加えた理由を答えよ。

14.6 もとの試料1 gに含まれる亜鉛, マグネシウム, 鉛の質量を求めよ。

14.7 $0.0500 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Ca}^{2+}$ 溶液 10.00 cm^3 を $0.0400 \text{ mol dm}^{-3}$ EDTA溶液 50.00 cm^3 と 100 cm^3 メスフラスコ中で混合し、溶液のpHを6に調整したのち、蒸留水を標線まで加えた。この溶液中の遊離の Ca^{2+} の濃度を求めよ。 Ca^{2+} とEDTAの錯生成定数の常用対数は10.61である。ただし溶液中の平衡として、これまでにこの問題中で触れられたもののみを考えること。