

問題 11 勝者の石

鉱物のパイロモルファイト(pyromorphite、「火」および「形態」を意味するギリシャ語 *pyro* と *morpho* から)は $A_5(PO_4)_3B$ の組成を持つ。パイロモルファイトという呼称は、この鉱物が融解した後に再結晶化する性質を持つことに由来する。このことから、パイロモルファイトは時に「勝者の石」と呼ばれることがある。フランスでは、この鉱物を含む鉱床はサントル地域圏にみられる。

パイロモルファイトが結晶化すると、 $a = b = 0.999 \text{ nm}$, $c = 0.733 \text{ nm}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 120^\circ$, $Z = 2$ のパラメーターを持つ六方晶となる。密度は $\rho = 7.111 \text{ g cm}^{-3}$ である。

濃硝酸に 1.000 g のパイロモルファイトを完全に溶解させたのち、 $\text{pH} \approx 5$ となるまで水酸化カリウムで中和した。1.700 g の明るい黄色の沈殿を形成するまでに、1.224 g の KI の添加を要した。



サントル地域圏(フランス)の Chailac 鉱山で産出したパイロモルファイト (© Didier Descouens)

1. パイロモルファイトの組成式を決定せよ。

ヒント 1: 六方単位格子の体積は $V = abc \times \sin \beta$ である。

ヒント 2: 単位格子 1 個に含まれる $2 A_5(PO_4)_3B$ の質量は $m = 2M/N_A$ と表される。 M はこの鉱物のモル質量であり、 N_A はアボガドロ定数である。また、 ρ を密度、 V を単位格子の体積として、 $m = \rho V$ である。

2. 仮に KI を過剰に加えたとしたら起きたであろう反応の反応式を書け。

無視できない割合の **A** が不純物 **C** で置き換わっている場合がある。**A** の原子質量は **C** の 3.98 倍である。不純物の量を決定するため、1.00 g の鉱物を HNO_3 に溶解した。この溶液に Na_2SO_4 を加えると、その後白い沈殿が生じた。この沈殿をろ去し、ろ液をアンモニア (NH_3) 水に加えた。その後、 $\text{C}(\text{OH})_n$ を分離し、希硫酸 (H_2SO_4) に溶解させた。 $\text{C}(+n)$ を滴定するため、この不純物を前もって $\text{C}(+m)$ に酸化する必要がある。このため、 $\text{C}(+n)$ の硫酸溶液を $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 存在下で加熱した (Ag^+ を触媒として利用した)。この溶液を 100.0 mL メスフラスコに移し、標線まで蒸留水を加えた。そのうち 10.0 mL をユニカルビーカーに移した。その後、濃度 0.100 mol L^{-1} の $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ 酸性溶液 10.0 mL を加えた。得られた混合物を濃度 $9.44 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ の KMnO_4 水溶液で滴定したところ、15.0 mL を要した。

3. 不純物 **C** を決定せよ。文中にある化学反応のそれぞれに対応する反応式を書け。

4. 今回調べたパイロモルファイトにおける不純物 **C** の割合(質量パーセント)を計算せよ。

5. 298 K における、過マンガン酸イオン 1 当量に対する滴定反応の平衡定数を計算せよ。

溶液に Mn^{2+} を加えることで、滴定に先立っての $\text{C}(+n)$ の酸化が完了していることを確認することができる。

6. $C(+n)$ の酸化が完了していることを示す反応の反応式を書け。どの化学種によって反応の完了が確認できるのか、該当する化学種に下線を引くことによって答えよ。
7. 酸化還元滴定には $FeSO_4$ でなく $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ がよく使われるが、それはなぜか。正しい答を選べ。
- $FeSO_4$ は不安定であり、空気中の酸素によって速やかに酸化されるから。
 - $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ は $FeSO_4$ よりも溶解性が高いから。
 - $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ は $FeSO_4$ よりも安価な試薬であるから。

298 K におけるデータ:

$$E^\circ(MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1.51 \text{ V /SHE}$$

$$E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.77 \text{ V /SHE}$$

$$E^\circ(C(+m)/C(+n)) = 1.33 \text{ V /SHE}$$