

問題 1. 青銅器の過去と現在

青銅器は人類文明の優れた遺物の一つである。中国において最も古い青銅器は約 6000 年前に製作されたものである。繁栄した殷・周王朝（紀元前 1600～300 年頃）には、青銅の精錬は高い技術レベルにまで達しており、青銅器の製造が広く行われていた。殷代後期に製作された「后母戊鼎」（画像 1.1）は最も有名な青銅器の一つである。



画像 1.1 「后母戊鼎」

銅は人類が最初に製錬した金属の一つである。地殻中において、銅は主に硫化物、酸化物、炭酸塩として存在する。主な鉱石として、黄銅鉱（ CuFeS_2 ）、輝銅鉱（ Cu_2S ）、赤銅鉱（ Cu_2O ）、孔雀石（ $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ）がある。地殻中の鉄の存在量は銅よりも多いにもかかわらず、鉄の製錬技術が発達するのは、銅よりも後のことであった。

1-1 以下に示した説明の中から、銅の発見を早めた主な理由を一つ選べ。

- (a) 銅の鉱石は、鉄の鉱石よりも容易に入手できる。
- (b) 銅の融点は鉄の融点よりも低い。
- (c) 銅の鉱石の融点は、鉄の鉱石の融点よりも低い。
- (d) 木炭による酸化銅の還元は、鉄の鉱石の還元と比べて反応温度が低い。

黄銅鉱（ CuFeS_2 ）は、銅の全埋蔵量の約 50%を占めると見積もられており、銅の製錬において広く用いられている。この鉱物の粉末をシリカ（ SiO_2 ）と混ぜて、大気開放下で焼成すると、単体の銅が生成する。

1-2 この反応の反応式を書け。

青銅は銅にスズや鉛といった異なる元素を加えた合金であるものの、鑄造されたばかりの青銅器は黄金色であることから、青銅も古代において“黄金”と呼ばれていた。しかし青銅器は長い時を経ると、酸化によって生じる緑青に覆われる。地下の状態によって程度の差はあるものの、埋蔵された青銅器の腐食の程度は変わり、成分としてCuO(黒色)、Cu₂O(赤褐色)、塩基性硫酸銅(たとえばCu₄SO₄(OH)₆、Cu₃(SO₄)(OH)₄などで青緑色)などが含まれる多様な腐食被膜が自然に生じる。これらの錆は青銅器表面の外観を最も顕著に特徴づける。通常、腐食によって青銅器が変形することはない。また、緑青は比較的安定であることから通常、青銅器が傷むことはない。

しかし青銅が塩素を含む物質と接触したときには、CuCl や Cu₂(OH)₃Cl などが生成する。この種の緑青は「粉錆」と呼ばれ、次に示す反応により「ブロンズ病」の原因となる: CuCl が O₂, H₂O と反応し、Cu₂(OH)₃Cl と HCl を生成する(反応 1)。生成した Cu₂(OH)₃Cl は緻密な相を形成しない。そのため O₂ が疎な相から浸透し、HCl とともに Cu に到達・反応して、CuCl と H₂O を生じる(反応 2)。これらの反応は、青銅器が完全に破損するまで繰り返して起こる。

1-3 反応 1 と 2 の化学反応式を書け。

貴重な青銅器を保護するため、「粉錆」を除去する多様な手法が開発されてきた。青銅における広範囲の「粉錆」を処理するために用いられる化学的手法の一つが炭酸塩処理である: 1%~5%の Na₂CO₃ と NaHCO₃ の混合溶液(モル比 1:1)に青銅器を漬ける(反応 3)。この処理によって塩化銅を Cu と CuCO₃ に変換できる。他に、小さな錆を処理する方法としては、Ag₂O とエタノールを混合したペーストで処理することにより単純なイオン交換反応(反応 4)を起こすものがある。

1-4 反応 3 と 4 の化学反応式を書け。

硫酸銅(CuSO₄·5H₂O)は廃棄された青銅製品(Cu-Sn-Pb 合金)から合成できる。一定量の青銅スクラップを秤量しビーカーに入れる。ドラフトチャンバー内で、このビーカーに濃硝酸を慎重に加える。反応中、赤褐色の気体(A)が発生し、青緑色溶液(B)と白色沈殿(C)が生じる。ろ過して、ろ液に硫酸水溶液を加えると、青色溶液 D と白色沈殿 E が生じる。溶液 D と青色結晶を濃縮し、溶液を冷却することで粗生成物(F)が得られる。

1-5-1 A, C, E, F の化学式を書け。

1-5-2 溶液 B 中に存在する主な陰イオン（複数ある）と、溶液 D 中に存在する主な陽イオン（複数ある）を示せ。

生成物の純度を調べるため、0.2765 g の試料を秤量して 250 mL ヨウ素フラスコに入れ、緩衝溶液に溶解させた。1 g の KI をフラスコに加えて 10 秒間振ったのち、混合物を暗所で 10 分間静置した（反応 5）。試料溶液に水を加えて希釈したのち、 $0.05036 \text{ mol dm}^{-3}$ の $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 標準溶液を用いて滴定した（反応 6）。終点までに 20.80 mL の $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 標準溶液を要した。

1-6-1 反応 5, 6 のイオン反応式を書け。

1-6-2 調製された硫酸銅の純度を計算せよ。

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の熱重量分析を行った。質量の温度変化を示したのが図 1.2 である。

1-7 質量の減少を示す 3 つの段差で脱離する物質（複数かもしれない）を特定し、そのモル比を計算して見積もれ。

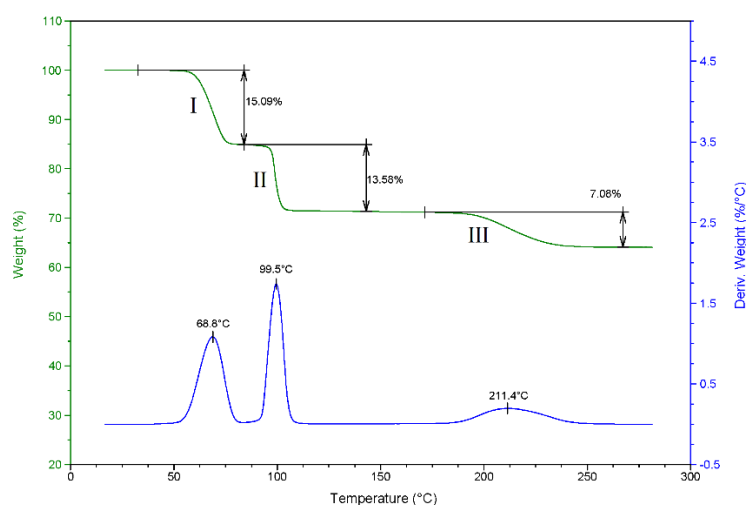


図 1.2 : $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の熱重量測定曲線