

問題 30 未知液体試料の同定

10 種の溶液には色がなく, $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ はオレンジ, FeCl_3 は黄色から茶色に近い色を示す。

内容未知の水溶液は下表のようにお互い反応する。ただし記号は以下の通り。

↓: 沈殿生成, ↑: 無色無臭の気体発生, -: 目で見える変化なし。

	+ $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	+ FeCl_3	同定
CaS	↓緑	↓黒	<input checked="" type="checkbox"/>
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	↑薄い黄色に呈色	↑↓茶	<input checked="" type="checkbox"/>
NaOAc	- (酢酸臭)	赤褐色の溶液	<input checked="" type="checkbox"/>
KI	茶色の溶液	茶色の溶液	<input checked="" type="checkbox"/>
NaOH	薄い黄色に呈色	↓茶色	<input checked="" type="checkbox"/>
KBr	-	-	
BaCl_2	-(↓ゆっくり生成)	-	
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	-	-	
MgSO_4	-	-	
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	-	-	

	KBr	BaCl_2	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	MgSO_4	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$
+ $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	-	↓白	↓白	-	↑, ↓白
+過剰の NaOH	-	-	-	↓白	沈澱物再溶解
同定	<input checked="" type="checkbox"/>			<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>

	BaCl_2	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$
+ NaOH	-	↓白
同定	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>

問題 31 未知固体試料の同定

下記の組成が考えられる。

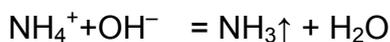
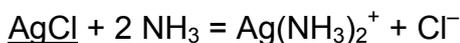
- a) $\text{AgNO}_3, \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}, \text{NH}_4\text{NO}_3$ 無: $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3, \text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

無色—ニッケルは含まれない。

酸で気体が発生しない—炭酸塩は含まれない。

水に溶けない—沈澱物は AgCl と思われる。実際、アンモニア水を加えると溶解する。

テストチューブの口の部分に試験紙を置いてみると（あるいは臭いで）分かるが、 NaOH を加え加熱することでアンモニアが生成する。



- b) $\text{ZnO}, \text{Pb}(\text{NO}_3)_2, \text{Mg}$ 無: $\text{BaSO}_4, \text{KI}, \text{MnO}_2$

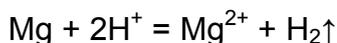
白黒した物質を含んだ灰色の粉— Mg あるいは MnO_2 を含む。

水を加えると灰色の不均一な物質が残る— ZnO あるいは BaSO_4 も含まれる可能性がある。

硝酸にゆっくりと溶け、気体が発生する— Mg と ZnO が含まれる。

HCl にも白色沈澱が残る— $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ が含まれる。

黄色い PbI_2 が見られないことから、 KI は除外して考えられる。



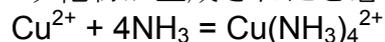
- c) $\text{CaCO}_3, \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 無: $\text{NH}_4\text{I}, \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}, \text{TiO}_2$

酸で完全に溶解し気体が発生する。— TiO_2 は含まれず、 CaCO_3 が含まれる。

CaSO_4 が生成してこないので、 FeSO_4 もない。

緑色の粉が酸に溶解し、青い溶液となる。アンモニア水では濃い青へと変色する。— CuCl_2

ヨウ化物が生成されたと思われるため、 Cu^{2+} とともに NH_4I はあり得ない。



問題 32 陽イオンと陰イオン

d) Ca^{2+} , Sr^{2+}

問題 33

- a) m_1 を金属の質量, V_1 を(滴定で)消費した EDTA 溶液の体積とすると, 金属 Me のモル質量は次の式で書ける:

$$M(\text{Me}) = \frac{m_1}{c_{\text{EDTA}} V_1}$$

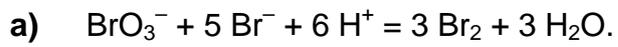
- b) n を酸化物中の金属の酸化数とする。すると結果として酸化物の化学式は M_2O_n となる。 m_2 を測定した酸化物の質量, V_2 を(滴定で)消費した EDTA 溶液の体積とすると, 次の式が書ける:

$$\frac{m_2}{2M(\text{Me}) + nM(\text{O})} \cdot 2 \cdot \frac{20.00}{100.00} = c_{\text{EDTA}} V_2$$

$$n = \frac{1}{c_{\text{EDTA}} M(\text{O})} \left(\frac{0.4m_2}{V_2} - \frac{2m_1}{V_1} \right)$$

未知試料にはビスマスが最も適している。この場合は, $M(\text{Me}) = 208.9 \text{ g/mol}$ と $n = 3$ を与えるには, 滴定に要する体積は $V_1 = 14.36 \text{ cm}^3$ and $V_1 = 17.17 \text{ cm}^3$ (訳者注: V_2 の間違いと思われる)となるはずである。実測の体積は再現性があり, かつ値は小さいが, 金属と酸化物の組成の同定は明確である。(訳者注: $n=2$ となる金属の場合も同様に求めることができる。得られる化学式は M_2O_2 となるが, これは MO と同じこと。また, 原文に記述はないが $M(\text{O})$ は酸素のモル質量, c_{EDTA} は EDTA 溶液の濃度を意味する。)

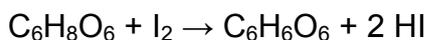
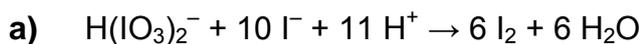
問題 34



- b) 滴定に $V \text{ cm}^3$ の臭素酸カリウム水溶液が必要であったとすると、以下の式から、錠剤には $10.57V \text{ mg}$ のアスコルビン酸（ビタミン C）が含まれることになる。

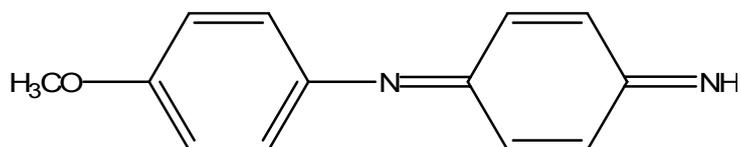
$$\frac{m}{M(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6)} = 3c_{\text{KBrO}_3} V$$

問題 35

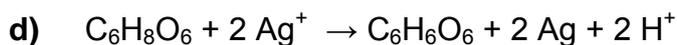


b) 遊離したヨウ素の量は 1 mmol である。 $V_1 \text{ cm}^3$ が消費したアスコルビン酸の量であるとする、その濃度は $1/V_1 \text{ mol/dm}^3$ である。

c) 酸化型の化学種は以下の通りである:



酸化型の化学種は非芳香族型（キノイド型）の構造のため、これが青紫色の原因となる。



e) アスコルビン酸の消費量が $V_2 \text{ cm}^3$ であれば、未知試料中の銀の量は $20V_2/V_1 \text{ mmol}$ となる。もし $10 \sim 20 \text{ cm}^3$ の消費量が必要であれば、未知試料中の硝酸銀の含有量は $1.7 \sim 3.4 \text{ g}$ となるはずである。

問題 37 ロダニル酸塩によるアミノ酸の分析

溶離液は全てのアミノ酸を分離できるもの（例えば n-ブタノール : 50%酢酸 = 2:1）でなければならない。

TLC プレートからは、プロリン以外のアミノ酸は反応せずに濾液中に残っていることが分かる。つまり、この試薬は、混合物からプロリンを選択的に除去するものである。全ての試験管に沈殿が形成される。というのは、この試薬自身が沈殿するからである。プロリンはニンヒドリンと反応して黄色に変色するが、他のアミノ酸は青紫色のスポットを与えることに注意されたい。ニンヒドリンによる発色機構は複雑なので、この問題で議論する必要はない。