

# Preparatory Problems IChO 2012

## Practical Problems

### 問題29. 「ニッケル」硬貨中の銅の分析



アメリカ合衆国の「ニッケル」硬貨（5セント硬貨）は、ニッケルと銅との合金（“白銅”と呼ばれる）でできている。同様な組成の白銅合金は、いくつかの他の国々の硬貨の鑄造に使用されている。この実験では、白銅からできている硬貨を硝酸で溶解し、その溶けた銅（II）イオンの定量をヨウ素滴定法で行うことによって、一枚の硬貨中の銅の正確な質量百分率を求める。

#### 試料・試薬

- アメリカの「ニッケル」硬貨（5セント硬貨）あるいは白銅でできている他の物質
- $8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ の硝酸溶液（ $\text{HNO}_3(\text{aq})$ ）
- チオ硫酸ナトリウム 5水和物（ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）
- 10% w/vのヨウ化カリウム水溶液（100 mLの水溶液に10 gのヨウ化カリウムを溶解したもの）
- 2% w/vのデンプン水溶液（100 mLの水溶液に2 gのデンプンを溶解したもの）

訳者注：この準備問題集の実験問題の前書きのページ（<http://icho.csj.jp/44/pre/P34.pdf>）および国際化学オリンピック大会（IChO）競技規則付録B（<http://icho.csj.jp/regulation.html#fB>）参照のこと

化合物	状態	S-Phrase	R-Phrase
$\text{HNO}_3(\text{aq}), 8 \text{ M}$	水溶液	1/2 23 26 36 45	8 35
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	固体	24 25	36 37 38
KI	10% w/v	26 36 37 39 45	36 38 42 43 61

## 機器とガラス器具

- Analytical balance, 精密天秤( $\pm 0.0001$  g)
- Hotplate, ホットプレート
- Erlenmeyer flasks, 250 mL (1 個) と 125 mL (3 個) の三角フラスコ
- Volumetric flask, 100 mLと50 mLのメスフラスコ (各1本)
- Volumetric flask, 1.00 mLのホールピペット (1本)
- 25 mLのビュレット (1本)
- ビュレット立て
- 安全ピペッター (1 個)
- 5 mLの駒込ピペット (1本)
- 200 mLのビーカー (1 個)

## 実験方法

1. 試料の硬貨の質量を量り、その硬貨を250 mLの三角フラスコに入れ、注意深く40 mLの硝酸を加えて硬貨を溶解する。硬貨が溶解するまでフラスコをホットプレート上で20分以上加熱する ( $\text{NO}_2$ ガスが発生するためフラスコはドラフト中で扱うこと)。コインが完全に溶解したのちも、20分間溶液の煮沸を続ける (訳注: 溶液が乾固しないように注意すること)。その後、フラスコが室温になるまで冷却する。その溶液を (メスフラスコを用いて) 蒸留水で100.00 mLに希釈する。
2. 硬貨を溶解している間に、約 $0.04 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ のチオ硫酸ナトリウム水溶液50 mLを (メスフラスコを用いて) 調製する。チオ硫酸ナトリウム水溶液の正確な濃度を知る必要がある。市販の結晶性チオ硫酸ナトリウム5水和物は純度が高いので、その量り取った質量から正確な濃度を求めることができる。チオ硫酸ナトリウム水溶液は、時間がたつと分解するので滴定を行うその日に調製しなければならない。
3. 125 mLの三角フラスコに15 mLの10% (w/v)ヨウ化カリウム溶液を入れ、それに (ホールピペットを用いて) 1.で調製した銅を含む希釈溶液1.00 mLを加える。
4. 3の操作で生じた黄橙色の懸濁液を、液の色が薄黄色になるまで (ビュレットを用いて) チオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定する。ここで、1 mLのデンプン溶液を加えて、その後終点まで滴定を続ける。終点では、この混合物は乳白色あるいは非常に薄い桃色を呈する。正確さを期すため、滴定は、1で調製した銅を含む希釈溶液について繰り返し行い、結果を平均する。

## 問題と測定値の分析

1. 次の場合に起こる反応を化学反応式で示せ。

- i. 試料の硬貨を硝酸に溶かした時
- ii. ヨウ化カリウム溶液に銅／ニッケル／硝酸の希釈溶液を加えた時
- iii. 3の操作で生じた混合物をチオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定した時

2. 硬貨中の銅の質量百分率を計算せよ。

3. もし、硬貨を室温で溶解し煮沸の操作を省略すると、銅の総量は過剰に見積もられる。そして、終点が不安定になる（混合物は白色に変化するが、その後数秒間のうちに自発的に再び紫色になる）。この理由を説明せよ。

4. カナダの「ニッケル」硬貨は大部分が鋼鉄でニッケルメッキと少量の銅からなる。今回の実験操作をカナダの「ニッケル」硬貨中の銅の分析に適用できるか、あるいはできないか。その理由を説明せよ。