

全国高校化学グランプリ 2001 2次選考問題 解説

4種類の試料に含まれる金属は、次の通りである。

A Mg B Al C FeとZn(トタン) D CuとZn(黄銅)

解説

金属 A~D の色を観察すると、D だけが黄銅色であり、他の金属は(1つ1つは微妙に色が違っているが)銀色であることが分かる。金属 D は Au なのだろうか？

金属 A~D を純水の入った試験管の中に入れてその様子を観察する。

どの金属も変化が起こらない。このことから金属 A~D の中には少なくとも Ca が含まれていないことが明らかになる。(イオン化傾向が極めて大きい Ca は次の反応式のように常温の水に反応して水素を発生し、水に難溶な Ca(OH)_2 を生成するため、白濁するはずである。



さらに、金属の入った4本の試験管を湯浴で温めると、金属 A の表面からごくわずかではあるが気体が発生していることが確認できる。他の金属よりもイオン化傾向の大きい Mg が熱水と反応して水素を発生するためである。



しばらくしてから、反応している金属 A の水溶液の液性を調べると弱い塩基性であることが確認できる。熱水と反応させる操作は気がつかなかった者がいるかもしれない。

次に、金属 A~D を 6 mol L^{-1} 塩酸に入れてその様子を観察する。

金属 A は最も激しく反応して気体を発生しながらとけ、無色の水溶液を生じる。A が Mg であることがこの操作の結果からも予想される。

金属 B は反応の開始にやや時間がかかるが金属 A と同様に 6 mol L^{-1} 塩酸と反応して気体を発生しながらとけ、無色の水溶液を生じる。反応が遅い場合は湯浴で温めるのもよい。

(この時点では B が何かはまだ確定できないであろう。)

金属 C は最初気体を発生して反応しているが、ある時点で気体の発生が弱まることが観察される。一旦、気体が発生しなくなったと思った次の瞬間に、再度気体が発生し始めてとけていく様子が観察できる。金属 D は変化が起こらない。

この操作の結果によって、まず少なくとも金属 B, C が Ag でないことが分かる（銀色の金属で HCl と反応しないのは Ag だけであるからである）。また、金属 C は反応が 2 段階で起こることから 2 種類の金属の混合物であると推定できる。金属 D の中には水素よりイオン化傾向の小さい Cu, Ag, Au が少なくとも 1 種類は含まれていることも予想できる。 6 mol L^{-1} 塩酸と金属 C の反応後の水溶液の色が淡い緑色であることに気がついた者がいるかもしれない。これは金属 C に Fe が含まれていることによる（Fe についてはさらに以下の操作によって確認できる）。

次に、金属 B ~ D を 6 mol L^{-1} 水酸化ナトリウム水溶液に入れてその様子を観察する。この際、反応が遅い場合はそれぞれ湯浴で温める。金属 B は気体が気体を発生しながら全てとけることが分かる。金属 C はしばらくの間わずかに気体を発生しながら反応するが、そのうちに反応が止まってしまう様子が観察される。金属 D は水酸化ナトリウム水溶液と全く反応しない。この操作の結果から、少なくとも金属 B と C に Al か Zn が含まれていることが分かる。Al と Zn は両性元素であり、酸にも強塩基にも反応して水素を発生しながらとける。ただし、実際には Zn と強塩基の反応は非常に遅い。また、金属 C のうちの反応しなかった金属は、Fe であることが推定できる。何故ならば、金属 C は水酸化ナトリウム水溶液に反応しない金属（Al と Zn 以外）のうちの Ca, Mg, Cu, Ag, Au 以外のもの（つまり選択肢の中では Fe）を 1 種類含むからである。

次に、金属 B ~ D に少量の 6 mol L^{-1} 硝酸を加えてその様子を観察する。いずれも気体を発生しながら反応するが、金属 D が溶けた水溶液の色は青色になっている。このことから、金属 D には少なくとも Cu が含まれていると推定できる。また、試料の金属の色から考えると、金属 D は Cu の単体ではないことは明らかであるから、Cu と別の金属の混合物であることも推定できる。金属 D は予想していたかもしれないが Au ではなかったのである。

以上の推論を整理してみよう。

金属 A Mg（熱水と反応し、塩酸と激しく反応することから）

金属 B Al または Zn の単体（塩酸および水酸化ナトリウムと反応することから）

金属 C Fe と、Al または Zn の混合物

金属 D Cu と、Fe または Al か Zn の混合物（2 つの金属混合物には、共通の金属が 1 種類含まれていることから）

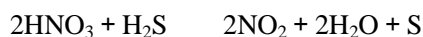
金属 B, C, D の確かめ方にはいくつかの方法がある。

金属 B を 6 mol L^{-1} 塩酸に溶かして得た無色の水溶液を一部別の試験管に取り，これに 2 mol L^{-1} アンモニア水を過剰に加えていくと，白色ゲル状の沈殿が確認できる。

もし，金属 B が Zn であれば，過剰のアンモニア水に $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ の錯イオンをつくって溶けてしまうはずである。このゲル状の沈殿は $\text{Al}(\text{OH})_3$ ということになり，金属 B は Al の単体であることが確定する。

金属 C を塩酸に入れ気体が発生しなくなった瞬間にすばやく反応液を別の試験管に少量取り分ける。この取り分けた溶液に硫化水素の気体を通じても沈殿は生じないが，溶液にアンモニア水を過剰に加えて塩基性にした後に，硫化水素の気体を通じると白色の沈殿が生じることが分かる。硫化物で白色であることから， ZnS が生成したことが分かり，金属 C は Fe と Zn の混合物であることが確定する。反応が一旦止まったのは，表面の Zn がとけてしまったためである。つまり，金属 C は Fe の表面に Zn をめっきしたものであったのだ。なお，腐食防止のために鉄の表面を亜鉛のめっきで覆ったものをトタンという。

金属 D に少量の 6 mol L^{-1} 硝酸を加えて溶かした水溶液に直接硫化水素の気体を吹き込むと，黄色い固体（硫黄 S である）が生成し続けるだけで黒色の CuS は全く生じてこない（2次選考の問題を検討した化学グランプリの先生たちも予備実験の際に悩まされた）。強い酸性の条件で，次のような酸化還元反応が起こっているためである。



そこで，まず 6 mol L^{-1} 水酸化ナトリウム水溶液を加えて硝酸を中和してしまう（硝酸では酸化還元反応が優先的に起こるが，硝酸塩では通常硫化物の沈殿生成に影響を及ぼさない）。水酸化ナトリウム水溶液を過剰に加えると $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の青白色沈殿のみが生じると思っていた者もいたかもしれないが，実際には青い沈殿が生じるとともに，溶液自体も青くなっていることが観察される。 Cu^{2+} と OH^- によって少量であるが $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ などの錯イオンが生成するためである。溶液の色を気にせず一度ろ過を試みた後，溶液（ろ液）に塩酸を加えて酸性にしてから硫化水素の気体を通すと CuS の黒色沈殿が生成する。次いで，ろ過を行い，再びろ液に硫化水素を通じる操作を繰り返して CuS の沈殿を完全に除いた後のろ液にアンモニア水を加えて塩基性にする。この無色の溶液に再度硫化水素の気体を通じると， ZnS の白色沈殿の生成が確認できる。

なお，この白色沈殿が硫黄 S でないことは，白色沈殿に 6 mol L^{-1} 塩酸を加えると白色沈殿が溶解することから確認できる。

かなり苦労するが，以上の結果から金属 D は Cu と Zn の混合物であることが分かる。

Cu と Zn の合金は黄銅（ brass ，真鍮ともいう）と呼ばれ，純銅より鑄造しやすいため古くから広く使用されてきた。吹奏楽のことを brass band と呼ぶのも，金管楽器に黄銅が使われているからなのである。また，5 円玉も黄金色であるが，この素材も黄銅である。