緊急調査 物体 X

灘校化研 引火帝国 ☭

✍ けふ, amusement, 酪酸美味しい😜*

概要

弊校化学研究部に物体 X と称される謎の白い粉末が送られてきた。どうやら「X の組成を解明せよ」という挑戦状のようであった。挑戦状には「3 種類の身近にある物質を質量比 1:1:1 で混合したものである」というヒントが与えられていたが, 我々はこれらのヒントに頼ることなく分析を行った。結果, X に含まれる物質の数, 名称, 混合割合を特定することに成功した。

1 はじめに

1.1 実験計画

試料の分析を開始するにあたって, まず以下の方針を立てた。

1. 混合物の種々の性質から構成物質を予測する。
2. 混合物中の構成物質を分離することを目標とする。
3. 分離した試料を用いて定性的に構成物質を確定する。
4. 最後に, 試料を定量的に評価することで推測した物質以外が含まれていないことを示す。

また, 弊校には種々の高精度な分析機器があるが, それらは使わずにより初歩的な手段で特定することを目標とする。分析機器から得られたデータは補足的な情報として掲載する。

1.2 機器と試薬

- 試薬・溶媒:
  キシダ化学株式会社, 東京化成工業株式会社から購入した試薬をそのまま使用した。
- ^{1}H NMR, ^{13}C NMR:
  magritek 社製 卓上 NMR 装置 Spinsolve80 (80MHz) を用いた。測定溶媒には Sigma-Aldrich 社の DMSO-d6 0.03%(v/v)TMS を使用した。

2 実験の部 I

2.1 粉末 X の性質と定性分析

まずは粉末 X についての性質を知ることで含まれる成分を推測した。

1. 結晶性白色粉末で無臭であった。
2. 水を加えることで速やかに反応して無色・無臭の気体を発生した。
3. 水と反応した後の物質は水に易溶であった。
4. ヘキサンには難溶であった。
5. アセトンを加えると Schlieren 現象[*1]が観察されたが完全には溶解しなかった。

- 結果 2.1.2 に関して, 気体が発生したことから有機物の分解による二酸化炭素の発生, 水素化試薬や強酸化剤と水との酸化還元反応による水素, 酸素の発生などが考えられるが, 発生した気体を石灰水に通じて白濁が観察されたことから, この気体中に二酸化炭素が含まれると判断した。

2.2 粉末 X 中の構成成分の分離

X を水に入れると成分が分解してしまうため, 非水溶媒を使って分離することを試みた。

1. 乳鉢でよく粉砕した粉末 X 10.00g を秤量し, アセトン 100ml で 3 回抽出した。沈殿を吸引濾過にて分離し, 乾燥することで母液 A と沈殿 B を

* それぞれ化学研究部 部長, 副部長, 会計。 TwitterID : @kefu555, @srim0715, @Butyric_Yummy

*1 密度の違う液体が混ざりあう際に観察される現象。ここでは何かが溶出していることを示す。

得た。

2. 母液 A をロータリーエバポレーターで濃縮後, 250Pa・室温で真空乾燥し, 2.629g の結晶性白色粉末 C を得た。
3. 沈殿 B を乾燥させた後の重量は 7.379g であった。[*2]

2.3 粉末 C の性質と定性分析

粉末 C と沈殿 B はアセトンに対する溶解度がかなり違うと考えられるため, まずは C についての定性分析を行った。

1. C を水に溶かしても気体は発生しなかった。
2. C の水溶液は酸性を示した。
3. C を強熱したところしばらくして融解し, その後気泡を発生しながら分解・炭化したため, 有機物が含まれる可能性が高いと判断した。

- 結果 2.3.3 に関して, 融点測定を行ったところ m.p. 151-153 ℃であった。比較のために試薬の無水クエン酸に対して測定したところ m.p. 153-155 ℃と非常に近い値が得られた。そこで, C と試薬の無水クエン酸に対して混融試験を行ったところ m.p. 148-151 ℃と非常に近い値が得られたため, C は純粋な無水クエン酸であると考えた。融点測定・混融試験の手順は以下のとおりである。
    1. 試料を乳鉢で粉砕し, キャピラリー管に充填する (混融試験では C と試薬の無水クエン酸を乳鉢で粉砕・混合した)。
    2. キャピラリー管を 0-200 ℃の水銀温度計に試料と液溜めの位置が一致するようにくくり付ける。
    3. 流動パラフィンを熱媒体としてかき混ぜ棒で攪拌しながら試料を徐々に加熱し, 融け初めと融け終わりの温度を測定した。
- C の ^{1}H NMR を念のため測定した。結果は以下のとおりである。これは無水クエン酸の NMR スペクトルデータの文献値と一致し, ほぼ純物質であると考えられる。図 8 にスペクトルデータを掲載してある。^{1}H NMR(80MHz, DMSO-d6): $\delta = 2.78$ (s, 4H) , 12.20 (s, 3H)
- 以上の結果から, 発生した二酸化炭素はクエン酸と炭酸水素イオンまたは炭酸イオンの水中での中和反応によるものであると推測した。

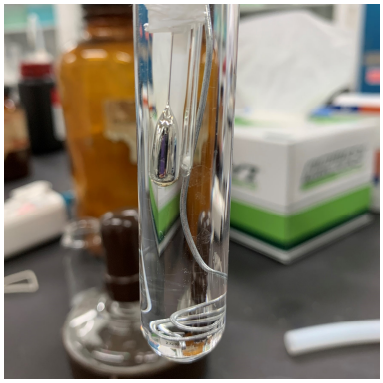


図 1　融点測定の様子

図 2　融解前

図 3　融解中

2.4 沈殿 B の性質と定性分析

1. B を水に溶かしたところほとんど気体の発生は見られなかった。
2. B を強熱したところほとんど変化が見られなかったため, B に有機物はほとんど含まれていないと判断した。
3. B の水溶液に気体が発生しなくなるまで希硝酸を加えた後, 硝酸銀水溶液を加えたところ白色沈殿が生じた。
4. 白金線を B の水溶液につけてガスバーナーで炙ったところ, 黄色の炎色反応を示した。

- 結果 2.4.3 から B には F^- を除くハロゲン化物イオンが含まれる可能性が高いと考えた。
- 結果 2.4.4 から B には Na^+ イオンのみが含まれている可能性が高いと考えた。
- 以上の結果から, B にはハロゲン化ナトリウム (フッ化ナトリウムを除く) と炭酸水素ナトリウムまたは炭酸ナトリウムが含まれていると考えた。

炭酸ナトリウムか炭酸水素ナトリウムかを判断するために以下の実験を行った。

[*2] A と B の重量の和は抽出前の X の重量より 0.008g 増えているが, これは一連の操作による誤差であり, 無視できる範囲である。

1. 試薬の炭酸ナトリウム, 炭酸水素ナトリウム, B をそれぞれ水に溶かしたものをそれぞれ 2 組用意する。
2. それぞれの水溶液にメチルオレンジ指示薬 (MO) を加えたところ全て黄色に呈色した。
3. それぞれの水溶液のもう片方にフェノールフタレイン指示薬 (PP) を加えたところ B と炭酸水素ナトリウムはかなり薄い桃色を示し, 炭酸ナトリウムは濃い赤色を示した。
4. 以上の結果から B に含まれるのは炭酸ナトリウムではなく, 炭酸水素ナトリウムであると考えた。

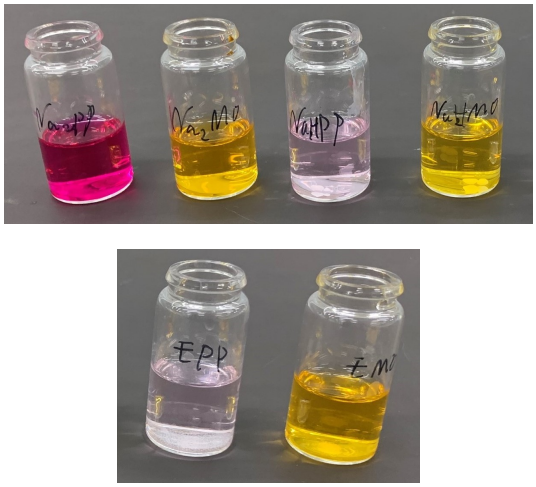


図 4　pH 指示薬による pH 試験。上段左から 2 つが試薬の炭酸ナトリウム, 右 2 つが試薬の炭酸水素ナトリウムで, それぞれに PP(左側) と MO(右側) を入れてある。下段は同じ試験を B について行った結果。

2.5　沈殿 B 中の構成成分の分離

B には炭酸水素ナトリウムとハロゲン化ナトリウムが含まれることが分かったので, これらを分離するのに最適なエタノール水溶液で分離を試みた。

1. B 約 5g から 40% エタノール水溶液 10ml で 2 回抽出し, 沈殿を吸引濾過にて分離し, 乾燥することで母液 D と沈殿 E を得た。
2. 母液 D を蒸発乾固して結晶性白色粉末 F を得た。

- 結果 2.5.1 に関して, 溶解度の情報から E が炭酸水素ナトリウム, F がハロゲン化ナトリウムであると考えられる。
- D と E の水溶液は共に炎色反応で黄色を示すことを確認した。
- F のアニオンを特定するために溶解度の評価を行った。以下にその手順を示す。
  1. F 1.0g と試薬の塩化ナトリウム 1.0g をそれぞれ 2 組ずつ秤量し, そこに水 4ml を加えて完全に溶解させ, 飽和付近の水溶液を作った。
  2. F と塩化ナトリウムの水溶液に濃塩酸 4ml を加えたところ白色沈殿が生じた。このことから F は H^+ または Cl^- との影響により沈殿したと考えられる。
  3. もう片方の F と塩化ナトリウムの水溶液に濃臭化水素酸 4ml を加えたところ均一に混ざりあい, 沈殿は生じなかった。このことから 2 の結果が H^+ の影響ではないことが分かった。
  4. 以上の結果から F は塩化ナトリウムであると考えた。

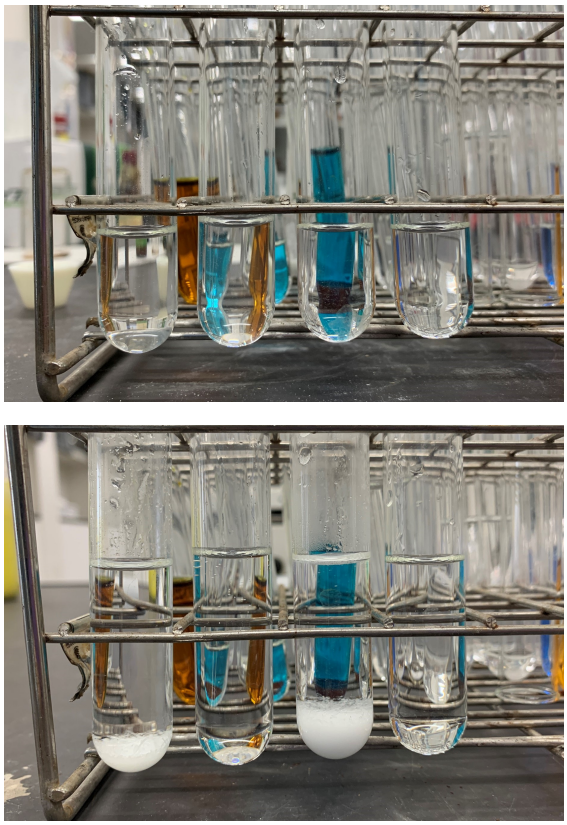


図 5　F のハロゲン化物イオン特定のための溶解度試験。左 2 つが F, 右 2 つが試薬の塩化ナトリウムの水溶液で, それぞれに濃塩酸 (左) と濃臭化水素酸 (右) を加えた結果が下段。

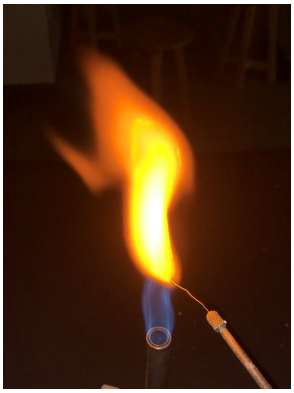


図 6　D の炎色反応

図 7　E の炎色反応

3　実験の部 II

混合物である粉末 X から分離された B と C に関して, C は純粋な無水クエン酸であることが分かったが B には炭酸水素ナトリウムと塩化ナトリウムが含まれることしか分かっていない。また, 2.5 において B の分離を行ったが炭酸水素ナトリウムと塩化ナトリウムを完全に分離できたわけではない。そこで, X 中の混合割合を知ると同時に他の物質が含まれているかどうかを調べるため, B についての定量的な分析を行った。

3.1　B 中の炭酸水素イオンの定量

B に含まれる炭酸水素イオンを酸塩基滴定によって定量した。多量含まれていると考えられる塩化ナトリウムは酸塩基滴定に干渉しないため, 混合物である B を直接滴定した。滴定には直前に校正した希硫酸を使用した。

1. シュウ酸二水和物を用いて 0.0500M シュウ酸標準溶液を調製し, これを用いて約 0.1M に調製した水酸化ナトリウム水溶液を滴定した。結果は 0.0980M であった。
2. 校正した水酸化ナトリウム水溶液を用いて約 0.1M に調製した希硫酸を滴定した。結果は 0.0992M であった。
3. よく乾燥させた B 0.500g を適量の純水に溶かし, 校正した希硫酸で MO を指示薬として滴定した[*3]。滴定の誤差を考慮して, B 0.500g 中には炭酸水素ナトリウムが 0.229〜0.230g 含まれると計算された。

3.2　炭酸イオン定量実験の考察

- B を純水に溶かす際にごく微量の気泡の発生が観察されたため, B 中にはクエン酸が残存していると考えられる。残存するクエン酸と重曹の反応でクエン酸ナトリウムが生じる (一ナトリウムから三ナトリウム塩まであるがこの比率は重要ではない)。
- クエン酸ナトリウムは一〜三ナトリウム塩のいずれであっても一ナトリウム塩を経由して硫酸と弱酸遊離反応を起こし, 一ナトリウム塩の pH はメチルオレンジの変色域と近いために誤差が懸念される。また, クエン酸ナトリウムはクエン酸と緩衝溶液を作ると考えられる。しかし, 気泡の発生量からクエン酸の残存量は非常に少ないと考えられるため, これらの影響は無視できる。つまり, 結局は滴定操作において水に溶かす前の炭酸水素ナトリウムの含有量を求められたことになる。
- B 中に例えばクエン酸ナトリウムやリン酸ナトリウムなどの弱酸-強塩基の塩が含まれていた可能性があるが, B が高温で融解せずに安定であることや B の pH 試験の結果からこの可能性は否定される。

3.3　B 中の塩化物イオンの定量

B に含まれる塩化ナトリウムを Mohr 法を用いて定量した。銀は溶液中に含まれる様々なアニオンと沈殿を形成するため, まず試料を中和して炭酸水素イオンを除外してから滴定を行った。

1. よく乾燥させた B 0.500g を適量の純水に溶かし, 3.1.3 で中和に必要だった量と同じだけ希硫酸を加え, 中和した。
2. 0.250M 硝酸銀水溶液を新たに調製した。

[*3] B にはは過炭酸ナトリウムという炭酸ナトリウムと過酸化水素の付加化合物が含まれている可能性も考えられ, この場合抽出後の沈殿 B の乾燥が不十分であると, 酸を加えた時点で爆発性の過酸化アセトンが生成する。過酸化アセトンは消防法で危険物第 5 類有機過酸化物に分類され, それを製造した場合には火薬類取締法や爆発物取締罰則に違反する可能性がある (もっとも, 爆発物取締罰則では治安を妨げ又は人の身体財産を害せんとする目的で爆発物を製造した場合にのみ 3 年以上 10 年以下の懲役又は禁錮に処され, そうでないことを証明できない場合には 6 月以上 5 年以下の懲役に減刑される)。しかし, 過炭酸ナトリウムは 50 ℃で分解するので 2.4.2 によりこの可能性は否定される。

3. B の溶液に指示薬として 2% クロム酸カリウム溶液約 1ml を加えて滴定した。滴定の誤差を考えて, B 0.500g 中には Cl^- イオンが 4.31×10^{-3}〜4.34×10^{-3}mol 含まれていると計算された。これは塩化ナトリウムの質量に換算すると 0.252〜0.254g である。

3.4 塩化物イオン定量実験の考察

銀イオンは試料の溶液内に存在する様々なアニオンと難溶性の塩を生成する可能性が高いため, 3.3 の結果の解釈には注意が必要である。また, クロム酸カリウム指示薬の濃度によっても結果が多少変化するため, ここでは厳密な計算を行う。

3.4.1 Ag^+ とアニオンとの沈殿形成

まずは Ag^+ が Cl^- と沈殿を形成し終わるより前に他のアニオンと沈殿しないことを確認する。もしも他のアニオンと沈殿を形成する場合は滴定の結果に影響する。これは溶解度積についての考察により容易に示される。
ここからの議論では以下の溶解度積データを利用する。

物質	K_{sp}
AgCl	1.80×10^{-10} M^2
$Ag_2Cr_2O_4$	1.20×10^{-12} M^3
Ag_2SO_4	8.10×10^{-5} M^3

滴定の終点ではクロム酸カリウムが溶解平衡に達して,

$$[Ag^+]^2[Cr_2O_4{}^{2-}] = 1.20 \times 10^{-12}\ \mathrm{M}^3$$

となっている。滴定の最後に全容液量は約 100ml であったので, 加えた指示薬の量から $[Cr_2O_4{}^{2-}] = 1.03 \times 10^{-3}$ M で, これを前式に代入すると,

$$[Ag^+] = 3.41 \times 10^{-5}\ \mathrm{M}$$

となる。Ag^+ がこの濃度になるまでに他のアニオンと沈殿を形成しないことを確認する必要がある。
硫酸銀 Ag_2SO_4 について考える。中和のために加えた希硫酸の量から $[SO_4{}^{2-}] = 1.37 \times 10^{-2}$ M であり, 硫酸銀のイオン積について

$$[Ag^+]^2[SO_4{}^{2-}] = 1.60 \times 10^{-11} \ll K_{sp}(Ag_2SO_4)\ \mathrm{M}^3$$

であるために沈殿は全く形成されない。同様にして水溶液中に存在する可能性があるクエン酸イオンや炭酸イオンについても計算することができ, これらのイオンの濃度は非常に小さいためクエン酸銀や炭酸銀などの沈殿はこの段階では形成されない。

3.4.2 滴定の誤差

Mohr 法では加える指示薬の量によって, 場合によっては数 ml の滴定誤差が生じる可能性があるため, ここでも詳細な計算を行っておく。
実験的な滴定の終点でのイオン濃度は 3.4.1 より以下のように求まる。

$$[Ag^+] = 3.41 \times 10^{-5}\ \mathrm{M}$$
$$[Cl^-] = 5.27 \times 10^{-6}\ \mathrm{M}$$
$$[Cr_2O_4{}^{2-}] = 1.03 \times 10^{-3}\ \mathrm{M}$$

沈殿している AgCl の物質量を Ag^+ と Cl^- の物質収支から計算できる 2 通りの式で表すことにより正確な滴定結果を算出する。元々試料中に含まれていた Cl^- の物質量を x [mol] とすると, 滴定後に溶存する AgCl をこの値から引くことで, 沈殿した AgCl の物質量は

$$x - 5.27 \times 10^{-7}\ [\mathrm{mol}]$$

であり, 加えた Ag^+ の物質量は 4.31×10^{-3} 〜 4.34×10^{-3} [mol] なので, 滴定後に溶存する AgCl をこの値から引くことで, 沈殿している AgCl の物質量は

$$4.30 \times 10^{-3} \sim 4.34 \times 10^{-3}\ [\mathrm{mol}]$$

と求まる。2 通りで表した沈殿している AgCl の物質量は等しいはずなので, 2 式を解くと $x = 4.31 \times 10^{-3}$ 〜 4.34×10^{-3} [mol] となり, 塩化ナトリウムの質量に換算すると 0.252〜0.253g となる。滴定した結果から単純に導き出される 3.3.3 の重量との誤差は約 0.05% (重量比) 以内であり,, 十分に小さく無視できる。
B 中に塩化ナトリウム以外の塩化物が含まれていた可能性がある。以下に例を示し, その可能性を除外する。

- 塩化マグネシウム・塩化カルシウム : これらは炭酸塩として沈殿を形成する。
- 塩化ベリリウム[*4]・塩化水銀 (II) : これらは水にもアセトンにも可溶である。
- 塩化鉛 : 塩化鉛 (II) は水に不溶であり, 塩化鉛 (IV) は常温で液体である。

[*4] *Lewis, R.J. Sr.; Hawley's Condensed Chemical Dictionary 15th Edition. John Wiley & Sons, Inc. New York, NY 2007* によると猛毒の塩化ベリリウムは甘味を持つため, この場合 X をベーキングパウダーとしてパンを焼くと甘いパンが出来上がりそうである。

- 塩化アルミニウム・塩化イッテルビウム：これらは吸湿性であり, それぞれの水和物は融点が低い。
- 塩化水銀 (I)[*5]：甘汞として知られる甘味をもつ塩化水銀 (I) は水に不溶。

このように他に含まれる可能性のある物質の例を挙げることはできるが, これまでの実験で得られた物性データを満たすものはほとんど存在しない。また, このようなことをいくら追及しても本質からかけ離れており意味がないことは誰しもが承知の事実であるから, 今回は議論せずに塩化ナトリウムのみが滴定に関与したとする。

4 結論

以上の実験結果から X 10.00g 中に含まれる塩化ナトリウムと炭酸水素ナトリウムの重量が決定された。

物質	重量 ([g])
塩化ナトリウム	3.72〜3.74g
炭酸水素ナトリウム	3.37〜3.40g

また, 2.2 で分離された C は純粋な無水クエン酸であったため, X 10.00g 中に含まれる無水クエン酸の重量は 2.63g 以上である。以上より, 定量されていない物質は 10.00g から塩化ナトリウム, 炭酸水素ナトリウム, 無水クエン酸の質量を引くことで 0.23〜0.28g と求まる。この値は主に抽出しきれずに B に残存したクエン酸によるものと考えられる。事実, B を水に溶かす際 (3.3.1) に非常に微量の気泡の発生が観察された。
よって, 誤差は全てクエン酸によるものと考えられ, その場合の X 10.00g の組成とおおよその重量比は以下のようになる。

物質	重量 ([g])	重量比 ([%])
塩化ナトリウム	3.72〜3.74g	37
炭酸水素ナトリウム	3.37〜3.40g	34
無水クエン酸	2.91〜2.86g	29
合計	10.00g	100

このようにほとんどヒントに合致する結果が得られたが, 実験精度が悪かったのか, 試料の混合が足りずに組成が不均一であったのか, ヒントが嘘をついていたのか, 重量比の割合に関しては若干の差異が見られる。

結論

物体 X に含まれるのは無水クエン酸, 炭酸水素ナトリウム, 塩化ナトリウムの 3 種類である[*6]。

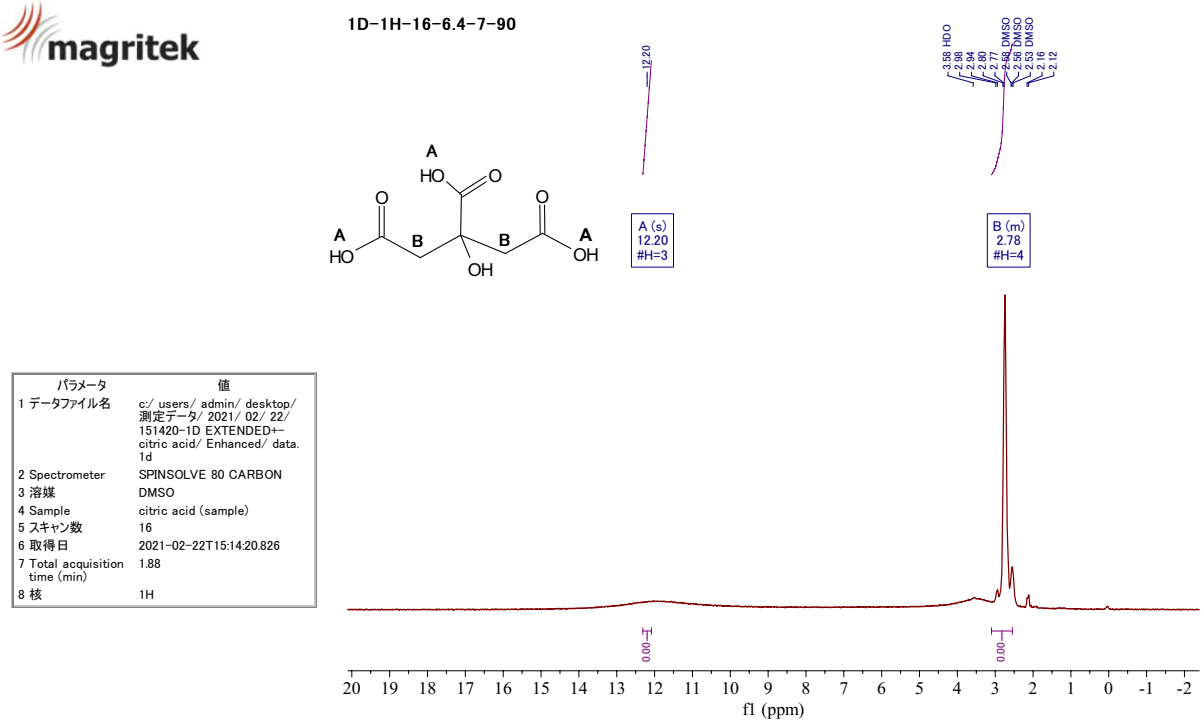
5 参照

溶解度や pK_{a}, K_{sp} の値, NMR スペクトルなどの物性データは以下のウェブサイトを参照した。

- PubChem : https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov
- Химия и токсикология : http://chemister.ru
- Chemical Book : https://www.chemicalbook.com/ProductIndex_JP.aspx

[*5] 塩化水銀 (I) は毒物及び劇物取締法により劇物に指定されている。毒物及び劇物取締法 24 条 1 号によれば毒物または劇物の販売業の登録を受けた者でなければ, 毒物または劇物を販売し, 授与し, または販売もしくは授与の目的で貯蔵し, 運搬し, もしくは陳列してはならない。また, 同法 3 条の 2 第 6 項によれば, 毒物劇物営業者, 特定毒物研究者または特定毒物使用者でなければ, 特定毒物を譲り渡し, または譲り受けてはならない。これらに違反した者は 3 年以下の懲役もしくは 200 万円以下の罰金に処せられ, またはこれを併科させられる。つまり, この化合物が含まれているならばそろそろ警察が家に押しかけてくる頃ということだ。

[*6] X は塩味の効いたパンを焼くのに適したベーキングパウダーだということが分かる。(炭酸水素ナトリウムが加熱により二酸化炭素を発生させて生地を膨らませる。クエン酸は, 熱分解により生じる苦みのある炭酸ナトリウムを中和すると同時に炭酸水素ナトリウムの分解を促進する。)



パラメータ	値
1 データファイル名	c:/ users/ admin/ desktop/ 測定データ/ 2021/ 02/ 22/ 151420-1D EXTENDED+- citric acid/ Enhanced/ data. 1d
2 Spectrometer	SPINSOLVE 80 CARBON
3 溶媒	DMSO
4 Sample	citric acid (sample)
5 スキャン数	16
6 取得日	2021-02-22T15:14:20.826
7 Total acquisition time (min)	1.88
8 核	1H

図 8　試料 C の NMR スペクトルデータ