

# 真鍮の化学分析

## 合金およびその組成

### はじめに

#### 合金

合金とは、2種以上の金属元素を混合して単一の結晶構造とした物質です。合金は、それらの純粋な状態と同様の特性を保持すると同時に、混合元素の性質によりさらに望ましい特性も付加されるため、製造に有利です。

合金は混合物であるため、それらの組成は広く変化し得ます。合金の一例は、主に銅 (Cu) と亜鉛 (Zn) で構成される真鍮です。真鍮には、スズ (Sn) のような他の種類の金属が少量含まれているものもあります。

銅含有量の多い真鍮は、その可鍛性、加工性、耐腐食性から、楽器の製造にも多く用いられています。真鍮は、銅、亜鉛、およびスズの特定の混合物であり、種々のハードウェア構成要素として一般的に使用されます。添加されたスズは、耐腐食性を付加します。真鍮の他の一般的な用途には、配管継手、電気用途、および金色の仕上げが望まれる建築またはデザイン用途が含まれます。

いずれの場合も、真鍮の組成は、用途に最適な物理的特性を与えるように調整されています。

#### 金属の酸化

真鍮の銅および亜鉛は元素の形態で存在するため、それらを溶液化するためには、イオンの形態に酸化する必要があります。亜鉛を含む活性金属については、以下の反応のように、酸 (H<sup>+</sup>) を添加して行うことができます：



銅のような活性の低い金属は、より強力な酸化剤を必要とします。室温での濃硝酸 (HNO<sub>3</sub> ~15 M) または高温の7.0 M硝酸は、以下の反応によって銅を酸化するのに十分です。



すべての金属陽イオンが酸性水溶液に溶けるわけではありません。一例として、真鍮の一般的な成分であるスズが挙げられます。

スズ (II) イオン (Sn<sup>2+</sup>) は、硝酸中で金属スズの酸化によって形成され、水溶液に溶解します。しかし、これらはゆっくりと追加の酸化を受けて水に不溶の酸化スズ (IV) を形成します。この実験は、真鍮サンプルが銅と亜鉛のみで構成されていると仮定して進めます。

## 金属配位化学

金属イオンは正電荷を持つため、負電荷を持つ錯体イオンや原子など、溶液中で負電荷を帯びた種に引き付けられます。

金属がdブロック元素（遷移金属）である場合、これは、配位子の電子雲が金属中のd軌道と異なる範囲で重なることを意味します。

d軌道が分裂し、 $d_{xy}$ 、 $d_{xz}$ および $d_{yz}$ は一つのグループを形成し、 $d_{x^2-y^2}$ および $d_{z^2}$ は異なるエネルギーレベルで第2のグループを形成します。これらのエネルギー準位間のエネルギーギャップは、多くの場合、可視光の光子の範囲にあります。適切なエネルギーを持つ光子が、より低いエネルギーの軌道にある電子に衝突すると、その光子は吸収され、電子はより高い軌道へと遷移します。この吸光度は、金属イオン溶液に色を与え、比色法による濃度の測定を可能にします。金属または配位子を変化させることによって、吸収される光の色／波長および吸収強度の両方に影響を及ぼすエネルギーギャップを変化させることができます。

## 実験

### 目的

この実験では、三つの真鍮サンプルを分析します。真鍮を溶液に溶解して前処理した後に、特定の波長での吸光度を測定することで、それぞれの銅含有量を決定します。

### 試薬

- 真鍮試料 3種類
- 7.0 M 硝酸 ( $\text{HNO}_3$ )
- 0.1 M 硫酸銅 (II) ( $\text{CuSO}_4$ )
- 2.0 M アンモニア ( $\text{NH}_3$ )

## パート1. 真鍮のサンプルを溶液化する

1. 三つの異なる真鍮サンプルのうち、一つを取り出します。100 mLビーカーに、分析するサンプルのラベルを貼付します。ラベルを付けたビーカーに、真鍮0.5 gを直接入れます。ラボレポートのデータ表1に、サンプルIDおよび正確な質量を記録します。
2. 10.0 mLの7.0 M  $\text{HNO}_3$ をピペットで注意深くビーカーに移します。
3. この手順は、ドラフト内または換気の良い場所で行います。ビーカーに時計皿を被せ、ホットプレート上にセットします。何が起こるかを観察し記録します。

**警告:** ビーカーから上昇する煙霧を吸入しないでください。腐食性があります。

4. 真鍮が反応している間に、パート2に進みます。



図1. スキャン設定



図2. 固定波長設定



GENESYS 50 紫外可視分光光度計

## パート2. [Cu (NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>標準溶液の調製

1. 清潔なキュベットに0.1 M CuSO<sub>4</sub>溶液3 mLをピペットで移します。分光器において水でブランク測定を行い、GENESYSソフトウェアでスキャン測定を選択し、図1の設定でCuSO<sub>4</sub>溶液の吸光度スペクトルを記録します。カーソルを使用して最大吸光度λ<sub>max</sub>の波長を確認し、ラボレポートにデータを記録します。
2. 各溶液について、下の表に示される0.1 M CuSO<sub>4</sub>の量をピペットを使用して25 mLメスフラスコに添加します。

標準液	0.1 M CuSO <sub>4</sub> の体積
1	1.0 mL
2	2.0 mL
3	4.0 mL
4	5.0 mL

3. 2.0 M NH<sub>3</sub>を用いて、溶液をメスフラスコの標線まで希釈します。最終的な深青色は[Cu (NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>錯体の形成を示します。フラスコに栓をし、逆さにしながら振り混ぜます。
4. 調製した溶液を、ラベルを貼った乾燥した清潔な50 mLビーカーに移し、分析用に保存します。
5. GENESYS紫外可視分光光度計を使用して標準試料を測定します。
  - a. 標準液4を用いて、図1と同様の設定でスキャンを行います。
  - b. [Cu (NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>の最大吸光度 (λ<sub>max</sub>) の波長を記録します。
  - c. データ表2に、溶液のこの波長で測定された吸光度を記録します。
  - d. 固定波長モード (図2)、もしくはライブディスプレイモードのいずれかで他の三つの標準試料の最大波長における吸光度を測定し、データ表2に記入します。
6. 濃度および吸光度の読み取り値を使用して、ベールの法則プロットを作成します。スプレッドシートプログラムまたはグラフ計算機を使用してデータをプロットし、最適な直線を決定して、線の勾配を計算します。ラボレポートに線の傾きを記録します。

## パート3. 真鍮試料の分析

1. 真鍮がすべて反応した後、溶液約3 mLをピペットで取り、清潔で乾燥したキュベットに入れ、パート2の設定で吸光度スペクトルを記録します。カーソルを使用して最大吸光度λ<sub>max</sub>の波長を決定し、結果をラボレポートのデータ表3に記録します。測定後、サンプルを廃棄します。
2. 残りの溶液で：
  - a. ピペットで溶液2.0 mLを100 mLのメスフラスコに正確に採取します。できる限り正確に2.0 mLを量り取ります。
  - b. 2.0 M NH<sub>3</sub>溶液20 mLをメスフラスコに加え、内容物をかき混ぜます。観察結果を詳細に記録します。
  - c. さらに2.0 M NH<sub>3</sub>溶液を加えて、標線までの体積にします。フラスコに栓をして数回逆さにして、内容物を完全に混合します。
  - d. フラスコの内容物を、ラベルを貼ったビーカーに注ぎます。
  - e. この溶液約3 mLをピペットで取り、清潔で乾燥したキュベットに移してください。ラボレポートのデータ表4の[Cu (NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>標準に使用したのと同じ波長で、固定波長モードまたはライブディスプレイモードを使用して溶液の吸光度を記録します。
  - f. 三つの真鍮サンプルすべてについて、パート3を完了させます。
3. ラボレポートで値を報告します：
  - a. 真鍮試料の特徴
  - b. 実験に使用した真鍮の質量
  - c. 溶液の吸光度
  - d. 測定に使用したλ<sub>max</sub>

### 薬品の廃棄：

溶液を廃棄する前に、廃棄方法をインストラクターに確認してください。

ごみ箱の固形物の廃棄方法も確認してください。

# ラボレポート

## 真鍮の化学分析

名前: \_\_\_\_\_  
日付: \_\_\_\_\_  
セクション番号または実験期間: \_\_\_\_\_

### パート1. 真鍮サンプルを溶液化する

#### 質問

1. 真鍮サンプルの特徴およびビーカーで計量した真鍮の正確な質量を記録します:

データ表 1

サンプルNo.	真鍮の特徴	真鍮の質量 (g)
1		
2		
3		

2. 真鍮が硝酸溶液と反応すると何が起こりますか?

2.  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  溶液の色は 0.1M  $\text{CuSO}_4$  溶液の色と同じですか?

はい  いいえ

3.  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  溶液の最大吸光度 ( $\lambda_{\text{max}}$ ) の波長を記録します。

$\lambda_{\text{max}}$  ( $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  溶液) : \_\_\_\_\_ nm

4. 各標準溶液の mol/L 単位の Cu 濃度を計算し、その結果を記録します:

データ表 2

標準溶液	測定された吸光度	Cu溶液の濃度 (mol/L)
1		
2		
3		
4		

5. 最適線の傾きを記録します:

\_\_\_\_\_

### パート2. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 標準溶液の調製

1. 0.1 M  $\text{CuSO}_4$  溶液の最大吸光度 ( $\lambda_{\text{max}}$ ) の波長を記録します:

$\lambda_{\text{max}}$  ( $\text{CuSO}_4$  溶液) : \_\_\_\_\_ nm

6. 傾きを使用して作成したグラフ上の、最適線のための全方程式 ( $y=mx+b$  書式) を書きます。

#### メモ:

- 手書きまたは印刷したグラフをラボレポートにホチキス留めます。
- 提出前に、ラボレポートを3枚まとめて留めます。

名前: \_\_\_\_\_

7. 線の傾きを使用して、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  錯体のモル吸収率 ( $\epsilon$ ) を決定します。ベールの法則の方程式 ( $A = \epsilon bc$ ) を使用して、単位を導き出して含めます。吸光度には単位がないことに注意してください。ここに計算を示します:

2.  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  標準に使用したのと同じ波長を使用してアンモニアを添加した後、溶解した真鍮サンプルの吸光度を記録します。

データ表 4

サンプルNo.	測定吸光度
1	
2	
3	

3. この吸光度の値とあらかじめ作成した検量線を用いて、真鍮溶液中の銅の濃度 (mol/L) を求めます。計算をここに示します:

8. 0.1 M  $\text{CuSO}_4$  溶液のスペクトルのピークは、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  標準物質で見たのと同じピークですか?

はい  いいえ

### パート3. 真鍮試料の分析

1. アンモニアを添加する前に、溶解した真鍮サンプルの最大吸光度 ( $\lambda_{\text{max}}$ ) の波長を記録します。

データ表 3

サンプル番号	アンモニア添加前の $\lambda_{\text{max}}$ (nm)
1	
2	
3	

これらの波長は  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  の最大吸光度 ( $\lambda_{\text{max}}$ ) の波長と同じでしたか?

はい  いいえ

4. この濃度を用いて、100 mL の未知真鍮溶液中の銅のモル数を測定します。計算をここに示します:

名前: \_\_\_\_\_

5. 100 mLの未知真鍮溶液中の銅のモル数を用いて、元の固体真鍮試料中に含まれている銅の質量を決定します (ヒント: 10 mLの溶解真鍮溶液の1/5を使用して、100 mLの未知真鍮溶液を調製しました)。ここに計算を示します:
6. 元の真鍮サンプルの質量と、各真鍮サンプルの計算された銅の質量を使用して、元の真鍮サンプルの銅と亜鉛の質量の割合を計算します。計算をここに示します:

詳細はこちら [thermofisher.com/genesys](https://thermofisher.com/genesys)

© 2020 Thermo Fisher Scientific Inc. 無断複写・転載を禁じます。 UV030-A2008OB  
ここに記載の会社名、製品名は各社の商標または登録商標です。  
また、記載されている製品は研究用機器であり、診断目的およびその手続き上での使用はできません。  
記載の価格は 2020 年 8 月現在のメーカー希望小売価格です。消費税は含まれておりません。  
価格、製品の仕様、外観、記載内容は予告なしに変更する場合がありますのであらかじめご了承ください。  
実際の販売価格は、当社販売代理店までお問い合わせください。

サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社

分析機器に関するお問い合わせはこちら

TEL: 0120-753-670 FAX: 0120-753-671

Analyze.jp@thermofisher.com

facebook.com/ThermoFisherJapan

@ThermoFisherJP

thermofisher.com

**ThermoFisher**  
SCIENTIFIC