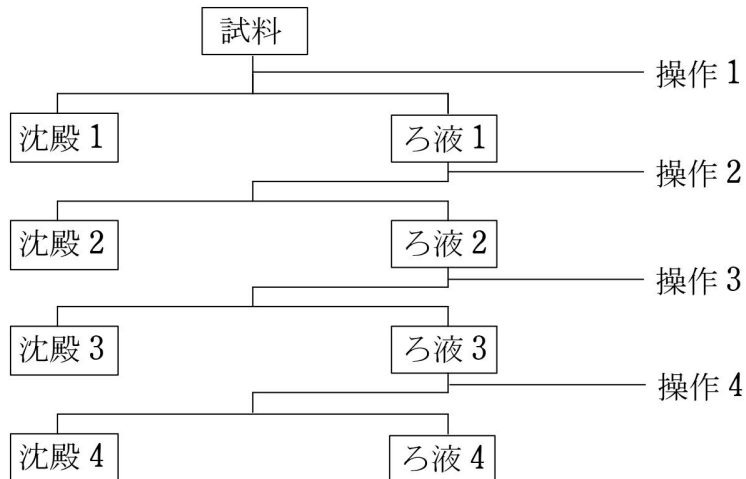


Ag^+ , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} の硝酸塩をほぼ同じ濃度で混合した試料がある。これら 4 種の陽イオンの分離操作を下図に示す。



- (1) 操作 1～操作 4 に対応する文章を下記からそれぞれ一つ選び、記号で答えよ。
- (ア) 6 mol/l HCl を滴下して、もはや沈殿の生じないことを確かめた後、水で薄め約 0.3 mol/l HCl 溶液にして H_2S を通じ、生じた沈殿をろ過により分離した。
- (イ) CH_3COOH を加えてちょうど中和した。その後 H_2S を通じ、ろ過した。
- (ウ) 6 mol/l HCl を滴下し、よく振りながら試薬を少し過剰に加え、生じた沈殿をろ過により分離した。
- (エ) H_2S を追い出し、 NH_4Cl 溶液とアンモニア水を加えてアルカリ性とし、煮沸し、ろ過した。
- (2) 沈殿 1～沈殿 4 に含まれる 4 種の陽イオンの確認操作として、適する文章を下記からそれぞれ一つ選び、記号で答えよ。
- (ア) 2 mol/l HNO_3 を加えて煮沸し、沈殿を溶解した。その後、 15 mol/l NH_3 を大過剰に加えると、①溶液は深青色となった。
- (イ) 6 mol/l NaOH , $3\% \text{ H}_2\text{O}_2$ を加えて煮沸し、ろ過すると、②黄色溶液となった。この溶液に $0.05 \text{ mol/l Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 1 滴を加えると、黄色沈殿が生じた。
- (ウ) 3 mol/l HCl を加え、沈殿を溶解した後、煮沸して H_2S を完全に追い出した。この溶液に 2 mol/l NaOH を加えると、はじめに白色沈殿が生じ、その後、③沈殿は溶解し無色透明となった。
- (エ) 6 mol/l NH_3 を滴下して沈殿を溶解すると、④無色透明となった。
- (3) 沈殿 1～沈殿 4 の色を下記から選び、記号で答えよ。
- (ア) 白 (イ) 黒 (ウ) 黄 (エ) 褐 (オ) 青 (カ) 灰緑 (キ) 橙 (ク) 赤
- (4) (2) の各操作中の下線部 ①～④ について、下記の問いに答えよ。
- ① 生成した錯イオンの化学式を記せ。また、その錯イオンの形 (例えば、正三角形など) を示せ。
- ② 生成したイオンの化学式を記せ。
- ③ 化学反応式を記せ。
- ④ 生成した錯イオンの化学式を記せ。また、その錯イオンの形 (例えば、正三角形など) を示せ。

解答

- (1) 操作 1 … (ウ) 操作 2 … (ア) 操作 3 … (エ) 操作 4 … (イ)
(2) 沈殿 1 … (エ) 沈殿 2 … (ア) 沈殿 3 … (イ) 沈殿 4 … (ウ)
(3) 沈殿 1 … (ア) 沈殿 2 … (イ) 沈殿 3 … (カ) 沈殿 4 … (ア)
(4) ① $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, 正方形 ② CrO_4^{2-}
③ $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$
④ $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, 直線形

解説

- (1) 操作 1 … Ag^+ を HCl により AgCl (白)として沈殿。
操作 2 … 塩酸酸性で H_2S を通じ, Cu^{2+} を CuS (黒)として沈殿。
操作 3 … 煮沸して H_2S を除き, NH_4Cl と NH_3 水(弱アルカリ性の緩衝溶液)で,
 Cr^{3+} を $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (灰緑)として沈殿。
操作 4 … $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ に H_2S を通じて ZnS (白)は沈殿するが, 本問のように,
酢酸で中和した中性～弱酸性の条件下でも ZnS は沈殿する。
- (2) (ア) 3CuS (沈殿 2) + $8\text{HNO}_3 \longrightarrow 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{S} + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$
 $\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 \longrightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (深青)
- (イ) $\begin{cases} \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^- \longrightarrow \text{CrO}_4^{2-} + 3\text{e}^- + 4\text{H}_2\text{O} \cdots \cdots \text{①} \\ \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{OH}^- \cdots \cdots \text{②} \end{cases}$
①式×2+②式×3 より
 $2\text{Cr}(\text{OH})_3$ (沈殿 3) + $3\text{H}_2\text{O}_2 + 4\text{OH}^- \longrightarrow 2\text{CrO}_4^{2-}$ (黄) + $8\text{H}_2\text{O}$
 $\text{Pb}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} \longrightarrow \text{PbCrO}_4 \downarrow$ (黄)
- (ウ) ZnS (沈殿 4) + $2\text{HCl} \longrightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$
 $\text{ZnCl}_2 + 2\text{NaOH} \longrightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{NaCl}$
- (エ) AgCl (沈殿 1) + $2\text{NH}_3 \longrightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ (無) + Cl^-