

'99 広島大学

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  $\text{CrO}_4^{2-}$   
 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 …  $\text{Ag}^+$  を  $\text{HCl}$  により  $\text{AgCl}$  (白) として沈殿。  
 操作 2 … 塩酸酸性で  $\text{H}_2\text{S}$  を通じ,  $\text{Cu}^{2+}$  を  $\text{CuS}$  (黒) として沈殿。  
 操作 3 … 煮沸して  $\text{H}_2\text{S}$  を除き,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  と  $\text{NH}_3$  水 (弱アルカリ性の緩衝溶液) で,  
 $\text{Cr}^{3+}$  を  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  (灰緑) として沈殿。  
 操作 4 …  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  に  $\text{H}_2\text{S}$  を通じて  $\text{ZnS}$  (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  $\text{ZnS}$  は沈殿する。
- (2) (ア)  $3\text{CuS}$  (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)  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^- \longrightarrow \text{CrO}_4^{2-} + 3\text{e}^- + 4\text{H}_2\text{O} \cdots \cdots \textcircled{1} \\ \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{OH}^- \cdots \cdots \textcircled{2} \end{array} \right.$
- ① 式  $\times 2$  + ② 式  $\times 3$  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)  $\text{ZnS}$  (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)  $\text{AgCl}$  (沈殿 1) +  $2\text{NH}_3 \longrightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  (無) +  $\text{Cl}^-$

講評

イオンの系統分析の基本的な問題。系統分析に関しては、この程度の内容が入っていれば大丈夫であろうというレベルの問題。6 属分類法のやり方・沈殿の確認法など、是非とも押さえておきたい問題。