

7. 無機化合物の性質

CJ-MASTER-92夏

1. 陽イオンの沈殿反応

陽イオンは、特定の陰イオンと沈殿を生成する。その沈殿の色から陽イオンを検出することができる。

①Cl⁻による反応

Ag⁺, Pb²⁺, Hg₂²⁺の3つは、Cl⁻により白色沈殿を生成する。そのうち、PbCl₂は熱湯に溶解する。

②H₂Sによる反応

H₂Sとの反応性は溶液のpHによって異なる。

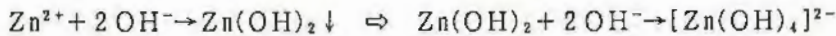
- ・酸性溶液中でも沈殿するイオン …… Pb²⁺, Ag⁺, Cu²⁺, Hg²⁺, Cd²⁺
- ・中性または塩基性溶液中でのみ沈殿するイオン …… Zn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺
- ・沈殿を生じないイオン …… Na⁺, K⁺, Ca²⁺, NH₄⁺など

沈殿の色は、ZnS (白色), CdS (黄色), MnS (淡紅色)を除き、全て黒色である。

③OH⁻による反応

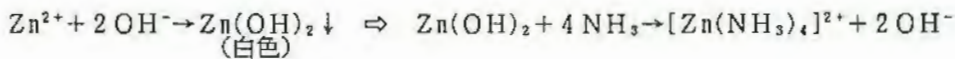
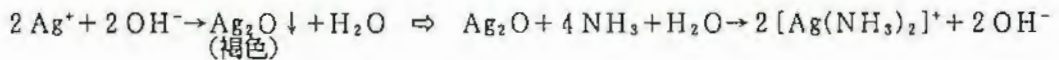
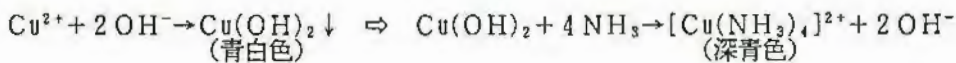
イオン化傾向がMgより小さいイオンは、水酸化物の沈殿を生じる。ただし、Ag⁺とHg²⁺は、酸化物が沈殿する。

両性金属のイオンZn²⁺, Al³⁺, Sn²⁺, Pb²⁺は、NaOH水溶液を加えると、水酸化物の沈殿を生じるが、過剰にNaOHを加えると沈殿が溶解する。



また、Cu²⁺, Ag⁺, Zn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺は、NH₃水を加えると沈殿を生じるが、NH₃水を過剰に加えると、沈殿は錯体を作って溶解する。

(例)



④SO₄²⁻による反応

Ba²⁺, Ca²⁺, Pb²⁺は、SO₄²⁻を加えると白色沈殿を生じる。

⑤CO₃²⁻による反応

Ba²⁺, Ca²⁺は、CO₃²⁻を加えると白色沈殿を生じる。

《例題1》 下表を完成し、下の問(1)~(4)に化学式で答えよ。表には各イオンの組み合わせで生じる沈殿の化学式とその色を記入せよ。沈殿を生じない組み合わせの場合は、——を記入すること。また、斜線部には記入しないでよい。

	OH ⁻	Cl ⁻	CrO ₄ ²⁻	S ²⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻
Ag ⁺						
Pb ²⁺						
Hg ²⁺						
Cu ²⁺						
Mn ²⁺						
Fe ²⁺						
Fe ³⁺						
Zn ²⁺						
Al ³⁺						
Cd ²⁺						

- (1) 水酸化物の沈殿のうち、過剰のNaOH水溶液に溶けるものを3つあげよ。
- (2) 水酸化物の沈殿のうち、過剰のアンモニア水に溶けるものを2つあげよ。
- (3) 塩化物の沈殿のうち、熱水に溶けるものを1つあげよ。
- (4) 硫化物の沈殿のうち、酸性でも沈殿するものを5つあげよ。

《解説》

	OH ⁻	Cl ⁻	CrO ₄ ²⁻	S ²⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻
Ag ⁺	Ag ₂ O 褐	AgCl 白	Ag ₂ CrO ₄ 赤褐	Ag ₂ S 黒		——
Pb ²⁺	Pb(OH) ₂ 白	PbCl ₂ 白	PbCrO ₄ 黄	PbS 黒	PbSO ₄ 白	——
Hg ²⁺	HgO 黄赤	——		HgS 黒	——	——
Cu ²⁺	Cu(OH) ₂ 青白	——		CuS 黒	——	——
Mn ²⁺		——		MnS 桃	——	——
Fe ²⁺	Fe(OH) ₂ 淡緑	——		FeS 黒	——	——
Fe ³⁺	Fe(OH) ₃ 褐	——			——	——
Zn ²⁺	Zn(OH) ₂ 白	——		ZnS 白	——	——
Al ³⁺	Al(OH) ₃ 白	——			——	——
Cd ²⁺	Cd(OH) ₂ 白			CdS 黒	——	——

(1) $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$

(2) $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$

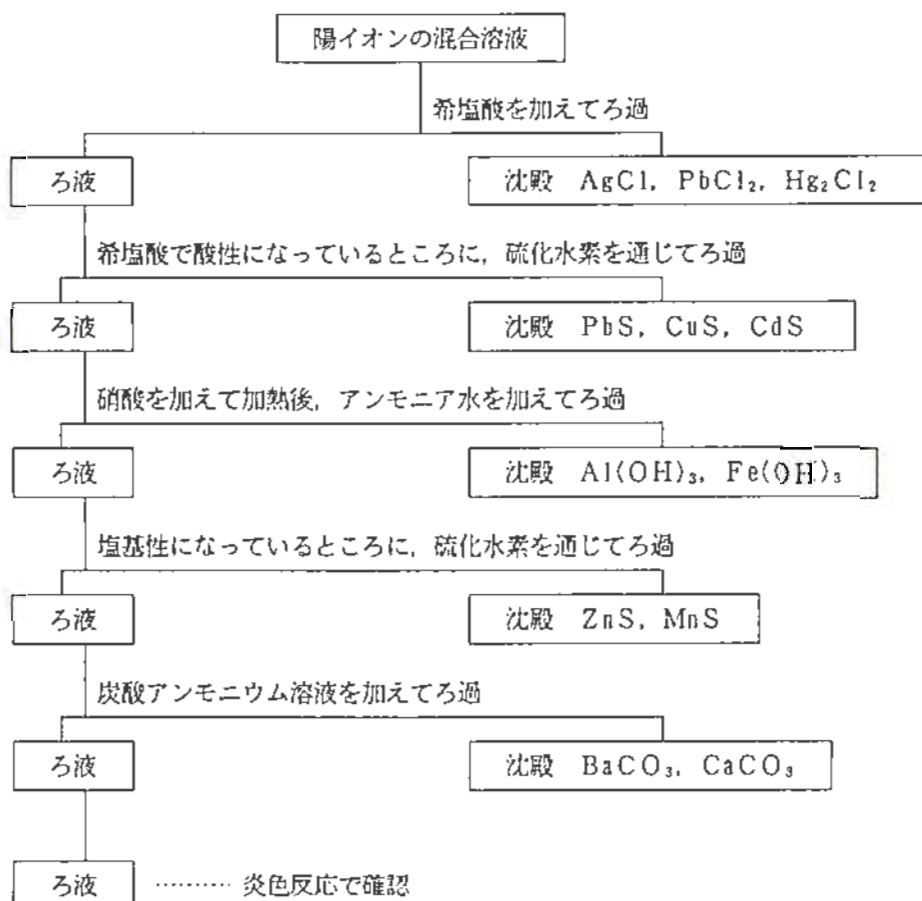
(3) PbCl_2

(4) Ag_2S , HgS , PbS , CuS , CdS

[クロム酸イオンは、 Ag^+ , Pb^{2+} の検出に用いられる。硝酸塩はすべて水に溶解する。]

II. 陽イオンの系統分析

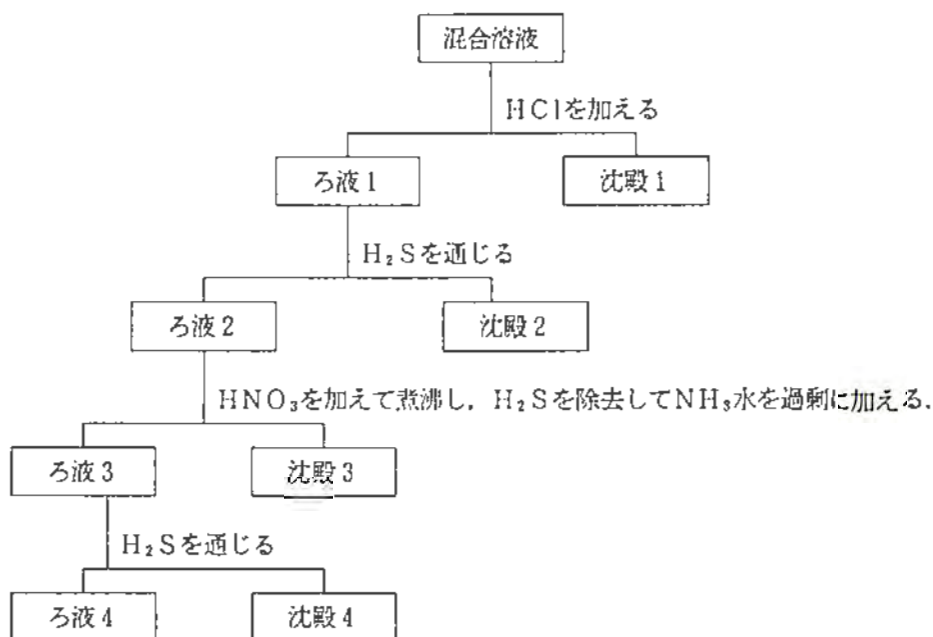
陽イオンの沈殿反応を利用すると、陽イオンを系統的に分離できる。一般に、下記の手順で行う。



適当な沈殿試薬のないアルカリ金属は炎色反応で確認する。炎色反応の色は下記の通りである。

Li^+ …赤, Na^+ …黄, K^+ …紫, Cu^{2+} …青, Ca^{2+} …橙, Sr^{2+} …紅, Ba^{2+} …緑

《例題2》 Fe^{3+} 、 Ag^+ 、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} の陽イオンを含む混合溶液から下図に示す操作によって各イオンを分離した。下の問いに答えよ。



- (1) 沈殿1～4の化学式をそれぞれ記せ。
- (2) 沈殿1を水洗いし日光に当てたとき、どのような変化が見られるか答えよ。また、その理由を簡単に記せ。
- (3) 沈殿1に濃アンモニア水を加えたとき、どのような変化が見られるか答えよ。また、その理由を簡単に記せ。
- (4) 沈殿3を塩酸に溶かし、 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ または $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の水溶液を加えたときの色と沈殿の有無を記せ。
- (5) 最初の H_2S を通じた操作の段階で、沈殿4が沈殿2と同時に生じなかったのはなぜか、その理由を記せ。

《解説》

- (1) 沈殿1： AgCl 、沈殿2： CuS 、沈殿3： $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、沈殿4： ZnS
- (2) AgCl の白色沈殿は紫色に変色し、さらに黒くなっていく。
〔理由〕 塩化銀は光によって分解し、銀を遊離するからである。
- (3) 沈殿は溶解する。
〔理由〕 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ の錯イオンを生じるからである。



水溶液中には Fe^{3+} が存在し、フェロシアン化カリウム水溶液 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ を加えると



の反応により濃青色（ベルリン青）の沈殿を生じる。

フェリシアン化カリウム $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ を加えた場合は、褐色の溶液となる。



H^+ の濃度が高くなる（酸性）と、これらの反応の平衡は左に移動し、 S^{2-} が減少する。酸性溶液中では S^{2-} の濃度が小さいので、 ZnS は沈殿できない。

【演習問題1】

2種類の金属イオンをふくむ水溶液(ア)～(ケ)がある。各金属イオンの濃度はいずれも約 0.1 mol/l である。これらの水溶液に対し、操作(a), (b), (c)をこの順で行った。下記の設問A, Bに答えよ。

〔水溶液〕 (ア) Fe^{2+} と Pb^{2+} (イ) Ag^+ と Ba^{2+} (ウ) Ag^+ と Fe^{3+}
(エ) Al^{3+} と Fe^{3+} (オ) Cu^{2+} と Mg^{2+} (カ) Mg^{2+} と Pb^{2+}
(キ) Pb^{2+} と Zn^{2+} (ク) Cu^{2+} と Zn^{2+} (ケ) Al^{3+} と Na^+

〔操作〕 (a) 少量のアンモニア水を加えた。
(b) 過剰のアンモニア水を加えた。
(c) 過剰の水酸化ナトリウム水溶液を加えた。

- A. 操作(a)により沈殿を生じ、操作(b)を行うと沈殿が消えて全体が透明になる水溶液を2つ選んで符号で記せ。また、その各々について、操作(b)の終了時に溶液中に存在する主な金属イオンまたは錯イオンを化学式で示せ。ただし、金属イオンに配位した H_2O 分子は考えなくてよい。
- B. 操作(a)により沈殿を生じ、操作(b)を行ってもとくに目立った変化は認められないが、操作(c)を行うと沈殿の一部分が溶ける水溶液がある。このうち、操作(a)を行う前に着色していたものを2つ選んで符号で記せ。

(東大)

【演習問題 2】

実験台上に A, B, C, D および E の 5 種類の水溶液が入ったビーカーが置いてある。これらの水溶液それぞれには、塩化物イオン、ヨウ化物イオン、クロム酸イオン、硝酸イオン、硫酸イオンおよび炭酸イオンのうちのいずれかの陰イオンが、 1 mol/l の濃度で 1 種類含まれているという。これらの水溶液に含まれている陰イオンを識別するため、次の実験 1～5 を行った。実験内容を読み、下の問(1)～(4)に答えよ。

〔実験 1〕 A～E の各水溶液を試験官に少量とり、それぞれに 1 mol/l の塩化バリウム水溶液を加えたところ、B と E では白色の沈殿が生じ、D では黄色の沈殿が生じた。A および C では変化が認められなかった。

〔実験 2〕 実験 1 で B と E から生じた沈殿をろ別し、 2 mol/l の塩酸を加えたところ、B から生じた沈殿は気体を発生して溶けたが、E から生じた沈殿では変化が認められなかった。

〔実験 3〕 D の水溶液を試験官に少量とり、酸を加えると溶液の色は黄色から赤橙色に変化した。

〔実験 4〕 A, C および D の水溶液を試験官に少量とり、それぞれに 1 mol/l の硝酸銀水溶液を加えたところ、A, C および D のいずれにも沈殿が生じた。

〔実験 5〕 実験 4 で A と C から生じた沈殿に 2 mol/l のアンモニア水を注ぐと、A から生じた沈殿は溶けたが、C から生じた沈殿は溶けなかった。

- (1) 水溶液 A～E に含まれている各陰イオンのイオン式を書け。
- (2) 実験 1 で E から生じた沈殿の化学式を書け。
- (3) 実験 4 で A, C および D から生じた沈殿の化学式とその色を書け。
- (4) アンダーライン(a), (b) および(c) の変化を化学反応式あるいはイオン反応式で記せ。

(新潟大)

【演習問題3】

次の各問いに答えよ。

海水には種々のイオンが溶存している。海水中の主なイオンとその量を表に示す。

表 海水中の主な溶存イオン ($10^{-3}\text{mol kg}^{-1}$)

イオン	溶存量	イオン	溶存量
Na^+	460	Cl^-	535
K^+	10.0	Br^-	0.9
Mg^{2+}	52.3	SO_4^{2-}	27.6
Ca^{2+}	10.0	HCO_3^-	2.3

海水を加熱し蒸発濃縮していくと、1) まず少量の炭酸カルシウムが生成した。2) これをさらに濃縮していくと、ある化合物の二水和物 $\text{A} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が析出した。さらに濃縮を続け、液量が最初の十分の一ぐらいになると、塩化ナトリウムの結晶が析出した。熱いまま、この塩化ナトリウムの結晶をろ過して除き、3) ろ液を冷却したが、塩化ナトリウムの結晶はほとんど析出しなかった。4) 海水に塩素を通じてから、海水の十分の一程度の体積の四塩化炭素を加え、よく振ってから静置すると、物質Bが抽出され、四塩化炭素層は褐色をおびた。

【問】ア. 1) で炭酸カルシウムが生成するのはなぜか、化学反応式を書き理由を述べよ。

イ. 2) で生成したAは何か、化学式で示せ。

ウ. 3) の操作で塩化ナトリウムの結晶がほとんど析出しなかった理由を述べよ。

エ. 塩化ナトリウムの飽和水溶液から、塩化ナトリウムの結晶を析出させるには、次のどの気体を吹きこむのが最も良いか、吹きこむ気体を化学式で示し、その理由を述べよ。

- (1) 塩化水素 (2) アンモニア (3) 二酸化炭素
(4) 酸素 (5) 窒素

オ. 4) の操作で褐色になったのは、何が生成し抽出されたためか、(1)、(2)に答えよ。

(1) Bが何か物質名で示せ。

(2) Bの生成する理由を化学反応式を書いて示せ。

(東大)

【自習問題】

水溶液中のイオン種の沈殿および溶解の化学平衡に関し、以下の空欄にあてはまる化学種、適当な語句、記号および数字を入れよ。ただし、[]は濃度を表し、単位は mol/l である。また、難溶性の塩が $A_m B_n \rightleftharpoons m A^{n+} + n B^{m-}$ であるとき、 $L = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n$ の値を溶解度積といい、CdS、 Tl_2S および ZnS のそれぞれの L の値は、 1.00×10^{-28} 、 4.00×10^{-22} および 1.00×10^{-23} である。

- (1) Cd^{2+} 、 Zn^{2+} および Fe^{3+} イオンを含む弱酸性溶液に硫化水素 (H_2S) を通じると沈殿するイオンは [ア] であり、このろ液から H_2S を除き NH_4OH 水溶液を加えると赤褐色の沈殿が得られる。この塩基性のろ液に H_2S を通じると [イ] イオンが沈殿する。沈殿は溶解するイオンの濃度の積が溶解度積より [ウ] なったとき生じる。
- (2) 沈殿物 CdS と Tl_2S を水に溶かしたとき、それぞれ $[C_1]$ および $[C_2]$ だけ溶けた。CdS および Tl_2S の溶解度積は文字式で [エ] および [オ] と表される。
- (3) $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ の $Cd(NO_3)_2$ 溶液および $TlNO_3$ 溶液から CdS および Tl_2S の沈殿を生じさせるために必要な $[S^{2-}]$ は、それぞれ [カ] および [キ] mol/l 以上である。上と同じ濃度の $Cd(NO_3)_2$ 溶液から、 Cd^{2+} イオンを 99.9% 沈殿させるには、[ク] mol/l の $[S^{2-}]$ が必要である。

(東農工大)