

次の文の□、() および | | に入れるのに最も適切なものを、それぞれ(1)～(6) (6) (6) および | | から選べ。ただし、□には同じ記号を繰り返し用いてもよい。また、() に入れる化合物の化学式を記せ。

(1) Al^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Br^{-} を含む水溶液がある。この水溶液について実験 1～5 により各イオンを沈殿として分離した。

実験 1. 上記の水溶液に希硫酸を過剰に加え、生じた□色沈殿をろ別した。この沈殿は(1) である。

実験 2. 実験 1 のろ液に硫化水素を通じ、生じた□色沈殿をろ別した。この沈殿は(4) である。

実験 3. 実験 2 のろ液を煮沸して硫化水素を除き、酸化剤として過酸化水素水溶液を加えて煮沸し、冷却したのち、アンモニア水を過剰に加え、沈殿 A を得た。

実験 4. 実験 3 の沈殿 A をろ別したろ液には銅イオン(5) が含まれる。このろ液に硫化水素を通じて、□色沈殿を得た。この沈殿は(6) である。

実験 5. 実験 1 の沈殿 A に水酸化ナトリウム水溶液を過剰に加え、溶け残った□色ゲル状の沈殿をろ別した。この沈殿は(3) である。

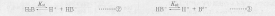
実験 6. 実験 5 のろ液には、銅イオン(6) が含まれる。このろ液を塩酸で中和したのち、アンモニア水を加えて加熱し、□色ゲル状の沈殿を得た。この沈殿は(2) である。

*6) 名によって沈殿が遊離から分離する操作

(2) 2 価の金属イオン M^{2+} と陰イオン B^{2-} からなる難溶性塩 MB が沈殿するための条件を考えよう。 MB のごくわずかな量は水に溶け、生じたイオン M^{2+} と B^{2-} との間で①式のような電離平衡が成り立っている。



このとき、生成したイオンのモル濃度の積 $[M^{2+}][B^{2-}]$ は、一定温度では一定の値に保たれる。
 HB が気体であり、水に溶けて弱酸性を示すものとし、 B^{2-} は弱酸 HB が電離して生成したイオンであるとき、②式と③式の電離平衡が成り立っている。



ここで、 K_a および K_{a2} は、それぞれ HB および HB^- の電離定数である。②式と③式から、④式が得られ、その電離定数 K は④式で与えられる。



いま、水によく溶ける M^{2+} の塩を水に溶かし、 M^{2+} $L.0 \times 10^{-2}$ mol を含む水溶液 C (50ml) を調製した。水溶液 C (10ml) をとり、加熱を加えて 30ml の酸性の試料溶液 D とした。試料溶液 D の M^{2+} のモル濃度(初濃度)は 1.0×10^{-2} mol/l である。この溶液に気体の HB を十分に通じたが、 MB の沈殿は生じなかった。このときの pH は 1.00 であった。そこで、水溶液 C (10ml) を新たにとり、緩衝液を加えて 30ml の試料溶液 E とし、 HB を十分に通じたところ、今度は MB の沈殿が生じた。このときの pH は 7.00 であった。なお、以上の実験はすべて 25℃ で行われた。

温度 25℃ において、沈殿と電離平衡にあるイオンのモル濃度の積 $[M^{2+}][B^{2-}] = 5.0 \times 10^{-22}$ mol²/l²、電離定数 $K_a = 1.0 \times 10^{-7}$ mol/l、 $K_{a2} = 1.0 \times 10^{-12}$ mol/l とし、また HB を過剰に平衡に通じたのちの試料溶液 D、E 中の HB のモル濃度 $[HB]$ をいづれも $L.0 \times 10^{-2}$ mol/l とすると、以上の結果は次のように理解できる。

気体 HB を十分に通じて平衡に通じた試料溶液 D 中の水素イオンのモル濃度 $[H^+]$ と $[HB]$ から、 $[B^{2-}] = 1.0 \times 10^{-2}$ mol/l となり、 $[M^{2+}] = 1.0 \times 10^{-2}$ mol/l が得られる。この値は M^{2+} の初濃度に比べて高く、 MB が沈殿しないことがわかる。これに対して、 HB を十分に通じ平衡に通じたのちの試料溶液 E 中の $[B^{2-}]$ は、 1.0×10^{-12} mol/l になる。したがって、 $[M^{2+}] = 1.0 \times 10^{-2}$ mol/l となり、 MB がほぼ完全に沈殿することは明らかである。

□ (1) (2) (3) (4) (5) (6) (7) (8) (9) (10) (11) (12) (13) (14) (15) (16) (17) (18) (19) (20) (21) (22) (23) (24) (25) (26) (27) (28) (29) (30) (31) (32) (33) (34) (35) (36) (37) (38) (39) (40) (41) (42) (43) (44) (45) (46) (47) (48) (49) (50) (51) (52) (53) (54) (55) (56) (57) (58) (59) (60) (61) (62) (63) (64) (65) (66) (67) (68) (69) (70) (71) (72) (73) (74) (75) (76) (77) (78) (79) (80) (81) (82) (83) (84) (85) (86) (87) (88) (89) (90) (91) (92) (93) (94) (95) (96) (97) (98) (99) (100)

