

発展例題 16-1

【問題文】 化学式  $[\text{CoCl}_m(\text{NH}_3)_n]\text{Cl}_{(3-m)}$  で表されるコバルト(III)錯塩 **X** (モル質量: 233.5 g/mol), および化学式  $[\text{CoCl}_p(\text{NH}_3)_{(6-p)}]$  で表されるコバルト錯体 **Y** (モル質量: 216.5 g/mol) がある。これらの錯体の化学式を決定するために、以下の実験を行った。

実験Ⅰ 錯塩 **X** 11.675 g をはかりとり、蒸留水を加えて溶解し、**ア** に移して正確に 1 L とした。得られた水溶液 10 mL を、**イ** を用いて正確にはかり取ってコニカルビーカーに移し、蒸留水 200 mL を加えた。コニカルビーカー中の溶液に少量のクロム酸カリウム水溶液を加えたのち、0.10 mol/L 硝酸銀水溶液を **ウ** から少しずつ滴下していくと沈殿 **A** が生成し、その後沈殿 **B** が生成した。**①** **B** が生成するまでに加えた硝酸銀水溶液は 5.00 mL であった。

次に、沈殿 **A** と **B** をろ過して取り除いた溶液の全量を丸底フラスコに移した。また、0.050 mol/L 硫酸水溶液 50 mL を、**イ** を用いて正確にはかり取って三角フラスコに入れた。丸底フラスコに沸騰石を入れ、滴下ロートから濃い水酸化ナトリウム水溶液を加えた。その後、丸底フラスコを加熱して錯塩を分解し、配位しているアンモニアを気体として発生させた。**②** このアンモニアを三角フラスコの硫酸水溶液中に捕集した。その後、**③** 三角フラスコ内の溶液を 0.50 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液で滴定したところ、中和点までに 6.00 mL を要した。

実験Ⅱ 錯体 **Y** 10.825 g をはかりとり、蒸留水を加えて溶解し、**ア** に移して正確に 1 L とした。得られた水溶液 10 mL を、**イ** を用いて正確にはかり取って丸底フラスコに移した。また、0.050 mol/L 硫酸水溶液 50 mL を、**イ** を用いて正確にはかり取って三角フラスコに入れた。実験Ⅰと同様の手順で配位しているアンモニアを気体として発生させ、三角フラスコの硫酸水溶液中に捕集した。その後、三角フラスコ内の溶液を 0.50 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液で滴定したところ、中和点までに 7.00 mL を要した。

- (1) **ア** ~ **ウ** に最も適する実験器具を、次の選択肢から選び、記号で答えよ。
- ① **ア** ピーカー                      ② **イ** メスシリンダー                      ③ **ウ** メスフラスコ
  - ④ 褐色ビュレット                      ⑤ **イ** ホールピペット                      ⑥ 駒込ピペット
- (2) 沈殿 **A** および沈殿 **B** の化学式と色を答えよ。
- (3) 沈殿 **A** にアンモニア水を加えると溶解する。この反応をイオン反応式で記せ。また、その反応で生じた錯イオンの名称を記せ。
- (4) 下線部①の結果から、コバルト(III)イオンに配位結合した塩化物イオンの数  $m$  を整数で答えよ。
- (5) 下線部②の反応を化学反応式で記せ。
- (6) 下線部③について、次の問いに答えよ。
- ① この滴定で用いるべき試薬はフェノールフタレイン、メチルオレンジのいずれが適切か。また、中和点の前後で、滴定中の溶液は何色から何色に変化するか。それぞれ答えよ。
  - ② この結果から、硫酸水溶液中に捕集されたアンモニアの物質質量 [mol] を有効数字 2 桁で答えよ。ただし、錯塩中のすべてのアンモニアは三角フラスコの硫酸水溶液中に移ったものとする。
- (7) 実験Ⅰに用いた錯塩に配位結合していたアンモニアの数  $n$  を整数で答えよ。
- (8) 錯塩 **X** に含まれる錯イオンとして考えられる構造を全て記せ。立体異性体は区別すること。
- (9) 錯体 **Y** の化学式を答えよ。また、この錯体中のコバルト原子の酸化数を答えよ。
- (10) 錯体 **Y** として考えられる構造を全て記せ。立体異性体は区別すること。

☆コバルト錯体決定問題

・中心金属イオンは  $\text{Co}^{2+}$  と  $\text{Co}^{3+}$  が有り得る (ほぼ  $\text{Co}^{3+}$  です)

・  $\text{Cl}^-$  は配位子 or 外圏イオンの双方有り得る

ex)  $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$  ←  $\text{Cl}^-$  3つなので、 $\text{Co}$  は 3価

・通常の実験方法

① 外圏イオンの  $\text{Cl}^-$  個数決定... 単に水に溶かして  $\text{Ag}^+$  と沈殿滴定 (イオン結晶は溶かすだけで電離)

② 全  $\text{Cl}^-$  個数決定...  $\text{NaOH}$  と加熱などした後に  $\text{Ag}^+$  と沈殿滴定 (配位結合も破壊したい)

③ 配位子の  $\text{NH}_3$  個数決定...  $\text{NaOH}$  と加熱などした後に逆滴定 (イオンじゃない: 外圏イオンにはなり得ない)

(1) 実験器具の復習

正確にはかり取る... ホールピペット  
作る... メスフラスコ

⑦: 「正確に作る」: メスフラスコ, ⑧  
⑧: 「正確にはかり取る」: ホールピペット, ⑨ (先分解しやすい時など。今回は  $\text{Ag}^+$  が感光性をもったため。)

⑨: 「滴定」: 褐色ビュレット, ⑩

(2): モール法まんな。A:  $\text{AgCl}$ , B:  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$

(3) ☆化学反応式とイオン反応式

化学反応式... 全てのイオンをくっつける  
イオン反応式... (ほぼ) 100% 電離しているもののみイオン, (沈殿しないイオン結晶・強酸/塩基) それ以外はくっつける  
※化学反応式が分かっている時は、  
①化学反応式 → ②電離するもののみイオンに

錯イオンを作るのは  
 $\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  化学反応式がな5  
今回は  $\text{AgCl}$  (沈殿) の再溶解ゆえ、 $\text{Ag}^+$  こそくっつける  
 $\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^-$

名称: ジアンミン銀(Ⅰ)イオン 錯イオンは酸化数自明でも表記必須!

(4) 今回は単に水を加えている: 通常の実験方法①

錯塩 **X** は  $\frac{11.675}{233.5} = \frac{1}{20}$  mol 存在し、これを 1 L の水に溶かし 10 mL 取り出しているの、**X** は  $\frac{1}{2000}$  mol 存在。  
よって電離する  $\text{Cl}^-$  は  $\text{X} \times 1 \text{ mol}$  あたり (3-M) mol なので。  
 $[\text{CoCl}_m(\text{NH}_3)_n]\text{Cl}_{(3-m)}$   
 $\text{Cl}^-: \frac{3-m}{2000} \text{ mol}$ 。これと  $\text{Ag}^+$  の物質質量が等しいので、  
 $0.10 \text{ mol/L} \times \frac{5.00}{1000} \text{ L} = \frac{3-m}{2000}$  ∴  $m = 2$   
 $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_n]\text{Cl}$  と分かる。

(5) 化学反応式! 2価酸 + 1価塩基: 係数は 1:2  
 $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NH}_3 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$   
cf. イオン反応式:  $\text{H}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+$

(6) 今回は  $\text{NaOH}$  加え、 $\text{NH}_3$  発生させた: 通常の実験方法③

(a) ☆酸塩基の指示薬: 中和点の液性で判断  
 $\text{NH}_3$  と  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaOH}$  と  $\text{H}_2\text{SO}_4$  の中和が起こる  
弱酸性                      中性                      : メチルオレンジ  
☆指示薬の色の变化: 何色か、何性に向かっているか?  
 $\text{NaOH}$  を加えている: pH が上がる方向、赤色 → 黄色  
(い): ☆逆滴定はエースの式を立てるだけ! アンモニア:  $\frac{1}{2000}$  mol とする。  
 $0.050 \text{ mol/L} \times \frac{50}{1000} \text{ L} \times 2 = \frac{1}{20} \text{ mol} \times 1 + 0.50 \text{ mol/L} \times \frac{6.00}{1000} \text{ L} \times 1$   
∴  $\frac{1}{20} = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$

(7) 錯体 **X**: 1つあたり  $\text{NH}_3$  は  $n$  個 ←  $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_n]\text{Cl}$   
今回は  $\frac{1}{2000}$  mol あり、 $\text{NH}_3$  は  $\frac{n}{2000}$  mol 存在。  
これが (6) (い) で求めた  $2.0 \times 10^{-3}$  と等しいので、 $n = 4$   
※実は  $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_n]\text{Cl}$  と判明した時点で  $\text{Co}$  は 6 配位ゆえ  $n = 4$  とわかります。

(8) ☆錯イオンの立体異性体 (特に有名な3つ)

・正方形 ( $\text{Cu}^{2+}$ )  $\text{MA}_2\text{B}_2$  型

・正八面体型 (多数)  $\text{MA}_4\text{B}_2$  型: B-O-B が同一直線上か?                       $\text{MA}_3\text{B}_3$  型: 3つのBを結んだ三角形の辺上に●があるか否か

・正八面体型 (多数)  $\text{MA}_3\text{B}_3$  型: 3つのBを結んだ三角形の辺上に●があるか否か

今回は  $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$  なので、正八面体型:  $\text{MA}_4\text{B}_2$  型

☆錯イオンの記法で気をつけること。 (今回は見本)

- ・価数はどこに付けるか? (全体 or 個々)
- ・配位結合の形

← 細かいところは見本を参考に!

(9) 今回は  $\text{NaOH}$  加え、 $\text{NH}_3$  発生させた: 通常の実験方法③

$\text{Y}$  は、 $\frac{10.825}{216.5} = \frac{1}{20}$  mol, 部分取り出ししているの、 $\frac{1}{2000}$  mol  
アンモニア:  $\frac{1}{2000}$  mol とする。  
 $0.050 \text{ mol/L} \times \frac{50}{1000} \text{ L} \times 2 = \frac{1}{20} \text{ mol} \times 1 + 0.50 \text{ mol/L} \times \frac{7.00}{1000} \text{ L} \times 1$   
∴  $\frac{1}{20} = 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$   $[\text{CoCl}_p(\text{NH}_3)_{(6-p)}]$   
今回は  $\frac{1}{2000}$  mol あり、 $\text{NH}_3$  は  $\frac{6-p}{2000}$  mol 存在。  
これが  $1.5 \times 10^{-3}$  (=  $\frac{3}{2000}$ ) と等しいので、 $p = 3$   $[\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3]$   
全体/ $\text{NH}_3$  は電荷 0,  $\text{Cl}$  は -1 で、これが 3 つ: コバルトは +3

(10) 今回は  $[\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3]$  なので、正八面体型:  $\text{MA}_3\text{B}_3$  型



発展例題 16-2

【問題文】

次の文章を読んで、後の問いに答えよ。ただし、原子量は H : 1.0, O : 16, S : 32, Fe : 56, Cu : 64, Zn : 65, Ag : 108, Au : 200, Pb : 207 とし、ファラデー定数は  $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$  とする。また、電解液の体積は常に一定と見なせるものとする。

金属のうち、化合物を形成しづらく希少性のある金属は、一般に貴金属と総称される。通常は、金 Au, 銀 Ag, 白金 Pt, パラジウム Pd, ロジウム Rh, イリジウム Ir, ルテニウム Ru, オスミウム Os の 8 元素を指すことが多い。貴金属の単離には様々な方法が知られているが、銅の電解精錬もまた貴金属の回収の重要な手段となる。

ある黄銅鉱から得られた粗銅の電解精錬を考える。この粗銅には、金、銀、鉄、亜鉛、鉛が不純物として含まれていたとする。

ア 極にこの粗銅 30.000 kg を、イ 極に純銅 8.000 kg を設置し、電解液として硫酸銅(II)の濃厚水溶液  $1.00 \times 10^5 \text{ L}$  を用いて、電解精錬を行った。ただし、粗銅の組成は電解精錬前後で変化しないものとする。

電圧を変化させながら 100 時間電解精錬をおこなったところ、ア 極の下に①砂状の沈殿物が 0.350 kg 蓄積し、粗銅の質量は 10.000 kg に、純銅の質量は 27.900 kg になっていた。電解前後に電解液の一部を採取して②沈殿生成を用いて硫酸イオン濃度を測定したところ、電解後の電解液中の硫酸イオン濃度は、電解前と比べ  $1.00 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  だけ③減少していることが判明した。また同様に、④溶液の吸光度測定によって銅(II)イオン濃度を測定したところ、電解後の電解液中の銅(II)イオン濃度は、電解前に比べ  $2.50 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  だけ⑤減少していることが判明した。

- (1) ア, イ に入る語句を答えよ。
- (2) 下線部①の沈殿物は何と呼ばれるか。漢字三文字で答えよ。
- (3) 下線部②について、硫酸イオン濃度を沈殿生成によって測定する際には、どのようなイオンを含む溶液を加えればよいか。
- (4) 下線部③について、電解精錬によって電解液中の硫酸イオン濃度が減少する理由を説明せよ。
- (5) 下線部④について、銅(II)イオンの青色の呈色が弱いため、電解液の吸光度測定を直接行くと、濃度を正確に測定することが困難である。そこで、吸光度を増加させた上で吸光度測定を行うことが望ましい。そのためにはどのような操作を行えばよいか。
- (6) 下線部⑤について、電解精錬によって電解液中の銅(II)イオン濃度が減少する理由を説明せよ。
- (7) この実験で用いた粗銅の純度(質量百分率)を有効数字3桁で求めよ。
- (8) 下線部①に含まれる貴金属の質量(g)を有効数字2桁で求めよ。
- (9) 電解液中に溶解出した亜鉛・鉄イオンの質量の合計(kg)を有効数字3桁で求めよ。
- (10) この100時間における平均電流は何Aか、有効数字3桁で求めよ。
- (11) 電解液中に溶解出した鉄イオンの質量(g)を有効数字2桁で求めよ。

登場物質が多数：かんばて追いましょう！

(1): ※電解は「陽/陰」極

ア:陽, イ:陰

(2): 陽極泥 沈殿生成ペア中でも

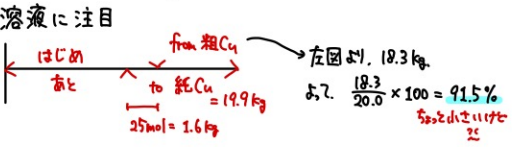
(3):  $\text{Ba}^{2+} \leftarrow K_{sp}$  が相当小さい!

(4): 粗銅からとけ出した  $\text{Pb}^{2+}$  と沈殿したから。

(5): ・濃度を上げる(濃縮)  
・  $\text{Cu}^{2+}$  を  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  とする

(6): 粗銅で Zn, Fe など溶け出した際に放出した  $\text{e}^-$  を、純銅で  $\text{Cu}^{2+}$  が受け取るから。 19.9ではないですよ!

(7): 粗 Cu で失った 20 kg のうち、Cu がどれくらいだったか?



(8): 陽極泥 0.35 kg から  $\text{PbSO}_4$  を除外すればよい  
 $\text{SO}_4^{2-}$  が 1 mol 減

$$350 \text{ g} - 303 \text{ g/mol} \times 1 \text{ mol} = 47 \text{ g}$$

(9): 図に注目!

20.000 kg が減少は、

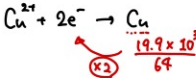
Cu : 18.3 kg [7]

陽極泥 (Au, Ag) : 47 g [10]

Pb : 1 mol = 207 g [10] ←  $\text{PbSO}_4$  ではないですよ!

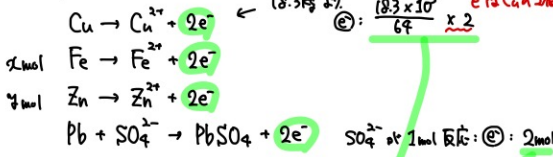
$$\text{Fe, Zn の 2つ: } 20.000 - 18.3 - 0.047 - 0.207 = 1.446 \approx 1.45 \text{ kg}$$

(10): 陰極に注目。Cu が 19.9 kg 析出したので、



$$I[\text{A}] \times (3600 \times 100) \text{ s} = \frac{1.99 \times 10^3}{32} \text{ mol} \times 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$$
$$\therefore I = 166.6 \approx 1.67 \times 10^2 \text{ A}$$

(11) 陽極の反応



$$\left\{ \begin{aligned} \text{e}^- \text{ について, } 2x + 2y &= \frac{1.99 \times 10^3}{32} - \frac{1.83 \times 10^3}{32} - 2 \\ \text{質量について, } 56x + 65y &= 1446 \end{aligned} \right.$$

$$\text{これを解いて, } x = \frac{38}{3}, \quad 56x = 709.3 \approx 7.1 \times 10^2 \text{ g}$$

判らずに生じ得る  
6.8 < 5.11まで  
あり得る