

# 理系化学編

## 第 3 章

### ～ 無機化学 ～

# I. 【非金属元素の性質】

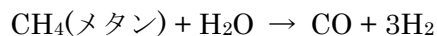
## ■水素と希ガス■

○水素の単体

無色，無臭で，最も軽い気体である。

実験室での製法： $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$

工業的製法：炭化水素を水蒸気で改質する，など



○水素の化合物


	1 族	2 族	13 族	14 族	15 族	16 族	17 族
水素 化合物	NaH 水素化ナト リウム	MgH <sub>2</sub> 水素化マグ ネシウム	AlH <sub>3</sub> 水素化アル ミニウム	SiH <sub>4</sub> シラン	PH <sub>3</sub> ホスフィン	H <sub>2</sub> S 硫化水素	HCl 塩化水素
構造	イオン結晶 (H <sub>2</sub> を発生して水酸化物になる。)			正四面体	三角錐	折れ線	直線
性質	強塩基性 $\leftrightarrow$ 弱塩基性			溶けない $\Rightarrow$ 弱塩基性 $\Rightarrow$ 弱酸性 $\Rightarrow$ 強酸性			

○希ガス

単原子分子として空気中にほんの少し存在し，液体空気の分留により得られる。

	He ヘリウム	Ne ネオン	Ar アルゴン	Kr クリプト	Xe キセノン	Rn ラドン
原子量	4	20	40	84	131	222
融点(°C)	-272	-249	-189	-157	-112	-71
沸点(°C)	-269	-246	-186	-153	-108	-62
	低い $\longleftrightarrow$ 高い					
原子半径(nm)	0.14	0.15	0.19	0.20	0.22	—
イオン化エネルギー $\times 10^3(\text{kJ/mol})$	2.4	2.1	1.5	1.4	1.2	1.0
	大きい $\longleftrightarrow$ 小さい					

## ■17 族ハロゲンとその化合物■

単体 (分子量)	融点 (°C)	沸点 (°C)	状態 (常温)	色	酸化力	水素との反応	水との反応
F <sub>2</sub> (38)	-220	-188	気体	淡黄色	大  小	低温・暗所でも爆発的に反応	激しく反応して、酸素を発生する。
Cl <sub>2</sub> (71)	-101	-34	気体	黄緑色		常温で光により爆発的に反応	少し溶け、その一部が水と反応する。
Br <sub>2</sub> (160)	-7	59	液体	赤褐色		加熱・触媒により反応	塩素より弱く、同じように反応する。
I <sub>2</sub> (254)	114	184	固体	黒紫色		加熱・触媒によりわずかに反応	水に溶けにくく、反応しにくい。

### ○フッ素

刺激臭のある淡黄色の気体で猛毒である。

水を酸化して酸素を発生させる。  $2F_2 + 2H_2O \rightarrow 4HF + O_2$

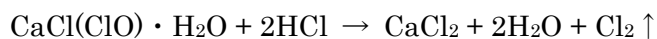
### ○塩素

#### (i) 製法

- ① 塩化ナトリウム NaCl 水溶液を電気分解する。
- ② 酸化マンガン(IV) MnO<sub>2</sub> に濃塩酸を加えて加熱する。



- ③ さらし粉に希塩酸を加える。



#### ※さらし粉 CaCl(ClO) · H<sub>2</sub>O

水酸化カルシウム Ca(OH)<sub>2</sub> 水溶液に塩素 Cl<sub>2</sub> を吸収させてつくられ、白色粉末である。

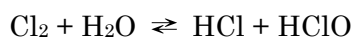


さらし粉から CaCl<sub>2</sub> を除いたものを高度さらし粉 Ca(ClO)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O という。

さらし粉は強い酸化作用があり、殺菌、消毒、漂白に用いられる。

#### (ii) 性質

刺激臭のある黄緑色の有毒気体で、空気より重い。塩素は水に少し溶け、その一部が水と反応して塩化水素と次亜塩素酸 HClO を生じる。



次亜塩素酸は、強い酸化作用をもち、殺菌・漂白作用を示す。

(iii) 塩素のオキシ酸

化学式 (Clの酸化数)	HClO (+1)	HClO <sub>2</sub> (+3)	HClO <sub>3</sub> (+5)	HClO <sub>4</sub> (+7)
名称	次亜塩素酸	亜塩素酸	塩素酸	過塩素酸
構造式	H-O-Cl	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \uparrow \\ \text{H-O-Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \uparrow \\ \text{H-O-Cl} \rightarrow \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \uparrow \\ \text{H-O-Cl} \rightarrow \text{O} \\ \downarrow \\ \text{O} \end{array}$
酸の強さ	弱い $\longleftrightarrow$ 強い			
イオン	ClO <sup>-</sup> 次亜塩素酸イオン	ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 亜塩素酸イオン	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 塩素酸イオン	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> 過塩素酸イオン

○臭素とヨウ素

(i) 臭素

赤褐色の液体で、刺激臭のある有毒な蒸気を出す。水には少量溶け、その水溶液を臭素水という。

(ii) ヨウ素

昇華性のある黒紫色の結晶で、蒸気は紫色である。ヨウ素は水に溶けにくいですが、ヨウ化カリウム水溶液には溶けて褐色の溶液となる。この溶液をヨウ素ヨウ化カリウム溶液（ヨウ素溶液）という。

※ヨウ素デンプン反応：デンプン溶液にヨウ素溶液を加えると、青紫色になる。

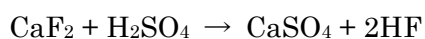
ヨウ素やデンプンの検出に用いられる。

○ハロゲン化水素

物質	分子量	融点 [°C]	沸点 [°C]	酸の強さ
HF	20	-83	19.5	弱酸
HCl	36.5	-114.2	-84.9	強酸
HBr	80.9	-88.5	-67.0	強酸
HI	127.9	-50.8	-35.1	強酸

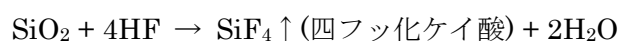
(i) フッ化水素

製法：フッ化カルシウム CaF<sub>2</sub>(ホタル石)に濃硫酸を加えて加熱する。



※濃硫酸の不揮発性を利用

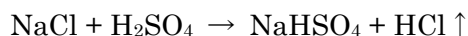
性質：ガラス(SiO<sub>2</sub>)を溶かすので、ポリエチレンの容器に保存。



※ガラス器具に目盛りを付けるときに応用されている。

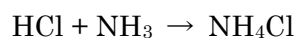
(ii)塩化水素

製法：塩化ナトリウムに濃硫酸を加えて熱する。



※濃硫酸の不揮発性を利用

性質：塩化水素とアンモニアを接触させると、塩化アンモニウムの白煙を生じる。

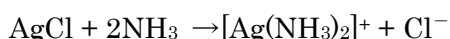


HCl, NH<sub>3</sub>それぞれの検出に利用される。

(iii)ハロゲン化銀

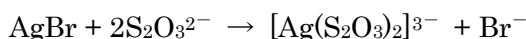
ハロゲン化銀	AgF	AgCl	AgBr	AgI
溶解性	可溶	白色沈殿	淡黄色沈殿	黄色沈殿

・塩化銀はアンモニア水に溶ける。⇒ジアンミン銀イオンの生成



・臭化銀やヨウ化銀はチオ硫酸イオンと反応させると溶ける。

⇒ビス(チオスルファト)銀酸イオンの生成

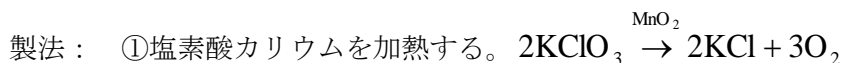


写真の定着剤に利用される。

■16 族酸素・硫黄とその化合物■

○酸素

地殻中に最も多く含まれる。



③工業的には、液体空気を分留する。

○オゾン

①酸素中で無声放電を行うか、紫外線を当てると生成。

②淡青色，特異臭がある。

③酸化作用が強く，飲料水の殺菌や脱臭，繊維の漂白などに用いられる。

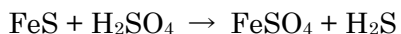
同素体

○硫黄

同素体	斜方硫黄	単斜硫黄	ゴム状硫黄
色	黄色	淡黄色	黒褐色
分子の形	環状分子 S <sub>8</sub>		直鎖状分子 S <sub>x</sub>
CS <sub>2</sub> への溶解性	溶ける		溶けない

○硫化水素

製法：硫化鉄(II)に希硫酸や希塩酸を加える。



- 性質： ①腐卵臭の気体で，有毒である。  
 ②水によく溶け，水溶液は弱酸性を示す。  
 ③強い還元性がある。  
 ④種々の金属イオンと硫化物の沈殿を作るので，金属イオンの分離・検出に利用。

$\text{K}^+ \text{Ca}^{2+} \text{Na}^+ \text{Mg}^{2+} \text{Al}^{3+}$	$\text{Zn}^{2+} \text{Fe}^{2+} \text{Ni}^{2+}$	$\text{Sn}^{2+} \text{Pb}^{2+} \text{Cu}^{2+} \text{Hg}^{2+} \text{Ag}^+$
沈殿しない	中性・アルカリ性の溶液で 沈殿する 淡赤色 $\text{MnS}$ 白色 $\text{ZnS}$ 黒色 $\text{FeS}$ , $\text{NiS}$	酸性・中性・アルカリ性の溶液で 沈殿する。 黄色 $\text{CdS}$ 黒色 $\text{SnS}$ , $\text{PbS}$ , $\text{CuS}$ , $\text{HgS}$ , $\text{Ag}_2\text{S}$

○二酸化硫黄

実験室での製法：



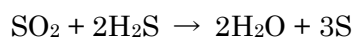
工業的製法：



性質： ①無色・刺激臭の有毒な気体で，水に溶けて亜硫酸（弱酸）を生じる。



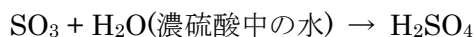
- ②還元作用があり，漂白剤として利用  
 ③硫化水素に対しては酸化剤として反応し，硫黄が生成



## ○硫酸

工業的製法：＜接触法＞

- ① 硫黄または黄鉄鉱を燃焼させて、二酸化硫黄をつくる。(上記参照)
- ② 二酸化硫黄を、酸化バナジウム(V) $V_2O_5$  を触媒として空気酸化して、三酸化硫黄にする。 $2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$
- ③ 三酸化硫黄を濃硫酸に吸収させて発煙硫酸 ( $SO_3$  が蒸発し、白煙を生じるため) とし、これを希硫酸で薄めて濃硫酸にする。



性質：

＜希硫酸＞

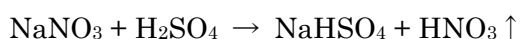
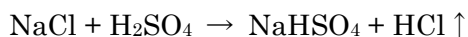
### ①強酸

濃硫酸をうすめて希硫酸にする場合は多量の熱が発生する。また、濃硫酸の密度 ( $1.86\text{g/cm}^3$ ) は大きいので、希硫酸を作る場合、水に濃硫酸を少しずつ加えていく。逆に濃硫酸に水を注ぐと水が沸騰して危険である。

＜濃硫酸＞

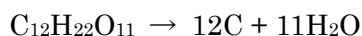
### ②不揮発性 (沸点が高い)

揮発性の酸の塩に濃硫酸を加え加熱すると、揮発性の酸が生成する。



③吸湿性が強く、乾燥剤として利用する。

④脱水作用がある。(化合物の H と O を  $H_2O$  の形で奪う)



⑤熱濃硫酸は酸化剤である。

## ■15 族窒素・リンとその化合物■

### ○窒素

工業的製法：液体空気を分留する。

実験室での製法：亜硝酸アンモニウムの熱分解  $\text{NH}_4\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

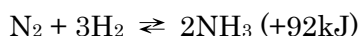
### ○リン

リン P はリン鉱石（主成分：リン酸カルシウム  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ）を還元して得られる。

同素体	黄リン	赤リン
色	淡黄色	暗赤色
構造	$\text{P}_4$ 分子	$\text{P}_x$ ：巨大分子
$\text{CS}_2$ への溶解性	溶ける	溶けない
性質	猛毒であり，自然発火するので水中に保存する。	少し有毒であり，化学的に安定。
用途	殺鼠剤，農薬の原料	マッチ

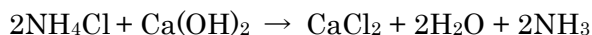
### ○アンモニア

工業的製法：＜ハーバー・ボッシュ法＞



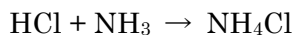
触媒として四酸化三鉄  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  を主成分としたものを用いる。

実験室での製法：塩化アンモニウムと水酸化カルシウムを混合して，加熱する。



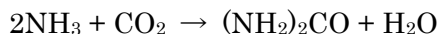
性質：

- ①冷却または圧縮すると，容易に液体になる。
- ②水によく溶け，水溶液は弱塩基性を示す。
- ③塩化水素とアンモニアを接触させると，塩化アンモニウムの白煙を生じる。

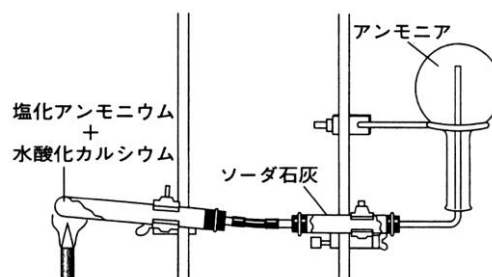


$\text{HCl}$ ， $\text{NH}_3$  それぞれの検出に利用される。

- ④アンモニアの水溶液にネスラー試薬を加えると，黄褐～赤褐色の沈殿を生成する。
- ⑤高温・高圧で  $\text{CO}_2$  と反応して，尿素  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  を生成する。



- ⑥窒素肥料〔硫酸アンモニウム  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ，尿素  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 〕の原料として使われる。

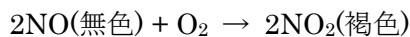




### ○一酸化窒素

製法：銅と希硝酸を反応させる。

性質：空気中の酸素によってただちに酸化され二酸化窒素になるので，水上置換で捕集。



### ○二酸化窒素

製法：銅と濃硝酸を反応させる。

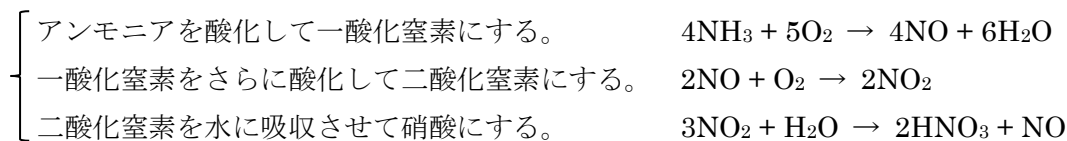
性質：褐色の気体で，水に溶けると硝酸が生じる。 $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$

常温では，無色の四酸化二窒素  $\text{N}_2\text{O}_4$  と平衡状態を保つ。 $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$

### ○硝酸

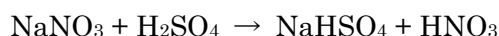
工業的製法：＜オストワルト法＞

触媒 Pt



まとめると， $\text{NH}_3 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

実験室での製法：硝酸塩に濃硫酸を加えて熱する。



性質：

- ①揮発性の液体で，光や熱で分解するので，褐色のビンに入れて保存する。
- ②強い酸化作用があり，銅，水銀，銀と反応して溶かす。
- ③Al, Fe, Ni, Cr は濃硝酸，濃硫酸と反応させると，不動態となって溶解しない。

### ○十酸化四リン

製法：リンを燃焼させる。 $4\text{P} + 5\text{O}_2 \rightarrow \text{P}_4\text{O}_{10}$

性質：

- ①酸性酸化物で，水と反応してリン酸になる。 $\text{P}_4\text{O}_{10} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_3\text{PO}_4$
- ②吸湿性があり，乾燥剤として利用する。

### ○リン酸

製法：十酸化四リンを水に溶かして加熱する。 $\text{P}_4\text{O}_{10} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_3\text{PO}_4$

性質：水溶液は電離して，中程度の酸性を示す。

リン酸二水素カルシウム  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  は，リン酸肥料として用いられる。

## ■14 族炭素・ケイ素とその化合物■

同素体

### ○炭素

#### ダイヤモンド

融点・沸点 : 共有結合が非常に強いので、非常に高い。

機械的性質 : 極めて硬い。

電導性 : 電導性なし。

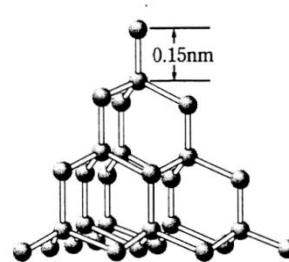
#### 黒鉛 (グラファイト)

融点・沸点 : 共有結合が非常に強いので、非常に高い。

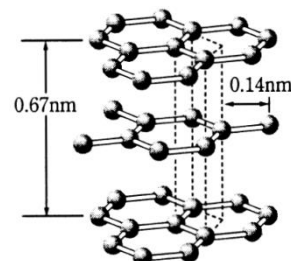
機械的性質 : 薄くはがれやすく、軟らかい。

電導性 : 電導性あり。

#### フラーレン



ダイヤモンドの構造



グラファイト(黒鉛)の構造

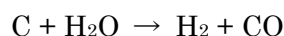
### ○ケイ素

ケイ素は地殻中に酸素に次いで多く存在する元素である。

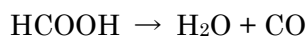
ケイ素の単体はダイヤモンドに似た共有結晶であり、天然には存在せず、酸化物を還元してつくる。また、半導体としてコンピュータや太陽電池に用いられている。

### ○一酸化炭素

工業的製法 : 赤熱したコークスに水蒸気を通す。

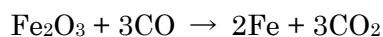


実験室での製法 : ギ酸  $\text{HCOOH}$  を濃硫酸で脱水する。



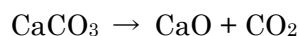
性質 : 水に溶けにくく、無色・無臭の有毒な気体である。

還元作用が強く、金属の精錬に用いる。

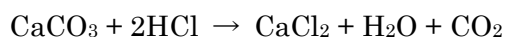


### ○二酸化炭素

工業的製法 : 石灰石 ( $\text{CaCO}_3$ ) を熱分解する。



実験室での製法 : 石灰石に希塩酸を加える。

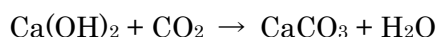


性質 : ①二酸化炭素の固体はドライアイスとよばれ、昇華する。

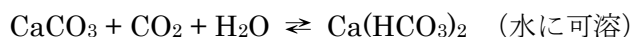
②水に少し溶け、弱い酸性を示す。

③酸性酸化物であり、塩基と反応して塩を作る。

④石灰水 ( $\text{Ca(OH)}_2$  水溶液) に二酸化炭素を通じると、炭酸カルシウムの白色沈殿を生成する。



さらに二酸化炭素を通じると、沈殿は溶けて無色の溶液となる。

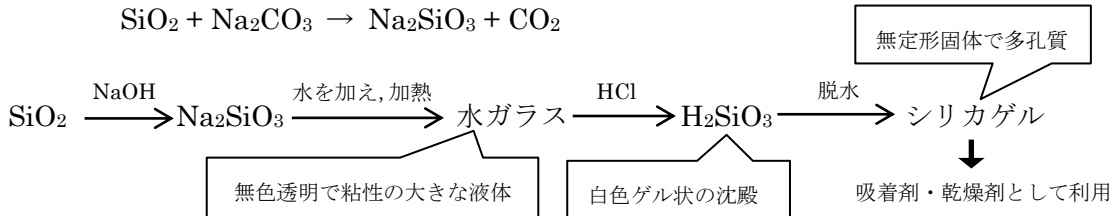
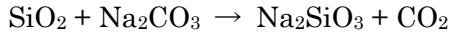


○二酸化ケイ素

二酸化ケイ素は石英・水晶・ケイ砂として天然に存在する。

SiO<sub>2</sub>の結晶は硬く、融点も高い。

二酸化ケイ素は酸性酸化物であり、水酸化ナトリウムや炭酸ナトリウムと加熱すると、ケイ酸ナトリウム Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> ができる。



性質：フッ化水素酸により、ガラス(SiO<sub>2</sub>)を溶かす。

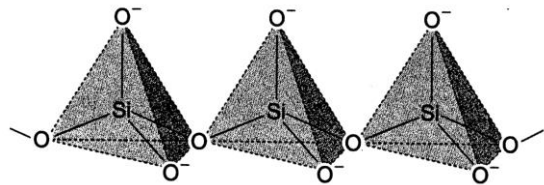


○ケイ酸塩の構造

ケイ酸塩は、ケイ素原子 Si が正四面体の頂点に位置する 4 つの酸素原子 O に囲まれた SiO<sub>4</sub> の構造単位が、頂点の O 原子を共有して次々と結合した構造のものが多い。

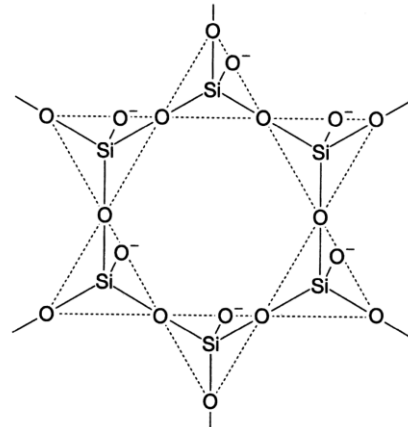
<例 1> SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> ケイ酸ナトリウム, CaMg[Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>] 輝石など)

SiO<sub>4</sub> の構造単位が頂点の O 原子を 2 つずつ共有して次々と結合すると、1 次元の鎖状の高分子となる。



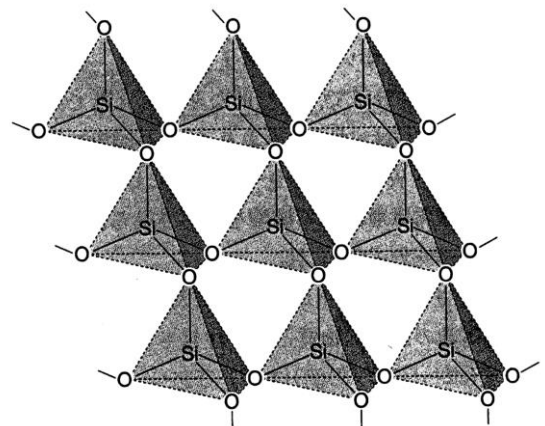
<例 2> Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>2-</sup>

SiO<sub>4</sub> の構造単位がすべて同じ方向に向いて、その底面の正三角形の頂点に位置する 3 つの O 原子を隣接する構造単位と共有すると、Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>2-</sup> の組成の二次元の層状の高分子となる。



<例 3> SiO<sub>2</sub>

SiO<sub>4</sub> の構造単位の頂点の O 原子がすべて隣接する SiO<sub>4</sub> の構造単位と共有されると、組成式が SiO<sub>2</sub> の三次元の網目状構造の高分子となる。



<例 4> アルミノケイ酸塩


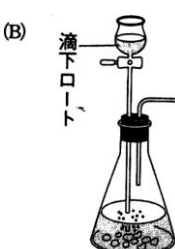
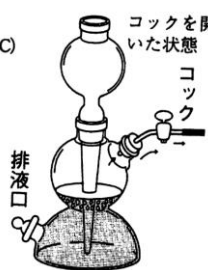
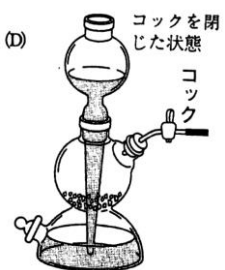
SiO<sub>4</sub> 正四面体が立体的に結合した SiO<sub>2</sub> の結晶と同じ構造をもち、Si の一部が Al によって置換された立体網目状構造をもつケイ酸塩 (長石など)

## ■気体の製法と性質■

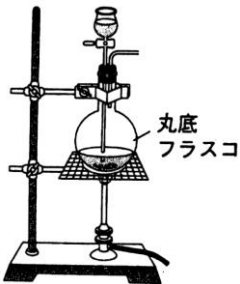
### ○気体の発生装置

反応物の状態によって装置を使い分ける。

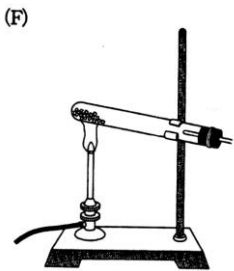
(i)固体と液体（加熱不要）

二又試験管	
(A) 	突起のついた方に固体を，もう一方に液体を入れる。気体を発生させたいときは，管を矢印の方向へ倒し，液体を固体の方に入れる。
三角フラスコ	
(B) 	三角フラスコの中に固体を入れ，滴下ロートのコックを開いて，液体を適量滴下した後，またコックを閉じておく。滴下ロートの先は，必ず液面下にあるようにする。ただし，発生し始めた気体の発生を，途中で止めることはできないので，液体を一度に加えすぎないように注意する。
キップの装置	
(C)  (D) 	塊状・粒状(粉末×)の固体に液体を反応させて，加熱なしで気体を多量に発生させたい場合に用いられる。コックを開くと液面が上昇して，固体と液体が接触するので，気体が発生する。一方，コックを閉じると，発生した気体の圧力で液面が押し下げられ，固体と液体の接触が絶たれるので，気体の発生を停止させることができる。

(ii) 固体と液体 (加熱必要)

丸底フラスコ	
	丸底フラスコの中に固体を入れ、滴下ロートから液体を注ぐ。三角フラスコを加熱すると割れる恐れがある。丸底フラスコは、容器全体に歪みが少なく、液体を加熱するのに最も適した器具である。

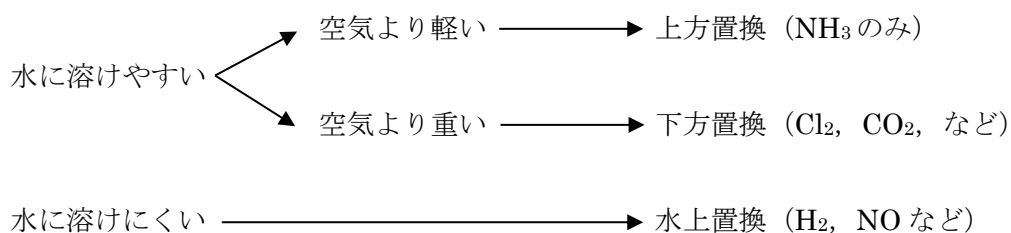
(iii) 固体と固体 (加熱必要)

試験管	
	固体どうしを試験管で加熱する場合、発生した水蒸気が管口付近で冷却され水滴となり、これが試験管の加熱部分に流れ落ち、試験管が破損するのを防ぐためである。水蒸気が発生しなくても、固体試薬には結晶水などを含んでいるものが多いので、いつも試験管の口を少し下げて加熱する方が安全である。

※加熱を必要とする反応

- ① 固体どうしの反応      ② 濃硫酸を使う反応      ③  $\text{MnO}_2$  を酸化剤として使う反応

○ 気体の捕集法

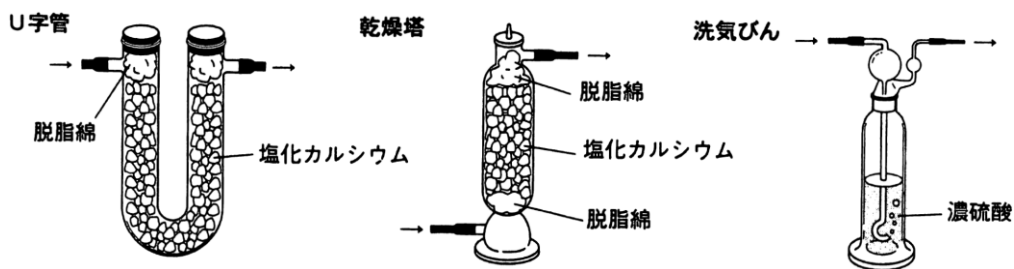


※  $\text{HF}$  は分子量 20 であるが、上方置換ではなく下方置換で捕集する。

(水素結合により二量体  $(\text{HF})_2$  を形成)

○乾燥剤のまとめ

乾燥剤	化学式	性質	乾燥可能な気体	乾燥に不適当な気体
十酸化四リン	$P_4O_{10}$	酸性	中性または酸性の気体	塩基性の気体( $NH_3$ )
濃硫酸	$H_2SO_4$			$NH_3$ および還元性の気体( $H_2S$ )※ $SO_2$ は可
塩化カルシウム	$CaCl_2$	中性	ほとんどすべての気体	$NH_3$ は不可( $CaCl_2 \cdot 8NH_3$ となるため)
シリカゲル	$SiO_2 \cdot nH_2O$			とくになし
酸化カルシウム	$CaO$	塩基性	中性または塩基性の気体	酸性の気体( $Cl_2, HCl, H_2S, SO_2, CO_2, NO_2$ )
ソーダ石灰	$CaO + NaOH$			



※U字管，乾燥塔には固体の乾燥剤を，洗気びんには液体の濃硫酸を入れる。

## II. 【典型金属元素の性質】

### ■錯イオンの構造■

錯イオン： $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ などの遷移元素のイオンには、内殻に電子の満たされていない空軌道があるので、ここへ $\text{NH}_3$ や $\text{H}_2\text{O}$ や $\text{CN}^-$ などの非共有電子対をもつ分子やイオンを受け入れて配位結合を行うことができる。こうしてできた多原子イオンを錯イオンという。

錯塩：錯イオンを含む塩（例： $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ）

配位子：中心金属イオンに配位結合する分子や陰イオン

配位数：配位子の数

化学式	$\text{NH}_3$	$\text{CN}^-$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{OH}^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
名称	アンミン	シアニド	アクア	ヒドロキシド	クロリド	チオスルファト

イオン	$\text{Ag}^+$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Co}^{3+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Cr}^{3+}$	$\text{Al}^{3+}$
配位数	2	4	4	6	6	6	(4)6	6	(4)6

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
モノ	ジ	トリ	テトラ	ペンタ	ヘキサ	ヘプタ	オクタ	ノナ	デカ

○錯イオンの化学式と命名法

①最初に中心金属を、次に配位子の化学式に配位数をつけて表し、錯イオン全体を [ ] で囲み、その右上に錯イオンの価数を添えておく。

②名称は、化学式の後から順に、配位数、配位子の名称、中心金属とその酸化数をローマ字を付けてよぶ。ただし、錯イオンが陽イオンの場合には、最後に「…イオン」を付け、陰イオンの場合には、「…酸イオン」とする。

例： $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ …

○錯イオンの立体構造

2 配位型：直線

4 配位型： $\text{Cu}^{2+}$ （正方形）， $\text{Zn}^{2+}$ （正四面体）

6 配位型：正八面体

※金属イオンが水溶液中に溶けている場合、 $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ などと書いているが、実際は水分子が配位した錯イオンとなっている。

$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$ ,  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  など

## ■1 族アルカリ金属とその化合物■

水素以外の 1 族元素

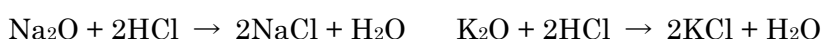
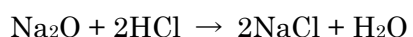
○アルカリ金属の単体の特徴

- ① 軟らかい軽金属である。
- ② 化合物の融解塩電解でつくられる。(水溶液の電気分解では得られない。)
- ③ 常温で水と反応して水素を発生する。
- ④ 空気中に放置するとすぐ酸化されるので、石油中に保存する(水中には保存できない)。
- ⑤ アルカリ金属は特有の炎色反応を示す。

Li	Na	K	Cu	Ca	Sr	Ba
赤	黄	紫	緑	橙	紅	緑

○アルカリ金属の酸化物

塩基性酸化物であるから、水と反応して水酸化物になり、酸と反応して塩を生成する。



○アルカリ金属の水酸化物

- ① 水酸化物はすべて強塩基性を示す。
- ② 水酸化物は二酸化炭素と反応して、炭酸塩や炭酸水素塩を生じる。

○水酸化ナトリウム NaOH

- ① 塩化ナトリウム水溶液の電気分解でつくられる。(イオン交換膜法)
- ② 潮解性がある。(その他 KOH, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub> など)

空気中に放置しておくと、空気中の水分を吸収してその水に溶けていく現象。



○炭酸ナトリウム  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ・炭酸水素ナトリウム  $\text{NaHCO}_3$

①炭酸ナトリウムの結晶  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  は風解性がある。

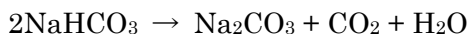
空气中に放置しておくと、水和水が失われて結晶が粉末状になる。

②炭酸ナトリウムや炭酸水素ナトリウムは水に溶かすと加水分解して弱塩基性を示す。

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  水によく溶け、加水分解する  $\Rightarrow$  フェノールフタレイン赤変

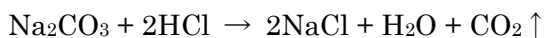
$\text{NaHCO}_3$  水に少し溶け、少ししか加水分解しない  $\Rightarrow$  フェノールフタレイン薄く赤変

③炭酸水素ナトリウムを加熱すると、容易に熱分解して炭酸塩に変化する。



④炭酸ナトリウムや炭酸水素ナトリウムに強酸を加えると、いずれも分解して

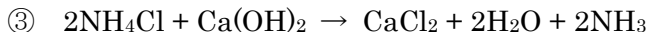
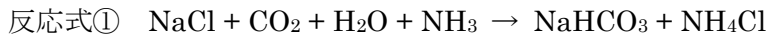
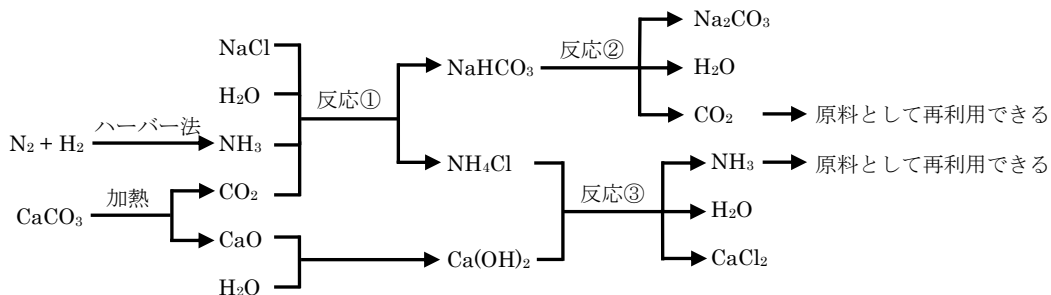
二酸化炭素を発生する。



⑤炭酸ナトリウムは、ガラスの製造や洗剤などに多量に使用される。また、炭酸水素ナトリウムは、医薬品、ベーキングパウダー、発泡性入浴剤などに用いられる。

○アンモニアソーダ法（ソルベー法） $\Rightarrow$ 炭酸ナトリウムの製法

安い原料（ $\text{NaCl}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{CO}_2$ ）から高価値の  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  をつくり、さらに副産物を再利用するため、無駄の少ないシステムである。



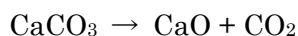
## ■2 族ベリリウム, マグネシウム, アルカリ土類金属とその化合物■

○Be, Mg とアルカリ土類金属との比較

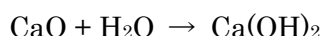
	Be, Mg	アルカリ土類金属
炎色反応	示さない	示す
常温の水に対して	反応しない	反応する
水酸化物	難溶性 (Mg(OH) <sub>2</sub> は白色沈殿)	水に溶ける
硫酸塩	溶ける	溶けにくい

○酸化カルシウム CaO (生石灰)

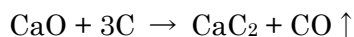
① 石灰石を焼いてつくる。



② 水と反応して水酸化カルシウム (消石灰) になる。



③ 酸化カルシウムにコークス C を混ぜ強熱すると, 炭化カルシウム (カーバイド) が得られる。

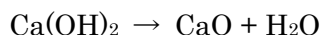


④ ソーダ石灰: 乾燥剤 (CaO と NaOH を混合したもの) - CO<sub>2</sub> や水分の吸収剤

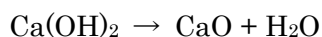
○水酸化カルシウム Ca(OH)<sub>2</sub> (消石灰)

① Ca(OH)<sub>2</sub> の水溶液を石灰水という。

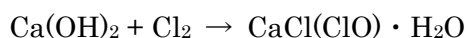
② 加熱すると酸化カルシウム (生石灰) と水になる。



③ 二酸化炭素を加えると CaCO<sub>3</sub> の白色沈殿を生じる。さらに二酸化炭素を加えると, CaCO<sub>3</sub> の白色沈殿は溶けて炭酸水素カルシウム溶液となる。



④ 水酸化カルシウム Ca(OH)<sub>2</sub> 水溶液に塩素 Cl<sub>2</sub> を吸収させると, さらし粉 CaCl(ClO) · H<sub>2</sub>O がつくられる。



さらし粉は強い酸化作用があり, 殺菌, 消毒, 漂白に用いられる。

○炭酸カルシウム CaCO<sub>3</sub>

石灰石・大理石の主成分である。

石灰岩は二酸化炭素を含む雨水に少しずつ溶かされ鍾乳洞ができる。



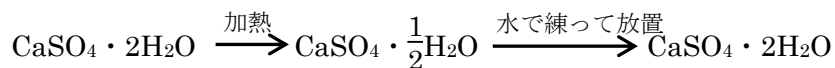
石灰岩を溶かした雨水は, 鍾乳洞の上部より水滴となって落ちる。このとき,

温度変化によって二酸化炭素が蒸発し, 再び石灰岩ができる。これが鍾乳石である。



○硫酸塩

①硫酸カルシウム



セッコウ

焼きセッコウ

セッコウ

建築材料・医療用ギプス・チョークなどに用いられる。

○塩化物

塩化マグネシウム  $\text{MgCl}_2$  : 海水中に含まれる。海水から  $\text{NaCl}$  を除いた後の溶液をにがり(主成分  $\text{MgCl}_2$ )といい、豆腐の凝固剤として利用。

塩化カルシウム  $\text{CaCl}_2$  : 潮解性がある。吸湿性があり、乾燥剤として利用する。

○その他の化合物

リン酸カルシウム  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  : 骨や歯の主成分

硫酸バリウム  $\text{BaSO}_4$  : X線の造影剤

○2族元素の化合物の水への溶解性

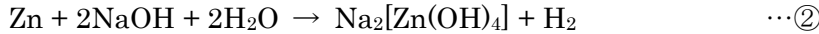
	硫酸塩	炭酸塩	塩化物	硝酸塩
Mg	$\text{MgSO}_4$ 可溶	$\text{MgCO}_3$ } 白色	$\text{MgCl}_2$ } 可溶	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ } 可溶
Ca	$\text{CaSO}_4$ } 白色	$\text{CaCO}_3$ } 白色	$\text{CaCl}_2$ } 可溶	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ } 可溶
Sr	$\text{SrSO}_4$ } 沈殿	$\text{SrCO}_3$ } 沈殿	$\text{SrCl}_2$ } 可溶	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ } 可溶
Ba	$\text{BaSO}_4$ } 沈殿	$\text{BaCO}_3$ } 沈殿	$\text{BaCl}_2$ } 可溶	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ } 可溶

※金属の硝酸塩は一般に水に溶けるものが多い。

## ■12 族亜鉛, カドミウム, 水銀とその化合物■

### ○亜鉛の単体

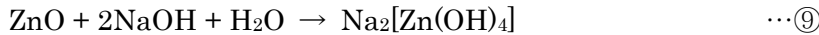
亜鉛は両性元素である。



テトラヒドロキシド亜鉛(II)酸ナトリウム

### ○酸化亜鉛

酸化亜鉛は両性酸化物である。



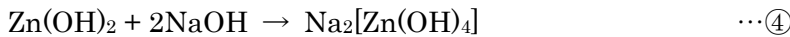
### ○水酸化亜鉛

水酸化亜鉛は両性水酸化物である。

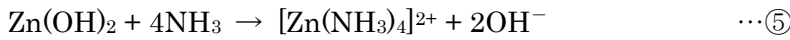
亜鉛イオン  $\text{Zn}^{2+}$  を含む溶液 (例えば  $\text{ZnCl}_2$  溶液) に少量のアンモニア水または少量の  $\text{NaOH}$  溶液を加えると, 水酸化亜鉛  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  の白色沈殿を生じる。



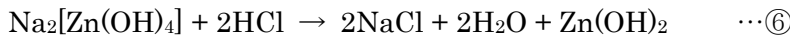
水酸化亜鉛に多量の  $\text{NaOH}$  を加えると,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  の沈殿は溶けて無色の溶液になる。



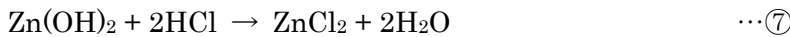
また, 水酸化亜鉛に多量の  $\text{NH}_3$  を加えると,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  の沈殿は溶けて無色の溶液になる。



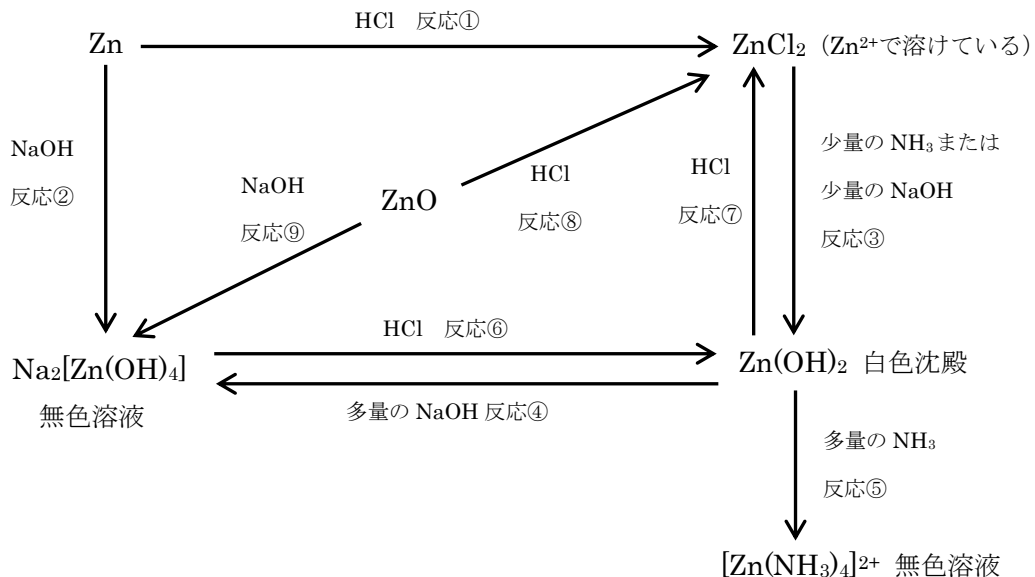
逆に,  $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$  を含む溶液に  $\text{HCl}$  を加えると,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  の沈殿が生じ,



さらに,  $\text{HCl}$  を加えると, 沈殿は溶け,  $\text{Zn}^{2+}$  を含む溶液になる。



### ○亜鉛の反応図



○亜鉛の合金

トタン：鉄と亜鉛

黄銅：銅と亜鉛

洋銀：ニッケル，銅，亜鉛

○水銀

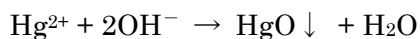
単体は常温で液体である。希酸とは反応しないが，酸化作用のある酸と反応する。

水銀は他の金属と合金をつくりやすく，その合金をアマルガムという。

塩化水銀(I)  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ：水に溶けにくい白色の粉末で，毒性はない。

塩化水銀(II)  $\text{HgCl}_2$ ：水に溶けやすい無色の結晶で，極めて毒性が強い。

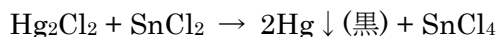
①  $\text{Hg}^{2+}$ を含む水溶液に  $\text{NaOH}$  水溶液を加えると， $\text{Hg}(\text{OH})_2$ ではなく酸化水銀(II)  $\text{HgO}$  の黄色沈殿が生成する。また，硫化水素を通じると，黒色の硫化水銀(II)  $\text{HgS}$  が沈殿する。



②  $\text{HgCl}_2$  水溶液に  $\text{SnCl}_2$  水溶液（還元剤）を少量加えると， $\text{Hg}^{2+}$ は還元されて，白色の塩化水銀(I)を沈殿する。



さらに  $\text{SnCl}_2$  水溶液を過剰に加えると，さらに還元が進んで，水銀の単体が遊離して黒色になる。



○カドミウムの化合物

酸化カドミウム  $\text{CdO}$ ：赤褐色の固体である。（塩基性）

⇒酸には溶けるが，強塩基には溶けない。

硫化カドミウム  $\text{CdS}$ ： $\text{Cd}^{2+}$ の水溶液に  $\text{H}_2\text{S}$  を通じると，酸性条件でも

硫化カドミウム  $\text{CdS}$  の黄色沈殿を生成する。

水酸化カドミウム  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ：白色沈殿であり，過剰の  $\text{NaOH}$  水溶液には溶けないが，過剰の  $\text{NH}_3$  水には  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  となり溶解する。

## ■13 族アルミニウムとその化合物■

### ○アルミニウムの製錬（ホール・エルー法）

アルミニウムの主要鉱石であるボーキサイトは不純物を含んでいる。

ボーキサイトを濃い水酸化ナトリウム水溶液で処理する。

ボーキサイト( $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{不純物}$ ) +  $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + \text{不純物}$  (不溶)

得られた溶液を水で希釈すると、加水分解反応により白色の  $\text{Al}(\text{OH})_3$  が沈殿する。

$\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NaOH}$

これを強熱すると、精錬の原料となる純粋なアルミナ（酸化アルミニウム）が得られる。

$2\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

アルミナ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を氷晶石  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  とともに加熱して融解し、炭素電極を用いて、直流電流で電気分解すると（融解塩電解）すると陰極にアルミニウムが析出する。

### ○アルミニウムの単体

アルミニウムは、地殻中に酸素、ケイ素に次いで多く存在する元素である。

銀白色の軟らかい軽金属で、展性・延性に富み、電気・熱の伝導性もよい。

①不動態：アルミニウムに濃硫酸や濃硝酸を加えた際、表面に緻密な酸化被膜ができ、反応性を失った状態。Al, Fe, Ni, Cr などにみられる。

②アルマイト加工：イオン化傾向が大きいいため、単体を取り出しても酸化されやすい。そのため、アルミニウムの表面に緻密な酸化被膜が形成されると、酸にも塩基にも不溶となる（不動態）。この加工技術により、車両やアルミサッシなどへの利用が可能となった。

③テルミット反応（ゴールドシュミット法）：

イオン化傾向が比較的大きくて、炭素では還元しにくい金属単体（Fe, Cr, Mn, Co など）を、その酸化物から取り出す際、Al の強い還元力を利用した金属の製錬法。

(代表例)Al 粉末と酸化鉄(III) $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の混合物（テルミットという）に点火すると、反応とともに多量の熱が発生し、融解した鉄が生成する。（アルミニウムの燃焼熱が大きいこと、還元性の強さを利用）

④Al は両性元素である。

$2\text{Al} + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2$

$2\text{Al} + 2\text{NaOH} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + 3\text{H}_2$

### ○アルミニウムの合金

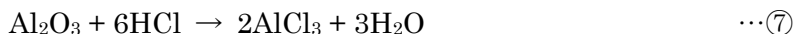
ジュラルミン：Al(主成分), Cu, Mg, Mn … 航空機用強力軽合金として開発

宝石：ルビー(酸化アルミニウムに微量のクロム)

サファイア（酸化アルミニウムに微量の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  と  $\text{TiO}_2$ ）

○酸化アルミニウム（アルミナ）

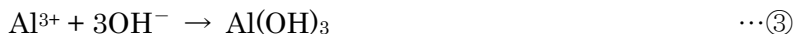
白色粉末で水に不溶で、融点が高い両性酸化物である。



○水酸化アルミニウム

水酸化アルミニウムは両性水酸化物である。

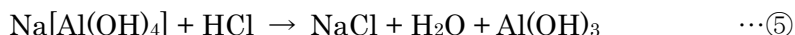
アルミニウムイオン  $\text{Al}^{3+}$  を含む溶液（例えば  $\text{AlCl}_3$  溶液）にアンモニア水または少量の  $\text{NaOH}$  溶液を加えると、水酸化アルミニウム  $\text{Al}(\text{OH})_3$  の白色沈殿が生じる。



水酸化アルミニウムに多量の  $\text{NaOH}$  を加えると、 $\text{Al}(\text{OH})_3$  の沈殿は溶けて無色の溶液になる。



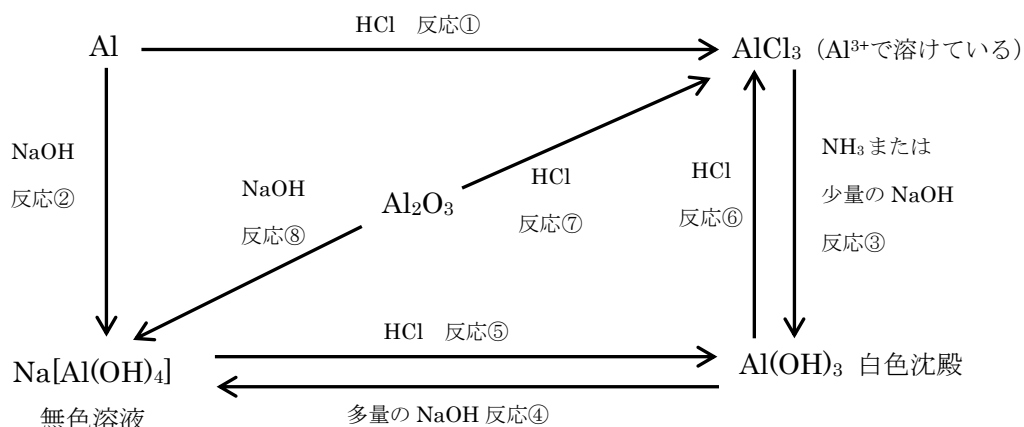
逆に、 $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$  を含む溶液に  $\text{HCl}$  を加えると、 $\text{Al}(\text{OH})_3$  の沈殿が生じ、



さらに、 $\text{HCl}$  を加えると、沈殿は溶け、 $\text{Al}^{3+}$  を含む溶液になる。

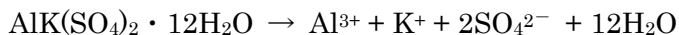


○アルミニウムの反応図



○複塩

硫酸アルミニウム  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  と硫酸カリウム  $\text{K}_2\text{SO}_4$  の混合水溶液を冷却すると、無色透明で正八面体のミョウバン  $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ （硫酸カリウムアルミニウム十二水和物）の結晶が得られる。ミョウバンのように、2種以上の塩が一定の割合で結合した塩で、水に溶かしたときその成分イオンに電離するものを複塩という。コロイド溶液の凝析に利用される。

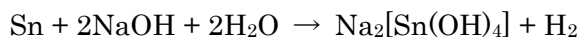
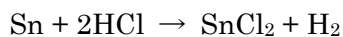


ミョウバンの水溶液は、加水分解により弱酸性を示す。

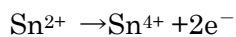
## ■ 14 族スズ, 鉛とその化合物 ■

○スズ

両性元素である。



塩化スズ(Ⅱ)  $\text{SnCl}_2$  は還元性が強い。



○スズの合金

ブリキ：鋼板にスズでめっき

はんだ：Sn, Pb

青銅：Sn, Cu

○鉛

Pb は水素よりイオン化傾向は大きいですが、希塩酸や希硫酸には溶けにくい。

※水に溶けにくい  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{PbSO}_4$  ができて、鉛の表面を覆うから。(希硝酸には溶ける。)

$\text{PbCl}_2$	$\text{PbSO}_4$	$\text{PbCrO}_4$	PbS	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
白色沈殿	白色沈殿	黄色沈殿	黒色沈殿	可溶	可溶



熱水に溶ける。



### III.【遷移元素の性質】

#### ■遷移元素の水和イオンの色■

イオン	Sc <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>
色	無色	緑色	淡赤色	淡緑色	黄褐色	赤色	緑色	青色	無色

#### ■チタンとその化合物■

酸化チタン(IV)TiO<sub>2</sub>は白色で顔料として用いられる。

また、太陽光を用いた水の光分解を行うときの半導体材料として注目されている。

#### ■バナジウムとその化合物■

バナジウムの単体はテルミット反応によって得られる。

酸化バナジウム(V)V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>は橙赤色の固体で、触媒として用いられることが多い。

(例)接触法、ナフタレンを酸化して無水フタル酸にする反応などがある。

#### ■クロムとその化合物■

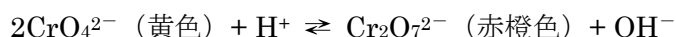
○クロムの単体

クロムの単体はテルミット反応によって得られる。また、酸化数が+2, +3, +6の化合物をつくる。濃硝酸には不動態を形成。

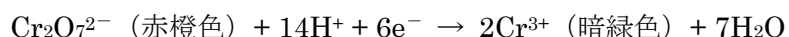
○クロムの化合物

クロム(III)イオンを含む溶液に塩基を加えると、水酸化クロム(III)Cr(OH)<sub>3</sub>(灰緑色)が沈殿する。水酸化クロム(III)は両性水酸化物で、酸にも塩基にも溶ける。

クロム酸イオン CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(黄色)を含む水溶液に酸を加えると、二クロム酸イオン Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>(赤橙色)を生じる。逆に、Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>を含む水溶液に塩基を加えると、再び CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>に戻る。



二クロム酸カリウムの硫酸酸性溶液は酸化力が強く、酸化剤として利用する。



クロム酸イオン CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は鉛(II)イオン Pb<sup>2+</sup>, 銀イオン Ag<sup>+</sup>, バリウムイオン Ba<sup>2+</sup>と難溶性のクロム酸塩をつくる。



○クロムの合金

ニクロム：ニッケル, クロム

ステンレス鋼：鉄, クロム, ニッケル

#### ■マンガンとその化合物■

過マンガン酸イオン MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>：赤紫色

マンガン(II)イオン Mn<sup>2+</sup>：淡赤色 (ほとんど無色)

水酸化マンガン Mn(OH)<sub>2</sub>：白色

硫化マンガン(II)MnS：淡桃色

## ■鉄とその化合物■

### ○鉄の製法

(i)赤鉄鉱  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 磁鉄鉱  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  を溶鉱炉で  $\text{CO}$  や高温の  $\text{C}$ (コークス)で還元する。



(ii)得られた鉄を**銑鉄**という。(多量の炭素(約 4%)および不純物を含み, 融点が低く, もろい。)

(iii)融解した銑鉄を転炉に入れて酸素を吹き込み, 炭素の割合を 2%以下に減らすとともに不純物を除くと, 強くて粘りのある**鋼**が得られる。

### ○鉄の合金

鋼:  $\text{Fe}$ ,  $\text{C}$  — 弾性に富み, 折れにくい

ステンレス鋼:  $\text{Fe}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Ni}$  — さびにくい

### ○鉄の酸化物

酸化鉄(II) $\text{FeO}$  — 黒色

酸化鉄(III) $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 赤褐色 (赤さびの主成分)

四酸化三鉄  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) — 黒色 (黒さびの主成分)

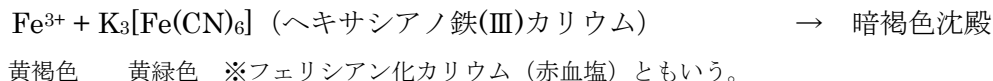
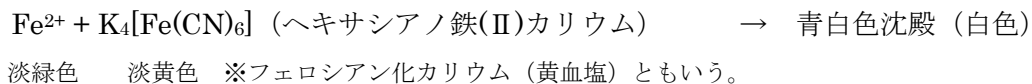
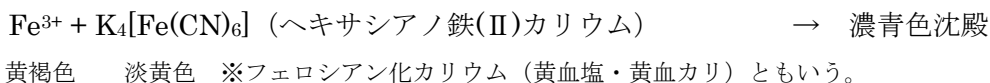
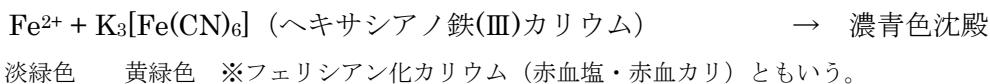
### ○鉄イオンの反応 ( $\text{Fe}^{2+}$ 淡緑色と $\text{Fe}^{3+}$ 黄褐色)

①アンモニア水または  $\text{NaOH}$  水溶液を加えると沈殿を生じる。



※いずれの水酸化鉄も, 過剰のアンモニア水,  $\text{NaOH}$  水溶液にも溶解しない。

②ヘキサシアノ鉄酸カリウムとの反応



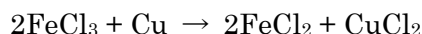
③鉄(III)イオンにチオシアン酸カリウム  $\text{KSCN}$  水溶液を加えると, 赤色の溶液になる。



④塩基性で  $\text{Fe}^{2+}$ を含む水溶液に  $\text{H}_2\text{S}$  を通じると  $\text{FeS}$  の黒色沈殿を生じる。

塩基性で  $\text{Fe}^{3+}$ を含む水溶液に  $\text{H}_2\text{S}$  を通じると  $\text{H}_2\text{S}$  の還元作用により  $\text{Fe}^{3+}$ は  $\text{Fe}^{2+}$ に還元され,  $\text{FeS}$  の黒色沈殿を生じる。

⑤鉄(III)イオンを含む溶液は、イオン化傾向が水素より小さい銅を酸化する。  
この性質により、銅版画の版をつくるときに、塩化鉄(III)がエッチングのための薬品として用いられる。



### ■コバルトとその化合物■

単体はテルミット反応によって得られる。  
また、水素付加反応の触媒として重要である。

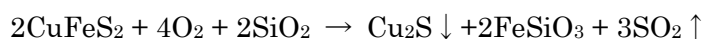
### ■ニッケルとその化合物■

水素付加反応の触媒として重要である。

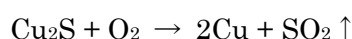
### ■銅とその化合物■

○銅の製錬

(i)黄銅鉱  $\text{CuFeS}_2$  にコークス C と石灰石などを加えて溶鉱炉に入れ、強熱すると、銅は硫化銅(I)  $\text{Cu}_2\text{S}$  となり、鉄は  $\text{FeSiO}_3$  となり分離される。



(ii)硫化銅(I)に酸素を吹き込むと、銅が遊離する。



得られた銅の単体は**粗銅**といい、不純物としてほかの金属を含む。

(iii)粗銅板を陽極、純銅板を陰極、硫酸銅(II)水溶液で電気分解をする(電解精錬)と、純銅が得られる。

○銅の単体

銅は銀に次いで電気・熱の良導体である。銅は酸化作用のある酸(熱濃硫酸、希硝酸、濃硝酸)と反応する。

酸化銅(I)  $\text{Cu}_2\text{O}$  : 赤色

酸化銅(II)  $\text{CuO}$  : 黒色

○銅の合金

黄銅 : Cu, Zn ー機械部品, 家庭用具, 楽器など

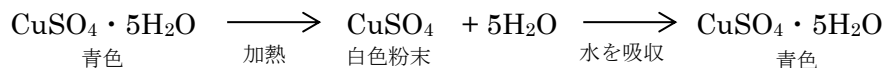
青銅 : Cu, Sn ー铸件, 水道器具など

○銅の化合物

銅(I)イオン  $\text{Cu}^+$  : 無色

銅(II)イオン  $\text{Cu}^{2+}$  : 青色

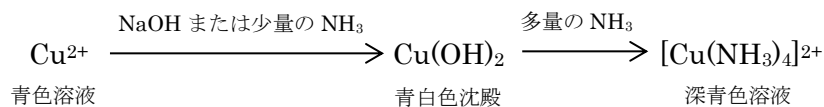
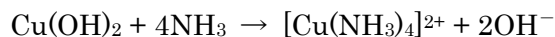
①青色の硫酸銅(II)五水和物  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  を加熱すると白色粉末状の硫酸銅(II)無水物となる。硫酸銅(II)無水物は水を吸収して再び硫酸銅(II)五水和物となる。



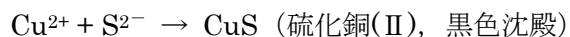
② $\text{Cu}^{2+}$ を含む水溶液に、 $\text{NaOH}$  水溶液または少量のアンモニア水を加えると、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の青白色沈殿を生じる。



水酸化銅(II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の沈殿を含む水溶液にさらにアンモニア水を加えると、沈殿はテトラアンミン銅(II)イオン $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ となって溶け、溶液は深青色となる。



③ $\text{Cu}^{2+}$ を含む水溶液に  $\text{H}_2\text{S}$  を通じると、 $\text{CuS}$  の黒色沈殿を生じる。



## ■銀とその化合物■

○銀の単体

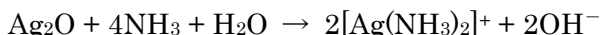
電気伝導性と熱伝導性は金属中で最大，展性・延性は Au に次いで大きい。酸化力のある酸に溶ける。

○銀の化合物

①Ag<sup>+</sup>（無色）を含む水溶液に NaOH 水溶液または少量のアンモニア水を加えると，Ag<sub>2</sub>O の褐色沈殿を生じる。



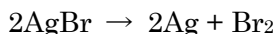
酸化銀の沈殿を含む水溶液にさらに多量のアンモニア水を加えると，沈殿はジアンミン銀イオン[Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>となって溶け，無色の溶液となる。



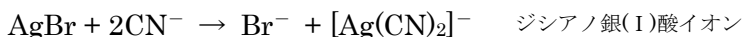
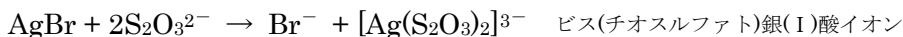
②Ag<sup>+</sup>を含む水溶液にハロゲン化物イオン（Cl<sup>-</sup>，Br<sup>-</sup>，I<sup>-</sup>）を加えるとハロゲン化銀の沈殿を生じる。

AgF	AgCl	AgBr	AgI
水に可溶	白色沈殿	淡黄色沈殿	黄色沈殿

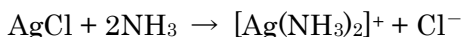
※ハロゲン化銀の沈殿は光によって分解し（感光性），銀を析出する。



※ハロゲン化銀はチオ硫酸ナトリウム水溶液 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> やシアン化カリウム KCN 水溶液に溶ける。

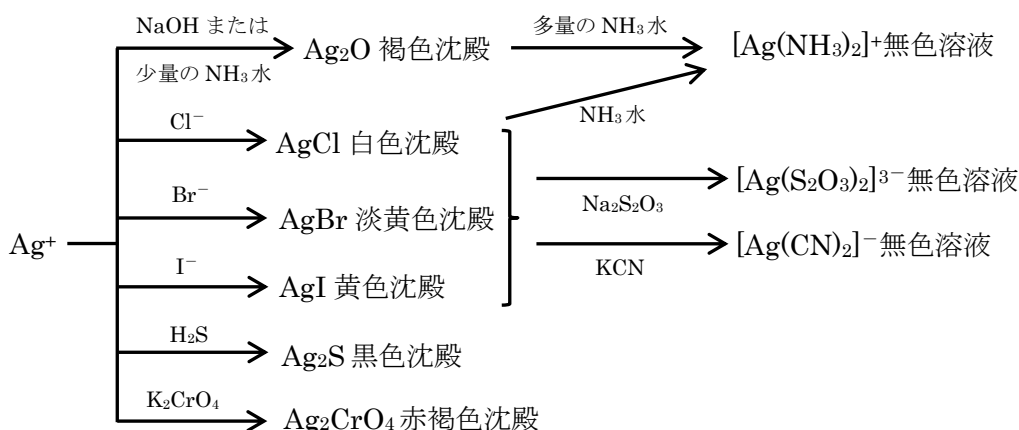


※AgCl の沈殿を含む水溶液にアンモニア水を加えると，[Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>となって溶ける。



③Ag<sup>+</sup>を含む水溶液に硫化水素 H<sub>2</sub>S を通じると，Ag<sub>2</sub>S（黒色沈殿）を生じる。

④Ag<sup>+</sup>を含む水溶液にクロム酸カリウム K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 水溶液を加えると，クロム酸銀 Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>（赤褐色沈殿）を生じる。



## 沈殿一覽

イオン化列	K <sup>+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>
OH <sup>-</sup> を加える	無色	無色	無色	無色	Mg(OH) <sub>2</sub> ↓ 白色沈殿	Al(OH) <sub>3</sub> ↓ 白色沈殿	Zn(OH) <sub>2</sub> ↓ 白色沈殿	Fe(OH) <sub>2</sub> ↓ 緑白色沈殿	Fe(OH) <sub>3</sub> ↓ 赤褐色沈殿	Ni(OH) <sub>2</sub> ↓ 緑白色沈殿	Sn(OH) <sub>2</sub> ↓ 薄桃色沈殿	Pb(OH) <sub>2</sub> ↓ 白色沈殿	Cu(OH) <sub>2</sub> ↓ 青白色沈殿	無色 HgO	無色 赤褐色沈殿
NaOHを過剰に加える					沈殿	[Al(OH) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> 沈殿	[Zn(OH) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> 沈殿	沈殿	沈殿	沈殿	[Sn(OH) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> 沈殿	[Pb(OH) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> 沈殿	沈殿	沈殿	沈殿
NH <sub>3</sub> を過剰に加える					沈殿	沈殿	[Zn(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup> 沈殿	沈殿	沈殿	[Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup> 沈殿	沈殿	沈殿	[Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup> 沈殿	沈殿	[Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> 沈殿
H <sub>2</sub> S 酸性下で吹き込む									Fe <sup>2+</sup> に還元される		SnS↓	PbS↓	CuS↓	HgS↓	Ag <sub>2</sub> S↓
H <sub>2</sub> S 中性・塩基性下で						Al(OH) <sub>3</sub> ↓ <small>(Al)<sub>3</sub>Sは不安定</small>	ZnS↓ 白色沈殿	FeS↓ 黒色沈殿	FeS↓ <small>(Fe<sup>3+</sup>は還元される)</small>	NiS↓ 黒色沈殿	SnS↓ 褐色沈殿	PbS↓ 黒色沈殿	CuS↓ 黒色沈殿	HgS↓ 黒色沈殿	Ag <sub>2</sub> S↓ 黒色沈殿
HClを加える												PbCl <sub>2</sub> ↓ 白色沈殿			AgCl↓ 白色沈殿
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> を加える		BaCO <sub>3</sub> ↓ 白色沈殿	CaCO <sub>3</sub> ↓ 白色沈殿												
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> を加える		BaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ↓ 白色沈殿	CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ↓ 白色沈殿												
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> を加える		BaSO <sub>4</sub> ↓ 白色沈殿	CaSO <sub>4</sub> ↓ 白色沈殿									PbSO <sub>4</sub> ↓ 白色沈殿			
CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> を加える		BaCrO <sub>4</sub> ↓ 黄色沈殿										PbCrO <sub>4</sub> ↓ 黄色沈殿			Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> ↓ 褐色沈殿

- ①NaOH過剰で錯イオン＝両性金属「あ(Al)あ(Zn)すん(Sn)なり(Pb)と」両性に溶ける
- ②NH<sub>3</sub>過剰で錯イオン＝アンモニアは臭いので「ニ(Ni)度(Cu)あえ(Zn)ぐいん(Ag)」
- ③「三寸(Sn)カット(褐色)の白(色)い服きたジェン(Zn)トルマンとピンク(色)の服着たガンマン(Mn)が角(Cd)でキ(黄色)ツクボクシング」
- ④HClで沈殿＝塩酸は「げん(Ag)なま(Pb)」で買おう
- ⑤炭酸、シュウ酸で沈殿＝炭酸シュウ酸飲んで「ババ(Ba)カ(Ca)」
- ⑥硫酸で沈殿＝龍さん「ババ(Ba)カ(Ca)でなま(Pb)ってる」
- ⑦K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>aqで沈殿、色も＝「苦勞し(CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)て、銀(Ag)の貨(褐色)幣でババ(Ba)ナナ(Pb)(バナナ色＝黄色)買う」

#### IV. 【金属イオンの分離と確認】

##### ■塩化物イオンによる沈殿■

AgCl 白色沈殿 → アンモニア水に溶ける

PbCl<sub>2</sub> 白色沈殿 → 熱水に溶ける

Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 白色沈殿

##### ■硫化物イオンによる沈殿■

K <sup>+</sup> Ca <sup>2+</sup> Na <sup>+</sup> Mg <sup>2+</sup> Al <sup>3+</sup>	Zn <sup>2+</sup> Fe <sup>2+</sup> Ni <sup>2+</sup>	Sn <sup>2+</sup> Pb <sup>2+</sup> Cu <sup>2+</sup> Hg <sup>2+</sup> Ag <sup>+</sup>
沈殿しない	中性・アルカリ性の溶液で 沈殿する 淡赤色 MnS 白色 ZnS 黒色 FeS, NiS	酸性・中性・アルカリ性の溶液で 沈殿する。 黄色 CdS 黒色 SnS, PbS, CuS, HgS, Ag <sub>2</sub> S

##### ■水酸化物イオンによる沈殿■

アルカリ金属, アルカリ土類金属以外の金属



少量の NH<sub>3</sub> または少量の NaOH

すべて水酸化物の沈殿を形成。(原則：白色沈殿)

例外：

Ag <sub>2</sub> O	Fe(OH) <sub>2</sub>	Fe(OH) <sub>3</sub>	Cu(OH) <sub>2</sub>	Cr(OH) <sub>3</sub>	Ni(OH) <sub>2</sub>
褐色	緑白色	赤褐色	青白色	緑色	淡緑色



[Zn(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup> 無色
[Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> 無色
[Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup> 深青色
[Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup> 青紫色
([Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup> )

[Al(OH) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> 無色
[Zn(OH) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> 無色
[Pb(OH) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> 深青色
[Sn(OH) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> 無色
[Cr(OH) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> 緑色

##### ■炭酸イオンによる沈殿■

アルカリ金属 … 沈殿しない。

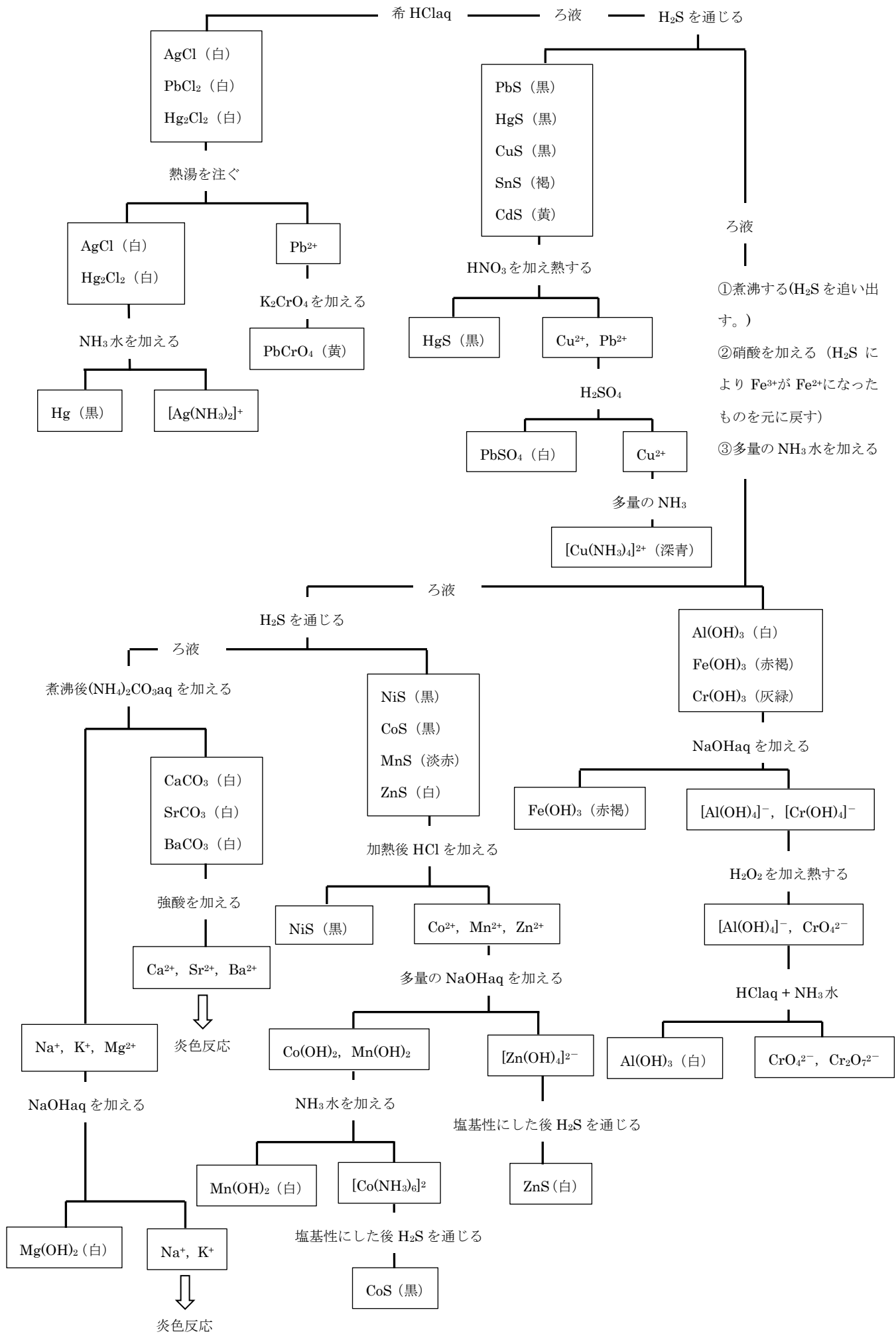
それ以外原則沈殿 (特にアルカリ土類金属は頻出)

##### ■硫酸イオンによる沈殿■

CaSO<sub>4</sub>, BaSO<sub>4</sub>, SrSO<sub>4</sub>, PbSO<sub>4</sub>, (RaSO<sub>4</sub>) 白色沈殿

##### ■クロム酸イオンによる沈殿■

Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	PbCrO <sub>4</sub>	BaCrO <sub>4</sub>
赤褐色	黄色	黄色





## V. 【問題】

【1】 次の文を読み、下の各問いに答えよ。原子量 Al = 27

ハロゲン化水素のうち、①フッ化水素は、フッ化カルシウムに濃硫酸を加えて加熱すると得られる。②フッ化水素は、分子量が小さいにもかかわらず、他のハロゲン化水素に比べて沸点が著しく高い。③フッ化水素の水溶液であるフッ化水素酸は強酸である。フッ化水素酸は、二酸化ケイ素を溶かす性質がある。

③塩化水素は、塩化ナトリウムに濃硫酸を加え、おだやかに加熱すると発生する。

④塩化水素の水溶液である塩酸は、強い酸性を示し、多くの金属と反応する。

④たとえば、塩酸にアルミニウムを加えると、無色、無臭の気体が発生する。

⑤さらし粉に塩酸を作用させると、塩素が発生する。⑥臭化ナトリウムに塩素を反応させると臭素を生じ、同じように、⑦ヨウ化ナトリウムに臭素を反応させるとヨウ素を生じる。以上のことから、⑧ハロゲンの単体の酸化作用は、原子番号が大きいほど強いといえる。また、⑨臭化水素やヨウ化水素の水溶液も強い酸性を示す。

- (1) 破線部(a)～(f)のうち、誤りがあるものをすべて選べ。
- (2) 下線部①, ③, ⑤の変化を化学反応式で表せ。
- (3) 下線部②の理由で最もよく表す化学結合の名称を1つ記せ。
- (4) 下線部④で発生した気体をすべて集めたところ、その体積は標準状態で 0.36l であった。反応したアルミニウムは何 g か。

【2】次の文を読み、下の各問いに答えよ。

硫黄を空气中で燃やすと二酸化硫黄になる。二酸化硫黄は、刺激臭のある無色の気体で、水に比較的良好に溶け、その一部は（ア）になり、弱い酸性を示す。

二酸化硫黄を、酸化バナジウム（V）を触媒として空気酸化すると、（イ）が生じる。（イ）を水と反応させることによって硫酸が作られる。この硫酸の製造法を接触法という。濃硫酸は、①粘性或密度が大きく、②不揮発性の液体であり、③吸湿性が強く、④脱水作用を示す。また、加熱した濃硫酸（熱濃硫酸）は、強い（ウ）作用を示す。たとえば、⑤熱濃硫酸は水素よりもイオン化傾向の小さい金属である銅をも溶かすことができる。また、濃硫酸は水と混ぜると激しく発熱するので、希硫酸をつくる時は、（エ）に（オ）を少しずつ加える。

- (1) (ア)～(オ)にあてはまる語句または化合物名を記せ。
- (2) 次の記述(a)～(c)と最も関係のある濃硫酸の性質を、下線部①～④から選べ。
  - (a) スクロースに濃硫酸を加えると、炭化して黒くなる。
  - (b) 塩化ナトリウムに濃硫酸を加えて加熱すると、塩化水素が発生する。
  - (c) 水蒸気を含む塩素を、濃硫酸を入れた洗気びんに通じる。
- (3) 下線部⑤の反応を化学反応式で表せ。

【3】 次の問いに答えよ。

- (1) アンモニアの工業的製法を化学反応式で表せ。
- (2) アンモニアを原料とする硝酸の製法を3段階に分けて表せ。触媒も記すこと。
- (3) (2) の反応を1つにまとめて1つの化学反応式で表せ。
- (4) (1), (2) のアンモニア, 硝酸の製法をそれぞれ何法というか。
- (5) アンモニアと二酸化炭素の反応でつくる物質の名称を記せ。
- (6) アンモニアと硫酸の反応でつくる物質の用途を記せ。

- 【4】アンモニアを発生させる実験について、各問いに答えよ。
- (1) 原料とする 2 種類の固体の化合物名と、化学反応式を答えよ。
  - (2) アンモニアの乾燥剤として適当なものを次の(ア)~(ウ)の中から選べ。  
(ア) 塩化カルシウム (イ) 生石灰 (ウ) 五酸化二リン
  - (3) 実験するにあたっては、次の三つの注意事項が必要である。その理由を説明せよ。
    - ① 反応容器（試験管）の口は、水平より少し下げしておく必要がある。
    - ② アンモニアの捕集は、上方置換で行う。
    - ③ 濃硫酸を乾燥剤として使うのは、不適當である。
  - (4) 得られたアンモニアを化学的に検出する方法について、30 字以内で述べよ。

【5】次の文を読み、問いに答えよ。原子量は、H = 1.0, O = 16.0, P = 31.0, S = 32.1, Ca = 40.0 とする。

リンの単体は、リン酸カルシウムを主成分とするリン鉱石に、ケイ砂（主成分  $\text{SiO}_2$ ）とコークスを混合し、強熱してつくられる。このとき得られるリンを **a** とよぶ。**a** を  $250^\circ\text{C}$  付近の窒素ガス中で数時間熱すると **b** が得られる。**a** は **c** で、皮膚につくと障害を起こす。また、空気中で **d** するので水中に保存する。**a** と **b** は互いに **e** で、空気中で燃やすと、いずれも白色粉末状の十酸化四リンを生じる。十酸化四リンは強い吸湿性を示し、**f** として用いる。十酸化四リンに水を加えて煮沸するとリン酸になる。肥料に用いられる **g** は、リン鉱石を硫酸で処理してできたリン酸二水素カルシウム  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  と硫酸カルシウム  $\text{CaSO}_4$  の混合物である。

- (1) 空欄 **a** ~ **g** に適当な語句を記せ。
- (2) リン 70g を完全燃焼させると、何 g の十酸化四リンを生じるか。
- (3) リン酸カルシウム 110g を完全に硫酸と反応させると、何 g の **g** が生じるか。

【6】次の□に適切な語句，数字または化学式を記し，問い（1）～（4）に答えよ。

炭素と同じく元素の周期表の□①族に属するケイ素は，地殻中に□②に次いで多く含まれる元素である。炭素の(a)同素体の1つに□③があるが，ケイ素の単体も□③と同じ構造をとり，□④結合の結晶である。ケイ素の単体は天然には存在しないが，(b)酸化物をコークスで還元すると得られ，□⑤素子や□⑥電池の材料として工業的に有用である。炭素の酸化物が気体となるのに対し，ケイ素の酸化物は組成式こそ□⑦と書けるものの，高い融点をもつ固体である。これは，この酸化物において，酸素原子がケイ素原子の周囲を□⑧面体状に取り囲み，その多面体が酸素原子を共有して多数つながった□⑨高分子化合物だからである。

無定形のケイ素酸化物は石英ガラスとよばれ，それを繊維化した□⑩は胃カメラや光通信に用いられる。ケイ素酸化物は一般に酸とは反応しないが，(c)□⑪酸とは特異的に反応する。一方，(d)塩基とともに加熱すると□⑫になる。これに酸を加え，得られる沈殿を加熱脱水したものが□⑬である。天然の各種の□⑭や石英が主成分の原料から，信楽焼などの□⑮やセメント，ガラスなどがつくられる。

(1) ケイ素とは異なり，炭素は 1000 万種を超える多種多様な有機化合物をつくる。

この理由を炭素原子の性質に基づいて説明せよ。

(2) 下線(a)の同素体の例を，炭素以外に 2 組あげよ。

(3) 下線(b)，(c)のそれぞれの反応の反応式を書け。

(4) 下線(d)の塩基に，炭酸ナトリウムを用いたときの反応式を書け。

(1997 年 滋賀医大)

【7】次の(ア)～(ク)には、実験室で気体を発生させる方法を示した。

(ア)～(ク)の変化をそれぞれ化学反応式で示し、発生した気体の性質を下の①～⑧から選び、その番号を記せ。ただし、番号は1回のみ使用することとする。

- (ア) ホタル石に濃硫酸を加えて加熱する。
- (イ) 塩素酸カリウムに酸化マンガン(IV)を加えて加熱する。
- (ウ) 銅に濃硝酸を加える。
- (エ) さらし粉に濃塩酸を加える。
- (オ) 塩化アンモニウムに水酸化カルシウムを加えて加熱する。
- (カ) ギ酸に濃硫酸を加えて加熱する。
- (キ) 銅に濃硫酸を加えて加熱する。
- (ク) 硫化鉄(II)に希硫酸を加える。

- [性質]
- ① 刺激臭のある無色の気体で、水溶液は漂白作用を示す。
  - ② この気体を水に溶かした水溶液は、ガラスを腐食する。
  - ③ 刺激臭のある黄緑色の気体で、水溶液は漂白作用を示す。
  - ④ 腐卵臭のある無色の気体で、湿った酢酸鉛(II)試験紙を黒変する。
  - ⑤ この気体は赤褐色で、水に溶かすと無色の気体を発生する。
  - ⑥ 無色・無臭の有毒な気体で、空气中で青い炎をあげて燃焼する。
  - ⑦ この気体中でアルミニウムを高温で熱すると、激しく燃焼する。
  - ⑧ 刺激臭のある無色の気体で、濃塩酸を近づけると白煙を生じる。

【8】6種類の気体A～Fがある。これらの気体の性質および製法を(a)～(g)に示した。下の各問いに最も適するものを各語群から1つずつ選べ。

- (a) これらの気体はすべて水に溶け、A, C, D, E, Fの水溶液は酸性を示し、Bの水溶液は塩基性を示した。
- (b) Aは硫化鉄(II)に希硫酸を加えたときに発生する無色、腐卵臭の気体である。
- (c) BにDを近づけると、白煙を生じる。
- (d) Cは銅に濃硫酸を加えて熱したときに発生する無色、刺激臭の気体である。
- (e) Dを硝酸銀水溶液に通じると、白色の沈殿を生じた。
- (f) Eを石灰水に通じると白色の沈殿を生じるが、さらに通じると沈殿は溶ける。
- (g) Fは銅に濃硝酸を加えたときに発生する赤褐色の気体である。
- (1) A, D, E, Fにあてはまる気体はそれぞれ何か。
- (2) Cの気体の捕集法はどれか。
- (3) Bの気体を乾燥するとき使用する乾燥剤はどれか。

<気体> ① Cl<sub>2</sub>                      ② NH<sub>3</sub>                      ③ H<sub>2</sub>S                      ④ SO<sub>2</sub>                      ⑤ HCl  
          ⑥ CO<sub>2</sub>                      ⑦ NO                      ⑧ NO<sub>2</sub>

<捕集法> ⑨ 上方置換                      ⑩ 下方置換                      ⑪ 水上置換

<乾燥剤> ⑫ P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>                      ⑬ CaCl<sub>2</sub>                      ⑭ 濃硫酸                      ⑮ ソーダ石灰



【9】 次の(1)～(5)にあてはまる化合物を、下の(ア)～(ク)からそれぞれ1つずつ選べ。

- (1) 水溶液が二酸化炭素の検出に用いられる。
  - (2) 生石灰とよばれ、乾燥剤として用いられる。
  - (3) 胃腸薬やベーキングパウダーなどに用いられる。
  - (4) アンモニアソーダ法でつくられ、ガラスの製造などに用いられる。
  - (5) 天然にセッコウとして産出され、建築材料などに用いられる。
- (ア) NaOH (イ) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (ウ) NaHCO<sub>3</sub> (エ) NaCl  
(オ) CaO (カ) Ca(OH)<sub>2</sub> (キ) CaCO<sub>3</sub> (ク) CaSO<sub>4</sub>

【10】 次の文の(a)～(g)に適切な物質名を入れ、問いに答えよ。

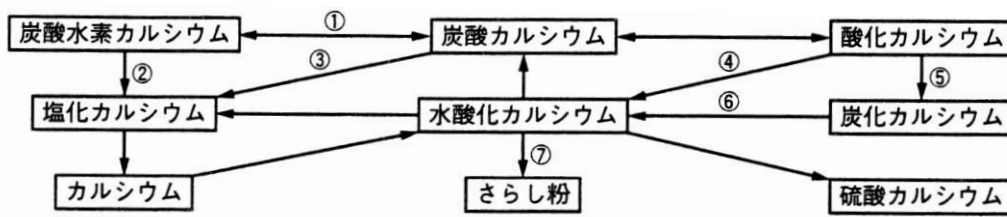
[第一段階] 塩化ナトリウムの飽和水溶液に気体(a)、次に気体(b)を吹き込むと、溶解度の小さい(c)が沈殿し、同時に生じる(d)は溶液中に溶解する。

[第二段階] (c)をろ別して熱すると、目的の(e)が得られる。このとき、同時に生じる(b)は第一段階の反応に用いる。さらに炭酸カルシウムを熱したとき、(f)とともに生じる(b)も、第一段階に用いる。

[第三段階] (f)に水を作用させて(g)とし、(d)を混ぜて熱すると、(a)が生じるので回収し、第一段階の反応に用いる。

- (1) 第一段階の反応を化学反応式で表せ。
- (2) 全段階の反応を1つにまとめた化学反応式を記せ。
- (3) (e)を水溶液中から析出させたときの結晶の化学式を記せ。

【11】 次の図は、カルシウムに関連する化合物の生成過程である。①～⑦の過程を化学反応式で書け。



【12】 次の①～⑤の記述のうちから、誤りを含むものを1つ選べ。

- ① アルミニウムは、1円硬貨などに利用される。
- ② 宝石のルビーは、酸化アルミニウムにクロムが微量含まれたものである。
- ③ 亜鉛と銅との合金はトタンとよばれ、硬貨や楽器などに用いられる。
- ④ スズは、ハンダなどの合金やブリキに用いられる。
- ⑤ 鉛は、やわらかくて密度が大きく、放射線の遮蔽材として用いられる。

【13】次の文中の（ ）を完成し，下の各問いに答えよ。

アルミニウムは，周期表の（ア）族の典型元素で，価電子を（イ）個もち，（ウ）価の陽イオンとなる。アルミニウムの存在量は，地表付近では，岩石の主成分である（エ），（オ）に次いで多い。アルミニウムの単体は，鉱石である（カ）から純粋な（キ）をつくり，これを融解塩電解して得られる。アルミニウムは，その単体が酸にも塩基にも溶ける（ク）元素である。

（1）下記の物質の中から，おもな成分としてアルミニウムを含むものをすべて選べ。

ダイヤモンド，ルビー，ブリキ，トタン，ジュラルミン，黄銅

（2）下線部に関して，塩酸および水酸化ナトリウム水溶液にアルミニウムの単体を浸すとき，同じ気体が発生する。このときおこる各変化を，化学反応式で記せ。

【14】 次の文中の( )に適切な語句, [ ]に化学式を入れ, 下記の問いに答えよ。

- ① アルミニウムは, 地殻の構成元素として (ア), (イ) に次いで多く存在し, 原子は (ウ) 価の陽イオンになる。
- ② アルミニウムは (エ) を原料として得た酸化物を<sup>(a)</sup>氷晶石 [ a ] とともに融解塩電解して製造される。
- ③ アルミニウムは冷水とは反応しないが高温の水蒸気と反応し (オ) を発生する。
- ④ アルミニウムを大気中に放置すると, 表面に (カ) [ b ] の被膜を生じる。  
表面にこのような被膜をつくり, 内部を保護するようにした製品を (キ) という。  
(カ) の単結晶に微量の  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を含んだものが (ク) である。
- ⑤ アルミニウムは (ケ) 元素で<sup>(b)</sup>塩酸, <sup>(c)</sup>水酸化ナトリウム水溶液いずれにも溶けるが, 濃硝酸には溶けにくい。(ケ) 元素には, アルミニウム以外に (コ) や (サ) がある。
- ⑥ <sup>(d)</sup>アルミニウムと酸化鉄(III)の混合物に点火すると, 酸化鉄(III)が (シ) される。  
これを (ス) 反応という。
- ⑦ アルミニウムを塩酸に溶かして生成した液に, 希アンモニア水を加えると白色沈殿 [ c ] が生成する。<sup>(e)</sup>この沈殿に水酸化ナトリウム水溶液を加えると沈殿が溶ける。
- ⑧ 硫酸カリウムアルミニウム十二水和物は (セ) とよばれ, 水に溶かすとアルミニウムイオン, (ソ), (タ) の各成分イオンに電離する。
- (1) 下線部(a)の融解塩電解を行うとき, 氷晶石とともに加熱するのはなぜか。
- (2) 下線部(b), (c), (d), (e)の反応の反応式を示せ。
- (3) アルミニウムが濃硝酸に溶けにくい理由を説明せよ。

【15】 次の文の(a)~(k)に適切な数値，反応式，語句を入れよ。

亜鉛は周期表第 ( a ) 周期， ( b ) 族に位置する原子番号 30 の金属元素であり，その原子は最外電子殻の N 殻に ( c ) 個の電子をもっている。亜鉛を空气中で強熱すると， ( d ) の化学反応式で表される反応が起こる。

亜鉛は ( e ) 金属で，希硫酸とは化学反応式 ( f )，熱濃水酸化ナトリウム水溶液とは化学反応式 ( g ) のように反応する。

亜鉛と硫酸との反応液にアンモニア水を加えると，イオン反応式 ( h ) で表される反応で ( i ) 色沈殿が生じるが，さらにアンモニア水を加えると，反応式 ( j ) で表される反応が起こり，沈殿は溶解して ( k ) 色の溶液となる。

【16】 次の文を読み、下の問いに答えよ。

周期表第3～11族の元素を遷移元素という。遷移元素の①数は族番号が増えても増加せず1個または2個であり、②元素の場合とは異なる。遷移元素の単体はすべて金属であり、一般に密度が③く、高い融点をもつ。遷移元素の化合物やイオンには有色のものが多い。たとえば、二クロム酸カリウムは④色、硫酸銅(Ⅱ)五水和物は⑤色、硫酸鉄(Ⅱ)七水和物は青緑色の結晶である。(a)二クロム酸カリウム水溶液に水酸化ナトリウムを加えると、⑥色の水溶液になる。(b)さらに硝酸銀水溶液を加えると⑦色の沈殿を生じる。

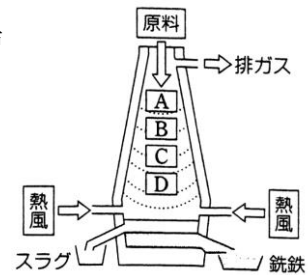
遷移元素には、錯イオンを形成するものが多い。 $\text{Fe}^{2+}$ の水溶液に過剰のシアン化カリウム水溶液を加えると、⑧色の錯イオン⑨を生じる。この錯イオンでは、 $\text{Fe}^{2+}$ を中心とする⑩体の各頂点に⑪が結合している。また、硫酸銅(Ⅱ)五水和物の結晶やその水溶液が、⑤色をしているのは、錯イオン⑫が存在するためである。この錯イオンは、 $\text{Cu}^{2+}$ を中心とする⑬形の各頂点に⑭分子が位置する構造を取っている。

(1) 文中の空欄□に適切な語句、名称を記せ。

(2) 下線部(a), (b)で起こる変化をイオン反応式で示せ。

【17】 次の文を読み、下の各問いに答えよ。

右図は、鉄の製錬に用いられる溶鉱炉の模式図である。溶鉱炉の上部から、鉄鉱石 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )、コークス、石灰石が供給される。下部からは  $1000^\circ\text{C}$  以上の熱風が吹きこまれ、コークスはすみやかに酸素と反応し、一酸化炭素や二酸化炭素を生じる。二酸化炭素は、さらにコークスと反応して一酸化炭素を生成する。このような反応を経て、一酸化炭素を多く含むガスが溶鉱炉内を上昇する過程で、鉄の酸化物が還元される構造となっている。



- (1) 図中の **A** が鉄鉱石 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) で、**D** が鉄であるとき、**B**、**C** は何か。それぞれの化学式を示せ。
- (2) **A** から **B** を生じるときの化学反応式を記せ。
- (3) **B** から **C** を生じるときの化学反応式を記せ。

【18】 鉄を希塩酸と反応させると、水素を発生しながら溶け (ア) を生成する。

この水溶液は淡緑色を示し、① (ア) の水溶液に塩素を通じると (イ) を生成し、黄褐色の水溶液になる。 (ア) の水溶液に水酸化ナトリウムを加えると緑白色の (ウ) が沈殿する。② この沈殿物は空気中で容易に酸化され、赤褐色の (エ) になる。 (イ) の水溶液にヘキサシアノ鉄(II)酸カリウム水溶液を加えると (オ) 色の沈殿が生じ、チオシアン酸カリウム水溶液を加えると、(カ) 色の溶液となる。また、(イ) の水溶液をアルカリ性にして硫化水素を吹き込むと、黒色の (キ) が沈殿する。

一方、(ア) の水溶液にヘキサシアノ鉄(III)酸カリウム水溶液を加えると (ク) 色の沈殿を生じる。

- (1) (ア)~(ク)の ( ) 内に適当な語句を記入せよ。
- (2) 下線部①、②を化学反応式で表せ。

【19】次の文を読み、下の各問いに答えよ。

銅は希硫酸や塩酸とは反応しないが、①硝酸や熱濃硫酸には反応して溶ける。熱濃硫酸との反応液から②青色の結晶が得られる。③この結晶の水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えると、青白色の沈殿を生じる。生じた沈殿の一部をとり、④加熱すると黒色に変化する。また、残りの沈殿を含む水溶液にアンモニア水を加えると、⑤深青色の水溶液になる。

- (1) ①で銅が濃硝酸に溶ける変化を化学反応式で表せ。
- (2) ②で得られた結晶の化学式を記せ。
- (3) ③で沈殿を生じる変化をイオン反応式で表せ。
- (4) ④での変化を化学反応式で表せ。
- (5) ⑤の水溶液中に含まれる錯イオンの化学式を示せ。

【20】次の文中の（ ）に適切な語句を入れ、下線部①～③の変化をイオン反応式で表せ。

①クロム酸カリウム水溶液に硝酸銀水溶液を加えると、(ア)色の沈殿を生じる。  
②二クロム酸カリウム水溶液に少量の水酸化カリウム水溶液を加えると水溶液は(イ)色になるが、③これに希硫酸を加えると、再びもとの色に戻る。二クロム酸カリウム水溶液に希硫酸を加えたものは、強い(ウ)作用を示す。



【21】 次の実験①～④について、A～Dの化学式と色を記せ。ただし、錯イオンについては、水溶液の色を記せ。

実験① 硝酸銀水溶液に塩化ナトリウム水溶液を加えると、沈殿Aを生じた。

実験② 沈殿Aにアンモニア水を加えると、錯イオンBを生じた。

実験③ 沈殿Aにチオ硫酸ナトリウム水溶液を加えると、錯イオンCを生じた。

実験④ 沈殿Aに光をあてておくと、分解してDを生じた。

【22】 次の文を読み、下の各問いに答えよ。

銀は銀白色の金属光沢をもち、熱や電気の伝導性は金属中で最大である。銀はイオン化傾向が水素よりも（ア）いので、塩酸や希硫酸には溶けないが、①（イ）力の強い熱濃硫酸には気体〔ウ〕を発生して溶け、②濃硝酸には気体〔エ〕を発生して溶ける。

③銀イオンを含む水溶液に少量のアンモニア水を加えると、褐色の〔オ〕が沈殿する。

④さらに過剰のアンモニア水を加えると、沈殿は溶けて（カ）色の溶液になる。

銀イオンを含む水溶液にフッ素以外のハロゲン化物イオンを加えると、ハロゲン化銀の沈殿を生じる。このうち塩化銀と⑤臭化銀は過剰のアンモニア水に溶ける。これらのハロゲン化銀は、光が当たると分解して銀を遊離するが、このような性質を（キ）性といい、写真に利用されている。

（1）文中の（ ）に適切な語句を、〔 〕に適切な化学式を入れよ。

（2）下線部①，②，④，⑤を化学反応式で、③をイオン反応式で表せ。

【23】次の文中のA～Dは、銅、鉄、銀、クロムのうちいずれかである。下の各問いに答えよ。

- ① Aは、金属の中で熱や電気を最もよく導く。
  - ② Bを塩酸に溶かしたのち、塩素を通じると、黄色の水溶液になる。
  - ③ BとCは、ステンレス鋼の成分である。
  - ④ Dは、塩酸に溶けないが、硝酸に溶けて有色のイオンを生じる。
  - ⑤ Dのイオンを含む水溶液にBを加えると、Bの表面にDが付着する。
- (1) A～Dはそれぞれの金属か。元素記号で示せ。
- (2) ⑤の変化をイオン反応式で表せ。

【24】次の①～⑨のイオンのうち、いずれか1種類を含む水溶液がある。

下の記述(1)～(4)にあてはまるものを、それぞれ1つずつ選べ。

- ①  $\text{Ag}^+$       ②  $\text{Cu}^{2+}$       ③  $\text{Cr}^{3+}$       ④  $\text{Fe}^{2+}$       ⑤  $\text{Fe}^{3+}$   
⑥  $\text{CrO}_4^{2-}$     ⑦  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$     ⑧  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$     ⑨  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

- (1) 水溶液は黄色で、酸を加えると赤橙色の水溶液に変わる。
- (2) 水溶液は黄色で、 $\text{Fe}^{2+}$ を加えると濃青色の沈殿を生じる。
- (3) 水溶液は青色で、アンモニア水を多量に加えると深青色の水溶液に変わる。
- (4) 水溶液は無色で、塩酸を加えると白色の沈殿を生じる。

【25】5種類の金属（亜鉛，銀，鉛，銅および鉄）のそれぞれについて以下の実験を行い，次のような結果を得た。問いに答えよ。

- (i) 金属(A)を濃硝酸と反応させると褐色の気体を発生して溶解し，水を加えると溶液の色は青色になった。この溶液にアンモニア水を加えると(a)青白色の沈殿が生成し，さらに過剰のアンモニア水を加えると，(b)沈殿は深青色の溶液となった。
- (ii) (c)金属(B)に希硫酸を加えると，無色の気体を発生して溶け，淡緑色の水溶液となった。この溶液を少量とり，ヘキサシアノ鉄(III)酸カリウム水溶液を加えると濃青色の沈殿が生成した。
- (iii) (d)金属(C)に濃硝酸を加えると，褐色の気体を発生して溶解した。この溶液にアンモニア水を加えると，(e)褐色の沈殿が生成したが，さらにアンモニア水を加えると，沈殿は溶けて水溶液は無色透明になった。
- (iv) 金属(D)に希硫酸を作用させると，無色の気体を発生して溶解した。この溶液に水酸化ナトリウム水溶液を少しずつ加えると，(f)白色の沈殿が生成した。さらに水酸化ナトリウム水溶液を加え続けると，(g)沈殿は溶けて透明な溶液となった。
- (v) 金属(E)に希塩酸や希硫酸を加えてもほとんど溶解しないが，希硝酸を加えると，無色の気体を発生して溶解した。この溶液に水酸化ナトリウム水溶液を少しずつ加えると，(h)白色の沈殿が生成した。さらに水酸化ナトリウム水溶液を加え続けると，(i)沈殿は溶けて透明な溶液となった。
- (1) 上の文章中の(A)～(E)にあてはまる金属をそれぞれ1つ選び，元素記号で答えよ。
- (2) 下線部(a)～(i)について以下の問いに答えよ。
- (ア) 下線部(c)および(d)の反応を化学反応式で書け。
- (イ) 下線部(a)，(e)，(f)および(h)の沈殿を化学式で書け。
- (ウ) 下線部(b)，(g)および(i)の反応を化学反応式で書け。

【26】A~Gは、(ア)~(キ)の陰イオンのうちのいずれか1種を含むカリウムの正塩の水溶液

である。(1)~(6)よりA~Gに含まれる陰イオンを推定せよ。

(ア)  $\text{Br}^-$  (イ)  $\text{Cl}^-$  (ウ)  $\text{CO}_3^{2-}$  (エ)  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  (オ)  $\text{CrO}_4^{2-}$

(カ)  $\text{MnO}_4^-$  (キ)  $\text{S}^{2-}$

- (1) FとGは着色しているが、他はすべて無色であった。
- (2) A, BおよびCは塩基性を示し、DとEは中性であった。
- (3) 各水溶液に塩化バリウム水溶液を加えると、AとBは白色沈殿、Gは黄色沈殿を生じた。生じた沈殿はいずれも硝酸に溶けた。
- (4) Fに少量の希硫酸を加えたのち、Bを加えると気体の発生がみられ、溶液のもとの色が消えた。
- (5) 各水溶液に硝酸銀水溶液を加えると、A, BおよびDは白色沈殿、Eは淡黄色沈殿、Cは黒色沈殿、Gは赤褐色沈殿を生じた。Dから生じた沈殿はアンモニア水に容易に溶けたが、Eから生じた沈殿はアンモニア水にわずかしか溶けなかった。
- (6) Eに塩素を通すと、溶液は赤褐色になった。

【27】次の(ア)~(ク)のいずれか1つを含む5種類の水溶液A~Eがある。実験1~5より、

A~Eに含まれる化合物を推定せよ。

(ア) KI    (イ) FeCl<sub>2</sub>    (ウ) FeCl<sub>3</sub>    (エ) Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

(オ) CuSO<sub>4</sub>    (カ) ZnSO<sub>4</sub>    (キ) AgNO<sub>3</sub>    (ク) BaCl<sub>2</sub>

[実験1] Aにアンモニア水を加えると沈殿が生じた。この沈殿はアンモニア水を過剰に加えると溶け、無色の溶液になった。

[実験2] Bにアンモニア水を加えると沈殿が生じた。この沈殿はアンモニア水を過剰に加えても溶けなかった。

[実験3] BとCを混ぜ、次にデンプン水溶液を加えると青紫色を示した。

[実験4] AとDを混ぜると白色沈殿が生じた。

[実験5] BおよびDに、それぞれEを加えると白色沈殿が生じた。この沈殿はアンモニア水を加えると溶けた。

【28】化合物 A～G に関する次の文 (1)～(7) を読み、A～G に該当する化合物をそれぞれ(a)～(h)から選べ。

- (1) A～G の水溶液の各々にそれぞれ金属亜鉛を加えると、A、B、C および D の水溶液からは金属が析出した。E、F および G の水溶液からは金属の析出が認められなかった。
- (2) A、B および D の硝酸酸性水溶液の各々に硫化水素ガスを通じると、いずれの水溶液からも黒色沈殿が生じた。
- (3) A の水溶液を C または F の水溶液に加えると、白色沈殿が生じ、この沈殿はアンモニア水に溶けた。
- (4) F の水溶液を B または E の水溶液に加えると、白色沈殿が生じ、この沈殿はアンモニア水に溶けなかった。
- (5) G の水溶液を D または F の水溶液に加えると、黄色沈殿が生じ、G の水溶液を A の水溶液に加えると、赤褐色の沈殿が生じた。
- (6) 水酸化ナトリウム水溶液を D または E の水溶液に加えると、白色沈殿が生じ、過剰に加えると沈殿は溶けた。また、水酸化ナトリウム水溶液を B または C の水溶液に加えると、それぞれ青白色および緑白色の沈殿が生じた。

- (a)  $\text{CuSO}_4$  (b)  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  (c)  $\text{BaCl}_2$  (d)  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (e)  $\text{FeCl}_2$   
(f)  $\text{AgNO}_3$  (g)  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (h)  $\text{NaCl}$

【29】 $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ag^+$ を含む水溶液がある。これらをそれぞれ分離する

ため、次の操作を行った。下の各問いに答えよ。

操作1 希塩酸を加えて酸性にすると沈殿Aが生じた。

操作2 沈殿Aをろ過したのちのろ液に、硫化水素を通じると沈殿Bが生じた。

操作3 沈殿Bをろ過したのちのろ液を煮沸して硫化水素を追い出し、希硝酸を加えた。

そののち、アンモニア水を加えると沈殿Cが生じた。

操作4 沈殿Cをろ過したのちのろ液に硫化水素を通じると、沈殿Dが生じた。

操作5 沈殿Dをろ過したのちのろ液に、炭酸アンモニウム水溶液を加えると沈殿Eが生じた。

- (1) 各操作で生じた沈殿の化学式と色を答えよ。
- (2) 操作2で、塩酸酸性のもとで硫化水素を通じるのはなぜか。説明せよ。
- (3) 操作3で、煮沸したのちに希硝酸を加えるのはなぜか。説明せよ。
- (4) 操作5で得たろ液中に残っているイオンを確認する方法を説明せよ。

【30】 $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ および $\text{Ba}^{2+}$ を含む混合水溶液がある。この水溶液を用いて以下の実験を行った。下の各問いに答えよ。

〔実験1〕この水溶液に希塩酸を加えると沈殿Aを生じた。

〔実験2〕沈殿Aをろ別したのち、ろ液に希硫酸を加えると沈殿Bを生じた。

〔実験3〕沈殿Bをろ別したのち、ろ液に硫化水素を通じると沈殿Cを生じた。

〔実験4〕沈殿Cをろ別したのち、ろ液を煮沸して希硝酸を加えた。さらに十分量のアンモニア水を加えた。その結果、沈殿Dを生じた。

〔実験5〕ろ紙上に沈殿Dを回収し、濃い水酸化ナトリウム水溶液で洗浄した。ろ紙上に残った沈殿を沈殿Eとする。

(1) 沈殿A, B, CおよびEの色と化学式を記せ。

(2) 〔実験5〕で得られたろ液中に含まれる錯イオンの化学式を記せ。



【31】 次の(1)～(10)の記述にあてはまるイオンを、下の(ア)～(コ)から1つずつ選べ。ただし、同じものを繰り返し選んでもよい。

(ア)  $\text{Ag}^+$       (イ)  $\text{Al}^{3+}$       (ウ)  $\text{Cu}^{2+}$       (エ)  $\text{CrO}_4^{2-}$   
(オ)  $\text{Fe}^{2+}$       (カ)  $\text{Fe}^{3+}$       (キ)  $\text{Cd}^{2+}$       (ク)  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$   
(ケ)  $\text{MnO}_4^-$       (コ)  $\text{Pb}^{2+}$

- (1) 水酸化ナトリウム水溶液を加えると、黄色の水溶液に変化した。
- (2) アンモニア水を多量に加えると、一度生じた褐色の沈殿が溶けた。
- (3) ヘキサシアノ鉄(III)酸カリウム水溶液を加えると、暗褐色の水溶液に変化した。
- (4) 希硫酸を加えて酸性にすると、赤橙色の水溶液に変化した。
- (5) 硫化水素を通じると、黄色の沈殿を生じた。
- (6) チオシアン酸カリウム水溶液を加えると、血赤色の水溶液に変化した。
- (7) 水酸化ナトリウム水溶液を加えると、緑白色の沈殿を生じた。
- (8) 希硫酸を加えて酸性にしたのち、過酸化水素水を加えると、水溶液の赤紫色が消えた。
- (9) 塩酸を加えると白色の沈殿を生じた。この沈殿に熱湯を加えると一部が溶けた。
- (10) 希硫酸を加えて酸性にしたのち、過酸化水素水を加えると、暗緑色の水溶液に変化した。

【32】 $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ の7つの陽イオンのうち、いずれか1種類を含む5つの水溶液A~Eに次の(i)~(v)の実験を行った。

- (i) 希硫酸を加えるとAとEに沈殿が生じた。
  - (ii) アンモニア水を加えるとA~Dに沈殿が生じ、さらに過剰のアンモニア水を加えるとDの沈殿が溶解した。
  - (iii) 水酸化ナトリウム水溶液を加えるとA~Dに沈殿が生じ、さらに過剰の水酸化ナトリウム水溶液を加えるとA, B, Dの沈殿が溶解した。
  - (iv) 希塩酸を加えるとAに沈殿が生じた。
  - (v) 炎色反応を行うと、Eが炎色反応を示した。
- (1) 水溶液A~Eに含まれる陽イオンをそれぞれ示せ。
  - (2) 実験(iii)の水溶液Bについて、沈殿の(ア)生成と(イ)溶解の反応を、それぞれイオン反応式で示せ。
  - (3)  $\text{Pb}^{2+}$ を含む水溶液にクロム酸カリウム水溶液を加えると沈殿が生じた。この反応をイオン反応式で示せ。
  - (4) 上記7つの陽イオンのうち、 $\text{NH}_3$ と錯イオンを形成する陽イオンが3つある。3つの陽イオンを選び、対応する錯イオンの構造を次の(a)~(e)から選べ。  
(a) 正八面体 (b) 正六面体 (c) 正四面体 (d) 正方形 (e) 直線
  - (5) 上記7つの陽イオンのうち、硫化水素により、(ア)酸性および塩基性で沈殿が生じる陽イオンが3つある。また、(イ)塩基性で沈殿し、酸性では沈殿しない陽イオンが2つある。それぞれの陽イオンを示せ。

(1997年 長崎大)