

実験 1 . 金属硫化物の沈殿反応

実験日 2002年11月20日

学籍番号 0244017
工学部 電子情報工学科
氏名 伊藤 友基
共同実験者 伊藤 雄馬

1. 目的

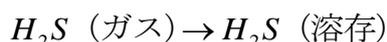
金属硫化物の溶解度が溶液の水素イオンによってどのように影響されるかを知るのが主な目的である。大学受験勉強において、硫化物の沈殿は資料の写真として多くを見てきたが、実物には触れたことが無い。この実験において、自ら反応させ、自ら観察することで、より深く理解していくことを自分個人にとっての目的とする。

2. 概要

(1) H_2S の電離平衡 ～水溶液中のイオン H^+ と S^{2-} イオン～

H_2CrO_4 、 $H_2C_2O_4$ 、 H_3PO_4 のような強い酸は、第一の解離が相当程度に起こっているが、 CO_2 ($+H_2O$)、 H_2S のような弱い酸は小さい。その上第一の解離に比べて第二の解離は急激に小さくなっている。

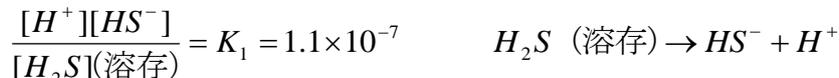
H_2S ガスを水に通し続けると、まず、気体の H_2S が水に溶解し、飽和する。



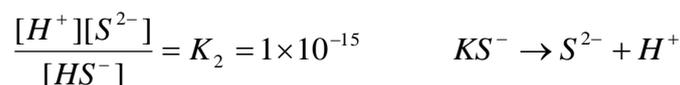
水に $25^\circ C$ で飽和された H_2S の濃度は約 $0.1M$ である。

$$[H_2S \text{ (溶存)}] = 0.1$$

溶解した H_2S が次のように 2 段に解離し、平衡に達する。すなわち、



および



この二つの平衡は同時に満足されなければならないので、次の関係が導かれる。



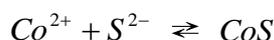
$25^\circ C$ では $[H_2S \text{ (溶存)}] = 0.1$ であるから

$$[H^+][S^{2-}] = 1.1 \times 10^{-23} \quad \text{そして、} \quad [S^{2-}] = \frac{1.1 \times 10^{-23}}{[H^+]^2} \quad \dots (1)$$

が得られる。したがって、 H^+ イオン濃度を変化させた溶液を作ることにより、溶液中の S^{2-} イオン濃度を変化させることができる。

(2) 溶解度積

CoS のような難溶性物質は、水溶液中で次の沈殿平衡にある。



この平衡について、次の関係が存在する。

$$[Co^{2+}][S^{2-}] = K_{sp}[CuS] = 4 \times 10^{-21} \quad \dots (2)$$

上式の $[Co^{2+}]$ と $[S^{2-}]$ は飽和溶液中の値であるという点に注意する。

(3) 硫化水素による硫化物の沈殿生成

(1) 式と (2) 式の関係を組み合わせると次のようになる。

$$\frac{[Co^{2+}][S^{2-}]}{[H^+]^2[S^{2-}]} = \frac{4.0 \times 10^{-21}}{1.1 \times 10^{-23}} \doteq 3.6 \times 10^2$$

いま、 H^+ の濃度を $0.1M$ とすれば $[Co^{2+}] = 3.6M$ となる。すなわち、溶液 $10mL$ 中 $36mmol$ のコバルトは沈殿を起こさずにとどまることになる。しかし、この場合 H^+ の濃度を $0.01M$ とすれば、 $[Zn^{2+}] = 3.6 \times 10^{-2} M$ となり、このときには $10mL$ 中わずかに $0.36mmol$ だけが沈殿を起こさずに留まることになる。以上のように、水素イオン濃度は金属硫化物の沈殿生成に深く関係しているのだ。

3. 方法

[実験A]

- (i) 試験管を 2 本用意し、 Pb^{2+} 溶液を $1ml$ ずつ入れた。第 1 の試験管には $3M HNO_3 1ml$ と水 $8ml$ 、第 2 の試験管には $3M HNO_3 9ml$ を入れ、よく振って均一の溶液とした。おののおのに H_2S ガスを静かに通し、沈殿の有無・色・差異などの特徴を観察した。
- (ii) 沈殿が生じた場合はこれをろ過し、それぞれの溶液に $6M NH_3$ を加えて (計算量よりも $0.5 mL$ 過剰) 中和し、 H_2S ガスを通した。 PbS の生成に関して (i) との差異を観察した。

[実験B]

- (i) Cu^{2+} 溶液 $1ml$ ずつを 3 本の試験管にとり、第 1 の試験管には $3M HCl 9ml$ 、第 2 の試験管には $12M HCl 5ml$ と水 $4ml$ を、第 3 の試験管には $12M HCl 8ml$ と水 $1ml$ を加え、よく振って溶液が均一になるようにした後 H_2S ガスを通じ、変化を観察した。
- (ii) Ag^+, Cd^{2+}, Sn^{4+} の各溶液についても $1ml$ ずつ取って実験プリント 10 ページの表の空欄を埋めるように実験し、硫化物の沈殿が酸の濃度によってどのように影響されるかを観察した。

[実験C]

- (i) Zn^{2+} 溶液 $1ml$ をとり、 CH_3COOH の濃度を $1M$ になるようにして、最終の容積を $10ml$ とし、これに H_2S ガスを通した。 $Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$ についても同様のことをした。

- (ii) (i)で沈殿を生成しない溶液 ($Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$) に 3M CH_3COONa を 2~3ml ずつ加え、よく振って中身が均一になるようにし、変化の有無を観察した。
- (iii) $Al^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}$ の各溶液を 1ml ずつ試験管にとり。最終容積 10ml のとき NH_3aq の濃度が 0.1M になるようにし (ここで溶液の変化を観察した)、 H_2S ガスを通した。沈殿の有無・色・差異などの特徴を観察した。

4. 報告事項

1) [実験A] (i)・(ii)について

(a) 観察記録

実験 A(i)

① 0.3Mの試験管(第1試験管)

Pb^{2+}	1.0ml
3M HNO_3	1.0ml
H_2O	8.0ml
合計	10.0ml

②2.7Mの試験管(第2試験管)

Pb^{2+}	1.0ml
3M HNO_3	9.0ml
H_2O	0.0ml
合計	10.0ml

①無色透明 → 黒色沈殿

②無色透明 → 灰色沈殿 (①よりも少ない沈殿で灰色であった)

H_2S ガスを通したときの試験管の様子



①の試験管



②の試験管

実験 A(ii)

ろ過をした後、以下の量の NH_3 を加えて中和する。

① 0.3Mの試験管

0.3M HNO_3	10.0ml
6M NH_3	1.0ml
pH	11

②2.7Mの試験管

0.3M HNO_3	10.0ml
6M NH_3	4.5ml
pH	9

ろ過後 → 中和後 → H₂S ガスを通したときの変化の記録

①無色透明 → 無色透明 沈殿なし → 変化なし

②無色透明 → ほのかに黒色沈殿 → 変化なし

(②の補足：中和するとほのかに黒色沈殿が発生し、その後 H₂S ガスを通した時には変化は見られなかった)

両試験管ともほとんど無色透明のため様子は書かない。

(b) 考察

(i) ろ過前について

理論上沈殿するかどうかを計算してみる。

$$\textcircled{1}(\text{第1試験管}) \cdots [Pb^{2+}][S^{2-}] = 0.01 \times 1.2 \times 10^{-22} = 1.2 \times 10^{-24} > K_{sp[PbS]} = 1 \times 10^{-28}$$

$$\textcircled{2}(\text{第2試験管}) \cdots [Pb^{2+}][S^{2-}] = 0.01 \times 1.5 \times 10^{-24} = 1.5 \times 10^{-26} > K_{sp[PbS]} = 1 \times 10^{-28}$$

したがって、①・②ともに、イオン積が溶解度積よりも大きいため沈殿する。また、①の方が溶解度積に比べて大きいのでより多く沈殿するはずである。この2点は実験結果と一致している。

(ii) ろ過後について

H₂S ガスを吹き込むときは、NH₃を過剰に加えたため、弱アルカリ性になっており、イオン積を求めるための[S²⁻]は、pH の値から[H⁺]を求め、式(1)に代入することで導く。pH の値は実験で測定した値を使う。

ろ液中に存在する鉛イオンは、硝酸溶液で電離したものなので、下の式の[H⁺]に0.3M・2.7Mを代入して求める。ただし、加えたアンモニアの量を考慮して中和後の濃度を求める。

$$\frac{[Pb^{2+}][S^{2-}]}{[H^+]^2[S^{2-}]} = \frac{1 \times 10^{-28}}{1.1 \times 10^{-23}} \quad \text{より} \quad [Pb^{2+}] = \frac{1 \times 10^{-28}}{1.1 \times 10^{-23}} [H^+]^2$$

以上より計算し、(i)と同様に理論的に沈殿するか求める。

$$\textcircled{1} \cdots [Pb^{2+}][S^{2-}] = 0.74 \times 10^{-6} \times 1.1 \times 10^{-1} = 0.8 \times 10^{-7} > K_{sp[PbS]} = 1 \times 10^{-28}$$

$$\textcircled{2} \cdots [Pb^{2+}][S^{2-}] = 0.44 \times 10^{-4} \times 1.1 \times 10^{-5} = 0.5 \times 10^{-8} > K_{sp[PbS]} = 1 \times 10^{-28}$$

よって、二つの試験管ともに、実験A(i)に比べて、イオン積が溶解度積よりもかなり大きく中和後には相当の沈殿が生じるはずである。しかし実際の実験結果では②に少しだけの沈殿が生じたのみで沈殿はまったく生じなかったといつてよいであろう。

この理由は最初(i)の段階に発生した沈殿に溶液中の Pb^{2+} のほとんどが使われてしまったからだ。ろ過後の溶液には Pb^{2+} はほとんど含まれていないため、いかに沈殿が生成されやすい状況で H_2S ガスを通して沈殿は生成しなかったのである。実験 A の観察記録後 Pb^{2+} を加えたところ大量の沈殿が生じたことから以上のことが考えられる。また、②に少しだけ沈殿が生じたのは、(i)の段階で①よりも使われた Pb^{2+} が少なかったからだろう。その分少しだけ沈殿ができたといえる。

2) [実験B] (i)・(ii)について

(a) 実験結果を元に以下の表を作成した

HCl / HNO_3	0.3M	1M	2.7M	6M	9.6M
$[S^{2-}]/mol \cdot L^{-1}$	1.2×10^{-22}	1.1×10^{-23}	1.5×10^{-24}	3.1×10^{-25}	1.2×10^{-25}
Cu^{2+}			黒 ++	黒 +	白濁 ++
Ag^+		黒 ++	黒 +		黒黄 ++
Cd^{2+}	黄 ++	黄 +		—	
Pb^{2+}	黒 ++		黒 +		
Sn^{4+}	濃黄 +++	黄 ++	黄 +	—	

※沈殿の量は各金属単位で試験管を比較して量のわかるようにしたもので、他金属と比較したものではない。

(b) 各金属単位での沈殿生成の観察記録と理論的検討

・ Cu^{2+}

- ① 2.7M 塩酸を入れた試験管
- ② 6M 塩酸を入れた試験管
- ③ 9.6M 塩酸を入れた試験管

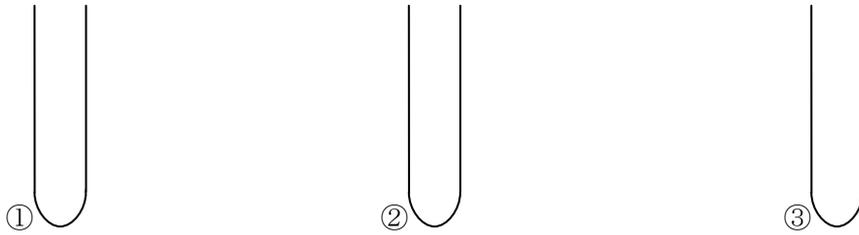
それぞれの試験管を以上のようにおく。

<観察記録>

HCl を加えて濃度調節した溶液 → H_2S ガスを通した後の様子

- ① 薄い緑色溶液 → 黒色沈殿 (量は多い)
- ② うす黄色溶液 → 黒色沈殿 (量は①よりは少ない)
- ③ 黄色溶液 → 白濁した

各試験管の H₂S ガスを通した後の様子



ここで、理論的に沈殿が生じるかを計算する。

$$\textcircled{1} [\text{Cu}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 0.01 \times 1.5 \times 10^{-24} = 1.5 \times 10^{-26} > K_{sp[\text{CuS}]} = 6 \times 10^{-36}$$

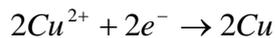
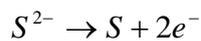
$$\textcircled{2} [\text{Cu}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 0.01 \times 3.1 \times 10^{-25} = 3.1 \times 10^{-27} > K_{sp[\text{CuS}]} = 6 \times 10^{-36}$$

$$\textcircled{3} [\text{Cu}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 0.01 \times 1.2 \times 10^{-25} = 1.2 \times 10^{-27} > K_{sp[\text{CuS}]} = 6 \times 10^{-36}$$

よって、すべての試験管においてイオン積のほうが溶解度積よりも大きく、どの試験管も理論的には沈殿する。また、CuS の沈殿は黒色沈殿である。沈殿の量は①>②>③である。

実験結果と比べてみると、すべての試験管に沈殿が生じ、量も①>②であるところまでは理論どおりである。しかし、③の試験管は白濁しており、黒色沈殿とは言いがたい。そこで、③の試験管の白濁の正体を考えてゆきたい。

この反応では以下の酸化還元反応が起こっている。



硫黄は普段は黄色なのだが、HC 1 中では白色になる。したがって、今実験の白濁の原因は酸化還元反応によって生成された硫黄である。白濁をろ過し、乾燥させると黄色に戻ったことから白濁の原因が硫黄であることがわかる。また、③にだけ白濁が生じたのは、3つの試験管の中でもっとも沈殿量が少なくその分、酸化還元反応で硫黄のできる量が増えているからである。

・ Ag⁺

- ① 1M 硝酸を入れた試験管
- ② 2.7M 硝酸を入れた試験管
- ③ 9.6M 硝酸を入れた試験管

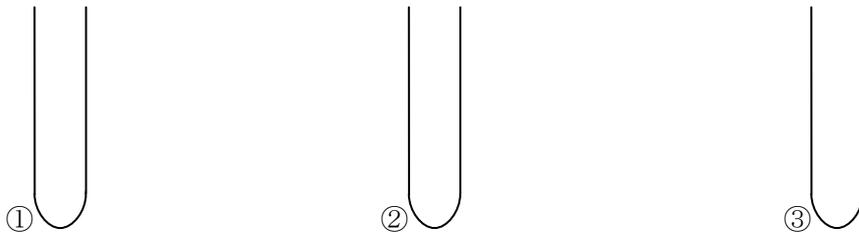
それぞれの試験管を以上のようにおく。

< 観察記録 >

硝酸を加えて濃度調節した溶液 → H₂S ガスを通した後の様子

- ① 無色透明 → 黒色沈殿、量は多め
- ② 無色透明 → ①よりやや薄い黒、①よりは少ないが多い
- ③ 無色透明 → 黒を基調に黄色を足して茶色を足したような色の沈殿、量は多い

各試験管の H_2S ガスを通した後の様子



イオン積と溶解度積の関係から沈殿の有無を考えてみる

$$\textcircled{1} [\text{Ag}^+]^2 [\text{S}^{2-}] = (0.01)^2 \times 1.1 \times 10^{-23} = 1.1 \times 10^{-27} > K_{sp[\text{Ag}_2\text{S}]} = 6 \times 10^{-50}$$

$$\textcircled{2} [\text{Ag}^+]^2 [\text{S}^{2-}] = (0.01)^2 \times 1.5 \times 10^{-24} = 1.5 \times 10^{-28} > K_{sp[\text{Ag}_2\text{S}]} = 6 \times 10^{-50}$$

$$\textcircled{3} [\text{Ag}^+]^2 [\text{S}^{2-}] = (0.01)^2 \times 1.2 \times 10^{-25} = 1.2 \times 10^{-29} > K_{sp[\text{Ag}_2\text{S}]} = 6 \times 10^{-50}$$

計算よりすべてが沈殿を起こし、量は①>②>③の順で多い。これは実験の結果と一致している。しかし、 Ag_2S は黒色沈殿であるはずなのに③だけは黒色ではなく黄色が混じっている。この点を考察していく。

Ag^+ も Cu^{2+} の場合と同様に酸化還元反応が起こっているために、硫黄が生じ、硫黄の黄色が混じってみえたのであろう。また、黒色の中にも Ag_2O が混じっている可能性もあるだろう。

• Cd^{2+}

- ① 0.3M 塩酸を入れた試験管
- ② 1M 塩酸を入れた試験管
- ③ 6M 塩酸を入れた試験管

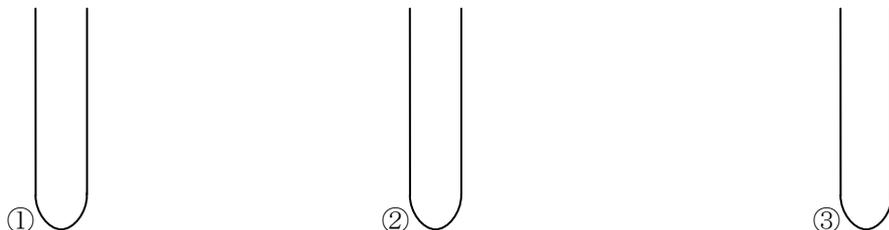
それぞれの試験管を以上のようにおく。

<観察記録>

HCl を加えて濃度調節した溶液 → H_2S ガスを通した後の様子

- ① 無色透明 → 黄色沈殿、量は多め
- ② 無色透明 → ①よりやや薄い黄、①よりは少ないが多い
- ③ 無色透明 → 沈殿せず、無色透明のまま変化なし

各試験管の H₂S ガスを通した後の様子



沈殿するかどうかの理論的計算

$$\textcircled{1} [\text{Cd}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 0.01 \times 1.2 \times 10^{-22} = 1.2 \times 10^{-24} > K_{sp[\text{CdS}]} = 8 \times 10^{-27}$$

$$\textcircled{2} [\text{Cd}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 0.01 \times 1.1 \times 10^{-23} = 1.1 \times 10^{-25} > K_{sp[\text{CdS}]} = 8 \times 10^{-27}$$

$$\textcircled{3} [\text{Cd}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 0.01 \times 3.1 \times 10^{-25} = 3.1 \times 10^{-27} < K_{sp[\text{CdS}]} = 8 \times 10^{-27}$$

計算より、①と②は沈殿を生じ、③は沈殿しないことがわかる。沈殿の量は①>②である。実験結果は以上の計算にまったく一致した。沈殿の色も CdS の黄色沈殿ということで間違っていない。

• Sn⁴⁺

① 0.3M 塩酸を入れた試験管

② 1M 塩酸を入れた試験管

③ 2.7M 塩酸を入れた試験管

④ 6M 塩酸を入れた試験管

それぞれの試験管を以上のようにおく。

<観察記録>

HCl を加えて濃度調節した溶液 → H₂S ガスを通した後の様子

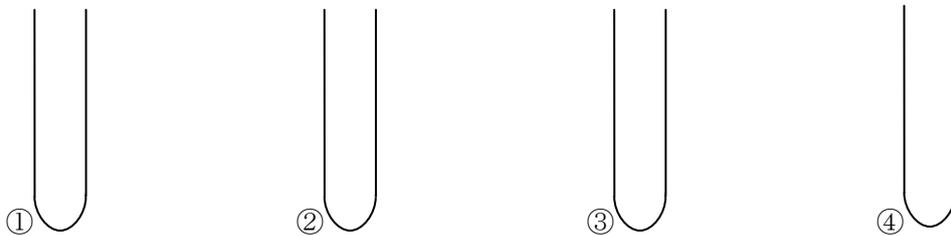
①無色透明 → 濃い黄色沈殿、量は多め

②無色透明 → 黄色沈殿、①よりは少ないが多い（底に茶色沈殿）

③無色透明 → ②よりやや薄い黄色、量は②よりは少ない

④無色透明 → 沈殿なし

各試験管の H₂S ガスを通した後の様子



沈殿するかどうかの理論的計算

$$\textcircled{1} [\text{Sn}^{4+}][\text{S}^{2-}]^2 = 0.01 \times (1.2 \times 10^{-22})^2 = 1.4 \times 10^{-46} > K_{sp[\text{SnS}_2]} = 1 \times 10^{-46}$$

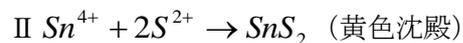
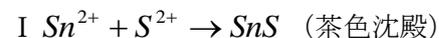
$$\textcircled{2} [\text{Sn}^{4+}][\text{S}^{2-}]^2 = 0.01 \times (1.1 \times 10^{-23})^2 = 1.2 \times 10^{-48} < K_{sp[\text{SnS}_2]} = 1 \times 10^{-46}$$

$$\textcircled{3} [\text{Sn}^{4+}][\text{S}^{2-}]^2 = 0.01 \times (1.5 \times 10^{-24})^2 = 2.3 \times 10^{-50} < K_{sp[\text{SnS}_2]} = 1 \times 10^{-46}$$

$$\textcircled{4} [\text{Sn}^{4+}][\text{S}^{2-}]^2 = 1.0 \times 10^{-2} \times (3.1 \times 10^{-25})^2 = 9.6 \times 10^{-52} < K_{sp[\text{SnS}_2]} = 1 \times 10^{-46}$$

理論上では①のみが沈殿し、他は沈殿しない。実験結果とこれは大きくずれてしまった。この理由を考えてみたい。

この反応において、 $\text{Sn}^{4+} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$ という還元反応が一部で起こっている。



上記の SnS は溶けやすく、これが溶けることで溶液中の S^{2-} が増え、そのために SnS_2 が計算より多く沈殿する。今実験では I 式によって生じた SnS が溶けることで過剰に SnS_2 が沈殿したと思われる。①ではただでさえ SnS_2 が沈殿するのにその上 I 式により過剰に SnS_2 が沈殿しており SnS_2 の量が多いため SnS の沈殿は観測されなかったのだろう。②では、底の方に茶色沈殿があった。つまり、 SnS のうち一部は溶けずに残ったが、溶けた分により増えた S^{2-} のために SnS_2 が沈殿したのだろう。③でも②と同様に沈殿が生じたのではないだろうか。

3) [実験C](i)について

(a) 観察記録

溶液の様子 → 各試験管の H_2S ガスを通した後の様子

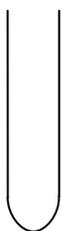
① Zn^{2+} 無色透明 → 白色沈殿、量が多い

② Mn^{2+} 無色透明 → 変化なし

③ Co^{2+} ピンク+赤色溶液 → 変化なし

④ Ni^{2+} 緑色溶液 → 変化なし

試験管①の H_2S ガスを通した後の様子



また、 H_2S ガスを通す前の pH は 2.5 であった。

(b) 酢酸の解離定数 $\frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1.8 \times 10^{-5}$ と各溶解度積による実験結果検討

ここでは、 $[H^+] = [CH_3COO^-]$ と、酢酸の電離度が小さいことから $[CH_3COOH] = 1$ と置いてよいことを使い $[H^+]^2$ を求める。

計算すると、 $[H^+]^2 = 1.8 \times 10^{-5}$ となる。この $[H^+]^2$ を、当レポート 1 ページの式(1)に代入して、 $[S^{2-}]$ を求める。

$$[S^{2-}] = \frac{1.1 \times 10^{-23}}{1.8 \times 10^{-5}} \approx 6.1 \times 10^{-19} [\text{mol} / \ell]$$

溶解度積とイオン積を計算していくと、

$$\textcircled{1} [Zn^{2+}][S^{2-}] = 6.1 \times 10^{-21} > K_{sp}[ZnS] = 1 \times 10^{-23}$$

$$\textcircled{2} [Mn^{2+}][S^{2-}] = 6.1 \times 10^{-21} < K_{sp}[MnS] = 3 \times 10^{-10}$$

$$\textcircled{3} [Co^{2+}][S^{2-}] = 6.1 \times 10^{-21} > K_{sp}[CoS] = 4 \times 10^{-21}$$

$$\textcircled{4} [Ni^{2+}][S^{2-}] = 6.1 \times 10^{-21} < K_{sp}[NiS] = 3 \times 10^{-19}$$

計算では①と③に沈殿が生じる結果がでた。今実験結果では③には沈殿は生じていない。これは生じていないのではなくて、沈殿が少なすぎたせいで肉眼では見ることができなかったからであろう。③はイオン積と溶解度積の差がほとんど無く、沈殿は生じることは生じるが、目で見て観察できる量ではないのである。したがって、結果的に沈殿はできなかったことになったのだ。③以外の結果は理論どおりである。

4) [実験C](ii)について

(a) 観察記録

(i)で沈殿を生じなかった②, ③そして④の試験管で実験した。

② Mn^{2+} 無色透明 → 無色透明

③ Co^{2+} ピンク+赤色透明 → 黒色沈殿、量は多め

④ Ni^{2+} 緑色透明 → 試験管の下の方に黒色沈殿、量は少なめ

15分後に再び観察

② Mn^{2+} 無色透明 → 変化なし

③ Co^{2+} 黒色沈殿、量は多め → 変化なし

④ Ni^{2+} 試験管の下の方に黒色沈殿、量は少なめ

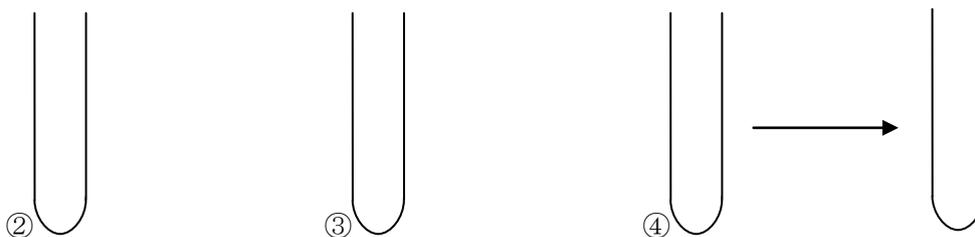
→ 黒い沈殿がさらに生じるとともに、Ni 金属 (Ni 箔) が析出し鏡のようになっていた

(15分後に変化が見られたのは④だけである)

また、 CH_3COONa を加えた後に測った pH は 4.0 であった。

CH_3COONa を加えたときの各試験管の様子

(④に関しては 15 分後の様子も記録する)



(b) 酢酸の解離定数と各溶解度積を使って、実験結果を検討する。

酢酸ナトリウムが完全電離することで、酢酸の電離度はさらに小さくなるため、 $[CH_3COO^-]$ は酢酸ナトリウムから電離した分だけが存在すると近似する。よって、 $[CH_3COO^-]$ は 3M の 2.5ml が 12.5ml に希釈されたときの値とする。 $[CH_3COOH]$ は酢酸ナトリウムの体積増加分だけ濃度を薄くして計算する。以上を踏まえて計算すると、

$$[CH_3COO^-] = 0.6 \quad [CH_3COOH] = 0.8$$

この値を $\frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1.8 \times 10^{-5}$ に代入すると、 $[H^+] = 2.4 \times 10^{-5}$ となる。さらに、式

(1)に代入して、

$$[S^{2-}] = 1.9 \times 10^{-14}$$

を得る。また、金属の濃度も酢酸ナトリウムの体積増加分考慮すると、

$$[x^{2+}] = 0.008$$

となる。この値を使って、イオン積と溶解度積の比べる。

$$\textcircled{2} [Mn^{2+}][S^{2-}] = 1.5 \times 10^{-16} < K_{sp[MnS]} = 3 \times 10^{-10}$$

$$\textcircled{3} [\text{Co}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 1.5 \times 10^{-16} > K_{sp[\text{CoS}]} = 4 \times 10^{-21}$$

$$\textcircled{4} [\text{Ni}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 1.5 \times 10^{-16} > K_{sp[\text{NiS}]} = 3 \times 10^{-19}$$

よって、理論的に沈殿するのは③と④であり、沈殿の量は③>④である。また、Ni が析出したのは Cu のときと同様に酸化還元反応が起こったためであると考えられる。

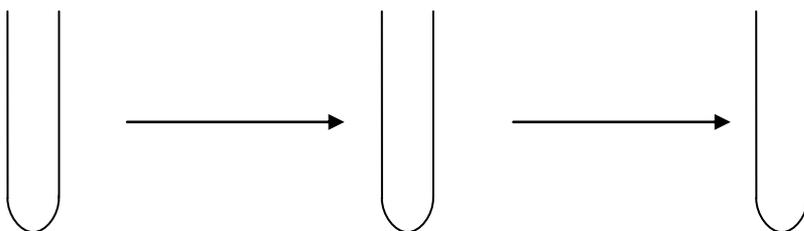
5) [実験C](iii)について

(a) 観察記録

・ Al^{3+}

溶液の色 → アンモニアを加えたときの様子 → H_2S ガスを通した後の様子

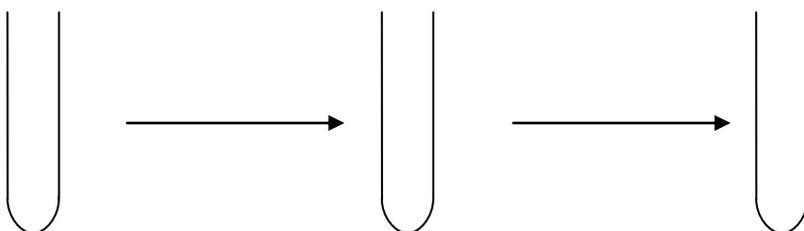
無色透明 → 見えるか見えないか程度のごくわずかな白色沈殿 → 変化なし(硫化物沈殿なし)



・ Cr^{3+}

溶液の色 → アンモニアを加えたときの様子 → H_2S ガスを通した後の様子

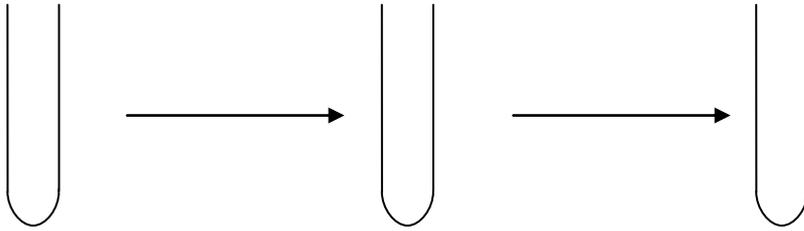
濃青色溶液 → 緑色に白をたした色の沈殿 → 変化なし(硫化物沈殿なし)



・ Mn^{2+}

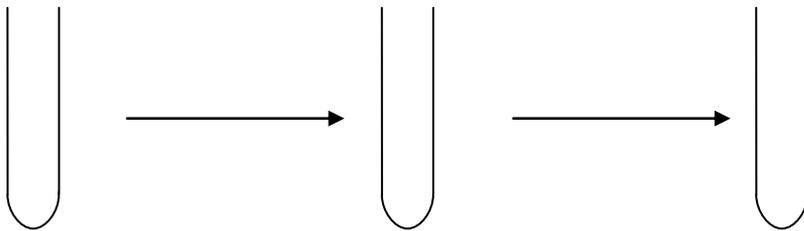
溶液の色 → アンモニアを加えたときの様子 → H_2S ガスを通した後の様子

無色透明 → オレンジ+茶色沈殿 → オレンジがかった白色沈殿(硫化物沈殿あり)



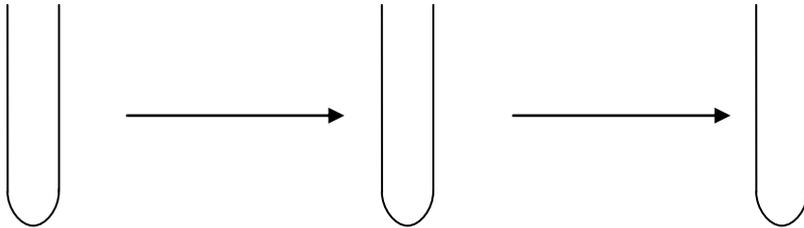
• Fe^{3+}

溶液の色 → アンモニアを加えたときの様子 → H_2S ガスを通した後の様子
 淡黄色溶液 → 赤褐色沈殿 → 黒色沈殿（硫化物沈殿あり）



• Co^{2+}

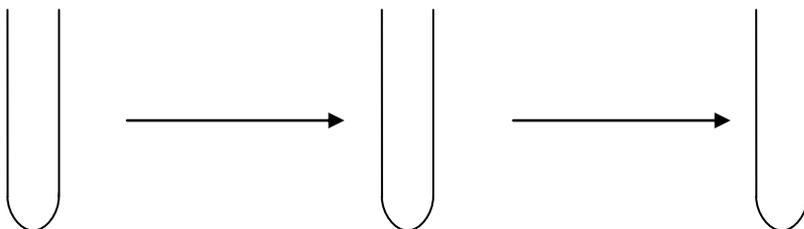
溶液の色 → アンモニアを加えたときの様子 → H_2S ガスを通した後の様子
 淡赤色溶液 → 鮮やかな青+緑色沈殿 → 黒色沈殿（硫化物沈殿あり）



• Ni^{2+}

溶液の色 → アンモニアを加えたときの様子 → H_2S ガスを通した後の様子
 淡緑色溶液 → 非常に薄い緑色溶液 → 黒色沈殿（硫化物沈殿あり）

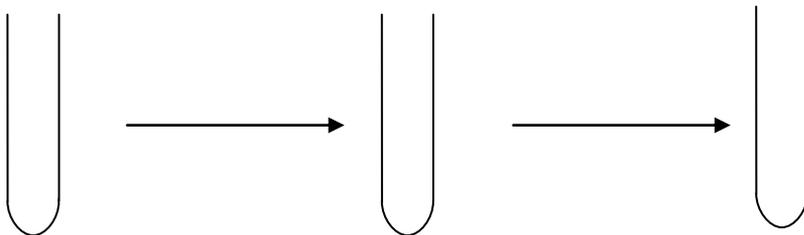
（↑沈殿ではないと考える）



• Zn^{2+}

溶液の色 → アンモニアを加えたときの様子 → H_2S ガスを通した後の様子

無色透明 → 非常に薄い白色沈殿 → 変化無し（硫化物沈殿なし）
（↑無色透明の試験管と比べないとわからない）



また、H₂Sを通じる前に測ったpHは10であった。

報告事項 (b) 弱アルカリ性としたときの各金属のイオン反応式

(c) H₂Sを通したときの反応式

以上二つの報告をまとめて行う

- Al³⁺
 - (b) $Al^{3+} + 3OH^{-} \rightarrow Al(OH)_3$
 - (c) 反応せず

- Cr³⁺
 - (b) $Cr^{3+} + 3OH^{-} \rightarrow Cr(OH)_3$
 - (c) 反応せず

- Mn²⁺
 - (b) $Mn^{2+} + 2OH^{-} \rightarrow Mn(OH)_2$
 - (c) $Mn(OH)_2 + H_2S \rightarrow MnS + 2H_2O$

- Fe³⁺
 - (b) $Fe^{3+} + 3OH^{-} \rightarrow Fe(OH)_3$
 - (c) $2Fe(OH)_3 + 3H_2S \rightarrow 2FeS + 6H_2O + S$

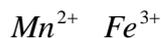
- Co²⁺
 - (b) $Co^{3+} + 3OH^{-} \rightarrow Co(OH)_3$
 - (c) $2Co(OH)_3 + 3H_2S \rightarrow 2CoS + 6H_2O + S$

- Ni^{2+}
 - (b) $\text{Ni}^{2+} + 6\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
 - (c) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{NiS} + 6\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$
- Zn^{2+}
 - (b) $\text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2$
 - (c) 反応せず

5. 研究問題

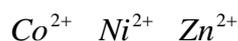
硫化物を沈殿する・しないの境界線がどの液性にあるかで分類する。3つに分類したが、まったく沈殿しない金属もあったので別これを別のグループとした。

i) 弱アルカリ性に境界線がある金属



Mn^{2+} は実験 C の (i) (ii) における、強酸・弱酸下での実験では沈殿しなかったが、(iii) の弱アルカリ性下では沈殿を生成した。 Fe^{3+} は実験 C の (iii) でしか扱わなかったため実験からは正確にわからないが、学校側の実験作成の意図として C の (iii) でしか扱わなかったというのはそこに境界線があるのではないかと考えこのように分けた。また、資料によると「中・塩基性で沈殿」とあったので大きく外れてはいないだろう。

ii) 弱酸性に境界線がある金属



Co^{2+} と Ni^{2+} は実験 C (ii)、 Zn^{2+} は実験 C の (i) の弱酸下で沈殿を生成したためこう分類した。

iii) 強酸に境界線がある金属



Pb^{2+} は実験 A (i)、 Cu^{2+} は実験 B の (i)、 Ag^+ Cd^{2+} Sn^{4+} は実験 B の (ii)、それぞれ強酸下で沈殿を生じたためこう以上のように分類した。

iv) 沈殿しない金属

今回の実験でまったく沈殿を生じない金属があった。



の二つである。硫化物のアルカリ性の方が沈殿しやすいのだが、アルカリ性の実験 C (iii)

においてもこの二つは沈殿しなかった。実験 C (iii) で Al の試験管に見られたわずかな白色沈殿は Al の水酸化物である。