



第13回
科学の甲子園 全国大会

実技競技②

「手のひらの金属鉱山」

解答例と解説

問 1

X^{m+}
Ag^+

Y^{n+}
Cu^{2+}

問 2

①		②		③	
陽イオン	陰イオン	陽イオン	陰イオン	陽イオン	陰イオン
Al^{3+}	NO_3^-	H^+	Cl^-	Ba^{2+}	I^-

④		⑤		⑥	
陽イオン	陰イオン	陽イオン	陰イオン	陽イオン	陰イオン
Y^{n+} (Cu^{2+})	Cl^-	Zn^{2+}	SO_4^{2-}	Fe^{3+}	Cl^-

⑦		⑧		⑨	
陽イオン	陰イオン	陽イオン	陰イオン	陽イオン	陰イオン
H^+	SO_4^{2-}	Na^+	$S_2O_3^{2-}$	Na^+	CO_3^{2-}

⑩		⑪		⑫	
陽イオン	陰イオン	陽イオン	陰イオン	陽イオン	陰イオン
Pb^{2+}	CH_3COO^-	X^{m+} (Ag^+)	NO_3^-	Na^+	$Cr_2O_7^{2-}$

⑬		⑭	
陽イオン	陰イオン	陽イオン	陰イオン
NH_4^+	SO_4^{2-}	Na^+	OH^-

問 3

⑮	⑯	⑰	⑱	⑲	⑳
Ag	Zn	Fe	Pb	Al	Cu

【解説】

問 1・問 2

まず水溶液の色をチェックする。④が青色，⑥が濃い黄色，⑫が^{だいだい}橙色である。

候補となるイオンのうち，有色のものは Fe^{3+} （黄褐色）， $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ （^{とうせき}橙赤色）， Cu^{2+} （青色）である。ここで金属板を見ると，⑳のみ赤銅色であり，そのため④は $\text{Cu}^{2+} = \text{Y}^{n+}$ を含む。また，⑥は Fe^{3+} を含む，⑫は $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ を含む可能性が高い。

X^{m+} に関しては，後述の通り②と⑩を混ぜた結果，そこにさらに⑧を混ぜた結果から， Ag^+ であると考えられる。

◎pH チェックの結果

強酸は②，⑦，強塩基が⑭なので，②と⑦は H^+ を，⑭は OH^- を含む可能性が高い。

以下，すべての水溶液の pH を測定した結果を示す。なお，⑫はもともとから橙色に着色しているために，色を判別しにくい。

番号	①	②	③	④	⑤
pH	4	1	5	4	4

番号	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩
pH	2	1	8	12	5

番号	⑪	⑫	⑬	⑭
pH	4	不明	5	14

なお，本競技で使用された各試薬の濃度は以下のとおりである。

- | | | | |
|-------------|-------------|-------------|-------------|
| ① 0.2 mol/L | ② 1.0 mol/L | ③ 0.1 mol/L | ④ 0.2 mol/L |
| ⑤ 0.2 mol/L | ⑥ 0.2 mol/L | ⑦ 0.5 mol/L | ⑧ 0.2 mol/L |
| ⑨ 0.2 mol/L | ⑩ 0.3 mol/L | ⑪ 0.1 mol/L | ⑫ 0.2 mol/L |
| ⑬ 0.2 mol/L | ⑭ 0.2 mol/L | | |

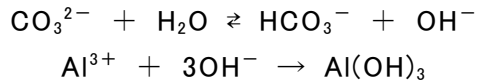
◎それぞれの薬品を加えた結果

	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩	⑪	⑫	⑬	⑭
①									ゲル状白 発泡あり					ゲル状白
②								薄黄	発泡	白	白			
③				茶褐色	白	褐色	白		白	黄	黄	黄	白	白
④									青白	白	白			青白
⑤									白	白	白			白
⑥								紫→褐色 →透明	赤褐色 発泡あり	白	白	白		赤褐色
⑦								薄黄	発泡	白				
⑧										白	褐色			
⑨										白	褐色	黄色透明		
⑩												黄	白	白
⑪												暗赤色		褐色
⑫														黄色透明
⑬														
⑭														

空欄はなにも反応しないことを表す。

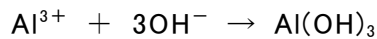
前ページの表および以下の解説は、点眼ビン中の水溶液を混ぜ合わせた際に確認できる可能性のあるものを説明したものであり、温度や濃度、混ぜ合わせた量により異なる結果を示す可能性もある。

①+⑨：炭酸イオンは水溶液中で加水分解して塩基性を示すので、水酸化物イオンがアルミニウムイオンと反応して水酸化アルミニウムのゲル状白色沈殿を生成する。

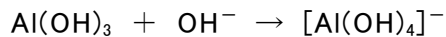


なお、問題にある化合物の溶解に関する表では Al^{3+} と CO_3^{2-} のところは空欄になっているが、これは生成する沈殿が Al^{3+} と OH^- による $\text{Al}(\text{OH})_3$ であり、炭酸アルミニウムは不安定でこの実験では生成しないと考えられるためである。

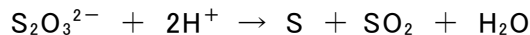
①+⑭：水酸化物イオンは、アルミニウムイオンと反応して水酸化アルミニウムのゲル状白色沈殿を生成する。



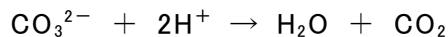
さらに水酸化物イオンを加えると、テトラヒドロキシドアルミン酸イオンになり、沈殿は溶解する。



②+⑧：チオ硫酸イオンは酸性条件下で酸化還元反応をおこし、硫黄のコロイド粒子が生成するために薄黄色になる（反応直後は白色で、しばらく時間がたつと薄黄色になる）。



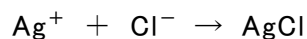
②+⑨：炭酸ナトリウムに含まれる炭酸イオンはより強い酸を加えると二酸化炭素を遊離するために、以下の反応がおきて発泡が見られる。



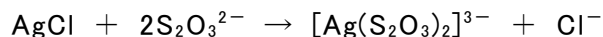
②+⑩：鉛(Ⅱ)イオンは、塩化物イオンと反応して塩化鉛(Ⅱ)の白色沈殿を生成する。



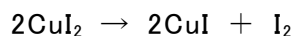
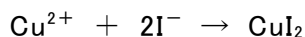
②+⑪：銀イオンは、塩化物イオンと反応して塩化銀の白色沈殿を生成する。塩化銀は時間がたつと光により銀の単体が生成するために灰色→黒色に変化する。



また、ここに⑧を混ぜると、⑧に含まれるチオ硫酸イオンと AgCl が反応してビス(チオスルファト)銀酸イオンが生成して沈殿が溶解する。

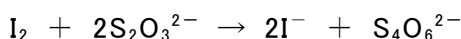


③+④：銅(Ⅱ)イオンの水溶液にヨウ化物イオンを含む水溶液を加えると、褐色のヨウ素の析出と白色のヨウ化銅(Ⅱ)の沈殿が同時におこり、水溶液は茶褐色に見える。なお、ヨウ化銅(Ⅱ)は不安定で、直ちに分解してヨウ素を生成して、ヨウ化銅(Ⅰ)になる。

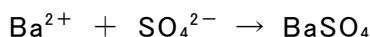


まとめると、 $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^{-} \rightarrow 2\text{CuI} + \text{I}_2$ となる。

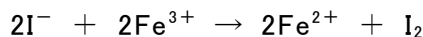
ここに⑧のチオ硫酸水溶液を加えると、ヨウ素が還元されて無色のヨウ化物イオンになって溶解し、**CuI**が残るために白色沈殿のみが残る。



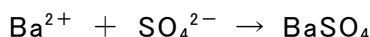
③+⑤：バリウムイオンは硫酸イオンと反応して硫酸バリウムの白色沈殿を生成する。



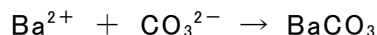
③+⑥：ヨウ化物イオンは鉄(Ⅲ)イオンを鉄(Ⅱ)イオンに還元し、自身はヨウ素に酸化されるので褐色になる。



③+⑦：バリウムイオンは硫酸イオンと反応して硫酸バリウムの白色沈殿を生成する。

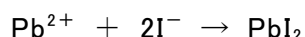


③+⑨：バリウムイオンは炭酸イオンと反応して炭酸バリウムの白色沈殿を生成する。

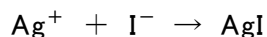


沈殿が炭酸バリウムであることは、強酸性の②を加えると発泡しながら溶解することで確認できる。

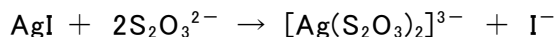
③+⑩：鉛(Ⅱ)イオンはヨウ化物イオンと反応してヨウ化鉛(Ⅱ)の黄色沈殿を生成する。



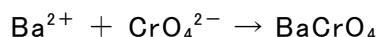
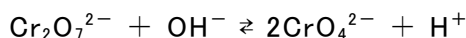
③+⑪：銀イオンはヨウ化物イオンと反応してヨウ化銀の黄色沈殿を生成する。



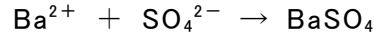
ここに⑧を混ぜると、⑧に含まれるチオ硫酸イオンと **AgI** が反応してビス(チオスルファト)銀酸イオンが生成して沈殿が溶解する(今回の競技で与えられた⑧の濃度では **AgI** の沈殿は溶解しにくいですが、沈殿を少しとって⑧を大量に加えると溶解する)。



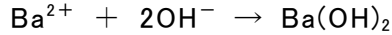
③+⑫：二クロム酸イオンはクロム酸イオンと平衡状態にあるので、クロム酸イオンがバリウムイオンと反応してクロム酸バリウムの黄色沈殿を生成する。



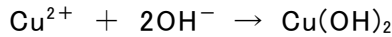
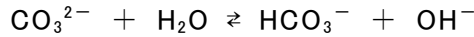
③+⑬：バリウムイオンは硫酸イオンと反応して硫酸バリウムの白色沈殿を生成する。



③+⑭：バリウムイオンは水酸化物イオンが多量に存在すると、水酸化バリウムの白色沈殿を生成する。



④+⑨：炭酸イオンは水溶液中で加水分解して塩基性を示すので、水酸化物イオンが銅(Ⅱ)イオンと反応して水酸化銅(Ⅱ)の青白色沈殿を生成する。

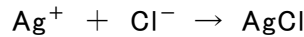


なお、問題にある化合物の溶解に関する表では Cu^{2+} と CO_3^{2-} のところは空欄になっているが、これは④と⑨を混合したときに生成する沈澱が水色であることから Cu^{2+} と OH^- による $\text{Cu}(\text{OH})_2$ であり、炭酸銅(Ⅱ) (通常、化学式では $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ などの化学式で表される。緑青ろくしょうの主成分である)は緑色をしており、この実験では $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の方が優先的に生成していると考えられるためである。

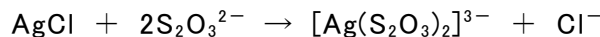
④+⑩：鉛(Ⅱ)イオンは、塩化物イオンと反応して塩化鉛(Ⅱ)の白色沈殿を生成する。



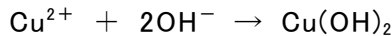
④+⑪：銀イオンは、塩化物イオンと反応して塩化銀の白色沈殿を生成する。塩化銀は時間がたつと光により銀の単体が生成するために灰色→黒色に変化する。



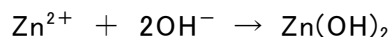
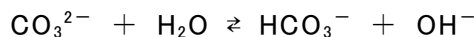
ここに⑧を混ぜると、⑧に含まれるチオ硫酸イオンと AgCl が反応してビス(チオスルファト)銀酸イオンが生成して沈殿が溶解する。



④+⑭：水酸化物イオンは、銅(Ⅱ)イオンと反応して水酸化銅(Ⅱ)の青白色沈殿を生成する。

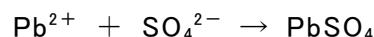


⑤+⑨：炭酸イオンは水溶液中で加水分解して塩基性を示すので、水酸化物イオンが亜鉛(Ⅱ)イオンと反応して水酸化亜鉛(Ⅱ)の白色沈殿を生成する。

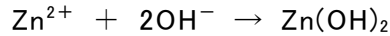


なお、問題にある化合物の溶解に関する表では Zn^{2+} と CO_3^{2-} のところは空欄になっているが、これは炭酸亜鉛は組成が不安定であるため、確実に生成している沈澱は Zn^{2+} と OH^- による $\text{Zn}(\text{OH})_2$ だと考えられるためである。

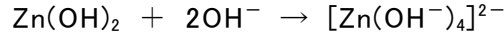
⑤+⑩：鉛(Ⅱ)イオンは、硫酸イオンと反応して硫酸鉛(Ⅱ)の白色沈殿を生成する。



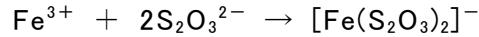
⑤+⑭：亜鉛(Ⅱ)イオンは、水酸化物イオンと反応して水酸化亜鉛(Ⅱ)の白色沈殿を生成する。



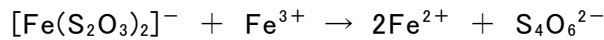
白色沈殿を少量とって、⑭を加えていくとテトラヒドロキシド亜鉛(Ⅱ)酸イオンの錯体が生成して沈殿が溶解する。



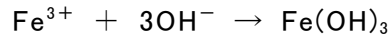
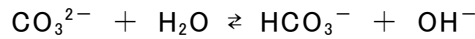
⑥+⑧：鉄(Ⅲ)イオンにチオ硫酸イオンを加えると、紫色のビス(チオスルファト)鉄(Ⅲ)酸イオンが生成する。



この錯イオンは時間がたつと鉄(Ⅱ)イオンと反応して、テトラチオン酸イオンと鉄(Ⅱ)イオンに変化するために水溶液も無色になる。

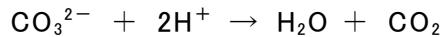


⑥+⑨：炭酸イオンは水溶液中で加水分解して塩基性を示すので、水酸化物イオンが鉄(Ⅲ)イオンと反応して水酸化鉄(Ⅲ)の赤褐色沈殿を生成する。



なお、問題にある化合物の溶解に関する表では Fe^{3+} と CO_3^{2-} のところは空欄になっているが、これは生成する沈澱が Fe^{3+} と OH^{-} による $\text{Fe}(\text{OH})_3$ であり、炭酸鉄(Ⅲ)は単離されたという報告がないためである。

また、発泡が見られたのは塩化鉄(Ⅲ)水溶液が酸性のため、一部の炭酸イオンが以下の反応をおこして二酸化炭素を遊離したためと考えられる。

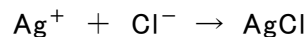


⑥+⑩：もともと塩化鉄(Ⅲ)水溶液が濃い黄色に着色しているため、沈殿の色が分かりにくい^{ようじ}が、爪楊枝等でよく混ぜてみると白色沈殿であることが分かる。鉛(Ⅱ)イオンは、塩化物イオンと反応して塩化鉛(Ⅱ)の白色沈殿を生成する。

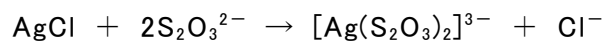


なお、水溶液が赤色になったのは鉄(Ⅲ)イオンと酢酸イオンが錯体を形成した影響と考えられる。

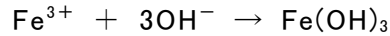
⑥+⑪：銀イオンは、塩化物イオンと反応して塩化銀の白色沈殿を生成する。塩化銀は時間がたつと光により銀の単体が生成するために灰色→黒色に変化する。



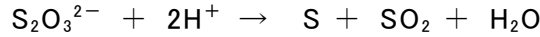
ここに⑧を混ぜると、⑧に含まれるチオ硫酸イオンと AgCl が反応してビス(チオスルファト)銀酸イオンが生成して沈殿が溶解する。



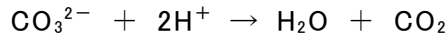
⑥+⑭：塩基性の水溶液中では、水酸化物イオンは鉄(Ⅲ)イオンと反応して水酸化鉄(Ⅲ)の赤褐色沈殿を生成する。



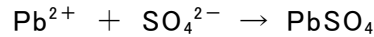
⑦+⑧：チオ硫酸イオンは酸性条件下で酸化還元反応をおこし、硫黄のコロイド粒子が生成するために薄黄色になる(反応直後は白色で、しばらく時間がたつと薄黄色になる)。



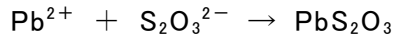
⑦+⑨：炭酸ナトリウムに含まれる炭酸イオンは酸性条件下で二酸化炭素を遊離するために、以下の反応がおきて発泡が見られる。



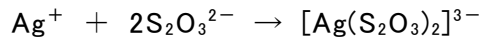
⑦+⑩：鉛(Ⅱ)イオンは、硫酸イオンと反応して硫酸鉛(Ⅱ)の白色沈殿を生成する。



⑧+⑩：鉛(Ⅱ)イオンは、チオ硫酸イオンと反応してチオ硫酸鉛(Ⅱ)の白色沈殿を生成する。

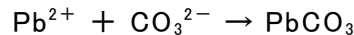


⑧+⑪：銀イオンにチオ硫酸イオンを加えると、白色のビス(チオスルファト)銀酸イオンが生成する。

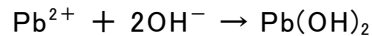
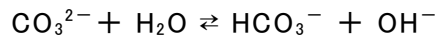


この錯イオンは時間がたつと AgS に変化し、褐色沈殿が生成する。

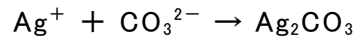
⑨+⑩：鉛(Ⅱ)イオンは炭酸イオンと反応して炭酸鉛の白色沈殿を生成する。



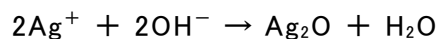
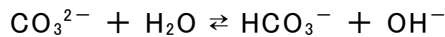
なお、炭酸イオンは水溶液中で加水分解して塩基性を示すので、水酸化物イオンが鉛(Ⅱ)イオンと反応して水酸化鉛(Ⅱ)の白色沈殿を生成した可能性もある。



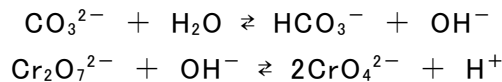
⑨+⑪：銀イオンは炭酸イオンと反応して炭酸銀の黄白色沈殿を生成する。



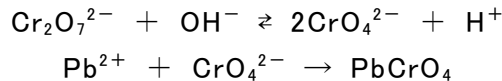
なお、炭酸イオンは水溶液中で加水分解して塩基性を示すので、水酸化物イオンが銀イオンと反応して酸化銀の褐色沈殿を生成する可能性もある。



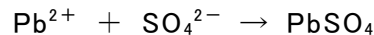
⑨+⑫：炭酸イオンは水溶液中で加水分解して塩基性を示すので、二クロム酸イオンはクロム酸になり、水溶液は黄色に変わる。



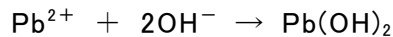
⑩+⑫：二クロム酸イオンはクロム酸イオンと平衡状態にあるので、クロム酸イオンが鉛(Ⅱ)イオンと反応してクロム酸鉛の黄色沈殿を生成する。



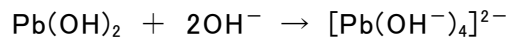
⑩+⑬：鉛(Ⅱ)イオンは、硫酸イオンと反応して硫酸鉛(Ⅱ)の白色沈殿を生成する。



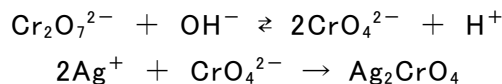
⑩+⑭：水酸化物イオンは、鉛(Ⅱ)イオンと反応して水酸化鉛(Ⅱ)の白色沈殿を生成する。



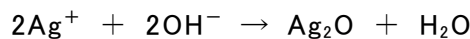
白色沈殿を少量とって、⑭を加えていくとテトラヒドロキシド鉛(Ⅱ)酸イオンの錯体が生成して沈殿が溶解する。



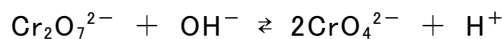
⑪+⑫：二クロム酸イオンはクロム酸イオンと平衡状態にあるので、クロム酸イオンが銀イオンと反応してクロム酸銀の暗赤色沈殿を生成する。



⑪+⑭：水酸化物イオンは、銀イオンと反応して酸化銀の褐色沈殿を生成する。



⑫+⑭：二クロム酸イオンは水酸化物イオンと反応してクロム酸になり、水溶液は黄色に変わる。



◎においての特徴

⑩の酢酸鉛(Ⅱ)水溶液に、酸性の②もしくは⑦を加えると酢酸が遊離するために、刺激臭がする。

⑬の硫酸アンモニウム水溶液に、塩基性の⑭を加えるとアンモニアが遊離するために、刺激臭がする。

なお、⑩は強酸性の水溶液を加えずにそのままにおいをかいても酢酸の刺激臭がする場があるが、⑬の硫酸アンモニウム水溶液は強塩基性の⑭を加えてアンモニアを遊離させないと刺激臭を感じることは難しい。

問3

6種類の金属板として可能性のあるものについて考える。①～⑭までの水溶液に含まれる金属は Ba, Cu, Zn, Na, Fe, Pb, Ag, Al の8種類だが、Na や Ba は水と激しく反応する金属なので、候補から外れる。残りの6種類のうちで Cu のみが赤銅色であるために⑳が Cu であると考えられる。残った Zn, Fe, Pb, Ag, Al が⑮～⑲のいずれかと考えられる。

まず、すべての金属板を触ってみると、⑱だけやわらかく、手で容易に曲げられる。よって⑱は鉛 Pb だと考えられる。

残りの4種類の金属板を紙やすりでよくみがいて②をたらししてみると、⑮、⑲は反応せず、⑰と⑯は反応して水素の泡が出るが⑰は⑯と比べて反応が穏やかである。Al は一般的には酸と反応して水素を発生するとされているが、実際は加熱したり、 Cu^{2+} を追加したりしないと反応しない。よって、⑯、⑰は Zn と Fe のどちらかであり、⑮、⑲は Ag と Al のどちらかである。⑰の方が⑯よりも塩酸との反応が穏やかなので、⑰が Zn よりもイオン化傾向が小さい Fe、⑯が Zn と考えられる。

⑮と⑲が Ag と Al のどちらであるか判別するために両方に⑭をたらししてみると、⑲だけが反応して気泡を発生する。Al は両性金属であるために水酸化ナトリウム水溶液と反応するため、⑲は Al であることが確認される。

以上から⑮は酸性の水溶液にも塩基性の水溶液にも反応しないため銀 Ag だと考えられる。

なお、Al が他の金属に比べて密度が小さいことを利用したり、④や⑩などのイオン化傾向が小さい金属イオンの水溶液を利用したりして各金属を特定する方法も考えられる。各自で試してみてほしい。