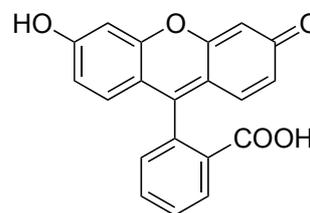


[分析化学 I(基礎)](全 2 題)

[問題1] 銀滴定に関して、以下の問 A~D に答えよ。

問 A pH7~8 において銀滴定の指示薬としてフルオレセイン(右構造式)を用いる場合、当量点を過ぎると溶液の黄緑色蛍光が消失し、沈殿が赤色になる。このメカニズムを簡潔に説明せよ。



問 B $0.10 \text{ mol L}^{-1} \text{ AgNO}_3$ 溶液を用いて、試料(1)および(2)を滴定するとき、それぞれの当量点におけるハロゲン化物イオンの濃度を求めよ。

試料(1) $0.10 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ を含む水溶液。

試料(2) $0.10 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ と $0.10 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaBr}$ を含む水溶液。

ただし、次の溶解度積を用いること。



問 C $0.1000 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ 標準液 50.00 mL を用いて、 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ AgNO}_3$ 溶液を標定する。当量点での滴下量は、 49.83 mL であった。この AgNO_3 溶液のファクターを求めよ。

問 D 不純物が NaBr のみである食塩 0.3054 g を溶かした水溶液 50.00 mL を試料として、問 D で標定した $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ AgNO}_3$ 溶液を用いて滴定した。当量点での滴下量は 47.67 mL であった。食塩中 NaBr の重量パーセントを求めよ。Na, Cl, Br の原子量は、それぞれ 22.99 , 35.45 , 79.90 とする。

[問題 2] 金属イオンの錯生成反応に関して以下の問 A~D に答えよ。

問 A EDTA (エチレンジアミン四酢酸) は四塩基酸であり H_4Y と略記する。EDTA は三価のコバルトイオンと八面体型の錯体 $[Co(III)Y]^-$ を生成する。このコバルト錯体の構造式を立体的に描け。

問 B 以下に挙げる配位子と金属イオンの水溶液中での反応において、錯体の生成定数の大きい順に例にならって示せ。例 $Al^{3+} > Ga^{3+} > In^{3+}$

(1) EDTA $Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$

(2) エチレンジアミン $La^{3+}, Eu^{3+}, Lu^{3+}$

(3) 18-クラウン-6 Li^+, Na^+, K^+

問 C 2,2'-ビピリジン は、水溶液中で Fe^{2+} とは ML_3 キレート を、 Cu^+ とは ML_2 キレート を生成し、赤～橙黄色に呈色するため比色試薬として用いられる。一方、6,6'-ジメチル-2,2'-ビピリジン は Cu^+ とは ML_2 キレート を生成するが、 Fe^{2+} とは ML_3 キレート を生成しない。 Fe^{2+} と Cu^+ の錯体の構造に基づいて、理由を簡潔に説明せよ。

問 D 次の用語を 100 字程度で説明せよ。

(1) 条件付き生成定数

(2) Irving-Williams 系列