

問題 6. 遷移金属化合物

遷移金属 **X** を含むいくつかの化合物の合成手順が下に示されている。

「化合物 **A** の微粉末 2 g を 50 mL の 28% 水酸化ナトリウム水溶液に溶かし、小型の三角フラスコ中で、よくすり潰した 3.5 g の $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ とともによくかき混ぜる；その間、フラスコは氷浴中に入れておく。かき混ぜは、薄青色の結晶質のスラリーが生じるまで、10 分ほど行なう。得られた混合物を氷冷したガラスフィルターで吸引ろ過し、 0°C のままで生成物を 28% の水酸化ナトリウム水溶液で徹底的に洗浄する。生成物が濡れているうちに未使用の素焼板 (訳注：あるいは白土や珪藻土か?) の上に手早く薄く広げ、(乾燥剤を入れていない) 0°C に保った真空デシケータ中に保存する…合成手順はケイ酸塩やアルミン酸塩による汚染を避けるように計画されなければならない…ここで得られた空色の柱状で結晶性のよい化合物 **B** は、 H_2O および CO_2 に触れないように保存すれば 0°C で安定である…化合物 **B** の 50% 水酸化カリウム水溶液は加熱や希釈によって草緑色に変色し、同時に化合物 **C** が析出する。

化合物 **B** の主成分でもある化合物 **D** は、以下の手順に従って純粋な形で調製される：「まず NaOH を、銀の鍋を用い 400°C で加熱して完全に乾燥し、 $\text{Na} : \text{X}$ が 3 : 1 のモル比になるように化合物 **C** と混合する。混合物を銀の鍋で 800°C に加熱し、そのまま 5 時間、酸素気流下に保つ。このようにして得られた生成物 **D** を室温まで速やかに冷却する」。化合物 **D** は CO_2 に対して安定な暗緑色の化合物である。

50 mL の水に 30 g の KOH を溶かした溶液を用意し、10 g の化合物 **A** を加えて 250 mL の三角フラスコ中できれいな緑色の溶液が得られるまで沸騰させる。蒸発で失われた分の水を加えて、フラスコを氷で冷やす。析出した黒緑色の結晶には紫色の光沢がある。これをパイレックス製のガラスフィルターで集め、1 M の水酸化カリウム水溶液で何度か洗浄し(強く吸引ろ過すること)、 P_2O_5 を乾燥剤に用いて乾燥する。生成した化合物 **E** は薄い KOH 水溶液に溶かして減圧濃縮すると再結晶できる」。

1. 以下に示すデータを用いて元素 **X** と化合物 **A-E** の分子式を決定せよ : a) 化合物 **B** におけるナトリウムの重量組成は 18.1% ; b) 化合物 **A, B, C, D, E** における元素 **X** の重量組成はそれぞれ、34.8, 13.3, 63.2, 29.3, 27.9%。
2. 本文中述べられた、全ての化学反応式を書け。