

#### 問題 1 4 マグネシウムの定量

溶液中のマグネシウムの量を定量するために、試料溶液をまず塩酸で酸性にしてからアンモニア水を加えてわずかにアルカリ性にし、ついで過剰の $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 水溶液を加えた。生成した $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ の沈殿をろ別して希アンモニア水で洗浄し、 $1000^\circ\text{C}$ で恒量となるまで強熱し、秤量した。

必要に応じて本問の最後に与えられた数値データを用いながら、次の問に答えよ。

- この分析の過程で起こっている沈殿反応の式を、イオン反応式で表せ。
- 強熱の際に起こっている反応の式を記せ。
- 顆粒薬カルマグイン製剤に含まれるマグネシウムの量を定量したところ、 $1.8005\text{ g}$ のカルマグイン試料から  $0.1532\text{ g}$ の強熱後の沈殿を得た。製剤中の  $\text{MgO}$  の質量パーセントを計算せよ。
- $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ が沈殿するとき、 $\text{MgHPO}_4$ ,  $\text{Mg}(\text{NH}_4)_4(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ および  $\text{NH}_4\text{Cl}$ のような不純物が共沈する可能性がある。これらの物質の中には、強熱の際に熱分解するものがある。該当する反応の反応式を書け。
- 下表に示した不純物があるときに、上記の方法で定量したマグネシウムの含有量に誤差を生じるものを示せ。誤差を生じないと思われるときには0を、正または負の誤差のときには、それぞれプラスとマイナスの符号を記入せよ。

不純物	誤差
$\text{MgHPO}_4$	
$\text{Mg}(\text{NH}_4)_4(\text{PO}_4)_2$	
$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	
$\text{NH}_4\text{Cl}$	

6. 沈殿反応時に $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が沈殿するのを防ぐには、 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ の沈殿操作はどのpH以下で行わなければならないか。もとの試料の容積は 200 mLで、マグネシウムの含有量は 0.10 gだったとする。

7.  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ の溶解度積( $K_{sp}$ )を決めるために、 $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ と  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ をそれぞれ 0.010 M含む 100 mLの水溶液に $\text{NaOH}$ 水溶液を沈殿ができ始めるまで、滴下していった。pH 6.48 のとき、沈殿が始まった。 $K_{sp}$ を計算せよ。実験中の体積変化は無視せよ。

参考データ

$\text{H}_3\text{PO}_4$	酸性度定数	$K_{a1}$	$7.1 \times 10^{-3}$
		$K_{a2}$	$6.2 \times 10^{-8}$
		$K_{a3}$	$5.0 \times 10^{-13}$
$\text{NH}_3$	塩基度定数	$K_b$	$1.8 \times 10^{-5}$
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	溶解度積	$K_{sp}$	$6.0 \times 10^{-10}$
$\text{H}_2\text{O}$	イオン積	$K_w$	$1.0 \times 10^{-14}$