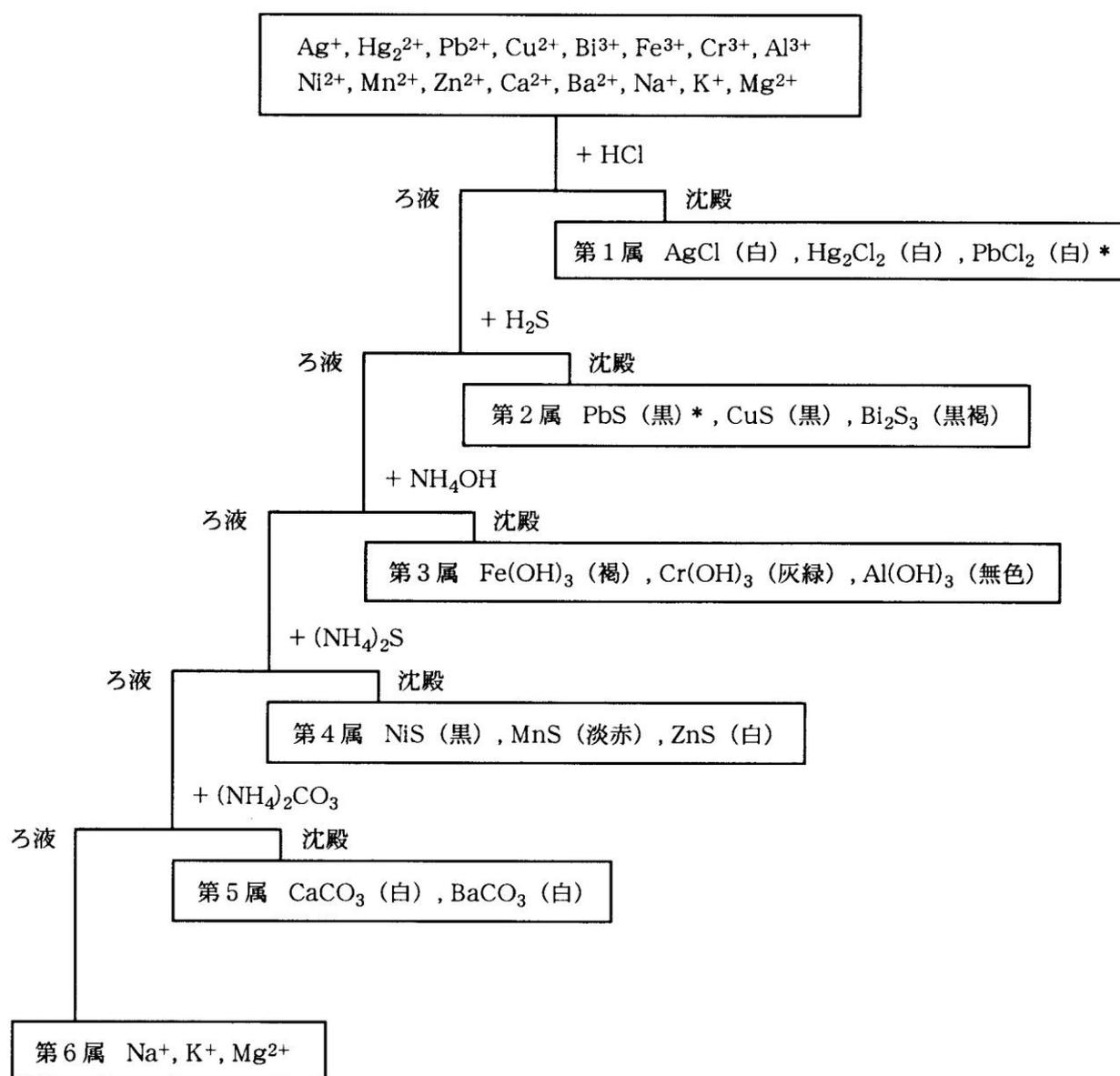


1. 金属イオンの系統分析

【目的】水溶液中の金属イオンを、溶解度の差を利用して分属する（性質の似ているものを何組かに分ける）。さらに、その第1, 2, 3属イオンを分離・確認する方法を学ぶ。

【解説】金属の系統分析法はいろいろ知られているが、本実験で取り上げる分析法を下の図に示す。種々の金属イオンを含む試料溶液に、試薬（分属試薬）を加えて沈殿として分離していく。このとき分離される金属イオンの組を順に、第1属、第2属、第3属…と呼ぶ。最後まで溶液中に残った金属イオンを第6属と呼ぶ。



* 塩化鉛 (PbCl_2) の溶解度が比較的大きいため、 Pb^{2+} は第1属だけでなく第2属にも含まれる。

第1 属金属イオンの分離・確認

実験操作のフローチャートおよび説明は、次のページに書かれている。その実験に関する化学変化について、反応式を以下に示す。なお、第1属の試料溶液は金属陽イオンのほかに、カウンターイオン（電荷を中和する相手）として硝酸イオン（ NO_3^- ）が含まれている。硝酸イオンが溶液中に存在しても、金属イオンの沈殿反応などにはほとんど影響を与えない。

(1) Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} と希塩酸（ HCl ）との反応



塩化鉛（ PbCl_2 ）の溶解度は水100gに対して1.08g（25℃），および3.34g（100℃）である。

塩化銀（ AgCl ）と塩化水銀(I)（ Hg_2Cl_2 ）は水に難溶であり、その室温における溶解度は水100gに対して0.0002g程度である。なお、濃塩酸に対しては、 AgCl や PbCl_2 は $[\text{AgCl}_2]^-$ や $[\text{PbCl}_4]^{2-}$ となって溶ける。

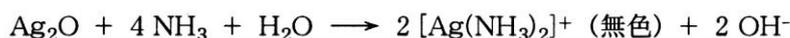
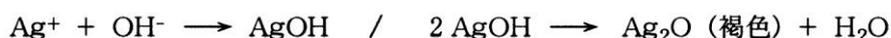
(2) Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} とクロム酸カリウム（ K_2CrO_4 ）との反応



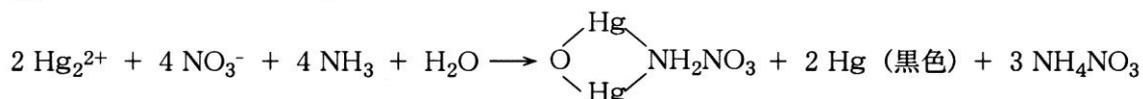
(3) Pb^{2+} と硫酸（ H_2SO_4 ）との反応



(4) Ag^+ とアンモニア水（ NH_4OH ）との反応



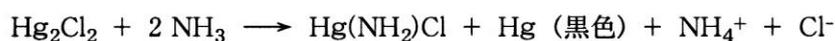
(5) Hg_2^{2+} とアンモニア水（ NH_4OH ）との反応



(6) 塩化銀（ AgCl ）とアンモニア水（ NH_4OH ）との反応



(7) 塩化水銀(I)（ Hg_2Cl_2 ）とアンモニア水（ NH_4OH ）との反応



試料溶液

1~1.5ml を試験管にとり、6M HCl を1滴加え、沈殿の生成を観察する（沈殿が生成する場合、第1属金属イオンの存在は明らかである）。さらに1~2滴のHClを加え、ガラス棒で攪拌後静置し、沈殿が沈んで上澄みができてから、再びHClを1~2滴加える。上澄み液が白濁しなければ、これ以上HClを加える必要はないが、もし白濁するようならば、再度よくかき混ぜて同様の操作を繰り返す。以上の操作によって第1属のイオンを完全に沈殿させた後、ろ過する。

<p>P1 AgCl, Hg₂Cl₂, PbCl₂</p> <p>2M HCl 約3mlを注ぐことによってろ紙上の沈殿を洗う。別の試験管をロートの下に置き、2~3mlの熱湯を注ぐ。得られたろ液を再び加熱し、ろ紙上に注ぐことによってPbCl₂を十分に溶出させる。この操作を3回ほど繰り返す。（これにより、できる限り損失なくPb²⁺を回収する。）</p>		<p>F1</p> <p>HClを1~2滴加えて、第1属金属イオンが残っていないことを確認する。（第2属以降の分析を行うとき、Ag⁺、Hg₂²⁺が含まれてはならない。）</p> <p>この溶液を第2属以降の系統分析試料とする。</p>
<p>P2 AgCl, Hg₂Cl₂</p> <p>ろ紙上に湯を注ぎ、残っているPbCl₂を十分に洗い流す（洗液は不要）。ロートの下に空の試験管を置き、ろ紙上に6M NH₄OHを2ml注ぎAgClを溶かす。（銀アンモニア錯イオン[Ag(NH₃)₂]⁺として溶出させる）。</p>	<p>F2 Pb²⁺</p> <p>液を2つの試験管に分ける。</p> <p>一方に、3M H₂SO₄を1~2ml加え、白色沈殿としてPbSO₄が析出することを確認する（注3）。</p> <p>もう一方には、K₂CrO₄溶液を滴下し、PbCrO₄の黄色沈殿の生成を確認する。</p> <p style="text-align: center;">(Pb)</p>	
<p>P3 Hg（黒色の微粒子）、Hg(NH₂)Cl（白色）</p> <p>Hgが存在するならば、アンモニア水を加えるとただちに黒変する（生成物は2種の混合物であるが、全体としては黒く見える）。</p> <p style="text-align: center;">(Hg)</p>	<p>F3 [Ag(NH₃)₂]⁺（注1）</p> <p>フェノールフタレインを1滴加えて発色させる。これに6M HNO₃を酸性になる（赤色が消える）まで滴下する。Agが存在すればAgClが生成するため、白濁する（注2）。</p> <p style="text-align: center;">(Ag)</p>	

- 1) HNO₃を加えずに白濁することがあるが、これはPb(OH)Clが析出したものである。
- 2) AgClは日光など、光を照射するとしだいに黒く変化する。
- 3) PbSO₄の沈殿は非常に微細で少量のため見えにくい。溶液を放置しておくとき白色沈殿が試験管の底に集まるので検出しやすくなる。

第2 属金属イオンの分離・確認

(1) Pb^{2+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} と硫化水素 (H_2S) との反応



硫化水素を通す前に、第1属金属イオンの分属試薬としてHClを加えている。これは試料溶液を酸性にしておくという重要な意味がある。第3属の Al^{3+} や Fe^{3+} および第4属金属イオン (Ni^{2+} , Zn^{2+} など)は溶液が酸性ならば硫化水素を通して沈殿しないが、アルカリ性ならば沈殿してしまう。第1属や第2属は、溶液の酸性アルカリ性にかかわらず硫化水素で沈殿する。

硫化水素 (H_2S) の解離は水素イオン濃度によって影響を受ける。溶液が酸性ならば硫化物イオン (S^{2-}) の濃度は低く、アルカリ性ならば濃度が高くなる。

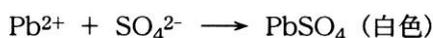


(2) PbS , CuS , Bi_2S_3 と硝酸 (HNO_3) との反応

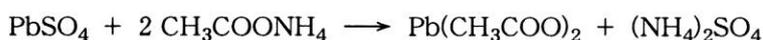


この硫化物の溶解反応は(1)の逆反応により、固体の硫化物をもとの金属イオンに戻し、さらに H_2S を追い出す操作である。

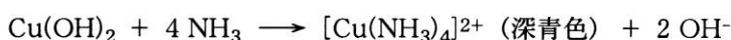
(3) Pb^{2+} と硫酸 (H_2SO_4) との反応



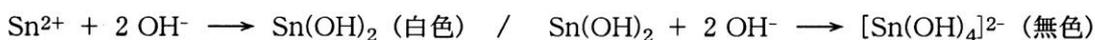
(4) PbSO_4 の溶解および PbCrO_4 の生成反応



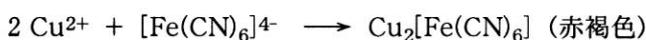
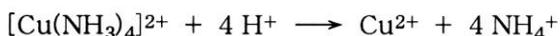
(5) Bi^{3+} , Cu^{2+} とアンモニア水 (NH_4OH) との反応



(6) 亜スズ酸ナトリウム ($\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$) の生成と $\text{Bi}(\text{OH})_3$ との反応



(7) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ の酸性中におけるフェロシアン化カリウム (黄血塩, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) との反応



試料溶液		
<p>試料溶液を試験管に1～1.5mlとる。第1属金属イオンを除去した"F1"の場合、水で2倍に希釈して、H₂Sを充分通気した後、生成した沈殿をろ別する。さらにH₂S水を約3ml注ぐことにより、ろ紙上の沈殿を洗う（H₂S水を用いるのは、水では硫化物が溶出する可能性があるため）。</p>		
<p>P1 PbS, CuS, Bi₂S₃</p> <p>3M HNO₃を2～3ml程度入れた蒸発皿を用意する。ろ紙上に得られた沈殿を、この蒸発皿の液に洗い落とす（ろ紙を裏返しにして行う）。得られた液を加熱し、大部分が溶解したことを確認する。ただし、発煙するようならば直ちに加熱をやめる。表面に現れた黒い固体は、ろ過によって除去する（注1）。</p>	<p>E1</p> <p>H₂Sの通気（再通気）を行う。沈殿が生成した場合はろ過する。この溶液を第3属以降の系統分析試料とする。</p>	
<p>P2</p> <p>硫黄を含む。不要。</p>	<p>E2 Pb²⁺, Cu²⁺, Bi³⁺</p> <p>蒸発皿に移して3M H₂SO₄を1～2ml加えた後、白煙が少々上がる程度まで加熱濃縮する。放冷後、1～2mlの水で洗い流すように試験管に移す（Pb²⁺が多く存在する場合、皿の底に白色粒子が生成する）。生成した沈殿をよくかき混ぜてろ過する。ろ液（F3）は次の操作のために50mlピーカーに受けてから、取りのけておく。</p>	
<p>P3 PbSO₄</p> <p>水で沈殿を洗う（洗液は不要）。</p> <p>ろ紙上に3M CH₃COONH₄を均等に約2ml注ぎ溶解させ、溶液を試験管にとる。この溶液に3M K₂CrO₄を滴下してPbCrO₄の黄色沈殿が生成することを確認する。</p> <p style="text-align: center;">(Pb)</p>	<p>E3 Cu²⁺, Bi³⁺</p> <p>攪拌しながら、アルカリ性になるまで6M NH₄OHを滴下する（これまでの過程でHNO₃またはH₂SO₄を多く加えた場合、容易にアルカリ性にならない）。Cu²⁺が存在する場合、この段階で深青色の[Cu(NH₃)₄]²⁺が生成する（Cuの確認反応の一つ）。また、Bi³⁺が存在する場合、Bi(OH)₃（無色沈殿）が生成するので、これをろ別する（注2）。そのろ液（F4）は取りのけておく。</p>	
	<p>P4 Bi(OH)₃</p> <p>水で沈殿を洗う（洗液は不要）。試験管に1M SnCl₂を1滴とり、これに3M NaOHを加え、亜スズ酸ナトリウム溶液Na₂[Sn(OH)₄]を調製する（SnCl₂溶液にNaOHを滴下すると、まず白色沈殿Sn(OH)₂を生じる。さらにNaOHを加えていくと再び無色透明の液が得られる）。この溶液をろ紙上の沈殿に注ぐとBiが析出し、黒色となる。</p> <p style="text-align: center;">(Bi)</p>	<p>E4 [Cu(NH₃)₄]²⁺（深青色）</p> <p>ろ液の一部を別の試験管にとる。これに6M CH₃COOHを加えて酸性にした（深青色が消えた）後、1M K₄[Fe(CN)₆]を滴下してCu₂[Fe(CN)₆]の赤褐色沈殿の生成を確認する。</p> <p style="text-align: center;">(Cu)</p>

- 1) 硫化物の溶解によりH₂Sが発生する。この反応の終了は、酢酸鉛紙を（少し湿らせ）蒸発皿上にかざしても黒変しないことで確認できる。
- 2) 水酸化ビスマス(Ⅲ) Bi(OH)₃の沈殿は半透明に浮遊していて見えにくい。

第3 属金属イオンの分離・確認

(1) Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} とアンモニア水 (NH_4OH) との反応



アンモニア水を加える際に塩化アンモニウム (NH_4Cl) をあらかじめ加えておくと、アンモニアの解離 ($\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$) が抑制されるため、加えたアンモニア水に対して必要以上にpH値が大きくなる (緩衝作用)。この方法を用いると、例えば第6属の Mg^{2+} の沈殿生成を抑制し、また、 Cr^{3+} に対してアンモニア錯イオンが形成しない。したがって、第3属金属イオンの分離には不可欠である。

(2) $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ の塩酸 (HCl) による溶解反応



また、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ と $\text{Al}(\text{OH})_3$ は過剰のアンモニア水 (NH_4OH) や水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液にも次式のように溶解する。



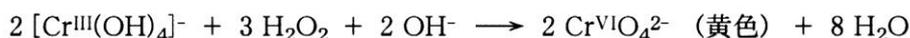
(3) Fe^{3+} とフェロシアン化カリウム (黄血塩, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) との反応



(4) Fe^{3+} とチオシアン酸カリウム (KSCN) との反応



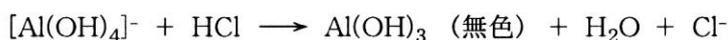
(5) $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ の塩基性条件下での過酸化水素 (H_2O_2) による酸化反応



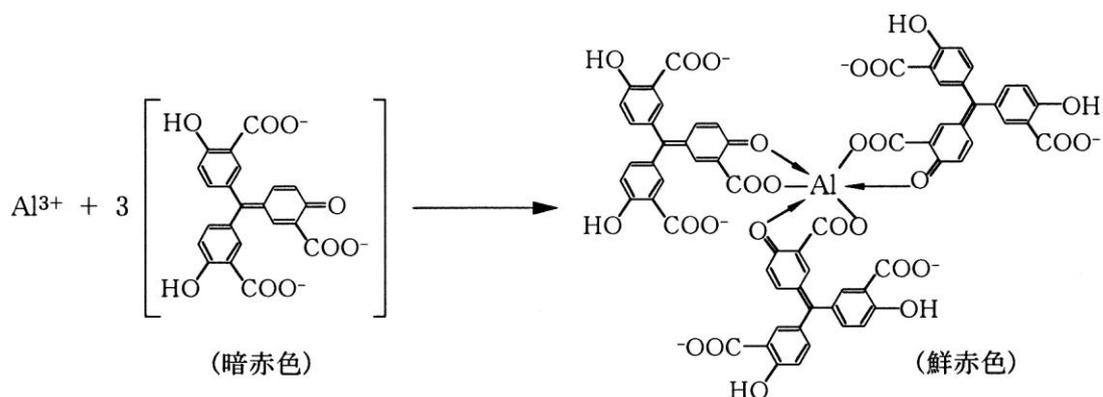
(6) CrO_4^{2-} の酢酸酸性条件下での酢酸鉛 ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) との反応



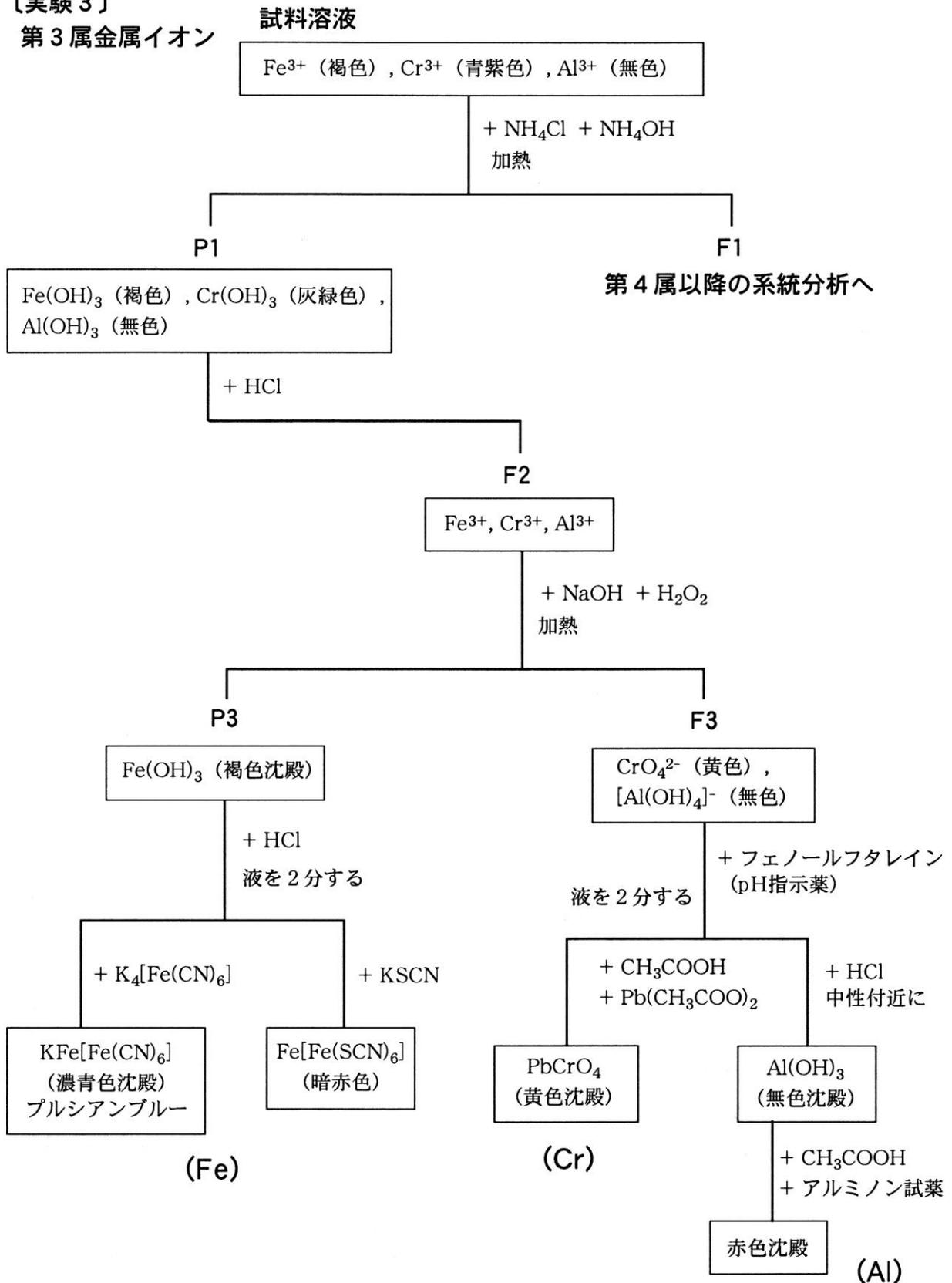
(7) $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ と塩酸 (HCl) との反応



(8) Al^{3+} とアルミノン試薬 (アウリントリカルボン酸トリアンモニウム塩) との反応



〔実験3〕
第3属金属イオン



〔課題〕

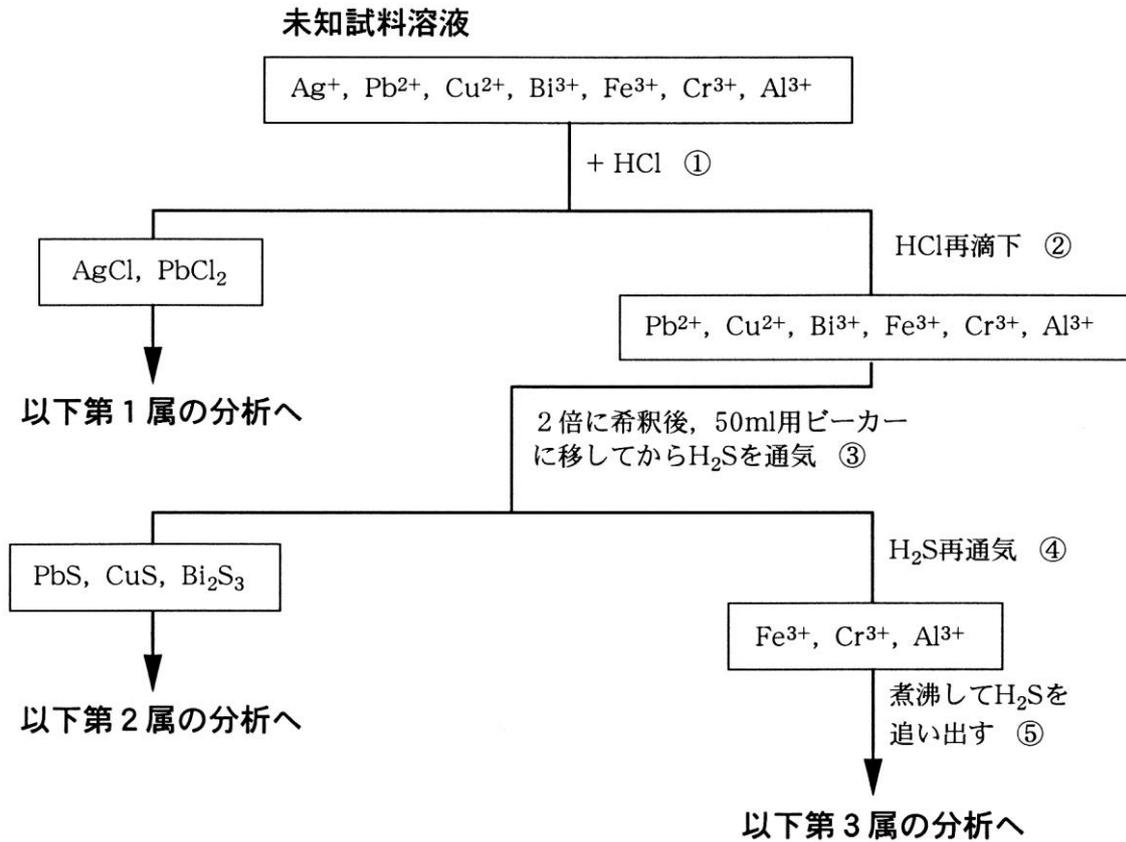
1. Fe³⁺とAl³⁺の分離は、化合物のどのような性質を利用しているのか。

<p>試料溶液 (1~2属の分属を行った後の溶液を用いる場合は、試料溶液をビーカーに入れ、加熱することによってH₂Sを追い出す。H₂S除去の確認法：湿らせた酢酸鉛紙をビーカーの上にかざし、H₂Sが存在すれば黒変する。沈殿が生成した場合、それは第2属陽イオンの硫化物であるので、ろ過によって除去する)。試料溶液約1mlを50ml用ビーカーにとる。これに3M NH₄Clを1ml加えた後、その液をガラス棒で攪拌しながら6M NH₄OHを滴下してアルカリ性にする。これを弱火で煮沸し、放冷後ろ過する。ビーカーに付着した沈殿は水を加えてろ紙上に回収する。</p>	
<p>P1 Fe(OH)₃, Cr(OH)₃, Al(OH)₃</p> <p>水で沈殿を洗う(洗液は不要)。ろ紙上に6M HClを2ml滴下しながら、沈殿を攪拌し溶解する。ろ液は次の操作のために蒸発皿にとる。</p>	<p>F1</p> <p>さらに6M NH₄OHを滴下して沈殿が生成しないことを確認し、第4属以降の分析試料とする。(沈殿があればP1と合わせる)</p>
<p>F2 Fe³⁺, Cr³⁺, Al³⁺ 攪拌しながら3M NaOHをアルカリ性になるまで加えた後、さらに2ml添加する。この段階で水酸化鉄(III) (Fe(OH)₃) の褐色沈殿があればFeの存在を示す。続いて3% H₂O₂を1ml添加し、煮沸した後、ろ過する。Cr³⁺はH₂O₂で酸化すると黄褐色になる。緑みを帯びていたり、黄色が薄い場合には、酸化が不十分であるので、H₂O₂を追加してさらに煮沸する。</p>	
<p>P3 Fe(OH)₃</p> <p>水で沈殿を洗う(洗液は不要)。沈殿上に2~3mlの6M HClを加え、溶出液を2分する。一方には、1M K₄[Fe(CN)₆]を1滴加える。Fe³⁺が存在すれば濃青色沈殿(プルシアンブルー)を生成する(注1)。もう一方には、1M KSCNを1滴添加する。血液のような暗赤色を呈すればFe³⁺の存在を示す。</p> <p style="text-align: center;">(Fe)</p>	<p>E3 CrO₄²⁻, [Al(OH)₄]⁻</p> <p>十分に冷却した後、フェノールフタレインを1滴加えて赤色とし、液を2分する(色が消えた時は、再度フェノールフタレインを加えて赤くする)。(注2)</p> <p>6M CH₃COOHを加えて酸性(赤色が消える)とし、1M Pb(CH₃COO)₂を加える。PbCrO₄の黄色沈殿が生成すれば、Crの存在を示す。</p> <p style="text-align: center;">(Cr)</p> <p>攪拌しながら1M HClを滴下していき、中性付近(赤色が消えるあたり)にする。このとき無色沈殿が生成すれば、Alの存在を示す(注3)。HClが過剰であると、沈殿は確認できない。その場合は、2M NH₄OHを1滴ずつ加え、再び中性付近に戻していく。次にこの沈殿をろ別して充分水洗した後、ろ紙上に6M CH₃COOH 2mlを滴下し、沈殿を溶解する。これにアルミニオン試薬を2ml加えると鮮赤色沈殿が生成する(注4)。(Al)</p>

- 1) Feは環境中に多量に存在するので、実験中に試料に混入(汚染)することがある。プルシアンブルーの生成反応は極めて鋭敏なので注意を要する。
- 2) NaOHのアルカリ性が強いと、フェノールフタレインが構造変化して赤色が消える。
- 3) 水酸化アルミニウム Al(OH)₃ は、ほとんど透明な寒天状の“もやっとした”沈殿である。
- 4) アルミニオン試薬による反応は、Fe³⁺およびCr³⁺にも呈色するので注意(鮮やかな赤色はAlに特異的)。

〔実験 4〕

未知金属イオンの分離・検出



注意事項

- (イ) 試料は, 1~1.5ml (与えられた試料の4分の1程度) を各自の試験管に分取して使用する。
残りの試料は, 失敗などによる再実験の際の予備試料として実験終了まで保管しておく。
- (ロ) HCl再滴下②及びH₂S再通気④により, 分属を正確に行う。
- (ハ) 実験手順を認識し, 余分な操作は行わない。必要なる液を間違えて捨てない。
- (ニ) 危険防止のため, 加熱操作には1~2cmの弱火を用いる。また保護メガネを着用する。
- (ホ) 金属イオンの確認は, それぞれのイオンに固有な反応によって行う。第2属ではBi(OH)₃の沈殿, 第3属ではAl(OH)₃の沈殿が見えにくいので注意する。
- (ヘ) 十分に洗浄した器具を使用する。
- (ト) 実験は何度繰り返してもよいが, レポート提出締切時刻を午前のクラスは12:00, 午後のクラスは16:00とする。レポートには試料番号を必ず書き, 検出されたイオンも見やすい場所にまとめて記載する。

[実験操作の説明]

- ① 未知試料1~1.5mlを試験管にとり、6M HClを1滴加え、沈殿の有無を調べる。
- (A) 白色沈殿が生成： 第1属金属イオンが含まれているので、【実験1】で行ったようにして第1属金属イオンを完全に沈殿させる。この沈殿をろ過して集め、2M HClで洗浄して洗液をろ液に合わせ、第2属以降の分析用に保存する。以降は、まず第1属（塩化物の沈殿）の分析を行う。その後、②へ進む。
- (B) 沈殿が生じない： さらにHClを2~3滴加える（次の操作のために溶液を酸性にする）。それでも沈殿が見られなければ第1属は入っていないので、第2属以降の分析（③）に進む。
- ② 第1属を除去した後のろ液に6M HClを1滴加え、沈殿が生じない（第1属が残っていない）ことを確認する。次に第2属以降の分析（③）に進む。
- ③ 水で2倍に希釈してから小型ビーカーに移し、H₂Sを通気する。水を加えたときに白濁しても、かまわずH₂Sを通気してよい。これで完全に第2属金属イオンを沈殿させる。（H₂Sの通気操作は教員がドラフト内で行う。各自が小型ビーカーに入れた溶液をドラフトまで持参してH₂Sを通気してもらう。）
- (A) 黑色沈殿が生成： 第2属金属イオンが含まれているので、【実験2】と同じように沈殿をろ過して集め、H₂S飽和水で洗浄して洗液をろ液に合わせ、第3属の分析用に保存する。以降は、まず第2属（硫化物の沈殿）の分析を行う。その後、④へ進む。
- (B) 沈殿が極少量しか生じない： 第2属は存在しないので、微量の黑色沈殿（溶液中に残っていた第1属による沈殿）があればろ過して除去し、第3属の分析（⑤）に進む。
- ④ 第2属を除去した後のろ液を小型ビーカーに入れH₂Sを再通気して、沈殿が生じない（第2属が残っていない）ことを確認する。次に第3属の分析（⑤）に進む。
- ⑤ 第3属分析用のろ液をすべて小型ビーカーに入れて金網上で煮沸し、溶液中に溶けているH₂Sを除去する（湿らせた酢酸鉛紙をピンセットでビーカーの蒸気にかざして、黒変しなくなればよい）。ここで沈殿が生じたときは第2属の硫化物であるので、ろ過して除去する。
- 上記のビーカーの溶液に第3属の分属試薬として3M NH₄Clを1ml加え、さらに6M NH₄OHを溶液がアルカリ性になるまで加える。
- (A) 沈殿が生成： 第3属金属イオンが存在するので、【実験3】で行ったように弱火で煮沸して過剰のアンモニアを除去した後ろ過し、生じた沈殿をろ紙上にすべて集める。以下、第3属（水酸化物の沈殿）の分析を行う。
- (B) 沈殿が生成しない： 第3属は存在しないので、実験を終了する。