

陽イオン定性分析への考察

新潟歯学部 野本 洋子

薩摩林 紘子

Yoko NOMOTO and Koko SATSUMABAYASHI

A Consideration of Qualitative Analysis of Inorganic Cations

(1980年10月31日受理)

日本歯科大学紀要

第 10 号

1981年3月

BULLETIN OF NIPPON DENTAL UNIVERSITY, GENERAL EDUCATION

陽イオン定性分析への考察

化学が物質の学問である限り、学習の中心は物質への理解を深めることであり、理・工・医・歯系の大学で化学実験が一般教育科目としてとり入れられているゆえんでもある。20世紀になって物質を研究するための機器の発達には目ざましいものがあり、分析手段として用いられるようになって、それぞれの目的で成果を発揮しているが、私達の日常生活をとりまく衣・食・住の中の物質は直接人間に触れるものばかりであるから物質に関する基本的な理解を化学反応を通して目で確かめ、肌で感じることはきわめて重要である。この点で本学で一年次前半で行っている無機イオンの定性分析は好ましい題材であるといえる。

元素に関する理論が確立し、理論的に不明なものはないように思えても、實際上類似した性質をもつ元素間の識別やことに溶液中のイオンを識別するには難しいものがある。これまで化学的方法でイオンを確認するための詳しい成書や、学生のための実験書が多く出版され、それぞれの目的で活用されている。ここでは本学でこの分析を一年次の学生への課題として扱ってきた経験をもとにして、限られた時間とスペース及び多数の実験者が同時に実験を進行する場合、公害規制の問題も含め改良したい点を明らかにしながら系統分析のあらましを述べることにする。

分析方法としては原則として生成した沈殿を溶解度の差及び、錯イオンの安定度の差を利用して分離し、最終的にはできるだけ特異試薬による確認を試みるやり方である。

この実験にあたり、特に注意した点は次の通りである。

1. 半微量分析で行う——濃度は 0.1mol 溶液を基準にして 1 回の使用は 10mg 以内のイオン量とする。これにより 100 人が同時に実験を行ったとしても流す水量に対してはるかに下回る排水基準に抑えることができる。
2. 硫化物を生成するために CH_3CSNH_2 溶液を用いる——これは H_2S ガス法に代わるものであるが、実験が初めての学生にとってキップの装置やポンペによる H_2S の発生がいきおい余分なガスを放出するのを避けるためである。5% の CH_3CSNH_2 溶液を必要量加えて綿栓をして加熱することにより分解した S^{2-} を効果的に反応させ、有害な H_2S ガスの離散を最小限にとどめることができる。

3. 遠心分離法を用いる——1.に述べた量で明らかな反応を確認するため口過法による試料のロス避けるためである。3000r.p.m. 程度の小型の遠心機で口紙の目を通る微粒子の沈殿や、微量の沈殿の扱いなど口過法の問題点を解決できるし時間も節約できる。

以上の3つの注意点は相乗効果に期待される部分が多いから、各々独立に取り入れられただけでは十分目的を達することはできない。

系統分析の原理

ここでは排水中に検出されてはならないイオンの練習をやめ、性質を理解する上で重要なイオンに限って学生への課題とする。

試料中の個々の成分を分離しないで特異的に検出できるような試薬は少ないので、沈殿試薬(分族試薬)を用い、溶解度積の差を利用して、イオンを沈殿分離し、次の6つのgroupに分ける。

第Ⅰ族—— Cl^- により、塩化物を沈殿するイオン(Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+})

※ただし Pb^{2+} は PbCl_2 の溶解度が大きいので不完全に沈殿する。

第Ⅱ族—— 0.3NHCl 溶液において、 CH_3CSNH_2 により、硫化物を沈殿するイオン、硫化物が Na_2S_x に溶解するイオン(A類)、溶解しないイオン(B類)とに分けられる。(A類— Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{2+} , B類— Hg^{2+} , As^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{4+})

第Ⅲ族—— NH_4Cl と NH_4OH により、水酸化物を沈殿するイオン(Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+})

第Ⅳ族—— NH_4Cl , NH_4OH アルカリ溶液において CH_3CSNH_2 により硫化物を沈殿するイオン(Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+})

第Ⅴ族—— NH_4Cl , NH_4OH アルカリ性溶液において炭酸塩を沈殿するイオン(Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+})

第Ⅵ族——沈殿試薬(分族試薬)をもたないイオン(NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+})

系統分析を行う際、与えられた sample の色、臭、液性(pH)を調べた後、sampleの一部を取り NH_4^+ (Ⅵ族)の確認反応を行う。但し共存する妨害イオンをとり除くため、あらかじめ NaOH で沈殿物を取り除いておく。

第Ⅰ族の分析

2つの溶液を混合した時沈殿がおこるかどうかは溶解度積の式より予知される。

$K_{sp}=[M]^a[X]^b$ K_{sp} : 溶解度積, $[M]^a[X]^b$: イオン積

- (1) $[M]^a[X]^b < K_{sp}$ 溶液は不飽和, 沈殿は生成せず, また沈殿があれば溶解する。
- (2) $[M]^a[X]^b > K_{sp}$ 溶液は過飽和, すぐ沈殿は生成し, また沈殿があっても溶解しない。
- (3) $[M]^a[X]^b = K_{sp}$ 溶液は飽和, この平衡混合液では沈殿は生成せず, また沈殿があっても溶解しない。

これを第 I 族イオンに適用し, 0.1M Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} 溶液に Cl^- を加えた時の (3) の状態における Cl^- 濃度を求める。

$$Ag^+ : [Ag^+][Cl^-] = K_{sp} = 1.78 \times 10^{-10} \quad [Cl^-] = 1.78 \times 10^{-9} \text{ グラムイオン/l}$$

$$Hg_2^{2+} : [Hg_2^{2+}][Cl^-]^2 = K_{sp} = 2 \times 10^{-18} \quad [Cl^-] = 4.47 \times 10^{-9} \text{ グラムイオン/l}$$

$$Pb^{2+} : [Pb^{2+}][Cl^-]^2 = K_{sp} = 1.0 \times 10^{-4} \quad [Cl^-] = 3.16 \times 10^{-2} \text{ グラムイオン/l}$$

従って Cl^- の濃度が 3.16×10^{-2} グラムイオン/l を超えた時, 理論上は $AgCl$, Hg_2Cl_2 , $PbCl_2$ が全部沈殿することになる。6N-HCl 1 滴 (0.05ml) を加えたとして計算すると, これは 3×10^{-4} グラムイオン/l に相当するからこの時の Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} は

$$Ag^+ : [Ag^+] = \frac{1.78 \times 10^{-10}}{[Cl^-]} = \frac{1.78 \times 10^{-10}}{3 \times 10^{-4}} = 5.93 \times 10^{-7} \text{ グラムイオン/l}$$

$$Hg_2^{2+} : [Hg_2^{2+}] = \frac{2 \times 10^{-18}}{[Cl^-]^2} = \frac{2 \times 10^{-18}}{(3 \times 10^{-4})^2} = 2.22 \times 10^{-9} \text{ グラムイオン/l}$$

$$Pb^{2+} : [Pb^{2+}] = \frac{1 \times 10^{-4}}{[Cl^-]^2} = \frac{1 \times 10^{-4}}{(3 \times 10^{-4})^2} = 1.1 \times 10^3 \text{ グラムイオン/l}$$

ここで一般に上澄液中に残存するイオン量と沈殿量との関係を求めておく。上澄液中に含まれるイオン濃度が 0.1% 程度になった時, 見かけ上は完全に沈殿したと考えられる。この時の沈殿の量は

$$0.1M \times 0.001 = 1 \times 10^{-4}M \quad (0.1 - 1 \times 10^{-4}) / 0.1 \times 100 = 99.9\%$$

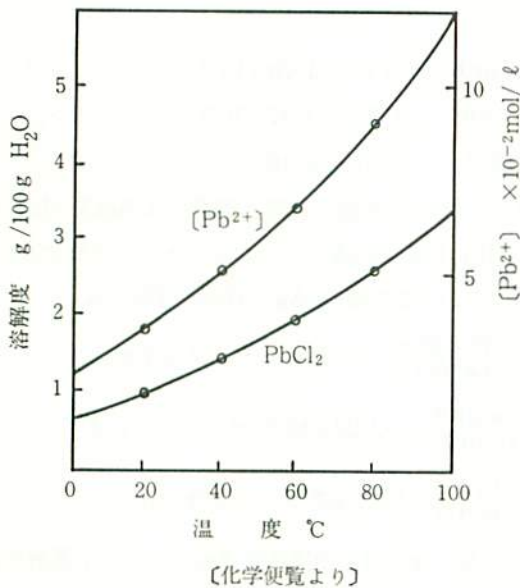
となり, 上澄液中に残るイオンを無視して差し支えない。

一方, 大過剰の Cl^- は, $AgCl_2^-$ などの錯イオンを生じ沈殿を溶かすので, 必要以上に Cl^- を加えてはならない。従って $AgCl$ を沈殿の状態にとどめるため, Pb^{2+} を 1 族で完全に沈殿させることをやめ, 2 族で再度沈殿をつくるのがよいことになる。

操作法, sample 1ml を沈殿管に取り, 6N- HNO_3 を 1 滴加え, 硝酸酸性にする。これは, Bi^{3+} , Sb^{3+} が沈殿してくるのを防ぐためである。6N-HCl を 1 滴加える。 Cl^- イオンの過不足を 1N-HCl で確認しながら沈殿を熟成させ, 遠心分離の常法に従って沈殿を洗浄, 分離する。 $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl$, $Hg_2^{2+} + 2Cl^- \rightarrow Hg_2Cl_2$, $Pb^{2+} + 2Cl^- \rightarrow PbCl_2$ によ

て生じた白色沈殿を PbCl_2 の溶解度が温度依存性の大きいことを利用して、熱湯でとかし出す(注)。残った AgCl , Hg_2Cl_2 は $6\text{N-NH}_4\text{OH}$ で処理すると、 AgCl は錯体 ($\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$) として溶解し、 Hg_2Cl_2 は ($\text{Hg}+\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}$) が生じ全体が黒くみえるのでわかる。分離された $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ は 6N-HNO_3 で酸性にして AgCl の白色沈殿をみる。熱湯で分離された PbCl_2 の溶液は $6\text{N-CH}_3\text{COONH}_4$ 1滴、 $1\text{N-K}_2\text{CrO}_4$ 1滴を加えることにより黄色沈殿、 PbCrO_4 を生ずるから確認できる。

(注) PbCl_2 の溶解度及び $[\text{Pb}^{2+}]$ の温度による変化は次のようになる。



これより、 0.1M Pb^{2+} soln では 86°C 以上で沈殿を生じない。

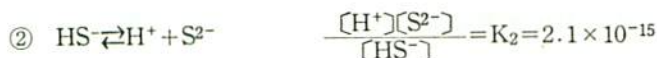
第 II 族の分析

ある金属イオンが S^{2-} により硫化物として沈殿するためには、金属イオンと S^{2-} とのイオン積が硫化物の溶解度積 K_{sp} より大きくなければならない。 $[\text{M}^{2+}][\text{S}^{2-}] > K_{sp}$ (2価金属イオンの場合) K_{sp} は金属の種類によって右表の如く異なるので S^{2-} の濃度を調整することにより、溶解度の差を利用して第 II 族イオンのみを硫化物として沈殿させる。ここで用いる S^{2-} は CH_3CSNH_2 を加水分解して生じる H_2S から得る。

硫化物	溶解度積 (K_{sp})
PbS	1×10^{-28}
CuS	6×10^{-36}
CdS	2×10^{-28}
Bi_2S_3	5×10^{-28}
HgS	4×10^{-53}
SnS_2	1×10^{-25}
NiS	3×10^{-19}
ZnS	2×10^{-24}
CoS	4×10^{-21}



H_2S は弱酸で 2 段階の解離平衡にあり、 18°C において次のような解離定数を持つ。



同じ溶液中ではこの 2 つの平衡は同時に成立している。従って $K_1 K_2 = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]}$
 $[\text{S}^{2-}] = K_1 K_2 [\text{H}_2\text{S}] \times \frac{1}{[\text{H}^+]^2}$ よって $[\text{S}^{2-}]$ は $[\text{H}^+]$ により調節される。 $[\text{H}^+]$ を変化させると、 $[\text{S}^{2-}]$ もこれに従って変化し、適当な pH を選ぶことにより、硫化物の溶解度積の大小から、第 II 族、IV 族などの分離がなされる。たとえば $0.3\text{N}[\text{H}^+]$ とすると、 H_2S の飽和濃度は約 0.1M だから $[\text{S}^{2-}] = (9 \times 10^{-8}) \cdot (2.1 \times 10^{-15}) \times 0.1 \times \frac{1}{(0.3)^2} = 1.2 \times 10^{-22}\text{M}$ 、従って、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} の 0.3N HCl 溶液に H_2S を飽和したとして、溶液限界の $[\text{Cd}^{2+}]$ 、 $[\text{Zn}^{2+}]$ を計算すると、

$$[\text{Cd}^{2+}] = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{S}^{2-}]} = \frac{2 \times 10^{-28}}{1.2 \times 10^{-22}} = 1.67 \times 10^{-6} \text{ グラムイオン/l} = 1.87 \times 10^{-4}\text{g/l}$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{S}^{2-}]} = \frac{2 \times 10^{-24}}{1.2 \times 10^{-22}} = 1.67 \times 10^{-2} \text{ グラムイオン/l} = 1.08\text{g/l}$$

又、 0.1M Cd^{2+} 溶液は Cd に換算して 11.24g/l 、 0.1M Zn^{2+} 溶液は Zn に換算して 6.54g/l であるからイオンを 6 種だけ混合した溶液を 1ml としたとすれば $\text{Zn } 1.09\text{g/l}$ となり、ほとんど溶液中に残ることがわかる。以上より、 Cd^{2+} は沈殿するが、 Zn^{2+} は沈殿しない。このようにして溶液の酸濃度を適当に選ぶことにより、特定の金属イオンだけを硫化物として沈殿させることができる。

金属硫化物生成の塩酸性限度

硫化物	塩酸濃度		pH
	(N)	(%)	
PbS	0.31	1	0.68
CuS	7.5	24	
CdS	0.7	2.5	0.15
Bi_2S_3	2.5	8.5	
HgS	7.5	24	1.7
As_2S_3	12	37	
Sb_2S_3	3.7	12.5	3
SnS_2	2.5	8.5	
SnS	0.31	1	0.68
ZnS	0.02	0.08	
CoS	10^{-3}		3
NiS	10^{-3}		3
FeS	10^{-4}		4
MnS	10^{-4}		4

操作法、I族を除いた溶液を蒸発濃縮した後、0.3N-HCl 酸性溶液にする(註)。これに5% CH_3CSNH_2 を5滴加えた後、綿栓をして加熱し、冷却、遠心分離する。水を1ml 加え同様な操作を繰り返し、沈殿を一緒にする。(PbS, CuS, CdS, Bi_2S_3 , HgS, As_2S_3 , Sb_2S_3 , SnS_2) この沈殿を1N-HCl 1滴, 6N- NH_4Cl 1滴, 5% CH_3CSNH_2 5滴を含んだ水1ml で洗浄した後, Na_2S_x 1ml を加えて, 加温する。冷却後, 分離した沈殿を水1ml で洗浄する。

この操作でA類を沈殿にB類をイオンに分けることができるがCuS, Bi_2S_3 の微量は Na_2S_x にとれる。

〔A類〕沈殿は6N- HNO_3 の浮遊物を取り除いた後, 溶液を蒸発皿に移し, 6N- H_2SO_4 を加えて, 白煙がはげしく生じるまで濃縮する。これは HNO_3 , HCl の存在により, PbSO_4 の溶解度が増すのを防ぐためである。冷却後, 1ml の水を加え, 沈殿と上澄液に分ける。沈殿は1N- $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 1ml に溶解した後, 3N- K_2CrO_4 を1滴加え, 黄色沈殿を生じたら, Pb^{2+} が存在する(PbCrO_4)。上澄液には15N- NH_4OH を5滴加え, コロイド状, 白色沈殿を生じたら, 更に2滴過剰に加え, 遠心分離する。沈殿はシンコニ- HI で Bi^{3+} の存在を確認する(無色—橙色)。一方, $\text{Bi}(\text{OH})_2$ を取り除いた上澄液を2分する。

① 6N- H_2SO_4 を Cu^{2+} の青色が消えるまで加え, 酸性を確認した後, Fe粉少量を加え, H_2 の発生がおさまるまで加熱する。遠心分離後, 上澄液に5% CH_3CSNH_2 を5滴加え, 湯浴で加熱する。黄色沈殿が生じたら, Cd^{2+} が存在する(CdS)。

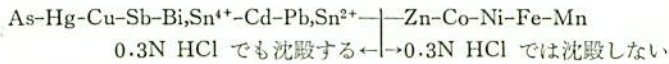
② 1滴のP.P.を加え, 6N- CH_3COOH を赤色の消えるまで加え, 0.1N- $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ を1滴加える。赤かっ色の沈殿が生じたら, Cu^{2+} が存在する($\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$)。

〔B類〕上澄液にP.P.を1滴加え, 液が無色になるまで6N-HClを加える。加温, 冷却し, 遠心分離してB類イオンの沈殿をつくる。この沈殿に12N-HCl 1mlを加え, 攪拌, 遠心分離する。 Sb^{3+} と Sn^{4+} が上澄液に残る。沈殿は水で洗浄した後, 6N- NH_4OH , 3% H_2O_2 を加えると, As^{3+} が上澄液に残る。沈殿を分離した後, 5滴の5% NaClO と1滴の6N-HCl, 1mlの水を加える($\text{HgS} + \text{HClO} + 3\text{Cl}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HgCl}_4^{2-} + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$)。遠心分離し上澄液に1滴の15N- NH_3 及び1滴の1N-KI, 3~7滴の6N-NaOHを加える。かっ色の沈殿を生じれば Hg^{2+} が存在する($\text{OHg}_2\text{NH}_2 \cdot \text{I}$)。Asを含む上澄液は15N- NH_4OH 5滴, マグネシア混液3滴を加えた後, 分離した沈殿に6N- HNO_3 を7滴加えて沈殿を溶解し, 5滴の1N- $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ を加え, 湯浴中で2~3分間加熱する。黄色沈殿が生じたら, As^{3+} が存在する($(\text{NH}_4)_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$)。 Sb^{3+} と Sn^{4+} を含む上澄液は砂浴上でHClを追いつ出すためほとんど乾固するまで加熱する。残渣に6N-

HCl 1 滴, 1N-酒石酸, 水 1ml を加える。この液を 2 分する。酒石酸は Sb^{3+} 確認の際妨害イオンとなる Sn^{4+} をマスクするためである。

- ① 1N- HNO_3 1 滴を加え, チオ硫酸ナトリウムの結晶を一つ入れて加温した時, 橙色の沈殿が生じれば Sb^{3+} が存在する (Sb_2OS_2 の生成, 冷えると灰緑色になる)。
- ② 6N-HCl 3 滴, 金属マグネシウムを少量入れ, 湯浴中で加温し, 溶解する。1 滴の 0.2N- $HgCl_2$ を加える。灰白～黒色沈殿が生じれば Sn^{4+} が存在する (Hg_2Cl_2 (白)+ Hg (黒))。

(注) 多数の金属イオンを含む溶液について系統分析を行なう場合には, 0.3N-HCl 酸性が重要である。0.3N-HCl より酸性が強いと PbS , CdS , SnS は沈殿せず, 又, 酸性が弱いと ZnS , CoS が沈殿する。硫化物が酸が濃くても沈殿する順序を示すと,



液を 0.3N-HCl (pH 0.5~0.6) に調整するには次の計算式で試料溶液量を V ml とし添加する 1N-HCl の量 v ml を知ればよい。

$0.3(V+v)=1 \times v$ 今 sample 量が 1ml ならば, $v=0.43$ となり, 1 滴を 0.05ml とすれば 8.6 滴加えればよい。

第 III 族の分析

金属水酸化物を沈殿するためには, 金属イオン濃度と水酸イオン濃度の積 (イオン積) がその水酸化物の溶解度積より大きくなければならない。 $M^{n+} + nOH^- \rightleftharpoons M(OH)_n$
 $[M^{n+}][OH^-]^n > K_{sp}$ 0.1M Al^{3+} の場合

$$[Al^{3+}][OH^-]^3 > K_{sp} \quad [OH^-]^3 = \frac{K_{sp}}{[Al^{3+}]} = \frac{1.1 \times 10^{-33}}{0.1} = 1.1 \times 10^{-32}$$

$$[OH^-] = 3.32 \times 10^{-11} \text{ グラムイオン/l}$$

$[OH^-]$ が 3.32×10^{-11} グラムイオン/l になった時, 沈殿し始める。この時の pH は 3.5 であるからその後の OH^- の添加は $Al^{3+} + 3OH^- \rightleftharpoons Al(OH)_3$ として水酸化物の生成に使われるので pH はほとんど大きくなならない。この沈殿の析出が完了するのは $[Al^{3+}]$ が $10^{-4}M$ になった時である。その時の pH は $[OH^-]^3 = \frac{K_{sp}}{[Al^{3+}]} = \frac{1.1 \times 10^{-33}}{1 \times 10^{-4}} = 1.1 \times 10^{-29}$ $[OH^-] = 3.32 \times 10^{-10}$ グラムイオン/l pH=4.5 それ以後は OH^- の添加で pH は急に大きくなり, pH が 10 になると沈殿が溶解する $Al(OH)_3 + OH^- \rightleftharpoons Al(OH)_4^-$ 。

又、第Ⅳ族については、たとえば Ni^{2+} は $K_{sp}=3 \times 10^{-19}$ であり pH 9 では $[\text{Ni}^{2+}] = \frac{3 \times 10^{-19}}{(10^{-5})^2} = 3 \times 10^{-9}$ グラムイオン/l となり計算上は完全に沈殿するが、 NH_4Cl を加えると NH_4^+ 塩の共存で $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ を形成し沈殿を生じない。

そこで、第Ⅲ族を水酸化物として沈殿させるためには緩衝溶液 ($\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_3$) を用いて pH を 9 付近に保つ方法がとられる。

操作法、第Ⅱ族を分離した溶液は H_2S を完全に追い出してから ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ をつけた口紙で確認する)、水を加え、1ml とする。5.5N- NH_4Cl (註1) 1滴、15N- NH_4OH 5滴、 Br_2 (註2) を5滴加え、煮沸、冷却、遠心分離する。沈殿を 5.5N- NH_4Cl 1滴、6N- NH_4OH 1滴を含む 1ml の水で洗浄してⅢ族の沈殿をつくる ($\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{MnO}(\text{OH})_2$)。沈殿に水 1ml を加え、6N- NaOH 5滴、3% H_2O_2 10滴を加え、煮沸、攪拌する。冷却後、遠心分離する。沈殿を 1ml の水で洗浄する ($\text{Al}(\text{OH})_3$ 及び $\text{Cr}(\text{OH})_3$ は AlO_2^- 及び CrO_2^- になってとける)。沈殿に水 1ml、6N- HNO_3 6滴、5% $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 1滴を加え、加熱すると Fe^{3+} , Mn^{2+} になってとけるから液を2分する。

① 3% H_2O_2 を加え、1分間加熱する。更に液を2分する。

② 0.1N- $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 1滴を加える。青色沈殿が生じたら、 Fe^{3+} が存在する ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$)。この時、煮沸してはいけない。 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ が自己解離して青色を呈する。

③ 0.1N- NH_4SCN 1滴を加え、赤色になったら Fe^{3+} が存在する ($\text{Fe}(\text{SCN})_3$)。

④ NaBiO_3 粉末を耳かき一杯加える。液が紫色になれば Mn^{2+} が存在する ($\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{MnO}_4^-$)。

AlO_2^- , CrO_2^- を除いた上澄液に P.P. 1滴を加え、赤色が消えるまで 6N- CH_3COOH を加える。更に5滴追加する。液を2分する。

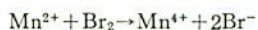
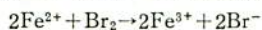
① 0.2% アルミノン溶液2滴、2N- $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 2滴 (アルカリ土類塩を含まないときは不要) を加え、湯浴で加熱する。赤色レーキができれば Al^{3+} が存在する。

② 0.1N- $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 1滴を加え、黄色沈殿を生ずれば Cr^{3+} が存在する (PbCrO_4)。

(注1) NH_4Cl を加える理由

1. 共通イオン効果により、 NH_3 の電離を抑えて OH^- の濃度を小さくする。こうしておかないと第Ⅵ族の Mg^{2+} が $\text{Mg}(\text{OH})_2$ になって沈殿する。
2. Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} の水酸化物沈殿はコロイド状になりやすい。 NH_4Cl のような電解質が共存するとコロイド粒子は凝結して大きな粒子となる。

(注2) Br_2 を加えるのは第Ⅱ族の H_2S により還元されていた Fe^{2+} , Mn^{2+} を酸化するためである。 Fe^{2+} , Mn^{2+} の水酸化物 $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$ は完全には沈殿しない。



(Fe^{2+} は HNO_3 でも酸化されるが Mn^{2+} は酸化されない。 $3\text{Fe}^{2+} + \text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ \rightarrow 3\text{Fe}^{3+} + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$)

第Ⅳ族の分析

CH_3CSNH_2 はアルカリ溶液中では次のように分解する。



0.3N $[\text{H}^+]$ 酸性溶液中での Zn の挙動はすでに述べた。ここで $\text{pH}=8$ (アルカリ性) の場合について考える。

$[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-8}$ であるから $[\text{S}^{2-}] = K_1 K_2 [\text{H}_2\text{S}] \times \frac{1}{[\text{H}^+]^2}$ より $[\text{S}^{2-}] = (1.08 \times 10^{-25}) \times \frac{1}{(1.0 \times 10^{-8})^2} = 1.08 \times 10^{-9}$ グラムイオン/l, 従って溶液中に存在しうる Zn^{2+} の濃度は

$$[\text{Zn}^{2+}] = \frac{2 \times 10^{-24}}{1.08 \times 10^{-9}} = 1.85 \times 10^{-15} \text{ グラムイオン/l}$$

となり、ほとんど溶けていず、 Zn^{2+} はほとんど全部 ZnS として沈殿する。

操作法、第Ⅲ族を分離した液に 5% CH_3CSNH_2 を 5 滴加え、湯浴で加熱、冷却、遠心分離する。沈殿を 5.5N- NH_4Cl 1 滴、6N- NH_4OH 1 滴、5% CH_3CSNH_2 5 滴を含んだ水 1ml で洗浄してⅣ族の沈殿を得る (ZnS , NiS , CoS)。沈殿に 1N-HCl を 1.5ml 加えて、 ZnS をとかした後、遠心分離する。沈殿は水 1ml, 5% NaClO 5 滴, 6N-HCl 2 滴を加えてから、砂浴で乾固寸前まで加熱する (完全に乾固すると CoO が生じ酸にも溶けなくなるので注意)。冷却後、2ml の水を加え、液を 2 分する。

① 2N- $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 2 滴, ジメチルグリオキシム 2 滴を加える。紅色沈殿が生じれば Ni^{2+} が存在する。

② 2N- $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 2 滴, α -ニトロフ- β -ナフトール 2 滴を加え、煮沸し、1N-HCl 1 滴を加える。赤色沈殿を生じたら Co^{2+} が存在する。

Zn を含む上澄液は 3 分して調べる。

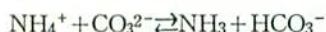
① 0.5% ジエチルアニリン 1 滴, 0.1N- $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 2 滴を加え、橙色沈殿を生じれば Zn^{2+} が存在する。

② ローダミン B 液 1 滴, チオ尿素 3 滴, 0.1N- $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 3 滴を加え、紫色沈殿を生じれば Zn^{2+} が存在する。

- ③ 蒸発皿に移し、 H_2S を追い出す。P.P. を1滴加えて赤色がつくまで6N-NaOHを加える(5滴)。赤色が消えるまで6N- CH_3COOH を加え、5% CH_3CSNH_2 を加え加熱すると ZnS の白色沈殿が生ずる。

第V族の分析

第V族イオンは $(NH_4)_2CO_3$ により、炭酸塩として沈殿する。この時 $[M^{2+}][CO_3^{2-}] > K_{sp}$, $(NH_4)_2CO_3$ は水溶液中では加水分解し、次のような平衡にある。



従って、この溶液に NH_4Cl と NH_3 を加えると NH_4^+ と NH_3 の添加により、平衡をずらして CO_3^{2-} の濃度を調節できる。下表より、 K_{sp} は Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} の場合、ほとんど同じであり、 Mg^{2+} の場合のみ異なっている。それ故、 CO_3^{2-} の濃度を調節し、第V族イオンのみを炭酸塩として沈殿させ、 Mg^{2+} は沈殿しないようにする。

	Ba^{2+}	Sr^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}
CO_3^{2-}	5.1×10^{-9}	2.8×10^{-9}	4.8×10^{-9}	1×10^{-5}
CrO_4^{2-}	1.2×10^{-10}	3.6×10^{-5}	2.3×10^{-2}	
$C_2O_4^{2-}$	2.3×10^{-8}	1.6×10^{-7}	4×10^{-9}	1×10^{-8}
SO_4^{2-}	2.0×10^{-11}	3.2×10^{-7}	1.2×10^{-6}	26.7
OH^-	3.89	9×10^{-4}	5.5×10^{-6}	1.8×10^{-11}

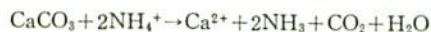
$Mg: [Mg^{2+}][CO_3^{2-}] = K_{sp} = 1 \times 10^{-5}$, $0.1M[Mg^{2+}]$ が $MgCO_3$ となって沈殿し始めるのは $[CO_3^{2-}] = \frac{1 \times 10^{-5}}{0.1} = 1 \times 10^{-4}$ グラムイオン/l, 従ってこの CO_3^{2-} 濃度では $[Ca^{2+}] = \frac{K_{sp}}{1 \times 10^{-4}} = \frac{4.8 \times 10^{-9}}{1 \times 10^{-4}} = 4.8 \times 10^{-5}$ グラムイオン/l でほとんど $CaCO_3$ となり、沈殿している。

従って CO_3^{2-} 濃度 1×10^{-4} グラムイオン/l 以下では第V族イオンのみが沈殿し、 $MgCO_3$ は沈殿しない。

操作法、第IV族を分離した液を蒸発皿に移し H_2S を追い出す。これに5.5N- NH_4Cl (註1) 1滴, 15N- NH_4OH 1滴, 2N- $(NH_4)_2CO_3$ 5滴を加え、湯浴中で加温し、沈殿の沈むのを待って上澄液に2N- $(NH_4)_2CO_3$ を1滴ずつ加えてもはや沈殿を生じなくなったら遠心分離する。沈殿を1mlの水で洗浄する($BaCO_3$, $SrCO_3$, $CaCO_3$)。沈殿に6N- CH_3COOH (註2) を1ml加え、溶解させる。その溶液に6N- CH_3COONH_4 1滴と1N- K_2CrO_4 1滴を加えると $BaCrO_4$ が沈殿するので分離する。この沈殿で炎色反応をし、緑黄色になれば

Ba²⁺ が存在する。BaCrO₄ を除いた上澄液に 6N-H₂SO₄ 1 滴と 15N-NH₄OH を 1 滴加えると Sr²⁺ は SrSO₄ の白色沈殿となる。沈殿と上澄液に分け、沈殿は炎色反応で確認する (Sr²⁺, 紅赤色)。上澄液を 1ml に濃縮し、6N-(NH₄)₂C₂O₄ を 2～3 滴加えると白色沈殿 (CaC₂O₄) を生ずるからこれを分離し、炎色反応で確認する。

(注 1) NH₄Cl を加えないと Mg が Mg(OH)₂, MgCO₃ として沈殿する。しかし、量が多すぎると炭酸塩の分解がおこり、溶解度はかえって増大するので注意しなければならない。



(注 2) 炭酸より強酸である酢酸を加えることにより沈殿をとく。Ba²⁺ のみを BaCrO₄ として沈殿させるように、CrO₄²⁻ の濃度を調整する。CrO₄²⁻ の濃度は [H₃O⁺], すなわち pH によって調整できる。2CrO₄²⁻ + 2H₃O⁺ ⇌ Cr₂O₇²⁻ + 3H₂O [H₃O⁺] が大きいと平衡が右に移り、BaCrO₄ が沈殿しない。又、[H₃O⁺] を小さくしすぎると SrCrO₄ も沈殿するので CH₃COOH-CH₃COONH₄ 緩衝溶液を用い、溶液の pH を 5 に調節する。

第 VI 族の分析

操作法。第 V 族を分離した液に 6N-(NH₄)₂SO₄ 1 滴、6N-(NH₄)₂C₂O₄ 1 滴を加える。白色沈殿を生じたら遠心分離する (第 V 族イオンを完全にとり除くため)。溶液を蒸発皿に移し、6N-HNO₃ を 1ml 加え、蒸発乾固する (アンモニウム塩を追い出すため)。冷却後、1.5ml の水を加え、液を 3 分する。

- ① 0.1N-Na₃Co(NO₂)₆ 1 滴を加え、黄色沈殿を生ずれば K⁺ が存在する。
- ② マグネソン 1 滴、6N-NaOH 2 滴を加え、青色沈殿が生ずれば Mg²⁺ が存在する。
- ③ Mg²⁺ が共存すると Na⁺ の検出反応を妨害するので、Mg²⁺ が存在することが確認されたら次のようにして Mg²⁺ を除いて Na⁺ の確認反応を行う。

飽和 Ba(OH)₂ を加えてアルカリ性とし、1 分間煮沸し、生じた沈殿を遠心分離してとり除く。(NH₄)₂SO₄ を加え、生じた BaSO₄ を分離した後蒸発乾固し、2～3 滴の水で残渣を溶解し、2～3 滴の 0.1N-K[Sb(OH)₆] を加える。白色沈殿を生ずれば Na⁺ が存在する。第 V 族イオンを完全にとり除いた溶液の一部をとり、炎色反応をする。

黄色——Na⁺, 青紫色——K⁺

参 考 文 献

- 1) 化学便覧, 基礎編 I, II, 丸善 (1975)
- 2) 高木誠司, 定性分析化学上・中・下, 南江堂 (1979)
- 3) 阿藤 質, 分析化学, 培風館 (1963)

- 4) 大学の基礎化学実験, 大学一般化学教育会編, 学術図書 (1979)
- 5) 伊藤七郎, 化学実習の指針, 日本歯科大学化学教室編
- 6) Otto Diels, Einführung in die Anorganische Experimentalchemie (1922).
- 7) G. Charlot, Les Reactions Chimiques en Solution (1969).
- 8) Henry Freiser & Quintus Fernando, Ionic Equilibria in Analytical Chemistry (1963).