

# 無機化学実験 レポート

## 陽イオンの反応



2008 年度前期、木曜  
学部・学科 00A00000 シュナツペル

担当: ●●先生

実験日: 200Y 年 M 月 DD 日 天候: 曇り時々雨、室温 18°C、気圧 1003 hPa、湿度 65%

200Y 年 M 月 DD 日 天候: 曇り、室温 21°C、気圧 999 hPa、湿度 62%

レポート提出: 200Y 年 M 月 DD 日



金属陽イオンは、水溶液の条件によって沈殿を形成したり錯イオンを形成して溶解したりする。その条件は金属イオンの種類によって異なる。本実験では第 1 族の  $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  イオン、第 2 族の  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  イオン、第 3 族の  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  イオン、第 4 族の  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$  イオンを試料とし、酸塩基条件を変えたり、硫化水素や陰イオンを加えたりしたときの沈殿・溶解の特性について調べた。それらの結果を基に、無機化学実験三週目に行われる金属陽イオンの系統分析試験についての手順を考察した。

## 初めに

一般に金属原子は最外殻の電子を失い陽イオンに成りやすく、その結果水に溶ける。また、原子の空軌道に他の分子団の対電子が入ることで錯体を形成し水に溶けるものもある。水溶液中の金属陽イオンは水素イオン濃度の条件を変えたり、溶液中に陰イオンを加えたりすることで沈殿を形成する。また、硫黄と結合し硫化物として沈殿を形成するものもある。このとき、金属イオンによって特有の沈殿の色や溶液の色を呈する。

このように、溶液の条件を変えることで、沈殿を形成させたり、沈殿を溶解させたりする操作を繰り返すと、最後には 1 種類のイオンを含む沈殿または溶液が得られる。得られた物質で予想される金属イオン特有の反応が生じたとすれば、その金属が元々の溶液に含まれていたと断定することができる。これを系統分析という。

本実験では塩化物として沈殿してくる第 1 族の銀 (I) イオンと鉛イオン、酸性条件下で硫化物とし

で沈殿する第2族の銅(II)イオンとカドミウム(II)イオン、水酸化物として沈殿してくる第3族の鉄(II)イオンとアルミニウムイオンとクロムイオン(III)、塩基性条件でも硫化物として沈殿する第4族の亜鉛(II)イオン、ニッケル(II)イオンとコバルト(II)イオンについて、水素イオン濃度を変えたり、陰イオンを加えたり硫化水素を通じたりするなどの試験を行い、それぞれに対する陽イオンの反応性について調べた。その結果を基にして、無機化学実験第三回に行われる系統分析テストの実験方法について考察した。

このレポートでは初めに実験全体について共通の実験方法、試料等について述べた後、各陽イオンの族ごとに行った数種の実験の方法および結果と考察について記述する。

## 実験試料と実験手順

試料となる陽イオンは水溶液中で、0.1 mol/L 硝酸銀(I) ( $\text{AgNO}_3$ )、0.1 mol/L 硝酸鉛(II) ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ )、0.1 mol/L 硝酸銅(II) ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ )、0.1 mol/L 硝酸カドミウム(II) ( $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ )、0.1 mol/L 硝酸鉄(III) ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ )、0.1 mol/L 硝酸アルミニウム( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ )、0.1 mol/L 硝酸クロム(III) ( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ )、0.1 mol/L 硝酸亜鉛(II) ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ )、0.1 mol/L 硝酸ニッケル(II) ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ )、0.1 mol/L 硝酸コバルト(II) ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ )を使用した。各試料は滴瓶に保存されていた。

陽イオンを検出するための試薬溶液のうち、12 mol/L 塩酸(HCl)、6 mol/L 塩酸(HCl)、1 mol/L 塩酸(HCl)、6 mol/L 酢酸( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )、15 mol/L アンモニア水( $\text{NH}_4\text{OH}$ )、6 mol/L アンモニア水( $\text{NH}_4\text{OH}$ )、1 mol/L アンモニア水( $\text{NH}_4\text{OH}$ )、0.1 mol/L アンモニア水( $\text{NH}_4\text{OH}$ )、6 mol/L 水酸化ナトリウム(NaOH)水溶液、1 mol/L 水酸化ナトリウム(NaOH)水溶液、1.5 mol/L クロム酸カリウム( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ )水溶液、0.1 mol/L ヨウ化カリウム(KI)水溶液、0.1 mol/L 臭化カリウム(KBr)水溶液、0.1 mol/L 塩化ナトリウム(NaCl)水溶液、3% 過酸化水素水( $\text{H}_2\text{O}_2$ )、0.1% フェノールフタレイン(1/1 水・メタノール溶液)、0.1 mol/L 硝酸アンモニウム( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ )水溶液、1 mol/L 酢酸アンモニウム( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ )水溶液、1 mol/L 炭酸アンモニウム( $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ )水溶液、飽和塩化アンモニウム( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )水溶液、0.05 mol/L 酢酸鉛( $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ )水溶液、0.025 mol/L ヘキサシアノ鉄(II)酸カリウム( $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ )水溶液、0.03 mol/L ヘキサシアノ鉄(III)酸カリウム( $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ )水溶液、0.2% アルミノン試薬、0.1 mol/L チオシアン酸アンモニウム( $\text{NH}_4\text{NCS}$ )水溶液、0.5% ジエチルアニリン、1% ジメチルグリオキシム、0.1%  $\alpha$ -ニトロソ- $\beta$ -ナフトールは滴瓶に保存されていた。0.2 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液と0.2 mol/L アンモニア水はそれぞれ1 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液と1 mol/L アンモニア水を精製水で五倍に希釈して実験時に調製した。亜硝酸カリウムは粉末固体のものを使用した。

硫化水素は二又管内で硫化鉄と6 mol/L 塩酸を反応させることにより発生させた。ゴム管に接続したガラスの導入管により試料溶液に吹き入れた。硫化水素を発生させる反応はドラフト内で行った。

硫化水素水は精製水2mLに0.1 mol/L 硝酸アンモニウム1滴を加えた後に硫化水素を1分間通じて調製した。

体積の計測は、0.5mL以上の体積はメスシリンダーにより計測した。滴瓶に保存されていた試料

および試薬溶液は滴瓶付属のスポイトの一滴を単位として計測した。約 22 滴が 1mL であったので、一滴は約 45  $\mu$ L である。

すべての溶液反応は尖形管内でおこなった。尖形管の加熱は湯煎によりおこなった。尖形管内に生じた微小な沈殿を分離するときには卓上遠心分離器を用いて遠心分離した。3000rpm (遠心器目盛り 5) で 2 分間遠心した。

## 実験 1、第 1 族の銀(I)イオンと鉛イオン

### 実験1全体の目的

第1族の銀(I)イオンおよび鉛イオンは陽イオンの系統分析において、塩化物イオンを加えることにより最初に沈殿として分離される陽イオンである。これらの陽イオンに対しハロゲンおよびアンモニア、クロム酸イオン( $\text{CrO}_4^{2-}$ )に対する沈殿と溶解の性質について調べた。

### ①: 塩化物イオンに対する反応

#### 実験方法

2本の尖形管の一方に 0.1 mol/L 硝酸銀(I)、他方に 0.1 mol/L 硝酸鉛(II)をそれぞれ 5 滴取った。1 mol/L の塩酸を硝酸銀(I)試料には 2 滴、硝酸鉛(II)試料には 3 滴加え攪拌した後、両方の尖形管を 5 分間温浴加熱した。

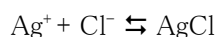
#### 結果

硝酸銀(I)溶液は無色透明であった。1 mol/L 塩酸を 1 滴加えると白色の沈殿が生じ、沈殿は自重により尖形管の底に沈んだ。2 滴目を加えてもそれ以上沈殿は増えなかった。硝酸銀(I)試料を 10 分加熱すると沈殿はかすかにピンク色に変色し、濁っていた上清は透明になった。

硝酸鉛(II)溶液は無色透明であった。1 mol/L 塩酸 1 滴を加えると白色の沈殿が生じこの沈殿は自重で底に沈んだ。2 滴目を加えると沈殿は増加し、合計 3 滴加えた。5 分間加熱すると白色沈殿で濁っていた上澄みは透明になった。

#### 結論・考察

1 mol/L の塩酸を加えたときに生成した白色沈殿は銀(I)イオンと鉛(II)イオンとの塩化物である。



温浴加熱すると塩化鉛の沈殿は溶解するはずであるが(文献 2、p94)今回の実験では沈殿は完全に溶解しなかった。上澄みのみが濁った状態から透明に変化した。上澄みに漂っていた沈殿が溶解したものと考えられる。

## ②: 塩化物沈殿の塩酸に対する溶解

### 実験方法

①で加熱した尖形管二本を放冷した後に 2 分間遠心し、上清を捨て、それぞれの尖形管に 12 mol/L 塩酸 5 滴を加えた。硝酸銀 (I) 試料の尖形管のみを 10 分間加熱した。両方の試料を精製水で約 4 倍に希釈した。

### 結果

硝酸銀 (I) 試料を遠心後した後の沈殿に 12 mol/L の塩酸を加えると、3 滴目で沈殿が紫色を呈してきた。合計 5 滴加えても沈殿は溶けなかった。尖形管を湯浴加熱すると、沈殿は溶解して次第に小さくなり、10 分後には目視による判定では大きさが約三分の一になった。精製水で約 4 倍に希釈しても変化はなかった。

硝酸鉛 (II) 試料を遠心後した後の沈殿に 12 mol/L の塩酸を加えていくと 3 滴目を加えたときに沈殿が溶けて小さくなり合計 5 滴加えたときに完全に溶解し無色透明になった。精製水で約 4 倍に希釈しても変化はなかった。

### 結論・考察

塩化銀および塩化鉛の沈殿は、塩酸を加えると錯イオンを形成するので、硝酸銀 (I) 試料では沈殿が溶解して小さくなり、硝酸鉛 (II) 試料では完全に沈殿が溶解した。



## ③: アンモニア水による塩化銀および塩化鉛の溶解

### 実験方法

2本の尖形管の一方に 0.1 mol/L 硝酸銀 (I)、他方に 0.1 mol/L 硝酸鉛 (II) をそれぞれ 5 滴とった。それぞれに 1 mol/L 塩酸 3 滴を加え攪拌した後、それぞれに 6 mol/L アンモニア水 5 滴を加えて攪拌した。硝酸銀 (I) 試料に 0.1% フェノールフタレイン溶液を 1 滴加えた。硝酸鉛 (II) 試料は 2 分間遠心した後に上澄みを別の尖形管にピペットで移し、そこに 0.1% フェノールフタレイン溶液を 1 滴加えた。両方の試料にフェノールフタレインの赤紫色が消えるまで 1 mol/L 塩酸を加えた。

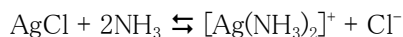
### 結果

1 mol/L 塩酸を加えた後に生じた塩化銀の白色沈殿は 6 mol/L アンモニア水 5 滴を加えた後に溶解し溶液は無色透明になった。0.1% フェノールフタレイン溶液を 1 滴加えると溶液は赤紫色に変色した。1 mol/L 塩酸を 1 滴加えると、入れた直後には沈殿が生じたが攪拌するとそれは溶け、溶液は赤紫色透明のままであった。さらに塩酸を加えていくと次第に溶けない沈殿が発生し、合計 5 滴加えたときには溶液は赤紫色でそこに沈殿が沈んだ。さらに塩酸を加えていくと赤紫色は次第に薄くなり沈殿の量が増え、合計 18 滴加えたときに上澄みは無色透明になり尖形管の底には白色沈殿が沈んだ。

1 mol/L 塩酸を加えた後に生じた塩化鉛の白色沈殿は 6 mol/L アンモニア水 5 滴を加えた後に攪拌しても溶解しなかった。遠心後の上澄みに 0.1% フェノールフタレイン溶液を加えると溶液は赤紫色に変色した。1 mol/L 塩酸 11 滴を加えると溶液は無色透明になったが、沈殿は生じなかった。

### 結論・考察

硝酸銀 (I) 試料では、6mol/L アンモニア水を加えたときに塩化銀の沈殿は溶けた。このとき銀 (I) イオンにアンモニアが配位結合し直線形の錯イオンを形成している(文献 3、p171)。



ここにフェノールフタレインを加えたとき溶液の色は赤紫色であったため、溶液の pH は約 9 より大きい塩基性であった。1 mol/L 塩酸を加えていくと溶液の塩化物イオン濃度が上昇し上記の化学反応式の平衡が左にずれるので塩化銀の白色沈殿を生じた。

塩化鉛 (II) はアンモニア水に溶けないので沈殿は溶解しなかった。遠心後の上清に鉛(II)イオンは含まれないので、1 mol/L 塩酸を加えても沈殿は生じなかった。

### ④: 銀 (I) イオンおよび鉛 (II) イオンのハロゲンに対する反応

#### 実験方法

3 本の尖形管それぞれに 0.1 mol/L 硝酸銀 (I) 溶液 5 滴をとり、0.1 mol/L 塩化ナトリウム 3 滴または 0.1 mol/L 臭化カリウム 3 滴または 0.1 mol/L ヨウ化カリウム 3 滴を加え攪拌した後、約 10 分加熱した。

3 本の尖形管それぞれに 0.1 mol/L 硝酸鉛 (II) 溶液 5 滴をとり、0.1 mol/L 塩化ナトリウム 5 滴または 0.1 mol/L 臭化カリウム 5 滴または 0.1 mol/L ヨウ化カリウム 3 滴加え攪拌した後、湯煎により約 10 分加熱した。

#### 結果

硝酸銀 (I) 溶液 5 滴に塩化ナトリウム溶液 3 滴を加えると白色沈殿が生じた。加熱すると沈殿は桃色を呈した。

硝酸銀 (I) 溶液 5 滴に臭化カリウム溶液 3 滴を加えると、かすかに黄色みを帯びた白色の沈殿が生じた。加熱すると沈殿は薄紫色を呈した。

硝酸銀 (I) 溶液 5 滴にヨウ化カリウム溶液 3 滴を加えると、淡黄色の沈殿が生じた。加熱すると沈殿は暗黄色を呈した。

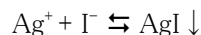
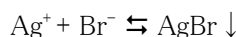
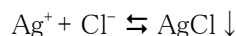
硝酸鉛 (II) 溶液 5 滴に塩化ナトリウム溶液 5 滴を加えても変化は生じず溶液は無色透明のままであった。加熱しても変化は無かった。

硝酸鉛 (II) 溶液 5 滴に臭化カリウム溶液 5 滴を加えると、白色沈殿が生じた。加熱しても沈殿に変化はなかった。

硝酸鉛 (II) 溶液 5 滴にヨウ化カリウム溶液 3 滴を加えると、黄色の沈殿が生じた。加熱しても沈殿に変化はなかった。

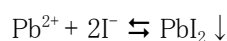
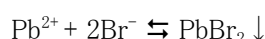
**結論・考察**

硝酸銀(I)に塩化ナトリウムおよび臭化カリウム、ヨウ化カリウムを加えたときに発生した白色および淡黄色、黄色の沈殿はそれぞれ、塩化銀、臭化銀、ヨウ化銀である(文献 2、p100)。

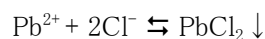


これらハロゲン化銀の沈殿は加熱により一部が  $\text{Ag}_2\text{O}$  の暗褐色沈殿となったため塩化ナトリウムを加えた試料では桃色に、臭化カリウムを加えた試料では薄紫に、ヨウ化カリウムを加えた試料では暗黄色に変色したと考えられる。

硝酸鉛(II)に臭化カリウム、ヨウ化カリウムを加えたときに発生した白色および黄色沈殿は臭化鉛およびヨウ化鉛である。



鉛(II)イオンに塩化物イオンを反応させると、塩化鉛の白色沈殿が形成される。



常温では 1g の塩化鉛は 135g の水に溶解する。今回の実験では

$$[\text{Pb}^{2+}] = 0.1 \text{ mol/L} \times 5 \text{ 滴} / (5 \text{ 滴} + 5 \text{ 滴}) = 50 \text{ mmol/L}$$

$$[\text{Cl}^-] = 0.1 \text{ mol/L} \times 5 \text{ 滴} / (5 \text{ 滴} + 5 \text{ 滴}) = 50 \text{ mmol/L}$$

生成する塩化鉛は約 25 mmol/L で 塩化鉛の分子量が 278.2 であるから

$$25 \text{ mmol/L} \times 45 \text{ } \mu\text{L} \times 10 \text{ 滴} \times 278.2 = 3.12 \times 10^{-3} \text{ g}$$

450  $\mu\text{L}$  あたり  $3.1 \times 10^{-3} \text{ g}$  である。この濃度は沈殿が発生する濃度には至っていないので、今回の実験では沈殿が発生しなかった。

実際、溶解度積を比較しても塩化鉛は  $K_{\text{sp}} = 1.6 \times 10^{-5}$  でヨウ化鉛は  $K_{\text{sp}} = 7.1 \times 10^{-9}$  (文献 4、p426) であり塩化鉛は沈殿を形成しにくいことが分かる。

**⑤: クロム酸イオンに対する反応****実験方法**

2本の尖形管に 0.1 mol/L 硝酸銀(I)溶液または硝酸鉛(II)溶液をそれぞれ 2 滴とった。それぞれに精製水 1 mL を加えた。それぞれに 1.5 mol/L クロム酸カリウム水溶液 2 滴を加え攪拌した。

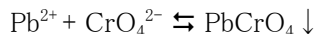
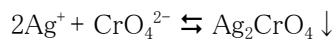
**結果**

硝酸銀(I)試料ではクロム酸カリウム水溶液を加えると血褐色沈殿が生じた。約一時間静置すると沈殿は底に沈み、上澄み液は黄褐色透明であった。

硝酸鉛(II)試料ではクロム酸カリウム水溶液を加えると鮮やかな黄色沈殿が生じた。約一時間静置すると沈殿は底に沈み、上澄み液は黄色透明であった。

**結論・考察**

銀(I)イオンと鉛(II)イオンはクロム酸イオンと反応して赤色および黄色の沈殿を生じる。



クロム酸イオンは様々な反応の指示薬として使用される。たとえば塩化物イオンを定量するモール法 (Mohr method、文献 4、p300) では硝酸銀 (II) により溶液中の塩化物イオンを塩化銀 (II) の形で沈殿させ、沈殿形成の終了をクロム酸イオンとの上記反応式で検出する。

なお、反応後の上澄みの色は溶解しているクロム酸イオンの色である。

## 実験 2、第 2 族の銅(II)イオンとカドミウム(II)イオン

### 実験 2 全体の目的

第 2 族の銅 (II) イオンおよびカドミウム (II) イオンは、系統分析において第 1 族の陽イオンを塩化物として沈殿させた後の溶液に、硫化水素を通じた後に硫化物として沈殿してくる陽イオンである。これらの陽イオンに対して硫化水素および硝酸、塩酸、アンモニア、ヘキサシアノ鉄 (II) に対する沈殿形成と溶液の反応について調べた。

### ①: 銅 (II) イオンに対する硫化水素の反応と硫化銅の酸による溶解

#### 実験方法

尖形管に 0.1 mol/L 硝酸銅 (II) 2 滴をとり、そこに精製水 1 mL を加えた後、硫化水素を一分間通じた。2 分間遠心して上清をスポイトで取り除いた後の沈殿をガラススパチュラで 2 本の尖形管に二分した。片方には 6 mol/L 硝酸 5 滴を加え温浴加熱し、もう一方は 6 mol/L 塩酸 1 mL を加え温浴加熱した。

#### 結果

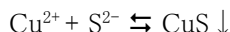
硝酸銅 (II) 水溶液は薄い水色透明であった。硫化水素を 1 分間通じると黒色沈殿が生じた。2 分間遠心すると沈殿は尖形管側面および底に分離された。

上清を捨て二分した沈殿に 6 mol/L 硝酸 5 滴を加えても沈殿は溶けず、上清はごくかすかに黄色みを帯びた透明であった。約 5 分間温浴加熱すると沈殿は元の 5 分の一の大きさまでに溶け、30 分加熱すると完全に溶解し溶液は淡青色透明になった。

もう片方の沈殿に 6 mol/L 塩酸 1 mL を加えても沈殿は溶けず、上清はかすかに青みがかった透明であった。約 10 分間温浴加熱すると上清は黄色みを帯びた透明に変化し、45 分間加熱すると完全に溶け上清は黄色透明になった。

#### 結論・考察

硫化水素を通じたときに生じた黒色沈殿は硫化銅である (文献 2、p103)。



硫化銅は硝酸を加えて加熱すると溶ける。



その結果溶液は銅イオンの淡青色となった。

なお、溶液が黄色みを帯びたのは遊離した硫黄が原因と考えられる。

## ②: カドミウム(II)イオンに対する硫化水素の反応と硫化銅の酸による溶解

### 実験方法

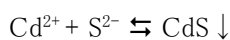
尖形管に 0.1 mol/L 硝酸カドミウム(II) 2 滴をとり、そこに精製水 1 mL を加えた後、6 mol/L 塩酸 1 滴を加え、さらに、硫化水素を一分間通じた。2 分間遠心して上清をスポイトで取り除き尖形管に沈殿を残した。沈殿を洗浄するため、尖形管に硫化水素水 1 mL を加えガラススパチュラで攪拌した後、2 分間遠心した後で上清を捨てた。もう一度この洗浄作業を繰り返した後、沈殿に 6 mol/L の塩酸を 1 mL 加え 5 分間湯浴加熱した。

### 結果

硝酸カドミウム(II) 水溶液は無色透明であった。初めに 6 mol/L 塩酸 1 滴を加えても溶液に変化はなかったが、硫化水素を約 1 分間通じると黄色の沈殿が生じた。硫化水素水で 2 回洗浄しても沈殿に変化はなかった。6 mol/L の塩酸を加えガラススパチュラでかき混ぜると黄色沈殿は溶解し、溶液は無色透明となった。ガラススパチュラの届かない尖形管先端部分の沈殿も 5 分間加熱すると完全に溶解し溶液は無色透明となった。

### 結論・考察

硫化水素を通じたときに生じた黄色沈殿は硫化カドミウムである。



試料の pH を概算してみると、尖形管内には精製水 1 mL、試料 2 滴(約  $45 \mu\text{L} \times 2$ )、6 mol/L 塩酸 1 滴(約  $45 \mu\text{L}$ ) の合計  $1135 \mu\text{L}$  が含まれるから塩酸の濃度は

$$[\text{HCl}] = 6(\text{mol/L}) \times \frac{45(\mu\text{L})}{1135(\mu\text{L})} = 0.237(\text{mol/L})$$

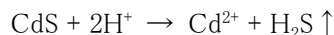
塩酸は強い酸であるから電離度を 1 として考えると、pH は

$$\text{pH} = -\log[H] = -\log[\text{HCl}] = -\log(0.237) = 0.623$$

となる。pH=0.6 の強い酸性条件で CuS は沈殿を形成した。この結果は実験 5 の③で考察する。

硝酸アンモニウムを含む硫化水素水による沈殿の洗浄は、沈殿の粒子を細かく保つためと考えられる。硝酸アンモニウムを使わない硫化カドミウム(II) はコロイド状になり(文献 1、p60)、以降の塩酸との反応の進行が困難になるためと思われる。

硫化カドミウム(II) は濃塩酸に溶解する(文献 3、p185)。



その結果、本実験では加熱後に無色透明になった。硫黄は硫化水素として溶液から出たので、実験 2 の①のように黄色溶液にならなかった。

なお、硫化カドミウム(II) の沈殿は希硝酸と加熱しても溶解する。

## ③: 銅(II)イオンとアンモニア水の反応

### 実験方法





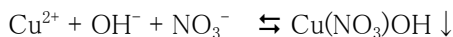
尖形管に 0.1 mol/L 硝酸銅(II) 4 滴をとり、そこに精製水 1 mL を加えた後に、1 mol/L アンモニア水 2 滴を加えた。さらに 6 mol/L アンモニア水 1 滴を加えた。

### 結果

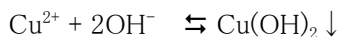
1 mol/L アンモニア水 1 滴を加えると、アンモニア水が溶液に入った直後は濃青色だったが、よく攪拌すると淡青色の沈殿を生じた。合計 2 滴の 1 mol/L アンモニア水を加えると、淡青色の沈殿は自重により尖形管の底に沈んだ。6 mol/L のアンモニア水 1 滴を加えて攪拌すると沈殿は完全に溶解し溶液は濃い青色透明となった。

### 結論・考察

1 mol/L のアンモニア水を加えたときには銅イオンは塩基性塩となり沈殿する。本実験では硝酸銅(II) 溶液であるため下記反応となる(文献 2、p100)。

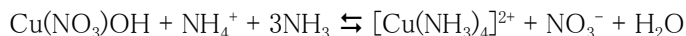


硝酸イオンの無い条件では



の反応となり青色沈殿を生ずる(文献 2、p100)。

6 mol/L アンモニア水 1 滴を加えると沈殿は溶解したが、過剰のアンモニア水が存在する条件では



となり、テトラアンミン銅(II) の錯イオンを形成して溶解し濃青色となっている。

## ④: カドミウム(II) イオンとアンモニアの反応

### 実験方法

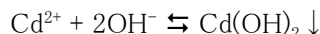
尖形管に 0.1 mol/L 硝酸カドミウム(II) 2 滴をとり、そこに精製水 1 mL を加えた後に、6 mol/L アンモニア水を 3 滴加えた。さらに 15 mol/L アンモニア水 4 滴を加えた。

### 結果

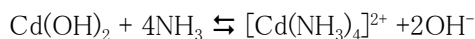
6 mol/L アンモニア水 1 滴を加えると白色沈殿が生じた。2 滴目、3 滴目を加えても沈殿の量は増加しなかった。15 mol/L アンモニア水を 1 滴ずつ加えていくと 1 滴目から沈殿が溶けていき、4 滴目で完全に沈殿は溶解し、溶液は無色透明になった。

### 結論・考察

6 mol/L アンモニア水 1 滴を加えたとき



の反応により白色沈殿が生じた(文献 3、p186)。15 mol/L アンモニア水の付加は過剰にアンモニア水を加えた条件となり、このとき錯イオンを形成し水酸化カドミウム(II) は溶解した。



## ⑦: 銅(II)イオンとカドミウム(II)イオンのヘキサシアノ鉄錯体との反応

## 実験方法

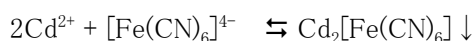
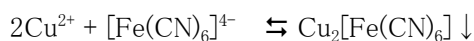
二本の尖形管に 0.1 mol/L 硝酸銅(II)または 0.1 mol/L 硝酸カドミウム(II)をそれぞれ 4 滴とり、そこに精製水 0.5 mL を加えた。各々に 0.025 mol/L ヘキサシアノ鉄(II)酸カリウム水溶液を 10 滴加えた。

## 結果

ヘキサシアノ鉄(II)酸カリウム水溶液を加えると硝酸銅(II)の試料では赤褐色沈殿が生じ、硝酸カドミウム(II)の試料では淡黄色の沈殿が生じた。

## 結論・考察

銅(II)イオンおよびカドミウム(II)イオンはヘキサシアノ鉄(II)カリウムと反応してヘキサシアノ鉄(II)酸銅(II)の赤褐色沈殿およびヘキサシアノ鉄(II)酸カドミウム(II)の白色沈殿を生じる(文献 2、p114、p116)。



本実験では上記の反応により沈殿が生じた。



## 実験 4、第 3 族の鉄(III)イオンおよびアルミニウムイオン、クロム(III)イオン

## 実験 4 全体の目的

第 3 族の鉄(III)イオンおよびアルミニウムイオン、クロム(III)イオンは、系統分析において第 2 族の陽イオンを硫化物として沈殿させた後の溶液をアンモニアで塩基性にしたときに水酸化物として沈殿してくる陽イオンである。これらの陽イオンに対して溶液を酸性または塩基性にしたときの沈殿溶解の性質、ヘキサシアノ鉄(II)イオンおよびチオシアン酸アンモニウムに対する鉄(III)イオンの反応、アルミニウムイオンに対するアルミノン試薬の反応、クロム(III)イオンに対する銀(I)イオンと鉛イオンの反応について調べた。

## ①: 鉄(III)イオンのヘキサシアノ鉄(II)錯体に対する反応

## 実験方法

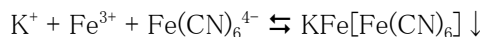
尖形管に精製水 1 mL をとった後、0.1 mol/L 硝酸鉄(III)水溶液 4 滴を入れた。そこに 1 mol/L 塩酸を 2 滴加えた後、0.025 mol/L ヘキサシアノ鉄(II)カリウム水溶液 2 滴を加えた。

## 結果

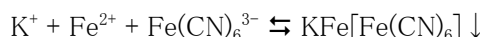
硝酸鉄(III)溶液の色は薄黄色透明であった。塩酸を加えても変化はなかった。レモン色透明のヘキサシアノ鉄(II)カリウムを加えると溶液は濃青色に変化したが、溶液が濃いため、沈殿が生じたかどうかは判断できなかった。約 30 分静置すると尖形管の底に濃青色の沈殿が沈み溶液の上清は濃青色透明であった。

### 結論・考察

この実験で生成した沈殿は以下の反応により生成し、ベルリンブルーと呼ばれる濃青色沈殿である。



鉄(II)イオンにヘキサシアノ鉄(III)カリウム溶液を加えても濃青色の沈殿が生じる。



この沈殿はタンブルブルーとよばれ、ベルリンブルーと同じであると考えられている。



### ②: 鉄(III)イオンとチオシアン酸の対する反応

#### 実験方法

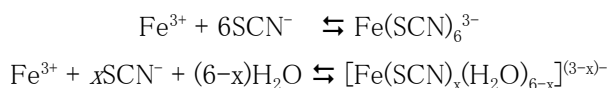
尖形管に精製水 1 mL をとった後、0.1 mol/L 硝酸鉄(III) 4 滴を入れた。そこに 1 mol/L 塩酸 1 滴を加えた後、0.1 mol/L チオシアン酸アンモニウム 2 滴を加えた。

#### 結果

塩酸を加えても変化はなかった。無色透明のチオシアン酸アンモニウムを加えると溶液は濃赤褐色に変化した。溶液の色が濃いため、沈殿発生の有無は確認できなかったが、30 分静置しても尖形管の底に沈殿物が沈んでくることはなかった。

### 結論・考察

溶液が血赤色を呈したのは、鉄(III)イオンがチオシアンイオンと反応してチオシアン化鉄(III)錯イオンを形成したからである(文献 1、p83)。



この錯イオンは正八面体構造を成している。



### ③: クロム(III)イオンとアンモニアの反応

#### 実験方法

尖形管に精製水 1 mL をとり、そこに 15 mol/L アンモニア 1 滴を加えた。さらに、そこに 0.1 mol/L 硝酸クロム(II)水溶液 1 滴を加え、10 分間温浴加熱した。

#### 結果

硝酸クロム(II)を加えると、わずかに青みがかった白色沈殿が生じた。温浴加熱すると青白色沈殿が増加した。

**結論・考察**

沈殿は水酸化クロム(III)で以下の反応により生じた。



文献によればこの沈殿は緑色であるが(文献 3、p201)、生じた沈殿の量が少なかったため青白色と認識したと思われる。

**④: クロム(III)イオンの酸化とクロム酸イオンの鉛(II)イオンおよび銀(I)イオンとの反応****実験方法**

尖形管に精製水 1 mL をとり、そこに 0.1 mol/L 硝酸クロム(III)水溶液 1 滴を入れた。そこに 6 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液 1 滴を加えた後、3%過酸化水素水 1 滴を加え、10 分間温浴加熱した。室温に戻した後、0.1% フェノールフタレイン(1/1 水・メタノール溶液)1 滴を加えた。そこに 6 mol/L 酢酸 4 滴を加えた。溶液を二等分し、一方には 0.05 mol/L 酢酸鉛水溶液 1 滴を、他方には 0.1 mol/L 硝酸銀(I) 1 滴を加えた。

**結果**

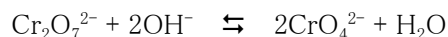
精製水に入れた硝酸クロム(III)はわずかに青色の透明であった。1 mol/L 水酸化ナトリウムを 1 滴加えると溶液は暗青色透明になった。3%過酸化水素水 1 滴を加えると溶液は黄色透明になった。フェノールフタレイン 1 滴を加えると溶液は赤紫色透明になった。6 mol/L 酢酸 1 滴を加えると赤紫色は消えて溶液は黄色透明になったのでさらに 3 滴加えて合計 4 滴の酢酸を加えた。この溶液を尖形管に二分し、一方に 0.05 mol/L 酢酸鉛水溶液 1 滴を加えると黄色沈殿が生じた。もう片方に 0.1 mol/L 硝酸銀(I) 1 滴を加えると赤紫褐色沈殿が生じた。

**結論・考察**

過酸化水素水を含む条件で温浴加熱すると溶液は黄色透明になった。これはクロム(III)イオンが下記反応式のように酸化されクロム酸イオンを形成したからである(文献 2、p125)。



クロム酸イオンは

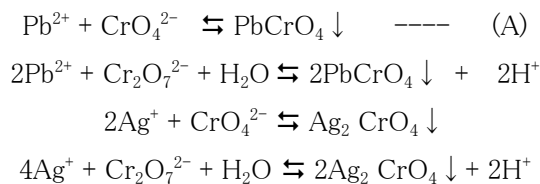


の反応により赤橙色の二クロム酸イオンを生じる。この反応は塩基性条件では平衡が右にずれるので黄色のクロム酸イオンを生じ、酸性条件では平衡が左にずれるので二クロム酸イオンを生じる。

フェノールフタレインを加えたとき溶液は赤紫色に変色したが、これは溶液が塩基性であることを示しているので、クロム酸イオンが形成されていた。6 mol/L 酢酸を加えたことにより、塩基性から酸性よりに溶液が変化したので、クロム酸イオンと二クロム酸イオンの混在する条件になったと推測される。

実験では酢酸鉛を加えることにより黄色沈殿が生じたが、これはクロム酸鉛(II)の沈殿であり、酢酸には不溶である(文献 3、p177)。硝酸銀(II)を加えることにより赤紫色沈殿が生じたが、これはク

ロム酸銀(I)の沈殿である(文献 3、p171)。



### ⑤: アルミニウムイオンとアンモニアの反応

#### 実験方法

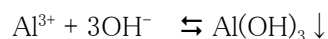
尖形管に精製水 1 mL をとり、そこに 0.1 mol/L 硝酸アルミニウム水溶液 10 滴を加えた。そこに 6 mol/L アンモニア水 3 滴を加えた後、10 分間湯浴で加熱した。

#### 結果

精製水に入れた硝酸アルミニウムの溶液は無色透明であった。6 mol/L アンモニア水 1 滴を加えると白色沈殿が生じた。10 分間湯浴で加熱すると白色沈殿の量は増加した。

#### 結論・考察

生じた白色沈殿はアルミニウムイオンにヒドロキシイオンが結合して生じた水酸化アルミニウムである。



加熱は沈殿の凝集を促進する効果がある(文献 2、p99)。

### ⑥: アルミニウムイオンと水酸化ナトリウムの反応

#### 実験方法

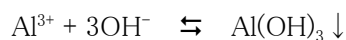
尖形管に精製水を 1 mL とり、そこに 0.1 mol/L 硝酸アルミニウム水溶液 10 滴を加えた。そこに 1 mol/L 水酸化ナトリウム 10 滴を加えた。

#### 結果

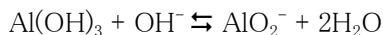
1 mol/L 水酸化ナトリウムを 1 滴加えると白色沈殿を生じた。さらに水酸化ナトリウム水溶液を加えていくと白色沈殿は増加し、6 滴めで沈殿はゲル状に変化した。さらに水酸化ナトリウム溶液を加えていくと 8 滴めからゲル状沈殿は溶解していき 10 滴めを加えたときには完全に溶解して、溶液は無色透明になった。

#### 結論・考察

生じた白色沈殿は実験⑤と同様にアルミニウムイオンにヒドロキシイオンが結合して生じた水酸化アルミニウムである。



1 mol/L 水酸化ナトリウムを加えていき、水酸化ナトリウムの濃度が濃くなると沈殿は溶解したが、そのときの反応は以下の通りである。



### ⑦: アルミニウムイオンのアルミノン試薬に対する反応

#### 実験方法

尖形管に精製水 1 mL をとり、そこに 0.1 mol/L 硝酸アルミニウム 3 滴を加えた後、アルミノン試薬 3 滴を加え、10 分間湯浴で加熱した。加熱したまま 1 mol/L 炭酸アンモニウム水溶液 5 滴を加えた。

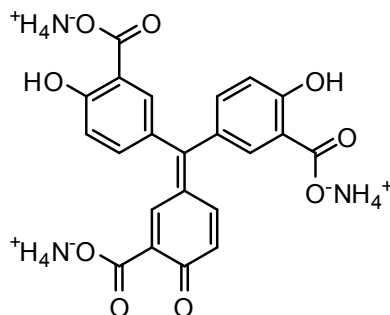
コントロール実験として硝酸アルミニウムを加えない実験も行った。

#### 結果

アルミノン試薬を加えると硝酸アルミニウムを含む試料は赤色透明になり、コントロール試料はアルミノン試薬の色調である朱色透明となった。湯浴により加熱すると硝酸アルミニウムを含む試料では 2 分後に濃赤色沈殿が発生し 7 分後には濃赤色沈殿は尖形管の底に沈み、上清は赤色透明となった。コントロール試料では加熱約 1 分後に気体が発生し約 3 分後に気体の発生は止まった。このときコントロール試料は桃色透明であった。10 分湯浴加熱した後、炭酸アンモニウムを 5 滴加えると硝酸アルミニウムを含む試料では上澄みが無色透明に変化したが、沈殿は濃赤色のままであった。コントロール試料では炭酸アンモニウムを加えると溶液は淡黄褐色透明に変化した。

#### 結論・考察

アルミノン試薬は朱色透明で、アルミノンの構造はとおり(文献 3, p204)。この試薬は微量なアルミニウムイオンの検出に使われる。



溶液中ではアンモニウムイオンが解離している。コントロール試料で加熱時に生じた気体はアンモニアである。硝酸アルミニウム(III)を含む試料ではアルミノン試薬を加えたときに溶液が朱色透明から赤色透明に変化した。これは、アルミノンの三つのカルボキシル基によりアルミニウムイオンがキレートされたため(文献3, p204)と思われる。

アルミノン試薬はクロム(III)イオンやアルカリ土類金属とも赤色のレーキを形成する。クロム(III)イオンとのレーキはアンモニウムイオンによって溶解し、アルカリ土類金属とのレーキは炭酸塩によって分解する。今回の実験では湯浴加熱する前に炭酸アンモニウムを加えているが、それは、クロムやアルカリ土類金属とのレーキを溶解し、アルミニウムイオンを効率よく検出するための方法

と考えられる。

## 実験 5、第 4 族の亜鉛 (II) イオン、ニッケル(II)イオン、コバルト(II)イオン

### 実験 5 全体の目的

第 4 族の亜鉛 (II) イオンおよびニッケル(II)イオン、コバルト(II)イオンは、系統分析において第 3 族の陽イオンを水酸化物として沈殿させた後の溶液を、弱酸性条件で硫化水素を通じた時に硫化物として沈殿してくる陽イオンである。これらの陽イオンに対して溶液を酸性または塩基性にしたときの沈殿生成・溶解の性質およびジメチルグリオンキム溶液に対する反応、水素イオン濃度に依存した硫化水素に対する反応について調べた。また、亜鉛 (II) イオンに対するヘキサシアノ鉄 (III) に対する反応、コバルト (II) イオンに対する亜硝酸カリウムおよび  $\alpha$ -ニトロソ- $\beta$ -ナルトールの反応についても調べた。

### ①: 亜鉛 (II) イオンとアンモニア水の反応

#### 実験方法

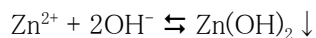
尖形管に精製水 1 mL をとり、そこに 0.1 mol/L 硝酸亜鉛 (II) 2 滴を入れた。そこに、0.2 mol/L アンモニア水 10 滴を加え、さらに、6 mol/L アンモニア水 3 滴を加えた。

#### 結果

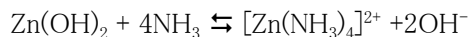
精製水に入れた硝酸亜鉛 (II) は無色透明だった。0.2 mol/L アンモニア水 10 滴を加えると少量の白色沈殿が生じた。6 mol/L アンモニア水 1 滴を加えると白色沈殿はすべて溶解し無色透明になった。さらに 2 滴、合計 3 滴の 6 mol/L アンモニア水を加えても無色透明に変化はなかった。

#### 結論・考察

亜鉛 (II) イオンはアンモニアを加えると水酸化亜鉛 (II) の沈殿を形成する。



この沈殿は過剰のアンモニア水を加えると溶解する。



今回の実験は上記反応により説明できる (文献 3, p211)。

亜鉛 (II) イオンのアンモニア水に対する反応は、カドミウム (II) イオンの反応と同じである (文献 2, p100)。

### ②: 亜鉛 (II) イオンと水酸化ナトリウム水溶液の反応

#### 実験方法

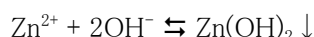
尖形管に精製水 1 mL をとり、そこに 0.1 mol/L 硝酸亜鉛 (II) 2 滴を入れた。そこに、0.2 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液 10 滴を加え、さらに、1 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液 4 滴を加えた。

## 結果

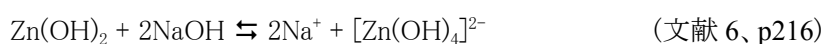
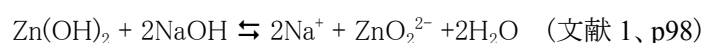
硝酸亜鉛(II)の試料に 0.2 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液 3 滴を加えると白色沈殿が生じ、さらに加えていくと、5 滴目を加えたところから白色沈殿はゲル状を呈してきた。1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液を 1 滴加えるごとにゲル状の沈殿は溶解していき、合計 4 滴加えた時点で完全に溶解して溶液は無色透明になった。

## 結論・考察

亜鉛(II)イオンは水酸化ナトリウム溶液を加えると水酸化亜鉛(II)の沈殿を形成する。



この沈殿は過剰の水酸化ナトリウム水溶液を加えると溶解する。



文献により溶解の反応式に違いがあったが、文献6のように、亜鉛(II)イオンに4個のヒドロキシイオンが配位結合して正四面体の錯イオンを形成していると考えるのが妥当である。

### ③: 亜鉛(II)イオンとジエチルアニリンの反応。

#### 実験方法

尖形管に精製水 1 mL をとり、そこに 0.1 mol/L 硝酸亜鉛(II)水溶液を 1 滴入れた。そこにジエチルアニリン試薬を 1 滴入れ、さらに 0.03 mol/L ヘキサシアノ鉄(III)カリウム溶液を 1 滴加えた。

ジエチルアニリンを入れないコントロール実験も行った。

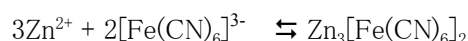
## 結果

硝酸亜鉛(II)試料に無色透明のジエチルアニリン試薬 1 滴を加えると、試料溶液に変化はなく無色透明であったが、暗黄色のヘキサシアノ鉄(III)溶液を 1 滴加えると橙赤色沈殿が生じた。

ジエチルアニリンを含まないコントロール実験では、ヘキサシアノ鉄(III)溶液を 1 滴加えると暗黄白色沈殿が生じた。

## 結論・考察

亜鉛(II)イオンはフェリシアンイオンと結合して沈殿を形成する。



ジエチルアニリンを入れない実験で生じた暗黄色白色沈殿は、このフェリシアン化亜鉛の沈殿である。

ジエチルアニリンを加えた実験では、ジエチルアニリンがヘキサシアノ鉄(III)イオンによって酸化され赤色のキノイド化合物となり、それがフェリシアン化亜鉛に結合した結果赤褐色の沈殿を生じた(文献 1, p64)



**④: ニッケル(II) イオンのアンモニウムイオンによる錯体形成****実験方法**

二本の尖形管それぞれに精製水 1 mL をとり、それぞれに 6 mol/L アンモニア水 1 滴を加えた後、さらにそれぞれに 0.1 mol/L 硝酸ニッケル(II) 16 滴を加えた。一方の尖形管には 6 mol/L アンモニア水 3 滴を加え、他方には 6 mol/L 酢酸アンモニウム 5 滴を加えた後、両方の尖形管を 2 分間温浴加熱した。

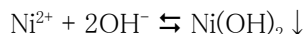
**結果**

尖形管に 0.1 mol/L 硝酸ニッケル(II) 10 滴を加えると溶液が青みがかかり、少量の沈殿が生成した。さらに硝酸ニッケル(II) 水溶液を追加していき合計 16 滴加えると、青白色の沈殿が増加した。

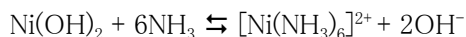
6 mol/L のアンモニア水を 3 滴加えた一方の試料は、アンモニア水が加わった上部は青色透明になったが、2 分間温浴加熱すると青色透明部分は消失し、青白色沈殿の量が増加した。6 mol/L の酢酸アンモニウムを 5 滴加えた試料に変化はなかったが、2 分間温浴加熱すると沈殿は溶解し溶液はかすかに緑がかった青色透明になった。

**結論・考察**

アンモニアを含む尖形管に 0.1 mol/L 硝酸ニッケル(II) 16 滴を加えたときに生じた青白色沈殿は水酸化ニッケルである(文献 2、p207)。

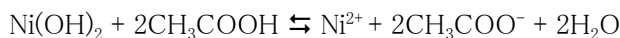


この沈殿は過剰のアンモニア水を加えると溶解して青紫色を呈する(文献 2、p207)。



6 mol/L のアンモニア水 1 滴を加えた尖形管では、加えた直後の上清が青色透明に変化したのは、上の反応の様に正 8 面体の錯イオンを形成して溶けたからである。温浴加熱によりアンモニアが溶液から追い出されることにより白色沈殿の水酸化ニッケル(II) が再度形成された。

酢酸アンモニウムを加えた試料では、アンモニウムイオンが加熱により溶液から追い出されると溶液は酸性になった。水酸化ニッケル(II) の沈殿が酢酸に溶解するので(文献 2、p207)、溶液は青色透明になった。

**⑤: ニッケル(II) イオンと水酸化ナトリウムの反応****実験方法**

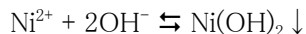
尖形管に精製水 1 mL をとり、そこに 6 mol/L 水酸化ナトリウム 1 滴を加えた後、0.1 mol/L 硝酸ニッケル(II) 1 滴を加えた。そこに 6 mol/L 水酸化ナトリウム 5 滴を加えた。

**結果**

硝酸ニッケル(II) 1 滴を加えると、少量の白色沈殿が生じ、6 mol/L 水酸化ナトリウム 5 滴を加え攪拌すると白色沈殿は溶解無色透明になった。

**結論・考察**

硝酸ニッケル(II) 1 滴を入れたときの尖形管には水酸化ナトリウムが含まれているので、生じた白色沈殿は水酸化ニッケル(II)である(文献 2, p207)。



次に 6 mol/L 水酸化ナトリウム 5 滴を加えたときに沈殿は溶けたが、過剰の水酸化ナトリウムにこの沈殿は溶けないので(文献 2, p207)、沈殿が溶けた理由は分からなかった。

**⑥: 亜鉛(II)イオンおよびニッケル(II)イオン、コバルト(II)イオンとジメチルグリオキシム溶液との反応****実験方法**

尖形管三本に精製水 1 mL をとり、それぞれにジメチルグリオキシム溶液 1 滴を入れた後、それぞれに 1 mol/L 炭酸アンモニウム水溶液 1 滴を入れた。各々の尖形管に 0.1 mol/L 硝酸亜鉛(II) を 8 滴、または 0.1 mol/L 硝酸ニッケル(II) を 6 滴、または 0.1 mol/L 硝酸コバルト(II) を 7 滴加えた。

**結果**

ジメチルグリオキシム溶液は無色透明であった。無色透明の炭酸アンモニウム溶液を 1 滴加えても溶液は無色透明のままであった。

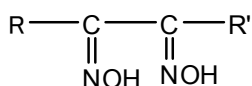
一本の尖形管に 0.1 mol/L 硝酸亜鉛(II) 1 滴を加えると、かすかに白色沈殿が生じ、5 滴目を加えるまで白色沈殿の量は増加した。しかし、6 滴目以降はそれ以上の白色沈殿の増加は観察されなかった。

一本の尖形管に 0.1 mol/L 硝酸ニッケル(II) 1 滴を加えると赤色沈殿が生じ、3 滴目を加えるまで沈殿の量は増加した。しかし、4 滴目以降はそれ以上の赤色沈殿の増加は観察されなかった。

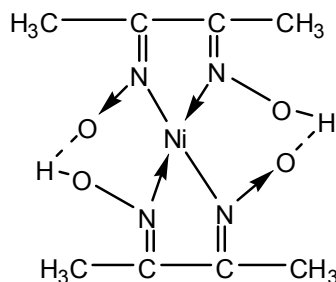
一本の尖形管に 0.1 mol/L 硝酸コバルト(II) 1 滴を加えると溶液は黄褐色透明になった。2 滴目を加えると黄褐色沈殿が生じ、3 滴目を加えると沈殿は桃色を呈した。3 滴目から 5 滴目を加えるごとに黄褐色沈殿の量は増加するとともに、沈殿色は次第に桃灰色に変化していった。6 滴目、7 滴目を加えても沈殿の量は増加しなかった。

**結論・考察**

1,2-ジオキシムはニッケルと鉛の沈殿試薬、定性試薬としてよく用いられる試薬である。



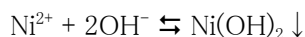
今回実験で用いたジメチルグリオキシムは上記アルキル基がメチル基のもので、ニッケル(II)と配位結合し紅色の沈殿を生じる(文献 3, p206)。この沈殿は中性、NH<sub>3</sub> 性、酢酸性溶液において沈殿する。



硝酸ニッケルの試料で生じた赤色沈殿は上記の沈殿である。

硝酸亜鉛で生じた白色沈殿も 1,2-ジオキシムとの配位結合によって生じた錯体の沈殿と思われる。

1,2-ジメチルグリオキシムを含む溶液に硝酸コバルト(II) 1 滴を加えたときに生じた黄褐色透明の上清はコバルト(II)とジメチルジオキシムの錯体の色だと考えられる。しかし、これは沈殿を生じないので(文献 2、p128)、以降に生じた沈殿は塩基性塩ではないだろうか。



この塩は青色である(文献 3、p207)。初め暗黄色で酸化を受けると赤色に変わるので(文献 2、p100)、今回生成した沈殿が黄褐色から桃灰色に変化していったことと一致する。

### ⑦: コバルト(II) イオンの錯体形成

#### 実験方法

2 本の尖形管それぞれに精製水 1 mL をとり、一方にのみ飽和塩化アンモニウム水溶液を 2 滴入れた。両方の尖形管それぞれに 0.1 mol/L 硝酸コバルト(II) を 2 滴、0.1 mol/L アンモニア水を 2 滴、6 mol/L アンモニア水を 3 滴、この順で加えた。

#### 結果

0.1 mol/L 硝酸コバルト(II) 溶液は淡桃色透明であった。0.1 mol/L アンモニア水 2 滴を加えると飽和塩化アンモニウムを加えていない試料は淡桃色透明のままだったが、飽和塩化アンモニウムを加えた試料は淡青色透明に変化した。

6 mol/L アンモニア水を 3 滴加えると飽和塩化アンモニウムを加えていない試料は褐色透明に変化した。飽和塩化アンモニウムを加えていた試料は緑がかった濃青色透明に変化した。

#### 結論・考察

飽和塩化アンモニウムを加えていない試料では、0.1 mol/L アンモニア水 2 滴を加えたときに溶液は薄桃色を呈していたので、コバルト(II) イオンに水分子が結合した錯体 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ を形成していたと考えられる。この錯体は正八面体で桃色を呈す。この条件はアンモニアの濃度が低くないので水分子が配位結合していたが、6 mol/L のアンモニア水を 3 滴加えるとアンモニア分子が配位結合して、コバルト(II) が酸化されたヘキサアンミンコバルト(III) イオン $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ を形成する。



この錯イオンは赤または茶橙赤色であるので(文献 3、p209)、飽和塩化アンモニウムを加えてい

ない試料が褐色透明になった実験結果を説明できる。

飽和塩化アンモニウムを加えた試料では溶液に塩化物イオンが含まれている。0.1 mol/L アンモニア水を 2 滴加えたときには  $[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$  の錯体を形成して淡青色透明になったと考えられる。6 mol/L のアンモニア水 3 滴を加えるとアンモニア分子が水分子と置き換わり  $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$  の錯イオンを形成していると考えられる。前者は青色、後者は濃青色なので(文献 2, p67) 実験結果をよく説明している。

### ⑧: コバルト(II) イオンとアンモニアの反応

#### 実験方法

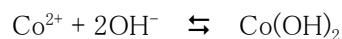
尖形管に精製水 1 mL をとり、そこに 6 mol/L アンモニア水 1 滴を加えた後、0.1 mol/L 硝酸コバルト(II) 1 滴を加えた。

#### 結果

硝酸コバルト(II) 溶液は淡桃色だったが、アンモニア水の溶液に加えると少し緑色がかかった青白色沈殿を生じた。

#### 結論・考察

硝酸コバルト(II) の薄桃色はコバルト(II) イオンに水分子が配位結合して錯イオン  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  を形成したためである。6 mol/L アンモニア水 1 滴を加えることにより溶液は塩基性となり、青色の塩基性塩が生じた(文献 3, p209)。



### ⑨: コバルト(II) イオンと亜硝酸カリウムとの反応

#### 実験方法

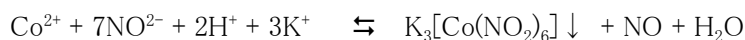
尖形管に精製水 0.5 mL をとり、そこに 6 mol/L 酢酸 4 滴を加えたあと、0.1 mol/L 硝酸コバルト(II) 4 滴を加えた。さらに亜硝酸カリウムの結晶をおおよそ  $2\text{mm} \times 2\text{mm} \times 2\text{mm}$  ほど加え攪拌した。

#### 結果

酢酸溶液に硝酸コバルト(II) 溶液を加えたときには溶液は淡桃色透明だったが、亜硝酸カリウム結晶を加えて攪拌すると黄色沈殿が生じた。このとき上清は淡桃色だった。

#### 結論・考察

酸性条件で溶液中の硝酸濃度が高いとき亜硝酸コバルト(III) カリウムの黄色沈殿が生じる(文献 2, p127)。



今回の実験で生じた沈殿はこの沈殿である。

⑩: コバルト(II)イオンと  $\alpha$ -ニトロソ- $\beta$ -ナフトールとの反応

## 実験方法

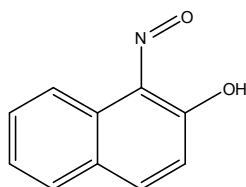
尖形管に精製水 1mL をいれ、0.1 mol/L 硝酸コバルト(II) 2 滴を加えた後、6 mol/L 酢酸 2 滴を加えた。その尖形管に  $\alpha$ -ニトロソ- $\beta$ -ナフトール試薬 2 滴を加えた後、尖形管を湯浴により 7 分間湯浴加熱した。

## 結果

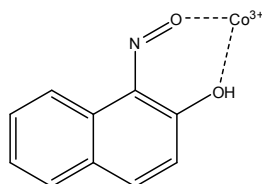
精製水に硝酸コバルト(II) 溶液を加えたとき溶液は淡桃色透明で、そこに酢酸を加えても溶液の色に変化はなかった。 $\alpha$ -ニトロソ- $\beta$ -ナフトール試薬 2 滴を加えると赤色沈殿を生じ、上清は赤色透明になった。7 分間湯浴加熱すると赤色沈殿の量は増加し、上清は薄い朱色透明になった。

## 結論・考察

$\alpha$ -ニトロソ- $\beta$ -ナフトールの構造は以下の通り。



$\alpha$ -ニトロソ- $\beta$ -ナフトールはコバルト(III)イオンと酸性条件で安定な錯塩を生ずる。



コバルト(III)イオンは配位数 6 をとり正八面体構造を形成するので、コバルト(III)イオン 1 個に  $\alpha$ -ニトロソ- $\beta$ -ナフトールが 3 分子配位結合している。

本実験では硝酸コバルト(II)を用いたが、このイオンはコバルト(III)イオンに容易に酸化されるので、本実験で生成した赤色沈殿は上記の沈殿である。

## ⑪: 亜鉛(II)イオンとニッケル(II)イオン、コバルト(II)イオンの酸性条件における硫化水素との反応

## 実験方法

尖形管三本に 0.1 mol/L 硝酸亜鉛(II) 2 滴または 0.1 mol/L 硝酸ニッケル(II) 2 滴または 0.1 mol/L 硝酸コバルト(II) 2 滴を入れた後、それぞれの尖形管に精製水 1 mL を入れた。さらに、それ

ぞれに 6 mol/L 塩酸 1 滴を入れた後、それぞれの尖形管に硫化水素を 1 分間通じた。

### 結果

塩酸を加えても 3 本の試料に変化はなかった。さらに硫化水素を 1 分間通じても溶液に変化はなく透明なままであった。

### 結論・考察

試料の pH を概算してみると、尖形管内には精製水 1 mL、試料 2 滴(約  $45 \mu\text{L} \times 2$ )、6 mol/L 塩酸 1 滴(約  $45 \mu\text{L}$ ) の合計  $1135 \mu\text{L}$  であるから塩酸の濃度は

$$[HCl] = 6(\text{mol/L}) \times \frac{45(\mu\text{L})}{1135(\mu\text{L})} = 0.237(\text{mol/L})$$

塩酸は強い酸であるから電離度を 1 として考えると、pH は

$$pH = -\log[H] = -\log[HCl] = -\log(0.237) = 0.623$$

となる。

pH=0.62 の酸性条件では亜鉛(II)イオンとニッケル(II)イオン、コバルト(II)イオンでは硫化物イオンは形成されなかった。

水素イオン濃度に依存した硫化物沈殿の形成については詳しくは実験⑬でまとめる。

### ⑬: 亜鉛(II)イオンとニッケル(II)イオン、コバルト(II)イオンの酸性条件における硫化水素との反応

#### 実験方法

尖形管三本に 0.1 mol/L 硝酸亜鉛(II) 2 滴または 0.1 mol/L 硝酸ニッケル(II) 2 滴または 0.1 mol/L 硝酸コバルト(II) 2 滴を入れた後、それぞれの尖形管に精製水 1 mL を入れた。さらに、それぞれに 6 mol/L 酢酸 2 滴を入れ、それぞれの尖形管に硫化水素を 1 分間通じた。それぞれの尖形管を 2 分間遠心した後、それぞれの上清を新しい尖形管に移し、それぞれに 15 mol/L アンモニア水 1 滴を加えた後、それぞれを 30 分温浴加熱した。

### 結果

6 mol/L 酢酸を加えるまで三つの試料に変化はなかった。

硝酸亜鉛(II) 試料では硫化水素を通じると白色沈殿が生じた。遠心後の上清は無色透明で、15 mol/L のアンモニア水を加えても 30 分間温浴加熱しても溶液に変化はなかった。

硝酸ニッケル(II) 試料では硫化水素を 1 分間通じても沈殿は生じなかったが、遠心後の上清に 15 mol/L アンモニア水を加えると黒色沈殿を生じた。

30 分間加熱すると上澄みは淡青色透明になったが、黒色沈殿に変化はなかった。

硝酸コバルト(II) 試料では硫化水素を 1 分間通じても沈殿は生じなかったが、遠心後の上清に 15 mol/L アンモニア水を加えると黒色沈殿を生じた。30 分間加熱すると上澄みは黒色透明になったが、黒色沈殿に変化はなかった。

## 結論・考察

硫化水素を通じたときの溶液の pH を概算してみる。尖形管内には精製水 1mL、試料 2 滴(約  $45 \mu\text{L} \times 2$ )、6 mol/L 酢酸 2 滴(約  $45 \mu\text{L} \times 2$ )の合計 1180  $\mu\text{L}$  である。酢酸の濃度を計算すると 0.457 mol/L となる。

酢酸の濃度を  $c$ 、電離度を  $\alpha$  ( $0 < \alpha < 1$ ) とすると

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{c\alpha \cdot c\alpha}{c(1-\alpha)}$$

酢酸は弱酸で電離度は大きくないから  $1-\alpha \approx 1$  と近似すると

$$[\text{H}^+] = c\alpha = \sqrt{K_a c(1-\alpha)} = \sqrt{K_a c}$$

酢酸は  $\text{p}K_a=4.8$  であるから(文献 8、p98)

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log[\text{H}^+] = -\log\sqrt{K_a c} = -\frac{1}{2}\log(K_a c) \\ &= \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \log c) = \frac{1}{2}(4.8 - \log 0.457) \\ &= 2.5 \end{aligned}$$

となる。

$\text{pH}=2.6$  の条件では亜鉛(II)イオンのみが硫化水素と反応して硫化亜鉛の沈殿を形成したが、ニッケル(II)イオンとコバルト(II)イオンは沈殿を形成しなかった。

水素イオン濃度に依存した硫化物沈殿の形成については詳しくは実験⑬でまとめる。

遠心後の上清に 15 mol/L のアンモニア水を加えた時の pH を概算してみる。含まれている酢酸は

$$6 \text{ mol/L} \times 2 \text{ 滴}(45 \mu\text{L} \times 2) = 5.4 \times 10^{-4} \text{ mole}$$

加えたアンモニアは

$$15 \text{ mol/L} \times 1 \text{ 滴}(45 \mu\text{L}) = 6.75 \times 10^{-4} \text{ mole}$$

中和によりアンモニアが  $1.35 \times 10^{-4}$  mole 残っていると考える。溶液の体積は精製水 1mL、試料 2 滴、酢酸 2 滴、アンモニア水 1 滴と考えると 1225  $\mu\text{L}$ 。アンモニアの濃度は

$$1.35 \times 10^{-4} \text{ mole} / 1225 \mu\text{L} = 0.11 \text{ mol/L}$$

アンモニアは  $\text{p}K_a=9.2$  である(文献 8、p98)から  $\text{p}K_b = 14-9.2 = 4.8$ 。

アンモニアの濃度を  $c$ 、電離度を  $\alpha$  ( $0 < \alpha < 1$ ) とすると



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{c\alpha \cdot c\alpha}{c(1-\alpha)}$$

アンモニアは弱塩基で電離度は大きくないから  $1-\alpha \approx 1$  と近似すると

$$[\text{OH}^-] = c\alpha = \sqrt{K_b c(1-\alpha)} = \sqrt{K_b c}$$

アンモニアは  $\text{p}K_b=4.8$  であるから



$$\begin{aligned}
 pOH &= -\log[OH^-] = -\log\sqrt{K_b c} = -\frac{1}{2}\log(K_b c) \\
 &= \frac{1}{2}(pK_b - \log c) = \frac{1}{2}(4.8 - \log 0.11) \\
 &= 2.87
 \end{aligned}$$

よって  $pH = 14 - 2.87 = 11.1$ 。

塩基性条件ではニッケル(II)イオンとコバルト(II)イオンが硫化水素によって硫化物として沈殿した。なお、亜鉛は弱酸性条件で硫化亜鉛として沈殿し遠心によって取り除かれたので遠心後の上清には含まれず、15mol/L のアンモニアを加えても沈殿を形成しなかった。

### ⑬: 亜鉛(II)イオンとニッケル(II)イオン、コバルト(II)イオンの塩基性条件における硫化水素との反応

#### 実験方法

尖形管三本に 0.1 mol/L 硝酸亜鉛(II) 2 滴または 0.1 mol/L 硝酸ニッケル(II) 2 滴または 0.1 mol/L 硝酸コバルト(II) 2 滴をれた後、それぞれの尖形管に精製水 1 mL を入れた。さらに、それぞれに飽和塩化アンモニウム溶液 1 滴を入れ、さらに 6 mol/L アンモニア水 2 滴を入れた後、それぞれの尖形管に硫化水素を 1 分間通じた。

#### 結果

亜鉛(II)イオンの試料では 6 mol/L アンモニアを加えるまでは溶液に変化はなく無色透明であったが、硫化水素を通じると茶褐色の沈殿が生じた。

ニッケル(II)イオンの試料では 6 mol/L アンモニアを加えるまでは溶液に変化はなく薄い青色透明であったが、硫化水素を通じると少し青みがかった黒色沈殿が生じた。

コバルト(II)イオンの試料では 6 mol/L アンモニアを加えると溶液は薄茶色透明に変化し、硫化水素を通じると黒色沈殿が生じた。

#### 結論・考察

硫化水素を通じたときの pH を計算してみる。この実験ではアンモニアとその塩である塩化アンモニウムによって緩衝液となっている。アンモニアの共役酸の  $NH_4^+$  は  $pK_a=9.2$  (文献 8、p98) である。アンモニアの共役酸の濃度を  $C_a$ 、その塩の濃度を  $C_b$  とすると Henderson-Hasselbalch の式(文献 5、p62)により

$$pH = pK_a - \log \frac{C_a}{C_b}$$

塩化アンモニウムは 25°C の水に 28.3%(w/w) 溶解するので(文献 7、p85)、飽和塩化アンモニウム 1 滴 (45  $\mu$  L) 加えたときに含まれる塩化アンモニウム (MW=53.49) の非常に大まかな見積もりは、

$$\frac{45mg}{53.49} \times 28\% = 2.35 \times 10^{-4} \text{ mole}$$



尖形管には精製水 1mL、試料 2 滴 ( $45 \mu\text{L} \times 2$ )、飽和塩化アンモニウム 1 滴 ( $45 \mu\text{L}$ )、6mol/L アンモニア水 2 滴 ( $45 \mu\text{L} \times 2$ )、合計 1225  $\mu\text{L}$  が含まれるので塩化アンモニウムの濃度は

$$\frac{2.35 \times 10^{-4} \text{ mole}}{1225 \mu\text{L}} = 0.191 \text{ mol/L}$$

アンモニアの共役酸の濃度は

$$6 \text{ mol/L} \times \frac{2 \text{ 滴} (45 \mu\text{L} \times 2)}{1225 \mu\text{L}} = 0.44 \text{ mol/L}$$

よって

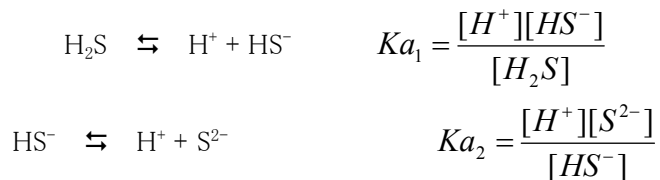
$$\text{pH} = 9.2 - \log \frac{0.44}{0.19} = 8.83$$

である。

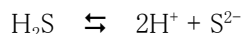
pH=8.8 の塩基性条件では亜鉛(II)イオンとニッケル(II)イオン、コバルト(II)イオンいずれもが硫化水素によって硫化物の沈殿を形成した。

実験 5 の⑩および⑫、⑬の結果から、水素イオン濃度と亜鉛(II)イオンとニッケル(II)イオン、コバルト(II)イオンの硫化物イオン形成の関係について考察する。硫化物が沈殿するか否かは溶液に含まれる金属イオン濃度  $[A^{2+}]$  と硫化物イオン濃度  $[S^{2-}]$  の積と溶解度積  $K_{sp}$  の値の比較から推測でき、 $[A^{2+}][S^{2-}] > K_{sp}$  の時に沈殿を生ずる。

$[S^{2-}]$  の値を見積もる。硫化水素は水溶液中で次の様に二段階に電離する。



この値はそれぞれ  $K_{a1} = 9.1 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ 、 $K_{a2} = 1.1 \times 10^{-15} \text{ mol/L}$  である(文献 3, p32)。従って



の  $K_a$  は

$$K_a = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = K_{a1} \times K_{a2} = 1.1 \times 10^{-22}$$

と求めることができる。室温 1 気圧の条件で  $\text{H}_2\text{S}$  を飽和させると  $[\text{H}_2\text{S}] = 0.1$  となるので (文献 3, p32)、水素イオン濃度より溶液中の硫化物イオン濃度  $[S^{2-}]$  が下記の式で計算できる。

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{K_a[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2} = \frac{1.1 \times 10^{-22} \times 0.1}{[\text{H}^+]^2} = \frac{1.1 \times 10^{-23}}{[\text{H}^+]^2}$$

金属イオンの濃度  $[A^{2+}]$  を計算する。尖形管には 0.1mol/L 硝酸塩の溶液を 2 滴 ( $45 \mu\text{L} \times 2$ ) 加え、尖形管全体では尖精製水 1mL、試料 2 滴 ( $45 \mu\text{L} \times 2$ )、飽和塩化アンモニウム 1 滴 ( $45 \mu\text{L}$ )、6mol/L アンモニア水 2 滴 ( $45 \mu\text{L} \times 2$ )、合計 1225  $\mu\text{L}$  が含まれるの

$$[A^{2+}] = 0.1 \text{ mol/L} \times \frac{90 \mu\text{L} (45 \mu\text{L} \times 2 \text{ 滴})}{1225 \mu\text{L}} = 7.3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

となる。

以上の結果をまとめると金属イオンと硫化物イオンの濃度の積は表 1 の通り。

沈殿形成の実験結果は表 2 のとおりでありである。実験⑬では三種のイオンすべてにおいて計算した濃度積 $[A^{2+}] [S^{2-}]$ が  $K_{sp}$  よりも大きかった。これはすべてにおいて硫化物の沈殿が生じた結果と一致する。

実験⑫では計算した $[A^{2+}] [S^{2-}]$ が硝酸亜鉛(II)と硝酸コバルト(II)の試料で $K_{sp}$ よりも大きかったので、 $ZnS$ と $CoS$ の沈殿が生じるはずであるが、実際には白色の $ZnS$ しか生じなかった。もともと、水素イオンの濃度および硫黄イオン濃度の計算に不確定性があるので計算と結果に不一致が生じたと考えられる。

実験⑪では硝酸亜鉛(II)試料のみが計算した $[Zn^{2+}] [S^{2-}]$ の値が溶解度積  $K_{sp}$  を上回っていたが、三つの試料で沈殿は生じなかった。これは先に述べたとおり濃度計算に誤差が大きく含まれることと、溶解度積  $K_{sp}$  の値は条件により大きく異なるためと考えられる。

実験2の②、実験⑪から⑬へとpHが上昇するに従って、硫化物イオン濃度が増加し溶解度積の小さな金属イオンから先に硫化物として沈殿してくるはずである。溶解度積の小さいカドミウム(II)イオンは pH=0.6 の酸性条件で硫化物として沈殿し、実験⑫でその次に溶解度積の小さい亜鉛(II)イオンが沈殿してきた結果はこの考え方を支持していた。

表 1, 金属イオン濃度 $[A^{2+}]$ と硫化物イオン濃度 $[S^{2-}]$ の積の pH 依存性

実験	実験2の② 実験5の⑪	実験5の⑫	実験5の⑬
pH	0.6	2.6	8.8
水素イオン濃度 (mol/L)	0.25	$2.5 \times 10^{-3}$	$1.5 \times 10^{-9}$
$[S^{2-}]$ (mol/L)	$1.8 \times 10^{-22}$	$1.8 \times 10^{-18}$	$4.9 \times 10^{-6}$
金属イオンと硫化物 イオン濃度積 $[A^{2+}]$ $[S^{2-}]$ (mol <sup>2</sup> /L <sup>2</sup> )	$1.3 \times 10^{-24}$	$1.3 \times 10^{-20}$	$3.6 \times 10^{-8}$

表 2, 金属イオンと硫黄イオンの計算による濃度積と硫化物沈殿形成の実験結果

実験	実験2の①、 ② 実験5の⑪	実験5の⑫ (遠心する前)	実験5の⑬
計算した金属イオンと硫黄イオンの濃度積(mol <sup>2</sup> /L <sup>2</sup> )	$1.3 \times 10^{-24}$	$1.3 \times 10^{-20}$	$3.6 \times 10^{-8}$
カドミウム(II)イオン 溶解度積 $K_{sp}: 5 \times 10^{-28}$ (文献1, p162)	CdS ↓	—	—
亜鉛(II)イオン 溶解度積 $K_{sp}: 4.3 \times 10^{-25}$ (文献1, p162)	沈殿せず	ZnS ↓	ZnS ↓
ニッケル(II)イオン 溶解度積 $K_{sp}: 3 \times 10^{-19}$ (文献1, p162)	沈殿せず	沈殿せず	NiS ↓
コバルト(II)イオン 溶解度積 $K_{sp}: 4 \times 10^{-21}$ (文献1, p162)	沈殿せず	沈殿せず	CoS ↓

溶解度積の値は文献により大きく異なる。

表 3 溶解度積

	文 献 1, P162	文 献 3, P447	文 献 5、 p126 25°C		
ZnS	$4.3 \times 10^{-25}$	$1.2 \times 10^{-23}$	$1 \times 10^{-24}$		
NiS	$3 \times 10^{-19}$	$1.4 \times 10^{-24}$	$1 \times 10^{-19}$		
CoS	$4 \times 10^{-21}$	$3 \times 10^{-26}$	$1 \times 10^{-20}$		

## まとめ

本実験では、実験1および実験2, 実験4, 実験5を通して、 $\text{Ag}^+$ および  $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Zn}^{3+}$ 、 $\text{Ni}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{3+}$ イオンについて、数々の試薬に対する反応を調べた。これらのイオ

ンは 5 月 8 日の無機陽イオンの同定試験で出題されるイオン種である。行った実験を元に試験で行う系統分析について考察する。

第1族の  $\text{Ag}^+$  および  $\text{Pb}^{2+}$  は試料に塩酸を加えることで塩化物の沈殿を形成させ遠心により分離する(実験 1 の①)。 $\text{PbCl}_2$  は加熱により溶解するので(実験 1 の①)遠心により上清に分離する。 $\text{Pb}^{2+}$  の存在は  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  により沈殿形成するかどうかで判定する(実験1の⑤)。

温熱溶解によって溶け残った  $\text{PbCl}_2$  が  $\text{AgCl}$  の沈殿に混入してきても、過剰のアンモニア水に沈殿を溶解することで  $\text{Ag}^+$  および  $\text{Pb}^{2+}$  を分離できる。過剰のアンモニア水には  $\text{AgCl}$  しか溶解しないからである(実験1の③)。遠心により上清に分離した  $\text{Ag}^+$  は再度塩酸で塩化物イオンを形成させることで存在を確認する(実験1の①)。

第1族を分離した上清を蒸発皿で加熱し乾燥・固化した後、0.3 mol/L の塩酸に溶かし、硫化水素ガスを通じる。 $\text{Cu}^{2+}$  と  $\text{Cd}^{2+}$  のみを硫化物として沈殿させるには酸性条件である必要があるからである(実験 5 の⑬の考察)。このとき黄色沈殿のみが生じればそれは  $\text{CdS}$  の沈殿でありカドミウム(II)イオンが含まれていると判断できる。黒色沈殿が生じれば  $\text{CuS}$  の沈殿であり銅(II)イオンが含まれていると判断できる。

2族を分離した上清を煮沸して硫化水素を完全に追い出す。この溶液に飽和塩化アンモニウムおよびアンモニア水を加え煮沸することで  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  の水酸化物を沈殿させる(実験4の③、⑤)。 $\text{Fe}^{2+}$  はさらに臭素水を加えて煮沸することで沈殿させる(文献 1、p72、今回の実験では未実施)。


沈殿を  $\text{NaOH}$  で溶かし過酸化水素水で酸化すると(実験 4 の④、⑥)すると  $\text{Al}^{3+}$  とは  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  として  $\text{Cr}^{3+}$  は  $\text{CeO}_4^{2-}$  となり上清に、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$  は沈殿に分かれるので遠心により分離する。上清を二分し酢酸で酸性条件にしてからアルミニウム試薬と反応させてアルミニウムイオンの存在を確認する(実験 4 の⑦)。酢酸鉛を加えることで黄色の沈殿が生じれば最初の試料へのクロム(III)イオンの存在が確認できる。

沈殿を硝酸溶液で溶かした後、チオシアンアンモニウムを加えて溶液が赤色になれば鉄(III)イオンの存在を確認できる(実験4の②)。

第3族を取り除いた上清を蒸発皿で加熱・固化する。得られた固体を酢酸溶液に溶解した後、硫化水素を通じる。このとき白色沈殿のみが生じれば、それは  $\text{ZnS}$  である(実験5の⑩)。黒色沈殿が得られれば  $\text{NiS}$  または  $\text{CoS}$  の沈殿が含まれる。 $\text{ZnS}$  の沈殿が共存している可能性の否定できない。沈殿は塩酸で溶解した後、亜鉛(II)イオンはジエチルアニリンとの反応で(実験5の③)、ニッケル(II)イオンはジメチルグリオキシムとの反応で(実験5⑥)、コバルト(II)イオンは  $\alpha$ -ニトロローβナフトールとの反応で(実験5の⑩)存在を確認する。

## 文献

- (1) 基礎化学実験法、大阪大学化学教育研究会編、学術図書出版社、1992。
- (2) 定性分析の基礎と実験、分析化学研究会編著、広川書店、1968。
- (3) 微量定性分析理論と実践、石館守三、南山堂、1966。
- (4) 分析化学I基礎、クリスチャン、丸善、1989。

- (5) パートナー分析化学I、斎藤寛・干熊正彦・山口政利俊・萩中淳編、南江堂、2007。
- (6) 新化学 I(新課程版)、野村祐次郎・辰巳敬・本間善夫、数研出版、2003。
- (7) Merck Index (14<sup>th</sup>), O'Neil et. al. ed., Merck & Co., 2006.
- (8)  パイン有機化学[I] (第 5 版)、湯川泰秀・向山光昭、廣川書店、1989。