

## 無機定性分析

二瓶英和

## 1. 序

与えられた試料の中にどのような物質が含まれているかを決定する実験を定性分析という[1]。

何種類もの陽イオンを含む試料の定性分析では、分属を行うことで分析操作を容易にすることができる。分属とは反応性の違いを利用して、陽イオンをいくつかの属に分類することである。一般的な陽イオンの分属を表1に示す。

本実験では、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ の内のいくつかが含まれた未知試料の定性分析により、含まれている陽イオンを特定する。

表1. 陽イオンの分属

属	イオン
第一属	$\text{Ag}^+$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Hg}_2^{2+}$
第二属	$\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ $\text{As}^{3+}$ 、 $\text{As}^{5+}$ 、 $\text{Sb}^{3+}$ 、 $\text{Sb}^{5+}$ 、 $\text{Sn}^{4+}$ 、 $\text{Sn}^{2+}$
第三属	$\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$
第四属	$\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$
第五属	$\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$
第六属	$\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Na}^+$

各属の分属理由は本文を参照。

第二属は硫化物が $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ に可溶かどうかで二つに分かれ、上段が不溶、下段が可溶である。

## 2. 実験

実験の手順を図1にフローチャートで示した。

図1a)ではHClで第一属の塩化物を沈殿させた。図1b)では水に可溶性な第二属の塩化物を酸性条件で $\text{H}_2\text{S}$ により硫化物の沈殿にすることで分離した。図1c)では酸性条

件では硫化物を生じない第三属のイオンを $\text{NH}_4\text{Cl}$ と $\text{NH}_3$ の存在下で水酸化物の沈殿として分離した。第四属は第一から第三属の条件では沈殿を生じないため、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ と $\text{NH}_3$ の存在下で $\text{Na}_2\text{S}$ により硫化物の沈殿を生じさせ分離した。第五属は $\text{NH}_3$ の存在下で $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ と炭酸塩を形成させ沈殿させた。

分離したそれぞれの属に対して検出操作を行い、含まれるイオンを特定した。

### 3. 結果と考察

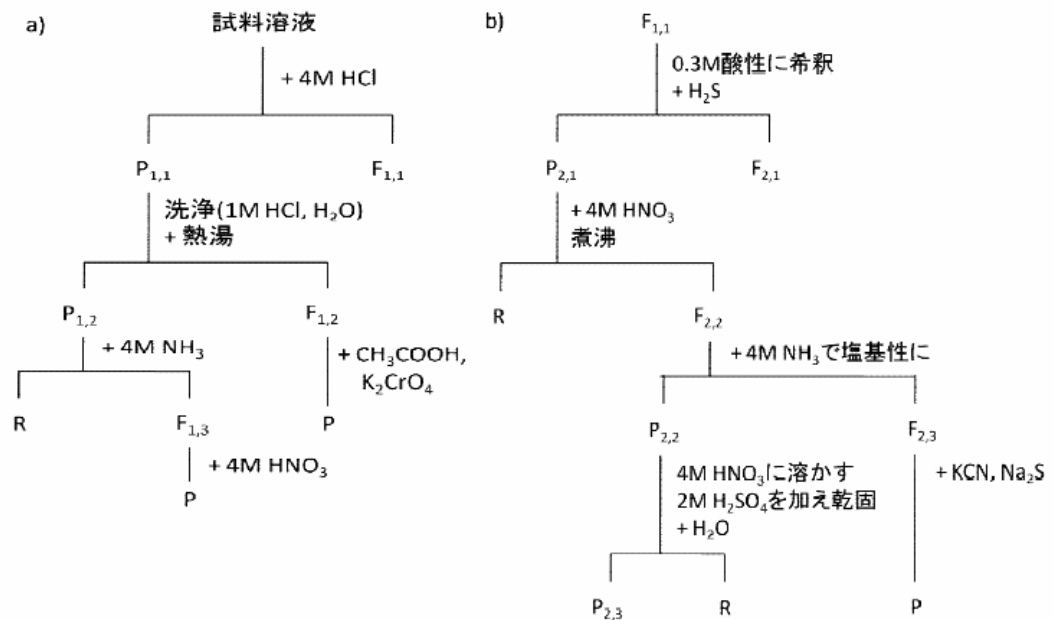
#### i) 第一属

試料に4M HClを加えて生じた沈殿(図1a中の $\text{P}_{1,1}$ 、以下同様に沈殿やろ液を $\text{P}_{1,1}$ や $\text{F}_{1,1}$ のように図1中の記号で参照する)は $\text{AgCl}$ または $\text{PbCl}_2$ である。

$\text{PbCl}_2$ は熱湯に溶解するため、 $\text{P}_{1,1}$ に熱湯をかけ $\text{AgCl}$ と分離した。分離前に沈殿を洗浄するが、 $\text{H}_2\text{O}$ には $\text{PbCl}_2$ が溶解してしまうため、1M HClで洗浄する。これはClイオンを含む溶液で洗浄することで、共通イオン効果[2]により $\text{PbCl}_2$ の洗浄液への溶解を抑える狙いがある。その後の $\text{H}_2\text{O}$ での洗浄はHClを洗い流す程度にした。 $\text{F}_{1,2}$ に酢酸と $\text{K}_2\text{CrO}_4$ を加えると黄色沈殿( $\text{PbCrO}_4$ )を生じたことから、 $\text{Pb}^{2+}$ が試料に含まれていたと結論できる。

一方、熱湯に溶解しなかった $\text{P}_{1,2}$ は4M  $\text{NH}_3$ 水を繰り返し注ぐと溶解し、 $\text{F}_{1,3}$ に4M  $\text{HNO}_3$ を加えると、白色沈殿( $\text{AgCl}$ )を生じたことから、 $\text{Ag}^+$ も含まれていたことがわかった。この白色沈殿は感光すると黒ずんだため $\text{AgCl}$ に間違いはない。

$\text{PbCl}_2$ は水に可溶なため、第二属の分析を行う $\text{F}_{1,1}$ に含まれていると考えられる。



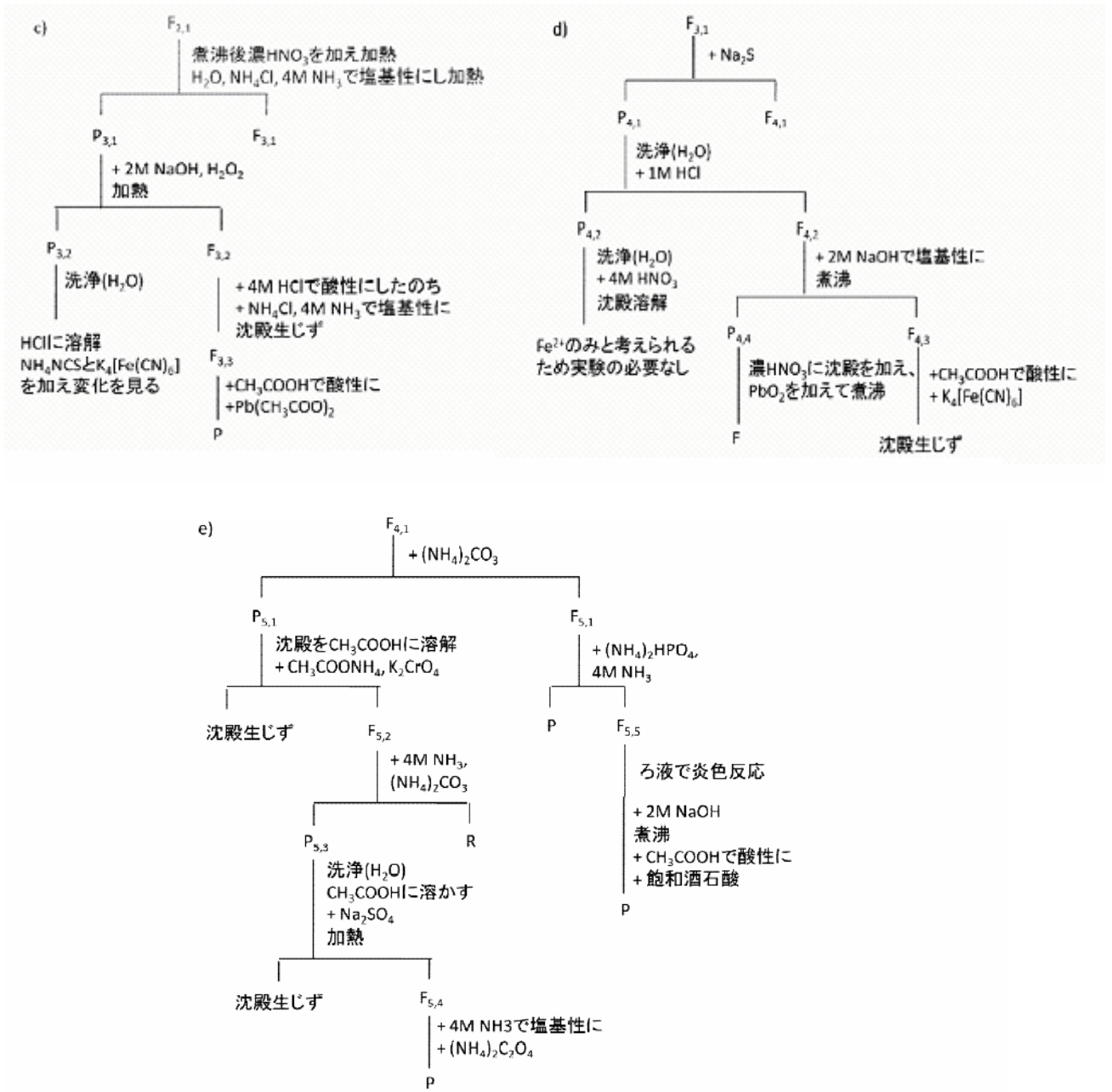
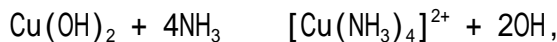


図1. 各属のイオンの分離操作と検出手順  
Fはろ液(filtrate)、Pは沈殿(precipitation)の略。  
Rは実験には用いず廃棄したもの。a), b), c), d),  
e)はそれぞれ第一から五属を試料から分離している。

## ii) 第二属

第一属を分離した後の $F_{1,1}$ に酸性で $H_2S$ を通じると沈殿( $P_{2,1}$ )が生じたことから、試料に第二属のイオンが含まれていたことがわかった。

$P_{2,1}$ を4M  $HNO_3$ を加え煮沸し、硫黄を遊離させた。その溶液( $F_{2,2}$ )に4M  $NH_3$ 水を加え塩基性になると、白色沈殿( $P_{2,2}$ )を生じた。第二属のうちCuとCdは $NH_3$ 水を過剰に加えることで、



などとなって沈殿しないから、 $P_{2,2}$ は第一属の分離の際、水に可溶性 $PbCl_2$ が溶解したことによる $Pb(OH)_2$ と考えられる。このことは、4M  $HNO_3$ に $P_{2,2}$ を溶かし、 $H_2SO_4$ を加えると白色沈殿( $PbSO_4$ )が残ったことから裏付けられる。

一方、 $F_{2,2}$ のろ液( $F_{2,3}$ )は青色を呈し、 $Cu^{2+}$ イオンが存在することがわかった。この青色は $NH_3$ と $Cu^{2+}$ イオンとの錯体 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ の色である。同時に形成されるCdの錯体 $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ は無色であるから、この段階では存在するかどうか判断できなかった。 $Cd^{2+}$ イオンを検出するため、KCNを加えた後で $Na_2S$ を滴下した。KCNはCuを $[Cu(CN)_4]^{3-}$ に変化させ、 $S^{2-}$ との黒色沈殿CuSの発生を抑える働きがある[3]。Cdも $[Cd(CN)_4]^{3-}$ を生じるが、このイオンは $S^{2-}$ が存在すると硫化物沈殿CdSを生じてしまう。CdSを示す黄色沈殿は得られず、 $Cd^{2+}$ は含まれていなかった。

## iii) 第三属

$F_{2,1}$ を煮沸して $H_2S$ を追い出し、濃硝酸を加えて二分間加熱した。この操作は $Fe^{2+}$ を $Fe^{3+}$ に酸化するためである。 $Fe^{2+}$ は初めから入っていた可能性もあるが、 $H_2S$ が還元剤のため、第二属分離の際に $Fe^{3+}$ が還元されてしまったことも考えられる。 $Fe^{2+}$ は $NH_4Cl$ と4M  $NH_3$ 水で溶液を塩基性にしても完全に沈殿させることはできないため、酸化して $Fe^{3+}$ にする必要がある。その後 $NH_4Cl$ と4M  $NH_3$ 水で溶液を塩基性になると、第三属のものと考えられる沈殿( $P_{3,1}$ )が生じた。

$P_{3,1}$ を洗浄し、2M  $NaOH$ と $H_2O_2$ を加え数分間加熱し、水で希釈後ろ過した。 $NaOH$ は $Cr^{3+}$ が存在した場合、 $P_{3,1}$ では $Cr(OH)_3$ となっており、



の反応によって溶解させるためである。 $H_2O_2$ は $CrO_2^-$ を $CrO_4^{2-}$ に酸化するために加える。 $Al(OH)_3$ も $Al(OH)_4^-$ となって溶解する。

ろ過後の残渣( $P_{3,2}$ )は赤褐色で $Fe^{3+}$ の存在を示唆していた。 $Fe^{3+}$ の存在を確定するため、 $P_{3,2}$ の一部を4M  $HCl$ に溶かし、 $NH_4NCS$ と $K_4[Fe(CN)_6]$ による検出を行った。 $NH_4NCS$ を加えると赤色となり、これは $[Fe(NCS)_6]^{3-}$ の色であった。また $K_4[Fe(CN)_6]$ を加えた溶液は濃青色となり、これは $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ の色であった。この結果から $Fe^{3+}$ の存在が確定した。

一方で $P_{3,1}$ のろ液( $F_{3,2}$ )は黄色で、 $CrO_4^{2-}$ の存在を示唆していた。4M  $HCl$ を加え酸性にしたのち、さらに $NH_4Cl$ と4M  $NH_3$ 水で塩基性に戻したが沈殿は生じず、 $Al(OH)_3$ として沈殿するはずの $Al^{3+}$ は存在しなかった。 $CrO_4^{2-}$ の存在を確定するため溶液( $F_{3,3}$ )に

酢酸を加えて酸性に戻し、酢酸鉛 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ を加えた。黄色沈殿( $\text{PbCrO}_4$ )が生じ、試料には $\text{Cr}^{3+}$ が含まれていたことが確認された。

#### iv) 第四属

溶液( $F_{3,1}$ )は塩基性溶液のため、 $\text{Na}_2\text{S}$ を加えると第四属のものと考えられる沈殿( $P_{4,1}$ )が生じた。

$P_{4,1}$ を洗浄し、1M HClを加えて沈殿の一部を溶解させ、ろ過した。沈殿( $P_{4,2}$ )を洗浄し、4M  $\text{HNO}_3$ を加えた。この操作は、 $P_{4,2}$ はNiSやCoSと考えられるが、iii)で $\text{Fe}^{2+}$ を酸化しきれなかった場合、FeSも含まれるため、これを取り除くことを目的としている。NiSやCoSは生じるとすぐに希 $\text{HNO}_3$ には溶解しなくなる。 $P_{4,2}$ は希 $\text{HNO}_3$ にすべて溶解し、 $P_{4,2}$ はFeSであったことが判明した。これにより $\text{Ni}^{2+}$ と $\text{Co}^{2+}$ は含まれていなかったことがわかった。

一方、溶液( $F_{4,2}$ )は2M NaOHで塩基性にし、一分間煮沸した。沈殿( $P_{4,4}$ )が生じ、濃硝酸と $\text{PbO}_2$ に水洗いした $P_{4,4}$ を加え酸化すると、 $[\text{MnO}_4^-]$ と考えられる赤紫色を呈した。ろ液( $F_{4,4}$ )は、酢酸で酸性にし、飽和 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ を加えたが、沈殿は生じなかった。 $\text{Zn}^{2+}$ が存在する場合、ここで白色沈殿( $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ )を生じるはずなので、 $\text{Zn}^{2+}$ は存在しなかったと結論できる。

#### v) 第五属、第六属

溶液( $F_{4,1}$ )に $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ を加え、第五属の炭酸塩を沈殿させた( $P_{5,1}$ )。

$P_{5,1}$ に酢酸を加えて炭酸塩を溶解させ、酢酸アンモニウムと $\text{K}_2\text{CrO}_4$ を加えたが、沈殿は生じなかった。 $P_{5,1}$ に $\text{BaCO}_3$ が含まれていれば、 $\text{BaCrO}_4$ の黄色沈殿が生じるはずであるから、 $\text{Ba}^{2+}$ は存在しないことがわかる。

溶液( $F_{5,2}$ )を4M  $\text{NH}_3$ 水で塩基性に戻し、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ で再び炭酸塩を沈殿させた( $P_{5,3}$ )。 $(P_{5,3})$ を洗浄し、 $\text{CrO}_4^{2-}$ を取り除いた後、炭酸塩を酢酸に溶解し、硫酸アンモニウムを加えて加熱した。 $\text{Sr}^{2+}$ が沈殿するはずであったが、沈殿は生じなかった。これにより $\text{Sr}^{2+}$ は存在しないことがわかった。溶液( $F_{5,4}$ )を4M  $\text{NH}_3$ 水で塩基性にし、 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ を加えたところ、白色沈殿が生じた。これは $\text{CaC}_2\text{O}_4$ であり、 $\text{Ca}^{2+}$ の存在を示すものである。

第六属の含まれる溶液( $F_{5,1}$ )に $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ と4M  $\text{NH}_3$ 水を加えた。 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ と考えられる白色の沈殿が生じ、 $\text{Mg}^{2+}$ の存在が示唆された。ろ液( $F_{5,5}$ )で炎色反応を試したが、 $\text{Na}^+$ の黄色が強く、 $\text{K}^+$ を示す赤紫色はあまりはっきりと確認できなかった。 $F_{5,5}$ に2M NaOHを加え煮沸濃縮し、酢酸で酸性に戻した。飽和酒石酸を加えて放置したところ、結晶性の $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ が沈殿した。このことから、 $\text{K}^+$ の存在が確認された。 $\text{Na}^+$ の存在に関しては環境中のものと区別することは難しく、特定できなかった。

#### 4 . 結論

無機定性分析の操作により、未知試料に含まれる陽イオンを分離、検出した。検出した陽イオンは、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ であった。

#### 5 . 参考文献

- [1] 化学実験の手引き，東北大学出版会，15（2003）.
- [2] 奥谷忠雄，河鳶拓治，保母敏行，本水昌二，基礎教育分析化学，東京教学社，98（1995）.
- [3] 石館守三，微量定性分析，南山堂，（1958）.