

## 属による系統分離の手順

### 第1属の金属イオン ( $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ )

$\text{Ag}^+$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ は塩酸を加えることによって $\text{AgCl}$  (白)、 $\text{PbCl}_2$  (白)、 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (白)の沈殿として分離される。

$\text{AgCl}$ は光に当たると黒紫色になる。

また、アンモニア水を加えるとジアンミン銀 (I) イオン  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  となり

無色水溶液になる。 $\text{PbCl}_2$ の場合には、熱水に溶解するので $\text{AgCl}$ と分離できる。

### 第2属の金属イオン ( $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{As}^{5+}$ 、 $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Sn}^{4+}$ )

$\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{As}^{5+}$ 、 $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Sn}^{4+}$ は、弱酸性溶液で $\text{S}^{2-}$ と反応し硫化物沈殿をつくり、 $\text{PbS}$  (黒)、 $\text{CuS}$  (黒)、 $\text{CdS}$  (黄)、 $\text{HgS}$  (黒)、 $\text{As}_2\text{S}_5$  (黄)、 $\text{SnS}$  (暗褐色)、 $\text{SnS}_2$  (黄)の沈殿として分離される。

これらの沈殿のうち、 $\text{PbS}$ 、 $\text{CuS}$ 、 $\text{CdS}$ は硫化ナトリウム溶液に溶けないが、 $\text{HgS}$ 、 $\text{As}_2\text{S}_5$ 、 $\text{SnS}$ 、 $\text{SnS}_2$ は溶ける。

$\text{CuS}$ の沈殿に濃硝酸を加え、加熱して溶かした後、アンモニア水を加えるとテトラアンミン銅 (II) イオン  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  となって溶解し、深青色溶液になる。

### 第3属の金属イオン ( $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ )

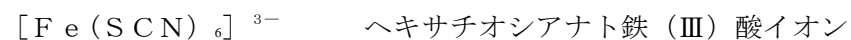
$\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ は、アンモニア・アルカリ性溶液で $\text{OH}^-$ と反応し水酸化物沈殿  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (赤褐色)、 $\text{Al}(\text{OH})_3$  (白)、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$  (緑)として分離される。

$\text{Fe}^{3+}$ は第2属の分属のとき硫化水素で還元され $\text{Fe}^{2+}$ になっているから、濃硝酸を加えて熱し、 $\text{Fe}^{2+}$ を $\text{Fe}^{3+}$ に酸化してから、アンモニア水を加える。

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ を希塩酸に溶かして、ヘキサシアノ鉄 (II) 酸カリウム  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 水溶液を加えると、濃青色沈殿 (ベルリン青)を生じる。

あるいは、 $\text{KSCN}$ チオシアン化カリウム水溶液を加えると血赤色溶液となる。

(参考)



チオシアン酸イオン  $\text{SCN}^-$ は、SあるいはNのどちらでも配位できる。

S配位のをチオシアナト錯体、N配位のをイソチオシアナト錯体という。

$\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Pt}^{2+}$ はS配位。  $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{3+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ はN配位である。

場合によっては、 $\text{NH}_3$ 水を加える前に  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 水を加えることがある。

これは、 $\text{Zn}^{2+}$ が水酸化物イオンの濃度が高くなった場合、水酸化物として沈殿するのを防ぐためである。 $\text{NH}_4\text{Cl}$ には、緩衝作用があり、水溶液を中性付近に保つことができる。

また、平衡の移動により、アンモニア濃度  $[\text{NH}_3]$  が大きくなり、テトラアンミン亜鉛 (II) イオン  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  もできやすくなる。

$\text{Al}(\text{OH})_3$ は、水酸化ナトリウム  $\text{NaOH}$ 水溶液を過剰に加えるとテトラヒドロキソアルミン酸イオン  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  となって溶ける。

$\text{Al}^{3+}$ を分離する場合には、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ が過剰の水酸化物イオンで、再溶解することを応用する。

$\text{Al}(\text{OH})_3$ にアンモニア水を多量に加えても、過剰の水酸化物イオンを供給することにはならない。

つまり、多量のアンモニア水を加えても  $[\text{OH}^-]$  はそれほど大きくはならず、結果的に  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  はできない。アンモニア水では、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ は再溶解しない。

### 第4属の金属イオン ( $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ )

$\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ は、弱アルカリ性で $\text{S}^{2-}$ と反応し硫化物の沈殿  $\text{NiS}$  (黒)、 $\text{CoS}$  (黒)、 $\text{MnS}$  (淡赤色)、 $\text{ZnS}$  (白)として分離される。 $\text{ZnS}$ を希塩酸に溶かし、水酸化ナトリウム  $\text{NaOH}$ 水溶液を少量加えると白色沈殿

$\text{Zn}(\text{OH})_2$ が生じ、さらに過剰に加えると  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ となり無色溶液になる。

### 第5属の金属イオン ( $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ )

$\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ はアンモニア・アルカリ性で炭酸イオン  $\text{CO}_3^{2-}$ と反応し炭酸塩沈殿  $\text{CaCO}_3$  (白)、 $\text{BaCO}_3$  (白)、 $\text{SrCO}_3$  (白)として分離される。炭酸塩の沈殿を硝酸に溶かし、液を白金線につけて炎の中に入れると、 $\text{Ca}$  (橙赤)、 $\text{Ba}$  (黄緑)、 $\text{Sr}$  (深赤)の炎色反応を示す。

また、 $\text{CaCO}_3$ を希塩酸に溶かしシュウ酸ナトリウム  $\text{Na}_2(\text{COO})_2$ 水溶液を加えると、シュウ酸カルシウム  $\text{Ca}(\text{COO})_2$ の白色沈殿を生じる。

### 第6属の金属イオン ( $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ )

$\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ は、第1～5属までの分属試薬 (沈殿剤ともいう) で沈殿を生じない。

炎色反応によって確認する。 $\text{Na}$  (黄)、 $\text{K}$  (赤紫)