実験解説　　アルミニウム 亜鉛 銅 銀 鉄

1．アルミニウムイオンの反応

（1）　0.1 mol/ℓ　$Al_2(SO_4)_3$　7ml程を試験管に取り、6 mol/ℓ－NH_3水を少しずつアルカリ性になるまで加えてみよ。

Al^{3+}　＋　$3OH^-$　⟶　$Al(OH)_3$ ↓　（白色ゲル状）
アンモニア水
薄い水酸化ナトリウム水溶液

（2）　実験（1）の反応液を、沈殿があるままかき混ぜて３本の試験管に分け、それぞれに次の試薬を加えてみよ。

a）1つには　6 mol/ℓ－NH_3水をさらに加える。
b）1つには　2 mol/ℓ－NaOHを少しずつ、変化のあるまで加える。
c）1つには　3 mol/ℓ－H_2SO_4を少しずつ、変化のあるまで加える。

a）6 mol/ℓ－NH_3水 ……変化なし

b）2 mol/ℓ－NaOH　……沈殿が溶解する

$Al(OH)_3$　＋　NaOH　⟶　$Na[Al(OH)_4]$
テトラヒドロキソアルミン酸ナトリウム

$Al(OH)_3$　＋　OH^-　⟶　AlO_2^-　＋　$2H_2O$
アルミン酸イオン（無色）

c）3 mol/ℓ－H_2SO_4 ……沈殿が溶解する

$Al(OH)_3$　＋　$3H_2SO_4$　⟶　$Al_2(SO_4)_3$　＋　$6H_2O$
$Al(OH)_3$　＋　$6H^+$　⟶　$2Al^{3+}$　＋　$6H_2O$

HClでも同様に、沈殿が溶解する。

$Al(OH)_3$　＋　3HCl　⟶　$AlCl_3$　＋　$3H_2O$
$Al(OH)_3$　＋　$3H^+$　⟶　Al^{3+}　＋　$3H_2O$

2．亜鉛イオンの反応

（1）　0.2 mol/ℓ　$ZnSO_4$ 2ml程を試験管に取り、6 mol/ℓ－NH_3水をそれ以上加えても変化が見られなくなるまで少しずつ加えよ。

6 mol/ℓ－NH_3水……はじめ白色ゲル状沈殿が生成するが、更に加えていくと沈殿は溶解する。

Zn^{2+}　＋　$2OH^-$　⟶　$Zn(OH)_2$ ↓　（白色ゲル状）
⋮
薄いアンモニア水（薄い水酸化ナトリウム水溶液）

$Zn(OH)_2$　＋　$4NH_3$　⟶　$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$　＋　$2OH^-$
テトラアンミン亜鉛(Ⅱ)イオン

（2）　0.2 mol/ℓ　$ZnSO_4$ 2ml程を試験管に取り、2 mol/ℓ－NaOHをそれ以上加えても変化が見られなくなるまで少しずつ加えよ。

2 mol/ℓ－NaOH……はじめ白色ゲル状沈殿が生成し、更に加えると沈殿が溶解

Zn^{2+}　＋　$2OH^-$　⟶　$Zn(OH)_2$ ↓　（白色ゲル状）
⋮
薄い水酸化ナトリウム水溶液（薄いアンモニア水）

$Zn(OH)_2$　＋　2NaOH　⟶　$Na_2[Zn(OH)_4]$
テトラヒドロキソ亜鉛(Ⅱ)酸ナトリウム
テトラヒドロキソ亜鉛酸ナトリウム

$Zn(OH)_2$　＋　$2OH^-$　⟶　ZnO_2^{2-}　＋　$2H_2O$
亜鉛酸イオン

3．銅イオンの反応

（1）　0.2 mol/ℓ　$CuSO_4$ 5ml程を試験管に取り、2 mol/ℓ－NaOHを少しずつアルカリ性になるまで（ よく混ぜ、リトマス紙で調べる。 NaOHを加えすぎないように。）加えて、変化を見る。

2 mol/ℓ－NaOH……青白色のゲル状沈殿が生成
Cu^{2+}　銅(Ⅱ)イオンを含む水溶液に、少量のアンモニア水（または、薄い水酸化ナトリウム水溶液）を加えると、青白色沈殿を生じる。

Cu^{2+}　＋　$2OH^-$　⟶　$Cu(OH)_2$ ↓（青白色沈殿）
青色　　水酸化銅(Ⅱ)

（2）　実験（1）の反応液に純水を加えて液量を 8ml程にし、よくかき混ぜて４本の試験管に分ける。

a）1つにはさらに　2 mol/ℓ－NaOHを少しずつ加える。
b）1つには　6 mol/ℓ－NH_3水を少しずつ加える。
c）1つには　3 mol/ℓ－H_2SO_4を少しずつ加える。
d）1つはそのまま沸騰させる。（突沸に注意すること。）

a）2 mol/ℓ－NaOH ……変化なし

b）6 mol/ℓ－NH_3水……沈殿は溶解して、深青色の水溶液
$Cu(OH)_2$　＋　$4NH_3$　⟶　$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$　＋　$2OH^-$
青白色沈殿　　テトラアンミン銅(Ⅱ)イオン（深青色）

c）3 mol/ℓ－H_2SO_4……沈殿は溶解して、青色の水溶液
$Cu(OH)_2$　＋　H_2SO_4　⟶　$CuSO_4$　＋　$2H_2O$
希硫酸
$Cu(OH)_2$　＋　$2H^+$　⟶　Cu^{2+}　＋　$2H_2O$
青色

d）沸騰させる。……青色の沈殿がだんだん黒くなる。
（量を少なくし、よく加熱しないと黒くならない）

$Cu(OH)_2$　$\xrightarrow{加熱}$　CuO　＋　H_2O
酸化銅(Ⅱ)
黒色

4．銀イオンの反応

（１） 0.1 mol/ℓ－$AgNO_3$ 4ml程を試験管に取り、2 mol/ℓ－NaOHを少しずつ加えてみよ。（１ml程でよい。）ついで、この反応液を３分し、次の実験をせよ。

a) １つには　6 mol/ℓ－HNO_3を少しずつ加える。
b) １つには　2 mol/ℓ－NaOHをさらに少しずつ加える。
c) １つには　6 mol/ℓ－NH_3水を少しずつ加える。

(1)2 mol/ℓ－NaOH　……褐色沈殿が生成する。

$$2AgNO_3 + 2NaOH \longrightarrow \underset{\text{酸化銀（Ⅰ）}}{Ag_2O\downarrow} + H_2O + 2NaNO_3$$

$$2Ag^+ + 2OH^- \longrightarrow \underset{\text{褐色沈殿}}{Ag_2O\downarrow} + H_2O$$

a) 6 mol/ℓ－HNO_3 ……褐色沈殿は溶解して、無色の水溶液になる。
Ag_2Oは希硝酸に溶ける。

$$Ag_2O + 2HNO_3 \longrightarrow Ag^+ + NO_3^- + H_2O$$

b) 2 mol/ℓ－NaOHをさらに加えても ……Ag_2Oは変化しない

c) 6 mol/ℓ－NH_3水……褐色沈殿は溶解して、無色の水溶液になる。
Ag_2Oはアンモニア水に溶ける。

$$\underset{\text{暗褐色}}{Ag_2O} + \underset{\text{過剰のNH}_3\text{水}}{4NH_3} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{無色}}{2[Ag(NH_3)_2]^+} + 2OH^-$$

ジアンミン銀（Ⅰ）イオン

$$\underbrace{2[Ag(NH_3)_2]^+ + 2OH^-}_{2[Ag(NH_3)_2]OH}$$

水酸化ジアンミン銀（Ⅰ）

平衡で考えるAg_2Oの溶解

Ag_2Oは希硝酸に溶ける。

$$Ag_2O\downarrow + H_2O \rightleftarrows 2Ag^+ + 2OH^-$$ ……平衡は大きく左に片寄る

$$2H^+ + 2OH^- \rightleftarrows 2H_2O$$

$$+)\quad 2HNO_3 \rightleftarrows 2H^+ + 2NO_3^-$$

$$Ag_2O + 2HNO_3 \longrightarrow Ag^+ + NO_3^- + H_2O$$

Ag_2Oはアンモニア水に溶ける。

$$2Ag^+ + 4NH_3 \rightleftarrows 2[Ag(NH_3)_2]^+$$

$$+)\quad Ag_2O\downarrow + H_2O \rightleftarrows 2Ag^+ + 2OH^-$$

$$Ag_2O + 4NH_3 + H_2O \longrightarrow 2[Ag(NH_3)_2]^+ + 2OH^-$$

（２） 0.1 mol/ℓ－$AgNO_3$ 4ml程を試験管に取り、6 mol/ℓ－NH_3水を約10に薄めた液を少しずつ加えていって変化を観察せよ。

はじめ水溶液は褐色に濁る(沈殿)が、さらに加えていくと濁りは消える。

$$Ag^+ \xrightarrow{①} Ag_2O\downarrow \xrightarrow{②} 2[Ag(NH_3)_2]^+$$

① $2Ag^+ + 2OH^- \longrightarrow \underset{\text{褐色沈殿}}{Ag_2O\downarrow} + H_2O$

硝酸銀とアンモニアを組み込んで化学反応式を組み立てると

$$2AgNO_3 \rightleftarrows 2Ag^+ + 2NO_3^-$$

$$2NH_3 + 2H_2O \rightleftarrows 2NH_4^+ + 2OH^-$$

$$+)\quad 2Ag^+ + 2OH^- \rightleftarrows Ag_2O\downarrow + H_2O$$

$$2AgNO_3 + 2NH_3 + H_2O \longrightarrow Ag_2O\downarrow + 2NH_4NO_3$$

② $Ag_2O + 4NH_3 + H_2O \longrightarrow 2[Ag(NH_3)_2]^+ + 2OH^-$

（３） 0.1 mol/ℓ－$AgNO_3$ 3ml程を試験管に取り、0.5 mol/ℓ－NaClを 1ml程加えてよく混ぜる。これをそのまま、しばらく直射日光にあててみよ。

Ag^+ に 0.5 mol/ℓ－NaCl ……白色沈殿が生成する。

$$Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl\downarrow \quad \text{……㋐}$$

しばらく直射日光に当てると灰色(白い塩化銀と黒色銀が混ざっている)になる。
塩化銀が太陽光により分解して、単体の銀（黒色沈殿）が生成する。

$$Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag\downarrow \quad \text{……㋑}$$

$$Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl\downarrow$$

$$+)\quad NO_3^- + Na^+ \longrightarrow (NO_3^- + Na^+)$$

$$AgNO_3 + NaCl \longrightarrow AgCl\downarrow + NaNO_3 \quad \text{……㋐}$$

$$2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^-$$

$$+)\quad 2Ag^+ + 2e^- \longrightarrow 2Ag\downarrow$$

$$2AgCl \longrightarrow 2Ag + Cl_2 \quad \text{……㋑}$$

塩素ガスは、水にそこそこ溶解する。
溶解した塩素の一部は、次のような平衡により塩酸と次亜塩素酸となる。

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HCl + HClO \qquad K=1.56\times10^{-4}$$

中性～酸性条件では正反応はあまり進行しないが、アルカリ性条件では平衡が右に偏るのでアルカリ性にすると、正反応が進行する。

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows H^+ + Cl^- + H^+ + ClO^- \quad \text{…… A式}$$

A式の平衡が成立している水溶液に、NaOHを加えると

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows 2H^+ + Cl^- + ClO^- \quad \text{……ⓐ}$$

$$2H^+ + 2OH^- \rightleftarrows 2H_2O \quad \text{……ⓑ}$$

$$+)\quad 2NaOH \rightleftarrows 2Na^+ + 2OH^- \quad \text{……ⓒ}$$

$$ⓐ+ⓑ+ⓒ\quad Cl_2 + 2NaOH \longrightarrow Na^+ + ClO^- + Na^+ + Cl^- + H_2O$$

$$\therefore\ Cl_2 + 2NaOH \longrightarrow \underset{\text{次亜塩素酸ナトリウム}}{NaClO} + NaCl + H_2O$$

銀塩写真
臭化銀（AgBr）に数パーセント以下のヨウ化銀（AgI）を加えたものが銀塩写真のフィルムに使われている。 これらハロゲン化銀はゼラチン中に混ぜられ、フィルムや乾板に塗られる。
臭化銀に光が当たると 光化学反応が起こり、臭化物イオンから銀イオンへ電子が移動する。
その結果電気的に中性の銀（銀原子・単体の銀）が生成する。
この銀原子を核にして、銀を析出させ固定するのが「現像」と言われる操作である。
ハロゲン化銀は紫外線や紫色の光しか吸収しないため、人間の目で感じる波長の光では画像ができないため、実際のフィルムでは人間の目と同じ波長の光を感じるように色素を加えている。

（４） 0.1－mol/ℓ $AgNO_3$ 6ml程を試験管に取り、0.5 mol/ℓ－NaClを 2ml程加えてよく混ぜる。
この液を４つに分け、それぞれに次の試薬を加えてみよ。

a) １つには　6 mol/ℓ－HNO_3を少しずつ加える。
b) １つには　6 mol/ℓ－NH_3水を少しずつ加える。
c) １つには　1 mol/ℓ－$Na_2S_2O_3$を少しずつ加える。
d) １つには現像液を１ml程加える。

a) 6 mol/ℓ－HNO_3 を加えても ……変化なし

b) 6 mol/ℓ－NH_3水を加えると……溶解して、無色の水溶液になる。
塩化銀は、NH_3水に溶ける。

$$\underset{\text{白色沈殿}}{AgCl} + 2NH_3 \longrightarrow \underbrace{\underset{\substack{\text{ジアンミン銀（I）イオン}\\ \text{無色・溶}}}{[Ag(NH_3)_2]^+} + \underset{\text{塩化物イオン}}{Cl^-}}_{\substack{[Ag(NH_3)_2]Cl \\ \text{塩化ジアンミン銀（I）}}}$$

c) 1 mol/ℓ－$Na_2S_2O_3$を少しずつ加える。
塩化銀は、チオ硫酸ナトリウム水溶液に溶ける。

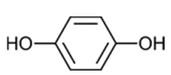
$$AgCl + \underset{\text{チオ硫酸ナトリウム}}{2Na_2S_2O_3} \longrightarrow \underset{\substack{\text{ビス(チオスルファト)銀(I)酸ナトリウム}\\ \text{無色・溶}}}{Na_3[Ag(S_2O_3)_2]} + NaCl$$

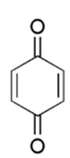
d) 現像液を加える。……だんだん黒くなってくる。
現像液によって、還元された。

$$Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag\downarrow$$

*現像液は、ハイドロキノンなどを主体とする還元剤。

ハイドロキノン・ヒドロキノン（hydroquinone）
化学式 $C_6H_6O_2$、分子量 110.11 の二価フェノール
IUPAC命名法では 1,4-ベンゼンジオール、p-ベンゼンジオール。
ヒドロキノンの名称はこの化合物がp-ベンゾキノンの還元によって得られたことから来ている。
ヒドロキシ基の位置が異なる異性体としてカテコール（1,2-体）、レゾルシノール（1,3-体）がある。
性質……常温常圧で無色の固体。水にもエーテルにも可溶。
動物実験などにおいてはフェノールと同様に変異原性が認められている。
還元力が強く、容易に酸化されて p-ベンゾキノンとなる。





p-Benzoquinone

５．鉄(Ⅱ)イオン、鉄(Ⅲ)イオンの反応

Fe^{2+} の水溶液は、硫酸鉄(Ⅱ)の結晶$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ を小さじ２杯 試験管に入れた後純水10mlを加えた水溶液を用いる。

Fe^{3+} の水溶液は、0.2 mol/ℓ－$FeCl_3$を用いる。

（１）Fe^{2+}、Fe^{3+}を含む各水溶液をそれぞれ 2ml程ずつ別々の試験管に取り、それぞれに、2mol/ℓ－NaOHを2ml程ずつ加えてみよ。
しばらく静置し、時間が経つにつれてどのように変化するか観察せよ。

（特に Fe^{2+}が入った方の試験管で、空気と触れる上層部とそうでない下層部とを比較せよ。）
ついで、Fe^{2+}が入った方の試験管をよく振り、全体が空気と混ざり合うようにして変化を観察しなさい。さらに、これに6%過酸化水素H_2O_2水を2ml程加えてみよ。

（１）2mol/ℓ－NaOHを加えると

・鉄(Ⅱ)イオン（Fe^{2+}フェロ）……淡緑色のゲル状沈殿が生成　フェロ

$$Fe^{2+} + 2OH^- \longrightarrow \underset{\substack{\text{水酸化鉄(Ⅱ) 淡緑色ゲル状沈殿}}}{Fe(OH)_2\downarrow}$$

しばらく放置すると上層部が褐色に変化（空気に触れて酸化された。）
試験管をよく振り混ぜるとやがて全体が褐色になる。
さらに過酸化水素水を加えると完全に酸化されて、$Fe(OH)_3$ になる。

$$Fe(OH)_2 + H_2O_2 \longrightarrow \underset{\substack{\text{水酸化鉄(Ⅲ)　赤褐色ゲル状沈殿}}}{Fe(OH)_3\downarrow}$$

・鉄(Ⅲ)イオン（Fe^{3+}フェリ）……赤褐色ゲル状沈殿が生成

$$Fe^{3+} + 3OH^- \longrightarrow \underset{\substack{\text{水酸化鉄(Ⅲ)}\\ \text{赤褐色ゲル状沈殿}}}{Fe(OH)_3\downarrow}$$

$$\begin{array}{rl}
 & 2Fe^{2+} \longrightarrow 2Fe^{3+} + 2e^- \\
+) & H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow 2H_2O \\
\hline
 & 2Fe^{2+} + H_2O_2 + 2H^+ \longrightarrow 2Fe^{3+} + 2H_2O \\
\text{(追加イオン)} & 4OH^- + 2OH^- \longrightarrow 6OH^- \\
\hline
 & Fe(OH)_2 + H_2O_2 + 2H_2O \longrightarrow Fe(OH)_3 + 2H_2O
\end{array}$$

$$\therefore\ Fe(OH)_2 + H_2O_2 \longrightarrow Fe(OH)_3\downarrow$$

過酸化水素水を加えると気体が発生するが、これは過酸化水素の分解で生じる酸素である。

$$\begin{array}{rll}
 & H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow 2H_2O & \cdots\cdots\text{酸化剤としての半反応式} \\
+) & H_2O_2 \longrightarrow O_2 + 2H^+ + 2e^- & \cdots\cdots\text{還元剤としての半反応式} \\
\hline
 & 2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2 &
\end{array}$$

過酸化水素水は、鉄や銅、コバルトなどの金属や二酸化マンガンを触媒として分解する。

水酸化鉄(Ⅲ)

水酸化鉄(Ⅲ)は、$Fe(OH)_3$ で表される鉄の水酸化物である。
しかし実際には鉄と水酸化物イオンが1:3の比率で含有しているような化合物は存在しない。
天然に鉄鉱石として、針鉄鉱、赤金鉱、鱗鉄鉱、褐鉄鉱などが水酸化鉄(Ⅲ)の一種として発見されていたが、これらはいずれも酸化水酸化鉄(Ⅲ)　FeO(OH)の組成を持つことが判明している。

Fe^{2+} ・Fe^{3+}の検出反応

（２）Fe^{2+}、Fe^{3+}を含む各水溶液をそれぞれ１ml程ずつ 別々の試験管に取り、それぞれに純水10ml程加えた後、各々を３分する。

Fe^{2+}を含む３本の試験管に、下記のa),b),c)の各試薬を少量ずつ加えてみよ。
同様に、
Fe^{3+}を含む３本の試験管に、下記のa),b),c)のの各試薬を少量ずつ加えてみよ。

a)　１つには 0.1 mol/ℓ－$K_4[Fe(CN)_6]$　を少量加える。
b)　１つには 0.1 mol/ℓ－$K_3[Fe(CN)_6]$　を少量加える。
c)　１つには 0.5 mol/ℓ－KSCN　を少量加える。

（２）Fe^{2+} ・Fe^{3+}の検出反応

	Fe^{2+}（フェロ淡緑色）	Fe^{3+}(フェリ黄褐色)
$K_4[Fe(CN)_6]$	青白色沈殿	濃青色沈殿（紺青）
$K_3[Fe(CN)_6]$	濃青色沈殿（ﾀｰﾝﾌﾞﾙ青）	褐色溶液
KSCN	変化なし	血赤色溶液

配位結合（coordinate bond），配位子（ligand）

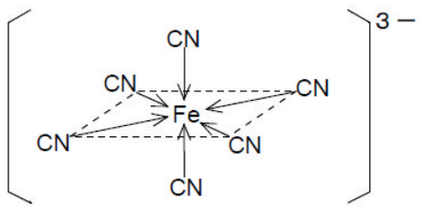
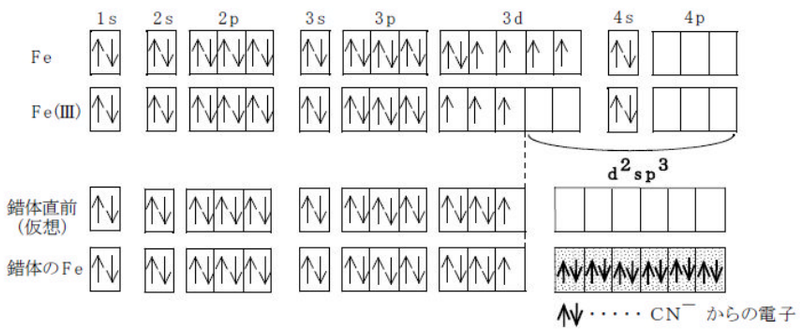


図４．ヘキサシアノ鉄(Ⅲ)イオン



錯体中の鉄(Ⅲ)イオンの電子配置

Fe^{2+}（フェロ　淡緑色）とFe^{3+}（フェリ　黄褐色)の検出反応

$K_4[Fe(CN)_6]$	ヘキサシアノ鉄(Ⅱ)酸カリウム（フェロシアン化カリウム）	黄色結晶
$K_3[Fe(CN)_6]$	ヘキサシアノ鉄(Ⅲ)酸カリウム（フェリシアン化カリウム）	暗赤色結晶

Fe^{2+}に、ヘキサシアノ鉄(Ⅲ)酸カリウム $K_3[Fe(CN)_6]$ 水溶液を加えると、濃青色沈殿（ﾀｰﾝﾌﾞﾙ青）を生じる。

Fe^{3+}に、ヘキサシアノ鉄(Ⅱ)酸カリウム $K_4[Fe(CN)_6]$ 水溶液を加えると、濃青色沈殿（紺青）を生じる。

（覚え方）
（フェロ）　＋　（フェリシアン化カリウム）　➡（ﾀｰﾝﾌﾞﾙ青）↓
（フェリ）　＋　（フェロシアン化カリウム）　➡（紺青･ﾍﾞﾙﾘﾝ青）↓

ﾀｰﾝﾌﾞﾙ青　$K\overset{+2}{Fe}[\overset{+3}{Fe}(CN)_6]$ と　紺青　$K\overset{+3}{Fe}[\overset{+2}{Fe}(CN)_6]$ は、
組成式も同じであり、実際は同一の物質である。

（フェロ）　＋　（フェロシアン化カリウム）　➡※（青白色沈殿）↓
※$K_2Fe[Fe(CN)_6]$（白）が、直ちに酸化されて青白色沈殿となる。
※ヘキサシアノ鉄(Ⅱ)酸カリウム鉄(Ⅱ)

Fe^{3+}を含む水溶液に、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。
$[FeSCN]^{2+}$　　チオシアナト鉄（Ⅲ）イオン
$[Fe(SCN)_6]^{3-}$　　ヘキサチオシアナト鉄（Ⅲ）酸イオン

チオシアン酸イオン　SCN^-は、ＳあるいはＮのどちらでも配位できる。
Ｓ配位のものをチオシアナト錯体、Ｎ配位のものをイソチオシアナト錯体という。
Fe^{3+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Pt^{2+}　はＳ配位　。Cr^{3+}, Co^{3+}, Ni^{2+} はN配位である。

シアノ錯体　[cyano complex]

シアン化物イオンCN^-を配位子とする錯体。遷移元素との錯体に安定なものが多い。
単核錯体ではCが配位して，$K[Ag(CN)_2]$，無色で直線状。$K_2[Pd(CN)_4]\cdot 3H_2O$，無色で平面正方形。$K_2[Cu(CN)_4]$，無色で4面体。$K_4[Fe(CN)_6]\cdot 3H_2O$，黄色で8面体。
$K_4[Mo(CN)_8]\cdot 2H_2O$，金色，12面体。$Na[W(CN)_8]\cdot 4H_2O$，黄色でアンチプリズム形。
複核錯体ではCとNで架橋配位子となることもある。　(例:$[Cu(CN)_2]^-$ 鎖状配位高分子，Cu(I)は平面3配位)

アクアイオン[aqua ion]

水分子を配位子とするイオンの総称。
これには，ヘキサアクアクロム(Ⅲ)イオン$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$のように一定の構造をもち，配位水の平均寿命の長いものから，アクアナトリウムイオン$[Na(H_2O)_x]^+$(x＝3～6)のように配位数が不定で，配位水の平均寿命が10^{-9}sと短いものまでいろいろの種類がある。
H^+に水分子のついたH_3O^+，陰イオンに水分子の付加したものはアクアイオンとはよばない。
配位水の一部がH^+を失ったOH^-,O^{2-}になっているものは、アクアイオンに含めることがある(例えば　$[Fe^{III}(OH)(H_2O)_5]^{2+}$)。

シアノ鉄錯塩

酸化数 II および III の鉄のヘキサシアノ錯体と，両方の鉄を含むシアノ錯体が知られている。

［ヘキサシアノ鉄(Ⅱ)酸］

化学式 $H_4[Fe(CN)_6]$。俗称フェロシアン酸。ヘキサシアノ鉄(II)酸カリウム水溶液につ濃塩酸を加え，冷却してエーテルを加えるとエーテル付加物が得られ，これを乾燥水素気流中で80～90℃に加熱すると得られる。無色の結晶性粉末。乾燥した空気中では比較的安定。湿気，熱，光により分解して，しだいに緑色になる。水に可溶。水溶液はかなり強い四塩基酸。アルコールに可溶，エーテルに不溶。

［ヘキサシアノ鉄(Ⅱ)酸カリウム］

化学式は$K_4[Fe(CN)_6]\cdot 3H_2O$。俗称フェロシアン化カリウム，黄血塩，黄血カリなど。18世紀の半ばころすでに知られ，動物の血液などを鉄および炭酸カリウムと反応させてつくったので黄血塩の名がある。工業的には，かつては石炭ガス精製の副産物としてつくられたが，現在では硫酸鉄(II)$FeSO_4$にシアン化カリウム KCN を加えてつくられている。淡黄色柱状晶。単斜晶系あるいは正方晶系。比重1.882～1.889(20℃)。加熱すると60℃で水を失いはじめ，100℃で無水和物になり，さらに強熱すると窒素とシアンを放って分解する。水に易溶，溶解度27.8g/100g(12.2℃)。アセトンに可溶，エチルアルコール，エーテルに不溶。水溶液は長く放置すると分解する。水溶液を電解酸化するか，塩素などで酸化するとヘキサシアノ鉄(III)酸カリウムになる。水溶液は，鉄(II)塩により青白色，鉄(III)塩により濃青色，銅塩により赤褐色，銀塩または亜鉛塩により白色の，それぞれ沈殿を生じ，定性分析に利用される。水溶液を硝酸と熱し，炭酸ナトリウムで中和すると赤色のペンタシアノニトロシル鉄(III)酸ナトリウム $Na_2[Fe(CN)_5(NO)]\cdot 2M_2O$ が得られる。これはニトロプルシッドナトリウムともよばれ，S^{2-}あるいは HS^-により赤紫色を呈するので，これらの検出に使われる。ヘキサシアノ鉄(II)酸錯体は安定で CN^-をほとんど解離しないので水溶液には毒性はないが，希硫酸と熱するとシアン化水素を生じ，濃硫酸では一酸化炭素を発生するので危険である。分析試薬として，また青色顔料などの製造に用いられる。

［ヘキサシアノ鉄(Ⅲ)酸］

化学式 $H_3[Fe(CN)_6]$。俗称フェリシアン酸。ヘキサシアノ鉄(III)酸カリウムの冷飽和水溶液に濃塩酸を加えると得られる。緑褐色針状晶。水，アルコールに易溶，エーテルに不溶。メチルアルコールに可溶な試薬として有機化学においてフェノールの酸化などに用いられる。

［ヘキサシアノ鉄(Ⅲ)酸カリウム］

化学式は$K_3[Fe(CN)_6]$。俗称フェリシアン化カリウム，赤血塩，赤血カリなど。1822年グメリン LeopoldGmelin(1788－1853)により初めてつくられた。工業的には，ヘキサシアノ鉄(II)酸カリウムの水溶液をアルカリ性で電解酸化するか，塩素で酸化してつくる。純粋なものは市販品を再結晶するか，ヘキサシアノ鉄(II)酸カリウムを塩酸酸性で過マンガン酸カリウムで酸化して得られる。赤色単斜晶系板状晶。比重1.878(25℃)。水に易溶，溶解度33g/100g(4.4℃)。エチルアルコールに不溶。ヘキサシアノ鉄(III)酸錯体はヘキサシアノ鉄(II)酸錯体よりも不安定で，わずかに CN^-を解離するので水溶液は有毒である。水溶液は，鉄(II)塩により青色沈殿，鉄(III)塩により緑色の呈色，銅塩により黄緑色沈殿，亜鉛塩により橙色沈殿，銀塩により赤褐色沈殿をそれぞれ生ずるので，定性分析に用いられる。アルカリ性水溶液は強い酸化剤で，過酸化水素，硫化水素，チオ硫酸ナトリウム，フェノールなどを酸化する。またインジゴ染色の酸化剤となる。そのほか，写真，エッチング液，電気めっきなどに用いられる。
光により分解するので暗所に貯蔵する必要がある。

ヘキサシアノ鉄(Ⅱ)酸鉄(Ⅲ)

化学式は $Fe_4[Fe(CN)_6]_3\cdot 15H_2O$。1704年ベルリンの染色業者が輸入品であったウルトラマリン(群青)の代用になる濃い青色の鉄化合物を偶然発見し，プロシア青(プルシアンブルー)と呼んだ。ベルリン青，ベレンス，紺青などともいわれる。これは黄血塩と鉄(III)塩との反応で得られるが，赤血塩と鉄(II)塩との反応でも同様の青色顔料が得られ，こちらはターンブルブルーと呼ばれた。後になって両者は同じものであることがわかり，鉄(II)および鉄(III)をシアノ基が橋架けしたベルリン酸塩なる巨大分子錯体であることが推定された(構造単位は $Fe^{III}[Fe^{II}(CN)_6Fe^{III}]_3$，ただしベルリン酸 $H[Fe^{II}(CN)_6Fe^{III}]$自体は得られていない)。結晶構造も立方体の頂点に Fe^{II}，Fe^{III} が位置し，稜に CN^-が位置するものと推定されたが，この構造では Fe^{II}と Fe^{III} の数が異なることは説明できなかった。近年，単結晶の X 線解析の結果，つぎのような結晶構造を明らかにした。頂点にある Fe^{II} のうち1/4は水分子によって占められ，そのまわりにはCN^-はなくて，そのかわりに水分子が Fe^{III} のほうへ配位しており，さらに立方体の中心に一つの水分子が位置している。すなわち，組成は $Fe^{III}_4[Fe^{II}(CN)_6]_3\cdot 15H_2O$ に相当し，これは水分子の分析結果(14～16H_2O)とよく一致する。他の方法で推定されていたとおり，炭素は Fe(II)に配位し，Fe(II)－C＝1.92Å，窒素は Fe(III)に配位し，Fe(III)－N＝2.03Åであり，C－N＝1.13Åであった。工業的には，シアン化ナトリウム NaCN，硫酸鉄(II)$FeSO_4$，塩化カリウム KCl などを反応させて，生じた白色沈殿を酸性で塩素酸ナトリウム $NaClO_3$などで酸化してつくる。実験室では，鉄(III)塩とヘキサシアノ鉄(II)酸塩，あるいは鉄(II)塩とヘキサシアノ鉄(III)酸塩との反応でつくる。ヘキサシアノ鉄酸塩が過剰の場合には $M^IFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]$($M^I$＝K あるいは Na)に近い組成をもち，微細な粒子となって水に分散するので可溶性とよばれる。鉄塩が過剰の場合には $Fe^{III}_4[Fe^{II}(CN)_6]_3\cdot xH_2O$，$M^IFe^{II}_7[Fe^{III}(CN)_6]_5\cdot xH_2O$ などの組成をもち，水に対して不溶である。濃い青色は Fe(II)より Fe(III)への電荷移動による吸収帯のため生ずるといわれている。比重1.70～1.95。完全に無水のものは水和物を真空中で400℃に加熱すると得られる。日光，空気，酸などに対しては安定であるが，アルカリや還元剤には不安定。新聞印刷用インキ，塗料，絵具などに用いられる。

［錯体の反応］

六配位錯体の水溶液中における置換反応は，配位水と他の配位子の入替りという形で進み，水以外の配位子どうしが直接置換することはほとんどないことがわかっている。平面正方形錯体では，ある配位座にある配位子の置換速度はそれに対してトランス位にある配位子により支配されること(トランス効果)が古くから知られており，錯体の合成や構造決定に利用されている。電子移動反応(酸化還元反応)の機構としては，二つの金属イオンを結ぶ架橋配位子が生じ，それを通って電子が流れる内圏反応機構と，内部配位子に変化がなく，直接電子が流れる外圏反応機構とがある。配位子は配位により単独のときと異なった反応を受けたり，錯体中で移動したりするが，これらはウィルキンソン Wilkinson 錯体([RhCl{$P(C_6H_5)_3$}$_3$)のような錯体触媒において重要な役割を演じている。