

④ 試験管に10ml程の純水をわかし、それを沈殿の上から注いで、そのろ液を別の試験管にうける。この液をまた熱してもとのろ紙の上から注ぎ、別の試験管にうける。この操作を3回程くりかえす。 $PbCl_2$ があれば溶けるので沈殿の量の減るのが認められる。 $AgCl$ だけなら変化はわからない。

溶解度(g/100gH ₂ O)	0°C	20	25	50	100
$AgCl$	0.70×10^{-4}	1.54×10^{-4}	1.83×10^{-4}	5.46×10^{-4}	21.0×10^{-4}
$PbCl_2$	0.675	0.970	1.041	1.70	

上の表をみてもわかるように、 $PbCl_2$ が多くあれば、注いだ熱湯が冷えると、結晶の析出が認められる。また、第1属を分離したろ液中には Pb^{2+} がいくらか入っているので、第2属でも PbS が沈殿する。

⑤ ろ紙上の沈殿には、さらに熱湯を注いでよく洗浄し、洗液は捨てる。洗浄が不十分であると、次に行なう沈殿にNH₃水を注ぐ操作で、ろ液の中に $Pb(OH)_2$ の白い沈殿の生成がみられ、 Ag^+ の検出の妨害になる。

⑥ NH₃水をろ紙上の沈殿に注ぎ、ろ液は注④の熱湯を注ぐ要領で、数回くりかえして注ぐ。 $AgCl$ があればその量の減るのが認められる。

⑦ 試料および前に加えたHClの量から考えて、適量のHCl、あるいは純水を加えて、あるいはNH₃水で中和して0.3Mくらいの酸性にする。酸性が強いと第2属の金属イオンが完全に沈殿しない。 H_2S は充分に通じる。(H₂Sは還元性があるので、試料に酸化性の化合物があると、第2属のイオンがなくてもイオウの微黄色の沈殿ができるので、反応液を煮沸してろ過し、ろ液について第3属以下の分析を行なう。例えば、 Fe^{3+} があると Fe^{2+} になり、イオウが析出する。イオウがコロイド状になりやすく、ろ紙の目を通り抜けるので、数回くりかえしてろ過する。)

H_2S 誘導ガラス管は使用するたびに、内外ともすぐに洗っておく。

⑧ 試料中に Pb^{2+} があれば、注④に述べたように第1属で完全に沈殿せず、少量溶けている Pb^{2+} は、ここで PbS となって沈殿する。(沈殿は本来は温H₂S水で洗浄するのであるが純水でよい。)

⑨ この沈殿をガラス棒で試験管や蒸発皿にとり、あるいは沈殿の部分をろ紙ごとちぎって6N-HNO₃を2mlと純水2mlを加えて熱して溶かす(沈殿が少量であれば少なくてよい)。なお沈殿があればろ過し、ろ液について以下の実験を行なう。

⑩ Pb^{2+} が残っていると沈殿を生ずることがある。

⑪ このろ液にH₂Sを通じて沈殿を生ずるならば、しばらくH₂Sを通じて充分に反応させ、もとのろ紙の上から注いでろ過する。沈殿を生じなければ以下の実験を続行する。

⑫ ろ液をビーカーにうつし、おだやかに煮沸してH₂Sを追い出す。蒸気にかざした酢酸鉛紙が黒変しなくなるまで煮沸する。ついでHNO₃を加えて熱し、 Fe^{2+} があれば酸化して Fe^{3+} にする。イオウのコロイド溶液を生じたら、加熱とろ過を繰り返す。(酢酸鉛紙は $Pb(CH_3COO)_2$ 溶液をろ紙にしみこませてつくったものを教卓のシャーレに用意してある。)

⑬ NH₃水でアルカリ性にする前にNH₄Clを試料の3分の1程度加える。そうすると、 $NH_4Cl \rightleftharpoons NH_4^+ + Cl^-$ の NH_4^+ によって、 $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$ の平衡が左にかたよって OH^- が少なくなる。すなわち、極めて弱いアルカリ性であり、しかも OH^- が消費されれば、平衡が右に移動して OH^- を補給するようになっている。

⑭ 本来は少量のNH₄Clを含む温水で洗浄するのであるが純水でよい。

⑮ 第三属の沈殿をガラス棒で試験管や蒸発皿にとり、2N-NaOHを数ml加えてしばらく熱し、冷却後ろ過する。

⑯ 2M-HClを数ml、ろ紙上の沈殿に注いで溶かし、注④の要領で2, 3回くりかえす。

⑰ 中和する以上にHClを加えると、 $Al(OH)_3$ ができてもすぐ溶けるので少しずつ注意して加える。HClを加えすぎたときはNH₃水でアルカリ性にする。

⑱ ここにできる沈殿ZnSはコロイド状になることがあり、その場合には少し煮沸してろ過することをくりかえす。

⑲ この実験では、硫化物の沈殿はZnSだけであるから、これで Zn^{2+} を確認するが、さらに沈殿を少量のHClに溶かして煮沸し、2N-NaOHを加えてゆくと、はじめに $Zn(OH)_2$ の白色沈殿を生じ、過剰に加えると ZnO_2^{2-} になって溶ける。

⑳ ここで、液量が多ければ50mlビーカーに移して熱し、H₂Sを追い出すと同時に水分を蒸発して濃縮するとよい。イオウのコロイド溶液を生じたら、煮沸したのちろ過することをくりかえす。

㉑ この実験では各属に1種のイオンしか含めていないので、炎色反応で調べてもよい。
 $Ca^{2+} \cdots$ 黄赤 $Ba^{2+} \cdots$ 淡黄緑

㉒ 液量が多ければ煮詰めるとよい。このろ液は2つに分け、1つは Mg^{2+} の検出に、他は Na^+ , K^+ の検出に用いる。

㉓ MgNH₄PO₄は過飽和溶液を作りやすく、沈殿が出にくいので、ガラス棒で試験管壁をこすって析出しやすくなる。

㉔ Na^+ も K^+ もあるときは、 Na^+ の強い黄色のため、 K^+ の炎色はみられないで、コバルトガラスを通して炎をみる。黄色は大体吸収され、 K^+ の淡赤紫色は透ってくるので炎がみられる。実験の前にNaCl, KClについて炎色反応をコバルトガラスを通してみるとよい。(ここでは青色セロハン紙を重ねたもので代用している。)

㉕ 第6属の溶液中には分属試薬としてNH₃水やアンモニウム塩を使用したので NH_4^+ がはいっている。それで原試料について行なう。

㉖ 重金属イオンが含まれているときは妨害するので、 Na_2CO_3 溶液を加えてこれらを沈殿させ、そのろ液について調べる。ネスラー試薬を加えたとき、 NH_4^+ がなくとも黄褐色沈殿を生ずることがあるので、濃い褐色沈殿の生成と、リトマス紙の青変の両方が確認されたとき、 NH_4^+ が存在したとする。