

1. はじめに

複数の金属イオンが存在している水溶液を化学反応、物理的特徴などから数種類のグループに分離し、水溶液の成分を調べることを系統分析というが、私は高校化学だけでなく、大学に入学し、そこで受講した基礎化学実験でも同様に系統分析を行った。実際に実験を行うと、試薬を加えた時の沈殿は少し、色の変化もわずかでしか見られず、誤って過剰の分族試薬を加えてしまうと沈殿も見られなくなるということがあった。さらに実験操作や手順に関しても簡単な操作のみ記載されており、加える量や変化の様子などがわかりづらいということもあった。

そこで本研究では、これらの問題点を解決、軽減できるような分析方法の開発を目的とする。具体的には反応の様子や変化が明確なものであり、誰が実験を行ってもその水溶液の成分が説明できる程度のものを指す。この分析方法が発見できれば、より簡潔な操作によって分離することで明確な判断が可能になるだけでなく、その複雑さなどから手順と結果を丸暗記しがちな高校生などにおいても意欲の向上なども期待できると考えた。

以上のことから、本論文では、まず一般的に用いられている①の成分分析を行い、その利点と欠点を把握したうえで、②、③の手順での分析を行う。各実験操作の手順を反応や性質ごとにまとめ、目的に適した分析方法を探していく。最終的には、分析方法を各イオンの反応や手順とともに記載し、さらに基礎化学実験で行われた試験のような形をこの分析方法で行い、その正確性や結果とともに示す。さらには他のイオンやほかの場合での適した分析方法について考察を行っていく。

① テキスト通りの方法

塩化物沈殿、酸性で硫化物、水酸化物沈殿、塩基性で硫化物、炭酸沈殿を順に生成させる方法。基礎化学実験だけでなく、高校化学の教科書（数研）でも説明されている方法。

② 先輩方から教わった方法

チオシアン酸カリウム、ヨウ化カリウム、アンモニア、ジメチルグリオキシム、リン酸二アンモニウムを用いる方法。

③ ろ紙を用いて判別する方法

ろ紙に①で用いる分族試薬と溶液が重なるように滴下し、その色の変化から成分を調べる方法。

本研究では多くとも銀、鉛、ビスマス、銅、鉄、アルミニウム、ニッケル、亜鉛、カルシウム、マグネシウムのイオンのみ存在するものとして研究を進めていく。

2. 実験

まずは各イオンに関して、適切に反応しているのかを確認するため、用いる試薬にはすべてのイオンが含まれた状態で実験を行い、その後、ランダムにイオンが含まれた試薬で実験を行う。

①テキスト通りの方法

試薬に対して、塩酸を加えると、銀イオンと鉛イオンと反応し、塩化物の沈殿を生成する。沈殿に熱湯を加えると、塩化鉛のみ溶解するため、溶液にクロム酸カリウムを加え、黄色のクロム酸鉛を沈殿させることで鉛イオンを判別できる。また、溶解しない塩化銀は、アンモニアを加えると溶解し、ヨウ化カリウムで黄色のヨウ化銀を沈殿させることで判別できる。

次に、試薬をろ過したものに、チオアセトアミドを数滴加え、脱脂綿で栓をし、湯浴する。ここではビスマスイオン、銅イオンに対して反応し、硫化物沈殿を生成する。沈殿に温めた硝酸を加えると溶解し、過剰のアンモニア水を加えることでビスマスイオンが沈殿する。これに酸性条件下で薄いヨウ化カリウムを加えると黒色のヨウ化ビスマスが生成される。さらに過剰のヨウ化カリウムで沈殿は溶解され、ビスマスイオンの判別ができる。また、硝酸で溶解した銅イオンは、過剰のアンモニア水では沈殿せず、酸性条件下でヘキサシアニド鉄(II)カリウムを加えると赤褐色の沈殿が生成し、銅イオンの判別ができる。

第三に、試薬をろ過したものに、酸化剤として硝酸、塩基性条件にするために塩化アンモニウム、アンモニア水を加える。鉄(III)イオンとアルミニウムイオンが反応し、水酸化物沈殿が生成する。沈殿に対して塩酸を加えると両者溶解するが、過剰水酸化ナトリウムで鉄(III)のみ沈殿する。水酸化鉄に硫酸で沈殿が溶解し、チオシアン酸カリウムを加えると血赤色の溶液となり、鉄イオンの判別ができる。また、塩酸で溶解させた後、過剰の水酸化ナトリウムでアルミニウムイオンは反応せず、再度塩酸で酸性条件とし、酢酸、アルミノンを加え数分放置すると輝赤色のレーキがみられ、アルミニウムイオンの判別ができる。

第四に、試薬をろ過したものに、塩基性条件下でチオアセトアミドを数滴、脱脂綿で栓をし、湯浴することでニッケルイオン、亜鉛イオンの硫化物沈殿を生成する。生成した沈殿を数分放置し、塩酸を加えると硫化亜鉛が溶解し、溶液を加熱すると黄色沈殿が生成、沈殿をろ過し、酸性条件下でヘキサシアニド鉄(II)カリウムを加えると淡緑色沈殿が生成する。これにより、亜鉛イオンの判別ができる。また、沈殿に塩酸を加えても硫化ニッケルは溶解せず、硫化ニッケルに王水を加え、加熱することで溶解する。残った沈殿をろ過し、水で冷却し、塩化アンモニウム、アンモニア水を加えたのち、ジメチル

グリオキシムを加えることで赤色の沈殿が得られ、ニッケルイオンの判別ができる。
最後に、溶液に炭酸アンモニウム、アンモニア水を加え、湯浴を行うことでカルシウムの炭酸沈殿が生成する。この沈殿に温めた酢酸を加えると沈殿が溶解する。溶液に塩化アンモニウム、温シュウ酸アンモニウムを加えると白色沈殿が得られる。これにより、カルシウムイオンの判別ができる。

炭酸アンモニアなどを加えた試薬をろ過し、溶液にリン酸水素アンモニウム、塩化アンモニウムを加え、溶液をかき混ぜながらアンモニア水を加えると、溶液中のマグネシウムイオンが反応し白色沈殿が生成する。これにより、マグネシウムイオンの判別ができる。

②先輩方から教わった方法

試薬を6つ(a,b,c,d,e,f)に分ける。うち3つ(a,b,c)を酸性条件、2つ(d,e)を塩基性条件とする。

aにチオシアン酸カリウムを加える。試薬中の鉄(II)イオン、銀イオンと反応し、鉄イオンであれば血赤色の溶液に、銀イオンであれば白色沈殿が得られる。

bにヨウ化カリウムを1滴ずつ加える。少量加えた時に黒色沈殿、さらに加えた時に黄色沈殿が得られれば、ビスマスイオンの判別ができる。

cにアンモニア水を加えると、銅イオンと反応し濃青色の錯体を生成する。これにより、銅イオンの判別ができる。

dにジメチルグリオキシムを加える。ニッケルイオンと反応し、赤色沈殿が生成する。これにより、ニッケルイオンの判別ができる。

eにリン酸水素アンモニウム、塩化アンモニウムを加え、溶液をかき混ぜながらアンモニア水を加える。マグネシウムイオンと反応し白色沈殿が生成し、マグネシウムイオンの判別ができる。

fの溶液には、アルミノン、アンモニア水、酢酸アンモニウムを加え、その反応の様子でアルミニウムイオン、銅イオンの判別ができる。反応後、粒が浮かぶ様子だと銅イオンは存在せず、アルミニウムイオンのみ存在、溶液が青色だとアルミニウムイオンが存在せず銅イオンのみ存在、溶液が紫色に加え粒が浮かぶ様子だと試薬にアルミニウムイオン、銅イオンの両方が存在していると判別することができる。

③ろ紙を用いる方法

試薬と溶液が重なるようにろ紙に滴下し反応させる。溶液にはチオシアン酸カリウム、ヨウ化カリウム、ジメチルグリオキシム、アンモニア水、アルミノン、クロム酸カリウム、ヘキサシアニド鉄(III)カリウム、シュウ酸アンモニウムを用いて反応の様子を確認し、その反応の色から試薬に含まれるイオンの判定を行う。

3. 実験結果

①テキスト通りの方法

すべてのイオンを含む試薬とランダムに含まれた試薬のいずれにおいても各イオンが適切に反応し、適切にイオンを判別できた。

②先輩方から教わった方法

実験手順からもわかる通り、鉛イオン、亜鉛イオン、カルシウムイオンの判別ができない。それ以外のイオンに関しては反応が起こり、正しく判別ができた。

③ろ紙を用いる方法

まずは8種類の試薬とそれぞれの金属イオンとの反応を確認する実験を行ったところ、チオシアン酸カリウムに対して鉄イオンが反応し赤みのある褐色、ヨウ化カリウムに対しては鉛、銅、ビスマス、鉄イオンに対して黄色、褐色の反応が見られた。ただし、ビスマスイオンにおいては、黄色の反応に加え、接触面のみ黒色に変化していた。ジメチルグリオキシムに対してはニッケルイオンが桃色、アンモニア水では銅イオンに対し青色の反応、アルミノンでは銀、銅、ニッケルが赤色の反応、鉄イオンのみ紫色の反応が見られた。クロム酸カリウムでは銀と銅イオンが褐色、ヘキサシアニド鉄(III)カリウムでは銅イオンが褐色、鉄イオンが緑色、シュウ酸アンモニウムではいずれの金属も呈色は見られなかった。この結果から、10種すべてのイオンを混ぜた溶液に対して、試薬との反応を確認したところ、チオシアン酸カリウムは赤みの褐色、ヨウ化カリウムは黄色に加え接触面の黒色、ジメチルグリオキシムは桃色、アンモニアは青色、アルミノンは桃色と赤色の中間、クロム酸カリウムでは褐色、ヘキサシアニド鉄IIIカリウムでは緑色の反応が見られた。シュウ酸アンモニウムに関しては、事前に反応がないことを確認しているため、省略している。

この結果から、鉄、ビスマス、ニッケル、銅イオンの4種類に対しての確認ができることがわかった。銀、鉛イオンに対しては、反応は確認できるものの、同じ色の呈色のため他のイオンによる反応の可能性があるため、断定はできない。また、色の変化が確認できなかったアルミニウム、亜鉛、カルシウム、マグネシウムに関しては判別ができなかった。

以上の結果をまとめると、

	Ag^+	Pb^{2+}	Bi^{3+}	Cu^{2+}	Fe^{3+}	Al^{3+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}
①	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
②	○	×	○	○	○	○	○	×	×	○
③	△	△	○	○	○	×	○	×	×	×

となる。

4. 結論

以上の結果からわかることとして、テキスト通りの①の方法では、すべての金属イオンが特定できたことに対して、教わった方法である②やろ紙を用いる③の方法では、一部の金属イオンの特定のみであり、その方法のみではすべての金属イオンが特定できないことがわかった。しかし、すべて特定が可能であった①においては、やはり操作が繊細であり、ビスマスイオンと銅イオンの硫化物の区別であったり、アルミニウムイオンの判断が難しかったりした。ここで、②と③の方法を振り返ると、上で述べた諸イオンの反応をより簡単に特定する方法が存在しており、例えば②では銅イオン、アルミニウムイオン、マグネシウムイオンの特定方法の関係が考えられ、③ではビスマスイオンや鉄イオンの有無を確認することができる。したがって、①の方法を基準として、必要な部分で②や③の確認方法を用いることがより正確で簡単な分析が可能になると考えた。

まずはろ紙上で未知試料に対してヨウ化カリウムを反応させ、ビスマスイオンの有無を確認する。接触面が黒くなっていればビスマスイオンが存在し、反応なし、または黄色のみであればビスマスイオンは存在しない。

また、別のろ紙上で未知試料とアンモニア水との反応も確認しておく。青色に反応すれば銅イオンが存在し、反応がなければ銅イオンは存在しない。

ビスマスイオン、銅イオンの有無を確認したうえで、未知試料を分析していく。基本的には従来通りの手順であるが、ろ紙でイオンを確認したことにより、2族イオンを硫化させた後の金属イオンの特定を省略し、3族イオンの特定に移行できる。5族イオンの分離まで済ませれば、残りの金属イオンはカルシウムイオン、マグネシウムイオンのため、炎色反応からカルシウムイオンの有無を確認できる。炭酸カルシウム生成後のマグネシウムイオンの確認については、②の方法より炭酸塩でなく、ゲル状の水酸化マグネシウムを生成させることで確認することができる。

さらにイオンとの反応に不安がある場合、②や③の方法で未知試薬と反応させることで、一部ではあるが個別に各イオンの存在を確認することも可能である。

