

金属イオンの系統分析の方法と操作の改善

— 特に硫化水素の扱いと水酸化鉄 (III) の沈殿反応について —

栗嶋 香奈¹, 岡島 俊哉²

Study on the Improvement of some Techniques for Qualitative Analysis of Metal Ions

— On the Treatment of H₂S Gas and on the Observation of the Precipitant of Ferric Hydroxide —

Kana KURISHIMA, Toshiya OKAJIMA

要 旨

金属イオンの定性分析（系統分離）は、中等教育の化学実験において生徒に最も興味を持たせる教材の一つである。この一連の操作の中で、学校の実験室で行う際に教員が躊躇しやすい操作が、硫化水素（H₂S）ガスの取り扱いと、水酸化鉄（III）による沈殿反応である。前者では、有毒な硫化水素ガスを用いた反応を如何に安全な状況で生徒に体験させるか、後者では、この反応が実験操作にある程度熟達しなければ成功しないことから、教員に実験への恐れを引き起こすことを如何に回避するか、が課題と考えた。この二つの段階を通過しなければ以降の操作に進むことができず、系統分離そのものが意義を失いかねない。本研究では、前者については H₂S の吹き込み法を滴下法にしたこと、後者については、実験条件を最適化し試行実験や実践においてほぼ成功の段階に至ったので報告する。この具体的操作法により、系統分離の全体を学校現場でできるようになれば、教材としての価値が大きく高まることが期待される。

1. 緒言

水溶液に含まれる金属イオンの定性分析（系統分離）では、試薬による沈殿反応を用いて、複数の金属イオン混合溶液から各金属イオンの存在を検出することができる。^{1,2)} これは、金属イオンが有する反応性の違いを利用する分析法であり、その反応性の違いによって6種類の金属イオン群に区分されている。

- ① 銀イオン (Ag⁺)、鉛イオン (Pb²⁺)
- ② 銅イオン (Cu²⁺)、カドミウムイオン (Cd²⁺)、水銀イオン (Hg²⁺) 等
- ③ 鉄イオン (Fe³⁺)、アルミニウムイオン (Al³⁺)、クロムイオン (Cr³⁺) 等

¹ 佐賀大学 文化教育学部 学校教育課程

² 佐賀大学 文化教育学部 環境基礎講座

- ④ 亜鉛イオン (Zn^{2+})、ニッケルイオン (Ni^{2+})、コバルトイオン (Co^{2+})、マンガンイオン (Mn^{2+}) 等
- ⑤ カルシウムイオン (Ca^{2+})、ストロンチウムイオン (Sr^{2+})、バリウムイオン (Ba^{2+})
- ⑥ ナトリウムイオン (Na^+)、カリウムイオン (K^+)、リチウムイオン (Li^+)

それぞれの区分に属する金属イオンは、ある特定の試薬と操作により共通の現象を示す。すなわち、①は希塩酸 (aq. HCl) によって白色沈殿を生じる、②は硫化水素 (H_2S) によって黒色系沈殿を生じる、③は煮沸し希硝酸 (HNO_3) を加えた後、アンモニア水 (aq. NH_3) を加えると各金属イオンに応じた色の沈殿を生じる、④は硫化水素により金属イオンに応じた色の沈殿を生じる、⑤は炭酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) で白色沈殿を生じる、⑥は沈殿物を生成しないので炎色反応によって確認する、等である。各区分には複数の金属イオンが含まれるので、例えば、区分①を検出する操作だけではその溶液に含まれている金属イオンが Ag^+ か Pb^{2+} かまでは判別できない。そこで、その区別を行うためにさらなる操作を必要とする。しかしながら、学校教材では、これらの6種類の金属イオンを検出するための6種類の操作や試薬を学習する目的のため、各区分から1種類の金属イオンを選んで混合溶液をつくることが多い。

金属イオンの定性分析は、高等学校では化学基礎の発展及び化学の内容として取り扱われている。金属イオンの沈殿反応は各金属群の反応性の違いを理解できる実験であるが、金属群と試薬の組み合わせをひたすら暗記していくといった学習方法をとることがあり、理科嫌いのきっかけになる場合がある。このため、実験を通じて反応の様子を見ることで、反応に対する興味を引き出し、理解に繋げていくことが重要であると考えた。一方で、定性分析は使用する薬品や器具が多いため、教育現場で実際に行う場合には様々な準備や模擬実験が必要である。このため、金属イオンの定性分析を精密化することで、教育現場に実験を取り入れやすくなるのではないかと考え、今回のテーマとした。

2. 従来の定性分析の実験の問題点

従来の定性分析の実験を行う際に問題になることの1つに、硫化水素 (H_2S) の取り扱いが挙げられる。硫化水素は常温では気体であるため、水溶液中の金属イオンと反応させるには、気体として水溶液中に溶かし込まなければならない。一般的なやり方としては別の試験管などに硫化水素を発生させ、その硫化水素の気体をガラス管などで金属イオン水溶液の入った試験管に直接吹き込む方法が用いられる (写真1、2)。しかし、硫化水素は有毒であるため、取り扱いには十分な注意が必要である。実際に水溶液中に硫化水素を吹き込むと、水溶液に溶けきれなかった硫化水素や発生させた後に片づける際に硫化水素が拡散する恐れがあるほか、組み立てる際に注意を払わないと、硫化水素を発生させる試験管とガラス管の隙間から硫化水素が漏れ出ることもある。硫化水素を吸入した場合、濃度が低い場合には気分が悪くなる、頭痛などの症状が出るが、濃度が高い場合には意識混濁から死に至る危険性もある。このように、有毒な気体は取り扱いには注意が必要で、教育現場で行うには困難とされることが多い。今回の定性分析では硫化水素をあらかじめ水に溶かし込んで硫化水素水溶液を作成するなど、特に硫化水素の扱いについて検討した。

教科書や化学図録には、このような検出操作を行った際の結果を示す鮮やかな写真が多く掲載されている。しかしながら、教育現場で教員が実地に困ることはそれぞれの試薬や器具の準備もさることながら、その結果通りの現象が起こらないことである。教科書や図録等には実際の (具体的な) 操作、時間等までは詳細に書いておらず、また、写真通りの現象が起こらなかったとき、説明に苦慮する場面も多い。このことは、生徒の理科離れが言われている現状において、その本質的な原因が教員の理科離れであり、結果

として生徒が理科離れを起こしているのではないか、という見方も生じさせる。

区分①のイオンの分析は簡単である。それは、最初の操作であり、また厳密な液性の制御や既存物質（妨害物質）の除去などの前操作を必要としないからである。本報告では、一連の金属の定性分析の中で、区分②の金属イオンの検出に用いる硫化水素の取り扱い法の改善と、現象を再現することが難しい区分③の金属イオンの検出の方法について、条件検討した結果を報告する。

3. 実験

3-1. 用いた金属イオンと溶液の調製

本研究では、硝酸銀、硝酸銅、硝酸鉄、硝酸バリウムを用いて銀イオン、銅イオン、鉄イオン、バリウムイオンの定性分析を行った。下記に、各金属イオンと検出試薬及びその濃度を示した。

金属イオン

Ag ⁺	[AgNO ₃]	0.1mol/ℓ
Cu ²⁺	[Cu(NO ₃) ₂]	0.1mol/ℓ
Fe ²⁺	[Fe(NO ₃) ₂]	0.05mol/ℓ
Ba ²⁺	[Ba(NO ₃) ₂]	0.1mol/ℓ

検出試薬

HCl	2.5mol/ℓ
H ₂ S(aq.)	2～3回硫化水素ガスを吹き込む
NH ₃ (aq.)	約10%
HNO ₃	約6%
NaHCO ₃ (aq.)	0.5mol/ℓ

3-2. 硫化水素水溶液の作成と使用

硫化水素ガスの発生方法にはいくつかあるが、実験室内で行うと、特有のガス臭が立ちこめ、しかもそのガスは有毒である（火山ガスに含まれる）。酸素欠乏症等防止規則の第二条の四に「硫化水素中毒＝硫化水素の濃度が百万分の十を超える空気を吸入することにより生ずる症状が認められる状態をいう。」とあり、社会でもしばしば硫化水素中毒による事故も報告されてきた。硫化水素は水に良く溶けるため（易溶）、水質汚濁の状況（特に貧酸素水塊）や底層水に多く含まれ、魚介類の斃死の原因となるガスでもある。

最近では固形硫化水素として粉末が市販されており、それをバーナー等で加熱し、発生した硫化水素ガスを金属イオン水溶液に直接吹き込んで沈殿を析出させることができる（写真2、3）。そこで、発生した硫化水素ガスを蒸留水に吹き込むことを3回程度繰り返し硫化水素水溶液を作成した。正確な濃度は不明であるが臭気から判断してかなりの濃度で調製できたのではないかと推測した（金属イオンの濃度を高くしていないので、過度に高濃度にする必要はない）。



写真1. 固形硫化水素を加熱して硫化水素ガス (H_2S) を発生させる (左)、
右はピペット先端から発生する気泡

3-3. 区分②の金属イオンの検出に用いる硫化水素の取り扱い法

写真2、3に示すように硫化水素を吹き込む実験においては、硫化水素ガスの有毒性から局所排気装置内での操作が欠かせない。そのため、実験室においても各実験台で行うことが不可能であり、生徒各班で実験させることができなかった。このことは、その後の区分③以降の金属イオンの分析操作を各班最少人数で行わせることが不可能になることを意味した。すなわち、金属イオンの定性分析では、ある段階の操作を省略するとその操作で沈殿されるべき金属イオンが容器中に残ってしまい、その後の検出操作が無意味になるからである。そのため、自ずとそれ以降の操作は演示実験にならざるをえない。

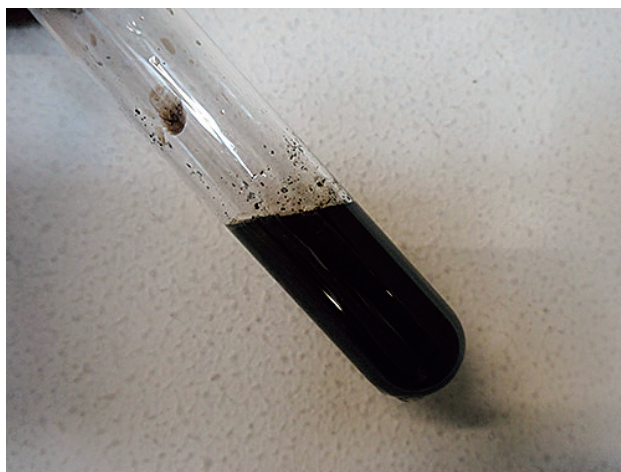
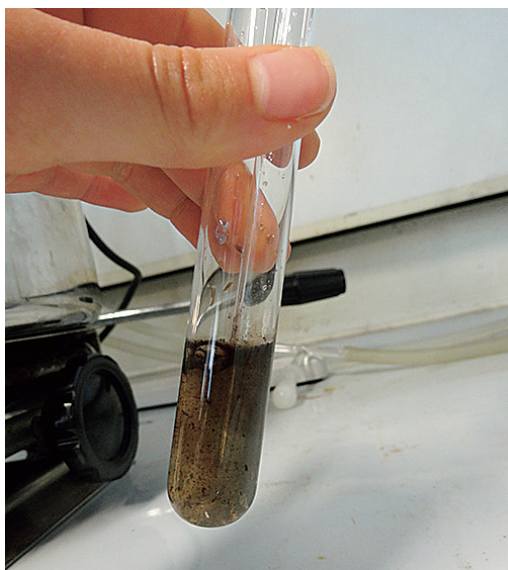


写真2、3. 沈殿の生成初期 (左) と、沈殿が十分に生成した状態

そこで、固形硫化水素をバーナーで加熱して発生した硫化水素ガスを蒸留水に溶解させ、その硫化水素水溶液を各班に配布できれば、生徒全員が実験を継続することができると考えた。実際、試行実験により金属イオン混合溶液に滴下させる方法を行ったところ、銅イオンの黒色沈殿が生成し、実験室内にはガス臭が漂うことはほとんどなかった（写真4）。



写真4. 金属イオン混合溶液に硫化水素水溶液を滴下する

注意すべき点が2点ある。一点目は、硫化水素水溶液は保存しておくこと次第に溶液が白濁を増し比較的短時間で反応性が乏しくなるということである（写真5）。このことは、短い期間に作り直さなければならないことを意味するが、この実験を年間を通して頻繁に行うわけではないので教員の労力としては許容範囲と考える。反応性の低下の理由として、蓋と容器の隙間から硫化水素ガスが揮散してしまっていたり、実験を繰り返す毎に揮散していくことが考えられるが、水に易溶であること、蓋をしている間に漏れ出す H_2S の臭気をほとんど感じないため、硫化水素が水溶液中で何らかの反応をしている可能性もある。今回、蓋の上に水を張れる容器を選んで水封してみたが、それでも沈殿の生成の状況は、保管時間が長くなるにつれて悪くなるようであった。結果として、硫化水素は実験前にその都度調製する方が良いようである。他の一点は、固形硫化水素の粉末をそのまま水に溶解しても H_2S ガスは発生しないということであった。



写真5. 数日間放置しておくこと次第に白濁していく。
(蓋は水封してあり。 H_2S ガスが揮散しないようにしている)

一方で今回、ガスを吹き込むことより水溶液を滴下する方が観察上の利点があることが明らかとなった(写真6)。それはガスを吹き込む方法ではガスの発生量を細かく制御できないため(溶液に吹き込む速度を制御できないため)、かなり速く(一気に)巻き上がりながら沈殿が生成してくる(写真2、3)。一気に黒色沈殿となり、溶液は瞬時に真黒となる。これは、金属イオンの存在を視覚的に確認(検出)するという目的を達してはいるものの、沈殿がどのように生成してくるのか、というもっとゆっくりとした時間をおいての観察ができない。硫化水素水を滴下する手法は、一滴ごとに着色や沈殿の生成の状況を刻々と観察でき、また、振り混ぜたときの着色域の広がり、沈殿が固形物としてどの時点で(何滴後に)観察できたか、少量から過剰量まで入れたときの刻々の経過など、化学実験で最も大切にすべき観察事項をゆっくりと行うことができることがわかった。

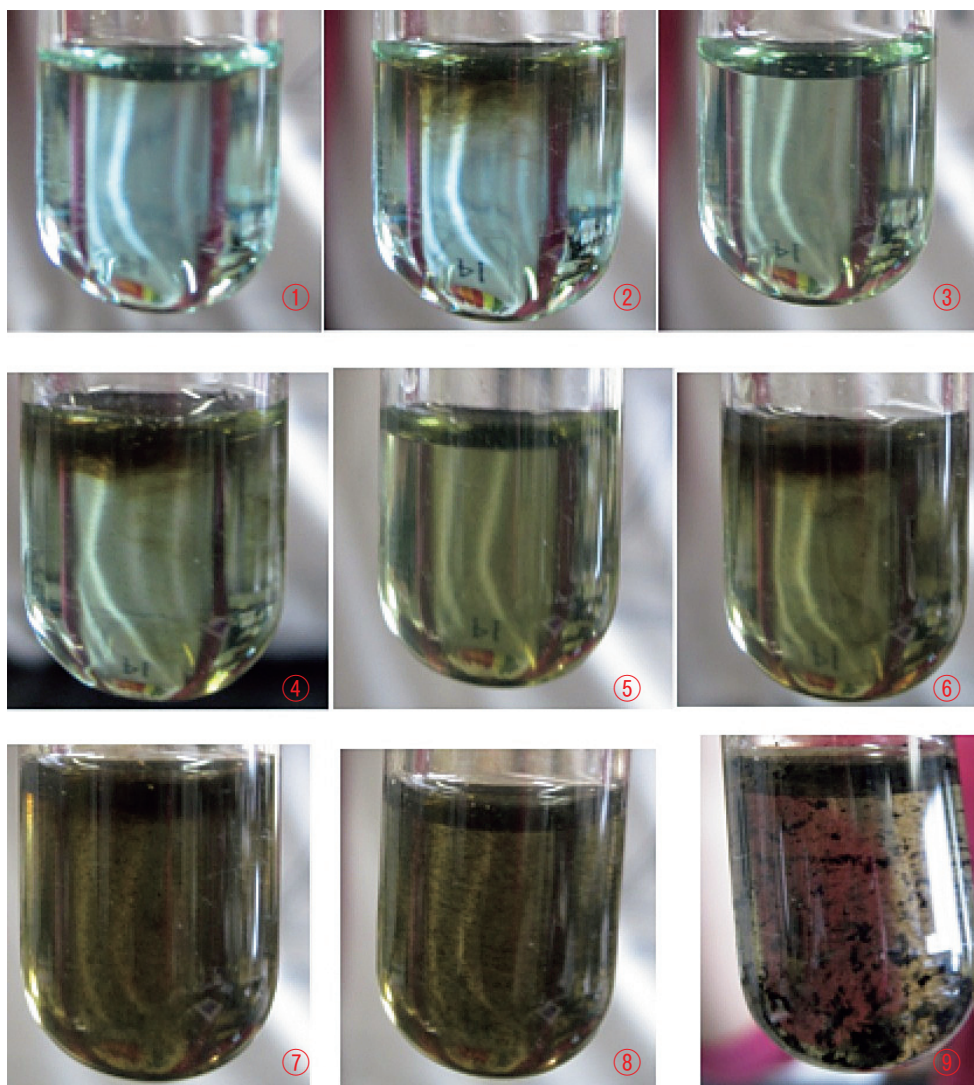


写真6. 銅イオン水溶液に硫化水素水溶液を滴下して振り混ぜる

- ①薄青色の銅イオン水溶液
- ②～⑥ H_2S 水溶液を滴下して振り混ぜることを繰り返す
- ⑦～⑨ やがて硫化銅 (CuS) の黒色沈殿が微粒子として見えてくる

今回の硫化水素水溶液を用いた滴下実験では、硫化水素ガスの実験室内等での拡散が抑えられ、より安全に金属イオンの検出反応を行うことができ、硫化水素ガスの長期保管をどうするか、という課題は残したものの、反応の様子をより詳細に観察できる条件を開発できた。

3-4. 区分③の金属イオン (Fe^{3+}) の検出実験の改善

次に、区分③の金属イオンの検出について考察した。この段階では、三つの操作が必要であるために、各操作を的確に行わないと図表等に示された結果が得られない。そのため、実験室で先生が戸惑わないように操作条件の検討を行うことが目的である。その三段階は、①溶解している硫化水素を煮沸除去させる、②希硝酸 (HNO_3) を加えて硫化水素によって還元されて生じた Fe^{2+} を Fe^{3+} に戻す、③アンモニア水を加えて沈殿を生成させる、手順である。

本実験で、①の操作を忘れて②③を手順通りに行った場合、③のアンモニア水を滴下した時点で、 Fe^{2+} と硫化水素との反応に起因すると思われる FeS の黒色域が液面に生成した（教科書に掲載されているのは $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の赤褐色沈殿の生成である）。この黒色域は振り混ぜると無色となる。これは、希硝酸を加えているため、液性が酸性だからである。その後、アンモニア水を滴下していくと液面に黒色域が生成しては消えることを繰り返しながら、（液性が）アルカリ性になった時点で黒色沈殿として残留する（写真7）。

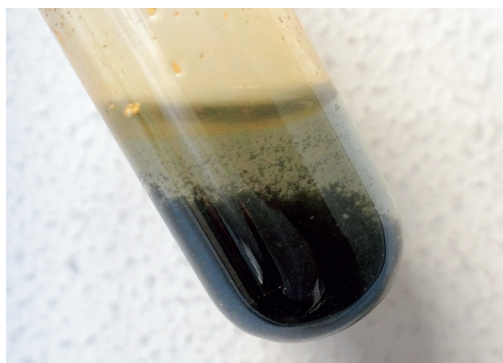


写真7. Fe^{2+} が Fe^{3+} に十分に酸化されてないために生じた黒色沈殿

この結果は最初に硫化水素を十分に煮沸除去していなかったためである（ Fe^{3+} が Fe^{2+} に還元されたままで存在していたため）。鉄イオンを FeS などの生成により検出できたことにはなるのであるが、反応のしくみに不慣れな教員にとっては、教科書（あるいは図録）通りにいかなかったことで、教員自身の実験離れにもつながることもありうる。そこで、①～③の段階に要する手順や時間を最適化した。

下記に、上記の三つの段階について、希硝酸の濃度（酸化能力に関係）、酸化速度（時間）を最適化した結果を示す。

- ① 硫化水素を取り除くためアルコールランプで3分煮沸を行う。この際、試験管内で突沸が起こる危険性があるため、沸石を入れておく（写真10）。
- ② 調整した希硝酸を5滴加えて2分ほどよく振り混ぜる。
- ③ 振り混ぜた混合溶液にアンモニア水を10滴加える。

この条件によって、水酸化鉄 ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) の赤褐色沈殿を再現性良く生じさせることができた。

4. 全体操作のまとめ

まとめとして、定性分析の一連の流れを示す。

区分①= 金属イオンを含む混合溶液に調整した塩酸を滴下する（10滴程度）と、塩化銀の白色沈殿を生じる（写真8）。これをろ過し（写真9）、ろ液に塩酸を2滴ほど滴下して銀イオンが残っていないか（白濁しないか）を確認する。

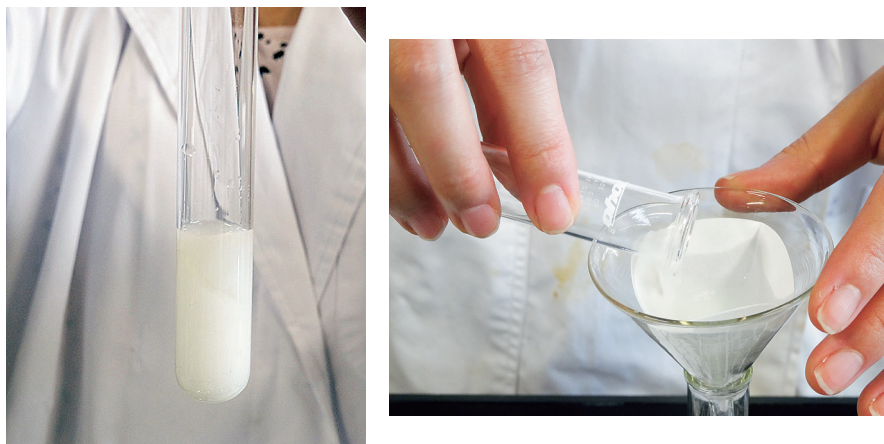


写真8、9. 銀イオンと塩酸との反応で生じた塩化銀（AgCl）の白色沈殿（左）とロートろ過

区分②= 調整した硫化水素水溶液を2ml加え、4分近くよく振り混ぜると、硫化銅（黒色沈殿）を生じる。これをろ過し、ろ液に2滴ほど硫化水素水溶液を滴下して銅イオンが残っていないかを確認する。

区分③= 混合溶液内の硫化水素を取り除くためアルコールランプで3分煮沸を行う（写真10）。この際、試験管内で突沸が起こる危険性があるため、沸石を入れておく。煮沸後、鉄イオンを2価から3価に酸化するため、希硝酸を5滴加えて2分ほどよく振り混ぜる。次に、振り混ぜた混合溶液にアンモニア水を10滴加えると、水酸化鉄（赤褐色沈殿）を生じる（写真11-16）。これをろ過し（写真17）、ろ液にアンモニア水を2滴加えて沈殿が残っていないかを確認する。



写真10. 残留している硫化水素ガスをアルコールランプにより揮散除去する

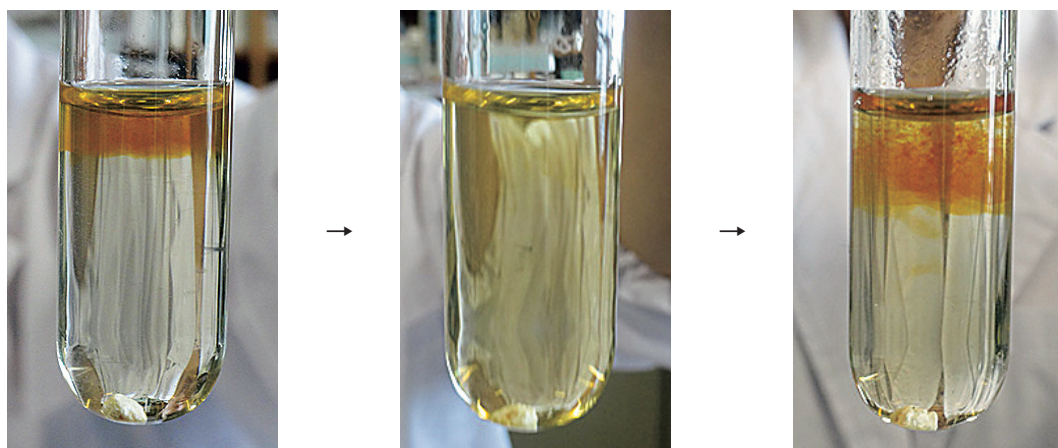


写真11、12、13. 水酸化鉄(III)による褐色様の着色と固形物(微粒子)が見えるまで(中央の写真は、振ると薄黄色の均一溶液に見える様子)

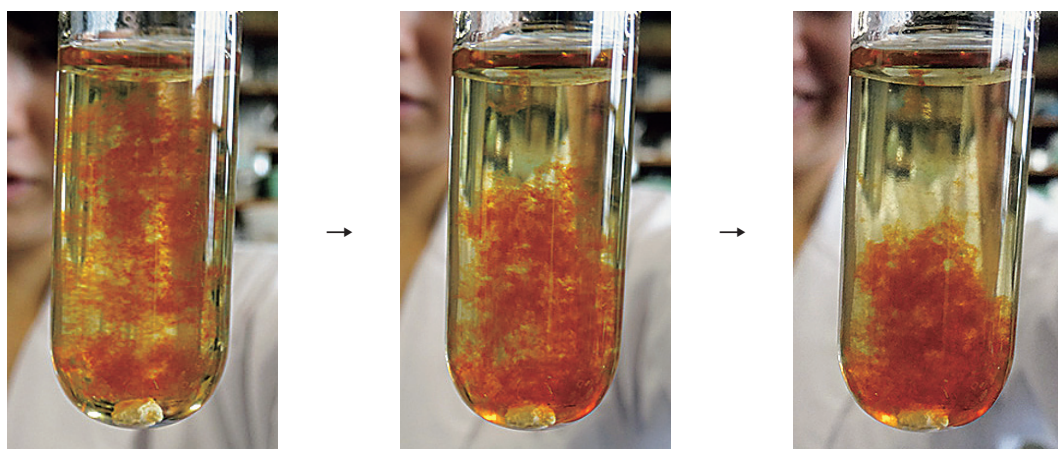


写真14、15、16. 生成した水酸化鉄(III)の固形物が沈殿していく様子



写真17. 水酸化鉄(III)の沈殿をろ過する

区分④=ろ液に炭酸水素ナトリウムを加え、炭酸バリウム（白色沈殿）を生じる（写真18）。



写真18. 炭酸バリウムの白色沈殿

これらの操作により、混合溶液を銀イオン、銅イオン、鉄イオン、バリウムイオンごとに沈殿を生じて、系統分離を行うことができたが、より重要な成果は、沈殿の生成の仕方など、化学実験において観察すべき現象をより詳細に視覚化できるようになったことと考えている。

5. 授業実践

確立した手順を基に、全学教育科目「やさしい実験化学Ⅰ」（大学生1年生対象）で実践してみたので学生の感想などを記載しておく。本科目の受講生は20名で、2名1班で行った。学生の実験手順を示した簡易的な実験ノートの一例を示す。90分という時間的制約の中での実験なので、操作とその状況の関係が明確であるように、操作と状況を二列に分けてその間を矢印で結ばせ、時系列がわかることに焦点を当てて記載させた。

[1] 学生の感想

- ① 金属の分離の実験自体は高校において学習したが、実際には実験したことがなく、教科書や動画でしか見たことがなかったので、実際に行うことができたので良い機会になった（楽しかった）。
- ② 今回は存在している金属イオンを知らされていたが、本来は伏せるということで注意深い処理をする必要があると思うので、本格的にしてみたい。
- ③ 高校の時に見た図説通りのことが実際にできて良い機会だった。
- ④ 高校でも少ししたことがあるのでなつかしかった。
- ⑤ 反応の色や種類によって確実に金属イオンを見分けることが面白い。
- ⑥ 実験を成功させるためには手順をしっかりとしないといけない重要性が良くわかった。
- ⑦ 教科書に載っていたが、実際にやってみると案外時間がかかり手間もかかるんだなと思った。
- ⑧ 金属イオンの分離は受験勉強のときに難しくつまづいたところだった。今回実験をして自分の目で確認できてよかった。
- ⑨ 普段、使うことができない薬品を用いて実験したため、とても興味がわいた。
- ⑩ 溶液の色が透明の試薬を加えるだけで黒色の沈殿ができたり、白濁したりと、理屈ではわかっているが、とても不思議で面白い。目に見えるものだけがすべてではないと思った。

[2] 補助学生の感想

・良い点

- ① 色の変化等により変化がわかりやすく、化学をあまり知らない人も楽しめる。
- ② 片付けにあまり時間がかからない。
- ③ プリントが用意され、誰もメモをとっている。
- ④ 演示ではなく操作が多かったのが良い。
- ⑤ 操作の理由の説明が常にあるので、学生の集中が途切れない。

・改善すべき点

- ① 金属イオンの種類が多く90分では時間的に厳しかった。
- ② 換気設備はあった方が良い。(これは班数(10班)が多いためやはり臭気は気になる程度にまで感じたということであろう)

実際の授業実践ではほとんどの班において上記の条件で成功した。図1にはある班の学生が記載した手順と状況の一例を示した。この学生の記載から、銅イオンを検出した後の水酸化鉄(III)の検出時に、鉄イオン(Fe^{2+})の還元がうまく行かなかったことがわかる(黒色沈殿を生じている)。このように班によっては、 H_2S ガスの除去が十分ではなかったり、希硝酸を加えて十分な時間を取らずに次の操作を行うことが起こりがちである(知識不足や実験意欲などの問題)。今回、見出した最適時間は煮沸に3分、希硝酸と振り混ぜるのに2分であるから、かなり長く待つ必要がある条件である(希硝酸による酸化反応速度は大きくないと考えられる)。この時間を守るための背景となる知識を十分に教授することが、実験を成功させる(技能化を達成する)カギと考えられる。

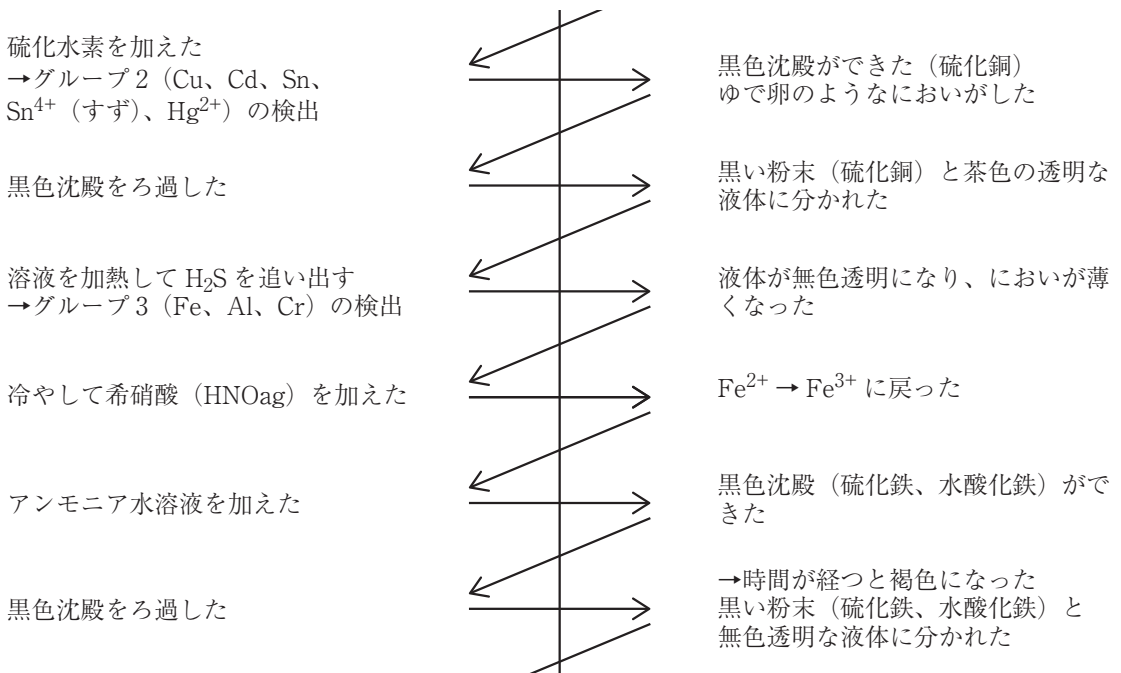


図1. 学生が行った実験手順から抜粋- H_2S を十分に除去しなかった(できなかった)ため、黒色沈殿(Fe^{2+} を含む化合物、 FeS 等)が生成してしまい、その後、空気酸化によって褐色($\text{Fe}(\text{OH})_3$)に徐々に変化したことが記されている。その上の行の“ $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ に戻った”は文献の記述の引用であり、観察結果ではないことがわかる。

学生の実験ノートに“ $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ ”という記述が見られる。今回この学生の班の実験がうまくいかなかったことから、この酸化反応が十分進行していないことは明らかであり、この記述は学生が教科書を写したものと考えられる。実験ノートの“状況”欄には操作を行った際に観察したことだけを書くように指示していたが、このように、自分が観察した結果だけではなく教科書に書いてあることを混在させ、全体として矛盾なく実験ノートやレポートが作成されている例が多く見られることに注意が必要である。しかし、実験の全体を通して完成された一連の結果を得ることは時間的な制約上難しいことも多いことから、学生には複数回の実験を行い各段階の再現性を十分に検証し、最終的には実験の全体を通して再現性を再確認する重要性を理解させ、その意識を求めていくことが、実際の実験指導において大切と考える。

6. 参考文献

- (1) 数研出版編集部、新課程 視覚でとらえるフォトサイエンス 化学図録、数研出版、pp1580159.
- (2) 浜島書店編集部、ニューステージ新化学図表、浜島書店、pp162-163. 2011.