

# 金属イオンの定性分析方法の検討

— 様々な金属化合物（陰イオンによる違い）について —

岡島 俊哉\*, 栗島 香奈\*\*

Study on the Improvement of Analytical Technique  
on Qualitative Analysis of Metal Ions  
— On the Difference by Anions —

Toshiya OKAJIMA\* and Kana KURISHIMA\*\*

## 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。本報告では、金属イオンを含むいくつかの化合物について、①水への溶解性の違い、②陰イオンの違いによる沈殿の生成状況（量や状態）の違い、③硫化水素（ $\text{H}_2\text{S}$ ）を吹き込んだ場合と硫化水素の飽和水溶液を滴下した場合の利点と欠点、④学校において実際に教材として用いることができるか（価格等）、について検討した。その結果、①については、多くの金属イオンで溶解性について化合物間で大きな差が見られ、②については、沈殿の生成量や色については大きな違いはなかったが、目視だけでも金属イオンの種類を推測できる場合があること、③については、 $\text{H}_2\text{S}$  飽和水溶液は取り扱いや安全性の面で利点があるものの、幾つか欠点もあること、④については、価格に大きな違いがあり、学校で使用（購入）できる金属化合物はかなり限られてくること、を示すことができた。今回の一連の実験によって学生は、金属イオンの系統分離の全体像を明確にでき、より身近な教材として学校で活用できる技能を高めたと期待できる。

## 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特定の金属イオンの存在とその種類を検出することができる。<sup>1,2)</sup>金属イオンが有する反応性の違いを試薬の種類に応じて6種類に区分し、その反応性の違いによってそれぞれの区分に属する金属イオンが存在するか検出する。その区分は以下のとおりである。

- ① 銀イオン ( $\text{Ag}^+$ )、鉛イオン ( $\text{Pb}^{2+}$ ) 等
- ② 銅イオン ( $\text{Cu}^{2+}$ )、カドミウムイオン ( $\text{Cd}^{2+}$ )、スズイオン ( $\text{Sn}^{2+}$ )、水銀イオン ( $\text{Hg}^{2+}$ ) 等

\* 佐賀大学 文化教育学部 環境基礎講座

\*\* 佐賀大学 文化教育学部 理科選修4年生

- ③ 鉄イオン ( $\text{Fe}^{3+}$ ), アルミニウムイオン ( $\text{Al}^{3+}$ ), クロムイオン ( $\text{Cr}^{3+}$ ) 等
- ④ 亜鉛イオン ( $\text{Zn}^{2+}$ ), ニッケルイオン ( $\text{Ni}^{2+}$ ), コバルトイオン ( $\text{Co}^{2+}$ ), マンガンイオン ( $\text{Mn}^{2+}$ ) 等
- ⑤ カルシウムイオン ( $\text{Ca}^{2+}$ ), ストロンチウムイオン ( $\text{Sr}^{2+}$ ), バリウムイオン ( $\text{Ba}^{2+}$ )
- ⑥ ナトリウムイオン ( $\text{Na}^+$ ), カリウムイオン ( $\text{K}^+$ ), リチウムイオン ( $\text{Li}^+$ )

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 希塩酸 (aq. HCl) により白色沈殿を生じる,
- ② 硫化水素 ( $\text{H}_2\text{S}$ ) により黒色系沈殿を生じる,
- ③ 煮沸し希硝酸 ( $\text{HNO}_3$ ) を加えた後, アンモニア水 (aq.  $\text{NH}_3$ ) を加えると各金属イオンに応じた色の沈殿を生じる,
- ④ 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 炭酸アンモニウム ( $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ) により白色沈殿を生じる,
- ⑥ 沈殿物を生成しない。炎色反応により異なった色の炎を生じる,

教科書あるいは出版社から提供されている図説や図表などの資料には、金属イオンの沈殿反応あるいは金属イオンの系統分離という項目で、水溶液に含まれる金属イオンの検出方法が記載されている。また、無機化合物という項目で記載されている部分にはいくつかの化合物の性質も記載されている。このように単元毎に各金属イオンごとの記載があるものの、実際にどのような化合物が使用されているか、あるいは実際に学校現場で使用(購入)できそうな薬品は何か、について具体的に記載されているとは言い難い。そこで比較的安価な(学校でも購入しうる)金属化合物について、まずその水への溶解性から系統的に調べることにした。

## 2. 金属イオンの溶解性

下記に示す金属イオンの化合物の固体を試験管に入れて水を滴下し、溶解度を調べた。そして速やかに溶ける金属化合物については、さらに固体を加えていくどのくらいまで溶け得るかを調べた。下記に示す化合物は、比較的安価に入手できる金属化合物を、「Wako CHEMICALS 38th Edition (2014-2015)」から抽出したリストで、上記の①~④の区分に対応して調べた化合物名を記載した(無機化合物のみ化学式を併記した)。

### ① 鉛イオン ( $\text{Pb}^{2+}$ )

フッ化鉛 ( $\text{PbF}_2$ ), 塩化鉛 ( $\text{PbCl}_2$ ), 硝酸鉛 ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ), チオシアン酸鉛 ( $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ ),  
有機鉛 (酢酸鉛, シュウ酸鉛, ステアリン酸鉛, クエン酸鉛)

### ② 銅 (I) イオン ( $\text{Cu}^+$ )

塩化銅 ( $\text{CuCl}$ ), ヨウ化銅 ( $\text{CuI}$ ), シアン化銅 ( $\text{CuCN}$ )

### 銅 (II) イオン ( $\text{Cu}^{2+}$ )

塩化銅 ( $\text{CuCl}_2$ ), 水酸化銅 ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ), 硝酸銅 ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ), リン酸銅 ( $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ ),  
有機銅 (ギ酸銅, シュウ酸銅, 酢酸銅, フタル酸銅, クエン酸銅, グルコン酸銅)

### カドミウムイオン ( $\text{Cd}^{2+}$ )

塩化カドミウム ( $\text{CdCl}_2$ ), 臭化カドミウム ( $\text{CdBr}_2$ ), 水酸化カドミウム ( $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ),  
硝酸カドミウム ( $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ), 硫酸カドミウム ( $\text{CdSO}_4$ ), 炭酸カドミウム ( $\text{CdCO}_3$ ),

他有機カドミウム (ギ酸カドミウム, 酢酸カドミウム)

③ 鉄 (II) イオン ( $\text{Fe}^{2+}$ )

塩化鉄 ( $\text{FeCl}_2$ ), 過塩素酸鉄 ( $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ ),

有機鉄 (シュウ酸鉄, グルコン酸鉄)

鉄 (III) イオン ( $\text{Fe}^{3+}$ )

塩化鉄 ( $\text{FeCl}_3$ ), 硝酸鉄 ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ), ニリン酸鉄 ( $\text{Fe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ ),

有機鉄 (クエン酸鉄)

アルミニウムイオン ( $\text{Al}^{3+}$ )

フッ化アルミニウム ( $\text{AlF}_3$ ), 塩化アルミニウム ( $\text{AlCl}_3$ ), 硝酸アルミニウム ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ),

硫酸アルミニウム ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ )

④ 亜鉛イオン ( $\text{Zn}^{2+}$ )

フッ化亜鉛 ( $\text{ZnF}_2$ ), 塩化亜鉛 ( $\text{ZnCl}_2$ ), 臭化亜鉛 ( $\text{ZnBr}_2$ ), ヨウ化亜鉛 ( $\text{ZnI}_2$ ),

硝酸亜鉛 ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ), 硫酸亜鉛 ( $\text{ZnSO}_4$ ), リン酸亜鉛 ( $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ ), ニリン酸亜鉛 ( $\text{ZnP}_2\text{O}_7$ ),

有機亜鉛 (酢酸亜鉛, フェノールスルホン酸亜鉛, ステアリン酸亜鉛, 二安息香酸亜鉛)

ニッケルイオン ( $\text{Ni}^{2+}$ )

フッ化ニッケル ( $\text{NiF}_2$ ), 塩化ニッケル ( $\text{NiCl}_2$ ), 臭化ニッケル ( $\text{NiBr}_2$ ),

水酸化ニッケル ( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ), 有機ニッケル (ギ酸ニッケル, 酢酸ニッケル)

(※ 下線 (アンダーライン) は下記の実験により水への溶解性が高いと判断した化合物)

上記の化合物をそれぞれ水に溶解した結果の写真を, 上記の操作区分①から④に当てはまるいくつかの金属イオンについて, 図1 (鉛イオン ( $\text{Pb}^{2+}$ )), 図2-1 (銅 (II) イオン ( $\text{Cu}^{2+}$ )), 図2-2 (カドミウムイオン ( $\text{Cd}^{2+}$ )), 図3-1 (鉄 (III) イオン ( $\text{Fe}^{3+}$ )), 図3-2 (アルミニウムイオン ( $\text{Al}^{3+}$ )), 図4-1 (ニッケルイオン ( $\text{Ni}^{2+}$ )), 図4-2 (亜鉛イオン ( $\text{Zn}^{2+}$ )) に示した。



図1. 鉛化合物の溶解性(陰イオンは左から, クエン酸, 硝酸, チオシアン酸, フッ化物, ステアリン酸, 酢酸, 塩化物, ギ酸)



図2-1. 銅 (Ⅱ) 化合物の溶解性 (陰イオンは左から, シュウ酸, ギ酸, 塩化物, クエン酸, リン酸, 硝酸, 水酸化物, グルコン酸, 炭酸, 酢酸)

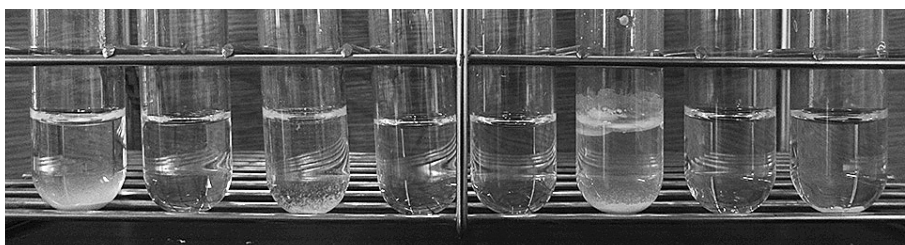


図2-2. カドミウム化合物の溶解性 (陰イオンは左から, 炭酸, 硝酸, 酢酸, 臭化物, 塩化物, 水酸化物, 硫酸, ギ酸)



図3-1. 鉄 (Ⅲ) 化合物の溶解性 (陰イオンは左から, クエン酸, 硝酸, ニリン酸, 塩化物)

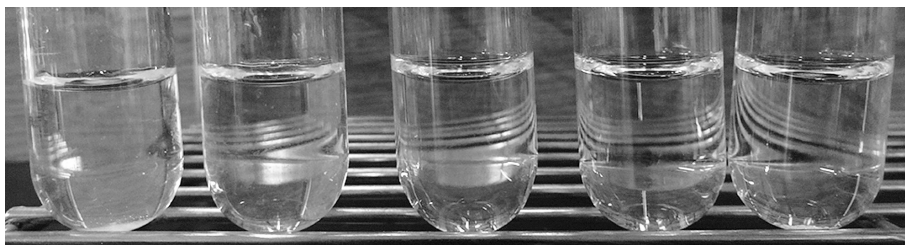


図3-2. アルミニウム化合物の溶解性 (陰イオンは左から, フッ化物, 塩化物, 硝酸+カリウムイオン, 硫酸, 硝酸)



図4-1. ニッケル化合物の溶解性 (陰イオンは左から, 塩化物, 酢酸, 臭化物, ギ酸, 水酸化物, フッ化物, 炭酸)

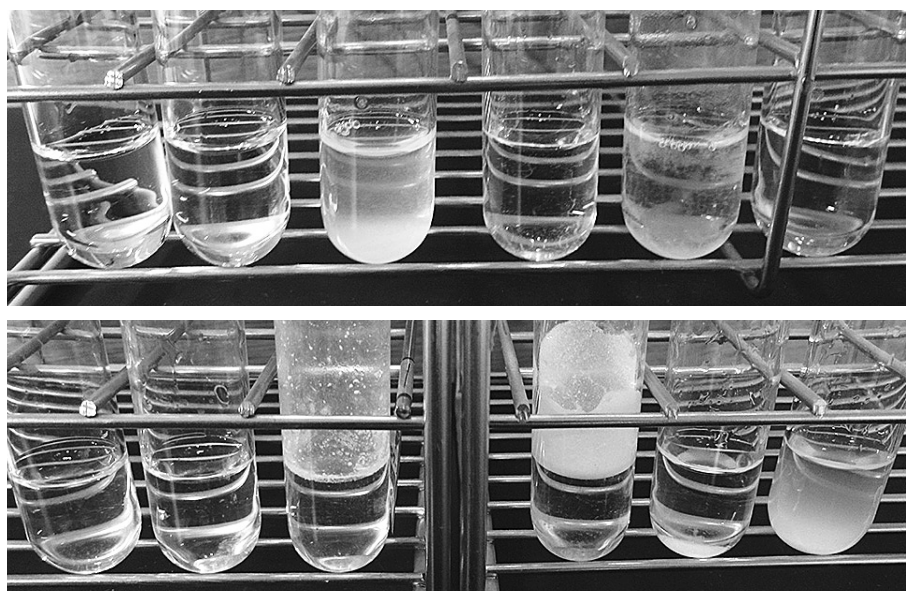


図4-2. 亜鉛化合物の溶解性（陰イオンは上段左から、硫酸、酢酸、塩化物、臭化物、ヨウ化物、硝酸、下段左からフッ化物、フェノールスルホン酸、安息香酸、ステアリン酸、リン酸、ニリン酸）

このように、各金属化合物について水への溶解性を調べ、溶解性の高い化合物を抽出した。その結果は、上記の金属化合物リストに下線（アンダーライン）で示している。

今回このように、金属化合物の溶解性試験の結果から系統分離の候補となる溶解性の高い金属化合物をいくつか抽出することができた。

### 3. 陰イオンの違いによる沈殿生成状況

上記の結果から、水への溶解性の高い金属化合物を抽出できたので、次に抽出できた化合物についてそれぞれ単独の金属イオン水溶液を作成し沈殿生成の状況を調べた。金属化合物水溶液の濃度はすべて、 $0.1 \text{ mol/L}$ として調製した。その結果、区分①に示す銀イオン ( $\text{Ag}^+$ ) と鉛イオン ( $\text{Pb}^{2+}$ ) の塩酸による白色沈殿の生成では、塩化銀が非常に細かい粉状の沈殿であるのに対して、鉛イオンでは、肌理の荒い結晶性沈殿になるなど、“白色沈殿”ではあってもその見た目は異なる結果が得られた。このことは、同じ白色沈殿ではあっても注意深く観察すれば沈殿の状態から、金属イオンの種類の違いが推測できることを示している。この推測はその後の見通し（分析操作法の選択など実験計画を作成する等）をつける上で重要である。特に中等教育を担当する教員には、テキストに記載してあることを再現できる程度の技術水準を超え、見通しをつけることができる程度の化学の知識と技術水準を習得することを求めたい。

区分②の金属イオンである銅イオン ( $\text{Cu}^{2+}$ ) とカドミウムイオン ( $\text{Cd}^{2+}$ ) について、 $\text{H}_2\text{S}$ の吹き込み法により沈殿を生成させた。その結果を図5に示す。

図5に示すように、 $\text{Cu}^{2+}$ と $\text{H}_2\text{S}$ との反応により生じた沈殿は硫化銅 ( $\text{CuS}$ )とされ黒色である。そのため、陰イオンの違いによる外見上の違いが判明せず、この結果から陰イオンの種類を推測することはできなかった。カドミウムイオンについては、すべての化合物で黄色沈殿が生じたが、左から二つ目の硫酸カドミウムについては黄色が濃く、他の三種類の化合物とは異なる色調になることがわかった。すなわち、



図5. 左は  $\text{Cu}^{2+}$  イオン (陰イオンは左から, 硝酸, 塩化物, ギ酸, 硫酸), 右4つはカドミウムイオン (陰イオンは左から, 硝酸, 硫酸, 塩化物, 臭化物) の沈殿

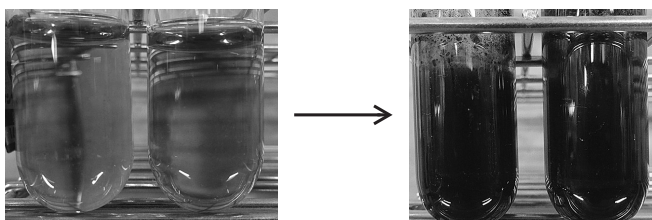


図6.  $\text{Ni}^{2+}$  イオン (陰イオンは左から, 酢酸, 塩化物) の沈殿

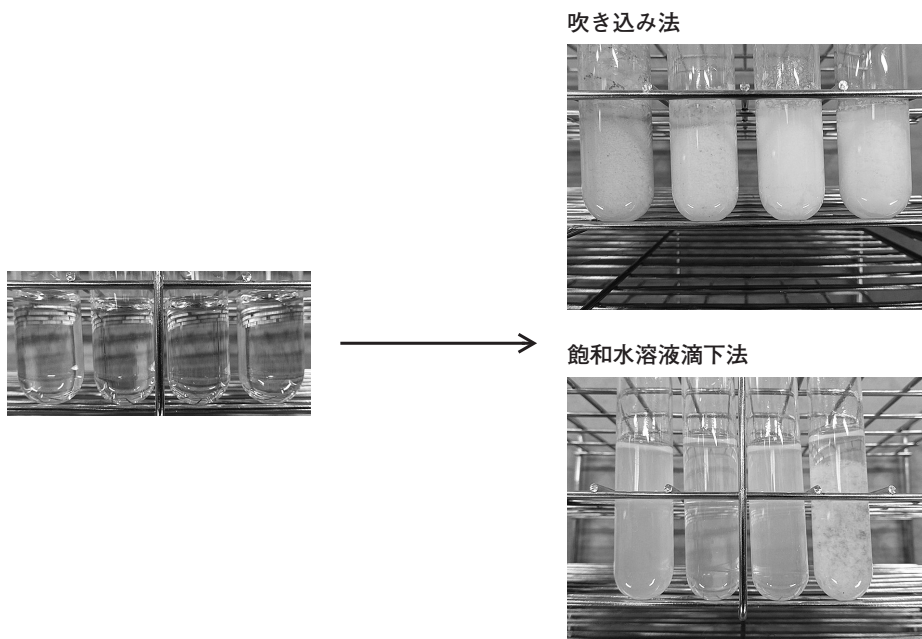


図7.  $\text{Zn}^{2+}$  イオン (陰イオンは左から, 臭化物, 酢酸, 硝酸, 硫酸) の沈殿

水に一種類の化合物のみが溶解していれば区別できることがわかった。

図6に、ニッケルイオン ( $\text{Ni}^{2+}$ ) について  $\text{H}_2\text{S}$  と反応させて生成した沈殿の生成状況を示した。ニッケル水溶液は図4-1に示すように多くが淡緑色の溶液であるが、系統分離ではアンモニア ( $\text{NH}_3$ ) 水溶液を用いて塩基性にしてから  $\text{H}_2\text{S}$  と反応させるため、 $\text{NH}_3$  を加えたところ青色に変化した。この溶液に  $\text{H}_2\text{S}$  を通じると黒色沈殿が生じた。溶液が黒色であるため、二つの陰イオンの間で沈殿の色調の違いあるいは肌理の違いは確認できなかった。静置後には沈殿が試験管の底に溜まり液体部分は透明になるが、その際も

両者の沈殿の状態の違いは確認できなかった。

図7に亜鉛 ( $Zn^{2+}$ ) についての沈殿の生成状況を示す。上段は吹き込み法、下段は滴下法による結果である。亜鉛の場合には、吹き込み法では4つの試験管とも全て強く白濁していることがわかる。一方、滴下法では、左から3つの試験管は全体的に薄く白濁したのにとどまったが、右端の試験管だけは液中に固形物が浮遊している。この4つの試験管は一晩放置すると固形物はすべて試験管の底に沈降してしまい、区別がつかなくなる。この例は、吹き込み法では観察できなかった（見落としやすい）固形物生成の過程が滴下法で明瞭にわかる例であるとともに、沈殿生成の最終段階だけを観察しただけでは、陰イオンの違いを認識できない例である。

また、吹き込み法では溶液の水面近くに黄色の固形物が付着している。固形硫化水素を加熱して  $H_2S$  ガスを発生させるが、その際に吹き出す  $H_2S$  の気流によって微粒子が随伴されてしまい、一緒に溶液に吹き込まれてしまったものである。実際に反応して生成した物質ではない。このことは固形硫化水素を用いて  $H_2S$  を吹き込む際の観察上の留意点である。微粒子をガーゼまたは脱脂綿でろ過することが有効と考えられる。

#### 4. 硫化水素 ( $H_2S$ ) との反応 吹き込み法と飽和水溶液の滴下法

金属イオンの系統分離では  $H_2S$  を使った実験操作が多く含まれている。 $H_2S$  は有毒ガスに分類されるため、その安全な取扱には注意を要する。学校現場ではその安全な取扱法として  $H_2S$  の飽和水溶液を作成しておき、その水溶液を滴下するという操作が考え出されてきた。我々も以前その手法について報告した。

下記には、 $H_2S$  ガスを直接吹き込んで金属イオンと反応させる方法と  $H_2S$  の飽和水溶液を滴下していく方法の利点と欠点についてまとめた。

##### [1] 吹き込み法

市販されている固形硫化水素をガラス器具に入れてガスバーナーで加熱し、 $H_2S$  を発生させる。気体の発生口にビニールパイプを取り付け、その先にパスツールピペットを接続して出口を細くし、試料水溶液に吹き込む。

###### ①利点

- ・沈殿の生成速度が速い（直ちに沈殿の生成が観察できる）。
- ・反応が早く（短時間で）完結する（全ての金属イオンを硫化物にできる）。
- ・液量が増えない（その後の反応液の取扱が容易）。

###### ②欠点

- ・ $H_2S$  が一度に大量に発生し教室に充満してしまうため、局所排気装置（ドラフト）の中で行う必要が生じる。
- ・沈殿が生成する様子をゆっくり観察できない（一気に真っ黒になる）。
- ・ドラフトの中で行う必要があるため、生徒等が一斉に実験できない。
- ・気体を発生させながら実験するため、吸入への注意が必要。
- ・吹き出す  $H_2S$  気流とともに黄色の固形物が随伴され溶液に混入する。

##### [2] 飽和水溶液滴下法

吹き込み法と同じ方法で発生させた  $H_2S$  を蒸留水に吹き込み溶解させた溶液を試料液に滴下する。

## ①利点

- ・沈殿が生成する様子をゆっくりと観察できる。すなわち、一滴一滴ごとに、固形物が生成・成長し、沈降していく状況を観察できる。
- ・液体の状態で行うため（気体のように拡散しないため）、取り扱いが容易である。
- ・実験台の上で、大人数でも一度に実験ができる。

## ②欠点

- ・飽和水溶液から  $\text{H}_2\text{S}$  が揮散しないよう、水封できる構造が望ましい。
- ・時間が経つと（2～3日経過すると）白濁し、使用した場合に沈殿との区別が難しくなる（生成した沈殿が少ないと判別が困難）。
- ・事前に作成する必要がある（ $\text{H}_2\text{S}$  の揮散、白濁等による劣化が早い）。
- ・反応が完結するまで（沈殿が生じなくなるまで）飽和水溶液を加えるので液量が多くなり、その後の取り扱いが難しくなる。

このように、いずれの方法も利点と欠点があるため、現状では、少人数の場合には吹き込み法で行い、大人数の場合には滴下法を行うという選択をしている。

## 5. 学校における教材化の可能性

金属イオンの系統分離は高校化学の内容として学習するが、授業時数などの関係から実際の学校現場で実験が行われることは現状では少ない。このため、できるだけ簡単な操作で成功率の高い金属化合物の組み合わせ、実際の授業での操作および生徒の動線の効率を最適化していくことで、学校教材として使いやすくなる。現段階では溶解性の高い金属化合物について水溶液を作成し、金属イオン単独の場合には、陰イオンが異なっても基本的には同様な（同じ色の）沈殿が生成することを確認できた。また、事前に溶解性の高い金属化合物を知っておけば、教員が実験室（薬品棚等）などにある薬品から使用できる薬品を選択できることを意味する。これらのことは、実際に学校で教員が実験を試みようという意欲を持つために実は重要なことである。実験は自ら準備し、実践し、後片付けをできなければならない。なぜならば、多くの場合、別に協力者がおられる場合でも、その方の化学的知識と操作への熟達度は様々であり、周囲の人から得られる支援は学校現場といえども極めて限定されたものになるからである。

硫化水素の飽和水溶液を用いた金属イオンの系統分離は、実際に学校現場で行うにはまだ改善すべき点が多く見られる。例えば、 $\text{H}_2\text{S}$  という気体を液体状態にして取り扱うことで“効率的に”という面で利点は大きい。そこで次は、沈殿生成後の操作を簡潔にできるように検討する必要がある。例えば、液量を増やさないための金属イオン濃度の調整や  $\text{H}_2\text{S}$  飽和水溶液の調整及び保存方法などの改善がある。

最後に、学校で使用できる薬品は限られる。それには、毒物及び劇物取締法（毒物あるいは劇物指定）、労働安全法（特定化学物質等）や消防法（危険物）の遵守などの義務もあるが、価格の面も大きい。今回使用した薬品は、おおむね25g数千円までの薬品だけを選んだ。幾つかの薬品は500gで千円を切るものもある。ほとんどの薬品の価格は千円単位である。しかし、如何に個々には安価であっても、いくつかさろえようとするとかなりの高額になってしまう。系統分離の全体像をある程度習得することによって、化学反応とはどのようなものであるか、という知識や技術の体系化が進む。図や写真だけを見て覚えるだけでも知識の体系化はある程度達成されるのであろうが、結果に至るまでの過程や感動は体験できない（結果として体得したものとして覚えられない）し、認知科学の視点から考えても、中等教育段階の生徒にとっては実験を体験することは自然科学分野の学習のみにとどまらない重要な要素を含むと考える。たとえ



ば、計画性、根気、片付けの習慣、行動や作業的的確性や精密性の育成などがある。学校でできるだけ活用してもらえるように教材としての最適化を進め、実験を、自然現象のみならず人間性あるいは社会性まで様々なことを学ぶことができる教材としての価値を高めて行きたい。

#### 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.