

問題 3 7 陰イオン未知化合物の定性分析

はじめに

化合物の定量分析に加えて、未知物質または混合物を定性分析して陽イオンや陰イオンを同定することもまた、分析化学の重要な手法のひとつである。

陽イオンは、先に分離しなければ同定できないが、陰イオンの場合はそうでもない。

この課題では、分析用試料中の陰イオンを同定する。これらの陰イオンの幾つかは、固体試料を直接分析することで同定できるが、その他のものは、ソーダエキス（訳者注；調製方法は後述）にしてからそのろ液を同定に用いる必要がある。ここに用意された試薬類は、含まれている陰イオンをまず同定する目的、もしくは、特定の陰イオンの存在を確認する目的で用いるものである。（訳者注：この問題は、化学グランプリの二次選考のように、未知試料を分析してどのようなものが含まれているかをあてさせる、という形式で作成されている。）

未知試料の分析の際に必要な、それぞれの陰イオンと試薬類の反応を以下に示す。

陰イオンのリスト

酢酸イオン H_3CCOO^- （訳者注；日本では通常は CH_3COO^- と記す）

硝酸イオン NO_3^- 炭酸イオン CO_3^{2-} シュウ酸イオン $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

塩化物イオン Cl^- 過塩素酸イオン ClO_4^- クロム酸イオン CrO_4^{2-}

硫酸イオン SO_4^{2-}

ソーダエキスの準備

薬サジー杯（約 1 g）の試料を、2～3 倍量の炭酸ナトリウムと混合する。その混合物を水で懸濁し 10 分間加熱する。冷却後、残渣をろ過し水洗する。そのろ液を陰イオン確認実験に使用する。これは、未知試料を比較するときやナトリウム（イオン）純度チェックにも有効である。

含まれる可能性のある陰イオンの反応

酢酸塩

理論：酢酸イオンは、硫酸水素カリウムと反応して酢酸を生じる。



希硫酸も酢酸イオンと反応して酢酸を生じる。

手順：固体状の試料を 4 倍量の硫酸水素カリウムとともに乳鉢で細かく砕く。

酢酸イオンが存在すると、酢酸独特のにおいが生じる。

炭酸塩

理論：炭酸イオンは、希塩酸と反応して、水と二酸化炭素に分解する不安定な炭酸を生じる。



二酸化炭素は水酸化バリウムと反応して炭酸バリウムを生じる。



手順：試験管に入れた少量の試料に希塩酸を加える。試験管にすぐ栓をし，新しい水酸化バリウム溶液を満たした発酵管につなく。試験管を穏やかに加熱する。炭酸イオンが存在すると，3～5分で発酵管内の溶液に炭酸バリウムの白い薄片が観察される。



発酵管の概略図

塩化物

理論：硝酸溶液中の塩化物イオンは，硝酸銀と反応して塩化銀を生じる。



塩化銀は濃アンモニア水に溶解するが，濃硝酸には溶解しない。

手順：希硝酸で酸性にしたソーダエキス 5 mL に硝酸銀水溶液を加える。塩化物イオンが存在すると，白色の塩化銀が沈澱する。残りの溶液は，日光にさらしておくと，数時間で単体の銀に分解される。

クロム酸塩

理論：クロム酸イオンは，中性または希硝酸酸性溶液中で硝酸銀と反応して，クロム酸銀を生じる。



クロム酸銀は，酸やアンモニア溶液に可溶である。

手順：希硝酸酸性にしたソーダエキス 5 mL に硝酸銀水溶液を加える。クロム酸イオンが存在すると，赤褐色のクロム酸銀が沈澱する。

理論：クロム酸イオンは，酢酸アンモニウムと酢酸の緩衝溶液中で塩化バリウムと反応してクロム酸バリウムを生じる。



クロム酸バリウムは，強酸に可溶である。

手順：酢酸で酸性にしたソーダエキス 5 mL に酢酸アンモニウム葉サジー杯を加える。塩化バリウム水溶液を加え，その混合物を2分間煮沸する。クロム酸イオンが存在すると，黄色のクロム酸バリウムが沈澱する。

クロム酸塩の濃厚な黄色の溶液は，希硫酸酸性にすると橙色の二クロム酸イオンを生じる。さらに濃い硫酸を加えると，黒ずんだ色のオリゴないしはポリクロム酸塩を生じる。

硝酸塩

理論：硝酸イオンは，硫酸酸性溶液中，硫酸鉄（ ）によって一酸化窒素（NO）に還元さ

れる。一酸化窒素は、鉄()イオンと反応し、茶色がかったニトロシル錯体 $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ を生じる。

手順：ソーダエキス2.5mLに硫酸酸性の硫酸鉄()溶液2.5mLを加える。混合後、試験管を斜めに保持し、濃硫酸を注意深く内壁に伝わらせて注ぐ。硝酸イオンが存在すると、溶液と硫酸の境界に褐色の輪が生じる。

シュウ酸塩

理論：シュウ酸イオンは、中性の溶液中で、硝酸銀溶液と反応してシュウ酸銀を生じる。



シュウ酸銀は酢酸にはほとんど溶けないが、硝酸やアンモニア水に溶解する。

手順：酢酸で中和したソーダエキス5 mL に硝酸銀水溶液を加える。シュウ酸イオンが存在すると、白色のシュウ酸銀の沈殿が生じる。

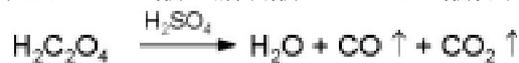
理論：シュウ酸イオンは、アンモニア水、または酢酸ナトリウムと酢酸の緩衝溶液中で、塩化カルシウムと反応してシュウ酸カルシウムを生じる。



シュウ酸カルシウムは薄い酢酸に不溶であるが、強酸に溶ける。

シュウ酸カルシウムは酸性溶液中で過マンガン酸カリウムによって酸化され二酸化炭素を生じる。この反応では、マンガン()イオンがマンガン()イオンに還元されている。(* 訳者注；マンガンの酸化数が+7 + 2と変化しているということ)

シュウ酸塩やシュウ酸は濃硫酸によって一酸化炭素と二酸化炭素に分解される。



手順：ソーダエキス5 mL を酢酸で酸性にする。混合物がかすかにアンモニア臭がするまでアンモニア水を加えた後、塩化カルシウム水溶液を加える。シュウ酸イオンが存在すると、白色のシュウ酸カルシウムが沈殿する。その沈殿をろ過し、硫酸に溶かす。その溶液に過マンガン酸カリウム溶液を滴下する。過マンガン酸カリウム溶液はすぐに脱色し気体が発生する。

理論：中性溶液中で、シュウ酸イオンは塩化バリウムと反応しシュウ酸バリウムを生じる。

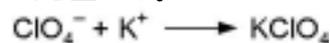


シュウ酸バリウムは、薄い酢酸に溶解する。

手順：希塩酸で中和したソーダエキス5 mL に塩化バリウム水溶液を加える。シュウ酸イオンが存在すると、白色のシュウ酸バリウムが沈殿する。

過塩素酸塩

理論：硝酸でわずかに酸性にした溶液中で、過塩素酸イオンは硝酸カリウムと反応し過塩素酸カリウムを生じる。



過塩素酸カリウムは冷水や冷えた希酸には不溶である。

手順：硝酸でわずかに酸性にしたソーダエキス5 mL に硝酸カリウム水溶液を加える。過

塩素酸イオンが存在すると、白い過塩素酸カリウムの沈殿が生じる。

理論：中性またはわずかにアルカリ性の条件下、過塩素酸イオンは水酸化鉄() (硫酸鉄()と水酸化ナトリウムを反応させてつくる)で還元され、塩化物イオンになる。

手順：希硝酸でわずかに酸性にしたソーダエキス 5 mL に、4 mL の硫酸鉄() 水溶液を加える。水酸化鉄() が沈殿しはじめるか、溶液がわずかにアルカリ性になるまで、うすい水酸化ナトリウム水溶液を加える。混合物を数分間煮沸し、沈殿物をろ過する。過塩素酸イオンが存在すると、ろ液には塩化物イオンが含まれ、硝酸酸性の硝酸銀水溶液との反応で確認することができる。

硫酸塩

理論：塩酸酸性溶液中で、硫酸イオンは塩化バリウムと反応し硫酸バリウムを生じる。



硫酸バリウムは、濃塩酸や濃硝酸に不溶であるが、熱濃硫酸には濃度 12% になるまでわずかずつ溶解する。

手順：希塩酸でわずかに酸性にしたソーダエキス 5 mL に塩化バリウム水溶液を加える。硫酸イオンが存在すると、白色の硫酸バリウムが沈殿する。

理論：塩酸酸性溶液中で、硫酸イオンは塩化カルシウムと反応し硫酸カルシウムを生じる。



硫酸カルシウムは、濃硫酸や濃塩酸に溶解する。

手順：希塩酸で酸性にしたソーダエキス 5 mL に塩化カルシウム水溶液を加える。硫酸イオンが存在すると、白色の硫酸カルシウムが沈殿する。沈殿は定量的には得られない！

37.1 どの陰イオンがあなたの試料中に存在するか？

37.2 硝酸イオンと鉄() イオンとの反応、およびその後のニトロシル錯体の生成の反応式を書け。

37.3 茶色がかった錯体の生成が溶液と濃硫酸との境界面でおこったのはなぜか？

37.4 酸性溶液中での過マンガン酸イオンとシュウ酸イオンの反応式を書け。

37.5 中性溶液中での過塩素酸イオンと水酸化鉄() の反応式を書け。

薬品リスト

試薬名	濃度	R phrases	S phrases
酢酸	w(H ₃ CCOOH) = 99%	10-35	23-26-45
酢酸	w(H ₃ CCOOH) = 5%		
アンモニア水	w(NH ₃) = 25%	34-50	26-36/37/39-45-61
酢酸アンモニウム	固体		

塩化バリウム	$c(\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}) \sim 1.5 \text{ mol L}^{-1}$	20/22	28
水酸化バリウム	$w(\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}) \sim 2 \%$	20/22-34	26-36/37/39-45
塩化カルシウム	$c(\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ mol L}^{-1}$	36	22-24
塩酸	$w(\text{HCl}) = 36\%$	34-37	26-45
塩酸	$c(\text{HCl}) = 2 \text{ mol L}^{-1}$	34	26-36/37/39-45
硫酸鉄 ()	$c(\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ mol L}^{-1}$	22	24/25
硝酸	$w(\text{HNO}_3) = 65\%$	8-35	23-26-36-45
硝酸	$c(\text{HNO}_3) = 2 \text{ mol L}^{-1}$	8-35	23-26-36-45
硫酸水素カリウム	固体	34-37	26-36/37/39-45
硝酸カリウム	飽和溶液	36/38	26
過マンガン酸カリウム	$c(\text{KMnO}_4) = 0.02 \text{ mol L}^{-1}$	52/53	61
硝酸銀	$c(\text{AgNO}_3) = 0.2 \text{ mol L}^{-1}$	34-51/53	26-36/37/39-45-61
酢酸ナトリウム	固体		
炭酸ナトリウム	固体	36	22-26
水酸化ナトリウム	$w(\text{NaOH}) \sim 5 \%$	35	26-37/39-45
硫酸	$w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 95-97 \%$	35	26-30-45
硫酸	$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ mol L}^{-1}$	35	26-30-45

(訳者註：ここから下は，この実験問題の出題者向けの記述である)

試料の準備：

定性分析において陽イオンによる妨害を回避するため，分析試料とする塩は特定の陽イオンを含むもののみとするべきである。次に示す塩は，何の妨害もなく陰イオンの決定に使えることを保証する： LiCl , LiClO_4 , $\text{Na}(\text{OOCCH}_3)$, Na_2CO_3 , NaCl , NaNO_3 , $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, NaClO_4 , Na_2SO_4 , K_2CO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KNO_3 , K_2SO_4 , AlCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_2 , FeSO_4 , CoCl_2 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, CoSO_4 , NiCl_2 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, NiSO_4 。その他の塩も確かに使用できるが，それらは分析操作の途中で難溶性の沈殿物を生じるものであってはならない。もし以下の表に書かれていない塩を使うときには，化合物に関する危険性や安全情報のデータシートをまず見るべきである。

塩	化学式	R phrases	S phrases
塩化アルミニウム	$\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	36/38	
硫酸アルミニウム	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$		24/25
塩化コバルト	$\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	49-22-42/43-50/53	53-22-45-60-61

硝酸コバルト	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	22-20-43	36/37
硫酸コバルト	$\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	49-22-42/43-50/53	53-22-45-60-61
塩化鉄(Ⅱ)	$\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	22-38-41	26-39
硫酸鉄(Ⅱ)	$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	22	24/25
塩化リチウム	LiCl	22-36/38	
過塩素酸リチウム	LiClO_4	8-22-36/37/38	17-26-36
塩化ニッケル(Ⅱ)	$\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	25-43-50/53	24-37-45-61
硝酸ニッケル(Ⅱ)	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	8-22-43	24-37
硫酸ニッケル(Ⅱ)	$\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	22-40-42/43-50/53	22-36/37-60-61
炭酸カリウム	K_2CO_3	36/37/38	22-26
二クロム酸カリウム	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	49-46-21-25-26-37/38-41-43-50/53	53-45-60-61
硝酸カリウム	KNO_3	36/38	26
硫酸カリウム	K_2SO_4		
酢酸ナトリウム	NaH_3CCOO (訳者注；日本では CH_3COONa と記す)		
炭酸ナトリウム	Na_2CO_3	36	22-26
塩化ナトリウム	NaCl		
硝酸ナトリウム	NaNO_3	8-22-36	22-24-41
シュウ酸ナトリウム	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	21/22	24/25
過塩素酸ナトリウム	$\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	9-22	13-22-27
硫酸ナトリウム	Na_2SO_4		