

始



定性分析表

理學士
牧野鑑造著



特238
135



定性分析表

理學士

牧野鑑造著



序

本書は高等學校理科及び同程度專門學校學生の實驗用書として編纂せるものなり。

學生は實驗中常に之を參照するを要するを以て難解と考へらるる事項を除きては一切説明を省略し分族的に之を表にて示し搜索に便ならしめたり。

學生は實驗後其都度各化學變化を考察して之を方程式にて記錄すれば意義自から明確となり裨益する處尠なからざるべし。

一般に化學實驗に於て心得ふべき要項は熱心沈着靜肅及び嚴正なり。熱心ならざれば實驗粗笨となり、沈着ならざれば失敗を招き、靜肅ならざれば觀察皮相に流れ、嚴正ならざれば結果正確ならず、注意を要す。

昭和拾參年壹月

編者誌す

目次

緒論	1
定性分析 実験用具 試薬 (I)酸 (II)アルカリ (III)鹽 (I)アンモニウム鹽 (II)其他の鹽 (IV)特殊試薬 (V)液態 試薬 (VI)固態試薬 練習用可検液の調製 (I)陽性イオ ン (II)陰性イオン	
豫備実験	8
試験管の洗滌 溶液の混淆 沈澱の生成 (I)沈澱剤の選 定 (II)溶液の濃度 (III)沈澱剤の量 (IV)沈澱の粒子 硫化 金屬沈澱完了につき許容し得べき酸の最大濃度表 沈澱 の分離 (I)濾過法 (II)傾瀉法 沈澱の洗滌 (I)濾過法に よる沈澱の洗滌 (II)傾瀉法による沈澱の洗滌沈澱の溶解 (I)濾紙上の沈澱が嵩高の場合 (II)沈澱が嵩低き場合 (III)傾瀉法による場合 (IV)沈澱が溶解剤に易溶の場合 確 定試験 白金線環の清浄法 焰色反應 硼砂球反應 燐 鹽の熔球反應	
陽性イオンの系統的分析	19
分族試薬 陽性イオンの分族 分族沈澱より各イオンの 分離及び確定試験 第一族陽性イオンを他のイオンより分離し且つ之を検出	

する法 第一表	21
第一族陽性イオンを含まざる可検液より第二族陽性イオ ンを分離し且つ之を検出する法 第二表	23
第二(甲)表 第二(乙)表	25
第一第二族を含まざる可検液より第三族陽性イオンを分 離し且つ之を検出する法 第三表	27
第三(甲)表 第三(乙)表	29
第三(丙)表	31
第四第五族イオンのみを含む溶液より第四族陽性イオン を分離し且つ之を検出する法 第四表	33
第五族陽性イオンのみを含む溶液より各イオンを検出す る法 第五表	35
陽性イオン一般分析表	37
陰性イオンの定性分析	39
可検 Na_2CO_3 溶液の調製 可検中性溶液の調製 陰性 イオンの分族	
陰性イオン分析の一般的方法	40
(I)酸化性陰イオンの検出 (II)還元性陰イオンの検出 酸化性イオンと還元性イオンの相互障碍	
陰性イオン検定の指導表	42
陰性イオンの検出 第一表 強酸化性イオン	44
陰性イオンの検出 第二表	46
陰性イオンの検出 第三表	48
陰性イオンの検出 第四表	50

陰性イオンの検出 第五表	52
固形試料の定性分析	54
(I)粉砕 (II)溶解 (1)合金 (2)非金属試料	
附録 元素の常用原子量表	50

緒 論

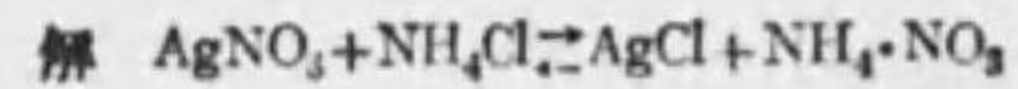
定性分析 物質の質的認定なり。鹽が水に溶解するや陰陽両イオンに解離す。定性分析の基礎はこの二種イオンを系統的に分離し且つ之を確認するに在り。

実験用具 本実験に於て用具は最少限に留めたり、其品目大要次の如し。

試験管(中) 内容 30c.c.	数本	試験紙 共栓 250c.c. 入	{ 無色 褐色
試験管架 一打用	1個	ラベル	
三角フラスコ (Erlenmeyer フラスコ)			
内容 50c.c.	数個	ブラシユ	{ 試験管洗淨用 1本 三角フラスコ洗淨用 1本 誘導管洗淨用 1本
ビーカー 内容 50c.c.	2個	濾紙 定性用 9cm.	約200枚
坩堝 (ニツケル製) 内容 20-25c.c.	1個	ブンセン燈	2個
坩堝架	1個	同用ゴム管	
粘土三角	1個	鐵製三脚	1個
ガラス棒	1本	鐵網	2枚
經 0.5cm. のガラス棒を 20cm. に切斷し、兩端を火焰にて熱し丸めたるもの		十一目 12cm. ² を耐火粘土・石棉にて包みたるもの	
漏斗 ガラス製口径 5cm.	2個	蒸發皿 白磁製内容 30c.c.	1個
漏斗架	1個	白金線環	1本
誘導管	2本	徑 0.04cm. 長さ 6cm. 白金線を長さ 15cm. のガラス棒の一端に附着し、線の尖端を 0.2cm. の環狀に曲げたるもの	
外徑 0.8cm. のガラス管を 20cm. に切斷し、兩端の切口を熱して丸めたるもの			
同用ゴム管			

試薬 分析に使用する薬劑を一般に**試薬**と稱し、普通一定濃度のものを使用す、斯くすれば定性試験に於て多くの場合物質の概量をも察知し得るの便あり。

問題 AgNO_3 10c.c. に 4N NH_4Cl 3滴を滴下して鹽化銀の沈澱を完了せり、 AgNO_3 の濃度如何。



試薬罐より試薬を滴下する時多くの試薬 6滴は大體 1cc に相當す (濃硝酸・濃硫酸は例
外にして15滴)、従つて

$$x \times 10 = \frac{3}{6} \times 4 \quad x = 0.2 \quad \text{答 } 0.2 \text{ 規定}$$

普通使用する試薬及び其濃度等大要次の如し。

(I) 酸

名稱	含量 重量%	比重	記 號	濃 度	摘 要
鹽 酸	38	1.19	濃 HCl	12N	
			稀 HCl	4N	濃 HCl に 2 容の水を加ふ。
硝 酸	65	1.40	濃 HNO ₃	約 14.5N	(褐色罐に貯ふ)
			稀 HNO ₃	4N	濃 HNO ₃ に 2.5 容の水を加ふ。
硫 酸	95	1.84	濃 H ₂ SO ₄	36N	
			稀 H ₂ SO ₄	6N	濃 H ₂ SO ₄ 1 容を 5 容の水に注加す
醋 酸			稀 H·C ₂ H ₃ O ₂	6N	氷醋酸 35(c.c.) に水を加へて 1 立とす
王 水			王 水		濃 HCl 3 容に濃 HNO ₃ 1 容を加ふ。(褐色罐に貯ふ)

(II) アルカリ

名 稱	記 號	濃 度	摘 要
苛 性 曹 達	NaOH	4 N	酒精製苛性ソーダ (純度 93-95%) 170 瓦を水に溶かし 1 立とす
苛 性 加 里	KOH	4 N	酒精製苛性カリ (純度 85-88%) 260 瓦を 1 立溶液とす
ア ン モ ニ ウ ム 水	濃 NH ₄ ·OH	約 10N	比重 0.934 重量百分比 18% NH ₃
	稀 NH ₄ ·OH	4 N	濃 NH ₄ ·OH に水 1.5 容を加ふ。
重 土 水	Ba(OH) ₂	約 $\frac{1}{2}$ N	Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O 85 瓦を 1 立溶液とし、上澄液を用ふ。
石 灰 水	Ca(OH) ₂	約 $\frac{1}{20}$ N	消石灰の飽和溶液

(III) 鹽

(1) アンモニウム鹽

名 稱	記 號	濃 度	摘 要
鹽化アンモン	NH ₄ Cl	4 N	
醋 酸 アンモン	NH ₄ ·C ₂ H ₃ O ₂	6 N	市販醋酸アンモン 462 瓦を 1 立溶液とし (酸性) 濃 NH ₄ ·OH にて微にアルカリ性とす
白 色 硫 化 アンモン	NH ₄ ·HS	2.5 N	5N NH ₄ ·OH を H ₂ S にて飽和し、等容の 5N NH ₄ ·OH を加ふ。(褐色罐に貯ふ)
黄 色 硫 化 アンモン	(NH ₄) ₂ S _x		NH ₄ ·HS 1 立に硫黄華 20 瓦を加へ一夜放置す (褐色罐に貯ふ)
炭 酸 アンモン	NH ₄ ·HCO ₃	5 N	固形炭酸アンモン 160 瓦を水 500 c.c. に溶かし、CO ₂ を飽和し、5N NH ₄ ·OH にて 1 立とす
硫 酸 アンモン	(NH ₄) ₂ SO ₄	4 N	結晶 264 瓦を 1 立溶液とし、濃 NH ₄ ·OH にて微にアルカリ性とす
磷 酸 アンモン	(NH ₄) ₂ HPO ₄	1 N	
蓆 酸 アンモン	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	1 N	
モリブデン酸アンモン	(NH ₄) ₂ MoO ₄	1 N	市販の結晶 98 瓦を濃 NH ₄ ·OH 60 c.c. に溶解し、NH ₄ ·NO ₃ 240 瓦を加へ 1 立溶液とす

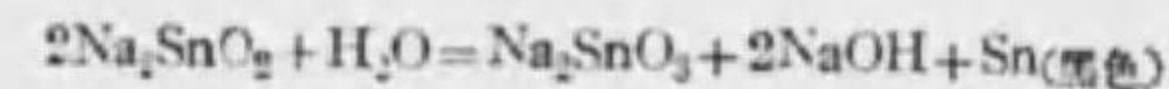
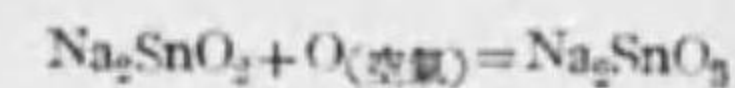
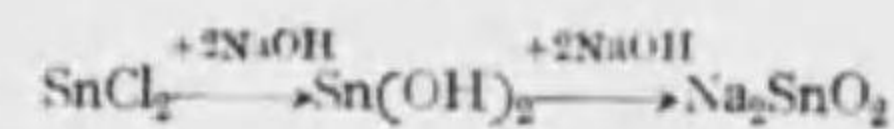
(2) その他の鹽

名 稱	記 號	分 子 量	濃 度	g/l	摘 要
炭 酸 曹 達	Na ₂ CO ₃	286 (Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O)	3 N	143 × 3	
亞 硝 酸 曹 達	NaNO ₂	69	3N	69 × 3	
ク ロ ム 酸 加 里	K ₂ CrO ₄	194	3N	97 × 3	
過 マ ン ガ ン 酸 加 里	KMnO ₄	158	0.2 N	158 × 0.2	褐色罐に貯ふ。
鹽 化 第 二 水 銀	HgCl ₂	271	0.4 N	135.5 × 0.4	
硫 酸 亞 鉛	ZnSO ₄	287 (ZnSO ₄ ·7H ₂ O)	1 N	143.5	
醋 酸 鉛	Pb(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	379 (Pb(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ ·3H ₂ O)	0.4 N		鹽 76 瓦を氷醋酸 20 c.c. にて調ほし 1 立溶液とす
鹽 化 重 土	BaCl ₂	244 (BaCl ₂ ·2H ₂ O)	1 N	122	
硝 酸 重 土	Ba(NO ₃) ₂	261	0.5 N	131 × 0.5	

硫酸石灰	CaSO ₄		約 $\frac{1}{40}$ N	CaSO ₄ ·2H ₂ Oの飽和溶液
硝酸ストロンチウム	Sr(NO ₃) ₂	$\frac{284}{(Sr(NO_3)_2 \cdot 4H_2O)}$	1 N	142
硫酸第一鐵	FeSO ₄	$\frac{278}{(FeSO_4 \cdot 7H_2O)}$	5 N	140×5
硝酸第二鐵	Fe(NO ₃) ₃	$\frac{406}{(Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O)}$	1 N	135
鹽化第二鐵	FeCl ₃		0.2 N	局方過クロール鐵液 (約1.8N) 110cc に濃 HCl 10cc を加へ1立溶液とす(褐色に貯ふ)
シアニ化加里	KCN	65	1 N	固體 65 瓦を乳鉢に取り、少量の水を加へて磨潰し、1立溶液とす
黃血鹽	K ₄ Fe(CN) ₆	$\frac{422}{(K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O)}$	1 N	105
赤血鹽	K ₃ Fe(CN) ₆	329	1 N	110
硫青酸加里	KSCN	97	1 N	97
鹽化マンガン	MnCl ₂	$\frac{198}{(MnCl_2 \cdot 4H_2O)}$	1 N	99
硝酸銀	AgNO ₃	170	0.2 N	170×0.2
鹽化第一錫	SnCl ₂	$\frac{226}{(SnCl_2 \cdot 2H_2O)}$	1 N	結晶 113 瓦を濃 HCl 50cc に溶解し1立溶液とし Sn 片を加ふ

(IV) 特殊試薬

亞錫酸曹達 Na₂Sn : SnCl₂ を冷却し乍ら NaOH を滴下し、一旦生じたる沈澱 (Sn(OH)₂) を徐々に溶解せしめたるものなり。容易に空氣酸化し又水解するを以て保存に適せず、用に臨み少量宛調製すべし。



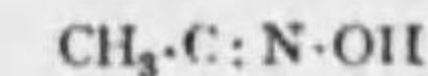
マグネシア混液 MgSO₄·7H₂O 120瓦 (1N)·NH₄Cl 100瓦 を水に溶かし、濃 NH₄·OH 50cc. を加へ1立溶液とす。

鹽素水 Cl₂ 水 Cl₂ の飽和溶液 (約 0.2N) なり。褐色罐に貯ふるも獨ほ久時の保存に適せず。

臭素水 Br₂ 水 Br₂ に水を加へ、猶ほ不溶の Br₂ を残留せしむ。

亞硝酸コバート、ナトリウム Na₃Co(NO₂)₆ NaNO₂ 250瓦·Co(NO₂)₂·6H₂O 25瓦

を水 60cc. に溶解し、稀 H·C₂H₃O₂ 15cc. を加へて一夜放置し、濾液を稀釋して1立とす。



デメチル、グリオキシム CH₃·C:N·OH 固體 12瓦を C₂H₅·OH 1000cc. に溶解す。

ニトロ、プルシッド、ナトリウム Na₂Fe(CN)₅·NO Na₄Fe(CN)₆·NO·2H₂O の 1% 溶液。

過酸化水素 H₂O₂ 水 H₂O₂ の 3% 溶液

(V) 液態試薬

酒精 C₂H₅·OH 局方酒精 (含量 91% (容積)) なり。

四鹽化炭素 CCl₄

(VI) 固態試薬

白砂末 (SiO₂) 無水炭酸曹達 (Na₂CO₃)

細砂末 (Na₂B₄O₇·10H₂O) 鹽 (NH₄ NaHPO₄·4H₂O)

過酸化曹達 (Na₂O₂) 鉛丹 (Pb₃O₄)

Cu 片 Zn 片

リトマス試験紙 赤及び青 姜黄紙

鉛糖紙 濾紙の小片を Pb(C₂H₃O₂)₂ にて濕ぼせるもの

練習用可檢液の調製 (I) 陽性イオン 練習用として陽性イオン檢出に使用する薬品は試薬として既に掲げたるものの外大要次の如くにして多くは一規定液なり。

名稱	記號	分子量	濃度	g/l	摘要
硝酸第一水銀	HgNO ₃	280 (HgNO ₃ ·H ₂ O)	0.2 N	鹽 56 瓦を稀 HNO ₃ 40cc. にて潤ほし 1 立溶液とし、Hg を加ふ	
硝酸鉛	Pb(NO ₃) ₂	331	0.4 N	166×0.4	
硝酸第二水銀	Hg(NO ₃) ₂	666 (2Hg(NO ₃) ₂ ·H ₂ O)	0.4 N	鹽 67 瓦を稀 HNO ₃ 150cc. にて潤ほし 1 立溶液とす	
硝酸若鉛	Bi(NO ₃) ₃	485 (Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O)	1 N	鹽 162 瓦に濃 HNO ₃ 55cc. と水 500cc. に溶かし、1 立溶液とす	
鹽化若鉛	BiCl ₃	315.5	1 N	鹽 105 瓦を濃 HCl 110cc に溶かし、1 立溶液とす	

硝酸カドミウム	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	308 ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	1 N	154	
塩化カドミウム	CdCl_2	291 ($\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	1 N	110	
硝酸銅	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	241 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	0.4 N	121 × 0.4	
塩化銅	CuCl_2	170 ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	0.4 N	85 × 0.4	
硫酸銅	CuSO_4	249 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	0.4 N	125 × 0.4	
亜砒酸	H_3AsO_2	126	0.1 N		As_2O_3 3.5g を濃 HCl 200cc に溶解し、1 立溶液とす
砒酸	H_3AsO_4	142	0.1 N		As_2O_3 3.5g を王水にて酸化し、殆んど乾涸に至らしめ 1 立溶液とす
砒酸加里	K_2HAsO_4	218	0.1 N	73 × 0.1	
鹽化アンチモン	SbCl_3	318.5 ($\text{SbCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	1 N		結晶 106g を濃 HCl 30cc に溶かし、1 立溶液とす
鹽化第二錫	SnCl_4	261	2 N		結晶 130g を濃 HCl 130cc を加へ、1 立溶液とす
鹽化アルミニウム	AlCl_3	241.5 ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	0.4 N	81 × 0.4	
硫酸アルミニウム	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	666 ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$)	0.4 N	111 × 0.4	
明礬	$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$	474 ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)	0.4 N (Al)	153 × 0.4	
鹽化第二クロム	CrCl_3	158.5	0.4 N	53 × 0.4	
クロム明礬	$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$	499 ($\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)	0.4 N (Cr)	66 × 0.4	
硝酸コバルト	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	291 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	1 N	146	
鹽化コバルト	CoCl_2	238 ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	1 N	119	
硝酸ニッケル	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	291 ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	1 N	146	
鹽化ニッケル	NiCl_2	238 ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	1 N	119	
硫酸ニッケル	NiSO_4	281 ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	1 N	141	
硫酸マンガン	MnSO_4	277 ($\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	1 N	139	
鹽化亜鉛	ZnCl_2	136	1 N	68	
鹽化ストロンチウム	SrCl_2	267 ($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	1 N	134	
硝酸石灰	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	236 ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	1 N	118	
鹽化石灰	CaCl_2	147 ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	1 N	74	

硝酸マグネシウム	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	256 ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	1 N	128	
鹽化マグネシウム	MgCl_2	203 ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	1 N	102	
硫酸マグネシウム	MgSO_4	246 ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	1 N	123	
硝酸アンモン	$\text{NH}_4 \cdot \text{NO}_3$	80	1 N	80	
硝酸加里	KNO_3	101	1 N	101	
鹽化加里	KCl	74.5	1 N	75	
硫酸加里	K_2SO_4	135	1 N	68	
硝酸曹達	NaNO_3	85	1 N	85	
鹽化曹達	NaCl	58.5	1 N	59	
硫酸曹達	Na_2SO_4	322 ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)	1 N	161	

(II) 陰性イオン 上記鹽溶液の外次の如き藥品を使用す。其濃度は大體十分の二規定にて十分なり。

名稱	記號	分子量	濃度	g/l	摘要
次亜鹽素酸曹達	NaOCl				漂白粉 45g を少量の水にて捏ねて泥状とし、水 500cc を加へ、更らに Na_2CO_3 を CaCO_3 の沈澱を完了する迄加へたる濾液を用ゆべし
硫化曹達	Na_2S	240 ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)	0.5 N	60	
亞硫酸曹達	Na_2SO_3	252 ($\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	0.2 N	25	
チオ硫酸曹達	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	248 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	0.2 N	25	
亞硝酸曹達	NaNO_2	69	0.2 N	14	
硫酸曹達	Na_2SO_4	322 ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)	0.2 N	32	
重クロム酸加里	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	294	0.2 N	30	
弗化曹達	NaF	58	0.5 N	29	
硼酸	H_3BO_3	62	1 N	21	
硼砂	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	382 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)	0.1 N	38	
臭化加里	KBr	119	0.2 N	24	
沃化加里	KI	166	0.1 N	17	

鹽素酸加里	KClO ₃	122.5	0.2 N	24	
醋酸曹達	C ₂ H ₃ O ₂ Na	136 (C ₂ H ₃ O ₂ Na·3H ₂ O)	0.2 N	27	
磷酸曹達	Na ₂ HPO ₄	358 (Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O)	0.2 N	24	
珪酸曹達	Na ₂ SiO ₃	112	水ガラス 40 瓦 を水 100c.c. と攪拌して均質溶液とし、水を追加して 1 立とする。		
修酸	H ₂ C ₂ O ₄	126 (H ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O)	0.2 N	13	

豫 備 實 験

試験管の洗浄 定性実験に於ては特に指定せざる場合には總て試験管を使用す。試験管は使用後毎回洗浄用ブラシにて洗浄すべし。多くの場合には單に水洗ひにて十分なるも時としては析出物質が管壁に固着し、水洗ひにより除去するを得ざることあり、この場合には反應の性質より附着物を判定し、適當の溶解剤を使用して溶解せしむ。

實驗 KMnO₄ 5cc. に酒精 1cc. を加へ少時加熱して液を廢棄すれば屢々褐色の薄膜を附着すべし。Mn₂O₃·H₂O, MnO₂·H₂O なり。一度水洗ひして後能く水を去り、濃 HCl 3-4 滴を加へて調ほせば褐色溶液 (MnCl₂) を生ず。

實驗 Ni 鹽溶液 5cc. に (NH₄)₂S_x 2cc. を加へ、徐々に加熱すれば管の内壁に金屬光を呈する黒色の膜を生ずべし。NiS なり。水洗後王水數滴にて調ほせば溶解すべし (NiCl₂ の生成)。

實驗 (NH₄)₂S_x 3cc. を液が潤潤する迄煮沸して液を廢棄すれば屢乳白色の膜を附着す。S なり。水洗後濃 NH₄OH 又は NaOH にて調ほせば溶解す (S²⁻ の生成)。

溶液の混淆 一液上に他液を注加するも其儘にては混和せず、液が少量 (4c.c. 以下) ならば能く振盪して其目的を達し得べきも多量の時は試験管口を拇指にて塞ぎ一二次倒立直立を反復し

(冷液及び氣體を發せざる場合) 又は之を他の試験管に一二次移し替ふべし (熱液・強酸性・強アルカリ性又は氣體を發する場合)。

實驗 CuSO₄ 1cc. に水 3c.c. を加へ稀 NH₄OH 1cc. を徐かに注加すれば三層 (最上層深藍色・中間層淡青色沈澱・下層青色液) を形成するも振盪すれば一様に深藍色溶液 (Cu(NH₃)₄SO₄) となる。

實驗 CuSO₄ 1cc. に水 10c.c. と稀 NH₄OH 1cc. を加へて深藍色溶液を製し、KCN 4cc. を徐かに注加すれば上層は無色となる (K₃Cu(CN)₄ の生成)。次に之を倒立して液を混淆すれば一様に無色となる。

實驗 KMnO₄ 10c.c. に稀 H₂SO₄ 5c.c.·H₂O₂ 水 3c.c. を加ふるも下層は猶ほ紫色を呈す、他の試験管に移して液を混淆すれば多量の氣體 (C₂) を發して無色となる (MnSO₄ の生成)。

沈澱の生成 化學分析には可檢液に適當の試薬を加へ、其中の成分若しくは數成分を沈澱せしめて他成分と分離する場合多し、故に沈澱の生成は分析術に於て極めて重要な事項なり。

沈澱生成の理想的條件は 1) 沈澱が完全に母液に不溶なること 2) 沈澱の生成反應が迅速且つ確實に遂行せらるること 3) 沈澱が毫も母液を包含せず且つ他成分を吸着せざること 4) 沈澱の分離及び洗滌が容易に且つ確實なるに在るも斯くの如き試薬は實在せず、従つて實驗條件を工夫して成るべくこれに適合せしむ、即ち

(1) **沈澱剤の選定** 沈澱剤は生成せる沈澱を洗滌する時容易に除去するを得るものなるべく、又母液を更らに分析するを要する場合に於ては沈澱剤は加熱又は燒灼により容易に揮散して母液成分に變更を與へざるものなるを要す。

(2) **溶液の濃度** 濃度過大なれば沈澱は屢々溶液中の他物質

を吸着し、稀薄に過ぐれば沈澱の生成不完全なるを免れず、故に適宜に稀釋し若しくは濃縮するを要す。

(3) **沈澱劑の量** 反應に要する量よりも常に少過量を加へ沈澱の溶解度を減少するを要す、但し大過量は不必要なるのみならず屢々沈澱と結合して可溶の錯鹽を生ず。

(4) **沈澱の粒子** 沈澱は形成の當初に於て一般に微小にして濾別を困難ならしむ、故に適宜に處理して短時間に之を粗大ならしむるを要す。又屢々過飽和溶液を形成して容易に沈澱を完了せず。一般的處理法としては 1)振盪 2)加温又は煮沸なり。

實驗 1 AgNO₃ 3c.c. に稀 HNO₃ 1滴・NH₄Cl 4—5滴を滴下して少しく振盪せよ。白色の AgCl を沈澱す。拇指にて試験管を塞ぎ烈しく振盪せよ。AgCl は凝乳狀に集結すべし(實驗に毒藥を用せるものは引籠き使用するものなれば試験管壁に毒藥を記し、其場所に建て置きて他と混同せざる様注意すべし)。

注意 試薬壺より試薬を滴下するには栓を半ば引出し拇指にて軽く押へ壺を傾くべし、終了後は一旦栓を抜きて壺口と栓の間に存する薬液を流下せしめて後栓を施すべし。又薬液を注ぐには常にラベルを上にするべし。

實驗 2 Pb(C₂H₃O₂)₂ 3c.c. に NH₄Cl 2滴を滴下せよ。多くの場合には沈澱を生ぜざるも NH₄Cl 5—6滴を追加し且つ烈しく振盪すれば徐々に白色の PbCl₂ を析出す。

實驗 Pb(C₂H₃O₂)₂ 3c.c. に稀 HCl 5—6滴を滴下して烈しく振盪すれば PbCl₂ を析出するも等容の濃 HCl を加へて振盪すれば一旦生成せられたる沈澱は溶解するも (PbCl₂·2HCl の生成) 更らに等容の水を加へて烈しく振盪すれば PbCl₂ の一部は再び析出す。

實驗 3 Hg(NO₃)₂ 3c.c. に NH₄Cl 4—5滴を滴下し、徐々に H₂S を通ずれば初め褐色の Hg(NO₃)₂·HgS を生じ、遂に黑色の HgS を析出す。

注意 H₂S は普通 Kipp 式瓦斯發生器に FeS を装填し、稀 HCl を作用せしめて製す。發生瓦斯は一度瓦斯洗滌壺にて水洗せるものを瓦斯誘導管により可檢液中に通ず (H₂S は有毒なれば通風箱内に操作すべし)。沈澱の完了には沈澱劑の小過量を要するを以てこの場合に

は H₂S を飽和する迄通ぜざるべからず。飽和か否かを檢するには一時瓦斯の通過を停め、誘導管を引出し、試験管を拇指にて塞ぎ振盪すべし、若し未飽和なれば拇指を緩める時空氣は外部より壓入すべく、飽和に達すれば氣體は内部より壓出すべし。飽和液より拇指を去るには指を管口に沿ふて徐々に滑らすべし、若し一時に去れば管口と指の間に介在する液は四方に散亂す。

實驗 4 CdCl₂ 3c.c. に NH₄Cl 4—5滴と濃 HCl $\frac{1}{2}$ c.c. (8滴) を加へ、H₂S を通ずるも殆んど沈澱を生ぜず、水 10c.c. を加へて H₂S を通ずれば CdS (黄色) の沈澱は完了す。

注意 H₂S による硫化金屬沈澱の生成には酸の濃度は大なる關係を有すること次表に例示するが如し。

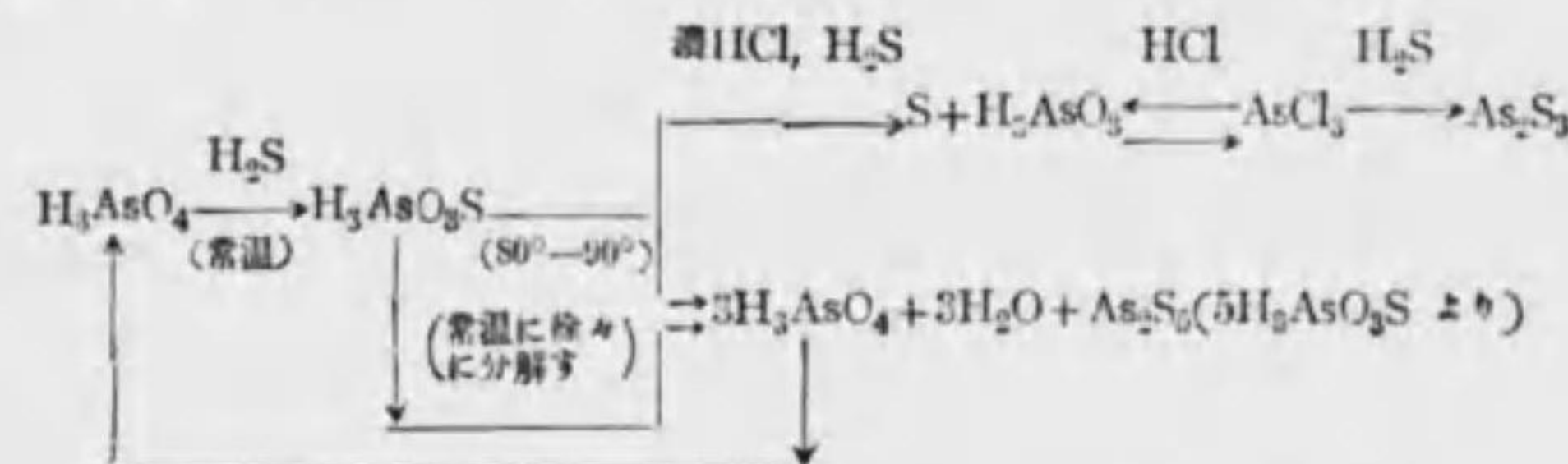
硫化金屬沈澱完了につき許容し得べき酸 (HCl) の最大濃度表

硫化物	As ₂ S ₃	HgS; CuS	Sb ₂ S ₃ ; Bi ₂ S ₃ ; SnS ₂	CdS	PbS; SnS	ZnS	NiS; CoS	FeS; MnS
最大濃度 (N)	12	7.5	2.5	0.71	0.31	0.02	0.01	0.0001

實驗 4 に於て可檢液の酸度は $\frac{12 \times 0.5}{3 + 0.5 + \frac{1}{6}} = 1.4N$ (NH₄Cl 6滴約 1c.c. と見做す) なれば H₂S により CdS の沈澱は完了せず、等容以上の水にて稀釋して沈澱は完了すべし。

實驗 5 CuSO₄ 3c.c. に NH₄Cl 4—5滴・稀 HCl 3—4滴を加へて H₂S を飽和すれば黑色の CuS の沈澱は完了す。

實驗 6 K₂HAsO₄ 3c.c. に稀 HCl 4—5滴を添加して H₂S を通ずるも容易に沈澱を生ぜず、三角フラスコに移し、之に等容の濃 HCl を添加し、煮沸し乍ら永く H₂S を通ずれば As₂S₃, As₂S₅, S を沈澱す。



沈澱の分離 (1)濾過法 沈澱は多くの場合には濾過法により母液と分離す、即ち漏斗と濾紙を使用す。

漏斗及び濾紙の大きさは沈澱及び母液の量により決定すべきも

のなるも本定性分析書に於ては口径5cm.の漏斗と直径9cm.の定性用濾紙のみを使用することとなせり。

水分を拭ひたる手指にて乾燥濾紙を半圓形に二つ折りとし、更らに四分圓の形に折り重ね、其縁を一重三重に開き圓錐状とし、漏斗の内壁に適合せしむ。漏斗の開きは大體 60° なるも幾分大小あり、漏斗の開きに應じ四分圓の折り方を加減して漏斗の内壁に密着する如くす、次に漏斗を左手に持ち水を注加して一様に濾紙を濕らし、過量の水は其儘濾紙を透して漏斗管より流下せしめ乍ら右手中指にて軽く濾紙を漏斗壁に沿ふて下方へ押へ近けて密着せしめ、兩者間の氣泡を押し出す(濾紙が作る圓錐の内容は10—15cc.なり)。

漏斗は管内の水を振り落して試験管を受器として漏斗架に懸く。漏斗架の高さは漏斗管の半が試験管内に入込むが如く調節すべし。

沈澱を含む試験管は試験管建てに靜置して成るべく沈澱を沈下せしめ、先づ上層の液のみをガラス棒を傳はらしめて濾紙の中央部に徐かに注ぐ(漏斗と濾紙が密着し居れば漏斗管は直ちに濾液によりて充たされ、氣泡を含まず、この液柱の引力の爲め濾過を促進す)、この時濾紙内の液の量は其上縁下3mm.を超へざる如くす、若し液量多き時は數回に注加すべく、又濾液が多少なりとも潤濁することあらば受器の濾液は他の試験管を受器として同一濾紙にて反復濾過して濾液を透明ならしむ、次に濾紙上の母液が少量となりたる時(全部濾過し了らず)試験管の沈澱を振盪してガラス棒を傳はらせて濾紙の中央部に注ぐ、この時亦沈澱多量なれば一度に之を注加

せず、母液が滴下して沈澱の嵩の減少するを待ち殘部を注加すべし。母液が大體滴下し了るを待ち沈澱の附着せる試験管に水1cc.を加へ振盪して濾紙上に注ぐ(若し母液を實驗に供するものなりときはこの濾液も同一受器に併せ集むべし)。

實驗 1, 2, 3, 4, 5, 6, の沈澱につき順次に實習し、次の洗滌實驗に移るべし。

(2) **傾瀉法** 沈澱の量が比較的少量にして且つ重質のものなる時は屢々この法により母液と分離す。之に二つの場合あり。母液を實驗に供する場合には上澄液を濾過し、沈澱は少量の母液と共に試験管に残す、又母液を實驗に供せざる場合には母液は試験管を傾けて穩かに流出せしむ。

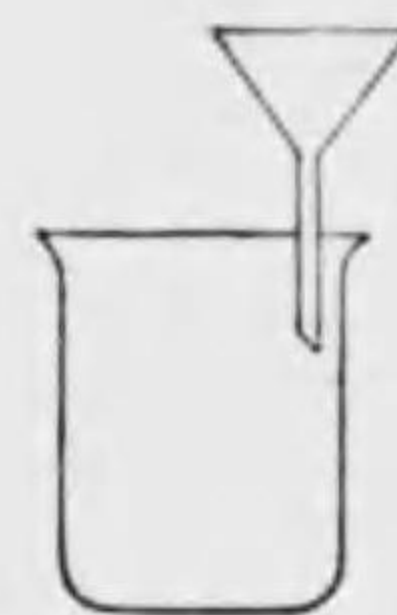
實驗 7 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 1滴に水5cc.を加へ、稀 H_2SO_4 2—3滴を滴下して煮沸し、試験管建てに靜置すれば少時にして白色の PbSO_4 は管底に沈降す、傾瀉法により母液を去るべし。

沈澱の洗滌 沈澱の洗滌は多くの場合には熱湯を使用するも冷水特に同種イオンを含む水を使用し、又他の藥劑を使用する場合もあり。

(1) **濾過法による沈澱の洗滌** ビーカーを受器とし、漏斗架の高さを調節し、漏斗管の下端をビーカーの上壁に接近せしむ(附着せしむべからず)。

沈澱は絶對不溶のものにあらず、故に最小限度の水にて洗滌するを要す。

試験管に半容の水(15cc)を煮沸し、ガラス棒を使用して濾紙の上縁下3mm.の處迄一度に注加し、濾液が完全に流れ終るを待ち



再び同容の熱湯を注加す。沈澱の量が著しく多量ならざれば大體二回の洗滌にて十分なり。洗滌完全なるや否やは多くの場合には最終の濾滴をリトマス試験紙にて檢す(酸性母液には青・アルカリ性母液には赤色試験紙を使用し、中性反應を呈するに至りて停む)。

實驗 1, 3, 4, 6 の沈澱につき順次に熱湯洗滌を實習すべし。

實驗 實驗 2 の沈澱 (PbCl_2) は熱湯易溶にして冷水にも亦多少溶解するを以て成るべく少量の 1N HCl (5c.c.程度) にて洗滌す。

實驗 實驗 5 の沈澱 (CuS) は洗滌中多少空氣酸化して溶解す (CuSO_4 の生成)。故に第一回の洗滌は H_2S 水 (水 15c.c. に H_2S を飽和せしむ) を使用し、次に熱湯にて酸性反應を呈せざる迄洗滌す。

(2) **傾瀉法による沈澱の洗滌** 沈澱を含む試験管(多少母液を保有す)に水 20c.c. を加へ、拇指にて管口を塞ぎ二三回倒立直立を反復して試験管建てに静置すれば沈澱は管底に沈降す。上澄液を廢棄し、更らに水洗を反復す。

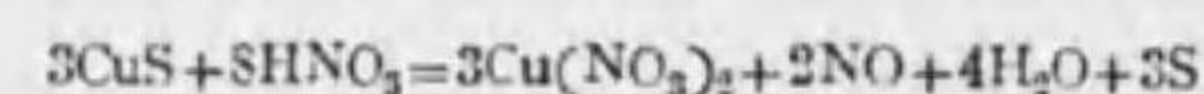
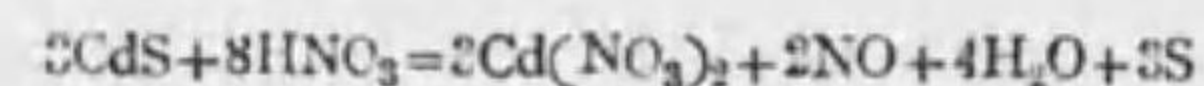
實驗 實驗 7 の沈澱 (PbSO_4) につき實習すべし。

沈澱の溶解 (1) **濾紙上の沈澱が嵩高の場合** 濾紙上に洗滌せる沈澱が嵩高の場合には濾紙の三重になりたる部分を食指にて漏斗に沿ふて引出し、左手掌上に擴げ、右手に試験管を持ち軽く沈澱の部を擦り、掻き集むべし、次に試験管を直立し、左手掌上に打ちて大部分の沈澱を管底に落し、溶解劑と處理して之を溶解す。

洗滌せる沈澱は沈澱間に相當量の洗滌劑を含む、故に若し之を大部分取り除くを要する場合には半圓狀に擴げたる濾紙を少時數枚の重ねたる濾紙上に置き之を吸收せしむ。

實驗 實驗 4 の CdS ・實驗 5 の CuS の洗滌せるものを試験管に移し、等容の湯

HNO_3 を加へて徐々に熱すれば沈澱は溶解すべし。多くの場合には試験管の上部に附着せる沈澱は HNO_3 の蒸氣に觸れて自然洗ひ落さるも若し不溶分あれば試験管を傾けガラス棒にて洗ひ落して溶解すべし。

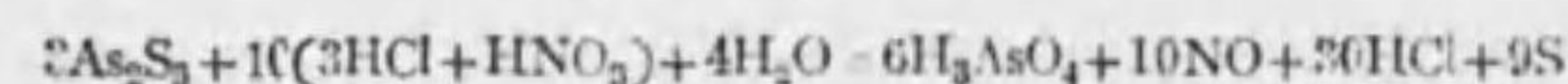
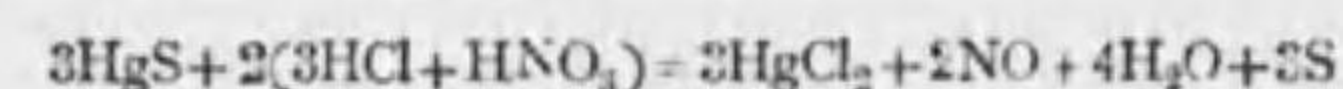


溶解後之を冷却して S を凝固せしめて後水 2-3c.c. を加へ、上澄液を傾瀉して實驗に供す(若し上澄液が濁潤すれば濾過すべし)。

注意 一般に S を析出する反應に於て水と共に熱すれば S は 100° 以下に於て水を含みて熔融し、 80° 以下に漸く凝固す、故に煮沸状態に於て水を加ふれば膠コロイド S を生じ、液を濁潤せしむ。

(2) **沈澱が嵩低き場合** 濾紙上に洗滌せる沈澱が嵩低くして濾紙に附着せる場合には濾紙を引出して半圓狀に擴げ(水分を取去らんとする場合には二枚の濾紙を重ねたる儘半圓狀に二つ折とし上の濾紙を其間に挟み軽く手掌にて壓すべし)、沈澱を多く含む部分を破り取り、巻きて試験管に入れ、適當の溶解劑に溶解し、稀釋・濾別して溶液を得。

實驗 實驗 3 の HgS ・實驗 6 の As_2S_3 ・ As_2S_5 の洗滌せるものを濾紙と共に試験管に取り、王水 5-6滴を注加し、管を横たへて廻轉し、成るべく一様に濾紙に浸潤せしめて後加熱溶解す(沈澱が色を失ひ、濾紙が透明性を帯ぶるを度とす)。



次に之を外部より流水にて十分に冷却し、水 2c.c. を加へて振盪し、濾紙を試験管に残したる儘液を濾別す、試験管には更らに水 2c.c. を加へて振盪し、液は濾紙と共に濾紙上に移し、濾液の流下終了を待ち、濾紙の三重の部を軽く引上げ漏斗管内の液をも同一受器に集め實驗に供す。

(3) **傾瀉法による場合** この場合にも洗滌せる沈澱は常に多少の水を残留す、故に水を取去るを要する時は徐々に試験管を

傾け、管口に集まる水を折り畳みたる濾紙にて吸収せしむべし。

実験 実験7の PbSO_4 に $\text{NH}_4\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 2cc. を加へて振盪すれば容易に溶解す。

(4) **沈澱が溶解剤に易溶の場合** 濾紙上に洗滌せる沈澱が薬劑に易溶なる時は沈澱を試験管に移して薬劑を作用せしむる代りに濾紙上に薬劑を注加して之を溶解せしめ、受器に集まる濾液を折返して沈澱上に注ぐ、之を反復して溶解を完了せしむ。熱液に溶解するを要する場合には濾液を毎時加熱して注加す。溶解完了後濾紙を引きて漏斗管の液柱を同一受器内に滴下せしむ。

実験 実験1の AgCl は熱稀 $\text{NH}_4\cdot\text{OH}$ に容易に溶解するを以て稀 $\text{NH}_4\cdot\text{OH}$ 3cc. を熱して反復注加して之を溶解す ($\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$ の生成)。

実験 実験2の PbCl_2 は熱湯に比較的能く溶解するを以て熱湯 2cc. を濾紙上に反復注加して之を溶解せしむ。

確定試験 數種のイオンは共通の沈澱劑又は溶解剤を有するを以て適當の薬劑を使用して各イオンを分離し、且つ特有の反應を利用して之を確定す。

実験 実験1の AgCl の稀 $\text{NH}_4\cdot\text{OH}$ 溶液に稀 HNO_3 を加へて酸性とすれば AgCl を再生す (AgCl は HNO_3 に不溶)。

実験 2の PbCl_2 の熱溶液に稀 H_2SO_4 1cc. を加ふれば PbSO_4 を沈澱す。煮沸して沈澱を完了し、傾瀉法にて洗滌し、 $\text{NH}_4\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 2cc. を加へて振盪すれば容易に溶解す。 K_2CrO_4 を滴下すれば PbCrO_4 (黄色) を沈澱す ($\text{H}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 不溶)。

実験 3の HgS を王水と處理して得たる溶液 (HNO_3 を含む HgCl_2) に Cu 片を投入すれば其表面にアマルガムを生ず。

実験 4の CdS を稀 HNO_3 と煮沸して得る $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ (煮沸して H_2S を驅逐すべし) に稀 $\text{NH}_4\cdot\text{OH}$ を加へてアルカリ性とし、 H_2S を通ずれば直ちに CdS を沈澱す。

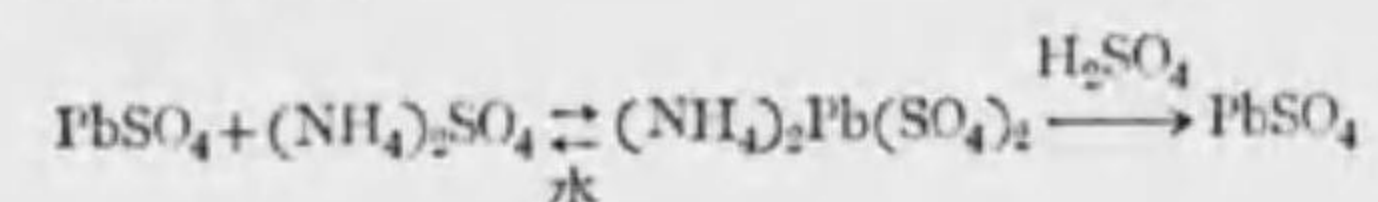
実験 5の CuS を稀 HNO_3 に溶解して得る $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ に稀 $\text{NH}_4\cdot\text{OH}$ を加へてアル

カリ性とすれば深藍色溶液 ($\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\cdot(\text{NO}_3)_2$) を生ず。

実験 6の As_2S_3 , As_2S_5 の王水溶液 (H_3AsO_4) を稀 $\text{NH}_4\cdot\text{OH}$ にてアルカリ性とし、マグネシア混液を加へて烈しく振盪すれば白色結晶質の $\text{NH}_4\cdot\text{MgAsO}_4$ を沈澱す。傾瀉法にて洗滌し、濃 HCl 3cc. を加へて溶解し (H_3AsO_4)、煮沸し乍ら H_2S を通ずれば黄色の As_2S_3 , As_2S_5 を再生す。

実験 7の PbSO_4 を傾瀉法にて洗滌し、実験2の如く $\text{NH}_4\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ に溶解し、之を二分して次の如く確定す。

一分に二倍容の水を加へて稀釋すれば PbSO_4 を再生し、一分に稀 H_2SO_4 1cc. を加ふるも亦 PbSO_4 を析出す。



白金線環の清淨法 試験管に濃 HCl 2c.c. を分取して斜めに左手に持ち、白金線環を左手の濃 HCl にて潤ほし、ブンセン燈の無色焰中に赤熱して濃 HCl 中に挿入すれば齒舌音を發す、之を引出して再びブンセン燈の無色焰にて赤熱す、之を反復して焰が全く色を呈せざるに至りて止む (鹽化物は一般に揮發性に富む)。

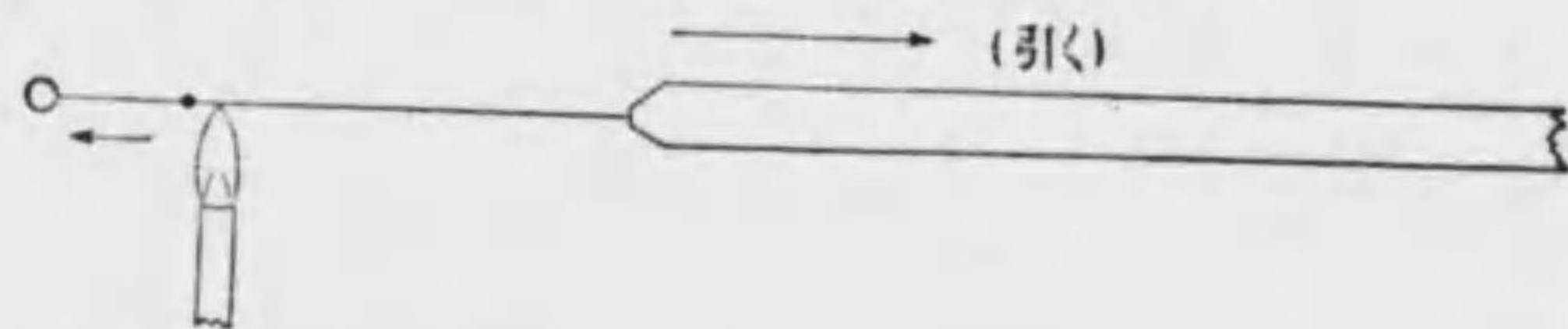
注意 (1) 白金線は決して煤多き火焰中に熱すべからず。(2) 白金線は容易に屈曲し、終に折損するを以て取扱中線は試験管口又は管底等に當てざる様注意すべし、若し誤つて曲げたる時は徐々に引きて形を直ほし(環状部は引き延ばすべからず)、再び濃 HCl にて潤ほして焼き、焰に色を附せざるに至らしむ。

焰色反應 或る種の鹽(主としてアルカリ・アルカリ土類金屬の鹽)は白金線環に附着して無色焰中に熱すれば焰に特殊の色を與ふ、之を**焰色反應**と云ふ。

実験 清淨せる白金線環に BaCl_2 の水球を附着し (BaCl_2 の鹽を倒にして球を濡らし、球を拭きて之に附着せる溶液を水球として環に附着せしむ)、初めブンセン燈の下部に近づけて徐々に乾燥し、次で焰の尖端部に於て強熱すれば焰に特殊の綠色を附すべし、之をバリウム焰色反應と云ふ。實驗終了後白金線は清淨すべし。

硼砂球反應 清浄せる白金線環を赤熱して直ちに環の部を硼砂末に觸れしむれば容易に熔着す(環以外の部に附着せざる様注意すべし)、之をブンセン焰にて熱すれば初め膨大し、次に收縮し、終に無色透明の熔球を生ず。

注意 新たに作りたる硼砂球が冷後呈色することあれば再び強熱して左手食指上に軽く打ちて熔球を落し、新たに熔球を作りては打ち落し、熔球が無色となるに至りて停む、又硼砂末の附着法を誤り若しくは熔融法宜敷を得ざる爲め時としては環以外の線の部に小熔球を生じ、火焰の壓力により基部(ガラス棒)の方に移動す、若し斯くの如き現象を認めれば成るべく早く反對の側より熱して小球を環内に押し込むべし。



實驗 硼砂球を CoCl_2 にて潤し、ブンセン焰中に少時熱して冷却すれば球は特殊の青色を呈す。

注意 使用後は球子が無色となる迄反復更新すべし。若し引續き他の硼砂球反應を行ふ場合にはこの最後の無色球子を其儘使用すべし、又實驗後は最後の無色球子を強熱熔融して水中に急冷し、軽く水中に揉めば球子は破碎して容易に脱落すべし、次に白金線環の清浄法に遵ひ焰が青色を失ふ迄反復清浄すべし。

燐鹽の熔球反應 燐鹽 ($\text{NH}_4\cdot\text{NaHPO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) を硼砂の場合と同様に白金線環に熔着して熱すれば NaPO_3 の透明熔球を生ず。種々の化合物に対する反應は大體硼砂球に同じ、之を燐鹽の熔球反應と稱す。特性は SiO_2 を融解せざるに在り。

實驗 Na_2SiO_3 2cc. に稀 HCl 2cc. を加へ H_4SiO_4 を沈澱せしめ、濾過し、熱湯にて洗滌して濾液が酸性を呈せざるに至らしめ、濾紙間に挟みて水分を去り、少量を燐鹽の熔球に附着して熱すれば熱分解によりて生ずる SiO_2 は融解することなく、熔球の表面に浮遊すべし。

使用後の清浄法は全然硼砂球に同じ。

陽性イオンの系統的分析

分族試薬 數種のイオンは同一試薬に對して屢々共通の反應を呈す、故に定性分析に於ては適當の試薬(揮發性なるを要す)により分族す、之を分族試薬と云ふ。

陽性イオンの分族 普通遭遇する陽性イオンを分族試薬により次の五族に分つ。

第一族 Hg^+ ; Ag^+ ; Pb^{2+}

分族試薬は HNO_3 弱酸性液に於ける NH_4Cl にして鹽化物を沈澱す。

第二族 (甲) Pb^{2+} ; Hg^{2+} ; Bi^{3+} ; Cd^{2+} ; Cu^{2+} (青色)⁽¹⁾

(乙) As^{3+} ; As^{5+} ; Sb^{3+} ; Sn^{2+} ; Sn^{4+}

分族試薬は NH_4Cl を含む弱酸性液に於ける H_2S にして硫化物を沈澱す、而して甲の硫化物は $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ に不溶なるも乙の硫化物は之に溶解す。

第三甲族 Fe^{3+} (黄褐色)⁽²⁾; Al^{3+} ; Cr^{3+} (綠色)(第一・第二族を除きたる液なるを要す)

分族試薬は NH_4Cl を含む溶液に於ける NH_4OH にして水酸化物を沈澱す。

第三(乙)族 Co^{2+} (褐赤色); Ni^{2+} (青色); Mn^{2+} (淡桃色); Zn^{2+}

分族試薬は NH_4Cl , NH_4OH を含む溶液に於ける H_2S にして硫化物を沈澱す。

⁽¹⁾ イオンに色を記入せざるものは皆無色なり。

⁽²⁾ 若し Fe^{2+} (淡青色) を含めば HNO_3 にて酸化して Fe^{3+} とす。

第四族 Ba^{2+} ; Sr^{2+} ; Ca^{2+} (第一・第二・第三族を含まざる液なるを要す)

分族試薬は NH_4Cl , NH_4OH を含む溶液に於ける NH_4HCO_3 にして炭酸鹽を沈澱す。

第五族 NH_4^+ ; Mg^{2+} ; K^+ ; Na^+

上記孰れの分族試薬によるも沈澱を生ぜざるものなり。

分族沈澱より各イオンの分離及び確定試験 分族試薬により得る混合沈澱は適當の試薬(この場合には必ずしも揮發性なるを要せず)により各イオンを分離し、更らに他の試薬を用ひ各特有の反應により之を確定す、即ち未知陽性イオン檢出は次の階程を追ふて完了す。

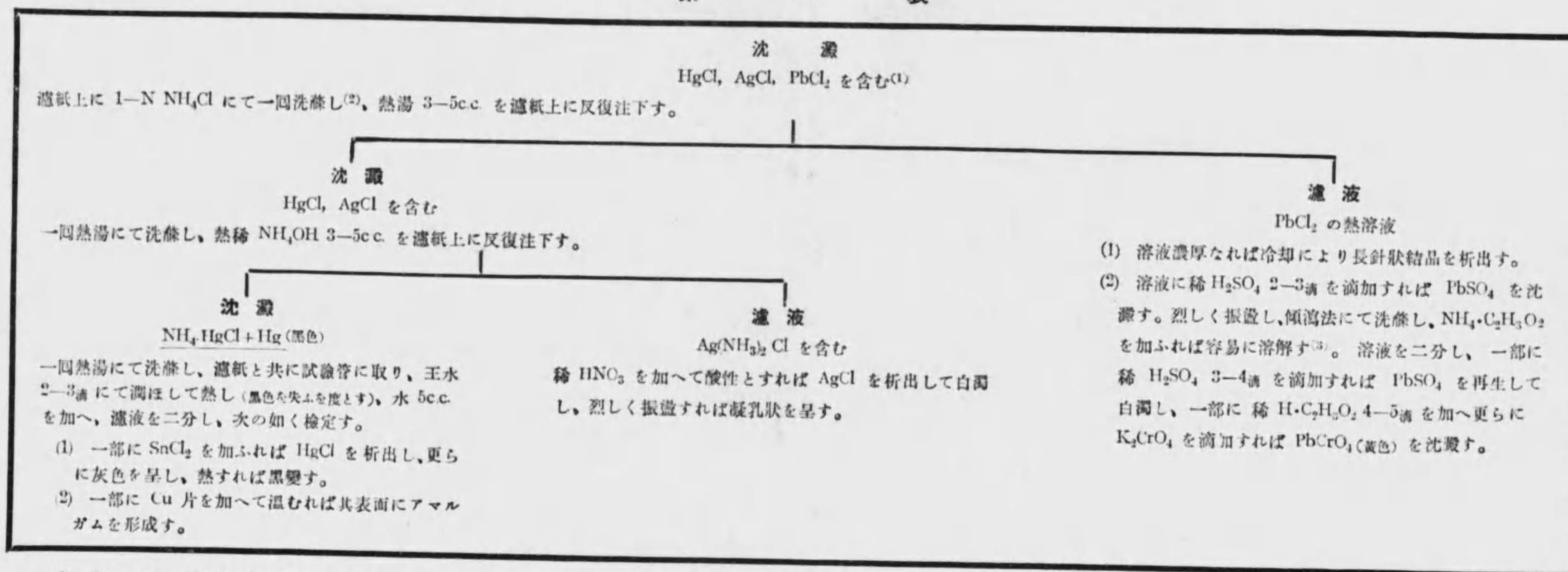
混合イオン → 分族沈澱 → イオンの分離 → 確定試験

第一族陽性イオン (Hg^+ ; Ag^+ ; Pb^{2+}) を他のイオンより分離し且つ之を検出する法

(混合 Hg^+ ; Ag^+ ; Pb^{2+} 4—5c.c. につき實習すべし)

NH_4Cl 6—7滴 を滴下して烈しく振盪し (更らに 1—2滴 を滴下して沈澱を生ぜざることを確かめ)、濾別す。沈澱は第一族鹽化物なり、第一表により検出すべし。

第 一 表



注意 (1) イオン・沈澱に色を記入せざるものは無色なり。

(2) PbCl_2 は多少冷水に溶解す、 NH_4Cl にて洗滌すれば大ひに其溶解を防止するを得べく、又 Sb^{3+} , Bi^{3+} 等加水解離性イオンを含むも分解することなく洗液に入る。

(3) 可検液が Ba^{2+} を含むときは NH_4Cl の添加により一部が PbCl_2 と共に BaCl_2 として析出することあり、 H_2SO_4 添加により BaSO_4 を沈澱するも PbSO_4 と異なり $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ に溶解せず、故に若し不溶分あれば液を煮沸し、傾瀉法により濾別せる透明液につき検定すべし。

第一族陽性イオンを含まざる可検液より第二族陽性イオン (甲) $Pb^{2+}; Hg^{2+}; Bi^{3+}; Cd^{2+}; Cu^{2+}$ (青色) (乙) $As^{3+}; As^{5+}; Sb^{3+}; Sn^{2+}; Sn^{4+}$ を分離し且つ之を検出する法

($Pb^{2+}; Hg^{2+}; Bi^{3+}; Cd^{2+}; Cu^{2+}; As^{3+}(AsO_3^{3-}); As^{5+}(AsO_4^{3-}); Sb^{3+}; Sn^{2+}; Sn^{4+}$ の二種若しくは三種を混淆せる溶液 4—5cc. に就き實習すべし)⁽¹⁾。

分族試薬は NH_4Cl を含む酸性液に於ける H_2S なり。

第二表 第二族甲、乙の分離

NH_4Cl 2—3滴を滴下し⁽²⁾、次に反應を検し、若し中性なれば稀 HCl 數滴を滴下して酸性とし、常温に H_2S を飽和せしむ。一部の濾液を三倍容に稀釋し、 H_2S を通じて沈澱を生ずれば全部を三角フラスコに取り、二容の水にて稀釋し⁽³⁾、再び H_2S を飽和せしめ⁽⁴⁾、濾別す。沈澱は第二族の硫化物にして $As^{3+}(AsO_3^{3-})$ は大部分濾液に入る。

沈澱

(甲) $PbS^{(5)}$; HgS ; Bi_2S_3 ; CdS ; CuS $(NH_4)_2S_x$ 不溶
(黑色) (黑色) (黑色) (黄色) (黑色)

(乙) As_2S_3 ; Sb_2S_3 ; SnS ; SnS_2 $(NH_4)_2S_x$ 可溶
(黄色) (暗赤色) (暗褐色) (黄色)

沈澱の一部を試験管に取り、等容の $(NH_4)_2S_x$ を注加し、熱湯中に浸し $50^{\circ}-60^{\circ}$ に温め振盪する時完全に溶解すれば可検液は乙イオンのみを含み甲を含まず、又不溶性體を残す場合には三倍容に稀釋して得る濾液に稀 HCl を液が黄色を失ふ迄徐々に注加する時液が單に S の析出により白濁するのみなれば可検液は乙は含まず、有色沈澱 (黄色又は暗赤色) を析出すれば可検液は甲、乙の混淆なり。

(I) 可検液が甲イオンのみを含む場合 第二(甲)表に據り検出すべし。
(II) 可検液が乙イオンのみを含む場合 第二(乙)表に據り検出すべし。
(III) 可検液が甲・乙混液イオンを含む場合 沈澱は一回 H_2S 水にて洗滌し⁽⁶⁾、次に熱湯にて二回以上洗滌し (最後の洗滌がリトマス紙を赤せざるまで) 試験管に取り、等容の $(NH_4)_2S_x$ を加へ熱湯中に浸漬して $50^{\circ}-60^{\circ}$ に温浸し⁽⁷⁾、時々試験管を取出して振盪すること數回の後二容の水にて稀釋し⁽⁸⁾、十分に振盪して濾別すべし。

濾液

AsO_4^{3-} を含む

一部を試験管に取り、濃 HCl 等容を加へ煮沸して H_2S を通し、黄色沈澱を生ずれば全部を三角フラスコに取り煮沸して 5cc. 以内に濃縮し、濃 HCl 等容を加へ煮沸し乍ら H_2S を飽和し⁽⁹⁾濾別す

沈澱

$PbS, HgS, Bi_2S_3, CdS, CuS$ を含む

第二(甲)表により検出すべし

濾液

$(NH_4)_3AsS_4, (NH_4)_3SbS_4, (NH_4)_2SnS_3$ を含む

三角フラスコに取り、稀 HCl を液が黄色を失ふ迄加へ (この際 H_2S を通す)、十分に振盪して濾別す。

沈澱

As_2S_3, Sb_2S_3, SnS_2 を含む

第二(乙)表により検出すべし

濾液

廢棄すべし。

注意 (1) 混淆溶液を製するに當り配合鹽を考慮するを要す、例へば Pb^{2+} に対し SO_4^{2-} 、 Cl^- は $PbSO_4, PbCl_2$ を沈澱し、 Hg^{2+} に対して $SnCl_2$ は $HgCl, Hg$ を沈澱するが如し、又 Bi^{3+}, Sb^{3+} 等加水解離性イオンに對し他の鹽溶液の混淆は稀釋を意味し、鹽基性鹽を沈澱することあり、最少量の稀 HNO_3 を加へて溶解すべし。

(2) この時若し沈澱を生ずれば更に NH_4Cl を追加して沈澱を完了せしむ、沈澱は濾別し、第一表により検討すべし。

(3) 加水解離性イオンを含むときは稀釋により鹽基性鹽を析出することあるも實驗上支障なし。

(4) この操作中可検液中の $NO_2^-, NO_3^-, SO_3^{2-}, ClO_2^-$ 等は還元せられ、又 $Fe^{3+}, CrO_4^{2-}, MnO_4^-$ も亦還元せられて $Fe^{2+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}$ となり S を遊離す。

(5) $PbCl_2$ は多少可溶性なればこゝに PbS を沈澱すべし。

(6) CuS は多少空氣酸化して $CuSO_4$ となりて溶出するも H_2S を含めば酸化せず、故に可検液が青色を帯ぶれば其 1cc. に稀 NH_4OH を滴下す、若し特有の濃藍色溶液を生ずれば Cu^{2+} 存在の證なれば沈澱は H_2S 水にて洗滌すべきも Cu^{2+} 不存の場合には H_2S 水洗滌を省略し單に熱湯洗滌のみをなすを得。

(7) 温浸中液を沸騰に至らしむべからず、若し沸騰し始めれば試験管を取出し振盪すべし。

(8) CuS は多少濃 $(NH_4)_2S_x$ に溶解するを以て $(CuS + (NH_4)_2S_x \rightleftharpoons (NH_4)_2CuS_3)$ 稀釋して析出せしむ。

(9) 沈澱の完了には 2 分時以上を要す。

第二(甲)表

沈 澱
PbS, HgS, Bi₂S₃, CdS, CuS を含む

一四 H₂S 水にて洗滌し、二四以上熱湯にて洗滌し、最後の一滴がリトマスに作用せざるに至り、試験管に取り、等容の稀 HNO₃・数滴の稀 H₂SO₄ を加へ、煮沸して殆んど乾潤に至らしめ、冷後稀釋⁽¹⁾ 濾別す。

沈 澱⁽²⁾
HgS₂ (黒色) 又は Hg(NO₃)₂·HgS (白色); PbSO₄; S (黄色融球)
冷水にて二回洗滌し、熱 NH₄·C₂H₅O₂ 3c.c. を濾紙上に反復注下す。

沈 澱
HgS 又は Hg(NO₃)₂·HgS; S
一回熱湯にて洗滌し、濾紙と共に試験管に取り、王水 3—4滴 にて調ぼして熱し(濾紙が透明性を常よるを度とす)、冷後水 3c.c. を加へて得る濾液につき**第一表 Hg 條下の法に選ひ Hg⁺⁺ を検定す。**

濾 液
PbSO₄ の NH₄·C₂H₅O₂ 溶液
第一表 PbCl₂ 條下の法に選ひ Pb⁺⁺ を検定すべし。

濾 液
Bi⁺⁺⁺, Cd⁺⁺, Cu⁺⁺ を含む
稀 NH₄OH を加へて十分にアルカリ性とし、煮沸濾別す。

沈 澱
Bi₂O₃·H₂O (白色膠状)
一回熱湯にて洗滌し、濾紙上に Na₂SnO₂ を注加すれば直ちに Bi を析出して黒變す。

濾 液
Cu(NH₃)₄⁺⁺ (藍色), Cd(NH₃)₄⁺⁺ (無色) を含む
(I) 液が藍色を呈すれば Cu⁺⁺ の存在を證す、之に KCN を加へて無色ならしめて後 H₂S を通じて直ちに黄色沈澱 (CdS) を生ずれば Cd⁺⁺ の存在を證す⁽³⁾。
(II) 液が無色なれば KCN を加ふることなく直ちに H₂S を通じて Cd⁺⁺ の存否を検す。

- 注意** (1) 可檢液が Bi⁺⁺⁺ を含む時は稀釋により鹽基性鹽を沈澱することあり、最少量の稀 HNO₃ に溶解すべし。
 (2) 沈澱が單に黄色の融球のみなれば S なり、廢棄すべし。
 (3) $2Cu(NH_3)_4^{++} + 6KCN = 2K_2Cu(CN)_4 + 8NH_3 + (CN)_2 + 4K^+$; $Cd(NH_3)_4^{++} + 4KCN = K_2Cd(CN)_4 + 4NH_3 + 2K^+$
 (H₂S は作用せず) (H₂S は CdS を沈澱す)

第二(乙)表

沈 澱
As₂S₃ (黄色); Sb₂S₃ (橙赤色); SnS₂ (黄色); S

二回以上熱湯にて洗滌し、最後の洗滌がリトマスに作用せざるに至り、試験管に取り、等容の濃 HCl を加へ煮沸して H₂S を驅逐し (其蒸気が鉛糖紙を黒變せざるを度とす)、冷後等容の水にて稀釋し、傾瀉法により濾別すべし。

沈 澱
As₂S₃; S⁽¹⁾
傾瀉法により二回水洗し、王水 2c.c. を加へ煮沸して As₂S₃ を溶解し (H₃AsO₄ の生成) 蒸發して殆んど乾潤に到らしめ、冷後水 2c.c. を加へ傾瀉濾別す。濾液に稀 NH₄OH 數滴を滴下してアルカリ性とし、マグネシア混液 5—6滴 を加へ、烈しく振盪して静置すれば白色結晶質沈澱 (Mg(NH₄)AsO₄) を沈降す。沈澱を濾紙上に水洗し、濃 HCl 2c.c. を濾紙上に注下して溶解し、濾液を煮沸して H₂S を通ずれば少時の後黄色の As₂S₃, As₂S₅ を沈澱す。

濾 液
SbCl₃, SnCl₄ を含む
一片の Zn 板を投入すれば盛んに H₂ を發す (Sb⁺⁺⁺ を含めば黒色細片狀の Sb を析出す)⁽²⁾ 多少作用の緩和するを待ち、水 10c.c. を加へ液を傾瀉し、濃 HCl 2c.c. を加へ、Zn を完全に溶解し、更に熱して H₂ の發生全く停止するを待ち⁽³⁾、水 2c.c. を加へ傾瀉法により濾別す。

沈 澱
Sb (黒色細片)
傾瀉法により二回水洗し、王水 2—3滴 と熱して溶解し、水 2—3c.c. を加へ⁽⁴⁾、H₂S を通ずれば橙赤色の Sb₂S₃ を沈澱す。

濾 液
SnCl₂ を含む
HgCl₂ を滴下すれば白色結晶質の HgCl を沈澱す。

- 注意** (1) 黄色の小球のみなれば S なり、廢棄すべし。
 (2) 可檢液が Sb⁺⁺⁺ を含めば H₂ に伴ひ少量の SbH₃ を發す、有毒なれば吸入すべからず。
 (3) $Sb^{+++} \rightarrow Sb, Sn^{+++} \rightarrow Sn^{++} \rightarrow Sn \rightarrow SnCl_2$
 (SbH₃) (Zn の現存する間) (Zn 溶解後)
 (4) 稀釋により白濁することあるも其儘 H₂S を通じて可なり。

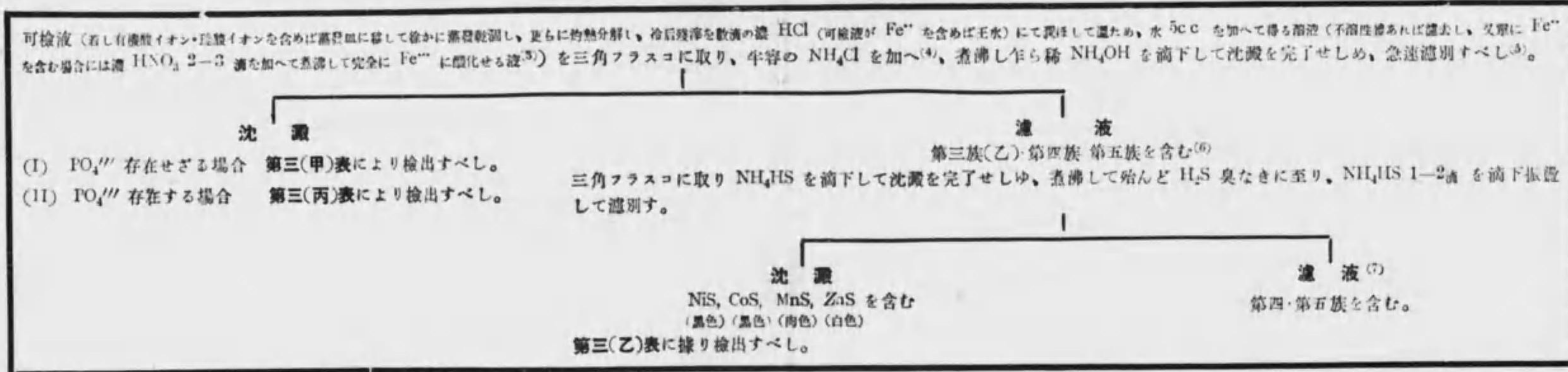
第一・第二族を含まざる可検液より第三族陽性イオン (甲) $\begin{matrix} \text{Fe}^{2+}; \text{Al}^{3+}; \text{Cr}^{3+} \\ \text{Ni}^{2+}; \text{Co}^{2+}; \text{Mn}^{2+}; \text{Zn}^{2+} \end{matrix}$ を分離し且つ之を検出する法

(Fe^{2+} (又は Fe^{3+}); Al^{3+} ; Cr^{3+} ; Ni^{2+} ; Co^{2+} ; Mn^{2+} ; Zn^{2+} の 2 種又は 3 種の混濁溶液に $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、オキシ酸イオン・ PO_4^{3-} 、 Fe^{3+} を加へ若しくは加へずして 4-5cc. を取り實習すべし。)

分族試薬は NH_4Cl , NH_4OH , NH_4HS にして水酸化物若しくは硫化物を沈澱するも若し可検液が陰イオンとして PO_4^{3-} ; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$; SiO_3^{2-} を含む時は前記沈澱の外第三族及び他の多價金屬の磷酸鹽・砒酸鹽・珪酸鹽若しくは珪酸を沈澱すべく、若し可検液が酒石酸・枸橼酸の如き有機アルコール酸を含めば $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の沈澱は妨げられ、又 Fe^{2+} を含めば $\text{Fe}(\text{OH})_2$ は多少可溶性なれば Fe^{3+} に酸化するを要す、故に先づ其存否を確認せざるべからず。

- (1) $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ の検出 (可検液 2cc. に $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 數滴を加へて實習すべし) 當容の Na_2CO_3 を加へて強アルカリ性とし、沈澱を含みたる儘暫らく煮沸して濾別し、濾液 ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 及び Na_2CO_3 を含む) に $\text{H}\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ を加へて酸性とし、煮沸して CO_2 を驅逐し、 CaCl_2 を滴下すれば CaC_2O_4 を沈澱す。
- (2) オキシ酸鹽及び珪酸の検出 (可検液 2cc. に Roschelle 鹽又は Na_2SiO_3 數滴を加へて實習すべし) 可検液を蒸發皿に取り、煮沸して乾涸に至らしめ、更らに灼熱する時カメル臭を呈すればオキシ酸の現存を證す。冷後⁽¹⁾ 残滓に濃 HCl 1c.c. を加へて温ため、水を加ふる時白色不溶性體を殘留すれば次の如く檢定す。
 SiO_3^{2-} の檢出 上の殘渣 (SiO_2) を燐鹽の熔球に附着して無色焰にて強熱する時之に溶解することなく、單に熔球の表面に浮遊するのみなれば SiO_3^{2-} の存在を證す。
- (3) PO_4^{3-} の檢出 (可検液 1cc. に $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1滴を加へて實習すべし) 可検液に數滴の $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ と稀 HNO_3 を加へて熱するとき⁽²⁾ 黄色結晶質沈澱 $((\text{NH}_4)_3\text{PO}_4\cdot 12\text{MoO}_3\cdot 2\text{HNO}_3\cdot \text{H}_2\text{O})$ を生ずれば PO_4^{3-} の存在を證す。
- (4) Fe^{2+} の檢出 (可検液 1cc. に FeSO_4 1滴を加へて實習すべし) 可検液に稀 HCl 數滴と $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 1滴を滴下して深青色沈澱を生ずれば Fe^{2+} の存在を證す。

第三表 第三族甲・乙の分離



- 注意 (1) 熱時蒸發皿に HCl を滴下すれば屢々皿を破損す、注意を要す。
 (2) 反應を促進する爲め熱するも煮沸により性々白色の MnO_3 を析出す。
 (3) ガラス棒を試験管に挿入して少量の液を附着せしゆ、一滴の $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ を滴下せる試験管に入れ深青色を呈せざるを度とすべし。
 (4) NH_4Cl を加ふるは NH_4OH の添加により第三族(乙)、 Ca , Mg の水酸化物の沈澱形成を防ぐ爲めなり。
 (5) Mn^{2+} は NH_4Cl の存在下にも NH_4OH の添加により空氣酸化して $\text{Mn}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ となるを以て之を防止する爲煮沸して空氣の接觸を遮り乍ら NH_4OH を滴下す。

$$\text{Mn}^{2+} + 2\text{NH}_4\cdot\text{OH} \rightleftharpoons \text{Mn}(\text{OH})_2 \xrightarrow{+\text{O}} \text{Mn}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$$
 この注意を拂ふも猶ほ甲の水酸化物 (特に $\text{Fe}(\text{OH})_3$) の沈澱に伴ひ Mn^{2+} の一部は感應反應の結果 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ (白色) を生じ、濾過操作中空氣酸化して $\text{Mn}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (褐色) となり、甲の水酸化物中に混入すべし。
 又 Cr^{3+} は一時赤色溶液 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{X}]^{3+}$ を生ずるも煮沸により不溶性の $\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ となり、同時に $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ も亦若干分子の水を放出して溶解度の更らに小なる含水酸化物となる。
 (6) 可検液が Mn^{2+} を含む時は濾液は始め透明なるも空氣酸化により $\text{Mn}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ を生じ濁濁す、實驗上支障なし。
 (7) 濾液が褐色を呈することあり、これ NiS が $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ に作用して褐色の錯鹽溶液を生ずる爲ゆなり、煮沸により容易に分解す。

$$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2 + \text{NiS} \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{NiS}_2 \rightarrow \text{NiS} + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{S} + \text{S}$$

第三(甲)表

沈 澱
Fe(OH)₃ (赤褐色), Al(OH)₃ (白色), Cr(OH)₃ (灰綠色) を含む

二回熱湯にて洗滌し、試験管に移し、水 2cc. を加へ、振盪して沈澱を洗ひ落とし、Na₂O₂⁽¹⁾ 1 珪を加へて振盪し、泡沸終熄する迄煮沸し、冷後⁽²⁾ 水 5cc. を加へて濾別すべし。

沈 澱
Fe(OH)₃⁽³⁾

冷水にて一回洗滌し、濾紙上に熱稀 HCl 1cc. を反復注下し、濾液を煮沸して後二分し次の如く検定す。

(1) 一分に K₄Fe(CN)₆ 1 滴を滴下すれば深青色を呈す (ペレンスの生成)。
(2) 一分に KSCN 1 滴を滴下すれば暗血赤色を呈す (Fe(SCN)₃ の生成)。

濾 液
AlO₂' (無色), CrO₄'' (黄色) を含む⁽⁴⁾

液を二分し、次の如く検定す。

Al^{III} の検定 一分に等容の NH₄Cl を加へて煮沸すれば膠状の Al(OH)₃ を沈澱す。濾別・水洗し、濾紙上に熱稀 H₂C₂H₃O₂ を注下溶解し、濾液に (NH₄)₂HPO₄ を滴下すれば膠状の AlPO₄ を沈澱す。

Cr^{III} の検定 一分を稀 H₂C₂H₃O₂ にて弱酸性とし、Pb(C₂H₃O₂)₂ 2-3 滴を滴加すれば黄色の PbCrO₄ を沈澱す。

- 注意** (1) Na₂O₂ は吸湿分解す、故に使用の都度直ちに密栓すべく、之を取出すには乾燥せる眞鍮又はニッケル製小匙を使用し其都度能く洗ひ去るべし、又試験管に添加する時管壁に附着せざる様注意すべし。
(2) 液は強アルカリ性反應を呈し、濾紙を犯すを以て冷却・稀釋して濾別す。
 $Na_2O_2 + 2H_2O = 2NaOH + H_2O_2$; $H_2O_2 = H_2O + O$, $Al(OH)_3 + NaOH = NaAlO_2 + 2H_2O$; $2Cr(OH)_3 + 3O + 4NaOH = 2Na_2CrO_4 + 5H_2O$
(3) 混入せる Mn(OH)₂, Mn₂O₃·H₂O は Na₂O₂ により酸化して MnO₂·H₂O (暗褐色) となり混入するも Fe^{III} の確定試験を妨げず。
(4) 液が黄色を呈せざれば Cr^{III} 不存なり。

第三(乙)表

沈 澱
CoS (黒色), NiS (黒色), MnS (肉色), ZnS (白色) を含む

二回熱湯にて洗滌し、稀 HCl 5cc. を加へ、十分に振盪して濾別す。

沈 澱
CoS, NiS を含む

二回熱湯にて洗滌す。

Co^{II} の検出 沈澱を研砂球に附着して熱すれば冷後特有の藍青色を呈す。

Ni^{II} の検出 沈澱を数滴の王水と煮沸し (NiCl₂ の生成)、稀 NH₄OH を滴下してアルカリ性とし、ジメチル、グリオキシム数滴を加ふれば桃紅色沈澱 $\left(\begin{array}{c} CH_3 \cdot C : N \cdot OH \\ | \\ CH_3 \cdot C : NO \end{array} \right)_2 Ni$ を生ず。

濾 液
MnCl₂, ZnCl₂ を含む

煮沸して完全に H₂S を驅逐し、NaOH 4cc. を加へて煮沸し、冷後濾別す。

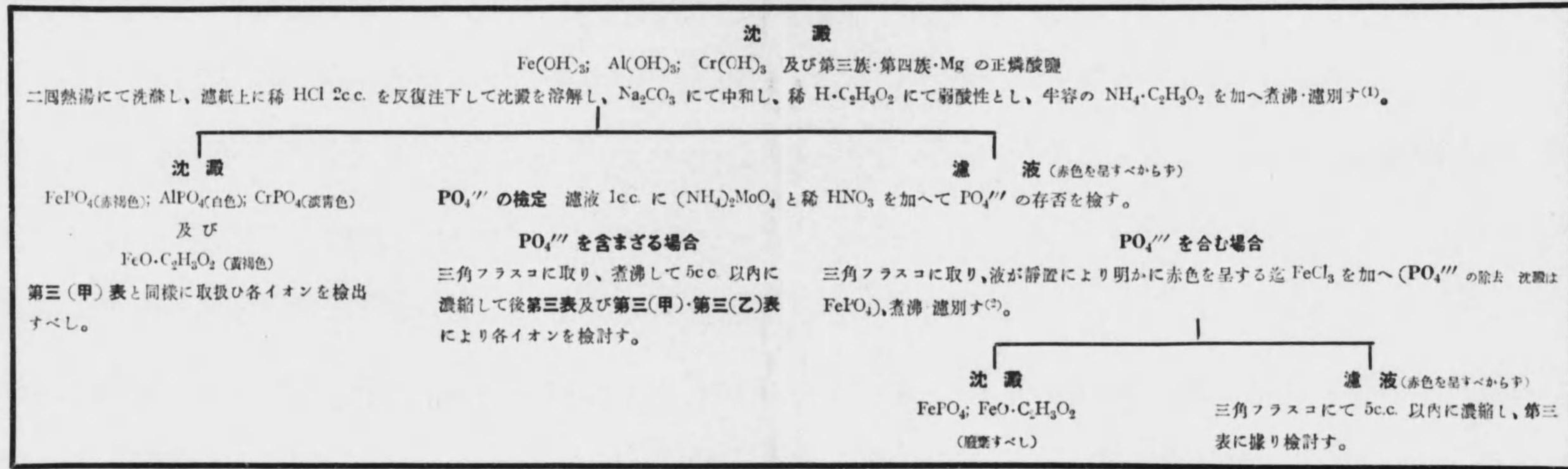
沈 澱

Mn(OH)₂ (白色なれども容易に酸化して Mn₂O₃·H₂O (褐色) となる)
二回熱湯にて洗滌し、稀 HNO₃ 5cc. を加へて溶解し、AgNO₃ を滴下し (Cl⁻ の除去)、Pb₃O₄ 1 小匙を加へて煮沸・解置すれば上澄液は紫赤色を呈す (MnO₄' の生成)。

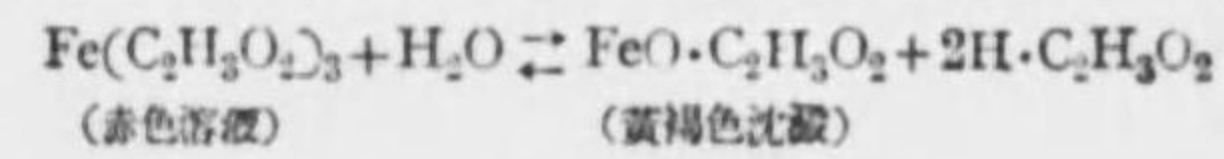
濾 液
ZnO₂'' (無色) を含む

H₂C₂H₃O₂ を液が弱酸性を呈する迄加へ、H₂S を通ずれば白色の ZnS を沈澱す。

第三(丙)表



注意 (1), (2) 一部を濾別し、若し赤色を呈すれば全部を稀釋し、煮沸して加水分解せる後濾別すべし。

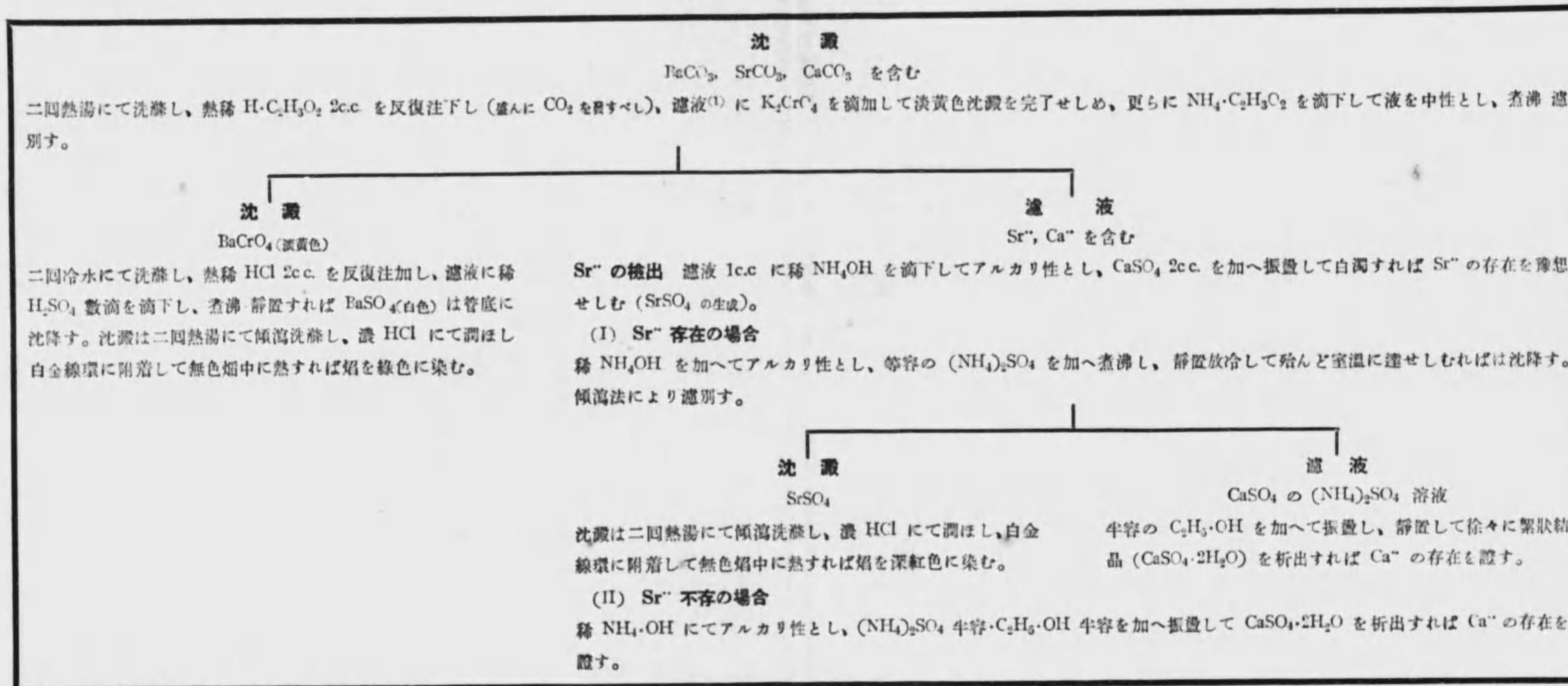


第四族・第五族イオンのみを含む溶液より第四族陽性イオン (Ba²⁺; Sr²⁺; Ca²⁺) を分離し且つ之を検出する法

(Ba²⁺; Sr²⁺; Ca²⁺ の 2 種及び 3 種混濁溶液 2cc に就き實習すべし。)

可検液に半容の NH₄Cl・数滴の稀 NH₄OH を加へてアルカリ性とし (沈澱を生ずべからず) 煮沸して直ちに等容の NH₄HCO₃ を加へ十分 振盪して炭酸鹽を沈澱せしむ (適温は 40°—50° なり)、更らに NH₄HCO₃ 数滴を加へ沈澱の完了せることを確め、濾別す。沈澱は第四族の炭酸鹽にして第五族イオンは濾液に入る。

第 四 表



注意 (1) K₂CrO₄ 1滴を加へて潤濁せざれば K₂CrO₄ 及び NH₄·C₂H₃O₂ の添加を止め、直ちに (Sr²⁺; Ca²⁺) の検出に移るべし。

第五族陽性イオン (NH_4^+ ; K^+ ; Na^+ ; Mg^{2+}) のみを含む溶液より各イオンを検出する法

(NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} の 3 種若しくは 4 種の混淆溶液に就き實習すべし)

可検液 2cc. 宛につき検出すべし。

第 五 表

NH_4^+ 及び K^+	Na^+	Mg^{2+}
<p>NH_4^+ の検出 可検液を煮沸濃縮して殆んど乾涸に至らしめ、冷後 NaOH 数滴を加へ、温ため、発生する瓦斯 (NH_3) に就き次の如く検定す。</p> <p>(1) 特臭</p> <p>(2) 濃 HCl にて潤ぼしたるガラス棒を試験管に近づければ重き白煙 (NH_4Cl) を發す。</p> <p>(3) 赤色試験紙をこの氣に觸れしむれば一時青變するも放置すれば復色す。</p> <p>K^+ の検出 NH_4^+ の検出に使用せる殘滓に更らに NaOH 1—2滴を加へ熱して NH_3 の發生せざることを確認せる後稀 $\text{H}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ を加へて微酸性とし、$\text{Na}_2\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ 數滴を加へて黄色沈澱 ($\text{K}_2\text{Co}(\text{NO}_2)_6$) を生ずれば K^+ の存在を證す⁽¹⁾。</p>	<p>可検液に KOH を加へて NH_3 を完全に驅逐すること K^+ 検出の場合の如くし、稀 HCl にて中和し、加熱蒸發して殆んど乾涸に至らしめて得る結晶を濃 HCl にて潤ぼし、白金線環に附着して徐々に無色焰中に熱するとき、焰を鮮黄色に染むれば Na^+ の存在を證す⁽²⁾。</p>	<p>可検液に水 5cc. を加へて稀釋し、稀 NH_4OH 3—4滴を加へアルカリ性とす (若し膠狀沈澱を生ずれば NH_4Cl を加へて之を溶解すべし)、次で $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1滴を滴下して振盪すれば白色結晶質沈澱 ($\text{NH}_4\cdot\text{MgPO}_4$)⁽³⁾ を生ず。</p>

注意 (1) NH_4^+ も亦 $\text{Na}_2\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ に作用して同色の $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ を沈澱するを以て NH_4^+ は完全に分解し去るを要す。

(2) 焰が黄色を呈するのみなれば K^+ より來る K^+ の反應にして Na^+ は不存なり。

(3) $\text{NH}_4\cdot\text{MgPO}_4$ は過飽和溶液を作り易し、故に十分に振盪するを要す。

陰性イオンの定性分析

陰性イオンの定性分析には陽性イオンの場合の如き系統的方法成立せざるも 1)既に陽性イオンを検出せるを以て同一溶液中に與へられたる状況下に併存するを得ざる陰性イオンあり、2) $C_2O_4^{2-}$, PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} は第三族陽性イオン検出の前既に共存否は検定せられたるを以て再び検出の要なく、3) AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} , CrO_4^{2-} 及 $Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^- は陽性イオンとして As^{3+} , As^{5+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} を検出せるとき以外には存在せざること明らかならば實際に於て検出すべきイオンの數は著しく限定せらる。

可檢 Na_2CO_3 溶液の調製 陰性イオンを検出するに際し、陽性イオンとしてアルカリ以外の金屬イオンを含むときは多くの場合には試薬の添加により試薬の陰イオンが之に作用して沈澱を生じ、實驗に支障を來すを以て豫め之を除去す、其法次の如し。

可檢液 30c.c. をビーカーに取り、煮沸し乍ら徐々に Na_2CO_3 を滴下しガラス棒にて攪拌し(可檢液が酸性なれば Na_2CO_3 の添加により烈しく CO_2 を發し、液を溢出せしむることあり、滴下に際し注意を要す) 沈澱を完了せしめ、更らに Na_2CO_3 3c.c. を追加して少時煮沸を繼續して後濾別す(沈澱は廢棄す)、この時 PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} は沈澱として失はるることあるも既に検討せるものなれば支障を來さず、又兩性元素(Al, Zn 等)が多少混入するも實害なし。

可檢中性溶液の調製 可檢 Na_2CO_3 溶液は強アルカリ性なり、然るに陰性イオンの検出には屢々中性溶液を使用するも其都度

必要量の中性液を製することは稍困難なり、故に豫め之を調製し置くを便とす、即ち

可檢 Na_2CO_3 溶液 20cc. を三角フラスコに取り、煮沸し乍ら稀 $\text{H}\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ にて中和して CO_2 を驅逐し、更らに 1-2 滴を追加して弱酸性に達せしむ、次に稀 NH_4OH を 1 滴宛加へて弱アルカリ性とす。

陰性イオンの分族 分族試薬は中性溶液に於ける Ba^{++} (BaCl_2 又は $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) 及び AgNO_3 なり。

族	所 属 イ オ ン	中性溶液に於ける Ba 鹽の作用	中性溶液に於ける AgNO_3 の作用
I	SO_4^{--}	沈 澱 ず 稀 酸 不 溶 ⁽¹⁾	沈 澱 せ ず
II	$\text{C}_2\text{O}_4^{--}$; CrO_4^{--} ; F^- ; SO_3^{--} ; $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$	沈澱す(BaSO_3 を除く) 稀酸可溶 ($\text{H}\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 溶解)	沈澱す ⁽²⁾ (AgF を除く) 稀酸可溶
III	$\text{AsO}_3^{--(3)}$; AsO_4^{--} ; BO_2^- ; $\text{B}_4\text{O}_7^{--}$; CO_3^{--} ; PO_4^{--}	沈 澱 ず 稀 酸 可 溶 ($\text{H}\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 可溶)	沈 澱 ず 稀 酸 可 溶
IV	Br^- ; Cl^- ; ClO^- ; CN^- ; $\text{Fe}(\text{CN})_6^{--(4)}$; $\text{Fe}(\text{CN})_6^{--}$; I^- ; S^{--} ; SCN^-	沈 澱 せ ず	沈 澱 ず 稀 酸 不 溶
V	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$; ClO_2^- ; NO_2^- ; NO_3^- ; MnO_4^-	沈 澱 せ ず	沈 澱 せ ず

陰性イオン分析の一般的方法

陰性イオンの分析は個々イオンにつき其存否を検討するを原則とするも數種イオン間の共通反応を利用し、其反應の有無に

(1) 稀酸とは稀 HCl ・稀 HNO_3 ・稀 $\text{H}\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ なり。
 (2) $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ は日光下に速かに分解して黒變す (Ag_2S の生成)。
 (3) AsO_3^{--} , (4) BO_2^- は稀薄液にては Ba 鹽・ Ag 鹽共に沈澱せず。

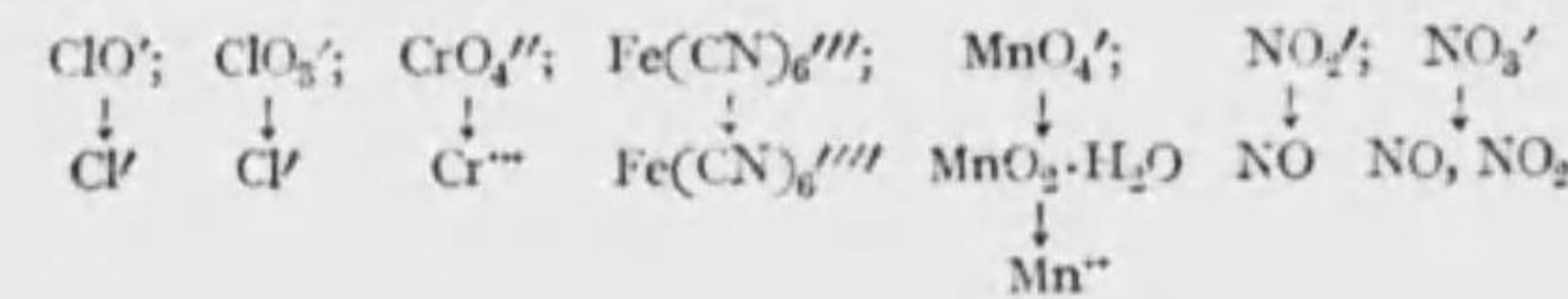
より検討すべき範圍を縮減することは極めて有利なり。

(I) **酸化性陰イオンの檢出** 可檢 Na_2CO_3 溶液 1cc. に MnCl_2 4-5 滴を加へ、更らに濃 HCl 2cc. を徐々に滴下し、液が暗褐色 (MnCl_3 の生成) を呈すれば ClO^- ; ClO_2^- ; CrO_4^{--} ; $\text{Fe}(\text{CN})_6^{--}$; MnO_4^- ; NO_2^- ; NO_3^- 等の酸化性陰イオンの存在を證す。

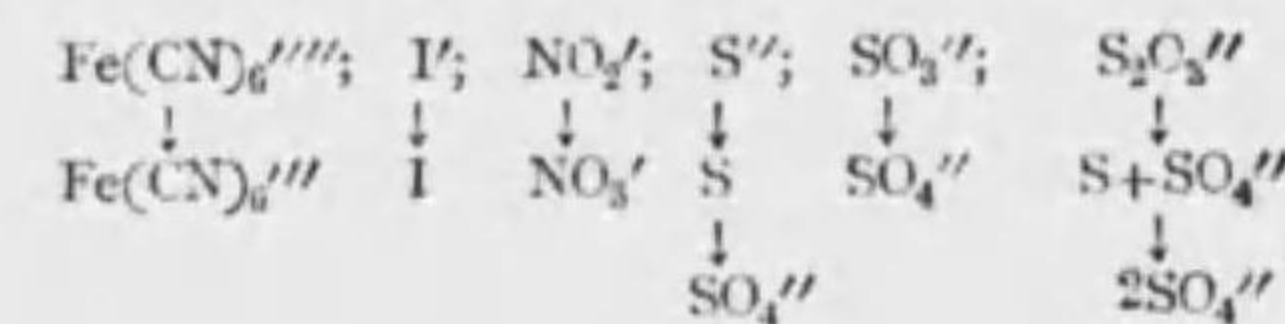
(II) **還元性陰イオンの檢出** 稀 HCl 2cc・ FeCl_3 2-3 滴・新たに溶解せる $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 2 滴の混合液 (褐色を呈すべし) に可檢 Na_2CO_3 溶液 5-6 滴を加へ、靜置して深青色 ($\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2^{--}$, $\text{Fe}_4^{--}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3^{--}$ の生成) を呈すれば $\text{Fe}(\text{CN})_6^{--}$; I^- ; NO_2^- ; S^{--} ; SO_3^{--} ; $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ 等の還元性陰イオンの存在を證す。

酸化性イオンと還元性イオンの相互障得 兩種イオンはアルカリ又は中性溶液に於ては多くは併立するも酸性液に於ては互ひに作用す、例へば

還元性イオンの共存に於て:—



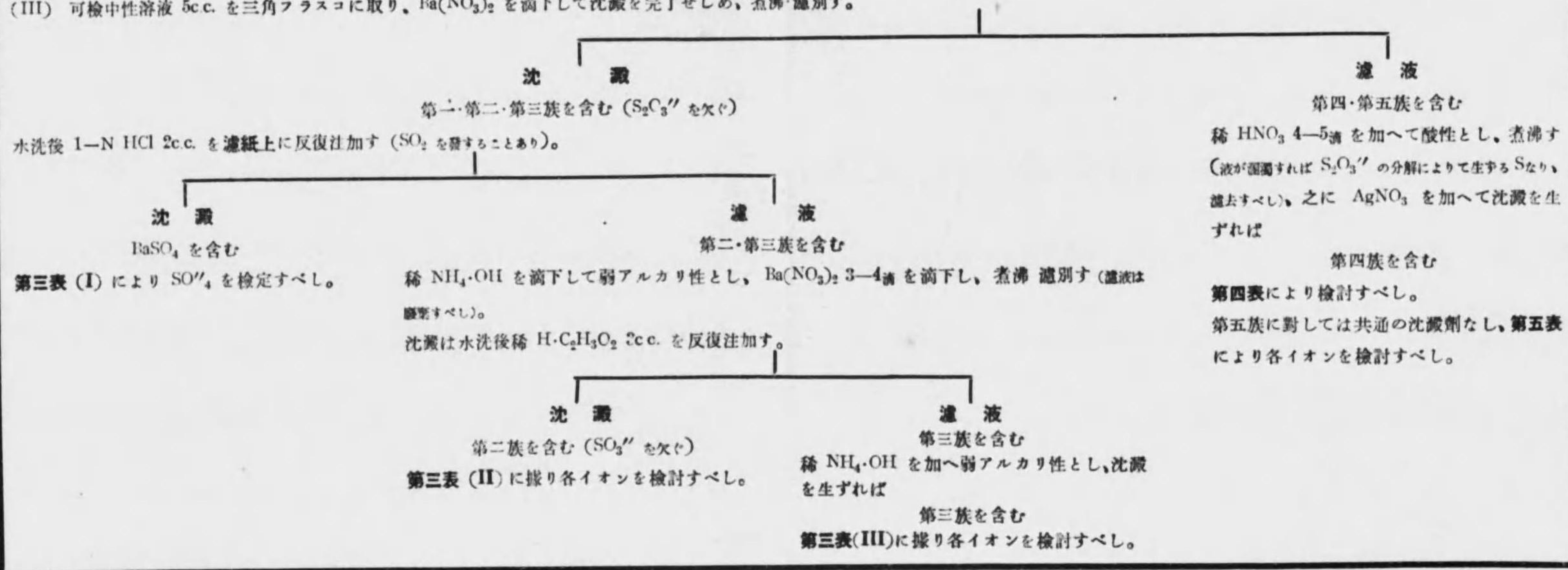
酸化性イオンの共存に於て:—



の如し、故に上記兩種イオンの呈色反應はこれ等イオンの現存を肯定するに足るも不呈色は其否定とならず、故に共存否は他の方法により決せざるべからず。

陰性イオン検定の指導表

- (I) 可検 Na_2CO_3 溶液が酸化性イオンを含む時は強酸化イオン ClO' , MnO_4' を第一表により検討すべし。
- (II) 可検液 2c.c. を濃縮して殆んど乾涸に到らしめ、稀 HCl 数滴を滴下する時瓦斯を発生するを認めれば第二表により各イオンを検討すべし。但し可検液が酸化性イオンを含む時は瓦斯を発生せざることあり、各イオンの注意の項の方法に選ひ検すべし。
- (III) 可検中性溶液 5c.c. を三角フラスコに取り、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ を滴下して沈澱を完了せしめ、煮沸・濾別す。



陰性イオンの検出 第一表

強酸化性イオン ClO' ; MnO_4'

可検イオン	
ClO'	1) 鹽素様の微臭を呈す。 2) 可検液 2-3滴に稀 $\text{H}\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 1-2滴を滴下して酸性とし、リトマス試験紙を浸せば直ちに褪色す。 3) 可検液 2c.c. に稀 $\text{H}\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 1c.c.・ $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ 1c.c. を加ふれば少時に赤褐色沈澱 (PbO_2) を生ず。 $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{ClO}' + \text{H}_2\text{O} = \text{PbO}_2 + \text{Cl}' + 2\text{H}\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$
MnO_4' (紫色) ⁽¹⁾	1) 可検液 1c.c. に稀 H_2SO_4 2c.c. を加へ、 FeSO_4 4-5滴を滴下すれば直ちに褪色す (淡黄色: $-\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$)。 2) 可検液 2c.c. に NaOH 2c.c. を加へ、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 1c.c. を添加すれば初め液は緑青色に變じ、徐々に褐色沈澱となる。 $\text{MnO}_4' \longrightarrow \text{MnO}_4'' \text{ (緑青色溶液)} \longrightarrow \text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \text{ (褐色沈澱)}$

(1) イオンに色を記入せざるものは無色なり。

陰性イオンの検出 第二表

可検液を稀 HCl にて酸性とし、加温して瓦斯を発生するもの

可検イオン	発生瓦斯	確 定 試 験
CO ₃ ''	CO ₂	<p>(1) 可検液の反応を検す。若し液が酸性若しくは中性なれば CO₃'' を含まず、従つて検定を要せず、但し CaH₂(CO₃)₂, FeH₂(CO₃)₂ を含めば弱酸性を呈するも単に加熱により CO₂ を發す。發生瓦斯は (2) に據り検定すべし。</p> <p>(2) 可検液 3c.c. を温め、之に稀 HCl 5-10滴 を滴下すれば容易に氣泡 (CO₂) を發す (氣泡せざれば CO₃'' 存せず)。Ba(OH)₂ 1c.c. を含む試験管の上に傾瀉して之を振盪すれば液は白濁す (BaCO₃ の生成)。</p> <p>注意 可検液が若し SO₃'', S₂O₃'', CN' (還元性イオン) を含む時は HCl の添加により SO₂, HCN を發し Ba(OH)₂ を白濁す。故に發生氣體が有臭なる時は (S'', NO₂' 有臭の H₂S, N₂O₃ を發するも Ba(OH)₂ を白濁せず) 検出法を變更す、即ち可検液に KMnO₄ 液が煮沸により明かに紫色を保有する迄加へて酸化し (SO₃'' 及び S₂O₃'', CN' は順次に SO₄'', OCN' となり MnO₂·H₂O を沈澱す、S'', NO₂' も亦酸化し SO₄'', NO₃' となる)、稀 HNO₃ 3c.c. を滴下し、發生氣體につき上の如く検すべし。</p>
S'' 及び S _x '' (黃色)	H ₂ S	<p>(1) 可検液はアルカリ性なり。</p> <p>(2) 可検液 2c.c. に稀 HCl 1c.c. を滴下して温むれば H₂S を發す (S_x'' は同時に乳狀の S を析出す)。次の如く検す。 1) 瓦斯の特臭 2) この氣を鉛糖紙に觸れしむれば褐變す (PbS の生成)</p> <p>注意 可検液が酸化性イオンを含む時は (H₂S に対しては SO₃'', S₂O₃'' 亦酸性液に於て酸化性イオンとして作用す) H₂S → S となりて H₂S を發せざることあり。一般に可検液が酸化性イオンを含む時は還元性イオンはアルカリ性液の儘にて検出するを理想とす。</p> <p>(3) 可検液 2c.c. に 2PbCO₃·Pb(OH)₂ (白色粉末) 2元を加へて振盪すれば黒變す (PbS の生成)。</p> <p>(4) 可検液 1c.c. を 5c.c. に稀釋して Na₂Fe(CN)₅·NO 2-3滴 を滴下すれば赤紫色を呈す。極めて鋭敏なり。</p>
SO ₃ '' 及び S ₂ O ₃ ''	SO ₂	<p>(1) 可検液 3c.c. を煮沸・濃縮して殆んど乾涸に至らしめ、稀 HCl 1c.c. を注加して温むれば瓦斯 (SO₂) を發するを以て次の如く検定す。 1) 特臭 2) 500 倍に稀釋せる KMnO₄ 3c.c. を試験管に取り、之に發生瓦斯を傾瀉して振盪すれば褪色す。 3) SO₃'' は SO₂ を發するのみなるも S₂O₃'' は同時に S を析出し乳濁す。</p> <p>(2) SO₃'', S₂O₃'' の分離及び檢出 可検液 1c.c. に Sr(NO₃)₂ を加へて沈澱を完了せしめ加温・濾別す。</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="width: 45%;"> <p style="text-align: center;">沈 澱 SrSO₃ を含む</p> <p>能く水洗し、濾紙の水分を去りて試験管に取り、稀 HCl 1c.c. を加へて温め、SO₂ を (1) に従ひ檢出すべし。</p> <p>注意 (1) 可検液が S'', S_x'' を含めば NaOH 5-6 滴を加へ、ZnCl₂ を沈澱を完了する迄滴下す (ZnS の生成)、次に液の反應を検し、若し酸性を呈すれば更らに NaOH を滴下してアルカリ性とし、煮沸 濾過せる濾液につき上述の檢出法を施すべし。 (2) 可検液が酸化性イオンを含む時は檢出法を變更す、即ち可検液 2c.c. に Sr(NO₃)₂ を滴下し、沈澱を完了し、煮沸・濾別す。</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p style="text-align: center;">濾 液 S₂O₃'' を含む</p> <p>濃縮して稀 HCl を加へて温むべし、若し S₂O₃'' を含めば SO₂ を發すると同時に S を析出すべし。</p> </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; margin-top: 10px;"> <div style="width: 45%;"> <p style="text-align: center;">沈 澱 SrSO₄ を含む</p> <p>能く水洗し、濾紙と共に試験管に取り、稀 HCl にて潤ほし、温めて發生する氣體を KMnO₄ 上に傾瀉・振盪して褪色すれば SO₃'' の存在を證す</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p style="text-align: center;">濾 液 S₂O₃'' を含む</p> <p>濃 HCl 1c.c. を加へ、更らに Br₂ 水を液が明らかに褐色を保有する迄加へ、BaCl₂ を滴下して生ずる沈澱が第三表 SO₄'' 條下の BaSO₄ の反應を呈すれば S₂O₃'' の存在を證す。</p> </div> </div>
NO ₂ '	NO ₂ ⇌ NO	<p>(1) 可検液は中性又はアルカリ性なり。</p> <p>(2) 可検液 2c.c. に稀 HCl 1c.c. を加へて温む。 1) 發生瓦斯の特臭 2) 瓦斯の呈色 (赤褐色)</p> <p>注意 (1) 若し瓦斯が稀薄なれば赤褐色を認め難きも試験管を白紙上に直立し、上より窺へば液上の空氣層は呈色すべし。 (2) 可検液が酸化性イオンを含む時及 NO₂' が極めて稀薄なる時は HCl を添加するも赤褐色を發せざることあり、第五表 NO₂' の條に従ひ檢出すべし。</p>
CN'	HCN	<p>(1) 可検液はアルカリ性なり。 (2) 可検液 2c.c. に稀 HCl 1c.c. を加へて温むれば特臭ある HCN を發す (有毒なれば多量に吸入すべからず)。</p> <p>注意 可検液が酸化性イオンを含む時は HCN を發せざる事あり、第四表 CN' の條に従ひ檢出 べし。</p>

陰性イオンの検出 第三表

可検中性溶液 2c.c. に BaCl₂ を滴下して沈澱を生ずれば本表により各イオンを検討すべし。

(I) 第一族 SO₄²⁻

可 検 イ オ ン	確 定 試 験
SO ₄ ²⁻	<p>可検 Na₂CO₃ 溶液 2c.c. に稀 HCl 1c.c. を加へて酸性とし、BaCl₂ を加へて生ずる沈澱 (BaSO₄) を濾別・水洗し、濾紙は折畳みたる儘水分を去りたる後開き、沈澱の附着せる部分に約 4 倍容の無水 Na₂CO₃ を撒布し、再び舊の如く折り畳み、更らに二つ折とし、圖の如く濾紙の上縁部に鐵釘 (7cm. 程度) を刺し、之を柄として焔心の上部に濾紙の尖端部を強熱すれば Na₂CO₃ は熔融し、Na₂S を生ず。</p> <p style="text-align: center;">BaSO₄ + Na₂CO₃ = BaCO₃ + Na₂SO₄; Na₂SO₄ + 4C = 4CO + Na₂S</p> <p>熔融部を濾紙より折り取りて銀貨上に置き、2-3 滴の水にて潤し放置すれば少時の後其表面に褐色の汚點 (Ag₂S) を生ず。</p> <p>注意 可検液が S²⁻, SO₃²⁻, S₂O₃²⁻ と酸化性イオンを含むときは HCl の添加によりこれ等イオンも亦 SO₄²⁻ を生ず、故にこの場合には多少検出法を変更す、即ち</p> <p>可検 Na₂CO₃ 溶液 2c.c. に Ba(NO₃)₂ を滴下して沈澱を完了せしめ、(BaS₂O₃ は沈澱せず)、煮沸・濾別す。沈澱 (BaCO₃, BaSO₃ を含む) は水洗後濾紙上に 1-N HCl 5c.c. を注加して可溶分を去り、更らに水洗して残留する沈澱を上法の如く處理して BaSO₄ を検討すべし。</p>

(II) 第二族 C₂O₄²⁻; CrO₄²⁻; F⁻; SO₃²⁻; S₂O₃²⁻ (横線を施せるものは既に検済のものなり)

$\text{CrO}_4^{2-} \xrightleftharpoons[\text{アルカリ}]{\text{酸}} \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (黄色) (橙赤色)	<p>(1) 陽性イオンとして Cr³⁺ を検出せざるべからず、又液は黄色を呈せざるべからず。</p> <p>(2) 可検中性溶液 2c.c. に NH₄·C₂H₃O₂ 2c.c. を加へ、煮沸して Pb(C₂H₃O₂)₂ を加へ沈澱を完了せしめ濾別洗滌す (沈澱は PbCrO₄ を含む黄色を呈す)。濾紙上に濃 HCl 2c.c. を注加し、濾液 (橙赤色) に Zn 一片を投じ熱すれば液は綠色 (Cr³⁺) より淡青色 (Cr⁶⁺) に變ず。</p> <p>注意 可検液が S²⁻, S_x²⁻ を含めば第二表 SO₃²⁻ 及 S₂O₃²⁻ 注意 (I) の法に選ひ先づ之を除去すべし、又 SO₃²⁻, S₂O₃²⁻ 等の還元性イオンを含めば沈澱を HCl に溶解する時 CrO₄²⁻ は還元せられて綠色を呈す。</p>
F ⁻	<p>可検中性溶液 2c.c. に稀 H·C₂H₃O₂ 2c.c. を加へ BaCl₂ を滴下して沈澱を完了せしめ、煮沸・濾別・洗滌して得る沈澱 (BaF₂ を含む) を濾紙と共に乾燥し、粉末を乾燥せる試験管に取り、5 倍容の白砂末 (SiO₂) と混淆し、濃 H₂SO₄ 5-6 滴にて潤して温むれば (強熱すべからず) 發熱性氣體 (SiF₄) を發す。白金線環に水滴を閉して試験管内に管壁に觸れざる様注意して挿入し、この氣に觸れしむれば水滴は半透明となる (H₂SiF₆ の生成)、又この水滴を青色試験紙に觸れしむれば赤變す (H₂SiF₆ の生成)。</p>

(III) 第三族 AsO₃³⁻; AsO₄³⁻; BO₂⁻; CO₃²⁻; PO₄³⁻

AsO₃³⁻, BO₂⁻ は稀薄溶液に於て Ba²⁺ により沈澱せず、故に沈澱の有無を問はず、陽性イオンとして As を検出すれば AsO₃³⁻ を檢し、又 BO₂⁻ は其條下の法に選ひ必ず之を檢すべし。

AsO ₃ ³⁻	<p>可検中性溶液 2c.c. に稀 HCl 2-3 滴を加へ常温に H₂S を通ずれば As₂S₃ (黄色) を沈澱す。</p> <p>AsO₃³⁻ と AsO₄³⁻ の分離・檢出</p> <p>可検中性溶液 2c.c. に稀 NH₄OH 2-3 滴を加へてアルカリ性とし、マグネシア混液を加へて烈しく振盪して沈澱を完了せしめ、濾別す。</p> <table style="width: 100%; text-align: center; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;"> <p>沈 澱 NH₄·MgAsO₄ を含む</p> <p>水洗後濃 HCl 2c.c. に溶かし、煮沸して H₂S を通じ黄色沈澱を生ずれば AsO₄³⁻ の存在を證す。</p> </td> <td style="width: 50%; border: none;"> <p>濾 液 AsO₃³⁻ を含む</p> <p>稀 HCl にて微酸性とし、常温に H₂S を通じて黄色沈澱を生ずれば AsO₃³⁻ の存在を證す。</p> </td> </tr> </table>	<p>沈 澱 NH₄·MgAsO₄ を含む</p> <p>水洗後濃 HCl 2c.c. に溶かし、煮沸して H₂S を通じ黄色沈澱を生ずれば AsO₄³⁻ の存在を證す。</p>	<p>濾 液 AsO₃³⁻ を含む</p> <p>稀 HCl にて微酸性とし、常温に H₂S を通じて黄色沈澱を生ずれば AsO₃³⁻ の存在を證す。</p>
<p>沈 澱 NH₄·MgAsO₄ を含む</p> <p>水洗後濃 HCl 2c.c. に溶かし、煮沸して H₂S を通じ黄色沈澱を生ずれば AsO₄³⁻ の存在を證す。</p>	<p>濾 液 AsO₃³⁻ を含む</p> <p>稀 HCl にて微酸性とし、常温に H₂S を通じて黄色沈澱を生ずれば AsO₃³⁻ の存在を證す。</p>		
BO ₂ ⁻ BO ₃ ³⁻ 及び H ₂ O ₇ ²⁻ を含む	<p>(1) 可検 Na₂CO₃ 溶液 3c.c. に稀 HCl を滴下して微酸性とし (沈澱を生ずれば濾去すべし)、姜黄紙を潤して加熱乾燥すれば赤褐色に變ず、之を稀薄 NaOH (水 3c.c. に NaOH 1 滴を加ふ) に浸せば直ちに緑青色を呈するも稀 HCl に浸せば復色す。</p> <p>(2) 上の液を蒸發皿に取り、徐かに蒸發して乾潤に至らしめ、冷後濃 H₂SO₄ 5-6 滴を加へて殘滓を潤し、更らに C₂H₅·OH 2c.c. を加へ、硝子棒にて攪拌して點火すれば邊緣に綠色を呈する焔を掲げて燃ゆ。</p> <p>注意 可検液が酸化性イオンを含み又は I⁻ を含む時は姜黄紙の呈色を妨ぐ、この場合には、可検 Na₂CO₃ 溶液 2c.c. を蒸發皿に取り、蒸發・乾潤し、冷後濃 HCl 3c.c. を加へて徐かに蒸發乾潤し、水 3c.c.·Na₂CO₃ 2-3 滴を加へて煮沸せる溶液 (沈澱を生ずれば濾去すべし) につき本文の如く検討すべし。</p>		

陰性イオンの検出 第四表

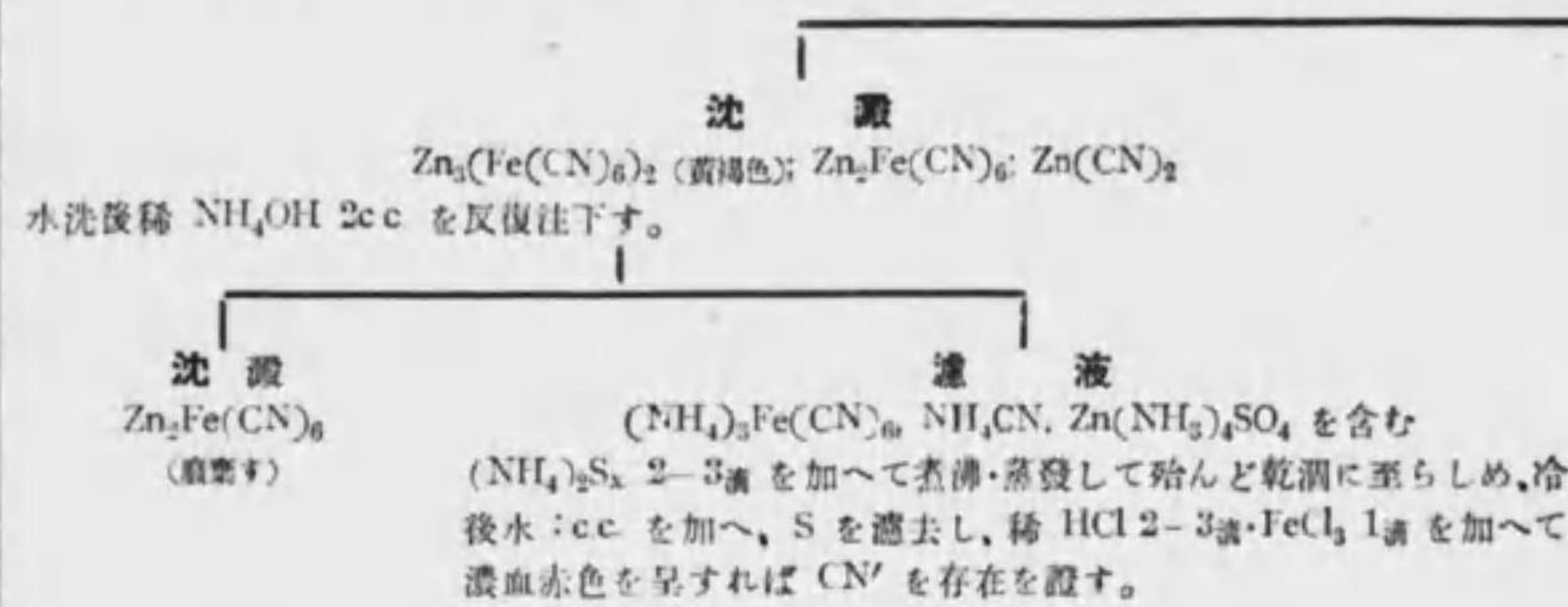
可検中性溶液 2cc に稀 HNO₃ 1cc を加へて酸性とし、AgNO₃ を滴下して沈澱を生ずれば本表により各イオンを検討すべし。

第四族 Br[']; Cl[']; CN[']; Fe(CN)₆^{'''}; Fe(CN)₆^{''}; I['], S[']; SCN['] (S['] は可検中性溶液調整に際し失はるるも既に検討済のものなり)。

可検イオン	確 定 試 験
Fe(CN) ₆ ^{'''} (黄色)	(1) 可検中性溶液 1cc に CuSO ₄ 1滴を滴下すれば褐色沈澱 (Cu ₂ Fe(CN) ₆) を生ず。 (2) 可検中性溶液 1cc に稀 HCl 3-4滴・FeCl ₃ 1滴を加ふれば深青色沈澱 (ペレンス) を生ず。
Fe(CN) ₆ ^{''} (褐黄色)	(1) 可検中性溶液 1cc に AgNO ₃ 2-3滴を滴下すれば褐赤色沈澱 (Ag ₃ Fe(CN) ₆) を生ず。 (2) 可検中性溶液 1cc に稀 HCl 3-4滴・FeSO ₄ 1滴を加ふれば深青色沈澱 (アーンブル青) を生ず。
SCN [']	可検中性溶液 1cc に稀 HCl 3-4滴・FeCl ₃ 1滴を加ふれば濃き血赤色を呈す (Fe(SCN) ₃ の生成)。 注意 若し可検液が Fe(CN) ₆ ^{'''} を含めば Fe(SCN) ₃ の呈色は Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃ によりて遮らるるを以て遮去すべし。

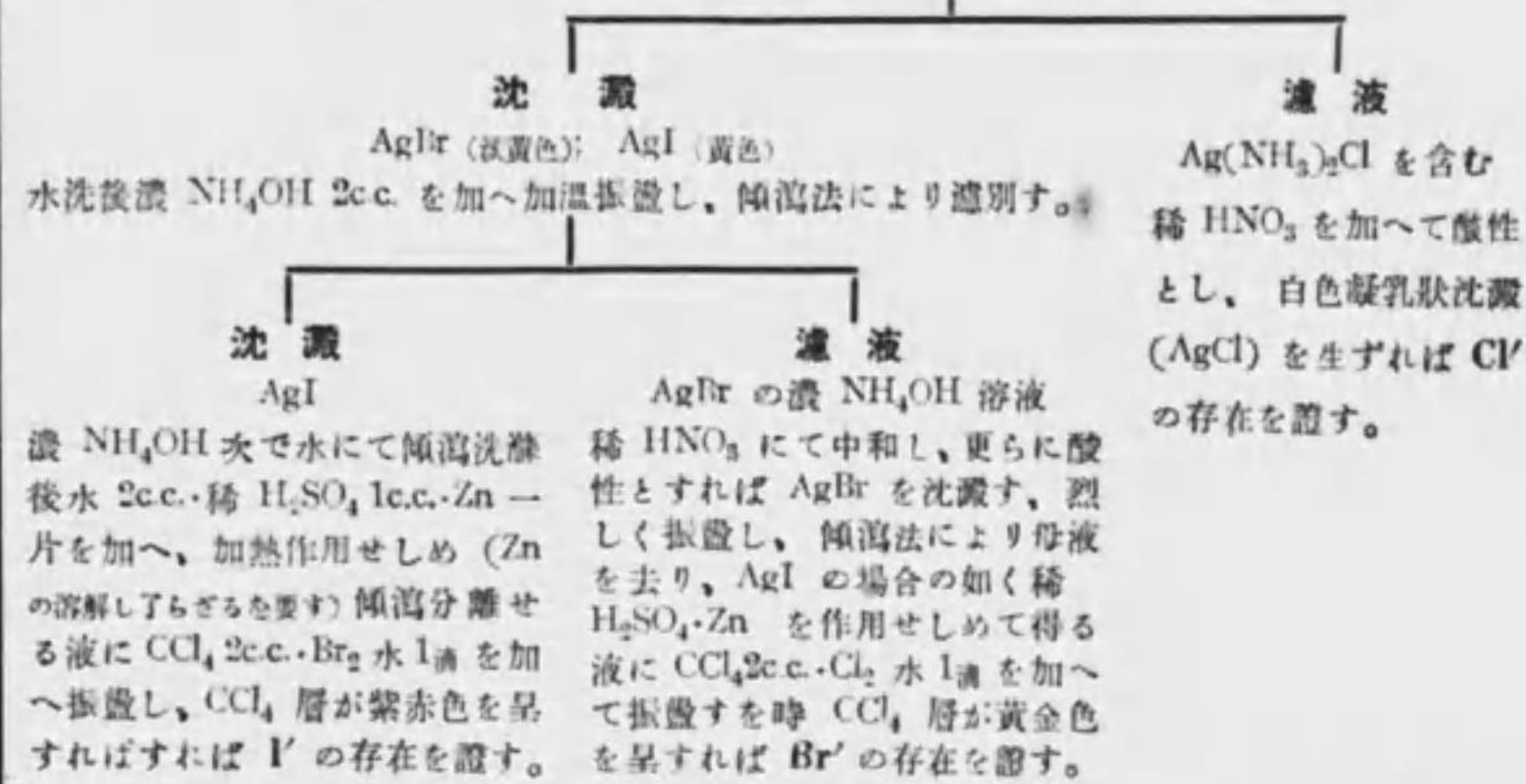
第四族陰性イオンの分離・検出

可検中性溶液 5cc に ZnSO₄ を加へて沈澱を完了せしめ、ZnSO₄ 1cc を更らに追加し、振盪濾別す。



A 表

Cl['], Br['], I['] を含む
濃 HNO₃ 1cc を加へ煮沸し (Zn(CN)₂ は多少水に溶解するを以て HCN を驅逐す)、AgNO₃ を加へて沈澱を完了し、煮沸後傾瀉法により母液を去り、水洗す。沈澱は AgCl, AgBr, AgI を含むを以て稀 NH₂OH 2cc を加へ、加温振盪し、傾瀉法により濾別す。



濾 液
Cl['], Br['], I['], SCN['] を含む
(A) SCN['] を含まざる場合 A 表によりて検出す。
(B) SCN['] を含む場合 B 表によりて検出す。

B 表

SCN['], Cl['], Br['], I['] を含む
稀 HNO₃ にて酸性とし、AgNO₃ を加へて沈澱を完了せしめ (AgSCN; AgCl; AgBr; AgI)、濾別・洗滌して後三角フラスコに取り、濃 NH₄OH 3cc・NH₄HS 3cc を加へ、徐かに熱して沸騰に至らしめ (上澄液に NH₄HS 1滴を滴下して黒色沈澱を生ぜざること確かめ) 濾別す。



陰性イオンの検出 第五表

イオンは共通の沈澱剤を有せず。

第五族 $C_2H_3O_2^-$; ClO_3^- ; NO_2^- ; NO_3^- ; MnO_4^-

可 検 イ オ ン	確 定 試 験
$C_2H_3O_2^-$	<p>可検 Na_2CO_3 溶液 2c.c. に $FeCl_3$ を滴下して生ずる沈澱 ($Fe(OH)_3$, $FePO_4$) を濾去すれば赤色溶液 ($Fe(C_2H_3O_2)_3$) を得、等容の水にて稀釋して煮沸すれば加水解離して黄褐色沈澱 ($FeO \cdot C_2H_3O_2$) を生じ、液は無色となる。</p> <p>注意 可検液が還元性イオンを含めば可検 Na_2CO_3 溶液 3c.c. に $AgNO_3$ を加へて沈澱を完了せしめ、濾液に KCl を滴下して $AgCl$ を沈澱せしめたる濾液に $NaOH$ を滴下して弱アルカリ性とせる液につき上の如く検定すべし。</p>
ClO_3^-	<p>可検中性溶液 2c.c. に $AgNO_3$ を滴下して沈澱を完了せしめ、濾液に稀 H_2SO_4 1c.c.・Zn 一片を加へて作用せしめ (Zn の溶解し了らざるを要す)、傾瀉分離せる水液に $AgNO_3$ を滴加して白色凝乳状沈澱 ($AgCl$) を生ずれば ClO_3^- の存在を證す。</p>
NO_2^-	<p>可検 Na_2CO_3 溶液 2c.c. に稀 H_2SO_4 1c.c. を加へ、更らに $FeSO_4$ 2-3滴を滴下して振盪すれば液は暗褐色を呈するも ($Fe(NO)$ の生成) 熱すれば容易に分解して NO を放つ。</p> <p>注意 可検液が還元性・酸化性イオンを含む時は $AgNO_3$ を滴下して沈澱を完了せしめたる濾液につき上の如く検定すべし。</p>
NO_3^-	<p>(1) NO_2^- を含まざる場合 可検中性溶液 2c.c. に $FeSO_4$ 2c.c. を加へ、試験管を傾け、管壁に沿ふて濃 H_2SO_4 を徐かに注加して二層を形成せしむれば暗褐色の中間輪層を生ず。</p> <p>注意 可検液が Br^-, I^-, CrO_4^{2-} 等を含む時は Ag_2SO_4 を加へて沈澱を完了せしめたる濾液につき上の如く検定すべし、又可検液が ClO_3^- を含む時は中間層は黄色を帯び、上層は著しく黄色を呈す。</p> <p>(2) 醋酸ニトロン数滴を加へて静置すれば無色針状の硝酸ニトロンを析出す。NO_2^- の共存は反應を妨げず。</p>

固形試料の定性分析

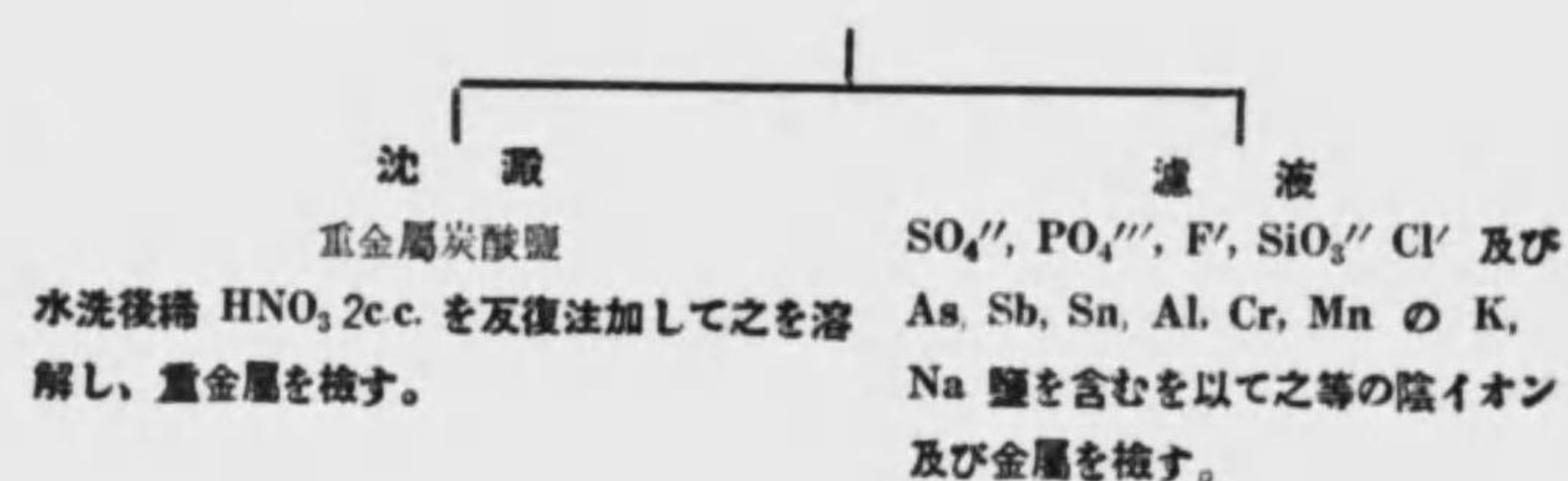
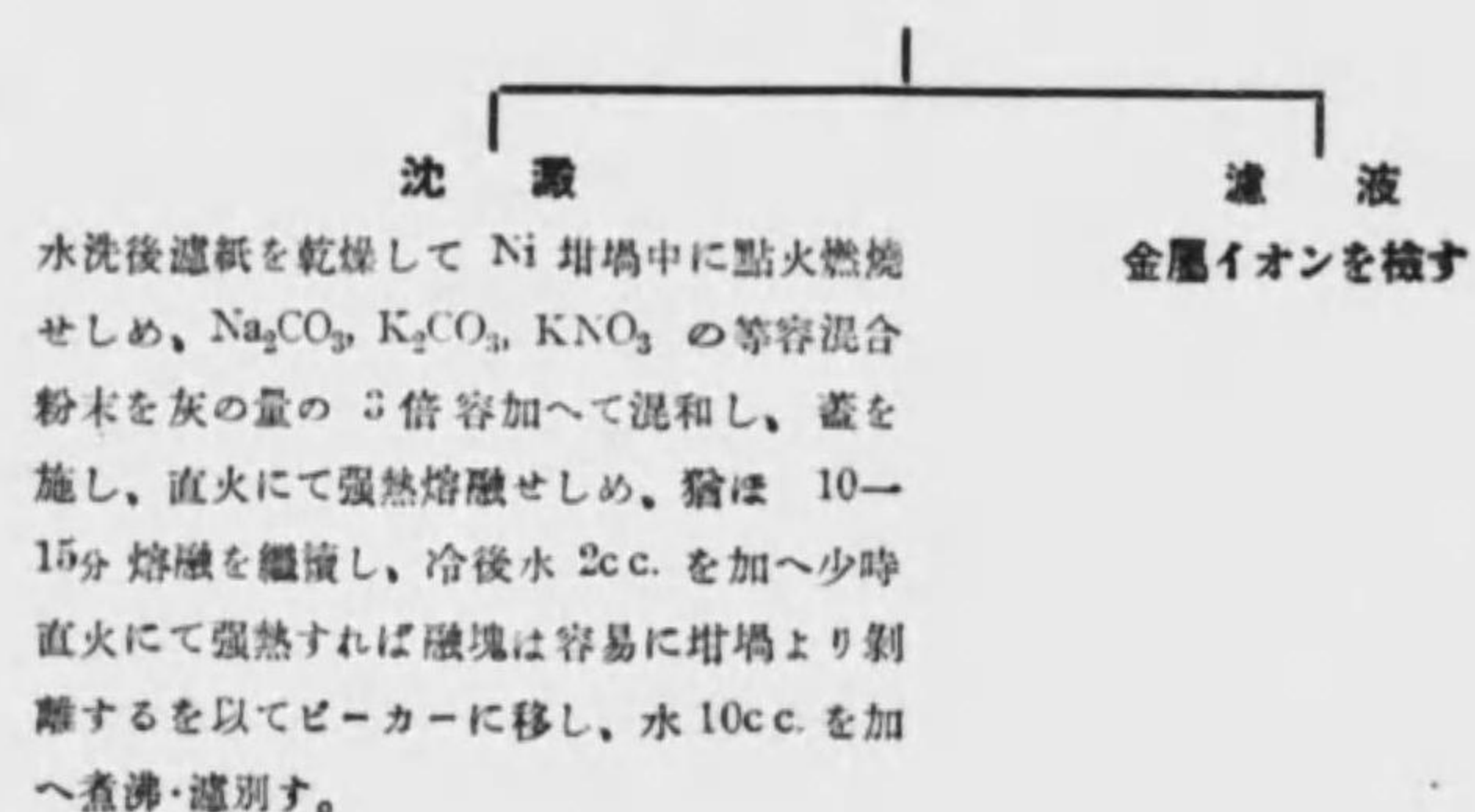
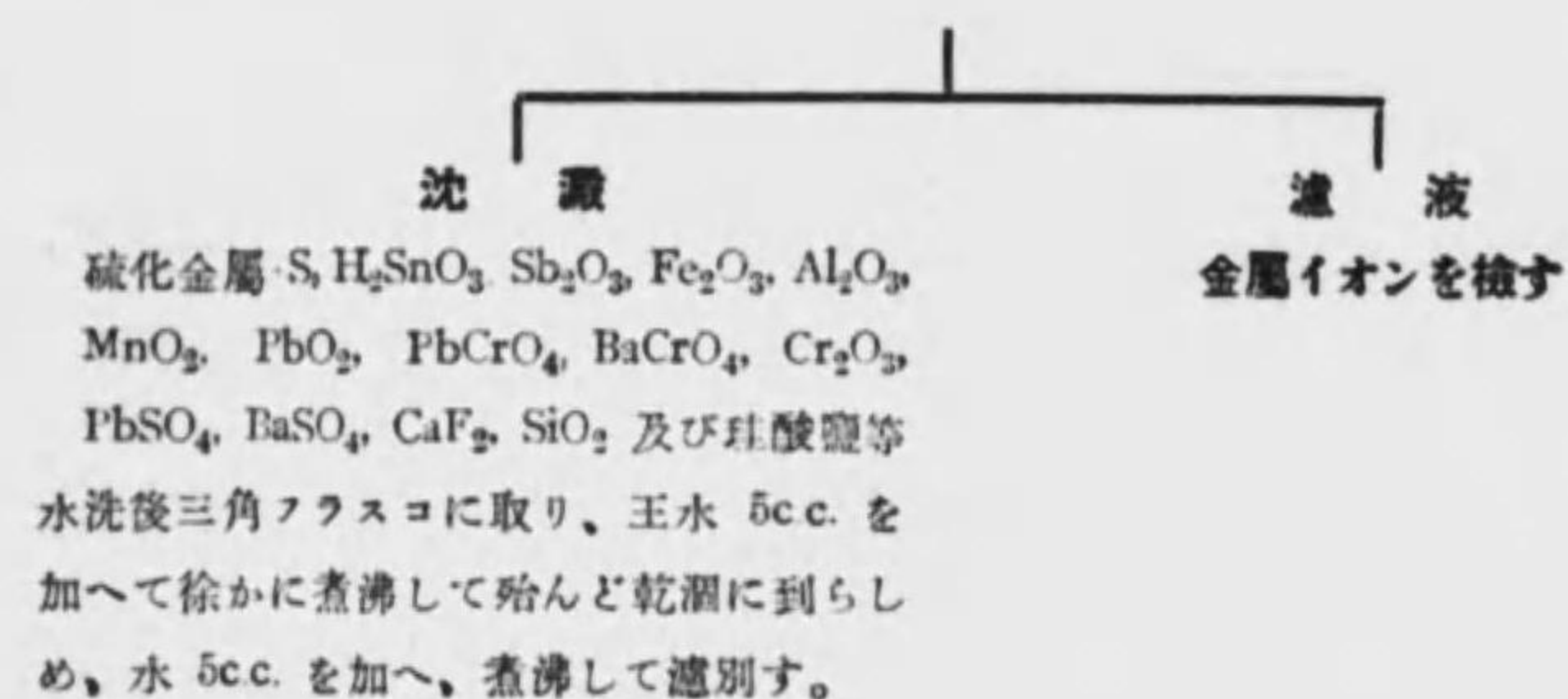
水に不溶の固形試料は適當の薬劑を使用して之を溶解し、溶液中に含むイオンを検出して其成分を定む、其一般的處理法次の如し。

(I) **粉碎** 非金屬試料は乳鉢の類にて粉碎し、金屬試料は鑪屑又は削屑とし若しくは打て薄片とす。溶解又は融解促進上極めて緊要の操作なり。

(II) 溶解

(1) **合金** 削屑・鑪屑又は薄板0.5瓦を三角フラスコに取り、稀 HNO_3 10cc. を加へ、徐かに加熱溶解す、若し不溶分あれば更らに濃 HCl 10cc. を添加し、煮沸蒸發して殆んど乾涸に到らしめ、濃 HCl 2cc. にて潤ほして熱し、水 10cc. を加へて煮沸し、濾別すべし。殘滓は第一族金屬鹽化物及び SiO_2 にして第二・第三・第四・第五族は濾液に入る。

(2) **非金屬試料** 粉末試料 1-2瓦を三角フラスコに取り、稀 HNO_3 10cc. を加へ、徐かに煮沸して殆んど乾涸に到らしめ、水 5cc. を加へて煮沸・濾別す(次頁に續く)。



附 録

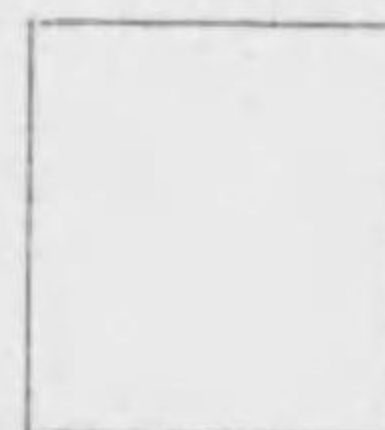
元素の常用原子量表

定性分析に於て分子量の算出等に原子量は略近値を採用す。

元 素 名	記 號	原 子 量	元 素 名	記 號	原 子 量
銀	Ag	187	沃 素	I	127
アルミニウム	Al	27	カリウム	K	39
砒 素	As	75	マグネシウム	Mg	24
硼 素	B	11	マンガン	Mn	55
バリウム	Ba	137	モリブデン	Mo	96
蒼 鉛	Pb	207	窒 素	N	14
臭 素	Br	80	ナトリウム	Na	23
炭 素	C	12	ニッケル	Ni	59
カルシウム	Ca	40	酸 素	O	16
カドミウム	Cd	112	磷	P	31
錳 素	Mn	55	鉛	Pb	207
コバルト	Co	59	硫 黄	S	32
クロム	Cr	52	アンチモン	Sb	122
銅	Cu	63	珪 素	Si	28
弗 素	F	19	錫	Sn	119
鐵	Fe	56	ストロンチウム	Sr	88
水 素	H	1	亜 鉛	Zn	65
水 銀	Hg	200			

昭和拾參年壹月貳拾日 印 刷
昭和拾參年壹月貳拾五日 發 行

不許複製



定性分析表

壹圓貳拾錢

著 者 牧 野 鑑 造

東京市牛込區早稻田鶴卷町四四四番地

發行者 前 野 政 雄

東京市神田區錦町三ノ三

印刷者 株式會社 オーム社

代表者 古賀廣治

發 行 所

東京市牛込區早稻田鶴卷町四四四番地

前 野 書 店

電話牛込(34)五二四七番
振替東京五六八一四番

〔株式會社オーム社印刷部〕

◆高等學校・專門學校用・教科書並參考書◆

第一高等學校教授 理學士坪谷幸六著 地質礦物學概論 菊判 第五版 定價三・八〇	理學士牧野鑑造著 無機化學概要 菊判 最新版 定價四・〇〇	理學士牧野鑑造著 有機化學概要 菊判 最新版 定價三・〇〇	理學士高木隆二共著 新藥合成化學 菊判 最新版 定價五・〇〇	理學士高木隆二共編 五桁對數表 菊判 最新版 定價一・〇〇	理學士山本博人著 藥學理論化學 菊判 最新版 定價四・五〇	理學士山本博人著 物理學概論 菊判 最新版 定價二・五〇	理學士山本博人著 物理學史 菊判 最新版 定價二・五〇	理學士山本博人著 物理實驗 菊判 最新版 定價一・七〇	理學士山本博人著 物理學提要 菊判 最新版 定價三・〇〇	理學士山本博人著 物理學演習 菊判 最新版 定價〇・五〇	理學士山本博人著 進化物理學 菊判 最新版 定價二・五〇	理學士山本博人著 生物科學概論 菊判 最新版 定價二・五〇
理學士石田安治著 化學概觀 菊判 最新版 定價一・八〇	理學士小林秀治著 物理學測定實驗 菊判 最新版 定價一・八〇	理學士田幸彦太郎著 物理學小論 菊判 最新版 定價三・五〇	理學士神谷金剛著 應用微積分學 菊判 最新版 定價二・三〇	渡邊秀方共著 非子抄解 菊判 最新版 定價一・八〇	渡邊秀方共著 非子正義 菊判 最新版 定價二・〇〇	渡邊秀方共著 非子選 菊判 最新版 定價一・四〇	渡邊秀方共著 非子抄 菊判 最新版 定價一・〇〇	平野彦次共著 非子選 菊判 最新版 定價一・〇〇	和正俊著 非子選 菊判 最新版 定價一・二〇	守田正俊著 非子選 菊判 最新版 定價一・八〇	理學士濱田吉三著 綜合數學提要 菊判 最新版 定價二・八〇	理學士牧野鑑造著 定性分析表 菊判 最新版 定價二・〇〇

出版元・前野書店 電話牛込(31)五二四七番
東京五六一四

特238

135

終