高校化学 L01 第 139 講 金属イオンの系統分析

この講でできるようになること

- 試薬による沈殿生成と錯イオン形成を利用して、金属イオンを分離する流れを説明できる。
- 沈殿とろ液を分けて追跡し、条件ごとの金属イオンの存在状態を判断できる。
- 色・沈殿・溶解の観察を、酸化数や反応式と対応づけて未知試料を推定できる。

系統分析の考え方

金属イオンの系統分析では、試薬を加えて反応を起こし、混合物を分けながら含まれる金属イオンを調べる。

試薬は単なる「正体を示す印」ではなく、混合物の一部を沈殿として固体側へ移し、残りを溶液側へ分けるために使う。

沈殿が生じただけでは分離は完了していない。沈殿とろ液をろ過によって別々に取り分け、それぞれを独立した枝として追跡することで、後の確認操作が可能になる。

金属元素そのものが消えるわけではなく、沈殿やろ液中の化学種へ形を変えて存在する。

今回扱う系統分析は、対象イオン以外の妨害物質がなく、沈殿生成や溶解が観察できる濃度で十分反応が進むという簡略条件で考える。図や表では追跡対象の金属化学種だけを示し、傍観イオンや実際の微量残存は省略する。

実際の分析では濃度、pH、試薬量、共存物質などの影響があるため、「沈殿しないから絶対に存在しない」とは判断しない。

銀・銅・鉄の分離例

銀イオンAg^+、銅イオンCu^{2+}、鉄(III)イオンFe^{3+}が混ざった試料を考える。希塩酸を少量ずつ、$AgCl$が十分沈殿する量だけ加え、濃塩酸や塩化物イオンの大過剰は避ける。

この操作により、 $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl$ となり、白色の塩化銀$AgCl$沈殿を生じる。

この条件では、Cu^{2+}とFe^{3+}はろ液側に残る。

ここで重要なのは、$AgCl$をろ別する前に NH_3水を加えないことである。

$AgCl$は NH_3によって錯イオンを形成し、 $AgCl + 2NH_3 \rightleftharpoons \left[Ag(NH_3)_2\right]^+ + Cl^-$ として溶解するため、銀を別枝へ分けることができなくなる。

ろ過によって、

- 沈殿 P：$AgCl$
- ろ液 F：Cu^{2+}、Fe^{3+}

として追跡する。沈殿には母液が付着するため、必要に応じて適切に洗浄し、後の確認操作への混入を抑える。洗浄液も目的に応じて取り扱う。

ろ液 F へ NH_3水を加えると、残留酸との中和反応$NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$にも NH_3が使われる。本講の「十分過剰」とは、中和に必要な分に加え、銅の錯形成に必要な遊離 NH_3が十分残る量をいう。
NH_3と水の平衡によりOH^-が生じる。

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

このOH^-によって、

$$Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3$$

$$Cu^{2+} + 2OH^- \rightarrow Cu(OH)_2$$

が起こる。

残留酸が中和されて沈殿が生じる条件になると、$Fe(OH)_3$の赤褐色沈殿に加え、$Cu(OH)_2$の青色沈殿も生じ得る。

十分過剰なNH₃水では、銅は、$Cu(OH)_2 + 4NH_3 \rightleftharpoons \left[Cu(NH_3)_4\right]^{2+} + 2OH^-$によって深青色の銅アンミン錯イオンとなり、ろ液側へ移る。$\left[Cu(NH_3)_4\right]^{2+}$は水の配位を省略した高校での簡略式である。$Cu(OH)_2$が残る段階では、鉄と銅の分離を完了したと判断しない。

一方、$Fe(OH)_3$は通常の定性分析条件では沈殿として残る。

このため、ろ過によって、

- 沈殿Q：$Fe(OH)_3$
- ろ液G：$\left[Cu(NH_3)_4\right]^{2+}$

として分けられる。

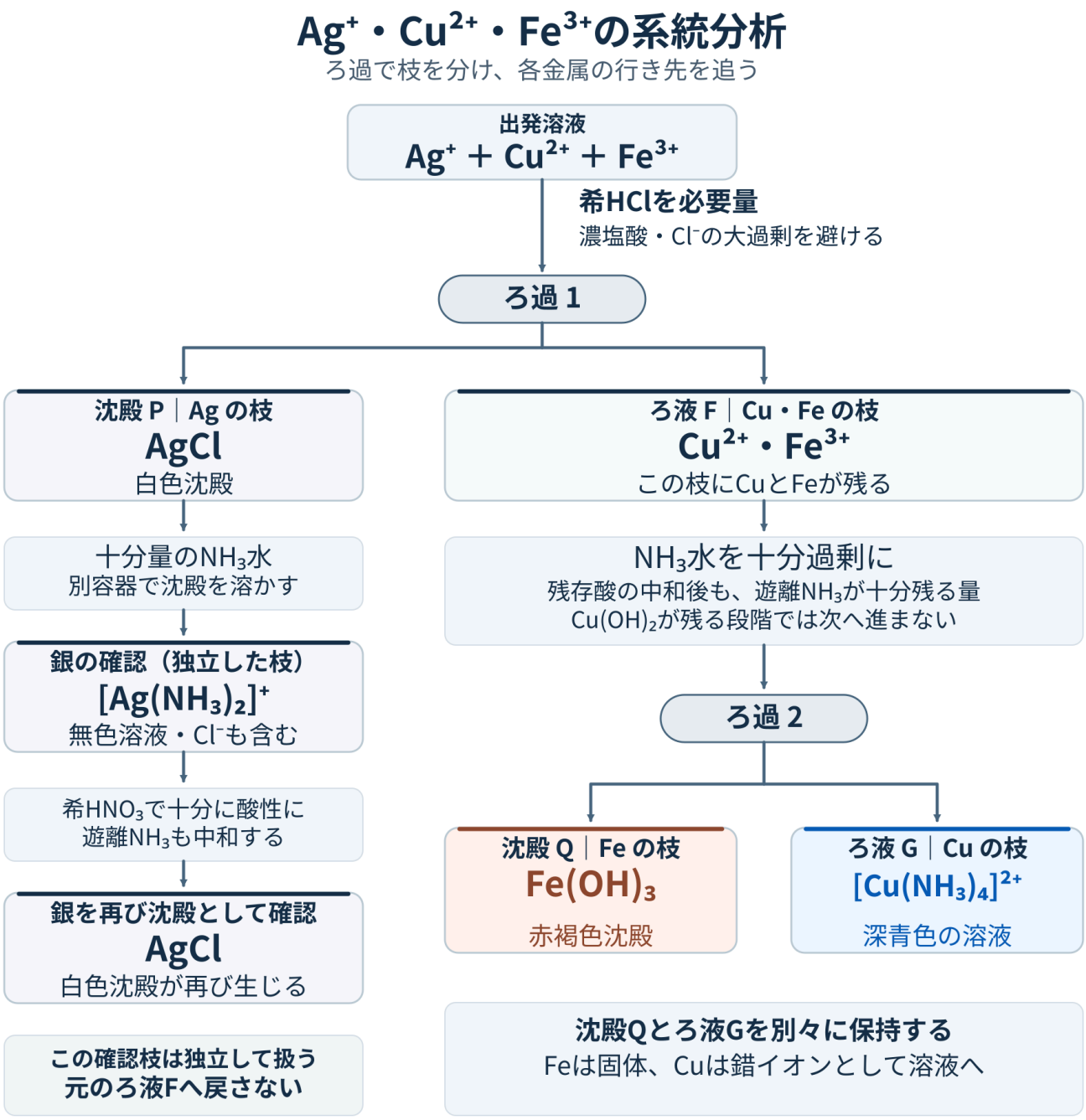


図 1　沈殿とろ液を別の枝として追跡し、各金属の確認へ進む。

分離後の確認

分けた沈殿やろ液は、それぞれ別に確認する。

$AgCl$は NH3水に溶解し、 $AgCl + 2NH_3 \rightleftharpoons \left[Ag(NH_3)_2\right]^+ + Cl^-$ となる。

その溶液へ十分な希硝酸を加えると、NH3が、 $NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$ となり、錯イオンが分解する。

$$\left[Ag(NH_3)_2\right]^+ + 2H^+ + Cl^- \rightarrow AgCl + 2NH_4^+$$

再び白色の$AgCl$沈殿を生じる。

酸は遊離 NH_3 も中和するため、必要な酸量を錯体の係数だけから決めることはできない。

$Fe(OH)_3$ は希酸で溶解できる。

$$Fe(OH)_3 + 3H^+ \rightarrow Fe^{3+} + 3H_2O$$

この限定された候補のもとでは、分離の履歴と赤褐色沈殿の性質を合わせて鉄(Ⅲ)イオンに対応づける。酸に溶けることだけで、任意の未知沈殿を鉄と断定することはできない。

また、銅は分離後のアンミン錯イオンによる深青色を利用して確認できる。

観察した色は条件付きの情報であり、色だけで金属イオンを決定するのではなく、分離操作の流れと反応式を合わせて判断する。

アルミニウム・鉄の分離例

別の例として、Al^{3+} と Fe^{3+} の混合を考える。NaOH の必要量には、試料が酸性の場合の中和分も含める。

NaOH 水溶液を少量ずつ加え、沈殿が生じる条件になると、

$$Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3$$

$$Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3$$

となる。

$Al(OH)_3$ は白色沈殿、$Fe(OH)_3$ は赤褐色沈殿である。

十分過剰な NaOH を加えると、 $Al(OH)_3 + OH^- \rightarrow [Al(OH)_4]^-$ となり、アルミニウムはろ液側へ移る。

一方、$Fe(OH)_3$ は沈殿として残る。

ろ過によって、

- 沈殿：$Fe(OH)_3$
- ろ液：$[Al(OH)_4]^-$

として分ける。

過剰 NH_3 水では通常、$Al(OH)_3$ も $Fe(OH)_3$ も溶けずに残るため、過剰 NaOH の代わりには使えない。

ろ液中のアルミニウムは、酸を少しずつ加えることで状態を変化させられる。まず遊離 OH^- が中和され、その後、 $[Al(OH)_4]^- + H^+ \rightarrow Al(OH)_3 + H_2O$ によって白色沈殿を生じる。

さらに酸を過剰にすると、 $Al(OH)_3 + 3H^+ \rightarrow Al^{3+} + 3H_2O$ となり再び溶解する。

したがって、酸を一度に過剰添加して沈殿が見られなくても、アルミニウムが存在しないとは判断できない。

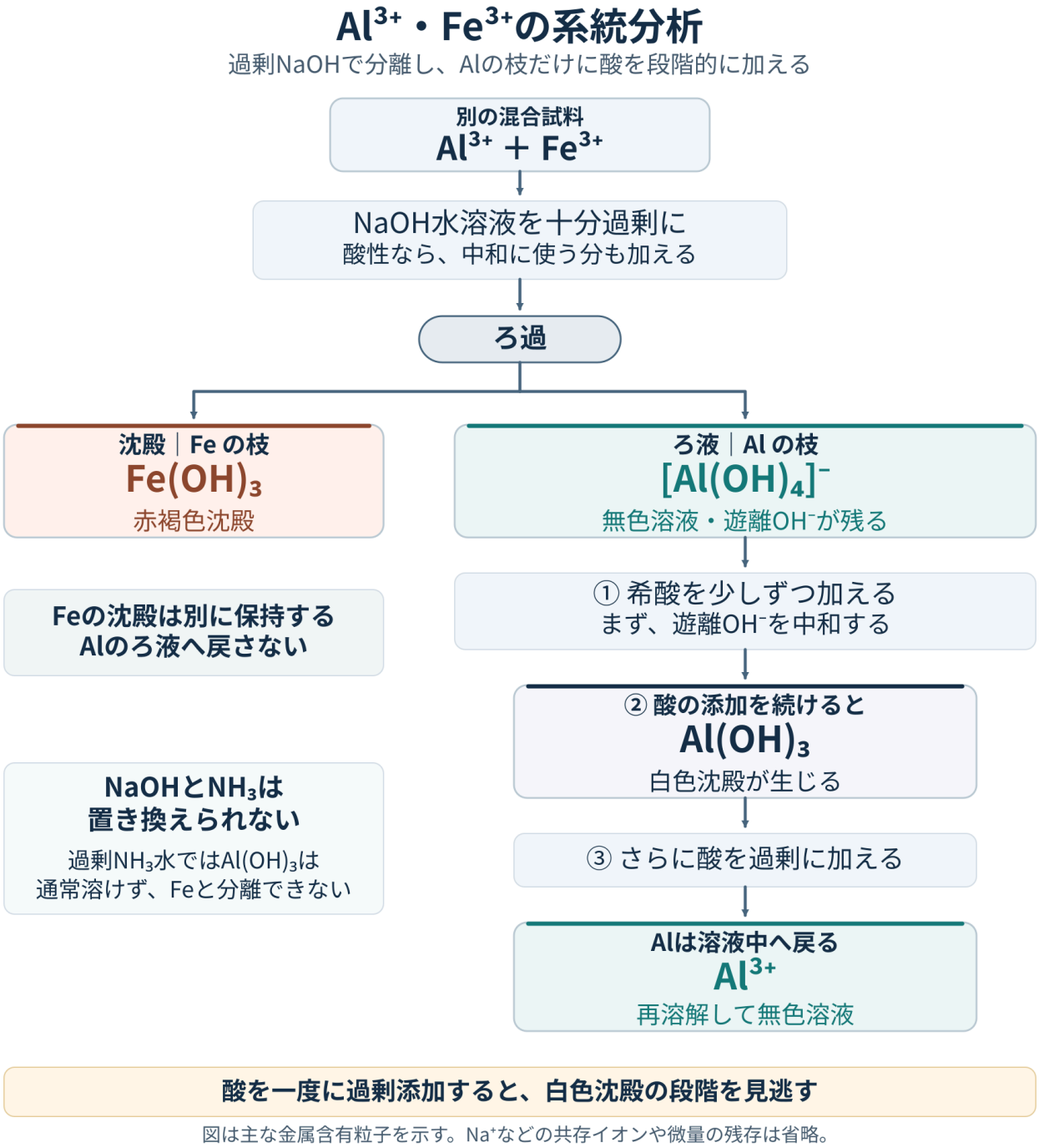


図 2　過剰 NaOH による分離と、ろ液への酸の段階的添加を区別する。

系統分析での判断手順

系統分析では、次の流れで考える。

1. 対象となる金属イオンの候補を考える。
2. 選択的に反応する試薬を加える。
3. 沈殿とろ液をろ過で分け、それぞれを別に追跡する。
4. 各枝で確認反応を行い、候補を絞り込む。

別取とは、元の試料から独立した試料を分けて別操作を行うことであり、同じ試料へ順番に試薬を加えることとは区別する。

安全に関して、酸・塩基・アンモニア・金属塩は教員の管理下で保護眼鏡や換気などに注意して扱い、廃液は指示に従って分別回収する。

アンモニア性の銀溶液は保管や乾燥を避け、専門的な管理のもとで扱う。

例題

例題 1

候補イオンとしてAg^{+}、Cu^{2+}、Fe^{3+}がすべて含まれる混合液を考える。

条件：

- 妨害物質は存在しない。
- 通常の定性分析濃度で、指定した沈殿・溶解反応は十分進む。
- 希塩酸を$AgCl$が十分沈殿する量だけ加える。
- 濃塩酸や塩化物イオン過剰条件は考えない。
- 生成した沈殿をろ過し、沈殿 P とろ液 F に分ける。
- ろ液 F へ残留酸の中和に加えて、銅の錯形成に十分な過剰 NH_3水を加え、さらにろ過して沈殿 Q とろ液 G に分ける。

1. 沈殿 P、沈殿 Q、ろ液 G に含まれる追跡対象の金属化学種を答え、色・状態とともに表で整理せよ。
2. 第 1 回ろ過前に NH_3水を過剰に加えると、銀の分離が成立しにくくなる理由を反応式で説明せよ。

解答・解説

1.
最初に希塩酸を加えると、 $Ag^{+} + Cl^{-} \rightarrow AgCl$ となり、白色沈殿の$AgCl$が生じる。

ろ過後の分配は次のようになる。

場所	追跡対象	状態・色
沈殿 P	$AgCl$	白色固体
ろ液 F	Cu^{2+}、Fe^{3+}	水溶液中
沈殿 Q	$Fe(OH)_3$	赤褐色沈殿
ろ液 G	$\left[Cu(NH_3)_4\right]^{2+}$	深青色溶液

ろ液 F へ過剰 NH_3水を加えると、 $Fe^{3+} + 3OH^{-} \rightarrow Fe(OH)_3$ により赤褐色の$Fe(OH)_3$が沈殿する。

一方、銅は、 $Cu^{2+} + 2OH^{-} \rightarrow Cu(OH)_2$ で青色沈殿を生じても、十分過剰な NH_3により、$Cu(OH)_2 + 4NH_3 \rightleftharpoons \left[Cu(NH_3)_4\right]^{2+} + 2OH^{-}$ となり深青色の溶液となる。

2.
第 1 回ろ過前に NH_3水を加えると、生成した$AgCl$が溶解する。

$$AgCl + 2NH_3 \rightleftharpoons \left[Ag(NH_3)_2\right]^{+} + Cl^{-}$$

このため、本来沈殿 P として分離するはずの銀が溶液側へ移動し、Ag の分離が成立しにくくなる。

例題 2

$AgCl$沈殿を別容器へ移し、十分な NH_3水により完全に溶解させる。

条件：

- 溶液中にはCl^-が共存している。
- 十分な希硝酸を加える。
- 元の混合ろ液へは戻さない。

1. NH_3による溶解と、希硝酸添加による再沈殿について、観察結果と総括イオン反応式を示せ。
2. 酸の役割、Ag の酸化数変化、必要な酸量を錯イオンの係数だけで決められない理由を説明せよ。

解答・解説

1.

$AgCl$は NH_3によって、 $AgCl + 2NH_3 \rightleftharpoons \left[Ag(NH_3)_2\right]^+ + Cl^-$ となり、無色の溶液になる。

この溶液へ希硝酸を加えると、 $NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$ により NH_3が配位子として働きにくくなる。

その結果、錯イオンが分解し、 $\left[Ag(NH_3)_2\right]^+ + 2H^+ + Cl^- \rightarrow AgCl + 2NH_4^+$ となり、白色の$AgCl$沈殿が再び生じる。

2.

酸は NH_3をNH_4^+へ変化させ、錯体形成を弱める役割を持つ。

この反応では、 $Ag : +1 \rightarrow +1$ であり、Ag の酸化数は変化しない。

また、必要な酸量は錯イオンの係数だけでは決まらない。

これは、溶液中に遊離 NH_3が存在する場合、その NH_3も、 $NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$ によって酸を消費するためである。

例題 3

Al^{3+}とFe^{3+}だけを追跡対象とする混合液を考える。

条件：

- 妨害物質は存在しない。
- 通常の定性分析濃度で反応は十分進む。
- 酸性の場合の中和分も含めて十分過剰な NaOH 水溶液を加え、ろ過して固体 R とろ液 S へ分ける。
- ろ液 S へ酸を段階的に加えると、白色沈殿が現れ、さらに酸を過剰にすると再び溶解する。

1. 固体 R とろ液 S に含まれる対象金属化学種を答え、Al の溶解反応式を示せ。
2. ろ液 S へ酸を加えた場合の 2 段階反応式を示し、酸を初めから過剰に加えて白色沈殿が見えない場合に Al 不存在と判断できない理由を説明せよ。

解答・解説

1.
十分過剰な NaOH を加えると、 $Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3$ で白色沈殿が生じる。

さらに、 $Al(OH)_3 + OH^- \rightarrow [Al(OH)_4]^-$ となり、アルミニウムはろ液側へ移る。

一方、鉄は、 $Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3$ となり、赤褐色沈殿として残る。

したがって、

場所	対象金属化学種
固体 R	$Fe(OH)_3$
ろ液 S	$[Al(OH)_4]^-$

である。

2.
まず遊離 OH^-を中和した後、 $[Al(OH)_4]^- + H^+ \rightarrow Al(OH)_3 + H_2O$ により白色沈殿が生じる。

さらに酸を過剰にすると、 $Al(OH)_3 + 3H^+ \rightarrow Al^{3+} + 3H_2O$ となり、再び溶解する。

したがって、酸を一度に過剰添加すると沈殿が一時的に現れる範囲を通過してしまう。

白色沈殿が見えないことだけから、Al が存在しないとは判断できない。

©ミライコーチング

例題 4

未知液に含まれる候補金属イオンをAg^{+}、Cu^{2+}、Fe^{3+}のみとする。

条件：

- 含まれているイオンは、検出可能な濃度で存在する。
- 妨害物質はない。
- 指定した反応は十分進む。

操作結果：

- 希 HCl を加えると白色沈殿が生じ、ろ別した沈殿は NH_3水で溶解し、希硝酸で白色沈殿が再生した。
- 最初のろ液へ十分過剰 NH_3水を加えると赤褐色沈殿が生じ、ろ別した液は深青色になった。

1. 観察結果から元の液に含まれる金属イオンを推定せよ。
2. 後段で NH_3量が不足し青色固体が残った場合、赤褐色沈殿だけが純粋に分離されたとはいえない理由と、正しく判定するために確認すべき条件を説明せよ。

解答・解説

1.

希 HCl で白色沈殿が生じ、その沈殿が NH_3で溶解し、希硝酸で再び白色沈殿になることから、$AgCl$ の存在が考えられる。

したがって、元の液にはAg^{+}が含まれていたと判断できる。

ろ液へ十分過剰 NH_3水を加えて赤褐色沈殿が生じたことから、 $Fe(OH)_3$ の生成が考えられる。

さらにろ液が深青色になったことから、 $\left[Cu(NH_3)_4\right]^{2+}$ の形成が考えられる。

よって、候補イオンは、 Ag^{+}, Cu^{2+}, Fe^{3+} である。

2.

NH_3量が不足すると、Cu^{2+}が十分に錯形成できず、 $Cu(OH)_2$ の青色固体が残る場合がある。

この場合、赤褐色沈殿$Fe(OH)_3$と青色固体$Cu(OH)_2$が混在し、純粋な鉄水酸化物の分離とはいえない。

正しく判定するには、NH_3量が残留酸の中和後にも銅錯形成に必要な遊離 NH_3を十分残す量であるか、沈殿とろ液を適切に分離できているかを確認する必要がある。

色だけを未知の全金属イオンへ一般化せず、反応条件と分離操作を合わせて判断する。

©ミライコーチング

演習問題

演習 1

Ag^{+}、Cu^{2+}、Fe^{3+}を含む混合液について考える。

条件：

- 妨害物質は存在しない。
- 各反応は十分進行し、観察できる濃度である。
- 希塩酸を$AgCl$沈殿が生じる十分な量だけ加える。
- 濃塩酸や塩化物イオン大過剰は考えない。
- 1 回目のろ過で沈殿 P とろ液 F を得る。
- ろ液 F へ残留酸の中和と錯形成を満たす十分過剰 NH_3水を加え、2 回目のろ過で沈殿 Q とろ液 G を得る。

(1) 沈殿 P、沈殿 Q、ろ液 G に含まれる追跡対象の金属種と色・状態を表に記入せよ。

場所	追跡対象の金属種	色・状態
沈殿 P		
沈殿 Q		
ろ液 G		

(2) 沈殿 P と沈殿 Q が生じる反応式をそれぞれ示せ。

(3) ろ液 G に含まれる銅の錯イオン形成を、$Cu(OH)_2$からの反応式で表せ。また、2 回のろ過によって Ag、Cu、Fe がどこへ分かれたか追跡して説明せよ。

演習 2

Ag^{+}、Cu^{2+}、Fe^{3+}をすべて含む混合液について考える。

条件：

- 希塩酸によって$AgCl$沈殿が生成する条件を満たす。
- 妨害物質はなく、指定反応は十分進行する。

(1) 1 回目のろ過前に過剰 NH_3水を加えた場合、銀の分離が失敗する理由を反応式で説明せよ。

(2) 1 回目のろ過後のろ液 F へ NH_3水を少量だけ加え、$Cu(OH)_2$も残っている状態でろ過した場合、鉄沈殿側へ何が混ざり得るか説明せよ。

(3) ろ液 F が酸性であるにもかかわらず、「錯体形成に必要な NH_3量だけ加えれば十分である」という説明が誤りである理由を、酸塩基反応と遊離 NH_3の条件から説明せよ。

©ミライコーチング

演習 3

Al^{3+}とFe^{3+}だけを追跡対象とする混合液について考える。

条件：

- 妨害物質は存在しない。
- 各反応は十分進行する。
- 十分過剰な NaOH 水溶液を加え、沈殿 R とろ液 S をろ別する。
- ろ液 S へ酸を段階的に加えると白色沈殿が現れ、さらに酸を過剰にすると溶解する。

(1) 沈殿 R とろ液 S に含まれる対象金属種を答え、Al の過剰 NaOH による溶解反応式を示せ。

(2) ろ液 S へ酸を加えた場合の白色沈殿生成反応式と、さらに酸を過剰にした場合の再溶解反応式を示せ。

(3) 過剰 NH_3水へ試薬を置き換えた場合、同じ Al/Fe 分離ができない理由を説明せよ。

演習 4

未知液について考える。

条件：

- 候補金属イオンはAg^{+}、Cu^{2+}、Fe^{3+}のみとする。
- 含まれているイオンは、検出可能な濃度で存在する。
- 妨害物質は存在しない。
- 指定した反応は十分進行する。

観察：

- Ag^{+}が存在すれば十分沈殿する量の希 HCl を、塩化物イオンの大過剰を避けて加えたが、白色沈殿は生じなかった。
- 次に、残留酸の中和後も錯形成に必要な遊離 NH_3が十分残る量の NH_3水を加えると、赤褐色沈殿が生じた。
- その沈殿をろ別した液は深青色にならなかった。

1. この条件下で存在すると判断される候補と、存在しないと判断される候補を理由とともに示せ。
2. 現実試料で濃度や試薬条件が保証されない場合、沈殿や色が見えないことだけで金属イオンの不存在を断定できるか説明せよ。

©ミライコーチング

演習 5

同じ組成の未知液から別々に取り分けた試料 A、試料 B について考える。

条件：

- 候補金属イオンはAl^{3+}、Fe^{3+}のみとする。
- 妨害物質は存在しない。
- 各反応は十分進行する。
- 試料 A には過剰 NaOH を加える。
- 試料 B には十分過剰 NH_3水を加える。

観察：

- 試料 A では赤褐色沈殿が残り、ろ液へ酸を段階的に加えると白色沈殿が生じ、さらに酸過剰で消失した。
- 試料 B では沈殿が残った。

1. 試料 A の枝ごとの観察から、元液中の候補金属を推定し、白色沈殿の正体を答えよ。
2. 試料 B で沈殿が残っただけでは Al と Fe を分離したとはいえない理由を説明し、「別取」と「同じ試料へ順次添加」の違いを述べよ。

演習 6

$AgCl$沈殿を NH_3水で溶かした溶液について考える。

条件：

- 溶液中にはCl^-が存在する。
- CuやFeは含まれない。
- 十分な希硝酸を加える。

1. 酸性にした場合の再沈殿反応式を示し、確認操作に酸化還元反応が必要かを Ag の酸化数から説明せよ。
2. 別の試料としてAg^+、Cu^{2+}、Fe^{3+}の 3 種を含む混合液を考える。「系統分析では沈殿を取れば、ろ液はその都度捨ててよい」という説明を、希塩酸、ろ過、十分過剰 NH_3水、ろ過の順で分離する追跡を用いて訂正せよ。

演習問題の解答・解説

解答 1

1.
1 回目のろ過では、希塩酸によって、 $Ag^+ + Cl^- \to AgCl$ となり、白色沈殿の$AgCl$が沈殿 P として分離される。

ろ液 F には追跡対象としてCu^{2+}とFe^{3+}が残る。

その後、十分過剰な NH_3水を加えると、NH_3と水の平衡によりOH^-が生じる。

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

Fe^{3+}は、 $Fe^{3+} + 3OH^- \to Fe(OH)_3$ により赤褐色の沈殿 Q になる。

一方、途中で$Cu(OH)_2$沈殿が生じても、 $Cu(OH)_2 + 4NH_3 \rightleftharpoons \left[Cu(NH_3)_4\right]^{2+} + 2OH^-$ により深青色の銅アンミン錯イオンとなり、ろ液 G に残る。

場所	対象金属種	状態・色
沈殿 P	$AgCl$	白色沈殿
沈殿 Q	$Fe(OH)_3$	赤褐色沈殿
ろ液 G	$\left[Cu(NH_3)_4\right]^{2+}$	深青色溶液

水配位を省略した高校簡略式で表している。

2.
沈殿 P は、 $Ag^+ + Cl^- \to AgCl$ によって生成する。

沈殿 Q は、 $Fe^{3+} + 3OH^- \to Fe(OH)_3$ によって生成する。

どちらも沈殿生成時には中心金属の酸化数は変化しない。

3.
ろ液 G では、銅が錯イオンとなって存在する。

$$Cu(OH)_2 + 4NH_3 \rightleftharpoons \left[Cu(NH_3)_4\right]^{2+} + 2OH^-$$

である。

2 回のろ過による追跡は、

元素	1 回目ろ過後	2 回目ろ過後
Ag	沈殿 P として$AgCl$	分離済み
Fe	ろ液 F	沈殿 Q として$Fe(OH)_3$
Cu	ろ液 F	ろ液 G として$\left[Cu(NH_3)_4\right]^{2+}$

となる。

解答 2

1.
ろ過前に過剰 NH_3水を加えると、生成した$AgCl$が溶解する。

$$AgCl + 2NH_3 \rightleftharpoons \left[Ag(NH_3)_2\right]^+ + Cl^-$$

そのため、銀が沈殿として分離されず、ろ液側へ移動してしまう。

2.
問題の条件では NH_3が錯形成に不十分であり、銅は、 $Cu^{2+} + 2OH^- \rightarrow Cu(OH)_2$ として青色沈殿を生じる。

この状態でろ過すると、鉄沈殿$Fe(OH)_3$側へ$Cu(OH)_2$が混ざる可能性があり、純粋な鉄分離にならない。

3.
ろ液 F には、最初のろ過で残った酸が存在する。

そのため、錯形成に必要な NH_3量だけでは、まず酸の中和に NH_3が消費される。

$$NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$$

さらに、銅を錯イオン化するには遊離 NH_3が必要である。

したがって、錯イオンの係数だけで加える NH_3総量を決めることはできない。

解答 3

1.
十分過剰 NaOH を加えると、 $Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3$ の後、 $Al(OH)_3 + OH^- \rightarrow [Al(OH)_4]^-$ となり、Al はろ液 S へ移る。

一方、Fe は、 $Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3$ となり、沈殿 R として残る。

場所	対象金属種
沈殿 R	$Fe(OH)_3$
ろ液 S	$[Al(OH)_4]^-$

である。

2.
ろ液 S へ酸を少しずつ加えると、まず遊離OH^-が中和され、その後、 $[Al(OH)_4]^- + H^+ \rightarrow Al(OH)_3 + H_2O$ により白色沈殿が生じる。

さらに酸を過剰にすると、 $Al(OH)_3 + 3H^+ \rightarrow Al^{3+} + 3H_2O$ となり再溶解する。

3.
NH_3水では、NH_3と水の平衡によって生じるOH^-量が限られる。

また、通常条件では$Al(OH)_3$は過剰 NH_3水に溶解しない。

そのため、過剰 NaOH による$[Al(OH)_4]^-$形成を利用した Al/Fe 分離と同じ分離はできない。

解答 4

1.
観察結果を整理すると、

観察	対応する化学種
希 HCl で白色沈殿なし	Ag^{+}は存在しない
過剰 NH_3水で赤褐色沈殿	$Fe(OH)_3$生成、Fe^{3+}存在
ろ液が深青色にならない	Cu^{2+}は本問の条件では存在しない

したがって、この条件下では、 Fe^{3+} のみが存在すると判断される。

2.
現実試料では、濃度が低い場合や試薬条件が不足している場合、沈殿や色が観察できないことがある。

そのため、沈殿や色が見えないことだけで絶対不存在とは判断できない。

系統分析では、与えられた条件、試薬量、妨害物質の有無を合わせて判断する。

解答 5

1.
試料 A では、過剰 NaOH により、 $Fe^{3+} + 3OH^{-} \rightarrow Fe(OH)_3$ で赤褐色沈殿が残る。

また、ろ液中の Al は、 $Al(OH)_3 + OH^{-} \rightarrow [Al(OH)_4]^{-}$ として溶解している。

このろ液へ酸を少しずつ加えて遊離OH^{-}を中和すると、 $[Al(OH)_4]^{-} + H^{+} \rightarrow Al(OH)_3 + H_2O$ により白色沈殿が生じる。

したがって、白色沈殿は$Al(OH)_3$であり、元液にはAl^{3+}とFe^{3+}の両方が含まれていたと考えられる。

2.
試料 B で沈殿が残っただけでは、Al と Fe を分離したとはいえない。

NH_3水では $Al(OH)_3$も通常溶解せず、$Fe(OH)_3$との分離に利用できないためである。

また、別取とは同じ元試料から独立した試料を分けて、それぞれ別の操作を行うことである。

一方、同じ試料へ順番に試薬を加える場合は、前の操作で生じた物質や残留試薬の影響を受けるため、別取とは区別する。

解答 6

1.

$AgCl$はNH_3水によって、 $AgCl + 2NH_3 \rightleftharpoons \left[Ag(NH_3)_2\right]^+ + Cl^-$ となる。

希硝酸を加えると、 $NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$ により錯体が分解し、 $\left[Ag(NH_3)_2\right]^+ + 2H^+ + Cl^- \rightarrow AgCl + 2NH_4^+$ となる。

再び白色の$AgCl$沈殿が生じる。

この反応では、 $Ag : +1 \rightarrow +1$ であり、酸化還元反応ではない。

2.

「沈殿を取ればろ液を捨ててよい」という考えは誤りである。

系統分析では、沈殿だけでなくろ液にも別の金属イオンが残っている。

例えば、Ag^+を$AgCl$として分離した後のろ液には、Cu^{2+}やFe^{3+}が残っている。

そのため、ろ液も次の分離操作へ進める必要がある。

沈殿とろ液を別々の枝として追跡することで、金属イオンを正しく分離できる。

また、分析後の廃液は適切に処理する必要がある。