

**【溶解平衡とその応用】** 沈殿物が生成する化学反応

- 分別沈殿(沈殿分離法)
- 重量分析
- 沈殿滴定

溶解度の低い生成物(沈殿)が生じる化学反応は、重要な分析操作のひとつ。

**沈殿**

- 溶解度が十分に低い
- 十分に純粋
- 粒子が十分大きい

難溶性塩が固体として溶液中に共存する時の、わずかに溶けたイオンの積

Copyright: A.Asano 1

**溶解度積** solubility product

例:  $\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$   
 $K_{sp} = \text{[Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.0 \times 10^{-10}$

難溶性塩  
 $\text{BA} \rightleftharpoons \text{B}^+ + \text{A}^-$   
(固体)

$K = \text{[B}^+][\text{A}^-]$

ここで、 $a_{\text{BA}}$  は固体なので、定義により1であり、希薄溶液では活量係数がほぼ1であることから上式が成り立つ。

一般には  
 $\text{B}_n\text{A}_m \rightleftharpoons n\text{B}^{m+} + m\text{A}^{n-}$   $K_{sp} = \text{[B}^{m+}]^n \text{[A}^{n-}]^m$

例:  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$   $K_{sp} = 2 \times 10^{-12}$

Copyright: A.Asano 2

**溶解度と溶解度積**

溶解度: ①溶媒100gに対して溶解する溶質のグラム数  
 ②溶液100g中の溶質のグラム数  
 ③溶液1dm<sup>3</sup>中に溶解している溶質のグラム数

モルで表した溶解度から溶解度積を求めることが可能

例1  $\text{AgCl}$ が純水にある温度で  $1 \times 10^{-5}$  M溶けるとすると、  
 $K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1 \times 10^{-5} \times 1 \times 10^{-5} = 1 \times 10^{-10}$

例2  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ が純水にある温度で  $8 \times 10^{-5}$  M溶けるとすると、  
 $K_{sp} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = (16 \times 10^{-5})^2 \times 8 \times 10^{-5} = 2 \times 10^{-12}$

$\text{Ag}^+$ の濃度は $\text{CrO}_4^{2-}$ の2倍になることに注意

Copyright: A.Asano 3

$\text{AgCl}$ が純水に  $1 \times 10^{-5}$  M溶ける  
 $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ が純水に  $8 \times 10^{-5}$  M溶ける

$\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ の方が $\text{AgCl}$ に比べて8倍溶けやすい

$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1 \times 10^{-10}$   
 $K_{sp} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = 2 \times 10^{-12}$

溶解度積は $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ の方が $\text{AgCl}$ に比べて50倍小さい

異なる組成の塩が同じ温度で同じ溶媒にどちらが溶けやすいか?  
 を用いる方が便利

では溶解度積は、沈殿が生じるかどうかの判断に便利  
 沈殿が生じる  $\rightarrow$

Copyright: A.Asano 4

**沈殿の溶解度に影響する因子** ↑ : 溶解度を上げる ↓ : 溶解度を下げる

- 共通イオン効果 common ion effect ↓
- 異種イオン効果 diverse ion effect ↑
- 温度の影響 Temperature dependence ↑ ↓
- 溶媒の影響 solvent effect —
- 錯形成の影響 complex effect ↑
- pHの影響 pH dependence ↑ 酸性下

Copyright: A.Asano 5

**沈殿の溶解度に影響する因子 1** 共通イオン効果

実験:  $\text{BaSO}_4$  を  $\text{BaCl}_2$   $1.0 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup> 溶液に溶解する。

$\text{BaSO}_4$  水溶液  $\rightarrow$   $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$

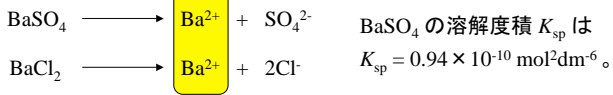
水

$\text{BaSO}_4$  水溶液  $\rightarrow$   $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cl}_2^-$ ,  $\text{Ba}^{2+}$

$\text{BaCl}_2$  水溶液  $1.0 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup> ?

$\text{BaSO}_4$  が溶解できる物質量は同じでしょうか?

Copyright: A.Asano 6



今、 $\text{BaCl}_2$  溶液中に  $\text{BaSO}_4$  を溶解した時、 $\text{BaSO}_4$  が溶解した濃度を  $x [\text{mol dm}^{-3}]$  とおくと、溶解度積の定義により、

$$K_{\text{sp}}(\text{BaSO}_4) = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 0.94 \times 10^{-10} = (1.0 \times 10^{-3} + x) \times x$$

$$(1.0 \times 10^{-3} + x) \times x = 0.94 \times 10^{-10}$$

$$x^2 + 10^{-3}x - 0.94 \times 10^{-10} = 0$$

$$x = \frac{-10^{-3} \pm \sqrt{10^{-6} + 4 \times 0.94 \times 10^{-10}}}{2} \Rightarrow \frac{-10^{-3} + 10^{-3} \sqrt{1 + 4 \times 0.94 \times 10^{-4}}}{2}$$

$$\approx \frac{-10^{-3} + 10^{-3} \times 1.000188}{2} = \frac{1.88 \times 10^{-7}}{2} = 0.94 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$$

別解  $(1.0 \times 10^{-3} + x) \times x$  が  $10^{-10}$  になるためには  $x \ll$    
  $\approx$    $\therefore x \approx 0.94 \times 10^{-7}$

$\text{BaSO}_4$  が溶けることができるモル濃度は、 $0.94 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$  である。

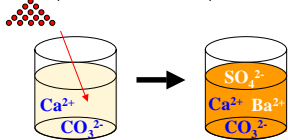
水には  $\sqrt{K_{\text{sp}}} = 0.97 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  溶けるので、 $\text{BaCl}_2$  の  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  溶液には水の時に比べて約 1/100 しか溶けていないことがわかる。

ただし例外もあり、陽イオンが過剰に存在する陰イオンと可溶性錯体を生成すると、逆に溶解度が上がることもある。

沈殿の溶解度に影響する因子 2

異種イオン効果

$\text{BaSO}_4$  が溶解できる物質量は同じ？



希薄：活量係数  $f = 1$  と近似  
 他のイオン種が存在すると、

$\text{CaCO}_3$  水溶液

$K_{\text{sp}}(\text{BaSO}_4) = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$  活量で表される

熱力学的溶解度積  $K_{\text{sp}}^\circ(\text{BaSO}_4)$  希薄:  $K_{\text{sp}}^\circ(\text{BaSO}_4) = K_{\text{sp}}(\text{BaSO}_4)$

では、 $K_{\text{sp}}^\circ \neq K_{\text{sp}}$  の時はどうなるでしょう。

$K_{\text{sp}}(\text{BaSO}_4) = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] \neq K_{\text{sp}}^\circ(\text{BaSO}_4) =$

$K_{\text{sp}}^\circ(\text{BaSO}_4) =$    $=$

$[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = \frac{K_{\text{sp}}^\circ(\text{BaSO}_4)}{\text{分母}} = K_{\text{sp}}(\text{BaSO}_4)$

共存塩濃度が高いと、分母の  が 1 より小さくなる  
 $\Rightarrow K_{\text{sp}}$  が大きくなる  $=$  。

沈殿の溶解度に影響する因子 3

温度の影響

通常、温度を上げると塩はより溶ける。(吸熱反応)

溶解度が増加 = 溶解度積の増加

例  $\text{AgCl}$  :

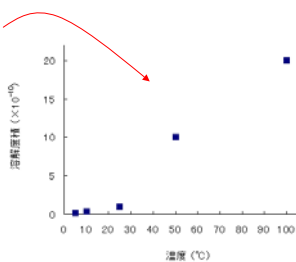
$K_{\text{sp}}(5^\circ\text{C}) = 2 \times 10^{-11}$ ,  $K_{\text{sp}}(10^\circ\text{C}) = 4 \times 10^{-11}$ ,

$K_{\text{sp}}(25^\circ\text{C}) = 1 \times 10^{-10}$ ,  $K_{\text{sp}}(50^\circ\text{C}) = 1 \times 10^{-9}$ ,

$K_{\text{sp}}(100^\circ\text{C}) = 2 \times 10^{-9}$

ただし、温度を上げると溶解度が下がる化合物もある。(例:  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  など)

注意:  $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  は増加します。



沈殿の溶解度に影響する因子 4

溶媒の影響

通常は水溶液 ( 溶媒) を考えます。

大半の無機化合物  $\longrightarrow$  イオン性  $\longrightarrow$   溶媒に良く溶ける

非イオン性化合物や非極性有機化合物  $\longrightarrow$   溶媒に溶ける

溶媒【例: エチルアルコール ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ )】

定量分析など

水の場合、良く溶けてしまう目的の沈殿物の溶解度を下げするために、水-エチルアルコール混合溶媒を用いることもある。

欠点: 他の成分の溶解度も下がるので、目的沈殿物が汚染される可能性が高くなる。

**沈殿の溶解度に影響する因子 5**      **錯形成の影響**

沈殿物が、その構成イオン種と錯イオンを形成するリガンドを含む溶液内に存在する時

例: チオ硫酸イオンを含む溶液が固体の塩化銀と平衡にある時

チオ硫酸イオンを含む溶液中での塩化銀の溶解度は?

$$\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \quad K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

$$\text{Ag}^+ + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$$

解離定数

$$K_d = \frac{[\text{Ag}^+][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2}{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}]}$$

錯イオンの生成定数の逆  $\beta_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}]}{[\text{Ag}^+][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2}$

Copyright: A.Asano 13

$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$ が $1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ の水溶液中でAgClの沈殿の溶解度(モル) [Cl<sup>-</sup>]を求めると良い。

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1 \times 10^{-10} \quad \text{①} \quad [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ M} \quad \text{③}$$

$$K_d = \frac{[\text{Ag}^+][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2}{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}]} = 3 \times 10^{-14} \quad \text{②}$$

AgClの溶解で生じる銀(I)イオンと塩化物イオンは同量であるが、銀(I)イオンはチオ硫酸イオンにより錯体を生成するので、その分減る。

$$\rightarrow \beta_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}]}{[\text{Ag}^+][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2} = 3.3 \times 10^{13}$$

$$[\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}]$$

$$[\text{Cl}^-] = [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}] \quad \text{④}$$

$$\text{Ag}^+ + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$$

上記錯体の生成反応は $10^{13}$ と非常に大きいので、錯体生成に寄与していない残りの銀(I)イオンは無視可能。

Copyright: A.Asano 14

溶解度を求める → 塩化物イオンの存在量を求める

②③④から

$$K_d = \frac{[\text{Ag}^+][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2}{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}]} = \frac{[\text{Ag}^+] \times (1.0 \times 10^{-2})^2}{[\text{Cl}^-]} = 3 \times 10^{-14}$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{3 \times 10^{-14} [\text{Cl}^-]}{(1.0 \times 10^{-2})^2} \quad \text{⑤} \quad \text{①より} \quad [\text{Ag}^+] = 1 \times 10^{-10} / [\text{Cl}^-] \quad \text{⑥}$$

⑤、⑥より

$$\frac{3 \times 10^{-14} [\text{Cl}^-]}{(1.0 \times 10^{-2})^2} = \frac{1.0 \times 10^{-10}}{[\text{Cl}^-]} \quad \therefore [\text{Cl}^-]^2 = \frac{1.0 \times 10^{-10} \times 1.0 \times 10^{-4}}{3 \times 10^{-14}} = \frac{1}{3}$$

$$[\text{Cl}^-] = 0.58 \text{ M} = 0.6 \text{ M}$$

Copyright: A.Asano 15

AgClは0.6M溶ける。 $K_{sp}$ からは、 $10^{-5} \text{ M}$ となるので、0.01Mのチオ硫酸イオンが存在するだけでAgClの溶解度が6万倍増加したことになる。

$$[\text{Ag}^+] = K_{sp} \times \left( \frac{1}{[\text{Cl}^-]} + \beta_1 + \beta_2[\text{Cl}^-] + \beta_3[\text{Cl}^-]^2 + \beta_4[\text{Cl}^-]^3 \right)$$

$K_{sp} = 1.0 \times 10^{-10}$ ,  $\log \beta_1 = 2.9$ ,  $\log \beta_2 = 4.7$ ,  $\log \beta_3 = 5.0$ ,  $\log \beta_4 = 5.9$

次ページの補遺参照

AgClは、過剰にCl<sup>-</sup>イオンが存在するとAgCl<sub>2</sub><sup>-</sup>、AgCl<sub>3</sub><sup>2-</sup>、AgCl<sub>4</sub><sup>3-</sup>が生成し、AgClの溶解度が増す現象を起こす。

Copyright: A.Asano 16

補遺

$$[\text{Ag}^+] = K_{sp} \times \left( \frac{1}{[\text{Cl}^-]} + \beta_1 + \beta_2[\text{Cl}^-] + \beta_3[\text{Cl}^-]^2 + \beta_4[\text{Cl}^-]^3 \right)$$

$K_{sp} = 1.0 \times 10^{-10}$ ,  $\log \beta_1 = 2.9$ ,  $\log \beta_2 = 4.7$ ,  $\log \beta_3 = 5.0$ ,  $\log \beta_4 = 5.9$

Cl<sup>-</sup> 可溶性錯体の生成  
 $\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{AgCl}_2^-$ ,  $\text{AgCl}_3^{2-}$ ,  $\text{AgCl}_4^{3-}$ , .....

$$C_T = [\text{Ag}^+] + [\text{AgCl}] + [\text{AgCl}_2^-] + [\text{AgCl}_3^{2-}] + [\text{AgCl}_4^{3-}]$$

$$= [\text{Ag}^+] + K_1 [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] + K_1 K_2 [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]^2 + K_1 K_2 K_3 [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]^3 + K_1 K_2 K_3 K_4 [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]^4$$

Complex Formation の p.13 を参照。

$$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl} \quad \rightarrow K_1 = \frac{[\text{AgCl}]}{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}$$

$$\text{AgCl} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl}_2^- \quad \rightarrow K_2 = \frac{[\text{AgCl}_2^-]}{[\text{AgCl}][\text{Cl}^-]} = \frac{[\text{AgCl}_2^-]}{K_1 [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]^2}$$

Copyright: A.Asano 17

**沈殿の溶解度に影響する因子 6**      **pHの影響 (1)**

弱酸の塩の溶解度は溶液のpHに依存します。

酸性下では水素イオンが陰イオンと結合するため溶解度が増加

シュウ酸塩、硫化物、水酸化物、炭酸塩、リン酸塩

$$\text{MA}_n \rightleftharpoons \text{M}^{n+} + n\text{A}^- \quad K_{sp} = [\text{M}^{n+}][\text{A}^-]^n$$

減る

$$\text{H}^+ + \text{A}^- \rightleftharpoons \text{HA} \quad K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

[A<sup>-</sup>]が減るが、 $K_{sp}$ は一定であるので、溶解度が増し、[M<sup>n+</sup>]が増大する。

Copyright: A.Asano 18

A<sup>-</sup>の全濃度を C<sub>a</sub> とおくと、 C<sub>a</sub> = [HA] + [A<sup>-</sup>] となるので

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \Rightarrow C_a = \left( \frac{[H^+]}{K_a} + 1 \right) \cdot [A^-]$$

$$\alpha = \frac{C_a}{[A^-]} = \frac{K_a + [H^+]}{K_a} \Rightarrow K_{sp} = [M^{n+}][A^-]^n = [M^{n+}] \frac{C_a^n}{\alpha^n}$$

pHが指定されると計算可能

α は 1 より大きいので、  
K<sub>eff</sub> は K<sub>sp</sub> より大きくなる

$$K_{eff} \equiv [M^{n+}][A^-]^n$$

酸性下での溶解度積

$$\alpha^n K_{sp} = [M^{n+}]C_a^n = K_{eff}$$

K<sub>eff</sub>: 有効溶解度積 (条件付溶解度積)

Copyright: A. Asano 19

例1: pH=3.0のHCl溶液中でのCaF<sub>2</sub>のモル溶解度を求めよ。ただし、CaF<sub>2</sub>についてK<sub>sp</sub>=4×10<sup>-11</sup>であり、HFについてはK<sub>a</sub>=6×10<sup>-4</sup>を用いよ。

$$\alpha = \frac{C_a}{[A^-]} = \frac{K_a + [H^+]}{K_a} = \frac{6 \times 10^{-4} + 10^{-3}}{6 \times 10^{-4}} = 2.7$$

CaF<sub>2</sub> ⇌ Ca<sup>2+</sup> + 2F<sup>-</sup> なので、 α<sup>n</sup>K<sub>sp</sub> = [M<sup>n+</sup>]C<sub>a</sub><sup>n</sup> = K<sub>eff</sub> より

$$K_{eff} = \alpha^2 K_{sp} = 2.7^2 \times 4 \times 10^{-11} = 2.9 \times 10^{-10} \quad n=2$$

CaF<sub>2</sub>のモル溶解度を s とおくと、[Ca<sup>2+</sup>] = s であり、[F<sup>-</sup>] = 2s から、

$$K_{eff} = s \cdot (2s)^2 = 4s^3 = 2.9 \times 10^{-10}$$

∴ CaF<sub>2</sub>のpH=3.0におけるモル溶解度 s は

$$s = \sqrt[3]{\frac{2.9 \times 10^{-10}}{4}} = 4.2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Copyright: A. Asano 20

pHの影響 (2)      二塩基酸 H<sub>2</sub>A の場合

$$H_2A \rightleftharpoons H^+ + HA^- \quad K_{a1} = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]}$$

$$HA^- \rightleftharpoons H^+ + A^{2-} \quad K_{a2} = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]}$$

$$H_2A \rightleftharpoons 2H^+ + A^{2-} \quad K_a = K_{a1}K_{a2} = \frac{[H^+]^2[A^{2-}]}{[H_2A]}$$

A<sup>2-</sup>の全濃度を C<sub>a</sub> とおくと、  
C<sub>a</sub> = [H<sub>2</sub>A] + [HA<sup>-</sup>] + [A<sup>2-</sup>]

$$C_a = \left( \frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + 1 \right) \cdot [A^{2-}]$$

$$\alpha_2 = \frac{C_a}{[A^{2-}]} = \frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + 1$$

$$\alpha_2 K_{sp} = [M^{2+}]C_a = K_{eff}$$

ただし、  
MA ⇌ M<sup>2+</sup> + A<sup>2-</sup>  
K<sub>sp</sub> = [M<sup>2+</sup>][A<sup>2-</sup>]

Copyright: A. Asano 21

例2: pH=3.0のHCl溶液中でのCaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>のモル溶解度を求めよ。ただし、CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>についてK<sub>sp</sub>=2×10<sup>-9</sup>であり、シュウ酸H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>については、pK<sub>a1</sub>=1.37、pK<sub>a2</sub>=3.81を用いよ。

二塩基酸なので、

$$\alpha_2 = \frac{C_a}{[A^{2-}]} = \frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + 1 = \frac{10^{-6}}{10^{-1.37} \times 10^{-3.81}} + \frac{10^{-3}}{10^{-3.81}} + 1 = 7.6$$

CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ⇌ Ca<sup>2+</sup> + C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> なので、 α<sub>2</sub>K<sub>sp</sub> = [M<sup>2+</sup>]C<sub>a</sub> = K<sub>eff</sub> より

$$K_{eff} = \alpha_2 K_{sp} = 7.6 \times 2 \times 10^{-9} = 1.5 \times 10^{-8}$$

CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>のモル溶解度を s とおくと、[Ca<sup>2+</sup>] = s、[C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>] = s から、

$$K_{eff} = s^2 = 1.5 \times 10^{-8} \quad \therefore \text{CaC}_2\text{O}_4 \text{のpH=3.0におけるモル溶解度 } s \text{ は}$$

$$s = \sqrt{1.5 \times 10^{-8}} = 1.2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Copyright: A. Asano 22

分別沈殿 (沈殿分離法)

沈殿が生じる ⇨ 溶液内のイオン積 > K<sub>sp</sub>

溶解度が低い ⇨ K<sub>sp</sub>が小さい ⇨ 上式が容易に達成される。

2種類のイオンが、ある試薬と反応して異なる溶解度の沈殿を生じる時、溶解度の低い方の沈殿物は、より低い試薬濃度で生じると予想される。

分別沈殿 (fractional precipitation)

溶解度の大きい化合物を沈殿させずに、溶解度の小さい化合物だけ沈殿させることが可能。

Copyright: A. Asano 23

分別沈殿 (沈殿分離法)

例: II 属金属の硫化物とIV 属金属の硫化物の分別沈殿

II 属金属	IV 属金属
Cu <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Bi <sup>3+</sup> , etc.	Ni <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Zn <sup>3+</sup>

酸性下で硫化物が沈殿する (II 属)、沈殿しない (IV 属)

硫化物を沈殿させるのに通常、H<sub>2</sub>Sガスを溶液中に飽和させて用いる。今、強酸性溶液中で、硫化物を沈殿させるとすると、

$$H_2S \rightleftharpoons HS^- + H^+ \quad K_{a1} = 1 \times 10^{-7}$$

$$HS^- \rightleftharpoons S^{2-} + H^+ \quad K_{a2} = 1 \times 10^{-15}$$

二塩基酸

Copyright: A. Asano 24

二塩基酸なので  $\alpha_2 = \frac{C_a}{[A^{2-}]} = \frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + 1$  を用いる。 p.21

強酸性下ではH<sub>2</sub>Sの解離が抑えられる。  
 $C_a = [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}] \approx [H_2S]$

さらに  $K_{a1} K_{a2} \ll K_{a2}, 1$  から、  
 $[H_2S] =$  [H<sub>2</sub>S] =

H<sub>2</sub>Sの飽和溶液は、 $[H_2S] = 0.1M$  である。よって、  
 $[S^{2-}] =$  [S<sup>2-</sup>]  $=$  [S<sup>2-</sup>]  $= \frac{10^{-23}}{[H^+]^2}$  pHにより[S<sup>2-</sup>]が増減する。

II 属金属のPb<sup>2+</sup>が0.005M、IV属金属のMn<sup>2+</sup>を0.005M含む溶液を0.30M HCl酸性下でH<sub>2</sub>Sを飽和させた時にどちらが沈殿するか？

Copyright: A. Asano 25

$[S^{2-}] = \frac{10^{-23}}{[H^+]^2}$  ①  $K_{sp}(PbS) = 3 \times 10^{-28}$  ②  $K_{sp}(MnS) = 1 \times 10^{-16}$  ③

①②より 沈殿!  
 $[Pb^{2+}][S^{2-}] = [Pb^{2+}] \times \frac{10^{-23}}{[H^+]^2} =$  [S<sup>2-</sup>]  $= 6 \times 10^{-25} \gg 3 \times 10^{-28} \equiv K_{sp}(PbS)$

①③より  
 $[Mn^{2+}][S^{2-}] = [Mn^{2+}] \times \frac{10^{-23}}{[H^+]^2} =$  [S<sup>2-</sup>]  $= 6 \times 10^{-25} \ll 1 \times 10^{-16} \equiv K_{sp}(MnS)$

IV属金属が硫化物として沈殿するためには、  
[S<sup>2-</sup>]  $\gg 1 \times 10^{-16} \equiv K_{sp}(MnS)$  とするには、[H<sup>+</sup>] << 2 × 10<sup>-5</sup>

アルカリ性になるとIV属金属が硫化物として沈殿する。しかし、もちろんII属金属も沈殿する。

Copyright: A. Asano 26

重量分析

目的成分を純粋な化合物あるいは単体として分離してその質量を測定する定量法。

- 沈殿物の生成: コロイド
- 沈殿物の生成過程: 粒度
- 沈殿物の純度: 共同沈殿
- 均一沈殿法

Copyright: A. Asano 27

沈殿の生成とその性質

1 コロイド ——— イオンから沈殿を生成させる  $M^+ + R^- \rightleftharpoons MR$  塩

2 生成過程  $[M^+][R^-] > K_{sp}$  { 沈殿は、重力の作用により容器の底に沈降する。

3 純度 ある程度の大きさが必要

イオン: 0.1 nm (10<sup>-10</sup>m) → コロイド: 10<sup>-3</sup>~0.1μm (10<sup>-9</sup>~10<sup>-7</sup> m)

(M) ↔ (R) くつつく

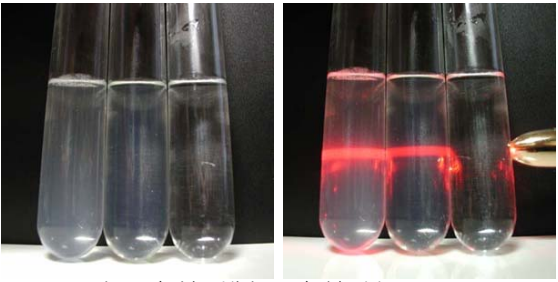
	イオン	コロイド	混濁液
大きさ	10 <sup>-10</sup> m	10 <sup>-9</sup> ~10 <sup>-7</sup> m	10 <sup>-6</sup> m
重力の作用	なし	なし(遠心分離で沈降)	あり
ろ過	×	△(限外ろ過膜なら○)	○
電荷	+, - は等しい	全ての粒子が+か-	なし
チンダル現象	示さない	示す	示さない

Copyright: A. Asano 28

John Tyndall (1820年~1893年) イギリスの物理学者

Tips

1868年に微粒子による光の散乱(チンダル現象)を発見し、それによって空が青色を呈することを説明した。



左: レーザーをあてる前 右: レーザーをあてたところ  
 試験管の中身... 左: 石けん水 中: 家庭用油汚れ洗剤 右: 水

Copyright: A. Asano <http://home4.highway.ne.jp/moriryo/ExpClass/Chindal/Chindal.htm> 29

コロイド粒子の特徴

10<sup>-10</sup>m 10<sup>-9</sup> ~ 10<sup>-7</sup> m

Cl<sup>-</sup> Ag<sup>+</sup> Ag<sup>+</sup> Ag<sup>+</sup> (M) ↔ (R) AgCl AgCl AgCl

↓ くつつく ↓

安定化 10個 100個 10<sup>-9</sup>m

格子イオンと共通のイオンが多量にあるとコロイド表面に共通イオンが吸着(静電的結合)

500+500のイオン

10<sup>-6</sup> m以上 AgCl ↓

沈殿(ろ過)

ultra filtration (限外ろ過膜法) 微細な穴の半透膜の両端に溶液、溶媒を置くとおこる浸透圧差に打ち勝つように溶液側から圧力【~10気圧】をかけてろ過(イオンの場合には逆浸透圧法【100気圧以上】)

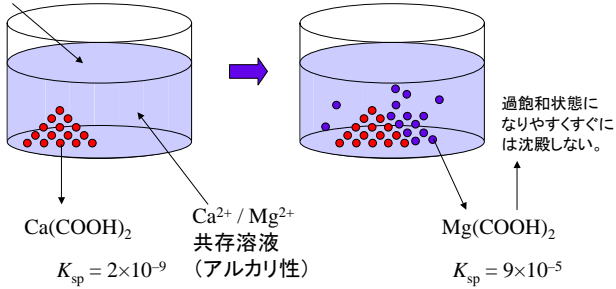
Copyright: A. Asano 30



c) 後期沈殿 (post-precipitation)

主沈殿が生成したあとに、母液中に放置しておくと、二次成分が沈殿することがある。これを後期沈殿(後洗)という。

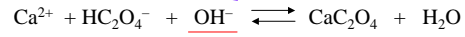
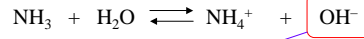
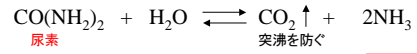
シュウ酸を入れる



均一沈殿法 (homogeneous precipitation)

沈殿剤を溶液中で化学反応により生成する方法

【例1】



pH= 2 ~ 4

pH= 4 ~ 10 → HC<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup> → C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>

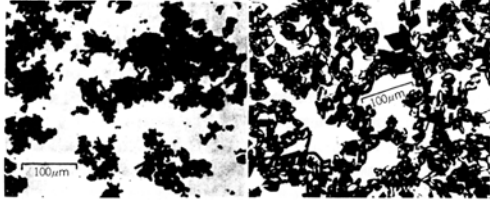
100°C付近で反応が劇的に起こる。

温度を下げるとOH<sup>-</sup>が無くなり反応は止まる。

【例2】

硫酸を用いた時のPbSO<sub>4</sub>

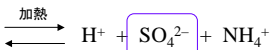
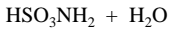
均一沈殿法のPbSO<sub>4</sub>



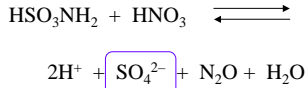
a) 通常の方法による硫酸鉛の沈殿 (J. E. Koles, P. A. Shimmers, W. F. Wagner, Talanta, 12 (1965) 297よりPergamonPressの許可を得て転載)

b) 均質沈殿法による硫酸鉛の沈殿 (J. E. Koles, P. A. Shimmers, W. F. Wagner, Talanta, 12 (1965) 297よりPergamonPressの許可を得て転載)

スルファミン酸



硝酸(HNO<sub>3</sub>)存在下ではさらに



沈殿滴定法 (precipitation titration) 容量分析

≈ 銀滴定 (argentimetry)

why?

他の沈殿生成反応では、(直接沈殿滴定では特に) 適当な指示薬がない、希薄溶液中での沈殿生成速度が遅い、共沈の影響を除去できない。

AgClの沈殿滴定

例: 0.1MのNaCl水溶液 50.0mlに 0.1MのAgNO<sub>3</sub>水溶液を滴下する。

[AgNO<sub>3</sub>] - [Cl<sup>-</sup>] 沈殿滴定曲線

b) 当量点前までのpCl

a) 滴定前のpCl = -log [Cl<sup>-</sup>]

沈殿反応が完全に起きる。

[Cl<sup>-</sup>] = -log 0.1 = 1.0

[Cl<sup>-</sup>] + [AgCl]<sub>solid</sub> =

[Cl<sup>-</sup>] + [AgCl]<sub>solid</sub> =  ⇒ [AgCl]<sub>solid</sub>が滴下したAgNO<sub>3</sub>の濃度に等しいとすれば、  $V_{AgNO_3} < 50$

[Cl<sup>-</sup>] =  - [AgCl]<sub>solid</sub> =   $\frac{V_{AgNO_3} \times 0.1}{V_{AgNO_3} + 50} = \frac{(50 - V_{AgNO_3}) \times 0.1}{V_{AgNO_3} + 50}$

pCl =

c) 当量点でのpCl

$K_{sp} = [Ag^+][Cl^-] = [Cl^-]^2 = 1.0 \times 10^{-10} \Rightarrow [Cl^-] = 1.0 \times 10^{-5}, pCl = 5.0$

d) 当量点以降のpCl

AgNO<sub>3</sub>の滴下によりAg<sup>+</sup>の濃度が増加するので、当量点以降の[Ag<sup>+</sup>]は、

$K_{sp}$ から[Cl<sup>-</sup>]を求めるために、まず[Ag<sup>+</sup>]を求める。

[Ag<sup>+</sup>] + [AgCl]<sub>solid</sub> =

$V_{AgNO_3} > 50$

$[Ag^+] + \frac{50 \times 0.1}{V_{AgNO_3} + 50} = \frac{V_{AgNO_3} \times 0.1}{V_{AgNO_3} + 50}$  ← 当量点以降は[Cl<sup>-</sup>]が無視できるので、b)で出てきた式で[Cl<sup>-</sup>]を無視すれば、

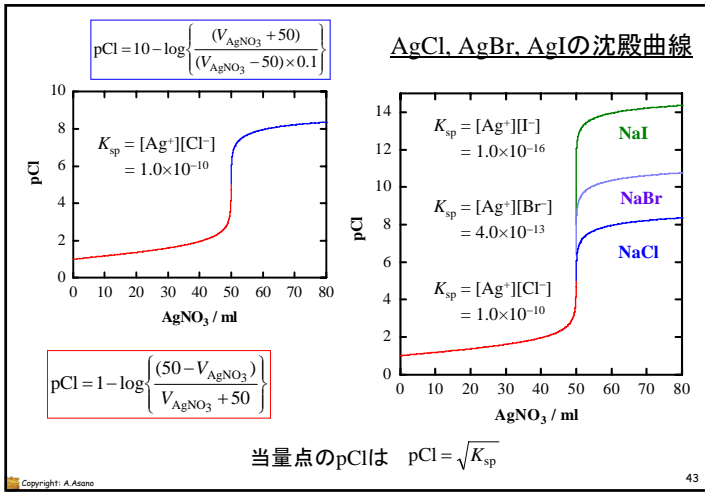
$[Cl^-] + [AgCl]_{solid} = \frac{50 \times 0.1}{V_{AgNO_3} + 50} \approx [AgCl]_{solid}$   $V_{AgNO_3} > 50$

$[Ag^+] = \frac{(V_{AgNO_3} - 50) \times 0.1}{V_{AgNO_3} + 50}$

$[Cl^-] = \frac{(V_{AgNO_3} + 50) \times 1.0 \times 10^{-10}}{(V_{AgNO_3} - 50) \times 0.1}$

$K_{sp} = [Ag^+][Cl^-] = 1.0 \times 10^{-10}$  より

pCl =



**沈殿滴定の終点指示法 [例1: モール(Mohr)法]**

$K_2CrO_4$ 溶液をNaCl溶液に少量加える。

AgCl (白)  $K_{sp} = 1.0 \times 10^{-10}$   
 溶解度 =  $1.0 \times 10^{-5}$  M

Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> (茶褐色)  $K_{sp} = 2.0 \times 10^{-12}$   
 溶解度 =  $8.4 \times 10^{-5}$  M

当量点までは溶解度の低いAgClが沈殿するが、当量点を少し超えて、[Ag<sup>+</sup>]が増加して $K_{sp}$ を超えると、Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>が沈殿し、白い沈殿に、茶褐色の沈殿が混ざる。

当量点

Copyright: A. Asano 44

**【モール法[有色沈殿法]の注意点】**

- 終点はわずかに当量点を越える。
- pHは7~10に設定する。酸性ではCrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>ではなく、Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>になり、pHが10を超えるとAg<sup>+</sup>がAg<sub>2</sub>Oで沈殿する。
- AgIとAgSCNには使えない。これらの沈殿がAg<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>を吸着するため、終点以前に着色する。

**例2: 吸着指示薬法 (Fajan法: ファヤンス法)**

蛍光性色素の陰イオンのハロゲン化銀に対する吸着反応を利用する。

当量点前 黄緑

当量点後 赤

フルオレセイン

Copyright: A. Asano 45

**例3: 有色錯体法 (Volhard法: フォルハルト法)**

硫酸アンモニウム鉄(Ⅲ)12水和物 Fe(NH<sub>4</sub>)(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 12H<sub>2</sub>Oを加え、AgをKSCNで滴定する。

滴定反応:  $Ag^+ + SCN^- \rightarrow AgSCN \downarrow$

終点:  $Fe^{3+} + SCN^- \rightarrow Fe(SCN)^{2+}$  赤

多くの陰イオンはAgと沈殿物を形成するので、逆滴定により、塩化物イオンを間接的に定量できる(酸性)利点もある。

過剰にAgNO<sub>3</sub>を加えてAgBr, AgIを沈殿させた後に、残りの溶液中のAgイオンを定量。または沈殿を分別して硝酸に溶かしてその[Ag<sup>+</sup>]を定量。

Copyright: A. Asano 46