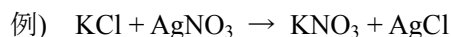


＜溶解度の差を利用した遷移金属元素の陰イオン交換＞

複分解: 2種の化合物が成分を交換して、新たに2種の化合物を生じる $AB + CD \rightarrow AD + CB$ 型の化学反応



目的: 化合物間の溶解度の差を利用して、複分解により、陰イオン交換を行なう

＜沈殿平衡の基本原則について＞

水に難溶性の塩 $B_m A_n$ (m, n は価数) を飽和にさせた時、固体状態の $B_m A_n(\text{Solid})$ と溶液中の B^{n+} と A^{m-} との間に平衡が成立する。



ここで固相と液相の化学ポテンシャル(μ)は

$$\mu_{[B_m A_n(\text{Solid})]} = \mu_{[B_m A_n(\text{Solid})]}^0 + RT \ln a_{[B_m A_n(\text{Solid})]} \quad (1)$$

$$\mu_{[mB^{n+} + nA^{m-}]} = \mu_{[mB^{n+} + nA^{m-}]}^0 + RT \ln a_{[mB^{n+} + nA^{m-}]} \quad (2)$$

* a は活量、 μ^0 は標準化学ポテンシャルを示す。

$B_m A_n(\text{Solid}) \rightleftharpoons mB^{n+} + nA^{m-}$ であるとき(溶解平衡)、固相と液相の化学ポテンシャル(μ)は等しい。

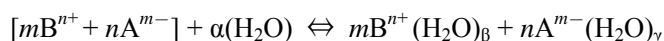
$$\mu_{[B_m A_n(\text{Solid})]} = \mu_{[mB^{n+} + nA^{m-}]} \quad (3)$$

$a_{[mB^{n+} + nA^{m-}]} = 1$ であるため、(2)と(3)より、

$$a_{[mB^{n+} + nA^{m-}]} = \exp\left(\frac{\mu_{[B_m A_n(\text{Solid})]}^0 - \mu_{[mB^{n+} + nA^{m-}]}^0}{RT}\right) \quad (4)$$

* $\mu_{[B_m A_n(\text{Solid})]}^0$ と $\mu_{[mB^{n+} + nA^{m-}]}^0$ は物質に固有の定数で、一定温度では $a_{[mB^{n+} + nA^{m-}]}$ は沈殿の量に無関係である。

つまり、溶解した難溶性の塩 $B_m A_n$ は極めて低濃度であり、完全解離している。



$B_m A_n$ の沈殿が存在する限り、 $a_{[mB^{n+} + nA^{m-}]}$ は一定であるので、 $a_{[mB^{n+}]}$ と $a_{[nA^{m-}]}$ の積も一定になる。熱力学的溶解度積(K'_{sp})は

$$\begin{aligned} K'_{sp} &= a_{[mB^{n+}]} \cdot a_{[nA^{m-}]} \\ &= [B^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n \end{aligned} \quad (5)$$

K'_{sp} は温度が一定であれば、難溶性の塩に固有の定数である。

例) 低溶解度のAgClと高溶解度のKCl場合

- AgClを水に溶かすと、溶解したAgClの濃度は、極めて低く、水の活量 $a(\text{H}_2\text{O}) = 1$ と置くことができるので、解離したイオン種の活量の積は一定になる。
- 溶解度が高いKClなどの無機塩の場合は $a(\text{H}_2\text{O}) = 1$ とおくことができない。
- 塩化第二水銀などのように溶解度が低くても水溶液中で解離しにくい化合物ではイオン種の活量の積は一定値にならない。

イオンの濃度積($[B^{n+}]^m[A^{m-}]^n$) < 溶解度積($[S_{B_mA_n}]$)の時 → 沈殿は生じない。

イオンの濃度積($[B^{n+}]^m[A^{m-}]^n$) > 溶解度積($[S_{B_mA_n}]$)の時 → 沈殿を生じる

(5)式を活量係数(γ_{\pm})を用いて表すと

$$K_{sp}([mB^{n+} + nA^{m-}]) = [B^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n \cdot \gamma^2$$

ここで、 $K'_{sp}([mB^{n+} + nA^{m-}]) = [B^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n$ とおくと、

$$K_{sp}([mB^{n+} + nA^{m-}]) = K'_{sp}([mB^{n+} + nA^{m-}]) \cdot \gamma^2$$

となり、 K_{sp} を濃度溶解度積という。

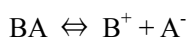
イオン濃度が希薄であり、平均活量係数(γ_{\pm})が1に近似できるとき、

$$K_{sp}([mB^{n+} + nA^{m-}]) = K'_{sp}([mB^{n+} + nA^{m-}])$$

(溶解度と溶解度積)

難溶性の塩 B_mA_n の溶解度を S で示すと、濃度溶解度積(K_{sp})との関係は以下の関係がある。

(1) B_mA_n ($m = n = 1$)型(BA)



$[B^+] = [A^-] = S$ であるから、

$$K_{sp}(BA) = [B^+][A^-] = S^2$$

(2) B_mA_n 型



$[B^{n+}] = mS$ 、 $[A^{m-}] = nS$ であるため、

$$K_{sp}(B_mA_n) = [B^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n = (mS)^m \cdot (nS)^n = m^m \cdot n^n \cdot S^{m+n}$$

* (2)型では異なる荷電型の難溶性の塩の溶解度を溶解度積の値から直接比較できない。

TABLE The thermodynamic solubility product of the inorganic compounds at 298 K.

Salt	K_{sp}	Salt	K_{sp}	Salt	K_{sp}
AgCl	1.7×10^{-10}	Ca(OH) ₂	7.9×10^{-16}	Fe(OH) ₂	4.8×10^{-17}
AgBr	5.3×10^{-13}	CaSO ₄	3.7×10^{-5}	HgS	6.4×10^{-53}
AgI	8.5×10^{-17}	CaC ₂ O ₄	2.6×10^{-9}	Mg(OH) ₂	5.7×10^{-12}
AgSCN	1.0×10^{-12}	CdS	1.4×10^{-29}	Mn(OH) ₂	2.0×10^{-13}
Ag ₂ CrO ₄	1.1×10^{-12}	Cd(OH) ₂	5.3×10^{-15}	NiS	1.1×10^{-21}
Ag ₂ C ₂ O ₄	1.1×10^{-11}	CuS	1.3×10^{-36}	PbF ₂	1.1×10^{-7}
BaCO ₃	2.6×10^{-9}	CuCl	1.7×10^{-7}	Pb(OH) ₂	1.4×10^{-20}
BaSO ₄	1.1×10^{-10}	CuI	1.3×10^{-12}	PbSO ₄	1.8×10^{-8}
BaC ₂ O ₄	2.0×10^{-8}	CuC ₂ O ₄	4.4×10^{-10}	PbS	8.8×10^{-29}
CaCO ₃	5.0×10^{-9}	Fe(OH) ₃	2.7×10^{-39}	ZnS	2.9×10^{-25}

(共通イオン効果)

: 難溶性塩の溶解度はその構成イオンと共通のイオンを加えることによって、著しく減少する現象。

例) 硫酸イオンを含む水溶液中での硫酸バリウム(BaSO_4)の溶解度

純水中の BaSO_4 の溶解度を S とすると、希薄溶液であるので、 BaSO_4 の $\gamma_{\pm}=1$ とおくことができる。

$$K_{\text{sp}}(\text{BA}) = [\text{B}^+][\text{A}^-] = S^2 \quad \text{より、}$$

$$K_{\text{sp}}(\text{BaSO}_4) = K'_{\text{sp}}(\text{BaSO}_4) = S^2$$

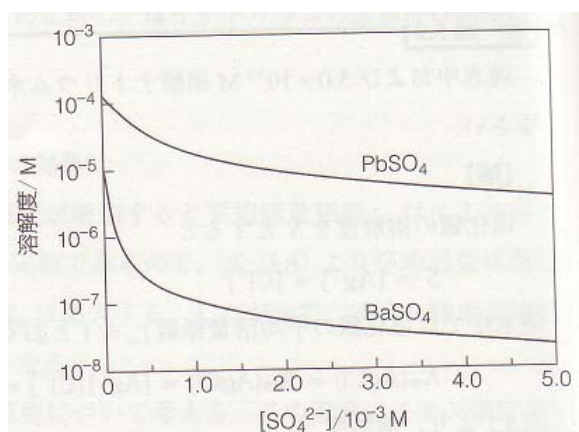
となる。 B Mの Na_2SO_4 水溶液中での BaSO_4 の溶解度を S' とすると

$$K_{\text{sp}}(\text{BaSO}_4) = K'_{\text{sp}}(\text{BaSO}_4) / \gamma_{\pm}^2 = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = S'(S'+B)$$

→ 活量の効果よりも共通イオン効果の方がはるかに大きいので、常に $S > S'$ が成立。

SO_4^{2-} イオンを化学量論よりも少し過剰に加えると、共通イオン効果によって、 Ba^{2+} イオンをより定量的に沈殿させることができる。

* 沈殿試薬の濃度が高い場合はイオン強度を考慮する必要がある。



図に Na_2SO_4 濃度の増加に伴い、 BaSO_4 と PbSO_4 の溶解度が減少する様子を示す。

図 難溶性塩の溶解度に及ぼす共通イオン効果

* この平衡のとき、温度一定条件で $[\text{B}^{n+}]^m$ と $[\text{A}^{m-}]^n$ の積は一定となる。

$$[\text{B}^{n+}]^m [\text{A}^{m-}]^n = [\text{S}_{\text{B}_m\text{A}_n}] = K_{\text{sp}}$$

* 溶解度積について

電解質 B_mA_n は、飽和溶液中で $\text{B}_m\text{A}_n \rightleftharpoons m\text{B}^{n+} + n\text{A}^{m-}$ の平衡状態にある。この時、溶液中のイオン濃度 $[\text{B}^{n+}]^m$ と $[\text{A}^{m-}]^n$ の積 K_{sp} を溶解度積という。

<HASB(Hard and Soft Acids and Base)則>

Lewis の定義によると

金属イオン・・・Lewis 酸 → 硬い酸と軟らかい酸

配位子　　・・・Lewis 塩基 → 硬い塩基と軟らかい塩基

にクラス分けを行なった。

硬い酸と硬い塩基、軟らかい酸と軟らかい塩基はそれぞれ、親和性がある。

* 硬い酸塩基：イオン結合性の強い安定な化合物を生成。

* 軟らかい酸塩基：共有結合性の強い化合物を生成。

* 硬い酸と軟らかい塩基：安定な化合物を生成しない。(逆もしかり)

硬い塩基・・・分極しにくく、電気陰性度が大きい。

軟らかい塩基・・・分極しやすく、電気陰性度が小さい。

硬い酸・・・体積が小さく、高い正電荷を持つ。

軟らかい酸・・・体積が大きく、低い正電荷を持つ(場合によっては無電荷)

表4.6(a) “硬い” および “軟らかい” による酸の分類		表4.6(b) “硬い” および “やわらかい” による塩基の分類	
硬い酸	H ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Be ²⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Al ³⁺ , Sc ³⁺ , Ga ³⁺ , In ³⁺ , La ³⁺ , Gd ³⁺ , Lu ³⁺ , Cr ³⁺ , Co ³⁺ , Fe ³⁺ , Tl ⁺ , Zr ⁴⁺ , Th ⁴⁺ , U ⁴⁺ , UO ₂ ²⁺ , VO ₂ ²⁺ , BF ₃ , BCl ₃ , AlCl ₃ , N ₂ ⁺ , RPO ₄ ⁺ , RSO ₃ ⁺ , SO ₃ , I(VI), I(V), HX(水素結合を生成する分子)	硬い塩基	NH ₃ , RNH ₂ , H ₂ O, OH ⁻ , O ²⁻ , ROH, RO, R ₂ O
	CH ₃ COO ⁻ , CO ₃ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻ , ClO ₄ ⁻ , F ⁻ , Cl ⁻		
中間の酸	Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Pb ²⁺ , Rh ³⁺ , Ir ³⁺ , B(CH ₃) ₃ , GaH ₃ , C ₆ H ₆ ⁺ , Se ²⁺ , Pb ²⁺ , NO ⁺ , Sb ³⁺ , SO ₂	中間の塩基	C ₆ H ₅ NH ₂ , N ₂ ⁻ , N ₂ , NO ₂ ⁻ , SO ₃ ²⁻ , Br ⁻
軟い酸	Pd ²⁺ , Pt ²⁺ , Cu ⁺ , Ag ⁺ , Au ⁺ , Cd ²⁺ , Hg ²⁺ , Hg ¹⁺ , BH ₃ , GaCl ₃ , Tl ⁺ , HO ⁺ , RO ⁺ , Te ⁴⁺ , Br ₂ , Br ⁺ , I ₂ , I ⁺	軟い塩基	H ⁻ , R ⁻ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , CN ⁻ , RNC, CO, SCN ⁻ , R ₃ P, R ₃ As, R ₃ S, RSH, S ₂ O ₈ ²⁻ , I ⁻

<HSAB の定量化>

Edwardsは単座配位子Lの 1:1 生成定数 K_{ML}^L に対して、

$$\text{Log } K_{ML}^L = \alpha E_n + \beta H \quad (1)$$

E_n : 塩基性定数(電子供与性の尺度：軟らかさの目安)

H : 供与性定数

(1)式の α と β で表す。

金属イオン	α	β	σ	Pearsonの分類*
Ag ⁺	3.60	-0.09	1.03	S
Pd ²⁺	5.33	-0.12	1.02	S
Hg ²⁺	5.83	-0.07	1.01	S
Tl ⁺	1.24	0.03	0.98	S
CH ₃ Hg ⁺	4.21	0.01	0.97	S
Cu ⁺	3.92	0.18	0.96	S
Cd ²⁺	1.66	0.07	0.96	S
Ni ²⁺	1.41	0.09	0.94	B
In ³⁺	1.57	0.15	0.93	H
Co ²⁺	1.39	0.12	0.92	B
Zn ²⁺	1.25	0.13	0.91	B
Cu ²⁺	1.64	0.21	0.89	B
Bi ³⁺	0.89	0.13	0.87	B
Pb ²⁺	1.21	0.22	0.85	B
Fe ²⁺	1.13	0.21	0.84	B
Mn ²⁺	1.04	0.23	0.82	H
Fe ³⁺	1.62	0.47	0.78	H
Sn ²⁺	1.35	0.50	0.73	B
VO ²⁺	1.37	0.57	0.71	H
Cr ³⁺	1.29	0.68	0.65	H
UO ₂ ²⁺	0.95	0.58	0.62	H
Ce ³⁺	0.79	0.48	0.62	H
Ga ³⁺	1.01	0.73	0.58	H
Zr ⁴⁺	1.45	1.10	0.57	H
Hf ⁴⁺	1.19	0.93	0.56	H
U ⁴⁺	0.67	1.01	0.40	H
アルカリ金属とアルカリ土類金属	~0	~0	-	H

* S : やわらかい, H : かたい, B : 中間

軟らかい金属イオン： $\alpha > 1.5$

硬い金属イオン： $\alpha < 1.5$

• β の値は基本的には小さいが、大きな α 値をとるもの

Fe^{3+} , Zr^{4+} , VO^{2+} , Cr^{3+} , Hf^{4+}
→ β の値も大きい。

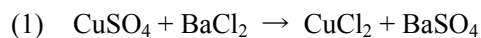
• アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンは硬い金属

• σ : $\sigma = \alpha / (\alpha + \beta)$

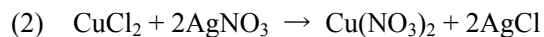
Lewis酸の硬い、軟らかさを反映
例) Cu^{2+} より Cu^{+} が軟らかい。

<実験>

これらの原理を利用して、次の金属化合物間で陰イオンの交換を行なう。



CuSO_4 と金属化合物の反応によって、 CuCl_2 が生成される。この方法は複分解に基づく合成法の代表例である。硫酸塩が不溶性のものが用いられ、その意味では、 BaCl_2 が最も適している。 (CaCl_2) でも良いが、この塩は吸湿性が高いため、扱いにくい



同様にして、 CuCl_2 に化学量論量の AgNO_3 を加えて、最終的に $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ を生成させる。

<参考>

TABLE Solubility of the inorganic compounds in water at various temperatures.

Compounds	Solubility (mg/100g)	Compounds	Solubility (mg/100g)
$\text{AgCl}(10^\circ\text{C})$	0.08	$\text{BaSO}_4(0^\circ\text{C})$	0.115
(100°C)	2.17	(30°C)	0.285
$\text{CuCl}_2(0^\circ\text{C})$	70.7	(100°C)	0.4
(100°C)	107.9	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(25^\circ\text{C})$	60