

IV 沈殿平衡（溶解平衡）論

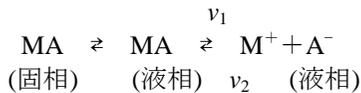
沈殿平衡とは、固体とその飽和溶液（**Ex.** 氷砂糖と砂糖水）が共存する系（固相と液相が平衡状態にある：不均一系）であり、その溶液の濃度が**溶解度**である。

分析化学上、重要な沈殿平衡は難溶性電解質についてのもの

IV-1 沈殿生成と溶解-電解質について

IV-1-1 溶解度積 Solubility Product

難溶性塩（MA とする）は、水に僅かに溶けて飽和溶液となり、完全電離している。



$v_1 = k_1[\text{MA}] = k_1'$ ∵ [MA]は飽和溶液濃度であるから一定、 k_1 と [MA]をまとめる

$$v_2 = k_2 [\text{M}^+][\text{A}^-]$$

平衡状態では、 $v_1 = v_2$ であるから、

$$[\text{M}^+][\text{A}^-] = \frac{k_1'}{k_2} = K_{\text{sp}} \quad (\text{定数：溶解度積})$$

* 沈殿平衡が成立している系では上澄み液中に、 $[\text{M}^+][\text{A}^-] = K_{\text{sp}}$ を満足する M^+ および A^- が必ず存在し、これらのイオン濃度は決してゼロにはならない！！

* 一般に、難溶性電解質は、溶液中のイオンの相乗積が K_{sp} に達するまでは溶解し、 K_{sp} に達すれば飽和し、それ以上では沈殿する。

IV-1-2 溶解度積と溶解度

難溶性塩 MA の溶解度（＝全濃度、mol/L）を s とすると、

$$[\text{M}^+] = [\text{A}^-] = [\text{MA}] = s \quad \because \text{MA は完全電離}$$
$$\therefore K_{\text{sp}} = [\text{M}^+][\text{A}^-] = s^2 \quad \therefore s = \sqrt{K_{\text{sp}}}$$

一般に

$\text{M}_m\text{A}_n \rightleftharpoons m\text{M}^{n+} + n\text{A}^{m-}$ のとき、 $K_{\text{sp}} = [\text{M}^{n+}]^m [\text{A}^{m-}]^n$ であるから、
 $[\text{M}_m\text{A}_n] = s$ とすれば、 $[\text{M}^{n+}] = ms$ 、 $[\text{A}^{m-}] = ns$ であるから、

$$K_{\text{sp}} = (ms)^m (ns)^n = m^m n^n s^{m+n}$$
$$\therefore s = \sqrt[m+n]{\frac{K_{\text{sp}}}{m^m \times n^n}}$$

* 溶解度は難溶性の指標になる（溶解度は小さい程、難溶性）。

* 溶解度積も難溶性の指標になる。しかし、

* 溶解度積と溶解度は電解質の型（各イオンの電荷）に依存しているため比例しない

Ex. AgCl ($K_{\text{sp}}=1.78 \times 10^{-10}$) vs. Ag_2CrO_4 ($K_{\text{sp}}=1.29 \times 10^{-12}$)
 $s_{\text{AgCl}}=1.33 \times 10^{-5}$ vs. $s_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}=6.86 \times 10^{-5}$ ($m=2, n=1$)

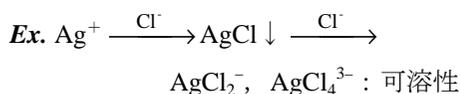
IV-2 溶解度に影響する諸因子

IV-2-1 試薬の添加量 (共通イオン効果)

沈殿試薬は対応量よりやや過剰に加える！！

⇨ 共通イオンの影響で電離が抑えられる ⇨ 沈殿の溶解度が減少する

ただし、**大過剰量加えると可溶性錯体を生**
成して再溶解することがあるので気をつける。



【例題 1】塩化銀(AgCl : 143.4)の溶解度は、
 0.0019g/L である。溶解度積はいくらか。

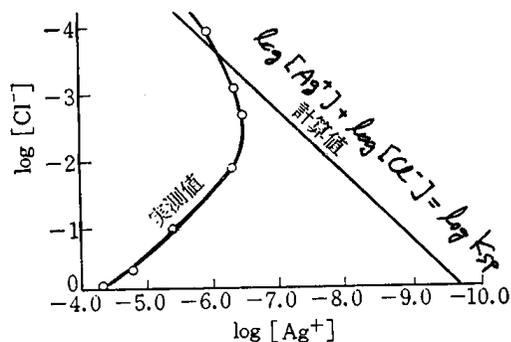
Ans. 1.74×10^{-10}

【例題 2】0.1mol/L 硝酸銀溶液 50mL に、0.1mol/L 塩化ナトリウム溶液を、①49mL、②50mL、
 ③55mL 加えたときに液中に残る Ag^+ の濃度を求めよ ($K_{\text{sp}}^{\text{AgCl}}=1.78 \times 10^{-10}$)。

Ans. ① 1.01×10^{-3} mol/L ② 1.33×10^{-5} mol/L ③ 3.74×10^{-8} mol/L

【例題 3】硫酸バリウム(BaSO_4 : 233.4, $K_{\text{sp}}=2.0 \times 10^{-11}$)を①水、②0.01mol/L 硫酸で洗ったときの沈殿の損失量を比較せよ。

Ans. ① 1.04×10^{-3} g/L 溶ける、 ② 4.67×10^{-7} g/L 溶ける (①の約 1000 倍)



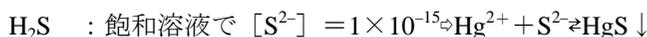
NaCl 溶液中における AgCl の溶解度

IV-2-2 試薬の選定

沈殿試薬の電離度を考慮して選ぶ

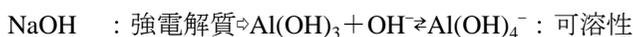
Ex. 1 硫化物

Hg^{2+} 水溶液に H_2S 溶液を加えると HgS の黒沈を生ずるが、 Na_2S 溶液を加えると一旦生じた沈殿が溶けてしまう。



Ex. 2 水酸化物

Al^{3+} 水溶液に NH_4OH 溶液を加えるとゲル状の沈殿を生ずるが、 NaOH 溶液を加えると一旦生じた沈殿が溶けてしまう。



IV-2-3 水素イオン濃度の影響

溶解度が溶液の pH によって異なることがある。

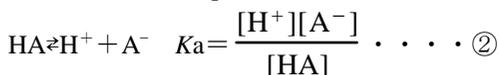
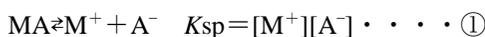
Ex. 弱酸の塩は酸性では溶解度が上がる（溶け易くなる）。



+

$\text{H}^+ \Rightarrow \text{HA}$: HA の生成により A^- が消費され、 $\textcircled{1}$ の平衡が右に移行する。

a) 一価酸 (HA) の塩 (MA)



溶液中の A^- の全濃度を c_{A} とすると $\textcircled{1}$ より、

$$c_{\text{A}} = [\text{A}^-] + [\text{HA}] = [\text{A}^-] + \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{K_{\text{a}}} = [\text{A}^-] \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{a}}} \right)$$

H^+ 存在下の溶解度積 (= 条件付溶解度積) を K_{sp}' とすると、

$$K_{\text{sp}}' = [\text{M}^+]c_{\text{A}} = [\text{M}^+][\text{A}^-] \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{a}}} \right) = K_{\text{sp}} \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{a}}} \right)$$

このときの溶解度を s とすると、

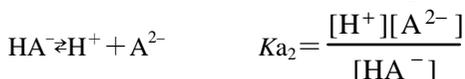
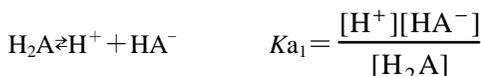
$$s = \sqrt{K_{\text{sp}}'} = \sqrt{K_{\text{sp}}} \sqrt{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{a}}}}$$

よって、 $[\text{H}^+] \ll K_{\text{a}}$ (i.e. $\text{pH} \gg \text{p}K_{\text{a}}$) では、 $s = \sqrt{K_{\text{sp}}}$

$[\text{H}^+] = K_{\text{a}}$ (i.e. $\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}}$) では、 $s = \sqrt{2K_{\text{sp}}}$

$[\text{H}^+] \gg K_{\text{a}}$ (i.e. $\text{pH} \ll \text{p}K_{\text{a}}$) では、 $s = \sqrt{K_{\text{sp}}} \sqrt{\frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{a}}}}$

b) 二価酸 (H_2A) の塩



H_2A の全濃度を c_{A} とすると、

$$c_{\text{A}} = [\text{A}^{2-}] + [\text{HA}^-] + [\text{H}_2\text{A}] = [\text{A}^{2-}] + \frac{[\text{H}^+][\text{A}^{2-}]}{K_{\text{a}2}} + \frac{[\text{H}^+][\text{HA}^-]}{K_{\text{a}1}}$$

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

よって、二価金属 (M^{2+}) について考えると、

$$K_{sp}' = [M^{2+}]c_A = [M^{2+}][A^{2-}] \cdot \alpha_A = K_{sp} \cdot \alpha_A \quad \therefore s = \sqrt{K_{sp}} \sqrt{\alpha_A}$$

c) 硫化物の場合

$$K_{a1} = 1.02 \times 10^{-7} \quad K_{a2} = 1.21 \times 10^{-13}$$

これらを代入して計算すると、

$$\alpha_A = 1 + 8.26 \times 10^{12}[H^+] + 8.10 \times 10^{19}[H^+]^2$$

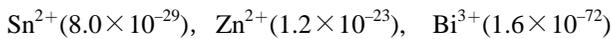
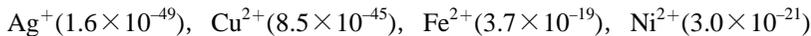
pH < 5 ($[H^+] > 10^{-5}$) の酸性であれば、

$$\alpha_A \doteq 8.10 \times 10^{19}[H^+]^2$$

とおけるから、

$$s \doteq 9.00 \times 10^9 [H^+] \sqrt{K_{sp}} \quad (\text{pH が 1 下がると溶解度は 10 倍になる})$$

【例題】0.3mol/L 塩酸酸性で、次の金属イオンを硫化物として沈殿させることができるか。ただし、硫化水素、金属イオンとも最終濃度は 0.01mol/L とし、() 内は硫化物の溶解度積を表すものとする。

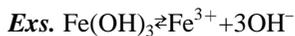


d) 金属水酸化物

アルカリ、アルカリ土類金属以外の水酸化物は難溶性

*いずれも酸性で溶解度が上昇する。

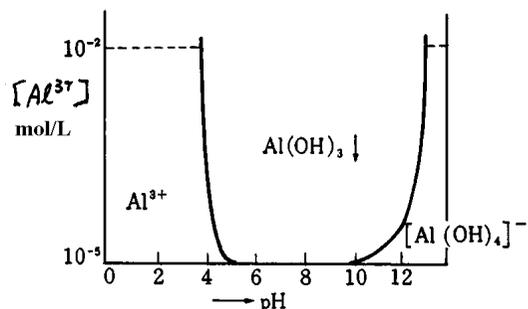
*両性金属はアルカリ性でも溶解度が上昇する。



酸性： $OH^- + H^+ \rightarrow H_2O$ となり、 OH^- が消費され、平衡が右に移行



アルカリ性：平衡が右に移行し溶ける



【例題 1】 0.05mol/L FeCl₃ 水溶液から Fe(OH)₃ を沈殿させるのに必要な[OH⁻]はいくらか。
水酸化鉄(III)の溶解度積を 2.5×10^{-39} とする。

Ans. $K_{sp}=[Fe^{3+}][OH^-]^3$ より、

$$[OH^-] = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{[Fe^{3+}]}} = \sqrt[3]{\frac{2.5 \times 10^{-39}}{0.05}} = 3.68 \times 10^{-13} \quad 3.68 \times 10^{-13} \text{mol/L (pH1.57)}$$

【例題 2】 前問において、0.05mol/L FeCl₃ 水溶液が 0.1mol/L 塩酸より成るとする。この溶液 100mL に濃度未知の水酸化ナトリウム水溶液 100mL を添加したとき沈殿を生じたとする、この水酸化ナトリウム水溶液の濃度はいくらか。

《ヒント》沈殿生成時の $[Fe^{3+}] = 0.05 \times \frac{100}{100+100} = 0.025$ および

混和後の液性はまだ酸性であることに留意せよ。

Ans. 0.0569mol/L

IV-2-4 有機溶媒の影響

有機溶媒中では一般に無機塩は溶解度は下がる

* 有機溶媒の誘電率 (ϵ) は小さい $f = \frac{1}{\epsilon} \frac{q_1 q_2}{r^2}$: イオン間に働く力

IV-2-5 共存イオンの影響

a) イオン強度と活量 (活動度)

a-1) イオン強度 Ionic Strength : μ

* 電解質溶液のイオンの電荷による効果を含む濃度の関数

* **イオン強度が等しければその電解質の活量係数は等しい = イオン強度の法則**

$$\mu = \frac{1}{2} \sum c_i Z_i^2 \quad (c_i : \text{イオンの (重量) モル濃度、} Z_i : \text{イオンの電荷})$$

Ex. 0.01mol/L NaCl と 0.001mol/L (NH₄)₂SO₄ 混液のイオン強度を計算せよ。

$$\mu = \frac{1}{2} \{0.01 \times 1^2 + 0.01 \times (-1)^2 + 0.001 \times 2 \times 1^2 + 0.001 \times (-2)^2\} = 0.013$$

a-2) 活量 (活動度) Activity : a

見かけの濃度に熱力学的補正をした有効濃度のこと。

$$a = \gamma c$$

γ : 活量係数 Activity coefficient

c : (重量)モル濃度

これは、強電解質が高濃度では電離が見かけ上 100%に達しないことの補正である

①電離したものが全部がイオンとして作用できない。

- ②イオン相互間の静電的引力により不活性となる。
- ③高濃度では、イオン相互間の平均距離が \downarrow 、相互作用が \uparrow となり $\gamma < 1$ となる
- ④無限希釈では、 $\gamma = 1$
- ⑤中性分子では、 $a = 1$

a-3) 活量係数の計算 : Debye-Hückel の式

$$-\log \gamma_i = \frac{A|Z_i|\sqrt{\mu}}{1 + B \cdot r_i\sqrt{\mu}} \quad \text{または} \quad -\log \gamma_{\pm} = \frac{A|Z_+Z_-|\sqrt{\mu}}{1 + B \cdot r\sqrt{\mu}}$$

- | | | | |
|--------------|--------------------------------------|------------------|-----------|
| γ_i : | イオン種 i の活量係数 | γ_{\pm} : | 平均イオン活量係数 |
| Z_i : | イオン種 i の電荷 | A : | 0.509 |
| r_i : | イオン種 i のイオン半径 (10^{-8}cm) | B : | 0.33 |

この式より、**イオン強度が大きくなれば、活量係数は小さくなる**ことが分かる

b) 共通イオン-平衡の移動

成分イオンの一方を加えることにより、他のイオン濃度が減少し、溶解度が下がる。ただし、イオン強度が変わると減少度は小さくなる。

Ex. $\text{Ag}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ ($K_{sp} = [\text{Ag}^+]^2[\text{SO}_4^{2-}]$) において、

- ① AgNO_3 を加える : Ag^+ の影響はほぼ計算通り
- ② K_2SO_4 を加える : SO_4^{2-} の活量が減るため、溶解度はそれ程変わらない
 ∴ 多価イオンの方がイオン強度の変化が大きい
- ③ H_2SO_4 を加える : $\text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HSO}_4^-$ が起こるため、溶解度は増す

c) 異種イオン-塩効果 Salt Effect

影響は共通イオン程大きくはないが、イオン強度の変化に応じた影響がある

- * 一般に、イオン強度が大であれば溶解度も大 ∴ 両イオンの活量係数が小さくなる
- * イオン価が大きい程効果大
- * 多価イオンの塩の方が効果大

d) 溶解度積と活量積



において、 $[\text{M}^+]$ 、 $[\text{X}^-]$ を活量 a_M 、 a_X で表わすと、

$$a_M = \gamma_M[\text{M}^+] \quad a_X = \gamma_X[\text{X}^-]$$

活量積を K_{sp} とすると、

$$K_{sp} = a_M \times a_X = \gamma_M \cdot \gamma_X [M^+][X^-] = \gamma_M \cdot \gamma_X \cdot K_{sp}$$

難溶性塩の溶液は希薄であるから、 $\gamma_M = \gamma_X = 1$ とおける。

$$\therefore K_{sp} = K_{sp}$$

e) イオン強度と溶解度

イオン強度が大きくなる（=高濃度）と、 $\gamma < 1$ となる。

$\gamma_M = \gamma_X = \gamma$ とすると、

$$K_{sp} = \gamma^2 [M^+][X^-] = \gamma^2 s^2 \quad \therefore s = \frac{\sqrt{K_{sp}}}{\gamma}$$

f) 例題

① 0.1 mol/L $(NH_4)_2SO_4$ 中に $BaSO_4$ ($K_{sp} = 2.0 \times 10^{-11}$) はどれだけ溶けるか。

Ans. x mol/L 溶けるとすると、

$$[Ba^{2+}] = x, [SO_4^{2-}] = 0.1 + x$$

$$K_{sp} = x(0.1 + x) \doteq x \times 0.1 = 2.0 \times 10^{-11} \quad \therefore x = 2.0 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$$

② 0.1 mol/L Na_2SO_4 中に $PbSO_4$ ($K_{sp} = 7.2 \times 10^{-8}$) はどれだけ溶けるか（イオン強度を考慮しないとき、したとき）。

Ans. イオン強度を考慮しないとき

$$s = [Pb^{2+}] = \frac{K_{sp}}{[SO_4^{2-}]} = \frac{7.2 \times 10^{-8}}{0.1} = 7.2 \times 10^{-7} \text{ (mol/L)}$$

イオン強度を考慮したとき (Na_2SO_4 についてのみ考慮する、 $PbSO_4$ は無視)

$$\mu = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 = \frac{1}{2} (0.1 \times 2 \times 1^2 + 0.1 \times 2^2) = 0.3$$

$$\mu = 0.3 \text{ のときの活量係数は } \gamma_{Pb^{2+}} = \gamma_{SO_4^{2-}} = 0.22$$

$K_{sp} = \gamma_{Pb^{2+}} [Pb^{2+}] \times \gamma_{SO_4^{2-}} [SO_4^{2-}]$ であるから、

$$s = [Pb^{2+}] = \frac{K_{sp}}{\gamma_{Pb^{2+}} \times \gamma_{SO_4^{2-}} \times [SO_4^{2-}]} = \frac{7.2 \times 10^{-8}}{0.22 \times 0.22 \times 0.1} = 1.49 \times 10^{-5}$$

塩の平均活量係数 (γ)

イオン強度	M ⁺ X ⁻ 型	M ₂ X, MX ₂ 型	M ²⁺ X ²⁻ 型
0.0001	0.99	0.98	0.96
0.001	0.96	0.93	0.86
0.01	0.89	0.79	0.63
0.05	0.81	0.66	0.40
0.1	0.76	0.56	0.33
0.3	0.66	0.44	0.22
0.5	0.62	0.39	0.18
1.0	0.56	0.31	0.13
2.0	0.50	0.25	0.09

IV-2-6 分別沈殿 Fractional Precipitation

一種類の沈殿剤で、イオン混合物から各イオンを分別的に沈殿させる

Ex. 陰イオン：A⁻、B⁻

陽イオン：M⁺（沈殿剤、A⁻、B⁻と反応して沈殿生成）

* $K_{sp}^A < K_{sp}^B$ のとき ⇨ MA が先に沈殿

* $K_{sp}^A \leq K_{sp}^B$ のとき ⇨ MA が殆ど沈殿してから MB が沈殿：分別沈殿

MB が沈殿し始めたとき、上澄中では、 $[M^+][A^-] = K_{sp}^A$, $[M^+][B^-] = K_{sp}^B$ が同時に成り立っている。よって、

$$\frac{[A^-]}{[B^-]} = \frac{K_{sp}^A}{K_{sp}^B}$$

MB が沈殿し始めるのは、 $\frac{[A^-]}{[B^-]}$ が、溶解度積の比に等しくなったとき。

*以後、この比を保ちつつ MB が沈殿する

*この比が小さい程分別は完全になる

【例 1】 各 0.1mol/L の Cl⁻、I⁻ の混液に Ag⁺を加える（液量は変わらないとする）。

ただし、溶解度積は、AgCl : 1.78×10^{-10} AgI : 9.8×10^{-17} とする。

$$\frac{[I^-]}{[Cl^-]} = \frac{9.8 \times 10^{-17}}{1.78 \times 10^{-10}} \cong \frac{1}{1.8 \times 10^6}$$

*[I⁻]が[Cl⁻]の 180 万分の 1 より小さくなるまで AgI のみ沈殿

*AgCl が沈殿し始めたときの $[I^-]$ は、

$$[I^-] = 0.1 \times \frac{1}{1.8 \times 10^6} = 5.6 \times 10^{-8} \text{ mol/L} \equiv 5.6 \times 10^{-5} \% \Leftrightarrow \text{事実上完全分別}$$

【例 2】例 1 において、 Br^- と Cl^- の場合はどうか ($AgBr$ の $K_{sp} = 2.11 \times 10^{-13}$)

$$\frac{[Br^-]}{[Cl^-]} = \frac{2.11 \times 10^{-13}}{1.78 \times 10^{-10}} \equiv \frac{1}{844} \quad : AgBr \text{ が先に沈殿}$$

*この程度の比では分別沈殿は難かしい

*AgCl が沈殿し始めたとき、 $[Br^-] = 0.1 \times \frac{1}{844} = 1.18 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \equiv 0.118\%$

【注】一般に、沈殿を確認するには $10^{-4} \sim 10^{-6} M$ 以上のイオン濃度が必要。これ以下になれば、沈殿は完結と見なす

【例 3】 $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L } K_2CrO_4$ の存在下、 $0.01 \text{ mol/L } Cl^-$ を硝酸銀で滴定する (**Mohr** 法)。

(溶解度積 $Ag_2CrO_4 : 1.29 \times 10^{-12}$)

沈殿を生ずるのに要する $[Ag^+]$ を求める：

$$AgCl : [Ag^+] = \frac{1.78 \times 10^{-10}}{[Cl^-]} = \frac{1.78 \times 10^{-10}}{0.01} = 1.78 \times 10^{-8} \text{ (mol/L)}$$

$$Ag_2CrO_4 : [Ag^+] = \sqrt{\frac{K_{sp}}{[CrO_4^{2-}]}} = \sqrt{\frac{1.29 \times 10^{-12}}{5 \times 10^{-3}}} = 1.61 \times 10^{-5} \text{ (mol/L)}$$

よって、 $AgCl$ の方が先に沈殿する。なお、 Ag_2CrO_4 が沈殿し始めたときの $[Cl^-]$ は、

$$[Cl^-] = \frac{K_{sp}}{[Ag^+]^2} = \frac{1.78 \times 10^{-10}}{(1.61 \times 10^{-5})^2} = 1.11 \times 10^{-5} \text{ (mol/L)}$$

$$\text{残存率 (滴定誤差)} = \frac{1.11 \times 10^{-5}}{0.01} \times 100 = 0.111\%$$

IV-2-7 沈殿の溶解

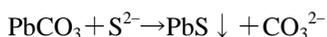
1) 物理的方法-イオン積を溶解度積より小さくする

*溶媒を加えて濃度を下げる

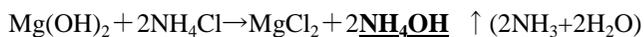
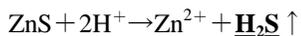
*温度を上げて溶解度積を大きくする

2) 化学的方法-平衡の移動

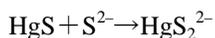
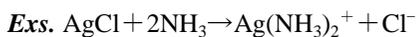
①別種沈殿 (より難溶性のもの) の生成



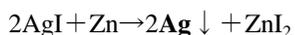
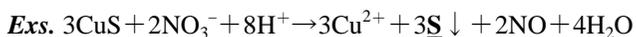
②弱電解質の生成



③可溶性錯イオンの生成



④イオン価の変化（酸化還元反応）



3) マスキング Masking

“あるイオンに試薬を加えて沈殿または、呈色反応が起こるとき、予め第三の物質（マスキング剤）を加えることによってその反応を起こさせなくすること”

Ex. Ag^+ を含む溶液にアンモニアを加えておくと、 Cl^- を加えても AgCl を沈殿しなくなる。

⇨反応に関与するイオンのいずれかの濃度を下げる：錯イオン生成によるものが多い

マスキング剤 Masking Agents

CN^- , SCN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ / 酒石酸塩、クエン酸塩、EDTA, etc.