

## 6. 難溶性塩の溶解について

### —クロム酸銀の溶解度積を求める実験方法の研究とその教材化—

越 智 亮 平

愛媛県立松山東高等学校

【要約】溶解平衡の学習について、クロム酸銀の溶解度積を求める実験を実施した。高等学校の実験室で、生徒が普段実験で使用している器具を用い、1時間の授業内で実験を完結できる内容にするための方法を検討した。また、各学校の生徒の実状に合わせて実験を選択できるように、興味・関心を引くということを意識して、難溶性塩の溶解性についても実験方法を検討した。

【キーワード】クロム酸銀、溶解度積、フォルハルト法、教材化

#### 1. はじめに

高等学校化学の学習分野は大きく理論化学編、無機化学編、有機化学編の3つの分野に分類されるが、ここ最近、理論化学の分野を苦手とする生徒が増えてきているように感じる。このような状況が、生徒たちの理系離れに少なからず影響を与えているのではないかと考える。この状況を改善する方法の一つは、生徒の興味・関心を引き、理解度を深める手助けとなる実験を行うことだと考える。実際にアンケートを実施してみると、「化学Ⅰ」では、中和の量的関係、酸化・還元の量的関係などは実験を行うことで理解度が深まった、と答えた生徒がほとんどである。しかしながら、「化学Ⅱ」の生徒が最も苦手とする化学平衡の領域では、実験の回数が減っているというのが現状である。理由は簡単にできる実験が少なく、また実験方法が複雑であったり、試薬の準備に時間がかかるためであると考えられる。

本研究では化学平衡の中でも特に理解度の低かった溶解平衡(溶解度積)を取りあげた。溶解度積の実験は取り扱う物質のオーダーが小さいため、定量的な実験が難しいのでその数も限られている。そこで今回は、溶解度積を実験室で求める簡易な実験方法の研究とその教材化を目指して検討を行った。

#### 2. 実験方法の検討

##### 2・1 クロム酸銀の溶解度積を求める実験

###### (1) クロム酸銀の調製

0.1 mol/L 硝酸銀水溶液約 6 mL と 0.1 mol/L クロム酸カリウム水溶液約 3 mL を混合し、クロム酸銀の沈殿を生成させる。

この混合溶液を No1 のろ紙でろ過した。ろ紙上のクロム酸銀を葉さじで取り、蒸留水の入った 100 mL 容のコニカルビーカーに移した。余分な硝酸イオンやカリウムイオンを水洗により除去することによってクロム酸銀を調製した。

###### (2) 溶解平衡到達時間の検討

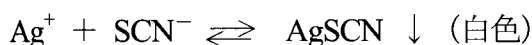
(1) で調製したクロム酸銀に蒸留水を 50 mL 加えた。このとき溶液の温度を測定する。反応時間を 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20 分とし、それぞれ上澄液をろ過し、ろ液中の  $[Ag^+]$  を原子吸光光度計 (HITACHI Z-5000) を用いて測定した。

測定結果から、 $[Ag^+]$  は 10 分後から 20 分後にかけてほぼ安定した。よって生徒実験においては、クロム酸銀に蒸留水を加えて静置する時間を 10 分とした。

###### (3) 上澄液中の $[Ag^+]$ の測定

生徒実験においては、溶解平衡時のクロム酸銀の上澄液中の  $[Ag^+]$  はフォルハルト法を用いて定量した。フォルハルト法は以下のよ

うな反応を示す。

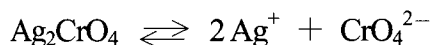


上澄液中の銀イオンをチオシアン酸イオンを加えることでチオシアン酸銀として沈殿させ、過剰のチオシアン酸イオンを鉄(III)イオンで検出することで銀イオンを定量する。

(1)で調製したクロム酸銀に蒸留水を 50 mL 加えガラス棒でかき混ぜた後、液温を測定し、10 分間静置した。10 分後溶液をろ過し、ろ液をホールピペットで正確に 10 mL 採取し、100 mL 容のコニカルビーカーに移す。指示薬として、1.0 mol / L 硝酸鉄(III)水溶液を約 0.5 mL 加える。ここへ 0.01 mol / L チオシアン酸カリウム水溶液を 2.0 mL 容のメスピペット (安全ピペッター使用) を用いて 1 滴ずつゆっくりと滴下する。このとき、マグネチックスターラーを用い激しく攪拌した。溶液の色の変化は、滴定前鉄(III)イオンによって薄い黄色であるが、滴定後徐々に白濁してくる。この白濁でチオシアン酸銀 (白色) の生成が確認できる。そして、淡黄色だった溶液の色が赤みをおびてきたところを滴定の終点とした。生徒実験においてはあらかじめ、滴定前の薄い黄色とチオシアン酸銀が沈殿した淡黄色、滴定終点の赤みがかかったもの、そして過剰量チオシアン酸イオンを加えて赤くなった 4 種類の溶液を写真撮影しておき、実験前に見せることで精度が良くなった。

#### (4) 溶解度積の計算

溶液中でクロム酸銀は次式のような電離平衡をとる。



このとき、溶解度積は次式で表わされる。

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] \dots \dots \textcircled{1}$$

ここで、ろ液中の  $[\text{Ag}^+]$  を  $2C$  mol / L とすると  $K_{sp} = (2C)^2 C = 4C^3$  となる。ここではイオンの活量を 1 とし、イオンの活量は近似的にモル濃度と等しいものとし計算した。

滴定結果の平均値から上澄液中の  $[\text{Ag}^+]$  を求めると  $2.2 \times 10^{-4}$  mol / L であった。

①式に代入して、クロム酸銀の溶解度積を

求めると  $K_{sp} = (2.2 \times 10^{-4})^2 \times 1.1 \times 10^{-4} = 5.3 \times 10^{-12}$  (mol / L)<sup>3</sup> (28°C) となった。クロム酸銀の溶解度積の文献値は  $2.4 \times 10^{-12}$  (mol / L)<sup>3</sup> (25°C) であることから、オーダーは一致し、実験室において生徒に溶解度積を考えさせるにあたっては許容範囲内であると考ええる。

今回の実験誤差について考えられる要素の 1 つは終点を示す変色が当量点よりごくわずかに遅れて現れることである。つまり、赤色の錯体  $\text{FeSCN}^{2+}$  の呈色が認められるためには、チオシアン酸カリウム水溶液を当量点より過剰に加えなければならない。過剰に加えたチオシアン酸カリウム水溶液をメスピペット 1 滴分 (0.02 mL) とし、この量を差し引いてクロム酸銀の溶解度積を計算すると  $4.0 \times 10^{-12}$  (mol / L)<sup>3</sup> となる。

また、溶解度積は温度によって決まる定数であることを忘れてはいけない。一般的に高温ほどその値は大きくなる傾向がある。今回は、温度一定の条件で実験を継続して行うことができなかったのが残念である。

加えて、高等学校では活量について学習していないので、活量を 1 (活量=モル濃度) として計算したが、実際には 1 より小さいということも考慮し、実験データを検討してもらいたい。

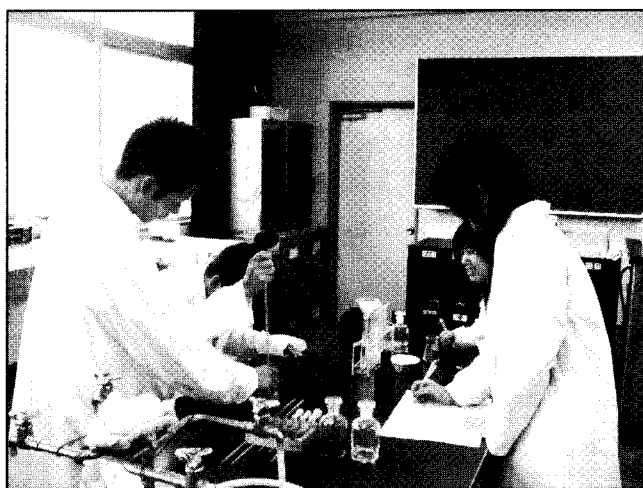


図1 生徒実験風景

## 2・2 難溶性塩の溶解性を調べる実験

### (1) 試薬の調製

クロム酸カリウム水溶液、ヨウ化カリウム

水溶液、塩化ナトリウム水溶液、水酸化ナトリウム水溶液、硝酸銀水溶液の濃度をすべて 0.1 mol / L に調製した。

以下、濃度を特記していないものは、すべて 0.1 mol / L とする。

## (2) 実験方法

### ① 実験 I

クロム酸カリウム水溶液、水酸化ナトリウム水溶液、塩化ナトリウム水溶液、ヨウ化カリウム水溶液のうちから 2 種類をランダムに選択 (6 通り) し、試験管に 1.0 mL ずつ加えた。混合溶液の入った 6 種類の試験管にそれぞれ、硝酸銀水溶液を 2、3 滴ずつ加え、生じる沈殿の色を観察した。

### ② 実験 II

硝酸銀水溶液 1.0 mL が入った試験管にクロム酸カリウム水溶液、水酸化ナトリウム水溶液、塩化ナトリウム水溶液、ヨウ化カリウム水溶液の順にそれぞれ 1.0 mL ずつ加えていき、生成する沈殿の色の変化を観察した。

## (3) 実験結果

実験 I について、ヨウ化カリウム水溶液を混合した溶液では、3 本すべてでヨウ化銀の淡黄色沈殿が生成した。その他は塩化銀の白色沈殿が 2 本、酸化銀の暗褐色沈殿が 1 本生成した。クロム酸銀の沈殿は生じなかった。

実験 II について、硝酸銀水溶液にクロム酸カリウム水溶液を加えると赤褐色のクロム酸銀が沈殿した。これに水酸化ナトリウム水溶液を加えると、沈殿は酸化銀の暗褐色と置き換わり、溶液中にクロム酸イオンが溶出し、黄色を呈した。ここへ、塩化ナトリウム水溶液を加えると、沈殿は塩化銀の白色と置き換わった。さらに、ヨウ化カリウム水溶液を加えると、沈殿はヨウ化銀の淡黄色となった。

## (4) まとめ

実験結果より、銀塩の溶解性の順は  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 > \text{Ag}_2\text{O} > \text{AgCl} > \text{AgI}$  となる。今回用いた銀塩の溶解度積を表 1 に示す。

表 1 銀塩の溶解度積

銀 塩	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4$	$\text{Ag}_2\text{O}$	$\text{AgCl}$	$\text{AgI}$
溶解度積 (25°C)	$2.4 \times 10^{-12}$	$2.6 \times 10^{-8}$	$1.8 \times 10^{-10}$	$8.3 \times 10^{-17}$

銀塩の溶解性の順は溶解度積の大小と必ずしも一致していない。そこで、実験 I について 0.1 mol / L の陰イオンを銀塩として沈殿させるのに必要な  $[\text{Ag}^+]$  を下記のように計算し、表 2 上段に示した。

クロム酸銀を沈殿させるのに必要な  $[\text{Ag}^+]$  は  $[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}}{[\text{CrO}_4^{2-}]}} = 6.9 \times 10^{-6}$  となる。こ

で反応させる銀イオンと陰イオンの溶液比は 1:1 であるので、混合時の陰イオン濃度は 0.05 mol / L となる。他についても同様に計算した。

また、実験 II についても計算を行い、表 2 下段にその結果を記す (陰イオンは等量ずつ準備し、追加していったので、その濃度は  $\frac{1}{2}$ 、 $\frac{1}{3}$ 、 $\frac{1}{4}$ 、 $\frac{1}{5}$  となる)。

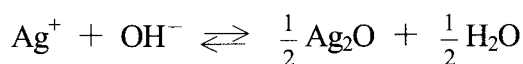
表 2 沈殿に必要な銀イオン濃度

銀 塩	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4$	$\text{Ag}_2\text{O}$	$\text{AgCl}$	$\text{AgI}$
実験 I [ $\text{Ag}^+$ ]	$6.9 \times 10^{-6}$	$5.2 \times 10^{-7}$	$3.6 \times 10^{-9}$	$1.7 \times 10^{-15}$
実験 II [ $\text{Ag}^+$ ]	$6.9 \times 10^{-6}$	$7.8 \times 10^{-7}$	$7.2 \times 10^{-9}$	$4.2 \times 10^{-15}$

実験 I の結果と合わせて、生徒は実験 II で陰イオンを加える順の理由を理解できる。

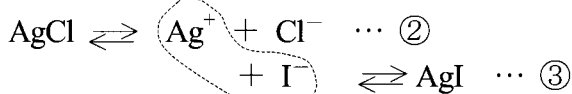
表 2 の結果では、沈殿に必要な  $[\text{Ag}^+]$  の大きさと溶解性の順は一致していることがわかる。

つまり、難溶性塩の溶解性の順を検討するときは、その塩の型に注意する必要がある。仮に比較する塩のすべてが AB 型どうし、または  $\text{A}_2\text{B}$  型どうしなら、溶解性の大小はそのまま溶解度積の大小と一致する。このとき、酸化銀の沈殿は溶液中で次のような平衡状態で存在する。



よって酸化銀を AB 型として考えると上記の考察ですべて納得がいく。

最後に沈殿が次々と置き換わる理由について塩化銀の沈殿がヨウ化銀の沈殿に置き換わることを採り上げ検討する。



②式のような平衡状態にある塩化銀の溶液にヨウ化物イオンを加えるとヨウ化銀の溶解度積は塩化銀の溶解度積よりも小さいので、溶液中の銀イオンと結合してヨウ化銀の沈殿が生じてくる(③式)。すると②式の平衡は右へ移動し塩化銀が溶解して銀イオンが電離してくる。電離した銀イオンは次々とヨウ化物イオンと結合し、ヨウ化銀が生成する。この現象が繰り返されることにより、塩化銀がヨウ化銀へと置き換わる。

### 3. 教材としての活用

普段の授業で使用している授業用プリントに合わせて、実験 2・1、2・2 それぞれ、実験プリントを作成した。実験 2・1 についてのみ以下に示す。

**難溶性塩の溶解度積** 年 級 登 録 氏 名

名前	前 科	前 科
氏名	前科	前科

**【準備】**

- 0.1 mol/L の硝酸銀水溶液約 4 mL と 0.1 mol/L のクロム酸カリウム水溶液約 3 mL を混合し、この混合溶液を調製する。
- 1 の混合溶液を 2 つに分け、それぞれに 0.1 mol/L のヨウ化カリウム水溶液を 1 mL ずつ加える。
- 1 の混合溶液を 2 つに分け、それぞれに 0.1 mol/L のヨウ化カリウム水溶液を 1 mL ずつ加える。
- 0.1 mol/L のヨウ化カリウム水溶液を 20 mL ずつ、各のメスビュレットを用いて 3 の溶液に 1 mL ずつ加える。よく振り混ぜる。
- 実験手順 3、4 もさらに 2 回繰り返して実験し、実験結果をまとめる。

**【観察】**

1. 0.1 mol/L の硝酸銀水溶液と 0.1 mol/L のヨウ化カリウム水溶液を混合した溶液の色を調べる。

2. 1 の混合溶液を 2 つに分け、それぞれに 0.1 mol/L のヨウ化カリウム水溶液を 1 mL ずつ加える。よく振り混ぜる。溶液の色を調べる。

3. 1 の混合溶液を 2 つに分け、それぞれに 0.1 mol/L のヨウ化カリウム水溶液を 1 mL ずつ加える。よく振り混ぜる。溶液の色を調べる。

4. 0.1 mol/L のヨウ化カリウム水溶液を 20 mL ずつ、各のメスビュレットを用いて 3 の溶液に 1 mL ずつ加える。よく振り混ぜる。溶液の色を調べる。

5. 実験手順 3、4 もさらに 2 回繰り返して実験し、実験結果をまとめる。

**【結果】**

1. 0.1 mol/L の硝酸銀水溶液と 0.1 mol/L のヨウ化カリウム水溶液を混合した溶液の色を調べる。

2. 1 の混合溶液を 2 つに分け、それぞれに 0.1 mol/L のヨウ化カリウム水溶液を 1 mL ずつ加える。よく振り混ぜる。溶液の色を調べる。

3. 1 の混合溶液を 2 つに分け、それぞれに 0.1 mol/L のヨウ化カリウム水溶液を 1 mL ずつ加える。よく振り混ぜる。溶液の色を調べる。

4. 0.1 mol/L のヨウ化カリウム水溶液を 20 mL ずつ、各のメスビュレットを用いて 3 の溶液に 1 mL ずつ加える。よく振り混ぜる。溶液の色を調べる。

5. 実験手順 3、4 もさらに 2 回繰り返して実験し、実験結果をまとめる。

**【まとめ】**

1. 0.1 mol/L の硝酸銀水溶液と 0.1 mol/L のヨウ化カリウム水溶液を混合した溶液の色を調べる。

2. 1 の混合溶液を 2 つに分け、それぞれに 0.1 mol/L のヨウ化カリウム水溶液を 1 mL ずつ加える。よく振り混ぜる。溶液の色を調べる。

3. 1 の混合溶液を 2 つに分け、それぞれに 0.1 mol/L のヨウ化カリウム水溶液を 1 mL ずつ加える。よく振り混ぜる。溶液の色を調べる。

4. 0.1 mol/L のヨウ化カリウム水溶液を 20 mL ずつ、各のメスビュレットを用いて 3 の溶液に 1 mL ずつ加える。よく振り混ぜる。溶液の色を調べる。

5. 実験手順 3、4 もさらに 2 回繰り返して実験し、実験結果をまとめる。

実験 2・1 では鉄(III)イオンを含む溶液の色や、そこにチオシアン酸イオンを加えてできる血赤色溶液など、化学 I の無機化学の領域で学習済みの内容も復習、確認することができる。また、定性的な実験が多いなかで定量

的な実験ができ、 $10^{-12}$  という非常に小さいオーダーである溶解度積を生徒が自分で計算し求めることができたことは、大変意義あることではないかと考える。授業後の生徒の感想には、「自分でやった実験だけど、溶解度積が  $10^{-12}$  であるのでずれは小さく、文献値に近い値が出たので感動した。」「今回の実験をすることで化学 I の復習もできたと思う。この実験を受験勉強に生かしたい。」という意見があった。

実験 2・2 は、生徒の溶解度積に対する苦手意識を少しでも取り払うことを目的として、検討した。ここでは、4 種類の銀塩の色を確認するとともに、銀イオンが塩基性を強めていくと酸化銀の沈殿を生成することについても確認することができる。

また、難溶性塩が溶解するという事は非常に興味深いことで、それが色の変化で確認できるので、生徒の関心は高まる。そして、最後にその原理を溶解度積との関係から考えさせることで、溶解度積に対する理解も深まった。

実験後の感想を読むと、今回の実験を行うことで溶解度積に対して興味がわいたなど、好印象を持った生徒が多くいた。

### 4. おわりに

今回の研究で、生徒の実状や理解度に合わせて、実験を選択することの重要性を改めて感じた。今後の課題として、pH の変化や錯体の生成が溶解度に及ぼす影響を調べる実験も行う必要がある。また、生徒自身に実験器具を正しく使わせ、自分で化学変化を体感し、なぜ、その現象が起こるのかを考察させる。考えさせる実験を少しでも授業の中に取り入れられるよう工夫しなければならないと感じた。

#### 参考文献

- ・H・Freiser, Q・Fernando イオン平衡 化学同人 (1986)
- ・宮本正彦 難溶性銀塩の七変化 化学と教育高等学校化学実験集 日本化学会 (2003)