

基礎分析化学

新良宏一郎他

基礎分析化学

新 良 宏 一 郎
庄 野 利 之
増 田 黙
共 著

三共出版株式会社

著者紹介

しん ら こういちろう
新 良 宏一郎

昭和8年 大阪大学工学部応用化学科卒
現 在 大阪工業大学教授
大阪大学名誉教授・工学博士

しょう の とし ゆき
庄野利之

昭和23年 大阪大学工学部応用化学科卒
現 在 大阪大学工学部教授・工学博士

ます だ いさお
増田勲

昭和27年 近畿大学理工学部化学科卒
元 福岡大学理学部教授・理学博士

基礎分析化学

1982年3月20日 第1版発行

1989年3月20日 第8刷発行

新 良 宏 一 郎
◎著者 庄 野 利 之
増 田 勲
発行者 萩 原 町 子
印刷者 竹 内 一

発行所 **三共出版株式会社** 東京都千代田区

郵便番号 101 電話 (264) 5711 振替 東京 1-1065

社团法人日本書籍出版協会・社团法人自然科学書協会・工学書協会 会員

Printed in Japan

印刷・壮光舎 製本・徳住

ISBN4-7827-0057-1

まえがき

いうまでもなく化学は物質をその研究対象としているが、専門分野によっては物質のとらえ方は必ずしも同じでない。分析化学では少なくとも執拗に、物質の成分を定性・定量的に追求し、その物理・化学的状態を究明することから始まっている。物質と相対峙したとき、これを分析化学的に具象化していくには多くの方法論が要求されるが、大切なことは、どの教科においてもそうであるように、ものの見方の基本的な態度であろう。

本書は分析化学的に物質をとらえるうえで、極めて基礎的な考え方について記したつもりであり、教授されるときは、この上に独自の個性、特徴を加味して頂ければと思う。他教科との関連も考え、また週1回の講義で通年で消化される程度に内容を整理した。

少なからぬ推敲不備の点、読者諸賢の御叱正を待って改善したいと望んでいる。なお、三共出版・久松氏の熱意と尽力で本書が実現したこと記して感謝の意を表したい。

昭和57年春

新良 宏一郎

庄野 利之

増田 黙

単位について

1969年の国際純正・応用化学連合(IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry)において、わが国も多くの他の国と同様に国際単位系の採用を決定している。次に本書の内容に關係したおもな国際単位ならびにこれと従来の慣用単位との関係を示す。

国際単位系 (The International System of Units: SI と略記) は SI 単位 (基本単位、誘導単位、補助単位) と SI 接頭語からなる。

SI 基本単位

物理量	名 称	記 号
長さ	メートル (metre)	m
質量	キログラム (kilogramme)	kg
時間	秒 (second)	s
電流	アンペア (ampere)	A
熱力学的温度	ケルビン (kelvin)	K
物質の量	モル (mole)	mol*

* 0.012 kg の ^{12}C に含まれる炭素原子と同数の単位粒子を含む系の物質の量を 1 mol とする。

SI 誘導単位

物理量	名 称	記号	定 義
エネルギー	ジュール (joule)	J	$\text{kg m}^2 \text{s}^{-2}$
電荷	クーロン (coulomb)	C	As
電位差	ボルト (volt)	V	$\text{kg m}^2 \text{s}^{-3} \text{A}^{-1} = \text{JA}^{-1} \text{s}^{-1}$
電気抵抗	オーム (ohm)	Ω	$\text{kg m}^2 \text{s}^{-3} \text{A}^{-2} = \text{VA}^{-1} = \text{S}^{-1}$
電気伝導度	ジーメンス	S	$\text{AV}^{-1} = \Omega^{-1}$

SI 接頭語

10^3 キロ k	10^2 ヘクト h	10 デカ da
10^{-1} デシ d	10^{-2} センチ c	10^{-3} ミリ m
10^{-6} マイクロ μ	10^{-9} ナノ n	

用例: cm, ~~m~~, μ A, μ mol など。

10^{-6} kg は μ kg でなくて mg とする。

特別な名称で SI 単位で定義されるもの: Å (オングストローム) 10^{-10} m, μ (ミクロン) 10^{-6} m, 1 (リットル) 10^{-3} m³=1dm³。また、濃度 mol/l は mol dm⁻³ である。

エネルギーに関する単位変換

	J mol ⁻¹	cal mol ⁻¹	eV	cm ⁻¹
J mol ⁻¹	1	2.390×10^{-1}	1.036×10^{-5}	8.359×10^{-2}

表 1-1 原子量表(1979)

元素名	元素記号	原子番号	原子量	元素名	元素記号	原子番号	原子量
アインスタイニウム	Es	99	(252)	窒素	N	7	14.0067
亜鉛	Zn	30	65.38	ツリウム	Tm	69	168.9342
アクチニウム	Ac	89	227.0278	テクネウム	Tc	43	(98)
アストラチン	At	85	(210)	鉄	Fe	26	55.847
アメリシウム	Am	95	(243)	テルビウム	Tb	65	158.9254
アルゴン	Ar	18	39.948	タルル	Te	52	127.60
アルミニウム	Al	13	26.98154	銅	Cu	29	63.546
アンチモン	Sb	51	121.75	トリウム	Th	90	232.0381
硫黄	S	16	32.06	ナトリウム	Na	11	22.98977
イットルビウム	Yb	70	173.04	トランジウム	Pb	82	207.2
イットリウム	Y	39	88.9059	ニオブ	Nb	41	92.9064
イリジウム	Ir	77	192.22	ニッケル	Ni	28	58.69
インジウム	In	49	114.82	ネオジム	Nd	60	144.24
ウラン	U	92	238.0289	ネオツニウム	Np	93	237.0482
(ウンニルクアジウム)	(Unq)	104	(261)	ノーベリウム	No	102	(259)
(ウンニルヘキシウム)	(Unh)	106	(263)	バーチリウム	Bk	97	(247)
(ウンニルベンチウム)	(Unp)	105	(262)	白金	Pt	78	195.08
エルビウム	Er	68	167.26	バナジウム	V	23	50.9415
塩素	Cl	17	35.453	ハフニウム	Hf	72	178.49
オスミウム	Os	76	190.2	パラジウム	Pd	46	106.42
カドミウム	Cd	48	112.41	パラリウム	Ba	56	137.33
カドリニウム	Gd	64	157.25	ビスマス	Bi	83	208.9804
カリウム	K	19	39.0983	ヒルミウム	Fm	100	(257)
ガリウム	Ga	31	69.72	フッ素	F	9	18.998403
カリホルニウム	Cf	98	(251)	プラセオジム	Pr	59	140.9077
カルシウム	Ca	20	40.08	フランシウム	Fr	87	(223)
キセノン	Xe	54	113.29	ブルトニウム	Pu	94	(244)
キュリウム	Cm	96	(247)	プロトアクチニウム	Pa	91	231.0359
金	Au	79	196.9665	プロメチウム	Pm	61	(145)
銀	Ag	47	107.868	ヘリウム	He	2	4.00260
タリウム	Kr	36	83.80	ベリリウム	Be	4	9.01218
クロム	Cr	24	51.996	ホウ素	B	5	10.81
ケイ素	Si	14	28.0855	ホルミニウム	Ho	67	164.9304
ゲルマニウム	Ge	32	72.59	ホロニウム	Po	84	(209)
コバルト	Co	27	58.9332	マグネシウム	Mg	12	24.305
サマリウム	Sm	62	150.36	マンガン	Mn	25	54.9380
酸素	O	8	15.9994	メンデレビウム	Md	101	(258)
ジスプロシウム	Dy	66	162.50	モリブデン	Mo	42	95.94
息素	Br	35	79.904	ユウロビウム	Eu	63	151.96
ジルコニウム	Zr	40	91.22	ヨウ素	I	53	126.9045
水銀	Hg	80	200.59	ラジウム	Ra	88	226.0254
水素	H	1	1.0079	ラドン	Rn	86	(222)
スカンジウム	Sc	21	44.9559	ラジウム	La	57	138.9055
スズ	Sn	50	118.69	ラジチウム	Li	3	6.941
ストロンチウム	Sr	38	87.62	リチウム	P	15	30.97376
セシウム	Cs	55	132.9054	リチウム	Lu	71	174.967
セリウム	Ce	58	140.12	ルテチウム	Ru	44	101.07
セレン	Se	34	78.96	ルテニウム	Rb	37	85.4678
タリウム	Tl	81	204.383	ルビジウム	Re	75	186.207
タンゲステン	W	74	183.85	ロジウム	Rh	45	102.9055
炭素	C	6	12.011	ロジエンシウム	Lr	103	(260)
タンタル	Ta	73	180.9479				
チタン	Ti	22	47.88				

目 次

I 編 総 論

1 章 質量作用の法則と電離

1-1 溶液濃度	1
1-2 質量作用の法則	3
1-3 希釈律	5
1-4 活量と活量係数	7
1-5 水の電離, 水素指数, pH	13

2 章 酸と塩基

2-1 ヒドロニウムイオン	17
2-2 弱酸および弱塩基の電離	19
2-3 多価の弱酸(多塩基酸)の電離	21
2-4 緩衝溶液	25
2-5 酸素酸とその構造	29
2-6 酸素酸の構造とその強さ	31
2-7 指示薬	33
2-8 加水分解	35
2-9 酸性塩溶液の pH	39

3 章 溶解度と溶解度積

3-1 溶解度積	43
3-2 硫化物の沈殿	45
3-3 硫化物の酸による溶解	47
3-4 水酸化物および炭酸塩の沈殿	49
3-5 共通イオン効果	51
3-6 塩効果	53

3-7	溶解度におよぼす温度と溶媒の影響	55
3-8	水素イオン濃度の影響	57
3-9	沈殿滴定	59

4 章 電 極 電 位

4-1	標準電極電位	63
4-2	酸化・還元反応	67
4-3	酸 化 数	71
4-4	酸化電位に対する酸度の影響	73
4-5	電池の起電力	75

5 章 錯 塩

5-1	アンミン錯イオン	79
5-2	錯生成平衡	81
5-3	シアノ錯イオン	85
5-4	チオ錯イオン	87
5-5	錯 滴 定	87
5-6	金属指示薬	89

II編 相の分離と沈殿の性質

6 章 相 の 分 離

6-1	済 過	93
6-2	洗 浄	95
6-3	傾鳴および遠心分離	97
6-4	分 液	99

7 章 沈殿の生成と性質

7-1	膠 質 液	103
7-2	膠質液の性質	105

vi 目 次

7-3 ゾルの安定性, 凝結と解膠.....	105
7-4 沈殿生成と沈殿粒子の大きさ.....	109
7-5 溶解度と沈殿粒子の大きさ.....	111

8 章 共同沈殿の現象

8-1 共同沈殿の分類.....	115
8-2 共通イオンをもつ塩の吸着.....	117
8-3 共通イオンをもたない塩の吸着, 交換吸着.....	119

III編 分子構造と平衡定数

9 章 金属イオンの定性分析上の分類とその電子構造

9-1 外殻電子の配列.....	121
9-2 イオンの大きさ.....	123
9-3 金属イオンの構造と定性分析の分族.....	123

10 章 塩の溶解度（イオン結晶の溶解度）

10-1 水の構造と水中のイオン間の力	127
10-2 溶解度の定量的取り扱い	127
10-3 結晶の格子エネルギー	131
10-4 イオンの溶解エネルギー	135
10-5 溶解のエントロピー	139
10-6 溶解度の計算例	143

11 章 酸の電離定数と分子構造

11-1 電気陰性度	149
11-2 I 効果による酸強度の計算	151
11-3 I 定数による計算結果	153
11-4 構造電荷と I 定数	155

11-5 酸素酸電離定数の静電的計算法	157
11-6 酸素酸の電離定数の簡単な計算	161
□ 練習問題	162
□ 索引	164
□ 練習問題解答のヒント	166

I 編 総 論

1 章 質量作用の法則と電離

1-1 溶液濃度

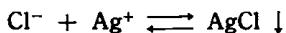
溶液において溶媒 (Solvent), あるいは溶液 (Solution) の一定量中にある溶質 (Solute) の量をその濃度 (Concentration) という。1モル (グラム分子) とは、その物質の分子量をグラム数であらわしたものである。Aなる物質があり、その分子量を M とする。これが V ml 中に a グラム溶けているとすると A の濃度 C_A は

$$C_A = \frac{a}{M} \times \frac{1000}{V} \text{ mol l}^{-1}$$

しかしながらグラム分子は分子が存在するものについていえることである。塩化ナトリウムは Na⁺ と Cl⁻ がイオン結合をして結晶を形造っているものであり、したがって NaCl という分子を区分することは不可能である。

NaCl とは実験式(または組成式)である。したがって塩化ナトリウムの 22.99 + 35.45 = 58.44 g は組成式量 (Formula-weight) であり、1l 中に 58.44 g の塩化ナトリウムを溶存する溶液の濃度を 1 フォルモル (Formol) と称し、1F と記す。

電解質の水溶液中の反応の多くはイオンとイオンの反応であり、反応にあずかるものはイオンである。たとえば塩化ナトリウム溶液に硝酸銀溶液を加えるとき、塩化銀の沈殿する反応は次のイオン反応式で示される。



すなわち、反応にあずかるものは、Cl⁻ と Ag⁺ である。したがってこの場合グラムイオン量を単位としたイオン濃度を用いるのが便利である。さきの 1l 中に 58.44 g の塩化ナトリウムを含む溶液の Cl⁻ 濃度は 1 グラムイオン l⁻¹ である。

しかし、溶液濃度として、1 Formol または 1 グラムイオン/l を mol l⁻¹ ま

表 1-2 組成式量と化学当量

物質名	組成式	式量	化学当量
塩化アンモニウム	NH ₄ Cl	53.5	53.5
硝酸アンモニウム	NH ₄ NO ₃	80.1	80.1
硫酸アンモニウム	(NH ₄) ₂ SO ₄	132.	66.
酢酸アンモニウム	NH ₄ (CH ₃ CO ₂)	77.	77.
蔥酸アンモニウム	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ · H ₂ O	142.	72.
沃化カリウム	KI	166.	166.
亜硝酸カリウム	KNO ₂	85.1	85.1
シアノ化カリウム	KCN	65.1	65.1
チオシアノ化カリウム	KSCN	97.1	97.1
クロム酸カリウム	K ₂ CrO ₄	194.	97.
重クロム酸カリウム	K ₂ Cr ₂ O ₇	294.2	147.1(49.)
過マンガン酸カリウム	KMnO ₄	158.	158. (31.6)
フェロシアン化カリウム	K ₄ [Fe(CN) ₆] · 3H ₂ O	422.	105.5
フェリシアン化カリウム	K ₃ [Fe(CN) ₆]	329.3	109.7(321.3)
炭酸ナトリウム	Na ₂ CO ₃	106.	53.
酢酸ナトリウム	NaCH ₃ CO ₂	82.	82.
磷酸水素二ナトリウム	Na ₂ HPO ₄ · 12H ₂ O	358.	119.
塩化カルシウム	CaCl ₂	109.	54.
硫酸カルシウム	CaSO ₄ · 2H ₂ O	172.	86.
塩化バリウム	BaCl ₂ · 2H ₂ O	244.	122.
硝酸銀	AgNO ₃	170.	170.
酢酸鉛	Pb(CH ₃ CO ₂) ₂ · 3H ₂ O	379.	189.
塩化鉄(II)	FeCl ₃ · 6H ₂ O	270.5	90.
塩化水銀(II)	HgCl ₂	272.	136.

表 1-3 BaSO₄とNa₂CO₃の反応

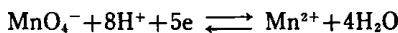
最初のモル数		生成されたNa ₂ SO ₄ のモル数		平衡定数 <i>K</i>
BaSO ₄	Na ₂ CO ₃	実測値	計算値 <i>K</i> =0.200	
1. 0.0	5.0	0.837	0.833	0.201
2. 0.0	3.5	0.605	0.583	0.209
3. 0.0	2.0	0.337	0.333	0.203
4. 0.0	1.0	0.157	0.167	0.184
5. 0.2956	3.0	0.234	0.254	0.192
6. 0.2956	3.86	0.438	0.397	0.214



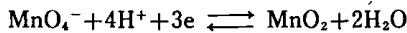
たは M として表わす場合が多い。

なお濃度の示し方にはモル濃度の他に規定度 (Normality) がある。すなわち溶液 $1l$ 中に溶質の 1 グラム当量 (gr·equivalent) を含む濃度を 1 規定 (N) とする。グラム当量とは水素 1 グラム原子 (1.008 g) を含むかあるいはそれと置換するかまたは直接間接に水素 1 グラム原子と化合する量である。たとえば HCl , CH_3CO_2H , $KHSO_4$ 等の 1 塩基酸ではその 1 組成式量を $1l$ 中に溶かしたもののが $1N$ 溶液であり, H_2SO_4 のような 2 塩基酸では $\frac{1}{2}$ 組成式量を $1l$ に溶かしたもののが $1N$ である。

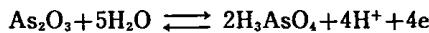
酸化還元剤の場合は簡単でない。これらは反応の条件によって酸化還元力が違ってくるからである。たとえば $KMnO_4$ は強酸性溶液では次のように反応し,



$\frac{1}{5}$ フォルモル量 (組成式量) が 1 当量であるが, 中性又はアルカリ性溶液中の反応では, 次のように $3e$ を受容するに過ぎないから, この時の 1 当量は $\frac{1}{3}$ フォルモル量 (組成式量) となる。



無水亜砒酸 (As_2O_3) は還元剤として次のように反応する。



したがって 1 当量は $\frac{1}{4}$ フォルモル量であり, $\frac{1}{4} \times 197.92\text{ g}$ を $1l$ 中に含む溶液は $1N$ である。しかし酸としては 6 塩基酸に相当するから中和反応では 1 当量は $\frac{1}{6}$ フォルモル量である。

このように規定濃度は使用する反応の種類, 条件によって異なるものである。

なお溶液の体積は常に溶媒と溶質との体積和に等しくない。アルコールを水に溶かす時体積は減少し, 尿素を水に溶かすときは増大する。一般に電解質溶液を水でうすめる時は容積減少を来すことが多い。

1-2 質量作用の法則

溶液中にある溶質を A, B, C, D, …… とし, これらの間の化学変化を

表 1-4 0.1N 溶液中の電解質の見掛けの電離度

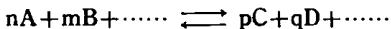
電解質	γ
B^+A^- 型の塩 KNO_3	0.84
$(B^+)_2, A^{2-}$ 型の塩 K_2SO_4	0.73
$B^{2+}(A^-)_2$ 型の塩 $BaCl_2$	
例外 $CdCl_2$	0.47
$HgCl_2$	0.0001
$HgBr_2, Hg(CN)_2, HgI_2$	<0.0001
$(B^+)_3A^{3-}$ 型の塩 $K_3[F_e(CN)_6]$	0.65
$B^{3+}(A^-)_3$ 型の塩 $AlCl_3$	
$B^{2+}A^{2-}$ 型の塩 $MgSO_4$	0.40
$KOH, NaOH$	0.90
$Ba(OH)_2$	0.80
NH_3	0.013
$HCl, HBr, HI, HSCN, HNO_3$	0.90
$HClO_4, H_2SO_4, H_2CrO_4$	0.90
$H_3PO_4, H_3AsO_4, H_2SO_3, H_2C_2O_4, HSO_4^-$	0.20~0.45
HNO_2, HF	0.07~0.09

表 1-5(a) 酢酸の電離(14.1°C)

C	A	r	$K \times 10^5$
1.03	1.27	0.0040	1.64
0.625	5.26	0.0166	1.77
0.0003	64.8	0.205	1.76
0.00013	95.1	0.301	1.73
0.00006	129	0.408	1.87
0.0	$316(A_0)$	1.00	—

表 1-5(b) 塩化カリウムの電離(18°C)

C	A	r	K
0.1	112.0	0.862	0.54
0.02	120.	0.923	0.22
0.002	126.3	0.972	0.07
0.0002	128.8	0.991	0.02
0.0	$130.1(A_0)$	1.00	—



で示す。すなわち n mol の A, m mol の B, …… が反応して, p mol の C, q mol の D, …… が生成する意味である。化学変化の進行を左右する因子は, 温度, 壓力, 濃度であるが, 壓力の変化は反応に気体を伴わない限り無視できる。実際の化学分析では反応は大抵大気圧下で室温で行われる。反応熱の発生があっても希薄溶液内の反応であるから, 溶液温度はあまり変化しないのが常である。いま, 壓力と温度が一定とするならば, 上の化学変化は濃度のみに左右される。左より右への反応速度 v_1 , 逆反応速度 v_2 は, 次のように濃度の積に比例する。

$$\left. \begin{array}{l} v_1 = k_1 [A]^n \cdot [B]^m \dots \\ v_2 = k_2 [C]^p \cdot [D]^q \dots \end{array} \right\} \quad (1)$$

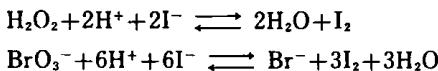
ここで, $[A]$, $[B]$, …… は物質の濃度を, k_1 , k_2 は速度定数を表すものとする。

反応が平衡に達すると $v_1 = v_2$ となるから次式が成立する。

$$\frac{[C]^p \cdot [D]^q \dots}{[A]^n \cdot [B]^m \dots} = \frac{k_1}{k_2} = K \quad (2)$$

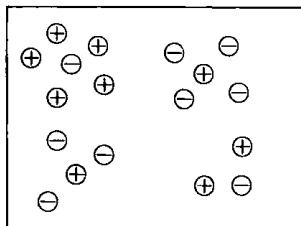
この関係を質量作用の法則 (Law of mass action) という。勿論, 温度が変化すると K が変化する。また温度の変化あるいは触媒の存在は反応速度を変化させる。

電解質の水溶液中の反応はイオン反応であり, 反応速度が極めて速く, 大抵ほとんど瞬間に平衡に達するものである。しかし容量分析に用いられる次のような酸化還元反応はその速度が比較的おそい。この場合, 微量のモリブデン酸塩を加えると, 反応は促進され直ちに沃度滴定ができる。



1-3 希釈律

塩化ナトリウムのような物質を水に溶かすと, その溶液は電気の良導体となり, かつ浸透圧異常を示すようになる。この現象を説明するため, Arrhenius は 1887 年次のような仮説を提出した。すなわち, ある種の物質は水溶液中で,



一個のイオンの周りには、反対の荷電のイオンが多く集り、イオン雲を生ずる。

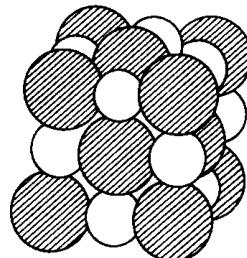


図 1-1 溶液中のイオンの分布

[例] Benzoic Acidの $K_a = 6.86 \times 10^{-5}$ である。 0.05M溶液の電離度

$$\frac{0.05r^2}{1-r} \div \frac{r^2}{20} = 10^{-4.16}$$

$$r = 10^{-1.43} = 0.0372$$

図 1-2 塩化ナトリウムの結晶格子

(a) 接触した球としてのイオンを示す。
(b) イオン中心の位置を示す。
○ Na^+ , ● Cl^-

表 1-6 強電解質の平均活量係数

電解質	$C=0.001$	0.005	0.01	0.05	0.1	0.2	0.5	1
HCl	0.965	0.9285	0.9041	0.8295	0.7954	0.7663	0.7568	0.810
HBr	—	—	0.906	0.831	0.802	0.779	0.788	0.873
HNO ₃	—	0.9296	0.905	0.827	0.784	0.746	0.718	0.7210
HClO ₄	—	—	—	—	0.771	0.731	—	0.734
H ₂ SO ₄	—	—	0.617	0.397	0.313	0.244	0.173	0.150
LiOH	—	—	0.899	0.794	0.742	0.685	0.602	0.541
NaOH	{	0.925	0.901	0.809	0.765	0.723	0.679	0.667
KOH		—	0.905	0.815	0.772	0.724	0.678	0.66
KF	—	0.93	0.91	0.83	0.79	0.74	0.68	0.65
LiCl	{	—	—	—	0.789	0.758	0.739	0.778
NaCl		0.928	0.906	0.845	0.814	0.776	0.750	0.775
KCl	—	0.926	0.899	0.815	0.764	0.712	0.644	0.597
CsCl	—	—	—	—	0.761	0.708	0.637	0.587
RbCl	—	—	—	—	0.752	0.690	0.602	0.541
NH ₄ Cl	—	0.924	0.896	0.808	0.763	0.710	0.644	0.603
LiBr	—	—	—	—	0.794	0.769	0.758	0.806
NaBr	{	—	—	—	0.693	0.643	—	0.607
KBr		0.927	0.903	0.831	0.792	0.725	0.725	0.727
LiI	—	—	—	—	0.811	0.794	0.806	0.903