

## AgNO<sub>3</sub>とMgCl<sub>2</sub>の水溶液の液性が中性である理由について

愛知県立熱田高等学校 伊賀 順子

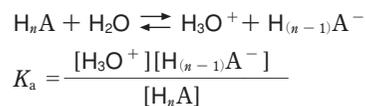
正塩の水溶液の液性は、一般にもとになった酸と塩基の強弱により決まる。筆者はアルカリ金属とアルカリ土類金属以外の金属の水酸化物は、水に対する溶解度が小さく、飽和溶液でも液性は弱塩基性であるので弱塩基に分類されると考えていた。このため、溶解度が小さいAgOHやMg(OH)<sub>2</sub>は弱塩基であり、それらと強酸であるHNO<sub>3</sub>やHClとの正塩にあたるAgNO<sub>3</sub>やMgCl<sub>2</sub>の水溶液の液性は、弱酸性であろうと考えていた。しかし、「化学精義(竹林保次著)」で「AgNO<sub>3</sub>、MgCl<sub>2</sub>の水溶液の液性は中性である」という内容の記述を読み、それぞれの水溶液の液性をpH試験紙で調べたところ、ほぼ中性であることが確かめられた。この理由について酸・塩基の強弱の定義から再出発して考察してみたので、ここに報告する。

まず、大まかな結論を先に述べると次のようになる。「正塩の水溶液の液性は、もとになった酸と塩基の強弱によって決まる。AgOHやMg(OH)<sub>2</sub>は強塩基であるため、それらと強酸であるHNO<sub>3</sub>やHClとの正塩であるAgNO<sub>3</sub>やMgCl<sub>2</sub>の水溶液の液性は中性である。なお、ある塩基が強塩基であるか弱塩基であるかは、その塩基の溶解度(飽和溶液の液性)によってではなく、電離定数の大小によって決まる」。以下に詳細を述べる。

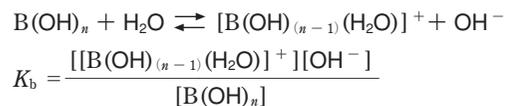
### 1. 酸・塩基の強弱

酸・塩基の強弱は電離定数の大小で決められている。酸電離定数K<sub>a</sub>、塩基電離定数K<sub>b</sub>はそれぞれ次のようにあらわされ、電離定数の値が大きいほど強酸・強塩基ということになる。

酸では



塩基では



(高校の教科書で「酸・塩基の強弱は電離度によって決まる」とあるのは、電離度は適度な濃度において強酸・強塩基であれば1に近く、弱酸・弱塩基であれば1よりかなり小さいため、酸・塩基の強弱の目安になる。そのため、初学者向けに電離定数のかわりに電離度で酸・塩基の強弱を定義していると思われる。しかし、酸・塩基の強弱は物質固有の性質であり、電離定数は物質固有の値であるのに対し、電離度は電離定数と溶液の濃度によって決まり物質固有の値ではない。)

一方、酸・塩基の水溶液の液性は、その酸・塩基の濃度と電離定数によって決まり、pHの値であらわされる。今、塩基に注目すると、その溶解度と飽和溶液の液性と強弱は表1のようなになる。

表1 塩基の溶解度と飽和溶液の液性と強弱

水酸化物	溶解度	飽和溶液の液性	塩基の強弱
KOH	52.8g / 飽100g	強塩基性	強塩基
NaOH	52.2g / 飽100g		
LiOH	11.0g / 飽100g		
Ba(OH) <sub>2</sub>	3.7g / 飽100g		
Sr(OH) <sub>2</sub>	0.80g / 飽100g		
Ca(OH) <sub>2</sub>	0.12g / 飽100g		
Mg(OH) <sub>2</sub>	9.8 × 10 <sup>-3</sup> g / 飽1L	弱塩基性	弱塩基
AgOH	1.9 × 10 <sup>-2</sup> g / 飽1L		
Zn(OH) <sub>2</sub>	1.0 × 10 <sup>-2</sup> g / 飽1L		
Cu(OH) <sub>2</sub>	2.4 × 10 <sup>-3</sup> g / 飽1L		
Al(OH) <sub>3</sub>	9.5 × 10 <sup>-8</sup> g / 飽1L		
Cr(OH) <sub>3</sub>	9.1 × 10 <sup>-7</sup> g / 飽1L		
Fe(OH) <sub>3</sub>	2.7 × 10 <sup>-8</sup> g / 飽1L		

高校の教科書でMg(OH)<sub>2</sub>が弱塩基に分類されているのは、溶解度が小さく飽和溶液でもその液性が弱塩基性であるためと考えられるが、水溶液が弱塩基性であるということとは必ずしも一致しない(ただし相関性はあると思われる→4.)。すなわち、表1のMg(OH)<sub>2</sub>やAgOHのように、溶解度が小さいため飽和溶液の液性は弱塩基性であるが、電離定数が大きいため強塩基とみなすことのできる塩基もあるということである。

## 2. 正塩の水溶液の液性と金属イオンの加水分解

弱酸と強塩基、強酸と弱塩基からできた正塩であるCH<sub>3</sub>COONa、CuSO<sub>4</sub>は以下のように加水分解し、それぞれの水溶液の液性は弱塩基性、弱酸性である。

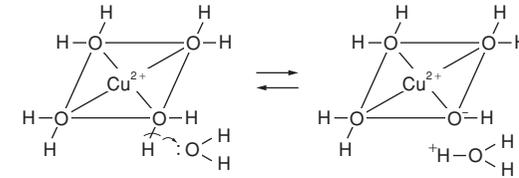
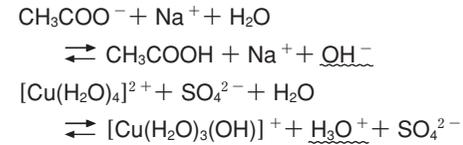
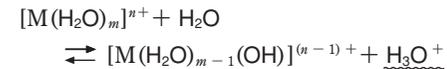


図1 Cu<sup>2+</sup>の加水分解

下のCuSO<sub>4</sub>の加水分解は、一般に



と書くことができ、このような現象を金属イオンの加水分解という。これは金属イオンM<sup>n+</sup>に配位結合した水分子H<sub>2</sub>Oの電子は全体的にM<sup>n+</sup>側に引き寄せられているため、配位結合していないH<sub>2</sub>OのO-Hに比べて極し、H<sup>+</sup>を放出しやすくなって起きる現象である。よって、金属イオンM<sup>n+</sup>と水分子H<sub>2</sub>Oの間に配位結合が形成されやすいほど、金属イオンの加水分解は起きやすいため、強酸との正塩の水溶液の液性は酸性度が大きくなる。

これより、金属水酸化物(=塩基)と強酸との正塩の水溶液の液性は、その塩基を構成している金属イオンの加水分解の起きやすさ、すなわち配位結合の形成のされやすさにより決まることがわかる。

そこで、強酸との正塩の水溶液の液性を考えるために、配位結合の形成のされやすさに特に影響が大きいと思われる次の2点①②に着目する。(強酸との正塩の水溶液の液性からみると①の方が影響が大きいと思われる。)

### 3. 配位結合の形成のされやすさ

#### ① 中心金属イオンM<sup>n+</sup>の価数nと静電気力

金属イオンM<sup>n+</sup>の価数n(n=1,2,3)が大きいほど、また、イオンのサイズが小さいほどH<sub>2</sub>OのO<sup>δ-</sup>を引き寄せる静電気力も大きくなるので、配位結合

は形成されやすくなる。

#### ② 中心金属イオンM<sup>n+</sup>のd軌道

一般に、配位結合に使われるのは金属イオンM<sup>n+</sup>のd軌道であるので、ここではd軌道と配位子としての水分子H<sub>2</sub>Oとの関係についてみていく。

配位したH<sub>2</sub>Oはsp<sup>3</sup>またはsp<sup>2</sup>混成軌道を取り、ここからH<sup>+</sup>が抜けてOH<sup>-</sup>になるとsp<sup>3</sup>、sp<sup>2</sup>、sp混成軌道のいずれかをとる。H<sub>2</sub>OやOH<sup>-</sup>がどの混成軌道をとるかはM<sup>n+</sup>のd電子数により、d電子数が少なければそれらとの反発が少ないため、より多くのπ供与結合が形成されるようsp<sup>2</sup>やsp混成軌道をとる((i)(ii))、d電子数が多ければそれらとの反発を避けるためπ供与結合の形成されないsp<sup>3</sup>混成軌道をとる((iii))。また、d電子がなければ静電気による水のみとなる(iv)。(ただし、ここでは配位結合と水和をあまり厳密に区別していない)以下に詳細を述べる。

(i) M<sup>n+</sup>のd軌道の電子数が少なく、d軌道に十分な空きがあるとき

M<sup>n+</sup>のd軌道に十分な空きがある場合、π供与結合を形成するため、配位子としてのH<sub>2</sub>Oは、sp<sup>2</sup>混成軌道(正三角形、図2)を、OH<sup>-</sup>はsp混成軌道(直線、図2')をとっていると考えられる。

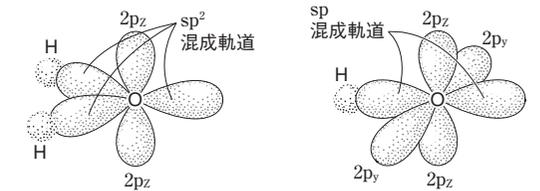
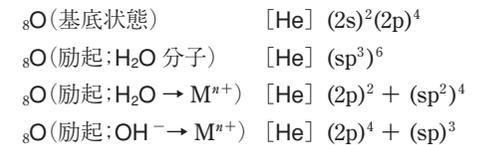


図2 sp<sup>2</sup>混成軌道をとるときのH<sub>2</sub>O

図2' sp混成軌道をとるときのOH<sup>-</sup>



H<sub>2</sub>Oを例に考える(OH<sup>-</sup>も同様に考えることができるがここでは省略する)と配位したH<sub>2</sub>O中のO原子は、三つのsp<sup>2</sup>混成軌道のうち、二つをHの1s軌道との結合(σ結合)に使い、残りの1つでM<sup>n+</sup>と結合する(σ供与結合)。さらに、混成軌道をつくらなかった2p<sub>z</sub>軌道はM<sup>n+</sup>の空のd軌道と結合する(π供与結合)。(図3)

- a)  $\sigma$  供与結合 +  $\pi$  供与結合  
 b)  $M^{n+}$  の d 電子と  $H_2O$  の 2p 電子の間の反発 小  
 → a)b) 配位結合は形成されやすい  
 ex.  $Fe^{3+} [Ar] (3d)^5 + (d^2sp^3)$  (正八面体)  
 $Cr^{3+} [Ar] (3d)^3 + (d^2sp^3)$  (正八面体)

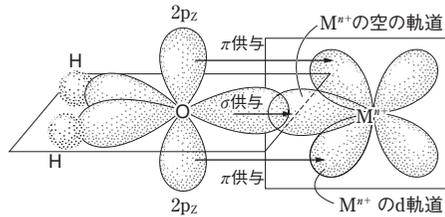


図 3  $M^{n+}$  に配位した  $H_2O$  ( $M^{n+}$  の d 軌道に十分な空きがあるとき)

(ii)  $M^{n+}$  の d 軌道の電子数が多いが、d 軌道にまだ空きがあるとき

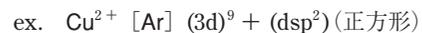
$M^{n+}$  の d 軌道にまだ空きがある場合、 $\pi$  供与結合を形成するため、配位子としての  $H_2O$  は  $sp^2$  混成軌道(正三角形, 図 2)を、 $OH^-$  は (d 電子数が多いため反発を避けるように  $sp$  混成軌道ではなく)  $sp^2$  混成軌道(正三角形)をとっていると考えられる。



$H_2O$  を例に考えると配位した  $H_2O$  中の O 原子は (i) と同様に三つの  $sp^2$  混成軌道のうち、二つを H の 1s 軌道との結合 ( $\sigma$  結合) に使い、残りの 1 つで  $M^{n+}$  と結合する ( $\sigma$  供与結合)。また、混成軌道をつくらなかった  $2p_z$  軌道は  $M^{n+}$  の d 軌道と結合をする ( $\pi$  供与結合)。(図 3)

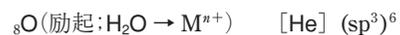
a)  $\sigma$  供与結合 +  $\pi$  供与結合

b)  $M^{n+}$  の d 電子と  $H_2O$  の 2p 電子の間の反発 大  
 → a)b) より配位結合はやや形成されやすい



(iii)  $M^{n+}$  の d 軌道の電子数が多く、d 軌道に空きがないとき

$M^{n+}$  の d 軌道に空きがない場合、d 電子との反発を避けるため、配位子としての  $H_2O$  も  $OH^-$  も  $sp^3$  混成軌道(正四面体)をとっていると考えられる。



$H_2O$  を例に考えると配位した  $H_2O$  中の O 原子は、四つの  $sp^3$  混成軌道のうち、二つを H の 1s 軌道と

の結合 ( $\sigma$  結合) に使い、残りのうちの 1 つで  $M^{n+}$  と結合する ( $\sigma$  供与結合)。(図 4)

a)  $\sigma$  供与結合のみ ( $\pi$  供与結合は形成されない)

b)  $M^{n+}$  の d 電子と  $H_2O$  の電子の間の反発 大

→ a)b) より配位結合は形成されにくい

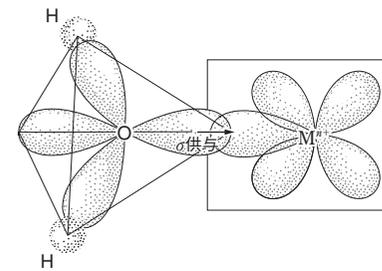
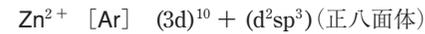
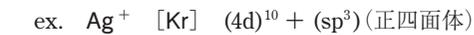


図 4  $M^{n+}$  に配位した  $H_2O$  ( $M^{n+}$  の d 軌道に空きがないとき)

(iv)  $M^{n+}$  の d 軌道による影響がないとき

典型元素の金属イオンは希ガスと同じ閉殻構造をとる。このようなイオンは①で述べたように、正電荷が大きくイオンサイズが小さければ水和は起こりやすく、正電荷が小さくイオンサイズが大きければ水和は起こりにくい。



(水和の起こりやすさ:  $Al^{3+} > Mg^{2+} \geq Na^+$ )

配位結合の形成のされやすさを推測する条件①②と強酸との正塩の水溶液の液性の関係の一般論を次ページの表 2 に、その具体例を表 3 にまとめた。

これより、2. で述べたように、ある金属の水酸化物 (= 塩基)  $M(OH)_n$  を構成している金属イオン  $M^{n+}$  と水分子  $H_2O$  の間に配位結合が形成されやすいほど、その金属イオンの加水分解は起きやすく、強酸との正塩の水溶液の溶液は酸性度が大きくなることが確認できる。

#### 4. 塩基の強弱と飽和溶液の液性

弱塩基である (= 電離定数が小さい) ということは、M-OH 間にイオン結合性だけでなく共有結合 (配位結合) 性もあるということであるので、溶解度も一般に小さくなる傾向がある。このため「弱塩基 = 飽和水溶液の液性が弱塩基性である塩基」となっていることが多いが、 $Mg(OH)_2$  や  $AgOH$  のように、溶

表 2 配位結合の形成のされやすさと正塩の水溶液の液性 (一般論)

①価数 n	② d 電子数	配位結合	金属イオンの加水分解	強酸との正塩の水溶液の液性
小	0	形成されにくい	→ 起きにくい	→ 中性
	多	やや形成されやすい	→ やや起きやすい	→ 弱酸性
大	少	形成されやすい	→ 起きやすい	→ 酸性

表 3 配位結合の形成のされやすさと正塩の水溶液の液性 (具体例)

	水酸化物の塩基の強弱	①価数 n	② d 電子数	配位結合	強酸との正塩の水溶液の液性	
$Ba^{2+}$	強塩基	2	0	形成されにくい	中性	
$Sr^{2+}$		2	0		中性	
$Ca^{2+}$		2	0		中性	
$Mg^{2+}$		2	0		中性	
$Ag^+$	弱塩基	1	10 } (iii)	やや形成されやすい	中性	
$Zn^{2+}$		2	10 } (iii)		弱酸性	
$Cu^{2+}$		2	9 } (ii)		弱酸性	
$Al^{3+}$		3	0 } (iv)		形成されやすい	酸性
$Cr^{3+}$		3	3 } (i)			酸性
$Fe^{3+}$	3	5 } (i)	酸性			

解度は大きくないため飽和溶液の液性が弱塩基性であるが、電離定数は大きいため強塩基であるものもある。これは、溶解度が格子エネルギーや水和熱などの別の要因にも依存しているためと考えられる。

#### 5. まとめ

前述のように、ある金属の水酸化物 (= 塩基)  $M(OH)_n$  を構成している金属イオン  $M^{n+}$  と水分子  $H_2O$  の間に配位結合が形成されやすいということは、配位結合した  $H_2O$  から  $H^+$  が放出されやすい、つまりその金属イオンの加水分解は起きやすいということの意味する。また、配位結合が形成されやすいということは、塩基  $M(OH)_n$  から  $OH^-$  は電離しにくいいため電離定数は小さくなり、その金属の水酸化物は弱塩基であるということになる。すなわち、ある塩基を構成している金属イオンと水分子の間に配位結合が形成されやすければ、その塩基の電離定数は小さくなるため弱塩基となり、同時に金属イオンの加水分解も起きやすくなるため強酸との正塩の水溶液の液性は酸性になるということである。これより「正塩の水溶液の液性はもともなった酸と塩基の強弱によって決まる」は常に成立していることがわかる。

よって、 $AgNO_3$  と  $MgCl_2$  の水溶液の液性が酸性ではなく中性である理由は、 $Ag^+$  や  $Mg^{2+}$  は配位結合が形成されにくいので  $AgOH$  や  $Mg(OH)_2$  は強塩基に当たり、同時にそれらのイオンは金属イオンの加水分解も起きにくいので、 $H^+$  を放出しにくい

めである。

#### 6. おわりに

多くの教科書で水酸化マグネシウムは弱塩基として紹介されているため「強酸と弱塩基の正塩の水溶液の液性は酸性である」という原則通りに教えると、マグネシウム塩については間違ってしまう。しかし、水酸化マグネシウムの飽和溶液が弱い塩基性であるにもかかわらず、水酸化マグネシウムが強塩基であることを高校レベルで説明することは難しいと思われる。よって、教員側の配慮としては、正塩の水溶液の液性の判定の例として塩化マグネシウムを避けることや、電気分解で電解液に硝酸銀 (I) 溶液を用いるときの液性の説明の際、安易に「液性は酸性である」と言わないようにすることなどが考えられる。疑問を持った生徒には「大学で化学を勉強するとわかる」と述べておくか、個人的に説明していただくよといと思う。

最後に、本原稿を作成するに当たり、助言を頂いた広島大学理学研究科の三吉克彦先生にこの場をお借りしてお礼申し上げます。

#### 参考文献

- 1) 「大学の無機化学」三吉克彦 著  
「化学 I・II の新研究」卜部吉庸 著  
「新・理系の化学」石川正明 著
- 2) 「化学精義」竹林保次 著  
「化学便覧」