高校化学 L01 第 135 講 亜鉛・スズ・鉛と両性金属

この講でできるようになること

- 亜鉛を中心に、金属単体と酸化物・水酸化物の反応の違いを説明できる。
- 両性化合物について、酸と強塩基それぞれでの反応を化学式で表せる。
- $Zn(OH)_2$が過剰な NaOH 水溶液と過剰なアンモニア水で、異なる錯イオンを作ってどちらも再溶解する理由を説明できる。

亜鉛・スズ・鉛と両性金属

亜鉛Zn、スズSn、鉛Pbは代表的な金属元素であり、酸化物や水酸化物の性質を比較することで両性化合物について理解できる。

本講では、特に亜鉛を中心として、金属単体の酸化還元反応と、酸化物・水酸化物の酸塩基反応を区別する。

両性金属は、酸とも強塩基とも反応する金属である。また、両性酸化物・両性水酸化物も酸とも強塩基とも反応するが、金属単体の酸化還元反応とは区別する。

これは酸にも塩基にも中性であるという意味ではなく、反応相手によって異なる反応を示すという意味である。

物質	分類・名称	Zn・Sn・Pb の酸化数
Zn	金属単体	0
ZnO	酸化物	+2
$Zn(OH)_2$	水酸化物	+2
SnO	酸化スズ(II)	+2
SnO_2	酸化スズ(IV)	+4
$Sn(OH)_2$	水酸化スズ(II)	+2
PbO	酸化鉛(II)	+2
PbO_2	酸化鉛(IV)	+4
$Pb(OH)_2$	水酸化鉛(II)	+2

亜鉛単体の反応

亜鉛は金属単体であり、酸化数は 0 である。

酸との反応では、亜鉛が電子を失って酸化される。

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$$

希塩酸では、 $Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2$ となる。

イオン式では、 $Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2$ である。

この反応では、Zn は酸化され、水素イオン中の水素が還元されて水素分子になる。

亜鉛は十分な NaOH 水溶液中でも反応する。

$$Zn + 2OH^- + 2H_2O \rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-} + H_2$$

この反応でも Zn は、 $0 \rightarrow +2$ となり酸化される。

NaOH は酸化剤ではなく、亜鉛が溶解する強塩基性条件を作る役割を持つ。

©ミライコーチング

Zn・Sn・Pb：条件をそろえて比べる

反応の速さは条件で変わる。共通する性質だけで同じと判断しない

Zn　亜鉛	Sn　スズ	Pb　鉛
化合物中の酸化数　+2	化合物中の酸化数　+2、+4	化合物中の酸化数　+2、+4
ZnO・$Zn(OH)_2$：+2	SnO・$Sn(OH)_2$：+2 SnO_2：+4	PbO・$Pb(OH)_2$：+2 PbO_2：+4
希塩酸との反応	希塩酸との反応	希塩酸との反応
$Zn + 2HCl$ $\rightarrow ZnCl_2 + H_2\uparrow$	$Sn + 2HCl$ $\rightarrow SnCl_2 + H_2\uparrow$	$PbCl_2$が表面を覆う → 反応が進みにくい

SnO_2・PbO_2も希酸に容易に溶ける、と一般化しない

Sn・Pbの強塩基との反応は条件依存。錯イオン式を一つに固定しない

Pbの難溶塩の表面層：反応が進みにくくなる理由



初めから全く反応しない、という意味ではない（層の厚さは誇張）

両性：酸にも強塩基にも反応する

酸（H^+）	$Zn(OH)_2 + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + 2H_2O$
過剰NaOH水溶液	$Zn(OH)_2 + 2OH^- \rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}$

この2反応ではZnは+2のままで、H_2は生じない

金属単体のH_2発生反応とは分けて考える

図 1　Zn・Sn・Pb の反応条件と、Pb 表面の難溶塩による違いを比較する。

酸化亜鉛と水酸化亜鉛

ZnOは両性酸化物であり、酸と強塩基の両方と反応する。

酸との反応では、 $ZnO + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2O$ となる。

強塩基水溶液では、 $ZnO + 2OH^- + H_2O \rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}$ となる。

$Zn(OH)_2$は両性水酸化物である。

酸との反応では、 $Zn(OH)_2 + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + 2H_2O$ となる。

十分過剰な NaOH 水溶液では、 $Zn(OH)_2 + 2OH^- \rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}$ となる。

これらの反応では Zn の酸化数は+2のままであり、水素を発生する酸化還元反応ではない。

$Zn(OH)_2$の沈殿と再溶解

Zn^{2+}を含む水溶液に NaOH 水溶液を加えると、 $Zn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2$ となり、白色沈殿を生じる。

生成した$Zn(OH)_2$に十分過剰な NaOH 水溶液を加えると、 $Zn(OH)_2 + 2OH^- \rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}$ となり、無色の溶液になる。

一方、別のZn^{2+}を含む水溶液に少量のアンモニア水を加えた場合は、 $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$ によりOH^-が生じ、白色沈殿を作る。

十分過剰なアンモニア水では、 $Zn(OH)_2 + 4NH_3 \rightleftharpoons \left[Zn(NH_3)_4\right]^{2+} + 2OH^-$ のように、アンモニアが配位した錯イオンを作ることで再溶解する。

NaOH の場合はOH^-が配位した$[Zn(OH)_4]^{2-}$を、NH3 の場合はNH_3が配位した$\left[Zn(NH_3)_4\right]^{2+}$を形成する。どちらも錯イオンの形成によって再溶解するが、アンモニア水での再溶解は両性という性質だけでは説明できない。

$[Zn(OH)_4]^{2-}$では Zn に結合する原子は O、$\left[Zn(NH_3)_4\right]^{2+}$では Zn に結合する原子は N である。

どちらも Zn を中心とした 4 配位の四面体型構造として模式的に表す。

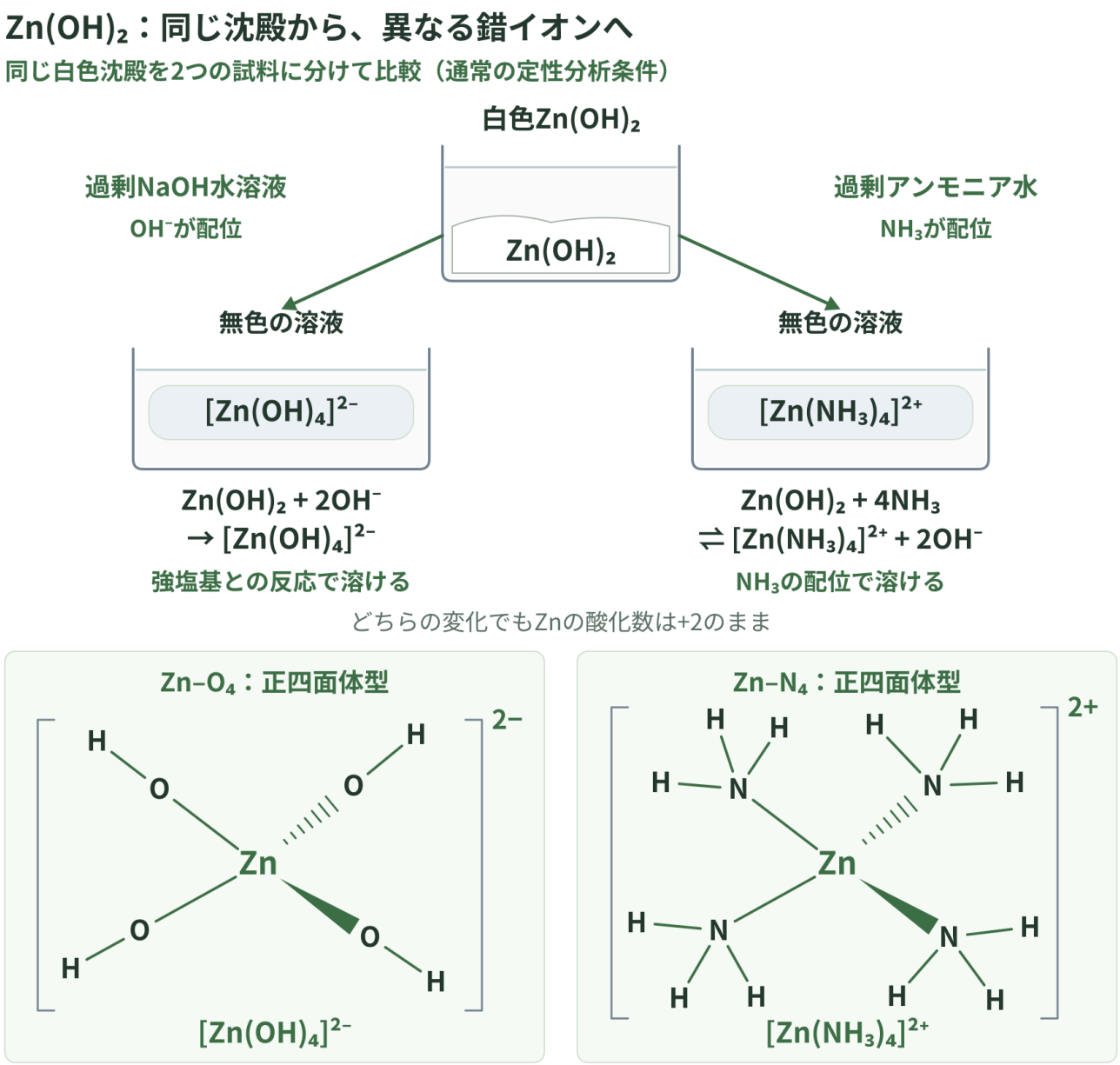


図 2　同じ Zn(OH)₂沈殿が、加える試薬によって別の錯イオンへ変わる。

スズと鉛の代表的性質

スズは主に+2、+4、鉛は主に+2、+4の酸化状態をとる。

両性を示す代表例として、SnO、PbO、$Sn(OH)_2$、$Pb(OH)_2$を扱う。これらは酸や過剰な強塩基と反応するが、反応の進み方や生成物は物質の状態、酸化数、濃度や温度などに依存する。SnO_2やPbO_2まで希酸に容易に溶けると一般化せず、Sn や Pb の反応をすべて亜鉛と同じ式で扱わない。

スズは希塩酸と反応して、 $Sn + 2HCl \rightarrow SnCl_2 + H_2$ のように水素を発生する代表例がある。

一方、鉛では希塩酸や希硫酸との反応で難溶性の$PbCl_2$や$PbSO_4$が表面に生じ、反応が進みにくくなる場合がある。

これは鉛が全く反応しないという意味ではなく、表面にできる難溶性物質が反応を妨げるためである。

酸化性の酸では、金属と酸の反応を水素発生型として一般化できない。

安全に関する扱い

酸や強塩基には腐食性があり、水素を発生する金属反応では引火にも注意が必要である。

鉛化合物などには有害なものもある。

本講では反応式や性質の理解を扱い、実際の薬品操作や家庭での実験手順は扱わない。

例題

例題 1

亜鉛Zn、酸化亜鉛ZnO、水酸化亜鉛$Zn(OH)_2$をそれぞれ別試料として用いる。

1. それぞれに希塩酸を加えた場合の反応式を示し、水素発生の有無の違いを説明せよ。
2. それぞれに十分な NaOH 水溶液を加えた場合の反応式を示し、Zn の酸化数変化から酸化還元反応かどうかを比較せよ。

解答・解説

1.

Zn は金属単体であり、希塩酸中のH^+と酸化還元反応を起こす。

$$Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2$$

イオン式では、 $Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2$ である。

Zn は、 $0 \rightarrow +2$ となり電子を失って酸化され、水素イオンが還元されて水素を生じる。

一方、ZnOと$Zn(OH)_2$では、酸との反応は酸塩基反応である。

$$ZnO + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2O$$

$$Zn(OH)_2 + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + 2H_2O$$

これらでは Zn の酸化数は+2のままであり、電子の移動はない。

したがって、Zn のみ水素を発生し、ZnOと$Zn(OH)_2$では水素は発生しない。

2.

十分な NaOH 水溶液では、Zn は、 $Zn + 2OH^- + 2H_2O \rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-} + H_2$ のように反応する。

Zn は、 $0 \rightarrow +2$ となり酸化され、水分子中の水素が還元されて水素を生じる。

一方、ZnOでは、 $ZnO + 2OH^- + H_2O \rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}$ となる。

$Zn(OH)_2$では、 $Zn(OH)_2 + 2OH^- \rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}$ となる。

ZnOと$Zn(OH)_2$では Zn の酸化数は+2のままであり、酸化還元反応ではない。

NaOH は酸化剤ではなく、亜鉛化合物が溶解する強塩基性条件を作る役割を持つ。

例題 2

白色沈殿の$Zn(OH)_2$を別試料として用いる。

1. 一方の試料に十分過剰な NaOH 水溶液、もう一方の試料に十分過剰なアンモニア水を加えた場合の観察結果と生成する化学種を説明し、再溶解する理由の違いを述べよ。
2. Pb と希塩酸、希硫酸の反応が進みにくくなる理由を説明し、「Pb は水素よりイオン化傾向が小さいから全く反応しない」という説明を訂正せよ。

解答・解説

1.

NaOH 水溶液を十分過剰に加えると、白色の$Zn(OH)_2$沈殿は溶解し、無色の溶液になる。

反応式は、 $Zn(OH)_2 + 2OH^- \rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}$ である。

これは、亜鉛水酸化物が両性を示し、強塩基と反応して可溶性の錯イオンを作るためである。

一方、もう一方の$Zn(OH)_2$沈殿に十分過剰なアンモニア水を加えた場合も、白色沈殿が溶けて無色の溶液になる。このとき、 $Zn(OH)_2 + 4NH_3 \rightleftharpoons \left[Zn(NH_3)_4\right]^{2+} + 2OH^-$ となり、アンモニアが配位した錯イオンを作ることで再溶解する。

NaOH では水酸化物錯イオン$[Zn(OH)_4]^{2-}$、NH3 ではアンミン錯イオン$\left[Zn(NH_3)_4\right]^{2+}$の形成が理由であり、再溶解の仕組みが異なる。

2.

Pb は水素よりもイオン化傾向が大きい。しかし、希塩酸や希硫酸では、表面に難溶性の物質が生じることで反応が進みにくくなる。

希塩酸では、 $Pb^{2+} + 2Cl^- \rightarrow PbCl_2$ により$PbCl_2$の表面層ができる場合がある。

希硫酸では、 $Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4$ により$PbSO_4$の表面層ができる。

したがって、Pb が水素よりイオン化傾向が小さいため全く反応しない、という説明は誤りである。

反応の進み方は、金属の性質だけでなく、生成する難溶性物質や酸の種類などの条件にも影響される。

©ミライコーチング

例題 3

純粋な Zn 6.50g を過剰な希塩酸と完全に反応させる。

条件：

- 反応は$Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2$のみが進行する。
- $M(Zn) = 65.0\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$
- 発生した水素は乾燥され、0℃、1.013×10^5Paで測定する。
- 気体のモル体積は$22.4\,\mathrm{L\,mol^{-1}}$とする。

1. 消費される HCl の物質量を求めよ。
2. 発生する水素の体積を求めよ。

解答・解説

1.
Zn の物質量を求める。

$$n(Zn) = \frac{6.50}{65.0} = 0.100\,\mathrm{mol}$$

反応式より、 $Zn : HCl = 1 : 2$ である。

したがって、必要な HCl の物質量は、 $0.100 \times 2 = 0.200\,\mathrm{mol}$ となる。

2.
反応式より、 $Zn : H_2 = 1 : 1$ である。

したがって、発生する水素の物質量は、 $n(H_2) = 0.100\,\mathrm{mol}$ となる。

気体の体積は、 $0.100 \times 22.4 = 2.24\,\mathrm{L}$ である。

よって、発生する水素の体積は$2.24\,\mathrm{L}$となる。

演習

演習 1

亜鉛Znの反応について考える。

1. 金属Znと希塩酸の反応式を示し、Zn の酸化数変化を説明せよ。
2. 十分な NaOH 水溶液中での Zn のイオン反応式を示し、水素発生と還元される元素を説明せよ。

演習 2

酸化亜鉛ZnOと水酸化亜鉛$Zn(OH)_2$について考える。

1. ZnOと$Zn(OH)_2$をそれぞれ酸に溶かした場合のイオン反応式を示せ。
2. ZnOと$Zn(OH)_2$を十分な NaOH 水溶液に溶かした場合のイオン反応式を示し、水素が発生しない理由を説明せよ。

©ミライコーチング

演習 3

白色沈殿の$Zn(OH)_2$を別試料として用いる。

1. 十分過剰な NaOH 水溶液と十分過剰なアンモニア水をそれぞれ加えた場合の変化と生成する錯イオンを説明せよ。
2. アンモニア水による$Zn(OH)_2$の再溶解を、両性という性質だけでは説明できない理由を述べ、NaOH の場合との配位原子の違いを説明せよ。

演習 4

スズSnと鉛Pbの反応について考える。

1. Snと希塩酸の代表的な反応式を示し、Sn の酸化状態変化を説明せよ。
2. Pbが希塩酸や希硫酸で反応が進みにくくなる理由を説明し、「Pb は水素よりイオン化傾向が小さいため、どんな酸にも反応しない」という説明を訂正せよ。

演習 5

純粋な$Zn(OH)_2$ 9.90g を十分な NaOH 水溶液で全て$[Zn(OH)_4]^{2-}$に変化させる。

条件：

- 反応は$Zn(OH)_2 + 2OH^- \rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}$のみが進行する。
- 他の反応は起こらない。
- 錯イオン形成は完全に進む。
- $M(Zn(OH)_2) = 99.0\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$

1. 反応式上必要なOH^-の物質量を求めよ。

演習 6

亜鉛Znと鉛Pbの反応性について考える。

1.「Zn と Pb はともに両性金属なので、同じ希塩酸条件では同じ速さで完全に反応して水素を生じる」という説明を、共通する性質と表面状態・反応条件の違いを踏まえて訂正せよ。

©ミライコーチング

演習問題の解答・解説

解答 1

1.
亜鉛は金属単体なので、酸化数は 0 である。

希塩酸との反応は、 $Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2$ である。

イオン式では、 $Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2$ となる。

Zn は、 $0 \rightarrow +2$ となり電子を失って酸化される。

一方、H^+は電子を受け取り、水素分子になるため還元される。

2.
十分な NaOH 水溶液中では、 $Zn + 2OH^- + 2H_2O \rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-} + H_2$ である。

Zn は、 $0 \rightarrow +2$ となり酸化される。

水分子中の水素が電子を受け取って水素分子になるため還元される。

NaOH は酸化剤ではなく、亜鉛が溶解する強塩基性条件を作る役割を持つ。

解答 2

1.
酸化亜鉛では、 $ZnO + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2O$ となる。

水酸化亜鉛では、 $Zn(OH)_2 + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + 2H_2O$ となる。

どちらも Zn の酸化数は+2のままであり、電子の移動は起こらない。

したがって、酸化還元反応ではなく酸塩基反応であり、水素は発生しない。

2.
十分な NaOH 水溶液では、 $ZnO + 2OH^- + H_2O \rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}$ となる。

また、 $Zn(OH)_2 + 2OH^- \rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}$ となる。

これらでは Zn の酸化数は+2のままで変化しない。

そのため電子の受け渡しはなく、水素も発生しない。

解答 3

1.
十分過剰な NaOH 水溶液を加えると、 $Zn(OH)_2 + 2OH^- \rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}$ となり、白色沈殿は無色の溶液になる。

これは、両性水酸化物である$Zn(OH)_2$が強塩基と反応して可溶性の錯イオンを作るためである。

一方、十分過剰なアンモニア水では、 $Zn(OH)_2 + 4NH_3 \rightleftharpoons \left[Zn(NH_3)_4\right]^{2+} + 2OH^-$ となる。

アンモニアが Zn に配位してアンミン錯イオンを形成し、白色沈殿が溶けて無色の溶液になる。

NaOH では配位する原子は O、NH3 では配位する原子は N であり、再溶解の理由は異なる。

2.
アンモニア水による再溶解は、$Zn(OH)_2$が両性であることだけでは説明できない。

NH3 は配位子として Zn に結合し、 $\left[Zn(NH_3)_4\right]^{2+}$ を形成することで可溶化する。

一方、NaOH では、 $[Zn(OH)_4]^{2-}$ を形成する。

NaOH の場合に Zn へ結合する配位原子は O、NH3 の場合は N である。したがって、どちらも再溶解するが、生成する錯イオンと配位子が異なる。

解答 4

1.
スズと希塩酸の代表的な反応は、 $Sn + 2HCl \rightarrow SnCl_2 + H_2$ である。

Sn は単体では酸化数 0 であり、Sn^{2+}になるため、 $0 \rightarrow +2$ となる。

Sn は電子を失って酸化され、水素イオンは還元される。

2.
Pb は水素よりもイオン化傾向が大きい。しかし、希塩酸や希硫酸では、表面に難溶性の物質ができることで反応が進みにくくなる。

希塩酸では、 $Pb^{2+} + 2Cl^- \rightarrow PbCl_2$ により$PbCl_2$が生じる。

希硫酸では、 $Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4$ により$PbSO_4$が生じる。

したがって、「Pb は水素よりイオン化傾向が小さいため、どんな酸にも反応しない」という説明は誤りである。例えば Pb は硝酸には溶けるが、酸化性の酸との反応を水素発生型として扱わない。

反応性は金属の性質だけでなく、酸の種類や表面にできる物質などの条件にも左右される。

解答 5

1.
$Zn(OH)_2$の物質量を求める。

$$n(Zn(OH)_2) = \frac{9.90}{99.0} = 0.100\,\mathrm{mol}$$

反応式は、 $Zn(OH)_2 + 2OH^- \rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}$ である。

反応比より、 $Zn(OH)_2 : OH^- = 1 : 2$ なので、必要なOH^-の物質量は、 $0.100 \times 2 = 0.200\,\mathrm{mol}$ となる。

したがって、反応式上必要なOH^-は0.200 molである。これは反応で消費される量であり、実際に錯イオンを安定に存在させるために加える過剰量まで示すものではない。

解答 6

1.
「Zn と Pb はともに両性金属なので、同じ希塩酸条件では同じ速さで完全に反応して水素を生じる」という説明は誤りである。

Zn は希塩酸と反応して、 $Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2$ のように水素を発生する。

一方、Pb では希塩酸や希硫酸との反応で、表面に難溶性の$PbCl_2$や$PbSO_4$が生じ、反応が進みにくくなる場合がある。

Zn と Pb が両性金属であるという共通性は、酸とも強塩基とも反応することを表す。しかし、それだけで金属単体の反応速度や、ある条件で完全に反応するかどうかが決まるわけではない。

したがって、金属の種類、表面状態、酸の種類などの条件を考えて判断する必要がある。