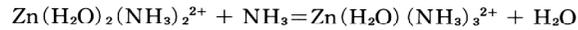
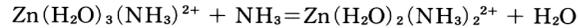
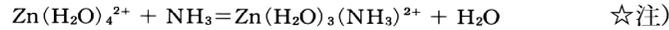


物質工学演習 B 石田担当分 その4 (例題を指名します)  
『錯化学』の演習 (「無機化学演習」小倉興太郎著(丸善)より)

### 7・1 安定度定数

亜鉛イオンを含む水溶液に  $\text{NH}_3$  を加えると次のような置換反応が起こる。



これらの反応に対する平衡定数は、希薄溶液において、 $\text{H}_2\text{O}$  を省略した形で書くと次のようになる。

$$K_1 = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]} \quad (7 \cdot 1)$$

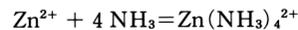
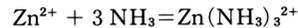
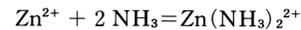
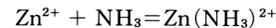
$$K_2 = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}][\text{NH}_3]} \quad (7 \cdot 2)$$

$$K_3 = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}]}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}][\text{NH}_3]} \quad (7 \cdot 3)$$

$$K_4 = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}][\text{NH}_3]} \quad (7 \cdot 4)$$

$K_1 \sim K_4$  は逐次安定度定数とよばれている。

上記の錯形成反応は次のように書くこともできる ( $\text{H}_2\text{O}$  を省略)。



これらの平衡定数は次のように表わされ、全安定度定数とよばれている。

$$\beta_1 = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]} \quad (7 \cdot 5)$$

$$\beta_2 = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^2} \quad (7 \cdot 6)$$

$$\beta_3 = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^3} \quad (7 \cdot 7)$$

$$\beta_4 = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^4} \quad (7 \cdot 8)$$

$K$  と  $\beta$  には次の関係がある。

$$\begin{aligned} \beta_2 &= \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]} \cdot \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}][\text{NH}_3]} \\ &= K_1 K_2 \end{aligned} \quad (7 \cdot 9)$$

一般に 
$$\beta_N = \prod_{j=1}^N K_j \quad (7 \cdot 10)$$

多塩基酸平衡(5・3節)と同様に、全金属の濃度  $M_t$  に対するそれぞれのイオン種の濃度比  $\alpha$  を定義すると便利である。

$$\alpha_0 = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{M_t} \quad (7 \cdot 11)$$

$$\alpha_1 = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}]}{M_t} \quad (7 \cdot 12)$$

$$\alpha_2 = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}{M_t} \quad (7 \cdot 13)$$

$$\alpha_3 = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}]}{M_t} \quad (7 \cdot 14)$$

$$\alpha_4 = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{M_t} \quad (7 \cdot 15)$$

また 
$$\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4 = 1 \quad (7 \cdot 16)$$

である。式(7・11)～式(7・15)と平衡定数より

$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]} = \frac{\alpha_1}{\alpha_0[\text{NH}_3]} \\ \alpha_1 &= \alpha_0 K_1 [\text{NH}_3] \end{aligned} \quad (7 \cdot 17)$$

同様に

$$\alpha_2 = \alpha_0 K_1 K_2 [\text{NH}_3]^2 \quad (7 \cdot 18)$$

$$\alpha_3 = \alpha_0 K_1 K_2 K_3 [\text{NH}_3]^3 \quad (7 \cdot 19)$$

$$\alpha_4 = \alpha_0 K_1 K_2 K_3 K_4 [\text{NH}_3]^4 \quad (7 \cdot 20)$$

式(7・16)に  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$  を代入して整理すると、

$$\alpha_0 = \frac{1}{1 + K_1[\text{NH}_3] + K_1 K_2 [\text{NH}_3]^2 + \cdots + K_1 K_2 K_3 K_4 [\text{NH}_3]^4} \quad (7 \cdot 21)$$

となる。これを式(7・17)～式(7・20)に代入すると、

$$\alpha_1 = \frac{K_1[\text{NH}_3]}{1 + K_1[\text{NH}_3] + K_1 K_2 [\text{NH}_3]^2 + \cdots + K_1 K_2 K_3 K_4 [\text{NH}_3]^4} \quad (7 \cdot 22)$$

⋮

$$\alpha_4 = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4 [\text{NH}_3]^4}{1 + K_1[\text{NH}_3] + K_1 K_2 [\text{NH}_3]^2 + \cdots + K_1 K_2 K_3 K_4 [\text{NH}_3]^4} \quad (7 \cdot 23)$$

が得られる。

【例題 7・1】  $\text{NH}_3$  の平衡濃度が  $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  のとき、 $\text{Zn}^{2+}$ - $\text{NH}_3$  混合溶液中の各イオン種の濃度を計算せよ。ただし、全  $\text{Zn}$  濃度は  $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  とし、 $\log K_1 = 2.18$ ,  $\log K_2 = 2.25$ ,  $\log K_3 = 2.31$ ,  $\log K_4 = 1.96$  とする。

☆石田注)

(1) 化学平衡を表わすのは一般的には  $=$  でなくて、 $\rightleftharpoons$  が好ましい。

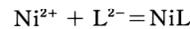
(2) 配位圏を表すのに一般的に  $[\ ]$  を使う。例えば、 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  など。

## 7・5 錯形成反応と競合平衡

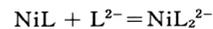
7・1節で述べたように、 $Zn^{2+}$  と  $NH_3$  を含む溶液には次のようなイオン種が存在する。 $Zn(NH_3)_4^{2+}$ ,  $Zn(NH_3)_3^{2+}$ ,  $Zn(NH_3)_2^{2+}$ ,  $Zn(NH_3)^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ 。これらのイオン種の相対的な濃度は溶液中の  $Zn^{2+}$  と  $NH_3$  の濃度に依存する。各イオン種に対して平衡定数を表わす式[(7・1)~(7・4)]を書くことはできるが、各イオン種の濃度を厳密に解くことはかなり煩雑な問題である。しかし、錯化剤が金属に対して過剰に存在する場合には、最高配位数の錯体種 ( $Zn-NH_3$  の場合には、 $Zn(NH_3)_4^{2+}$ ) のみ存在するとみなしてもよい。というのは、 $M_t = [Zn(NH_3)_4^{2+}]$  であるので、式(7・16)において、 $\alpha_4 = 1$  となり低い配位数の錯体は無視できるからである。

錯形成反応では、沈殿や酸塩基の関与する反応と競合することによって、溶液中の金属イオンの濃度を制御することができる。これらの反応は化学分析に広く利用されている。

イミノ二酢酸 [ $L^{2-} : HN(CH_2COO^-)_2$ ] は、一般に、1:1 または 1:2 金属錯体を形成する。例えば、 $Ni^{2+}$  に対して次の平衡反応がある。



$$K_1 = \frac{[NiL]}{[Ni^{2+}][L^{2-}]} \quad (7 \cdot 31)$$



$$K_2 = \frac{[NiL_2^{2-}]}{[NiL][L^{2-}]} \quad (7 \cdot 32)$$

$Ni^{2+}$  イオン 1 個につき配位しているイミノ二酢酸の平均数  $\bar{n}$  は次式で与えられる。

$$\bar{n} = \frac{[NiL] + 2[NiL_2^{2-}]}{[Ni^{2+}] + [NiL] + [NiL_2^{2-}]} \quad (7 \cdot 33)$$

この式の分子、分母を  $[Ni^{2+}]$  で割り、式(7・31)と式(7・32)を代入すると、

$$\bar{n} = \frac{K_1[L^{2-}] + 2K_1K_2[L^{2-}]^2}{1 + K_1[L^{2-}] + K_1K_2[L^{2-}]^2} \quad (7 \cdot 34)$$

一般に、 $ML, ML_2, \dots, ML_N$  錯体に対して

$$\begin{aligned} \bar{n} &= \frac{\sum_{n=1}^N nK_1K_2 \cdots K_n[L]^n}{1 + \sum_{n=1}^N K_1K_2 \cdots K_n[L]^n} \\ &= \frac{\sum_{n=1}^N n\beta_n[L]^n}{1 + \sum_{n=1}^N \beta_n[L]^n} \end{aligned} \quad (7 \cdot 35)$$

この式は Bjerrum の生成関数とよばれている。

$\bar{n}$  は全金属イオン濃度で金属と配位した配位子の全濃度を割ったものに等しい。

$$\bar{n} = \frac{[ML] + 2[ML_2] + \cdots}{M_t} = \frac{L_t - [L]}{M_t} \quad (7 \cdot 36)$$

すなわち、錯体をつくっていない配位子濃度  $[L]$  を測定すれば  $\bar{n}$  を求めることができる。 $\bar{n}$  と  $[L]$  の関係がわかれば、式(7・35)より  $\beta_n$  を決定することができる。

**【例題 7・5】**  $NH_3$  2 mol と  $Zn(NO_3)_2$  0.05 mol を含む  $1 \text{ dm}^3$  の水溶液がある。この溶液中の各化学種の濃度を計算せよ。 $Zn(NH_3)_4^{2+}$  の  $\log \beta_4 = 9.06$ 。

**【例題 7・6】**  $1 \text{ dm}^3$  の水中に 0.01 mol の  $AgBr$  がある。 $AgBr$  の 50% を溶解させるためには  $NH_3$  を何 mol 添加すればよいか。ただし、 $K_{sp} = [Ag^+][Br^-] = 5.01 \times 10^{-13}$ 。また、 $Ag^+$  は  $NH_3$  と二配位錯体を形成し、 $\beta_2 = 1.7 \times 10^7$  である。

**7・1**  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  の  $AgNO_3$  と  $2.5 \text{ mol dm}^{-3}$  の  $KCN$  を含む溶液中の  $Ag^+$  と錯体種の濃度を計算せよ。 $Ag^+$  の配位数は 2,  $\log \beta_2 = 21.0$  である。

**7・2**  $0.01 \text{ mol dm}^{-3}$  の  $Zn(NO_3)_2$  と  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  のエチレンジアミン(en)を含む溶液中のすべての化学種の濃度を計算せよ。 $Zn^{2+}$  の配位数は 4,  $\log \beta_4 = 10.37$  である。

**7・8**  $0.05 \text{ mol dm}^{-3}$  の  $CaCl_2$  と  $1.5 \text{ mol dm}^{-3}$  の EDTA を含む溶液中の錯体および  $Ca^{2+}$  の濃度を計算せよ。 $\log K = 10.7$  である。

**7・10**  $1 \text{ dm}^3$  中に  $CaC_2O_4$  を 0.05 mol 含む溶液がある。この溶液に EDTA を添加して  $CaC_2O_4$  を完全に溶解したい。何 mol の EDTA が必要か。 $CaY^{2-}$  の  $\log K = 10.7$ ,  $CaC_2O_4$  の  $K_{sp} = 1.29 \times 10^{-9}$  である。

## 溶解度積 数研出版チャート式「化学 II」(昭和 5 1 年)より

難溶性の塩の水溶液中で、陽イオンの濃度と陰イオンの濃度との積は温度が変わらなければ一定の値を示す。この値を難溶性塩の溶解度積といい  $K_s$  で表す。

**【例】** ヨウ化銀  $AgI$  の  $25^\circ C$  における溶解度積は  $8.3 \times 10^{-17} (\text{mol/l})^2$  である。 $25^\circ C$  における  $AgI$  飽和溶液  $1 \text{ l}$  中には何 g の  $AgI$  が含まれているか。 答  $2.1 \times 10^{-6} \text{ g}$   
 $Ag = 108, I = 127$

$[H^+] = 0.3 \text{ mol/l}$  の水溶液に硫化水素を飽和させると、 $[H_2S]$  は約  $0.1 \text{ mol/l}$  になる。

$H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + S^{2-}$  の平衡定数は  $\frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]} = 8.3 \times 10^{-22} (\text{mol/l})^2$

$[H_2S] = 1 \times 10^{-1} (\text{mol/l})$  とすると  $[S^{2-}] = \frac{8.3 \times 10^{-22}}{[H^+]^2} (\text{mol/l})$

$[H^+] = 0.3 (\text{mol/l})$  を代入すると  $[S^{2-}] = 9 \times 10^{-22} (\text{mol/l})$  となる。

**【例】**  $Pb^{2+}$  と  $Zn^{2+}$  の濃度が、いずれも  $0.05 \text{ mol/l}$  の混合溶液がある。 $[H^+]$  を  $0.3 \text{ mol/l}$  に保ち、硫化水素を通じたとき、 $PbS$  や  $ZnS$  の沈殿は生ずるか。 $PbS$  の溶解度積  $1 \times 10^{-28}$   $ZnS$  の溶解度積  $2 \times 10^{-18} (\text{mol/l})^2$  答 順に○×

### 7・3 キレート効果

二座配位以上の配位子が中心金属に結合すると、たとえば  $\text{Co}^{3+}$ -エチレンジアミン系 (1:3 錯体) では、三つの環ができる。この環はキレート環とよばれ、キレート環をもつ錯体をキレート化合物という。

表 7・1 に示すように、 $\text{Zn}(\text{en})^{2+}$  や  $\text{Cd}(\text{en})^{2+}$  (en: エチレンジアミン) の安定度定数  $\beta$  は  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}$  や  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2^{2+}$  のそれよりも大きい。配位原子はいずれも  $N$  であるので、相違点はキレート環が存在するか否かである。

表 7・1 アンミンおよびエチレンジアミン錯体の熱力学的データ (25°C)

	$\log \beta$	$\Delta G^\circ$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta H^\circ$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$T\Delta S^\circ$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]
$\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	5.01	-28.4	-28.0	+0.42
$\text{Zn}(\text{en})^{2+}$	6.15	-35.1	-27.6	+7.52
$\text{Cd}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	4.97	-28.2	-29.8	-1.55
$\text{Cd}(\text{en})^{2+}$	5.84	-33.3	-29.4	+3.89
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	8.73	-52.0	-79.4	-27.42
$\text{Ni}(\text{en})_3^{2+}$	18.06	-107.0	-104.5	+2.49

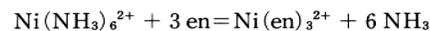
このように、単座配位子との錯体よりもキレート環をつくる配位子との錯体のほうが安定であることをキレート効果という。

$\beta$  は平衡定数の式 (5・6)、式 (5・9) から次のように与えられる。

$$\log \beta = -\frac{\Delta G^\circ}{2.303RT} = -\frac{\Delta H^\circ}{2.303RT} + \frac{\Delta S^\circ}{2.303R} \quad (7 \cdot 25)$$

平衡定数に対する  $\Delta H^\circ$  の寄与は、主として金属と配位原子間の結合の開裂と生成に必要なエネルギー差で決まる。表 7・1 において、配位原子は  $\text{NH}_3$  と en であるので配位原子はいずれも  $N$  原子である。したがって、配位原子の数が等しい場合、 $\text{NH}_3$  と en の錯体の  $\Delta H^\circ$  値はほぼ等しい。しかし、en 錯体の  $T\Delta S^\circ$  は  $\text{NH}_3$  錯体のそれよりも常に大きく、 $\log \beta$  の増加に寄与している。すなわち、キレート効果はエントロピーによる効果である。

【例題 7・3】 表 7・1 のデータを用いて次の置換反応の平衡定数を計算し、エントロピーとエンタルピーによる寄与の割合を示せ。



7・6\* 水溶液 (25°C) 中において  $\text{Cu}(\text{en})_2^{2+}$  イオン生成のエントロピー変化を計算せよ。また、この値と  $\text{Cu}(\text{en})_2^{2+}$  イオン生成反応の関係について考察せよ。ただし、 $\log \beta_2 = 20.0$ 、 $\Delta H^\circ = -108 \text{ kJ mol}^{-1}$  である。

7・7 水溶液 (25°C) 中において  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}$  と  $\text{Zn}(\text{en})^{2+}$  のエントロピー変化を計算し、これらの錯イオン生成反応と  $\Delta S^\circ$  の関係を考察せよ。ただし、 $\text{NH}_3$  錯体の  $\log \beta_2 = 5.01$ 、 $\Delta H^\circ = -28.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、en 錯体の  $\log \beta_1 = 6.15$ 、 $\Delta H^\circ = -27.6 \text{ kJ mol}^{-1}$  である。

### 7・4 錯体の組成の決定法—連続変化法—

金属と配位子の結合比 ( $n = L_i/M_i$ ) は連続変化法によって決定することができる。これは、金属の全濃度  $M_i$  と配位子の全濃度  $L_i$  の和を一定に保ちながら、 $L_i$  と  $M_i$  の比を変化させ、錯体  $\text{ML}_n$  に基づく吸光度を測定することによるものである。



$$M_i = [\text{M}] + [\text{ML}_n] \quad (7 \cdot 27)$$

$$L_i = [\text{L}] + n[\text{ML}_n] \quad (7 \cdot 28)$$

$$\frac{L_i}{M_i + L_i} = \frac{[\text{L}] + n[\text{ML}_n]}{[\text{M}] + [\text{ML}_n] + [\text{L}] + n[\text{ML}_n]} \quad (7 \cdot 29)$$

$\text{ML}_n$  に基づく吸光度が最大するとき、錯体を形成していない金属イオンと配位子の濃度はゼロ ( $[\text{M}] = [\text{L}] = 0$ ) のはずであるから式 (7・29) は次式になる。

$$\frac{L_i}{M_i + L_i} = \frac{n}{1+n} \quad (7 \cdot 30)$$

したがって、図 7・6 に示すように  $M_i + L_i = \text{一定}$  の条件で  $M_i$  と  $L_i$  の比を変化させ、吸光度が最大値を示した点が錯体の結合比を示すことになる。

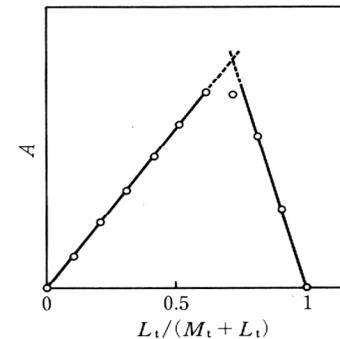


図 7・6 連続変化法における吸光度  $A$  と  $L_i/(M_i + L_i)$  の関係

【例題 7・4】  $\text{Cu}(\text{II})$  と 5-スルホサリチル酸の全濃度を一定に保って、金属と配位子の比を変化させ錯体の吸光度を測定した。吸光度は  $L_i/(M_i + L_i)$  が 0.67 のとき最大であった。この錯体の結合比を決定せよ。

『結晶場分裂、配位子場分裂』の演習

【例題 8・2】  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  の  $\Delta_0$  は  $10400\text{cm}^{-1}$  であり、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  の  $\Delta_0$  は  $33000\text{cm}^{-1}$  である。スピン対形成に必要なエネルギーは  $17600\text{cm}^{-1}$  である。両錯イオンはどのようなスピン状態になっているかエネルギー準位図で示せ。

【例題 8・3】  $d^0 \sim d^{10}$  電子配置をもつ八面体形高スピン錯体の LFSE を計算せよ。

【例題 8・4】  $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  の吸収極大波長 (nm および Å) と配位子場分裂エネルギー ( $\text{kJmol}^{-1}$ ) を求めよ。

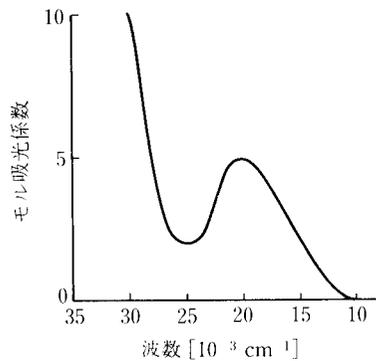


図 8・10  $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  の可視吸収スペクトル

- 8・1 (1)  $d^3$ , (2)  $d^5$ , (3)  $d^7$ , (4)  $d^9$  の金属イオンの正四面体形高スピン錯体の配位子場安定化エネルギーを求めよ。
- 8・2\* 次の金属イオンが高スピン型の八面体形と四面体形錯体をつくるとき、両者の配位子場安定化エネルギーの差を計算せよ。ただし、 $\Delta_t = (4/9)\Delta_0$  とする。  
(1)  $\text{Cr}^{2+}$ , (2)  $\text{Mn}^{2+}$ , (3)  $\text{Fe}^{2+}$
- 8・3 (1)  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ , (2)  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ , (3)  $\text{CoF}_6^{3-}$ , (4)  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ , (5)  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ , (6)  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  の  $\Delta_0$  およびスピン対形成に必要なエネルギー  $B$  は表 8・2 のとおりである。それぞれの錯体のスピン状態を示せ。

表 8・2  $\Delta_0$  と  $B$  の値

	$\Delta_0 [\text{cm}^{-1}]$	$B [\text{cm}^{-1}]$		$\Delta_0 [\text{cm}^{-1}]$	$B [\text{cm}^{-1}]$
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	13900	23500	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	23000	21000
$\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	7800	25500	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	33000	17600
$\text{CoF}_6^{3-}$	13000	21000	$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	9300	22500

- 8・4 八面体形錯体において、 $d$  電子が何個のとき高スピン型と低スピン型の両方が観測されるか。
- 8・5 四面体形錯体において、高スピン型と低スピン型の両方が考えられるのは  $d$  電子が何個のときか。しかし、実際には、このような錯体が低スピン型をとることはまれである。この理由を考察せよ。
- 8・6  $\text{NiCl}_4^{2-}$  は常磁性であるが、 $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$  は反磁性である。この理由を考察せよ。ただし、 $\Delta_t$ :  $\text{NiCl}_4^{2-}$   $8900\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$   $12000\text{cm}^{-1}$ ,  $B$   $10000\text{cm}^{-1}$  とする。
- 8・7 弱い結晶場錯体  $\text{CoCl}_6^{3-}$  と強い結晶場錯体  $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$  の電子配置を示せ。

