

【錯生成平衡とその応用】

Complex Formation

金属イオンMが配位子 (ligand)Lと反応し、錯体 (complex)を形成するときの平衡反応。

1. 金属イオンは遷移金属の場合が多い。
2. 遷移金属は d 軌道と、その上の s 軌道や p 軌道の電子を利用して混成軌道をつくる。
3. 比較的容易に多様な酸化数をとれる。

[Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> テトラアンミン銅(II)イオン [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> ヘキサシアノ鉄(III)イオン



Copyright © A.Aesso

1

【錯生成】

配位子 (ligand): 非共有電子対をもつ。ルイス塩基。

- ① 陰イオン—英語の語尾に o をつける

Cl<sup>-</sup>: クロロ chloro, CN<sup>-</sup>: シアノ cyano, CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>: アセタト acetato,  
NCS<sup>-</sup>: イソチオシアナト isothiocyanato,  
C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>: オキサラト oxalato [シュウ酸イオン (COO<sup>-</sup>)<sub>2</sub>]

- ② 中性はそのまま(例外: NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, CO)

NH<sub>3</sub>: アンミン ammine, H<sub>2</sub>O: アクア aqua, CO: カルボニル carbonyl  
NH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>: エチレンジアミン ethylenediamine

- ③ 化学式(イオン式)は [ ] で囲む。

[Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> [Zn(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> [CdCl<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>

Copyright © A.Aesso

2

④ 配位子の数

- 配位子が単純な場合

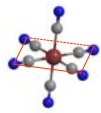
1: モノ, 2: ジ, 3: トリ, 4: テトラ, 5: ペンタ, 6: ヘキサ

- 配位子が複雑な場合

2: ビス, 3: トリス, 4: テトラキス

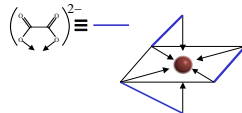
[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>

ヘキサシアノ鉄(III)イオン



[Fe(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>

トリス(オキサラト)鉄(III)イオン



Copyright © A.Aesso

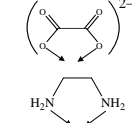
3

錯の3次元の形

1: 配位型(単座配位子、2座配位子)、配位数 (coordination number)

単座配位子の例

非共有電子対  
:Cl<sup>-</sup>  
:CN<sup>-</sup>  
:NH<sub>3</sub>  
H<sub>2</sub>O:



非共有電子対

シュウ酸陰イオン

エチレンジアミン

配位数: 中心金属イオンの種類 + その酸化数 + 配位子の種類: 複数存在

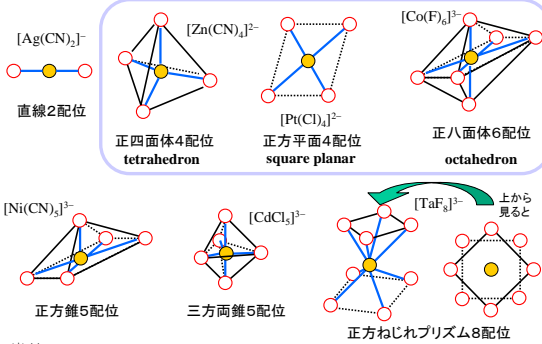
2: [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, [Au(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> 5: [Fe(CO)<sub>5</sub>], [CuCl<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>, [Ni(CN)<sub>5</sub>]<sup>3-</sup>  
4: [Cd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>, [Ni(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, など多種 6: [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>, [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> など多種  
3, 7, 9: 特殊: [Ag(PR<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, [Cu(PR<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, [UF<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>, [Nb(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub>]<sup>3+</sup> など 8: [TaF<sub>8</sub>]<sup>3-</sup>, [Mo(CN)<sub>8</sub>]<sup>4-</sup>

Copyright © A.Aesso

4

2: 形

●: 中心原子、○: 配位子、—: 配位結合



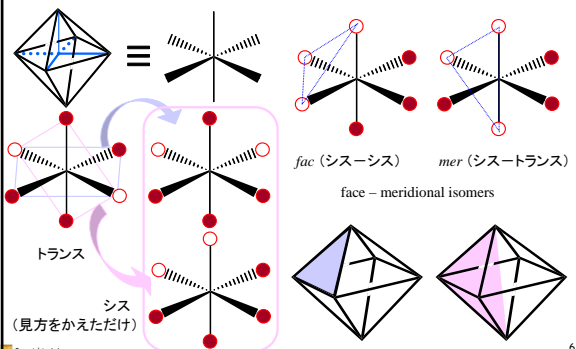
Copyright © A.Aesso

5

3: 異性体

例: 幾何異性体(6配位) - 1

例: 幾何異性体(6配位) - 2



Copyright © A.Aesso

6

錯イオンの生成定数 formation (stability) constant

① 逐次生成定数 (stepwise formation constant)

全生成定数 (overall formation constant)

各化学種: [M] [ML] [ML<sub>2</sub>] ... [ML<sub>n-1</sub>] [ML<sub>n</sub>] の濃度

[Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> の場合

② 条件付生成定数 (conditional formation constant)

各化学種の濃度

絶対生成定数 (absolute formation constant)

【キレート滴定】

錯イオンの生成定数 formation (stability) constant

① 逐次生成定数 (stepwise formation constant)

解離とは逆

M + L  $\rightleftharpoons$  ML  $\xrightarrow{\quad}$  K<sub>1</sub> =

ML + L  $\rightleftharpoons$  ML<sub>2</sub>  $\xrightarrow{\quad}$  K<sub>2</sub> =

⋮

ML<sub>n-2</sub> + L  $\rightleftharpoons$  ML<sub>n-1</sub>  $\xrightarrow{\quad}$  K<sub>n-1</sub> =

ML<sub>n-1</sub> + L  $\rightleftharpoons$  ML<sub>n</sub>  $\xrightarrow{\quad}$  K<sub>n</sub> =

[Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> の場合

Cu<sup>2+</sup> + NH<sub>3</sub>  $\xrightleftharpoons{K_1}$  Cu(NH<sub>3</sub>)<sup>2+</sup> K<sub>1</sub> =

Cu(NH<sub>3</sub>)<sup>2+</sup> + NH<sub>3</sub>  $\xrightleftharpoons{K_2}$  Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2+</sup> K<sub>2</sub> =

Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2+</sup> + NH<sub>3</sub>  $\xrightleftharpoons{K_3}$  Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>2+</sup> K<sub>3</sub> =

Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>2+</sup> + NH<sub>3</sub>  $\xrightleftharpoons{K_4}$  Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup> K<sub>4</sub> =

全生成定数 (overall formation constant)

M + L  $\rightleftharpoons$  ML

ML + L  $\rightleftharpoons$  ML<sub>2</sub>

⋮

ML<sub>n-2</sub> + L  $\rightleftharpoons$  ML<sub>n-1</sub>

ML<sub>n-1</sub> + L  $\rightleftharpoons$  ML<sub>n</sub>

M + nL  $\rightleftharpoons$  ML<sub>n</sub> K<sub>n</sub> =

全生成定数 (overall formation constant)

β<sub>n</sub> =

β<sub>1</sub> = , β<sub>2</sub> = ,

β<sub>n</sub> =

[Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> の場合 β<sub>4</sub> = K<sub>1</sub> K<sub>2</sub> K<sub>3</sub> K<sub>4</sub>

K<sub>1</sub> =  $\frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]}$  K<sub>2</sub> =  $\frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]}$

K<sub>3</sub> =  $\frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]}$  K<sub>4</sub> =  $\frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]}$

β<sub>4</sub> =  $\frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^4}$

[Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> の場合 全生成定数 (overall formation constant)

β<sub>4</sub> = K<sub>1</sub> K<sub>2</sub> K<sub>3</sub> K<sub>4</sub> } → [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> =

β<sub>4</sub> =  $\frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^4}$  }

β<sub>3</sub> = K<sub>1</sub> K<sub>2</sub> K<sub>3</sub> } → [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> =

β<sub>3</sub> =  $\frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^3}$  }

同様に [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> =

[Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> =

各化学種:  $[\text{Cu}^{2+}]$   $[\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}]$   $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}]$   $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}]$   $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$  の濃度

最初のCu(II)イオン濃度を  $C_T$  において濃度分率を次のように定義する。

$$\alpha_0 = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{C_T} \quad \alpha_1 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}]}{C_T} \quad \alpha_2 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}{C_T}$$

$$\alpha_3 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}]}{C_T} \quad \alpha_4 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{C_T}$$

$C_T$  は、

$$C_T = [\text{Cu}^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$$

全生成定数から、

$$= [\text{Cu}^{2+}] + \boxed{\phantom{000000}} + \boxed{\phantom{000000}}$$

$$+ \boxed{\phantom{000000}} + \boxed{\phantom{000000}}$$

13

$$\alpha_0 = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{C_T} \quad \text{と} \quad C_T = \boxed{\phantom{000000}}$$

より、

$$\alpha_0 = \frac{1}{1 + K_1[\text{NH}_3] + K_1K_2[\text{NH}_3]^2 + K_1K_2K_3[\text{NH}_3]^3 + K_1K_2K_3K_4[\text{NH}_3]^4}$$

$$\alpha_1 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}]}{C_T} \quad \text{と} \quad [\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}] = K_1 [\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3] \quad \text{と上記 } C_T \text{ より}$$

$$\alpha_1 = \frac{K_1[\text{NH}_3]}{1 + K_1[\text{NH}_3] + K_1K_2[\text{NH}_3]^2 + K_1K_2K_3[\text{NH}_3]^3 + K_1K_2K_3K_4[\text{NH}_3]^4}$$

同様にして

14

$$\alpha_2 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}{C_T} \quad \text{と} \quad [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}] = K_1K_2 [\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^2$$

と

$$C_T = [\text{Cu}^{2+}] + K_1 [\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3] + K_1K_2 [\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^2$$

$$+ K_1K_2K_3 [\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^3 + K_1K_2K_3K_4 [\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4$$

より

$$\alpha_2 = \frac{K_1K_2[\text{NH}_3]^2}{1 + K_1[\text{NH}_3] + K_1K_2[\text{NH}_3]^2 + K_1K_2K_3[\text{NH}_3]^3 + K_1K_2K_3K_4[\text{NH}_3]^4}$$

$\alpha_0$  から  $\alpha_1$ 、 $\alpha_2$  と見てみると、

15

$$\alpha_0 = \frac{1}{1 + K_1[\text{NH}_3] + K_1K_2[\text{NH}_3]^2 + K_1K_2K_3[\text{NH}_3]^3 + K_1K_2K_3K_4[\text{NH}_3]^4}$$

$$\alpha_1 = \frac{K_1[\text{NH}_3]}{1 + K_1[\text{NH}_3] + K_1K_2[\text{NH}_3]^2 + K_1K_2K_3[\text{NH}_3]^3 + K_1K_2K_3K_4[\text{NH}_3]^4}$$

$$\alpha_2 = \frac{K_1K_2[\text{NH}_3]^2}{1 + K_1[\text{NH}_3] + K_1K_2[\text{NH}_3]^2 + K_1K_2K_3[\text{NH}_3]^3 + K_1K_2K_3K_4[\text{NH}_3]^4}$$

$$\alpha_3 = \frac{K_1K_2K_3[\text{NH}_3]^3}{1 + K_1[\text{NH}_3] + K_1K_2[\text{NH}_3]^2 + K_1K_2K_3[\text{NH}_3]^3 + K_1K_2K_3K_4[\text{NH}_3]^4}$$

$$\alpha_4 = \frac{K_1K_2K_3K_4[\text{NH}_3]^4}{1 + K_1[\text{NH}_3] + K_1K_2[\text{NH}_3]^2 + K_1K_2K_3[\text{NH}_3]^3 + K_1K_2K_3K_4[\text{NH}_3]^4}$$

16

**例題** 0.01MのCu<sup>2+</sup>イオン溶液に0.10Mのアンモニア水を過剰に加えた。錯生成反応における各化学種の濃度を求めよ。ただし[NH<sub>3</sub>]濃度と初期アンモニア濃度が等しいと仮定し、4段階の錯生成平衡定数を、 $K_1=9.77 \times 10^3$ 、 $K_2=2.19 \times 10^3$ 、 $K_3=5.37 \times 10^2$ 、 $K_4=93.3$  とする。

注: 実際には[NH<sub>3</sub>]は減少します。

[解答例]

$$\alpha_0 = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{C_T} \quad \text{と} \quad \alpha_0 = \frac{1}{1 + K_1[\text{NH}_3] + K_1K_2[\text{NH}_3]^2 + K_1K_2K_3[\text{NH}_3]^3 + K_1K_2K_3K_4[\text{NH}_3]^4}$$

から求める。

$$\alpha_0 = \frac{1}{1 + \boxed{\phantom{000000}} + \boxed{\phantom{000000}}}$$

$$+ \boxed{\phantom{000000}}$$

$$+ \boxed{\phantom{000000}}$$

$$= \frac{1}{\boxed{\phantom{000000}}} \approx \frac{1}{\boxed{\phantom{000000}}} \approx 5.88 \times 10^{-9}$$

17

$C_T$  は銅イオンの初期濃度であるので、 $C_T = 0.01\text{M}$

$$\alpha_0 = \frac{1}{1.07 \times 10^8} = 5.88 \times 10^{-9} \quad \longrightarrow \quad [\text{Cu}^{2+}] = \alpha_0 \times C_T = 8.90 \times 10^{-11}$$

同様にして

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}] = \alpha_1 C_T = \alpha_0 K_1 [\text{NH}_3] C_T = \boxed{\phantom{000000}}$$

$$= 9.13 \times 10^{-8} \text{ M}$$

これから  $\alpha_1 = \boxed{\phantom{000000}} = 9.13 \times 10^{-6}$

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}] = \alpha_2 C_T = \alpha_0 K_1 K_2 [\text{NH}_3]^2 C_T = \alpha_1 K_2 [\text{NH}_3] C_T$$

$$= \boxed{\phantom{000000}}$$

$$= 2.00 \times 10^{-6}$$

18

同様にして

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+} = \text{[ ]}$$

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = \text{[ ]}$$

Copyright © Asano 19

② 条件付生成定数 (conditional formation constant)

ほとんどの配位子：弱酸 / 弱塩基  $\rightleftharpoons$  pH の影響を受ける。  
(COOH)<sub>2</sub> NH<sub>3</sub>Cl

EDTA (ethylene diamine tetra acetic acid)

OC(=O)CCN(CC(=O)O)CCN(CC(=O)O)CC(=O)O

酢酸のHが解離して4つO<sup>-</sup>ができる。

錯生成がpHに依存  $\rightarrow$  pHに依存してY<sup>4-</sup>の濃度が異なる。

H<sub>4</sub>Y と表す。

$$\text{H}_4\text{Y} \xrightleftharpoons{K_{a1}} \text{H}^+ + \text{H}_3\text{Y}^- \quad \text{H}_2\text{Y}^{2-} \xrightleftharpoons{K_{a3}} \text{H}^+ + \text{HY}^{3-}$$

$$8.51 \times 10^{-3} = K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_3\text{Y}^-]}{[\text{H}_4\text{Y}]} \quad 5.75 \times 10^{-7} = K_{a3} = \frac{[\text{H}^+][\text{HY}^{3-}]}{[\text{H}_2\text{Y}^{2-}]}$$

$$\text{H}_3\text{Y}^- \xrightleftharpoons{K_{a2}} \text{H}^+ + \text{H}_2\text{Y}^{2-} \quad \text{HY}^{3-} \xrightleftharpoons{K_{a4}} \text{H}^+ + \text{Y}^{4-}$$

$$1.78 \times 10^{-3} = K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{Y}^{2-}]}{[\text{H}_3\text{Y}^-]} \quad 4.57 \times 10^{-11} = K_{a4} = \frac{[\text{H}^+][\text{Y}^{4-}]}{[\text{HY}^{3-}]}$$

Copyright © Asano 20

EDTAの初期濃度を C<sub>Y</sub> とすれば、 $C_Y = [\text{Y}^{4-}] + [\text{HY}^{3-}] + [\text{H}_2\text{Y}^{2-}] + [\text{H}_3\text{Y}^-] + [\text{H}_4\text{Y}]$  とおける。

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_3\text{Y}^-]}{[\text{H}_4\text{Y}]} \quad K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{Y}^{2-}]}{[\text{H}_3\text{Y}^-]} \quad K_{a3} = \frac{[\text{H}^+][\text{HY}^{3-}]}{[\text{H}_2\text{Y}^{2-}]} \quad K_{a4} = \frac{[\text{H}^+][\text{Y}^{4-}]}{[\text{HY}^{3-}]}$$

から、

$$K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4} = \frac{[\text{H}^+]^4[\text{Y}^{4-}]}{[\text{H}_4\text{Y}]} \quad K_{a2}K_{a3}K_{a4} = \frac{[\text{H}^+]^3[\text{Y}^{4-}]}{[\text{H}_3\text{Y}^-]} \quad K_{a3}K_{a4} = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{Y}^{4-}]}{[\text{H}_2\text{Y}^{2-}]}$$

C<sub>Y</sub> に代入して、  
α<sub>Y</sub>: 初期濃度の[Y<sup>4-</sup>]の割合 = 酸解離の副反応係数

$$C_Y = [\text{Y}^{4-}] \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a4}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a3}K_{a4}} + \frac{[\text{H}^+]^3}{K_{a2}K_{a3}K_{a4}} + \frac{[\text{H}^+]^4}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}} \right)$$

$$\frac{1}{[\text{Y}^{4-}]/C_Y} = \frac{1}{\alpha_Y} = \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a4}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a3}K_{a4}} + \frac{[\text{H}^+]^3}{K_{a2}K_{a3}K_{a4}} + \frac{[\text{H}^+]^4}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}} \right)$$

Copyright © Asano 21

$$\alpha_Y = \frac{1}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a4}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a3}K_{a4}} + \frac{[\text{H}^+]^3}{K_{a2}K_{a3}K_{a4}} + \frac{[\text{H}^+]^4}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}}}$$

$$= \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4} + K_{a1}K_{a2}K_{a3}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+]^3 + [\text{H}^+]^4}$$

$$C_Y = [\text{Y}^{4-}] \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a4}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a3}K_{a4}} + \frac{[\text{H}^+]^3}{K_{a2}K_{a3}K_{a4}} + \frac{[\text{H}^+]^4}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}} \right)$$

$$K_{a4} = \frac{[\text{H}^+][\text{Y}^{4-}]}{[\text{HY}^{3-}]} \quad \alpha_{\text{HY}^{3-}} = \frac{[\text{HY}^{3-}]}{C_Y} \quad \text{から、}$$

$$C_Y = \frac{[\text{HY}^{3-}] \cdot K_{a4}}{[\text{H}^+]} \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a4}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a3}K_{a4}} + \frac{[\text{H}^+]^3}{K_{a2}K_{a3}K_{a4}} + \frac{[\text{H}^+]^4}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}} \right)$$

$$= \alpha_{\text{HY}^{3-}} C_Y \cdot \left( \frac{K_{a4}}{[\text{H}^+]} + 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a3}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a2}K_{a3}} + \frac{[\text{H}^+]^3}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}} \right)$$

Copyright © Asano 22

$$\therefore \frac{1}{\alpha_{\text{HY}^{3-}}} = \frac{K_{a4}}{[\text{H}^+]} + 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a3}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a2}K_{a3}} + \frac{[\text{H}^+]^3}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}}$$

$$\alpha_{\text{HY}^{3-}} = \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}[\text{H}^+]}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4} + K_{a1}K_{a2}K_{a3}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+]^3 + [\text{H}^+]^4}$$

$$C_Y = \frac{[\text{HY}^{3-}] \cdot K_{a4}}{[\text{H}^+]} \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a4}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a3}K_{a4}} + \frac{[\text{H}^+]^3}{K_{a2}K_{a3}K_{a4}} + \frac{[\text{H}^+]^4}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}} \right)$$

$$K_{a3} = \frac{[\text{H}^+][\text{HY}^{3-}]}{[\text{H}_2\text{Y}^{2-}]} \quad \alpha_{\text{H}_2\text{Y}^{2-}} = \frac{[\text{H}_2\text{Y}^{2-}]}{C_Y} \quad \text{から、}$$

$$C_Y = \frac{[\text{H}_2\text{Y}^{2-}] \cdot K_{a3}K_{a4}}{[\text{H}^+]^2} \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a4}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a3}K_{a4}} + \frac{[\text{H}^+]^3}{K_{a2}K_{a3}K_{a4}} + \frac{[\text{H}^+]^4}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}} \right)$$

$$= \alpha_{\text{H}_2\text{Y}^{2-}} C_Y \cdot \left( \frac{K_{a3}K_{a4}}{[\text{H}^+]^2} + \frac{K_{a3}}{[\text{H}^+]} + 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} \right)$$

Copyright © Asano 23

同様にして

$$\alpha_Y = \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4} + K_{a1}K_{a2}K_{a3}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+]^3 + [\text{H}^+]^4}$$

$$\alpha_{\text{HY}^{3-}} = \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}[\text{H}^+]}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4} + K_{a1}K_{a2}K_{a3}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+]^3 + [\text{H}^+]^4}$$

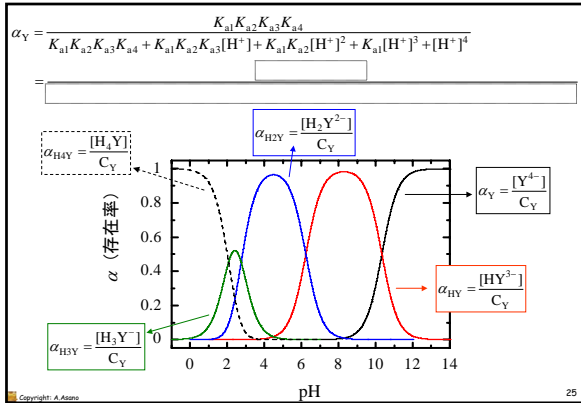
$$\alpha_{\text{H}_2\text{Y}^{2-}} = \frac{K_{a1}K_{a2}[\text{H}^+]^2}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4} + K_{a1}K_{a2}K_{a3}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+]^3 + [\text{H}^+]^4}$$

$$\alpha_{\text{HY}^{3-}} = \frac{K_{a1}[\text{H}^+]^3}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4} + K_{a1}K_{a2}K_{a3}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+]^3 + [\text{H}^+]^4}$$

$$\alpha_{\text{H}_4\text{Y}} = \frac{[\text{H}^+]^4}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4} + K_{a1}K_{a2}K_{a3}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+]^3 + [\text{H}^+]^4}$$

ただし  $\alpha_{\text{H}_2\text{Y}^{2-}} = \frac{[\text{H}_2\text{Y}^{2-}]}{C_Y} \quad \alpha_{\text{HY}^{3-}} = \frac{[\text{HY}^{3-}]}{C_Y} \quad \alpha_{\text{H}_4\text{Y}} = \frac{[\text{H}_4\text{Y}]}{C_Y}$

Copyright © Asano 24



絶対生成定数 (absolute formation constant) あるいは  
絶対安定度定数 (absolute stability constant)  $K_{abs}$

配位子 EDTAは先に述べたように pH に依存して解離する。  
錯生成は完全に解離した配位子と金属イオンとで起こるので、

EDTAは pH=12 以上でほぼ100%が  $Y^{4-}$  となる。

$$M^{n+} + Y^{4-} \xrightleftharpoons{K_{abs}} MY^{(n-4)+} \quad K_{abs} \text{ は pH に依存しない定数}$$

$$K_{abs} = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]}$$

$K_{abs}$  は pH に依存しないが、 $Y^{4-}$  の pH 依存性をあらわにすると、...

Copyright: A. Assou 26

$K_{abs} = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]}$  と

$\alpha_Y = \frac{[Y^{4-}]}{C_Y}$  から、

$$K_{abs} \cdot \alpha_Y = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}]C_Y} = K'$$

$K'$  は pH に依存し、  
**条件付生成定数** と呼ばれる。

M <sup>n+</sup>	EDTA	DTPA	CyDTA	NTA
Hf(IV)	19.34	19.36	17.7	9.83
(K)	6.24	6.49	6.12	2.37
(Co)	2.75	4.37	3.52	1.97
(Ni)	2.87	2.87	2.49	
(Zn)	2.3			
Al <sup>3+</sup>	16.5		17.4	6.4
Ba <sup>2+</sup>	7.8	8.8	8.4	4.8
Bi <sup>3+</sup>	22.8		24.5	
Ca <sup>2+</sup>	10.7	10.6	12.5	6.4
Cd <sup>2+</sup>	16.5	19.5	19.2	10.1
Cu <sup>2+</sup>	16.3	19.0	18.9	10.6
Co <sup>2+</sup>	18.8	20.5	21.3	12.7
Fe <sup>2+</sup>	14.3	16.0	16.2	8.9
Fe <sup>3+</sup>	25.1	27.5	27.5	15.9
Hg <sup>2+</sup>	21.8	27.0	24.3	12.7
Li <sup>+</sup>	15.4	19.1	16.4	10.4
Mg <sup>2+</sup>	8.7	9.3	10.3	5.4
Mn <sup>2+</sup>	14.0	15.5	16.8	7.4
Ni <sup>2+</sup>	18.6	20.0	19.4	11.3
Pb <sup>2+</sup>	18.0	18.9	19.7	11.8
Sr <sup>2+</sup>	8.0	8.7	10.5	5.0
Zn <sup>2+</sup>	16.5	18.0	18.7	10.7

A. Kinghorn "Complexation in Analytical Chemistry", Interscience (1961).  
 $f = 0.1, 20-25^\circ C$   
 $K_{abs} = \frac{[MY]}{[M][Y]}$ ,  $K_{abs} = \frac{[MY]}{[M][Y]}$   
 EDTA: エチレンジアミン四酢酸; DTPA: シクロヘキサレンジアミン四酢酸  
 CyDTA: ジシクロヘキサレンジアミン四酢酸; NTA: ニトリロ三酢酸

Copyright: A. Assou 27

**錯生成反応中に金属イオンが加水分解を受ける場合**

ヒドロキシ錯体  $M(OH)_q^{(n-q)+}$  の全生成定数  $\beta$  は、例えば  $Ni^{2+}$  が  $OH^-$  1分子と結合した  $\beta_1$  は、 $\beta_1 = \frac{[Ni(OH)^+]}{[Ni^{2+}][OH^-]}$  となる。

錯生成には、加水分解中の金属イオン  $M^{n+}$  の濃度分率  $\alpha_M$  を知る必要がある。

$$\alpha_0 = \frac{[Cu^{2+}]}{C_T} \iff \alpha_M = \frac{[M^{n+}]}{C_M}$$

$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$  の場合の  $\alpha_0$  の類推から

$$\alpha_0 = \frac{1}{1 + K_1[NH_3] + K_1K_2[NH_3]^2 + K_1K_2K_3[NH_3]^3 + K_1K_2K_3K_4[NH_3]^4} \quad p.12\sim13$$

$$\alpha_M = \left( 1 + \sum_q \beta_q [OH^-]^q \right)^{-1}$$

Copyright: A. Assou 28

EDTA の場合の条件付生成定数

$$\alpha_M = \left( 1 + \sum_q \beta_q [OH^-]^q \right)^{-1} \quad \text{と} \quad K_{abs} \cdot \alpha_Y = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}]C_Y} = K'$$

$$K_{abs} \cdot \alpha_Y \cdot \alpha_M = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{C_M \cdot C_Y} = K' \quad \alpha_M = \frac{[M^{n+}]}{C_M}$$

$K_{abs}$  は表にあり、 $\alpha_Y$ 、 $\alpha_M$  を求めると  $K'$  が求まる。

さらに  $M(OH)_q^{(n-q)+}$  の加水分解定数  $K_h$  を用いれば、

$$M^{n+} + qH_2O \rightleftharpoons M(OH)_q^{(n-q)+} + qH^+$$

$$K_h = \frac{[M(OH)_q^{(n-q)+}][H^+]^q}{[M^{n+}][H_2O]^q} \quad \beta_q = K_h \cdot K_w^{-q}$$

同じ!

$$\alpha_M = \left( 1 + \sum_q \beta_q [OH^-]^q \right)^{-1} \quad \text{から } \alpha_M \text{ を求められる。}$$

Copyright: A. Assou 29

**例題** pH=10.0での、Ni(II)とEDTA錯体との条件付生成定数を計算せよ。ただし、Ni(II)とEDTAの絶対生成定数の常用対数値は18.6であり、Ni(II)の加水分解定数は  $K_h = \frac{[Ni(OH)^+][H^+]}{[Ni^{2+}]} = 10^{-10.0}$  である。

**[解答例]**

$$K_{abs} \cdot \alpha_Y \cdot \alpha_{Ni} = \frac{[NiY^{2-}]}{C_{Ni} \cdot C_Y} = K' \quad \text{の関係式より、} \alpha_Y \text{ と } \alpha_{Ni} \text{ を求めると計算できる。}$$

$$\alpha_Y = \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4} + K_{a1}K_{a2}K_{a3}[H^+] + K_{a1}K_{a2}[H^+]^2 + K_{a1}[H^+]^3 + [H^+]^4}$$

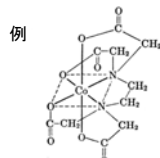
$$\frac{1}{\alpha_Y} = \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4} + K_{a1}K_{a2}K_{a3}[H^+] + K_{a1}K_{a2}[H^+]^2 + K_{a1}[H^+]^3 + [H^+]^4}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}}$$

$$= 1 + 2.19 + 3.80 \times 10^{-4} + 2.14 \times 10^{-11} + 2.51 \times 10^{-19} \approx 3.19$$

Copyright: A. Assou 30

$\alpha_{Ni} = (1 + \beta_1[OH^-])^{-1}$ 、 $\beta_1 = K_h \cdot K_w^{-1}$  より  
 $\alpha_{Ni} = (1 + \beta_1[OH^-])^{-1} = \boxed{\phantom{0.01}} = \boxed{\phantom{0.01}} = 2.0^{-1}$   
 $\therefore K' = K_{abs} \cdot \alpha_Y \cdot \alpha_{Ni} = \boxed{\phantom{6.2 \times 10^{17}}} = \boxed{\phantom{6.2 \times 10^{17}}} = 6.2 \times 10^{17}$

31

**【キレート滴定】**  
OC(=O)CN(CC(=O)O)CCN(CC(=O)O)C(=O)O  
 EDTA  
 大抵は六座配位子として働く  
 例 

1 mol の EDTA は 1 mol の金属イオンと錯体を形成するため、多くの機器分析が検量線が必要とするのに対し、キレート滴定は、直接、化学量論比から濃度を求めることができる、絶対定量法である。

$K_{abs} = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]}$   
 が大きい場合  
 EDTA溶液  
 金属イオン溶液  
 当量点では、遊離金属イオン濃度は、ほぼ0になる。

32

**例題** pH=10.0に緩衝された、0.100M Mg<sup>2+</sup> 溶液 50 ml を 0.100M EDTA 溶液で滴定する時の pMg 値を求め、滴定曲線を描け。MgY<sup>2-</sup> に対する log<sub>10</sub> K<sub>abs</sub> は 8.7、先の例題と同様 α<sub>Y</sub> = 3.19<sup>-1</sup> である。したがって、 $K' = \frac{10^{8.7}}{3.19} = 1.57 \times 10^8$ 。ただし Mg<sup>2+</sup> は加水分解されないと仮定せよ。

**【解答例】**  
 1) 滴定前 [Mg<sup>2+</sup>] = 0.100M  
 pMg =  $-\log(0.100) = \boxed{\phantom{1.00}} = 1.00$   
 2) 10ml EDTA を滴定 (滴定率20%)  
 Mg<sup>2+</sup> が過剰に存在している状態であり、K' 値も大きいので、反応は完結していると仮定しても良い。  
 $[Mg^{2+}] = \frac{50 - 10 \times 0.1}{50 + 10} = \boxed{\phantom{0.067}} \approx 0.067M$   
 pMg =  $-\log(0.067) \approx \boxed{\phantom{1.17}} \approx 1.17$

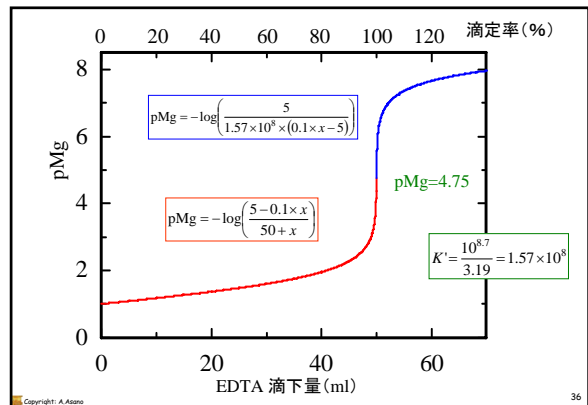
33

3) 滴定率100%までは2)と同様に計算可能。滴下量を x とすると、  
 $[Mg^{2+}] = \boxed{\phantom{0.05}} \text{ , } pMg = \boxed{\phantom{1.30}}$   
 4) 当量点 (滴定率100%) p.29  
 $[Mg^{2+}] = C_Y$  となる。  $\rightarrow K' = \frac{[MgY^{2-}]}{[Mg^{2+}] \cdot C_Y} = \frac{[MgY^{2-}]}{[Mg^{2+}]^2}$   
 また、 $[MgY^{2-}] = \boxed{\phantom{0.05}} = 0.05 M$   
 $\therefore 1.57 \times 10^8 = \frac{0.05}{[Mg^{2+}]^2} \Rightarrow [Mg^{2+}] = \boxed{\phantom{0.00018}} = \boxed{\phantom{0.00018}} M$   
 pMg =  $-\log(0.00018) \approx \boxed{\phantom{3.75}} \approx 3.75$

34

5) 当量点以降 (滴定率100%以上) 例: 60ml 滴下した時 (x ml)  
 MgY<sup>2-</sup> のモル数は、当量点と同じく 5 mmol であるので、  
 $[MgY^{2-}] = \frac{5}{50+x} M$   
 過剰のEDTA濃度 C<sub>Y</sub> は、  
 $C_Y = \frac{0.1 \times (60 - x)}{50 + x} = \boxed{\phantom{0.012}}$ 、 $1.57 \times 10^8 = \frac{[MgY^{2-}]}{[Mg^{2+}] \times \boxed{\phantom{0.012}}}$  p.29  
 $pMg = -\log\left(\frac{5}{1.57 \times 10^8 \times \boxed{\phantom{0.012}}}\right) = -\log(3.19 \times 10^{-8}) = 7.50$   
 x > 50 として pMg =  $\boxed{\phantom{1.17}}$

35



【キレート滴定の当量点の決定】  $( )$ 内が小さくなる  $\rightarrow -\log( )$ が大きくなる

• pM の急激な変化を知る

$$pMg = -\log \left( \frac{5}{1.57 \times 10^8 (K') \times (0.1 \times x - 5)} \right)$$

pMジャンプは $K'$ 値が大きいほど大きい

教科書 p.96の図1.4.7

**金属指示薬**

- 当量点近傍での pMジャンプが大きい。
- 当量点の pMと指示薬の変色域が一致する。

指示薬名	構造式	検定可能な金属イオン	変色(検定領域)
エリオブラックT (BT)		Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> など	赤→青
NN		Ca <sup>2+</sup> +Mg <sup>2+</sup> 中のCa <sup>2+</sup>	赤→青
ムネキシッド (MX)		Cu <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> など	赤または黄→青
PAN		Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> など	赤紫→黄

BT: 1-(1-ヒドロキシ-2-ナフチルアゾ)-6-ニトロ-2-ナフトール-4-スルホン酸ナトリウム  
Eriochrome Black T (エリオクロム: 商品名)

指示薬の色: 赤色 (pH < 6), 青色 (pH 8-10), オレンジ色 (pH > 11.6)

MgI, ZnI の定量的反応 pH 領域: 10

EDTAで滴定すると赤から青に

図 4.7 指示薬 BT の存在種、色調および BT キレートの色調と pH の関係

通常、キレート滴定は pH=10 近傍で行う必要がある。

金属イオン溶液にBT (I)を混入しておくと、

$$M^{n+} + I^- \rightleftharpoons MI^{(n-1)+}$$

青色                      赤色

EDTA (Y<sup>4-</sup>)で滴定する

$$MI^{(n-1)+} + Y^{4-} \rightleftharpoons I^- + MY^{(n-4)+}$$

赤色                      青色

EDTAの方が錯体形成能力が高い

当量点近傍では、上記反応が速やかに起こり、EDTAと金属イオンが錯体を形成するために、金属指示薬の色は錯形成した後の赤から元の指示薬本来の色、青に変色する。