

問題1.  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ ,  $[\text{Cu}(\text{trien})]^{2+}$ において, 下の表から, 各々の全安定度定数を求め, 錯体の安定性を論ぜよ.

銅(II)イオンと各種アミン類との錯体の安定度定数

配位子	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_3$	$\log K_4$
$\text{NH}_3$	4.3	3.7	3.0	2.0
en	10.7	9.3		
trien	20.5			

(解)

配位子がアンミンの場合の全安定度定数  $\beta_{\text{NH}_3}$  は定義より

$$\beta_{\text{NH}_3} = K_1 \times K_2 \times K_3 \times K_4 \cdots (1)$$

同様に,  $\beta_{\text{en}} = K_1 \times K_2$ ,  $\beta_{\text{trien}} = K_1$

(1) 式の両辺の対数をとれば

$$\begin{aligned} \log \beta_{\text{NH}_3} &= \log(K_1 \times K_2 \times K_3 \times K_4) \\ &= \log K_1 + \log K_2 + \log K_3 + \log K_4 \\ &= 4.3 + 3.7 + 3.0 + 2.0 = 13.0 \end{aligned}$$

よって,  $\beta_{\text{NH}_3} = 10^{13.0}$

同様に,  $\beta_{\text{en}} = 10^{20.0}$ ,  $\beta_{\text{trien}} = 10^{20.5}$

以上より,  $\beta_{\text{en}} / \beta_{\text{NH}_3} = 10^{7.0}$

となり, キレートを形成することにより, 錯体は飛躍的に安定となることがわかる. これを, キレート効果という.

また,  $\beta_{\text{trien}} / \beta_{\text{en}} = 10^{0.5} \doteq 3.16$

となり, キレート環が多くできるキレートほど安定であることがいえる.

問題2. 希アンモニア水と希塩酸とを用いて, 遊離のアンモニア濃度が 0.10 mol/L である pH 10.0 の緩衝溶液 500 mL を調整した. この緩衝溶液に銅(II)塩を溶かし, 銅アンミン錯体を生成させた. このとき, 錯体を形成していない銅イオンの濃度  $[\text{Cu}]^{2+}$  はどれくらいか答えよ. 銅アンミン錯体(II)の逐次安定度定数は, 下表のデータを用いよ.

銅(II)イオンとアンミン配位子との錯体の安定度定数

配位子	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_3$	$\log K_4$
$\text{NH}_3$	4.3	3.7	3.0	2.0

なお, 実際の系では, しばしば, 配位子の総濃度が, 金属イオンの総濃度よりもはるかに大きく, 錯形成による配位子の消費が無視できることが多い.

(解)

溶液中には、遊離の  $\text{Cu}^{2+}$  のほか、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$  が存在する。

したがって、全銅(II)化学種の濃度 $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{total}}$  は、未反応(遊離)の  $\text{Cu}^{2+}$  の濃度を $[\text{Cu}^{2+}]$ 、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$  の濃度を $[[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n]^{2+}]$  とすると、

$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{total}} = [\text{Cu}^{2+}] + [[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}] + [[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}] + [[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}] + [[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}] \dots (1)$$

一方、定義より、それぞれの逐次安定度定数は、遊離アンモニアの濃度を $[\text{NH}_3]$  とすると、

$$K_1 = [[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}] / [\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]$$

$$K_2 = [[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}] / [[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}][\text{NH}_3]$$

$$K_3 = [[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}] / [[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}][\text{NH}_3]$$

$$K_4 = [[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}] / [[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}][\text{NH}_3]$$

より、(1) 式は

$$\begin{aligned} [\text{Cu}^{2+}]_{\text{total}} &= [\text{Cu}^{2+}] + K_1[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3] + K_1K_2[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^2 + K_1K_2K_3[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^3 + \\ &\quad K_1K_2K_3K_4[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4 \\ &= [\text{Cu}^{2+}](1 + K_1[\text{NH}_3] + K_1K_2[\text{NH}_3]^2 + K_1K_2K_3[\text{NH}_3]^3 + K_1K_2K_3K_4[\text{NH}_3]^4) \end{aligned}$$

式を変形して

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{2.0 \times 10^{-3}}{1 + K_1[\text{NH}_3] + K_1K_2[\text{NH}_3]^2 + K_1K_2K_3[\text{NH}_3]^3 + K_1K_2K_3K_4[\text{NH}_3]^4} \dots (2)$$

ここで、 $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{total}} = 2.0 \times 10^{-3}$  (mol/L)であり、アンモニア濃度と比べて十分小さい。し

たがって、溶液中の遊離のアンモニア濃度 $[\text{NH}_3] = 0.10$  (mol/L)と考えてよく、式(2)にそれぞれの数値を代入すれば

$$\begin{aligned} [\text{Cu}^{2+}] &= \frac{2.0 \times 10^{-3}}{1 + 10^{4.3} \times 10^{-1} + 10^{8.0} \times 10^{-2} + 10^{11.0} \times 10^{-3} + 10^{13} \times 10^{-4}} \\ &\doteq 1.8 \times 10^{-12} \text{ (mol/L)} \end{aligned}$$