



## 錯体生成

## (1) 錯体(complex)

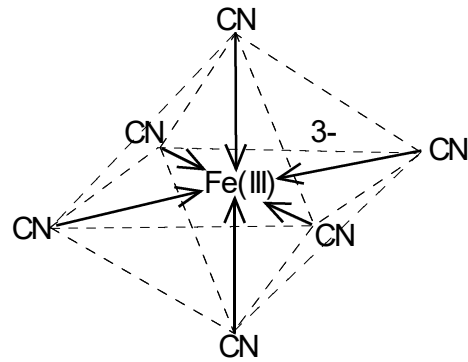
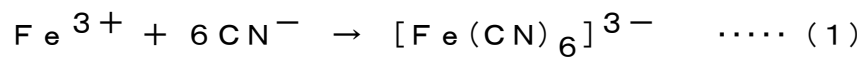
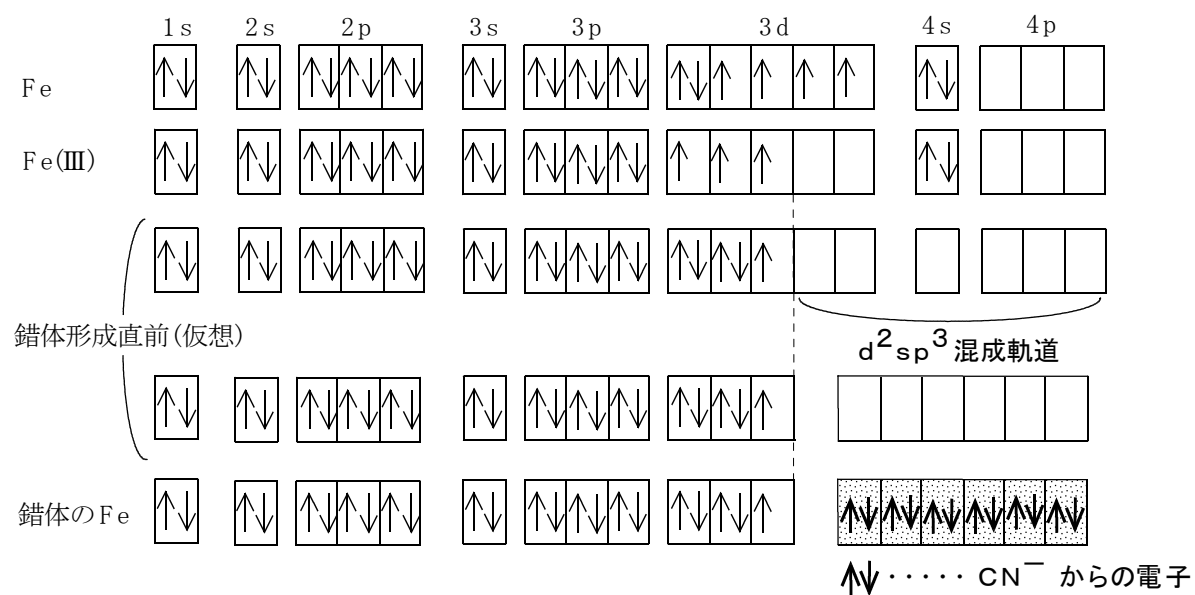
図1. 配位結合で形成されたヘキサシアノ鉄(Ⅲ)酸イオン  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 

図2. 錯体中の鉄(Ⅲ)イオンの電子配置

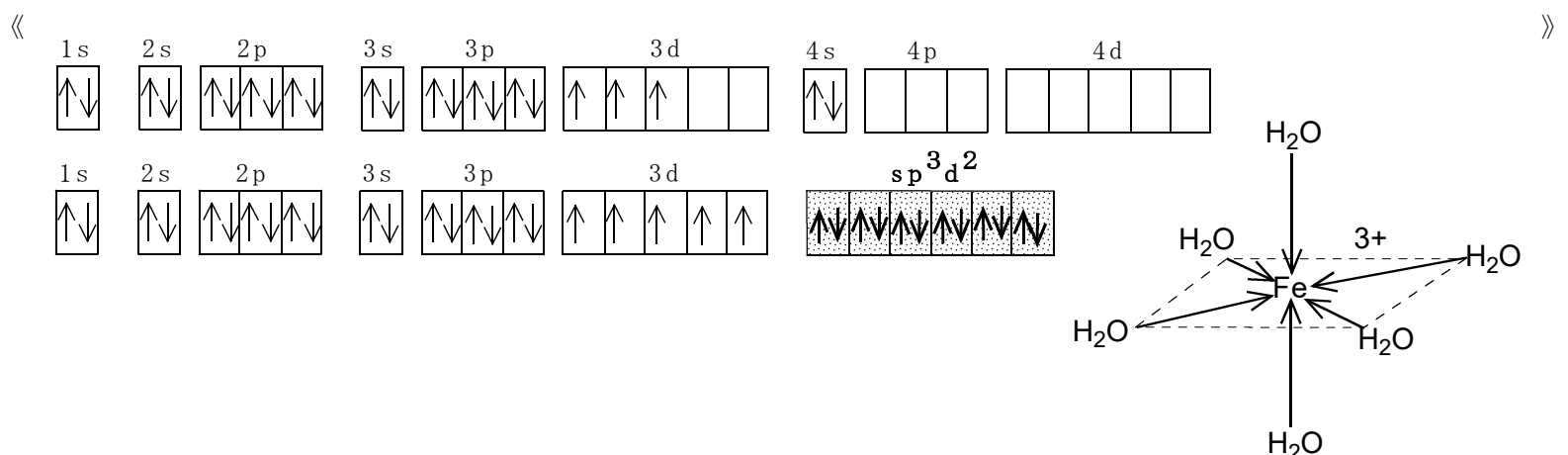
[問1]  $\text{Fe}^{3+}$  (鉄の原子番号: 26) が6個の水分子と配位結合して、ヘキサアクア鉄(Ⅲ)酸イオン  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  を形成する。この錯体の  $\text{Fe}(\text{III})$  は  $s p^3 d^2$  混成軌道をとる。

(a)  $\text{Fe}(\text{III})$  の電子配置を書け。

(b) 水分子が配位する場合には、 $3d$  軌道の電子は、すべて不対電子の状態である。錯体となった鉄の電子配置を書け。

(c) 水分子が配位して錯体を形成したときの電子配置と同じものを、**外軌道錯体**と呼ぶ。これに対して、シアン化物イオン ( $\text{CN}^-$ ) 錯体などで示される電子配置をした錯体を、**内軌道錯体**と呼ぶ。外軌道錯体と内軌道錯体の電子配置の違いは、一方が  $s p^3 d^2$  混成軌道であるのに対して、他方が  $d^2 s p^3$  混成軌道である。これ以外の電子配置の違いを述べよ。

(d) 錯体の構造は、 $d^2 s p^3$  と同じ正八面体構造である。錯体の構造を描け。



[問2] 原子の電子軌道のエネルギー状態について、以下の間に答えよ。

K殻 1s(2)  
 L殻 2s(2) 2p(6)  
 M殻 3s(2) 3p(6) 3d(10)  
 N殻 4s(2) 4p(6) 4d(10) 4f(14)  
 O殻 5s(2) 5p(6) 5d(10) ……  
 P殻 6s(2) 6p(6) ……  
 Q殻 7s(2) ……

(a) 電子軌道を、エネルギー状態の低い方から順番に示してある。「4s(2)」以降について記入せよ。

← エネルギー低い エネルギー高い →  
 1s(2) 2s(2) 2p(6) 3s(2) 3p(6) 4s(2)

(b) つぎの原子の安定な電子配置を書け。

(i)  ${}_{14}\text{Si}$  (ii)  ${}_{21}\text{Sc}$  (iii)  ${}_{26}\text{Fe}$  (iv)  ${}_{27}\text{Co}$  (v)  ${}_{28}\text{Ni}$  (vi)  ${}_{30}\text{Zn}$  (vii)  ${}_{53}\text{I}$  (viii)  ${}_{68}\text{Er}$

ただし、 ${}_{36}\text{Kr}$ までの元素での電子配置の例外は、 ${}_{24}\text{Cr}$ で、3dに5個、4sに1個の電子が配置される。これは、d軌道に10個の半分の5個の電子が配置する状態がd軌道4個、s軌道2個の配置よりも安定になってしまうことによる。同様に、 ${}_{29}\text{Cu}$ でも、3dに10個、4sに1個の電子が配置する。

${}_{37}\text{Rb}$ から ${}_{54}\text{Xe}$ までの元素での電子配置の例外は、 ${}_{41}\text{Nb}$ から ${}_{47}\text{Ag}$ までは、d軌道に10個の電子が配置される ${}_{46}\text{Pd}$ を除いて、5sに2個ではなくて1個の電子を配置する状態が安定である。

${}_{55}\text{Cs}$ から ${}_{88}\text{Ra}$ までの元素での電子配置の例外は、 ${}_{57}\text{La}$ 、 ${}_{58}\text{Ce}$ 、 ${}_{64}\text{Gd}$ 、 ${}_{71}\text{Lu}$ は、4fに電子を配置する前に5dに1個の電子を配置する状態が安定である。 ${}_{78}\text{Pt}$ 、 ${}_{79}\text{Au}$ は、6sに2個ではなくて1個の電子を配置する状態が安定である。

《  ${}_{14}\text{Si}$  : 1s(2), 2s(2), 2p(6), 3s(2), 3p(2)

${}_{21}\text{Sc}$  : 1s(2), 2s(2), 2p(6), 3s(2), 3p(6), 3d(1), 4s(2)

${}_{26}\text{Fe}$  : 1s(2), 2s(2), 2p(6), 3s(2), 3p(6), 3d(6), 4s(2)

${}_{27}\text{Co}$  : 1s(2), 2s(2), 2p(6), 3s(2), 3p(6), 3d(7), 4s(2)

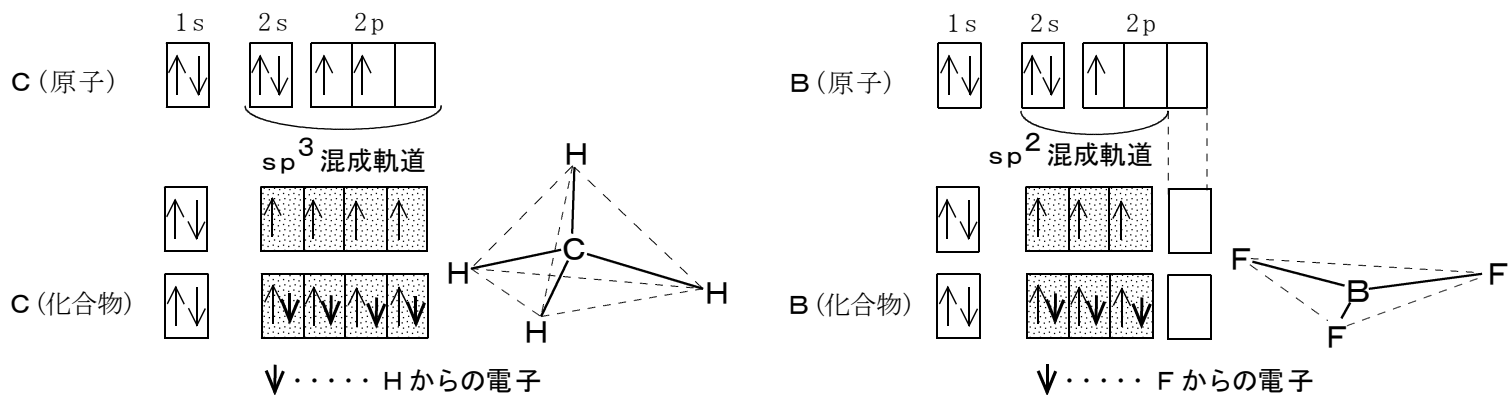
${}_{28}\text{Ni}$  : 1s(2), 2s(2), 2p(6), 3s(2), 3p(6), 3d(8), 4s(2)

${}_{30}\text{Zn}$  : 1s(2), 2s(2), 2p(6), 3s(2), 3p(6), 3d(10), 4s(2)

${}_{53}\text{I}$  : 1s(2), 2s(2), 2p(6), 3s(2), 3p(6), 3d(10), 4s(2), 4p(6), 4d(10), 4f(0), 5s(2), 5p(5)

${}_{68}\text{Er}$  : 1s(2), 2s(2), 2p(6), 3s(2), 3p(6), 3d(10), 4s(2), 4p(6), 4d(10), 4f(12), 5s(2), 5p(6), 6s(2) 》

[問3] 共有結合による化合物として、メタンと三フッ化ホウ素を示す。



メタン ( $sp^3$ , 正四面体) と三フッ化ホウ素 ( $sp^2$ , 正三角形) の混成軌道とその分子形状

(a) 以下の化合物について、上の例に倣って、電子配置と化合物の構造を描け。

(i)  $\text{BeCl}_2$  (中心原子: Be, 混成軌道: sp)

(ii)  $\text{NH}_3$  (N,  $sp^3$ )

(iii)  $\text{H}_2\text{O}$  (O,  $sp^3$ )

(iv)  $\text{PCl}_5$  (P,  $sp^3d$ , 双三角錐形 (三方両錐形))

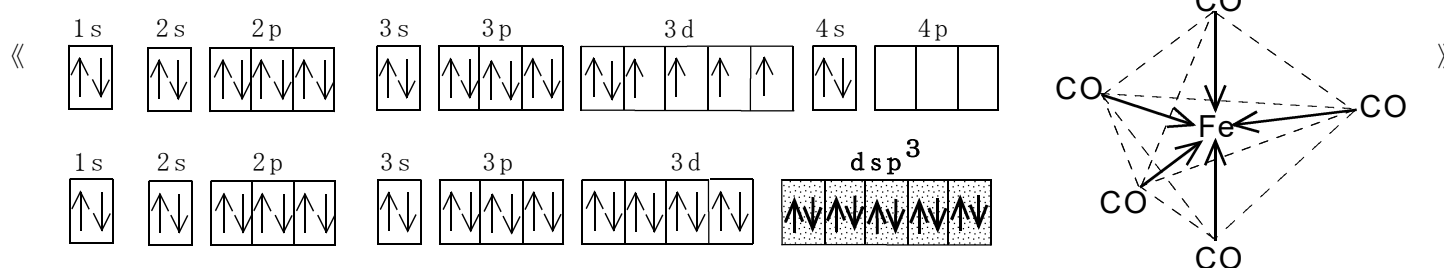
(v)  $\text{SF}_6$  (S,  $sp^3d^2$ , 正八面体形 (双四角錐形))

(vi)  $\text{H}_2\text{S}$  (S,  $sp^3$ )

(b) 配位結合による錯体と比べて、電子配置の違いを述べよ。

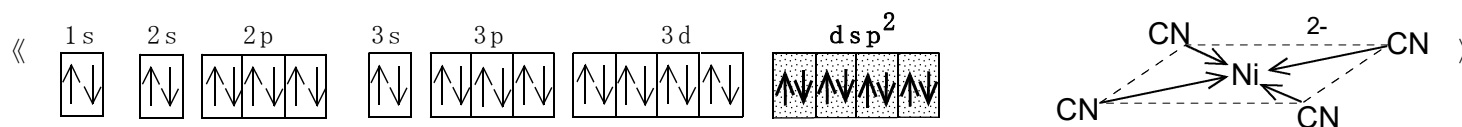
[問4] Fe(0) (鉄の原子番号: 26) に5個のカルボニル配位子 (一酸化炭素, CO) が配位して,  $d s p^3$  双三角錐構造の錯体であるペンタカルボニル鉄(0) (鉄カルボニル)  $[Fe(CO)_5]$  が形成される。

- (a) Fe(0)の電子配置を示せ。  
 (b)  $[Fe(CO)_5]$  のFe(0)部分の電子配置を示せ。  
 (c)  $[Fe(CO)_5]$  の構造を描け。



[問5] Ni(II) (ニッケルの原子番号: 28) は,  $d s p^2$  混成軌道 (正四角形) に4個のシアニ化物イオン ( $CN^-$ ) が配位して, テトラシアノニッケル(II)酸イオン  $[Ni(CN)_4]^{2-}$  が生成する。

- (a) ニッケルの電子配置は, 原子の状態では, 1s(2個), 2s(2個), 2p(6個), 3s(2個), 3p(6個), 3d(8個), 4s(2個) である。錯体になっているNi(II)の電子配置を書け。  
 (b) Ni(II)に4個のシアニ化物イオン ( $CN^-$ ) が配位した  $[Ni(CN)_4]^{2-}$  の構造を描け。



[問6] Fe(III) (鉄の原子番号: 26) に4個の塩化物イオン ( $Cl^-$ ) が配位して, テトラクロロ鉄(III)酸イオン  $[FeCl_4]^-$  を形成する。ただし, この錯体は外軌道錯体である。

- (a) 錯体である  $[FeCl_4]^-$  のFe(III)部分の電子配置を図示せよ。  
 (b)  $[FeCl_4]^-$  の構造を描け。

[問7] Pd(II) (パラジウム: 46) に4個のアンモニア ( $NH_3$ ) が配位して, テトラアンミンパラジウム(II)イオン  $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$  を形成する。ただし, パラジウムの電子配置は, 原子の状態では, 1s(2個), 2s(2個), 2p(6個), 3s(2個), 3p(6個), 3d(10個), 4s(2個), 4p(6個), 4d(10個) である。

- (a) 錯体である  $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$  のPd(II)部分の電子配置を図示せよ。  
 (b)  $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$  の構造を描け。

[問8] Ni(0) (ニッケルの原子番号: 28) に4個のカルボニル配位子 (一酸化炭素, CO) が配位して, テトラカルボニルニッケル(0) (ニッケルカルボニル)  $[Ni(CO)_4]$  を形成する。

- (a) 錯体である  $[Ni(CO)_4]$  のNi(0)部分の電子配置を図示せよ。  
 (b)  $[Ni(CO)_4]$  の構造を描け。

[問9] Pt(II) (白金の原子番号: 78) に4個の塩化物イオン ( $Cl^-$ ) が配位して, テトラクロロ白金(II)酸イオン  $[PtCl_4]^{2-}$  を形成する。ただし, 白金の電子配置は, 原子の状態では, 1s(2個), 2s(2個), 2p(6個), 3s(2個), 3p(6個), 3d(10個), 4s(2個), 4p(6個), 4d(10個), 4f(14個), 5s(2個), 5p(6個), 5d(9個), 6s(1個) である。

- (a) 錯体である  $[PtCl_4]^{2-}$  のPt(II)部分の電子配置を図示せよ。  
 (b)  $[PtCl_4]^{2-}$  の構造を描け。

[問10] Zn(II) (亜鉛の原子番号: 30) に4個の塩化物イオン (Cl<sup>-</sup>) が配位して、テトラクロロ亜鉛(II)酸イオン [ZnCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> を形成する。

(a) 錯体である [ZnCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> の Zn(II) 部分の電子配置を図示せよ。

(b) [ZnCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> の構造を描け。

[問11] Au(III) (金の原子番号: 79) に4個のシアニドイオン (CN<sup>-</sup>) が配位して、テトラシアノ金(III)酸イオン [Au(CN)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> を形成する。ただし、金の電子配置は、原子の状態では、1s(2個), 2s(2個), 2p(6個), 3s(2個), 3p(6個), 3d(10個), 4s(2個), 4p(6個), 4d(10個), 4f(14個), 5s(2個), 5p(6個), 5d(10個), 6s(1個) である。

(a) 錯体である [Au(CN)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> の Au(III) 部分の電子配置を図示せよ。

(b) [Au(CN)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> の構造を描け。

[問12] Ag(I) (銀の原子番号: 47) に2個のアンモニア (NH<sub>3</sub>) が配位して、ジアンミン銀(I)イオン [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> を形成する。ただし、銀の電子配置は、原子の状態では、1s(2個), 2s(2個), 2p(6個), 3s(2個), 3p(6個), 3d(10個), 4s(2個), 4p(6個), 4d(10個), 5s(1個) である。

(a) 錯体である [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> の Ag(I) 部分の電子配置を図示せよ。

(b) [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> の構造を描け。

## (2) 錯体の種類

(a) 錯分子 (complex molecule)

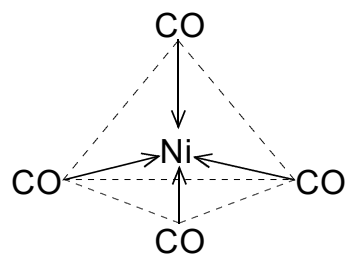


図3. テトラカルボニルニッケル(0) [Ni(CO)<sub>4</sub>]

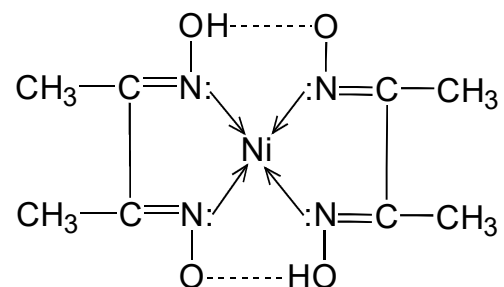


図4. ビスジメチルグリオキシマトニッケル(II)

(b) 錯イオン (complex ion)

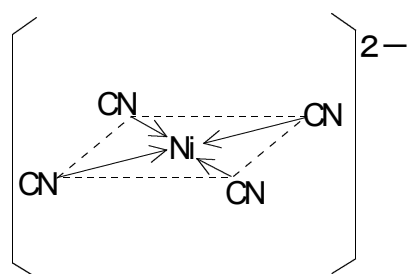
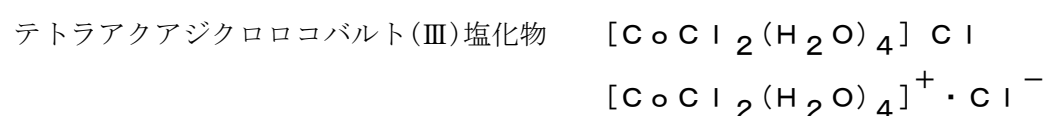
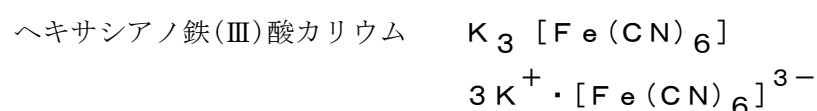


図5. テトラシアノニッケル(II)酸イオン [Ni(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>

(c) 錯塩 (complex salt)



## (3) 配位子 (ligand)

$I^-$	iodo	$OH^-$	hydroxo	$H_2O$	aqua
$Br^-$	bromo	$NH_2^-$	amido	$NO$	nitrosyl
$Cl^-$	chloro	$:NO_2^-$	nitrito- <i>N</i> , nitro	$NH_3$	ammine
$F^-$	fluoro	$:ONO^-$	nitrito- <i>O</i>	$CO$	carbonyl
$CN^-$	cyano	$S_2O_3^{2-}$	thiosulfato		
$NO_3^-$	nitrato	$SO_4^{2-}$	sulfato		
$:SCN^-$	thiocyanato- <i>S</i>	$CO_3^{2-}$	carbonato		
$:NCS^-$	thiocyanato- <i>N</i> (旧名称: isothiocyanato)				
$CH_3C(NOHC(NO^-)CH_3$			dimethylglyoximato ( $dgH^-$ )		
$C_6H_5NHNHC(S^-)NNHC_6H_5$			dithizonato ( $dzH^-$ )		
$CH_3COCHC(O^-)CH_3$			acetylacetonato ( $acac^-$ )		

## [補足1] 錯体の化学式と名称

$[CoCl(NH_3)_5]^{2+}$  (陰イオン, 陽イオン, 分子の順): ペンタアンミンクロロコバルト(III)イオン (アルファベット順)

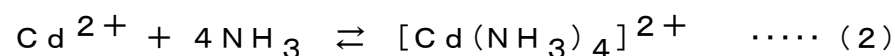
$[Rh_2Cl_2(CO)_4]$ : テトラカルボニルジ- $\mu$ -クロロニロジウム(I)

$[IrCl(CO)\{P(C_6H_5)_3\}_2]$ : カルボニルクロロビス(トリフェニルホスフィン)イリジウム(I)

$[PtCl_2(NH_3)_2]$ : *cis*-ジアンミンジクロロ白金(II)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
数詞	mono	di	tri	tetra	penta	hexa	hepta	octa	nona	deca
倍数接頭辞		bis	tris	tetrakis	pentakis					

## (4) 錯平衡



$$\beta_4 = \frac{[Cd(NH_3)_4]^{2+}}{[Cd^{2+}][NH_3]^4} \quad \dots (3) \quad (\beta: \text{全錯生成定数})$$

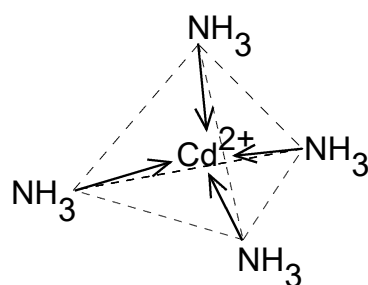
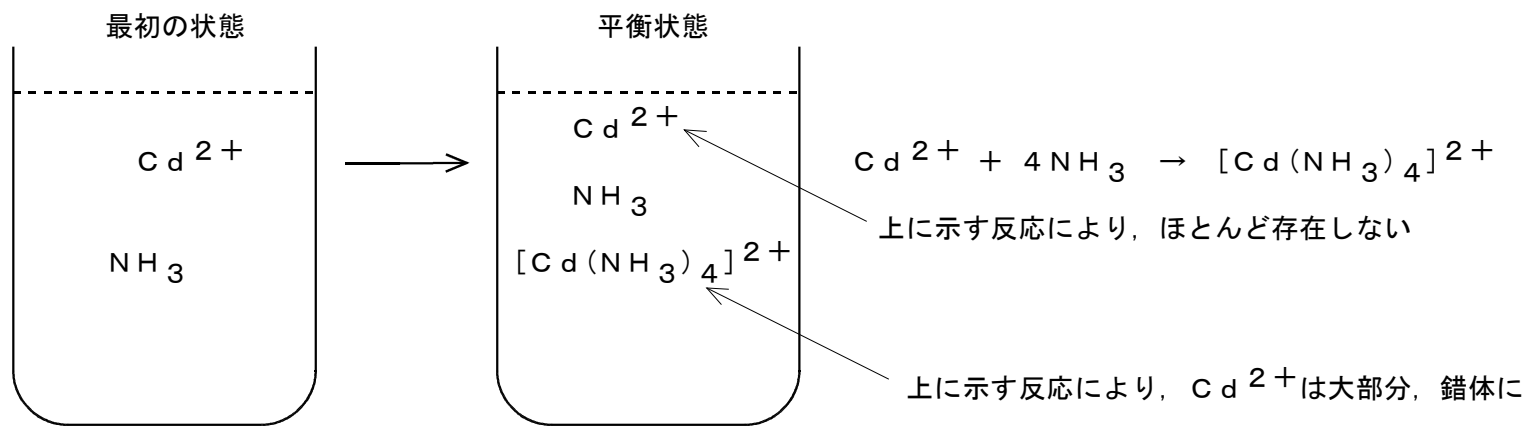


図6. テトラアンミンカドミウム(II)イオン  $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$

[問13]  $\text{Cd}^{2+}$  イオンとアンモニアを含む溶液がある。



によって、テトラアンミンカドミウム(II)イオンが生成する。

反応(A)によって、カドミウムイオンとアンモニアの濃度は減少し、テトラアンミンカドミウム(II)イオンが生成する。アンモニアの濃度は減少し、その減少分は、生成したテトラアンミンカドミウム(II)イオンの濃度の4倍である。

$$[\text{Cd}^{2+}] = \text{最初に加えたカドミウムイオンの濃度} - \text{反応(A)によって生成した錯体の濃度} \cdots \cdots (\text{B})$$

$$[\text{NH}_3] = \text{最初に加えたアンモニアの濃度} - 4 \times \text{反応(A)によって生成した錯体の濃度} \cdots \cdots (\text{C})$$

$$[[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}] = \text{反応(A)によって生成した錯体の濃度} \cdots \cdots (\text{D})$$

となる。テトラアンミンカドミウム(II)イオンが生成する平衡反応は、大きく右に偏っているので、

$$[[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}] \doteq \text{最初に加えたカドミウムイオンの濃度} \cdots \cdots (\text{E})$$

であるから、

$$\text{反応(A)によって生成した錯体の濃度} \doteq \text{最初に加えたカドミウムイオンの濃度} \cdots \cdots (\text{F})$$

となる。アンモニアとテトラアンミンカドミウム(II)イオンの濃度は、

$$[\text{NH}_3] \doteq \text{最初に加えたアンモニアの濃度} - 4 \times \text{最初に加えたカドミウムイオンの濃度} \cdots \cdots (\text{G})$$

$$[[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}] \doteq \text{最初に加えたカドミウムイオンの濃度} \cdots \cdots (\text{H})$$

となる。

(a) 次式となることを、確かめよ。

$$\beta_4 = \frac{\text{最初に加えたカドミウムイオンの濃度}}{[\text{Cd}^{2+}](\text{最初に加えたアンモニアの濃度} - 4 \times \text{最初に加えたカドミウムイオンの濃度})^4}$$

(b)  $\text{Cd}^{2+}$  を  $0.01 \text{ mol/L}$  とアンモニア ( $\text{NH}_3$ ) を  $1 \text{ mol/L}$  を含む溶液を調製した。錯生成反応により、テトラアンミンカドミウム(II)イオン  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  が生成し、その生成定数 ( $\beta_4$ ) は  $1.8 \times 10^7$  である。また、アンモニアがアンモニウムイオンに変化する量は無視できるものとする。平衡状態での溶液中のカドミウムイオンの濃度を求めよ。

$$\langle 6.5 \times 10^{-10} \text{ mol/L} \rangle$$

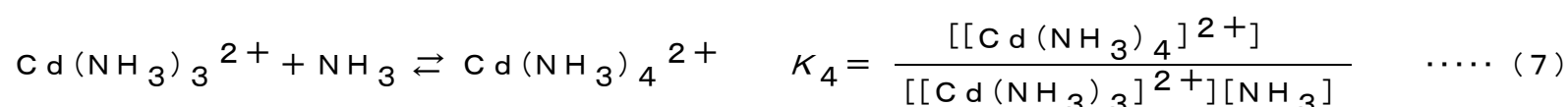
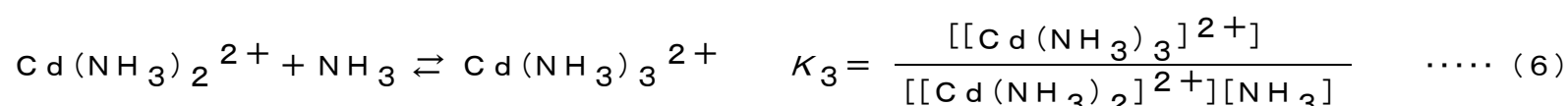
[問14]  $\text{Cu}^{2+}$  を  $0.01 \text{ mol/L}$  とアンモニア ( $\text{NH}_3$ ) を  $1 \text{ mol/L}$  を含む溶液を調製した。アンモニアがアンモニウムイオンに変化する量は無視できるものとして、平衡状態にある溶液中のテトラアンミン銅(II)イオン  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 、銅イオンおよびアンモニアの濃度を求めよ。ただし、錯体はテトラアンミン銅(II)イオンだけが生成し、その生成定数 ( $\beta_4$ ) は  $7.9 \times 10^{12}$  である。  $\langle 0.010 \text{ mol/L}, 1.5 \times 10^{-15} \text{ mol/L}, 0.96 \text{ mol/L} \rangle$

[問15] ニッケルイオン ( $\text{Ni}^{2+}$ ) を  $0.005 \text{ mol/L}$  含む溶液  $100 \text{ mL}$  と、アンモニア ( $\text{NH}_3$ ) を  $5 \text{ mol/L}$  含む溶液  $400 \text{ mL}$  を混合した。アンモニアがアンモニウムイオンに変化する量は無視できるものとして、平衡状態にあるこの溶液中のヘキサアンミンニッケル(II)イオン  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 、ニッケルイオンおよびアンモニアの濃度を求めよ。ただし、生成する錯体はヘキサアンミンニッケル(II)イオンのみで、その生成定数は  $\beta_6 = 2.0 \times 10^8$  である。

$$\langle 0.0010 \text{ mol/L}, 1.2 \times 10^{-15} \text{ mol/L}, 3.994 \text{ mol/L} \rangle$$

[問16] 水銀(II)イオン ( $\text{Hg}^{2+}$ ) を  $0.005 \text{ mol/L}$  含む溶液  $100 \text{ mL}$  と、塩化物イオン ( $\text{Cl}^-$ ) を  $5 \text{ mol/L}$  含む溶液  $400 \text{ mL}$  を混合した。平衡状態で、この溶液中のテトラクロロ水銀(II)酸イオン  $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ 、水銀(II)イオンおよび塩化物イオンの濃度を求めよ。ただし、生成する錯体はテトラクロロ水銀(II)酸イオンのみで、その生成定数は、 $\beta_4 = 1.7 \times 10^{15}$  である。《  $0.0010 \text{ mol/L}$ ,  $2.3 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ ,  $3.996 \text{ mol/L}$  》

### (5) 錯生成の逐次反応



[問17] 錯生成定数  $K_1, K_2, K_3, K_4$  を、全錯生成定数  $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4$  と関係づけてみる。錯生成定数は、

$$K_1 = \frac{[\text{Cd}(\text{NH}_3)^{2+}]}{[\text{Cd}^{2+}][\text{NH}_3]}, \quad K_2 = \frac{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}{[\text{Cd}(\text{NH}_3)^{2+}][\text{NH}_3]},$$

$$K_3 = \frac{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_3^{2+}]}{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_2^{2+}][\text{NH}_3]}, \quad K_4 = \frac{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_3^{2+}][\text{NH}_3]}$$

であり、全錯生成定数は、

$$\beta_1 \equiv \frac{[\text{Cd}(\text{NH}_3)^{2+}]}{[\text{Cd}^{2+}][\text{NH}_3]}, \quad \beta_2 \equiv \frac{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}{[\text{Cd}^{2+}][\text{NH}_3]^2}$$

$$\beta_3 \equiv \frac{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_3^{2+}]}{[\text{Cd}^{2+}][\text{NH}_3]^3}, \quad \beta_4 \equiv \frac{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cd}^{2+}][\text{NH}_3]^4}$$

である。この関係から、

$$K_1 = \beta_1$$

$$K_1 \cdot K_2 = \beta_2$$

$$K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = \beta_3$$

$$K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 = \beta_4$$

であることを確認せよ。

[問18] 錯体  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)]^{2+}$ ,  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ ,  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$ ,  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  の濃度が、次式で表されることを確かめよ。

$$[\text{Cd}(\text{NH}_3)]^{2+} = \beta_1 [\text{Cd}^{2+}][\text{NH}_3]$$

$$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_2]^{2+} = \beta_2 [\text{Cd}^{2+}][\text{NH}_3]^2$$

$$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_3]^{2+} = \beta_3 [\text{Cd}^{2+}][\text{NH}_3]^3$$

$$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = \beta_4 [\text{Cd}^{2+}][\text{NH}_3]^4$$



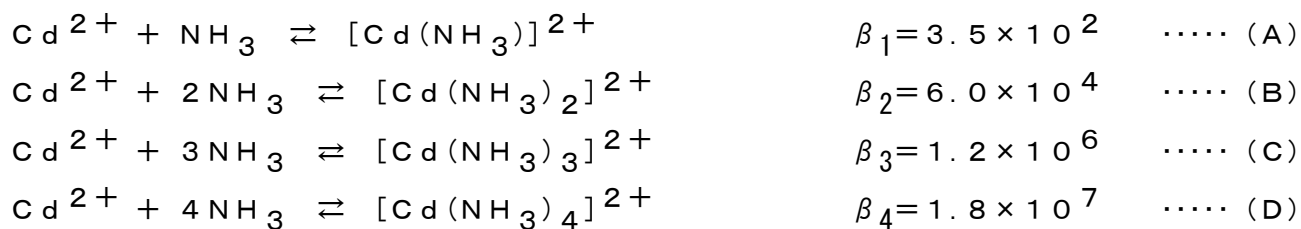
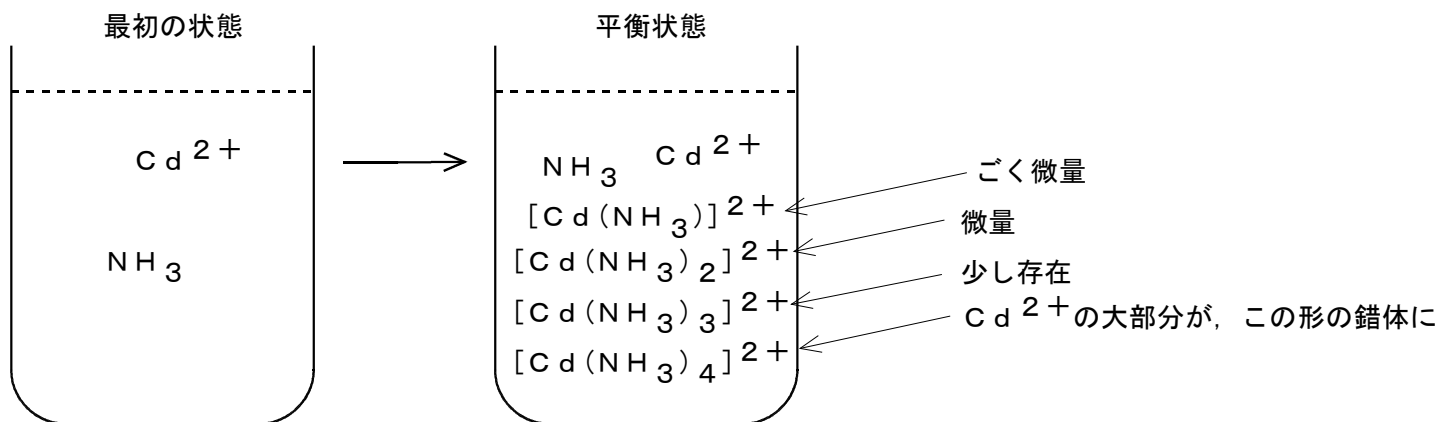
[問19] 溶液中のカドミウムイオンの総量（イオンと錯体の合計）を  $c_{\text{Cd}^{2+}}$  とする。すなわち、

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

であるなら、遊離の状態のカドミウムイオンの濃度  $[\text{Cd}^{2+}]$  は、次式によって表されることを確かめよ。

$$[\text{Cd}^{2+}] = \frac{c_{\text{Cd}^{2+}}}{1 + \beta_1 [\text{NH}_3] + \beta_2 [\text{NH}_3]^2 + \beta_3 [\text{NH}_3]^3 + \beta_4 [\text{NH}_3]^4}$$

[問20] カドミウムイオン ( $\text{Cd}^{2+}$ ) とアンモニア ( $\text{NH}_3$ ) を含む溶液がある。



によって、カドミウム(II)イオンの錯体が生成する。

カドミウムイオンの大部分はテトラアンミンカドミウム(II)イオンになり、この溶液のpHは大きいのでアンモニアがアンモニウムイオンに変化する量は無視できるものとする、アンモニア濃度の減少分は、近似的に、テトラアンミンカドミウム(II)イオンの濃度の4倍とすることができる。したがって、

$$[\text{NH}_3] \doteq \text{最初に加えたアンモニアの濃度} - 4 \times \text{最初に加えたカドミウムイオンの濃度} \quad \dots (E)$$

となる。

カドミウムイオンを  $0.01 \text{ mol/L}$  とアンモニアを  $4 \text{ mol/L}$  含む溶液を調製した。

- (a) 平衡状態での  $\text{NH}_3$  の濃度を求めよ。
- (b)  $\text{Cd}^{2+}$  の濃度を求めよ。
- (c)  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)]^{2+}$ ,  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ ,  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$ ,  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  の濃度を求めよ。

《 (a)  $3.96 \text{ mol/L}$ , (b)  $2.2 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$ , (c)  $3.1 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$ ,  $2.1 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ ,  $1.7 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ,  $0.0098 \text{ mol/L}$  》

[問21] 銀イオン ( $\text{Ag}^+$ ) を  $0.01 \text{ mol/L}$  とアンモニア ( $\text{NH}_3$ ) を  $1 \text{ mol/L}$  含む溶液を調製した。アンモニアがアンモニウムイオンに変化する量は無視できるものとして、平衡状態にあるこの溶液中の  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$ ,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  の濃度を求めよ。ただし、 $\beta_1 = 2.1 \times 10^3$ ,  $\beta_2 = 2.0 \times 10^7$  である。

《  $0.98 \text{ mol/L}$ ,  $5.2 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$ ,  $1.1 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ ,  $0.010 \text{ mol/L}$  》

[問22] 銅イオン ( $\text{Cu}^{2+}$ ) を  $0.01 \text{ mol/L}$  とアンモニア ( $\text{NH}_3$ ) を  $4 \text{ mol/L}$  含む溶液を調製した。アンモニアがアンモニウムイオンに変化する量は無視できるものとして、平衡状態にあるこの溶液中の  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  の濃度を求めよ。ただし、 $\beta_1 = 1.9 \times 10^4$ ,  $\beta_2 = 6.6 \times 10^7$ ,  $\beta_3 = 5.2 \times 10^{10}$ ,  $\beta_4 = 7.9 \times 10^{12}$  である。

《  $3.96 \text{ mol/L}$ ,  $5.1 \times 10^{-18} \text{ mol/L}$ ,  $3.9 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$ ,  $5.3 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$ ,  $1.7 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ,  $0.010 \text{ mol/L}$  》

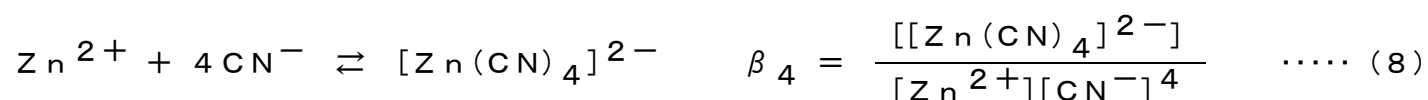
[問23] 銅イオン ( $\text{Cu}^{2+}$ ) を  $0.01 \text{ mol/L}$  とチオシアン酸イオン ( $\text{SCN}^-$ ) を  $4 \text{ mol/L}$  含む溶液を調製した。この溶液の pH は大きいのでチオシアン酸イオン ( $\text{SCN}^-$ ) がチオシアン酸 ( $\text{HSCN}$ ) に変化する量は無視できるものとして、平衡状態にあるこの溶液中の  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $[\text{Cu}(\text{SCN})]^+$ ,  $[\text{Cu}(\text{SCN})_2]$  の濃度を求めよ。ただし、 $\beta_1 = 2.0 \times 10^2$ ,  $\beta_2 = 4.5 \times 10^3$  である。

《  $3.98 \text{ mol/L}$ ,  $1.4 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ ,  $1.1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ,  $0.0099 \text{ mol/L}$  》

[問24] アルミニウムイオン ( $\text{Al}^{3+}$ ) を  $0.01 \text{ mol/L}$  とフッ化物イオン ( $\text{F}^-$ ) を  $5 \text{ mol/L}$  含む溶液を調製した。この溶液の pH は大きいのでフッ化物イオン ( $\text{F}^-$ ) がフッ化水素 ( $\text{HF}$ ) に変化する量は無視できるものとして、平衡状態にあるこの溶液中の  $\text{F}^-$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $[\text{AlF}]^{2+}$ ,  $[\text{AlF}_2]^+$ ,  $[\text{AlF}_3]$ ,  $[\text{AlF}_4]^-$ ,  $[\text{AlF}_5]^{2-}$ ,  $[\text{AlF}_6]^{3-}$  の濃度を求めよ。ただし、 $\beta_1 = 1.3 \times 10^6$ ,  $\beta_2 = 1.4 \times 10^{11}$ ,  $\beta_3 = 1.0 \times 10^{15}$ ,  $\beta_4 = 5.5 \times 10^{17}$ ,  $\beta_5 = 2.3 \times 10^{19}$ ,  $\beta_6 = 6.9 \times 10^{19}$  である。

《  $4.94 \text{ mol/L}$ ,  $9.3 \times 10^{-27} \text{ mol/L}$ ,  $6.0 \times 10^{-20} \text{ mol/L}$ ,  $3.2 \times 10^{-14} \text{ mol/L}$ ,  
 $1.1 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$ ,  $3.1 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ ,  $6.3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ,  $0.0094 \text{ mol/L}$  》

## (6) 錯体生成への水素イオンの影響



[問25] 金属に配位していないシアン化水素全体 (シアン化水素 ( $\text{HCN}$ ) およびシアン化物イオン ( $\text{CN}^-$ ) の両方を合計したもの) の濃度を  $c_{\text{HCN}}$  とする。

$$c_{\text{HCN}} = [\text{HCN}] + [\text{CN}^-]$$

配位子である  $\text{CN}^-$  の濃度は、次式で与えられることを示せ。

$$[\text{CN}^-] = \frac{c_{\text{HCN}}}{\frac{[\text{H}^+]}{K_a} + 1}$$

[問26] 亜鉛イオン ( $\text{Zn}^{2+}$ )  $0.01 \text{ mol/L}$  とシアン化物イオン ( $\text{CN}^-$ )  $1 \text{ mol/L}$  を含む溶液を調製した。ただし、加えたシアン化物イオンの一部は、水素イオンと結合してシアン化水素 ( $\text{HCN}$ ) になってしまう。この溶液中では、テトラシアノ亜鉛(II)酸イオン ( $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ ) のみが形成され、低次の配位錯イオンの生成は無視できるものとする。

シアン化水素 ( $\text{HCN}$ ) :  $\text{p}K_a = 9.22$

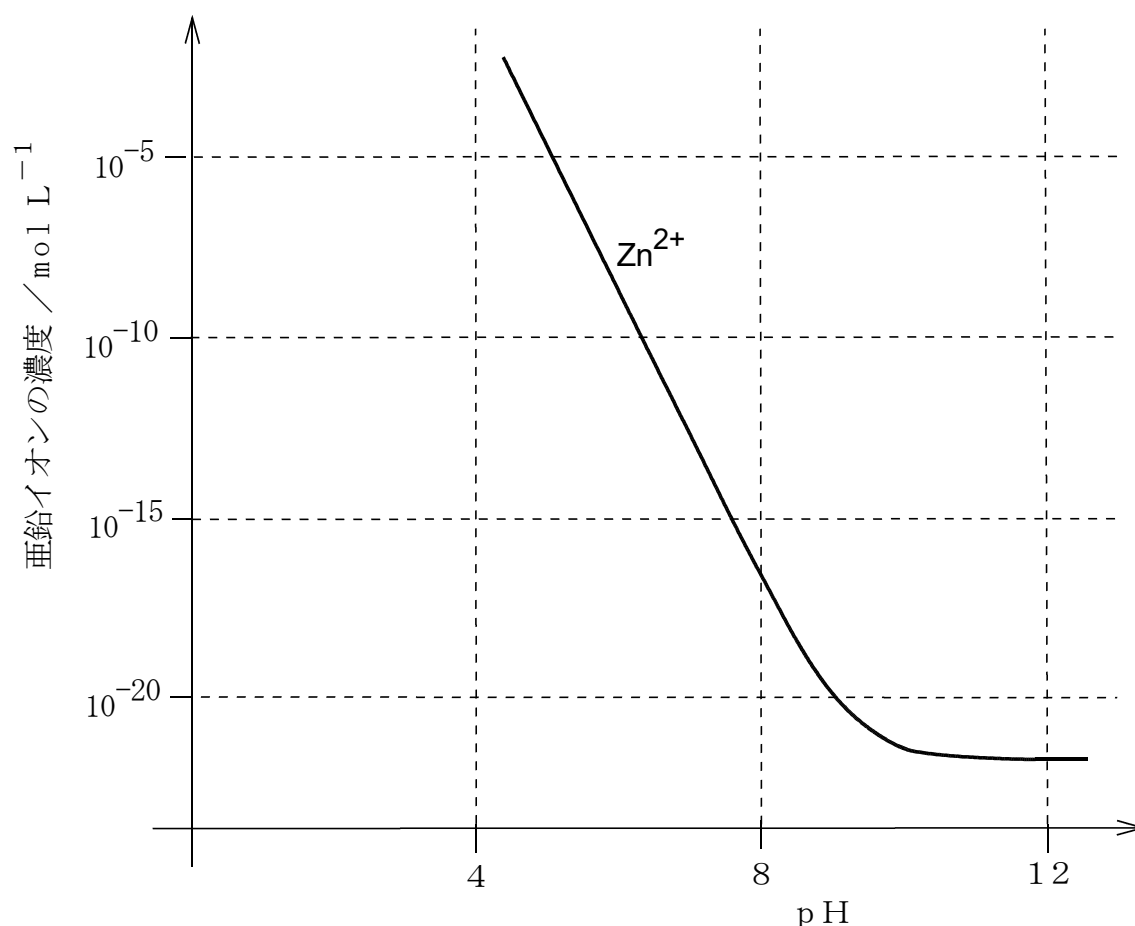
テトラシアノ亜鉛(II)酸イオン ( $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ ) :  $\beta_4 = 4.2 \times 10^{19}$

(a) シアン化物イオンとシアン化水素を合わせた濃度  $c_{\text{HCN}}$  は  $0.96 \text{ mol/L}$  であることを確かめよ。

(b) この溶液の酸性度を  $\text{pH} = 5 \sim 12$  の範囲で変化させたとき、平衡状態にある溶液中の遊離の亜鉛イオン ( $\text{Zn}^{2+}$ ) の濃度を求めよ。

(c) pH の変化による亜鉛イオン濃度の変化を見るために、横軸に pH を、縦軸に亜鉛イオン濃度を取って、グラフを描け。

《  $\text{pH} = 5 : 2.1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ,  $\text{pH} = 6 : 2.1 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$ ,  $\text{pH} = 7 : 2.2 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$ ,  
 $\text{pH} = 8 : 2.7 \times 10^{-17} \text{ mol/L}$ ,  $\text{pH} = 9 : 2.2 \times 10^{-21} \text{ mol/L}$ ,  $\text{pH} = 10 : 5.2 \times 10^{-22} \text{ mol/L}$ ,  
 $\text{pH} = 11 : 3.0 \times 10^{-22} \text{ mol/L}$ ,  $\text{pH} = 12 : 2.8 \times 10^{-22} \text{ mol/L}$  》

図7. 溶液のpHに対するZn<sup>2+</sup>イオンの濃度

[問27] 銅イオン (Cu<sup>2+</sup>) 0.01 mol/L とシアン化物イオン (CN<sup>-</sup>) 1 mol/L を含む溶液を調製した。この溶液のpHがつぎの値のとき、平衡状態にある溶液中の遊離の銅イオンの濃度を求めよ。ただし、この溶液中では、テトラシアノ銅(II)酸イオン ([Cu(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>) のみが形成され、低次の配位錯イオンの生成は無視できるものとする。

シアン化水素 (HCN) :  $pK_a = 9.22$

テトラシアノ銅(II)酸イオン ([Cu(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>) :  $\beta_4 = 1.3 \times 10^{23}$

(a) pH=5

(b) pH=7

(c) pH=9

《  $6.9 \times 10^{-9}$  mol/L,  $7.0 \times 10^{-17}$  mol/L,  $4.5 \times 10^{-24}$  mol/L 》

[問28] アルミニウムイオン (Al<sup>3+</sup>) 0.01 mol/L とフッ化物イオン (F<sup>-</sup>) 2 mol/L を含む溶液を調製した。この溶液のpHがつぎの値のとき、平衡状態にある溶液中の遊離のアルミニウムイオンの濃度を求めよ。ただし、この溶液ではヘキサフルオロアルミニウム(III)酸イオン ([AlF<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>) のみが形成され、低次の配位錯イオンの生成は無視できるものとする。

フッ化水素 (HF) :  $pK_a = 3.17$

ヘキサフルオロアルミニウム(III)酸イオン ([AlF<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>) :  $\beta_6 = 6.9 \times 10^{19}$

(a) pH=1

(b) pH=3

(c) pH=5

《  $2.8 \times 10^{-11}$  mol/L,  $6.3 \times 10^{-22}$  mol/L,  $3.0 \times 10^{-24}$  mol/L 》

[問29] ニッケルイオン (Ni<sup>2+</sup>) 0.01 mol/L とアンモニア (NH<sub>3</sub>) 1 mol/L を含む溶液を調製した。この溶液のpHがつぎの値のとき、平衡状態にある溶液中の遊離のニッケルイオンの濃度を求めよ。ただし、この溶液中では、ヘキサアンミンニッケル(II)イオン ([Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>) のみが形成され、低次の配位錯イオンの生成は無視できるものとする。

アンモニア (NH<sub>3</sub>) :  $pK_a = 9.24$

ヘキサアンミンニッケル(II)イオン ([Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>) :  $\beta_6 = 2.0 \times 10^8$

(a) pH=9

(b) pH=11

(c) pH=13

《  $3.1 \times 10^{-8}$  mol/L,  $8.0 \times 10^{-11}$  mol/L,  $7.3 \times 10^{-11}$  mol/L 》

[問30] 銅イオン ( $\text{Cu}^{2+}$ )  $0.01 \text{ mol/L}$  とアンモニア ( $\text{NH}_3$ )  $1 \text{ mol/L}$  を含む溶液を調製した。この溶液の  $\text{pH}$  がつぎの値のとき、平衡状態にある溶液中の遊離の銅イオンの濃度を求めよ。ただし、この溶液中では、テトラアンミン銅(II)イオン  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  のみが形成され、低次の配位錯イオンの生成は無視できるものとする。

アンモニア ( $\text{NH}_3$ ) :  $\text{p}K_a = 9.24$

テトラアンミン銅(II)イオン ( $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ) :  $\beta_4 = 7.9 \times 10^{12}$

(a)  $\text{pH} = 7$

(b)  $\text{pH} = 9$

(c)  $\text{pH} = 11$

《  $1.4 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ ,  $8.4 \times 10^{-14} \text{ mol/L}$ ,  $1.6 \times 10^{-15} \text{ mol/L}$  》

[問31] カドミウムイオン ( $\text{Cd}^{2+}$ )  $0.01 \text{ mol/L}$  とアンモニア ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{p}K_a = 9.24$ )  $1 \text{ mol/L}$  を含む溶液を調製した。この溶液の  $\text{pH}$  がつぎの値のとき、平衡状態にある溶液中の遊離のカドミウムイオンの濃度を求めよ。ただし、この溶液中では、テトラアンミンカドミウム(II)イオン ( $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ) のみが形成され、低次の配位錯イオンの生成は無視できるものとする。

アンモニア ( $\text{NH}_3$ ) :  $\text{p}K_a = 9.24$

テトラアンミンカドミウム(II)イオン ( $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ) :  $\beta_4 = 1.8 \times 10^7$

(a)  $\text{pH} = 8$

(b)  $\text{pH} = 10$

(c)  $\text{pH} = 12$

《  $7.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ,  $1.2 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$ ,  $6.6 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$  》

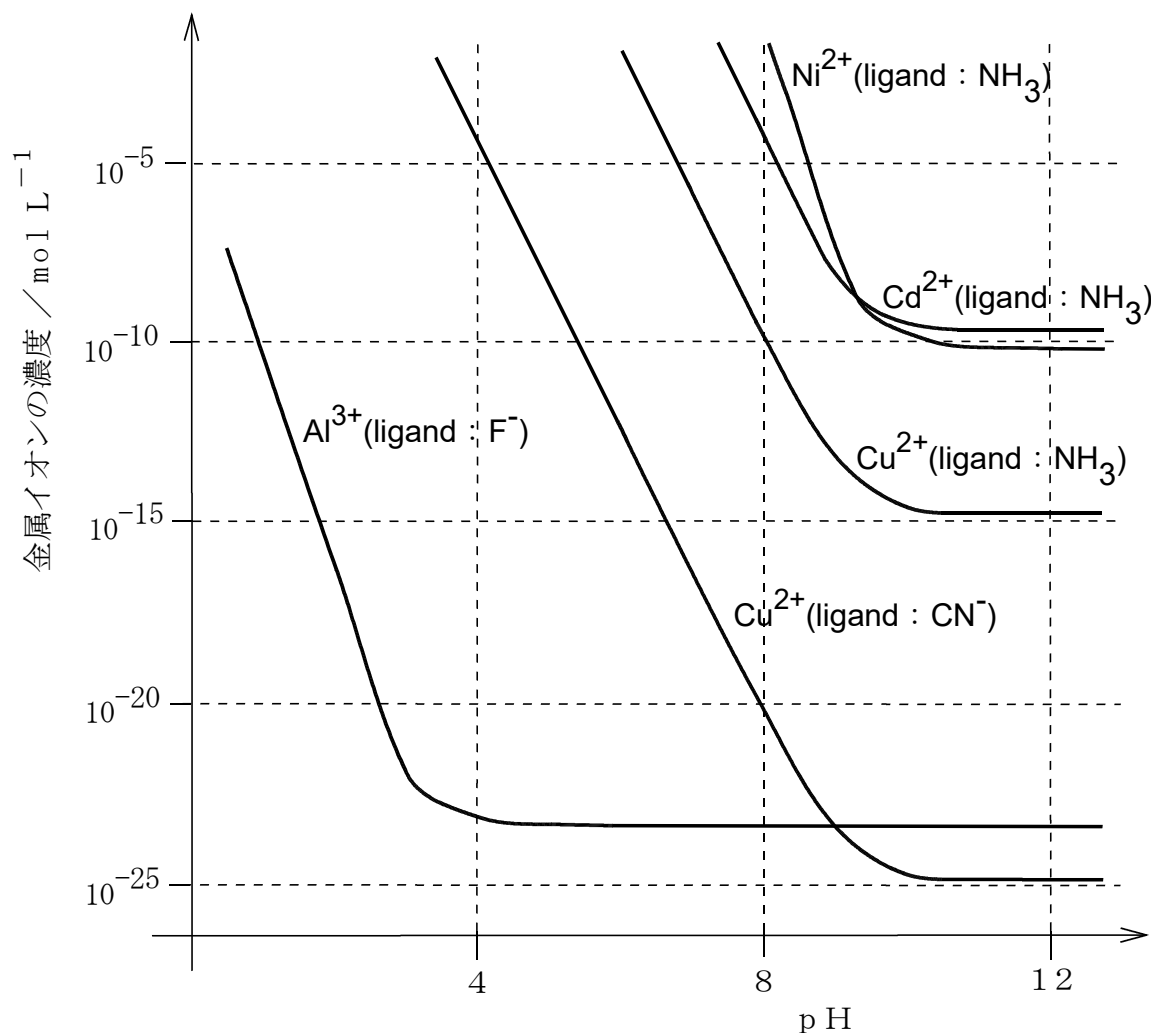


図8. 溶液の  $\text{pH}$  に対する金属イオンの濃度

[問32] アンモニア ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{p}K_a=9.24$ ) と銅イオン ( $\text{Cu}^{2+}$ ) から、錯体であるテトラアンミン銅(II)イオン ( $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $\beta_4=7.9 \times 10^{12}$ ) が生成する。0.01 mol/L の銅イオンと 1 mol/L のアンモニアを含む溶液を調製した。ただし、低次の錯体の生成は無視できるものとする。

(a) 溶液の pH が 5.03 のとき、錯体がほとんど生成していないことを確かめよ。

(b) 平衡状態で、錯体濃度が銅イオンの濃度に等しいとき、この溶液の pH が 6.03 であることを確かめよ。

(c) 溶液の pH が 7.03 のとき、 $\text{Cu}^{2+}$  イオンの大部分が錯体になってしまうことを確かめよ。

《 (a)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  の存在割合 = 0.011% (c)  $\text{Cu}^{2+}$  の存在割合 = 0.011% 》

[問33] カドミウムイオン ( $\text{Cd}^{2+}$ ) 0.01 mol/L とアンモニア ( $\text{NH}_3$ ) 1 mol/L を含む溶液を調製した。ただし、テトラアンミンカドミウム(II)イオン  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  の生成定数  $\log(\beta_4)$  は 7.26 であり、それ以外の低次の錯体の生成は無視できるものとする。また、アンモニアの  $\text{p}K_a$  は 9.24 である。つぎの溶液の pH を求めよ。

(a) 平衡状態で、溶液中の錯体  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  の濃度が、 $\text{Cd}^{2+}$  の濃度と等しい溶液

(b) 平衡状態で、溶液中の  $\text{Cd}^{2+}$  の割合がカドミウムイオン全体 ( $\text{Cd}^{2+}$  イオンと錯体である  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  の合計) の 0.1% であり、錯体  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  の割合がカドミウムイオン全体の 99.9% である溶液

《 7.45, 8.23 》

[問34] カドミウムイオン ( $\text{Cd}^{2+}$ ) 0.01 mol/L とシアン化ナトリウム ( $\text{NaCN}$ ) 1 mol/L を含む溶液を調製した。ただし、テトラシアノカドミウム(II)イオン  $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$  の生成定数  $\log(\beta_4)$  は 18.9 であり、それ以外の低次の錯体の生成は無視できるものとする。また、シアン化水素の  $\text{p}K_a$  は 9.14 である。つぎの溶液の pH を求めよ。

(a) 平衡状態で、溶液中の錯体  $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$  の濃度が、 $\text{Cd}^{2+}$  の濃度と等しい溶液

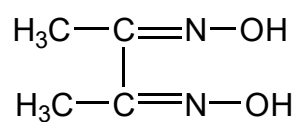
(b) 溶液中の錯体  $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$  の割合がカドミウムイオン全体の 99.9% である溶液

《 4.42, 5.18 》

## (7) 金属キレート化合物(metal chelate compound)

### (a) N, N-配位キレート

dimethylglyoxime



bis(dimethylglyoximate)nickel(II)

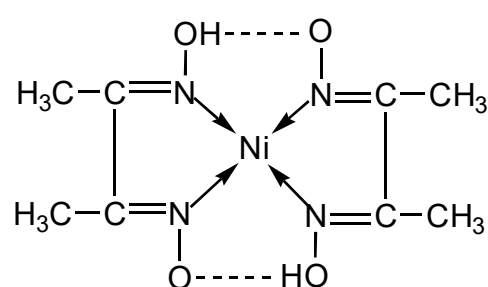
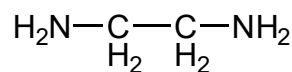


図9. ジメチルグリオキシムとそのキレート

ethylenediamine



tris(ethylenediamine)chromium(III) ion

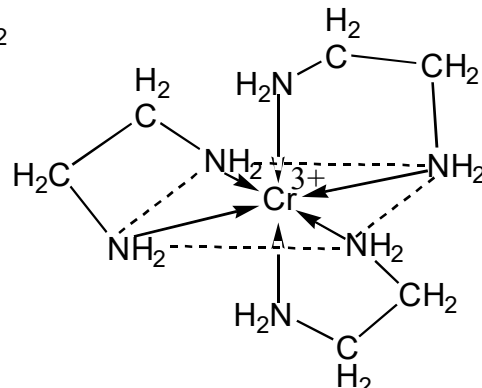
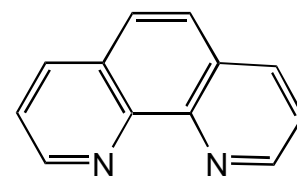


図11. エチレンジアミンとそのキレート

1,10-phenanthroline



tris(1,10-phenanthroline)iron(II) ion

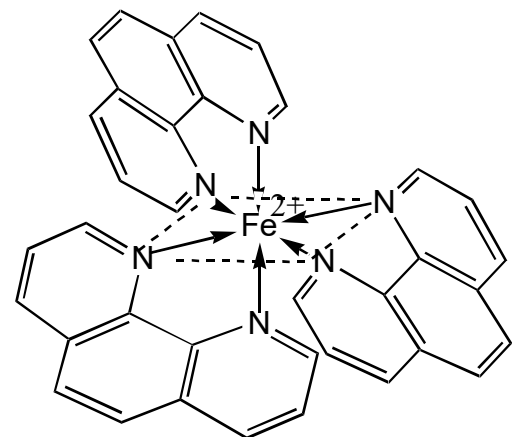


図10. 1,10-フェナントロリンとそのキレート

## (b) N, O-配位キレート

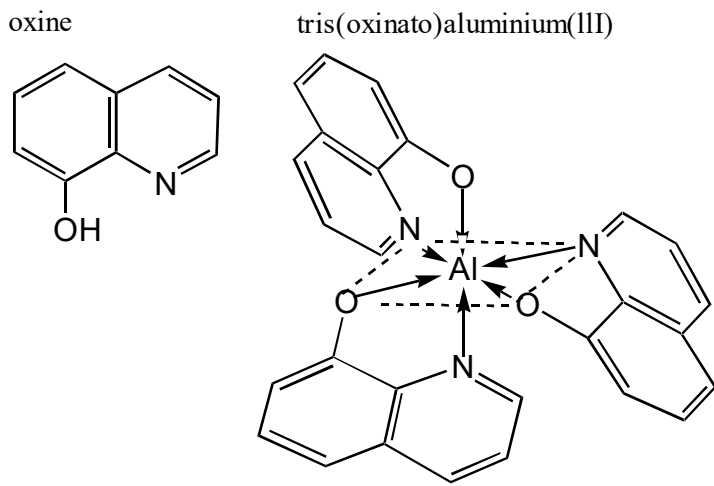


図12. オキシンとそのキレート

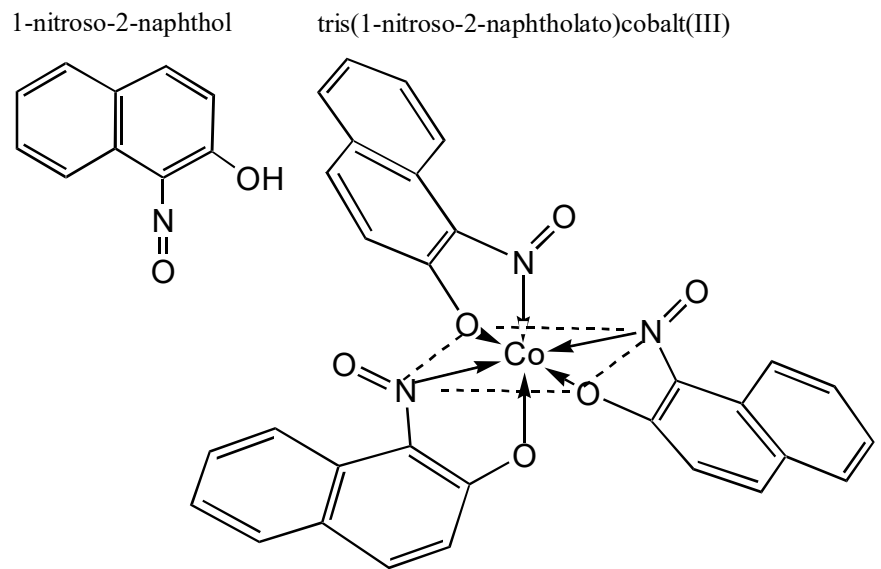
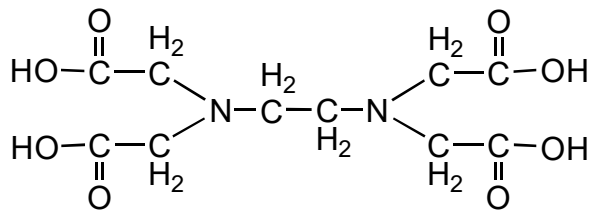


図13. ニトロソナフトールとそのキレート

## ethylenediaminetetraacetic acid



## (ethylenediaminetetraacetato)iron(III) chelate

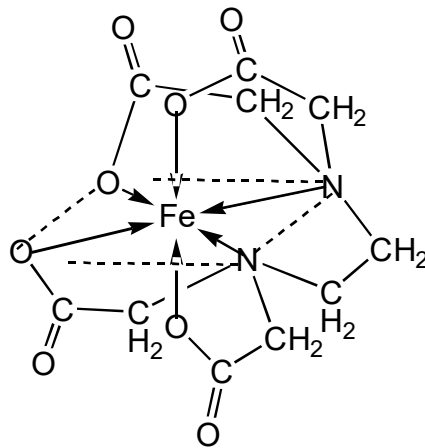


図14. EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid) とそのキレート

## (c) N, S-配位キレート

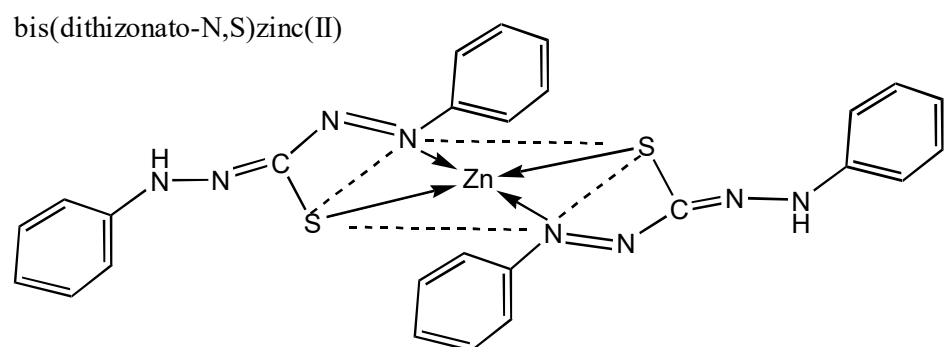
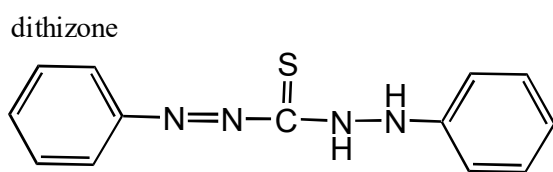


図15. ジチゾンとそのキレート

## (d) O, O-配位キレート

## thenoyltrifluoroacetone      bis(thenoyltrifluoroacetato)copper(II)

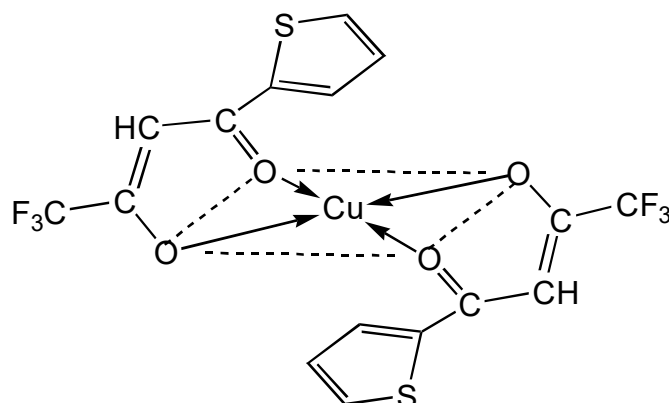
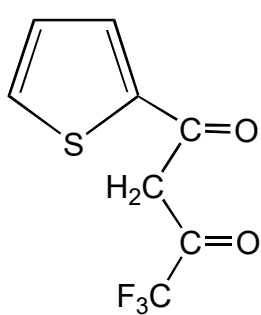


図16. テノイルトリフルオロアセトンとそのキレート

## (8) EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid) の酸解離平衡

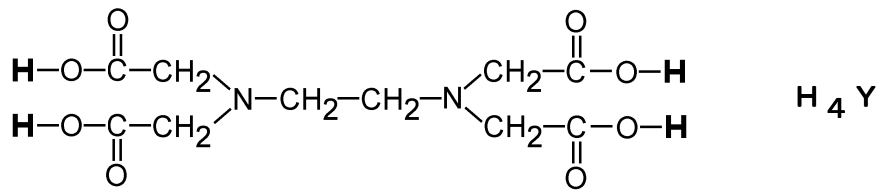
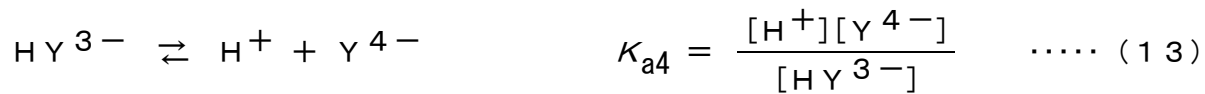
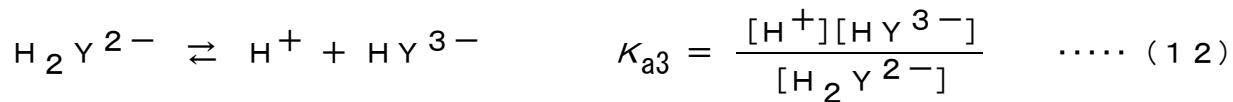
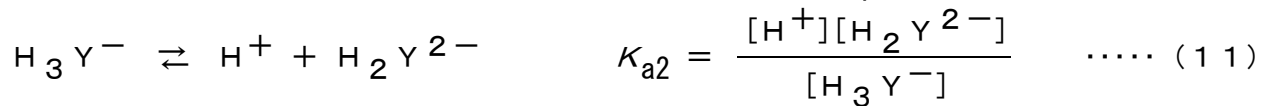
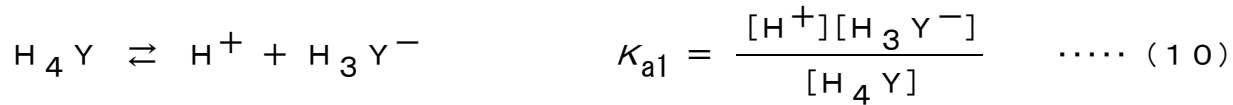


図17. EDTA



[問35] EDTA ( $\text{H}_4\text{Y}$ ) の4段階の酸解離平衡反応から、 $\text{H}_3\text{Y}^-$ 、 $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$ 、 $\text{HY}^{3-}$ 、 $\text{Y}^{4-}$ の濃度は、次式によって表されることを示せ。

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

[問36] EDTA ( $\text{H}_4\text{Y}$ ) の4段階の酸解離で、EDTAの全量を  $c_Y$  とするとき、すなわち

$$c_Y = [\text{H}_4\text{Y}] + [\text{H}_3\text{Y}^-] + [\text{H}_2\text{Y}^{2-}] + [\text{HY}^{3-}] + [\text{Y}^{4-}]$$

であるとき、 $[\text{H}_4\text{Y}]$ の濃度が、次式になることを確かめよ。

$$[\text{H}_4\text{Y}] = \frac{c_Y}{1 + K_{a1}/[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}/[\text{H}^+]^2 + K_{a1}K_{a2}K_{a3}/[\text{H}^+]^3 + K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}/[\text{H}^+]^4}$$

[問37] EDTA ( $\text{H}_4\text{Y}$ ) 溶液での  $\text{Y}^{4-}$  の濃度 ( $[\text{Y}^{4-}]$ ) が、次式になることを示せ。

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

[問38] EDTA ( $\text{H}_4\text{Y}$ ) の4段階の酸解離から、各解離段の値は  $K_{a1} = 1.0 \times 10^{-2}$ 、 $K_{a2} = 2.1 \times 10^{-3}$ 、 $K_{a3} = 7.8 \times 10^{-7}$ 、 $K_{a4} = 6.8 \times 10^{-11}$  である。全EDTA濃度に対する  $\text{Y}^{4-}$  濃度の割合 ( $= [\text{Y}^{4-}]/c_Y$ ) を  $\text{pH} = 0 \sim \text{pH} = 13$  の範囲で計算せよ。

《 pH	$\text{Y}^{4-}$ 濃度の割合	pH	$\text{Y}^{4-}$ 濃度の割合
0.0	$1.10 \times 10^{-21}$	7.0	$6.02 \times 10^{-4}$
1.0	$1.01 \times 10^{-17}$	8.0	$6.67 \times 10^{-3}$
2.0	$5.04 \times 10^{-14}$	9.0	0.0636
3.0	$3.48 \times 10^{-11}$	10.0	0.405
4.0	$5.02 \times 10^{-9}$	11.0	0.872
5.0	$4.90 \times 10^{-7}$	12.0	0.986
6.0	$2.98 \times 10^{-5}$	13.0	0.999

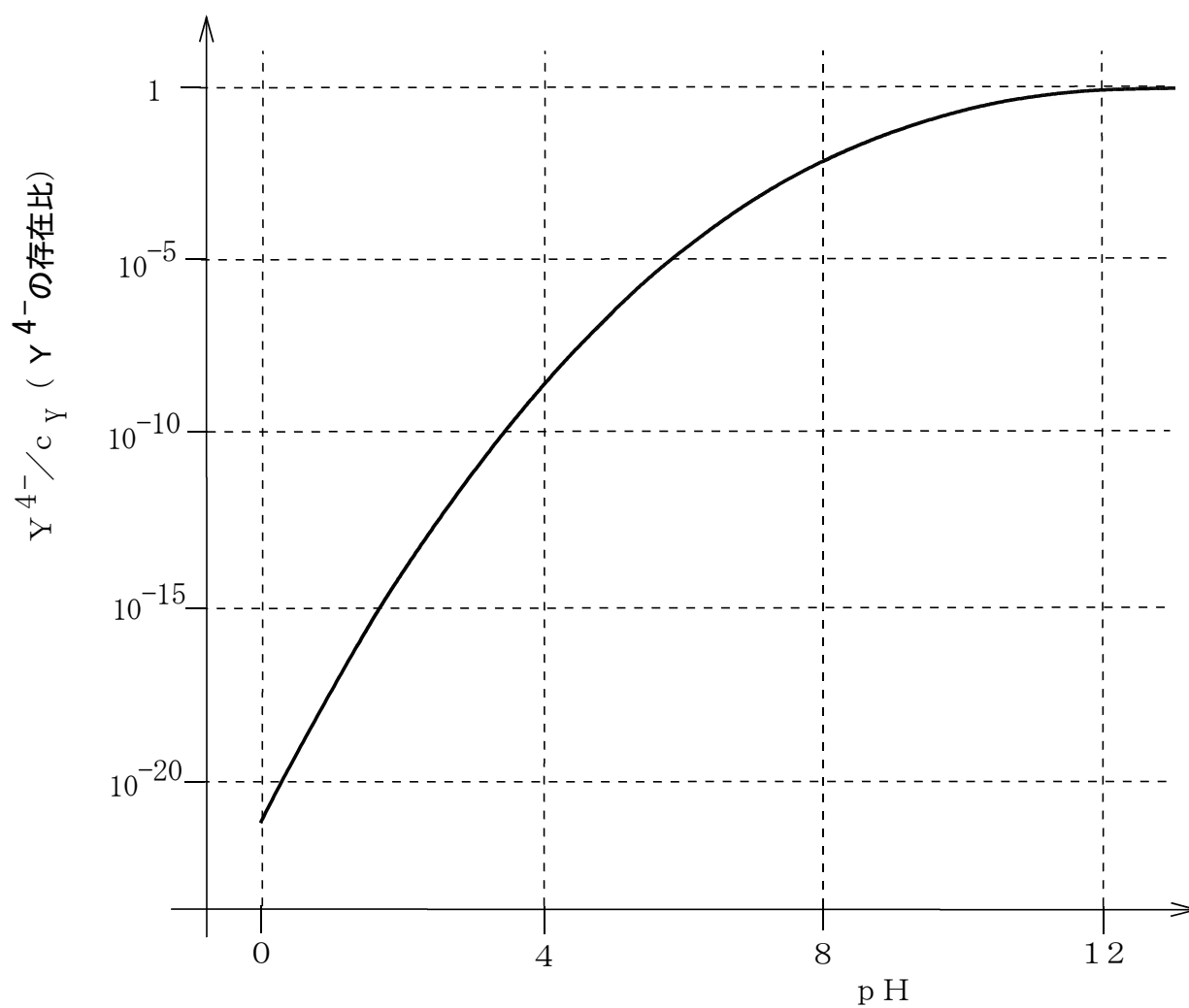


図18. EDTAイオンの存在割合 (存在比)

## (9) EDTAキレート生成反応



$K_Y$  : キレート安定度定数 (chelate stability constant)

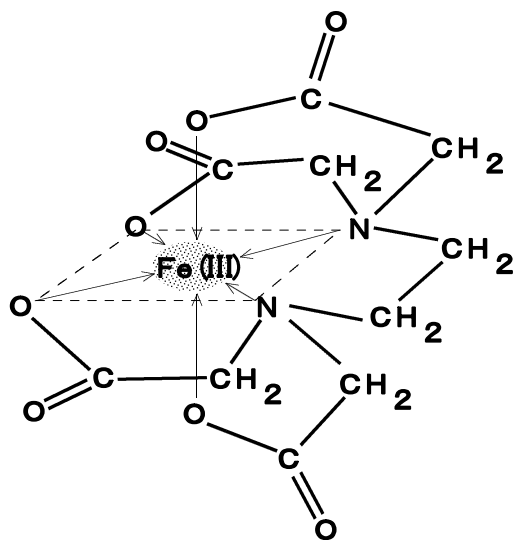


図19. Fe(III)-EDTAキレート



[問39] 濃度 $0.01\text{ mol/L}$ の $\text{Fe(III)}$ イオンと濃度 $0.1\text{ mol/L}$ のEDTAを含む溶液を調製した。平衡状態にある溶液中に含まれる $\text{Fe(III)-EDTA}$ キレートと $\text{Fe(III)}$ イオンの濃度を求めよ。ただし、 $\text{Fe(III)-EDTA}$ キレート安定度定数は $1.3 \times 10^{25}$ であり、EDTAはすべてイオンの状態(EDTAを $\text{H}_4\text{Y}$ で表すと、 $\text{Y}^{4-}$ の状態)であるとする。

《  $0.010\text{ mol/L}$ ,  $8.5 \times 10^{-27}\text{ mol/L}$  》

[問40] 濃度 $0.01\text{ mol/L}$ の塩化鉄(III)と濃度 $0.1\text{ mol/L}$ のEDTAを含む溶液を調製した。この溶液が下記のpHであるとき、 $\text{Fe(III)}$ イオンの濃度を求めよ。ただし、 $\text{Fe(III)-EDTA}$ キレート安定度定数は $1.3 \times 10^{25}$ である。

- (a) pH 13 (遊離している全EDTAに対するEDTAイオンの割合(存在比) = 0.999)  
 (b) pH 11 (EDTAイオンの割合 = 0.872)  
 (c) pH 9 (EDTAイオンの割合 = 0.0636)  
 (d) pH 7 (EDTAイオンの割合 =  $6.02 \times 10^{-4}$ )  
 (e) pH 5 (EDTAイオンの割合 =  $4.90 \times 10^{-7}$ )  
 (f) pH 3 (EDTAイオンの割合 =  $3.48 \times 10^{-11}$ )  
 (g) pH 1 (EDTAイオンの割合 =  $1.01 \times 10^{-17}$ )

《 (a)  $8.6 \times 10^{-27}\text{ mol/L}$  (b)  $9.8 \times 10^{-27}\text{ mol/L}$  (c)  $1.3 \times 10^{-25}\text{ mol/L}$

(d)  $1.4 \times 10^{-23}\text{ mol/L}$  (e)  $1.7 \times 10^{-20}\text{ mol/L}$  (f)  $2.5 \times 10^{-16}\text{ mol/L}$

(g)  $8.5 \times 10^{-10}\text{ mol/L}$  》

[問41]  $0.01\text{ mol/L}$ の $\text{Zn(II)}$ イオンと $0.1\text{ mol/L}$ のEDTAを含む溶液を調製した。キレートの割合が全 $\text{Zn(II)}$ に対して99% (すなわち、 $[\text{ZnY}] = 9.9 \times 10^{-3}\text{ mol/L}$ ) であり、遊離の $\text{Zn(II)}$ イオンが全 $\text{Zn(II)}$ に対して1% (すなわち、 $[\text{Zn}^{2+}] = 1.0 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$ ) である溶液のpHを求めたい。ただし、 $\text{Zn(II)-EDTA}$ キレート安定度定数は $3.2 \times 10^{16}$ である。

- (a) この条件を満たすためには、EDTAイオンの濃度が $3.1 \times 10^{-15}\text{ mol/L}$  でなければならないことを確かめよ。  
 (b) 遊離している全EDTAに対するEDTAイオンの割合で表すと $3.4 \times 10^{-14}$  であることを確かめよ。  
 (c) この割合を示すpHはpH=1とpH=2の間であることを確かめよ。

[問42]  $0.01\text{ mol/L}$ の $\text{Mg(II)}$ イオンと $0.1\text{ mol/L}$ のEDTAを含む溶液を調製した。溶液中の全 $\text{Mg(II)}$ に対するキレートの割合が99% (したがって、遊離の $\text{Mg(II)}$ イオンが1%) であるpHを、例えば「pH=1とpH=2の間」のように、pHの整数で表した範囲で答えよ。ただし、 $\text{Mg(II)-EDTA}$ キレート安定度定数は $4.9 \times 10^8$ である。

《 pH=5とpH=6の間 》

[問43]  $0.1\text{ mol/L}$ のEDTAと $0.001\text{ mol/L}$ の金属イオンを含む溶液を調製した。全金属イオンに対するキレートの割合が99% (したがって、遊離の金属イオンが1%) であるpHを、連続した2つの整数で示されるpHの範囲で答えよ。

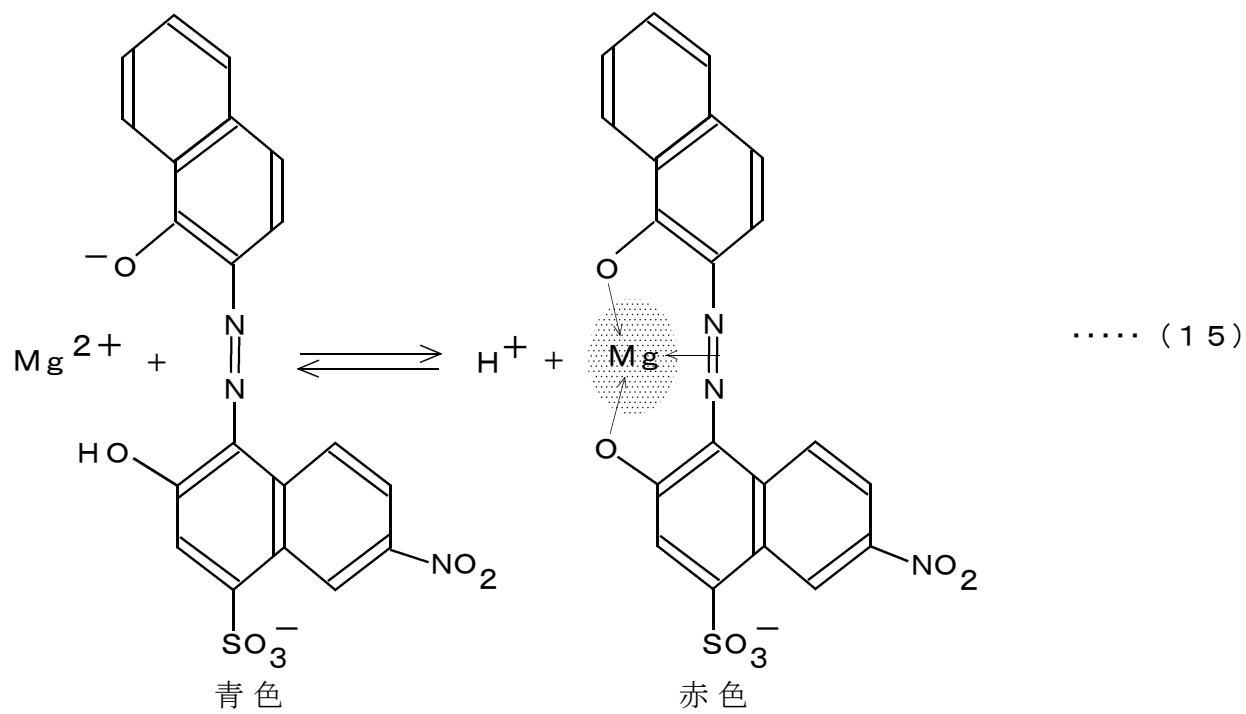
- (a)  $\text{Hg(II)}$   $K_Y = 6.3 \times 10^{21}$   
 (b)  $\text{Cu(II)}$   $K_Y = 6.3 \times 10^{18}$   
 (c)  $\text{Fe(II)}$   $K_Y = 2.1 \times 10^{14}$   
 (d)  $\text{Ca(II)}$   $K_Y = 3.9 \times 10^{10}$   
 (e)  $\text{Mg(II)}$   $K_Y = 4.9 \times 10^8$   
 (f)  $\text{Ba(II)}$   $K_Y = 5.8 \times 10^7$   
 (g)  $\text{Tl(I)}$   $K_Y = 6.5 \times 10^5$   
 (h)  $\text{Li(I)}$   $K_Y = 6.2 \times 10^2$

《 (a) pH=0と1の間 (b) pH=1と2の間 (c) pH=2と3の間 (d) pH=4と5の間

(e) pH=5と6の間 (f) pH=5と6の間 (g) pH=7と8の間 (h) 条件に合うpHは存在しない 》

## (10) 金属指示薬(metal indicator)

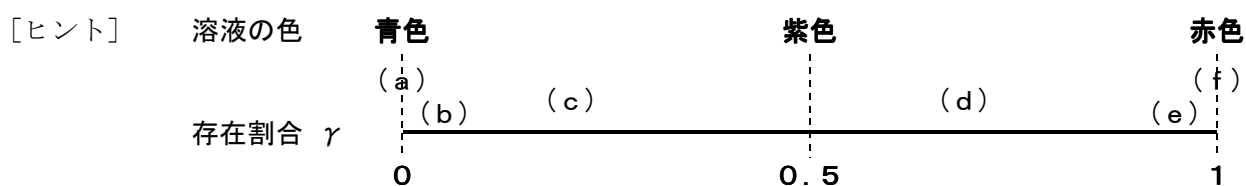
(a) エリオクローム ブラック T (eriochrome black T, EBT)

[問44] エリオクローム ブラック T (EBT) と  $\text{Mg}^{2+}$  の平衡反応を示す。 $\text{MgIn}^-$  の存在割合 (存在比)  $\gamma$  は,

$$\gamma \equiv \frac{[\text{MgIn}^-]}{[\text{HIn}^{2-}] + [\text{MgIn}^-]}$$

である。存在割合 (存在比)  $\gamma$  を, 平衡定数  $K_{\text{In}}$  と水素イオン濃度の関数として表せ。

$$\langle \gamma = \frac{K_{\text{In}}[\text{Mg}^{2+}]}{[\text{H}^+] + K_{\text{In}}[\text{Mg}^{2+}]} \rangle$$

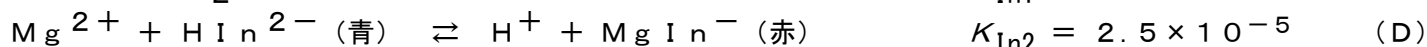
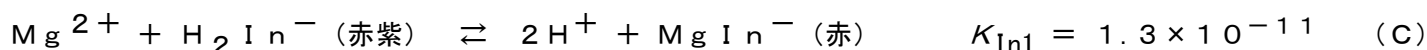
[問45] pH10の溶液中に溶解しているマグネシウムイオン濃度を以下に示す。エリオクローム ブラック Tを指示薬としたとき,  $\text{MgIn}^-$  の存在割合 (存在比)  $\gamma$  の値を求め, 溶液の色を示せ。(a)  $[\text{Mg}^{2+}] = 1 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ (b)  $[\text{Mg}^{2+}] = 1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ (c)  $[\text{Mg}^{2+}] = 1 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ (d)  $[\text{Mg}^{2+}] = 1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ (e)  $[\text{Mg}^{2+}] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ (f)  $[\text{Mg}^{2+}] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 

《 0.0025 (青色), 0.024 (青色), 0.20 (青紫色), 0.71 (赤紫色), 0.96 (赤色), 1.00 (赤色) 》

[問46] エリオクロームブラックT (EBT,  $H_3In$ ) は三塩基酸であり, その酸塩基平衡は,



であり, EBT と  $Mg^{2+}$  とのキレート生成反応は



(a) 式(A)から,  $H_2In^-$  と  $HIn^{2-}$  の濃度が等しい ( $[H_2In^-] = [HIn^{2-}]$ ) とき,

$$pH = pK_{a2}$$

であることを確かめよ。

(b) 式(B)から,  $HIn^{2-}$  と  $In^{3-}$  の濃度が等しいときの関係式を示せ。

(c) 式(C)から,  $H_2In^-$  と  $MgIn^-$  の濃度が等しいとき,

$$\log[Mg^{2+}] = pK_{In1} - 2pH$$

であることを確かめよ。

(d) 式(D)から,  $HIn^{2-}$  と  $MgIn^-$  の濃度が等しいとき,  $\log[Mg^{2+}] = \dots$  となる式を示せ。

(e) 式(E)から,  $In^{3-}$  と  $MgIn^-$  の濃度が等しいとき,  $\log[Mg^{2+}] = \dots$  となる式を示せ。

(f) 横軸に pH を, 縦軸にマグネシウムイオン濃度  $[Mg^{2+}]$  の対数 ( $\log[Mg^{2+}]$ ) を取ったグラフの中に,

(a)~(e) で得られた式に基づく直線を書き込め。

(g) (f) のグラフで, それぞれの領域において, より多く存在するイオン ( $H_2In^-$  イオン,  $HIn^{2-}$  イオン,  $In^{3-}$  イオン,  $MgIn^-$  イオン) を, その領域に書き込め。

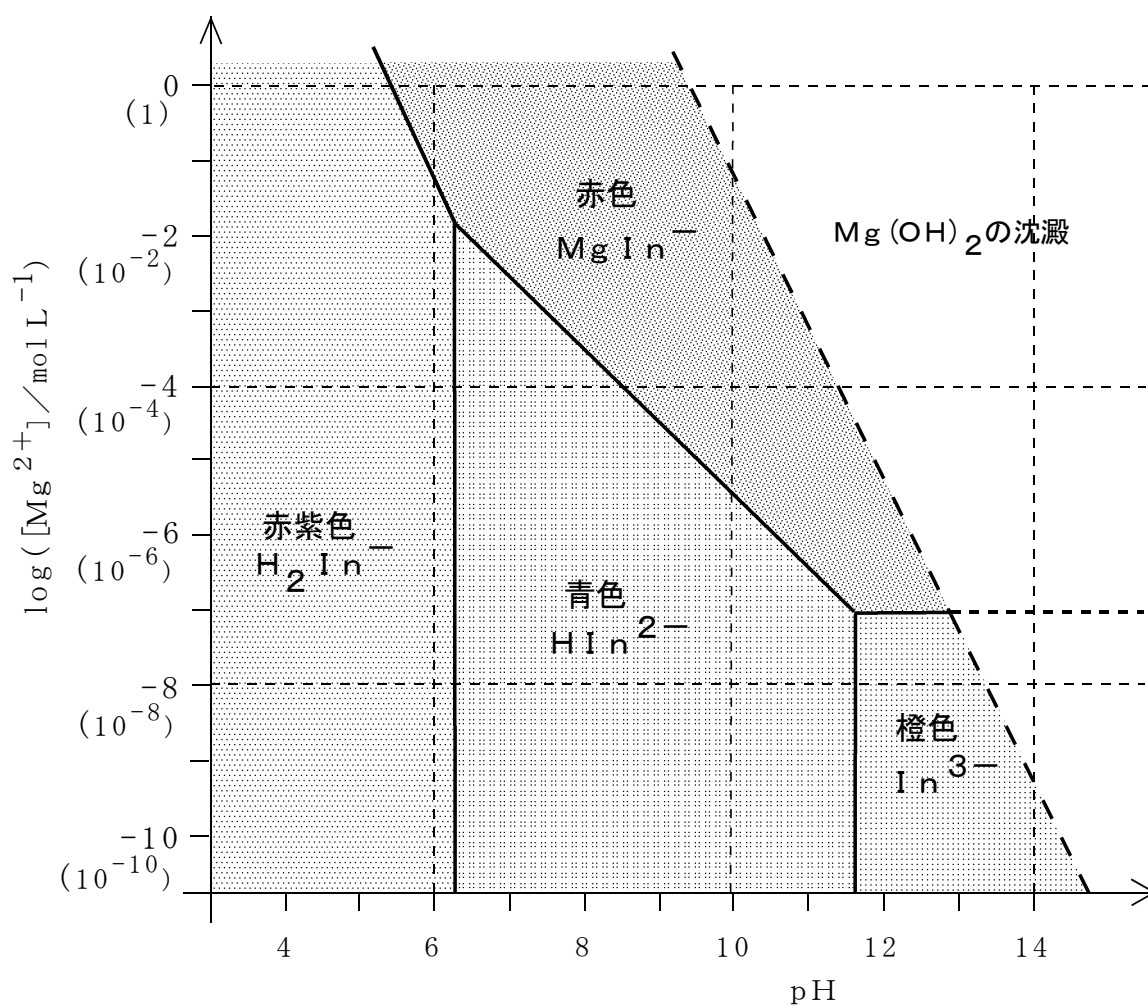


図20.  $Mg^{2+}$ -EBT 指示薬

[問47] EBTを指示薬として、 $Mg^{2+}$ をEDTA滴定によって定量する場合、最適pHはいくつか、その理由とともに記せ。

(b) ムレキシド (Murexide, MX)

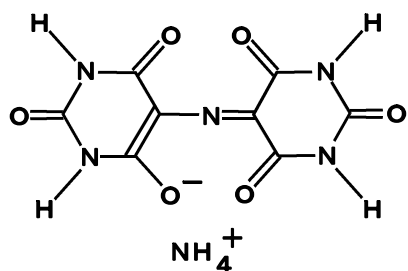
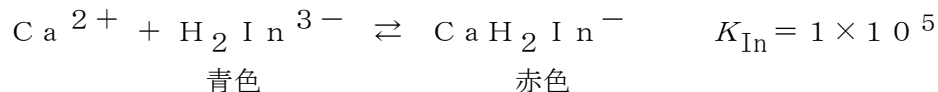


図21. ムレキシド指示薬

[問48] pH12のムレキシド (MX) を含む溶液に $Ca^{2+}$ を加えると、赤色の錯体が生成する。



カルシウムイオン濃度がつぎのとき、 $CaH_2In^-$ の存在割合 (存在比)  $\gamma$  を求め、そのときの溶液の色を示せ。

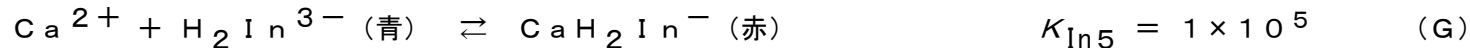
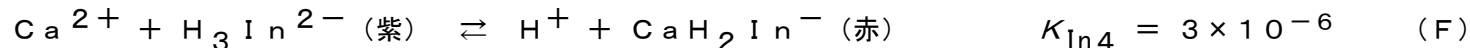
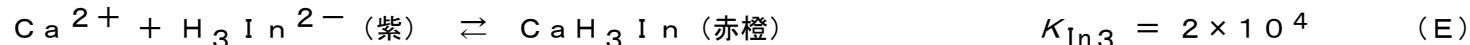
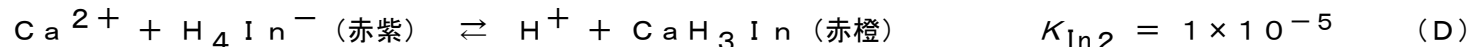
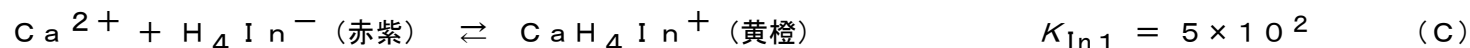
- (a)  $[Ca^{2+}] = 1 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$     (b)  $[Ca^{2+}] = 1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$   
(c)  $[Ca^{2+}] = 1 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$     (d)  $[Ca^{2+}] = 1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$   
(e)  $[Ca^{2+}] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$     (f)  $[Ca^{2+}] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

《 0.0010 (青色), 0.0099 (青色), 0.091 (青色), 0.50 (紫色), 0.91 (赤色), 0.99 (赤色) 》

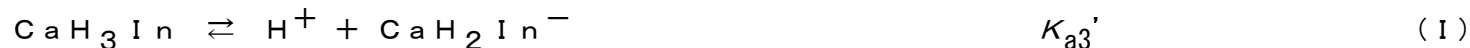
[問49] ムレキシド (MX,  $H_5In$ ) は五塩基酸であり、その酸塩基平衡は、



であり、MX と  $Ca^{2+}$  とのキレート生成反応は



(a) つぎの平衡反応の平衡定数を求めよ。



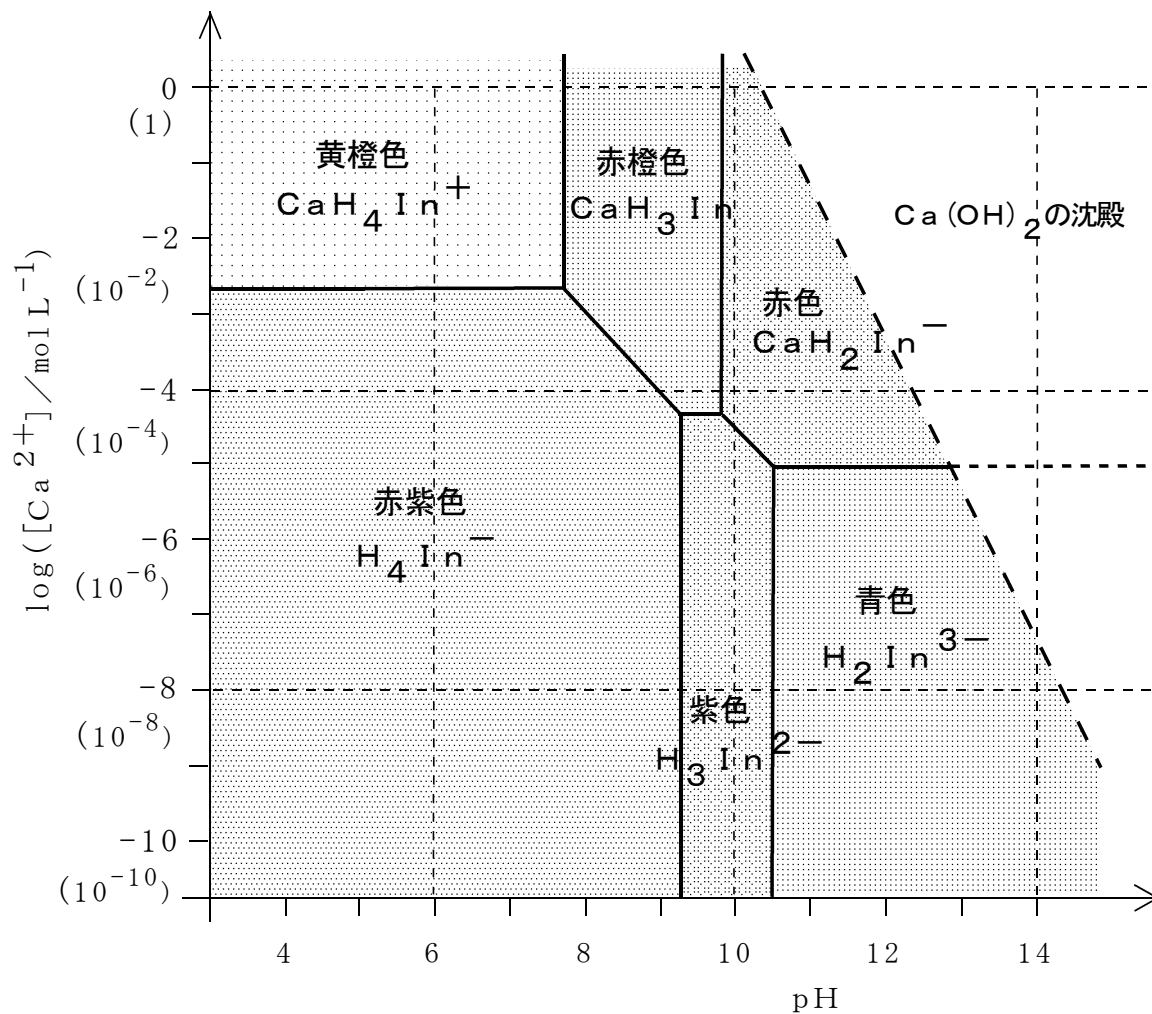
(b) (A)(B)(H)(I)の平衡反応で、左辺と右辺の指示薬イオンの濃度が等しいとき、 $pH = \dots$ となる式を示せ。

(c) (C)~(G)の平衡反応で、左辺と右辺の指示薬イオンの濃度が等しいとき、 $\log[Ca^{2+}] = \dots$ となる式を示せ。

(d) (b)(c)で得られた式を、横軸にpHを取り、縦軸にカルシウムイオン濃度  $[Ca^{2+}]$  の対数 ( $\log[Ca^{2+}]$ ) で取ったグラフに、書き込め。

(e) (d)のグラフで、それぞれの領域において、より多く存在するイオン ( $H_4In^-$ イオン,  $H_3In^{2-}$ イオン,  $H_2In^{3-}$ イオン,  $CaH_4In^+$ イオン,  $CaH_3In$ イオン,  $CaH_2In^-$ イオン) を、その領域に書き込め。

《  $K_{a2}' = 2 \times 10^{-8}$ ,  $K_{a3}' = 1.5 \times 10^{-10}$  》

図 22.  $\text{Ca}^{2+}$ -MX 指示薬

[問 50] MX を指示薬として、 $\text{Ca}^{2+}$  を EDTA 滴定によって定量する場合、最適 pH はいくつか、その理由とともに記せ。

### (11) マスキング (masking)

[問 51] 試料溶液に含まれている  $\text{Cu}^{2+}$  イオンを EDTA 滴定で定量するためには、この試料溶液にアンモニア-塩化アンモニウム緩衝溶液を加えて pH を 9.3 とし、指示薬として 0.1% ピロカテコールバイオレット (PV) 水溶液を加え、0.01 mol/L の EDTA 溶液で滴定する。終点での PV の変色は、青色から紫色である。

$\text{Cu}^{2+}$  イオンを含む試料溶液中に、 $\text{Ni}^{2+}$  イオンが共存している場合を考える。この試料溶液を、そのまま EDTA で滴定すると、 $\text{Cu}^{2+}$  イオンと  $\text{Ni}^{2+}$  イオンの両方が EDTA キレートになってしまう。したがって、EDTA の滴定量は  $\text{Cu}^{2+}$  イオンと  $\text{Ni}^{2+}$  イオンの合計量になってしまう。

そこで、この試料溶液にシアン化物イオン ( $\text{CN}^-$ ) を加える。 $\text{Ni}^{2+}$  イオンは、錯体であるテトラシアノニッケル(II)酸イオン ( $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ ) になる。遊離の  $\text{Ni}^{2+}$  イオンがなくなるので、 $\text{Ni}^{2+}$  イオンは EDTA と反応しない。その結果、EDTA の滴定に、 $\text{Ni}^{2+}$  イオンは影響しないことになる。

試料溶液を pH 9.3 にしたのち、数滴のシアン化カリウム溶液を加えることにより、この溶液中には、遊離の  $\text{Ni}^{2+}$  イオンは、ほとんど存在しないことを確かめたい。遊離の  $\text{Ni}^{2+}$  イオンがほとんど存在しないならば、元の試料溶液に含まれている  $\text{Ni}^{2+}$  イオンは、EDTA 滴定に影響しない。しかしながら、このとき、 $\text{Cu}^{2+}$  イオンについては、その大部分が遊離の状態 (錯体の  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$  ではなくて、遊離の  $\text{Cu}^{2+}$  の状態) でなければならない。

この試料溶液中のシアン化物イオン濃度が、平衡状態で、 $2.0 \times 10^{-7}$  mol/L であるとき、つぎの間に答えよ。

(a) テトラシアノニッケル(II)酸イオンの全錯生成定数  $\beta_4$  は、

$$\beta_4 = \frac{[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}}{[\text{Ni}^{2+}][\text{CN}^-]^4}$$

で表され、 $\beta_4 = 2.0 \times 10^{30}$  である。全ニッケルイオンに対する『 $\text{Ni}^{2+}$ イオン』と『 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 錯体』の割合を求めよ。

(b) テトラシアノ銅(II)酸イオン ( $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ ) は  $\beta_4 = 1.3 \times 10^{23}$  である。全銅イオンに対する『 $\text{Cu}^{2+}$ イオン』と『 $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ 錯体』の割合を求めよ。

(c) シアン化物イオンの存在により、ニッケルイオンはシアノ錯体になってマスキングされてしまうが、銅のほとんどすべてが遊離の銅イオンであることを確かめよ。

《ニッケルについては、 $\text{Ni}^{2+}$ が0.03%、 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ が99.97%である。銅については、 $\text{Cu}^{2+}$ が99.98%、 $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ が0.02%である。》

[問52]  $\text{Cd}^{2+}$ イオンと $\text{Cu}^{2+}$ イオンの両方を含む試料溶液中に含まれている $\text{Cd}^{2+}$ イオンを定量したい。 $\text{Cd}^{2+}$ イオンの定量法として、この溶液をpHを10とし、指示薬として0.1%エリオクロームブラックT (EBT) 水溶液を加えたのち、濃度0.01 mol/LのEDTA溶液で滴定する方法がある。終点でのEBTの変色は、赤色から青色である。

この溶液をそのまま滴定すると、 $\text{Cd}^{2+}$ のEDTAキレート生成定数 ( $2.9 \times 10^{16}$ ) よりも、 $\text{Cu}^{2+}$ のEDTAキレート生成定数 ( $6.3 \times 10^{18}$ ) の方が大きいので、 $\text{Cu}^{2+}$ イオンが優先的にEDTAキレートになってしまう。

そこで、シアン化カリウム (KCN) を加えることによって、 $\text{Cu}^{2+}$ イオンだけをシアノ錯体であるテトラシアノ銅(II)酸イオン ( $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ ) にして、EDTAと反応しないようにする。

$\text{Cd}^{2+}$ イオンと $\text{Cu}^{2+}$ イオンが含まれているpH=10の溶液において、 $1.0 \times 10^{-5}$  mol/Lの濃度のシアン化物イオン ( $\text{CN}^-$ ) が存在すると、 $\text{Cd}^{2+}$ イオンのEDTA滴定がうまくいくことを説明せよ。

テトラシアノカドミウム(II)酸イオン ( $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ ) :  $\beta_4 = 8.3 \times 10^{17}$

テトラシアノ銅(II)酸イオン ( $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ ) :  $\beta_4 = 1.3 \times 10^{23}$

《カドミウムについては、 $\text{Cd}^{2+}$ が99.2%、 $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ が0.82%であり、銅については、 $\text{Cu}^{2+}$ が0.077%、 $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ が99.9%である。したがって、この溶液中には、EDTAとキレートを生成する「遊離の銅イオン」は、ほとんど存在しない。EDTA滴定によってキレートになるのは、カドミウムイオンだけであり、銅イオンの存在はEDTA滴定に影響しない。》

[問53]  $\text{Pb}^{2+}$ イオン以外に $\text{Fe}^{3+}$ イオンが含まれている試料溶液中の $\text{Pb}^{2+}$ を、EDTA滴定により定量したい。

$\text{Fe}^{3+}$ イオンの影響を避けるために、フッ化ナトリウム (NaF) を加える。フッ化物イオン ( $\text{F}^-$ ) の添加により、 $\text{Pb}^{2+}$ はトリフルオロ鉛(II)酸イオン ( $[\text{PbF}_3]^-$ ) に、 $\text{Fe}^{3+}$ はトリフルオロ鉄(III) ( $[\text{FeF}_3]$ ) に、変化する。

$[\text{F}^-] = 5.0 \times 10^{-3}$  mol/Lの条件で、この滴定がうまくいくことを説明せよ。

トリフルオロ鉛(II)酸イオン ( $[\text{PbF}_3]^-$ ) :  $\beta_3 = 2.6 \times 10^3$

トリフルオロ鉄(III) ( $[\text{FeF}_3]$ ) :  $\beta_3 = 9.3 \times 10^{11}$

《 $\text{Pb}^{2+}$ が100.0%、 $[\text{PbF}_3]^-$ が0.032%であり、 $\text{Fe}^{3+}$ が $8.6 \times 10^{-4}$ %,  $[\text{FeF}_3]$ が100.0%であるので、EDTA滴定によってキレートになるのは鉛イオンだけであり、鉄イオンはEDTA滴定に影響しない。》

[問54]  $\text{Zn}^{2+}$ イオンの定量法として、緩衝溶液を加えてpHを6とし、指示薬の0.1%キシレノールオレンジ (XO) 水溶液を加えたのち、0.01 mol/LのEDTA溶液で滴定する方法がある。終点での変色は、赤紫色から黄色である。

$\text{Zn}^{2+}$ イオンを含む試料溶液中に $\text{Ni}^{2+}$ イオンが含まれているとき、EDTA滴定すると、 $\text{Zn}^{2+}$ のEDTAキレートと $\text{Ni}^{2+}$ のEDTAキレートが生成してしまい、 $\text{Zn}^{2+}$ イオンと $\text{Ni}^{2+}$ イオンの合計量として滴定結果が出てしまう。

そこで、 $\text{Ni}^{2+}$ イオンの影響を避けるために、エチレンジアミン (en) を加えてみることにする。 $\text{Ni}^{2+}$ イオンを、ビス(エチレンジアミン)ニッケル(II)イオン ( $[\text{Ni}(\text{en})_2]^{2+}$ ) にして、EDTAと反応しないようにする。

(a)  $[\text{Zn}(\text{en})_3]^{2+}$ の $\beta_3$ は $1.7 \times 10^{13}$ である。 $\text{Zn}^{2+}$ の状態が99.9%、 $[\text{Zn}(\text{en})_3]^{2+}$ の状態が0.1%で存在するときのエチレンジアミンの濃度は $3.9 \times 10^{-6}$  mol/Lであることを確かめよ。

(b) エチレンジアミン濃度が $3.9 \times 10^{-6}$  mol/Lであるとき、エチレンジアミンによるマスキングにより、 $\text{Ni}^{2+}$ イオンの妨害が防げるかどうかを示せ。ただし、 $[\text{Ni}(\text{en})_2]^{2+}$ の $\beta_2$ は $5.1 \times 10^{17}$ である。

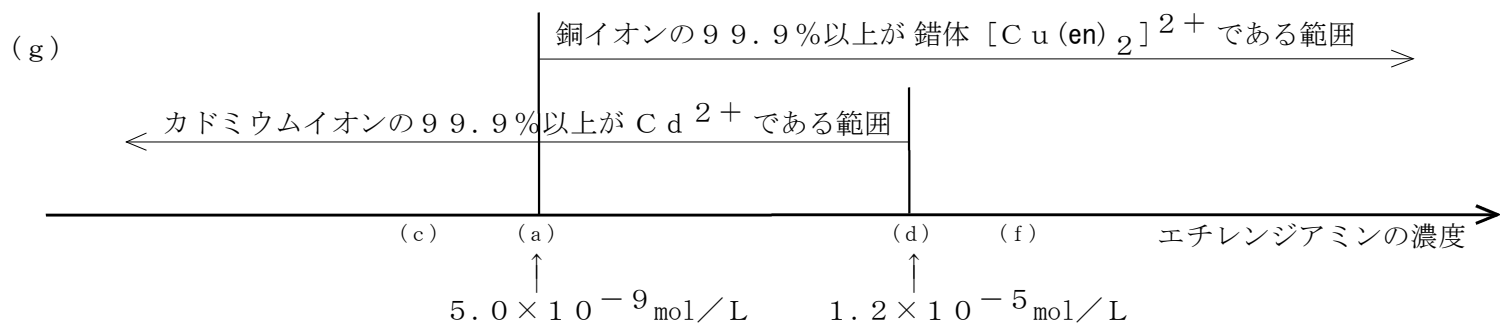
《 $\text{Ni}^{2+}$ が $1.3 \times 10^{-5}$ %,  $[\text{Ni}(\text{en})_2]^{2+}$ が100.0%であり、 $\text{Ni}^{2+}$ イオンの妨害が防げる。》

[問55]  $\text{Cd}^{2+}$ イオンと $\text{Cu}^{2+}$ イオンの両方を含む試料溶液中の $\text{Cd}^{2+}$ イオンの量を、EDTA滴定で定量する。

$\text{Cu}^{2+}$ イオンがこの滴定に影響するので、エチレンジアミン(en)を加え、 $\text{Cu}^{2+}$ イオンをビス(エチレンジアミン)銅(II)イオン( $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ )にして、EDTAと反応しないようにする。ここで、 $[\text{Cd}(\text{en})_3]^{2+}$ の $\beta_3$ は $5.5 \times 10^{11}$ であり、 $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ の $\beta_2$ は $4.0 \times 10^{19}$ である。

- (a) 溶液中に $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ が99.9%存在するときのエチレンジアミンの濃度を求めよ。  
 (b) エチレンジアミンが(a)の濃度するとき、溶液中の $[\text{Cd}(\text{en})_3]^{2+}$ の存在割合が極めて小さいことを確かめよ。  
 (c) エチレンジアミンの濃度が $1.0 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$ のとき、溶液中の $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ の存在割合を求め、EDTAで滴定するとき好ましい条件であるかどうかを判定せよ。  
 (d) 溶液中に $\text{Cd}^{2+}$ が99.9%存在するときのエチレンジアミンの濃度を求めよ。  
 (e) エチレンジアミンが(d)の濃度するとき、溶液中の $\text{Cu}^{2+}$ の存在割合が極めて小さいことを確かめよ。  
 (f) エチレンジアミンの濃度が $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ のとき、溶液中の $\text{Cd}^{2+}$ の存在割合を求め、EDTAで滴定するとき好ましい条件であるかどうかを判定せよ。  
 (g) 銅イオン存在下でカドミウムイオンのEDTA滴定をする場合には、エチレンジアミンの濃度にどのような条件があるか？

《(a)  $5.0 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$ , (b)  $6.9 \times 10^{-12} \%$ , (c) 97.6%である。残りの2.4%の $\text{Cu}^{2+}$ イオンが、滴定するときEDTAと反応してしまう。(d)  $1.2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ , (e)  $1.7 \times 10^{-8} \%$ , (f) 93.6%である。残りの6.4%が $[\text{Cd}(\text{en})_3]^{2+}$ になっていて、EDTAで滴定するときこの分だけ少ない滴定量になってしまう。》



エチレンジアミンの濃度は $5.0 \times 10^{-9} \text{ mol/L} \sim 1.2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ の範囲でなければならない。》

[問56]  $\text{Cd}^{2+}$ イオンの定量は、試料溶液にアンモニア-塩化アンモニア緩衝溶液を加えてpHを10とし、指示薬の0.1%EBT水溶液を加えたのち、EDTA溶液で滴定する。終点での変色は、赤色から青色である。この試料溶液には、 $\text{Cd}^{2+}$ イオン以外に、 $\text{Fe}^{2+}$ イオン、 $\text{Co}^{2+}$ イオン、 $\text{Ni}^{2+}$ イオンが含まれている。

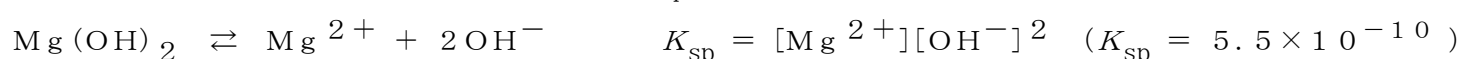
- (a)  $\text{Fe}^{2+}$ イオンなどの影響を避けるために、1,10-フェナントロリン(phen)を加える。 $[\text{Cd}(\text{phen})_3]^{2+}$ の $\beta_3$ は $4.0 \times 10^{14}$ である。 $\text{Cd}^{2+}$ の状態が99.9%、 $[\text{Cd}(\text{phen})_3]^{2+}$ の状態が0.1%で存在するときの1,10-フェナントロリンの濃度は $1.4 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ であることを確かめよ。  
 (b)  $[\text{phen}] = 1.4 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ であるとき、 $\text{Fe}^{2+}$ イオン、 $\text{Co}^{2+}$ イオン、 $\text{Ni}^{2+}$ イオンの大部分は、1,10-フェナントロリン錯体の形になっていることを確かめよ。ただし、 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+} : \beta_3 = 1.0 \times 10^{21}$ ,  $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+} : \beta_3 = 6.3 \times 10^{19}$ ,  $[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+} : \beta_3 = 2.0 \times 10^{24}$ である。  
 《(b)  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+} : 99.96\%$ ,  $\text{Fe}^{2+} : 0.04\%$ ,  $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+} : 99.42\%$ ,  $\text{Co}^{2+} : 0.58\%$ ,  $[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+} : 100.00\%$ ,  $\text{Ni}^{2+} : 1.8 \times 10^{-5}\%$ 》

[問57]  $\text{Ca}^{2+}$ イオンをEDTA滴定により定量するとき、溶液のpHは12~13、指示薬はNN(2-ヒドロキシ-1-(2-ヒドロキシ-4-スルホ-1-ナフチルアゾ)-3-ナフトエ酸)をもちいる。

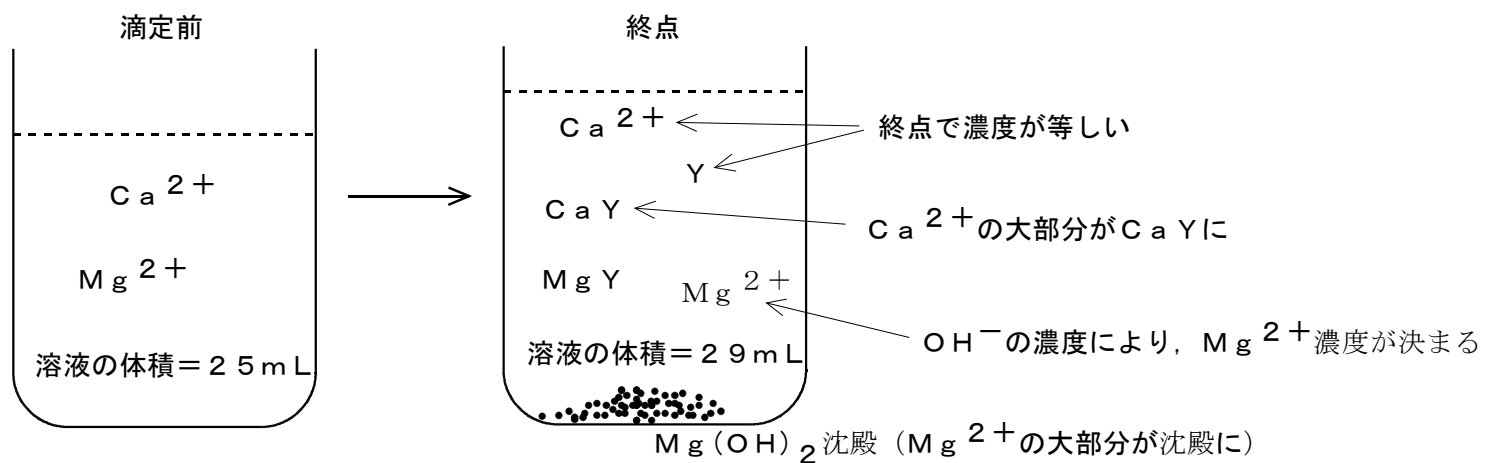
ところで、試料溶液中に、 $\text{Ca}^{2+}$ イオン以外に、 $\text{Mg}^{2+}$ イオンを含んでいる場合には、そのままEDTA滴定すると、 $\text{Ca}(\text{II})$ -EDTAキレートと $\text{Mg}(\text{II})$ -EDTAキレートの両方が生成し、 $\text{Mg}^{2+}$ イオンの量が滴定値に加わってしまう。

$1.6 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ の $\text{Ca}^{2+}$ イオンと、 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ の $\text{Mg}^{2+}$ イオンを含んでいる25mLの溶液について考えてみる。

ただし、 $\text{Ca}(\text{II})$ -EDTAキレート安定度定数は $3.9 \times 10^{10}$ 、 $\text{Mg}(\text{II})$ -EDTAキレート安定度定数は $4.9 \times 10^8$ である。また、アルカリ性溶液では、 $\text{Mg}^{2+}$ イオンは水酸化物( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ )として沈殿する。そのとき、溶液中に溶けている $\text{Mg}^{2+}$ イオン濃度は、溶解度積 $K_{\text{sp}}$ (難溶性塩が溶解するときの平衡反応定数)によって与えられる。



この場合は、水酸化物沈殿の生成によって共存イオンの影響を取り除く方法で、厳密にはマスクングではない。



- (a)  $0.01 \text{ mol/L}$  の濃度の標準 EDTA 溶液を使って滴定する。滴定の終点は、理想的な滴定条件では  $\text{Mg}^{2+}$  イオンは EDTA とキレートをつくらないから、溶液に存在していた  $\text{Ca}^{2+}$  イオンの量と、加えた EDTA の量が等しいときで、このときの溶液の体積は  $29 \text{ mL}$  であるとする。  $\text{Ca}^{2+}$  イオンがすべて  $\text{Ca}(\text{II})\text{-EDTA}$  キレートになったとき、  $\text{Ca}(\text{II})\text{-EDTA}$  キレートの濃度を求めよ。
- (b) 滴定の終点では、溶液に存在していた  $\text{Ca}^{2+}$  イオンの量と、加えた EDTA の量が等しいときであるから、溶液中に存在する  $\text{Ca}^{2+}$  イオンの濃度と遊離の EDTA の濃度は等しい。溶液中に存在する遊離の EDTA 濃度を求めよ。
- (c) 溶液の pH が  $12.0$  のときには、  $\text{Mg}^{2+}$  イオンの大部分は  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  として沈殿していて、この溶液中に溶解している  $\text{Mg}^{2+}$  イオンは  $5.5 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$  である。溶液中に存在する遊離の EDTA 濃度が  $1.88 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$  であることを利用して、  $\text{Mg}(\text{II})\text{-EDTA}$  キレートの濃度、  $\text{Mg}(\text{II})\text{-EDTA}$  キレートの量、全  $\text{Mg}^{2+}$  イオン（遊離の  $\text{Mg}^{2+}$  イオンと  $\text{Mg}(\text{II})\text{-EDTA}$  キレート、沈殿している  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  を合計したもの）に対する  $\text{Mg}(\text{II})\text{-EDTA}$  キレートの割合、  $\text{Mg}^{2+}$  イオンによる  $\text{Ca}^{2+}$  イオンの定量への影響の有無を判定せよ。
- (d) 溶液の pH が  $12.5$  のとき、  $\text{Mg}(\text{II})\text{-EDTA}$  キレートの濃度、  $\text{Mg}(\text{II})\text{-EDTA}$  キレートの量、全  $\text{Mg}^{2+}$  イオンに対する  $\text{Mg}(\text{II})\text{-EDTA}$  キレートの割合、  $\text{Mg}^{2+}$  イオンによる  $\text{Ca}^{2+}$  イオンの定量への影響の有無を判定せよ。
- (e) 溶液の pH が  $13.0$  のとき、  $\text{Mg}(\text{II})\text{-EDTA}$  キレートの濃度、  $\text{Mg}(\text{II})\text{-EDTA}$  キレートの量、全  $\text{Mg}^{2+}$  イオンに対する  $\text{Mg}(\text{II})\text{-EDTA}$  キレートの割合、  $\text{Mg}^{2+}$  イオンによる  $\text{Ca}^{2+}$  イオンの定量への影響の有無を判定せよ。
- (f)  $\text{Mg}^{2+}$  イオンが共存するとき、  $\text{Ca}^{2+}$  イオンだけを EDTA 滴定により定量するための条件を述べよ。
- 《 (a)  $1.38 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ , (b)  $1.88 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ , (c)  $5.07 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ,  $1.47 \times 10^{-5} \text{ mol}$ ,  $59\%$ , 影響有り, (d)  $5.07 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ,  $1.47 \times 10^{-6} \text{ mol}$ ,  $5.9\%$ , 多少影響有り, (e)  $5.07 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ ,  $1.47 \times 10^{-7} \text{ mol}$ ,  $0.59\%$ , ほぼ影響無し, (f) pH  $12.5$  以下で  $\text{Mg}^{2+}$  の影響があり, pH  $13$  でほぼ影響がないから、試料溶液は pH  $13$  以上にすべきである。 》

表1. マスキング剤

マスクング剤	マスクングされる金属イオン	pH
シアン化カリウム KCN	$\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Ag}^+$	$> 8$
トリエタノールアミン $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$	$\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Mn}^{3+}$	アルカリ性
2,3-ジメルカプト-1-プロパノール $\text{CH}_2(\text{SH})\text{CH}(\text{SH})\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$	アンモニア アルカリ性
チオ尿素 $\text{S}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$	$\text{Cu}^{2+}$ ( $\text{Zn}^{2+}$ を滴定するとき)	$5 \sim 6$
ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCS}_2\text{Na}$	$\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$	
o-フェナントロリン $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$	$\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$	



## (12) キレート滴定

表2. キレート滴定

金属イオン	方法	指示薬	緩衝溶液	変色
Ba <sup>2+</sup>	直接	PC	濃アンモニア水 pH11	紅 → 無色
Ca <sup>2+</sup>	直接	MX	水酸化ナトリウム pH12	赤 → 紫
Cd <sup>2+</sup>	直接	EBT	アンモニア-塩化アンモニウム pH10	赤 → 青
	直接	XO	ヘキサミン (ヘキサメチレンテトラミン) pH5~6	赤紫 → 黄
Co <sup>2+</sup>	直接	MX	アンモニア水 pH8	黄 → 赤紫
	直接	PV	アンモニア-塩化アンモニウム pH9.3	青緑 → 赤紫
Cu <sup>2+</sup>	直接	PAN	酢酸-酢酸ナトリウム pH>2.5	赤紫 → 黄
	直接	PV	アンモニア-塩化アンモニウム pH9.3	青 → 紫
	直接	MX	アンモニア-塩化アンモニウム pH8	黄 → 紫
Fe <sup>2+</sup>	直接	PV	ピリジン-酢酸 pH5~6	青緑 → 黄緑
Mg <sup>2+</sup>	直接	EBT	アンモニア-塩化アンモニウム pH10	赤 → 青
	直接	PC	アンモニア水 pH10~11	赤 → 無色
	直接	PV	アンモニア-塩化アンモニウム pH10	青緑 → 赤紫
Mn <sup>2+</sup>	直接	PV	アンモニア-塩化アンモニウム pH9.3	青紫 → 赤紫
	直接	EBT	アンモニア-塩化アンモニウム pH8	赤 → 青
Ni <sup>2+</sup>	直接	PV	アンモニア-塩化アンモニウム pH9.3	青紫 → 赤紫
	直接	MX	アンモニア-塩化アンモニウム pH10~12	黄 → 青
Pb <sup>2+</sup>	直接	XO	酢酸-酢酸ナトリウム pH5	赤紫 → 黄
	直接	PV	ヘキサミン pH5.5	青 → 黄
	逆(Mg <sup>2+</sup> )	EBT	アンモニア-塩化アンモニウム pH10	青 → 赤
逆 (Mg <sup>2+</sup> ) : Pb <sup>2+</sup> を含む試料溶液に過剰のEDTA溶液を加え、その過剰のEDTAをMg <sup>2+</sup> 標準溶液で滴定。終点の変色はMg <sup>2+</sup> のEDTA滴定とは逆の変化。				
Pd <sup>2+</sup>	逆(Zn <sup>2+</sup> )	EBT	0.1N水酸化カリウム pH10	青 → 赤
Zn <sup>2+</sup>	直接	EBT	アンモニア-塩化アンモニウム pH10	赤 → 青
	直接	XO	酢酸-酢酸ナトリウム pH5~6	赤紫 → 黄
	直接	PAN	酢酸-酢酸ナトリウム pH5~7	赤紫 → 黄
	直接	PV	アンモニア-塩化アンモニウム pH10	青 → 赤紫

表3. キレート滴定の指示薬

指示薬	指示薬の調製法	使用可能な金属イオン
エリオクロームブラックT (EBT)	0.5%エタノール溶液	Mg, Ca, Sr, Mn, Zn, Cd, Hg, Ga, In, Pb, Al, Fe, Co, Ni, Cu, 希土類
ピリジルアズナフトール (PAN)	0.1メタノール溶液	Cu, Zn, Cd, In, Bi, Ni
フタレインコンプレキソン (PC)	0.1メタノール溶液	Ca, Mg, Sr, Ba
キシレノールオレンジ (XO)	0.1%水溶液	Bi, Cd, Hg, In, La, Pb, Sc, Zn, 希土類
ピロカテコールバイオレット (PV)	0.1%水溶液	Bi, Cu, Ni, Co, Mn, Mg, Zn, Cd, Ga, In, Pb
ムレキシド (MX)	1%K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 希釈粉末	Ca, Cu, Co, Ni, Zn, Pb, 希土類

[問58] 金属イオンとして $0.01\text{ mol/L}$ の $\text{Mg}^{2+}$ イオンを含んでいる、アンモニア-塩化アンモニア緩衝溶液を加えて $\text{pH}$ を $11.0$ とした溶液がある。この溶液 $25\text{ mL}$ を、指示薬にEBTを使用して、 $0.01\text{ mol/L}$ のEDTA溶液で滴定した。ただし、 $\text{Mg(II)-EDTA}$ キレート生成定数は $4.9 \times 10^8$ であり、EBT指示薬(指示薬: In)の平衡反応は、

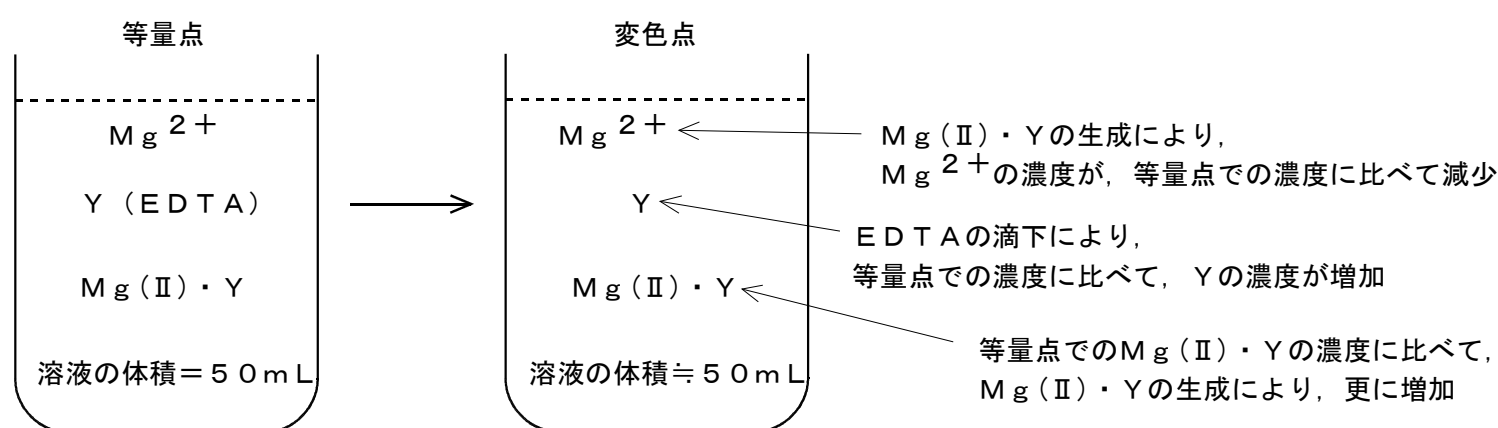


である。

この場合に、等量点までに滴下したEDTAの体積と、EBTが変色するまでに加えたEDTAの体積には違いがある。EDTAを $25.00\text{ mL}$ 滴下した時点が等量点であり、更に、EDTAを $0.13\text{ mL}$ を加えた点(滴定量が $25.13\text{ mL}$ である点)が変色点(滴定の終点)である。したがって、終点の滴定量である $25.13\text{ mL}$ は、理想的な滴定量である $25.00\text{ mL}$ よりも $0.5\%$ 多い値となる。この方法での $\text{Mg}^{2+}$ イオンの定量は、真の値よりも $0.5\%$ だけ大きな値を与える。

このことを、以下の計算によって確かめてみる。

- (a) 等量点(EDTA溶液を $25.00\text{ mL}$ 滴下した時点)では、「 $\text{Mg}^{2+}$ イオン濃度」と「遊離のEDTA(キレートになっていないEDTA)濃度」は等しい。等量点での $\text{Mg}^{2+}$ イオン濃度と遊離のEDTA濃度を求めよ。
- (b) EBT指示薬をもちいたとき、変色点では青色から赤色に変化する。変色点での $\text{Mg}^{2+}$ イオン濃度を求めよ。
- (c) 変色点での遊離のEDTA濃度を求めよ。
- (d) 滴定するときに、等量点と変色点は、時間的にどちらが先かを、判定せよ。



- (e) 等量点から変色点までの間に、EDTAの滴下により、更に、 $\text{Mg(II)-EDTA}$ キレートが増加している。この間の $\text{Mg(II)-EDTA}$ キレートの増加分は、 $\text{Mg}^{2+}$ イオン濃度の減少分から計算できる。すなわち、「等量点での $\text{Mg}^{2+}$ イオン濃度」と「変色点での $\text{Mg}^{2+}$ イオン濃度」の差である。この差から、等量点から変色点までの間に $\text{Mg(II)-EDTA}$ キレートが増加したために必要とされたEDTAの量を、この溶液の体積が $50\text{ mL}$ であることを使って、単位[ $\text{mol}$ ]で求めよ。
- (f) 「等量点でのEDTA濃度」と「変色点でのEDTA濃度」の差は、等量点から変色点までの間に溶液中の遊離のEDTAが増加した分を示す。この増加分を、この溶液の体積が $50\text{ mL}$ であることを使って、単位[ $\text{mol}$ ]で求めよ。
- (g) 等量点から変色点までの間に加えられたEDTAの量は、 $\text{Mg(II)-EDTA}$ キレートの増加分と溶液中の遊離のEDTAの増加分の和である。この量を単位[ $\text{mol}$ ]で求めよ。
- (h) 等量点から変色点までの間にビュレットから加えられたEDTAの量を、このEDTA溶液の濃度が $0.01\text{ mol/L}$ であることを使って、単位[ $\text{mL}$ ]で求めよ。
- (i) 等量点と変色点の差異から、定量に及ぼす影響を述べよ。

《(a)  $3.2 \times 10^{-6}\text{ mol/L}$ ,  $3.2 \times 10^{-6}\text{ mol/L}$  (b)  $4.0 \times 10^{-7}\text{ mol/L}$  (c)  $2.6 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$

(d) EDTA滴定では、溶液中のEDTA濃度は徐々に増加していくので、等量点でのEDTA濃度( $3.2 \times 10^{-6}\text{ mol/L}$ )と変色点でのEDTA濃度( $2.6 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$ )の大小から、等量点が先であって、変色点はその後に

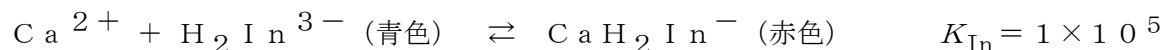
(e)  $1.4 \times 10^{-7}\text{ mol}$  (f)  $1.12 \times 10^{-6}\text{ mol}$  (g)  $1.3 \times 10^{-6}\text{ mol}$  (h)  $0.13\text{ mL}$  (i) 変色点は等量点よりも $0.13\text{ mL}$ 分だけ遅い(理想的な終点である等量点の $25.00\text{ mL}$ から、 $0.13\text{ mL}$ 分だけ余計に加えた $25.13\text{ mL}$ が変色点であり、この変色点を終点としている)から、 $0.5\%$ ( $=0.13\text{ mL} / 25.00\text{ mL} \times 100\%$ )だけ、実際の量よりも多い量として定量されることになる。》

[問59] 金属イオンとして $0.01\text{ mol/L}$ の $\text{Mg}^{2+}$ イオンを含んでいる、アンモニア-塩化アンモニア緩衝溶液を加えて $\text{pH}$ を $12.0$ とした溶液がある。この溶液 $25.00\text{ mL}$ を、指示薬にEBTを使用して、 $0.01\text{ mol/L}$ のEDTA溶液で滴定した。ただし、 $\text{Mg(II)-EDTA}$ キレート生成定数は $4.9 \times 10^8$ である。また、 $\text{Mg}^{2+}$ イオンとEBT指示薬(指示薬: In)の平衡反応を以下に示す。



- (a) 等量点での $\text{Mg}^{2+}$ イオン濃度と遊離のEDTA濃度が、それぞれ、 $3.2 \times 10^{-6}\text{ mol/L}$ であることを確かめよ。
- (b) EBT指示薬をもちいたとき、その変色点での $\text{Mg}^{2+}$ イオン濃度は、 $4.0 \times 10^{-8}\text{ mol/L}$ であることを確認せよ。
- (c) 変色点での遊離のEDTA濃度が $2.6 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$ であることを確認せよ。
- (d) 等量点から変色点までの間に $\text{Mg(II)-EDTA}$ キレートが増加する。 $\text{Mg(II)-EDTA}$ キレートが増加した量と同じだけ $\text{Mg}^{2+}$ イオンは減少する。したがって、等量点から変色点までの間に $\text{Mg(II)-EDTA}$ キレートが増加(その増加量は $\text{Mg}^{2+}$ イオンの減少分に等しい)したために必要とされるEDTAの量は、この溶液の体積が $50\text{ mL}$ であることを使うと、 $1.6 \times 10^{-7}\text{ mol}$ となることを確認せよ。
- (e) 等量点から変色点までのEDTA濃度が増加したために必要とするEDTAの量は、この溶液の体積が $50\text{ mL}$ であることを使うと、 $1.3 \times 10^{-5}\text{ mol}$ であることを確認せよ。
- (f) 等量点から変色点までの間に加えられたEDTAの量は、 $\text{Mg(II)-EDTA}$ キレートの増加分と溶液中の遊離のEDTAの増加分の和である。この量が $1.3 \times 10^{-5}\text{ mol}$ であることを確認せよ。
- (g) 等量点から変色点までの間にビュレットから加えられたEDTAの体積は、このEDTA溶液の濃度が $0.01\text{ mol/L}$ であることを使うと、 $1.27\text{ mL}$ であることを確認せよ。したがって、 $26.27\text{ mL}$ が変色点(滴定の終点)となる。
- (h) 滴定の終点である変色点は、等量点よりも $1.27\text{ mL}$ 分だけ余分に加えた点であるから、 $5.1\%$ だけ、実際の量よりも多い量として定量されることを確認せよ。
- (i) 溶液の $\text{pH}$ を $12.0$ としたときの滴定は、 $\text{pH}$ を $11.0$ としたときの滴定よりも、滴定誤差が大きくなってしまふことを確認せよ。

[問60]  $\text{pH}$ を $12$ とした溶液に、金属イオンとして $\text{Ca}^{2+}$ イオンのみを $0.01\text{ mol/L}$ 含んでいる。この溶液 $25.00\text{ mL}$ を、指示薬にMXを使用して、濃度 $0.01\text{ mol/L}$ のEDTA溶液で滴定した。ただし、 $\text{Ca(II)-EDTA}$ キレート生成定数は $3.9 \times 10^{10}$ である。また、 $\text{Ca}^{2+}$ イオンとMX指示薬(指示薬: In)の平衡反応を以下に示す。



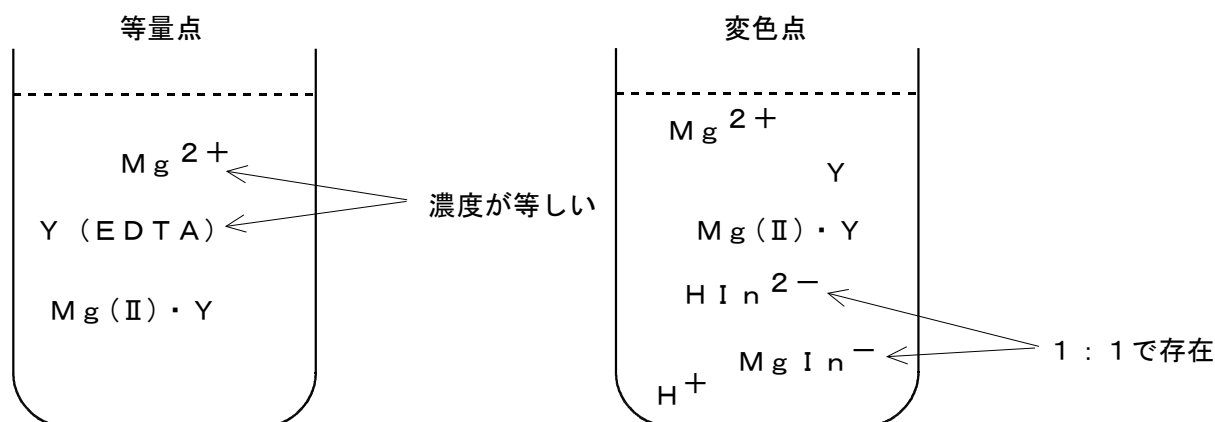
- (a) 等量点(EDTA溶液を $25.00\text{ mL}$ 滴下した時点)での $\text{Ca}^{2+}$ イオン濃度を求めよ。
- (b) MX指示薬をもちいたとき、その変色点での $\text{Ca}^{2+}$ 濃度を求めよ。
- (c) 変色点での遊離のEDTA濃度を求めよ。
- (d) 等量点での遊離のEDTA濃度と変色点での遊離のEDTA濃度を比較して、この滴定では、等量点(EDTAを $25.00\text{ mL}$ 滴下した時点)よりも前に(滴下量が $25.00\text{ mL}$ になる前に)変色点があることを確認せよ。
- (e) この溶液の体積が $50\text{ mL}$ であることを使って、変色点から等量点までの間に $\text{Ca(II)-EDTA}$ キレートが増加したために必要とするEDTAの量を求めよ。
- (f) 変色点から等量点までに遊離のEDTA濃度が増加したために必要とするEDTAの量を求めよ。
- (g) 変色点から等量点までに加えられたEDTAの量は、 $\text{Ca(II)-EDTA}$ キレートの増加分と溶液中の遊離のEDTAの増加分の和である。この量を求めよ。
- (h) 変色点から等量点までにビュレットから加えられたEDTAの量を、このEDTA溶液の濃度が $0.01\text{ mol/L}$ であることを使って求め、変色点(滴定の終点)での滴定値を示せ。
- (i) 変色点と等量点の差異から、定量に及ぼす影響を述べよ。

《(a)  $3.6 \times 10^{-7}\text{ mol/L}$ , (b)  $1.0 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$ , (c)  $1.3 \times 10^{-8}\text{ mol/L}$ , (e)  $4.8 \times 10^{-7}\text{ mol}$ , (f)  $1.7 \times 10^{-8}\text{ mol}$ , (g)  $5.0 \times 10^{-7}\text{ mol}$ , (h)  $0.050\text{ mL}$ ,  $24.95\text{ mL}$ , (i) 変色点は等量点よりも $0.05\text{ mL}$ 分早い(理想的な終点である等量点よりも、 $0.05\text{ mL}$ 分だけ少ない滴定量の点で変色してしまい終点と見なししてしまう)から、 $0.2\%$ ( $=0.05\text{ mL}/25.00\text{ mL} \times 100\%$ )だけ少ない量となる。》

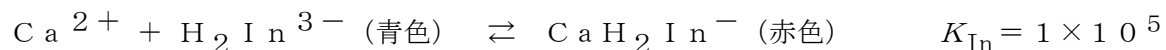
[問6 1] 金属イオンとして $0.01\text{ mol/L}$ の $\text{Mg}^{2+}$ イオンを含んでいる、この溶液 $25.00\text{ mL}$ を、指示薬にEBTを使用して、 $0.01\text{ mol/L}$ のEDTA溶液で滴定した。ただし、 $\text{Mg(II)-EDTA}$ キレート生成定数は $4.9 \times 10^8$ である。また、 $\text{Mg}^{2+}$ イオンとEBT指示薬（指示薬： $\text{In}^-$ ）の平衡反応を以下に示す。



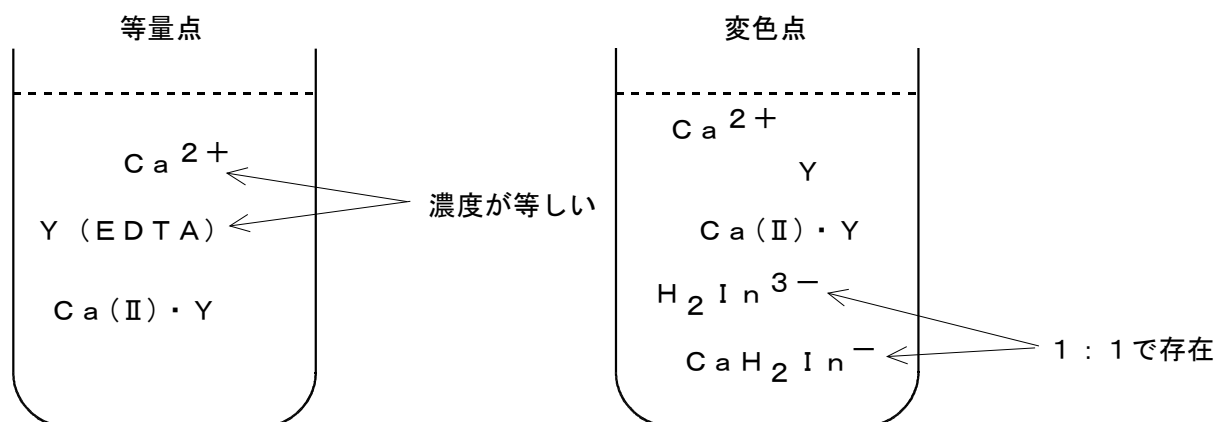
この溶液のpHをある値にすると、変色点が等量点と等しくなる。このpHが $10.1$ であることを確かめよ。



[問6 2] 金属イオンとして $\text{Ca}^{2+}$ イオンのみを $0.01\text{ mol/L}$ 含んでいる。この溶液 $25.00\text{ mL}$ を、指示薬にMXを使用して、濃度 $0.01\text{ mol/L}$ のEDTA溶液で滴定した。ただし、 $\text{Ca(II)-EDTA}$ キレート生成定数は $3.9 \times 10^{10}$ である。また、 $\text{Ca}^{2+}$ イオンとMX指示薬（指示薬： $\text{In}^-$ ）の平衡反応を以下に示す。



この滴定の場合には、「変色点が等量点と等しくなるような条件は、（pHの条件も含めて）存在しない」ことを示せ。



### 標準物質

Zn, Cu

[問6 3] EDTAを標定する（濃度を定める、standardize）ためには、純粋な金属亜鉛や金属銅を使うことができる。

EDTA溶液をつくり、キレート分析法によってそのEDTA溶液の濃度を測定する。そのため、標準物質としての金属亜鉛 $0.1562\text{ g}$ を秤取し、塩酸溶液で溶解し、メスフラスコを使って正確に $100\text{ mL}$ の溶液にする。その $10\text{ mL}$ をメスピペットで分取し、EBT指示薬を入れて、そのEDTA溶液で滴定したところ、終点は $23.35\text{ mL}$ であった。EDTA溶液の濃度を求めよ。ただし、亜鉛の原子量は $65.39$ である。《 $0.01023\text{ mol/L}$ 》

[問6 4] 未知の濃度の $\text{Ni}^{2+}$ を含む試料溶液に、アンモニア-塩化アンモニア緩衝溶液を加えて、pHを $11 \sim 12$ に調節した。さらに、指示薬として、硫酸カリウムで $100$ 倍程度に粉碎希釈したムレキシド(MX)粉末を加えた。この溶液を、濃度 $0.01\text{ mol/L}$  ( $f = 1.015$ )のEDTA溶液で滴定したところ、 $23.51\text{ mL}$ 加えた時点で溶液の色が橙色から青色に変わった。もとの溶液に含まれていたニッケルの量を求めよ。ただし、ニッケルの原子量は $58.69$ である。

《 $2.386 \times 10^{-4}\text{ mol}$  ( $14.00\text{ mg}$ )》

[問65] 未知の濃度の  $\text{Pb}^{2+}$  を含む溶液がある。この溶液に  $0.01 \text{ mol/L}$  ( $f = 1.023$ ) の濃度の EDTA 溶液を  $70.00 \text{ mL}$  加えた。更に EBT 溶液の少量を添加した。この溶液を濃度  $0.01 \text{ mol/L}$  ( $f = 1.007$ ) の  $\text{Mg}^{2+}$  溶液で滴定したところ、 $13.73 \text{ mL}$  加えた点で溶液の色が青色から赤色に変わった。もとの溶液に含まれていた鉛の量を求めよ。ただし、鉛の原子量は  $207.2$  である。 《  $5.778 \times 10^{-4} \text{ mol}$  ( $119.7 \text{ mg}$ ) 》



