

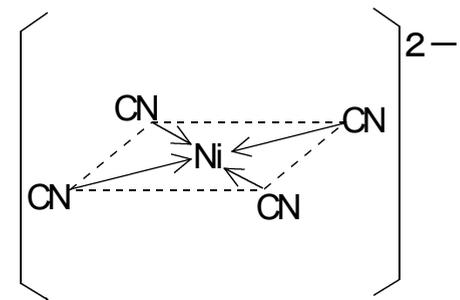
第7章 錯体と沈殿の生成

[この章の学習目標] 錯体と沈殿の生成に関する知識

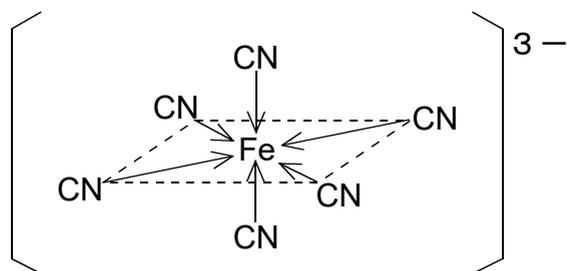
(1) 錯体生成



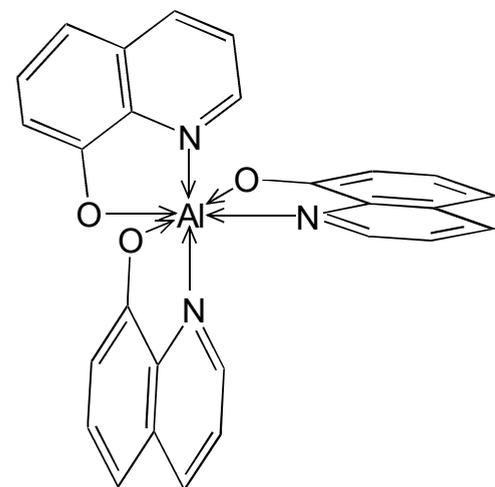
$$K = \frac{[\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}]}{[\text{Ni}^{2+}][\text{CN}^{-}]^4} \quad \dots\dots (2)$$



[補足1] 錯体とは、**金属イオン**と何個かの**配位子**が「配位結合」によって結合した化合物である。



ヘキサシアノ鉄(III)酸イオン



オキシンのアルミニウム錯体

[補足2] 容量モル濃度と重量モル濃度

熱力学的には、物質の濃度は、重量モル濃度（より正確には、活量）で与えられる。しかしながら、高濃度の水溶液でない限り、重量モル濃度と容量モル濃度の値は、ほぼ等しいので、この章では容量モル濃度を使用することにする。

[問1] 0.01mol/L の Ni^{2+} と 1mol/L の CN^{-} を含む溶液がある。平衡状態での Ni^{2+} の濃度を求めよ。ただし、 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 生成の平衡定数は 6.1×10^{29} である。 《 $1.9 \times 10^{-32}\text{mol/L}$ 》

[問2] Cu^{2+} を 0.01mol/L とアンモニア(NH_3)を 1mol/L を含む溶液がある。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、この溶液中の錯体イオン、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イオンだけが生成し、その平衡定数は 7.94×10^{12} である。 《 0.0100mol/L , $1.48 \times 10^{-15}\text{mol/L}$, 0.960mol/L 》

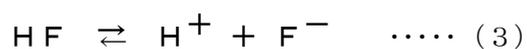
[問3] Cd^{2+} を 0.01mol/L とアンモニア(NH_3)を 1mol/L を含む溶液がある。アンモニアがアンモニウムイオンに変化する量は無視できるものとして、この溶液中の錯体イオン、カドミウムイオンおよびアンモニアの濃度を求めよ。ただし、錯体はテトラアンミンカドミウムイオンだけが生成し、その平衡定数は 1.82×10^7 である。 《 0.0100mol/L , $6.47 \times 10^{-10}\text{mol/L}$, 0.960mol/L 》

[問4] 水銀(II)イオン(Hg^{2+})を 0.005mol/L 含む溶液 100mL と、塩素イオン(Cl^{-})を 5.0mol/L 含む溶液 400mL を混合した。平衡状態で、この溶液中の錯イオン、水銀(II)イオンおよび塩素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)イオンのみで、その平衡定数は 1.66×10^{15} である。 《 0.00100 , 2.36×10^{-21} , 3.996 [単位 mol/L]》

[問5] ニッケルイオン(Ni^{2+})を 0.005mol/L 含む溶液 100mL と、アンモニア(NH_3)を 5.0mol/L 含む溶液 400mL を混合した。平衡状態で、この溶液中の錯イオン、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イオンのみで、その平衡定数は 2.04×10^8 である。
《 0.00100 , 1.21×10^{-15} , 3.994 [単位 mol/L]》

[問6] 0.01mol/L の Cd^{2+} と 1mol/L の NH_3 を含む溶液がある。平衡状態で、 $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ と $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ のモル濃度の比を求めよ。ただし、 $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ 生成の平衡定数は 7.4×10^4 であり、 $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 生成の平衡定数は 1.82×10^7 である。また、 NH_3 がアンモニウムイオン NH_4^+ に変化する量は無視する。 [ヒント: 平衡の状態では、溶液中の Cd^{2+} のほとんどすべては $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ となっているから、 $[\text{NH}_3] \doteq 0.96\text{mol/L}$ 《 $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/[\text{Cd}(\text{NH}_3)_2]^{2+} = 227$ 》

(2) 錯体生成への水素イオンの影響



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]} \quad \dots\dots (4)$$



$$K = \frac{[\text{AlF}_6^{3-}]}{[\text{Al}^{3+}][\text{F}^-]^6} \quad \dots\dots (6)$$

[問7] 金属に配位していないフッ化水素全体 (フッ化水素(HF)およびフッ化物イオン(F^-)の両方) の濃度を c_{HF} とする。

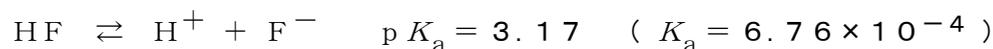
$$[\text{HF}] + [\text{F}^-] = c_{\text{HF}}$$

配位子として配位結合できるフッ化物イオン(F^-)の濃度は、次式で与えられることを示せ。

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

[注意 : 配位子として配位結合できるのは F^- だけであって、フッ化水素(HF)は配位結合に関与できない。]

[問8] アルミニウムイオン(Al^{3+})を 0.01mol/L と、フッ化物イオン(F^-)を 2mol/L (フッ化水素(HF)の状態を含めて) を含む溶液をつくった。この溶液の pH がつぎの値のとき、平衡状態になったときの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、低次の配位錯イオンの生成は無視する。

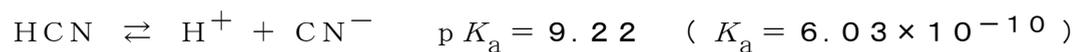


- (a) $\text{pH} = 1$
 (b) $\text{pH} = 3$
 (c) $\text{pH} = 5$
 (d) $\text{pH} = 7$

[ヒント : $[\text{HF}] + [\text{F}^-] = 1.94\text{mol/L}$ である。]

《 2.96×10^{-11} , 6.30×10^{-22} , 2.96×10^{-24} , 2.72×10^{-24} [単位 mol/L]》

[問9] カドミウムイオン(Cd^{2+})を 0.01 mol/L と、シアン化水素(HCN)を 2 mol/L (シアン化物イオン(CN^-)の状態を含めて)を含む溶液をつくった。この溶液のpHがつぎの値のとき、平衡状態になったときの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、低次の配位錯イオンの生成は無視する。

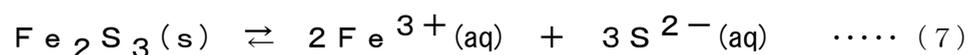


- (a) pH=5
- (b) pH=7
- (c) pH=9
- (d) pH=11

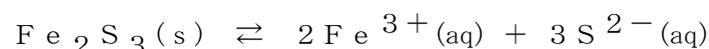
《 6.20×10^{-5} , 6.41×10^{-13} , 4.07×10^{-20} , 8.70×10^{-22} [単位 mol/L]》

(3) 難溶性塩と沈殿

溶解度積 (solubility product)



[問10] 水に難溶性の塩である硫化鉄(III)を水中へ投入したときの平衡反応は、



である。この平衡反応の平衡定数は、一般的に、

$$K = \frac{[\text{Fe}^{3+}(\text{aq})]^2 [\text{S}^{2-}(\text{aq})]^3}{[\text{Fe}_2\text{S}_3(\text{s})]}$$

として表される。この式を、

$$K = [\text{Fe}^{3+}(\text{aq})]^2 [\text{S}^{2-}(\text{aq})]^3$$

としてもよい理由を述べよ。 [ヒント : 難溶性塩である $\text{Fe}_2\text{S}_3(\text{s})$ の形態を考慮すると・・・]

[補足3] 水に難溶性の化合物

フッ化物	$\text{CaF}_2, \text{MgF}_2$
塩化物	$\text{AgCl}, \text{CuCl}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{PbCl}_2$
臭化物	$\text{AgBr}, \text{CuBr}, \text{Hg}_2\text{Br}_2, \text{PbBr}_2$
ヨウ化物	$\text{AgI}, \text{CuI}, \text{Hg}_2\text{I}_2, \text{PbI}_2$
水酸化物	$\text{Al}(\text{OH})_3, \text{Ba}(\text{OH})_2, \text{Ca}(\text{OH})_2, \text{Cd}(\text{OH})_2, \text{Co}(\text{OH})_2, \text{Co}(\text{OH})_3,$ $\text{Cr}(\text{OH})_3, \text{Fe}(\text{OH})_2, \text{Fe}(\text{OH})_3, \text{Mg}(\text{OH})_2, \text{Ni}(\text{OH})_2, \text{Zn}(\text{OH})_2$
硫化物	$\text{Ag}_2\text{S}, \text{CdS}, \text{CuS}, \text{FeS}, \text{Fe}_2\text{S}_3, \text{HgS}, \text{NiS}, \text{PbS}, \text{SnS}, \text{ZnS}$
炭酸塩	$\text{CaCO}_3, \text{CdCO}_3, \text{CoCO}_3, \text{CuCO}_3, \text{FeCO}_3, \text{NiCO}_3, \text{ZnCO}_3$
硫酸塩	$\text{BaSO}_4, \text{CaSO}_4, \text{PbSO}_4, \text{SrSO}_4$
シュウ酸塩	$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{BaC}_2\text{O}_4, \text{CaC}_2\text{O}_4, \text{CdC}_2\text{O}_4, \text{MgC}_2\text{O}_4, \text{ZnC}_2\text{O}_4$

[問11] 塩化銀(AgCl)の結晶を水の中に入れ、よくかき回した。水に溶けている Ag^+ と Cl^- の濃度を求めよ。ただし、 $K_{\text{sp}} = 1.7 \times 10^{-10}$ である。《 $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = 1.3 \times 10^{-5} \text{mol/L}$ 》

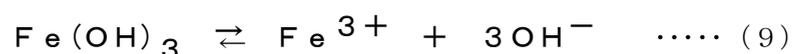
[補足4] 塩化銀(AgCl)の結晶を水の中に入れた場合は、 $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$ である。

[問12] ヨウ化鉛(PbI_2)の結晶を水の中に入れ、よくかき回した。水に溶けている Pb^{2+} と I^- の濃度を求めよ。ただし、 $K_{\text{sp}} = 8.7 \times 10^{-9}$ である。
《 $[\text{Pb}^{2+}] = 1.3 \times 10^{-3} \text{mol/L}$, $[\text{I}^-] = 2.6 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ 》

[補足5] ヨウ化鉛(PbI_2)の結晶を水の中に入れた場合は、 $2 \times [\text{Pb}^{2+}] = [\text{I}^-]$ の関係がある。

[問13] リン酸バリウム($\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$)の結晶を水の中に入れ、よくかき回した。水に溶けている Ba^{2+} と PO_4^{3-} の濃度を求めよ。ただし、 $K_{\text{sp}} = 1.6 \times 10^{-28}$ である。
《 $[\text{Ba}^{2+}] = 3.2 \times 10^{-6} \text{mol/L}$, $[\text{PO}_4^{3-}] = 2.2 \times 10^{-6} \text{mol/L}$ 》

(4) 水酸化物沈殿



$$K_{\text{sp}} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 \quad \dots\dots (10)$$

[問14] $\text{pH}=4$ の水溶液 ($[\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-10} \text{mol/L}$)がある。この溶液に塩化鉄(III)(FeCl_3)の水溶液を加えると、水酸化鉄(III)($\text{Fe}(\text{OH})_3$)の沈殿が生じる。この溶液に溶けている Fe^{3+} の濃度を求めよ。ただし、 $K_{\text{sp}} = 4.0 \times 10^{-38}$ である。《 $4.0 \times 10^{-8} \text{mol/L}$ 》

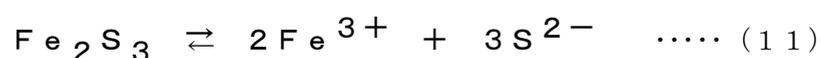
[問15] $\text{pH}=6$ の水溶液 ($[\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-8} \text{mol/L}$)がある。この溶液に塩化鉄(III)(FeCl_3)の水溶液を加えると、水酸化鉄(III)($\text{Fe}(\text{OH})_3$)の沈殿が生じる。この溶液に溶けている Fe^{3+} の濃度を求めよ。ただし、 $K_{\text{sp}} = 4.0 \times 10^{-38}$ である。《 $4.0 \times 10^{-14} \text{mol/L}$ 》

[問16] $\text{pH}=8$ の水溶液 ($[\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-6} \text{mol/L}$)がある。この溶液に塩化鉄(III)(FeCl_3)の水溶液を加えると、水酸化鉄(III)($\text{Fe}(\text{OH})_3$)の沈殿が生じる。この溶液に溶けている Fe^{3+} の濃度を求めよ。ただし、 $K_{\text{sp}} = 4.0 \times 10^{-38}$ である。《 $4.0 \times 10^{-20} \text{mol/L}$ 》

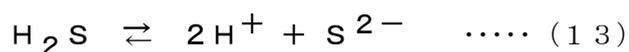
[問17] $\text{pH}=8$ の水溶液 ($[\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-6} \text{mol/L}$)がある。この溶液に硫酸鉄(II)(FeSO_4)の水溶液を加えると、水酸化鉄(II)($\text{Fe}(\text{OH})_2$)の沈殿が生じた。この溶液に溶けている Fe^{2+} の濃度を求めよ。ただし、 $K_{\text{sp}} = 2.0 \times 10^{-15}$ である。《 $2.0 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ 》

[問18] $\text{pH}=10$ の水溶液 ($[\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-4} \text{mol/L}$)がある。この溶液に硫酸鉄(II)(FeSO_4)の水溶液を加えると、水酸化鉄(II)($\text{Fe}(\text{OH})_2$)の沈殿が生じた。この溶液に溶けている Fe^{2+} の濃度を求めよ。ただし、 $K_{\text{sp}} = 2.0 \times 10^{-15}$ である。《 $2.0 \times 10^{-7} \text{mol/L}$ 》

(5) pHによる影響



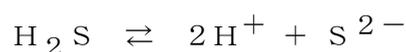
$$K_{\text{sp}} = [\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{S}^{2-}]^3 \quad \dots\dots (12)$$



$$K_{\text{a}} = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} \quad \dots\dots (14)$$

[問19] pH=4の水溶液 ($[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-5} \text{mol/L}$) に、硫化水素ガス(H_2S)を飽和させた。ここで、この溶液中に含まれる硫化物イオン(S^{2-})の濃度は、 $1.2 \times 10^{-14} \text{mol/L}$ であることが分かっている。この溶液に、硫酸ニッケル(NiSO_4)の水溶液を加えると、硫化ニッケル(NiS)の沈殿が生じた。この溶液に溶けている Ni^{2+} の濃度を求めよ。ただし、硫化ニッケルの沈殿が生じて、硫化物イオンの濃度は変化しないものとする。硫化ニッケルの溶解度積は $K_{\text{sp}} = 3.0 \times 10^{-21}$ である。 《 $2.5 \times 10^{-7} \text{mol/L}$ 》

[補足6] pH=4での硫化物イオン(S^{2-})の濃度は、以下のようにして求まる。25℃, 1atmで、硫化水素ガス(H_2S)を飽和させた水溶液に含まれている H_2S の濃度の計測値は 0.1mol/L である。硫化水素に関する酸解離平衡



$$K_{\text{a}} = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]}$$

において $K_{\text{a}} = 1.2 \times 10^{-21}$ である。

$[\text{H}_2\text{S}] = 0.1 \text{mol/L}$, $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ であることから、 $[\text{S}^{2-}] = 1.2 \times 10^{-14} \text{mol/L}$ となる。

[問20] pH=6の水溶液 ($[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-6} \text{mol/L}$) に、硫化水素ガス(H_2S)を飽和させた。この溶液中では、硫化物イオン(S^{2-})の濃度は $1.2 \times 10^{-10} \text{mol/L}$ である。この溶液に、硫酸ニッケル(NiSO_4)の水溶液を加えると、硫化ニッケル(NiS)の沈殿が生じる。この溶液に溶けている Ni^{2+} の濃度を求めよ。ただし、硫化ニッケルの沈殿が生じて、硫化物イオンの濃度は変化しないものとする。硫化ニッケルの溶解度積は $K_{\text{sp}} = 3.0 \times 10^{-21}$ である。 《 $2.5 \times 10^{-11} \text{mol/L}$ 》

[問21] pH=8の水溶液 ($[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-8} \text{mol/L}$) に、硫化水素ガス(H_2S)を飽和させた。この溶液中では、硫化物イオン(S^{2-})の濃度は、 $1.2 \times 10^{-6} \text{mol/L}$ である。この溶液に、硫酸ニッケル(NiSO_4)の水溶液を加えると、硫化ニッケル(NiS)の沈殿が生じる。この溶液に溶けている Ni^{2+} の濃度を求めよ。ただし、硫化ニッケルの沈殿が生じて、硫化物イオンの濃度は変化しないものとする。硫化ニッケルの溶解度積は $K_{\text{sp}} = 3.0 \times 10^{-21}$ である。 《 $2.5 \times 10^{-15} \text{mol/L}$ 》

[問22] 難溶性塩である硫化ニッケル(NiS)を、あるpHの溶液の中に入れた。 H_2S の酸解離平衡定数は $K_{\text{a}} = 1.2 \times 10^{-21}$ であり、 NiS の溶解度積は $K_{\text{sp}} = 3.0 \times 10^{-21}$ として、つぎの値を求めよ。

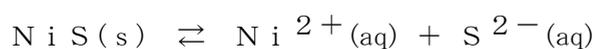
(a) 溶液中の Ni^{2+} 濃度が 0.10mol/L であった。この溶液のpHを求めよ。

(b) この溶液のpHが4.0 ($[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-4} \text{mol/L}$) であった。この溶液中の Ni^{2+} 濃度を求めよ。

(c) この溶液のpHが7.0 ($[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-7} \text{mol/L}$) であった。この溶液中の Ni^{2+} 濃度を求めよ。

《 1.20 , $1.58 \times 10^{-4} \text{mol/L}$, $1.58 \times 10^{-7} \text{mol/L}$ 》

[補足7] (a) 硫化ニッケルの解離平衡



$$K_{\text{sp}} = 3.0 \times 10^{-21}$$

で、溶液中の Ni^{2+} 濃度が 0.10 mol/L であることから、 $[\text{S}^{2-}] = 3.0 \times 10^{-20} \text{ mol/L}$ となる。

$\text{NiS} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{S}^{2-}$ であるから、 H_2S と S^{2-} の合計濃度も 0.10 mol/L となっているはずであるから、 $[\text{H}_2\text{S}] \doteq 0.10 \text{ mol/L}$ となる。

硫化水素の酸解離反応



$$K_{\text{a}} = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]}$$

から、 $[\text{H}^+]$ が計算できる。

(b) $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ であって、酸解離定数から

$$[\text{S}^{2-}] = 1.2 \times 10^{-13} [\text{H}_2\text{S}]$$

の関係を得る。溶解度積から $[\text{Ni}^{2+}]$ が計算できる。

(c) $[\text{S}^{2-}] = 1.2 \times 10^{-7} [\text{H}_2\text{S}]$ であることから、 $[\text{Ni}^{2+}]$ が計算できる。

[問23] 難溶性塩である硫化鉄(II) (FeS) を、ある pH の溶液の中に入れた。 H_2S の酸解離平衡定数は $K_{\text{a}} = 1.2 \times 10^{-21}$ であり、 FeS の溶解度積は $K_{\text{sp}} = 1.0 \times 10^{-19}$ である。

(a) 溶液中の Fe^{2+} 濃度が 0.10 mol/L であった。この溶液の pH を求めよ。

(b) この溶液の pH が 4.0 ($[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$) であった。この溶液中の Fe^{2+} 濃度を求めよ。

(c) この溶液の pH が 7.0 ($[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$) であった。この溶液中の Fe^{2+} 濃度を求めよ。

《 1.96, $9.13 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $9.13 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ 》

[問24] 難溶性塩である硫化アンチモン (Sb_2S_3) を、ある pH の溶液の中に入れた。 H_2S の酸解離平衡定数は $K_{\text{a}} = 1.2 \times 10^{-21}$ であり、 Sb_2S_3 の溶解度積は $K_{\text{sp}} = 2.9 \times 10^{-59}$ である。

(a) 溶液中の Sb^{3+} 濃度が 0.10 mol/L であった。この溶液の pH を求めよ。

(b) この溶液の pH が 4.0 ($[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$) であった。この溶液中の Sb^{3+} 濃度を求めよ。

(c) この溶液の pH が 7.0 ($[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$) であった。この溶液中の Sb^{3+} 濃度を求めよ。

《 1.45, $8.70 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, $2.18 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ 》

[補足8] 硫化アンチモン (Sb_2S_3) の場合には、

(a) Sb_2S_3 が溶解すると、 Sb^{3+} と S^{2-} は 2 : 3 の比率で生成する。生成する S^{2-} は 0.15 mol/L である。生成した S^{2-} は平衡反応によって H_2S に変化する。 $[\text{H}_2\text{S}] + [\text{S}^{2-}] = 0.15 \text{ mol/L}$ である。

(b) Sb_2S_3 が溶解すると、 Sb^{3+} と S^{2-} は 2 : 3 の比率で生成する。生成した S^{2-} は平衡反応によって H_2S に変化する。したがって、 $[\text{H}_2\text{S}] + [\text{S}^{2-}] = 1.5[\text{Sb}^{3+}]$ の関係がある。

(c) 同様に、 $[\text{H}_2\text{S}] + [\text{S}^{2-}] = 1.5[\text{Sb}^{3+}]$ の関係がある。