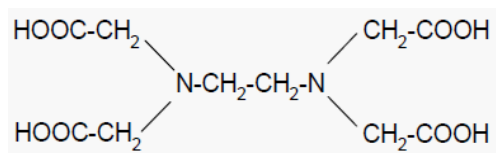




## 問題8. 錯化合物 (錯体)

エチレンジアミン四酢酸 (EDTA) は錯滴定において金属イオンを滴定する試薬として用いられる。

EDTAは4価の酸であり、 $H_4Y$ で示される。EDTAの構造は下のとおりである。



EDTAは水への溶解性が悪いので溶解性のよいナトリウム塩 ( $Na_2H_2Y$ ) として用いられることが多く、通常EDTAとは $H_2Y^{2-}$ のことを指す。EDTAは、ほとんどの金属イオン $M^{n+}$ と1:1で強く結合して錯体を形成する。

1. EDTA分子中のいくつの原子が錯形成の際に金属と結合することができるか?

正しい答えに印をつけなさい

2

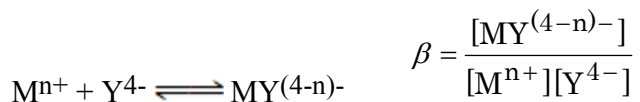
4

6

8

1.2 金属イオン $M^{2+}$ とEDTAが形成する錯体の構造を図示しなさい。

2.  $Y^{4-}$ 型のEDTAと金属イオン $M^{n+}$ との錯形成反応は大きな生成定数 (安定度定数)  $\beta$ をもつ。



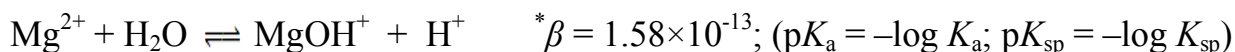
水溶液中では $Y^{4-}$ 型のEDTAと金属イオン $M^{n+}$ の錯形成反応のほかに、金属の水酸化物の形成や $H_2Y^{2-}$ の酸塩基平衡などの反応も同時に進行する。このような反応も考慮するために、条件付き生成定数  $\beta$  を計算に用いる。 $\beta$  は  $\beta$  を用いた次の式で定義される。

$$\beta = \beta \cdot \alpha_M^{n+} \cdot \alpha_Y^{4-}$$



$\alpha_Y^{4-}$  は Y 全体に占める  $Y^{4-}$  の割合 ( $\alpha_{Y^{4-}} = \frac{[Y^{4-}]}{[Y]^t}$ )、 $\alpha_M^{n+}$  は  $M^{n+}$  全体に占めるフリーの  $M^{n+}$  の割合 ( $\alpha_M^{n+} = \frac{[M]}{[M]^t}$ )、 $[Y]^t$ 、 $[M]^t$  はそれぞれ  $MY^{(4-n)-}$  を除いたあらゆる化学形態の Y、 $M^{n+}$  のそれぞれの濃度の合計である。H<sub>4</sub>Y の  $pK_{a1} = 2.00$ ,  $pK_{a2} = 2.67$ ,  $pK_{a3} = 6.16$ ,  $pK_{a4} = 10.26$  とし、 $H_5Y^+$  や  $H_6Y^{2+}$  の生成は無視する。

$$pK_{sp(Mg(OH)_2)} = 10.95, \log \beta_{MgY^{2-}} = 8.69$$



標準的な手順にしたがって、0.10 M MgCl<sub>2</sub>水溶液 1.00 mL と 0.10 M Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Y水溶液 1.00 mL とを混合した。調製した水溶液のpHはNH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>緩衝溶液によって10.26とした。

**2.1** H<sub>2</sub>Y<sup>2-</sup>の酸解離平衡とMg<sup>2+</sup>の単核の水酸化物の形成が水溶液中で起こると仮定したとき、pH = 10.26におけるMgY<sup>2-</sup>錯体の条件つき生成定数 ( $\beta$ ) を計算せよ。

**2.2** この実験においてMg(OH)<sub>2</sub>の沈殿は生じるか？正しい答えに印をつけなさい。



沈殿が生じる



沈殿は生じない

**3.** EDTAによって金属イオンを滴定するには、金属-EDTA錯体 ( $MY^{(4-n)-}$ ) の条件つき生成定数 ( $\beta$ ) が通常、 $\beta \geq 1.00 \times 10^8 \sim 1.00 \times 10^9$  程度と十分に大きくなければならない。分析試料中のMn<sup>2+</sup>とHg<sup>2+</sup>の濃度を定めるために、次の2つの実験を行った。

実験1: 0.040 M EDTA水溶液 25.00 mL を 20.00 mL の試料溶液に加え、pHを10.50に調整した。過剰のEDTAを適切な指示薬を用いて滴定すると、0.025 M Mg<sup>2+</sup>水溶液 12.00 mLを要した。

実験2: 1.400 g のKCNを20.00 mLの試料溶液に加え (溶解による水溶液の体積変化はないものとする)、0.040 M EDTA水溶液 25.00 mL を加えた。pH = 10.50の条件で過剰のEDTAを



滴定すると、0.025 M  $\text{Mg}^{2+}$ 水溶液20.00 mLを要した。

**3.1** 実験2において、水溶液中にKCNが存在する場合にEDTAによる滴定では $\text{Hg}^{2+}$ の濃度は決定できないことを示せ。(つまり、 $\text{Hg}^{2+}$ は $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$ の形でマスクされていることを示せ)

**3.2** 実験1および2で起こっている反応の化学反応式を書け。また、試料溶液中の $\text{Mn}^{2+}$ と $\text{Hg}^{2+}$ の濃度を求めよ。ただし、 $\log \beta_{\text{HgY}^{2-}} = 21.80$ ,  $\log \beta_{\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}} = 38.97$ ,  $\text{p}K_{\text{a}(\text{HCN})} = 9.35$  とする。

( $\text{Hg}^{2+}$ についての他の反応は無視せよ。 $\text{H}_4\text{Y}$ の $\text{p}K_{\text{a}}$ の値は問2で与えられている)

**4.** 多価の酸や塩基の滴定において、その酸解離定数の比が $1.00 \times 10^4$ を超える場合、1%未満の誤差範囲内で多段階滴定を行うことができる。実験誤差を許容される範囲内に収めるために、平衡定数が $1.00 \times 10^{-9}$ より大きい酸または塩基のみを滴定できる。終点を判定するためには、用いる指示薬のpH範囲が当量点 ( $\text{pH}_{\text{EP}}$ ) に近くなければならない。当量点とは、試料と滴定試薬が化学量論量反応した点のことである。標準的な手順にしたがって、0.20 M NaOH水溶液で 0.25 M  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ 水溶液 10.00 mLを滴定した。

**4.1** この滴定によって起こった反応の化学反応式を書け。

**4.2**  $\text{pH}_{\text{EP}}$ の値を計算せよ。

**4.3** 次の中から、上で行った滴定の指示薬として最も適切なものを選び、印をつけよ。

ブロモチモールブルー ( $\text{pH} = 7.60$ ), フェノールレッド ( $\text{pH} = 8.20$ ), フェノールフタレイン ( $\text{pH} = 9.00$ )

ブロモチモールブルー

フェノールレッド

フェノールフタレイン

**4.4** 滴定誤差  $q$  は実際に加えた滴定試薬の量と理論上当量点に達するのに必要な滴定試薬の量の差として定義され、次の式で表される



46<sup>th</sup> International Chemistry Olympiad  
Hanoi, Vietnam - 2014

Preparatory Problems

$$q = \frac{C_{\text{NaOH}}V_1 - C_{\text{NaOH}}V_2}{C_{\text{NaOH}}V_2} \times 100\% = \frac{V_1 - V_2}{V_2} \times 100\%$$

$C_{\text{NaOH}}$ はNaOHの濃度、 $V_1$ は終点までに滴下したNaOH水溶液の量、 $V_2$ は理論上の当量点に達するのに必要なNaOH水溶液の体積である。

終点におけるpHが7.60であったとき、消費されたNaOH水溶液の体積と滴定誤差を計算せよ。