

－ 初級者対象講座 －

化学反応と反応物質の量的関係

－ 初級者対象講座 －

野口 駿雄 ※)

8. キレート反応

キレート反応を述べる前に、化学または化学反応を理解するうえで、その基礎ともいうべき事柄を予備知識として知っておく必要があります。それらについて出来るだけ簡単に説明をします。

今まで述べてきましたイオン反応は、最外殻の電子が飛び出して（酸化）生じた陽イオン（+の電荷をもつ）と、他から入ってきて（還元）生じた陰イオン（-の電荷をもつ）とが、静電的に引き合って結合しています。このような反応とは異なり、キレート反応では、電子配置を中心に考える必要があります。

8.1 原子の電子配置¹⁾

原子は、中性子や正（+）の電荷を帯びた陽子などを含む原子核と、その周囲を一定の軌道を描いて周回している負（-）の電荷を帯びた電子によって構成されています。また原子は、陽子の数と電子の数は等しく中性を保ち、更に原子番号とも等しい関係（表1）にあります。

表1 電子配置の一例

元素名	元素記号	K殻	L殻	M殻	N殻	O殻	P殻	原子番号	=	陽子の数	=	電子の数
水素	H	1	・	・	・	・	・	1		1		1
ヘリウム	He	2	・	・	・	・	・	2		2		2
炭素	C	2	4	・	・	・	・	6		6		6
窒素	N	2	5	・	・	・	・	7		7		7
酸素	O	2	6	・	・	・	・	8		8		8
ナトリウム	Na	2	8	1	・	・	・	11		11		11
アルミニウム	Al	2	8	3	・	・	・	13		13		13
塩素	Cl	2	8	7	・	・	・	17		17		17
カリウム	K	2	8	8	1	・	・	19		19		19
...	・	・	・	・	・	・	・
...	・	・	・	・	・	・	・

注) 各原子の原子番号、陽子数及び電子数は同じ。

8.2 原子の質量数²⁾

原子核には、中性子と正（+）の電荷をもった陽子とが含まれていることを、前項で述べましたが、この中性子の数と陽子の数の和をその原子の質量数と言います。従って、全ての原子は異なる質量を持っています。しかし、いずれの原子の質量も非常に小さく（水素 ¹H の場合、 1.6735×10^{-24} g）、実用面で不便であります。故に、質量数12の炭素原子の質量を12としたとき、他の原子との相対質量を求めてそれを原子量としています。一般に、自然界ではごく微量ではありますが、同じ元素でも質量数の異なる原子が存在しています。このような、質量数の異なる原子を同位体と言います。例えば、図1に示しましたように、水素には一般的に言われている原子番号が1で陽子が1個の水素 ¹H^{注1)}【軽水素:プロチウム (99.985%)】、質量数が2で陽子が1個、

※) 本会会長・元近畿大学

－ 初級者対象講座 －

中性子が 1 個の重水素 ${}^2_1\text{H}$ 【ドューテリウム (0.015%)】および質量数が 3 で陽子が 1 個で中性子が 2 個の三重水素 ${}^3_1\text{H}$ 【トリチウム (ごく微量)】¹⁾ などがあります。以上、水素原子の同位体についてその存在率を示しましたが、他の原子についても自然界では、同位体がそれぞれ一定の比率で存在しています。故に、上記原子量は厳密には同位体の相対質量とその存在比から求められる各原子の平均相対質量も一定になり、これを原子量と言います²⁾。

注 1) 元素記号は、通常アルファベットの大文字 1 字または大文字に小文字を 1 字付けたローマ字で表されています。しかし、各原子について、原子番号や質量数も合わせて元素記号で表すときは、元素記号の左上に質量数 (陽子数 + 中性子数) を、左下に原子番号 (= 陽子数 = 電子数) を書きます。なお、上記本文中、水素記号 (H) の左の数字が上段と下段とで 1 行ずれています。1 行で上下に記入できないため 1 行ずらしました。実際は図 1 のように書きます。

質量数 →	1	${}^2_1\text{H}$	2	${}^3_1\text{H}$	3	${}^3_1\text{H}$
原子番号 →	1	H	1	H	1	H
和名 →	軽水素		重水素		三重水素	
(英名)	(プロチウム)		(ドューテリウム)		(トリチウム)	

図 1 水素同位体の元素記号表示と名称

8.3 原子の構造

原子の構造を図 2 に示します。原子は、原子核を中心としてその周囲を、負の電荷を持った電子が一定の幅を持った軌道を描いて運動をしています。図 2 及び表 1 で示しましたように、電子

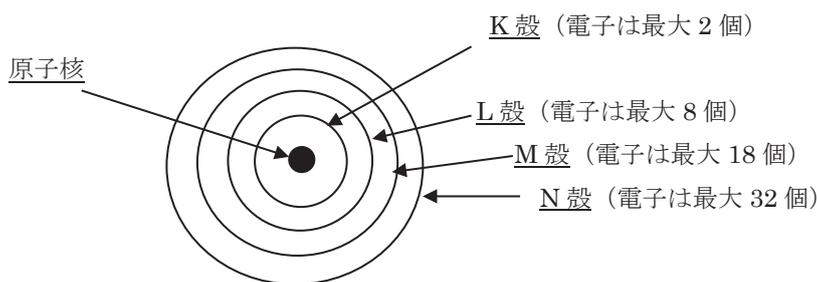


図 2 原子の構造図

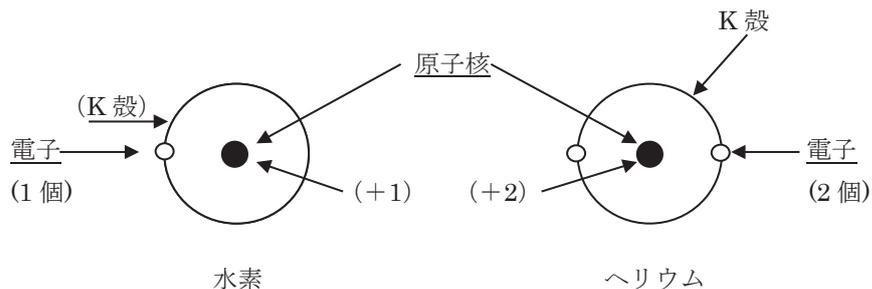


図 3 水素及びヘリウムの電子配置

－ 初級者対象講座 －

の軌道を電子殻と呼び、原子核に近い方からK殻、L殻、M殻、N殻・・・のように名前が付けられ、それぞれの電子殻には、電子の入ることが出来る最大数が決まっています。K殻には2個、L殻には8個、M殻には18個、N殻には32個・・・であります。例えば図3に示しましたように、水素はK殻のみで電子も1個です。酸素はK殻に2個、L殻に6個（表1）の電子が存在しています。参考のために、ナトリウム、窒素およびアルミニウムの電子配置を図4に示しました。最も外側の電子殻に存在する電子を価電子（または最外殻電子）と言います。

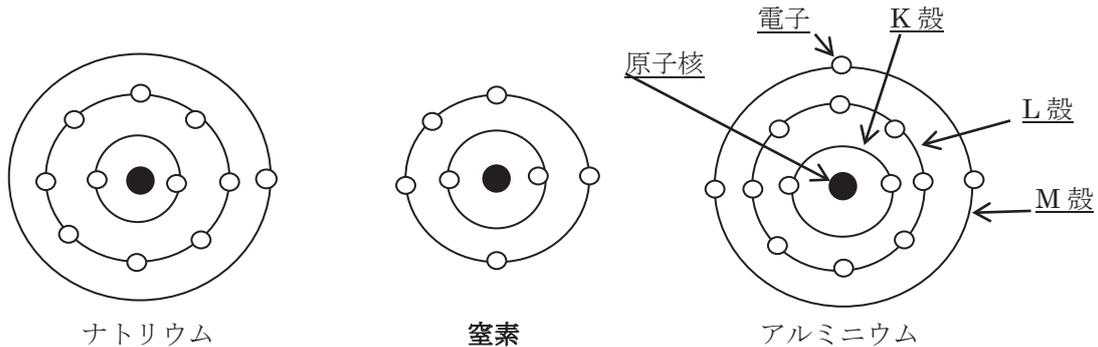


図4 各原子の電子配置

8.4 不対電子²⁾

原子は、それぞれ図4のように各電子軌道に決められた数の電子が存在しています。最外殻の電子軌道に存在している電子は価電子と言ひ、化学反応に大きく関与します。この電子は、2個が一組（電子対）になっているものと、単独（1個）で存在しているものがあります。この1個で存在している電子を、対をつくっていない電子と言う意味で不対電子と言います。この不対電子が、一つの原子に何個存在しているかにより、他の原子何個と結合するかが決まります。水素と窒素が反応してアンモニアの生じる化学式を図5に示しました。この場合、窒素は不対電子を3個もち、また水素は1個の不対電子をもっていますので、窒素のそれぞれの不対電子と水素の不対電子とで電子対をつくって共有し、結合します。

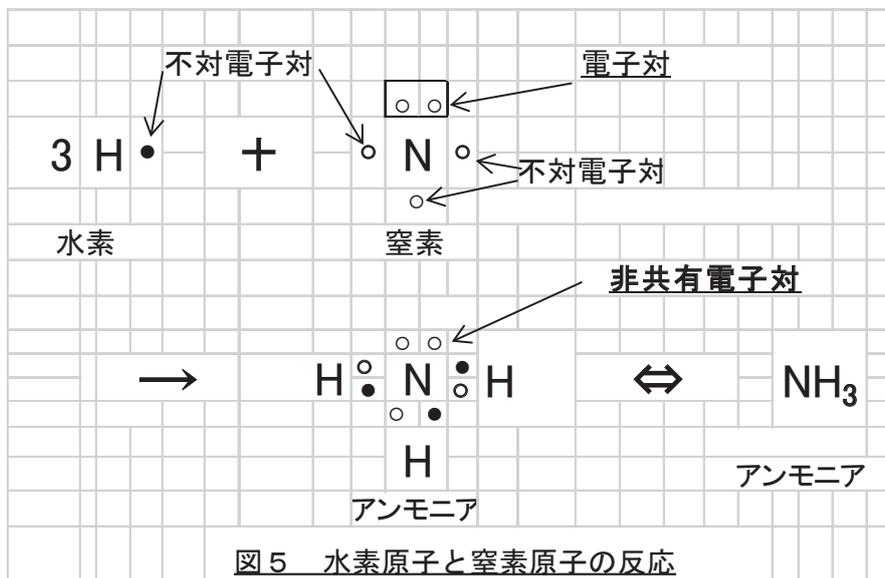


図5 水素原子と窒素原子の反応

－ 初級者対象講座 －

8.5 化学結合の種類²⁾

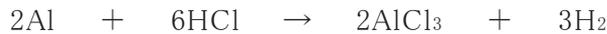
一般に存在する物質には、溶解してイオンになって結合したものや原子と分子が結びついたものなど数多く存在していますが、その結合形式には色々あります。その結びつきを化学結合と言います。以下に、色々な化学結合について簡単に解説します。

8.5.1 イオン結合¹⁾

原子は、前記のように原子核を中心としてその周囲に電子が配置されています。(図では平面になっていますが実際には立体的に配置されています) 原子核にある正の電荷を帯びた陽子と負の電荷を帯びた電子の数は等しく、電気的中性が保たれています。最外殻の電子が放出されるか、または最外殻に電子が入った場合、電気的に中性ではなくなります。そのようなとき、最外殻の電子軌道から何個電子が放出されたか、何個の電子が入ったかを、正の電荷 (+)、負の電荷 (-) で表したものをイオンと言います。例えば、2 個の電子が放出された場合は、元素記号の右肩に Cu^{2+} (銅 (II) イオン)、また、1 個の電子が入った場合は、元素記号の右肩に Cl^{-} (塩素イオン、1 個の場合は 1 を省く) のように表します。

例えば、アルミニウム原子は、最外殻の電子 3 個は放出されやすく、塩素原子の場合、最外殻の電子は 7 個で 1 個の電子を受け取りやすい性質があります。

アルミニウムを塩酸で溶解すると、次のような反応が起こります。



個々の反応について述べますと、2 原子の Al は 6 個の電子 (e^{-} を記号に使用します) を放出して溶解し、 2Al^{3+} になります。



6 分子の HCl は 6 個の電子を受け取り 6H^{+} が 3H_2 (水素ガス) となります。



そして生成したアルミニウムイオン (陽イオン) と塩化物イオン (陰イオン) とが静電的に引き合って塩化アルミニウムを生成します。



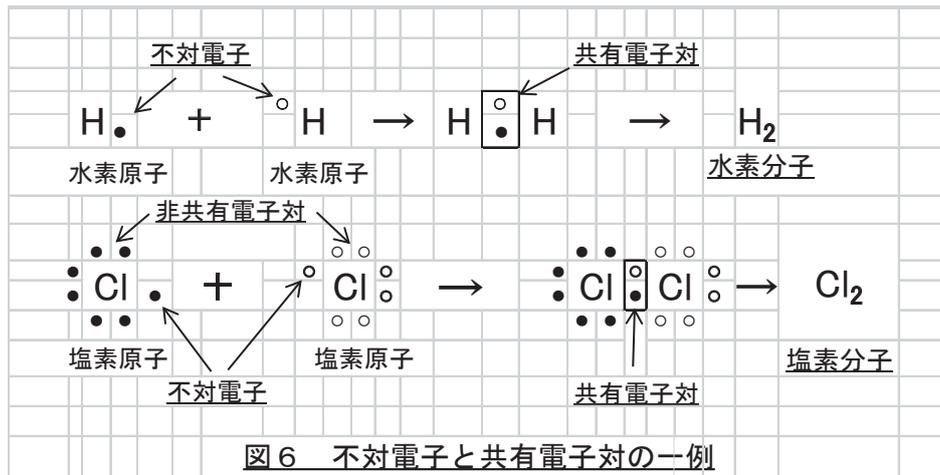
原子が電子を失うことを酸化と言い、逆に電子を得ることを還元と言います。上記の反応では、アルミニウム原子から 6 電子が放出されて 2 個のアルミニウムイオンになり、その 6 電子を水素イオンが受け取り 3 個の水素分子を生じます。このように酸化と還元は同時に起こります。

8.5.2 共有結合²⁾

一例として、水素原子が水素分子になるとき、水素原子は 1 個の対電子を持っているため、お互いの電子を共有して電子対を作ります (図 6)。また、塩素原子が塩素分子になる場合も図 6 に示しましたように、お互いの 1 個の対電子を共有して共有電子対を作って塩素分子になります。このように、お互いに出し合った電子で電子対をつくって結合することを共有結合と言います。

(但し、図中の黒丸 [●] と白丸 [○] は、電子を意味し、2 つの原子の電子を見分けやすくするために色を変えて示しました。電子そのものに原子による差はありません)

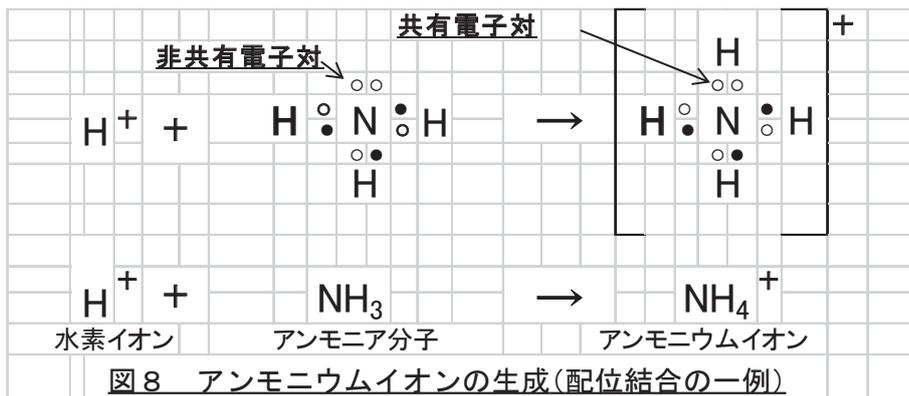
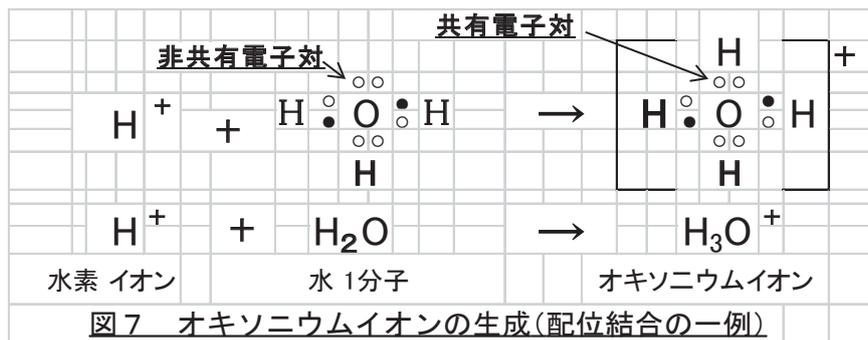
－ 初級者対象講座 －



8.5.3 配位結合²⁾

結合に関与する電子対が、どのような状態で提供されるかにより共有結合か配位結合かが決まります。共有結合の場合は、8.5.2項で述べましたように、結合する両原子から1個ずつ電子を出し合って電子対を作り、両方の原子を結合します。これに対して、結合に関係する電子対が一方の原子（又は分子）からだけ供給されている場合があります。このような結合を配位結合又は供与結合と言います。

一例として、オキソニウムイオン (H_3O^+)^{注2)}は水 (H_2O) (図7) に、アンモニウムイオン (NH_4^+) はアンモニア (図8) に、それぞれ1つの水素イオン（イオンになっているため、電子は放出されてありません）が配位結合しています。例えば、アンモニア分子に水素イオンが配位結合する場合、図8で示しましたように、窒素の非共有電子対が水素イオンとの結合に関与して配位結合します。配位結合と共有結合とでは、生成過程が異なりますが、生成したものは共有結合と同じ性質を示します。



－ 初級者対象講座 －

注2) 水素原子は、原子核と電子1個で構成されています。電子が飛び出し原子核のみになると水溶液中で存在し難くなるため、水溶液中では水分子と結合して H_3O^+ (オキソニウムイオン) として存在しています。しかし、一般には、略して H^+ の記号で表されています。



8.6 錯イオン^{3), 4)}

非共有電子対をもったアンモニア (NH_3)、水 (H_2O)、塩化物イオン (Cl^-) などのように、金属イオンに配位することのできる分子やイオンを配位子と言い、更に一つの配位子に一つの電子供与体をもったものを一配位子、二つ以上の場合を多配位子と言います。

金属イオンに一配位子の数個が配位結合してできた化合物を錯塩または錯イオンと言います。

また、配位子 (一つの分子) が二つ以上の電子供与体をもち金属に配位しているものを、一配位子による配位化合物と区別して、キレートまたはキレート化合物 (立体的には金属原子を中心に環状構造をしている) と言います。キレート化合物を生成する多配位子をキレート試薬と言います。これらには非共有電子対をもつ窒素原子を含む脂肪族アミンがあります。図9にその数例を示します。もともと、キレートとは、ギリシャ語の「蟹 (カニ) のハサミ」を意味し、金属イオンが例えば EDTA-2Na 塩と反応した場合、平面的に見ると金属イオンをカニのハサミで両側からつかんでいるような形になるからです。殆どのキレート化合物は金属を中心とした立体構造をしています。硫酸電解液中の溶存アルミニウムの定量に EDTA-2Na 塩が用いられています。EDTA (図9④) は水に難溶性の為、2個のカルボキシル基 ($-COOH$) の水素が Na に置き換わった EDTA-2Na 塩 (図9⑤) が用いられています。これは、金属イオンと 1:1 で反応します。

① エチレンジアミン	:	$H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$			
② ジエチレントリアミン	:	HN	$\begin{array}{l} \diagup CH_2-CH_2-NH_2 \\ \diagdown CH_2-CH_2-NH_2 \end{array}$		
③ トリアミノエチルアミン	:	N	$\begin{array}{l} \diagup CH_2-CH_2-NH_2 \\ \diagdown CH_2-CH_2-NH_2 \end{array}$		
④ エチレンジアミン 四酢酸 (EDTA)	:	HOOC-H ₂ C	$\begin{array}{l} \diagup N-CH_2-CH_2-N \\ \diagdown \end{array}$	$\begin{array}{l} \diagdown CH_2-COOH \\ \diagup \end{array}$	
⑤ エチレンジアミン 四酢酸・二ナトリウム塩 (EDTA-2Na)	:	HOOC-H ₂ C NaOOC-H ₂ C	$\begin{array}{l} \diagup N-CH_2-CH_2-N \\ \diagdown \end{array}$	$\begin{array}{l} \diagdown CH_2-COOH \\ \diagup CH_2-COONa \end{array}$	

図9 アミン系キレート試薬の一例

図10に、金属イオンに一配位子 (アンモニア分子) の4個が配位結合してできた化合物 (錯イオンまたは金属錯塩) の一例を示しました。また、図11には、二配位子を持ったアミン類、例えばエチレンジアミン (図9①) が2分子配位した場合を例示しました。なお、図中 $-CH_2-CH_2-$ は略して R で表しています。

－ 初級者対象講座 －

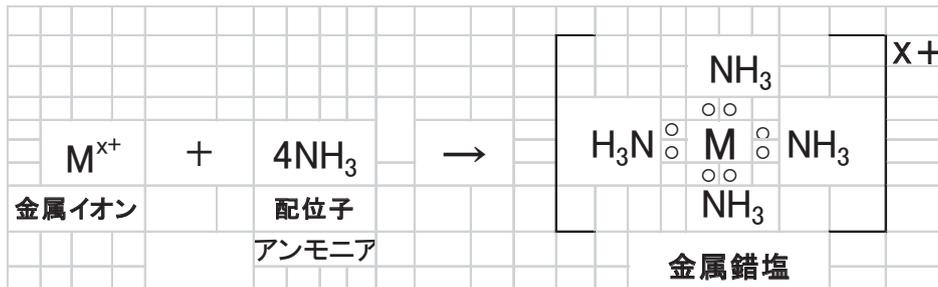


図 1 0 金属錯塩

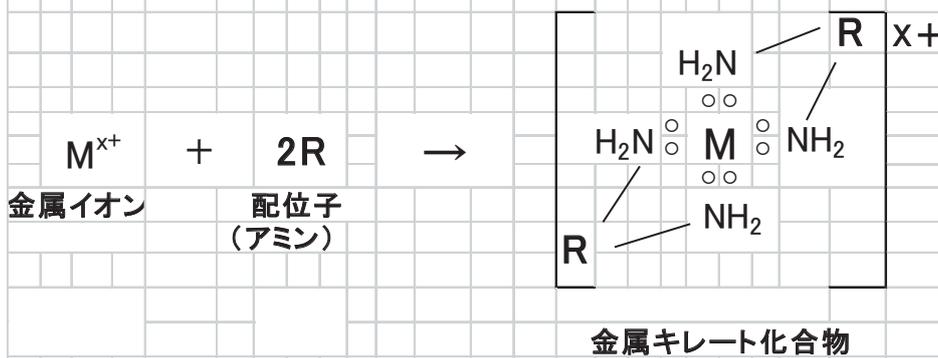


図 1 1 金属キレート化合物

9. 滴定を行う際の注意

滴定を行う上での注意事項について本講座の冒頭で述べるべきでしたが、書き漏らしましたので箇条書きにして以下に示しました。現場の技術者の方に参考にして頂けたらと考えています。

初めて濃度の分からない水酸化ナトリウムの溶液を、塩酸などの標準溶液で滴定する場合は、次のように予備実験を行い、おおよその終点を求めてから正確な滴定操作を行います。

- 1) 水酸化ナトリウム溶液（試料溶液）をメスシリンダーなどで約 10ml を採取。
- 2) 指示薬を加え、おおよその塩酸（例えば 1mol/L）の消費量（ml）を求める。
- 3) 試料溶液が濃い場合は希釈する^{注3)}。
- 4) 試料溶液が薄い場合は、標準溶液の濃度を 1/5、1/10、1/50 等に希釈して滴定する。
- 5) なお、指示薬の種類によっては、薄い標準溶液を用いた場合、終点で鋭敏に変色しない場合があるので注意をする。
- 6) おおよその滴定量が推測出来た後、正しく、試料溶液の一定量をコニカルビーカ等に採取して滴定する。
- 7) 25ml のビュレットを使用している場合は試料溶液 10ml をホールピペットで採取し、50ml のビュレットを使用している場合は 25ml のホールピペットを用いて試料溶液を採取する^{注4)}。
- 8) メニスカスを目盛りに合わせよう場合および滴定操作後の目盛の読み取り時の注意

最初、ビュレットに標準溶液を入れたとき、0 目盛りにメニスカス（液面の湾曲部分）を合わせる場合は数秒、また、滴定の終点で滴定量を読み取る場合、厳密には約 20 秒～ 30 秒経ってから読み取る^{注5)} のが一般的です。ピペットから溶液を輩出する場合、内容積にもよりますが一度輩出して後、約 10 ～ 15 秒経過してから先端の残液を所定の方法により排出します。

－ 初級者対象講座 －

(注3) この場合は一例として、塩酸標準溶液の濃度を 1mol/L にしましたが、一般には 0.1mol/L の溶液が使用されます。試料溶液が濃い場合は、ホールピペット、メスフラスコなどの測容器具を使用して、正しく一定容積に希釈します。また、おおよその量を採取して希釈した場合は、他の標準溶液で標定を行います。

(注4) 一般には、25ml のビュレットを用いる場合は 10ml のホールピペットを、50ml のビュレットを用いる場合は、25ml のホールピペットを用いて試料溶液を採取します。25ml のビュレットでは、終点が 15ml ～ 20ml 位に、また 50ml のビュレットでは 30ml 前後の滴定量になるようにするためです。これは、試料溶液の濃度が少し薄い場合でも、また少し濃い場合でも、標準溶液の滴定量が極端に少なくなることや極端に多くなり一回の滴定で終点が得られなくなることを防ぐためです。
更に、滴定量が少ない場合と多い場合、例えば滴定量が 5ml のとき、一滴 (0.05ml) の滴定誤差を生じた場合と、滴定量が 25ml のとき、1 滴の滴定誤差を生じた場合とでは、その誤差の占める割合は大きく異なるためです。

(注5) 厳密には、ビュレットの内壁に付着した溶液が全てメニスカスの所まで流れ落ちる時間を考慮するためです。滴定量により、標線迄流れ落ちる時間が異なりますので、滴定量が多い時は長い時間を要し、少ない時は短時間で済むため、これらを考慮して滴定値を読む必要があります。

次に、滴定した結果は、下記計算法により計算します。

単位容積中 (1ml または 1L) の試料物質 (以下 B 物質) の量 (mg または g) の求め方

1mol/L A 標準溶液 1ml と反応する B 物質の量を、B 物質の分子量より計算。

1mol/L A 標準溶液 1ml ≡ Xmg の B 物質

1mol/L A 標準溶液のファクター (f) が 1 でない場合、f を X に掛けます。

1mol/L A 標準溶液 1ml ≡ (X × f) mg の B 物質

1mol/L A 標準溶液 1L ≡ (X × f) g の B 物質

例えば、A 標準溶液を塩酸標準溶液とした場合は、B 物質を水酸化ナトリウムに、また、A 標準溶液を水酸化ナトリウム標準溶液とした場合は、B 物質を硫酸に置き換えて計算することが出来ます。

(以上を持ちまして本講座を終了致します。)

参考資料

- 1) 鈴木泰二, 凶祥ガッケン・エリア教科事典 11 化学, p349 (1977 年) 株式会社学習研究社
- 2) 坪村宏, 斎藤烈, 山本隆一 他 11 名 高等学校 化学Ⅱ(平成 16 年) 株式会社新興出版社啓林館
- 3) 上野景平, キレート滴定法 p1 (昭和 37 年) 株式会社南江堂
- 4) 高中順一, 分析化学 p251 (昭和 43 年) 株式会社廣川書店