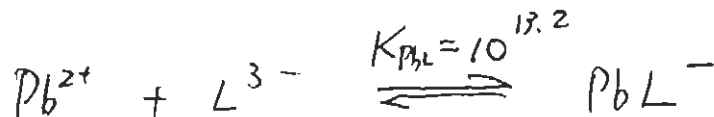
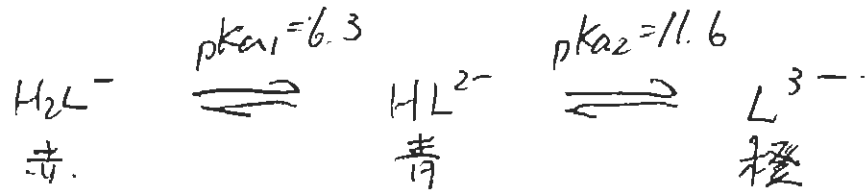
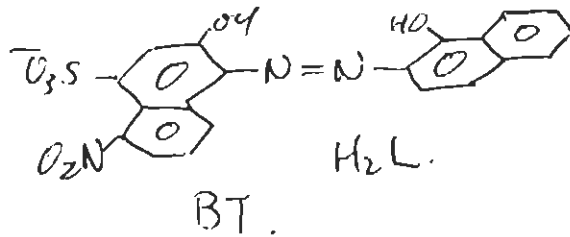
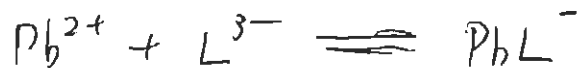


第9回 クイズ

(N) pH vs pM ダイアグラム



① $pH > pK_{a2}$ で考える仮定は.



$$K_{PbL} = \frac{[PbL^-]}{[Pb^{2+}][L^{3-}]} = 10^{13.2} \text{ (in 50\% dioxane)}$$

変色域では $[PbL^-] = [L^{3-}]$

$$\therefore [Pb^{2+}] = \frac{1}{K_{PbL}}$$

$$\therefore pPb = \log K_{PbL} = 13.2 \text{ (}\Rightarrow \text{図中①の線)}$$

② $pK_{a1} < pH < pK_{a2}$ では.



本反応の平衡定数 K は,

$$K = \frac{[PbL][H^+]}{[Pb][HL]} = K_{PbL} \cdot K_{a2}$$

変色域では $[PbL] = [HL]$

$$\therefore \frac{[H^+]}{[Pb]} = K_{PbL} \cdot K_{a2}$$

$$\therefore pPb = pH + \log K_{PbL} - pK_{a2} \quad (\Rightarrow \textcircled{2} \text{の線})$$

③ $pH < pK_{a1}$ では.



平衡定数 K

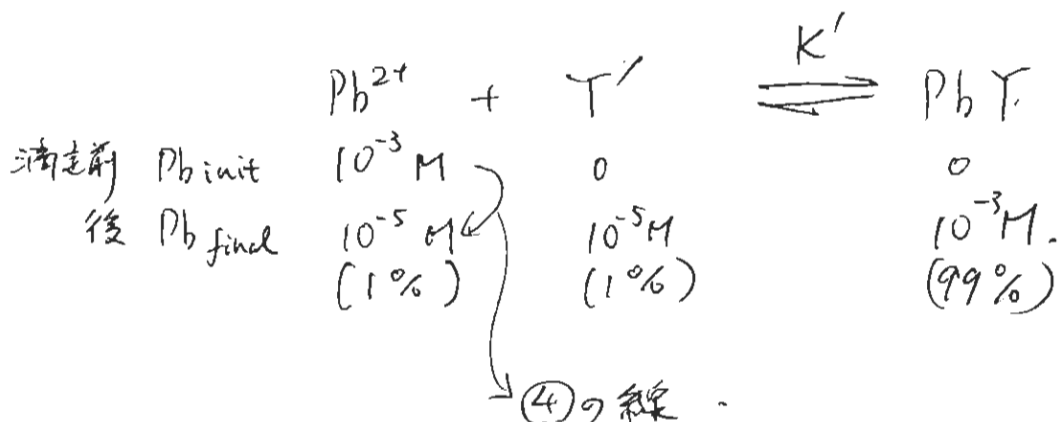
$$K = \frac{[PbL][H^+]^2}{[Pb][H_2L]} = K_{PbL} \cdot K_{a1} \cdot K_{a2}$$

変色域では $[PbL] = [H_2L]$

$$\therefore \frac{[H^+]^2}{[Pb]} = K_{PbL} \cdot K_{a1} \cdot K_{a2}$$

$$\therefore pPb = 2pH + \log K_{PbL} - pK_{a1} - pK_{a2} \quad (\Rightarrow \textcircled{3} \text{の線})$$

④ 誤差条件.



⑤ EDTAの副反応 (フットネーション)

$$\text{④より} \quad K' \geq \frac{10^{-3}}{10^{-5} \cdot 10^{-5}} = 10^7 \text{ M}^{-1}$$

主反応



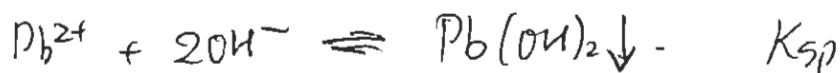
$$K = \frac{[\text{PbY}]}{[\text{Pb}][\text{Y}]} = 10^{18.0} \text{ M}^{-1}$$

$$\text{今} \quad K' = \frac{K}{\alpha_Y} \quad \text{より}$$

$$\alpha_Y = \frac{K}{K'} \leq 10^{11.0}$$

$$\therefore \text{pH} \geq 3.0 \quad \leftarrow (\text{テキスト, 図 3.13より})$$

⑥ Pb^{2+} の加水分解



$$K_{sp} = [\text{Pb}][\text{OH}]^2 = 4 \times 10^{-15} \quad \left(\begin{array}{l} \text{分析化学反応の基礎} \\ \text{初版のデータ} \\ \Rightarrow \text{⑪を参照のこと} \end{array} \right)$$

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ より}$$

$$K_{sp} = [\text{Pb}] \cdot K_w^2 \cdot [\text{H}^+]^{-2}$$

$$\therefore \text{pPb} = 2\text{pH} - \log K_{sp} + 2\log K_w$$

$$\text{pPb}_{\text{limit}} = 3 \text{ 以上, } \text{pH} = 8.3 \text{ 以下}$$

$$\therefore \text{pH} \leq 8.3 \text{ では } \text{Pb}(\text{OH})_2 \text{ が生成しない}$$

以上 ①～⑥の中から.

・ 明瞭な変色反応 ($pK_{a1} < pH < pK_{a2}$ にあたる ② の反応)

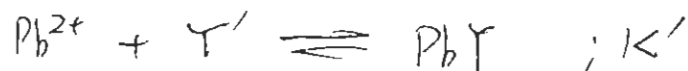
・ $Pb(OH)_2$ の生成しない pH 領域 (⑥)

を考慮し、滴定可能な pH 領域を

$$6.3 < pH < 8.3 \quad (\text{⑦の範囲})$$

が求まる。

(2) $6.3 < pH < 8.3$ の中から代表的 pH を選ぶ。



K' を求め、 $[Pb^{2+}]$ を求める。

例えば、

$$pH = 6.3 \text{ とき } \Rightarrow \alpha_Y = 4.5 \quad (\text{図 3.13 より})$$

$$\therefore K' = \frac{K}{\alpha_Y} = 10^{13.5}$$

当量点では、 $[Pb] = [Y']$ (= α とする)。

$$\therefore K' = \frac{[PbY]}{[Pb][Y']} = \frac{10^{-3}}{\alpha^2}$$

$$\therefore \alpha = \sqrt{\frac{10^{-3}}{K'}} = 10^{-8.25}$$

$$\therefore pPb = 8.25$$

② の線より上にあり、変色が認められる。(⑧の線)

又, pH 7.0 じゃ, $\alpha_Y = 10^{3.5}$

$\therefore K' = 10^{14.5} \text{ M}^{-1}$

同様にして,

$K = 10^{-8.75} \text{ M}^{-1}$

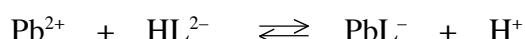
$\therefore \text{pPb} = 8.75$. 可なり (8')

さらに pH 8.3 じゃ $\alpha_Y = 10^{2.0}$ じゃ,

$\text{pPb} = 9.5$ じゃ 不可 (8'')

クイズ9 解答コメント

練習問題としての解は以上でよいとする．実際のキレート滴定系を組むに当たってまず注意すべきは(2)の検算が必要である点である．変色域や加水分解を考慮しただけでは不十分であることが解った．pH 8.3 で滴定不可となったのは、指示薬 HL^{2-} と Pb^{2+} との錯形成平衡



が高 pH 側では右にずれるためである．これに対し、一方の主反応



はそれほど平衡が移動しなかったためである．(2)の検算は結局式⑨による．

$$\text{pM} = (\log K_{\text{PbY}} - \log \alpha_{\text{Y}} + 3)/2 \quad \text{⑨}$$

これを考えれば⑩の範囲が妥当となる．

また pH6.3 で滴定しても、終点で $[\text{H}_2\text{L}^{-}] = [\text{HL}^{2-}]$ となり、色の変化は明瞭ではない．

最後に、加水分解はキレート滴定系でしばしば問題となる．今回使用した K_{sp} 値は旧版のもので、改訂版掲載の値 (1.1×10^{-20}) を使用した場合、pH 6.3 でもはじめから $\text{Pb}(\text{OH})_2$ が生成していることとなる (⑪のライン)．これを描いて、不可、と判断したレポートが多いが、もちろん正解である．このような場合一般的には補助錯形成剤を使用して金属イオンの加水分解を防止するが、 Pb^{2+} の場合逆滴定や Mg-EDTA による置換滴定を行うのが便利である．

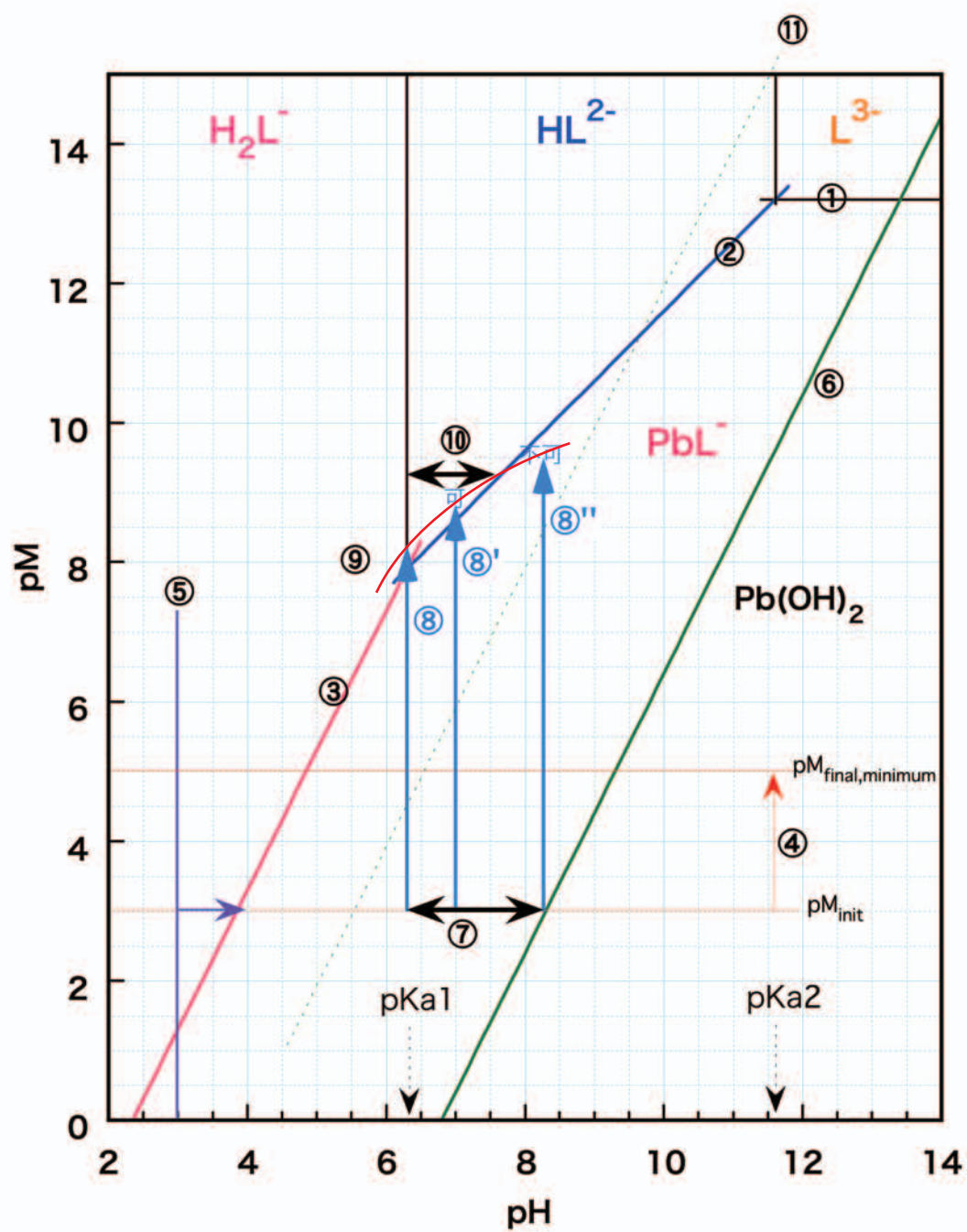


図 BT指示薬とEDTAを用いる Pb(II) の滴定