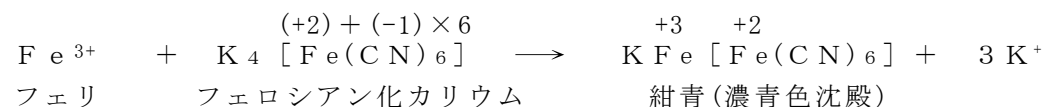


実験 補足解説

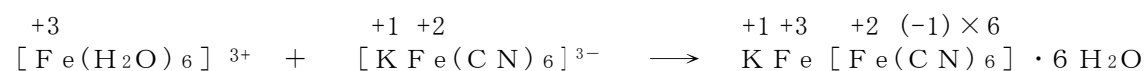
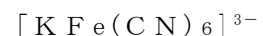
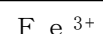
紺青（濃青色沈殿）について

Fe³⁺ に、ヘキサシアノ鉄(II)酸カリウム K₄[Fe(CN)₆] 水溶液を加えると、濃青色沈殿（紺青）を生じる。

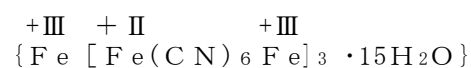


本来『配位水と他の配位子の入れ替わり』で考えなければいけない。

化学反応式では正確には表すことができないが、実際に近い式を参考までに示すと



実際の紺青の構造単位は、



この構造単位の中には、K⁺は存在していない。
……紺青にはK⁺は含まれていない。

つまり

$\begin{array}{ccc} +\text{III} & +\text{II} & +\text{III} \\ \{\text{Fe} [\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{Fe}]_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}\} \end{array}$ が紺青の構造単位であり、 $\text{KFe} [\text{Fe}(\text{CN})_6]$ は便宜的な表し方である。

アンミン錯塩 (ammine complex salt)

金属イオンにアンモニアNH₃が配位した錯塩をいう。

アンモニア錯塩ともいうが、配位子としてのNH₃をアンミンとよび、アンミン錯塩というのが普通である。

一般に金属の塩類は、水溶液中では水分子が金属イオンに配位したアクア錯イオンとなっており、この水をアンモニアで置換したものがアンミン錯イオンである。

一般に遷移金属のアンミン錯塩は、塩の水溶液にアンモニアを反応させてつくられる。しかし非遷移元素の場合には、塩の水溶液中でアンモニアを反応させても、反応しないか、水酸化物を沈殿するなどして得られないことが多い。

したがって、ハロゲン化物固体に乾燥したアンモニアを通ずるか、液体アンモニアを作用させるなどしてつくられる。

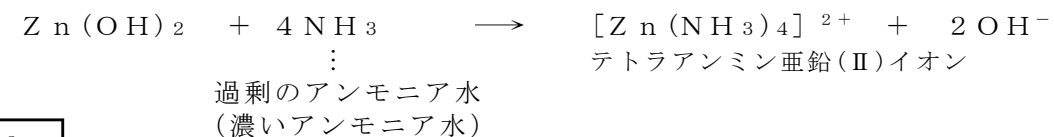
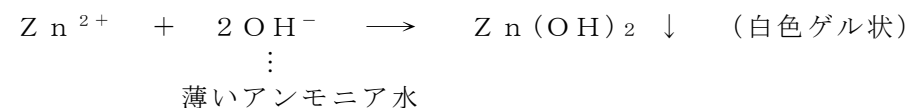
遷移金属のアンミン錯塩は、一般にアクア錯塩より安定であるが、反対に非遷移金属の塩ではきわめて不安定であり、水で加水分解してしまうことが多い。

たとえばコバルト(III)、クロム(III)、白金(IV)などのヘキサアンミン塩では、200℃に熱してもアンモニアを失わず、水酸化ナトリウム水溶液、濃硫酸中でも熱しない限り分解しない。アルミニウム、マグネシウム、カルシウムなどのアンミン錯塩は、水に溶かしただけで分解する。コバルト(II)、鉄(III)、銅(II)などのアンミン錯塩は、希酸、希アルカリで分解する。遷移金属のアンミン錯塩には有色のものが多く、非遷移金属のアンミン錯塩はすべて無色である。

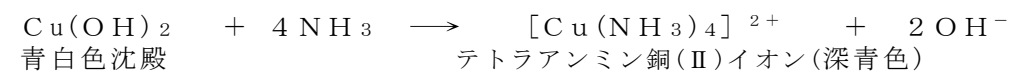
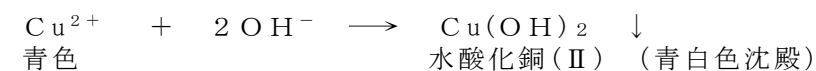
〔Zn²⁺、Cu²⁺、Ag⁺などのアンミン錯塩(錯体)は、塩の水溶液にアンモニアを反応させてつくられる。〕



6 mol/l -NH₃水……はじめ白色ゲル状沈殿が生成するが、更に加えていくと沈殿は溶解する。

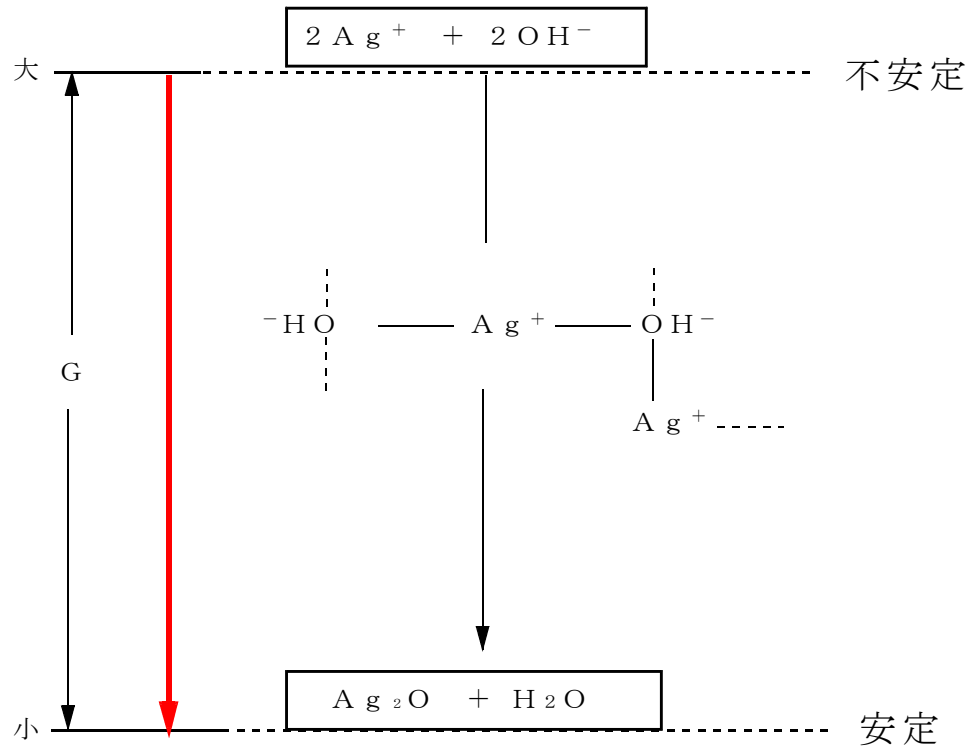


6 mol/l -NH₃水
Cu²⁺ 銅(II)イオンを含む水溶液に、少量のアンモニア水を加えると、青白色沈殿を生じが、更に加えていくと沈殿は溶解する。



Q Ag_2O に、 2 mol/l NaOH 水溶液をさらに少しずつ加えても変化しないのはなぜですか？

A Ag_2O は、 2 mol/l NaOH 水溶液中でも安定して存在できるからです。



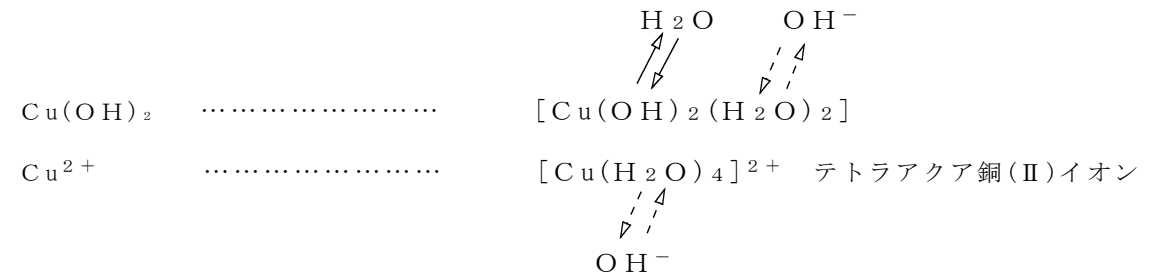
G (自由エネルギー) は、大→小 (減少)、よって $\Delta G < 0$
 $\Delta G < 0$ …… 発エルゴン反応・自発反応 (エネルギーの供給なしで進む反応)

Q $\text{Cu}(\text{OH})_2$ に、 2 mol/l NaOH 水溶液をさらに少しずつ加えても変化しないのはなぜですか？

A $\text{Cu}(\text{OH})_2$ は、アルカリ性水溶液中で安定して存在できるからです。

配位子の入れ替わりとエネルギーで理解して下さい。

水溶液中の配位子濃度が影響する。



$\text{Cu}(\text{OH})_2$ は、アルカリ性水溶液中で安定して存在できる。

$\text{Cu}(\text{OH})_2$ が存在できる pH範囲 ($[\text{OH}^-]$ の濃度中) は広いので、アルカリ性水溶液中で…の表現になる。(実験では、 2 mol/l NaOH 水溶液をいくら加えたとしても、水溶液濃度は 2 mol/l 以上にはなりません…。水溶液の濃度と溶液中の物質を混同しないように！)。

アルカリ性水溶液中では、配位子 H_2O と OH^- の入れ替わりはないから、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ のままである。

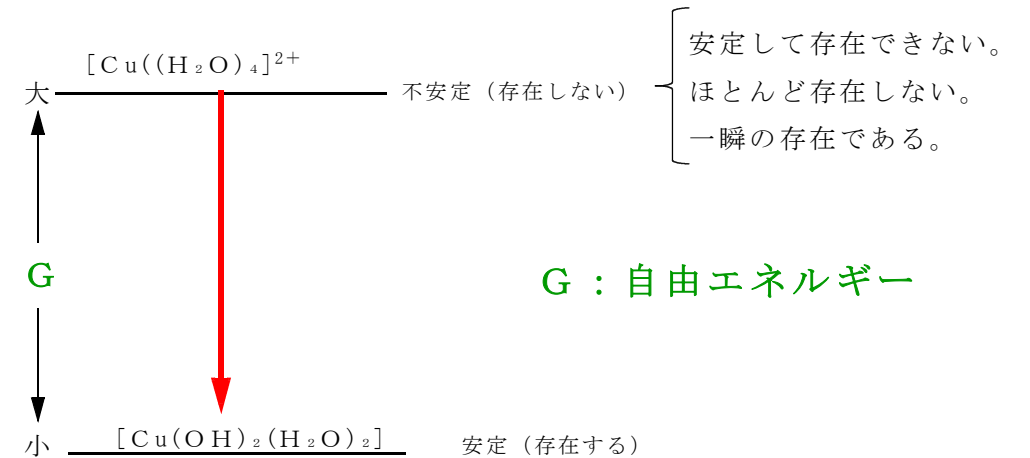
【上記の説明における注意事項】

配位子の入れ替わりは、一瞬一瞬、何度も何度も行われている。(固定したものではない) 錯体 (の基本構造) の存在 (状態) は、錯体の存在確率として理解すること！

先日、錯(体)平衡を学習しましたね。そうです。
見かけ上変化がなくても、止まっているのではないのです。

$[\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ の実態は **巨大分子錯体** ですが、一応 銅イオンに配位子の H_2O と OH^- 合わせて計4個の、4配位した錯体を例にエネルギー図を示した。

【アルカリ性水溶液中での **エネルギー図**】



G : 自由エネルギー

G は、大→小 (減少) $\therefore \Delta G < 0$
 $\Delta G < 0$ …… 発エルゴン反応・自発反応 (エネルギーの供給なしで進む反応)

