

水溶液における metal-ligand 錯形成反応の熱力学的関係について

田村 勝利*

The Thermodynamics of the Metal-ligand Complex Formation in Aqueous Solutions

Katsutoshi Tamura

The thermodynamic relations of chemical equilibrium of the multi-steps reactions in aqueous solutions are roughly summarized for calorimetric measurements of the reactions of metal-ligand complex formation.

Two types of the computational analysis of enthalpy measurements are introduced, the one calculates the enthalpies by using the known equilibrium constants come from the other measurements and the other simultaneously obtains the enthalpies and the equilibrium constants. A few types of calorimeters which have ever used are introduced and the titration calorimeter is favourable because of the needs of many successive data for the enthalpy measurements of the reactions of metal-ligand complex formation.

はじめに

化学反応に関する熱力学的関数、自由エネルギー ΔG 、エンタルピー ΔH 、エントロピー ΔS を求めるためには（温度をきめれば）通常ふたつの異った実験が必要であって、それから得られた情報を組合せて解かなければならない。

現在わが国においては、水溶液における ligand-metal 錯体形成の反応の熱力学的関数の情報への寄与は錯形成の平衡定数 K にかたよっているきらいがあり、 ΔG の評価であって反応熱 ΔH もその延長としての平衡定数の温度変化から得ていることが多い。外国においては熱量を直接測定しているグループが Christensen らかなりあり、最近数年間でかなり量の報告がある。Christensen らによる ligand-metal 錯形成のデータ集^{1),2)}の初版と改定2版を比較してみると、特にこの数年間で直接測定による ΔH の情報が増えていることがわかる。

平衡反応を取扱うとき、 ΔG は平衡定数 K を測定することから得られる。そして平衡定数の温度による変化を更に測定すれば熱力学の関係式から ΔH は得られるし、更に精度よく温度による変化が得られていると反応の ΔC_p すら熱力学の式から得ることができる。これにたいし、反応の ΔH を直接熱量計で測定する場合、熱量計で

得られた熱量はかんたんな機構の反応（関与する平衡定数がひとつとか）は別として metal-ligand 錯体形成反応のようにいくつかの平衡定数が関与しては、他の実験から平衡定数の情報を得た上でないと、反応の ΔH は容易には得られない。こういうことが錯形成のエンタルピー変化 ΔH の直接測定にためらいを感じさせるのだと思われる。そこで錯形成熱の直接測定へためらう足をすずめようと熱力学の実際的な関係式をみなおしてみた。

1. 錯体形成反応の熱力学的関係式

1.1 aquo 錯体

ひとくちに complex といっても、metal-ligand complex あるいは chelate complex は molecular complex とか C.T. complex（電荷移動錯体）などかなり様子が異なる。つまり後者は溶媒和効果の少ない溶媒を選んで、その溶媒中で反応を考えれば、



と化学平衡を考えることができ、錯体形成の平衡定数はもとより、その特殊な相互作用のエンタルピーを割合かんたんに評価することができる³⁾。溶媒のはたす役割をほとんどなくすことは可能な様に思われる。

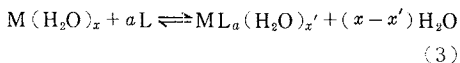
それに反して、前者の metal-ligand complex の形成に関しては、通常水溶液内の反応が多く、たとえ有機溶媒を用いたとしても aprotic 溶媒であって、金属イオンに対する溶媒和は必然である。水溶液内で、注目する金属イオン M と ligand イオン L のみで単に、

* 大阪市立大学理学部化学教室：大阪市住吉区杉本町
Katsutoshi Tamura: Faculty of Science, Osaka City University, Sugimoto-cho Sumiyoshi-ku, Osaka, 558 Japan



と平衡式をかけない。水溶液中では金属イオンは水和しているというよりは aquo complex といわれる $M(H_2O)_x$ を形成して裸のイオンは存在せず、その aquo complex も水が ligand として酸素原子の lone pair を金属イオンに配位し、水分子の数が金属イオンに特有なはっきりした値を持つものから、単に静電的に結合しているわりにゆるやかなものまでである。しかも aquo complex が他の complex と異なり ligand が溶媒であるため、配位水分子の数を定量的にきめることが困難であるという制限までついている。

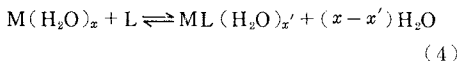
したがって現実には水溶液中で錯形成を考えたときは、



であることを頭においておかなければならない。錯形成反応とは実際には配位子交換反応であるということであり、それは水が関与しないような aprotic 溶媒の場合でも溶媒を配位子として考えなければならない。時に錯形成反応熱を直接測定しようとするものにとっては、この aquo complex の存在は重要であって、その金属イオンにとって配位子交換反応の零点に対応するものである。

1.2 平衡定数とイオン強度

まずこの aquo complex をもとにして配位子交換反応の平衡を考える。いまとりあえず aquo complex を作っている配位子としての水分子の数はその金属イオンの通常の配位数と同じと考える。いま交換される新しい配位子 L は一般にひとつ以上のいくつかの水分子と交換するので配位子がひとつ交換すると



となるが、通常は配位子 L はイオンの場合が多く、L の dehydration に関する平衡も考えなければならない。しかし、話をかんたんにするために L を単座配位子で完全に解離していると考え、ひとつだけ配位している水と交換するとすれば (4) 式において x' は $x-1$ となって、この時の平衡定数 K° は次のようになる。

$$K^\circ = \frac{a_{ML} \cdot a_{H_2O}}{a_M \cdot a_L} \quad (5)$$

ここで a_{ML} , a_M , a_L , a_{H_2O} はそれぞれ化学種 $ML(H_2O)_{x-1}$, $M(H_2O)_x$, L, 溶媒の水の活量である。ところが、上式 (5) の右辺の水の活量は水溶液を考えている以上、よほど濃厚溶液でないかぎり一定とみなし得るので、

$$\beta^\circ = K^\circ / a_{H_2O} = \frac{a_{ML}}{a_M \cdot a_L} \quad (6)$$

とおける。この β° の値を錯体 $ML(H_2O)_{x-1}$ の生成定数

という。

この活量で表わされた熱力学的平衡定数に対して、通常モル分率 x とか重量モル濃度 m とかの分析濃度で行われる実験では分析濃度表示の平衡定数 K を考えなければならないし、(4) 式の反応のエンタルピー変化を直接熱量測定を行うとすれば、発生する熱 Q は

$$Q = \Delta H \cdot V \{ [ML(H_2O)_{x-1}] - [M(H_2O)_x]_i - [M(H_2O)_x]_f \} \quad (7)$$

で与えられる。ここで ΔH は (4) 式の平衡反応における反応のエンタルピーであり、 V は反応溶液の全体積あるいは全量、かぎかっはそれぞれの分析濃度で i と f は反応前後を表わしている。(7) 式からわかるように熱量に関する場合は活量でなく分析濃度自身の変化が本質的なものなので、ここに導入される平衡定数は (5) 式のものではなく

$$K = \frac{[ML(H_2O)_{x-1}][H_2O]}{[M(H_2O)_x][L]} \quad (8)$$

であり、同様に生成定数も、

$$\beta = K / [H_2O] = \frac{[ML(H_2O)_{x-1}]}{[M(H_2O)_x][L]} \quad (9)$$

である。

もちろん、活量 a_j (化学種 j について) は分析濃度 m_j (あるいは x_j) と活量係数 γ_j (あるいは f_j) を通じて結びつけられ、

$$K^\circ = \frac{a_{ML} \cdot a_{H_2O}}{a_M \cdot a_L} = \frac{\gamma_{ML} \cdot \gamma_{H_2O}}{\gamma_M \cdot \gamma_L} K = K^\gamma \cdot K \quad (10)$$

と書きかえられる。ここで K^γ は活量係数の積の部分であって当然分析濃度の変化に依存して変化する。したがって (8) 式で与えられる平衡定数は濃度の変化に関してもはや一定ではない。

しかし、電解質水溶液の場合には活量係数 γ の値は主としてその水溶液のイオン強度に強く依存しているので、(4) の反応で注目している化学種の活量係数がたとえば重量モル濃度について変化しない状態で測定を行うことは可能である (反応によってイオン強度に影響が出ないような場合、または γ が 1 になるような非常に希薄な場合)、こういう場合には (8) 式で表わされる平衡定数 K も熱力学的平衡定数 K° と同様温度、圧力一定のもとでは濃度に無関係に一定になるはずである。ただし、 K° と K の値は必ずしも一致しない。一致するのは K^γ が 1 になる希薄な溶液中か他の要因による。

活量係数とその反応の段階で一定に保たれる様にするということは熱量直接測定の場合にも上述のことから考えて重要なことである。また平衡定数の測定についてと同様に、その方法としては反応にあずからない電解質を使ってイオン強度をあげ反応イオン種の濃度変化による

影響を減らす^{4)~6)}とか、イオン強度をあげた上反応物と生成物のイオンの収支を一致させてイオン強度を一定にたもつ^{7)~9)}方法がある。熱力学的平衡定数 K° を得るには、普通次の様にする。(10)式から

$$\ln K^\circ = \ln K + \ln K^{\gamma} \quad (11)$$

になり、 $\ln K^{\gamma}$ はそれぞれの $\ln \gamma_i$ の和であり、Debye-Hückel の理論からは

$$-\log \gamma_i = \frac{A |Z_+ \cdot Z_-| \sqrt{\mu}}{1 + \alpha B \sqrt{\mu}} + C |Z_+ \cdot Z_-| \mu \quad (12)$$

と与えられる。ここで μ がイオン強度であり、 Z はイオンの荷電で、 A, B, C は Debye-Hückel の極限值と常数だから、(11)の $\ln K^{\gamma}$ に(12)式を入れれば、

$$\ln K^\circ = \ln K + A' \sqrt{\mu} / (1 + B' \sqrt{\mu}) + C' \mu \quad (13)$$

という式が得られる。したがってそれぞれのイオン強度に対して得られた平衡定数 K の対数をプロットしてイオン強度零に補外すれば熱力学的平衡定数 K° を得ることができる^{9),7)~15)}。最近報告されるデータでは K° が多いが、多くのデータはイオン強度一定での平衡定数 K で測定した溶液のイオン強度を付記して報告されている。

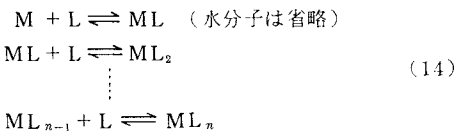
熱測定の場合は測定する溶液のイオン強度とイオン雰囲気での平衡定数 K であり ΔH であって熱力学的量としての ΔH° には同様の手続きが必要である。

1.3 平衡定数の実測量との関係

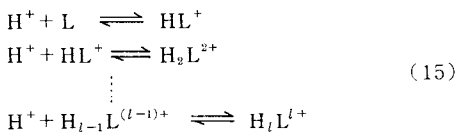
実際の系は、protonation の平衡を考えなければならぬようなイオン性の ligand が金属イオンにいくつか配位する多段の錯形成の平衡反応を含む複雑な系である。錯形成の平衡定数を得るために測定し得る量と平衡定数を関係づける式を述べてみよう。熱量測定の関係式にも同じ手続きが必要なので若干詳しくするつもりである。

多くの場合系が複雑なので computer 処理が必要であるがその program の基礎^{16),17)}、手続き^{18),19)}に関する報文とか成書^{20),21)}からまとめよう。

(4) 式の反応をはじめとして ligand L が stepwise に金属イオン M に水分子にかわってついていくとすると、



という 1 組の錯形成反応の式が得られる。さらに ligand L の protonation 反応の式がつけ加えられる。



ここで、金属イオン M に配位する時の ligand の荷電を基準にしているので(15)の様に表わされている。複雑な

系になると complex 自身の protonation を考えなければならぬが今は考えない。(14)の錯形成反応に対する平衡定数と生成定数はそれぞれ

$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{[ML][H_2O]}{[M][L]} \\ K_2 &= \frac{[ML_2][H_2O]}{[ML][L]} \\ &\vdots \\ K_n &= \frac{[ML_n][H_2O]}{[ML_{n-1}][L]} \end{aligned} \quad (16)$$

$$\beta_1 = K_1 / [H_2O] = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

$$\beta_2 = K_1 K_2 / [H_2O]^2 = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2}$$

$$\vdots$$

$$\beta_n = \left(\prod_{j=1}^n K_j \right) / [H_2O]^n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$$

となり、(15)の protonation に対しては、

$$1/K_{a1} = \frac{[HL^+][H_2O]}{[H^+][L]}$$

$$1/K_{a2} = \frac{[H_2L^{2+}][H_2O]}{[H^+][HL^+]}$$

$$\vdots$$

$$1/K_{al} = \frac{[H_lL^{l+}][H_2O]}{[H^+][H_{l-1}L^{(l-1)+}]}$$

$$q_1 = 1/K_{a1} [H_2O] = \frac{[HL^+]}{[H^+][L]} \quad (17)$$

$$q_2 = \frac{1}{K_{a1} K_{a2} [H_2O]^2} = \frac{[HL^{2+}]}{[H^+]^2 [L]}$$

$$\vdots$$

$$q_l = \frac{1}{[H_2O]^n \left(\prod_{j=1}^n K_{aj} \right)} = \frac{[H_lL^{l+}]}{[H^+]^l [L]}$$

となるわけである。ここで K_{aj} は deprotonation の平衡定数であり q は β と同じ意味を持つものである。

今ここでは測定している系のイオン強度とイオン雰囲気のもとで K_{aj} つまり q_i の値は既知のものとする。そして β を得ればその時の平衡定数をそれぞれ得ることができる。この測定系での金属イオンの全濃度を C_M 、ligand の全濃度を C_L 、水素イオンの全濃度を C_H とおき、 $[H^+]$ を h とおくと、

$$C_M = [M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_n] \quad (18)$$

$$\begin{aligned} C_L &= [L] + [ML] + 2[ML_2] + \dots + n[ML_n] \\ &\quad + \{ [HL^+] + [H_2L^{2+}] + \dots + [H_lL^{l+}] \} \end{aligned} \quad (19)$$

$$\begin{aligned} C_H &= [H^+] + [HL^+] + 2[H_2L^{2+}] + \dots \\ &\quad + l[H_lL^{l+}] - K_w / [H^+] \end{aligned} \quad (20)$$

ここで K_w は水のイオン積である。

(18), (19), (20) 式は (16), (17) 式の β, q から

$$C_M = (M) \left\{ 1 + \sum_{i=1}^n \beta_i (L)^i \right\} \quad (21)$$

$$C_L = (L) + (M) \sum_{i=1}^n i \beta_i (L)^i + (L) \sum_{j=1}^l q_j h^j \quad (22)$$

$$C_H = (L) \sum_{j=1}^l j q_j h^j + h - K_w / h \quad (23)$$

となる。

ここで ligand が i 個配位した金属錯体の分率を α_i とすると次の様に表わすことができる。

$$\alpha_i = \frac{(ML_i)}{C_M} = \frac{\beta_i (L)^i}{1 + \sum_{i=1}^n \beta_i (L)^i} \quad (24)$$

したがって free な ligand の濃度を直接測定することができれば¹⁹⁾, ligand の平均の配位数として定義される生成関数 \bar{n} が

$$\bar{n} = \sum_{i=1}^n i \alpha_i = \frac{\sum_{i=1}^n i \beta_i (L)^i}{1 + \sum_{i=1}^n \beta_i (L)^i} = \frac{C_L - (L)}{C_M} \quad (25)$$

と表わされて、右辺は測定可能な値になり \bar{n} を変えることによって最小自乗法なりをつかえば β_i は計算され K_i はきまる。たとえ ligand が測定している水素イオン濃度領域で deprotonation なり protonation の平衡があったとしても (25) 式の最右辺が次の様になり、

$$\bar{n} = \frac{C_L - (L) \left\{ 1 + \sum_{j=1}^l q_j h^j \right\}}{C_M} \quad (25')$$

(23) 式からやはり (26) 式の右辺は測定可能になり K_i はもとまる。

しかし、一般に直接 free な ligand 濃度を精度よく測定することはむずかしく、起電力測定によって水素イオン濃度を測定することがよく行われている。その時は (23), (25), (25') 式がもちいられる。起電力測定でも電極や系を工夫することによって直接 (L) を得ることはもちろん可能である¹⁹⁾。

こうしてイオン強度をいくつか変えて得られた平衡定数から (13) 式のような式を使って熱力学的平衡定数がもとめられる。

なおついでにつけ加えると (22) 式を (M) = 0 とおいて (23) 式と一緒に

$$\bar{n}_h = \frac{\sum_{j=1}^l j q_j h^j}{1 + \sum_{j=1}^l q_j h^j} = \frac{C_H - h + K_w / h}{C_L} \quad (26)$$

と生成定数をおくことによって同様に K_{ai} が得られるが C_H の構成要素には注意する必要がある。

今世紀はじめ Hildebrand²²⁾ が分光光度計を使って沃

素とアルコールの錯体の平衡を測定して以来、現在の測定は精度もかなりあがっており、測定方法としては起電力測定、ポーログラフ、電導度測定、分光学的方法、反応速度の解析などいくつかの方法があるが、特にポーログラフや起電力測定の場合には電極をいろいろ工夫して精度は良くなっている。

現在では熱力学的平衡定数の温度依存性から反応における ΔC_p まで評価している^{10)~12), 23)}。

たとえば²³⁾,

$$\ln K^\circ = A + B/T + C/T^2 \quad (27)$$

あるいは別の関数形で表わすことができたとすれば、

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ = \Delta H^\circ + T\Delta S^\circ \quad (28)$$

$$\partial \ln K^\circ / \partial (1/T) = -\Delta H^\circ / R \quad (29)$$

$$\partial (\Delta H^\circ) / \partial T = \Delta C_p^\circ \quad (30)$$

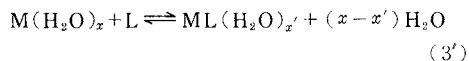
という関係式を使えば評価される。もちろん ΔH° の直接測定の温度依存性からも ΔC_p° は評価されている¹⁹⁾。

2. 熱測定の場合

2.1 熱測定の場合の関係式

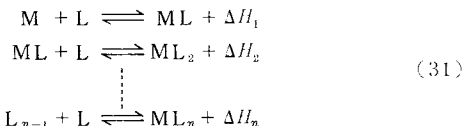
今まで1節でみてきたように、熱力学的には平衡定数の温度依存性を精度よく得ることができれば、反応によるエンタルピー変化はもとまる。しかし我々としてはこれを直接得られる量である以上直接測定したい。

たとえば (3) のように表わせる反応



を熱量計の中で行ったとき、発生した熱量は水 - ligand L の交換反応による熱以外に補正されるべき熱がいろいろあることはよく知られている。ただ (3) のような平衡反応の場合には平衡定数によって支配される量だけ反応するので反応生成物の量を何らかの方法で得なければならない。この量を直接熱量計の中で観測するにはその手段を熱量計に組込まなければならない。実際には熱量計の中の溶液の条件のもとで、第 1.3 節に述べた様式を使って電子計算機に反応生成物の量を計算させて得るしかない。

熱量測定の場合、反応 (3') あるいはひと組の反応 (14) に対して与えられる式は



さらに β_i と関係づけると、

$$\Delta H_{1,n} = \sum_{i=1}^n \Delta H_i \quad (32)$$

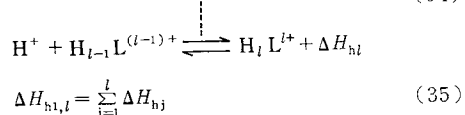
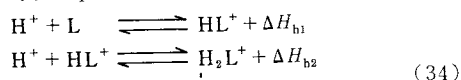
となる。反応の前後で金属イオンの全モル数 T_M は変らないとして、(24) 式が各種錯体の分率を表わしている

ので、反応前後の分率 α_i から次のようになる。

$$Q_{\text{net}} = T_M \{ (\alpha_1^f - \alpha_1^i) \Delta H_{h1,1} + (\alpha_2^f - \alpha_2^i) \Delta H_{h1,2} + \dots + (\alpha_n^f - \alpha_n^i) \Delta H_{h1,n} \} \quad (33)$$

$$= T_M \sum_{j=1}^n (\alpha_j^f - \alpha_j^i) \Delta H_{h1,j}$$

肩つき添字の f と i は反応後と前を意味する。熱量測定の場合も前節の (14)~(26) に付け加えられるべき熱力学的関係式はこの (33) 式だけではなく、さらに (15) の反応に対する protonation のエンタルピー変化



を考えなければならない。同様に熱量は

$$Q_{\text{prot}} = T_L \{ (\alpha_{h1}^f - \alpha_{h1}^i) \Delta H_{h1,1} + (\alpha_{h2}^f - \alpha_{h2}^i) \Delta H_{h1,2} + \dots + (\alpha_{hl}^f - \alpha_{hl}^i) \Delta H_{h1,l} \}$$

$$= T_L \sum_j (\alpha_{hj}^f - \alpha_{hj}^i) \Delta H_{h1,j} \quad (36)$$

T_L は ligand の全モル数をあらわし、 α_{hj} は j 番目まで proton 化された ligand の分率をあらわしている。この protonation による熱量は何によるかという点と実際の測定で金属イオン溶液と ligand 溶液の混合に際して pH が変わることと起因するものであり、多くの場合、錯形成反応をおこす条件では deprotonation の熱である。当然水の形成による熱をとまなっている。

したがって、通常はまず protonation あるいは deprotonation の熱測定を行い ΔH_{hi} を得ておくことが多い。その場合に水の形成熱も一語に分離せずに求めることもあるが⁴⁾、最近では電子計算機で計算するせいか分離していることが多い。

Holmesら²⁴⁾ の protonation の熱量測定から錯形成反応のエンタルピー測定までの手順が判りやすいので説明してみよう。もちろん電子計算機のためのものである。

まず protonation の測定だが、(34) の反応に対して (17) の q_i をもちいて各反応前後において (22)、(23) 両式 (もちろん [M] の項は零とする) から [L] を消去する。たとえば、平衡が q_1, q_2 だけだとすれば

$$\begin{aligned} q_2 h^4 + \{ q_2 (2C_L - C_H) + q_1 \} h^3 \\ + \{ q_1 (C_L - C_H) - K_w q_2 + 1 \} h^2 \\ - \{ C_H + K_w q_1 \} h = K_w \end{aligned} \quad (37)$$

となって、これを h について各点で C_L, C_H を与えて、 q_1, q_2, K_w は既知とおいて反復法で解く。このそれぞれの点での h の値から、(23) 式によって [L] の値、 α_{h1}, α_{h2} がもとまる。さらに各反応前後の h の値から [OH⁻] の変化量もわかり、中和による水の生成にとまなう熱 Q_{H_2O} の補正が可能になる。そして更に希釈熱の補正を行った

後の熱量は (36) 式の Q_{prot} に当たり、それぞれ必要な値を代入すると $\Delta H_{h1}, \Delta H_{h2}$ を得ることができる。上の (37) 式は protonation の次数が高くなれば、もちろんそれぞれ次数に対応した式を作りあげればよい。この式の中に現われる平衡定数は本来熱力学的平衡定数からその溶液のイオン強度、イオン雰囲気による修正がなされてなければならぬ。さらに得られた ΔH_{hi} がイオン強度あるいはイオン雰囲気の影響を受けているのでイオン強度零への補外がよく行われて ΔH_{hi}^0 という形で表わされる^{5), 8), 9)}。

背景にある ligand の deprotonation の知識を得た上で metal-ligand 錯体の生成の反応 (31) の反応熱の測定には (33) 式から判るように各種錯体の分率が必要であるが、それには free の ligand の濃度が必要であり、更に deprotonation の熱量補正にも、水の生成による熱量補正にも h を通じて、free の ligand の濃度が必要である。

熱量測定で得られる量は多くの場合熱量のみであり、必要としている濃度は観測されない。したがって熱量測定の前後の組成は計算より得るしかないことはさきの protonation の熱量測定の場合と同じで計算に使われる式は (23)、(25')、さらに (25) 式の β_i と [L] の関数である。そして与えられる量は、 $\beta_i, q_i, K_w, C_H, C_L, C_M$ か \bar{n} であり、この時の \bar{n} なり C_M によって、[L] と h と \bar{n} をそれぞれ反復法で回転させながら収斂させてもとめる。それにより希釈熱の他の補正量、水の生成による熱の補正、deprotonation の補正を行って後に (33) 式を使って $\Delta H_1, \Delta H_2, \dots$ などをもとめる。これら ΔH_i はやはりイオン強度、イオン雰囲気の問題は protonation の場合と同様である。

その後 Sillénら¹⁸⁾ は平衡定数をきめるために開発した pit-map 法という非線型最小二乗法による "LETA-GROP" と名づけられたプログラムを発表した。このプログラムはその後いろいろと改良された後^{25)~29)}、錯形成平衡に応用されている³⁰⁾。現在では熱測定 (titration 法) にも応用できるように改良されていて³¹⁾、その方法では、今まで述べてきたような平衡定数をまず知っていて熱測定の結果を解析するという方法とちがって、 K と ΔH を熱測定のデータのみで計算することができる^{8), 9), 32)}。

さらに若干の条件がつくが Entropy titration 法^{3), 33)} は Christensenらによって開発された連続 titration による熱量測定でその溶液の温度曲線から ΔH と K をもとめる方法であるが次に少しその解析法を述べてみよう。

2.2 Entropy-titration 法

Christensenらによって開発された entropy titration (thermometric titration calorimetry) という方法は、熱リークの少ない断熱型に近い Dewar を使った熱量計を使

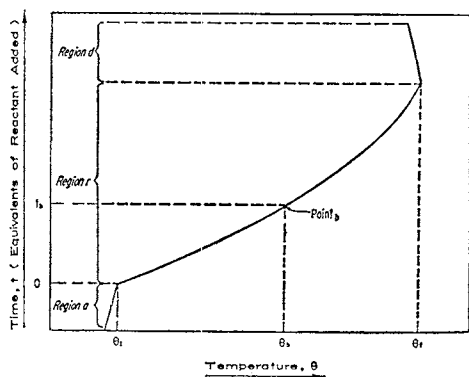


図1 J. J. Christensenら³⁾の報文より entropy titration の record chart の一例

っている³³⁾。測定法は流速を一定に保った連続滴定であって、その時々発生する熱量は図1のように溶液の温度変化として時間軸に対して記録されるようになっており、この曲線を解析することになる。しかし解析法はstep-wise にしているのによく行なわれている stepwise titration による測定の解析法と大差はないと思われる。

この方法は連続滴定であることから、反応は瞬間的に平衡に達している必要があり、反応速度に関して無視し得るほど速い反応か、遅ければ反応速度に関する知見が必要ではないかと考えられる。たとえばEDTAのような有機物のキレート剤などは平衡に達するにはかなりの時間が必要であるらしいがこの方法が使えるかどうか疑問である。さらに Christensen ら自身いっているように、 $K \leq 10^3$ という場合が最適であるが K が大きくなると無理になる。これは解析の理論式から言えることである。またこういうことから多段平衡の場合はそれぞれのstepにおける平衡定数が $K_i \leq 10^3$ という必要がある。以上の2点が測定されるべき反応系に求められる条件である。

図1における Region a は熱量計と外界との温度差による熱交換と攪拌熱、サーミスタの自熱効果による温度変化であり、これは Region d も同様である。Region r にはこの外に titrant (滴下液) と solution (被滴定液) との温度差 (後者は絶えず変化していく) による熱交換、混合熱というか titrant と solution の希釈熱、および反応熱による温度変化が加わるわけである。図1の Region r における任意の点 b での温度から各種熱を補正して得られた熱 Q_b は当然生成物の量に比例する。

A と B の反応により AB ができたとすれば、

$$Q_b = \Delta H (AB)_b V_b \quad (38)$$

V_b は b 点での体積である。

$$K^0 = \frac{(AB)_b \gamma_{AB}}{[A]_b \gamma_A [B]_b \gamma_B} = \frac{(AB)_b}{[A]_b [B]_b} \Gamma_b \quad (39)$$

$$\Gamma_b = \frac{\gamma_{AB}}{\gamma_A \gamma_B}$$

であり、ここで(18)、(19)式を使えば、1対1錯体で

$$\begin{aligned} \Delta H / K^0 &= (V_b C_{Bb} C_{Ab} \Gamma_b / Q_b) (\Delta H)^2 \\ &\quad - (C_{Bb} + C_{Ab}) \Gamma_b (\Delta H) + \Gamma_b Q_b / V_b \end{aligned} \quad (40)$$

となって Γ_b も計算されて既知とすれば、

$$\Delta H / K^0 = D (\Delta H)^2 + E (\Delta H) + F \quad (41)$$

となる。(41)の左辺は Region r の各点 b_i において一定であるから任意の2点をとって

$$(D_2 - D_1) (\Delta H)^2 + (E_2 - E_1) (\Delta H) + (F_2 - F_1) = 0 \quad (42)$$

から ΔH をもとめることができ、(41)から K^0 ももとまるわけである。しかし(38)から(41)までの式はそれぞれの系で考えなければならないし、1:2の系の場合にも $\Delta H_1 / K_1^0$ あるいは $\Delta H_2 / K_2^0$ をそれぞれ ΔH_1 か ΔH_2 だけの関数にして解析する。そうしなければ非線型で最小自乗法をとかなければならないだろう。しかし生成定数の差によっては片方だけを目標にして測定は可能であるし曲線の型から分離することも可能と思われる。

2.3 熱量計について

錯形成反応など水溶液を使う無機物関係の熱量測定における熱量計について言えば特別な点はあまりない。ただ酸性あるいはアルカリ性溶液であるので金属部分をなくして総ガラス製あるいは teflon を使っている。Niメッキした金属セルを用いたのは Poulsenら³⁴⁾ だけと思われる。

また気体層の存在はあまり気にせずに使われている^{33~36)} 理由は水溶液であって活量のあまり変化しない方法で使っていることのほかに、この領域では解析の都合上非常に多くの測定値が必要なため titration calorimetry が主流であることが理由として上げられる。つまり熱量計内の体積を変えていく方法に水銀など液体が使えないため機械的方法によらなければならないが、いろいろな意味で困難だからである。このふたつの点が有機溶媒などにおける混合熱や希釈熱の測定に使われている熱量計との差かも知れない。気相のない熱量計としては flow 型の熱量計を使って混合比をかえるような測定も報告されている。この場合、反応平衡が遅い場合問題があるが、流出液を直接何らかの方法で反応成分のひとつでも、たとえば free の ligand, metal, 水素イオンの濃度を測定する可能性があり、平衡値の解析に役立ち K や ΔH の確度はあがると思われる。この濃度分析の手段が熱量計の中に熱量測定邪魔にならないようにつけ加えられるとか

なり計算が楽になるのではないかと思う。その可能性は水素イオンか金属イオンを測る電極を取りつけてどの程度熱量測定を邪魔するか考えることによって出てくるかも知れない。

現在のところ、flow より titration が主流である。それに Dewar-type が主であるが、反応熱は多くの場合発熱なので、titration を繰返す間に熱量計の温度が上昇していく点が問題であるがこれも等温壁型等温熱量計を応用する方向にあるようである³⁶⁾。

2.4 平衡定数の測定と熱測定における反応溶液の条件の違いについて

通常、反応熱の測定には、特に平衡反応では平衡定数が大さくないとき、反応による生成量が観測される熱量にじかに影響するので比較的濃い溶液を使うことになる。

それに反し、平衡定数をもとめる際イオン強度調整用のイオン濃度は別として反応にかかわる化学種の濃度は測定の方法にかかわらず多くの場合非常に薄く molality $m \leq 10^{-2}$ のことが多く、場合によっては $m \leq 10^{-4}$ となることが多い。熱量測定において最近特に検出感度はあがっているとは言え、反応生成量は最低 $m \geq 10^{-3}$ は必要と思われる。したがって反応熱を測定する場合の平衡定数はかなり大きなイオン強度のもとで行われるので相当大きな活量係数の1からのずれを持ったものであることに注意しなければならない。ひいてはイオン強度のみならずイオン雰囲気の違いの影響もひびいてくると思われる。

反応熱を測定する場合には、同じイオン雰囲気と同じイオン強度まで平衡定数のイオン強度依存性が知ればよいが、ない場合は平衡実験を同時に行わなければならないので、熱測定だけで平衡定数まで得ることを考え方がよさそうである。現在は両測定の結果が一致するかどうか慎重に確かめている段階のようである^{8),9),19)}。

おわりに

以上の節で錯形成の solution calorimetry を考え、錯形成の熱力学的関係をみてきた。最終的にその錯体の生成熱あるいは標準生成熱を得ようといろいろな方法が組合わされて試みられているが、その方法は別すると錯化合物(通常は標準状態としては結晶状態が多いようである)を直接分解していく方法と、イオン系なので水溶液中で平衡反応を測定する方法にわけられるようである。直接分解する方法の代表的なものは燃焼熱の測定であり最終的には燃焼熱の測定によらなければならないと思われるが現在のところ錯化合物に対しては解決のむずかしい問題を含む場合が多い。その他に DTA, DSC, TGA, あるいは分解圧の測定などがあるが、このはじめの3つに関しては 298.15 K の値になおすため熱容量測

定も必要であるし、分解圧は平衡の温度変化を測るという本質的には自由エネルギーの測定である。

いろいろな方法を考えてみたくうで、希釈熱、溶解熱³⁷⁾の測定を含め水溶液における反応の solution calorimetry がもっとも有力な方法に、少なくとも有力な協力的な方法になると思われる。しかし錯形成反応における生成熱の基準状態と考えている金属イオンの aquo 錯体について、金属のイオン化熱、水和熱を含め、更にくわしい検討が必要と思われる。

最後に金属錯体の熱化学に関する Ashcroft と Mortimer³⁸⁾の著書を文献リストにつけ加えておく、数多くの測定例が各論的にはあるがまとめられていて、残念ながらその内容をここに引用しなかったが測定結果に対しては非常に参考になると思われる。

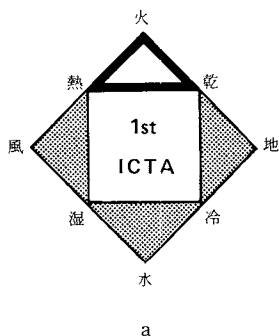
引用文献

- 1) J. J. Christensen, D. J. Eatough and R. M. Izatt, "Handbook of Metal Ligand Heats and Related Thermodynamic Quantities", Marcel Dekker Inc., New York, 1970
- 2) J. J. Christensen, D. J. Eatough and R. M. Izatt, "Handbook of Metal Ligand Heats and Related Thermodynamic Quantities", second edition, Marcel Dekker Inc., New York, 1975
- 3) J. J. Christensen, R. M. Izatt, L. D. Hansen and J. A. Partridge, *J. Phys. Chem.*, **70**, 2003 (1966)
- 4) G. Anderegg, *Helv. Chim. Acta*, **46**, 1833 (1963)
- 5) H. K. J. Powell and N. F. Curtis, *J. Chem. Soc. (A)*, 1967, 1441
- 6) F. Holmes and D. R. Williams, *J. Chem. Soc. (A)*, 1967, 1702
- 7) G. R. Hedwig and H. K. J. Powell, *Analyt. Chem.*, **34**, 1206 (1971)
- 8) S. Ahrland and E. Avşar, *Acta Chem. Scand.*, **A29**, 881 (1975)
- 9) *idem. ibid.*, **A29**, 890 (1975)
- 10) R. E. Mesmer, C. F. Baes, Jr. and F. H. Sweeton, *Inorg. Chem.*, **11**, 537 (1972)
- 11) C. F. Hale and F. H. Spedding, *J. Phys. Chem.*, **76**, 1887 (1972)
- 12) R. G. Ainsworth, *Trans. Faraday Soc.*, **69**, 1028 (1973)
- 13) R. M. Izatt, H. D. Johnson and J. J. Christensen, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1972, 1152
- 14) R. M. Izatt, D. J. Eatough, J. J. Christensen and C. H. Bartholomew, *J. Chem. Soc. (A)*, 1969, 45
- 15) R. M. Izatt, D. J. Eatough, J. J. Christensen and C. H. Bartholomew, *J. Chem. Soc. (A)*, 1969, 47
- 16) J. C. Sullivan, J. Rydberg and W. F. Miller, *Acta Chem. Scand.*, **13**, 2023 (1959)
- 17) L. G. Sillén, *Acta Chem. Scand.*, **16**, 159 (1962)
- 18) N. Ingri and L. G. Sillén, *Acta Chem. Scand.*, **16**, 173 (1962)
- 19) S. Ahrland and L. Kullberg, *Acta Chem. Scand.*, **25**, 3457 (1971)

- 20) W. B. Guenther, "Chemical Equilibrium". Plenum Inc., New York, 1975
- 21) 日本分析化学会編, 「錯形成反応」(分析化学大系), 丸善出版, 東京, 1974
- 22) J. H. Hildebrand and B. L. Glascock, *J. Am. Chem. Soc.*, 31, 26 (1909)
- 23) J. B. Jensen, *Acta Chem. Scand.*, A29, 250 (1975)
- 24) F. Holmes and D. R. Williams, *J. Chem. Soc. (A)*, 1967, 729
- 25) N. Ingri and L. G. Sillén, *Acta Chem. Scand.*, 16, 173 (1962)
- 26) L. G. Sillén, *Acta Chem. Scand.*, 18, 1085 (1964)
- 27) N. Ingri and L. G. Sillén, *Arkiv Kemi*, 23, 97 (1964)
- 28) L. G. Sillén and B. Warnqvist, *Arkiv Kemi*, 31, 315 (1968)
- 29) *idem, ibid.*, 31, 341 (1968)
- 30) R. Arnek, L. G. Sillén and O. Wahlberg, *Arkiv Kemi*, 31, 354 (1968)
- 31) R. Arnek, *Arkiv Kemi*, 32, 81 (1970)
- 32) S. Ahrlund and L. Kullberg, *Acta Chem. Scand.*, 25, 3471 (1971)
- 33) J. J. Christensen, R. M. Izatt and L. D. Hansen, *Rev. Sci. Instr.*, 36, 779 (1965)
- 34) I. Poulsen and J. Bjerrum, *Acta Chem. Scand.*, 9, 1407 (1955)
- 35) F. Holmes and D. R. Williams, *J. Chem. Soc. (A)*, 1967, 1256
- 36) G. R. Hedwig and H. K. J. Powell, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1973, 793
- 37) 村田重男, 崎山 稔, 関 集三, 第12回熱測定討論会, 名古屋, 1976
- 38) S. J. Ashcroft and C. T. Mortimer, "Thermochemistry of Transition Metal Complexes", Academic Press Inc., London, 1970

ICTAのマークの由来

ICTA会長 神戸博太郎



ICTAの記事は1965年の第1回国際熱分析会議のとき考案され、1968年に国際熱分析連合が結成されたときに制定された。その由来をMackenzie博士がICTAニュースターVol. 1, No. 1 に書いてるので紹介しよう。

熱の源である火は古代4元素の一つである。アリストテレス学派の元素と性質との関係は、図のaで示される(この形は第1回ICTAの参加者名簿の表紙に始めて採用された)。錬金術では火を△で象徴する。そこで、aの火を表わす頂点の三角形を強調し、他の頂点は点で陰を付けて、ICTAの記事ができた。図aの中心の1stを2nd, 3rdとおきかえて、会議の記事に用いてもよい。