

化学平衡への対数図表的解析

佐 藤 均

Die theoretische Grundlagen und Praktikum der logarithmische Darstellung für chemische Gleichgewicht des Protolyt-systemes, wie Brönstedtsche Säure-Base amphoter Lösungen.

(Eingegangen am 17 April '78)

(Logarithmic diagrams for protolyte systems)

Mit 14 Text-Abbildungen
von Hitoshi Sato

要旨：今全濃度 C_i なる或る一価の酸塩基対 a_i-b_i を含む水溶液中で C_i を一定にさせ、一方広い領域内で溶液の pH を変化させるとしよう。その溶液が酸性つまり $\text{pH} < \text{p}K_{a_i} - 1$ の場合は近似的に次の様に置くことができる。i はいずれも index の記号とする。

$$[a_i] = C_i, \text{pH} = \text{p}K_{a_i} + \log [b_i] \cdot C_i^{-1} \quad \text{すなわち}$$

$$\log [a_i] = \log C_i; \log [b_i] = \log C_i - \text{p}K_{a_i} + \text{pH}$$

これに対し溶液が $\text{pH} > \text{p}K_{a_i} + 1$ の時は同様にして次の近似式を得ることができる。つまり

$$\log [b_i] = \log C_i; \log [a_i] = \log C_i + \text{p}K_{a_i} - \text{pH}$$

そこで $\log [b_i]$ を pH に対して目盛ればカーブが出来るがそれは低 pH の所では勾配 1 (45°) の直線部分を有し $\text{pH} = \text{p}K_a$ のあたりで次第にゆるやかに曲がり、しまいには $\log C_i$ なる高さの縦座標をもつ水平な直線へと移行する。それとは反対に $\log [a_i]$ のカーブは一本の水平な直線ではじまり pH が高かまるにつれて勾配 -1 なる直線へなめらかに移行する。± 45° の勾配をもつこれら二本の線の延長線は点 P ($\text{p}K_{a_i}, \log C_i$) で交叉する。 $\text{pH} = \text{p}K_a \pm 1$ の近辺は遷移領域でありそこではこれらのカーブはより湾曲し、つまりこれらは相互に点 $(\text{p}K_{a_i}, \log \frac{C_i}{2})$ で切断しており P 点の下方 0.3 単位 ($\approx \log 2$) の所で交わることになる。

(Fig IA) しかしこの遷移領域は平衡の計算問題にとってはさほど直接的な意味はない。此の図表には $\log [H^+] = -\text{pH}$ と $\log [OH^-] = -\text{p}K_w + \text{pH}$ も記入されているがこれらのイオンの活動度係数は $f_i = 1$ と前提される。⁴⁾ 若し一つの溶液中に数個の酸塩基対が存在すれば我々はその各酸塩基対に対しカーブを画くことが出来、それにより比較的容易にいずれのイオン種がその濃度条件で重要かとか又多くの場合 pH の近似値等を見出すことができる。対数図表の原型は最初デンマークの Bjerrum により創案されその後スウェーデン (Ölander, ¹⁾ Arnfelt, G. Hägg, L.G. Sillén 等) にて引き継がれ発展して来た。

本論 我々は Fig 1B の様な形でよく酸や塩基の分率 x_a , x_b が pH によりどう変動するかをシグモイド状のグラフ⁸⁾ により解析を行う。これは片対数図表である。それに対しモル濃度値 C はその対数を pH の関数として示す方がより適切で实际的である。そこで今一つの水溶液中で或る酸塩基対 $a-b$ の全濃度 C が一定で一方溶液の pH をきわめて広範囲に変化させると想定しよう。溶液のイオン強度つまりその酸定数 k_a も一定であると仮定できる。pH がいずれか一方向に対し pk_a から離れる時は $\log [a]$ と $\log [b]$ は共に直線に漸近的に近づくがこれは計算と作図が容易で、しかもこれら両方の曲線の過程をすみやかに再現せしめる。若し pH が pk_a より低くなれば $[b]$ は益々小さくなり、次第に $[a]$ に対して無視できる様になる。等式 $[a]+[b]=C$ は、 $[a]=C$ に近づくそのために $\log [a]=\log C$ となる。この値を公式 $pH=pk_a+\log[b]\cdot[a]^{-1}$ に代入すれば $\log [b]=pH-pk_a+\log C$ となる。その代わり若し pH が pk_a を上まわれば $[a]$ は更に小さくなり次第に $[b]$ に対し無視できる様になる。すると $[b]=C$ となり $\log [b]=\log C$ になる。これを先述の公式に代入すれば、 $\log [a]=-pH+pk_a+\log C$ を得る。 C と pk_a は一定と仮定できるから次の様な漸近線に相当する直線の等式を得る：

$$pH \ll pk_a \text{ に対し; } \log [a]=\log C, \log [b]=pH-pk_a+\log C$$

$$pH \gg pk_a \text{ に対し; } \log [a]=-pH+pk_a+\log C, \log [b]=\log C$$

第2図には $pk_a=4.64$ ($HA_c-A_c^-$ の対に相当) で、 $C=0.1$ つまり $\log C=-1$ なる一個の $a-b$ 対のカーブを画いた。縦軸は一般に $\log C$ だがこれらの曲線は protolyte の記号のみがしるされている。なるべく同一の長さの単位を両座標に選ぶべきである。低 pH では $\log [b]$ の曲線は傾斜が 1 (45°) の直線をつくりそれはほぼ $pH=pk_a$ の付近でなめらかに $\log C$ の高さにある一本の水平線へ移行する。 $\log [a]$ の曲線は $\log C$ なる高さの水平線ではじまり $pH=pk_a$ の近くで -1 の勾配の直線へ移行する。これら二本の傾斜線の延長 (漸近線) は互いに点 P ($pk_a, \log C$) で交わる。

これらの曲線は大體 $pH=pk_a \pm 1$ の領域で著しく屈がり $[a]=[b]=C/2$ の時、つまり点 ($pk_a, \log (C/2)$) において交叉する。この交点は点 P の下で $\log 2=0.301$ 単位の所にある。これら二点により $a-b$ 対の両方の曲線を相当正確に迅速に画くことができる。溶けた protolyte からの酸塩基対以外に各水溶液には $H_3O^+-H_2O$ と H_2O-OH^- の対がある。第2図⁹⁾ にその曲線も引いてある。然るべき data から稀薄水溶液では $pk(H_3O^+)=1.74$ 及び $pk(H_2O)=15.74$ である。これら pk_a 値間の大差の為各ペアの全濃度は、 $C=1000/18=55.5$ mol/l に近づく様になりそれは $\log C=1.74$ に相当する。pH が $0 \sim 14$ の領域外にあるすべての溶液に成立つ様な高いイオン強度では pk_a 値は前述の値から大きくずれてこれらの曲線の位置形は全く別のものになってしまう。普通 $pH < 0$, $pH > 14$ 及び H_2O の全体の曲線の領域は除外してよい。すると残りは勾配 -1 の点 (0, 0) から出る H_3O^+ の為の直線と、勾配 1 で点 (14, 0) から出る OH^- の直線となる。これらの直線は $\log [H_3O^+]=-pH$ 及び \log

$[\text{OH}^-] = -\text{pOH} = \text{pH} - \text{pK}_w$ の式に対応する。こういった作図により第2図は0~14の範囲のすべてのpHの溶液のあらゆる protolyte 濃度についての知識を与える。若し更に多数の酸塩基対が存在すれば夫々の対応する曲線対を目盛るがその事はすべての曲線対が適合的なものであることから容易に実現される。第3図は $C=0.1$ なる $\text{HA}_c - \text{A}_c^-$ のペアと $C=0.005$ なる $\text{NH}_4^+ - \text{NH}_3$ のペアを含む溶液のカーブを画いた。イオン強度 I は一定つまり 0.1 であると見做されそれは基本公式 $\text{pk}_a = \text{pK}_a + (Z_a - 0.5)\sqrt{I}/(1 + \sqrt{I})$ から $\text{pk}_a = 4.64$ 及び 9.37 を与える。

Niels Bjerrum は1914年に酸塩基滴定での誤差論を築いたがその際対数図表の原型と云えるものを利用した。これは後にスウェーデンにて滴定誤差決定と関連して Arnfelt¹⁾ により発展が引き継がれ又同じく彼の後には Ölander により研究され本論の式によく前てくるタイプのものとなった。当然の事ながら滴定誤差線と本論の対数図表とは共通の両座標を有し本質的に類似するが唯前者は直線部分のみから構成され、又上端の水平線部分を欠いている点が異なる。それに反し後者は直線部分を含んだ全体としてなめらかな曲線である。更に後者は左右には平行移動はできないが、上下には多少平行移動させても曲線全体の形は殆んど変わらない。

或る溶液中にある酸塩基対のすべてに対する酸定数 k_a と全濃度 C の知識より我々はすべての protolyte 濃度を算出できる。対数図表から迅速に大体のしかもしばしば十分正確な値が読みとれる。作図には両対数方眼紙は不要で、通常ミリ方眼紙で十分である。このダイアグラムの長所はすみやかに我々がいずれのイオン濃度値がわずかであり従って無視し得るか一見してわかる点であろう。純粹に数学的処理を行う際でもそこではしばしば問題を先ず或る種の濃度値を無視することにより近似的に解くことが可能であるので大いに有望である。さて我々は溶液の pH が未知なケースを考えよう。各々の酸塩基対に対し一個の平衡等式 $\{\text{H}^+\}[\text{b}]/[\text{a}] = k_a$ が得られ、又各 protolyte 系に対し一つの全濃度の為の等式が得られるがこれは系の全濃度がその系の中に含まれる protolyte のすべての濃度のトータルに等しい。所が完全な平衡計算の為には更に一つの等式が必要である。その際我々は電荷の中性条件を利用することができ、それはいわばすべての正イオン電荷の合計がすべての負イオン電荷のそれと等しくなくてはならない。すべての正イオン種 P に対し、電荷 Z_p と濃度 $[P]$ から $Z_p[P]$ なる積ができる。すべてのこれらの積は $\sum Z_p[P]$ なる式で合計され、それはトータルの正電荷を示す。同様に負のイオン種 N により負のトータル電荷 $\sum Z_n[N]$ を計算できる。そうすると電荷条件は次の様に見える。^{5) 8)}

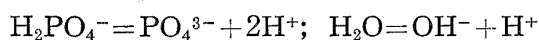
$$\sum Z_p[P] = \sum Z_n[N] \dots\dots\dots (1)$$

その際溶液中のすべてのイオンつまりすべての protolyte イオンは勿論、更に例えば金属イオン、ハロゲンイオン等迄も共に計算されねばならない。その内後者の濃度は一般に全濃度の合計に等しくなる。しかもっと一般的な取扱いの為には先述の電荷条件と等価な関係を利用する方が好都合であり、つまり一個のプロトン解離平衡に達した時摂取されたり、放出された

りするプロトン数と関係する。プロトン交換では摂取された当量プロトン数が放出されたそれと等しくなくてはならない事を要請する（プロトン条件）。これは次の様に書ける。

$$\sum n_a [a] = \sum n_b [b] \text{ 又は } \sum n_a [a] - \sum n_b [b] = 0 \dots\dots\dots(2)$$

n はプロトンの個数である。さてその際考えられることは自働プロトン化した水から出発するのではなく、溶解の際これらの protolyte 的反応における水の自働プロトン化を考慮に入れる事である。このプロトン条件の設定は容易であり直ちに対数図表の議論に適用される。これは初期の混合溶液において各 protolyte 系が単に一個の protolyte により代表される時適用できる。たとえばリン酸塩の系* (Fig. 4) は、 H_2PO_4^- によってのみ代表される。たとえば $\text{Na}\cdot\text{H}_2\text{PO}_4$ の水溶液では初期の protolyte : H_2PO_4^- , H_2O プロトン摂取 : $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}^+ = \text{H}_3\text{PO}_4$; $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ = \text{H}_3\text{O}^+$ プロトン放出 : $\text{H}_2\text{PO}_4^- = \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+$;



(2) の条件はすると次の様になる :

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HPO}_4^{2-}] + 2[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{OH}^-]$$

次に、一個の酸塩基平衡の計算で解かれるべき等式システムは次の三つから成立つ、⁵⁾ つまり

I. 電荷条件又はプロトン条件。若しこれを一つの対数図表作成に利用するならば、その平衡溶液において protolyte のモル濃度のみを含むべきでそれは (2) 式の形を持たねばならない。さもなければ上述の例に従い変形すべきである。

II. 全濃度を示す式 (各 protolyte 系の一個の等式)

III. 平衡の等式 (各酸塩基対に対する一個の等式)

若し水がその平衡に含まればこれらの等式には $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w$ と近似的に示された本来的な式 $\{\text{H}_3\text{O}^+\}\{\text{OH}\} = K_w$ も問題になる。先刻の等式系から例えば $[\text{H}_3\text{O}^+]$ を算出する際は応々にして高次の式を得るがこれは近似的にしか解けず、小さな濃度値を無視することを意味する。これら濃度の大きさの順位を判断するには対数図表からするのが最良で、それに従って数学的処理を継続する。上述の II と III のタイプの表現をその対数図表に直ちに記入できる。タイプ I に従い我々は平衡の位置を見出せる : 要するに我々は その図表のどの pH において (2) 式でのタイプ I 式が妥当するかを探がすことになる。pH 計算により我々はその図表中で $\sum n_a [a] = \sum n_b [b]$ に対する pH 値、換言すれば $\sum n_a [a] - \sum n_b [b]$ を 0 にさせる pH を探がすことになる。図表の左側の領域では等式は正になり (酸が有勢), 右側の領域では負になる (塩基が有勢) ことがはっきりする。求めた 0 点の位置はこれらの範囲内に存在する。この図表を調べればかなり狭い間隔内で pH を限定できる。この検証は普通 (2) 式に含まれる一連の項を無視することにより簡潔化できる。(2) に含まれる最大項の $\frac{1}{10}$ より小さなすべての項を無視すれば小数第一位で pH がきまるがそれで十分である。しばしば二つの項だけが残る。そうすると (2) 式は二個の濃度の間の一つの等式に減少し、それはこの図表中で二本の線の間の一交点により代表されこの交点から所望の pH 値を得る。若し二つ以上の

項が残ればその図表より一連の pH 値に対し, [a] と [b] の値が計算できしかる後 pH の関数として $\log \sum n_a [a]$ と $\log \sum n_b [b]$ に対する曲線が画ける。これら二本の曲線は相互にその溶液の pH にて交わる。

○ 対数図表の実際のケースについて。

以上述べて来た事は主に 1 価の Brönsted 的酸塩基についてであったがこれは当然多価の酸塩基や両性物質, 水に難溶な有機化合物にも拡張され得るものであり, この論文はその性質上, 本学紀要 No. 9 の筆者の計算問題の論文を補完するものでもある。先刻は両対数図表 (pH, $\log C$) と (pka, $\log C$) の作成のみしかふれなかったが現実には pH の代わりにハロゲンイオンが関与すれば $pX = -\log[X]$ を又メタルイオンが参加すれば $pM = -\log[M]$ を代わりに目盛っても又 pH と同時に両方取り上げてかまわないし, その方がより実際的であろう。扱う対象は protolyte つまり広義の Brönsted 酸塩基であり, このテーマでは理論それ自体より Praktikum の方が興味があるので以下はその面のみを述べることにする。先ず二, 三の例題からはじめよう。

◇ 1 l の 60 mM の NaOH に H_2B なる酸 (50 mM) を溶かした場合, もし H_2B の $pk_1=4.19$; $pk_2=5.57$ であればその pH を求めよ。——⁴⁾

H_2B は二価の酸である。簡単の為に $\{H^+\} = h$ と書こう。濃度条件を もれなく書けば次の様になる。又 B は有機の分子であろう。h は活動度濃度である。

$$[H_2B] + [HB^-] + [B^{2-}] = 0.050; [Na^+] = 0.060;$$

$$[Na^+] + [H^+] = [HB^-] + 2[B^{2-}] + [OH^-],$$

一方トータルのプロトン数が一定であるべき条件は,

$$0.060 - [OH^-] + [H^+] = [HB^-] + 2[B^{2-}] \text{ と書ける。}$$

平衡条件は, $h[B^{2-}] \cdot [HB^-]^{-1} = k_2$; $h^2[B^{2-}] \cdot [H_2B]^{-1} = k_1 k_2$ となる。

$[H^+]$ と $[OH^-]$ をそれ以外の濃度に対し無視し $[Na^+]$, $[H_2B]$, $[HB^-]$ を消去すると,

$$0.050 = [B^{2-}](h^2 \cdot (k_1 k_2)^{-1} + h \cdot k_2^{-1} + 1); 0.060 = [B^{2-}](h \cdot k_2^{-1} + 2) \text{ を得る。}$$

更に $[B^{2-}]$ を消去すれば, h に関し二次方程式を得る: $h^2 + \frac{1}{6}k_1 h - \frac{2}{3}k_1 k_2 = 0$

この解は $h = 0.665 \cdot 10^{-5}$ でもう一つの根は負である。pH = 5.17 となる。その検算は次の通りである:

$$[H_2B] = h^2 \cdot (k_1 k_2)^{-1} [B^{2-}] = 0.25 [B^{2-}]; [HB^-] = h \cdot k_2^{-1} [B^{2-}] = 2.46 [B^{2-}];$$

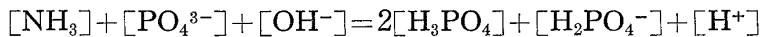
$$[B^{2-}] = 0.050 / (0.25 + 2.46 + 1) = 0.0135, [HB^-] = 0.0331, [H_2B] = 0.0034. \text{ これらの値は}$$

上述の条件を満たす。 $[H^+] = hf^{-1} \approx 7 \cdot 10^{-6}$ も $[OH^-]$ も明らかにそれ以外の濃度に対し無視し得る筈である。かようにこの例題を計算で出すのは至極繁雑であるが, これを対数図表で解

けば比較にならぬ程単純明瞭である。その作図は下記の通りである。Fig 5.

◇ 25° C で 0.01 M の $Na NH_4 HPO_4$ の pH を求めよ。但し, NH_3 の $pK_b = 4.75$, H_3PO_4 の $pK_a = 2.12$, $H_2PO_4^-$ の $pK_a = 7.21$, HPO_4^{2-} の $pK_a = 12.32$ で $pK_w = 14.00$ とする。——²⁾

実はこの計算は筆者の紀要 No. 9 の p. 46~47 に出したので、ここでは対数図表のみを示す。何分イオン種が多く図表でもそう簡単でないのがわかる。その要点はプロトン条件たる



にて左辺の第一項と右辺の第二項のみが生き残るので $[\text{NH}_3] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ の交点の横座標を読みとればよい。普段、複雑な protolyte の作図では筆者は色鉛筆で夫々のイオン種を識別して画いている。交点の数がやたらに多く慣れないとどの交点を読むべきかまよってしまうからである。(Fig. 6 参照)。

◇ 同じく紀要 9 号 (74 年) の頁 50 の問題 ⑮, ⑭ つまり Hg^{2+} とハロゲン X^- から出来る四種の complex の問題へ対数図表を適用してみよう。——

pH の代わりに $\log[\text{X}] = -\text{pX}$ を横座標にとった。両対数図表の上方には分率を示すシグモイド状の片対数図表がのっている。その両者の対応性は一目瞭然であり、すべての complex の勢力範囲がはっきりする。²⁾ (Fig 7, 参照)。

◇ 約 1 mM の弱酸 H_2A ($k_1 = 0.023$, $k_2 = 1.0 \cdot 10^{-7}$) の水溶液を指示薬を用い 0.1 M Na OH により一部は Na HA 迄、又一部は Na_2A 迄適定する場合二つのいずれの pH 迄適定すべきか。図表作成により判断せよ。——

第一の滴定点では溶液組成は NaHA の水溶液に対応する。 HA^- と H_2O からプロトン摂取により H_2A と H_3O^+ が又プロトン放出により A^{2-} と OH^- ができる。Na HA 溶液ではつまり $[\text{H}_2\text{A}] + [\text{H}^+] = [\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-]$ となる。これは濃度条件; $[\text{Na}^+] = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]$ 及び電荷条件: $[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{HA}^-] + 2[\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-]$ から導かれる。対数図表から判る様に $[\text{H}_2\text{A}]$ と $[\text{OH}^-]$ を無視できる。求める第一の滴定点つまり点 2, $[\text{H}^+] = [\text{A}^{2-}]$ にて存在し、すなわち pH=5.0 である。点 1 は問題外である、と云うのは $[\text{H}_2\text{A}] + [\text{H}^+] = [\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-]$ の条件を満たさないからである。第二の滴定点は Na_2A の組成に対応する。同様にしてこの点では $2[\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ つまり省略すれば $[\text{HA}^-] = [\text{OH}^-]$ の交点は点 3 になり、その pH は 9.0 である。一般に滴定相対誤差は $F = \text{Ct} (10^{\Delta\text{pH}} - 10^{-\Delta\text{pH}})$ で示されるので点 2 でのそれは 1.5%, 点 3 では 8.75% となり、この場合明らかに H_2A を A^{2-} 迄適定する方がより適切である。(但し $\text{Ct} = 10^{-5}$, $\Delta\text{pH} = 0.3$) (Fig. 8 参照)。

◇ 1 気圧 18° C で H_2S で飽和した水溶液の $\text{pS} = -\log [\text{S}^{2-}]$ と pH 間の関係式を求め図表を作れ。但し $\text{pK}_w = 14.18$, $\text{p}k_a$ は H_2S では 7.05, SH^- では 14.92 とする——⁵⁾。

水は 1 気圧 18° C では 121 mM の H_2S を溶かす。 H_2S の二段階電離では $\{\text{H}^+\}[\text{b}] \cdot [\text{a}]^{-1} = k_a$ により $\{\text{H}^+\}[\text{HS}^-] \cdot [\text{H}_2\text{S}]^{-1} = k_{a1}$, 及び $\{\text{H}^+\}[\text{S}^{2-}] \cdot [\text{HS}^-] = k_{a2}$ が成立つがこの二式の積をつくれば $[\text{S}^{2-}] = k_{a1} \cdot k_{a2} [\text{H}_2\text{S}] \cdot \{\text{H}^+\}^2$ を得る。上の条件下で $[\text{H}_2\text{S}] = 0.12$ モル / l は常に一定で、これを代入すれば $[\text{S}^{2-}] = 1, 12 \cdot 10^{-22} / \{\text{H}^+\}^2$ となり、その対数をとれば $\text{pS} = 22.0 - 2\text{pH}$ となりこれが求める関係式である。 $\text{H}_2\text{S} - \text{SH}^- - \text{S}^{2-}$ の系は両性物質的に挙動する、多価の protolyte である。(Fig. 9)。 $\{\text{H}^+\}$ は活動度濃度である。

◇ 同上の問題と関連し硫化物の溶解度は分析化学で重要である。Ks を硫化物の溶解度積とすれば下記のデータから金属硫化物の沈澱の際の対数図表を作れ。⁵⁾ pKs ($-\log K_s$) 値のデータ HgS 52, CuS 36, PbS 28, SnS 26, CdS 26, ZnS 25, CoS 22, NiS 20, FeS 17, MnS (緑色) 13, MnS (桃色) 10, Ag₂S 50, Cu₂S 48, Bi₂S₃ 90. —
両方の単位長さはスペースの理由で同一にはできなかった。pS スケールの上方に pH スケールがのっている ($pS=22.0-2pH$) 極度に低 pH 値のため作成は困難だが pH 尺は、pH=-2 で終わっている。pS の間隔で 40~45 もへだたっているので Hg²⁺ と Cu²⁺ を硫化物沈澱で容易に分けられそうな気がするが実際は pS を所望の限界で確立することはできないし、又共沈現象の為に当然無理である。同様に Ag⁺ と Cd²⁺ との間でもそうである。(Fig 10.)。

◇ 銀の難溶性の塩 AgCl, AgBr, AgI, AgSCN, Ag₂Cr₂O₄ の pK_s は夫々 9.7, 12.2, 16.0, 12.0, 12 である。元来のアニオン濃度 C は Cl⁻ と SCN⁻ に対しては 0.1, その他のアニオンは 0.01 モルとする。難溶性の銀のこれらの化合物が沈澱する際の両対数図表はどうなるかを示せ。 —

銀塩の溶解度積 k_s は $[Ag]^a[X]^x=k_s$ と書く。今溶解度積をオーバしたときはその対数をとれば、 $\log [Ag]=\frac{x}{a}pX-\frac{1}{a}pk_s$ を得る。log [Ag] は pX の一次の関数となる。通常 log[Ag]=0, pX=(1/x)pk_s からスタートするのが好都合である。この点から勾配 x/a の直線が引ける。(Fig. 11)

◇ Co²⁺ イオンとグリシン (略号で GL とする) から CoGL⁺, CoGL₂, CoGL₃⁻ 等の錯イオン形成の際これらの存在率 (分率) と pH との関係図を画け。³⁾ c_{0,GL}=10⁻² とせよ。又 Co²⁺ の総濃度に対する錯体の存在比を $-\log[GL]=pGL$ に対し同様な対数図表を作りこれらの図表から log K_{c_{0,GL}⁺, log K_{c_{0,GL}₂, log K_{c_{0,GL}₃⁻ を読み取れ。}}}

Fig 12 では、Co²⁺, CoL⁺, CoL₂, CoL₃⁻ と略記してある。夫々の曲線の交点が求める値である。本題はかなり繁雑で本来のテーマからややみ出しているかも知れない。*(p9) 註

◇ かなり最近アスコルビン酸の様々な Ca²⁺ 塩の研究がスウェーデンの王立工大でなされた。⁶⁾ その方法は 25° C で水素電極とガラス電極を用い 3M の (Na, Ca) ClO₄ 濃厚液中で電位差滴定によるもので emf 測定の為のセルは下記の通りであった。(P. Ulmgren, O. Wahlberg 氏による)。

-Ag	0.010 M NaCl	3M Na ClO ₄	平衡溶液 S	ガラス (又は H ₂) 電 極
AgCl	2.990 M NaClO ₄ (AgCl 飽和)			

Ca の全濃度は 2.5 mM から 1.4 M 迄, アスコルビン酸のそれは 5.0 mM から 1.0 M の間であった。これらの平衡は次の様な一般的な一般式で表現できる。

$pH^+ + qCa^{2+} + rHASc^- \rightleftharpoons H_pB_qC_r$ でその平衡定数 β_{pqr} は $[H_pB_qC_r]h^{-p}b^{-q}c^{-r}$ と書ける。

$-7.0 \leq \log[H^+] < -0.8$ 及び $-13.1 < \log[H^+] < -11.5$ の範囲での溶液では CaHAsc^+ と CaOH^+ が重要であった。最終的な平衡反応と平衡定数は次の通りであった。

p q r	反 応 式	$\log \beta_{pqr}$ 値
$\bar{1} 0 0$	$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}^+$	-14.22
$\bar{1} 1 0$	$\text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CaOH}^+ + \text{H}^+$	-13.36
1 0 1	$\text{H}^+ + \text{HAsc}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Asc}$	4.34
0 1 1	$\text{Ca}^{2+} + \text{HAsc}^- \rightleftharpoons \text{CaHAsc}^+$	0.03
1 0 2	$\text{H}^+ + 2\text{HAsc}^- \rightleftharpoons \text{H}_3\text{Asc}_2^-$	4.55
2 0 2	$2\text{H}^+ + 2\text{HAsc}^- \rightleftharpoons \text{H}_4\text{Asc}_2$	8.67

又 $-13.1 \leq \log[H^+] < -7.0$ の範囲では $\text{Ca}_p(\text{HAsc})_r\text{H}_p$ 型の多核イオン種が優勢であった。データ処理の概要は主に H_2 電極を用い、 25°C で 3M-NaClO_4 液中で、アスコルビン酸の Ca-complex に対し大量の emf の data を得、次にこの complex の平均組成を Sillén により完成された computer program MESAK 法により計算しグラフ作成によりモデルの選択を行う。この data の解釈と説明の為に規格化された曲線 ($Z, \log h$) を用いることによりいくつかのモデルを吟味する。本データは次のイオン種形成によって解釈することができた： H_2Asc^- , HAsc^- , Asc^{2-} , CaHAsc^+ , CaAsc , $\text{Ca}_2\text{Asc}^{2+}$, Ca_3Asc_3 , $\text{Ca}_3\text{Asc}_4^{2-}$, $\text{Ca}_3\text{Asc}_3\text{OH}^-$ そして多分 Ca_4Asc_4 もあると思われる。 Z は平均配位数である。初期の滴定曲線 (V, E)_{B, C} の data を $Z(\log h)$ _{B, C}, $Z_{H/B}(\log h)$ _{B, C} 又は $Z_{C/B}(\log C)$ _{B, C} に変換してカーブを作った。上述の研究は、更に $0.0025\text{M} \leq [\text{Ca}^{2+}] \leq 1.4\text{M}$; $0.005\text{M} \leq [\text{H}_2\text{Asc}]_{\text{tot}} \leq 0.2\text{M}$, $-13.1 \leq \log[H^+] \leq -0.8$ の濃度範囲で継続された。 H_2Asc はアスコルビン酸である。正確な emf の data は computer program たる LETAGROP の最小自乗法で処理された。良く吟味されたモデルに対する平衡定数は次の通りになった。

p q r	反 応 式	$\log \beta_{pqr}$ 値
$\bar{1} 0 0$	$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}^+$	-14.22
$\bar{1} 1 0$	$\text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CaOH}^+ + \text{H}^+$	-13.36
1 0 1	$\text{HAsc}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Asc}$	4.37
$\bar{1} 0 1$	$\text{HAsc}^- \rightleftharpoons \text{Asc}^{2-} + \text{H}^+$	-11.35
0 1 1	$\text{Ca}^{2+} + \text{HAsc}^- \rightleftharpoons \text{CaHAsc}^+$	0.03
$\bar{1} 1 1$	$\text{Ca}^{2+} + \text{HAsc}^- \rightleftharpoons \text{CaAsc} + \text{H}^+$	-9.90
$\bar{1} 2 1$	$2\text{Ca}^{2+} + \text{HAsc}^- \rightleftharpoons \text{Ca}_2\text{Asc} + \text{H}^+$	-9.50
$\bar{3} 3 3$	$3\text{Ca}^{2+} + 3\text{HAsc}^- \rightleftharpoons \text{Ca}_3\text{Asc}_3 + 3\text{H}^+$	-25.30
$\bar{4} 3 4$	$3\text{Ca}^{2+} + 4\text{HAsc}^- \rightleftharpoons \text{Ca}_2\text{Asc}_4^{2-} + 4\text{H}^+$	-34.89
$\bar{4} 4 3$	$\text{H}_2\text{O} + 4\text{Ca}^{2+} + 3\text{HAsc}^- \rightleftharpoons \text{Ca}_4\text{Asc}_3\text{OH}^+ + 4\text{H}^+$	-36.10
$\bar{5} 4 4$	$\text{H}_2\text{O} + 4\text{Ca}^{2+} + 4\text{HAsc}^- \rightleftharpoons \text{Ca}_4\text{Asc}_3\text{OH}^- + 4\text{H}^+$	-44.91

$-13 \leq \log h \leq -7$ ではその溶液の主要なイオン種は HAsc^- , Asc^{2-} , CaHAsc^+ , CaAsc , $\text{Ca}_2\text{Asc}^{2+}$, Ca_3Asc_3 , $\text{Ca}_3\text{Asc}_4^{2-}$, $\text{Ca}_4\text{Asc}_3\text{OH}^+$, $\text{Ca}_4\text{Asc}_4\text{OH}^-$ で Ca_4Asc_4 の形成のいくらかの証拠もつかんでいる。ともかくこの莫大な Computer program HALTAFALL から彼等はこれらのイオン種の存在率 x_{pqr} と $\log h$ との間に最終的に対数図表を作っている。B は Ca^{2+} の濃度を, C はアスコルビン酸の濃度をあらわす。Fig. 13, 14 がそれである。

以上で本論を終るが, まとめの意味で二, 三の課題も付記したい。

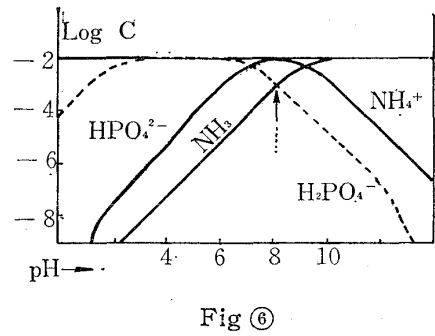
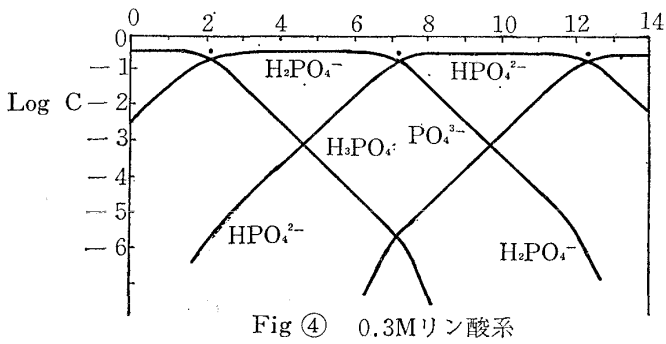
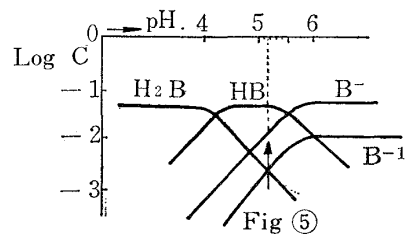
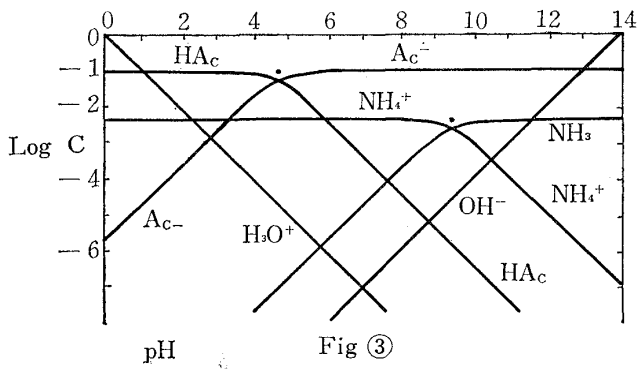
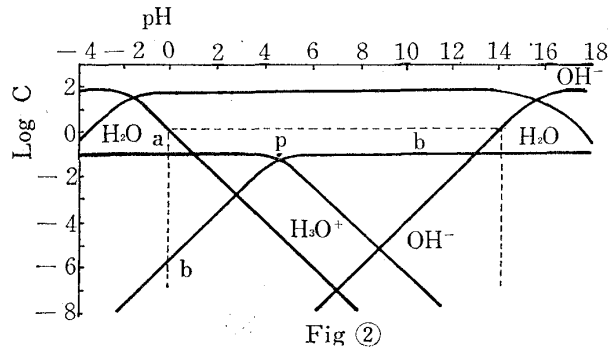
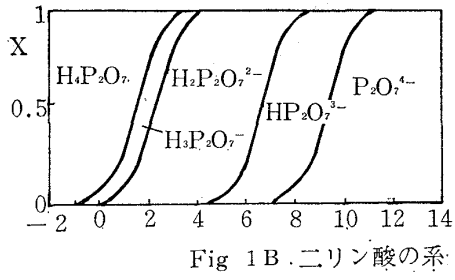
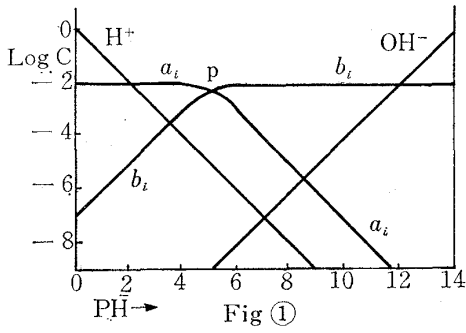
- 37°C でのスルファチアゾール ($\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHCH}_3\text{NS}$) の対数図表を作成せよ。
(但し, その為の data は紀要 No. 9 p. 51 の ⑬ を参照せよ)。①
- Fig 1 B の片対数図表から全対数図表を作れ。(pH, x) \rightarrow (pH, $\log C$) へ変換すればよい (Fig 4 を参考にせよ)。②
- 対数図表作成により次の溶液の pH を求めよ。
a) 100 mM NH_3 + 100 mM KHCO_3 , b) 5 mM NH_3 + 100 mM KHCO_3
但し, pK_a 値は H_2CO_3 では 6.3, HCO_3^- では 9.9, NH_4^+ では 9.4, $\text{pK}_w = 14.0$ とする。(ヒント $[\text{NH}_4^+] = [\text{CO}_3^{2-}]$ の交点はどうなるか)。③
- Sulfadiazin ($\text{H}_2\text{N C}_6\text{H}_4 \text{SO}_2 \text{NH C}_2 \text{H}_3 \text{N}_2$) は両性物質であるが, これを 25°C でバッファー溶液と振りまぜ pH メーターで $\{\text{H}^+\} = h$ を測定した, 溶解度 (100 ml 当り) は, $\text{pH} < 3$ では $6.16 + 800 h$ (mg), 又 $\text{pH} > 5$ では $6.16 + 2.2 \cdot 10^{-6} h^{-1}$ (mg) となった。 $\text{pK}_w = 14.0$ とすれば Sulfadiazin の pK_a , pK_b はいくらか。又その全対数図表はどうなるか。(この問題は, Krebs & Speakman, JCS 1945, 593 から採った)。④

参 考 文 献

1. 本学紀要第 8 号 p. 90 (佐藤 均)。
 2. 同上紀要第 9 号 p. 46~49, p. 54~55. (佐藤 均)
 3. 酸と塩基 (田中元治著, 裳華房) 第 7 章。
 4. 物理化学計算問題第 8 章 (L. G. Sillén A/W 出版)。
 5. 化学反応論, 第 8, 9 章 (G. Hägg. A/W 出版 Stockholm)。
 6. *Chemica Scripta* Vol. 3 '73 No. 4, No. 5.
 7. *Acta Chem. Scandinavica* (その個別的引用は 2. を参照の事)。
 8. 一般及び無機化学第 12 章 (Gunnar Hägg, A/W 出版 Uppsala 1969, Sweden)
- * $[\text{Co}'] = [\text{Co}] + [\text{CoL}^+] + [\text{CoL}_2] + [\text{CoL}_3]$ $\alpha_{\text{Co}} = [\text{Co}'] / [\text{Co}]$: 副反応係数

結語: 以上の如く広く化学平衡への対数図表的な解析の理論と応用を述べたが図表作成に当り事によっては一部筆者の思い違いやミスがあるかも知れない, 御指適願えれば幸せに思っている。最後に本稿を書くにあたって偉大な故 L. G. Sillén 先生の御助力のたまものであり, 深く謝意をのべる次第である。

図表続く



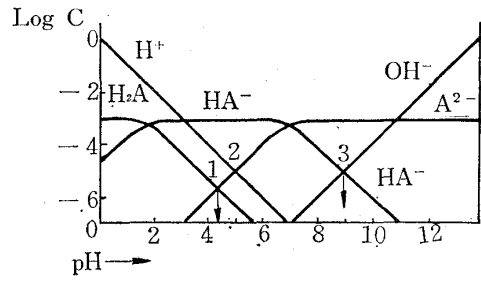
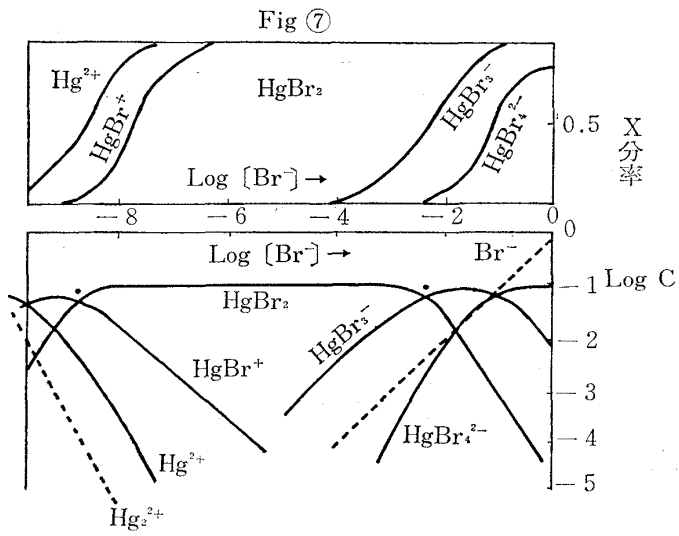


Fig ⑧

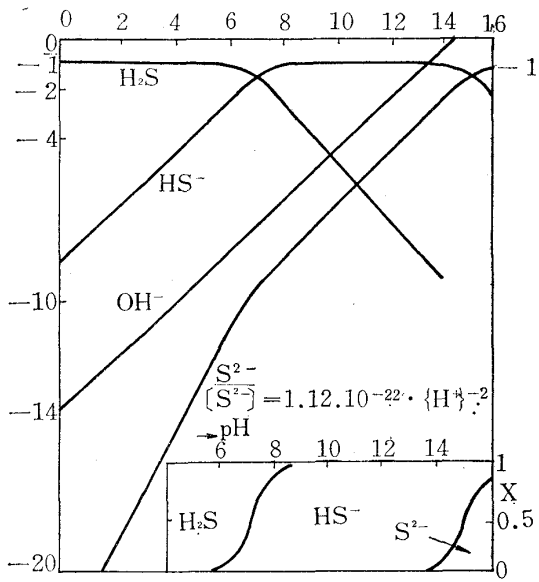


Fig ⑨

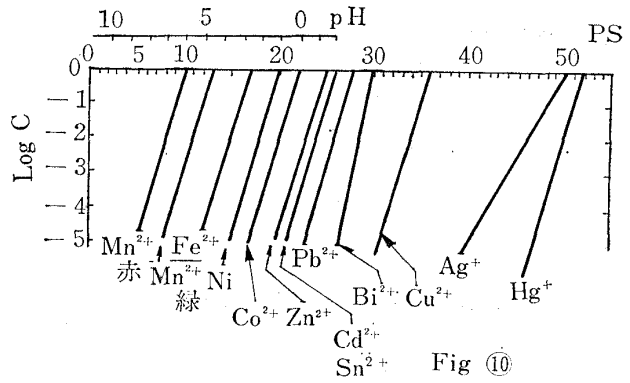
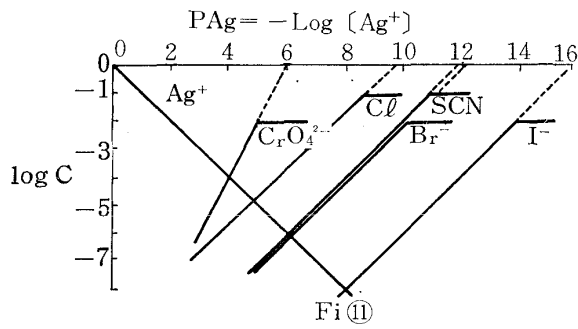


Fig ⑩



Fi ⑪

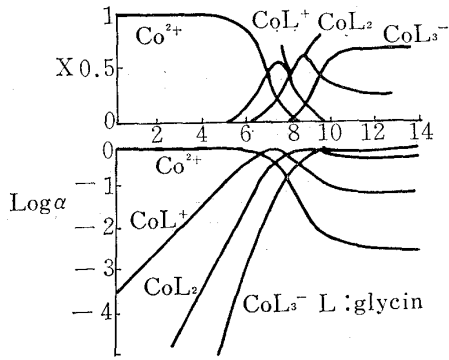


Fig 12A

α : 副反应系数 (9 P 参照)

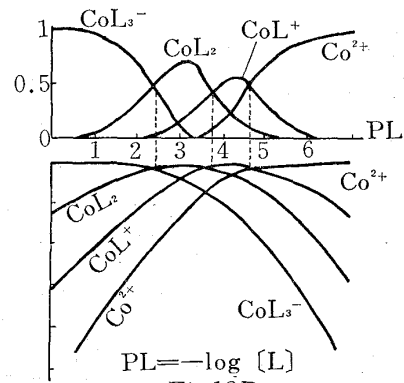


Fig 12B
PL = -log [L]

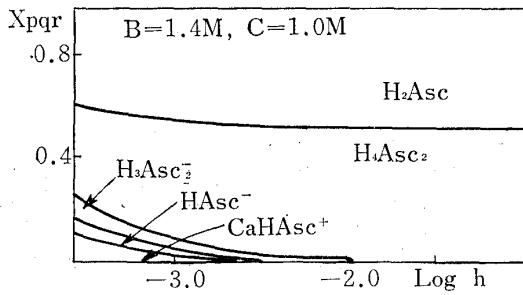


Fig 13

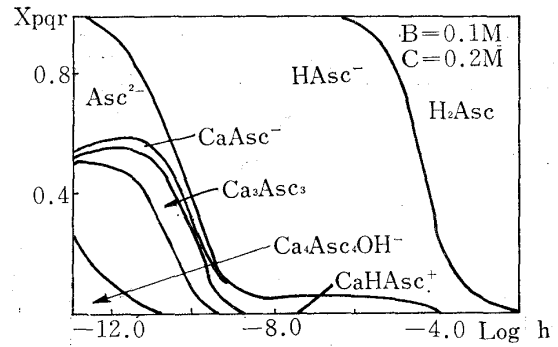


Fig 14

