高校化学 L01 第 138 講 遷移元素の錯イオンと沈殿

この講でできるようになること

- 錯イオンについて、配位子・中心金属・全体の電荷を区別して表せる。
- NH_3水などの試薬量による沈殿生成と錯イオン形成の違いを説明できる。
- Fe、Cu、Ag の代表的な沈殿や錯イオンについて、色と反応条件を対応づけて判断できる。

錯イオンの基本

金属イオンの中には、分子や陰イオンが結合してできる錯イオンを作るものがある。

このとき、金属イオンの周囲に結合する分子やイオンを配位子という。

配位子は、持っている孤立電子対を金属へ与えて配位結合を作る。

代表的な配位子には、中性のNH_3やH_2O、負の電荷を持つOH^-などがある。NH_3は N 原子、H_2OとOH^-は O 原子で金属に結合する。

配位数とは、中心金属に直接結合している配位原子の数である。本講で扱う単座配位子は 1 個につき 1 か所で結合するため、その個数を配位数として数えられる。

錯イオン全体の電荷は、中心金属の酸化数と配位子の電荷の合計で決まる。

例えば、配位子がすべて中性のNH_3であれば、錯イオン全体の電荷は中心金属イオンの電荷と一致する。

一方、OH^-のような負電荷を持つ配位子では、その分だけ全体の電荷が変化する。

配位結合ができても、中心金属の酸化数が必ず変化するわけではない。

錯イオンの生成では、電子の授受による酸化還元反応と、配位による化学種の変化を区別する必要がある。

銀アンミン錯イオン

銀イオンAg^+は、アンモニアと錯イオンを作る。

代表的な錯イオンは、$\left[Ag(NH_3)_2\right]^+$である。

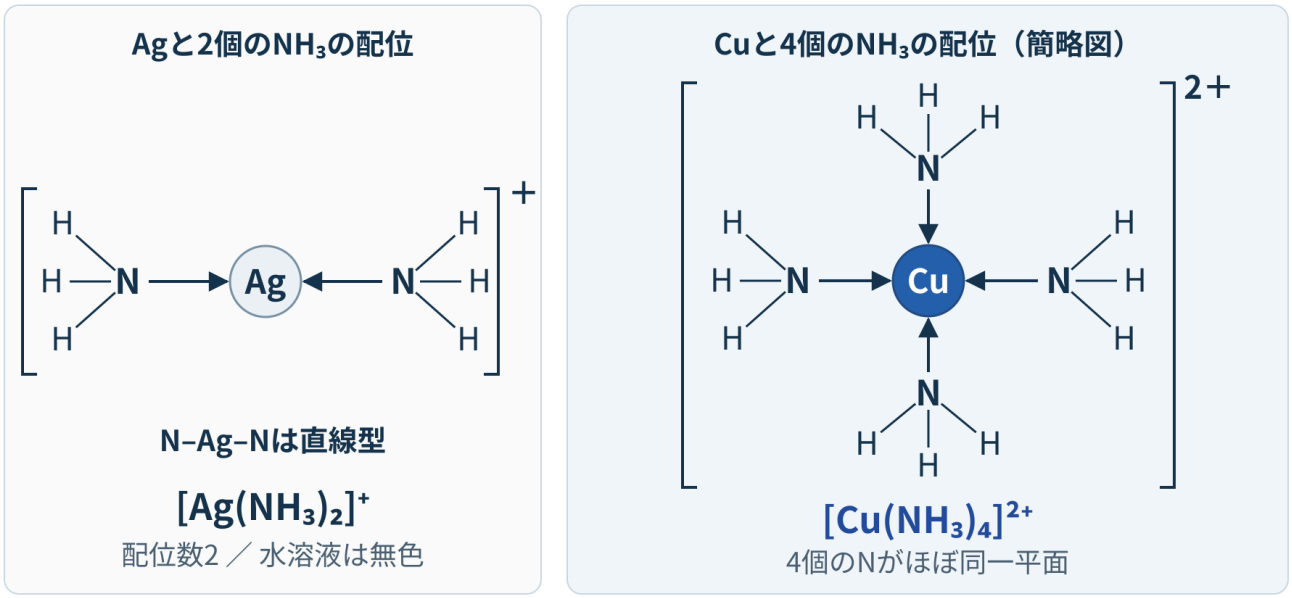
この錯イオンでは、Ag の酸化数は+1、全体の電荷は+1、配位数は 2 である。

2 個のNH_3の N 原子が Ag をはさんで直線状に並ぶ。この錯イオンを含む代表的な水溶液は無色である。

©ミライコーチング

錯イオン：配位する原子・全体の電荷・酸化数

配位原子の配置を示す模式図。NH_3は中性の配位子で、Nから結合する



Cu：水の配位を省略。水溶液中では$[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$と表し、
全配位数6として扱う（配位原子はNが4個、Oが2個）。

区別する量	Agの錯イオン	Cuの錯イオン
中心金属の酸化数	＋1	＋2
錯イオン全体の電荷	＋1	＋2
配位するNH_3の数	2（配位数2）	4（水配位は上記）
水溶液の色	無色	深青色

N→金属：Nの孤立電子対を供与してできる結合を表す。
結合後も電子が一方向に流れ続ける、という意味ではない。

図 1　配位子の数、錯イオン全体の電荷、中心金属の酸化数を区別する。

銅アンミン錯イオンと沈殿

銅(Ⅱ)イオンを含む代表的な水溶液は青色であり、アンモニア水の量によって変化が異なる。以下では、強酸性を保たず、沈殿が生成する通常の定性分析条件を考える。

アンモニア水中では、 $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$ の平衡によってOH^-が生じる。

少量のアンモニア水では、Cu^{2+}とOH^-が反応して、 $Cu^{2+} + 2OH^- \rightarrow Cu(OH)_2$ となり、青色の水酸化銅(Ⅱ)沈殿を生じる。

十分過剰なアンモニア水では、$Cu(OH)_2$は溶解し、深青色の溶液になる。

簡略式では、 $Cu(OH)_2 + 4NH_3 \rightleftharpoons \left[Cu(NH_3)_4\right]^{2+} + 2OH^-$ と表す。

この反応では、NH_3が配位子として働き、可溶性の銅アンミン錯イオンを形成する。Cu の酸化数は、沈殿生成でも錯イオン形成でも+2のままである。

一方、$Cu(OH)_2$に NaOH 水溶液だけを過剰に加えても、通常は沈殿が残る。塩基性を強くすることと、NH_3の配位によって溶かすことは区別する。

本講では、水の配位を省いた高校化学の簡略式$\left[Cu(NH_3)_4\right]^{2+}$を用いる。簡略図では、Cu の周囲に配位する 4 個の N 原子を同一平面上に示す。

水の配位も含めて$\left[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2\right]^{2+}$と表す場合、4 個の N 原子と 2 個の O 原子が配位するので全配位数は 6 である。配位するNH_3の数 4 と、水を含めた全配位数 6 を区別する。

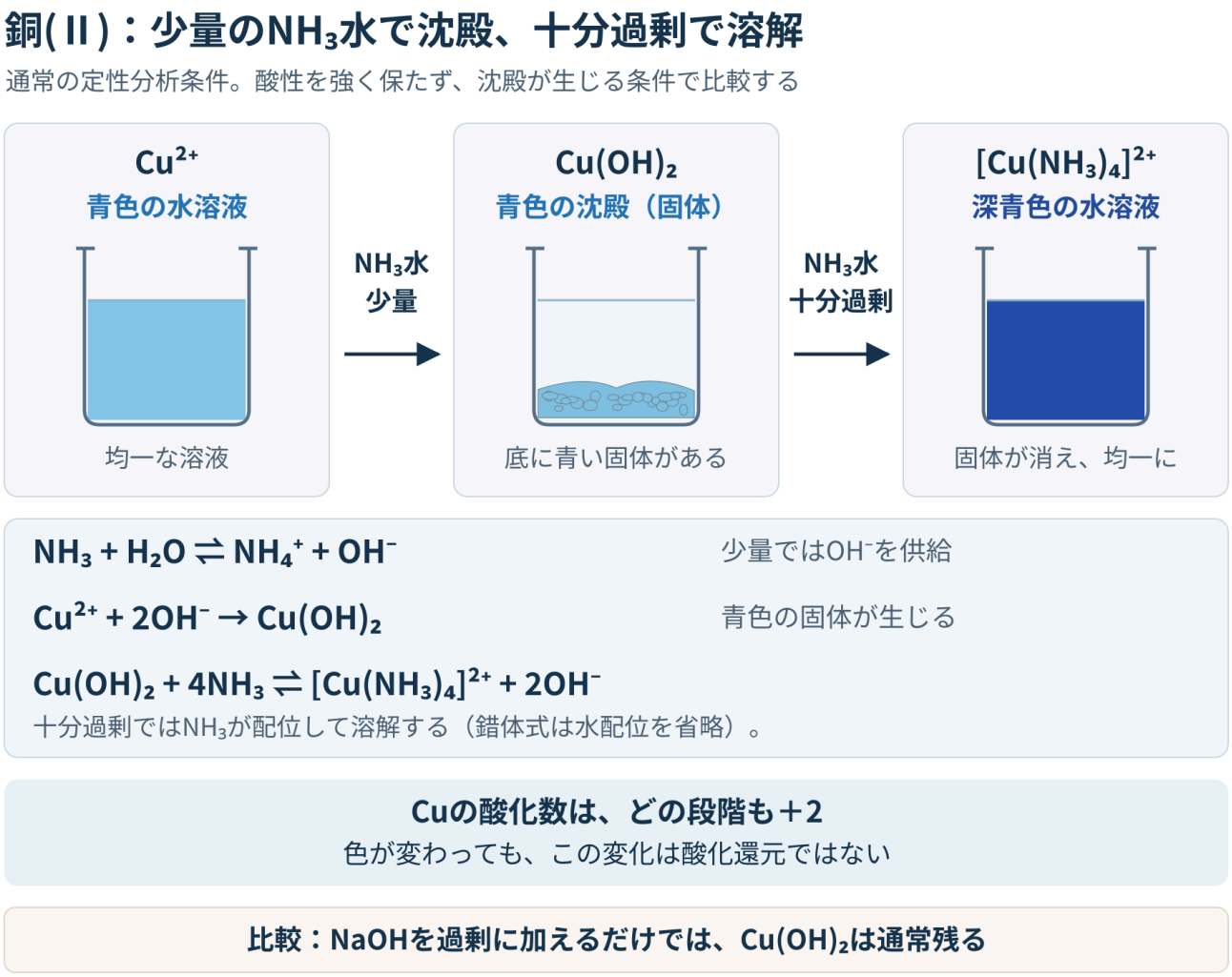


図 2　アンモニア水の量により、沈殿生成と錯体形成による溶解が切り替わる。

鉄イオンと水酸化物沈殿

鉄イオンでは、酸化数によって異なる水酸化物沈殿を作る。

鉄(Ⅱ)イオンでは、 $Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2$ となり、生成直後は緑白色（淡緑色）の沈殿を生じる。

鉄(Ⅲ)イオンでは、 $Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3$ となり、赤褐色の沈殿を生じる。

これらの沈殿生成では、鉄の酸化数はそれぞれ+2、+3のままである。

一方、$Fe(OH)_2$が空気中の酸素によって変化すると、$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3$ となる。

この反応では、$Fe : +2 \rightarrow +3$ となるため、酸化還元反応である。

通常の定性分析条件では、Fe の水酸化物は過剰なアンモニア水を加えても沈殿が残る。

これは、銅や銀のように今回扱う条件で安定な錯イオンを形成して溶解する場合とは異なる。

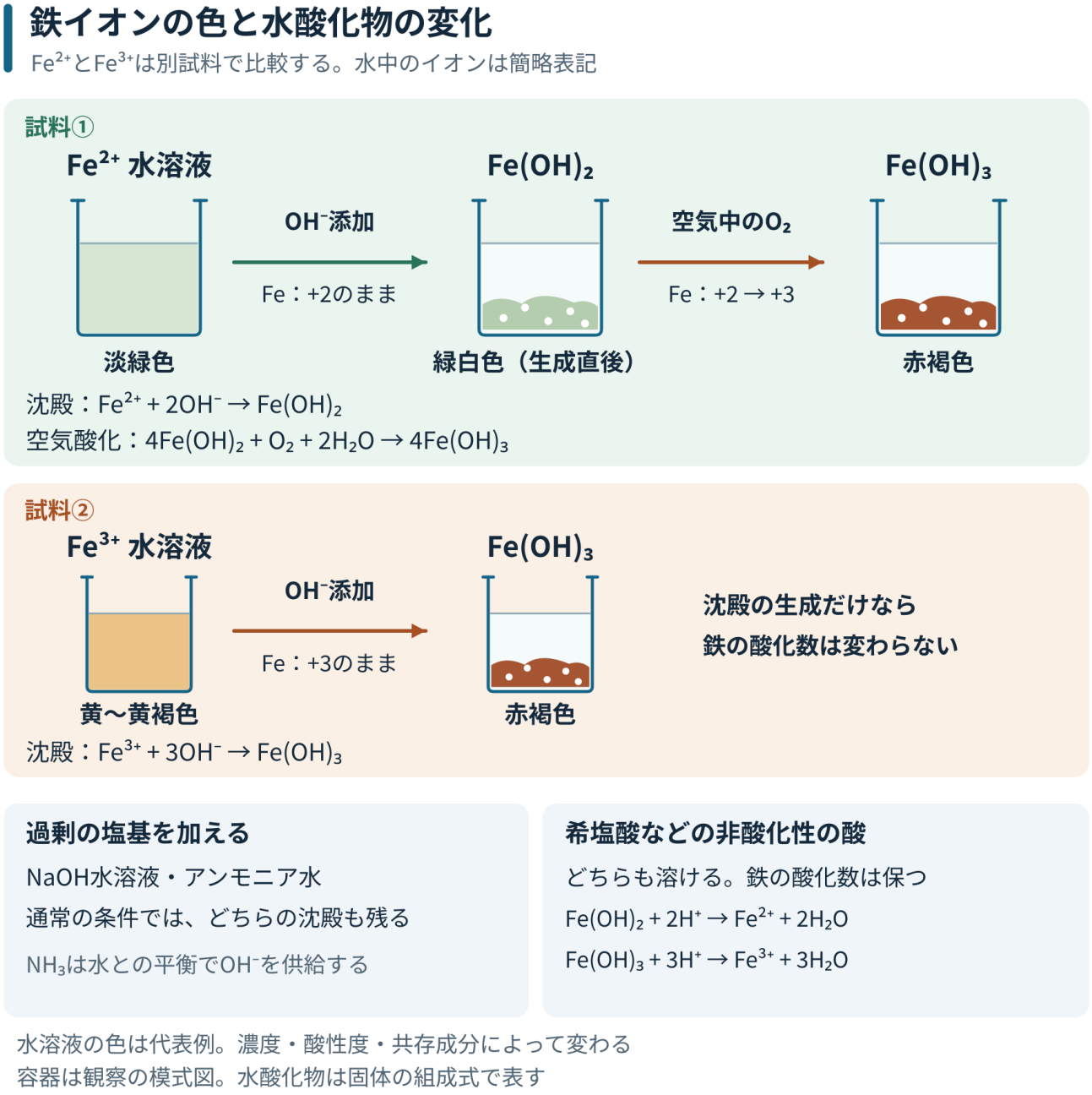


図 3　鉄の水酸化物は通常、過剰のアンモニア水を加えても沈殿が残る。

銀の沈殿と錯イオン

銀イオンAg^+に塩化物イオンを加えると、白色の塩化銀$AgCl$が沈殿する。

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl$$

$AgCl$は固体の組成式であり、独立した分子を表すものではない。

$AgCl$は十分量のアンモニア水によって溶解する。

$$AgCl + 2NH_3 \rightleftharpoons \left[Ag(NH_3)_2\right]^+ + Cl^-$$

これは錯イオン形成によって銀を含む可溶性化学種ができるためである。溶液は無色になり、溶けた塩化銀に由来するCl^-も溶液中に残る。

この溶液へ十分な希硝酸を加えると、$NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$により NH_3が配位子として働きにくくなる。錯イオンが分解し、もともと溶液中に残っていたCl^-と銀イオンから白色の$AgCl$が再び沈殿する。

$$\left[Ag(NH_3)_2\right]^+ + 2H^+ + Cl^- \rightarrow AgCl + 2NH_4^+$$

遊離 NH_3も酸を消費するため、十分に酸性になるまでの必要酸量は、この式の係数だけでは決まらない。

銀の酸化数は+1のままであり、酸化還元反応ではない。

一方、銀イオンに水酸化物イオンを加えると、通常は安定な$AgOH$沈殿ではなく酸化銀を生じる。

$$2Ag^+ + 2OH^- \rightarrow Ag_2O + H_2O$$

Ag_2Oは褐色の固体であり、この反応でも銀の酸化数は+1のままである。十分過剰のアンモニア水を加えると、次の反応で溶けて無色の溶液になる。

$$Ag_2O + 4NH_3 + H_2O \rightleftharpoons 2\left[Ag(NH_3)_2\right]^+ + 2OH^-$$

Cl^-を含まないこの溶液に、塩化物イオンを含まない希硝酸を十分に加えても、$AgCl$は生じない。塩化銀の再沈殿には、溶液中のCl^-が必要である。

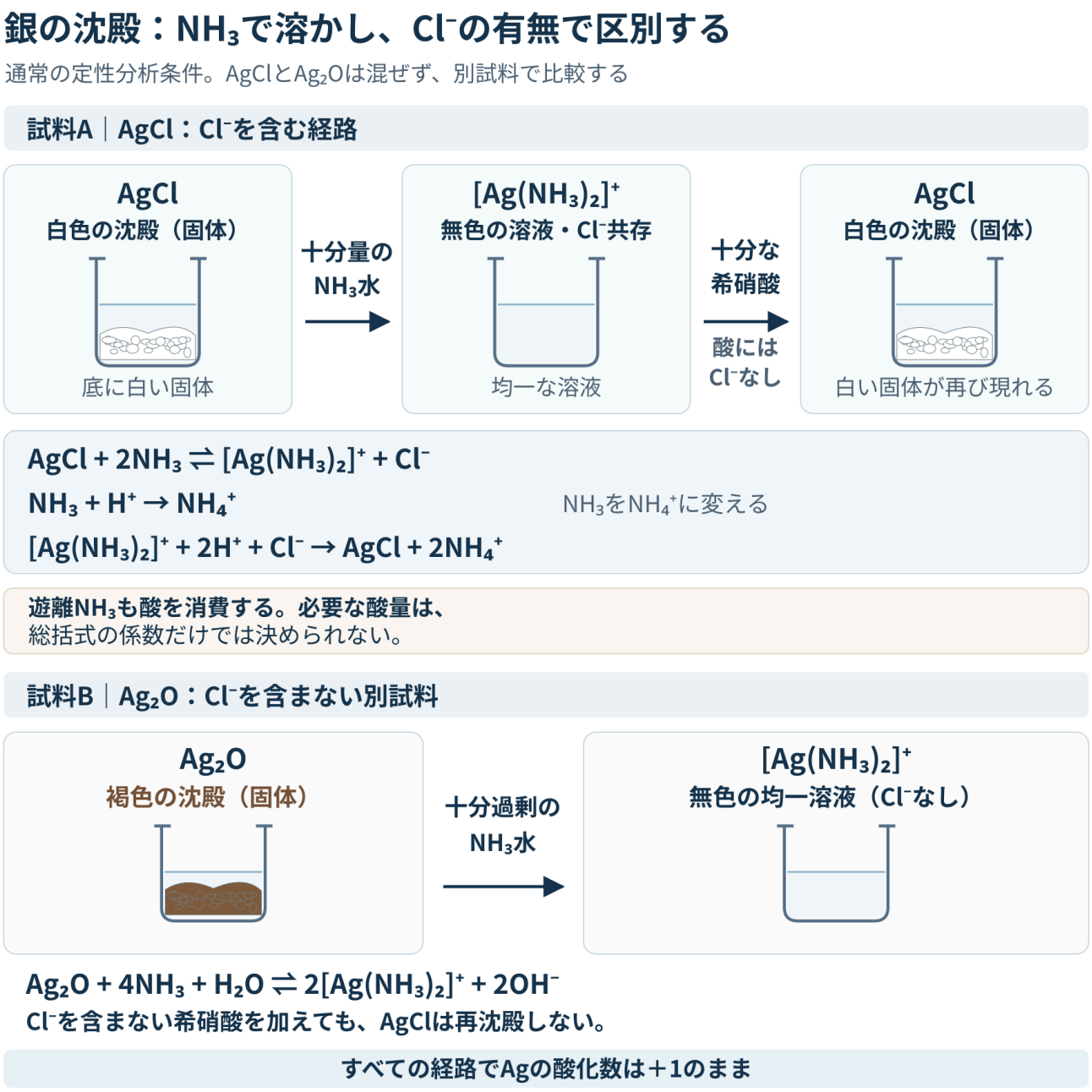


図 4　錯イオンの生成と、配位子を酸で取り除く変化を追跡する。

安全に関する扱い

酸や強塩基には腐食性がある。アンモニア性の銀溶液は保管や乾燥によって危険な物質を生じることがあるため、保管・乾燥させず、廃液は教員の指示に従って扱う。

本講では錯イオンや沈殿の性質を理解することを扱い、家庭での実験操作や試薬調製手順は扱わない。

©ミライコーチング

例題

例題 1

銀アンミン錯イオン$\left[Ag(NH_3)_2\right]^+$と、簡略表記した銅アンミン錯イオン$\left[Cu(NH_3)_4\right]^{2+}$について考える。

1. それぞれについて、配位子名、配位するNH_3の数、中心金属の酸化数、錯イオン全体の電荷を表で比較せよ。
2. $\left[Ag(NH_3)_2\right]^+$の構造と、水を省略した$\left[Cu(NH_3)_4\right]^{2+}$の簡略的な配置を説明せよ。また、実際の水和を考えて$\left[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2\right]^{2+}$と表す場合の全配位数を求めよ。

解答・解説

1.
比較すると、

錯イオン	配位子	配位する NH₃の数	中心金属酸化数	錯イオン全体の電荷
$\left[Ag(NH_3)_2\right]^+$	アンモニア（NH₃）	2 個	Ag:+1	+1
$\left[Cu(NH_3)_4\right]^{2+}$	アンモニア（NH₃）	4 個	Cu:+2	+2

となる。

NH_3は中性配位子なので、錯イオン全体の電荷は中心金属の電荷と一致する。

2.
$\left[Ag(NH_3)_2\right]^+$では、Ag に 2 個の NH₃が配位し、代表的には直線型の配置として扱う。
$\left[Cu(NH_3)_4\right]^{2+}$では、水を省略した簡略図として、Cu を中心に 4 個の NH₃の N 原子が同一平面上に並ぶ配置を表す。

ただし、水溶液中では水分子も配位する場合があり、$\left[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2\right]^{2+}$と表す場合、NH₃ 4 個と H₂O 2 個が配位する。

したがって全配位数は、$4+2=6$である。

NH₃の個数 4 個と、実際の全配位数 6 は区別する必要がある。

例題 2

Cu^{2+}水溶液にアンモニア水を加える。

条件：

- 強酸性条件ではなく、OH^-による沈殿が起こる条件とする。
- 他の反応は起こらない。

1. 少量のアンモニア水を加えた場合と、十分過剰に加えた場合の色や状態、反応式を示せ。
2. NH_3水の 2 つの役割を説明し、Cu の酸化数が変化したか判断せよ。

解答・解説

1.

アンモニア水中では、$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$ によりOH^-が生じる。

少量のアンモニア水では、$Cu^{2+} + 2OH^- \rightarrow Cu(OH)_2$ となり、青色の$Cu(OH)_2$沈殿を生じる。

十分過剰なアンモニア水では、$Cu(OH)_2 + 4NH_3 \rightleftharpoons \left[Cu(NH_3)_4\right]^{2+} + 2OH^-$ となり、沈殿が溶けて深青色の均一な溶液になる。

2.

NH_3は 2 つの役割を持つ。

1 つ目は、水との平衡によってOH^-を供給し、$Cu(OH)_2$沈殿を作ることである。

2 つ目は、配位子として Cu に結合し、$\left[Cu(NH_3)_4\right]^{2+}$を形成して沈殿を溶解させることである。

どちらの反応でも Cu の酸化数は、$+2 \rightarrow +2$ のままである。

したがって、電子の授受を伴う酸化還元反応ではない。

©ミライコーチング

例題 3

Fe^{2+}水溶液とFe^{3+}水溶液を別試料として用意し、沈殿条件を満たす量の NH_3水を加える。

1. それぞれに生じる沈殿の色と反応式を示し、十分過剰な NH_3水を加えた場合の状態を Cu の場合と比較せよ。
2. 生成直後の$Fe(OH)_2$を空気中に置いた場合の反応式を示し、酸化数変化を説明せよ。

解答・解説

1.

Fe^{2+}では、 $Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2$ となり、緑白色（淡緑色）の沈殿を生じる。

Fe^{3+}では、 $Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3$ となり、赤褐色の沈殿を生じる。

通常の定性分析条件では、過剰な NH_3水を加えてもこれらの沈殿は残る。

これは、Cu の場合のように安定なアンミン錯イオンを作って溶解する条件とは異なるためである。

ただし、「Fe は錯イオンを全く作らない」という意味ではない。

2.

$Fe(OH)_2$は空気中の酸素によって酸化される。

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3$$

この反応では、 $Fe : +2 \rightarrow +3$ となる。

したがって、沈殿生成時の酸塩基反応とは異なり、空気酸化は酸化還元反応である。

例題 4

$AgCl$沈殿について考える。

条件：

- 純粋な$AgCl$ 1.435g を十分過剰な NH_3水に完全に溶解させる。
- Ag を含む化学種はすべて$\left[Ag(NH_3)_2\right]^+$になるものとする。
- 他の反応は起こらない。
- $M(AgCl) = 143.5\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$

1. 生成する$\left[Ag(NH_3)_2\right]^+$の物質量と、錯イオンに配位する NH_3の物質量を求めよ。
2. その Cl^-を含む溶液に十分な希硝酸を加えた場合の観察と総括イオン式を示し、酸の必要量を錯体の係数だけで決められない理由を説明せよ。

解答・解説

1.
$AgCl$の物質量は、 $n(AgCl) = \frac{1.435}{143.5} = 0.01000\,\mathrm{mol}$ である。

$AgCl$ 1mol からAg^+ 1mol が生じるため、 $n\left(\left[Ag(NH_3)_2\right]^+\right) = 0.01000\,\mathrm{mol}$ となる。

錯イオン 1 個につき NH_3は 2 個配位するため、 $0.01000 \times 2 = 0.02000\,\mathrm{mol}$ の NH_3が配位する。

2.
反応式は、 $AgCl + 2NH_3 \rightleftharpoons \left[Ag(NH_3)_2\right]^+ + Cl^-$ である。

この溶液に希硝酸を加えると、NH_3が、 $NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$ となり、錯体が分解する。

その結果、Ag^+とCl^-が再び反応して、 $\left[Ag(NH_3)_2\right]^+ + 2H^+ + Cl^- \rightarrow AgCl + 2NH_4^+$ となり、白色$AgCl$沈殿が再び生じる。

この反応では、遊離している NH_3も酸と反応するため、実際に必要な酸の量を錯体の係数だけから決めることはできない。

Ag の酸化数は、 $+1 \rightarrow +1$ のままであり、錯体形成・分解は酸化還元反応ではない。

演習問題

演習 1

錯イオンの電荷と配位数について考える。

条件：

- $\left[Ag(NH_3)_2\right]^+$、$\left[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2\right]^{2+}$、$[Zn(OH)_4]^{2-}$を考える。
- 配位子はすべて単座配位子として扱う。
- NH_3とH_2Oは中性配位子、OH^-は-1の電荷を持つ。

1. それぞれの錯イオンについて、中心金属の酸化数を求めよ。
2. それぞれの配位数を求め、$\left[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2\right]^{2+}$で NH_3の数だけでは全配位数にならない理由を説明せよ。

演習 2

銅(Ⅱ)イオン水溶液にアンモニア水を加える。

条件：

- NH_3水は少量から十分過剰まで加える。
- 沈殿条件を満たす通常の定性分析条件とし、酸化還元反応は起こらない。

1. 少量 NH_3水添加時と十分過剰 NH_3水添加時の状態・色と反応式を示せ。
2. 別の$Cu(OH)_2$試料へ過剰 NaOH を加えた場合との違いを説明し、NH_3の役割を述べよ。

演習 3

Fe^{2+}水溶液とFe^{3+}水溶液を別試料として用意し、十分過剰な NH_3水を加える。

条件：

- 通常の沈殿生成条件で考える。
- 特殊な錯体形成による溶解は考えない。

1. それぞれで生じる沈殿の色と反応式を示し、十分過剰 NH_3水を加えた後の状態を答えよ。
2. $Fe(OH)_2$のみを空気中に置いた場合の反応式と Fe の酸化数変化を示し、沈殿生成との違いを説明せよ。

演習 4

銀イオンを含む別々の試料について考える。

条件：

- 一方の試料にはOH^-、もう一方の試料にはCl^-を加える。
- いずれも沈殿条件を満たすものとする。

1. それぞれで生じる沈殿の物質名、色、反応式を示せ。ただし、$AgOH$を生成物とはしない。
2. それぞれの沈殿に十分過剰な NH_3水を加えた場合の溶解反応式を示し、Ag の酸化数変化と溶液の色を説明せよ。

演習 5

$AgCl$沈殿を十分量の NH_3水に溶かした溶液について考える。

条件：

- 溶液中にはCl^-が存在する。
- 十分な希硝酸を加える。
- 量的な酸消費量は求めない。

1. 希硝酸を加えた場合の観察結果と総括イオン式を示せ。
2. Cl^-を含まないAg_2Oの NH_3溶解液に、塩化物イオンを含まない十分な希硝酸を加えれば必ず$AgCl$が生じる、という説明が誤りである理由を説明せよ。

©ミライコーチング

演習 6

銅アンミン錯イオンについて考える。

条件：

- Cu を0.0200 mol含む溶液中で、すべての Cu が$\left[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2\right]^{2+}$として存在する。
- 他の Cu 化学種は存在しない理想条件とする。

1. 錯イオンに配位している NH_3 と H_2O の物質量をそれぞれ求めよ。
2. 配位している NH_3 の物質量を、溶液へ加えた NH_3 の総量と同じと決められるか。遊離 NH_3 や平衡を考えて説明せよ。

演習 7

錯イオン形成による変化について考える。

1.「NH_3 水で沈殿が消えて色が変わると、金属イオンは還元されて金属単体になる」という説明を、$Cu(OH)_2$ から銅アンミン錯イオンができる例を用いて訂正せよ。状態、中心金属の酸化数、電子授受の有無を説明し、$Fe(OH)_2$ の空気酸化と区別せよ。

演習問題の解答・解説

解答 1

1.

$\left[Ag(NH_3)_2\right]^{+}$では、$NH_3$ は中性配位子である。

錯イオン全体の電荷が+1なので、中心金属 Ag の酸化数は+1である。

$\left[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2\right]^{2+}$では、$NH_3$ と H_2O はいずれも中性配位子である。

したがって、Cu の酸化数は+2である。

$[Zn(OH)_4]^{2-}$では、OH^- が 4 個配位している。

Zn の酸化数をxとすると、 $x+4(-1)=-2$ より、 $x=+2$ となる。

2.

配位数は、中心金属に直接結合している配位原子の数で考える。

錯イオン	配位数
$\left[Ag(NH_3)_2\right]^{+}$	2
$\left[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2\right]^{2+}$	6
$[Zn(OH)_4]^{2-}$	4

$\left[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2\right]^{2+}$では、$NH_3$ が 4 個配位しているだけでなく、水分子 2 個も配位している。

そのため、NH_3 の数 4 個と全配位数 6 は一致しない。

解答 2

1.
アンモニア水では、$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$ によってOH^-が生じる。

少量の NH_3水では、$Cu^{2+} + 2OH^- \rightarrow Cu(OH)_2$ となり、青色の$Cu(OH)_2$沈殿を生じる。

十分過剰な NH_3水では、$Cu(OH)_2 + 4NH_3 \rightleftharpoons \left[Cu(NH_3)_4\right]^{2+} + 2OH^-$ となり、沈殿が溶解して深青色の均一な溶液になる。

2.
NH_3には、水との平衡によってOH^-を供給する役割と、配位子として Cu に結合する役割がある。

NaOH 過剰の場合、通常は$Cu(OH)_2$沈殿が残る。

一方、NH_3は配位子として働き、$\left[Cu(NH_3)_4\right]^{2+}$ を作ることで沈殿を溶解させる。

どちらの場合も Cu の酸化数は、$+2 \rightarrow +2$ のままであり、酸化還元反応ではない。

解答 3

1.
Fe^{2+}では、$Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2$ となり、緑白色（淡緑色）の沈殿を生じる。

Fe^{3+}では、$Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3$ となり、赤褐色の沈殿を生じる。

通常の定性分析条件では、過剰 NH_3水を加えても両方の沈殿は残る。

2.
$Fe(OH)_2$は空気中の酸素によって酸化される。

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3$$

この反応では、$Fe : +2 \rightarrow +3$ となる。

沈殿生成では Fe の酸化数は変化しないため酸化還元ではないが、空気酸化では電子の授受が起こる。

解答 4

1.
銀イオンにOH^-を加えると、通常は$AgOH$ではなく酸化銀Ag_2Oが生じる。

$$2Ag^+ + 2OH^- \rightarrow Ag_2O + H_2O$$

Ag_2Oは褐色沈殿である。

また、塩化物イオンを加えると、$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl$ となり、白色沈殿の塩化銀$AgCl$を生じる。

2.
酸化銀では、$Ag_2O + 4NH_3 + H_2O \rightleftharpoons 2\left[Ag(NH_3)_2\right]^+ + 2OH^-$ となる。

塩化銀では、$AgCl + 2NH_3 \rightleftharpoons \left[Ag(NH_3)_2\right]^+ + Cl^-$ となる。

どちらも十分な NH_3により錯イオンを形成し、無色の溶液になる。

このとき Ag の酸化数は、$+1 \rightarrow +1$ のままであり、酸化還元反応ではない。

©ミライコーチング

解答 5

1.
$AgCl$を NH_3水に溶かした溶液では、 $AgCl + 2NH_3 \rightleftharpoons \left[Ag(NH_3)_2\right]^+ + Cl^-$ である。

ここへ希硝酸を加えると、NH_3が、 $NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$ となり、錯体が分解する。

総括イオン式では、 $\left[Ag(NH_3)_2\right]^+ + 2H^+ + Cl^- \rightarrow AgCl + 2NH_4^+$ となる。

その結果、白色の$AgCl$沈殿が再び生じる。

2.
Ag_2Oの NH_3溶解液には塩化物イオンCl^-が存在しない。

希硝酸を加えると NH_3はプロトン化されるが、AgCl 生成に必要な Cl 元素は新しく生じない。

したがって、 $AgCl$ が必ず生成するという説明は誤りである。

物質や電荷は保存されるため、存在しない元素を含む沈殿は生成できない。

解答 6

1.
$\left[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2\right]^{2+}$では、Cu1 個あたり NH_3が 4 個、水分子が 2 個配位している。

Cu が0.0200 mol存在するので、

NH_3の物質量は、 $0.0200 \times 4 = 0.0800\,\mathrm{mol}$ である。

H_2O の物質量は、 $0.0200 \times 2 = 0.0400\,\mathrm{mol}$ である。

2.
配位している NH_3の量は、錯イオン中に結合している量である。

しかし、溶液中には遊離 NH_3や、平衡によって生じたNH_4^+なども存在する。

そのため、配位 NH_3の物質量だけから、加えた NH_3の総量を決定することはできない。

解答 7

1.
説明は誤りである。

$Cu(OH)_2$が NH_3水によって溶解する反応では、 $Cu(OH)_2 + 4NH_3 \rightleftharpoons \left[Cu(NH_3)_4\right]^{2+} + 2OH^-$ となる。

これは固体の水酸化銅(Ⅱ)が可溶性の銅(Ⅱ)錯イオンになる変化であり、Cu の酸化数は、 $+2 \rightarrow +2$ のままである。

したがって、電子の授受はなく、金属銅が生成する還元反応ではない。

一方、$Fe(OH)_2$が空気中で$Fe(OH)_3$へ変化する反応では、 $4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3$ となり、Fe の酸化数が+2から+3へ変化するため酸化還元反応である。

色や沈殿の変化だけではなく、酸化数と電子の授受で判断する必要がある。