

モル比法、連續変化法による呈色錯体の組成の決定

岡山理科大学工学部応用化学科
稲田龍太郎

モル比法、連続変化法による呈色錯体の組成の決定

1 目的	モル比法、連続変化法により鉄(II)(Fe ²⁺)と1, 10 - フェナントロリン(phen)との錯体の組成を求める。また吸光度と透過度の関係などについても調べる。
2 試薬	酢酸[acetic acid]CH ₃ COOH、酢酸ナトリウム[sodium acetate]CH ₃ COONa、硫酸[sulfuric acid]H ₂ SO ₄ 、1, 10 - フェナントロリン[1, 10 - phenanthroline]C ₁₂ H ₈ N ₂ · 6H ₂ O、モール氏塩[iron(II) ammonium sulfate](NH ₄) ₂ SO ₄ · FeSO ₄ · 6H ₂ O、塩酸ヒドロキシルアミン[hydroxylamine Hydrochloric acid]NH ₂ OH · HCl、メチルオレンジ[methyl orange]
3 器具	ホールピペット(5ml、10ml、25ml)、安全ピッパー、メスフラスコ(25ml、50ml、100ml、250ml、500ml)、ビーカー(100ml)、メスピペット(10ml)、電子天秤、薬包紙、薬さじ、分光光度計、ガラス製セル、(1mm、2mm、3mm、5mm、1cm)
4 操作	(1) 酢酸1.2mlを少量の水が入った100mlのメスフラスコにドラフト内でとり、これと酢酸ナトリウム1.75gを粗秤し加え、水を加えて定容し、pH=4.6の緩衝溶液を調製した。 (2) ビーカーに水を100mlとり、濃硫酸を数滴加えて、これに1, 10 - フェナントロリンを0.2074g精秤して加え、500mlのメスフラスコで定容するという操作を代表者一人が行った。精秤値から濃度を計算した。この溶液は班で共同使用した。 (3) (2)の溶液25mlをホールピペットでとり、50mlのメスフラスコで希釈し、フェナントロリン溶液を調製した。濃度を求めた。 (4) モール氏塩を1.0102g精秤し、濃硫酸数滴を含む水に溶かし、これに塩酸ヒドロキシルアミン1gを加えて、250mlのメスフラスコで定容するという操作を(2)とは別の代表者一人が行った。モール氏塩の精秤値から濃度を計算した。この溶液は班で共同使用した。 (5) (4)の溶液10mlをホールピペットでとり、100mlのメスフラスコで定容して10倍に希釈し、鉄(II)溶液を調製した。濃度を求めた。 (5) モル比法による測定を行った。まず25mlメスフラスコ5本に、鉄(II)溶液およびフェナントロリン溶液を2ml+2ml、2ml+4ml、2ml+6ml、2ml+8ml、2ml+10mlずつメスピペットで加え、緩衝溶液で標線まで希釈した。次にこの試料溶液について510nmの波長で、緩衝溶液を対照液として吸光度及び透過度を測定した。 (6) 連続変化法による測定を行った。まず25mlのメスフラスコを5本に、鉄(II)溶液およびフェナントロリン溶液を、1ml+9ml、2ml+8ml、3ml+7ml、5ml+5ml、7ml+3mlずつメスピペットで加え、緩衝溶液で標線まで希釈した。次にこの試料溶液について510nm、485nm、450nm

- の波長で、緩衝溶液を対照液として吸光度及び透過度を測定した。
- (7) 400~600nm を 20nm 間隔で、鉄(II)溶液およびフェナントロリン溶液 3ml+7ml の溶液の錯体の吸収・透過スペクトルを測定した。
- (8) 鉄(II)溶液およびフェナントロリン溶液 3ml+7ml の溶液について、510nm でセル長を 5mm、3mm、2mm、1mm と変化させて吸光度及び透過度を測定した。
- (9) 400~600nm を 20nm 間隔でメチルオレンジの吸収・透過スペクトル測定した。

5 結果

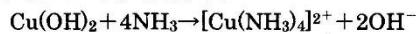
粗秤した酢酸ナトリウムの質量…1.75g
 精秤した 1, 10 - フェナントロリンの質量…0.2074g
 希釀する前のフェントロリン溶液のモル濃度… $2.09 \times 10^{-3} M$
 希釀したフェナントロリン溶液のモル濃度… $1.05 \times 10^{-3} M$
 精秤したモール氏塩の質量…1.0102g
 希釀する前の鉄(II)溶液のモル濃度… $0.0103 M$
 希釀した鉄(II)溶液のモル濃度 $1.03 \times 10^{-3} M$
 510nm におけるモル比法による測定の結果は表 1 のようになった。
 510nm におけるモル比法による測定の結果を用いて、吸光度を縦軸に、鉄(II)に対するフェナントロリンのモル比を横軸にとったグラフは図 1 のようになった。その計算過程は図 1 下のようになつた。
 510nm、485nm、450nm における連続変化法による測定の結果はそれぞれ表 2、表 3、表 4 のようになつた。
 510nm、485nm、450nm における連続変化法による測定の結果を用いて吸光度を縦軸に、[鉄(II)の mol 数]/[鉄(II)の mol 数 + フェナントロリンの mol 数]を横軸にとったグラフはそれぞれ図 4、図 5、図 6 のようになつた。横軸の計算過程はそれぞれ同じで図 4 下のようになつた。
 400~600nm を 20nm 間隔で、鉄(II)溶液およびフェナントロリン溶液 3ml+7ml の溶液の錯体の吸収・透過スペクトルを測定した結果は表 5 のようになつた。
 鉄(II)溶液およびフェナントロリン溶液 3ml+7ml の溶液について、510nm でセル長を 5mm、3mm、2mm、1mm と変化させて吸光度及び透過度を測定した結果は表 6 のようになつた。
 400~600nm を 20nm 間隔でメチルオレンジの吸収・透過スペクトルを測定した結果は表 7 のようになつた。

報告課題

- 問 1. 図 1 より鉄(II)とフェナントロリン錯体の組成は 1 対 3 となつた。
 問 2. 吸光度が一定となる前は鉄(II)の量が過剰で phen(フェナントロリン)の量が少ないので phen の濃度が求まり、鉄(II)と phen は 1:3 で結びついているので phen の濃度に 1/3 をかけて鉄(II)の濃度が求まる。吸光度が一定となった後は phen の量が過剰で鉄(II)の量が少ないので錯体の濃度

は鉄(II)の濃度と等しいのでそこから鉄(II)の濃度が求まる。

問3. Cu(II)はこの問の反応では



という反応をとり $M + nL \rightarrow ML_n$ と表せられ、有色(深青色)の錯体を作るので今回の実験のような結果が得られる。

問4. 吸光度と透過度の鉄(II)フェナントロリン錯体濃度に対する変化を表すグラフは図2、図3(対数グラフ)のようになつた。

錯体濃度の計算過程は図2下、図3下のようになつた。

普通グラフでは錯体の濃度が濃くなるにつれて、吸光度は比例的に増加し、透過度は指數関数的に減少した。

対数グラフでは錯体の濃度が濃くなるにつれて、吸光度は指數関数的に増加し、透過度は比例的に減少した。

問5. ランペルト - ベールの法則より

$$\log_{10} \frac{I_0}{I} = \epsilon cl \quad (\log_{10} \frac{I_0}{I}: \text{吸光度}, \epsilon: \text{モル吸光係数}, c: \text{錯体の濃度},$$

$l: \text{セル長}$)

鉄(II)溶液およびフェナントロリン溶液 2ml + 10ml のときの錯体濃度

($8.24 \times 10^{-5} M$) と吸光度(0.835)を用いて

$$0.835 = \epsilon \times 8.24 \times 10^{-5} \times l$$

$$\epsilon = 101330 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

問6. 図4より 510nm のとき、最高の吸光度が得られたモル分率は phen

のモル分率が 0.75、鉄(II)のモル分率が $1 - 0.75 = 0.25$ 。

鉄(II)のモル分率:phen のモル分率 = 1:3。

したがって 510nm のとき、鉄(II)とフェナントロリンは 1 対 3 の割合で結合していると考えられる。同様に図5、図6 から

485nm のとき、鉄(II)のモル分率:phen のモル分率 = 1:3。

450nm のとき、鉄(II)のモル分率:phen のモル分率 = 1:3。

よって鉄(II)とフェナントロリンは 1 対 3 の割合で結合していると考えられる。

モル比法の結果と同じ結果が得られた。

問7. モル比法では金属イオンの濃度を一定に保ち、これに加える配位子の割合を変化させて吸光度を測定する。しかし連続変化法では金属イオンと配位子の濃度の和を一定に保ちながら金属イオンと配位子の比を変化させて吸光度を測定する。モル比法では吸光度が一定になったときのモル比によって錯体の組成が決まる。しかし連続変化法では吸光度が最大になったときのモル分率の比によって錯体の組成が決まる。

問8. 吸光度・透過度のセル長を変化させたときの変化を表すグラフは図7、図8(対数グラフ)のようになつた。

普通グラフではセルが長くなるにつれて、吸光度は比例的に増加し、透過度は指數関数的に減少した。

対数グラフではセルが長くなるにつれて、吸光度は指数関数的に増加し、透過度は比例的に減少した。

問9. 問4、問8より吸光度は透過度の逆数をとつて、その値の対数をとつた値となると考えられる。

問10. 400~600nmを20nm間隔で、鉄(II)溶液およびフェナントロリン溶液3ml+7mlの溶液の吸光度・透過度を測定したときの、吸光度・透過度を縦軸に波長を横軸にとったグラフは図9のようになった。

溶液の色は赤橙色で極大吸収波長は490~500nmあたりだとグラフから読み取れる。文献では補色が橙色のときの極大吸収波長は480~490nm、赤色のとき490~500nmとなっている。500nmの吸光度が大きくなつたのは、実験中、光度計の調子がおかしくなつたので、そのせいかもしれない。しかし赤橙色の極大吸収波長を480~500nmと考えれば近い値かもしれない。

400~600nmを20nm間隔でメチルオレンジの吸光度・透過度を測定したときの、吸光度・透過度を縦軸に波長を横軸にとったグラフは図10のようになった。

溶液の色は黄色で極大吸収波長は460nmあたりだとグラフから読み取れる。文献では補色が黄色のときの極大吸収波長は435~480nmとなっている。近い値が得られた。

溶液の色によって決まつた値の波長の光を透過し、残りは吸収され、このとき着色して見えるので、透過光の色が見えていると考えられる。

透過光と吸収光を混ぜ合わせると元の白色光になるので、透過光と吸収光とは互いに補色であるという。

普段見ている物体の色が目に見えない波長や透過光によって決まつているのは不思議な感じがする。

文献[1]による。

参考文献

[1] R.A.デイ, Jr.・A.L.アンダーウッド, “定量分析化学 改訂版”, 培風館(1982), 344

表1 510nmにおけるモル比法(シナジ測定)

鉄(II)溶度/ml	phen溶度/ml	吸光度	透過度/%
2	2	0.272	53.4
2	4	0.556	28.0
2	6	0.845	14.2
2	8	0.825	14.5
2	10	0.835	14.6

表2 510nmにおける連続変化法(シナジ測定)

鉄(II)溶度/ml	phen溶度/ml	吸光度	透過度/%
1	9	0.402	39.6
2	8	0.808	15.6
3	7	0.960	11.0
5	5	0.706	19.6
7	3	0.402	39.6

表3 485nmにおける連続変化法(シナジ測定)

鉄(II)溶度/ml	phen溶度/ml	吸光度	透過度/%
1	9	0.384	41.2
2	8	0.794	16.0
3	7	0.926	12.0
5	5	0.682	20.8
7	3	0.382	41.6

表4 450nmにおける連続変化法(シナジ測定)

鉄(II)溶度/ml	phen溶度/ml	吸光度	透過度/%
1	9	0.294	50.8
2	8	0.634	23.2
3	7	0.736	18.4
5	5	0.548	28.4
7	3	0.301	50.0

表5 鉄(II)溶液 \pm phen溶液 $3m\text{lt}+7\text{ml}$
の濃度の吸光度%と透過スペクトル
を測り定めた結果

波長/nm	吸光度	透過率/%
400	0.354	44.2
420	0.546	28.8
440	0.682	20.8
460	0.803	15.6
480	0.910	12.2
500	0.960	11.0
520	0.880	13.2
540	0.468	34.2
560	0.195	64.2
580	0.064	86.4
600	0.036	92.2

表6 鉄(II)溶液 \pm phen溶液 $3m\text{lt}+7\text{ml}$
の濃度について 510nm で波長を変化
させて吸光度・透過率を測り定めた結果

波長/mm	吸光度	透過率/%
5	0.482	33.0
3	0.270	53.8
2	0.200	63.2
1	0.092	81.0
10(表2上11)	0.960	11.0

表7 メチルオレンジのOB42透過スペクトル
を測り定めた結果

波長/nm	吸光度	透過率/%
400	0.840	14.4
420	1.100	8.0
440	1.290	5.0
460	1.420	3.8
480	1.300	5.0
500	0.890	12.8
520	0.456	35.0
540	0.162	68.8
560	0.033	92.8
580	0.006	98.2
600	0.001	99.6

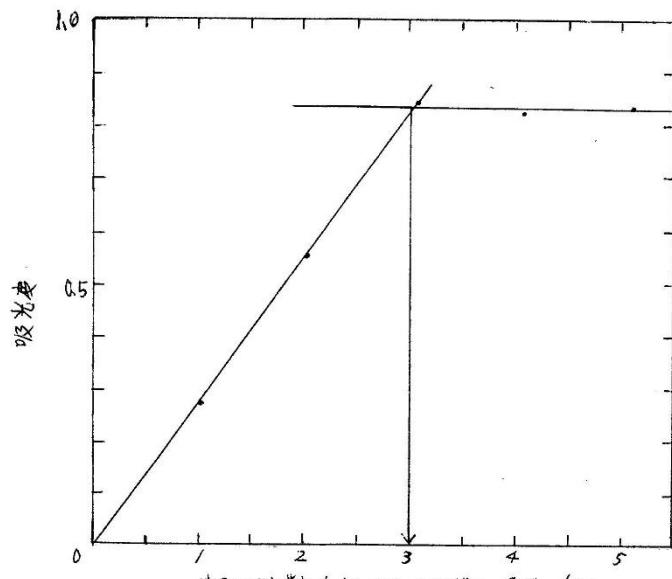


図1 吸光度を縦軸に、鉄(II)に対するphenのモル比を横軸にしたグラフ
(510nm, ELIV法)

C_M : 鉄(II)のモル数 C_x : phenのモル数
鉄(II)の濃度/mmol(M) phen濃度/mmol(X)

$$C_M = 1.03 \times 10^{-3} \times \frac{2}{1000} = 2.06 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

$$C_x = 1.05 \times 10^{-3} \times \frac{2}{1000} = 2.10 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

$$C_x/C_M = 1.02$$

$$C_M = 2.06 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

$$C_x = 1.05 \times 10^{-3} \times \frac{4}{1000} = 4.20 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

$$C_x/C_M = 2.04$$

$$C_M = 2.06 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

$$C_x = 1.05 \times 10^{-3} \times \frac{6}{1000} = 6.30 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

$$C_x/C_M = 3.06$$

$$C_M = 2.06 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

$$C_x = 1.05 \times 10^{-3} \times \frac{8}{1000} = 8.40 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

$$C_x/C_M = 4.08$$

$$C_M = 2.06 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

$$C_x = 1.05 \times 10^{-3} \times \frac{10}{1000} = 1.05 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$C_x/C_M = 5.10$$

$$([Fe^{2+}] = 1.03 \times 10^{-3} M)$$

$$[phen] = 1.05 \times 10^{-3} M$$

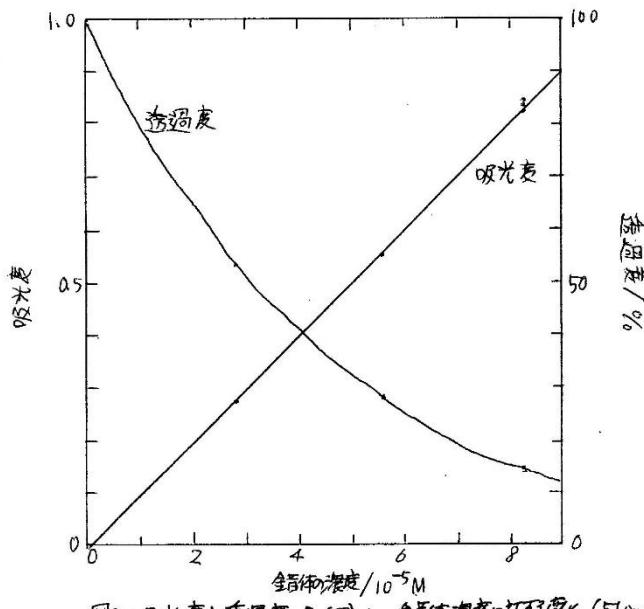


図2 吸光度と透過度の $\text{Fe(II)}\text{-phen}$ 金属性濃度に対する変化 (510nm, モル比法)

鉄(II)溶液 (ml) + phen 溶液 (ml)

2ml + 2ml

$$[\text{金属性}] = [\text{phen}] \times \frac{2\text{ml}}{25\text{ml}} \times \frac{1}{3} = 2.80 \times 10^{-5} \text{M}$$

2ml + 4ml

$$[\text{金属性}] = [\text{phen}] \times \frac{4\text{ml}}{25\text{ml}} \times \frac{1}{3} = 5.60 \times 10^{-5} \text{M}$$

2ml + 6ml

$$[\text{金属性}] = [\text{Fe(II)}] \times \frac{2\text{ml}}{25\text{ml}} = 8.24 \times 10^{-5} \text{M}$$

2ml + 8ml

$$[\text{金属性}] = [\text{Fe(II)}] \times \frac{2\text{ml}}{25\text{ml}} = 8.24 \times 10^{-5} \text{M}$$

2ml + 10ml

$$[\text{金属性}] = [\text{Fe(II)}] \times \frac{2\text{ml}}{25\text{ml}} = 8.24 \times 10^{-5} \text{M}$$

$$[\text{Fe(II)}] = 8.24 \times 10^{-5} \text{M}$$

$$[\text{phen}] = 8.24 \times 10^{-5} \text{M}$$

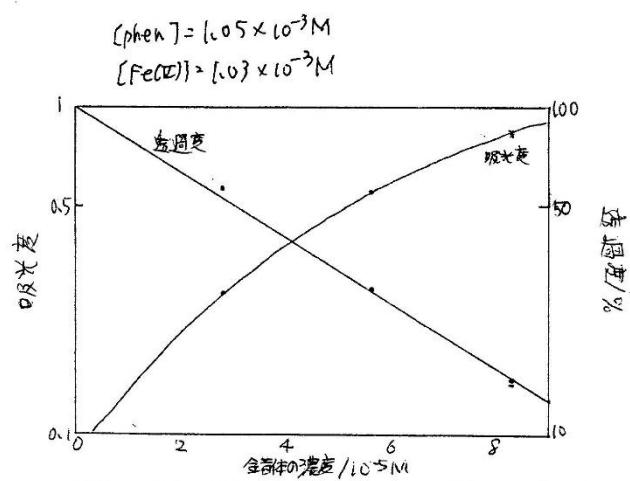


図3 吸光度と透過程Fe(II)phen金錯体濃度に対する変化 (510nm, Bi(II)法)
(吸光度は左縦軸、透光率は右縦軸)

金(II)溶液(ml) + phen溶液(ml)

$$[金錯体] = [phen] \times \frac{2ml}{25ml} \times \frac{1}{3} = 2.80 \times 10^{-5} M$$

2ml + 4ml

$$[金錯体] = [phen] \times \frac{4ml}{25ml} \times \frac{1}{3} = 5.60 \times 10^{-5} M$$

2ml + 6ml

$$[金錯体] = [Fe(II)] \times \frac{2ml}{25ml} = 8.24 \times 10^{-5} M$$

2ml + 8ml

$$[金錯体] = [Fe(II)] \times \frac{2ml}{25ml} = 1.24 \times 10^{-5} M$$

2ml + 10ml

$$[金錯体] = [Fe(II)] \times \frac{2ml}{25ml} = 1.24 \times 10^{-5} M$$

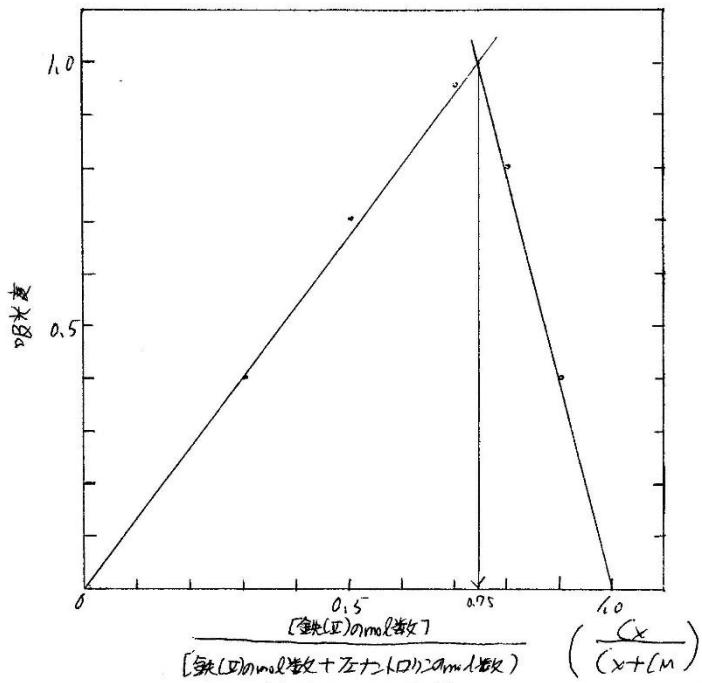


図4 吸光度/〔Fe(II)のmol数〕/[Fe(II)のmol数+phen mol数]
を横軸にとったグラフ (510 nm 複雑変化法)

C_x : 鉄(II)のモル数 (Cphenのモル数)

鉄(II)モル(M) phenモル(x)

$$M: 1.03 \times 10^{-3} \times \frac{1}{1000} = 1.03 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

$$C_x: 1.05 \times 10^{-3} \times \frac{9}{1000} = 9.45 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

$$\frac{C_x}{C_x + C_M} = 0.902$$

$$C_M: 1.03 \times 10^{-3} \times \frac{2}{1000} = 2.06 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

$$C_x: 1.05 \times 10^{-3} \times \frac{8}{1000} = 8.40 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

$$\frac{C_x}{C_x + C_M} = 0.803$$

$$C_M: 1.03 \times 10^{-3} \times \frac{7}{1000} = 7.21 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

$$C_x: 1.05 \times 10^{-3} \times \frac{7}{1000} = 7.35 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

$$\frac{C_x}{C_x + C_M} = 0.804$$

$$C_M: 1.03 \times 10^{-3} \times \frac{5}{1000} = 5.15 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

$$C_x: 1.05 \times 10^{-3} \times \frac{5}{1000} = 5.25 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

$$\frac{C_x}{C_x + C_M} = 0.505$$

$$C_M: 1.03 \times 10^{-3} \times \frac{3}{1000} = 3.15 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

$$C_x: 1.05 \times 10^{-3} \times \frac{3}{1000} = 3.15 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

$$\frac{C_x}{C_x + C_M} = 0.304$$

$$\left([Fe(II)] = 1.03 \times 10^{-3} M \right)$$

$$\left([phen] = 1.05 \times 10^{-3} M \right)$$

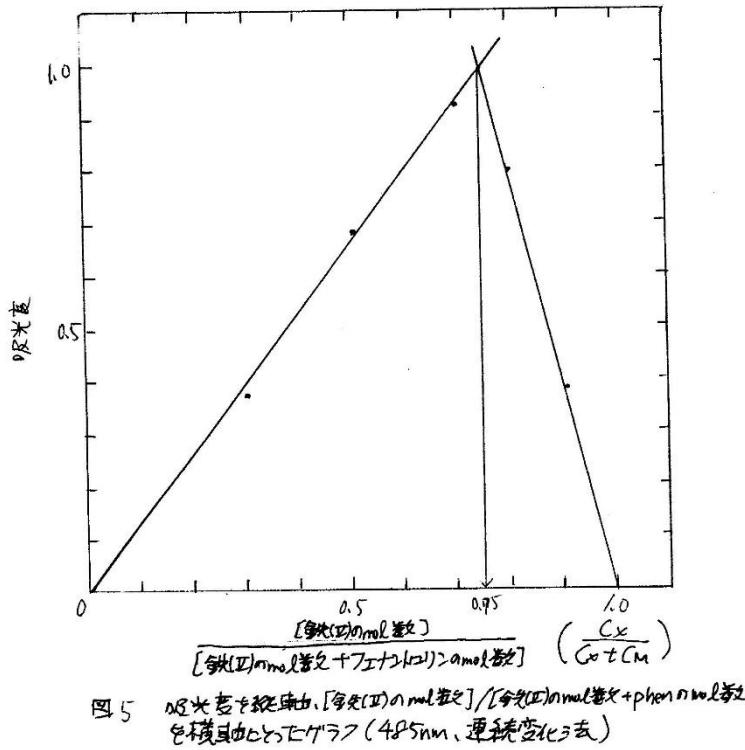


図5 吸光度を縦軸、 $[Co(II)mol数 + I + 2L]/[Co(II)mol数 + phen mol数]$ を横軸にとって4737(485nm、連続変化法)

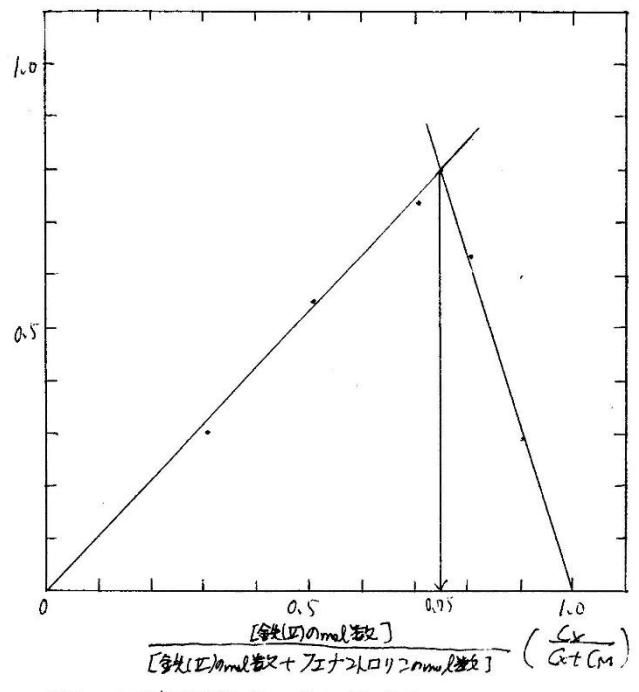


図6 吸光度を横軸、 $[Fe^{(II)}] / mol\text{-L}^{-1} / [Fe^{(II)}] / mol\text{-L}^{-1} + [phenol] / mol\text{-L}^{-1}$ を縦軸に取ってグラフ (450nm, 連続変化法)

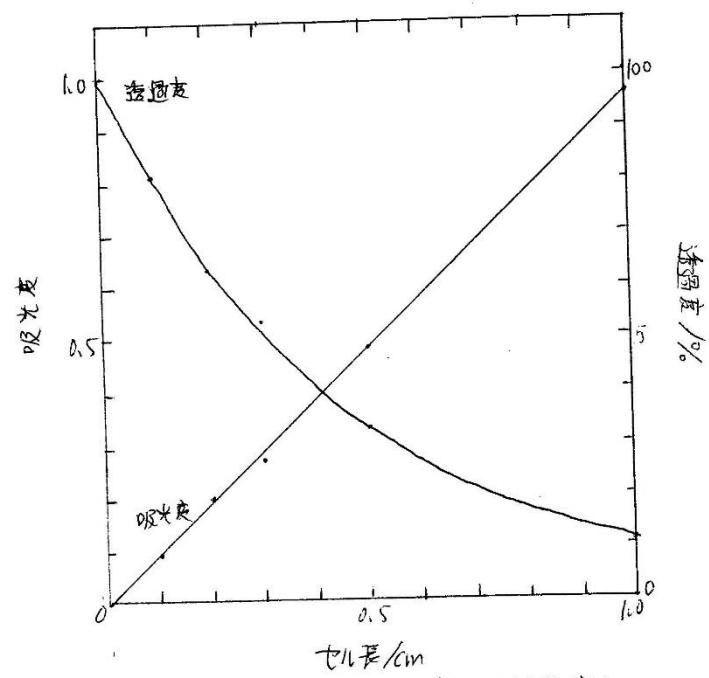


図7 吸光度・透過度のセル長を変化させたときの変化

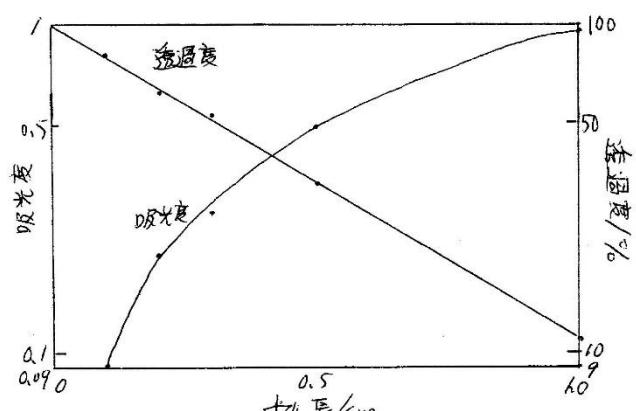


図8 吸光度・透過程の光路長を変化させた時の変化

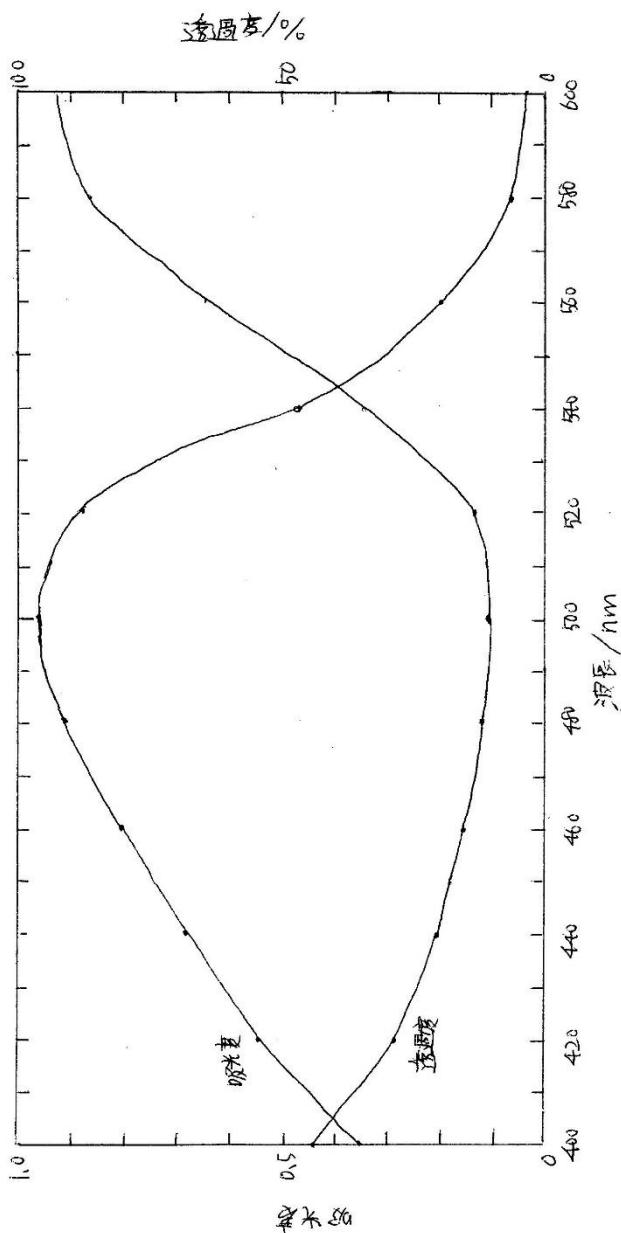


図 9 鉛(IV)三塩化物と“phenol”溶液 (10^{-3} mol/L) の吸収・透過程スペクトラム

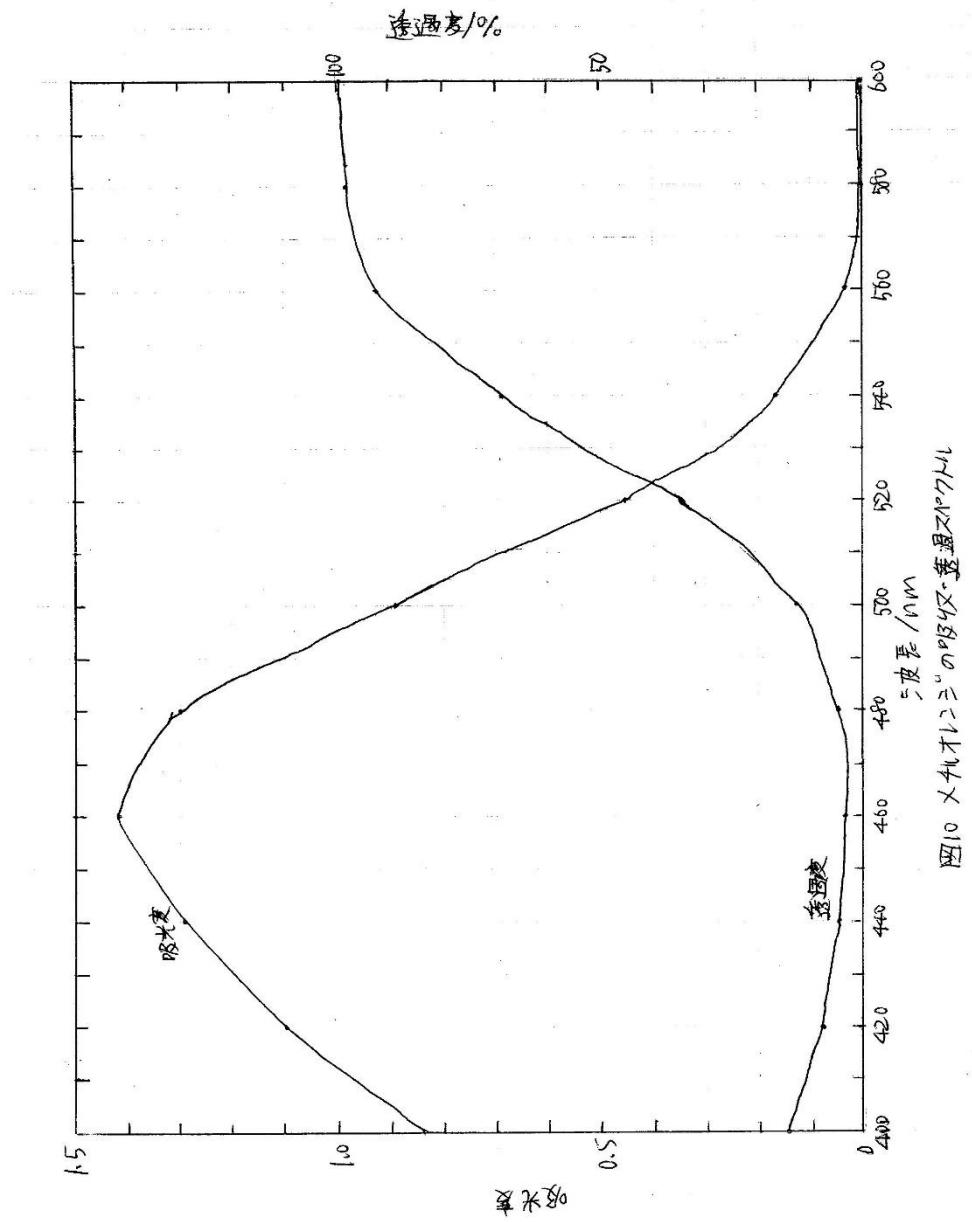


図10 ポリエチレン3mmの吸収・透過程スペクトル