



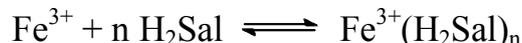
## 問題36. 鉄(III)イオンとサリチル酸の錯形成

(20140304 修正：ピンク色の部分)

### 1. 序論

この簡単な実験では、水溶液中での鉄(III)イオンとサリチル酸の錯形成を検討する。その錯体の実験式が求められ、その安定度定数を見積もることができる。

鉄(III)イオンとサリチル酸  $H_2Sal$  からなる安定な錯体はいくつか知られている。それらの構造と組成はpHにより異なる。酸性溶液では紫色の錯体が生成する。中性のpHでは酸性溶液とは異なり暗赤色の錯体が、また塩基性溶液中では橙色の錯体が生成する。この実験はpH 2付近で行う。この条件では鉄(III)イオンの加水分解はほとんど抑制される。計算を簡略化するため、錯形成の際に起きるサリチル酸  $H_2Sal$  の解離は考慮しない。従って、錯体の構造に関わらず、錯形成は次の平衡式で表すことができる：



従って、安定度定数  $K_f$  はつぎの式(1)で定義される。

$$K_f = \frac{[Fe^{3+}(H_2Sal)_n]}{[Fe^{3+}][H_2Sal]^n} \quad (1)$$

なお鉄(III)イオン濃度  $[Fe^{3+}]$  と サリチル酸濃度  $[H_2Sal]$  は錯形成していない化学種の濃度を意味する。

錯体  $Fe^{3+}(H_2Sal)_n$  は528 nmの光をもっとも強く吸収する（鉄(III)イオン  $Fe^{3+}$  とサリチル酸  $H_2Sal$  はこの波長の光を吸収しない）。その濃度  $[Fe^{3+}(H_2Sal)_n]$  と光の吸収  $A$  の間の関係はベールの法則により次式で表される。

$$A = \epsilon \times l \times [Fe^{3+}(H_2Sal)_n]$$

なお、 $\epsilon$  は錯体のモル吸光係数、 $l$  は光路長である。錯体の実験式中の  $n$  の値を Job の方法により決めることができる。この方法に従い、等モル濃度の鉄(III)イオンとサリチル酸の溶液をそれぞれ用意し、つぎにこれらを1:9; 2:8 ... 9:1 の各比率で混合する。この



とき、得られる溶液中の試薬濃度の総量はすべて等しい。平衡状態における錯体の形成量は試薬の比が実験式中の  $n$  の値と一致するとき最大となるため、溶液の光学的吸収を測定すれば実験式を推定することができる。

## 2. 薬品と試薬:

- 適当量の硫酸鉄(III)アンモニウムを500 mLの0.0025 M 希硫酸に溶かして調製した0.0025 M 鉄(III)イオン溶液。
- 適当量のサリチル酸を500 mLの0.0025 M 希硫酸に溶かして調製した0.0025 M サリチル酸溶液。
- 0.0025 M 希硫酸 (約50 mL) に溶かして調製した飽和サリチル酸溶液。
- 

## 3. 装置とガラス器具:

- ガラスビーカー 100 mL, 50 mL
- ビュレット 25 mL,
- メスフラスコ 500 mL,
- 洗ビン
- 0.1 mg まで測定できる電子天秤
- 紫外可視分光光度計
- ガラスセル

## 4. 実験操作

### Step 1. Jobの方法により錯体の実験式を求める

1. 0.0025 M 鉄(III)イオンと 0.0025 M サリチル酸溶液の9通りの組み合わせの混合物をそれぞれ清潔で乾燥した100 mL のビーカーに入れ、さらに 10.0 mL の 0.0025 M 塩酸を加える。



混合物	1	2	3	4	5	6	7	8	9
V <sub>mL</sub> 鉄(III)イオン	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00	6.00	7.00	8.00	9.00
V <sub>mL</sub> サリチル酸	9.00	8.00	7.00	6.00	5.00	4.00	3.0	2.00	1.0
V <sub>mL</sub> 0.0025 M 塩酸	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00

(注意：溶液の容量はビュレットを用いて計る)

- 各混合物の吸光度を測定する。
- 鉄(III)イオンに対して吸光度をプロットする。吸光度は化学量論比の混合物で最大となる。

### Step 2. 錯体のモル吸光係数 $\epsilon$ を求める

- ピペットで 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00, 6.00 mL の 0.0025 M 鉄(III)イオン溶液を 5 つのビーカー(100mL)に計り取る。各ビーカーに 10.00 mL の飽和サリチル酸溶液を入れ、0.0025 M 塩酸を加えて全量を 20.00 mL にする。
- 各溶液の吸光度を測定する。
- 吸光度を鉄(III)イオン濃度  $[\text{Fe}^{3+}]$  に対してプロットする (サリチル酸が過剰に存在するので、鉄の濃度が錯体の濃度に等しいと仮定する)。
- 直線の傾きからモル吸光係数  $\epsilon$  を計算する。

### Step 3. 安定度定数 $K_f$ を求める

- 3 種類の同じ容積の 0.0025 M 鉄(III)イオン溶液と 0.0025 M サリチル酸溶液の混合物を 100 mL ビーカー中に用意し、0.0025 M 塩酸で全量を 20 mL にする：



混合物	1	2	3
V <sub>mL</sub> 0.0025 M 鉄(III)イオン	5.00	4.00	3.00
V <sub>mL</sub> 0.0025 M サリチル酸	5.00	4.00	3.00
V <sub>mL</sub> 0.0025 M 塩酸	10.00	12.00	14.00

- 各溶液の吸光度を測定する。
- 各溶液の鉄(III)イオンとサリチル酸の初期濃度 ( $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{initial}}$  および  $[\text{H}_2\text{Sal}]_{\text{initial}}$ ) を計算する。
- 測定した吸光度とステップ 2 の 4. で求めたモル吸光係数  $\epsilon$  の値から、各溶液中の錯体濃度を計算する。
- 平衡時の鉄(III)イオン濃度  $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{equilibrium}}$  とサリチル酸濃度  $[\text{H}_2\text{Sal}]_{\text{equilibrium}}$  を計算する。ただし次式が成り立つと仮定する：

$$[\text{Fe}^{3+}]_{\text{equilibrium}} = [\text{Fe}^{3+}]_{\text{initial}} - [\text{Fe}^{3+}(\text{H}_2\text{Sal})_n]$$

$$[\text{H}_2\text{Sal}]_{\text{equilibrium}} = [\text{H}_2\text{Sal}]_{\text{initial}} - n \times [\text{Fe}^{3+}(\text{H}_2\text{Sal})_n]$$

- 各溶液における平衡定数  $K_{\text{eq}}$  を式 1 を用いて計算し、その平均値を求める。

## 5. 問題と解析

- 錯体の実験式を書け。
- 上記の錯体中で配位子のサリチル酸は 2 つのプロトンを解離しており、通常

$[\text{Fe}(\text{Sal})]^+$  であると報告されている。

**2.1** イオン式を用いて錯体  $[\text{Fe}(\text{Sal})]^+$  が生成する化学反応式を書け。

**2.2** 錯イオン  $[\text{Fe}(\text{Sal})]^+$  の安定度定数を表す式を、観測された平衡定数  $K_{\text{eq}}$ , プロトン濃度  $[\text{H}^+]$ , サリチル酸の酸解離定数  $K_{\text{a1}}$  および  $K_{\text{a2}}$  を用いて書け。

**2.3** サリチル酸の  $\text{p}K_{\text{a}}$  値 ( $\text{p}K_{\text{a}} = -\log_{10} K_{\text{a}}$ ) は、それぞれ 2.98 ( $\text{p}K_{\text{a1}}$ ) および 13.60 ( $\text{p}K_{\text{a2}}$ ) である (*CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, 2003, pp. 1247*)。

ステップ 2 の 3. における各溶液中の錯イオン  $[\text{Fe}(\text{Sal})]^+$  の安定度定数 ( $K_{\text{f}}$ ) を計算し、



46<sup>th</sup> International Chemistry Olympiad  
Hanoi, Vietnam - 2014

Preparatory Problems

その平均値を求めよ。なお、サリチル酸 $H_2Sal$ の解離は無視できると仮定せよ。

(ヒント :  $[H^+]_{eq} = 0.0025 + 2 \times n \times [Fe^{3+}(H_2Sal)_n]$ )

**2.4** 求めた $K_f$ の値について考察し、考えうる誤差を説明せよ。