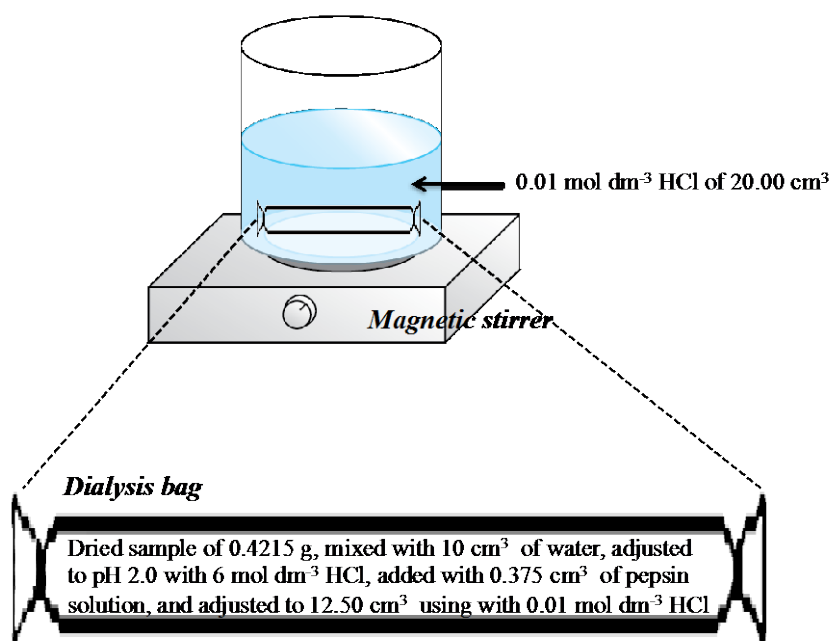


問題 14 分光光度法による鉄の定量(改訂 2017/5/9、14-1 問題大幅差し替え(カット))

胃における鉄の消化を体外で調べるために、次の操作を行った。乾燥して均一にすり潰したサプリメントの錠剤 0.4215 g を正確にはかり取り、水 10 cm³ と混ぜて 6 mol dm⁻³ 塩酸で pH 2.0 に調整し、ペプシン溶液(16% w/v)を 0.375 cm³ 加えた後、0.01 mol dm⁻³ 塩酸を用いて体積を 12.50 cm³ に調整した。この混合物を全て、決まった体積の透析袋に移し、0.01 mol dm⁻³ 塩酸 20.00 cm³ に 2 時間浸した。胃の消化によって放出される鉄は、透析袋の内外における鉄の濃度が等しくなるまで透析される。



サプリメント錠剤に含まれる、胃で消化される鉄の定量を行うため、鉄(II)イオン(M)と錯化剤(L)で錯形成を行ってから pH 5.0 で分光分析を行った。生成した ML₃ 錯体は 520 nm で光吸収を示したが、M と L はこの波長では光を吸収しなかった。可視光領域において鉄(II)イオン(M)は光を吸収せず[†]、錯体 ML は X nm の光をモル吸光係数 50 L mol⁻¹ cm⁻¹ で吸収し、錯体 ML₂ は Y nm の光をモル吸光係数 200 L mol⁻¹ cm⁻¹ で吸収する。

[†]訳者注：高校化学で習うとおり、鉄(II)イオンを含む水溶液は淡緑色であり可視光を吸収している。しかし、そのモル吸光係数は錯体のものに比べて非常に小さい。

14.1) 錯イオンが ML_3 の形をとるとき、金属の全濃度(C_M) と配位子の全濃度(C_L)、吸光度の関係が以下の表に示すとおりであったとする。

(i) 平衡状態において、1.0 cm セル中の溶液の X nm における吸光度は 0.400 である。この溶液には $1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ の M と $2 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ の L も含まれている。 ML の逐次生成定数 K_1 を計算せよ。(問題削除)

(ii) その後 L を溶液に加え、平衡状態における Y nm の吸光度(1.0 cm セル中)は 0.400 となった。この溶液には $2 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ の ML と $2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ の L も含まれている。 ML_2 の逐次生成定数 K_2 を計算せよ。(問題削除)

$C_M, \text{ mol dm}^{-3}$	$C_L, \text{ mol dm}^{-3}$	吸光度(520 nm), 光路長(b) = 1 cm
6.25×10^{-5}	2.20×10^{-2}	0.750
3.25×10^{-5}	9.25×10^{-5}	0.360

なお、過剰量の L が存在するときは、鉄は全て ML_3 の形をとるものとする。

- 錯体 ML_3 のモル吸光係数 ϵ を計算せよ。
- 錯体 ML_3 の全生成定数 K_f を計算せよ。
- 錯体 ML_3 の逐次生成定数 K_3 を計算せよ。(問題削除)。

14.2) 元素分析によると、錯化剤(L)には質量比で C が 80%、 H が 4.44%、 N が 15.56% 含まれている。この化合物のモル質量は 180 g mol^{-1} である。 L の分子式を決定せよ。

14.3) Fe^{2+} 錯体 ML , ML_2 , ML_3 に八面体構造(3つの錯体におけるそれぞれの異性体は全て正八面体形であると仮定する)を適用し、 ML_3 における d 軌道がどのように分裂するか図示せよ。また、 Fe^{2+} 錯体の異性体として考えうるものを全て描け。これら3つの錯体を、その結晶場分裂 Δ_o が大きい順に並べ、その理由を説明せよ。(分光化学系列: $I < Br < Cl \approx SCN < F^- \approx \text{urea} < ONO \approx OH^- < H_2O < NCS^- < \text{pyridine} \approx NH_3 < en < bipy < o\text{-phen} < NO_2^- < CN^- \approx CO$)

(urea: 尿素、pyridine: ピリジン、en: エチレンジアミン、bipy: 2,2'-ビピリジン、*o*-phen: 1,10-フェナントロリン)

14.4) 透析された鉄(透析袋の外側にある鉄)の濃度を決定するため、透析袋の外側の溶液 5.00 cm^3 に対して、全ての鉄が確実に 2 価の形で溶解するように還元剤を加えた。その後、溶液を適切な pH に調節して過剰量の錯化剤(L)と脱イオン水を加え、メスフラスコで体積を 50.00 cm^3 に調整した。この溶液の 520 nm における吸光度は 0.550 であった。透析された鉄の濃度を mg dm^{-3} 単位で計算せよ。

14.5) サプリメント錠剤に含まれる鉄が全て胃の中で消化されると仮定する。このとき、 1.0000 g のサプリメント錠剤に含まれる鉄の量を mg 単位で求めよ。