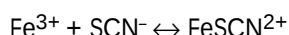


この実験では、チオシアン酸鉄の複雑なイオンの平衡定数 K_{eq} (または K_c) を求めます。

イントロダクション

この実験では、硝酸鉄 (III) $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3]$ とチオシアン酸カリウム (KSCN) の反応を調べます。その反応によって、チオシアン酸鉄イオンが生成されます。次に示すように、平衡が成立します。



溶液の色は赤茶けた琥珀色になり、色の濃さは平衡状態とチオシアン酸鉄イオンの濃度によって変わります。この色の变化を利用して色センサーで平衡状態を観察できます。色センサーは、緑色光をサンプルの混合溶液に通します。溶液によって緑色光がいくらか吸収されます。吸収されなかった光の量を光電管で測定します。吸収された緑色光の量は、 FeSCN^{2+} の濃度に比例します。この関係はベールの法則として知られていて、あらゆる分光光度計による分析の基本になります。

⚠ 注意：つねにゴーグル、手袋、エプロンを着用すること！

硝酸は肌や目に有害です。こぼしたら、すぐに大量の水道水で洗い流してください。硝酸鉄 (III) が衣服を汚さないように、実験用エプロンを着用することを勧めます。

必要な装置

- | | |
|---|--|
| ✓ CBL | ✓ 10ml のメスシリンダーまたは10ml のピペット |
| ✓ 接続ケーブルのついた電卓 | ✓ 50ml のビーカー |
| ✓ CBL DINアダプターとキューベットの
ついた Vernier色センサー(COL-DIN) | ✓ 点眼器 |
| ✓ 試験管 (18 mm × 150 mm) 6本 | ✓ 0.00100 M KSCN ¹ |
| ✓ 試験管立て | ✓ 0.100M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (酸化したもの ²) |
| ✓ ゴム栓 (サイズ No.1) | ✓ 0.30 M HNO_3 (溶液1リットル中18mlの濃硝酸) |
| | ✓ TI-GRAPH LINK (オプション) |

プログラム

プログラム COLOR を電卓にダウンロードして使用します。

¹ 水溶液100 ml 中に0.972 g の KSCN が含まれるように、原液を作ります。この原液10.0 ml を蒸留水で希釈して、1.00リットルにします。

² 80.80 g の $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を600 ml の蒸留水に溶かします。そこに濃硝酸を20.0 ml 加えて、蒸留水で希釈して1.00 リットルに薄めます。

装置の設定手順

図1にしたがって、次の手順で装置を接続します。

- ① それぞれの機器の下部にある入出力口を使って、接続ケーブルで CBLを電卓に接続します。ケーブルの端をきっちり押し込んでください。
- ② 色センサーを CBL の上端にあるチャンネル1 (CH1)に接続します。
- ③ CBL と電卓の電源を入れます。
- ④ 色センサーを補正します(本書の「はじめに」を参照してください)。

これで、CBL が電卓からの命令を受け取ることができます。

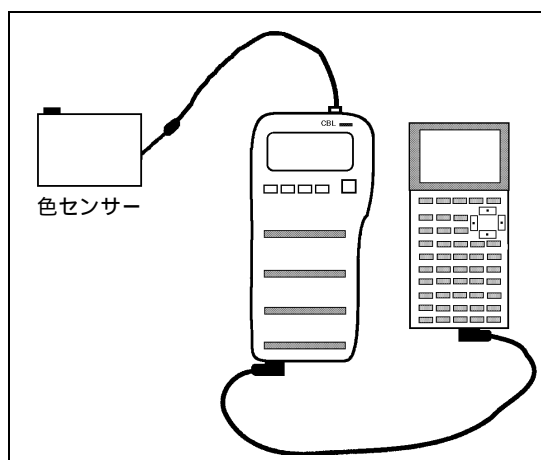


図 1：装置の設定

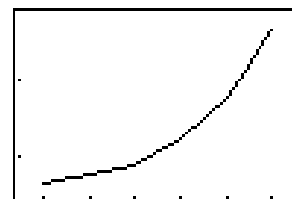
実験手順

- ① 清潔で乾いている試験管6本に1から6までの番号をつけます。
- ② 試験管1に0.100M の酸性化した硝酸鉄 (III) 溶液を5.0ml 入れます。
- ③ 0.100M の酸性化した硝酸鉄 (III) 溶液5.0ml と0.3M HNO_3 5.0ml を、50ml のビーカーに入れて、溶液を混ぜます。
- ④ 上の溶液 5.0mlを試験管 2に入れます。
- ⑤ 0.3 M HNO_3 5.0ml をビーカーに入れて、よく混ぜます。この溶液5.0ml を試験管 3に入れます。
- ⑥ ⑤の操作を繰り返して、濃度の異なる溶液をそれぞれ試験管 4～6に入れます。
- ⑦ 50ml のビーカーに残っている溶液を流しに捨てます。ビーカーを水道水でゆすいで、自然乾燥させます。

- ⑧ 6本の試験管にそれぞれ0.001M KSCN 溶液を5.0ml ずつ加えます。KSCN 溶液を加えると、色が変化するはずですが、試験管にゴム栓をして、1本ずつ軽く振って、中を混ぜます。
- ⑨ キュベットを試験管1の溶液をゆすぎます。キュベットの3/4まで試験管1の溶液を入れて、それからキュベットを色センサーに装着します。
- ⑩ CBL の電源が入っていることを確認して、電卓でプログラム COLOR をスタートします。指示が表示されたら、色センサーが接続されているチャンネル番号を入力します。溶液を緑色光で検査します。透過率の測定が終了したら、キュベットを取り出して、水道水でゆすぎます。

Note : 透過率の値を読むためには、CBL の **[TRIGGER]** を押します。「SAMPLE NUMBER?」と表示されたら、試験管の番号を入力します。そのデータは電卓の画面に表示され、**[TRIGGER]** をもう一度押すまで、プログラムは停止しています。

- ⑪ ⑨ ~ ⑩を試験管 2 ~ 6までに対して、繰り返します。全データを測定したあとで、収集したデータ(サンプル番号 : L5, 透過率 : L4)の STAT PLOT を表示します。その表示は、次の図のようになります。CBL の **[TRIGGER]** をもう一度押して、データの収集を終了します。



- ⑫ 試験管6の溶液の測定を終えたら、キュベットをていねいにゆすぎます。6本の試験管の中の溶液は、再度測定するために保存します。

分析

1. 次のデータが、平衡定数を決定するための典型的な反応例です。

試験管	Fe^{3+}	SCN^-	FeSCN^{2+}	透過率(%)	吸光度	K_{eq}
1	0.0500	0.00	5.00×10^{-4}	12.28	0.9108	-
2	0.0246	9.7×10^{-5}	4.03×10^{-4}	18.45	0.7340	169
3	0.0122	1.74×10^{-5}	3.26×10^{-4}	25.48	0.5938	154
4	0.00600	2.45×10^{-5}	2.55×10^{-4}	34.52	0.4645	173
5	0.00296	3.32×10^{-4}	1.68×10^{-4}	49.34	0.3068	171
6	0.00146	4.04×10^{-4}	9.65×10^{-4}	66.72	0.1757	164

2. 試験管1を $[\text{FeSCN}^{2+}]$ の比較標準液として使います。試験管1の中で、すべて SCN^- イオンが反応して、 FeSCN^{2+} になるということを仮定します。そうすると、ある一定の濃度の FeSCN^{2+} について、透過率(%)がわかります。前述の仮定は、以下の2つの理由で妥当と見なせます。
 - 1) 硝酸鉄(III) は試験管にかなり過剰に加えられている。
 - 2) この反応の K_{eq} では、 FeSCN^{2+} の生成が促進される。

3. 試験管1の各反応物の初期濃度は、次のように決定できます。

$$[\text{Fe}^{3+}]: (0.005\text{L})(0.10\text{M}) = 0.0005 \text{ mol}/0.01\text{L} = 0.05\text{M}$$

試験管 2から6では、番号順に、 Fe^{3+} の初期濃度が前のものの半分になります。たとえば、試験管2では、次のようになります。

$$[\text{Fe}^{3+}] = 0.025\text{M} \quad [\text{SCN}^-]: (0.005\text{L})(0.001\text{M}) = 5 \times 10^{-6} \text{ mol}/0.01\text{L} = 5 \times 10^{-4}\text{M}$$

SCN^- の初期濃度は、どの試験管でも同じです。

4. 吸光度 A はパーセント透過率(%T)と、次の関係があります。

$$A = 2 - \log \%T$$

イントロダクションで説明したように、各測定の際の吸光度の値は FeSCN^{2+} のモル濃度に直接関連します。たとえば、試験管 2の吸光度の値は、次のようになります。

$$A = 2 - \log 18.45 = 0.7340$$

5. 試験管 2から6では、番号順に Fe^{3+} の濃度が減少するので、 FeSCN^{2+} の濃度も減少します。 FeSCN^{2+} のモル濃度は、上で計算した吸光度の値に比例し、比較標準液の吸光度を利用して求めることができます。

$$[\text{FeSCN}^{2+}]_{\text{eq}} = (A_{\text{eq}}/A_{\text{std}})([\text{FeSCN}^{2+}])$$

この式を試験管 2の場合にあてはめてみます。

$$[\text{FeSCN}^{2+}]_{\text{eq}} = (0.7340/0.9108)(5.00 \times 10^{-4}\text{M}) = 4.03 \times 10^{-4}\text{M}$$

6. 生じた Fe^{3+} と SCN^- の濃度は、それぞれの初期濃度から平衡に達したときの FeSCN^{2+} の濃度を引けば、得られます。式で表すと、次のようになります。

$$[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}} = [\text{Fe}^{3+}]_{\text{i}} - [\text{FeSCN}^{2+}]_{\text{eq}}$$

$$[\text{SCN}^-]_{\text{eq}} = [\text{SCN}^-]_{\text{i}} - [\text{FeSCN}^{2+}]_{\text{eq}}$$

この式を試験管 2の場合にあてはめてみます。

$$[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}} = 0.025\text{M} - 4.03 \times 10^{-4}\text{M} = 0.0246\text{M}$$

$$[\text{SCN}^-]_{\text{eq}} = 5.00 \times 10^{-4}\text{M} - 4.03 \times 10^{-4}\text{M} = 9.7 \times 10^{-5}\text{M}$$

7. 平衡定数 K_{eq} は、次の式で求めることができます。

$$K_{\text{eq}} = [\text{FeSCN}^{2+}]_{\text{eq}} / \{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}} \times [\text{SCN}^-]_{\text{eq}}\}$$

この式を試験管 2の場合にあてはめてみます。

$$K_{\text{eq}} = 4.03 \times 10^{-4}\text{M} / (0.0246\text{M} \times 9.7 \times 10^{-5}\text{M}) = 169$$