

Metal Cupferrate Complex 에 관한 研究(第2報)
Spectrophotometry 에 의한 Fe(III)-Cupferrate 의 化學組成의 決定

金 始 中 · 申 斗 淳

(1963. 11. 15 受理)

Study on Metal Cupferrate Complex (Part II)
Spectrophotometric Determination of Fe(III)-Cupferrate Composition

By Si-Joong Kim* and Doo-Soon Shin**

Fe(III)-cupferrate composition in chloroform phase was determined by molar ratio method, contineous variation method and slope ratio method spectrophotometrically at 325m μ and 385m μ wavelength.

At both wavelength, compositions of the complex were FeCupf₃.

要 約

Spectrophotometry 에 의한 몰比法, 連續變換法 및 傾斜比法으로 chloroform phase 에 存在하는 Fe(III)-cupferrate 의 組成을 決定하였는데, 그 鐵化合物은 325 m μ 에서나 385 m μ 에서 모두 FeCupf₃인 化學式을 갖는 것이었다.

I. 緒 論

從來 Fe(III)-cupferrate 錯化合物의 化學組成은 주로 重量法¹⁾에 의하여 Fe(III)과 cupferrate 이온과의 比가 1:3 임이 밝혀졌고, 有機溶媒에 存在하는 Fe(III)-cupferrate 의 그것은 acetone-water phase 에 관하여 分光光電法²⁾에 의하여 決定된 바 있는데, 이 경우는 Fe(III)과 cupferrate 이온의 組成비가 1:2 이며 FeCupf₂ (cupferrate ion의 略字는 Cupf 로 表示함)는 436 m μ 에서 最大吸光度를 갖는다고 하였다. 그러나 本研究의 第1報³⁾에서 報告한 바와 같이 chloroform phase 에서는 最大吸光度가 325 m μ 에서 나타났고, 한편 436 m μ 에서는 吸光度의 繼續的인 減少만이 있고 370~400 m μ 사이에서 波長에 따라 吸光度가 거의 一定한 部分이 있음에 著眼하여, chloroform phase 에 存在하는 Fe(III)-cupferrate 錯化合物의 化學組成을 325 m μ 과 385 m μ 에서 分光光電法에 의한 몰比法, 連續變換法 및 傾斜比法에 의하여 決定했다.

II. 實 驗

A) 裝置 및 試藥

* Department of chemistry, Korea University.

**Department of chemistry, Pusan National University

Spectrophotometer : Beckman Model B, 1cm quartz cell

pH meter : Beckman Model G,

Cupferron : E. Merck extra pure grade

Ferric alum : E. Merck 會社製를 再結晶하여 精製

Perchloric acid 및 Sodium perchlorate : E. Merck extra pure grade

Chloroform : Chemical grade 를 再蒸溜法에 의하여 精製

Water : 蒸溜水를 demineralizer 로 再精製

B) 實驗操作法

앞으로 말하는 여러 實驗條件에 適合한 濃度の Cupferron 溶液(10⁻³ mole/l 程度)을 過鹽素酸으로 pH 를 3.0 으로 맞추고, 過鹽素酸나트륨溶液을 써서 水溶液相의 이온強度가 0.1 이 되도록 處置한 다음 實驗條件에 適合한 第2鐵이람溶液(10⁻³ mole/l 程度)을 加하여(또는 이의 反對過程) 充分히 混들어 Fe(III)-cupferrate 의 沈澱이 더 생기지 않을 때 10ml 의 chloroform 을 加하여 2,3 分동안 심히 混들고, 兩層이 分離되던 水溶液相만을 取하여 다시 10ml 의 chloroform 으로 處置하여 앞에 抽出한 chloroform 溶液과 合쳐서 50ml measuring flask 를 써서 chloroform 으로 다시 稀釋한 다음 이 溶液을 quartz cell 에 넣고 分光光電計

에 의하여 吸光度를 測定하였다.

III. 結果 및 考察

(1) 最大吸收波長에 미치는 pH 및 Cupferron 의 濃度의 影響

第1報에 報告한 바와 같이(Fig. 1) pH 3.0~5.6 사이에서는 cupferron 의 濃度에 無關하게 325m μ 에서 最大吸光度를 나타내며, 또 385m μ 을 中心으로 若干 水平한 部分이 나타났다.

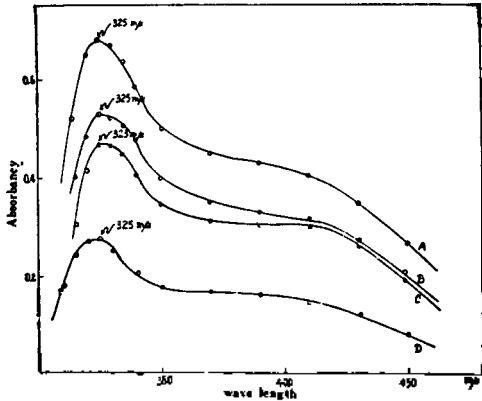


Fig. 1 Absorption curves of Fe(III)-cupferrate in CHCl₃

pH	Cupf. Concn.	pH	Cupf. Concn.
A: 3.0	46.94(μ /ml)	C: 5.6	30.39
B: 3.6	33.68	D: 3.0	19.25

(2) 몰比法

pH 3.0 과 이온强度 0.1 에서 第2鐵아람 1.057 $\times 10^{-3}$ mole/l 와 7.769 $\times 10^{-3}$ mole/l 인 溶液, 一定부피에 8.345 $\times 10^{-3}$ mole/l 와 8.113 $\times 10^{-3}$ mole/l 의 cupferron 溶液을 各各 少量씩 加하여, [Cup⁻]/[Fe⁺⁺⁺]의 몰比를 變化시키면서 325m μ 과 385m μ 에서 吸光度를 測定한 結果는 Fig. 2 와 같다.

325m μ 이나 385m μ 에서의 吸光曲線의 折點은 어느 경우에서나 cupferron 과 第2鐵아람의 몰比는 3:1 인 點이다.

한편 같은 pH 와 이온强度에서 6.406 $\times 10^{-3}$ mole/l 와 3.245 $\times 10^{-3}$ mole/l 의 cupferron 溶液의 一定부피에 8.025 $\times 10^{-3}$ mole/l 와 5.179 $\times 10^{-3}$ mole/l 인 第2鐵아람 溶液을 各各 少量씩 加하여, [Fe⁺⁺⁺]/[Cup⁻]의 몰比를 變化시키면서 325m μ 과 385m μ 에서 吸光度를 測定한 結果는 Fig. 3 과 같다.

이 경우에서는 325m μ 이나 385m μ 에서의 吸光曲線의 折點은 모두 第2鐵아람과 cupferron 의 몰比가 1:3 인 點이다.

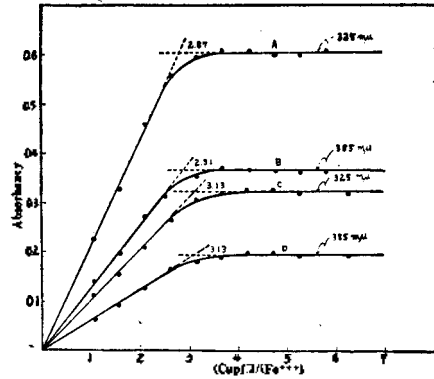


Fig. 2 Molar ratio test, at const. [Fe⁺⁺⁺], pH=3.0 and $\mu=0.1$

at 325m μ A : [Cupf⁻]/[Fe⁺⁺⁺]=2.87)3.00
 C : [Cupf⁻]/[Fe⁺⁺⁺]=3.13)3.00
 at 385m μ B : [Cupf⁻]/[Fe⁺⁺⁺]=2.91)3.02
 D : [Cupf⁻]/[Fe⁺⁺⁺]=3.13)3.02

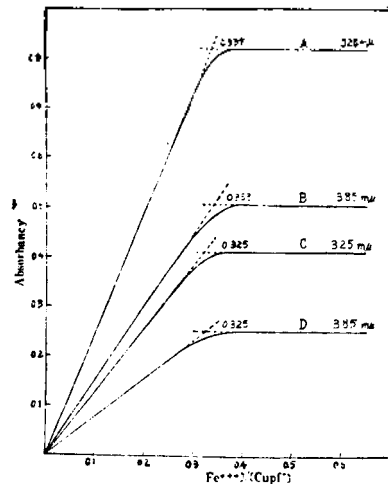


Fig. 3 Molar ratio test, at const. [Cupf], pH=3.0 and $\mu=0.1$

at 325m μ A : [Fe⁺⁺⁺]/[Cupf⁻]=0.337)0.331
 C : [Fe⁺⁺⁺]/[Cupf⁻]=0.325) $\frac{1}{0.331}=3.02$
 at 385m μ B : [Fe⁺⁺⁺]/[Cupf⁻]=0.338)0.332
 D : [Fe⁺⁺⁺]/[Cupf⁻]=0.325) $\frac{1}{0.332}=3.01$

위의 두 結果에서 볼 때 Fe(III)-cupferrate 의 化學式은 FeCupf₃ 로 表示된다.

(3) 連續變化法

몰比法을 確認하기 위하여, 8.025 $\times 10^{-3}$ mole/l 의

第 2 鐵아랍溶液과 8.008×10^{-3} mole/l 의 cupferron 溶液을 여러 부피比例로 混合하고, 過鹽素酸, 過鹽素酸 나트륨溶液 및 蒸溜水를 써서 全體 부피가 10ml 가 되도록 하여 pH 3.0 과 이온強度 0.1 을 맞춘 다음, 生成된 錯化合物을 chloroform 으로 抽出하여 325m μ 과 385m μ 에서 吸光度를 測定하여, 吸光度와 $[Fe^{+++}]/[Fe^{+++}]+[Cup^{-}]$ 와의 關係를 나타내면 Fig. 4 와 같다.

어느 경우에서나 $[Fe^{+++}]/[Fe^{+++}]+[Cup^{-}]$ 의 값이 約 0.25 일 때 最大吸光度를 나타내고 있으므로 第 2 鐵 이온과 cupferrate ion 과의 組成比는 1:3 이라는 것을 確信할 수 있다.

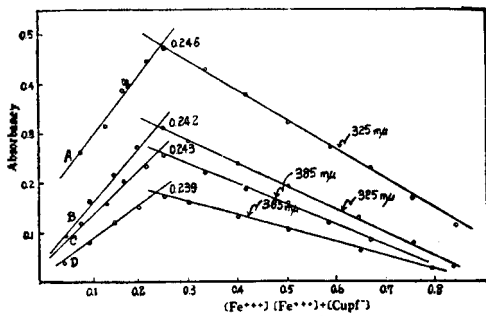


Fig. 4 Continuous variation test, at pH=3.0 HClO₄ and $\mu=0.1$ NaClO₄

At 325 m μ A : $[Fe^{+++}]/[Fe^{+++}]+[Cupf^{-}]$
 B : $[Fe^{+++}]/[Fe^{+++}]+[Cupf^{-}]$
 $=0.246$
 $=0.242$ } $[Fe^{+++}]:[Cupf^{-}]=1:3.09$

At 385 m μ C : $[Fe^{+++}]/[Fe^{+++}]+[Cupf^{-}]$
 D : $[Fe^{+++}]/[Fe^{+++}]+[Cupf^{-}]$
 $=0.243$
 $=0.239$ } $[Fe^{+++}]:[Cupf^{-}]=1:3.16$

(4) 傾斜比法

溶液속에서 生成된 錯化合物이 單一種類이고, pH 에 의하여 그의 組成에 變化가 없다면 이 方法을 써서 錯化合物의 組成을 決定할 수 있다. 이미 앞의 두가지 方法에 의하여 單一種類的 錯化合物이 存在함이 確認되었고, pH 3.0 에서 5.6 까지에서의 吸光曲線에서 pH 에 따라 最大吸光波長의 變化가 없으므로 이 範圍의 pH 에서는 錯化合物의 組成에 變化가 없다고 할 수 있으므로 여기에서도 傾斜比法의 適用이 可能하다.

8.113×10^{-3} mole/l 의 cupferron 溶液 一定부피에 第 2 鐵아랍의 濃도가 0.5179×10^{-4} mole/l 에서 2.062×10^{-4} mole/l 까지 사이의 溶液을 加하고, 한편 8.025×10^{-3} mole/l 의 第 2 鐵아랍溶液 一定부피에 cupferron 의 濃도가 1.623×10^{-4} mole/l 에서 5.679×10^{-3} mole/l 까지 사이의 溶液을 加하여, 各各의 경우 325m μ 과 385m μ 에서 吸光度를 測定한 結果는 Fig. 5 와 같다.

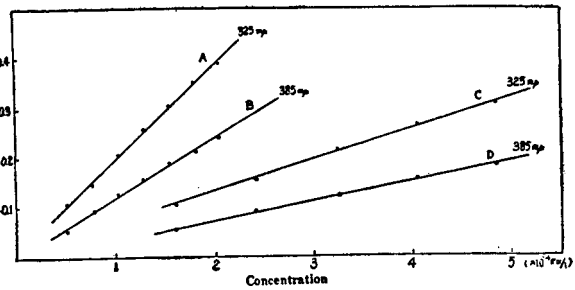


Fig. 5 Slope ratio test, at pH=3.0 and $\mu=0.1$

At 325m μ A : $\Delta A/\Delta[Fe^{+++}]=0.333/1.76$
 C : $\Delta A/\Delta[Cupf^{-}]=0.251/4.02$
 $=0.1892$
 $=0.06244$ } 3 : 1

At 385m μ B : $\Delta A/\Delta[Fe^{+++}]=0.219/1.81$
 D : $\Delta A/\Delta[Cupf^{-}]=0.166/4.10$
 $=0.1210$
 $=0.04048$ } 3 : 1

Fig. 5 에서 325m μ 의 두 直線 A 와 C 의 傾斜比는 거의 1:3 이고, 또 385m μ 의 두 直線 B 와 D 의 傾斜比도 거의 1:3 임으로 Fe(III)-cupferrate 의 組成比는 1:3 임을 알 수 있다.

以上的 세가지 方法에 의하여 Fe(III)과 cupferron 과의 組成比가 1:3 임으로 chloroform phase 에서의 Fe(III)-cupferrate 의 化學式은 FeCup₃ 으로 表示할 수 있고, 385m μ 에서 나타난 吸光曲線의 水平한 部分에 存在하는 物質도 325m μ 에 存在하는 FeCup₃ 과 똑같은 化合物인데, 이것은 비록 한 種類的 物質이라 하더라도 相異한 몇 波長에서 peak 가 나타날 수 있다는 一般原理를 생각하면 385m μ 에서도 한 peak 가 나타날 수도 있으나, 325m μ 의 peak 와 가깝고 또 濃도도 작아서 거의 水平하게 나타난 것이 아닌가 생각된다.

N. 結 論

1. Spectrophotometry 에 의한 濃比法, 連續變化法 및 傾斜比法으로 chloroform phase 에 存在하는 Fe(III)-cupferrate 의 組成比를 決定했는데 Fe(III)과 cupferrate ion 의 結合比는 1:3 이었다.

2. 第 1 報에서 報告한 325m μ 과 385m μ 에 存在하는 錯化合物은 모두 FeCup₃ 의 化學式을 갖는다.

V. 參 考 文 獻

- 1) G. E. Lundell and H. B. Knowles : *J. Ind. Eng. Chem.*, **12**, 344 (1920)
- 2) E. Gastinger : *Z. anal. Chem.*, **137**, 345 (1953)
- 3) S. Kim : *J. Korean Chem. Soc.*, **7**, 29 (1963)