

## Metal Cupferrate Complex에 관한 研究(第2報)

### Spectrophotometry에 의한 Fe(III)-Cupferrate의 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, continuous variation method and slope ratio spectrophotometrically at  $325\text{m}\mu$  and  $385\text{m}\mu$  wavelength.

At both wavelength, compositions of the complex were  $\text{FeCupf}_3$ .

#### 要 約

Spectrophotometry에 의한 물比法, 連續變化法 및 傾斜比法으로 chloroform phase에 存在하는 Fe(III)-cupferrate의 組成을 決定하였는데, 그 錫化合物은  $325\text{m}\mu$ 에서나  $385\text{m}\mu$ 에서 모두  $\text{FeCupf}_3$ 인 化學式을 갖는 것 이었다.

#### I. 緒 論

從來 Fe(III)-cupferrate 錫化合物의 化學組成은 主로 重量法<sup>1)</sup>에 의하여 Fe(III)과 cupferrate 이온과의 比 가 1:3임이 밝혀졌고, 有機溶媒에 存在하는 Fe(III)-cupferrate의 그것은 acetone-water phase에 관하여 分光光電法<sup>2)</sup>에 의하여 決定된 바 있는데, 이 경우는 Fe(III)과 cupferrate 이온의 組成比가 1:2이며  $\text{FeCupf}_2$  (cupferrate ion의 略字는 Cupf로 表示함)는  $436\text{m}\mu$ 에서 最大吸光度를 갖는다고 하였다. 그러나 本研究의 第1報<sup>3)</sup>에서 報告한 바와 같이 chloroform phase에서는 最大吸光度가  $325\text{m}\mu$ 에서 나타났고, 한편  $436\text{m}\mu$ 에서는 吸光度의 繼續的인 減少만이 있고  $370\sim400\text{m}\mu$  사이에서 波長에 따라 吸光度가 거의 一定한 部分이 있음에 着眼하여, chloroform phase에 存在하는 Fe(III)-cupferrate 錫化合物의 化學組成을  $325\text{m}\mu$ 과  $385\text{m}\mu$ 에서 分光光電法에 의한 물比法, 連續變化法 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 grade를 再蒸溜法에 의하여 精製

Water : 蒸溜水를 demineralizer로 再精製

##### B) 實驗操作法

앞으로 말하는 여러 實驗條件에 適合한 濃度의 Cupferron 溶液( $10^{-3}\text{mole/l}$ 程度)을 過鹽素酸으로 pH를 3.0으로 맞추고, 過鹽素酸나트륨溶液을 써서 水溶液相의 이온強度가 0.1이 되도록 處置한 다음 實驗條件에 適合한 第2鐵아람溶液( $10^{-3}\text{mole/l}$ 程度)을 加하여(또는 이의 反對過程)充分히 혼들어 Fe(III)-cupferrate의沈澱이 더 생기지 않을 때 10ml의 chloroform을 加하여 2,3分동안 심하게 혼들고, 두 層이 分離되면 水溶液相만을 取하여 다시 10ml의 chloroform으로 處置하여 앞에 抽出한 chloroform溶液과 合쳐서 50ml measuring flask를 써서 chloroform으로 다시稀釋한 다음 이 溶液을 quartz cell에 넣고 分光光電計

에 의하여 吸光度를 测定하였다.

### III. 結果 및 考察

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

第1報에 報告한 바와 같이 (Fig. 1) pH 3.0~5.6 사이에서는 cupferron의 濃度에 無關하게 325m $\mu$ 에서 最大吸收度를 나타내며, 또 385m $\mu$ 을 中心으로若干 水平한 部分이 나타났다.

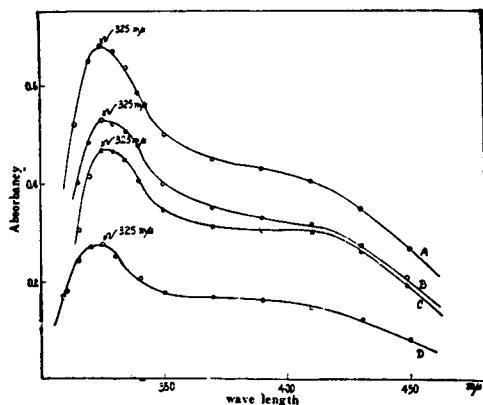


Fig. 1 Absorption curves of Fe(III)-cupferrate in  $\text{CHCl}_3$

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

#### (2) 比法

pH 3.0과 이온強度 0.1에서 第2鐵아람 1.057  $\times$   $10^{-3}$  mole/l 와  $7.769 \times 10^{-3}$  mole/l인 溶液, 一定부피에  $8.345 \times 10^{-3}$  mole/l 와  $8.113 \times 10^{-3}$  mole/l의 cupferron 溶液을 각각 少量씩 加하여,  $[\text{Cupf}^-]/[\text{Fe}^{+++}]$ 의 물比를 變化시키면서 325m $\mu$ 과 385m $\mu$ 에서 吸光度를 测定한 結果는 Fig. 2와 같다.

325m $\mu$ 이나 385m $\mu$ 에서의 吸光曲線의 折點은 어느 경우에서나 cupferron과 第2鐵아람의 물比는 3:1인 点이다.

한편 같은 pH와 이온強度에서  $6.406 \times 10^{-3}$  mole/l 와  $3.245 \times 10^{-3}$  mole/l의 cupferron 溶液의 一定부피에  $8.025 \times 10^{-3}$  mole/l 와  $5.179 \times 10^{-3}$  mole/l인 第2鐵아람 溶液을 각각 少量씩 加하여,  $[\text{Fe}^{+++}]/[\text{Cupf}^-]$ 의 물比를 變化시키면서 325m $\mu$ 과 385m $\mu$ 에서 吸光度를 测定한 結果는 Fig. 3과 같다.

이 경우에는 325m $\mu$ 이나 385m $\mu$ 에서의 吸光曲線의 折點은 모두 第2鐵아람과 cupferron의 물比가 1:3인 点이다.

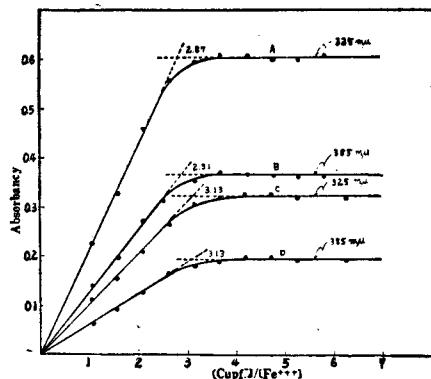


Fig. 2 Molar ratio test, at const.  $[\text{Fe}^{+++}]$ ,  $\text{pH}=3.0$  and  $\mu=0.1$

$$\text{at } 325\text{m}\mu \quad \text{A : } [\text{Cupf}^-]/[\text{Fe}^{+++}] = 2.87 \\ \text{C : } [\text{Cupf}^-]/[\text{Fe}^{+++}] = 3.13$$

$$\text{at } 385\text{m}\mu \quad \text{B : } [\text{Cupf}^-]/[\text{Fe}^{+++}] = 2.91 \\ \text{D : } [\text{Cupf}^-]/[\text{Fe}^{+++}] = 3.13$$

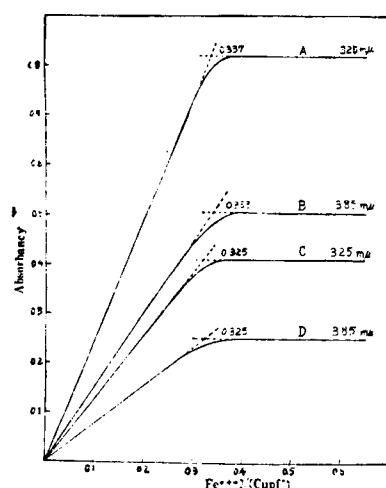


Fig. 3 Molar ratio test, at const.  $[\text{Cupf}^-]$ ,  $\text{pH}=3.0$  and  $\mu=0.1$

$$\text{at } 325\text{m}\mu \quad \text{A : } [\text{Fe}^{+++}]/[\text{Cupf}^-] = 0.337 \\ \text{C : } [\text{Fe}^{+++}]/[\text{Cupf}^-] = 0.325$$

$$\frac{1}{0.331} = 3.02$$

$$\text{at } 385\text{m}\mu \quad \text{B : } [\text{Fe}^{+++}]/[\text{Cupf}^-] = 0.338 \\ \text{D : } [\text{Fe}^{+++}]/[\text{Cupf}^-] = 0.325$$

$$\frac{1}{0.332} = 3.01$$

위의 두 結果에서 볼 때 Fe(III)-cupferrate의 化學式은  $\text{FeCupf}_3$ 로 表示된다.

#### (3) 連續變化法

물比法을 確認하기 위하여,  $8.025 \times 10^{-3}$  mole/l의

第2鐵아람溶液과  $8.008 \times 10^{-3}$  mole/l의 cupferron溶液을 여러 부피비례로 혼합하고, 過鹽素酸, 過鹽素酸나트륨溶液 및 蒸溜水를 써서 全體 부피가 10ml가 되도록 하여 pH 3.0과 이온강도 0.1을 맞춘 다음, 生成된 錫化合物를 chloroform으로 抽出하여 325m $\mu$ 과 385m $\mu$ 에서 吸光度를 測定하여, 吸光度와  $[Fe^{+++}]$ /[ $Fe^{+++}$ ]+[Cup $^-$ ]의 關係를 나타내면 Fig. 4와 같다.

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

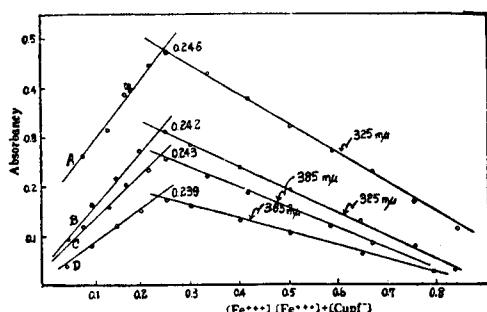


Fig. 4 Continuous variation test, at pH=3.0 HClO<sub>4</sub> and  $\mu=0.1$  NaClO<sub>4</sub>

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

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

#### (4) 傾斜比法

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

$8.113 \times 10^{-3}$  mole/l의 cupferron solution一定부피에 第2鐵아람의 濃度가  $0.5179 \times 10^{-4}$  mole/l에서  $2.062 \times 10^{-4}$  mole/l까지 사이의 溶液을 加하고, 한편  $8.025 \times 10^{-3}$  mole/l의 第2鐵아람溶液一定부피에 cupferron의 濃度가  $1.623 \times 10^{-4}$  mole/l에서  $5.679 \times 10^{-3}$  mole/l까지 사이의 溶液을 加하여, 각각의 경우 325m $\mu$ 과 385m $\mu$ 에서 吸光度를 測定한 結果는 Fig. 5와 같다.

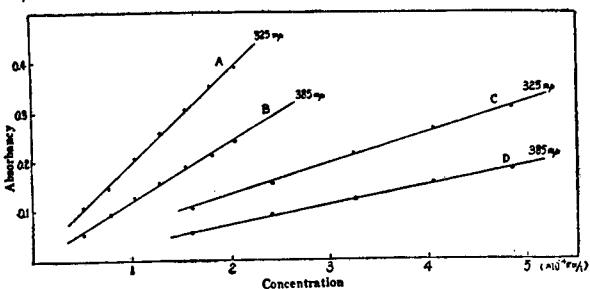


Fig. 5 Slope ratio test, at pH=3.0 and  $\mu=0.1$

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

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

Fig. 5에서 325m $\mu$ 의 두 直線 A와 C의 傾斜比는 거의 1:3이고, 또 385m $\mu$ 의 두 直線 B와 D의 傾斜比도 거의 1:3임으로 Fe(III)-cupferrate의 組成比는 1:3임을 알 수 있다.

以上的 세 가지 方法에 의하여 Fe(III)과 cupferron과의 組成比가 1:3임으로 chloroform phase에서의 Fe(III)-cupferrate의 化學式은  $FeCupf_3$ 으로 表示할 수 있고, 385m $\mu$ 에서 나타난 吸光曲線의 水平한 部分에 存在하는 物質도 325m $\mu$ 에 存在하는  $FeCupf_3$ 과 꼭 같은 化合物인데, 이것은 비록 한 種類의 物質이라 하더라도 相異한 몇 波長에서 peak가 나타날 수 있다는 一般原理를 생각하면 385m $\mu$ 에서도 한 peak가 나타날 수도 있으나, 325m $\mu$ 의 peak와 가깝고 또 濃度도 작아서 거의 水平하게 나타난 것이 아닌가 생각된다.

#### IV. 結論

1. Spectrophotometry에 의한 몰比法, 連續變化法 및 傾斜比法으로 chloroform phase에 存在하는 Fe(III)-cupferrate의 組成比를 決定했는데 Fe(III)과 cupferrate ion의 組成比는 1:3이었다.

2. 第1報에서 報告한 325m $\mu$ 과 385m $\mu$ 에 存在하는 錫化合物은 모두  $FeCupf_3$ 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)