

塩素を添加されたアルコール溶媒中の FeCl_4 錯体の形成

Formation of FeCl_4 in chlorine-added alcohol solvent

筑波大理工¹, 筑波大数物科², 筑波大数物系³, 筑波大 TREMS⁴

○野村 由仁香¹, 井上 大², 守友 浩^{1,2,3,4}

Sch.Sci and Eng., Univ.Tsukuba¹, Grad.Sch.Pre and Appl.Sci., Univ.Tsukuba²,

Fac.Pre and Appl.Sci., Univ.Tsukuba³, TREMS, Univ.Tsukuba⁴

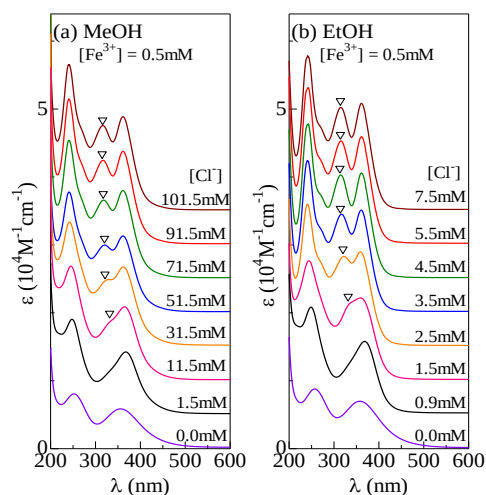
○Yunika Nomura¹, Dai Inoue², Yutaka Moritomo^{1,2,3,4}

E-mail: s1810876@s.tsukuba.ac.jp

熱電変換セルの熱電変換性能は電気ゼーベック係数($=dV/dT$: V は酸化還元電位)が重要なパラメータになっている。熱力学的観点から V はギブスの自由エネルギーの変動に依存するため、溶質の配位状態は V に大きな影響を与える。溶液中では、 Fe は通常 FeL_6 として6つの溶媒分子(L)が配位している八面体である[1]。しかし、 Cl^- が含まれる水溶液中では異なる配位状態をとる[2]。本研究では、UV-Vis 吸収スペクトルと酸化還元電位の2つの $[\text{Cl}^-]$ 依存性から、 $[\text{Cl}^-]$ に対する MeOH および EtOH 溶液中の Fe^{3+} の配位状態を調査した。

UV-Vis 測定は、試料溶液を厚さ 1cm の石英セルに入れて、室温で分光計(V750、JASCO)を用いて測定した。溶液の $[\text{Cl}^-]$ は、0.5mM FeCl_3 溶かした溶液に NaCl を加える、または FeCl_3 の一部を $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ に置き換えることで Fe^{3+} 濃度を 0.5mM に保ったまま調整した。測定した吸光度をモル吸収係数 ϵ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]に変換した。電位は2つのビーカーセルを塩橋で接続して測定した。電位の基準は、 $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ と $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ をそれぞれ 0.5mM ずつ溶かした $\text{MeOH}(\text{EtOH})$ 溶液である。

右図に(a) MeOH および(b) EtOH 溶液の吸収スペクトルの $[\text{Cl}^-]$ 依存性を示す。 Cl^- を添加していくと MeOH では $[\text{Cl}^-]=91.5\text{mM}$ 以上、 EtOH では $[\text{Cl}^-]=3.5\text{mM}$ 以上でスペクトルは変化しなくなる。また、共通の特徴として、 $[\text{Cl}^-]$ が高くなるにつれ 320nm 付近にピーク(図▽)が現れ、240nm のピークが強くなる。高 $[\text{Cl}^-]$ の MeOH と EtOH ではスペクトルの形状が類似していることから、 Fe^{3+} は溶媒に依存していない配位状態である。また、320,360nm の吸収帯はニトロメタンに溶解した FeCl_4 のスペクトル[2]と一致するため、高 $[\text{Cl}^-]$ の MeOH および EtOH 溶液では FeCl_4 が形成されている証拠である。講演では、酸化還元電位の測定結果から、 Fe の配位状態が酸化還元電位に及ぼす効果について考察する。



参考文献

[1] Y.Inada, H.Hayashi, K.sugimoto, and S.Funahashi, J.Phys.Chem. A**103**,1401(1999)

[2] K.Asakura, M.Nomura, and H.Kuroda, Bull.Chem.Soc.Jpn.**58**,1543(1985)