

サイクリックボルタンメトリーによる

金属錯体の酸化還元特性

半電池反応 $\text{Ox} + n\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Red}$ が可逆な場合を考える。この反応の平衡電位 E は、次の Nernst の式で表される。

$$E = E^0 - (RT/nF) \ln([\text{R}]/[\text{O}]) \quad \text{式 (1)}$$
$$= E^0 - (0.059/n) \log([\text{R}]/[\text{O}]) \quad (25^\circ\text{C})$$

ここで $[\text{O}]$ 、 $[\text{R}]$ は電極表面での酸化体 Ox と還元体 Red の濃度、 n は移動電子数、 E^0 は標準酸化還元電位である (備考 1)。一般に $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$ の E^0 を 0V として (標準水素電極 (Normal Hydrogen Electrode, NHE) 基準)、その他の半電池反応の E^0 が決定されている (表 1)。高等学校の化学の教科書にしばしば記載されているイオン化傾向は、標準酸化還元電位を定性的に利用したものである。

サイクリックボルタンメトリーは化合物の酸化されやすさ及び還元されやすさを知るために、極めて頻繁に用いられている。溶液中に Ox のみが存在しているとき、図 1 に示したような電極とセルを用いて、図 2 に示す様に作用電極の電位を掃引すると図 3 の様な電流電位曲線が得られる。還元方向と酸化方向のピーク電位を各々 E_{pc} 、 E_{pa} とすると、

$$E^0 = (E_{\text{pc}} + E_{\text{pa}}) / 2$$
$$\Delta E_{\text{p}} = |E_{\text{pc}} - E_{\text{pa}}| = 0.059 / n \quad (25^\circ\text{C})$$

の関係がある。また、還元方向のピーク電流値 (i_{p} 、単位は A (アンペア)) は 25°C において

$$i_{\text{p}} = 269An^{3/2}D_0^{1/2}C_0v^{1/2}$$

と表される。ここで各々の記号の持つ意味と単位は、 A (電極表面積、 cm^2)、 D_0 (拡散係数、 cm^2s^{-1})、 C_0 (酸化体濃度、 mol dm^{-3})、 v (電位掃引速度、 Vs^{-1}) である。

Ox が金属イオンの場合、錯形成剤が存在すると、水和錯体に比べて酸化還元電位が変化する。今、酸化体と還元体について次の錯生成反応を考える。



これらの錯生成反応の平衡定数を式 (1) に代入すると

$$E = E^0 - (RT/nF) \ln(K_{\text{OxL}} / K_{\text{RedL}}) - (RT/nF) \ln([\text{RedL}]/[\text{OxL}])$$
$$= E^0 - (0.059/n) \log(K_{\text{OxL}} / K_{\text{RedL}}) - (0.059/n) \log([\text{RedL}]/[\text{OxL}])$$

となる。すなわち、OxとRedに対する錯形成の強さに応じて、酸化還元電位が異なった値となる。本実験では $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 及び $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ を用いて、サイクリックボルタンメトリーを行い、上記の関係を認識する。

【試薬・器具】

ポテンシオスタット、ファンクションジェネレーター、記録計、電極（作用電極：グラッシーカーボン、参照電極： $\text{Ag}|\text{AgCl}(\text{satld.KCl})$ 、対極：白金線）アルミナパウダー、研磨パフ、 $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 、 $0.1 \text{ mol Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ 、 $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 、ビーカー、マグネチックスターラー、マイクロピペット

【操作】

- (1) ピーク電流値の電位の掃引速度に対する依存性
 - 1 $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 10 mlをビーカーにとり、磨いた作用電極、参照電極及び対極をセットする。
 - 2 作用電極電位の掃引速度を 10 mVs^{-1} として、 $0 \text{ V} \rightarrow +1.0 \text{ V} \rightarrow 0 \text{ V}$ と掃引し、電流電位曲線を記録する。掃引速度 20, 50, 100 mVs^{-1} についても同様に行う。
 - 3 $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 溶液 100 μl をビーカー内に加え、2の操作を同様に行う。
 - 4 バックグラウンド電流を各々の掃引速度で差し引きし、ピーク電流値を求める。ピーク電流値を掃引速度の平方根に対してプロットする。また、50 mV s^{-1} のデータを用い、 E^0 及び ΔE_p を求める。

- (2) ピーク電流値の濃度に対する依存性
 - 1 $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 10 mlをビーカーにとり、磨いた作用電極、参照電極及び対極をセットした後、作用電極電位の掃引速度を 50 mVs^{-1} として、 $0 \text{ V} \rightarrow +1.0 \text{ V} \rightarrow 0 \text{ V}$ と掃引し、電流電位曲線を記録する。
 - 2 $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 溶液 50 μl をビーカー内に加え、1の操作を同様に行う。
 - 3 2の操作を繰り返し行い、 $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 溶液が全部で 250 μl になるまで続ける。
 - 4 ピーク電流値を求め、濃度に対してプロットする。

- (3) 配位子の影響を調べる
 - 1 $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 10 mlをビーカーにとり、磨いた作用電極、参照電極及び対極をセットした後、作用電極電位の掃引速度を 50 mVs^{-1} として、 $0 \text{ V} \rightarrow +1.25 \text{ V} \rightarrow 0 \text{ V}$ と掃引し、電流電位曲線を記録する。

- 2 0.1 mol Fe(phen)₃²⁺ 溶液 100 μl をビーカー内に加え、1 の操作を同様に
行う。
- 3 E^0 及び ΔE_p を求める。Fe(phen)₃²⁺ の生成定数を $10^{17.7}$ として、Fe(phen)₃³⁺
の生成定数を求める。ただし、 $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ の E^0 を 0.5 mol dm⁻³ H₂SO₄
中で 0.68 V (vs. NHE) とする (Ag | AgCl (satld. KCl) 電極は NHE に対して
+0.21 V である)。

(付録)

【多電子移動が見える酸化還元系】

$\text{PO}_4^{3-} + 12\text{MoO}_4^{2-} + 24\text{H}^+ \rightarrow \text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-} + 12\text{H}_2\text{O}$ の反応で生成されるリンモ
リブデン酸イオンは 2 電子還元反応を 3 ~ 4 段階連続して受ける様子が見られ
る。

【操作】

- 1 0.5 mol dm⁻³ H₂SO₄ 5 ml、1,4-dioxane 5 ml、0.01 mol dm⁻³ PO₄³⁻ 100 μl、
0.12 mol dm⁻³ MoO₄²⁻ 100 μl を混合する。
- 2 磨いた作用電極、参照電極及び対極をセットした後、窒素ガスを 4 分間通
気する。
- 3 作用電極電位の掃引速度を 50 mVs⁻¹ として、+0.5 V → -0.8 V → +0.5 V
と掃引し、電流電位曲線を記録する。

(備考 1)

厳密には濃度を取り扱う場合は E^0 の代わりに E^0' (式量電位) を用いなければ
ならない。ここでは、簡単のために、近似的に濃度と活量が等しいと考えて、
 E^0 の表記のまま用いている。

表1 各種イオンの標準酸化還元電位 (V対標準水素電極)

酸化還元対	E^0	酸化還元対	E^0
$\text{Au}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}$	1.68	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0.13
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.51	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0.14
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	1.36	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0.25
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1.23	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0.40
$2\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$	0.92	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0.44
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}$	0.79	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0.76
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0.77	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}$	-1.66
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0.36	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2.37
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	0.34	$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}$	-2.71
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	0.15	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2.87
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0.00	$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{K}$	-2.93

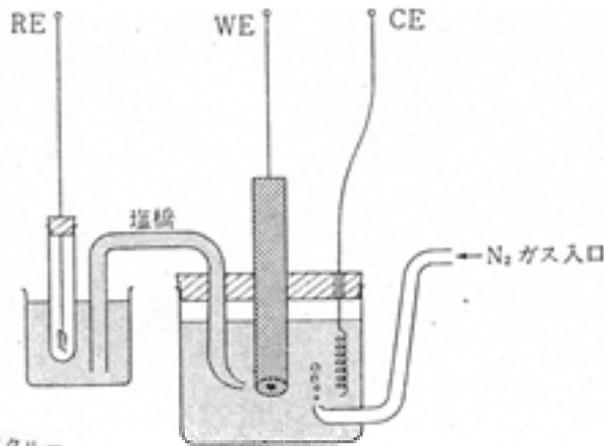


図1 測定セルの模式図

