

## 実験 2

# シュウ酸鉄 (Ⅲ) 錯塩の合成とその光還元反応

実験日 2002年11月27日

学籍番号 0244017

工学部 電子情報工学科

氏名 伊藤 友基

共同実験者 伊藤 雄馬

## 1. 目的

シュウ酸イオンが Fe(III)イオンに配することによって生じる安定な錯体、トリス（オキサラト）鉄（III）酸イオンを含む塩を合成した。ここでは、観察される現象を錯体生成の立場から考察することによって、Fe(III)の水溶液の化学に対する理解を深めることを目的とした。また、光化学反応への興味を喚起するためにこの錯体を利用した青写真の実験をおこなった。

## 2. 理論

金属イオンを成分として含む化合物や物質系においては、共存しているイオンや分子が金属イオンの周りに集合し、ある程度安定な状態になっていることが多い。このような化学種を錯体という。金属イオンを取り囲んでいるイオンや分子が、電子対を金属イオンに供与し、金属イオンはこれを受容することによって極性の強い共有結合が形成されるとみなせる。この電子対授受の相互作用を配位と呼び、結合を配位結合と呼ぶ。

## 3. 実験操作

[器具]

- ・ビーカー（300ml×2、200ml×1、100ml×1、50ml×1）
- ・ブフナー漏斗（55mm ろ紙用）
- ・メスシリンダー（100ml）
- ・乳鉢
- ・乳棒
- ・蒸発皿
- ・吸引びん
- ・アスピレーター（実験台に備え付け）
- ・駒込ピペット（共通）
- ・金網×2
- ・三脚×2
- ・かき混ぜ棒
- ・るつぼばさみ
- ・ロート
- ・ロート台
- ・ろ紙
- ・洗びん
- ・試験管立て（共通）

- ・ ウォーターバス
- ・ カスバーナー（実験台に備え付け）

#### [薬品]

- ・ アンモニウム鉄ミョウバン（硫酸アンモニウム鉄（Ⅲ）十二水和物）
- ・ 水酸化ナトリウム
- ・ シュウ酸二水和物
- ・ 炭酸カリウム
- ・ 硝酸（共通使用、駒込ピペット付き）
- ・ 万能試験紙（共通）

#### [実験A] トリス（オキサラト）鉄（Ⅲ）酸カリウム・三水和物の合成

- (i) 鉄ミョウバン（硫酸アンモニウム鉄（Ⅲ）十二水和物）約 9.0 g を計り、乳鉢でよくすりつぶして水約 200ml（300ml ビーカーを用いる）に加えてよくかき混ぜた。ここで、水溶液の色を観察した。その水溶液 1ml を駒込ピペットで試験管にとり、万能試験紙で pH を調べ、その後濃硝酸を少量加えて色の変化を観察した。
- (ii) 水酸化ナトリウムを 2.6 g 計り、水約 40ml に溶かした。
- (iii) 鉄ミョウバン溶液をよくかき混ぜながら水酸化ナトリウム溶液を加え、かき混ぜると水和酸化鉄（Ⅲ）が沈殿した。沈殿を熟成させるために 20 分間加熱し、上澄液をデカンテーションにより除いた。熱水 100ml を沈殿に加えてかき混ぜた後、再びデカンテーションを行って上澄液を除いた。
- (iv) 沈殿を吸引ろ過し、少量の熱水で洗った。
- (v) 200ml ビーカーにシュウ酸二水和物約 6.8 g を水 40ml に加え、あたためて（50℃位まで）溶かした。炭酸ナトリウム 3.7 g をビーカー内に少しずつ加えた。
- (vi) この溶液をウォーターバス上で温めながら、その中に水和酸化鉄（Ⅲ）を少量ずつガラス棒で加えかき混ぜた。そうすると沈殿は溶け、溶液は緑色になってきた。少量の水和酸化鉄（Ⅲ）が溶け残るようになったら、液をろ過した。
- (vii) ろ液を蒸発皿で液量 25ml 程度になるまで濃縮し、冷却するとトリス（オキサラト）鉄（Ⅲ）酸カリウム・三水和物の緑色結晶が析出した。

(viii) 結晶を吸引ろ過し、少量の冷水で洗った。結晶をろ紙の間にはさんで水分を除いた。

#### [実験B] 青写真

(i) 合成した錯体 1g とヘキサシアノ鉄(Ⅲ)カリウム 1.3g とを水 10ml に溶かして、できた溶液を紙に塗布して感光紙を作った。

(ii) プラスティックフィルムの上に好きな絵や字などをマジックで描き、それを感光紙の上に乗せて強い照明の下に置いた。

(iii) 発色したら、光において反応しなかった部分の色が変化しないように、感光紙を水で十分洗い乾燥させた。

#### [実験C] トリス(オキサラト)鉄(Ⅲ)酸カリウムの光還元

トリス(オキサラト)鉄(Ⅲ)酸イオンは光を吸収すると中心の鉄イオンが還元される。トリス(オキサラト)鉄(Ⅲ)酸イオンの光還元反応は、吸収された光の波長に大きく依存することが知られている。この光還元反応の波長依存性を知るために、6つのフィルターを用いて、当てる光の波長範囲を買って青写真をとり、どの波長領域で最も良く反応しているか調べた。

## 4. 報告事項

### 1) [実験A]の(i)の反応について

まずは観察結果を述べる。

鉄ミョウバンの結晶は淡紅紫色であった。それを溶液に溶かしたところ、茶褐色溶液となった。測定された pH は 2 であった。また、茶褐色溶液に硝酸を加えると無色透明溶液へと一瞬のうちに変わった。

ここで問題なのは、イオン性結晶が溶液中で電離しただけでは色の変化はないはずなのに変わっていることだ。pH が 2 というある程度強い酸性となっている結果と色の変化の結果から考察していく。

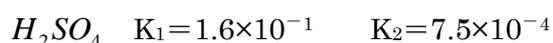
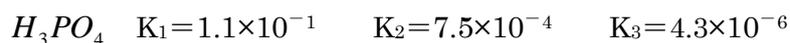
鉄ミョウバン  $NH_4[Fe(III)(H_2O)_6](SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  は水溶液中で、 $NH_4^+ \cdot [Fe(H_2O)_6]^{3+} \cdot SO_4^{2-}$  の 3 つに電離している。 $NH_4^+$  と  $SO_4^{2-}$  は無色であり、 $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$  はもともとの結晶が淡紅紫色で薄いため、溶液中ではさらに薄い色になりほとんど無色に見えるのだ。ここでは pH が 2 であることから、 $H^+$  を生成していることがわかる。また、 $H^+$  を生成することが色の変化(茶褐色への)も起こしていると考えられる。以上の二点を満たしているのは以下の式である。



左辺の  $[Fe(OH)(H_2O)_5]^{3+}$  が茶褐色のイオンである。また、この式は化学平衡状態であり、そのため、硝酸を加えることで右辺の  $H^+$  が増し、平衡が左辺よりに移ることでほぼ無色透明の  $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$  が増加し無色透明のような溶液に見えたのである。

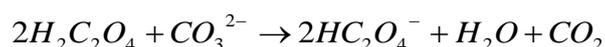
ここで、上記の式の平衡定数は  $6.8 \times 10^{-4}$  である。

他の酸と比べて  $[Fe(OH)(H_2O)_5]^{3+}$  がどれだけ強い酸か調べるため、いくつかの平衡定数も調べてみた。それらを以下に記述する。



## 2) [実験A]の (v) で起こる反応について

まずは反応式とやり取りされる物質量を示す。

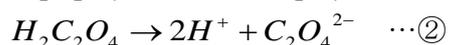
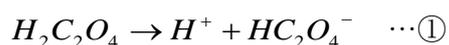


反応前(mol)	0.0539	0.0268	0
反応時(mol)	-0.0534	-0.0268	0.0534
反応後(mol)	0.0005	0	0.0534

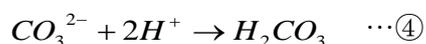
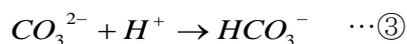
上記の式の導き方を述べる。

この反応は酸塩基反応であり、その反応式は

$H_2C_2O_4$  (酸性)



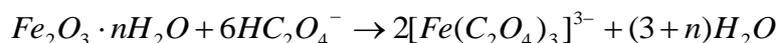
$K_2CO_3$  (塩基性)



という①～④式の組合せで求められる。シュウ酸と炭酸カリウムのモル比は 2 : 1 であることから①×2 + ④が反応式である。ちなみに、右辺の  $H_2CO_3$  が  $H_2O + CO_2$  となっているのは、炭酸は水に極めてわずかししか溶けないからである。

## 3) [実験A]の (vi) で起こる反応について

反応式とやり取りされる物質量は以下のようなものである。



反応前(mol)	0.00935	0.0534	0
反応時(mol)	-0.0089	-0.0534	0.0178
反応後(mol)	0.00045	0	0.0178

※ 反応前の mol の値は報告事項 2) の結果を用いている。

この反応により、トリス(オキサラト)鉄(III)酸イオンを含む緑色の溶液が生成した。

4) [実験 A] の (vii) で得られた最終生成物について

最終生成物：トリス(オキサラト)鉄(III)酸カリウム三水和物： $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$

$Fe^{3+}$  イオンの錯体は正八面体構造である。一配位子は正八面体の頂点 6 つに配位するが、 $C_2O_4$  は二座配位子であるから、1 つの配位子が 2 つの頂点を有する形である。なお、光学異性体が存在することも記しておく。

錯体イオンの立体構造

5) [実験 A] の (viii) での収量について

[実験 A] の (vii) における化学式とやり取りされる物質質量を示す。



反応前(mol)	0.0534	0.0178	0
反応時(mol)	-0.0534	-0.0178	0.0178
反応後(mol)	0	0	0.0178

※ 反応前の mol の値は報告事項 3) の結果を用いた

したがって、トリス(オキサラト)鉄(III)酸カリウム・三水和物は 0.0178mol である。分子量

が 491.2g/mol であるから、理論的に生成される量は 8.743 g になる。この理論値に溶媒への溶解量を除くと最終的に析出する量が求められる。トリス(オキサラト)鉄(III)酸カリウム・三水和物の 0℃での結晶の溶解度は 4.7 g/100 g (水)である。ここでは上澄み液を 25 g の水と近似する。25 g の水には 1.175 g 溶解するため、 $8.74 - 1.175 \approx 7.6$  g が収量の理論値である。

今実験で計測した収量は 6.8 g である。さきに求めた理論値より、収率は 89%であった。収率の最大値は 94%、最小値は 70%、そして平均値は 82%であった。そこで、理論値よりも少なくなってしまった理由を考察する。

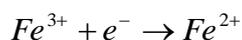
<考察>

私の班は平均値に比べ収率がよかったとはいえ、11%も理論値より少なくなってしまった。11%だけなら、操作中にビーカーから完全に移しきれなかったり、微量だが光に反応したりで少なくなる可能性があるがそれでは平均の82%の時の18%分の減少の説明はできない。もう一度実験過程を振り返り、改善するべき点があるはずである。

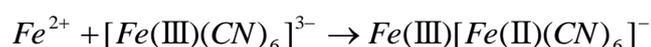
## 6) 青写真の原理について

[実験B]で起こった反応の反応式から考えていく。

光還元反応によって



が起こる。この還元により生成される Fe(II)イオンが、ヘキサシアノ鉄(III)酸イオンと反応する。その反応を以下に示す。



これが  $K^{+}$  イオンと反応し、最終的に濃青色 (ターンプルブルー) の化合物、ヘキサシアノ鉄(II)酸鉄(III)カリウム:  $KFe(III)[Fe(II)(CN)_6]$  が生成する。このターンプルブルーが青色の発色の原因である。マジックで書いた部分は光が遮断されて光還元が起こらないため、無色のまま残ったのだ。

以下に実験で作った青写真を貼り付ける。

7) 焼けムラから、どの波長が光還元の有効であったかを考察する。

光が止まるパターンは三種類ある

- ①ガラス(フィルター)で止まる(光が溶液に届かない)
- ②溶液で止まる
- ③溶液も通り抜ける

以上の三種類であるが、青く変色するのは②の場合だけである。トリス(オキサラト)鉄(III)酸カリウムの透過率が高い、450nm以上の波長の光は上記③の通り溶液も通り過ぎてしまうため変色しない。したがって、変色するのは、それぞれのフィルターが通す光の波長が450nm以下の場合のときである。

では、フィルターが通す光の波長を示す。

左上：250～390、700～900

右上：310～

左中：360～

右中：390～

左下：500～

右下：600～

また、[実験C]の光照射後の溶液をつけた紙の色の観測結果は、

- ・ 上段は共に濃い青色であった。
- ・ 中央の段は上段に比べるとうすい青色であった。左の方が若干濃い色であった。
- ・ 下段は共に無色であった。

である。

それぞれの部分の変色結果と理論的側面を照らし合わせてどの波長が有効か考える。

(i)左上

フィルターを透過する光の波長は250～390、700～900である。450nm以下のトリス(オキサラト)鉄(III)酸カリウムを透過することがない波長によって変色したものと考えられる。

(ii)右上

フィルターを透過する光の波長は310～である。(i)と同様450nm以下のトリス(オキサラト)鉄(III)酸カリウムを透過することがない波長により変色したのであろう。

(iii)左中央

フィルターを透過する光の波長は360～である。上段と比べて450nm以下のトリス(オキサラ

ト)鉄(Ⅲ)酸カリウムを透過することがない波長範囲が少ないため薄い青になったのであろう。

(iv)右中央

フィルターを透過する光の波長は 390～である。(iii)と同様に上段と比べて 450nm 以下のトリス(オキサラト)鉄(Ⅲ)酸カリウムを透過することがない波長範囲が少ないため薄い青になったのであろう。左中央よりもやや薄かったのは、左中央よりもさらに 450nm 以下の波長範囲が少ないためであらう。

(v)左下

フィルターを透過する光の波長は 500～である。450nm 以下のトリス(オキサラト)鉄(Ⅲ)酸カリウムを透過することがない波長範囲がまったくないために上記③のパターンになってしまい青く変色しなかったのであろう。

(vi)右下

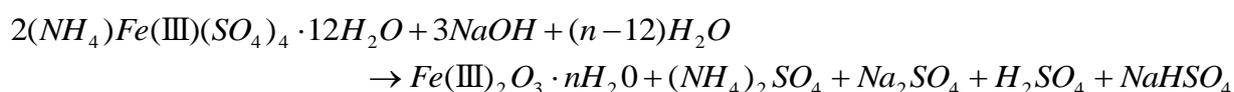
フィルターを透過する光の波長は 500～である。(vi)と同様の理由で変色しなかったのであろう。

以上の(i)～(vi)より、有効な波長範囲は濃い青に変わった上段のフィルターの波長範囲 250～430 nmである。

## 5. 研究問題

1) [実験A]の(iii)で起こる変化の過程とその生成物の構造について

化学式から変化を見ていくことにする。



生成された水和酸化鉄(Ⅲ)、 $Fe(III)_2O_3 \cdot nH_2O$ は茶褐色のコロイド状ゲルで、空気中で酸化されて生じる鉄の赤さびの主成分である。その過程は、鉄ミョウバンを水に溶解させ生じた  $Fe^{3+}_{aq}$  に  $NaOH_{aq}$  を加えてアルカリ性にして沈殿させる。ここで生じる水酸化鉄  $Fe(OH)_3$  のうちいくつかから水が脱水されることで無機高分子化合物である  $Fe(III)_2O_3 \cdot nH_2O$  が生成する。

$Fe(III)_2O_3 \cdot nH_2O$  は鉄の赤さびの主成分で、化学式の通り多量の水分を含む。きめが粗く表面に密着しておらず、内部を全く保護しない。また、空気中の  $H_2O$  や  $O_2$  をどんどん吸着することで、内部にまでさびが進行するのを助長する自触媒作用を持っている。

## 2) 鉄 (III) 錯体の発色の原因について

錯体は適当な波長の光を吸収し電子がある準位から次の準位に励起する。このときに発生するエネルギーが、可視領域の光のエネルギーに等しいと、その光エネルギーを吸収し、電子が励起するので、目に見える光の色は、吸収された光の補色となる。つまりこの色が可視領域の光を吸収する化合物の色である。

## 6. 感想

今回の実験は前回の実験 1 と同じく、目で見て変化がわかる実験であった。幼稚な考えではあるが、実際に変化が目で見てよくわかる実験にはやはり興味を多く持つことができる。かつての化学の基礎を作り上げてきた偉大な人達も私のような些細な興味からはじまったのかもしれないとも考えている。電子情報工という極端に言えば、0 と 1 という二つの記号を使っただけのものを扱うことが専門な学科ではあるが、この 0 と 1 を数値計算だけでなく視聴覚にまで発展・応用しているからこそ自分は興味を持つことができたのである。

参考文献 ・基礎無機化学 コットンウィルキンソン 培風館  
・化学便覧