

## 4 無機化合物の合成と分析

無機化合物の合成と分析操作を通じて物質の変化のありさまに触れ、かつ基本的な化学薬品の取り扱いにも習熟することを期す。ここでは鉄(III)の化合物、トリスオキサラト鉄(III)酸カリウム三水塩  $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$  と鉄ミョウバン  $Fe(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  を取り上げる。合成は2人組で行い、分析は同じ試料を用いて各自で行う。

### 4-1 鉄(III)塩溶液の調製

硫酸鉄(II)七水和物(緑礬(リョクバン)とも呼ばれる。土壌改良・排水処理・顔料等に使用される)を過酸化水素で酸化して鉄(III)塩の溶液を調製する。

<試薬>

(1) 硫酸鉄(II)七水和物 ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 、式量 278.01)

(2) 9 mol/L 硫酸

資料編 V-10 を参照して硫酸(96%)を希釈する。30 mL 程度調製すればよい。発熱注意! 余った 9 mol/L 硫酸は後の操作でも使用するので取っておく。

(3) 過炭酸ナトリウム ( $Na_2CO_3 \cdot (3/2)H_2O_2$ 、有効酸素量 11%) \*

<操作>

(1) 100 mL のビーカーに過炭酸ナトリウム 6 g をとり水 20 mL を加えて混和する(少し酸素の発泡が起きる。完全には溶解しない)。

(2) (1) の過炭酸ナトリウム混液に 9 mol/L 硫酸 6 mL を滴下して中和する(二酸化炭素が発生して発泡する。後半になると発泡が激しくなるので注意)。ここにさらに 9 mol/L 硫酸を 4 mL 加えて過酸化水素溶液を調製する。

(3) 200 mL のビーカーに硫酸鉄(II)七水和物 14 g を取り、水 40 mL を加えてかき混ぜる。

(4) (3) の硫酸鉄(II)溶液に、かき混ぜながら(2)の過酸化水素溶液をゆっくり加えてしばらく放置した後、濁っている場合にはろ過する。以下これを原料鉄溶液と呼ぶ。

### 4-2 鉄シュウ酸錯体の合成と分析

鉄(III)のシュウ酸錯体のカリウム塩、トリスオキサラト鉄(III)酸カリウム  $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$  (式量 491.24) は比較的容易に合成でき、青写真に用いる感光材料としても知られている。ここでは 4-1 で調製した原料鉄溶液を出発物質として合成を行ない、含まれるシュウ酸量を過マンガン酸による酸化還元滴定で決定する。

---

\* いわゆる酸素系漂白剤の主剤。今回用いるのは一般に市販されている、無水炭酸ナトリウムを含む有効酸素濃度 11% のものである(過酸化水素の含有量 23 wt%)。なお慣用的に過炭酸ナトリウムと呼ばれているが、実際には炭酸ナトリウムと過酸化水素の付加体である。

#### 4-2-1 鉄シュウ酸錯体の合成

##### <試薬>

- (1) 【合成用】シュウ酸二水和物 ( $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、式量 126.07)
- (2) 8 mol/L 水酸化カリウム溶液  
水酸化カリウム (式量 56.11) をイオン交換水に溶解して調製する。<容量分析の初歩> で使用した溶液を利用できる。

##### <操作>

- (1) 調製した原料鉄溶液の半量をビーカーに取りホットプレートスターラーで加熱、攪拌しながらシュウ酸二水和物 10 g を徐々に加えて溶解させる (およそ 40 °C 程度で全量溶解する)。
  - (2) pH が 5~6 になるまで 8 mol/L の水酸化カリウム溶液を滴下していく (およそ 25 mL 程度必要)。中和熱で温度が上がるが 70 °C 程度に温度を維持、しばらく攪拌を続けた後 (少し濁りがあっても操作を続行する) 放冷する。温度が下がるに従って白色 (少し褐色がかっていることもある) 沈殿が生じる。
  - (3) 50 °C 程度になるまで放冷し、生じた沈殿を熱時ろ過して除く (ここで生じるのは主にシュウ酸水素カリウム)。
  - (4) 得られた緑色のろ液を氷冷して結晶を析出させ、吸引ろ過して結晶を分取。少量の冷水で洗った後 (注1)、ろ紙上で乾燥する。
  - (5) 粗結晶を熱水に溶かし、再結晶して精製する。暗所で自然乾燥し、遮光して保存する。
- (注1) 一端吸引を停止してから氷水を結晶全体が浸る程度に注いだ後、吸引を再開して水切りする。

#### 4-2-2 鉄シュウ酸錯体の分析

酸性条件下過マンガン酸で鉄のシュウ酸錯体に含まれるシュウ酸は定量的に酸化される。このことを利用して、トリスオキサラト鉄(III)酸カリウム中のシュウ酸含量を求める。

##### <試薬>

- (1) 過マンガン酸カリウム ( $\text{KMnO}_4$ 、式量 158.02)
- (2) 【特級】シュウ酸二水和物 ( $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、式量 126.07)

##### <操作>

- (1) 過マンガン酸カリウムを約 0.15 g 取り、水 100 mL に溶かし褐色瓶に入れる (過マンガン酸カリウムが完全に溶解していることをよく確認しておくこと)。
- (2) シュウ酸二水和物 0.3 g を精密にはかり取り、メスフラスコを用い水に溶かして精確に 100 mL にする。
- (3) 精製したトリスオキサラト鉄(III)酸カリウム約 0.5 g を精密にはかり取り (サンプリングについては資料編 II-1 参照)、メスフラスコを用い水に溶かして精確に 100 mL にする。
- (4) シュウ酸溶液を、ホールピペットを用いて 10 mL 精確にコニカルビーカーに取り、水 30

mLと9 mol/L硫酸2 mLを加え、過マンガン酸カリウム溶液の標定を行う。(滴定初期は反応に時間がかかるので、シュウ酸溶液は60°C程度に温めてから滴定した方がよい)

(5) トリスオキサレート鉄(III)酸カリウムの溶液を、ホールピペットを用いて10 mL精確にコニカルビーカーに取り、水30 mLと9 mol/L硫酸2 mLを加え、シュウ酸溶液と同様に、過マンガン酸カリウム溶液で滴定する。

★過マンガン酸滴定に慣れる意味で、それぞれの滴定は複数回行うのが望ましい。

#### <研究>

(1) 鉄(III)のシュウ酸錯体の溶液(再結晶の際の余った溶液でよい)にヘキサシアニド鉄(III)酸カリウム(赤血塩)の0.5 mass%溶液を加えた液をろ紙を浸し、日光に当ててみよ。(鉄(III)シュウ酸錯体中のFe(III)は光還元を受けてFe(II)となり、赤血塩と反応して青色のプルシャンプルーを生じる。これを利用したのが青写真(日光写真)である)

#### <廃棄物処理>

(1) 鉄・マンガンを含む廃液は指針D-1に従って処理する。二酸化マンガンの沈殿が生じている場合には、シュウ酸を加えて還元する。その他の廃液はすべて廃棄物指針Aに従って処理する。

### 4-3 鉄ミョウバンの合成と分析

ミョウバンは一般式 $M(I)M(III)(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ で表される含水結晶であり、1価のイオン(Na, K, Rb, Cs, Tl,  $NH_4$  など)と3価の金属イオン(Al, Cr, Ga, Fe など)を含む複合塩である。通常 $Fe(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ を鉄ミョウバンとよぶ。鉄ミョウバンは溶解度が高い上に風解しやすく、取り扱いには注意が必要である。ここでは4-1で調製した鉄溶液を出発物質とした合成を行ない、アスコルビン酸還元・ヨウ素逆滴定法で鉄(III)の含量を決定する。

#### 4-3-1 鉄ミョウバンの合成

##### <試薬>

- (1) 硫酸アンモニウム
- (2) 9 mol/L 硫酸

##### <操作>

(1) 【簡易デシケーターの作成】500 mLのペットボトルを切断し、右図のような簡易デシケーターを作成する。デシケーターの底の部分には、食塩約10 gと水10 mL程度を混合して調製した食塩-飽和食塩水混液を入れておく\*。

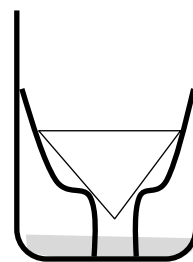


図4-1. 簡易デシケーター。底に食塩の飽和溶液を入れ、試料は円錐形に折ったろ紙の中に入れておく。

(2) 調製した原料鉄溶液の半量をビーカーに取り、加水分解を防ぐために9 mol/L硫酸を1 mL加え、セラミック金網上でバーナーを用いて加熱濃縮して約30 mL

\* 急ぐ時には塩化カルシウム(脱水用。水分を15 wt%程度含有)約10 gと水5 mL程度を混合して調製した、塩化カルシウム六水和物とその飽和溶液のシャーベット状の混液を使用してもよいが、長時間おくと鉄ミョウバンが風解することがある。定湿溶液については資料編V-2参照。

にする（煮詰めすぎないように注意する\*）。

- (3) 硫酸アンモニウム 5 g を、(2) の溶液に加え溶解させる。
- (4) 溶液を冷やして結晶が出始めたら、水冷して結晶を析出させる。（結晶が析出しにくい場合には、器壁をガラス棒でこすってみよ。それでもだめなら種結晶を入れてみる。）
- (5) 吸引ろ過し、結晶を分取する。
- (6) 得られた粗結晶を少量の熱希硫酸（20 mL の水に 9 mol/L 硫酸を数滴加えた程度。希硫酸の量は得られた鉄ミョウバンの量のおよそ倍量程度までに止める）に溶かし、再結晶して吸引ろ過し、結晶を分取する（鉄ミョウバンの溶解度は大きいので、溶液の量が多くなり過ぎないように注意する。以降の分析実験には、およそ 2 g の鉄ミョウバンが必要である。得られた鉄ミョウバンの量が少ない時には、再結晶操作を省略してよい）。
- (7) 得られた結晶は（1）で作成した簡易デシケーターに入れ、ラップして一晩乾燥させる。

（注1）一端吸引を停止してから氷水を結晶全体が浸る程度に注いだ後、吸引を再開して水切りする。

#### 4-3-2 鉄ミョウバンの分析

アスコルビン酸で鉄(III)は鉄(II)に還元される。またヨウ素酸は酸性条件下でヨウ化物イオンと反応してヨウ素を遊離するが、アスコルビン酸が存在するとヨウ素はヨウ化物イオンにまで還元される。このことを利用して、まず所定のアスコルビン酸溶液と鉄(III)を反応させ、次にこの溶液をヨウ素酸カリウム標準溶液で逆滴定(過剰のアスコルビン酸を滴定)することによって、鉄(III)の量を求める。アスコルビン酸溶液は容易に空気酸化を受けるので、調製後その日のうちに使用するのが望ましい。

##### <試薬>

- (1) 20 w/v% ヨウ化カリウム溶液

ヨウ化カリウム 4 g を水に溶かして 20 mL にする。（「合金の分析」でも使用するが、分解しやすいので作り置きは薦めない）

- (2) 0.01 mol/L ヨウ素酸カリウム標準溶液 100mL

ヨウ素酸カリウム( $\text{KIO}_3$  式量 214.00)約 0.214 g を精密にはかり取り、イオン交換水に溶かしメスフラスコを用い精確に 100 mL にする。

- (3) アスコルビン酸溶液

L-アスコルビン酸( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  式量 176.13) 約 0.45 g をイオン交換水に溶かし 100 mL にする。

- (4) 6 mol/L 塩酸

- (5) 溶性でんぷん溶液（用意してあるものを使用する）

可溶性でんぷん 1 g にイオン交換水 10 mL を加えて混和したものを、熱イオン交換水 200 mL を加え 1 分間煮沸する。

---

\* 硫酸鉄の低水塩は一端析出すると、水を加えても容易には溶解しない。

#### <操作>

- (1) 鉄ミョウバン約 2g を精密にはかり取り (サンプリングについては資料編 II-1 参照)、イオン交換水に溶かし、6 mol/L 塩酸を数滴加えた後、メスフラスコを用い精確に 100 mL にする。
- (2) [空滴定] アスコルビン酸溶液 10 mL を精確に取り、水 20 mL 及び、6 mol/L 塩酸 1 mL、ヨウ化カリウム溶液 1 mL、でんぷん液数滴を加え、ヨウ素酸カリウム溶液でヨウ素でんぷんの青色が現われるまで滴定する。
- (3) 鉄ミョウバン溶液 10 mL を精確に取り、ここにアスコルビン酸溶液 10 mL を精確に加え、さらに水 10 mL 及び 6 mol/L 塩酸 1 mL、ヨウ化カリウム溶液 1 mL、でんぷん液数滴を加えた後、60-70 °C まで加熱する。
- (4) 少し冷めたところ(50 °C 程度)で、ヨウ素酸カリウム溶液でヨウ素でんぷんの青色が現われるまで滴定する(あまり溶液が熱いと、ヨウ素-でんぷん反応による呈色が見づらくなる)。

★ヨウ素滴定に慣れる意味で、それぞれの滴定は複数回行うのが望ましい。

#### <研究>

- (1) 得られた鉄ミョウバンを試験管に少量とり、熱水中につけて融解挙動を調べて見よ。

#### <廃棄物処理>

- (1) 鉄を含む廃液は指針 D-1 に従って処理する。その他の廃液はすべて廃棄物指針 A に従って処理する。

### 4-4 鉄の塩の磁化率の測定

物体を磁場の中におくと、作用する磁場に依じて磁気分極  $M$  が生じる。多くの場合磁気分極  $M$  は磁場  $H$  に比例するものとみなせる ( $B$  は磁束密度、 $\mu_0$  は真空の透磁率 (磁気定数)  $4\pi \times 10^{-7} \text{ H m}^{-1}$ ) :

$$M = \chi \mu_0 H \quad (4.1)$$

$$B = \mu_0 H + M = \mu_0 (1 + \chi) H = \mu H \quad (4.2)$$

この比例係数  $\chi$  を (体積) 磁化率、 $\mu$  を透磁率、 $\mu/\mu_0 (= 1 + \chi)$  を比透磁率と呼ぶ。磁化率が負の場合を反磁性 (diamagnetism)。水や有機液体などで典型的には  $\sim -10^{-6}$ 、正であり大きくない場合 (典型的には  $\sim 0.001$ ) を常磁性 (paramagnetism)、正で大きい場合 ( $\sim 1000$ ) を強磁性 (ferromagnetism) と呼ぶ。今回合成したトリスオキサラト鉄(III)酸カリウム、鉄ミョウバンはいずれも常磁性を示す (ここでは  $E-H$  対応の立場から記述し、CGS emu 単位系を採用する。詳細については資料編 II-16 参照)。

常磁性を示すのは鉄の塩に含まれている鉄イオンがそれぞれあたかも微小な磁石として振舞うためだと考えると、磁化率  $\chi$  は物体の密度  $\rho_g$  あるいはモル密度  $\rho_m$  に比例する。

$$\chi = \rho_g \chi_g = \rho_m \chi_m \quad (4.3)$$

ここで  $\chi_g$  を質量磁化率、 $\chi_m$  をモル磁化率と呼ぶ。もし鉄イオンの磁気的な性質が配位子などの周囲環境によって変化しないと考えると、 $\chi_m$  は鉄シュウ酸錯体でも鉄ミョウバンでも同じ値になる

ことが期待される。

磁化率の測定には Sherwood Scientific 社製の磁気天秤 MSB-MKI を用いる。この磁気天秤では不均一な磁場中に試料を置いた時に働く力を測定し、標準物質の場合と比較することで試料の磁化率を測定する。今回は硫酸アンモニウム鉄(II)六水和物 ( $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、式量 392.13。モール塩と呼ばれる。室温での質量磁化率を  $32.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  (CGS emu) とする) を標準物質として用い、鉄シュウ酸錯体と鉄ミョウバンの磁化率を決定する。

#### <操作>

- (1) モール塩、鉄シュウ酸錯体、鉄ミョウバンをそれぞれ 0.1 g 程度、素焼きの板の上に取り、薬匙を使ってすり潰して細粉にする(今回の実験ではステンレス製の薬匙を用いても構わない)。
- (2) 磁気天秤 MSB-MKI に何も入れない状態で ZERO つまみを回して表示値を 0 に合わせた後、空の試料管をセットして値を読み取る (×1 の RANGE で読み取る)。
- (3) 空の試料管の重さを 0.1 mg まで精確にはかり、細粉にしたモール塩を、トントン (タッピング) しながら、およそ 2~3 cm の高さになるように詰め、重さを 0.1 mg まで精確にはかる。
- (4) モール塩を詰めた部分の長さを直尺で 0.1 mm まで読む。
- (5) 磁気天秤に何も入れない状態で ZERO つまみを回して表示値を 0 に合わせた後、モール塩を入れた試料管をセットして値を読み取る (×1 の RANGE で読み取る)。
- (6) トリスオキサラト鉄(III)酸カリウム、鉄ミョウバンについても同様に (2) ~ (5) の操作を行って磁気天秤の表示値を読み取る。

#### <検討>

- (1) 次式からトリスオキサラト鉄(III)酸カリウム、鉄ミョウバンの質量磁化率を求め、それぞれのモル磁化率を比較検討せよ。

$$\chi_g = \frac{(L/w)(R - R_x)}{(L_0/w_0)(R_0 - R_x)} \times 32.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ (CGS emu)} \quad (4.4)$$

ここで  $L$  は詰めた試料の長さ、 $w$  は試料の重さ、 $R$  は磁気天秤の表示値であり、添え字 0 はモール塩の結果、 $x$  は空の試料管の値を示す。

- (2) モール塩と鉄ミョウバンで、モル磁化率はどちらが大きいと比較検討せよ。
- (3) 水の磁化率を測定してみよ (空の試料管を磁気天秤にセットした状態で、先端を伸ばしたパスツールスポイトで水を注入し、天秤の表示値の変化を読み取ればよい)。