

3 無機化合物の合成

無機化合物の合成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)のシュウ酸錯体のカリウム塩、トリスオキサレート鉄(III)酸カリウム $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ (式量 491.24) を合成する。鉄(III)のシュウ酸錯体は比較的容易に合成でき、日光写真(青写真)に用いる感光材料としても知られている。ここでは硫酸鉄(II)から、一端シュウ酸鉄(II)に導き、過酸化水素で酸化して、鉄(III)のシュウ酸錯体をえるという手順で合成を行う。

3-1 シュウ酸鉄(II)の合成

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)にシュウ酸を加え、シュウ酸鉄(II) $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ を調製する。なおシュウ酸鉄(II)は分取せず、スラリーのまま次の合成手順に移る。

<試薬>

- (1) 硫酸鉄(II)七水和物 ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 、式量 278.01)
- (2) 【合成用】シュウ酸二水和物 ($(COOH)_2 \cdot 2H_2O$ 、式量 126.07)

<操作>

- (1) 硫酸鉄(II)七水和物 4 g を取り、水 10 mL を加えて溶解させる。
- (2) 100 mL のビーカーにシュウ酸二水和物 3.6 g を取って水 20 mL を加え、ホットプレートスターラー上で攪拌しながら 70 °C 程度まで加温・溶解した後、硫酸鉄(II)溶液を加えてしばらく攪拌した後、放冷静置する。
- (3) デカンテーションして上澄みを捨て、さらにスポイトで過剰の溶液を除いた後、水 10 mL 程度を加えて攪拌しながら 70 °C 程度まで加温した後、放冷静置する。
- (4) 再び上澄みを捨て、さらにスポイトで過剰の溶液を除いてシュウ酸鉄(II)のスラリー(泥状物質)をえる。

3-2 鉄(III)シュウ酸錯体の合成

<試薬>

- (1) 5 % 過酸化水素水
- (3) シュウ酸カリウム一水塩 ($K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ 、式量 184.23)

<操作>

- (1) 3-1 で調製したシュウ酸鉄(II)のスラリーに、水を 10 mL 程度とシュウ酸カリウム一水和物 4.0 g を加え、ホットプレートスターラーで 40 °C 程度まで加熱、攪拌しながら 5 %過酸化水素水を 10 mL ゆっくり加える(発泡に注意)。
- (2) シュウ酸二水和物 1.0 g を加え、70 °C 程度に温度を上げ、しばらく攪拌を続けた後放冷する。
- (3) 得られた溶液を冷却、結晶を析出させ、吸引ろ過して結晶を分取する。少量の冷水で洗った

後^(注1)、ろ紙上で乾燥する。

(4) 粗結晶を熱水に溶かし、再結晶して精製する（量が少なければ省略してよい）。

(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。

3-3 日光写真（青写真）

合成したトリスオキサラト鉄(III)酸は、およそ 450 nm より短波長の光を吸収してほぼ定量的に鉄(II)に還元されることが知られている*。日光写真（青写真）は、この光化学反応で生成した鉄(II)と赤血塩の反応を利用したもので、かつては図面の複写等に広く用いられていた（シュウ酸錯体以外にもクエン酸錯体）。

<試薬>

(1) ヘキサシアニド鉄(III)酸カリウム（赤血塩、 $K_3[Fe(CN)_6]$ ）2%溶液：用意してあるものをそのまま使用する。

<操作>

(1) 鉄(III)のシュウ酸錯体の 4 mass%程度の溶液（再結晶の際の余った溶液でもよい）とヘキサシアニド鉄(III)酸カリウム（赤血塩）の 2 mass%溶液をほぼ当量混合する。

(2) 調製した混液にろ紙を浸して乾かし、印画紙（感光紙）を作成する。

(3) 日光や種々の光源に当てて、変色の様子を調べてみよ。

<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。赤血塩を含む溶液は別途用意してある廃液入れに入れる。その他の廃液はすべて廃棄物指針Aに従って処理する。

* このことを利用して光化学的に重要な波長領域における光量を調べるのに用いられていたことがある（化学光量計 chemical actinometer（化学感光計）と呼ばれる）。