

学生実験としてのトリス(オキサラト) 鉄(III) 錯体の合成マニュアルの改良と その効果的な実施について

荻野 和子

東北大学医療技術短期大学部一般教育

The Improvements of the Manual for the Preparation of Tris(oxalato)ferrate(III)

Kazuko OGINO

General Education, College of Medical Sciences, Tohoku University

Key words: Laboratory experiments, Tris(oxalato)ferrate(III), Preparation

The preparation of tris(oxalato)ferrate(III) is an experiment well suited for the general chemistry laboratory course. The method which the author reported before has been utilized widely. However, in a few cases students tend to fail to obtain the complex salt in fair yield. The causes of the failures are examined, and some methods to avoid such failures are described including the improvements of the manual. Some characteristics of this experiment in general chemistry are also described.

はじめに

本学では、化学の授業の中で、1年次学生全員に実験を課してきた。診療放射線技術学科及び衛生技術学科1年を対象に長く実施してきたものに、トリス(オキサラト)鉄(III)酸カリウム三水合物 $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ の合成がある。この錯体はエメラルド緑の結晶で、中心の鉄(III)イオンのまわりには3個のシュウ酸イオンのキレート環がある。 $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ は光にあたると分解するので光量計に利用されているが、この性質を利用して青写真をつくることができる。

筆者が1982年に、実験教材としてのこの錯体の合成とその青写真への応用を発表したところ¹⁾、多くの化学教育関係者の注目を浴び、実験書など

に取り入れられている²⁾ ほか広く利用されて来ている³⁾⁴⁾。また、日本化学会主催の化学普及行事「化学への招待」でもしばしば実施されている。

この実験は、大抵は失敗なく収率70%程度で成功するが、1割程度の学生はうまく合成できなかった。同様の経験を他の大学、高校の教員からも聞いたので、失敗の原因を調べ、実験マニュアルの改良をはかった。昭和61年度から改良マニュアルを用い、また、平成元年度から実施方法を工夫したところ、学生実験における失敗がほとんど見られなくなったので報告する。

従来の方法と失敗の原因

合成の流れは図1のように表される。図中のアルカリ水溶液としては、固体の水酸化ナトリウム

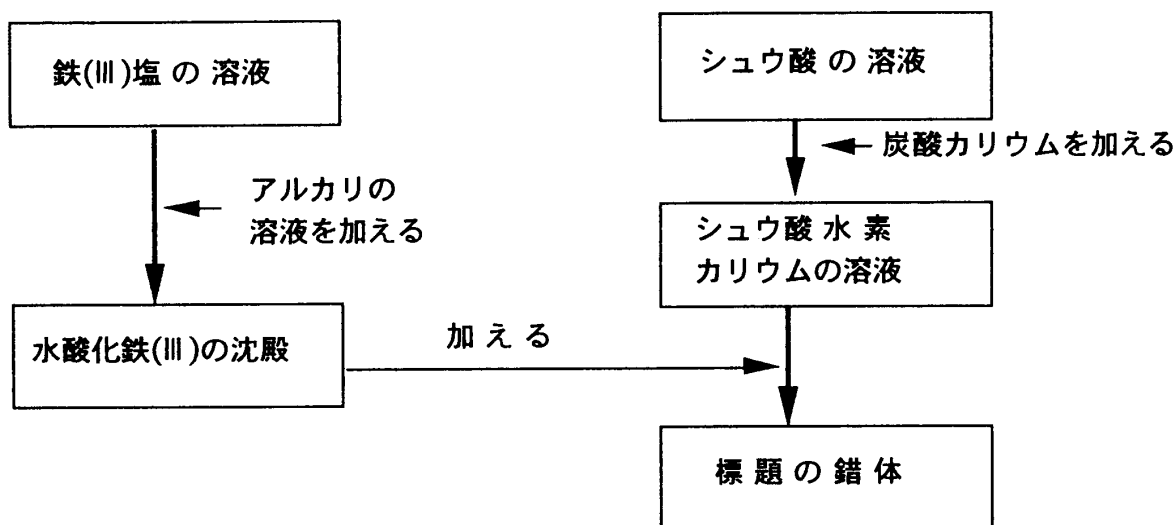


図1. トリス（オキサラト）鉄(III)酸カリウム三水和物の合成の流れ図

を溶解して用いてきた。失敗が明らかになるのは、水酸化鉄(III)の沈殿をシュウ酸水素カリウムの溶液に加える段階で、「緑色の溶液が得られない」ことによってである。このような失敗は、約1割のグループで発生していた。

失敗の原因としては次のものが考えられる。

1. 試薬の秤量(鉄塩、水酸化ナトリウム、シュウ酸、炭酸カリウムの4種)における不注意による間違い: 多数の学生が天秤を使う際、ある確率で、薬品の種類あるいは量を間違えることが予想される。秤量の間違ひは、秤量の意義の理解、秤量の記録を正確にとること、不注意をなくすよう促すことによって減らすことができると考えられる。
2. 水酸化鉄(III)を沈殿させる条件: 鉄(III)塩の溶液をアルカリ性になると、茶褐色の沈殿が生じるが、これは通常「水酸化鉄(III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 」であるといわれる(実験マニュアルにも、そのように表現している。鉄(III)の水酸化物が複雑であることは、口頭で実験の際説明している)が、このとき沈殿するものは、実際は、酸化水酸化鉄(III), $\text{FeO}_{x/2}(\text{OH})_{3-x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ で、 n も x も沈殿生成条件により異なり一定しない^{5),6)}。したがって、沈殿生成の条件が不適当なために実験が失敗する可能性が考えられる。そこで、あたためた鉄

ミョウバン溶液にアルカリ溶液を加えて、水酸化鉄(III)を沈殿させる条件を次の1)~4)のように変えて検討した。

- 1) 水酸化ナトリウム溶液を少量ずつ加える。
- 2) 水酸化ナトリウム溶液を一度に加える。
- 3) アンモニア水を少量ずつ加える。
- 4) アンモニア水を一度に加える。

しかし、いずれの場合にも、実験は順調であり、収率にも影響がなかった。

なお、実際に失敗した学生の沈殿をみると、沈殿が黄色味を帯びており、組成が異なっていることが推量された。このような場合、沈殿を吸引ろ過した後のろ液が十分にアルカリ性になっておらず、試薬の量に間違いがあったと推定されることが多い。

3. シュウ酸水素カリウムの調製の条件: シュウ酸水素カリウムは、シュウ酸水溶液に炭酸カリウムの固体を加えて生成させ、水溶液のまま使う。室温では溶解度が小さく結晶が析出するので、湯浴上で加熱して溶解させる。この一連の操作は、時間のかかる水酸化鉄(III)の熟成、吸引ろ過、洗浄と平行して行う学生が多い。その結果、シュウ酸水素カリウム溶液を長時間(30分以上)湯浴上で加熱しがちである。そのような溶液を用いると、「緑色になる」変化が見られず、最終的に錯体が

得られても収量が少い。

改良したマニュアル

失敗の原因の3を考えて、マニュアルに[注意]として特に留意すべきことを加えた。このほか、以前の¹⁾と異なる点としては、水酸化ナトリウムの代わりにアンモニア水を用いることにした。水酸化ナトリウムは劇物であり、未熟な学生に扱わせるときは、危険性を十分に認識させなければならない。固体を観察させ、劇物であることを認識させながら溶解、また、溶解熱に気付かせるのは教育的な面もある。しかし、不適当な点としては、劇薬であることのほか、水酸化ナトリウムの秤量、溶解に10分ほど時間がかかることである。そこで、アンモニア水を使うことにした。アンモニアの量は指示されているよりさらに過剰でも実験は失敗しないが、試薬を無駄に使わないことを旨として、マニュアルの量を決めてある。

現在、本学学生実験で用いているマニュアルは、以下の通りである。

[準備]

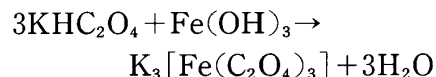
1. 試薬；硫酸アンモニウム鉄(III)12水和物(アンモニウム鉄ミョウバン) $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、4 mol/l アンモニア水、炭酸カリウム K_2CO_3 、シュウ酸2水和物 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、0.1 mol/l チオシアン酸カリウム
2. 器具；天秤、乳鉢、55 mm プフナー漏斗、アスピレーター、吸引瓶、トラップ、蒸発皿、ウォーターバス(湯浴)、広口試薬びん

[実験]

1. 鉄ミョウバン 9.0 g [注意1] を 300 ml ビーカーに入れ、水約 200 ml を加え湯浴上であたためて溶かす。
2. 4 mol/l アンモニア水 40 ml を鉄ミョウバンの熱溶液にかきまぜながら、徐々に加えると、暗赤色の水酸化鉄(III)が沈殿する。溶液がアルカリ性になったことを確かめよ。沈殿を湯浴上で30分加熱し、熟成させる。上澄みを傾斜法(デカンテーション)により除き、水100 ml を加え、一度かきまぜた後、湯浴上に置いて温め、上澄みを傾斜法で除く。沈殿を

吸引ろ過し、熱水で2回洗う。

3. [注意2に留意すること!] 200 ml ビーカー中で6.8 gのシュウ酸を30 mlの水に、かるくあたためて溶解する。室温に冷却した溶液に3.7 gの炭酸カリウムを少量ずつ加え、シュウ酸を半分中和してシュウ酸水素カリウムをつくる。このとき、発泡と発熱をともなう。生成したシュウ酸水素カリウム KHC_2O_4 は一部結晶として析出する。
4. KHC_2O_4 の溶液を湯浴上で温めながら水酸化鉄(III)を1さじずつ加え、かき混ぜるとつぎの反応が起り、溶液は緑色を呈して行く。[注意3]



最後に少量の水酸化鉄(III)が溶解せずに残るようになったら、液をろ過し、ろ液を蒸発皿に移す。

5. ろ液を金網上で25 ml程度になるまで加熱濃縮した後、冷却すると緑色の結晶が析出する。
6. 吸引ろ過し、結晶をろ紙にはさんで母液を除き、秤量する。広口試薬ビンに入れ提出する。
7. 少量の結晶を試験管にとり、純水約1 mlを加えて、室温で飽和にちかい溶液をつくり、これに0.1 mol/l KSCN 溶液を加えてみよ。

[整理]

1. 用いた試薬の量の関係を調べ、収率を計算する。
2. 実験1-4の各操作の際観察される現象を要領よく記録する。また、観察された色の変化が、どのような原因によるか考えよ。
3. 鉄(III)イオンに特有とされる呈色反応が、実験7では観察されないのはなぜだろうか。

[注意]

1. 鉄ミョウバンは多くとり過ぎないこと。塊は乳鉢で砕いてから正確に秤量する。
2. シュウ酸水素カリウムは[実験4]の直前、

すなわち、沈殿の2回目の洗浄のときにつくる。

3. $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ は光によって分解して、黄緑色のゲル状沈殿をつくるので、[実験4]以降の操作は直射日光や明るい照明を避けて行う。

予習シートの作製：予習の義務づけ

実験操作の意味の理解は、秤量の間違い等の不注意による失敗をなくす上で不可欠である。実験の際に予習を要請しておいても、現実にはしてこない学生が少なくなかった。少数だが、実験を開始してから、必要と思われる部分だけを読みながら操作する傾向も見られた。そこで平成元年度から、すべての実験について、予習シートを用いて予習を義務づけることにした。シートは1週間前に配布し、実験の際に提出させることにした。学生の記入内容を点検し、間違いの有無を記入して、学生が実験を準備している段階で予習シートを返却している。予習シートの形式は、ほぼ毎年作りかえているが、本実験の予習シートの概要は次の通りである。

1. 実験の目的を書く。また、必要な器具、試薬を列挙する（これは全実験の予習シートに共通している項目である）。
2. 各化合物の式量を求める。また、実験で使用する各化合物の量から物質量を計算する。
3. 合成の各ステップの反応式を書く。

本実験では、用いる各試薬の物質量の比が重要である。予習2,3により、テキストで指示されている試薬の量が、反応式からみて適当であることを認識させるのが目的である。また、あらかじめ化学式を書くことにより試薬名になれ、試薬の種類を間違えるのを防ぐ効果もあると考えられる。

4. 理論収量を求める。

1. で計算した各試薬の物質量から、どの試薬の量が、理論収量を規定しているかを考えて理論収量を計算させる。また、理論収量が計算してあると、実験後ただちに収率の計算ができる。

改良後の結果

マニュアルを改良して以来の7年間に、のべ約560名(280グループ)が、本実験を行ったが、失敗はほとんどない(3グループ)。予習シートを用いるようになってからは失敗は皆無である。収量は3~8g(収率40~90%)であるが、約9割のグループは70~80%の収率で満足できる結果となっている。

考 察

1. マニュアルの改良について

改良のポイントは、1) シュウ酸およびシュウ酸水素カリウム溶液を加熱し過ぎないように注意したこと、2) 試薬等の種類と量を間違わないよう、学生に実験の意味を理解させることであった。これは、結果からみて成功している。

2. 予習シートについて

現在、80人の学生の実験を3人の指導者で指導しているが、限られた数の指導者で実験にあたる場合、予習シートの導入は、失敗の減少、実験時間の短縮に効果があったと考えられる。一部の学生は、他の学生が書いた予習シートを機械的に書き写しているに過ぎないという可能性は否定できないが、いくつかの化学式、数値を実際に書くことは、実験の順調な進行に有効である。予習シートは実験レポートとともに提出させ、間違いが訂正されていることを確認している。

3. 本実験の教材としての意義について

本実験は、沈殿の熟成、吸引ろ過、濃縮等の際の待ち時間が長く、2時間を要する。短時間で合成する方法がある⁷⁾にもかかわらず、本実験の合成法で実施しているのは、次の理由からである。

- 1) 身近な物質を対象としており、用いる試薬は簡単に入手できるものばかりである。
- 2) 遷移金属錯体を題材とした実験教材は、現在のところ十分ではないが本実験は金属錯体を対象にしたわかりやすい教材である。高校化学⁸⁾⁹⁾で現れる錯体は、金属イオンの定性分析についての章で扱われているが、すべて「沈殿は錯イオンとなって溶ける」という形式で

のみとりあげられており、生徒は錯体の結晶を見る機会もないので、「錯イオンはとらえどころがなく、日常生活に縁がない複雑なもの」と認識される傾向がある。本実験では、錯体の結晶をつくり、青写真の製作等により、錯体の特色にふれることができる。診療放射線技術学科、衛生技術学科学生にとって、錯体の概念の習得が必要と考えられるのは次の理由からである。生体には鉄、亜鉛、銅などさまざまな重金属が微量元素として含まれているが、これらはすべて錯体として存在している。臨床化学分析には錯体を利用するものが多く、また、写真化学に関係する反応の多くに錯体が関与している。シンチグラフィにもっともよく使われるテクネチウムはほとんど錯体の形で使われ、また、錯体として特定の組織、臓器に蓄積される。

- 3) 遷移金属化合物は色の鮮やかなものが多いが、本実験では、鉄(III)化合物が淡紫(結晶)、白(粉末)、褐色(溶液)、赤褐色(コロイド状の沈殿)、エメラルドグリーン(溶液→結晶)と変化し、化学変化を実感できる。また、合成と平行して行う青写真ではヘキサシアノ鉄(III)酸カリウム、プルシアンブルーとさまざまな色の鉄化合物に触れる。この一連の実験は視覚的である。
- 4) 上述の色の変化のほか、沈殿の生成、気体の発生する反応、結晶の成長などさまざまな視覚的な化学的变化が含まれる。とくに実験操作4で、泥状の沈殿を無色の溶液に加えると、鮮緑色になって溶けるようすは興味をひく。
- 5) 乳鉢の使用、自然ろ過、吸引ろ過(アスピレーター、ブフナー漏斗の使用)、濃縮などの基本的な実験操作が含まれており、教育的である。
- 6) 高校化学では、製造実験は一般に実施されていないので、容易に高純度で結晶性のよい美しい色の結晶を得ることのできるこのような実験は新鮮である。
- 7) 合成したものを光化学反応により青写真の

作製に利用することも、興味を引く要因の1つとなっている。青写真そのものは、ふるくから図面の複製に利用されてきたが、現在では実用はされておらず、単に「未来図」、「計画」を意味する言葉として使われているに過ぎない。しかし、小学生のころに「日光写真」で遊んだ記憶のある学生は、「原理がわかっておもしろかった」と興味を示し、また、初めて経験した学生は、好奇心を刺激され、青写真に使う材料を工夫するなど実験を楽しんでいる。

なお、この錯体を実験教材として、赤外線吸収スペクトル、磁化率の測定などの高度な内容に発展的に利用することも報告されている¹⁰⁾。

謝 辞

本合成のマニュアルの改良にあたり、昭和60年度本学衛生技術学科入学学生としてさまざまな条件での合成を試みた佐々木満、藤原竜二、三塚聖也の各氏に感謝する。また、予習シートの作製については本学非常勤講師熊野ひろみ氏に感謝する。

文 献

- 1) 荻野和子：学生実験教材としてのトリス(オキサラト)鉄(III)錯体の合成とその青写真への応用，化学教育，**30**，79-80，1982
- 2) 浅田誠一，内出 茂，小林基宏：図解とフローチャートによる新無機化学実験，技報堂，1983，p 70-76
- 3) 塩田三千夫，山崎 旭(編)：誰にでもできる化学実験，共立出版，1983，p 156-157
- 4) 大槻 勇：使い捨て懐炉を原料とした製造実験の教材化—トリス(オキサラト)鉄(III)酸カリウムの合成，第14回東レ理科教育賞受賞作品集，東レ科学振興会，1983，p 20-23
- 5) 岡本祥一，白根義則：酸化水酸化鉄(III)，日本化学会編，新実験化学講座8巻，無機化合物の合成[I]，丸善，1976，p 293-296
- 6) 大木道則，大沢利昭，田中元治ほか(編)：化学大辞典，東京化学同人，1989，p 872
- 7) Johnson R.G.：A Convenient Procedure for the Preparation of Potassium Trioxalatoferrate(III) J. Chem. Educ., **47**，702，1970.

- 8) 藤原鎮男, 細矢治夫, 野平博之ほか: 詳説化学, 三省堂, 1990, p 181-183
- 9) 小林正光, 野村裕次郎, 本岡 達ほか: 化学, 三訂版, 数研出版, 1990, p. 188-191
- 10) G. Aravamudan, J. Gopalakrishan, M.R. Udupa: Preparation and Properties of Potassium Trioxalatoferate(III) Trihydrate, J. Chem. Educ., **51**, 129, 1974