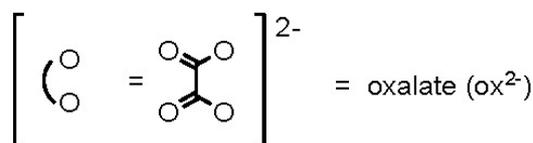
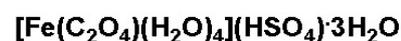
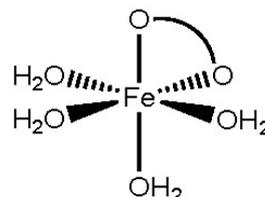
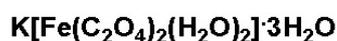
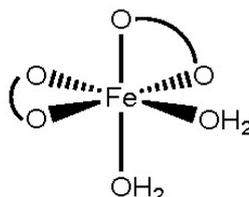
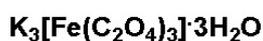
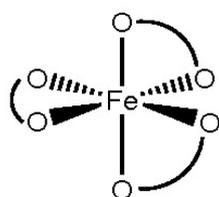


問題 30. 鉄オキサラト錯体の合成と分析

鉄は、産業でよく用いられる最重要な遷移金属の一つである。酸化状態が容易に変化することから、鉄元素は、様々な化学的また生化学的な酸化還元プロセスで重要な役割を果たしている。鉄元素のよく知られている酸化状態は、+2と+3であり、これらの酸化状態の鉄原子は、数個(通常6個以下)の配位原子(例えば、種々のアミンや有機複素環類の窒素原子/水分子、水酸化物イオン、カルボン酸イオンの酸素原子など)、そして他の同様な分子とか負イオンと結合することができる。この実験課題では、鉄(II)の原料から2ステップで鉄(III)オキサラト錯体を合成する。鉄(III)オキサラト錯体は、特にその光感受性から興味深い化合物である。光子(光子、光量子)が測定系を通過する数を決定する化学光量計としてよく用いられている。可視光や紫外光にさらすと、鉄(III)オキサラト錯体の緑色結晶は、しだいに分解し黄褐色の生成物に変化する。

鉄(II)塩とシュウ酸塩を反応させ、過剰のシュウ酸塩が共存する条件のもとで酸化すると、次の三種類の鉄(III)オキサラト錯体のいずれかが得られる。



図の説明：シュウ酸イオン(ox²⁻)

この実験で合成された鉄(III)オキサラト錯体のオキサラト配位子(シュウ酸イオン配位子のこと)の数は、過マンガン酸カリウム溶液を用いる滴定によって決めることができる。

化学薬品、試薬

- 硫酸アンモニウム鉄(II)六水和物, $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
 - 6 M 硫酸(H_2SO_4 , aq., 水溶液)
 - 1 M シュウ酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 水溶液 (または、固体のシュウ酸二水和物, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
 - 2 M シュウ酸カリウム($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$)水溶液 (~~または、2 M シュウ酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 水溶液~~)
- (訳者追記) $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ の溶解度からして 2 M 水溶液は調製できないので、カリウム塩で行うこと
- シュウ酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$)
 - 6% 過酸化水素水(H_2O_2)
 - エタノール, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
 - 過マンガン酸カリウム(KMnO_4) 水溶液 (約0.02 M)

訳者注：この準備問題集の実験問題の前書きのページ (<http://icho.csj.jp/44/pre/P34.pdf>) および国際化学オリンピック大会 (IChO) 競技規則付録B (<http://icho.csj.jp/regulation.html#FB>) 参照のこと

化合物	状態	S-Phrase	R-Phrase
$(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	固体	24/25	36/37/38
H_2SO_4 (aq) , 6 M	水溶液	26 30 45	35
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	固体	24/25	21/22
$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 2 M	水溶液	24/25	21/22
$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	固体	24/25	21/22
H_2O_2	6 % 水溶液	1/2 17 26 28 36/37/39 45	5 8 20 22 35
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	液体	7 16 24 25 36 37 39 45	11 20 21 22 36 37 38 40
KMnO_4 , 0.02 M	水溶液	60 61	8 22 50 53

実験装置とガラス器具

- 三角フラスコ、125 mL (2個)、50 mL (1個)、25 mL (3個)
- パスツールピペットとゴム製ピペット用バルブ
- ホットプレート
- メスシリンダー、25 mL
- 湯浴
- 氷水浴
- 円錐型漏斗と濾紙
- 減圧濾過用のガラスフィルター
- 減圧濾過セット(スタンド、フラスコ固定用クランプ、アスピレータ、濾過用フラスコまたは濾過瓶、濾過に用いるゴム栓状アダプター)
- ビュレット (10 mL) とスタンド

- ビュレットに溶液を入れるための小さい漏斗

パートA. 鉄(III)オキサラト錯体の合成

パートA ステップ1

1. 6 M硫酸を3滴加えた3 mLの水を25 mL三角フラスコに入れ、硫酸アンモニウム鉄(II)六水和物1.0 gを溶かす。
2. フラスコをゆっくり揺り動かし続けながら 1 Mシュウ酸水溶液5.0 mLを加え、ホットプレート上で沸騰するまでゆっくり注意深く加熱する。加熱の際には、フラスコをゆっくり揺り動かし続けることにより、溶液を軽く攪拌することが重要である。ホットプレートからフラスコを外し、室温で静置しておく、フラスコの底に結晶が析出する。
3. デカンテーションで上澄み液を取り除き、結晶を分離する。フラスコ下部の結晶には、触れないこと。上澄み液を別の三角フラスコに移し、そのフラスコに「液体廃棄物」とラベル表示する。フラスコ内の結晶をよく洗うため、約3 mLの温水を加え(または、ホットプレートに三角フラスコをのせ、約80 °Cまで加熱する)、ゆっくりと混合物を揺り動かした後に静置し、結晶生成物には触らないように注意して上澄み液をピペットで取り、液体廃棄物容器に移す。この結晶洗浄操作をもう一度繰り返す。

パートA ステップ2

1. まだ濡れている結晶に2 mLの2 M シュウ酸カリウム($K_2C_2O_4$)水溶液を加える。
2. 40 °Cの湯浴でフラスコを温め、フラスコ溶液を揺り動かしながら、2 mLの6 % 過酸化水素水を注意深く加える。
3. フラスコをホットプレートにのせ、1.5 mLの1 Mシュウ酸($H_2C_2O_4$)水溶液を加え、加熱して煮沸する。1 分間煮沸を継続する。
4. フラスコを熱源からはずして加熱を止め、室温まで放冷する。
5. 濾紙とロートをを用いて自然濾過し、不溶物と水溶液を分離し、濾液をきれいな50 mLの三角フラスコに移す。
6. 三角フラスコの濾液を氷水浴で冷やし、8 mLのエタノールを加え、ゆっくりと混合液を揺り動かす。結晶が沈殿する。
7. 沈殿した結晶を減圧濾過して集める。
8. 結晶を自然乾燥するか、または、2枚の濾紙ではさんで結晶を乾かす。
9. きれいな空のバイアル容器(サンプル容器)の重量を秤ってから、その容器に乾いた結晶を入れ、得られた鉄(III)オキサラト錯体結晶の質量を決定する。

パートB. 鉄(III)オキサラト錯体の分析

パートB ステップ1 過マンガン酸カリウム水溶液(約0.02 M)の標定

1. 約0.02 Mの過マンガン酸カリウム水溶液を10 mLのビュレットに入れる。125 mL の三角フラスコにシュウ酸ナトリウム0.020 g 程度を正確に秤量して入れ、これに20 mLの水、

さらに6 M硫酸5 mLを加える。そして、約80 °Cに維持した湯浴でフラスコを温める。

- このシュウ酸ナトリウム水溶液を約0.02 M の過マンガン酸カリウム水溶液で滴定する。過マンガン酸カリウム水溶液の最後の1滴を滴下したときに、混合液が薄ピンク色に変わり、その色が約1分維持された場合、滴定の終了点とする。滴定に要した過マンガン酸カリウム水溶液の液量を記録し、そのモル濃度を決定する。

パートB ステップ2

- パートAで合成した鉄(III)オキサラト錯体の0.020 g 程度を正確に秤量し、125 mL三角フラスコに入れる。この三角フラスコに、20 mLの水と5 mLの 6 M硫酸を加える。約80 °Cに維持された湯浴で、三角フラスコの混合溶液を温める。
- 温かい三角フラスコの鉄(III)オキサラト錯体溶液を濃度の判っている過マンガン酸カリウム水溶液(パートBのステップ1において標定した水溶液)で滴定する。(薄いピンク色が30秒程度持続したところで、滴定終了点とする) 滴定に必要とした過マンガン酸水溶液の液量を記録する。

データの取り扱い

- パートAのステップ1で起こる化学反応式を書け。この合成過程における硫酸の役割を説明せよ。
- 鉄(III)オキサラト錯体に対するシュウ酸イオンの割合を求めよ。そして、合成した鉄(III)オキサラト錯体の組成を決定せよ。つまり、合成した錯体の構造は、問題文の最初に示されている三種の構造のいずれであるかを選択せよ。
(訳注：割合とは、例えば重量%で表した含有率のこと)
- パートAで合成した鉄(III)オキサラト錯体の収率を計算せよ、
- パートBのステップ2で用いられている反応の化学反応式を書け。