

有機金属錯体の呈色を利用した鉄(II)及び鉄(III)イオンの分析[†]

織田 将成*・山田 洋一**
埼玉県羽生市立立羽生南中学校*
宇都宮大学教育学部**

概要 平成27年度卒業研究(織田将成)として行った鉄(II)及び鉄(III)イオン溶液の分析法についての検討の中から、実際に中学・高等学校の教育活動の中で利用することを前提とした内容を報告する。中学校教科書で取り上げられている鉄の化学変化を扱う内容を調査したところ、変化後の鉄イオンが鉄(II)なのか、鉄(III)なのかを曖昧にしたものが多くみられた。そこで今回、イオンの種類を生徒が視覚的に理解できる化学変化教材の開発が期待される簡便な分析方法を提案した。

キーワード：化学教育，酸化還元反応，化学分析，鉄(II)及び鉄(III)イオン

1. はじめに

現行の中学校学習指導要領[1]は、中央教育審議会答申を踏まえて平成20年3月28日に公示され、主要部分はそのまま現在に至っている。

今回の改訂では、子どもたちが変化の激しいこれからの社会を生きるために、確かな学力(基礎的な知識・技能を習得し、それらを活用して、自ら考え、判断し、表現することにより、様々な問題に積極的に対応し、解決する力)、豊かな心(自らを律しつつ、他人とともに協調し、他人を思いやる心や感動する心などの豊かな人間性)、健やかな体(たくましく生きるための健康や体力)の知・徳・体をバランスよく育てることによって子どもたちの「生きる力」を育成することを目指している。改訂の基本的考え方として、①教育基本法改正等で明確になった教育の理念を踏まえ、「生きる力」を育成、②知識・技能の習得と思考力・判断力・表現力等の育成のバ

ランスを重視、③道徳教育や体育などの充実により、豊かな心や健やかな体を育成が挙げられている。

また、高等学校の新学習指導要領[2]は、「生きる力」を育成する具体的な手立てとして、(1)改正教育基本法や学校教育法を踏まえた教育内容の改善を行うこと、(2)学力の重要な要素である基礎的・基本的な知識・技能の習得、思考力・判断力・表現力等の育成及び学習意欲の向上を図るために、特に言語活動や理数教育を充実すること、(3)子どもたちの豊かな心と健やかな体をはぐくむために道徳教育や体育、芸術・文化に関する教育を充実すること、といった基本的な考え方に基づいて改訂されているため、理科教育を充実させることが重要となってきた。主な改善事項を挙げると、知識・技能を活用する学習や探究する学習を重視(「理科課題研究」の新設等)、指導内容と日常生活や社会との関連を重視(「科学と人間生活」の新設)である[2]。

このような背景から、中学校における「化学変化と原子・分子(中2)」及び「化学変化とイオン(中3)」[3-6]、高等学校化学[7-13]の「化学反応/酸化還元」を視野に入れて、実際に中学校・高等学校の教育活動の中で利用することを前提とした簡便な鉄(II)/鉄(III)イオンの分析方法を検討した。

これまで、鉄(II)イオン-o-フェナントロリン錯体の検量線を作成している実践報告[14]、及びスチールルール燃焼後の各種酸化鉄の割合に関する報告[15]はあるが、鉄(III)イオンの検量線に関する研究

[†] Masanari ODA* and Yoichi YAMADA**
TITLE: An Analysis of Iron(II) and Iron(III) Ions with Organic Coloring Reagent, Such as 1,10-Phenanthroline Complex by Spectroscopic Method.

Keywords : Chemical Education, Oxidation-Reduction Reaction, Chemical Analysis, Iron(II) and Iron(III) Ion

* Saitama Prefecture Hanyu Municipal Hanyu-Minami Junior High School

** Faculty of Education, Utsunomiya University
e-mail: yamadayo@cc.utsunomiya-u.ac.jp

は見当たらなかった。そこで本研究では、鉄(II)イオンと鉄(III)イオンの検量線をそれぞれ作成し、化学反応で生じるイオン性化合物中のそれぞれのイオンの割合を調べる方法を開発することを目的とした。

2. 予備的研究

— 鉄(II)イオンと鉄(III)の吸収特性 —

鉄(II)イオンの色は淡緑色、鉄(III)イオンの色は黄褐色である。それぞれの水溶液の色として観測するためには、どちらのイオンもおおむね0.1mol/L以上の濃度にしなければならない。0.10mol/L鉄(II)イオン(モール塩)の水溶液の吸収スペクトルをFigure 1に、0.10mol/L鉄(III)イオン(FeCl₃)の水溶液の吸収スペクトルをFigure 2に、それぞれ示す。

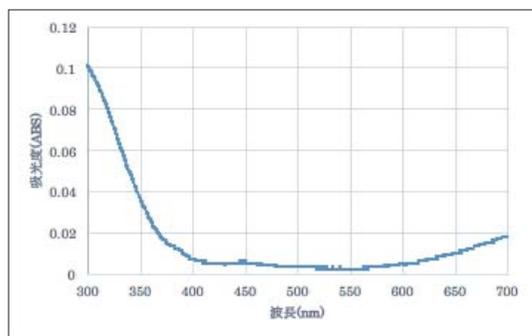


Figure 1. UV and Visible Absorption Spectrum of 0.1mol/L-Fe(II) Solution.

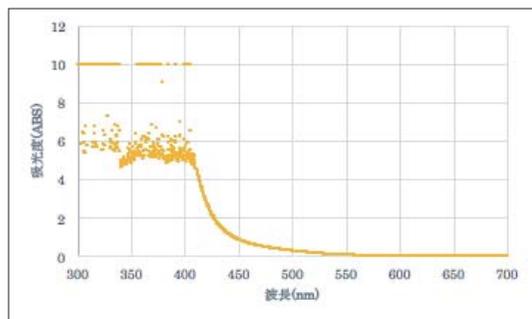


Figure 2. UV and Visible Absorption Spectrum of 0.1mol/L-Fe(III) Solution.

鉄(II)イオンの水溶液は、赤外部の吸収の裾野が600 nm以上の領域(赤色)にかかるので、補色である緑青色に見える。Figure 1において、波長 $\lambda = 650$ nmの吸光度(Abs.)は0.01であり、モル吸光係数(ϵ)は0.1と非常に小さい。

なお、モール塩から別に0.60 mol/L-Fe(II)イオン水

溶液を調製し、 $\lambda = 700$ -1100の赤外部のスペクトルを測定したところ、 $\lambda_{\max} = 920$ nmにAbs. = 0.76の極大値が観測され、そのモル吸光係数は1.3であった。

対称的に鉄(III)イオンの水溶液では、赤外部の吸収極大は観測されず、紫外部に巨大なピークが存在する。Figure 2では、紫外部の吸収の吸光度Abs.が4を超え、測定不能となっている。紫外部吸収の裾野にかかる $\lambda = 450$ nmのAbs.は0.80であり、 ϵ は8.0と、鉄(II)イオンの100倍くらい大きい。この領域(青色)の吸収により、この水溶液は補色である褐色に見える。

以上のことから、鉄(II)イオンと鉄(III)イオンの水溶液では吸収特性が大きく異なるので、赤外部の900 nm付近を用いれば、両者の混合水溶液中の鉄(II)イオンのみを選択的に観測できる可能性が示される。しかしながら、前述の $\lambda_{\max} = 920$ nmにおけるモル吸光整数が1程度であり、高感度とはいえない。また、 $\lambda = 450$ nmのモル吸光係数を比較すると、鉄(II)イオン水溶液では0.01以下であり、前述した鉄(III)イオンの値(0.80)の方が100倍程度大きいので、可視部領域(450 nm付近)を用いれば、ほぼ鉄(III)イオンのみを観測できることになるが、わずかに誤差を含むことになろう。

そこで次に、よく知られている1,10-Phenanthroline(o-フェナントロリン、またはo-phen)を配位子として過剰量添加する方法について検討した。

3. o-フェナントロリンを添加する方法の検討

鉄(II)イオンとo-フェナントロリンの1:3錯体は濃赤色で、微量の鉄(II)イオンの検出に利用され、またこの濃赤色は鉄(III)錯体になるとあざやかに変色(淡青色)するので、酸化還元指示薬(フェロイン)として用いられる[16]。なお、o-phen配位子は、金属イオンの低原子価状態を安定化する特徴を持ち、鉄(III)イオンよりは鉄(II)イオンと安定な錯体を形成する。

3-1. 溶液に過剰量のo-phenを添加する影響

o-フェナントロリン(o-phen)はヘテロ芳香族環状化合物であるので、当然ながら紫外部に大きな吸収極大を持つ。そこで、3.0, 6.0, 9.0, 12.0, 15.0 mmol/Lに調整した塩酸o-フェナントロリン水溶液を10倍量の純水で希釈し、紫外-可視吸収スペクト

ルを測定した結果をFigure 3. に示す。

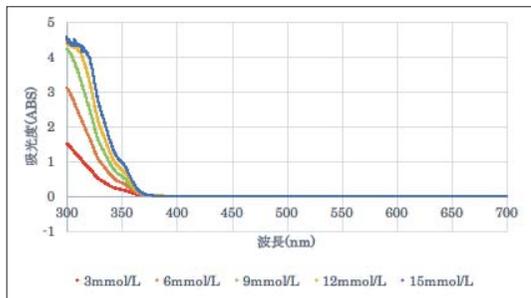


Figure 3. UV and Visible Absorption Spectrum of o-Phenanthroline Solution.

今回の実験を行うにあたり、鉄(II)イオン及び鉄(III)イオンとの錯体の配位数が1:3と既知であるので、過剰量となるo-phen濃度に相当する吸光度を差し引くことによって、このo-phen由来の吸収の影響を除けると考えた。順次、金属:o-phen=1:3錯体のスペクトルと、過剰量o-phenの吸収分を差し引いた補正スペクトルを示す。

3-2. 鉄(II) : o-phen = 1 : 3 錯体

まず、鉄(II)イオンの錯体について、測定した生のスペクトルデータと、補正後のスペクトルを、それぞれFigure 4と同5に示す。

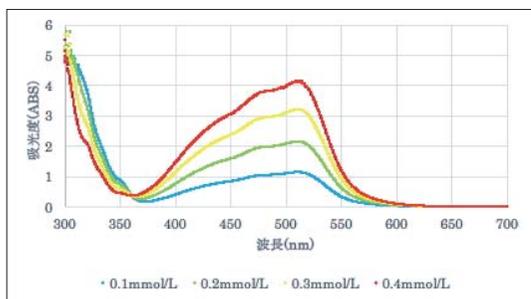


Figure 4. UV and Visible Absorption Spectrum of Fe(II) : o-phen = 1:3 Solution, Raw Data.

生のスペクトルFigure 4. では、明らかに紫外部において濃度と吸光度の逆転現象が起きていることが見てとれる。それに対し、補正後のFigure 5. では、紫外領域もLambert-Beerの法則に従う自然な形で描かれている。なお、320 nmより短波長側ではo-phenの吸光度が極めて大きいので、完全には補正しきれていないが、今回の目的のためには320 nmより長波長側のみ有れば十分なので、これ以上の補正は検討していない。

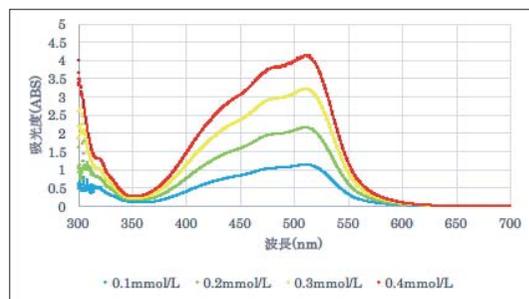


Figure 5. UV and Visible Absorption Spectrum of Fe(II) : o-phen = 1:3 Solution, After Correction.

3-3. 鉄(III) : o-phen = 1 : 3 錯体

同様に、鉄(III)イオンの錯体について、測定したままのスペクトルと、補正後のスペクトルを、それぞれFigure 6と同7に示す。

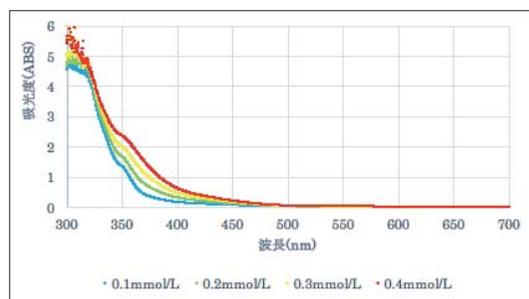


Figure 6. UV and Visible Absorption Spectrum of Fe(III) : o-phen = 1:3 Solution, Raw Data.

この場合は生データと補正後のスペクトルの違いがややわかりにくいですが、それでも特に紫外領域で吸収曲線の形が改善していることがわかって。この場合にも320 nmより短波長側では同様に十分な補正ができないので、紫外部の吸収極大ではなく、可視領域にかかる390 nmでの検量線作成を検討することにした。

このようにして補正したデータ (Figures 5 and 7) を用いて、それぞれ $\lambda = 510 \text{ nm}$ 及び 390 nm における吸光度を基に検量線を作成したところ、いずれも良好な結果 (相関係数R2値が0.997以上) が得られた (Figures 8 and 9)。ただし、後者では $\lambda = 390 \text{ nm}$ に鉄(II)イオン錯体の吸収もかぶっているため、別に、その精度についても検討したところ、 $\lambda = 390 \text{ nm}$ における鉄(II)イオン錯体の吸光度を差し引くことにより、使用に特に支障はないことがわかった。

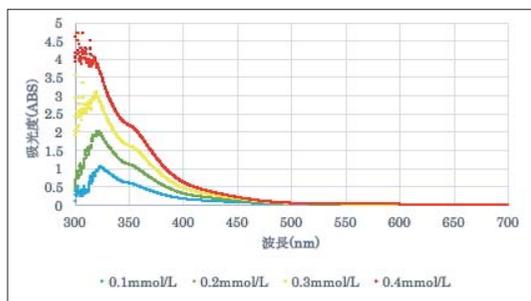


Figure 7. UV and Visible Absorption Spectrum of Fe(III):o-phen = 1:3 Solution, After Correction.

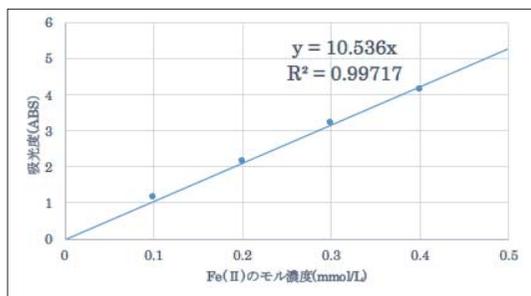


Figure 8. A Calibration Curve of Fe(II):o-phen = 1:3 Solution, based on Figure 5.

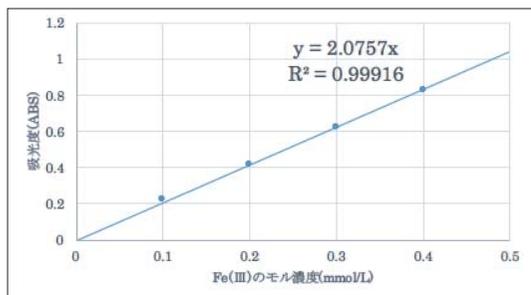


Figure 9. A Calibration Curve of Fe(III):o-phen = 1:3 Solution, based on Figure 7.

4. スペクトルの加算性と精度の検証

次に、モル濃度が等しい鉄(II)イオン水溶液と鉄(III)イオン水溶液(ともに0.20mmol/L)を等量混合し、次いで過剰量の塩酸o-フェナントロリン溶液を添加したときの吸収スペクトルを調べた。鉄(II)イオンと鉄(III)イオンの間に相互作用がなければそれぞれの錯体が独立に存在しているため、Figure 5及びFigure 7の吸収スペクトルを重ね合わせたスペクトルに一致すると期待される。つまり、吸収スペクトルの加算性が認められるべきである。

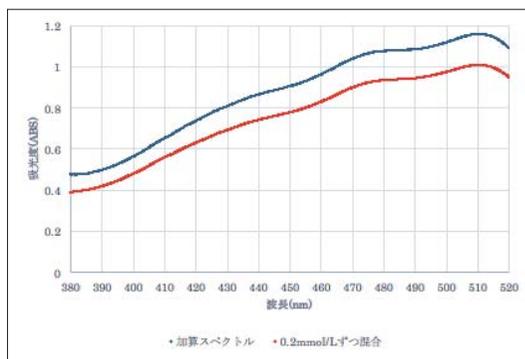


Figure 10. The Comparison between Visible Absorption Spectrum of Mixed Solution, such as Fe(II): Fe(III):o-phen = 1:1:6, and Added Data(Figures 5 and 7).

結果はFigure 10. に示したように加算スペクトルと実際の混合溶液の吸収スペクトルはほとんど平行する形であった。両者のずれを波長510nmと390nmの吸光度で比較したところ、相対誤差はどちらの波長においても15%程度であり、スペクトル・パターンとしての類似性が認められた。

5. 鉄粉と希塩酸を反応したときの鉄イオンの状態

本研究では、前述のように中学・高等学校での利用を視野に入れているので、中学校化学変化の実験教材の中から鉄粉と希塩酸の反応を取り上げ、反応後に生じる鉄イオンの分析を行った。



実験は、鉄粉0.0022gと4.0mol/L塩酸5.0mLを試験管中で30分間と2時間反応させて行った。反応後、それぞれ吸引濾過を行い、濾液と洗液の合計を10mLにし、そこに15mmol/L塩酸o-フェナントロリン溶液を10mL加えた。すぐにかき混ぜてから、溶液を分光光度計用セルに移し入れ、可視スペクトルを測定した。結果をTable 1. に示す。

30分間反応させた場合と2時間反応させた場合では、どちらも反応した鉄粉の割合が約3%であるということが分かる。このことから、鉄粉と塩酸を反応させる時間は30分で十分であると考えられる。また、鉄(II)イオンと鉄(III)イオンの割合(表中下の2段)から、2時間反応させている間に鉄イオンの約四分の一が鉄(III)イオンになっていることが分かる。これは、30分で反応は終了し、2時間経過すると空気中の酸素によって鉄(II)イオンから鉄(III)イ

オンへの酸化が進むためであると考えられる。

Table . The Reaction of Iron Powder and 4.0mol/L-HCl Solution.

反応時間 (h)	0.5	2
$\lambda = 510\text{nm}$ における吸光度	0.579	0.424
$\lambda = 390\text{nm}$ における吸光度	0.164	0.136
反応した鉄粉	3.2 %	2.8 %
生じた鉄(II)イオン	84 %	72 %
生じた鉄(III)イオン	16 %	28 %

本研究により、鉄(II)イオンの検量線とともに、今まで報告の無かった鉄(III)イオンの検量線を作成することができた。さらに、スチールウールを燃焼させて生成した酸化鉄中の両イオンの割合等についても、研究を進める予定である。

本研究は、平成26年度科学研究費補助金「基盤研究(C)」により経費支援を受けて実施した。

参考文献

(Wwbサイト最終チェック日 2016年3月31日)

- [1] 中学校学習指導要領解説 理科
http://www.mext.go.jp/a_menu/shotou/new-cs/youryou/chukaisetsu/index.htm
- [2] 高等学校学習指導要領解説 理科編
http://www.mext.go.jp/a_menu/shotou/new-cs/youryou/1304427.htm
○学習指導要領準拠中学校教科書[3-5]
- [3] 新興出版社啓林館 未来へひろがるサイエンス 2・3 [理科832, 932]
<http://shinko.ee-book.com/h28textbook/science/>
- [4] 東京書籍 新しい科学2・3 [理科827, 927]
<https://www.tokyo-shoseki.co.jp/textbook/j/5/>
- [5] 学校図書 中学校科学2・3 [理科829, 929]
<http://www.gakuto.co.jp/web/hi/hikagaku/>
- [6] 左巻健男ほか, 新しい科学の教科書 - 現代人のための中学理科 - 化学編 第2版, 文一総合出版 (2012).
○学習指導要領準拠高等学校教科書[7-13]
- [7] 東京書籍 化学 [化学301]
- [8] 東京書籍 新編化学 [化学302]

- <https://www.tokyo-shoseki.co.jp/textbook/h/4/>
- [9] 実教出版 化学 [化学303]
ISBN : 978-4-407-20216-8
 - [10] 実教出版 新版化学 [化学304]
<http://www.jikkyo.co.jp/highschool/rika/>
ISBN : 978-4-407-20217-5
 - [11] 新興出版社啓林館 化学 [化学305]
<http://shinko-keirin.co.jp/keirinkan/text/kou/list.html?id=9cc56f963b61f03ff3878fabfb0d12be>
ISBN 978-4-402-03703-1
 - [12] 数研出版 化学 [化学306]
<http://www.chart.co.jp/goods/kyokasho/27kyokasho/rika/kagaku/>
 - [13] 第一学習社 化学 [化学307]
<http://www.daiichi-g.co.jp/shuppan/textbook/40.html>
 - [14] 吉村洋介, 小型分光光度計CHEMUSB 4を用いた学生実験「鉄-フェナントロリン法による鉄の定量」
<http://kuchem.kyoto-u.ac.jp/ubung/yyosuke/uebung/chemusb/chemusb0.htm>
 - [15] 伊藤信良・田村仁, 化学教育 第33巻 第3号, 1985, pp. 260-261 (1985).
 - [16] 岩波理化学辞典第5版「フェナントロリン錯体」の項 (1998)

平成28年 3月31日 受理

