

モール塩¹⁾ 及び水酸化銅(II)の合成

1. はじめに

自ら合成した試料の純度に基本的な定量分析法を適用するため、鉄(II)の塩であるモール塩及び水酸化銅(II)を以下の実験方法により合成せよ。

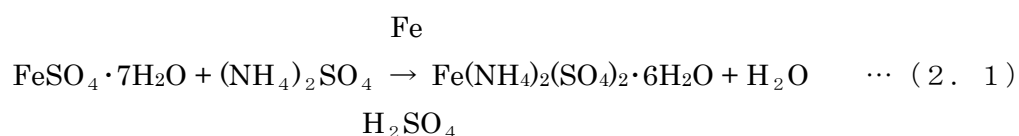
2. モール塩

2. 1 モール塩の発見

鉄(II)の塩の中では、空気中で最も安定なものの一つ。1834 年の von Vogel の報文²⁾ でモール塩の存在が報じられている。これを Mohr が容量分析で標準物質として採用して、"Mohr 塩" (Mohrsches Salz, Mohr's salt) と呼ばれるようになった。同型の結晶に、硫酸マグネシウムアンモニウム六水塩、 $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (= 360.63、通称タットン塩) など多数知られている。

2. 2 モール塩の製法

硫酸アンモニウム鉄(II)六水塩、 $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (= 392.17) のことで、硫酸アンモニウムと硫酸鉄(II)の混合溶液から析出してくる。



2. 3 モール塩の性質

淡緑色単斜晶系の結晶であり、比重は 1.864。水 100g に対する溶解度を付録 1 に示す。また、エタノールには不溶。100℃以下でいくぶん風解する。酸化されにくく、他の鉄 (II) 塩より安定である。

2. 4 モール塩の構造

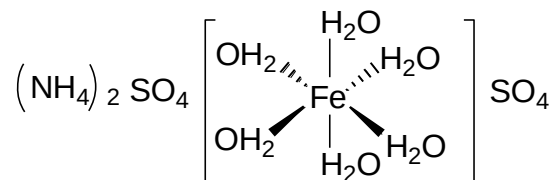


図 1. モール塩の構造

3. 実験

3. 1 モール塩の合成

つぎの手順にしたがって、最終収量 6 ～ 8 g を合成し、貸与したポリ保存ビンに保管せよ。

- ①硫酸鉄(Ⅱ)七水和物、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (=278.03) 30 g と硫酸アンモニウム、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (=132.15) 14.5 g を量り、100ml ビーカーに入れる。
- ②温浴上で 60 ～ 70℃ で加熱しながら、0.5 ～ 1 ml の濃硫酸を加えた 80 ml の水で完全に溶かす (図 2)。
- ③純鉄線一片を落とす。
- ④かきまぜながら室温まで冷却する (必要であれば水道水で冷却してもよい)。
- ⑤生成した結晶は濾過して濾紙上にとり、濾紙を利用してできるだけ水分を抜き取る (図 3)。

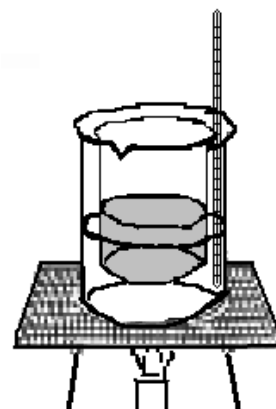


図 2. 実験操作②

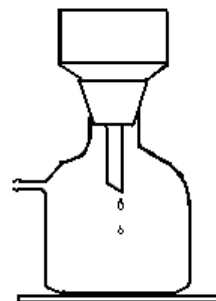


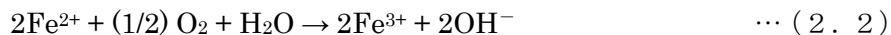
図 3. 実験操作⑤

3. 2 再結晶による精製

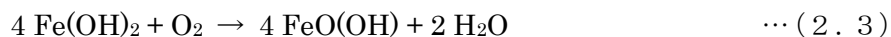
- ①生成した結晶を 100ml ビーカーに移し、必要最少限度の熱水で溶かして室温まで冷却し再結晶せよ。

3. 3 モール塩合成での注意点

鉄(II)の空気酸化の式



からは、塩基性にした方が酸化が抑えられそうに見えるが、鉄(II)は pH が高くなる（塩基性になる）ほど、空気酸化を受けやすくなる。このことは、塩基性条件下で生成する $\text{Fe}(\text{OH})_2$ と酸素の反応が速いためである。



再結晶の際に酸化が進んでいる場合には、鉄片を加えて還元する。

容量分析で用いるモール塩溶液に硫酸を入れるのも、このためである。硫酸を加えないと、鉄(II)が空気酸化を受けて液性が塩基性となり、そのことによってさらに空気酸化が進み、鉄の水酸化物あるいは硫酸鉄の塩基性塩の沈殿が生じて、溶液が濁ったりする。このようなケースを見かけた時は、硫酸を添加するとよい。

水酸化銅(II)の合成

実験方法

- ①硫酸銅(II)五水和物 12.4g を 200ml の水に溶かし水溶液を作製する。
- ②water bath 上で 70℃に温め、最初に生じた沈殿が再び溶けて濃青紫色になるまでよくかき混ぜながら 10%アンモニア水を加える。
- ③この溶液を 35～40℃にした後、4.0g の水酸化ナトリウムを溶かした水溶液を加える。
- ④沈殿が沈むのを待ってろ過し、温水でよく洗う。

4. 考察

課題① 鉄(II)の錯体の構造に関して考察し、なぜ式 (2. 1) の反応が進むのか考えよ。

課題② 析出した結晶の理論値を求め (付録 1)、実験値と比較せよ。

5. 参考文献

- 1) 中原勝儼, 柴田村治編集 無機化合物の合成 丸善 (1976)
- 2) H. A. von Vogel, J. prakt. Chem. (1), 2, 192 (1834).
- 3) http://fr.vwr.com/fr_FR/content/reactifs/merck/pdf/sels.pdf

付録1 モール塩の溶解度[g/100g H₂O]³⁾

水の温度	溶解度
0 °C	1 7 . 8 g
2 0 °C	2 6 . 9 g
4 0 °C	3 8 . 5 g
6 0 °C	5 3 . 4 g
8 0 °C	7 2 . 0 g