

スポットライト

～第9回「高校生・高専学生ポスター発表」優秀賞

水酸化鉄(Ⅲ)コロイドにおける ガラス着色の研究について

宮城県仙台第三高等学校 自然科学部化学班 2年

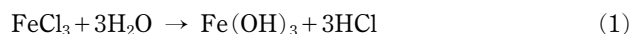
工藤優之介

1. 研究内容

(1) 背景

私は、水酸化鉄(Ⅲ)コロイドの生成実験で用いたビーカーの底面が着色する現象の原因を解明する研究を行っています。

沸騰水50 mLに1.0 mol/L塩化鉄(Ⅲ)水溶液2.0 mLを加えると、加水分解反応(反応式(1))が起こり、水酸化鉄(Ⅲ)コロイドが生成します。



この水酸化鉄(Ⅲ)コロイドの生成実験は、本校では高校2年生のときに化学の授業で行います。この実験に使用したビーカーの底面では、赤褐色に色つき、シャボン玉のような薄膜干渉が起こります(図1)。

この着色は、クレンザーをつけてブラシで擦っても取れることはなく、また、化学や実験助手の先生方に聞いたところ、現象としては知っているけれど、なぜ起こるのかはわからないとのことでした。ただ、「塩酸でも溶けない。」という情報を教えてもらいました。

私はこの現象に興味を持ち、目的1として着色の原因物質の特定すること、目的2に着色のメカニズムの解明することとして本研究を行いました。

(2) 実験1

実験方法

ビーカー底面の着色は、ガラスの風化による青ヤケなどで

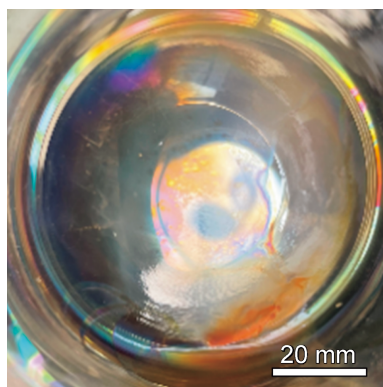


図1 水酸化鉄(Ⅲ)コロイドの生成実験で用いたビーカー。(オンラインカラー)

はなく、何らかの物質が付着したためと考えました。そこで、「塩酸には溶けない」といったことを先生方には言われましたが、鵜呑みにせずに実際に自分の手で、常温で3日間、様々な溶液中に浸しておき、着色物質の状態に溶解性が見られるかを確認しました。用いた溶液は濃塩酸、2.0 mol/L希硫酸、2.0 mol/L水酸化ナトリウム水溶液、エタノール、アセトンです。なお、今回実験に用いたビーカーは、普段用いているもので、濃塩酸に24時間浸して前処理したものです。

結果

結果は、酸性溶液である濃塩酸、希硫酸と、塩基性溶液である水酸化ナトリウム水溶液でビーカーの底面の着色は完全にとれました。またその際に黄褐色の溶液が得られました(図2)。このことより、やはりビーカーの底面には何らかの物質が付着して、着色が起こったと考えられます。

(3) 実験2

実験方法

着色の原因物質は、塩酸に溶けることが確認できたため、今度はどの程度の濃度の塩酸まで溶けるのかを確認しました。0.75 mol/L、0.50 mol/L、0.25 mol/L、0.10 mol/Lの各濃度の塩酸を用いて、常温で3日間浸しておきました。

結果

0.25 mol/L以上の塩酸では溶けましたが、0.10 mol/Lの塩酸では、着色物質は溶けませんでした。これによりビーカーの着色物質を溶かすには0.25 mol/L以上の塩酸の濃度が必要であることが判明しました。

(4) 実験3

実験方法

着色物質を塩酸に溶解させたとき、塩酸は黄褐色を示しました。一般的に黄褐色の溶液の色は、鉄(Ⅲ)イオンの色です。この水酸化鉄(Ⅲ)コロイドの生成実験で使用する薬品は塩化鉄(Ⅲ)水溶液と生成する物質は水酸化鉄(Ⅲ)コロイドです。このことより着色物質は、鉄(Ⅲ)イオン由来の化合物なのではないかと考え、フェロシアン化カリウム(K_4

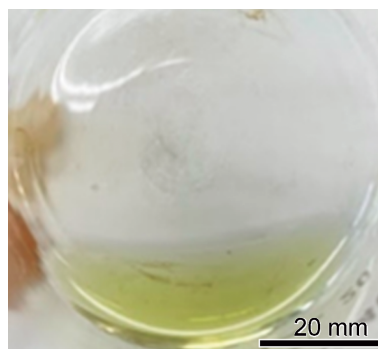


図2 濃塩酸で着色がとれたビーカーと黄褐色の溶液。(オンラインカラー)



図3 $K_4[Fe(CN)_6]$ により濃青色沈殿を生じた様子。(オンラインカラー)

$[Fe(CN)_6]$ を用いた呈色反応で確かめることとしました。 $K_4[Fe(CN)_6]$ は、鉄(III)イオンと反応して濃青色沈殿を生じ、鉄(III)イオンの検出反応として、よく用いられます。

結果

着色物質を溶解させた濃塩酸に $K_4[Fe(CN)_6]$ を加えたところ、濃青色沈殿が発生しました(図3)。このことから、着色物質には、やはり鉄(III)イオン由来の化合物が含まれていたと考えられました。

(5) 実験4

実験方法

着色物質が鉄(III)イオン由来の化合物であることまでは把握できました。その他に気になることがありました。それは薄膜干渉が観察されたことです。薄膜干渉とは、シャボン膜や、道路に溢れたガソリンなど緻密な膜が構成されることで、光の屈折が発生して、虹色に輝いているように見える現象のことです。そのため、ピーカー底面の着色物質は、薄膜としてピーカー底面に付着しているのではないかと考えました。そこで実験前の着色物質が付着していないピーカーと、実験後の着色物質が付着しているピーカーの底面を、それぞれ走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)を用いて確認しました。

結果と考察

SEM観察した結果、実験前のピーカーでは、ピーカー底面には多くの凹凸が存在していたのに対し(図4(a))、着色後のピーカーでは、なめらかな表面となっていました(図4(b))。このことから、ピーカー底面の凹凸が、実験後、やはり鉄(III)イオン由来の化合物によって薄膜が形成され、覆われたと考えました。

実験1から実験4までの結果より、ピーカー底面の着色現象は、鉄(III)イオン由来の化合物の薄膜であることが把握できました。これにより目的1は達成できました。

(6) 実験5

実験方法

次に、ではなぜピーカーの底面に鉄(III)イオン由来の化合物の薄膜が付着するのかということに疑問を持ちました。

そこで通常の実験条件である、沸騰水50 mLに1.0 mol/L塩化鉄(III)水溶液2.0 mLを加える以外に、①1.0 mol/L塩

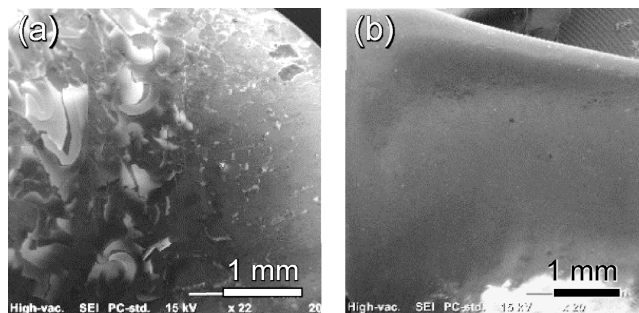


図4 ピーカー底面のSEM像。(a)実験前、(b)実験後

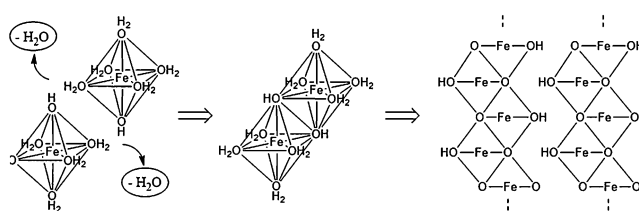


図5 酸化鉄(III)、酸化鉄(III)コロイド、酸化水酸化鉄。

化鉄(III)水溶液2.0 mLを蒸留水50 mLに加えてから加熱沸騰させる条件、②水酸化鉄(III)コロイドを透析し、加熱沸騰させる条件、③透析した水酸化鉄(III)コロイドに、1.0 mol/L塩化鉄(III)水溶液2.0 mLを蒸留水50 mLに加えてから加熱沸騰させる条件、の①から③のように、実験手順を変え、その際にもピーカーが着色する現象が起こるかを確認しました。

結果と考察

①から③のいずれの条件からでもピーカーの着色は確認できませんでした。このことより、ピーカーが着色する条件は、通常の実験条件である、沸騰水50 mLに1.0 mol/L塩化鉄(III)水溶液2.0 mLを加え、反応式(1)で示す塩の加水分解が起こる過程によってのみ起こることが判明しました。

参考文献⁽¹⁾⁽²⁾より水酸化鉄(III)は正八面体構造(図5左)で $Fe(OH)_3(H_2O)_3 \rightleftharpoons [Fe(OH)_n(OH_2)_{6-n}]^{(3-n)+}$ の平衡状態で存在しており、縮合反応してコロイド粒子になること(図5中央)、コロイド粒子のOH基に Fe^{3+} が引き寄せられ正に帯電していること、縮合が進むと酸化水酸化鉄 $FeO(OH)$ (図5右)になることが報告されています。またガラス表面はシラノール基($SiOH$)によって負に帯電していること⁽³⁾も報告されています。

これらの情報より、正に帯電した水酸化鉄(III)コロイドがガラス表面のシラノール基($SiOH$)と結合し、さらに縮合が進むことで酸化水酸化鉄(III) $FeO(OH)$ の薄膜になるというメカニズムではないかと仮説を立てました。

今後はさらに定量的な実験データを得て考察を深めていきたいです。具体的には吸光度を測定して、ピーカー底面に付着した鉄(III)イオンの量を把握していきたいです。

2. 感 想

文 献

今回、金属学会で発表できたこと、審査員からの助言、激励などで徐々に研究を進展させることができ、このような成果を得るに至りました。

研究について多くのお手伝いをいただいた顧問の先生方、様々な助言をくださった大学の先生方、そして実際に研究を聞いていただいた皆様にこの場を借りて厚く御礼申し上げます。

- (1) C. M. Flynn, Jr.: Chem. Rev., **84**(1984), 31-41.
- (2) F. A. コットン, ウィルキンソン: 基礎無機化学, 培風館, (1979), 394-395.
- (3) 土橋正二: 窯業協会誌, **62**, 691(1954), 53-56.
(2023年7月25日受理)[doi:10.2320/materia.62.812]
(〒981-0824 仙台市宮城野区鶴ヶ谷 1-19)



～美しい金属の写真～

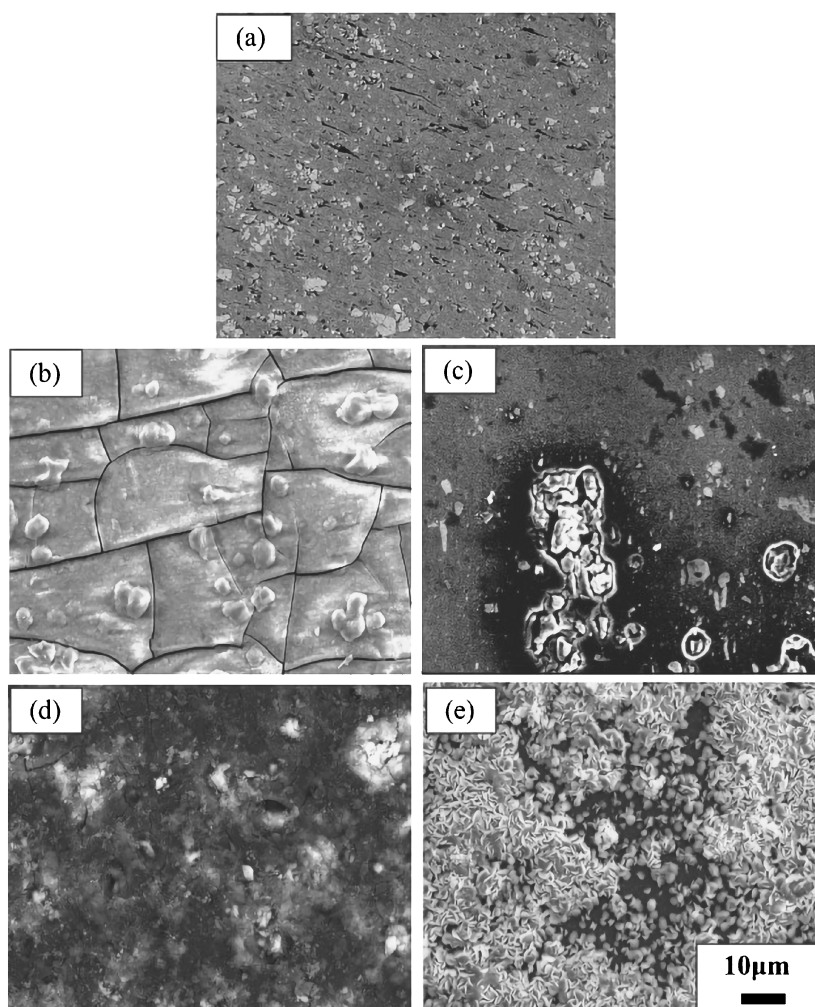


Fig. 2 Surface SEM images of the specimens (a) before immersion and after immersion for 30 d in (b) Na_2SO_4 , (c) CaSO_4 , (d) MgSO_4 , and (e) ZnSO_4 .

<Kyohei Otani, Masatoshi Sakairi and Akira Kaneko:
“Effect of a Kind of Metal Cation on Corrosion Mechanism of A3003 Aluminum Alloy in Tap Water”
Mater.Trans., **57** (2016), 1539-1546. より転載>