

プルシアンブルーを用いた酸化還元実験教材の開発と、 高校生、中学生への実践と効果

林 英 子

千葉大学・教育学部

Development of visualizing teaching material for redox reaction

HAYASHI Hideko

Faculty of Education, Chiba University

青色顔料であり混合原子価錯体であるプルシアンブルーの色の変化を用いて、酸化還元反応において以下のことを体験・認識できる実験ワークシートを作成した。

- ① 試験管内での反応と、乾電池を使った直接の電子授受としての反応の両方を観察することができる。
- ② 酸化と還元は同時に起こる反応であることが確認できる。
- ③ 「酸化剤・還元剤」、「電気分解」、「電池」を統一的に電子の授受として実感できる。
- ④ 鉄イオンの価数が酸化数に相当することから、酸化数の増減で酸化還元を説明できる。

作成したワークシートを用いて、高校生、中学生への実践を行った。

キーワード：実験教材 (Experimental teaching material) 酸化還元 (Redox reaction) 電池 (Battery)
電気分解 (Electrolysis) プルシアンブルー (Prussian blue)

1. はじめに

プルシアンブルーは、ゴッホの油絵や、葛飾北斎の浮世絵でも使われている紺青色顔料として知られている。このプルシアンブルーは一つの化合物中に、2価の鉄イオンと3価の鉄イオンの両方を含むことから、混合原子価錯体とよばれ、その色は鉄イオンの価数の組み合わせの違いで大きく変化する。化学の魅力の一つには、実験における鮮やかな色の変化が挙げられる。予想外の色に変化することは不思議なことであり、直感にも訴え、色の変化する実験は多くの生徒の興味をかき立てる。このような楽しみがある反面、化学分野は、中学校、高等学校と段階が進むにつれ、目に見えない原子や分子、さらには電子を扱うようになり、実感の伴わない暗記物というイメージをもたれることが多い。

特に酸化還元反応は、中学校までは酸素の授受として教えられるが、高校化学では電子の授受という広義な定義にかわる。酸化剤・還元剤による、試験管内での酸化還元反応における目に見えない電子の受け渡しを、物質の色の変化で確認することができれば、反応の状態変化を実感を持って認識できると考えられる。また、実際の電子の受け渡しについては、中学2年の理科第一分野において、電子の流れが電流の正体であり、電流の向きと電子の流れる向きは逆であることを学習していることから¹⁾、乾電池を用いて電流を流すことで、試験管内での反応と同じ色の変化が見られたなら、電子の授受が関係していることを実感できることになる。

電子の授受を可視化するためにプルシアンブルーの色の変化を利用して、「酸化剤還元剤の反応」、「電気分解」、「電池」の3つを統一的に実感できる実験教材を開発し²⁾、

生徒実験用ワークシートを作成した。このワークシートに書かれた定性実験を順に行い、ワークシートの空欄を埋めていくことで、酸化還元が電子の授受であることについて予備知識がなくても、1人で実験を進め考察することができる。本実験教材は、ワークシート上の考察まで含めてその意義がある。本稿では、このワークシートを活用できるように公開し、実際に中高生に向けての実践を行うに当たっての準備や留意点、および、受講生への実施結果について報告する。ワークシート中の実験で観察される色の変化などの結果については、既報²⁾を参照してほしい。

2. 実験の内容

表に示すように、鉄イオンとヘキサシアノ鉄酸イオンの作る錯体には、4種類の組み合わせがある。プルシアンブルーは鉄イオンの組み合わせが2価と3価の化合物で、表中に ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe(III)}$) および ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe(II)}$) と略して示すように2種類あるが、両者は同一の物質であることが知られている³⁾。その他の価数の組み合わせの

表 鉄イオンとヘキサシアノ鉄酸イオンの混合生成物の色

	$\text{K}_3[\text{Fe(III)}(\text{CN})_6]$ 水溶液：橙色	$\text{K}_4[\text{Fe(II)}(\text{CN})_6]$ 水溶液：淡黄色
Fe^{3+} 水溶液 ：黄褐色	褐色溶液 ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe(III)}$)	濃青色沈殿 ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe(II)}$)
Fe^{2+} 水溶液 ：淡緑色	濃青色沈殿 ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe(III)}$)	白色沈殿 ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe(II)}$)

($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe(III)}$) と ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe(II)}$) はそれぞれ、プルシアンブルーの酸化状態と還元状態に相当する。

作成したワークシートは、本稿末に示した。実験は定性実験で概要は以下に示すとおりである。

(1) 試薬を混合して、プルシアンブルーとその鉄イオンの価数が異なる3つの組み合わせを作り、それぞれの色を確認する。

(2) 身近な還元剤や酸化剤を用いて、試薬による酸化還元反応色の変化を観察し、(1)の結果と比較し、酸化剤・還元剤により、鉄イオンの価数が変化したことを実感する。

(3) 乾電池を使って、プルシアンブルーを茶褐色の溶液から電気的に還元することでガラス電極上に析出させ、(1)および(2)で観察した色と比較する。

(4) 二枚のガラス電極上のプルシアンブルーに乾電池をつなぐことにより、プルシアンブルーの酸化状態と還元状態を作り、酸化と還元は同時に起こることを確認する。このときの色の変化が、(2)で観察した試薬による反応と同じであることを観察する。

(5) 最後に、酸化状態と還元状態の組み合わせが、電池となることを電子メロディを鳴らして確認する。

ワークシートには、鉄のイオンの価数について、確認しながら進めるように、穴埋め箇所を作った。

【生徒実験に要する時間】

説明から片付けまで約4時間

【実施者が各回の消耗品準備に要する時間】

10人分を1人で準備する場合、3時間

試薬（塩化鉄(Ⅲ)・六水和物、硫酸鉄(Ⅱ)・七水和物、ヘキサシアノ鉄(Ⅲ)酸カリウム、ヘキサシアノ鉄(Ⅱ)酸カリウム三水和物、亜硝酸ナトリウム、アスコルビン酸）の秤量、溶液調製、導電性ガラス電極の準備（実験キットに必要なものの準備については、既報²⁾に記載した。）

【廃液処理】

プルシアンブルーは自体は安定で経口摂取しても安全な物質であるが、シアン化合物であるため、下水にそのまま流すと問題となる。回収して大学の処理施設に持ち込んでいる。

【ワークシートにおける実験の意図と解説】

以下に、本稿末のワークシートの各項目について、番号順に注意点等を解説する。1. という表記は、ワークシート中の実験部分の番号1. に相当するので、ワークシートを一読後に以下を対比させ読んでいただきたい。

また、ワークシート中では、鉄イオンの価数の組み合わせが酸化数に相当することから、上記表中のプルシアンブルーに相当する($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe(III)}$) および ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe(II)}$) は $[2+/3+]$ と表し、($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe(III)}$) および ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe(II)}$) はそれぞれ、 $[3+/3+]$ および $[2+/2+]$ と表した。こうすることにより、 $[2+/3+]$ が酸化されマイナス1価の電子が奪われると $[3+/3+]$ となり、 $[2+/3+]$ が電子を受け入れると $[2+/2+]$ となり還元されたということを、単純な足し算引き算に置き換えることができるからである。

【1. 4種類の鉄の化合物を希塩酸に溶かして、濃度20 mmol/Lの溶液を作る。】

溶液の濃度は文献³⁾を参考に決定した。

溶液は事前に準備せず、各自が実験中に溶解するようにした。2 価の鉄イオンを含む化合物の水溶液は、一部空気酸化されてしまい、 $[2+/2+]$ の色の観察が難しいためである。また、鉄などの遷移金属イオンを成分として含む化合物は、固体状態で美しい色をしている物質が多いため、固体状態の色を見せたいと言う意図もある。硫酸鉄・7水和物は結晶状態であると薄い緑色であるが、20 mmol/Lの濃度の水溶液ではほぼ無色である。ワークシート中の表1では、固体状態の色と、水溶液にしたときの色の両方を記録するようにした。今回の試薬の質量は、通常の生徒が使用する天秤ではかるには少ないため、サンプル瓶にあらかじめ秤入れておく必要があり、この点は手間がかかる。現在使っているサンプル瓶はプラスチックのスクリュウ蓋付きのものであり保管、運搬には利便性が高い。反面ヘキサシアノ鉄(Ⅲ)酸カリウムは酸化力が強いので、水溶液が蓋のプラスチックパッキングと反応して一部が2 価の鉄に変化する。この2 価の鉄イオンとの反応でプルシアンブルーを生成してしまうため、溶解するときに瓶を振らないように指示している。

【2. プルシアンブルーの析出の確認 表2の組み合わせで、2種類の溶液を混合して、色の観察をする。】

定性実験であるので、あらかじめ試験管に底から2 mLと4 mLの位置に線を引いておき、このラインに合わせて各溶液2 mLを瓶から直接体積計を使わずに手早く混合させるようにしている。硫酸鉄水溶液の空気酸化を防ぐためにも、体積を正確に合わせることは行っていない。表2に書き込む色が、実験3以降で観察する試薬による酸化還元、電池による酸化還元の状態変化の基準となる。

ワークシート中に補足として、表2中の二つの $[2+/3+]$ の紺色は同じ物質であること、 $[2+/2+]$ の真の色は白色であるが、わずかな $[2+/3+]$ の混在のために見ることができないことを記載している。また、実験3では $[2+/2+]$ の真の色を観察できることを口頭で伝えている。 $[2+/3+]$ の強い発色については、試験管を光にかざさせ、向こう側の光が見えないほど強い紺色であることで確認させている。

【3. 試薬による還元を観察する。 $[3+/3+] \rightarrow [2+/3+] \rightarrow [2+/2+]$ の変化】

身近な酸化防止剤であるビタミンC、亜硫酸ナトリウムの還元反応の観察である。ここからは、各状態の色と鉄イオンの電荷を穴埋め形式で考察させる記述を加えている。 $[2+/2+]$ の白色は、空気ですぐに $[2+/3+]$ に酸化されるので、静置することが重要である。静置後に紫色もしくは褐色がかっている場合には、錯体になっていない鉄イオンが残っていると考えられ、ヘキサシアノ鉄(Ⅱ)酸カリウム水溶液を少量加えると白色となる。今回は、還元剤を振ると空気酸化で青みがかり、静置すると白色に戻る量として、溶液4 mLに対してアスコルビン酸は約0.25g、亜硫酸ナトリウムは約0.19gと経験的に決定している。

【4. 試薬による酸化を観察する。[2+/2+] → [2+/3+] の変化】

[2+/2+] の白色沈殿は6.以降の実験の色見本として半量残し、過酸化水素による[2+/3+]への酸化反応を観察する。試薬では[2+/3+]から[3+/3+]へは酸化できないこと、試薬で進まない反応を電気の力で進めることが電気分解であることを口頭で伝えている。オプションとして、すでに酸化還元を学んでいる高校生には、過酸化水素は、強い酸化剤に対しては還元剤として働くことを確認する実験を加えている。

【5. 電極上での還元によるプルシアンブルーの析出の観察】

4.までの試薬による反応では、電子のやり取りは直接目にはできなかったが、5.では乾電池からの電子による変化を観察する。ワークシート中の回路図に示すように接続し導電性ガラス電極に乾電池の負極側をなぎ、[3+/3+]の褐色溶液を還元することで、電極上にプルシアンブルーが析出する。電子が入ってくる側の電極上で[3+/3+]が[2+/3+]に還元されることを実感する実験である。回路中に抵抗を入れたのは、電気分解の部分にかかる電圧を下げるためである。導電性ガラス電極の非導電面側の上部にビニールテープを貼っているのは、導電膜の蒸着が裏面まで回り込んでいる電極があり、陽極の炭素電極とショートしてしまうことを防ぐための絶縁処理である。また、2枚の析出時間に違いがあるのは、6の実験で[2+/2+]および[3+/3+]への変化の観察において、[2+/3+]の青色が残らない条件を経験的に決めたためである。析出後の電極は乾かしてしまうとプルシアンブルーが剥がれてしまうため、使用するときまで塩化カリウム溶液に浸しておく。

【6. プルシアンブルー電極の電子の授受による酸化還元を観察】

乾電池をイメージさせるために、二枚の[2+/3+]析出電極間には電解質溶液代わりに、塩化カリウム水溶液で寒天を溶かし濾紙に染みこませたものを挟み、アルル板で固定した。濾紙は色の変化をはっきり見るための白色背景板である。

プルシアンブルーを形成していない鉄イオンが残っていると、実験6, 7で電解質溶液中で電子が移動してしまうことになるため、挟む前に塩化カリウム溶液でゆすぐことが大事である。寒天濾紙を挟むときの温度や密着具合が、6, 7の実験の色の変化に影響を与えるため、寒天付き濾紙を挟む操作は、スタッフが行っている。この点が、一度に実験を行う人数の上限を決めている。2枚の電極に乾電池をつなぐ際には、抵抗を回路に入れる必要は無く、過電圧も含めて1.5Vの電圧は両極の反応を進めるために適当である。電池をつなぎ、負極側を[2+/2+]へ、陽極側を[3+/3+]へと変化させ、その後両極を短絡すると両極がすぐに青色に戻る実験より、酸化と還元はペアになって同時に起こることが実感できる。電池の極性を反転させてしまうと、色の変化がうまくいかなくなるため、電極のシールの色と乾電池の極を対応させ、反対につながらないようにしている。

【7. プルシアンブルー電極の酸化状態と還元状態の組み合わせの電池としての性質の確認】

実験6では両極を短絡したが、実験7は電子メロディをならすことで、酸化還元状態の組み合わせが電池として働くことを認識する実験である。電池の残量が色の戻り具合でわかること、乾電池をつないで[2+/2+]および[3+/3+]へ変化させることは、蓄電池の充電に相当することに気がつくことがポイントである。この部分の考察は、しっかりと考えてほしいため、自由記述のみとした。

【レポート】

図2に示すレポート用紙を配布した。ワークシートにおいて穴埋めして考察した内容を踏まえて、観察結果と考察を自由記述とした。

3. ワークシートを用いた実験の実施

本実験教材は、千葉大学「未来の科学者養成講座」のステップアップコース受講生向けに平成21年度から22年度にかけて5日間で6回、また、千葉大学教育学部「サイエンススタジオchiba」受講生向けに23年度に1回実施している。

【実施場所】

千葉大学西千葉キャンパス、千葉大学柏の葉キャンパス、千葉県立中央博物館、千葉市立科学館

【受講生】

公募した高校生および中学生 合計54名

内訳 中学1年生 5名、中学2年生 8名、中学3年生 1名、高校1年生 21名、高校2年生 18名、高校3年生 2名

高校1年生は化学の履修が2年次からの者や、化学I履修中ではあるが、酸化還元の単元まで達していない段階で講座に参加している受講生もいた。

中学生は、イオンについての知識を持っているものと、いないものがいた。

【実施形態】

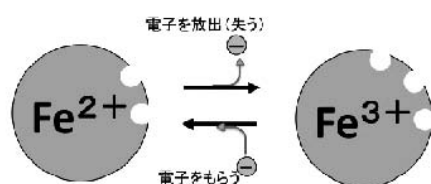
一人一人に実験セットを配り、受講生は、当日初めて手にしたワークシートに沿って、上記実験を各自のペースで行った。一回の受講生は10名以内になるように調整した。

本実験開始前に、プルシアンブルーについて、また、中学生、および高校生の酸化還元単元の未履修者のために、原子・イオン、および、酸化還元についてスクリーン上で簡単に説明した。例として、鉄イオンの価数と電子のやり取りについての説明を図1に示す。

実験については概要と、ワークシート上の操作で必要な部分だけかいつまんで説明した。特に説明したのは以下の3点である。定性実験であるため液量の多少のずれは無視してかまわないこと、ガラス電極の表面には手を触れないようにすること、および、寒天濾紙を挟む部分はスタッフが行うことである。

実験中には、上記【ワークシートにおける実験の意図と解説】部分で口頭で説明したと書いた点を、適宜説明している。

鉄(Fe)のイオン 電荷が2+と3+のものがある



2+のイオンが電子(電荷-1)を失って3+のイオンになる

逆向きも起きる

3+のイオンが電子をもらって2+のイオンになる

図1 鉄イオンの説明の図

4. 実験ワークシートの効果

提出されたレポート(図2に2例示す)の回答およびその感想から、本ワークシートを用いた実験の実施効果について考察する。

寄せられた感想の中で、約三割の受講者が、取りかかる前は説明を聞いても何をするか分からなかったとの感想を寄せたが、実際にワークシートに沿って進めてみると、色の変化が楽しく理解できたと記している。本実験教材の特色は、1. 高校化学の鉄イオンの性質における呈色実験、2. 酸化剤・還元剤による試験管内での反応、3. 電気的還元によるプルシアンブルーの析出反応、4. プルシアンブルーで修飾した2枚の透明ガラス電極を用いてミニ蓄電池を作ることの4点を一連の実験として組み合わせたことにある。よって、行う実験や、その考察が複雑になり、ワークシートも本稿末に示すように実験と考察の部分だけで7ページにわたる。中学生および高校生の化学未履修者は、イオンについて当日簡単な説明を受けただけの知識で進めるため、用語も含めて開始前のハードルはかなり高いと思われる。ワークシートは多少教え込みに近い部分もあるが、未履修であっても、試験管内反応と、乾電池を使った電流(電子)が流れている反応が同じであるという認識については得ることができていた。

レポートの記述は、中学生でも、図2の上図に示すように、鉄イオンの価数の組み合わせまで考えている受講者もいた。高校2年生以上になると、図2下図のように、イオンの価数変化を含め、整理した考察を行っていたものが多くみられた。きちっと考察している生徒からは、一人でじっくり考えられたことがよかったとの感想もあった。

本実験の特徴の一つである色の変化については、意外性があり、瞬時に起こることから、化学への興味をかき立てられたとの感想も多くみられた。色弱の受講者が1名含まれていたが、はっきりした色の変化のため問題な

く実験を楽しむことができた、とレポートに書いていた。色の変化を伴う化学実験では、色を認識できない生徒に気を遣うところであるが、プルシアンブルーの吸光係数は、その酸化および還元状態に対して著しく大きいため、色調の変化ではなく色の濃さの大きな変化としてとらえることができる。

問題点としては、今回は、ワークシートを使いながらも、【ワークシートにおける実験の意図と解説】で上述した内容を口頭で説明している部分がある。実験する人数が多い場合、実験途中に口頭で説明する部分がなくても、問題なく実験を進め、レポートを記述できるかどうかの確認は未だ行っていない。この点についてはさらなる検討が必要と考えられる。

5. おわりに

今回は、理科の好きな生徒に対して、一人一人が1日で実験を行う形で、各回10名以内という少人数で行った結果の報告をした。準備などが大変な面はあるが、本稿末のワークシートを、是非高校の授業においても活用してほしいと考えている。本実験を高校で行う場合には、酸化還元を学習したあと、「酸化還元」、「電気分解」、「電池」のまとめの実験として活用すると効果があると考えられる。高校の一般のクラス行うには、4時間の実験を、試験管内の反応の部分までと、後半の乾電池を用いた実験の2回に分けるなどの必要があるかもしれない。事前の試薬の準備については、硫酸鉄以外の試薬についてはまとめて作った溶液を各班に配布する形で準備にかかる時間を減らすことができる。

謝 辞

本教材を作成し実施するに当たり、未来の科学者養成講座にて、新しい実験教材を受講生に行いたいということが原動力になった。千葉大学教育学部にて未来の科学者養成講座を主催された養護教諭養成課程の野村純先生、理科教育講座の東崎健一先生には、このような機会を与えていただき御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 文部科学省、「中学校学習指導要領解説 理科編」, 平成20年9月
- 2) 林英子, 平成22年度東レ理科教育賞受賞作品集, pp. 27-30 (2011). 東レ理科教育賞受賞作一覧 http://www.toray.co.jp/tsf/rika/pdf/rik_423.pdfよりダウンロード可能
- 3) 板谷謹悟, 内田勇, 外島忍, 化学, 37, 601 (1982)

学生用ワークシート

色の変化で、酸化還元を見る。

青色顔料として知られているプルシアンブルーは混合原子価錯体とよばれ一つの化合物中に、2 価の鉄イオンと 3 価の鉄イオンの両方が含まれています。その色はイオンの価数の組み合わせの違いで大きく変化します。この実験では、試薬や、電池を使ってイオンの価数を変化させ、酸化状態と還元状態の変化を色として確認します。(※酸化・還元については参考を参照)

具体的には、

①試薬を混合して、プルシアンブルーとその鉄の酸化数が違った組み合わせを作り、色を確認します。

②身近な還元剤や酸化剤を用いて、試薬による酸化還元反応色の変化を観察し、①の結果と比較します。

③乾電池を使って、プルシアンブルーを茶褐色の溶液から電気的に還元することでガラス電極上に析出させます。

④二枚のガラス電極上のプルシアンブルーに乾電池をつなぐことにより、プルシアンブルーの酸化状態と還元状態を作ります。また酸化と還元は同時に起こることを確認します。色の変化が、②で観察した試薬による反応と同じであることを観察します。

④最後に、酸化状態と還元状態の組み合わせが、電池となることを電子メロディを鳴らして確認します。

器具

試験管、メスシリンダー、駒込ビベット、プラスチック瓶、ITO 導電性ガラス電極 2 枚、炭素電極(炭素棒)、ミノムシクリップ付き電線、デジタルマルチメーター、電池(電池ボックス入り)、ろ紙、電極固定用アクリル板、電子メロディー

※ガラス電極の縁で、手を切る可能性がありますので注意して下さい。ガラス電極を手を持った状態で動かさなければ、切れることはありません。

試薬

塩化鉄(III) 六水和物 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.16 g、 硫酸鉄(II) 七水和物 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.06 g、フェリシアン化カリウム $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 0.2 g、フェロシアン化カリウム三水和物 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0.08 g、希塩酸 (0.01 mol/L)、1 mol/L 塩化カリウム水溶液 (pH 4)、ビタミンC、亜硫酸ナトリウム、過酸化水素水、3%寒天含有 1 mol/L 塩化カリウム水溶液 (pH 4)

実験

1. 4 種類の鉄の化合物を薄い塩酸に溶かして、濃度 20 mmol/L の溶液を作る。溶かす前に、それぞれの結晶の色を、表 1 に記入し、その後、メスシリンダーを用いて、希塩酸を①と③ (大きな瓶) には 30 mL、②と④ (小さな瓶) には 10 mL 加える。蓋をして、円を描くように振って溶かす。上下には振らないように。

① 塩化鉄(III) 六水和物 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (鉄イオンは Fe^{3+})

② 硫酸鉄(II) 七水和物 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (鉄イオンは Fe^{2+})

③ ヘキサシアノ鉄(III) 酸カリウム $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (鉄イオンは Fe^{3+})

④ ヘキサシアノ鉄(II) 酸カリウム三水和物 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (鉄イオンは Fe^{2+})

結果

表 1 結晶の色と溶液の色の観察

	①塩化鉄(III) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fe^{3+})	②硫酸鉄(II) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Fe^{2+})	③ヘキサシアノ鉄(III) 酸カリウム $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (Fe^{3+})	④ヘキサシアノ鉄(II) 酸カリウム $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Fe^{2+})
結晶の色				
溶液の色				

2. プルシアンブルーの析出の確認

表 2 の組み合わせで、2 種類の溶液を混合して、色の観察をする。

2 本の試験管に①塩化鉄(III) FeCl_3 溶液(Fe^{3+})を約 2 mL (下から 1.5 cm 程度) ずつ入れる。(多少、多くても少なくとも構わない)

1 本には、③フェリシアン化カリウム $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液(Fe^{3+})を加え色の変化を見る(溶液⑤ (=①+③)、鉄イオンの価数の組み合わせだけで表すと [3+/ 3+])。

もう 1 本には、④フェロシアン化カリウム $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液(Fe^{2+})を加え色の変化を見る(溶液⑥ (=①+④)、鉄イオンの価数の組み合わせ [2+/ 3+])。

別の二本の試験管に②硫酸鉄(II) FeSO_4 溶液(Fe^{2+})を約 2 mL (下から 1.5 cm 程度) ずつ取る。

1 本には、③フェリシアン化カリウム $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液(Fe^{3+})を加え色の変化を見る(溶液⑦ (=②+③)、鉄イオンの価数の組み合わせだけで表すと [2+/ 3+])。

もう 1 本には、④フェロシアン化カリウム $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液(Fe^{2+})を加え色の変化を見る(溶液⑧ (=②+④)、鉄イオンの価数の組み合わせ [2+/ 2+])。

表 2 鉄イオン(①、②)と鉄シアノ錯体(③、④)の混合生成物の状態と色 [3+/ 3+] などは鉄イオン電荷の組み合わせを表す。

	③ (Fe^{3+}) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 水溶液	④ (Fe^{2+}) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 水溶液
① (Fe^{3+}) FeCl_3 水溶液	⑤ [3+/ 3+] (①+③)	⑥ [2+/ 3+] (①+④)
② (Fe^{2+}) FeSO_4 水溶液	⑦ [2+/ 3+] (②+③)	⑧ [2+/ 2+] (②+④)

⑥と、⑦で生じた濃紺の物質が、プルシアンブルーです。青色インクや、色鉛筆にも使われています。プルシアンブルーは、2 価の鉄イオンと 3 価の鉄イオンがシアノ基 (CN) を挟んで一つおきに並んだ構造をしています(※参考を参照)。[3+/2+] と [2+/3+] の化合物は、昔は違う化合物と考えられていましたが、現在では同じ物質であることが分かっています。そのため、この講座では両者を区別せず [2+/3+] で表しています。

⑥で生成する [2+/2+] の物質は、本来は白色沈殿(プルシアンホワイト)ですが、プルシアンブルーの紺色の発色が強いため、僅かでも 3+が混じっていると [2+/3+] の生成でかなり青みがかった色を示します。②の 2+の鉄イオンの一部が、空気中の酸素により酸化されて 3+になっていることが原因です。

3. 試薬による還元を観察する。

[3+/3+] → [2+/3+] → [2+/2+] の変化

溶液⑤の試験管に、ビタミン C (還元剤:酸化防止剤として食品に使用されている)(※参考を参照)を数粒加え、ビタミン C の粒が通過した部分の色の变化を見る。次に、葉包紙のビタミン C 全部を加え良く振る。

結果 色の変化の観察

溶液⑤ [3+/3+] は、2. で観察した色の变化から考えて、どのような変化をしたと考えられるか。

() 色の [3+/3+] から、() 色の [+ / +] に変化したと考えられる。ビタミン C は溶液⑤を() したと考えられる。

さらに溶液⑤の試験管に、亜硫酸ナトリウム (還元剤:酸化防止剤として食品に使用されている)を加え振ってしばらく静置する。しばらく放置して観察したものを、良く振って、色を観察し、また放置しておく。

結果 色の変化の観察

亜硫酸ナトリウムを入れて放置したときの色

試験管を振ったときの色

再び放置したときの色

亜硫酸ナトリウムを入れて放置すると () 色の [+ / +] から () 色の [+ / +] への変化した。振ると色が () 色になるのは、空気中の酸素により () されたためと考えられる。

4. 試薬による酸化を観察する。 [2+/2+] → [2+/3+] の変化

3. で観察した試験管の溶液 (溶液⑤と同じ溶液) を別の試験管に半分移す。これに、過酸化水素水(オキシドール)を駒込ビベットを用いて加える。

結果 色の変化の観察

() 色の [+ / +] から () 色の [+ / +] への変化した。過酸化水素は、溶液⑤を () したと考えられる。

高校生向け補足実験 過酸化水素の還元剤としての性質を確かめる。過酸化水素は相手によっては還元剤になる性質があります。溶液⑤を新たに作り、過酸化水素水を加えて確認してみましょう。

5. 電極上での還元によるプルシアンブルーの析出の観察

[3+/3+] の組み合わせの溶液から、導電性ガラス電極上にプルシアンブルーを析出させる。2 枚の電極の 1 枚(赤シール)は 2 分間、もう一枚(黒シール)は 3 分間の析出時間をとる。

・プラスチック瓶に溶液①を 5 mL と溶液③ 5 mL を入れる。今回は、瓶に線が書いてあるのでそのラインまで入れると 5 mL となります。多少多くても少なくとも構いません。(溶液⑤と同じ溶液)

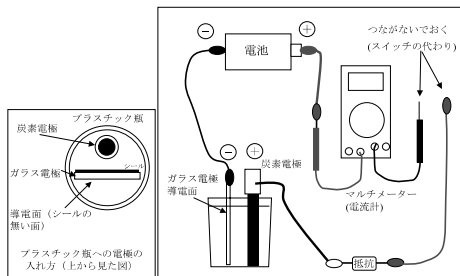
・プラスチック瓶が倒れないように、ガムテープで 2 か所、机の上に留める。

・プラスチック瓶の溶液に、赤いシールの付いた導電性ガラス電極 を入れる。炭素電極を導電性ガラス電極の導電面でない側 (電極のシールの貼ってある側) になる

プルシアンブルーを用いた酸化還元実験教材の開発と、高校生、中学生への実践と効果

ように溶液中に入れる。(下図参照)

- プラスチック瓶中の電極、電池、電流計(デジタルマルチメーターの mA レンジ)、抵抗を、ミノムシクリップ付き電線を使って接続し、下図のような回路を組み立てる。導電性ガラス電極は電池のマイナス側になるようにする。この時、1カ所をスイッチ代わりにつながないでおく。



- つないでいなかった部分をつないで(スイッチオン)2分間、電極にプルシアンブルーを析出させる。この時、電流が流れていることと、ガラス電極の色の変化を確認する。2分間たったら、回路の1カ所をはずして(スイッチオフ)から、ガラス電極を取り外し、塩化カリウム水溶液の入ったプラスチック瓶に入れておく。プルシアンブルーの析出した電極は乾かさないうようにする。

- 黒いシールのついた電極も、同じようにして3分間析出させ、塩化カリウム溶液中に、プルシアンブルーの析出している面(シール無し面)が同士が外側になるように入れておく。(析出したプルシアンブルーが傷つかないようにする。)

結果 色の变化の観察

プラスチック瓶中の溶液は鉄イオンが [+ / +] の組み合わせ溶液である。電池のマイナス側のつないだガラス電極には、電子が流れてきて、電極上で片方の鉄イオンが () され、[+ / +] の組み合わせのプルシアンブルーとなり析出した。

5

6. プルシアンブルー電極の電子の授受による酸化還元を観察

プルシアンブルーを析出させた2枚のガラス電極を、きれいな塩化カリウム溶液で一度ゆすいでから、プルシアンブルーの付いている面を内側にして、寒天(塩化カリウム溶液)付けたる紙を間に挟む。空気が入らないように、注意する。ガラス電極を均一に押すようにして、ろ紙(寒天)と電極を密着させる。はみ出た寒天は拭きとり、アクリルホルダーに挟み。ネジを対角線の順番で均一に締める。



電池の側を黒いシールの電極に、+側を赤いシールの電極に接続し、色の变化を観察する。10~15秒ほどして色が変化したら、電池をはずし、別のミノムシクリップ付き電線を用いて二枚の電極を結び、色の变化を見る。この操作を3回くらい繰り返す。

結果 色の变化の観察

電池の側をつないだ(黒シール)電極の色の变化

電池の+側をつないだ(赤シール)電極の色の变化

電池をはずしてミノムシクリップ付き導線で両方の電極をつないだときの色の变化

電池の側をつないだ黒シールのガラス電極では、() 色の [+ / +] の組み合わせとなった(電子により、電極上でプルシアンブルーが () された)。電池の+側をつないだ赤シールのガラス電極では、() 色の [+ / +] の組み合わせとなった(電子が出ていき、電極上でプルシアンブルーが () された)。

電池をはずして、両方の電極を電線で結ぶと、どちらの電極も () 色のプルシアンブルーとなった。これは、黒いシールの側の電極の [+ / +] の組み合わせから、電子が、赤いシールの+側電極の [+ / +] の組み合わせ側に移動し、両方とも [+ / +] のプルシアンブルーとなった。両方の電極で起きる酸化反応と還元反応は、同時に起こる。酸化されたものから出た電子が、還元されるものに受け入れられる。反応は相手があつて進むものである。

6

7. プルシアンブルー電極の酸化状態と還元状態の組み合わせの電池としての性質の確認

6. で行ったように、電池の側を黒いシール側ガラス電極に、+側を赤いシール側ガラス電極につないで、電極の色を変化させる(この操作は電池の充電に相当する)。両面の色を観察する。

ミノムシクリップ付き電線を使って、電子メロディの黒い線を黒いシール側のガラス電極に、電子メロディの赤い線を赤いシールのガラス電極に接続し、メロディが鳴るかどうが確認する。同時に、メロディが鳴っている最中の電極の色の变化を観察する。

観察結果

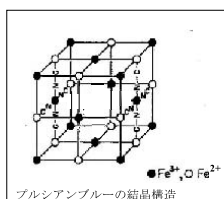
参考

酸化と還元について

中学校までは、酸化とは酸素と結びつく反応、還元はその逆の反応として教わります。高校になると、酸化と還元についてはより広い解釈である、電子の授受(酸化数の増減)で説明されるようになります。酸化数が増加する場合を酸化されたと言い、酸化数が減少する場合を還元されたと言います。今回の実験では、鉄イオンの価数の増減が酸化数の増減に相当します。

プルシアンブルーの結晶構造

プルシアンブルーは、2価の鉄イオン(Fe^{2+})と3価の鉄イオン(Fe^{3+})がシアノ基(CN)を挟んで一つおきに並んだ構造をしています。プルシアンブルーの濃青色は、 Fe^{2+} 上の電子がシアノ基を伝わってに Fe^{3+} に移動するときに、赤い光を吸収するために見える色です。



7

ITO 導電性ガラス電極

ガラス表面に酸化インジウムと酸化スズを蒸着した透明電極です。Indium(インジウム) Tin(スズ) Oxide(酸化物)の頭文字をとって ITO 電極と呼ばれます。液晶を使っている電化製品(携帯電話、腕時計など)に使用されています。液晶テレビ、パソコンなどではガラスではなく、プラスチックに蒸着されたものが、最近では使われています。

ビタミン C (アスコルビン酸)

(酸化防止剤 (=還元剤))

ビタミン C はレモンなどの身近な食品にも含まれていますが、自らは酸化されて、相手を還元する性質があります。こういう物質を還元剤と言います。ビタミン C はペットボトルの飲み物などにも酸化防止剤(自らが酸化されることによって、他の物質の酸化を防ぐ物質)として添加されています。食品の成分表示のラベルを確認してみてください。

亜硫酸ナトリウム(酸化防止剤 (=還元剤))

亜硫酸塩は、ワインなどの酸化防止剤として使われています。

過酸化水素水

相手によって酸化剤になったり還元剤になったりする。

反応式は高校の化学の教科書を参照。

[2+/2+]の白色沈殿に対しては、過酸化水素は酸化剤として働き、酸化力の強い [3+/3+] の褐色透明水溶液については、過酸化水素は還元剤として働きます。(酸化力: 他の物質から電子を奪い自らが還元される性質)

プルシアンブルー [2+/3+] を酸化して [3+/3+] にする試薬は、見つかりません。(試薬では進めることのできない反応を電気力で進めるのが、電気分解です。)

8