

## 高校生を化学にひきつける実験の研究

—身近な鉱石の組成分析実験を通して—

伊勢國男\* 武井隆明\* 村上 祐\*

(1991年11月9日受理)

Kunio ISE, Takaaki TAKEI, and Tasuku MURAKAMI

An Attractive Chemical Experiment for High school Students  
Through Compositional Analyses of Some Familiar Ores

### はじめに

われわれの日常生活において、身の回りにあるもの、たとえば衣服、住居、食品、薬、いろいろな台所用品および家庭電気製品、あるいは書籍や筆記用具、さらにはわれわれの身体を構成しているものなど、すべて化学物質でできているといっても過言ではない。これらの化学物質の構造や性質、あるいは製造法などを説明するのが「化学」である。したがって、日常生活と切っても切れない関係にある化学はわれわれにとって非常に身近な学問とすることができるであろう。

しかし、最近高校生のあいだではこの化学が敬遠されがちになっているという。その原因のひとつは、受験戦争の激化により、本来「実験および観察」から始まるべき化学教育が単に暗記物としてしかとらえられていないことにある。化学の教育は、実験で示される手品のような奇妙な現象や美しい変化を多角的に観察させ、その規則性あるいは規則から外れる理由を考えさせることに、その原点を置かなければならない。このことをきちんと踏まえた化学教育を行おうとかなりの時間を要するが、昨今の受験事情はこれを許さない状況になっている。また、化学が敬遠される別の原因としては、種々の化学物質による環境汚染があげられるであろう。これが社会的に大きくとりあげられめために、化学物

質とは恐ろしいもの、それを扱う化学は厭な学問あるいは悪玉という印象が流布するのは避けられない。このような一面的で誤った情報のうえに“暗記物の化学”では、高校生に化学に興味を持てといっても無理であろう。

このような化学教育にとって不利な状況のなかで、化学に対する誤った印象を払拭し、化学は“身近な”そして“おもしろい”学問であることを認識させるための教育活動が求められている。<sup>1-3)</sup> 化学を再認識させるための啓蒙事業のひとつとして、日本化学会では1981年以来、中学生、高校生および化学を専門としない一般社会人向けに「化学への招待」の開催を奨励してきた。岩手県においても、岩手大学を会場に毎年1回開催してきている。今年、著者等が中心になって、身近にある鉱石をとりあげ、その成分を分析する実験を通して化学に親しみをもってもらうことを目的として、「鉱石の主成分を調べてみよう」というテーマで「化学への招待—高校生のための化学実験—」を実施した。

本研究は、高校生に対する今後の啓蒙活動のために、今回の実験および指導体験から「生きた教訓」を得ることを目的として、実験終了後に記入させたアンケートに基づいて高校生の理解度や問題意識などを調査・解析したものである。

## 1. 実験とアンケート

### 1-1. 実験課題と目的

実験のテーマを設定するにあたってまず考慮する必要があるのは、参加者が1~3年にわたっており、化学および化学実験の習熟度がかなり違っているということである。このような高校生の興味を引き、内容的にも共通してほぼ理解されるものと考え、次のふたつの実験を実施した。

実験1 鉄鉱石中の第一と第二鉄の同時定量（吸光光度法）

実験2 アラレ石中のカルシウムの定量（キレート滴定）

この実験で使用する鉄鉱石および石灰石は、製鉄の原料としてよく知られている。さらに分析試料とするためのこれら岩石の溶液化は、実験2は当然のこととして実験1の場合でも酸によって比較的容易に行うことができる。したがって、実験を行う者が自ら身近な試料を秤取し、その試料を溶かし、成分の分析を行うという一連の流れを体験することができ、そのなかでいろいろな現象を観察することによって実験者の物質観を豊かにすることができるテーマと考えている。なお、実験1は著者の一人（伊勢）の最近の研究<sup>4)</sup>を基礎として、高校生用にアレンジしたものである。

これらの実験を通じて、

(1) 鉱物や岩石を溶かして溶液にするには、どのような方法があるか

(2) 鉄鉱石中には第一鉄と第二鉄がどのような割合で含まれているか

(3) 石灰石にはカルシウムがどのくらい含まれているか

を知ることを直接の目的としている。そして、実験を進めていく中で、化学のおもしろさ・魅力というものを見いだしてもらうこと、および危険な薬品でも取り扱い方さえきちんとすれば怖いものではないということを知ってもらうことがねらいである。準備した鉱石は、鉄鉱石として磁鉄鋼 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )、黄鉄鋼 ( $\text{FeS}_2$ )、および赤鉄鋼 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )、石灰石としてアラレ石 ( $\text{CaCO}_3$ ) と方解石 ( $\text{CaCO}_3$ ) である。

これらの詳細な実験内容および実験操作法については、最後に添付した参考資料(当日配布した実験説明書)を参照していただきたい。

### 1-2. 実験要領

はじめに、地学の先生による講演「鉄鉱石や石灰石はどのようにしてできたのだろうか?」があり、これらの岩石の地球化学的な成因を知った上で成分分析の実験に入った。

実験にとりかかる前に、高校生全員に1時間ほどそれぞれの課題について説明し、今回の実験で「何を、どのように明らかにするのか」ということを理解させた。実験は2人1組で行い、3~4組ごとの班には指導教官および補助員(学部学生)がそれぞれ1名ずつついて、具体的な操作の指導や内容の解説があたった。

鉄鉱石を溶解するのにすこし時間がかかるので、時間節約のため、昼休み前に試料を秤量し、溶解試薬を加えて、昼休み(1時間)の間で完全に溶解するようにした。実際に実験操作を行った時間は、昼休みを除いて約3時間であった。

実験終了後、まとめのために若干の説明を加え、それぞれの含量を計算させるとともにアンケートに記入させた。

### 1-3. 参加者およびアンケート

参加者は岩手県内の9高校から引率教員を含め約40名であり、そのうち実際に実験をしたのは37名(教員2名含む)であった。高校生の内訳は、1年生9名、2年生10名、3年生16名で、男女別では、男25名、女10名であった。アンケートの提出者は31名(教員1名を含む)で、回収率は高校生だけでは86%になった。ただし、アンケートの各項目ごとにとみると、選択肢のあるものの記入率はほぼ100%であったが、問題点の指摘や感想など自分で語句・文章を記入する必要がある項目で記入率の低いものが多かった。これはアンケート記入のための時間を十分とれなかったことによると思われる。

## 2. アンケートの結果

## 2-1. 実験内容の理解度

## (1) 実験1の内容が理解できたか(選択)

	全体	1年	2年	3年
よく理解できた	6名	0	2	4
まあまあ理解できた	16名	4	5	7
あまり理解できなかった	7名	2	3	2

## (2) どんな点が難しかったか(記入)

「操作の仕方はわかったが、 $\text{NH}_4\text{VO}_3$ や $\text{H}_2\text{SO}_4$ などはどんな反応なのかよくわからなかった」(3年女)

「どうしてそうなるのかという原理が理解できなかった」(1年女)

「なぜそのような操作をするのか操作と理論が結びつかない」(2年男)

「薬品名とその薬品を使用する理由」(1年男)

「それぞれの薬品の働きがわからなかった」(3年男、1年男、教員)

「いろいろな薬品をつぎつぎに入れていったので、途中で訳がわからなくなった」(3年男)

「全体の流れをつかめなかった」(3年男、1年男)

「計算するときの理論がわからなかった」(3年男、2年男)

## (3) 実験2の内容が理解できたか(選択)

	全体	1年	2年	3年
よく理解できた	11名	3	1	7
まあまあ理解できた	15名	2	7	5
あまり理解できなかった	4名	2	1	1

## (4) どんな点が難しかったか(記入)

「どうしてそうなるのかという原理が理解できなかった」(1年女)

「薬品名とその薬品を使用する理由」(1年男)

「計算式のたて方、計算の意味」(3年女、2年男、1年男)

## 2-2. 実験操作について

### (1) 容量器具の取り扱いがうまくできたか(選択)

		全体	1年	2年	3年
ホールピペット	うまくできた	15名	5	3	7
	まあまあ	9名	1	4	4
	うまくできなかった	5名	1	2	2
メスフラスコ	うまくできた	18名	4	7	7
	まあまあ	9名	2	3	4
	うまくできなかった	3名	1	0	2
ビュレット	うまくできた	16名	4	3	9
	まあまあ	14名	3	7	4
	うまくできなかった	0名	0	0	0

### (2) どんな点が難しかったか(記入)

「メスフラスコの標線に合わせること」(1年女、2年女)

「ホールピペットの扱い方」(3年男)

「見たことのない用具をどのように使ってよいかわからなかった」(2年男)

### (3) その他操作について(記入)

「たいへんよくできた」(3年男、3年女、3年女)

「まあまあよくできた」(2年男、1年男、2年男、1年女、2年女)

「特に難しい点はなかった」(3年男)

「教えてもらったので結構うまくできた」(2年男、2年男)

「学校でやったことのあるものもあったのでやりやすかった」(3年男)

「操作の仕方についてよく理解できた」(1年男)

「pH計の意味がよくわからなかった」(1年男)

「何をやっているのかよくわからなかった」(2年男)

「分光光度計の扱い方がうまくいかなかった」(2年男)

## 2-3. 参加して得た成果・感想など

## (1) この実験をすることによって得たものは何か(記入)

「いろいろな器具の使い方を知った」(10名)

「器具の名前を覚えた」(2年女)

「データの処理の仕方、定量の操作がわかった」(教員)

「大学の実験の方法・技術を知った。」(1年男、2年男)

「化学というものが楽しく思えてきた」(3年男)

「実験することの楽しさ」(2年女)

「クラブ活動の水質調査に生かせることができれば良い」(3年男)

「地学の知識も得た」(1年男)

「2人で力を合わせ実験を成功させることのできた満足感」(1年男)

「今まで使用したことのない器具を自分で操作してみることができた。わからないことがたくさんあったが、これから自分がどんなことを勉強していけばいいか、どれだけ勉強しなければならないかわかった」(1年女)

「実験器具の操作の仕方を改めて復習することができて、忘れかけていたことを思い出すことができた」(3年女)

## (2) 感想など

「楽しい1日だった。とても良かった」(2年男)

「少し難しかったが、これからの課題が見えた」(2年男)

「はじめは手間取ったが、進むにつれ楽しく実験できた。初めて見る器具(分光計など)がありとても興味深かった。もっと詳しく知りたいと思った」(3年男)

「2年なので、わからない用語が多かった。たいへん難しかった」(2年男)

「化学のことがよくわかり、実験がおもしろかった」(1年男)

「長い時間をかけて今までやったこともない実験をしたけれど、今まで以上に化学が身近に感じた。すごく楽しくて、来て良かった」(2年女)

「ふだんできないような実験ができて良かった」(3年男)

「とても楽しかった。来て本当に良かった」(2年女)

「おもしろかったし、ためになった」(3年男)

「もっともっと勉強して次にもまた参加したい。その時はただ“おもしろいな”と思うだけでなく、具体的な疑問を持てるようになっていたい」(1年女)

「とても勉強になった。疲れたが本当に楽しかった。少し難しかったけれど、まよめの説明では理解できた」(3年女)

「親切に指導してくれたので、実験に専念できた」(2年男)

「自分の化学についての知識がどんどん増えていくように、これからも積極的に参加したい」(3年女)

「学校にはないような器具を使ったり、学校ではやらないような実験だったので参加できてとても良かった。楽しく実験できて、これからもいろいろやっていけたらいいなと思った」(3年女)

「今まで一番時間をかけてやったので、楽しかったし満足した。少し難しかったけれど理解できた」(3年女)

「あまり期待してなかったがすごくたのしかった。来年も参加したい」(2年女)

「薬品が多すぎて迷ってうろろうしているうちに実験が進んでしまって、最初はついていけなかったが、だんだん慣れてきて楽しむことができた」(2年女)

「ちょっと手間取ったところもあったが、なんとかできた」(1年男)

「実験の操作法で、フローチャートなどがついていれば少しは時間の短縮になるかもしれない」(教員)

### 3. アンケートの解析と考察

#### 3-1. 実験内容の理解について

##### (1) 実験1について

「よく理解できた」・「まあまあ理解できた」を合わせると、おおよそ3/4が理解していることになる。しかも高学年になるにしたがってその比率が高く、高校生の化学および化学実験の習熟度の違いがはっきりと表れている。問題は、この実験内容を「よく理解できた」生徒の比率が低いこと、および「あまり理解できなかった」生徒も1/4いたということであろう。また、今回の「高校生のための化学実験」のような“校外の行事”に参加しようという生徒は、そうではない生徒よりも化学に対して関心・興味をもち、知識も多いと考えられるということを考慮する必要がある。

「難しかった点」として最も多くあげられているのは、「それぞれの薬品の働き・反応がわからなかった」である。この実験で酸化還元剤として重要な役割を果たしているメタバナジン酸アンモニウム( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ )や塩酸ヒドロキシルアミン( $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ )は、高校ではほとんど扱われていないためであろう(「高等学校基本化学物質」<sup>5)</sup>参照)。したがって、ひとつひとつの薬品の役割および反応を逐一説明(記述)しておけば理解しやすかったかもしれない。しかし、この実験は多種類の試薬を加えるなど操作がかなり煩雑であり(このため、「途中で訳がわからなくなった」や「はじめ手間取った」などの感想が多いのであろう)、さらに説明のための記述を増やせばか

えて「わかりにくさ」を増大させる恐れがある。これを解決するひとつの方法は、教員の感想にあるように、実験の操作手順をフローチャートでわかりやすく示しておく、そこで使われる試薬の役割・反応を別に記述しておくことであろう。たとえば、見開きページの左側にフローチャート、それに対応するように右のページに試薬の役割・反応を示すというようにすれば、「自分がいまどの段階の操作をしており、そこで使う試薬は何のためか」ということが一目瞭然となるのではないか。

「原理が理解できない」、「操作と理論が結びつかない」という指摘もあった。鉍石中の第一鉄の定量の原理については、実験書では【参考】の「鉄鉍石中のFe(II)、Fe(III)の分別定量について」(添付資料参照)のところで図入り説明している。しかし、第二鉄の定量の方は、ヒドロキシルアミンの役割・反応を明示していなかったこともあり、やや理解しにくかったきらいがある。実験書中の図を、図1のようにすればより理解しやすいものになろう。また、このようにすれば、第一鉄と第二鉄の含量計算の原理もよりわかりやすかったものと考えられる。

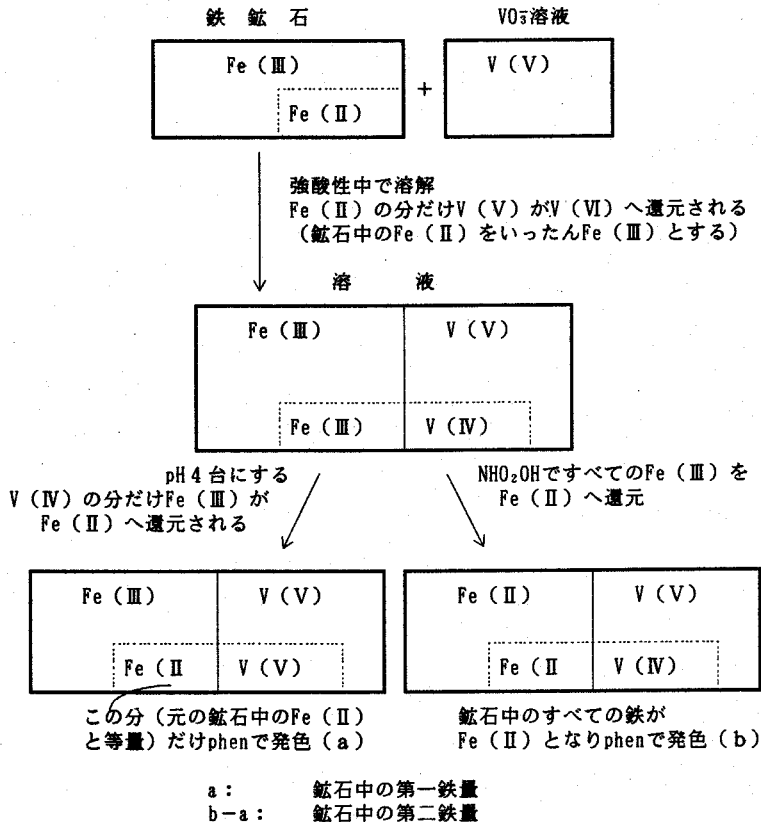


図1 Fe(II)とFe(III)の分別定量の原理



## (2) 実験2について

実験1に比べてかなりよく理解されていることがわかった。これは実験1よりも操作が煩雑でなかったことによるであろう。また、この実験で用いられている手段(指示薬を用いた滴定)と同様な中和滴定を体験していることにもよると考えられる。この実験も、実験1と同様に高学年になるにしたがって理解度が増している。

しかし、「計算式のたて方」・「計算の意味」に疑問を持つものが数名いた。ここではEDTAの滴定値をそのまま代入すれば、鉱石中のCa含量などがただちに計算できるように、式を示しておいたのである(実験書参照)。そこでこのような疑問が出された原因のひとつは、そのなかのいくつかの数値の意味がわからなかったことと考えられる。たとえば、0.401や1.00が何を表しているのかということであろう。これに対しては、実験操作のすぐ下に当量関係を表す反応式を示して、これらの数値はCaの原子量やCaCO<sub>3</sub>の式量がそれぞれ40.1および100であることに由来する、というようなことを明示しておけばよかったと思われる(実験書中には【参考】としてキレート滴定を詳しく解説していたのであるが)。あるいは、高校生の段階ではファクター(f)の意味がとらえにくかったのかもしれない。

## (3) 共通的事柄について

「少し難しかったが、まとめの説明ではほぼ理解できた」と感想にあるように、アンケートの上から今回の実験内容がかなり理解されたように見えるのは、実験終了後まとめの説明をしたからであろう。もし、その説明がなかったら、「あまり理解出来なかった」生徒の割合はずっと増えていたにちがいない。その意味で、最後に“まとめの説明”をする時間をきちんと取ることが重要であると考えられる。

また、実験1および2を通じて言えることであるが、これらの実験の内容を1時間ほどの説明ですべて理解させるのは無理というものである。そこで、今回のような高校生を対象とした実験においては、参加者には事前に実験書を送って、あらかじめ実験内容を勉強してきてもらうことが効果的ではないかと考えられる。

## 3-2. 実験操作について

容量器具の取り扱いについては、おおむねうまくできたようである。学年による差もあまりない。これらの器具の扱いは比較的容易であるのと、中和滴定などで操作を体験しているからであろう。それでも、ピペットやメスフラスコの標線に合わせるのに苦労している生徒が多かった。それが「うまくできなかった」という数値に出ている。また、ピペットを使用するとき、正しくない持ち方(ピペットを握り親指で上部を押さえる)をしている生徒がかなりいた。これでは標線に合わせることは難し

い。高校できちんと指導してほしいと思うが、上述したように受験にあまり関係ない実験技術にまで手が届かないのであろう。

試料の溶解、吸引ろ過、pHメーターによるpH調整その他の実験操作については、指導員がつきっきりで説明したこともあり、難しいこともなかったようである。今回のように指導教官および補助員を多数配置し、操作を身近に指導したり高校生の疑問にすぐに答えられる体制にすることが、高校生に対する実験指導をする場合必要であると思われる。さらに付け加えれば、高校生が気楽に話し会える学部学生を補助員に加えたことも好結果を生んだのではないだろうか。

### 3-3. 参加して得た成果および感想等について

「実験が楽しかった（おもしろかった）」、「来てよかった」という感想が非常に多かったことから推して、高校生はこのような“実験をする機会”を欲している、あるいは必要としているように思われる。特に、「それほど期待していなかったがすごく楽しかった」という感想にあるように、今回の実験は、高校で学んでいる化学の内容からは予想もできないような化学のおもしろい面を見せることができたといえる。次に少し具体的に検討してみる。

「この実験に参加して得たものは何か」という問いに対して、「いろいろな器具の使い方を知った」と答えた生徒が多数を占めた。この場合の器具は、上皿直示天秤、ホットプレート、吸引ろ過装置、pHメーター、分光光度計、マグネチックスターラなど、高校にはほとんどないものを指すのであろう。そして、これらの器具に初めて接し実際に操作してみることによって、さらに化学に対する興味・関心が深くなったという感想も多かった。このことは、生徒たちは新しい機器に興味をもっており、化学技術の発展にともなって開発・使用されるいろいろな化学機器を体験させることが、化学に興味をもってもらうひとつの方策となりうることを示している。

次に、感想欄を含めて「実験することの楽しさ」をあげた生徒が多かった。また、「ふだん化学のどんなところに興味をもっているか」という別項の質問に対しても、「他教科よりも実験が楽しい」と答えたものが10名ほどいた。はじめに述べたように、化学のおもしろさは実験することであり、化学の教育は「実験および観察」から始めなければならないことを如実にしめしていよう。

実験の中身としては「高校ではできないような実験ができて良かった」との感想に示されているように、「高校ではできないようなテーマ」を「高校にはない機器・器具」を使って明らかにしていく実験が、このような啓蒙的な化学実験にふさわしいと思われる。

また、アンケートから高校生の“大学というものに抱く思い”も感じられる。単に「実験できてよかった」だけではなく、「これからどんなことを勉強していけばいいのかわかった」、「これからの課題が見えた」、「初めて見る器具がありとても興味深かった。もっと詳しく知りたい」、「もっと勉強して次回も参加したい。その時はただ“おもしろいなあ”と思うだけではなく、具体的な疑問を持てるようになっていたい」という感想も多かった。今回のような行事が高校生の勉学の意欲をかきたてる契機となったものと思われるし、ひいては彼らの将来・進路にも係わってくるものであるといえる。これらの高校生は、少なくとも大学に進んでもっと勉強したいという気持ちを確認し、しかもそれをより具体的なイメージとしてとらえることができたのではないだろうか。このような高校生の大学に対する思いを知ることができたということも、我々が大学教育ということを変更して考えるときの参考になろう。

最後に、「地学の知識も得た」とあるように、今回の実験が“身近な化学”という内容ではあったが、化学の分野にとどまらず幅広く興味をもってもらえた点も同われる。これは、実験の前に、地学の先生に鉄鉱石の作り方等地球化学的な話題を主として、岩石全般の話もしていただいたことにもよるであろう。

#### おわりに

「高校生のための化学実験」の実施案を作成するについては、実験テーマおよび実施方法に特に重点をおいて計画を練った。その際、かつて吉本が“ナフィールド・物理”の解説のなかで紹介した諺の一部「見たことは覚える (see and remember)、したことは理解する (do and understand)」<sup>6)</sup>とのナフィールドプロジェクトの考え方と方法論の至言が非常に参考になった。

化学実験の楽しさは、実験を終えて予測されたデータが得られ、さらに実験内容が理解されたときに生まれてくる。本文中でも述べておいたが、受講生の実験内容の理解のためには十分努力をしなければならないことである。今回の実験で、内容の理解があまりできなかったという受講生が少なからずいたことは、実験操作の意味も含めて内容の説明不足を物語っているものである。

しかし実験の内容および定量操作が多少専門的であり、高校生には理解しにくいところがあったにもかかわらず、「来てよかった」、「楽しかった」、「実験できてよかった」などの感想が多く、非常に嬉しいことであった。この小論が今後の「高校生のための化学実験」に少しでもお役にたてば幸いである。

## 謝 辞

今回第121回「化学への招待—高校生のための化学実験—」の機会を与えていただいた(社)日本化学会化学普及専門委員会および日本化学会東北支部に感謝する。また、支部幹事として、各高校への連絡や実施要綱の印刷等多くの点でお世話をいただいた岩手大学工学部資源化学化浅部喜幸先生、および実験実施にあたって受講生の指導にあられた先生方に深くお礼申し上げます。なお、実験指導にお手伝いしていただいた教育学部理科化学の3、4年生諸君、およびアンケートに答えていただいた高校生の皆様にも感謝する。

## 文 献

- 1) 特集：高校と大学の化学教育の一貫性を求めて、「化学教育」32巻，3号(1984)。
- 2) 特集：おもしろ化学実験、「化学と教育」39巻，2号(1991)。
- 3) 特集：学習指導要領と化学教育、「化学と教育」39巻，3号(1991)。
- 4) 伊勢國男、岩手大学教育学部研究年報、51巻，31(1991)。
- 5) 高等学校基本化学物質、「化学教育」34巻，6号付録(1986)。
- 6) 吉本市、理科の教育、18巻，517(1969)。

## 参考資料 (当日の実験説明書)

## 鉄鉱石や石灰石などの主成分を調べてみよう

## はじめに

主な鉄鉱石は磁鉄鉱 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、赤鉄鉱 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、褐鉄鉱 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、および菱鉄鉱 $\text{FeCO}_3$ であり、鉄含量が約55%以上のものが製鉄原料として利用される。

皆さんよく知っているとおり、製鉄では、鉄鉱石にコークスと石灰石とを混ぜて溶鉱炉に入れる。熱風を下から吹き込むと、コークスが燃えて生じた一酸化炭素や赤熱したコークスにより、鉄の酸化物が還元されて単体の鉄が得られる。

原料の鉄鉱石中には酸化第一鉄と $\text{FeO}$ と酸化第二鉄 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ が存在するが、両者はその化合物素量が異なるためにこれらを還元するのに必要なコークスの量も異なる。それゆえ鉄鉱石を製鉄する際に、還元剤として用いるコークスの必要量を算出すめたねには、鉄全体の含有ではなく、酸化第一鉄と酸化第二鉄の含量をそれぞれ求めることが必要となる。

製鉄で用いる石灰石は、鉱石に含まれている不純物のケイ砂 $\text{SiO}_2$ などを、ケイ酸カルシウム $\text{CaSiO}_3$  (鉱滓) に変えて除く働きをしている。さらにこのケイ酸カルシウムは溶鉱炉の中で生じて鉄の上に浮かび、空気を遮断することによって鉄の酸化を防止している。

なお、石灰石とは鉱物学的にはアラレ石や方解石および大理石を総称したものをいい、炭酸カルシウム $\text{CaCO}_3$ が主成分である。我が国では全国各地にわたって高純度のものが多量に算出しており、用途は製鉄の原料のほか、セメントを主に、窯業原料として、また化学工業においてはそのまま酸の中和剤として用いられている。

以上のことを踏まえ、今回は次の実験を行ってみよう。

- (1) 鉱物や岩石を溶かして溶液にするには、どのような方法があるか。
- (2) 鉄鉱石中の第一鉄と第二鉄の含量を求めてみよう。
- (3) 石灰石の中に比較的多く含まれているカルシウムを定量しよう。

## 用意してある鉱物

## ◎鉄鉱石

- 1 磁鉄鉱 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )、2 黄鉄鉱 ( $\text{FeS}_2$ )、3 赤鉄鉱 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )

## ◎石灰石

- 1 アラレ石 ( $\text{CaCO}_3$ )、2 方解石 ( $\text{CaCO}_3$ )

## 【実験1】 鉄鉱石中の第一鉄と第二鉄の同時定量（吸光光度法）

## 〔使用する薬品〕

0.1M  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ （メタバナジン酸アンモニウム）、3M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、conc.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、4%  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ （塩酸ヒドロキシルアミン）、0.15% 1,10-フェナントロリン（phenと略記する）、pH 4 酢酸緩衝溶液、0.5M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 、1M  $\text{CH}_3\text{COONa}$

## 〔実験操作〕

## （1）試料の溶解

試料約0.05gを上皿直示天秤で少数第3位まで秤量する。これを100mlのビーカーに移し、0.1M  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ を溶液約5mlと3M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 約10mlをそれぞれの駒込ピペットで加えてよく振り混ぜる。次に $\text{H}_3\text{PO}_4$ 約5mlを加えてドラフト内のホットプレート上で約30分間加熱溶解する。<sup>\*1</sup>この溶液を水で冷却した<sup>\*2</sup>のち蒸留水で約3倍にうすめ、不溶物を吸引ろ過して除く。次にろ紙上の残渣を少量の蒸留水で洗浄した後、ろ液（洗浄液を含む）を100mlのメスフラスコに移して蒸留水で正確に100ml<sup>\*3</sup>とし、この溶液を鉄の試料溶液とする。

## （2）定量操作

このままでは鉄の濃度が高すぎるので希釈する必要がある。鉄の試料溶液から5mlをホールピペットで50mlのメスフラスコに分取し、蒸留水で正確に50mlとする。次に25mlのメスフラスコ3個と100mlのビーカー1個<sup>\*4</sup>を用意する。3個のメスフラスコを①、②、③とし、①は対照液用として、②、③はそれぞれFe(II)とFe(II+III)<sup>\*5</sup>を測定するのに用いる。まず②と③のメスフラスコとビーカーのそれぞれに、薄めた試料溶液（50mlのメスフラスコの溶液）5mlをホールピペットで正確に分取する。つづいて③に $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 溶液を約2ml加えて5分間放置する。次に3個のメスフラスコとビーカーに、phen約2ml、酢酸緩衝溶液約5mlを加え $\text{CH}_3\text{COONa}$ でpHを4台にする。<sup>\*6</sup>さらに $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 約2mlを加え蒸留水で正確に25mlとする。30分後、分光光度計を用いてそれぞれの溶液の波長512nmにおける吸光度を測定して、あらかじめ用意しておいた検量線より鉄の量を求める。（Fe(III)量は③の値から②の値を引いて求める）

## 〔計算〕

鉄鉱石中の $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の含量は、検量線から読み取られたFe(II)、Fe(II+III)のそれぞれの値をa、bとすると次の式で求められる。

$$\text{秤取した鉄鉱石中のFeOmg} = a \times 200 \times 1.29$$

$$\text{秤取した鉄鉱石中のFe}_2\text{O}_3\text{mg} = (b - a) \times 200 \times 1.43$$

200：鉄の発色に用いた5mlは試料溶液全体の1/200である。したがって秤取した試料中の鉄の量は、検量線からの値を200倍する。

1.29：FeO/Fe 具体的には $71.8 \div 55.8$

1.43:  $\text{Fe}_2\text{O}_3/2\text{Fe}$  具体的には $160 \div 112$

これらは鉄鉱石中に存在している第一鉄および第二鉄の、酸化鉄への換算係数である。

- \* 1 ビーカーをときどき振りながら加熱する。
- \* 2 溶液中の硫酸が濃縮されているので、直ちに蒸留水で溶液を薄めることは危険である。プラスチックの桶に水道水を入れ、その中にビーカーを浸し、振りながら冷却する。十分冷えてから約3倍に薄める。
- \* 3 ろ過瓶の溶液をビーカーに移す。さらにろ過瓶を出来るだけ少量の蒸留水で2回洗浄し、この洗液もビーカーに加える。つぎに100mlのメスフラスコにこの溶液を移し、ビーカーも洗浄しながら正確に100mlにする。100mlをオーバーしなすように注意すること。
- \* 4 Fe(II)の含量を求めるために、強酸性中で溶かした溶液をpH4台まで中和しなければならぬ。そのpH調整に必要なアルカリの量を求めるのに使用する。
- \* 5 Fe(II)とFe(III)の含量で一般に全鉄と呼んでいる。
- \* 6 ここではビーカーの溶液を用いて、pH計を使用しながらpHを4台にするのに必要な1M  $\text{CH}_3\text{COONa}$ の体積を求め、この量をそれぞれのメスフラスコに加える。

## 【実験2】 アラレ石中のCaの定量（キレート滴定）

### 〔使用する薬品〕

2 M HCl、8 M KOH、金属指示薬NN（ななと呼ぶ）粉末、0.01MEDTA、(conc.  $\text{HNO}_3$ 、  
3 M  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、6 M  $\text{NH}_4\text{OH}$ )

### 〔実験操作〕

#### (1) 試料の溶解

試料約0.1gを上皿直示天秤で少数第3位まで秤量する。これを100mlのビーカーに移し、2 M HClを加えてホットプレート上で加熱溶解する。鉄が多いときは溶液が黄色を呈するので除鉄した\*1後、100mlのメスフラスコで溶液を正確に100mlとし、この溶液をCaの試料溶液とする。

#### (2) 滴定操作

滴定には100mlのビーカーを3個用意し、それぞれのビーカーに試料溶液10mlをホールピペットで正確に分取する。次にこのビーカーの溶液を蒸留水で約50mlに薄め、pH計を使用してその溶液のpHを、8M KOHで13\*2とする。つづいて金属指示薬のNN粉末をガラスさじで少量加え、マグネチックスターラーで溶液を攪拌しながら、ビュレットを用いて1/100

M EDTA溶液で滴定する。終点は赤から青<sup>\*3</sup>に変色したところである。

【計算】

秤取した試料中のCa量 $\text{mg} = V \times f \times 0.401 \times 10$

秤取した試料中のCaCO<sub>3</sub>量 $\text{mg} = V \times f \times 1.00 \times 10$

V: EDTA の使用量

f: 1/100M EDTAのfactor

0.401: 1/100M EDTA溶液 1 ml当たりのCa $\text{mg}$ 数

1.00: 1/100M EDTA溶液 1 ml当たりのCaCO<sub>3</sub> $\text{mg}$ 数

10: 滴定には試料溶液の10分の1を使用しているの10倍する。

\* 1 試料溶液が黄色にならないときは、除鉄の必要はありません。

除鉄の操作: conc. HNO<sub>3</sub> 0.5mlを加えて1分間煮沸する。つぎに3 M NH<sub>4</sub>Clを2 ml加え6 M NH<sub>4</sub>OHで塩基性として生じた沈殿をろ過する。沈殿の洗浄液もろ液に合わせ正確に100mlにする。

\* 2 ビーカーの溶液一つを使用して、pHを13にするのに必要な8 M KOHの体積を求め、ほかのビーカーの溶液に同じ量を駒込ピペットで加える。

\* 3 終点では鮮明な青である。不明な場合にはEDTA 溶液を1滴過剰に加えて、赤みを帯ていないことを確かめる方がよい。

【参考】(抜粋)

◎鉄鉱石中のFe(II)、Fe(III)の分別定量について

鉄鉱石中の第一鉄は、酸化第一鉄として単独では存在せず磁鉄鉱 $\text{Fe}_2\text{O}_4 = \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 、菱鉄鉱 $\text{FeCO}_3 = \text{FeO} \cdot \text{CO}_2$ 、チタン鉄鉱(砂鉄) $\text{FeTiO}_3 = \text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ 、藍鉄鉱 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 = 3\text{FeO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 、ケイ酸鉄 $\text{FeSiO}_3 = \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ などの成分として存在している。イオウ化合物としては黄鉄鉱 $\text{FeS}_2$ と白鉄鉱 $\text{FeS}_2$ がある。

鉄の高感度吸光光度定量法は広く研究され、多数の報告があるが、その多くは鉄の原子価を2価あるいは3価に統一した後、全鉄として定量する方法である。また第一鉄イオンは空气中において不安定なために、鉄鉱石の第一鉄の定量について従来は、試料を分解して溶液化する際に起こる鉄(II)の酸化を防ぐために、CO<sub>2</sub>中で鉄試料を処理する複雑な方法をとってきた。

今回の方法は、鉄とバナジウムの酸化還元反応(i)を利用してまず固体試料の溶解時に、試料中に存在する第一鉄をいったん第二鉄として保存する(ii)。次に試料溶解後、溶液のpHを4台にすることによって定量的に第一鉄を放出させ(iii)、その鉄をphenで呈



