

## 予備実験Ⅲ 実験の手引

[実験日]

2012 年 9 月 8 日 土曜日 13 : 00 ~ 17 : 00

[場所]

8 号館 385 番実験室

[実験テーマ] (実験リーダー)

《9/8 予備実験》

- |                         |    |
|-------------------------|----|
| 1. 香料 (2 中鳥)            | 2  |
| 2. オリジナルしおりを作ろう! (3 沼尾) | 4  |
| 3. 濁りの沈殿 (3 吉岡)         | 6  |
| 4. ニンヒドリン反応 (2 北岡)      | 8  |
| 5. 銀橋反応 (3 高木)          | 10 |
| 6. ソルバトクロミズムの実験 (2 大塚)  | 13 |

## はじめに

### 持ち物

予備実験には、次のものを持ってくる下さい。

- 白衣 (★)
- 防護めがね (★)
- 実験の手引
- 筆記用具

★ : 1 年生でまだ購入していない人は不要です。実験室に予備があるので貸与します。

### 廃液など

金属イオンを含んだ溶液、酸・アルカリ溶液などは、捨て方に決まりがあります。排水基準は、以下の通りです。(「化学実験 a」テキストより抜粋)

$\text{Hg}(0.005 \text{ mg/L}) < \text{Pb}(0.1 \text{ mg/L}) = \text{Cd}(0.1 \text{ mg/L}) = \text{Se}(0.1 \text{ mg/L}) = \text{As}(0.1 \text{ mg/L}) < \text{Cr}(0.5 \text{ mg/L})$   
シアン化合物(1 mg/L), ジクロロメタン(0.2 mg/L), 四塩化炭素(0.02 mg/L), ベンゼン(0.1 mg/L)

廃液の捨て方が分からないときは、監督して下さる先生や、上級生に訊いてください。

### 班分け (暫定)

- |                  |                |
|------------------|----------------|
| 1. 香料            | 2 中鳥・3 遠藤・2 梅田 |
| 2. オリジナルしおりを作ろう! | 3 沼尾・2 大泉・2 榎  |
| 3. 濁りの沈殿         | 3 吉岡・1 園谷・1 金子 |
| 4. ニンヒドリン反応      | 2 北岡・2 瀧       |
| 5. 銀鏡反応          | 3 高木・2 和田・1 三谷 |
| 6. クロミズムの実験      | 2 大塚・3 後藤      |

## 1. 香料

### 1. Introduction

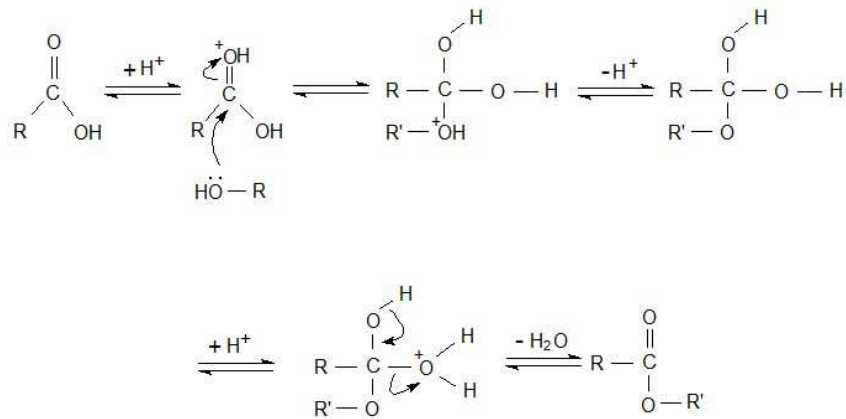
カルボン酸とアルコールの縮合反応によってカルボン酸エステル、いわゆるエステルを合成します。前回までの実験で、何の匂いを作るかと大まかな試薬の分量を決めました。

今回は前回定めた分量で安定した匂いを作れるかどうか、場合によっては分量の再調整、そして持ち帰りの可能性について模索しようと思っています。

### 2. 原理

合成法は Fischer のエステル化を採用します。

カルボン酸とアルコールを、濃硫酸を触媒として湯浴上で加熱することでエステルを合成します。



### 3. 実験方法

#### 3.1. 使用器具

試験管, 200ml ビーカー×1, ガラス棒, 温度計×1, マグネチックスターラー×1, 駒込ピペット, シリンジ×2,

#### 3.2. 試薬

酢酸, 3-メチル-1-ブタノール, エタノール, 濃硫酸, 炭酸水素ナトリウム, 水

#### 3.3. 実験手順

- 200ml ビーカーに半分ほど水を入れて 75℃前後に温めておく。
- 試験管 2 本に酢酸を 1ml ずつとり, そこにエタノール 2ml, 3-メチル-1-ブタノール 2ml をそれぞれ加える。
- それぞれの試験管に, 濃硫酸 1ml を冷却しながら少しずつ加えて, 湯浴上でかき混ぜながら加熱する。
- エステルが生成するので匂いを確認する。
- 試験管を冷水で冷やす。
- 炭酸水素ナトリウムを加えて, 濃硫酸と, 反応しきれなかった酢酸を中和する。

### 4. 予想される結果・課題

・ 結果

酢酸イソアミル→バナナの香り

酢酸エチル→ぶどうの香り

前回の結果から, この分量だと酢酸イソアミルの方は匂いが弱めになると予想されます。

### 5. 注意事項

- 濃硫酸を使用するため、取り扱いには十分に気を付けて下さい。
- 手順 6: 炭酸水素ナトリウムを加えると激しく泡立つので注意して下さい。
- 合成したエステルは有機溶媒として廃液処理をします。そのまま流しへ捨てないで下さい。

## 2. オリジナルしおりを作ろう

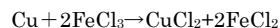
### 1. Introduction

「銅張積層板」と呼ばれる基板の原料を用いてしおりを作ります。この反応は実際に基板を作る時に用いられる方法です。前回の予備実験では温度を一定にし、反応させ、時間を4分ほどまで短縮することができました。

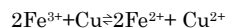
今回の予備実験では塩化鉄溶液に改良を加えます。今回作成する溶液はエジンバラエッチ液と呼ばれるもので、塩化鉄溶液にクエン酸を加えます。また反応中の操作についても改良を加えます。

### 2. 原理

「銅張積層板」は表面に薄い銅箔が張り付けてあります。これにマジックで絵や文字を書き、塩化鉄(Ⅲ)に浸し反応させることで銅を溶かします。マジックで書いた部分は反応せず、そのまま残ります。銅と塩化鉄(Ⅲ)は以下のような酸化還元反応をおこします。



電極電位を考えると以下ようになります。(以下2年生以上向けです。1年生の方は分析化学の教科書を参照してください。)



標準電池電位は  $0.771 - 0.337 = 0.434\text{V}$  だからこの反応の平衡定数は  $\text{Log}K^0 = 14.662$  となり反応は右側に進行します。

塩化鉄(Ⅲ)溶液は強酸性なので上記の酸化還元反応を停止させるために、重曹を溶かした溶液に浸して反応を止めます。

また塩化鉄にクエン酸を加えることで溶けた銅と錯体を形成させ、反応を早くします。

### 3. 実験方法

#### 3.1. 使用器具

バット×2、ビーカー×2、ホットプレート×1、割り箸2膳、はさみ、カッター、錆止め剤、マジック×1

#### 3.2. 試薬・物品

塩化鉄(Ⅲ)、銅張積層板、エタノール、水道水、重曹、錆止め剤、クエン酸

#### 3.3. 実験手順

- 腐食液の調整

1. クエン酸 15g に 45ml の水を加える。
2. クエン酸溶液 50ml に塩化鉄 250ml を加える。

#### ➤ 積層板の反応

1. 積層板をはさみまたはカッターで  $4\text{ cm} \times 12.5\text{ cm}$  に切る。
2. 積層板にマジックで文字を書く。このときできるだけ積層板に触れないこと。
3. 塩化鉄(Ⅲ)溶液 200～300ml をバットにあげ、湯煎で  $40^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$  ほどに加熱する。装置は右のように組み立てる。
4. 塩化鉄(Ⅲ)溶液に積層板を浸し、積層板を割り箸でゆすりながら銅を溶かす。時々溶液から基板を取り出し、水で洗浄します。完全に溶けるまでの時間を計測すること。繰り返し反応させた溶液は色に変色し、反応が鈍くなるので、適宜塩化鉄溶液を加える。
5. 銅箔が溶け、基板の色が現れたら、割り箸で浸した積層板を取り出し、一つ目のビーカーに水を入れ洗浄した後、二つ目の重曹水の入ったビーカーで洗浄する。重曹水に積層板を浸し、発泡した場合は発泡が治まるまで溶液に浸してください。
6. エタノールでマジックを落とし、水分を取り除く。
7. 錆止め剤を吹き付け乾燥させる。



### 4. 予想される結果・課題

反応時間が溶液の改良で早くなるはずですが、反応に3分を切る温度や溶液の量を今後考えていきます。

### 5. 注意事項

積層板は非常に酸化されやすいため、銅を溶かす際に反応時間が長くなってしまうことがあります。また皮脂がついてしまうと、その部分が反応せず残ってしまうので直接積層板に触れないように注意して作業してください。反応が進まない場合はクエン酸を溶かした溶液を布等に染み込ませ、積層板を拭いてください。

温度を上げすぎると反応速度は上がりますが、マジックで書いた部分まで反応してしまうので、温度はあまり上げすぎないようにしてください。

塩酸特有の刺激臭がしたり、銅箔を溶かしている間も微量の塩素が発生する場合があるので溶液は必ずドラフト内で取り扱ってください。銅を溶かした後の洗浄は十分に行ってください。洗浄が十分でないとさらに反応がすすみ、残したい部分まで溶けてしまいます。

銅を反応させると銅イオンが溶液中に存在しているので、決して下水には流さないでください。

この実験に参加される方はどのようなしおりを作りたいか考えてきてくれるとありがたいです。

参考文献

基礎分析化学 宗林由樹 向井浩共著

<http://www.hanga.info/mimiyori.html> (2012/8/30 閲覧)

### 3. 濁りの沈殿

#### 1. Introduction

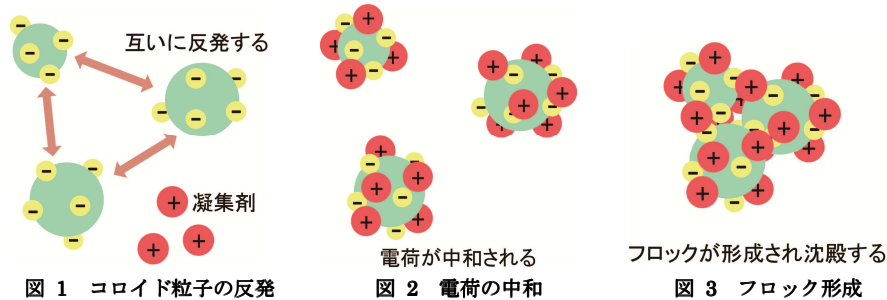
【6月23日の結果】

前回の予備実験では絵の具を沈殿させることはできましたが、10分以上放置しないとその効果が目で見て判断できませんでした。よって今回はより実験に適しているコロイドの模索、より適切な凝集剤濃度の模索を行います。

#### 2. 原理

##### 2.1. 凝集剤の原理

硫酸アルミニウムは以下のような順序でコロイドを沈殿させる。



- (1) コロイド粒子は負の電荷を帯びているため、溶液の中では互いに反発するので沈殿しない。(図 1)
- (2) 凝集剤は正電荷を帯びているので、コロイド粒子の負電荷を中和する。(図 2)
- (3) 電荷が中和されることで、フロックが形成されてコロイド粒子が沈殿する。(図 3)

##### 2.2. 透視度・透視度計

透視度とは、水の中に含まれる浮遊物質やコロイド性物質などによる濁りの程度を示す指標である。透視度計と呼ばれる下部に流出管のついたメスシリンダーに水を入れ、底部の白色円板にひかれた二重十字（黒線の太さ 0.5 mm、間隔 1 mm）が識別できる限界の水の厚さ 1 cm を 1 度として表したもの。

まだ透視度の逆数と浮遊物質質量（SS）は比例関係にあることがわかっている。SS の測定にはガラス繊維ろ紙や乾燥機などを必要とするため、簡単に測定できないという欠点がある。透視度は容易に測定できるので、工事現場などで濁水管理が簡単に行えるようになっている。

#### 3. 実験方法

##### 3.1. 使用器具

ビーカー、スターラー、透視度計、ペットボトル、漏斗

##### 3.2. 試薬

硫酸アルミニウム 16 水和物、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、絵の具、カオリン、墨汁、スライムの蛍光インク

##### 3.3. 実験手順

- ① ビーカーに水を入れ、各種コロイドを溶かして色水を作成する。
- ② 透視度計を用いて透視度を測定する。
- ③ 8%硫酸アルミニウム水溶液を作る。
- ④ 攪拌しながら色水に硫酸アルミニウムを加えていく。
- ⑤ pH を測定する。
- ⑥ 水酸化ナトリウム水溶液を加え、pH7 付近に調整する。
- ⑦ 分散後、凝集・定着を促進させるため攪拌を遅くする。
- ⑧ 透視度を測定する。

※本番での見せ方を見据えて、ペットボトルを振って同様の実験を行う。

#### 4. 予想される結果・課題

カオリンの粒径が一番大きいと考えられるので、一番よく沈殿するとおもわれる。

#### 5. 注意事項

硫酸アルミニウムが目に入ってしまった場合、水で数分間注意深く洗うこと。

水酸化ナトリウムは目に入った場合、失明のおそれがあるので必ず実験メガネを掛けて作業する。

## 4. ニンヒドリン反応

### 1. Introduction

ニンヒドリン反応はアミノ酸を検出する反応として知られています。この反応は、警察の科学捜査で指紋の鑑識に用いられるものです。今回の実験ではニンヒドリン反応によってアミノ酸が検出されるのを観察していきます。

今回の反応では、手のひらの皮脂腺から出ている汗のなかのアミノ酸が反応して、ルーヘマン紫という色素が生成されます。

#### 【6月23日の結果】

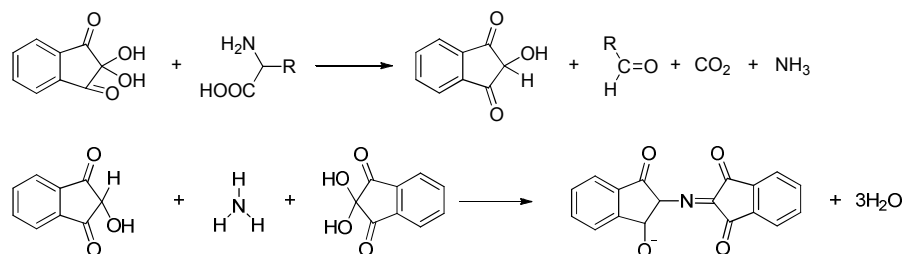
ニンヒドリンアセトン溶液を紙に噴射したところ指紋のついている部分のみ紫色に変色し、実験は成功しました。溶液の濃度は0.5%~0.1%どれでも変色しました。しかし、アセトン溶液を加熱器具で乾かすときに有機溶媒の臭いがかかなりきつかったため溶液を改良する必要があります。

また、加熱器具はどちらも3分程度で変色出来ますがホットスターラーでは紙がこげる、ドライヤーはホットスターラーに比べて若干時間がかかると両方ともに課題が残りました。ニンヒドリンを溶かす溶媒との兼ね合いを考えながら決めていきたいと思います。

### 2. 原理

ニンヒドリンがアミノ酸と酸化還元反応をし、還元ニンヒドリンとアンモニアそして二酸化炭素を生成します。

その後未反応のニンヒドリンと還元ニンヒドリンそしてアンモニアで縮合が起こり、ルーヘマン紫という色素が生成されます。



### 3. 実験方法

#### 3.1. 使用器具

ピーカー、葉さじ、電子天秤、霧吹き、ドライヤー、ホットスターラー

#### 3.2. 試薬

ニンヒドリン、アセトン、純水

#### 3.3. 実験手順

- ① ニンヒドリン 0.2 g を純水 100 mL に加えて 0.2%ニンヒドリン水溶液を調整する。
- ② ニンヒドリン 0.2 g をアセトン水溶液 100 mL に加えて 0.2%ニンヒドリンアセトン水溶液を調整する。
- ③ それぞれ調整した溶液を霧吹きに入れて指紋を付けた紙に噴射する。
- ④ 紙を加熱器具によって乾燥させる。
- ⑤ 生成した色素を観察する。
- ⑥ シーラーを用いて紙を密閉する。

### 4. 予想される結果・課題

#### 【予想される結果】

指紋が付いている部分のみ紫色に変色している。

#### 【課題】

アセトン水溶液のアセトンと水の割合をニンヒドリンが溶けなおかつ早く揮発するような割合を見つけていきたいと思っています。

### 5. 注意事項

アセトン溶液は揮発性なのでフードのしたで取り扱います。

ニンヒドリンアセトン溶液は皮膚に触れると紫色に変色してしまうため、必ず手袋を使用します。

アセトンは引火の恐れがあるため、火を利用している実験台の付近では使用しないようにしましょう。

## 5. 銀鏡反応

### 1. Introduction

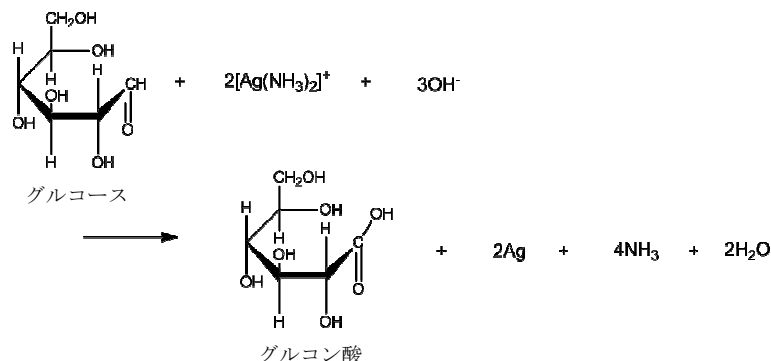
銀鏡反応はアルデヒドを検出する反応として知られています。試験管に銀を析出させる方法が一般的ですが、今回はガラス板の上に銀を析出させ、鏡作りを行います。

#### 【6/23 第1回予備実験の結果】

銀は析出したものの、鏡としては不十分な出来栄でした。加える試薬の量や順番、反応時の温度等を調整し、何度か実験しましたが、なかなか良い感じの鏡にはなりません。銀鏡反応の実験には様々な方法があるようです。7/7の第2回予備実験ではいろいろなパターンを試し、クオリティを高くすることを目指します。

### 2. 原理

ジアンミン銀(I)イオンがブドウ糖(グルコース)に還元され、銀が析出します。ブドウ糖自身は酸化され、グルコン酸となります。



### 3. 実験方法

#### 3.1. 使用器具

ガラス板(プレパラート)、ベニヤ板、ビーカー(100 mL)、駒込ピペット(1 mL)、スプレー式塗料、ゴム手袋、ホットスターラー

#### 3.2. 試薬

水酸化ナトリウム、グルコース、硝酸銀、25%アンモニア水、塩化スズ(II)、氷砂糖

### 3.3. 実験手順

#### 【試薬の調整】

- ① 0.5 mol/L 水酸化ナトリウム溶液  
水酸化ナトリウム 2 g をビーカーにはかりとり、100 mL の蒸留水を加える。
- ② 約 5% グルコース溶液  
グルコース 6 g をビーカーにはかりとり、蒸留水 100 mL を加える。
- ③ アンモニア過剰のアンモニア性硝酸銀溶液  
蒸留水 100 mL に 25 %アンモニア水約 25 mL を加え、3 mol/L アンモニア水を作る。  
新たなビーカーに蒸留水 100 mL を加え、硝酸銀を 3.4 g 溶かす。この溶液に 3 mol/L アンモニア水を沈殿が消えるまで徐々に加える。溶液が透明になったら、加えた量と同じ量のアンモニア水をさらに追加する。

#### 【実験操作】

- ① ガラス板を液体洗剤でよく磨き、水で洗い、ビーカーの蒸留水中に浸す。ホットスターラーで、このビーカーを約 30~40° に温める。
- ② ベニヤ板の上にガラス板を置く。(水酸化ナトリウム溶液 1 mL)、ブドウ糖溶液 1.5 mL をガラス板の上にとり、板を前後左右にゆっくり傾けて混合する。
- ③ アンモニア性硝酸銀溶液 3 mL をガラス板の上に滴下し、板をゆっくり傾けて混合する。銀の析出が完了するまで混合し続ける(溶液の色が黒色から明るい色に変化したところで完了とする)。
- ④ 蒸留水で洗い、乾燥させる。
- ⑤ 最後に、銀が付着した面にスプレー式塗料を塗る。

### 4. 予想される結果・課題

#### 【予想される結果】

ガラス板に銀が析出する。

#### 【予想される課題】

- ① きれいに銀を析出させるにはどうすればよいか。  
銀鏡反応はきれいに析出する場合とそうでない場合があるようです。対策のひとつに、塩化スズ(II)によって前処理をすることが挙げられます。塩化スズ(II)を用いることで、酸化還元反応が促進され、銀の析出が容易になります。この方法は、7/7の予備実験で試す予定です。
- ② ガラス板の検討  
実験提案でも指摘されたように、ガラス板は縁が切り落とされたままの状態では危ないです。また、プレパラートは厚さがとても薄く、割れる危険があります。この対策として、ガラス板以外のもの(プラスチック板など)にも銀が析出するかを検討します。

### ③ 還元液の検討

今回は還元液として 1.5 %ブドウ糖溶液を用いますが、還元液はアルデヒドを持つ物質が溶けていれば原理上は何でも良いはずで、還元液を何種類か用意して、どれが一番きれいに銀を析出できるか検証します。

### ④ その他

銀鏡反応は各溶液の濃度、混合量、温度などの影響によって結果が変わるようです。銀がうまく析出しない場合には、これらのことをその時々、検討していきます。

## 5. 注意事項

- ① 洗浄したガラス板の表面を素手で触らないようにしましょう。指の油分が付くと、その部分に銀が析出しにくくなってしまいます。
- ② 硝酸銀が手や服に付くと茶色に変色するので、液が付かないように注意しましょう。
- ③ 水酸化ナトリウム溶液とアンモニア性硝酸銀溶液を混合しないように注意しましょう。駒込ビペットは使いまわししないようにしましょう。
- ④ 反応後の溶液は速やかに処理しましょう。2 mol/L の塩酸を入れたポリびん（塩酸性銀だめ）に入れて、塩化銀として回収します。溶液を酸性にすることで爆発性物質が沈殿するのを防ぎます。
- ⑤ ガラス板の縁で指を切らないように、取り扱いには十分注意してください。

## 9. ソルバトクロミズムの実験

### 1. Introduction

身の回りにあるモノは全て化学物質によってできています。そのため、普段あまり意識することはないと思いますが、水やお酢、サラダ油なども科学的な性質を持ち、ふるまっています。この実験では、水や油の極性という物質の性質の違いをソルバトクロミズムという現象を利用して、可視化してみよう！という実験です。

前回の予備実験の結果

- POLARIC は紫外光によりきれいに発光することがわかった。
- 溶媒の極性が高いほどその波長は短くなり（より青色に近い色になる）、溶媒の極性が低いほどその波長は長くなることがわかった（より黄色に近くなる）。
- また、異なる極性の溶媒を混ぜることにより、中間の色を作り出せることがわかった。
- POLARIC は水には溶けないことがわかった。
- 酢酸は極性溶媒であるが、青色の光を発した。これは、酢酸分子が二量体を形成して、極性を打ち消しているためと考えられる。

### 2. 原理

ソルバトクロミズムとは、溶媒によって異なった色を呈したりする現象です。これは、極性の違いによる、最安定構造の違いにより、吸収波長や放出する波長が異なるために起こります。

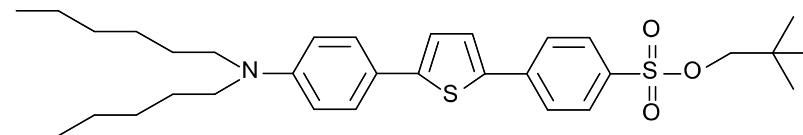


図 4 今回使用する POLARIC 試薬の構造式

### 3. 実験方法

#### 3.1. 使用器具

試験管、試験管立て、駒込ビペット、ビーカー、スパチュラ、UV ランプ

### 3.2. 試薬

---

POLARIC,

溶媒

[水, メタノール, エタノール, アセトン, クロロホルム, トルエン, 酢酸, ジエチルエーテル, DMSO]

### 3.3. 実験手順

---

- ① 試験管に溶媒[水, エタノール, アセトン, クロロホルム, トルエン]を 0.5 mL ずつとる.
- ② POLARIC をそれぞれの試験管に少量ずつ溶かす. この時, 色, 溶解易さ, ある溶媒量にたいして、どのくらいの POLARIC の量で色が見やすいか, を確認する.
- ③ POLARIC が溶け、色が呈する（呈しないかもしれない）ことを確認したら, UV ランプを当てて, POLARIC が発光することを確認する.
- ④ 異なった極性の溶媒（例えば, エタノールと水, アセトンとトルエンなど）を混ぜ, 二つの溶媒の間の色が発光して見えるかどうか確認する.
- ⑤ 酢酸に溶かしたときの色と, ヘキサンに溶かしたときの色を比較する.

### 4. 予想される結果・課題

---

- ① POLARIC は蛍光色素であるため, UV ランプを当てると, 発光すると予測される.
- ② 水にとけない.
- ③ 演示実験にするのか, それともお客さんにやってもらおうとしたら, どこまでやってもらえそうかどうかを検討すること.

### 5. 注意事項

---

- ① 五陵化学(株)から頂いた POLARIC サンプルの量が **500  $\mu$ g** と少ないので, 気を付けましょう.
- ② 有機溶媒は, 揮発性が高いので, フードの下で取扱いましょう.
- ③ クロロホルムやトルエンなど, 体にあまりよくない有機溶媒もあるので, 吸いすぎないように気を付けましょう.
- ④ UV ランプを使う際は, UV ランプを覗いたり, 皮膚に当てたりしないように注意しましょう.