

はじめに

『私たちの研究』というタイトルは、千葉県で高校化学教師をしておられた故盛口襄氏（親しみを込めて盛口さんと呼ばせていただきます）が、生徒たちとの研究をまとめた冊子の名前です。盛口さんは、言わば、私が教師になってからの化学の恩師です。毎年、千葉で行われていた組合の教育研究集会では、盛口さんも常連となり、毎回、新しい実験を披露されていました。その実験の数々を、まさに目から鱗が落ちる思いで、私は見ていました。

例えば、物質を金属、イオン、分子性物質に分類する授業では、盛口さんは「クサイものは分子だ」と、生徒に教えていると話しました。そして、強いにおいを持つパラジクロロベンゼン（当時の固体の防虫剤）を取り出し、「これはあんまり好きな物質じゃないんだけど、この授業では使うんです。これはニオイがあるから分子だと言うんです。これは気体になって鼻に入るからクサイとを感じるわけで、パラジクロロベンゼンは気体になりやすい、つまり引力が弱いわけです。引力が弱いのは、分子の特徴ですよ。イオンはクーロン力という強い引力で結合しているから、気体になりにくい。だから食塩にはニオイがないわけです」。こんな前置きをされて、パラジクロロベンゼンを試験管に入れ、弱火で加熱して、すぐ融ける様子を見せました。「こんな風に融点が高いのも分子の特徴ですよ」と言って、次に、電球がついた針金電極を試験管に差し込み、伝導性がないことを見せました。「液体になっても電気がつかない。やっぱり、クサイものは分子だというわけです。」

分子間力は弱い引力だから、融点や沸点が低い。そして、分子は電荷をもっていないため、液体でも電気を通さない。こういうことは教科書に載っています。しかし、教科書を読んでも、まったく面白くありません。しかし、「クサイものは分子だ」と聞かされると、とたんに身の回りにある分子が見えてきます。カレー、ミカン、焼け焦げ、樹木、排泄物……。みんな分子が含まれるわけです。盛口さんのこんな話を聞いて、初めて私は化学の面白さが分かった気がしました。

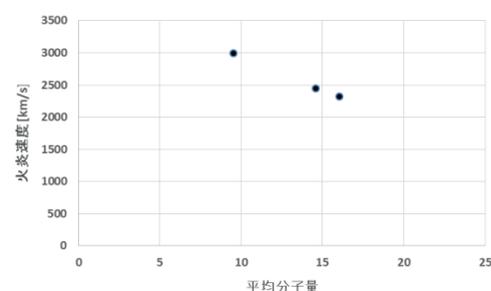
また、盛口さんは化学部の顧問として、生徒たちと様々な研究テーマに取り組み、県のコンクールはもちろんのこと、全国大会でも大きな成果を上げて

おられました。ただ、正直なところ、私は化学部の研究はあまり重要視していませんでした。化学好きの一部の生徒を育てるために、大きな労力を割くよりは、一般の生徒たちに化学の魅力や化学を学ぶ意義をどう伝えるのかという、いわば授業研究に打ち込むことこそが、本命だと思っていたのです。それに、論文コンクールに入賞することには、運動部の勝利至上主義のようなおおいを感じていました。

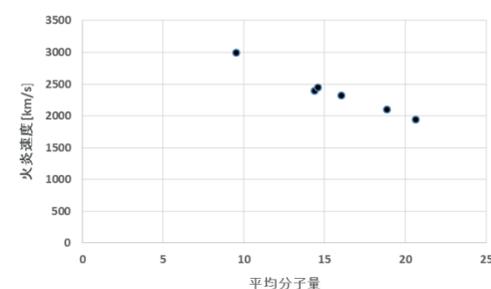
しかし、柏中央高校高に転勤したとき、私に転機が訪れました。この学校では中島哲人先生が化学部を指導され、生徒と研究に打ち込み、数々の成果をあげられていました。その化学部の顧問に、私も配属されたのです。ですから、私も否応なく生徒の研究指導に当たることになりました。最初に生徒と研究したのは、ギ酸の還元力でした。当時、ギ酸がフェーリング液を還元することを前提にした大学入試センター試験が出題され、それに対して、大手予備校がギ酸はフェーリング液を還元しないという趣旨の、公開質問状を出しました。文献を調べると、ギ酸によるフェーリング液の還元反応については、いくつかの報告がありましたが、いずれも生成された Cu_2O の量を目視で比較したもので、定量して議論しているものは見当たりませんでした。そこで、生徒と Cu_2O を定量する実験を始めたわけです。この結果を最初に千葉大学で行われた高校生理科研究発表会で報告したところ、いきなり賞をいただきました。すると、この研究をしていた生徒はもとより、他の化学部員も、以前にもまして研究に打ち込むようになりました。彼が賞をとれるなら自分も、という気持ちが部活全体に沸き起こったのです。賞を得るということは生徒や顧問の鼻を高くすることではなく、研究に自信を持ち、研究活動をより熱心にするものだと感じました。

生徒との研究はまた、学校に行く楽しみを与えるものだと感じました。その楽しみとは、生徒も自分も知らない世界がだんだん見えてくる面白さです。例えば、様々な割合で水素と酸素を混合した気体を透明塩ビチューブに入れて点火し、チューブ内を走る火炎の速度を測ったことがあります。実験前は水素：酸素＝2：1（平均分子量12）が最も速いのではないかと予測しました。実験初日は3種類の

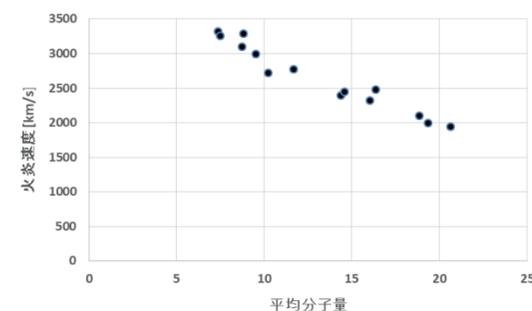
混合比で実験し、次のような結果になりました。



もし、実験方法に不備があれば、これは信頼できないデータになります。このデータが信頼できるかどうかは、もっと実験を重ねてデータを増やし、データの集まりが滑らかな曲線になるかどうかで判断できるはずですが、不備があれば、データのばらつきが大きくなるはずですから。そして、2日目。データがばらつくかどうかワクワクしながら実験し、データを3つ増やしました。その結果、それほどデータにばらつきはなく、このまま実験を続けても大丈夫なことが分かりました。



さらに3日目、4日目・・・と、データを増やしていくと、平均分子量と火炎速度という未知の世界がだんだん見えてきました。そして、最終的には14個のデータを記録しました。データのばらつきが少



なかったのは良かったのですが、平均分子量12の火炎速度が最も速くなるという予測は外れました。

予測通りにいかないことも、研究の楽しさです。平均分子量12の場合が最も燃焼熱が多いので、火炎も速くなると思っていたのですが、そうではなかったということは、火炎速度について、違う理論があるということです。今度は、その理論を知りたくなりました。これはなかなか答えが得られなかったため、この分野の研究をされていた東京大学の越光男先生にデータをメールでお送りして、教えていただきました。越先生とは全く面識はなかったのですが、チャップマン・ジュグエ理論というものを教えていただきました。また、この研究では水素・酸素混合気体に二酸化炭素を混ぜると、チャップマン・ジュグエ理論から予測できない結果になることを発見し、水素燃焼工学の第一人者である越先生も興味を持たれました。

固体酸触媒の研究をしていた時は、段ボール紙や木の枝などが触媒になる結果を出した生徒が「ワクワク、ドキドキです。ゴミみたいなものが本当にハイテク触媒になるのかどうか、毎日、楽しみです」と言っていました。このように、研究をしていると翌日学校へ行って実験することが楽しみになります。「研究は蜜の味」と、盛口さんは言っていたのですが、まさにその通りでした。

また、授業で研究内容に該当する単元がやってきた時、研究の成果や研究途中での逸話などを話すと、生徒はより化学に興味を持つようになりました。水素の火炎速度について越先生にメールを差し上げたときも、越先生から東大に来ようとお誘いを受け、生徒たちと訪れました。先生の研究室に入ると、いかにも優しそうな表情で、丁寧に理論を説明してくださいました。そんな先生の様子を授業で語ると、生徒全員がこちらに顔を向けて話を聞いてくれ、研究の楽しさが生徒に伝わっていると感じました。「授業と研究は車の両輪だよ」と語ったのも、盛口さんでした。

盛口さんは残念ながら、私が柏中央高校で生徒たちと研究を始める前に他界されました。ここに謹んで感謝申し上げますとともに、盛口さんの冊子のタイトルを使わせていただきたいと思います。そして何よりも、それぞれの研究に熱心に取り組んだ生徒の皆さんに、敬意を表します。

山本喜一

目次

はじめに	1
(ホームページ公開に伴って割愛)	4-27
チューブ内の水素燃焼炎の移動速度の研究	28
JSEC2014 旭化成賞	
Reductions in Hydrogen Detonation Velocity and Range through the Addition of Incombustible Gases Composed of Polyatomic Molecule	35
ISEF2015 参加ポスター	
銀樹に現れる赤褐色の物質の研究	41
2014年度 第58回学生科学賞 入選1等	
超高压の世界一氷VIの形状と、高压による無機化合物の溶解度の変化—	56
2016年度 第60回学生科学賞 入選1等	
ラテックスの研究	70
α Gルチンを用いた紫外線耐性の高い色素増乾電池の作成	74
2017年度 第16回神奈川県全国高校生理科・科学論文大賞 努力賞	
ゲル法による大粒アラゴナイトの生成	77
2018年度 第62回学生科学賞 日本科学未来館賞	
Formation of Large Sized Aragonite Crystals by Using Gel Method	85
ISEF2019 参加ポスター	
簡便で効率的な紅花染色法の開発	94
2021年度 千葉県児童生徒・教職員科学作品展 科学技術賞	
エタノール水溶液蒸留中の温度変化	101
JSEC2022 審査委員奨励賞	
エタノール精製の研究に没頭—私の高校科学部時代—	110

チューブ内の水素燃焼炎の移動速度の研究

芝浦工業大学柏高等学校

高田 佳明、川口 駿、土田 誠

要旨

水素爆発のように、燃焼炎の速度が音速を超える燃焼は爆轟と呼ばれる。水素・酸素混合気、および水素・酸素混合気の不燃性気体を加えた混合気を透明塩ビチューブに注入して点火し、爆轟速度を測定した。その結果、二酸化炭素や水蒸気を加えると、チャップマン・ジュグエ理論 (C-J 理論) による爆轟速度の理論値よりも、小さくなることを発見した。これは二酸化炭素や水蒸気が、大きな比熱を持つためだと考えられる。また、水素の爆轟範囲と添加する不燃性気体の関係や、爆轟範囲とチューブの口径の関係も調べた。

研究動機

透明軟質塩ビチューブに水素・酸素混合気を入れ、一端に電気火花を飛ばして点火すると、一瞬のうちに燃焼炎がチューブ内を走り抜ける。化学の授業でこの実験を見たとき、どれくらいの速さで水素燃焼炎が進んでいるのかを測定してみたいと思った。また、水素と酸素の混合比を変えると燃焼炎の速度が変化するかどうか、二酸化炭素などの不燃性ガスを混合するとどうなるかも調べようと思った。そして、もし燃焼炎の速度を遅くする条件が見つければ、水素爆発を防ぐ研究に貢献できるのではないかと考えた。

研究目的

- 水素と酸素の比率を変えて燃焼させた場合や、水素・酸素混合気中に二酸化炭素などの不燃性ガスを混合して燃焼させた場合の、燃焼炎の速さの違いを調べ、その原因を考えること。
- 水素の燃焼炎の速度を遅くする条件を見つけ、水素爆発を防ぐ方法を考えること。

安全への配慮

- 文献¹⁾を参考にして、次のような安全対策を行った。
- 使用する水素・酸素混合気をできるだけ少量 (1.0 ~ 1.5 L) にした。
 - 水素と酸素を混合する容器にはポリ袋を、混合気体の平均分子量を求める容器にはプラスチック注射器を用い、それらに静電気除去スプレーをかけてコーティングした。
 - 気体を測る必要があるときは実験用シリンジ (内容量 550 mL のプラスチック製大型シリンジ) を用い、これにも静電気除去スプレーでコーティングした。また、実験用シリンジには水素・酸素混合気を絶対に入れないようにした。
 - 実験中は静電気を逃がす手袋と耳栓、ゴーグルを着用した。
 - 必ず顧問の立ち会いの下で実験を行った。

混合気体の平均分子量の測定方法²⁾

本研究では、最初に水素酸素混合気体の平均分子量と火炎速度の関係調べた。平均分子量を求め

るために、図 1 のように混合気 50.0 mL をプラスチック注射器に入れて秤量した (W₁ g)。次に、その注射器から気体を抜き、50.0 mL の真空を作った状態で秤量した (W₂ g)。気体の質量は (W₁ - W₂) g なので、この値とその日の気温、気圧を気体の状態方程式に入れて平均分子量を計算した。試しにこの方法で酸素の分子量を求めたところ、30.9 であった。

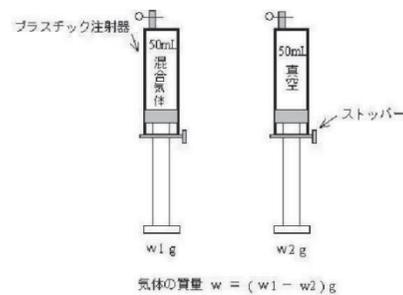


図 1 気体の質量の測定方法

火炎速度の測定方法

内径 6 mm、長さ 30 m の塩ビチューブを用意し、図 2 のように 1.0 m 間隔に電球をつけたベニヤ板に固定した。チューブに混合気を注入し、ピンチコックで一端を閉じた後、圧電点火器で点火した。そして、燃焼するようすを 1 秒間に 1000 コマ撮れるデジタルカメラ (CASIO EXILIM EX-2R100) を用いてハイスピード撮影し、映像編集ソフト (Corel VideoStudioPro) で 1/1000 秒ごとの静止画にして印刷した。



図 2 火炎速度測定用チューブ

一例を図 3 に示す。この場合、点火 0.002 秒後に火炎の先端は 4.0 m、0.003 秒後に 6.0 m、0.004 秒後に 8.0 m に達している。これらの値から、瞬間速度を点火後 0.0025 秒で 2000m/s、0.0035 秒でも 2000m/s とした。

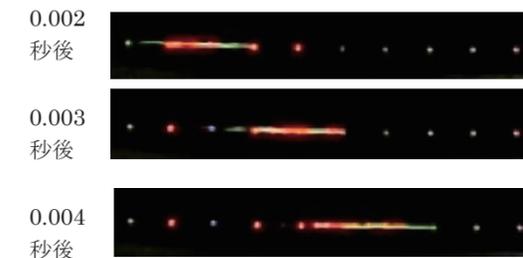


図 3 静止画の一例

理論的背景

一般的に、爆轟速度は C-J 理論で見積もることができる。図 4 は典型的な爆轟波の構造である。燃焼帯は右から左に移動しており、衝撃波を伴う爆轟波の速度は D である。燃焼済ガスは燃焼帯と同じ向きに速度 U₂ で移動している。未燃ガスの密度 ρ₁、圧力 P₁、エンタルピー h₁ の値は既知であるが、C-J ポイントの ρ₂、P₂、h₂、および U₂、D の 5 つの値は未知である。しかし、C-J 理論の支配法則は表 1 の 4 つしかない。そこで、次の C-J 仮説が導入される。

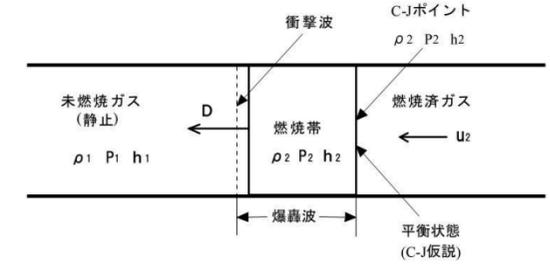


図 4 爆轟波の構造

- C-J ポイントは燃焼帯の後ろに位置している。
- C-J ポイントにおける燃焼ガスの混合物は平衡状態である。
- 現実の爆轟波の速度は、考えられる速度のうち最も小さいものである。この理論に基づいて、爆轟速度は

表1 C-J 理論の4つの支配法則	
質量保存の法則	$\rho_1 D = \rho_2 (D - u_2)$
運動量保存の法則	$p_1 + \rho_1 D^2 = p_2 + \rho_2 (D - u_2)^2$
エネルギー保存の法則	$h_1 + \frac{1}{2} D^2 = h_2 + \frac{1}{2} (D - u_2)^2$
気体の状態方程式	$P V = n R T$
D:爆轟速度、ρ:密度、p:圧力 h:エンタルピー、u:流速	

研究 1 水素と酸素の比率および不燃性ガスの混合による火炎速度

まず、燃焼炎はチューブ内を一定の速さで進んでいるかどうかを調べた。次に、水素と酸素の比率を変えて燃焼させた場合や、水素・酸素混合気中にヘリウム、アルゴン、窒素、二酸化炭素、水蒸気を加えた場合の火炎速度を調べた。

実験方法

実験 1-1 水素と酸素の比率を変えた場合の火炎速度の測定

- 水素と酸素を別々のゴム管付きポリ袋に捕集する。
- 水素が入ったゴム管付きポリ袋から、適量を実験用シリンジではかり取って混合用ゴム管付きポリ袋に入れる。

- (3) 酸素が入ったゴム管付きポリ袋から、適量を実験用シリンジではかり取って(2)の混合用ゴム管付きポリ袋に入れる。
- (4) (3)の混合気を注射器にとって平均分子量を求めた後、チューブに注入して点火し、ハイスピード撮影した。

実験 1-2 水素・酸素混合気の不燃性気体を加えた場合の火炎速度の測定

- (1) 水素、酸素、不燃性ガスを別々のゴム管付きポリ袋に捕集する。
- (2) 水素が入ったゴム管付きポリ袋から、2体積を実験用シリンジではかり取って混合用ゴム管付きポリ袋に入れる。
- (3) 酸素が入ったゴム管付きポリ袋から、1体積を実験用シリンジではかり取って(2)の混合用ゴム管付きポリ袋に入れる。
- (4) 不燃性ガスが入ったゴム管付きポリ袋から、さまざまな量を実験用シリンジで取って(2)の混合気が入っているポリ袋に加える。
- (5) (4)の混合気を注射器にとって平均分子量を求めた後、チューブに注入して点火し、ハイスピード撮影した。

実験 1-3 水素・酸素混合気の水蒸気を加えた場合の火炎速度の測定

- (1) 細いポリエチレンチューブを使って、塩ビチューブの中に水で濡らした風糸を入れる。
- (2) 図 5 のように、濡れた風糸を入れた 30 m のチューブのうちの最初と最後の 3 m をベニヤ板に固定し、この部分をハイスピード撮影する。チューブの途中は直径約 20 cm のらせん状に巻き、重りをつけて発泡スチロールの箱に入れる。
- (3) 発泡スチロールの箱に温水を入れ、チューブを水浴で加熱する。
- (4) 水素と酸素を別々のゴム管付きポリ袋に捕集する。
- (5) 水素が入ったゴム管付きポリ袋から、2体積を実験用シリンジではかり取って混合用ゴム管付きポリ袋に入れる。
- (6) 酸素が入ったゴム管付きポリ袋から、1体積を実験用シリンジではかり取って(3)の混合用ゴム管付きポリ袋に入れる。
- (7) 水素・酸素混合気をチューブに注入して点火し、

- 燃焼炎の移動速度を測定した。
- (8) 水浴の温度を変えて同様の実験を繰り返した。
- (9) 対照実験として、チューブ内を乾いた状態にして水素・酸素混合気を注入した。これを上と同様に水浴で加熱して点火し、燃焼炎の移動速度を測った。

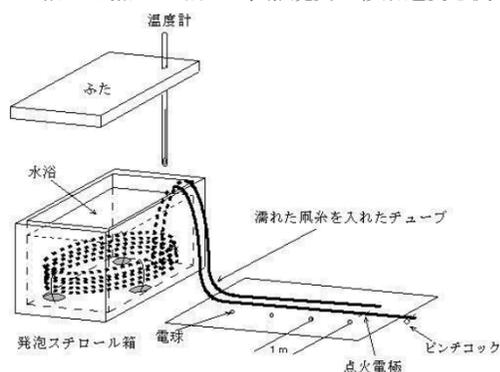
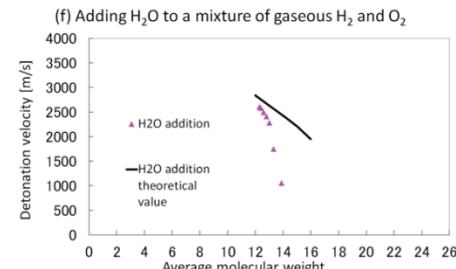
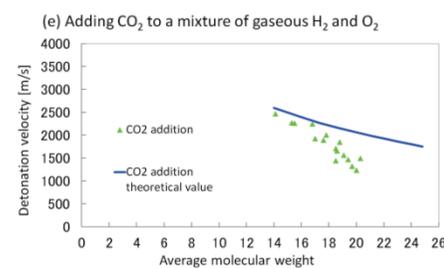
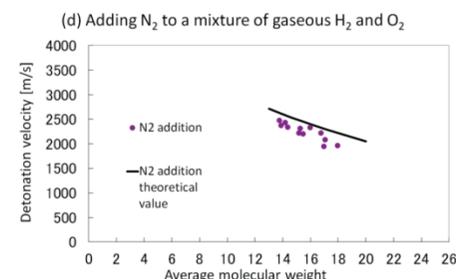
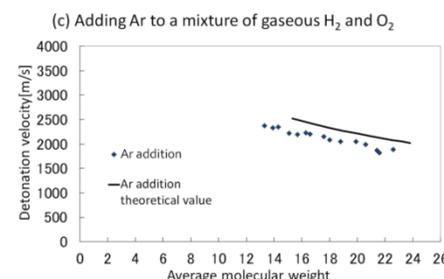
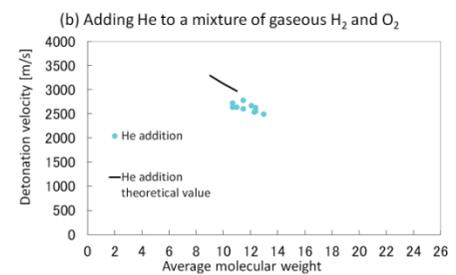
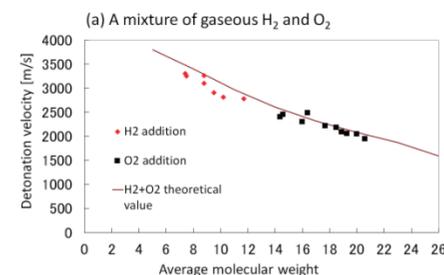
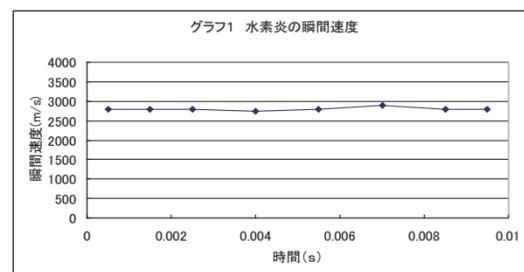


図 5 水蒸気の混合方法

結果

グラフ 1 のように、燃焼炎はチューブ内をほぼ一定の速さで進み、加速されることも減速することもなかった。

水素と酸素の比率を変えた場合の爆轟速度 (Detonation velocity) と平均分子量 (Average molecular weight) の関係は、(a) のようにほぼ理論通りであった。また、(b)~(d) のように、水素 2 : 酸素 1 の混合気にヘリウム、アルゴン、窒素を混合した場合も理論値に近い結果になった。しかし、水素 2 : 酸素 1 の混合気に二酸化炭素と水蒸気を混合した場合は、(e)、(f) のように理論値からのずれが見られた。



考察

二酸化炭素や水蒸気を混合すると理論値よりも爆轟速度が小さくなることは、燃焼工学の専門家にも知られていないことである。爆轟速度が小さくなる理由を、水素燃焼の素反応から次のように考えた。おもな素反応としては次のようなものがあり、(1)水素と酸素からラジカルを生じる開始反応、(2)ラジカルが増える、または他の種類の活性なラジカルを生じる連鎖分岐反応、(3)ラジカルが減少、あるいは不活性なラジカルを生じ反応を収束させる停止反応に分類される。

水素燃焼のおもな素反応⁶⁾

- (1) 開始反応

$$\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H} \quad \cdots(1)$$
- (2) 連鎖分岐反応

$$\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O} \quad \cdots(2)$$

$$\text{H}_2 + \text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{H} \quad \cdots(3)$$



- (3) 停止反応

$$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M} \quad \cdots(5)$$

$$\text{H} + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{M} \quad \cdots(6)$$

$$\text{H} + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2 + \text{M} \quad \cdots(7)$$

$$\text{O} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{O}_2 + \text{M} \quad \cdots(8)$$

素反応に現れる M は第三体と呼ばれるもので、反応の前後では変化しない物質であり、分子やラジカルの持つエネルギーを吸収するはたらきを持っていて、第三体はおもに停止反応ではたらいっている。水素と酸素に不燃性ガスを混合すると、不燃性ガスも第三体としてはたらくものと思われる。単原子分子のヘリウムやアルゴン、二原子分子の窒素に比べ、多原子分子である二酸化炭素や水蒸気は、自由度が大きいため比熱も大きい。そこで、二酸化炭素や水蒸気は反応の相手となる分子やラジカルからエネルギーを吸収する作用が強く、第三体としての効果が高いものと思われる。そのため、第三体が関与する停止反

応を速く進行させ、結果として爆轟速度を遅くするのではないかと考えた。

気体の比熱は気体分子の自由度と深い関係がある。表 2 のように、単原子分子は x、y、z 方向に 3 つの並進の自由度を持っている。二原子分子ではこれに加えて、2 方向の回転の自由度がある。したがって、ヘリウムやアルゴンなどの単原子分子は吸収したエネルギーを 3 つの自由度に均分し、二原子分子の窒素は 5 つの自由度に均分することになる。これにより、単原子分子よりも二原子分子の方が比熱が大きくなる。二酸化炭素のような多原子分子になると、さらに振動の自由度でもエネルギーを吸収できるようにするため、比熱はより大きくなる。

表 2 気体の自由度と比熱

	自由度			定圧比熱(Cp) [J/(K·mol)]	
	並進(a)	回転(b)	振動(c)	理論値	測定値
He	3			2.5R	20.8
Ar	3			2.5R	20.8
N ₂	3	2		3.5R	32.5
CO ₂	3	2	4	7.5R	54.7
H ₂ O	3	3	3	7.0R	41.2

理論値 $C_p = 0.5R(a+b)+cR+R$

気体分子の持つ自由度が増えるということは、その分子が第三体としてはたらく場合、反応の相手になる分子やラジカルからエネルギーを奪うやり方が増えることになる。つまり、単原子分子では 3 つの並進の自由度でしかエネルギーを奪えないのだが、二原子分子になれば回転の自由度でも奪え、さらに多原子分子では振動の自由度でも奪えるようになる。したがって、二酸化炭素や水蒸気はエネルギーを奪う効果が高く、第三体としての強いはたらきを持つため、第三体が関与する停止反応を速く進めて、爆轟速度を遅くするものと考えられる。

研究 2 爆轟範囲と第 3 体効果

水素・酸素混合気中に不燃性ガスをおよそ 50% 以上混合すると、急に火炎速度が数 m/s に低下し、爆轟から爆燃に移り変わる。そこで、水素・酸素混合気中に不燃性ガスを色々な割合で混合した場合、爆轟を起こす範囲も第三体としてのはたらきの大きさと関係があるのではないかと考えて研究した。また、反応容器の壁も第 3 体として働く可能性がある。そこで、チューブの径を細くしたときの爆轟範囲も調べた。

実験方法

実験 2-1 不燃性ガスの混合と爆轟範囲

水素:酸素 = 2:1 の混合気中に色々な割合で不燃性ガスを混合したとき、爆轟が起こる範囲はアルゴンやヘリウムのような単原子分子では広く、二酸化炭素では狭くなるかどうかを調べた。

- (1) 水素、酸素、不燃性ガスを別々のゴム管付きポリ袋に捕集する。
- (2) 水素が入ったゴム管付きポリ袋から、2 体積を実験用シリンジではかり取って混合用ゴム管付きポリ袋に入れる。
- (3) 酸素が入ったゴム管付きポリ袋から、1 体積を実験用シリンジではかり取って(2)の混合用ゴム管付きポリ袋に入れる。
- (4) 不燃性ガスが入ったゴム管付きポリ袋から、さまざまな量を実験用シリンジで取って(2)のポリ袋に加える。
- (5) 10 m の塩ビチューブに混合気を注入して点火し、爆轟が起こるかどうかを調べた。

実験 2-2 チューブの太さと爆轟限界

水素・酸素混合気を燃焼させるチューブの太さを変えたとき、細いほうが爆轟限界が狭いかどうかを調べた。

- (1) 水素と酸素を別々のゴム管付きポリ袋に捕集する。
- (2) 水素と酸素が入ったゴム管付きポリ袋から、実験結果に示す割合で気体をはかり取って混合用ゴム管付きポリ袋に入れる。
- (3) 混合気を、管径 2 ~ 6 mm の塩ビチューブに注入して点火し、爆轟が起こるかどうかを調べた。

結果と考察

実験 2-1 で、それぞれの不燃性ガスが爆轟を起こした範囲(Incombustible gas ratio)が図 6 である。ヘリウムやアルゴンはおよそ 50% の濃度に達するまでは爆轟を起こした。それに対して、二原子分子である窒素はおよそ 40% まで、多原子分子の二酸化炭素は 25% までの濃度内で爆轟を起こした。CO₂ を混合すると爆轟範囲が狭くなるのは、単原子分子や二原子分子に比べて自由度が大きいため、反応熱を吸収する第三体効果が大きいことが原因だと考えられる。

なお、水素や酸素を過剰に混合した場合は爆轟範囲が広がった。

実験 2-2 の結果は、表 3 のように、チューブの径

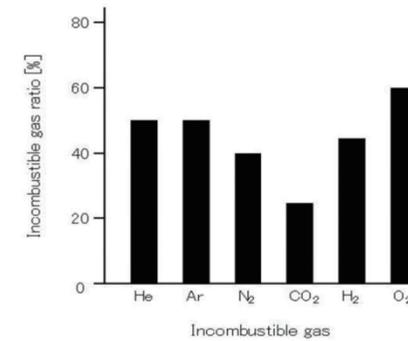


図 6 添加不燃性気体と爆轟範囲

が細くなるほど爆轟範囲が狭くなった。これはチューブの壁も第 3 体効果を持っていることをあらすものと思われる。

表 3 実験 2-2 の結果

チューブの内径と爆轟範囲

% H ₂ / O ₂		内径(直径)				
H ₂	O ₂	6mm	5mm	4mm	3mm	2mm
83.3	16.7	●	×	×	×	×
76.9	23.1	●	●	●	●	×
71.4	28.6	●	●	●	●	×
66.7	33.3	●	●	●	●	×
62.5	37.5	●	●	●	●	×
55.6	44.4	●	●	●	●	×
50	50	●	●	●	×	×
45.5	54.5	●	●	×	×	×
41.7	58.3	●	●	×	×	×
38.5	61.5	●	×	×	×	×

● 爆轟

研究 3 爆轟速度と平均分子量の関係

水素:酸素 = 2:1 の混合気体に水素や酸素、各種不燃性ガスを多量に混合した場合に起こる爆燃において、その速さと平均分子量の関係を調べた。

実験方法

- (1) 図 7 のように、内径 6 mm、長さ 10 m の塩ビチューブを用意し、点火電極側の 80 cm をベニヤ板に固定した。ベニヤ板には 20 cm 間隔に豆電球をつけ、この部分をビデオの標準モードで撮影した。

- (2) 水素、酸素、不燃性ガスを別々のゴム管付きポリ袋に捕集する。
- (3) 水素が入ったゴム管付きポリ袋から、2 体積を実験用シリンジではかり取って混合用ゴム管付きポリ袋に入れる。
- (4) 酸素が入ったゴム管付きポリ袋から、1 体積を実験用シリンジではかり取って(3)の混合用ゴム管付きポリ袋に入れる。
- (5) 不燃性ガスが入ったゴム管付きポリ袋から、さまざまな量を実験用シリンジで取って(3)の混合気が入っているポリ袋に加える。
- (6) (5)の混合気を注射器にとって平均分子量を求めた後、チューブに注入して点火してハイスピード撮影した。

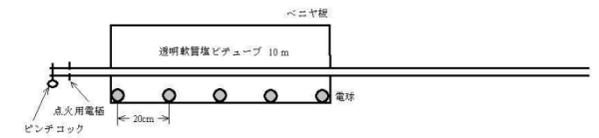
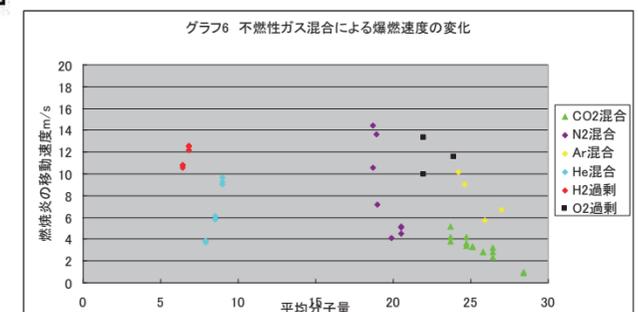


図 7 爆轟速度の測定装置

結果と考察

グラフ 6 のように、爆轟は平均分子量が小さいほど速いのではなく、不燃性ガスの割合が少ないほど速いことが分かった。この理由は今後調べたい。なお、不燃性ガスを多くしていくと燃焼炎が非常に暗くなって、ビデオ撮影できなくなったため、得られるデータには限界があった。



結論

チューブ内の水素の爆轟速度は、基本的には混合気中の平均分子量で決まる。しかし、二酸化炭素や水蒸気などの多原子分子を混合すると、爆轟速度が低

下する。これは専門家にも知られていない発見であった。二酸化炭素や水蒸気などの多原子分子は分子の自由度が大きいため、第三体としてのはたらきが強いことが原因だと考えられる。

爆轟範囲についても多原子分子の混合やチューブを細くすることによって、その範囲を狭くすることができる。これも第三体効果によるものと思われる。

今後の課題

- (1) CF₄ などの多原子分子の不燃性ガスを混合した場合も、C-J 理論値よりも爆轟速度が小さくなるかどうかを調べること。
- (2) 水素や酸素、不燃性ガスの割合を増すと爆轟から爆燃に移り変わる原因を調べること。
- (3) 水素過剰や酸素過剰の場合は爆轟範囲が広い理由を調べること。
- (4) 爆燃速度は平均分子量よりも不燃性ガスの割合が多いほど遅くなる。この理由を調べること。

謝辞

実験データにコメントをいただくとともに C-J 理論を紹介していただいた東京大学名誉教授 越光男

先生に感謝申し上げます。

参考文献

- (1) 篠原功治「ビニルチューブを用いた爆鳴気の演示実験での安全で効果的な条件の検討」化学と教育,52,P.471(2004)
- (2) 長野総合教育センター「理数化学実験、気体の分子量の測定」
<http://www.edu-ctr.pref.nagano.jp/kjouhou/rika/chtml/pdf/molwt.pdf>
- (3) 越 光男「燃焼系におけるラジカル錯体反応」研究概要
<http://kaken.nii.ac.jp/d/p/13127201/2001/3/ja.ja.html>
- (4) 越 光男「水素安全の基礎：水素の燃焼・爆発の化学反応機構」
- (5) デトネーション研究会編 「デトネーションの熱流体力学1 基礎編」、理工図書(2011)
- (6) 木原 寛、今福京子「身の回りの化学」
<http://www3.u-toyama.ac.jp/kihara/chem/>
- (7) ムーア「物理化学(上)」第4版、東京化学同人(1978)

Reductions in Hydrogen Detonation Velocity and Range through the Addition of Incombustible Gases Composed of Polyatomic Molecule

Makoto Tuctida

Background

Hydrogen has attracted attention as an important alternative energy source to replace fossil fuels and is already being used in residential fuel cells and electric vehicles. It would thus be desirable to produce large quantities of hydrogen by electrolysis of water using renewable energy sources such as sunlight or wind power, so as to substantially reduce CO₂ emissions and the associated negative environmental effects.⁽¹⁾ The Fukushima Daiichi nuclear power plant explosion, however, has demonstrated the risks associated with the detonation of hydrogen, in which the flame spreading velocity is greater than the speed of sound and thus forms a shock wave. Hence, some researchers investigated the mechanism of detonation, the techniques that ensure hydrogen safety and so on.⁽²⁾⁽³⁾ However, it remains unclear whether the detonation velocity decreases when incombustible polyatomic molecules are added to the hydrogen.

Research Purpose

In this study, to investigate the effect of incombustible polyatomic molecular gases for the detonation, I performed following two experiments.

1. To determine whether or not the detonation velocity of hydrogen/oxygen mixtures can be decreased by adding incombustible gases. (Experiment 1)
2. To assess decreases in the detonation range obtained through the addition of incombustible gases. (Experiment 2)

Hypothesis

1. It was expected that incombustible gases having high specific heats would absorb energy efficiently from molecules and radicals to reduce the extent of reaction and so decrease the detonation velocity.
2. It was expected that cessation of the

combustion reaction would be promoted by the addition of high specific heat compounds and so the detonation range would be decreased.

I believe that both effects, impact become smaller by reduction of detonation velocity and it is hard to occur detonation by decrease of detonation range, can contribute to the prevention techniques of hydrogen explosion, that is, the risk of accidental explosions could be minimized by the addition of incombustible gases to facilities at which hydrogen explosions are a possibility.

Experimental Methods

- The average molecular weight of the gaseous mixture was determined by weighing a plastic syringe containing 50 ml of the gas (= w₁).
- This same syringe, still containing the 50 ml, was then weighed while under vacuum (= w₂).
- The difference in these two weights (w₁-w₂) was taken as equal to the mass of gas contained in the syringe and, together with the ideal gas equation was used to calculate the average molecular weight.

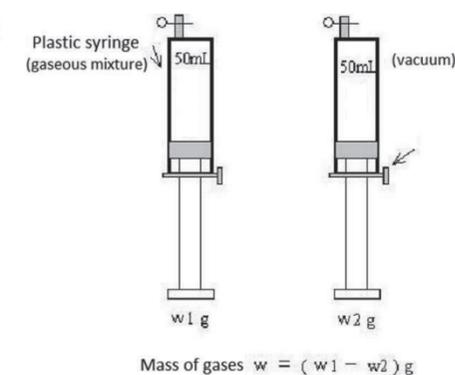


Fig. 1: Method of measure of the average molecular weight of the mixture gases by using hypodermic syringe

2. Measurement of the detonation velocity

The test apparatus is shown in Fig. 2. Gaseous

mixture of hydrogen and oxygen were put into this tube, and ignited. Each detonation was recorded using a digital camera with a capture rate of 1000 images per second and the detonation velocities of the mixtures were calculated using image editing software. Figure 3 shows typical photographic images. Following ignition, the tip of the flame can be seen to have travelled 4.0 m in 0.002 seconds (top figure). The flame tip is subsequently located at 6.0 and 8.0 m at 0.003 and 0.004 seconds (center and lower figures). From these data, a detonation velocity of 2000 m/s was calculated.

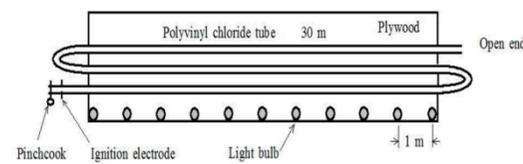


Fig. 2: Schematic illustration of apparatus for measuring detonation velocity

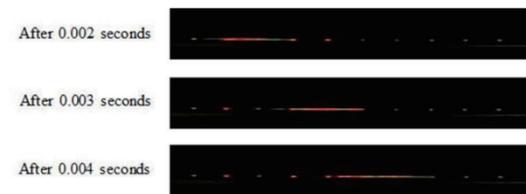


Fig. 3: Time of each flame position

3. Calculation of ideal detonation velocity

In general, the detonation velocity is estimated from Chapman–Jouget (C–J) theory^{(4),(5)}. Figure 4 presents the structure of a typical detonation wave. Here the combustion zone moves from right to left

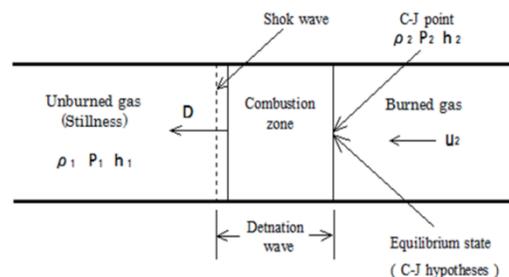


Fig. 4: Schematic illustration of the structure of the detonation wave

at a detonation velocity D , in conjunction with the shock wave. The combusted gas, which has a velocity of u_2 , moves in the same direction as the combustion zone. According to the C–J theory, the C–J point, which has a density of r_2 , a pressure of P_2 and an enthalpy of h_2 , is located behind the combustion zone. In the case of the unburned gas, the values of these same variables (r_1 , P_1 , and h_1) are known, while r_2 , P_2 , h_2 and u_2 , as well as D , are unknown. Therefore, the values of these five variables must be established. However, we have only four above equations.

Hence the C–J hypothesis is introduced, which states the following.

- The C–J point is assumed to be behind the combustion zone
- The combusted gas mixture at the C–J point is in a state of chemical equilibrium.
- The actual detonation velocity is the slowest of all possible detonation.

The detonation velocity of the unburned gas with He, Ar, N_2 , or CO_2 added to the gas mixture of H_2 and O_2 is calculated by STANJAN⁽⁶⁾.

Experimental Methods

4. How to measure the detonation velocity on addition of incombustible gases composed of polyatomic molecules (Experiment 1)

Mixtures of gaseous H_2 and O_2 were prepared in plastic bags at a 2:1 $H_2:O_2$ ratio by volume and incombustible gases were subsequently added in varying amounts. The average molecular weights

Associated Equations in C–J theory

- Conservation of mass
 $r_1 D = r_2 (D - u_2)$
- Conservation of momentum
 $P_1 + r_1 D^2 = P_2 + r_2 (D - u_2)^2$
- Conservation of energy
 $h_1 + (1/2) D^2 = (D - u_2)^2$
- Ideal gas equation
 $PV = nRT$

D : detonation velocity

r : density

P : pressure

h : enthalpy

u : velocity of a flowing fluid

of the various mixture gases were determined using the method. The gas mixtures were transferred into a polyvinyl chloride tube (internal diameter of 6 mm) and ignited. Detonation velocities were estimated from flame images

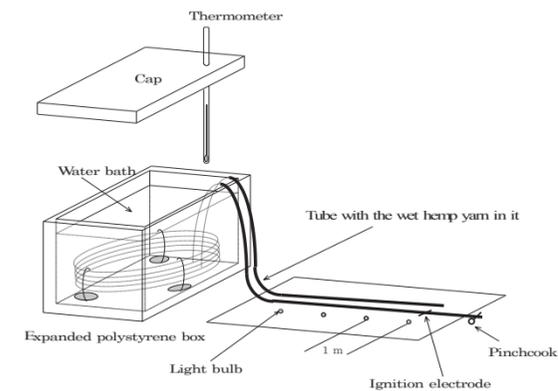


Fig. 5: Schematic illustration of apparatus for measuring detonation velocity with water vapor added to the mixture gases

recorded by the high speed camera. Figure 5 shows the apparatus which added water vapor to hydrogen and oxygen mixture gases.

5. How to measure the relationship between detonation range and incombustible gas addition (Experiment 2-1)

Hydrogen and oxygen were mixed at a volume ratio of 2:1, after which various incombustible gases were added. These mixtures were assessed to determine whether or not they would detonate.

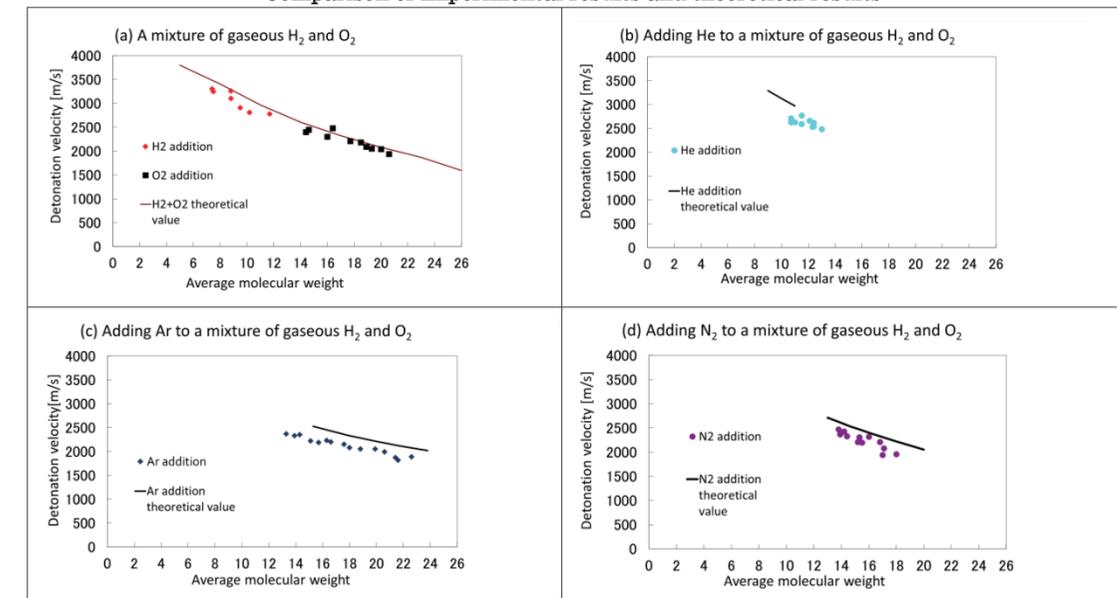
6. How to measure the relationship between thickness of the tube and detonation range (Experiment 2-2)

Hydrogen and oxygen are put in a plastic bag at various ratios. The gas mixture is put into a tube, whose internal diameter is 2–6 mm, and ignited. Then, it is confirmed whether or not detonation occurs.

Results

Experiment 1 : Measurement of detonation velocity on addition of incombustible gases composed of polyatomic molecules

Comparison of Experimental results and theoretical results



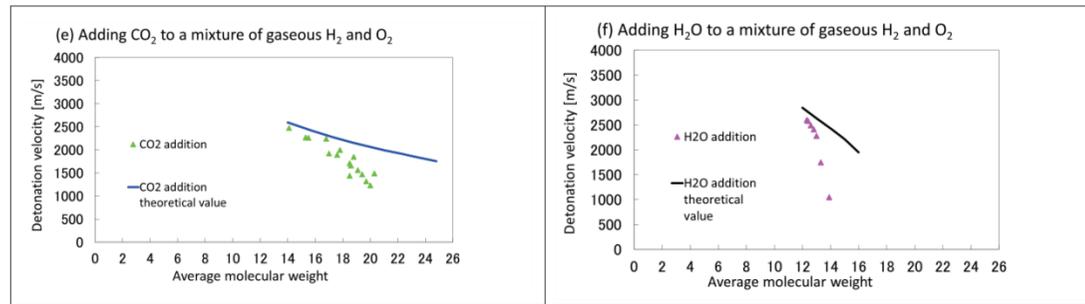


Fig. 6: Detonation velocity with added various incombustible gases. Each data point is experiment value. Each solid line is theoretical value estimated by STANJAN.

- The experimentally derived detonation velocities were equal to the theoretical C-J values when either He, Ar or N₂ was mixed with the H₂ and O₂.
- The detonation velocity was less than the theoretical value when CO₂ was added.
- Adding water vapor generated the same decrease in detonation velocity as obtained when using CO₂.

Experiment 2: Decreasing the detonation range

2-1 the relationship between detonation range and incombustible gas addition

- The addition of He and Ar did not prevent detonation until added at more than 50% of the total gas volume.
- Detonation occurred up to a N₂ content of 40%.
- Detonation occurred up to a CO₂ content of 25%.

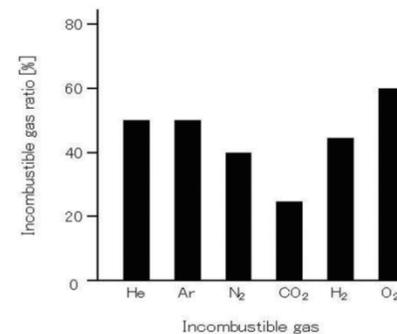


Fig. 7: The ratio of the incombustible gas

2-2 the Relationship between thickness of the tube and detonation range

- The detonation range was found to decrease as the diameter of the tube was decreased.

Table 2: The relationship between the detonation range and inside diameter of tube

% H ₂ O ₂		Inside diameter				
H ₂	O ₂	6 mm	5 mm	4 mm	3 mm	2 mm
83	17	●	×	×	×	×
77	23	●	●	×	×	×
71	29	●	●	●	●	×
67	33	●	●	●	●	×
63	38	●	●	●	●	×
56	44	●	●	●	●	×
50	50	●	●	●	×	×
46	55	●	●	×	×	×
42	58	●	●	×	×	×
39	62	●	×	×	×	×

● Detonation

Discussion

1. Why did the detonation velocity become slow using CO₂ and water vapor?

CO₂ has a high specific heat and thus works to reduce the combustion reaction because it efficiently removes energy from molecules and

radicals. This same effect was observed when adding water vapor to the combustion mixture. Here, the right reaction formulas are elementary process of combustion reactions. Based on consideration of the elementary combustion reactions, the role of M in reducing the reactions can be determined, where M is an incombustible gas such as He, Ar, N₂ or CO₂. Reactions (2) and (5) are characteristic of the combustion of hydrogen with oxygen, while the presence of M can lead to cessation of the reaction. Carbon dioxide and water vapor both have high specific heat values as shown in Table 1. And this increases the effect on M, promoting cessation of the combustion reaction and decreasing the detonation velocity.

In the C-J theory, it is supposed that chemical equilibrium is established at C-J point. In this case, however, the chemical equilibrium was not established because CO₂ and H₂O gases promoted a cessation reaction. Therefore, it is thought that the calculation result by the C-J theory was not

Major Elementary process of combustion reactions

- (1) Initiation reaction

$$\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H} \quad \dots(1)$$
- (2) Branched-chain reaction

$$\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O} \quad \dots(2)$$

$$\text{H}_2 + \text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{H} \quad \dots(3)$$

$$\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H} \quad \dots(4)$$
- (3) Cessation reactions

$$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M} \quad \dots(5)$$

$$\text{H} + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{M} \quad \dots(6)$$

$$\text{H} + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2 + \text{M} \quad \dots(7)$$

$$\text{O} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{O}_2 + \text{M} \quad \dots(8)$$

Table 1 Molar heat at constant pressure⁽⁷⁾

	Degrees of freedom			Molar heat at constant pressure (Cp) [J/(K · mol)]	
	Translational motion (a)	Rotary motion (b)	Vibrational motion (c)	Theoretical value	Measured value (1000K)
He	3			2.5R	20.8
Ar	3			2.5R	20.8
N ₂	3	2		3.5R	32.5
CO ₂	3	2	4	7.5R	54.7
H ₂ O	3	3	3	7.0R	41.2

* Theoretical value Cp = 0.5R(a + b) + cR + R = 8.31 [J/K]

consistent with experimental results.

2. Why did the detonation range become small using CO₂ and thin tube?

It is hard to rise in temperature of mixture gases when I added incombustible polyatomic gas to hydrogen and oxygen. Then, it becomes hard to occur initiation reaction and branched-chain reaction in the endoergic reaction. Therefore it is thought that detonation becomes hard to be caused. I thought that the detonation range of a mixture of hydrogen and oxygen gases was decreased to the greatest extent by the addition of CO₂ since this compound has a higher specific heat than the other gases, such as He, Ar and N₂. A result of experiment 2-1 explains that detonation range is decreased by high specific heat.

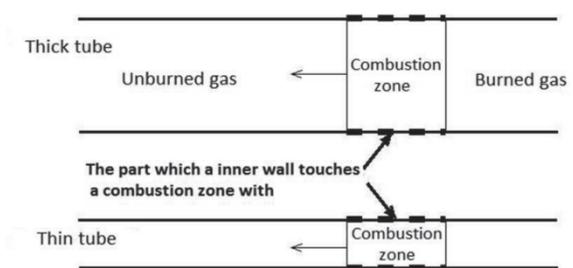


Fig. 8: Schematic illustration of inner wall of tube.

In general, wall of the tube is known to have high specific heat. In the case of using a thin tube, the ratios of molecules and radical which was absorbed energy by tube increase because thin tube has a bigger ratio of inner-wall area for the volume of the combustion zone. In addition, when the more mixture gaseous deviate from 2:1 H₂:O₂ ratio, calorific value becomes small and it is hard to rise in temperature of gaseous mixture. From these

reasons, I thought that the H₂:O₂ ratio which occur detonation is small using thinner tube.

Conclusion

Various incombustible gases were added to with hydrogen and oxygen and the resulting detonation velocities were measured. The results demonstrated that the detonation velocity was reduced to the greatest extent when adding carbon dioxide or water vapor. It appears that the high specific heat of these

incombustible gases allowed them to absorb energy efficiently from molecules and radicals, and so promote cessation of the combustion reaction and lower the detonation velocity. For this reason, the detonation velocities obtained with carbon dioxide and water vapor were lower than those obtained from other added gases and were also below the theoretically predicted values.

In addition, the detonation ranges were determined upon mixing various incombustible gases and using tubes of varying diameters. Both the addition of carbon dioxide and reduction of the tube diameter were found to reduce the detonation range.

These results are interpreted to be derived from the magnitude of the specific heat.

Future prospects

- At present, N₂ gas is added to containment vessel at the Fukushima Daiichi nuclear power plant to prevent explosions, but the addition of CO₂ would evidently be more effective.
- The risk of accidental explosions could be minimized by the addition of CO₂ gas to facilities at which hydrogen explosions are a possibility.
- Subdividing hydrogen storage tanks and the use of thin piping could reduce the propagation of explosions between tanks and so reduce the scale of any explosion.
- Hydrogen has various how to make. Here, I think about the method to make hydrogen with methane gas. Presently, hydrogen gas is carried after removing CO₂ which was produced by

reactions of methane gas, but should carry it without removing CO₂.

• It jets mixed gas of the hydrogen and nitrogen gas in order not to oxidize metal at a high temperature, it is used annealing furnace and arc welding, but the addition of CO₂ would evidently be more effective.

Bibliography

- (1) Ministry of Economy, Trade and Industry in Japan, "Strategy Roadmap of hydrogen and fuel cell" (2014), in Japanese
- (2) R.E.duff, "Investigation of Spinning Detonation and Detonation Stability" phys. Fluids, 4, 1427 (1961)
- (3) S. Kitano, M.Fukao, A.Susa, N.Tsuboi, A.K.Hayashi, and M.Koshi, "Spinning detonation and velocity deficit in small diameter tubes", Proc. Combust Inst. 32, 2355 (2009)
- (4) Edit by detonation committee, "thermofluid dynamics of detonation 1 basic", Riko-Tosho, (2011), in Japanese
- (5) Mitsuo Koshi, "Fundamentals of Hydrogen Safety Chemical Kinetics of Combustion and Explosion of H₂", Hydrogen Energy Systems Society of Japan, Vol. 36, No.3 (2011), in Japanese
- (6) W.C.Reynolds, "Implementation of the Interactive Program STANJAN. Version 3", Stanford University (1986)
- (7) Walter. J. Moore, "Physical Chemistry 4th ed.", Longmans Green & Co. Ltd. (1963)

銀樹に現れる赤褐色の物質の研究

芝浦工業大学柏高等学校

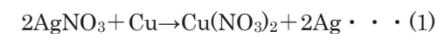
磯 啓一朗、市岡 俊樹、井出 暖、伊藤 晋哉、土田 誠、保坂 康彦

要旨

硝酸銀水溶液に銅板を入れて銀樹を生成させた溶液を放置すると、赤褐色の物質を生じる。この赤褐色の物質は酸化銅(I)であることが分かった。酸化銅(I)は未反応の銅板が溶液中の銅(II)イオンを還元して生じることもわかった。さらに、溶液中に銅(II)イオンを生じる反応について検討した。

研究動機

硝酸銀水溶液に銅板を入れておくと、銅が銅(II)イオンになって溶け出すとともに銀樹を生成する。



この試験管をしばらく放置しておくと、図1のように銀樹の部分に赤褐色の物質が現れ、同時に水溶液の青い色が薄くなること分かった。そこで、この赤褐色の物質は何か、それがどのように生成されるのかを研究しようと思った。



図1 銀樹中の赤褐色物

研究目的

1. 硝酸銀水溶液に銅板を入れて放置したときに生じる赤褐色の物質が何かを調べる。
2. その物質がどのような反応で生成されるのかを調べる。

研究1 赤褐色の物質は何か

実験1-1 赤褐色の物質は金属の銅か

硝酸銀水溶液に銅板を入れて銀樹が生成された後、赤褐色の物質が生成されるとともに水溶液の青色が薄くなっていく。青色は水溶液中の銅(II)イオンだから、赤褐色の物質は金属の銅、あるいは銅の化合物だと考えた。そこで、赤褐色の物質の候補を文献²⁾から探した(表1)。これらはいずれも水に不溶性の物質である。調べようとする物質は赤褐色だから、これは金属の銅、あるいは酸化銅(I)だと思われる。しかし、塩基性炭酸銅や酸化銅(II)、水酸化銅(II)などの銅(II)イオンの化合物も含まれている可能性もある。そこで、はじめにこの赤褐色の物質は金属の銅なのか、それとも銅(I)イオンや銅(II)イオンの化合物なのかを調べた。

表1 赤褐色の物質の候補と考えられるもの

	赤褐色の物質の候補	性質
銅	Cu	HClには溶けず、HNO ₃ に溶ける
Cu ⁺ 化合物	酸化銅(I)Cu ₂ O	赤褐色、HClにはH[CuCl ₂]を作って溶ける
Cu ²⁺ 化合物	塩基性炭酸銅 CuCO ₃ ・Cu(OH) ₂ ・H ₂ O	緑色、酸に溶ける
	酸化銅(II)CuO	黒色、酸に溶ける
	水酸化銅(II)Cu(OH) ₂	青色、酸に溶ける

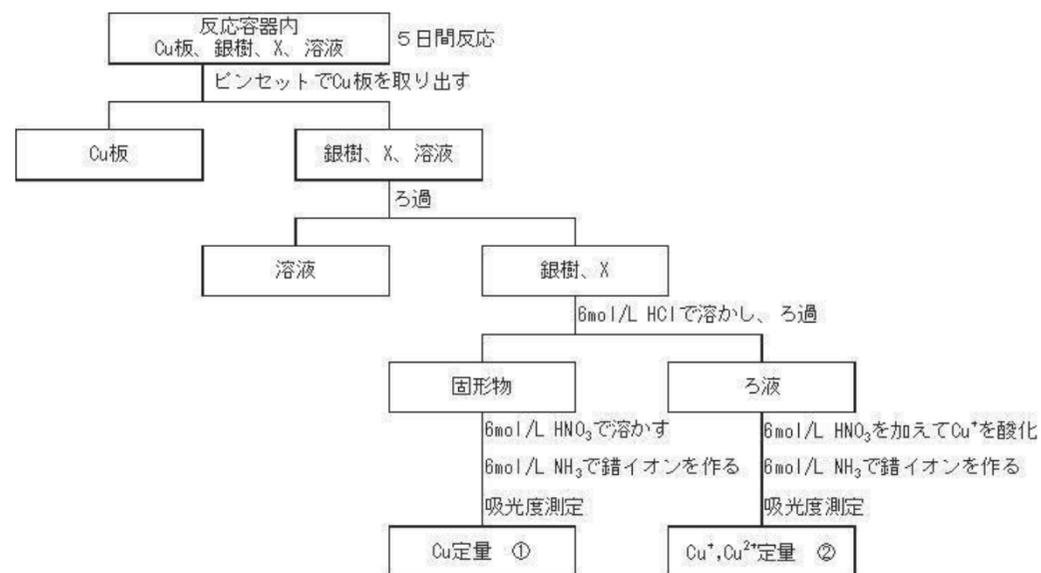
実験手順

金属の銅は塩酸には溶けないが銅(I)イオンおよび銅(II)イオンの化合物は塩酸に溶けることに着目して、赤褐色の物質Xが銅なのかどうかを調べる手順を次のように考えた。

硝酸銀水溶液に銅板を入れて5日間反応させる。そして、未反応の銅板と銀樹、赤褐色の物質Xが入っている反応容器から、まず、ピンセットで銅板を取り出し、銀樹とXにする。ここに6mol/L塩酸を加えて溶かし、ろ過する。もしXが銅であれば、Xは固形物①に含まれ、銅(I)イオンや銅(II)イオンの化

化合物であれば、ろ液②に含まれるはずである。固形物①は硝酸で溶かした後、アンモニアで錯イオンを作って吸光度を測定する。もし、Xが銅であればこの溶液は大きな吸光度を示すはずである。一方のろ液②

は硝酸を加えて銅(I)イオンを酸化した後、アンモニアで錯イオンを作って吸光度を測定する。もし、Xが銅(I)イオンや銅(II)イオンの化合物であればこの溶液が大きな吸光度を持つはずである。



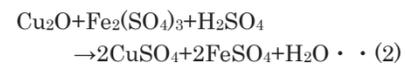
- (1) 銅板をサンドペーパーできれいに磨いて水洗する。それをエタノールにつけて乾燥させ、質量を測定して大型試験管に入れる。
- (2) 0.10 mol/L 硝酸銀水溶液 10.0 mL を取り、(1)の大型試験管に入れる。
- (3) 試験管の口をパラフィルムで覆い、5日間室温で反応させる。
- (4) 試験管からピンセットで銅板を取り出す。
- (5) 試験管内の反応物をろ過する。そして、ろ紙に残った銀樹と赤褐色の物質を水洗する。
- (6) 漏斗の下に大型試験管を置き、ろ紙に穴を開けて 6 mol/L 塩酸 10 mL をろ紙にかけて、銀樹と赤褐色の物質を大型試験管内に洗い落とす。
- (7) 大型試験管内に攪拌子を入れ、10 分間程度攪拌して塩酸と反応させる。
- (8) 漏斗の下に 100 mL ビーカーを置き、(7)の溶液をろ過する。(銅の定量)
- (9) (8)でろ過した漏斗の下に新たな 100 mL ビーカーを置く。ろ紙に穴を開け、6.0 mol/L 硝酸 10 mL をかけて、ろ紙に残った固形物をビーカー内に洗い落とす。
- (10) 固形物を硝酸と反応させ、すべてが溶けたことを確認する。

- (11) (10)の反応液を 50 mL メスフラスコに入れ、6.0 mol/L アンモニア水を標線まで加える。そして、この溶液の 580 nm における吸光度を測定する。(銅(I)イオンや銅(II)イオンの化合物の定量)
- (12) (8)のろ液に 6.0 mol/L 硝酸 1 mL を加え、加熱沸騰させて銅(I)イオンを酸化させる。
- (13) この溶液を 50 mL メスフラスコに入れ、さらに 6.0 mol/L アンモニア水を標線まで加える。
- (14) (13)の溶液を 10.0 mL 取り、25 mL メスフラスコに入れる。そして、さらに 6.0 mol/L アンモニア水を 10.0 mL 加えてから、水を標線まで入れる。この溶液の 580 nm における吸光度を測定する。

実験 1-2 赤褐色の物質は銅(I)イオンの化合物か銅(II)イオンの化合物か

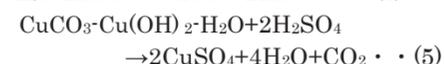
実験原理

酸化銅(I)は硫酸酸性硫酸鉄(III)水溶液と反応して、銅(II)イオンと鉄(II)イオンを 1 対 1 の物質質量比で生成する³⁾。

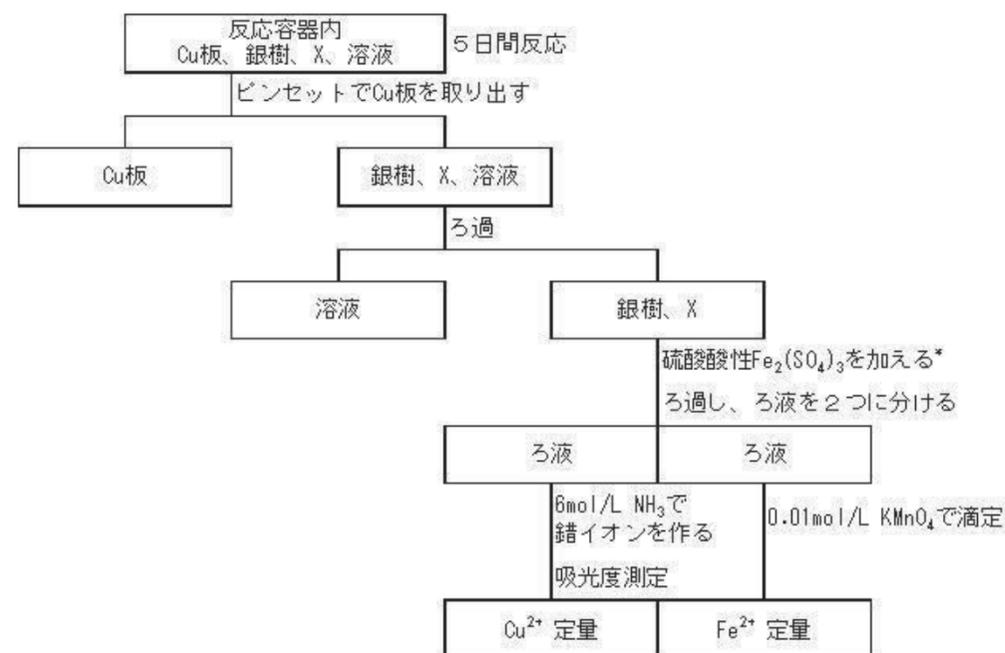
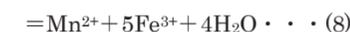
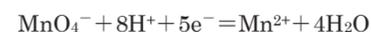


一方、銅(II)イオンの化合物は硫酸酸性硫酸鉄

(III)水溶液を加えた場合、硫酸鉄(III)とは反応せず、硫酸に溶けて水溶液中に銅(II)イオンを生成する。



これらのことから、赤褐色の物質を硫酸酸性の硫酸鉄(III)水溶液と反応させたとき、赤褐色の物質が、酸化銅(I)だけであれば銅(II)イオンと鉄(II)イオンを 1 対 1 の物質質量比で生成し、銅(II)イオンの化合物だけであれば、水溶液中に銅(II)イオンを生成し、鉄(II)イオンは生成されず、酸化銅(I)と銅(II)イオンの化合物の混合物であれば、銅(II)イオンの方が鉄(II)イオンよりも多く生成されるはずである。そこで、反応後の水溶液中の銅(II)イオンの物質質量と鉄(II)イオンの物質質量を定量することによって、赤褐色の物質を調べた。銅(II)イオンはアンモニアと錯イオンを作って吸光度を測って求め、鉄(II)イオンは次式の反応により、過マンガン酸カリウムの酸化還元滴定で定量した。



実験方法

- 実験 1-1 の(1)~(5)の手順で実験し、ろ紙上に銅板と赤褐色の物質を残す。
- (6) 漏斗の下に 100 mL ビーカーを置き、ろ紙に穴を開ける。そして、硫酸酸性硫酸鉄(III)水溶液 5.0 mL をろ紙にかけて銀樹と赤褐色の物質をビーカー内に洗い落として反応させる。
 - (7) 漏斗の下に 50 mL メスフラスコを置き、⑥の反応物をろ過する。
 - (8) (7)のメスフラスコに蒸留水を標線まで入れる。
 - (9) (8)の溶液を 10.0 mL 取り、0.010 mol/L 過マンガン酸カリウム水溶液で滴定する(鉄(II)イオンの定量)。
 - (10) (8)の溶液 10.0 mL を 25 mL メスフラスコに入れ、6.0 mol/L アンモニア水を標線まで入れてテトラアンミン銅(II)イオンを作る。このとき、溶液中の鉄(III)イオンは水酸化鉄(III)、鉄(II)イオンは水酸化鉄(II)の沈殿になるので、これを乾燥ろ過し、ろ液を 580 nm で比色する(銅(II)イオンの定量)。

*下記(6)および(9)式の標準電極電位から分かるように、銀樹は鉄(III)イオン水溶液とは反応しない。



結果と考察

実験 1-1 では図 2 のとおり、銅の物質質量として測定された値は、最大でも銅(I)イオンや銅(II)イオンの 1.88%程度であり、銅(I)イオンや銅(II)イオンの物質質量のほうが圧倒的に多かった。そこで銅の物質質量は実験誤差の範囲内であると考えて、赤褐色

の物質は金属の銅ではなく、銅(I)イオンや銅(II)イオンの化合物だと判断した。そして、実験 1-2 の結果、表 5 のように、赤褐色の物質 X は銅(II)イオンと鉄(II)イオンをほぼ 1 : 1 で生成した。したがって、この物質は酸化銅(I)であると判断した。

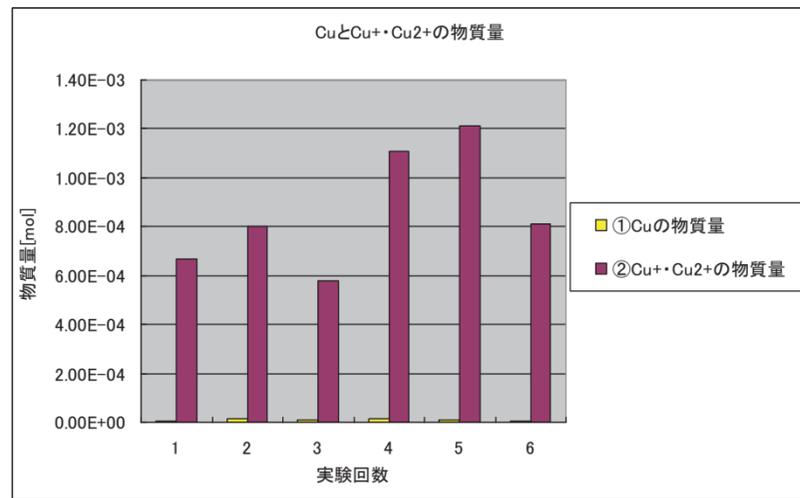


図 2 銅および銅(I)イオンや銅(II)イオンの物質質量の比較

表 5 赤褐色の物質 X による銅(II)イオンと鉄(II)イオンの生成量

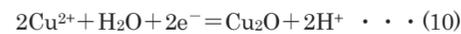
実験回数	Cu ²⁺		Fe ²⁺		Cu ²⁺ [mol] / Fe ²⁺ [mol]
	吸光度	物質質量 [mol]	KMnO ₄ 滴定値 [mL]	物質質量 [mol]	
1	0.327	7.44×10 ⁻⁴	3.45	8.63×10 ⁻⁴	0.86
2	0.414	9.42×10 ⁻⁴	3.70	9.25×10 ⁻⁴	1.02
3	0.427	9.71×10 ⁻⁴	4.50	1.13×10 ⁻³	0.86
4	0.631	1.44×10 ⁻³	5.70	1.43×10 ⁻³	1.01
					平均 0.94

研究 2 酸化銅(I)生成のしくみ

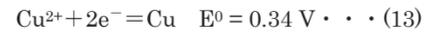
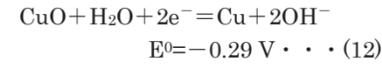
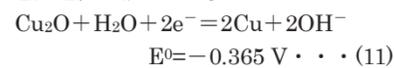
理論的背景

つぎに酸化銅(I)が生成されるしくみを研究した。銀樹を放置すると水溶液中の銅(II)イオンの青色が薄くなって酸化銅(I)が生成されることから、(10)の反応が起こっていることは確実だと考えた。これは

(2)式の半反応である。



反応溶液中には未反応の銅と析出した銀があり、どちらかが(10)式の電子を放出しているはずである。そこで、銅と銀が電子を放出する半反応式と、それぞれの標準電極電位を調べた⁴⁾。



研究 1 により、反応容器中に酸化銅(II)は含まれていないことがわかったので、(12)式は候補からはずした。また、溶液中の銅(II)イオンの青色が薄くなって酸化銅(I)が生成されることから、(13)式もはずした。さらに、銅(I)イオンの化合物はすべて難溶性である²⁾ことから、溶液中には銅(I)イオンは存在しないと考えて(14)式もはずした。こうして、(11)式と(9)式が(10)式の銅(II)イオンに電子を与える反応として残った。ここで、電極電位が小さいほど(一側であるほど)電子を放出しやすいので、銅(II)イオンに電子を与えているのは(9)式よりも(11)式の変化ではないかと思った。しかし、ここまでの文献調査では各半反応の電極電位は比較できなかった。その理由は次の 3 つである。

- (10)式の標準電極電位が文献に見当たらなかったこと。
- (10)式の半反応は H⁺が関係し、(11)式は OH⁻が関係しているため、両者の電極電位は pH によって変化する。
- (9)式の電位は銀イオンが 1.0 mol/L のときの値であるため、実験で用いた 0.10 mol/L の電位で比較しなければならないこと。

そこで、(10)式の標準電極電位は標準モル生成ギブズ自由エネルギー ΔG_f^0 の値から求め、さらに(10)式と(11)式の電極電位と pH との関係および、(9)式の銀イオンが 0.10 mol/L のときの値をネルンストの式から計算した。そして、これらの計算結果から理論的に酸化銅(I)が生成される半反応式の組み合わせとして、どのようなものが可能なかを考えた。

(10)式の標準電極電位

(10)式中の各化合物やイオンの標準モル生成ギブズ自由エネルギーは表 6 のとおりである⁴⁾。

	Cu ²⁺	H ₂ O	Cu ₂ O	H ⁺
ΔG_f^0 [kJ/mol]	65.5	-237	-146	0

これらの値から、(10)式の標準電極電位を次のように求めた⁵⁾。

$$2 \times \Delta G_f^0(\text{Cu}^{2+}) + \Delta G_f^0(\text{H}_2\text{O}) - 2\text{FE}^0 = \Delta G_f^0(\text{Cu}_2\text{O}) + 2 \times \Delta G_f^0(\text{H}^+)$$

より

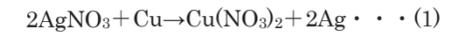
$$2 \times 65.5 - 237 - 2\text{FE}^0 = -146 + 2 \times 0$$

$$E^0 = \frac{-146 - (2 \times 65.5 - 237)}{-2 \times 96.5} = 0.207 \text{ V}$$

(10)式の電極電位と pH との関係

次に(10)式の標準電極電位が、[Cu²⁺]=0.05 mol/L(注)で、pH が変動した場合の値をネルンストの式で計算した⁶⁾。

(注) (1)式により、0.10 mol/L 硝酸銀水溶液に銅板を入れて完全に反応させると、銅(II)イオンは 0.05 mol/L 生成される。



$$E = 0.207 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Cu}^{2+}]^2 [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{Cu}_2\text{O}] [\text{H}^+]^2} = 0.207 + \frac{2.303RT}{2F} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]^2 [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{Cu}_2\text{O}] [\text{H}^+]^2}$$

ここで

$$\frac{2.303RT}{F} = 0.059, [\text{H}_2\text{O}] = [\text{Cu}_2\text{O}] = 1, [\text{Cu}^{2+}] = 0.05 \text{ mol/L}$$

$$E = 0.207 + \frac{0.059}{2} \log \frac{0.05^2}{[\text{H}^+]^2}$$

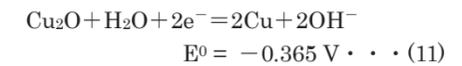
$$= 0.207 + \frac{0.059}{2} (\log 0.05^2 - \log [\text{H}^+]^2)$$

$$= 0.207 + 0.059 (\log 0.05 + \text{pH})$$

$$= 0.207 + 0.059 (-1.301 + \text{pH})$$

$$= 0.130 + 0.059 \text{pH}$$

(11)式の電極電位と pH との関係



ネルンストの式より、

$$E = -0.365 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Cu}_2\text{O}] [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{Cu}]^2 [\text{OH}^-]^2}$$

ここで、[Cu₂O] = [H₂O] = [Cu] = 1

$$E = -0.365 + \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[\text{OH}^-]^2}$$

$$= -0.365 - 0.059 \log [\text{OH}^-]$$

$$= -0.365 - 0.059 \log 10^{-14}$$

$$= -0.365 - 0.059 (\log 10^{-14} - \log [\text{H}^+])$$

$$= -0.365 - 0.059 (-14 + \text{pH})$$

$$= 0.461 - 0.059 \text{pH}$$

(10)と(11)式の電位が一致する pH

$$0.130 + 0.059 \text{pH} = 0.461 - 0.059 \text{pH}$$

$$0.059 \text{pH} \times 2 = 0.461 - 0.130$$

$$\text{pH} = (0.461 - 0.130) / (0.059 \times 2) = 2.81$$

(9)式の銀イオンが 0.1 mol/L の場合の電極電位



$$E = 0.80 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}]}$$

ここで、 $[\text{Ag}] = 1$ 、 $[\text{Ag}^+] = 0.1$

$$E = 0.80 + \frac{RT}{F} \ln 10^{-1} = 0.80 - 0.059 = 0.741 \text{ V}$$

これら計算結果を使って、それぞれの電極電位と pH の関係をグラフにした (図 3)。

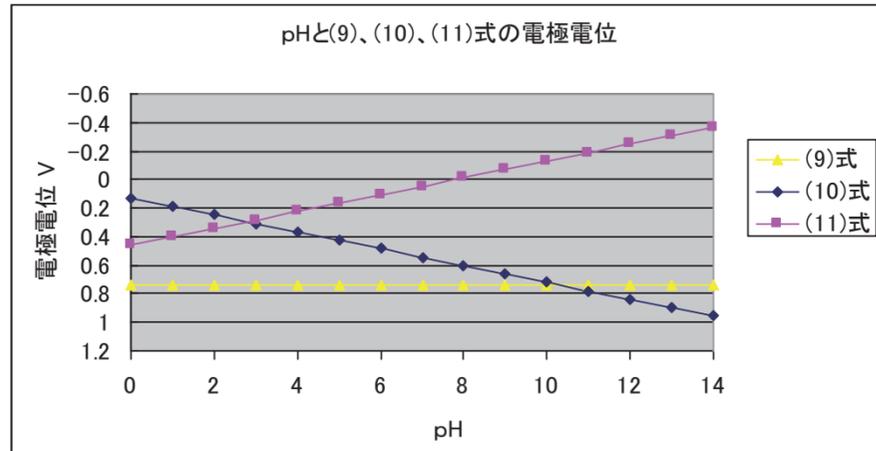


図 3 pH と (9)(10)(11) 式の電位の関係

図 3 のように、 $\text{pH} = 2.81$ よりも塩基性側であれば、(11) 式の半反応式に従って銅が電子を放出し、その電子を(10)式の反応で銅(II)イオンが受け取り、両者とも酸化銅(I)に変化することがわかった。また、銀が電子を放出し銅(II)イオンが電子を受け取る反応は、塩基性の強い溶液中でなければ起こらないことも分かった。

これらの結果から、(10)式の反応で銅(II)イオンに電子を与えているのは銅ではないかと考えられる。もしそうであれば、酸化銅(I)の増加に伴って銅は減少するはずである。しかし、もし、銀が(9)の反応を起こして銅(II)イオンを還元しているのであれば、いったん生成した銀樹が溶けて銀イオンが増えるはずである。そこで、これら確かめる実験を行った。ただ、銀樹は短時間のうちに生成されるのに対し、酸化銅(I)は何日間もかけて生成される。そこで、反応開始から 120 分間までの変化を調べる実験と、数十日間にわたる変化を調べる実験の両方を行った。

実験 2-1 酸化銅(I)の生成と銅および銀の変化 (短時間での変化)

実験方法

酸化銅(I)の定量

酸化銅(I)を含む銀樹に塩酸を加えて酸化銅(I)を溶かす。その溶液をろ過し、ろ液に硝酸を加えて銅(I)イオンを銅(II)イオンに酸化する。さらにアンモニアを加えてテトラアンミン銅(II)イオンを作り、580 nm で吸光度を測って酸化銅(I)を定量する。

銀イオンの定量

一定量の反応溶液に指示薬として鉄ミョウバン水溶液を加え、0.10 mol/L KSCN 溶液で溶液中の未反応の銀イオンを沈殿滴定する¹⁾。



そして、溶液中の銀イオンが少なくなれば銀樹の生成が進んでいるものとみなす。

- (1) 銅板をサンドペーパーできれいに磨いて水洗する。それをエタノールにつけて乾燥させ、質量を測定して大型試験管に入れる。
- (2) 0.10 mol/L 硝酸銀水溶液 10.0 mL を取り、(1)の大型試験管に入れる。
- (3) 試験管の口をパラフィルムで覆って室温で反応させる。
- (4) 漏斗の下に 50mL メスフラスコをセットし、試験管内の反応溶液をろ過する。この操作でろ紙上には銀樹と酸化銅(I)が残り、反応溶液はろ液として漏斗から出てくる。また、未反応の銅板は試験管内

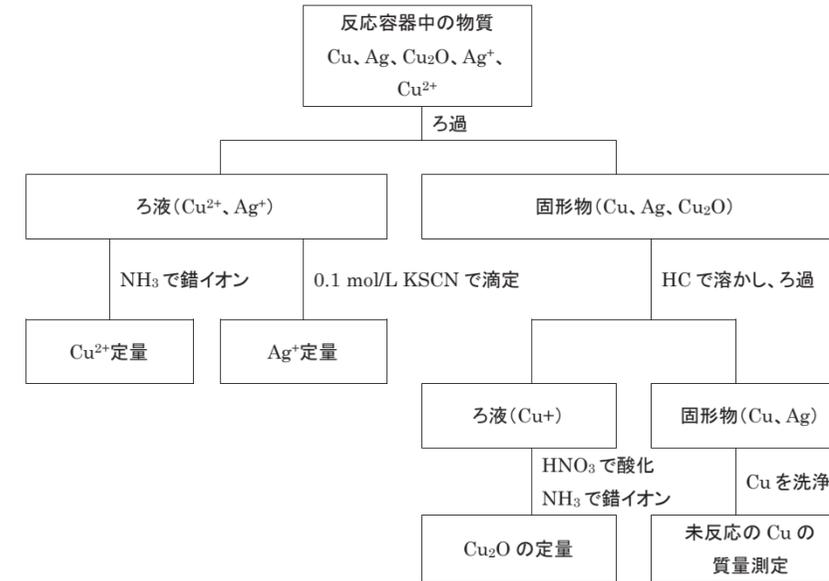
に残す。

(反応溶液中の銅(II)イオンの定量)

- (5) ろ液を 50mL メスフラスコに入れ、さらに水を標線まで入れる。
- (6) (5)の液を 10.0 mL 取り、25 mL メスフラスコに入れ、そこに 6.0 mol/L アンモニア水を標線まで入れてテトラアンミン銅(II)イオンを作る。この溶液の吸光度を 580 nm で測定する。(反応溶液中の銀イオンの定量)
- (7) (5)の液を 10.0 mL 取り、100 mL ビーカーに入れる。その中に鉄ミョウバン指示薬を数滴入れておく。
- (8) ビュレットに 0.10 mol/L の KSCN をセットし、その下に⑦のビーカーを置いて滴定する。(酸化銅(I)の定量)
- (9) (4)の操作で使ったろ紙上には銀樹と酸化銅(I)が残っているの、漏斗の下に未反応の銅板が入っ

ている試験管を置き、ろ紙に穴を開ける。そして、6.0 mol/L 塩酸 10mL をかけて銀樹と酸化銅(I)を試験管内に洗い落とす。

- (10) 試験管をしばらく攪拌して、酸化銅(I)を塩酸に溶かす。
- (11) 試験管内の溶液をろ過し、銀樹とろ液に分ける。未反応の銅板は試験管内に残す。
- (12) ろ液に 6mol/L 硝酸 1mL を加えて加熱沸騰させ、銅(I)イオンを銅(II)イオンに酸化する。
- (13) (12)の液を 50 mL メスフラスコにいれ、6.0 mol/L アンモニア水を標線まで入れて吸光度を測る。(未反応の銅の定量)
- (14) (11)の試験管内に残った銅板を取り出し、表面に着いている銀を水道水で洗い流す。
- (15) この銅板をエタノールに浸した後、乾燥させて質量を測定する。



実験 2-2 銀樹の生成と酸化銅(I)の生成の関係 (長期間での変化)

実験方法

- 引き続き、銅板を硝酸銀水溶液に入れておいたときの各物質の変化を実験した。今回は 14 日～1 ヶ月ほどの長期にわたって反応させた場合の変化を調べた。この実験では、実験 2-1 と比べて、次の 3 点の変更を行った。
- (i) 反応溶液の pH を測定した。

反応時間が短いと溶液中に未反応の銀イオンが存在するために、pH メーターの電極を入れると白い沈殿を生じてしまって pH 測定ができなかった。しかし、反応時間を長くすると電極を入れても白い沈殿が生じなくなったので、溶液の pH を測定した。

(このことも、銀イオンは短時間でほとんどゼロになってしまうことを示しているものと考えられる。)

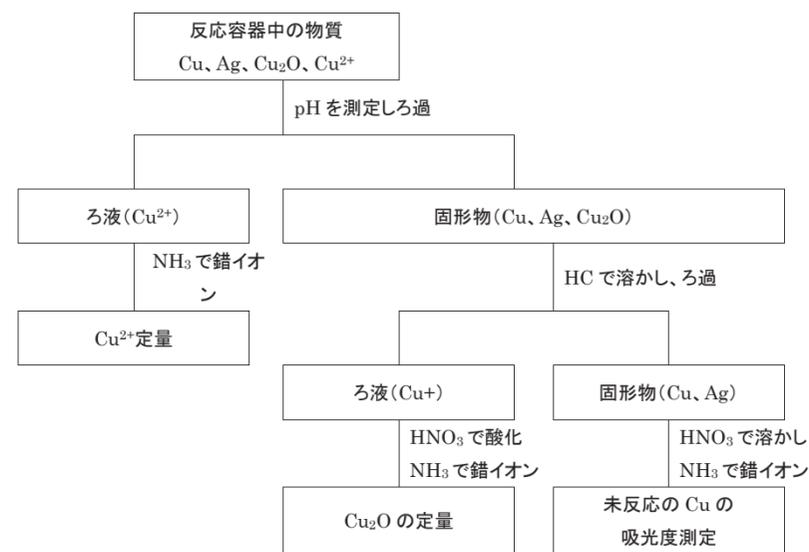
- (ii) 銀イオンの定量を省略した。銀イオンは 120 分間程度でほとんどゼロになってしまうため、何日間も反応させると残っていないと

思われるので省略した。

(iii) 未反応の銅の定量方法を変更した。

未反応の銅はきれいに洗ってその質量を測定した(実験方法 2-1(14)~(15))のだが、反応期間が長く

なると銅板に銀樹がこびりついてスポンジでこすっても取れなくなった。そこで、銅を硝酸に溶かしてからアンモニアで錯イオンを作り、その吸光度を測って定量した。



- (1) 銅板をサンドペーパーできれいに磨いて水洗する。それをエタノールにつけて乾燥させ、質量を測定して大型試験管に入れる。
- (2) 0.10 mol/L 硝酸銀水溶液 10.0 mL を取り、(1)の大型試験管に入れる。
- (3) 試験管の口をパラフィルムで覆って室温で反応させる。
(反応溶液の pH の測定)
- (4) pH メーターを用いて反応液の pH を測定する。
(反応溶液中の銅(II)イオンの定量)
- (5) 漏斗の下に 50mL メスフラスコを置き、試験管内の反応溶液をろ過する。この操作でろ紙上には銀樹と酸化銅(I)が残り、反応溶液はろ液になる。また、未反応の銅板は試験管内に残す。
- (6) ろ液を 50mL メスフラスコに入れ、さらに水を標線まで入れる。
- (7) (6)の液 10.0 mL を取り、25 mL メスフラスコに入れ、そこに 6.0 mol/L アンモニア水を標線まで入れてテトラアンミン銅(II)イオンを作る。この溶液の吸光度を 580 nm で測定する。
(酸化銅(I)の定量)
- (8) (5)の操作で使ったろ紙上には銀樹と酸化銅(I)が残っているので、漏斗の下に未反応の銅板が入っている試験管を置き、ろ紙に穴を開ける。そして、

- 6.0 mol/L 塩酸 10mL をかけて銀樹と酸化銅(I)を試験管内に洗い落とす。
- (9) 試験管をしばらく攪拌して、酸化銅(I)を塩酸に溶かす。
- (10) 試験管内の溶液をろ過し、銀樹とろ液に分ける。未反応の銅板は試験管内に残す。
- (11) ろ液に 6.0 mol/L 硝酸 1.0 mL を加えて加熱煮沸させ、銅(I)イオンを銅(II)イオンに酸化する。
- (12) (11)の液を 50 mL メスフラスコにいれ、6.0 mol/L アンモニア水を標線まで入れて吸光度を測る。
(未反応の銅の定量)
- (13) (10)の操作で試験管内に残った銅板に 6.0 mol/L 硝酸 10mL を加えて溶かす。
- (14) 溶けたら溶液を 50 mL メスフラスコに入れ、そこに 6.0 mol/L アンモニア水を標線まで入れる。
- (15) 50 mL メスフラスコから溶液を 2.0 mL 取り、50 mL メスフラスコに入れる。そこに 6.0 mol/L アンモニア水を 10.0 mL 入れ、さらに水を標線まで入れる。そして、溶液の吸光度を 580 nm で測定する。

実験 2-3 溶存酸素が酸化銅(I)生成量に与え

る影響

実験方法

- (1) 銅板をサンドペーパーできれいに磨いて水洗する。それをエタノールにつけて乾燥させ、質量を測定してサンプル管に入れる。
- (2) 三角フラスコで 0.10 mol/L 硝酸銀水溶液を煮沸させてからゴム栓をしっかり閉めておく。
- (3) 銅板が入ったサンプル管、ゴム栓、②の硝酸銀水溶液、ピペットを大きなポリ袋に入れる。
- (4) ポリ袋内の空気をできるだけ追い出し、代わりに N₂ を入れて袋を膨らませる。そして、そのガスを追い出し、再び N₂ を入れて袋を膨らませる。これを 3 回繰り返す。
- (5) ポリ袋の外から 0.10 mol/L 硝酸銀水溶液 10.0 mL をピペットで取ってサンプル管に入れ、ゴム栓をする。
- (6) サンプル管をポリ袋から出し、デシケータに入れる。デシケータには化学カイロを入れ、さらに窒素ガスを入れてふたをする。この状態で反応させた。

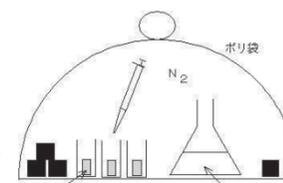


図 4 ポリ袋中での操作

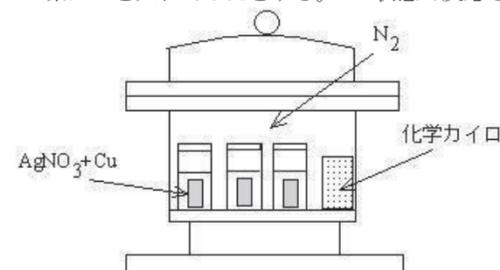


図 5 デシケータ内で反応

- (7) これ以降、実験 2-2 の手順で、pH、銅(II)イオン、未反応の銅を測定した。

実験 2-4 硝酸は反応しているのか

実験方法

(酸素がある状態での反応)

大型試験管に質量を測った銅板と 0.10 mol/L 硝酸銀水溶液 10.0 mL を入れ、試験管の口をパラフィ

ルムで覆って室温で反応させた。

(酸素のない状態での反応)

実験 2-3 の(1)~(6)の方法で酸素のない状態で銅板と 0.10 mol/L 硝酸銀水溶液 10.0 mL をサンプル管に入れた。その際、サンプル管にゴム栓をしたものとサンプル管用のキャップをしたものを作った。

(pH、銅(II)イオン、未反応の銅の定量)

実験 2-2 の(4)~(12)の手順で、pH、銅(II)イオン、未反応の銅を定量した。

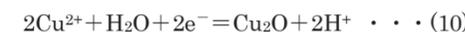
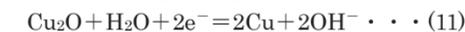
(硝酸イオンの定量)

- (1) 反応溶液をろ過し、ろ液を 50 mL メスフラスコに入れて標線まで蒸留水を加える。
- (2) (1)の溶液 2.5 mL をとり、100 mL メスフラスコに入れて標線まで蒸留水を加える。
- (3) (2)のそれぞれの水溶液及び蒸留水を 2.0 mL ずつ取り、100 mL ビーカーに入れる。
- (4) (3)のビーカーにブルシム溶液 1.0 mL および硫酸溶液 10.0 mL を入れ、よく攪拌してから暗室内で 10 分間反応させる。
- (5) それぞれのビーカーに水を 10.0 mL 加え、暗室内で常温になるまで冷却する。
- (6) (3)で蒸留水を入れた溶液をブランクとして、410 nm で吸光度を測定する。

結果と考察

実験 2-1 で反応開始から 120 分間の、溶液中のそれぞれの物質の物質質量の変化は図 6 のようになった。この結果、反応溶液中の銀イオンは反応開始と共に急激に減少し、120 分程度でほとんど無くなってしまったことが分かった。銅板も短時間の間に減少するものの、その後は一定量を保ち、銅(II)イオンは徐々に減少しており、酸化銅(I)は増加中であるように見える。

実験 2-2 で 35 日間の、銅(II)イオンと酸化銅(I)、銅の変化量は図 7 のようになった。酸化銅(I)は 14 日以降も増加し、35 日後も増え続け、銅は減少を続けた。これは(11)式のように銅が酸化銅(I)に変化することによって電子を放出し、その電子を(10)式のように銅(II)イオンが受け取って酸化銅(I)に変化していることを示すものと思われる。



一方、銀樹生成反応は 120 分間程度で終わり、その後、銀が銀イオンに変化している証拠は次の理由により認められなかった。第 1 に、前述のように pH

電極を溶液に浸しても白色沈殿が生じなかったこと、第2に銀樹は1ヶ月以上たっても目視で確認できたこと、第3に反応液のpHは3程度であって強い塩基性にはならなかったことである。これらのことか

ら、銀が電子を放出する(9)式の反応は起こっていないものと判断した。

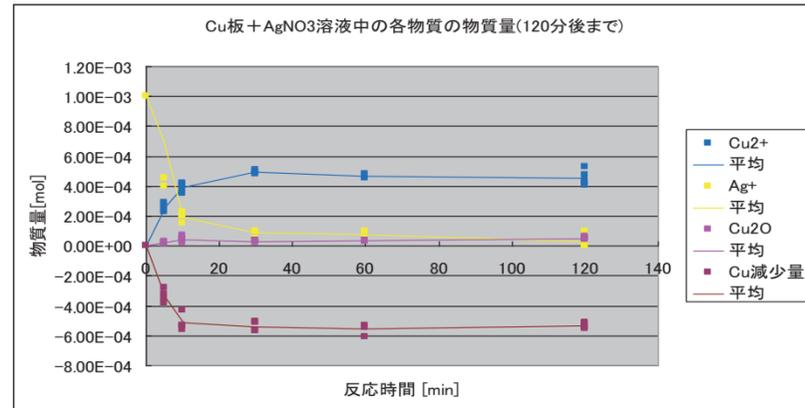
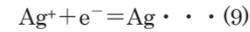


図6 銅板+硝酸銀水溶液中の各物質の物質量 (反応120分後まで)

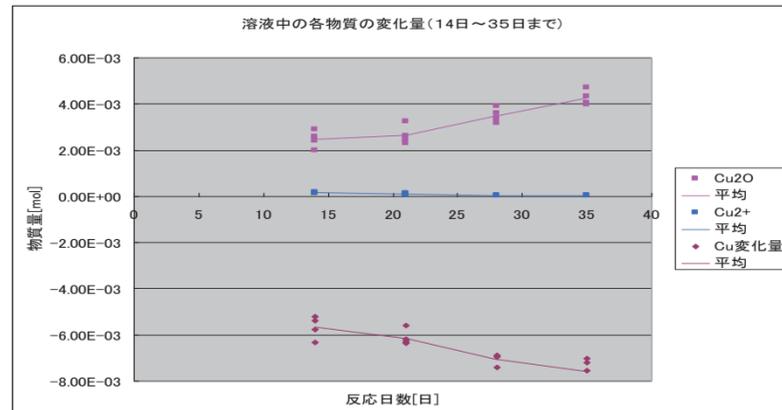
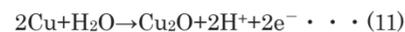
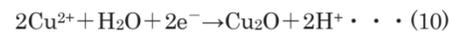


図7 銅板+硝酸銀水溶液中の各物質の物質量 (14日～35日まで)

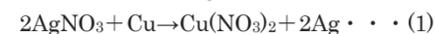
次に、酸化銅(I)が生成される反応は反応式(10)と(11)の二つだけだと言ってよいかどうかを確かめるために、次のように酸化銅(I)生成量を計算してみた。まず、(11)式を酸性側の半反応式に書き換えて(10)式と組み合わせ、(13)のイオン反応式にした。



(13)式の反応物である銅(II)イオンは硝酸銀水溶

液と銅板の反応で生成されたものなので、まず、その生成量を計算した。

毎回、0.10 mol/L 硝酸銀水溶液 10 mL に銅板を入れて反応させていたため、(1)式の反応で生成されるCu²⁺は5.0×10⁻⁴ molである。このCu²⁺が(13)式の反応に使われたはずなので、酸化銅(I)生成量は5.0×10⁻⁴ molになる。



しかし、実験ではその8倍以上もの酸化銅(I)が生

成されている。これは(13)式以外の反応が酸化銅(I)の生成にかかわっていることを示している。私たちは溶存酸素が何らかの影響を与えているのではないかと思います、実験2-3で水溶液や反応容器内から酸素を除去して反応させた場合の酸化銅(I)生成量を調べた。

なお、実験2-3では酸化銅(I)定量方法を変更した。これまでの実験の結果、(1)および(13)式の反応が確認され、銅板が溶液中の銅(II)イオンと酸化銅(I)に変化していることがわかった。

つまり、

$$\text{Cu 反応量}[\text{mol}] = \text{Cu}^{2+}[\text{mol}] + \text{Cu}_2\text{O}[\text{mol}] \times 2$$

なので、

$$\text{Cu}_2\text{O}[\text{mol}] = \frac{\text{Cu 反応量}[\text{mol}] - \text{Cu}^{2+}[\text{mol}]}{2}$$

になるはずである。また、

$$\text{Cu 反応量}[\text{mol}] = \text{反応前の Cu}[\text{mol}] - \text{反応後の Cu}[\text{mol}]$$

なので、

$$\text{Cu}_2\text{O}[\text{mol}] = \frac{\text{反応前の Cu}[\text{mol}] - (\text{Cu}^{2+}[\text{mol}] + \text{反応後の Cu}[\text{mol}])}{2}$$

となる。そこで、今後の実験では煩雑さを避けるために、酸化銅(I)は定量せずに反応前後の銅と溶液中のCu²⁺を定量して、次の計算式で求めることにした。

実験2-3で酸素がある条件とない条件での酸化銅(I)生成量は図8のようになった。

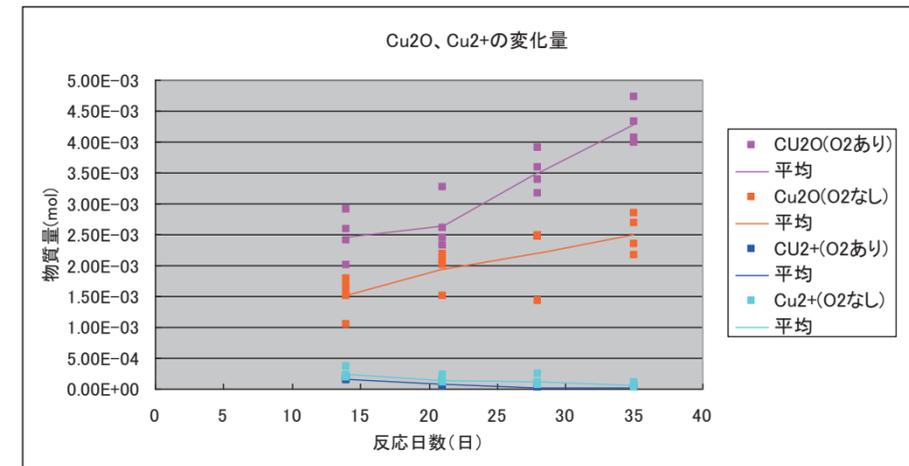


図8 酸素がある条件と酸素がない条件での各物質の変化

酸素がある条件で反応させたものは、酸素がない条件のものより酸化銅(I)生成量が増えた。しかし、実験2-2の考察で計算した値(5.0×10⁻⁴ mol)の1/5に近い量であった。この理由を次のように考察した。

まず、酸素がない状態での酸化銅(I)生成量について改めて考えてみた。(13)式に硝酸イオンを付け足して(14)の化学反応式にした。すると、硝酸を生じていることがわかった。



そして、この硝酸が銅や酸化銅(I)、銀などを酸化することによって、酸化銅(I)が増加しているのではないかと思った。次のように、硝酸が反応しているこ

とをうかがわせる現象も起こっていた。

第1に、反応溶液のpHは、溶液10 mL中にH⁺が1.0×10⁻³ mol生成されると、次の計算のようにpHは1.0になるはずである。しかし、実際のpHは3程度であった。これは硝酸が反応しているためではないかと思われる。

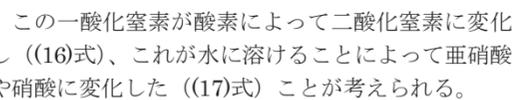
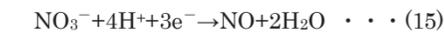
図8 銀樹中の気泡

$$1.0 \times 10^{-3} = \frac{[\text{H}^+] \times 10}{1000}, \quad [\text{H}^+] = 0.1, \quad \text{pH} = 1.0$$

第2点目は反応容器中に気体の発生があったことである。この気体は右図のように気泡として観察されることもあった。また、サンプル管にしっかりとゴム栓をしたはずなのに、ひとりでにゴム栓が外れていることもあった。さらに、反応溶液の pH を測定する際、溶液を攪拌すると pH が下がることもあった。これらは(15)式のように希硝酸が酸化剤としてはたらいた場合に生じる一酸化窒素によるものと思われる。



$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O} \quad \dots (15)$
この一酸化窒素が酸素によって二酸化窒素に変化し((16)式)、これが水に溶けることによって亜硝酸や硝酸に変化した((17)式)ことが考えられる。



このように反応溶液中に硝酸が生じ、それが希硝酸として銅や酸化銅(I)、銀を酸化しているとすると、それによって酸化銅(I)生成量がどのようになるのかを計算した。

はじめに、銀が析出する反応(1)が起こる。

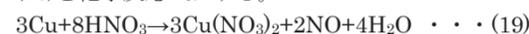
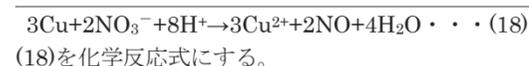
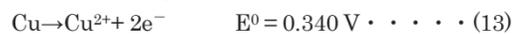


次に、銅と硝酸銅(II)から酸化銅(I)が生成する反応(14)が起こる。



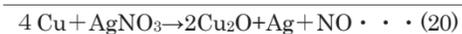
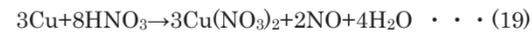
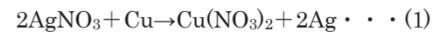
ここで生じた硝酸が(i)銅を酸化する場合、(ii)酸化銅(I)を酸化する場合、(iii)銀を酸化する場合の反応を考えてみた。

(i)硝酸が銅を酸化する場合

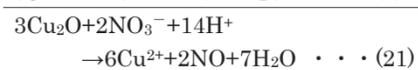
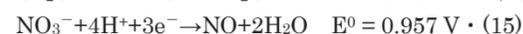
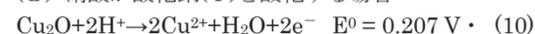


ここで生じた硝酸銅(II)が(14)の反応で酸化銅(I)に変化するものとする。つまり、硝酸銀水溶液に銅板を入れて長期間反応させた場合、(1)、(14)、(19)の反

応が起こると仮定して、これらを組み合わせる。



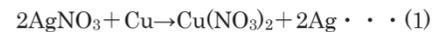
(ii)硝酸が酸化銅(I)を酸化する場合



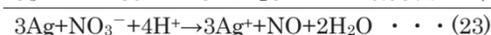
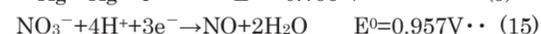
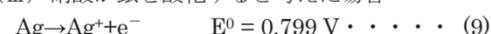
(21)式を化学反応式にする。



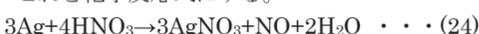
ここで生じた硝酸銅(II)が(14)の反応で酸化銅(I)に変化するものとする。つまり、(1)、(14)、(22)の反応が起こるものとしてこれらを組み合わせると、(i)と同じように(20)式が得られる。



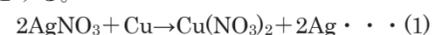
(iii)硝酸が銀を酸化すると考えた場合



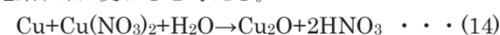
これを化学反応式にする。



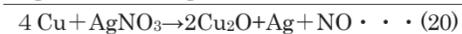
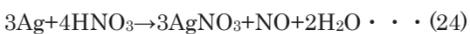
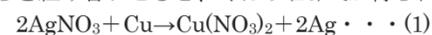
ここで生じた硝酸銀が反応(1)で銀に変化するものとする。



そして、この反応で生じた硝酸銅(II)が反応(14)で酸化銅(I)に変わると考える。



つまり、(1)、(14)、(24)の反応が起こるとして、これらを組み合わせると、やはり(20)式が得られる。

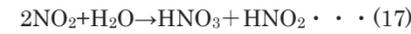


このように、硝酸が銅、酸化銅(I)、銀のいずれを酸化しても最終的には(20)式の反応になる。銅は0.010 mol、硝酸銀は0.10 mol/Lで10.0 mL反応させているため、式(10)より酸化銅(I)生成量は 2.0×10^{-3} molになる。しかし、実験値はおおよそ 2.5×10^{-3} molに達して、まだ増加中であるように見える。この原因として次の二つを考えた。

① 反応容器内で生成した硝酸の一部が濃硝酸とし

てはたらいっているのではないかと。

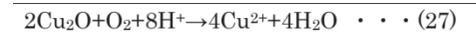
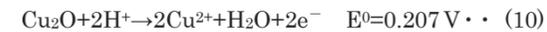
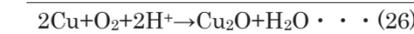
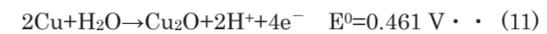
濃硝酸は半反応式(25)のように二酸化窒素を生成する。これが反応溶液に溶けることによって反応式(17)のように硝酸や亜硝酸生成し、再び(19)、(22)、(24)の反応を起こして、銅や酸化銅(I)、銀を酸化することが考えられる。



② 反応容器内に酸素が残っていたのではないかと。

実験2-3の(3)~(6)で述べた方法で容器から酸素を追い出したはずであるが、まだ容器内に酸素が残っていた可能性がある。また、反応容器にゴム栓をしたのであるが、この気密性に問題があって容器内に酸素が浸入したのかもしれない。

次に、容器内に酸素がある場合、(19)、(22)、(24)以外に、下のように酸素と銅の反応(26)、および酸素と酸化銅(I)の反応(27)、両者を合わせた反応(28)も起こっているものと思われる。



(26)と(27)を合わせると次のようになる。



(27)や(28)式で生じた銅(II)イオンは(13)の反応で酸化銅(I)に変化するものと思われる。このように、酸素が存在すると酸化銅(I)がさらに増加することが説明できると考えた。

以上のように酸化銅(I)生成量から考えると、溶液中の硝酸が反応している可能性と酸素が関与している可能性がある。そこで、溶液中の硝酸イオンを定量して、反応日数とともに硝酸イオンが減少しているかどうかを調べた。また、酸素のない条件での反応ではサンプル管のゴム栓の気密性が疑われた。そこで、サンプル管のふたにサンプル管用のキャップを使ってみた。その結果、それぞれの条件での酸化銅(I)生成量および銅(II)イオンの変化量は図9のようになった。また、硝酸イオンの変化量は図10のようになった。

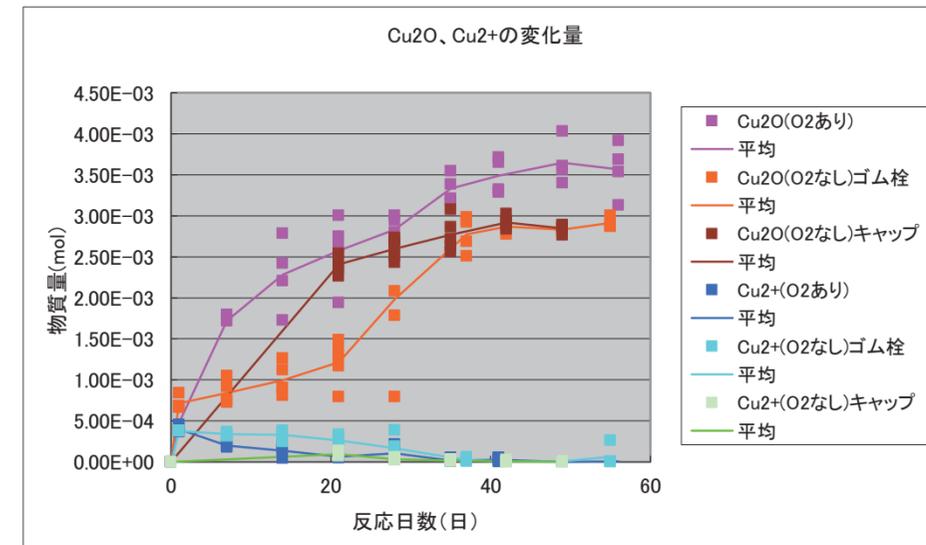


図9 各条件での酸化銅(I)および銅(II)イオンの変化

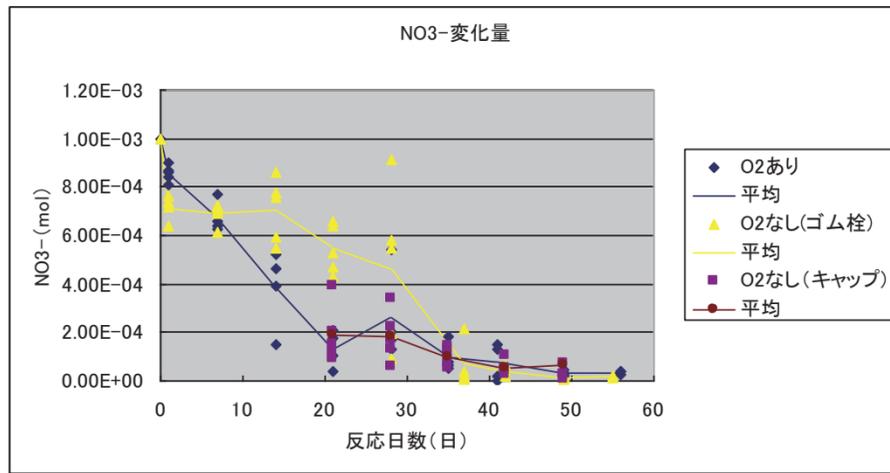


図 10 各条件での硝酸イオンの変化

これらの結果から、次のことが言える。

- (I) 酸化銅(I)生成量は酸素がある条件では 3.5×10^{-3} mol、酸素がない条件では 3.0×10^{-3} mol 程度で頭打ちになり、それ以上は増加しない。それと同時に溶液中の硝酸イオンがほとんどゼロになっている。このことは、硝酸が銅や酸化銅(I)を酸化する反応(反応(19)、(22)、(24))を起こし、結果として酸化銅(I)を増加していることを示すものと思われる。
- (II) 酸素のある条件で反応させた場合、酸化銅(I)生成量が頭打ちになるのは、試験管内の酸素がすべて反応に使われたためと思われる。
- (III) 酸素のない条件で反応させたものは、ゴム栓をした場合も、サンプル管用のキャップをした場合も最終的な酸化銅(I)生成量は同じであった。したがって、両者とも気密性には問題がなかったものと思われる。
- (IV) 酸素のない条件で反応させた場合、酸化銅(I)生成量が 2.0×10^{-3} mol を超えているのは、溶液内に生じた硝酸が希硝酸としてだけでなく、一部濃硝酸としても酸化反応を起こして二酸化窒素を生じたためと思われる。
- (V) サンプル管にキャップをした場合の酸化銅(I)生成量が3週間程度でかなり多くなっているのは、室温の影響が考えられる。この実験を行った期間が夏季休業中の登校禁止期間と重なり、実験室は閉め切った状態で空調も働いていなかった。そのため、かなり室温が上昇し、酸化銅(I)生成反応が21日間に進んだものと思われる。
- (VI) すべての条件の反応において、14日~28日間反

応させたものは、酸化銅(I)生成量にも、硝酸イオンの量にもかなりのばらつきがある。これは、発生する一酸化窒素等によって、銀樹が銅板からはがれたものがあるためではないかと考えられる。銀樹が銅板からはがれると、反応(11)によって銅が放出した電子が銀樹に伝わらなくなる。すると、銀樹表面で反応(10)の酸化銅(I)生成反応が起らなくなる。このため、酸化銅(I)生成反応が遅くなるのではないかとと思われる。

図 11 のように、銅板と銀樹が接触していれば、銀樹表面でも酸化銅(I)生成反応が進む。

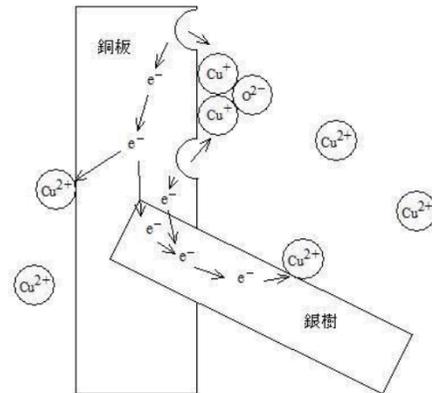


図 11 Cu₂O 生成の仕組み

結論

- I. 硝酸銀水溶液に銅板を入れて銀樹を生成させた後に現れる赤褐色の物質は酸化銅(I)である。
- II. 酸化銅(I)は未反応の銅が溶液中の銅(II)イオンを還元することによって生成される(反応(14))。

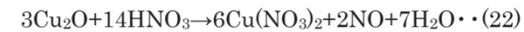
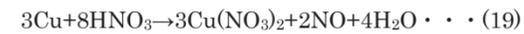


III. 銅(II)イオンは次の反応で生成される。

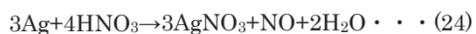
(i) 硝酸銀と銅との反応



(ii) 硝酸が銅や酸化銅(I)を酸化する反応



(iii) 硝酸が銀樹を酸化することによって銀イオンを生じ(反応(24))、これが(1)の反応を起こすため



(iv) 溶存酸素が銅や酸化銅(I)を酸化する反応



今後の課題

- I. 酢酸銀など硝酸イオンを含まない銀の化合物を使った場合の酸化銅(I)の生成量を調べる。
- II. この実験で生じた硝酸が濃硝酸として働いているかどうかを調べる。

III. 硝酸銅水溶液に銅板を入れた場合も、同様の反応を起こすかどうかを調べる。

IV. ほかの金属樹の生成反応においても、同じような現象が見られるかどうかを調べる。

参考文献

- 1) 日本分析化学会編、『分析化学便覧改訂二版』, 丸善(1971)
- 2) 化学大辞典編集委員会、『化学大辞典』, 共立出版(1963)
- 3) 東京大学農芸化学教室、『実験農芸化学上巻』, 朝倉書店(1971)
- 4) 日本化学会編、『化学便覧基礎編改訂 5 版』, 丸善(2004)
- 5) 渡辺正, 中林誠一郎、『電子移動の化学—電気化学入門』, 朝倉書店(1996)
- 6) 化学実験テキスト研究会編、『環境化学実験』, 産業図書(1995)

超高圧の世界

—氷VIの形状と、高圧による無機化合物の溶解度の変化—

芝浦工業大学柏高等学校

松野 泰士、村田 寛和、小幡 優人

要旨

水及び各種水溶液に約 1 GPa の圧力をかけて氷 VI の結晶を作った。そして、それらが同じ結晶であるかどうかを統計学的に検定したところ、同じ結晶であることが分かった。ただし、濃度の高い水溶液を加圧した場合は氷 VI が得られなかった。溶質が氷 VI の結晶成長に影響を与えたものと思われる。

無機化合物は結晶の部分モル体積の方が溶質の部分モル体積より小さいものは加圧によって溶解度が減少し、溶質の部分モル体積の方が小さいものは加圧によって溶解度が増加する。このことをもとにして、アルカリ金属のハロゲン化物と NH_4Cl について、高圧における結晶の部分モル体積と溶質の部分モル体積の大小関係を、結晶の充填率、圧縮による体積減少率、常圧における結晶および溶質の部分モル体積の計算結果と比較検討した。

研究動機

本校では 1 GPa 程度まで加圧できるサファイアアンビル実験装置を購入した。そこで、いろいろな水溶液を加圧して氷 VI の結晶を生成したとき、溶質が結晶成長に影響を与え、結晶形に違いが出るかどうかを調べてみようと思った。また、加圧することによって無機化合物の溶解度が増加するかどうかを調べることにした。これは彗星や衛星内部のような高圧環境において、どのような無機化合物が水に溶けやすいのかを予測する手がかりを与えるものと考えられる。

研究目的

1. さまざまな水溶液を加圧し、氷 VI の単結晶が得られるかどうかを調べる。そして単結晶が得られた場合、その結晶形は水から作った氷 VI と違いがあるかどうかを調べる。

2. 圧力をかけることによって無機化合物の水に対する溶解度が増加するかどうかを調べる。溶解度が増加した場合は、その原因を考える。

研究 1 さまざまな水溶液からの氷 VI の生成について

研究の背景 氷 VI とは

図 1 のように常温の水に約 1 GPa 以上の圧力をかけると、氷 VI と呼ばれる結晶が生成される。通常、冷凍庫で作る氷は 0.1 MPa で水温が 0°C 以下の場合に生成されるもので、これは氷 I h である。氷 I h は六方晶系であるのに対して、氷 VI は正方晶系である。

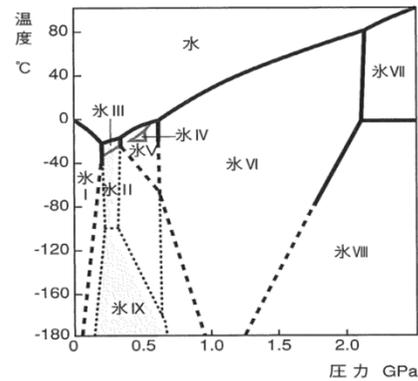


図 1 水の状態図¹⁾

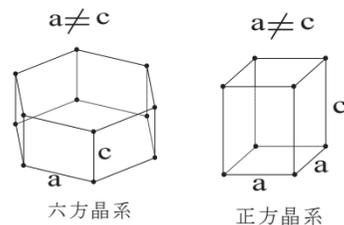


図 2 六方晶系と正方晶系

氷 VI は図 3 のように水分子どうしが近い距離に存在するため、密度は 1.31 g/cm³ に達し、水に沈む性質を持っている。

私たちは HP²⁾ を参考にして氷 VI と氷 I h の結晶模型 (図 4, 5) を作製した。そして、氷 VI は図 3 で示されている A の水分子グループと B の水分子グループが入れ子構造になっていることを確認した。模型では A グループに属する水分子を青い酸素原子を持つもので、B グループに属する水分子を赤い酸素原子を持つもので表現した。A グループの水分子は A グループ内の分子どうしで水素結合し、B グループの水分子は B グループ内の水分子と水素結合している。そして、A グループの水分子は B グループの水分子と水素結合せず、両グループはファンデルワールス力のみで結合している。また、氷 I h の模型 (図 5) から、改めて氷 I h は隙間の多い構造であることを確認した。

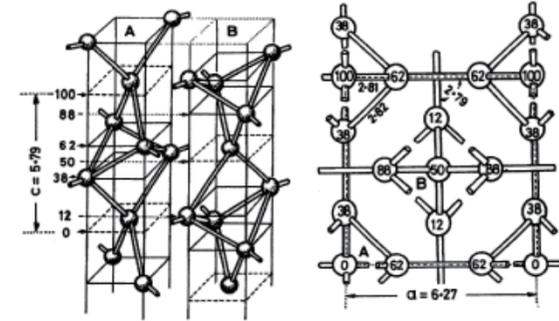


図 3 氷 VI の構造²⁾

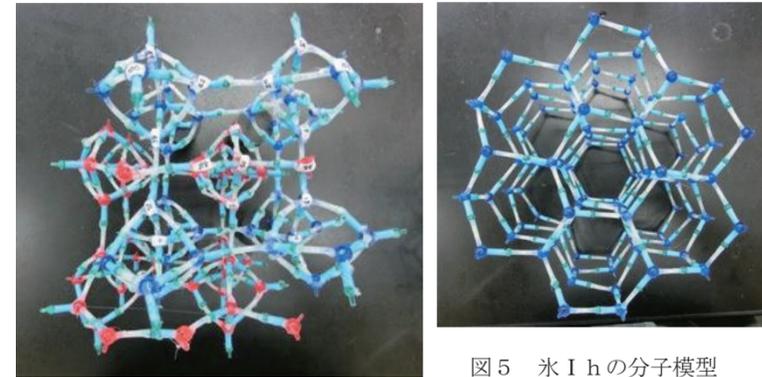


図 5 氷 I h の分子模型

図 4 作成した氷 VI の分子模型

研究 1 の目的

1. さまざまな濃度の水溶液を加圧し、氷 VI の結晶が生成されるかどうかを調べる。
2. 水やさまざまな水溶液から作成した氷 VI の結晶形に違いがあるかどうかを調べる。

実験方法

サファイアアンビル実験装置のしくみ

サファイアアンビル実験装置は、図 6 のように上部および下部のサファイアアンビルの間にガスケットと呼ばれる丸い穴のあいた銅板を挟み、その穴の中に試料溶液を入れて加圧するものであ

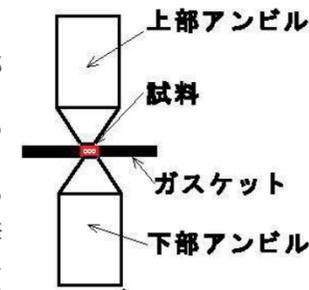


図 6 サファイアアンビル

る。ガスケットの穴の直径は 0.5 mm、厚さも 0.5 mm である。

- (1) サファイアアンビル高圧実験機にパソコンをセットする。
- (2) ピペットで水溶液をガスケットガイド内に滴下し、ガスケットをはめる。
- (3) 上部アンビルを被せ、氷 VI が発生するまでハンドルを回して加圧する。
- (4) 氷 VI が発生したら、減圧と加圧を繰り返して小さな結晶は融解し、大きな結晶を残して単結晶にする。

結果

1. 水溶液の濃度と氷 VI の生成

表 1 のように、低濃度の水溶液からは氷 VI の結晶が得られたが、水溶液の濃度が高くなると、圧力を最大まで上げて氷 VI は出現しなかった。また、ある濃度の水溶液では氷 VI の多結晶は形成されたものの、それを単結晶にするために圧力を下げると、多結晶が一瞬のうちにすべて融けてしまい、単結晶にすることができなかった。

表1 溶質の濃度と氷VIの生成

	0.5 mol/L	1.0 mol/L	2.0 mol/L	3.0 mol/L	4.0 mol/L	5.0 mol/L
CH ₃ COOH	◎	○	◎	◎	○	×
C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	◎	◎	◎	×		
HCl		◎	×			
H ₂ SO ₄		◎	○	×		
NaCl		◎	◎	×		
NaOH	◎	○	×			
NH ₂ CONH ₂		◎	○	○	○	×
NH ₄ Cl		◎	○	○	×	

◎・・・単結晶が得られた ○・・・多結晶は出来たが単結晶にならなかった
 ×・・・氷VIが出現しなかった

2. 氷VIの単結晶の画像

氷VIの単結晶が得られたものについて、その画像を示す。

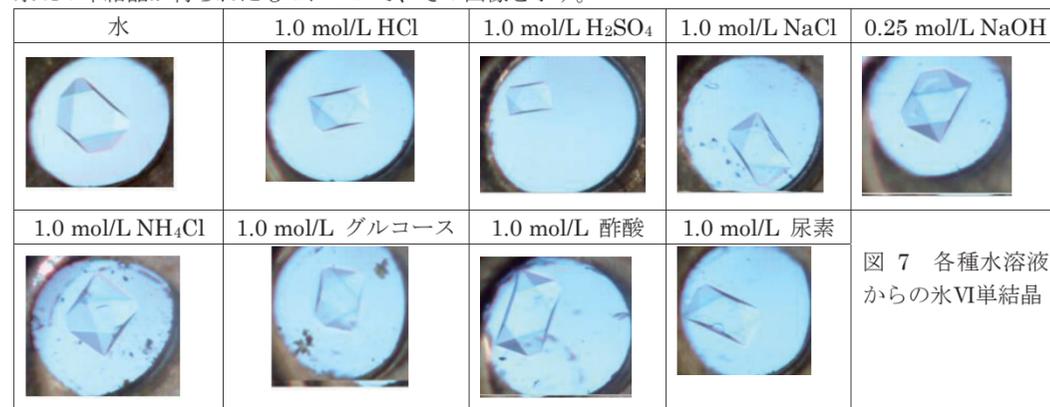


図7 各種水溶液からの氷VI単結晶

考察

水や様々な水溶液から生成された氷VIの単結晶が、同じであるかどうかを面角一定の法則⁴⁾で調べた。具体的には、図8のように上方の4つの角と下方の4つの角をa、b、c、dとして角度を測定し、水から生成した氷VIと各種水溶液から生成した氷VIのa~dの角度を多数計測し、それらが同じであるかどうかを統計学的に検定した。この検定は表計算ソフトエクセルを用いて行った。エクセルにはデータを指定するとF検定やt検定を自動的に行う機能が付属しており、F検定のP値は「P(F<=f) 片側」、t検定のP値は「P(T<=t) 両側」として示される。これらのP値が0.05以上であれば、二つのデータ群は等分散と判断される。その結果の一例を表2に示す。「P(F<=f) 片側」や「P(T<=t) 両側」の数値は黄色に塗りつぶした。

各水溶液から作成した氷VIの角a~dについてt検定結果を行い、そのP値をまとめたものが表3である。

このように、各水溶液から作成した氷VIの角a~dのP値はいずれも0.05以上であったため、これらは水から作った氷VIの角a~dとすべて同じであり、各水溶液から作った氷VIと水から作った氷VIは同じ結晶であると言える。

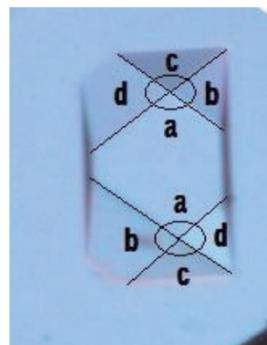


図8 測定した面角

表2 検定の例

1 mol/L の CH₃COOH から作成した氷VIの角 a について

	CH ₃ COOH	水
角度 a	109	110
	108	111
	107	108
	107	108
	112	103
	102	104
	110	116
	104	102
	107	102
	110	105
	108	110
	106	106
	106	105
	106	105
	98	112
	93	108
	106	105
	103	104
	106	106
	103	111
		113
		106
		109
		111
平均	105.55	107.5

角度 a について		
F-検定: 2 標本を使った分散の検定		
	変数 1	変数 2
平均	105.55	107.5
分散	18.6815789	13.56521739
観測数	20	24
自由度	19	23
観測された分散比	1.37716768	
P(F<=f) 片側	0.23043188	
F 境界値 片側	2.06075394	

t-検定: 等分散を仮定した2標本による検定		
	変数 1	変数 2
平均	105.55	107.5
分散	18.6815789	13.56521739
観測数	20	24
プールされた分散	15.8797619	
仮説平均との差異	0	
自由度	42	
t	-1.6162439	
P(T<=t) 片側	0.05676468	
t 境界値 片側	1.68195236	
P(T<=t) 両側	0.11352936	
t 境界値 両側	2.0180817	

表3 各溶液から作成した氷VIの t 検定結果 (P 値)

	酢酸	HCl	尿素	H ₂ SO ₄	グルコース	NaOH	NaCl	NH ₄ Cl
a	0.114	0.787	0.390	0.389	0.066	0.414	0.096	0.760
b	0.417	0.483	0.781	0.434	0.129	0.860	0.858	0.359
c	0.063	0.061	0.419	0.550	0.584	0.786	0.491	0.409
d	0.179	0.167	0.541	0.125	0.459	0.402	0.106	0.120

研究1の結論

1. 高濃度の水溶液からは氷VIの多結晶あるいは単結晶を作ることができなかった。これは溶質が氷

2. VIの形成を妨げるためであると思われる。
2. 薄い水溶液から作った氷VIの単結晶は、水から作った氷VIの単結晶と同形であった。

**研究 2 高圧下における
無機化合物の溶解度の変化**

研究 2 の目的

高圧下における無機化合物の溶解度の変化と、結晶および溶質の部分モル体積の大小について調べること。

研究の背景

高圧における溶解度の変化は、結晶の部分モル体積と溶質の部分モル体積に関係がある¹⁰⁾。結晶の部分モル体積とは結晶 1 mol の体積であり、溶質の部分モル体積とは、飽和溶液に 1 mol の化合物が溶解したときの体積増加量である。そして、加圧によって溶解度が上がるものは、その圧力において、結晶の部分モル体積 > 溶質の部分モル体積であり、溶解度が

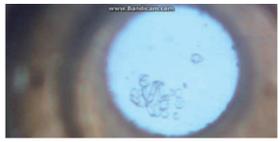
結果

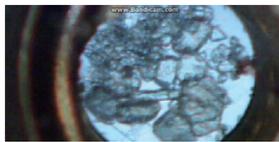
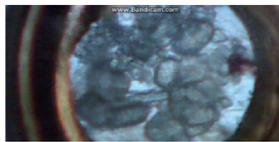
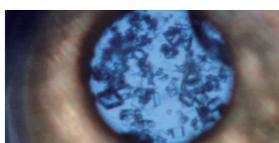
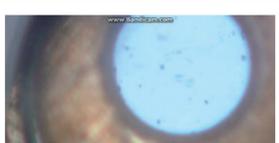
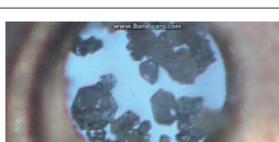
溶解度が上がった場合は
 高圧における結晶の部分モル体積 $V_c^h >$ 高圧における溶質の部分モル体積 V_s^h
 溶解度が下がった場合は
 高圧における結晶の部分モル体積 $V_c^h <$ 高圧における溶質の部分モル体積 V_s^h
 と判断して表に記入した。

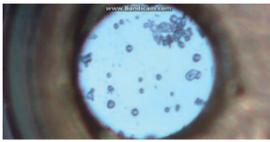
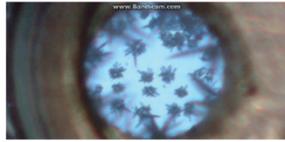
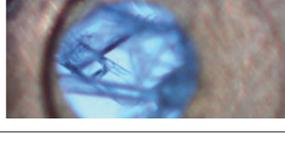
下がるものは、結晶の部分モル体積 < 溶質の部分モル体積である。つまり、圧力を加えると、結晶の部分モル体積あるいは溶質の部分モル体積のうちの、小さい方に変化することになる。したがって、圧力を加えた時の溶解度の変化を調べることは、結晶の部分モル体積と溶質の部分モル体積の大小を比較することでもある。

実験方法

- (1) 研究 1 の(1)、(2)と同じ手順で準備する。
- (2) 試料の飽和溶液および共存する結晶をガスケットガイド内に入れ、ガスケットをセットする。
- (3) ハンドルを回して加圧し、結晶の様子を観察する。
- (4) その結果、結晶が大きく成長した場合は溶解度が小さくなり、結晶が小さくなった場合は溶解度が高くなったものと見なした。

	加圧前	加圧中	加圧による溶解度の変化と部分モル体積の比較
LiCl			溶解度減少 $V_c^h < V_s^h$
LiBr			溶解度減少 $V_c^h < V_s^h$
LiI			溶解度減少 $V_c^h < V_s^h$

NaCl			溶解度増加 $V_c^h > V_s^h$
NaBr			溶解度減少 $V_c^h < V_s^h$
NaI			溶解度減少 $V_c^h < V_s^h$
KCl			溶解度増加 $V_c^h > V_s^h$
KBr			溶解度増加 $V_c^h > V_s^h$
KI			溶解度減少 $V_c^h < V_s^h$
CsCl			溶解度減少 $V_c^h < V_s^h$
CsBr			溶解度減少 $V_c^h < V_s^h$
CsI			溶解度減少 $V_c^h < V_s^h$

Na ₂ SO ₄			溶解度増加 $V_c^h > V_s^h$
NH ₄ Cl			溶解度減少 $V_c^h < V_s^h$
NH ₄ NO ₃			溶解度減少 $V_c^h < V_s^h$
(NH ₄) ₂ SO ₄			溶解度減少 $V_c^h < V_s^h$
CaCl ₂			溶解度減少 $V_c^h < V_s^h$
Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O			溶解度減少 $V_c^h < V_s^h$
ZnCl ₂			溶解度減少 $V_c^h < V_s^h$
ZnSO ₄ ·7H ₂ O			溶解度増加 $V_c^h > V_s^h$

結果のまとめ

溶解度減少 $V_c^h < V_s^h$	LiCl LiBr LiI NaBr NaI KI CsCl CsBr CsI NH ₄ Cl NH ₄ NO ₃ (NH ₄) ₂ SO ₄ CaCl ₂ Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O ZnCl ₂
溶解度増加 $V_c^h > V_s^h$	NaCl KCl KBr Na ₂ SO ₄ ZnSO ₄ ·7H ₂ O

考察

圧力を上げることによって溶解度が増える化合物と、溶解度が減少する化合物の違いを考えるために、結晶の部分モル体積と溶質の部分モル体積の関係を考察した。図12のように高圧において V_c^h の部分モル体積を持つ結晶を飽和溶液に溶かすとき、まず、結晶を構成しているイオンや分子がバラバラになって V_1^h の体積増加が発生する過程がある。この過程では、結晶を加熱して融解するとモル体積が増大することから類推できるように、体積増加が想像できる。すな

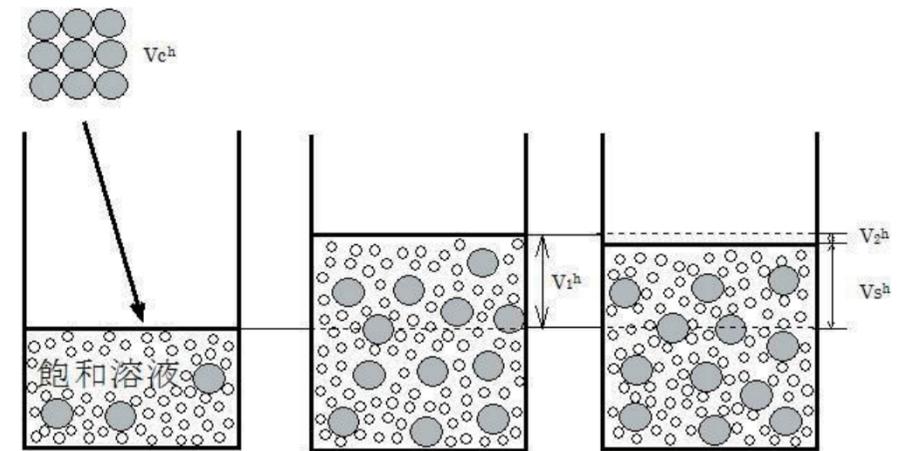


図12 高圧における結晶の部分モル体積と溶質の部分モル体積の関係

こうした視点から、加圧した場合のアルカリ金属塩化物の V_c^h と V_s^h の結果を考えてみる。これらの結果は表5のように、LiClとCsClは結晶のモル部分体積 V_c^h のほうが小さく、NaClとKClは溶質の部分モル体積 V_s^h のほうが小さいことがわかる。この原因は文献¹¹⁾によれば、CsClがCsCl型結晶であるのに対して、NaClとKClはNaCl型結晶であることと関係するとされている。しかし、LiClはNaCl型であるにもかかわらず結晶の部分モル体積のほうが小さいため、この説明は不完全と思われる。そこで、

化合物	結晶型	V_c^h と V_s^h の 大小関係
LiCl	NaCl型	$V_c^h < V_s^h$
NaCl	NaCl型	$V_c^h > V_s^h$
KCl	NaCl型	$V_c^h > V_s^h$
CsCl	CsCl型	$V_c^h < V_s^h$

表5 アルカリ金属塩化物の V_c^h と V_s^h

わち $V_c^h < V_1^h$ である。これは結晶格子を作っていたイオンがランダムに動き出すため、イオン間に隙間が生まれるためである。次に、バラバラになったイオンや分子が水和して隙間が減少する。このとき V_2^h の体積減少を生じるとする。すると、 $V_s^h = V_1^h - V_2^h$ と表すことができる。つまり、結晶が水に溶けるときは、イオンが乱雑に動き出すことと、イオンが水和することの両方が起こり、これらに伴う体積変化の大小によって、結晶の部分モル体積と溶質の部分モル体積の大小が決まるものと思われる。

結晶の充填率、常圧での結晶の部分モル体積 V_c^n と溶質の部分モル体積 V_s^n 、および高圧による結晶の体積減少率が何らかの要因になっているのではないかと考えてそれぞれを計算した。

(1) 結晶の充填率の計算

結晶の充填率を計算する場合、NO₃⁻やSO₄²⁻などの多原子イオンについては計算に必要なイオン半径や体積のデータが見当たらなかった。また、単位格子の型やイオンの配位数が分からない結晶もあった。こうした理由から、アルカリ金属のハロゲン化物とNH₄Clについて充填率を計算した。例えば、NaClとCsClの充填率は次のように求めた。

NaClの充填率

イオン半径¹³⁾

$$\text{Na}^+ (6 \text{ 配位}) \cdots 1.16 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$\text{Cl}^- (6 \text{ 配位}) \cdots 1.67 \times 10^{-10} \text{ m}$$

NaClの充填率

$$\frac{\frac{4}{3} \times 3.14 \times ((1.16 \times 10^{-10})^3 + (1.67 \times 10^{-10})^3) \times 4}{(5.64 \times 10^{-10})^3} \times 100 = 58.0\% \dots (25)$$

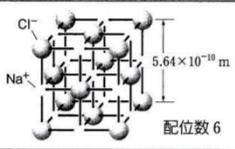
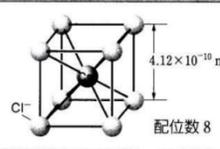
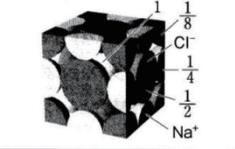
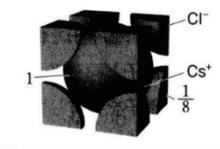
塩化ナトリウム NaCl 型	塩化セシウム CsCl 型
 配位数 6	 配位数 8
	
Na ⁺ : $\frac{1}{4} \times 12 + 1 = 4$ (個) Cl ⁻ : $\frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 = 4$ (個)	Cs ⁺ : 1 (個) Cl ⁻ : $\frac{1}{8} \times 8 = 1$ (個)

図 13 NaCl と CsCl の単位

CsCl の充填率

イオン半径 Cs⁺ (8 配位) $\dots 1.88 \times 10^{-10} \text{ m}^{14)}$
Cl⁻ (8 配位) $\dots 1.69 \times 10^{-10} \text{ m}$ (注)

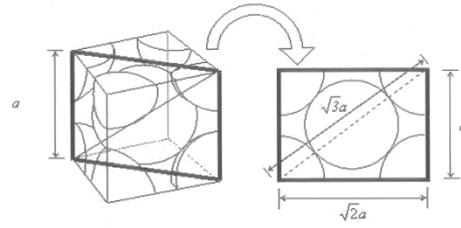


図 14 体心立方格子の対角線の長さ

CsCl の充填率

$$\frac{\frac{4}{3} \times 3.14 \times ((1.88 \times 10^{-10})^3 + (1.69 \times 10^{-10})^3)}{(4.12 \times 10^{-10})^3} \times 100 = 68.7\% \dots (26)$$

(注) Cl⁻ (8 配位) のイオン半径は文献に見当たらなかったため、次のように計算した。図 14 のように体心立方格子の 1 辺の長さを a とすると、結晶の対角線の長さは $\sqrt{3}a$ になるため、8 配位の Cl⁻ のイオン半径を(27)式のように求めた。NH₄Cl 中の NH₄⁺ のイオン半径(8 配位)も同様に計算した。

Cl⁻ のイオン半径(8 配位) =

$$\frac{\sqrt{3} \times 4.12 \times 10^{-10} - 1.88 \times 10^{-10} \times 2}{2} = 1.69 \times 10^{-10} \text{ m} \dots (27)$$

計算で求めた各結晶の充填率を表 6 に示す。

表 6 充填率と高圧における結晶および溶質の部分モル体積との関係

化合物	単位格子	配位数	陽イオン半径 $\times 10^{-10} \text{ m}$	陰イオン半径 $\times 10^{-10} \text{ m}$	単位格子の長さ $\times 10^{-10} \text{ m}$	充填率[%]
LiCl	NaCl 型	6	0.90	1.67	5.14	66.4
LiBr	NaCl 型	6	0.90	1.82	5.49	68.4
LiI	NaCl 型	6	0.90	2.06	6.00	73.4
NaCl	NaCl 型	6	1.16	1.67	5.64	58.0
NaBr	NaCl 型	6	1.16	1.82	5.961	60.0
NaI	NaCl 型	6	1.16	2.06	6.462	63.9
KCl	NaCl 型	6	1.52	1.67	6.278	55.3
KBr	NaCl 型	6	1.52	1.82	6.586	55.9
KI	NaCl 型	6	1.52	2.06	7.052	58.5
CsCl	CsCl 型	8	1.88	1.69	4.12	68.7
CsBr	CsCl 型	8	1.88	1.84	4.29	68.0
CsI	CsCl 型	8	1.88	2.07	4.562	68.5
NH ₄ Cl	CsCl 型	8	1.67	1.69	3.8756	68.0
Na ₂ SO ₄						
NH ₄ NO ₃						
(NH ₄) ₂ SO ₄						

CaCl ₂	ルチル型				
Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O					
ZnCl ₂	CdCl ₂ 型				
ZnSO ₄ ·7H ₂ O					

(2) 常圧での結晶の部分モル体積 V_c^n と溶質の部分モル体積 V_s^n の計算方法¹⁵⁾

結晶の密度と飽和水溶液の密度を文献¹³⁾で調べ、常圧における結晶の部分モル体積 V_c^n と、溶質の部分モル体積 V_s^n を次の計算で求めた。

① 常圧での結晶の部分モル体積 $V_c^n [\text{cm}^3 / \text{mol}]$

常圧での結晶の部分モル体積 V_c^n は式 (28) で求められる。

$$V_c^n = \frac{M}{d_c} \dots (28)$$

M \dots モル質量[g/mol]、 $d_c \dots$ 結晶の密度[g/cm³]

計算例 結晶 NaCl の部分モル体積

$$M = 58.44 \text{ g/mol} \quad , \quad d_c = 2.168 \text{ g/cm}^3$$

$$V_c^n = \frac{58.44}{2.168} = 26.96 \text{ cm}^3 / \text{mol} \dots (29)$$

② 常圧での溶質の部分モル体積 $V_s^n [\text{cm}^3 / \text{mol}]$

常圧での溶質 A の部分モル体積 V_s^n は式 (30) で求められる。

$$V_s^n = \phi_A + n_A \left(\frac{\partial \phi_A}{\partial n_A} \right)_{T,P,n_B} \dots (30)$$

$\phi_A \dots$ A の見かけの部分モル体積[cm³/mol]

$$\phi_A = \frac{V - n_B V_B}{n_A} \dots (31)$$

V \dots 水溶液の体積[cm³],
n_A \dots 溶質 A の物質質量[mol],
n_B \dots 溶媒 B の物質質量[mol],
v_B \dots 溶媒 B の部分モル体積[cm³/mol]

計算例 溶質 NaCl の部分モル体積

飽和食塩水(26.000%)における水 1000 g あたりの食塩の質量 w_A[g]

$$w_A = \frac{26.000 \times 1000}{100 - 26.000} = 351.4 \text{ g} \dots (32)$$

飽和食塩水における水 1000 g あたりの NaCl の

物質質量 n_A[mol]

$$n_A = \frac{351.4}{58.44} = 6.012172337 \text{ mol} \dots (33)$$

飽和食塩水の密度 $\rho [\text{g/cm}^3] = 1.194419908 \text{ g/cm}^3$
この密度 ρ は文献¹³⁾の数式(34)の $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon, c$ にそれぞれの数値を代入して求めた。

$$\rho = \alpha \times 10^{-8} \times c^4 + \beta \times 10^{-6} \times c^3 + \gamma \times 10^{-5} \times c^2 + \delta \times 10^{-2} \times c + \epsilon \quad (34)$$

食塩水の場合、 $\alpha=0$ $\beta=0.339931$, $\gamma=1.39329$,
 $\delta=0.699864$, $\epsilon=0.997062$, c (濃度) = 26.000
また、水の密度 $d_w [\text{g/cm}^3]$ は 25 °C において 0.997047 g/cm³ であるので、見かけの部分モル体積 $\phi_A [\text{cm}^3 / \text{mol}]$ は(35)式のようになる。

$$\phi_A = \frac{1000 + w_A}{\rho} - \frac{1000}{d_w} = 21.3609009 \text{ cm}^3 / \text{mol} \dots (35)$$

$\left(\frac{\partial \phi_A}{\partial n_A} \right)_{T,P,n_B}$ の値は文献¹⁵⁾では実験値からグラフ

を書いて、その傾きから求めるのであるが、文献¹³⁾の値を使って次のように求めた。

食塩水 25.999% における w_A'、n_A'、 ρ' を上と同じ計算で求め、それらの値から 25.999% における見かけの部分モル体積 ϕ_A' を求めた。

$$w_A' = 351.3331, \quad n_A' = 6.011859858, \quad \rho' = 1.194411495, \quad \phi_A' = 21.36079353$$

そして $\left(\frac{\partial \phi_A}{\partial n_A} \right)_{T,P,n_B}$ を(36)式のように計算した。

$$\left(\frac{\partial \phi_A}{\partial n_A} \right)_{T,P,n_B} = \frac{\phi_A - \phi_A'}{n_A - n_A'} = \frac{21.3609009 - 21.36079353}{6.012172337 - 6.011859858} = 0.34360709 \text{ cm}^3 / \text{mol} \dots (36)$$

(35)、(36)の値を(30)に代入すると V_s^n は次の値になる。

$$V_s^n = 21.3609009 + 6.012172337 \times 0.34360709 = 23.43 \text{ cm}^3 / \text{mol} \dots (37)$$

(29)、(37)式の計算結果から、食塩は $V_c^n > V_s^n$ と

なる。このような計算をさまざまな無機化合物について行った結果が次の表7である。

表7 常圧での結晶と溶質の部分モル体積

	結晶の部分 モル体積 cm ³ /mol	溶質の部分 モル体積 cm ³ /mol		結晶の部分 モル体積 cm ³ /mol	溶質の部分 モル体積 cm ³ /mol		
LiCl	20.50	21.36	$V_c^n < V_s^n$	CsCl	42.20	46.79	$V_c^n < V_s^n$
LiBr	25.07	25.72	$V_c^n < V_s^n$	CsBr	47.83	52.17	$V_c^n < V_s^n$
LiI	32.97	36.14	$V_c^n < V_s^n$	CsI	57.41	61.47	$V_c^n < V_s^n$
NaCl	26.96	23.43	$V_c^n > V_s^n$	Na ₂ SO ₄	52.65	37.60	$V_c^n > V_s^n$
NaBr	32.02	29.25	$V_c^n > V_s^n$	NH ₄ Cl	34.97	40.75	$V_c^n < V_s^n$
NaI	40.90	40.15	$V_c^n > V_s^n$	NH ₄ NO ₃	48.22	54.74	$V_c^n < V_s^n$
KCl	37.51	33.13	$V_c^n > V_s^n$	(NH ₄) ₂ SO ₄	74.70	81.31	$V_c^n < V_s^n$
KBr	43.18	39.73	$V_c^n > V_s^n$	CaCl ₂	51.57	38.79	$V_c^n > V_s^n$
KI	53.04	50.43	$V_c^n > V_s^n$	ZnCl ₂	46.84	46.18	$V_c^n > V_s^n$

(3) 高圧による結晶の体積減少率の計算

次に、結晶を1.00 GPaまで加圧した時の体積減少率%を下のよう計算した。P₀の初期圧力で1.00の体積を持つ結晶を圧力Pまで加圧した時の体積V_pは(38)式のように求められる¹³⁾。なお、a、bは物質固有の定数である。

$$V_p = 1.00 - P_0(a - bP) \dots (38)$$

したがって、体積減少率は次のようになる。

$$\begin{aligned} \text{体積減少率}\% &= \frac{1.00 - V_p}{1.00} \times 100 \\ &= P_0(a - bP) \times 100 \dots (39) \end{aligned}$$

例えば、NaClを常圧から1.00 GPaまで加圧した時の体積減少率は次のようになる。

$$P_0 = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}, P = 1.00 \times 10^9 \text{ Pa},$$

$$\begin{aligned} a &= 4.182 \times 10^{-5} / 98067 \text{ Pa}^{-1}, \\ b &= 50.4 \times 10^{-12} / 98067^2 \text{ Pa}^{-2} \end{aligned}$$

より、NaClの1.00 GPaにおける体積減少率は式(40)の値になる。

$$\begin{aligned} 1.013 \times 10^5 \times \left(\frac{4.182 \times 10^{-5}}{98067} - \frac{50.4 \times 10^{-12}}{98067^2} \times 1.00 \times 10^9 \right) \times 100 = \\ 0.000379\% \dots (40) \end{aligned}$$

このような計算により、アルカリ金属のハロゲン化合物とNH₄Clの体積減少率を求めた(表8)。また、表9は常圧と高圧での結晶の部分モル体積と溶質の部分モル体積の大小関係、充填率、および1.0 GPaまで加圧した時の体積減少率をまとめ、充填率が高い順に表したものである。

表8 アルカリ金属のハロゲン化合物とNH₄Clの体積減少率

	a×10 ⁻⁶ [cm ² /kgf]	b×10 ⁻¹² [cm ⁴ /kgf ²]	1.0 Gpa での 体積減少 率 %		a×10 ⁻⁶ [cm ² /kgf]	b×10 ⁻¹² [cm ⁴ /kgf ²]	1.0 Gpa での 体積減少 率 %
LiCl	3.29		0.000340	KBr	6.57	102.5	0.000571
LiBr	4.1		0.000424	KI	8.37	150.7	0.000706
LiI	5.67		0.000586	CsCl	5.829	96.9	0.000500
NaCl	4.182	50.4	0.000379	CsBr	6.918	144.9	0.000562
NaBr	4.98	62.1	0.000449	CsI	8.403	201.9	0.000655
NaI	6.936		0.000716	NH ₄ Cl	5.9		0.000609
KCl	5.52	73.5	0.000493				

表9 常圧、高圧での結晶および溶質の部分モル体積、充填率、体積減少率

		0.1 Mpa	1 GPa	充填率 %	1 Gpa での 体積減少率 %
1	LiI	$V_c^n < V_s^n$	$V_c^h < V_s^h$	73.4	0.000586
2	CsCl	$V_c^n < V_s^n$	$V_c^h < V_s^h$	68.7	0.000500
3	CsI	$V_c^n < V_s^n$	$V_c^h < V_s^h$	68.5	0.000655
4	LiBr	$V_c^n < V_s^n$	$V_c^h < V_s^h$	68.4	0.000424
5	CsBr	$V_c^n < V_s^n$	$V_c^h < V_s^h$	68.0	0.000562
6	NH ₄ Cl	$V_c^n < V_s^n$	$V_c^h < V_s^h$	68.0	0.000609
7	LiCl	$V_c^n < V_s^n$	$V_c^h < V_s^h$	66.4	0.000340
8	NaI	$V_c^n > V_s^n$	$V_c^h < V_s^h$	63.9	0.000716
9	NaBr	$V_c^n > V_s^n$	$V_c^h < V_s^h$	60.0	0.000449
10	KI	$V_c^n > V_s^n$	$V_c^h < V_s^h$	58.5	0.000706
11	NaCl	$V_c^n > V_s^n$	$V_c^h > V_s^h$	58.0	0.000379
12	KBr	$V_c^n > V_s^n$	$V_c^h > V_s^h$	55.9	0.000571
13	KCl	$V_c^n > V_s^n$	$V_c^h > V_s^h$	55.3	0.000493
14	Na ₂ SO ₄	$V_c^n > V_s^n$	$V_c^h > V_s^h$		
15	NH ₄ NO ₃	$V_c^n < V_s^n$	$V_c^h < V_s^h$		
16	(NH ₄) ₂ SO ₄	$V_c^n < V_s^n$	$V_c^h < V_s^h$		
17	CaCl ₂	$V_c^n > V_s^n$	$V_c^h < V_s^h$		
18	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	(注)	$V_c^h < V_s^h$		
19	ZnCl ₂	$V_c^n > V_s^n$	$V_c^h < V_s^h$		
20	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	(注)	$V_c^h > V_s^h$		

(注) Cu(NO₃)₂、ZnSO₄については飽和溶液の密度が不明であったため、計算せず。

ここから、次のことが言える。

(1) NaI、NaBr、KIは常圧では溶質の部分モル体積の方が小さいが、高圧では結晶の部分モル体積の方が小さくなる。こうした逆転現象が起こる原因は次の①と②が考えられる。

① 高圧では結晶が圧縮されるため、高圧における結晶の部分モル体積V_c^hの方が、常圧の結晶の部分モル体積V_cⁿより小さくなるため。

② 高圧の場合、水の分子間距離が小さくなっているため、図12の高圧におけるイオンの水和による体積減少効果V₂^hは常圧の場合のV₂ⁿよりも小さいはずである。そのため、高圧では溶質の部分モル体積V_s^hのほうが大きくなるため。

①に関しては、圧力による体積減少率の計算結果から、1 GPaにおいてもそれぞれの結晶が圧縮される割合は極めて小さいことが分かった。したがって、

①によって逆転現象が起こったとは考えられない。

一方②については、次のことが言える。

25℃の水を1 GPaまで加圧した時の体積減少率は(41)式のように計算できる¹³⁾。

水の体積減少率%

$$= \left(\frac{0.1368}{2.996 \times 10^8 + 1.0 \times 10^9} \right) \times 10^9 \times 100 = 10.5\% \dots (41)$$

このように、1 GPaにおいて水には10%以上の体積収縮が起こるため、高圧では水分子間の距離が小さくなっていることが考えられる。その結果、溶質のイオンが水和して水分子をひきつけることによる体積減少量V₂^hは小さくなり、溶質の部分モル体積の方が大きくなりやすいことが予想できる。つまり、②は妥当であると判断できる。

そこで、次に逆転現象を起こした化合物の結晶の

充填率を考えてみる。高压でも結晶がほとんど圧縮されないことから、充填率は高压においてもほとんど変化せず、逆転を起こした NaI、NaBr、KI の充填率 58.5~63.9%は高压でも NaCl や KBr、KCl の 55.3~58.0%よりも大きな値を保っていると考えられる。したがって、高压においても NaI や NaBr、KI は NaCl や KBr、KCl より隙間の少ない結晶であるため、充填率が低い化合物に比べて、結晶の部分モル体積の方が小さくなりやすいと言える。

以上のように、NaI、NaBr、KI は高压では V_h が小さくなることと、充填率がある程度高いことが原因となって逆転現象を起こしたものと思われる。

(2) 充填率が 66.4%以上の 1~7 の化合物は常圧でも高压でも結晶の部分モル体積の方が小さかった。これは、結晶に隙間が少なく、コンパクトにまとめているためだと思われる。また、常圧で結晶の部分モル体積の方が小さい化合物は、高压で逆転現象を起こして、結晶の部分モル体積のほうが大きくなる ($V_c^n < V_s^n$ から $V_c^h > V_s^h$ になる) ものはなかった。これは(1)で述べたように、高压では水和にともなう体積減少量 V_h が小さいため、溶質の部分モル体積の方が増加する傾向にあるためだと考えられる。

(3) NaCl および KBr、KCl は充填率が低く隙間の多い結晶構造を持つため、常圧でも高压でも結晶の部分モル体積の方が大きくなったものと思われる。

研究 2 の結論

アルカリ金属元素のハロゲン化物および NH_4Cl について、高压における溶解度の増減を左右する要因は、単位格子の種類というよりも、結晶の充填率の方である。

(1) 結晶の充填率が高い(66.4%以上)ものは、常圧、高压とも結晶の部分モル体積の方が溶質の部分モル体積より小さい。その結果、加圧によって溶解度は減少する。

(2) 充填率がやや低い(58.5~63.9%)のものは常圧では結晶の部分モル体積の方が大きいもの、高压では溶質の部分モル体積の方が大きくなり、加圧によって溶解度が上がる。これは水和による体積減少効果が、高压では小さくなるためだと思われる。

(3) 充填率が 58.0%より低い NaCl、KBr および KCl は、常圧、高压とも結晶の部分モル体積の方が大きく、加圧によって溶解度は増加する。

これらの結論がほかの化合物にも当てはまるとすれば、常圧での結晶の充填率や構成イオンの種類か

ら、高压での溶解度の増減を推測できるものと思われる。

今後の課題

- (1) 高濃度の溶液では単結晶が作りづらい理由を調べること。
- (2) 氷 VI が生成される圧力と水溶液の濃度の関係を調べること。
- (3) アルカリ金属のハロゲン化物以外の化合物について、充填率と高压における結晶および溶質の部分モル体積を調べること。
- (4) 有機溶媒に高压をかけた場合の変化を調べること。
- (5) 高压での化学反応を調べること。

謝辞

本研究にアドバイスをいただき、論文をお送りいただいた立命館大学教授 澤村精治先生に感謝申し上げます。

参考文献

- (1) ケネス・リブレクト, スノーフレーク, 山と溪谷社 (2006)
- (2) 東晃, 氷の相転移, 日本結晶学会誌, 14, 274(1972)
- (3) <http://blogs.yahoo.co.jp/drtalou/40266090.html>
- (4) 岩波 理化学辞典 第3版(1978)
- (5) 馬場 真哉, <http://logics-of-blue.com/>
- (6) 大人になってからの再学習 t 検定, <http://d.hatena.ne.jp/Zellij/20140608>
- (7) 和田康彦, <http://wadaken.top.textbook/textbook3-5.html>
- (8) 高校数学の基本問題, <http://www.geisya.or.jp/~mwm48961/statistics/>
- (9) (株)アイスタット, https://istat.co.jp/sk_commentary/population_mean
- (10) 澤村 精治, 高压下の固体の水への溶解度, Netsu Bussei, 7, 1(1993)
- (11) 澤村 精治, 高压溶解挙動とそこから見える部分モル体積, 高压力の化学と技術, 25, 3(2015)
- (12) 齊藤烈, 藤島昭, 山本隆一編, 化学基礎、啓林館(平成 26 年)
- (13) 日本化学会編, 改訂 5 版 化学便覧 基礎編, 丸

善 (2005)

(14) 神戸大学理学研究科

http://pmsl.planet.sci.kobe-u.ac.jp/~seto/?page_id=51

(15) 北海道教育大学,

[\[\\[ex1.pdf#search=%27%E9%83%A8%E5%88%86%E3%83%A2%E3%83%AB%E4%BD%93%E7%A9%8D+%E5%8C%97%E6%B5%B7%E9%81%93%E6%95%99%E8%82%B2%E5%A4%A7%E5%AD%A6%27\\]\\(#\\)\]\(http://s-mac-p92.sap.hokkvdai.ac.jp/info/ex3/text/PDF/phys-</p></div><div data-bbox=\)](http://s-mac-</p></div><div data-bbox=)

ラテックスの研究

芝浦工業大学柏高等学校

佐野 陽太

要旨

ラテックスの凝集について研究したところ、ラテックスは酸で凝集する他、イオン価数の大きな陽イオンでも凝集しやすいことが分かった。これは、ラテックスが薄いたんぱく質膜でおおわれた疎水コロイドであり、タンパク質膜には-COOH基を多く含むことが原因と考えられる。

研究動機

ラテックスが凝集してゴムになることに興味を持ち、様々なものをラテックスに作用させた。すると、教科書ではラテックスを凝集させる(生ゴムにする)ために酢酸を用いているが、凝集させる物質には酢酸以外に様々なものがあることが分かった。そこで、凝集させる物質の違いによって、どのようにラテックスの凝集量が変化するか気になり、研究を始めた。

研究目的

ラテックスを凝集させる物質の違いによって、どのようにラテックスの凝集量が変化するかを調べ、その原因を考察すること。

実験1 ラテックスの凝集量

ラテックスを凝集させる物質の違いにより、どれぐらいのラテックスの凝集量が変化するか調べた。

実験方法

- (1) 試験管にラテックスを凝集させるための溶液を 10.0 mL 作成する。
- (2) 電子天秤で 50mL ビーカーにラテックスを 5.0 g 計り取る。
- (3) (2)のビーカーに(1)の試験管の溶液を入れ、ガラス棒で混ぜてラテックスを凝縮させる。
- (4) 生成されたゴムを取り出し、水洗したのち、定温恒温器に入れ、50~60℃で3日間乾燥させる。
- (5) 乾燥させたゴムを取り出し、質量を計る。

実験2 ラテックスの帯電

ラテックスコロイドが正に帯電しているのか負に帯電しているのかを調べた。

実験方法

- (1) シャーレにラテックスと蒸留水を入れて、よく混ぜる。
- (2) 銅板2枚を(1)のシャーレ内の溶液に浸けて固定する。そして、銅板と電源装置を接続する。
- (3) 電源装置のスイッチを入れ、10Vで10分間放置する。
- (4) ラテックスコロイドがどちらの極に集まっているか観察する。

実験3 ラテックスはたんぱく質を含むか

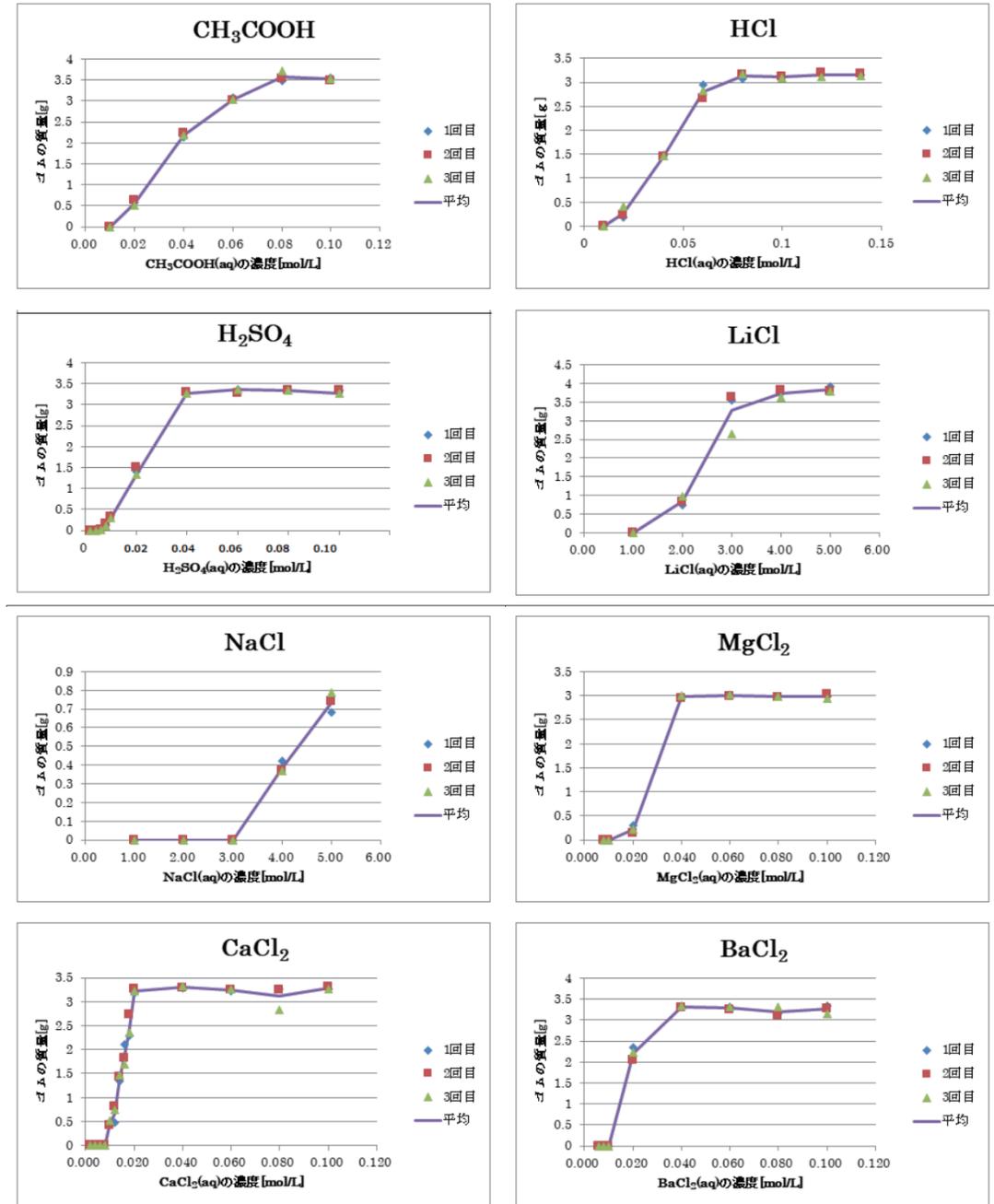
ラテックスにタンパク質が含まれていると文献に記載されている。そのことを確かめた。

実験方法

- (1) ラテックスを2本の試験管に2.0 mLずつ計り取る。
- (2) 片方の試験管にニンヒドリン溶液を数滴、沸騰石を1粒加え、加熱して色の変化をみる。
- (3) もう一方の試験管に6 mol/L NaOHを1.0 mL加え、さらに0.05 mol/L CuSO₄を1~2滴加えて色の変化をみる。

結果

実験1で、ラテックスに加えた酸や塩の量と、凝集したラテックスの質量は下のようになった。



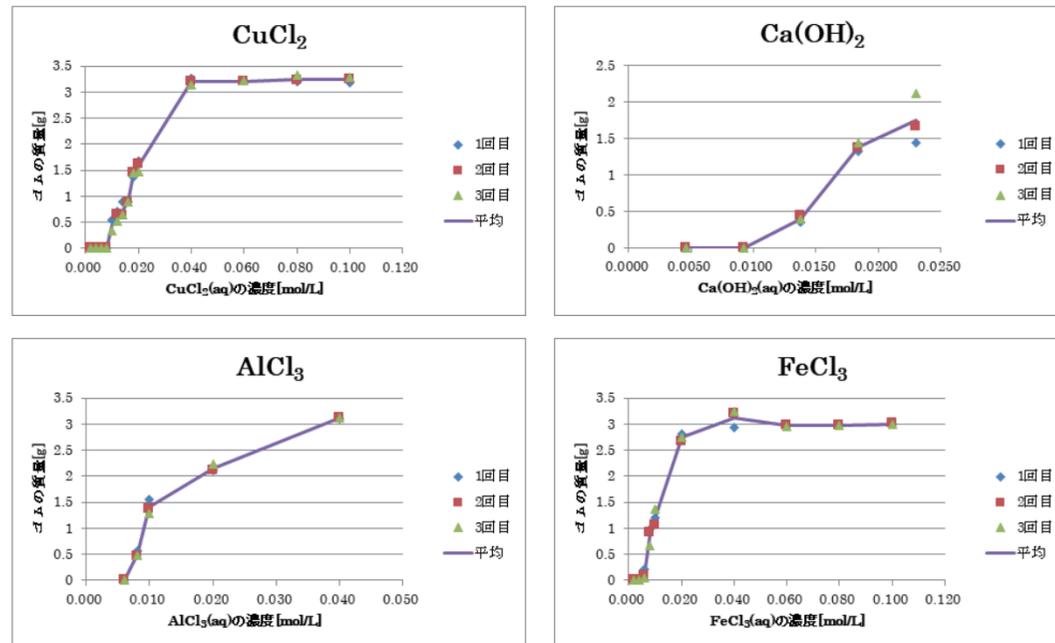


図1 加えた酸や塩の量と凝集したラテックスの質量

実験2では、図2のように、ラテックスが負に帯電していることが分かった。実験3のニンヒドリン反応、ビュウレット反応ともに薄く紫色を示し、たんぱく質がわずかに含まれていることが確認できた。



図2 ラテックスの電気泳動

図3 ニンヒドリン反応(左)とビュウレット反応(右)

考察

実験1の結果、ほぼ全量のラテックスを凝集させるために必要な濃度は、1価のLi⁺とNa⁺が3.0~5.0 mol/Lだったのに対し、2価のMg²⁺、Ca²⁺、Ba²⁺、Cu²⁺は0.02~0.04 mol/Lであった。このように、陽イオンの価数が大きいほど凝集量が増えることから、ラテックスは負の電荷をもつ疎水コロイドであると考えられる。ただ、酸の場合は1価の酢酸、塩酸でも0.08 mol/Lで凝集した。これは、実験3の結果から、ラテックスが少量のたんぱく質を持つ(ラテックス

コロイドが薄いたんぱく質膜でおおわれている) ことと関係すると思われる。試薬のラテックスはアンモニアを加えて塩基性にしてあるため、たんぱく質中のカルボキシ基は-COO⁻になっているであろう。そして、この陰イオンがコロイドの表面を覆っているため、ラテックスは凝集しないものと思われる。そこへ酸を加えると、-COO⁻が-COOHに変化し、コロイド表面の電荷が中和されて凝集するのであろう。たんぱく質中には-NH₂も含まれ、酸を加えると-NH₃⁺に変化してコロイド表面を覆うため、酸性では凝集しにくくなると思われるが、ラテックスの

場合は6.0 mol/L HCl 10 mLをラテックス5.0 gに入れたところ、すべて凝集した。そのため、ラテックスコロイドを包むたんぱく質中の-NH₂の量が少ないことが予想できる。

このように、ラテックスは薄いたんぱく質でおおわれた疎水コロイドであると思われるが、3価のAl³⁺、Fe³⁺も0.02~0.04 mol/Lで凝集しており、2価と同程度であった理由はわからない。

結論

ラテックスは薄いたんぱく質膜でおおわれた疎水コロイドであり、たんぱく質膜には-COOH基を多

く含むものと思われる。そのため、ラテックスはイオン価数の大きな陽イオンほど凝集しやすく、酸でも凝集する。

今後の課題

- (1) ラテックスが3価の陽イオンと2価の陽イオンで同程度の凝集であった理由を調べる。
- (2) ラテックスの凝集によって生成された生ゴムの性質が、凝集剤の種類によって違うかどうかを調べる。

αGルチンを用いた 紫外線耐性の高い色素増乾電池の作成

芝浦工業大学柏高等学校

神前 政智

要旨

マロウブルー (MB) に αGルチンを 1.0 % 加えた色素液から作成した色素増感電池は、紫外線に対する耐性が高く、殺菌灯を照射しても高い開放電圧と、短絡電流密度を長期間保った。これは、MB と αGルチンの両方が可視光線で電子を励起すること、αGルチンが紫外線を吸収して MB の劣化を防いでいることが原因になっているものと思われる。

研究動機

色素増感電池は紫外線や二酸化チタンの酸化力などによって色素が劣化し、長期間発電し続けることが難しい。そこで、色素を安定化させる効果を持つシクロデキストリン (以下 CD と略) や αGルチンを添加することによって、紫外線耐性の高い色素増感電池を作ろうと考えた。

研究目的

紫外線耐性の高い色素増感電池を作成すること。

理論的背景

色素増乾電池について ①

色素増感電池に可視光が当たると、色素分子中の電子が励起され、その電子が二酸化チタンの伝導体に流れ込む。これによって色素は酸化型に変化する。酸化型に変わった色素は I⁻ によってすみやかに還元型に戻るとともに、I₃⁻ を生じる。酸化チタンに流れ込んだ電子は、透明電極の酸化スズ(IV)伝導性層を流れて回路を流れ、白金対極に達する。そして、この電子によって I₃⁻ が還元されて I⁻ に変わり、最初の状態に戻る (図 1)。

このように、色素増感電池は発電後に元の状態に戻るため、原理的には光が当たり続ける限り発電することができる。しかし、有機化合物である色素は太

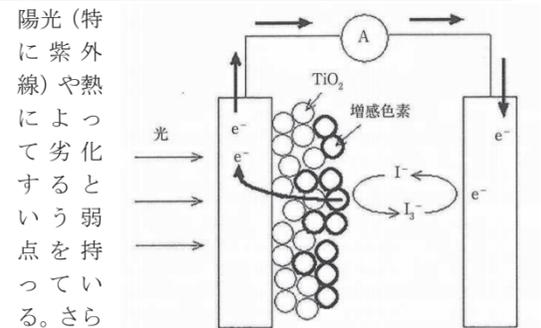


図1 図1 色素増乾電池

陽光 (特に紫外線) や熱によって劣化するという弱点を持っている。さらに色素は二酸化チタンの持つ酸化力によっても劣化するものと考えられる ②。このような色素の弱点は、シクロデキストリン (CD) や αGルチンを加えることによって改善できるのではないかと考えた。

CD について ③④

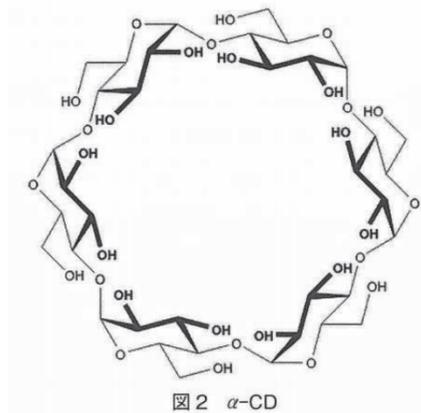


図2 α-CD

CD は数個の α-グルコースが環状に結合した分子で、6 個の α-グルコースが結合したものを α-CD (図 2)、7 個を β-CD、8 個を γ-CD と呼ぶ。これらは環の内側にさまざまな分子を包接できるので、有機色素に添加すれば、その色素を包接して安定化するのでないかと考えた。

αGルチンについて ⑤

ルチンはそばをはじめ、果物、野菜、紅茶などに含

まれているフラボノイドであり、ポリフェノールの仲間である。これは紫外線を吸収する性質があるため、紫外線に弱い化合物と混合すると、その物質を紫外線から守る働きがある。しかし、ルチンは水に対する溶解度が 0.01 g / 水 100 g とかなり低いため、(株)東洋精糖はルチンにオリゴ糖を結合し、溶解度が 120 g / 水 100 g に達する αGルチンを開発し商品化した (図 3) ⑥。私は色素増感電池に使う有機色素に αGルチンを添加することによって、色素を安定化することができるのではないかと考えた。

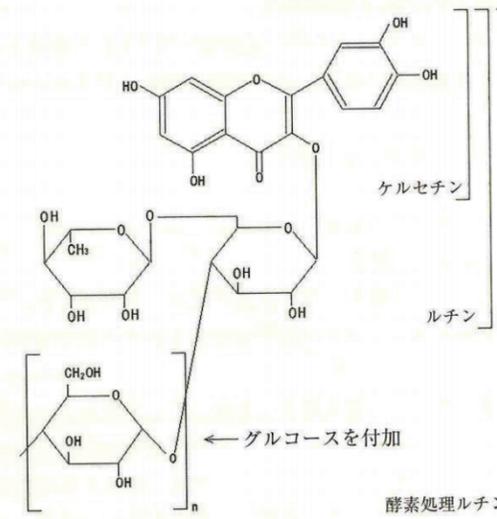


図3 αGルチン

実験方法

- 二酸化チタン粉末 5.0 g とポリエチレングリコール 2.5 g をマグネット乳鉢粉碎機に入れ、pH3.0~3.2 に希釈した酢酸 8.0 mL と水 2.0 mL を加える。そして、200 rpm で 6 時間、粉碎する。
- 酸化スズ(IV)伝導層付きガラス電極をよく洗い、5 分間、超音波洗浄した後、エタノールで洗浄して乾燥させる。
- このガラス電極にセロハンテープを貼り、その中央を一片が 7.0 mm の正方形に切り取る。ここに(1)の二酸化チタンペーストを流し込み、ガラス棒を使って厚さが均一になるように引き延ばす (図 4)。
- 二酸化チタンペーストをドライヤーで乾燥してからセロハンテープをはがし、

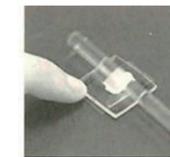


図4 電池の作り方

マッフル炉に入れて 500 °C で 1 時間焼結する。

(5) 色素液として次の 3 つを用意する。

- MB 色素液：水 1.0 L に 乾燥 MB10.0 g を入れ、色素を抽出した溶液。この色素の主成分であるマルビジンの構造を図 5 に示した。

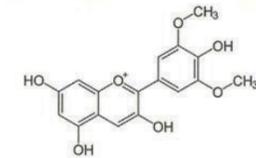


図5 マルビジン

- CD 添加 MB 色素液：①の溶液に α-CD または β-CD を 2.5 % 加えた溶液。
 - αGルチン添加 MB 色素液：①の溶液にさまざまな濃度になるように αGルチンを加えた溶液。
- (6) (5)のそれぞれの色素液を 20 mL 取ってビーカーに入れ、その中に二酸化チタンを焼結させたガラス透明電極を入れて 1 日放置し、色素を吸着させる。
- (7) 色素を吸着したガラス透明電極を乾燥し、二酸化チタンの周囲に絶縁用のセロハンテープを貼る。そして、ガラス透明電極にヨウ素液を 1 滴落とし、白金箔をかぶせる。クリップでガラス電極と白金箔を挟んで密着させ、テスターの-をガラス電極、+を白金箔につなぎ、一定の距離から液晶プロジェクターの光を当てて、開放電圧と短絡電流を測定する。
- (8) 色素増感電池を箱に入れて殺菌灯を当てる。そして、殺菌灯を当てた日数と開放電圧、短絡電流との関係を調べる。

結果

CD を加えたものも MB だけのものも開放電圧は約 10 日間で低下し、その変化のようすはほぼ同じだった。これは CD が MB の色素を安定化させる効果がないことを示していると思われる (図 6)。

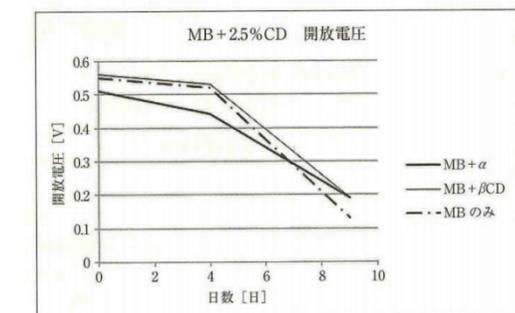


図6 MB+CD

MBにαGルチンを添加したものは、MBのみの電池よりも開放電圧が高かった。特にαGルチンを1.0%添加したものは、かなり高い開放電圧が長期間持続し、データのばらつきも少なかった。また、短絡電流密度もαGルチンを加えたもののほうがMBのみのものより高く、特にαGルチンを1.0%加えたものは長期間0.2 mA/cm²程度の電流密度を維持し、データのばらつきも少なかった(図7、8)。

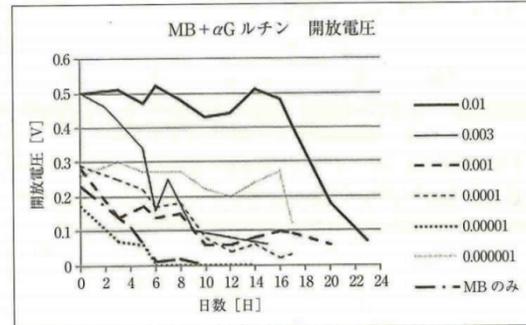


図7 MB+αGルチン電圧

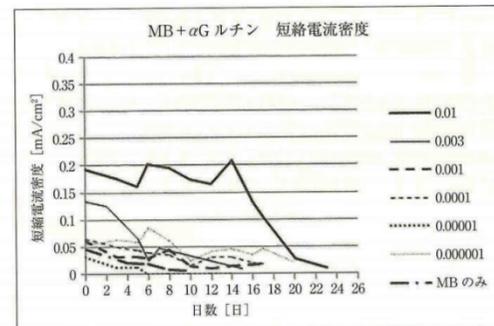


図8 MB+αGルチン電流

結論

MBにαGルチンを1.0%加えた色素液から作成した色素増感電池は、紫外線に対する耐性が高く、殺菌灯を照射しても高い開放電圧と短絡電流密度を20日間以上保った。これは、MBとαGルチンの両方が可視光線で電子を励起すること、αGルチンが紫外線を吸収してMBの劣化を防いでいることが原因になっているものと思われる。

今後の課題

- (1) αGルチンを使用し、さらに耐久性の高い電池を作る。殺菌灯だけでなく、太陽光による対戦試験も行うこと。
- (2) αGルチン以外の化合物を使って、より耐久性の高い電池を作る。
- (3) 発電効率のより大きな色素増感電池を作る。

謝辞

色素増感電池の作成法を具体的にご教授いただいた山形大学工学部廣瀬文彦教授、およびαGルチンの試供品を提供していただき、αGルチンについてご教授いただいた東洋精糖株式会社に対して、お礼申し上げます。

参考文献

- 1) 荒川裕則「色素増感太陽電池」Journal of the Society of Inorganic Materials 2004,11,P481-488
- 2) 藤島昭「光励起された酸化チタン表面—光触媒反応の新しい流れ」応用物理,1995,64,8
- 3) 大阪大学大学院理学研究科原田グループのHP:
<http://www.chem.sci.osaka-u.ac.jp/lab/harada/jp/research/01.html>

ゲル法による大粒アラゴナイトの生成

芝浦工業大学柏高等学校

武藤 美佑

要旨

0.10~0.30 mol/LのNa₂SiO₃と0.090 mol/LのNaHCO₃を含む水ガラスゲルに、0.10~0.40 mol/LのCaCl₂15 mLを70℃で浸透することによって、大粒アラゴナイトが生じた。大粒アラゴナイトの生成には、CaCl₂水溶液を浸透後の1日目までに、Ca²⁺濃度が0.0050~0.15 mol/Lの範囲にあることが必要であり、ゲルに0.020~0.050 mol/LのCa²⁺を添加しておくことによって、多数の大粒アラゴナイトが生成されることもわかった。

研究動機

私は以前から結晶に興味があり、科学部で酒石酸カルシウムやヨウ化鉛(II)などの結晶を作る実験やリーゼガング現象の研究を行った。そして、結晶に関する文献を調べたところ、炭酸カルシウムにはカルサイト、アラゴナイト、バテライトなどの結晶系があり、2.0 mm程度のカルサイトをゲル法で作成した論文¹⁾を読んだ。そこで、アラゴナイトでも大きな結晶ができるのではないかとこの研究を始めた。

研究の目的

大粒のアラゴナイトを作成できる条件を明らかにし、

表1 炭酸カルシウム多形の性質

	カルサイト	アラゴナイト	バテライト
結晶系	三方晶系	直方晶系	六方晶系
密度[g/cm ³]	2.71~2.72	2.94~2.95	2.64~2.66
モース硬度	3.0	3.5~4.0	-
溶解度[mg/100gH ₂ O]	1.4	1.5	2.4
カルサイトへの転移温度		約450℃	約400℃

できるだけ大きなアラゴナイトを作成すること。

研究の背景

CaCO₃の結晶には表1、図1、図2に示すように、カルサイト、アラゴナイト、バテライトの結晶多形がある²⁾。

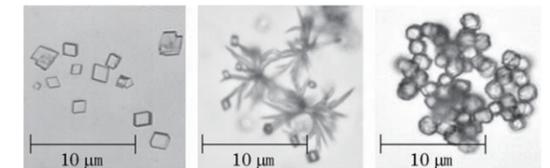


図1 炭酸カルシウムの結晶多形

左からカルサイト、アラゴナイト、バテライト
*アラゴナイトの結晶の写真は針状結晶の集合体であり、カルサイトも含まれている。

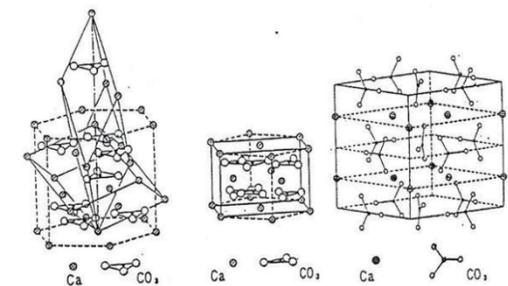


図2 炭酸カルシウム多形の構造

左からカルサイト、アラゴナイト、バテライト

これらのうち、常圧ではカルサイトが安定であり、密度の高いアラゴナイトは高圧で安定である。しかし、常圧でも晶出速度が大きい場合(温度や溶液の濃度が高い場合)はアラゴナイトが形成される³⁾。例えばCa(HCO₃)₂水溶液を放置してCaCO₃を作る場合、図3のように高温側でアラゴナイトの生成割合が増える。ただし、CaCl₂とNa₂CO₃からCaCO₃を作る反応では、いったんNa⁺やCl⁻、H₂Oを含む非晶質の物質を生じ、この物質からH₂Oな

どが除かれて CaCO₃ が晶出する。そして、CaCl₂ と Na₂CO₃ の濃度が高いほど非晶質の物質は安定になり、CaCO₃ の晶出に長時間を要する。そのため、高濃度の CaCl₂ と Na₂CO₃ を使用するとカルサイトを生じやすい⁴⁾(図4)。

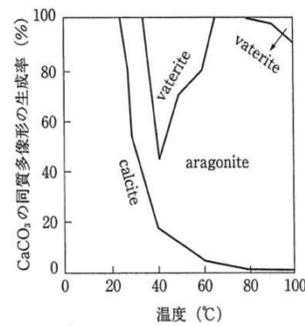


図3 炭酸水素カルシウムの温度と生成される炭酸カルシウム多形の割合

また、大粒の結晶作成には結晶の核形成も考慮する必要がある。図5に示すように、溶解度曲線と過溶解度曲線間の溶液は準安定域と呼ばれ、ここでは溶液中の不純物や容器の傷などをきっかけに少数の核が形成され、それぞれが結晶に成長する。

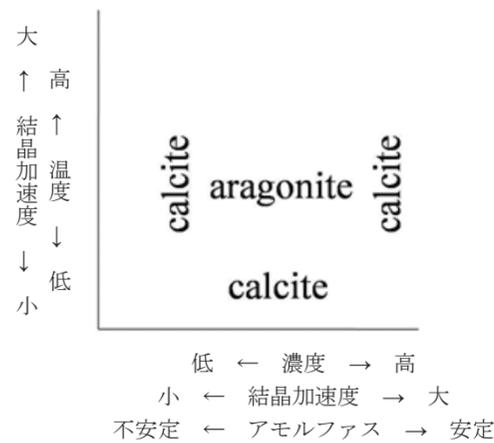


図4 カルサイト、アラゴナイトの生成領域

方、過溶解度曲線以上の不安定域では溶質どうしが集まって核が形成されるため、多数の核を生じて多量の細かい結晶を生じやすい⁴⁾。したがって、大粒の結晶を作成するに

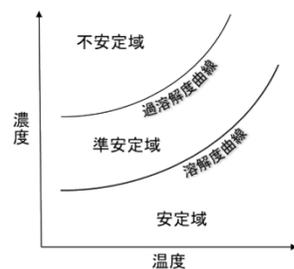


図5 溶解度・過溶解度曲線

は、溶液を準安定域に長時間保つ必要があり、これにはゲル法が適している。

研究の意義

アラゴナイトはカルサイトより硬く、針状の結晶であるため、プラスチックの充填剤として使用すればカルサイトよりも力学的・熱的性質を向上させることができる⁵⁾。また、製紙用充填剤、顔料としては白色光沢を増し、不透明度を上げるなどの効果を示す⁶⁾。しかし、アラゴナイトの天然産出量はきわめて少ないため、人工合成した微結晶が使用されている⁷⁾。そこで、大粒のアラゴナイトが産業用に使用できれば、これを粉砕してさまざまな粒径のものを用意できるため、さらに高性能の製品を生み出せる可能性がある。また、さまざまな結晶が生成するメカニズムや、貝殻や真珠などが形成される仕組みを解明する研究の一助になるものと思われる。

研究方法と結果

研究1 アラゴナイトが形成されやすい条件

2.0 mm のカルサイトを作成したゲル法⁸⁾をもとに、図6の方法を基本方法とした。

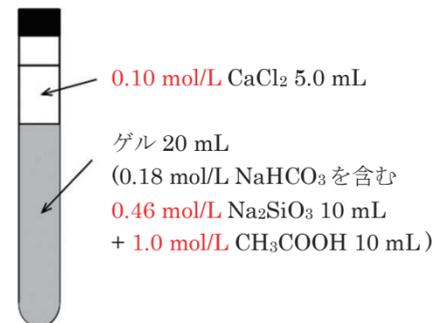


図6 アラゴナイト生成の基本方法
*赤字の濃度を様々に変更して実験した

Na₂SiO₃·9H₂O 142.1 g と NaHCO₃ 8.4 g にメスリンダーで測った水 500 mL を加えて溶かす。これで 0.18 mol/L NaHCO₃ を含む 0.46 mol/L Na₂SiO₃ 水溶液になる。この溶液 10 mL と 1.0 mol/L CH₃COOH 10 mL を口径 19 mm の試験管に入れてゲル化する。そして、0.10 mol/L CaCl₂ 5.0 mL をゲル上に注いで放置する。

図6の赤字で示した条件を少しずつ変えて、アラゴナイトが形成されやすい条件を探った。

結果 実験1-1 結晶成長温度の変化

基本方法で CaCl₂ 水溶液およびゲルを作り、常温から 90 °C の温度範囲で結晶成長させた。

表2 結晶生成温度の変化

50 °C、13 日後	60 °C、14 日後	70 °C、11 日後	80 °C、4 日後	90 °C、3 日後

結果 アラゴナイト生成の最適温度は 70 °C であった。

実験1-2 Na₂SiO₃ 水溶液の濃度変化

基本方法の Na₂SiO₃ 水溶液の濃度を 0.10~0.60 mol/L に変えて結晶成長させた。その際、pH を 6.9 にするため酢酸の濃度も調整した。

表3 Na₂SiO₃ 水溶液の濃度変化(7日目)

0.05 mol/L	0.10 mol/L	0.15 mol/L	0.20 mol/L	0.30 mol/L

結果 最適な Na₂SiO₃ 濃度は 0.10~0.30 mol/L であった。0.60 mol/L になるとゲルが固くなり、CaCl₂ 水溶液の浸透に時間がかかるようになった

実験1-3 水ガラスゲルの pH の変化

基本方法の酢酸の濃度を変えて水ガラスゲルの pH を変化させた。

表4 水ガラスゲルの pH の変化(6日目)

pH 5.9	pH 7.0	pH 8.2	pH 9.2	pH 10.5

結果 最適 pH は 5.9~7.0 であった。pH 5.8 以下では結晶が生成されなかった。

実験1-4 CaCl₂ 水溶液の濃度変化

基本方法の CaCl₂ 水溶液の濃度を 0.060 mol/L~0.80 mol/L に変えた。

表5 CaCl₂ 水溶液の濃度変化(6日目)

0.060 mol/L	0.080 mol/L	0.10 mol/L	0.20 mol/L	0.40 mol/L	0.60 mol/L

結果 最適な CaCl₂ 濃度は 0.10~0.40 mol/L であった。

研究2 大粒のアラゴナイトの生成

実験2-1 種結晶を用いた結晶成長(1)

図7の方法⁸⁾でアラゴナイトの微結晶を作り、これを種結晶として図8のように結晶成長させた。

実験2-2 種結晶を用いた結晶成長(2)

基本方法を用いて大粒のアラゴナイトを作り、こ

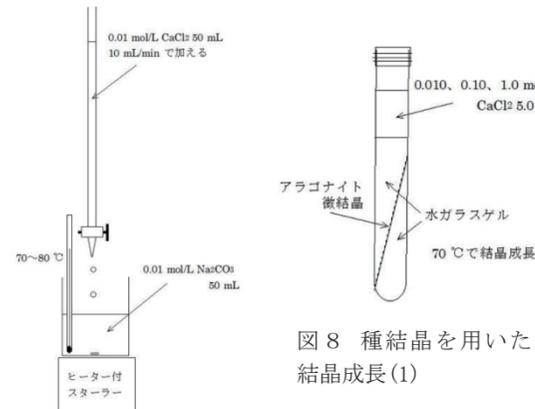


図7 アラゴナイト微結晶の生成法

結果 実験2-1では種結晶が溶けてしまった。実験2-2では7日間結晶成長させたが、種結晶はあまり大きくならなかった(再実験中)。実験2-3では0.10

れを周囲のゲルごとと取って種結晶とし、図9のように結晶成長させた。

実験2-3 CaCl₂水溶液の体積増加による結晶作成

基本方法の0.10 mol/L CaCl₂水溶液の量を10、15、20 mLをとって結晶成長させた。そして、アラゴナイトの結晶が形成された試験管の一部を常温で放置した(図10)。

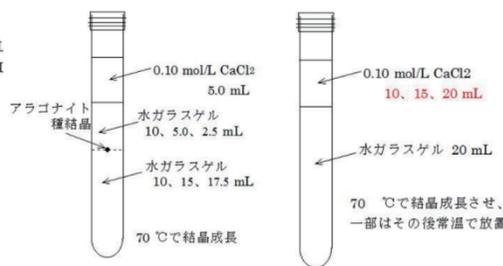


図9 種結晶を用いた結晶成長(2)

図10 CaCl₂増加

mol/L CaCl₂水溶液15 mLを浸透させてアラゴナイトを生成した試験管を常温で50日間放置したところ、本研究最大のアラゴナイトが生成された(表6)。

表6 CaCl₂水溶液の体積変更による結晶作成(6日目)

6日後(70°C)				常温で50日放置後
5.0mL	10 mL	15 mL	20 mL	

研究3 ゲル中のCO₃²⁻濃度とCa²⁺濃度の測定とゲル法の改良

実験3-1 ゲル中のCO₃²⁻濃度の測定

大粒アラゴナイトを生じたゲルのpHを7日間測定した。

実験3-2 ゲル中のCO₃²⁻濃度の測定(図11)

CaCl₂管とシリンジをつなげた二又試験管内で20 mLの水ガラスゲルを作り、70°Cの水浴で加熱する。放冷後、シリンダー内の気体の体積を読んで発生するCO₂を測定した。

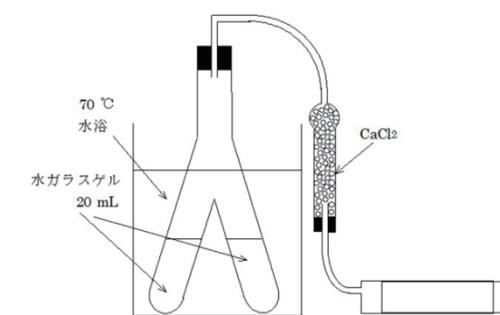


図11 ゲル中のCO₃²⁻濃度の測定

実験3-3 ゲル中のCa²⁺濃度および結晶の観察(図12)

ゴム栓をしたアクリルパイプ内に基本方法の水ガラスゲルを作ったものを多数作成し、それぞれに0.10 mol/L CaCl₂水溶液15 mLを乗せて結晶成長させる。そして、数日ごとに、ゲルをパイプから押し出し、上部から約0.5 gずつ切って切片を作り、その質量とCa²⁺濃度をカルシウムイオンメーターで測定し、CaCO₃の結晶を観察した。

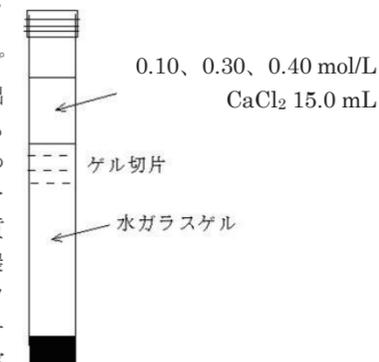


図12 ゲル切片中のCa²⁺濃度の測定

また、ゲルに0.30、0.40 mol/L CaCl₂水溶液15

mLを乗せて1日間浸透させ、ゲル中のCa²⁺濃度を測定した。

実験3-4 CaCl₂添加ゲル法による結晶成長(図13)

基本方法の0.10 mol/L CH₃COOHに1.0 mol/L CaCl₂を添加してCa²⁺濃度が0.010~0.050 mol/Lの水ガラスゲルを作り、その上に0.10 mol/L

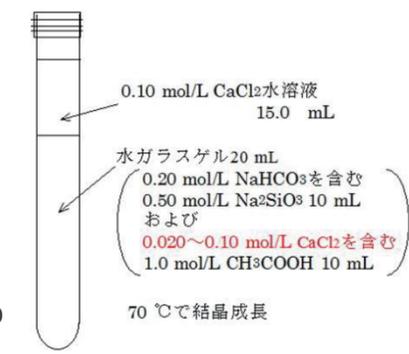


図13 CaCl₂添加ゲル法

CaCl₂15 mLを乗せて結晶成長させた。そして、それぞれのゲル中のCa²⁺濃度を測定した。

結果

実験3-1でゲルのpHを調べた結果は表7のように、7日間とも約6.7であった。

表7 ゲルのpH

日数[日]	0	1	2	5	7
実験1	6.59	6.67	6.53	6.58	6.64
実験2	6.62	6.55	6.73	6.32	6.62
実験3	6.59	6.66	6.75		6.72

実験3-2

でゲルから生じたCO₂は、水浴1時間後も2時間後も表8のように、ほぼ同じであった。つまり、ゲルからのCO₂発生は2時間で終了しているものと考えられる。2時間後のCO₂発生量は4回の実験の平均で18.2 mLだった。

表8 ゲルから生じたCO₂ [mL] 1023 hPa 18°C

時間[h]	1.0	2.0	3.0
1回目	18.0	18.0	18.5
2回目	17.0	17.0	17.0
3回目	19.0	19.0	19.0
平均	18.0	18.2	18.2

実験3-3で0.10 mol/L CaCl₂を浸透させて1日から27日後の、ゲル中のCa²⁺濃度を測定した結果

が図 14 である。ゲル上部では初めに Ca^{2+} 濃度が上昇し、その後、減少した。下部では徐々に Ca^{2+} 濃度が上昇し、27 日後はゲル上部から下部まで、 Ca^{2+} 濃度がほぼ同じになった。また、ゲルの上部 (ゲル位置 0.3 付近まで) にはアラゴナイト、中部から下部にはカルサイトが生成された(表 9)。さらに、0.30、0.40

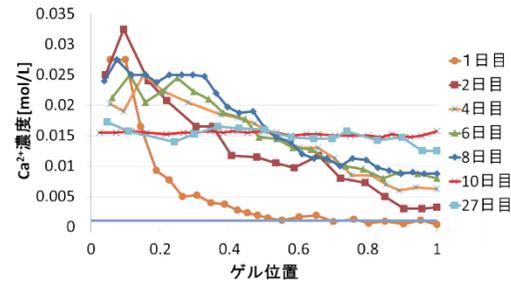


図 14 ゲル中の Ca^{2+} 濃度(0.10 mol/L CaCl_2 浸透)

mol/L CaCl_2 15.0 mL を 1 日間浸透させた後の Ca^{2+} 濃度の結果は図 15 である。 CaCl_2 濃度が高いと、短時間のうちにゲル全体の Ca^{2+} 濃度が一定になった。

表 9 ゲル中の結晶

0.12	0.27	0.38
0.54	0.62	0.74

1 目盛 0/5 mm, 数値はゲル位置*
*ゲル位置とはゲル最上部を 0、ゲルの底を 1.0 とした時のゲル切片の位置

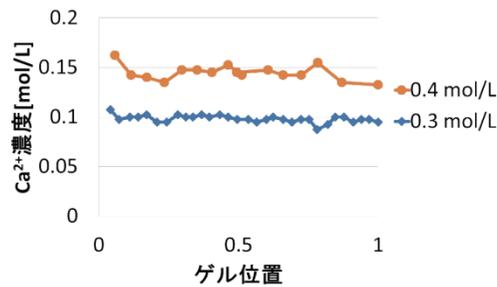


図 15 ゲル中の Ca^{2+} 濃度 (0.30, 0.40 mol/L CaCl_2 浸透 1 日目)

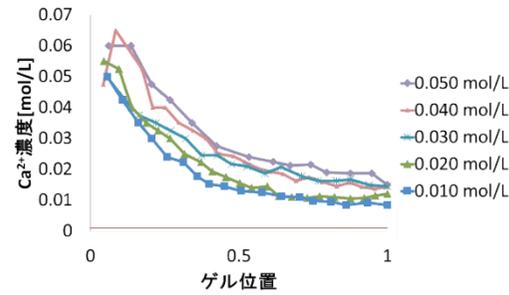


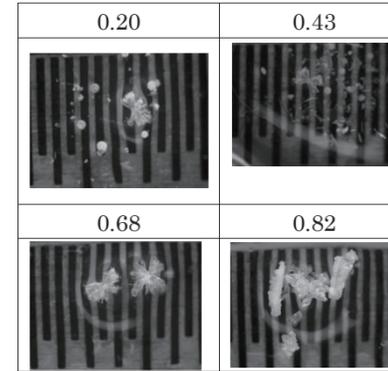
図 16 Ca^{2+} 添加ゲル中の Ca^{2+} 濃度 (0.10 mol/L CaCl_2 浸透 2 日目)

図 16 は実験 3-4 でゲルに 0.010~0.050 mol/L の Ca^{2+} を添加し、0.10 mol/L CaCl_2 15 mL を浸透させて 2 日目のゲル中の Ca^{2+} 濃度である。ゲルの上半分で Ca^{2+} 濃度が高くなっていることが分かった。

表 10 CaCl_2 添加ゲル中の結晶のようす

	ゲルへの CaCl_2 添加濃度 [mol/L]			
	0	0.010	0.020	0.050
1 日目				
4 日目				
10 日目				

表 11 0.020 mol/L CaCl_2 添加ゲル中の結晶 (4 日目, 1 目盛 0.5 mm)



また、表 10、11 のように、 CaCl_2 0.010~0.030 mol/L 添加ゲルでは 1 日目で大粒のアラゴナイトを生じ、0.040、0.050 mol/L では細かい結晶を生成した。10 日目になると CaCl_2 無添加および 0.010 mol/L 添加ゲルでは上半分に、0.020 mol/L 以上ではゲル全体に大粒のアラゴナイトを生じた。また、 CaCl_2 添加濃度の高いゲルでは、日数とともに細かい結晶が消え、大粒のアラゴナイトが生成された。これはオストワルドの熟成だと思われる。

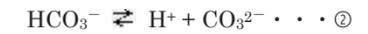
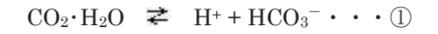
考察

- 実験 2-3 において、50 日間放置した後大きな結晶が得られた(表 6) ことは、ゲル中にアラゴナイトがあれば、それが常温でも成長することを示している。また、表 10 の結果と合わせて考えると、結晶を大きく成長させるためにはオストワルドの熟成も関係しているため、ある程度の期間を要するものと思われる。
- 図 14 に示すように、0.10 mol/L の CaCl_2 15 mL を 20 mL のゲルに浸透させると、ゲル中の Ca^{2+} は 27 日目には 0.015 mol/L になる。単に Ca^{2+} がゲルに拡散するだけなら、0.043 mol/L になるはずである。ゲル中の Ca^{2+} がこれより低いのは、 SiO_3^{2-} が Ca^{2+} と沈殿を生じるためだと考えられる。図 15 のゲル中の Ca^{2+} 濃度が CaCl_2 添加濃度より低いのも同じ理由だと考えられる。また、図 15 の結果のように 0.30、0.40 mol/L CaCl_2 水溶液は 1 日目でパイプ全体に浸透した。これも高濃度の Ca^{2+} によって沈殿が増加してゲルが固化し、パイプとゲルの密着が弱くなり、水溶液が拡散しやすくなったためと

思われる。

(3) 20 mL のゲルから発生した CO_2 の物質量はその体積(18.2 mL)と気圧、気温から 7.70×10^{-4} mol であった。ゲルには最初 1.80×10^{-3} mol の HCO_3^- があったので CO_2 発生後は 1.03×10^{-3} mol に減少し、これが 20 mL のゲル中にあるので HCO_3^- 濃度は 5.15×10^{-2} mol/L となる。

HCO_3^- は①、②式の平衡になる。



そして、それぞれの電離定数は次のように求められる。

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]} \dots \textcircled{1}$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \dots \textcircled{2}$$

K_1 、 K_2 は絶対温度 T により変化し、その対数値は次の式で求められる⁹⁾。

$$\text{p}K_1 = \frac{3405}{T} + 0.0328T - 14.84 \dots \textcircled{3}$$

$$\text{p}K_2 = \frac{2902.39}{T} + 0.02379T - 6.4980 \dots \textcircled{4}$$

T に 343 K(70 °C) を代入すると、 $\text{p}K_1$ 、 $\text{p}K_2$ はそれぞれ 6.34、10.1 となる。

5.15×10^{-2} mol/L の HCO_3^- が平衡に達して炭酸が $[\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ mol/L、 CO_3^{2-} が $[\text{CO}_3^{2-}]$ mol/L 生じたとすると、平衡時の HCO_3^- 濃度 $[\text{HCO}_3^-]$ は $[\text{HCO}_3^-] = (5.15 \times 10^{-2} - [\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] - [\text{CO}_3^{2-}])$ mol/L となる。ここで、平衡定数から考えて $[\text{CO}_3^{2-}]$ は極めて小さな値であるため無視し、 $[\text{HCO}_3^-] = (5.15 \times 10^{-2} - [\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}])$ [mol/L] として、 $[\text{H}^+] = 10^{-6.9}$ mol/L を(1)式に代入すると、

$$K_1 = \frac{10^{-6.9}(5.15 \times 10^{-2} - [\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}])}{[\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]} = 10^{-6.34}$$

$$[\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] = 1.11 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

したがって、

$$[\text{HCO}_3^-] = 4.04 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

となる。これと $[\text{H}^+] = 10^{-6.9}$ を式(2)に代入すると

$$\frac{10^{-6.9}[\text{CO}_3^{2-}]}{4.04 \times 10^{-2}} = 10^{-10.1}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 2.55 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

となる。また、70 °C におけるアラゴナイトの溶解度積は 1.78×10^{-9} (mol/L)² であるので¹⁰⁾、 Ca^{2+} 濃度が 7.00×10^{-5} mol/L 以上で CaCO_3 の結晶を生じ

Formation of Large Sized Aragonite Crystals by Using Gel Method

Shibaura Institute of Technology Kashiwa Junior and Senior High School

Miu Muto

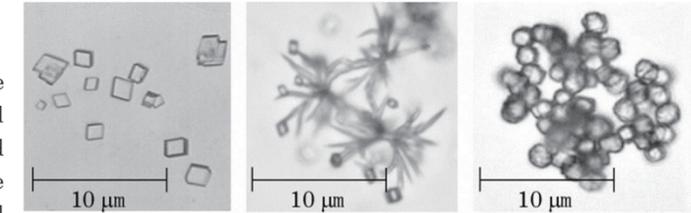


Fig. 1 Polymorphism of CaCO₃

(From the left, calcite, aragonite, and vaterite)

*Aragonite crystals in the picture are aggregation of acicular single crystals and calcite crystals are also observed

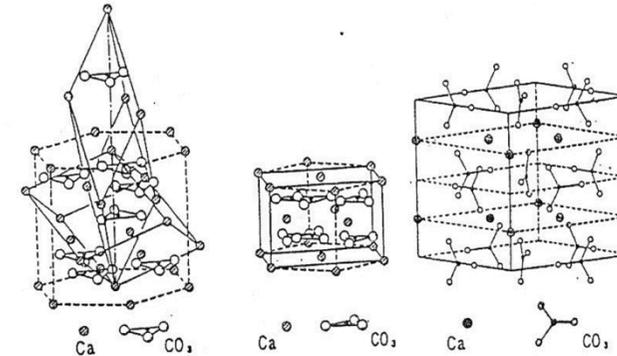


Fig. 2 Crystal structures of CaCO₃ polymorphs

(From the left, calcite, aragonite, and vaterite)

Modified from Ref. 2

Table 1 Nature of CaCO₃ polymorphs

	Calcite	Aragonite	Vaterite
Crystalline system	Trigonal system	Orthorhombic system	Hexagonal system
Density [g cm ⁻³]	2.71~2.72	2.94~2.95	2.64~2.66
Mohs hardness	3.0	3.5~4.0	—
Solubility [mg/100g-H ₂ O]	1.4	1.5	2.4
Transition temperature to calcite	—	about 450 °C	about 400 °C

Introduction

Crystals of CaCO₃ have polymorphs: calcite, aragonite, and vaterite as shown in Fig. 1 and 2, and Table 1. 1,²⁾ Calcite is the most stable form at normal temperature and pressure, and most of natural form of calcium carbonate consist of crystals of calcite. Calcite is used as a raw material of cement a lot; moreover, it is used as fillers for paper, rubber, plastics, etc., and as additives for paints and adhesives widely.

On the other hand, natural occurrence of aragonite is rare, is made of hard and acicular crystals. It can give plastics stronger mechanical property and heat resisting property than calcite when it is used as fillers.³⁾ Reinforced plastics thus made can make cars lighter and keep CO₂ emissions down.⁴⁾ In addition, using aragonite for paper fillers and pigments increases white glossiness and raises opacity.⁵⁾ Artificially synthesized microcrystals less than 10 μm are used for such purposes. If aragonite crystals larger than 1 mm are available, we can expect more high-performance productions by crushing them or used intact.

Purpose of the research

The purpose of this research is to form larger crystals of aragonite. The research may help the future research

る。これを図 14 と比べてみると、大粒のアラゴナイトを生じたゲル上部には、2 日目に最大、7.0 × 10⁻⁵ mol/L の 500 倍程度の Ca²⁺濃度があり、27 日後のゲル中の Ca²⁺濃度が一定になっても 200 倍以上の Ca²⁺濃度を保っていることになる。70 °C においては、この濃度がアラゴナイトの核形成および成長に適しているものと思われる。

(4) CaCl₂無添加ゲルに 0.10 mol/L CaCl₂を浸透させたゲル中の Ca²⁺濃度(図 14)を見ると、大粒のアラゴナイトを生じた上部 1/3 のゲルには、1 日目に 0.0050 mol/L 以上の Ca²⁺がある。また、表 10、11 に示すようにゲル下部まで大粒のアラゴナイトを生じた 0.020 mol/L CaCl₂添加ゲルは、図 16 に示すように最初から 0.0050 mol/L の Ca²⁺を含んでいる。したがって、大粒のアラゴナイトの生成には、結晶成長 1 日目までに最低 0.0050 mol/L の Ca²⁺濃度が必要だと思われる。また、表 5 に示すように、0.40 mol/L CaCl₂を浸透させた場合が、アラゴナイトを生成する最大濃度だった。そして、図 15 に示すように 0.40 mol/L CaCl₂を浸透させるとゲル中の Ca²⁺濃度は 1 日で 0.15 mol/L になる。したがって、結晶成長開始から 1 日目までの間の Ca²⁺濃度範囲が 0.0050~0.15 mol/L であれば、アラゴナイトの結晶核形成が行われ、大粒アラゴナイトを生成するものと思われる。

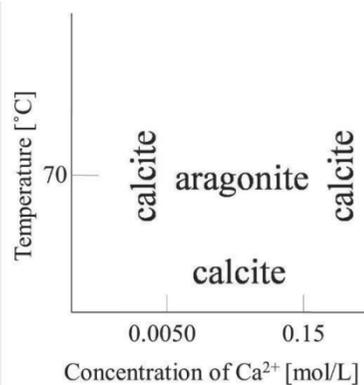


図 17 カルサイト、アラゴナイトの生成領域

結論

大粒アラゴナイトを生じるには、温度を 70 °C に保ち、水ガラスゲルは弱酸性であり、0.10~0.30 mol/L は、Na₂SiO₃を含むこと。そして、浸透させる CaCl₂の濃度は 0.10~0.40 mol/L であることが条件

である。

本研究では、4.0 mm のアラゴナイトが 15 mL の CaCl₂を浸透させることによって得られた。さらに大きなアラゴナイトの生成には長期間必要である。

大粒アラゴナイトの生成には、CaCl₂水溶液を浸透後の 1 日目までに、Ca²⁺濃度が 0.0050~0.15 mol/L の範囲にあることが必要である。ゲルに 0.020~0.050 mol/L の Ca²⁺を添加しておくことによって、多数の大粒アラゴナイトが生成されることもわかった。

今後の課題

- (1) さらに大粒のアラゴナイトを生成すること。
- (2) 真珠が生成されるしくみを調べること。

参考文献

- 1) 芦澤孝彦・瀧口裕右・大石修治, 化学と教育, 43, 714(1995)
- 2) 荒井康夫・安江任, 炭酸カルシウムの形態制御, Gypsum & Lime, 228, 41(1990)
- 3) 北野康, 大気・海洋の化学像形成と地球温暖化 地球環境における炭酸塩物質の発言, 東海大学出版会 (2000)
- 4) 久保田徳昭・松岡正邦, 分かり易い晶析操作, 分析技術会(2009)
- 5) 太田義夫他, 炭酸ガス化合法によるアラゴナイトウイスキーの合成条件, Journal of Ceramic Society of Japan, 104(1996)
- 6) 金野晴男他, 高品質苛性化軽カルの開発(2)ーアラゴナイト結晶の生成挙動ー, 紙パ技協誌, 61, 3(2007)
- 7) 金野晴男他, アラゴナイト結晶系炭酸カルシウムの製造方法(平成 13 年), <http://www.j-tokkyo.com/2001/C01F/JP2001-270713.shtml>
- 8) Hiroto Watamura et al., Polyacrylic Acid-assisted Crystallization Phenomena of Carbonate Crystals, Chem. Eng. Technol., 37, 8, 1422(2014)
- 9) 猿橋勝子, 天然水中の物質代謝の研究(第 2 報)水中の炭酸物質の平衡濃度比について, 日本化学会誌, 76, 11, 100(昭和 30 年)
- 10) L. N. PLUMMER and E. BUNSENBERG, Geochim. Cosmochim. Acta 46, 1011-1042(1982)

because pearls consist of aragonite.

Using a gel method, conditions for forming large sized crystals of aragonite will be clarified. It is desirable that their sizes are more than 1 mm in order to be checked by naked eyes. The crystal forms are also easily checked if the above sized crystals are obtained. Furthermore, the way of preparation of large number of crystals of aragonite in a short period of time will be developed.

Theoretical background

Calcite is the most stable form at a normal pressure and aragonite is stable at higher pressures as shown in Fig. 3⁶⁾. Although

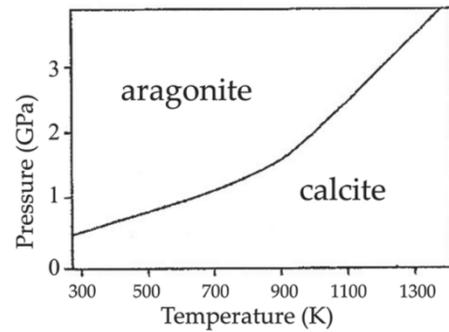


Fig.3 Phase diagram of CaCO_3
Modified from Ref.6

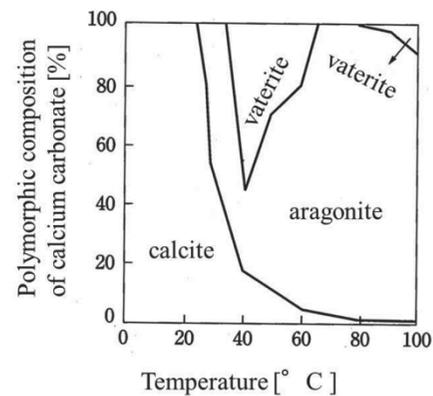


Fig.4 Temperature of $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ aq and the ratio of crystallized CaCO_3 polymorphs
Modified from Ref. 7

aragonite is formed at a normal pressure when crystallization rate is large. For example, the ratio of aragonite crystals formed from $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ solution increases at higher temperatures (Fig. 4). Crystallization rate of aragonite is also large when the concentrations of Ca^{2+} and CO_3^{2-} are high.

When CaCO_3 is prepared from CaCl_2 and Na_2CO_3 , amorphous CaCO_3 including Na^+ , Cl^- , and H_2O is deposited at first, then CaCO_3 crystals are formed by removing these impurities. The more the concentrations of CaCl_2 and Na_2CO_3 increase, the more stable the amorphous substance become, therefore it takes long time to make CaCO_3 crystallized. For this reason, calcite occurs more easily when the concentrations of CaCl_2 and Na_2CO_3 are too high as shown in Fig. 5.⁷⁾

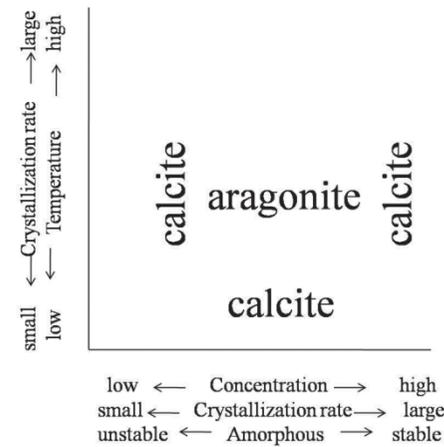


Fig. 5 Favorable conditions for aragonite crystallization

Nucleation of crystals should be taken into consideration in order to prepare large sized crystals. The area of the solution between solubility curve and super-solubility curve is named metastable zone, where a few nuclei are formed including impurities in the solution or by scratching the container (Fig.6). Meanwhile, the region above the super-solubility curve is the unstable zone, where many nuclei would be formed. Therefore, large amounts of small crystals will be formed.⁸⁾ Thus to prepare large sized crystals it needs to keep conditions of the solution in the

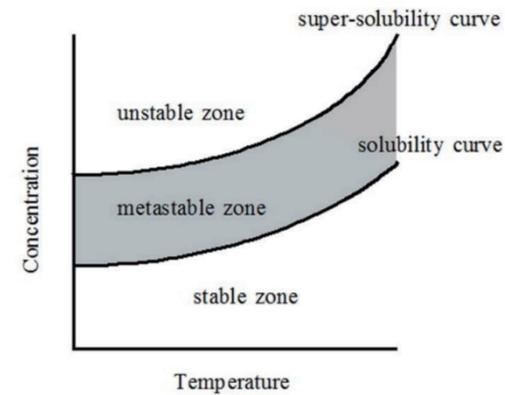


Fig. 6 Solubility and super-solubility curve
Modified from Fig. 8

metastable zone for a long interval. That is why the gel method is the best way to form them.

Experiments and results

1. Conditions for the formation of aragonite crystals

The gel method for preparation of 2.0 mm calcite crystals was adopted as the basic method for preparation. First of all, it needs clear appropriate conditions to form aragonite by the gel method. The various parameters such as

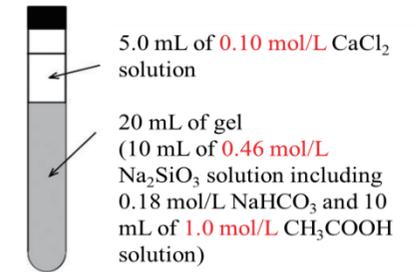


Fig. 7 Basic method for aragonite crystallization which was modified from ref. 9 for calcite crystallization.

*Parameters indicated in red were varied in each experiment

temperature, concentrations of Na_2SiO_3 and CaCl_2 , and pH, were varied to find out the best conditions to form aragonite crystals by the gel method.

1. 1 Temperature dependence for crystal formation

The gel and the CaCl_2 solution for penetration was prepared in accordance with the basic method, then the temperature for formation of crystals was varied to get the most favorable temperature.

Result The best condition of temperature for aragonite formation was 70°C.

Table 2 The result of temperature dependence for crystal formation

50 °C 13 days after	60 °C 14 days after	70 °C 11 days after	80 °C 4 days after	90 °C 3 days after

The crystals were characterized to be aragonite by X-ray diffraction at Shibaura Institute of Technology.

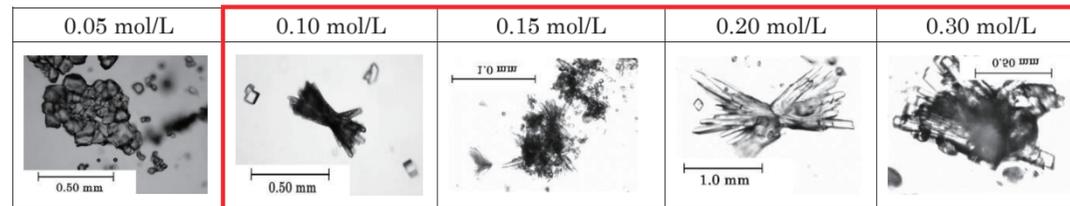
1.2 Changing the concentration of Na₂SiO₃

(temperature: 70°C).

Formation of crystals was observed by changing the Na₂SiO₃ concentration of the basic method

Result The best concentration of Na₂SiO₃ was from 0.10 to 0.30 mol/L

Table 3 The result of changing the concentration of Na₂SiO₃ (7 days after)



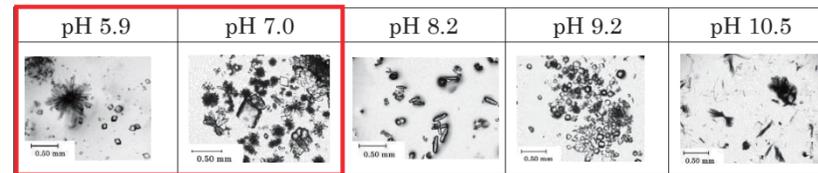
1.3 Changing pH of the gel

CH₃COOH in the basic method (temperature: 70°C).

Formation of crystals was observed by changing pH of gel by using different concentration of

Result The best pH of the gel was from 5.9 to 7.0.

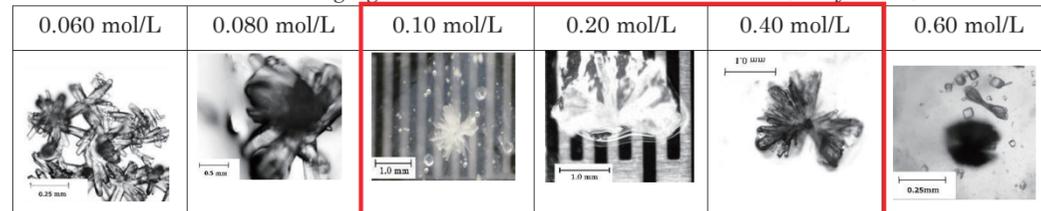
Table 4 The result of changing pH of the gel (6 days after)



1.4 Changing the concentration of CaCl₂ solution of the basic method (temperature: 70°C)

Result The best concentration of CaCl₂ was from 0.10 to 0.40 mol/L.

Table 5 Changing the CaCl₂ concentration solution (6 days after)



2. Formation of large sized crystals of aragonite

The method for preparation of large sized crystals of aragonite were developed.

2.1 Usage of seed crystals

About 1 mm of aragonite crystals were put in the gel as seed crystals. Then CaCl₂ solution was penetrated.

Result The seed crystals grew by only 1 mm in

diameter.

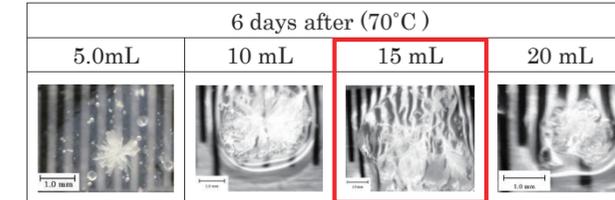
2.2 Crystal formation by increasing the volume of the CaCl₂ solution

Crystals were prepared with the increased volume of the 0.10mol/L CaCl₂ solution of the basic method.

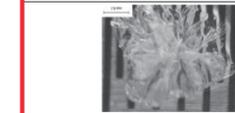
Result The best volume of the CaCl₂ solution was 15mL. The largest aragonite obtained was 4.0 mm in length. Additionally, long time was required

for formation of large aragonite.

Table 6 The result of crystal formation by increasing the volume of the CaCl₂ solution



Left at normal temperature for 50 days later



3. Generation condition of large sized crystals of aragonite and generation of many large sized crystals of aragonite in a short term

The conditions where large sized crystals of aragonite were formed were clarified and the method of making many large sized crystals of aragonite in a short term was developed.

3.1 Measurement pH of the gel

pH of the gel in which large sized crystals of aragonite was formed was measured every day for 7 days.

Table 7 pH of the gel during the crystallization

day [day]	0	1	2	5	7
run 1	6.59	6.67	6.53	6.58	6.64
run 2	6.62	6.55	6.73	6.32	6.62
run 3	6.59	6.66	6.75		6.72

Result

Gel was kept slightly acidic during the crystallization.

3.2 Measurement of the CO₃²⁻ concentration in the gel

To evaluate the CO₃²⁻ concentration in the gel, the amount of CO₂ generated from the gel was measured. Large sized crystals of aragonite were prepared in a bifurcated test tube, which was heated in a water bath. Cooling it down every an hour and the volume of CO₂ in the syringe was measured.

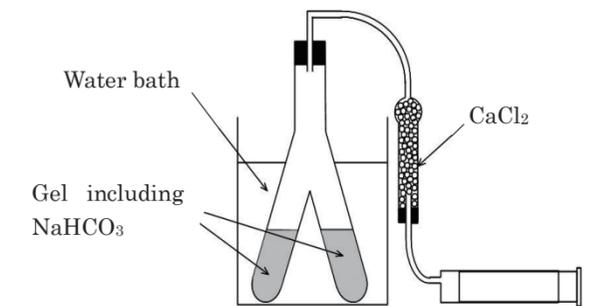


Fig. 8 The method for measurement of the volume of CO₂ from the gel

Table 8 Volume of CO₂ generated from the gel [mL] 1023 hPa 18°C

time[h]	1.0	2.0	3.0
run 1	18.0	18.0	18.5
run 2	17.0	17.0	17.0
run 3	19.0	19.0	19.0
average	18.0	18.2	18.2

Result The total of the CO₂ from the gel was 18.2 mL.

3.3 Measurement of Ca²⁺ concentration in the gel and observation of crystals

The gel where large sized crystals of aragonite were grown was prepared in acrylic pipes and crystals were grown there. Pushing out the gel from the pipes and cutting it little by little from the upper part as shown in Fig. 9. The masses of the

sliced pieces of the gel were measured and the concentrations of Ca^{2+} in them were determined by using a Ca^{2+} meter.

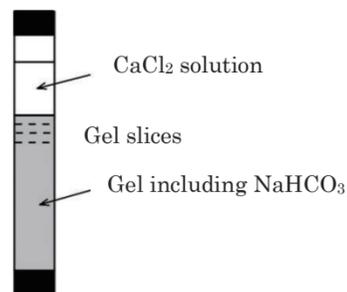


Fig. 9 The method for measurement of Ca^{2+} concentration in the sliced pieces of the gel

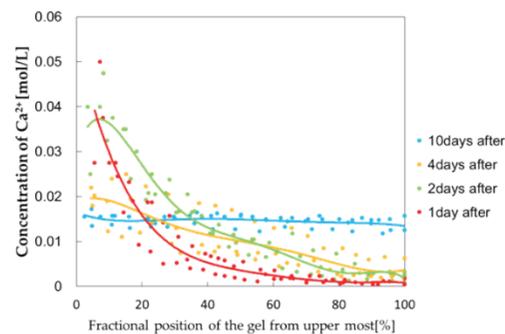


Fig. 10 Ca^{2+} concentration in the gel slice penetrated 0.10 mol/L CaCl_2 after 1 to 10 days

Table 9 Crystals in each fractional position of the gel slice penetrated with the 0.10mol/L CaCl_2 solution (10 days after)

12 %	27 %	38 %	54 %	62 %	74 %
aragonite		calcite			

Result Within two days, the concentration of Ca^{2+} was higher at upper part of the gel where aragonite was formed as shown in Fig. 10 and Table 9. On the other hand, the concentration of Ca^{2+} was lower at the lower part of the gel where calcite was formed. The concentration of Ca^{2+} was

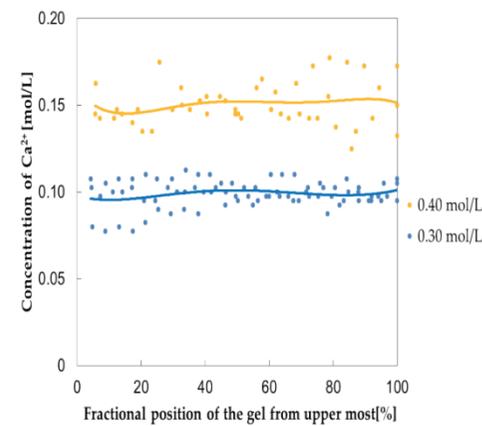


Fig. 11 Ca^{2+} concentration in the gel slice penetrated 0.30 and 0.40 mol/L CaCl_2 after 1 day

the same at all positions of the gel after 10 days.

3.4 Generation of many large sized crystals of aragonite in a short term

Large sized of aragonite crystals might be formed from the top to the bottom when Ca^{2+} was added to the gel before penetration of CaCl_2

solution. Then various concentration of CaCl_2 solution was added to the gel at first, and crystals were grown.

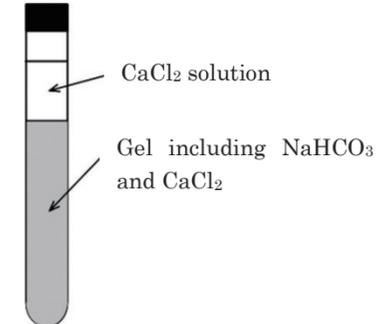


Fig. 12 The method for generation of many large grain aragonite in a short term

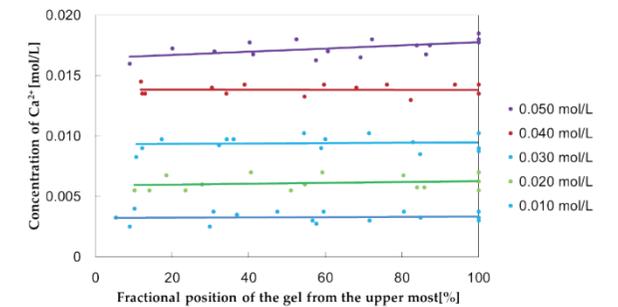


Fig. 13 Ca^{2+} concentration in the gel slice before penetration of CaCl_2

Table 10 Comparison of the crystal formation after 4 days with

or without CaCl_2 added in advance

	20%	43 %	68 %	83%
0.020 mol/L CaCl_2 added in advance				
No CaCl_2 added in advance				

Result The gel including from 0.020 to 0.050 mol/L Ca^{2+} before penetration of CaCl_2 solution into the gel formed many large sized crystals of aragonite from the top to the bottom within 4 days.

Discussion

Table 6 shows that larger crystals were obtained after the system was left at normal temperature for some longer time. It may be owed to Ostwald ripening.

When a seed crystal was used, the crystal grew only a little. It may be due to the formation of other large sized crystals around the seed crystal.

The concentration of Ca^{2+} in the gel finally

became 0.015 mol/L when 15 mL of 0.10 mol/L CaCl_2 solution was penetrated into the 20 mL gel as indicated Fig. 9. It should be 0.043 mol/L when Ca^{2+} ions spread into the gel simply. However, Ca^{2+} concentration in the gel is much lower than that. The reason may be that a part of the Ca^{2+} ions are precipitated with SiO_3^{2-} . It is the same reason for the lower Ca^{2+} concentration in the gel than the CaCl_2 concentration of the added solution as shown in Fig.13.

The amount of CO_2 generated from the gel was calculated to be 7.70×10^{-4} mol from Table 8. The gel contained 1.80×10^{-3} mol of HCO_3^- at the beginning and it was reduced to be 1.03×10^{-3} mol

after the generation of CO₂. The concentration of CO₃²⁻ was calculated to be 2.55×10⁻⁵ mol/L from the concentration of HCO₃⁻ in the gel and electrolytic dissociation constant of carbonic acid at 70 °C. The solubility product of aragonite is 1.78×10⁻⁹ (mol/L)² at 70 °C.¹⁰ This means aragonite is formed in the gel when the concentration of Ca²⁺ is more than 7.00×10⁻⁵ mol/L.

When the gel was added with 0.020 mol/L Ca²⁺, the concentration of Ca²⁺ became 0.0050 mol/L before penetration of CaCl₂ solution as shown in Fig.13. Moreover, the result of Fig. 10 and Table 9 shows that 30 % of the gel in which large sized crystals of aragonite were formed included Ca²⁺ more than 0.0050 mol/L after 1 day. For these reasons, the condition of Ca²⁺ concentration may be important when crystal nuclei are made.

Therefore it is needed that the concentration of Ca²⁺ is more than 0.0050 mol/L to form large sized crystals of aragonite within a day of experiment. Aragonite crystals of 1 mm size were formed when 0.40 mol/L CaCl₂ solution penetrated to the gel as shown in Table 5. The gel penetrated with 0.40 mol/L CaCl₂ solution include 0.15 mol/L Ca²⁺ after 1 day (Fig.11). Thus 0.15 mol/L of Ca²⁺ after one day may be the upper limit for the formation of large sized crystals of aragonite. Consequently, the best concentration for forming large sized aragonite crystals is in the range from 0.0050 to 0.15 mol/L until 1 day from the beginning.

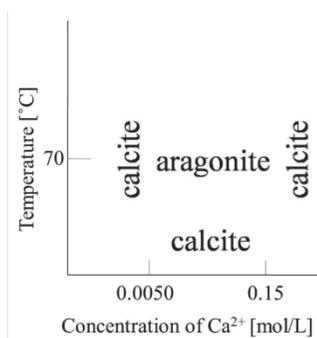


Fig. 14 Favorable condition for aragonite crystallization in the gel after 1 day

Conclusion

Aragonite formation conditions were investigated. The most suitable conditions are as follows.

1. Temperature should be kept at 70 °C.
2. The gel should be slightly acidic containing 0.10 to 0.30 mol/L of Na₂SiO₃.
3. The concentration of CaCl₂ solution penetrating the gel is 0.10 to 0.40 mol/L.

The large sized 4.0 mm aragonite were successfully obtained by increasing the volume of the 15 mL CaCl₂ solution. The formation of much larger aragonite crystals needs long days.

Large sized aragonite crystals were formed when concentration of Ca²⁺ was in the range of 0.0050 to 0.15 mol/L after 24 hours since CaCl₂ solution was penetrated.

Many large sized aragonite crystals were generated in a short term by adding 0.020 to 0.050 mol/L Ca²⁺ into the gel in advance.

Reference

- 1) Yasuo ARAI, and Tamotsu YASUE, Controls of Crystal Shape and Modification in Preparation of Calcium Carbonate, Gypsum & Lime, **228**, 41(1990), in Japanese.
- 2) Hiroto WATAMURA, Reaction Crystallization and Solid-Liquid Separation of Sparingly Soluble Salts,
- 3) Yoshio OTA, Preparation Conditions for Aragonite Whiskers by Carbonation Process, J. Ceramic Soc. Japan, 104 (1996), in Japanese.
- 4) Thriveni THENEPALLI et al., A strategy of precipitated calcium carbonate(CaCO₃) fillers for enhancing the mechanical properties of polypropylene polymers, Korean J. Chem. Eng., DOI:10.1007/s11814-014-0057-3 (2015).
- 5) Haruo KONNO et al., Development of Manufacturing Process for High Quality Calcium Carbonate by Causticizing Process in a Kraft Pulp Mill:-Part 2 : Controlling Factors for Precipitation of Aragonite-, Japan TAPPI Journal, **61**, 3 (2007), in Japanese.
- 6) S. A. T. Redfern, in High-temperature and High-pressure crystal Chemistry, M. H. Hazen, and R.

J. Reeder (Ed), (Mineralogical society of America, 1985)

- 7) Yasushi KITANO, Chemical Compositions of Air, Sea and Global Warming Carbonate Materials in Earth's Environment, Tokai University Press, (2000), in Japanese.
- 8) Noriaki KUBOTA, and Masakuni Matsuoka, Easy to understand crystallization operation, The Society of Separation Process Engineers, Japan, (2009), in Japanese.
- 9) Takahiro ASHIZAWA, Yuusuke TAKIGUCHI, and Shuji OISHI, Growth of Calcium Carbonate Single Crystals in Gels, Chemistry and Education, **43**, 714 (1995), in Japanese.
- 10) L. N. PLUMMER and E. BUNSENBERG, Geochim. Cosmochim. Acta 46, 1011-1042(1982)

All figures and tables except for Table 1 and Fig. 2, 3, 4 and 6 were made by myself

簡便で効率的な紅花染色法の開発

芝浦工業大学柏高等学校
柿本 玲衣、酒井 唯希

要旨

従来の紅花紅色染色方法では、ベニバナを水洗浄し、黄色色素サフラワイエローBを除去してから赤色素カルタミンを抽出する。しかし、サフラワイエローBを除去する作業には、多くの手間と時間を必要とする。そこで、本研究ではベニバナを水洗浄せずにセルロースにカルタミンを吸着させて抽出する方法を開発した。そして、この方法で得た染色液と従来の方法で得た染色液を比較したところ、カルタミンの濃度が高く、かつサフラワイエローBの含有量が少ない染色液を得られることが分かった。

研究目的

できるだけ簡便で、かつ赤色素カルタミンの含有量が高く、黄色色素サフラワイエローBが少ない紅花紅色染色方法（以下、紅花染色法と略す）を開発すること。そのために、カルタミンをセルロースに吸着させて分離する方法を検討した。

研究動機

昔から染料や化粧品などに使われてきたベニバナなどの天然染料は、明治初期からの大量生産による合成染料に次々と取って代わられた。しかし、第二次世界大戦後、天然染料の良さが見直され、現在は安全な食用着色料として注目を集めている¹⁾。紅花染料は合成染料よりも製造に手間と時間がかかるため、簡便な染色方法が開発されれば、紅花染料はさらに注目され、布や食品の染料や、化粧品などの様々な場面で再び使用される機会が増えるのではないかと考え、研究を始めた。

研究の背景

ベニバナ含まれる色素は主にサフラワイエローBとカルタミンの2種類であり、サフラワイエローBのほうがカルタミンよりも圧倒的に量が多い²⁾。サフラワイエローBは水溶性で酸性から塩基性までの幅広いpHの水溶液に溶解する。それに対して、カルタミンは塩基性の水溶液のみに溶解する。また、カルタミンは酸性水溶液中でセルロースに吸着されやすい性質を持っている³⁾。このような性質の違いを使い、次のような分離法を考えた。まずベニバナを塩基性の水溶液に浸し、カルタミンとサフラワイエローBの両方を抽出して色素液を得る。そこにセルロースを加え、水溶液を酸性にしてカルタミンをセルロースに吸着させる。そして、そのセルロースを塩基性水溶液に入れてカルタミンを溶出して染色液とする（以下、この方法をセルロース法と呼ぶ）。この方法でもっとも効率よくカルタミンを抽出し、サフラワイエローBの含有量が少ない染色液を得る条件を調べ、その条件で得られた染色液と従来法で得られた染色液を比較することにした。

研究方法

下に述べる方法でベニバナの染色液を得る方法を基本方法とし、下線部の条件を一つずつ検討した。そして、最も効率良くカルタミンを抽出できる方法を探索した。

基本方法

- (1) 乾燥ベニバナの花弁 2.5 g をミキサーに入れ、粉碎する。
- (2) 粉碎したベニバナに水を加え、飽和炭酸ナトリウム水溶液を加えて pH11 に調整し、ベニバナから色

素を抽出して色素液を得る。

- (3) 強塩基性水溶液ではカルタミンは変色しやすいため⁴⁾、直ちに色素液をろ過してベニバナを取り除き、ろ液にセルロース粉末を 5.0 g 加える。
- (4) そして、速やかに希塩酸を加えて pH3.0 に調整して、カルタミンをセルロースに吸着固定させる。
- (5) ろ過してカルタミンを含んだセルロースを取り出し、セルロースに少量の水を加える。そこに飽和炭酸ナトリウム水溶液を pH11 になるまで加えて、セルロースからカルタミンを溶出する。
- (6) この溶液を直ちにろ過してセルロースを取り除き、酢酸を加えて pH を 5.0 に調節する。
- (7) (6)の液をメスフラスコに移し、蒸留水を加えて全量を 200 ml にして染色液とする。
- (8) 染色液の可視光スペクトルを測定する。この際、最大吸光度が 1.0 を超える場合は pH5.0 の酢酸・酢酸ナトリウム緩衝溶液で希釈して測定し、原液の吸光度に換算する。

実験 1 最適な色素抽出 pH を調べる

基本方法(2)の下線部の pH を飽和炭酸ナトリウム水溶液または水酸化ナトリウム水溶液で 9~13 の 5 種類に調整して色素を抽出した。そして、基本方法(3)~(8)に従って染色液を作成し、可視光スペクトルを測定して比較した。

実験 2 最適セルロース量を調べる

実験 1 で判明した最適 pH でベニバナから色素を抽出し、基本操作(3)の下線部のセルロース量を 1.0 g ~ 8.0 g 間の 7 種類とした。そして、基本操作(4)~(8)を行って染色液を作成し、可視光スペクトルを測定して比較した。

実験 3 セルロースへのカルタミン吸着時の最適 pH を調べる

実験 1、2 で判明した最適条件で基本操作(3)までを行い、基本操作(4)の下線部の pH を希塩酸または酢酸で 1~5 の 5 種類に調整してカルタミンをセルロースに吸着させ、基本操作(5)~(8)を行って染色液を作成した。そして、可視光スペクトルを測定して比較した。

実験 4 セルロースからのカルタミン溶出時の最適

pH を調べる

実験 1~3 で判明した最適条件で基本操作(4)までを行い、基本操作(5)の pH を飽和炭酸ナトリウム水溶液または水酸化ナトリウム水溶液で 9~13 の 5 種類に調整してセルロースからカルタミンを溶出させ、基本操作(6)~(8)を行って染色液を作成した。そして、可視光スペクトルを測定して比較した。

実験 5 従来法とセルロース法の比較

次の(1)~(7)の方法で、従来法による染色液を作成した。

- (1) 乾燥ベニバナの花弁 2.5 g をミキサーに入れ、粉碎した。
- (2) ベニバナ粉末を水で何度も洗い、黄色の液がほぼ出なくなったことを確認し、そのベニバナを水 500ml に 2 日間つけておいた。
- (3) ろ過してベニバナを取り出し、新たな水につけ、そこに飽和炭酸ナトリウム水溶液を加えて pH を 10.5 として、色素を抽出した。
- (4) この溶液を速やかにろ過してベニバナを取り除き、酢酸を加えて pH を 5.0 に調節した。
- (5) (4)の液をメスフラスコに移し、蒸留水を加えて全量を 200 ml にして染色液とした。
- (6) 染色液の可視光スペクトルを測定した。この際、最大吸光度が 1.0 を超える場合は pH5.0 の酢酸・酢酸ナトリウム緩衝溶液で希釈して測定し、原液の吸光度に換算した。
- (7) 上記(1)~(6)で得た従来法による染色液と、研究 1 で分かった最も効率的なセルロース法による染色液で木綿および絹を染色し、RGBメーターを用いて染色された布の赤色の濃さおよび赤色の鮮やかさを比較した。

結果

各実験結果を図 1~10 に示す。これらはそれぞれの条件で得られた染色液の可視光スペクトルと、カルタミンの濃度と純度を表すグラフである。カルタミンの濃度と純度のグラフにおける縦軸のカルタミン濃度は、カルタミンの吸光度が最も高い 520 nm の吸光度

りて表した。また、横軸のカルタミン純度はカルタミンの 520 nm における吸光度をサフラワイエローBの最大吸収波長である 403 nm の吸光度¹⁾で割ったもので、サフラワイエローBに対するカルタミンの割合を示す。ベニバナに含まれる主要な色素はカルタミンとサフラワイエローBの2種類であるため、サフラワイエローBに対するカルタミンの割合はカルタミンの純度を表すものと考えられる。

図 1, 2 の結果から、ベニバナから色素を抽出する場合は pH11 の抽出液を使うと、最もカルタミンの濃度が高い染色液が得られることがわかった。また、pH10 の抽出溶液ではカルタミンの割合が最も高く、高純度の染色液が得られることがわかった。ただし、抽出液を pH11 にするためには多量の炭酸ナトリウムを使用するため、基本操作(4)の希塩酸で中和するとき多量の二酸化炭素の泡が発生して実験操作に支障をきたした。そこで、pH10.5 の抽出液で

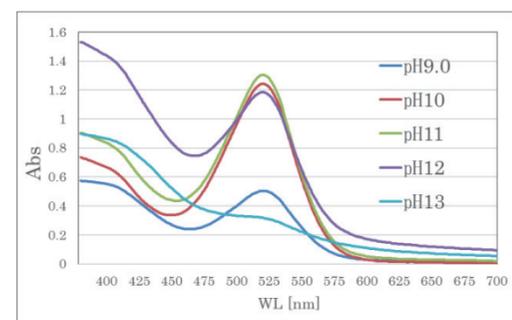


図 1 ベニバナからの色素抽出溶液の pH と染色液の吸収スペクトル

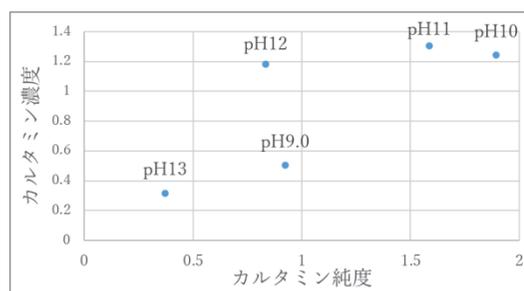


図 2 ベニバナからの色素抽出溶液の pH と染色液のカルタミン濃度と純度

ベニバナから色素を抽出することに決定した。

実験 2 において、カルタミンを吸着させるセルロース量を変えた場合の結果を図 3, 4 に示す。セルロース量が 1.0 g と 2.0 g の場合は、基本操作(4)で赤い沈殿が生じた。そして、その沈殿が途中の操作で除ききれずに染色液に混入していたため、吸光度が上がった可能性がある。セルロースを 3.0 g 以上加えた場合は、赤い沈殿を生じなかった。セルロース量が 4.0 g の場合が最もカルタミンの純度が高かったが、5.0 g が最もカルタミンの濃度が高かった。また、6.0g 以上を使用した場合はカルタミンの濃度も純度も低かった。この

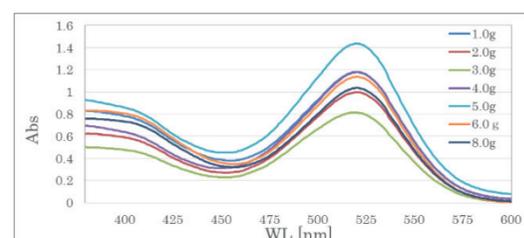


図 3 セルロース量 1.0~8.0 g の染色液の吸収スペクトル

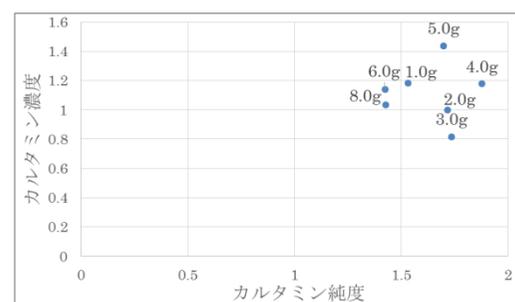


図 4 セルロース量 1.0~8.0 g の染色液のカルタミン濃度と純度

ため、セルロースの使用量を 5.0g とすることにした。

実験 3 の結果を図 5, 6 に示す。色素液からカルタミンをセルロースに吸着固定させるときの pH を比較したところ、カルタミン濃度が最も高かったのは pH3.0 であった。pH5.0 の場合はカルタミンの純度が最も高かったのだが、カルタミンの濃度が低かったため pH3.0 を最適とした。

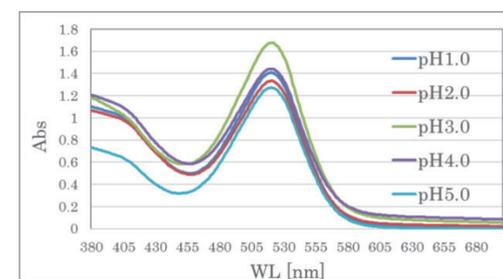


図 5 セルロース吸着時の pH と染色液の吸収スペクトル

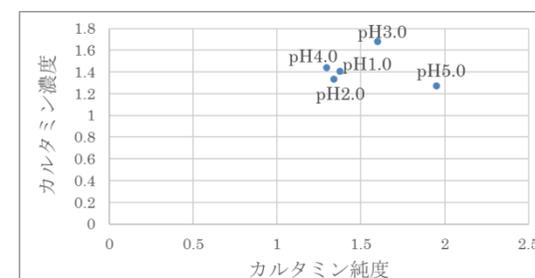


図 6 セルロース吸着時の pH と染色液のカルタミン濃度と純度

実験 4 において、セルロースに吸着した色素を溶解させる溶液の pH を比較した結果を図 7, 8 に示す。この図より、pH12 の溶液でセルロースから色素を溶解した場合、カルタミンが最も多く、かつサフラワイエローB量が少ない染色液が得られることがわかった。この実験でカルタミンを溶出した後のセルロースを観察すると、pH11 で溶出したものより、pH12 で溶出したセルロースの方が白かった。このことから、

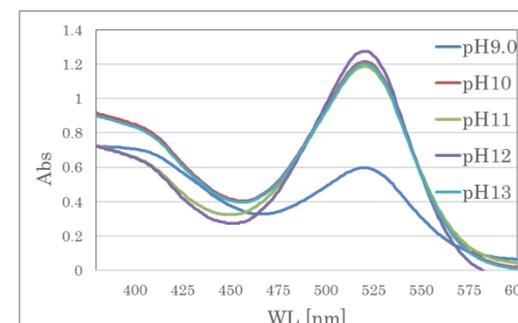


図 7 セルロースからのカルタミン溶解時の pH と染色液の吸収スペクトル

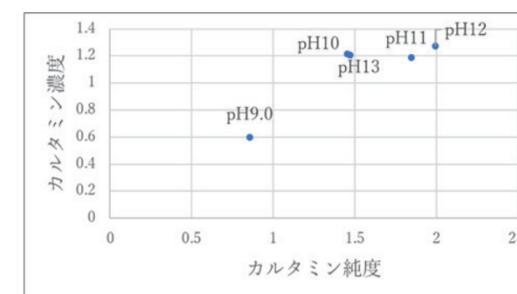


図 8 セルロースからのカルタミン溶解時の pH と染色液のカルタミン濃度と純度

pH11 よりも pH12 の方が適切な pH であると言える。

以上の結果から、最も多量のカルタミンを含み、かつ、カルタミンの純度が最も高い染色液を得るセルロース法は以下のとおりであることがわかった。

- (1) 乾燥ベニバナの花弁 2.5 g をミキサーに入れ、粉碎する。
- (2) 粉碎したベニバナに水を加え、飽和炭酸ナトリウム水溶液を加えて pH10.5 に調整し、ベニバナから色素を抽出する。
- (3) 直ちに色素液をろ過してベニバナを取り除き、ろ液にセルロース粉末を 5.0 g 加える。
- (4) そして、速やかに希塩酸を加えて pH3.0 に調節してセルロースにカルタミンを吸着固定させる。
- (5) カルタミンを吸着させたセルロースをろ過して取り出し、セルロースに少量の水を加える。そこに水酸化ナトリウム水溶液を pH12 になるまで加えて、セルロースからカルタミンを溶出する。
- (6) この溶液を直ちにろ過してセルロースを取り除き、酢酸を加えて pH を 5.0 に調節する。

上記 1)~6) で得られた染色液と、従来法によって得られた染色液の吸収スペクトルとカルタミンの濃度と純度を図 9, 10 に示す。この結果より、セルロース法の方がカルタミンの濃度が高く、かつカルタミンの純度が高い染色液が得られることがわかった。また、両法の染色液で絹と綿を染色した結果を図 11 に示す。

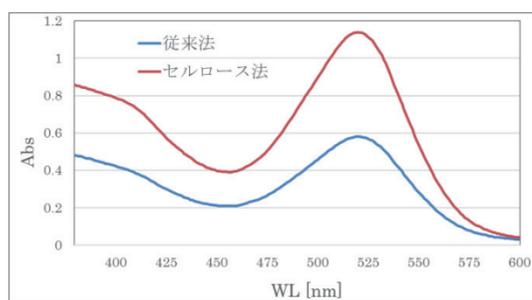


図9 従来法とセルロース法による染色液の吸収スペクトル

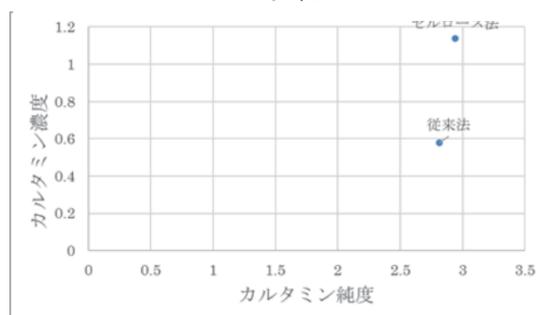


図10 従来法とセルロース法による染色液中のカルタミンの濃度と純度



図11 従来法とセルロース法による染色結果

絹も綿もセルロース法で染色した布のG値とB値が、従来法の布よりも小さい。見た目でも、セルロース法で染色したほうが濃い赤色に染まった。

考察

カルタミン及びサフラワイエローBの構造式を図12、13に示す。サフラワイエローBは1分子中

に2分子のグルコースとひとつの糖鎖を持つ配糖体であり、数多くのヒドロキシ基を持つため、酸性から塩基性まで幅広いpHの水溶液に溶けるものと思われる。一方、カルタミンは2分子のグルコースを持つ配糖体であり、サフラワイエローBよりもヒドロキシ基が少ない。このため、酸性や中性の水溶液には溶けにくい性質をもつものと思われる。塩基性においては、カルタミンのフェノール性ヒドロキシ基がイオン化されることによって水溶性が高くなると考えられる。このため、実験1において乾燥ペニバナから色素を抽出する場合、pH9.0よりもpH10やpH11の方がカルタミンの濃度が上がったものと思われる。ただpH13になるとカルタミンの濃度が低下する。これは、カルタ

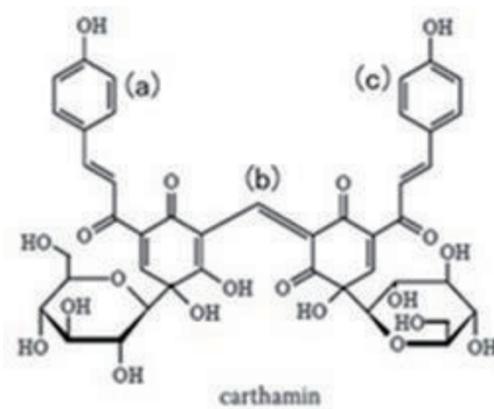


図12 カルタミンの構造式

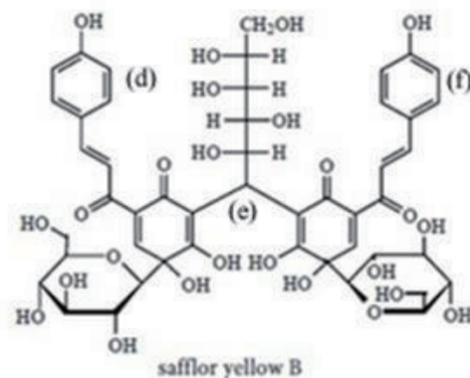


図13 サフラワイエローBの構造式

ミンもサフラワイエローBも糖を持つため、強塩基性水溶液中では糖がカラメル化のような反応を起こして短時間のうちに変色するためと思われる。同じ理由によって実験1-4においてセルロースからカルタミンを溶かしだす際はpH9.0ではカルタミンが十分にイオン化されていないため、染色液中のカルタミン濃度が低くなり、一方で、pH13ではカルタミンが変色するため、pH12よりもカルタミン濃度が低くなったものと思われる。

図12の構造式ではカルタミンは両端が上に折れ曲がった形状に記されている。しかし、図14の分子模型のように実際は(a)から中心の(b)をとおり(c)に至るまですべて共役二重結合であるため、この部分は直線的な構造であり、しかも同一平面上にある。そのため、

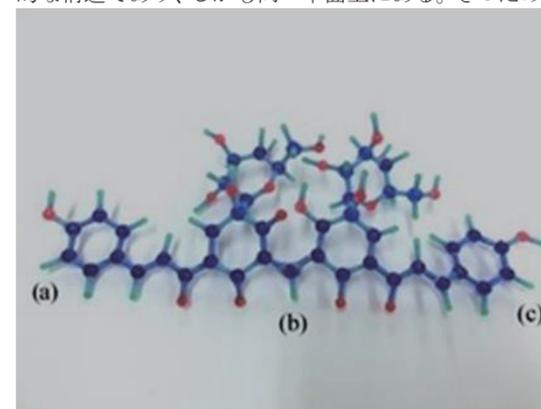


図14 カルタミンの分子模型

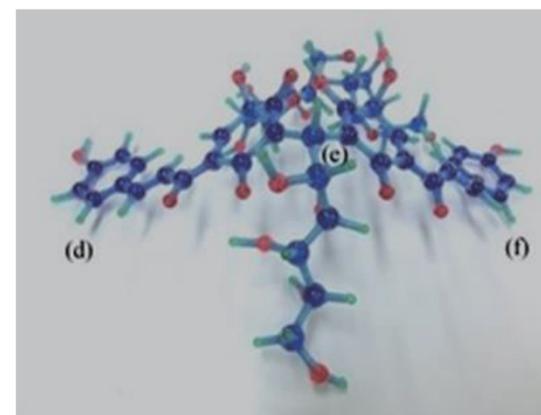


図15 サフラワイエローBの分子模型

直線的な分子であるセルロースと結合しやすいのであろう。それに対してサフラワイエローBは中心部に糖鎖を持ち、(e)の炭素が単結合をしているため、(d)、(e)、(f)が同一平面にならない(図15)。これにより、セルロース分子に吸着されにくいものと思われる。

実験2において、色素液に加えるセルロースが2.0g以下の場合、赤い沈殿物を生じた。この赤色沈殿は色素液にセルロースを加えずに酸性にした場合も得られるため、これは酸性で不溶性となったカルタミンを含む物質だと思われる。したがって、加えたセルロースが2.0g以下の場合、セルロースが不足してカルタミンを吸着しきれなかったものと思われる。一方、セルロース量が多いと、セルロースからカルタミンを溶出する際に、セルロースに吸着されたままになっているカルタミンが増え、染色液中のカルタミン濃度が下がったものと思われる。また、セルロース量が増えると、それにしたがって吸着されるサフラワイエローBの濃度も上がったものと思われる。

従来法とセルロース法を比較すると、従来法で得た染色液のカルタミン濃度が低かったのは、ペニバナを水洗浄した際に、カルタミンも溶出されてしまうことが原因だと考えられる。従来法において、ペニバナを水に浸した液をろ過すると、ろ紙が赤色に染まるものがそれを裏付けているものと思われる。

結論

紅花染色において、セルロース法は従来法よりも簡便かつ効率的にカルタミン濃度と純度の高い染色液を得ることができる。この方法は2.5gの乾燥ペニバナに塩基性水溶液を加えてpH10.5で色素を抽出し、そこにセルロース粉末を5.0g加え、酸を加えてpH3.0でセルロースにカルタミンを吸着させた後、塩基を加えてpH12でセルロースからカルタミンを溶かし出すものである。

今後の展望

(1) セルロース法によるカルタミンの収率を求めるこ

- と。
- (2) 使用したセルロースの再利用を検討すること。
- (3) 実用化に向けて多量のベニバナを使って染色すること。
- (4) 保存可能な紅花染色液を作ること。

- 1991, 37, 117-122
- (2) 川本謙一ら, symposium on the chemistry of natural products 1996, 38, 421-426
- (3) <http://www.town.kahoku.yamagata.jp/9630.html>
- (4) 小原平太郎ら, 山形大学紀要(高額) 1993, 22, 91-104

参考文献

- (1) 藤居真理子ら, Tokyo Kasei Gakuin University

エタノール水溶液蒸留中の温度変化

芝浦工業大学柏高等学校
三村 乙樹

要旨

枝つきフラスコを使用してエタノール水溶液を蒸留する場合、教科書ではフラスコの枝分かれ部分の温度が 80℃ 付近に達し、温度上昇が緩やかになった時点を沸騰開始点としている。しかし、実験の結果、枝分かれ部分の温度を測定しても沸騰開始点を特定することはできないことがわかった。これは枝分かれ部分が空冷されるためである。また、発生した蒸気の温度を一定に保つことによって、一定組成の留出液が得られることもわかった。

研究動機

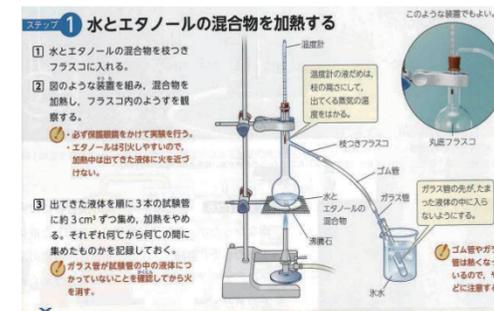


図1 エタノールの蒸留実験

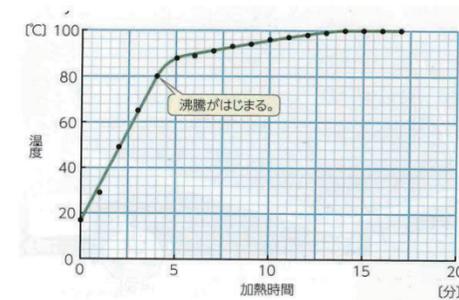


図63 水とエタノールの混合物を加熱したときの温度変化

図2 教科書の温度変化

中学生の時、図1のような装置¹⁾でワインの蒸留実験を行った。蒸留中の温度変化について、教科書では図2のように急激な温度上昇後の 80℃ に達した時点で沸騰が始まったと説明されている¹⁾。このグラフは図3の章末問題にも使われていて、そこには枝付きフラスコの枝分かれ部分の温度を測定したものと明記されている。エタノール水溶液の温度ではないにもかかわらず、なぜ沸騰が始まった時点を定められるのかと不思議に思った。他社の教科書にも、枝分かれ部分の温度変化から沸騰開始点を答える問題が掲載されていた(図4²⁾、図5³⁾)。そこで、エタノール水溶液を蒸留している際のエタノール水溶液と枝分かれ部分の両方の温度変化を測定し、沸騰開始時点を確かめたうえで、教科書の記述を検証しようと思った。

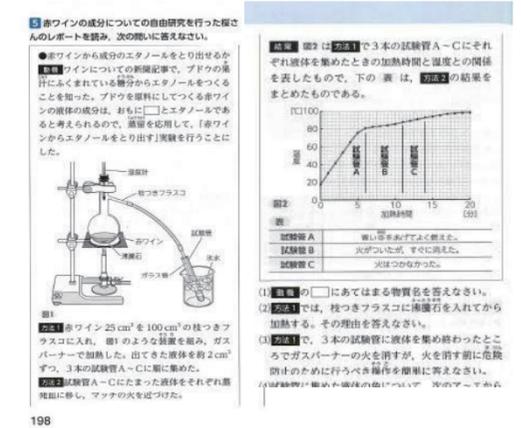


図3 教科書の章末問題

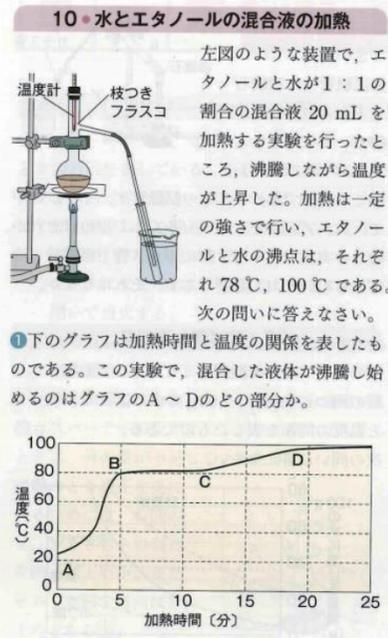


図4 教科書の問題①

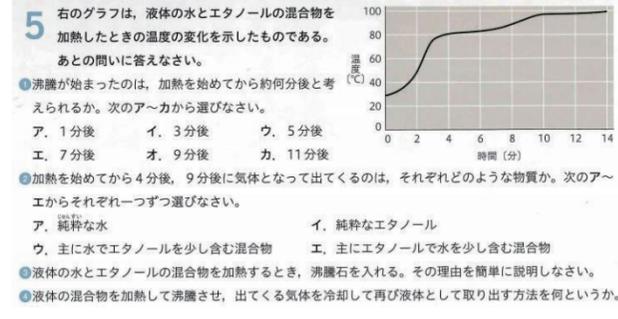


図5 教科書の問題②

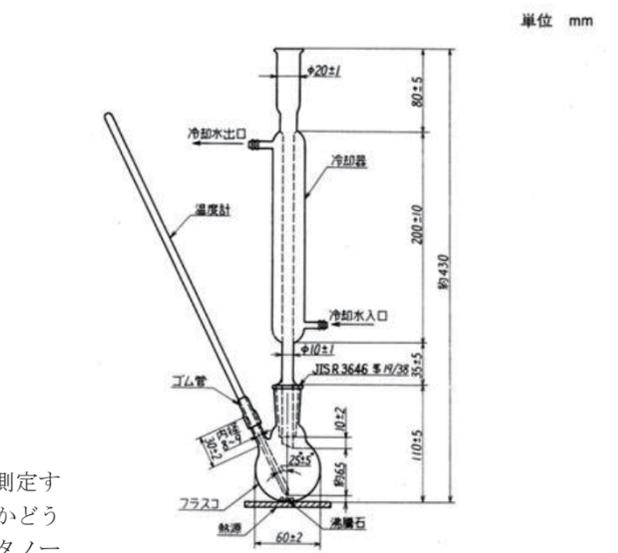


図6 JIS 沸点測定装置

の速度で還流が行われるように加熱する。次に、5±2分間は毎秒1、2滴の平衡還流速度を保持できるように加熱を調節する。さらに、2分間この状態を保持し、その間の1秒ごとの温度を0.1℃まで読み取り、この平均値を測定温度とする。

- (5) (2)～(4)の操作を繰り返し、2回の測定温度を平均して小数第1位に丸めて沸点測定値とする。
- (6) 実験当日の気圧から、それぞれの濃度のエタノール水溶液の沸点を計算し、その値と(5)の測定値を比較する。

実験2 エタノール水溶液蒸留中のエタノール水溶液と枝分かれ部分の温度測定

中学校の教科書 1)の方法に準じて蒸留する場合を基本条件として、図7のようにエタノール水溶液の温度と枝分かれ部分の両方の温度変化を測定した。

その後、基本条件を少しずつ変え、様々な濃度と体積のエタノール水溶液について同様の実験を行った。また、枝付きフラスコの種類を図8に示すものに変えた場合も実験した。さらに、教科書の問題 2) 3)に沿った条件での実験も行った。

- (1) 基本条件による温度測定
 - ① 実験室の室温と気圧を記録する。
 - ② 図8の100 mL 枝付フラスコ1に20.0 vol%エタノール水溶液25.0 mLを入れる。
 - ③ フラスコに沸騰石3個を入れ、図7のように蒸留装置を組み立てる。
 - ④ 電熱器を250 Wに設定して枝付フラスコを加熱し、エタノール水溶液の温度を温度計A、枝分かれ部分の温度を温度計Bで1秒ごとに測定して記録する。
 - ⑤ 実験当日の気圧から20.0 vol%エタノール水溶液の沸点を計算し、温度計Aの誤差を考慮して、温度計Aの示度が沸点に達した時点を沸騰開始点とする。そして、その時点での温度計Bの示度を求める。
 - ⑥ ②～⑤の操作を3回繰り返す。
- (2) エタノール水溶液の体積変更

基本条件②のエタノール水溶液の体積を50.0 mLとして①～⑥を行った。
- (3) エタノール水溶液の濃度変更

基本条件②のエタノール水溶液の濃度を10.0 vol%として①～⑥を行った。
- (4) 50 mL 枝付きフラスコによる蒸留

図8の50 mL 枝付きフラスコを用い、他は基本条件どおりに実験した。
- (5) 口径の大きな100 mL 枝付きフラスコに変更

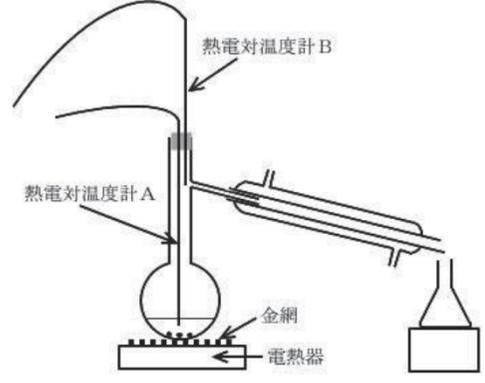


図7 蒸留中の温度測定装置

図8の100 mL 枝付きフラスコ2を用い、他は基本条件どおりに実験した。

(6) 加熱強度の変化

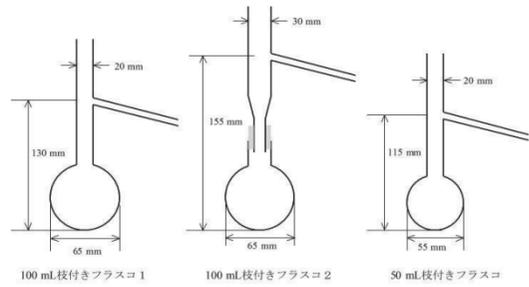


図8 使用した枝付きフラスコ

基本条件②～⑤は変えず、電熱器の発熱量を変化させて温度変化を調べた。

- (7) 教科書の問題に沿った蒸留①

エタノール水溶液の濃度を50.0 vol%、体積を20.0 mLとし、図8の100 mLの枝付フラスコ1を用い、電熱器の発熱量を変化させて温度変化を調べた。
- (8) 教科書の問題に沿った蒸留②

エタノール水溶液の濃度を80.0 vol%、体積を10.0 mLとし、図8の100 mLの枝付フラスコ1を用いて蒸留し、温度変化を調べた。

実験3 一定のエタノール濃度の留出液を得る実験

エタノール水溶液から発生する蒸気を80℃の温水を循環させたリービッヒ冷却管に通すことによって、エタノール濃度が一定の留出液が得られるかどうかを実験した。

- (1) 100 mL フラスコに20.0 vol%のエタノール水溶液30.0 mLを入れ、図9のようにセットして、エタノール水溶液から発生する蒸気を80℃の温水を循環したリービッヒ冷却管を通して蒸留した。そして、留出液を1.0 mLずつ集め、それぞれの留出液の採取時間を記録し、エタノール濃度をエタノール濃度計で測定した。
- (2) 比較のため20.0 vol%のエタノール水溶液30.0 mLを枝付きフラスコに入れて図7のようにセットして蒸留した。そして、(1)と同様に1.0 mLごとの留出液の留出時間とエタノール濃度を測定した。

研究の目的

枝付きフラスコの枝分かれ部分の温度を測定することによって、沸騰開始点が定められるのかどうかを確かめること。また、より純度の高いエタノールの留出液を得る方法を開発すること。

実験方法

実験1 熱電対温度計の誤差の測定

本研究で使用する2本の熱電対温度計(温度計A、温度計B)の誤差を測定するため、さまざまな濃度のエタノール水溶液の沸点をJISの「平衡還流沸点試験方法」4)に準じて測定し、その値を理論値と比較した。温度計は佐藤商事の4ch温度計データロガーCENTER521を使用した。

- (1) 実験室の室温と気圧を記録する。
- (2) 図6の装置を用い、温度計を熱電対温度計AまたはBに替え、フラスコに様々な濃度のエタノール水溶液60 mLと沸騰石を3個入れる。
- (3) 電熱器上に金網を置いてフラスコを据え付ける。
- (4) エタノール水溶液は、10±2分かけて毎秒1～5滴

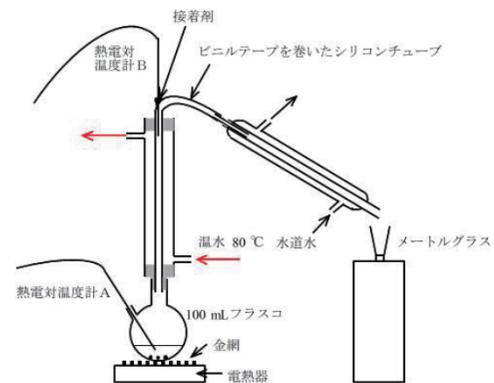


図9 蒸気を80℃に保持

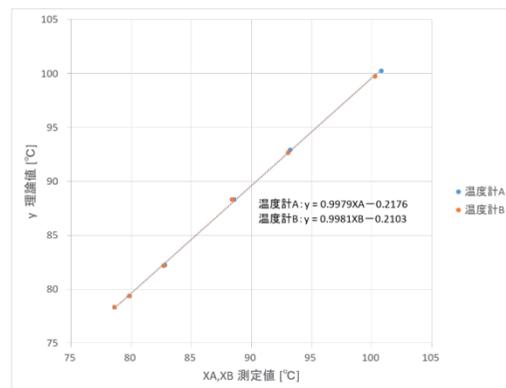


図10 沸点測定における測定値と理論値

結果

実験1によって得られた熱電対温度計AおよびBの沸点測定結果を表1に示す。温度計A、Bとも、すべての濃度における1回目と2回目の測定結果は

表1 各種濃度の沸点測定結果
温度計A

濃度 [vol%]	1回目 [℃]	2回目 [℃]	気圧 [hPa]
0	100.74	100.81	1022.7
10	93.15	93.27	1012.5
20	88.51	88.60	1009.3
50	82.77	82.83	1012.8
80	79.84	79.86	1012.5
100	78.61	78.59	1012.8

温度計B

濃度 [vol%]	1回目 [℃]	2回目 [℃]	気圧 [hPa]
0	100.21	100.33	1003.2
10	93.13	92.98	1003.2
20	88.39	88.35	1009.3
50	82.67	82.70	1009.3
80	79.78	79.90	1012.5
100	78.63	78.61	1012.8

表2 沸点測定における理論値と測定値

濃度 [vol%]	温度計A		温度計B	
	理論値 [℃]	測定値 [℃]	理論値 [℃]	測定値 [℃]
0	100.24	100.78	99.76	100.27
10	92.93	93.21	92.68	93.06
20	88.31	88.56	88.31	88.37
50	82.25	82.80	82.16	82.69
80	79.37	79.85	79.37	79.84
100	78.32	78.60	78.32	78.62

極めて近い値となった。そして、2回の測定結果を平均したものを測定値とした。

これらの測定値を理論値と比較したものが表2と図10である。この結果から温度計Aでは温度計の測定値XAと理論値yには

$$y = 0.9979XA - 0.2167 \dots 1$$

の関係があり、温度計Bは測定値XBと理論値yには

$$y = 0.9981XB - 0.2103 \dots 2$$

の関係があることが分かった。なお、理論値の計算方法は考察で述べる。

実験2において、様々な条件でエタノール水溶液と枝別れ部分の温度変化を調べた結果を図11~18に示す。「ある外圧のもとで沸騰の起こる温度を沸点という。」⁵⁾という定義に従い、温度計Aが沸点に達した時点が沸騰開始点として縦線で表した。基本条件およびその濃度や体積などを変更した実験結果(図11~16)のうち、沸騰開始点における枝分かれ部分の温度(実験1を基にした補正温度)が80℃を上回り3回とも82℃を示したのは、基本条件よりも薄い10.0 vol%のエタノール水溶液を使用した場合(図13)であった。逆に沸騰開始点での枝分かれ部分の温度が78℃以下であったものは、口径の大きい枝付きフラスコを使用して蒸留した場合(図15)であった。また、電熱器の発熱量を小さくした場合(図16の青線と赤線)は、沸騰開始点が枝分かれ部分の温度変化が小さくなった時点より1~2分遅く、その温度も発熱量が大きい場合(黒線と緑線)より低くなった。

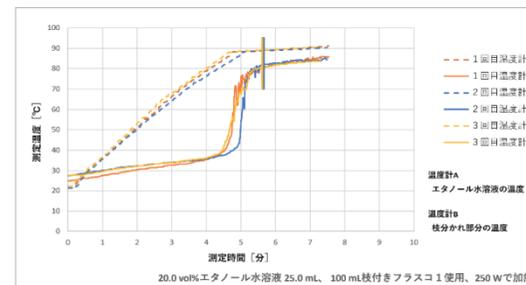


図11 基本条件での温度変化

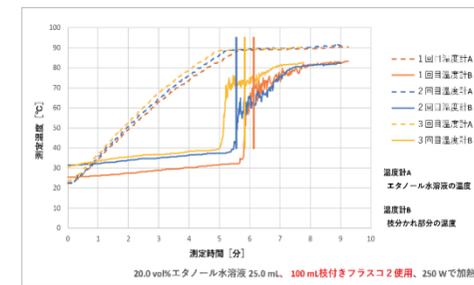


図15 口径の大きいフラスコを使った場合の温度変化

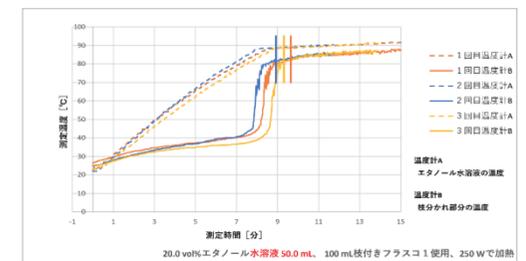


図12 水溶液の体積を50 mLにした場合の温度変化

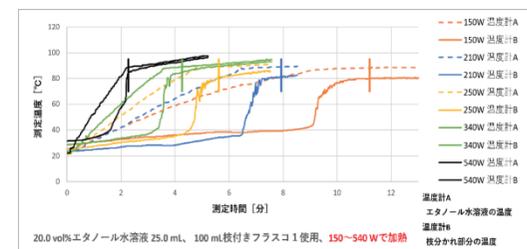


図16 加熱強度を変更した場合の温度変化

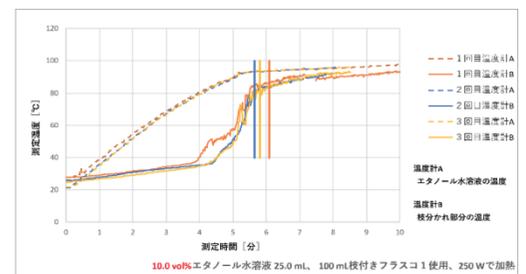


図13 濃度を10%にした場合の温度変化

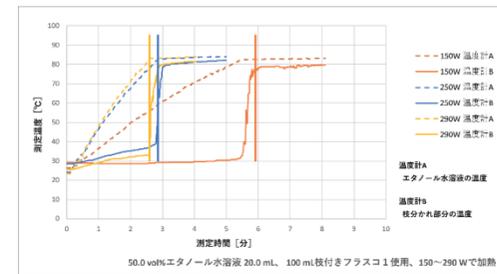


図17 教科書の問題①に沿った条件の温度変化

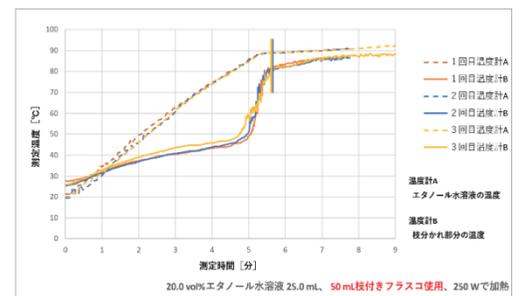


図14 50 mL 枝付きフラスコを使った場合の温度変化

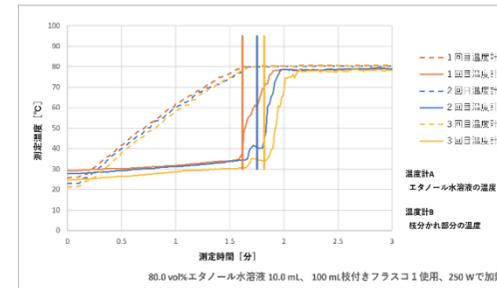


図18 教科書の問題②に沿った条件の温度変化

教科書の問題①(図4)の条件で行った実験(実験2の(7))結果を図17に示す。このうちの290Wで加熱した結果(黄線)、および250Wで加熱した結果(青線)の沸騰開始点は枝別れ部分の温度変化が緩やかになる前であった。

また、教科書②に準じた実験(実験2の(8))の結果を図18に示す。教科書には実験条件の記載はないのだが、80.0 vol%エタノール水溶液 10.0 mLを用いて実験した結果、沸騰開始点は枝別れ部分の温度変化が緩やかになるかなり前であり、その時の枝別れ部分の温度は50℃未満であった。

実験3の結果を図19~22に示す。図7のように100 mL枝付きフラスコを使用して蒸留した場合は、留出液を生じながら枝分かれ部分の温度が徐々に上昇し(図19)、それに伴って留出液中のエタノール濃度が低下した(図20)。しかし、図9の装置で蒸気を80℃のリービッヒ冷却管に通した場合は、留出液を生じている間は枝分かれ部分の温度が80℃(補正值)に保たれ(図21)、留出液のエタノール濃度も高いままであった(図22)。なお、留出液は合計5 mLと少し得られ、その後は留出しなかった。留出が止まった後もエタノール水溶液の温度は上がり続けたが、枝分かれ部分の温度は下降した。

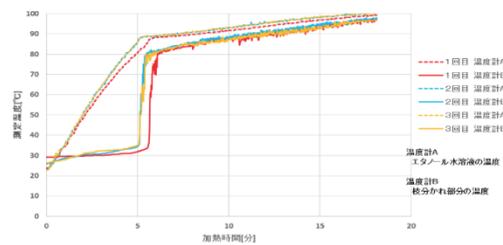


図19 100 mL枝付きフラスコで蒸留した場合の温度変化

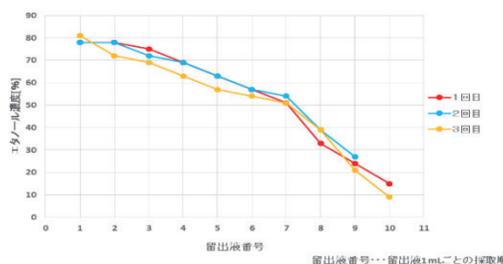


図20 100 mL枝付きフラスコで蒸留した場合の留出液の濃度変化

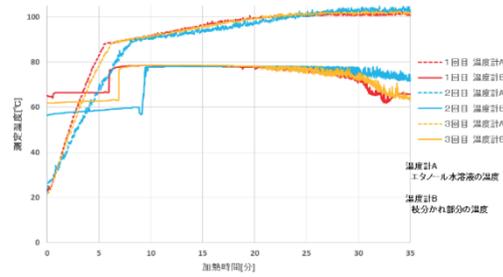


図21 蒸気を80℃に保った場合の温度変化

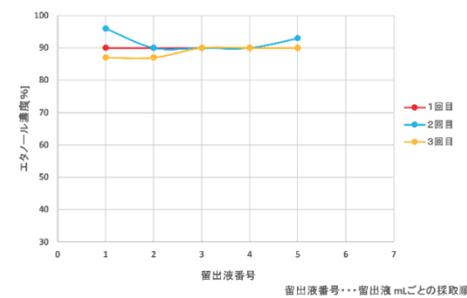


図22 蒸気を80℃に保った場合の留出液の濃度変化

考察

実験1の考察

各種濃度のエタノール水溶液の沸点の理論値は次の計算で求めた⁶⁾。

エタノール水溶液沸騰時に発生する蒸気は水蒸気とエタノール蒸気の混合気体(以降、水・エタノール混合蒸気という)であり、その全圧 π は式3で求められる。

$$\pi = \gamma_1 P_1^* x + \gamma_2 P_2^* (1-x) \dots \dots 3$$

- π ...エタノール水溶液の蒸気的全圧
- $\gamma_1 P_1^* x$...エタノール蒸気分圧
- $\gamma_2 P_2^* (1-x)$...水蒸気分圧
- P_1^* ...エタノールの飽和蒸気圧
- P_2^* ...水の飽和蒸気圧
- x ...水溶液中のエタノールのモル分率
- $x-1$...水のモル分率
- γ_1 ...エタノール活量係数
- γ_2 ...水の活量係数

式3中のエタノールの飽和蒸気圧 P_1^* と飽和水蒸気圧 P_2^* はアントワンの式(式4)で近似できる。

$$P_1^* = e^{\left(\frac{A_1 - B_1}{T + C_1}\right)} \quad P_2^* = e^{\left(\frac{A_2 - B_2}{T + C_2}\right)} \quad \dots \dots 4$$

$$A_1=23.8047 \quad B_1=3809.98 \quad C_1=-41.68$$

$$A_2=23.1964 \quad B_2=3816.44 \quad C_2=-46.13$$

T...絶対温度

式3中のエタノールの活量係数 γ_1 、水の活量係数 γ_2 はファン・ラールの式(式5、6)から求められる。

$$\gamma_1 = 10^{A_{12}/(1+xA_{12}/((1-x)A_{21}))^2} \dots \dots 5$$

$$\gamma_2 = 10^{A_{21}/(1+(1-x)A_{21}/(xA_{12}))^2} \dots \dots 6$$

$$A_{12}=0.7292 \quad A_{21}=0.4101$$

これらの各式と各定数を用いて π が実験当日の気圧と一致する温度 T (沸点) を、計算ソフトエクセルのゴールシーク機能を用いて計算した。

気圧を 101.3kPa として、エタノールのモル分率に対応したエタノール水溶液の沸点を表したものが図23の沸点曲線である。この図の露点曲線はそれぞれの沸点における水・エタノール混合蒸気中のエタノールのモル分率である。モル分率 n は式7で求められる。

$$n = \frac{\gamma_1 P_1^* x}{1013000} \dots \dots 7$$

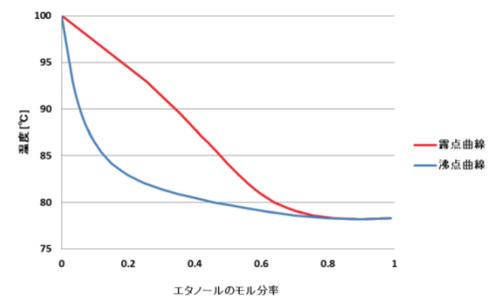


図23 エタノール水溶液の状態図

この状態図から「平衡還流沸点試験方法」で沸点を計測している状態(実験1の操作手順④)においては、エタノール水溶液の濃度は加熱前に比べて若干小さくなっていることが推定される。状態図より、エタノール水溶液から発生する蒸気のエタノールのモル分率は、共沸混合物の濃度以下ではエタノール水溶液よりも高いことが分かる。そのため、エタノール水溶液から蒸気が発生してその一部が凝縮すると、必然的にエタノール水溶液の濃度は低下する。したがって、操作手順④に従って沸点を計測している時点では、加熱前よりも濃度が低下したエタノール水溶液と蒸気が平衡状態になっているはずである。実際、実験1においてエタノール水溶液の温度上昇が小さくなった時点の温度よりも、沸点計測

時の温度のほうが常に0.3~0.5 K高くなった。これには過熱などの要因も考えられるが、エタノール水溶液の濃度低下も原因になっているものと思われる。エタノール水溶液から蒸気を発生させずに沸点を測定することはできないため、この濃度低下はやむを得ないものと言える。

実験2の考察

図11~18の温度変化は図24に代表される温度変化と同じ特徴を持っている。

エタノール水溶液の温度(破線)はa~b間で上昇し、b以降は温度上昇が小さくなる。これはbまでに加えられた熱はおもにエタノール水溶液の温度上昇に使われ、b以降は主として蒸気生成に使われていることを表している。実際bでは激しい泡の発生も見られるのだが、エタノール水溶液の温度は実験1で調べた温度計Aの沸点に達していない。この理由は、前に述べたように「平衡還流沸点試験方法」においては、エタノール水溶液の濃度が若干低くなった状態で還流している温度を沸点としているためだと思われる。すなわち、bから水・エタノール混合蒸気がある程度蒸発して器壁に凝縮し、エタノール水溶液の濃度が下がるまでに時間がかかるため、bと沸騰開始点がずれるものと考えられる。

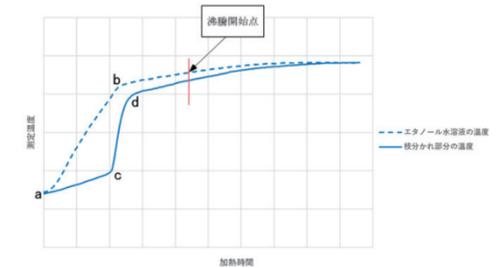


図24 エタノール水溶液蒸留中の温度変化の特徴

実線の枝別れ部分の温度に注目すると、a~c間の温度変化はゆるやかであるため、加えられた熱の大部分がエタノール水溶液に吸収され、枝別れ部分の加熱にはあまり寄与しないことがわかる。そして、エタノール水溶液の温度がbを通過して多量の蒸気が発生し始めた直後から、枝分かれ部分の温度はcを過ぎて急上昇する。このことは枝分かれ部分のc~dの温度上昇は、主としてエタノール水溶液から上昇する蒸気によるものであることを示している。dを過ぎると、枝別れ部分の温度上昇は緩やかに続くものの、エタノール水溶液よりは低い状態が続く。これはエタノール水溶液から上昇する蒸気が、

枝別れ部分に達する間に空冷されるためだと思われる。枝別れ部分の温度がエタノール水溶液と同じになるのは、長時間の加熱後である。

10.0 vol%のエタノール水溶液を蒸留した場合(図13)、沸騰開始時点での枝分かれ部分の温度がおよそ82℃と高かったのは、この水溶液の沸点が20.0 vol%の場合よりも高いため、より高温の蒸気を発生したためと考えられる。

逆に沸騰開始時点での枝分かれ部分の温度が低かったのは、口が太い枝付きフラスコで実験した場合(図15)で、これは口径が小さいフラスコに比べて外気温の影響を受けやすくエタノール水溶液からの蒸気がより強く空冷されたためと思われる。

同様に電熱器の発熱量を小さくした場合(図16の青線と赤線)は、加熱量が大きい場合(黒線と緑線)に比べて、沸騰開始時点での枝分かれ部分の温度が低くなった。これは加熱量の減少によって単位時間当たりの蒸気発生量が減り、空冷の影響を受けやすくなったためと思われる。またこのとき、沸騰開始点は枝分かれ部分の温度変化が緩やかになった時点より遅れた。これは空冷の影響を受けやすいために、エタノール水溶液からの蒸気が還流する割合が高くなり、エタノール水溶液の濃度が低下して沸点に達するまでに時間がかかったためと思われる。

このように、エタノール水溶液から枝分かれ部分に上昇する蒸気の温度は、エタノール水溶液の濃度や外気温、枝付きフラスコの容量や形状、加熱量などの影響を受ける。そのため、枝分かれ部分の温度変化からは沸騰開始点を特定することができないことがわかった。

なお、図11、12、14の実験結果はいずれも沸騰開始点は温度上昇が緩やかになった直後であった。これらは20.0 vol%エタノール水溶液の体積を25 mLから50 mLに増やしても、使用する枝付きフラスコを50 mLに替えても、沸騰開始点には大きな影響を与えないことを示している。ただ、これらの実験のもとになった教科書の結果(図2)では、沸騰開始点が枝分かれ部分の温度変化が緩やかになる直前であるが、図11、12、14の結果では緩やかになった直後であった。

教科書に対する考察

教科書では枝分かれ部分の温度変化から沸騰開始点を問う問題が掲載されている。その一つが教科書問題①(図4)で、これと同じ条件で行った実験の結果が図17である。図4と同程度の時間をかけて

加熱した結果(図17の赤線)は、沸騰開始点がほぼ図4のB点と一致したが、加熱量を変化させると図16の考察で述べたのと同じ理由で前にずれた。このように、沸騰開始点が図4のB点と一致するのは、条件がそろった場合に限られる。

また別の教科書の問題②(図5)は実験条件が記されていないのだが、エタノール濃度80 vol%で行った実験結果(図18)は、エタノール濃度が高いため沸点が低く、しかも水溶液の体積が小さいために短時間のうちにエタノール水溶液の温度が上がり、枝分かれ部分が蒸気で十分に加熱される前に沸騰開始点に達したものであると思われる。したがって、どのような条件でも枝分かれ部分の温度が80℃付近に達し、温度上昇が緩やかになった時点が沸騰開始点になるわけではない。

なぜ教科書は図2のような記述をしているのだろうか。図2をよく見ると、「水とエタノールの混合物を加熱した時の温度変化」と書かれている。つまりこのグラフは正しくは水溶液の温度変化であり、フラスコの枝分かれ部分を測定した温度ではないものと思われる。前述の通り、枝分かれ部分の温度は水溶液からの蒸気により上昇するため、教科書のグラフのように加熱開始直後から温度が上昇することはないことから、このグラフが水溶液の温度変化を表しているものと思われる。それにもかかわらず、図3の章末問題ではこの温度変化を枝分かれ部分の温度変化としているものと考えられる。

加えて、図2～5のグラフは80℃付近を沸騰開始点としているのだが、沸騰開始点はエタノール水溶液の濃度によって大きく異なる。例えば、20 vol%エタノールの場合、沸点の理論値は88.4℃であり、常に80℃付近で沸騰するわけではない。教科書のように一概に80℃付近を沸騰開始点と図示すると、エタノール水溶液は80℃付近でエタノール

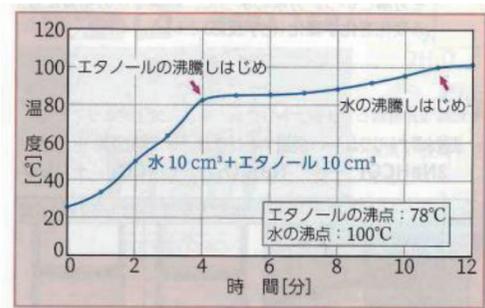


図25 図説のグラフと説

ルだけが沸騰するというのも誤解を与えかねない。実際、中学生が使う図説7にはエタノールの沸点を78℃としたうえで、グラフの80℃付近を「エタノールの沸騰はじめ」と説明している(図25)。しかし、エタノール水溶液が沸騰した時に生じる蒸気は水・エタノール混合蒸気であり、エタノールだけが沸騰するわけではないのは明らかである。

そもそも蒸留操作においてフラスコの枝分かれ部分の温度変化を測定するのは、エタノール水溶液の沸点や沸騰開始点を求めることが目的ではなく、留出液のエタノール濃度の目安を得るためである。発生した蒸気の温度を測ることで、図23に示すように沸点曲線と露点曲線の関係から、留出液のエタノールのモル分率の目安が得られる。教科書には「水溶液の温度変化からは沸騰開始点を求めることができるが、フラスコの枝分かれ部分の温度変化からは沸騰開始点は特定できない」ということを明記する必要があると思われる。

実験3の考察

図23の状態図から、枝分かれ部分の温度を一定に保てば一定濃度の留出液が得られるはずだと考えて実験3を行った。その結果、図22のように留出始めから終わりまで約90 vol%以上の留出液が得られた。留出液の濃度が理論値の85 vol%より高かったのは、図9の蒸留装置の80℃の温水を循環させているリービッヒ冷却管の上部のシリコンチューブの部分が空冷されていたためだと思われるが、この方法はエタノールに限らず様々な化合物を効率よく蒸留する方法として応用できると思う。この実験では20.0 vol%のエタノール水溶液30.0 mLを使用したため、エタノールは6.0 mL含まれ、高濃度の留出液をおよそ合計6.0 mL採取するとフラスコ内にはほとんどエタノールが残っていないことになる。そのため、6.0 mLの留出液を生じた後の蒸気は沸点が上がり、80℃のリービッヒ冷却管を通るとすべて還流して留出液が得られなくなったものと思われる。また、加熱し続けるとほとんどが水蒸気になり、80℃では大気圧に達しなくなるため、温

度計B付近に空気が逆流して温度が下がったのであろう。

結論

枝付きフラスコを使用してエタノール水溶液を蒸留する場合、沸騰開始点は水溶液の温度が沸点に達した時である。枝分かれ部分の温度は水溶液からの蒸気によって上昇するとともに、外気によって空冷されるため、教科書のようにフラスコの枝分かれ部分の温度が80℃付近に達し、温度上昇が緩やかになった時点を沸騰開始点と特定することはできないことがわかった。

また、発生した蒸気の温度を一定に保つことによって、一定組成の留出液が得られることもわかった。

謝辞

本研究の遂行にあたり、元東京理科大学教授、大江修造先生には温かく適切なご助言を賜りました。ここに深く感謝の意を表します。

参考文献

- (1) 未来へ広がるサイエンス1, 啓林館, 令和3年度用
- (2) 理科の世界1年, 大日本図書, 令和2年度用
- (3) 自然の探求 中学理科1, 教育出版, 令和3年度用
- (4) 日本工業標準調査会, 自動車用非鉱油系ブレーキ液 JIS K 2233, 日本規格協会, 2017
- (5) 化学大辞典編集委員会編, 化学大辞典, 共立出版(株), 昭和36年
- (6) 伊東章, 上江洲一也, Excelで気軽に化学工学, 丸善, 2006
- (7) 千葉県中学校理科資料研究会編, 最新理科便覧 千葉県版, 浜島書店, 2020

エタノール精製の研究に没頭

—私の高校科学部時代—

東京大学理科一類（工学部）1年

三村 乙樹

私は芝浦工業大学柏中学高等学校を卒業しました。この学校は中高一貫校で、私は中学の時から科学部に所属していました。科学部を選んだのは、幼いころから理科の実験が好きで、放課後に自由に実験ができる環境にあこがれたためです。中学の科学部は、科学の祭典や文化祭などで発表する実験がメインだったのですが、高校の科学部は部員それぞれが研究テーマを持って課題研究をすることが伝統になっていました。

研究テーマの決定

中学3年生の冬、高校で研究するテーマが見つからなかったとき、当時科学部のコーチをされていた山本喜一先生に声をかけられました。いろいろと話をしていくうちに、図1のように「蒸留で枝分かれ部分の温度を測るのはなぜだろう。これで沸騰開始点がわかるのだろうか」という話になり、枝分かれ部分と水溶液の両方の温度を測る研究（図3）をやってみようということになりました。もともと蒸留に興味があったわけではありませんでしたが、研究を始められるならと思い、研究テーマを決めたことを覚えています。

図1 エタノールの蒸留

研究開始

そこから毎日授業が終わるとすぐに実験室に向かう生活が始まりました。その日に行う実験を細かく実験ノートにメモし、測定したデータをラベリングして保存するという基本的な操作すべてが、初めて

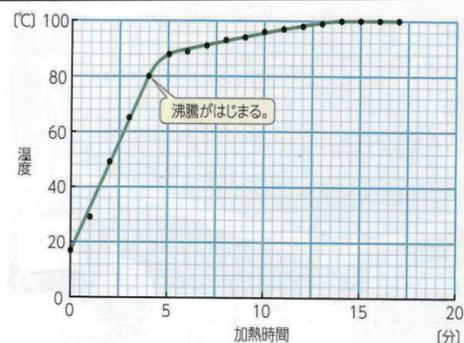


図63 水とエタノールの混合物を加熱したときの温度変化

図2 教科書の温度変化

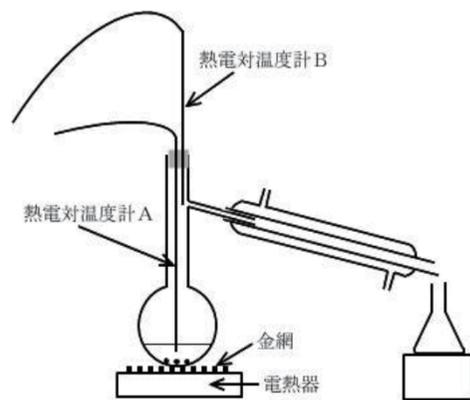


図3 蒸留中の温度測定装置

きちんとした研究を行う自分にとって新鮮でかっこよく、楽しかったことを思い出します。山本先生の指導の下で、様々な条件でエタノール水溶液を蒸留する際の、水溶液と枝分かれ部分の両方の温度変化を同時に測定し、沸騰開始時点を確認しました。長期休みの期間も、できる限り登校し一日中実験をしました。その結果、生成される蒸気は枝別れ部分に達する間に空冷され、様々な影響を受けるため、枝分かれ部

分の温度変化を測定しても沸騰開始点を特定することはできないとつきとめました。そして教科書の記述は誤解を与える可能性があるとなりました。研究を始めておよそ半年、初めて県の科学作品展に「エタノール水溶液蒸留中の温度変化」というテーマで応募し千葉市教育長賞を受賞しました。とてもうれしく舞い上がりましたが、実感がわかなかったです。なぜなら、そのコンテストに提出した論文は山本先生にかなり添削していただいたものであり、まだ研究のことを深く理解しきれていない私一人の力とは言えないものだったからです。

研究の面白さがわかってくる

そして、1年生の終わりごろ、口頭発表形式のコンテスト（高校生国際シンポジウム）に出場することになりました。もちろん私が発表しないとイケないうえ、審査員との質疑応答もあります。そこで、このままではいけない、自分自身で研究の徹底的な理解をしないとイケないと思いました。改めて研究のことを学び見つけなおし、ノートに何ページも書きまとめました。その結果、発表・質疑応答ともうまくいき、そこでも化学部門第2位の賞を受賞することができました。学びなおしたことでよりはっきりと研究の全体像が見えた気がして、さらに研究が楽しくなりました。しかし私にとって印象に残ったのは受賞したことではなく、質疑応答の場で工学を専門とされている審査員の先生から「共沸現象」や「分離性能」について話していただいたことです。今まで教科書に書いてあることにしか注目していなかった私にとって、工学的な視点からの蒸留の説明は衝撃的であり、目の前が開けていくようでした。その後すぐ審査員をされていた先生にEメールを送り、さらに今現在の分離技術のトレンドやどういった分離技術が必要とされているのかについて質問しました。この経験は私が工学部に進学することになった大きなきっかけの一つです。

自分で研究テーマを設定

高校2年生に進学するときに、工学的なアプローチで分離の研究をやらせてほしいと山本先生にお願

いしました。具体的には、純エタノールをできるだけ効率的に分離し回収するという研究です。エタノール水溶液は蒸留だけだと「共沸」という現象により、96%以上にならず、純エタノールは得られないので、工夫をしなくてはならないのです。いくつかの方法を検討しましたが、目を付けたのが、吸着剤（モレキュラーシーブス）を用いる方法です。モレキュラーシーブスは無数の小さな穴を持っていて、その穴に水分子だけを選択的に吸着して分離できる物質です。フラスコから上昇する蒸気をモレキュラーシーブスに通せば、水蒸気が吸着されてより高濃度のエタノールが得られるはずだと思いました。しかし、モレキュラーシーブスはある程度水分子を吸着すると、取り出して乾燥させなければ再利用できません。そこで、モレキュラーシーブスに気液平衡の塩効果を組み合わせた方法を考えました（図4）。気液平衡の塩効果とは水溶液にCaCl₂などの塩を加えると水蒸気が減少し、エタノール蒸気の割合が増える現象のことです。エタノール水溶液にCaCl₂を加え、発生する水蒸気を少なくしてからモレキュラーシーブスに通せば、モレキュラーシーブスの使用量を削減できると考えたわけです。

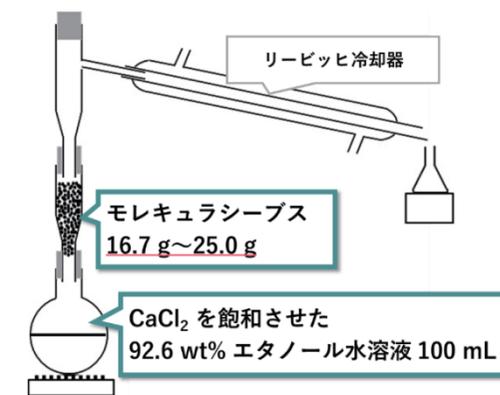


図4 塩とモレキュラーシーブスを用いる蒸留

自分でテーマを設定して自分で取り組むのですから、俄然やる気が入ります。本を何冊か購入して読み込んだり、データ集をわざわざ県内の図書館にコピーしに行ったりしました。また科学部顧問の綿村先

生は化学工学が専門で、研究のことについて何度も質問したり専門書を貸していただきました。こうして、以前にもまして実験室に入り浸り、実験を続けました。そして、予想通り、図4の方法でモレキュラーシーブスを長期間使用できることがわかりました。およそ1年かけて実験をまとめ、「モレキュラーシーブスと塩による低コストなエタノール分離技術の開発」というテーマでいくつかの研究発表会に出場しました。

このような研究をされていて何より楽しかったのが、実験がうまくいかないときにちゃんと自分で調べ考え打開策を編み出していくことです。例えば留液のエタノール濃度は、はじめはエタノール濃度計というもので測っていたのですが、より正確に測定する必要が出てきました。そのとき、比重瓶を使って比重を測定して濃度を予測する方法を思いつき、うまくいったときはとても嬉しかったです。

また、1年時の研究(エタノール水溶液蒸留中の温度変化)をさらに改良し、ABCテレビ制作の「Q-1」というテレビ番組に出演したり、JSECという全国大会に出場し受賞したりしました。前者のテレビ番組では審査員をされていた蒸留研究の権威である元東京理科大学教授大江修造先生とお話でき、後日ご自宅に伺わせていただきました。その先生とは、のちに数回研究のことについて相談させていただいています。またJSECではレベルの高い同世代の出場者から刺激を受け、さらに研究活動が続けるモチベーションとなりました。

このように、研究を続けたことにより深く学ぶ癖がつき、授業中質問をする回数が増え、普段の学習でも発展的な内容を自ら調べるようになったりしたと感じています。成績も中学生のときと比べ向上しました。

進路への取り組み

高校2年生の終わりごろ、担任の先生と進路を相談したとき、東京大学の学校推薦型選抜の話が出ました。当時、東京大学は志望校にさえ加えてなかったのですが、自分の経験や研究を東大の先生に見てい

ただける機会はとても価値があると思い、受験することにしました。東大推薦(工学部)の評価基準は大きく書類、面接、共通テストの3つです。特に面接試験は重要で、東大の先生5人に対し受験者1人で40分間行われるという恐ろしい試験です。そのために高校の10人以上の先生に練習をお願いしたり、数ページもの想定質問集を作ったりしました。迎えた本番は思ったよりリラックスした雰囲気でしたが、私自身はガチガチに緊張してひたすら研究のことを早口で話しました。手ごたえは五分五分といったところで、合格発表までは一般試験の対策をやっていました。合格発表で自分の受験番号を見つけた時はうれしさと安堵で一気に体の力が抜けるような気分でした。

大学生活では、まずは工学の知識を身につけて、工学的な視点で世の中を見られるようになりたいと思います。そしてまた高校のときの研究に立ち返り、さらなる成長ができれば何よりだと思っています。

三村君のこと(山本喜一)

教員をある程度長くやっていると、自分の影響を受けて急成長する生徒と出会うことがあると思います。三村君もそうでした。高校に入ったころの研究は、私と一緒に実験する毎日でした。危険を伴う化学実験では、試薬の扱い方から器具の洗い方まで細かく学ぶ必要がありますから、最初は徒弟関係のような時期があります。しかし、実験に慣れ、各種の発表会を重ねるたびに、三村君は研究の楽しさを実感するようになりました。化学研究の楽しさとは、物質と接する楽しさでもあります。図4の実験ではエタノール水溶液にCaCl₂を加えています。最初からCaCl₂にしたわけではありません。NaClやLiClなどのいろいろな塩で実験し、CaCl₂にたどり着いたのです。この実験をする頃は、水やエタノール分子と各種のイオンがどのような相互作用をするのかを、三村君は想像できるようになっていました。そして、あれを加えたらどうなるだろう、これを加えたらどうなるだろうと予想を立て、実験して結果を出す楽しさを感じながら実験していたのです。

受験生にとって、第一志望の大学に入学できたことは、一番大きな成果に思えるでしょう。しかし、三村君の一番の成果は研究の面白さを知り、学ぶことの意味と楽しさを実感したことだと思います。

言うまでもありませんが、どんな大学に入ったかということよりも、大学で何を学び、社会に出て何をするのかということが重要です。科学部の研究で得たことが、今後、役立つに違いありません。ウクライナやガザでの惨状が報道されていますが、戦争のための研究ではなく、皆が平和で心豊かに生活するための研究をしてほしいと、高校卒業の前に話しました。