

# 入門化学実験テキスト（2020）

## 内容

X. 最初の実験 .....	1
1 A. 液体窒素・液化ガス .....	3
1 B. イオウの化学 .....	5
1 C. 銅塩の合成と性質 .....	7
2 A. カフェインの抽出・精製 .....	9
2 B. ピクレート .....	11
2 C. 還元・転位反応と赤外スペクトルによる同定 .....	13
3 A. 再生繊維と染色 .....	15
3 B. コロイドの性質 .....	17
3 C. 種々の溶液の電気分解 .....	19
4 A. ショ糖の転化・糖の定性反応 .....	21
4 B. 化学振動反応 .....	23
配布器具 .....	25
参考1. 物理量と単位のこと .....	26
参考2. いくつかの抽象的・定性的な表現について .....	27
参考3. Red Tide 分光光度計の操作法 .....	28
参考4. マルチメータ U1251A の使用法 .....	29
参考5. マイクロスコープ .....	32
参考6. 排水基準 .....	33

## X. 最初の実験

実験に慣れてもらう意味も込めて、古典的な無機定性分析に関わる2つの課題に挑戦する。

### X-1. 発光スペクトルの観察

Red Tide 分光光度計を用いて、炎色反応等のスペクトルを調べる（「参考2」参照）。

- (1) パソコンを起動し、Red Tide 分光光度計を接続する。
- (2) Overture を起動してスペクトルの取り込みを開始する。
- (3) 室内灯（LED）、蛍光灯、白熱球、戸外の太陽光などのスペクトルを測ってみる。
- (4) バーナーを用いナトリウム、カリウム、銅などの炎色反応のスペクトルを測ってみる。

☞ 室内灯、蛍光灯、白熱球などの見た目とスペクトルの関係を考えてみよう。

☞ アルカリ金属と銅やホウ酸の炎のスペクトルのちがいについて考えてみよう。塩化アンモニウムを混ぜて銅の炎色反応を調べると、炎の色とスペクトルはどうなるか調べてみよう。

☞ メタノールにホウ酸を混ぜた溶液の緑の炎のスペクトルを測ってみよう。

### X-2. ホウ砂球反応

種々の陶磁器で見られるように、遷移金属元素はケイ酸塩やホウ酸塩などのガラス中で独特の色調を示すことがある。ホウ砂球反応は、ホウ砂 ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) を加熱脱水して得られるホウ酸塩ガラスの呈色を利用して、金属元素の確認を行う手法である。

- (1) 用意してある白金線の先をループ状に丸める。
- (2) バーナーの火で白金線の先端を加熱し、熱いままホウ砂の粉末をまぶす。
- (3) バーナーの火でホウ砂を加熱、融解させる（発泡するが構わず加熱を続ける）。
- (4) 火から取り出して冷まし、無添加の場合のホウ砂球の様子を観察する
- (5) 金属塩の溶液に浸す。
- (6) 再びバーナー中で加熱、融解させる。
- (7) 火から取り出して冷ました後、どのような呈色が見られるか観察する。ルーペあるいはマイクロスコープを用いてよい。
- (8) 観察が終わったらバーナー中で強熱した後、水に漬けて急冷し、ホウ砂球をバリバリにして取り除く。むやみと折れ曲げたりして白金線を傷めないように注意。
- (9) 同様にして何種類かの金属の呈色を観察する。

☞ 白金線を使い捨てにはしてはいけない！なおステンレス線を用いてもよいが、長時間加熱するとステンレス線の酸化によるホウ砂球の呈色が無視できなくなる。

☞ バーナーの中で加熱する位置を変え、酸化炎と還元炎で呈色が変わるか調べてみよう。

### Xe. 「最初の実験」の背景

#### 炎色反応のスペクトルと色

ナトリウムと銅は鮮やかな炎色反応を示すことで知られるが、そのスペクトルの形状は図 X1 に示すように大きく異なる。ナトリウムは鋭いピークを持つ（線スペクトル）のに対し、銅の炎色反応は幅広いスペクトル（帯スペクトル）を示す。これはナトリウムの発光が原子からの発光であるのに対し、銅からの発光が CuO や CuCl といった分子からの発光であることに起因しており、塩化アンモニウムを混ぜると CuCl 成分が増えて炎色反応は青みを増す。

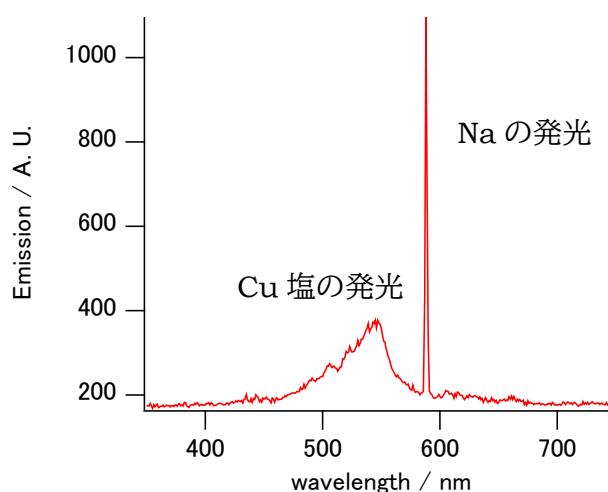


図 X1. 塩化銅・塩化ナトリウム混合物の発光

人間の感じる色彩は一般に 3 成分の混合で表現できる（「3 原色」）。コンピュータのディスプレイなどでよく採用される RGB 表色系と呼ばれるものでは、赤 (R. 700 nm)、緑 (G. 546.1 nm)、青 (B. 435.8 nm) の単色光を 3 原色とし (CIE による)、3 者をさまざまな比で混合して人の感じるすべての色を作ることになる。あるいはそれ以上の詳細なスペクトル情報を通常の人間は検知できない。

#### ホウ砂・ホウ砂球反応のこと

ホウ砂（「ほうさ」あるいは「ほうしゃ」。硼砂 borax）は化学式  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (FW 381.37。構造に忠実には  $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ )。古くから陶磁器の釉薬（うわぐすり、glaze）に用いられ（焼成してフリットと呼ばれるガラスの形で使われることが多い）、鋳物等の融剤 (flux) としても知られている。ここで行うホウ砂球反応（ホウ砂球試験 bead test）はこのことを利用したもの。また pH の緩衝作用があり、カルシウムやマグネシウムと塩を作ることで硬水を軟化する効果があるので洗剤等にも使用される。なお pH 9 の標準緩衝溶液はホウ砂の 0.01 mol/L 溶液（0.4 mass% 溶液）に相当する。

ホウ砂球反応は、陶磁器同様、酸化炎を用いるか還元炎を用いるか等で呈色が変わることがある。リン酸水素ナトリウムアンモニウム ( $\text{Na}(\text{NH}_4)\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。microcosmic salt) を用いた同様の試験も知られている。なお炭酸ナトリウムを用いた時、酸化炎中でマンガンは緑色を示す。

金属	酸化炎	還元炎	金属	酸化炎	還元炎
クロム Cr	緑	緑	鉄 Fe	黄・茶	赤・緑
コバルト Co	青	青	マンガン Mn	紫	無
銅 Cu	緑・青	赤・無色	セリウム Ce	赤	無

## 1 A. 液体窒素・液化ガス

液体窒素温度 (77 K) ~ドライアイス温度 (~200 K) 程度の低温の世界に親しむとともに、熱電現象および熱電対を用いた温度測定の基礎を体得する。

### 1 A-1. 熱電対を用いた温度測定

#### <器具・材料>

T (銅 Cu-コンスタンタン CS) 熱電対 (それぞれの素線)、K (クロメル C-アルメル A) 熱電対 (撚り線になったもの)、マルチメータ (Agilent U1251A)、ペルチエ素子

#### <操作>

- (1) ペルチエ素子に電流を通じて、表が冷たくなり、裏が温かくなることを確認する。
- (2) T 熱電対の2本の素線をねじ合わせて熱接点 X を作り、マルチメータ U1251A のプローブにつなぐ (Cu が+極になる)。熱接点を氷水およびペルチエ素子の表面に接触させて電圧 V を測定し、素子の表面温度を推定せよ。
- (3) どのように T 熱電対を用いるか考え、ペルチエ素子の表と裏の温度差を測ってみよ。
- (4) K 熱電対線の一端の2本の素線をペンチでねじ合わせて熱接点を作る。マルチメータ U1251A を温度測定モードにして、炎の温度を測ってみよ。以下の実験ではこの K 熱電対を用い U1251A の温度測定モードで温度を測ればよい。

### 1 A-2. ドライアイス・液体アンモニア

- (1) メタノール約 50 mL を断熱容器に入れ、ここに吹きこぼれないように注意しながらドライアイスを加え低温浴を作り熱電対で温度を測る (-70°C程度になっているはず)。
- (2) アンモニア発生装置のポリエチレン管に、シリコンチューブ (あるいはビニル管。ビニル管を用いる時は低温浴中で硬化 (ガラス化) するので折れないように注意する) をつなぎ、低温浴をくぐらせる、局所排気装置の近くに置く。
- (3) アンモニア発生装置に塩化アンモニウム 1.0 g と水酸化ナトリウム 1.0 g を入れた後、水 1 mL を加えたら、ただちに発生装置の蓋をして、発生してくるアンモニアをシリコンチューブに通じて液化させる。
- (4) ビニル管に溜まった液体アンモニアに金属ナトリウム片を入れて変化を観察する。

### 1 A-3. 液体窒素・液体酸素

- (1) 容器に液体窒素を取り、K 熱電対で温度を測る。
- (2) 液体窒素に試験管を浸し液体空気を作った後、試験管を液体窒素から出し、ゆっくり沸騰・蒸発させる。
- (3) 試験管を取り出し、内部が酸素に富んだ空気になっていることを確認する。
- (4) 酸素富化空気をポリエチレン袋に詰め、液体窒素に浸して液体酸素を作り様子を観察する。

### 1 Ae. 「液体窒素・液化ガス」の背景

#### 熱電対による温度測定

抵抗線の両端に温度差があると、温度差に応じた電位差が現れる（熱起電力）。今回の実験では、異なる材質からなる金属線の対（熱電対）（T では Cu（銅）と CS（コンスタンタン）、K では C（クロメル）と A（アルメル））を用いて図 1A1 のような回路を構成して、温度  $T_x$  と  $T_Y$  における熱起電力の差を測定していることになる。T 熱電対と K 熱電対の室温付近での熱起電力  $V$  の挙動は似ていて、 $-30\sim 70^\circ\text{C}$  の範囲であれば、大まかに温度差  $\Delta t$  に比例するとみてよく

$$V / \text{mV} = 0.040 (\Delta t / ^\circ\text{C})$$

の関係が成立する（誤差は 5%以内程度）。

なおマルチメータは自身の温度  $T_Z$  と回路の電圧  $V$  を測定し、プローブと抵抗線との接合部の温度  $T_Y$  がほぼ  $T_Z$  に等しいものとして、K 熱電対で測定した電圧から熱電対の接合部（熱接点）の温度  $T_x$  を算出して表示する。

#### 二酸化炭素とアンモニアの相挙動と液体アンモニア

二酸化炭素の三重点（ $-56.6^\circ\text{C}$ 、 $0.52\text{ MPa}$ ）の圧力は高く、常圧で液体は安定に存在できない。通常ドライアイスの温度とされるものは二酸化炭素の 1 気圧での昇華点（ $-78.5^\circ\text{C}$ ）に相当する。ドライアイスにメタノールを混ぜると熱伝導がよくなり、ドライアイスのメタノールへの溶解・気化による周辺温度の低下が促進され効率的な冷却が可能となる。

アンモニア（三重点 $-77.8^\circ\text{C}$ 、 $6.1\text{ kPa}$ ）の 1 気圧における沸点は $-33.3^\circ\text{C}$ であり、ドライアイス-メタノールで液化できる。溶媒としての液体アンモニアの特異な性質として、アルカリ金属、アルカリ土類金属を溶解することが挙げられる（ただし Be、Mg はほとんど溶けない）。金属ナトリウムは $-40^\circ\text{C}$ で約 20 mass%まで液体アンモニアに溶け、溶媒和電子を生じることが知られている。

#### 液体空気・酸素

窒素、酸素の標準沸点はそれぞれ $-195.8^\circ\text{C}$ と $-183.0^\circ\text{C}$ である（融点は $-210.0^\circ\text{C}$ と $-218.8^\circ\text{C}$ ）。液体空気（沸点は $-194^\circ\text{C}$ 。露点は $-192^\circ\text{C}$ ）を蒸発させると最初窒素に富んだ組成の空気が蒸発し、酸素に富んだ組成の空気が残る。酸素濃度が高くなると、酸素は常磁性を示すので磁石に強く引き寄せられるようになり、また青い色を示すようになる。なお真空ポンプで急速に減圧することで蒸発熱が奪われ、容易に固体窒素をえることができる。

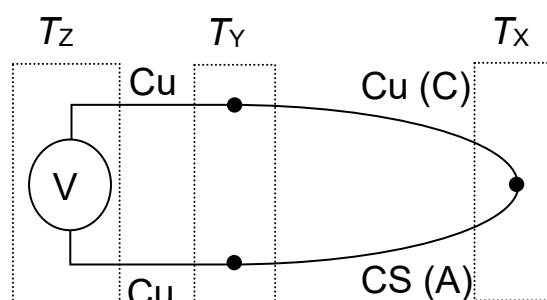


図 1A1. 熱電対による温度測定の模式図

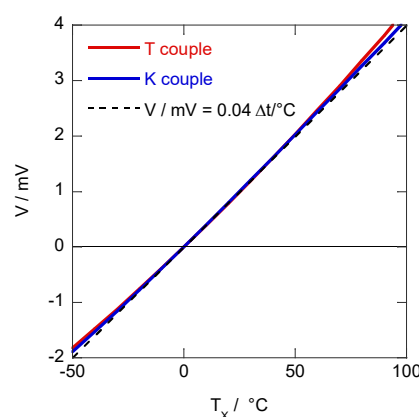


図 1A2. K 熱電対と T 熱電対の熱起電力 ( $T_Y = 0^\circ\text{C}$ )。

## 1 B. イオウの化学

イオウの同素体を作り、またイオウと銅・鉄の反応で金属硫化物を合成する。

### 1 B-1. イオウの同素体

#### <試薬>

○イオウ、○キシレン、○水酸化ナトリウム、○リンゴ酸

#### <操作>

- (1) 試験管にイオウ 0.1 g を取り、キシレン 1 mL を入れ、ヒートガンで加熱し、イオウをキシレンに溶かした後、試験立てに立てて放冷し、結晶の析出をマイクロスコープで観察する。
- (2) 針状の結晶の析出が少し収まったら、まだ温かい溶液部分を別の試験管に取って再び結晶の析出を同様に観察する。
- (3) 長さ 8 cm 程度のガラス管の一端を封じ、イオウ 0.3 g 程度を入れる。
- (4) ヒートガンで加熱し、イオウが融解して黄色の液体になったら放冷して固化させて様子を観察する。
- (5) ヒートガン（バーナーでもよい）で強熱し、イオウが黒褐色の粘り液体になるまで加熱を続けた後、放冷して液体が流動性を取り戻し、さらに結晶化する様子を観察する。
- (6) バーナーで黒褐色の粘り液体が流動性を示すようになるまで加熱した後、水に浸けて急冷し、ガラス管を砕いて内容物を取り出して観察する（ゴム状イオウ）。
- (7) 試験管に水酸化ナトリウム 0.7 g を取り、水 3 mL を加えて溶かし、イオウ粉末 0.5 g を加え、穏やかに沸騰させた湯浴中で振り混ぜながら加熱溶解させる（5～10 分必要）。
- (8) 試験管に 2%リンゴ酸溶液 10 mL を取り、調製したイオウの赤褐色の溶液を数滴加え、生成した懸濁液をろ過してみる（コロイド状イオウ）。

### 1 B-2. 硫化物の合成と性質

#### <試薬>

○イオウ、○鉄粉、○塩酸、○酢酸鉛試験紙、○銅粉

#### <操作>

- (1) 試験管に鉄粉 0.35 g とイオウ 0.20 g を取り、よく混合する。
- (2) バーナーで加熱、反応させる。
- (3) 十分冷えたら、1 N 塩酸を 3 mL 加え、発生する気体（硫化水素）を酢酸鉛試験紙で確認する。
- (4) 試験管に銅粉 0.40 g とイオウ 0.20 g を取りよく混合し、バーナーで加熱、反応させる。
- (5) 十分冷えたら内容物を取り出し、テスターで電気抵抗を調べる。次の課題で磁化率を調べるので、捨てずにとっておく（0.1 g もあれば十分）。

## 1 Be. 「イオウの化学」の背景

### イオウの同素体

イオウには種々の同素体が知られている。ここではその中の典型である直方（斜方）イオウ ( $\alpha$ )、単斜イオウ ( $\beta$ )、ゴム状イオウを主に取り上げる。直方イオウは室温で安定な結晶であるが 96 °C 以上では単斜イオウが安定になる。今回の実験では、針状の単斜イオウをイオウのキシレン溶液 (*m*-キシレンの沸点は 139 °C) を冷却することで析出させることにしているが、急冷することで同じく単斜晶系ではあるが異なる結晶が得られることが知られている ( $\gamma$ 。真珠母イオウ nacreous sulfur)。

直方イオウなどの中でイオウは環状分子  $S_8$  の形で存在している。平衡状態で温度を上げていくと、イオウは 96 °C で単斜イオウにそして 115 °C で融解して液体になる。液体のイオウを加熱するとだんだん赤みがかかり 160 °C 付近から急速に粘性が高くなり 190 °C 付近で極大を示し再び流動性を示し 445 °C で沸騰する。この粘性の振る舞いは  $S_8$  分子が解離して高分子化するためであると考えられ、これを急冷するとゴム状（無定形）イオウが得られる。イオウのアルカリ溶液 (liver of sulfur “硫黄の肝”) には、同様に多数のイオウ原子からなる多硫化物イオンが存在し、酸性にすると非晶質のコロイド状イオウが生成する。

### 結晶系のこと

結晶中では原子は 3 次的に周期配列しており、その最小の繰り返し単位として 3 辺が **a, b, c** で与えられる平行六面体（単位格子）を考える。ベクトル **a, b, c** の長さ、なす角度を格子定数と呼び、次のような結晶系 crystal system に分類される。

結晶系	格子定数の間の関係	不可欠な対称要素*
立方晶系 Cubic	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4 本の 3 回回転(反)軸
正方晶系 Tetragonal	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4 回回転(反)軸
直方晶系 Orthorhombic**	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	直交する 3 本の 2 回回転(反)軸
六方晶系 Hexagonal	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	6 回回転(反)軸
三方晶系 Trigonal***	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	3 回回転(反)軸
単斜晶系 Monoclinic	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	2 回回転(反)軸
三斜晶系 Triclinic	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma$	

\*回反軸は、回転して反転する操作。たとえば 2 回回反軸は、2 回回転軸に垂直な面について対称な位置への対称操作（鏡映）に対応する。

\*\*以前は（今も）斜方晶系と呼ばれていた（る）。<https://crsj.jp/activity/orthorhombic.html>

\*\*\*六方晶系に含めることもある。菱面体晶系 Rhombohedral は軸の取り方を変えたものに相当

実際にわれわれが目にする結晶は、基本単位である単位格子を反映したものになってはいるが、単位格子から作られる構造が、実際の結晶の姿かたちによつてどのような形で現れるかは単純ではない。たとえば直方晶系の結晶は菱形になることが多い（このため「斜方晶系」と呼ばれた）。こうした性質は晶癖 habit と呼ばれ、さまざまな形で現れる。

## 1 C. 銅塩の合成と性質

硫酸銅五水和物  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  を金属銅から合成し、物質の磁気的な性質に触れる。合成に先立ってろ過操作、晶析の基本を確認する。

### 1 C-1. ろ過操作・結晶分取

○ホウ酸とベンガラ（酸化鉄(III)）混合物、○0.1 mol/L ミヨウバン（硫酸アルミニウムカリウム）溶液、○1 N アンモニア水、○尿素

#### <操作>

- (1) 試験管にホウ酸とベンガラの混合物を 0.5 g 程度取り、水を 5 mL 程度加えてしばらく煮沸する程度に加熱する。
- (2) 溶液を熱いままろ過してベンガラを除き、ろ液を冷やしてホウ酸を析出させる。一度のろ過でベンガラが除ききれない時は、同じろ紙を使ってろ過を繰り返す。
- (3) 吸引ろ過してホウ酸を分取する。
- (4) ミヨウバン溶液を 1 mL ずつ 2 本の遠沈管に取り、それぞれに水 3 mL を加えて希釈し、一方にはアンモニア水 0.5 mL を、一方には尿素有 0.5 g 程度加えよく振り混ぜた後、穏やかに沸騰する程度の湯浴中で時々振り混ぜながら加熱する。
- (5) 30 分程度たったら遠心分離器にかけ、それぞれの様子を観察してみよ。

### 1 C-2. 硫酸銅(II)の合成

○銅粉、○硫酸 (9 mol/L)、○過酸化水素水 (10%)

#### <操作>

- (1) ビーカーに銅粉約 1.0 g をはかり取って水 8 mL を入れ、振り混ぜながら 9 mol/L 硫酸 2.0 mL を加える。
- (2) (1) を振り混ぜながら、10% 過酸化水素水 8 mL を少しずつ滴下して銅を溶かす。反応が収まったら湯浴中でしばらく加熱して反応を完結させる。
- (3) 溶液をろ過し、ろ液を 10 mL 程度まで加熱濃縮し、溶液を放冷する。結晶が出始めたら、氷冷して結晶をさらに析出させる。
- (4) 吸引ろ過して結晶を採取する。結晶は少量の冷水で洗った後、ろ紙上で乾燥する。

### 1 C-3. 銅(II)と銅(I)塩の磁化率

- (1) 磁化率測定用の試料管に合成した硫酸銅(II)を 0.10 g 入れ、磁気天秤 MSB-MKI を用いて常磁性を示すことを確認する。
- (2) (1) の試料管に塩化ナトリウム 0.03 g を加えた後、先端を細く伸ばしたスポイトで 10% ホスフィン酸 0.20 g を加えてよく攪拌し、硫酸銅(II)を塩化銅(I)に還元し、反磁性になっていることを確認する。
- (3) 硫化銅  $\text{CuS}_x$  の磁化率をはかる。測定に先立って希硫酸で洗って、酸化銅を除くこと。



## 1 Ce. 硫酸銅の合成と反応の背景

### ろ過操作について

ろ過には対象・目的に応じてさまざまな手法がある。比較的大きな粒子 (~0.1 mm) から溶液を分け取る操作などでは、スポイトで溶液を吸い取ったり布等で漉しとることで十分目的を達することができる (“漉過” straining)。さらに小さな粒子 (~1 μm) についてはろ紙を用いることになる (“濾過” filtration)。また吸引ろ過は、粒子に付着した液切りが容易なので、結晶を分取する操作で頻繁に用いられる。

ろ紙を用いたろ過では、濾しとられた沈殿物自身がフィルターとして働く機構 (ケーキろ過) がしばしば大きな役割を果たし、ろ過を繰り返すことでより清澄なろ液を得ることができるとも多い。

### 銅の塩の合成

銅は水素よりイオン化傾向が低いので、ここでは過酸化水素を用いて銅を酸化している。過酸化水素は一部、水と酸素に分解されるので、計算量より多めに入れる必要がある。

銅の化合物には+1 価と+2 価のものがあるが、+1 価の銅は容易に空気酸化され、また溶液中では  $2\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu} + \text{Cu}^{2+}$  の不均一化反応が起きる。そのため Cu(I) の化合物は、もっぱら CuCl のような難溶性塩か、 $[\text{CuCl}_2]^-$  や  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$  といった錯体の形で取り扱われる。ここでは塩化物イオンの共存下、Cu(II) をホスフィン酸  $\text{H}_3\text{PO}_2$  で還元することで CuCl を得ている。なお塩化物イオンがないと水素化銅 CuH が生成する。

### 磁化率

アルミ缶は磁石につかないが、スチール缶は磁石につく。日常的にはこうして大まかに物質の磁気的な性質を分類しているが、さらに感度の高い測定をすることで、磁石につかない物質 (非磁性物質) にも、磁石を近づけると反発するもの (反磁性 diamagnetism) と、弱いながらも磁石に引き寄せられるもの (常磁性 paramagnetism) とがあることがわかる。この磁石との間に働く力は、磁場の作用で物質中に磁石が誘起されるためだと考えることができる。この誘起される磁石が磁場  $H$  に比例するとすると、働く力  $F$  はおおむね

$$F \propto \chi H^2$$

のように表される。ここで  $\chi$  は磁化率と呼ばれ、磁場によって物質中に磁石が誘起される度合いを示す。磁気天秤は磁場と物質の間の力をはかることで磁化率を測定する装置である。

分子に不対電子があると、分子は小さい磁石のようにふるまい一般に常磁性を示す。銅の塩の場合、 $\text{Cu}^{2+}$  では最外殻の 3d 軌道に 9 個の電子があつて不対電子が存在し常磁性を示すが、 $\text{Cu}^+$  では不対電子が存在しないので反磁性を示すようになる。分子が独立に挙動しておれば、このような描像でもよいのだが、金属銅や硫化銅のように電気を通すような物質では事態は単純ではなくなる。

## 2 A. カフェインの抽出・精製

茶葉からカフェインを抽出分離・昇華精製し、赤外スペクトルを用いて同定する。

### 2 A-1. 茶葉からのカフェインの抽出

#### <材料・試薬>

○ティーバッグ（紅茶・緑茶いずれでも可）、○炭酸ナトリウム、○ジクロロメタン【ジクロロメタンには厳しい排水基準が課されている（0.2 ppm）。抽出残液を排水に流さないよう注意すること】

#### <操作>

- (1) ビーカーに水 20 mL を入れ加熱沸騰させ、ティーバッグを入れ茶を煮出す。
- (2) 得られた煮出し液を試験管に取って冷やし、沈殿物を炭酸ナトリウムを少量加えて溶解させる。
- (3) 遠心管 2 本に(2)の煮出し液をほぼ等量分けて取り、各々にジクロロメタンを 1 mL ずつ加え激しく振ったのち、遠心分離器にかけ、下層のジクロロメタン層をスポイトで分取する。
- (4) 残った遠心管の水層に再びジクロロメタン 1 mL ずつ加え、(3)と同様に抽出操作を行う。
- (5) 抽出液に硫酸ナトリウムを加えて乾燥させる。
- (6) 乾燥した抽出液を直径 16.5 mm のサンプル管に取り、局所排気装置の下で、アルミブロックの穴に差し込んでホットプレート上で温めながら（天板温度を 50 °C 程度に設定）エアポンプで空気を通じジクロロメタンを揮発させ、粗カフェインを得る。

### 2 A-2. 同定・昇華精製

#### <試薬>

○過酸化水素水（10%）、○塩酸（6 N）、○アンモニア水（15 N）

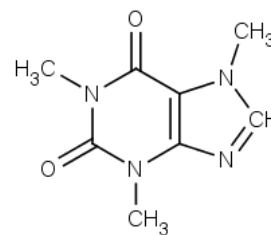
#### <操作>

- (1) 直径 6 mm 程度のガラス管の一端を封じて管内に水を入れ、粗製カフェインを入れたサンプル管中に脱脂綿などを利用して固定する。
- (2) ホットプレートの天板温度を 200~220 °C 程度に設定して加熱する。
- (3) カフェインの昇華・析出がおさまったら加熱をやめ、析出したカフェインを観察する。
- (4) 赤外スペクトルを取ってカフェインかどうかを確認する（標準サンプルがあるのでスペクトルを比較する）。
- (5) 時間に余裕があれば、時計皿にカフェインを取り、ここに 10%過酸化水素水数滴、6 N 塩酸 1 滴を垂らしてホットプレート上で加熱乾固させ（天板温度は 120 °C 程度）、アンモニア水を入れた瓶の上にかざして色が変わるかどうか調べる（ムレキシド反応）。

## 2 Ae. 「カフェインの抽出・精製」の背景

### カフェインのこと

アルカロイドの一種。チョコレートに含まれるテオブロミンはカフェインの類縁化合物。MW 194.19, m. p. 227–228 °C (無水)。180 °C ぐらいから昇華が著しくなる。熱水によく溶け (~50%)、室温付近でも水に2%ぐらいまで溶ける。

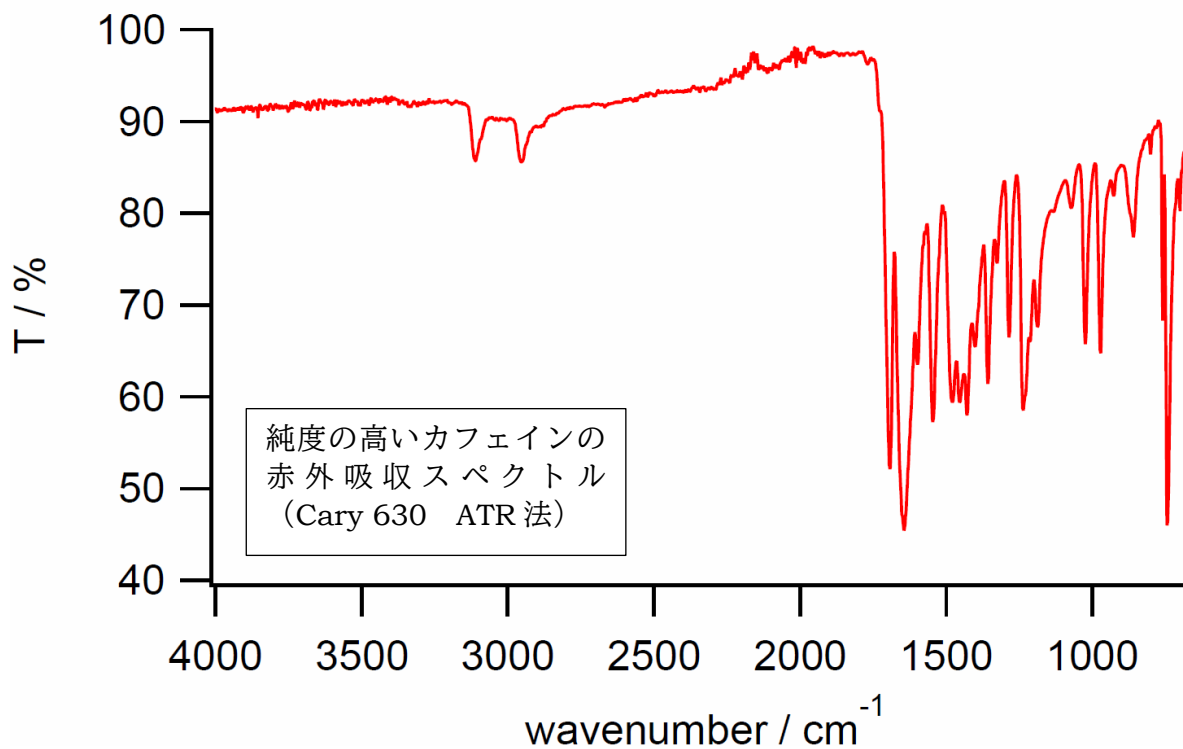


酸性で過酸化水素と反応させ乾固すると橙色になり、アンモニアを作用させると赤くなる (ムレキシド反応)。温度を上げ過ぎると分解が進んで、呈色がはっきり見られなくなる。

### 赤外スペクトルのこと

赤外線 IR スペクトルはおよそ波長 $\lambda$ が 2  $\mu\text{m}$  ~ 20  $\mu\text{m}$  の領域の電磁波の吸収スペクトル。波数 (=  $1/\lambda$ ) 500  $\text{cm}^{-1}$  ~ 5000  $\text{cm}^{-1}$  程度。主に分子の振動状態を反映したスペクトルが得られる。分極の大きな結合の振動ほど (O-H や C-O) 強い吸収を示す。有機化学では官能基の存在の検出、物質の同定などに用いられる。

有機化合物の赤外吸収スペクトルの測定には、以前はもっぱら透過法が用いられたが、近年では反射法 (ATR 法。減衰全反射法) が主流となっており、今回使用する FT-IR 装置 Cary 630 でも ATR 法を用いる。ATR 法では透過法に比して、低波数側の吸収が強調され、強く鋭い吸収については一般に低波数側にピークが出るので、透過法で得られた結果との比較には注意が必要である。



## 2 B. ピクレート

ピクリン酸との分子間化合物の生成しやすさの差を利用したナフタレンとビフェニルの分離を行い、高速液体クロマトグラフィー（HPLC）を用いて分離の度合いを確認する。

### 2 B-1. ナフタレンとビフェニルの分離

#### <試薬>

○ナフタレン、○ビフェニル、○ピクリン酸、○1 N アンモニア水

#### <操作>

(1) 2本の試験管にナフタレンとビフェニルをそれぞれ 0.15 g ずつ取り、50°C 程度の温水中に浸して様子を観察した後、一方の試験管に両者を入れて混ぜて同じく温水中に浸して融解する様子を観察する。

(2) ナフタレン-ビフェニル融液を放冷して何°Cで固化するかを調べる。

(3) ピクリン酸 0.4 g を試験管に入れメタノール 3 mL を加え加熱溶解させる。

(4) 固化したナフタレン-ビフェニル混合物にメタノール 1 mL を加えて加熱溶解させ、(3)のピクリン酸の熱溶液に加え、溶液を放冷してナフタレンピクレートの結晶を析出させる。

(5) 吸引ろ過してピクレートの結晶を採取し、ろ液(A)を試験管に分取する。

#### 【ビフェニルの分離・精製】

(1) ろ液Aを湯浴中で加熱攪拌しながら 1 N アンモニア水 5 mL を加え、しばらく沸騰する程度加熱した後、氷冷してビフェニルを分離析出させ、吸引ろ過して結晶を採取する。

(2) 少量のメタノールから再結晶して精製する。（量が少ない時はこの操作を省いてよい）

#### 【ナフタレンの分離・精製】

(1) ピクレートを試験管に取り、少量のメタノールに加熱溶解させ、氷冷して結晶を析出させた後、吸引ろ過して結晶を採取する。

(2) 再結晶したピクレートを、湯浴中で少量のメタノールに加熱溶解させ、攪拌しながら 1 N アンモニア水 5 mL を加え、しばらく沸騰する程度加熱した後、冷却してナフタレンを分離析出させ、吸引ろ過して結晶を採取する。

(3) 少量のメタノールから再結晶して精製する。（量が少ない時はこの操作を省いてよい）

### 2 B-2. HPLC による生成物分析

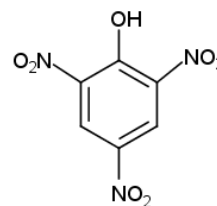
(1) 化学天秤を用いて、分離精製したナフタレンとビフェニルをそれぞれ 1 mg 程度取ってメタノール 1 mL に溶かす。この溶液を 0.1 g 程度とってメタノール 5 mL を加えて希釈し試料溶液を作る（ $1.5 \times 10^{-4}$  mol/L 程度の溶液）。

(2) HPLC 装置で試料溶液の分離分析を行い、ナフタレンとビフェニルが分離できているかどうかを確認する。

## 2 Be. 「ピクレート」の背景

### ピクリン酸のこと

ピクリン酸は MW 229.10、mp 122 °C の黄色の固体。爆薬として著名。通常水を 10%程度含ませた状態で保存する。強酸 (pKa = 0.4) であり室温付近で水に 1%ぐらい、熱水には 5%ぐらいまで溶ける。羊毛などの動物性繊維の染色に用いられ、手などに付けると染まった色はなかなか落ちない。また今回の実験でも取り扱うようにナフタレンなどと電荷移動(CT)錯体 (電子供与体受容体(EDA)錯体) と呼ばれる分子間化合物を生成する。



### 共融混合物からの分離・精製

温度変化による再結晶操作である成分を純粋に取り出せるのは、その成分の結晶が凝固する温度で他の成分が凝固しないからである。しかし複数の成分がある温度で同時に晶析するような場合には (共融。ナフタレンとビフェニルの共融混合物の融点は約 40°C で融体の組成はナフタレン 40 mass%程度)、そのままでは再結晶による精製はきわめて困難である。ここではナフタレンと安定な分子間化合物をつくるピクリン酸を用いることで、共融組成を大きく変化させ、再結晶による物質精製を可能にしていることになる。

### 高速液体クロマトグラフの使用

難しいことは抜きにして、下記の試料溶液の注入操作を間違えずにお願いします! マイクロシリンジを用い 10  $\mu$ L 程度の試料溶液を注入すればよい。

- ① INJECT の位置でマイクロシリンジ挿入
- ② ノブを回して LOAD の位置にする
- ③ マイクロシリンジから試料溶液注入
- ④ ノブを回して INJECT の位置にする (この時同時にデータの記録が始まる)
- ⑤ マイクロシリンジを抜く
- ⑥ (必要に応じ) インジェクションポート洗浄

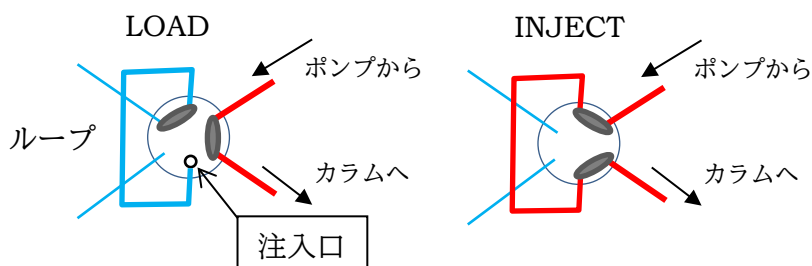


図 2B1. HPLC への試料溶液注入操作。LOAD 状態でループに注入された試料溶液は、ノブを回し INJECT になると洗い出されてカラムに入る。

なお今回使用するカラムは ODS カラムと呼ばれるもので、表面をオクタデシルシリル基 ( $C_{18}H_{37}Si$ ) で修飾した微細なシリカの粒が詰まっている。このため、極性が低く疎水的なもの (油に溶けやすいもの) ほどカラムに保持され、流出に時間がかかることになる (このようなクロマトの分離法を「逆相 reversed phase モード」と呼び、極性が高いものが保持されやすい手法 (順相 normal phase) と区別する)。

## 2 C. 還元・転位反応と赤外スペクトルによる同定

ベンゾフェノンを経還元してベンゾピナコールにし、ピナコロン転位によってベンゾピナコロンを得る。また簡単な還元反応を行い、赤外スペクトルの典型的な特性吸収帯を知る。

### 2 C-1. ベンゾフェノンの光還元

#### <試薬>

○ベンゾフェノン、○2-プロパノール、○酢酸、○ナトリウム、○ヨウ素

#### <操作>

- (1) サンプル管にベンゾフェノン 0.20 g と 2-プロパノール 2.0 mL を入れ溶解させる（ここで氷酢酸を微量加えておくと、生成するベンゾピナコールの分解反応を防ぐことができる）。
- (2) ジェルネイル用の紫外線照射装置で1時間程度紫外線（～370 nm）を照射する。
- (3) 析出してきたベンゾピナコールを吸引ろ過し、少量のメタノールで洗浄し分取。赤外スペクトルを取る。

### 2 C-2. ピナコロン転位

#### <操作>

- (1) 小さい試験管にベンゾピナコール（0.05 g 程度もあればよい）と酢酸 0.5 mL を入れ、ヨウ素の結晶を極少量、色が付く程度に加える。
- (2) ヒートガンで沸騰するまで加熱し、数分加熱を続ける（局所排気装置の下で！）。
- (3) 冷却して分離してきたベンゾピナコロンをメタノールを加えて分散させ、何回かメタノールで洗浄してヨウ素を除いた後、分取する。
- (4) 乾燥させた後、赤外スペクトルを取る。

### 2 C-3. カルボニル化合物の金属ナトリウムによる還元

#### <試薬>

○ショウノウ、○金属ナトリウム、○エタノール

#### <操作>

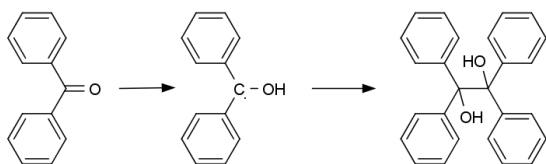
- (1) ショウノウ 0.40 g を試験管に取りエタノール 3 mL 程度に溶かす。
- (2) よく振り混ぜながら、金属ナトリウム 0.3 g を3回ぐらいに分けて加え、しばらく湯浴中で加熱して反応を完結させる。
- (3) ビーカーに水 15 mL 程度を取って(2)の溶液を注ぎ込み、ボルネオールを析出させる。
- (4) しばらく湯浴中で加熱した後、冷却してボルネオールを吸引ろ過して採取。採取したボルネオールはメタノール-水混合溶媒から再結晶する。
- (5) ショウノウとボルネオールの赤外吸収スペクトルを測定する。

## 2 C. 「還元・転位反応と赤外スペクトルによる同定」の背景

### 光化学反応

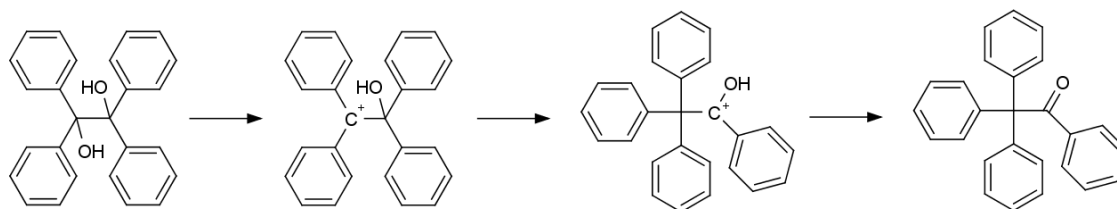
光エネルギーを受け取って分子は活性化し、さまざまな化学反応を示す。植物の光合成は光化学反応のよく知られた例であるが、ここでは有機分子が光を吸収することで、他の分子から水素を引き抜いて還元される例を取り上げる。

光を吸収して励起状態になったベンゾフェノン<sup>1</sup>は、ビラジカルとしての性質を示し、他の分子から水素を引き抜きやすいことが知られている（三重項状態）。そして水素引き抜きで生成したジフェニルヒドロキシシルメチル<sup>2</sup>は、ただちに会合してベンゾピナコールになる。



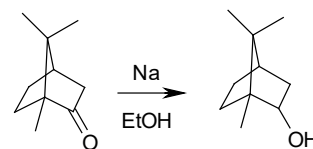
### 転位反応

カルボカチオンやラジカル分子では、炭素骨格の組換えが起こることがある。ここではそのよく知られた例であるピナコール転位を取り上げる。この転位反応では中間に生成するカルボカチオンが  $R_2C^+-OH$  型のカルボカチオンに転移する。



### 赤外吸収スペクトルにおける特性吸収帯

有機化合物はいくつかの強固に結合した原子団が、比較的弱く結び合わされてできているものと考えることができる。そのためそれぞれの原子団をほぼ独立であるかのように扱え、原子団の特徴的な振動数から、分子中にある原子団を推定することができる。通常カルボニル基  $C=O$  は  $1650\text{ cm}^{-1}\sim 1750\text{ cm}^{-1}$  付近に鋭く強い、水酸基  $OH$  は  $3000\text{ cm}^{-1}\sim 3500\text{ cm}^{-1}$  付近に幅広い吸収を示すので、赤外スペクトルはカルボニル基や水酸基の有無の判定によく用いられる。2C-3 で取り上げるショウノウを還元してボルネオールにする反応では、この赤外スペクトルの変化が明瞭な形で見て取れる。



赤外スペクトルは官能基を検出する強力な手法だが、注目する原子団の置かれた環境によってスペクトルが大きく変化する場合があり、特に水酸基については注意を要する。今回取り上げるベンゾピナコールでは、分子間の水素結合が微弱で、水酸基の吸収は  $3550\text{ cm}^{-1}$  付近に中程度の吸収として現れる。

### 3 A. 再生繊維と染色

銅アンモニアレーヨン糸を作り、また種々の染色を行う。

#### 3 A-1. レーヨン糸の作成

##### <試薬>

○硫酸銅五水和物、○15 N アンモニア水、○2 N 水酸化ナトリウム溶液、○2 N 硫酸

##### <操作>

- (1)硫酸銅五水和物 0.5 g を試験管に取り、アンモニア水 5 mL を加えて混ぜ、2 N 水酸化ナトリウム溶液 2 mL を加えて溶解させる（シュバイツァー試薬）。
- (2)脱脂綿（ろ紙でも可。「紙」は避けた方がよい）0.1～0.2 g 程度を取り、(1)で作った溶液に溶かす。
- (3)注射器にセルロース溶液を取り、2 N 硫酸 30 mL の中に押し出す。
- (4)得られたレーヨン糸を取り出し水洗いして乾かす。

#### 3 A-2. 染色

##### <試薬>

○アントラレッド B、○インジゴ、○ヒドロサルファイト  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 、○水酸化ナトリウム、○色素溶液、○アリザリン 0.2% 溶液、○ミョウバン溶液、○硫酸鉄(II)溶液、○リンゴ酸

##### <操作>

###### 【建染め】

- (1)0.1 N 水酸化ナトリウム溶液 30 mL にアントラレッド B（あるいはインジゴ）0.05 g とヒドロサルファイト 0.3 g を加え、湯浴中で加熱して溶かし染め液を調製する。
- (2)染め液に糸あるいは布を浸した後、取り出して水洗いして絞り、空気中で広げる。
- (3)水でよく洗い乾燥させる。

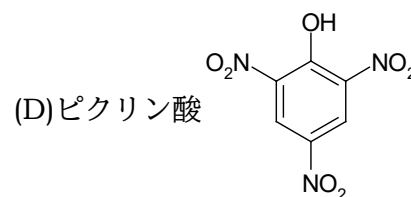
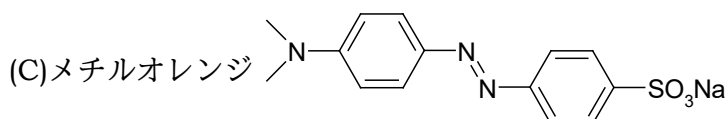
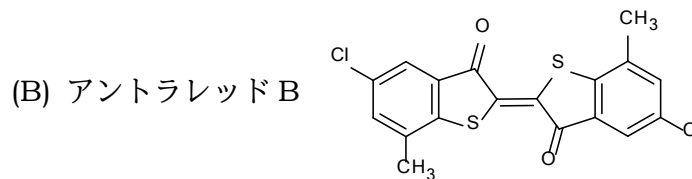
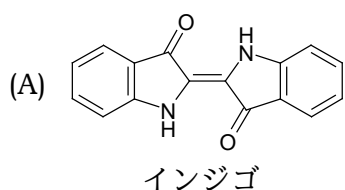
###### 【直接染色・媒染】

- (1)用意してある色素溶液を 2～3 倍に希釈して染色液を 50 mL 程度作り、湯浴中で加熱しておく。
- (2)純毛とアクリルの毛糸を湯浴中で加熱した染色液に浸けて取り出し、水洗いして比較する。
- (3)ミョウバンおよび硫酸鉄(II)の 1% 程度の溶液（媒染液）をそれぞれ 50 mL 程度作り、湯浴中で加熱し、綿布をしばらく浸して加熱した後取り出し、水洗いして乾かす。
- (4)媒染処理した綿布と元の綿布をそれぞれアリザリン溶液に浸けて取り出し、水洗いして様子を観察する。その後リンゴ酸の 0.1% 程度の溶液に浸して様子を見る。
- (5)0.1% のアルミニウム溶液およびアリザリン溶液にミョウバン溶液を加えて様子を観察する。



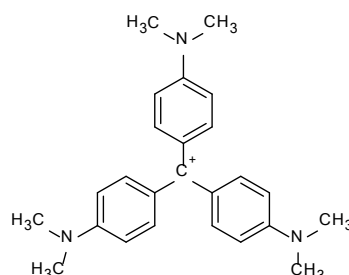
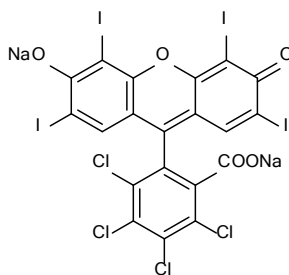
### 3 Ae. 再生繊維と染色の背景

今回用意してある染料



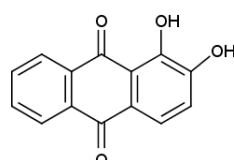
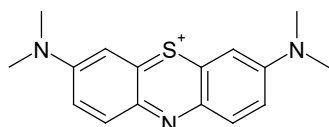
(E) ローズベンガル (赤色 105 号)

(F) クリスタルバイオレット



(G) メチレンブルー

(H) アリザリン



インジゴ (あるいはチオインジゴ) は還元されると溶解度の高いロイコ型となる。ロイコ型のインジゴは容易に空気酸化を受けて元の不溶性のインジゴになり色落ちしなくなる (染まる)。

#### 媒染 mordant dyeing

木綿などはそのままでは染まりにくいので、媒染剤で処理して水酸化アルミニウム等を木綿に吸着させ、水酸化アルミニウム等に色素を吸着させる、媒染という手法が取られることがある。今回用いるアリザリンは天然染料として用いられるアカネ (茜) の主要成分で、媒染染料として古来有名なものである。媒染で色落ちしにくくなるとともに、使用する媒染剤によってさまざまな色調が得られる。また媒染には、染色液に浸してから媒染剤の処理を行う (後媒染) などさまざまな手法が行われている。

### 3 B. コロイドの性質

コロイド溶液は、比較的大きな粒子 ( $10^{-9} \sim 10^{-7}$  m) の溶液である。ここでは、コロイド溶液に関して、水酸化鉄(III)およびプルシャンブルー(タンブルブルー)のコロイド溶液を中心に調べる。

#### 3 B-1. コロイド溶液の生成

- (1) 50 mL ビーカーに 30 mL の水を沸騰させ、1 mol/L 塩化鉄(III)水溶液 0.5 mL をかき混ぜながら加えて水酸化鉄(III)コロイド溶液を調製する。
- (2) 試験管に水を 5 mL 程度取り、0.1 mol/L 赤血塩溶液を 0.2 mL 程度加え、攪拌しながら 0.02 mol/L 硫酸鉄(II)溶液を 0.7 mL 程度加えて、プルシャンブルーのコロイド溶液を作る。

#### 3 B-2. 透析・ペーパークロマトグラフィー

- (1) 調製した水酸化鉄(III)コロイド溶液の半量程度をセロハン袋に包み、水を入れた 50 mL ビーカーの中に浸す。
- (2) 浸した後のビーカーの水の pH を測り、硝酸銀溶液を加え塩化物イオンの有無を調べる。
- (3) 過マンガン酸カリウム溶液 (1~10 mmol/L)、ローズベンガル溶液 (0.05~0.2%)、メチレンブルー溶液 (0.05~0.2%)、プルシャンブルー溶液について、同様に透析してみる (20 分ぐらいは待つ)。
- (4) プルシャンブルー及び水酸化鉄のコロイド溶液、メチレンブルー及びローズベンガルの溶液、それぞれに数 cm 程度のろ紙の短冊を浸し、溶液の吸い上げられる様子を観察する。

#### 3 B-3. 凝析とゲルの生成

##### 凝析

- (1) 水酸化鉄(III)コロイド溶液を 1 mL ずつ 4 本の試験管にとる。
- (2) 2 本の試験管それぞれについて 0.2 mol/L 塩化ナトリウム(NaCl)水溶液と 0.1 mol/L 硫酸ナトリウム(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)水溶液を 0.3 mL 加え振り混ぜ、しばらく放置する。
- (3) 3 本目の試験管に 2%ゼラチン溶液 0.3 mL を加え振り混ぜてから、硫酸ナトリウム水溶液を 0.3 mL 加えたあと、しばらく放置する。
- (4) 4 本目の試験管に 0.01 mol/L SDS (ドデシル硫酸ナトリウム) 溶液を 0.2 mL 程度加えて凝析させた後、トルエンを少量加えて振り混ぜ様子を観察する。

##### ゲル

- (1) 水ガラス (SiO<sub>2</sub> 35~38% Na<sub>2</sub>O 17~19%。JIS K1408 の 1 号) の 20 倍希釈液を 5 mL 程度ずつ 2 本の試験管に取り、それぞれにフェノールフタレイン指示薬を 1 滴加える。
- (2) それぞれの水ガラス溶液に溶液の赤色が消えるまで 2 N 硫酸を滴下して中和し、1 本はそのまま放置し、もう 1 本はさらに 2 N 硫酸を 1 mL 加える。
- (3) それぞれについてチンダル現象が現れるかどうか観察する。硫酸を余分に加えた溶液にアンモニア水を滴下し、様子を観察する。

### 3 Be. コロイドの凝析の背景

#### 疎水コロイド・親水コロイド

ここで主に取り上げるのは、水を分散媒とするコロイドの中でも、電解質を加えることで容易に不安定化する疎水コロイドと呼ばれるものである。コロイドの調製には種々の方法があるが、ここでは加水分解・難溶性塩の生成を利用した方法を取っている（☞ 余裕があれば塩化金(III)溶液も用意してあるので、還元反応による金コロイドの調製にも挑戦してみよ）。疎水コロイドでは、コロイド粒子は主に電気的な斥力によって凝集（コロイド粒子が凝縮分離する現象を凝析 flocculation と呼ぶ）が妨げられており、コロイド粒子の持つ電荷によって正コロイド（水酸化鉄など）、負コロイド（プルシャンブルーなど）に分けられる\*。疎水コロイドは、コロイド粒子の電荷と反対符号のイオンの電荷が大きいほど凝析を起こしやすく（シュルツェ-ハーディ Schulze-Hardy 則。典型的には 1 価であれば数十 mM、2 価では数 mM の濃度で凝析を起こす）、同符号のイオンの電荷の大きさはあまり影響しない。

親水コロイド（典型的にはタンパク質溶液）は主に水和することでコロイド粒子が安定化している。疎水コロイドにゼラチンなどを加えると、疎水コロイド粒子表面にゼラチンが吸着され、親水コロイドとしてふるまうようになり安定化する（保護コロイド）。なお親水コロイドについても電解質濃度が大きくなると凝析が起こるようになる。これは塩析効果によるものと考えられ、親水コロイドの凝析を起こしやすい順にイオンを並べたものをホーフマイスター-Hofmeister 系列と呼ぶ（例えば硫酸イオン > 塩化物イオン > 硝酸イオン）。

#### ゲル

コロイド粒子同士がさまざまな相互作用で 3 次元的なネットワークを形成し、液体を多量に保持しながらも固体のようにふるまうものをゲル gel と呼ぶ。ゲルの中には加熱したり水を加えたりすることで可逆的に流動状態（ゾル sol）になるものも多い。このようなゲル-ゾルの変化の速度は、今回のシリカゲル生成の実験でも見られるように pH などの条件によって大きな影響を受ける†。また一般に、ゾル→ゲル変化の起きる温度はゲル→ゾル変化の起きる温度とは異なる（☞ ゼラチンの 2% 溶液を試験管に取り、温度計を差し込んで冷水や温水に浸して変化の様子を観察してみよ）。

タンパク質などの分子性コロイドの場合には、分子形状の変化（タンパク質の変性）も関わって状況はさらに複雑である。たとえば豆腐ができるには、適切な濃度の塩が必要になる（☞ 硫酸マグネシウム 0.3~0.5 g を取り豆乳 50 mL を加えよく混合し電子レンジで加熱し、硫酸マグネシウムを入れない場合と比較してみよ。塩化カルシウムを加えた場合にはどうか）。

---

\* 条件によってコロイド粒子の電荷の正負が変化することも多い。タンパク質では pH によって電荷が変化し、正負の電荷が釣り合う pH を等電点と呼ぶ。ペーパークロマトグラフィーを行うと正コロイドは小さな R<sub>f</sub> 値を示すので容易に判定できる。

† 水ガラス溶液にコバルトや銅など種々の金属塩の結晶を入れると、ケミカルガーデンと呼ばれる現象が現れる。興味のあるものはやってみよ。

### 3 C. 種々の溶液の電気分解

ホウ砂 ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) 水溶液などを用いて電極反応の諸相に触れ、銀のチオ硫酸錯体水溶液を用いて金属の還元・めっきの一端に触れる。ホウ砂水溶液については、プラチナとチタン電極について、電圧と流れる電流の関係を調べ、電極反応の特性を考える。

#### 3 C-1. 各水溶液の調製

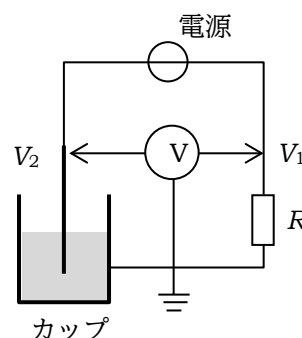
- (1) ビーカーにホウ砂約 4 g を取り、水 50 mL を加えてよく攪拌する(完全には溶けない)。
- (2) 二硫酸カリウム  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  約 1 g を取り、水 50 mL を加えて溶かす(硫酸水素カリウム溶液)。
- (3) 塩化銀 1 g とチオ硫酸ナトリウム五水和物約 4 g をとり、水 50 mL を加えて溶かす。

#### 3 C-2. 電気分解の生成物

- (1) ホウ砂溶液を電解容器に入れ、電気分解して発生する気体を洗剤液を入れた容器に導いて、泡を発生させ火を近づけてみる (ホウ砂溶液は後の実験で使うので捨てずにとっておく)。
- (2) 硫酸水素カリウム溶液をステンレス製のカップに入れ、カップをアノード (陽極) にステンレス線をカソード (陰極) として電気分解して調べる。気体の発生とともに、溶液の色が赤くなっていくので、分光光度計で吸収スペクトルを測定する。
- (3) 短冊形に切った銅板を数枚用意し、硫酸水素カリウム溶液に浸して酸化被膜を除く。銀のチオ硫酸錯体水溶液をステンレス製のカップに入れ、
  - (a) 電圧をかけずに銅板を溶液に浸して、銀が析出する様子を観察する。
  - (b) カップをアノードに銅板をカソードにして、電圧 1 V および 2 V で 5 分程度電気分解して銀を析出させる。余裕があれば電圧をさらに上げてどうなるか試みてみよう。
  - (c) 銀を析出させた (メッキした) 銅板をそれぞれ水で洗い観察する。またステンレスたわしで擦ったりして、付着の程度を比較する。

#### 3 C-3. ボルタンメトリー

電極を付けたステンレスカップに電解質溶液を入れ、プラチナ、チタン (あるいはアルミニウム) の線材を対極として、右図のような回路を構成して電気分解する。回路中、抵抗  $R$  には用意してある細めのステンレス線を数十 cm 程度切り取って使用する (数  $\Omega$ 。抵抗値はマルチメータで測る)。電源 AD-8723D の電圧を変化させるごとに、マルチメータ  $\text{V}$  で電位  $V_1$ 、 $V_2$  を測定する。電気分解の電圧は  $V_2$ 、電流は  $-V_1/R$  で



得ることができる (AD-8723D も電流値を表示するが精度が低いので採用しない。  $V_1$  は 1 mV 程度、 $V_2$  は 0.1 V 程度の精度があればよい)。

- (1) ホウ砂水溶液について対極にプラチナ線を用い、DC $\pm$ 8 V の範囲で電圧を変化させたときの、電圧-電流の関係を調べる。
- (2) 同じくチタン (アルミニウム) 線でも調べる。

### 3 Ce. 「種々の溶液の電気分解」の背景

#### 直流安定化電源の設定

使用に先立って直流安定化電源 (AD-8723D. 出力範囲 0~30 V、0~1.5 A) の電流制限値を次の手順で設定する (さもないと過大な電流が流れて思わぬトラブルを起こす危険がある)。

- (1) 電圧設定つまみ、電流設定つまみを完全に左まで回し、装置の電源を入れる (装置の履歴を反映して CC の赤の LED が点灯する場合と CV の緑の LED が点灯する場合がある)。
- (2) 出力端子の+と-をショートさせる (CC の赤の LED が点灯)。
- (3) 電流設定つまみを回して電流制限値をセットする。制限値は今回の実験では 0.3 A 程度にしておけばよい。セットした後は電流設定つまみをむやみに動かさない。
- (4) 出力端子の+と-のショートを解除 (CV の緑の LED が点灯)。

#### 電気化学における電極の呼称

日本では電位の高低で「陽極・陰極」あるいは「正極・負極」と呼ぶことが多いが、電極で起きる化学変化に注目すると、電気分解を行う時と、電池として機能している時とで、電極の呼称が変わってしまう。このため電気化学では電流に注目して、電流が流れ込む (電子が流出する) 電極をアノード anode、電流が流れ出す (電子が流入する) 電極をカソード cathode と呼ぶことが多い。アノードでは酸化反応が、カソードでは還元反応が起きる。

#### 電気分解における電圧と電流

電極の単位面積当たりの電流 (電流密度) を  $j$  とし、何もしない状態で生じる電圧を  $E_0$  (平衡での電極電位) とすると、外部から加える電圧  $E$  と  $E_0$  の差 (過電圧 overpotential) が電気分解を引き起こす。今回のプラチナ・チタンを用いた電気分解の実験では流れる電流は、電極表面積の小さい (電流密度の大きい) プラチナ線・チタン線の表面における電子の授受の反応速度であると考えられ、典型的には下図のような電極の特性を反映した挙動が認められるであろう。チタン (あるいはアルミニウム) をアノードとした場合には、表面に絶縁体の酸化被膜ができるため電気はほとんど流れない。プラチナの場合はアノードでも電流が流れるが、カソードの場合に比べると少し電流が流れにくい傾向が見受けられる。

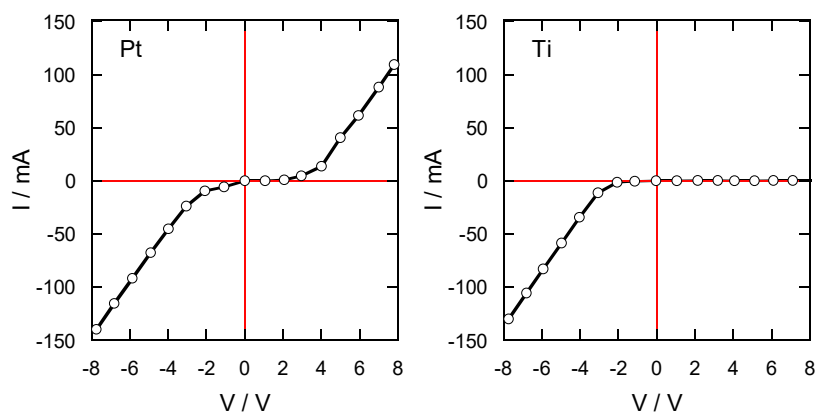


図 3C. プラチナおよびチタン電極に対する典型的な電圧-電流曲線。

## 4 A. ショ糖の転化・糖の定性反応

ショ糖を加水分解し旋光度や反応性の変化を調べる。

### 4 A-1. 旋光度の測定

#### <操作>

- (1) 砂糖の 20 mass% 溶液を 50 mL 程度調製する。
- (2) 偏光シートと培養管・チューブを組み合わせて旋光度計を作る。
- (3) 青（あるいは赤）のキーライトを用いて、水について旋光が現れないことを確認した後、砂糖溶液について旋光度を調べる。また光源に白色ダイオードを用いるとどうなるか確認する。余裕があれば市販の清涼飲料水など（透明なもの）についても調べてみよ。
- (4) 旋光屈折計 RePo-5（アタゴ社製。590 nm の光を使用）を用いて旋光度を測定する。

### 4 A-2. 転化糖・糖の定性反応

#### <試薬>

○塩酸、○フェーリング液（A液（硫酸銅溶液）とB液（酒石酸ナトリウムカリウムと水酸化ナトリウムの溶液）を 2 mL ずつ取り沈殿が完全に溶けるまで混ぜる、○硝酸銀-アンモニア試薬（0.1 M 硝酸銀溶液 1.0 mL に、沈殿が溶けるまで 1 mol/L アンモニア水を加え、最後に水で希釈して 5 mL にする）、○アントロン試薬（アントロンの 0.02% 濃硫酸溶液）、○モーリッシュ試薬（1-ナフトールの 5% メタノール溶液）、○レソルシノール試薬（4 N 塩酸にレソルシノールを 0.05% 程度溶かしたもの）

#### <操作>

- (1) ビーカーに砂糖溶液 20 mL を取り 1 N 塩酸を 1 mL 加え、蒸発を防ぐためラップして、おだやかに沸騰した湯浴中で 30 分程度加熱して転化糖溶液を調製する。
- (2) (1) の転化糖溶液の旋光度を測定する。
- (3) フェーリング液、硝酸銀-アンモニア試薬、アントロン試薬を、それぞれ 4 本の試験管に 1 mL ずつ入れる（計 12 本）。
- (4) 元の砂糖溶液と (1) の溶液をそれぞれ 20 倍程度に希釈したもの、および 1 % グルコース溶液と 1 % デンプン溶液を調製し、それぞれ数滴ずつ (3) で用意した 4 本の試験管に取って振り混ぜて様子を観察する。フェーリング液、硝酸銀-アンモニア試薬については、さらに熱湯中に浸して様子を観察する。
- (5) 【モーリッシュ反応】 2 本の試験管に水 1 mL 程度ずつ取り、それぞれにモーリッシュ試薬数滴加え、1 本には 1% 砂糖溶液 1 滴加え、他方には加えないで置く。それぞれに濃硫酸 1 mL 程度を静かに流下させ 2 液相にして変化の様子を調べよ。
- (6) 【セリワノフ反応】 レソルシノール試薬を 1 mL 程度ずつ 2 本の試験管に取り、それぞれに 1% 砂糖水、1% 転化糖溶液を 1 滴加え、沸騰水中で数分加熱し変化の様子を調べよ。

#### 4 Ae. 「シヨ糖の転化・糖の定性反応」の背景

##### 転化糖のこと

シヨ糖 1 分子を加水分解するとグルコースとフルクトースそれぞれ 1 分子が生成する。シヨ糖、グルコースは右旋性を示す ( $[\alpha]_D$  は \*シヨ糖が +66°, グルコースが +53°) のに対し、フルクトースは大きな左旋性を示す (-92°) ため、加水分解することで旋光能が + から - に変化する。このためシヨ糖を加水分解して生成するグルコースとフルクトースの混合糖を転化糖と呼ぶ。転化糖は清涼飲料水等に広く用いられ、料理に用いられる上白糖にも含まれている。

なおグルコースやフルクトースは溶液中で  $\alpha$  型と  $\beta$  型との互変異性平衡が生じており、結晶を溶解すると時間とともに旋光能が変化する (変旋光 mutarotation)。興味のあるものはフルクトースの結晶を溶かした溶液の旋光度の変化を調べてみよ。

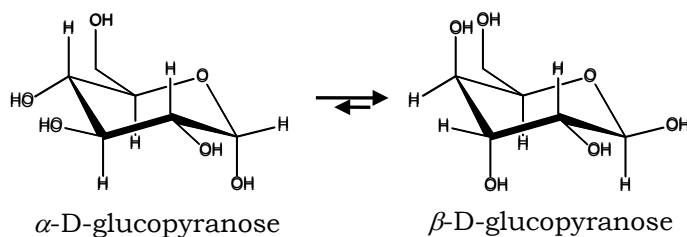


図 4A. グルコースの互変異性平衡

##### 糖類の定性試験

糖類一般の検出法として、ここに取り上げるアントロン反応とモーリッシュ反応は代表的なものである。発色の原理は必ずしも明確ではないが、濃硫酸によって糖が分解されフルフラール類縁化合物ができ、それがアントロンやナフトールと反応して発色しているものと推測される。なおケトースの呈色反応であるセリワノフ反応はケトースが塩酸と反応してヒドロキシメチルフルフラール類縁化合物となることを利用している。ただしアルドースも長時間反応させると呈色し、シヨ糖は加水分解してフルクトースを生成して呈色する。

還元糖の検出法としては、ここでも取り上げるフェーリング反応と銀鏡反応が代表的である。他にもベネディクト反応 (フェーリング反応より温和な条件で銅(II)の還元を見る) やバーフォード Barfoed 反応 (さらに温和な二糖類が反応しないような条件) が知られている。

なお糖の検出対象には通常 0.1% 以下の濃度を問題にすることが多い (血糖値はおよそ 100 mg/dL  $\approx$  0.1 % 程度)。ここでは明瞭な反応が出るように高めの濃度の設定になっている。

##### デンプンの加水分解・消化

ここではシヨ糖の塩酸による加水分解を行うが、デンプンは今回のような条件では容易に加水分解されない。しかし酵素を用いれば容易に加水分解が可能である。

興味のあるものは「新タカヂア錠」を搗り潰したもの (あるいはジャスターゼ) を 4% デンプン溶液 (糊) に加えて混合して変化を観察してみよ。また酵素で処理した溶液についてフェーリング反応を試してみよ。

\*旋光能  $[\alpha]_D$  は通常 1 g/mL 濃度の溶液で 10 cm 通過する間に何度偏光面が回転するかで表される (D はナトリウムの D 線 (590 nm) を意味する)。したがって 10% のシヨ糖溶液を長さ 10 cm 程度の試験管に入れた場合の旋光度は 7° 程度である。

## 4 B. 化学振動反応

種々の化学反応が組み合わさることによって、振動的な挙動を示す化学反応系が存在する。

### 4 B-1. 時計反応

#### <操作>

(1)用意してある 0.10 mol/L ヨウ素酸カリウム溶液、0.10 mol/L 亜硫酸水素ナトリウム溶液を、それぞれ 3 mL 程度試験管に取り、水を加えて 5 倍に希釈する。以下この 0.02 mol/L 程度に希釈した溶液をそれぞれ  $\text{KIO}_3$  液、 $\text{NaHSO}_3$  液と呼ぶ。

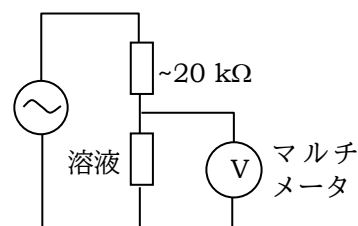
(2)調製した溶液と水を、次のような容量比で混合した時、ヨウ素の褐色が出現するまでの時間（誘導時間）を調べよ。デンプン溶液を加えて呈色を明瞭にしてもよい。

	$\text{KIO}_3$ 液	$\text{NaHSO}_3$ 液	水
ア	2	2	1
イ	2	1	2
ウ	1	1	3

(3) $\text{KIO}_3$  液: $\text{NaHSO}_3$  液:水 = 1:1:5 の時、呈色するのにかかる時間を予想し実際に試してみよ。

(4)50 mL 程度のビーカーに水 20 mL、 $\text{NaHSO}_3$  液 4 mL を取り電極を浸し、図のような回路を組む。

(5) $\text{KIO}_3$  液 4 mL を加えて混合し、溶液にかかる電圧の変化をデータロガーを用いて記録し（参考 4-5 参照）、電気伝導度の変化をモニターする。



### 4 B-2. Belousov-Zhabotinsky 反応

#### <試薬>

○臭素酸カリウム 0.30 M 溶液、○マロン酸 0.35 M 溶液、○硫酸セリウム(IV)アンモニウム 0.010 M 溶液、以上いずれも 2 N 硫酸溶液。○フェロイン溶液 (0.5%)、○ルテニウム錯体  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_3$  溶液 (0.5%)

#### <操作>

(1)臭素酸カリウム、マロン酸溶液を、それぞれ 1 mL ずつサンプル管にとって混ぜ、回転子を入れてマグネチックスターラーで攪拌する。ここに硫酸セリウム(IV)アンモニウム溶液を 1 mL 加える。

(2)しばらくすると色の変動が始まるので、変動の周期を記録する。

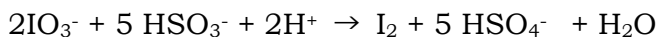
(3)振動を見やすくするため、フェロイン溶液あるいはルテニウム錯体溶液を数滴加え、同様に変化を観察する。



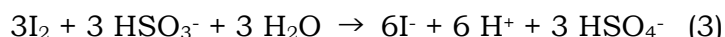
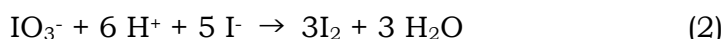
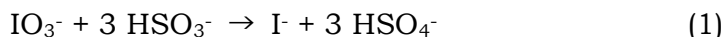
#### 4 Be. 「化学振動反応」の背景

##### 時計反応

さまざまな時計反応が知られているが、ここでは古典的なヨウ素酸カリウムと亜硫酸水素ナトリウムの時計反応を取り上げる：



この反応は大きく次の3つの過程からなっていると考えられている：



この中の(3)の反応は比較的速やかに起きる。(2)で生じたヨウ素が(3)で消費され、反応初期ではヨウ化物イオンが蓄積されていくが、反応進行とともに亜硫酸が失われ(3)の反応が終息するとともに、ヨウ素の出現が観察されることになる((2)+(3)で(1)の反応になることに注意)。

時計反応における電気伝導度の時間変化の典型的な測定結果を図に示す。水溶液中の水素イオンの電気伝導度は大きく、他のイオンの電気伝導度の5倍程度ある。このため反応初期の亜硫酸を消費しヨウ化物イオンが蓄積されていく過程では、水素イオン濃度の増加にともなって電気伝導度は増加し、亜硫酸が消費されてしまうと(2)の反応による水素イオン濃度の減少のために電気伝導度は減少する。

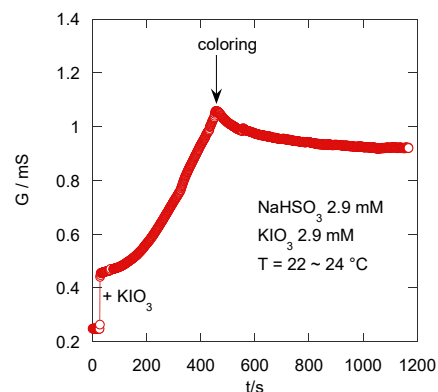
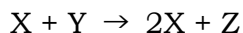


図 4B. 時計反応における電気伝導度の時間変化

##### 化学振動反応

化学振動反応として有名なペロウソフ-ザボチンスキー (BZ) 反応を取り上げる。化学振動反応の一つのポイントは、電気回路で言えば発振回路に組み込まれている「増幅回路」がどうなっているかにある。通常、化学反応が起きると、反応物の濃度が減少するが、それではたとえ振動しても急速に減衰して、振動としてはほとんど観測できない。したがって



のような増幅反応（通常、自己触媒反応と呼ぶ）が組み込まれていることが、化学振動を起こす上で必須と言ってよい。BZ 反応では、最終的には臭素酸イオン  $\text{BrO}_3^-$  がマロン酸等で還元され臭化物イオン  $\text{Br}^-$  になるが、中間に生成する亜臭素酸  $\text{HBrO}_2$  に関する自己触媒反応が起きるといったシナリオが流布されている：



この自己触媒反応が、さらにさまざまなプロセスと関わって、最終的に化学振動を演出することになる。

## 配布器具

1つの机あたりに配置予定の実験器具リスト。必要に応じて随時追加していく方針。

名前	サイズ	個数	備考
ビーカー	50 mL	4	
	~100 mL	4	
	~200 mL	2	
試験管	φ18×105	~12	max 20 mL 程度
	φ12×75	~16	max 5 mL 程度
ロート	φ45	2	
吸引瓶	100 mL	1	
試験管立て	太穴	2	ステンレス製。Z型
	細穴	2	ステンレス製。Z型
試験管バサミ		2	ステンレス製。
薬匙		2	ステンレス製。
スパチュラ		2	ステンレス製。
ピンセット		2	ステンレス製。
スポイト	3 mL	~10	ポリエチレン製。ディスポ
	1 mL	~10	ポリエチレン製。ディスポ
ポリカップ	5 mL	2	ポリエチレン製。ディスポ
	10 mL	4	ポリエチレン製。ディスポ
メスピペット	2 mL	~4	ポリスチレン製。ディスポ
洗瓶	250~500 mL	2	ポリエチレン製。
減圧ポンプ	到達圧力 7 kPa	1	ULVAC DAP-6D
ヒートガン	最高 550 °C、1.5 kW	1	モノタローMHG-1500
電子天秤	400 g 感量 0.01 g	1	A&D EJ-410
ホットスターラー	最高 300 °C	1	IKA RCT basic
ホットプレート		1	家庭調理用
放射温度計	-33~180 °C	1	A&D AD-5617

## 参考 1. 物理量と単位のこと

### ☆物理量と数値と単位

一般に物理量は数値と単位の掛け算で表現される。

$$(\text{物理量}) = (\text{数値}) \times (\text{単位}) \quad (\text{数値}) = (\text{物理量}) / (\text{単位})$$

掛け算であることを明示するため、数値と単位の間にはスペースを入れるのが標準

物理量を表す記号は通常イタリック体 (斜体) を用いる。

(a) 立方体の一辺の長さを  $x$  とすると、表面積は  $6x^2$  である。

(b) 立方体の一辺の長さを  $x \text{ m}$  とすると、表面積は  $6x^2 \text{ m}^2$  である。

(c) 立方体の一辺の長さを  $x \text{ (m)}$  とすると、表面積は  $6x^2 \text{ (m}^2\text{)}$  である。

物理量と数値の取り違えが、致命的な問題を引き起こす場合がある。この3種の記法で(c)は好ましくない。なお筆記の際には立体とイタリック体の区別は難しいので、文脈によって読み替えることが一般。

グラフなどを作成する際、グラフでは「数値」が表現されていると見なせる。 $s = 12 \text{ kg}$  という物理量をグラフ上の  $r = 12 \text{ cm}$  の位置にプロットするのは、数値  $s / \text{kg}$  を、数値  $r / \text{cm}$  に対応付けていることに相当する。グラフの縦軸・横軸の説明 (キャプション) は、物理量/単位の形で表記するのが望ましい。

### ☆単位の換算・物理量の計算の実際

数値の計算と単位の計算を分けて記述するようにしよう。

例：温度  $24 \text{ }^\circ\text{C}$  体積  $0.60 \text{ L}$  の容器に入ったある気体の圧力  $P \text{ kPa}$  と質量  $w \text{ g}$  の間に  $w = 0.00768 P$  の関係が成り立っている時、この気体の分子量を求めよ。

答：モル質量を  $M$  とすると理想気体の状態方程式から  $PV = (w/M)RT$  が成立する。したがって  $M = (RT/V)(w/P)$  である。 $w/g = 0.00768 P/\text{kPa}$  なので

$$M = [8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times (273.15 + 24) \text{ K} / (0.60 \text{ L})] \times 0.00768 \text{ g/kPa}$$

$$= 31.6 \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times \text{K} \times \text{g} / (\text{L kPa})]$$

$$= 31.6 \text{ [J mol}^{-1} \times \text{g} / (0.001 \text{ m}^3 \times 1000 \text{ Pa})] = 31.6 \text{ g/mol}$$

原子質量単位は  $1 \text{ g/mol}$  なので、分子量は  $31.6$ 。

### ☆濃度の単位 (規定度 normality)

化学実験の現場では、注目する反応に関与する特定の分子種 (酸塩基反応であれば水素イオン、酸化還元反応であれば電子) を想定し、濃度を記述することが行われることがある。酸塩基について使われる規定度 (記号  $N$ ) は溶液  $1 \text{ L}$  が授受する水素イオンの物質質量に相当する。たとえば  $1 \text{ mol/L}$  硫酸は  $2 \text{ N}$  硫酸に相当する。濃硫酸 (96%) は  $36 \text{ N}$  ( $18 \text{ mol/L}$ )、濃塩酸 (37%) は  $12 \text{ N}$  ( $12 \text{ mol/L}$ )、濃アンモニア水 (28%) は  $15 \text{ N}$  ( $15 \text{ mol/L}$ ) に相当することは記憶しておいてよい。

## 参考 2. いくつかの抽象的・定性的な表現について

実験条件・操作等を記述する際、「常温」や「1 滴」といった表現を用いるが、それが実際に何℃、何 mL なのかは必ずしも明白でない。こうした抽象的・定性的な表現の“通念”について主に日本薬局方に従ってまとめておく。なおこれらはいくまで“通念”であって、とり扱う対象、分野あるいは個人によってかなり幅があると心得るべきである。

【約】 定量に供する試料の採取において、記載された量の±10%の範囲をいう。

【直ちに】 前の操作の 30 秒以内に次の操作に移ること。

【滴】 0.05 mL 程度。滴数を測るには、20 °C で水 20 滴を滴下するときその質量が 0.90～1.10 g となるような器具を用いる。

【溶液】 単に溶液と記載し特に溶媒名を示さないものは水溶液。

### <温度に関わって>

【常温】 15～25 °C、【室温】 1～30 °C、【微温】 30～40 °C

【冷水】 10 °C 以下、【温水（温湯）】 60～70 °C、【熱湯】 約 100 °C の水

【冷所】 1～15 °C の場所

【水浴上（水浴中）加熱】 特に指定がなければ、沸騰している水浴を用いて加熱

【加熱した溶媒(溶液)】 ほぼ沸点付近の温度まで熱したものの。

【加温した溶媒(溶液)】 60～70 °C に熱したものの。

### <秤量>

【精密にはかる】 0.1 mg までのはかること。

【正確にはかる】 指示された数値の質量をそのケタ数までのはかること。

### <溶解度>

溶解性を示す用語は、溶質 1 g あるいは 1 mL を溶かすのに必要な溶媒の量（20±5 °C で振り交ぜたとき 30 分以内に溶ける度合い）を  $x$  とする時、次の例による：

表現	対応する溶解度
極めて溶けやすい	$x < 1 \text{ mL}$
溶けやすい	$1 \text{ mL} \leq x < 10 \text{ mL}$
やや溶けやすい	$10 \text{ mL} \leq x < 30 \text{ mL}$
やや溶けにくい	$30 \text{ mL} \leq x < 100 \text{ mL}$
溶けにくい	$100 \text{ mL} \leq x < 1000 \text{ mL}$
極めて溶けにくい	$1000 \text{ mL} \leq x < 10000 \text{ mL}$
ほとんど溶けない	$10000 \text{ mL} \leq x$

### 参考3. Red Tide 分光光度計の操作法

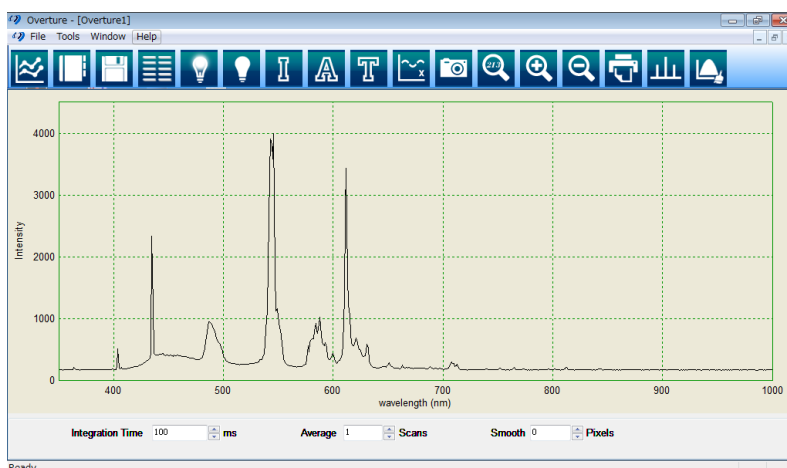
Red Tide は検出器として多素子の CCD をもちいて、スペクトルデータを一度に測定可能な Ocean Optics 社製の分光光度計である。ここではコントローラーとして Overture というソフトを用いたスペクトルを測定する方法を紹介する。

#### 参 3-1. 立ち上げと設定

(1) PC の電源を入れ Windows が起動してから、USB ケーブルで Red Tide を接続（PC を起動してから接続！）。

(2) PC のデスクトップから Overture のアイコンを選択し、ダブルクリック。

(3) Overture が起動すると右図のようなスペクトルが表示される。光の取り込み口が閉まっておれば、微弱な強度（いわゆる暗電流に対応）の線が現れる。



(4) Average（何回の取り込みデータについて平均化するか）を 5 scans、Smooth（CCD の素子をいくつごとに平均化するか）は 0 pixels に設定する。

図参 3-1. Overture で見た蛍光灯のスペクトル




(5) グラフの横軸を 350~800 nm にセットする。

#### 参 3-2. 発光スペクトルの測定

(1) Integration Time（1 回の測定での光量の積算時間）を 100 ms 程度にして、RedTide の光の取り込み口のキャップを外して（キャップをなくさないように！）、測定したい光源に向ける（光ファイバーを用いることも可能。実験室には 2 本程度光ファイバーケーブルが用意してある）。

(2) 光量が大きいと Red Tide は測定できないので、表示される強度が 4000（12 bit）以下になるように光量を落とすか、Integration Time を小さくする。

(3) 炎色反応のスペクトルを取る際など、室内の光などが映りこまないように注意し、暗幕などを利用して遮光するようにする。

(4)  ボタンを押すと、ボタンを押した時点で表示されているグラフをプリントする。 ボタンを押すとスペクトルデータをセーブする（後で他のソフトで処理することを考えると CSV 形式でセーブするのがお薦め）。 ボタンを押すと、ボタンを押した時点で表示されているグラフをディスプレイ上にそのまま残してくれる（残念ながら表示されたグラフを消去したりする機能がないようなので、多用するのはお薦めしない）。

### 参考 4. マルチメータ U1251A の使用法

U1251A はアジレント Agilent 社製のデジタルマルチメータ (デジタルテスター) である。

#### 参 4-1. ロータリースイッチと測定モード

ロータリースイッチを切り替えることで次のような測定が可能となる。分解能 1/50000 (4.5 ケタ)。

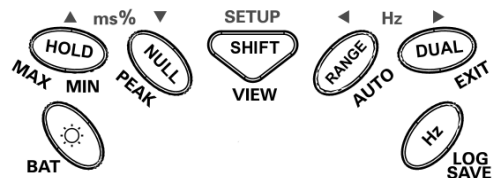
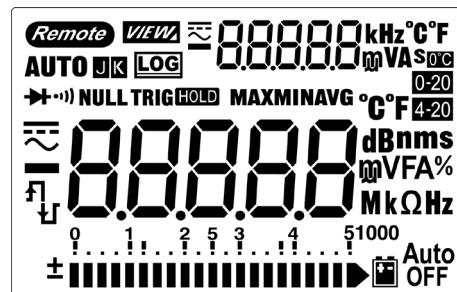
交流 AC 電圧	~V、~mV	最大 1000 V、最小 50 mV レンジ。
直流 DC 電圧	==V、~mV	最大 1000 V、最小 50 mV レンジ。
電気抵抗	nS Ω	最大 500 MΩ、最小 500 Ω レンジ。500 Ω 測定レンジでは約 1 mA のテスト電流を流す。
ダイオード	➔	測れるバイアス電圧は 2 V ぐらいまで。
キャパシタンス / 温度	TEMP +/-	充電に要する時間でキャパシタンスを測る。 SHIFT キーを押すと K 熱電対の電圧を温度に換算して表示。冷接点補償機能内蔵。
電流	μA ~、mA · A ~	最大 10 A、最小 500 μA レンジ。プローブの挿入端子が異なるので注意！

#### 参 4-2. 表示とキー










U1251A には画面中央の 1 次表示と呼ばれる大きな表示部分と、右上の小さい 2 次表示と呼ばれる部分がある。DUAL キーを押すことで、1 次、2 次表示に現れる内容が変化する。

測定の際に特に注意すべきは交流 AC ~ と直流 DC == のサインを確認すること。ロータリースイッチを ~mV など ~ のついたモードで測定する際、切り替えた直後は DC 電圧・電流を測定するモードになっている。AC 電圧・電流を測定するには SHIFT キーを押す。

U1251A には右図のような 7 種類のキーが、ロータリースイッチの上部についている。おのおののキーには次のような機能が割り当てられている。




キー	チョイ押し (1 秒以内)	長押し (1 秒以上)
BAT (light icon)	バックライトを ON/OFF。バックライトは 30 秒 (デフォルト) 後に自動的にオフ。	電池容量を 3 秒間表示
HOLD	測定値が静止。	Dynamic Recording モードに入る。



		再度押して、Max、Min、Avg、および現在の読み値をスクロール。
	表示されている値が後続の測定値から減算する基準値として保存される。再度押すと、保存されている相対値を表示。	1 ms Peak Hold モードに入る。  を押して、Max ピーク読み値と Min ピーク読み値をスクロール。
	ロータリ・スイッチ位置にある測定機能をスクロール	Log Review モードに入る。  を押して手動またはインターバル・ログ・データに切り替える。再び 1 秒以上押すとモード終了
	使用可能な測定レンジをスクロール	Auto Range モードになる。
	使用可能なデュアル組み合わせ表示をスクロール。	Hold モード、Null モード、Dynamic Recording モード、1 ms Peak Hold モード、デュアル表示モードを終了
	電流または電圧測定の場合、Frequency Test モードに入る。  を押すごとに、周波数、デューティ・サイクル、パルス幅をスクロール。	ログ・モードに入る。手動データ・ログでは  を押してデータをメモリに手動でログ。設定変更で自動データ・ログも可能。




### 参 4-3. プローブの接続

電流を測定する場合と、電圧・抵抗等を測定する場合では、プローブのリード線の U1251A への接続端子が異なるので注意する。U1251A には、間違った接続をした場合にエラーを出す機能があるが過信しない方がよい。

### 参 4-4. 測定の際の便利機能



相対値表示：電気抵抗を測る際、リード線等の抵抗を差し引く必要のある場合がある。こうした場合、抵抗を取り付けた端末をショートさせて抵抗を測り  キーを押すと、自動的にリード線等の抵抗を差し引いた抵抗値を表示してくれる（電子天秤の TARE の感覚）。

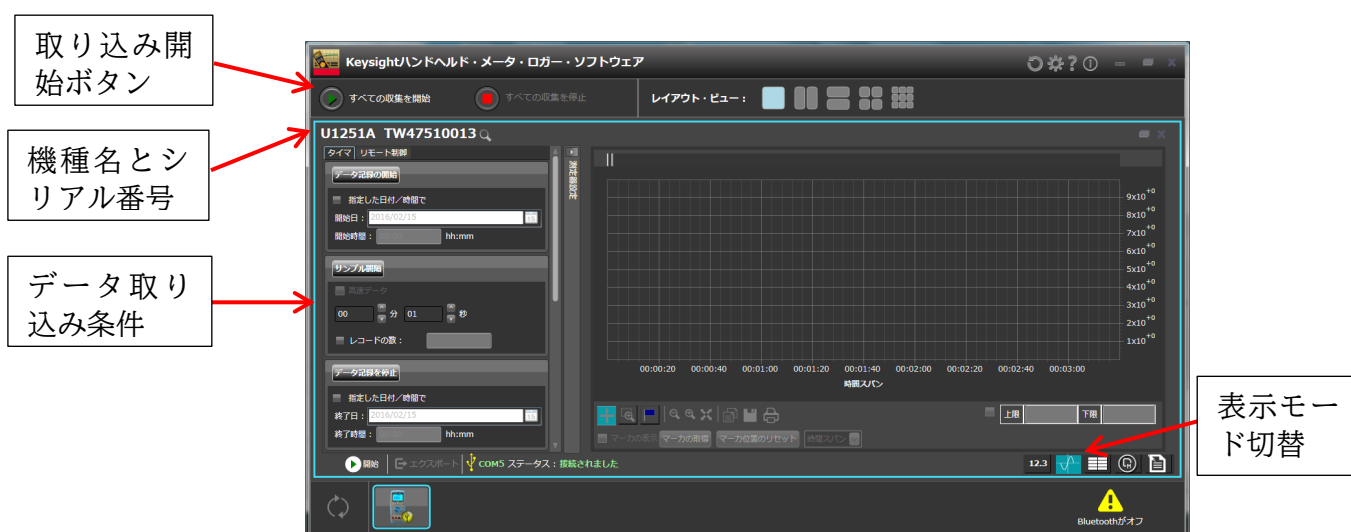
平均値表示：ノイズが大きく値が落ち着かない時は、 キーを長押しして Dynamic Recording モードを利用すると、測定中の平均値を得ることができる。引き続き Dynamic Recording を行う場合には  キーを押す。

ログ機能： を長押しすると表示されている値がメモリーに記録される（最大 100 件まで）。ログを消去するには、 を長押しして、Log Review モードにしてから  を長押しする。

### 参 4-5. PC との接続




マルチメータ背面の赤外線通信ポート（光カプラ）を通じて PC との接続が可能になる。接続には専用ケーブルを用い、データロガー用のソフト (Keysight Handheld Meter Logger) を用いて、U1251A からのデータの取り込みができる。

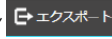
まず電源を切った状態の U1251A と PC をケーブルで接続し、データロガーを起動する。データロガーが起動すると左下に  といったアイコンが表示されているはずである。この段階で U1251A の電源を入れると、しばらくしてデータロガーにマルチメータが認識され、左下のアイコンが  といったものになり、マルチメータの機種名 (U1251A) とシリアル番号、データ取り込み条件、取り込みデータを描画する領域等が表示され図参 4-1 のような画面となる。



図参 4-1 データロガーソフトが U1251A と接続した画面。

PC との接続ができた後、データのログ（記録）を取るには以下の手順による：

- (1) データ取り込み条件中の「サンプル間隔」でデータを記録する時間間隔を設定する。
- (2) データ取り込み条件の枠内をスクロールし、「記録をオン」のチェックボックスにチェックを入れ、ディレクトリを指定してデータ取り込み条件の枠内を最後までスクロールし、最後の【保存】ボタンをこづいて設定を完了する。
- (3) 左上にある【すべての収集を開始】ボタン  をこづくとも記録が始まる（左下の【開始】ボタンをこづいてもよい結果を数値として表示させたいければ右下の表示モード切替ボタンの  をこづく。
- (4) 記録を終わる際には【すべての収集を停止】ボタン  をこづく。

記録されたデータはエクスポートボタン  をこづいて CSV (Comma Separated Values) 形式あるいは EXCEL 形式で保存することができる。



## 参考5. マイクロスコープ

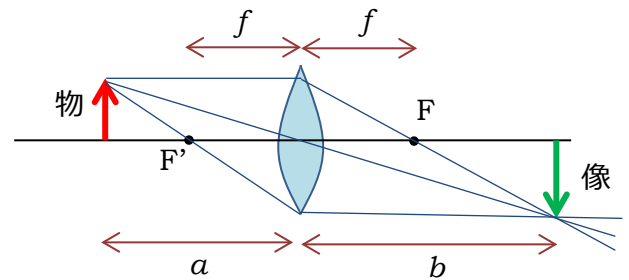
各机に1台 Depstech/Teslong のマイクロスコープが配置してある。およそ 20 倍程度の倍率が容易に得られ、画像・動画の取得も可能である。

PC に接続して、Windows 10 の PC であれば標準の「カメラ」で利用できる。Macbook では QuickTime で利用できるらしい。アンドロイド型のスマートフォンでも利用可能で、アプリとしては「Depstech Camera」「Teslong Camera」が推奨されているが、「CameraFi」「MScopes」等のアプリでも使用可。アンドロイドでも一部のスマートフォンでは利用できないらしいが、実際には繋いでみないとわからない所がある。

### <レンズによる結像の基本>

凸レンズで像を得る際の基本的な関係を整理しておこう。図のようにレンズから  $a$  だけ離れた物体の像が距離  $b$  の位置に得られた時、焦点までの距離を  $f$  として次の関係がある：

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{a} + \frac{1}{b}$$

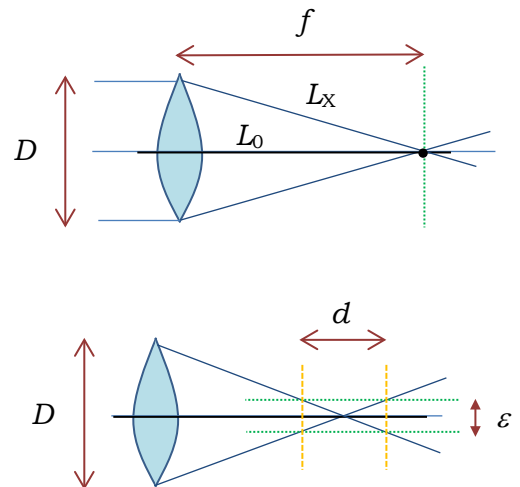


物体の大きさ（長さ）と像の大きさの比は  $a/b$  になるので、大きな像を得たければできるだけ  $b$  を大きく、 $a$  をできるだけ焦点距離  $f$  に近づければよい。あるいはそもそも遠方にある物体 ( $a \gg f$ ) の像を得る場合には、焦点距離の長いレンズほど大きな像が得られることになる ( $b \approx f$ )。

### <レンズの明るさ・分解能・ピント>

得られる像を明るいものにするには、そもそもの取り込む光の量が大きく（レンズの直径  $D$  が大きい）、像が小さ（焦点距離  $f$  が短い）ければよい。F 値といわれるものは、 $f/D$  で定義され、えられる像の明るさの目安となる（F 値が小さい方が明るい）。

レンズに平行光線が入射してきた時、理想的には焦点で1点に収束するはずだが、レンズの上端から入射してきた光と、屈折せずに入射してくる光には光路差 ( $L_x - L_0$ ) があり、光の干渉が起きてボケが生じる（エアリーディスク）。このボケ具合はおよそ光の波長  $\lambda$  とレンズの直径  $D$  の比  $\lambda/D$  で評価される。したがって観測する波長が一定ならレンズの直径の大きい方が、詳細に物体の細部まで観察できることになる。



焦点の位置を探ろうと像のサイズをチェックした時、判別可能なサイズ  $\epsilon$  (普通 0.1 mm ぐらい) に達しない領域の幅を焦点深度と呼ぶ。焦点深度はレンズが小さいほど大きい。同様のことはレンズに絞りを入れても実現できる。なお物体との距離についてもピントの合う領域を考えられ、被写界深度と呼ばれる。

## 参考 6. 排水基準

京都市の下水への排水基準から抜粋。基準値の単位は pH 以外 mg/L（ppm 相当）。

	項目	基準
環境項目等	水素イオン濃度 pH	5 を超え 9 未満
	窒素含有	240 未満
	リン含有量	32 未満
	銅及びその化合物	3 以下
	亜鉛及びその化合物	2 以下
	鉄及びその化合物（溶解性）	10 以下
	マンガン及びその化合物（溶解性）	10 以下
	クロム及びその化合物	2 以下
	ニッケル含有量	2 以下
有毒物質	カドミウム及びその化合物	0.05 以下
	シアン化合物	0.5 以下
	有機燐化合物	0.5 以下
	鉛及びその化合物	0.1 以下
	六価クロム化合物	0.25 以下
	砒素及びその化合物	0.1 以下
	水銀及びアルキル水銀その他の水銀化合物	0.005 以下
	アルキル水銀化合物	検出されないこと
	ポリ塩化ビフェニル	0.003 以下
	トリクロロエチレン	0.3 以下
	テトラクロロエチレン	0.1 以下
	ジクロロメタン	0.2 以下
	四塩化炭素	0.02 以下
	1,2-ジクロロエタン	0.04 以下
	1,1-ジクロロエチレン	1 以下
	cis-1,2-ジクロロエチレン	0.4 以下
	1,1,1-トリクロロエタン	3 以下
	1,1,2-トリクロロエタン	0.06 以下
	1,3-ジクロロプロペン	0.02 以下
	ベンゼン	0.1 以下
	セレン及びその化合物	0.1 以下
	ほう素及びその化合物	10 以下
	ふつ素及びその化合物	8 以下
1,4-ジオキサン	0.5 以下	