

はじめに 教養学部化学部とは

教養学部化学部 部長 川上遼馬

東京大学教養学部化学部の企画「化学の新実験 第3版」へお越しいただき、またこの部誌を手にとっていただきありがとうございます。弊サークルの部長を務めております、川上と申します。

はじめに、弊サークルの普段の活動を紹介いたします。我々は毎週土曜日に COMCEE EAST 四階の学生実験室を使用させていただき、各部員が好きな実験活動をしています。先生方のご厚意により専用の試薬庫を用意していただいております、豊富な試薬と充実した実験環境で活動を行えるのは弊サークルの一番の強みであると感じております。また、実験活動に加えて自主ゼミを開いており、昨年から再び使用可能となった部室に集まってテーマごとのプレゼンや教科書の輪読を行っております。今年度の前期には分子軌道法、生化学、毒の合成、実験案の4つのテーマで開講されました。土曜日の実験ではどうしても一人での活動が多くなりがちなので、自主ゼミのように他の部員と積極的に交流できる機会もこのサークルにとって無くてはならない活動です。

教養学部化学部は1949年に発足し、学生闘争や品庫使用禁止の要請などの苦難を乗り越えて今に至ります。直近では2019年のコロナウイルスの流行により実験室の使用停止などの大打撃を受けました。弊サークルは駒場キャンパスでのみ活動しているため、原則前期教養部部の一年生と二年生のみで構成されています。そのためコロナウイルスにより新入部員が一度いなくなり、ノウハウの引継ぎ等がうまくいかずに廃部の危機に瀕したこともあったと聞いております。

しかし昨年には部室を手に入れて自主ゼミを再開し、部員どうしの関わりも増えたことで、コロナ禍からの復興の年となりました。今年に入ると新入部員はさらに増え、6月時点では二年生7人、一年生24人が集まり、精力的に活動しています。自主ゼミも昨年より増え、実験活動での部員同士のかかわりも活発になり、コロナ禍が明けて以降、「復興」に続き「花開いた」年であると感じております。

今年の駒場際には、先輩方から引き継いできた定番の実験のほか、各部員が思考を凝らし試行錯誤を重ねてきたオリジナルの展示も多く行っております。年に一回の発表の場、これまでの活動の集大成として尽力してきました。今、ここでしか見られない、教養学部化学部の個性あふれる企画をぜひお楽しみください。

目次

§ 1. 化学とにおい

- 1-1. においの化学 大槁了士p.3

§ 2. 定番実験の解説-

- 2-1. 実験の手順① 【過飽和】 柳原祐紀p.7
2-2. 実験の手順② 【磁性流体】 中原光翼 高野遥生p.9
2-3. 実験の手順③ 【BZ 反応】 柳原祐紀p.12

§ 3. 光と色

- 3-1. ルミノール発光 川上遼馬p.14
3-2. おまけ: ルミノールのゆるゆる合成レポ 川上遼馬p.26
3-3. 蓄光という魔法 稲田瑛太p.31
3-4. ローダミン 110 の合成 千葉真之介p.33
3-5. おまけ ブラックライトで照らすと楽しい家の場所ランキング 川上遼馬 ...p.37

§ 4. 金属錯体

- 4-1. のんびり眺めるプルシアンブルー類似体 渡邊真p.39
4-2. クロムの化学の探求 大沼拓実p.48
4-3. ニッケルとマンガン 中根和寛p.60

においの化学 ～体のにおいについて～

大橋了士

季節は11月、今年も東大のイチョウはすっかり黄色に染まりました。この時期になると、東大生はとある悩みを抱えるようになります。それはまさに、大学に充満する銀杏のニオイ。せっくなので化学の話をする、このにおいは銀杏のもつ“酪酸”および“ヘプタン酸”という物質のものだといわれています。ちなみに酪酸は腐ったバターや排泄物のにおい、ヘプタン酸は腐敗臭や足の臭いに近いにおいをもつとされます。秋になると毎日このにおいを嗅ぐ東大生にとっては、正直いい迷惑でしかありません。

もう少し、においについて掘り下げてみます。東大という狭い範囲の話ではなく、もっと大きな社会全体に目を向けてみましょう。現代の社会で最も重大なにおいの問題は、いったい何でしょうか。それはずばり、“体のにおい”の問題です。体のにおいが大きな問題になってきたのは、都市の空気が浄化されて悪臭が消えたために逆に人のにおいが目立つようになったことや、電車などで人と人が密着する場面が増えたことが理由だとされます。

そんな現代を生きる私たちがにおいとうまく付き合っていくためには、もっと“におい”について知る必要があります。そこで今回は、においのことをもう一度見つめ直せるような話をしたいと思います。

先程「空気の悪臭が無くなると逆に体臭が目立つ」と述べましたが、これは困った問題で、何か1つのにおいを無くすだけで解決になるとは限らないという、においの問題の難しさをよく表しています^{余談1)}。

これと似たようなことは体臭ケアの場面でも起こります。例えばいくら足の臭いをケアしても、加齢臭がそのままであれば周囲の人にとっては何も変わっていないようなものかもしれません。そのため、体臭をケアするには個別の対処だけでなく、からだのにおい全体への対処という視点で考えることも重要になります。

余談1

このようなことを言うと、「東大生は清潔感が無いからクサそう。だから銀杏のにおいは東大生の体臭をごまかすのに役立っている。」と考える人もいるかもしれません。まあ一部の東大生は衛生観念が欠落していますが、実は東大生には(意外と)清潔感があります。東大生が世間とズレているのは事実ですが、東大生にはそのズレを恥じて隠す傾向があります。これをかわいいと思うかしようもないと思うかは皆さんの自由ですが、東大生も案外“小さい”ところがあるのです。まあ、どこかの大学の学生のように世間に見せつけるためズレている自分を演じるよりはいくらかマシかもしれません。

体臭をケアしようとするならば、まずは体臭のことをもっとよく知る必要があります。そこで以下の表に、体臭の原因になるといわれている物質をまとめてみました。

表1 体臭の原因物質

No.	体臭の原因物質	体臭の種類	具体的なにおい
1	イソ吉草酸	足の臭い	納豆のようなにおい
2	酢酸	皮膚ガス	お酢の酸っぱいにおい
3	2-ノネナール	加齢臭	古い本のようなにおい
4	アセトン	ケトン臭	むせるような甘酸っぱい匂い

1つの物質が2つ以上の種類の体臭に関係するのはよくあることで、表の“体臭の種類”はあくまで主なものを挙げただけであることに注意してください。さらに、ひとつの体臭には複数の原因物質が関与するため、例えば足の臭いはイソ吉草酸のみが原因ではないことにも留意してください。また、これらは体臭の原因と“言われている”だけで、将来の研究でこれらが体臭の原因ではないと判明することもあります。

上の表で挙げた物質のうち、1, 2 はカルボン酸という種類の有機物です。これらはあまり良いにおいではありませんが、アルコールと結びつくと途端に良いにおいになることが知られています^{余談2)}。1 のイソ吉草酸はエタノールと結びつくとイソ吉草酸エチルという物質になりますが、これはイチゴやメロンのにおいをもつ香料に含まれます。2 の酢酸はイソアミルアルコール(ちなみにこれはイソ吉草酸が還元されたもの)と結びつくと酢酸イソアミルとなり、これはバナナやメロンのような香りを持ちます。

化学的にみると、足のにおいとフルーツの香りは親戚のようなものなのです。これを初めて知った方は驚かれるかもしれませんが、実は化学の世界ではこのような例は珍しくありません。

さらに、3, 4 の化合物はそれぞれアルデヒド、ケトンと呼ばれる化合物で、これらも酸化還元によってカルボン酸やアルコールになり、それを用いてフルーティーな香りのエステルを作ることができます。

このように、体臭を引き起こす臭い物質の多くはフルーツなどの良い香りの成分と深く関わっており、お互いに変換が可能になっています。

余談2

カルボン酸とアルコールが結びつくと、エステルという物質になります。本文中では言及しませんが、結びつくカルボン酸とアルコールの組み合わせによっては良いにおいになるとは限りません。また、ポリエステルやPET など一部のプラスチックはエステルです。香水から服、そしてペットボトルまで、エステルは現代人の生活を支えているのです。

さらに興味深い例をご紹介します。インドールやスカトールという物質をご存知でしょうか。これらは、高濃度ではうんちのような割と最悪なおいにする物質ですが、なんと薄めるとオレンジやジャスミンのようなフローラル系の香りになり、実際に香水にもよく含まれています。これらは人工的な香りだけの成分ではなく、自然界においてもユリやジャスミンなどに含まれ、香りの一部となっています。先程の体臭の例では足の臭いとフルーツの香りの成分は”親戚”だと言いましたが、今回の例では親戚どころではなく、これらのにおいの成分は”同一人物”です。同じ物質が濃度によって、うんちのにおいから花のにおいまで劇的ににおいを変えるのです^{余談 3)} ^{余談 4)}。

これは極端な例ですが、多くのにおいは濃度によって感じ方が多少変わります。例えば、香水をつけすぎるときついにおいを感じるというのは皆さんもご存じでしょう。

においは濃度によって変わると説明しましたが、どこまでの濃度を良いにおいだと感じ、どこからを臭いと感じるかには大きく個人差があります。さらに濃度に関係なく、同じ物質でもどんなにおいを感じるかは個人差があります。においの感じ方は年齢や性別によっても変わり、感度が 1000 倍ほど異なる場合もあるそうです。つまり、あなたが良いにおいだと感じるものも、誰かにとっては嫌なおいかもしれないのです。

これは、体臭とは別の“体のにおい”の問題を引き起こします。残酷な現実ですが、あなたが良いにおいだと思っている香水や柔軟剤の香りが、誰かにとっては不快な臭いでしかないという事態は大いにありえます。これはよく“香害”といわれる問題です。

さらに、同じ人でも状況や気分によってにおいの感じ方は変わります。この性質がにおいというものを奥深く、そして扱いの難しいものにしています。

余談 3

インドールやスカトールは植物の花だけでなく動物の糞便にも含まれており、実際におならやうんちの不快な臭いはこれらが原因の一部となっています。これらはタンパク質に含まれるトリプトファンというアミノ酸が分解されて発生しますが、腸内環境が悪く腸で発生したガスが溜まってしまうと、ガスが口から排出されて口臭がうんちのようなにおいになります。そう言われると生活習慣を改善したくなりますね。

余談 4

スカトールは動物の糞便にも含まれるので、うんち由来の成分を含む香水も作ることはできます。法規制があるので現在ある香水のスカトールは人工合成 100%ですが、動物のうんち由来にすればそれはまさしく“天然由来”や“オーガニック”の製品です。世間には化学合成された肥料や調味料を必要以上に嫌悪される方がいらっしゃいますが、衛生的にスカトールを取り出せるとしたらそのような方々はどちらを選ぶのでしょうか。まあ、有機栽培で用いる肥料は鶏糞や牛糞から作られていたりするので、“オーガニック香水”も結構アリかもしれません。

これらを踏まえ、体のおいの問題の全体像をまとめてみましょう。

現代社会では、体臭問題や香害が重大な問題になっています。また、自分のにおいで周囲を不快にするのを防ぐことはどんどん難しくなっています。

そのような社会で生きる私たちがこれらの問題を解決するためには、まず「自分と周りの人の感じるにおいは違う」ということを認識することが重要になります。例えば自分では体臭がしていないと思っても、誰かはあなたの体臭に気付いているかもしれません。また自分の香水や柔軟剤は良いにおいだと思っても、誰かを不快にさせているかもしれません。

そのため、においで他者を不快にさせないようにするには、自分は大丈夫だと信じ込まず、一人一人が自分の体臭対策のやり方や生活習慣、香水・柔軟剤の使い方などを継続的に見直していくことが重要になります。

においの感じ方にも“多様性”があることをお互いに認めることでこそ、私たちの社会はにおいの問題を克服していけるのです。

2025.11.22

実験の手順① 【過飽和】

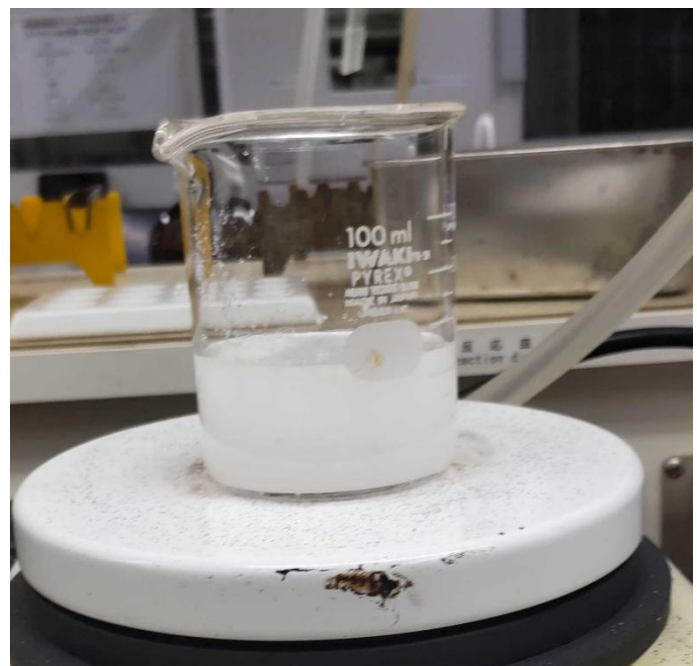
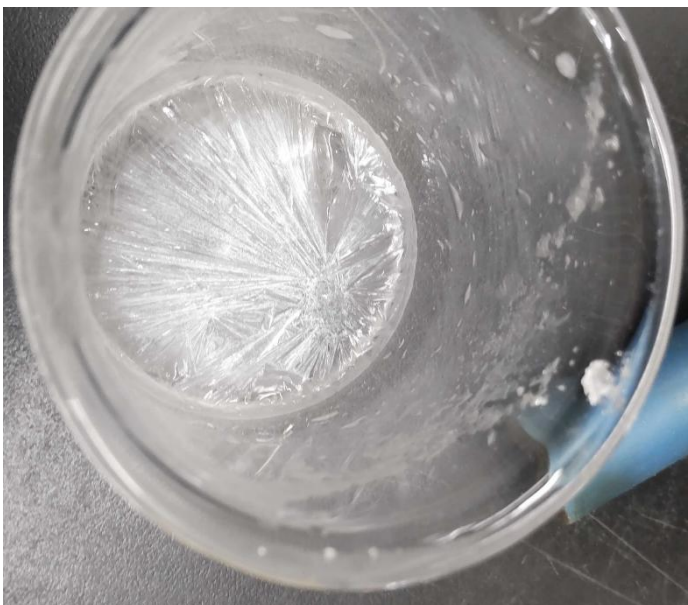
柳原祐紀

○用意するもの

- きれいな 100ml ビーカー(きれいなことが重要—汚いと放置する間に結晶が析出する恐れがある)
- 酢酸ナトリウム三水和物 50g と結晶 1 粒
- 水
- ホットプレート

○方法

- (1) 酢酸ナトリウム三水和物 50g を電子天秤ではかり取り、100mL ビーカーに入れる。
- (2) 水を 10mL 加え、ホットプレートなどで加熱しながら溶かす(この分量の場合は、60°Cで十分) (写真 1)。
- (3) 室温になるまで放置する。
- (4) 室温まで冷えたら酢酸ナトリウム三水和物の結晶を 1 粒溶液に入れる。
- (5) 加えた結晶を核として針状結晶が広がっていく (写真 2)。



○原理・補足

これは、本来なら溶解度を超えていて、結晶化してしまったほうが安定なのだが、水溶液状態のままになっているものが、外部からの衝撃によりいきなり結晶化するものだ。

結晶が析出するのは発熱反応なので、この反応は使いまわしカイロにも使用されている。カイロの場合は金属ボタンを折り曲げることが結晶化の引き金となっている。今回の実験では、約 60℃で行うが、もっと過熱してもっと溶解度ぎりぎりまで溶かし切って冷ませば細かくたくさんの結晶が析出して、もっと派手な見た目になるだろう。溶け残りは取り除いておかないと、結晶核として働いてしまうので要注意。過飽和状態のとき、溶質の分子はどうなっているのかははっきりしていない。熱力学的には、集合した溶質分子の塊が臨界径を超えないため結晶として成長しないという考え方もあるし、濃厚な相と薄い相に分離しているという考え方もあるし、結晶核は存在するが速度論的にそこから成長しないという考えもある。X線を用いた分析によると、数十ナノメートルのイオン集合体が存在し、激しく運動しているという。水和→固体に限らずとも過飽和現象は発生する。霧箱や飛行機雲は気体(蒸気)→液体の例である。少しでも汚れていたらこの実験は失敗してしまう、それならこのような現象は繊細で珍しいのか？じつは生命活動にも過飽和は関係している。結石は過飽和の物が析出してしまったものである。また、細胞内に蓄積することでアルツハイマー病などを引き起こすアミロイド線維というものもある。これもまた、原因の異常タンパク質が過飽和状態から析出して発生したものである。

○参考文献

<https://www.scej.org/docs/publication/journal/backnumber/8408-open-article3.pdf>
<https://www.you-iggy.com/ja/chemical-substances/sodium-acetate/>
https://www.mt.com/jp/ja/home/applications/L1_AutoChem_Applications/L2_Crystallization/Supersaturation_Application.html
https://resou.osaka-u.ac.jp/ja/research/2015/20151214_1
<https://apec.aichi-c.ed.jp/kyouka/rika/kagaku/2018/riron/kahouwa/kahouwa.html>
<https://flab.phys.nagoya-u.ac.jp/2011/ippan/principle/>
<https://leading.lifesciencedb.jp/2-e002>

実験の手順② 【磁性流体】

中原光翼

高野遥生

必要な試薬

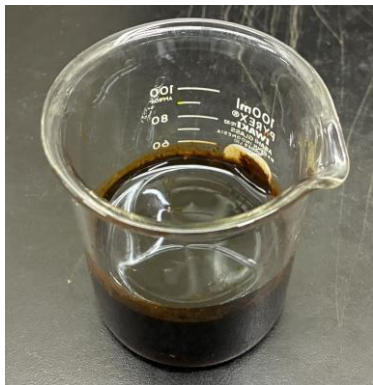
水酸化ナトリウム	60g
塩化鉄(Ⅱ)	20g
塩化鉄(Ⅲ)	50g
オレイン酸ナトリウム	20g
塩酸	5.5mL
ケロシン	50-200mL

実験方法

1. 水酸化ナトリウム 60g を水 100mL に溶かす。
2. 塩化鉄(Ⅱ)20g、塩化鉄(Ⅲ)50g をそれぞれ水 100mL に溶かして両者を混合する。この時、以下の写真のような色となる。



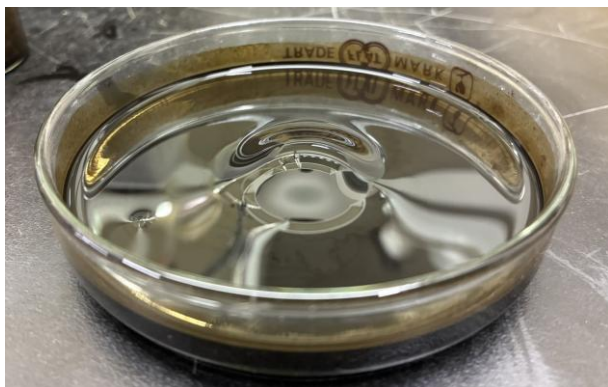
3. 攪拌しながらゆっくり 1.を加える。
4. 粘性のある黒い液体が生じたら攪拌を止め、100℃で 30 分ほど加熱する。この時、以下の写真のような色となる。



5. その後、強力な磁石（ネオジム磁石等）をビーカーの底に近づけ、沈殿させる。
6. 上澄み液を取り除き、再び熱水を加えて攪拌する。（デカンテーション）
7. 6.を何度か繰り返し、上澄みがほぼ中性(pH8 程度)になったら最終的に 200mL 程度の液体にする。
8. オレイン酸ナトリウム 20g を水 50mL に溶解し、7.に加える。
9. 80℃で 30 分ほど加熱する。
10. 塩酸 5.5mL を加え、生じた黒い固体を吸引ろ過によって取り出し、自然乾燥させる。この時、以下の写真のような生成物が得られる。



11. 50-200mL のケロシンに溶かす。（多いほうが磁石に対して鋭敏に反応する。）磁力が弱く、スパイクにはならなかったが、以下のように磁石に対する応答を示した。



仕組み

強塩基に塩化鉄(Ⅱ)と塩化鉄(Ⅲ)を反応させる。

強塩基と反応しそれぞれ水酸化鉄(Ⅱ)および酸化水酸化鉄(Ⅲ)となる。その後、水酸化鉄(Ⅱ)が還元剤、酸化水酸化鉄(Ⅲ)が酸化剤となって酸化還元反応が起こる。化学反応式は以下のとおりである。



この反応は共沈法として知られている。

オレイン酸ナトリウムは界面活性剤となって Fe_3O_4 の粒子同士がくっつくのを防ぐ。

ケロシンは分散媒として粒子を液体中に分散させる。

磁石をくっつけると液体中に分散した Fe_3O_4 が応答し、スパイクが生じる。

参考文献

手嶋静. 磁性スライムを作ってみよう。 . Slime. 2019 更新

<http://iruka.la.coocan.jp/old/science/slime/page4.html>, (2024 閲覧)

下飯坂潤三, 中塚勝人, 中鉢良治, 佐藤惟陽. 磁性流体の製造とその性質について. 粉体および粉末冶金. 1975, Vol.22, No.1 , p.22-26

大谷航, 吉川健一, 大島研郎, 尾関元, 木村恵子, 三島正寛. 磁性流体プロジェクト. 東京大学教養学部化学部. 1970 年代?, p. 1-42

<https://engineer-education.com/magnetic-powder/>

実験の手順③ 【BZ 反応】

柳原祐紀

概要

一般的に化学反応は同一条件下では一方向に進むが、一部の化学反応は一定時間周期的に繰り返され、振動反応と呼ばれる。

このうち最も有名なものに BZ 反応(ペロウゾフ・ジャボチンスキー反応)がある。セリウムを用いたものが有名だがここでは鉄を使ったものを紹介する。

使用試薬

- ・濃硫酸
- ・臭素酸ナトリウム
- ・臭化ナトリウム
- ・マロン酸
- ・硫酸鉄(Ⅱ)
- ・蒸留水
- ・1,10-フェナントロリン一水和物

使用器具

- ・100mL ビーカー
- ・駒込ピペット
- ・電子天秤
- ・薬包紙
- ・薬さじ
- ・ガラス棒
- ・シャーレ

実験手順

①以下の溶液 A~E を作る。

A: 蒸留水 100mL に臭素酸ナトリウムを 25g 溶かしたもの

B: 蒸留水 100mL に臭化ナトリウムを 2.5g 溶かしたもの

C: 蒸留水 100mL にマロン酸を 5g 溶かしたもの

D: 濃蒸留水 100mL に硫酸を 17mL 溶かしたもの

E: 蒸留水 100mL に 1,10-フェナントロリン一水和物と硫酸鉄(Ⅱ)をそれぞれ 1.5g, 0.7g 溶かしたもの

D を作る際は濃硫酸の溶解熱による突沸に注意し、水に濃硫酸を少量ずつ混ぜる必要がある。また、E を作る際は溶液中で鉄(Ⅱ)イオンにフェナントロリンが配位して赤色のフェロインが生成する反応が起こっている。

②シャーレ上で溶液 A~D を体積比で等量混合する。この際臭素が発生して溶液が黄色になる。臭素は有害なので吸入しないよう注意が必要である。

③溶液の黄色が消えたら E を A~D と同体積加える。この時溶液が青く変色を始めるのでシャーレをゆすり溶液を攪拌する。しばらく放置すると周期的に赤色と青色が現れ模様を形成する。

参考：NeoAlchemist 2019

ルミノール発光

川上遼馬

はじめに

化学発光の王様といえばやはりルミノール。警察の科学捜査に使用されていることで有名である。水中で補助剤のもと容易に酸化されて強い青色の発光を示すため、部活などの演示実験としても広く愛されている。今回の駒場祭では、通常のルミノール発光に加え、あまり知られていない変わり種も用意した。電気とも炎とも違う、神秘的な化学の光をぜひ楽しんでいただきたい。

その１ 通常のルミノール発光

1.1 試薬

・ルミノール	0.1g
・5%水酸化ナトリウム溶液	10ml
・3%過酸化水素水	10ml
・フェリシアン化カリウム	少量

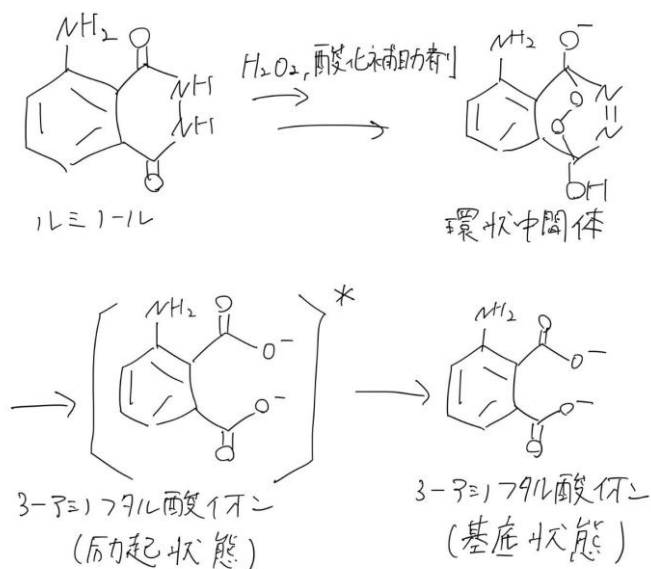
1.2 手順

ルミノールを水酸化ナトリウム溶液に溶かし、A液とする。A液と過酸化水素水を1:1で混合し、フェリシアン化カリウムを少量加えると青色の発光が見られる。フェリシアン化カリウムは少量の水に溶かしてから加えてもよい。



1.3 解説

ルミノールは塩基性条件下で酸素や過酸化水素によって酸化され、高いエネルギーを持った励起状態の 3 アミノフタル酸イオンとなる。これが基底状態に戻るときに、光としてエネルギーを放出する。フェリシアン化カリウムは酸化補助剤として働き、ルミノールのアニオンから一電子を引き抜いてラジカルにすることで、酸素や酸化水素などの付加を行いやすくしている。科学捜査においては、血液中のヘモグロビンなどの鉄分が酸化補助剤の役割を果たしている。しかし科学捜査で発光が見られたとしても、それが血液由来の反応なのか、血液であったとしてもそれは誰のものか、などは分からない。ルミノール発光はあくまで血痕の発見のために使用され、他の検査も併用する必要がある。



2 色が変わる！ ルミノール

2.1 試薬

- | | |
|---------------------------------|------|
| ・ルミノール | 0.1g |
| ・5%水酸化ナトリウム溶液 | 10ml |
| ・3%過酸化水素水 | 10ml |
| ・フェリシアン化カリウム | 少量 |
| ・蛍光色素(ローダミン B、フルオレセインナトリウムなど)少量 | |

2.2 手順

1.2 と同じように、ルミノールを水酸化ナトリウム溶液に溶かしたA液と過酸化水素水を混和する。これに蛍光色素を耳かき 1 杯程度加える。ローダミン B の場合は液が濃いピンク色となり透明でなくなる程度、フルオレセインナトリウムの場合は液がオレンジ色になる程度に調整する。最後にこの液にフェリシアン化カリウムを少量ずつ加えると、紫や黄色の発光がみられる。



左はローダミン B、右はフルオレセインナトリウムのルミノール発光による蛍光。

2.3 解説

蛍光色素は、外部から光エネルギーを一度取り込んで再度放出することで光っている。今回はルミノールから発せられた光を蛍光色素が吸収し、電子が一つ上のエネルギー準位に上がった励起状態となる。この電子が元に戻る際に、吸収とは異なる色の光としてエネルギーを放出するため、色が変わって見える。

ローダミン B とフルオレセインナトリウムのブラックライトによる蛍光の様子は以下の写真の通りであり、ルミノール発光のものとよく似ていることがわかる。電子の取りうるエネルギー準位はとびとびの値であり、励起の仕方によらず最終的には同じ準位からエネルギーの放出をするため、ブラックライトによる励起でもルミノールの発光による励起でも蛍光の波長つまり色は変化しない。ただし、ルミノールが出す波長とローダミン B が受け取りやすい波長に差があるため、ローダミン B はルミノール発光ではきれいに蛍光を示さず、ルミノールの青色も混ざった色となっている。



左はローダミン B、右はフルオレセインナトリウムの、ブラックライトによる蛍光

3 振ると光る！ルミノール

3.1 試薬

- ・ルミノール 0.1g
- ・水酸化カリウム 3g
- ・エタノール 5ml
- ・DMSO(ジメチルスルホキシド) 20ml

3.2 手順

30ml のフラスコに入れた DMSO にルミノールを加えて溶解させ、A 液とする。水酸化カリウムをエタノールに溶解させ、B 液とする。この際、水酸化カリウムが完全に溶けていなくても問題はない。B 液 0.5ml 程度を A 液に少しずつ加える。この時にもすでに発光がみられるが、1 秒ほどで消える。液を加えて表層の発光が消えなくなったら、フラスコにしっかりと栓をして振ると、液全体が青白く発光する。



3.3 解説

DMSO のような非プロトン性溶媒中では、ルミノールは塩基によってジアニオン(2-の状態)まで誘導される。また、DMSO は水の約 3 倍もの酸素を溶かすことができ、この状態では過酸化水素水を加えなくても、空気中の酸素から発生したスーパーオキシドアニオンの付加を受けて 3 アミノフタル酸に分解される。そのため空気に振れる液面は常に発光しており、フラスコを振って空気中の酸素を溶液によく溶かすことで溶液全体に発光を起こすことができる。励起された 3 アミノフタル酸イオンからの発光仮定は 1.3 と同じである。

これと 2 を組み合わせると、振るだけで様々な色の光を発生させることが可能である。さらに、筆者が行った実験では 200 回以上振とうしても発光がみられた。蛍光色素も加えた様々なバリエーションを楽しむこともでき、実際に振って光ることも体験してもらえ、なにより高い試薬であるルミノール(5g7000 円ほど!)の使用を抑えられるためこの反応はとても演示実験向きである。ありがとう。

4 水中で燃える!? ルミノール

4.1 試薬

・ルミノール	0.6g
・水酸化ナトリウム	0.6g
・3%過酸化水素水	30ml

- ・硫酸銅五水和物 0.83g
- ・濃アンモニア水 1ml

4.2 手順

水酸化ナトリウム、ルミノールを水 30ml に溶解させ、A 液とする。濃アンモニア水に水を加え 5ml とし、続いて硫酸銅を加え B 液とする。A 液 2ml、過酸化水素水 2ml を試験管に入れ、B 液を 3 滴程静かに加える。はじめは層分離していた B 液が沈殿を形成しながらゆっくりと下層と混和していき、層の間に青色の炎のような発光が見られる。



4.3 解説？

実はこの反応は普段の実験活動中に偶然発見したものである。銅のアンミン錯体を用いてもルミノール反応がみられることは既に知られているが、二層の間での揺れる発光は調べた限り見当たらなかった。(既出であるなら申し訳ない。) A 液、B 液ともに溶媒は水であり極性や密度は大きくは変わらないため、層分離は本来起こらないはずである。溶液の様々な混合パターンを試した結果、層分離には必ず発泡と沈殿の両方が伴い、発泡が強いと層分離も起きやすいことが判明した。沈殿の生成による混和の阻害と、層の間の発泡による密度の低下が層分離の原因だと考えている。しかし、発泡と沈殿を伴う他の金属の錯体を触媒にしてもこの反応は見られなかったため、これが単一の要因ではなさそうである。(現在さらなる調査を行っています)

参考文献

Ie, K., Suzuki, T., & Inoue, M. (2025). Repeatable Chemiluminescence from Luminol without Added Hydrogen Peroxide. *Journal of Chemical Education*, 102(8), 3743-3747.

<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jchemed.5c00155>

大場, 向井(2010) ルミノールとルシゲニンの化学発光の機構と反応条件. 慶応義塾大学リポジトリ

https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN10079809-20100930-0031

ルミノール発光～発光の世界への挑戦～ 日本分析化学専門学校

<https://www.bunseki.ac.jp/naruhodo/experiment/expdetail.php?id=238>

Rodamine B コスモ・バイオ株式会社

https://search.cosmobio.co.jp/view/p_view.asp?PrimaryKeyValue=1580436&ServerKey=&selPrice=1

フルオレセイン *Chemical Book*

https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_JP_CB7753558.htm

血痕の証明 | 現場血痕を科学的に解析 法科学鑑定研究所

<https://alfs-inc.com/bio/bloodstain/bloodstain-proof1/>

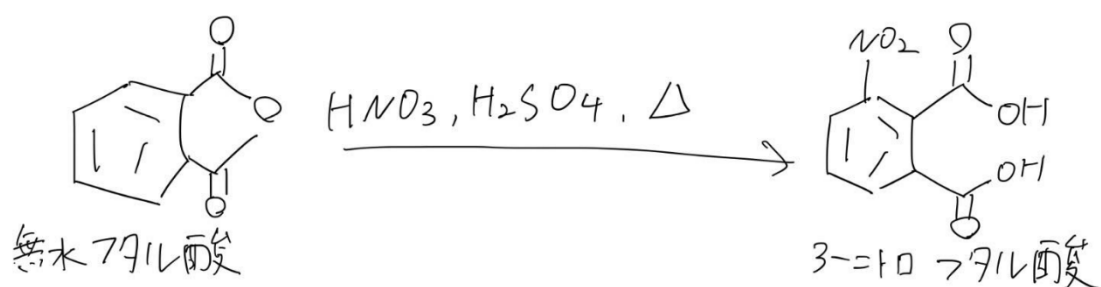
おまけ：ルミノールのゆるゆる合成レポ

川上遼馬

本文でも触れたが、ルミノールは 5g で 7000 円程度の(少なくとも学生にとっては)高価な試薬である。そこで筆者は身近な試薬からの合成を試みた。材料は以下の通り。



Step1：3-ニトロフタル酸の合成



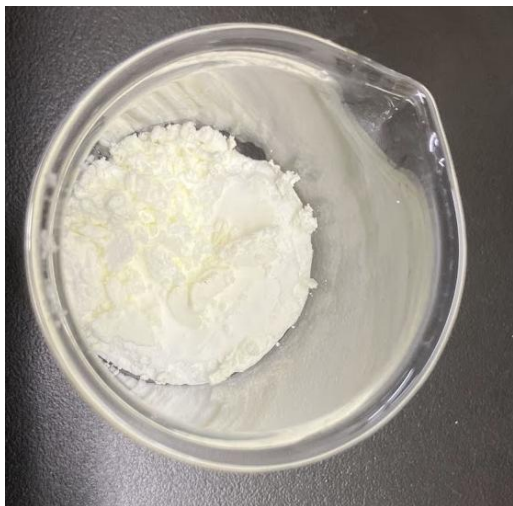
試薬

- ・無水フタル酸 30g
- ・濃硫酸 30ml
- ・濃硝酸 30ml

手順

濃硫酸と無水フタル酸を 200ml の三角フラスコに入れ、90°Cのホットスターラーで加熱攪拌して溶解させる。濃硝酸を 30 分かけて滴下する。このとき有毒な二酸

化窒素が発生する。90℃のまま2時間ほど加熱撈拌を続ける。結晶が析出し、二酸化窒素の発生が収まったら水 140ml を加えて反応を終了させる。常温に冷ましたのち氷冷し、析出した黄色の固体をろ過で回収する。濃硫酸 1ml を加えた熱水 100ml からこの固体を再結晶し、よく乾燥させる。白色結晶 15.21g(収率 36%)が得られた。

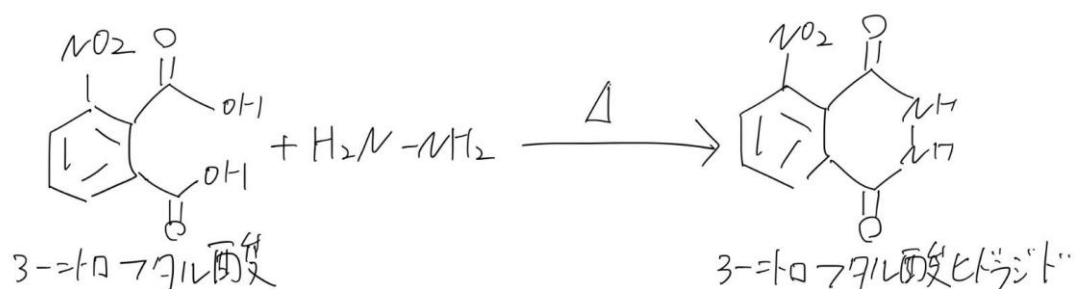


再結晶後の 3-ニトロフタル酸

解説

高校化学でもおなじみの芳香族のニトロ化である。フタル酸の持つカルボニル基は電子吸引性なのでニトロ化に対する反応性が低く、加熱しないと反応は進まない。カルボニル基が隣り合わせに生えているためニトロ化は3位だけでなく4位にも起こるが、黄色の4-ニトロフタル酸の方が水に対する溶解性が高いため、再結晶で除くことができる。結晶性がよく、再結晶していて非常に気持ちよかった。

Step2: 3-ニトロフタル酸ヒドラジドの合成



試薬

- | | |
|---------------|--------|
| ・ 3 ニトロフタル酸 | 15.21g |
| ・ 10%ヒドラジン水溶液 | 20ml |
| ・ トリエチレングリコール | 40ml |

手順

熱水 100ml 程度をあらかじめ用意しておく。3 ニトロフタル酸とヒドラジン溶液を 100ml のビーカーに入れ、250℃のホットスターラーで加熱攪拌する。すべての結晶が溶解したらトリエチレングリコールを加え、水分を蒸発させながら 200℃ほどまで急激に温度を上げる。210℃付近で 10 分間攪拌する。このとき、溶液は赤黒い色を呈するようになる。すこし溶液を冷ましたのち、熱水約 60ml を加えて常温になるまで放置する。析出した目的物の結晶ろ過で回収する。湿重量で 15g 程が得られた。



210℃で加熱攪拌中の様子。アミドの形成に伴って発生した水が蒸発している。



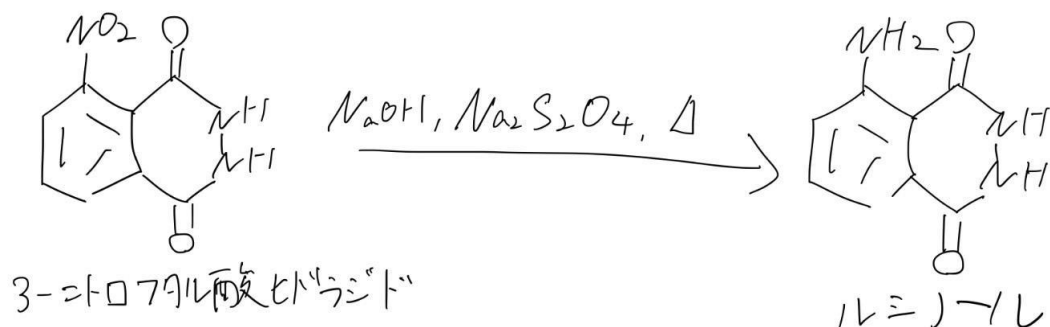
回収した 3-ニトロフタル酸ヒドラジド

解説

ヒドラジンとカルボキシ基の間でアミド(CO-NH)の形成が二度起こり、安定な六員環のヒドラジドを生じる。アミドの合成は脱水反応であるため、加熱して水を系から追い出してやることにより、平衡を生成物側に寄せることができる。トリエチレン

グリコールは単なる溶媒であり、反応温度より高い沸点(287°C)を持つため使用されている。

Step3: ルミノールの合成

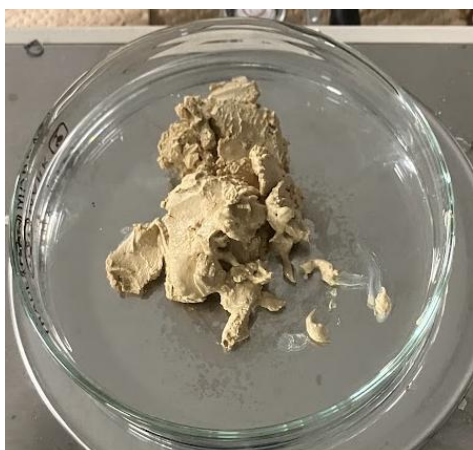


試薬

- | | |
|-------------------|-------------------------|
| ・ 3 ニトロフタル酸ヒドラジド | 10g?(Step2 のものをそのまま用いる) |
| ・ 10%水酸化ナトリウム水溶液 | 65ml |
| ・ ハイドロサルファイトナトリウム | 40g |
| ・ 酢酸 | 26ml |

手順

3 ニトロフタル酸ヒドラジドを水酸化ナトリウム水溶液に溶解させ、ハイドロサルファイトナトリウムを加える。溶液を 30 分間沸騰させながら攪拌したのち、酢酸を加えて溶液をやや酸性にする。常温に冷まして析出したルミノールをろ過回収する。ペースト状の固体 12.21g が得られた。生成物を過酸化水素水とフェリシアン化カリウムで処理したところ、ルミノールの青色発光が確認された。物質の同定としては TLC くらいしか方法が無く、きちんと合成が進んでいるか不安だったため、発光で生成物の確認ができるのは非常にありがたい。



解説

ハイドロサルファイトナトリウムは塩基性条件下で高い還元性を示し、ニトロ基をアミノ基に還元する。通常はヒドロキシ基などの電子供与基をもつニトロ化合物の還元に使われることが多いようで、その場合は加熱の必要はない。ルミノールの pK_a は 10.5 であり、フェノール ($pK_a=9.9$) と同じくらいの弱酸である。そのため、酢酸を加えて溶液を酸性に傾けると水に溶解できなくなり、結晶が析出してくる。

参考文献

3-ニトロフタル酸の製造方法 *Google Patents*

<https://patents.google.com/patent/JP2011068586A/ja>

亜ジチオン酸ナトリウム ($Na_2S_2O_4$) による還元反応 ネット de カガク

<https://netdekagaku.com/sodiumhyposulfite/>

ルミノールの合成と化学発光 生活と化学

<https://sekatsu-kagaku.sub.jp/luminol-synthesis-and-chemical-light.htm>

蓄光という魔法

稲田瑛太

1.はじめに

光るだけでワクワクしたあの頃

子供の頃に無性に欲しかったもの、それは光るパジャマであるに違いない。戦隊ヒーロー、あるいはプリティーな癒しのキャラクターがかたどられたプリントは、闇夜を照らす希望の光となるだろう。もしくは光るシール。とある国民的モンスターを基調とした菓子パンにはシールが同封されているのだが、たまに暗いところで光る仕様になっている弾があり、ゲットするといまだにテンションが上がる。光を溜めて放出する「蓄光」。なんだかイメージはしやすいが、実際その仕組みがどうなっているのかと言われるとなかなか難しい。ここでは、幼心には魔法とも思える蓄光のあれこれについて、わかりやすく解説してみようと思う。

「光」の歴史を振り返ろう

古くから人類は闇に立ち向かう術を模索してきた。太古の時代に火を手にして以降、たき火、松明、ろうそく、オイルランプ、ガス灯…と言った具合にその多様な扱い方を編み出してきた。19世紀に発明された白熱電球は、電気を熱と光に変換する夢の技術で、文字通り世界に大きな光をもたらす事になった。その後20世紀に突入すると蛍光灯、LEDが相次いで誕生し、現在の光に困らない世界に至る。(改めて見ると、ここ数世紀のブレークスルーが凄まじいですね。たった数百年生まれる時代がズレただけで、今とは全く違う世界が広がっていると考えると、なんだか不思議な感覚になるものです。)

蓄光の技術の起源は 20 世紀初頭ごろ。時計の文字盤や計器盤の夜間視認を可能にするため、薄く塗り広げられるような光る塗料が求められていた。当時、硫化亜鉛に放射線を当てると発光が見られるということがわかっており、それを応用して放射性物質であるラジウムを用いた塗料が作り出された。これは「夜光」塗料と呼ばれており、厳密には蓄光とは異なる。当時は現代ほど放射性物質の危険性が浸透していなかったのもあって、ラジウム夜光塗料はしばらくの間広く使われた。その後、製造工程に関わった人への健康被害や、ビキニ環礁の水爆実験の悪影響など、放射性物質の安全性が疑われる出来事が立て続けに起こると、「放射性物質を含まない自発光物質」が求められるようになった。そして 1993 年、日本で放射性物質を含まないアルミン酸ストロンチウム系の蓄光（燐光）物質が開発されたのである。アルミン酸塩系統の顔料は従来の硫化亜鉛蛍光体と比較して残高輝度、残光時間ともに 10 倍程度優秀であり、安全性も確保されているため、「N 夜光 (LumiNova) シリーズ」をはじめとして現在の主流となっている。

2. 実験

前章で紹介した硫化亜鉛やアルミン酸塩はいずれも無機系蓄光物質である。これらは発光特性が非常に良いのだが、自作しようとなると極端な高温環境や特殊な試薬、製造工程を必要とし、学生実験用の設備では厳しいものがある。（工業的製法の特許ページが見つかったので、気になる方は参考資料(3)(4)をご覧ください。）それに対して「有機系」蓄光物質は、蓄光能力が弱いものの温和な環境下で合成でき、材料も比較的手軽に揃えられる。今回はリケラボさんの実験手順（参考資料(5)）を参考にさせていただき、有機物質を原料とした蓄光物質を作成した。

(1) 使用するもの

- | | |
|--------------------|---|
| ・フルオレセインナトリウム 0.1g | } <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block;">いずれも蛍光物質</div> |
| ・クマリン 0.1g | |
| ・酒石酸 0.5g | |

(2) 手順

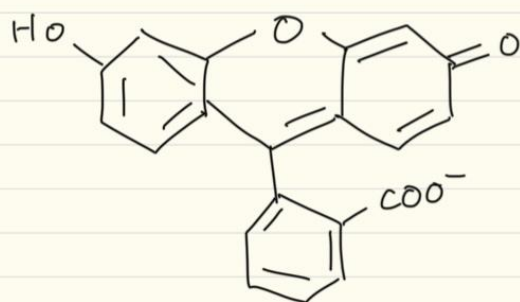
- ① 試験管に酒石酸 0.5g をとる。
- ② ①の試験管にフルオレセインナトリウム（またはクマリン） 0.1g を入れ、均等に散らばるように軽く振る。
- ③ ②の試験管をバーナーで遠火で熱し、混合物を溶かす。
- ④ 液が透き通ってきたら加熱をやめ、緩やかに冷やし固める。

最終的に飴状の透明な個体が得られる。可能な限り暗い場所を用意し、紫外線（普通のライトでも可）を照射すると蓄光が確認できる。

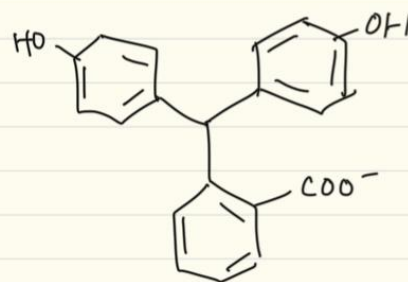
3. 原理

発光する原理は、端的に言えば「励起状態から基底状態に戻る際に光としてエネルギーを放出する」といったところである。基底状態やら励起状態と言われてもピンとこないかもしれないが、イメージで言うとも基底状態はエネルギーの低い「自然体」、励起状態はエネルギーの高い「ムリしている状態」という感じである。基底状態の物質に光エネルギーが与えられると、励起状態に押し上げられるのだが、自然の摂理としてエネルギーは低い方が安定であり、エネルギーが高いものは低くなる方向へと変化しようとする。（頑張ってもムリしていても、結局は自然体が一番落ち着くのである。）この時、持っていたエネルギーの差分は熱、運動、光として変換されて放出されるのだが、蛍光/蓄光物質では主として光の形で放出されるのである。

より詳細な説明となると、アルミン酸塩系のような金属イオンを含む結晶構造と、今回使用したような比較的 low 分子の有機物質とで微妙に異なるのだが、前者はエネルギーバンドなど大層込み入った話になりうまく説明できる自信がないので、ここでは後者のみの説明とさせていただく。今回使用したフルオレセインはウラニンとも呼ばれる試薬であり、水に溶けると黄緑色の蛍光を発する。その構造は以下の通りである。興味深いことに、お馴染みのフェノールフタレインとかなり似通った構造をしている。

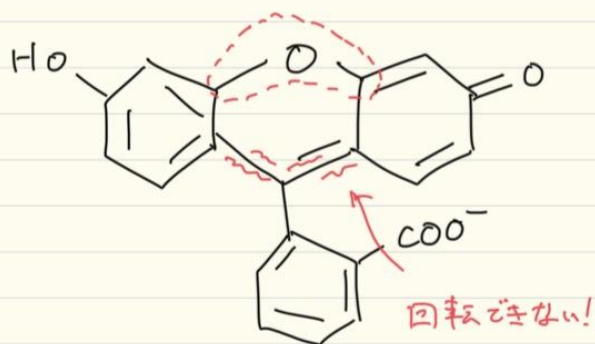


フルオレセイン
(黄緑色の蛍光)

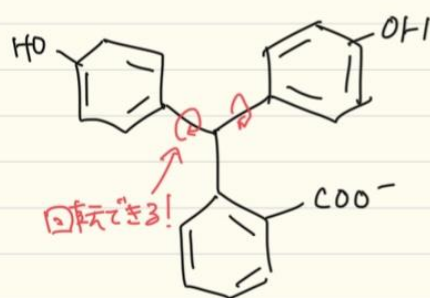


フェノールフタレイン
(塩基性下, 赤色)

フェノールフタレインは塩基性条件下で赤色に呈色するという性質があるが、光を照射しても蛍光を示したりはしない。フルオレセインとの決定的な違いは何だろうか？間違い探しの時間である。注目すべきは、二つのベンゼン環の間に架けられた酸素原子の橋である。これがあることで、ベンゼン環どうしが互いに動きを拘束し合う形となり、フェノールフタレインのように回転することができなくなる。先述した通り、励起状態と基底状態とのエネルギー差は、熱、運動、光などに変換される。フェノールフタレインはその構造の自由度から、運動や熱の形でエネルギーを用いることができ、光としては放出されづらい。それに対し、剛直な構造をもち回転が制限されたフルオレセインは、光としてエネルギーを放出するしかないのである。



フルオレセイン



フェノールフタレイン

蛍光と燐光（≡蓄光）の差についても述べておく必要がある。端的には、蛍光物質は光が照射されている間だけ発光するのに対し、燐光物質は光が取り除かれても発光を続ける。（少し小難しい言い方をすると、分子が励起状態になった時に、電子のスピンの方が反平行になっていればすぐに基底状態に戻れるのだが、平行になってしまうとパウリの排他律より一気に戻ることができず、長い間光を発し続けることになるのである。）

ここで「おい待てよ」と突っ込みたくなる方もいるだろう。フルオレセインは蛍光物質であり燐光は示さないはずなのである。前段で説明した直後で紛らわしいがおそらく電子のスピンの問題ではなく、飴状の固体の中に埋め込まれることで構造がいくらか安定化され、励起状態から基底状態への変化が緩やかになったのではないかと考察する。

[参考資料]

(1) 蓄光の歴史 NTS

<https://t-nts.co.jp/chikko/about/history/>

(2) 蓄光顔料(Phosphorescent pigments) 根本特殊化学株式会社

<https://www.nemoto.co.jp/luminouspigment/>

(3) 硫化亜鉛の工業的製法

<https://patents.google.com/patent/JP2005053735A/ja>

(4) アルミン酸ストロンチウムの工業的製法

<https://patents.google.com/patent/WO2005103197A1/ja>

(5) 実験レシピ リケラボ

<https://www.rikelab.jp/post/3855.html>

(6) 紫外線について JMMA 日本顕微鏡工業会

<https://microscope.jp/history/06-6.html>

(7) 蛍光分光法(Fluorescence Spectroscopy) 公益社団法人 高分子学会

https://www.spsj.or.jp/equipment/news/news_detail_34.html

蛍光物質について

寺井斗梧

A. フルオレセインの合成

B. クロロフィルの抽出

上の2つの実験を行った。

A. フルオレセインの合成

下記 Web サイトを参考にして合成を行った。

<https://vcpteam.hatenablog.com/entry/2022/06/18/151557>

・手順

1. 無水フタル酸、レゾルシノール各 0.3g をはかり取り、試験管に入れる。
2. 濃硫酸 0.5ml を加える。
3. 赤褐色を示すくらいまで、ガスバーナーで試験管を加熱する。
4. 試験管の中身をエタノールで溶かす。
5. それらを分けて、水で希釈する。
6. 水酸化ナトリウム水溶液を少しずつ加える。

・注意点

- ・分量が多すぎた。今回の半分程度の量でも試験管 1~2 本分は出来る。
- ・加熱しすぎないこと。
- ・水を加えすぎると、フルオレセインが溶けなくなってしまう、溶液が濁る。
→エタノールを増やせば溶ける。
- ・ブラックライトを人の目に当てないこと。
- ・掃除が大変;;希釈していない加熱後のフルオレセインが非常に頑固だった。

・結果

黄色の溶液ができ、ブラックライトを当てると緑色に光った。



実際に合成したフルオレセインの溶液。

B. クロロフィルの抽出

植物の葉に含まれる蛍光物質クロロフィル(葉緑素)を抽出する。

・手順

1. 植物の葉を手でちぎる。(ハサミなどを用いてもよい。)
2. 乳鉢に入れてエタノールを加える。
3. 乳棒で擦る。

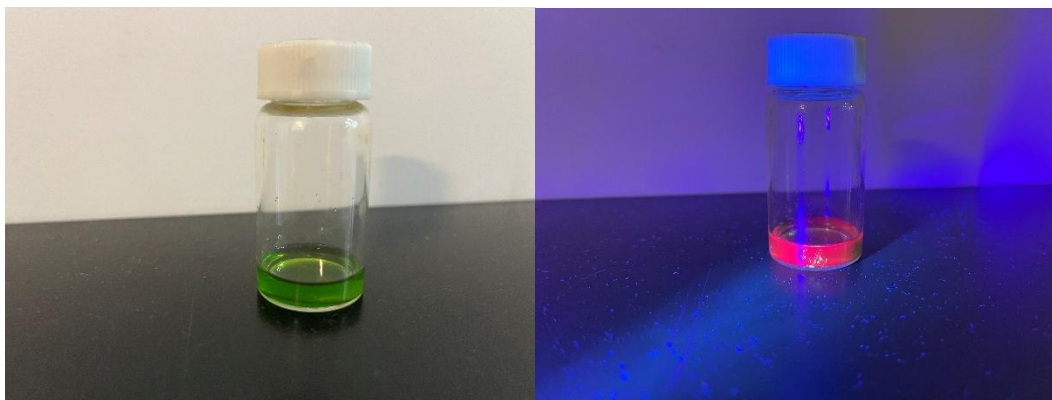
・注意点

・手順 3. の後、コーヒーフィルターなどで濾すと、葉の繊維などが取り除かれて観察しやすくなるらしい。

・今回は駒場キャンパスで拾った銀杏の葉を用いたが、緑の葉であればなんでも良いと思う。紅葉したものや枯れ葉は、クロロフィルが含まれなかったり分解されていたりするので、避けたほうが良い。

・結果

緑色の溶液ができ、ブラックライトを当てると赤色に光った。



実際に抽出したもの。綺麗な赤色の蛍光を示している。

最後に

今回紹介したもの以外にも、蛍光塗料での封筒へのバーコード印字や、蛍光を用いての米の鮮度検査など、面白い身の回りの蛍光はたくさんあるので、興味のある方は各々インターネットで調べるなり実際に実験してみるなり楽しんでいただけると嬉しい。

ローダミン 110 の合成

千葉真之介

はじめに

ローダミンは、アミノフェノール類と無水フタル酸を縮合して得られる鮮紅色の塩基性染料の総称である。蛍光性を有するため、蛍光色素やレーザー色素として用いられる。様々な種類があるが特に B が有名で、明太子着色や蛍光色素など、よく用いられている。

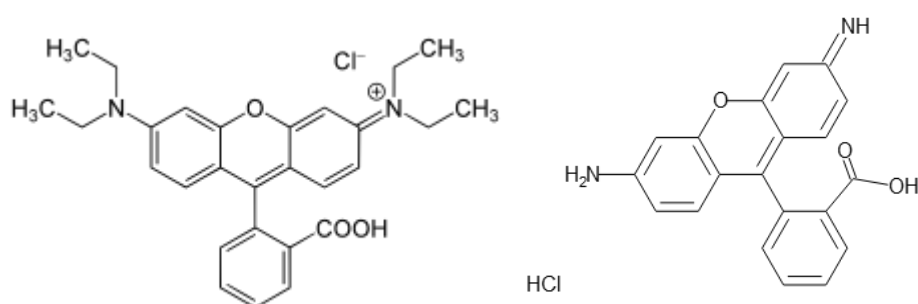


図 1

ローダミン B (左) の構造式

Wikipedia

<https://ja.wikipedia.org/wiki/%E3%83%AD%E3%83%BC%E3%83%80%E3%83%9F%E3%83%B3> より引用

図 2

ローダミン 110 (右) の構造式 <https://labchem-wako.fujifilm.com/jp/product/detail/W01TRCR318580.html>

より引用

上図からわかるように、ローダミン 110 はローダミン B のアミン基上のエチル基が水素に置き換わった構造をしている。合成においても、ローダミン B は無水フタル酸と二等量の N,N-ジエチル-3-アミノフェノールを用いるが、ローダミン 110 は無水フタル酸と二等量の m-アミノフェノールを用いる。化学部には m-アミノフェノールしかなかったため、今回の実験はローダミン 110 を目的とする。

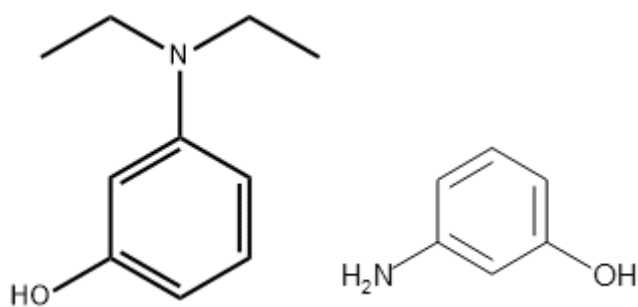


図 3、4 N,N-ジエチル-3-アミノフェノール（左）と m-アミノフェノール（右）

https://m.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_JP_CB4377616.htm

<https://labchem-wako.fujifilm.com/jp/product/detail/W01W0101-0267.html>

1.試薬

無水フタル酸 1.7g

m-アミノフェノール 2.5g

濃硫酸 10ml

水酸化ナトリウム水溶液 10g

2.手順

- 1 無水フタル酸、m-アミノフェノール、濃硫酸と撹拌子をナス型フラスコに入れ 200℃で三時間還流する。
- 2 慎重に水に加え、水酸化ナトリウム水溶液で pH を調整し、ローダミン 110 を析出させる。
- 3 吸引ろ過でローダミン 110 の結晶を得る。

3.備考

1 の途中に揮発性を持つ無水フタル酸がフラスコ上部に析出してしまったため、当初二時間の予定だった反応時間を三時間に伸ばした。濃硫酸や水酸化ナトリウムは大量の水和熱を出すため気をつける。中和熱にも注意。

結果

手順 1 の結果無色透明であった溶液が黒色で粘稠なものになった。



図5 手順2で得られた赤色溶液、赤色沈殿

手順2で水に溶かした生成物は上のように赤く発色した。1mm程度であった沈殿の量は、水酸化ナトリウム水溶液を加えると2cm程に増えた。手順3で沈殿をろ過したところ、結晶化がうまく進んでおらず、ペースト状の生成物が得られた。

この沈殿を水に溶かすと下図のような緑色の溶液が得られた。加える水の量を変えてみた。生成物の濃度が高いときは赤い溶液だが、濃度が低くなるにつれ、赤色⇒黄色⇒緑色と色が変わっていくことが確認できた。

また、それぞれの色において紫外線ランプを使い254nmと365nmの波長の光を当てた。



図6 紫外線を当てていないとき(左)と当てた時(右)

結果、緑色の溶液に365nmの光を当てた時のみ蛍光が見られた。

4.考察

上記したようにローダミンは希薄なとき、蛍光を示す緑色の溶液になったが、濃い溶液は赤色となった。これは濃度消光とよばれる現象がかかわっていると考えられる。一般に蛍光は、ある波長の光によって励起(エネルギーの高い状態になること)された分子が、より長い波長の光としてエネルギーを放出することで起きる。(長い波長になるのは一

部のエネルギーが熱として失われるからである。) ローダミン類の希薄溶液の場合は溶液中の分子が 350nm 程度の紫外光を吸収し、550nm 程度の可視光として放出する。

一方、濃い溶液や固体の場合では異なる性質が見られる。その一つとして、分子間距離が短くなることによって他分子との相互作用を起こしやすくなった結果、無輻射失活という現象が起きる。これは、電子が励起状態から光を放出せずに基底状態に戻る際に、そのエネルギーが熱として周囲に放出されるというものである。蛍光と違い、熱としてエネルギーが放出されるため蛍光は示さない。

水溶液を作ったときに濃度が低くなるにつれ、黄色が確認できた。これは、濃度が蛍光を示すギリギリであったことでローダミンの蛍光としての緑色と補色としての赤色の光が認識された結果、黄色になったと考える。

5.まとめ

もっとも有名な蛍光物質の一つであるローダミン (B ではないが) を合成することができた。また、濃度による発色の違いについての考察も深めることができた。下図ローダミン 123 はローダミン 110 を前駆体とした蛍光物質であるため、こちらも合成して性質の違いを比較するつもりである。

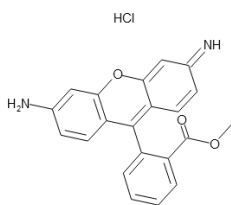


図 7 ローダミン 123 の構造式 <https://labchem-wako.fujifilm.com/jp/product/detail/W01W0118-0170.html> より引用

6.参考文献

Mustafa, F. M., & Rzo, G. Q. (2023). ローダミン B 濃度がスペクトル特性に及ぼす影響の研究 (studying the effect of Rhodamine B concentration on the spectral properties). ResearchGate. https://www.researchgate.net/publication/373010042_studying_the_effect_of_Rhodamine_b_concentration_on_the_spectral_properties

堀場製作所 (HORIBA, Ltd.). 蛍光分光法. HORIBA Scientific. <https://www.horiba.com/jpn/scientific/technologies/fluorescence-spectroscopy/fluorescence-spectroscopy/>

Chem-Station. エネルギー (Energy). Chem-Station (ケムステ). <https://www.chem-station.com/yukitopics/energy.htm>

Eing, A., & Wiedemann, K. (1992). ローダミンの製造方法 (Process for the preparation of rhodamines). Google Patents (Patent No. EP0468821A1). <https://patents.google.com/patent/EP0468821A1/en>

おまけコーナー

ブラックライトで照らすと楽しい家の場所ランキング

川上遼馬

第1位 水回り



油污れやタンパク質がブラックライトにより蛍光を示すため、キッチンや風呂場などの水場はとてもよく光る。上の写真はまな板の写真だが、よく使用される真ん中の部位に蛍光(汚れ)が集まっていることが分かる。小さな傷に沿って蛍光が広がっていることから、やはり溝に汚れは集中するようである。某CMでは漂白によって蛍光を示す汚れが無くなるかのような演出をしているが、実際にこのまな板を漂白した結果、そのような効果はあまり見られなかった。(ただし殺菌のために漂白はすべき。)ちなみにコンロ周りをもっとも蛍光を示し、肉眼では見えない油の飛散まで見えてしまっていたが、部誌に載せるにはあまりに生々しい汚れであったので自重する。どうしても人の掃除にケチをつけたい人はブラックライトを持ち歩こう！

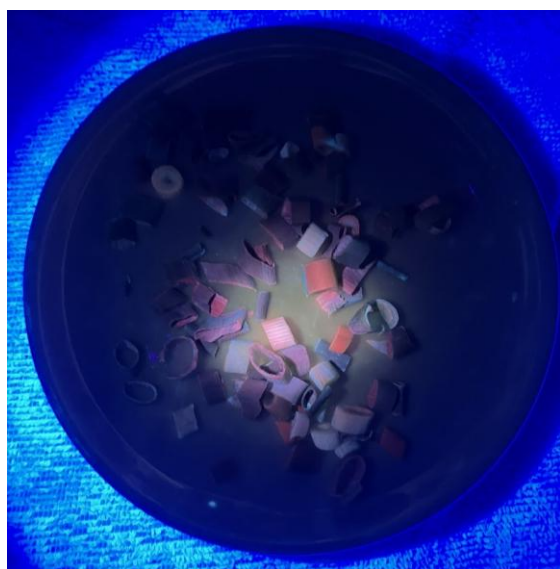
第二位 洗濯物



衣料用の合成洗剤には、白色を際立たせるために蛍光増白剤が入っている。紫外線により青色に蛍光し、補色である黄ばみを中和する仕組みである。頻繁に洗うタオル、真っ白の服などが蛍光を示しやすい。白衣は超おススメ。

実際は写真よりも強い発光を示して眩しいほどであったが、スマホのカメラでは可視光ぎりぎりの色はどうにもうまく映らなかった。ぜひご家庭で一度試していただきたい。ブラックライトは Amazon で 1000 円程度で購入が可能です。二十歳を迎えた大人が年甲斐もなく楽しんでしまったので、特にお子さんがいる家庭には一家に一台ブラックライトを買いましょう。

第三位 野菜



植物は光合成のために緑色色素のクロロフィルを持っている。エネルギーの高い紫外線を吸収して光合成に利用し、余った低エネルギーの赤色光を放出している。真緑の植物から赤い蛍光が見られるため、なんとも意外で面白い。上の写真は皿に盛られたネギの画像であるが、蛍光は一部のみに見られ、完全な赤色の蛍光を見るためには葉をすりつぶすなどの加工が必要である。

のんびり眺めるプルシアンブルー類似体

渡邊真

1. 導入

プルシアンブルーという顔料をご存じでしょうか。そう聞くとほとんどの人に「何それ」って言われるんですよね。確かに日常生活であまり見聞きすることのない言葉ですが、美大に通う友人はこの名前を知っていました。実はよく使われる青色の絵の具が、まさにこのプルシアンブルーなんですね。別名を「紺青（こんじょう）」や「ベレンス」などと言い、数えきれないくらいたくさんの別名がついています。つまり、それだけ人間に馴染みが深かったということです。例えば、Wikipedia によると、更級日記（1059 頃）で「こんじゃうを塗りたるやうなるに」と、「こんじゃう」の名で登場します。この物質の正体は鉄の錯体で、合成はとっても簡単です。フェリシアン化カリウム $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ に 2 価の鉄イオンを加えたら（、またはフェロシアン化カリウム $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ に 3 価の鉄イオンを加えたら）一瞬にして濃青色の沈殿が生じます。

しかし、Cr, Mn, Co, Cu などなど実は鉄以外の金属でも沈殿を形成するのです。そして、当たり前の話ですが、鉄を別の金属に置き換えるとちょっとだけ性質が変わります。これらの、構造は一緒だけど組成は別のプルシアンブルーの仲間たちをまとめて「プルシアンブルー類似体」と言います。

金属を変えると何が変わるでしょうか。もちろん色は変わります。ですがそれだけではありません。実はプルシアンブルーとその類似体は、様々な機能を持つことが知られています。金属をかえると当然それらの機能も変わっていきます。

この記事では、そんな愛すべきプルシアンブルーたちの知られざる魅力を皆さんに知っていただきます。どうぞ最後までお読みください。

2. 電圧をかけると色が変わる（らしい）から実験してみた。

プルシアンブルー（以下、PB と略記します）に**電圧をかけると色が消える**という報告があります（Shigeo Hara *et al.* 2008）。なんでそうなるのかというと、次の式が成り立っているようです。



この式で、左辺は青、右辺は無色です。イメージは次の図 1 のような状態です。

Fe(III) が 3 価から 2 価に還元されているので、電気的に釣り合いを保つために 1 価のカリウムイオンが入り込む訳です。例えていえば、同じ体重の A と B がシーソーに乗っていて、B がヘリウム風船を括りつけられて軽くなっちゃったから友人 K を連れてきたという状況です。筆者は、この現象の再現を試みました。

まず、フェロシアン化カリウムと塩化鉄(III) 6 水和物をそれぞれ水に溶かし、溶液をつくりました。その後、フェロシアン化カリウム水溶液を攪拌しながら塩化鉄(III)水溶液を滴下することでPBを得ました。

これを乾燥させ、電極代わりの薬さじにこすりつけました。もう一方の電極には銅線を用い、乾電池二本で印加しして色が変わる様子を観察しようとしたしました。電極は PB の合成に用いた溶液に浸しました。理論上ぴったり反応するように、フェロシアン化カリウム（式量

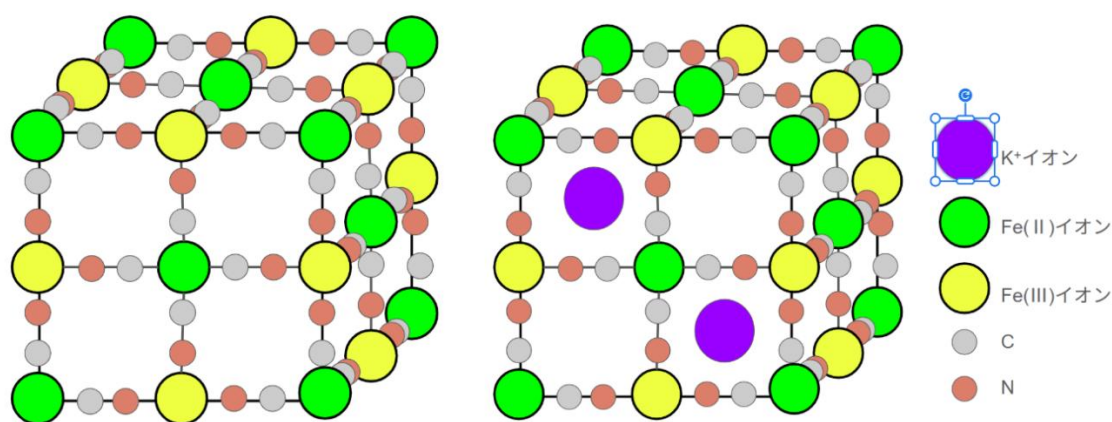


図1 左：カリウムイオンを含まない状態 右：カリウムが一部入り込んでいる状態

368 g/mol) 0.368g と塩化鉄 6 水和物（式量 270 g/mol) 0.360g を秤量し、それぞれイオン交換水に溶かしました。

結果、色の変化が見られませんでした。しかし、両極から気体の発生を確認しました。これは H₂と Cl₂がそれぞれ



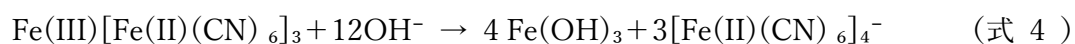
という反応を起こしたものだと思われます。（こういうのもホントは付近の溶液を調べるなりすればよかったのですが、考えが及ばずでした・・・）文献によると 1.5 V で色が変わるということでした。ショートになったら危ないので豆電球を繋いでおり、乾電池 1 個（1.5 V ぴったり）だと電圧が足りなかったため、乾電池を 2 個直列にして印加しました。

色の変化が見られなかったため私は「失敗だ」と断定してしまったのですが、透明になって見えなくなっただけで成功していた可能性もあります。

用いた溶液を加熱すると、無色透明から黄色になりました。びっくり！・・・・・・でもないですね。加熱されたことで Fe^{2+} を含む何かが酸化して Fe^{3+} になったのでしょうか。しかし、じゃあ何が酸化したんだい？ という疑問が生まれます。

すぐに想像されるのは $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4+}$ がまだ反応しきっていなかった説ですが、もう一つ可能性があります。PB が溶けちゃったという可能性です。

PB は沈殿です。つまり水に全然溶けなさそうです。ですが、実はアルカリ溶液下では溶けちゃうのです。そして、電気分解によって OH^- が溶液中にいたと考えられます。ならばこの溶液はアルカリ性だったかもしれません。そうすると PB は次の式(Yamaguchi, 2023) に従って加水分解してもおかしくありません。



再実験して確かめたいところですが、確かめる時間がありませんでした(ノド)`ｼﾝｼﾝ…

3. 固相合成したらベルリンググリーンを作れた

今度は、溶液に溶かさないで合成してみました。今回はフェリシアン化カリウム $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ に塩化鉄(III)を加えました。それぞれ乳鉢ですり潰して、ごりごりと混ぜました。次の図6がその手順です。



乳鉢ですり合わせる→



図6 ベルリンググリーン固相合成の手順

結果、緑色の個体ができました。「ベルリンググリーン」と呼ばれる、酸化されたプルシアンブルーのようです。なお今回合成に用いたのは両方とも Fe^{3+} です。じゃあ黄色じゃないの？ と思うかもしれませんが、不思議ですねえ。

できたものを見てみると、どうやら純粋な物質ではないようで、青いところと黄色いところがありそうです。

この時点で、もしかすると青と黄色が混じって緑に見えているだけかも、と予想しました。ただ、水に溶かしたらかなりはっきりした緑色になったので、全体として緑の可能性は高いです。調べてみると、 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ は光で還元されるらしく、ベルリンググリーンは $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ と Fe^{3+} が作った PB が Fe^{3+} と混じって緑になっているらしいです。

もしかして、ジャングルジム構造の鉄の一部だけが酸化しているのではないかと考えて、酸化剤や還元剤を加えました。酸化剤としては $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{aq}$ を、還元剤としては $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{aq}$ をそれぞれ 0.1M で調製して加えました。図7にその結果を示します。還元剤を加えると綺麗な青色になりましたが、酸化剤を加えても色はほとんど変わりませんでした。しいて言えば、やや緑みが増した気がします。PB と Fe^{3+} 一部が酸化したら式1に従って色が消えるんじゃないかと思っていたのですが、うまくいかなかったようです。溶解性なども含め調査の余地が大きいです。

しかし、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{aq}$ は無色透明の液体なので、暗緑色と透明から青ができるのは綺麗ですね。

4. 磁性を持っている

PB は、実は冷やすと磁石になります。ここでそもそも磁性ってなんだろうということサラッと解説しましょう。

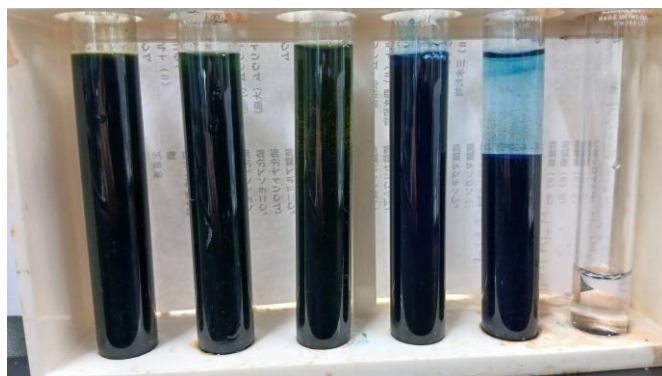


図7 固相合成ベルリングリーンを水に溶かして酸化・還元したもの。0.1M ベルリングリーン2mlに対して、左から $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{aq}$ 0.1M を 6ml, 2ml, 何もしない、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{aq}$ を 2ml, 6ml 加えた。

電子には↑と↓であらわされる二つの「スピン」と呼ばれる量子状態があります。

そして、電子が座る椅子=軌道は二人掛けです。なんで？ というのが気になるかもしれませんがそういうものです。椅子には名前がついていて、1s 軌道、2s 軌道、 $2p_x$ 軌道、 $2p_y$ 軌道、 $2p_z$ 軌道・・・というようになっています。詳しくはその原子についてシュレーディンガー方程式を解けばわかります。

さて、実は椅子には高さがあって、低い場所から埋まっていきます。例えば酸素原子は、電子が8個あるので右の図2のように埋まります。ちなみにここでいう「高さ」とは、エネルギーの大きさのことです。

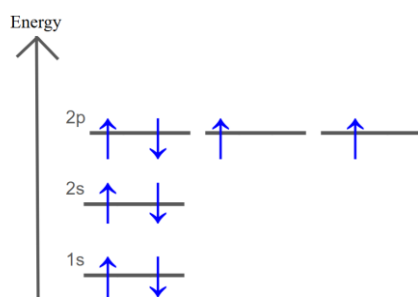


図2 酸素原子の電子配置

この図を書いたときに↑と↓の数が揃わなかったら「磁性がある」と言えます。上の図では↑5つ、↓が3つなので「磁性がある」ということになります。通常酸素は O_2 の姿で存在しているので、酸素原子ひとつに着目してもしょうがないのですが。

ただし、一つだけ注意しないといけないことがあります。それが「キュリー温度」と言われるものです。あんまりにも温度が高いと矢印の向きがブレブレになって向きが揃

わず、うまく磁性を発揮しません。具体的にどれくらいの温度なの？という、それは物質によってさまざまですが、PB の場合少なくとも常温ではないです。かなり低いです。

でも、たとえば Mn^{2+} の場合次の図 3 のようになります。ただし、全部埋まっているところは省略して、一番エネルギーが高い一部だけを取り出しています。

それが何の役にたつの？ と思うかもしれません。筆者にもよくわかりません。ですが、磁性材料と言うのは磁気メモリをはじめとして身の回りのあらゆる場所で使われています。

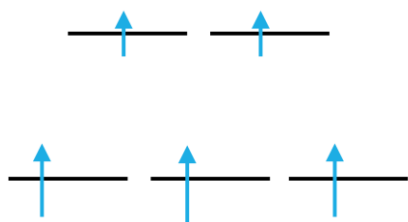


図 3 Mn^{2+} の電子配置は $[\text{Ar}] 3d^5$ である。

したがってさまざまな機能をもつ磁性体の開発は大きな意義を持ちます。それに……面白い！

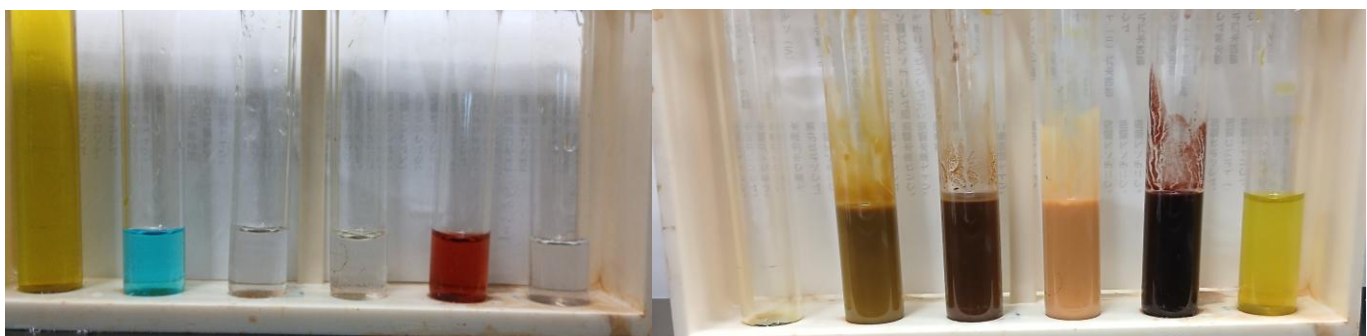
5. プルシアンブルー類似体の色が知りたい

PBA [Prussian Blue Analogues] はいろいろな色をしています。では、実際にはどんな色なのでしょう。さらには、金属イオンと、合成した PBA の色に関係はないのでしょうか。5 種類の金属の 0.1M 溶液を用いて PBA を合成し、色変化を調べました。

図 5 は Co, Mn, Zn, Cu, Ba の 5 種類の金属について PBA の合成を試みた結果です。写真からわかるように、Cu は黄土色、Mn は赤茶色、Zn は薄橙色、Co は臙脂色っぽい色になって、Ba は沈殿を生じませんでした。

2 価金属塩	色	重量 (g)	合成物	合成物の色
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	赤	1.2	$\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	えんじ色
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	無色 (白桃)	0.45	$\text{Mn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	赤茶色
ZnCl_2	無色	0.34	$\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	薄橙色
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	青	0.43	$\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	黄土色
BaCl_2	無色	0.21	—	—

(a)



(b)

©

図5：(a) 色の対応表 (b)フェリシアン化カリウム滴下前の溶液。一番左がフェリシアン化カリウムで、黄色い溶液。2価金属塩は、右から銅、マンガン、亜鉛、コバルト、バリウム (c)フェリシアン化カリウム滴下後の溶液

なんじゃこりゃ！ Ba が沈殿しないのはわかります。あいつらはイオン化傾向が大きいからでしょう。しかし、色に関してまだ法則が見えません。ざっと調べた感じだと、PBA の色の変化について研究している論文は（あるのかもしれないけど）見つけれませんでした。

Co, Mn, Zn は3価のイオンにならないですが、Co はいちおう3価の姿を持っています。Co 以外に黄色っぽさがあるのは、 Fe^{3+} が含まれていることが大きく関係しているかもしれません。一方で CoFe-PBA では、Co も Fe も3価になったりならなかったりしている可能性があります。今後、その辺は詳しく調べるつもりです。

興味深いことに、すごく黄色っぽかった CuFe-PBA は、翌日になると茶色っぽくなってました。ZnFe-PBA も赤みを増したようです。空気にさらされて Fe が酸化したんでしょうか。Fe はもともと3価なので、そんなことはないと思うのですが……………。

なお合成・吸引ろ過した沈殿は駒場祭で展示しております。

6. 二次電池の正極に使えるかもしれない

PB の Fe(III)は、電気を流すと酸化されたり還元されたりします。それに伴って、図1のカリウムイオンのようにイオンが出たり入ったりします。電子をお金に例えると、自由に動ける溶液のイオンたちは、電極が金持ちになると電極に集まり始めて、金がなくなると離れていく訳です。

この性質を使って、PB Analogues (プルシアンブルー類似体) を正極活物質に利用できないかという研究があります。例えば Yagi *et al.* (2015) によると、銅 Cu と鉄 Fe に

よる PB 類似体がマグネシウムを利用した蓄電池の正極活物質に使えるかもしれないようです。この研究では $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ という化学式で書かれるビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド (通称 TFSA) を電解液に利用しています。CuFe-PBA は簡単に作れるけど、TFSA って何？

7. アンモニアを吸着する

今年のノーベル賞が金属有機構造体 (Metal- Organic Frameworks, MOF) の研究に与えられたことは記憶に新しいでしょう。京都大学の北川進さんら 3 名の研究者に最高の賞が贈られました。

MOF のすごいところとしてよく挙げられるのは「ガス吸着」です。どういうことかというと、うまく構造を作ると狙った分子を閉じ込めることができるということです。

まったく同様のことがプルシアンブルー類似体 (Prussian Blue Analogues, PBA) にも言えます。というか、PBA は CN で金属が架橋されたジャングルジム構造をもっている、MOF の一種と言っても過言ではありません。

では、PBA が何を吸着するのかというとズバリ、アンモニア NH_3 です。そう、小学校で思いっきり吸い込んで「ングッ！」となった苦い思い出があるあのアンモニアです。

金属の一部をわざと Lost させて、欠けがある PBA を作ることによって吸着能を向上させたりもできるよう。しかも、PB はよく水が配位しているのですが、この水の存在によって NH_3 が安定化したりもするようです。

この PBA の NH_3 吸着能を向上させるために、Fe を Cu にしたり Co にしたりする研究もされています。Takahashi *et al.* (2016) によれば、従来の PB に対し、 Co^{2+} や Co^{3+} を用いた CoCo-PBA や、鉄の一部を銅 Cu に取り替えた CuFe-PBA はアンモニアの高い吸着性能を示しています。

このように、PBA がアンモニアの吸着材として使えると、窒素循環型の社会に役立てることができ、環境にやさしい持続可能な社会へつながります。

ちなみに、今引用した論文 (Takahashi *et al.*, 2016) のタイトルは "Historical Pigment Exhibiting Ammonia Gas Capture beyond Standard Adsorbents with Adsorption Sites of Two Kinds" (標準的な吸着材を超えてアンモニアガスを捉える二種類の吸着部位を持つ歴史的な顔料) なのですが、"Historical Pigment" という表現、カッコ良くないですか。

8. まとめ

PB は、とても身近な物質で実に様々な面白い性質を具有しています。もしかしたら高校の無機化学で「濃青色ってなんだよ！青なのになんで銅じゃないんだよ！」のような理不尽な怒りを覚えた方も少なくないかもしれませんが、実は奥の深い物質であることが伝わっていれば本稿の目的は十二分に果たされたと言っても過言ではありません。

9. 参考文献

- A. Takahashi. *et al.* (2016). Historical Pigment Exhibiting Ammonia Gas Capture beyond Standard Adsorbents with Adsorption Sites of Two Kinds. *J. Am. Chem. Soc.*, 138(20), 6376-6379. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b02721>
- S. Yagi *et al.* (2015). EQCM Analysis of Redox Behavior of CuFe Prussian Blue Analog in Mg Battery Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.*, 162(A2356), <https://doi.org/10.1149/2.0751512jes>
- 山口忠承. (2023) プルシアンブルーのアルカリ加水分解の反応速度 一分光光度計を利用した実験教材の開発一. *化学と教育*, 71(4), 150-151
- S. Hara *et al.* (2008). Color-Switchable Glass and Display Devices Fabricated by Liquid Processes with Electrochromic Nanoparticle “Ink”. *Appl. Phys. Express* 1(104002), <https://doi.org/10.1143/APEX.1.104002>
- Heinz, N. *et al.* (2016) Magnetic properties of some transition-metal Prussian Blue Analogs with composition $M_3[M' (C,N)_6]_2 \cdot xH_2O$, *J. Sci.: Adv. Mater. Devices*. 1(2), 113-120, <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2016.06.003>.
- 山口悟 他. (2016). Fe²⁺と Fe³⁺から構成されるシアニド架橋鉄錯体に関する研究. *化学と教育*. 64(7), 350-353

クロムの化学の探求

大沼拓実

この記事の流れ

0. はじめに
1. クロムの高校化学ミニマム
2. 三価のクロムの色の謎
3. 二価のクロムと四重結合
4. 青い六価クロム
5. 赤褐色は何だったのか
6. トリビアルな実験
7. おわりに

0. はじめに

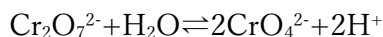
部誌を書かなくてはいけないということで、取り敢えず過去作品を漁ってみることにしたのだが、(去年はまだしも) 例年は BZ 反応やラルミノール反応やらの定番実験の記事ばかり。駒場祭本番まで既にひと月を切った今にして初めて、もっと大衆受けの良い「映える」モノを展示すべきだったかと頭を抱えている次第である。とはいえ、型にはまったものばかりを見せていても面白くはないので、このような記事や展示の価値も無きにしも非ずといったところだろう。

タイトルにある通り、この記事のテーマはクロムという元素である。化学になじみのない人でも名前くらいは耳にしたことがあるだろう。身近なところではステンレスの原料にも用いられているし、1~2 年前には「六価クロム猫」という痛ましい事故もあった。さて、クロムという名はギリシャ語の“chroma”に由来するとされており(グーグルクロームのロゴやクロマトグラフィー、染色体 chromosome にも通じるだろう)、確かにその化合物は様々な色を呈す。三価の緑色の水溶液はよく知られており、橙色のニクロム酸カリウムや黄色のクロム酸カリウムも高校ではおなじみの物質だ。また、しばしば宝石の色中心にもなっているようだ。

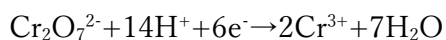
1. クロムの高校化学ミニマム

まずは基礎的なクロムの性質について軽く述べておこう。

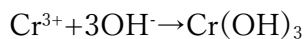
クロムは第4周期に属する遷移金属元素で、主な酸化数は 0, +3, +6 が知られている。六価クロムの代表的な化合物としては橙色のニクロム酸カリウム $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ があり、塩基性条件下で黄色のクロム酸イオン CrO_4^{2-} を生じる。



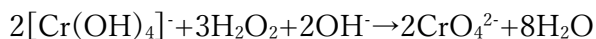
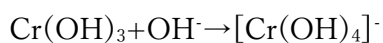
また、酸化剤としても働き、硫酸酸性下でアルコールをアルデヒドに酸化する一方で、自身は緑色の三価のクロム Cr^{3+} に還元される。



Cr^{3+} の水溶液は紫色から緑色（青色の場合もある）を示し、アンモニア水を加えると灰緑色沈殿 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ として落ちる。



たびたび模試などで出題されていることだが、この水酸化クロムは実は両性水酸化物であり、過剰の塩基で再び溶かしだすことができる。さらに過酸化水素によって酸化され、元の六価に戻ることもできる。



その他沈殿形成や不動態などの性質もあるが、後の実験には関係しないので詳細は割愛する。

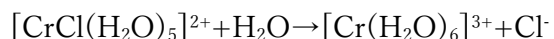
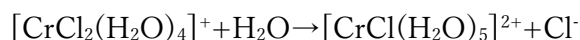
* インターネットをざっと調べた感じ、水酸化クロムの沈殿や再溶解の反応式の記述にはばらつきがみられ、おそらく水酸化鉄（Ⅲ）と同じように形式的な反応式が多いのだろう（ここでは一応「化学の新研究」の記述に従った）。

2. 三価のクロムの色の謎

ここから先が本題である。先ほど「 Cr^{3+} の水溶液は紫色から緑色（青色の場合もある）」と書いたが、ここまでの色調の変化は単なる個人の色覚の差異では片づけられないだろう。

実は Cr^{3+} は水溶液中で「裸の Cr^{3+} 」として存在しているのではなく、溶媒分子や陰イオンを強く纏っていることが知られており、その「ファッション」の違いが色の違いを生み出している。こうした溶媒分子や陰イオンは配位子、金属との複合体は錯体とそれぞれ呼ばれて、この錯体こそがこの記事のメインテーマである。

クロムの水溶液中での様態に話を戻せば、六つの水分子に取り囲まれた $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ が紫色、一つ水が塩化物イオンに置換された $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ が青色、さらにもう一段階置換された $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ が緑色である。熱力学的には最初のものが最も安定であり、後ろの二種類は水溶液中で徐々に加水分解されて変色していく。



化学部の管理する三価のクロムの化合物である塩化クロム（Ⅲ）六水和物は緑色を呈す一方、学生実験の三価のクロムの水溶液が概して青色なのはこの現象による。

ある金属イオンが純粋なアクア錯体のように思われていても実は違った、というケースはしばしば存在し、他にも Fe^{3+} などが知られている。高校の教科書には黄色～茶色の三価の鉄の水溶液が掲載されているが、それは水のほかにも塩化物や硫酸イオンが配位したものであり、本来の $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ の色は薄い紫色である（等電子的な Mn^{2+} がほとんど無色なのだから当然といえば当然、小難しく言えばどちらも高スピン d^5 で $d-d$ がかなり厳しく禁制遷移だから。駒場祭でこのイオンも展示したかったのだが、配位能の低い便利な酸である過塩素酸が予算の都合で買えず断念。来年までに別法を探したい）。

閑話休題、クロムに戻ろう。では、時を待たなくては純粋なアクア錯体には変化してくれないのかといえばそういうわけでもないようだ。例えば、二価のクロムの錯体を経由することによって塩化物を簡単に外すことができた（後述）。

こうして得られた紫色のアクア錯体には塩酸を加えてももはや色は変化せず、クロリド錯体よりアクア錯体のほうが安定だということを支持している。また、試しにアンモニア水や硫酸も加えてみたら、それぞれ赤紫色と薄青色に色が変化した。何らかの錯形成が示唆されるが、詳細は分からなかった。

一番左がアクア錯体で、順に塩酸、アンモニア水、硫酸を加えたものであり、一番右は参照用の塩化クロム六水和物の水溶液である。濃度の調整が下手くそで恐縮だが、左の二つは同色で濃度が違うだけである。



3. 二価のクロムと四重結合

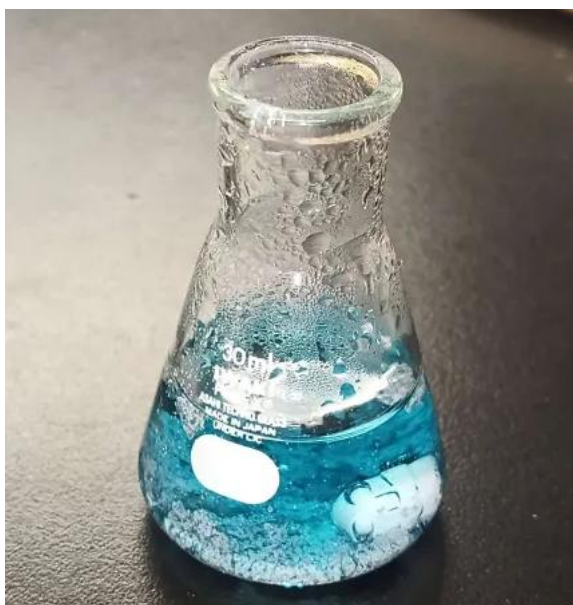
先ほど塩化物を外す方法として述べた二価のクロムの話に移ろう。

高校化学の悪い癖として、複雑化を避けるあまり物質の多面的な性質の一部を切り捨ててしまうことが往々にしてある。元素の取りうる価数も良いところで、二価のクロムについてはほとんど初めましてのようなものだ。

愚痴はさておき、二価のクロムの合成は案外簡単で、フラスコに三価のクロムの塩を入れて水に溶かし、金属亜鉛と塩酸を加えて攪拌することで生成する。簡単といったものの、文献が中々見つからなかったため半ば手探りで反応条件を探すことになり、苦労した覚えがある。

その反省を生かし、一応のレシピ例を以下に載せておく。

200 mL 三角フラスコに約 16 g の塩化クロム (III) 六水和物を入れる。約 50 mL の水を加え、マグネチックスターラーで攪拌し完全に溶解させる。暗緑色の水溶液が得られるはずである。必要かは不明だが一応氷浴につける。ここに亜鉛粉末 7 g、濃塩酸 5 mL を加え、(これも必要かわからないが) フラスコにポリエチレンラップをかけたうえで、10 分程度攪拌を続けると青黒い水溶液が得られるこれが二価のクロムの水溶液である。以上の実験条件でやるともっと青黒かったが、大体の色調はこんな感じだった (硫酸銅を彷彿とさせる青)。

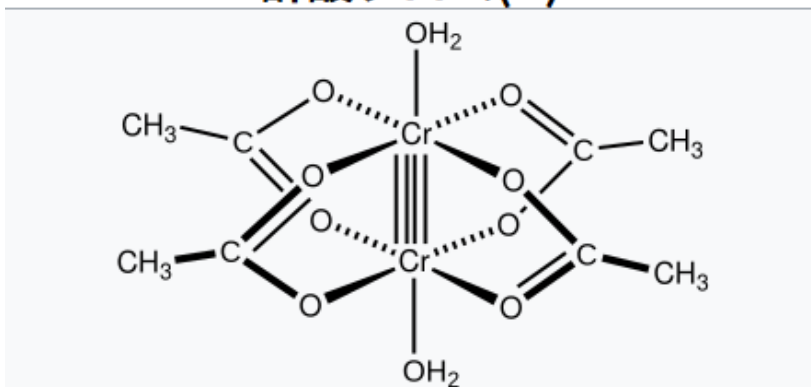


注意点としては、おそらく濃塩酸などの酸が触媒として必要ということだ。加えないと、反応の起きているのかどうかかわからない濁った液が得られるだけだった。また、調べると脱気や空気の遮断がいてかなんとか書いてある手順書もあるが、別にしなくても合成に不便は生じなかった。

他に、亜鉛の除去には吸引ろ過ではなく自然ろ過を推奨する。なぜならば、一度吸引ろ過を仕掛けてせっかく作った二価のクロムを一挙に三価に戻してしまったことがあるからだ。大して時間を要する操作ではないので時間をけちるほどのことではない。

そして、こうして得られた二価のクロムの水溶液に連続的に反応を仕掛けることでクロム-クロム四重結合を含む化合物である酢酸クロム(II) $\text{Cr}_2(\text{AcO})_4$ を合成することができる(4つの酢酸イオンが2つのクロムをそれぞれ架橋する構造、wikipedia より引用 2025/10/30 0:31 a.m.)。

酢酸クロム(II)

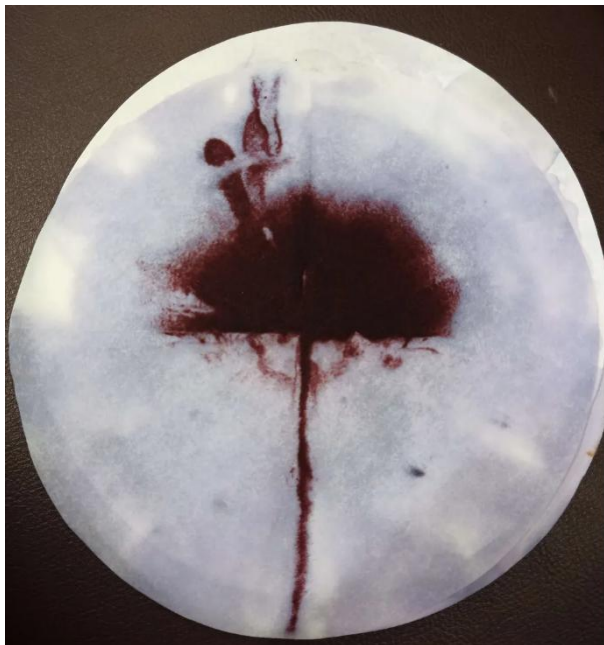


レシピは以下のとおりである。

100 mL ビーカーに酢酸ナトリウム三水和物 10 g を入れて、40 mL の水に溶かす。できるだけ高濃度の方がよい一方で、溶け残りがないように注意する。先ほどの 200 mL フ

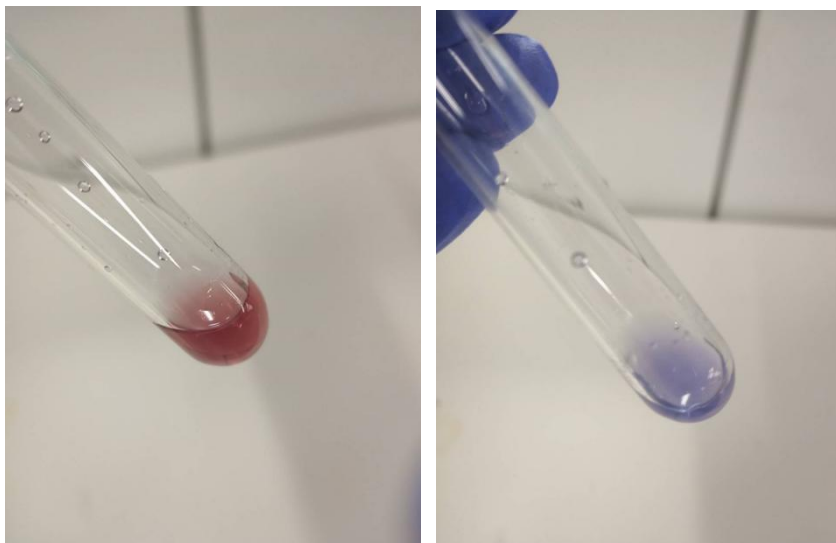
ラスコを自然ろ過し、ろ過受けにこのビーカーを用いる。滴下すると即座に赤色の濁りが生じる。これが酢酸クロム（II）である。再びこれを自然ろ過して沈殿を回収する。沈殿が生じにくい場合もあり、時を待って再度ろ過する、種結晶を入れるなどの工夫を要する場合もある。

以下が沈殿を回収したろ紙である。赤黒い鮮やかな結晶が取れる。



この沈殿を試験管に入れ、水を加えて激しく振ると、前述のような紫色の溶液が得られる。これが塩化物を外す方法である。

濃度が低くてうまく沈殿が生じなかったときの写真ではあるが、振ることで紫には変化した。左が振る前、右が振った後である。



二価のクロムを合成する過程で失敗を重ねてきたのだが、もっともよくある失敗はなぜか三価に戻ってしまうというものであった。このとき必ず緑色の溶液が得られていたの

だが、このことが示唆するのは薄青色の二価のクロムの水溶液の時点ではまだ塩化物が配位しているのではないかということである。酢酸との錯形成によってはじめて塩化物が排除されていると考えるのが妥当だろう。紫色の三価のクロムから同じようなプロセスを経たら、異なる色調の二価のクロムを与えるかもしれない。

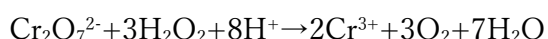
二価のクロムが空気に対して脆弱なので保存が難しい。できれば駒場祭で今までに紹介したものはどれも展示したいものだが、実現するかは現状定かでない。

なお、これとほとんど同内容の note「二価のクロムを作ってみよう！」が存在するが、この投稿主は私なので別に剽窃でも何でもない。よかったらアクセスしてみてね。

4. 青い六価クロム

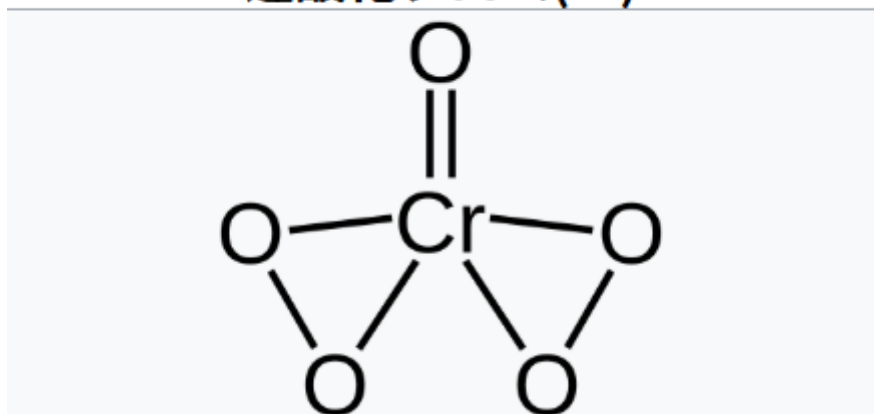
ここからは話が打って変わって二価や三価ではなく六価のクロムである。高校では黄色のクロム酸や赤橙色のニクロム酸の形で親しまれるが、今回は全く別の青い六価クロムの錯体を紹介したい。

ではまず高校化学の復習から話を始めよう。硫酸酸性条件下でニクロム酸イオンは酸化剤として働き、例えば過酸化水素のような還元剤と反応して以下のように三価のクロムを与える。



実際にこの反応を目で見たことはあるだろうか。YouTube で動画を探してもらえばすぐにわかるが、直接緑には変化せず、途中で特徴的な青色を経由する。これは以下のような構造を持つ過酸化クロム $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$ だと考えられている (wikipedia より引用 2025/10/30 0:52 a.m.)。

過酸化クロム(VI)



余談だが、単に教科書の反応式を眺めるのではなく、実際に実験してみることによって想定外の挙動を示す反応はほかにもある。例えば、過マンガン酸イオンの塩基性条件下での酸化がそうである。教科書のいう通り、最終的に二酸化マンガンを与えることに間違いはないのだが、途中で特徴的な緑を経由する。この緑はマンガン酸イオン MnO_4^{2-}

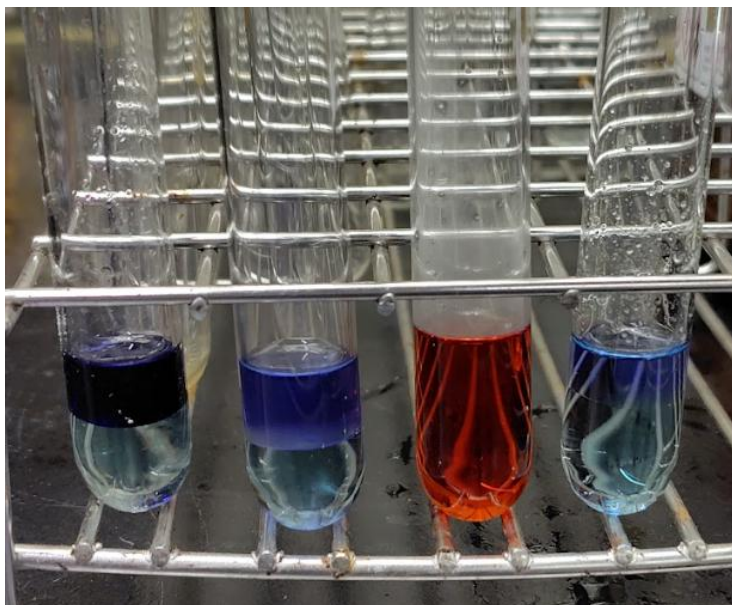
に由来するもので、より塩基性を上げたり還元剤の量を調整したりすることによって、単離することができる。

今回の過酸化クロムについては、出発物と生成物の色が混ざっているだけといえなくもないかもしれないが、有機溶媒に出発物でも生成物でもない青色を抽出できることが強力な証拠となり、別の何かがあるということは言えるだろう。

青色錯体を有機溶媒に抽出する方法は以下のとおりである。

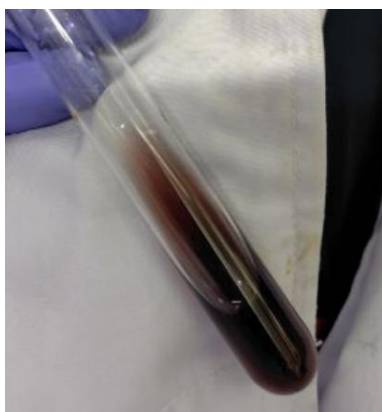
100 mL ビーカーにニクロム酸カリウム 0.06 g を入れ、水 20 mL に溶かす。別の 100 mL ビーカーに 20 mL の 3 パーセント過酸化水素水を取る。試験管にニクロム酸カリウム水溶液を 1 mL いれて、濃硫酸を一滴加える。さらに、有機溶媒（酢酸エチル、1-ブタノール、またはジエチルエーテル）を 1 mL を加えたのちに、5 滴ほど過酸化水素水を滴下する。

一番左が酢酸エチル、二番目が 1-ブタノール、一番右がジエチルエーテルである。



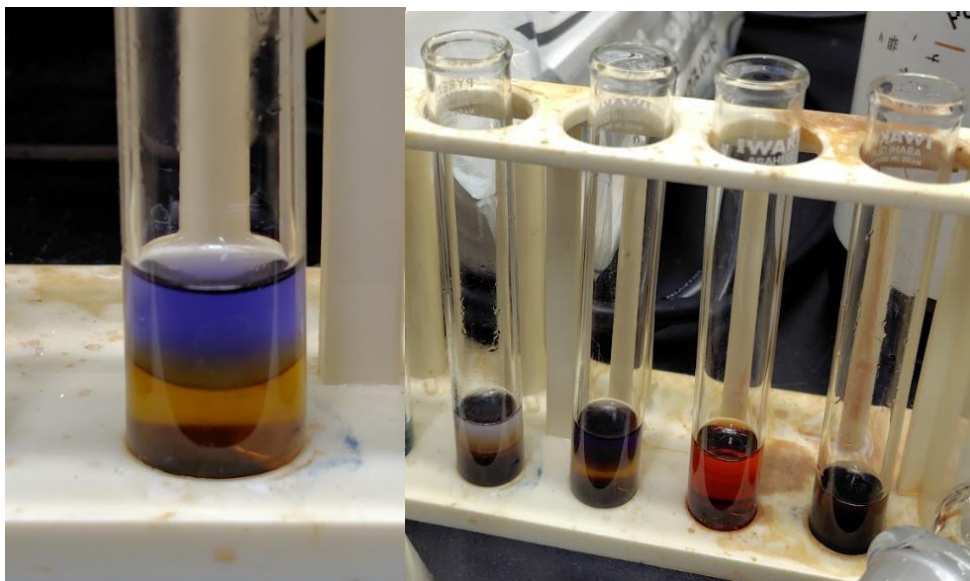
右から二番目は有機溶媒としてピリジンを用いてみたものである。他のとは違って赤茶色い溶液となった。おそらくいずれも酸素が過酸化クロムに配位してできた六配位化合物だと思われるが、詳細は不明である。

なお濃硫酸を入れずに反応を仕掛けると別の結果が得られた。まず、濃硫酸非存在下でニクロム酸カリウム水溶液に過酸化水素水を加えると、赤褐色に変色し、発熱・発泡した。しばらく時間がたつと元の黄色い水溶液に戻った。



先ほどの実験と同様に、ニクロム酸カリウム水溶液の上に有機溶媒を載せてから過酸化水素水を滴下すると別の色の錯体が生じた。下層の水溶液が発泡を続けるなか、ピリジン以外の有機溶媒では紫色になり、ピリジンのみ硫酸存在下と同じようにふるまった。また、こちらの実験での紫は過渡的であり、一定時間経過後に生じ、しばらくのちに消えた。

左が酢酸エチルである。一方の右はしばらくのちに撮った写真である（左から順に酢酸エチル、1-ブタノール、ピリジン、ジエチルエーテル）。酢酸エチルでは色が薄まり、今度は 1-ブタノールで紫が濃くなっている。ジエチルエーテルの紫色は終始薄かったため、いつ生じたのか定かでない。



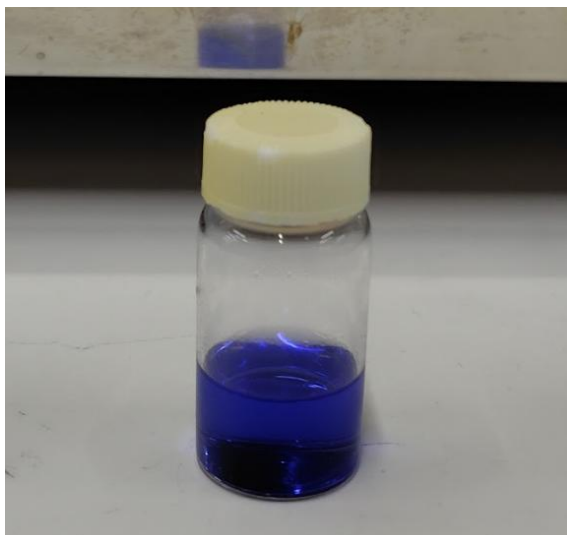
有機溶媒なし、硫酸非存在下での実験は赤褐色の何かが水の存在下では積極的に分解されることを示唆している。有機溶媒中で分解しないとは限らないが、上層のみを取り出して、脱水してやれば錯体を取り出せるかもしれない。また、「赤褐色の物質」については次節で詳述する。

さて、硫酸存在下での話に戻ろう。画像を見ればわかる通りもっとも発色がよかったのは酢酸エチルのそれであったので、もう少し大きいスケールで合成してみることにした。

200 mL 三角フラスコに 2.5 g のニクロム酸カリウムを入れ、40 mL の水に溶かす。ここに濃硫酸 3 mL を加えて、さらに激しく攪拌しながら酢酸エチルを 50 mL 入れる。過酸化水素水 5 mL を滴下すると、即座に溶液は青黒くなる。攪拌をやめて 10 秒ほど待つと上層と下層に分離する。

この後に私は分液ロートで有機層を水洗したのだが、洗浄水は何度やっても同じ程度に黄色くなり、ちゃんと不純物を除けているのかはわからなかった。しかし、過酸化クロム自体が水層中で不安定なことを踏まえれば、分配平衡で生成物を水層に移し破壊することになるので、むしろ悪手だったかもしれない。分液ロートで初めに水層を除去したのち、有機層は洗わずに、硫酸マグネシウムやモレキュラーシーブで脱水し、ろ過して乾固させる方が単離方法として望ましいだろう。

とにかくこうして合成した酢酸エチル錯体をバイアルにとって保存しているのだが、少なくとも 3 週間は変化もなく安定している。



また、バイアルに保存しない分については溶媒を飛ばしてみたのだが、茶色い固体が得られた。これは有機溶媒に不溶、水に易溶であり、赤褐色の水溶液を与えた。これはしばらくのちに黄色に変色した。こういった原理かは不明だが、硫酸非存在下のそれと似たようなふるまいだと思われる。

5. 赤褐色は何だったのか

これは事後的に調べて推測されたことなのだが、この赤褐色の化合物は K_3CrO_8 だと思われる。英語版の wikipedia によれば 0°C で実験すれば分解しないようだ。

また、これは一重項酸素の発生にも用いることができるらしい（通常の酸素は三重項と呼ばれる）。具体的にどう用いるのかはわからないが、赤色の発光を駒場祭の展示までに間に合わせたいと思う。

6. トリビアルな実験

他に行ったクロムに関する実験を二つほど紹介する。

一つ目は塩化クロミルという揮発性の六価クロム化合物の合成だ。

バイアルに 0.25 g の塩化ナトリウムと 0.25 g のニクロム酸カリウムを入れ、2 mL の濃硫酸を加えてふたを閉める。二酸化窒素様の気体が発生すればそれが塩化クロミルである。

金属化合物というとどうも固体のイメージが付きまといがちだが、塩化チタン (IV) のような液体の化合物もあれば、カルボニル錯体のように気体のものもあるというのは知っていて損はないだろう。

この塩化クロミルは非常に重い気体であるため、気体のままフラスコにそそぐということが可能である。硫酸酸性の過酸化水素水溶液に「注ぐ」と、青色の過酸化クロムが水面で生成するのが見える。

左が塩化クロミルで、右が過酸化クロムである。有毒な気体の発生する反応なので、さすがに演示実験からは除外した。写真でご満足いただきたい。



クロムに関してもう一つ行った実験は、よく「火山の実験」や chemical volcano として知られる、ニクロム酸アンモニウムの熱分解反応である。酸化剤と還元剤の共存する塩を加熱する、大体の場合に自己酸化還元反応が起きる（高校での亜硝酸アンモニウムの過熱もしかり）。

最終的には酸化クロム（Ⅲ）という緑色化合物が得られ、これは私の記憶が正しければ黒板などに使われる顔料である。詳細は YouTube などでご覧になったほうが早いだろう。演示にしても良いが、ニクロム酸アンモニウムが微妙に飛び散るのが難点である。

7. おわりに

以上が高校で扱われない部分まで含めた非常に広いクロムの化学である。日常生活の役に立つかと言われたら、応用例はぱっと思いつかないが、多様な反応を示すことは興味深い。

さて、本当はもっと詳細に研究してから部誌を執筆したかったのだが、時間の制約でうまくいかなかった。記述の甘さをご容赦願いたい。

また、いくつか題材をお借りしているが Science Made Alive というブログはネタ探しに大いに役立つので是非参考にしてほしい。

ここまで読んでいただいたことに感謝申し上げる。

参考文献

https://note.com/open_dietes9730/n/n2d0ecc8dcd58

<https://www.jim.or.jp/journal/m/pdf3/58/09/487.pdf>

https://www.jstage.jst.go.jp/article/sfj1950/33/12/33_12_608/_pdf

https://www.jstage.jst.go.jp/article/kakyoshi/71/2/71_79/_pdf/-char/ja

[https://ja.wikipedia.org/wiki/%E9%85%A2%E9%85%B8%E3%82%AF%E3%83%AD%E3%83%A0\(II\)](https://ja.wikipedia.org/wiki/%E9%85%A2%E9%85%B8%E3%82%AF%E3%83%AD%E3%83%A0(II))

[https://ja.wikipedia.org/wiki/%E9%81%8E%E9%85%B8%E5%8C%96%E3%82%AF%E3%83%AD%E3%83%A0\(VI\)](https://ja.wikipedia.org/wiki/%E9%81%8E%E9%85%B8%E5%8C%96%E3%82%AF%E3%83%AD%E3%83%A0(VI))

[https://en.wikipedia.org/wiki/Potassium_tetraperoxochromate\(V\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Potassium_tetraperoxochromate(V))

ニッケルとマンガン

中根和寛

【ニッケル】

ジメチルグリオキシムによるキレート錯体と水酸化物の沈殿

必要な試薬

塩化ニッケル(Ⅱ)	1g
アンモニア水	1mL
ジメチルグリオキシム(DMG)	2mL
水酸化ナトリウム	4g
次亜塩素酸ナトリウム水溶液	2mL

手順

- 1,塩化ニッケル 1g を水 10mL に、水酸化ナトリウム 4g を水 20mL に溶かす
- 2,アンモニア水を二倍に薄める
- 3,試験管に塩化ニッケル溶液を 0.5mL、アンモニア水を 1mL 入れる
- 4,同じ試験管に DMG を 2mL 入れる
- 5,別の二本の試験管に、塩化ニッケル溶液を 0.5mL と水酸化ナトリウム溶液 1mL を入れる
- 6,片方の試験管に次亜塩素酸ナトリウム溶液を 2mL 入れる

仕組み

塩化ニッケル(Ⅱ)にアンモニアを加えることでアンモニア錯体 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ を形成し、そこにジメチルグリオキシムを加えることで、ジメチルグリオキシムから水素イオンが脱離し、ニッケルとキレート錯体を形成し沈殿する。

後半は、水酸化ニッケル $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の沈殿と、その酸化によるオキシ水酸化ニッケル $\text{NiO}(\text{OH})$ の生成である。

写真は左から順に

オキシ水酸化ニッケル

水酸化ニッケル

ジメチルグリオキシム錯体の沈殿(下部の赤)



【マンガン】

必要な試薬

過マンガン酸カリウム	0.02g
水酸化ナトリウム	15g
亜硫酸水素ナトリウム	0.01g
硫酸	1mL

0.02g/100ml

30g/100ml

0.01g/100ml

8mol/L 程

手順

- 1, 過マンガン酸カリウムと亜硫酸ナトリウムをそれぞれ水 100mL に、水酸化ナトリウムを水 40mL に溶かす
- 2, 硫酸を二倍に希釈する。
- 3, 過マンガン酸カリウム溶液と水酸化ナトリウム溶液を 0.5ml ずつ試験管に入れる
- 4, 亜硫酸ナトリウムを 0.5mL 入れる
- 5, 4 を一回繰り返す
- 6, 4 を 3mL にして繰り返す。
- 6, 硫酸を 1mL 入れる

仕組み

7 価の過マンガン酸イオン MnO_4^- を塩基性条件下で亜硫酸イオンを用いて徐々に還元し、6 価のマンガン酸イオン MnO_4^{2-} 、5 価の次亜マンガン酸イオン MnO_4^{3-} を順に生成する。最終的に 4 価の酸化マンガン MnO_2 の沈殿が生成する。
硫酸を加えて酸性にすれば 2 価のマンガンイオン Mn^{2+} になる。

おわりに

教養学部化学部 部長 川上遼馬

弊サークルは、危険も伴う実験活動を行わせていただいているサークルとして、他のサークルと比較しても多くの方々に支えていただいております。経験の浅い我々にも快く実験室を使わせてくださる教養学部の方々、活動を監督して様々なことにご協力いただいている顧問の先生方、廃棄物の処理をしていただいている環境安全センターの方々など、弊サークルの外のたくさんの方々のおかげで活動が行えております。また、何度も危機を乗り越えながらこれまでサークルを引き継いでくださった先輩方や、新歓に駒場祭、日常の事務作業に協力してくれた部員諸君にももちろん支えていただいております。

私は東京大学の教養学部化学部の部長を務めておりますが、特に化学に秀でているわけではありません。ただ化学と実験が好きな一般の人間です。そんな私が恐れ多くも部長としてサークルを率い、駒場祭を行えること自体が皆様に支えられた結果です。この場をお借りし、ご協力いただいた方々に心から感謝を申し上げます。