

## 銅イオンを用いた青いフラスコの実験

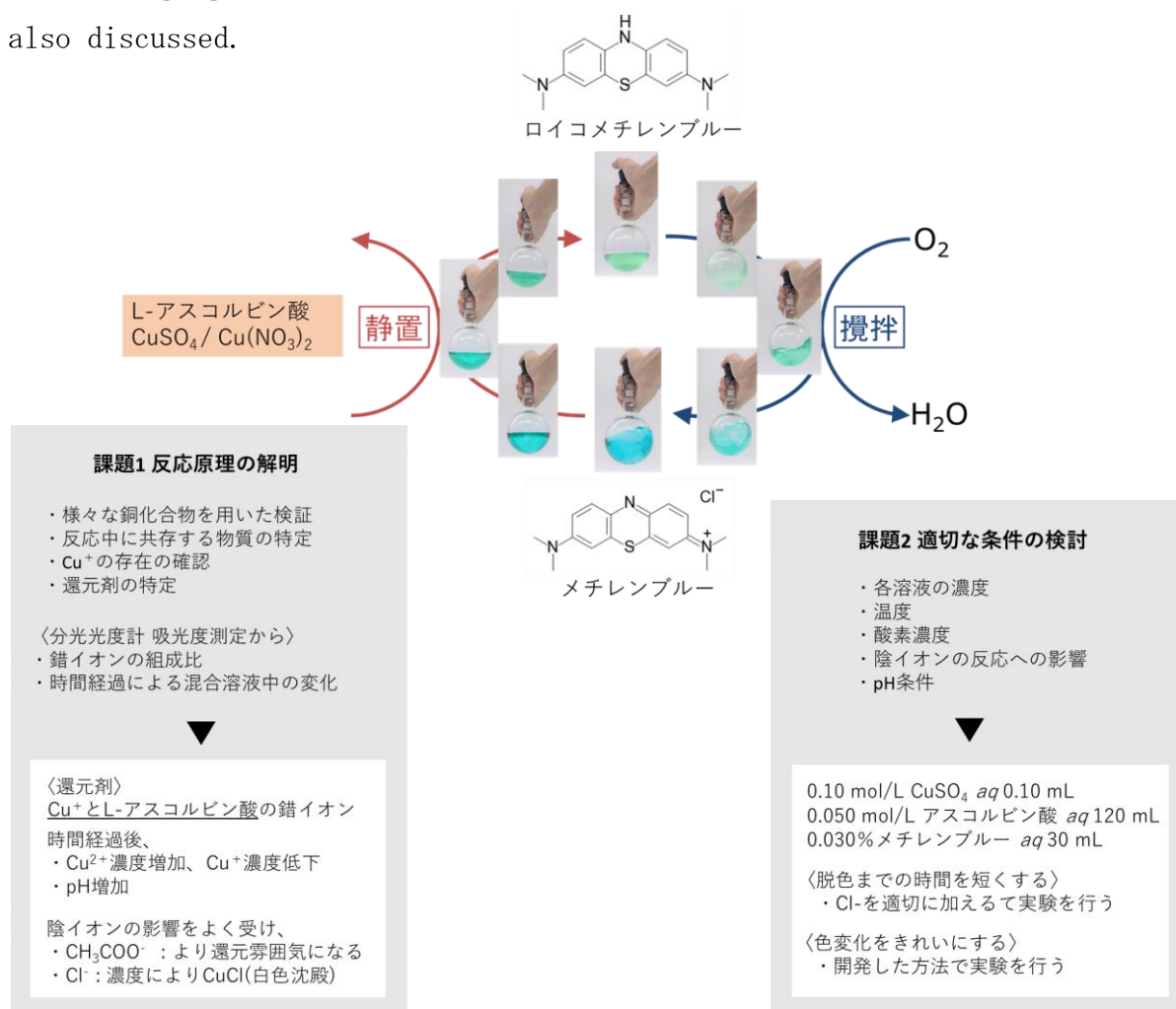
東京都立小石川中等教育学校

三田倫太郎

指導教員：加藤優太

## Abstract

There is a chemistry experiment called the blue bottle experiment that uses the redox reaction of methylene blue. This is an experiment which turns colorless when left to stand becomes blue when stirred, but the experiment becomes impossible to be repeated after D-glucose (reducing agent) and NaOH (catalyst) react as time passes and turns yellow.  $\text{CuSO}_4$  and L-ascorbic acid have been proposed as new reducing agents that do not discolor <sup>[2]</sup>, but their principles and methods have not been shown in detail. Therefore, we conducted this study with the aim of clarifying these principles and establishing appropriate chemical magic operations. Methods using NaCl and  $\text{NaHCO}_3$  have also been proposed <sup>[2]</sup>, and the effects of negative ions on these methods were also discussed.



## 1. 背景と目的

青いフラスコの実験として知られる化学マジックがある。メチレンブルーの酸化還元反応を利用した化学マジックで、振ると青色になり、放置しておくとう透明に戻る。この実験は繰り返し行うことができ、攪拌後の脱色までの時間をコントロールする方法は一昨年度報告をした<sup>[6]</sup>。しかし、溶液調製から数時間が経過すると還元剤として用いた D-グルコースと NaOH が反応してしまい、黄色く変色して実験ができなくなってしまう問題点があった。

CuSO<sub>4</sub> と L-アスコルビン酸を還元剤に用いた、劣化しない青いフラスコの実験ができることが提案されている<sup>[2]</sup>。この実験は従来方法と類似した色変化を観察できるが、反応の原理や実験条件の検討が不十分で、変色時間をコントロールすることが難しい。そこで、反応の原理を探ること、適切な実験条件を見つけること、陰イオンがこの反応に及ぼす影響を調べることを目的として研究を行った。

## 2. 課題 1 反応原理の解明

### 実験 1 様々な銅化合物を用いた検証

CuSO<sub>4</sub> と L-アスコルビン酸を還元剤として用いる方法が提案されている。銅イオンが反応にかかわっていると考え、CuSO<sub>4</sub>の代わりに他銅化合物を還元剤として用いた場合について調べた。

結果

表 1 様々な銅化合物を用いた実験の様子

	L-アスコルビン酸 aq 120 mL		メチレンブルー aq 30 mL		実験の様子
	(mol/L)		(% )		
CuSO <sub>4</sub>					繰り返し実験が可能
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.1 mol/L 0.1 mL	0.05	0.03		繰り返し実験が可能
Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>					Cu 沈殿を確認, 繰り返し実験不可能
CuCl <sub>2</sub>					青色の沈殿確認, 繰り返し実験不可能

考察

CuSO<sub>4</sub>, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> と L-アスコルビン酸を用いた場合に繰り返し実験ができること、Cl<sup>-</sup>や CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>が含まれると実験が不可能なことが分かった。

CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>は、アルデヒドに構造が近似するため、より還元雰囲気になることと Cu イオンが一価なことから Cu 単体が析出したと考えた。また、CuCl<sub>2</sub>を用いた場合について、Cl<sup>-</sup>と L-アスコルビン酸が錯体を作ること<sup>[3]</sup>や溶解度が極小である CuCl を形成することが関与していると考えた。

### 実験 2 反応中に共存する物質の特定

CuSO<sub>4</sub> と L-アスコルビン酸の混合溶液を静置したとき、褐色の析出物を確認した。この析出物は銅であると仮説を立て、検証した。

操作

褐色析出物を取り出し、以下の操作を行った。

- (1) 3.0 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aq を適量加えた(①)。
- (2) ①に 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aq を適量加えた(②)。
- (3) ②を 50℃程度のお湯にさらしたのちに 6 mol/L NH<sub>3</sub> aq を加えた(③)。

#### 結果

褐色析出物は、①は不溶、②では溶けた。③にて[Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>の青色を確認した。

#### 考察

褐色析出物は銅であると確認できた。溶液中で、L-アスコルビン酸により Cu<sup>2+</sup>が還元されて Cu が析出したと考え、Cu<sup>+</sup>の存在を実験 3 で検証することにした。

### 実験 3 CuSO<sub>4</sub> と L-アスコルビン酸の混合溶液中に Cu<sup>+</sup> が存在するかを確認した

#### 操作

- (1) 0.1 mol/L CuSO<sub>4</sub> aq 1 mL、0.1 mol/L L-アスコルビン酸 aq 1 mL、6 mol/L NaOH aq 適量を加え、これを遠心分離し、そこで得た沈殿を加熱した(①)。
- (2) 試薬の CuCl 0.099 g を 6 mol/L NaOH aq 2 mL に加え、熱した(②)。

#### 結果

①と②のどちらでも、NaOH を加えた際に黄色沈殿を得て、加熱した際に赤褐色になった。

#### 考察

黄色沈殿は CuOH、赤褐色沈殿は Cu<sub>2</sub>O だと考えられ、Cu<sup>+</sup>の存在を確認した。

### 実験 4 反応中の還元剤の特定

Cu<sup>2+</sup> aq (CuSO<sub>4</sub>), Cu<sup>+</sup> aq (CuCl), L-アスコルビン酸 aq をそれぞれメチレンブルー aq に加えた際に、くりかえし実験をすることはできなかった。Cu<sup>2+</sup>(CuSO<sub>4</sub>), Cu<sup>+</sup>(CuCl), L-アスコルビン酸のそれぞれの混合溶液を調製し、それぞれでくりかえし実験をすることができるかどうかを確かめた。

#### 結果

CuSO<sub>4</sub> と L-アスコルビン酸や、CuCl と L-アスコルビン酸の混合溶液を用いた際にくりかえし実験が可能だった。

#### 考察

CuCl と L-アスコルビン酸の混合溶液でくりかえし実験が可能だった。さらに、Cu<sup>+</sup>と L-アスコルビン酸の混合溶液を調製した際に溶液が無色だったため、Cu<sup>2+</sup>ではなく、Cu<sup>+</sup>と L-アスコルビン酸の錯イオンが還元剤として働いていると考えた。

### 実験 5 混合溶液調整後、時間経過による吸光スペクトルの変化の測定

分光光度計を用いて、錯イオンの組成比を調べた。

組成を変えて調製した各条件の混合溶液の吸光スペクトルを測定し、スペクトル変化が飽和する点を見つけた。時間経過によりどのようなイオン比で共存するかを確認し、形成している錯イオンの構造や反応の詳細を考察した。

#### 考察

CuSO<sub>4</sub> と L-アスコルビン酸の混合溶液は、時間経過とともにほぼすべての銅イオンが 2 価となることが分かった。これは、酸素によって常に酸化されるため、ある時点以降は L-アスコルビン酸による還元雰囲気ではなくなり、Cu<sup>+</sup>が少なくなるためだと考えられる。また、容器中の酸素が減少し、共存していた Cu<sup>2+</sup>が L-アスコルビン酸の酸化を触媒した<sup>[4]</sup>可能性も考えられる。

### 3. 課題 2 この反応を用いた適切な実験条件の検討

まず CuSO<sub>4</sub>, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> と L-アスコルビン酸を用いる実験条件を検討し、その後提案されている方法で実験を行った。各水溶液の濃度や温度、酸素濃度と脱色までの時間の関係を調べた<sup>[6]</sup>。

### 4. 結論

Cu<sup>+</sup>と L-アスコルビン酸の錯イオンがメチレンブルーを還元することが分かった。この混合溶液は時間経過とともに Cu<sup>2+</sup>濃度が高く、Cu<sup>+</sup>濃度が低くなり、また pH も調製後下がる。

0.10 mol/L CuSO<sub>4</sub> aq 0.10 mL、0.050 mol/L アスコルビン酸 aq 120 mL、0.030%メチレンブルー aq 30 mL を用いるとよく、脱色までの時間は、CuSO<sub>4</sub> の濃度を変化させることで調整できる。また、より早く脱色させたい場合は Cl<sup>-</sup>を適切に加えることで調整できる。しかし、Cl<sup>-</sup>の濃度により着色時の青色が薄くなったり、CuCl の白色沈殿を確認したりするため、よりきれいに実験を行う場合は CuSO<sub>4</sub> と L-アスコルビン酸のみを還元剤として用いるほうが良いと考える。

### 5. 文献

- [1] 向井知大・大場茂, 青いフラスコの実験におけるメチレンブルーの脱色と分解, 慶應義塾大学日吉紀要自然科学(The Hiyoshi review of the natural science)No.48(2010,9), p.11-30
- [2] Whitney E. Wellman and Mark E. Noble, Greening the blue bottle, Journal of Chemical Education, Vol.80 No.5 May 2003, JChemEd.chem.wise.edu, p537-540
- [3] 松原凱男ほか, 「銅(I)イオンとアスコルビン酸を触媒とする塩化アリル類のヒドロキシル化反応」, 日本化学会誌, 1991, (11), p1521-1525
- [4] ALBERT O. DEKKER and ROSCOE G. DICKINSON, Oxidation of Ascorbic Acid by Oxygen with Cupric ion as Catalyst, contribution from the gates and crellin laboratories of chemistry, California institute of technology, No.766, vol.62, p.2165-p2171, Aug., 1940
- [5] 三田倫太郎, 予測通りに変われ!! ‘青いフラスコの実験’の条件検討, 第63回日本学生科学賞, 2020.05.14
- [6] 三田倫太郎, 劣化しない化学マジックの開発 銅イオンを用いた繰り返し反応について, 第64回日本学生科学賞, 2021.05.14