

## 生徒実験における機器 (IR, VIS) の利用

大 谷 悦 久

# 生徒実験における機器 (IR, VIS) の利用

大 谷 悦 久

## 1. はじめに

昭和53年度化学Ⅱの指導における分光光度計の利用は以下のものであった。

- ①有機化合物の合成における赤外分光光度計の利用<sup>1)</sup> (1学期)
- ②錯イオン (有色) の色の定性的な確認 (可視分光光度計) (2学期)
- ③平衡定数の算出における可視分光光度計の利用 (2学期)
- ④反応速度定数の測定 (フェノールフタレインの退色速度) における可視分光光度計の利用<sup>2)</sup> (2学期)
- ⑤ポリスチレンの分解と合成における赤外分光光度計の利用 (3学期)

これらで、①、④は参考<sup>1), 2)</sup>で報告した。ここでは③、⑤およびこれらの実践についての生徒の反応 (化学Ⅱの学習調査) について報告する。

## 2. 平衡定数の算出<sup>3), 4)</sup>

$\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^{-} \rightleftharpoons \text{FeSCN}^{2+}$  の反応で  $[\text{FeSCN}^{2+}]$  を分光光度計で測定することにより平衡定数を計算した。

(検量線の作成)

教師が以下の①~④を行い図1のチャートをつくり生徒に配布した。生徒はこのチャートをもとに⑤により検量線をつくった。(図2)

- ① $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (404.02) 40.4140g を純水にとかして全量を 1000 ml とし約 1 M/l (×1.000) の溶液をつくる。加水分解を防ぐため conc  $\text{HNO}_3$  20 ml 加える。
- ②KSCN (97.19) 0.9950 g を純水にとかして 100 ml とし約 0.1 M/l (×1.024) 溶液にする。さらにこれをうすめて約 1/1000 M/l とする。
- ③上記 1/1000 M/l をうすめて、 $1 \times 10^{-4}$ ,  $2 \times 10^{-4}$ ,  $4 \times 10^{-4}$ ,  $6 \times 10^{-4}$ ,  $8 \times 10^{-4}$  M/l の溶液をつくる。(×1.024)
- ④③の各溶液 5 ml に①の  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  5 ml を加え吸光度を測定する。(図1)
- ⑤吸光度 (縦軸) と KSCN の濃度 (これを  $\text{FeSCN}^{2+}$  の濃度とみなす) (横軸) の関係をグラフにし検量線とする。(460 又は 500 nm) (図2) 注意 (等量混ぜるから濃度は前の 1/2 になる。また  $\text{Fe}^{3+}$  でも少し吸収があるからその分を引いて吸光度とする。)

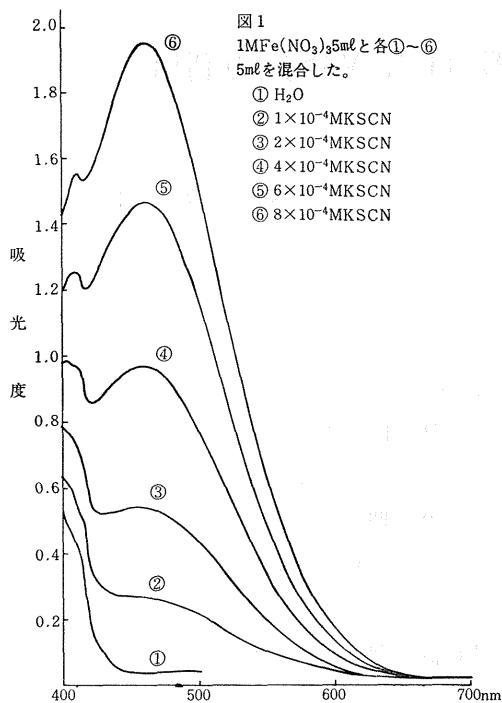


図1  
 $1\text{MFe}(\text{NO}_3)_3$  5ml と各①~⑥  
 5ml を混合した。  
 ①  $\text{H}_2\text{O}$   
 ②  $1 \times 10^{-4}\text{MKSCN}$   
 ③  $2 \times 10^{-4}\text{MKSCN}$   
 ④  $4 \times 10^{-4}\text{MKSCN}$   
 ⑤  $6 \times 10^{-4}\text{MKSCN}$   
 ⑥  $8 \times 10^{-4}\text{MKSCN}$

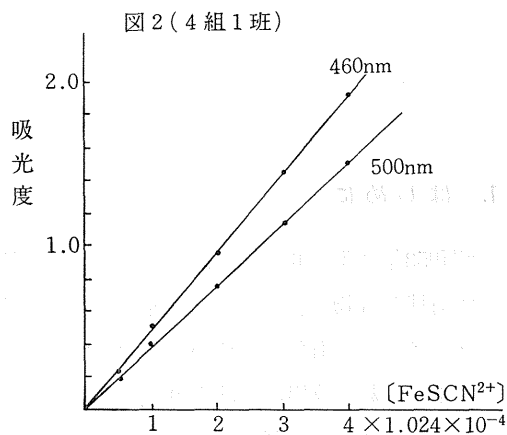


図2 (4組1班)

(平衡定数の算出)

①約  $2 \times 10^{-3}\text{M/l}$  の  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  5ml を次のア~エの各 KSCM 5ml とまぜて吸光度を測定する。

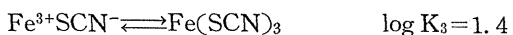
ア.  $0.5 \times 10^{-3}\text{M/l}$     イ.  $1 \times 10^{-3}$     ウ.  $2 \times 10^{-3}$     エ.  $3 \times 10^{-3}$

②吸光度から  $[\text{FeSCN}^{2+}]$  を求め (検量線を用いる) K を計算する。

$$K = \frac{[\text{FeSCN}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]}$$

(考 察)

① $\text{Fe}^{3+}$  と  $\text{SCN}^-$  の平衡は次のようにいくつもの段階があり、 $\text{SCN}^-$ が多くなると  $\text{Fe}(\text{SCN})_n^{3-n}$  の n が 5~6 になるといわれる<sup>9)</sup>。ただ  $\text{Fe}^{3+}$  が  $\text{SCN}^-$  に対して過剰な場合は  $\text{FeSCN}^{2+}$  の割合が多くなるのでこれが近似的に平衡定数を一定にすると考えられる。



②得られた結果からKがほぼ一定であることがわかる。また他のデータ 130~280<sup>5)</sup> 178~289<sup>6)</sup> 300~430<sup>7)</sup> と比較してもオーダーでは一致している。

③  $\text{Fe}^{3+}$  が  $\text{SCN}^-$  に対して大過剰のとき (検量線作成のとき) は 460 nm に極大があるが、

$\text{Fe}^{3+}$  と  $\text{SCN}^-$  の濃度が近いと 455 nm に極大がくる。これは種々の  $\text{Fe}(\text{SCN})_n^{3-n}$  の混入か、溶液のうすめ方による酸濃度の影響があると考えられるが、ここではすべて、460, 500 nm でデータを整理した。

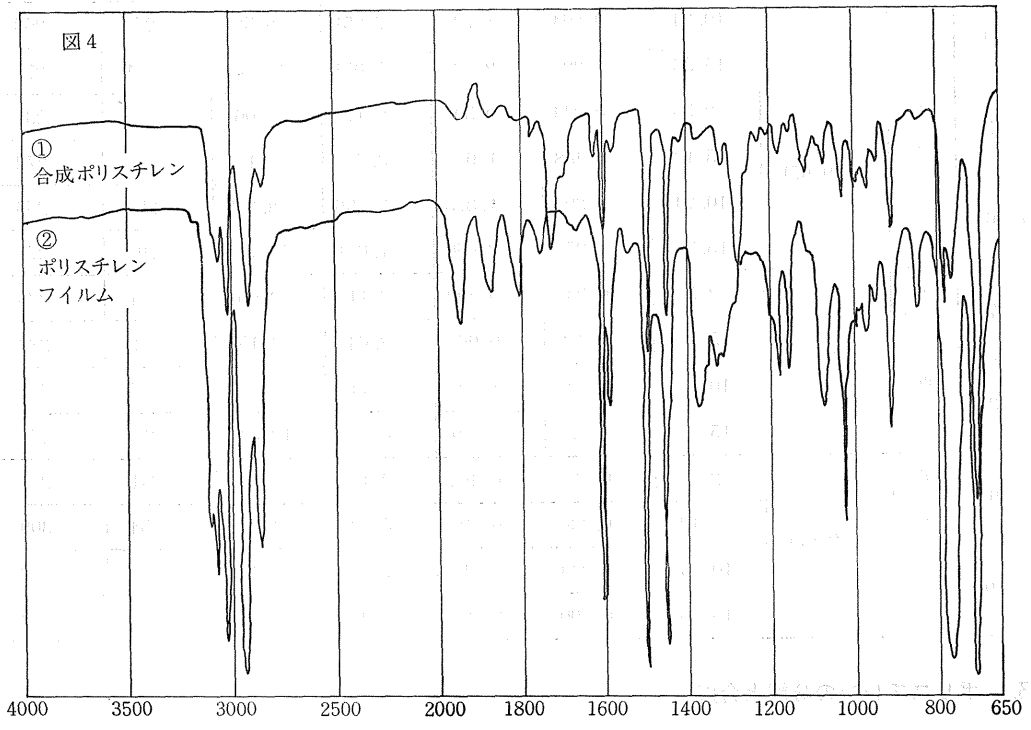
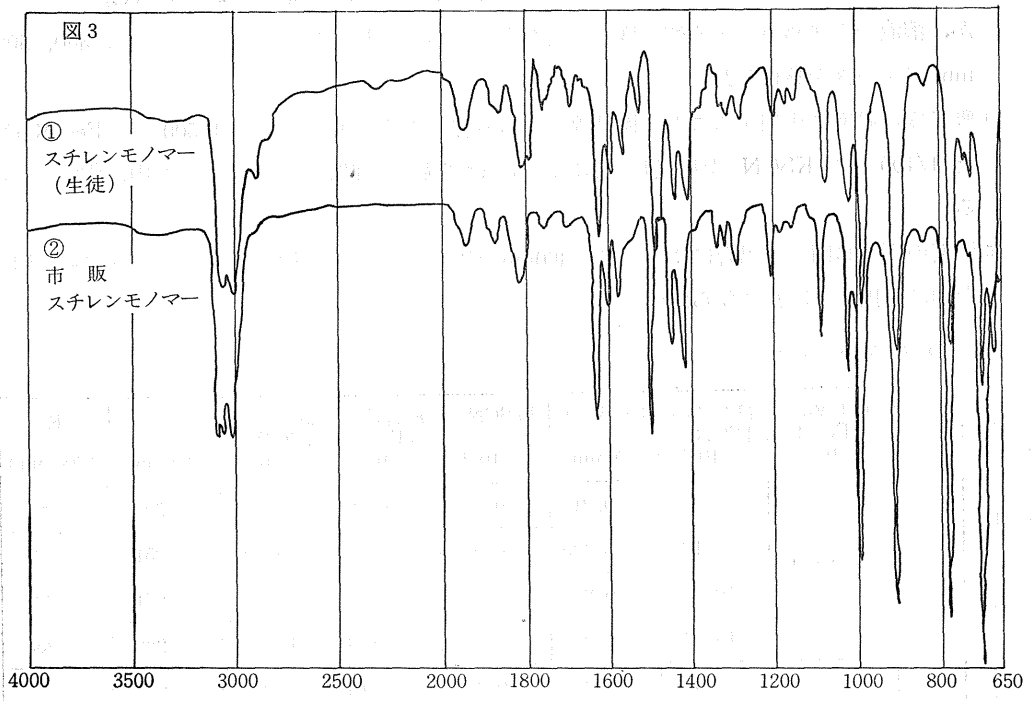
- ④吸光度が濃度に比例することを検量線を作る過程で生徒に教え、また 1/500モル  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  と 1/100 モル  $\text{KSCN}$  を用意しておけばあとは吸光度の測定となるので時間内に実験できる。
- ⑤濃度の広い範囲では場合によっては(460nmを使った時など)実験できない。この時は波長を別に選択しなければならない。

表1 2年4組のデータ

班	実験	はじめの [ $\text{Fe}^{3+}$ ] $\times 10^{-4}$	はじめの [ $\text{SCN}^-$ ] $\times 10^{-4}$	吸光度 460 nm	[ $\text{FeSCN}^{2+}$ ] $\times 10^{-4}$	混合後の [ $\text{Fe}^{3+}$ ] $\times 10^{-4}$	混合後の [ $\text{SCN}^-$ ] $\times 10^{-4}$	K (460 nm)	K (500 nm)	
1	ア	9.671	2.56	0.21	0.45	9.226	2.12	228	206	
	イ		5.12	0.435	0.92	8.749	4.20	251	224	
2	ウ		10.24	0.85	1.8	7.871	8.44	271	229	
	エ		15.36	1.22	2.6	7.071	12.76	288	255	
3	ア		9.671	2.56	0.22	0.47	9.201	2.09	244	231
	イ			5.12	0.45	0.95	8.721	4.17	261	236
4	ウ			10.24	0.804	1.72	7.951	8.52	253	293
	エ			15.36	1.22	2.62	7.051	12.74	291	271
5	ア	9.671		2.56	0.234	0.50	9.17	2.06	265	231
	イ			5.12	0.488	1.0	8.6	4.1	284	272
6	ウ			10.24	0.89	1.875	7.796	8.365	288	266
	エ			15.36	1.25	2.650	7.021	12.71	297	271
7	ア		9.671	2.56	0.23	0.492	9.11	2.06	261	226
	イ			5	0.452	0.968	8.64	4.15	269	238
8	ウ			10	0.887	1.90	7.71	8.33	295	266
	エ			15	1.27	2.721	6.89	12.64	312	251
9	ア	9.671		2.56	0.224	0.464	9.14	2.10	241	223
	イ			5.12	0.440	0.925	8.68	4.20	254	309
10	ウ			10.24	0.844	1.81	7.86	8.43	273	252
	エ			15.36	0.900	2.60	7.07	12.76	288	269

### 3. ポリスチレンの分解と合成

ポリスチレンをベンゼンにとかして加熱分解して得たスチレンモノマーを赤外分光光度計にか



けて、チャートと構造の関係を指導した。ポリスチレン→スチレンモノマーは比較的うまくいったが、スチレン→ポリスチレンは時間の都合等で生徒実験はできなかった。(化学クラブ員のデータ)(図3, 図4)

#### (考 察)

①スチレンモノマーにおいては  $C=C$  (3100~3000) モノ置換 (2000~1700, 780~760, 700~690) ベンゼン核 (1630~1620, 1500~1480) ビニル基 (990~980, 910~900) が見られる。

ポリスチレンでは,  $CH_2$  (2930, 2850), ベンゼン核 (3100~3000, 1600, 1500), モノ置換 (2000~1660, 760, 690) がある。

これらの対応から特にビニル基の有無を中心にしてモノマーとポリマーをチャートで検討できる。(粘度の大小や付加反応も同時に指導した。)

②ポリスチレンを湯浴中で合成すると水が混入してチャートに  $OH$  の吸収が大きくなってしまふ。

#### 4. 学習調査

以下のような内容でアンケート調査を行った。(対象は化学選択者96名)特に分光法に関連している項目は, 20, 21で, また実験との関連では23~26, 29(15), 30~31, 35である。単純集計からは生徒の印象は赤外, 可視分光法は「難しかった」と感じているようだ。フェノールフタレインの退色反応(質問30)でのレポートを見ると「興味あり」と「難しかった」という者が多かった。可視分光法も定量的になると難しく感じられるようだ。

#### 化学Ⅱ 学習調査

No. 1. この科目には興味がありましたか。

1. 興味をもてた 2. 興味がわからない 3. どちらともいえない

No. 2. この科目を学んだことは君の将来にとって有益だと思いますか。

1. 有益である 2. 有益でない 3. どちらともいえない

No. 3. この科目の内容を理解しようと努力しましたか。

1. 努力した 2. まあまあ努力した 3. 努力しなかった

No. 4. この科目は難しいと感じましたか。

1. 難しい 2. やさしい 3. どちらともいえない

No. 5. 生徒実験全体は

1. 面白い 2. つまらない 3. どちらともいえない

No. 6. 生徒実験の数は

1. 多すぎる 2. ちょうどいい 3. 少なすぎる

No. 7. 教師実験の数は

1. 多すぎる 2. ちょうどいい 3. 少なすぎる

No. 8. 君の成績（1，2学期）は君にとって満足できるものですか。  
1. 満足である 2. 不満である 3. どちらともいえない  
次の項目はよく理解できたと思いますか。

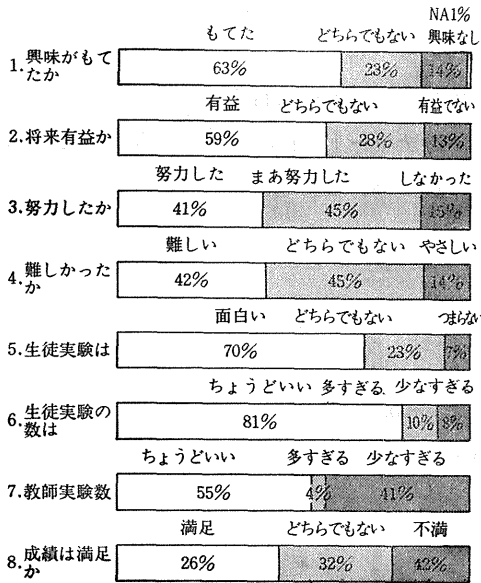
<1. 理解できた 2. 理解できなかった 3. どちらともいえない>

- No. 9. 鎖式炭化水素と誘導体（飽和，不飽和）
- No. 10. 酸素を含む有機化合物（アルコール，エーテル，アルデヒド，ケトン，カルボン酸，エステル）
- No. 11. 有機化合物の構造，分類，構造式のきめ方
- No. 12. 芳香族化合物（炭化水素，フェノール，カルボン酸，ニトロ化合物，アミノ化合物）
- No. 13. 原子の構造（水素原子のスペクトル，エネルギー準位，同位体）
- No. 14. 化学結合と物質の構造（共有結合，分子の構造）
- No. 15. 遷移元素とその化合物（遷移元素，錯塩）
- No. 16. 化学反応の速さ（活性化エネルギー，多段階反応，触媒）
- No. 17. 化学平衡（平衡に影響をおよぼす因子，電離平衡，変化の方向と乱雑さ）
- No. 18. 天然高分子化合物（デンプン，糖，セルロース，タンパク質）
- No. 19. 合成高分子化合物（合成せんい，合成樹脂，ゴム，無機高分子化合物）
- No. 20. 赤外分光法（IR）
- No. 21. 紫外視分光法（UV，VIS）

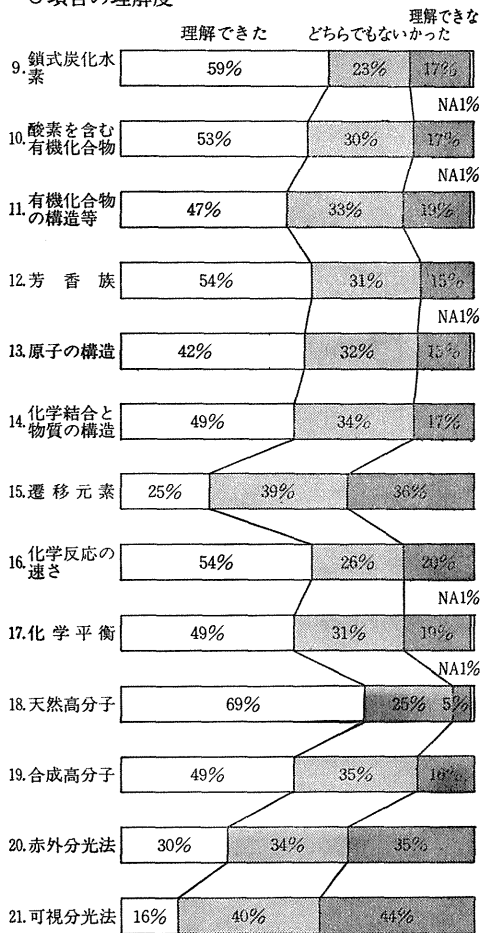
○次の実験は興味をもてましたか。

<1. 興味あり 2. 興味なし 3. どちらともいえない>

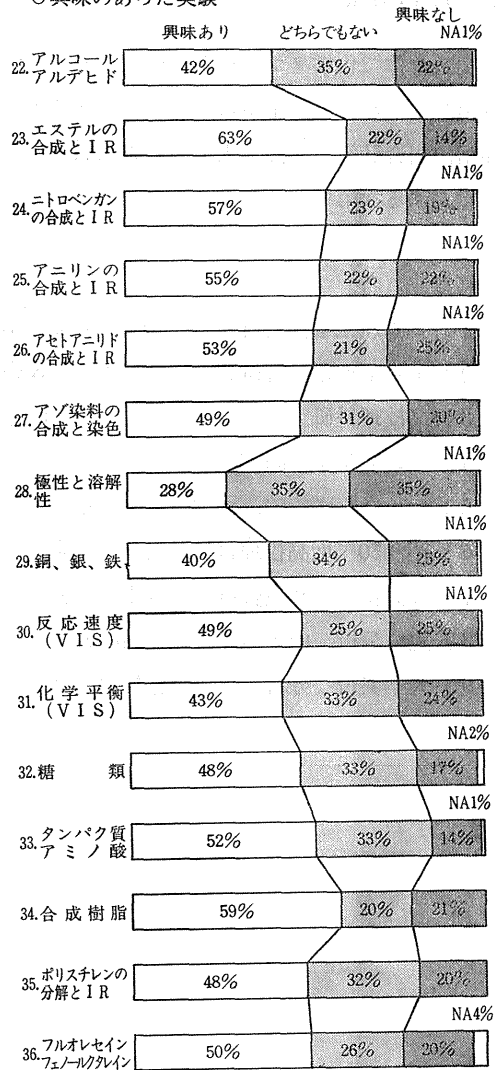
- No. 22. アルコール・アルデヒドの性質
- No. 23. エステルの合成とIR
- No. 24. ニトロベンゼンの合成とIR
- No. 25. アニリンの合成とIR
- No. 26. アセトアニリドの合成とIR
- No. 27. アゾ染料の合成と染色
- No. 28. 極性と溶解性
- No. 29. 銅，銀，鉄の化合物
- No. 30. 反応速度（分光光度計を利用）
- No. 31. 化学平衡（同上）
- No. 32. ブドウ糖，ショ糖，デンプン
- No. 33. タンパク質，アミノ酸
- No. 34. 尿素樹脂，グリブタル樹脂の合成
- No. 35. ポリスチレンの熱分解
- No. 36. フルオレセイン，フェノールフタレインの合成



○ 項目の理解度



○ 興味のある実験





## 5. おわりに

実践全体で化学クラブ員の積極的な協力を得た。27期生の岡本裕己君はいろいろと適切な意見を出してくれたし、本報告中の合成ポリスチレンおよびチャートは彼によっている。28期生の白井岳，川合弘造，藤瀬守正，大石雅文君らが実験の場面で協力してくれた。

感謝する次第である。

### (参 考)

- 1) 日本理化学協会研究紀要10巻 (P62 '78)
- 2) 東京都理化教育研究会研究発表集録XVIII巻 (昭和53年度)
- 3) 高校理科研究 (大日本図書) (昭和53年6月)
- 4) ケムス化学 同実験の手びき
- 5) ケムス化学実験, 科学の実験編集部 (共立出版)
- 6) 昭和50年度高校理科探求講座 梅木氏 (都立教育研究所)
- 7) 改訂化学 教授資料 (大日本図書)
- 8) 比色分析 山本勇麓 (共立出版)
- 9) 大学実習 分析化学 齊藤信房 (裳華房)