

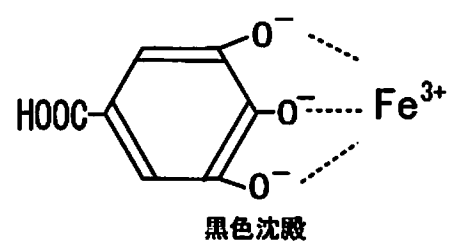
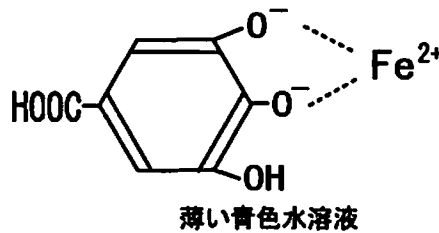
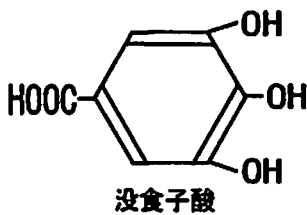
1. 学習指導における実践例

【学習の位置付け】

無機化学分野「遷移元素の単体と化合物」における鉄イオンの反応例として実験を行う。酸化と還元、ハロゲンの化合物についても復習する。

【実験前の指導】

「お歯黒とは何か」や「紅茶にハチミツを入れると濃くなる」ことを例に出し導入のきっかけとする。タンニンと鉄イオンが反応すると黒い色になること、万年筆のブルーブラックインクはお歯黒と同じ原理でつくられていることを紹介する。タンニンは様々な種類があり理解しにくいいため、タンニンが加水分解した没食子酸が反応するものとし、反応を簡略化して解説する。



【実験】

生徒実験としてブルーブラックインクの作製とインク消しの観察を行う。ブルーブラックインクの作製では、構成要素を3液に分けそれぞれの役割を理解させながら実験を進める。インク消しの操作においても2液の「消す相手」を確認させながら行う。青いインクから鉄を検出するにはどうすれば良いかを考えさせた後、演示実験として実験で作製したブルーブラックインクと市販のブルーブラックインクについて鉄の検出を行う。

【考察のポイント】

- ・ブルーブラックインクとインク消しについてわかったこと。
 - …ブルーブラックインクとインク消しのしくみについて、他の人に説明できるように解説をつくらせる。細かな反応機構にこだわらず、能力に応じて自由に解説させる。
- ・実験で作製したブルーブラックインクの問題点は何か。
 - …新しいブルーブラックインクにはなぜ鉄が含まれていないのか、酸性のインクはペン先を傷めることはないか、等の問いかけを行い各自の考えをまとめさせる。
- ・他の金属元素で色素の原料となるものはあるか。
 - …高等学校の資料集には亜鉛、鉛、クロム、水銀が顔料として紹介されている。色や用途等を調べさせる。
- ・インク消しに使われるシュウ酸と次亜塩素酸ナトリウム水溶液はなぜ混合して用いないのか。また次亜塩素酸の発生法や用途を調べさせる。
 - …次亜塩素酸と pH の関係を考えさせる。食塩水の電気分解で陽極付近に次亜塩素酸が発生していたこと等を復習する。

2. 実験内容

【実験1】 ブルーブラックインクの作製

インクの作製にあたっては3つの水溶液を構成要素として作製し、各溶液の役割を明確にした。Ⅰ液は鉄(Ⅱ)イオンが酸化され没食子酸と結合することによって黒く着色するインクの主反応溶液。Ⅱ液は鉄(Ⅱ)イオンが酸化されるまで色を着ける補助色素としてのコットンブルー水溶液。Ⅲ液のアラビアゴム水溶液はインクを紙に付着させるために加える。これらの性質や役割を順次確認しながら実験を行う。

Ⅰ液 主液(硫酸鉄(Ⅱ)、没食子酸)

没食子酸と鉄(Ⅱ)イオンは青い水溶液となるが、酸化された鉄(Ⅲ)イオンとは黒い沈殿を生成する。この化学変化がブルーブラックインクの主役である。名前に馴染みがあり水に溶けやすいタンニン酸を使用する方法も考えられるが、構造が複雑であるため本実験では没食子酸のみを用いる。尚、タンニン酸を用いた場合とでは有意な差は認められなかった。

(Ⅰ液処方)

硫酸鉄(Ⅱ) 7水和物	0.15g
没食子酸 1水和物	0.10g
純水	10ml

硫酸鉄(Ⅱ)水溶液は酸化されやすく、早急な酸化を防ぐにはpHを3程度にまで下げることが必要である。ところがpH2まで低下すると酸化が遅くなり、短時間で文字がじわりと浮き出る様子を観察することができない。溶液の体積が少なく、pH3に調整することはかなり難しい。以上の点を改善するため、先に没食子酸の水溶液を作り、この水溶液へ直接硫酸鉄(Ⅱ)の結晶を投入し溶解させる手順とした。実験で用いる没食子酸の水溶液は約pH3であり、水溶液中での早急な鉄(Ⅱ)イオンの酸化を防ぐことができる。

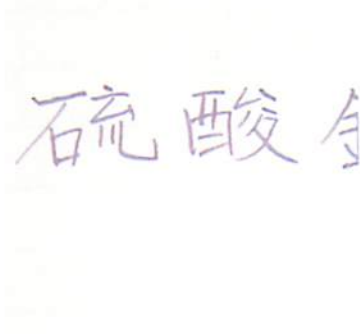
没食子酸に硫酸鉄(Ⅱ)を加えた水溶液は薄い青色をしている。この水溶液をペン先に浸けて字を書くと直後は色が見えないが、空気中の酸素により鉄(Ⅱ)イオンは酸化され、じわりと字が浮き出てくる。



書いた直後は色が薄く、とうてい実用にならないように思える。



pH 3であれば文字は数秒間でブルーに変化する。



数分でブルーからブラックに変化することが観察できる。

後のインク消しの実験に使うためⅠ液のみで書いた文字をノートに書き残しておく。

*コピー用紙によっては速やかに酸化されないことがある。紙は大学ノートが適している。

*実験にはガラス棒に美術用のペン先を付けて用いる。

II 液 補助色素(コットンブルー)

書いた直後の I 液の色を補助するために加える水溶性染料である。重金属イオンを含まず、他の成分と沈殿をつくらないものを選んだ。

(II 液処方)

コットンブルー 0.05g

純水 5ml

コットンブルー

有機染料であり、空気酸化による色の変化は起こらない。

後のインク消しの実験に使うため II 液のみで書いた文字をノートに書き残しておく。

III 液 アラビアゴム水溶液

切手の糊にも用いられてきた増粘剤。紙への乗りと書き味を改善するはたらきを持つ。市販のインクはグルコースも加えられていたが、グルコースの有無による有意な差は感じられず本実験では加えていない。グルコースを加えるとカビが発生しやすくなるため、防かび剤としてフェノール類を加える必要がある。

(III 液処方)

アラビアゴム 0.05g

純水 5ml

I 液 + II 液 + III 液 = ブルーブラックインク

調合した 3 つの水溶液を混合するとブルーブラックインクの完成である。保存する場合は希硫酸を加えて pH1.5 程度とすると沈殿が生じにくい。入手した数種類の古いブルーブラックインクの pH も 1.5~2.0 の間であった。また、万年筆で使う場合は一度ろ過してから使う。先の I 液、II 液同様、インク消しの実験に使うため II 液のみで書いた文字をノートに書き残しておく。また文字の一部を水に浸け、文字のにじみ具合を観察する。

Blue Black

ブルー - ブラック

Blue Black

ブルー - ブラック

書いた直後は明るいブルーだが、時間とともに酸化され黒に近い紺色に変化する。



水に濡れるとコットンブルーの染料成分は流れ出すが、鉄(II)と没食子の顔料成分は残る。

【実験2】インク消しとその作用

万年筆用のインク消しはA・Bの2液式でありA→Bの順に使う。A液はシュウ酸水溶液、B液は次亜塩素酸ナトリウム水溶液を用いる。

(インク消し処方)

A液 シュウ酸水溶液 0.40mol/l

B液 次亜塩素酸ナトリウム水溶液 0.5%

流

I液のみで書いた文字にA液(シュウ酸)を1滴落とす。A液は酸化した鉄(III)イオンを還元し、シュウ酸鉄(II)をつくる。シュウ酸鉄(II)は黄色の沈殿だが、濃度が低いためほぼ無色となる。

コッパインブルー

II液のみで書いた文字にB液(次亜塩素酸ナトリウム水溶液)を1滴落とす。有機染料は漂白され文字が消える。

ブルーブラック

ブルーブラックインクで書いた文字にA液→B液の順に用いて文字が消えることを観察する。

レーブラック

【実験3】インク中に含まれる鉄分の検出 (教師実験)

ブルーブラックインクは染料で青く着色されており、ヘキサシアノ鉄(III)酸カリウム水溶液等の呈色反応で検出することは不可能に近い。有機染料のみを取り除くため、ろ紙にインクを3滴ほど染みこませた後に燃焼させ、残った灰を塩酸に溶かし呈色反応を行う。この方法は短時間で確実に鉄の検出を行うことができる。



ろ紙に染みこませる。



切り取り燃焼させる。



完全に燃え尽きる。



塩酸を加え軽く加熱。



呈色反応が見られる。

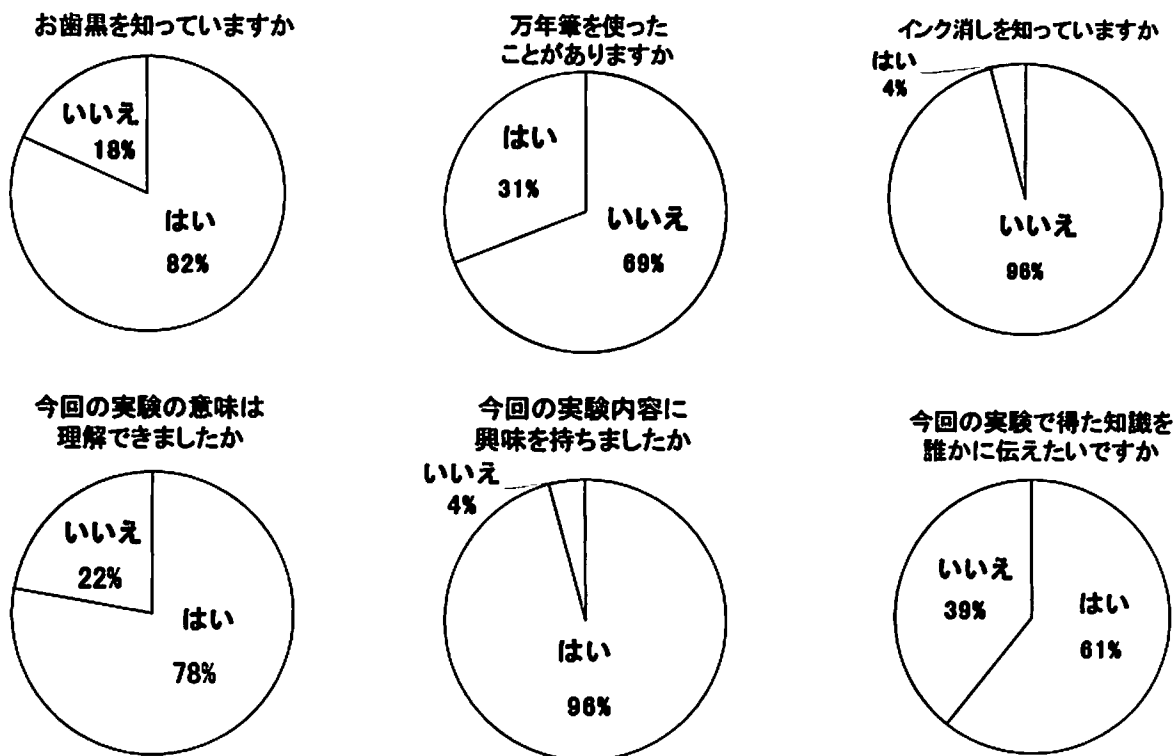
実験でつくったブルーブラックインクについて鉄の検出反応を行った後、市販のブルーブラックインクについても同様の検出実験を行う。現在市販されているブルーブラックインクは鉄イオンが含まれておらず検出できないが、古いブルーブラックインクからはこの方法で検出できた。鉄を含むブルーブラックインクは沈殿を生じやすいこと、酸性であることを理由に各メーカーとも平成7年頃に染料のみのブルーブラックインクに切り替えられた。



参考文献：「キレート化学第六巻」上野景平(南江堂)
「お歯黒の科学」原三正(人間の科学社)
「万年筆と科学」広報誌復刻版(パイロット万年筆)

3. 実験の効果

実験と同時に調査したアンケート結果より(化学選択者85名による回答 2004.7実施)



「多くの生徒に興味を持たせることができた」

現在の高校生はあまり万年筆に馴染みが無く、インク消しに至ってはほとんどの生徒がその存在を知らない。このような背景で行った本実験だが生徒はこちらの期待どおり興味を持ってくれたようである。「興味を持った内容は？」との間に対して、80%以上の生徒がI液の文字が濃くなる内容とインク消しに関連した内容の両方と答えている。実験中はI液の実験よりもインク消しの時の方が驚きの声が大きかった。インク消しの実験でようやくブルーブラックインクの実験が理解できたとの感想もあり、インク消しの実験を同時に行うことで生徒の興味は倍増したと考えられる。

「学習意欲を引き出すことができた」

既に学習を終えた金属の沈殿反応や呈色反応を使って他の色をもつインクはできないか、といった内容の意見や感想は75%にも達した。硫酸銅やクロム酸など具体的な例を出す生徒も見受けられた。生徒にとって嫌々ながら暗記せねばならぬ沈殿や呈色反応が一転、学習意欲を引き出す興味の対象となったことが手応えとして感じられた。

「より積極的な学習態度を育てることができた」

今回の実験では半数以上の生徒が、「実験で得た知識を誰かに伝えたい」と答えた。知識を伝えるためには、自らが積極的に学習する必要がある。他のインクに興味を持つことや、学んだ知識を誰かに伝えたいという気持ちは積極的な学習態度の表れと考えられる。

万年筆のインクとインク消し

【目的】没食子酸は Fe^{2+} と反応すると青い水溶液になるが、溶液中の Fe^{2+} が酸化され Fe^{3+} に変化すると黒い沈殿を生じる。価数の変化による化合物の色と状態の変化を利用したものがブルーブラックインクである。またインク消しで色が消える反応についても理解を深める。

【使用する器具・試薬】ピーカー、ガラス棒、メスシリンダー、硫酸鉄(Ⅱ)、没食子酸、アラビアゴム、コットンブルー、次亜塩素酸ナトリウム水溶液、クエン酸水溶液、便箋、ろ紙

【実験1 ブルーブラックインクをつくる】

(操作1) 没食子酸に純水を 10ml 加えてよく溶かす。引き続きこの水溶液に硫酸鉄(Ⅱ)を加え溶かす。このとき、泡を立てず空気が溶液に入らないように静かに溶かす。この水溶液をⅠ液とする。

色 ()

(操作2) 操作1でできたⅠ液にペン先を浸け、白い紙に「Ⅰ液 没食子酸と硫酸鉄(Ⅱ)」と書く。書いた直後の色、字の濃さはどうか、また1分後の色、字の濃さを観察する。

書いた直後 ()

1分後 ()

(操作3) 新しいピーカーにコットンブルーと水 5ml を加えて溶かす。固まりが得意やすいのでガラス棒の先を使って溶かすこと。この水溶液をⅡ液とする。操作2で使ったペン先を水で洗った後、溶液に浸け、白い紙に「Ⅱ液コットンブルー」と書く。操作2同様、書いた直後と1分後の色、字の濃さを観察する。

書いた直後 ()

1分後 ()

(操作4) 新しい別のピーカーにアラビアゴムと水 5ml を加え溶かす。アラビアゴムは切手の糊にも使われている物質で、紙にインクが着きやすくするためと書き味を良くするために加える。

(操作5) 操作1のⅠ液に、操作3のⅡ液と操作4のアラビアゴム水溶液を加えてガラス棒で軽く混ぜる。ペン先を洗った後、白い紙に「ブルーブラックインク完成」と書いておく。書いた直後と約1分後の色、字の濃さを観察せよ。また書き味は先のものに比べてどうか。

書いた直後 ()

1分後 ()

【実験2 インク消しで文字を消す】

A液はシュウ酸、B液は次亜塩素酸ナトリウム水溶液が入っている。

(操作1) 「Ⅰ液 没食子酸と硫酸鉄(Ⅱ)」と書いた文字の一部に、A液を1滴たらして数秒後、ろ紙片でA液を吸い取る。文字の消え方はどうか。同様の操作を「Ⅱ液 コットンブルー」、「ブルーブラックインク完成」の文字についても行う。

A液 文字の消え方

「Ⅰ液 没食子酸と硫酸鉄(Ⅱ)」 ()

「Ⅱ液 コットンブルー」 ()

「ブルーブラックインク完成」 ()

(操作2) B液についても操作1同様に行い、字の消え方の違いを観察する。

B液 文字の消え方

「Ⅰ液 没食子酸と硫酸鉄(Ⅱ)」 ()

「Ⅱ液 コットンブルー」 ()

「ブルーブラックインク完成」 ()

(操作3) インク消しは本来2液式で、A液→B液の順に使う。「ブルーブラックインク完成」と書いた文字の一部にA液をたらした後、ろ紙で吸い取り、引き続き同じ場所にB液をたらした後、ろ紙で吸い取る。文字の消え具合は先のA液、B液のみの場合と比較してどうか。

()

【考察】

1. ブルーブラックインクの名前の由来を化学変化の点から考えなさい。
2. ブルーブラックインクの長所と短所は何か。
(長所) (短所)
3. シュウ酸と次亜塩素酸の役割は何か。
4. Fe^{2+} Fe^{3+} の検出方法を調べなさい。

【この実験でわかったこと、及び感想】