

ルーエマン紫を用いた金属イオンの識別 —反応魚拓紙(ギョタックル)利用簡易識別法—

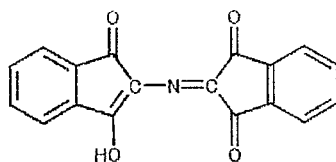
根田 修
茨城県立水戸第一高等学校

〔要約〕金属イオンの確認方法としては、炎色反応がある。しかし、アルカリ金属やアルカリ土類金属等の軽金属イオンがその対象であり、重金属イオンの確認については、特に方法が無い。ニンヒドリン反応で発色するルーエマン紫を金属塩の溶液で処理すると色が変わり、しかも金属イオンの種類によって色調が異なることを見出した。そこで、反応魚拓紙(ギョタックル)を利用して金属イオンの識別を試み、教材化できることがわかったので、結果を報告する。

〔キーワード〕教材開発 金属イオンの識別 ルーエマン紫 ニンヒドリン反応 反応魚拓紙

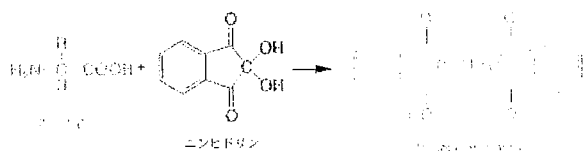
1. はじめに

タンパク質やアミノ酸の水溶液にニンヒドリン水溶液を加えて加熱すると紫色になる。ニンヒドリンはアミノ酸とのみ反応し、アミノ酸しか検出しないという、極めて特異的な発色反応をする。生成物がルーエマン紫($\lambda_{\max}=578\text{nm}$)である。



Ruhemann's purple

化学反応式に示されるように、アミノ酸と2等量のニンヒドリンが反応して、紫色のルーエマン紫を生成する。(有機色素だが、染色や食用色素に使われるものではない。)



2. 方法

(1) ルーエマン紫を用いて金属イオンの識別を試みる。

①準備

試験管 試験管立て 試験管ばさみ
100cm³ ビーカー 50cm³ メスシリンダー
1cm³ 駒込ピペット 金網 三脚
ガスバーナー ガラス棒 蒸留水
0.05 mol/l アミノ酸水溶液(グリシンを用いた) 0.1mol/l ニンヒドリン水溶液

0.05 mol/l 金属塩水溶液 (Cr³⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Pd²⁺, Ag⁺, Cd²⁺, Sn²⁺, Sn⁴⁺)

②操作 I

0.05 mol/l アミノ酸(グリシン)水溶液2~3滴を試験管にとり、蒸留水5mlを加える。0.1mol/l ニンヒドリン水溶液2~3滴を加えて穏やかに加熱した後、放冷する。

③操作 II

操作 I で生成したルーエマン紫に、0.05 mol/l 金属塩水溶液2~3滴を加えて、色の変化を観察する。同様に他の金属塩水溶液でも観察する。

(2) 反応魚拓紙(ギョタックル)を利用して金属イオンの識別を試みる。

①準備

反応魚拓紙(ギョタックル) ドライヤー
100cm³ ビーカー 1cm³ 駒込ピペット
ガラス棒 ピンセット 0.1mol/l アミノ酸水溶液(グリシンを用いた) 0.05 mol/l 金属塩水溶液(Fe³⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Sn²⁺)

②操作 I

0.1 mol/l アミノ酸(グリシン)水溶液1滴を反応魚拓紙に滴下し、ドライヤーで穏やかに加熱乾燥した後、放冷する。

③操作 II

操作 I で生成したルーエマン紫に、0.05 mol/l 金属塩水溶液2~3滴を加えて、色の変化を観察する。

(3) 身近なアミノ酸飲料を用いて、反応魚拓紙（ギョタックル）利用簡易識別法により金属イオンの識別を試みる。

①準備

反応魚拓紙（ギョタックル）ドライヤー
100cm³ピーカー 1cm³駒込ピペット
ピンセット アミノ酸飲料（500 ml ペットボトル飲料）0.05 mol/l 金属塩水溶液（Fe³⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Sn²⁺）

②操作 I

アミノ酸飲料（500 ml ペットボトルに1000mg 以上アミノ酸を含有のもの）1～2 滴を反応魚拓紙に滴下し、ドライヤーで穏やかに加熱乾燥した後、放冷する。

③操作 II

操作 I で生成したルーエマン紫に、0.05 mol/l 金属塩水溶液 2～3 滴を加えて、色の変化を観察する。同様に他の金属塩水溶液でも観察する。

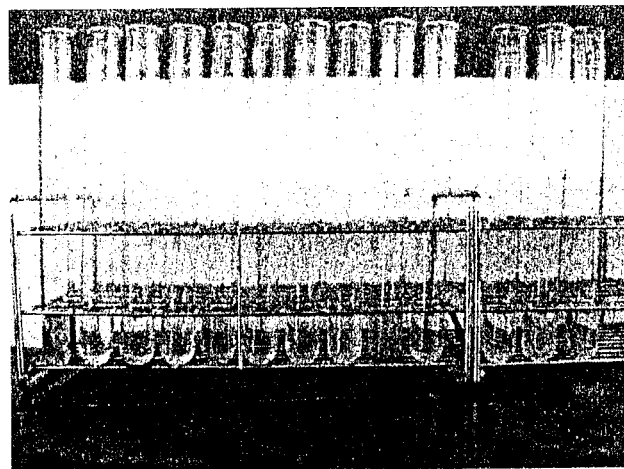


図2 金属イオン

図1と図2との比較から、色調の変化は明らかで、しかも金属塩の種類によって呈色が異なっている。金属イオンの種類によって、ルーエマン紫の色調が変化したのはなぜだろうか。

ルーエマン紫は、タンパク質を分析するアミノ酸分析計だけでなく、指紋の検出にも使われている。ニンヒドリンで発色した指紋は、見えにくく時間が経つと消えやすいので、亜鉛塩の溶液に漬け乾燥させてオレンジ色に、カドミウム塩の溶液に漬け乾燥させて赤色に変え、コントラストを高めている。この生成物は、指紋の検出方法の研究から、ルーエマン紫と金属イオンの錯体であることがわかっている。

3. 結果と考察

(1)ルーエマン紫を用いた金属イオンの識別

ルーエマン紫を金属塩の溶液で処理すると、色を変えることができる。

結果をまとめると、次のようになる。

水溶液	色	水溶液	色
CrCl ₃	淡緑	MnCl ₂	紫
FeCl ₂	淡紫	FeCl ₃	淡黄
CoCl ₂	ピンク	NiCl ₂	赤紫
CuCl ₂	赤橙	ZnCl ₂	オレンジ
PdCl ₂	茶褐	AgNO ₃	茶
CdCl ₂	赤	SnCl ₂	青
SnCl ₄	淡黄	(Ref)	濃青

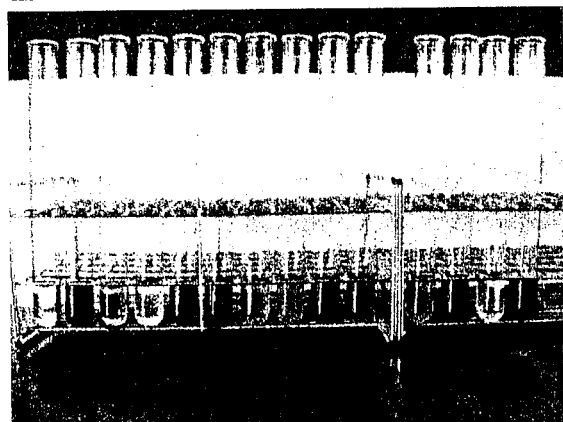
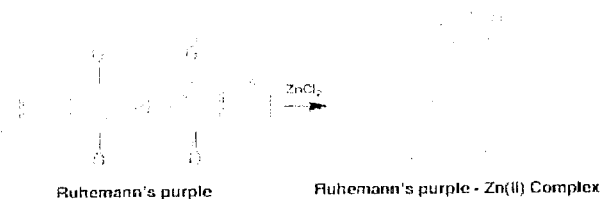


図1 ルーエマン紫+金属イオン



ルーエマン紫は3座配位子（キレート）である。したがって、ルーエマン紫と金属イオンが錯体を形成することは十分に考えられる。d軌道が配位によって分裂し、このエネルギー差が可視光領域の光エネルギーと一致すると考えれば、色の変化を理解できる。一般的に、金属錯体は特有の美しい色をもつものが多い。

本実験では、用いる金属イオンの種類によりルーエマン紫の色調が異なることを確認できた。したがって、金属イオンの識別は可能である。金属イオンの違いを視覚

的にとらえることができる教材の一つとして利用できる。

ニンヒドリン溶液は安定性がよく、溶液調製後1ヵ月程度使用できるので、再現性のよい結果を得ることができる。万一、ニンヒドリン溶液が手に付着した場合は、皮膚は青紫色になり、色が抜けるまで時間がかかるので、十分に注意する。はやく落としたいときは、洗剤を使いお湯で洗うと落ちやすくなる。

また、ニンヒドリン反応は、中性水溶液 (pH4-8) で起こるので、他のアミノ酸含有物を使用する場合には、pHに十分留意する。酸性の条件で実験すると水酸化物イオンの濃度が極端に小さくなり、反応が起こらないか、反応速度が極端に遅くなると考えられる。

(2) 反応魚拓紙 (ギョタックル) を利用した金属イオンの識別

反応魚拓紙は、薄い和紙にニンヒドリンをしみこませたものである。説明書によれば、拓取りをしてから2~4時間後に発色が終了するとされている。反応魚拓紙にアミノ酸水溶液1滴を滴下し観察してみると、徐々に発色が起こり、その日の気温、湿度に影響されるが、約1~2時間で自然乾燥する。発色自体は、約30分で終了する。

ルーエマン紫を生じさせるために、ドライヤー (温風乾燥機) を用い、穏やかに加熱乾燥すると、2~3分で紙全体に発色が起こる。乾燥後、放冷するとさらに発色を続け数分でルーエマン紫となる。ドライヤーを用いる場合に、ピンセット等で保持しながらの操作になるので、保持しやすい反応魚拓紙の大きさとして、2.5cm×4cmの短冊を使用している。火気を使わないので、火傷の心配がない安全な方法である。

その後、0.05 mol/l 金属塩水溶液2~3滴を加えて、色の変化を観察する。ここで用いた金属イオンは、2. 方法 (1) で色調の変化が著しいものを5種 (Fe³⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Sn²⁺) 選定している。図3および図4は、左端から Ref, Fe³⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Sn²⁺の順で掲載している。

反応魚拓紙と金属イオンが直接反応していないことを確かめるためにブランクテストを行った、結果は図3のとおりである。

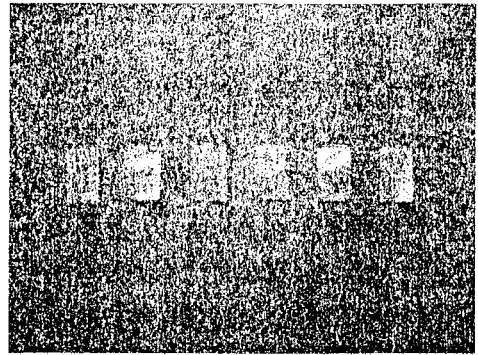


図3 ブランクテスト
(反応魚拓紙+金属イオン)

次にルーエマン紫を生成させてから、金属塩水溶液と反応させた結果を図4に示す。

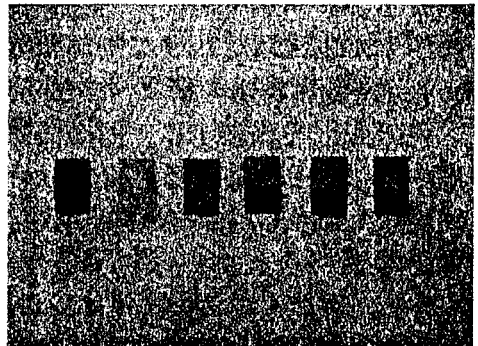


図4 ルーエマン紫+金属イオン
(図の左端は Ref)

水溶液	色	水溶液	色
FeCl ₃	淡黄	CuCl ₂	赤橙
ZnCl ₂	ルンヅ	CdCl ₂	赤
SnCl ₂	青	(Ref)	濃青

溶液と固体相では色合いが微妙に変化するが、ほぼ同じ色調である。図4より、金属塩の種類によって、ルーエマン紫の色調が異なることを確認できたので、金属イオンの識別はできる。しかも反応魚拓紙を利用することで、金属イオンの識別を容易に行うことができる。

この方法の良い点は、まず第一に短時間で実施できることである。湯浴の準備が必要ないので、1時限の中で十分に終わらせることができる。第二に実験結果として使用した反応魚拓紙が記録として残るので、結果の比較や復習にも有効である。また、レポート作成においても、結果を整理しやすい。第三にドライヤーを用いることで、

湯浴やガスバーナー等での火傷の危険性がなく、安全に実施できる。最後に準備する実験器具が少ないので、手軽に実験に取り組めることである。

(3) 身近なアミノ酸飲料を用いた、反応魚拓紙（ギョタックル）利用簡易識別法による金属イオンの識別

グリシンを用いたアミノ酸水溶液の代わりに、市販のアミノ酸飲料（500 ml ペットボトル飲料）を用いてルーエマン紫が生成するか、また金属塩の種類によってルーエマン紫の色調が変化するかについて、試みた結果が図5である。

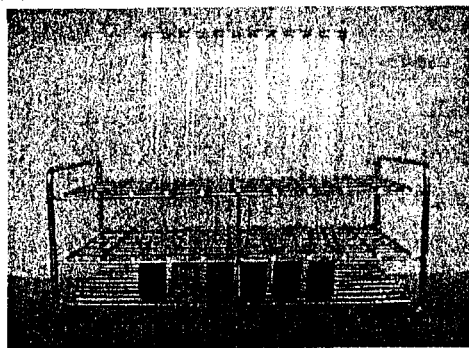


図5 アミノ酸飲料を用いた場合

グリシンを用いた場合よりも少し赤紫色を帯びている。含有アミノ酸以外の成分の影響か、成分表示にはないがアミノ酸中にプロリンまたはヒドロキシプロリンが含まれている可能性が考えられる。文献によれば、プロリンまたはヒドロキシプロリンは黄色物質（ $\lambda_{\max}=354\text{nm}$ ）と赤紫物質（ $\lambda_{\max}=535\text{nm}$ ）を生成し、黄色物質は時間が経つと赤紫色になる。試料の試験管はすべて同じ発色をしているので、同一の状態（錯イオンを形成している）と考えられる。したがって、金属塩の種類によってルーエマン紫の色調が変化するならば、金属イオンの識別は可能であろう。



図6 市販のアミノ酸飲料

ルーエマン紫の色調が異なることを確認できたので、金属イオンの識別はできる。

次に反応魚拓紙を使って、ルーエマン紫を生成させてから、金属塩水溶液と反応させた結果を図7に示す。

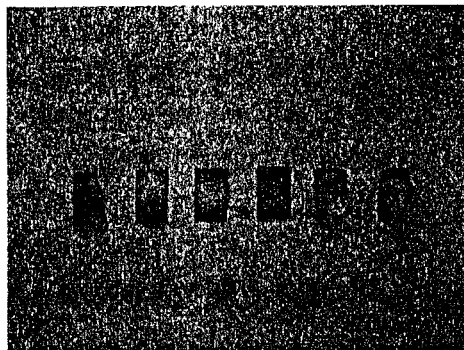


図7 アミノ酸飲料を用いた魚拓紙

図7より、金属塩の種類によって、ルーエマン紫の色調が異なることを確認できたので、十分に金属イオンの識別はできるであろう。普段、自販機やコンビニ等でよく見るアミノ酸飲料を利用することで、より身近に化学を感じることができる。発色の程度が少し弱いが、これはアミノ酸飲料に含まれるアミノ酸の量を考えると理解できる。500 ml ペットボトルには1000mg程度のアミノ酸が含有されているので、グリシンを用いたアミノ酸水溶液に比べ、濃度が約1/5と低くなっているためと考えられる。

4. おわりに

さらに教材化に向けては、金属イオンの識別だけでなく、錯イオンの形成や配位子の種類等の理解を含め、身近な物質を取り入れた生徒実験を提案し、深化させたいと考えている。

5. 参考文献

- (1)キリヤ化学/色と化学についての Q&A
<http://www.kiriya-chem.co.jp/q&a/q21.html>
- (2)すぐできるなるほどザ化学実験室
<http://www.bunseki.ac.jp/naruhodo/jugyou16.html>
- (3)東海林恵子, 荻野和子, 化学と教育, 50, 374 (2002)
- (4)根田修, 第35回関東理科教育研究発表会 神奈川大会要項・研究発表資料, 36 (2005)