



研究題目 酸化還元反応の利用

学校名	高知県立高知西高等学校
研究グループ名	高知西高校科学部
発表者名	堅田 吉本

共同研究者

2年 堅田 2年 吉本

指導教員

井上 木伏

1. 研究発表要旨

私たちは化学の授業で学んだ酸化還元反応を利用した実験である、ブルーボトル反応に関心を持った。ブルーボトル反応の特徴を調べた結果、加えるグルコースや水酸化カリウムの量を増したり、水溶液の温度を上げたりすることで、青色から無色に変化する時間が速くなることが分かった。また、反応後の水溶液が黄色に変色することにも注目した。実験の結果、その原因はグルコース、水酸化カリウム、メチレンブルーの間で起こるメイラード反応であると結論付けた。また、メチレンブルー以外の色素でも同様の反応が起こるかを調べるために、ウコンとインジゴカルミンについても実験を行った。

2. この実験に取り組んだ理由

私達の身の回りには様々な化学変化が起こっている。林檎の変色や鉄などの錆がその例である。ここで挙げた例は酸化還元反応だが、その変化を利用した面白い実験があることを知った。それがブルーボトル反応である。このブルーボトル反応に興味・関心を持ち、また、そこからいろいろな疑問を持ち、その疑問から、いろいろな取り組みをして、このブルーボトル反応について、たくさんのお話を学びたいと私たちは考えた。

3. 基礎データ

まず私たちは本に書いてあったとおりにブルーボトル反応の実験を行い、どのような変化が起こるのか、またそれはどれくらいの時間がかかるのかなどを調べた。

<用意するもの>

- ・グルコース 1.5g
- ・水酸化カリウム 2.5g
- ・水 200ml
- ・メチレンブルー水溶液 (0.3%) 2、3滴



写真1 実験風景

<手順>

- ① 容器に水 200ml を入れ、そこへグルコース 1.5g、水酸化カリウム 2.5g を加え軽く振り混ぜる。
- ② グルコース、水酸化カリウムが溶けたらここにメチレンブルー水溶液 2、3 滴を入れ、軽く振る。
- ③ 溶液の色の変化の様子を観察する。

<結果>



写真2 メチレンブルーを入れた直後



写真3 しばらく水溶液を放置したときのもの

水溶液をつくり、しばらく置くとメチレンブルーの色が透明になった。そして軽く振ると、透明だった水溶液はもとの青色に変化し、放置すると透明な水溶液に戻った。それからこの水溶液を1日暗い場所に放置すると、黄色い水溶液に変化した(写真4)。



写真4 水溶液を1日放置したもの

<仕組み>

メチレンブルーは水溶液中では還元剤の働きにより還元されたとき、無色のロイコメチレンブルーになり、酸化されたときはもとの青色に戻るといった性質がある。また、グルコースは塩基性の水溶液中ではグルコシドイオンという還元剤としてはたらく。つまり、水溶液を振ることによって、メチレンブルーが激しく酸化され、その後水酸化カリウムが溶かされたことにより塩基性になった水溶液中でグルコシドイオンに還元されることによりこのような色の変化が起こる。

<10分の1スケールでの実験結果>

次に、水の体積、薬品の量を10分の1にすることで、青色から完全に透明になるまでの時間（以下脱色時間という）に違いがあるのか観察した。ここでの10分の1は、水20ml、水酸化カリウム約0.25g、グルコース0.15gで水溶液をつくるということである。結果は表1のとおりになった。

表1 脱色時間の比較

	青色から完全に透明になるまでの時間(脱色時間)
参考本そのままの量	1分30秒
上記の10分の1の量	1分29秒

このことから、薬品と水の比さえ同じであれば脱色時間はあまり変わらないことが分かる。そして1日水溶液を放置すると、やはり水溶液は黄色になっていた(写真6)。



写真5



写真6

4. ブルーボトル反応に関する疑問と仮説

ブルーボトル反応の実験を行った結果、次の疑問が生じた。

- ・グルコースの量、水酸化カリウムの量をそれぞれ増やすことにより脱色時間はどのように変化するのか
- ・温度はこの実験の脱色時間において関係があるのか
- ・水溶液を黄色に変化させた原因はなにか
- ・メチレンブルー以外にも酸化還元反応によって色が変化する色素があるのか

この疑問を元に、以下の5つの仮説を立てた。

仮説① 糖の量を増やすと脱色時間が早くなる

仮説② 水酸化カリウムの量を増やすと脱色時間が早くなる

仮説③ 温度はこの実験において関係がある

仮説④ 溶液が黄色に変化した原因はグルコースの酸化によるものである

仮説⑤ メチレンブルー以外に同じような反応を示すものがある

5. 仮説の検証と考察

仮説①～⑤を元に、私たちは実験を行った。行った実験は、特に記載の無い限り、10分の1の薬品量である。また、酸化のされ具合によっては脱色時間が変わってくるので、試験管を振る回数は30回で固定し、脱色時間は振った直後に試験管立てにおいてから計測した。また、グラフで表した脱色時間はすべて、肉眼で青色から透明に変化したと判断したものである。

<仮説① 糖の量を増やすと脱色時間が早くなる>

(i) 実験方法

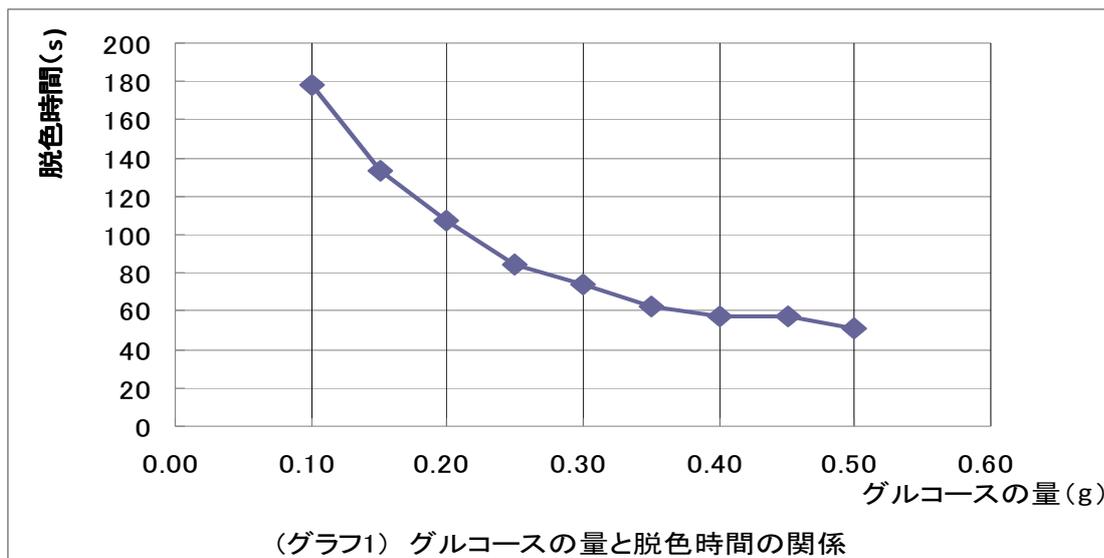
グルコースの量を 0.10g 0.15g 0.20g...と 0.05g ずつ増やしていったものを 9 本作り、それらの色の変化、様子を観察した。他の薬品は同じ量を加えた。



写真7 左から 0.10g、0.15g、0.20g・・・0.30g とグルコースを 0.05g ずつ増やしていったもの

(ii) 結果

グラフ1の結果となった。



ちなみに、参考にした本で基準となっていたものの 10 分の 1 のグルコースを加えた水溶液は 0.15g のものである。グルコースが 0.10g の水溶液の脱色時間が最も遅く、逆に一番多い 0.50g の

水溶液が最も早かった。しかし、グラフ1の曲線を見てみると、グルコースを0.25g以上加えたものから脱色時間にあまり変化がなくなっている。

(iii) 考察

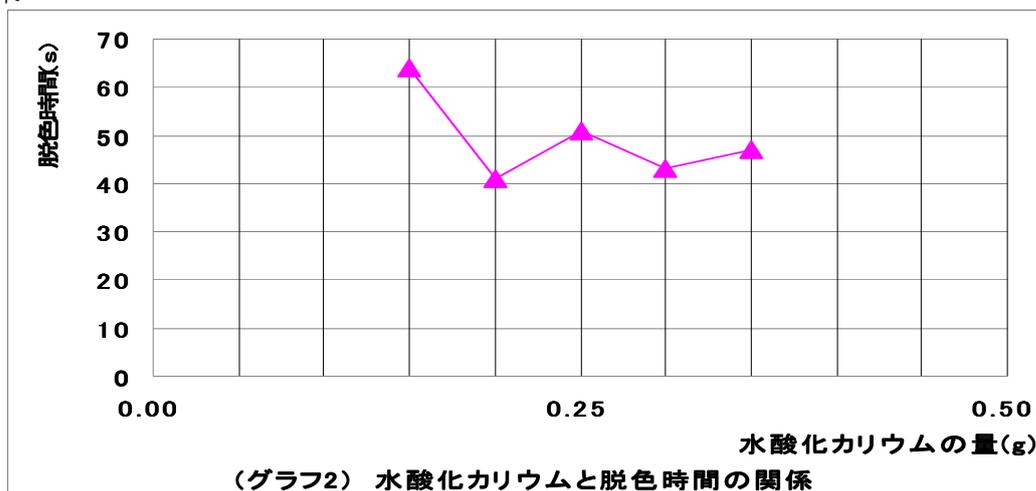
糖の量を増やしていくことにより、脱色時間が短くなることが分かった。これは、塩基性の水溶液中で還元剤としてはたらくグルコシドイオンやそのもとになるグルコースの量が増えるためだと考えられる。しかし、グルコースがある程度以上含まれると、脱色時間に変化はあまり見られなくなることが分かった。これは、グルコースと反応するメチレンブルーや水酸化カリウムとの量的関係によるものと考えられる。

<仮説② 水酸化カリウムの量を増やすと脱色時間が早くなる>

(i) 実験方法

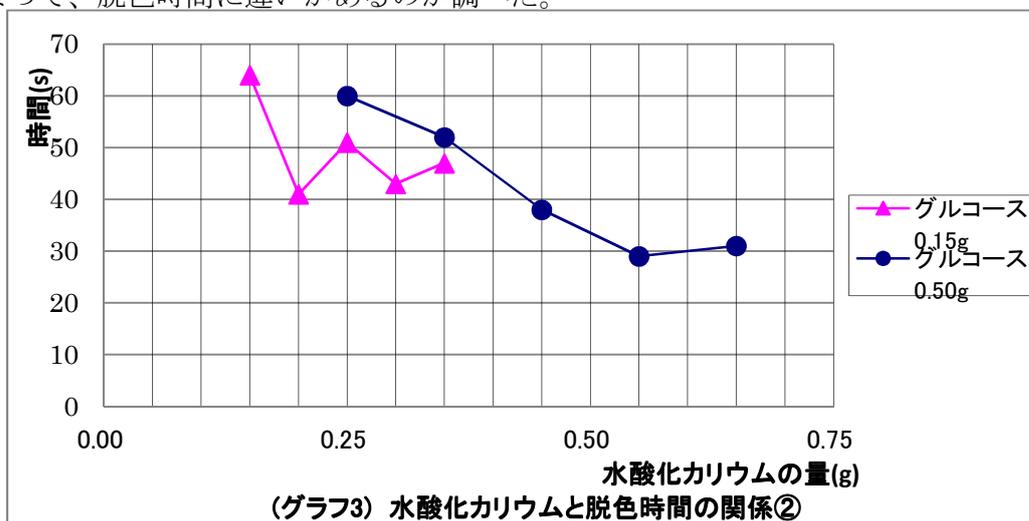
水酸化カリウムの量を増やせば水溶液の塩基性が強くなり、グルコースは還元剤として強くはたらくのではないかと考え、水酸化カリウムも仮説①と同じように0.15g 0.20g 0.25g・・・と0.05gずつ増やして変化の様子を見た。グルコースの量はすべて0.15gとした。

(ii) 結果



0.15g のときは脱色時間が遅かったが、他の脱色時間はあまり変わらなかった。3日後、水溶液は黄色く変色し、振って青色にした後脱色時間を測ると3日前と比べて大幅に遅くなっていた。

前述したとおり、グルコースを増やしていっても、ある程度増やしてしまえば、脱色時間に違いはあまりなかった。そこで、グルコースを0.50gとして水酸化カリウムの量を変えていくことによって、脱色時間に違いがあるのか調べた。



○のグラフがグルコースを 0.50g 加えた水溶液の脱色時間、△のグラフが前述したグルコースを 0.15g 加えた水溶液の脱色時間を表したものである。グルコースを 0.15g 加えた水溶液では、水酸化カリウムを 0.20g から 0.35g 加えた水溶液はほとんど脱色時間に変化が無かったため、0.40g 以上水酸化カリウムを加えても、大きな変化は得られないと思われる。

グルコースを 0.50g 加えた水溶液についても、水酸化カリウムの量を増やすことにより脱色時間に変化は見られたが、水酸化カリウムを 0.45g 加えたもの辺りから脱色時間はあまり変わらなくなっていた。

(iii)考察

水酸化カリウムの量が少なきときは塩基性が弱くなり、脱色時間が長くなるが、ある程度水酸化カリウムの量が多くなれば、脱色時間はあまり変わらないことがわかる。また、グルコースの量を増やすことによって、脱色時間が短くなる変化が大きくなったが、ある程度水酸化カリウムを加えると、それ以上脱色時間に変化は見られなかった。

<仮説③温度はこの実験において関係がある>

(i)実験方法

私達はこの実験を去年から行っているのだが、冬場に実験を行ったときは脱色時間が夏場に比べかなり遅いことに気がついた。そこで、このブルーボトル反応と水溶液を取り巻く温度は関係があるのかを調べるため、冬、春、夏の3つの季節で水溶液の色の変化にかかる時間を計った。ちなみに、季節が冬のときに計った記録は紛失してしまったため、擬似的に冬場の温度を再現した。

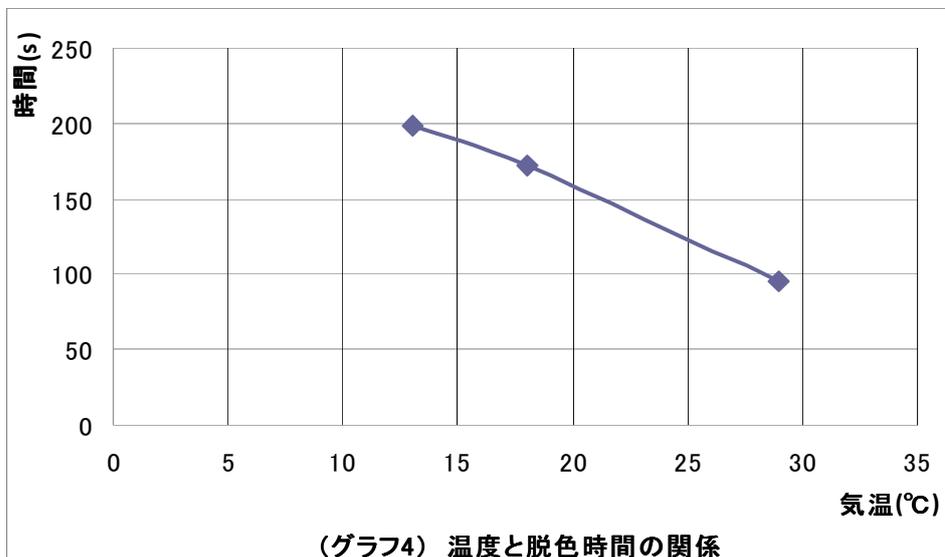


写真8 実験風景



写真9 実験風景

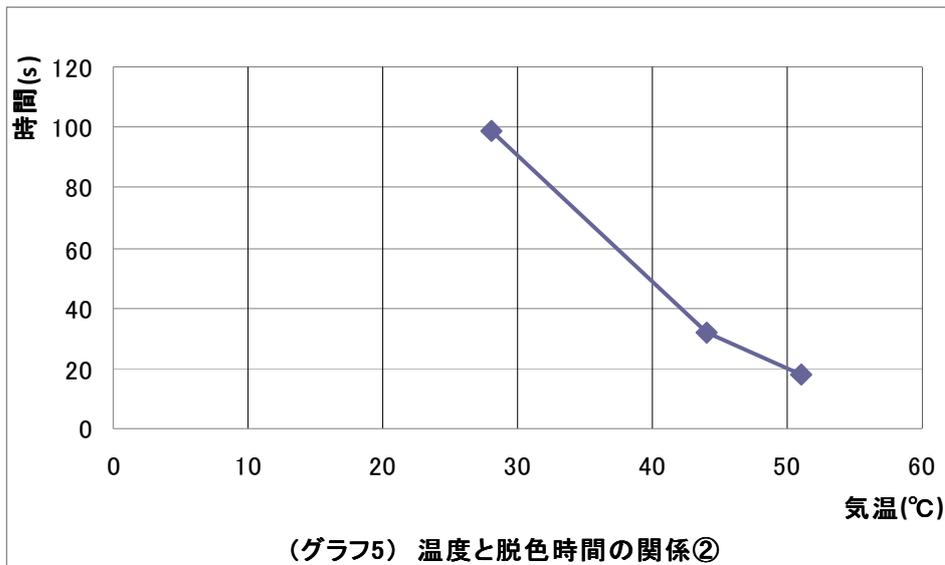
(ii)結果



グラフ4の結果となった。このとき使用した水は予め冷やしてはいない。このことから、温度の低い場所でこの実験を行うと、脱色時間が室温（29℃）のときと比べ遅くなることが分かる。

次に水溶液を冷蔵庫で約10分冷やし、それから水溶液を振ってみることで色の変化までの時間にどのように影響するのかを調べてみた。このときの冷蔵庫の温度は8℃だった。その結果、4分51秒で水溶液の色は脱色し始め、15分42秒になってようやく脱色した。

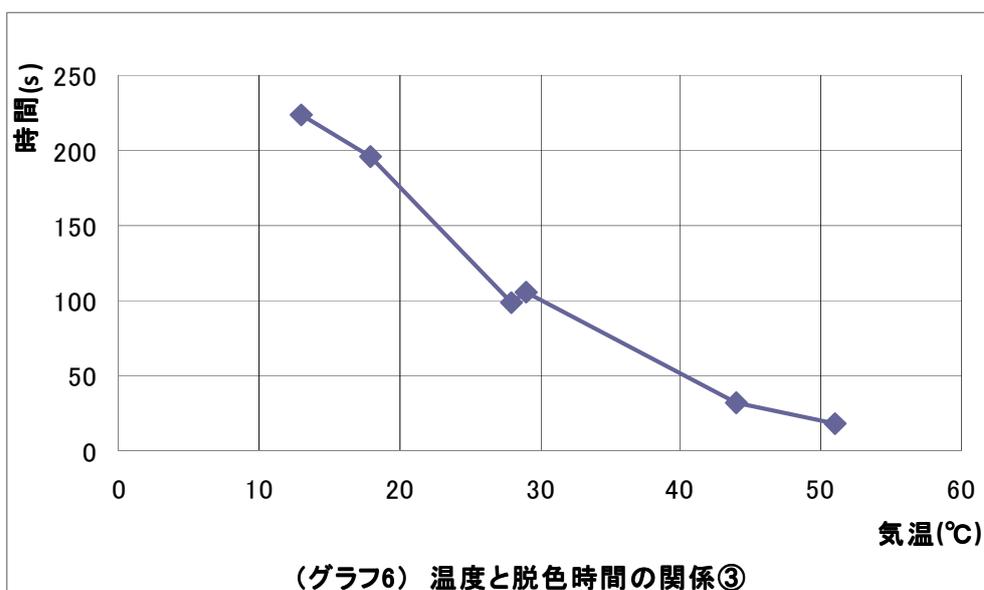
この実験のあと、調べてみると、化学反応には温度が関係しており、約10℃温度が上がるごとに変化のスピードが2倍になるということがわかった。確認のため、水温40℃、50℃のぬるま湯で同じように水溶液を作り、変化のスピードを室温(28℃)のときと比べてみた。



結果はグラフ5のとおりとなった。

きちんと10℃、20℃と温度を上げることができなかったが、色の変化は早くなっており、変化のスピードは事前に調べた2倍を超えるものだった。

先に載せたグラフ2つを1つにまとめるとグラフ6のようになった。温度が上がるにつれ、脱色時間が短くなっていることが分かる。



(iii)考察

温度は分子や原子の動きによって左右され、動きが激しいと温度は高く、穏やかだと温度は低くなる。温度の低い場所だと分子の動きが遅くなり、このように色の変化に要する時間が長くなり、逆に温度の高い場所だと分子の動きが早くなって色の変化に要する時間が短くなると考えられる。

<仮説④水溶液を黄色に変化させた原因はグルコースの酸化によるものである>

(i)観察結果と考察

仮説①の実験のあと、水溶液を暗所で保存したが、下の写真のように変化した。ゴム栓は付けたままで、空気の入替えは行っていない。



写真 10 仮説 1 の実験の翌日の試験管の様子

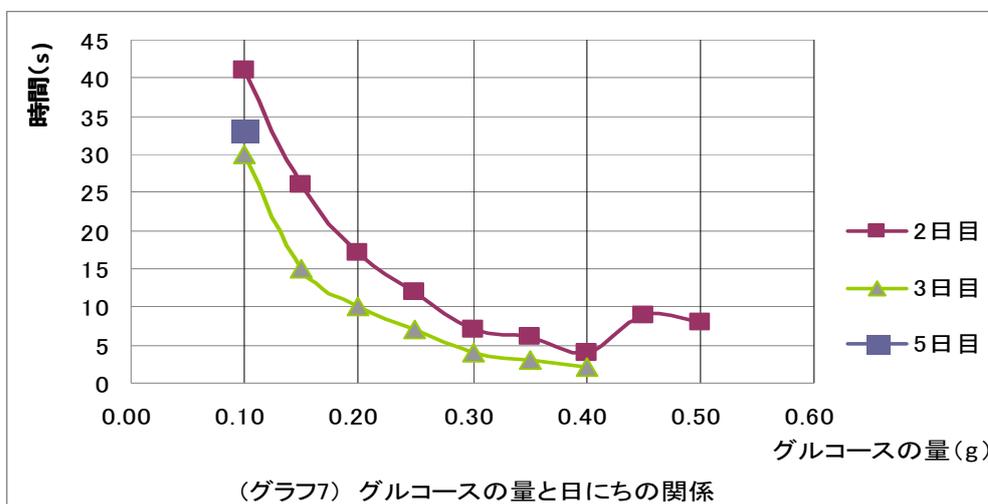
なお、グルコースを 0.40g~0.50g 加えた水溶液はここには載せていないが同じように黄色に変化し、3 本とも色の度合いは 0.35g のものとほぼ同じだった。これらの水溶液を振ってみると、色の変化は黄色から青色に変化し、時間が経てばもとの黄色に戻っていった。



写真 11 仮説①の実験から 3 日後の試験管の様子

写真 11 において、とくにグルコースを 0.25g 以上加えたものの色の度合いが濃くなっていた。

前述したが、0.40g 以上グルコースを加えたものは振っても色の変化が起こらなくなっていた。しかし、これらの水溶液にゴム栓を取り、空気を入れ替えることによって、色は濁っていたが、変化は起こり、水溶液は青色になり、時間がたてば元の黄色に戻った。5 日目にもまた観察すると、水溶液の黄色はさらに濃くなり、グルコースを 0.25g 以上加えた水溶液は褐色になっており、グルコース 0.10g を加えた水溶液以外は色の変化はなくなっていた。脱色時間をグラフ化したものが次のグラフ 7 である。



グラフ 7 でも仮説①で行った実験のように、ある程度のグルコース（ここでは 0.30g）が加わると脱色時間にあまり変化がなくなってくると思われる。また、同じグルコースで比較してみると日を追うごとに脱色時間が短くなっていることが分かる。3 日目ではグルコースを 0.40g～0.50g 加えた水溶液が、5 日目ではグルコースを 0.10g 加えた水溶液以外の水溶液が青色への変化がなくなった。1 日目と比べ脱色時間が短くなったり、青色への変化がなくなったりしたのは、還元剤として働いているグルコシドイオンが試験管中の酸素すべてと化合し、グルコン酸イオンへと変化したために酸欠になったからだと考えられる。

(ii) 実験結果と考察

水溶液が黄色に変化する原因を調べるため、水にメチレンブルー水溶液を加えたもの、グルコースのみを加えた水溶液、水酸化カリウムのみを加えた水溶液をつくり、1、2 日これを暗所に置き比較した。水にメチレンブルー水溶液を加えたものはもとあった青色が若干薄くなり、水酸化カリウムのみ水溶液は気泡がついていたが色自体には変化がなく、グルコースのみ水溶液はほとんど変化ないという結果だった。

次にメチレンブルーとグルコースを加えた水溶液、メチレンブルーと水酸化カリウムを加えた水溶液、そしてグルコースと水酸化カリウムを加えた水溶液を暗所で 1、2 日置き、比較した。メチレンブルーとグルコースを加えた水溶液はメチレンブルーの青色が薄くなっており、メチレンブルーと水酸化カリウムを加えた水溶液は紫色に変化していた。グルコースと水酸化カリウムを加えた水溶液は黄色に変色していたが、すべての薬品を入れた水溶液と比べると若干黄色の具合は薄かった。その水溶液をさらに 3、4 日程置いても黄色の色の度合いが増すことはなかった。そこで、このグルコースと水酸化カリウムの間で起こる反応以外に起こる反応があると思ひ、この 3、4 日程置いた水溶液にメチレンブルー水溶液を加えた(写真 12)。このときメチレンブルーの色は一瞬で消えたが振ることによってブルーボトル反応が起こり、水溶液の色は青色に変化、しばらく置くと水溶液の色は元に戻った。この水溶液を暗所で 2、3 日程放置した(写真 13)。

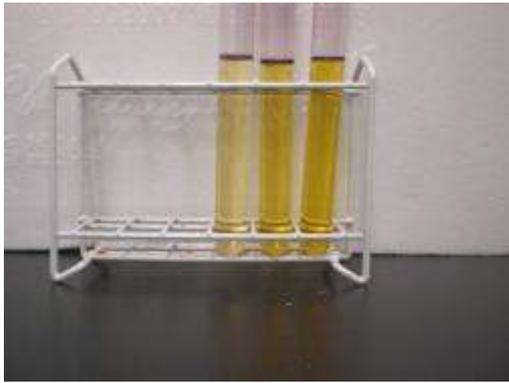


写真 12

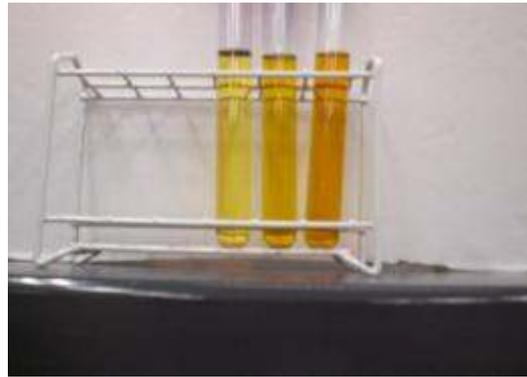


写真 13

写真 12、13 とともに、左の試験管からグルコースの量を 0.15g、0.25g、0.35g と増やしていったものである。グルコースの量が多いほど色の変化が顕著に現れている。このことから、黄色に色が変わる反応は、グルコースと水酸化カリウム間で起こる反応と、その2つとメチレンブルー水溶液間で起こる反応が関係しているといえる。

この反応を遅らせるにはどうしたらよいかを考えた。仮説①での実験結果から考えると、糖の量が少ないと黄色の度合いが薄くなっていた。そのため、グルコースをできるところまで減らすことによってこの変化は抑えられるのではないかと考えた。なおこの実験では水 200ml、グルコース 0.10g、水酸化カリウム 2.5g で行った(写真 14)。前述したが、薬品の比さえ同じならば実験結果はほぼ同じと考えたからである。またこのときの室温は 1 日目、2 日目共に 27°C だった。



写真 14



写真 15

この水溶液を 1 時間ほど放置しても色の変化は見られなかった。そこで暗い場所で 1 日放置した(写真 15)。完全な透明には変化していなかったが、酸化還元反応は見られ、脱色していた。しかも、同じ気温の日に作った参考本どおりの薬品の量の水溶液は 1 日で黄色に変色したが、この水溶液は 1 日放置したにも関わらず水溶液の色が黄色になることはなかった。

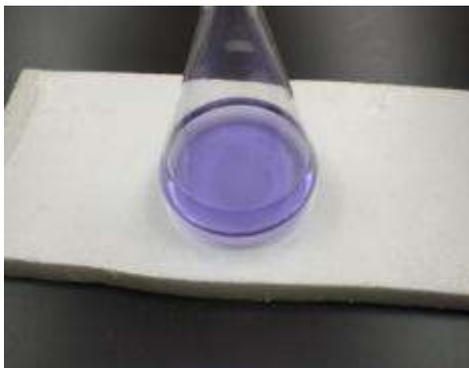


写真 16

さらに1日経過すると写真16のようになっていた。水溶液の色はこのように紫色になっており、ゴム栓をとって空気を入れ替えても、再び酸化還元反応が起こることはなかった。

まだ他に方法があるのではないかと思い調べてみると、加熱、つまり温度を上げることによってこの反応は進行しやすくなるらしい。では、温度を下げればこの反応を遅らせて、水溶液が黄色くなることを遅らせることができるのではないかと予想し、作った水溶液を冷蔵庫で保存し、何日で黄色に変色するかを観察した。冷蔵庫で1週間保存してみたが、色が黄色になることはなかった。やはり、温度の低い場所だと分子の動きが鈍くなり、グルコースと強塩基やこの2つの試薬とメチレンブルーとの反応も遅くなると考えられる。

(iii)まとめ

仮説では空気中の酸素がグルコースと結びつくことによってグルコースが酸化され、水溶液が黄色になる結果が起こるのではないかと考えていた。しかし、文献を参考にすると、グルコン酸ナトリウムを塩基性水溶液に加え、3週間放置しても変化はなかったようだ。そのため、私たちは試験管内の空気中の酸素とこの黄色に変化する反応は関係ないと結論付けた。また、調べてみると、塩基水溶液中でのメチレンブルーは青色から紫、最終的には無色になるようだ。水溶液の色が濃い黄色になる反応は、メチルアミノ基からしだいにメチル基が離れ、分解されたアミノ基がグルコースと反応し褐色物質を作るメイラード反応ということが分かった。このメイラード反応やその原因となるメチレンブルーの分解を防ぐ方法についても調べてみた。その方法は触媒として硫酸銅を加え、還元剤としてグルコースの代わりにアスコルビン酸を用いるというものである。

<仮説⑤ メチレンブルー以外にも同じような仕組みで変化する色素がある>

(i)実験方法

メチレンブルーは酸化還元反応により、無色や青色に変化するが、他の色素ではどうなるかを調べてみた。ここでは、ウコン、インジゴカルミンを使った。ウコンは着色料だけでなく、香辛料としても使われ、インジゴカルミンも食品添加物としてだけでなく、医療の面でも利用されている。このときに使った色素の量は薬さじの小さいほうでの約4分の1である。

(ii)結果



写真17 メチレンブルーの代わりにウコン[㊦] インジゴカルミン[㊦]を加えた水溶液
これらの水溶液を振ってみるとウコンの方は変化が無かったが、インジゴカルミンは赤色に変化

し、さらに激しく振ると緑色に変化した。そして放置すると、水溶液の色は元に戻った。



写真 18



写真 19



写真 20

写真 18 から 20 のように、軽く振る事によって黄色だった水溶液は赤くなり、さらに激しく振ると赤色だった水溶液は緑色になった。そして、放置することによってその水溶液の色は緑、赤、黄と色が戻っていった。この反応は後日調べてみると、3色に変化するので信号反応と呼ばれているそうだ。この水溶液も 1 日放置し、次の日に観察したところ若干黄色の度合いが濃くなっていた。その水溶液を振ってみると赤、緑と変化は起こったが色は濁ったものだった。このことは前述したが、グルコースと強塩基の反応とメイラード反応によって褐色物質が作られたからだと思われる。

(iii) 仕組み

このインジゴカルミンを加えた水溶液も前述したブルーボトル反応のときと同じように酸化還元反応を利用した実験で、ブルーボトル反応と違うところは水溶液が三色に変化するところである。インジゴカルミンはもともと青色の色素だが、pH が 13.0 以上の強塩基性水溶液のもとでは黄色を示す。ここでは水酸化カリウムによって水溶液が強塩基性を示し、インジゴカルミンは黄色になった。その水溶液を軽く振り、酸化させることによってインジゴカルミンの一部が酸化され、赤色になる。それからさらに酸化が進み完全に酸化されると水溶液の色は緑になる。

(iv) 考察

メチレンブルーやインジゴカルミンは酸化還元反応によって色が変わる色素として、酸化還元指示薬として使われているそうだ。酸化還元指示薬ならば、このブルーボトル反応と同じような色の变化、それに酸塩基指示薬としての性質、酸化のされ具合により色が変化する性質が加われば信号反応のような色の变化が得られると思われる。

6. まとめ

酸化還元という反応は私たちの身の回りで起きているが、それを視覚的に分かりやすく示している反応が今回行ったブルーボトル反応や信号反応である。これらは現象だけをみると、色が変わるという単純な反応だが、その仕組みはとても複雑なものである。また、酸化還元反応とは直接関係はないが、メチレンブルーの分解を防ぐ方法として硫酸銅を触媒、還元剤としてアスコルビン酸を加える方法が参考文献に挙げられていた。この仕組みについて詳しく調べること、また、メイラード反応やグルコースや水酸化カリウムによる反応の仕組みについても今後の課題としていきたい。

7. 指導教員から

テーマ設定、実験方法、考察にいたるまで、ほぼ生徒たちだけで考え実施することができた。色が変わるということに興味をもち、ブルーボトル反応をテーマとして選んだが、反応の詳しい仕組みについては白紙の状態からスタートした。研究結果に、特に目新しいものはなかったかもしれないが、一つの実験条件だけを変化させ比較する、という化学実験の基本は生徒たちに身に付いたのではないか。また、本来のブルーボトル反応ではなく、溶液が次第に黄色くなっていくことに「なぜだろう」と疑問をもち原因を調べようと取り組んだことは、科学的に物事を考える姿勢として大事なことだと考える。今後の課題としては、反応を物質量比で表すなど定量的に取り扱うことがあげられる。

8. 参考文献

- ・「図解・アリエナイ理科ノ実験室」 薬理凶室 著
- ・wikipedia
- ・「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」 向井知大・大場 茂 著