

[14] 高校化学におけるスモールスケール生徒実験ⅩⅢ 有機化合物の分離

（仙台育英学園高 多賀城校舎・東北大医療短大）
○東海林恵子・萩野和子

1.はじめに

我々は数年前から高校化学の学習指導要領の範囲のテーマを取り上げてスモールスケール生徒実験教材を開発し、高校の授業で実践してきた。スモールスケール実験には、一般に次のような利点がある。(1)試薬量の大幅な節減・実験経費の節減ができる。(2)安全性が増し、事故発生の防止に役立つ。(3)実験時間が短縮できる。(4)実験廃棄物の少量化およびその処理にかかる時間、作業、経費の節約ができる。同時に環境への影響を小さくできる。我々はこれまで I.酸と塩基¹⁾ II.金属イオンの反応²⁾ III.化学平衡³⁾ IV.化学反応の速さ⁴⁾ V.電池と電気分解⁵⁾ VI.反応速度の定量的取扱⁶⁾ VII.イオン傾向⁷⁾ VIII.酸化還元反応⁸⁾ IX.無機イオンの定性分析⁹⁾ X.アルコールの構造と反応性¹⁰⁾ XI.緩衝液¹¹⁾ XII.アミノ酸とタンパク質の性質¹²⁾ について報告した。本報では、有機化合物の混合試料のエーテル抽出法による分離の生徒実験の開発と実践結果を報告する。有機化合物の化学的性質がそれらが持つ官能基の種類によってさまざまになることは、高校の有機化学における基本的な学習内容であるが、器具や授業時数の制限から官能基のちがいを互いに比較しなからず実験する機会は取りにくいのが実情である。こうした事情と符合するように、数種の化学IB教科書をしらべたところ有機化合物混合試料の分離を本文で取り上げた例はなく、[参考][章末問題][探究活動]の中に見られるのみであった。しかしながら、このテーマはセナー試験をはじめ大学入試問題として取り上げられることが割合に多い。教科書に取り上げられた実験例を検討してみたところ、次のような問題点が浮かび上がってきた。(1)実験器具として高価な分液ろうとを1クラス当り10個必要とする。(2)抽出溶媒として引火性のジエチルエーテルを1クラス当り200ml必要とし、これが廃液となる。(3)エーテルの蒸気圧が大きいことによる振盪中の噴出事故のおそれがある。我々はこれらの問題点を解決できる実験方法として、安価に市販されている器具を用い、エーテルの使用量を少量に抑え、噴出による事故を未然に防ぐことかいて、分離した試料の確認が可能となる教材を開発し、3年生の化学選択生徒2クラスおよび2年生1クラスで授業実践を行い、ほぼ満足できる結果を得た。

2.実験方法の検討

2-1 実験器具

抽出用器具は、分液ろうとの代りに用いるものであるから次の条件が必要である。①エーテル、アニリン、フェノール、ニトロベンゼン等に侵されない材質である。②エーテルの蒸気圧で栓が飛んだり、内部の溶液の噴出が起らない。③栓の開閉が簡単できちんと密閉することかいて、開閉に際して内容物の噴出のおそれがない。④実験台上に置いた時の安定性が良く、特別の支持器具を必要としない。⑤市販品で大量に安価に購入できる。これらを満足する器具として我々は、ガラス製ネジクササンプル管(φ27×55, 容量20ml)を用いることにした。昨年度の授業実践において押し付けた式サンプル管を用いたところ振盪前後の栓の開閉に不都合があることが判明したため、その後の実践では同一サイズのネジクササンプル管(通称スクレーパー管)を用いることとした。また2層を分ける器具として、容量が小さく2層を分取しやすいという機能を重点において検討し、

φ7×150mm キャピラリーピペット(容量約1ml)を使用するものとした。

2-2 試薬濃度の設定

20ml用サンプル管を使用して抽出実験を行うため、抽出に用いる溶液量を増やさないと、および実験時間の短縮をはかるため、HCl, NaOHとも6mol/lとしNaHCO₃は飽和水溶液を使用するものとした。

2-3 エーテル蒸気による噴出事故 エーテル蒸気吸入による麻酔性中毒事故の防止

抽出溶媒に用いるジエチルエーテルは、沸点35℃と体温に近い。夏季の実験室内の温度は、ほぼこの温度に近く、夏季以外であってもサンプル管は振盪するため握るので容易に温度が上昇する。そこで振盪中の容器からの噴き出しや、開栓時の噴出による事故を防止するため、振盪時は必ず外水で濡らした小タオルでサンプル管を包み、振盪中も時々小タオルに包んだまま外水浴に浸すことによりサンプル管の温度上昇を避け危険を防止するようにした。またエーテル蒸気には麻酔性もあるためシャーレで外水浴を作り、2層分離の際の静置や、キャピラリーピペットによる水層の分取、酸や塩基による中和、CO₂ガスの吹込み等の操作は全てこの浴の中に行うものとした。これにより発熱を伴う操作においても不必要なエーテル蒸気による曝露を、ある程度避けることができた。エーテル層を取り出して各化合物の確認を行う操作では、時計皿に取り出すエーテル層の量を1mlとし、通風中のドラフト内でエーテルの蒸発を行わせるものとした。

2-4 分離試料の混同の防止

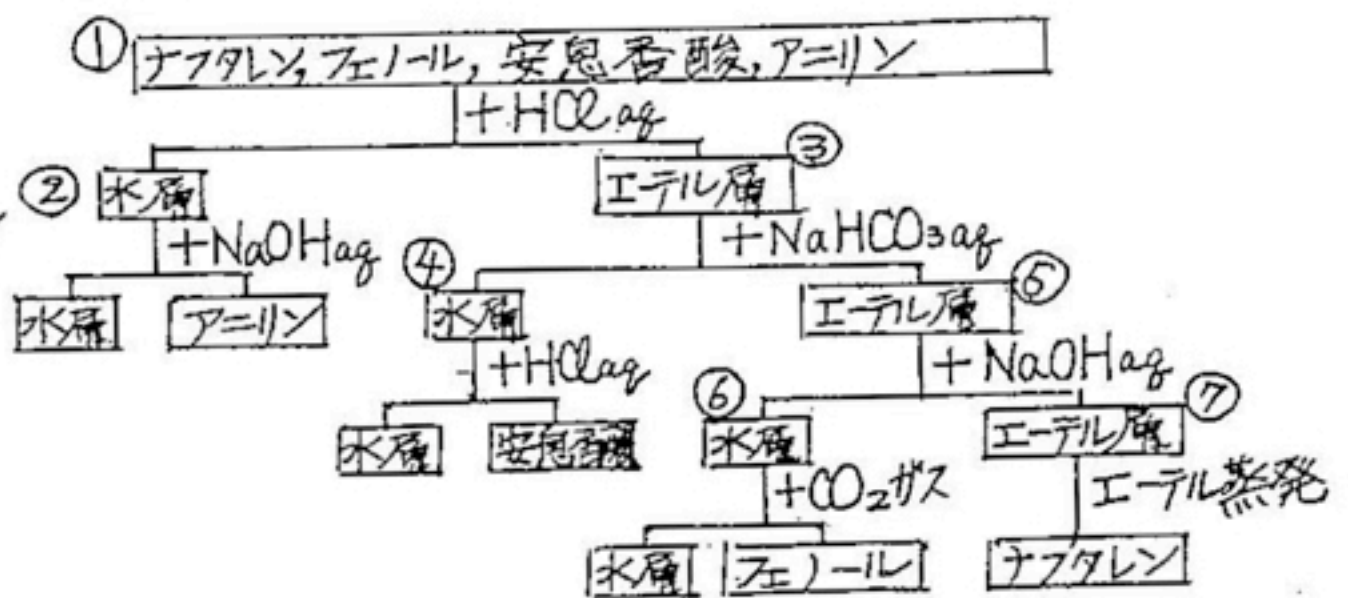
無機イオン混合試料の分離と異り、溶媒抽出による有機化合物の分離においては、着色沈殿の生成や溶液の色変化も見られないため、分離操作の中で、試料がどの段階のものかを混同しないよう明示する必要がある。このため実験操作を示した図の中に番号を付し、その際エーテル層は奇数に、水層は偶数となるようにし、4本のサンプル管に図中の番号を記入したラベルを貼付けた。

3. 実験方法と実験結果

実験操作の流れを図1に示した。

図1

準備: ネジ7本、サンプル管(φ21×55)4個、キャピラリーピペット(φ7×150)5本、ゴム4中帽1個、時計皿4枚、外水浴用シャーレ1枚、外水浴用500mlビーカー1個、小タオルまたは木綿布(20cm×20cm)、ガラス棒(φ4×100)4本、ファストフロー用プラスチック小サシ1本、誘導管付きY字管、目盛付試験管(エーテル計量用)1本、コマゴムピペット3本(HCl, NaOH, NaHCO₃用)、ジエチルエーテル1瓶(当り8ml, 6mol/l HCl, 6mol/l NaOH, 飽和NaHCO₃溶液, 0.1mol/l FeCl₃, 国産サラン粉, 大理石, リトマス紙(赤, 青), 氷, 呈色反応観察用白紙(5cm×10cm)



分離操作と結果: ここでは2層を分離する操作は常に下層(水層)のみをキャピラリーピペットで別のサンプル管に移すものとした。

(1) 混合試料溶液の調製: ラベル①を付したサンプル管に、ナフタレン20mg, 安息香酸20mg, アニリン5滴, フェノール5滴を取り、エーテル5mlを加えて溶解する。(2) 混合試料溶液①に6mol/l HClを2ml加えると白濁が、振盪すると濁りは消える。(3) 下層(水層)をキャピラリーピペットでサンプル管②に移す。水層②に6mol/l NaOH 2.5mlを加えて振盪し、液性が塩基性であることをリトマス紙で確認する。これにエーテル1mlを加えて

振盪するとエーテル層が淡黄色油状に分離する。キャピラリーピペットで上層を取り、ドラフト内で溶媒を蒸発させる。アニリンの確認：時計皿上の淡黄色油状物にサラシ粉固体を小さく少量加えると紫色に呈色する。

(4) エーテル層③に飽和 NaHCO_3 5ml 加えてガラス棒で攪拌し、水層の液性が塩基性であることを確認し振盪する。(5) 下層(水層)をキャピラリーピペットでサンプル管④に移す。水層④に 6mol/l HCl 2ml 加えて攪拌すると気体を発生して白濁する。液性が酸性であることを確認し、エーテル 1ml 加えて振盪する。エーテル層だけを時計皿に取り、ドラフト内で溶媒を蒸発させ、残った白色固体を2等分する。安息香酸の確認：白色固体の半分を濾紙片に取り、固体表面に付着している塩酸を除き、時計皿に移して純水 3滴加える。水に溶けにくいから、リトマス紙で酸性であることがわかる。残り半分の白色固体に飽和 NaHCO_3 溶液 1ml 加えると、発泡しながら溶ける。(6) エーテル層⑤に 6mol/l NaOH 2ml 加えて振盪し下層(水層)が塩基性であることをリトマス紙で確認する。(7) ⑤の下層をキャピラリーピペットでサンプル管⑥に移す。水層⑥に過剰量の大理石と 6mol/l HCl 10ml を入れた Y 字管を用いて CO_2 を発生させ誘導管で通すと、液面に油状物が浮いてくる。 CO_2 の吹きこみは終点を見きわめるのが困難であるため、10ml の 6mol/l HCl による CO_2 発生が終るまで通し続けるものとした。これにエーテル 1ml 加えて振盪し、エーテル層を時計皿に取り溶媒を蒸発させる。フェールの確認：油状物と、対照として純水 3滴と別の時計皿に、 0.1mol/l FeCl_3 溶液を 3滴加え、白紙上で色調を比較する。(8) 最後に残ったエーテル層⑥の全量を乾時計皿に移し、ドラフト内で蒸発させると白色固体が残る。ナフタレンの確認：白色固体は特徴あるナフタレン臭があり、水に不溶である。

4. 考察

複数の有機化合物を扱う分離実験問題を、教科書の説明のみ、あるいは板書による理論の説明だけで学習することは、高校生にとっては、かなり難しいことである。酸や塩基溶液に理論通りに溶解したり、強酸を加えることにより、塩から弱酸が遊離してくることを、視覚や嗅覚、触覚で確認することによって、理解が容易となることや、実験後の生徒の感想として表われている。化合物の性質の暗記された知識のみで頼るよりも、実際に物質それぞれのちがいを自分の体験として確認することは、知識の定着に役立つということ以上に、物質の変化を学ぶ化学そのものへの興味・関心を深化させることにつながっているようである。教える立場として、このことは、将来の化学学習に向けての更なる動機づけとして価値あることと著者は考えている。

文献

- 1) 2) 3) 東海林, 萩野ほか, 平成7年度東北地区化学教育研究協議会(1995)
- 4) 金, 東海林, 田嶋, 萩野, 日化第70春季年会(1996)
- 5) 東海林, 金, 萩野, 平成8年度東北地区化学教育研究協議会(1996)
- 6) 萩野, 東海林, 田嶋, 日化第72春季年会(1997)
- 7) 東海林, 萩野, 平成9年度東北地区化学教育研究協議会(1997)
- 8) 東海林, 萩野, 日化第74春季年会(1998)
- 9) 高橋, 東海林, 金, 田嶋, 萩野, 平成10年度東北地区化学教育研究協議会(1998)
- 10) 東海林, 萩野, 同上
- 11) 東海林, 萩野, 平成11年度東北地区化学教育研究協議会(1999)
- 12) 東海林, 萩野, 日化第78春季年会(2000)