

固形燃料から生成した物質の定性分析および利用法の検討

兵庫県立神戸高等学校 自然科学研究会化学班 渋谷英太郎 曾谷太一 田原寛文 柊井啓貴 松本翔太

1. 研究の動機

私たちは、「青少年のための科学の祭典・西はりま会場大会2009」で、子供たちに炎色反応を見てもらうために、「炎色反応をする固形燃料」を作製した。固形燃料には炎色反応を示す物質として、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化カルシウム、塩化ストロンチウム、塩化銅(Ⅱ)を用いた。そのうち、塩化銅(Ⅱ)を用いた固形燃料(図1)から、褐色の球体が複数個生成した。

「この球体の成分は何か」「どのようにしてできるのか」「利用方法はあるのか」このような疑問を持った私たちは、この物質の定性分析を行い、利用法の検討をすることにした。

以降、褐色の球体のことを球体Aと記す。



図1：塩化銅(Ⅱ)を用いて作製した固形燃料

2. 研究の目的

生成した球体Aの成分および生成過程を明らかにし、その利用方法の検討をする。

3. 固形燃料の作製方法

球体Aが生成したときの固形燃料は、次の方法で作製した。

- ① スチール缶の上から半分ほどを金切バサミで切り取る。切り取ったところで手を切らないように、縦に切れ込みを少しいれ、ニッパーなどで内側に折り曲げる。
 - ② (ステアリン酸)：(炎色反応を示す塩類)：(メタノール)=1：1：20の質量比で計りとり、ビーカーに入れる。
 - ③ それを70℃前後で湯煎し、ステアリン酸と塩類を完全に溶解する。
 - ④ ③の溶液を、①で作ったスチール缶に入れ自然に冷まし、固まればできあがり。
- スチール缶の代わりにアルミ缶を用いてもよい。しかし、塩化銅(Ⅱ)などはアルミ缶を溶かして穴を開けてしまうためスチール缶を用いるほうが良い。
 - スチール缶を加工するときは作業用手袋を着用する。
 - 球体Aが生成したのは、塩化銅(Ⅱ)を用いて固形燃料を作製したときのみだった。



図2：銅の炎色反応を示している燃焼状態

4. 球体Aの生成の様子

3. で作った塩化銅(Ⅱ)を含む固形燃料(スチール缶を用いた)に一度火をつけた。消火したのち、24時間置き、再度点火し、数分間隔で消火と点火を繰り返した。すると、液中に褐色の小さな球体が生成し、燃焼によってメタノールが減少するにつれて、その球体が大きく成長した。しかし、何回か実験すると球体ができずに液自体が褐色になることがあった。



図3：点火、消火を数回行ったときの様子

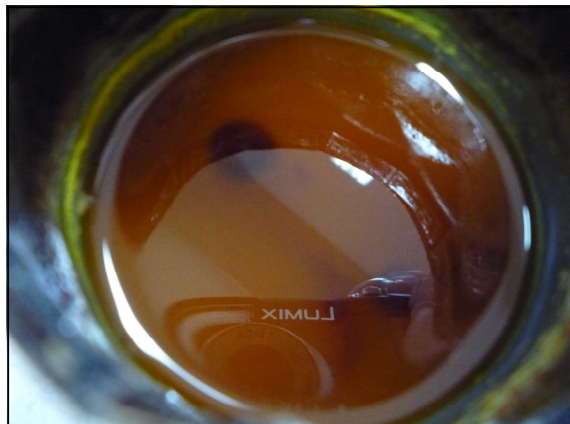


図4：図3からさらに点火、消火を行った時の様子。球体ができ始めている



図5：図4からさらに点火、消火を行った時の様子。固形物が確認できる

5. 球体Aの特徴

赤褐色をしており(図6)、手触りは石鹸状である。また水には溶けない。球状になるとは限らず、底に張り付くように生成したり、

半球状に生成したりする(図5)こともある。

6. 仮説とその検証および結果

仮説Ⅰ — 球体Aは塩化鉄(Ⅲ)ではないか

[根拠] 色が赤褐色であり、またスチール缶を用いていることから Fe^{3+} が球体Aに含まれていると考えた。つまり、メタノールの燃焼により、缶の内側のコーティングがはがれて、スチール缶のFeがむき出しの状態になる。そして缶のFeは Cu^{2+} と電子の交換により Fe^{2+} となる。さら、空気中の O_2 により酸化され Fe^{3+} が生成したと考えた。また、固形燃料には塩化銅(Ⅱ)を用いているため、 Fe^{3+} と Cl^- が化合し塩化鉄(Ⅲ)となったのではないかと考えた。

[検証] 水に溶かして、ヘキサシアニド鉄(Ⅲ)酸カリウム、ヘキサシアニド鉄(Ⅱ)酸カリウム、硝酸銀の各水溶液で成分イオンを確かめる。 Fe^{2+} があればヘキサシアニド鉄(Ⅲ)酸カリウムで濃青色沈殿を生じ、 Fe^{3+} があればヘキサシアニド鉄(Ⅱ)酸カリウムで濃青色沈殿を生じ、 Cl^- があれば硝酸銀で白色沈殿が生じるはずである。

[結果] 球体Aは、ほとんど水に溶けなかった。生成してすぐのものは水に懸濁した。生成してから一週間以上たったものは塊のまま水に溶けずに浮かんでいた。また、加熱すると液体油状になり、水に浮いていた。しかし、成分が溶けだしている可能性もあるので成分イオンを確かめた。

分析結果1	生成してすぐの物質の懸濁液	生成した物質の一週間水抽出した液
硝酸銀	わずかに白くにごる	わずかに白くにごる
ヘキサシアニド鉄(Ⅲ)酸カリウム	変化なし	変化なし
ヘキサシアニド鉄(Ⅱ)酸カリウム	濃青色沈殿	変化なし

[考察]

塩化鉄(Ⅲ)は水に可溶である。しかし球体Aは水に溶けなかった。またヘキサシアニド鉄(Ⅲ)酸カリウムでは沈殿が見られなかったことから、 Fe^{2+} はほとんど含まれていない。さらに硝酸銀でもすこしの沈殿しか見られなかったことから、球体Aは Cl^- を含んでいるとは考えにくい。沈殿は球体Aの表面に付着していた Cl^- が反応していたものと考えられる。また、生成してすぐのものと生成して一週間たったものの結果に差が生まれたのは、一週間置くことにより完全に乾燥したため成分が溶けださなかったためだと思われる。以上より、球体Aは塩化鉄(Ⅲ)ではない。

仮説Ⅱ — 球体Aはステアリン酸鉄(Ⅲ)ではないか

[根拠] 仮説Ⅰの結果より球体Aには Fe^{3+} は含まれている。また手触りが石鹸状であることと、水に溶けないことから球体Aはステアリン酸を含んでいると考えた。ステアリン酸は石鹸の主成分であり、また水には溶けない。よって、 Fe^{3+} とステアリン酸が化合してステアリン酸鉄(Ⅲ)になったのではないかと考えた。

[検証]

①水に不溶なので濃塩酸に溶かして、ヘキサシアニド鉄(Ⅲ)酸カリウム、ヘキサシアニド鉄(Ⅱ)酸カリウム、硝酸銀で成分イオンを確かめる。 Fe^{2+} があればヘキサシアニド鉄(Ⅲ)酸カリウムで濃青色沈殿を生じる。また、 Fe^{3+} があればヘキサシアニド鉄(Ⅱ)酸カリウムで濃青色沈殿



図6：赤褐色をしており、手触りは石鹸状



図7：実験中の様子

- を生じ、Cl⁻があれば硝酸銀で白色沈殿が生じるはずである。
- ②有機物であるステアリン酸の存在を確かめるため、可燃かどうか調べる。
- ③球体Aを希硝酸に溶かしてみる。

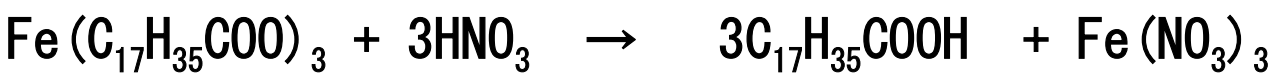
【結果】 ①は次の結果になった。

分析結果2	生成してすぐの抽出液	一週間経過後の抽出液
硝酸銀	わずかに白色沈殿	わずかに白色沈殿
ヘキサシアニド鉄(Ⅲ)酸カリウム	変化なし	変化なし
ヘキサシアニド鉄(Ⅱ)酸カリウム	わずかに濃青色	濃青色の沈殿

- ②球体Aを火に入れると燃えた。
- ③1日放置しておくとも白色のロウ状になり、浮いていた。

【考察】

- ①濃塩酸にも希硝酸にも溶解しなかったが、抽出液を分析するとやはりヘキサシアニド鉄(Ⅲ)酸カリウムでは沈殿が見られず、ヘキサシアニド鉄(Ⅱ)酸カリウムでは濃青色沈殿が見られた。よって球体AにはFe²⁺ではなくFe³⁺が含まれている。
- ②結果よりステアリン酸が含まれていることが支持される。
- ③一日放置している間に白色のロウ状となったのは、次の反応が起こり、ステアリン酸に戻るからだと考えられる。



以上より球体Aはステアリン酸鉄(Ⅲ)であろうと考えられる。

7. 純粋なステアリン酸鉄(Ⅲ)との比較

これまでの研究から、球体Aはステアリン酸鉄(Ⅲ)であろうということが分かった。次に、球体Aがステアリン酸鉄(Ⅲ)だということを実証するため、純粋なステアリン酸鉄(Ⅲ)と球体Aとの融点の比較および混融試験を行うことにした。

【検証】

ステアリン酸鉄(Ⅲ)の安価のものは市販されていないので、自分達でステアリン酸鉄(Ⅲ)を合成する。次に、そのステアリン酸鉄(Ⅲ)と球体Aの融点を比較する。さらに、混融試験（両者を混合して融点の変化があるかないかを調べる）を行う。

【準備】

純粋なステアリン酸鉄(Ⅲ)は、塩化銅(Ⅱ)ではなく塩化鉄(Ⅲ)を使用した固形燃料の点火・消火を繰り返して合成する。こうして生成した固体は純粋なステアリン酸鉄(Ⅲ)であるはずである。

【結果】

結果は次のようになった。

分析結果3	合成したステアリン酸鉄(Ⅲ)	球体A
融点	58.5℃	58.5℃
融け終わり	60.4℃	76.5℃

【考察】

結果の表より、合成したステアリン酸鉄(Ⅲ)と球体Aは融点は、ほぼ同じであった。また、混融試験の結果も、混合物の融点はほぼ同じであった。これらの結果から両者は同じ物質だと実証された。球体Aの溶け始めから溶け終わりの温度に差があるのは、不純物が少しあるためだと考えられる。文献3)によれば、融点が61～92℃とあり、これからもステアリン酸鉄(Ⅲ)であることに間違いはないといえる。

8. 球体Aの生成過程の検証

球体Aがどのような過程を経て生成されるのかを検証する。

【仮説】

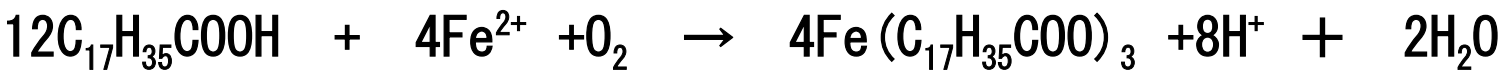
球体A生成の反応過程は次のようになると考えた。

- ① スチール缶にCuCl₂を含んだ固形燃料を入れ、一度点火すると、炎の熱により缶内面のプラスチックコーティングが燃え、はがれる。
- ② 鉄は銅よりイオン化傾向が大きいため



の反応が起こり、Fe²⁺が生成する。この反応は速い反応であり、数分で起こる。

- ③ Fe²⁺が空気中の酸素で酸化され、



の反応が起きる。このとき、生成したステアリン酸鉄(Ⅲ)はメタノールに溶解している。また、この反応はおそい反応であり、ほぼ一日かかる。

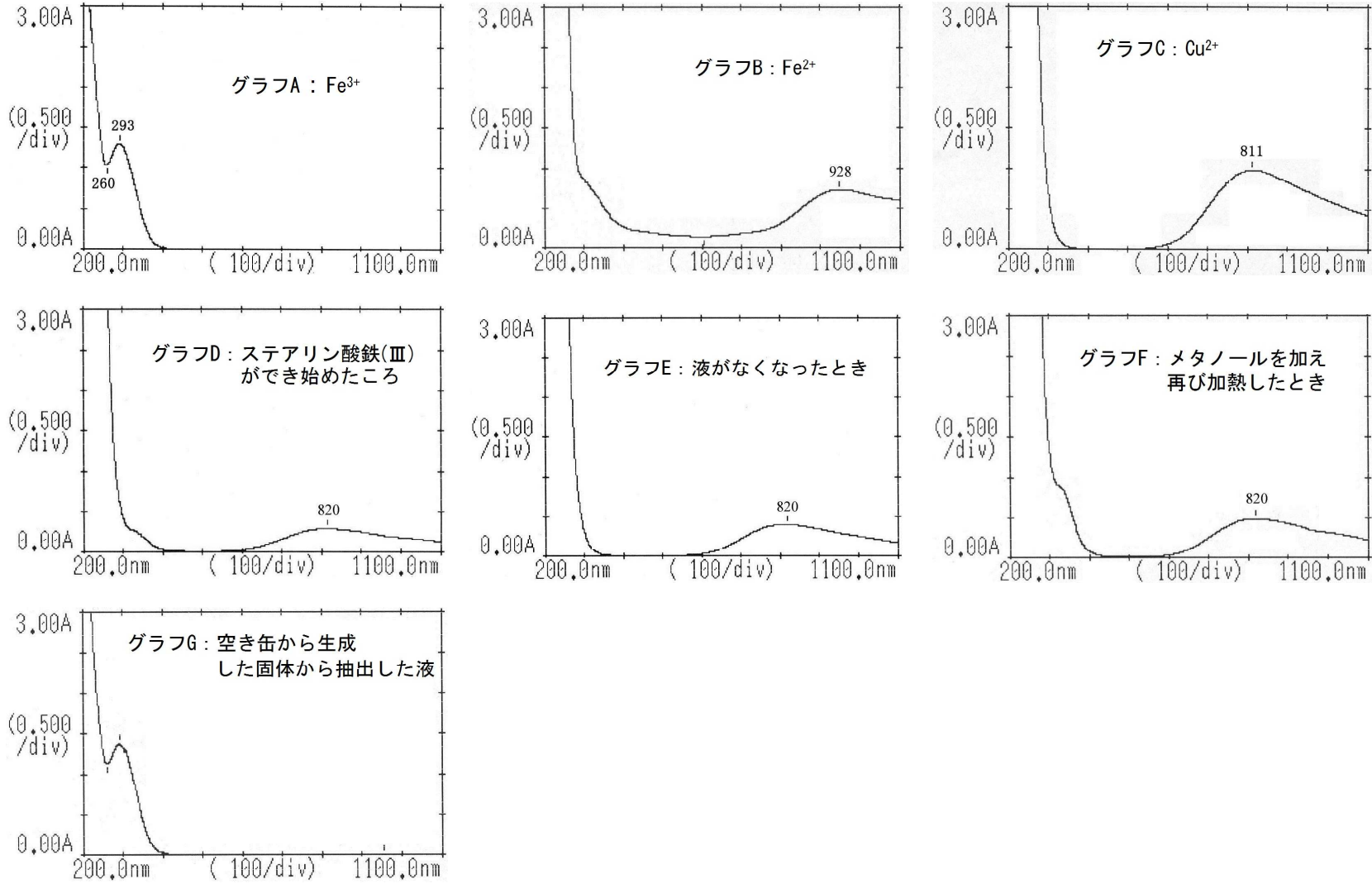
- ④ 一日経過後、点火と消火を繰り返すと、メタノールが燃焼して徐々に減少する。

メタノールが減少した分、溶解しきれなくなったステアリン酸鉄(Ⅲ)が析出する。それが褐色の球体となる。

【検証】

Fe²⁺・Fe³⁺・Cu²⁺ について、それぞれの水溶液の吸収スペクトルをあらかじめ計測しておく。そして、固形燃料の点火、消火した後に、上澄み液を採取して塩酸と純水を加え、ろ過する。この作業を何度か繰り返す。それぞれのろ液のスペクトルを計測し、あらかじめ計測しておいた各イオンのスペクトルと比較する。また、メタノールがなくなった場合には、最初に作った量と同じ（今回は100 m L）になるように加え、繰り返し計測実験を行う。

【結果】



【考察】

グラフAはFe³⁺のスペクトルである。250nm～300nmにかけて特徴的な「波」のようなグラフを描いている。

グラフBはFe²⁺のスペクトルである。250nm～400nmにかけて特徴的な「段差」を描いている。また928nmのところにピークがある。

グラフCはCu²⁺のスペクトルである。811nmにピークがある。

グラフDは固形燃料の入ったスチール缶の内部にステアリン酸鉄(Ⅲ)がはじめて確認されたときのスペクトルである。250nm～400nmにかけて「段差」のあるグラフが描かれており、グラフB (Fe²⁺) のグラフと類似している。よって固形燃料を燃やすことによってスチール缶からFe²⁺が溶け出していることがわかる。

グラフEはスチール缶内にメタノールがなくなったときの上澄み液である。このグラフEにはグラフA (Fe³⁺) やグラフB (Fe²⁺) にみられるような特徴的なグラフが描かれていない。

グラフFはスチール缶内にメタノールがなくなった(グラフEの状態)のあと、100mLのメタノールを加え、点火・消火を行ったあと、採取した上澄み液のスペクトルである。グラフFには250nm～400nmにかけて「段差」のあるグラフが描かれており、グラフB (Fe²⁺) と

類似している。よって、グラフE、グラフFの結果より固形燃料を燃やすことにより、「継続的」に Fe^{2+} が溶け出していることが分かる。

またグラフD、グラフE、グラフF（どれも上澄み液）に Fe^{3+} が含まれていないが、**グラフG**（スチール缶内に生成したステアリン酸鉄（Ⅲ）の抽出液）には250nm～300nmにかけて特徴的な「波」のようなグラフが描かれており、グラフA（ Fe^{3+} ）のグラフと類似している。

以上の結果から、燃焼中に断続的にスチール缶から溶け出した Fe^{2+} は、徐々に Fe^{3+} になり、メタノールの減少に伴ってステアリン酸鉄（Ⅲ）として析出しているという仮説が正しいといえる。

9. ステアリン酸鉄（Ⅲ）の作成方法

- ① 「6. 純粋なステアリン酸鉄（Ⅲ）との比較」において使った方法
- Iー塩化鉄（Ⅲ）：ステアリン酸＝1：6 の質量比でビーカーに入れる。
- IIーそこにメタノールを加え、70℃で湯煎する。
- IIIー溶けきったら、固まるまで冷ます。
- IVー点火し、自然に火が消えるまで放置。
- Vー再び冷めて固まると完成。
- ＊こちらの方法は固形燃料において球体A（ステアリン酸鉄（Ⅲ））が生成したときに近い方法である。



図8：①の方法で作ったステアリン酸鉄（Ⅲ）

- ② メタノールを用いずに作る方法
- Iー塩化鉄（Ⅲ）：ステアリン酸＝1：6 の質量比でビーカーに入れる。
- IIーそれを70℃で湯煎して、完全に溶かす。
- IIIー冷まして固まったら完成。
- ※こちらの方法は「ステアリン酸鉄（Ⅲ）の反応経路」を基に考えた。

10. ステアリン酸鉄（Ⅲ）の抗細菌作用

岡山県立岡山一宮高等学校のSSH課題研究報告書によると、 Fe^{3+} には抗菌効果があると報告されている。ステアリン酸鉄（Ⅲ）は Fe^{3+} を含んでいるため抗細菌作用があるのではないかと考え実験を行った。

[方法]

ステアリン酸、＊メタノールを用いて作ったステアリン酸鉄（Ⅲ）、＊メタノールを用いずに作ったステアリン酸鉄（Ⅲ）を粉末にして、ふるいにかけ、粒の大きさを0.149mm～0.297mmにそろえて試料とする。

大腸菌をコロニーから1つとりLB培地3000μLに溶かし、ボルテックスミキサーにかける。それを恒温器に入れ37℃で20時間培養する。そこから10μLとってLB培地3000μLに溶かす。そこに試料を加え、十分にボルテックスミキサーにかける。

20時間恒温器のなかでシェイカーにのせて培養する。それを1/100希釈を3回（「培養し終わったものから1μLとり、LB培地で100μLにする」を3回）行い100万倍に希釈する。それを寒天培地にまき、恒温器で20時間培養する。これを、それぞれ3枚作る。また試料を水で抽出し、pHを測定する。これはpHが小さいと大腸菌の増殖に影響を与えるためである。

大腸菌が増殖しすぎて数えにくかったので次の方法で計測することにした。

写真に撮り、B4サイズに拡大印刷したものに5 mm角で格子を描くと、各格子にコロニーが平均して10個あった。そこで各シャーレについて、大腸菌が格子を占める面積の割合が8割以上をコロニー数が10個、3割から7割をコロニー数が5個、2割以下をコロニー数が0個として計算し、3つの平均をとった。またステアリン酸とステアリン酸鉄（Ⅲ）は3枚のシャーレのうちコロニーがある程度判別できたシャーレ1つを選び、それを数えた。

※ 試料の作成方法は9による

[結果] 抽出水溶液のpH

	A	B	C	D
pH	6.4	6.3	3.6	6.2

※ AはLB培地に大腸菌のみ、Bはステアリン酸

Cはステアリン酸鉄（Ⅲ）（メタノールあり①の方法で生成したもの）

Dはステアリン酸鉄（Ⅲ）（メタノールなし②の方法で生成したもの）

● コロニー数

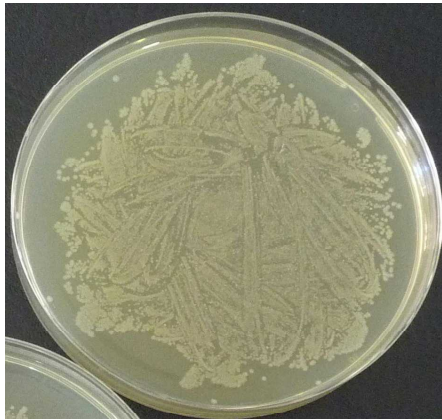


図9:大腸菌のみ A 約2300個

図10:ステアリン酸 B 約996個

図11:ステアリン酸鉄（Ⅲ）D（メタノールなし）約801個

※ コロニー数の計数結果で、メタノールを用いて作ったステアリン酸鉄（Ⅲ）のものは非常にコロニー数が減少していた。それは、pHが3.6と他の3つにくらべて大きく酸性に傾いているので、大腸菌の増殖に影響をあたえてしまったため、ステアリン酸鉄（Ⅲ）の効果を実証できないと判断し、除外した。

[考察]

大腸菌のみ、ステアリン酸、ステアリン酸鉄（Ⅲ）（メタノールなし）の差から、**ステアリン酸自体に抗細菌作用があることが分かる。**

またステアリン酸鉄（Ⅲ）（メタノールなし）のコロニー数がステアリン酸よりも2割ほどすくないことから、ある程度 Fe^{3+} の抗細菌作用が働いていることがわかる。

つまり、ステアリン酸鉄（Ⅲ）には抗細菌作用があることが分かる。

11. 結論

- 銅の炎色反応をする固形燃料から生成する球体は、成分の検出・確認からステアリン酸鉄（Ⅲ）であると推定した。
- 純粋なステアリン酸鉄（Ⅲ）との混融実験の結果から球体Aはステアリン酸鉄（Ⅲ）であると実証できた。
- スチール缶の固形燃料からステアリン酸鉄（Ⅲ）が生成する過程が明らかになった。
- ステアリン酸鉄（Ⅲ）には抗細菌作用があることが分かった。

12. 今後の研究課題

- 固形燃料のなかでステアリン酸鉄（Ⅲ）がなぜ球体になるのかが不明である。
- メタノールを用いて作ったステアリン酸鉄（Ⅲ）がなぜ酸性を示すのかが分かっていない。
- 大腸菌が思っていたよりも増えていて、正確にコロニー数を計測できなかった。希釈率を上げて実験する必要がある。
- 低融点で、油性のステアリン酸鉄（Ⅲ）のもつ抗細菌作用を何かのものに応用できないか今後検討したい。

13. 謝辞

この研究をするにあたって、顧問の中澤克行先生には様々なご指導をいただきました。また、繁戸克彦先生、稲葉浩介先生には抗細菌作用の実験に関して大変お世話になりました。この場を借りてお礼を述べさせていただきます。ありがとうございました。

参考文献

1) 「理化学辞典第5版」岩波書店(1998)

2) 「化学大辞典」東京化学同人(1989)

3) Harmon B. Abrahamson ,Henry C. Lukaski (1994)
「Synthesis and characterization of iron stearate compounds」

4) 岡山県立岡山一宮高等学校：「金属イオンの抗菌作用 銀イオン以外の金属イオンにも抗菌作用はあるのか」(2010)
SSH課題研究報告書/https://ssh.jst.go.jp/ssh/research_detail.asp