

みんなの理科

キレート錯体からのリーゼガング現象

はじめに

リーゼガング現象という、よく文化祭などに展示される環紋や層状沈殿を生じる美しい現象である。われわれは、このリーゼガング現象を文化祭のテーマとして選び、ゼラチンゼリー中でのクロム酸銀や、ケイ酸ゼリー中でのヨウ化鉛のリーゼガング現象について研究を行なった¹⁻⁵⁾。しかし、このようにごく一般的に行なわれているリーゼガング現象では新鮮味がないので、何か新しく、しかも美しいリーゼガング現象は形成されないものかと考え、キレート化合物を使って、この研究を進めてみることにした。

キレート化合物というのは、よく化学分析などで使用される物質で、多くの化合物が着色している。たとえば、ジメチルグリオキシムとニッケルから生成するキレート化合物は赤色で、この錯体の珪酸ゼリー中における層状沈殿についての研究が知られている^{6,7)}。

われわれは8-オキシキノリン(オキシシン)を用いて実験を行なったところ、外部電解質(金属塩)が拡散していった周辺部に、環の一部らしいものが現われていた。これを見つけたときの喜びは、ひとかたならぬものであった。

このようなキレート化合物によるリーゼガング現象を、キレートリーゼガング現象と命名した。

* Ōfu High School Chemistry Club: Liesegang Phenomenon from Chelate Complex

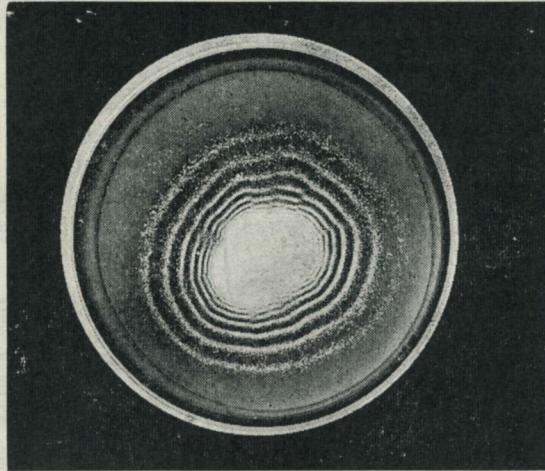


図1 硫酸銅からのキレートリーゼガング環

A液:水=1:1 ゲルの厚さ:2 mm 飽和硫酸銅溶液0.1 mm³ 滴下

写真はすべて密着焼付のため白黒が反転している

1. 実験

[A] 試薬

ゼリーとして用いる寒天は、市販の棒状寒天の内部の軟らかい部分のみを使用した。キレート化剤としては、8-オキシキノリン(以下オキシシンと略す)を酢酸溶液に溶かして使用した⁸⁾。

オキシシン酢酸溶液は、次の処方を用いた。

A液:オキシシン1gを10%酢酸100mlに溶解

B液:オキシシン2.5gを10%酢酸100mlに溶解

C液:オキシシン2gを20%酢酸100mlに溶解

D液:オキシシン2gを10%酢酸100mlに溶解

E液:オキシシン4gを20%酢酸100mlに溶解

金属塩は硝酸銀以外、特に指示しないかぎり硫酸塩を用いた。

[B] 実験の方法

リーゼガング現象は、試薬の濃度やゼリーの厚さに大きな関係をもつ

ので、オキシシンや無機塩類の濃度やゼリーの厚さをいろいろ変えて実験を行なった。

オキシシン酢酸溶液50mlに寒天0.5gを溶かし、膨潤させ、その後ウォーターバス上で加熱溶解させ、これをガラス板やシャーレに流し、ふたをして凝固させ、その後で無機塩類の種々の濃度の溶液をゼリーの中心部ヘメスビベットで滴下し、ふたをして乾燥を防ぎ、一定時間後にリーゼガング環が現われているかいないか、また環の大きさなどについて観察を行なった。

2. 結果と考察

1. —オキシシン銅(II)錯体のキレートリーゼガング環—

(a) オキシシン酢酸溶液の濃度と環の大きさとの関係

オキシシン銅錯体を使って実際にリーゼガング現象が現われるかどうか、わからないので、予備実験を行った。まず、オキシシン酢酸溶液の最適濃度を決定した。これにはA液を用い、これに以下のように水を加え、全量

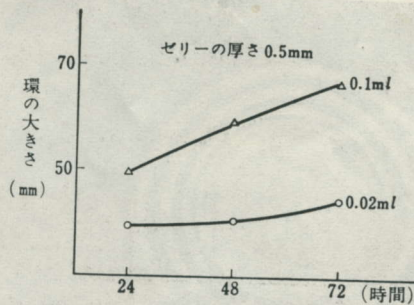
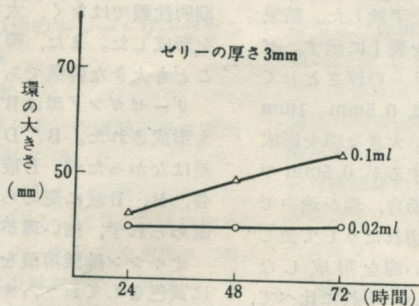


図2 ゼリーの厚さ (3 mm, 0.5 mm) と硫酸銅 10% 溶液の滴下量・成長速度と環の大きさ (直径) の関係。

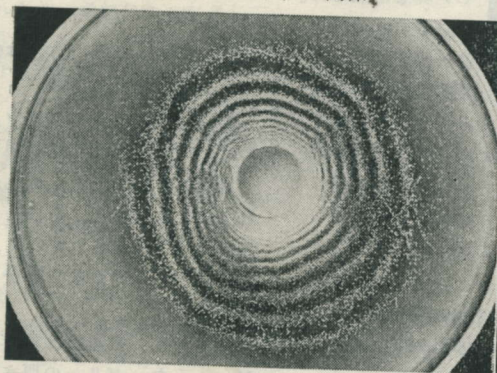


図3 渦状キレートリーゼガング環 ゼルの厚さ: 2 mm, 20% 硫酸銅溶液: 0.05 ml 滴下

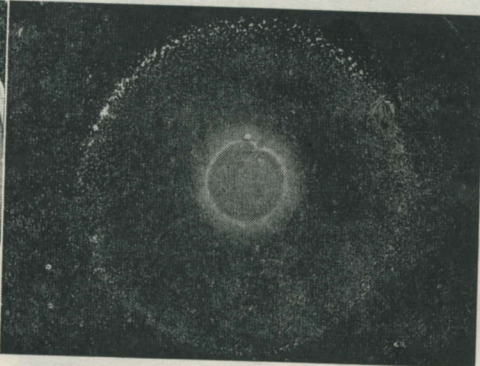


図4 対イオンの影響 酢酸第二銅(0.35モル/l) から作ったオキシ銅(II)錯体

が 50 ml になるようにして実験した。ただし、寒天の濃度については従来実験されているヨウ化鉛のリーゼガング現象が現われる 1% にし、ゼリーの厚さは 0.5, 1, 3 mm にした。厚さはシャーレの面積を測定し、寒天の体積をこれで割って出した。このとき、シャーレの凸凹は考えなかった。

滴下した硫酸銅溶液は 10% を用い 0.05 ml 滴下した。ゼリーの厚さについては、3 mm のときはゼリー層が厚いので層状沈澱を生ずるためか、大きな環は形成されない。1 mm 以下の場合により結果が得られた。

しかし、あまり薄すぎるとゼリーが乾燥してしまっただけが妨げられて大きな環は形成されない。また、水:オキシ酢酸溶液の比が 4:1, 3:2, 1:1, 2:3, 1:4 の場合について実験したところ、すべての場合にリーゼガング環が認められた。しかし、1:1 の場合がもっとも美しい環を形成した。

オキシ銅(II)錯体によるキレ

ートリーゼガング環は、図1に示すように環が連続した沈澱により形成されているのではなく、若草色の結晶の集合体として形成されていた。この沈澱粒子を顕微鏡観察してみると、粒子は緑色板状結晶をしているのがわかる。

(b) 硫酸銅溶液の滴下量と環の成長速度との関係

前実験により、オキシ酢酸溶液は A 液に同体積の水を加えて用いた。図2により、硫酸銅溶液の量を多く滴下すれば、それだけ大きな環が形成される。滴下量が少ないと 24 時間で成長が止まってしまうが、多ければ環は時間とともに成長してゆく。

リーゼガング環の形について、図3に示すように、完全な環とはならず渦状の現象も認められた。これには右巻、左巻の両方が認められ、両方とも、この原因については現在のところはっきりしない。

次に、塩の対イオンが環にどんな影響を与えるかと実験してみたところ、硫酸銅、塩化第二銅、硝酸第二

銅について、その差はほとんど認められなかったが、酢酸第二銅では図4のように銅錯体の沈澱が一樣に分散していて、中心部にわずかに環状のものが認められた。

2. オキシ鉄(III)錯体のキレートリーゼガング環

寒天ゼリーの濃度は硫酸銅の場合と同様 1% とし、厚さは 0.5, 1, 3 mm

表1 オキシ寒天溶液とゼリーの厚さ(mm)と滴下した硫酸第二鉄の濃度(%)と環の大きさ(直径 mm)との関係 (カッコ内は環の数) (硫酸第二鉄溶液 0.04 ml 滴下, 24 時間後, 温度 20°C)

ゼリーの厚さ(mm)	鉄塩の濃度 (%)	
	10	20
B液	0.5	30(4)
	1	32(5)
	3	12(0)
D液	0.5	30(5)
	1	48(6)
	3	17(0)
E液	0.5	27(6)
	1	20(4)
	3	12(0)

注) 環の数 0 は周期的沈澱の認められないもの

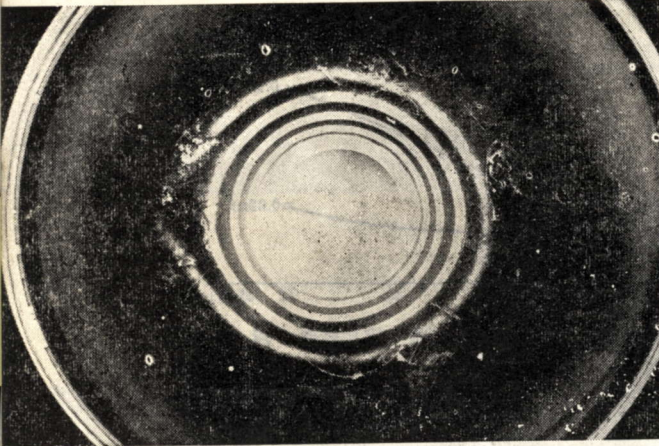


図5 硫酸第二鉄からのキレートリーゼガング環
C液を使用し、ゼリーの厚さ：0.5 mm、硫酸第二鉄 20% 溶液：0.06 ml 滴下

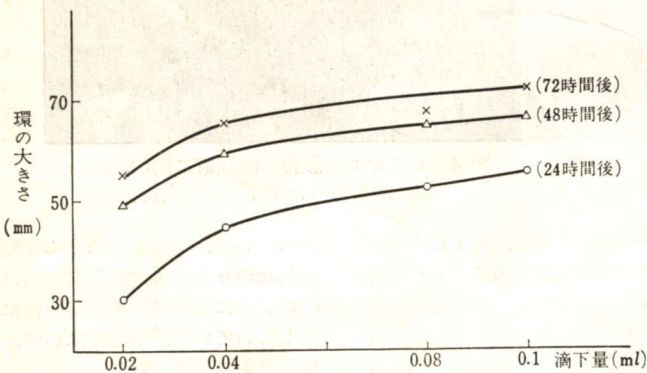


図6 C液を用い、ゼリーの厚さ0.5 mmにおける硝酸銀の滴下量・成長速度・環の大きさ（直径）との関係

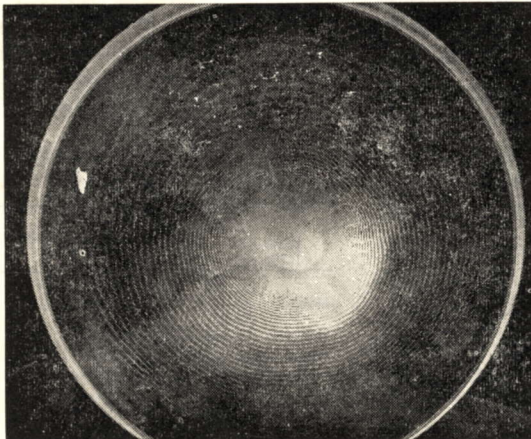


図7 硝酸銀からのキレートリーゼガング環

で実験した。結果を表1に示す。ゼリーの厚さとしては0.5mm, 1mmが大きな環を形成するが0.5mmの場合、環が途中で切れたりして美しい環を形成しない。それに比べて、1mmの場合は美しい環を形成した。厚さ3mmのときは一点となり、周期的沈殿を生じなかった。これは、厚さのわりに鉄イ

期的沈殿ではなく、太い連続した環を形成した。また、環の数の少ないことも大きな特徴である。

リーゼガング環はB, D, E液とも形成された。B, D液にはあまり差はなかったが、E液を使用した場合、B, D液に認められる太い環が認められず、細い環が認められた。

オキシ酢酸溶液を含んだゼリーは黄色をしており、オキシ鉄(III)錯体は黒色の結晶をしているので、このキレートリーゼガング現象はたいへん美しいものである。

3. オキシ銀(I)錯体のキレートリーゼガング環

銀(I)錯体のリーゼガング環を見つけたのは、偶然に硝酸銀を滴下して放置しておいたら、これが形成されていた。しかし、そのときの硝酸銀の濃度が決定されてなく、この濃度を決定するのに数日を費やしてしまった。

寒天ゼリーの濃度は前実験と同様1%とした。ゼリーの厚さは0.5, 1, 3mmについて実験したところ、3mmでは1点になってしまい、周辺部のみに環の一部らしいものが形成されていて、かなり小さなものである。それに対して、1mmでも大きな環が形成されるが、0.5mmの場合がもっとも大きな環を形成した。

硝酸銀溶液の滴下量については図6のようになった。10%と20%の硝酸銀溶液を滴下した場合、20%溶液のほうが、少し大きな環を形成した。多くの硝酸銀を滴下すればそれだけ大きな環が形成される。C液, D液を用いて実験したが、それほど大きな差は認められなかった。

鉄錯体のキレートリーゼガング同様、成長速度を24, 48, 72時間後に測定してみた。時間とともに環はかなり成長した。0.1 ml 滴下し、厚さ0.5mmのゼリーの場合は72時間後には、シャーレいっぱいになってしまったものもあった(図7)。

オキシ銀(I)錯体によるキレートリーゼガング環は、純白の環を形成した。この銀錯体もクロム酸銀の場合と同様に日光に当たると変色し

オンの濃度が低すぎたためであり、多量の鉄イオンを滴下すれば環は形成される。

鉄錯体のリーゼガング環について成長速度を測定したところ、24時間ではほとんど成長が止まってしまっており、48時間後と同じ大きさであった。

環の形について観察してみると図5のように、鉄錯体の場合は銅錯体のように結晶粒子の集合体による周

て黒褐色を呈する。

4. その他のキレートリーゼガング現象

● 亜鉛

亜鉛の場合も、前実験同様に寒天ゼリーは1%を用いた。

A液に水を加えて実験をしてみた。A液：水=9：1~7：3くらいの比で行ない、ゼリーの厚さ0.5mm、滴下した硫酸亜鉛の溶液は0.3モル/lの溶液を0.05ml滴下したとき形成されていた。しかし、時には環が形成されたり、されなかったりして、再現性がない。この場合、薄いゼリーでなければ環は形成されない。また、シャーレやガラス板に傷があると、その傷にそって結晶が析出してしまつてうまくいかない。リーゼガング環は黄色であり、鉄の場合と同様太い環を形成した(図8)。

● コバルト

A液25mlに水25mlを加え、これに0.5gの寒天を溶解して実験を行なった。この場合、亜鉛と同様太い赤色の環が形成された。コバルトについては現在のところ、試験管による層状沈澱のほうが、よい結果が得られているが、これも亜鉛と同様、再現性が乏しい。

亜鉛、コバルトともに7、8月の暑い期に現われやすいので、温度による影響が大きいのではないかと考えられる。

5. その他の問題

ゼリー上へ2~3cmくらいの間隔をあけて硫酸銅溶液を滴下すると、クロム酸銀のリーゼガング現象同様干渉が現われる。このとき、一方の金属を変えて滴下した場合、たとえば銀錯体と鉄錯体よりできるリーゼガング環は、同じ濃度の寒天ゼリーより形成されるので、硝酸銀溶液と硫酸第二鉄溶液を3cmほど間隔をあけて滴下してみた。

この場合、白と黒の干渉が現われると予想されるが、実際には錯体の安定度の差により干渉が現われない。硝酸銀と硫酸第二鉄を滴下した場合、まず銀錯体のリーゼガング環が先に環を形成した。その後で、鉄錯体のリーゼガング環が成長してゆくと図

9のように、その接触点で金属の置換がおきてしまう。これにより、錯体の相対的安定度がわかる。すなわち鉄錯体のほうが銀錯体よりも安定である。

おわりに

この研究は、とにかく新しいリーゼガング環を作るのが目的であった。こうしてできたキレートリーゼガング環が、従来の普通の沈澱のリーゼガング環と同様の生成原因をもつのか、あるいは異なるのか、また図3に示したような渦状のリーゼガング環がなぜできるのか、こうした問題について、もう少し詳しい研究を進めたいと思っている。

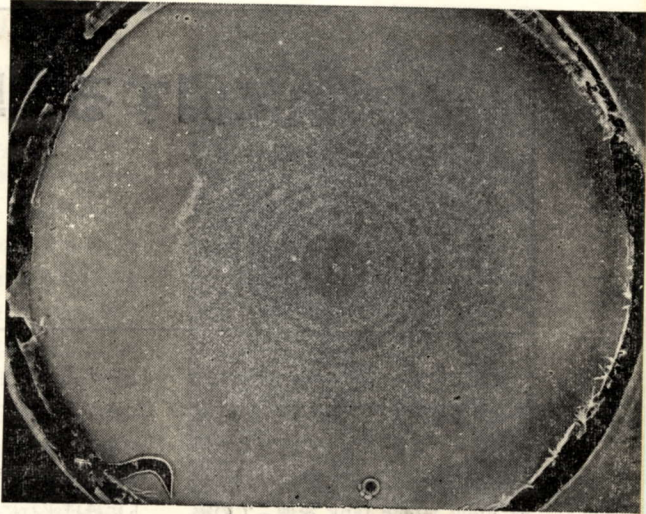


図8 硫酸亜鉛からのキレートリーゼガング環

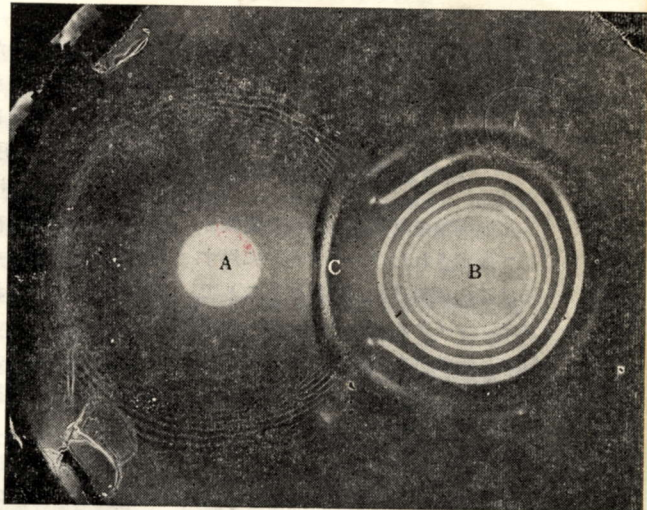


図9 錯体の相対的安定度

A：銀錯体のリーゼガング環(白色)
B：鉄錯体のリーゼガング環(黒色)
C：鉄錯体の安定度が銀錯体より大のため黒色となった

参考文献

- 1) 井上友治著：化学実験プロセス 図説、黎明書房 p.150~p.151
- 2) 日本化学会：コロイドとその応用、大日本図書 p.202~p.204
- 3) 浅岡忠知：コロイド化学、三共出版 p.135~p.136
- 4) 千谷利三、白井俊明監修：理科実験図解大事典、化学編 p.153
- 5) 化学の実験編集部：先生と生徒のための化学実験 p.195
- 6) B. ヤーゲンス、M. E. ストラ

ウマニス共著、玉虫文一監訳：
コロイド化学 p.334
7) 鮫島実三郎：膠質学、裳華房 p.603(1953)
8) 化学大辞典第2巻：共立出版 p.113~p.115