スケジュール　Schedule

下記の順で 1 日 1 テーマずつ（「2. 溶液の調製」のみ 2 日間）行う。

1. 実験を始める前に
2. 溶液の調製
3. 金属イオンの定性分析
4. 酸塩基滴定
5. 酸化還元滴定
6. 錯滴定
7. 硫酸銅 5 水和物の合成
8. 重量分析と銅(II)イオンの性質
9. 電圧・電流の測定
10. 電気分解

常備器具一覧　Ware List

器具名	規格	個数	器具名	規格	個数
ビーカー beaker	50 mL	1	時計皿 watch glass		1
	100 mL	1			
	300 mL	1	ビュレット burette	25 mL	1
	500 mL	1			
コニカルビーカー conical beaker	200 mL	2	ビュレット台 burette support		1
三角フラスコ Erlenmeyer flask	200 mL	1	ホールピペット whole pipette	10 mL	1
透明試薬びん reagent bottle, clear	500 mL	1	メスフラスコ measuring flask	250 mL	1 / 2
褐色試薬びん reagent bottle, brown	500 mL	1	メスシリンダー graduated cylinder		1 / 2
硫酸用試薬びん reagent bottle	500 mL	1 / 2	ガスバーナー gas burner		1
ポリエチレンびん polyethylene bottle	250 mL	3	三脚 tripod stand		1
	500 mL	1			
洗浄びん wash bottle		1	金網 wire gauze		1
デシケーター desiccator		1 / 2	ガラス棒 glass rod		1
秤量びん weighing bottle		1 / 2	駒込ピペット Komagome pipette		1

※１　個数欄に 1 / 2 とあるものは 2 人で共用する。

※２　実験の前に各自確認し、不足している物については申し出ること。

実験を正しく行うために

―― 実験は楽しい。

安全に正しく行えば、もっと楽しい。――

１．実験前

気持ち良く実験にとりかかろう

１）**上履きに**履き替えよう。外履きはロッカーへ。荷物は棚の上または実験台の中へ。

２）**白衣を着用**しよう。着衣の汚れや、実験器具の汚染を防ぐために。

３）**保護メガネ**を使おう。不慮の事故から目を守るために。

４）**タオルか手ぬぐい**を白衣に掛けよう。

- 器具を洗った後に、すぐ手を拭けるように。
- 破損したガラスをつまむときに。
- 熱いビーカー等をつかむ時に。
- こぼした薬品をすぐ拭き取れるように。

５）**手を洗おう**。実験をキレイに行うために。

６）**実験台の上を整頓**しよう。あなたの前に他の人も使っていることがあります。

２．実験操作の基本

両手を使おう。目を使おう。口は閉じよう、集中のために

２―１　ガラス器具

使いこなせてこそ、ケミスト

＊＊以下の空白に言葉を埋め、＜＞の中から正しいものを選ぼう＊＊

Ａ）ホールピペット

・中が水で濡れているときは、____洗いする。
・標線の少し上まで、口で溶液を吸い上げたら、_____指で押さえる。
・メニスカスの＜１．上端、２．下端＞を標線に合わせる。
・＜１．容器から離して、２．容器の内壁に先端を付けて＞溶液を出す。
・先端に残った溶液は、＜１．そのままにする、２．ピペットを握って温めて出す＞。

Ｂ）駒込ピペット

・容量を示す目盛りは、＜１．あまり正確ではない、２．正確である＞。
・ゴムキャップがなければ口で吸い上げる＜１．正、２．誤＞。

Ｃ）メスフラスコ

・用途は、溶液の＜１．正確な希釈、２．保存、３．蒸発防止＞。
・中が溶媒で濡れているときは、＜１．そのまま使用、２．共洗い＞。
・標線にメニスカスを合わせたら、＜１．激しく上下に振る、２．数回倒立させる、３、そのままで良い＞。

Ｄ）メスシリンダー

・容量を示す目盛りは、＜１．あまり正確ではない、２．正確である＞。

Ｅ）ビーカー類

・容量を示す目盛りは、＜１．あまり正確ではない、２．正確である＞。

・コニカルビーカーの上部が狭くなっているのは、１.＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿と、２.＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿のためである。

Ｆ）時計皿

・時計皿は１.＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿や、２.＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿に使う。

・ビーカーにかぶせるときは、＜１．上に凸、２．下に凸＞にする。

Ｇ）秤量びん

・秤量びんは原則として素手では触らない＜１．正、２．誤＞。

Ｈ）ガラス棒

・ガラス棒は、溶液の攪拌のほか、＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿にも使う。

Ｉ）バーナー

・上と下のバルブはそれぞれ＿＿＿＿と＿＿＿＿の調節用である。

・種火は、ガスを＜１．出す前に、２．出してから＞点ける。

２－２　天秤類

正確にムダなく、気持ち良く量るテクニック

Ａ）上皿電子天秤　―― おおまかな量の試薬を量り取る ――

１）原則として**時計皿で**試薬を量り取る。目的によっては、**秤量びん、ビーカー、薬包紙**で量り取ることもある。
２）時計皿を載せて「風袋」を除去し（←意味を理解しよう）、薬さじで試薬を**少量ずつ**入れる。

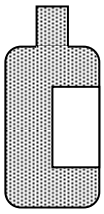
３）**絶対に**試薬を取りすぎないこと。試薬をこぼさないこと。
＊＊試薬を取りすぎたりこぼしたりした場合は、教官に連絡を。＊＊
４）使った試薬びんの蓋は必ず閉めよう。

☆☆　酸化力や潮解性のある試薬には樹脂製の薬さじを使用。　☆☆

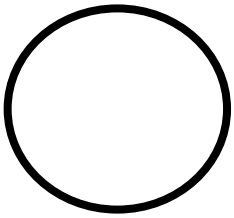
Ｂ）精密電子天秤　―― 正確な質量を量る ――

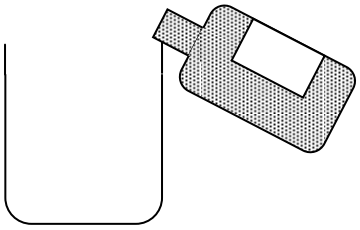
１）精密電子天秤の上で試薬を量り取ってはいけません（上皿電子天秤を使うこと）。
２）天秤の皿を濡らしたり、汚したりしてはいけません。
３）使用後は扉を閉めること。

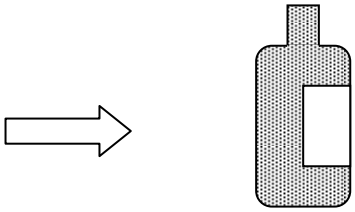
２－３　試薬びんの取り扱い



他人も使う硫酸のびん、触っても大丈夫？

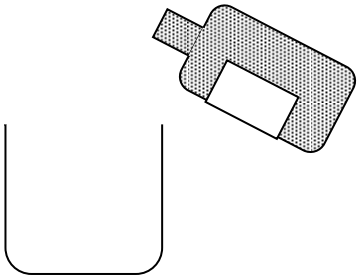


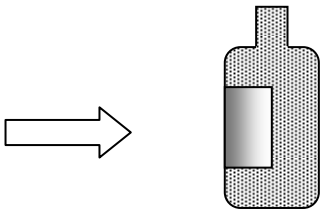




ラベルを上に。
口を容器に付ける。

液ダレしない。





ラベルを下にする。
口を容器から離す。

液ダレでラベルが
読めなくなる。
次の人の手に
薬品が付く。

２―４　器具の洗浄と廃液処理

正しい廃液処理は化学者の社会的責任！

器具の洗浄

１）イオン交換水、蒸留水について

・必ず洗びんに移して使います。タンクの蛇口から水を出して直接器具を洗浄してはいけません（もったいない）。

２）**ガラス器具**の洗い方

・クレンザーとブラシで内側と外側をよく洗う。（外側も忘れずに）
・イオン交換水でよく流す。
・水をよく切って、自然乾燥させる。
＊食器のように、手でこすってはいけません（脂がつく）。

３）ビュレット、ホールピペット、メスフラスコ、秤量びんの洗い方

・ブラシやクレンザーを使ってはいけません。（傷がつくから）
・水道水でよく流してから、イオン交換水で流し、自然乾燥させる。

４）実験台の上

・備え付けの雑巾で、こまめに拭く。実験誤差の低減になります。

５）天秤周り

・試薬の粉や薬包紙の散在は厳禁です。

廃液処理…わからないときは教官に訊こう！

☆　捨てようとする液体に金属イオンが含まれているときは**専用の廃液タンク**へ。液体の付着したビーカーやガラス棒なども、不用意に水道で洗ったりせず、教官の指示を仰ぐこと。

２－５　不慮の事故

起こってほしくない、けれど・・・

酸やアルカリなどが手についた！　やけどをした！

・すぐに多量の水で洗い流すこと。
・大量に薬品の付いた白衣は脱ぎ捨てる。
・教官にすぐに連絡すること。

器具を壊した！

・すぐに教官かＴＡに連絡を。
・薬品がこぼれたときには、人間の安全が優先。
・教官窓口に行って、報告書に記入する。

３．実験終了時

ひと安心、はまだですよ。

点検項目

１）器具は全部洗いましたか？

２）紙くずやゴミは所定の場所に捨てましたか？

３）ガスの元栓は閉めましたか？

４）足りない器具や、何故か余っている器具はありませんか？

５）実験台の上を雑巾がけし、その雑巾を洗いましたか？

６）全部終わったら、**ＴＡにノートをチェック**してもらいましょう。

レポート提出

１）　レポート提出の〆切に間に合わない場合には、「実験をしなかった」こととして見なされますので、必ず期限までに提出すること。

２）　レポートの内容が不十分な場合、再提出の機会を与えずに「零点」扱いとする場合があります。再提出を指示された場合でも必ず減点されますので、はじめからしっかり書くようにこころがけること。

レポートの書き方

1）　レポートは必要最小限の量にすること。ページ数が多いだけでは得点になりません。

2）　レポートの構成は、「目的・原理・準備・実験・結果・考察・結論・設問への解答」という項目立てが一般的です。設問への解答は考察の中に含めても良い。

・「**目的**」では、この実験によって調べようとすることがら、確認しようとすることがらを簡潔にまとめる。

・「**原理**」は簡潔に自分の言葉でまとめる。テキストの丸写しでは意味がない。

・「**準備**」には使用した器具・薬品をあげる。器具は容量も書く（容量によって器具の誤差が決まる）。使用した薬品や調製した溶液の濃度も忘れずに書く。

・「**実験**」は、実際に行なった実験操作を書く。

　＊実験条件（温度・時間など）は重要なパラメーターである。

　＊「……した」、「……を行なった」の形式で書くのが一般的である。

・「**結果**」は実験の結果をまとめる。

　＊結果が数値で出る場合には、有効数字に注意する。

　＊数値を導く計算の過程もきちんと書く。

　＊数値に単位が必要な場合は、忘れずに書く。

　＊グラフは軸と目盛り、軸の表す量と単位、キャプション（何を示す図であるか、という図の題名）を必ず書く。

　＊溶液の色がどう変化したか、試薬を混ぜたときに発泡したり発熱したりしたか、試薬が溶媒にどのように溶けたか、沈殿の色や外観はどうか……、など観察されたことがらをできるだけ詳細に書く。

・「**考察**」には実験の結果に基づいた議論を展開する。

　＊誤差、補正、不満足な結果の原因の予想などを書く。また自分で独自に考察の課題を設定しても良い。

・「**結論**」は、実験全体を通して得られた知見を簡潔にまとめる。

1. 実験を始める前に

（総合図説化学 pp. 58 – 59 「溶液の濃度」、p. 240 「実験の注意事項」）

テキストの最初に書いてある実験上の一般的注意と基本操作をよく読んでおくように。また、「実験を正しく行うために」も理解すること。

1. 一般的注意の補足

1-1. 清掃について

実験台の上や天秤まわりは常にきれいにしておく習慣をつける。
溶液などをこぼした場合は、ただちにぞうきん等でふき取ること。

1-2. 清浄に注意

実験器具を清浄に保つことはもちろんであるが、手を清潔にしてから実験に取りかかる。

1-3. 静粛な環境

実験中は実験に専念し、話をしながら操作を行わない。注意が散漫になったときにケガや器具を破損することが多いです。

1-4. 危険防止

1) 実験中の薬品、器具、加熱器具は実験台の端の方には置かない。
2) 濃い酸やアルカリ、有害の程度が高い溶液を分取するときは、ピペットに直接口を付けて吸わずに安全ピペッターを用いる。（保護メガネの使用）
3) ゴム管、バーナーからのガス漏れがないことを確認。実験が終わったら元栓をしめて、ホースをはずしておく。
4) 割れたり、ひびが入ったガラス器具は用いない。
5) テキストや実験ノートの上で実験を行わない。

2. 基本操作補足

2-1. 使用後の器具の洗浄

1) ビーカー類

一般の実験では洗剤入りの粒子が細かいクレンザーを用い、毛のやわらかいブラシでこすってきれいにする。水道水で洗浄後に、イオン交換水で３ー４回洗浄し、そのまま使用するか、逆さにして乾燥してから使用する。

2) 計量器具（メスフラスコ、ビュレット、ホールピペットなど）

通常、乾燥する必要はない。水に濡れているときは、ビュレット、ホールピペットは共洗いを行う。水切れが悪いときは酸によって洗浄を行う（指導者に申し出る）。

3) 秤量びん

使用後洗浄を行い、乾燥器により乾燥する。乾燥したらデシケーターに入れて保管する。

4) 未知試料溶液受け取り用の器具

使用後洗浄し、逆さにして乾燥しておく。

2-2. 試薬の取り扱い

1) 固体試薬を試薬びんから取り出すときは、清浄で乾いた薬さじを用いて必要量だけを取る。一度取り出した試薬は原則としてもとのびんに戻さない。試薬と反応する薬さじは使用しない。

2) 液体試薬や試料溶液などを容器に移すときは、ラベルの貼ってある方を上向きにし、内壁を伝わらせて取る。

3) 試薬の栓はできるだけ実験台の上におかない。やむを得ないときは栓を逆にしておき、実験台から汚染されないよう注意する。

2-3. 液体試薬および試料溶液の濃度

1) モル濃度（mol dm^{-3}、mol L^{-1}）

記号はMで表すことがある。溶液 1 dm^{-3}（1 L）中に含まれる溶質の物質量（mol）である。

2) 重量モル濃度（mol kg^{-1}）

溶媒 1 kg 中に溶けている溶質の物質量（mol）である。

3) 百分率（%）

溶液 100 g 中に含まれる溶質の量（g）である。水溶液の場合 100 mL 中に含まれる溶質の量（g）を用いることもある（w/v %)。

4) 百万分率（ppm）

溶液 1kg 中に含まれる溶質の量（mg）、溶液 1 g 中に含まれる溶質の量（μg）である。溶液 1 L 中に含まれる溶質の量（mg）とするときもある。

5) 規定度（N）

溶液 1 L 中に含まれる溶質の当量である。当量の考え方は SI 単位系では認められていないが、使用されることもある。

6) 試薬溶液（a+b）

試薬 a (mL)と水 b (mL)とを混合したもの。例えば硫酸（1+4）は濃硫酸と水を体積比 1 : 4 の割合で混合して得られた溶液のことである。

2-4. 実験に用いる水

実験において単に水といえば、イオン交換水または蒸留水のことをいい、水道からでる水は水道水といって区別している。

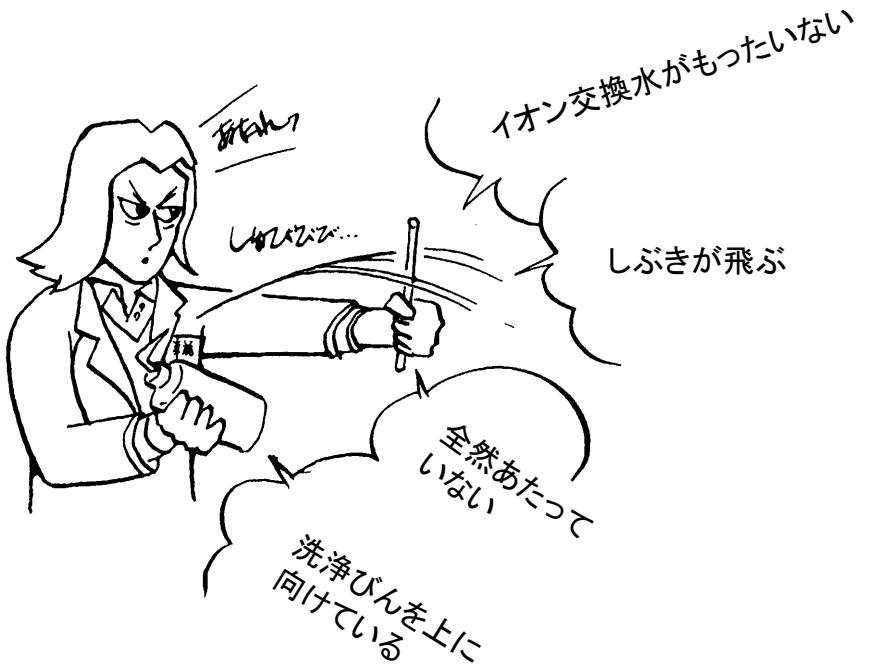
2-5. 使用する天秤の選択

実験に使用する天秤は上皿電子天秤と精密電子天秤である。それほど精度を要求しない場合（約○○g、○○%など）には、上皿電子天秤を用い、高精度に質量を測定したいとき（標準溶液調製など正確にはかり取る場合）は、精密電子天秤を用いる。上皿電子天秤で計量する場合、潮解性のない固体は薬包紙を用い、液体や潮解性固体では、ビーカーや時計皿などに入れてはかる。

2-6. 溶解

溶解操作中に試料が損失しないように注意する。水に可溶な試料は、損失しないようにビーカーに移し、秤量びんに付着している試料は、溶解してビーカーに加える。水に不溶な場合は、試料に応じて酸などを加えて溶解する。ガスが発生するときは、飛沫により損失することがあるため、時計皿をかぶせる。溶解後、時計皿を洗浄して原液に加える。

通常、時計皿、ガラス棒などは洗液も調製した溶液に加えるため、特に洗浄は必要としないはず。



洗浄の必要が生じた場合は、最小限のイオン交換水をビーカーにとって、その中で洗浄するなどの工夫を。

2. 溶液の調製

Preparation of solutions

（総合図説化学　巻末付録および実験の基本操作　参照）

<u>注意</u>　実験当日以前に予習をして、予め空欄を埋めておくように。

予習をして来ない場合は、実験に取り掛かれないものとする。
扱う薬品は目に入ると危険なので保護メガネを着用すること。

1. 目的

酸塩基滴定、酸化還元滴定、錯滴定で用いる溶液の調製操作を通して、ガラス器具、電子天秤などの実験器具の取り扱い方、濃度の計算法を修得する。

2. 準備

2-1. 器具 (Instruments)

薬さじ (Spoon)
薬包紙 (Weighing paper)
ラベル (Label)

2-2. 試薬 (Reagents)

塩酸 (Hydrochloric acid, HCl)
水酸化ナトリウム (Sodium hydroxide, NaOH)
硫酸 (Sulfuric acid, H_2SO_{4j})
シュウ酸ナトリウム (Sodium oxalate, $Na_2C_2O_4$)
過マンガン酸カリウム (Potassium permanganate, $KMnO_4$)
アンモニア (Ammonia, NH_3)
塩化アンモニウム (Ammonium chloride, NH_4Cl)
水酸化カリウム (Potassium hydroxide, KOH)
金属亜鉛 (Zinc, Zn)
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩
(Ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt, EDTA-2Na)

3. 溶液の調製

3-1. 0.1 M 塩酸溶液の調製　（各自で調製）

1) 洗っておいたビーカーに約 250 mL の純水をとり、約　　mLの濃塩酸(12 M HCl)を駒込ピペットで加える。
2) よく洗った試薬びん(透明、500 mL)に移し、共栓を手で押さえながらびんをふり、液を混合する。

3-2. 0.1 M 水酸化ナトリウム溶液の調製　（各自で調製）

1) 上皿電子天秤と時計皿を用いて水酸化ナトリウム約　gをはかりとる。
2) これをよく洗ったビーカーに移し、少量の水を加えて溶解する。この溶液を約 250 mL とし、ポリエチレンびん (250 mL) に移す。

NaOH　　FW = 40.0

3-3. 硫酸(1+4)溶液の調製　（二人一組で調製）

300 mL ビーカーに約 200 mL の水をとり、約 50 mL の濃硫酸(18 M)を少しずつ加える。急激に加えると発熱して危険なので、片手でビーカーを押さえ、かき混ぜながら少しずつ入れること。酸の溶液を調製する際は、最初に水を入れておき、あとから酸を加えるという順番が重要である。十分に冷えてから透明の試薬びんに移す。

3-4. 0.03 M シュウ酸ナトリウム標準溶液の調製　（二人一組で調製）

1) 最初に空の秤量びん（ふた付）の重量を精密電子天秤で求めておき、110℃で乾燥してあるシュウ酸ナトリウム　g を上皿電子天秤を使ってはかりとる。その後精密電子天秤で再び全体の重量を求め、差し引きからシュウ酸ナトリウムの正確な重さを求める。試薬は取りすぎないこと。また、こぼさないように細心の注意を払うこと。
2) シュウ酸ナトリウムをこぼさないように注意してビーカー(100 mL)に移す。秤量びんに付着したシュウ酸ナトリウムは、洗浄びんから水を吹きつけて流し込む。これに適量の水を加え、よくかき混ぜて溶かす。(溶けにくいときは金網上で加温して溶かしたのち、室温まで冷却する)。
3) 溶液を 250 mL メスフラスコに移し、ビーカーを水で３ー４回洗い、洗液もメスフラスコに流し入れる。メスフラスコに水を加え、標線のわずか下まで水を加える。最後は洗浄びんを用いて正しく標線まで水を滴下する。共栓をして２ー３回上下に倒立し、よく混合する。乾燥したポリエチレンびん (250 mL) に移し保存する。

$Na_2C_2O_4$　　FW = 134.0

3-5. 0.02 M 過マンガン酸カリウム溶液の調製（溶解のみ）（各自で調製）

1) ビーカーを用いて過マンガン酸カリウム約　　g を電子上皿天秤ではかりとる。
2) これをよく洗ったビーカー(300 mL)に入れ、約 150 mL の水を加えて溶解する（溶けにくいときは金網上で加温して溶解する)。この溶液をビーカーのまま暗所に保管する（実験台の中)。

$KMnO_4$　　FW=158.0

3-6. 5M アンモニアー塩化アンモニウム緩衝溶液（pH 10）の調製
（二人一組で調製）

5 M アンモニア溶液と 5 M 塩化アンモニウム溶液を体積比 4 : 1 の割合で混合し、100 mL とする。調製に用いる市販アンモニア水、塩化アンモニウム、水の必要量をあらかじめ計算しておくこと。ただし、市販アンモニア水のモル濃度は、アンモニア濃度 29%、比重 0.89 から求められる。必要量の塩化アンモニウムを 100mL ビーカーに入れて溶解し、250 mL ポリエチレンびんに移す。その後、アンモニア溶液を加えて調製する。

3-7. 4 M KOH 溶液の調製　（二人一組で調製）

KOH 約　　g をビーカーにはかりとる。水に溶解して約 150 mL とし、250 mLポリエチレンびんに保存する。

3-8. 0.01 M 亜鉛標準溶液の調製　（二人一組で調製）

1) 約 6 M の塩酸を約 20 mL つくる。
2) 3-4 の手順にならって、精密電子天秤を用いて金属亜鉛 約　　gを精秤し、正確な重さを求める。その後、ビーカー（100 mL）に移す。
3) 自作した 6 M塩酸を 2 - 3 mL ずつ加え、ガスバーナーで加温して溶解する。このとき、時計皿でふたをして（凸面が下)、溶液の飛散を防ぐ。
4) 室温まで冷却してから 250 mL メスフラスコに移し、ビーカーを水で 3 - 4 回洗い、洗液もメスフラスコに流し入れる。メスフラスコに水を加え、標線のわずか下まで水を加える。最後は洗浄びんを用いて正しく標線まで水を滴下する。共栓をして 2 - 3 回上下に倒立し、よく混合する。溶液は乾燥したポリエチレンびん(250 mL)に移し保存する。

Zn　　FW = 65.4

3-9. 0.01 M EDTA 溶液の調製　（各自）

1) ビーカーを用いて EDTA-2Na（エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩）約　　g　を上皿電子天秤ではかりとる。
2) これをよく洗ったビーカー(500 mL)に移し、水を加えて溶解する。この溶液を約 500 mL とし、ポリエチレンびん(500 mL)に移しよく混合する。

$[\text{-CH}_2\text{N(CH}_2\text{COOH)CH}_2\text{COONa}]_2 2\text{H}_2\text{O}$　　FW = 372.24

4. レポートについて

レポートは，次頁の記入例を参考にして，用いた薬品それぞれについて書いて提出すること。**2. 溶液調製**では，実験への出席およびレポート提出にて合格とする。なお，このレポートは，提出を確認した後，全員に返却する。

溶液調製のレポートは，それぞれの薬品の特性や取り扱い上注意すべき点について学習するとともに，各自の薬品類に関するノート作りを促すことを目的としている。従って，後日同じ薬品を使用する場面に出会ったときに，その取り扱い方法などが直ちに読みなおせること，加筆・訂正ができる状態になっていることが重要である。理化学事典やラボラトリーガイド，授業で使用している教科書の末尾にまとめられたデータ等を参照して，各自可能な限り**“使える”**ノートを作成していただきたい。その際，出典を明らかにしておくと，後々役に立つことが多い。

$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$

使用テーマ：<3 酸化還元滴定-4 鉄(Ⅱ)イオン溶液の滴定>

化学式	名称	慣用名	分子量または式量
$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$	硫酸アンモニウム鉄(Ⅱ)	モール塩、硫酸第一鉄アンモニウム、硫酸鉄(Ⅱ)アンモニウム	(6 水和物として) $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O = 392.14$
試薬の色、形態		薄緑色、さらさらの顆粒状結晶	
（酸）解離平衡式（(酸）解離定数 K_a= _____ ）			
$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \rightarrow Fe^{2+} + 2NH_4^+ + 2SO_4^{2-}$			
半電池反応（標準電極電位 $E^0 = 0.771$ V vs. NHE）			
$Fe^{2+} \longleftrightarrow Fe^{3+} + e^-$			
溶解度　24.6g/100g (20℃、無水塩として)		密度 1.864 g/cm^3	
調製した試薬の濃度(標定結果を元に他の単位への換算もする)			
モル濃度　(概数・標定値・換算値)		_____ mol dm^{-3}	
質量モル濃度(概数・標定値・換算値)		_____ mol kg	
質量パーセント濃度(概数・標定値・換算値)		_____ wt%	
体積パーセント濃度(概数・標定値・換算値)		_____ vol%	
調製の具体的手順(使用量、使用したガラス器具、サイズなども書く)			
調製日：_____　調製者：_____ スパチュラー半分ほどのモール塩($FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$)を時計皿にのせ直示化学天秤で秤量し○○gであることを確認した。次に秤量したモール塩を○○mLビーカーに移した。時計皿に残ったモール塩もイオン交換水で溶かしビーカーに移した。この操作を繰り返して完全にモール塩を○○mLビーカーに移し、清浄なガラス棒で静かにかき混ぜ完全に溶解した。その際、メスアップ時に追加するイオン交換水の体積が目的体積の数パーセント以内になるように考慮した。（濃度差が大きいと希釈時の体積変化が無視できなくなるため）その溶液を管壁に付着しないようにガラス棒を伝わらせて○○mLメスフラスコに移し、ビーカー壁に残った溶液は、最小限のイオン交換水で洗浄し、ビーカー内のモール塩を完全にメスフラスコに移した。洗浄瓶の口が管壁に触れないように注意しながらイオン交換水を追加し、メスフラスコの標線までメスアップし、メニスカスが標線からずれていないことを確認した。その後、溶液が均一になるように静かに振り混ぜた。調製が終った溶液を○○mLの細口瓶に移し、蓚酸ナトリウム(NaC_2O_4)で評定した過マンガン酸カリウム($KMnO_4$)を用いて滴定した。滴定結果は ○○mol dm^{-3}であった。			
性質、取扱上の注意、毒性およびその他の危険性、法律上の規制、廃棄方法など			
風解、酸化を比較的受けにくいので、水溶液は容量分析における標準溶液として、また固体は低温まで使える磁化率測定の標準物質として用いられる。金属イオンとして鉄を含むので、下水には流さず、指定の廃液入れに廃棄する。			

この様式を参考に基礎実験 I で使用する全ての試薬について一枚ずつ作成する。それらを綴って、表紙に氏名、学籍番号を明記して「試薬の溶解と希釈」の報告書として提出する。

控えをとり（コピー可）、各テーマごとに使用した試薬について各テーマの報告書に添付する。

濃度については標定結果（あるいは秤量結果や滴定結果）を基に他の値を換算する。

「精秤」と「秤量」、「調整」と「調製」、「標定」と「滴定」などの用語は正しく使い分ける。

試薬は絶対こぼさない
鼻息やおしゃべりで試薬を吹き飛ばす
びんとさじや時計皿との距離が開いている
こぼす！
山盛りてんこ盛り
わしづかみ
ラベルが下向き
天秤が安定するまで待たない
実
髪の毛で
験台を掃除する
天秤の位置を勝手に変える

3. 金属イオンの定性分析

Qualitative analysis of metal ions

（総合図説化学 pp. 142 - 156）

1. 目的

金属イオンには特徴的な反応を示すものが多く、それによって金属イオンの種類を同定することができる。これを定性分析という。この実験では、代表的な数種の金属イオンについて、その特徴的反応を確認する。

2. 概説

2-1.銀(Ⅰ)イオンの反応

銀(Ⅰ)イオンAg^+は、無色のイオンであるが、塩化物イオンCl^-と反応して塩化銀(Ⅰ)*[1]AgClの白色沈殿を生じる。

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl$$

この沈殿は光によって分解し、銀が黒色物質として遊離する。塩化銀(Ⅰ)は、アンモニア水に対して、錯イオン：ジアンミン銀(Ⅰ)イオン $[Ag(NH_3)_2]^+$ となって溶ける。

$$AgCl + 2NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$$

このイオンは無色で、直線形の構造であることが知られている。

鉛(Ⅱ)イオンPb^{2+}も、塩化物イオンに対して塩化鉛(Ⅱ) $PbCl_2$の白色沈殿を生成する。

Question 1: Describe how to distinguish between AgCl and $PbCl_2$.

塩化銀(Ⅰ)は、チオ硫酸ナトリウム $Na_2S_2O_3$ 水溶液にも無色の錯イオン：ビス（チオスルファト）銀(Ⅰ)酸イオン $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ となって溶解する。

$$AgCl + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow [Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + 4\,Na^+ + Cl^-$$

*[1] ただし、濃塩酸を過剰に加えると錯イオンになって溶解してしまう。

沈殿をつくるハロゲン化銀のうち、アンモニア水に溶解するのは塩化銀(Ⅰ)だけだが、チオ硫酸ナトリウムに対しては臭化銀(Ⅰ) AgBr、ヨウ化銀(Ⅰ) AgI も溶解する。現に、白黒写真での現像プロセスで、フィルムに塗られた感光性の臭化銀はこの反応を用いて除去される。

銀(Ⅰ)イオンは塩基に対して、褐色の酸化銀(Ⅰ)*[2] Ag_2O となって沈殿する。

$$2Ag^{+} + 2OH^{-} \rightarrow Ag_2O + H_2O$$

この沈殿はアンモニア水に溶解する。

クロム酸イオン CrO_4^{2-} に対しても褐色のクロム酸銀(Ⅰ) Ag_2CrO_4 の沈殿を生じる。

$$2Ag^{+} + CrO_4^{2-} \rightarrow Ag_2CrO_4$$

2-2.銅(Ⅱ)イオンの反応

銅(Ⅱ)イオン Cu^{2+} は、水溶液中では水分子が配位したテトラアクア銅(Ⅱ)イオン$[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ として存在している、鮮やかな青色のイオンである。

銅(Ⅱ)イオンは、酸性の条件下であっても硫化物イオンと反応し、黒色の硫化銅(Ⅱ) CuS の沈殿を生じる。

$$Cu^{2+} + S^{2-} \rightarrow CuS$$

塩基と反応すると、青白色の水酸化銅(Ⅱ) $Cu(OH)_2$ の沈殿が見られる。

$$Cu^{2+} + 2OH^{-} \rightarrow Cu(OH)_2$$

この沈殿は、過剰の塩基には溶けないが、アンモニア水には錯イオン：テトラアンミン銅(Ⅱ)イオン $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ となって溶解する。

$$Cu(OH)_2 + 4NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^{-}$$

このイオンは深青色で、正方形の構造を持つことが知られている。

---

*[2] 多くは水酸化物が沈殿するところであるが、不安定なために水分子を失った酸化物の形で沈殿する。

また、ヘキサシアノ鉄(Ⅱ)酸イオン $[Fe(CN)_6]^{4-}$ とは褐色の沈殿$Cu_2[Fe(CN)_6]$を生成する。

$$2Cu^{2+} + [Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow Cu_2[Fe(CN)_6]$$

これは、単離された銅(Ⅱ)イオンの確認によく用いられる。

2-3.鉛(Ⅱ)イオンの反応

鉛(Ⅱ)イオンPb^{2+}は無色のイオンである。塩化物イオンと反応し、塩化鉛(Ⅱ) $PbCl_2$の白色沈殿を生じる。

$$Pb^{2+} + 2Cl^- \rightarrow PbCl_2$$

この沈殿は、熱水に溶解する（温度が上がると、溶解度が急激に大きくなる)。硫酸イオンとも反応し、硫酸鉛(Ⅱ) $PbSO_4$の白色沈殿を生成する。

$$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4$$

鉛蓄電池の放電では、正極・負極ともにこの硫酸鉛(Ⅱ)が沈着する。

硫化物イオンに対しては、酸性であっても黒色の硫化鉛(Ⅱ) PbS を生じる。

$$Pb^{2+} + S^{2-} \rightarrow PbS$$

クロム酸イオンについては、黄色のクロム酸鉛(Ⅱ) $PbCrO_4$の沈殿となる。

$$Pb^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow PbCrO_4$$

2-4.鉄(Ⅱ)、鉄(Ⅲ)イオンの反応

鉄(Ⅱ)イオンFe^{2+}は淡い緑色、鉄(Ⅲ)イオンFe^{3+}は黄褐色のイオンである。液性や溶液の酸化還元電位、酸化剤・還元剤によってこれらは互いに移り代わる。多くの場合、溶液中の鉄(Ⅱ)イオンは、空気酸化によって鉄(Ⅲ)イオンに酸化される。

鉄(Ⅱ)、鉄(Ⅲ)イオンは、塩基に対していずれも水酸化物沈殿を生じる。水酸化鉄(Ⅱ) $Fe(OH)_2$は灰緑色、水酸化鉄(Ⅲ) $Fe(OH)_3$は赤褐色である。

$$Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2$$

$$Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3$$

過剰な塩基に対しても沈殿は溶解しない。

硫化物沈殿は中性または塩基性下で生じる。鉄(Ⅲ)イオンは硫化物イオンによって還元され、鉄(Ⅱ)イオンとなって反応する。したがって、いずれの場合も硫化鉄(Ⅱ) FeS の黒色沈殿となる。

$$2Fe^{3+} + S^{2-} \rightarrow 2Fe^{2+} + S$$
$$Fe^{2+} + S^{2-} \rightarrow FeS$$

Question 2:　上の化学反応式の酸化・還元のようすを、半反応式で表してみよう。

鉄イオンがその価数によって大きく異なる振る舞いを見せるのは、ヘキサシアノ鉄(Ⅱ)および鉄(Ⅲ)酸イオンとチオシアン酸イオンSCN^- に対してである。

ヘキサシアノ鉄酸イオンには中心の鉄の酸化数がⅡのものとⅢのものがある。鉄イオンは、それぞれ酸化数の異なるほうとの反応において、群青色の沈殿を生じる。すなわち、鉄(Ⅱ)イオンはヘキサシアノ鉄(Ⅲ)酸イオン、鉄(Ⅲ)イオンはヘキサシアノ鉄(Ⅱ)酸イオンとの反応において、特徴ある濃い青色の沈殿を生成する。ちなみに、鉄(Ⅱ)イオンとヘキサシアノ鉄(Ⅱ)酸イオンでは白色沈殿、鉄(Ⅲ)イオンとヘキサシアノ鉄(Ⅲ)酸イオンでは暗褐色の溶液になる。

チオシアン酸イオンは、鉄(Ⅲ)イオンとだけ反応し、錯イオンを含む血のような鮮やかな赤色の溶液になる。鉄(Ⅱ)イオンの水溶液との反応では、変化は見られない。

2-5.亜鉛イオンの反応

亜鉛イオンZn^{2+}は無色のイオンである。亜鉛は両性元素である。

塩基に対しては、まず、水酸化亜鉛$Zn(OH)_2$の白色ゲル状の沈殿を生じる。

$$Zn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2$$

過剰に加えると無色のイオン：亜鉛酸イオン*3　ZnO_2^{2-} となって溶ける。

$$Zn(OH)_2 + 2OH^- \rightarrow ZnO_2^{2-} + 2H_2O$$

*3 水 2 分子を加えて $[Zn(OH)_4]^{2-}$と書くこともある。

アンモニア水に対しては、初めは水酸化亜鉛の沈殿を生成するが、過剰に加えることにより無色の錯イオン：テトラアンミン亜鉛(Ⅱ)イオン $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ となって溶解する。

$$Zn(OH)_2 + 4NH_3 \rightarrow [Zn(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^-$$

この錯イオンの構造は正四面体であることが知られている。

硫化物沈殿は中性または塩基性下で生じ、その硫化亜鉛 ZnS は白色と、黒色系が多い硫化物沈殿の中では特徴的である。

$$Zn^{2+} + S^{2-} \rightarrow ZnS$$

2-6.アルミニウムイオンの反応

アルミニウムイオンAl^{3+}は無色のイオンである。

アルミニウムは両性の性質をもっており、塩基に対して水酸化物：水酸化アルミニウム$Al(OH)_3$の白色ゲル状沈殿を生じるが、

$$Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3$$

過剰な塩基に対しては溶解して、無色のアルミン酸イオン*[4] AlO_2^- となる。

$$Al(OH)_3 + OH^- \rightarrow AlO_2^- + 2H_2O$$

しかし、アンモニアと錯イオンを作らないため、過剰なアンモニア水に対して、沈殿は溶解しない。

Question 3: Describe how to separate aluminum ion and zinc ion from the mixture.

2-7.その他のイオンの反応

硫化物沈殿は、イオン確認の決め手となる場合が多い。とくに、硫化カドミウム CdS（黄色､酸性でも沈殿:カドミウムイオンは無色)､硫化マンガン(Ⅱ) MnS（淡い桃色、中性・塩基性で沈殿：マンガン(Ⅱ)イオンは淡い桃色）は独特の色を持つので重要である。アルミニウムよりも大きいイオン化傾向を持つものに

*[4] 水 2 分子を加えて$[Al(OH)_4]^-$、さらに水 2 分子を加えて$[Al(OH)_4(H_2O)_2]^-$と書くこともある。

ついては沈殿を生じない。

アルカリ土類金属イオンは、硫酸イオンSO_4^{2-}、炭酸イオンCO_3^{2-} に対して白色の沈殿を生じる。バリウムイオンBa^{2+} はクロム酸イオンCrO_4^{2-} と反応して黄色の沈殿としてクロム酸バリウム$BaCrO_4$ を生じる。

$$Ba^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow BaCrO_4$$

3. 準備

3-1.器具

試験管	5
試験管立て	1
廃液用ビーカー(300 mL)	1

3-2.試薬

塩化鉄(Ⅲ) ($FeCl_3$)水溶液　Iron(III) chloride solution
硝酸銀($AgNO_3$)水溶液　Silver nitrate solution
硫酸亜鉛($ZnSO_4$)水溶液　Zinc sulfate solution
硫酸銅(Ⅱ) ($CuSO_4$)水溶液　Copper(II) sulfate solution
硫酸アルミニウム($Al_2(SO_4)_3$)水溶液　Aluminiun sulfate solution
水酸化ナトリウム(NaOH)水溶液　Sodium hydroxide solution
濃アンモニア(NH_3)水　Ammonia solution
塩化ナトリウム(NaCl)水溶液　Sodium chloride solution
チオ硫酸ナトリウム(Na_2SO_3)水溶液　Sodium thiosulfate solution
硫化ナトリウム(Na_2S)水溶液　Sodium sulfide solution
ヘキサシアノ鉄(Ⅱ)酸カリウム($K_4[Fe(CN)_6]$)水溶液
Potassium hexacyanoferrate(II) solution
チオシアン酸カリウム(KSCN)水溶液　Potassium thiocyanate solution

ただし、濃アンモニア水はドラフトの中に置いてあるので、ドラフトの中で操作すること。アンモニア水以外の溶液は、4 人に一組の割合で各実験台にあらかじめ準備されているものを使用すること。

4. 実験

実験上の注意：使用する試薬はいずれも高濃度であるので、十分に注意して実験を行うこと。実験終了後に試験管内の溶液を捨てる場合、初めに廃液用のビーカーに内容物を捨て、次いで、少量の水道水で試験管内を洗う。このときの内容物も廃液用ビーカーに移すこと。その後、試験管内を水道水で十分に洗浄し、最後に純水で洗浄すること。なお、廃液用ビーカー内の溶液や沈殿物は、指定された廃液タンクに捨てること。また、試験管と同様にビーカーの洗浄も忘れずに行うこと。

4-1.鉄(Ⅲ)イオンの反応

1) 試験管に塩化鉄(Ⅲ)水溶液を 1 mL とり、水酸化ナトリウム水溶液を 2 mL 加えてみる。
2) 2 本の試験管に塩化鉄(Ⅲ)水溶液を 1 mL ずつとり、一方にはヘキサシアノ鉄(Ⅱ)酸カリウム水溶液を、他方にはチオシアン酸カリウム水溶液を、それぞれ少量滴下する。

◆反応の結果、沈殿が生じたのか溶液のままなのかは試験管をしばらく放置すればよく確認できる。

4-2.銀(Ⅰ)イオンの反応

1) 2 本の試験管に硝酸銀(Ⅰ)水溶液を 2 mL ずつとり、一方には水酸化ナトリウム水溶液 1 mL、他方には濃アンモニア水 1 mL を、振り混ぜながら少しずつ加えていく。
2) 別の試験管に硝酸銀(Ⅰ)水溶液を 2 mL とり、塩化ナトリウム水溶液を少量滴下する。
3) 2)で、沈殿が生じ白濁した液を試験管に 2 等分し、一方にはチオ硫酸ナトリウム水溶液を 2 mL、他方には濃アンモニア水 1 mL を加える。

4-3.亜鉛イオンの反応

1) 試験管に硫酸亜鉛水溶液を 1 mL とり、アンモニア水を十分に加えて塩基性にしたあと、硫化ナトリウム水溶液を 1 mL 加える。

Question 4: ここで、液性を塩基性にするのはなぜだろう。

2) 2 本の試験管に硫酸亜鉛水溶液を 1 mL ずつとり、一方には水酸化ナ

トリウム水溶液 1 mL を、他方には濃アンモニア水を 1 mL を、それぞれ振り混ぜながら少しずつ加える。

4-4.銅(Ⅱ)イオンの反応

1) 試験管に硫酸銅(Ⅱ)水溶液を 1 mL とり、硫化ナトリウム水溶液を 1 mL 加える。
2) 2 本の試験管に硫酸銅(Ⅱ)水溶液を 1 mL ずつとり、一方には水酸化ナトリウム水溶液 1 mL を、他方には濃アンモニア水 1 mL を、それぞれ振り混ぜながら少しずつ加える。
3) 別の試験管に硫酸銅(Ⅱ)水溶液を 1 mL とり、ヘキサシアノ鉄(Ⅱ)酸カリウム水溶液を少量滴下する。

4-5.アルミニウムイオンの反応

1) 試験管に硫酸アルミニウム水溶液を 1 mL とり、濃アンモニア水を加えて塩基性にしたあと、硫化ナトリウム水溶液を 1 mL 加える。
2) 2 本の試験管に硫酸アルミニウム水溶液を 1 mL ずつとり、一方には水酸化ナトリウム水溶液 1 mL を、他方には濃アンモニア水 1 mL を、それぞれ振り混ぜながら少しずつ加える。

注意！！

廃液は，一滴たりとも流しに捨ててはいけません！

それぞれ指示に従って処理すること。

Question 5: 実験廃液の事後処理について調査してみよう。

5. 結果

- それぞれの試料溶液の色は：

溶液	$FeCl_3$	$AgNO_3$	$ZnSO_4$	$CuSO_4$	$Al_2(SO_4)_3$
色					

- 硫化物イオンに対する反応は：

イオン	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Al^{3+}
反応			

- 塩基に対する反応は：

	NaOH 水溶液を徐々に加える	濃NH_3水を徐々に加える
Fe^{3+}		（未実験）
Ag^{+}		
Zn^{2+}		
Cu^{2+}		
Al^{3+}		

- 鉄(Ⅲ)イオンを含む溶液にヘキサシアノ鉄(Ⅱ)酸カリウム水溶液を加えると：

  チオシアン酸イオンを加えると：

- 銀(Ⅰ)イオンを含む溶液に塩化ナトリウム水溶液を加えると：

  さらに、チオ硫酸ナトリウムを加えた場合は：

  濃アンモニア水を加えた場合は：

- 銅(Ⅱ)イオンを含む溶液にヘキサシアノ鉄(Ⅱ)酸カリウム水溶液を加えると：

6. 課題

① 本実験で反応を確認した 5 種のイオンFe^{3+}、Ag^{+}、Zn^{2+}、Cu^{2+}、Al^{3+}をすべて含む溶液から、それぞれのイオンを単離し、確認するための実験フローを考えなさい。

② 硫化物沈殿とそれが起こる液性の違いについて、下記を参考にして説明しなさい。

7. 参考

硫化物の溶解は、

$$MS \quad = \quad M^{2+} \quad + \quad S^{2-}$$

この平衡を支配する平衡定数は

$$K = [M^{2+}][S^{2-}]/[MS]$$

で与えられる。ここで、MSは固体であり、[MS]は定数になるから、$K_{sp}=K[MS]$とおき直すことで、

$$K_{sp}=[M^{2+}][S^{2-}]$$

となる。このK_{sp}をMSの溶解度積という。この値は、温度に依存する。

さて、溶解度積の意味するところは、「飽和溶液では金属イオンと硫化物イオンの濃度の積は一定でなくてはならない」ことである。たとえば、硫化物イオン濃度が増えてくると、溶液中に溶けている金属イオン濃度が小さくなり、K_{sp}を超える分については沈殿となる。

一方で、硫化物イオンを供給するものとして硫化水素を用いた場合は、

$$H_2S \quad = \quad 2H^{+} \quad + \quad S^{2-}$$

のような電離が起こっている。ルシャトリエの原理によって、$[H^{+}]$が大きい場合、すなわち酸性側である場合には平衡は左に移動し、$[S^{2-}]$は小さくなる。

ここでふたたび、K_{sp}について考えてみる。いま、$[M^{2+}]$を一定とし、一定量の硫化水素を溶液に加えることを考える。K_{sp}が大きければ、$[S^{2-}]$は大きくないと沈殿にならない。$[S^{2-}]$を大きくするためには、$[H^{+}]$は小さくなくてはならない。逆に、K_{sp}が小さければ、小さい$[S^{2-}]$であっても沈殿は容易に生じる。このときは、$[H^{+}]$は大きくともよい。

参考に、表１におもな硫化物の溶解度積K_{sp}を示しておく。

表 1　25℃におけるおもな硫化物の溶解度積

硫化物	ZnS	FeS	MnS	CdS	PbS	CuS
K_{sp}	2×10^{-24}	4×10^{-19}	1×10^{-16}	5×10^{-27}	3×10^{-28}	4×10^{-38}

8. 演習問題

A、B、C、D、E、F、G および H は、下記の化合物のうち、いずれかひとつを含む水溶液である。

(a)　$AgNO_3$　　(b)　$Al_2(SO_4)_3$　　(c)　NaCl

(d)　$Pb(CH_3COO)_2$　　(e)　$BaCl_2$　　(f)　$FeSO_4$

(g)　$CuSO_4$　　(h)　K_2CrO_4

下記の実験 1～7 の結果から、A～H に含まれる化合物を推定し、符号(a)～(h)で答えよ。また、それぞれの実験で反応が進む場合はその反応式を記せ。
（答えだけでなく**答えを導き出した理由や過程も忘れずに記す**こと）

実験 1．酸性にした溶液に硫化水素ガスを通じると、D、EおよびHだけが硫化物の沈殿を生じ、沈殿の色は、すべて黒色であった。

実験 2．金属亜鉛を加えたら、C、D、EおよびHからは金属が析出した。

実験 3．Dの陽イオンを還元して金属を析出できるのは、Cを加えて煮沸した場合だけである。

実験 4．GをDに加えると、赤褐色の沈殿を生成し、また、GをAおよびHに加えると、黄色沈殿を生成する。これらの沈殿は硝酸に溶解する。

実験 5．AをB、CおよびEに加えると白色沈殿を生成し、この沈殿は濃硫酸をのぞく酸やアルカリに溶解しない。

実験 6．アンモニア水で弱アルカリ性にし、炭酸アンモニウム水溶液を加えるとFおよびGは沈殿を生成しなかったが、Aでは白色の沈殿を生成し、この沈殿は酸に溶解して気体を発生する。

実験 7．DをAおよびFに加えると、白色の沈殿を生成する。この沈殿は酸に溶解しないが、シアン化カリウムやチオ硫酸ナトリウムの水溶液には溶解する。

レポートについて：2-9 ページに記載されている「レポートの書き方」に従ってまとめること。また，次ページのチェックリストをコピーして，レポートの最後に貼り付けて提出すること。

学習達成度評価（金属イオンの定性分析）

金属イオンの定性分析では下のチェックリストを基に達成度を評価します。下記項目について自己評価を行い，定性分析のレポートの最後にコピーを添付して提出してください。

＜チェックリスト＞

項　目	自己評価（○をつける）	教　官 記入欄	
実習に出席して体裁の整ったレポートを提出したか。（50 点）			
指定の表紙に必要事項を記入して添付しましたか？	はい　いいえ		
チェックリストのコピーをレポートに添付しましたか？	はい　いいえ		
レポートにはすべての実験結果が記載されていますか？	はい　いいえ		
実験結果に反応式あるいは化学式が記載されていますか？	はい　いいえ		
課題（2 つ）への解答が記載されていますか？	はい　いいえ		
Question（5 つ）への解答が記載されていますか？	はい　いいえ		
演習問題への解答は記載されていますか？	はい　いいえ		
参考にした資料名や文献名が記載されていますか？	はい　いいえ		
	Poor　Excellent		
実験結果がわかりやすくまとめられているか。（10 点満点）	0・1・2・3・4・5		
課題に対する調査は十分か。	Poor　Excellent		
Question（10 点）	0・1・2・3・4・5		
課題①（5 点）	0・1・2・3・4・5		
課題②（5 点）	0・1・2・3・4・5		
演習問題（5 点）	0・1・2・3・4・5		
レポートのオリジナリティー。（10 点満点）	0・1・2・3・4・5		
全体的に読みやすくなるような工夫が施されているか。（5 点満点）	0・1・2・3・4・5		
自己評価結果*			
この実験を通して特に学習した部分について書いてください。			

*自己評価結果と教官や査読者による評価結果が著しく異なる場合は呼び出し・再提出の対象となります。

やってはいけないガラス器具の操作

4. 酸塩基滴定

Acid-base titration

（総合図説化学 pp. 80 – 91）

1. 目的

ブレンステッド・ローリー(Brønsted – Lowry)の定義によれば、酸とはプロトンを与えうる物質であり、塩基とは他の物質からプロトンを受け取ることのできる物質である。この定義に従えば酸塩基反応はプロトン移動反応である。量論的には、酸 1 mol で何 mol のプロトンを出すか、塩基 1 mol で何 mol のプロトンを受け取るかが重要となる。

ここでは、濃度既知の酸またはアルカリで濃度未知のアルカリまたは酸を定量する酸塩基滴定を通して、酸と塩基の反応について学習する。

濃度がC_1 (mol/L)でn_1価の酸v_1 (mL)と濃度がC_2 (mol/L)でn_2価の塩基v_2 (mL)が過不足なく中和するとき、その量的関係は、

$$n_1 C_1 \frac{v_1}{1000} = n_2 C_2 \frac{v_2}{1000}$$

で表すことができる。

この関係を用いて酸あるいは塩基の濃度を求めることができる。

2. 準備

2-1. 器具

薬さじ，薬包紙，秤量びん，ビュレット，ホールピペット，
ガラス棒，ビーカー，コニカルビーカー，メスフラスコ

2-2. 試薬

炭酸ナトリウム (Na_2CO_3)　Sodium carbonate
塩酸 (HCl)　Hydrochloric acid
水酸化ナトリウム (NaOH)　Sodium hydroxide
食酢　Vinegar　　注）試薬としての酢酸 → Acetic acid
指示薬　ブロモフェノールブルー　Bromophenol blue (BPB)
　　フェノールフタレイン　Phenolphthalein (PP)

3. 実験

3-1. 0.05 M 炭酸ナトリウム標準溶液の調製　（二人一組で調製）

1) 最初に空の秤量びん（ふた付）の重量を精密電子天秤で求めておき、110℃で乾燥させた炭酸ナトリウム___g を上皿電子天秤を使ってはかりとる。その後精密電子天秤で再び全体の重量を求め、差し引きから炭酸ナトリウムの正確な重さを求める。
2) 炭酸ナトリウムをこぼさないように注意してビーカー（100 mL）に移す。秤量びんに付着した炭酸ナトリウムは、洗浄びんから水を吹きつけて流し込む。これに適量の水を加え、よくかき混ぜて溶かす。（溶けにくいときは金網上で加温して溶かしたのち、室温まで冷却する）。
3) 溶液を 250 mL メスフラスコに移し、ビーカーを水で３ー４回洗い、洗液もメスフラスコに流し入れる。メスフラスコに水を加え、標線のわずか下まで水を加える。最後は洗浄びんを用いて正しく標線まで水を滴下する。共栓をして２ー３回倒立し、よく混合する。

3-2. 0.1 M 塩酸水溶液の調製　（調製済み）

3-3. 0.1 M 塩酸水溶液の標定　（各自行う）

1) ビュレットに塩酸水溶液を入れる。
2) ホールピペットを用いて炭酸ナトリウム水溶液 10 mL をコニカルビーカーにとり、水を加えて約 50 mL とする。
3) 指示薬としてブロモフェノールブルー溶液(BPB)を２ー３滴加え、塩酸水溶液を滴下し、青から黄色に変色したところを終点とする。黄色の判定は難しいが同じ色を示すところを滴定値とする。
4) この滴定を 3 回以上行い、連続して 3 回の滴定値が 0.20 mL 以内にあることを確認し、その平均値をもって塩酸水溶液の滴下量とする。
5) 滴下量より塩酸水溶液の濃度を求める。

3-4. 0.1 M 水酸化ナトリウム水溶液の調製　（調製済み）

3-5. 0.1 M 水酸化ナトリウム水溶液の標定　（各自行う）

1) ビュレットに水酸化ナトリウム水溶液をいれる。
2) ホールピペットを用いて濃度既知の塩酸水溶液 10 mL をコニカルビーカーにとり、水を加えて約 50 mL とする。
3) 指示薬としてフェノールフタレイン溶液(PP)を２ー３滴加え、水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、わずかに赤く色がついたところを終点とする。

4) この滴定を 3 回以上行い、連続して 3 回の滴定値が 0.20 mL 以内にあることを確認し、その平均値を用いて水酸化ナトリウム水溶液の濃度を求める。

3-6. 食酢中の酢酸の定量　（各自行う）

1) 市販食酢の 25 mL をホールピペットで正しくとり、250 mL メスフラスコに移す（二人一組で調製）。
2) 標線まで水を加え、フラスコを２ー３回倒立しよく混合する。
3) ビュレットに濃度既知の水酸化ナトリウム水溶液を入れる。
4) ホールピペットを用いて 2)の食酢溶液 10 mL をコニカルビーカーにとり、水を加えて約 50 mL とする。
5) 指示薬としてフェノールフタレイン溶液(PP)を２ー３滴加え、水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、わずかに赤い色のついたところを終点とする。
6) この滴定を 3 回以上行い、連続して 3 回の滴定値が 0.20 mL 以内にあることを確認し、その平均値を用いて酢酸の濃度を求める。
7) 食酢の比重を 1.03 として、食酢中の酢酸の含量(wt%)を求める。

CH_3COOH　　MW = 60.0

※3-5、3-6 の結果をティーチングアシスタントに報告する。

4. 結果

実験結果は、表などを適宜使用してわかりやすくまとめること。その際、電子天秤で量り取った重さや滴定値、濃度を求めた場合はその計算式も必ず明記すること。濃度計算では有効数字に注意すること。

5. 設問

1) 各滴定における反応式を示し、ブレンステッド・ロウリーの定義に基づいて反応に関与する化学種を酸・塩基に分類せよ。
2) それぞれの滴定曲線を図示せよ。その際、グラフの縦軸および横軸の値（pH や滴下量）は、各自の実験結果を反映させること。
3) 酸塩基滴定を設定するにあたり重要なポイントは何か。今回の実験を踏まえて，酸と塩基の種類と濃度，指示薬の種類と濃度，当量点近傍での pH 等の観点から考察せよ。
4) Why was the sodium carbonate solution used as a primary standard for standardization of HCl?
5) 滴定による定量分析法で期待できる数値の精度について考察せよ。

学習達成度評価（酸塩基滴定）

酸塩基滴定では下のチェックリストを基に達成度を評価します。下記項目について自己評価を行い，酸塩基滴定のレポートの最後にコピーを添付して提出してください。

＜チェックリスト＞

項　目	自己評価（○をつける）	教　官 記入欄	
実験に出席し体裁の整ったレポートを提出したか。(50 点)			
指定の表紙に必要事項を記入して添付しましたか？	はい　いいえ		
チェックリストのコピーをレポートに添付しましたか？	はい　いいえ		
炭酸ナトリウム水溶液の濃度,計算式は記載されていますか？	はい　いいえ		
実験データと計算式はすべて記載されていますか？	はい　いいえ		
設問（5 つ）への解答が記載されていますか？	はい　いいえ		
滴定曲線はグラフ用紙にかかれていますか？	はい　いいえ		
参考にした資料名や文献名が記載されていますか？	はい　いいえ		
	Poor　Excellent		
計算過程が論理的に示されているか。(10 点満点)	0・1・2・3・4・5		
設問に対する解答は十分か。(25 点満点)	Poor　Excellent		
設問①	0・1・2・3・4・5		
設問②	0・1・2・3・4・5		
設問③	0・1・2・3・4・5		
設問④	0・1・2・3・4・5		
設問⑤	0・1・2・3・4・5		
レポートのオリジナリティー (10 点満点)	0・1・2・3・4・5		
全体的に読みやすくなるような工夫が施されているか。 (5 点満点)	0・1・2・3・4・5		
自己評価結果*			
この実験を通して特に学習した部分について書いてください。			

*自己評価結果と教官や査読者による評価結果が著しく異なる場合は呼び出し・再提出の対象となります。

5. 酸化還元滴定

Redox titration

（総合図説化学 pp. 96 - 97）

1. 目的

代表的な酸化剤である過マンガン酸イオン溶液を用いて滴定を行い、酸化還元反応の特徴をつかむとともに、反応の推進力である溶液の電位差への理解を深める。

2. 概説

2-1. 酸化還元反応

酸化還元反応(redox reaction)とは、一般には物質間で電子が移動する反応であると定義される。物質が電子を失うか得るか、つまり酸化されるか還元されるかに着目してそれぞれ酸化反応(oxidation)、還元反応(reduction)というが、通常それぞれは単独では起こらず、伴って起こるものである。

次の 2 つの酸化還元対を考える。Ox、Red、$E°$はそれぞれ酸化体(oxidant)、還元体(reductant)、標準電極電位[1]を表す。

$$\mathrm{Ox_1} + n_1\mathrm{e} \rightleftarrows \mathrm{Red_1} \qquad E_1° \qquad (1)$$

$$\mathrm{Ox_2} + n_2\mathrm{e} \rightleftarrows \mathrm{Red_2} \qquad E_2° \qquad (2)$$

n_1, n_2はそれぞれの酸化体（or 還元体）1 分子が受容（or 放出）する電子の数であり、価数と呼ぶ。この 2 つの酸化還元対の間で電子の授受が行われるとき、一方の対から放出される電子数と他方の対が受容する電子数は等しいことから、次のような酸化還元反応式が得られる[2]。

$$n_2\mathrm{Ox_1} + n_1\mathrm{Red_2} \rightleftarrows n_2\mathrm{Red_1} + n_1\mathrm{Ox_2} \quad E_{1\text{-}2}° = E_1° - E_2° \quad (3)$$

この反応はどちら向きに進むだろうか。$E_1°$, $E_2°$はそれぞれの酸化還元対が持つ電位(redox potential あるいは単に potential)に関係しており、Oxの酸化力（他の物質から電子を取り除き、自身に受容する力）の指標である[3]。したがって、$E_1° > E_2°$であれば酸化力は$\mathrm{Ox_1} > \mathrm{Ox_2}$となり、$\mathrm{Ox_1}$が酸化剤として作用する。つまり(1)の正反応を起こす力が(2)の正反応を起こす力に勝るため、(3)の反応は右側に進むのである。このとき、$\mathrm{Red_2}$は還元剤として作用している。

---

[1] 「標準電位」、「標準酸化還元電位」などと表記されることがあるが、同義である。

[2] (1)×n_2 − (2)×n_1から得られる。右辺と左辺を入れ替えると$E_{1\text{-}2}°$も$E_{2\text{-}1}° = E_2° - E_1°$になることに注意。

[3] 電子は電位の高い方向へ移動しようとすることを思い起こそう。

2-2. 酸化還元滴定

いま、濃度C_1 (M)で価数n_1の酸化剤Ox_1溶液v_1 (mL)と濃度C_2 (M)で価数n_2の還元剤Red_2溶液v_2 (mL)を混合し、どちらも過不足なく反応が完了したとする。Ox_1が受け取る電子は$n_1\ C_1\ v_1/1000$ (mol)、Red_2が放出する電子は$n_2\ C_2\ v_2/1000$ (mol)であるから、

$$n_1 C_1 \frac{v_1}{1000} = n_2 C_2 \frac{v_2}{1000} \qquad (4)$$

当量点(equivalent point)におけるこの関係から未知濃度の酸化剤または還元剤の濃度を決定することができる。実際の酸化還元滴定での終点の判定には、指示薬等の呈色や電位差滴定(potentiometric titration)などが利用されている。

2-3. 過マンガン酸塩による滴定

過マンガン酸カリウム滴定は最も広く行われている酸化還元滴定法である。MnO_4^-は溶液中で濃い赤紫色であるが還元されてMn^{2+}になると無色になるため終点が明瞭で、通常は指示薬を用いる必要がない。MnO_4^- 1 molが受容する電子のモル数は試料溶液のpHによって異なる。通常は硫酸酸性溶液が用いられ、5 mol受容する。$KMnO_4$溶液はやや不安定で、水中の有機物によって還元されたり光、熱で分解されたりして酸化マンガン(IV) MnO_2を生ずる。さらにこのMnO_2は$KMnO_4$の分解を促進する。そのため、溶液の調製、保存には注意を要する。

3. 準備

3-1. 器具

ガラスフィルター (Glass filter)
吸引びん (Suction bottle)
アスピレーター (Aspirator)

3-2. 試薬

シュウ酸ナトリウム(Sodium oxalate, $(COONa)_2$)溶液
過マンガン酸カリウム(Potassium permanganate, $KMnO_4$)溶液
硫酸(Sulfuric acid, H_2SO_4) (1+4)
硫酸鉄(II) (Iron(II) sulfate, $FeSO_4$)溶液
過酸化水素水 (Hydrogen peroxide, H_2O_2)

4. 実験

※注意　重金属を含む廃液は流しに捨てず、廃液タンクに入れること。

4-1. 0.02 M 過マンガン酸カリウム溶液の調製

1) 水道に接続したアスピレーターに、ガラスフィルターをセットした吸引びんを接続する。水道水を流して吸引びんを減圧し、「2. 試薬の溶解・希釈」で調製した過マンガン酸カリウム溶液をろ過する。
   ■ 蛇口を急に閉じると減圧された吸引びん内に水道水が流れ込むので注意すること。
2) ろ液をよく洗った褐色試薬瓶に移す。

4-2. 0.02 M 過マンガン酸カリウム溶液の標定

1) ビュレットに過マンガン酸カリウム溶液を入れる。
2) シュウ酸ナトリウム溶液 10 mL をホールピペットでコニカルビーカーにとる。これに硫酸(1+4)約 10 mL を加え、さらに水を加えて約 50 mL にする。
3) この溶液を 60°C 前後に加温し、過マンガン酸カリウム溶液を滴下する。
   ■ 濃い赤紫色のためビュレットのメニスカスが見にくい場合は、液面の目盛りを読むとよい。
   ■ 被滴定溶液は初めのうちは脱色しにくいが、一旦脱色した後はすみやかに脱色するようになる[4]。これ以降は加温する必要はない。
4) 過剰の過マンガン酸イオンにより溶液がわずかに赤く着色（総合図説化学 p.97 参照）した時点で終点とする。連続する 3 回の滴定値の差が 0.05 mL 以内になるまで繰り返し、その平均値を滴定量とする。（以下の滴定も同様にせよ。）

4-3. 鉄(II)イオン溶液の滴定

1) 試料溶液 10 mL を、ホールピペットを用いてコニカルビーカーにとる。これに硫酸(1+4)約 10 mL を加える。さらに水を加えて約 50 mL にする。
2) 室温にて 0.02 M 過マンガン酸カリウム溶液で滴定する。
   ■ 加温の必要はない。

4-4. 過酸化水素の定量

1) 試料溶液を 4-3 と同様の操作で滴定する。

4-5. 片付け

1) ガスの元栓が確実に閉められているか確認する。
2) 使用した試薬溶液は指示に従い全て処分する。

[4] 生成したMn^{2+}自身の触媒作用でMnO^{4-}がMn^{2+}に還元されるためであり、このような反応を自触媒反応という。

5. 結果

1) 各標定・滴定の半反応式・全反応式を求める。
2) 過マンガン酸カリウムと鉄(II)イオンのモル濃度、および過酸化水素の重量パーセント濃度 (wt%) を求める。
   ■ x wt%の過酸化水素水の比重： $(11/3000)x + 1$　　H_2O_2　　FW = 34.0
3) 以上の結果を計算過程とともに TA に報告する。

6. 設問　※ 計算を伴うものは、計算過程を示すとともに、用いた数値や記号についても説明すること。

1) 過マンガン酸カリウム溶液を標準溶液（本実験ではシュウ酸ナトリウム溶液）で標定する必要があるのはなぜか。
2) 実験 4-2 でのみ加温したのはなぜだと考えられるか。
3) 硫酸酸性下で滴定を行ったが、他の酸（例えば塩酸や硝酸）ではどのような問題があると考えられるか。

* 4) – 8) は実験 4-3「鉄(II)イオン溶液の滴定」に関するものである。

4) Write Nernst equations for the oxidant (MnO_4^-) and the reductant (Fe^{2+}), respectively[5].
5) Draw a titration curve (potential E versus titration volume v).
   ■ 実験 4-3 で得た滴定量v_eに対して次の滴下量における電位を計算せよ：$0.01v_e$, $0.1v_e$, $0.5v_e$, $0.9v_e$, $0.99v_e$, v_e, $1.01v_e$, $1.1v_e$, $1.5v_e$, $2v_e$
6) 滴定曲線中で電位が過マンガン酸イオンおよび鉄(II)イオンの標準電極電位$E_1°$および$E_2°$ に等しくなる点をマークせよ。
7) 反応の平衡定数 K を各成分の濃度を用いて表せ。
8) $E_1°, E_2°$ と K の関係式を導き、K の値を求めよ。
9) $E_1°$と$E_2°$の値が近いと滴定を行う上でどのような問題があるか。6) および 8) を参考にして考察せよ。
10) 実験 4-4 で過酸化水素はなぜ酸化剤ではなく還元剤として作用したのか。概説 2-1 を参考にして、標準電極電位の大小関係から考察せよ。

7. レポートの作成

1) p.2-9「レポートの書き方」および配布した「レポート作成ガイド」に従って作成し、試薬レポートを添付すること。
2) テキストと重複する部分は「○○に記載されている手順で行った。」等と記せば十分である。溶液の加温の程度や終点での着色具合をどう見計らったかなど、結果に影響すると思われる事柄を具体的に書くのが望ましい。

[5] 水の活量は 1 と見なせるので計算上無視しても差し支えない。平衡定数 K においても同様である。

8. 成績評価の基準

1) 実験に出席し、レポートを期限までに提出した。　→　60 点

■ 不備の多いレポートは上記基準を満たさないものとして受理しない。

2) レポート内容

① 計算過程が論理的に示されている。　→　10 点満点

② 課題について十分に調査されている。　→　15 点満点

③ 実験結果に対する考察が独自の視点で行われている。　→　10 点満点

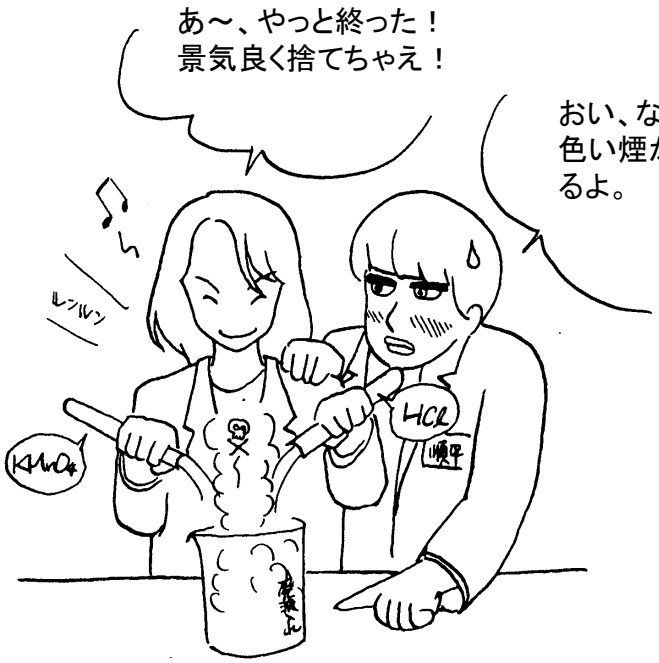
④ 全体的に読みやすくなるような工夫が施されている。　→　5 点満点

9. 参考文献

1) 木村 優、中島 理一郎：「分析化学の基礎（第 8 版）」、裳華房(2002)

2) R.A.デイ,Jr.、A.L.アンダーウッド：「定量分析化学（改訂版）」、培風館(1982)

不用意な混合は危険です。



例えば、過マンガン酸カリウムと塩酸を混ぜると猛毒の塩素が発生します。

（総合図説化学「ハロゲン」参照）

6. 錯滴定

Complexometric titration

（総合図説化学 p. 129）

1. 目的

配位子と呼ばれるある種の有機化合物は金属イオンに結合して錯体を形成する。錯形成を利用し滴定により金属イオン濃度を測定する方法を錯滴定またはキレート滴定という。この実験ではカルシウムイオン、マグネシウムイオンの濃度を錯滴定により測定し、錯滴定についての理解を深めることを目的としている

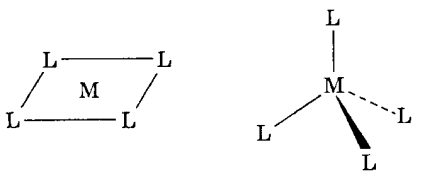
2. 概説

2-1. 錯体形成反応

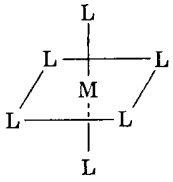
錯体形成反応は一般に

$$M（金属イオン）+ nL（配位子）\rightarrow ML_n（錯体）$$

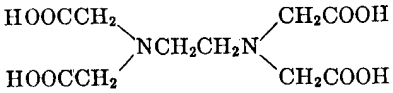
と表すことができ、生成する錯体は４配位錯体、６配位錯体が多い（図１参照）。配位子は分子中の酸素や窒素、硫黄等の配位原子を介して金属イオンと結合する。



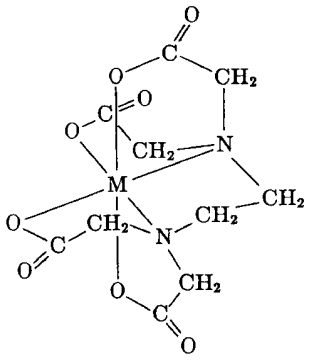
４配位錯体



６配位錯体



ＥＤＴＡ



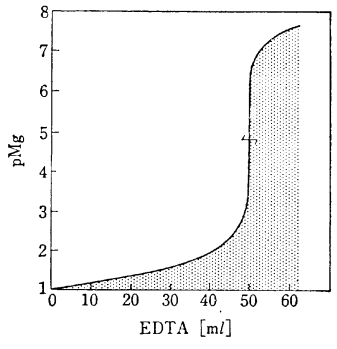
ＥＤＴＡの錯体（６配位の場合）

図１

分子中に２個以上の配位原子を持つ配位子を多座配位子と呼ぶ。６座配位子であるエチレンジアミン四酢酸（EDTA、図１参照）は金属イオンの価数や配位数に関係なく、1 : 1 の錯体を形成し、高次錯体（配位子を複数個有する錯体）を生成しないので、錯滴定の滴定試薬としてよく用いられる。

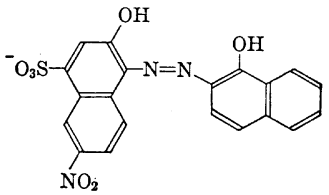
2-2. 錯滴定

金属イオンを EDTA で滴定すると酸塩基滴定の場合と同様に当量点付近で金属イオン濃度が急激に変化する（図２）。錯滴定では、この pM の変化を金属指示薬を用いて色の変化から確認し、当量点を求める。金属指示薬はそれ自身金属イオンと錯体を形成し色が変化する化合物である。指示薬として用いることができるためには、当量点における pM で速やかに金属イオンを EDTA に放出し色が変化する必要がある。図３には本実験で用いるエリオクロムブラックＴ（EBT）の化学構造とその色に及ぼす pM と pH の影響を示した。

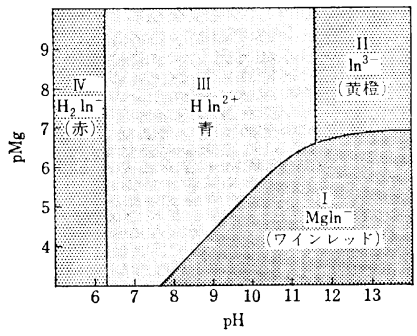


pH 10 において，0.1 Mg^{2+} 50 ml を 0.1 M EDTA で滴定した場合

図２　滴定曲線



エリオクロムブラックＴ



エリオクロムブラックＴの色に対する pH と pM の効果

図３

EBT の変色域が pH に大きく影響を受けることがわかる。 pH が高い場合には金属イオンが水酸化物として沈殿する場合もあり、錯滴定では試料溶液の pH を適切な値に調整することが重要である。

滴定に要した EDTA の物質量(mol)は、滴定された金属イオンの物質量(mol)に等しいことにより、次の関係式が成り立つ。

$$MV = M'V'$$

（M : 試料溶液中の金属イオン濃度、V : 試料溶液の体積、M' : EDTA 濃度、V' : 滴定体積）

この関係式より金属イオン濃度が求められる。

2-3. 水の硬度

水の硬度は全硬度、カルシウム硬度およびマグネシウム硬度に区分される。水の全硬度は、水中のカルシウムイオンとマグネシウムイオンの合量をこれに対応する炭酸カルシウムの百万分率(ppm, $mg \cdot dm^{-3}$)に換算したものである（これをアメリカ硬度ともいう）。

3. 準備

3-1. 器具

薬さじ (Spoon) 1
薬包紙 (Powder paper)
ホールピペット (Volumetric pipette)(25 mL) 1

3-2. 薬品

金属亜鉛 (Zinc) (Zn)
エチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム二水和物
(Disodium dihydrogen ethylenediamine tetraacetate dihydrate)
($[-CH_2N(CH_2COOH)CH_2COONa]_2 2H_2O$)
水酸化カリウム (Potassium hydroxide) (KOH)
EBT（エリオクロムブラック T）(Eriochrome black T) 溶液
NN（2-ヒドロキシ-1-（2-ヒドロキシ-4-スルホ-1-ナフチルアゾ）-3-ナフトエ酸）
指示薬、硫酸カリウム希釈
(2-Hydroxy-1-(2-hydroxy-4-sulfo-1-naphthylazo)-3-naphthoic acid, diluted with potassium sulfate)
pH10 緩衝溶液 (Buffer solution pH 10)

4. 実験

4-1. 0.01M 亜鉛標準溶液の調製 （調製済み）

4-2. 0.01M EDTA 溶液の調製 （調製済み）

4-3. 0.01M EDTA 溶液の標定 （各自）

1) ホールピペットを用いて亜鉛標準溶液 10 mLをコニカルビーカーに取り、pH10の緩衝溶液(NH_3-NH_4Cl)2 mLを加え、さらに水を加えて約 50 mLとする。

2) 金属指示薬である EBT 溶液（青色）を 2ー3 滴加えると溶液は赤色になる。
3) ビュレットより EDTA 溶液を滴下し、溶液が赤色から完全に青色となったところを終点とする（終点が近づいたらよく振り混ぜながら一滴ずつ滴下する）。

各自、検水を持参し、検水中の全硬度、カルシウム硬度を求める。

4-4. 全硬度の測定（各自）

1) 検水の 50 mL をホールピペットを用いてコニカルビーカーにとる。
2) pH 緩衝溶液 2 mL および EBT 指示薬溶液を 2ー3 滴加えて 0.01 M EDTA 溶液で滴定する。
3) 滴定の平均値から濃度(M_T)を求め、検水 1 L中の炭酸カルシウムの含量(mg)を計算して全硬度を求める。

$CaCO_3$　　FW = 100.1

全硬度(mg dm^{-3}) = $M_T \times 100.1 \times 1000$

4-5. カルシウム硬度の測定（各自）

1) 検水の 50mL をピペットを用いてコニカルビーカーにとる。
2) 4 M KOH 約 5 mL を加え、ときどき振り混ぜて 3ー5 分間放置する。
3) NN 指示薬の粉末を約 0.1 g 加えて、0.01 M EDTA 溶液で滴定する。
4) 滴定の平均値からカルシウム濃度(M_{Ca})を求め、検水 1 L中の炭酸カルシウムの含量(mg)を計算してカルシウム硬度を求める。

カルシウム硬度(mg dm^{-3}) = $M_{Ca} \times 100.1 \times 1000$

5. 設問

1) 各滴定の反応式（指示薬の反応も考える）を記せ。
2) 水の硬度の測定において、全硬度を測定後、別の方法によりカルシウムのみに関する硬度を測定することができた。これはどの様な原理に基づくものか？
3) The coexistence of Cu^{2+}, Co^{2+}, and Ni^{2+} in a water sample makes the color change of the indicator so faint that it makes hard to tell the end point. In this case, the addition of a small amount of CN^- is effective for the titration. Explain the role of the CN^- ion.

6. 成績評価の基準

1) 実験に出席し、レポートを期限までに提出した。　→　６０点

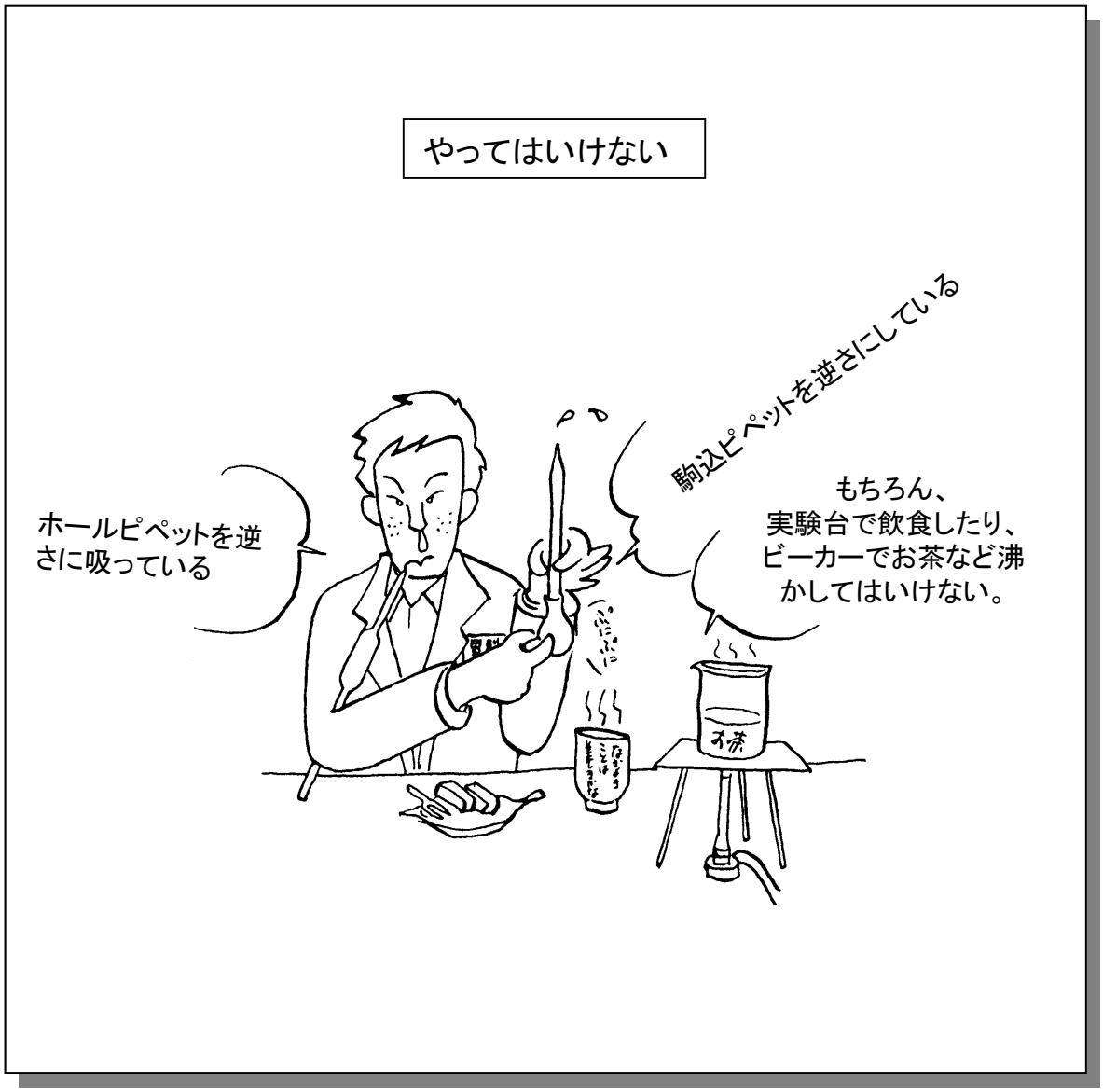
2) レポート内容

① 計算過程が論理的に示されている。　→　１０点満点

② 課題について十分に調査されている。　→　１５点満点

③ 実験結果に対する考察が独自の視点で行われている。→　１０点満点

④ 全体的に読みやすくなるような工夫が施されている。→　５点満点



7. 硫酸銅 5 水和物の合成

Synthesis of copper sulfate pentahydrate

1. 目的

この実験は二人一組で行う。硫酸銅 5 水和物の合成を通じて、秤量、試薬の取り扱い、ろ過、洗浄、乾燥などの基本操作を習得する。

2. 概説

錯体、酸化物、無機塩、窒化物、炭化物などの無機固体を合成する方法には、固相反応（固体原料どうしの反応)、液相反応（液体原料どうしの反応)、気相反応（気体原料どうしの反応）および固液、気液、固気反応を利用するものがある。なかでも液相反応を利用する方法は、実験操作が比較的簡単なうえに高純度の目的物が収率良く得られるという特徴をもつ。

目的とする化合物が適当な溶媒に溶け、しかも溶解度の温度依存性が大きいときには、再結晶を繰り返して高純度化することができる。その場合、結晶を成長させる速度を低くするほど高純度の結晶が得られる。溶液の中に析出した目的物は、ろ過、洗浄、乾燥して単離する。硫酸銅 5 水和物は水に対する溶解度の温度依存性が大きいため、水溶液から結晶化させることができる。

In the present experiment, copper sulfate pentahydrate crystal is synthesized from metallic copper and sulfuric acid. Metals with higher ionization tendency than hydrogen dissolve in acids accompanying the evolution of hydrogen. Copper, however, does not readily dissolve in acids since it has lower ionization tendency. Therefore a certain oxidizing agent has to be used to dissolve copper in acids.

The yield of the copper sulfate pentahydrate can not be 100% since its solubility to water is not zero at room temperature. Rinsing the crystal with ethanol makes the subsequent drying easy since the solubility to ethanol is negligible. Be advised to try to obtain as much crystal as possible.

3. 準備（二人分）

3-1. 器具

駒込ピペット	1
金網・バーナー	各 1
ガラスフィルター、吸引びん、アスピレーター、蒸発皿	各 1

（上記 4 点の器具は必要なときに TA から渡してもらうこと）

3-2. 試薬

エタノール (ethanol, C_2H_5OH)
銅(copper, Cu)粉末
濃硫酸 (H_2SO_4)
30% 過酸化水素(hydrogen peroxide, H_2O_2)水
濃アンモニア(NH_3)水
濃塩酸 (HCl)

4. 実験

1) 薬包紙に約 3g の銅粉末を上皿電子天秤で量り取る（2.5～3.5g の範囲であればよい。0.01g の桁までの質量を記録しておく）。
2) ２個の 50mL ビーカーを用意し、一方に約 10mL の 30%過酸化水素水を専用のメスシリンダーで量り取る。他方には、約 7mL の濃硫酸を専用の駒込ピペットで計り取る（持ち運ぶときには注意）。
3) 300 mL のビーカーに約 15 mL の純水をとり、濃硫酸を少しずつ全量加える。このとき、濃硫酸を少量だけガラス棒を伝わらせて水のビーカーに入れる。濃硫酸のビーカーを一旦実験台におき、必ずビーカーをもう一方の手でおさえながらかき混ぜる（手でおさえられないほど発熱する場合には硫酸を多く入れすぎているのである。そのようなときには冷めるまで待ってから次の硫酸を加える）。これを何度か繰り返す。
4) これに銅粉末を入れ、さらに過酸化水素水を駒込ピペットで 1 滴ずつ、20 分程度費やしながらゆっくりと加えていく。この間、銅粉末がおだやかに泳ぐ程度に溶液をときどきかき混ぜる。急いで加えると、発熱でビーカーが破損する恐れがあり、また刺激臭のある気体が発生するので注意。手を触れていられないくらいに発熱するようになったら、水を半分程度入れた 500mL ビーカーに 300mL ビーカーの底部を入れ、溶液を冷やしながら過酸化水素水をゆっくりと加える。過酸化水素を加え始めてから、6)の操作が終わるまで時間経過ごとの観察結果をノートに記録する。
5) 過酸化水素水を全量加え終わった時点では、溶液の色がうっすらと青くなり、まだ未反応の銅粉末が残っているはずである。さらに 5 分程度撹拌して、できるだけ銅粉末を反応させる。銅粉末は多少残ってしまっても良い。
6) バーナー、三脚、金網を用いて、できるだけ弱火で溶液を穏やかに加熱する。はじめのうちは過酸化水素水の分解のために急激に発泡するので、吹きこぼさないように注意する。加熱を始めた直後は、炭酸飲料水のような細かな泡立ちが観察されるが、やがてそれは消えて普通の水の沸騰のようになる。そのようになったら加熱を終了する。あまり加熱しすぎると、目的物以外の結

晶が析出する場合がある。この時点では、未反応の銅粉末は全く残っていないはずであるが、もし残っている場合には上澄みだけを 100mL ビーカーに移しとって以下の操作に進む。

7) 溶液を金網の上においたまま放冷する。やがて、ビーカーの中で硫酸銅 5 水和物の結晶が成長していく様子を観察することができる。ゆっくり冷却するほど、大きな、純度の高い結晶が得られる。体温程度まで放冷したら、ビーカーの底を水道水で十分に冷やす。

8) 結晶を以下の手順で回収する。

＊ここからの操作は、結晶をきれいに回収するための操作である。過マンガン酸カリウム溶液のろ過とは操作のしかたが違うので注意すること。

・ガラスフィルターを吸引びんにセットする。アスピレーターには繋がない。
・ガラスフィルターに結晶と上澄みを入れる。結晶は砕いても良い。
・水道水を出し、アスピレーターのホースを吸引びんに「軽く」繋ぐ。あまり深く繋ぐとホースが外れなくなる。
・上澄みを吸引し終わったら、ホースを吸引びんからはずし、水を止める。
・ろ液を青いタンクに入れる。
・ビーカーにエタノールを 40mL 程度とり、その半量で硫酸銅 5 水和物が付着したビーカーから結晶を洗い出し、ガラスフィルターに回収する。ガラスフィルターの中の結晶をかき混ぜて、結晶を洗う。
・結晶を洗ったらエタノールを吸引する。吸引が終わったらホースを吸引びんからはずす。（ガラスフィルターを吸引したままでエタノールを注ぎ込むと、結晶がうまく洗えないので注意せよ）
・結晶の洗浄をもう一度繰り返す。
・吸引びん中のエタノールは、赤いタンクに入れる。

9) エタノールを入れていたビーカーに、ガラスフィルターから結晶を移しいれ、実験台の中に保存する。

10) 蒸発皿をクレンザーできれいに洗って、デシケーターに入れる。

11) 硫酸銅が付着したガラス棒、ガラスフィルターなどは、硫酸銅が付着したビーカーで受けながらできるだけ少量の水で洗う。洗液は青いタンクに捨てる。

★　できるだけ廃液の量を減らすように工夫すること。★

12) ガラスフィルター、吸引びん、アスピレーターはもとの場所に返却する。

13) **ガスの元栓が閉まっていることを確認し、器具の洗浄、実験台の掃除と雑巾がけ、雑巾の洗浄をしてから** TA にチェックを受ける。

レポート

レポートは「8. 重量分析と銅（Ⅱ）イオンの性質」の実験と併せて作成せよ。

8. 重量分析と銅(II)イオンの性質

Gravimetric analysis and examination of some properties of copper(II) ion

1. 目的

この実験は二人一組で行う。精秤操作や銅(II)イオンの性質について知るとともに、化学量論の基礎知識を確認する。

2. 概説

現在では様々な分析機器が開発され、「サンプルを装置にセットするだけで」装置が分析値を出力してくれるようになった。しかし、定量分析の一番の基本が「重量分析」であることは現在でも変わりはない。卒業研究などにおいて自分が使用する試薬や合成した化合物の純度を調べるような場合、対象物を一定量秤量して電気炉で焼成し、焼成物を再度精秤するというような操作は、分析機器を使うまでもなく日常的に行われる。また、熱重量分析(Thermogravimetric Analysis, TGA)装置は物質の熱分解挙動を温度の関数として自動的・連続的に調べるものであり、無機物質の研究には欠かせない装置であるが、この基本原理もまた重量分析である。重量分析は非常に精度の高い分析方法である。ここでは重量分析を行う上での基本となる試料の熱処理方法、冷却方法、秤量操作などを正しく身につける。

Inorganic salts precipitated from aqueous solutions often have hydration water. The hydration water present in the crystal structures is referred to as crystal water. Crystal waters are eliminated by heating the salts. Therefore, the amount of the crystal water contained in a particular salt can be calculated from the weight loss of the salt after a heat-treatment.

硫酸銅は結晶水量が明確に知られている物質である。水溶液から室温で析出させた青色の硫酸銅は 5 水和物である。結晶水は加熱に伴って順次失われ、102 ℃で 3 水和物、113 ℃で 1 水和物、150 ℃以上では白色の無水物となる。In this experiment, the amount of the crystal water in the copper sulfate hydrate crystal synthesized in the previous experiment is determined by the gravimetric analysis.

この実験では、同時に銅(II)イオンの錯形成反応を通して遷移金属イオンの性質について学ぶ。銅(II)イオンは 5 個の 3*d*軌道に 9 個の電子を持ち、平面 4 配位型の錯体を作る。H_2O、NH_3、Cl^-イオン、エチレンジアミン(H_2N-CH_2-CH_2-NH_2)中のアミノ基(-NH_2)などのように孤立電子対を持った分子、イオン、官能基が配位子(ligand)になりうる。銅(II)イオンに配位子が結合すると、配位子の方向を向いた 3*d*軌道とそうでない 3*d*軌道のエネルギーに差が生ずるため（これを 3*d*軌道

の分裂と呼ぶ)、銅(II)イオンはそのエネルギー差に相当する光（通常は可視光）を吸収する。そのため、銅(II)錯体は吸収された光の補色に相当する色を呈する。錯形成反応はルイス(Lewis)酸塩基反応であり、3*d*軌道の分裂の大きさは配位子のルイス塩基の強さによって決まるので、配位子の種類の異なる錯体（溶液）は異なる色を示す。錯体の光吸収の詳細に関しては無機化学Ⅱで学ぶ。

3. 実験器具・試薬

「7. 無機合成」と同じ

4. 実験

1) 「7. 無機合成」で合成した結晶の質量を上皿電子天秤で量る（この質量は設問 3)を解くときに用いる)。具体的には、空のビーカーの質量を量った後で、そのビーカーに結晶を移しいれ、全体の質量を量る。0.01g の桁まで秤量する。
2) 空の蒸発皿の質量を精密電子天秤で精秤する（本来は蒸発皿の質量が一定になるまで、蒸発皿の空焼きを繰り返すが、本実験ではそこまでの精度を求めないので省略する)。
3) 上皿電子天秤を使い、合成した結晶を蒸発皿に 5g ほど量り取り、再び精密電子天秤で精秤する。
   ＊この日の実験 6)と、後日の「10.電気分解」の実験でも結晶を使用するので、結晶はここで全部使わないで 2~3g 程度残す。残りそうにないときには、ここで量り取る量を減らしても良い。
4) 金網に蒸発皿をのせ、中火～強火のバーナーで加熱する。加熱を開始した時点から、時間経過ごとの観察結果をノートに記録すること。また、結晶の上に時計皿をかざしたときに観察される現象も記録すること。前回の実験で、結晶の洗浄が不十分な場合には、白くて重い煙が出る。加熱の途中に結晶をガラス棒でかき混ぜても良いが、ガラス棒に付着した結晶は最終的に全部蒸発皿に戻すこと。結晶が完全に白色（やや灰色がかった、線香の灰のような色）になった時点から、さらに強火で 5～10 分程度加熱する。
5) 加熱直後の蒸発皿は熱いので、少し冷ましてからデシケーターに入れる。タオルまたはるつぼばさみでつかむと良い。冷ましている間に結晶が青色に戻らないように注意すること（わずかならば青色に戻った粒子があってもかまわない)。デシケーターの蓋は完全に閉めず、1mm 程度の隙間を開けておく（完全に閉めると後から蓋が開かなくなる)。5 分ほどさましたら、蓋を隙間なく閉める。蒸発皿が室温程度まで冷めるまで待つ間、下の 6)の実験を行う。
6) 以下の実験は、第一学習社「総合図説化学」p.143 またはそれに類する資料を参照しながら行うこと。

6-1) 50mL ビーカーに約 1.0g の硫酸銅 5 水和物を取り（質量を記録する）、10mL 程度の水を入れて溶解する。量り取った硫酸銅中のCu^{2+}イオンの物質量を計算し、テトラクロロ銅(II)酸イオン($[CuCl_4]^{2-}$)の生成に必要な塩化物イオンの物質量と、それに相当する濃塩酸の量を見積もる（濃塩酸中の塩化物イオンの濃度はテキストに記載されている）。硫酸銅水溶液に濃塩酸を駒込ピペットで徐々に加えて行って、テトラクロロ銅(II)酸イオンが生成する様子を観察し、あらかじめ見積もっておいた量の濃塩酸を加えただけで生成が完了するかどうか観察する。さらに濃塩酸を加えて行き、色の変化がなくなった時点の添加量も記録する

6-2) 50mL ビーカーに薬匙の小匙 1 杯程度の硫酸銅 5 水和物をとり、2～3mL 程度の水に溶解する。駒込ピペットでアンモニア水を徐々に加えて行き、「図説化学」等の写真のように水酸化銅($Cu(OH)_2$)の青白色沈殿とテトラアンミン銅(II)イオン($[Cu(NH_3)_4]^{2+}$)の溶液ができる様子を観察する。どの程度アンモニアを加えたら青白色沈殿が消えたかを記録する。

＊6-1), 6-2)でできた溶液は、指定された青色タンクに回収する。

7) デシケーター中の蒸発皿が冷めたら、デシケーターごと電子天秤室に運び、白色結晶を蒸発皿に入れたまま精秤する。

8) 無水硫酸銅は指定の容器に回収する。使用しなかった硫酸銅 5 水和物の結晶は後日の実験で使用するので、引き続き実験台の中に保存する。

9) 実験は比較的早く終わるので、収率と水和水の量を計算する。

＊収率とは、「（実際に合成した質量）÷（理論的に生成するはずの質量）」のパーセンテージ

＊水和水の量とは、無水硫酸銅 1 モルあたりに何モルの水が水和しているかという量。

10) 蒸発皿はTAに指示された場所に返却する。**器具の洗浄、実験台の掃除と雑巾がけ、雑巾の洗浄を終えたら**ノートチェックを受ける。

5. 設問

1) $Cu^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Cu$　　$H^+ + e^- \Leftrightarrow 1/2\ H_2$　および過酸化水素が関与する酸化還元反応（半反応）の標準酸化還元電位を調べよ。これをもとにして、金属銅が硫酸銅に化学変化する過程の化学反応式を書け。さらに、過酸化水素が必要な理由を正しく考察せよ。

2) 「7. 無機合成」で合成した結晶が**硫酸銅 5 水和物であると仮定して**収率を計算せよ（未反応の銅片も収率のロスとして計算する）。最初に量り取る銅粉末の質量の有効数字が 3 桁であることを考慮すること。すなわち、計算の途中で数値を丸めたりせず、最終的に得られる数字を有効数字 3 桁に丸めるよう

にすること。収率が 90%未満および 100%を超えた場合にはその原因を考察せよ。ただし、収率の多少は減点の対象とはしない。

3) 硫酸銅結晶を洗うとき、なぜ水ではなくエタノールを使用する必要があったのか、考察せよ。エタノール以外には、どのような物質を使うことができるか、考えよ。

4) 銅原子、Cu^{+}イオン、およびCu^{2+}イオンの電子配置を答えよ。

5) 合成した結晶中の水和水量を有効数字 2 桁で表せ。水和水の量が 4.8～5.2 の範囲にない場合、減点の対象とはしないが、5.0 からずれた理由を考察せよ。

【注意】精密電子天秤で量られる質量の有効数字は 5 桁である。本来は水和水の量も 5 桁で表すべきであるが、ここでは 5 桁の有効数字は化学的な意味を持たないので、有効数字 2 桁で答えるものとする。

6) テトラクロロ銅(II)酸イオンの生成に必要な濃塩酸の量（計算値）を、計算根拠とともに答えよ。生成が完結するためには、それよりも過剰の濃塩酸が必要だったはずであるが、なぜ過剰な濃塩酸が必要だったのかを考察せよ。ただし、実験に使用した濃塩酸は適正な濃度であり、塩化水素が揮発によって失われることはないものとして考えよ。

7) 無水硫酸銅の入った蒸発皿を精秤する際、室温付近まで冷まさないとどのような不都合が生ずるか、またデシケーター中で冷ますのはなぜか、考察せよ。

8) Cu^{2+}イオンと同じように、アンモニアと反応して一旦沈殿を作った後、さらに過剰のアンモニアと反応して再び水溶液の錯体を作ることができる金属イオンがいくつか存在する。そのような金属イオンを調べてひとつ挙げ、それとアンモニアとの化学反応式（沈殿生成と錯体形成）を書け。

レポートの書き方

目的と実験方法

・テキストの文章を丸写しする必要はない。簡単にまとめてよろしい。

・実験方法は、実際に自分が行った操作を書く。

結果　・時間経過に伴う観察の結果を詳細に書く。

考察　・なぜ結果のようになったか、または、なぜ予想通りにものごとが進まなかったのかなど、自分なりに考えて書く。

・考察の際に使用した参考文献があれば、それを記す。

設問の解答

・<u>設問にはすべて解答すること</u>。解答しないレポートは受理しない。

・英語の設問に対しても、日本語で答を書くこと。

結論　・簡潔に書く

その他　・全体で、多くても 10 枚以内に収まるはずである。

硫酸銅 5 水和物の合成・重量分析　　－ 達成度評価基準 －

学生番号　　氏名

この用紙の使い方:

① 皆さんが記入できるのは、学生番号と氏名欄だけです。「確認」欄には記入しないこと。

② 実験終了時に、TA に項目を点検してもらい、6. までの「確認」欄にチェック印をつけてもらう。

③ 家に持って帰り、7. ～13. の項目に注意しながらレポートを作成し、この用紙をレポートに添付して提出する。

＊ 硫酸銅5水和物の合成と重量分析の実験は、ひとまとまりの実験です。実験を行う際には、下記の点に留意しながら進めてください。

1. 合成した硫酸銅 5 水和物は**デシケーターには入れないで、実験台のなかにしまっておく**。
2. 時間経過ごとの観察記録をノートに記載する。
3. 正しい吸引ろ過の手順を頭に入れてからおこなう。
4. 廃液回収の容器を間違えない。

項目	配点	確認
1. 遅刻せずに出席し、実験を正しく安全に実施した。	20	
2. 廃液を正しく処理(回収)した。器具の洗浄の際にも廃液を流さないようにした。実験後に実験台を雑巾がけし、雑巾を洗った。	10	
3. 期限までにレポートを提出した。	10	
4. 硫酸銅の合成において、量り取った銅粉末の質量を正しい有効数字で記録した。	5	
5. 硫酸銅の合成過程の観察結果を記載している。	5	
6. 重量分析において、5 水和物の加熱時の時間経過ごとの観察結果を記載している。	5	
7. 硫酸銅水溶液にアンモニア水を加えたときの化学反応式を正しく書いている。	5	
8. ＜設問1＞ 設問を正しく理解して、求められていることを記載している。	5	
9. ＜設問2＞ 水和水の量を正しく計算できている。	5	
10. ＜設問3＞ 硫酸銅5水和物の収率を正しく計算できている。	5	
11. ＜設問4＞ 硫酸銅水溶液に塩酸を加えたときの化学反応式を調べて、正しく記載している(3点)。また、過剰の塩酸が必要となる理由を考察している(2点)。	5	
12. ＜設問5＞ デシケーター中で冷却する必要性を正しく答えている。	5	
13. ＜設問6～8＞ それぞれ正しく解答している。	各5	

9. 電圧・電流の測定

Measurement of Voltage and Current

（総合図説化学　巻末付録　実験の基本操作）

準備と予習（実験１週間前）

セルフプランニングと実技優先

この実験は具体的な方法を自分で設計（デザイン）して進めるセルフプランニング型で行われます。また達成度評価はもの作り重視の実技優先型で行われます。

実験の予習と自分で準備するもの

- 各自テスターを準備すること（先輩などから借りても良い）。
- 方眼紙、電卓、実験ノート、筆記用具（油性マジックペン）、下敷き、カッターなど実験必需品を準備すること。
- ニッパー、ペンチ、など準備されているもののほかに個人用ツール持ち込み可。
- 単元末の実験進捗票（じっけんしんちょくひょう）をコピーして持参し、報告書に添付して提出すること。
- 総合図説化学（第一学習社）折込参照。

自分の能力に応じてすぐ実験に取りかかれるように予習を行わないと、実験室に来てからとまどうことになります。用語等でわからないことがあるときは、実験前に「電気化学」などの講義の担当教官などに質問してください。

テスターについては説明書をよく読み使用方法を熟知しておいてください。テスターに関するトラブル（故障や電池切れ）は自分で対応できるようにしておくこと。自信のない人はメーター式のアナログテスターはおすすめしません。

イントロダクション（実験前日）

事故防止のため危険行為を避け安全な実験を

半田ごてを過熱させたり、工具を振り回したりすると、重大な事故・火災・怪我の原因となるので絶対に行わないようにすること。また器具や装置の故障の原因となるので半田ごて、その他のツール類を落下させたり、衝撃を与えたりしないでください。

実験のねらい

- テスターによる電圧の測定と半田付けを伴う電子回路の作成を経験すること。

- テスターを正しく使って測定した電圧や電流の数値を正確に読み取り、記録できるようになること。
- 電子回路の動作確認ができ、確実に動作する電子回路を作成できること。

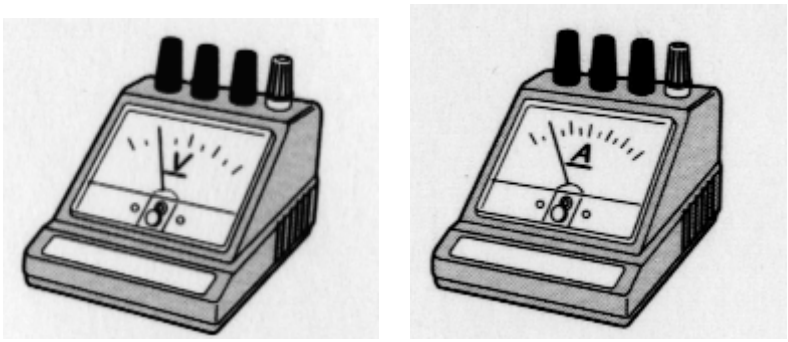


図 1 古典的な電圧計（入力抵抗が小さくて不便）と電流計（こわれやすい）

実験の到達度評価の基準（成績判定と単位認定について）

「電圧・電流の測定」のテーマに関する到達度評価の基準は「実験進捗票」による。科目としての成績判定と単位認定については、各テーマとの到達度から総合的に行われる。

準備されているもの（不足しているものがあるときはすぐに申し出ること）

- 乾電池(AM3)×1、乾電池(006P)×2、電池ボックス、電池スナップセット、半田ごて
- ニッパー×1/2、ラジオペンチ×1/2、はさみ×1/2
- みの虫コード×10、万能穴空き基板、オペアンプ(741相当品)、抵抗(5.1 kΩ、10 kΩ)、やに入り糸半田(7 cm)

電池の消耗は常に注意し、節電を心がける。万一、電池スナップセットなどの半田が取れたりした場合は、自分で補修する。配線用部材として抵抗の余った足を使う。万能穴空き基板、オペアンプ、抵抗以外は持ちかえってはならない。

図 2 デジタルテスター（デジタルマルチメータともいう）各自準備すること

実験

スケジュール

このテーマは12:45～3:55で終了する。及第点を確保しても全てのテーマを終了しないうちに終了時間前に帰宅した場合は、欠席とみなす。

このテーマでは、汎用オペアンプICを利用した種々の回路の組み立て*1を通して、「電圧・電流の測定」技術を習得する。回路を組み立ててゆくにあたり、作業に取りかかる前にこの手引きを最後までよく読んで、穴空き基板のどの部分にどの部品を取り付けるかを十分検討し、回路図と配線図を作成する。図面は後で書き込みができるようにノート1ページを一杯に使って作成する。ノート基盤に取り付ける部品はオペアンプと抵抗２個である。配線材には抵抗の足の余りを使う。配線材の追加配布は行わないので図面上で十分に最適化した設計を行う。アースを使った書き方は熟練者向けであるから、リターン回路を省略せずに描く。

図面に正解はない。まず、本人が理解できること。それから他人に理解させられること。図面を書いても組み立てられないのであれば、その図面は不十分である。半田付けを行ってから試行錯誤を繰り返すのは非常に困難である。まず図面上で十分に検討を行い、作成手順をイメージしてから作業に入り、実際の作業ではやり直しをしないようにする。また図面はできるだけ大きく書き、半田付け作業の必要な箇所やテスターをあてる位置が明確にわかるように書く。また、質問を行う場合は図面に基づいて行うこと。口頭のみの質問は受け付けない。

図 3 テスターを当てるときはしっかりと接触させないと正しく測定できません。

万一回路が動作しなかった場合は、必ず自分でその原因を調査し、動作させること。実験時間内に動作しなかった場合は評価できない場合がある。ティーチングアシスタントは個々の回路について、動作不良の原因に関する質問は一切受け付けないし、実験者の作成した回路には一切手を触れない。実験は実験者が自己の技術と裁量で行うものであることを十分認識すること。

電圧計の基本操作とアッテネータの作成

*1 資料6参照。

総合図説化学（第一学習社）折込を参照して電圧と電流の測定の基本を理解する。新訂物理図解（第一学習社）「Ⅳ・電気と磁気-電流と電気抵抗」「Ⅳ・電気と磁気-直流回路」なども参考にできる。

テスターを電圧計モードにして、測定ターミナルを短絡（ショート）したとき、表示電圧が0であることを確認し、電池を使用するテスターの場合は電池が消耗していないことを確認する。高入力インピーダンスタイプのテスターでは、測定ターミナルを短絡しないと電圧が0にならないことがある。

アッテネータ(attenuator)は、減衰器などと呼ばれ、電圧の分割、信号の測定範囲の拡大、増幅器の利得の調整などに用いられる。減衰率はdb(デシベル)で表現されることもあり、本実験のように抵抗2本の簡単なものから、高周波対応や高精度タイプの市販品まで様々な種類がある。

半田ごてに頬を近づけほんのり温かみを感じる程度であることを確認する。半田付けの目的は、導電性の確保、部品の固定、銅箔のめっき、であることを念頭において、万能穴空き基板*2にフォーミング*3した抵抗*4を取り付け、アッテネータ*5を作成する。取り付けた箇所には油性マジックで記号等を書き込む。抵抗の値は5 kΩと10 kΩとする。ターミナルを取り出す部分は、ダミーのジャンパー*6を作り*7、みの虫コードが接続出来るようにする。アッテネータの両端に入力信号として単3乾電池を繋ぎ、各々の抵抗の両端で電圧を測り、電圧が分割されていることを確認する。窓口では分割された電圧の小さい方を出力信号として扱う。乾電池のような比較的変動の少ない電圧をアナログテスターで読み取るときは最小目盛の1/10まで読み取る。デジタルテスターで電圧を読み取るときは、最後の桁の変化が±１になるようにし、表示時間の長い値を測定値とする。いずれの場合もしっかりと探針を確実に測定個所に接触させる。

【得点ゲット(20点)】作成したアッテネータを窓口へ持って行き、入力電圧および出力電圧を測定してみせる。

インバーター（反転増幅器=はんてんぞうふくき）の作成

新訂物理図解（第一学習社）Ⅳ・電気と磁気-非直線抵抗」などが参考になる。

---

*2 資料9参照。

*3 資料7参照。

*4 資料2参照。

*5 資料2参照。

*6 資料9参照。

*7 以下、全てこの方法でターミナルを作る。ジャンパー用線は抵抗の足の余り等を利用。

オペアンプ（演算増幅回路）は非直線的な半導体の増幅作用をネガティブフィードバック（負帰還回路）と呼ばれる技術と組み合わせてアナログ電気信号処理を容易に行えるようにした増幅器である。現在ではIC(集積回路)としてパッケージ化されていることが多い。

反転回路(inverter)はオペアンプを使ったもっとも簡単で基本的な回路であり、入力信号の極性反転などに用いる。この回路は入力と出力の電圧差をアッテネータによって分割し、反転入力ピンにネガティブフィードバックすることで目的のゲイン（利得）を設定する。

オペアンプを基板に取り付け、4番と7番の電源ピンにターミナル（端子＝たんし）を取り付ける*8。オペアンプは一度半田付けすると取り外すのは非常に困難であるから、十分慎重に行う。006P乾電池を直列に2個接続し、±9 V電源とする（中点が0 V、すなわちグラウンドとなる）。みの虫コードでこの電源のプラスの極をオペアンプの7番に、マイナスの極をオペアンプの4番に接続する。オペアンプの足の根元に直接電圧計を当てて、極性が間違えていないこと(7-赤、4-黒、と接続したときに正の電圧を表示)を確認する*9。

一旦電源を外し、2番の反転入力ピン、3番の非反転入力ピン、および6番の出力ピンにターミナルを取り付ける。次にアッテネータの10kΩ側のターミナルを出力ピンに、中点のターミナルを反転入力ピンに、みの虫コードで結ぶ。3番の非反転入力ピンを直列繋ぎにした006P乾電池の中点（グラウンド）に接続し、再度電源を接続する。次に単3乾電池のプラスをグラウンドに、マイナスをアッテネータの5 kΩ側に接続する。電圧計の黒をグラウンドに、赤を単3乾電池のマイナスに繋ぎ、単3乾電池の電圧が約-1.5 Vであることを確認する*10。次に電圧計の赤のターミナルを6番の出力ピンに接続し、単3乾電池の電圧のマイナス2倍になっていることを確認する。単3乾電池を逆に繋いでも動作していることを確認する。ここまで出来たら、その測定データと回路を窓口に持っていって確認をする。

【得点ゲット(20点)】作成した反転増幅回路を窓口へ持って行き、入力電圧および出力電圧を測定してみせる。

非反転増幅器（＝ひはんてんぞうふくき）の作成

非反転回路(scalar)は極性を反転させずに入力信号を増幅する回路で、出力電圧をアッテネータによって分割し反転入力ピンにネガティブフィードバックすることで目的のゲイン（利得）を設定する。

---

*8 資料4参照。

*9 もし、極性が逆の場合、ただちに006P乾電池を取り外す。

*10 もし電圧が0の場合、ただちに単3乾電池を取り外すこと。

単3乾電池のマイナスがグラウンドに接続されていることを確認する。単3乾電池のプラスをアッテネータの5 kΩ側から取り外し、アッテネータの5 kΩ側をグラウンドに接続する。3番の非反転入力ピンをグラウンドから取り外し、単3乾電池のプラスに繋ぐ。電圧計の赤を単3乾電池のプラスに繋ぎ、単3乾電池の電圧が約1.5 Vであることを確認する。次に電圧計の赤のターミナルを6番の出力ピンに接続し、単3乾電池の電圧の3倍になっていることを確認する。単3乾電池を逆に繋いでも動作していることを確認する。ここまで出来たら、その測定データと回路を窓口に持っていって確認をする。

図 4 接触不良のないようにしっかりと半田付けする(動かない理由のほとんどが配線ミスと接触不良)

【得点ゲット(20点)】作成した非反転増幅回路を窓口へ持って行き、入力電圧および出力電圧を測定してみせる。

ボルテージフォロアの作成

ボルテージフォロアは入力電圧と同じ出力電圧が得られる。この回路はエレクトロメータ、インピーダンス変換器などとも言われ、もっとも入力インピーダンスが高くなるように工夫した回路である。

アッテネータの5 kΩ側をグラウンドから外し開放とする。電圧計の読みが単3乾電池の電圧と等しくなっていることを確認する。単3乾電池を逆に繋いでも動作していることを確認する。ここまで出来たら、その測定データと回路を窓口に持っていって確認をする。

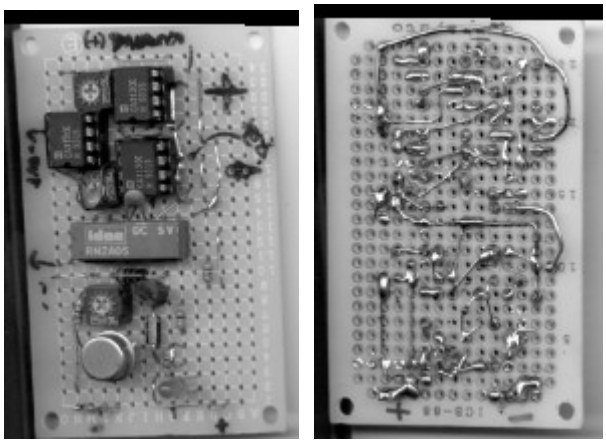
【得点ゲット(20点)】作成したボルテージフォロアを窓口へ持って行き、入力電圧および出力電圧を測定してみせる。

実験の後始末

できあがった回路は自分で保管する。電気分解や応用実験で使用することがあります。半田ごては電源を切り、そのほかの器具は実験台に数量を確認し、元通りにしておくこと（半田の取れた器具は修理を行うこと）。

レポート

報告書には作成した4種類の回路それぞれについて以下のものを添付すること。



作成した回路をそのままコピー機でコピーすると左図のようなコピーが得られる。これをレポートに添付する。ターミナルや電源接続部には油性マジックで回路図に対応する記号を書き込むこと。

図 5 コピーの例(この実験より若干複雑な回路、基板中に記号が書き込んである)

1. 実験進捗票
2. 作成した基板のコピー（上図参照）。上から見た図と下から見た図をコピーして添付する。
3. 使用部品リスト。規格（抵抗の値などの実測値も含む）、記号（使用した部品には、記号を与えて回路図中で使えるようにする*11。）などを明記する。
4. ブロックダイアグラム*12。入力と出力がわかるように描く。
5. 回路図。リターン回路を省略せずに描く。
6. 測定回路。入力回路、電圧計の接続なども含めて描き、チェックの方法を記述する。
7. 機能仕様書。家電機器の説明書などを参考に、製品の機能、電源電圧、使用条件、実際に測定した精度や特性などをこと細かに記述する。
8. 取り扱い説明書。家電機器の説明書などを参考に、応用例なども添付して他人がその製品を使えるように記述する。

実験終了後のレポートの提出場所、担当教職員はこの実験テーマ開始時に口頭で指示します。締め切りは特に設けませんがあんまり遅いと成績が出ないことがあり

*11 資料6参照。

*12 ブロックダイアグラムとはデバイスに依存しない動作仕様の流れ図である。

ます。ワープロ、コピー可。原則として再提出なし（万一再提出の場合は、20点減点）です。レポートはすぐ返却します。このテーマの評価は原則として実験進捗票に拠ります。レポートとは別に自己評価を記入した実験進捗票のコピーを提出してください。ＪＡＢＥＥに準拠するため自己評価を記入した実験進捗票のコピーを保存用として回収します。

実験レポートは講義のレポートと異なり、回路や原理の理解度については問わない。正しく動作したことの証明になるデータを上記資料に織り交ぜて説明すること。また続く応用実験等で作成した回路を利用する際に、自分にとって有用であるようなレポートにすること。そのときに本人が自分の実験内容を思い出せないようでは、有用なレポートとは言えない。

こんなときでもキレずに意志の疎通をはかろう

実験進捗票（じっけんしんちょくひょう）

番号　　氏名　　評点　　提出日

進捗票(各項目20点、報告書小項目2点として各自計算し評点を記入すること)

チェック項目	サインと日時
アッテネータ（所要時間 =　　）	
図面上で入力&出力電圧の測定個所にテスターを当てられた。	
入力電圧（全印加電圧=　　V）	
出力電圧（分割された電圧のうち小さい方=　　V）	
反転増幅回路（所要時間 =　　）	
図面上で入力&出力電圧の測定個所にテスターを当てられた。	
入力電圧(　　V)	
出力電圧(　　V)	
非反転増幅回路（所要時間 =　　）	
図面上で入力&出力電圧の測定個所にテスターを当てられた。	
入力電圧(　　V)	
出力電圧(　　V)	
ボルテージフォロア（所要時間 =　　）	
図面上で入力&出力電圧の測定個所にテスターを当てられた。	
入力電圧(　　V)	
出力電圧(　　V)	
実験の後始末	確認日時
半田ごての電源切り忘れなし、試薬処理、実験台の整理	
報告書（この項目は各自提出時までに自己確認）	確認日時
自分の作成した回路のコピーまたは写真が添付されている	
使用部品のリストが添付されている	
ブロックダイヤグラムが添付されている	
基板の取り付け図が添付されている	
実体配線図が添付されている	
測定回路が添付されている	
機能仕様書が添付されている	
取り扱い説明書が添付されている	
それぞれの図面で一貫した記号が記入されている	

受け取った時点で、自己評価が記入されていない場合０点とします。自己評価の計算ミスによる訂正も受け付けません。

ＴＡあるいは教職員による確認は一項目一回限りです。やり直しはありません。失敗した場合は×印が記入されます。確認を受ける前に充分に事前に練習してください。

進捗票確認の基準

窓口で待機すること。必ず、学籍番号、氏名、テーマを告げてもらうこと。窓口に来た後、準備の確認は時間計測開始の周知のみのために行い、窓口での回路の組み立てやリハーサルは遠慮してもらうこと。図面上の抵抗、その他の値が記入されていない場合、単位を含めて確認する。その際、補助単位を言い忘れた場合は不合格とする。また、実験者本人が自分の判断で回答できるように、答えを誘導するような質問は一切しないこと。TAからの質問の回答や測定値の言いなおしは2回を限度とし、それ以上は不合格とする。

デジタルテスタの場合は最後の桁まで確実に読み上げさせる。オートレンジ機能を使用している場合は、表示と同じ単位で読み上げさせる (1575 mVの場合、プラスセンゴヒャクナナジュウゴミリボルトと読ませる) 。アナログテスタの場合は最小目盛の1/10まで正しく読み取らせる（ミラー付きの場合はミラーの使い方も確認する）。読み上げは一字一句行い、言いなおしさせる場合は最初から全部言いなおさせること（最後のケタを読まなかったり、符号を省略したりする学生が多数いるため）。少なくとも読み上げの間、表示値が静止していることを確認する。静止時間が十分でない場合、再度測定させ、前回と読み上げた値が一致するまで繰り返させる。

記入した値が符号、単位を含めて完全に一致していることを確認させる。票に値を記入して来た学生には読み上げ後、再度記入させる。（読み上げた数値と同じ値を正しく記入できない学生が多数いるため）

破損したツールはできるだけ自分で補修させる。やむを得ずTAが補修する場合には、その補修に立ち会ってもらい見学させること。半田や配線材などの不足は本人の設計責任に帰するものであるから、追加要求には応じないこと。また、その際、対処の方法をほのめかすようなアドバイスは慎むこと（トラブルを自分で解決させるトレーニングを行うため）。

自由研究においてコンデンサ、ダイオード、その他の部品について使用を申し出た者にはそれらを貸与してよい。

学習・教育目標について

この実験テーマにおける学習・教育目標とＪＡＢＥＥ（日本技術者教育認定制度）に準拠した精密応用専修コース教育プログラムの関係を以下に示す。

学習・教育目標

(A)：専門知識の習得と継続的学習	電流、電圧、オペアンプに関する実践的知識および実技
(B)：データ収集と解析および問題解決能力	各部の電圧の測定および回路の動作確認、動作不良時のトラブルシューティング
(C)：創造力およびコミュニケーション能力の育成	基板上の部品実装のレイアウトデザイン、製作手順のデザイン、先輩や共同実験者の技術情報の交換、報告書の作成
(D)：人類の幸福に貢献できる技術者の育成	確実に動作保証できる回路，製品への責任感

聞いてはいけない

TAはあくまで実験の補佐です。妙に指導がましかったり、やたら手を出してくるTAは偽者がもぐりこんでいる場合があるから気をつけよう。

10. 電気分解

Electrolysis

（総合図説化学　第3章 第5節 4-1　電気分解）

準備と予習（実験１週間前）

セルフプランニングと実技優先

この実験は具体的な方法を自分で設計（デザイン）して進めるセルフプランニング型で行われます。また達成度評価はもの作り重視の実技優先型で行われます。

実験の予習と自分で準備するもの

- 各自テスターを準備すること（先輩などから借りても良い）。
- 方眼紙、電卓、実験ノート、筆記用具（油性マジックペン）、下敷き、カッターなど実験必需品を準備すること。
- ニッパー、ペンチ、など準備されているもののほかに個人用ツール持ち込み可。
- 単元末の実験進捗票（じっけんしんちょくひょう）をコピーして持参し、報告書に添付して提出すること。
- 総合図説化学（第一学習社）「第5節 電池と電気分解-4.電気分解」参照。

自分の能力に応じてすぐ実験に取りかかれるように予習に行わないと、実験室に来てからとまどうことになります。用語等でわからないことがあるときは、実験前に「電気化学」などの講義の担当教官などに質問してください。

テスターについては説明書をよく読み使用方法を熟知しておいてください。テスターに関するトラブル（故障や電池切れ）は自分で対応できるようにしておくこと。自信のない人はアナログテスターはおすすめしません。

イントロダクション（実験前日）

事故防止のため危険行為を避け安全な実験を

半田ごてを過熱させたり、工具を振り回したりすると、重大な事故・火災・怪我の原因となるので絶対に行わないようにすること。また器具や装置の故障の原因となるので半田ごて、その他のツール類を落下させたり、衝撃を与えたりしないでください。

実験のねらい

- 電気めっきを体験すること。
- 濃度計算、秤量技術、電解技術の基礎を習得する。

- ファラデーの法則を実験で実証できるようにすること。

図 1 ゼムクリップを手のあぶらで汚すとうまくめっきできなかったり、重さが正しくはかれなかったりします。

実験の到達度評価の基準（成績判定と単位認定について）

「電気分解」のテーマに関する到達度評価の基準は「実験進捗票」による。科目としての成績判定と単位認定については、各テーマのとの到達度から総合的に行われる。

準備されているもの（不足しているものがあるときはすぐに申し出ること）

- 乾電池(AM3)×1、電池ボックス、乾電池(006P)×2、電池スナップセット、シャント抵抗(1 Ω 1/2 W)
- ゼムクリップ(大)×6、ダブルクリップ(口幅15 mm)×2、固定用ネジ・ナット(ϕ4)×2、ビーカー(10 mL)、時計皿×1/2、プラスチックピンセット、イオン交換水(deionized water) 、秤量びん×1/2
- 硫酸銅[copper sulfate]($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)（実験7.でつくったもの）
- 半田ごて
- ニッパー×1/2、ラジオペンチ×1/2、はさみ×1/2、プラスドライバ×1/2

電池の消耗は常に注意し、節電を心がける。万一、電池スナップセットなどの半田が取れたりした場合は、自分で補修する。

実験

スケジュール

このテーマは後始末もふくめて12:45～3:55で終了する。時間延長はなく進捗状況によって評価される。

硫酸銅水溶液の調製

総合図説化学（第一学習社）「第3節 溶液の性質-3.溶液の濃度」を参考にして、0.5 M $CuSO_4$を3 mL調製する。

【得点ゲット】必要な硫酸銅の質量(約0.37 g)をTAの目前で電卓によって計算し、質量の値をグラムで表示させる。電卓に入力して良い数値は、原子量($CuSO_4 \cdot 5H_2O$=249.68)、濃度(0.5 M)、容量(3 mL)のみとし、メモリー機能やプログラム機能は

使用禁止とする。操作は秤量と合わせて3分以内、計算は一回限りとする。正しい値を表示させたら5点。次ぎに、計算した値に従い、上皿電子天秤で、硫酸銅を時計皿にはかりとる。試薬を時計皿以外にこぼしたり、計算値より量を多く取りすぎたりしなければ、5点。

図 2　めっき後のゼムクリップ

銅めっき

総合図説化学（第一学習社）「第5節 電池と電気分解-4.電気分解」を参考にゼムクリップに3 mgの銅めっきをする。

秤量びんを乾燥から持ってくる。ゼムクリップを洗浄・乾燥し、めっき前のゼムクリップの質量を精密化学天秤で0.1 mgの桁まで読み取る。0.5 M $CuSO_4$ 電解液中で、ゼムクリップに通電し、きっかり3.0 mg銅めっきする。めっき後のゼムクリップを洗浄・乾燥し、めっき後のゼムクリップの質量を精密化学天秤で0.1 mgの桁まで読み取る。めっき後とめっき前の質量差からめっきした銅の質量を求める。

図 3　ダブルクリップによるゼムクリップの固定

【得点ゲット】めっき前およびめっき後についてゼムクリップの質量の測定にTAに立ち会ってもらいサインを受け取る。めっきした銅の質量が3 mg±0.2 mgなら60点、3 mg±0.5 mgなら40点、3mg±1 mgなら20点、とする。5回までチャレンジしてもっとも精度が高いめっきを得点とする。

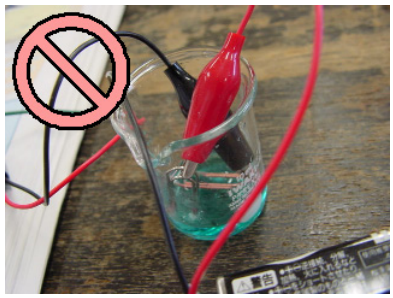


図 4　みの虫コードを溶液につけないでください、錆びてしまいます！

実験の後始末

廃液処理など

硫酸銅粉末は指定の容器へ。硫酸銅粉末の入っていたビーカーの洗液は、5mLビーカーへ。硫酸銅水溶液は指定の容器へ。めっき後のゼムクリップは各自保管して、レポートに添付すること。それ以外の器具は元の通りに戻す。

レポート

レポートには自分がめっきしたゼムクリップの現物を添付してください。セロテープなどではがれないように貼り付けてください。

実験終了後のレポートの提出場所、担当教職員はこの実験テーマ開始時に口頭で指示します。締め切りは特に設けませんがあんまり遅いと成績が出ないことがあります。ワープロ、コピー可。原則として再提出なし（万一再提出の場合は、20点減点）です。レポートはすぐ返却します。このテーマの評価は原則として実験進捗票に拠ります。レポートとは別に自己評価を記入した実験進捗票のコピーを提出してください。ＪＡＢＥＥに準拠するため自己評価を記入した実験進捗票のコピーを保存用として回収します。

実験進捗票（じっけんしんちょくひょう）

番号　　氏名　　評点　　提出日

進捗票(調整各5点、めっき各20点、報告書小項目4点として各自計算し評点を記入すること)

チェック項目	サインと日時
硫酸銅水溶液の調製（所要時間 =　　）	
硫酸銅質量の計算結果（　　g）	
上皿電子天秤での秤量結果（　　g）	
銅めっき	
めっきの浴電圧（　　V）	
めっきの通電電流（　　mA）	
1回目めっき前の質量（　　g）サイン_____	3±0.2 mg
1回目めっき後の質量（　　g）サイン_____	
1回目めっき質量（　　g）	
2回目めっき前の質量（　　g）サイン_____	
2回目めっき後の質量（　　g）サイン_____	
2回目めっき質量（　　g）	3±0.5 mg
3回目めっき前の質量（　　g）サイン_____	
3回目めっき後の質量（　　g）サイン_____	
3回目めっき質量（　　g）	
4回目めっき前の質量（　　g）サイン_____	
4回目めっき後の質量（　　g）サイン_____	3±1.0 mg
4回目めっき質量（　　g）	
5回目めっき前の質量（　　g）サイン_____	
5回目めっき後の質量（　　g）サイン_____	
5回目めっき質量（　　g）	
実験の後始末	確認日時
すすぎの水を含めて廃液が10mL以内、試薬処理、実験台の整理	
レポート（この項目は各自提出時までに自己確認）	確認日時
めっきしたゼムクリップが貼り付けてある	
めっき毎の浴電圧、電流、めっき時間が記載されている	
使用薬品のリストが添付されている	
電気分解の電解槽の接続図が添付されている	

受け取った時点で、自己評価が記入されていない場合０点とします。自己評価の計算ミスによる訂正も受け付けません。

ＴＡあるいは教職員による確認は一項目一回限りです。やり直しはありません。失敗した場合は×印が記入されます。

進捗票確認の基準

試料を入れたデシケータを両手で持ったまま行き来できるように実験室および天秤室の扉を開放し、その旨を貼り紙しておくこと。

TAは天秤室で待機すること。必ず、学籍番号、氏名、テーマを告げてもらうこと。硫酸銅質量の計算では、時間内にその数値が電卓の表示窓に出力できることはもちろん、計算結果を口頭で読み上げてもらい、ノートに記述するところまで確認すること。=キー、EXEキーなど最後の演算結果が出力された後の再計算は認めない。0.5 g = 500 mg、3 mL = 0.003 Lなどの単位換算に関する暗算は説明つきでのみ認めるが、暗算における単位桁間違い等はその場で失格にする。

試薬の秤量は上皿電子天秤で行わせる。秤量の前に天秤の周りをよく清掃し、学生に試薬がこぼれていないことを確認させる。硫酸銅の秤量では、0.1 mgでも過剰にはかりとった場合や1粒でもこぼした場合はその時点で失格(0点)とし、やりなおしは行わない。こぼした場合の掃除はTAが行う。ただし、失格してもはかりとった硫酸銅を用いて実験を続行して構わない。硫酸銅の追加配布は一切受け付けない。

計算および実際の秤量が3分以内に完了した場合のみサインすること。

めっき量の秤量では、ゼムクリップは秤量びんとデシケータを使用して取り扱わせる。秤量は3分以内で行わせる。銅めっきは5回までチャレンジさせて良い。1回で±0.2 mgをクリアした場合は、実験終了させても良い。上塗りめっきの場合は、上塗りは独立した1回とみなす。ゼムクリップの追加配布は一切受け付けない。

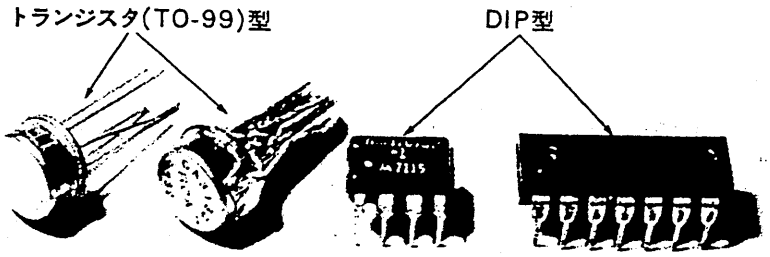
学習・教育目標について

この実験テーマにおける学習・教育目標とＪＡＢＥＥ（日本技術者教育認定制度）に準拠した精密応用専修コース教育プログラムの関係を以下に示す。

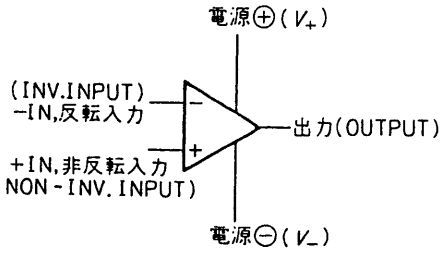
学習・教育目標

(A)：専門知識の習得と継続的学習	電気化学、ファラデーの法則、電気めっきの実践的知識および実技
(B)：データ収集と解析および問題解決能力	印加電流、浴電圧、通電時間、析出質量の測定および電流効率の計算、トラブルシューティング
(C)：創造力およびコミュニケーション能力の育成	めっき条件の選定およびめっき用電解槽の設計と製作、製作手順のデザイン、先輩や共同実験者の技術情報の交換、報告書の作成
(D)：人類の幸福に貢献できる技術者の育成	小容量ビーカーを使った廃液量減少努力による環境への配慮、グリーンケミストリーの実践

資料１．オペアンプの外観と取り扱い

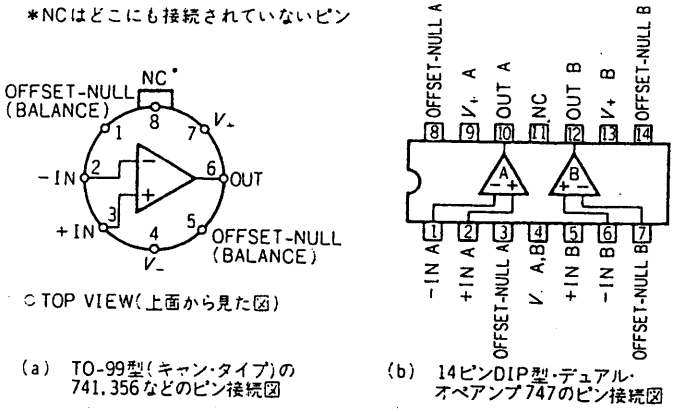


<写真　> オペアンプの外観



図示のピンのほかに外付け部品用のピンなどが出ていることも多い

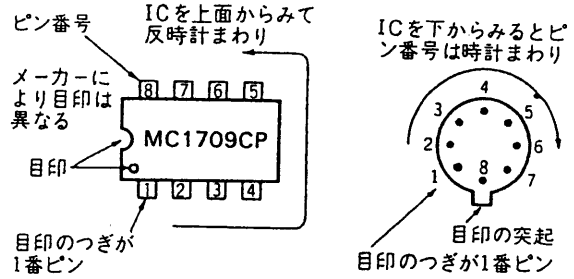
〔図1-4〕 オペアンプの記号と基本的なピン（足）の名称



(a) TO-99型(キャン・タイプ)の741, 356などのピン接続図

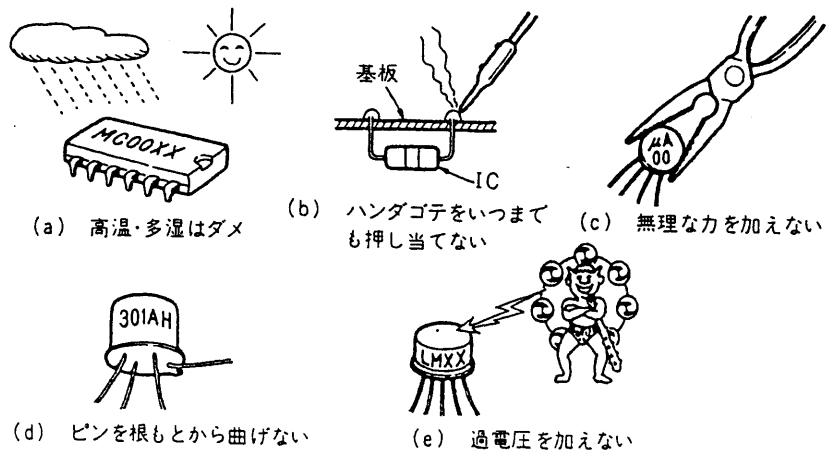
(b) 14ピンDIP型・デュアル・オペアンプ747のピン接続図

〔図.　〕 オペアンプのピン接続の例



(a) DIP型ICのピン番号 (b) TO-99型ICのピン番号

〔図.　〕 ＩＣのピン番号の見方



(a) 高温・多湿はダメ

(b) ハンダゴテをいつまでも押し当てない

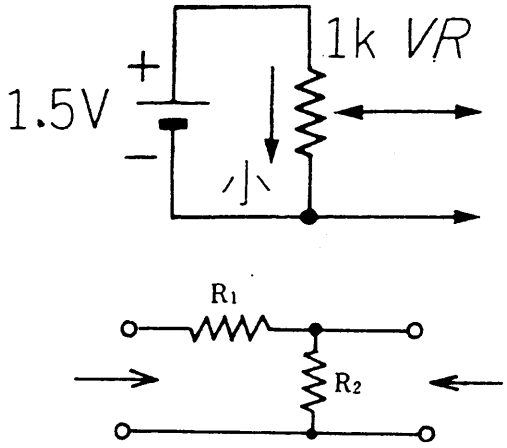
(c) 無理な力を加えない

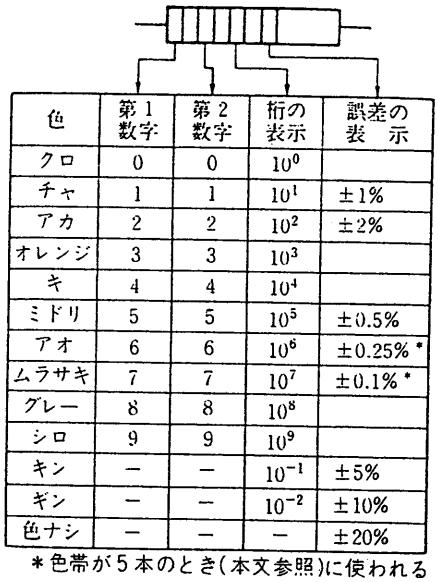
(d) ピンを根もとから曲げない

(e) 過電圧を加えない

〔図.　〕 ＩＣ取り扱い上の注意

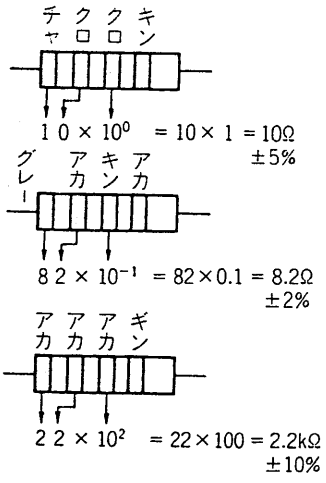
資料2．抵抗の外観と取り扱い





色	第1数字	第2数字	桁の表示	誤差の表示
クロ	0	0	10^0	
チャ	1	1	10^1	±1%
アカ	2	2	10^2	±2%
オレンジ	3	3	10^3	
キ	4	4	10^4	
ミドリ	5	5	10^5	±0.5%
アオ	6	6	10^6	±0.25% *
ムラサキ	7	7	10^7	±0.1% *
グレー	8	8	10^8	
シロ	9	9	10^9	
キン	−	−	10^{-1}	±5%
ギン	−	−	10^{-2}	±10%
色ナシ	−	−	−	±20%

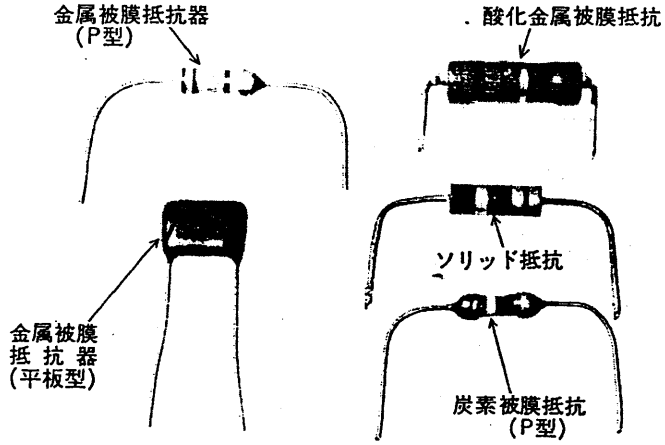
＊色帯が5本のとき(本文参照)に使われる



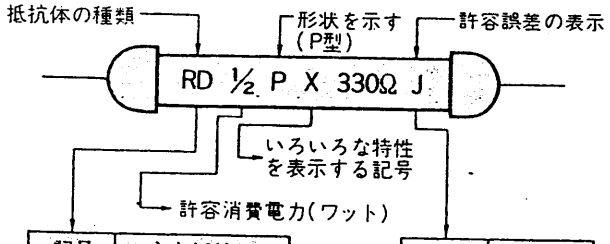
〔図　〕 カラーコードによる抵抗値の表示とその読み方

このような回路はアッテネータと呼ばれ、電圧を分割するのに用いられる。

$$E_{out} = \frac{R_2}{R_1 + R_2} E_{in}$$



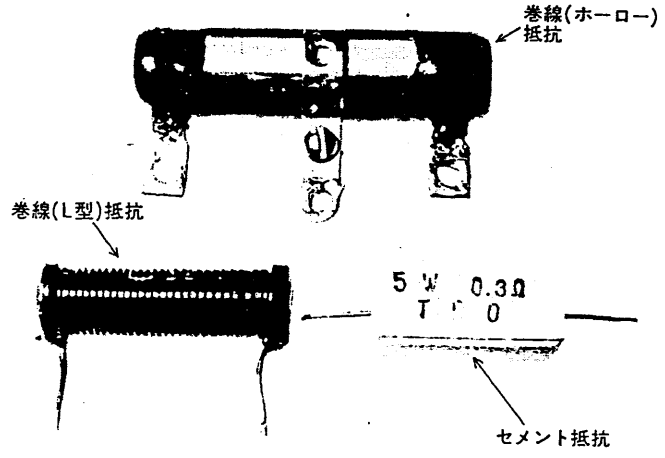
<写真　> いろいろな固定抵抗器



記号	主な抵抗体
RD	炭素皮膜
RN	金属被膜
RS	酸化金属被膜
RC	炭素系混合体
RK	金属系混合体
RW	巻線(電力形)
RB	巻線(精密形)

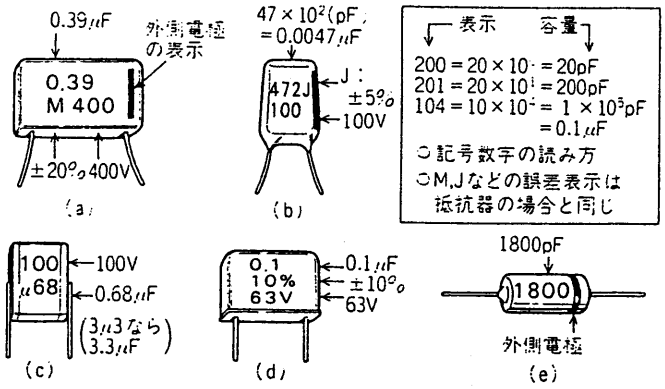
記号	許容誤差
B	±0.1%
C	±0.25%
D	±0.5%
F	± 1%
G	± 2%
J	± 5%
K	±10%
M	±20%
N	±30%

〔図　〕 記号と数字による抵抗値その他の表示

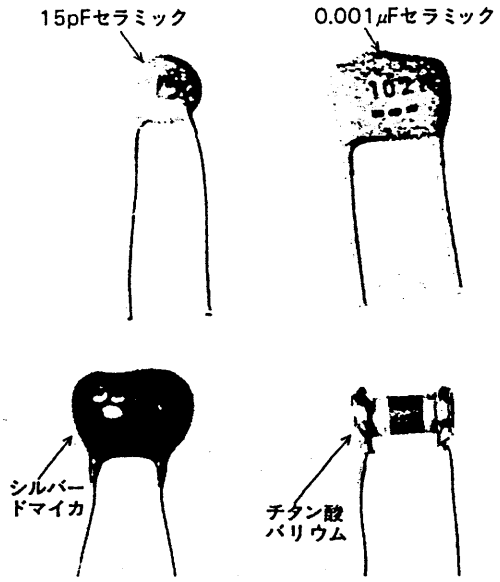


<写真　> いろいろな固定抵抗器

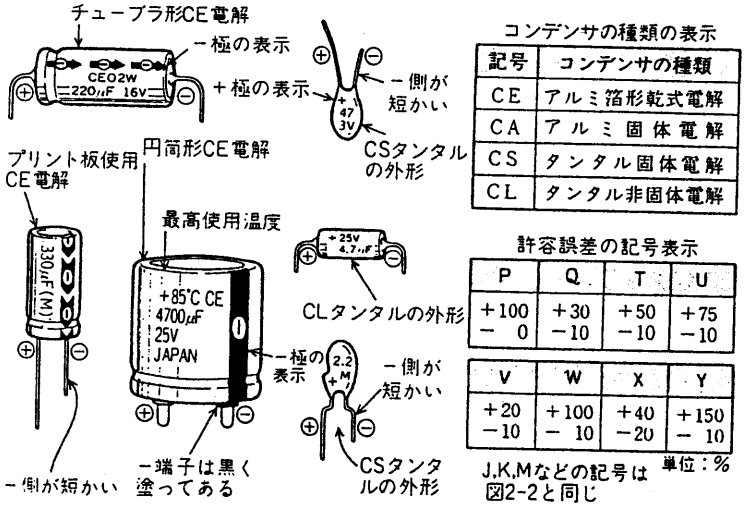
資料3．コンデンサの外観と取り扱い



〔図　〕 フィルムコンデンサの容量，その他の表示例



<写真　> セラミックとマイカコンデンサ



コンデンサの種類の表示

記号	コンデンサの種類
CE	アルミ箔形乾式電解
CA	アルミ固体電解
CS	タンタル固体電解
CL	タンタル非固体電解

許容誤差の記号表示

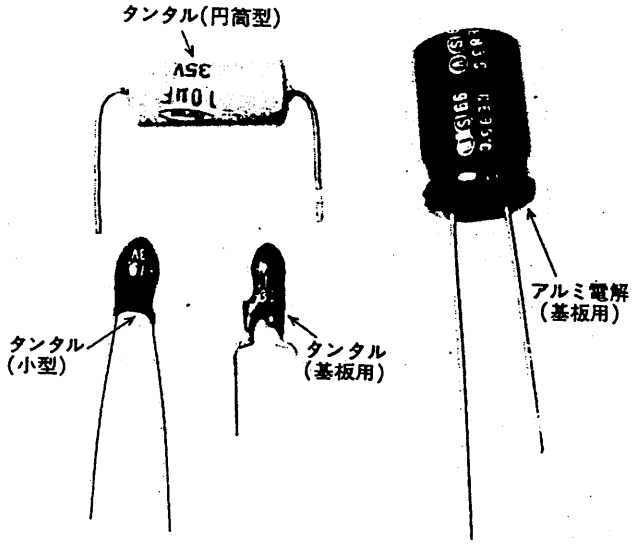
P	Q	T	U
+100 −0	+30 −10	+50 −10	+75 −10

V	W	X	Y
+20 −10	+100 −10	+40 −20	+150 −10

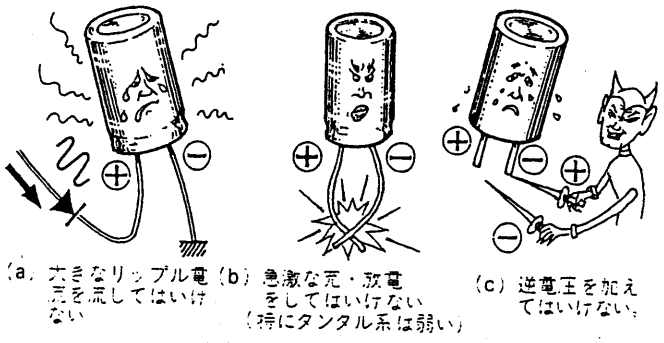
単位：%

J,K,Mなどの記号は図2-2と同じ

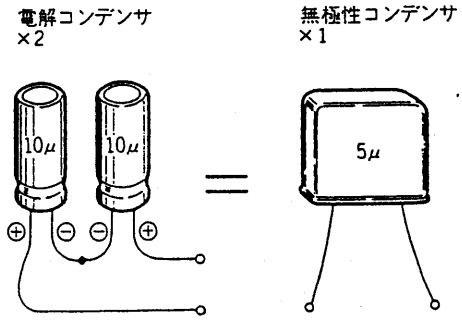
〔図　〕 電解系コンデンサの容量，その他の表示例



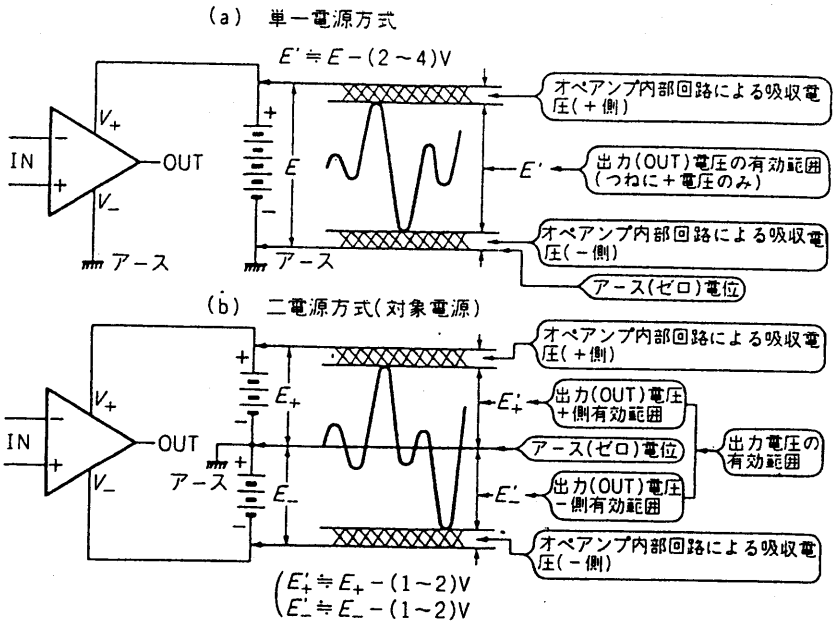
<写真　> 電解コンデンサの例



〔図　〕 電解コンデンサを使用するときの注意

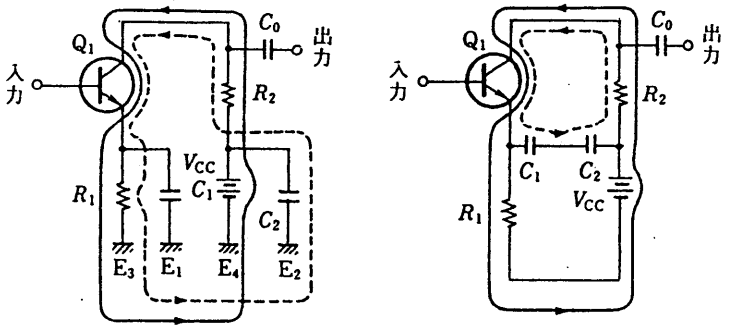


資料4．オペアンプの電源の供給



〔図. 〕 オペアンプの電源供給方法

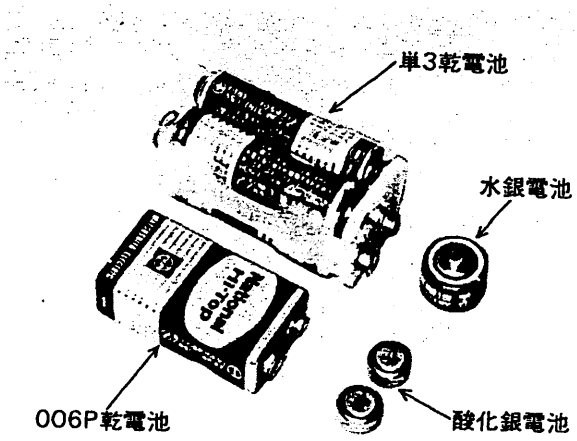
第6章 アースするとは ⏚ をなくすことなり!!



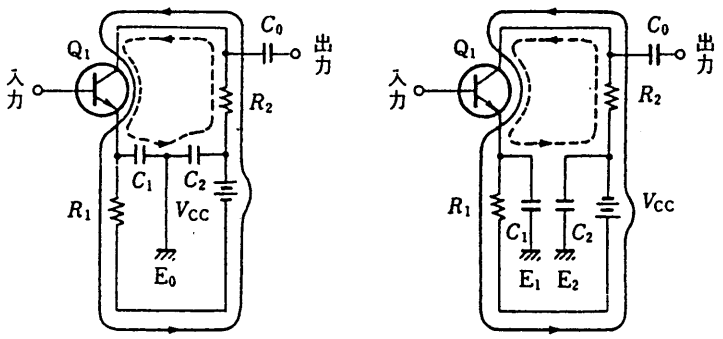
(a) 普通の書き方　　(b) リターン回路を考えた書き方

実線：直流の流れるループ
点線：信号の流れるループ

図　　一つの回路図に回路が二つ!?

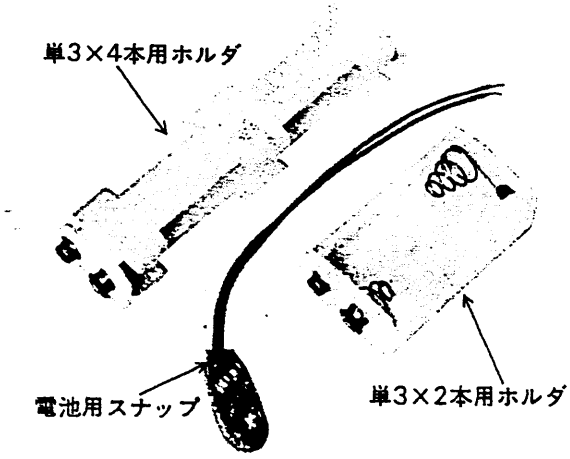


<写真　> 電池のいろいろ



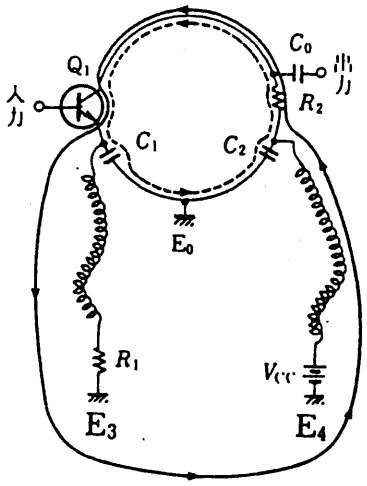
(a) 正解　　(b) 「同じことだ!!」といって，こう書くのはまずい!?

図　　電圧を決めるためのアース

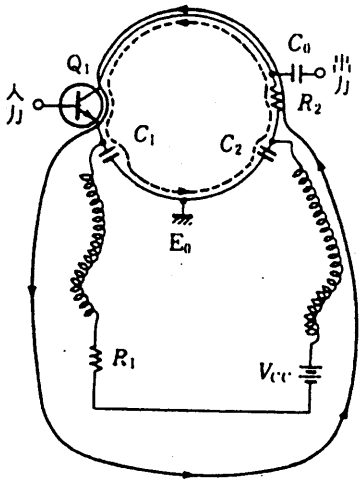


<写真　!> 電池ホルダとスナップ

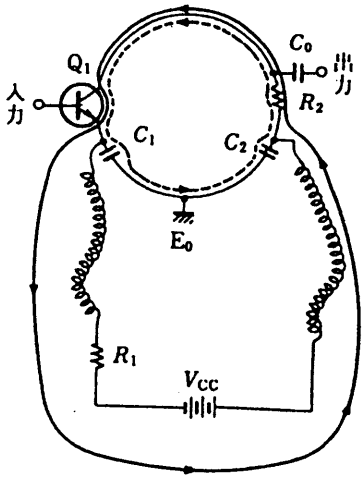
資料5．正しいアースの取り方



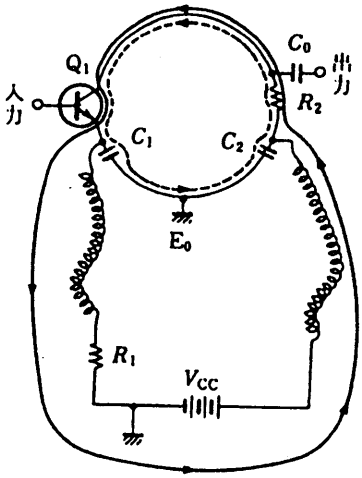
(a) ⏚があってはダメ!!



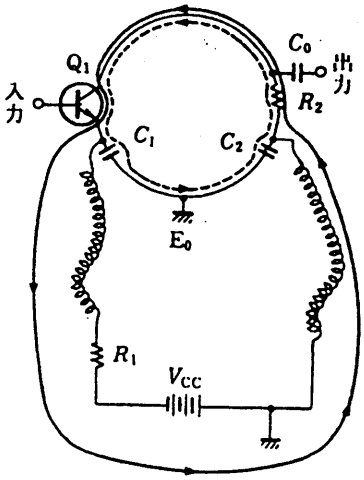
(b) そこで，こう画き直す



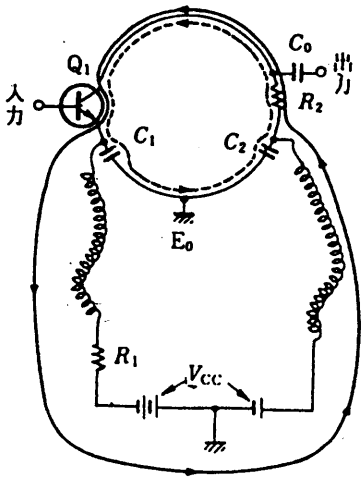
(c) 図(b)の電源を大きく画く……見易いように……



(d) 電源の一側をアースしたのが＋電源



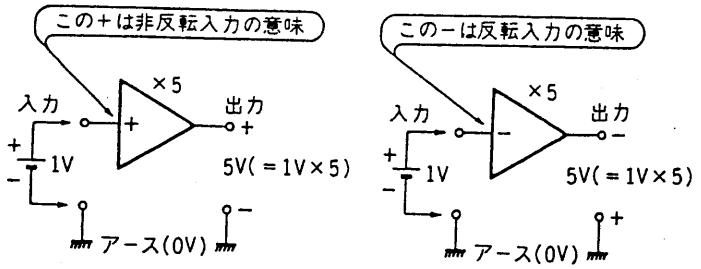
(e) ＋側をアースしたのが－電源



(f) 中間をアースしたのが±電源

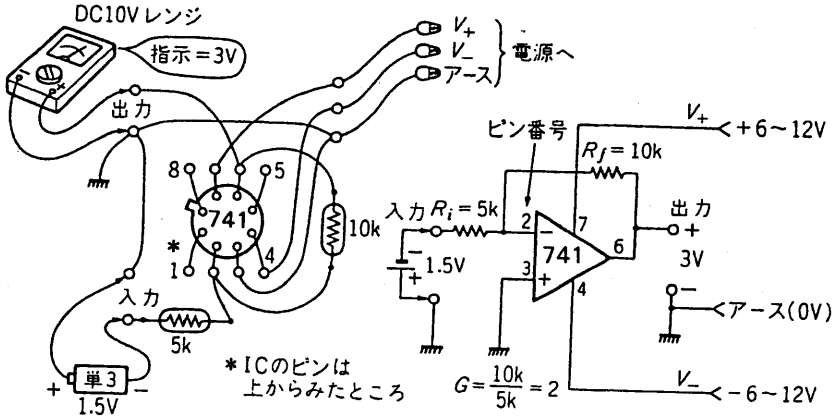
図　　アースといったって，いろいろあるよ!!

資料6．オペアンプの基本回路



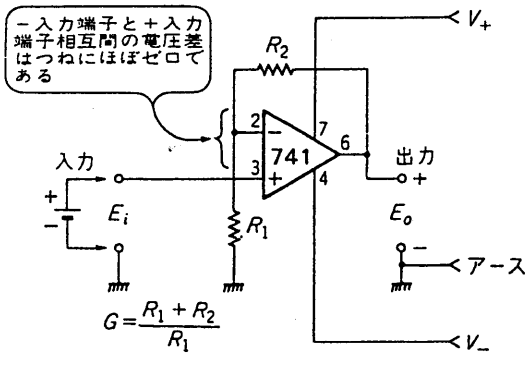
(a)　非反転増幅回路　　(b)　反転増幅回路

〔図　〕 非反転増幅と反転増幅のちがい

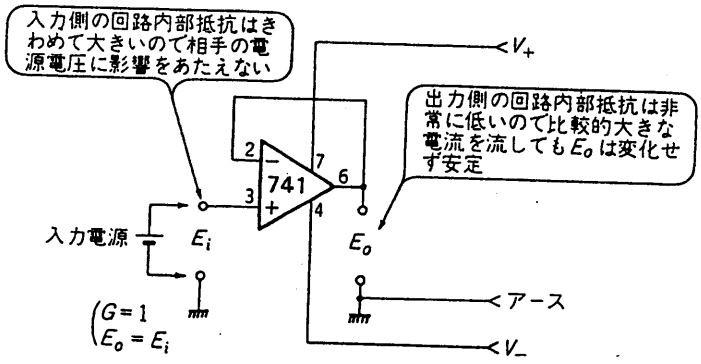


(a)　実体配線図　　(b)　反転増幅器実験回路

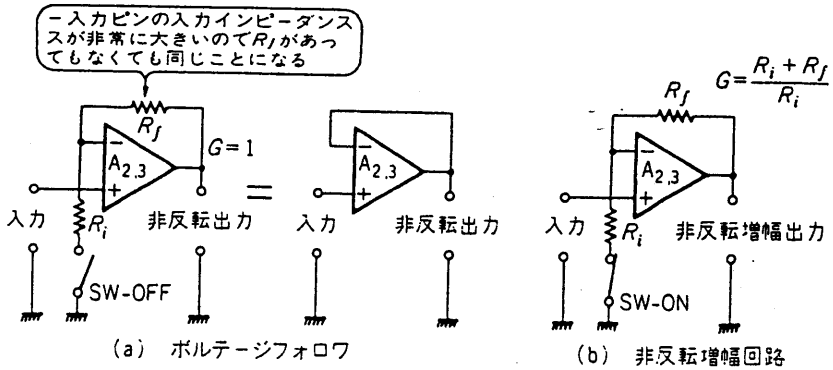
〔図　〕 反転増幅回路の実験



〔図　〕 非反転増幅回路



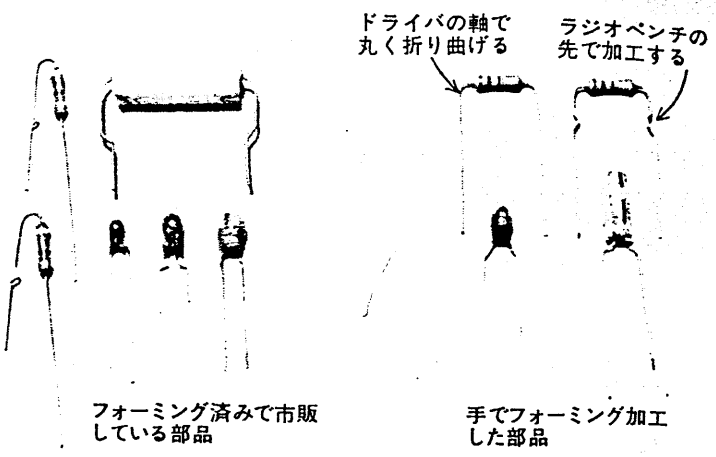
〔図　〕 ボルテージフォロワ回路



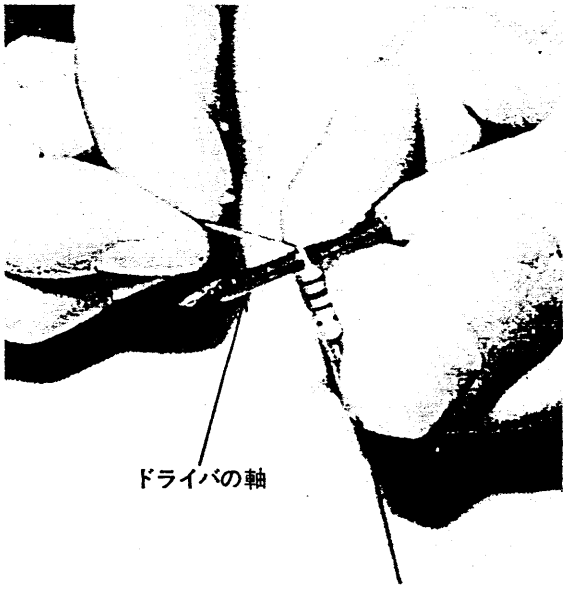
(a)　ボルテージフォロワ　　(b)　非反転増幅回路

〔図　〕 SWのON-OFFによるボルテージフォロワと非反転増幅回路の切り替えの説明

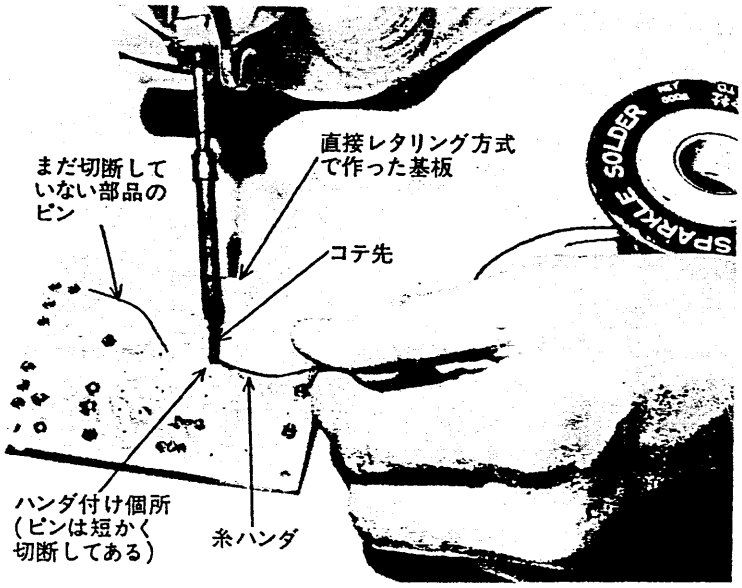
資料7．ハンダづけのしかた



＜写真　＞ 取り付け部品のピンのフォーミング

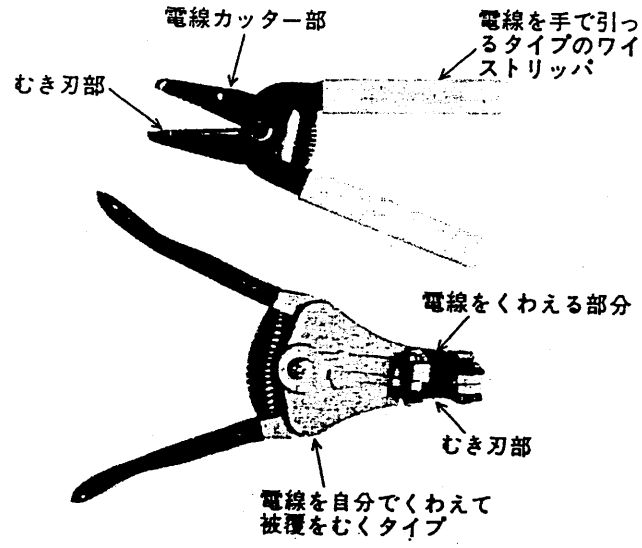


＜写真　＞ ピンのフォーミングの例

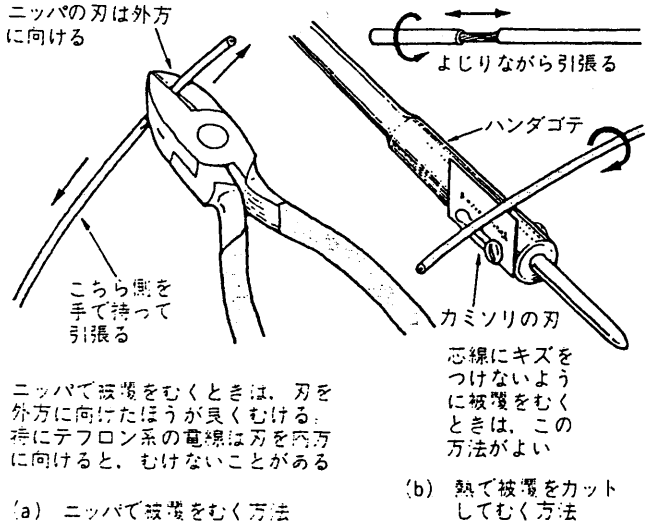


＜写真　＞ ハンダ付け作業は必ずコテ先とハンダを同時にハンダ付け個所に押し当てる

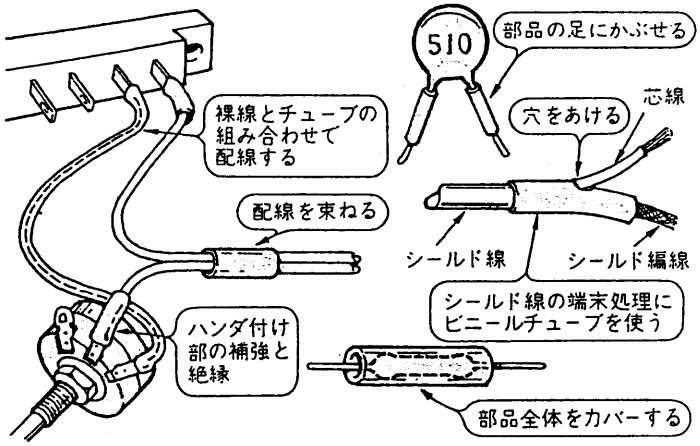
資料8. ケーブルの取り扱い



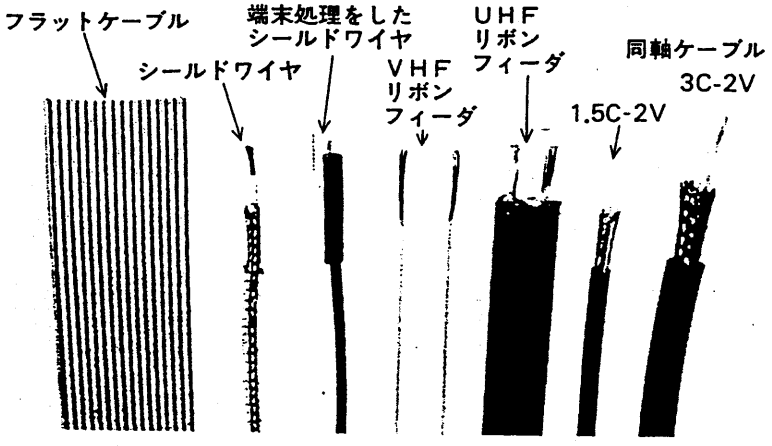
<写真　> ワイヤストリッパ



〔図　〕 電線の被覆をむく方法

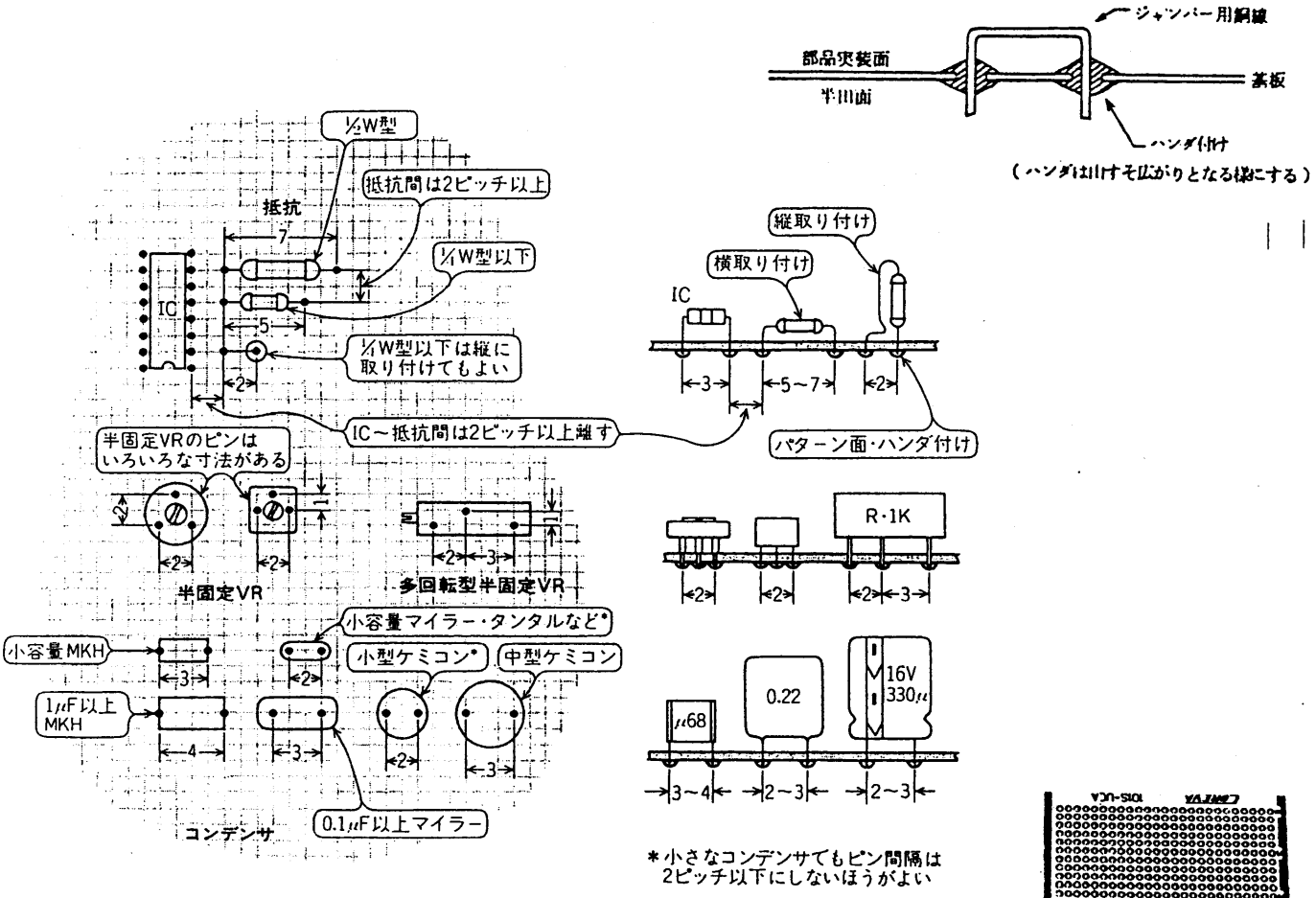


〔図　〕 チューブの使い方

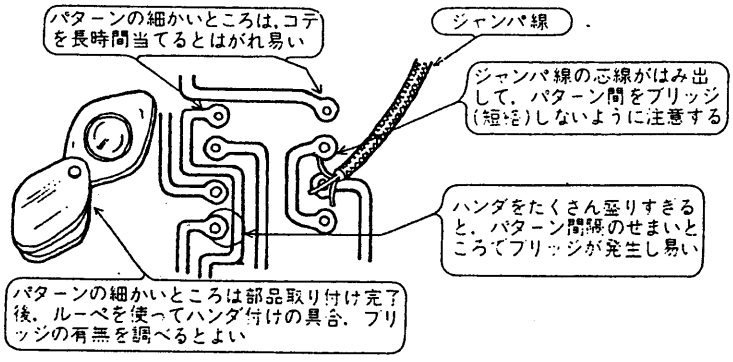


<写真　> いろいろなケーブル

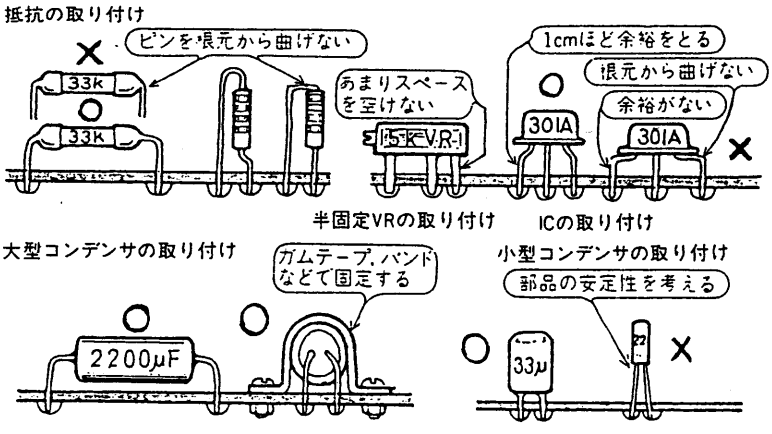
資料９．基板の取り扱い



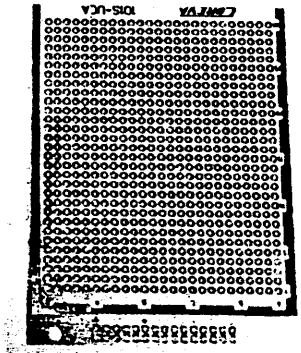
〔図　　〕 抵抗・コンデンサの取り付けピン間隔



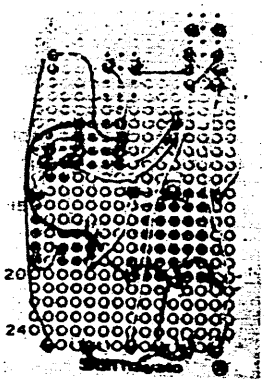
パターンの細かいところのハンダ付けの注意



〔図　　〕 部品を基板に取り付けるときの注意

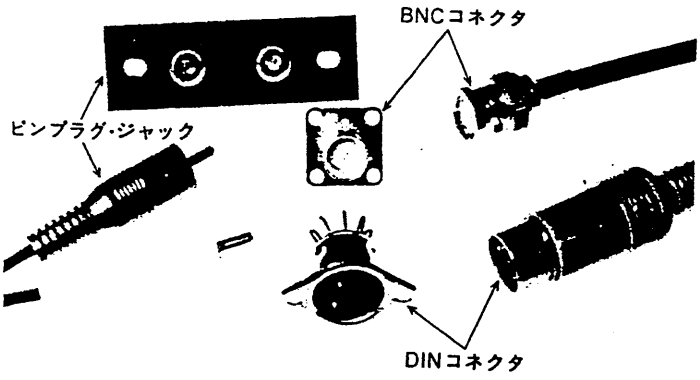


ランドをICピッチに配列した 万能基板

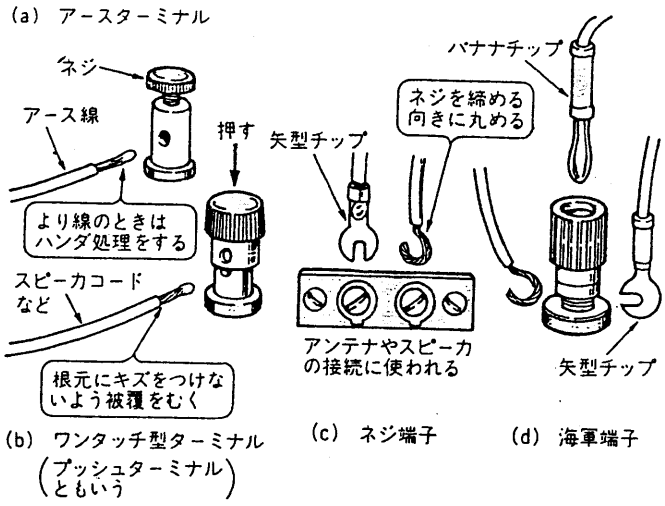


万能基板による配線

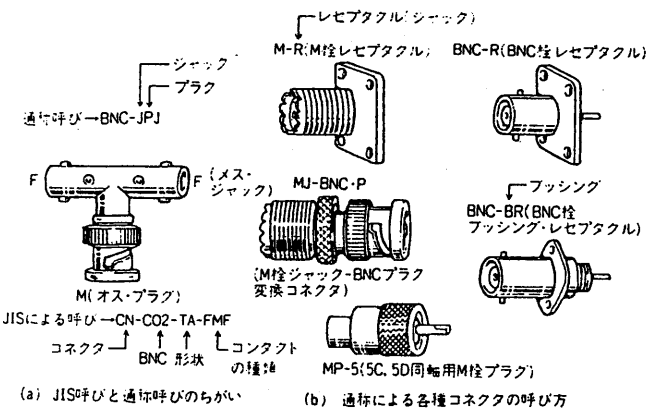
資料１０．コネクタの取り扱い



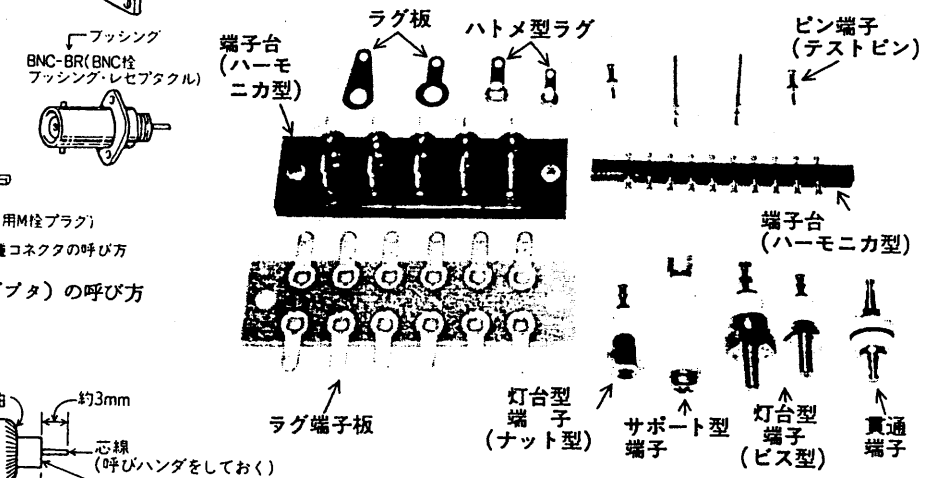
＜写真　＞ 信号接続用コネクタ



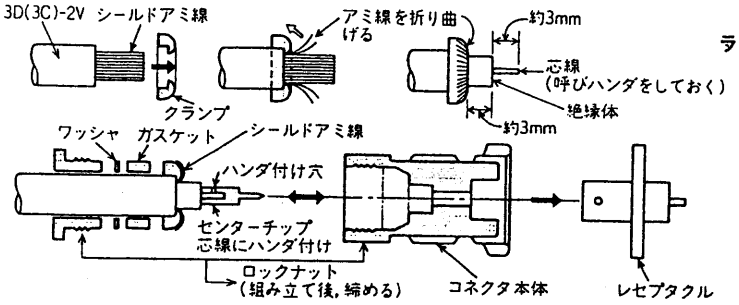
〔図　〕いろいろなターミナルの接続方法



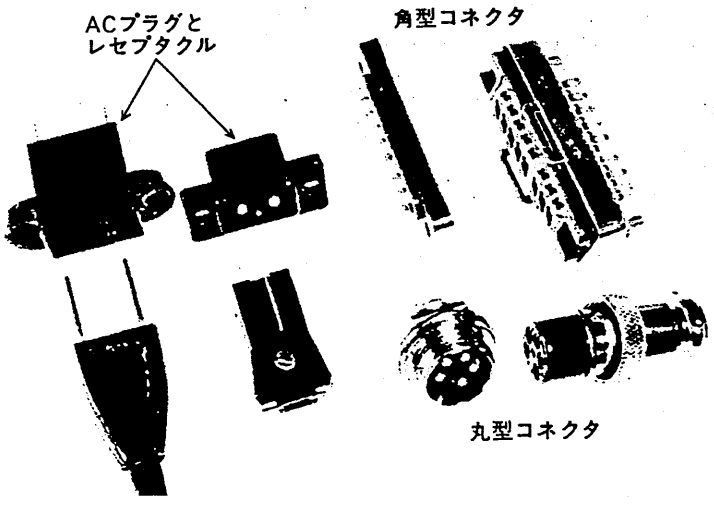
〔図　〕コネクタ，変換コネクタ（アダプタ）の呼び方

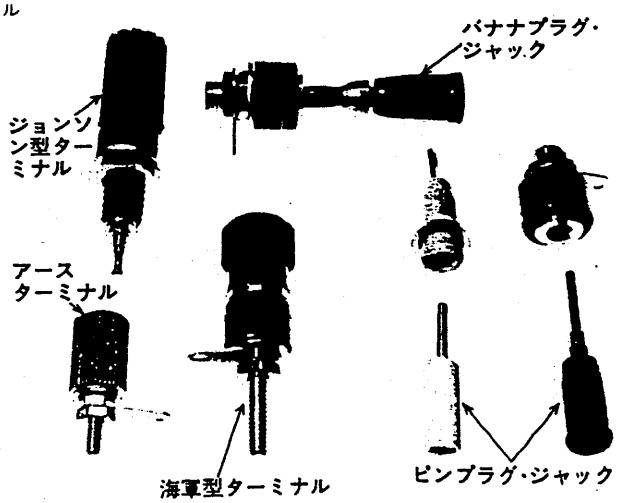


＜写真　＞ いろいろな端子



〔図　〕BNC コネクタと同軸ケーブルの接続方法





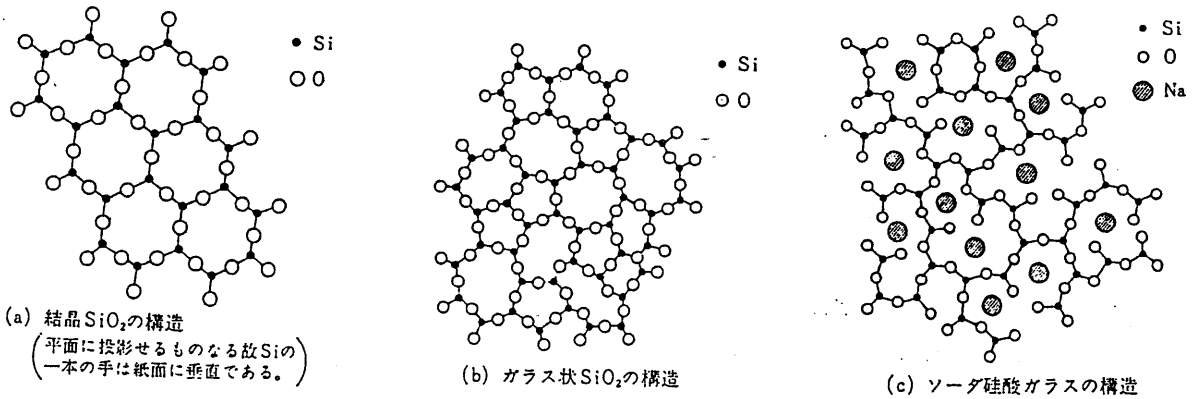
＜写真　＞ ターミナル

ガラス細工

1．ガラスの種類と組成

最も純粋なガラスは水晶を溶かして得られた石英ガラス（fused silica）である．石英ガラスはSiO_2が100%で，ガラスの頂点に存在しているものと考えられる．水晶（図1a）はSiO_2が六角の網目を三次元に整然と配列した巨大分子であるが，石英ガラス（図1b）は溶融されたことによって整然たる分子配列が崩れたものである．その膨張係数は5.8×10^{-7}で，最も小さい膨張係数をもつ物質である．白熱した石英ガラスを冷水中に投げ入れてもこわれることはない．硬度はMoh's Scaleで7であるから，ヤスリで切り込みを入れることができる．無色透明で紫外線をよく透すし，糸にすればタングステン線と同じくらいの重量を懸垂することができる．石英ガラスはそのほかに，いろいろな良い性質があるから物理学や化学の実験に必要な材料であるが，軟化点1120℃，最適加工温度1700～1800℃であるため，酸素と水素を燃やして得られる酸水素炎でないと細工できない．それに高価で大量に供給できないという不利な点がある．

石英ガラスの軟化点を下降させ，膨張係数をなるべく小さく保つためにB_2O_3を加えたのが硅ほう酸ガラスで，その代表がパイレックスガラス（Pyrex glass）である．B_2O_3（13%）を混合することで石英ガラスの六角環が一部分 -Si-O-B-O-Si- に変形する．それで軟化点は著しく降下するが膨張係数は32×10^{-7}に止まっている．パイレックスガラスは都市ガスあるいはプロパンガスに酸素を吹き込んで得られる炎で溶けるから，ガラス細工が容易になった．急熱急冷にも耐えるから理化学用として優秀なガラスである．



(a) 結晶SiO_2の構造
（平面に投影せるものなる故Siの一本の手は紙面に垂直である。）

(b) ガラス状SiO_2の構造

(c) ソーダ硅酸ガラスの構造

図1．ガラスの分子構造

金属の酸化物（$Na_2O, K_2O, CaO, Al_2O_3, PbO$）を混合すると，これらは塩基として働き，硅酸（$SiO_2$）と硅酸塩をつくり，$SiO_2$六角の網が多く切断される（図１c）．その結果，ガラスの機械的強度が低下し，軟化点も著しく降下する．その度合いの最も低下したのものが軟質ガラス（soda lime glass）であり，硬質ガラス（カリガラス）はその中間である．軟質ガラスの軟化点は450℃であり，硬質ガラスのそれは600℃位である．表１にガラスの性質を示す．

表１．ガラスの種類とその組成

ガラスの種類	化学成分（%）							線膨張率 α 10^{-7}/℃	下限除歪温度 ℃	上限除歪温度 ℃
	SiO_2	B_2O_3	PbO	Al_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O			
軟質ガラス	63.1	—	20.2	0.2	0.9	7.6	5.5	90	389	489
寒暖計ガラス	66.6	0.9	—	3.8	7.2	4.1	0.4	79	—	—
硬質ガラス	73	16.5	6	—	—	4.5	—	36	486	521
Pyrex glass	80.5	12.9	—	2.2	—	3.8	0.4	32	503	550
石英ガラス	100	—	—	—	—	—	—	5.8	1070	1140

2．ガラス管の見分け方

図２に示すように，石英ガラス管，パイレックス管，硬質管，軟質管を揃えて手に持ち，窓の光線がガラス管の方向と一致するように向けて，切り口の色を観察すると，石英管は無色透明に，パイレックス管は淡黄色透明，硬質管は黄褐色

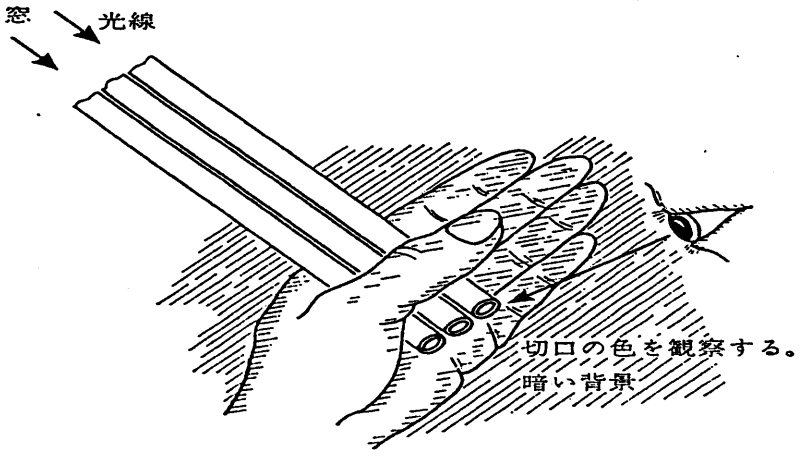


図２．ガラス管の見分け方

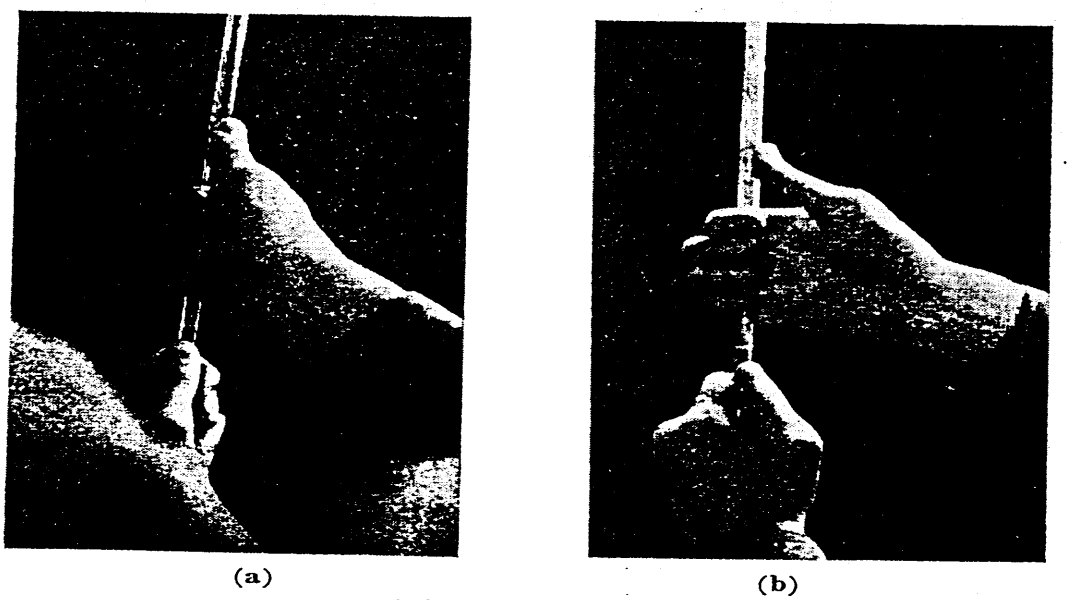
でわずかに不透明に，軟質管は緑色不透明に見える．

3．ガラス管の切断

ガラス管を所要の長さに切断することは，ガラス細工で第一番目に行わなければならない基礎的手法である．ガラスは張力に弱いという特性を利用して，興味深い切断法が多数知られているが，要は強い張力をガラス管の一点に集中して働かせるかに掛かっている．手折り法は冷時ヤスリきずに張力が働くように外力を加える方法であり，焼き玉法はヤスリきずの一部に赤熱したガラス小球をあて，ヤスリきずに大きな張力を働かせる切断法である．手折り法は石英ガラス管から軟質ガラス管まで通用する原始的な切断法であるが，焼き玉法は軟質ガラス管が最もよく切断できるが，硬質，パイレックス管と困難になり，石英管は全然切断できない．

3－1．手折り法

切断しようと思う長さの所にヤスリで切りきずをつけ，このきずを中心にして写真1のように左手を下に右手を上にガラス管を握る．左手は固定して右手を上に引っ張る力を60%，前に押す力を40%働かせる．このようにすると図3のようにO－O’のヤスリきずに強い引っ張りの力が働く，右手の力を



(a)　(b)

写真1．手折り法

徐々に強くすると，ガラスが図３のように軸に直角に切断される．引っ張りの力が不十分だと，(b)のようにO’がてこの支点になって押しつぶされて破損する．

上述のようにヤスリきずに引っ張りの力だけが働いたならば，必ず水平の切り口が得られる．切り口が水平でなかった場合は力の入れ方が悪いか，ヤスリきずが軸に傾斜して入れられていたかである．毛細管の切断も全く同じである．この場合，ハート形のアンプルカッターで毛細管を軽く触れるだけでよろしい．切りきずは肉眼では見えないが触れたところを自分の方に向け図４のように指で持ち，手折り法の要領で引きながら押すと直角水平に切れる．図５に示したアンプルの首を切り落とすときも全く要領は同じである．上方に引っ張りながら前方に押せば，破損せずに切断できる．

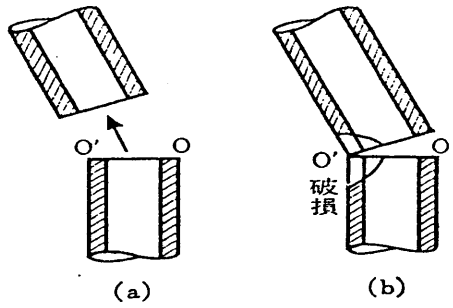


図３．手折り法

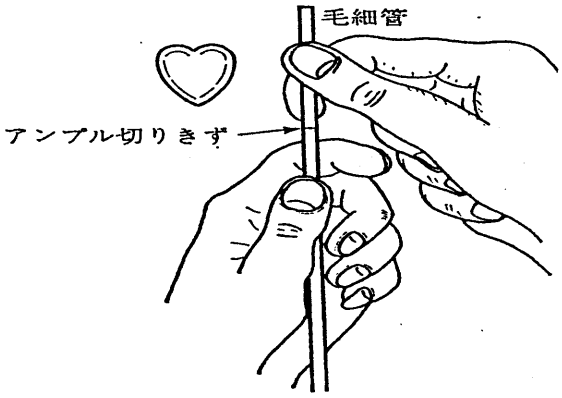


図４．毛細管の切断

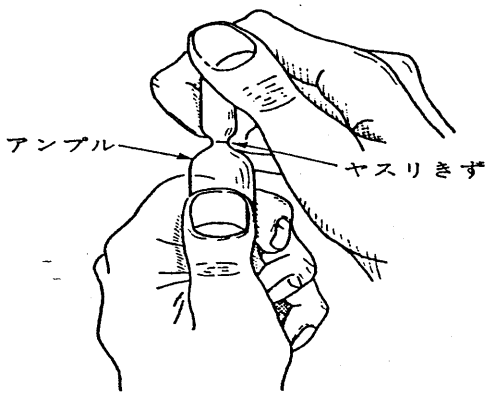


図５．　アンプルの切断

３－２．焼き玉法

手折り法で外力を加えにくい場合に，この焼き玉法を用いる．例えば12㎜以上の太いガラス管はヤスリきずに張力を働かせようと両手に全力を入れても切断困難である．たとえ切断できたとしても切り口が水平にならない．10㎜以下の細管でも，ヤスリきずの上部が

0.5～1cmだと手折り法はむずかしい．このような場合に外力の代わりに赤熱したガラス小球をヤスリきずの1～2mm前方に当てるとヤスリきずに亀裂が入り切断することができる．赤熱したガラス小球を焼き玉と称する．一度ヒビが入ると焼き玉から熱が供給される間直線的にヒビが延びていく．ヒビの進行が止まったら，焼き玉をヒビの前方2～3mmに当てるとヒビが焼き玉の方に向かって成長してくる．ヒビの成長速度と同じ速度で焼き玉を先行させるとヒビを思いのままに導くことができる．これをヒビを引っ張るというが，この手法でガラス管を直角ばかりでなく，斜めにも切断することができる．ヤスリきずに焼き玉をあて素直な良いヒビを発生させるには次の諸点に留意するとよい．

(1)鋭利なヤスリで管の軸に直角にヤスリきずを入れる．太いガラス管の場合は管に”古はがき”を１枚巻き付けると軸に直角の線が得られるから，その線に沿って2cm位の長さのヤスリきずを入れる．

(2)焼き玉はヒビを入れることができる最小限の大きさで，温度も暗赤熱ぐらいのものをヤスリきずの近くに当てるのがよい．焼き玉を当ててから2～3秒たってヒビが入るのが理想的である．焼き玉が大きすぎ，赤熱したものを押しつけると，ヤスリきずに暴力が働き，湾曲したヒビが入るようになる．

(3)焼き玉をヤスリきずの中央に押しつける人も見受けられるが，強い張力がヤスリきずに働かないから，よいヒビが得られない．

(4)肉の厚い管には大きい焼き玉を，硬質管には硬質ガラスの焼き玉を当てる方がよい．

(5)歪を残しているガラス管は除歪操作を行って歪を消滅してからでないと，ヒビが曲がってしまう．例えば肉厚ガラス管を加熱溶融したあと，除歪も行わないで，歪のある付近を焼き玉法で切断しようと思ってもヒビがまっすぐには入らない．

なお，ヤスリに関する事項を図６－８に示す．

４．軸出し

種にする目的で長さ20-30cmのガラス管を切り取って，その両端を溶融し，長さ15-20cmの細管を引き出す作業を軸出しという．軸と称するのは種ガラス管を炎の上で回転しながら加熱するときの支えとなるから軸というのである．従って，軸

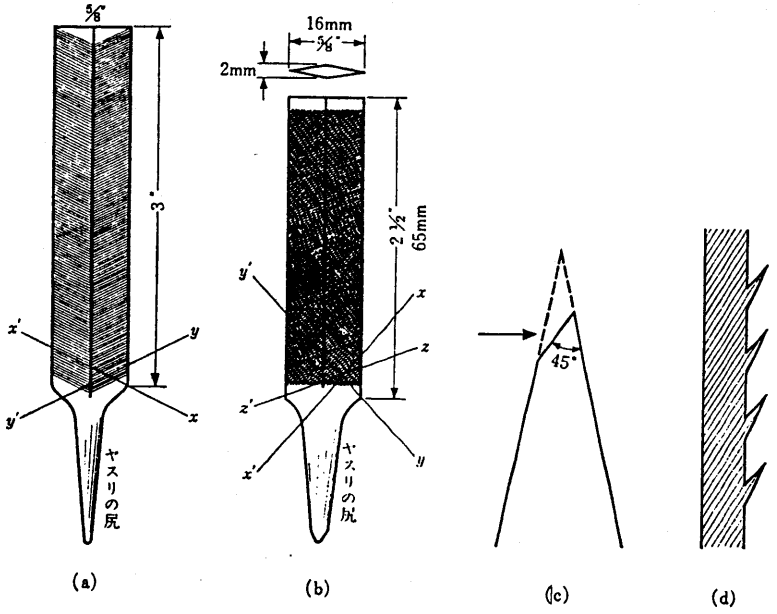


図6．平ヤスリの構造

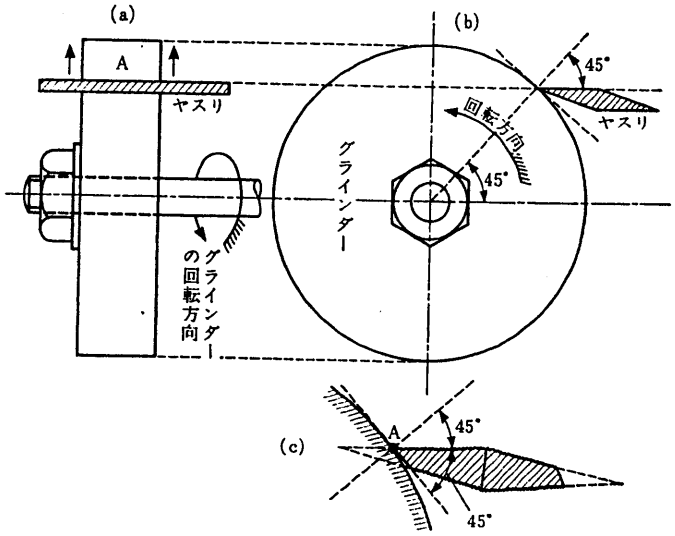


図7．グラインダーによりヤスリの研ぎ方

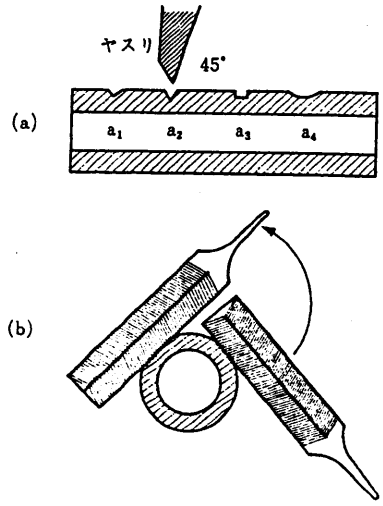


図8．ヤスリの使い方

a_2のようなきずをつけること．

管は種ガラス管の軸と同一直線にあるように引き出されなければならない．これを軸を通すという．軸管は仕事が完了すれば切り捨てられる運命のものだが，ガラス細工の基礎として最も大切なものである．

図９に示すように，外径10mm，長さ25cmの中肉管(a)を種にとったとする．左手でガラス管の中央を握り，回転しながらゆっくり，黄色炎，淡青炎で加熱し，切り口からナトリウムイオンの黄色炎が出始めたら青炎で強く熱する．切り口が溶融し口径が縮小し肉が厚くなってきたら，炎の外に出しピンセットで溶融ガラスを挟んで，20-30cmに引き延ばす(b)．引き出された毛細管は軸出しの手がかりにするのだから20cmぐらいのところで切り，これを右手で摘んで，再び炎の中に入れ，ガラス管の円錐形の根元１cm幅を青炎の上で回転しながら溶融する．少し径が縮小し肉が厚くなったところで，炎の外に出す(c)．左手でガラス管を２直角くらいの往復回転しながら，右手も同様に往復回転しつつ，細管を引き出す．

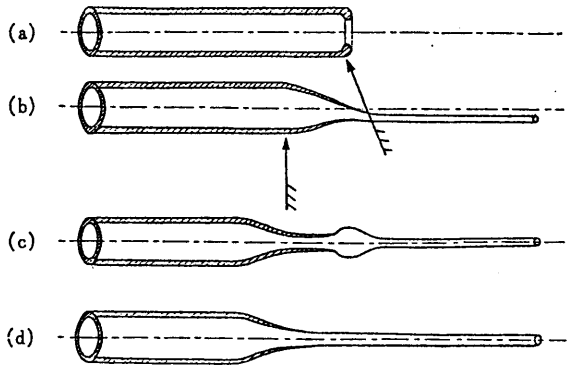


図９．軸出し

５．直管つなぎ

２本のガラス管をつなぎ合わせて１本のガラス管にすることを直管つなぎという．Ａ管とＢ管が接着（つなぎ）できるためには次の３条件が満足されなければならない．

１．膨張係数が等しいか，近似していること．

２．口径が同じであること．

３．肉厚が同じであること．

初心者は外径10㎜のガラス管で接着の基礎技術を修得した方がよい．太いガラス管も細いガラス管も10㎜の口径のガラス管に縮小または拡大して接着するのが定石であるからである．図１０(a)は軸出しした１本のガラス管をA，Bの２本の管に切断したものである．(b)のようにA管を左手に，B管を右手にもって回転しながら，15°～20°の角度に立てて炎に当てる．立てるのは切り口を1～2㎜溶融させるためで，水平に炎に当てると切り口から奥へ10㎜ぐらい溶融するから悪い結果を生むことになる．軸管を回転し均等加熱を続けていると，A，B両管の切り口が溶け外径が縮小し，肉厚になってくる．(b)はその有り様を誇張して書いてあるが，こんなに焼き縮めてはいけない．切り口の周囲が全部赤熱されたら，炎の外に出し，両方の切り口を押して，小孔を残さないように密着させる(c)．次の瞬間に肉厚環が消えるまで引き延ばし(d)，吹き入れると(e)のように薄肉の小球ができる．(c)，(d)，(e)は溶けたガラスが均等冷却されて固化するまでの4～5秒間に行うことが要求される．接着の成否はこの操作で決定されていまう．要はA，B両管の接着面に肉厚の環を残さないように注意することである．

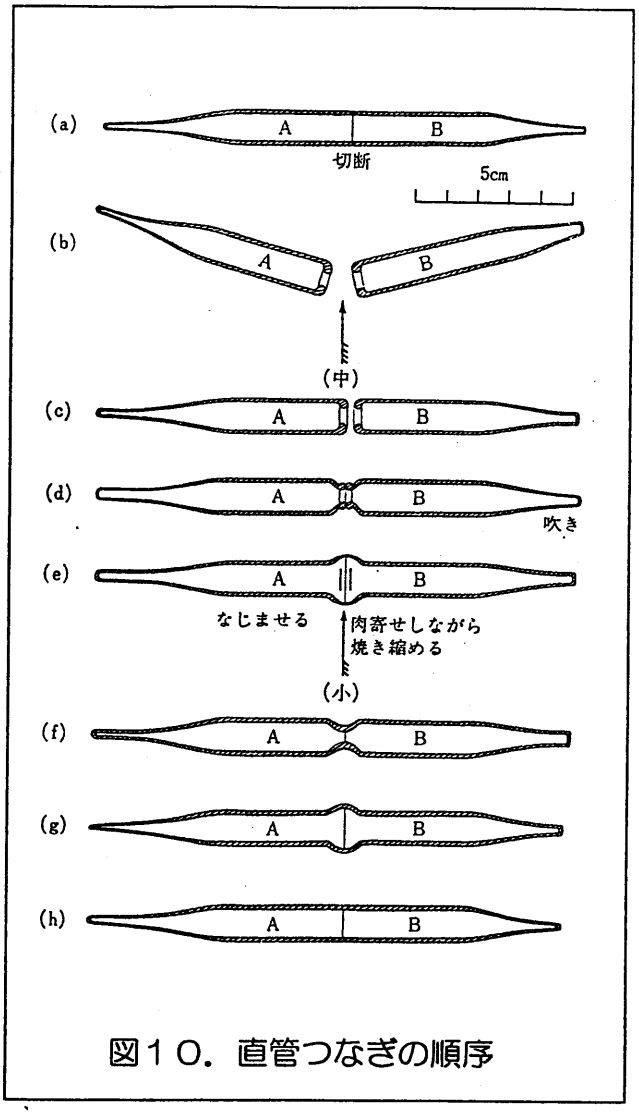


図１０．直管つなぎの順序

整形は次のように行う．(e)の薄肉球を小青炎で肉寄せすると(f)のようになる．(f)に吹きを入れると(g)のように比較的肉の厚くなった小球ができる．(g)の接着面を中心にして，弱い青炎でなお少し肉寄せして，(g)ぐらいに吹きを入れ，軸を通しながら均等冷却し，わずかに引き延ばすと紡錘形ガラス小球が両管と同じ径，同じ肉厚の管に止めることができる．引っ張る早さが，ガラス管の冷却固化する

速度より早ければ，管がA，B管より細くなり，反対に遅ければ太い管で固化する．(h)のようにA，B管と丁度同じ径，同じ肉厚で止めるのには熟練を要する．数回失敗すれば必ずタイミングがわかる．

図１０(e)から(h)に一度にゆくように書いたが，初心者はA，B管の接着面がとけると軸を通して加熱肉寄せすることが困難で，ますます接着部の凹凸が著しくなる．細い青炎でガラス管の周囲の1/4だけを溶融すると，凹凸が均一になる．下の一直角だけがとけても，上の一直角が軟化しないから，軸を通す努力をしないで吹きを入れて凹凸を一様にすることができる．このようにして１本のガラス管の接着面を４度にわけて凹凸をなくする作業法を四隅直しという．四隅直しでは接着面の凹凸を均一にすることができるだけで，あまり肉寄せには役立たないから，四隅直しが終わってから肉寄せ作業をして(g)から(h)に行かなければならない．

7．その他

ガラス細工の基本には他に，球，曲げ管（図１１），T字管（図１２）などがあるが，詳細については次の本を参考にするとよい．

飯田武夫　著，ガラス細工（基礎と実際），廣川書店

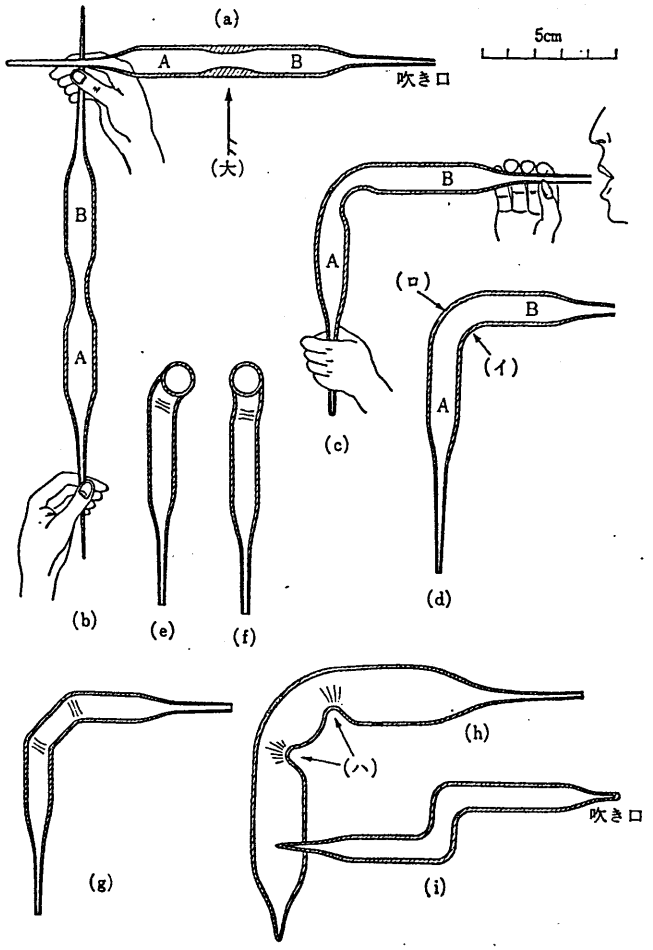


図１１．溶融直角曲げ

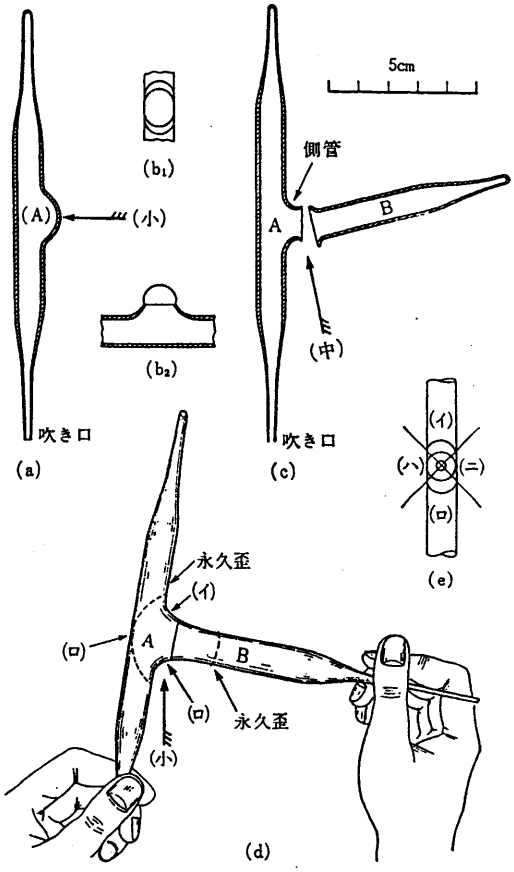


図１２．Ｔ字管作り