



筑波大学

朝永振一郎記念

## 第15回「科学の芽」賞 応募用紙

受付番号 : SJ0022

応募部門 : 中学生部門

応募区分 : 個人応募

題名 : しみこむヨウ素、逃れるヨウ素、捕まるヨウ素

学校名 : 兵庫県 私立仁川学院中学校

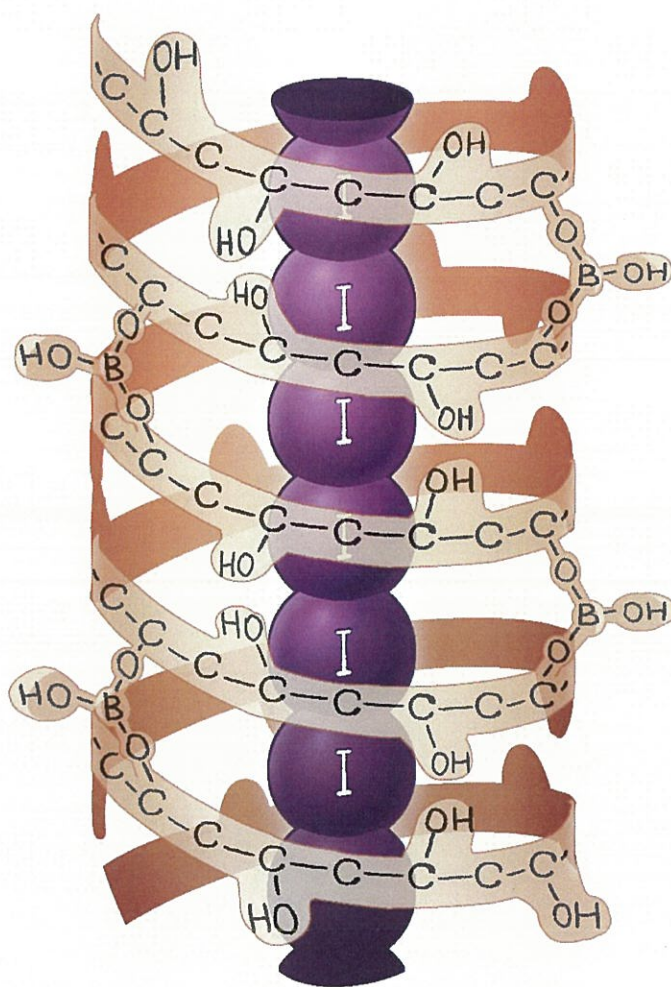
学年 : 3年生

代表者名 : 岡田隆之介

※ 個人情報保護のため、入力された項目から抜粋して出力しています。

2020 年

# しみこむヨウ素、 逃れるヨウ素、 捕まるヨウ素



仁川学院中学校

3 年 おかだりゅうのすけ  
岡田隆之介

## 1. はじめに

昨年度の研究「セロハン膜は分子のふるい」では、でんぷんとヨウ素がどういう分量の割合で反応しているのかを調べました。反応しきれなかったヨウ素はセロハン膜を透過してビーカー中の水の中に拡散し、その量を調べることによって、でんぷんとちょうど反応するヨウ素を求めました。

文献1によれば、ヨウ素はでんぷん以外にも、反応して色がでる物質があります。色のつき方から、ヨウ素のふるまいを描くことができるだろうと、今年もヨウ素を扱った研究をすることにしました。

## 2. 実験

### 2-1 プラスチックとヨウ素

ヨウ素もプラスチックも分子の仲間なので、なじみがよく、プラスチックの中にヨウ素がしみこんでゆくのではないかと考えました。

8種類のプラスチック板を1.2 cm×1.5 cmに切り、ヨウ素液5 mL入れたガラス瓶に1日つけ、取り出して水洗いし、色のつき方を見ました。



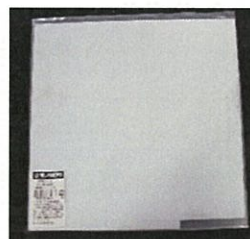
1 タッパーのふた



2 クリアホルダー



3 綿棒容器ふた



4 テフロン



5 ペットボトル

写真1~8 サンプル



6 下じき



7 PPシート



8 ビニルテープ



写真9 サンプルをヨウ素液につけた

1日後、写真のようになりました。写真10

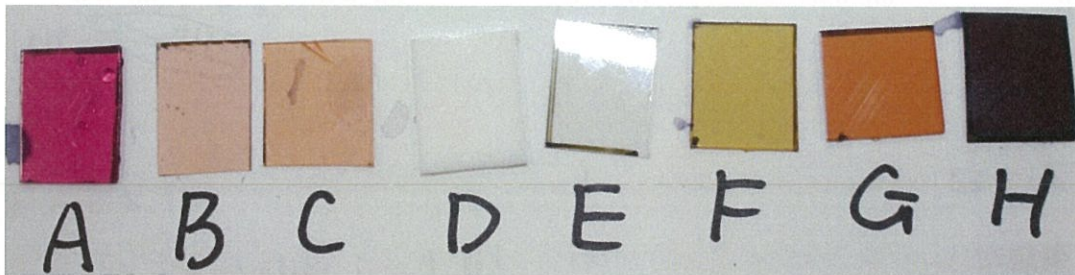


写真10 1日後のプラスチック板

Hが最も濃い色になりました。次にAとGが同じくらい、その次にBとC、F。DとEはまったく変化ありませんでした。GとHはやわらかい材質なので、プラスチックの分子のすき間が広いので、ヨウ素分子が入りやすいのかと思いました。Aのみ赤紫色になっているのは、Aはヨウ素分子 $I_2$ として、他のはヨウ化物イオン $I_3^-$ としてプラスチックについているのだらうと思われます。

このプラスチック板をチャックつきポリ袋に保存しておいたところ、4か月後には次の写真のようになりました。

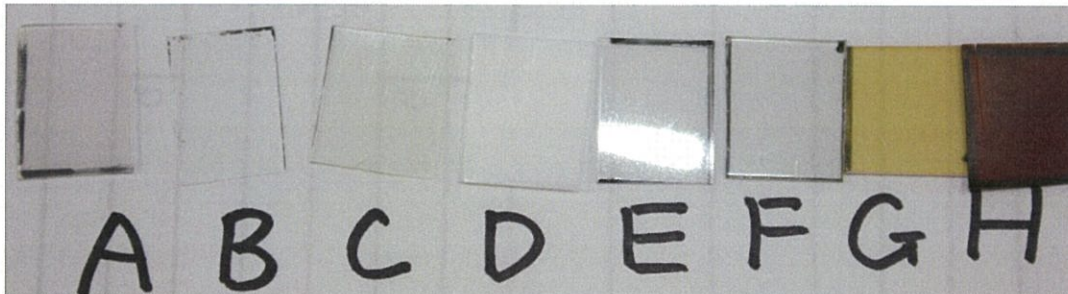


写真11 4か月後

A、B、C、F、Gは無色に戻っていました。GとHは薄くなりましたが、色がついています。ヨウ素液に入れたとき、A、B、C、F、Gはプラスチックの表面にだけヨウ素がついただけで、ポリ袋に入れて置いたら、離れて空気中に昇華していったのでしょう。GとHはプラスチックの内部もヨウ素が入り、プラスチック分子と結びついて残ったのだらうと考えられます。

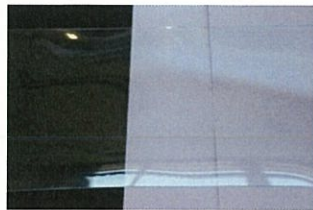
表1 プラスチック板とヨウ素の結果

サンプル	材質記号	1日後の色	4か月後の色	
A	タッパーのふた	PE	赤紫	無色
B	クリアホルダー	PP	うすい褐色	無色
C	綿棒容器のふた	PP	うすい褐色	無色
D	テフロン	PTFE	白いまま	白
E	ペットボトル	PET	変化なし	無色
F	下じき	PVC	黄褐色	無色
G	PPシート	PP	薄い褐色	薄い褐色
H	ビニルテープ	PVC	濃い褐色	褐色

ヨウ素は軟質のポリ塩化ビニルによくしみこむようなので、ビニルテープ以外のポリ塩化ビニルの製品も試してみました。写真12～19



12 消しゴム



13 テーブルクロス



14 テーブルクロス



15 テーブルクロス

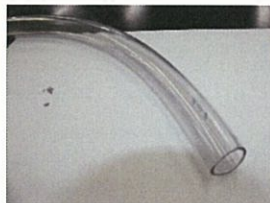
写真 12~19 塩化ビニルのサンプル



16 なわとび



17 サッカーボール



18 ビニルチューブ



19 浮き輪

サンプルは 1.2 cm×1.5 cm の大きさに切り、ヨウ素液 5 mL 入れたガラス瓶に 1 日漬け、取り出して水洗いし、色のつき方を見ました。

1 日後、写真のようになりました。



写真 20 1 日後

どれも濃い色になりました。3 か月放置したら次の写真のようになりました。M はヨウ素が抜けて元の色になりましたが、ほかのサンプルは薄くはなりましたが、ヨウ素が残っていました。軟質塩化ビニルにはヨウ素がよく結びつくといえます。なぜよく結びつくのかを考えました。ヨウ素と塩素は同じ 8 族元素で性質が似ているのでなじみやすいのではないのでしょうか。

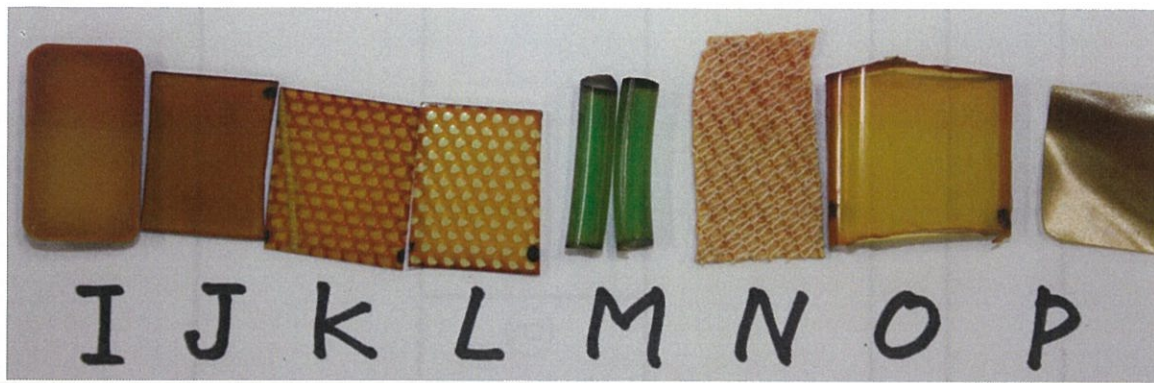


写真 21 3 か月後

表 2 軟質塩化ビニルとヨウ素の結果

サンプル		1日後	3か月後
I	消しゴム	濃い褐色	薄い褐色
J	テーブルクロス無地	濃い褐色	薄い褐色
K	テーブルクロス柄入り	褐色	薄い褐色
L	テーブルクロス柄入り	褐色	薄い褐色
M	なわとびなわ	濃い褐色	無色
N	サッカーボール	褐色	薄い褐色
O	ビニルチューブ	褐色	薄い褐色
P	浮き輪	褐色	薄い褐色

## 2-2 PVA とヨウ素

文献 2 によれば、ヨウ素を使って偏光膜をつくることができるとあります。

ポリビニルアルコール（以下、PVA と略称）をフィルムにするために、PVA のりに水を加えてシャーレに流し込み、乾燥させてフィルムになる条件を調べました。その結果、PVA のり 6 mL、水 4 mL の割合でフィルムにすると、シャーレから手ではがしやすく適度な厚みのフィルムになることがわかりました。

市販の PVA のり 6 mL に水 4 mL 加えたもの、試薬の PVA（粉状）（キシダ化学 ポパール 020-63185）6 g を熱水 100 mL に溶かしたものにヨウ素液 1 mL 加え、直径 8.5 cm のシャーレに流し入れ、35°C の乾燥機で 1 日乾燥させました。



写真 22 PVA

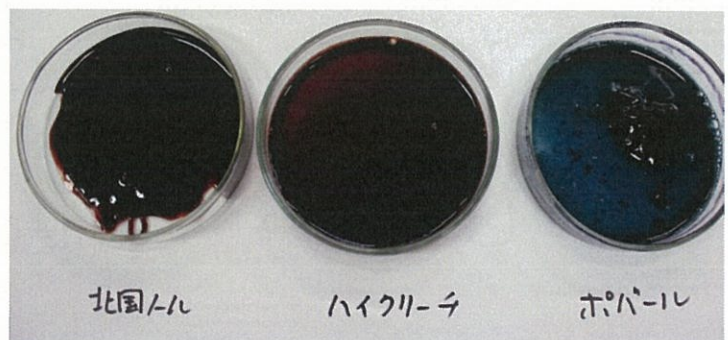


写真 23 1 日後

その結果、市販 PVA のりは濃い褐色、試薬の PVA から調製したサンプルからは青色のフィルムができました。同じ PVA のりなのに、どうしてヨウ素との発色が違うのでしょうか。

文献 1 には、「完全ケン化体は希薄水溶液中でヨウ素を付加して青色を呈する」「部分ケン化 PVA もヨウ素と反応して、ポリ酢酸ビニルの場合と同様に赤色を呈する」とあります。PVA にも種類があり、種

類によってヨウ素反応の色が違うようです。

ここで、ケン化について説明します。PVA はポリ酢酸ビニルに水酸化ナトリウムを反応させてつくります。ポリ酢酸ビニルの $-\text{COCH}_3$ の部分が $-\text{OH}$ になります。この反応をケン化といいます。

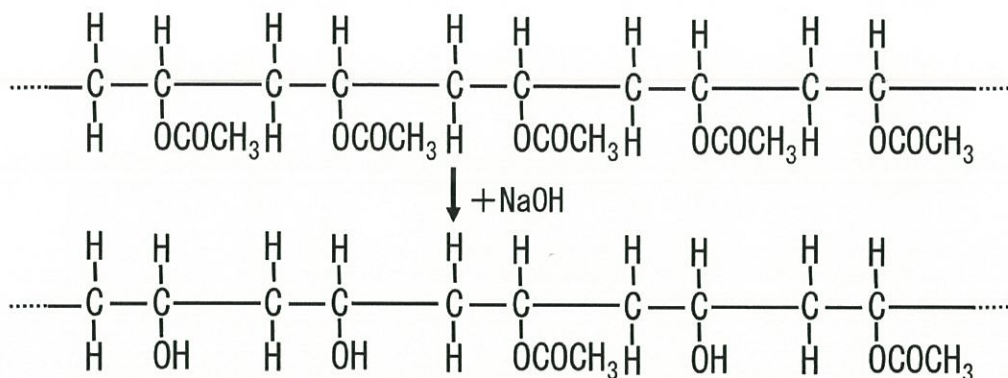


図1 ポリ酢酸ビニルからポリビニルアルコール(PVA)をつくる時の反応

すべての $-\text{OCOCH}_3$ が $-\text{OH}$ になったものを完全ケン化体といい、 $-\text{OCOCH}_3$ が残っているものを部分ケン化体といいます。試薬のPVAのラベルにはケン化度 93.5~99.4 mol%という表示があり、ほぼ完全にケン化が進んでいるもので、市販ののりには表示がありませんが、おそらく部分ケン化のもののようなようです。

### 2-3 ケン化度の違いによるヨウ素反応の色の違い

それでは、ケン化度がどのあたりから、青色と褐色に分かれるのかを知りたいと思いました。

(株)クラレトレーディングと(株)三菱ケミカルにPVAサンプル依頼のメールを送り、提供していただきました。サンプルのPVAは粉状でした。

ケン化度は、例えばクラレでは、98.0~99.0 (製品番号 3-98) から 71.5~73.5 (製品番号 L-10) までです。粘度は 3.2~3.8 (製品番号 3-98) から 54.0~66.0 (製粉番号 60-98) です。同じケン化度でも粘性の違っているものは、おそらくPVAが直鎖状のものと枝分かれているものの違いでしょう。粘度の高いものほど枝分かれが多いものと考えられます。

これらを熱水で溶解してそれぞれの濃度 10%の水溶液を調製し、水で薄めて各濃度の水溶液をつくりました。粘度の高いサンプルは、沸騰水にも溶けにくく、溶け残りが出たために、濃度は表示よりも薄いと思われます。

試験管にPVA水溶液 5mL 入れ、10分の1に薄めたヨウ素液 10滴 (0.2 mL) 加え、色を記録しました。その後、4%ホウ酸水溶液を加え、色を記録しました。文献1によれば、PVA水溶液はホウ酸イオンの存在下でヨウ素と青紫色の呈色をしますとあります。結果は次の写真と表のようになりました。

写真の試験管に貼ったテープの数字 (10 や 8 など) はPVA水溶液の濃度(%)を表しています。

サンプルA~Cは、ホウ酸 1 mL 加えたときの色の変化がはっきりしなかったため、さらに 1 mL 加えたときの色です。

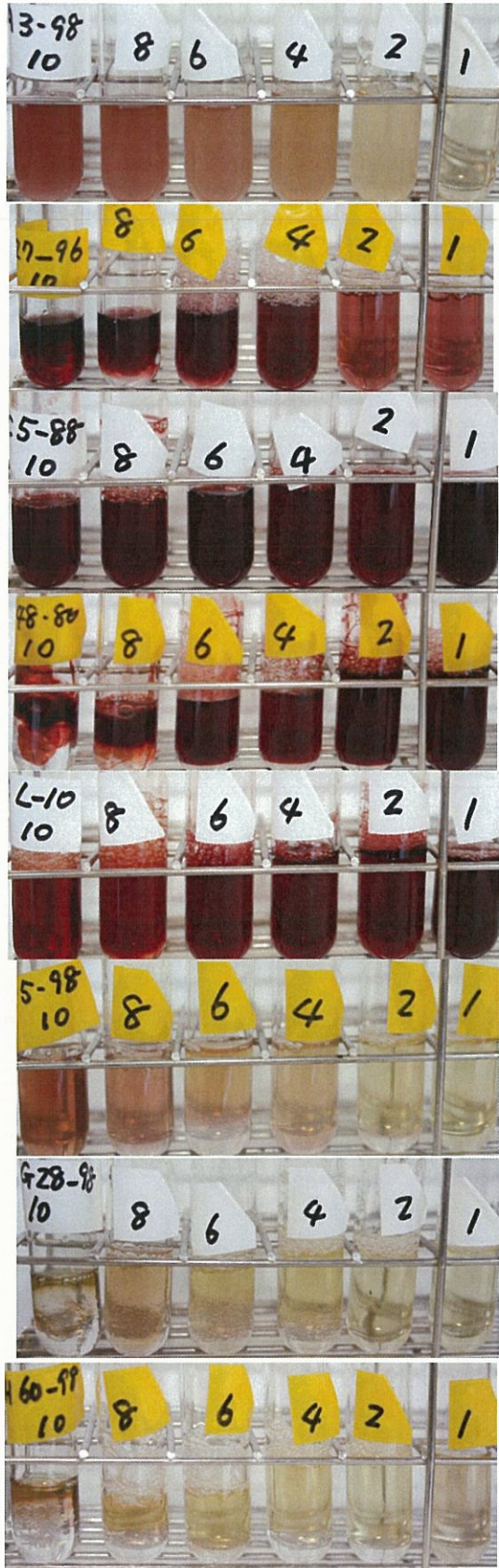


写真24 ヨウ素液との反応 (ポパール)

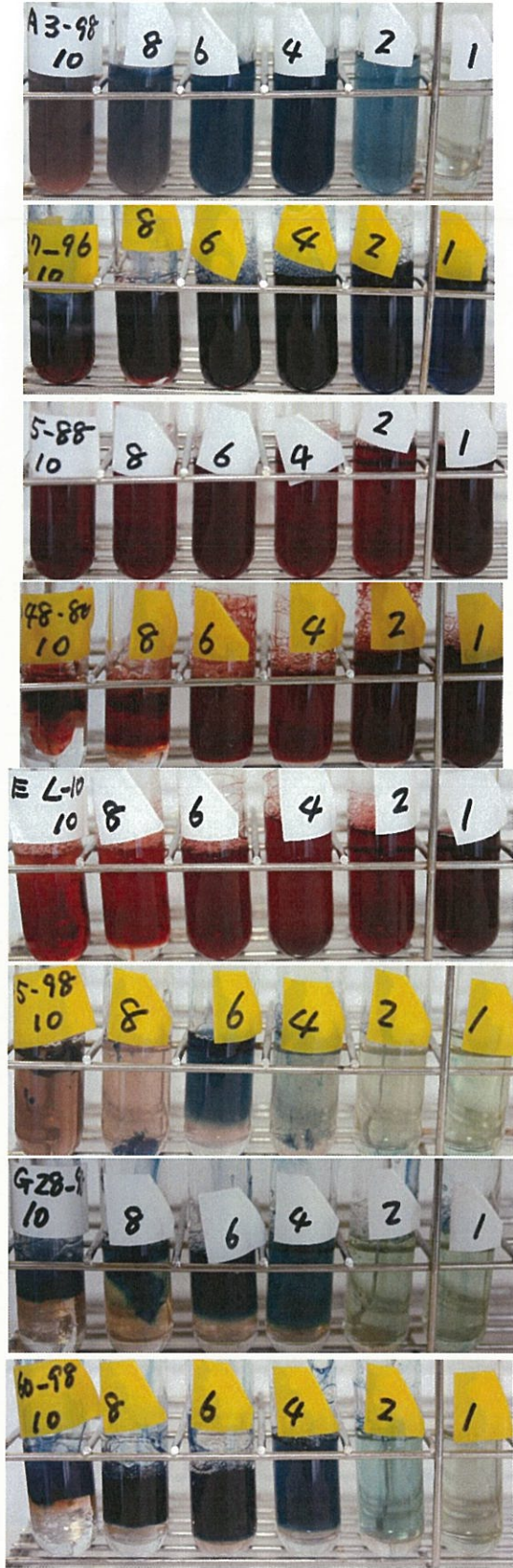


写真25 さらにホウ酸水溶液加えたとき



ケン化度とヨウ素での呈色の関係が表3です。完全ケン化体のAは濃度が高いと薄く呈色し、低くなると薄くなりました。ケン化度が下がると濃度にかかわりなくすべて褐色になりました。

表3 ケン化度の違いとヨウ素での発色

サンプル	ポパール銘柄	ケン化度mol%	粘度mPa·s	濃度 (%)					
				10	8	6	4	2	1
A	3-98	98.0~99.0	3.2~3.8	薄く呈色	薄く呈色	薄く呈色	薄く呈色	薄く呈色	薄く呈色
B	27-96	95.5~96.5	24.0~30.0	薄く呈色	薄く呈色	薄く呈色	薄く呈色	薄く呈色	薄く呈色
C	5-88	86.5~89.0	4.6~5.4	薄く呈色	薄く呈色	薄く呈色	薄く呈色	薄く呈色	薄く呈色
D	48-80	78.5~80.5	45.0~51.0	薄く呈色	薄く呈色	薄く呈色	薄く呈色	薄く呈色	薄く呈色
E	L-10	71.5~73.5	5.0~7.0	薄く呈色	薄く呈色	薄く呈色	薄く呈色	薄く呈色	薄く呈色

また、ホウ酸を加えると、Aは4%で青く呈色し、それより濃度が高くても低くても呈色が薄くなりました。完全ケン化体に近いサンプルBはすべての濃度で青色に呈色しました。Bよりもケン化度が低いサンプルは変化がありませんでした。

表4 ホウ酸水溶液を加えたもの

サンプル	ポパール銘柄	濃度 (%)					
		10	8	6	4	2	1
A	3-98	薄く呈色	薄く呈色	薄く呈色	薄く呈色	薄く呈色	薄く呈色
B	27-96	薄く呈色	薄く呈色	薄く呈色	薄く呈色	薄く呈色	薄く呈色
C	5-88	薄く呈色	薄く呈色	薄く呈色	薄く呈色	薄く呈色	薄く呈色
D	48-80	薄く呈色	薄く呈色	薄く呈色	薄く呈色	薄く呈色	薄く呈色
E	L-10	薄く呈色	薄く呈色	薄く呈色	薄く呈色	薄く呈色	薄く呈色

ケン化度が同じ（完全ケン化体）で粘度が違ったときの呈色を比べると表5,6のようになりました。

表5 粘度の違いとヨウ素での呈色

サンプル	ポパール銘柄	ケン化度mol%	粘度mPa·s	濃度 (%)					
				10	8	6	4	2	1
A	3-98	98.0~99.0	3.2~3.8	薄く呈色	薄く呈色	薄く呈色	薄く呈色	薄く呈色	薄く呈色
F	5-98	98.0~99.0	5.2~6.0	薄く呈色	薄く呈色	薄く呈色	薄く呈色	薄く呈色	薄く呈色
G	28-98	98.0~99.0	25.0~31.0	薄く呈色	薄く呈色	薄く呈色	薄く呈色	薄く呈色	薄く呈色
H	60-98	98.0~99.0	54.0~66.0	薄く呈色	薄く呈色	薄く呈色	薄く呈色	薄く呈色	薄く呈色

表6 ホウ酸水溶液を加えたもの

サンプル	ポパール銘柄	濃度 (%)					
		10	8	6	4	2	1
A	3-98	薄く呈色	薄く呈色	薄く呈色	薄く呈色	薄く呈色	薄く呈色
F	5-98	薄く呈色	薄く呈色	薄く呈色	薄く呈色	薄く呈色	薄く呈色
G	28-98	薄く呈色	薄く呈色	薄く呈色	薄く呈色	薄く呈色	薄く呈色
H	60-98	薄く呈色	薄く呈色	薄く呈色	薄く呈色	薄く呈色	薄く呈色

粘度はおそらくPVA分子の枝分かれを示しているものと考えられます。粘度の低いものは直鎖状で、高いものは枝分かれが多いと考えます。米のデンプンでも、うるち米は直鎖状のアミロースで、もち米は枝分かれしたアミロペクチンが多いから、PVAにも当てはまるのでしょう。

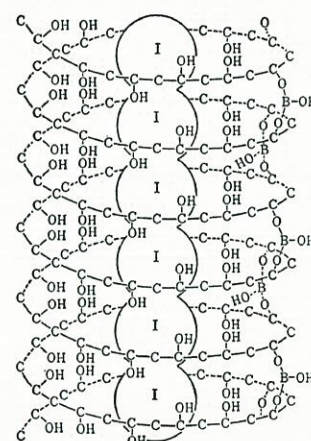
粘度が高いサンプルでは、どの濃度でもヨウ素での呈色が見られず、しかし、ホウ酸水溶液を加えたときに青色に呈色しました。

文献 1 では、完全ケン化体はホウ酸を加えると青色に呈色し、部分ケン化体はヨウ素を加えると褐色に呈色すると書かれていましたので、それとは矛盾しない結果でした。では、このような結果になった理由を考えてみます。

文献 1 によると、PVA がヨウ素で呈色するとき、PVA 分子のらせん構造の中にヨウ素が包接されて色がでるそうです。不完全ケン化体には、分子の中に、 $-OCOCH_3$  の部分が残っており、 $-OCOCH_3$  のらせん構造が保たれてヨウ素が包接されます。ところが、完全ケン化体になり、 $-OCOCH_3$  がなくなると、らせん構造がゆるんで、ヨウ素を包接できなくなり、呈色しなくなります。これは PVA 濃度がうすいほど顕著 (サンプル A、F) で、水が多いとらせん構造がゆるみやすいものと考えられます。枝分かれが多いと高い濃度でも呈色しなくなる理由は分かりませんでした。

ここへホウ酸を加えると、ホウ酸イオン  $HBO_3^-$  がらせんの輪と輪を結びつけるはたらきをして、再びらせん構造がつくれます。このときのらせんは  $-OCOCH_3$  のときは輪と輪の間隔が変わるために、呈色の色が褐色ではなく、青色になります。サンプル A で濃度 6% のときが最も青色が濃いのは、10% では PVA が多いためにホウ酸が足りなくてすべてのらせん構造の間隔を呈色できる状態にできなかったため、また 1% では PVA 分子のらせんがホウ酸イオンで元に戻せないくらいゆるんでいると考察します。

文献 1 にあるヨウ素を包接した PVA 分子の構造を右に挙げておきます。



PVA

図 2 PVA 分子立体構造

文献 1 にはケン化度の値や PVA の濃度とヨウ素、ホウ酸水溶液中での呈色については書かれていなかったため、実験で初めて知ることができました。

三菱ケミカル様より提供していただいたゴーセノールでも同様ヨウ素液、さらにホウ酸水を加えたときの反応を調べました。

提供してもらったゴーセノールはケン化度が 87 で、ポバールサンプルでは C に相当する部分ケン化体で、粘度の違ったものです。直鎖状と分枝状での違いを見ることになります。

呈色の変化が少ないので、写真は省略して、着色した表だけ下に示します。

表 5 PVA (ゴーセノール) とヨウ素の反応

	ゴーセノール銘柄	ケン化度 mol%	粘度 mPa·s	濃度 (%)						
				10	8	6	4	2	1	
I	GL-03	87.3	3.5							
J	GL0-05	87.5	5.7							
K	GM-14L	87.8	17.6							
L	GM-14R	87.4	22.5							
M	GH-17R	87.6	29.9							
N	GH-20R	87.9	43.2							

表 6 ホウ酸を加えたとき

	ゴーセノール銘柄	濃度 (%)					
		10	8	6	4	2	1
I	GL-03						
J	GL0-05						
K	GM-14L						
L	GM-14R						
M	GH-17R						
N	GH-20R						

部分ケン化体はヨウ素液で濃い褐色、濃度が薄くなるとホウ酸を加えるとこれも濃い青色を呈するようになりました。文献1にはこのようなことが書かれていませんでしたので、興味深いです。発色の濃さは褐色でも青色でも、ポパールより濃い色でした。どうしてかはわかりませんが、これも興味深いです。L、M、Nで濃い濃度で青色を呈色しましたが、全体が青色になったのではなく、一部分だけかたまりになり、青色になりました。ホウ酸でらせんの間隔が変わった部分だけヨウ素を包接して青色になったようです。

次に、水溶液でない、サンプルの恥部上PVAに直接ヨウ素液をかけたときの呈色を見てみました。

ガラスシャーレにサンプルをひとさじ入れ、10分の1に薄めたヨウ素液3滴加えて、色を観察しました。写真26、表7



写真26 紫色を呈色した



褐色を呈色した

表7 粒状サンプルとヨウ素液中での呈色

サンプル	ポパール銘柄		サンプル	ゴーセノール銘柄	
A	3-98	青	I	GL-03	赤
B	27-96	赤	J	GL0-05	赤
C	5-88	赤	K	GM-14L	赤
D	48-80	赤	L	GM-14R	赤
E	L-10	赤	M	GH-17R	赤
F	5-98	青	N	GH-20R	赤
G	28-98	青			
H	60-98	青			

完全ケン化体は紫色になり、部分ケン化体は褐色になりました。部分ケン化体は水溶液と同じでしたが、完全ケン化体は違っていました。

### 3. 考察とまとめ

PVA はらせん構造をもち、ヨウ素がらせんのなかに入ると、褐色ないし青色を呈色します。褐色と青色の違いは、らせんの輪の間隔だと仮定すると、次のようになります。

完全ケン化体はらせんの間隔が狭く、ヨウ素が入ると紫色を呈色します。しかし、水溶液になると、らせんの間隔が広がり、濃度が濃いうちはまだ褐色を示しますが、薄くなると、もっと間隔が広がってヨウ素を包接しなくなり、発色しなくなります。そこへホウ酸イオンが入ると、またらせんの輪の間隔が狭くなり、青色を呈するようになります。

不完全ケン化体は、 $-\text{OCOCH}_3$ があるので、らせんの間隔があるていど狭く、ヨウ素が包接され、褐色を呈色します。水溶液になってもらせんは変わりません。ホウ酸イオンを加えても、らせんの間隔は変わらず、褐色のままです。

写真 23 でのヨウ素を含む PVA フィルムで、褐色になった北国ノールとハイクリーチは部分ケン化体、青色になったポパール（試薬）は完全ケン化体であったということになります。おなじ PVA からつくったフィルムなのに違う色になった原因が分かりました。

ヨウ素液での呈色から、PVA の分子の形を推定することができて、たいへん興味深かったです。今後は PVA が褐色のときと青色の時とで包接できるヨウ素の量に違いがあるのかも調べてみたいと思います。

## 謝辞

本研究にあたり、PVA サンプル提供の便宜を図っていただきました、クラレトレーディング(株)鳥本こころさん、三菱ケミカル(株)広瀬大地さんに感謝いたします。ありがとうございました。

## PVA サンプル入手先

クラレトレーディング(株)ポパール事業部樹脂販売部 〒100-0004 東京都千代田区大手町一丁目 1 番 3 号  
(大手センタービル 6 階) Tel:03-6701-2116/090-3846-8120  
三菱ケミカル(株) ゴーセノール事業部 〒100-8251 東京都千代田区丸の内 1-1-1 パレスビル  
TEL: 03-6748-7804(代表) FAX: 03-3286-1246

## ヨウ素液の調製

ヨウ素 5 g、ヨウ化カリウム 10 g を水 500 mL に溶かして調製しました。

## 文献

### 1) 竹本喜一 包接化合物の化学 東京化学同人 (1978)

この文献では、ヨウ素で呈色反応が見られる物質は、アミロース、アミロペクチン、イヌリン、寒天、膨潤セルロース、リケニン、キナアルカロイド、コール酸、麦角アルカロイド酸、オイキサンチン酸エステル、サポナリン、ナルセイン、フラボン、チオフラボン、キサントン、チオキサントン、γ-ピロン、クマリン、ナフトクマリン、チオクマリンの誘導体、ナイロン、ポリビニルアルコール、ポリビニルポラート、3,4,5,6-ジベンズアクリジン、コルチゾン、ベンズアミド、ピペロンとあります。

### 2) 日本化学会編 化学実験虎の巻 P.161 (1991)