

(生徒実験)

「ニセ黒玉子」

[目的]

「黒玉子」は箱根・大涌谷のお土産として広く知られている。当地の温泉で玉子を茹でると、卵殻表面で温泉中の鉄(II)イオンと、火山ガスである硫化水素が反応して生じた硫化鉄(II)によって黒くなっているといわれている。

この実験では、生卵から「黒生玉子」、あるいは「セッコウ玉子」から「ニセ黒玉子」や「面白模様ニセ玉子」を作ることを通じ、硫化水素と金属イオンとの反応を見ていきたい。

[準備]

鶏卵(生卵) ・ 「セッコウ玉子」 ・ 二又試験管 ・ 塩酸(約 6 mol/L)
硫化鉄(II)結晶 ・ 硫酸鉄(II)水溶液 ・ 硝酸カドミウム(II)水溶液(約 0.1 mol/L)
ざる付き食品保存容器(写真参照・誘導管の入口と排気口をあらかじめ開けておく) ・ 筆

[方法]

* 硫化水素を発生する際は、ドラフト内でおこなうことが望ましい。

(その1:「人工温泉水」で「黒生玉子」)

1. 二又試験管に硫化鉄(II)と塩酸を反応させて得られる硫化水素を、300 mL ビーカーに入れた硫酸鉄(II)水溶液に吹き込む。黒色沈澱が生じない場合には、水酸化ナトリウム水溶液を数滴加える。これに黒色沈澱が消えるまで、塩酸数滴を加える。
2. 1.の溶液に鶏卵を入れたときの変化を観察する。

(その2:温泉につけないで「黒生玉子」「セッコウ黒玉子」)

3. 別の硫酸鉄(II)水溶液を、鶏卵あるいは「セッコウ玉子」にかける。
4. 写真の容器に「玉子」を入れ、誘導管を通じて硫化水素を送り込んだのち、反応の様子を観察する。

(その3:「面白模様セッコウ玉子」)

5. 「セッコウ玉子」に硫酸鉄(II)水溶液あるいは硝酸カドミウム(II)水溶液を筆を用いて模様や文字をかいておく。
6. 4.と同様に、硫化水素と反応させその様子を観察する。



[結果]

(その1:「人工温泉水」で「黒生玉子」)

(その2：温泉につけないで「黒生玉子」「セッコウ黒玉子」)

(その3：「面白模様セッコウ玉子」)

[考察]

- (1) 硫化水素が生じる反応を化学反応式で書き表しなさい。
- (2) 硫化水素と硫酸鉄(II)・硝酸カドミウム(II)の反応を、化学反応式で書き表しなさい。またその結果として、何色を呈するか。
- (3) 硫化水素と反応する金属イオンのなかで、酸性・アルカリ性の違いによって結果が異なるものにはどういったイオンがあるか。教科書や資料集などで調べ、いくつかあげよ。
- (4) 卵を温泉に入れると殻が黒くなるが、温泉の湯そのものは黒くない。また、温泉の湯にろ紙をつけても黒く変化しない。卵の殻が黒くなる理由はどういったことが考えられるか。ちなみに大涌谷の温泉のpHはおよそ2～3で、1.の溶液とほぼ同じである。
- (5) その他、気づいたことがあれば述べよ。

実験日： 年 月 日 ()	天気：	室温： ℃	湿度： %	気圧： hPa
科 年 組 番 氏名				班番号：

「ニセ黒玉子」 [実験の解説]

化学実験実習委員会

[はじめに]

大涌谷の「黒玉子」は広く知られているが、その製造方法や黒くなる仕組みまではあまり知られていない。案内の看板の説明や、黒玉子の製造・販売をおこなっている「玉子茶屋」によると、以下のようなのである。(取材は2006年11月)

①「温泉池で玉子を約60分ゆでます。」

「このときに温泉に含まれる硫化水素と鉄分が結合し硫化鉄となって自然に黒くなります。」

温泉の温度によって時間を変えているようである。このままでは、色落ちて褐色に変化しやすいとのことである。

②「温泉池から出してさらに15分ほど蒸して出来上がりです。」

「尚、時間の経過により色があせますが品質に異常はございません。」

蒸すことによって、熱いままでも殻が剥きやすくなることと、温泉で蒸すことでさらに硫化水素にさらされるために色落ちしにくくなるとのことであった。

また、文献1)によると、当地の温泉水のpHはおよそ2~3程度の酸性であり、温泉水中では硫化鉄(II)は沈澱しないこととも説明できる。

では何故卵殻の表面に硫化鉄(II)が生じるのか？硫化鉄(II)が生じるということは、その部分はpHが上がる要因があるということであるが、以下の2点が考えられ、実際には①が主ではあろうが、これら両方が影響すると考えられる。

①卵殻の主成分である炭酸カルシウムが温泉の酸によって溶出する際にpHが上がり、これが卵殻の細かいすき間に入り込んでいる、

②卵殻の外を覆っているタンパク質の層(クチクラ層)に温泉中の成分が溶け込むことに加え、緩衝作用をもたらしている。

これらをふまえ、実験室において「ニセ黒玉子」を得るための方法を考えたのが本実験である。

[方法の検討と実験の概要]

(その1)では温泉水と類似の条件の溶液を作り、「黒生玉子」を作ることに成功した(写真上)。酸性度が低いと硫化鉄(II)の黒色沈澱を生じる。硫黄で白く濁って見えるのは、鉄(III)イオン→鉄(II)イオンの反応にともなって生じたものと考えられる。

(その2)では「蒸し釜」での反応を模して、鉄(II)イオンの溶液にあらかじめ触れさせた卵に硫化水素の気体を作用させた。また、**~**ページに報告した「セッコウ玉子」でも、同様の方法で実験をおこなった。

(その3)では卵全体を黒変させるのではなく、任意の模様や文字をつけることを考えた。また鉄以外の硫化物についても生成することを確認した。(写真下)

本稿では生徒実験を前提としたものとしたが、例えば「硫化水素と金属イオンとの反応」の生徒実験をおこなった際に、あわせて演示実験としておこなっても、興味を喚起できるだろう。



[文献]

- 1) 菊川誠司, 神奈川県温泉地学研究所報告, 34, 51-58 (2002).

(慶應義塾湘南藤沢高等部 平松 茂樹)