

実験で学ぶ化学

VI. 無機化学

佐藤 真理・渥美みはる

(Received December 16, 2016)

An Introduction to Practical Chemistry

VI. Inorganic Chemistry

Mari SATO and Miharu ATSUMI

Abstract

This report describes following chemical experiments in inorganic chemistry;

1. Formation and redissolution of precipitation in inorganic reaction.

Reaction of calcium hydroxide with phosphoric acid was performed. White precipitation was formed with small amount of the acid. The precipitation was dissolved by adding more acid.

Reaction of silver nitrate and ammonia solution was also performed. Formation and redissolution of precipitation was also observed in the reaction.

2. Synthesis and property of alum.

Potassium alum was synthesized by reaction of aluminium sulfate and potassium sulfate. It was obtained as colorless crystal.

Recrystallization of the alum was performed and large size crystal was obtained.

Clarification of water was performed by using the alum as a coagulating agent.

3. Identification of white powdery substances.

Following tests were performed for sodium chloride, sodium hydrogen carbonate, calcium carbonate, and calcium oxide.

Solubility in water.

Reaction with acid.

Thermal change.

These experiments are useful for students to understand basic inorganic chemistry.

はじめに

無機化合物は構成元素および結合様式の多様性により、学生実験の教材の宝庫といえる。その中で塩化ナトリウムをはじめとする金属塩は比較的単純な構造からなる。金属塩は室温では陽イオンと陰イオンとからなる結晶性の固体（イオン結晶という）であり、水に溶解させると陽イオンと陰イオンとに電離する。金属塩には単塩、複塩、錯塩がある。今回は、金属塩を用いた以下の学生実験について述べる。

1. 沈殿の生成と再溶解

2. ミョウバンの合成とその性質

3. 白色固体の性質

尚、金属塩の中には有害なものもあるが、今回使用したものはいずれも安全で食品や化粧品などに用いられるものである。

実験1 沈殿の生成と再溶解

水溶液に含まれる金属イオンの分離には沈殿法がよく用いられる。金属イオンの分析では、特定の金属イオンと反応する試薬を加えることによって目的とする金属イオンを選択的に分離することができる。金属イオンを含む水の浄化においては、そこに含まれる金属イオンを沈殿させることによって除去することができる。しかし、沈殿生成反応は反応条件が重要で、条件によっては沈殿が生成しないことも、一旦生成した沈殿が再溶解することもある^{1,2)}。例えば、銀イオンを含む溶液にアンモニア水を加えると沈殿が生成するが、そこにアンモニアを過剰に加えると、錯体を形成して沈殿が消失する。また、カルシウムイオンとリン酸イオンとの反応においても沈殿生成とその再溶解が起こる。この反応では錯体生成とは異なったメカニズムで沈殿の再溶解が起こる。

実験方法

器具

試験官, 1 ml コマゴメピペット, 試験官立て

試薬の調整

0.5 M リン酸水溶液: ポリリン酸 4.0 g を 100 ml メスフラスコに量り取り, 水 80 ml を加えて溶かし, メスフラスコの標線まで水を加えてよく混ぜる。

水酸化カルシウム飽和水溶液: 水酸化カルシウム 0.2 g を 100 ml ねじ口三角フラスコに量り取り, 水約 100 ml を入れて蓋をして, 激しく振り混ぜ, 一晩放置する。上澄み液を使用する。

0.01 M 硝酸銀 (AgNO_3) 水溶液は市販品 (2,000 円/500 ml 程度) をそのまま使用する。3 M アンモニア水 (NH_4OH) は市販のアンモニア水を 5 倍希釈して調整する。

操作

- 1) 水酸化カルシウム飽和水溶液 5 ml を試験管 (試験管 A とする) に入れ, 1 ml 駒込ピペットで 0.5 M リン酸 2~3 滴加える。沈殿が生成したらさらに 0.5 M リン酸を少しずつ加えて様子を観察する。
- 2) 試験管 (試験管 B とする) に 0.01 M 硝酸銀 5 ml を入れ, 3 M アンモニア水を一滴加える。沈殿が生成したら, さらにアンモニア水を加えていき, 様子を観察する。沈殿が溶けたら, アンモニア水を加えるのをやめる。

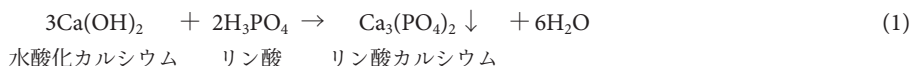
解説

水酸化カルシウムとリン酸との反応

水酸化カルシウムにリン酸を加えるとリン酸カルシウムが生成して沈殿する。しかし, さらにリン酸を加えていくと, 一旦生成した沈殿が溶解する。この一連の反応は (1)~(3) 式のようにあらわされる。

表 1-1 リン酸カルシウムの溶解度^{3,4)}

	化学式	溶解度 (g/100 ml)
リン酸カルシウム (リン酸三カルシウム)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	0.0025 (冷水)
リン酸一水素カルシウム	CaHPO_4	0.02 (25°C)
リン酸二水素カルシウム	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	1.89 (30°C)



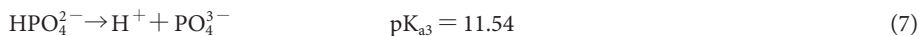
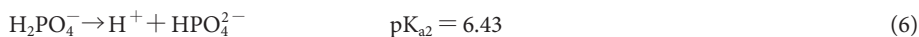
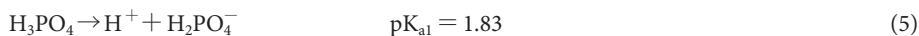
(1) の反応は水酸化カルシウムの中和反応である。リン酸は3価の酸、水酸化カルシウムは2価の塩基であるから、中和反応が完全に進行した場合、反応生成物はカルシウムイオン3に対してリン酸イオン2が結合したリン酸カルシウム ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) になる。リン酸カルシウムは水にほとんど溶けないため、沈殿として析出する。リン酸が少ない条件、すなわち水酸化カルシウム過剰の条件では反応混合物は水酸化カルシウムとリン酸カルシウムの混合物である。水酸化カルシウムとリン酸のモル比が3:2よりリン酸が多くなると、生成したリン酸カルシウムはリン酸と反応してリン酸一水素カルシウムに変化し((2)式)、さらにリン酸を加えてリン酸が大過剰になると、リン酸一水素カルシウムはリン酸二水素カルシウムに変化する。リン酸カルシウムやリン酸一水素カルシウムは水にほとんど溶けないがリン酸二水素カルシウムは水に溶けやすい(表1-1)。リン酸が大過剰に存在し、リン酸カルシウム、リン酸一水素カルシウムが全てリン酸二水素カルシウムに変化すると、沈殿は溶けて消失する。

この一連の反応のうち、(1)の反応を詳しく見ると、以下のように表すことができる。水酸化カルシウムを水に溶かすと、(4)のように電離する。



水酸化カルシウムの飽和水溶液のpHは12.4で、強アルカリ性である。

一方、リン酸は3価の酸であり、以下のように3段階に電離する⁵⁾。



但し

$$K_{a1} = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]}, \quad pK_{a1} = -\log K_{a1}$$

$$K_{a2} = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}, \quad pK_{a2} = -\log K_{a2}$$

$$K_{a3} = \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]}, \quad pK_{a3} = -\log K_{a3}$$

1段階目の電離はやや強く、2段階目と3段階目は弱い。特に3段階目は極めて弱い。リン酸水溶液中にはOH⁻、H⁺、H₂PO₄⁻、HPO₄²⁻、PO₄³⁻が存在している。pHが小さい場合、すなわち酸性の条件では、H₂PO₄⁻の割合が多くなり、pHが大きい場合、すなわちアルカリ性の条件では、PO₄³⁻の割合が多くなる。

水酸化カルシウム飽和水溶液に少量のリン酸を加えた場合、反応混合物は強アルカリ性であるから、リン酸は主にPO₄³⁻まで電離し、(8)の反応が起こると考えられる。さらに、生成したリン酸カルシウム(Ca₃(PO₄)₂)は、水にほとんど溶けないため、沈殿する。



さらにリン酸を加えて反応溶液中のリン酸濃度と水素イオン濃度が高くなり、pHが下がると、新たに加えたリン酸はHPO₄²⁻になる。これがカルシウムイオンと反応して(8)の反応が起こる。生成したリン酸一水素カルシウム(CaHPO₄)も水に対する溶解度が低いいため、沈殿する。また、反応溶液中の水素イオン濃度が高くなると、(6)式の平衡は、左側に偏るようになり、水溶液中に存在するPO₄³⁻はHPO₄²⁻に変化して一旦生成したCa₃(PO₄)₂はCaHPO₄に変化する。PO₄³⁻濃度は極めて低いため、その反応は遅く、反応系にはCa₃(PO₄)₂とCaHPO₄の両方の沈殿が存在すると考えられる。さらにリン酸の量が多くなると反応溶液中の水素イオン濃度がさらに高くなり、(5)式や(6)式の平衡はさらに左に偏り、PO₄³⁻やHPO₄²⁻はH₂PO₄⁻に変化して一旦生成したCa₃(PO₄)₂やCaHPO₄はCa(H₂PO₄)₂に変化する。Ca(H₂PO₄)₂は水に比較的溶けやすく、水中では電離してイオンになっている。すなわち(10)の反応では平衡は左側に偏っている。

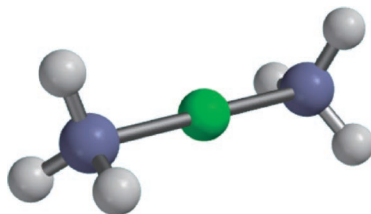


さらにリン酸を加えることによってCa₃(PO₄)₂やCaHPO₄が全てCa(H₂PO₄)₂に変化すると、沈殿は消失する。

今回の実験では定量的な取扱いはしなかったが、沈殿の生成と消失を観察することによって、リン酸の性質およびそのカルシウム塩の溶解度に関する知識が得られると考えている。また、電離平衡の理解にも役立つものと期待できる。

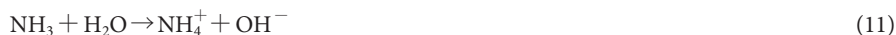
銀イオンとアンモニアとの反応¹⁾

一旦生成した沈殿が溶解する現象は錯イオン形成によっても起こる。

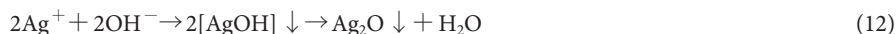
図1-1 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ の構造

沈殿の生成及び再溶解の反応式（イオン式）を以下の通りである。

水酸化物イオンの生成



沈殿の生成



沈殿の再溶解



ジアンミン銀(I)イオン

アンモニアとの反応で生成したジアンミン銀(I)イオン ($[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$) の構造を図1-1に示す。この錯イオンはアルデヒドと反応することにより還元されて遊離の銀を生じる。適切な反応条件を設定することにより、ガラス面に銀が付着して鏡を形成する（銀鏡反応）。この反応は糖の還元性末端などのアルデヒドの検出に使用される。

この錯イオン形成反応については、既報の金属イオンの定性分析の項で紹介したが、カルシウムとリン酸との反応と比較する目的で、独立した実験教材とした。

参考実験 銀イオンと塩素イオンとの反応¹⁾

実験方法

試薬

0.01 M硝酸銀 (AgNO_3) 水溶液は市販品 (2,000円/500 ml程度) をそのまま使用する。3 M塩酸 (HCl) は市販の濃塩酸を4倍に希釈して調整する。

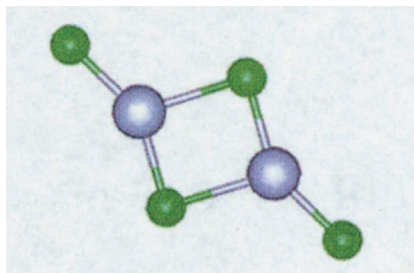
器具 試験管2本, パスツールピペット2本, メスシリンダー (10 ml)

操作

2本の試験管（試験管A, Bとする）に0.01 M硝酸銀水溶液5 mlと3 M塩酸5 mlをそれぞれ入れる。試験管Aに3 M塩酸を一滴, Bの試験管に0.01 M硝酸銀水溶液を一滴加える。それぞれについて沈殿の生成の有無を確認する。

解説

沈殿の生成及び再溶解の反応式（イオン式）を以下の通りである。

図1-2 $[\text{Ag}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ の構造⁵⁾

沈殿の生成



錯体の生成



塩酸との反応で生成した錯イオン ($[\text{AgCl}_2]^-$) は実際には図1-2のような二量体 ($[\text{Ag}_2\text{Cl}_4]^{2-}$) として存在していることが分かっている⁵⁾。そのため、(15)式は以下のように表記することができる。



こちらの反応では1の反応と同じ条件では沈殿再溶解は起こらない。一旦生成した沈殿を溶かすためには大量の塩酸が必要で、学生実験の教材としては適さない。塩酸が大過剰の条件で沈殿が生成しないことを示すために、塩酸に少量の硝酸銀水溶液を加える方法を用いる。

実験2 カリウムミョウバンの合成とその性質

複塩とミョウバン

複塩とは、2種類以上の陽イオンまたは陰イオンが規則正しく配列し形成された化合物である。結晶として存在し、水に溶解すると各成分塩の混合物と同じになり、個々の成分イオンに解離する。複塩は2種以上の塩が結合した形式で表されるが、例えば、ミョウバンは、3価の金属の硫酸塩とアルカリ金属またはアンモニアの硫酸塩とが結合した形式で表される： $\text{M}^1\text{M}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12(\text{H}_2\text{O})$ 、 M^1 は1価の陽イオンで、 Ti^+ 、 Cs^+ 、 Rb^+ 、 K^+ 、 Na^+ 、 Li^+ 、 Ag^+ 、 NH_4^+ 、アルキルアンモニウムイオンなどが知られている。 M^{III} は3価の金属イオンで、 Al^{3+} 、 Ti^{3+} 、 V^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Mn^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{3+} 、 Ga^{3+} 、 In^{3+} 、 Rh^{3+} などが知られている⁷⁾。

単にミョウバンという硫酸カリウムアルミニウム12水和物 $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ をさすことが多い。ミョウバンは加熱により徐々に水分子を失い、 200°C で無水物となるが、この無水物は焼ミョウバンとよばれる⁷⁾。

ミョウバンは大昔から生活に役立てられてきた物質（結晶）である。飲料水が濁って使えないときに不純物を沈殿させるために、また、染色の際に繊維に染料がよく付着するた

めの媒染剤として使われてきた。その他、紡錘剤、消化剤、皮なめし剤などの用途に用いられてきた。現在では、カリウムミョウバンとアンモニウムミョウバンは食品添加物に指定され、製菓膨張剤や、漬け物等に広く用いられている。ナスの漬け物の皮の色をきれいにするためによく使われるが、これも染色の一種でミョウバンは色素のアントシアニン（ナスニン）を安定化して紫色を保つ働きをする。食品以外では、写真の定着剤、毛皮及び皮革なめし剤、コンクリート用混和剤、医薬品、化粧品、浄水剤、アンモニアの消臭剤、切り花の鮮度保持剤などとして用いられている。

本実験ではカリウムミョウバンの合成、再結晶を行い、さらに冷却法により種結晶を飽和溶液中に吊りさげミョウバンの単結晶をつくり、成長の過程を考える。また、ミョウバンは、上下水道などの水処処理の凝集剤として用いられる硫酸アルミニウムと同様に凝集作用をもつ。色素などの分散した水溶液にミョウバンを加え凝集効果について学ぶ。

実験方法

カリウムミョウバンの合成⁶⁾

硫酸アルミニウムカリウム12水和物（カリウムミョウバン）の合成

試薬 硫酸カリウム、硫酸アルミニウム14～18水和物

器具 50 mlビーカー、ガラス棒、ろうと

操作

1. 硫酸カリウム2 g (0.01 mol) を沸騰水10 mlに溶かす。
2. 硫酸アルミニウム14～18水和物7 g (0.01 mol) を沸騰水10 mlに溶かす。
3. 1と2を混合した後、十分に均一にしてから冷却する。
約30分間静かに放置すると、結晶が析出する。
4. 析出したミョウバンをろ過によって取り出し、乾燥させる。

カリウムミョウバンの結晶成長—単結晶をつくる

試薬 カリウムミョウバン 20 g

器具 試料ビン（蓋付）、エナメル線、ビーカー（200 ml）、攪拌棒、温度計

操作

1. カリウムミョウバン20 gをビーカーに入れ、お湯（約60℃、150 ml）を加える。
2. 完全に溶けるまでよくかき混ぜ、静かに置いておく。
3. エナメル線の先端をバーナーで加熱して、種結晶につきさす。
種結晶は形のよい、大きめのものを使う。
*種結晶は同じように作ったミョウバン水溶液をシャーレに入れて、数時間から一日放置して作る。
4. 36℃まで冷えたらミョウバン水溶液を試料ビンに移す。
5. 種結晶をミョウバン水溶液の中にセットする。
6. 保温箱の中に入れゆっくり温度を下げる。

表2-1 カリウムミョウバンの合成

班	収量, g	収率, %
A	8.8	90
B	9	90
C	1.9	20
D	8.7	90
E	7.9	80
F	7.2	70
G	5.5	60
H	9.2	90
I	7.1	70

ミョウバンの凝集作用

器具等 ビーカー (100 ml) ガラス棒, メスシリンダー

ミョウバンには汚濁水の中の不純物を沈殿させる凝集作用があるので, 水の浄化に使われる. ここでは牛乳やインク, 墨汁など色素の分散した水溶液を試料水とし, ミョウバンの飽和水溶液 (5~6 ml) を加えてよく攪拌し, 静置して凝集効果を観察する.

解説

カリウムミョウバンの合成:

硫酸アルミニウムの水溶液と硫酸カリウム水溶液を混合して調整した水溶液中には, 錯イオンは含まず, アルミニウムイオン, カリウムイオン, 硫酸イオンがそのまま存在する. 今回の実験では, 熱水を用いて高濃度の水溶液を調整した. この溶液を室温で放冷すると結晶が生成する. このとき, 水溶液中に存在していたイオンは規則正しく配列し, 単一の結晶となる.

実験操作は硫酸カリウムと硫酸アルミニウムをそれぞれ熱水に溶かし, それらを混合するという簡単なものであったが, 硫酸カリウムがなかなか溶けず, どの班も苦労していた. また, 溶解する前に水温が下がり, 一旦溶けた塩が析出した班もあった. そのため, ホットプレートを使用し, 暖めて溶かした.

このようにして調整した溶液を室温で放置すると, 結晶が析出した. 大きめの結晶が析出した班は, デカンテーションによって結晶を分離した. 結晶はビーカーに入ったまま乾燥し, そのまま重量を測った. そこから使用したビーカーの重さを引くことによって収量を求めた. 小さい結晶が生成した班はろ過によって結晶を分離した. 結晶は乾燥後, 秤量し, 収量を求めた.

各班の収量および収率を表2-1に示した. 収率は以下の理由で正確に求めることはできないため, 概数である.

市販の硫酸アルミニウムは, 1分子あたり結晶水を14~18個もつものの混合物であり, その組成が示されていないため, 理論収量 (実験に用いた化合物が100%目的物になった場合の収量) を正確に求めることはできないが, 有効数字1桁程度の大まかな値を求めることはできる. 今回の条件における理論収量は約10gである. なお, 収量の有効数字は2

桁になっているが、通常、収率などの計算の過程では有効数字を多めにとるためである。原料の試薬と生成物の重量の計測に用いた天秤の性能からも重量は有効数字2桁の精度は十分にある。

各班の収量（収率）は1.9 g～9.2 g（約20%～90%）であり、班によってかなりばらついていていた。一部の班では、結晶を分離後の溶液から結晶が析出していた。試薬を混合してから放置する時間が十分ではなかったためであると考えられる。これらの班では、後から析出した結晶を収量に加えなかったため、収量が少なくなっている。試薬混合した後の時間を十分に確保することが重要である。

カリウムミョウバンの結晶成長—単結晶をつくる：

ミョウバンの単結晶は、高い温度でつくった飽和溶液中に種結晶をつらし、保温しながらゆっくり冷やしていくことにより結晶を成長させることができる。固体のなかで、その構成粒子が三次元的に規則正しく配列しているものを結晶というが、結晶核が溶液中に一つだけ存在している場合、成長して大きくなる結晶が一つであるので、形の整った大きな結晶が得られる。このように一つの結晶核が成長した結晶を単結晶という。

結晶を成長させる方法としては、昇華法、冷却法、蒸発法などがあるが、ミョウバンのように温度による溶解度の差が大きい物質では、冷却法が適している。

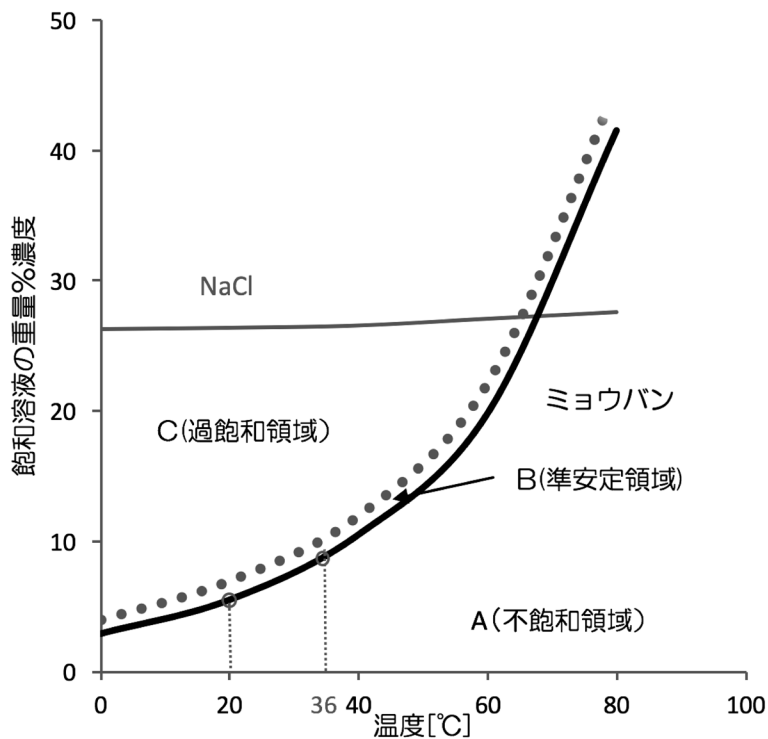


図2-1 ミョウバンの水への溶解度と温度の関係^{1,10)}

ある温度で、ある物質が一定の水（溶媒）に溶ける量は決まっています、この量のことを溶解度という。ふつうは溶媒100gあたりに溶ける最大の溶質の量（g）を溶解度という。また、ある物質が限界（溶解度）まで溶けている水溶液を飽和水溶液という。カリウムミョウバンの水への溶解度と温度との関係は図2-1に示したような溶解度曲線で表される。参考のため、食塩の溶解度も一緒に示す。

溶液から結晶をつくり出すためには、温度が重要な因子となる。これは、多くの分子やイオンは、温度が高くなると、固体の中で分子やイオンを引きつけている力が弱まり、固体から溶け出すようになり、水に囲まれて安定化するの、温度上昇とともに溶解度は増加する。図2-1からわかるように、食塩の溶解度は、温度によってあまり変わらないが、ミョウバンの結晶は温度が上がるとその溶解度が著しく増加する。塩化ナトリウム（NaCl）の場合、固体の中で陽イオンと陰イオンが強く引き合い、各イオンが水に取り囲まれてもそれほど安定化しないことから、溶解度は比較的低く温度によってもあまりかわらない。これに対して、ミョウバンの場合、イオン間の引き合う力が弱く、また、水分子との相性がよいため、温度が上がると急に溶解度が高くなる^{11,13,14}。温度が上がると、分子やイオンの運動が激しくなり、ミョウバンの固体を作っていたイオンはバラバラになりやすくなるためである。

ミョウバンの種結晶を例えば、温度36℃で飽和溶液中に吊り下げ、温度20℃まで徐々に下げた場合、図2-1の溶解度曲線にそって溶解度が下がり過剰に溶けているミョウバンの結晶が析出することになると考えられるが、実際にはそのようなにならない。ある程度の時間、わずかな過飽和の状態がつづき、結晶が析出することなく、過飽和の状態が保たれる。このような状態を準安定状態（線グラフと点線グラフの間）という^{1,10}。この準安定状態では、結晶核があれば成長できる。この状態に結晶核（種結晶）をいれると結晶は徐々に成長して大きな結晶が得られる。ミョウバンの場合この準安定状態を利用することによりきれいな大きな結晶を作ることが出来る。飽和水溶液の濃度は必ずしも均一でなく、部分的には飽和濃度より薄いところ、濃いところできて絶えずゆらいでいる状態である。イオン集団が完全に消滅した均一な溶液に種を入れる必要がある。結晶核となりうるイオン集団があるとそこに種結晶をいれると多結晶が生じることになる。より高い温度、例えば50℃で多量のミョウバンを飽和になるまで溶かした後、10℃まで急冷すると過飽和度の極めて高い領域にはいり、この領域では、いたるところで自発的に結晶核が生成し、また、すでに発生していた結晶核の成長も起こり、多数の微細な結晶片が得られ、乾燥すると粉末結晶が得られることになる。

この実験では、種結晶を試料ビンの中のミョウバン水溶液の中にセットして、保温箱の中に入れ、ゆっくり温度を下げると、数日から一週間ほどできれいな無色の正八面体のミョウバンの結晶が得られる（図2-2）。ゆっくり冷却すれば、透明のきれいな結晶が得られるが、母液の冷却が速いと結晶内に溶液を取り込んで不透明になるため、保温箱の中でゆっくりとした結晶成長を行うことが必要である。ミョウバンは無色の正八面体結晶である。

図2-3は実際にこの実験でできたほぼ正八面体のミョウバンの結晶である。

ミョウバン（硫酸カリウムアルミニウム12水和物） $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造は12個の H_2O のうち6個は Al^{3+} に強く配位し、 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ （ヘキサアクアアルミニウムイオ



図2-2 試料ビンの中で成長したミョウバンの結晶

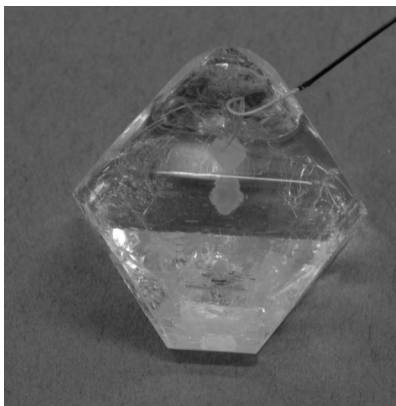


図2-3 ミョウバンの結晶

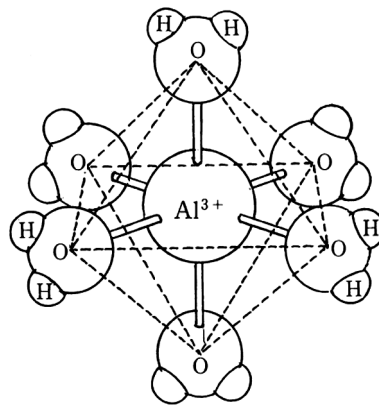


図2-4 ヘキサアクアアルミニウムイオンの構造¹³⁾

ン)を形成し、他の6個は K^+ の周りに正八面体に配列し、同時に SO_4^{2-} と $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ を結びつける役目を果たしている。正八面体の頂点にはカリウムイオンが位置する。このように正八面体のイオンから出来ている結晶は外形も正八面体となる ($Al^{3+}-OH_2$ の結合距離は 1.98 \AA , K^+-OH_2 の結合距離は 2.94 \AA)¹³⁾。

実際に結晶は、正八面体にきれいにでき上がることの方が少なく、コンペイ糖のようになったり、落ちて下の方で結晶が析出したりすることがある。いずれも、種結晶をセット

する飽和溶液が均一でなく結晶核となりうるイオン集団が生じているところへ種結晶をセットしてしまったこと、また、十分に温度が下がっていない、あるいは、下がりすぎていたなど種結晶をセットするタイミングが良くなかったなどいろいろな理由が考えられる。でき上がった結晶から成長の過程を考えることができる。

ミョウバンの凝集作用：

水中の濁物質を水と分離させるためには、凝集剤を用いて水に不溶の固体物に変化させる。上下水道などの水処理のための凝集剤としては、硫酸アルミニウム（硫酸バンド）、ポリ塩化アルミニウム（PAC）等が一般に用いられるが、ここでは、身近にあるカリウムミョウバンを用い、凝集効果について観察した。泥濁水の代わりに試料水としては、牛乳、インク、墨汁等を水に分散させたコロイド溶液を用いた。

牛乳、インク（ロットリング）、墨汁等を水に適量加えた試料溶液（図2-5）にミョウバ



牛乳

インク

朱墨汁

図2-5 牛乳、インク、墨汁を水に分散させた試料溶液



牛乳

インク

朱墨汁

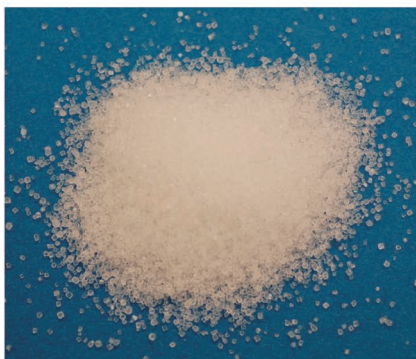
図2-6 ミョウバンを加え凝集させた試料溶液

ンを5,6 mlずつ加えよく攪拌し静置する。もし、沈殿ができない場合にはさらにミョウバンを加えてみる。また、うまく凝集させるには、pH調整が必要で、ミョウバンを加えると酸性に偏るので炭酸水素ナトリウム等を少量加えpH 6-8くらいに調整する。図2-6には牛乳、インク、朱墨汁の凝集した様子を示す。

一般に自然界の水中に濁物質として存在している微粒子の表面はマイナスの電荷を帯びていて、お互いに反発し合っ安定な状態を保っている。そこにプラス荷電をもつ凝集剤であるミョウバンを添加することにより濁質微細粒子表面のマイナス荷電が中和され凝集が起こる。また、同時に、水溶液中で水に不溶の水酸化アルミニウムが生成し、濁質を吸着するのでさらにフロック（凝集体）を形成し沈殿させることができる。

実際に上下水道などの水処理プロセスの凝集剤としては、硫酸アルミニウム（硫酸バンド）、ポリ塩化アルミニウム（PAC）等の無機凝集剤が用いられるが、特に排水処理では生成した微細フロックを吸着架橋作用により大きなフロックにするには高分子凝集剤（ポリアクリルアミド等）が用いられる。

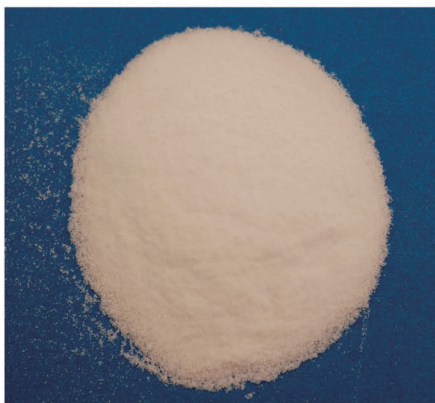
A :



B :



C :



D :

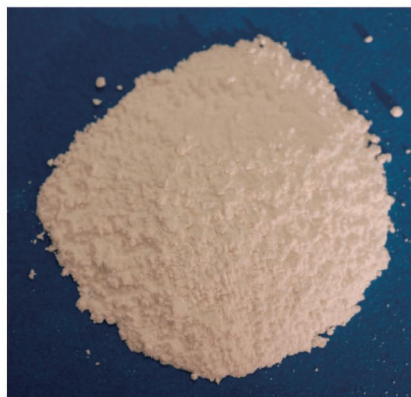


図3-1 A,B,C,D粉末（塩化ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カルシウム、水酸化カルシウム）

実験3 固体の性質を調べる—白色粉末の識別¹⁾

固体物質の種類は、ある程度はその結晶の色や外形から推定することが出来る。

しかし、粉末結晶の場合には、その外形から判断することは難しい。そこで、水への溶解性、水溶液のpH、酸に対する反応性、加熱による反応等を調べ識別する。

試薬 塩化ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カルシウム、水酸化カルシウム、リトマス紙、ブロムチモールブルー (BTB)

実験器具 試験管、コルク栓、カラス管、ガスバーナー、葉さじ、メスシリンダー、三脚クランプ、ガラス棒、セラミック付き金網

操作

塩化ナトリウム(A)、炭酸水素ナトリウム(B)、炭酸カルシウム(C)、水酸化カルシウム(D)の4種類の白色粉末(図3-1)を未知試料とし、水に対する溶解性、酸に対する反応性、加熱による変化について、下記のように実験を行い、その実験結果に基づいて識別する。

(1) 水に対する溶解性：

約2 mlの水を試験管に入れ、微量の粉末を加えて試験管を振り溶けるかどうか調べる。溶けるようであったら、さらに追加して溶解性を調べる。また、水溶液をリトマス紙やブロムチモールブルー (BTB) 指示薬でpHを調べる。

(2) 酸に対する反応性：

約2 mlの希塩酸を試験管にとり、白色粉末を少量ずつ加え反応を見る。

(3) 加熱による反応：

乾いた試験管に少量の粉末をとり、ガスバーナーで(直火)加熱する。試験管を固定するとき、水分が発生したときに逆流しないように図3-2のように角度を注意する。二酸化炭素の検出には、石灰水(水酸化カルシウムの飽和水溶液)を用い、炭酸カルシウムの白色沈殿ができるかどうかで判断する。加熱後は、試験管をセラ

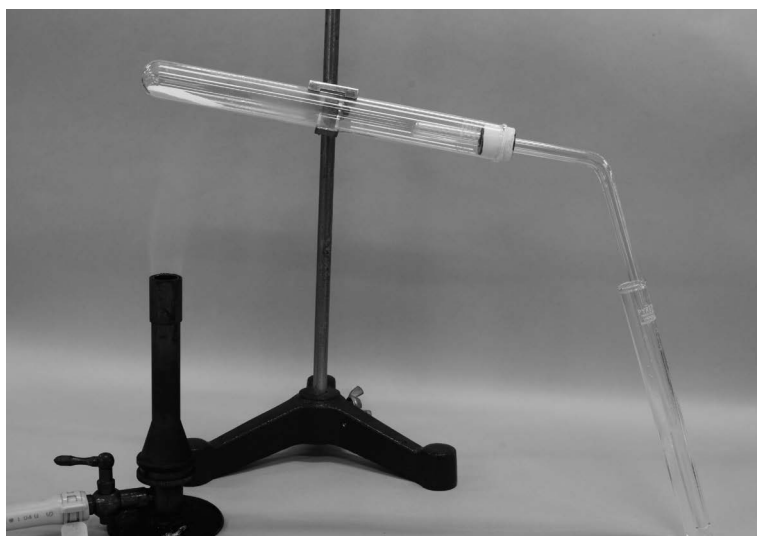


図3-2 加熱による反応のための装置

表3-1 A, B, C, D粉末の水に対する溶解性, 酸に対する溶解性, 加熱による反応の結果

1. 水への溶解性	A	B	C	D
少量加える (葉さじ小1)	1~5杯 溶ける	1~2杯 溶ける	溶けない	溶けない
リトマス紙	変化なし	赤→青	変化なし	赤→青
BTB	変化なし	青	青	青
2. 酸に対する溶解性	A	B	C	D
希塩酸 HCl	反応なし	泡を出しながら 反応する その後 溶けて無色に	泡を出しながら 反応する その後 溶けて無色に	白濁した後 溶けて無色に
3. 加熱による反応	A	B	C	D
試験管の中	変化なし	試験管上方に 水滴	変化なし	試験管上方に 水滴
石灰水	変化なし	白く濁る	変化なし	変化なし

ミック付きの金網上に置き, 自然に冷却させる.

[結果]

粉末の観察, 水に対する溶解性, 酸に対する溶解性, 加熱による反応を表3-1にまとめた.

[解説]

1. 水に対する溶解性

それぞれの水に対する溶解度 (飽和溶液 100g 中に含まれる無水物の量をグラム (g) で表したものを) を示す^{8,9)}.

塩化ナトリウム 26.38 g (20°C)* *100 g の水に溶解する量

炭酸水素ナトリウム 8.72 g (20°C)

炭酸カルシウム 0.82 g (25°C)** **飽和溶液 1 dm³ 中に含まれる無水物の量 (g)

水酸化カルシウム 0.129 g (25°C)

炭酸カルシウムは, 水に溶けにくく, 水酸化カルシウムは水に難溶, 塩化ナトリウム, 炭酸水素ナトリウムは, 水に溶けやすいことがわかる.

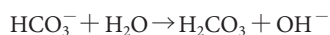
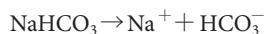
塩化ナトリウムは正塩[☆]で, その溶液は中性である,

水溶液中では, 次のように電離している.



水溶液は中性なので, リトマス^{☆☆}, BTB^{☆☆☆}に変化なし.

炭酸水素ナトリウムは酸性塩[☆]であるが, その水溶液はアルカリ性を示す. これは, 炭酸水素ナトリウムが水溶液中で電離して生じる炭酸水素イオン (HCO₃⁻) の一部が水と反応して水酸化物イオン OH⁻を生じるためである.



となり、水溶液は弱アルカリを示す。リトマスは赤が青に変化し、BTBは青色になる。
炭酸カルシウムの水溶液は



リトマスは変化なしの中性を示すが、BTBは色が変わり青色となる。リトマスとBTBでは変色域が違うので不一致の結果となるが、pHメータで測定するとpH=7.5~8程度の値を示す。

水酸化カルシウム（消石灰）は



水溶液はアルカリ性で、リトマスは赤が青に変化し、またBTBは濃い青である。

☆塩とは、酸の化学式中の水素イオンを他の陽イオンで置き換えた化合物、または、塩基の化学式中の水酸化物イオンを他の陰イオンで置き換えた化合物である。この場合、化学式中のHまたはOHがすべて置き換わった塩を正塩といい、Hの一部が残っているものを酸性塩、OHの一部が残っているものを塩基性塩という。

☆☆リトマス^{1,6)}：pH 4.5からpH 7.6までは変化しないが、pH 4.5以下で赤色、pH 7.6以上で青色を示す。

☆☆☆BTB ブロモチモールブルー¹⁾：pH 6.0からpH 7.6の間では変化しないが、pH 6.0以下では黄色、pH 7.6以上では、青色を示す。

2. 酸に対する反応

約2 mlの希塩酸を試験管にとり、白色粉末を葉さじで少量ずつ加え反応を見る。（葉さじ小1：約0.14 g）

塩化ナトリウムNaClの場合は変化なし。ただし、飽和水溶液に濃HClを加えるとNaClが析出する。（塩酸12 mol/L程度の濃い塩酸でないと沈殿しない）

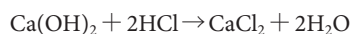
炭酸水素ナトリウムの場合、塩酸とはげしく気体を出しながら反応した後、溶けて無色になる。発生した気体は二酸化炭素である。



炭酸カルシウムは塩酸とはげしく反応して気体がでるが、その後溶けて無色になる。発生した気体は二酸化炭素である。



水酸化カルシウムは塩酸と反応して白濁するが、その後溶けて無色になる。



3. 加熱による変化

塩化ナトリウムを加熱すると、粉末は少しはねるが変化なし。

炭酸水素ナトリウムを加熱すると、はげしく気体が発生して、石灰水は白濁する。試験管の上の方には水滴がつく。50℃付近からH₂OとCO₂が発生しはじめ、100℃付近でNa₂CO₃に変化する。

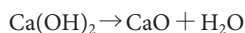


炭酸カルシウムを加熱すると酸化カルシウムに変化して、二酸化炭素が発生する。



しかし、熱分解温度が高いため（CaCO₃のCO₂解離圧が898℃で1 atmになる）⁷⁾二酸化炭素が発生しない場合がある。空気が膨張して気体が発生したように見える場合があるが、石灰水は白濁しない。

水酸化カルシウムを加熱する場合は、試験管の上の方に水滴が見えるが変化なし。水酸化カルシウムは100℃以上で水を放ち、580℃以上で完全に酸化カルシウムになる⁷⁾。



4. まとめ

粉末の観察，1，2，3，の結果から，4種類の白色粉末を識別する。

水に対する溶解度の順番は，NaCl > NaHCO₃ > Ca(OH)₂ > CaCO₃

A > B > D > C

溶解度の結果から，AがNaClと推定される。

Aは水に溶けて中性を示し，加熱しても変化しない，また，粒（結晶）が立方体の形をしていることなどから，NaClであることがわかる。

Bは水に溶け，塩基性を示し，塩酸に溶け二酸化炭素を発生する。加熱すると試験管に水滴がつき，二酸化炭素が発生することから，NaHCO₃であることがわかる。

Cは，水にわずかに溶けリトマスは変化なしで溶けにくく，塩酸とは二酸化炭素を発生しながら反応しその後溶ける。このことからCaCO₃であることがわかる。多量に加えると未反応の白色粉末を沈殿と判断する学生がいる。

加熱して二酸化炭素の発生を確認するためには，かなり高温（500～800℃程度）まで加熱しないと発生せず，確認は難しかった。加熱すると，試験管の中の空気が膨張して，空気がでてくるのを間違える場合も多く，石灰水が白濁することで二酸化炭素を検出する必要がある。

Dは，水にわずかに溶け，水溶液は塩基性で，塩酸と反応し，白濁しその後溶ける。この場合，二酸化炭素は発生しない。加熱した場合には試験管に水滴がつくことからCa(OH)₂であることがわかる。塩酸との反応で，多量に加えた白色粉末を沈殿と判断する学生がいる。

この実験は基礎的な化学反応を実際に行って観察することになるので，丁寧に実験を進めることが大切である。反応は知っていても実際に実験するのは初めてという学生も結構

いる。また、思っていた通りの反応が起こらないこともあり、なぜかと考えたり調べたりすることで理解が深まる。A, B, C, Dを識別できた時には達成感の大きい実験である。

文 献

- 1) 田中春彦著「化学の実験」培風館(1995).
- 2) M. Atsumi, M. Sato and N. Yamaguchi, Sci. Rep. Tokyo Woman's Christian Univ., 57, 1873 (2006).
- 3) 「食品添加物便覧」1995年版 食品と科学社(1995).
- 4) 無機化学ハンドブック編集委員会編, 「無機化学ハンドブック」2版, 技法堂出版(1981).
- 5) 日本化学会編, 「化学便覧 基礎編II」改訂5版, 丸善(2004).
- 6) 今井弘他6名著「基礎化学実験」培風館(2000).
- 7) 「化学大辞典」東京化学同人; 理化学辞典第5版 岩波書店
- 8) 日本化学会編「化学便覧」基礎編II 改訂4版 丸善
- 9) 「理科年表」平成27年 国立天文台編 丸善出版
- 10) 田中春彦著「環境と人にやさしい化学」改訂版 培風館
- 11) 左巻健男 編著「理科おもしろ実験・ものづくり完全マニュアル」東京書籍
- 12) 板倉聖宣・山田正男著 サイエンスシアターシリーズ 原子・分子編「固体＝結晶の世界 ミョウバンからゼオライトまで」仮説社
- 13) 日本化学会編「実験で学ぶ化学の世界」物質の構造と状態 丸善株式会社
- 14) 平山令明著「結晶とはなにか」Blue Backs 講談社

キーワード

金属塩, 沈殿, 再溶解, 錯イオン, 複塩, 結晶, 再結晶, 凝集剤, 白色粉末固体, 識別

Key words

Metal salt / precipitation / redissolution / complex ion / double salt / crystal / recrystallization / flocculant / white powdery substance / identification

概 要

本報では無機化学に関する化学実験について報告する。
具体的なテーマは以下の通りである。

1. 沈殿の生成と再溶解

水酸化カルシウムにリン酸との反応を行った。リン酸が少量の場合は、白色沈殿が生成した。さらにリン酸を加えることにより、沈殿は溶解して消失した。

2. ミョウバンの合成と性質

硫酸アルミニウムと硫酸カリウムとの反応により、カリウムミョウバンを合成した。得られたミョウバンは無色の結晶であった。この結晶は再結晶を行うことによって成長し、形の整った大きな結晶を得た。

ミョウバンを凝集剤として用いた水の浄化も試みた。濁水にミョウバンを加えることによって溶けている物質が凝集し、無色透明の水を得た。

3. 白色粉末の識別

塩化ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カルシウム、酸化カルシウムについて以下の実験を行い、比較した。

水に対する溶解性

酸との反応

加熱による変化

これらの実験は、基礎的な無機化学の理解に役立つと考えられる。