

論文

化学教材の開発における熱分析の意義

- 亜鉛塩の沈殿生成反応とその熱分解反応を例として - *

田中春彦, 松田善信, 古賀信吉, 古川義宏

(受取日: 2004年5月10日, 受理日: 2004年6月24日)

The Significance of Thermal Analysis in the Development of Teaching Materials for Chemistry Education

- As Exemplified by the Precipitation Reactions of Zinc Salts and their Thermal Decompositions -

Haruhiko Tanaka, Yoshinobu Matsuda, Nobuyoshi Koga, and Yoshihiro Furukawa

(Received May 10, 2004; Accepted June 24, 2004)

Thermoanalytical studies of reactions involving basic zinc salts were made as an example of application of thermal analysis to the fundamental research on developing teaching materials for chemistry education. The studies were complemented by pH titrimetry, thermometric titrimetry, chemical analysis, IR spectrometry, and X-ray diffractometry. On the basis of the results, the possibility was suggested that some investigative teaching materials are developed by introducing the precipitation reactions and thermal decomposition of the basic zinc salts into chemistry courses at a secondary education level. It was proposed that the thermoanalytical measurements for the basic zinc salts applied in the present study are also utilized successfully as teaching materials for educating thermal analysis at universities and colleges.

1. はじめに

化学反応の基礎・応用研究において熱測定・熱分析法は極めて有効な手段であり, 理論・応用の両面において著しい発展がみられる。¹⁾ 筆者らが専門とする中学校や高等学校における中等化学教育の教材開発研究においても, 物質の熱的变化に関連した教材開発のほか種々の化学反応教材における反応素材の精選や反応経路の同定などのために, 熱測定から得られる基礎的データが有効に活用されている。例えば, 中

校で取り上げられているスチールウールの燃焼反応について, 従来その生成物は酸化二鉄(III)鉄(II) (Fe_3O_4)であるとされてきた。筆者らは, 燃焼生成物の化学分析, 粉末X線回折測定, および熱重量測定(TG)による再検討により, その生成物は Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , および未反応の鉄の混合物であり, その割合は反応条件に依存して変化することを示した。また, スチールウールの酸化反応に伴う質量増加の正しい化学量論的解釈や Fe_2O_3 を生成物として得るための実験方法の改善を提案した。²⁾

また, 種々の遷移金属塩水溶液と塩基の反応により生成する沈殿は, 多くの場合塩基性塩であることが広く知られているが, 高等学校においてはそれぞれの遷移金属の水酸化物が生成するものとして取り扱われている。教科書における記載

* 本研究の一部は, 第39回日本熱測定討論会(広島大学, 2003年11月13~15日)において発表した。同講演要旨集, p.136.

や取り扱いについての議論は他に譲るとしても,³⁾ 多くの化学専門書や研究論文において遷移金属の水酸化物沈殿の組成について同様の誤りが散見される事実には, 高等学校の化学教育におけるこのような取り扱いが少なからず影響しているものと危惧する。さらに, 高等学校での化学実験において, 教科書記載のとおり水酸化物の生成を仮定して, 塩基性塩である沈殿生成物を試験管や磁製のつぼ中での加熱により熱分解させると, 塩基性塩中の硫酸基や硝酸基の分解により三酸化硫黄や二酸化窒素を発生するために注意が必要であることも指摘されている。一方, 上述の沈殿生成反応において生成する塩基性塩は, 大学基礎化学教育において反応の化学量論的關係や化合物の組成を取り扱う教材として有効であることが報告されている。⁴⁻⁷⁾ 筆者らは, このような遷移金属塩基性塩の関与する化学反応を中学校から大学の基礎化学教育に至る広い範囲で種々の化学教材として応用できる有効な反応素材として捉え, 熱分析をはじめとした種々の手法により特に塩基性銅(II)塩の沈殿生成反応とその熱分解反応についての基礎的データの収集に取り組んできた。⁸⁻¹²⁾ その結果, 水酸化銅(II)や塩基性炭酸銅(II)の沈殿生成反応の条件を明らかにし, 中学校や高等学校における熱分解教材としての活用を提案した。¹³⁾ また, 種々の塩基性銅(II)塩を介した銅(II)塩の反応サイクルを確立し, 高等学校における遷移金属の性質についての発展的学習課題として, また大学基礎化学教育における無機合成実験として用いることを提案した。^{14,15)} このような塩基性銅(II)塩の熱分解反応や塩基性銅(II)塩を介した反応サイクルは, 多彩な色の変化を伴う一連の化学反応からなり, 視覚的に生徒・学生の興味関心を喚起する点でも教材として優れていると考えられる。

上述したように, 熱分析は化学実験教材開発の研究分野でも有効に活用されているが, このような目的で適用した熱分析の測定技法や測定対象とした試料および反応は, 大学専門課程における熱分析の基礎教育を目的とした実験課題としても有効に活用できるものと考えられる。大学専門課程における熱分析の実習は, 装置や指導上の制約などにより, 限られた大学学部においてのみ取り上げられているのが実情のように思われる。しかしながら, 大学専門課程において熱分析の基礎を学習させることは, 熱力学や動力学を基礎とした物質科学研究の基礎に関する学習の機会を与えることのみならず, 熱測定の普及や発展の観点からも重要であると考えられる。これまでに, 教育的利用を意図した簡易熱分析装置や熱分析を活用した実験教材についても多くの報告がある。¹⁶⁻²⁴⁾ 筆者らも, 塩基性硫酸銅(II)の熱分解反応や無機水和物単結晶の加熱脱水過程を熱量測定(TG)などにより追跡する実験教材を提案している。²⁵⁻²⁸⁾ 今後さらに教材の充実が図られ, こうした視点に立った熱測定の基礎教育が広く大学学部で行われるようになることが望まれる。

Table 1 Reactions for the precipitation from solutions.

Reaction	Zinc salt solution	Titrant solution	t /	Titration speed / ml min ⁻¹
I	0.1M-ZnSO ₄	0.2M-NaOH	25	0.5
II	0.1M-Zn(NO ₃) ₂	0.2M-NaOH	25	0.5
III	0.1M-ZnSO ₄	0.1M-Na ₂ CO ₃	25	0.5
IV	0.1M-Zn(NO ₃) ₂	0.1M-Na ₂ CO ₃	25	0.5

*1M = 1 mol l⁻¹.

本報では, 化学教材開発のための基礎的研究における熱測定の活用について, 塩基性亜鉛塩の沈殿生成反応と熱分解反応を例に挙げて示し, それらの結果に基づいて中等化学教育における教材開発の可能性を探る。さらに, これらの研究に適用した熱測定の手法を大学専門課程における熱測定の教育のための教材として活用することの意義について議論する。

2. 実験

2.1 沈殿生成反応の追跡と沈殿試料の合成

Table 1の反応I~IVに示した条件で亜鉛塩水溶液100 mlに塩基を滴下しながらpH値を連続測定した。このpH滴定曲線から沈殿生成反応の当量点を推定し, 当量点で得られた沈殿をろ過洗浄した後, 風乾して組成分析のための試料とした。また, 反応Iの温度滴定曲線を作成するため, 0.5M-ZnSO₄水溶液20 mlをデュワー瓶に入れ1M-NaOH水溶液を毎分0.36 mlの速度で滴下しながらそのときの温度変化をサーミスター温度計を用いて連続測定した。²⁹⁾

亜鉛塩水溶液と塩基の反応により生じた沈殿との比較のため, 以下のような既知の方法により水酸化亜鉛の正塩を合成した。³⁰⁾ 0.1M-ZnCl₂水溶液500 mlに0.2M-NaOH水溶液500 mlを加え, 生じたゲル状沈殿を吸引ろ過して蒸留水で洗浄した。この沈殿に, 6M-NH₃水溶液を徐々に加え, 完全に錯イオンとして再溶解させた。この溶液を, 濃硫酸を入れた大型デシケーターの中に放置して濃縮し, 沈殿を析出させた。析出した沈殿を吸引ろ過し, 蒸留水で洗浄した後, ソーダ石灰を乾燥剤として用いてデシケーター中で乾燥して水酸化亜鉛を得た。

2.2 沈殿の組成決定

沈殿試料の組成分析は, 化学分析, 粉末X線回折(XRD)測定, 赤外線吸収(IR)スペクトル測定, およびTG-DTA測定により行った。化学分析においては, 沈殿試料を塩酸に溶解し, キシレノールオレンジ(XO)指示薬を用いたedtaによるキレート滴定によりZn²⁺の含有率を決定した。また, 硫酸イオン及び硝酸イオンの含有率をそれぞれ硫酸バリウム及びニトロソ硝酸塩として重量分析法により決定した。粉末XRD測定には, 理学電機製RINT-2200(Cu-K α , 40 kV,

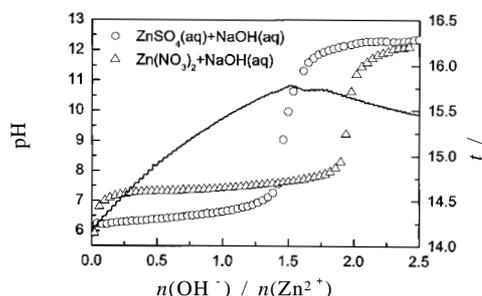


Fig.1 Typical pH titration curves for Reactions I and II, together with a thermometric titration curve for Reaction I.

20 mA) を用いた。赤外分光光度計 (Shimadzu FT-IR8100) を用い、KBr で希釈した試料の IR スペクトルを拡散反射法により測定した。さらに、試料約 10 mg を白金セルに秤取し、窒素気流中、毎分 10 の昇温速度で TG-DTA 曲線を得た。反応 III および IV により生成した沈殿試料については、二酸化炭素濃度計 (IJJIMA LX-720) および水蒸気濃度計 (NTK HT20) を用いて TG-DTA 装置からの排出ガス中の二酸化炭素および水蒸気の濃度変化を同時測定し、TG-DTA-EGA 曲線を得た。

3. 結果と考察

3.1 沈殿生成反応と沈殿の組成

Fig.1 に、室温において $ZnSO_4$ および $Zn(NO_3)_2$ 水溶液に NaOH 水溶液を滴下した場合 (反応 I および II) の pH 滴定曲線を示す。 $ZnSO_4$ 水溶液に NaOH 水溶液を滴下した場合 (反応 I), OH^-/Zn^{2+} の物質質量比が約 1.5 で当量点を示すことから、水酸化亜鉛ではなく $Zn^{2+}:OH^- = 2:3$ の組成比をもつ塩基性硫酸亜鉛が生成していることが推測される。同様の結果は、温度滴定曲線からも得られる (Fig.1)。これに対して、 $Zn(NO_3)_2$ 水溶液に NaOH 水溶液を滴下した場合 (反応 II), OH^-/Zn^{2+} の物質質量比が約 2.0 で当量点を示し、水酸化亜鉛の沈殿生成が期待される。 $ZnSO_4$ および $Zn(NO_3)_2$ 水溶液を反応溶液として用いた場合、組成の異なる沈殿が生成することは、沈殿生成反応中の母溶液の pH 値の違いからも推測され、それぞれ生成定数の異なる沈殿が生じていることを示唆している。

Fig.2 に、 $ZnSO_4$ および $Zn(NO_3)_2$ 水溶液に Na_2CO_3 水溶液を滴下した場合 (反応 III および IV) の pH 滴定曲線を示す。反応 III および反応 IV では、沈殿生成反応中の pH 値がほぼ同様に変化し、 CO_3^{2-}/Zn^{2+} の物質質量比が約 1.0 で反応の終点を示す。このことから、亜鉛塩水溶液に Na_2CO_3 水溶液を滴下した場合、反応液の種類によらず同一の沈殿生成物が得られ、その組成は炭酸亜鉛に対応するものであるこ

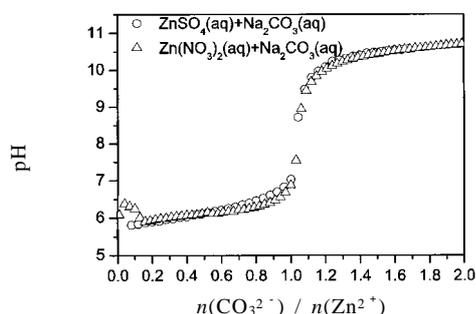


Fig.2 Typical pH titration curves for Reactions III and IV.

とが期待される。

Table 2 に、化学分析により定量した沈殿中の各成分イオンの含有率を典型的な亜鉛塩に対する計算値と比較して示す。pH 滴定曲線および温度滴定曲線から塩基性塩の生成が推定された反応 I の沈殿生成物は、 $Zn^{2+}:SO_4^{2-}$ の組成比がほぼ 4:1 となり、それぞれの含有率は水酸化硫酸亜鉛 $Zn_4(OH)_6SO_4 \cdot 4H_2O$ のものに近い値を示す。これに対して、正塩の水酸化亜鉛の生成が期待された反応 II の沈殿はゲル状であり、塩酸に溶解すると二酸化炭素を発生した。このことは、一旦生成したゲル状の水酸化物沈殿が空気中の二酸化炭素と反応し、その一部が塩基性炭酸塩に変化していることを示唆している。化学分析の結果も、パッチごとに大きく変化し、再現性のある実験値が得られなかった。

亜鉛塩水溶液に Na_2CO_3 水溶液を滴下した反応 III および反応 IV の沈殿生成物では、反応溶液に $ZnSO_4$ 水溶液を用いた場合にわずかに硫酸イオンが検出されたが、ほぼ同様の Zn^{2+} の含有率を示した。しかしながら、沈殿生成物中の Zn^{2+} の含有率は、pH 滴定曲線から推定された炭酸亜鉛のものとは大きく異なり、 $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ や $Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O$ などの塩基性炭酸亜鉛を仮定した場合の Zn^{2+} の含有率に近い値を示した。また、反応 III および IV により得られた試料の少量を試験管に入れて加熱すると、水蒸気の発生が確認されることから、水和水や水酸基を含んでいることが推測された。一方、 $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ 水溶液からアンモニアを徐々に蒸発させた場合に析出した沈殿は、非常に結晶性がよく、 Zn^{2+} の含有率も $Zn(OH)_2$ のものとよい一致を示した。

Fig.3 に、試料の IR スペクトルを示す。反応 I の沈殿は、1134 および 604 cm^{-1} に SO_4^{2-} による吸収を示し (Fig.3(a)), 塩基性硫酸塩であることがわかる。また、 3303 cm^{-1} をピークとした幅広い範囲で O-H 伸縮振動による吸収が見られ、複数の種類の OH⁻ イオンや結晶水の存在が推測される。さらに、 1633 cm^{-1} における H-O-H 変角振動による吸収ピーク

Table 2 Chemical analysis of the precipitates yielded according to Reactions I ~ IV and from $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ solution, together with calculated values for the typical zinc salts.

Precipitate or typical zinc salt	Content / wt %		
	Zn^{2+}	SO_4^{2-}	NO_3^-
precipitate yielded according to Reaction I	49.6 ± 0.4	18.4 ± 0.1	
precipitate yielded according to Reaction II	$51 \sim 61 \pm 0.1 \sim 0.3$		Not detected
precipitate yielded according to Reaction III	58.3 ± 0.3	0.4 ± 0.1	
precipitate yielded according to Reaction IV	58.9 ± 0.4		Not detected
precipitate yielded from $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ solution	64.7 ± 0.5		
$\text{Zn}(\text{OH})_2$ (FW = 99.40)	65.8*		
$\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (FW = 531.65)	49.2*	18.1*	
ZnCO_3 (FW = 125.40)	52.2*		
$\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ (FW = 549.00)	59.6*		
$\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (FW = 441.60)	59.2*		

* Calculated values.

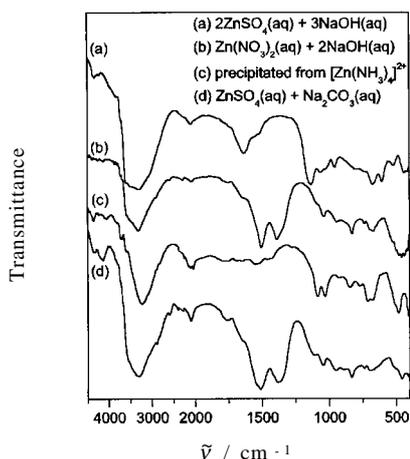


Fig.3 Typical FTIR spectra for the precipitates.

は、結晶水あるいは吸着水の存在を示唆するものと思われる。反応IIの沈殿は、一旦生成した水酸化亜鉛が空気中の二酸化炭素と反応して一部塩基性炭酸塩に変化したことが化学分析の結果から推測されたが、IRスペクトルにも1506および1393 cm^{-1} に炭酸基による特徴的な吸収(ν^3)が見られる³¹⁾(Fig.3(b))。比較のために $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 水溶液から析出させた水酸化亜鉛では、炭酸基による吸収は見られない(Fig.3(c))。亜鉛塩水溶液に Na_2CO_3 水溶液を滴下した反応IIIおよびIVの沈殿は、同様のIRスペクトルを示した(Fig.3(d))。IRスペクトルは、反応IIの沈殿のものとも類似しており、炭酸基による特徴的な吸収を示すほか、 3318 cm^{-1} をピークとしたO-H伸縮振動による幅広い吸収も確認された。化学分析とIRスペクトルから、反応IIIおよびIVによる沈殿は、炭酸亜鉛ではなく塩基性炭酸亜鉛であることがわ

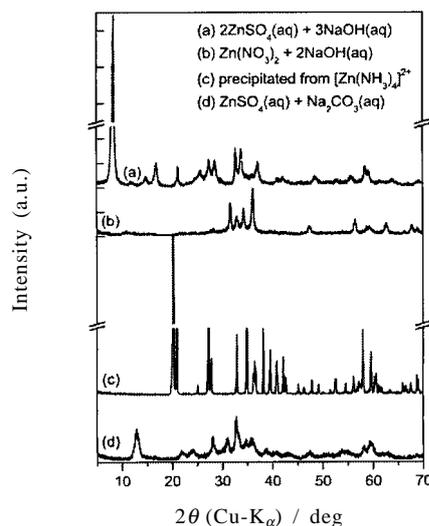


Fig.4 Typical XRD patterns for the precipitates.

かった。

Fig.4に、試料のXRDパターンを示す。反応Iによる沈殿のXRDパターン(Fig.4(a))は、塩基性硫酸亜鉛 $\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS 440673)とよい対応を示し、pH滴定による反応における物質質量比および化学分析による Zn^{2+} および SO_4^{2-} の含有率と組成比の結果とも一致した。反応IIによる沈殿のXRDパターンは、水酸化亜鉛 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (JCPDS 380385)、塩基性炭酸亜鉛 $[\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6]$ (JCPDS 191458)あるいは $\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (JCPDS 110287)および酸化亜鉛 ZnO (JCPDS 361451)などの混合物であることを示したが、化学分析の結果からも予測されたように、その存在比率はバッチごとに大きく変化した。例

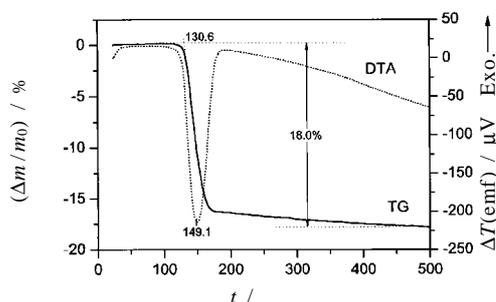


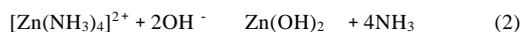
Fig.5 Typical TG-DTA curves for the thermal decomposition of Zn(OH)₂.

として挙げたFig.4(b)のXRDパターンは、おもに塩基性炭酸亜鉛と酸化亜鉛の混合物に変化した場合であり、pH滴定からその生成が期待された水酸化亜鉛に対応する回折ピークをほとんど示していない。[Zn(NH₃)₄]²⁺水溶液から析出させた水酸化亜鉛のXRDパターン (Fig.4(c)) は、Zn(OH)₂ (JCPDS 380385) に対応した。Na₂CO₃水溶液を滴下した反応IIIおよびIVにより生成した沈殿は同様のXRDパターンを示した (Fig.4(d))。すべての主要なXRDピークは、Zn₅(CO₃)₂(OH)₆ (JCPDS 191458) あるいは Zn₄CO₃(OH)₆·H₂O (JCPDS 110287) のものに帰属することができるが³²⁾ どちらの組成に対応するものが判断できなかった。

以上の結果から、ZnSO₄水溶液にNaOH水溶液を滴下した場合 (反応I) の沈殿生成反応は、次式により表すことができる。



また、正塩の水酸化亜鉛を合成するために適用した [Zn(NH₃)₄]²⁺水溶液からの析出反応は、次式によると考えられる。



しかしながら、Zn(NO₃)₂水溶液にNaOH水溶液を滴下した場合 (反応II) は、pH滴定による反応の化学量論からは水酸化亜鉛の沈殿生成が考えられるが、生成したゲル状の沈殿が空気中の二酸化炭素と反応して一部塩基性炭酸亜鉛にまた一部分解して酸化亜鉛に変化するために、安定した組成の試料を得ることができないことがわかった。また、亜鉛塩水溶液にNa₂CO₃水溶液を滴下した場合 (反応IIIおよびIV) は、pH滴定による反応の化学量論からは炭酸亜鉛の沈殿生成が予測されるが、実際に生成する沈殿は塩基性炭酸亜鉛であることがわかった。しかしながら、沈殿中のZn²⁺の含有率については、類似した含有率を示す組成をもつ複数の塩基性炭酸塩が存在し、またそれらのXRDパターンも類似していることが

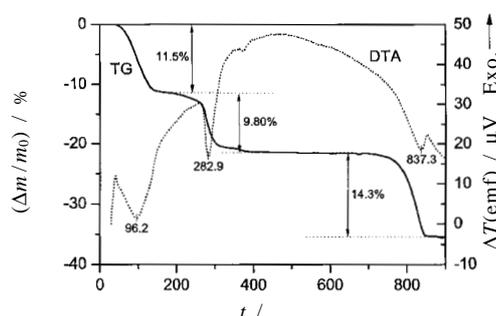


Fig.6 Typical TG-DTA curves for the thermal decomposition of the precipitate yielded according to Reaction I, Zn₄(OH)₆SO₄·nH₂O.

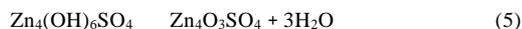
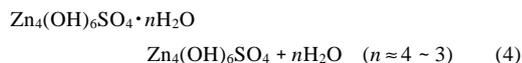
ら、上述した方法のみにより生成した沈殿の組成を確定することができなかった。

3.2 沈殿試料の熱分解反応

Fig.5に、[Zn(NH₃)₄]²⁺水溶液から析出したZn(OH)₂のTG-DTA曲線を示す。分解反応は、約100 から始まり200 までに急激な質量減少を示すが、多くの遷移金属水酸化物の熱分解反応において見られるように反応終期に広い温度範囲で加熱に伴う緩やかな減量が見られ、約450 で恒量となる。総減量率は18.0 %を示し、次式の水酸基の分解反応を仮定した計算値 (18.1 %) と極めてよい対応を示す。



反応Iで生成した塩基性硫酸亜鉛水和物のTG-DTA曲線をFig.6に示す。熱分解挙動は、これまでに報告した塩基性硫酸銅(II)水和物Cu₄(OH)₆SO₄·nH₂Oのものと同様であり、三段階で進行する減量過程は、それぞれ結晶水の脱水、水酸基の分解、および硫酸基の分解反応によると思われる。第一段階の脱水反応は室温付近から開始し11.5 %の減量を示すが、推定した四水和物の減量理論値13.5 %より小さく、形式的に3.4水和物の量に相当する。このため、生成した四水和物の試料は、沈殿の乾燥および保存の条件により一部脱水することが考えられる。第二段階および第三段階の分解反応によりそれぞれH₂OおよびSO₃が気体として生成すると仮定すると、それぞれの減量率から得られる気体生成物の物質質量比はH₂O/SO₃ ≈ 3を示し、最終固体生成物もZnOであることが分析の結果明らかになったことから、一連の熱分解反応は次式により表すことができる。



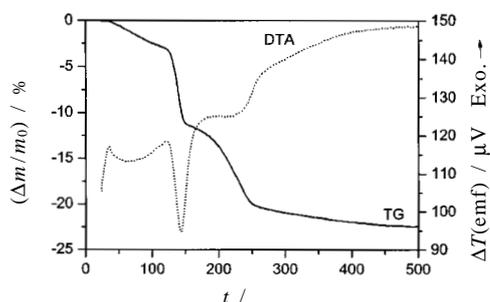


Fig.7 Typical TG-DTA curves for the thermal decomposition of the precipitate yielded according to Reaction II.



他方, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液に NaOH 水溶液を加えた場合 (反応II) に得られた試料は混合物であり, Fig.7 に示すような TG-DTA 曲線が典型的な例として得られる。減量は室温付近から開始し, 三段階で進行する。第二段階の反応は, Fig.5 に示した $\text{Zn}(\text{OH})_2$ の熱分解に対応する温度範囲でおこる。また, 第三段階の反応は, 後述する塩基性炭酸亜鉛の熱分解挙動と類似している。それぞれの反応段階の減量率は試料により大きく変化したが, 沈殿生成条件や沈殿試料のろ過洗浄, 乾燥, および保存の条件に依存した試料の変化挙動についてはさらに検討を要する。

Fig.8 に, 反応IIIおよびIVにより生成した塩基性炭酸亜鉛の典型的な TG-DTA-EGA (H_2O , CO_2) 曲線を示す。減量は, 室温付近から開始し, TG-DTA 装置からの排出ガス中の水蒸気濃度が上昇することから, 脱水反応が起こっていることがわかる。脱水反応は約 110 で終了し, その後約 125 付近から排出ガス中の水蒸気および二酸化炭素濃度がともに上昇を示し, TG でも 258 に DTA の吸熱ピークを伴う急激な減量が観測され, 水酸基と炭酸基の分解反応が起こっていることがわかる。試料の総減量率は 27.6 % となり, $\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の組成を仮定した場合の理論減量率 26.3 % より若干大きい値を示した。一方, 脱水反応による減量を差し引いて, 第二段階の反応による減量率を無水物を基にした減量率に換算すると 25.8 % となり, $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ を仮定した場合の理論減量率 25.9 % とよく一致する。水和水の量については試料調整条件により変化する可能性があるため, TG から得られる減量率のデータからも, 塩基性炭酸亜鉛の組成を確定することは難しい。水蒸気および二酸化炭素に対するそれぞれの EGA 曲線において, 水和水の脱水反応終了後, 水蒸気と二酸化炭素の発生が同時に観測される 125 から 450 までのピーク面積を求め (Fig.8 の網掛け部), それぞれの分子量で除算し発生した水蒸気と二酸化

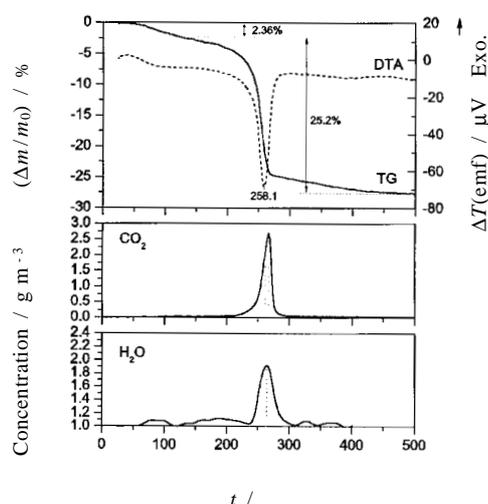
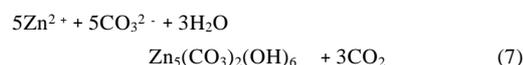
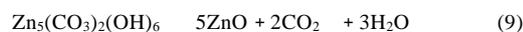
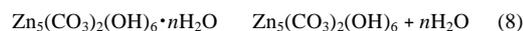


Fig.8 Typical TG-DTA-EGA (H_2O , CO_2) curves for the thermal decomposition of the precipitate yielded according to Reactions III and IV, $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

炭素の物質質量比を求めたところ, $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2 = 1.51$ となった。このことから, 反応IIIおよびIVにより生成した沈殿は, $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の組成を持つことがわかった。 $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ が生成するとして, 亜鉛塩水溶液に Na_2CO_3 水溶液を滴下した場合の沈殿生成反応は次式により表される。³³⁾



また, 水和水を含んだ試料の熱分解反応は次式で表される。



このことから, 反応IIIおよびIVによる沈殿をその組成決定を目的とした化学実験教材に用いる場合, ろ過洗浄した沈殿を 80 程度の乾燥器中で乾燥し, 無水物としておくことが望ましい。

3.3 高等学校及び大学基礎課程における化学実験教材の開発

上述したような基礎的な沈殿生成反応や熱分解反応は, 遷移金属酸化物合成のための反応経路として広く利用されているが, 化学教育の観点からも教材として有効に活用できる種々の反応を含んでいる。Fig.9 に, 本研究で明らかになった沈殿生成反応および熱分解反応の概要を従来高等学校の教科書で扱われてきた亜鉛の反応サイクルと比較して示す。高等学校における化学教育では, 学習内容として取り扱われる

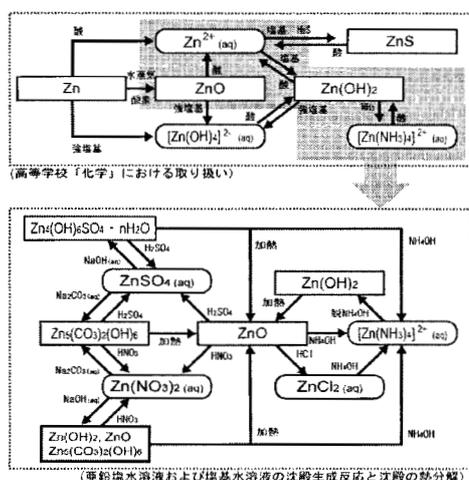


Fig.9 A diagram of the precipitation and thermal decomposition reactions of zinc salts.

化学現象の背景を有効に活用して、探究的な学習プログラムを開発し、授業をデザインすることが望まれる。本研究で明らかにしたような反応は、亜鉛の関与する化学反応についての発展的な学習課題を設定する上で、教員にとって重要な情報となる。また、大学基礎課程における化学教育においても、従来から用いられているオーソドックスな化学実験項目を単調に課すばかりではなく、適宜探究的な実験課題を課し、大学入学のための受験勉強や大学基礎教育での旧来の講義形式の授業における言わば知識受容型の学習方法から自ら課題を見出し探究的に学習する方法へと学習方法を変革させる契機を与えることが強く望まれる。^{34,35} 本研究で明らかにしたような塩基性塩の沈殿生成反応や熱分解反応は、高等学校での既習事項による先入観念を逆説的に利用し、探究的な学習への変革のための導入的な化学実験教材として有効に活用できるものと思われる。

ZnSO₄水溶液にNaOH水溶液を滴下した場合の沈殿生成反応(反応I)とその沈殿の組成については、これまでに報告した塩基性銅(II)塩についての実験教材と同様の教材的取り扱いが可能である。²⁷ すなわち、沈殿生成反応におけるpH滴定あるいは温度滴定から沈殿生成反応の化学量論を議論させる実験を基点として、沈殿生成物の組成をZn²⁺およびSO₄²⁻に対する化学分析や電気炉やガスバーナーを用いて加熱分解させた場合の質量減少を測定する熱重量法などの基礎的な分析実験を通じて決定し、塩基性塩の生成反応と組成について理解させる学習プログラムを構築することが可能である。これらは、高等学校における発展的な学習課題としてあるいは大学基礎課程における化学実験課題として適していると思われる。

亜鉛塩水溶液にNa₂CO₃水溶液を滴下した場合の反応(反応IIIおよびIV)とその沈殿の組成については、さらに探究的な実験課題の設定が可能であると期待される。この場合も、pH滴定により沈殿生成反応におけるZn²⁺とCO₃²⁻の反応における物質比から沈殿の組成を推定する実験を基点とするが、上述したような塩基性炭酸亜鉛の生成のためにpH滴定から求められる反応比と沈殿試料中の組成比が異なる結果となる。このことは、化学分析によりZn²⁺を定量すると、pH滴定曲線から推定した沈殿生成物と異なる含有率を示すことから認識させることができる。また、試験管に入れた試料を加熱すると水蒸気を発生し、さらに発生気体を石灰水に通じると白濁することから、塩基性炭酸塩であることを認識させることができる。これをもとにして、種々の組成を持った既知の塩基性炭酸亜鉛におけるZn²⁺の理論含有率と化学分析により決定したZn²⁺の含有率を比較して、可能性のある組成のいくつかを推定させる。さらに、秤量した試料を試験管に入れてガスバーナーで加熱し、このとき発生する二酸化炭素の全量を、ガスピュレットやメスシリンダーを用いて水上置換により捕集しその体積を求めるとともに、試験管中に残ったZnOの質量を測定する。⁷⁾ 生成したZnOの質量と発生した二酸化炭素の体積から、試料中のZn²⁺とCO₃²⁻の組成比を求めると最も適当な塩基性炭酸亜鉛の組成としてZn₅(CO₃)₂(OH)₆が求められる。この実験の詳細と教育実践的研究に基づいた有効性の評価については、稿を改めて化学教育の専門誌で報告したい。

3.4 大学学部専門課程における熱測定の実験教育

インターネット等で国内の大学における化学実験や機器分析実習のテーマと内容を調査すると、熱分析の実験実習もかなりの大学で取り上げられているが、典型的な試料を用いた測定により測定原理と測定技術を理解させ、測定結果から得られる物理化学的現象についての簡単な解釈を課題とした測定実習の取り扱いがされていることが多い。例えば、TGあるいはTG-DTA測定などの実験実習では、シュウ酸カルシウム一水和物や硫酸銅(II)五水和物を試料として用い、その脱水や分解過程の反応温度や減量率を求めさせ、熱分解反応経路の推定を課題としていることが多い。熱分析への入門実験として、このような測定実習的実験課題の意義は十分に認められるが、さらに物質科学研究における熱測定の有用性を認識させ、学生の熱測定に対する興味関心を喚起するような実験課題の設定も重要と思われる。日本熱測定学会編「熱量測定・熱分析ハンドブック」¹⁾にも、大学学部における熱測定の教育に有効に活用できる素材や測定例が数多く収録されているほか、日本熱測定学会主催の「初心者のための熱測定講習会」における実習テーマとしても興味深い実験教材が取り上げられている。また、熱測定を専門とする多くの大学教員は、自らの熱測定についての専門的知識をベースとして熱

測定に関する独自の学生実験のテーマを設定されているものと推察される。このような、大学学部の特設教育において活用できる熱測定に関する学生実験課題の詳細を折に触れて広く発信していくことも、熱測定の専門家集団である日本熱測定学会の社会貢献の一つとして必要ではないかと思われる。

上述してきたように、筆者らは高等学校や大学基礎課程における化学教材開発のための基礎的研究に種々の熱分析法を活用しているため、熱分析の測定対象とする試料や反応が高等学校や大学基礎課程における化学教材と密接に関係しているものが多い。教材開発を目的とした基礎的研究に適用した熱分析の測定の中には、高等学校や大学基礎課程における化学教育の内容と関連させながら、大学専門課程における熱分析の実験課題として有効に活用できるものがある。このような観点から、化学分析、TG法、IR法、およびXRD法を併用した塩基性硫酸銅(II)の組成と熱分解経路の決定²⁷⁾ TG法を用いた無機水和物の脱水過程の追跡と速度論的解析²⁶⁾ および顕微熱分析による無機水和物の脱水過程の観察^{25,28)}などの実験課題を大学学部専門課程における化学実験のテーマとして提案してきた。同様に、大学基礎課程におけるpH滴定と化学分析による沈殿組成決定の実験の発展的課題として、本報で述べたTG法、IR法、およびXRD法を併用した塩基性硫酸亜鉛 $Zn_4(OH)_6SO_4 \cdot nH_2O$ の組成と熱分解経路を決定する実験を、大学専門課程における熱分析を用いた化学実験に適用することが可能であると考えられる。また、本研究で取り上げた塩基性塩を含む亜鉛の水酸化物沈殿はいずれも白色粉末であり、 $Zn_4(OH)_6SO_4 \cdot nH_2O$ 、 $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ 、および $Zn(OH)_2$ の白色粉末をいずれかの組成をもつ未知試料であるとして与え、TGやDTAによる測定結果をもとに識別させる実験課題なども興味深い。さらに、塩基性炭酸亜鉛 $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ は、高等学校や大学基礎課程において簡単な化学分析の方法を用いてその組成を決定する探究的な化学実験教材として有効に用いることができることを述べたが、大学専門課程において、化学分析、TG、IR、およびXRDを併用した実験課題として用いる場合、最終的な組成の決定にはFig.8に示したようなEGAの手法を用いることになる。このように、EGAを組成決定のための最終手段として用いる実験課題を設定することにより、EGAの有用性を認識させる上で有効な学習活動を展開させることが可能となる。

4. まとめ

塩基性亜鉛塩の関与する化学反応についての教材開発のための基礎研究を例として、そのような研究における熱分析の活用について述べたが、取り扱う教材の化学的背景を明らかにするためには必要に応じて物質科学の専門的研究に用いられるような応用測定が有効に活用される。あわせて、教育内容論的観点からの素材の精選や簡易実験法の開発、また教育

方法論的観点からの学習プログラムの構成や授業デザインを検討を通じて、生徒や学生の学習段階に応じた、また可能な限り探究的で魅力的な化学教材を開発することが重要である。化学教材開発の観点からは、熱測定の専門的研究の中にも、中等化学教育の教材として有効に活用することができる化学現象や素材が数多く見受けられる。そのような素材や化学現象について提案いただければ、教育内容的および教育方法学的観点からの教材開発を共同して行うことも可能である。最近、高等学校と大学の連携教育の活動が盛んになり、大学教員による出張授業や高校生を大学に招いた実験講座等が頻繁に開催されている。このような教育活動においても、単に専門的研究内容の紹介や疑似体験に終始した一過性のイベントとすることなく、受講生の学習段階やその後の発展的学習の可能性を十分考慮して教材や内容の精選をおこなうことが必要であるように思う。そのような機会を捉えて、熱の関与する物理化学的現象や熱測定に興味をもつ高校生を増やしていく地道な努力も重要ではないだろうか。

高等教育における熱測定の教育においても、理学的および教育学的観点の両面から教材の有効性を検討し、効果的な学習活動を展開させることが熱測定の普及や熱測定の研究者養成のための基盤になるものと思われる。

追記

本研究の一部は、科学研究費補助金(特定領域研究(2))15020242, 基盤研究(C)2)15606008, 基盤研究(B)2)16300253, 基盤研究(C)2)16500553)および(財)社会経済生産性本部エネルギー環境教育情報センター地域拠点大学研究経費による。

文献

- 1) 日本熱測定学会編, 熱量測定・熱分析ハンドブック, 丸善(1998).
- 2) 古賀信吉, 竹本 茂, 田中春彦, 化学と教育 **43**, 260(1995).
- 3) 西川友成, 化学教育 **15**, 18(1967).
- 4) L. C. King and M. J. Cooper, *J. Chem. Educ.* **42**, 464(1965).
- 5) 熊井俊彦, 相川嘉正, 勝山哲夫, 根津ふみ子, 化学教育 **20**, 232(1972).
- 6) 木村之信, 科学の実験 **23**, 71(1972).
- 7) S. DeMeo, *J. Chem. Educ.* **81**, 119(2004).
- 8) H. Tanaka and N. Koga, *Thermochim. Acta* **133**, 221(1988).
- 9) H. Tanaka, M. Kawano, and N. Koga, *Thermochim. Acta* **182**, 281(1991).
- 10) H. Tanaka and S. Terada, *J. Thermal Anal.* **39**, 1011(1993).

- 11) H. Tanaka and M. Yamane, *J. Thermal Anal.* **38**, 627 (1992).
- 12) N. Koga, J. M. Criado, and H. Tanaka, *Thermochim. Acta* **340/341**, 387 (1999).
- 13) 古賀信吉, 田中春彦, 化学と教育 **36**, 300 (1988).
- 14) 田中春彦編著, 化学の実験 - 化学を基礎から理解するために -, 培風館 (1995).
- 15) 古賀信吉, 川野正枝, 山根眞美子, 寺田 新, 竹本 浩, 田中春彦, 化学と教育 **49**, 726 (2001).
- 16) W. W. Wendtlandt, *J. Chem. Educ.* **38**, 566 (1961).
- 17) R. S. Botti and P. L. Grace, *J. Chem. Educ.* **38**, 568 (1961).
- 18) E. G. Malawer and E. R. Allen, *J. Chem. Educ.* **54**, 582 (1977).
- 19) 村石治人, 高橋勝敏, 北原重人, 化学教育 **29**, 139 (1981).
- 20) 脇原将孝, 谷口雅男, 化学教育 **31**, 38 (1983).
- 21) E. Wiederholt, *J. Chem. Educ.* **60**, 431 (1983).
- 22) 石原秀太, 化学と教育 **32**, 246 (1984).
- 23) A. M. Wynne, *J. Chem. Educ.* **64**, 180 (1987).
- 24) J. O. Hill and R. J. Magee, *J. Chem. Educ.* **65**, 1024 (1988).
- 25) 田中春彦, 古賀信吉, 林 武広, 西本静磨, 化学と教育 **36**, 398 (1988).
- 26) 古賀信吉, 田中春彦, 化学教育 **37**, 310 (1989).
- 27) H. Tanaka and N. Koga, *J. Chem. Educ.* **67**, 612 (1990).
- 28) H. Tanaka, N. Koga, and A. K. Galwey, *J. Chem. Educ.* **72**, 251 (1995).
- 29) 古川義宏, 永石恵子, 若栗安代, 小林礼子, 広島大学学校教育学部紀要第II部 **20**, 79(1998).
- 30) W. A. Herrmann (ed.), *Synthetic methods of organometallic and inorganic chemistry*, Vol.5, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, p.123 (1999).
- 31) D. Stoilova, V. Koleva, and V. Vassileva, *Spectrochim. Acta, Part A* **58**, 2051 (2002).
- 32) K. Kanari, D. Mishra, I. Gaballah, and B. Dupre, *Thermochim. Acta* **410**, 93 (2004).
- 33) S. C. Zhang and X. G. Li, *Colloids and Surfaces A* **226**, 35 (2003).
- 34) 田中春彦, 古賀信吉, 古川義宏, 化学と教育 **52**, 116 (2004).
- 35) 古賀信吉, 古川義宏, 田中春彦, 学校教育実践学研究 **10**, 11 (2004).

要 旨

教材開発を目的とした基礎的研究における熱分析の活用の事例として, 塩基性亜鉛塩の関与する化学反応についての研

究の概要を紹介した。このような基礎研究を基にして, 種々の塩基性亜鉛塩の沈殿生成反応や熱分解反応を素材とした中等化学教育における探究的な実験教材の開発が可能であることを示した。教材開発のための基礎的研究に応用した塩基性亜鉛塩の熱分析は, 高等教育における熱測定教育における実験教材としても適用可能であることを提案した。



田中春彦 Haruhiko Tanaka
 広島大学大学院教育学研究科, Graduate School of Education, Hiroshima Univ.,
 TEL. & FAX. 0824-24-7092, e-mail: htnk@hiroshima-u.ac.jp
 研究テーマ: 化学反応教材の開発
 趣味: テニス・旅行



松田善信 Yoshinobu Matsuda
 広島大学大学院教育学研究科学生, Graduate School of Education, Hiroshima Univ.,
 TEL. & FAX. 0824-24-7092, e-mail: ymatsuda@hiroshima-u.ac.jp
 研究テーマ: 化学反応教材の開発
 趣味: 映画鑑賞



古賀信吉 Nobuyoshi Koga
 広島大学大学院教育学研究科, Graduate School of Education, Hiroshima Univ.,
 TEL. & FAX. 0824-24-7091, e-mail: nkoga@hiroshima-u.ac.jp
 研究テーマ: 固相反応論, 化学教育
 趣味: JUDO, グラフィックアート



古川義宏 Yoshihiro Furukawa
 広島大学大学院教育学研究科, Graduate School of Education, Hiroshima Univ.,
 TEL.&FAX. 0824-24-7090, e-mail: yfuruka@hiroshima-u.ac.jp
 研究テーマ: 固体の動的構造, 化学教育
 趣味: 読書