マグネシウムの酸化反応における定量実験の改善

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2017-10-03 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 井原, 良訓, 高田, 駿 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/2297/44753

マグネシウムの酸化反応における定量実験の改善
－生成する窒化マグネシウムを酸化マグネシウムに変える－

井原　良訓　　高田　駿*

Improvement of quantitative experiments in oxidation reaction of magnesium: Changing the magnesium nitride generated to magnesium oxide

Yoshinori IHARA, Syun TAKATA*

Abstract. In the experiments of oxidation reactions of metals carried out in junior high school to ascertain law of definite proportions, there is little that the experimental values of the increase in mass are equal to the theoretical values. One of the main reasons is the mixing of magnesium nitride generated along with magnesium oxide. This can not be avoided basically in the experiments in the atmosphere. The method changing the magnesium nitride generated to magnesium oxide effectively is introduced here. This method of reheating after the addition of water into the products obtained upon the usual heating gave the satisfactory values closer to the theoretical ones. It seems that this also becomes an useful verification means to support the development learning for considering the reasons why the experiments described in textbooks were not successful.

Ⅰ．緒言

定比例の法則を導入する金属の酸化反応の実験は，中学校の化学分野における数少ない定量実験の一つであり，丁寧に実験をする姿勢を育て，データを整理し考察する絶好の機会となる。しかしながら，いわゆる‘開いた系’での気体−固体反応であるため，反応を均一に行わせることや実験条件を揃えることが難しく，教科書に記載されている方法では，理論値を大きく下回ることがほとんどである[1-4]。

例えばマグネシウムを用いた場合，理論値から外れる主な原因は，加熱前の試料中に既に酸化物が混入していること，加熱後も未反応のマグネシウムが残ること，窒化物も生成すること，操作過程で水分が混入したり試料が飛散することなどである。このため，加熱中に酸素を供給して酸化反応を促進する試みなど，改良法も数多く報告されているが[5]，再現性に乏しく，装置や操作が簡便でスタンダードとなる適切な方法については，現在も模索中であると言って良い。特に大気中の実験では，どうしても窒化マグネシウムの生成は避けられず，[6,7]これを含めての実測値が酸化反応の理論値に合致する云々の議論は科学的とは言えない。[8]

そこで，本報では，生成する窒化マグネシウムを有効に酸化マグネシウムに変える方法を提案する。現場の教員が培ってきた独自の改良法と組み合わせることにより，より理論値に近い値が得られるものと思われる。

Ⅱ．実験

1．加熱条件の検討

当初は窒化マグネシウムの生成を抑える実験条件を検討したが，良好な結果を得ることができなかった。そこで，加熱処理後の試料に含まれる窒化マグネシウムを酸化マグネシウムに変換することとした。その変換法については後述するが，ここではその試料生成のための加熱条

平成 27 年 10 月 1 日受理

件について述べる。先行研究[5,7]を参考に，種々の予備実験により検討した結果，次の実験条件が適当であると判断した。

・容器：ステンレス皿6cmφ（試料量0.3～0.9gの場合），ステンレス皿8cmφ（試料量1.2～1.5gの場合）

・試料：開封後間もない削り状マグネシウムを0.3～2.0g

・加熱：バーナーで強熱すると同時に，試料上部からチャッカマンで直接着火（1回目の加熱時のみ），1回の加熱時間を4分とし，それを3回繰り返す。

まず，この方法による実験結果を表1に示した。以下これを標準法とし，生成する窒化マグネシウムの定量や酸化マグネシウムへの変換の試料とした。

表1　標準法によるマグネシウムの燃焼

マグネシウムの質量/g		0.30	0.60	0.90	1.20	1.50
燃焼による質量の増加分/g ・・(ア)	run 1	0.18	0.36	0.46	0.64	0.84
	run 2	0.17	0.36	0.60	0.67	0.95
	run 3	0.16	0.35	0.58	0.70	0.80
	平均	0.17	0.36	0.55	0.67	0.86
理論値（化合すべき酸素の質量)/g ・・（イ）		0.20	0.40	0.59	0.79	0.99
反応収率* {(ア)/(イ)}×100/%		85.0	90.0	93.2	84.8	86.9

* 質量増加分が全て酸素と考えた場合

2. 窒化マグネシウムの生成と定量

窒化マグネシウムは次の反応により生成する。

$3Mg + N_2 \rightarrow Mg_3N_2$・・(ア)

加熱後の試料をかき混ぜてみると白色の酸化マグネシウムに混じって黄緑色の窒化マグネシウムが生成しているのがわかる。

窒化マグネシウムは水と反応して水酸化マグネシウムとアンモニアに分解する。

$Mg_3N_2 + 6H_20 \rightarrow 3Mg(OH)_2 + 2NH_3\uparrow$・・(イ)

一方、硫酸で処理すれば，以下の反応が起こる。

$Mg_3N_2 + 4H_2SO_4 \rightarrow 3MgSO_4 + (NH_4)_2SO_4$・・(ウ)

ここに強アルカリ，例えば水酸化ナトリウム水溶液を加えれば，NH_3が遊離する。

$(NH_4)_2SO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2NH_3\uparrow + 2H_20$
・・(エ)

このアンモニアを定量することにより窒化マグネシウムの含量を決定した。

具体的な操作法は以下の通りである。

①標準法により加熱した試料を蒸留用丸底フラスコに移す。ステンレス皿の底面に付着した残渣は濃硫酸で洗い出す。

②水酸化ナトリウム水溶液を過剰に加え，アンモニアを遊離させる。この操作は，発生するアンモニアの系外への流出を防ぐために，蒸留装置を組んだ閉鎖系の中で行い，末端の蒸留液を受けるフラスコにはアンモニアの吸収剤として塩酸標準液を入れておく。

③試料溶液を蒸発乾固するまで加熱蒸留する。

④発生したアンモニアにより一部が中和された塩酸標準液を水酸化ナトリウム標準水溶液で逆滴定する。

⑤対照実験として，反応前の同量の塩酸標準液を滴定し，上記との差を計算に用いた。

化学量論的には，消費した水酸化ナトリウムの0.5モル分が窒化マグネシウムのモル数となり，0.1mol/L 水酸化ナトリウム水溶液1mL は0.0014gの窒素に相当する。また，生成物がMgOとMg_3N_2だけであると仮定すれば，この方法によって，未反応のMgの量も推定できる。

マグネシウムの試料量を変えて行った結果を表2に示した。測定はそれぞれ2回ずつ行い，その平均値も示した。2回のランで生成物の量はほぼ一定であるが，その組成にはかなりのバラツキがあり，再現性に乏しいことが分かる。窒化マグネシウムの生成量が20%を越える場合も見られたが，0.41g のMgの試料量で35%の混入を認める報告もある。[9]試料量が少ない程，有

効に酸素の供給が行われ，Mg_3N_2の生成量が抑えられると予想したが，少なくとも本実験条件下では，0.9gの場合で生成量が最も少なかった。

なお，この定量法の有効性を確かめるために，純度99.5%の窒化マグネシウムを用いて同様の操作で窒素の定量を行った。２回の実験での窒素分の平均回収率は90%であり，概ね有効であることがわかった。

表２　窒化マグネシウムの定量と生成物の組成

試料Mg/g	0.300		0.900		1.50	
	run 1	run 2	run 1	run 2	run 1	run 2
生成物/g	0.420	0.420	1.39	1.36	2.31	2.35
Mg_3N_2/g	0.0358	0.0777	0.0323	0.184	0.502	0.319
/%	8.5	18.5	2.3	13.5	21.7	13.6
(平均/%)	13.5		7.9		17.7	
MgO/g	0.277	0.248	1.25	1.03	1.69	1.92
/%	66.0	59.0	89.9	75.7	73.2	81.7
(平均/%)	62.5		82.8		77.5	
未反応Mg/g	0.107	0.0943	0.107	0.146	0.118	0.111
/%	25.5	22.5	7.7	10.7	5.1	4.7
(平均/%)	24.0		9.2		4.9	

3. 窒化マグネシウムを酸化マグネシウムに変える

窒化マグネシウムは1300℃で熱分解して，それぞれ酸化物へと変化する。窒素酸化物は気体として系外へ放出されるため，目的の酸化マグネシウムに変えることができるわけであるが，ここまで試料温度を上げるのは難しい。そこで，（イ）式の反応を利用して，水を加えて水酸化マグネシウムとし，これを再加熱して酸化マグネシウムに変えることを試みた。

具体的な操作法は以下の通りである。

①標準法で試料を加熱する。

②空冷後，薬さじで試料が飛び散らないようにかき混ぜ，目視で黄緑色の窒化マグネシウムの部分を中心にスポイドで水を加える。おおよそ5mL以下ほどの水が必要となる。

③標準法と同様に，この操作を３回繰り返す。

本法では，水を加えて再加熱したとき，アンモニア臭から窒化マグネシウムの存在を定性的にではあるが簡便に確認できる点でも有効となる。

結果を表３に示した。また，図１には，Mg_3N_2が混入しているため単純に数値の比較はできないが，標準法によるデータも添えた。試料量の違いにより値にバラツキがあるが，水を加えて窒化マグネシウムを分解させる方法は有効であるといえる。少なくとも，水を加えていない系での質量増加分は窒化マグネシウムの生成量を含めた値であり，金属の質量と結びつく酸素の質量の比を見いだすという本来の目的から逸れている。

表３　加熱後に水に加える方法で行った結果

マグネシウムの質量/g	0.30	0.60	0.90	1.20	1.50
燃焼による質量の増加分/g ・・・(ア)	0.19	0.34	0.59	0.68	0.94
理論値（化合すべき酸素の質量)/g ・・・（イ）	0.20	0.40	0.59	0.79	0.99
反応収率* {(ア)/(イ)}×100/%	95.0	85.0	100	86.1	94.9

* 質量増分が全て酸素と考えた場合

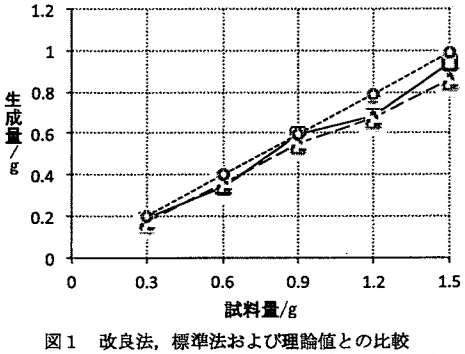

図１　改良法，標準法および理論値との比較
(—□—：改良法，－△－：標準法，・○・：理論値)

Ⅲ．結果と考察

（イ）式によれば，窒化マグネシウムの窒素分はアンモニアとして系外へ放出され，水酸化マグネシウムと未反応の水が残る。そして，水酸化マグネシウムは200℃以上の加熱で酸化マグネシウムに変化し，もちろん水も蒸発して系外に出る。

$Mg(OH)_2 \rightarrow MgO + H_20$　・・（オ）

また，本法は未反応のマグネシウムの酸化反応も促進する。水を加え加熱することで，未反応のマグネシウムから，下式により生成する水酸化マグネシウムを経て酸化マグネシウムへの変化が期待できる。

$Mg + 2H_20 \rightarrow 2Mg(OH)_2 + H_2\uparrow$ ・・（カ）

ところで，本法を生徒実験として授業で扱う際には注意すべき点がいくつかある。まず第一点は，途中で水を加えるだけであるので，操作はそれほど煩雑にはならないが，何故水を入れるのかを理解させるために，どこまで教師が踏み込むか，踏み込めるかという問題である。

第二点は安全上の問題である。（カ）式により水素が発生するため，誤って燃焼中のマグネシウムに水を注加すれば，激しい燃焼が起こり，条件次第では爆発の危険性もある。そこで，未反応のマグネシウムが多い状態で，敢えて加熱中に水を加える実験を行ってみた。少しずつ試料量を増やし，1.5gの試料量まで試みたところ，多少内容物が試料皿の回りに飛散する程度で、爆発的な反応は起こらなかった。ただし，子どもたちの実験には想定外の誤操作もあるため，教師が演示実験として行うのが適切であろう。

本実験を現場では，初めから失敗ありきで考えている教員も少なくない。しかしながら，これは失敗ではなく，窒化マグネシウムの生成を考えれば，100%の反応収率を期待できるものではない。したがって，その数値に一喜一憂したり，班ごとのデータを取捨選択して無理に合わせようとするよりも，理論値と合致しない結果を、科学的思考力を育む良い機会と捉え，発展的学習へと展開する工夫も必要となろう。

引用文献

1) 林浩子・宮本憲武：金属の酸化の化学反応について−正確な定量実験を求めて−，大阪と科学教育，24，33-38，2010.

2) 宮内卓也：定比例の法則，化学と教育，52，32-33，2004.

3) 西川純・下村博志：銅粉酸化実験の改良，科学教育研究，22(2)，87-95，1998.

4) 岡博昭：銅の酸化の定量実験，化学と教育，39(4)，464，1991.

5) 片山隆志・加納真：金属と化合する酸素の量を増やす実験の工夫，鳴門教育大学教育課題研究（理科）研究集録，1-11, 2006.

6) 花屋肇・村松隆・佐々木克敬:マグネシウムリボンの燃焼と窒化マグネシウムの生成，化学と教育，37(4)，435，1989.

7) 重松聖二:金属の酸化反応における量的関係の指導法の検討，愛知県総合研究教育センター研究紀要，40-43，2007.

8) 理論的には，全てが酸化マグネシウムに変化した時は66%の質量増加，全てが窒化マグネシウムに変化した時は38%の質量増加がある。

9) 大窪是男：マグネシウム燃焼時の窒化マグネシウム生成について，化学教育，25(3), 265，1977.