

ケミカルガーデンでの成長速度の違い

静岡県立清水東高等学校
理数科 2年 櫻井菜花 芹澤巧 堀住祐介 望月泉美 安原百香

1 はじめに

ケミカルガーデンとは、ケイ酸ナトリウム水溶液に水溶性の金属塩を加える実験である。(ア)金属塩を加えると(イ)金属イオンの溶液と水ガラス溶液がケイ酸塩の膜で隔てられる。(ウ)浸透圧により膜の外側、つまりケイ酸ナトリウム水溶液側から、内側の金属イオン側に水が浸透する。(エ)そして膜が限界を超えると破れ、内側の液が外側に漏れだす。(オ)漏れ出した金属イオン溶液がケイ酸ナトリウム溶液と再び反応して、界面で再びケイ酸塩の膜が生成される。(カ)浸透圧により膜がまた破れ、再びケイ酸ナトリウムと反応する。(キ)これを繰り返すことで、(ク)ケイ酸塩が上に向かって発生する(写真1)。以後、ケイ酸塩が徐々に上に向かって発生することを『ケイ酸塩が成長する』と表現する。



写真1 ケミカルガーデンの様子

2 動機

私たちは、金属塩の種類が違うことによってケイ酸塩の成長速度が異なることを知った。そこで成長速度の違いから金属塩の特定ができるのではないかと思い実験を行った。

3 目的

硫酸銅の成長速度を基準に、さまざまな硫酸塩の成長速度を比較して、陽イオンによる違いを検討する。その違いをできるだけ正確に調べるために、次の検証を行った。

- 検証① 塩の粒の大きさによる、ケイ酸塩の成長の仕方の違い
- 検証② 溶液の濃度の違いによる、ケイ酸塩の成長の仕方の違い
- 検証③ 入れる容器の違いによる、ケイ酸塩の成長の仕方の違い
- 検証④ 水温の違いによる、ケイ酸塩の成長の仕方の違い

(1) 検証①

粗い粒と、乳棒と乳鉢ですりつぶしたパウダー状の硫酸銅を使い、調べた。周りの環境の違いを揃えるため、写真2のように並べた。試験管の後ろに黒い壁紙を置き、ある程度距離をとったところから、iPhone 5で「観察カメラ」というアプリを使って、インターバル撮影を行った。実験一回につき、1分おきに4時間撮影して、粒の大きさの異なる硫酸銅の成長速度を比較して、違いを観察した。



写真2 検証①の実験装置

結果は、次頁の表1のようになった。

○がついているのはよく成長し、△がついているのはあまり成長が見られなかった。粗い粒と細かい粒ともに○がついているのは、同程度の速さでよく成長していることを指す。

検証①の結果より、細かい粒もよく成長するときはするものの、粒が大きい程よく成長して

いる傾向がある。理由は、粗い粒の方が平面である部分が多いため、溶液と反応するとき、より安定で均等な半透膜が作られるからだと考えた。よって粗い粒で実験をした方が、反応する安定性は上がるといえる。

表1 検証①の結果

	1回目	2回目	3回目	4回目	5回目	6回目
粗い粒	○	△	○	○	△	○
細かい粒	△	○	△	△	○	△

(2) 検証②

54.5%ケイ酸ナトリウム溶液と水の比重をそれぞれ左から順番に1:1、1:2、1:3、1:4の割合で混合してできた100mLビーカーに入った溶液に硫酸銅を加えて、検証①と同様の方法でインターバル撮影を行い、違いを検証した(写真3)。

結果、写真4のように水の割合が多いほどケイ酸塩が多く、よく成長していることがわかった。本来ならば反応物の量が多いほど、生成物も多いため、ケイ酸塩の発生量が多いはずである。しかし、この結果から、ケイ酸塩は非晶質のため壊れやすく、ケイ酸ナトリウム水溶液の密度が高いと、重さに耐えきれずケイ酸塩の成長が止まってしまうと推測した。



写真3 検証②の様子



写真4 検証②の結果

(3) 検証③

ケミカルガーデンの実験を行っている中、試験管よりビーカーの方が成長しやすいように感じた。そこで、同じ粒の大きさの硫酸銅を試験管と100mLビーカーの二つの容器に入れて、検証①と同様の方法で、成長する度合いを調べた。

結果は下の表2のようにになった。○がついているのはよく成長し、△がついているのはあまり成長が見られなかった。粗い粒と細かい粒ともに○がついているのは、同程度の速さでよく成長していることを指す。

表2 検証③の結果

	1回目	2回目	3回目	4回目	5回目	6回目
ビーカー	○	○	○	○	○	○
試験管	○	○	△	○	△	○

検証③の結果より、ビーカー、試験管ともによく成長するが、ビーカーの方が少し試験管に比べて安定して成長しやすい。理由はビーカーの方が、底面積が大きいため、何らかの原因で反応しやすさに違いが出るムラが出来にくいからだと考える。よって安定したケイ酸塩の成長を望むなら、ビーカーを使ったほうが良い。しかし試験管もある程度は、ケイ酸塩がよく成長し、実際は洗浄の問題があるため、実験を行う際用いる容器は、試験管を用いることにした。

(4) 検証④

溶液の水温の違いによって、塩と溶液の反応する速度が変わり、ケイ酸塩の成長する速度も変わるだろうと推測される。そこで具体的に、どの程度ズレるか検証を試みた。次頁の写真5のように、水中の恒温機を使い、蓋付きの試験管に硫酸銅とケイ酸ナトリウム溶液を加え、温度を変えて実験する方法をとった。しかし、水中の恒温機のため、インターバル撮影をするときにブレが大きく生じ、成長速度を計測することが困難で、計測できなかった。しかし普通水温は気温に依存するため、実験を行う際には、硫酸銅の成長速度を基準にして、他の塩につい

て成長速度を観察することにした。その比較によって水温が変わっていても硫酸銅と比較した成長速度で金属塩の違いがわかると考えた。

4 方法

検証①より、塩の粒の大きさによって成長速度が変わることが分かった。できるだけ硫酸塩の粒の大きさを揃えるため、乳棒と乳鉢を使ってすりつぶし、試験管に入れる体積を一定にした。溶液の濃度は54.5%ケイ酸ナトリウム溶液と水の比重を、18:5の割合で混合した。試験管への入れ方は、少量の溶液を加えた試験管に硫酸塩を加え、さらに10mL程度の溶液を加える方法をとった。

検証③より、硫酸銅の成長速度を基準にして、他の塩について成長速度を観察することにした。そして、写真6のような実験装置を組み立て、実験する試験管を、硫酸銅を入れた試験管とともに、定規を横につけた試験管立てに立てた。試験管の後ろに黒い壁紙を置き、ある程度距離をとったところから、検証①と同様に、インターバル撮影を行った。実験一回につき、1分おきに4時間撮影して、成長速度を調べた。



写真5 検証④の様子

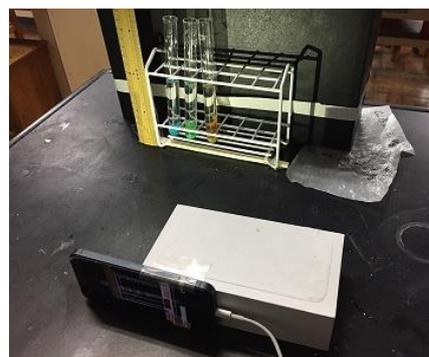


写真6 実験装置の様子

5 結果

壁に沿わないで非晶質が成長したところを観測点として、成長速度を調べた。硫酸銅の成長速度を1としたときの成長速度を下の表3に示す。実験に用いた塩はすべて硫酸塩のため、陽イオンで表示する。また、硫酸銅がうまく成長しなかった時のデータは結果の中に含まれていない。

表3 成長速度の結果

Cu^{2+}	Mg^{2+}	Zn^{2+}	Ni^{2+}	Fe^{3+}	K^+	NH_4^+	Pb^{2+}
1	0.94	2.8	0.032	0.49	0.0	0.0	0.0

速さの比 $\text{Cu}:\text{Zn}:\text{Mg}=1:5.1:2.1$ —1回目, $1:1.5:0.33$ —2回目, $1:0.55:0.38$ —3回目
それぞれ硫酸塩のケミカルガーデンにおける特徴は以下のとおりである。

- Cu^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} の硫酸塩は下の写真7①～③のように針葉樹のような伸び方をしていた。
- Ni^{2+} 、 Fe^{3+} の硫酸塩は、次頁写真8①②のようにだま状に成長していた。
- K^+ の硫酸塩は、次頁写真9のように溶解してしまった。
- NH_4^+ 、 Pb^{2+} の硫酸塩は、次頁写真10①②のように非晶質こそ発生していたものの、4時間の間では成長はほぼ確認されなかった。

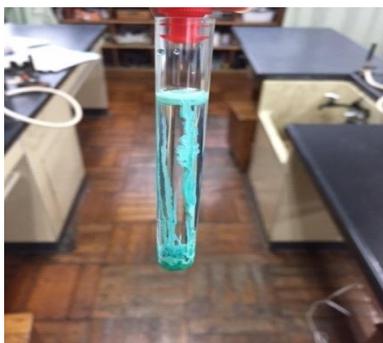


写真7① CuSO_4 の結果



写真7② MgSO_4 の結果



写真7③ ZnSO_4 の結果



写真 8 ① NiSO_4 の結果



写真 8 ② $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ の結果



写真 9 K_2SO_4 の結果



写真 10 ① $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の結果



写真 10 ② PbSO_4 の結果



写真 11 数日後の $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の結果

しかし、数日後改めて成長の様子を確認したところ、 NH_4^+ 、 Pb^{2+} の硫酸塩ともに、上の写真 11 のように成長がみられた。

6 考察

・表 3 に示した結果だけでは、結果から平均に対する分散も大きく、それらから統一した法則性を見つけることは、今のところできなかつた。そのため、ケミカルガーデンによる金属塩の特定をするときには、考えるすべての物質の成長の速さを把握する必要があると思われる。

・写真 7～10 から分かるように、非晶質の伸び方は物質によってさまざまだった。このことから、金属塩特定の際は伸びる形状にも注意したほうがよい。 K^+ の非晶質が発生しない原因は、 K^+ がケイ酸ナトリウムと同様、発生するケイ酸塩が水溶性であると考えられる。 Ni^{2+} 、 Fe^{3+} の成長の仕方は、ケイ酸塩が出来る際、そのケイ酸塩が軟弱であるため、形が崩れてドーム状になったと考えた。

ここで、ケイ酸塩の形状は、それぞれのケイ酸塩の硬さに依存すると予想した。この差異について H S A B の概念からの検証を試みた。

(1) H S A B の概念と考察

Lewis の定義による酸と塩基に基づいて、ピアソンが提唱した考えである。Lewis の定義した酸、即ち Lewis 酸とは、非共有電子対を持たない陽イオンのことで、Lewis 塩基とは、非共有電子対を持つ陰イオンのことである。ピアソンは Lewis 酸のうち、半径が小さくて、正電荷の大きい陽イオンを“硬い酸”、半径が大きくて、正電荷の小さい陽イオンを“軟らかい酸”と表現し、Lewis 塩基のうち、分極しにくく、電気陰性度の大きい陰イオンを“硬い塩基”、分極しやすく、電気陰性度の小さい陰イオンを“軟らかい塩基”と分類した。

H S A B の概念から考えると Pb^{2+} と NH_4^+ の陽イオンは Lewis 酸でいう“軟らかい酸”であり、その他 K^+ 以外の陽イオンは、Lewis 酸でいう“硬いもしくは中間の酸”であることから、ケイ酸イオンを Lewis 塩基でいう“軟らかい塩基”と仮定すると、 Pb^{2+} と NH_4^+ の塩は共有結合性の高い結晶がつかられ、その他 K^+ 以外の陽イオンからは結晶はできにくいと考えられる。ケイ酸塩は、ケイ酸塩の膜が破れることで成長するので、 Pb^{2+} と NH_4^+ の塩では、ケイ酸塩の膜が破れずに

反応が終了し、その他の K^+ 以外の塩はケイ酸塩が成長したと推測できる。

図1 HSABの概念(文献3より)

タイプ (a) の 金属の錯体	配位子			タイプ (b) の 金属の錯体
最も強い	R_3N	R_2O	F^-	最も弱い
↑	R_3P	R_2S	Cl^-	↓
	R_3As	R_2Se	Br^-	
最も弱い	R_3Sb	R_2Te	I^-	最も強い

※タイプ(a)の金属イオンには、主として次のようなものがある。
 1. アルカリ金属イオン
 2. アルカリ土類金属イオン
 3. 軽くてより電荷の高いイオン、たとえば Ti^{4+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{3+} 、 Al^{3+}

※タイプ(b)の金属イオンには、主として次のようなものがある。
 1. より重いほうの遷移金属イオン、たとえば Hg^{2+} 、 Pt^{2+} 、 Pt^{4+} 、 Ag^+ 、 Cu^+
 2. 金属カルボニルにおける形式的にゼロ価金属であるような低原子価金属イオン

(2) HSABの考察の検証

考察でのHSABの概念に基づく仮説を検証するため、同じ陽イオンで同様の変化がみられるかを、 $FeCl_3$ 、 $Pb(CH_3COO)_2$ 、 NH_4Cl 、 KCl 、 $CuCl_2$ を用いて観察した。



写真 12① $Pb(CH_3COO)_2$ の結果



写真 12② NH_4Cl の結果

硫酸塩の時と同様に、 $Pb(CH_3COO)_2$ 、 NH_4Cl はほとんど成長しなかった(写真 12①②)。



写真 12③ $FeCl_3$ の結果



写真 12④ $CuCl_2$ の結果



写真 12⑤ KCl の結果

硫酸塩の時と同様に、 $FeCl_3$ はだま状、 $CuCl_2$ は針葉樹状に成長していた(写真 12③④)。
 硫酸塩の時と同様に、 KCl は溶解していた(写真 12⑤)。

7 今後の課題

・ケイ酸塩の形状と、HSABの概念との関連性について知見を得るため、より多くの無機塩についての検証を行う。

8 参考文献

1. 実験による科学への招待(日本化学会訳編 丸善株式会社)
2. 科学の新研究(卜部吉庸 三省堂)
3. 基礎無機化学(コットン、ウィルキンソン、ガウス共著 培風館)