

京都教育大学
平成 26 年度 教育研究改革・改善プロジェクト経費
成果報告書

気体の硫化水素を用いない陽イオンの定性分析法の
開発と化学基礎実験における授業実践

平成 27 年 3 月

研究代表者 向井 浩

1 はじめに

本成果報告書は、平成 26 年度教育研究改革・改善プロジェクト「気体の硫化水素を用いない陽イオンの定性分析法の開発と化学基礎実験における授業実践」の成果と課題をまとめたものである。

本プロジェクト研究では、気体の硫化水素を用いずに陽イオンの定性分析実験を行う方法を開発し、その方法を実際に本学授業「化学基礎実験」の中で実践・評価することに取り組んだ。本研究の主たる目的は、基礎的な化学実験の一つである「陽イオンの定性分析」実験の安全性と操作性の向上を図ることである。

本学教育学部教員養成課程理科領域専攻では、物理・化学・生物・地学の 4 領域それぞれに基礎実験を設置し、免許法上の科目として必修科目に指定している。これらの基礎実験科目の履修により、理科の教員、または、理科の得意な教員が身に付けるべき、基本的な実験の知識と技術を学生に習得させることを狙いとしている。4 領域の内の化学領域の基礎実験科目が「化学基礎実験」である。そして、「陽イオンの定性分析」は、「化学基礎実験」の中の主要な実験内容として位置づけられている。「陽イオンの定性分析」は、水溶液中に混合して含まれている種々の金属イオンを系統的に分離・検出する分析実験であり、基本的な化学薬品と実験器具の使用が多々含まれている。このため、学生はこの実験を通して、基本的な化学の原理、化学物質の知識、および、器具の操作技術を習得することができる。このような理由で、「陽イオンの定性分析」は基礎実験としての意義が高い。

「陽イオンの定性分析」では、塩酸・硫化水素・アンモニア水・炭酸アンモニウム水溶液を用いて、19 種類の陽イオン（金属イオン）を第 1 属から第 6 属の 6 グループに分類する。そして、各属内でさらに個々の陽イオン（金属イオン）に分離し、個々に検出を行う。この一連の分析操作の中で、第 2 属と第 4 属の陽イオンの定性分析においては、金属イオンの分離と確認に硫化水素が用いられる。

硫化水素は、特有の腐乱臭を持つ有毒な気体である。中学校理科での「化学反応」の学習や、高等学校理科の「無機化合物の性質」の学習において取り上げられ、化学実験の中で用いられる基本的な化学物質である。一方で、その毒性から取り扱いに注意が必要な化学物質でもある。硫化水素を使用する際は、局所排気装置ドラフトチャンバー（ドラフト）の使用が望ましく、少なくとも換気を十分にした実験室内で取り扱うことが周知されている。しかし、それでも尚、学校の理科実験において、しばしば硫化水素に起因する事故が発生しているのが現状である。硫化水素は、学習項目としては重要な化学物質である反面、実験には扱いづらい物質でもあるため、硫化水素が理科の生徒実験で用いられる機会は減少し、実験を通して学ぶ機会の減少にも繋がっていると思われる。

以上のような背景のもと、より安全に、かつ、より簡便に硫化水素を扱えるように、気

体の硫化水素の使用に替わる代替物を提案し、それを用いた陽イオンの定性分析法を確立し、授業の中で用いることの有効性を検証することを目的として、プロジェクト研究を遂行することとした。実験における安全性、利便性の向上を図ることが、第一義の目的である。しかし、それだけに留まらず、教員養成課程の授業の中で授業実践に取り組むことに意義があると考え。気体の硫化水素の使用に替わる代替物を用いた陽イオンの定性分析を行うことが、将来、受講生が教員として理科を教授していく際に、各自の教材開発の一助として役立つことを期待している。

2 研究概要

プロジェクトの名称

気体の硫化水素を用いない陽イオンの定性分析法の開発と化学基礎実験における授業実践

プロジェクトの概要

化学基礎実験で扱われる陽イオンの定性分析は、化学実験の基本操作の習得、化学的原理の理解、及び、広範な化学物質の知識の獲得を目的とした、重要な実験課題の一つである。しかし、そこで用いられる気体の硫化水素は毒性を有し、個人実験で多人数が同時に使用する環境では、実験室内外への拡散とその危険性が問題であった。そこで、気体の硫化水素の代替物として、硫化物塩の水溶液に着目し、これを用いた陽イオンの定性分析法を開発することを目的とする。さらに、この代替物を効果的に用いた授業実践についても検討する。

プロジェクトの目的・意義

化学基礎実験は、中学・高校理科の免許法施行規則の科目であり、理科領域専攻の必修科目でもある。この科目の授業内容は、陽イオンの定性分析を中心に構成されている。その理由は、取り扱う陽イオンや試薬が代表的な化学物質であること、秤量・加熱・濾過・ピペット操作など化学の基本操作と化学平衡等の化学的原理を多く含むこと、さらに、未知試料の分析により興味を持って取り組むことができること、等の様々な教育上の利点を有するためである。しかし一方で、毒性のある気体の硫化水素を使用する問題点がある。約 25 名の受講生各自が個人実験で行うため発生量が多く、かつ、気体の拡散性により実験室内外へ臭気が漏れ出し、気分が悪くなる受講生が出る危険性を伴っている。

本プロジェクトでは、こうした毒性のある気体の発生を極力抑えるため、気体の硫化水素の代替物として、チオアセトアミドまたは硫化アンモニウムの水溶液を用いて定性分析を行う方法を確立することを目的とする。さらに、その方法を化学基礎実験の授業に効果的に取り入れる方法を検討する。これにより、事故の危険性を低減してより安全に、教育効果の高い実験科目を実施できると考える。

プロジェクトの実施方法・計画

化学基礎実験の陽イオンの定性分析で使用する教科書を下敷きにして、気体の硫化水素を用いる操作を、代替物であるチオアセトアミド水溶液、または、硫化アンモニウム水溶液を用いる操作に置き換えるための方策について具体的に検討を行う。既に過去 2 年間の研究成果により、代替の可能性と、代替物の有用性について多くの知見を得ており、それらを更に検証、拡充して定性分析法の確立と授業実践案の構築を行う。

まず、陽イオンの定性分析、及び、硫化水素の代替物に関する図書・学术论文・インターネット情報等の文献を広く調査し、気体の硫化水素と本プロジェクトで用いる代替物との相違点や利点についてまとめる。

次に、過去の研究成果を参考にして、化学基礎実験の授業の中で用いる際の実験指針書を作成し、実験を通して実地に検証する。

化学基礎実験の授業の中で、未知試料分析の正否の結果を検証すると共に、発生する気体の濃度測定を行うことで危険性を検証し、代替物を用いた実験の効果について実証的な検討を行う。

検証により得られた結果をもとに、扱う陽イオンと試薬を限定して、高校化学でも実施可能な陽イオンの系統分析の実験方法について、具体的な実験操作を考案する。

以上の成果を踏まえて、報告書の作成を行う。

プロジェクト成果の社会的価値及び波及効果

陽イオンの定性分析は基本的な化学実験であり、他の大学等においても1回生時の基礎実験の題材として用いられることが多いが、硫化水素の危険性に関して同様な問題点を抱えている。また、高校化学の教科書にも陽イオンの系統分析として取り上げられているが、硫化水素を取り扱うことから実験として扱いづらい点がある。こうした問題点は、本研究の代替物を用いることで解消され、広く応用される可能性があると考ええる。

本プロジェクトの研究成果は、報告書にまとめて公表することを予定している。代替物が実際に授業で用いられることを念頭に、報告書においては、気体の硫化水素の代わりにチオアセトアミドと硫化アンモニウムの水溶液を用いる際の実験条件を具体的かつ詳細に明記する。また更に、高校の化学実験を想定した授業案を考案し、高校の実験室においても短時間で安全に行えるような工夫を提案する予定である。

作成した報告書は、教員を対象とした研修等で活用する予定である。こうした活動を通して、陽イオンの定性分析実験が、取り組みやすい実験課題として再認識され、より安全に行われるようになることを期待する。また、実験を通して化学を学習する機会が高校等で増えることを期待する。

プロジェクトの組織

研究代表者： 向井 浩

所属： 京都教育大学理学科

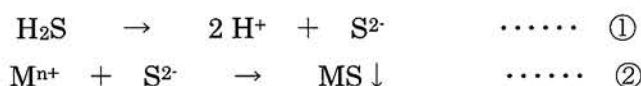
役割分担： 研究総括，計画立案，情報収集・分析，検証実験，授業案開発

3 分析法の開発

3.1 開発の背景

本学理科領域専攻の設置科目「化学基礎実験」は、理科免許に関する免許法上の科目で、1 回生対象の指定必修科目として設定されている重要な実験科目である。その内容を資料 1 に示す。資料 1 にあるように、「陽イオンの定性分析」が主要な課題として設定されている。

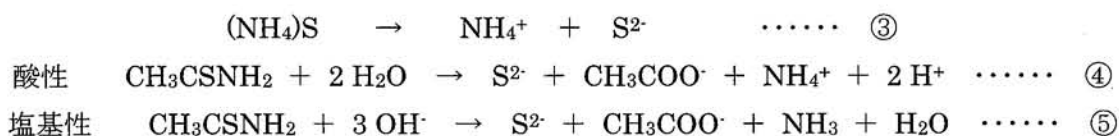
「陽イオンの定性分析」では、第 1 属から第 6 属の 6 グループに分類された陽イオン（金属イオン）の内、第 2 属と第 4 属の定性分析において、硫化水素 H_2S が用いられる。2 価金属イオン M^{2+} と硫化水素 H_2S との化学反応により、次のように硫化物沈殿が生成する。



①式が水に溶けた硫化水素の電離反応、②式が硫化物の生成反応である。生成した硫化物の沈殿を濾過することで沈殿と濾液が分離され、沈殿中の第 2 属、第 4 属陽イオンが他の属から分属される。また、硫化物沈殿は各金属イオンに特有の色を持つため、沈殿の有無と沈殿の色を目視で確認することにより、金属イオンの検出が可能となる。このように、硫化水素は、陽イオンの分析において、不可欠な試薬となっている。

気体の硫化水素の発生方法にはいくつかある。代用的な方法は、硫化鉄と塩酸を反応させる方法である。二又試験管やキップの発生装置を用いる。その他の方法として、固形硫化水素（固形硫化水素 関東化学 18085-08 硫化水素発生用 500g ¥3,325）を強熱する方法がある。「化学基礎実験」では、従来、この方法を用いて来た。いずれも方法でも、ドラフト内で操作を行う。ドラフトは台数が限られているため、従来法では多人数が一度に使うことは難しく、実験の円滑な進行を妨げる要因となっていた。また、発生装置・試薬の準備・後片付けが煩雑である欠点があった。さらに固形硫化水素の場合、臭気の強い廃棄物が発生し、実験室内の不快感な異臭の原因となった。また、加熱容器である試験管の損失が多く、廃棄物量と費用が嵩む欠点もあった。以上を踏まえ、代替物への転換を図った。

硫化物沈殿の生成に気体の硫化水素を用いない陽イオンの定性分析法については、いくつかの報告 [1-8] がある。その主な方法が、硫化アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ を用いる方法 [1-5] とチオアセトアミド CH_3CSNH_2 を用いる方法 [1, 2, 6-8] である。硫化アンモニウムは、電離して硫化物イオン S^{2-} を生じる。チオアセトアミドは、酸性または塩基性の条件下で加熱すると加水分解し、同じく硫化物イオン S^{2-} を生じる。これらの化学反応式を下に記す。



気体の硫化水素を用いる場合は、硫化水素を発生させ、それを試料溶液に導入して用いるため、どうしても実験室内の空気に硫化水素を拡散させてしまう危険性が伴う。それに対して代替物では、水溶液中の硫化物イオンを用いるため、このような危険性がない。ただし、酸性の水溶液中から硫化水素の気体として揮散して拡散する場合がある。しかし、その量は多くはない。本プロジェクト研究では、これらを代替物の検討対象とした。

気体の硫化水素では①式で、硫化アンモニウムでは③式で、チオアセトアミドでは④または⑤式で、それぞれ硫化物イオン S^{2-} が生じる。生じた硫化物イオン S^{2-} は②式により、硫化物沈殿を生じさせる。このため、いずれも②式の硫化物生成反応を利用している点で原理は共通である。ただし、硫化物イオン S^{2-} を生成させる機構が異なるため、必然的に設定する実験条件を違うものにする必要が生じる。

硫化アンモニウムを用いる実験操作法、および、チオアセトアミドを用いる実験操作法については、教科書等の文献に概略のみが示されている程度で、具体的な実験条件が不明確である。或いは、ある程度、具体的な条件が示されていても、その教科書での実験条件に合わせた条件であり、条件を変えて応用することが難しい。こうした用いる際の実験条件についての情報が少ないことから、授業で用いる実験条件に適合させた使用条件を探るため、実験的な検証を行うこととした。それに基づいて、実際に授業で用いることのできる具体的な使用条件を決定することとした。合わせて、これらの代替物を用いる際の問題点と注意点を明らかにすることも目的とした。

3.2 第2属陽イオン

第2属陽イオンに属する4種類の金属イオン (Pb^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} , Cu^{2+}) を対象に、気体の硫化水素の代替物である硫化アンモニウムとチオアセトアミドを用いて、陽イオンの定性分析実験への適用の可否、使用条件、有用性等を実験的に検証した。具体的な使用条件の検討の際には、授業科目「化学基礎実験」で既に使用している教科書 [5] の実験操作の中に組み入れることを前提として、実際に第1属から第6属までの全ての陽イオンが混合した試料から、含有する全ての陽イオンが検出可能となる使用条件を検討した。

まず、代替物である硫化アンモニウムとチオアセトアミドを用いて、陽イオンの定性分析実験への適用が可能かどうかを、それぞれの代替物を用いて検討した。硫化アンモニウムの試薬として市販の 0.16 mol/L 硫化アンモニウム水溶液(硫化アンモニウム溶液(無色) 和光純薬工業 011-03495 化学用 500g 含有率 min. 0.5% S ¥2,700) を、チオアセトアミドの試薬として市販の試薬(チオアセトアミド 和光純薬工業 204-00881 和光特級 100g ¥7,400) を溶かした 1 mol/L チオアセトアミド水溶液を用いた。硫化アンモニウムを用いて定性分析を行った場合には、第2属陽イオンを全て検出することができたが、チオアセトアミドを用いた場合は、混合試料中から Cd^{2+} が検出できないことがわかった [9]。沈殿生成のし易さの目安となる硫化物沈殿の溶解度積の値を比較すると、 Bi^{3+} (1×10^{-97}) < Cu^{2+} (3×10^{-48}) < Pb^{2+} (1×10^{-28}) < Cd^{2+} (5×10^{-28}) であり [5]、 Cd^{2+} が最も沈殿

を生成しにくい金属イオンであるため、このことが反映された結果であると推察される。この実験結果を受けて、第 2 属の定性分析には、硫化アンモニウムを用いることとした。

硫化物沈殿を濾過した後に、濾紙上で洗液を用いて沈殿を洗浄する操作がある。このとき、洗液によって沈殿が溶けるのを防ぐために、洗液にはあらかじめ硫化水素を溶かしておく。この洗液の調製方法についても検討した。第 2 属では酸性条件下で沈殿生成させるため、洗液も酸性にする必要がある。このことを考慮すると、硫化アンモニウムでは、アンモニアの気体が発生する恐れがあるため、チオアセトアミドを用いて洗液を調製することとした。

チオアセトアミドでは Cd^{2+} の硫化物沈殿は生成し難いことがわかった。この性質を逆に利用して、 Cu^{2+} と Cd^{2+} の混合溶液からこれらの陽イオンを、チオアセトアミド水溶液を用いて分離する新しい分離方法を開発した（資料 2, 4 参照）。従来法としては、シアン化カリウムや鉄粉を用いる方法がある。シアン化カリウムは毒物で管理と使用が難しい。鉄粉を用いた方法では、成功率や再現性が低く、後片付けに関しても、使用後の鉄粉が錆となって器具に貼り付き洗浄の手間が大きかった。これらの従来法に比べると、実験の安全性と再現性、試薬管理と後片付けの容易さで優位性が認められた。

以上の実験結果を踏まえ、第 2 属の陽イオンの定性分析の実験操作を実験指針書に記した。それが、資料 2 である。

硫化アンモニウムに代替する長所の最大のものは、操作の簡略化にある。市販の試薬を滴加するだけですむため、気体の発生装置を用いる場合に比べて、煩雑さに格段の違いが生じた。

一方、欠点として挙げられるのは、臭気の問題である。硫化水素臭は非常に弱いものの、実験中にアンモニア臭が比較的強く感じられた。このため、ガステック検知管を用いて、空気中のアンモニア濃度を測定した。硫化アンモニウムを滴加した試料溶液の液面から 1 cm 上に離れた位置での濃度が 10 ppm であった [10]。許容濃度が 25 ppm とされているので、それを下回っている。また、通常の使用状況では、吸引位置は液面から数 10 cm 離れるので、吸引する濃度は硫化水素の拡散・希釈によりかなり低減されるはずである。よって、臭気は感知されるものの、実験中、危険な濃度にはならないと考えられる。また、アンモニアには目を刺激する性質があるため、試験管に顔を近づけないように注意する必要がある。硫化アンモニウム水溶液を滴加する際は、ドラフト内で操作することが望ましい。

硫化アンモニウム水溶液の使用上の注意としては、試薬瓶を密栓しておく必要がある。しばらく放置した試薬を用いると沈殿生成に多くの試薬量を必要とする傾向が見られた [9]。硫化水素の揮発により濃度が低下するためと考えられる。

「化学基礎実験」の授業の中で、第 2 属陽イオン 4 種類を用いた未知試料の定性分析を受講生に実施させると、 Pb^{2+} の検出に失敗している分析例が少なからずあった。また、含まれていないはずの Bi^{3+} 、 Cd^{2+} を検出したとする報告も少なからずあった。含まれているはずの金属イオンを不検出とする場合は、硫化アンモニウムを用いた硫化物沈殿の生成が

不十分だった可能性がある。また、 Bi^{3+} の誤検出では、その前の操作で Pb^{2+} が除かれておらず、これを見誤っている可能性がある。 Cd^{2+} の誤検出では、チオアセトアミドを用いた Cu^{2+} と Cd^{2+} の分離が不十分で Cu^{2+} の硫化物沈殿を見誤っている可能性がある。いずれの検出も正しく操作すれば可能であることは確認しているので、受講生による実験条件の制御に問題がある可能性が高い。失敗を防ぐ具体的な手立てを検討することが、今後の課題である。

3.3 第4属陽イオン

第4属陽イオンに属する4種類の金属イオン (Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+}) を対象に、気体の硫化水素の代替物である硫化アンモニウムとチオアセトアミドを用いて、陽イオンの定性分析実験への適用の可否、使用条件、有用性等を実験的に検証した。具体的な使用条件の検討の際には、第2属の場合と同様に、教科書 [5] の実験操作の中に組み入れることを前提として、実際に第1属から第6属までの全ての陽イオンが混合した試料から、含有する全ての陽イオンが検出可能となる使用条件を検討した。

まず、代替物である硫化アンモニウムとチオアセトアミドを用いて、陽イオンの定性分析実験への適用が可能かどうかを、それぞれの代替物を用いて検討した。いずれの代替物を用いても、第4属陽イオン全てが検出可能であった [9]。しかし、実験結果をつぶさに比較すると、チオアセトアミドの方が使用に適していると判断された。硫化アンモニウムを用いた場合は、硫化物沈殿の生成を完結させる際の試薬の滴加量の再現性にやや問題があった [9]。また、硫化物沈殿がゲル状となり、濾過に時間がかかるという欠点があった [9, 10]。さらに、硫化アンモニウム水溶液にはアンモニアが溶け込んでおり、その濃度は不明であり効果の程はわからないが、アンミン錯体 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ を生成して硫化物 ZnS 沈殿の生成を妨げる可能性がある。一方、チオアセトアミドを用いた場合は、硫化物沈殿の生成を完結させる際の試薬の滴加量の再現性が高かった [9]。また、沈殿粒子のサイズが大きく、濾過にあまり時間がかからなかった [9, 10]。酸性条件下での使用とは異なり、塩基性条件下では、加熱をしなくても硫化物沈殿生成が生じ、チオアセトアミドは塩基性下での使用に適していることが示唆された。こうした長所の反面、 Ni^{2+} に対しては硫化物沈殿の生成が完結せずに、濾液中に残存する欠点があった [9]。しかし、 Ni^{2+} の検出に失敗することはなかった [9]。これらの比較を受けて、第4属の定性分析には、チオアセトアミドを用いることとした。

以上の実験結果を踏まえ、第4属の陽イオンの定性分析の実験操作を実験指針書に記した。それが、資料3である。

塩基性条件下でチオアセトアミドを用いた場合、酸性条件下での使用とは異なり、加熱をしなくても硫化物沈殿生成が生じた [9]。その理由として、チオアセトアミドの加水分解が塩基性条件下でより起こりやすいためと考えられる。塩基性条件下では、水酸化物イオン OH^- の濃度が高いため、頻繁に OH^- からの攻撃を受け、加水分解が起こりやすくなった

と推測する。このため、チオアセトアミドを用いて硫化物沈殿の洗液を調製する際にも加熱は不要であった [9]。1 mol/L チオアセトアミド水溶液 1 mL、6 mol/L アンモニア水 1 mL、蒸留水 8 mL を混合するだけで 10 mL の洗液を調製することが可能である。資料 3 では硫化アンモニウムを用いて洗液を調製しているが、こちらの方が、調製がより簡単だからである。洗液としての効果に差は見られなかった [9]。

チオアセトアミドを用いて第 4 属陽イオンの硫化物沈殿をつくると、金属イオンの種類による違いはあるが、気体の硫化水素や硫化アンモニウムを用いる場合に比べて、沈殿粒子のサイズが大きくなり、濾過に要する時間も短縮される傾向が見てとれた。その理由として、均一沈殿法 [7] を用いている点が挙げられる。均一沈殿法とは、試料溶液内で均一に沈殿を生じさせる方法である。沈殿剤であるチオアセトアミドが溶液内に均一に分散した状態から、加熱により少しずつ加水分解を起こし、ゆっくりと溶液全体で沈殿の生成が生じるため、大きな沈殿粒子に成長させることができる。これが粒子サイズの増大と濾過時間の短縮につながったと考えられる。

金属イオンの種類ごとの硫化物沈殿の生成のし易さを比較すると、溶解度積の大小関係は、 Zn^{2+} (3×10^{-22}) < Co^{2+} (4×10^{-21}) < Ni^{2+} (3×10^{-19}) < Mn^{2+} (3×10^{-10}) となる [5]。Ni²⁺ で硫化物沈殿が生成しにくい傾向が見られたが、溶解度積の傾向とは一致しない。Ni²⁺ は配位子の交換速度が遅いことが知られており、配位した水分子と硫化物イオンとの交換が遅く、化学平衡ではなく反応速度の影響で生成が不十分になったことが考えられる。沈殿生成が完結する前に、次の操作に移行したことが原因と考えられる。そのため、第 4 属の硫化物沈殿の生成時には、時間をかけて沈殿生成を待つことが必要である。

チオアセトアミドに代替する長所はやはり、操作の簡略化にある。試薬を滴加した後、加熱・放冷するだけですむため、硫化アンモニウムに比べて加熱・放冷の操作が加わるものの、やはり煩雑さは大きく改善された。

一方、欠点として挙げられるのは、やはり臭気の問題である。チオアセトアミド特有の硫化水素の様な腐乱臭がする。このため、ガステック検知管を用いて、硫化水素濃度を測定した。チオアセトアミドを滴加し 80 °C に加熱した時点で、試料溶液の液面から 1 cm 上に離れた位置での濃度が 0.6 ppm であった [10]。許容濃度が 10 ppm とされているので、それをかなり下回っている。よって、臭気は感知されるものの、実験中、危険な濃度にはならないと考えられる。それでもやはり、滴加、加熱、冷却の操作は、ドラフト内で行うことが望ましい。

チオアセトアミド水溶液の使用上の注意としては、70 °C 以上に十分加熱することと、加熱後に室温までしっかりと冷却することが挙げられる [9]。加熱が不十分であると沈殿生成が完結せず、冷却が不十分であると硫化物沈殿が熱水に溶けて濾液の方へ混ざってしまう可能性がある。加熱方法は湯浴を用い、湯浴の水が沸騰し始めるまでを目安とすればよい。冷却方法としては、冷水を用いて急冷する水冷でも、放置して冷ます放冷でも効果は変わらず、どちらの方法をとってもよい [9]。

気体の硫化水素の代替物を用いた陽イオンの定性分析法を開発した。第 1 属から第 6 属までの実験の操作方法とそこでの化学反応を示したフローチャートを資料 4 に示す。

「化学基礎実験」の授業の中で、第 4 属陽イオン 4 種類を用いた未知試料の定性分析を受講生に実施させると、 Zn^{2+} の検出に失敗している分析例が少なからずあった。また、含まれていないはずの Co^{2+} を検出したとする報告も少なからずあった。 Zn^{2+} を不検出とした場合は、 Zn^{2+} を単離できていなかったか、硫化アンモニウムで硫化物として検出する際に沈殿生成に失敗した可能性が考えられる。また、 Co^{2+} の誤検出では、共存する Ni^{2+} との反応を見誤った可能性がある。いずれの検出も可能であることは確認しているので、受講生による実験条件の制御、または、観察結果の判断に問題があった可能性が高い。失敗を防ぐ具体的な手立てを検討することが、今後の課題である。

3.4 授業案立案

「金属イオンの分離と確認」は、高校化学の単元「無機化合物の性質」に関する学習項目である。この中で、硫化水素を用いて金属イオンを分離し検出する方法が解説されている。この方法に従って実験を行い、実際に金属イオンが分離され検出される様子を検証し、その化学原理の理解を深めることは、教育効果上、有効であると考えられる。しかし、高校の化学実験室の換気設備の貧弱さ、気体発生装置の準備の煩わしさを考慮すると、実際に実験を行うことへの教師の抵抗感の大きさは容易に想像できる。こうした問題点を解決するため、気体の硫化水素の代替として、硫化アンモニウムやチオアセトアミドを用いることが有効であると考え、高校化学の生徒実験に適用可能な授業案を立案した [9]。

実験の概要は次の通りである。

高校の授業 2 コマ分 (100 分) で行う実験の授業を想定した。前半では金属イオンの分離操作を行い、第 1 属から第 6 属陽イオンにそれぞれ属する金属イオンの性質の違いを実験で確認する内容とした。後半では各属に分離された金属イオンを検出して確認する操作を行うことを目的とした、探究的な学習内容とした。授業の対象は、高校化学の「無機化合物の性質」の単元を全て学習した生徒で、「金属イオンの分離と確認」についても教科書により学習済みであることを想定している。

分析対象とする金属イオンを、第 1 属陽イオンの Ag^+ 、第 2 属陽イオンの Cu^{2+} 、第 3 属陽イオンの Fe^{3+} と Al^{3+} 、第 4 属陽イオンの Zn^{2+} 、第 5 属陽イオンの Ca^{2+} 、第 6 属陽イオンの Na^+ の計 7 種類とした。第 1 属から第 6 属までの一通りの陽イオンを含ませることとし、高校化学の教科書に掲載されている「金属イオンの分離と確認」に関する実験から、高い頻度で用いられている金属イオンを選定した。

実験の目的は 2 つある。1 つ目の目的は、金属イオンの分離の実験を行うことで、試料溶液に含まれている金属イオンが、各々の化学的性質に応じて物理的に分けられる原理を、既習事項に基づいて、実験を通じて再確認することである。これは、授業の前半の分離操作の実験が該当する。2 つ目の目的は、分離操作によって生じた沈殿生成物が、実際に該当

する化学式の物質であるかを確認する検出反応を、生徒自身の知識から引き出し、より深い理解を促すことである。これは、授業の後半の検出操作の実験が該当する。この後半部分では、探求学習的要素を含ませている。検出に必要な化学反応を既習事項から引き出し、その検出反応を行う実験を計画し、準備された試薬を用いて実際に実験する、これら一連の流れを段階的に進めることを想定している。しかし、この 2 つ目の目的の部分は、授業時間に応じて、必要な段階までで留め置くことも可能な設定としている。

以上の内容で計画された授業で、生徒に配布して用いる実験指針書を資料 5 に示す。また、実験操作に伴う化学反応を示したフローチャートを資料 6 に示す。実験指針書である資料 5 のフローチャートでは、実験は、分離操作である沈殿の生成までで終了している。ここまでの実験で行うことで、先の 1 つ目の目的を達成することを意図している。2 つ目の目的である探求的な学習を行う際には、生成した沈殿を溶かして、何らかの試薬を加えて化学変化を起こさせ、沈殿中の金属イオンが何であるかを確認するという操作が必要となる。この操作部分を教師側から与えずに、生徒自身で考えさせて実験を行わせるようにするのがこの教材のポイントである。

この授業案では、硫化アンモニウム水溶液とチオアセトアミド水溶液を用いることで、実験を実施する上での安全性や煩雑さの問題の解決を図り、より実験に取り組みやすいものとすることを意図した。また、単に知識の定着を行うだけでなく、探求的要素を取り入れて、知識を応用する力を養うことも意図した。

参考文献

- [1] 松浦二郎, 小島益生『分析化学大要』1961, 養賢堂, p.7, pp.54-55, pp.70-71.
- [2] 東京大学教養学部化学教室『化学実験書』1961, 一粒社, pp.15-16, p.38.
- [3] 岩崎岩次『分析化学概説』1962, 学術図書出版社, p.104.
- [4] 林良治, 段勝『基礎分析化学実験』1963, 共立出版, p.38, p.42, pp.67-68.
- [5] 浅田誠一, 内田茂, 小林基宏『図解とフローチャートによる定性分析 (第二版)』1999, 技報堂出版, p.24, p.93.
- [6] 中村周, 平田正『大学教養化学実験』1964, 朝倉書店, pp.17-21, pp.30-31.
- [7] 梅澤善夫, 本水昌二, 渡会仁, 寺前紀夫共編『基礎分析化学実験』2004, 東京化学同人, pp.24-40.
- [8] 京都大学大学院人間・環境学研究科化学部会編『基礎化学実験 第 2 版』2013, 共立出版, p.37, p.41, p.43, pp.56-73.
- [9] 横井浩志, “硫化水素の代替物を用いた陽イオンの定性分析の検討と教材化”, 京都教育大学教育学部理科領域専攻平成 24 年度卒業論文, 2013.
- [10] 近藤はるな, “陽イオンの定性分析における硫化水素の代替物の有用性の検討”, 京都教育大学教育学部理科領域専攻平成 25 年度卒業論文, 2014.

4 授業実践

4.1 授業概要

開発した分析法を授業科目「化学基礎実験」の中で実践した。「化学基礎実験」は、理科免許に関する免許法上の科目であり、理科領域専攻の1回生対象の指定必修科目として設定されている。後期月曜日3・4時限目の「化学基礎実験(a)」と後期木曜日3・4時限目の「化学基礎実験(b)」の2クラスが設置され、2名の教員がそれぞれのクラスを担当している。両クラスとも、共通のカリキュラムで実施している(資料1参照)。受講生は、各クラス約25名で、合計で約50名の受講生がある。受講生は理科領域専攻の学生だけでなく、理科免許取得を目的として、他専攻の学生や大学院生が数名含まれる場合もある。

実験内容は、無機分野の実験と有機分野の実験に大別される。無機分野の実験内容のほとんどを占めるのが「陽イオンの定性分析」であり、「陽イオンの定性分析」実験は、「化学基礎実験」全体の中でも主要な実験課題として位置づけられる。「陽イオンの定性分析」実験では、第1属から第6属までの陽イオンを属ごとに分けて実験を進める。陽イオンの化学的性質を個別に調べる各個反応の実験と、陽イオンが混合された試料溶液を用いて系統的に金属イオンの分離と確認を行う未知試料分析(系統分析)の実験とを組み合わせ、実験内容が構成されている。

実験の操作手順、操作と化学反応の原理、実験上の注意事項などは、市販の指定教科書と授業担当者が作成した実験指針書に記載されている。それに従って、受講生は各人で実験を進める形態を取っている。

平成23年度以前は気体の硫化水素を発生させて、第2属と第4属陽イオンの定性分析に用いていた。気体の硫化水素の発生方法は、市販の固形硫化水素を試験管の底に適量入れて、ガスバーナーの炎で加熱することで、発生させていた。発生した硫化水素の気体を試料溶液中に導き、硫化物生成反応を生じさせていた(図1参照)。この方法では、ドラフト内に発生装置を組む準備、使い終わった固形硫化水素の廃棄、実験後の発生装置の後片付けと、煩雑が多かった。また、ドラフト3基に1台ずつの発生装置しか置けないため、使用できる人数に制限があり、実験の滑らかな進行を妨げる要因になっていた。

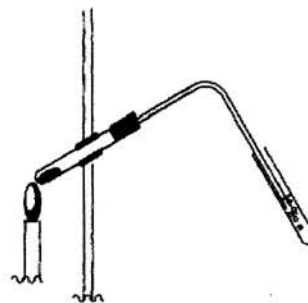


図1 固形硫化水素使用の発生装置

平成24年度以降は、硫化アンモニウムとチオアセトアミドを用いた方法に順次、移行させた。代替物を用いる方法では、市販の試薬をそのまま、或いは、水に溶かして用いるため、準備が容易であった。また、滴加と加熱・冷却の操作を伴うのみなので、1基のドラフトで多くの試料溶液を一度に取り扱うことが可能となり、円滑な実験の進行にも役立つこととなった。したがって、硫化水素の代替物として硫化アンモニウムやチオアセトアミドを用いることは、用いる学生のみならず、実験を準備する教員にとっても有益であった。

4.2 質問紙調査

授業科目「化学基礎実験 (b)」と「化学基礎実験 (a)」の受講生を対象に、それぞれ平成 27 年 1 月 29 日 (木) と 2 月 2 日 (月) に質問紙 (アンケート) 調査を実施した。アンケート用紙を資料 7 に示す。出席者全員である合わせて 47 名から回答が得られた。

以下に、ⅠからⅣの各項目について、アンケートの結果とその考察を示す。特筆しない限り有効回答数は 47 であった。自由記述欄に関しては、考察にて一部引用して紹介する。

まずは、項目Ⅰの「中学校及び高等学校での履修、実験の経験について」である。

Ⅰ①：高等学校での履修科目について (有効回答数 46)

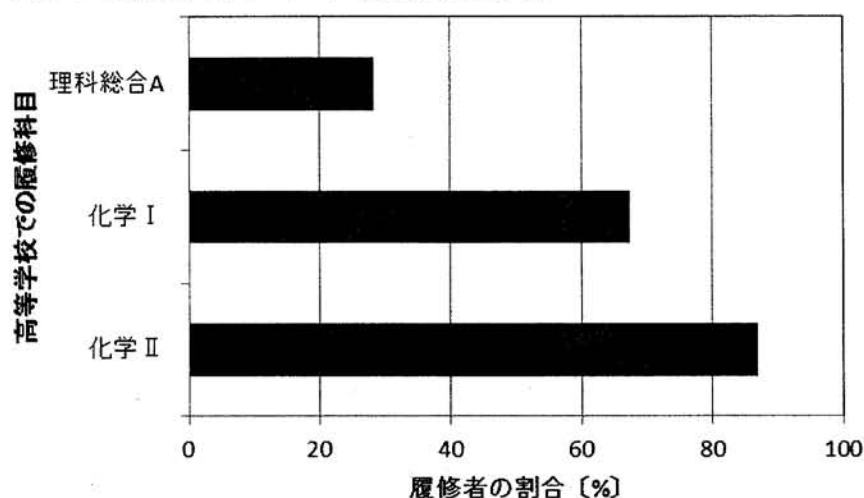


図 2 高等学校での履修科目

Ⅰ②-⑤：これまでの履修・実験経験について

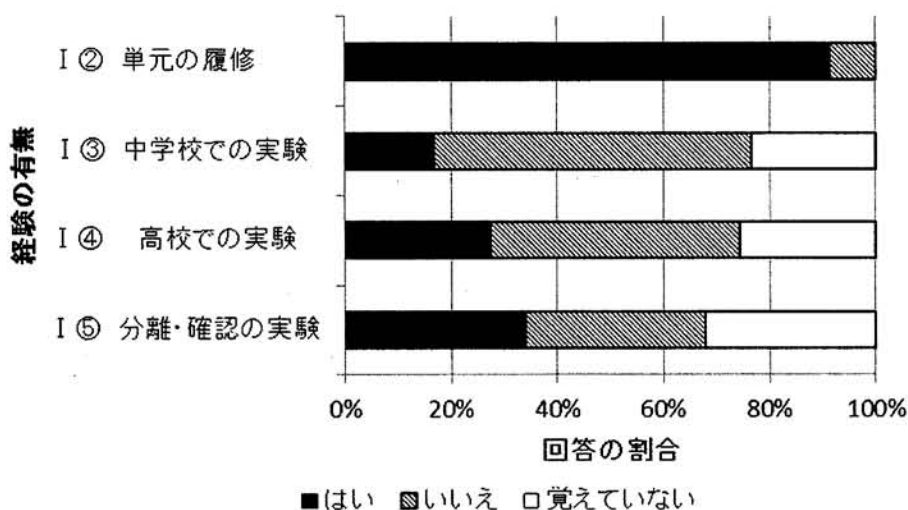


図 3 履修・実験経験の有無

図 2, 3 の質問 I ①、および、I ②の結果から多くの学生が高等学校で化学 I や II を履修しており、尚かつ 9 割を超える学生が「金属イオンの分離と確認」の単元を履修していることが明らかとなった。また図 3 の I ③と I ④から、硫化水素を発生させる実験をしたことがある学生が中学校と高等学校のそれぞれで 3 割を切っており、実験で硫化水素を使ったことがない、もしくは使った記憶のないという学生が多いことが判明した。図 3 の I ⑤からは、金属イオンの分離実験を「行った」と答えた学生は全体の 3 割を超える程度であると見ることができ、学生の現状として実験の経験が少ないということが伺える。履修状況と合わせて考えると、学生は内容を学習したことがあり、知識としては理解しているものの、実際に実験による反応の確認を行った経験は少ないということが言えるであろう。知識として知っていても実際に実験をすることで新しい発見をしたり、実験を通して再確認することで理解を深めたりすることが期待できるため、学生が改めて自分たちの手で実験を行うことには意義があると考えられる。

次に、項目 II の「陽イオンの定性分析実験について」に関して述べる。

II ①-③：陽イオンの定性分析実験について

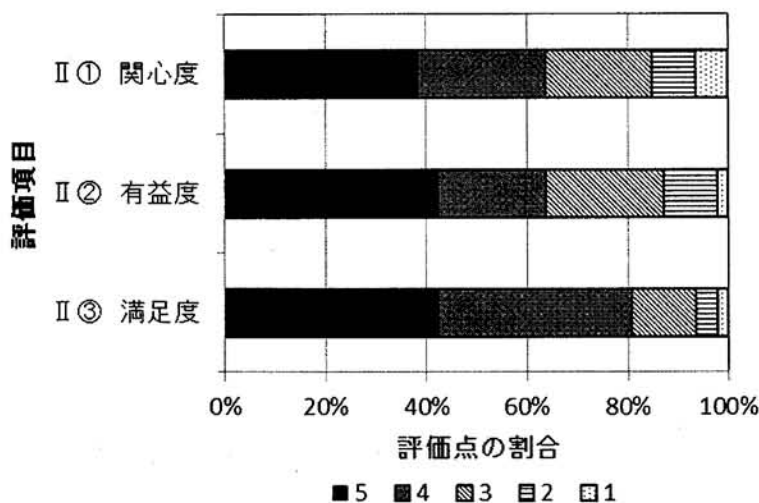


図 4 陽イオン定性分析実験の評価

図 4 の質問 II ①から II ③の結果を見ると、関心度、有益度、満足度のどれをとっても、プラスの印象（5 段階評価の 5 または 4）であると答えた学生が全体の 6 割以上を占めていることが明らかである。また、平均値をとると関心度、有益度、満足度はそれぞれ 3.8、3.9、4.1 となっており、学生が実験について興味を持ち、実験を行ったことに満足感を得ていると言えるであろう。II ④の自由記述の内容を見ると、「化学を楽しめた。」や「色の変化がきれいで面白かった。」「たくさんの実験に触れることで、座学だけよりも理解が深まった。」といった感想が見られ、座って話を聞くだけの講義では得ることのできないものを、学生

たちが実験を通して得ることができたのではないかと考えられる。また、「高等学校では実験を行うことがなかったため、慣れない操作が多かったのだが、回を重ねるごとに手際が良くなってよかった。」や「高校で一通りはやっていたがそれとはまたちがい、知識が少し増えた気がした。」「実験を行うと、知識確立につながると思った。」といった感想もあり、大学で行う実験の授業では、高等学校での実験の経験不足を補うことや、既習事項の復習、および、知識の確立に繋がっていることが期待できる。アンケートの結果から、学生全員が定性分析実験に興味を持ち、面白味を感じている訳ではないことが言える。しかし、6割を超える学生が興味関心を持ち、学習意義のある内容だと感じている上、実験終了時には8割以上の学生がその実験内容に満足感を得ていることから、「陽イオンの定性分析」は1回生を対象とした基礎実験のテーマに適していたと言えるのではないかと考える。

3つ目に、項目Ⅲの「硫化アンモニウムを用いた実験について」に関して述べる。

Ⅲ①-③：硫化アンモニウムを用いた実験について

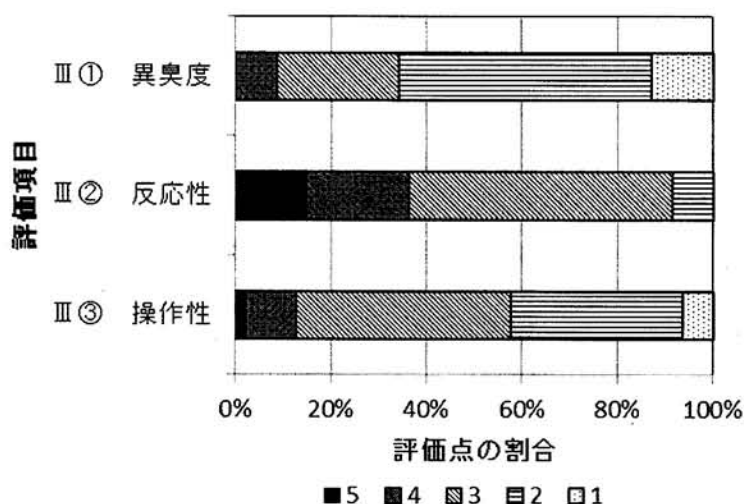


図 5 硫化アンモニウムに関する評価

図 5 の質問Ⅲ①からⅢ③の結果を見ると、異臭度をやや強く感じたという学生が半数いるものの、反応性と操作性に関しては普通 (5 段階評価の 3) 程度と答えた学生が最も多く、全体としては実験に問題を感じていない様子が見てとれる。各評価項目についての平均値を取ると、異臭度、反応性、操作性はそれぞれ 2.3、3.4、2.7 であった。異臭度を除けば 3 に近い値であることから、普通の評価であると言える。異臭度に関しては平均 2.3 で、やや強い臭気を感じた学生が多かったという結果であった。これは試薬瓶に入った硫化アンモニウム水溶液を取り出す際、または、試料溶液に滴加する際に、アンモニア臭を感じたということであると考えられる。Ⅲ④の自由記述にも「鼻で吸うとすぐ退いてしまった。」といったものがあり、硫化アンモニウム水溶液を用いる際のアンモニアの臭気が問題点とし

て挙げられる。しかし、硫化アンモニウム水溶液は瓶から取り出して滴下するだけであり、操作を手際よく行うことで臭気を多量に吸い込んでしまうことはないと考えられる。また、臭気があることは硫化アンモニウムの特性として致し方ない部分であるとも言えるため、これに関しては十分な換気の必要性が認められる結果となった。操作性に関しては平均 2.7 と普通に近い評価であったが、硫化アンモニウム水溶液を用いる操作は他の多くの操作と同様に滴加するだけであるため、他の操作と比較して普通と判断したものと考えられる。気体の硫化水素を発生させてそれを用いる従来の方法と比較して問えば、操作性に対して高い評価が得られた可能性もあると考える。沈殿生成の反応性に関しては、Ⅲ④でも「沈殿は生じやすかった。」や「沈殿ができて感動した。」といった感想が見受けられ、生成し難いといった不都合はほとんど無かったようである。また、「硫化水素を硫化アンモニウムで代用しても同じように実験を進められることを初めて知った。」と言った感想もあり、硫化水素の代替物として硫化アンモニウムを用いることは、実験方法の他の選択肢を知る上でも、学生にとって良い経験となっていると考えられる。

最後に、項目Ⅳの「チオアセトアミドを用いた実験について」に関して述べる。

Ⅳ①-③：チオアセトアミドを用いた実験について（③についてのみ有効回答数 46）

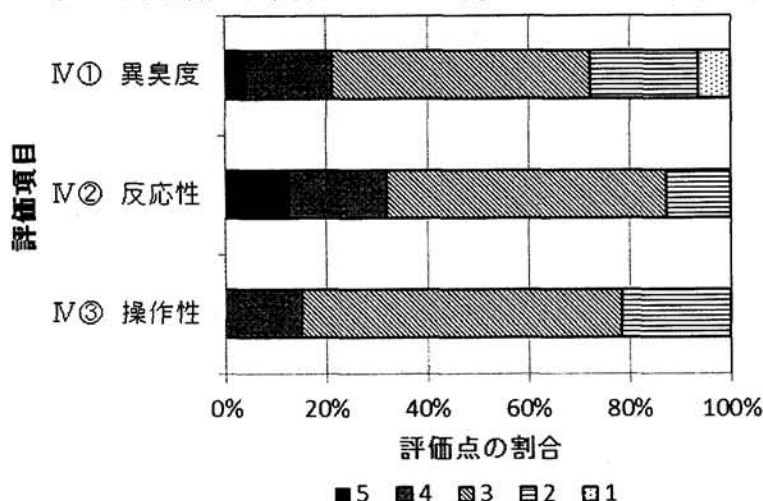


図 6 チオアセトアミドに関する評価

図 6 の質問Ⅳ①からⅣ③の結果を見ると、異臭度、反応性、操作性のどれをとっても評価段階 3 の普通といった評価をした学生が最も多く、評価点の平均値は、それぞれ 2.9、3.3、2.9 であり、全体的に普通という評価であると言える。異臭度に関しては 3 の普通という評価をした学生が最も多かったが、臭気を強く感じた（5 段階評価の 1 または 2 と回答した）学生と弱いと感じた（4 または 5 と回答した）学生が共に約 2 割ずついた。これは、実験の際、チオアセトアミドを加えた試料溶液を加熱する操作を行った場所に関係している可能性があると考えられる。基本的にはドラフト内のホットプレートを用いて加熱していたので、

臭気を吸うことは少なかったはずであるが、ドラフト内ではなく実験台の上で湯浴を行っていた学生もあり、その場合は実験台の周辺に臭気が拡散してしまっていたことが考えられる。その結果、臭気の強さについての評価がばらついていたのではないかと推測している。反応性については特に問題はないようであり、操作性に関しても、評価の平均値(2.9)は項目Ⅲの硫化アンモニウム(2.7)より高く、より容易であるというものであった。IV④の感想の中には「加熱が大変だった。」という記述もあったが、加熱している間に他の操作をしたり、実験ノートを取ったりすることもできるため、加熱操作が大きな欠点となることはないと考える。これらのことから、チオアセトアミドは、陽イオンの定性分析実験に用いることは有効であると考えられる。

以上の項目ⅠからⅣまでの結果と考察を踏まえ、次のことが結論として得られた。

多くの学生は、高校までに、硫化水素の性質と、金属イオンの分離と確認において硫化水素が用いられることを学習しているが、実験の経験は少ないことが明かとなった。このような背景から、陽イオンの定性分析実験を1回生対象の基礎実験の中で行わせることは、机上で学んだ知識を定着させ、実験の経験を積ませる観点から、教育上、有効であると考えられる。実際に、その意義を感じ取ることでできた学生は6割以上、実験に満足感を覚えることでできた学生は8割以上存在した。硫化アンモニウムとチオアセトアミドについての評価は普通であったことから、「化学基礎実験」で行った他の実験操作と大差がなく、円滑に実験を進めることができたことを推測させる。さらに、気体の硫化水素の代替としてこれらの化合物を実験に用いるという、高校の教科書には載っていない新しい方法を、実験を通して学ぶことができ、新しい知識と実験手法を学び取る良い機会となっていると考える。

一方、課題として浮かび上がったのは、これら代替物を用いて操作する際に生じる臭気の問題である。「化学基礎実験」を実施する実験室には3基のドラフトが設置されているので、授業の運用上で、それらを有効に活用するように努めることが改善点として挙げられる。硫化アンモニウム水溶液の試薬瓶をドラフト内に置き、その滴加と反応をドラフト内で行うことを徹底させることが改善に繋がると考える。また、チオアセトアミド水溶液を用いた操作では、加熱から冷却までの操作をドラフト内で全て行うことを徹底させることで、改善に繋がると考える。高校の化学実験室では、試料と試薬の量を極力減らすことと、換気を十分に行うことが必要と考える。これらは、今後の課題として捉えたい。

5 成果と課題

本プロジェクト研究を通して得られた成果と、研究から浮かび上がった課題を、項目ごとに以下にまとめた。これらの成果を基づいてより精緻な分析法へと改良すると共に、残された課題に対する解決方法を模索していきたい。

5.1 成果

(1) 硫化アンモニウムの使用条件の決定と有用性の確認

市販の硫化アンモニウム水溶液を用いて、第 2 属陽イオン (Pb^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} , Cu^{2+}) を十分に硫化物沈殿に化学変化させることができることを確認し、その実験条件を決定した。さらに、その方法を利用して、第 3 属以降の陽イオンから第 2 属陽イオンを分離させる分属試薬と用いることができることを実験で確認した。

実験の操作方法は、市販の試薬をそのまま試料溶液に滴加するだけで、とても簡便である。気体の硫化水素を用いる場合のように、気体発生装置と気体発生に必要な試薬を別に準備し、片付ける手間がない。このため、準備の省力化に大きな改善が認められた。

(2) チオアセトアミドの使用条件の決定と有用性の確認

市販のチオアセトアミドを溶かした 1 mol/L 水溶液を用いて、第 4 属陽イオン (Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+}) を十分に硫化物沈殿に化学変化させることができることを確認し、その実験条件を決定した。さらに、その方法を利用して、第 5 属以降の陽イオンから第 4 属陽イオンを分離させる分属試薬と用いることができることを実験で確認した。

実験の操作方法は、チオアセトアミド水溶液を試料溶液に滴加した後、70 °C 以上に加温し、室温まで冷却するというもので、特別な気体発生装置とそのための試薬を別途必要としない点で簡便といえる。第 4 属陽イオンの分属では試料溶液を塩基性に調節するため、試料溶液からの硫化水素の発生を抑えることができる。大気中の硫化水素濃度の測定でも、危険な濃度を示すことはなかった。チオアセトアミドを用いる分析方法は、より簡便で安全な実験方法と言える。

(3) チオアセトアミドを用いた Cu^{2+} と Cd^{2+} の新しい分離方法の開発

チオアセトアミドを用いた第 2 属陽イオンの硫化物沈殿生成の実験結果から、チオアセトアミドでは Cd^{2+} の硫化物沈殿は生成し難いことがわかった。この性質を逆に利用して、 Cu^{2+} と Cd^{2+} の混合溶液から Cu^{2+} を分離・除去する、チオアセトアミドを用いた新しい分離方法を開発した。

シアン化カリウムや鉄粉を用いる従来法に比べて、実験の安全性と再現性、試薬管理と後片付けの容易さで優位性が認められた。

(4) 高校化学に適用可能な実験の授業案の立案

高校化学の単元「無機化合物の性質」に関する学習項目である「金属イオンの分離と確認」において適用可能な、実験を伴う授業案を考案した。この授業案では、気体の硫化水素の代わりに、硫化アンモニウム水溶液とチオアセトアミド水溶液を用いる操作方法を組み入れた。

気体の硫化水素に比べ、遥かに取り扱いの容易な硫化アンモニウム水溶液とチオアセトアミド水溶液を用いることで、実験を実施する上での安全性や煩雑さの問題の解決が図られ、より実験に取り組み易いものとなっていると考える。

5.2 課題

(1) 未知試料分析における結果の正確さの向上

第2属と第4属の陽イオンそれぞれ4種類を用いて、各属ごとに未知試料の定性分析を受講生に実施させると、第2属では Pb^{2+} の不検出と Bi^{3+} 、 Cd^{2+} の誤検出の頻度が高く、第4属では Zn^{2+} の不検出と Co^{2+} の誤検出の頻度が高かった。不検出では陽イオンとの反応性の低さが、誤検出では他の陽イオンとの分離の不十分さが原因として考えられる。

実験条件により沈殿生成の有無など化学反応の結果が変わる。例えば、試料溶液の酸性・中性・塩基性の液性の違いや、試料溶液の温度の違いが、結果に影響を及ぼす。pH試験紙や温度計の利用など、より厳密に実験条件を制御する具体的な工夫が課題として挙げられる。

(2) アンモニアと硫化水素の臭気への対応

授業実践での質問紙調査の結果にもあるように、気体の硫化水素の代替物である硫化アンモニウム水溶液、または、チオアセトアミド水溶液を用いても、受講生は臭気を不快に感じていた。硫化アンモニウム水溶液からは、気体のアンモニアが発生していることが考えられる。チオアセトアミド水溶液には、硫化水素の臭気に似た特有の不快な臭気があり、試料溶液を加熱することで、臭気が強くなると予想される。アンモニアと硫化水素の濃度が危険なレベルではないことは、実際の濃度測定で確認はされているが、人間の感覚の上では、不快感は否めないようである。

試料と試薬の量を極力減らした実験計画とすることや、臭気が洩れにくくするよう実験設備と実験器具の使用上の工夫が課題として挙げられる。

6 おわりに

本プロジェクト研究のきっかけは、自身が担当する授業科目「化学基礎実験」の中で、硫化水素を用いた定性分析実験を実施する際にいくつかの問題点を感じたことであつた。問題点は、不快な臭気、操作に伴う種々の危険性、準備と後片付けの手間、である。これらの解決または改善を目指して、硫化水素の代替物の検討を始め、本プロジェクト研究に至った。よって、本プロジェクト研究は気体の硫化水素を実験に用いないための方策を探るのが目的となっている。

しかし、本プロジェクトは、気体の硫化水素の使用を否定することを意図したものではない。硫化水素のような有毒な物質を教育の場に持ち込むべきではないという観点もあるが、その危険性を踏まえても、気体の硫化水素を実験に用いる教育的効果と意義はあるとも感じる。発生が容易で、金属イオンとの化学反応性が高く、臭気による検知も可能であり、実験材料としての価値は高い。また、火山の火口付近での腐乱臭や硫化物鉱床としての金属資源との関わりから、身の回りの自然や生活との関連性にも触れることができる。併せて、化学物質の持つ危険性の認知と危険性を回避する技術の習得もまた大切な学習課題であり、それらを学ぶ上での教材としての位置づけもあると言える。このように気体の硫化水素は、教材としての様々な価値を有している。その反面、硫化水素は有毒な気体であり、適切に用いなければ危険性の高い実験となってしまうことも事実である。実際に、気体の硫化水素の吸引による事故がしばしば学校現場で発生している。このため、教育の目的に応じていかに適切に実験に用いるかが課題となる。

本プロジェクト研究では、陽イオンの定性分析実験や高校化学の金属イオンの分離と検出の実験で、気体の硫化水素の代わりに代替物となる硫化アンモニウム水溶液、または、チオアセトアミド水溶液を用いることを提案し、その使用方法を具体的に提示した。より危険性が低く、より扱いやすい教材を用いて、同じ教育効果を上げることができるのであれば、そちらの教材を選択する方が良い判断と言える。将来、教員を目指す受講生に、こうした代替可能な教材の選択肢を示すことも、授業の役割の一つと考える。また、実験の目的や場面に応じて、適切に実験材料を選択する知識と判断能力を養うことも重要と考える。こうした観点で、授業科目「化学基礎実験」で気体の硫化水素の代替物を用いた実験を継続的に使用していくこととしたい。

本プロジェクト研究の遂行にあたって、研究室の卒業生の横井浩志君と近藤はるな君からは実験データ等の提供を受けた。また、4回生の山本美咲君からは文献調査で、3回生の廣田梨恵君と小暮湧也君からは質問紙調査で、それぞれ協力を得た。ここに記して、感謝の意を表する。

資 料

平成 26 年度 化学基礎実験 (a)

実験予定表

10/06 (月)	第 1回	安全教育とガイダンス (授業の概要説明、注意事項等)
10/13 (月)		祝日 (体育の日)
10/14 (火)	第 2回	化学実験におけるコンピューターの利用 (於: IPC端末室 1)
10/20 (月)	第 3回	化学実験の基本操作と実験器具の扱い方
10/27 (月)	第 4回	第1属陽イオン (Ag^+ , Pb^{2+}) の各個反応と Ag^+ , Pb^{2+} の系統分析
11/03 (月)		祝日 (文化の日)
11/10 (月)	第 5回	第2属陽イオン (Pb^{2+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+}) の各個反応 (練習)
11/17 (月)	第 6回	第2属陽イオン (Pb^{2+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+}) の未知試料分析
11/24 (月)		振替休日 (勤労感謝の日)
11/26 (水)	第 7回	第3属陽イオン (Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+}) の各個反応 (練習)
12/01 (月)	第 8回	第3属陽イオン (Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+}) の未知試料分析
12/08 (月)	第 9回	第4 (Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+})、第5属陽イオン (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}) の各個反応 (練習)
12/15 (月)	第10回	第4属陽イオン (Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+}) の未知試料分析・エステル合成
12/22 (月)	第11回	第5属陽イオン (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}) の未知試料分析・糖の還元性
12/29 (月)		冬季休業
01/05 (月)	第12回	第6属陽イオン (Mg^{2+} , Na^+ , K^+) の各個反応・蛋白質の性質
01/12 (月)		祝日 (成人の日)
01/19 (月)	第13回	第1属、第3属、第5属陽イオンの未知試料分析 (総復習)
01/26 (月)	第14回	容量分析と有機合成実験
02/02 (月)	第15回	小テストとレポート提出
02/09 (月)		期末試験実施せず

レポート提出期限日

No.

01	10月14日 (火)	第 01 回 ガイダンスで見た安全に関するスライドのまとめと感想
02	10月20日 (月)	第 02 回 化学実験におけるコンピューターの利用に関するレポート
03	10月27日 (月)	第 03 回 化学実験の基本操作と実験器具の扱い方のまとめ
04	11月10日 (月)	第 04 回 第 1 属陽イオン分析に関するレポート
05	11月26日 (水)	第 06 回 第 2 属陽イオン未知試料分析に関するレポート
06	12月08日 (月)	第 08 回 第 3 属陽イオン未知試料分析に関するレポート
07	12月22日 (月)	第 10 回 第 4 属陽イオン未知試料分析とエステル合成に関するレポート
08	01月05日 (月)	第 11 回 第 5 属陽イオン未知試料分析と糖の還元性に関するレポート
09	01月19日 (月)	第 12 回 第 6 属陽イオン分析と蛋白質の性質に関するレポート
10	01月26日 (月)	第 13 回 第 1 属、3 属、第 5 属陽イオンの未知試料分析に関するレポート
11	02月02日 (月)	第 14 回 容量分析と有機合成実験に関するレポートと実験ノート

平成 26 年度 化学基礎実験 (b)

実験予定表

10/02 (木)	第 1回	安全教育とガイダンス (授業の概要説明、注意事項等)
10/09 (木)	第 2回	化学実験におけるコンピューターの利用
10/16 (木)	第 3回	化学実験の基本操作と実験器具の扱い方
10/23 (木)	第 4回	第1属陽イオン (Ag^+ , Pb^{2+}) の各個反応と Ag^+ , Pb^{2+} の系統分析
10/30 (木)	第 5回	第2属陽イオン (Pb^{2+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+}) の各個反応 (練習)
11/06 (木)	第 6回	第2属陽イオン (Pb^{2+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+}) の未知試料分析
11/13 (木)	第 7回	第3属陽イオン (Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+}) の各個反応 (練習)
11/20 (木)	第 8回	第3属陽イオン (Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+}) の未知試料分析
11/27 (木)	第 9回	第4 (Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+})、第5属陽イオン (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}) の各個反応 (練習)
12/04 (木)	第10回	第4属陽イオン (Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+}) の未知試料分析・エステル合成
12/11 (木)	第11回	第5属陽イオン (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}) の未知試料分析・糖の還元性
12/18 (木)	第12回	第6属陽イオン (Mg^{2+} , Na^+ , K^+) の各個反応・蛋白質の性質
12/25 (木)		冬季休業
01/01 (木)		冬季休業
01/08 (木)	第13回	第1属、第3属、第5属陽イオンの未知試料分析 (総復習)
01/15 (木)		金曜日の振替授業日
01/22 (木)	第14回	容量分析と有機合成実験
01/29 (木)	第15回	小テストとレポート提出
02/05 (木)		期末試験実施せず

レポート提出期限日

No.

01	10月09日 (木)	第 01 回 ガイダンスで見た安全に関するスライドのまとめと感想
02	10月16日 (木)	第 02 回 化学実験におけるコンピューターの利用に関するレポート
03	10月23日 (木)	第 03 回 化学実験の基本操作と実験器具の扱い方のまとめ
04	10月30日 (木)	第 04 回 第 1 属陽イオン分析に関するレポート
05	11月13日 (木)	第 06 回 第 2 属陽イオン未知試料分析に関するレポート
06	11月27日 (木)	第 08 回 第 3 属陽イオン未知試料分析に関するレポート
07	12月11日 (木)	第 10 回 第 4 属陽イオン未知試料分析とエステルの合成に関するレポート
08	12月18日 (木)	第 11 回 第 5 属陽イオン未知試料分析と糖の還元性に関するレポート
09	01月08日 (木)	第 12 回 第 6 属陽イオン分析と蛋白質の性質に関するレポート
10	01月22日 (木)	第 13 回 第 1 属、3 属、第 5 属陽イオンの未知試料分析に関するレポート
11	01月29日 (木)	第 14 回 容量分析と有機合成実験に関するレポートと実験ノート

第2属陽イオン 硫化物沈殿生成の補足説明

教科書(図解とフローチャートによる定性分析 第二版)では硫化水素を用いるが、この授業では、代替の物質である 1 M-チオアセトアミド ($\text{CH}_3\text{CS}(\text{NH}_2)$) と 0.16 M-硫化アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{S}$) を用いる。このため、実験方法が一部変更になる。ただし、1/2 スケールにして実施せよ。

①教科書 p.70

(教科書) H_2S を 4~5 分通じて飽和させる(硫化物沈殿を生成させる)

(変更後) 6 M-HCl 3 mL (18 mmol) と 0.16 M- $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 3 mL (0.5 mmol) を加えて、よく攪拌して硫化物沈殿を生成させる。

※ 各個反応の際は、0.16 M-硫化アンモニウムが 0.02 M~0.03 M となるように加えること

②教科書 p.71

(教科書) H_2S (温) 10 mL でろ紙上の沈殿を洗う

(変更後) 1 M-チオアセトアミドから洗液 (10 mL) を作成して沈殿を洗う

作成方法: 1 M-チオアセトアミド 1 mL (1 mmol) + 蒸留水 9 mL + 6 M-HCl 2 滴(約 0.06 M, pH=1~2) を混ぜて攪拌する。そしてこの混合溶液を十分に加熱し(目安は溶液から湯気が多く生じている状態)、十分に冷却する(目安は水道水と同じくらいの温度)。

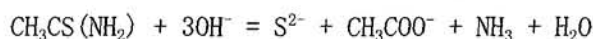
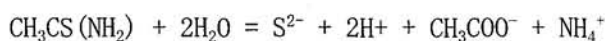
③教科書 p.76

(教科書) 鉄粉少量を加え、湯煎で 5 分間加熱する。その後、上澄液を試験管に移す。飽和 H_2S 水を加えて黄色沈殿(CdS)を生成させる。

(変更後) 1M-チオアセトアミド 2 mL (2 mmol)を加えて十分に加熱する。その後、十分に冷却して硫化物沈殿(CuS, CdS)を生成させた後、ろ過する。ろ液に 0.16 M- $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 1 mL (0.16 mmol) を加えて黄色沈殿(CdS)を生成させる。ろ液の酸性が強くて CdS が生成しない場合は、6M- NH_3 を 1 滴ずつ加えて中和する。

※ この操作は、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ と $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ の混合試料溶液が 10mL 程度のときの実験条件である。 そのため、“試料を二分する”で溶液の量が多すぎると失敗することがあるので注意すること。

チオアセトアミドは酸またはアルカリの存在下で加熱すると容易に加水分解して、硫化物イオンを生成する。



1 M-チオアセトアミドを陽イオンに対して過剰となるように試薬溶液に滴下し、ホットプレート上で加熱を行い、硫化物イオンを発生させて沈殿生成を行わせる。

第 4 属陽イオン 硫化物沈殿生成の補足説明

教科書(図解とフローチャートによる定性分析 第二版)では硫化水素を用いるが、この化学基礎実験の授業では代替の物質(1 M-チオアセトアミド, 0.16 M-硫化アンモニウム)を用いる。このため、実験方法が一部変更になる。ただし、1/2 スケールにして実施せよ。

①教科書 p.93

(教科書) 6 M- NH_3 水滴加。その後、 H_2S を 4～5 分通じて飽和させる(硫化物沈殿を生成させる)。

(変更後) 6 M- NH_3 水を 1 mL と 1 M-チオアセトアミド 1 mL(1 mmol)を加えて攪拌する。この混合溶液(0.5 M- NH_3 , 0.5 M-チオアセトアミド)を十分に加熱し(目安は溶液から湯気が多く生じている状態)、十分に冷却する(目安は水道水と同じくらいの温度)。

※ 各個反応の際は、1M-チオアセトアミドが約 0.1M となるように滴加すること

②教科書 p.93

(教科書) p.93 H_2S 水 10 mL + 6 M- NH_4Cl 5～6 滴 + 6 M- NH_3 水 5～6 滴でろ紙上の沈殿を洗う

(変更後) 0.16 M-硫化アンモニウム 1 mL + 蒸留水 9 mL の洗液(0.016 M-硫化アンモニウム)でろ紙上の沈殿を洗う

③教科書 p.94

(教科書) H_2S で飽和した 1 M- $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ 10 mL でろ紙上の沈殿を洗う

(変更後) この操作は行わない。

④教科書 p.94

(教科書) 飽和 H_2S 水 10 mL でろ紙上の沈殿を洗う

(変更後) 0.16 M-硫化アンモニウム 1 mL + 蒸留水 9 mL の洗液(0.016 M-硫化アンモニウム)でろ紙上の沈殿を洗う

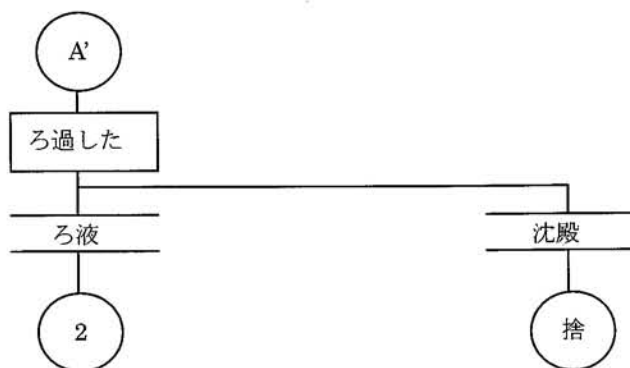
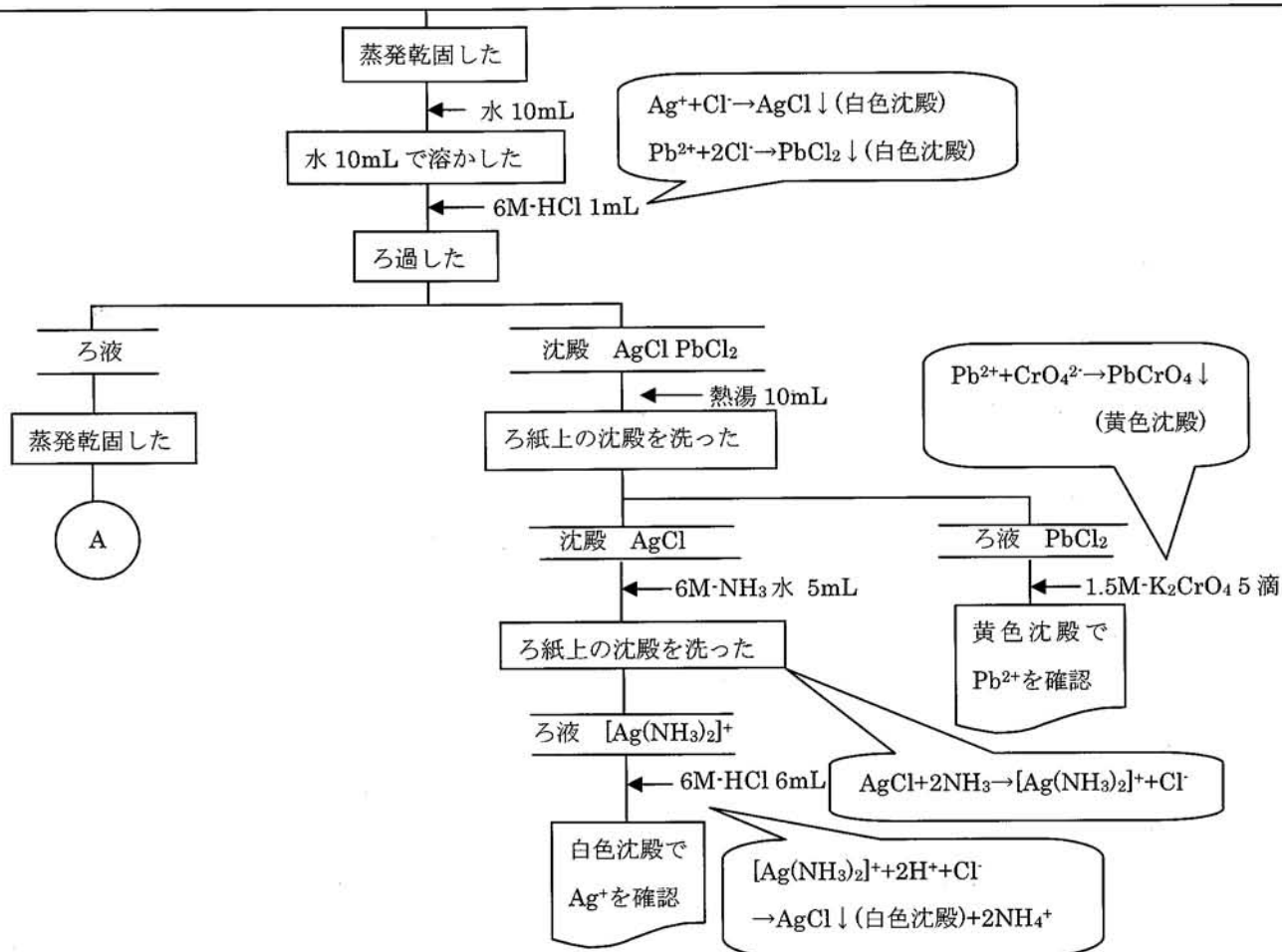
⑤教科書 p.98

(教科書) p.98 H_2S を 4～5 分通す。または飽和 H_2S 水を加える

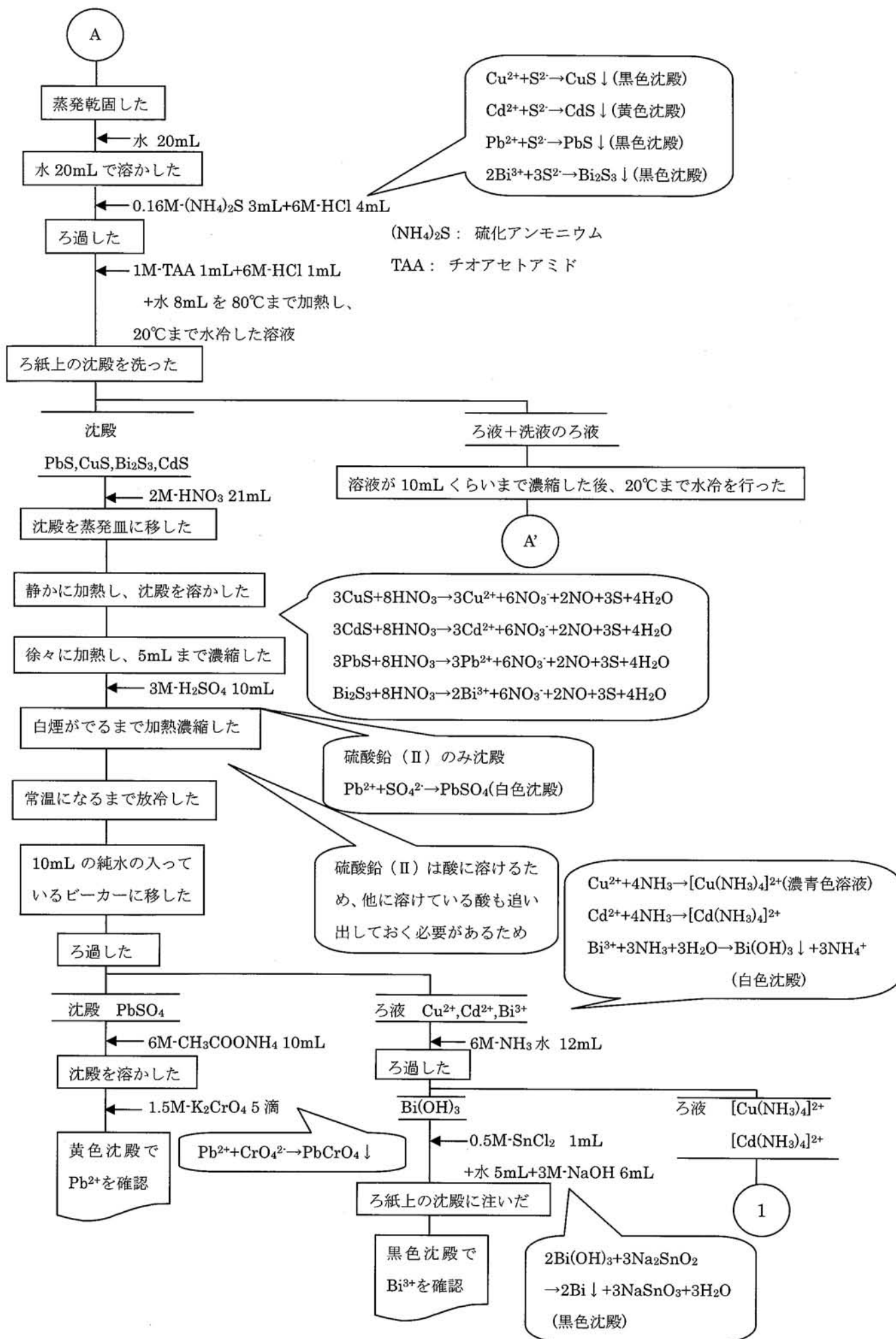
(変更後) 0.16 M-硫化アンモニウムを 2,3 滴加える

第 1～6 属混合試料溶液 35mL

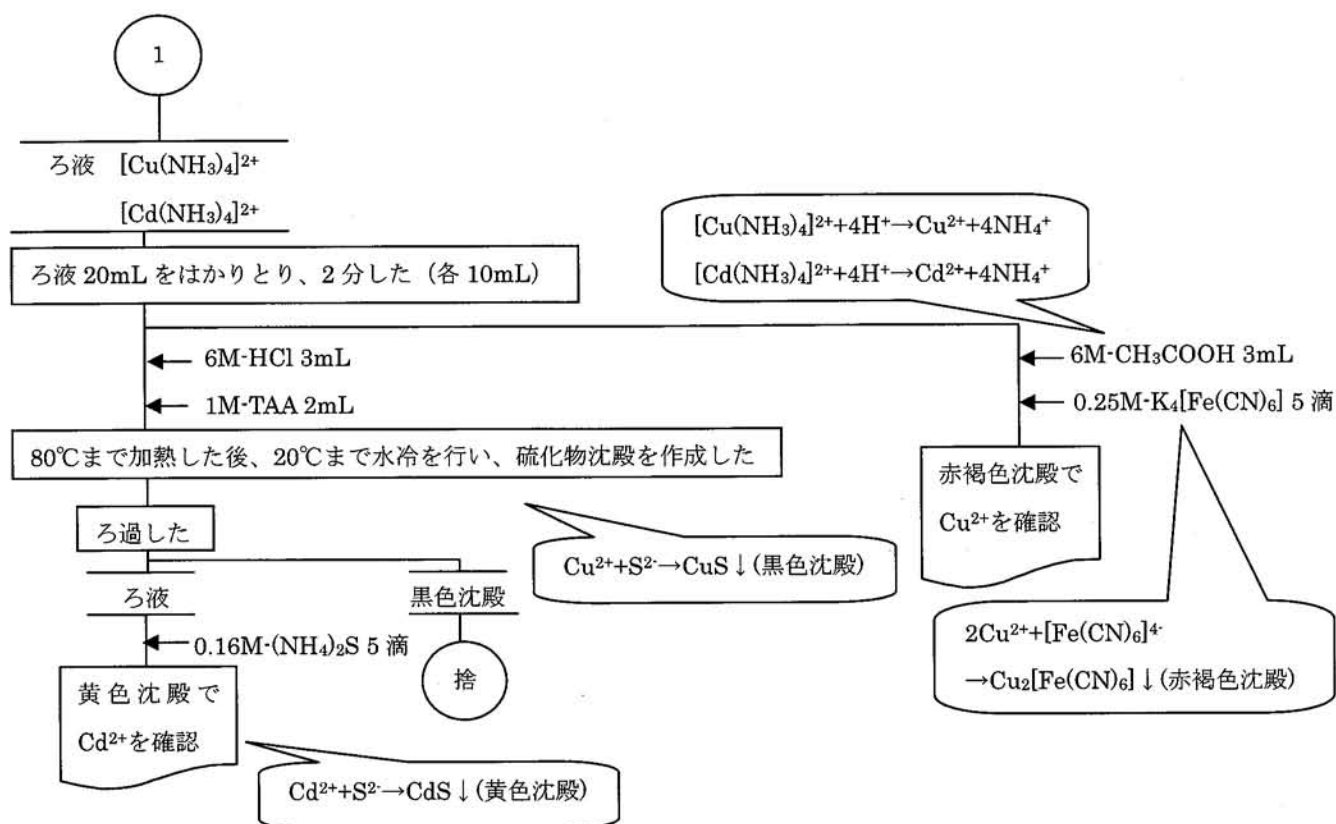
0.1M- AgNO_3 1mL(0.1mmol), 0.1M- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 2mL(0.2mmol), 0.1M- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 1mL(0.1mmol), 0.1M- $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 1mL(0.1mmol)
 0.1M- $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 1mL(0.1mmol), 0.1M- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 2mL(0.2mmol), 0.1M- $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 4mL(0.4mmol), 0.1M- $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 2mL(0.2mmol)
 0.1M- $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 2mL(0.2mmol), 0.1M- $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 1mL(0.1mmol), 0.1M- $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 1mL(0.1mmol), 0.1M- $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 1mL(0.1mmol)
 0.1M- $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 1mL(0.1mmol), 0.1M- $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 2mL(0.2mmol), 0.1M- $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 3mL(0.3mmol), 0.1M- $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 4mL(0.4mmol)
 0.1M- KNO_3 2mL(0.2mmol), 0.1M- NaNO_3 4mL(0.4mmol)

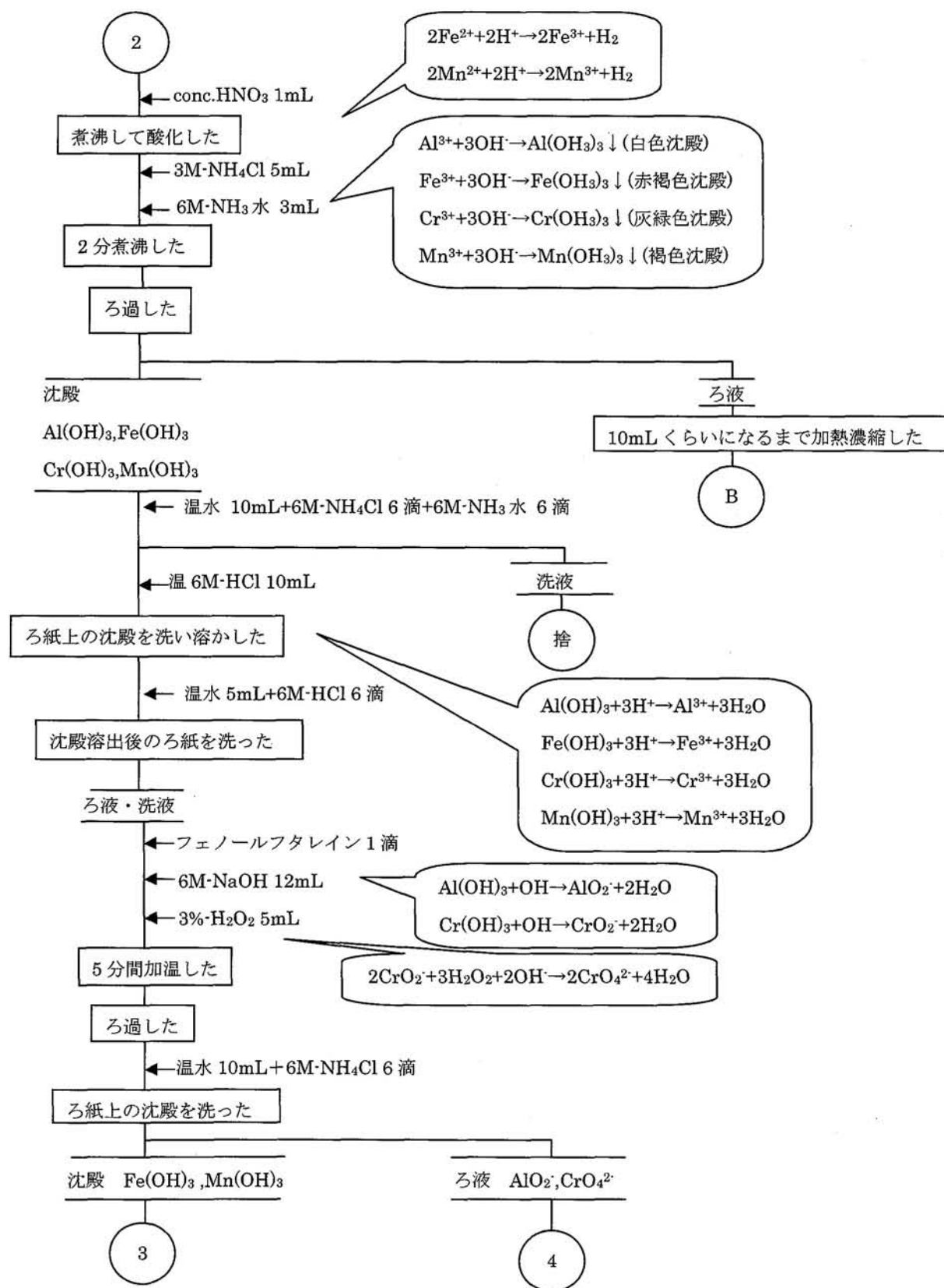


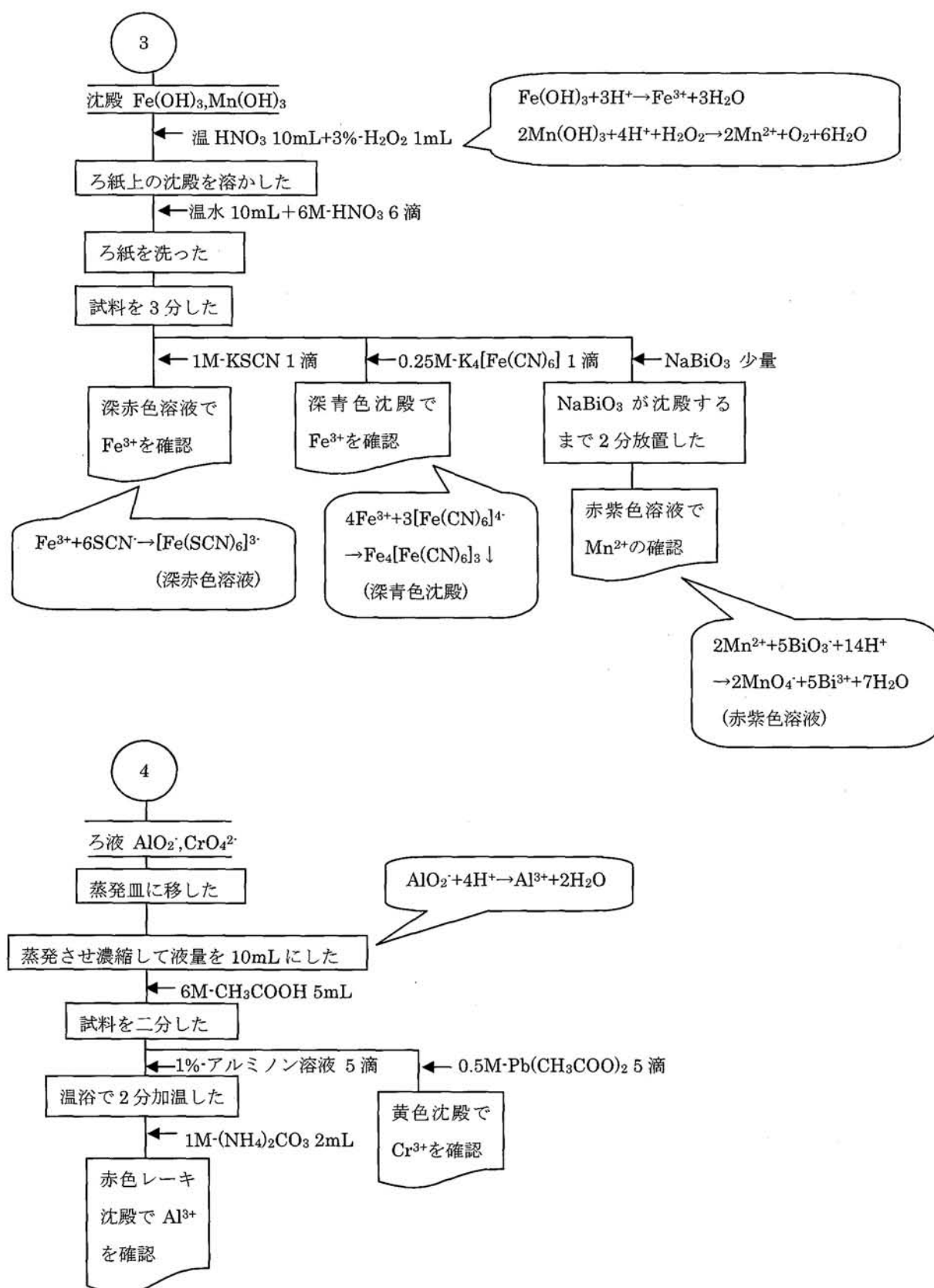
資料 4

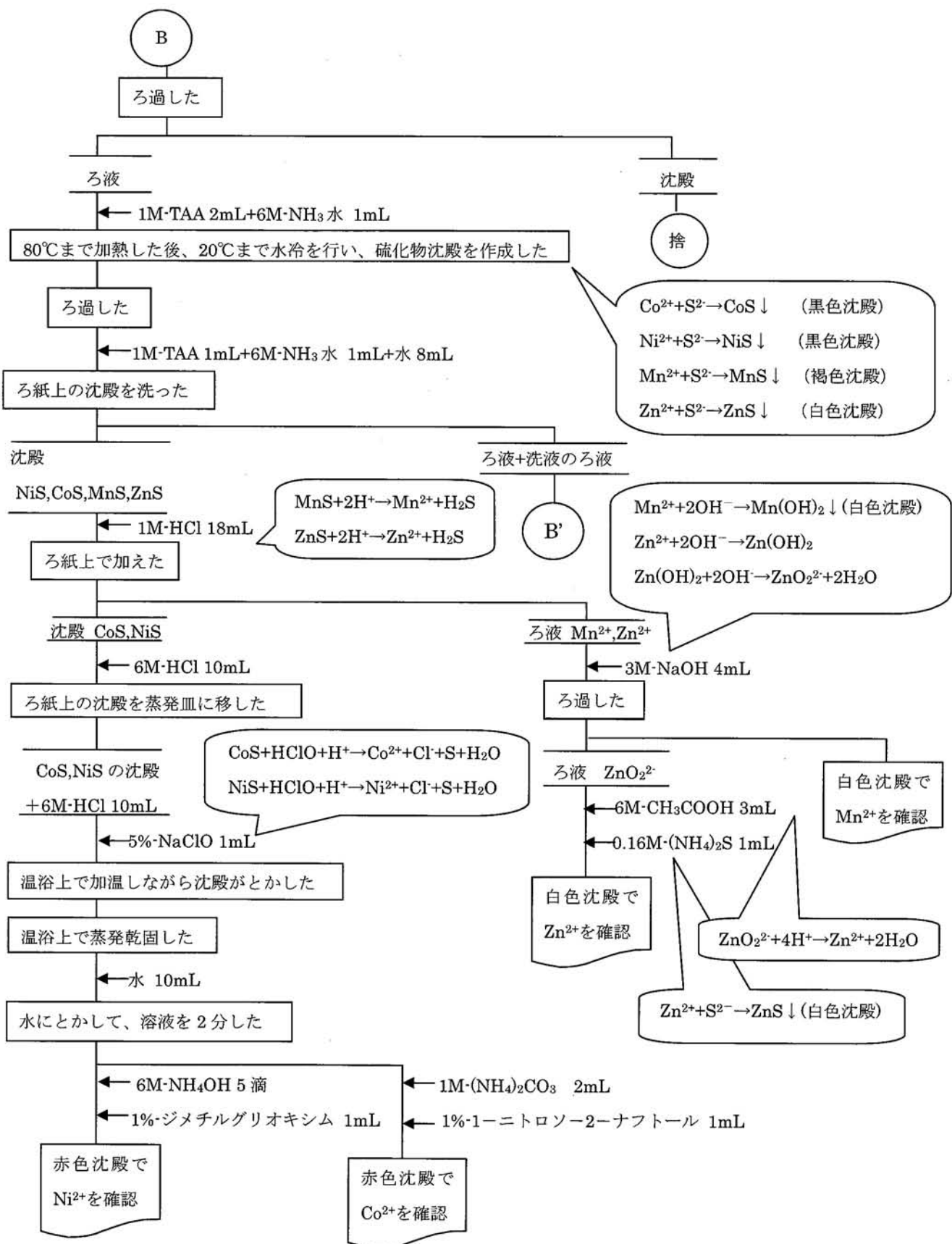


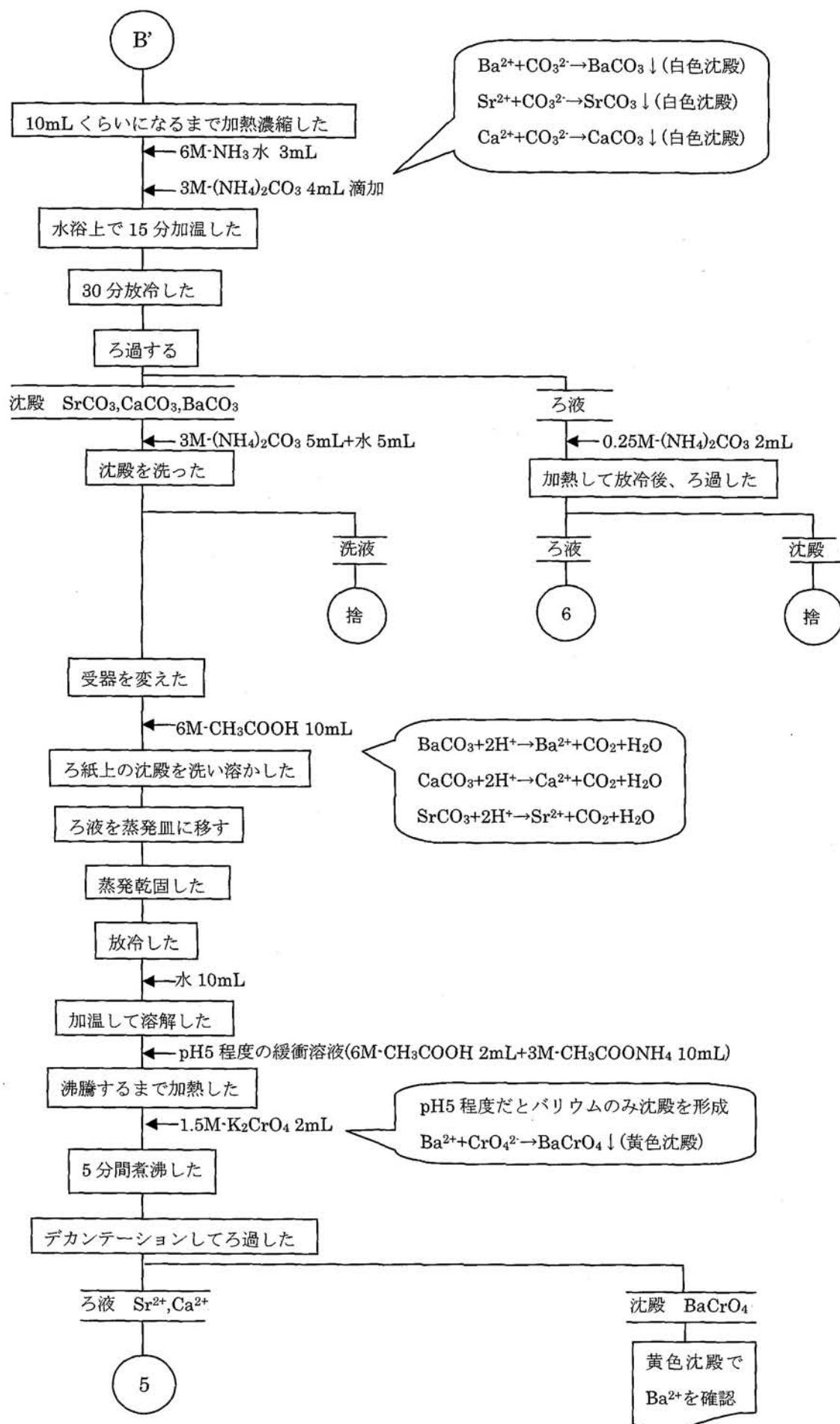
資料 4

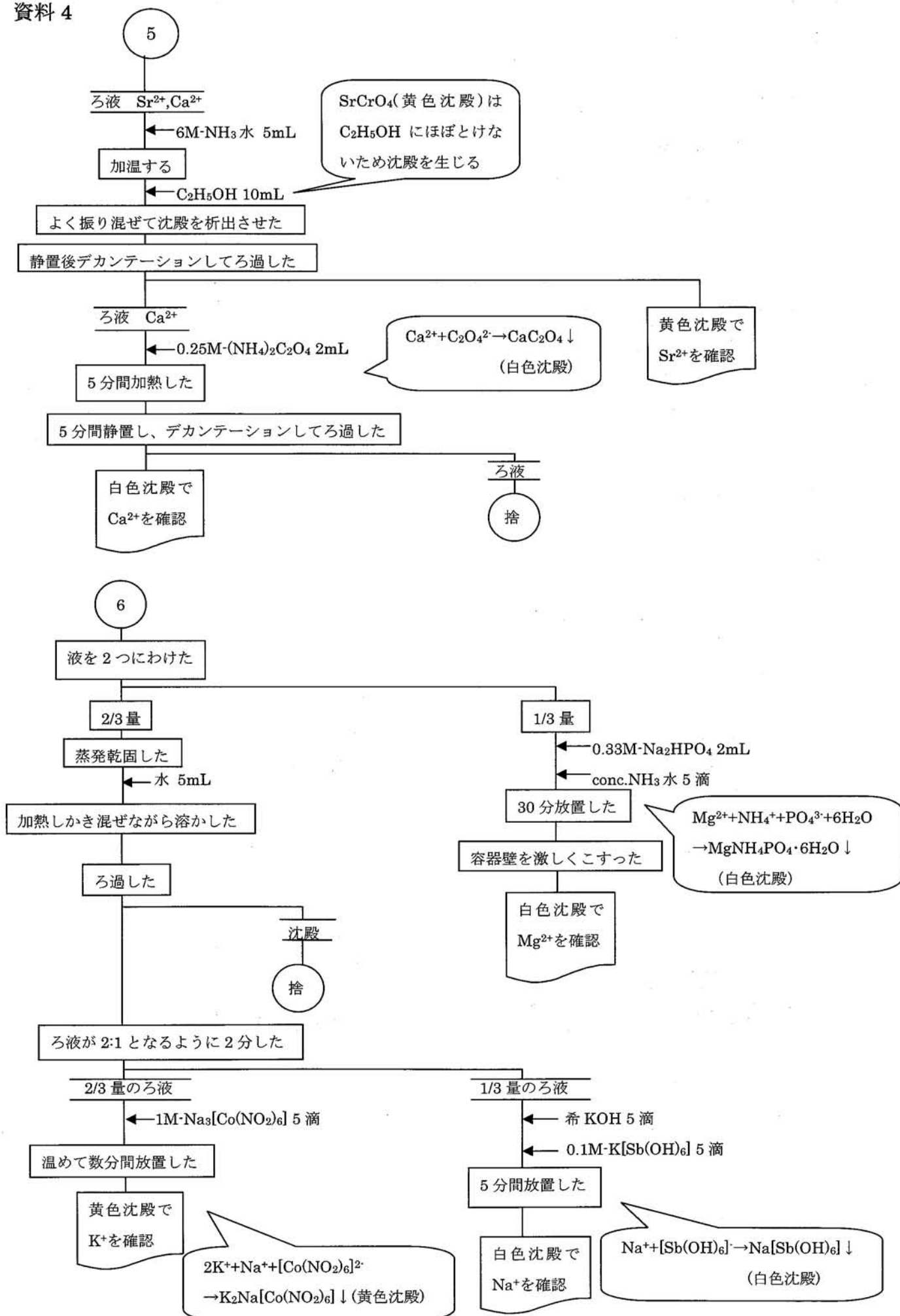








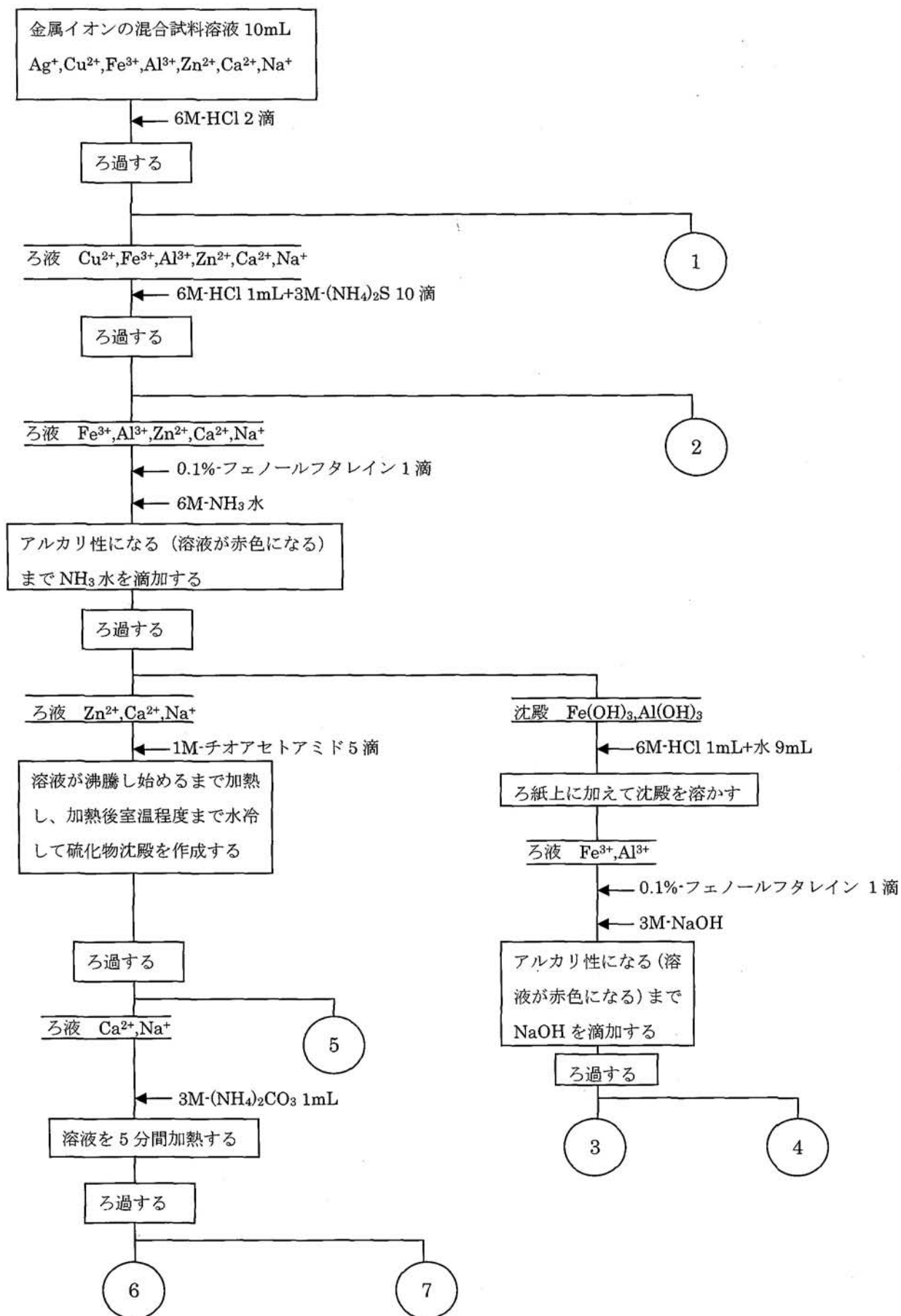




資料 5

<金属イオンの分離実験>

ー実験方法フローチャートー



※①、②、④、⑤、⑥で作成した沈殿と③、⑦で作成したろ液は実験結果を書いた後でも捨てない事

資料 5

— 実験結果 —

- ① _____ (沈殿の色) _____ (沈殿の物質名)

_____ (沈殿作成時の化学反応式)
- ② _____ (沈殿の色) _____ (沈殿の物質名)

_____ (沈殿生成時の化学反応式)
- ③ _____ (溶液の色) _____ (溶液中に含まれている金属イオン)

_____ (溶液生成時の化学反応式)
- ④ _____ (沈殿の色) _____ (沈殿の物質名)

_____ (沈殿生成時の化学反応式)
- ⑤ _____ (沈殿の色) _____ (沈殿の物質名)

_____ (沈殿生成時の化学反応式)
- ⑥ _____ (沈殿の色) _____ (沈殿の物質名)

_____ (沈殿生成時の化学反応式)
- ⑦ _____ (溶液の色) _____ (溶液中に含まれている金属イオン)

_____ 班 共同実験者 _____

学籍番号 _____ 名前 _____

— 探究 —

- ① ①で作成した白色沈殿に Ag が含まれていることを証明するにはどんな実験が必要か？

- ② ②で作成した黒色沈殿に Cu が含まれている事を証明するにはどんな実験が必要か？

- ③ ③で作成した無色透明溶液に Al が含まれている事を証明するにはどんな実験が必要か？

- ④ ④で作成した褐色沈殿に Fe が含まれている事を証明するにはどんな実験が必要か？

資料 5

- ⑤ ⑤で作成した沈殿に Zn が含まれている事を証明するにはどんな実験が必要か？

また、Zn 以外の金属イオンが含まれているとすると、その金属が何か調べるにはどんな実験が必要か？

- ⑥ ⑥で作成した白色沈殿に Ca が含まれている事を証明するにはどんな実験が必要か？

- ⑦ ⑦で作成した溶液中に Na が含まれている事を証明するにはどんな実験が必要か？

_____ 班

共同実験者 _____

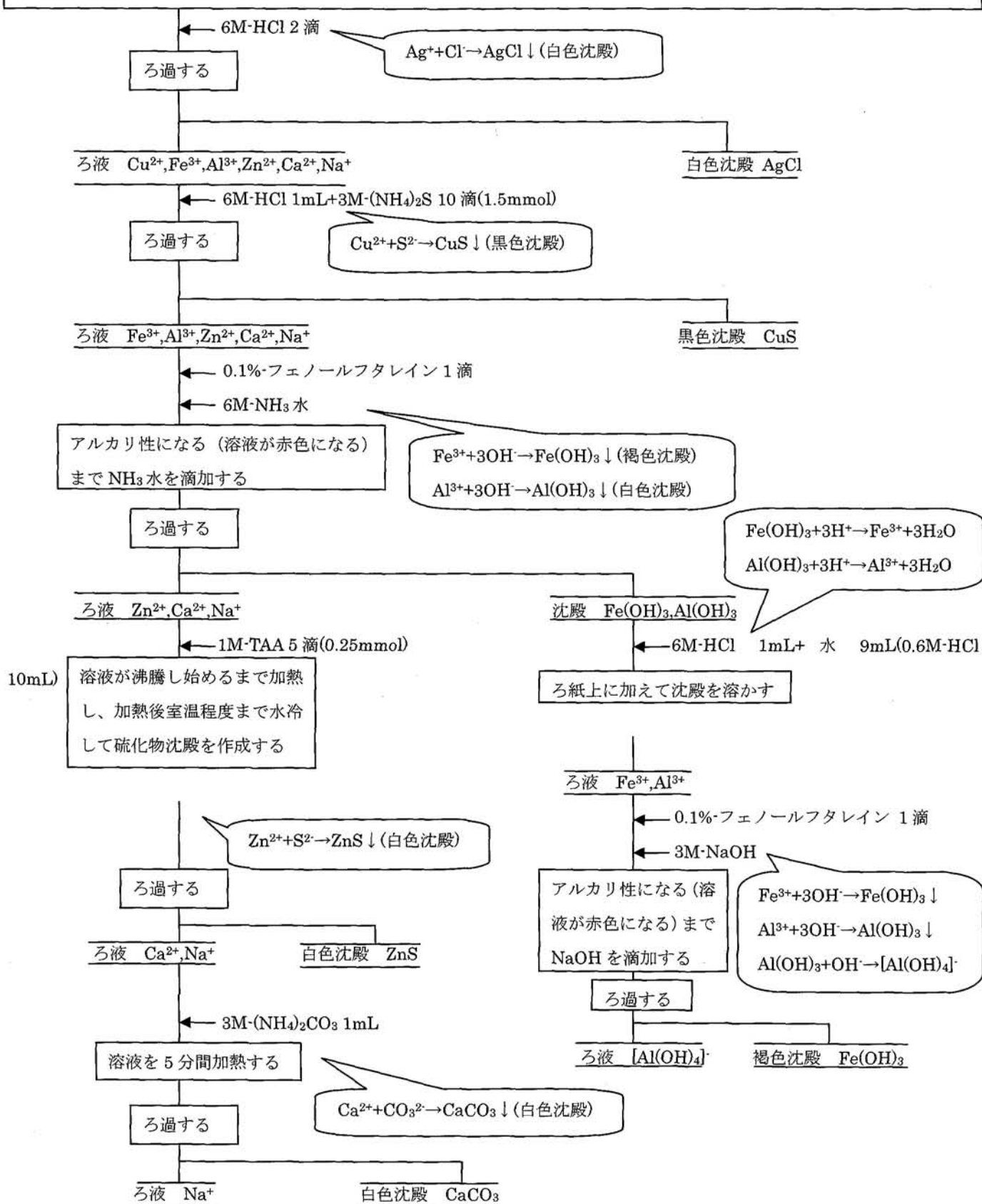
学籍番号 _____

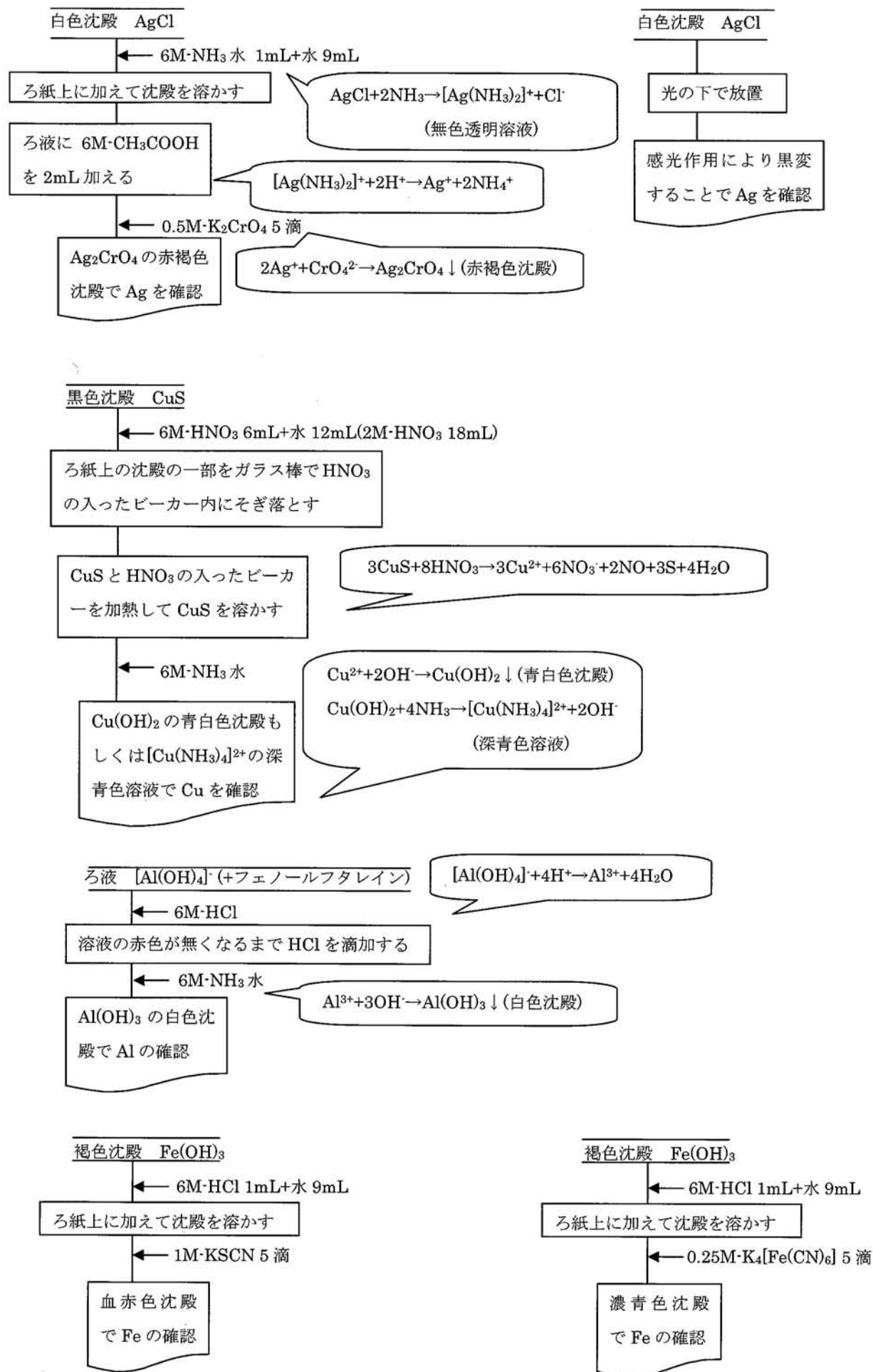
名前 _____

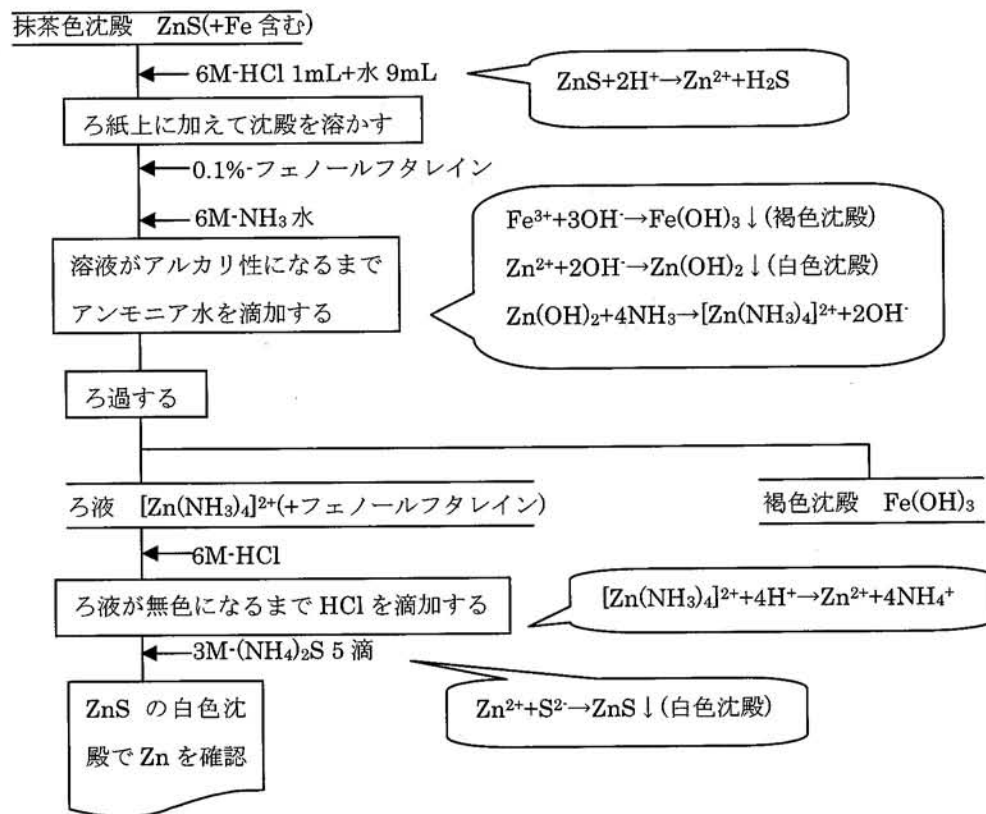
資料 6

金属イオンの混合試料溶液 10mL

0.1M-AgNO₃ 1mL(0.1mmol),0.1M-Cu(NO₃)₂ 1mL(0.1mmol),0.1M-Fe(NO₃)₃ 1mL(0.1mmol),0.1M-Al(NO₃)₃ 2mL(0.2mmol)
0.1M-Zn(NO₃)₂ 1mL(0.1mmol),0.1M-Ca(NO₃)₂ 2mL(0.2mmol),0.1M-NaNO₃ 2mL(0.2mmol)







各問いについて、当てはまるものの番号、または当てはまる段階の数字に○をつけてください。

1. はい 2. いいえ 3. 覚えていない

--

- 41 -

資料 7

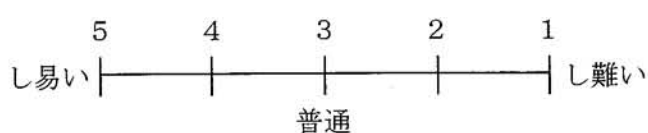
Ⅲ. 硫化アンモニウム ($\text{NH}_4)_2\text{S}$ を用いた実験 (主に第 2 属) について

① 硫化アンモニウムが発する臭気の

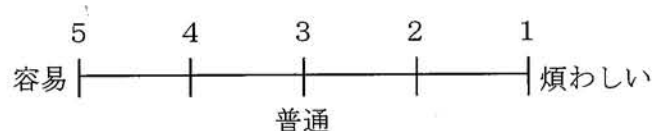
強さはどうでしたか。



② 沈殿生成のし易さはどうでしたか。



③ 実験操作の煩わしさはどうでしたか。



④ 硫化アンモニウム ($\text{NH}_4)_2\text{S}$ を用いた実験で、感想や気付いたこと等を自由に記述してください。

Ⅳ. チオアセトアミドを用いた実験 (主に第 4 属) について

① チオアセトアミドが発する臭気の

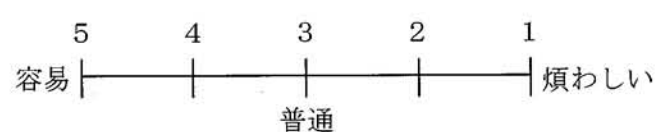
強さはどうでしたか。



② 沈殿生成のし易さはどうでしたか。



③ 実験操作の煩わしさはどうでしたか。



④ チオアセトアミドを用いた実験で、感想や気付いたこと等を自由に記述してください。

質問は以上で終わります。ご協力ありがとうございました。