

# アルミニウムと水酸化ナトリウム水溶液の反応の基礎的研究

野田善弘\*

この研究は、小学校教材であるアルミニウムと水酸化ナトリウム水溶液の反応の問題点について検討したものである。その結果、白色沈殿物の生成を防ぐためには、アルミニウムに対する水酸化ナトリウムの反応量を多くする必要があり(モル比で1.5~2.0倍)、反応の速さは、アルミニウムと水酸化ナトリウム水溶液の反応時間に着目させるよりも、発生する水素量を定量化して比較することが有効であると報告している。

また、反応熱が大きなことから、安全性に留意した扱いが大切であると述べている。

## 1 はじめに

小学校6年生の教材に、アルミニウムと水酸化ナトリウム水溶液の反応が取り上げられている<sup>1)</sup>。この教材の主なねらいは、「反応物質の質的变化をとらえさせること」「反応物質の濃度や温度などによって、反応の速さに違いがあること」「反応熱を半定量的に測定させること」である。

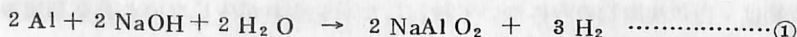
しかし、この反応は化学反応式どおりに進行しない場合が多くみられる。そのため、この教材を使用して上記のねらいを達成させるためには、アルミニウムと水酸化ナトリウム水溶液の反応そのものの検討が必要である。

筆者は、できるだけ教材に密着した平易な実験方法により、まずこの反応が教材として最適である反応条件を求め、その際生成される反応副生成物について検討を加えた。次に、反応の速さと反応熱を測定し、教材化の方向についても若干の考察をおこなった。

その結果、いくつかの基礎的な資料を得ることができたのでその概要について報告する。

## 2 アルミニウムの量と水酸化ナトリウム水溶液の濃度の関係

アルミニウムと水酸化ナトリウム水溶液の反応は、一般に次の式で示されている<sup>2)</sup>。



反応が①式にしたがって進行すれば、アルミニウムは可溶性のアルミン酸ナトリウム( $\text{NaAlO}_2$ )に変化し、溶液は透明になるはずである。

しかし、実際は反応終了後、試験管の内壁に白色の物質が付着したり、かなりの白色沈殿物が生じる場合がある。また、試験管の底部に少量の黒色や赤色の物質が残る。

この原因を究明するため、濃度を変えた水酸化ナトリウム水溶液に、いろいろな質量のアルミニウムを加え、反応が完結するかどうか、また、どんな濃度の組み合わせのときに反応副生成物ができるのかについて調べた。

\* 理科長期研修員(顎北・顎城・中部地区理科教育センター、柿崎町立下牧小学校)

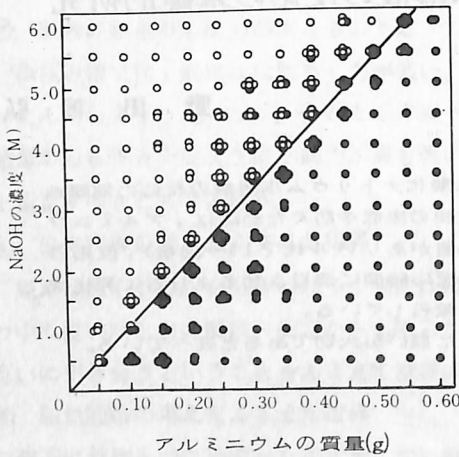


図1 アルミニウムと水酸化ナトリウム水溶液の反応

NaOH(aq) 5ml ○ 副生成物生じない。  
● 副生成物生じる。

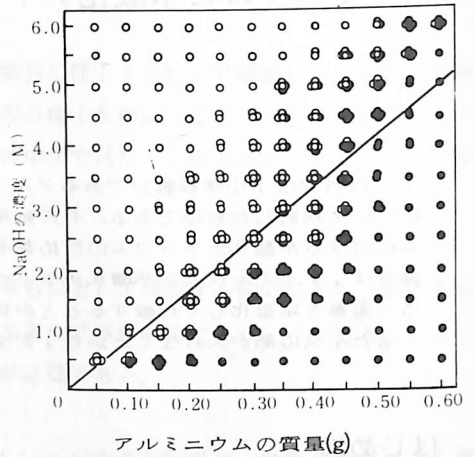


図2 アルミニウムと水酸化ナトリウム水溶液の反応

NaOH(aq) 10ml ○ 副生成物生じない。  
● 副生成物生じる。

表1 アルミニウム板の成分

成分	Al	Fe	Cu	Pb
割合(%)	99.674	3.304	0.016	0.006

(新潟大学理学部で測定)

実験に使用したアルミニウムは、市販されている板状のものである。表1は、このアルミニウム板の原子吸光分析による成分表である。

(I) 実験と結果

同じ大きさの試験管に 0.5M~6.0M (0.5Mきざみ) の水酸化ナトリウム水溶液 5ml を取り、液温を測る。すべての試験管中にアルミニウム 0.05g~0.60g (0.05gきざみ) をそれぞれ投入(144回の組み合わせ)し反応終了まで放置する。次に水酸化ナトリウム水溶液の量を 5ml から 10ml に変えて同じ組み合わせで実験する。反応副生成物の判定は、反応終了から 12時間放置した段階でおこない、判定が両方にまたがる場合は、その組み合わせについてさらに 5回の実験をおこなった。なお、実験温度は 30℃である。

反応副生成物は、白色沈殿物のみについて検討したが、それが生じないとする判定の基準は、次の(i)~(iii)である。

- (i) 溶けたあとの溶液が透明であり試験管の内壁に付着物がない。
- (ii) 試験管の底部に黒色や赤色の物質がわずかに残る。
- (iii) 溶液がやや不透明である。

なお、完全に反応したと思われるものでも若干の反応副生成物が残るので、その量をアルミニウムに対する相対質量で表わした。

$$\text{反応副生成物の相対質量} = \frac{\text{反応副生成物の質量}}{\text{アルミニウムの質量}} \times 100 \dots\dots\dots (\%)$$

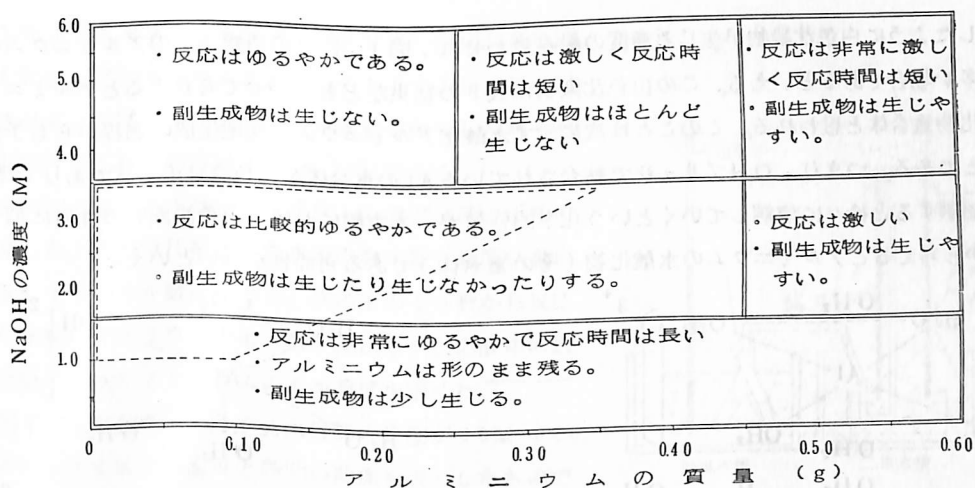


図3 アルミニウムと水酸化ナトリウム水溶液の反応状態  
(点線内は教材として適当と思われる組み合わせ範囲)

表2 白色沈殿物の粉末X線回折データ

ASTM Publication PD1S-19i (1969) <sup>3)</sup>		白色沈殿物	
$\beta$ -Al(OH) <sub>3</sub>			
d(Å)	I	d(Å)	I
4.72	10	4.77	10
4.36	7	4.37	7
2.21	7	2.22	3

結果は、(ii)(iii)に該当する溶液では相対質量2%以下であり、明らかに副生成物が認められる場合、平均の相対質量は約50%であった。

以上のような判定基準のもとで反応副生成物が生じる限界の組み合わせを図1、図2にまとめた。また各組み合わせについて反応の状態をまとめたものが図3である。

白色沈殿物については、アルミニウム0.25gと水酸化ナトリウム水溶液5mlの組み合わせで生じたものを集め、塩酸処理、乾燥、粉末にしてX線解析をした。図4はその回折曲線であり、表2はその回折データである。その結果からこの粉末は、 $\beta$ -Al(OH)<sub>3</sub>である可能性が大きい。



図4 白色沈殿物の粉末X線回折曲線

(2) 考察

(ア) アルミニウムと反応する水酸化ナトリウム水溶液の濃度

図1、図2は明らかに直線の上部では反応が完結し、下部では完結しないことを示している。

図の直線上のアルミニウムと水酸化ナトリウムのモル比は、図1では約1:1.5、図2では約1:2である。この値は①式による理論値(モル比1:1)の1.5倍~2.0倍になるので、この教材を使用するに際しては、アルミニウムに対する水酸化ナトリウムの反応量を多くすることが大切である。

(イ) 白色沈殿物

前述したように白色沈殿物が生じる濃度の組み合わせは、図1、図2の直線近くのアリミニウムの量がやや多い場合であるといえる。この白色沈殿物は表2の結果なども合わせて考察するとアリミニウムの水酸化物重合体と思われる。このことは次に示す水酸化アリミニウムの沈殿生成の過程<sup>4)</sup>からも予想されることである。つまり、OHブリッジで結合されているAlの重合体が白色コロイド状であり、酸を加えて加熱すると徐々に溶解していくという化学的性質が、本実験における白色沈殿物の性質に似ていることから考えるとアリミニウムの水酸化物(その重合体)である可能性が強いといえる。

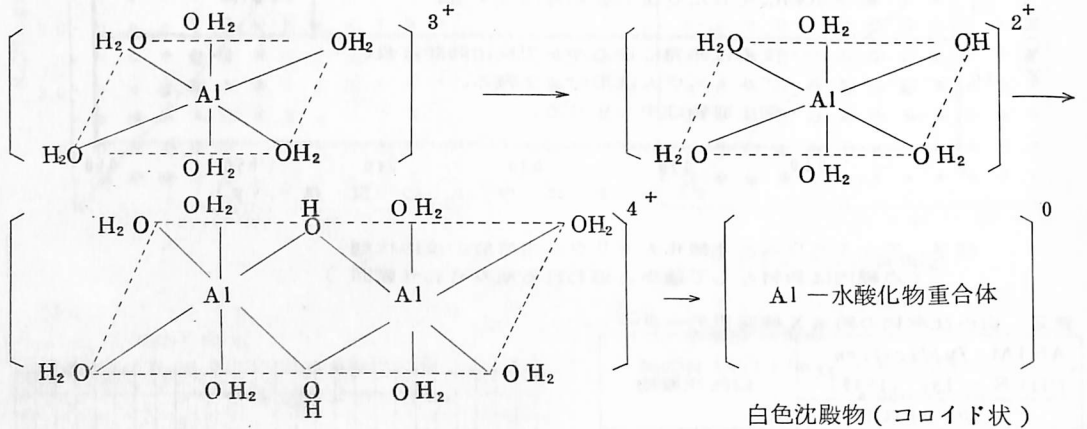


図5 水酸化アリミニウムの沈殿生成の過程

### (ウ) 反応物質の濃度と教材

教材として活用するための適当な組み合わせは、(i)アリミニウムが完全に溶けて副生成物が生じないこと、(ii)安全性の面から水酸化ナトリウム水溶液の濃度が比較的低いこと、(iii)反応前後の溶液の温度差が20℃程度であることが必要と思われる。

実際の指導では質的な変化を強調するあまり(i)に注目しがちであるが、たとえば、水酸化ナトリウム水溶液の濃度が4.0M以上とアリミニウムの質量が0.25g以上の反応においては、液温上昇は45℃以上であり、溶液が試験管からあふれ出るので注意しなければならない。

こうしたことから適当な濃度の組み合わせの範囲は、図3の点線で囲まれる部分といえる。

## 3 反応の速さ

アリミニウムと水酸化ナトリウム水溶液の反応は、固相と液相が反応するいわゆる不均一な反応であるため、速さは水酸化ナトリウム水溶液の濃度とアリミニウムの表面積によって決定される。

しかし、アリミニウムが水酸化ナトリウムに対して過剰量あれば、反応中におけるアリミニウムの表面積は変化しないとみなすことができるから、反応の速さは水酸化ナトリウム水溶液の濃度のみに関係することになる。ここでは、水酸化ナトリウム水溶液の濃度を一定にして実験した。

### (I) 実験と結果

二又試験管の一方の脚に、1.0Mの水酸化ナトリウム水溶液10mlを取り、他方の脚に約4N塩酸で5分間処理して水洗したアリミニウム板(約0.69g)を入れる。二又試験管を恒温水槽に浸し装置を図6に

示したようにセットする。メスシリンダー内の水面を調節した後、アルミニウムと水酸化ナトリウム水溶液を反応させる。反応は、1分間毎に水素量を測定しながら30分間続ける。反応温度は40°C~70°Cである。

各時間における水酸化ナトリウムの濃度は次の手順で計算した。水蒸気圧補正した水素の発生量を標準状態に換算してそのモル数を求める。次にそのモル数から反応した水酸化ナトリウムのモル数を算出し、反応液中に残っている水酸化ナトリウムのモル濃度を求めた。

図7は、水酸化ナトリウム水溶液の濃度が1.0M~0.25Mに減少するまでの濃度と時間の関係を表わしたものである。

図8は、水酸化ナトリウム水溶液の濃度が0.25M以後の濃度と時間の関係をグラフ化したものであり、図9は、図8を1次反応の一般的な処理法にしたがってグラフ化したものである。

図9のグラフの勾配は、 $-k/2.303$ で示され、この値から速度定数( $k$ )を求め表3に示した。

次に、図7に基づいて各温度の反応における平均反応速度を求め表4にまとめた。

表3 速度定数 ( $k$ )

温度 (°C)	40	50	60	70
$k$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0.11	0.21	0.33	0.60

表4 水酸化ナトリウム水溶液の濃度が1.0M~0.25Mに減少するまでの平均反応速度 ( $\bar{v}$ )

温度 (°C)	40	50	60	70
$\bar{v}$ ( $\text{mol/l} \cdot \text{min}$ )	$2.2 \times 10^{-2}$	$3.6 \times 10^{-2}$	$7.5 \times 10^{-2}$	$1.24 \times 10^{-2}$

(2) 考察

(ア) 反応速度

この反応は、水酸化ナトリウム水溶液の濃度が高い段階では、単位時間当たりの濃度変化は一定である。つまり、濃度の高い段階では速度は濃度と無関係である。したがって、この間における平均反応速度は、速度そのものと考えてよい(図7)。しかし、濃度の低い段階では濃度の影響を受けるようになる(図8)。

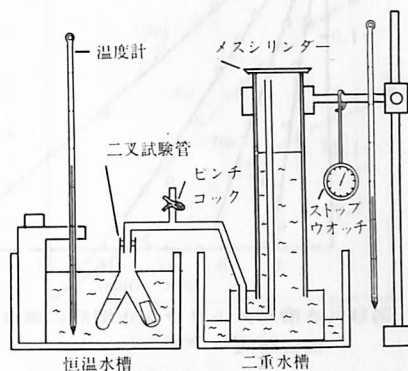


図6 実験装置

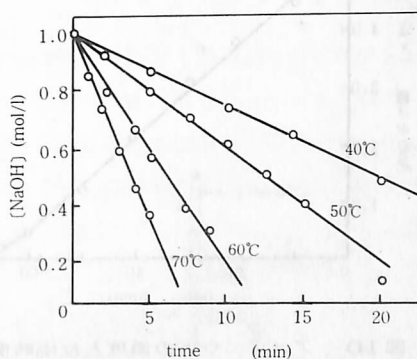


図7 水酸化ナトリウム水溶液の濃度と反応時間

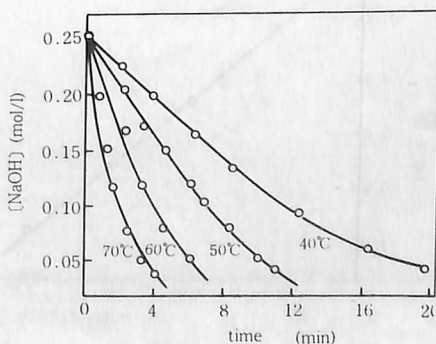


図8 水酸化ナトリウム水溶液の濃度と反応時間

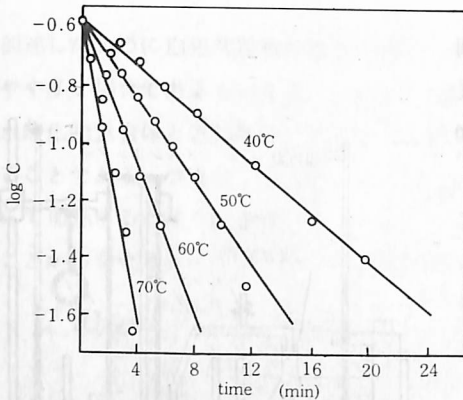


図9 水酸化ナトリウム水溶液の濃度と反応時間

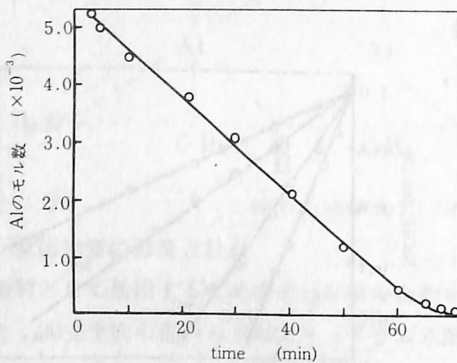


図10 アルミニウムの濃度と反応時間

(40°C)

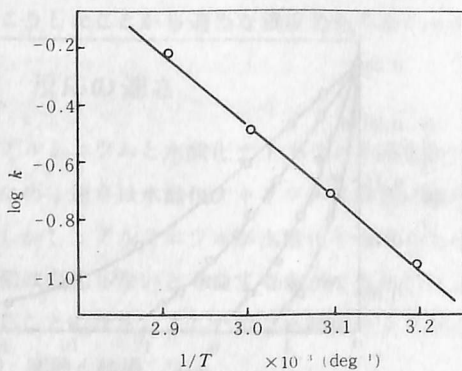


図11 アルミニウムと水酸化ナトリウム水溶液の反応のアレニウスプロット

図9のグラフは、各温度の場合とも一応直線とみなすことができる。このことは、濃度の低い部分では1次反応になることを示すものである。

表3より明らかなように、この反応の場合速度定数( $k$ )は温度が10°C上昇するごとに、約1.5倍~1.9倍大きくなっている。これは反応が温度の影響を受けることを示すものであり、こうした傾向は表4についても同じことがいえる。

図10は、水酸化ナトリウムがアルミニウムに対して過剰量(水酸化ナトリウム水溶液1.0M, 10mlとアルミニウム0.14gの反応)ある場合のアルミニウムの濃度と反応時間の関係を示したグラフである。

アルミニウムのモル数が変化しても反応速度は変わらない。そのことはアルミニウムが消滅直前までその表面積は変化しないためと考えられる。

#### (イ) 活性化エネルギー

上述したように、反応が温度の影響を受ける以上、この反応における活性化エネルギーは小さいと思われる。

次に基づいて活性化エネルギーを求めた。

$$\log k = -\frac{E_a}{2.303 \cdot R} \cdot \frac{1}{T} + \log A$$

ここで、 $E_a$ は活性化エネルギー、 $R$ は気体定数、 $T$ は絶対温度、 $A$ は定数である。

図11の勾配 $-E_a/2.303 \cdot R$ から算出される $E_a$ は、11.6 kcal/molである。この値は $E_a$ が4.2 kcal/mol<sup>5)</sup>である亜鉛と塩酸の反応の約2.7倍であり温度の影響を受けやすい反応といえる。

#### (ウ) 反応の速さと教材

教材として反応の速さを扱う場合、児童にアルミニウムや水酸化ナトリウム水溶液の濃度変化をとらえさせることは不可能である。したがって、温度や濃度による反応の速さの実験では、むしろ水素量に目を向けさせた方が有効であると思われる。

たとえば、図12では温度が10°C上昇すると水素発

生量は約1.6倍になることから、反応の速さを定量的にとらえさせることができる。

また、水酸化ナトリウム水溶液の濃度を変えた場合、水素発生量を図12のように表わし、反応物質の濃度と速さの関係を定量的にとらえさせることも可能である。

#### 4 反応熱

化学変化に伴う熱的变化をとらえさせることも、この教材のねらいのひとつであったが、ここではアルミニウムと水酸化ナトリウムのモル比を約1:10~1:40で反応させ、アルミニウム1モル当たりの反応熱を測定した。

##### (1) 実験と結果

発泡スチロールブロックに市販のスチロールカップが入るように穴をあけて図13のようにセットする。このスチロールカップに水酸化ナトリウム水溶液(1.5M~3.5M)90mlを入れ、粉末状とはく状(4N塩酸で4分間表面処理したものと同処理のもの)のアルミニウム0.03g~0.79gと反応させた。反応液は温度計でかく拌しながら30秒毎に液温を測定し、アルミニウムが完全に反応するまで測定を続ける。ただし、表面処理したアルミニウムはくの状態は差量法で求めた。

アルミニウム1モル当たりの反応熱 $\Delta H$ は、反応したアルミニウムの質量を $m$ 、液温上昇を $\Delta t$ として②式に代入して算出した。

$$\Delta H = (90 + m) \cdot \Delta t / 1000 \cdot n \dots (\text{kcal/mol}) \dots \textcircled{2}$$

ここで、 $n$ はアルミニウムのモル数であり、反応液の比熱を1( $\text{cal/g} \cdot \text{C}$ )とした。

表5は、測定結果をまとめたものである。

##### (2) 考察

反応したアルミニウム(未処理のはく)の質量と水酸化ナトリウム水溶液(3.5M)の上昇温度( $\Delta t$ )の関係を表わしたものが図14である。図14から求めた反応熱は、91.8kcal/molであった。この値は、小学校で扱う他の反応と比較して最も高いものである。

表5をみると、表面処理したアルミニウムはくの状態

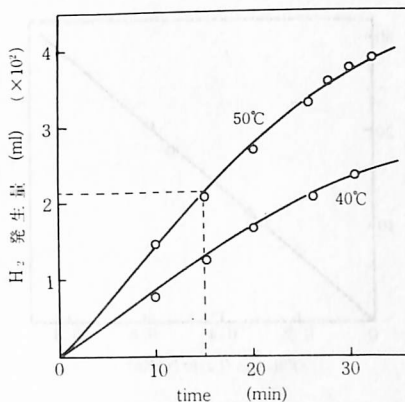


図12 水素発生量と反応時間

NaOH (1.0 M) Al 板 0.69 g

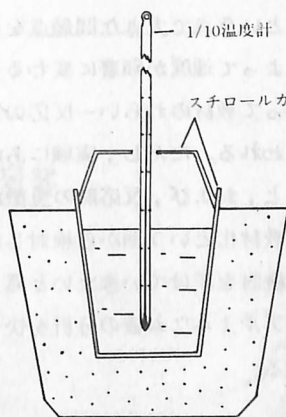


図13 熱量計

表5 アルミニウムの反応熱 (kcal/mol)

NaOHの濃度(M)	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5
粉末	85.9	82.4	85.5	85.0	86.9
はく	89.6	90.8	90.6	92.3	91.8
処理したはく	102.3	102.8			

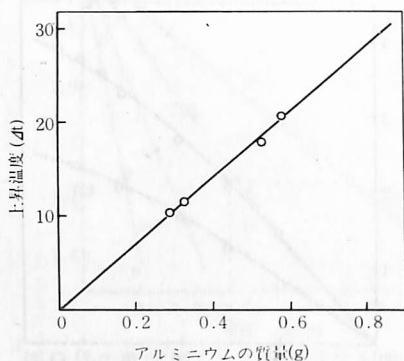


図1.4 アルミニウムの質量と上昇温度

NaOH (3.5M) 90 ml

熱は、未処理のはくや粉末状のアルミニウムよりも高くなっている。その原因は、アルミニウム表面のよごれや酸化膜が除かれるためと思われる。

教材として考えると粉末状のアルミニウムは反応の速さは速く、激しく発生する水素ガスによって反応液が容器からあふれ出る危険性がある。したがって、その反応量について十分注意して扱う必要がある。

しかし、はく状のアルミニウムは粉末状に比べて反応の速さは遅いが、この実験範囲内では反応液の温度上昇が約 $5^{\circ}\text{C} \sim 20^{\circ}\text{C}$ であり、この教材のねらいを十分達成させることが可能である。また、安全性の面からも利用価値は高いと考える。

## 5 おわりに

本実験の場合、反応終了直後に沈殿物が観察されない組み合わせについても、反応終了後12時間経過した段階では、しばしば沈殿物が認められたこともあった。一般に化学反応を小学校教材として利用する場合「常に同一生成物を生じる」ことが必要条件と考えられる以上、この反応は、反応自体の再現性が乏しいという点で大きな問題点をもっているということができよう。しかし、反面この反応は、濃度や温度によって速度が顕著に変わること、モル当たりの反応熱も低くないことを考え合わせると、この反応を使って教材のねらい—反応の速さと反応熱について学習する—を達成させることは十分可能なことと思われる。ただし、実験にあたっては、白色沈殿物が生じないような組み合わせと反応時間に配慮すること、および、反応熱の急激な上昇をさけるため適度な濃度範囲を選ぶことが必要である。

本実験は教材化という面から検討したが、いまだ不備の資料も多い。今後とも学習への活用という面からさらに検討を続けていきたいと考えている。

最後に、アルミニウム板の分析を快く引き受けてくださった新潟大学理学部鈴木俊雄先生に心からお礼申し上げる。

## 文献

- 1) 文部省：小学校指導書理科編(1969) 119～121
- 2) 新潟県立教育センター：理科実験講習(1972) 19
- 3) ASTM Publication: INORGANIC INDEX to the Powder Diffraction file (1969) 622
- 4) 鈴木俊雄：理科実験講習(高校化学) 錯体とキレート化学(1975) 2～3
- 5) 広田綱蔵 桑田敬治：反応速度学 共立全書204～205