

「炭酸アンモニウム」をめぐる結晶構造に注目した高校化学における教材開発 —アンモニアソーダ法の授業へと適用するための試案—

Development of teaching material on 'ammonium carbonate' with crystal structures in high school chemistry:
pilot project for applying to classwork of ammonia-soda process

○下川瑞貴*¹, 江頭孝幸*¹, 野口大介*^{1,2}

Mizuki SHIMOKAWA*¹, Takayuki EGASHIRA*¹, Daisuke NOGUCHI*^{1,2}

*¹長崎大学工学部, *²長崎県立長崎西高等学校

*¹School of Engineering, Nagasaki University, *²Nagasaki Prefectural Nagasaki West High School

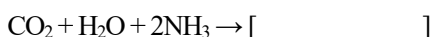
【要約】「炭酸アンモニウム」は不安定な物質であり、市販品は炭酸水素アンモニウムとカルバミン酸アンモニウムの混合物とされる。炭酸水素アンモニウムとカルバミン酸アンモニウムには結晶構造が知られており、最近では炭酸アンモニウムについても一水和物の結晶構造が報告された。こうした結晶構造データを効果的に用いれば、高校化学の無機物質分野におけるより魅力的な授業を展開できるかもしれない。すなわち、簡易型アンモニアソーダ法の生徒実験を湯煎および氷冷による二通りで実施すれば、高温と低温で生じる違いを事前に予想させつつ、観察に目的意識を持たせることができる。そして反応温度により生成物が異なることに気づかせ、思考を深めさせることも期待できる。結晶構造を立体的に表示すれば、視覚的理解に基づくさらに発展的な学習も可能だろう。

【キーワード】 アンモニア, 塩, 工業的製造法, 酸と塩基, 水和物, 中和反応, 二酸化炭素, 分解

I. 問題の所在

「炭酸アンモニウム」は炭酸（二酸化炭素と水）およびアンモニアという、ともになじみ深い酸と塩基による中和反応で生成すると考えて何らおかしくない塩である。ともすれば、大学入試などで、

次の空欄にあてはまる物質の化学式を答えよ。



などという出題がありうるかもしれないが、不思議なことに、高校化学の「酸と塩基」や「中和反応」の単元で取り扱われてはいない。わずかに取り扱われる機会は、金属イオンの定性分析で、水溶液中にてアルカリ金属イオンを沈殿させずにアルカリ土類金属イオンを炭酸塩として沈殿させる試薬としてのみである。

一方、中学校理科の熱分解の単元において、発展的な演示実験として、炭酸アンモニウムを熱分解して発生するアンモニア、二酸化炭素および水を定性的に検出する事例が紹介されている(宮内, 2013)。この中で、『炭酸アンモニウムは不安定な物質であり、無水物は得られておらず、一水和物が知られている。市販の炭酸アンモニウムは炭酸水素アンモニウムとカルバミン酸アンモニウムの混合物である』と説明されている。

なお、のちに炭酸アンモニウム一水和物の結晶構造解析が報告されている(Fortes et al., 2014)(図1)。この炭酸アンモニウム一水和物は、-10°Cから-20°Cにお

いて密閉したビニール袋に、28-30%アンモニア水で満たしたビーカーとドライアイスを入れて合成された。

このように、ありきたりな化合物かに思われる「炭酸アンモニウム」が低温においてのみ存在し、無水物では存在しないことは、それ自体がとても不可解であり、興味深い。炭酸アンモニウムは低温においてしか得られていないこの事実を前にすれば、炭酸アンモニウムが生成する化学反応式を答えさせる先述のような作問が成立するかどうかは、大いに疑問に感じられる。

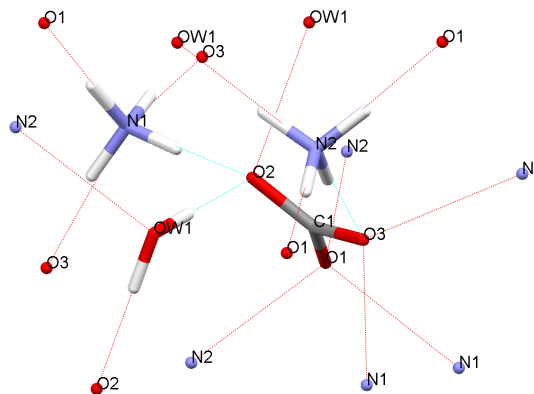


図1 炭酸アンモニウム一水和物結晶構造 (Fortes et al., 2014).

では、「炭酸アンモニウム」の市販品が実際には炭酸水素アンモニウムとカルバミン酸アンモニウムの混合物であることを踏まえ、後者の二つの化合物が高校化

学の分野でどう扱われているかを確認しつつ、研究者によるこれらの結晶構造の報告もあわせて見ていこう。

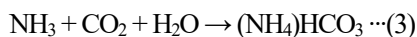
II. 文献調査

1. 炭酸水素アンモニウム

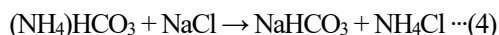
まずは炭酸水素アンモニウムの事例を見ていこう。二酸化炭素、水、アンモニアおよび塩化ナトリウムが反応物となる高校化学で扱われる化学反応に、炭酸ナトリウムの工業的製法であるアンモニアソーダ法（ソルベー法）がある。この実験を生徒に演示する簡便な方法を紹介した「化学と教育」誌の解説記事では、炭酸水素アンモニウムが以下のように生成するとある。



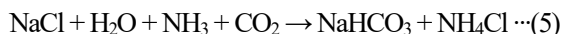
(1), (2)式より,



引き続き、炭酸水素アンモニウムと塩化ナトリウムのイオン交換反応で炭酸水素ナトリウムが生成し、



(3), (4)式より, (5)式が得られる (水間, 2014)。



なお、炭酸水素アンモニウムの精密な結晶構造は、Pertlik (1981) が報告している (図 2)。この炭酸水素アンモニウムは、乾燥した二酸化炭素を 25%アンモニア水に二週間ほど通して合成されたという。

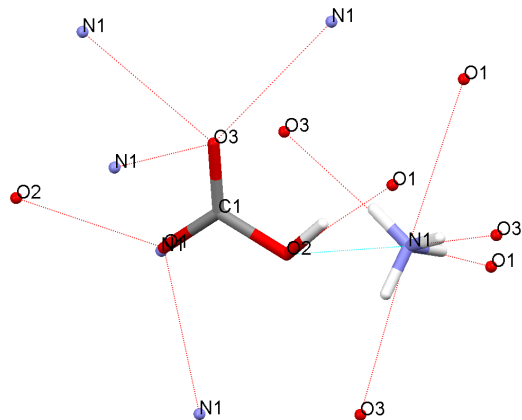


図2 炭酸水素アンモニウム結晶構造 (Pertlik, 1981).

2. カルバミン酸アンモニウム

次いで、高校化学分野の研究におけるカルバミン酸アンモニウムの記述に目を向けていこう。カルバミン酸アンモニウムは、その他の塩（カルバミン酸ナトリウムや、カルバミン酸ナトリウムの一部が加水分解して生成した炭酸水素ナトリウム）も含んだ混合物とし

て、高校の教員 (西川, 1990) や高校生による研究論文 (二見, 松浦, 2021) で、アンモニアソーダ法の実験を氷冷しながら行った場合に沈殿として得られた ($\text{CO}_2 + 2\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2\text{COONH}_4$) と報告されている。西川 (1990) は、カルバミン酸塩が生じるとき『冷却法で NH_3 を含む水溶液に CO_2 を通じたとき $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$ (おそい), $\text{H}_2\text{CO}_3 + 2\text{NH}_3 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ のような道すじはとらず』と結論している。このように、高校化学で学ばれるアンモニアソーダ法の実験を氷冷して 0°C 付近で行うだけで、カルバミン酸アンモニウムは比較的容易に合成できてしまうようだ。

カルバミン酸アンモニウムの結晶構造データはケンブリッジ結晶学データセンター (CCDC) に 4 種類登録されている (Adams, Small, 1973; Baisch et al., 2006; Kuhn et al., 2007; Howard et al., 2022)。加えて、CCDC にデータは登録されていないが結晶構造を報告した論文 (Gieren et al., 1973) が一つあることが確認できた。最新の研究報告によるものを、図 3 に示す。

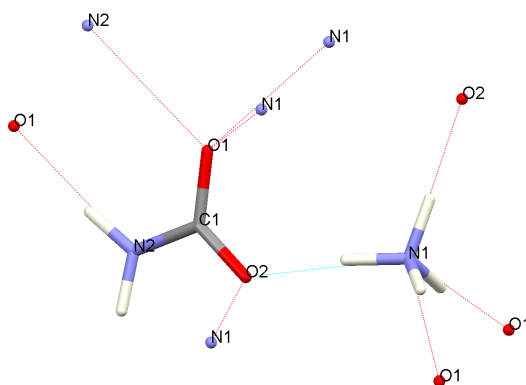


図3 カルバミン酸アンモニウム結晶構造 (Howard et al., 2022).

3. セスキ炭酸アンモニウム

ここまで、二酸化炭素とアンモニアに水が加わった三元系の化合物として炭酸アンモニウム一水和物と炭酸水素アンモニウムを、そして水を含まない二元系の場合に存在するカルバミン酸アンモニウムを見てきた。ところで先述の Fortes et al. (2014) は、炭酸アンモニウム一水和物の結晶構造解析に加え、これを昇温したときの粉末 X 線回折を測定している。それによると、炭酸アンモニウム一水和物は 273 K 以上でセスキ炭酸アンモニウム一水和物 ($(\text{NH}_4)_4[\text{H}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$) に変化し始め、291 K では 1 時間以内に完全に変化すること、さらに、299 K で 2 時間にわたって空气中に放置されると、完全に炭酸水素アンモニウムに変化することが

わかった、としている。そこで、以下では、二酸化炭素とアンモニアに水が加わった三元系の化合物間をつなぐ更なる化合物としてのセスキ炭酸アンモニウム水和物 $(\text{NH}_4)_4[\text{H}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ に注目していこう。

ここで「セスキ」は 3/2 (1.5) を意味する数詞であり、洗浄剤のセスキ炭酸ナトリウムでよく知られる。また、中等教育における教材としての利用事例が報告されている(柳澤, 2018)。この場合の「セスキ」は、炭酸ナトリウムと炭酸水素ナトリウムを 1 : 1 で合わせた中間 (1.5) との意味であろう。

さて、セスキ炭酸アンモニウムの場合、ナトリウム塩の組成、すなわち $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{NaHCO}_3 = \text{Na}_3[\text{H}(\text{CO}_3)_2]$ (1 : 1) とは異なることに留意する必要がある。つまり、 $(\text{NH}_4)_4[\text{H}_2(\text{CO}_3)_3] = (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 : 2\text{NH}_4\text{HCO}_3$ (1 : 2) である。よって、厳密には「セスキ」(1.5) ではないと思われるが、既報の文献では、なぜか、セスキ炭酸アンモニウムと表記されている(Margraf et al., 2003)。なお、同様な組成のセスキ炭酸塩としては、カリウム塩とルビジウム塩が知られている(Cirpus, Adam, 1995)。

III. 授業をより魅力あるものに改善するための試案

無機物質の単元における工業的製法の学習は、兎角、物質の名称や化学反応式の暗記を強いがちである。例えば、アンモニアソーダ法の演習問題として、次のような文章の穴埋めをして化学反応式を答えさせるようなものがあるだろう(ここでは原子量を省略している)。

次の文章を読み、以下の問いに答えよ。

①炭酸水素ナトリウムは、塩化ナトリウムの飽和水溶液に(ア)を十分に溶かし、(イ)を吹き込むと塩化アンモニウムとともに生成する。②炭酸水素ナトリウムを熱分解すると水と(ウ)と炭酸ナトリウムが生成する。これらの方法によって塩化ナトリウムから炭酸ナトリウムを工業的に製造する方法は(エ)法として知られている。(エ)法で 58.5 kg の塩化ナトリウムからつくることのできる炭酸ナトリウムは(オ) kg である。

(問1) 空欄ア～オに当てはまる語句や数値を書け。

(問2) 下線部①, ②の変化を化学反応式で書け。

この(オ)のような計算問題を生徒が解くためには、該当する物質や化学反応式の暗記が、ほぼ前提になってしまう。生徒が思考力を身に付けるうえで有益

となるように、更なる工夫を行うことが必要だろう。以上を踏まえ、高等学校化学におけるアンモニアソーダ法の学習に引き続く形式で、本素材を授業へ活用し、魅力あるものに改善するための一例を提案したい。

簡易型アンモニアソーダ法で炭酸水素ナトリウムを沈殿させる反応は、湯煎にておおよそ 40°C に温めて行われる(水間, 2014)。代わりに氷水で冷やしながらいれば、先述の通り、カルバミン酸ナトリウムやカルバミン酸アンモニウムなどが沈殿する(加藤, 1989; 西川, 1990; 二見, 松浦, 2021)。そこで、授業において生徒を二つのグループに分け、一方の班は通常の簡易型アンモニアソーダ法を、もう一方の班はカルバミン酸ナトリウムなどを沈殿させる氷冷を伴う実験を実施する。生成物が析出するスピードの違いや、沈殿に含まれるアンモニア臭の有無を観察させる。その結果、反応温度の違いが生成物の違いを生むことに気づかせることができる。次に、氷冷ではカルバミン酸ナトリウムやカルバミン酸アンモニウムが沈殿することが知られていることを説明し、有機化合物結晶構造データの授業への活用に関する先行研究で示したように(野口, 2020)、カルバミン酸アンモニウムの結晶構造を三次元的(3D)的に生徒に示し、視覚的に印象付ける。そしてカルバミン酸アンモニウムは市販の「炭酸アンモニウム」を構成する成分の一つであることを伝える。さらに余裕があれば、通常のアンモニアソーダ法で炭酸水素ナトリウムが生成する前に炭酸水素アンモニウムを経由することも提示し、炭酸水素アンモニウムの結晶構造も同様に示すことができれば、なおよいだろう。作成した学習指導略案を、表 1 に示す。

これまで、アンモニアソーダ法は反応に長時間を要するため、授業での実験実施には不向きで(加藤, 1989)、準備が大掛かりになる(松岡, 澁谷, 2022)との見方もあったが、授業において生徒実験を実施すれば、生徒にとってはより実感を伴ったリアルな学習が行えると期待される。これに加え、結晶構造を立体的に提示することで、さらに強く印象付けられるはずである。

今後は、実験室においてデモ実験も実施し、考察を深めていきたい。また、受講した生徒の理解度を評価するための試験問題を試作することも有意義であろう。

謝辞 長崎大学大学院技術職員の林田将充氏よりご協力を頂きましたことに、感謝申し上げます。本研究の一部は長崎大学卓越大学院プログラムの助成を受けた。

表1 簡易型アンモニアソーダ法を湯煎と氷冷で行う高校化学における生徒実験に関する授業の学習指導略案

	学習内容	指導過程と指導上の留意点
導入	話題提起 と目的の 説明 (10分)	○アンモニアソーダ法の基本事項をおさらいし、教科書に温度の記載がないのを確認する。 ○高温では反応速度が大きくなって反応が速やかに進むこと、低温では生成物の溶解度が低下することで析出する沈殿の収量がより多くなることを、発問を通じて予想させる。 ○生徒を2つのグループに分け、一方の班は簡易型アンモニアソーダ法を湯煎で行い、もう一方の班は氷冷を伴う実験を実施することを伝え、観察に明確な目的意識を持たせる。
展開	実験操作 (30分)	○机間巡視を行いながら、生徒が安全に実験できるよう、適宜、指示を出す。 ○生成物の析出速度や、色およびにおいが温度によって異なる様子を観察するように促す。 ○異なる温度で析出した生成物に違いがあることを、発問を通じて気づかせる。
まとめ	事後指導 片付け (10分)	○カルバミン酸アンモニウムや炭酸水素アンモニウムの結晶構造を立体的に生徒に示す。 ○今回の実験内容をレポートにまとめるよう、具体的な項目について説明しつつ指示する。 ○片付けの指示、監督を行う。

付録

炭酸アンモニウム一過酸化水素和物の結晶構造が報告されている (Medvedev et al., 2012). すなわち、炭酸アンモニウムは一水和物としてしか得られていないと考えるのは厳密には誤りであることに留意したい。

文献

- Adams, Small (1973): The crystal structure of ammonium carbamate, *Acta Crystallogr. Sect. B*, 29, 11, 2317–2319.
- Baisch, et al. (2006): Carbon dioxide fixation by organolanthanides and thermal degradation into amorphous and higher condensed Ln/O/C/N solids, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2006, 17, 3517–3524.
- Cirpus, Adam (1995): The first hydrogencarbonates with a trimeric $[H_2(CO_3)_3]^{4-}$ group: preparation and crystal structure of $Rb_4H_2(CO_3)_3 \cdot H_2O$ and $K_4H_2(CO_3)_3 \cdot 1.5H_2O$, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 621, 7, 1197–1204.
- Fortes, et al. (2014): Structure, hydrogen bonding and thermal expansion of ammonium carbonate monohydrate, *Acta Crystallogr. Sect. B*, 70, 6, 948–962.
- 二見, 松浦 (2021): 簡易アンモニアソーダ法で得られた白色粉末の分析, 奈良女子大学附属中等教育学校令和2年度 SSH サイエンス研究会研究論文集, 76–81.
- Howard, et al. (2022): *Ab initio* simulations of α - and β -ammonium carbamate ($NH_4 \cdot NH_2CO_2$), and the thermal expansivity of deuterated α -ammonium carbamate from 4.2 to 180 K by neutron powder diffraction, *Acta Crystallogr. Sect. B*, 78, 3, 2, 459–475.
- 加藤道夫 (1989): ソルベーもびっくり! ドライアイスのおまじない: 短時間にできるアンモニアソーダ法, *化学と教育*, 37, 6, 634–635.
- Kuhn, et al. (2007): On the identity of a so-called ammonium carbonate sample, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 633, 4, 653–656.
- Margraf, et al. (2013): Synthesis and structure of the ammonium sesquicarbonate monohydrate $(NH_4)_4[H_2(CO_3)_3] \cdot H_2O$, *Z. Naturforsch. B*, 58, 6, 511–513.
- 松岡, 澁谷 (2022): 高等学校化学におけるアンモニアソーダ法の教材開発—イオンの組み替えによる炭酸水素ナトリウムの析出—, *科学教育研究*, 46, 4, 343–351.
- Medvedev, et al. (2012): Ammonium and caesium carbonate peroxosolvates: supra-molecular networks formed by hydrogen bonds, *Acta Crystallogr. Sect. C*, 68, 3, i20–i24.
- 宮内卓也 (2013): 炭酸アンモニウムの熱分解, *化学と教育*, 61, 11, 538–539.
- 水間武彦 (2014): 簡易型アンモニアソーダ法 (ソルベー法), *化学と教育*, 62, 3, 128–129.
- 西川友成 (1990): アンモニアソーダ法の演示における冷却の可否, *化学と教育*, 38, 6, 696–699.
- 野口大介 (2020): ナトリウムエトキンド結晶構造の ICT 教材としての可能性, 日本理科教育学会関東支部大会発表論文集, 59, 69.
- Pertlik, F. (1981): Refinement of the crystal structure of teschemacherite, $NH_4CO_2(OH)$, *TMPM Tschermaks Petr. Mitt.*, 29, 2, 67–74.
- 柳澤秀樹 (2018): セスキ炭酸ナトリウムの成分の推定, *化学と教育*, 66, 9, 422–423.