

## 炎色反応の教材化

森下 浩史\*・マルトサキル スハルト\*・志岐 洋\*\*

(平成7年3月15日受理)

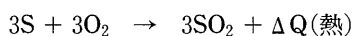
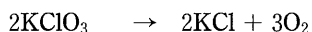
### A Study on Teaching Materials of Flame Reaction

Hirofumi MORISHITA\*, Martosakir SUHARTO\* and Hiroshi SHIKI\*\*

(Received March 15, 1995)

#### 1. はじめに

日本化学会編「教師と学生のための化学実験」に掲載されていた「試験管で見せる炎色反応」の実験に非常に興味を抱いた。それというのも、この実験を行ってみると激しく光り輝く発光色が見られ、これまでの炎色反応に対するイメージが変えられてしまうほどであったからである。炎色反応についての一般的な実験方法では、炎色が観測できる時間はほんの瞬間の間である。これに対して、上の実験方法ではしばらくの間見ることができ、しかも明瞭な炎色が観測される。この「試験管で…」の実験では、花火にも使用される強力な酸化剤の塩素酸カリウムが用いられている。塩素酸カリウムに少量の NaCl, BaCl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub> や SrCl<sub>2</sub> (炎色反応用の金属塩化物試料) 粉末を各々混合し、これらの混合物を加熱融解させる。これらの混合物に硫黄の小塊を投入する。この時発生する硫黄の酸化熱によって各試料の炎色を観察させるようになっている。化学反応式は下のように示される。



ただし、この実験では上の化学反応式に示されているように、有毒な SO<sub>2</sub> ガスが発生する。これに加えて、塩素酸カリウムに炭素など酸化され易いものが混入した場合、爆発を起す危険性があるので十分な注意が必要である。

炎色反応は物質概念やエネルギー概念を生徒に形成認識させる過程で大変重要な教材である。炎色反応に関連した身近な現象として、花火、発火信号(ストロンチウム含有)、煮汁をふきこぼした時に見られるガスの黄色い炎、ナトリウムランプやネオンサインの黄色や赤色の光がある。ここでは、炎色反応の教材としてもっと安全で分り易く、殊に美しく光り輝く炎色を生徒に提示することを目的として、いくつか炎色反応の実験を試行錯誤的に検討してみた。

2. 炎色反応と火花

元素にある適当なエネルギーを与えた場合、その原子あるいはイオンは不安定な励起状態 ( $E_2$ ) となる。この状態から元の安定な基底状態 ( $E_1$ ) に遷移する場合、両者のエネルギー準位間のエネルギーの差 ( $\Delta E = E_2 - E_1$ ) が光 ( $\Delta E = h\nu$ ,  $h$ : プランクの定数,  $\nu$ : 振動数) や音あるいは熱として放出される。光として観測されるものが発光スペクトルである (図1)。ナトリウムイオンの場合、電子軌道  $3p$  の電子エネルギー準位から  $3s$  軌道の低エネルギー準位への遷移に対応する約  $590\text{ nm}$  の発光スペクトル (線スペクトル) が2本観測される。即ち、これらの線スペクトルにより、ナトリウムの炎色反応では黄色の炎を示す。従って、炎色反応では一種の発光スペクトルを見ていることになる (図2)。原子やイオンの励起状態には多くの特定のエネルギー準位があるので、一般に原子の発光スペクトルでは波長が異なった光を数多く含んでいる。これらの光を分光すると各元素に固有な線スペクトルが観測される。カリウムの場合、 $4p$  軌道のエネルギー準位から  $4s$  軌道の低エネルギー準位に遷移して、約  $767\text{ nm}$  の線スペクトル (赤色) が2本観測される。また、 $5p$  軌道の高エネルギー準位から  $4s$  軌道の低エネルギー準位への遷移により  $404.4\text{ nm}$  の紫色の線スペクトルが観測される。従って、このような発光スペクトル中の線スペクトルを直視分光器などを用いて観測すると、物質中に含まれている元素が分る。天体の物質についても、これらの構成元素は原

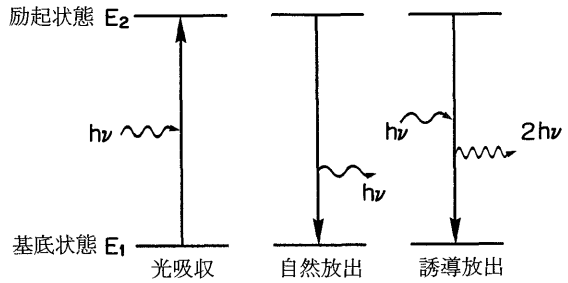


図1 光吸収と発光 (自然放出と誘導放出)

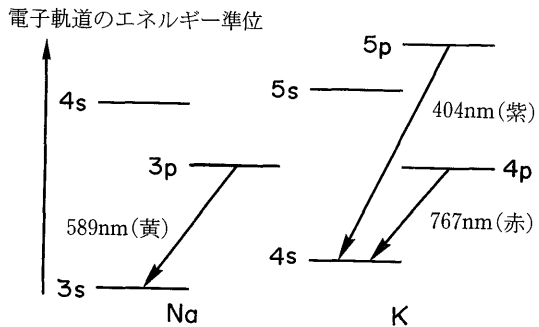


図2 ナトリウムおよびカリウムの電子エネルギー準位間の遷移

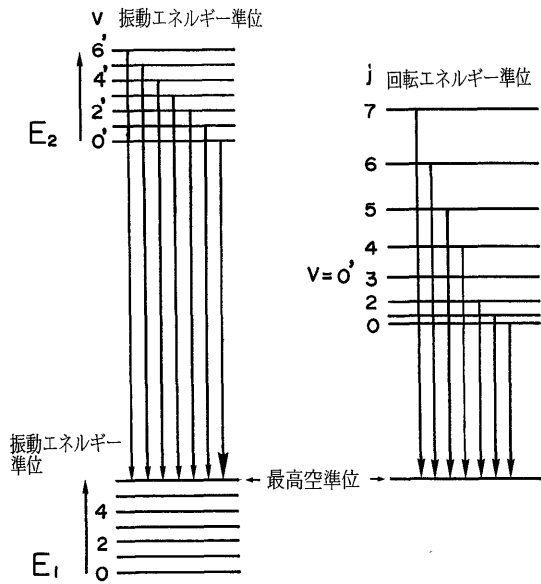


図3 振動エネルギー準位および回転エネルギー準位の遷移による帯スペクトルのモデル

理的にこの方法により決定される。また、歴史的にもこの方法を用いて、Cs, Rb, In, Tl の各元素が発見された。

炎色反応では試料として一般に金属の塩化物が用いられるが、これは塩化物が他の金属塩に比べて気化し易いから

である。ガスバーナーの炎の温度 ( $\sim 1,500^{\circ}\text{C}$ ) や塩素酸カリウムの反応で生じる酸化熱 ( $\sim 2,500^{\circ}\text{C}$ ) で塩化ナトリウムや塩化カリウムの一部は励起状態のナトリウムイオンやカリウムイオンに電離する。そこで、これらのイオンは線スペクトルを示す。これに対して塩化銅、塩化ストロンチウムや塩化バリウムの場合、上の方法における温度では銅イオン、ストロンチウムイオンやバリウムイオンにまで電離できず、2原子分子にまでしか分解できない(例えば、 $\text{CuCl}_2 \rightarrow \text{CuCl} + \text{Cl}$ )。2原子分子では電子軌道のエネルギー準位間の遷移の他に、分子における振動エネルギー準位間および回転エネルギー準位間の遷移が加わる(図3)。従って、多数の線スペクトルが観測されるようになる。これらの多数の線スペクトル群を帯スペクトルと呼ぶ。試料が原子状態にまで分解されて励起されたものは線スペクトルを示し、試料が2原子分子まで分解されたものは帯スペクトルを示す。これらのスペクトルを炎色として我々は見ているのである(図4)。発光スペクトルには線スペクトル、帯スペクトルの他に連続スペクトルも含まれる。何れの固体も加熱すると連続スペクトルを生じる。例えば、ろうそくは炎中のすすが加熱されて黄色から橙色(500~600 nm)の炎を示す。白熱固体の連続スペクトルの波長は高温になるほど短い方へシフト(ブルーシフト)し、白く輝くようになる。この発光色から加熱温度が決定される。

花火の場合、線スペクトル、帯スペクトルおよび連続スペクトルが混ざって観測される。花火にはきれいな色ができるようにいろいろ工夫が凝らしてある。図5に一般的な花火の内部構造の概略を示す。導火線は一定速度で燃え続けて、ある時間で割り薬(爆薬)に点火する。そこで花火の玉は破裂し爆発する。同時に点火された星は外へ一斉に放射され、黄、緑や赤色を出して輝いたり色変化をして夏の夜空を彩る。図6に花火内の星の概略を示す。外側には着火剤として黒色火薬が用いられ、その内側には引き剤として木炭分を多めにして爆発し易くなった黒色火薬が用いられる。中心部には青光剤や紅光剤のほか、花火の輝きを増すために塩素酸カリウム、マグネシウムやアルミニウムなどが入れられている。花

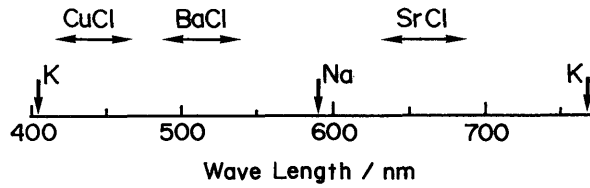


図4 線スペクトルと帯スペクトルの発光波長

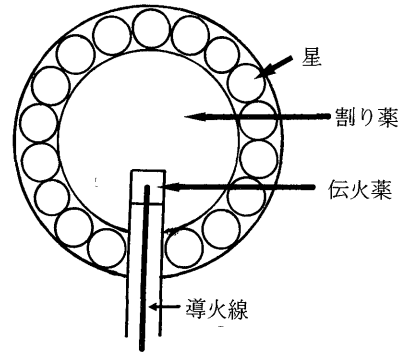


図5 花火の内部構造

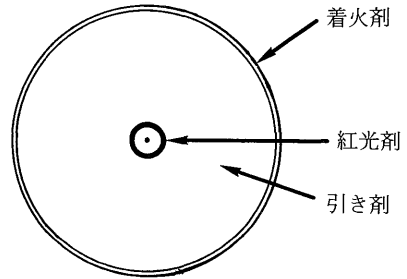


図6 花火内部の星の構造(一例)

火の発色について、黄色だけはナトリウムの線スペクトルが利用されるが、その他の色は硫酸塩、炭酸塩や硝酸塩と共に塩素発生剤を用いて2原子分子の塩化物ができるように調整され、これらの分子が発する帯スペクトルを主に利用するように工夫されている。

### 3. 実験

#### 3-1 準備品

炎色反应用試料：LiCl, NaCl, KCl, CuCl<sub>2</sub>, SrCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>の各10%水溶液，暗幕，ガスバーナー，アルコールランプ，噴霧器（小），ろ紙，ヘアードライヤー，ピンセット，デシケーター（蓋なし），空缶，酸素ボンベ，ゴム管（φ8mm），ガラス管，ビーカー（大，小），布。

炎色反应用のろ紙（約1×8cm）は各試料溶液に浸したものをそのまま実験に使用するか，またはヘアードライヤーで乾燥させたものを実験に使用した。ろ紙の燃焼容器として用いた空缶は上蓋を切り取り，下蓋および横板下方部をくぎで多数の穴を開けた。これらの穴は空缶中への酸素の流入口として用いる。

#### 3-2 実験例および結果

##### (1) アルコールランプの炎と噴霧器を用いて炎色反応を行う場合

炎色反应用の塩化物試料の水溶液を各々噴霧器に入れ，これらをアルコールランプの炎の中に噴霧した場合，各金属元素に特有な炎色が認められた。ただし，アルコールランプの炎が噴霧された試料により揺り動かされてしまうこと，およびアルコールランプの芯に試料が吹き付けられて付着し，試料の炎色が残って，他の試料の炎色を妨害してしまうところに，この方法の短所がある。図7または図8に示した方法で，アルコールランプを空缶やビーカーの中に入れ酸素雰囲気中で炎色反応を試みたところ，炎色反応はより明瞭に観察された。ただし，この方法は次のことで非常に危険である。即ち，酸素中における燃焼で高温になったアルコールの炎によって，アルコールランプの磁製の口金やガラス製の容器が破損し，気化し易くなっているアルコールに引火して爆発を引き起こす危険性が十分考えられる。

##### (2) ガスバーナーの炎と噴霧器を用いて炎色反応を行う場合

噴霧器に入れた各試料の水溶液をガスバーナーの炎の中に噴霧した場合，各金属元素に特有な炎色が鮮やかに認められた。ただし，噴霧された試料が実験台の上や周辺に飛び散ることになるので，周辺の物を汚したり錆させたりしないように注意しなければならない。特に，銅やバリウムなどの重金属試料は微量でも身体への悪影響が心配されるので，生徒にこれらの試料を吸入させないように厳重に対処する必要がある。

##### (3) 乾燥したろ紙(各試料付着)を燃焼させる場合

アルコールランプおよびガスバーナーの炎中で各試料を付着させたる紙を燃やしても，どちらの場合においても炎色は明瞭には見られなかった。そこで，各試料が付着したろ紙をさらに高温にした雰囲気の中で燃やすことを目的として，図7に示した実験の装置を準備した。デシケーター中の磁製の中仕切り板の上に，多数の穴を開けた空缶を置いて，酸素流入用のゴム管をデシケーターの下室（乾燥剤室）にセットした。ゴム管から放出された酸素を空缶の方へ導くために，デシケーターの開口部と空缶の間を布で塞いだ。空缶中

が酸素で置換された頃合を見計らって、点火したろ紙を空缶中に投入して燃焼させた。この方法では、各金属元素に特有の鮮やかな炎色がろ紙の燃焼と同時に認められた。もっと簡単な方法として、図8に示したようにろ紙の燃焼容器に500ml程のビーカーを用い、この中へ酸素を流しながら点火したろ紙を投入しても、炎色反応についての良好な結果が得られる。この方法を実施するに当たって、熱によるビーカーの破損を防ぐために、ビーカーの底に砂を敷いて実験を行った。また、酸素の使用量を節約する目的で、ビーカーの口に被せる覆いの板を有効に利用した。

(4) 各試料の水溶液に浸したろ紙や布などを用いて炎色反応を行う場合

たっぷりと試料水溶液を含ませたろ紙や布をアルコールランプやガスバーナーの炎の中に入れて試験した場合、各金属元素に特有の炎色が見られた。ろ紙や布以外でも吸水性のいろいろなものが利用できた。例えば、ポリウレタン製のスポンジでも良い結果を示した。これらの中でも、和紙をこよりによった場合が、最もきれいに炎色が見られた。試料水溶液で濡れたこよりの先端部を炎の中に入れ、しばらくそのままにしていると炎色が見られる。その後、こよりの先端部に少しこげ目がつくが、この部分から極めて鮮やかに炎色が持続的に見られるようになる。ただし、ガスバーナーなどの炎によりろ紙が燃えたり布がこげたりするので、近くに水を入れたバケツなどを用意しておいて欲しい。また、火傷しないように注意して欲しい。この方法で試料水溶液の担持体としての石綿やグラスウールの使用は、身体に大変害があるので、絶対に避けるようにお願いしたい。

(5) アルミニウムの酸化熱を利用して炎色反応を行う場合

高温で何かを反応させたい場合、テルミット反応によって生じる反応熱がしばしば利用される。本実験にテルミット反応を利用することを試みた。アルミニウム粉末(325メッシュ) 2gに0.2gの過酸化ナトリウムを加えて混合した後、この上から4,5滴の水を加えると、直ちに下の激しい酸化反応が起こり、白色光と高温が得られる。



アルミニウムと過酸化ナトリウムの混合物にさらに少量の塩化銅や塩化ストロンチウム粉末をそれぞれ混合し、これらの上から水を加えて反応させ、この時生じる光の色を観察した。塩化銅など帯スペクトルを示す試料をさらに高温にすると、どの様な色の光を発す

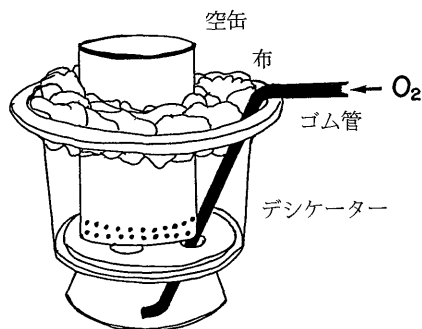


図7 実験装置

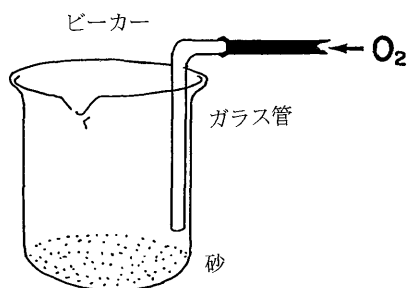


図8 実験装置

るのか興味があったのだが、本方法では何れも明瞭な炎色を見ることはできなかった。反応温度を高温にし過ぎて、帯スペクトル等による炎色は見え難いことを示している。

#### 4. おわりに

花火の発色剤として一般に金属の塩化物が用いられるが、これは本文中にも述べたように、塩化物が気化し易く火炎中で容易に2原子分子を作るからである。炎色反応の実験で塩化物および塩酸が用いられる理由もこの点にある。塩化物のほか硝酸塩試料でも鮮やかな炎色反応を示す。硫酸塩では少し赤味を帯びた炎色を示し、リン酸塩では青味がかった炎色を示す。また、蟻酸などのカルボン酸の塩の場合、炭素による橙色の炎色が強く現れるので、これらの塩は本実験には適さない。

炎色反応の理科教育および自然科学教育における役割は非常に重要である。理科教育および自然科学教育では生徒に物質概念とエネルギー概念を形成させることに、理科の教師は最大の努力を払わなければならないと考える。この点、炎色反応の実験は物質と光エネルギーの関係について、美しい炎色の呈示で生徒に興味を引き起こさせるにちがいないことから、教育上極めて価値の高い教材であると考えられる。特に高等教育においては、物質を理解させる上で量子の立場から指導することが不可欠であるが、物質の基底状態と励起状態のエネルギー準位間の遷移を、光や発光（炎色）現象で視覚的に具現していることを念頭に置いて、理科教育および自然科学教育の実践に当られることを切に望む。

筆者の一人 M. S. のインドネシアの高校では全くガスの配管設備がなく、化学実験における加熱操作はもっぱらアルコールランプを用いるのだという。我が国の小、中学校でもガスバーナーが使用できない状況の学校もあると聞く。実験例(3)や(4)を参考にさせていただき、炎色反応を生徒とともに楽しんで教育実践に当られることを願う。

なお、本報告の一部は、理科の教育 (1995, Vol. 44, No. 1) に報告している。

#### 参考文献

1. 千谷利三他監修, 理科実験大辞典化学編, 全国教育図書 1968年
2. 野島泰治, 科学の実験, 共立出版, Vol. 21, No. 14 1970
3. 村井 一, 科学と実験, 共立出版, Vol. 33, No. 7 1982
4. 青柿良一, 化学と教育, 日本化学会, Vol. 35, No. 5, 33 (1987)