

(2) 「合成A型ゼオライトを用いた陽イオンの式量の測定」

北海道札幌北高等学校 物理・化学部

発表者：竹澤 和浩(2年)

鈴木 智也(2年), 先本 直生(2年)

1.はじめに

私たちは、1年間、質量変化、体積変化のような簡単な測定によって元素の原子量が決められないかどうかを検討課題として取り組んできた。試行錯誤の中で、結晶構造が簡単で、陽イオン交換可能な合成A型ゼオライトを用いることによって、イオンの式量(主に金属元素の原子量)がろ過による沈殿分離とそれらの上皿天秤による質量測定によって容易に測定が可能であることを明らかにできた。ここでは、その考え方、具体的な方法および結果を報告する。

2.主な実験器具

- (1)上皿天秤：Maris上皿天秤(～100g)、10mgまで重量測定可能な一般的なもの。
- (2)ガラスろ過器：SIBATAガラスろ過器3G(粒子径30μmまでろ過が可能)。
- (3)アスピレーター：Kenis SA-30アスピレーター(ポンプによる定圧循環式)。
- (4)乾燥機：Maris小型乾燥機(温度調節器付き 250℃)

3.使用試薬： 実験に使用した試薬はすべて一級試薬である。ここで、使用した合成A型ゼオライトは純正化学化学用モレキュラーシーブス4A(粉末)である。

次にこのゼオライトの構造と特徴を説明する。ゼオライトは沸石ともよばれ、天然および人工合成による一群の結晶性アルミノケイ酸塩の総称である。その中でも合成A型ゼオライトは一番簡単な結晶構造をもつ。

合成A型ゼオライトは組成式 $\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ で表される無色の粉末である。このゼオライトの組成式の角括弧の所はAlまたはSiがO原子で結びつけられた正四面体構造が交互に共有結合した図1で示される単位格子で表されるが、これら8個を立方体の頂点の位置に並んでいる図2の結晶格子(一辺12.3Åの立方体の骨格)の方がその構造と性質を説明するのを容易にする。ここで $(\text{AlO}_2)^-$ は Al^{3+} と2個の O^{2-} からできているので $(\text{AlO}_2)^-$ となり骨格全体では12の負電荷をもつことになる。この12・を電氣的に中性にするため、骨格中央の大きな空洞を形成する正八角形、正六角形、正方形の近くに12個の Na^+ がイオン結合し、特定個数ずつ分布している。この12個の Na^+ イオンは水溶液中で他の多くの他の陽イオン(1価の陽イオンでは1:1、2価の陽イオンでは2:1)で可逆的にイオン交換することが知られている。

また、骨格の中央空洞は正八角形の窓を通して4Aより小さな分子をその中に入れることができる。水分子では最大 $n=27$ 個詰めることができ、加熱によってすべて除くことも可能である。A型ゼオライトは水溶液中で Na^+ イオンを他の陽イオンで交換しても、また水分子を出入れしても骨格の構造と大きさにほとんど変化が見られない。そこで骨格を-Aで表し、無水塩の組成式を簡単に $\text{Na}_{12}\text{-A}$ と表すことにする。

また、以降 M^{n+} イオン x 個でイオン交換したものを簡単に $\text{M}_x\text{Na}_{12-nx}\text{-A}$ 、詳しくは個数を右下に添えて $\text{M}_x\text{Na}_{12-nx}\text{-A}$ のように表すことにする。

4.実験操作と原子量の算出法：ここでは $\text{Ca}_6\text{-A}$ を Ti^+ イオンで交換してその式量を求める場合を例に説明する。文末の()内は本実験での実測値である。

4-1)実験操作

- (1)ガラスフィルターA,B,Cと約2.0gの $\text{Ca}_6\text{-A}$ を入れた秤量管を小型乾燥機で250℃で2時間乾燥後、それぞれ秤量する。
- (2)秤量管中の乾燥 $\text{Ca}_6\text{-A}$ を300ml三角フラスコに投入し、投入後秤量管の質量を秤量し、投入前後の質量差から投入した乾燥状態の $\text{Ca}_6\text{-A}$ の質量を求める。($\text{Ca}_6\text{-A}$ 2.16g)
- (3) $\text{Ca}_6\text{-A}$ 2.0g中の Ca^{2+} イオンをすべて交換できる Ti^+ イオンを含む0.10M水溶液をつくるために、 TiNO_3 を3.83g秤取り、144mlの水を加える。(TiNO_3 3.83g)

- (4)ゼオライトの入った300mlフラスコに(3)で調製したTiNO₃水溶液を投入し、8
5 で40分間攪拌しながら加熱して、イオン交換を行う。
- (5)交換後直ちにガラスフィルターAで、吸引ろ過し、交換したゼオライトとろ液を回収する。
- (6)交換したゼオライトはガラスフィルターAとともに250 で4時間乾燥し、放冷後、直ちにその質量を秤量する。増加したAの質量から交換後のゼオライトの質量を求める。(Ti,Ca-A 3.25g)
- (7)ろ液を300ml三角フラスコに移し、加えたTi⁺イオンと等量より1.5倍のCl⁻イオンを含む1.23gNaClを加え、未反応のTi⁺イオンを全てTiClの白色沈殿とする。15分ほど、静置し沈殿の成長を待つ。
- (8)ガラスフィルターBで操作(7)の三角フラスコの沈殿をろ過する。
- (9)少量の純水で洗った後、TiClの載ったガラスフィルターBを250 ,4時間乾燥後、放冷し、質量を測る。Bの質量の増加分がTiClの質量として求められる。(TiCl 2.10g)
- (10)ろ液を300ml三角フラスコ入れ、Ca²⁺イオンがすべて追い出されたときよりわずかに多くのCO₃²⁻イオンを含んでいるNa₂CO₃1.14gを加え、追い出されたCa²⁺イオンを全てCaCO₃の白色沈殿とする。15分ほど、静置し沈殿の成長を待つ。
- (11)少量の純水で洗った後、CaCO₃の載ったガラスフィルターCを250 ,4時間乾燥後、放冷し、質量を測る。Cの質量増加分がCaCO₃の質量として求められる。(CaCO₃ 0.30g)

(7)~(10)はろ液中の陽イオンの種類によって適当な定量法で測定することになる。
4-2)原子量の算出法：ここでは4-1)で示した実験値をもちいてCa₆-AをTi⁺イオンx個で交換した場合を例にTiの原子量の算出法を説明する。ただし、Ca=40, -A=1429 とする。

- (1)イオン交換前後のゼオライトの質量変化は組成式の式量の変化に等しい。よって、
交換後のTi,Na-Aの質量 $M \cdot x + 40 \cdot (6 - 0.5x) + 1429 = 3.25 \text{ g}$
交換前のCa₆-Aの質量 $40 \cdot 6 + 1429 = 2.16 \text{ g}$
Ti交換率 $e = (\text{結晶格子中に新たに入ったTi}^+\text{イオンの数} \cdot (\text{そのイオンの価数}) / [(\text{交換前の結晶格子中にあったイオン数}) \cdot (\text{そのイオンの価数})]$ の総和
 $= x \cdot 1 / 6 \cdot 2$

(2)交換したTi⁺イオンx個を交換されたCa²⁺イオンの質量から求める。Ca²⁺イオンをCaCO₃の沈殿として求めたので、下式の反応式に従って結晶格子当たり追い出されたCa²⁺イオンの物質量は交換して入ったTi⁺イオンの1/2の物質量に等しい。

$$\text{Ca}^{2+}(\text{A}) + 2\text{Ti}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Ti}^+(\text{A})$$

CaCO₃ = 100から交換した格子当たりのTi⁺イオン個数xは下式から求められる。
 $x = \frac{\text{CaCO}_3\text{の沈殿の質量}}{100} / \frac{\text{交換前のCa}_6\text{-Aの質量}}{40 \cdot 6 + 1429} \cdot 2 = \frac{0.30}{100} / \frac{2.16}{1669} \cdot 2 = 4.636$

(3)m(g)のTiNO₃を含む交換溶液中のTi⁺イオンのどれだけがゼオライト中に入ったかから求める。未反応のTi⁺イオンをTiClの沈殿として求めたので、TiNO₃=266.4, TiCl=239.9から交換した格子当たりのTi⁺イオン個数xは下式から求められる。

$$e = \frac{m}{266.4} - \frac{\text{TiClの沈殿の質量}}{239.9} / \frac{2.16}{1669} = \frac{3.83 - 2.10}{266.4} / \frac{2.16}{1669} = 4.702$$

従って、(2)または(3)で求めたxを(1)の式に代入して、Ti⁺イオンの式量Mを求めることができる。他の元素の場合も(2)または(3)のいずれかの方法で同様にしてイオンの式量が算出できる。(2)のxを用いると e=0.3863, M(Ti)=200.4となる。

5.結果および考察

得られたイオンの式量を表1に示した。表1からイオンの式量(原子量)の大小によらず、イオンの価数によらず、さらに単原子イオン・多原子イオンによらず、A型ゼオライトのイオン交換を利用した式量(原子量)の算出法は広く有効であることが明らかとなった。さらに、次の6点は強調したい知見である。

3価のイオンは一般にゼオライト内の電荷の分布が不均等になるので、構造の崩壊が起きると考えられていた。実際、Al³⁺イオンを85 でイオン交換しよう

とするとゼオライトは構造が壊れ糊状になってしまった。そこで、交換温度を25に下げ、 Al^{3+} イオン濃度と含有量を下げ、温和な条件に変えることによってイオン交換が可能になった。 Fe^{3+} イオンも同様の条件でイオン交換が実現できた。3価の陽イオンのイオン交換可能性は1価、2価の陽イオンより帰って大きいという意外なこともわかった。

錯イオン $[Ag(NH_3)_2]^+$ がイオン交換でA型ゼオライト内に入ることはあまり知られていない事実と思われる。 $[Ag(NH_3)_2]^+$ イオンは直線構造をとるため、その短軸方向にA型ゼオライトの細孔を次々と潜り抜けて行くことを可能にするものと考えられる。さらに大きな正四面体型の $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ 、正方形の $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ はA型ゼオライトと全く交換しないことを確認した。このことから、A型ゼオライトは水溶液中でも錯イオンを大きさによって選別するふるいの作用をもつことを明らかにできた。

A型ゼオライト内の遷移元素の陽イオンはA型ゼオライトを脱水状態と水和状態にすることによって色が大きく変化することがわかった。

Ag_{12} -A : 水和状態で灰色、脱水状態で黄色。

$[Ag(NH_3)_2]_2Na_{10}$ -A : 水和状態で灰色、途中でオレンジ色、脱水状態で紫色。

Co_2Ti_8 -A : 水和状態で暗灰色、途中でピンク色、脱水状態で青色。

Fe_2Ti_6 -A : 水和状態で灰色、脱水状態で褐色。

交換イオンのイオンの種類と価数を推定できる。4.で示した Tl, Ca -Aのように $TlCl$ の沈殿から Tl イオンは4.70個入り、 $CaCO_3$ の沈殿から Ca イオンは2.32個追い出されることになる。この個数比から Ca イオンを2価とすれば Tl イオンが1価であることがわかる。

また、 $[Ag(NH_3)_2], Na$ -Aでは $AgCl$ の沈殿から Ag イオンは1.96個入ることがわかった。もし、 $Ag=108$ とすれば交換前後のゼオライトの質量比は、 Ag イオンが Ag^+ ならば1.098、 $[Ag(NH_3)_2]^+$ ならば1.137になるはずである。実測値は1.127なので、 $[Ag(NH_3)_2]^+$ の方が交換したことがわかった。

イオン交換の条件と陽イオンの交換率の比較からA型ゼオライトのイオン交換の容易さを次のように推定できた。

Na_{12} -A交換系 : $Ag^+ > Pb^{2+} > Tl^+ > Ba^{2+} > Mg^{2+} > Li^+$

Tl_{12} -A交換系 : $Fe^{3+} > Al^{3+} > Co^{2+} > NH_4^+$

Ca_6 -A交換系 : $Tl^+ > Cs^+ > K^+ > Li^+$

A型ゼオライトを利用した原子量の測定には Tl_{12} -Aが有用であることがわかった。陽イオンの中には交換回数、交換溶液の濃度を増加しなければ容易にイオン交換率が1に達しないものもある。 Tl^+ イオンは $K^+, Ag^+, Ca^{2+}, Pb^{2+}$ とともに0.1Mで、2回の交換で容易に100%交換し、交換温度、脱水温度を高くしても構造が壊れない。また Tl^+ イオンは原子量が大きな1価イオンなので、他の軽いイオンが少量交換しても、ゼオライトの質量の減少が大きく現れる。さらに Tl^+ イオンは水に可溶性の塩が多いが、ハロゲン化物が水に難溶なので、他の陽イオンと沈殿分離して定量することが容易である。特に高交換率で Tl^+ イオンが少なくなっても沈殿の質量の測定が可能である。これら特徴を利用すればより正確に式量の測定が可能になることが明らかとなった。

6.まとめ

結晶構造が簡単で、化学量論的に可逆的に陽イオン交換可能な合成A型ゼオライトを用いることによって、3価の陽イオンをも含む多くの単原子イオンのみならず多原子イオン、錯イオンの式量が上皿天秤とる過にという基本操作と沈殿分離の基礎知識によって容易に測定可能であることが明らかになった。

今後、陽イオンによるA型ゼオライトのイオン交換の難易を利用した陽イオンの分離・定量を検討していきたい。

7.参考文献

- (1)原 伸宜・高橋 浩 編, ゼオライト - 基礎と応用, 講談社サイエンスフィック, (1975).
- (2)高木誠二, 定量分析の実験と計算 第1巻, 共立出版, (1975).