問題37:亜鉛フェライトの合成

フェライトは 1930 年に日本で加藤与五郎(カトウ・ヨゴロウ)と武井武(タケイ・タケシ)によって発明された。フェライトとは、 MFe_2O_4 で表される、鉄と二価の金属(M)の磁性混合酸化物である。フェライトの典型的な例は Fe_3O_4 であり,ここでは $M^{2+}=Fe^{2+}$ である。また多くの二価カチオンが Fe^{3+} カチオンとともにフェライトを構成する。今日ではフェライトはエレクトロニクス分野に用いられるたいへん重要な磁性材料である。

フェライトは排水処理でもまた重要であり、重金属カチオンを除去するのに利用されている。これはフェライトの合成プロセスに関係がある。フェライトは、酸化雰囲気下、pH と温度を制御した環境の中で M^{2+} と鉄 (Fe^{2+} や Fe^{3+}) イオンを含む溶液から沈殿法で容易に調製できる。この実験では、フェライトの一種である $ZnFe_2O_4$ を、 Zn^{2+} と Fe^{2+} の溶液から調製してみよう。

$$Zn^{2+}, Fe^{2+} \xrightarrow{O_2, OH^-} (Zn_x^{||}Fe_{1-x}^{||})Fe_2^{|||}O_4$$

蒸糕

- ・ 酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液 (pH=4)
- · 硫酸鉄(Ⅱ)七水和物(FeSO₄·7H₂O)
- 水酸化ナトリウム(2 mol L⁻¹ 溶液)
- 硫酸亜鉛七水和物 (ZnSO₄·7H₂O)

実験器具・ガラス器具

- エアーポンプ(100 mL min⁻¹の流量)と付属するチューブ
- ブフナー・ロート
- · 三角フラスコ(200 mL)
- ・ ガラスミクロ繊維ろ紙(約 0.3 μm の粒子を捕らえることができる)
- 目盛り付ピペット(2 mL)
- ホットプレート式マグネットスターラー
- 磁石
- pH 試験紙 (pH= 7~11 を調べることができる)
- 撹拌子
- 温度計
- 吸引フラスコ
- ・ピンセット

実験手順

- (1)図 37.1 に示す実験装置を組み立てよ。
- (2)三角フラスコ中の水(40 ml)に FeSO₄·7H₂O (2.0 g)を溶解せよ。
- (3)溶液の撹拌を始めよ。

42nd International Chemistry Olympiad 2010, Japan Chemistry: the key to our future



- (4) その溶液に ZnSO₄·7H₂O (0.20 g)を溶解せよ。
- (5)ガラスチューブを通して空気バブリングを始めよ。(図 37.1 を見よ)
- (6)65~75℃になるまで溶液を加熱せよ。続いて水酸化ナトリウム溶液を約6 ml 加えた後,溶液の pH が 9~11 になるのを確認せよ。もしもそうならない場合には,さらに水酸化ナトリウム水溶液を加えて pH=9~11 にせよ。指定の pH になった時刻を反応開始時刻とせよ。
- (7)溶液の温度を一定に保ちながら、pH が 9~11 の間で一定となるように適当な間隔で水酸化ナトリウム水溶液を加えよ。沈殿物の色がだんだんと深い黒色にかわっていくはずである。
- (8) 反応開始から一時間経過したら、撹拌・バブリング・加熱をやめよ。
- (9)フラスコの外側の壁面に磁石を置き、磁石が沈殿物を引き寄せることを確認せよ。
- (10)ガラスミクロ繊維ろ紙を用いて吸引ろ過して沈殿物を回収せよ。沈殿物は適切な操作で回収すること。(フラスコの壁に付着した細かな粒子を回収するのは難しいかもしれない。)
- (11)酢酸緩衝液(50 ml)で沈殿物を洗浄せよ。
- (12)水で沈殿物を洗浄した後、80℃の乾燥器内で乾燥せよ。
- (13)沈殿物を秤量せよ。

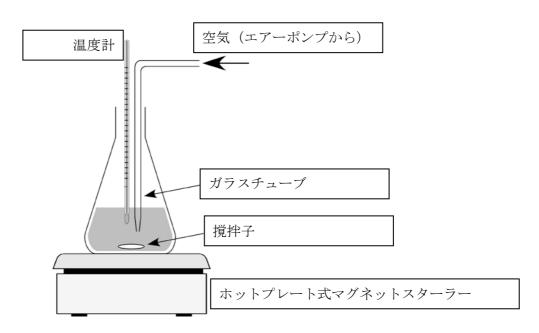


図 37.1 実験器具組立図。

42nd International Chemistry Olympiad 2010, Japan Chemistry: the key to our future



問題

- 1. フェライトの回収量の理論値(g)を求めよ。
- 2. フェライトの回収率(%)を計算せよ。
- 3. 洗浄する手順(11)において、未反応の鉄イオンおよび亜鉛イオンを検出するには、 どんな分析手法を用いればよいか?
- 4. Zn²⁺(イオン半径 0.074 nm) の場合と同じような手法で鉄イオンとともにフェライトの沈殿を形成するであろうイオンを以下の中から選べ。(カッコの中の数値は各イオンのイオン半径を表す)

 $\label{eq:alice_equation} \text{Al}^{3+} \text{ (0.051 nm), Ba}^{2+} \text{ (0.134 nm), Ca}^{2+} \text{ (0.099 nm), Cs}^{+} \text{ (0.167 nm), Cu}^{2+} \text{ (0.072 nm), } \\ \text{Hg}^{2+} \text{ (0.110 nm), Mg}^{2+} \text{ (0.066 nm), Ni}^{2+} \text{ (0.068 nm)} \\$

物質		リスク・フレ ーズ	セーフティ ー・フレーズ
酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液 (pH 4)	液体	リストなし	リストなし
硫酸鉄(II)七水和物	固体	22	36/37/39
水酸化ナトリウム	2 mol L ⁻¹ 水溶液	34	26-37/39-45
硫酸亜鉛七水和物	固体	22-41-50/53	22-26-39-46 -60-61