

[解答例]

(1)

アルカリ金属Mは炎色反応，そしてハロゲンXはハロゲン化銀の沈殿から化学式を推定することができる。

各イオン結晶を別々の試験管に取り，少量の純水を加えてよく溶かす。イオン結晶であるため，水にはよく溶ける。この水溶液について，(ア)，(イ)の実験操作を行う。

(ア) アルカリ金属M

白金線を加熱し，炎がイオン結晶に特有の炎色反応を示さないことを確認する。もし，炎色反応を示す場合は，炎色反応を示さなくなるまで白金線を濃塩酸でよく洗う。

各水溶液の炎色反応を調べると，Aは黄色，BとCは赤紫色を示す。

このため，AはNa，BとCにはKが含まれていることがわかる。

なお，Liは深赤色，Naは黄色，そしてKは赤紫色の炎色反応を示す。

(イ) ハロゲンX

各イオン結晶を溶解した水溶液に硝酸銀水溶液を加えると，いずれも沈殿を生じる。

AとCは淡黄色の沈殿，Bは白色沈殿を生じる。

それぞれの沈殿物を観察すると，Bで生じた沈殿はやや紫がかかった色に変化するが，AとCの沈殿は淡黄色の沈殿が少しくすんだ色に変化する。

また，それぞれの沈殿物にアンモニア水を加えると，Bの沈殿はよく溶けるが，AとCはやや溶けにくい沈殿であることがわかる。

これらの結果から，AとCにはBrが，BにはClが含まれていることがわかる。

(ウ) まとめ

(ア)，(イ)の結果から，AはNaBr，BはKCl，CはKBrと推定できる。

(2)

イオン結晶の密度は、その結晶の質量と体積が測定できれば求めることができる。イオン結晶は、水には溶けやすいがエタノールには溶けにくい性質がある。そこで、一定の質量のイオン結晶を計り取り、メスシリンダーに入れたエタノールに加えることによってその体積の増分から結晶の体積を求めることができる。エタノールにごくわずかに溶解するイオン結晶の影響については、エタノールにイオン結晶を溶解させた飽和溶液としておけばよい。このような原理にもとづいて密度の測定を行う。

(ア) 密度

各イオン結晶の質量と体積の測定値を表1、並びに図1に示す。

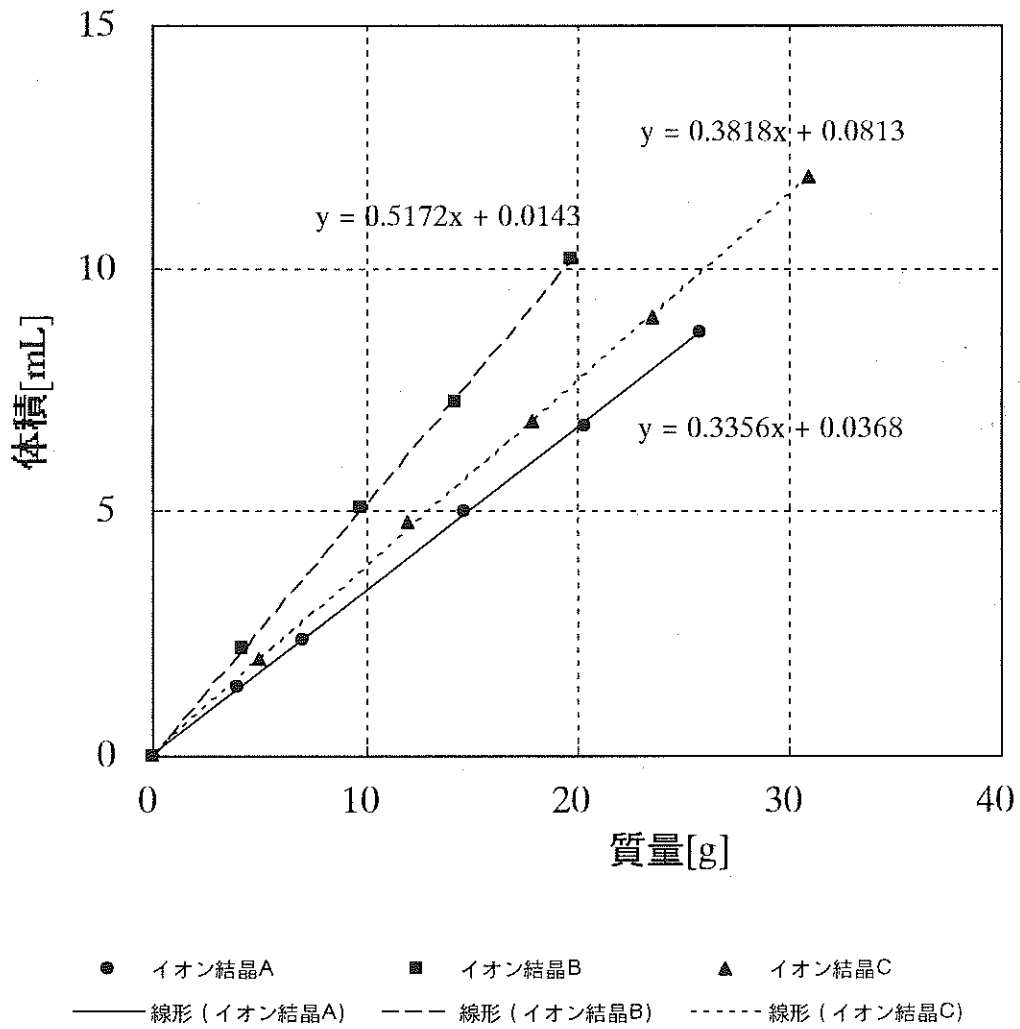
表1の結果から、イオン結晶の質量が多いときは、密度の値がほぼ一定である。そこで、図1のグラフを描き、グラフの傾きの逆数の値から密度を求めた。

その結果、A、B、Cの密度は、それぞれ 2.98 g cm^{-3} 、 1.93 g cm^{-3} 、 2.62 g cm^{-3} であった。

表1 イオン結晶の質量と体積の関係 (測定例)

A			B			C		
質量 [g]	体積 [mL]	密度 [g cm ⁻³]	質量 [g]	体積 [mL]	密度 [g cm ⁻³]	質量 [g]	体積 [mL]	密度 [g cm ⁻³]
0.00	0.0		0.00	0.0		0.00	0.0	
3.98	1.4	2.84	4.21	2.2	1.91	4.97	2.0	2.49
7.04	2.4	2.93	9.74	5.1	1.91	11.98	4.8	2.50
14.63	5.0	2.93	14.20	7.3	1.95	17.90	6.9	2.59
20.28	6.8	2.98	19.66	10.2	1.93	23.57	9.0	2.62
25.81	8.7	2.97				30.93	11.9	2.60

図1 イオン結晶の質量と体積の関係

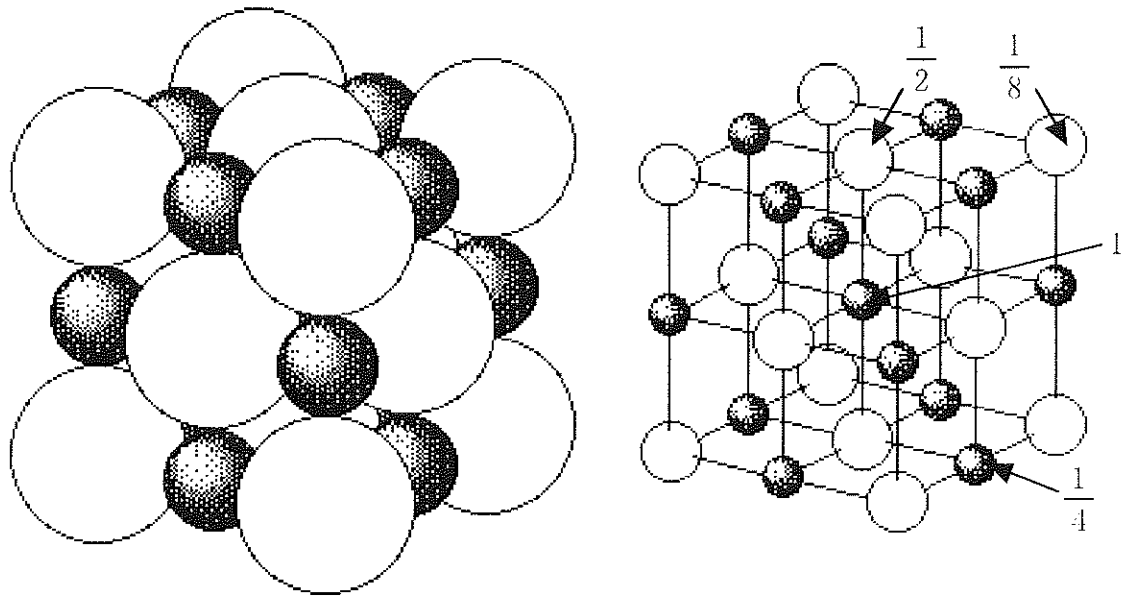


(イ) イオン間の距離

単位格子（下図）中のアルカリ金属イオンとハロゲン化物イオンの個数は、それぞれ4個であり、次式のようにして求めることができる。

$$\text{●} \quad \frac{1}{4} \times 12 + 1 \times 1 = 4$$

$$\text{○} \quad \frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 = 4$$



アルカリ金属イオンの中心とハロゲン化物イオンの中心との距離（アルカリ金属イオンとハロゲン化物イオンのイオン半径の和）を l とすると、イオン結晶の密度 d は次式の様に表すことができる。ただし、アルカリ金属 M とハロゲン X の原子量をそれぞれ a 、 b 、そしてアボガドロ定数を $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ とする。

$$d [\text{g cm}^{-3}] = \frac{\frac{(a+b) [\text{g mol}^{-1}]}{6.02 \times 10^{23} [\text{mol}^{-1}]} \times 4}{(2l [\text{cm}])^3}$$

上式を変形して、イオン間の距離 l を求めると、

$$l [\text{cm}] = \sqrt[3]{\frac{(a+b) \times 4 \times 10}{6.02 \times 8 \times d} \times 10^{-24}} = \sqrt[3]{\frac{a+b}{d} \times \frac{5}{6.02} \times 10^{-8}} [\text{cm}]$$

$$\therefore l [\text{nm}] = \sqrt[3]{\frac{a+b}{d} \times \frac{5}{6.02} \times 10^{-1}} [\text{nm}]$$

となる。

(ウ) まとめ

(1)で予想した化学式と、(2)の(ア)と(イ)から、イオン間の距離*l*を求めると、次表のようになった。

イオン結晶	化学式	式量 <i>a+b</i>	密度 <i>d</i> [g cm ⁻³]	距離 <i>l</i> [nm]
A	NaBr	102.9	2.98	0.306
B	KCl	74.6	1.93	0.318
C	KBr	119.0	2.62	0.335

上表とナトリウムイオンの半径の値0.116 nm から、それぞれのイオン半径を求めることができた。

$$r_{\text{Na}^+} + r_{\text{Br}^-} = 0.306 \quad \therefore r_{\text{Br}^-} = 0.306 - r_{\text{Na}^+} = 0.190$$

$$r_{\text{K}^+} + r_{\text{Br}^-} = 0.335 \quad \therefore r_{\text{K}^+} = 0.335 - r_{\text{Br}^-} = 0.145$$

$$r_{\text{K}^+} + r_{\text{Cl}^-} = 0.318 \quad \therefore r_{\text{Cl}^-} = 0.318 - r_{\text{K}^+} = 0.173$$

	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	Br ⁻
イオン半径[nm]	0.116	0.145	0.173	0.190

(3)

(1)、(2)の結果をまとめると、イオン結晶AはNaBr、イオン結晶BはKCl、イオン結晶CはKBrであると推定することが妥当である。

各イオンとそのイオン半径[nm]との関係をまとめると、下表となる。

	1族	...	17族
第3周期	Na ⁺ 0.116	...	Cl ⁻ 0.173
第4周期	K ⁺ 0.145	...	Br ⁻ 0.190

同族の場合は、原子番号が大きいほどイオン半径が大きいことがわかる。また、K⁺とCl⁻の総電子数は等しいが、K⁺はCl⁻より原子核中の陽子数が多い。そのため、K⁺の方が、電子が原子核により強く引き寄せられるので、イオン半径が小さくなる。

なお、イオン半径の文献値(日本化学会編 化学便覧 基礎編 改訂第4版 II-725, 丸善)はK⁺:0.152, Cl⁻:0.167, Br⁻:0.182 nmである。

[解説]

化学の三本柱は、物質の「構造」と「反応」を調べる一方、必要な物質を「合成」することである¹，とされています。密度の測定から、化学の一つの柱である「構造」に関する考察を行い、化学の一端を垣間みてほしいと考えて作題しました。皆さんは、どのようなことを考えながら実験をしましたか？

物質の化学構造の研究には、さまざまな方法があります。今回の実験で用いたハロゲン化アルカリの結晶は、X線結晶構造解析という手法を用いると、それぞれのイオンの配列やイオン間の距離を測定することができます。X線は、ドイツのレントゲンによって発見されたこと(1901年)、骨折をしたときや胃科検診で使われることでも有名ですが、化学の研究を進めるためには欠くことの出来ない測定手段の一つとなっています。化学系の大学や研究機関には、必ず設置されている測定機器と言ってよいでしょう。化学の研究に用いられる測定機器には、その他にも、さまざまな波長の電磁波を用いた機器が知られています。これらの機器は、新物質を合成したり、反応の研究を行うためにも欠くことができません。

X線をはじめとする電磁波の説明は、物理の教科書にはあっても、化学の教科書にはほとんどありません。しかし、現在の化学者は、物理的な手段を駆使して研究を行うことが日常的になっているのです。X線が医学や考古学などでも使われているくらいですから、その基礎にあたる化学の研究で使われていたとしても不思議ではないでしょう。

ハロゲン化アルカリは、高校の実験でも使われる重要な無機物質です。一般には、KClは人間の体に不可欠な物質であることが知られていますし、星間物質の一つとしても検出されています²。スポーツ飲料に含まれていたり、医薬品として使われることもあります。また、KBrは赤外線をよく通す物質であるため、赤外線を使った物質の研究にはなくてはならないものです。写真や医薬品の原料としても使われます。NaBrにはKBrと同じ様な用途があります。

今回の二次選考は、イオンの種類とそのイオン半径との関係を考察する問いを最後の問題としました。皆さんには、これを機に、化学の最前線へと向かう新たな問いに発展させてほしいものです。

¹ 竹内敬人，「なぜ原子はつながるのか」(岩波書店)，p.2(1999)。

² 山本智；濱口宏夫，黒田玲子，永田敬編，「化学のすすめ」(筑摩書房)，p.13(1997)。