

実験 1 固体表面の触媒反応

[実験の概要]

一見、何の作用も機能も示しそうでない無機固体でも、実際はその組成や物性により多様で優れた機能を示し、私たちの身のまわりから化学工業技術、環境の浄化技術、抗菌、医薬品の生産に至るまで幅広く用いられている。この無機固体の示す機能の代表的なものとして触媒作用が挙げられる。これは固体の表面を反応の場として、一般に様々な化学反応を促進する機能であるが、その機能を示す仕組みを理解することで、必要な化学反応を制御する触媒開発への第一歩へと進むことが出来る。

本実験では、固体表面で進行する触媒反応について、それを示すための条件の一つである表面の酸塩基性質について指示薬法を用いて評価する。さらに、そこで求められた酸塩基性質がどのように触媒反応に現れるかを実験し、その活性を評価する。これらをもとに、固体表面で起こる触媒作用とその仕組みについて理解を深めることを目的とする。

[試薬と器具] (1A・1B共通)

<測定固体試料>※ 試料は変更となる場合があるので、教員の指示に従うこと。

固体 A : シリカアルミナ ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) — 実験 1B の試料と間違えないこと。

固体 B : アルミナ (Al_2O_3) — いくつか種類があるので、毎週同じとは限らない。

固体 C : 酸化チタン (TiO_2) — いくつか種類があるので、毎週同じとは限らない。

固体 D : 水酸化カルシウム (Ca(OH)_2) — 「生石灰」を用いる場合もある。

<試薬類> ※以下の溶液はすべてメタノール溶液で、水溶液はない。

メタノール (溶媒)

安息香酸溶液

n-ブチルアミン溶液

フェノールフタレイン ($5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$) 溶液・指示薬

ブロモチモールブルー ($5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$) 溶液・指示薬

メチルレッド ($5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$) 溶液・指示薬

<器具類>

ビュレット(25 mL) 2本

栓付き三角フラスコ(100mL) 12 個

ゴム栓またはコルク栓 (6号)

100 mL メスフラスコ 2個

安全ピペット

5 mL・10 mL ホールピペット 各2本

ロート (ビュレット用) 2個

スターラー

ウォーターバス

ガスクロマトグラフ (TCD 型)

20 mL スクリュー管 (反応管)

スクリュー管・小 (分取用)

注射筒

マイクロシリンジ

実験 1 A 指示薬法による固体表面の酸塩基性の評価

1. 指示薬法による固体表面の酸塩基性の評価

[解説 1 : 触媒の酸点・塩基点]

そもそも、なぜ無機固体で触媒作用という現象が起こるのか？ その答えとして、固体の表面には「活性点」と言われる様々な化合物（主に気体や液体）を吸着させ、その吸着状態で次に起こる化学反応を容易に進みやすくする場所を有するためと説明できる。（厳密には、その化合物の電子状態を変化させ、反応が起こる際の活性化エネルギーを変化させる）

例えば、本実験で用いる無機固体の一つであるアルミナ（酸化アルミニウム：

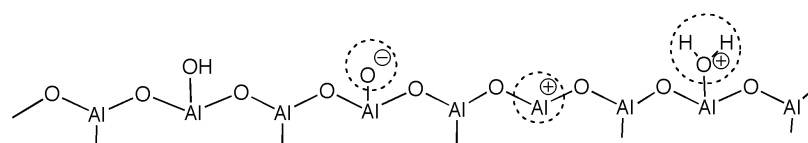


図 1A-1 Al_2O_3 (アルミナ)表面の模式図.

Al_2O_3) を例とする。図 1A-1 に、アルミナの表面の模式図を示す。アルミナは、

Al^{3+} と O^{2-} が交互に連鎖した原子のつながりとなっており、Al と O の各原子間はイオン結合と共有結合の混在した結合で結ばれている。図 1A-1 の模式図では Al-O の連鎖的な結合を直線的に示したが、実際には立体的（三次元的）に連なった構造を有している。しかし表面では、その結合に不連続な点が多く形成され、末端が水酸基(-OH 基)となったもののほか、O⁻が露出したもの、 H_2O が配位して $\text{O}^{\delta+}$ が形成されたもの、Al の配位不飽和（結合する酸素が不足した状態）による $\text{Al}^{\delta+}$ が形成されたものなどが（意外と数多く）存在する。このような表面の配位不飽和な点では、それぞれ特異的に高い電荷（+）を帯びており、これらが先に述べた触媒の「活性点」として機能しやすい。

中でも、正(+)の電荷を帯びた表面の活性点は、例えば HCl（塩酸）や H_2SO_4 （硫酸）などの酸（いわゆるブレンステッド酸）が水に溶解して電離する H^+ と同じような酸（ルイス酸）の性質を持つものなので、一般に「酸点」と呼ばれる。溶液としての酸にも強いものと弱いもの（強酸・弱酸）が存在するが、固体表面の酸点にもこれと同じように強弱があり、酸点の正(+)の電荷が強いほど酸性の強い活性点として機能する。このような表面の酸点の多い無機固体を「固体酸」と呼ぶ。アルミナやシリカアルミナ（ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ； SiO_2 と Al_2O_3 の複合酸化物）などは有名な固体酸である。

固体酸の中で、濃硫酸（純粋な H_2SO_4 ）の強い酸性よりさらに強い酸強度をもった $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$ （硫酸処理したジルコニア） $\text{SbF}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ （フッ化アンチモン処理したアルミナ）なども存在する。これらは「超強酸」と言われ、特異な触媒活性を示すことが知られている。

固体酸が存在すれば、もちろんその逆の固体塩基も存在する。これは酸点が正(+)の電荷であるのとは反対に、負(-)の電荷を帯びた表面の活性点のことを指す。先の図 1A-1 の中で、酸素が露出し負の電荷を示す活性点（ O^- ）は、塩基点として作用する。実際、アルミナには図 1A-1 のように、酸点と塩基点が同時に存在している。これは固体表面でしか起こらない特徴でもあり、溶液の酸・塩基ではあり得ないことである。（溶液では、酸と塩基を混合すると中和反応で中性化するため。）

[解説2：酸点・塩基点の指標（pH と pK_a ）]

溶液の酸・塩基性が、一般に pH を指標として評価されていることは知られている。中性の状態が $pH=7$ であり、これより pH の値が小さいと酸性、逆に大きいと塩基性を意味する。すなわち、1 L の溶液の中に $1 \times 10^{-7} \text{ mol}$ の H^+ イオンが存在するとき $pH=n$ と示すものであるので、 $pH = -\log_{10}[H^+]$ と定義されている。

これと同様に、固体表面の酸性・塩基性を表す指標もある。これは pK_a （酸度関数）というものであるが、この pK_a は、溶液中で用いられる pH と全く同じ意味と考えてよい。つまり、 $pK_a=7$ は中性を意味し、値が小さいと（pH と同程度の）酸性、大きいと塩基性のことを意味する。例えば $pK_a=1$ とは、 $pH=1$ の酸性と同程度の酸性を持った酸点のことを意味し、逆に $pK_a=11$ は、 $pH=11$ の場合と同程度の塩基点を意味する。なお、固体酸の指標を pK_a とし、固体塩基の指標を pK_b と表記する（酸=Acid・塩基=Base から）場合もあるが、本テキストではいずれも pK_a で統一して示した。

[解説3：酸点・塩基点の評価法（指示薬法）]

溶液の酸性・塩基性を調べるには、よく pH メーターや試験紙（リトマス紙など）が使われる。しかし、これらの方法では固体の表面の酸・塩基点の測定には使うことが出来ない。そこで、固体表面の酸・塩基点の測定には、中和滴定などで溶液の pH 変化を観察するのに使われる、メチルオレンジやフェノールフタレインなどの指示薬が用いられる。これが、いわゆる「指示薬法」である。

例えば、酸性($pH=4.8$)に変色点のある指示薬であるメチルレッドを用いたとする。この指示薬は、酸性側で赤色、塩基性側で黄色を呈色する（表 1A-1）。よって、塩酸水溶液など酸性の溶液にメチルレッド指示薬を数滴加えると、ただちに溶液は酸性側の赤色を示す。では、これを固体酸に加えるとどうなるか？

解説1で挙げたアルミナ(Al_2O_3)は、 $pK_a=4.8$ よりも強い酸点をもつ固体酸である。これを調べようとするとき、アルミナの白色粉末をフラスコに入れ、これにエタノールなどのアルコールを溶媒として加えて攪拌する。この状態で、アルミナはアルコール溶媒中に懸濁した状態となる。これに、メチルレッド指示薬を数滴加える。すると、白色であったアルミナの表面部分だけが酸点の働きで指示薬の酸性色である赤色に変色する。そのため、あたかもアルミナが赤色の粉末になったかのように変化する。つまり、固体の酸・塩基を観察する指示薬法は、溶媒に懸濁させた状態に指示薬を加え、固体の表面の色を観察することによって酸点・塩基点の有無を判別する方法である。

なお、指示薬法の欠点は、白色または薄い色の固体にはおおむね適用できるが、例えば活性炭のように黒色の固体、または強い色をもった固体には適用できない点である。この他にも、吸着による阻害効果などの影響がある。（詳細は、課題のため省略する。）

[解説4：酸点・塩基点の評価法（指示薬法）]

では、その変色させた酸点や塩基点がどのくらい（何モル）存在するか？ これを調べるには、先のように指示薬を加えて変色させた後に、酸性・塩基性の吸着剤の滴定によって指示薬の色が変化するまで加えることで定量できる。一般に酸性吸着剤としては安息香酸(C_6H_5COOH)、塩基性吸着剤として *n*-ブチルアミン($C_4H_9NH_2$)が主に用

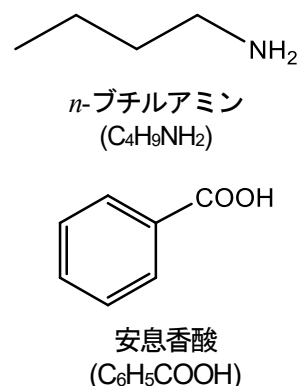
いられる。

解説3で説明した、アルミナにメチルレッド指示薬を吸着させて表面が赤色に変色した場合を考える。この場合、アルミナ表面に存在する $pK_a=4.8$ の強い酸点により、吸着した指示薬は赤色に着色されている。これを、塩基性吸着剤のブチルアミンを含んだ溶液でゆっくり滴定（ビュレットから滴下）する。すると、滴下直後は固体表面に大きな変化が見られないが、滴下量が多くなると次第に表面の色が赤色（酸性色）から黄色（塩基性色）に変わり始め、ある滴下量で完全に黄色になる。

つまり、滴定前の表面の酸点は塩基性吸着剤の滴下によって次第に（固体表面の酸点と塩基性吸着剤の間で起こる中和反応により）減少し、それにより赤色を示した指示薬色も次第に塩基性の黄色へと変化する。固体表面が完全に黄色に変化したとき、固体表面の酸点が完全に塩基性吸着剤によって中和され尽くした状態に達している。従って、滴下した溶液に含まれるブチルアミンの分子数（モル数）がそのままアルミナの酸点の数を示す。

（例）アルミナ 0.25 g をメチルレッド指示薬により赤色に呈色させた後、0.100 mol/L ブチルアミン溶液 25.0 mL を滴下したときにアルミナが黄色に変化したとすると、

- ・滴下したブチルアミンの物質質量 [mol] : $0.100 \text{ (mol/L)} \times (25.0/1000) \text{ (L)} = 2.5 \times 10^{-3} \text{ (mol)}$
- ・アルミナ 1 g 当たりの酸点の数 [mol/g] : $2.5 \times 10^{-3} \text{ (mol)} / 0.25 \text{ (g)} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ (mol/g)}$



上記の例は、 $pK_a=4.8$ を変色点とするメチルレッドを指示薬とした場合である。よってこの方法で求められる酸点の数は、アルミナ表面にある $pK_a=4.8$ より強い酸点（＝メチルレッドの変色できる酸点）の数を求めたことになる。従って、異なる変色点を持った複数の指示薬により同様の方法で酸点を求めると、「どのくらいの酸強度の酸点がいくら存在するか」がわかる。

参考として、指示薬法の測定に使うことが出来る酸性指示薬を表 1A-1 に、塩基性指示薬を表 1A-2 に示す。この中のいくつかの指

示薬を本実験でも用いる。なお、表 1A-1 には、指示薬の変色点 pK_a がどのくらいの硫酸に相当するかもあわせて示した。無機固体の酸点（固体酸）には、100% 硫酸（濃硫酸）よりも強い酸点が存在するため、それに対応した指示薬もある。実際に固体の表面酸塩基性をこの方法だけか

表 1A-1 酸強度測定に用いられる指示薬

指示薬	酸性色	塩基性色	pK_a	pK_a に相当する H_2SO_4 (質量%)
neutral red	赤	黄	+6.8	8×10^{-8}
methyl red	赤	黄	+4.8	
phenylazonaphthylamine	赤	黄	+4.0	5×10^{-5}
<i>p</i> -dimethylaminoazobenzene	赤	黄	+3.3	3×10^{-4}
2-amino-5-azotoluene	赤	黄	+2.0	5×10^{-3}
benzeneazodiphenylamine	紫	黄	+1.5	2×10^{-2}
crystal violet	赤	青	+0.8	0.1
<i>p</i> -nitrobenzeneazo- <i>p</i> '-nitro-diphenylamine	黄	橙	+0.4	
dicinnamalacetone	紫	黄	-3.0	48
benzalacetophenone	黄	無色	-5.6	71
anthraquinone	黄	無色	-8.2	90
2,4,6-trinitroaniline	黄	無色	-10.1	98
<i>p</i> -nitrotoluene	黄	無色	-11.4	>100
<i>m</i> -nitrotoluene	黄	無色	-12.0	>100
1,3,5-trinitrotoluene	黄	無色	-16.0	>100

表 1A-2 塩基強度測定に用いられる指示薬

指示薬	酸性色	塩基性色	pK_a
bromothymol blue	黄	青	+7.2
phenolphthalein	無色	桃	+9.3
2,4,6-trinitroaniline	黄	赤橙	+12.2
2,4-dinitroaniline	黄	紫	+15.0
4-chloro-2-nitroaniline	黄	橙	+17.2
4-nitroaniline	黄	橙	+18.4
4-chloroaniline	無色	桃	+26.5
diphenylmethane	無色	黄橙	+35.0
cumene	無色	桃	+37.0

ら定量評価することは容易ではないが、簡便な方法であるために固体表面の性質をみる指標として用いられてきた。

本実験ではこの指示薬法によって無機固体の酸塩基性を調べ、酸強度と酸点の数、および塩基強度と塩基点の数を同時に求める。

《重要な注意事項》

本実験では、水を使ってはいけない。（実験終了後の洗浄時のみ可）

また、水にぬれたガラス器具を実験に使ってはいけない。

実験にはメタノール洗瓶を用い、必要に応じて補充せよ（実験台中央にある）。

（洗浄時は水を用いてよいが、落ちにくいときは超音波洗浄機を用いよ。）

この実験では、指示薬の色の変化が大変遅いうえ、固体の表面の色だけをじっくりと観察することが要求される。よって、実験は慎重に行い、とくに実験操作2の滴定（ビュレットからの滴下）時は大量の液を滴下しないようゆっくりと操作すること。失敗した場合は、もう一度最初の操作からやり直すこと。粗雑な実験ではよい結果は決して得られない。

〔実験操作1：指示薬法による固体表面の酸塩基性評価〕

1. 試料の準備

100 mL の三角フラスコを 12 個用意する。いずれも、水が付着していない乾いたものでなくてはならない。もし水で濡れている場合は、メタノールで共洗いせよ（メタノールによる濡れは、この実験に支障がない）。

12 個のフラスコを、3 個ずつ 4 組に分け、それぞれ A-1～A-3、B-1～B-3、C-1～C-3、D-1～D-3 として記録し、今後の操作で間違いのないようにせよ。なお、フラスコにマジックペンで直接書き込んでよい。A-1～A-3 には固体 A（測定試料の固体粉末）を各 0.100 g 電子天秤で精密に秤量し、それぞれのフラスコに入れる。つまり、A-1～A-3 の 3 つのフラスコには、いずれも 0.100 g の固体 A が入った状態となる。

以下同様に、B-1～B-3 には固体 B、C-1～C-3 には固体 C、D-1～D-3 には固体 D を、いずれも各 0.100 g 電子天秤で精密に秤量して各フラスコに入れる。このように、12 個のフラスコにいずれも固体試料が入った状態とする。なお、とくに指示のない場合は、固体 A～D には、「試薬と器具」の項で書かれた各固体試料を用いる。変更がある場合はその指示に従うこと。

2. ブロモチモールブルー指示薬による酸塩基性の評価

A-1、B-1、C-1、D-1 の 4 つのフラスコに入った粉末試料に、ブロモチモールブルー指示薬を 10～15 滴程度（試料の粉末全体がぬれる程度まで）加える。必要ならばさらに加えてよいが、少ないと色変化が判別しにくく、多すぎると色が濃くなりすぎて色の変化を評価できないので注意！

その後、試料の粉末全体がつかる程度まで各試料（4 つのフラスコ）にメタノール溶媒を 2～5 mL 加え、軽く振り混ぜる。この状態でフラスコに栓をして、最低 20 分間は室温で静置せよ（静置後、次の実験に進んでよい）。ブロモチモールブルー指示薬は色の変化が安定状態になるのに時間がかかる。静置後、A-1～D-1 の各試料の色をよく観察し、酸塩基性を評価せよ。詳しくは、解説 3 を参照せよ。

ブロモチモールブルー指示薬は、表 1A-1・1A-2 のように酸性では黄色、塩基性では青（～緑）色を示し、その変色点は $pK_a=+7.2$ と中性に近い。しかし添加前の色はメタノール溶媒中で塩基性色である青～緑色を示す。従って、酸点の数が多い固体では表面が酸性色である黄色を示し、酸点よりもむしろ塩基点の方が多く固体では色の変化が見られないことになる。

3. フェノールフタレイン指示薬による塩基点の評価

A-2、B-2、C-2、D-2 の4つのフラスコに入った粉末試料の上に、（ブロモチモールブルー指示薬の場合と同様に）フェノールフタレイン指示薬を 10～15 滴程度（試料の粉末全体がぬれる程度まで）加える。加えた後、メタノール溶媒を約 5 mL 加え、軽く振り混ぜる。この状態でフラスコに栓をして、最低 20 分間室温で静置せよ。

静置後、A-2～D-2 の各試料の色をよく観察し、塩基性の有無を評価せよ。なお、この A-2～D-2 は次の実験（滴定法）にも用いる。

フェノールフタレイン指示薬は中和滴定などでよく使われ、表 1A-1・1A-2 のように酸性では無色、塩基性では桃～紅色を示し、その変色点は $pK_a=+9.3$ と塩基側に偏っている。従って、塩基点の数が多い固体でのみ桃色の呈色が見られることになる。

4. メチルレッド指示薬による酸点の評価

A-3、B-3、C-3、D-3 の4つのフラスコに入った粉末試料の上に（これまでの場合と同様に）メチルレッド指示薬を試料の粉末全体がぬれる程度まで 10～15 滴程度加える。その後、メタノール溶媒を約 5 mL 加え軽く振り混ぜる。この状態でフラスコに栓をして、最低 20 分間室温で静置せよ（静置後、次の実験操作 2 の準備に進んでよい）。静置後、A-3～D-3 の各試料の色をよく観察し、酸性の有無を評価せよ。なお、この A-3～D-3 は次の実験（滴定法）にも用いる。

メチルレッド指示薬はメチルオレンジと同様、酸側の指示薬としてよく使われている。表 1A-1 のように酸性では赤色、塩基性では黄色を示し、その変色点は $pK_a=+4.8$ と酸側に寄っている。従って、酸点の数が多い固体で赤色を呈し、酸点の少ない場合は添加前の指示薬色である黄色が見られることになる。

※以上の3通りの指示薬法による色の観察結果、および酸塩基点の評価を必ず記録せよ。

[実験操作 2：指示薬法による固体酸・塩基点の定量]

溶液の濃度を間違えないこと！

以下の手順での間違いが多く、滴下量が不正確な値で終わることがある。その場合は再調整し滴定をやり直すこと。また、希釈で用いるメタノールは洗瓶のものを用いること（安息香酸やブチルアミンのメタノール溶液と間違えないこと）。

実験操作 1 の実験のうち、A-2～D-2 で塩基性色が見られた試料、および A-3～D-3 で酸性色が見られた試料について、その塩基点または酸点の数を滴定によって求める。塩基点の評価には酸性吸着剤である安息香酸を、酸点の評価には塩基性吸着剤である *n*-ブチルアミンをそれぞれ滴定に用いる。その詳細は、解説 4 を参照せよ。

1. 0.250 mol/L 安息香酸、および 0.0500 mol/L *n*-ブチルアミンのメタノール溶液の調製

安息香酸（室温で固体）は手に付着すると強い刺激性があり、またブチルアミン（室温で液体）は強い刺激臭があるので、この実験ではあらかじめ 0.500 mol/L の安息香酸およびブチルアミン溶液（いずれもメタノール溶媒であり、水溶液ではない）を原液として準備してある。よって、この各溶液をメタノールで各々希釈して上記の各濃度とし、滴定に用いよ。

2つの 100 mL メスフラスコを用意し、一方には0.500 mol/L ブチルアミン溶液を 10.00 mL、他方には0.500 mol/L 安息香酸溶液を 50.0 mL（加える量が異なるので、間違えないこと！）安全ピペットをつけたホールピペットで正確に採取してメスフラスコに移す。次に各々のメスフラスコにメタノールを標線まで加え全体を 100 mL とし、フタを押さえて握った状態でよく振り混ぜる。

各々の溶液 (0.0500 mol/L ブチルアミンおよび 0.250 mol/L 安息香酸の各メタノール溶液) の調製が完了したら、これらを 2本のビュレットに（必ず各溶液で共洗いをし）充填する。

2. 安息香酸および *n*-ブチルアミン滴定による酸塩基点の定量

《注意》 これ以降は、実験操作 1 が完了してから進むこと。

試料 A-2～D-2 では塩基性が見られた（桃色を呈色した）ものについて 0.250 mol/L 安息香酸を、試料 A-3～D-3 では酸性が見られた（赤色を呈色した）ものについて 0.0500 mol/L ブチルアミンを、それぞれ滴下剤として以下の滴定を行う。

- ・塩基点の定量：安息香酸滴定で、桃色→無色に変化した時点を終点
- ・酸点の定量：ブチルアミン滴定で、赤色→黄色に変化した時点を終点

※ 終点の色は、酸または塩基点が認められなかった（この滴定に用いない）試料の色を参考に比較、評価せよ。

A-2～D-2 の測定試料については、安息香酸溶液を1～2滴ずつビュレットから滴下し、そのたびごとによく振り混ぜる（滴定量が 1 mL 以内など非常に少ない試料もある。従ってこの滴定は慎重を期して行うこと）。終点かと思われる無色への変化（赤色の消失）が認められたら、その状態を最低 15 分間静置すること（色がまた元に戻ることがよくあるため）。静置しても固体の無色が全く変化しないときは、終点としてそれまでの滴下量を記録せよ。

A-3～D-3 の測定試料についても、ブチルアミン溶液を同様に慎重に滴下し、終点の決定も同じように静置することで判定せよ（この場合、静置後も黄色の呈色のみで赤色の呈色が全くないときが終点）。

失敗したと思ったときは、必ずその試料の実験操作 1 の該当部分からやり直すこと。

全滴定が完了したら、その滴下量から各固体 1 g あたりの表面の酸点・塩基点の数を求めよ（解説 4 を参照）。

当日課題・レポート課題

[レポート課題：* 印は当日課題]

- 1)* 実験 1A の実験操作 1 で得られた、試料固体 A~D の 3 種の指示薬による色の観察結果をまとめよ。
また、この結果から、固体 A~D ではそれぞれどんな表面の性質（固体の酸塩基性）を有するか説明せよ。
- 2)* 実験 1A の実験操作 2 の結果から、酸点・塩基点を有する試料について、固体 1 g 当たり存在する酸点・塩基点の数を求めよ。（解説 4 を参照）
- 3) 本実験で用いた指示薬法は、固体の表面酸塩基性を評価するのに簡便な方法であるが、「解説 3」の最後で示したような欠点もある。これをもとに、以下について答えよ。
 - a) 固体試料の酸塩基性を指示薬法で精密に測定するには、固体表面に付着した吸着物を除去する処理（これを一般に「前処理」という）を行い、空気に触れない条件（例えば窒素やアルゴンガス中）で滴定を行う。これは、大気中に含まれる水蒸気や二酸化炭素などが吸着し、固体表面の酸塩基性に大きく影響を与えるためである。これをもとに、以下の問いに答えよ。
 - ① 二酸化炭素 (CO_2) は、酸・塩基のいずれに吸着するか。また、吸着した場合にはどのような影響を与えると考えられるか。説明せよ。
 - ② 水蒸気 (H_2O) は、酸および塩基のいずれにも吸着する。それはなぜか、理由を説明せよ。
 - b) 一般に金属の酸化物や金属酸塩などの固体（岩石や粘土を含む）には固体酸性を示すものが多く、固体塩基性を示すものは実は非常に少ない。では、今回の実験で用いた試料の他に、表面が塩基性を示す固体（固体塩基）にはどのようなものがあるか。その固体塩基の例を一つ挙げ、さらにその実用的な用途を答えよ（生活的用途でも、工業的用途でもよい）。
- 4) 酸化チタンはいわゆる「両性」酸化物と言われており、酸点と塩基点の両方が固体表面に存在する珍しい例である。このような両性酸化物は、酸化チタンのほかにどんな材料があるか。一つ例を挙げ、さらにその固体材料の用途（工業用途でも生活用途でもよい）を答えよ。

【以下は選択課題（必修ではない。ただし正しく解答されたレポートには高評価を与える。）】

- 5) 本実験で用いる「シリカアルミナ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$)」は強い酸性を示すことで知られているが、このシリカアルミナをさらに高表面積にした多孔体を「ゼオライト」と言う。では、シリカアルミナ組成を有する「ゼオライト」には、どんな種類のものがあるか。一つ例を挙げ、さらにその詳細な三次元構造について説明せよ（とくに、高表面積になる理由を説明せよ）。
なお、本実験 1B（1A ではない）で用いるシリカアルミナ触媒は、ゼオライトの一種（H-MOR：モルデナイト）である。