



Title	Fe ²⁺ イオンの空気酸化反応に対する種々のオキシ水酸化鉄 (III) の影響
Author(s)	田村, 紘基; Tamura, Hiroki; 高橋, 謙一 他
Citation	北海道大學工学部研究報告, 85, 93-100
Issue Date	1977-09-16
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41425
Type	departmental bulletin paper
File Information	85_93-100.pdf



Fe²⁺ イオンの空気酸化反応に対する種々の オキシ水酸化鉄(III) の影響

田村 紘基* 高橋 謙一** 永山 政一*

(昭和52年3月31日受理)

The Effect of Fe(III)-oxyhydroxides on the Oxygenation of Fe²⁺ Ions

Hiroki TAMURA Kenichi TAKAHASHI Masaichi NAGAYAMA

(Received March 31, 1977)

Abstract

The oxygenation of Fe²⁺ ions is accelerated by the Fe(III)-oxyhydroxides (amor-Fe(OH)₃ and α-, β-, γ-FeOOH) in neutral solutions. For constant pH and [O₂], the reaction rate is expressed by

$$-d[\text{Fe}^{2+}]/dt = \left\{ k + k' [\text{Fe(III)}] \right\} [\text{Fe}^{2+}]$$

where Fe(III) represents the oxyhydroxides; k is the rate constant for the "homogeneous reaction" occurring in the solution and k' is the rate constant for the "heterogeneous reaction" catalysed by Fe(III). The value of k' decreases in the order of amor-Fe(OH)₃ > α-FeOOH > γ-FeOOH > β-FeOOH. The catalytic effect is due to the fact that Fe²⁺ ions adsorbed on Fe(III) are more reactive to O₂ than the free Fe²⁺ ions in the solution. For a given pH and [O₂], k' is equal to the product of the equilibrium constant for the adsorption (K) and the specific rate constant for the oxygenation of the adsorbed Fe²⁺ (k_s). The values for K and k_s were determined as functions of pH and [O₂] for each Fe(III) species.

1. 緒 言

Fe²⁺ イオンは水溶液中で空気酸化反応をうけるが、この反応は例えば次のような実際問題に関連して重要と考えられる。すなわち、鉄鋼の腐食のさい金属鉄は Fe²⁺ イオンとして溶け出す¹⁾が、空気酸化により鉄サビを生ずる¹⁾。用水や廃水中に含まれる Fe²⁺ イオンは、空気酸化により水酸化鉄(III)沈殿としたのち分離除去する²⁾。また、顔料や磁性材料として用いられる酸化鉄の製造には、Fe²⁺ イオンの溶液を酸化して加水分解する湿式法が利用されている³⁾。

空気酸化反応の速度は Fe²⁺ イオン濃度、O₂ 濃度、pH および共存アニオンの種類と濃度により影響をうけるが、これらの因子の役割について著者らはすでに詳細な検討を行い、反応の機構を明らかにしている^{4)~7)}。著者らはさらに、反応生成物である無定形水酸化鉄(III) (amor-Fe

* 共通講座 工業分析化学第一講座

** 現在は住友化学生物科学研究所 昭和51年北海道大学大学院工学研究科修士課程修了

(OH)₃ も反応を著しく促進することを見出し、促進作用が amor-Fe (OH)₃ 上に吸着した Fe²⁺ イオンの高い反応性によるものとして説明している⁸⁾。

さて、水酸化鉄(III)はその生成直後には無定形であったとしても、時間の経過とともに脱水結晶化がおりオキシ水酸化鉄(III) (FeOOH) に変化する。このオキシ水酸化鉄(III)の結晶構造および性質は当然 pH, 共存塩類, 温度, 熟成時間などの条件により左右されることが予想される。たとえば、常温のもとで反応が起こる場合には pH の値により、また Cl⁻ イオンの存在の有無により次のようなオキシ水酸化鉄(III)を生ずるのであろう^{9)~10)}。

$$\begin{array}{l} \text{Cl}^- \text{ 無} \left\{ \begin{array}{ll} \text{pH } 4\sim 7 & \gamma\text{-FeOOH} \\ \text{pH } 7\sim 9 & \gamma\text{-FeOOH} + \alpha\text{-FeOOH} \\ \text{pH } 9\sim 12 & \text{Fe}_3\text{O}_4 + \alpha\text{-FeOOH} \\ \text{pH } > 12 & \alpha\text{-FeOOH} \end{array} \right. \\ \text{Cl}^- \text{ 有} \quad \text{pH } 2\sim 8 & \beta\text{-FeOOH} \end{array}$$

したがって、空気酸化反応に対する反応生成物の影響を一般的に明らかにするためには、これらのオキシ水酸化鉄(III)の効果を調べることが必要である。

そこで、本研究においては Fe²⁺ イオンの空気酸化に対するこれらの α -, β -, γ -FeOOH の触媒効果を調べ、amor-Fe (OH)₃ の場合と比較検討することとした。

2. 実験方法

2-1 オキシ水酸化鉄(III)の調製

amor-Fe (OH)₃, α -, β -, γ -FeOOH は常法¹¹⁾に従って、それぞれ次のような条件で調製した。

- amor-Fe (OH)₃ : Fe^{III} (ClO₄)₃ 溶液 (Fe として 30 ppm および 50 ppm) を炭酸緩衝液により pH 7 にして加水分解する。生じた水酸化鉄(III)の沈殿を水中に懸濁しておき 1 時間以内にそのまま実験に供した。
- α -FeOOH : 0.6 M Fe^{III} (SO₄)₃ 溶液に 1 M NaOH 溶液を加えて pH を 13 とし、50°C で 30 時間かきまぜる。SO₄²⁻ イオンが認められなくなるまで沈殿を水洗したのちこれを濾過し、100°C で乾燥した。
- β -FeOOH : 0.1 M Fe^{III} Cl₃ 溶液を 70°C で 1 時間加熱加水分解したのち溶液を 20 時間室温に放置する。沈殿を水洗濾過したのち 100°C で乾燥した。
- γ -FeOOH : 0.2 M Fe^{II} Cl₂ 溶液に 2 M ウロトロピン溶液を加えて Fe (OH)₂ の沈殿を析出させたのち、濃 HCl 溶液 80 ml と 1 M NaNO₂ 溶液を加え 60°C で酸化する。沈殿を水洗濾過したのち 60°C で乾燥した。

これらのオキシ水酸化鉄(III)の結晶構造は、X 線回折により同定確認した。

2-2 空気酸化速度の測定

上記のオキシ水酸化鉄(III)を Fe として 0~90 ppm で含む 0.01 M NaHCO₃-0.1 M NaClO₄ 溶液 (25°C) を調製し、これに O₂-CO₂ 混合ガス (1 気圧) を吹き込み、CO₂ 分圧を調節することにより pH を種々の一定値に保つ。このさい、pH の制御は H₂CO₃/HCO₃⁻ の緩衝作用を利用している。pH と P_{CO₂}, P_{O₂}, [O₂] の関係を Table 1 に示す。

酸化反応はこの溶液に Fe²⁺ イオンを 3 ppm の濃度で加えて開始する。適当な時間間隔において溶液を 15 ml ずつ取り出し、5 ml の 1 M H₂SO₄ 溶液と混合して反応を停止させ、共存するオキシ水酸化鉄(III)が完全に溶解したら F⁻ イオンを加えて Fe³⁺ イオンをマスクする。1, 10-

フェナンスロリン法により Fe²⁺ イオンを定量する¹²⁾。

2-3 オキシ水酸化鉄 (III) に対する Fe²⁺ イオンの吸着量の測定

この吸着量を測定するためには、溶液中に O₂ が存在してはならない。そこで、あらかじめ 0.01 M NaHCO₃-0.1 M NaClO₄ 溶液 (25°C) に精製した N₂-CO₂ 混合ガス (1 気圧) を 2 時間吹き込み、O₂ を除去するとともに pH を目的の値に保つ。これにオキシ水酸化鉄 (III) を Fe として 100 ppm, Fe²⁺ イオンを 10 ppm の濃度で加えて吸着反応を行わせる。吸着は比較的速く進行し、10 分程度でほとんど平衡に到達する。溶液を 5~20 ml 取り出してワットマンガラス繊維濾紙 GF/C により濾過し、濾液中

の Fe²⁺ イオン濃度 [Fe²⁺]_T を 1, 10-フェナンスロリン法により測定する。Fe²⁺ イオンの添加濃度を [Fe²⁺]₀ とすれば吸着した Fe²⁺ イオンの濃度 [Fe²⁺]_{ads} は次の関係から求められる。

$$[\text{Fe}^{2+}]_{\text{ads}} = [\text{Fe}^{2+}]_{\text{T}} - [\text{Fe}^{2+}] \quad (1)$$

3. 実験結果および考察

3-1 酸化反応に対するオキシ水酸化鉄 (III) の添加の影響

Fig. 1 は種々のオキシ水酸化鉄 (III) (以後 Fe (III) と略記する。) を Fe として 30 ppm の濃度で含む pH 6.5 の溶液中で Fe²⁺ イオンを空気酸化した場合の Fe²⁺ イオン濃度の時間的変化を

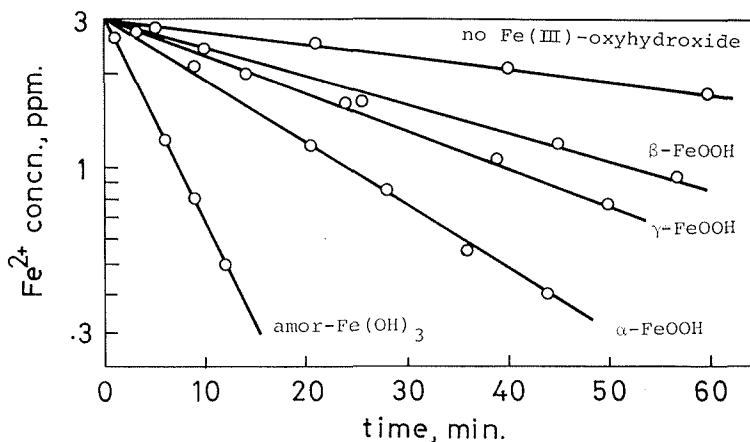


Fig. 1. Effect of the addition of Fe (III)-oxyhydroxides on the reaction rate.

pH=6.5, P_{O₂}=0.760 atm, [Fe (III)]=30 ppm.

Table 1 Concentrations of dissolved oxygen in carbonic acid/bicarbonate solutions at various pH's

[HCO₃⁻]=0.01 M, P_{CO₂}+P_{O₂}+P_{H₂O} (0.03 atm) =1 atm, 25°C

pH	P _{CO₂} , atm	P _{O₂} , atm	[O ₂]×10 ³ , M
6.00	0.661	0.308	0.391
6.10	0.525	0.444	0.563
6.20	0.416	0.552	0.700
6.30	0.331	0.638	0.809
6.40	0.263	0.706	0.895
6.50	0.209	0.760	0.964
6.60	0.166	0.803	1.02
6.70	0.132	0.837	1.06
6.80	0.105	0.864	1.10
6.90	0.083	0.886	1.12
7.00	0.066	0.903	1.15

示すものである。なお、比較のために Fe (III) を添加しない場合の結果もあげてある。

いずれの場合も $\log [\text{Fe}^{2+}]$ は時間に対して直線的に低下するので、反応はつねに Fe^{2+} イオンに関して1次であり、速度は次のように表わされる。

$$-d[\text{Fe}^{2+}]/dt = k_{\text{exp}}[\text{Fe}^{2+}] \quad (2)$$

ここで、 k_{exp} は Fe^{2+} に関する一次速度定数であり、図の直線の傾きを2.3で割った値に等しい。なお、 k_{exp} は pH および $[\text{O}_2]$ の関数であるが、ここではこれらの2つの因子は固定してある。図から明らかのように、 k_{exp} は Fe (III) の添加により著しく増大する。しかし、増大の程度は Fe (III) の種類により異なっている

3-2 酸化速度に対する pH と P_{O_2} の影響

Fig. 2 は pH に対して $\log (k_{\text{exp}}/P_{\text{O}_2})$ をプロットしたものであるが、このようなプロットをするのは次のような理由による。本実験においては pH 調節に炭酸緩衝系を採用しているので、pH と P_{O_2} の条件を独立に設定することはできない。ただし、 O_2 に関する反応次数は1であるから^{4)~8)} k_{exp} を P_{O_2} で割りつけ、 $P_{\text{O}_2}=1$ 気圧の条件に規格化することができる。そうすれば、直線の傾きは反応の pH 依存性を示すことになる。図からわかるように、いずれの場合にも速度は pH とともに増大する。とくに、Fe (III) を添加しない場合には直線の傾きは2になるが、この場合には k_{exp} として測定されるものは純液相酸化反応の速度定数 k に相当する。 k は

$$k = k_0 [\text{O}_2] [\text{OH}^-]^2 \quad (3)$$

$$k_0 = 2.3 \times 10^{14} \text{ M}^{-3} \text{ sec}^{-1} (25^\circ\text{C})$$

のように $[\text{O}_2]$ と $[\text{OH}^-]$ によって変化する。 k_0 は比速度定数である。

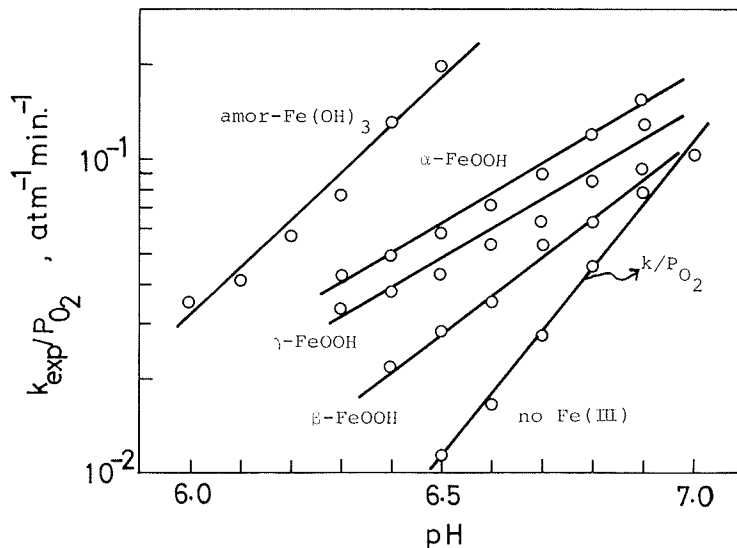


Fig. 2. Change in $\log k_{\text{exp}}/P_{\text{O}_2}$ with pH.
[Fe (III)]=30 ppm.

3-3 酸化速度に対する Fe (III) 濃度の影響

Fig. 3 は同一 pH (6.4) 条件下における酸化反応の速度 $k_{\text{exp}}/P_{\text{O}_2}$ と Fe (III) 濃度との関係を種々の Fe (III) について示している。 $k_{\text{exp}}/P_{\text{O}_2}$ の値は $[\text{Fe}(\text{III})]$ とともに直線的に増大し、直線の切片はいずれも同一の値 k/P_{O_2} に一致する。したがって、直線の傾きを k' とすれば k_{exp} は

$$k_{\text{exp}} = k + k' [\text{Fe (III)}] \quad (4)$$

と表わされ、(1)式は

$$-d[\text{Fe}^{2+}]/dt = \{k + k' [\text{Fe (III)}]\} [\text{Fe}^{2+}] \quad (5)$$

となる。ここで、 k' は Fe (III) の触媒作用をうける不均一反応の速度定数であり、Fe (III) の単位濃度あたりの反応促進の程度を示す。

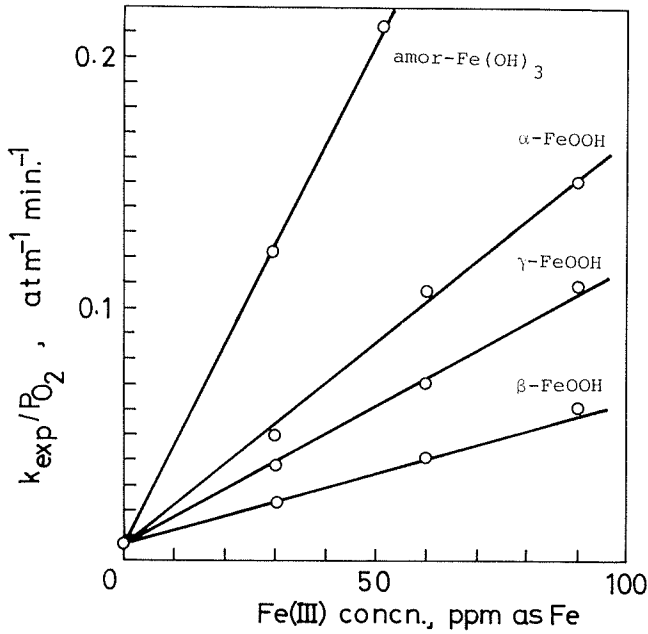


Fig. 3. Change in $k_{\text{exp}}/P_{\text{O}_2}$ with the concentration of Fe (III).
pH=6.4, $P_{\text{O}_2}=0.706$ atm.

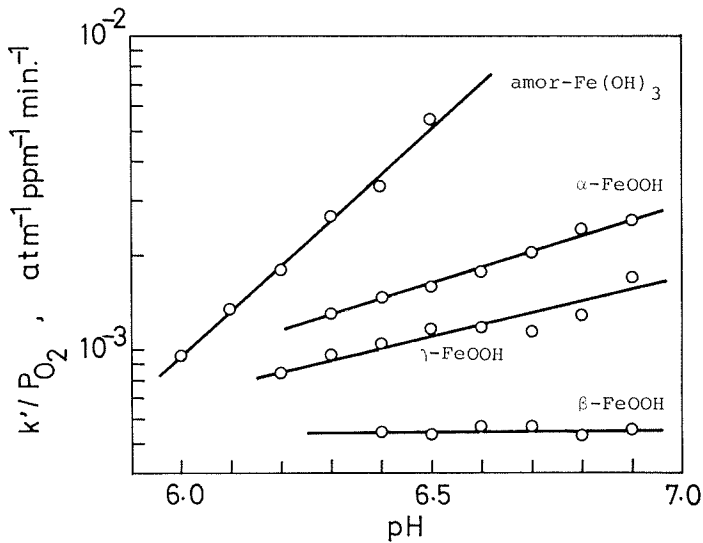
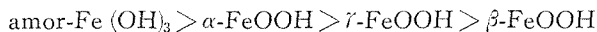


Fig. 4. Change in $\log k'/P_{\text{O}_2}$ with pH.

種々の Fe (III) 種について種々の pH および [Fe (III)] 条件下で k_{exp} と k を測定し, (4) 式によって k' の値を算出し, k'/P_{O_2} を pH に対してプロットした (Fig. 4). k' の値はいずれの pH においても



の順になることがわかる。

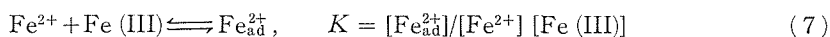
3-4 触媒反応の機構

上述のオキソ水酸化鉄 (III) による反応促進作用は, その表面に吸着した Fe^{2+} イオンすなわち $\text{Fe}_{\text{ad}}^{2+}$ が酸化されやすいことによるものとして次のように理解できる。表面反応が $\text{Fe}_{\text{ad}}^{2+}$ に関して 1 次であるとする, 全酸化速度は溶液反応速度および表面反応速度の和であるから

$$-d[\text{Fe}^{2+}]/dt = k[\text{Fe}^{2+}] + k_s[\text{Fe}_{\text{ad}}^{2+}] \quad (6)$$

ここで, k_s は表面反応の $\text{Fe}_{\text{ad}}^{2+}$ に関する一次速度定数である。pH および $[\text{O}_2]$ は固定されているので, 定数 k および k_s の中に含まれている。

Fe^{2+} イオンの吸着反応が酸化反応にくらべて十分に速ければ, 吸着反応は酸化反応に対して予備平衡にあり



したがって

$$[\text{Fe}_{\text{ad}}^{2+}] = K[\text{Fe}^{2+}][\text{Fe (III)}] \quad (8)$$

ここで, $[\text{Fe (III)}]$ は Fe^{2+} イオンを吸着していない Fe (III) の濃度を意味する。 $\text{Fe}_{\text{ad}}^{2+}$ 量が Fe (III) 添加量にくらべてごくわずかとみなし, $[\text{Fe (III)}]$ を Fe (III) の添加全濃度に等しいとおく。(8) 式と (6) 式により酸化速度は

$$-d[\text{Fe}^{2+}]/dt = \{k + k_s K [\text{Fe (III)}]\} [\text{Fe}^{2+}] \quad (9)$$

実験式 (5) はこのように誘導できる。(5) 式と (9) 式を比較すると

$$k' = k_s K \quad (10)$$

(9) 式を誘導するさい Fe^{2+} イオンの Fe (III) に対する吸着速度が十分速いことを仮定したが

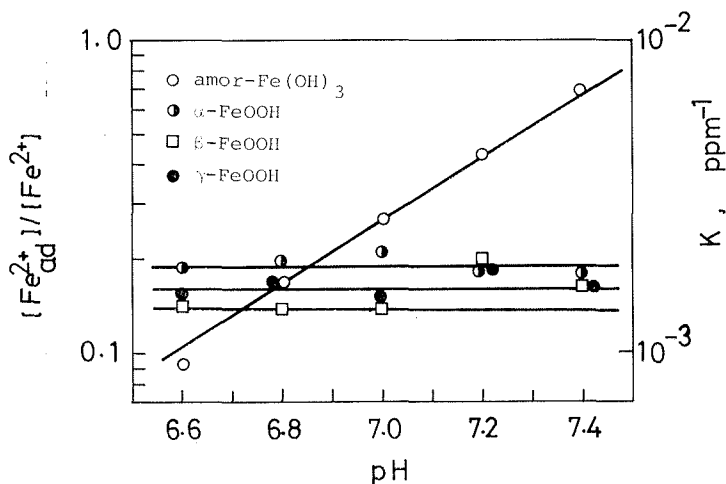


Fig. 5. Changes in $\log [\text{Fe}_{\text{ad}}^{2+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ and K with pH.

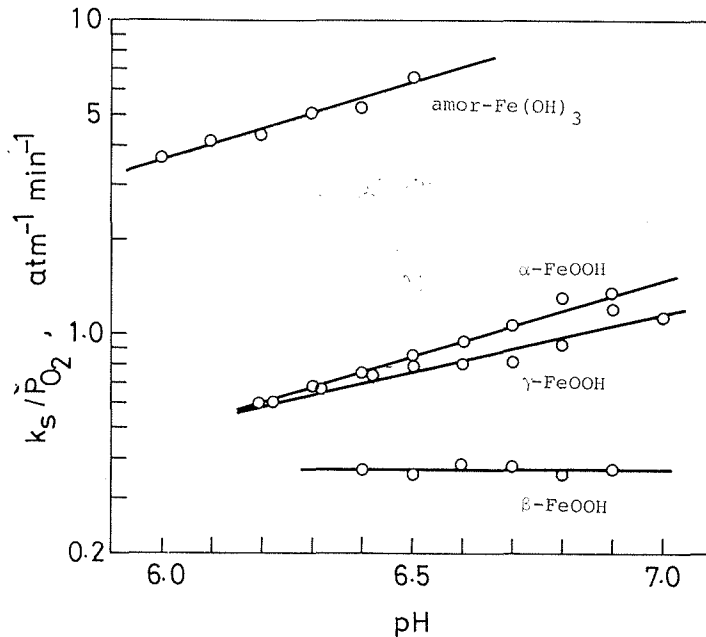


Fig. 6. Change in $\log k_s/P_{O_2}$ with pH.

吸着実験にさいし吸着量の時間的変化を調べた結果、いずれの pH においてもこの仮定が妥当であることがわかった。また、Fe²⁺ が Fe (III) 量にくらべて十分小さいという仮定の正当性は次のようにして検証した。Fig. 5 は吸着実験の結果から [Fe²⁺]/[Fe²⁺] および K を計算し、pH に対してプロットしたものであるが、酸化反応に用いた pH 条件 (<7.0) では [Fe²⁺]/[Fe²⁺] はいずれの Fe (III) 種についても 0.2 以下であり、与えられた [Fe²⁺]_r = 3 ppm, [Fe (III)] = 30 ppm の条件では [Fe²⁺] < 2.5% [Fe (III)] となる。すなわち、上記の仮定は十分満足されている。なお、Fig. 5 からわかるように amor-Fe (OH)₃ の場合には吸着平衡定数 K が pH に依存するが、α-, β-, γ-FeOOH では pH 依存性を示さない。

このようにして K および k' の値が pH の関数として求められたので、これから k_s の値を算出し、 k_s/P_{O_2} と pH の関係をプロットした (Fig. 6)。Fe (III) の種類により k_s/P_{O_2} の値およびその pH 依存性は異なることがわかる。

以上の結果から、Fe (III) の種類による触媒挙動の差異は k_s および K が異なることに起因すると考えてよい。 k_s は表面反応の起こりやすさを示すものであるから、当然表面の反応に対する活性度と関連をもつ因子である。また、 K は表面に対する反応物質の吸着性の尺度を表わすものであるから、表面における反応場所、すなわち活性点の数と関連をもつ因子である。Fe (III) 種によって触媒活性に差異がある事実は、調製条件を考慮することにより次のように理解できる。沈殿生成の理論から考えると、オキシ水酸化鉄 (III) を調製するさい Fe²⁺ イオンを弱いアルカリによって中和し、高い温度で長時間熟成するほど、粒子は大きく (表面積は小さく) なり、結晶性が良く (活性点の数が少なく活性も低下) なる。本実験に用いた各種の Fe (III) の触媒性能の大小 (Fig. 6) はこのような一般則に従っており、熟成程度の最も低い (調製時の温度が低く熟成時間も短い) amor-Fe (OH)₃ は活性が最も高い。α-, β-, および γ-FeOOH では調製時の温度条件はほぼ同一であるが、使用したアルカリおよび pH 条件が異なっているため触媒能に差異が

表われる。すなわち、 H_2O により Fe^{3+} イオンを加水分解して得た $\beta\text{-FeOOH}$ の活性が最も低く強いアルカリ NaOH 溶液中でつくった $\alpha\text{-FeOOH}$ は比較的活性が高い。ただし、 $\gamma\text{-FeOOH}$ は弱いアルカリの存在下で Fe^{2+} イオンを酸化して調製したもので、調製時の酸化速度の大小によりその性状は影響をうけると考えられる。

Fe(III) 種による K の違いについても同様な観点から説明できるであろう。しかし、吸着反応の pH 依存性が amor-Fe(OH)_3 についてのみ認められる理由については未だ不明であり、今後の検討を必要とする。

文 献

- 1) 日本学術振興会編：金属防蝕技術便覧 (1972), p. 22, 日刊工業新聞社.
- 2) 岡本 剛, 後藤克己, 諸住 高：工業用水と廃水処理 (1972), p. 115, 日刊工業新聞社.
- 3) 桑原利秀, 安藤徳夫：顔料および絵具 (1972), p. 124, 共立出版社.
- 4) K. Goto, H. Tamura and M. Nagayama: Inorg. Chem., **9** (1970), p. 963.
- 5) K. Goto, H. Tamura and M. Nagayama: Denki Kagaku, **39** (1971), p. 690.
- 6) 田村紘基, 後藤克己, 永山政一：色材協会誌. **45** (1972), p. 629.
- 7) H. Tamura, K. Goto and M. Nagayama: J. inorg. nucl. Chem., **38** (1976), p. 113.
- 8) H. Tamura, K. Goto and M. Nagayama: Corrosion Sci., **16** (1976), p. 197.
- 9) 高田利夫：電気化学, **37** (1969), p. 328.
- 10) 井上勝也：化学と工業, **27** (1974), p. 571.
- 11) 日本化学会編：実験化学講座, **9** (1964), p. 339.
- 12) H. Tamura, K. Goto, T. Yotsuyanagi and M. Nagayama: Talanta, **21** (1974), p. 314.