



Title	酒石酸溶液中における水酸化鉄（III）の溶解特性に対する沈殿生成条件の影響
Author(s)	田村, 紘基; Tamura, Hiroshi; 大島, 優 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 88, 119-125
Issue Date	1978-08-10
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41487
Type	departmental bulletin paper
File Information	88_119-126.pdf



酒石酸溶液中における水酸化鉄 (III) の溶解特性 に対する沈殿生成条件の影響

田村 紘基* 大島 優* 永山 政一*
(昭和 52 年 12 月 28 日受理)

The Effect of Precipitation Conditions on the Dissolution Characteristics of Fe(III) Hydroxide in a Tartaric Acid Solution

Hiroki TAMURA, Masaru OHSHIMA, and Masaichi NAGAYAMA
(Received December 28, 1977)

Abstract

Fe(III) hydroxide was formed by precipitation from an $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ solution and its dissolution behavior was examined in a 0.16 M tartaric acid solution (pH=1.90) at 25°C. The dissolution reaction invariably obeys the equation,

$$1 - (1 - x)^{1/3} = kt$$

where x is the fraction of the dissolved Fe(III) to the total Fe(III), t is the dissolution time and k is a constant.

The value of k is affected by the conditions under which Fe(III) hydroxide is prepared, i.e., (1) kinds of alkalis used for precipitation, (2) pH after precipitation, (3) solution temperature and (4) aging time. It was found that k value decreases with weaker alkalis, higher pHs and temperatures, and longer aging times. This is explained by considering Fe(III) hydroxide to form through (A) and (B), (A) nucleation and particle growth and (B) aggregation and dehydration of particles. When Fe^{3+} ions are brought in contact with weaker alkalis at higher temperatures, a smaller number of nuclei will be generated in (A) resulting in larger particles. These are more resistant to dissolution because of the smaller total surface area. In (B), the particles aggregate and dehydrate, and k decreases with time. The aggregation is facilitated with the increasing pH because the positive surface charge of the particles decreases. Dehydration changes the nature of Fe(III) hydroxide to increase its resistivity to dissolution.

1. 緒 言

水酸化鉄あるいは含水酸化鉄はありふれた物質であるが、その粒子の性質および形状は鉄鋼の腐食¹⁾、水の脱鉄²⁾、顔料³⁾や磁性材料⁴⁾の製造、等の実際の問題に関連して重要である。

そこで、本研究においては水酸化鉄を硝酸鉄 (III) 溶液の加水分解によって生成させる際、溶液の条件、すなわち加水分解に用いるアルカリの種類、pH、温度および熟成時間を種々変え、得られた水酸化鉄についてその性質を代表するものとして酸溶解特性を調べた。

* 共通講座 工業分析化学第一講座

2. 実験方法

2-1 水酸化鉄の調製

Fe(NO₃)₃ 溶液 (Fe として 1 g/l) を 25°C に保ち、激しく攪拌しつつ一定速度 (2.6 ml/min) でアルカリ溶液 (3 M NaOH, 1.5 M Na₂CO₃, 2 M NH₃, 0.8 M NaHCO₃) をを加えるか、または粉末状の Ca(OH)₂, CaCO₃ を加える。生成した水酸化鉄の熟成のため、pH スタットにより 1 時間溶液の pH を種々の一定値 (3~7) に保つ。さらに長時間の熟成を加える場合は、懸濁液をそのまま静置し、室温にて種々の期間 (最高 24 日間) 放置した。水酸化鉄の調製温度の影響を調べる場合は Fe(NO₃)₃ 溶液を 25-97°C の種々の一定温度に保ちつつ NaOH 溶液により加水分解し、pH 9.0 で 1 時間熟成した。

2-2 水酸化鉄の溶解速度の測定

溶解液として酒石酸溶液 (0.16 M, pH 1.90, 25°C, 500 ml) を用いた。激しく攪拌しつつ、この溶液に上記の水酸化鉄の懸濁液を 20 ml 加え (Fe として 20 mg 含む) 溶解反応を開始する。適当な時間間隔をおいて溶液を取り出し、ガラス繊維濾紙 (ミリポア AP 2502500) により吸引濾過する。濾液についてフェロン法^{5)註1)}により、Fe(III) 濃度を測定し、溶出 Fe(III) 量を求める。溶解液の pH は溶解実験中変化しないことを確かめた。なお、溶解速度に対する溶解条件の影響を調べる場合は酒石酸濃度を 0.08-1.0 M, pH を 1.0-4.1 の範囲で種々変化させた。pH の調整は NaOH および HNO₃ の添加により行なった。

2-3 装置

pH の測定には東亜電波 HM-5 A 型、pH スタットには東亜電波 HS-2 A 型を用いた。また吸光度の測定には日立 101 型分光光度計を使用した。

3. 実験結果

3-1 水酸化鉄の酸溶解挙動

Fig. 1 は典型的な酸溶解挙動を示すものであって、溶解率 x (溶解反応に供した水酸化鉄の総量と溶出した水酸化鉄の量との比) は溶解時間 t とともに次第に増加していく。

この $x-t$ 曲線は、いま水酸化鉄の粒子が球状で均一な径を持ち、溶解反応はその表面積に比例した速度で進行するとすれば説明できる。すなわち、この仮定のもとでは^{6)註2)}

註 1) フェロン法⁵⁾

Fe(III) イオンと 7-ヨード-8-ヒドロキシキノリン-5-スルホン酸 (フェロン) とが 1:3 の結合比の着色錯体を作ることを利用する Fe(III) の吸光度定量法である。ここでは、陽イオン界面活性剤である塩化セチルトリメチルアンモニウム (CTMAC) を共存させることにより定量 pH 範囲を広げ、緩衝剤を必要とせずに行色するよう工夫している。試薬と操作法は次のとおりである。

- 試薬 1. フェロン溶液, 2.28×10^{-2} M: 0.8 g のフェロンを 40 ml のジメチルホルムアミドに溶かし、水を加えて 100 ml とする。
2. CTMAC 溶液, 6.26×10^{-2} M: 2 g の CTMAC を水に溶かし 100 ml とする。

操作法 200 μ g 以下の Fe(III) を含む試料溶液にフェロン溶液 2 ml, CTMAC 溶液 3 ml を加え、水を加えて全容を 25 ml とし、波長 600 nm で吸光度を測定する。

註 2) 重量 w , 表面積 s の粒子 1 コの溶解速度は、単位面積当りの溶解速度を k_0 とすれば

$$-dw/dt = k_0 s \quad \text{①}$$

密度 d , 半径 r の球については、面積 $s = 4\pi r^2$, 体積 $v = 4\pi r^3/3$, 重量 $w = vd = 4\pi r^3 d/3$ だから $s = (36\pi)^{1/3} \cdot (w/d)^{2/3}$ 。したがって、①式は

$$-dw/dt = (36\pi)^{1/3} (k_0/d^{2/3}) w^{2/3} \quad \text{②}$$

溶解前の粒子 1 コの半径が r_0 , 重量が w_0 , 系全体の重量が W_0 であると粒子数 n は $n = W_0/w_0 = 3W_0/4\pi r_0^3 d$ 。任意の時刻において $w = W/n$ だから②式は

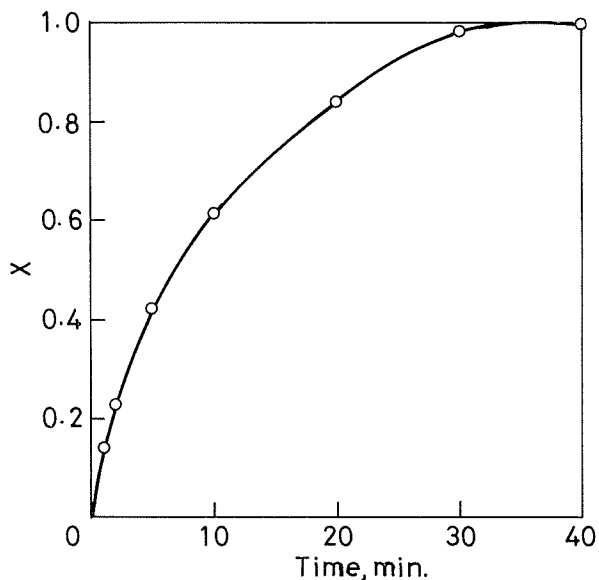


Fig. 1 Dissolution behavior of $\text{Fe}(\text{OH})_3$. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ suspension: pH 7.0 (NaOH), 25°C , 1 hr aging. Dissolving solution: 0.16 M Tartaric acid, pH 1.90, 25°C

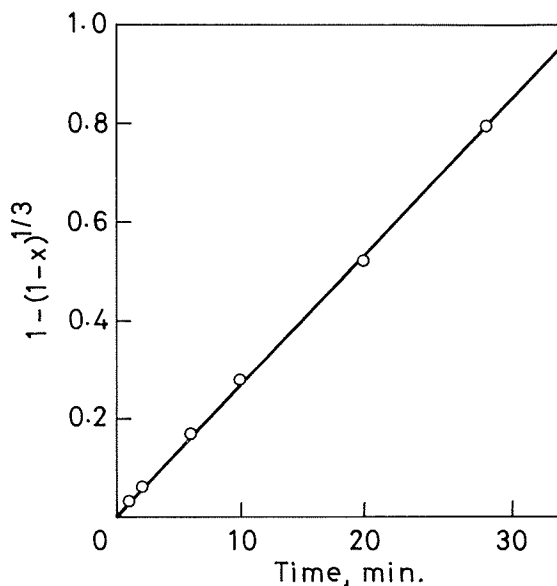


Fig. 2 Plot of $1-(1-x)^{1/3}$ against time

Fig. 1 のデータから $1-(1-x)^{1/3}$ の値を計算し、 t に対してプロットすると Fig. 2 に示すように直線が得られるのでこの仮定は正しいことがわかる。

ここで、Fig. 2 の直線の傾きが k に相当し、 k が大きいほど水酸化鉄の溶解性が大きい。水

$$-dW/dt = 3k_0(W_0^{1/3}/r_0d)W^{2/3} \quad (3)$$

$t=0$ で $W=W_0$ の条件のもとで③式を積分すると

$$W_0^{1/3} - W^{1/3} = (k_0 W_0^{1/3}/r_0d)t \quad (4)$$

溶解率 $x = (W_0 - W)/W_0$ を用いて④式を書きかえると

$$1 - (1-x)^{1/3} = (k_0/r_0d)t = kt \quad (5)$$

酸化鉄の調製条件がどのようなであっても酸溶解反応は常に(1)式に従うので、 k の値によって水酸化鉄の酸溶解性の大小を表わすこととする。

3-2 酸溶解速度に対する溶解条件の影響

Fig. 3 には NaOH を添加し pH 5.0 で調製した水酸化鉄について k と酒石酸濃度の関係を示している。酒石酸濃度を増すと k は増大するが、酒石酸濃度 0.1 M のところで k の酒石酸濃度依存性は低下する。

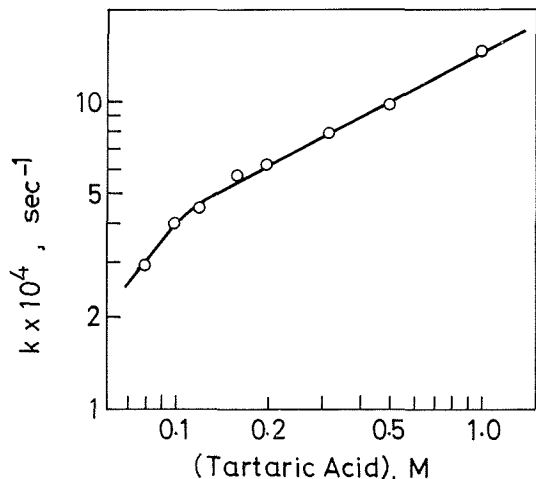


Fig. 3 Effect of the concentration of tartaric acid on k . $\text{Fe}(\text{OH})_3$ suspension: pH 6.0 (NaOH), 25°C, 1 hr aging. Dissolving solution: Tartaric acid, pH 1.90 (adjusted with NaOH or HNO_3), 25°C

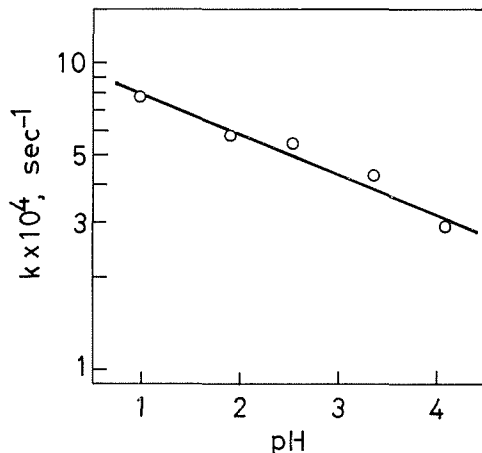


Fig. 4 Effect of pH at dissolution on k . $\text{Fe}(\text{OH})_3$ suspension: pH 5.0 (NaOH), 25°C, 1 hr aging. Dissolving solution: 0.16 M Tartrate, pH was adjusted with NaOH or HNO_3 , 25°C

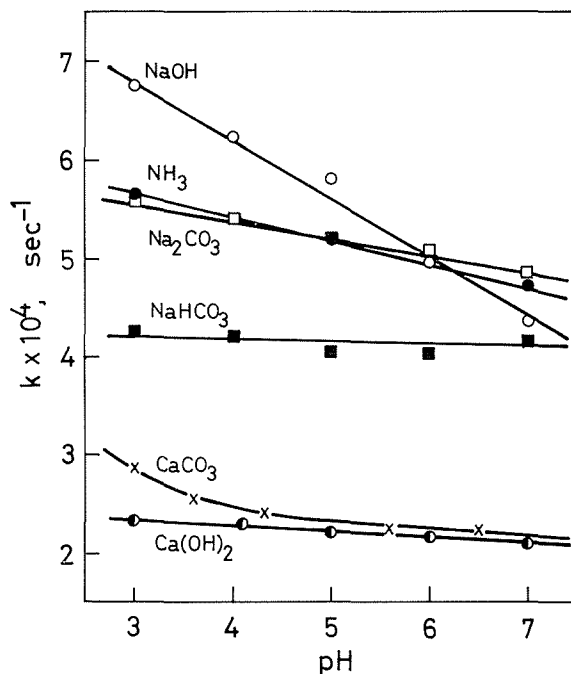


Fig. 5 Effect of pH at precipitation on k . $\text{Fe}(\text{OH})_3$ suspension: 25°C, 1 hr aging

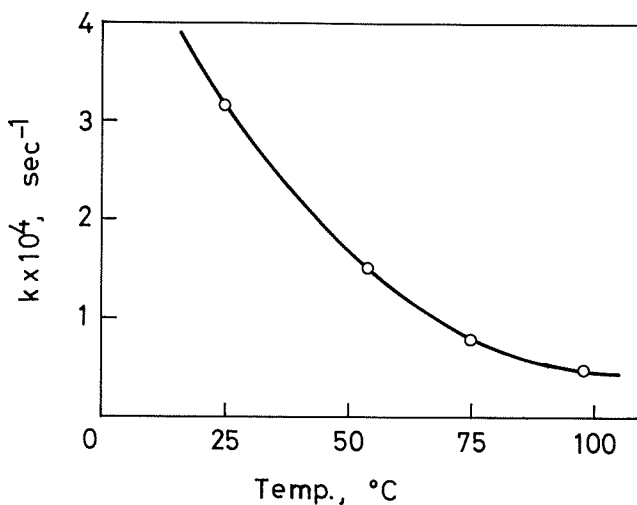


Fig. 6 Effect of temperature at precipitation on k . $\text{Fe}(\text{OH})_3$ suspension: pH 9.0 (NaOH), 1 hr aging

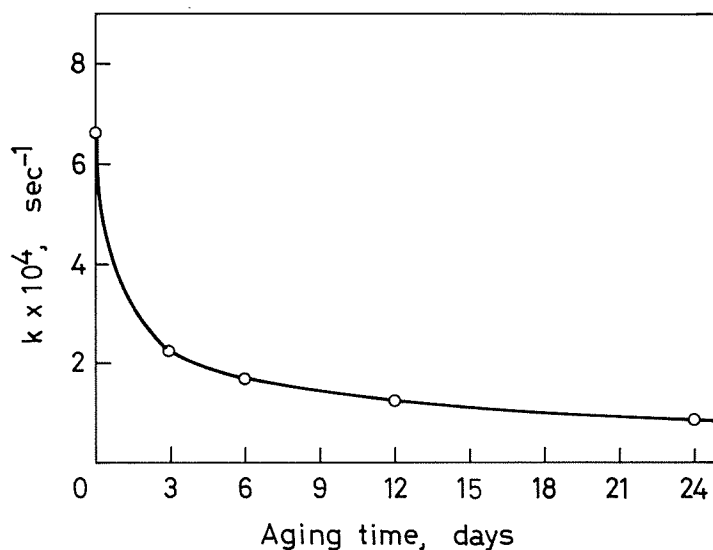


Fig. 7 Effect of aging time on k . $\text{Fe}(\text{OH})_3$ suspension: pH 3.0 (NaOH), room temperature

Fig. 4 は同じ水酸化鉄について k と溶解液の pH との関係を示すもので、pH が低いほど k の値は大きいことがわかる。なお、共存する Na^+ イオンおよび NO_3^- イオンは溶解反応に影響を与えない。

以上の結果より適切な溶解速度を与える溶解液の条件として酒石酸濃度 0.16 M, pH 1.90 を選んだ。この条件下では H^+ イオンおよび酒石酸の濃度はともに溶解反応に供する水酸化鉄の濃度 ($7.17 \times 10^{-4} \text{ M}$) に比べて大過剰であり、これらは溶解反応時において変動しない。

3-3 溶解速度に対する水酸化鉄調製条件の影響

Fig. 5 は種々のアルカリを用いて調製した水酸化鉄につき、調製時の pH と k の関係を示す。 k は一般に pH が高くなるほど低下するが、6.0 以下の同一 pH で比較すると $\text{NaOH} > \text{NH}_3 \sim \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{NaHCO}_3 > \text{CaCO}_3 \sim \text{Ca}(\text{OH})_2$ の順になる。また、 k -pH 曲線の傾きもほぼこの

順に小さくなる。

Fig. 6 は水酸化鉄調製時の温度に対して k をプロットしたもので、調製時の温度が高いほど水酸化鉄の溶解性は低い。

Fig. 7 は水酸化鉄調製後の熟成時間と k の関係を示す。 k の値は調製後数日まで著しく低下するが、以後はゆるやかに低下する。

4. 考 察

水酸化鉄の溶解反応が (1) 式に従うことは、球状粒子の表面における溶解反応が律速的であり、溶液内の拡散過程は十分速いことを意味している。 k は粒子の初期径 r_0 、密度 d 、単位面積当りの溶解速度 k_0 により次のように表わされる。

$$k = k_0 / r_0 d \quad (2)$$

一般に、沈殿の調製の際溶液の過飽和度が低いほど生成する沈殿粒子の数が少なく、径 r_0 が大きくなる⁷⁾。また、粒子の結晶化も進みやすく溶解性 k_0 が小さく、密度 d が大きくなるので、いずれにしても k の値は小さくなる。この基本原理に基づいて水酸化鉄の酸溶解性に対する調製条件の影響がある程度説明できる。たとえば、溶液の温度が高いほど k が小さいのは (Fig. 6)、高温ほど水酸化鉄の溶解度が大きく、それに応じて過飽和度が低いことによると考えれば良い。また、 k の値は溶液の中和に用いたアルカリが弱いほど小さいが (Fig. 5)、これも同じように理解できる。すなわち、アルカリを添加すると局部的に著しく pH が上昇し、その場所では水酸化鉄が過飽和になるが、アルカリが弱ければその度合が小さく、したがって生成する沈殿粒子の k 値が小さくなる。Ca(OH)₂ や CaCO₃ は溶解度が小さいので粉末として添加したが、溶出が徐々に起れば pH の上昇が遅いので弱いアルカリとして働き k は小さくなるであろう。Table 1 には問題の各種アルカリについて、その強さの尺度として共役酸の酸解離定数 (pK_a) および水に対する溶解度を示す。これを見れば k の値がアルカリの強さの順になるという実験結果が良く説明できる。

さて、Fig. 5 の示す実験結果を見ると、いずれのアルカリを用いた場合でも k は沈殿の熟成 pH とともに低下する。これを説明するためにはもう 1 つ別の因子を考えて説明しなければならない。一般に、水酸化鉄のゼロ電荷点 (pzc) は pH 8.5 付近にあるので⁸⁾、熟成 pH が酸性側よりこれに近づくほど水酸化鉄の正電荷が減少し、凝結が起って粒子が全体として大きくなる傾向がある。 k が pH とともに減少するのはこのためと考えられる。また、アルカリが強いほど k -pH 曲線の傾きが大きい、これは強いアルカリにより中和すると生成する粒子の数が多く凝結反応をうける確率が高いためであろう。一般に、沈殿粒子は溶解析出を繰返して、いわゆる Ostwald 熟成によって大きな粒子に成長していく。したがって、水酸化物の場合熟成 pH が低いほど (溶解度大) k の値が小さいと期待されるが、上述のように実験結果は逆になっている。水酸化鉄はきわめて難溶性なので Ostwald 熟成はほとんど起っていないと考えなければならない。

k の値は熟成を長時間にわたって継続することにより次第に低下する (Fig. 7)。個々の粒子の成長はあまり起らないとすれば、これは粒子同志の凝結によって粒子が大きくなるためか、または粒子内部で脱水縮合が進み質的に溶解し

Table 1 Order of strength of base

alkali	pK_a	solubility, M
NaOH	14.0	27
Na ₂ CO ₃	10.2	2.0
NH ₃	9.2	31
NaHCO ₃	6.4	1.1
Ca(OH) ₂		0.022
CaCO ₃		0.00012

にくいものに変化するためであろう。

文 献

- 1) 日本学術振興会編：金属劣蝕技術便覧(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. 110, 共立出版.
- 4) 武井 武, 岡崎 清：磁性材料・誘電体(1960), p. 34, 日刊工業新聞社.
- 5) 佐藤泰文：フェロンと鉄との反応(1976), 北大工学部修士論文.
- 6) 鎌谷 勤：化学反応の速度論的研究法(1974), p. 399, 化学同人.
- 7) R. A. Day, A. L. Underwood: Quantitative Analysis, Second Edition (1967), p. 373, Prentice-Hall, Inc.
- 8) W. Stumm, J. J. Morgan: Aquatic Chemistry (1970), p. 478, John Wiley & Sons, Inc.