メスバウアースペクトロメトリーによる過塩素酸、硝酸、硫酸 および塩酸溶液中の鉄(III)イオンの状態分析

氏平 祐輔, 鈴木 良実*

(1974 年 3 月 9 日受理)

0.5M 濃度の鉄(III)水溶液における鉄(III)イオンの溶存状態をメスバウアースペクトルの解析によって調べた。

過塩素酸溶液中では 6 配位のアコ錯体になっていると考えられるが, pH 0.35 になると水酸基 2 個

による架橋二量体, ヒドロキソ架橋化学種 $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \\ \text{H} \end{array} \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$ (Q. S. 0.67 mm/sec) の形

に変化した。硝酸溶液では, 鉄(III)に硝酸イオンがきわめて弱く結合していると考えられる吸収ピークが, また pH 1 付近ではヒドロキソ架橋化学種および酸素による架橋 2 量体, オキシ架橋化学種 $(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4$ (Q.S. 1.70 mm/sec) (あるいは加水分解生成物)を示す吸収ピークが得られたが, 後者は pH の上昇とともに前者に変化していった。塩酸溶液では, 鉄(III)に塩化物イオンとアコイオンが複雑に配位していると予測されるようなスペクトルが得られた。pH 1.2 でヒドロキソ架橋化学種の吸収ピークとなるが, 塩化物イオン濃度が大きいとこのピークの出現する pH が塩基性側にずれた。塩化物イオン濃度が大きいと, 水酸化鉄(III)の沈殿生成が妨害されるのはこのことに原因すると推定された。硫酸溶液では, 鉄(III)イオンと硫酸イオンが強く結合していると考えられるスペクトルが得られた。このためヒドロキソ架橋化学種のダブルレットピークが出現する pH が 2.4 までずれており, したがって水酸化鉄(III)の沈殿がはじまる pH も塩基性側にずれた。

1 緒 言

水溶液中に存在する鉄(III)イオンの化学状態は溶液の水素イオン濃度, 配位子濃度, 共存化学種の種類や濃度の違いによって変化する。すなわち, 鉄(III)に結合した配位子の違いや結合形式の相違によって異なった化学状態になる。化学状態の異なった鉄(III)イオンはそれぞれ異なった化学的挙動を示すことが多く, 鉄(III)イオンの全量測定だけでは情報として不満足な場合が少なくなく, 存在状態についての知見も要求されることがしばしばおきるようになった。しかし, 水溶液中の存在状態について適切な情報を得るための一般的な方法はいまだ確立されておらず, 散見される提案についても分析化学的な立場からは種々の問題を含んでいるように思われる。著者らは, 溶存化学種の状態を電子スピン共鳴法¹⁾, 電気泳動法などにより分析する研究を始めているが, メスバウアースペクトル法によっても鉄, スズ, アンチモン, テルル, ヨウ素, ユウロピウム, イリジウ

ム, 白金, 金などいわゆるメスバウアー核種について有効な知見が得られることを認め, まず鉄(III)イオンについて一連の総括的な研究を行なった。メスバウアースペクトロメトリーでは, 外側軌道の電子状態や回りのイオン, またそれらの分子間の結合状態についての情報が, フェルミ接触相互作用を通じて原子核事象から得られるので, スペクトルの解析からメスバウアー核種の溶存状態の分析が可能である²⁾。

2 実 験

2.1 試料溶液

過塩素酸鉄(III)溶液: 塩化鉄 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 13.5 g を約 50 ml の水に溶解したのち, 過塩素酸 40 ml を加えて加熱した。白煙が生じたのをしばらく加熱を続け, 全量を 20 ml にした。

冷却後 (A): 過塩素酸 54 ml と水 26 ml を加えて析出した結晶を溶解した (0.5 mol-Fe/8N 過塩素酸)。(B): 水 80 ml を加えて析出した結晶を溶解した (0.5 mol-Fe/3.6N 過塩素酸)。

硝酸鉄(III)溶液: 硝酸鉄 $\{\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}\}$ 20.2 g を 6N 硝酸または 1N 硝酸に溶解して 100 ml と

* 東京大学工学部: 東京都文京区本郷 7-3-1

した (0.5 mol-Fe/7.5N 硝酸または 2.5N 硝酸).

硫酸鉄(III) 溶液: 硫酸鉄 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 13.9 g を 6N 硫酸または 1N 硫酸 30 ml に加熱溶解した. 過酸化水素水約 10 ml を加えて鉄(II) を鉄(III) に酸化したのち, 6N 硫酸または 1N 硫酸で全量を 100 ml とした (0.5 mol-Fe/7N 硫酸または 2N 硫酸).

塩化鉄(III) 溶液: 塩化鉄 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 13.5 g を 8N 塩酸または 1N 塩酸に溶解し 100 ml とした (0.5 mol-Fe/9.5N 塩酸または 2.5N 塩酸).

2.2 測定試料の調製

調製した試料溶液 0.3 ml (鉄として 9.3 mg) をアクリル製のセル (Fig. 1) に滴下し, ドライアイス上で急速に凍結固化した. 溶液の pH 調整には 1~10N の水酸化ナトリウム溶液を用い, 測定は東亜電波製 HM-5 型 pH メーターで行なった. アクリル製のセルは加工しやすく低温で破損しない. また, アクリル樹脂が鉄の X 線 ($K_\alpha: 6.4 \text{ keV}$) を効果的に吸収するので, メスbauerアースペクトルのバックグラウンドが小さくなる³⁾ といった利点もある.

また速度の基準にはニトロプルシドナトリウムを使用した.

Fig. 1 Acrylate resin cell

3 結果および考察

3.1 凍結についての考察

試料溶液を凍結させるとき, 鉄(III) イオンの化学状態が保存されていなければならないが, 溶液に含まれている鉄(III) イオンの濃度や溶解性などにより, 凍結の様子は異なると思われる. 冷却速度が小さい場合には溶

質が析出してしまうおそれがあるので, 溶液を急冷固化して鉄(III) イオンの局在化を防いだり, 適当な有機溶媒を加えてガラス状に凍結したりするくふうが必要となる⁴⁾⁵⁾.

Fig. 2 に塩化鉄(III) を 8N 塩酸に溶解した溶液と pH 1.33 にした溶液の冷却速度を変えて凍結し, 78°K で測定したスペクトルをあげた. Fig. 2 で (a), (b) は試料溶液をろ紙 (5-c) にしみ込ませ, 直接液体窒素中へ浸して急冷 ($>20^\circ\text{C}/\text{sec}$) した場合のスペクトル, (a'), (b') は試料溶液をアクリル製セルに入れ, ドライアイス上で急冷 ($\sim 1.7^\circ\text{C}/\text{sec}$) した場合のスペクトルである. (b), (b') については冷却の速度が異なるとスペクトルに差異が現われたが, $\sim 1.7^\circ\text{C}/\text{sec}$ 程度で冷却した場合のほうがスペクトルに現われる変化が大きかったので, この実験については, ドライアイス上で急冷する方法を採用した.

Fig. 2 The effect of freezing speed

(a), (a') 0.5M FeCl_3 solution in 8N HCl; (b), (b') 0.5M FeCl_3 solution at pH 1.33; (a), (b) $>20^\circ\text{C}/\text{sec}$; (a'), (b') $\sim 1.7^\circ\text{C}/\text{sec}$

3.2 測定温度の設定

メスbauer効果の測定は無反跳分率の増加の点から低温で行なうのが有利である. 塩化鉄(III) を 8N 塩酸に溶解した溶液では 78°K (液体窒素使用), 195°K (ドライアイス使用) で測定した場合にも同じスペクトルが得られたが, 硫酸鉄(III) を 6N 硫酸に溶解した溶液では 195°K で吸収のはっきりしたスペクトルが得

られなかった。195°K では無反跳分率の大きな固い結晶となっていなかったためと考えられる。いろいろな溶液についてできるだけ測定条件を同じにしたいため、測定温度は 78°K に統一した。

3.3 加水分解反応と水酸化物生成反応

pH 領域になると鉄(III) イオンは加水分解をうけたり、水酸化物沈殿を生成したりするので、これらの反応についての考察を行なっておく。加水分解反応は

と表わされる⁶⁾。水酸基や酸素で架橋された鉄(III) の 2 核錯体 (二量体), 3 核錯体 (三量体), 4 核錯体 (四量体) などと考えられるので、鉄(III) の加水分解反応はきわめて複雑である。

クロロ錯体の加水分解反応の平衡は溶液の pH ばかりでなく塩化物イオンにも依存している。たとえば

となる。

pH がさらに上昇すると、水酸化鉄(III) が沈殿しはじめるが、沈殿生成の pH は鉄(III) 濃度に依存する。溶解度積を K_{sp} (1×10^{-38}), 水のイオン積を K_w (20°C で $-\log K_w = 14$) で表わすと

$$\begin{aligned} K_{\text{sp}} &= [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 \\ &= [\text{Fe}^{3+}] \left(\frac{K_w}{[\text{H}^+]} \right)^3 \end{aligned}$$

となる。したがって、水酸化鉄(III) 沈殿が生成しはじめる pH は

$$\text{pH} = \frac{1}{3} \log K_{\text{sp}} - \frac{1}{3} \log [\text{Fe}^{3+}] - \log K_w \quad \dots (1)$$

から求められる。この関係をプロットすると Fig. 3 のようになる。このグラフから $1 \times 10^{-4} \text{ mol}$ の鉄(III) 溶液では、pH 2.4 までは水酸化鉄(III) の沈殿がはじまらないが、0.5 mol 溶液では pH 1.7 で水酸化鉄(III) が沈殿しはじめることがわかる。

Fig. 3 The relationship between iron(III) concentration and pH of hydroxide precipitation

一方、鉄(III) イオンが種々の配位子と錯体を形成する場合の結合は次のようになる。この順序は、安定度定数の測定条件がそれぞれの化合物について同一でないため、平均値で並べた⁷⁾ *。平衡論に従うと式 (1) から鉄(III) イオンの濃度が決まれば、水酸化鉄(III) 沈殿が生成しはじめる pH が求められるはずであるが、溶液内に存在する配位子の違いによって沈殿生成の pH に変化が現われることも予測される。

	OH ⁻	Br ⁻	ClO ₄ ⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	<
	-1.74	-0.30	-0.32	-0.5	0.36	
log k	-3.05	0.60	1.28	1.6	1.41	
	I ⁻	SCN ⁻	SO ₄ ²⁻	F ⁻	PO ₄ ³⁻	<EDTA
	1.30	1.48	1.83	2.21	9.35	25.1
log k	1.88	3.03	4.18	6.04		

* 鉄(III)-EDTA キレート生成定数は $10^{25.1}$ と大きいので、溶液内で安定な錯体を生成する。その生成過程をメスバウアースペクトル法で検討した研究が報告されている⁸⁾。

3.4 過塩素酸溶液中の鉄(III) イオンの状態

過塩素酸イオンは最も配位しにくい化学種の一つであり, 鉄(III) イオンともいろいろな測定手段ではっきりと認められるほど強く結合していないといわれている。しばしば他の配位子を取り除く手段として, 過塩素酸水銀を加えて加熱処理する方法が用いられるほどである⁹⁾。

過塩素酸溶液中の鉄(III) イオンについては, Fig. 4 に示すようなメスバウアースペクトルが得られた。磁化率の測定や吸収スペクトルの解析から, 8*N* 過塩素酸中の鉄イオンは八面体型に 6 分子の水が配位したアコ錯体であるとされているが¹⁰⁾, この化学種による吸収ピークはほとんど現われなかった。ヘキサアコ錯体では, 中心の鉄(III) イオンと配位した水との結合がきわめて強く, 配位した水分子が, 配位していない水分子と水素結合しにくいことに基因すると説明される¹¹⁾。同じヘキサアコ錯体でも, 他原子との結合が強い結晶中に存在している場合には事情が異なる。鉄(III) の過塩素酸溶液を加熱, 白煙処理すると得られる桃色の過塩素酸鉄結晶では, はっきりした単一の吸収ピークが得られた (Fig. 4)。Platchinda ら¹²⁾ は 8.3*N* 過塩素酸溶液中の鉄(III) イオンで, 2% 程度の吸収強度をもつピークを報告しているが, かれらのピークを解析してみるとベースラインが

Fig. 4 Mössbauer spectra of iron(III) in HClO_4
(a) 8*N* ~pH 0.30; (b) pH 0.35, $\delta=0.60$, Q. S.=0.67; (c) pH 2.10, $\delta=0.60$, Q. S.=0.67; (d) Solid, $\delta=0.80$

わい曲しているので, 測定装置の線源駆動方式に基因した見かけの吸収であろうと考えられる。pH 0.3 程度まで溶液の水素イオン濃度を減少させてもスペクトルに変化は現われなかった。pH が 0.35 になるとスペクトルの形状は急変し, 0.67 mm/sec の四極子分裂幅をもった吸収ピークが現われた。この分裂ピークは磁化率の測定結果¹³⁾ や Knudsen らの考察⁹⁾¹⁴⁾ を参考にすると $2[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+} + 2\text{H}^+$ 反応に基づいて生成したヒドロキソ架橋化学種,

ると解釈するのが妥当である¹¹⁾。pH が 2.10 ではこのピークの吸収強度が増しているが, これはヒドロキソ架橋化学種の存在量が増加したためであろう。また, 両側に見られる幅の広い吸収はヒドロキソ架橋化学種とは異なる化学種によるものと考えられるが, その化学種が何であるかは確認できなかった。

3.4 硝酸溶液中の鉄(III) イオンの状態

硝酸溶液中の鉄(III) イオンについて得られたメスバ

Fig. 5 Mössbauer spectra of iron(III) in HNO_3
(a) 6*N*, $\delta=0.30$; (b) pH 0.80; (c) pH 1.20, $\delta=0.40$, Q. S. 1=0.67, Q. S. 2=1.70; (d) pH 2.30, $\delta=0.40$, Q. S.=0.67

ウアースペクトルを Fig. 5 に示した。硝酸イオンは鉄(III)に配位しにくいので、過塩素酸溶液中の鉄(III)イオンの場合と似たスペクトルが得られるであろうと予測されたが、6*N* 硝酸溶液では小さいがはっきりした吸収ピークが認められた。これは硝酸イオンが鉄(III)に弱いながらも配位していることを示している。pH 0.80 の溶液では、8*N* 過塩素酸溶液中の鉄(III)イオンの場合と同様に吸収ピークが観測されない。これは、水素イオン濃度の減少にともなってアコ化がはじまり、ほとんどの鉄(III)イオンがヘキサアコ錯体になってしまったためと考えられる。pH 1.20 では、四極子分裂幅の異なる2種類の吸収ピークが重畳したと考えられるスペクトルが得られた。四極子分裂幅が小さいピーク(Q. S. 0.67 mm/sec)は過塩素酸溶液の場合の類推からヒドロキソ架橋化学種によるものであろうが、四極子分裂幅の大きなピーク(Q. S. 1.70 mm/sec)はオキソ架橋化学種 $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$ によるもの¹⁴⁾か、

の反応から生成される加水分解生成物 $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ あるいは $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{+}$ によるもの¹⁰⁾であるかは決められなかった。pH が 2.30 になると小さな四極子分裂幅をもったピークだけになった。硝酸溶液中では、pH の上昇にしたがって、まずオキソ架橋化学種(あるいは加水分解生成物)が生成し、やがてヒドロキソ架橋化学種が生成しはじめてオキソ架橋化学種(あるいは加水分解生成物)の分率が減少しはじめ、ついにはヒドロキソ架橋化学種だけになると推論できた。

3.5 塩酸溶液中の鉄(III)イオンの状態

塩酸溶液中の鉄(III)イオンの化学状態については研究例が多い。赤外吸収スペクトルやラマンスペクトルの解析結果などを考慮して、12*N* 塩酸溶液中では四面体型4配位の FeCl_4^- が、8*N* 塩酸溶液中では FeCl_4^- または八面体型6配位の $\text{FeCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3$ が、また塩酸濃度がうすくなるにしたがって塩化物イオンと H_2O が1個ずつ置きかわり、1*N* 塩酸溶液中では $\text{FeCl}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ となっていると考えられている⁹⁾。またX線回折パターンの解析からは、塩酸濃度が高い溶液では四面体型4配位の FeCl_4^- と八面体型6配位の $\text{FeCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2^-$ が結合した多核錯体

が生成し、塩酸濃度が低くなるにしたがって FeCl_4^- と $\text{FeCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2^-$ に、ついで $\text{FeCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2^-$ になると結論されている¹⁵⁾。Lind¹⁶⁾ は、塩酸溶液中では $\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$ が生成し、その構造は平面に4個の H_2O が配位した八面体型の構造になっていると報告している。

塩酸溶液中の鉄(III)イオンについて得られたスペクトルを Fig. 6 に示した。 FeCl_4^- や $\text{FeCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3$ が存在しているといわれる8*N* 塩酸中では分裂のないピークが得られた。アイソマーシフトは 0.70 mm/sec で、他の溶液で得られた値より大きい。原子核周辺の電子密度は四面体4配位錯体のほうが八面体6配位錯体より大きいので四面体4配位錯体のアイソマーシフトは八面体6配位錯体のそれより小さくなるはずである。得られた結果からは、生成化学種が八面体6配位であると考えたほうがよい。pH 1.20 では四極子分裂幅が 0.35 mm/sec の吸収ピークが得られた。ピークの半幅などの解析から、このピークはクロロ錯体のシングレットピークとヒドロキソ架橋化学種のダブルットピーク(Q. S. 0.67 mm/sec)とが重畳したものではないかと考えられる。pH が 1.33 では、ほとんどの鉄(III)がヒドロキソ架

Fig. 6 Mössbauer spectra of iron(III) in HCl
(a) 8*N*, δ 0.70; (b) pH 1.20, δ 0.60, Q. S. 0.35; (c) pH 1.33, δ 0.60, Q. S. 0.67

橋化学種になっていた。Platchinda ら¹²⁾や Goldanskii ら¹⁸⁾ は $0.02 \sim 1M$ の鉄(III) の塩酸溶液では磁気分裂をもった吸収ピークが得られると報告しているが、これは鉄(III) イオン濃度が低くなるとスピン間の距離が大きくなりスピン-スピン緩和時間が長くなって、スピン-スピン相互作用が働かなくなるためと思われる。この実験では鉄(III) イオン濃度が 0.5 mol と濃厚なので、鉄(III) イオンが互いに近接しておりスピン-スピン相互作用が強い。したがって、緩和時間が短く、スピンのラーモア運動が時間的に平均化されて局所磁場がなくなり、磁気分裂が消えてしまったと解釈される。

塩酸溶液中では、種々の化学状態の鉄(III) イオンが存在していると考えられるので、個々の化学状態に対応した吸収ピークをもつスペクトルが得られるのではないかと期待し、実験法をいろいろくふうしたが、化学種の違いを反映したような吸収ピークは得られなかった。

3.6 硫酸溶液中の鉄(III) イオンの状態

硫酸溶液中の鉄(III) イオンの溶存状態についての研究報告はほとんど見あたらず、鉄(III) と硫酸イオンの配位の強さや鉄(III) イオンの化学状態については、いまだほとんどわかっていないといつてよい。Fig. 7 に硫酸溶液中の鉄(III) イオンについて得られたスペクトルを示した。6N 硫酸溶液では、吸収強度の大きなピークが得られているので、硫酸イオンは鉄(III) に強く結合していると推定できる。ドップラー速度範囲を広くとって測定すると、吸収強度の弱い6本のピークが認められた。これは磁気相互作用の存在を示しているが、この磁気分裂ピークから化学種の種類を推定することはできなかった。大きなシングレットピークは pH 0.80 の溶液でも観測され、pH 2 になって消えはじめた。溶液の pH が 2.3 になると四極子分裂をもった吸収ピークが現われた。過塩素酸溶液では、pH が 0.35 の溶液で四極子分裂をもつ吸収ピークが観測されはじめたことを考えると、その相違は顕著である。鉄(III) イオンに対する硫酸イオンの結合が過塩素酸イオン、硝酸イオン、塩化物イオンの場合に比べて強く、pH 2 付近でも鉄(III) イオンがアコ化しないためであろう。pH が 2.3 で四極子分裂幅 0.35 mm/sec の吸収ピークが現われはじめたが、塩酸溶液の場合と同様に硫酸イオンが配位した錯体のシングレットピークと四極子分裂幅 0.67 mm/sec のヒドロキソ架橋化学種のダブルットピークが重畳したものであろう。pH 2.4 以上になるとヒドロキソ架橋化学種の存在を示すダブルットピーク (Q. S. 0.67 mm/sec) となった。鉄(III) 濃度が 0.04 mol では pH が 2.71

Fig. 7 Mössbauer spectra of iron(III) in H_2SO_4

(a) 6N, $\delta = 0.58$; (b) pH 0.80, $\delta = 0.58$; (c) pH 2.30, $\delta = 0.67$, Q. S. = 0.35; (d) pH 2.40, $\delta = 0.67$, Q. S. = 0.67

の溶液でも単一の吸収ピークが得られている¹⁹⁾。

3.7 配位子濃度の影響

配位子として塩化物イオンを選び、配位子濃度が鉄(III) イオンの化学状態にどのような影響を与えるかについて検討した。鉄(III) イオンに対して 1~8 倍当量の塩化物イオンを加えた場合には Fig. 8 に示すようなスペクトルが得られた。鉄(III) イオンに対して 1 当量の塩化物イオンが存在する場合には、ヒドロキソ架橋化学種の生成を示す四極子分裂幅 0.67 mm/sec のダブルットピークが pH 1.33 で認められたが、2~8 倍当量 (この範囲ではスペクトルに変化は現われなかった) の塩化物イオン濃度が存在した場合には、pH 1.50 でもクロロ錯体の存在を示す単一吸収ピークしか得られなかった。塩化物イオン濃度が大きいとアコイオン生成の平衡がずれ、アコ化が遅れることを示している {0.025M 濃度の鉄(III) 溶液に、鉄の約 100 倍当量の塩化物イオ

Fig. 8 Mössbauer spectra of Cl^- complex of iron(III) at various Cl^- concentration

(a) Cl^- 1 equivalent, pH 1.33, $\delta=0.60$, Q.S.=0.67;
 (b) Cl^- 2~8 equivalent, pH 1.50, $\delta=0.67$; (c) Cl^- 2~8 equivalent, pH 1.52, $\delta=0.67$, Q.S.=0.30; (d) $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl} \downarrow$, pH 1.10

ンが存在した場合にはアコ化への反応速度が著しく妨害され、水酸化鉄(III)沈殿が生成しなくなった。

この溶液に、塩化物イオンと当量の銀イオン(硝酸銀溶液)を加え、塩化物イオンを塩化銀沈殿として溶液から除去すると、pH 1.10でも吸収ピークが現われなくなった。溶液中に存在しているイオンで鉄(III)と結合しうるのは、硝酸イオンとアコイオンだけなので、硝酸溶液中の鉄(III)について得られたスペクトルと同じになるのは当然で、鉄(III)はクロロ錯体からヘキサアコ錯体に変化したことがはっきりわかった。

4 総 括

全体の結果をまとめて Table I に示した。酸性溶液中の鉄(III)の化学状態は配位子の種類、濃度、あるいは溶液の水素イオン濃度によって変化していることがわ

$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ を経由して水酸化鉄(III)沈殿の生成がはじまることもわかる。水酸化鉄(III)沈殿がはじまる

Table I Variation of spectra shapes according to acid concentration and pH

Spectra	Ligand			
	ClO^-	NO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}
	—	6N	—	—
	8N pH 0.3	pH 0.90	—	—
	—	—	8N	6N pH ~2
	—	pH 1.20	—	—
	pH 0.35	—	pH 1.20	pH 2.30
	pH 2.10	pH 2.30	pH 1.33	pH 2.40

pH は、共存する配位子(陰イオン)の種類によって異なっており、鉄(III)との結合が強い場合ほど塩基性側へずれている。

またメスバウアースペクトロメトリーは、溶液中の鉄(III)の状態解析にもきわめて有効に利用しうることも立証された。

この研究は一部「松永記念科学振興財団研究助成金」によった。

(1970年4月, 日本化学会第23年会; 1973年10月, 日本化学会第29年会において講演)

文 献

- 1) 氏平祐輔, 鈴木良実, 高見 博: 本誌, **23**, 987 (1974).
- 2) 氏平祐輔, 渡辺訓行: 化工, **1970**, 1256.
- 3) 氏平祐輔, 鈴木良実, 横野 滋: 本誌, **23**, 368 (1974).
- 4) A. DuFresne, J. M. Kundsén, J. E. Moreira, K. Skeff Neto: *Chem. Phys. Lett.*, **20**, 108 (1973).
- 5) R. L. Cohen, K. W. West: *ibid.*, **13**, 482 (1972).
- 6) 森 正保訳 (E. M. Larsen 著): “遷移元素”, p. 95 (1968), (東京化学同人).
- 7) L. G. Sillen: “Stability Constant of Metal Ion Complexes”, Chem. Soc., (London).
- 8) F. T. DeArajo, A. DuFresne, C. G. DeLima, J. M. Knudsen: *Chem. Phys. Lett.*, **7**, 333 (1970).
- 9) 山寺秀雄, 中原勝儼訳 (C. K. Jorgensen 著): “無機錯体の化学”, p. 52 (1970), (共立出版).
- 10) L. N. Mulay, P. W. Shelwood: *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2693 (1955).
- 11) I. Dezsi, A. Vertes, M. Komor: *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **4**, 649 (1968).
- 12) A. S. Platchinda, M. Rangajec-Komor, A. Vertes: *J. Radioanal. Chem.*, **10**, 89 (1972).
- 13) H. Schugar, C. Walling, R. B. Jones, H. G. Gray: *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3712 (1967).
- 14) J. M. Kundsén, F. T. DeAraujo, A. DuFresne, C. G. DeLima: *Chem. Phys. Lett.*, **11**, 134

- (1971).
 15) G. W. Brady, M. B. Robin, J. Varimbi : *Inorg. Chem.*, **3**, 1168 (1964).
 16) M. D. Lind : *J. Chem. Phys.*, **46**, 2010 (1967).
 17) A. S. Platchinda, E. F. Makarov : *Chem. Phys. Lett.*, **15**, 627 (1972).
 18) V. I. Goldanskii, I. P. Suzdalev, A. S. Platchinda, V. I. Korneev : *Dokl. Akadem. SSSR*, **185**, 46 (1969).
 19) A. Vertes, M. Suba, M. Komor : *Radiochem. Radioanal. Lett.*, **3**, 365 (1970).

☆

Chemical state analysis of iron(III) in perchloric, nitric, sulfuric and hydrochloric acid solutions by means of Mössbauer spectrometry. Yusuke UJIHIRA and Yoshimitsu SUZUKI (Faculty of Engineering, University of Tokyo, 7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo).

The chemical state of ferric ion has been studied through the analysis of Mössbauer spectrum. The aqueous 0.5 *N* iron(III) solution was placed and rapidly frozen in an acrylate resin cell cooled by dry ice, and the Mössbauer spectrum of the frozen solution was taken at 78°K.

In 8 *N* perchloric acid solution, iron(III) ion shows a weak and broad peak, which was assumed to be octahedral hexaquo iron(III) ion; $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. This spectrum appears until the pH of solution reaches 0.3. At pH 0.35, doublet peak with *Q. S.* 0.67 mm/sec was obtained, which is assigned to the dihydroxo-bridging dimer $(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4^{4+}$.

Mössbauer spectrum obtained in 6 *N* nitric acid solution is weak and broad, suggesting the existence

of very weak coordination between iron(III) and nitrate ions. Around pH 1.0, the change of coordination was thought to occur, because the overlapping two doublet peaks appear. The dihydroxo-bridging species, $(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4^{4+}$, and the doublet peak with larger *Q. S.* (1.70 mm/sec) was attributed to either the oxo-bridging species, $(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4^{4+}$, or other hydrolysis products.

As the pH of the solution increases, the outer doublet peak tends to disappear and inner doublet peak prevails, indicating that the iron(III) ion changes from oxo-bridging species (or hydrolysis products) to the dihydroxo-bridging species.

In hydrochloric acid media, fairly complicated spectra are obtained. The spectrum in 6 *N* hydrochloric acid solution shows a singlet peak of isomer shift 0.70 mm/sec (compared with sodium nitroprusside). At pH 1.20, clear doublet peak with *Q. S.* 0.35 mm/sec is observed. This peak is considered to result by the superposition of complicated singlet peak of chloro-complex and doublet peak of hydroxo-bridging species (*Q. S.* 0.67 mm/sec), which prevails over pH 1.33.

The spectrum obtained for sulfuric acid solution assured the existence of strong coordination between iron(III) and sulfate ions. This assumption is also confirmed by the evidence that the appearance of doublet peak due to dihydroxo-bridging species shifted to high pH, *i.e.*, pH 2.4.

The effect of ligand concentration on the retardation of ferric hydroxide formation is also investigated in an iron(III)-water-chloride system, and the hindrance of precipitation is attributed to the equilibrium chloro-complexes formation.

(Received Mar. 9, 1974)