メスバウアースペクトル法及びX線回折法による尿素を含む 溶液から均質的に沈殿した鉄化合物の化学状態の分析

氏平 祐輔, 大藪 又茂*, 村上 徹朗, 堀江 強**

(1978 年 3 月 16 日受理)

尿素の分解を利用した均質沈殿法によって鉄化合物を生成し, その化学状態を pH 変化の追跡, メスバウアースペクトル及びX線回折パターンの解析から分析した. 均質沈殿を行っている溶液の pH 変化の様子, あるいは沈殿した鉄(III)化合物が pH 1.7~1.8 の鉄(III)塩溶液を加熱し, 鉄(III)イオンを加水分解したときに生成する化合物と酷似していたことから, 均質沈殿の過程は水酸化物イオンの均質的な供給下における鉄(III)イオンの加水分解の過程と同じであることが分かった.

0.1 M 硝酸鉄(III)溶液からの均質沈殿ではゲータイト (α -FeOOH) 及びヘマタイト (α -Fe₂O₃) が生成し, 0.1 M 塩化鉄(III)溶液からの均質沈殿ではアカガネイト (β -FeOOH) が生成し, 0.1 M 硫酸鉄溶液の均質沈殿からは塩基性硫酸鉄 $[\text{NH}_4\text{Fe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2]$ 及びゲータイト (α -FeOOH) が生成した. 沈殿時に共存する陰イオンの種類及び尿素の分解速度によって異なった化学状態の鉄(III)化合物が沈殿することも分かった.

1 緒 言

均質沈殿 (precipitation from homogeneous solution, 以下 PFHS と略記) は Willard らの報告¹⁾以来, 主として重量分析において結晶性のよい沈殿を作り, 他元素の共沈を減少させたり, あるいは汙過しやすい沈殿を作ることを目的にした研究が進められた²⁾. そのため沈殿の構造や化学状態についてはあまり注意が払われず, 沈殿の結晶形について研究した例は数少ない³⁾. しかし最近では PFHS 法で触媒⁴⁾や磁性酸化物沈殿を調製することも試みられるようになり, PFHS の沈殿反応の過程や PFHS で生成した沈殿の化学状態の解析が必要となってきた⁵⁾.

著者らは, 尿素の分解を利用して溶液の pH を上げる PFHS 法によって鉄(III)イオンを沈殿させる系を例に取り, 均質沈殿の意味及び生成した沈殿の化学状態を pH 変化, メスバウアースペクトル, X線回折を手がかりにして検討した. その結果, 溶液中に存在する陰イオンの違いによって化学状態の異なった沈殿が生成することが明らかになった.

2 実 験

2.1 水酸化物イオンの発生

Warner ら⁴⁾によって報告された尿素の (363~373) K における反応

を用いた. 発生したアンモニアが溶液中で

のように反応し水酸化物イオンを発生する.

2.2 試 薬

尿素: $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (関東化学, 特級)

0.1 M 塩化鉄(III)溶液: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 結晶 (関東化学, 特級) 8.0 g を量り取り, 水を加え溶解し 300 ml とした.

0.1 M 硝酸鉄(III)溶液: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 結晶 (関東化学, 特級) 12.0 g を量り取り, 水を加え溶解し 300 ml とした.

0.1 M 硫酸鉄(III)溶液: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 35\text{H}_2\text{O}$ 結晶 (関東化学, 特級) 15.0 g を量り取り, 水を加え溶解し 300 ml とした.

その他: 塩酸, 硝酸, 硫酸はいずれも特級の試薬を用いた.

* 東京大学工学部工業化学科: 東京都文京区本郷 7-3-1

** 工学院大学工業化学科: 東京都新宿区西新宿 1-24

2.3 装置

pH メーター：東亜電波製 HM-5A を高温測定用電極・HG-6005 と組み合わせた。

マントルヒーター：Santoku 社製 M100 をスライダックと組み合わせて使用した。

メスバウアースペクトル測定装置：Harwell 社製の波形発生回路、アテニューエーター及び γ 線源駆動装置を東芝製 400 チャンネル USC・EDS-34802 に組み合わせて用いた。 γ 線源として $^{57}\text{Co-Rh}$ 10 mCi を使用した。

X線回折測定装置：理学電機製、ガイガーフレックス D-8C, 対陰極：鉄

2.4 操作

鉄(III) 塩 {塩化鉄(III) 六水和物のとき 8.0 g, 硝酸鉄(III) 九水和物のとき 12.0 g, 硫酸鉄(III) 三十五水和物のとき 15.0 g} を 300 ml ビーカー中で溶解し希塩酸、希硝酸あるいは希硫酸を加えて溶液の pH を 1 に調節した。

尿素 (10~20)g を加えマントルヒーターを用いて溶液を (363~368) K に加熱した。生成した沈殿は沓紙 (東洋沓紙 5B) によって沓別し、イオン交換水で洗浄した後、313K で乾燥した。これをアクリル製のセル (直径 32 mm, 厚さ 6 mm) に鉄濃度で (5~10) mg/cm² になるよう充てんしメスバウアースペクトルを測定した。又、これをX線回折用試料ホルダーにマウントしX線回折パターンを測定した。

3 結果及び考察

3.1 尿素の分解による溶液の pH の上昇

pH が 1 の希塩酸、希硝酸及び希硫酸 200 ml に尿素 20 g を加え、363 K に加熱した。溶液内で均質に発生した水酸化物イオンによって溶液の pH は上昇するが、上述の希塩酸について pH の上昇の様子を Fig. 1~3 の A で示した。

塩酸、硝酸の場合は 20 分 (硫酸の場合は 40 分) ごろから溶液の pH が上昇しはじめ、(60~70) 分 (硫酸の場合は 120 分) ごろから pH は 6.7 で一定となった。

ところが、鉄(III) イオンを 0.1 M 濃度で存在させると、Fig. 1~3 に B で示すように溶液の pH は 1.4 ぐらいでほとんど一定となった。これは溶液内で生成した水酸化物イオンが鉄(III) イオンの加水分解反応、二量化反応及び重合反応に消費されていることを示している。

Fig. 1 Variation of pH of chloride solution with time at 366 K

A : At the absence of iron(III) ion; B : In the presence of 0.1 M iron(III) ion

Fig. 2 Variation of pH of nitrate solution with time at 366 K

A : At the absence of iron(III) ion; B : In the presence of 0.1 M iron(III) ion

Fig. 3 Variation of pH of sulfate solution with time at 366 K

A : At the absence of iron(III) ion; B : In the presence of 0.1 M iron(III) ion

すなわち, この一連の反応が進行するため溶液中に共存する陰イオンの種類にかかわらず, いずれの場合も溶液の pH は 1.4 付近で一定になったと考えられる。

0.1 M の塩化鉄(III) 溶液をかくはんしながら 0.5 M 塩酸, あるいは 0.05 M 水酸化ナトリウムをごく少量ずつ加えて溶液の pH を 1.20~2.20 とし, 348K 以上に加熱すると, 鉄(III) イオンの加水分解が進行し沈殿が生成する。

(1)~(3) の反応に Vértes らが求めた平衡定数を用いて⁹⁾, 溶液中に存在する $[Fe_2(H_2O)_8(OH)_2]^{4+}$, $Fe(H_2O)_6^{3+}$, $Fe(H_2O)_5(OH)^{2+}$, $Fe_2(H_2O)_4(OH)_2^{2+}$ の割合を計算した結果を Table 1 にまとめた。

Table 1 Effect of initial pH of 0.1 M iron(III) chloride solution on the hydrolysis or precipitation of iron compounds

Initial pH	Situation of the solution	Chemical state of Fe(III) ion in the solution
1.20	no precipitation	A : 32%, B : 67%, C : 1%
1.50~1.80	yellow precipitate ($\beta\text{-FeOOH}$)	A : (55~75)% B : (25~45)% C : (1~2)%
2.00	dark brown solution, beige precipitate ($\beta\text{-FeOOH}$)	A : 100%, B : 0%, C : 0%
2.20	dark brown solution, $Fe(OH)_3$ precipitated	—

A : $[Fe_2(H_2O)_8(OH)_2]^{4+}$; B : $Fe(H_2O)_6^{3+}$; C : $Fe(H_2O)_5(OH)^{2+}$, $Fe(H_2O)_4(OH)_2^{2+}$

それゆえ, 均質沈殿反応が進行している溶液の pH が 1.4 付近を示したということは, 一般的に表現されている

という水酸化鉄(III) の沈殿生成反応は進行しておらず, 3.2 以降で述べるように鉄(III) イオンの加水分解反応が進行することが示唆される。

3.2 塩化鉄(III) 溶液の均質沈殿によって得られた沈殿

生成した沈殿は黄土色を呈していた。295 K 及び 78 K におけるメスbauerスペクトルを Fig. 4 に示すが, このスペクトルは沈殿がすべて $\beta\text{-FeOOH}$ であることを示している⁹⁾。

Fig. 4 Mössbauer spectra of iron precipitate obtained homogeneously from iron(III) chloride solution (identified as $\beta\text{-FeOOH}$)

A : At 295 K; B : At 78 K

0.1 M 塩化鉄(III) 溶液を尿素が存在しない条件下で 348K で加熱すると $\beta\text{-FeOOH}$ が生成することは古くから報告されているが¹⁰⁾, 生成物からいえば PFHS 法では加水分解反応が進行し, 加水分解生成物が沈殿することを示している。

$\beta\text{-FeOOH}$ 中には塩素が $Fe : Cl = 6.8 : 1$ の割合で混入していることが確かめられているが⁷⁾, 塩化物イオンを配位した鉄の二量体が重合化反応中に組み込まれていくものと考えられる。

3.3 硝酸鉄(III) 溶液の均質沈殿によって得られた沈殿

生成した沈殿は茶色を呈していた。その 295K におけ

るメスバウアースペクトルを Fig. 5 (A) に示すが、沈殿にはゲータイト(α -FeOOH)とヘマタイト(α -Fe₂O₃)が混在していることが分かる。

0.1 M 硝酸鉄(III) 溶液を尿素が存在しない条件下で 348 K に加熱したとき生成する沈殿のメスバウアースペクトルを Fig. 5 (B) に示すが、硝酸鉄(III) 溶液の加水分解生成物は α -FeOOH だけであり、中央のダブルレットが大きいことから分かるように超常磁性を示す程度の粒径 (270 Å 以下)⁷⁾ の結晶がかなり混在している。

Fig. 5 (A) から PFHS で生成した沈殿は、粒径が数百

次の過程を経て、生成したものと考えられる。

均質沈殿する溶液の塩化物イオン濃度が 0.1 M になるように塩化物イオンを添加すると β -FeOOH が生成したが、これは塩化物イオンのほうが硝酸イオンより鉄に配位しやすいため、0.1 M の塩化鉄(III) 溶液から均質沈殿する条件に近くなったためと考えられる。

3.4 硫酸鉄(III) 溶液の均質沈殿によって得られた沈殿

PFHS 法によって生成した沈殿の色は黄色ないし明るい茶色であった。Fig. 3 の条件で得られた沈殿の 78 K 及び 295 K におけるメスバウアースペクトルを Fig. 6 に示したが、6 本に分裂したピークは内部磁場の大きさから α -FeOOH によることが分かる。中央の四極分裂を示すダブルレット (δ : 0.358 mm/s, Δ : 1.165 mm/s) は新しく見いだされたピークであるが、沈殿の X 線回折パターンの解析から、 $\text{NH}_4\text{Fe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ によるものであることが分かった (Fig. 7)。

沈殿中の α -FeOOH と $\text{NH}_4\text{Fe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ の割

Fig. 5 Comparison of Mössbauer spectra of iron(III) precipitate (A) obtained homogeneously from iron(III) nitrate solution and hydrolysis product (B) obtained from iron(III) nitrate solution (spectra measured at 295 K)

A: Identified as the mixture of α -Fe₂O₃(I) and α -FeOOH(II); B: Identified as α -FeOOH

～数千 Å 以上であることが分かり¹¹⁾、尿素の分解で OH⁻ の供給がスムーズにゆくため鉄(III) イオンの加水分解反応が順調に進行することが分かる。

Bose¹²⁾ によると硝酸イオンが共存すると $\text{Fe}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_3$ が生成し、これが 343 K 以上で

と変態する。0.1 M の硝酸鉄(III) を 348 K で加水分解したときは α -Fe₂O₃ はほとんど生成しない⁷⁾。本実験では尿素の分解を 363 K で行っているのので、 α -Fe₂O₃ は

Fig. 6 Mössbauer spectra of the precipitate obtained homogeneously from iron(III) sulfate solution (spectra measured at 295 K and 78 K)

A: <363 K, identified as $\text{NH}_4\text{Fe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$; B: >363 K, identified as the mixture of α -FeOOH and $\text{NH}_4\text{Fe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$

Table 2 Comparison of chemical states and physical characteristics among precipitates prepared by three different methods

	ppt. prepared by PFHS method	ppt. prepared by hydrolysis of iron(III) solution ⁷⁾	ppt. prepared by the addition of 1 M NaOH solution ¹⁴⁾
Chemical form of ppt.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{(in Cl}^-) \quad \beta\text{-FeOOH} \\ \text{(in NO}_3^-) \quad \alpha\text{-FeOOH} \\ \quad \quad \quad \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \\ \text{(in SO}_4^{2-}) \quad \alpha\text{-FeOOH} \\ \quad \quad \quad \text{NH}_4\text{Fe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2 \end{array} \right.$	$\beta\text{-FeOOH}$ $\alpha\text{-FeOOH}$ no ppt.	$\text{Fe}(\text{OH})_3$
Crystallinity†	poor	good	amorphous
Recoilless fraction of resonant γ -ray absorption	small	medium	large
Size of ppt.	big (>1000 Å)	small {(100~500) Å}	—

† Determined by peak profile of X-ray diffraction

Fig. 7 X-Ray diffraction patterns of iron compounds homogeneously precipitated from iron(III) sulfate solution at various temperature

A: <363 K {identified as $\text{NH}_4\text{Fe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ }; B: >363 K {identified as the mixture of $\text{NH}_4\text{Fe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ and $\alpha\text{-FeOOH}$ }; C: <363 K, in the presence of 0.1 M chloride ion (identified as $\alpha\text{-FeOOH}$)

合は PFHS の条件によって変化した。すなわち、363K より低い温度あるいは溶液の昇温をより緩やかにしてゆくと $\text{NH}_4\text{Fe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ だけが生成し、沈殿生成温度を 363K より高めたり、溶液の昇温を速めたりすると $\alpha\text{-FeOOH}$ の混在が増大した。木山¹³⁾によると硫酸鉄(III)溶液中において、鉄は鉄(III)イオン FeSO_4^+ や $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$ の化学形となっていることが紫外スペクトルから確かめられている。

$\text{Fe}(\text{SO}_4)^+$ や $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$ は加水分解して二量化し、

これら 2 量体が重合して $\text{NH}_4\text{Fe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ の沈殿に進むのであろう。Na⁺ や K⁺ が存在する溶液中では結晶性の塩基性沈殿 $\text{NaFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ あるいは $\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ が沈殿することも確かめられた⁷⁾。

0.1 M 硫酸鉄(III)溶液に 0.1 M 塩化ナトリウムを加えた溶液から生成した沈殿は $\alpha\text{-FeOOH}$ だけであった。3・2 で述べたように Cl⁻ が存在する溶液からは $\beta\text{-FeOOH}$ が生成するはずであるが、鉄(III)イオンと硫酸イオンとの結合の強さは鉄(III)イオンと塩化物イオンとの結合の強さより大きいため、 $\text{NH}_4\text{Fe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ が沈殿し、これが固相的な水熱反応によって $\alpha\text{-FeOOH}$ に変態したものと考えられる。

4 結 言

尿素を利用した沈殿の幾つかの特性を、塩化鉄(III)溶液を pH 1.8~1.2, 348K において加水分解して生成した沈殿⁷⁾及び塩化鉄(III)溶液に 1N 水酸化ナトリウム溶液を滴下して生成した沈殿¹⁴⁾のそれと比較し、PFHS 法で生成した沈殿は他の方法で得られた沈殿と化学的あるいは物理的に異なっていることが分かった (Table 2)。

文 献

- 1) H. H. Willard, N. K. Tang : *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1190 (1937).
- 2) L. Gordon, M. L. Salutsky, H. H. Willard: "Precipitation from Homogeneous Solution", p. 27

- (1958), (John Wiley & Sons. Inc.).
幕目精一郎：“均一沈殿法”，新分析化学講座 5，有機試薬による分離分析法 (上)，p. 227 (1959)，(共立出版)。
- 3) 滝山一善，酒井裕子：本誌，**26**，494 (1977)。
 - 4) 香山 勲：触媒，**16**，(No. 2)，18 (1974)。
 - 5) 鈴木秀行，岩井孝夫，長谷川敏夫，奥島邦雄，堀江忠一，香山 勲：日化会誌，**1977**，1063。
 - 6) R. C. Warner : *J. Biol. Chem.*, **142**, 705 (1942)。
 - 7) Y. Ujihira, M. Ohyabu : Abstract of International Conference on the Application of Mössbauer Effect, 1978, Kyoto, Mo-50-F。
 - 8) A. Vértes, M. Ranogajec-Komor, P. Gelencsér *Acta Chim. Acad. Sci. Hung. Tomus*, **77**, 55 (1973)。
 - 9) D. L. Keszthelyi, D. Kulgawczuk, B. Mcinár, N. A. Eissa : *Phys. Stat. Sol.*, **22**, 617 (1967)。
 - 10) K. J. Gallagher : *Nature*, **226**, 1225 (1970)。
 - 11) T. Takada, M. Kiyama, Y. Bando : *Bull. inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, **47**, 298 (1969)。
 - 12) P. R. Danesi, R. Chirarizia, G. Scibona, R. Riccardi : *Inorg. Chem.*, **12**, 2089 (1978)。
 - 13) 木山雅雄：粉体および粉末冶金，**23**，77 (1976)。
 - 14) 氏平祐輔，大藪又茂：日化会誌，**1978**，222。

☆

Chemical state analysis of iron (III) compounds precipitated homogeneously from solutions containing urea by means of Mössbauer spectroscopy and X-ray diffractometry. Yusuke UJIHIRA, Matashige OHYABU*, Tetsuro MURAKAMI and Tsuyoshi HORIE** (*Faculty of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo;**Kogakuin University, 1-24-2, Nishishinjuku, Shinjuku-ku, Tokyo)

Chemical states of iron(III) compounds, precipitated homogeneously by heating the iron(III) salt solution at 363 K in the presence of urea, was studied by means

of Mössbauer spectrometry and X-ray diffractometry. The pH-time relation of urea hydrolysis revealed that the precipitation process from homogeneous solution is identical to the hydrolysis of iron(III) ion at pH around 2 under the homogeneous supply of OH⁻ ion, which is generated by hydrolysis of urea. Accordingly, iron(III) oxide hydroxide or similar compounds to the hydrolysis products of iron(III) ion was precipitated by the precipitation from homogeneous solution methods. Akaganeite (β -FeOOH) was crystallised from 0.1 M iron(III) chloride solution. Goethite (α -FeOOH) and hematite (α -Fe₂O₃) was precipitated from 0.1 M iron(III) nitrate solution, vigorous liberation of OH⁻ ion favoring the crystallization of hematite. The addition of chloride ion to the solution resulted in the formation of akaganeite. Basic salt of iron sulfate[NH₄Fe₃(OH)₆(SO₄)₂] and goethite were formed from 0.1 M iron(III) sulfate solution, the former being obtained in the more moderate condition of the urea hydrolysis (<363 K) and the latter being produced in the more vigorous hydrolysis condition of urea (>363 K).

(Received Mar. 16, 1978)

Keywords

Akaganéite

Basic salt

Chemical state analysis

Goethite

Mössbauer spectrometry

Precipitation from homogeneous solution