論文・Paper

水酸化第一鉄沈殿による二価金属イオンの共沈

岡 本 祥 一・岡 本 徹 子

(理化学研究所)

水酸化第一鉄沈殿は、沈殿生成の際に水溶液中に共存する多くの重金属イオンを共沈除去し、水質を浄化する作用が強い。共沈機構は、 CdI_2 型の水酸化第一鉄結晶への各種金属イオンの置換固溶である場合 (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) もあるが、 Hg^{2+} および Cu^{2+} の場合には、酸化還元反応が優先する新しい共沈機構によることが明らかとなった。水酸化第一鉄沈殿の酸化の機構について、沈殿結晶の固液界面における酸化反応の生ずる位置が異なるため反応生成物が異なると考え、*topotactic* な酸化と、溶解析出を伴う酸化とに区別して、新しい共沈機構について考察を加えた。

(6/7/1977 受付)

Coprecipitation of Divalent Metal Ions in Solution by Ferrous Hydroxide Gel Formation

Shoichi OKAMOTO and Shoko I. OKAMOTO

(The Institute of Physical and Chemical Research, Wako-shi, 351)

Ferrous hydroxide gel was found to be very efficient for removing various divalent metal ions in solution by coprecipitation. The coprecipitates were ferrimagnetic themselves or can easily be oxidized into ferrimagnetic oxides or hydroxides. The coprecipitation was proposed to be caused by (1) the formation of solid solution (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+}), and (2) the redox reaction with the results of the formation of insoluble solids (Hg^{2+} and Cu^{2+}). The mechanism of the coprecipitation accompanied by the redox reaction is discussed in connection with ionic processes at the ferrous hydroxide crystal-solution interface.

[Received June 7, 1977]

1. 緒 言

第一鉄塩あるいは第二鉄塩の水溶液の加水分解により、それぞれ水酸化第一鉄あるいは水酸化第二鉄の沈殿が析出する。前者は六角板状微結晶 (CdI_2 型) から成る白色沈殿であるが、後者は非晶性の超微粒子から成る赤褐色の沈殿である。この非晶性水酸化第二鉄沈殿は、沈殿析出の際に、水溶液中に共存する微量の、様々な重金属イオンを共沈除去する作用、つまりスカベンジャーとしての作用が強い。この作用は古くから分析化学の分野で微量の重金属イオンの濃縮分離に利用されている。そしてその共沈機構についても検討されている¹⁾。

水酸化第二鉄の非晶性沈殿は、室温付近で超常磁性的な挙動を示し、10 kOe の磁場中で 2~3 emu/g の磁化が観測される*。最近の磁気分離技術の発展を前提とすれば、この程度の弱い磁性体でも磁気分離は可能であろうから、水酸化第二鉄沈殿は磁性スカベンジャーとして

の効用が期待される^{2),3)}。水酸化第二鉄沈殿の共沈機構は、上述のように沈殿粒子が超微粒状であることによる強い吸着作用と、その非晶質構造に起因する吸蔵作用とが支配的と考えられる。これに加えて、共沈イオンの大きさが Fe^{3+} のそれと同程度である場合 (Al^{3+} , Cr^{3+} など)、非晶質固溶体の生成も考えて良いものと思われる。

一方水酸化第一鉄も、水酸化第二鉄のスカベンジャー作用に劣らずに、その沈殿析出の際に水溶液中に共存する様々な重金属イオンを共沈除去する作用が強い。それにもかかわらず、その共沈機構に関する文献が見当たらない。 Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} および Ni^{2+} など、イオン半径 0.6~1 Å の 2 価金属イオンに対する水

* 水酸化第二鉄の非晶性沈殿は、 $T_N \approx 450$ K の反強磁性体であろうと推定される。しかし個々の粒子が極めて小さい(直径 45 Å 程度)ため、単磁区粒子中に含まれる磁性イオンの数の平方根に比例する自発磁化を示すものと考えられる。

酸化第一鉄の共沈機構は、置換固溶によるものと著者らは判断している。この判断の根拠は、例えば $\text{Ni}(\text{OH})_2$ - $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 二元系において、格子定数の組成変化が全域にわたってほぼ Vegard 則を満たすこと、また上記6種の金属イオンを含む水酸化第一鉄共沈体を、過酸化水素や酸素ガスの注入により topotactic に酸化すると、これら各金属イオンの δ - FeOOH 置換固溶体が得られることの2点にある⁴⁾。水酸化第一鉄との共沈、それに続く topotactic な酸化、沈殿の汙別という一連の過程により、様々な濃度そして温度の条件下で、上記6種の金属イオンは水中残存量 0.01 ppm 程度にまで除去されることを著者らは見出している。

水酸化第一鉄は、その沈殿生成の際に水銀イオンに対しても強い共沈効果を示す。約 48 ppm 以下の Hg^{2+} のみを含む水溶液は、pH 1~14 の範囲で沈殿を析出しない。また微酸性において、 Hg^{2+} の溶液に Fe^{2+} を加えても反応は生じないことが知られている。しかし、 Hg^{2+} と Fe^{2+} の混合溶液をアルカリ性にするると黒褐色の強磁性沈殿が析出し、水溶液中の水銀濃度は約 0.06 ppm に減少する。このような共沈は、少なくとも Hg^{2+} の水酸化第一鉄への置換固溶とは考えられず、吸着ないし吸蔵でもない。しかも従来この共沈現象について検討が加えられた形跡も見当たらない。検討の結果この共沈現象は、以下に述べるように水酸化第一鉄の沈殿析出過程で酸化還元反応を伴う新しい共沈機構によるものであることが明らかとなった。そして水溶液中に分散している水酸化第一鉄微結晶の酸化の過程を、固液界面における鉄イオンの動きとしてとらえ、この新しい共沈機構について考察を加えた。

2. 実 験

適量の FeSO_4 および HgCl_2 を室温で蒸留水に溶解する。その 100 ml を取り、1 N カセイソーダ水溶液を攪拌しながら加え pH=10 に調節する。混合溶液中の Fe^{2+} および Hg^{2+} の濃度を 0.2~1.8 m mol および 0.01~0.1 m mol にそれぞれ選んだ。析出した共沈体を含む分散溶液をさらに 15 分間攪拌し続けた後、汙過した。汙液中の残留水銀量を還元気化法（標準添加法）により原子吸光装置を用いて分析した。

全操作は室温で行い、また系の酸化を防ぐため純窒素ガス中で行った。試料水溶液の作製にあたっては、全て3回蒸留水を、使用直前に煮沸して使用した。

3. 結 果

図1に残留水銀濃度を示す。なお、 Fe^{2+} の濃度を極端に稀釈し、例えば 0.9 m mol 以下にすると例外なく共沈効果が極めて悪くなるため、検討の対象からは除いた。 Fe^{2+} の濃度 1.8 m mol では水銀は非常に良く除去

され、その濃度は 0.0003~0.0015 m mol に減少している。そこで 1.8 m mol 以上に Fe^{2+} の濃度を高めてみたのであるが、水銀の残留濃度は 0.0003 m mol が限度

Fig. 1. Residual concentration of mercury vs. concentration of Fe^{2+} . Initial concentration of Hg^{2+} of 0.01 m mol : $\triangle$; 0.05 m mol : $\square$; and 0.10 m mol : $\circ$.

Fig. 2. Per-cent coprecipitation of mercury vs. concentration of Fe^{2+} [A] or Fe^{3+} [B]. Initial concentration of Hg^{2+} of 0.01 m mol : $\triangle$; 0.05 m mol : $\square$; and 0.10 m mol : $\circ$.

で、それ以下には減少しないことが認められた。この値 0.0003 m mol は金属水銀の溶解度 (pH $\approx$ 10 において 0.0003 m mol 又は 61 ppb) に極めて良く一致する⁵⁾。

図 2 は共沈率を示したものである。Fe³⁺ と Hg²⁺ の混合溶液から沈殿を析出させた場合の共沈率も併せて示した。共沈率は Fe²⁺ の濃度 1.8 m mol において最高 99.7% にまで達しているが、Fe²⁺ の濃度をこれ以上濃くしても、決して 100% にはならなかった。また Hg²⁺ の初期濃度が薄い程、共沈率は低下の傾向を示す。これらは上述のように水銀の残留濃度に下限があるためである。Fe³⁺ による共沈の場合には、共沈率は Fe³⁺ の配合量が多い程増加する傾向は認められるが、Fe³⁺ の濃度 1.8 m mol においてその値は 75% にとどまり、Fe²⁺ の場合にくらべて Fe³⁺ の共沈能力が遥かに劣ることが明らかである。また Hg²⁺ の初期濃度が小さい程共沈率が高くなる傾向が認められる。こういった曲線の傾向から見て Fe³⁺ による Hg²⁺ の共沈機構は吸着ないし吸蔵と推量され、実際に新しい化合物の形成は検出されず、また固溶体の形成も考え難い。

図 3 は Fe²⁺ と Hg²⁺ との混合比に対する水銀の残留濃度の変化を示したものである。Fe²⁺ の初期濃度は 1.8 m mol とし、Hg²⁺ の濃度を 0.05~1.0 m mol と変化させてある。図から明らかなように、Fe²⁺/Hg²⁺ $\approx$ 3 の値を境にしてそれ以下では急激な水銀残留濃度の増加を示している。この結果から見て、この場合の共沈は表面吸着、吸蔵あるいは固溶体の形成などによるものとは考えられず、化学反応が関与しているものと判断される。

室温における X 線回折図形は、ゲル状共沈体がマグネタイトおよび水酸化第一鉄の混合物であることを示し、Fe²⁺ の配合比が大きくなると Fe(OH)₂ の X 線強度比も増加する傾向が見られた。しかし結晶性の水銀化合物の存在は検出されず、低角側での散漫散乱から金属

Fig. 3. Removal of mercury vs. mixing ratio Fe²⁺/Hg²⁺ (Fe²⁺ concentration = 1.8 m mol).

水銀の存在が疑われた。そこで非酸性性雰囲気中で処理乾燥した共沈試料の 77 K における X 線回折図形を、低温ワイセンベルグカメラにより得た。図 4 から明らかに金属水銀の存在が検出された。つまり共沈過程で酸化還元反応を伴うこと、そして溶液中の Hg²⁺ は Hg⁰ に還元され、Fe(OH)₂ はマグネタイトに酸化されることが明らかとなった。

図 5 はあらかじめ水酸化第一鉄の白色沈殿を析出させておき、その懸濁液に Hg²⁺ 溶液を室温で混入、放置した場合の水銀の除去率を、共沈の場合と比較した結果である。共沈の場合水銀の除去率はほぼ 100% (99.7%) であるが、単に混合しただけでも Hg²⁺ は 95% 以上の割合で除去された。この反応は室温で迅速に進み、数分

Fig. 4. Identification of metallic mercury in ferrous-mercuric coprecipitate.

Fig. 5. The removal of Hg²⁺ by coprecipitation and adsorption.

- : Coprecipitation from mixed solution containing a constant 1.8 m mol FeSO₄ and HgCl₂ with concentrations ranging from 0.05 to 0.20 m mol.
- × : Adsorption by mixing 10 m mol HgCl₂ into Fe(OH)₂ suspensions prepared from 1.8 m mol FeSO₄. HgCl₂ concentration in the suspensions ranged from 0.01 to 0.15 m mol.

間の放置で水酸化第一鉄の白色沈殿は次第に黒褐色の強磁性体に変化する。つまり $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 微結晶は Hg^{2+} によりマグネタイトに酸化され、かつ金属水銀が生成するものである。

4. 考 察

酸性溶液中では Fe^{2+} と Hg^{2+} とを混合しても酸化還元反応は生じない。しかしアルカリ性水溶液中では明らかに酸化還元反応が進み、水酸化第一鉄はマグネタイトに酸化され、 Hg^{2+} は金属水銀に還元される。水酸化第一鉄の強い還元作用によるものである。多くの文献には次の反応しか示されていない。

$$E^0 = -0.56 \text{ V}$$

しかし、次式に示す反応の還元電位が遥かに大きい。

$$E^0 = -1.025 \text{ V}$$

水銀の還元反応は次式で示される。

$$E^0 = +0.098 \text{ V}$$

それ故、次式の酸化還元反応の標準自由エネルギー変化は $+51.8 \text{ kcal/mol}$ となる⁹⁾。

上式から明らかなように、反応が量論的に進めば $\text{Fe}^{2+}/\text{Hg}^{2+}=3$ で完結する。実際に図 3 において、混合比約 3 を境にしてそれ以下では水銀の残留濃度が著しく増加している。

アルカリ水溶液 ($\text{pH} \geq 10$) に分散している $\text{Fe}(\text{OH})_2$ あるいはその置換固溶体 $\text{Me}^{2+}_x\text{Fe}^{2+}_{(1-x)}(\text{OH})_2$ (Me : Mg, Zn, Cd, Mn, Co, Ni) を酸化すると、酸化の条件により全く異なる反応生成物が得られる：(1) 室温付近 (約 30°C 以下) で H_2O_2 水溶液などで急速に酸化すると、 $\delta\text{-FeOOH}$ ないしその置換固溶体が形成され、(2) 比較的高温 (約 60°C 以上) で穏やかな酸化方法 (KNO_3 の添加あるいは空気酸化など) によると、マグネタイトないしその置換固溶体得られ、そして、(3) 室温付近で穏やかに酸化する (例えば空気酸化) と、 $\alpha\text{-FeOOH}^*$ が主に生成されるが、本実験で示したようにマグネタイトないしその置換固溶体を生ずる場合もある。こういった水酸化第一鉄微結晶から成る沈殿の、酸化条件の微妙な変化による酸化生成物の変化の原因は、酸化還元反応の機構が異なるためであり、その差異は微視的には反応が起こる場所 “topos” が異なるためと解釈される。

酸化剤濃度が著しく濃い場合、反応は水酸化第一鉄微結晶の表面、図 6 において Reaction site I で示され

Reaction site (I)

Reaction site (II)

if, diffusion rate of $(\text{Fe}^{3+})_{\text{AQ}} \geq$ oxidation rate of $(\text{Fe}^{2+})_{\text{AQ}}$,

if, diffusion rate of $(\text{Fe}^{3+})_{\text{AQ}} \ll$ oxidation rate of $(\text{Fe}^{2+})_{\text{AQ}}$,

Fig. 6. Mechanisms of the redox reaction at ferrous hydroxide crystal-solution interface.

た場所で起こると考えられる。つまり酸化剤原子ないしイオンは直接微結晶表面に到達し、そこで結晶から電子 e^- とプロトン H^+ とを受け取り還元される。この間結晶内部では、酸化による鉄イオンの電荷の増加とプロトンの欠損とにより強い電場が生じ、このため鉄イオンの一部は隣接するプロトン層に移動する^{*}。しかし結晶構造の枠組みを構成している O^{2-} は動かず、構造の基本は変化しない。従ってこの種の反応はトポ化学的であり、かつ topotactic である。これに対し、酸化剤濃度が薄い場合、反応は微結晶表面から離れた溶液側、Reaction site II で示された場所で生ずると考えられる。つまり、酸化剤原子ないしイオンは、微結晶表面に到達する前に微結晶と平衡して溶存している Fe^{2+} (H_2O)。と反応するであろう。もし酸化剤の補給が限られ、かつ微結晶側からの Fe^{2+} の補給が速やかな場合、 Fe^{2+} と Fe^{3+} とが会合してマグネタイトを析出するであろう。このような条件は酸化温度の高い、それ故 Fe^{2+} の溶解拡散が速く、一方酸素の溶解度の低い場合と考えられ、実際に高温側でマグネタイトが優先的に析出する。これに対し温度が低いと空気酸化では Fe^{3+} のみの会合が生じて $\alpha\text{-FeOOH}$ が晶出するであろう。 Fe^{2+} の濃度が薄くても酸化が穏やかであれば、結晶から Fe^{2+} が補給されるためマグネタイトが析出する。これら一連の反応過程は、固体の変化を中心に見ると典型的な溶解析出型の反応である。

* $\alpha\text{-FeOOH}$ を母体とする置換固溶体に関しては、見るべき報告がない。予備的な実験では、 Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} などはほとんど固溶しない。

* このため Fe^{3+} の再配列が生じ、結果的に各層ごとの Fe^{3+} の濃度が異なるため、反応生成物である $\delta\text{-FeOOH}$ がフェリ磁性を示すことになる。

室温において水銀イオンは水酸化第一鉄により水銀に還元され、一方水酸化第一鉄はマグネタイトに酸化される。その機構は、水酸化第一鉄微結晶の結晶界面における溶液側 (Reaction site II) での反応と考えられる。生じた Fe^{3+} は Fe^{2+} と会合してマグネタイトを生ずる。図3の実験結果から明らかなように、この反応は定量的に進む。

銅イオンも水酸化第一鉄と共沈するが、その機構は決して置換固溶によるものではない。水銀イオンにおけると同様に、酸化還元反応を伴う共沈反応であることが認められる。 Cu^{2+} に対しやや過剰の Fe^{2+} を配合した水溶液に沈殿剤としてカセイソーダを加え pH 10 に調節する。共沈ゲルの X 線図から Cu_2O とマグネタイトの生成が確認された。母液中の残留銅濃度は、様々な共沈条件の下でほぼ 0.07 ppm に減少していることが認められた。

銅イオンと水酸化第一鉄との共沈の際にアンモニアを沈殿剤として用いると、銅イオン濃度が比較的薄い (例えば数 mmol 以下) 場合、マグネタイトおよび金属銅

の析出が認められた。ただしこの場合の共沈効果は不十分で、銅イオンは銅アンミン錯体としてかなり水溶液中に残留する。濃厚な銅アンミン錯体水溶液の過剰を、あらかじめ調節した水酸化第一鉄沈殿の分散溶液に室温で加えると、銅イオンの一部は金属銅に還元され、水酸化第一鉄は $\delta\text{-FeOOH}$ に酸化される。水酸化第一鉄微結晶表面で Cu^{2+} が金属銅に接触還元され、水酸化第一鉄は topotactic に $\delta\text{-FeOOH}$ に酸化されるものと判断される。

文 献

- 1) 例えば, W.M. Garrison, J.G. Hamilton, *Chem. Rev.*, **49**, 237-72 (1951).
- 2) S. Okamoto, *IEEE Trans. on Magnetism*, **MAG-10**, 923-26 (1974).
- 3) 岡本, セラミックス, **11**, 234-41 (1976).
- 4) 岡本, 工化, **67**, 1855-60 (1964).
- 5) E. Onat, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **36**, 2029-33 (1974).
- 6) 例えば, M. Pourbaix, "Atlas D'équilibres Electrochimiques", Gauthier-Villars S.C.^e. (1963), Paris, p. 307, p. 421.
- 7) S. Okamoto, *J. Am. Ceram. Soc.*, **51**, 594-99 (1968).

ノート・Note

Self-Diffusion Coefficient of Oxygen in Vapor-Grown Single Crystal Alumina

Yasumichi OISHI, Ken ANDO and Keiji MATSUHIRO

(Department of Nuclear Engineering, Faculty of Engineering Kyushu University, Fukuoka-shi, 812)

[Received April 30, 1977]

気相法単結晶アルミナ中の酸素の自己拡散係数

大石行理・安藤 健・松広啓治

(九州大学 工学部 応用原子核工学教室)

(4/30/1977 受付)

1. Introduction

The self-diffusion coefficient of oxygen in a single crystal alumina was first reported by Oishi and Kingery¹⁾. Their specimen was a single crystal made by the Verneuil technique and showed two different regimes of the self-diffusion depending on the temperature range. The high temperature regime with an activation energy of

152 kcal/mol was interpreted as being due to intrinsic self-diffusion and the low temperature regime with 57.6 kcal/mol due to extrinsic self-diffusion. They suggested the mechanism of the extrinsic diffusion was conceivably impurity-controlled or structure-sensitive, but it was not elucidated which was the case.

Since then single crystal alumina of high purity