硫酸銅水溶液の加熱による生成物について

——ぶどう糖による還元析出機構(1)——

阿 部 照 衛*・原 善 四 郎*

Terue Abe, Zenshiro Hara: On the precipitates from Cupric Sulphate Aqueous Solution at Elevated Temperature.

——The Reduction Mechanism of Cupric Sulphate Aqueous Solution by Glucose (1)——

In case of the reduction of cupric sulphate aqueous solution by glucose, it was suggested from thermodynamical view point that at first some precipitates, presumably oxides, hydroxides or hydrated oxides, are formed from the solution upon heating, and subsequently the reduction of these intermediate precipitates should be operative.

The above suggestion was experimentally confirmed and an analysis of the chemical formulae of these precipitates was carried out by X-ray diffraction, chemical, thermal and infrared absorption spectroscopic analysis.

(Received August, 28, 1970)

1 緒 言

硫酸銅水溶液をぶどう糖で還元して得られる銅粉末の形状は、還元条件によって微妙な影響を受けるが、形状の種類と還元条件の一斑については既報した¹⁾。又、そのうち特に針状晶については、断面形が五角形という異常な形状を示すことから、その成長機構を検討し、前報に報告した²⁾。

硫酸銅水溶液やアンモニア性水溶液の水素還元については、総括的なものから速度論的なものまでかなりの報告³⁾がみられ、又、実操業に移されている例もあるが⁴⁾、その骨子となっている反応は、 $2\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{++} + \text{Cu}^0$ の disproportionating のようである。これに対し、筆者らのぶどう糖による還元の場合は、今までの実験結果の観察からすると、ある種の間体が析出し、これが媒体となって還元が進行するもののようで、その還元機構は、ぶどう糖が水素より還元力が弱いという、還元力の程度の比較だけではすまされないように思われる。

そこで本報では、まず、E-pH 図に基づいて平衡論的に考察し、さらに実験によって、硫酸銅水溶液の加熱による変化、および生成する析出物について若干検討してみた。

II 実験方法および装置

硫酸銅水溶液は、ぶどう糖を加えずに、還元実験と同じ程度の条件、すなわち 1g Cu/l で加熱条件が $130\sim$

160°C , $0\sim 3\text{hrs}$ のものと、加熱条件を $150^\circ\text{C}\times 1\text{hr}$ とし、濃度を $0.1\sim 10\text{gCu/l}$ に変えたものとの2通りについて行なった。

操作および装置などは、既報「還元析出銅粉の形状」と同じであるので省略する。

得られた析出物は、ろ過乾燥し、X線回折、熱分析、赤外線吸収スペクトル分析などに付した。

III 考察および結果

III-1 平衡論的考察

水溶液の酸化還元を検討するには、いわゆるE-pH 図によるのがわかりやすいが、通常濃度をパラメータとして 25°C における平衡関係を表わしている。しかし本還元実験では、濃度を一定にして温度を変え、高温で還元を行なっているので、高温における E-pH 図が望ましい。そのためには、高温におけるイオンの化学ポテンシャルを知る必要があるが、測定データはないようである。したがって、 25°C の値から適当な方法でこれを推定しなければならない。

この推定方法には、Cecil M. Criss および J. W. Coble らの提案した方法がある⁵⁾ので、これに基づいて算出した。計算に必要なデータは、Latimer の Oxidation Potential (1964)、および Q. Kubaschewski & E. L. L. Evans の Metallurgical Thermochemistry (1958)からとった。

E-pH 図を作製するのに必要な数値をまとめると Table 1 のようになる。このデータによって、各温度をパラメ

* 東京大学生産技術研究所 東京都港区六本木7-22-1

Table 1 Chemical potentials at elevated temperatures used for construction of E-pH diagram. Fig. 1
×10³ cal./deg. mol.

Species	Cu ⁺	Cu ²⁺	Cu ₂ O	CuO	Cu(OH) ₂	H ₂ O
Temp.						
25 °C	12.00	15.53	-34.98	-30.40	-85.30	-56.69
60	12.15	16.28	-35.85	-30.78	-85.97	-57.31
100	12.06	16.81	-36.94	-31.18	-86.73	-57.94
150	11.64	17.10	-38.09	-31.16	-87.68	-58.62
200	10.78	16.82	-39.15	-31.98	-88.63	-59.23

Fig. 1 E-pH diagram of H₂O-Cu system at different temperatures.

ータとして描いた E-pH 図が Fig. 1 である。但し、還元実験を 1.0gCu/l ($\log(\text{Cu}^{2+}) \approx -1.8$) で行なっているの、 $\log(\text{Cu}^{2+}) = -2$ とした。還元前後の概略位置は、図中それぞれ④、⑤で示した。

温度の上昇とともに Cu^{2+} と CuO の平衡関係 (図中 $\text{Cu}^{2+}/\text{CuO}$ で示す) は低 pH 側にずれ、 CuO の安定領域が低 pH 側に広がった反面、 Cu^{2+} の安定領域はそれだけ狭められてくる。また、 $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ の平衡関係の移動によって CuO の安定領域は低電位側にも広がり、これに伴って、 CuO の領域に接する Cu_2O の領域も、低 pH 側と低電位側に移動し、 Cu の領域が大幅に狭められている。これに比し、 Cu^{2+} と Cu の平衡位置はほとんど変わらない。 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ も CuO と同様の傾向を示す。

図から明らかなように、④で示される供試液は、常温においては何も析出しない。しかしこれを加熱すると、60°C ですでに Cu^{2+} と CuO の平衡位置は④の左側に

ずれ、 CuO が生成析出する可能性がでてくる。通常の還元実験温度 150°C では、この平衡が $\text{pH} = 3.56$ まで移動し、④点の平衡濃度はほぼ 1/10,000gCu/l まで下る。実際には、 $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuO} + 2\text{H}^+$ の反応式から明らかなように、 Cu^{2+} が CuO として析出するにつれて液の pH は下るので、 Cu^{2+} 濃度はもっと高い値で平衡に達するものと思われる。

一般的に言えば、還元剤によって電位を下げていくと、析出した CuO は、 CuO と Cu_2O の平衡線以下で Cu_2O に変わっていき、又一方、 Cu^{2+} と Cu_2O の平衡関係に対応して、 Cu^{2+} から Cu_2O の析出又は Cu_2O の溶解が起こりうる。さらに電位が下って Cu の安定領域に入れば、 Cu_2O は Cu に変わり、又 Cu^{2+} と Cu の平衡関係の規制をうけて、 Cu^{2+} から Cu の析出或は Cu の溶解が起こる。

ここで、ぶどう糖溶液の加熱による pH と電位の変化例を示すと、Fig. 2 のようになる。濃度は約 1.6×10^{-2} mol/l である。加熱温度の上昇による pH の低下はか

(1) Effects of temperature and heating time on pH.

(2) Potential (E) changes after different heating conditions.

Fig. 2 Examples of pH and potential (E) of glucose aqueous solution heated under different conditions.

なり大きく、とくに、 150°C 前後以上では急激に低下している。又、一定温度で保持した場合、保持時間と共に pH は相当に低下する。このような溶液を硫酸銅溶液に加えることは、 CuO の析出を抑制する傾向をもたらすものと思われる。昇温による pH の低下状況と、その時間的変化を勘案すると、加えるぶどう糖の量によっては、ある温度以上では CuO の析出を起こさないとか、あるいは一旦析出したものが時間の経過と共に溶解してくるという事態も考えられ、析出量は必ずしも加熱温度と加熱時間に比例するとは限らないと思われる。電位は、加熱温度によって変わるのとは勿論であるが、加熱時間による相違も大きい。還元力という点のみを考えれば、高温長時間が有効である。

水素のように還元力の強い場合には、高温でも十分 Cu の領域まで電位が低下するが、ぶどう糖のように還元力が弱く、しかもこれが加熱条件あるいは濃度によって変わる場合には、事態は複雑であり、還元実験においては、所定の還元時間以内に電位が Cu の領域まで低下せず、これを常温まで冷却して Cu の安定領域を高電位側にもどしてやることによって初めて Cu の領域に入るという可能性が多分に考えられる。すなわち、実質的な還元銅の析出は、冷却をまって初めて起こる。しかも、中間領域には CuO , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, Cu_2O などが存在し、 Cu は CuO , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ とも準平衡関係が成立するので、 Cu_2O から Cu の析出するのは勿論、 Cu_2O を経ずに CuO , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ などから直接 Cu の析出することも考えられる。

上述のように CuO の析出が確かであれば、 Cu の析出は、水素還元の場合にいわれる“disproportionating”によるものと異なり、中間固相の還元によると考えるのが自然である。勿論、一旦固相から Cu が析出すれば、これが seed となって Cu^{++} イオンからの析出も容易となるはずである。しかし、実際には、 Cu に析出すべき Cu^{++} は、すでに化合物の形で析出しており、 Cu^{++} 濃度は Cu^{++} と Cu の平衡濃度以下と予想される。水素還元において、 Ni の場合には seeding を必要とするのに反し、 Cu の場合には seeding の影響は少ないといわれている⁶⁾が、このことは、上述の中間固相の還元という推論を裏書きしているものと思われる。又、pH が低いと還元速度がおそいことも、pH を下げることによって中間体の析出が起りにくくなることと対応し、還元速度の促進および還元率の向上には、ある程度 pH を上げてやるのが有効と思われる。水素圧の増加による電位の変化が僅少であることを考えると、むしろ pH の上昇の方が効果的と思われる。

III-2 硫酸銅水溶液の加熱による変化

III-2-(1) 溶液の変化と析出物

硫酸銅水溶液を加熱すると、エメラルド・グリーンの

Fig. 3 Effects of heating conditions (I) and Cu^{++} concentration (II) on both pH and precipitation in CuSO_4 aqueous solution.

Fig. 4 Redissolving of precipitates at room temperature, with stirring solution which contains the precipitates.

析出物が生成し、 Cu^{++} , pH ともに低下する。析出物の量、および Cu^{++} と pH の低下の様子は Fig. 3 の通りである。E-pH 図からそのまま期待できる程の析出は起こっていない。

析出物をろ過した溶液の電位は加熱前の溶液の値と変わらない。この溶液の電位は、測定時の温度における Cu^{++} と Cu^+ の平衡濃度によってのみ左右されるので

当然といえる。しかし、析出物の存在下で溶液の電位を測定すると、析出物の再溶解によって溶出する Cu^{++} のため電位が高い値を保って仲々平衡値におちつかない。常温における析出物の再溶解は E-pH 図から当然予測されることであり、その状況例を Fig. 4 に示す。

析出物が温度の低下とともに溶解して行くことから、当然析出の状況は冷却条件によって異なることが推察できる。たとえば、Fig. 5-(1) は、冷却速度を Fig. 5-(2) のように変えた場合の析出量の例である。

Fig. 5 Effects of cooling rate on weights of precipitates obtained from 1.0 gCu/l $\times$ 500ml CuSO_4 aq. sol. by $150^\circ\text{C} \times 1\text{hr}$.

- ① Air cooling.
- ② Water cooling; autoclave depth in water being 10cm.
- ③ Water cooling; without circulation.
- ④ Water cooling; usual running procedure (water being circulated).
- ⑤ Water cooling to 100°C and then autoclave opened.
- ⑥ Water cooling and outlet of autoclave discharged under 100°C .
- ⑦ Outlet discharged and water cooled.

III-2-(2) 析出物についての二三の知見と組成

(i) 形状

析出物の粒子の形状は、大別すると針状と角柱状の2

Photo. 1 Typical acicular and prismatic precipitates.

Fig. 6 Effects of (Cu^{++}) on shapes and dimensions of precipitates at $150^\circ\text{C} \times 1\text{hr}$.

種類になる。それらの代表的な例を Photo. 1 に示す。

後述のように、この2種類の析出物は、組成、構造とも異なっているようである。このような析出物の形状の相違は、加熱条件や Cu^{++} 濃度によって異なり、一般的には、低温、短時間、 Cu^{++} 濃度の低い程針状となり、高温、長時間、 Cu^{++} 濃度の高い程柱状で、析出速度の小さい場合に針状を呈するということができる。

たとえば、Fig. 6 は加熱条件を $150^\circ\text{C} \times 1\text{hr}$ とし、 Cu^{++} 濃度を変えた場合の形状の変化を示した顕微鏡写真で、針状と柱状の個数割合と、最大径(長さ)および形状比(最大径/最小径)を併せて示した。濃度を 2gCu/l とした場合に、柱状晶が大きく成長するのが目立つ。 $150^\circ\text{C} \times 1\text{hr}$ の加熱条件では、針状晶と柱状晶の析出条件の臨界濃度ともいべき点が 2~4gCu/l の中間にあることがわかる。

(ii) X線回折

針状晶および柱状晶の代表的な例として、濃度を 0.1gCu/l, 10.0gCu/l とし、それぞれを 150°C に 1hr 加熱し、析出したものの回折結果を、Fig. 7-①, ② に示した。試料はいずれも、そのままでは非常に配向しやすいので、よくすりつぶ

Fig. 7 X-ray diffraction diagrams of precipitates and some others having similar patterns.

- ① Needles from 0.1gCu/l CuSO_4 aq. solution by $150^\circ\text{C} \times 1\text{hr}$.
- ② Prisms from 10gCu/l CuSO_4 aq. solution by $150^\circ\text{C} \times 1\text{hr}$.
- ③ Basic copper sulphate, Brochantite: $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$.
- ④ Basic copper sulphate: $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$.
- ⑤ Basic copper sulphate, Antlerite (synthetic): $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$.

してから測定した。針状晶と柱状晶とでは、結晶構造が違っていることがわかる。

これらの回折図形と類似のものを ASTM カードから拾い出すと、①の針状晶は、強度の順位や回折線の有無に若干の相違が見られるが、③、④とかなりよい一致を示している。③はいわゆる Brochantite、④は塩基性硫酸銅のX線模式図で、ともに組成は $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ 、結晶格子は斜方である。これら3つのものは、いずれも基本格子が同じとみられ、回折図形のわずかの相違は、おそらく H_2O , OH の結合状態の相違や格子欠陥などに関連しているものと思われる。

②の柱状晶試料のX線図は⑤のそれとほとんど一致している。⑤は Antlerite のX線図であり、このものは $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ の組成を有し、斜方である。

(iii) 析出物の銅および硫黄

析出物中の Cu および S の分析例を Fig. 8 に示す。Cu, S とも生成条件によって、換言すれば針状晶と柱状晶とによって若干異なっていることがわかる。 $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$, $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ の Cu および S の計算値はそれぞれ 56.2%Cu, 7.08%S; 53.7%Cu, 9.02%S で同図中水平線で示した。傾向としてはよく合っているが、実際値は計算値よりも、Cu は低く、S は

Fig. 8 Cu & S contents in precipitates from different CuSO_4 aq. sol. after $150^\circ\text{C} \times 1\text{hr}$ heating followed by water cooling.

高くでている。基本格子は同じであっても、組成そのものは必ずしも上式のようにきれいな整数比をなしていないことが考えられるが、一方後記熱分析結果とも対照すると、何か系統的なあるいは共通した誤差の懸念も残る。

(iv) 熱分析

濃度それぞれ 0.1, 1.0, 10.0gCu/l、温度 150°C 1 hr 加熱で析出した試料の示差熱分析と熱重量分析の結果を Fig. 9 に示した。いずれも吸熱を伴った3段階の減量を示し、最終的には Cu_2O となる。

第I減量：これは前述の組成からみて、脱水によるものと考えられる。

0.1gCu/l の濃度で得られた試料は、約 350°C から減量を初めて約 440°C で終わり、約11%の減量を示す。吸

Fig. 9 Thermal analysis of precipitates from 0.1, 1.0, 10g Cu/l CuSO_4 aq. solution after $150^\circ\text{C} \times 1\text{hr}$ heating followed by rapid cooling.

Photo. 2 X-ray diffraction patterns of dehydrated precipitates.

(Debye-Scherrer: $\text{Cu K}\alpha$, Foward reflection)

- ① Original precipitate from 0.1gCu/l CuSO_4 aq. sol. by $150^\circ\text{C} \times 1\text{hr.}$ (acicular)
- ② Original precipitate from 10.0gCu/l CuSO_4 aq. sol. by $150^\circ\text{C} \times 1\text{hr.}$ (prismatic)
- ③ Dehydrated product of acicular precipitate ①.
- ④ Dehydrated product of prismatic precipitate ②.
- ⑤ CuO as a reference.

熱ピークは約 380°C と 420°C に2ヶ見られる。同じ試料の熱重量曲線では、これらの吸熱ピークに対応するクニックは認められないが、精確には少なくとも二段に脱水が起こると思われる。結晶構造の変化をみると、Photo. 2-③のようになる。なお Photo. 2-①は減量前のもので参考のために示してある。加熱によりもとの回折線はなくなって、脱水生成物は2-②に示した柱状晶試料の回折線つまり Antlerite と同じ回折を示し、この他にさらに新しい強度の強い線が現われてくる。この新しい回折線は2-⑤に示した CuO の回折線と一致する。

すなわち、出発試料は、脱水しつつ一部 Antlerite に変わり、一部は分解して CuO に変化すると考えられる。

1.0gCu/l の濃度で得られた試料では、同じく 350°C 辺から減量が初まるが、減量速度はおそくなり、約 480°C で終わる。減量はやや少なく10.5%程度である。吸熱ピークは、0.1gCu/l の濃度で得られた試料と同じ位置に2ヶのほか、 460°C に1ヶ現われており、少なくとも3種類の結合状態の存在を暗示している。しかし、この1.0gCu/l で得られた試料は、形状、X線回折および熱分析曲線を仔細に検討すると、上記針状晶と10.0gCu/l の柱状晶との混合したものと考えることができる。このことは次の赤外線吸収スペクトル分析の結果ともよく符号する。これら二相の混合割合によって、減量曲線や吸熱ピークの大きさは種々に変化するはずである。

10.0gCu/l の濃度で得られた試料については、減量の開始温度が高温側にずれて約 380°C となり、約 480°C で終わる。減量速度は、減量初期は極めて緩慢であるが、半ば以降は0.1gCu/l の濃度で得られた試料の場合と同じ程度に早く、又減量は約10%と少なくなる。吸熱ピー

クは約 450°C の大きな1ヶのみである。このピークが旧に復したとき、発熱側にも小ピーク状のものが現われるが、果して発熱ピークであるか装置に基因するものであるか今のところ不明である。柱状晶の脱水生成物のX線回折は、Photo. 2-④のように、もとの2-②に比べて回折線強度は全般的に下がるが回折線の位置は全く同じで、結晶構造は、第I減量によって変化しないことがわかる。そして0.1gCu/l の濃度で得られた試料に現われた CuO の線は認められない。脱水したものがもとのものと全く同じ基本格子を持っているということは、この脱水産物が極めて欠陥の多い隙間だらけの構造であることを示し、又この格子が単一化合物のものとすると、これは $2\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ なる組成の塩基性硫酸銅の結晶構造を示すことになる。このことから類推すると、前述針状晶試料の脱水産物は、 $2\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ と CuO の混合したもので

あって、逆にもとの試料は、脱水に際してこの2種に分かれる傾向を有するような組成若しくは構造のものと推察することができる。もし、析出物が水溶液中においてこのような隙間だらけの構造を経て変化するものとすると、このような構造は何らかの形で還元過程に大きな影響を及ぼすものと考えられる。

第II減量：これは CuSO_4 の分解による SO_3 の放出と考えられる。

0.1gCu/l の濃度で得られた試料は約 550°C から減量を初め、約15%減量して 740°C 辺で終わり吸熱を示す。途中 640°C に減量のクニックを示し、これに対応する吸熱ピークも認められる。このクニックがどのような変化によるものであるか今のところ不明であるが、針状晶に特有な変化と見られる。

1.0gCu/l の濃度で得られた試料は、約 600°C で減量が初まり、約18%減量して 750°C で終わり、1ヶの吸熱ピークを示す。

10.0gCu/l の濃度で得られた試料も同様に約 600°C から 740°C までに約21%減量し、吸熱ピークは1ヶである。

これら減量の相違は、針状晶と柱状晶の組成の相違によるものであり、又1.0gCu/l での試料は前述のように0.1と10.0gCu/l でそれぞれ得られた物質の混合物と考えれば理解がいく。この熱分解生成物は CuO であり、このことはX線的にも確認された。

第III減量：これはいずれも 800°C を超すと初まり、6~8%減量して Cu_2O に変わる。したがってこれは CuO の熱解離による O_2 の放出とみることができる。なお、 Cu_2O はX線的にはどれも同じであるが、色は、針状か

Fig. 10 Experimental and calculated values of weight loss in thermal analysis, Fig. 9. (Cu^{++}) of solution from which precipitates were obtained by $150^\circ\text{C} \times 1\text{hr}$ heating, corresponds to particle shapes of precipitates as showed in Fig. 6.

ら生成したものは桃色に近く、柱状のそれは一見黒色を呈する。

以上の各段階の減量と試料析出物を生成した溶液の Cu^{++} 濃度との関係を図示すると Fig. 10 のようになる。水平な線はそれぞれ、 $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ および $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ に基づいた計算値である。柱状晶の試料は $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ の計算値とよく一致しているが、針状晶の試料は、 $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ の計算値よりもかなり少ない。すなわち、脱水による第Ⅰ減量はほぼ一致しているが、 SO_3 放出による第Ⅱ減量および Cu_2O の熱分解による第Ⅲ減量の相違が比較的大きいようである。

この結果によれば、柱状晶の組成は $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ とみてよい。針状晶の場合もおおむね $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ と推察されるが、前述 Cu および S の分析結果とも併せて、なお検討の余地があると思われる。

(v) 赤外線吸収スペクトル分析

定性的な目的で赤外線吸収スペクトルを測定した。そのため、定量的な比較考察はできない。測定結果を Fig.

Fig. 11 Infrared absorption spectra of precipitates from 0.1, 1.0, 10 g Cu/l CuSO_4 aq. solution after $150^\circ\text{C} \times 1\text{hr}$ heating followed by rapid cooling.

11 に示す。

まず $0.1\text{gCu}/\text{l}$ の濃度での試料は、OH 基の伸縮運動に基づくと思われるピークが 3570 , 3390 , および 3270cm^{-1} 辺に 3 ケ存在する。又 1620cm^{-1} にもピークが認められるので吸着水の存在も推察できる。 1200cm^{-1} 以下のピークの所属は明らかでないが、 1100cm^{-1} を中心とした大きなピークは SO_4^{--} によるものと思われる。 $3200 \sim 3600\text{cm}^{-1}$ 間のピークのうち、 3570cm^{-1} の吸収は、 1.0 , $10.0\text{gCu}/\text{l}$ の濃度で得られた試料にも共通して現われるが、 3390cm^{-1} と 3270cm^{-1} の 2 つのピークは針状晶に特有なものと考えることができる。

$1.0\text{gCu}/\text{l}$ の濃度で得られた試料は、 $0.1\text{gCu}/\text{l}$ での試料に比べ新たに 3490cm^{-1} にピークが現われてきている。これは次の $10.0\text{gCu}/\text{l}$ の濃度で得られた試料のそれと同じとみられ、熱分析の項でも触れたように、 $0.1\text{gCu}/\text{l}$ と $10.0\text{gCu}/\text{l}$ とで得られる結晶の混合物とみることができる。その他のピークについては、 $0.1\text{gCu}/\text{l}$ で得られる試料のそれとほとんど同じである。

$10.0\text{gCu}/\text{l}$ で得られた試料の吸収は 3590cm^{-1} との $3,490\text{cm}^{-1}$ 2 ケ所に見られ、前の 2 つの試料と比べて非常にシャープになる。このうち 3490cm^{-1} の吸収は $0.1\text{gCu}/\text{l}$ で得られた試料の吸収図にはみられず、柱状晶に特有なものと思われる。その他では、 1620cm^{-1} のピークがいくらか明瞭となり、 980cm^{-1} のピークが著しくシャープとなっている。又 1150cm^{-1} に新たにシャープなピークが現われており、一方、 940cm^{-1} のピークはほとんど消滅している。

Fig. 12 は加熱減量産物の分析例である。12-(1) は $2.0\text{gCu}/\text{l}$ で得られた針状晶の多い試料、12-(2) は $8.0\text{gCu}/\text{l}$ で得られたほとんど柱状晶のみのものである。脱水料はいずれも熱分析で約 600°C まで加熱し、Fig. 9 に示した第Ⅰ減量を確認したものである。又 SO_3 放出による第Ⅱ減量産物の試料は、脱水とあわせて合計減量が、針状試料 31.5%、柱状試料 33.6% で、計算減量値より幾分低いものである。

脱水後、針状晶試料 (Fig. 12-(1)-(2)) ではその特徴であった 3270cm^{-1} と 3390cm^{-1} のピークが消えて柱状晶の試料のそれとほぼ同じとなり、 1100cm^{-1} 附近の SO_4^{--} によるピークはそのまま変わらない、 900cm^{-1} 以下のピークは平滑化していき、 600cm^{-1} 附近のピークがやや大きくなるようである。これは CuO に起因する吸収に対応するものと思われる。

一方、柱状晶の試料の吸収 (Fig. 12-(2)-(2)) は脱水の前後でほとんど変わっていない。

針状晶、柱状晶とも脱水後の試料にもかかわらず、OH に基づくと推察される 3490cm^{-1} , $3570 \sim 3590\text{cm}^{-1}$ のピークが依然シャープに残っている

(1) Acicular precipitates from 2.0gCu/l CuSO_4 aq. sol. after $150^\circ\text{C} \times 1\text{hr}$.

- ① Original precipitates.
- ② H_2O -lost precipitates; H_2O may be re-adsorbed.
- ③ H_2O -and SO_3 -lost precipitates.
- ④ H_2O -lost precipitates from 0.1gCu/l; for ascertainment of ③, the re-adsorption of H_2O .

(2) Prismatic precipitates from 8.0gCu/l CuSO_4 aq. sol. after $150^\circ\text{C} \times 1\text{hr}$.

- ① Original precipitates.
- ② H_2O -lost precipitates; H_2O may be re-adsorbed.
- ③ H_2O -and SO_3 -lost precipitates.
- ④ H_2O -lost precipitates from 10gCu/l; for ascertainment of ③, the re-adsorption of H_2O .

Fig. 12 Infrared absorption spectra of each weight-lost products in thermal analysis, Fig. 9.

が、これは種々検討の結果水分の再吸着によるものと思われた。そこで 0.1gCu/l および 10.0gCu/l で得られた試料を改めて熱分析に準じて脱水した後、取扱いに注意して再検討した。その結果はそれぞれ点線で示したように、 $3000 \sim 3600\text{cm}^{-1}$ にわたって巾の広い平底の吸収域ともいふべきものを残してはいるが、2ヶのピークは消えている。又 900cm^{-1} 以下の群小ピークもほとんどなくなっており、これらは吸着水と密接な関係を持ってい

ることが推察できる。

SO_3 放出後の結果は、(Fig. 12-(1)-③, (2)-③)は 1100cm^{-1} 附近に小さなピークが残っているがほとんどのピークは消えて、 600cm^{-1} 附近に大きなピークが現われる。 1100cm^{-1} に残っているのは、前述のように SO_3 の放出が不完全のためと思われ、又 600cm^{-1} のピークは CuO の吸収に対応するものとみられる。

以上の結果を総合すると、針状晶柱状晶とも OH と吸着水の存在が推察されるが、これら吸収の帰属は明らかでない。したがって、針状晶 $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ 、柱状晶 $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ の構造の推測は、さらに検討を要する問題である。

脱水によって針状晶は、その特有の 3390cm^{-1} と 3270cm^{-1} の2つの吸収が消えて、柱状晶特有の 3490cm^{-1} の吸収が現われ、柱状晶と同じ構造に移行していることがわかる。このことは、X線回折の結果とも一致する。しかし、示差熱分析結果に示されている針状晶の二段に起こる脱水は、針状晶が一段の脱水で一旦柱状晶の構造に変わってから二段目の脱水が起るのでなく、二段の脱水が完了した結果として柱状晶の構造をとるようになるものであることを暗示している。

柱状晶にみられる 3590cm^{-1} と 3490cm^{-1} の吸収は、脱水によって消えるが、水分の再吸着によって容易に回復するようである。又、吸着水の存在を推測させる 1620cm^{-1} の吸収が、脱水試料にも頑固に残っていることは、完全な脱水状態に仲々到達しにくいことを示している。

IV む す び

硫酸銅水溶液をぶどう糖で還元する際の還元機構につき、まず平衡論的に考察し、還元に行すべき中間生成体の析出とその性質について若干検討を加え、次のような結果を得た。

1) 平衡論的考察から、硫酸銅水溶液を加熱すると、平衡関係の移動によって酸化物あるいはその水和物が析出し、還元は、この中間生成体が媒体となって進行すべきことを推論した。

2) 硫酸銅水溶液の加熱実験によってこの中間生成体の析出を確かめ、さらにこの中間体は次のような性質のものであることがわかった。

(i) 色はエメラルド・グリーンを呈し、形状は、析出条件によって異なるが、大別して針状と角柱状になる。

(ii) X線回折によれば、ASTM カードとの比較から、針状晶は $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ 、柱状晶は $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ 、

とその基本格子が同じものと推定される。いずれも斜方格子である。

(iii) 化学分析と熱分析の結果によれば、実験値と計算値は必ずしも満足すべき一致とは言い難いが、これら針状晶、柱状晶の組成もおおむねそれぞれ $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ および $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ とみてよいと思われる。しかしこの式通りきれいな整数比をなしているかどうか、又とくに針状晶についてはなお検討の余地があるようである。

(iv) 加熱による脱水過程は明らかではないが、針状晶は二段の脱水によって柱状晶と CuO のまじった結晶構造に転移するといえる。一方、柱状晶の結晶構造は脱水によって変わらない。したがって、 $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ の結晶構造は、そのまま $2\text{CuO} \cdot \text{Cu}(\text{SO}_4)$ の結晶構造ということになる。なお、柱状晶の脱水は一段で完了する。脱水によって針状晶と柱状晶が同じような構造を示すことは、赤外線吸収スペクトル分析の結果からもうかがうことができる。

(v) 赤外線吸収スペクトル分析の結果から、針状晶、柱状晶とも OH と吸着水の存在が推察されるが、本実

験の範囲ではこれら吸収の帰属は明らかでなく、水の性格についての推論は今後の問題として残る。

謝辞：以上の実験にあたり、分析などについては東京大学生産技術研究所明石研、X線回折では一色研、赤外線吸収スペクトル分析では妹尾研の方々のお世話になった。特に遠赤は新日本製鉄東京研究所佐藤公隆氏の御好意によった。又、明石助教授、本間助教授、高橋研助手堤和男氏からは有益な御教示をうけた。記して深く謝意を表する次第である。

文 献

- 1) 阿部, 原: 粉体および粉末冶金, 16 (1969), 279.
- 2) 阿部, 原: 粉体および粉末冶金, 17 (1970), 64.
- 3) F.A. Schaufelberger: J. of Metals, May, (1965), 695.
E.A. von Hahn and E. Peters: J. of Phys. Chem. 69 [2] (1965), 547.
A.R. Burkin and F.D. Richardson: Powder Metallurgy, 10, [19] (1967), 33.
- 4) loc. cit. 3) Powder Metallurgy.
- 5) Cecil M. Criss, J.W. Coble: J. of Am. Chem. Soc., 86, Dec. (1964), 5385 & 5390.
- 6) 中沢元一: 粉体および粉末冶金, 12 (1965), 167.
loc. cit. 3) Powder Metallurgy.

新 入 正 会 員

(昭和46年10月5日現在)

氏 名	卒業学校	卒業年度	学位称号	専 門	勤 務 先	現 住 所
白 岩 薫	明 大	昭46				156 東京都世田谷区桜上水3-3-21 (303)9410
勝 村 祐 次	茨 城 大	昭38			210 神奈川県川崎市塚越1の7 東芝タンガロイ(株) (52)3111(内)277	222 横浜市港北区太尾町852
四 方 英 雄	早 大	昭46				110 東京都台東区上野 7-10-14 (844)9829
新 崎 康 世	山 梨 大	昭36		応用化学	210 神奈川県川崎市塚越1の7 東芝タンガロイ(株) (52)3111	210 神奈川県川崎市上丸子山王町2-1208 山王フードセンター2階
田 口 昇	秋 田 大	昭31		金属工学	010 秋田市手形字学園町1の1 秋田大学鉱山学部 (33)5261	011 秋田市土崎港東四丁目6-54 公務員宿舍5の1
曾 文 滋	明 大	昭46			214 神奈川県川崎市生田5158 明治大学工学部電気材料研究室 (91)8181	160 東京都新宿区西大久保2-282 風林荘
古 賀 雅 文	九 大			粉末冶金	812 福岡市箱崎町 九州大学工学部鉄鋼冶金学教室 (64)1101(内)3239	814 福岡市大字東油山546 (87)0340
神 原 和 夫	工学院大	昭45			114 東京都北区滝野川3-49-1 宮本工業(株) (910)3171	114 東京都北区滝野川3-49-1 宮本工業内 (910)3171
赤 見 昌 一					174 東京都板橋区赤塚2丁目25-30 赤見製作所 (930)4126	358 埼玉県入間郡坂戸町花影9-20
清 水 澄	京 大	昭28	理 博	高温物理学	602 京都市上京区今出川烏丸東入 同志社大学工学部工業化学科 211-2311(内)398	617 京都府乙訓郡長岡町大字友岡小字西畑 (931)1268
太 田 幸 雄	名 大	昭39			360 埼玉県熊谷市三ヶ尻5200 日立金属熊谷工場 (32)2211	360 埼玉県熊谷市東別府300 日立金属社宅
吉 田 励 二	京 大	昭12		応用化学	561 大阪府豊中市千成町1-6-64 日本新金属(株) (333)1171	659 芦屋市月若町7-6-303 (23)2917
橋 本 宇 一	東京高等工業	大 8		金属材料学	153 東京都目黒区中目黒2の3の12 金属材料技術研究所 (719)2271	150 東京都渋谷区恵比寿4の17の3 (441)4024
鳥 生 敬 郎	東 大	昭26		光 化 学	253 茅ヶ崎市幸町14-1 大日本塗料(株)(82)2123	253 茅ヶ崎東海岸南3-1-23 (82)7038