金属水酸化物の沈殿熟成過程における pH 変化

(昭和 41 年 8 月 18 日 受理)

菅 坡 和 彦^{*1}・藤 井 綾 子^{*1}・水 口 純^{*2}

1 緒 言

塩化マグネシウムの加水分解による水酸化マグネシウムの生成において、アルカリ溶液添加のつど、高い準安定 pH と低い安定 pH が認められることはすでに報告した¹⁾。この事実は遊離アルカリの偏在によるものではなく、アルカリ添加初期に高い pH を示す中間物を生じ、これが水酸化マグネシウムになることを示すものと推察した。

このような pH 変化の現象が、アルカリ添加による海水からの水酸化マグネシウムの生成²⁾、ベリリウム塩の加水分解³⁾、アルミナゲルの老化⁴⁾ および硫酸チタン加水分解用種子の調製⁵⁾ などにおいて認められたと報告されている。しかしながら、このような pH 変化を遊離アルカリの偏在でないことを確認した上で、沈殿の熟成と関連させて考察した報告はほとんど見いだせない。

著者らは、上述の pH 変化は一般に金属塩水溶液にアルカリ溶液を添加した直後には過渡的に溶解度の大きな中間物を生じ、これが安定な化合物に変化することを示すものと考えた。

今回は金属水酸化物（または酸化物）の沈殿機構解明の一助として、とくに pH 変化に注目した一連の実験を行なった。

2 実 験 方 法

金属塩として Cu^{2+} , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} の硝酸塩、硫酸塩または塩化物を用いた。アルカリ溶液として水酸化ナトリウム水溶液 (5N) を用いた。水酸化ナトリウム水溶液は、新しい脱塩水に試薬 1 級水酸化ナトリウムを溶解して調製し、実験中は $40 \pm 0.5^\circ\text{C}$ の恒温槽に浸漬し、窒素ガスを通した。その他の脱炭酸処理は行なわなかった。pH の測定には東亜電波製ガラス電極 pH 計に高感度記録計を併用した。

pH 測定用電極、温度計およびかきまぜ棒を挿入したフラスコに一定量の試料を入れ、毎分 300~700 回転でかきまぜながら反応を行なわせた。まず当量の 1/10 量のアルカリ溶液を一度に添加し、記録紙の pH 変化を観察して、ある時間後 pH 曲線が平らになったことを確かめた後さらに 30 分間放置し、また 1/10

量のアルカリ溶液を加えるというような不連続添加を行ない、全体として当量の 1.2~1.4 倍量を加えた。実験は $40 \pm 0.5^\circ\text{C}$ および窒素気流中で行なった。

3 実験結果および考察

前報¹⁾の塩化マグネシウムにアルカリ溶液を添加する実験において認められたノコギリ状の曲線は、今回の硫酸マグネシウムおよびその他の金属塩の加水分解においても同様に認められた。前回同様に、この実験条件では、塩酸および酒石酸のアルカリ中和において上述の pH 変化はまったく認められないことを確かめた。したがって、以下に述べるアルカリ溶液添加後の pH 変化は遊離アルカリに起因するのではなく、他の要因によるものであると考えた。前報と同様にアルカリ溶液添加直後の高い pH 値および時間経過後の安定化した値をそれぞれ準安定 pH および安定 pH と呼ぶ。

3.1 pH 変化曲線の形状

金属塩水溶液にアルカリ溶液を不連続に添加したさいの溶液の pH 変化曲線は 2 種に大別された。図 1 に典型的な例を示した。

その 1 は図 1 a で示される型である。溶液の pH はアルカリ溶液添加直後に高い値（準安定 pH）を示し、時間経過とともに低下し安定 pH になる。いわゆるノコギリ状曲線で示された。この型の pH 変化は比較的にはやく（十数分から数十分）安定化する。この型は Mg^{2+} 塩、 Mn^{2+} 塩、 Fe^{2+} 塩などについて認められた。

その 2 は図 1 b に示された型である。溶液の pH はアルカリ溶液添加によって準安定 pH を示した後さきわめてゆっくり（十数時間から数十時間）と低下する。その pH 変化は断崖状曲線で示された。この型は Al^{3+} 塩、 Fe^{3+} 塩などについて認められた。

前 2 者の中間の型として図 1 c の pH 変化曲線が得られた。

図 1 金属塩水溶液の pH 変化

a : 0.1 mol/l MgSO_4 + 5N NaOH, b : 0.1 mol/l AlCl_3 + 5N NaOH, c : 0.1 mol/l ZnSO_4 + 5N NaOH

*1 Kazuhiko SUGASAKA, Ayako FUJII 大阪工業技術試験所四国支所：香川県高松市花の宮町 2 丁目。

*2 Jun MIZUGUCHI 東京工業大学資源化学研究所：東京都目黒区大岡山。

1) 菅坡和彦, 工化, 70, 399 (1967).

2) 久保 勝, 宮崎秀甫, 大工試季報, 6, 250 (1955).

3) G. Mattock, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 4835 (1954).

4) 清水義勝, 宮 重敏, 舟木好右衛門, 工化, 67, 788 (1964).

5) 酒井 登, 吉川克爾, 鈴木森夫, 小橋進吉, 工化, 64, 613 (1961).

この型は Zn^{2+} 塩, Ni^{2+} 塩, Ti^{4+} 塩, Zr^{4+} 塩などについて認められた。

3.2 特殊な pH 変化

金属塩水溶液にアルカリ溶液を添加すると, 添加量が増加する過程で, ある種の金属塩について, 特殊な pH 変化が観察された。

(1) 途中の過程: ペリリウム塩の加水分解過程において測定された準安定 pH と安定 pH をアルカリ添加量に対してプロットすると図 2a に示すように, 1/2 当量を境にして溶液の pH は 2 段階に上昇した。第 1 段の過程では, アルカリ添加直後いったん生じた沈殿は時間経過とともに消失した。この過程では pH の経時的低下はほとんど認められなかった。第 2 段の過程では, 生じた沈殿はもはや消失せず, 準安定 pH と安定 pH が認められた。Mattock はペリリウム塩の加水分解過程において同様な現象を認めた⁵⁾。

カドミウム塩の加水分解過程において測定された準安定 pH と安定 pH を図 2b に示す。図 2b において, 1/2 当量までは準安定 pH と安定 pH の差は比較的小さいが, 1/2 当量を超えると, この差が大きくなる。塩化カドミウムは加水分解のさいに塩基性塩 ($\text{CdCl}(\text{OH})$) を生じやすいといわれている⁶⁾。このことから 1/2 当量までは塩基性塩を沈殿し, 1/2 当量を超えると塩基性塩が水酸化物になると考えられる。

(2) 当量点近くにおける変化: 銅塩にアルカリ溶液を添加するとはじめ青白色の沈殿を生ずるとともに図 3.1a で示される pH 変化を繰り返しながら溶液の pH は次第に高くなり, 当量近くで急に 1b で示すような変化を示した。同時に青白色沈殿は褐色を帯び安定 pH の点では黒褐色を示した。黒褐色沈殿の X 線回折の結果, 酸化銅の回折線のみが認められた。

亜鉛塩にアルカリ溶液を添加すると, 当量点近くで図 3.2b に示すように 2 段階の pH 低下が認められた。最終沈殿物の X 線回折の結果, 酸化亜鉛の回折線のみが認められた。Feitknecht は, 溶液をかきまぜない場合酸化亜鉛を生じ, はげしくかきまぜると水酸化物を生じ, OH^- の濃度差があると酸化物を生ずると述べている⁶⁾。このことを著者らの実験結果から考えると, 高アルカリ濃度に至るとはじめ生じた水酸化物が脱水されて酸化物に変化するものとするほうが妥当であると考えられる。

ここに示した pH 変化の意義についてはまだ十分明らかではないが, 難溶性金属水酸化物 (または水酸化物を経る酸化物) の沈殿生成機構について示唆を与えるものと考えられる。

(昭和 41 年 4 月, 日本化学会第 19 年会講演)

6) W. Feitknecht, *Kolloid-Z.*, 136, 52 (1954).

図 2 金属塩にアルカリ溶液を添加したときの準安定 pH と安定 pH

a : 0.1 mol/l $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 + 5\text{N NaOH}$, b : 0.1 mol/l $\text{CdCl}_2 + 5\text{N NaOH}$

図 3 塩化銅および硫酸亜鉛にアルカリを添加したさいの初期と当量近くの pH 変化

1 : 0.1 mol/l $\text{CuCl}_2 + 5\text{N NaOH}$, a : 0.2 当量添加
2 : 0.1 mol/l $\text{ZnSO}_4 + 5\text{N NaOH}$, b : 0.9 当量添加

本研究の一部は著者の 1 人菅坡和彦が科学技術庁国内留学生として東京工業大学に留学中に行なった。終りにあたり, 有益なご教示を賜りました東京工業大学資源化学研究所長舟木好右衛門先生, 鈴木周一先生に深甚の謝意を表します。また終始ご激励いただいた, 大阪工業技術試験所長 (当時) 鹿園直治氏, 四国支所長中場幸郎氏に感謝いたします。