水酸化物の沈澱及び之れに關聯せる若干の現象の研究*

(昭和十四年十二月廿日受領)

桂井富之助

著者は大正14年(1925)より昭和2年(1927)に到る2年間ボーキサイト或は粘土等よりバイヤー法によつてアルミナを抽出する研究に従事した。この際に鑛石中に不純物として含まれる鐵分の加壓加熱下に於ける形態の變化に著るしい興味をおぼへた。これを動機として水酸化物並びに數多の無機コロイド物質の加壓加熱下に於ける形態の研究を開始した。實驗の際にはコロイドの形態の變化のみでなく、これに關聯する化學反應をも併せて觀察した。よく知られてゐる様に 100°C 以下に於ける金屬水酸化物の研究は多くの人々によつて爲されたが、加壓加熱下に於ける研究は特殊の裝置を必要とするので、今迄研究の數が非常に尠かつた。本研究はこの缺を補ふものとしていささか意義あるものと思はれる。以下その要旨を述べる。

實驗には鋼製のオートクレーブを用ひた。コロイドを入れる容器としては、取り扱ふ物質の性質に應じて、熔融シリカ、白金、銀等を用ひた。

1. 鹽類の水溶液の高温に於ける加水分解によつて水酸化物の沈澱を生ずる過程を追跡する爲に、鹽類の水溶液を 100°C 以上の種々の温度に熱して、その爲に生じた混濁を Pulfrich 比濁計を用ひて測定した。鹽化アルミニウム、鹽化マンガン、鹽化コバルトに於ては加熱温度の高くなるに従つて混濁度の増す事を認めた。これによつて加水分解によつて沈澱の生ずる機構は、水溶液 $\rightarrow$ コロイド状態 $\rightarrow$ 凝縮 $\rightarrow$ 沈澱生成 なる事を推察した。

2. 混濁度の測定の際に於ける光の吸収の影響を考へに入れて、若干の假定の下に、濃度と比混濁度との關係を與へる式を導き、これが可視部に於て鹽化鐵、鹽化アルミニウム及び牛乳に就いて成立する事を示した。

3. $100\sim 180^{\circ}\text{C}$ に於ける鹽化第二鐵水溶液の加水分解並びに 150°C に於ける水酸化第二鐵の形態の變化を研究した。X線粉末法によつて加水分解生成物並びに脱水生成物が共に赤鐵礦と同一の構造を有する事を確めた。 100°C 以上に於ける鹽化鐵、鹽化アルミニウム及び鹽化クロムの加水分解による水酸化物の沈澱生成は、鹽化ナトリウム或は鹽化バリウムの存在によつて妨げられる事を示した。マグネタイト型の組成を有する強磁性化合物をオートクレーブ處理によつて製造しようとして、二、三の實驗を試み、その結果を考察した。

4. 水酸化鐵の沈澱が生ずる際に水溶液の状態が如何なる變化を示すかを調べる目的を以て、鹽化第二鐵の水溶液にいろいろの量のアムモニアを加へて其の際に起る光の吸収及び比濁度の測定を行つた。この實驗に於て試料は、鹽化鐵の濃度は一定、アムモニアの濃度のみが變化する様に調製された。測定の結果は、可視部に於てはアムモニアの量が増すにつれて光の吸収が増加する。波長 $615\text{ m}\mu$ に於ては光の吸収はアムモニアの濃度に関して Lambert-Beer の法則に従ふ。又、アムモニアの或る濃度に於て比濁度の最大が認められる。この事は2に於て述べた理論的考察から説明される。鹽化第

* 本文は東京帝國大學理學部に提出せる學位請求論文, "T. KATSURAI; Studies on the precipitation of hydroxides and on some related phenomena, *Sci. Papers. Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo)*, 35(1939), 191~227" の要旨である。

二鐵水溶液に二價の金屬鹽、即ち硫酸ソーダ、硫酸マグネシウム、硫酸亞鉛、硫酸第一鐵を加へる際に於ける色の變化を測定し、それが同一傾向を有する事を示した。

5. 二價と三價の鐵鹽を含む水溶液にアルカリを加へた際に生ずる黑色の磁性を有する沈澱に關する實驗的研究を行つた。X線粉末法によりこの沈澱はマグネタイトの構造を有する事を認めた。この沈澱はオートクレープを用いて 180°C に熱しても構造に變化を生じない。二價と三價の鐵鹽より水酸化物をつくる際に同一の材料を用ひても調製の順序によつて生成物の性質が著しく異なる事を示す實驗の處方を與へた。マグネタイトの沈澱に超音波を作用せしむる事によつてマグネタイトのコロイドをつくり、その磁場に於ける性質を研究した。磁性を有するコロイドの磁場に於ける沈降及び擴散を理論的に考察した。

6. 種々の金屬の水酸化物即ち、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化クローム、水酸化ニッケル、水酸化第二鐵、水酸化第二鐵と水酸化アルミニウムとの混合物、水酸化コバルト、水酸化鉛を 100°C 以上のいろいろの溫度に熱して、その際に起る變化を觀察し、その結果を記載した。ある種のゲルのオートクレープ處理によつて鑛物、Northupite 及び Tychite を合成した。

7. 種々の無機コロイドを 100°C 以上に熱した際に於ける變化を研究した。種々のフェロシアン化物のコロイドは一般に凝縮する。これに關聯して黃血鹽及び赤血鹽の水溶液の 100°C 以上に於ける分解及び分解生成物の研究を行つた。ハロゲン化銀及び硫化砒素のコロイドの 100°C 以上に於ける變化を觀察し、製法によつてコロイドの性質が如何に支配されるかを研究した。

8. 二種の含水金屬固體鹽を摺り混ぜる事によつて常溫に於て液化が起る現象の研究を行つた。かかる現象を起す金屬固體鹽の組み合わせの例を拾數個與へ、その生成物の性質を研究した。

(東京市本郷區駒込 理化學研究所)