湿式塩化法における金属塩の加水分解について*

正 会 員 吾 妻 潔**
准 会 員 亀 谷 博***
桶 田 岩 三****

On the Hydrolysis of Salts of Metals in Chlorine Water

Kiyoshi AZUMA, Hiroshi KAMETANI and Iwazō OKEDA

The hydrolysis of metal chlorides in chlorine water are followed by means of pH and extinction(ϵ) measurements. On the titration curves we can point out the beginning of hydrolysis and of coagulation because of increase and decrease of ϵ . With varying concentration C of metals, the pH values of hydrolysis determined by the above mentioned method are plotted against $\log C$.

Moreover, when we represent the pH as a function of $\log \epsilon$ at a constant C , curves consisting of straight-lines segments are obtained. As a result of these figures, we conclude the products of hydrolysis of FeCl_3 and CuCl_2 are to be $\text{Fe}(\text{OH})_3$ and $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{Cl}$, respectively.

1. 緒 言

湿式塩化法において使用する塩素水は、一部が塩酸と次亜塩素酸に解離している。これは酸化鉄に対しては、もつぱら塩酸による溶解作用を行い、硫化鉄に対しては酸化作用及び溶解作用を同時に行う。そして何れの場合でも金属が低級原子価であれば酸化されて高級原子価となる。酸化物が塩酸に溶解する事と、塩化物が加水分解を受けて水酸化物になる事とはお互に逆行する反応であるから、金属塩の加水分解は湿式法で鉄石を処理する場合、浸出するためにも又沈澱分離するためにも重要な問題である。このため湿式塩化法で鉄石を処理する場合の基礎的な問題として、塩素水中における金属塩の加水分解について研究した。

金属塩溶液の加水分解については多くの研究がなされており、総合的な研究として、Britton¹⁾、岡²⁾の報告がある。著者等はガラス電極を使用して pH を測定し、同時に光電比色計(干渉フィルターによる単色光、光電池式)を用いて溶液の吸光度を測定し、これ等により加水分解の進行状況を調べた。

2. 塩素水の pH 及び NaOH による滴定曲線

萩沢³⁾はガラス電極を使用して塩素水の pH を測定し、これと Jakowkin⁴⁾の得た値とを比較している。著者等も

第 1 図

まづ塩素水の pH を求めた。使用した pH 計は電位差計型のものである。第 1 図は著者等がガラス電極によつて測定した pH 曲線と萩沢、Jakowkin のそれとの比較である。Jakowkin と萩沢の測定値の差は pH 2.0 付近で 0.1 以内であり、この差は塩素水を流動させる事により更に

第 2 図

小さくする事が出来、これより塩素がガラス中のアルカリの溶出を容易ならしめていると萩沢は推定している。著者等の用いたガラス電極による測定値は pH 2.0 付近でほぼ 0.25 高い値を

*昭和29年4月16日受理

**東大教授、工博、冶金学教室

***東大工学部大学院学生

****東大工学部冶金学教室

与えたが、これはガラスの質の相違によるものであると思われる。更にこの pH 計を用いて塩素水、塩酸及び塩素水に塩酸を加えたものについて $1/10$ N NaOH で滴定した結果を第 2 図に示す。塩素を含む場合は加水分解の結果、反応が 2 段に分れている事が見られる。

3. 実験方法

一般に加水分解を生じる pH は溶液中の共存物質によつて影響されるが、ここでは共存物質の影響に関しては省略した。加水分解によつて生じた水酸化物或いは塩基性塩のコロイド溶液乃至懸濁液に対しては普通チンダル光を測定する方法が行われているが、著者等は光电比色計を用いて簡単に測定し得る吸光度を求め、これより加水分解の進行状況を調べる事にした。この際、使用する光の波長は溶液又は沈殿の余色に当る波長を用い、白色の場合には最短波長 (430m μ) を使用した。コロイド溶液或いは懸濁液においても粒子の大きさが変わらない時には普通の溶液と同様に Lambert-Beer の法則が成立し吸光度 (以下 ϵ とす、 $\epsilon = \log I_0/I$) はコロイド溶液の濃度 C と液層の厚さ l の相乗積に比例し、 l が一定 (おおよそ 1cm セルを使用) であれば C に比例する。

加水分解が進行して沈澱量 (コロイド状の場合を含めて) が増加する状況については次の 3 種の場合がある。すなわち第 1 は沈澱粒子の各々の直径がほぼ同じで粒子数が増加する場合、第 2 は沈澱粒子数の増減がなくその直径が増大する場合及び第 3 は第 1、第 2 が同時に起る場合で、これ等の差は核の発生速度及び核の成長速度の相互関係によつて説明され、実際問題としては実験条件に左右される事が多い。第 1 の場合には吸光度と沈澱量は比例するが、第 2 第 3 の場合には簡単な関係は求められない。加水分解速度に変化のある場合には遅い時には吸光度は少しづつ増加し、速度が速い時には急激に増加し、測定する迄の経過時間によつて影響される。更に懸濁粒子が分散又は凝集する場合にも吸光度に変化が現われる。凝集が生じた場合には粒子は沈降し易くなり、 ϵ の値のばらつきの原因となる。凝集の機構としては、コロイド粒子が有している荷電による粒子相互の反撥力が消失するため、粒子の衝突を妨げる力がなくなるためであると説明され、これは等電点において最も迅速に行われる。水酸化物の等電点は生成条件及び共存物質によつて影響される。後述する様に吸光度の曲線の形から一般に凝集の開始点を指摘する事が可能である。この場合も凝集速度が一応問題となる。

4. Fe 及び Cu の加水分解について

塩素水中では Fe^{++} 及び Cu^{++} は直ちに酸化されるから Fe^{+++} 及び Cu^{+++} について調べればよい。Fe に関する研究は

第 3 図

すでに発表されたものがあるが、著者等は $FeCl_3$ を溶解して試料とした。第 3 図に pH 曲線及び吸光度曲線を示す。試料溶液に NaOH 溶液を滴下してゆくと、まず遊離塩酸が中和されて pH が僅かづつ上昇すると共に試料溶液が稀釈せられて吸光度が僅かづつ下る。pH 1.5 附近より加水分解が始まり黄色の色調が強くなると共に溶液にチンダル光が認められて吸光度が増加し始める。黄色より橙色を経て赤色に移り懸濁が進行し、この間 pH の上昇と共に吸光度が急激に増加する。更に pH の上昇と共に吸光度は極大値を取り、しかる後に下降してある一定値となりあたかも入の字の如き曲線を描く。この時は沈澱は凝集して沈降し易い粗粒となつてしまつている。この吸光度が最大値を示す pH は HCl の時 4.7、塩素水の時 5.2 附近である。 $Fe(OH)_3$ の等電点は A. Krause によれば pH 5.2 であるから、塩素水の時は一一致し塩酸の時はやや低い値である。この様に加水分解のほぼ終了すると思われる pH で凝集が始まると終了点を求める事が困難となる。吸光度曲線は始めゆるやかに増加し次第に急峻となる。この事は加水分解の速度が低い pH で遅く、高い pH で速い事を意味している。 Cu の場合著者等の測定値を第 4 図に示す。塩酸の時緑色の $Cu(OH)_2$ を生じ、吸光度は直線的に増加する。塩素水の場合は図により明らかな様に凝集点が 2 存在する。第 1 の凝集点は塩酸の場合と同じく $Cu(OH)_2$ の緑色のものである。

第 4 図

この緑色沈澱は pH 7.9 附近より次第に黒色化すると共に再分散し、吸光度は急激に増加し第 2 の凝集点を生じ、これは第 1 のものより遙かに高い。このため Cu の濃度は塩酸の場合の $1/3$ に稀釈して用いた。この

使用波長: 530mμ(HCl)・430mμ(Cl₂)

第 5 図

使用波長: 660mμ

第 6 図

使用波長: 430mμ

第 7 図

黒色物質は $\text{CuO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ¹⁴⁾ であると思われる。なお Zn, Al, Mg 等についても実験したが、これ等はいずれも塩素水中で特異な反応を示さなかつたので省略する。

5. Cr, Ni 及び Co の加水分解について

これ等は各々の塩化物を溶解して使用した。Cr (第 5 図) は塩酸の場合は加水分解により帯緑白色のコロイドを生じ、次いで緑色を経て暗緑色の沈澱 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ¹⁵⁾ となる。塩素水の時 pH 1.7 に至るとその最高原子価まで酸化されて重クロム酸となり沈澱を生じない。Ni (第 6 図) は塩酸の時緑色沈澱 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ を生じる。塩素水の時黄褐色を経て黒色となり、このものの吸光度は極めて大きいので溶液を稀釈した。Co (第 7 図) は塩酸の時緑色沈澱 $\text{Co}(\text{OH})_2$ を生じるが、塩素水の時黄褐色より黒色に変化し、Ni と同様に $\frac{1}{5}$ に稀釈する必要があつた。Ni 及び Co の黒色沈澱物は $\text{Ni}(\text{OH})_3$ 及び $\text{Co}(\text{OH})_3$ であるが、Co は陽極酸化によつて CoO_2 を生じ、Ni は NaClO によつて $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ¹⁷⁾ のみを生じると云われる。

6. Pb の加水分解について

PbO を塩酸又は塩酸を加えた塩素水に溶解してその

使用波長: 430mμ

第 8 図

加水分解を調べると、第 8 図の如き曲線が得られた。塩化鉛の溶解度は小さいが加水分解によつて白色沈澱を生じる。塩素水の場合は複雑であつて、低い pH で一度赤橙色のコロイドを生じるが、

これは pH 4 附近で再分散して赤褐色となり吸光度は急激に増加する。この赤褐色のものは PbO_2 と考えられる。

7. 考 察

この様にして各金属についてその濃度 C を種々に変化せしめ NaOH を滴下して pH 及び ϵ の図を描き ϵ の立上り点の pH を求めて、pH 対 $\log C$ のグラフを求めると第 9 図が得られる。

例えば 2 価の金属 M について次式 (1) 又は (2) の如き

*J. Am. Chem. Soc., 74, 1952, 1436-7 より計算

**Ann. Chem., 20, 1945, 161-213

第 9 図

加水分解が行われるものとすれば

これ等のイオンの濃度を $[]$ で表すと、加水分解恒数をそれぞれ K_1, K_2 として

$$K_1 = \frac{[\text{M}(\text{OH})^+][\text{H}^+]}{[\text{M}^{++}]}$$

$$K_2 = \frac{[\text{M}(\text{OH})_2][\text{H}^+]^2}{[\text{M}^{++}]}$$

従つて両辺の対数をとり移項すれば

$$\text{pH} = \log [\text{M}(\text{OH})^+] - \log K_1 - \log [\text{M}^{++}] \quad (3)$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \log [\text{M}(\text{OH})_2] - \frac{1}{2} \log K_2 - \frac{1}{2} \log [\text{M}^{++}] \quad (4)$$

* 濃度 C は理論的には、一般に mol/l 又は ion mol/l を用いるが、こゝでは g/l として表した。

が得られる。すなわち pH 対 $\log [M^{++}]$ のグラフは直線となり、これが軸となす傾きは -1 及び $-1/2$ でなければならぬ。第9図はイオン濃度でなく全濃度で表してあるが概ね直線となっている事はこの理由によるのである。個々の金属において実際の加水分解の式を求めるには、更に精密に濃度及び pH を求め、かつまた塩基性水酸化物の溶解積をも考慮せねばならない。勿論溶解積が低ければそれが沈澱して来るからである。第9図の Pb は、ここでは $PbCl_2$ を使用したが、これは Pb^{II} の直線を与える。これに塩素水を加えて加水分解を調べると Pb^{IV} の曲線を与える。この加水分解の pH は第8図の Cl_2 の曲線の最初の加水分解点に相当し、赤橙色のコロイドを与える。他方 Pb_2O を HCl 及び Cl_2 で処理して H_2PbCl_6 (2.4N HCl 溶液) を準備し、同じ濃度の HCl で稀釈して加水分解を調べると $PbCl_6^{--}$ の曲線の実線となるが、もし水で稀釈すると点線の如く極めて低い pH を与

える。この理由は $PbCl_6^{--}$ が安定して存在するために相当量の Cl^- イオンを必要とするためであろう。この場合は何れも赤褐色の PbO_2 を生じた。

2種以上の金属が溶液中に存在する時には、低い pH で加水分解する金属がまず水酸化物を生じ次いで第2の金属が水酸化物となる。このような場合には初めに沈澱した水酸化物により他の陽及び陰イオンの吸着又は他金属との共沈の現象が見られ、前者はコロイド粒子の表面で生じ後者は粒子の組成として生じる。Feitknecht¹⁸⁾によれば2価及び3価の金属 (M^{II} , M^{III}) の間に、 $4 M^{II} (OH)_2 \cdot M^{III} (OH)_3$ 及び $2 M^{II} (OH)_2 \cdot M^{III} (OH)_3$ の如き型の複水酸化物が認められ、前者には M^{II} として Ni, Mg, Co, Zn, M^{III} として Al, Fe^{III}, Co^{III}, Cr^{III} があり後者には $2Ca(OH)_2 \cdot Al(OH)_3$ がある。何れの型になるか或は単なる混合物を生じるかは、各金属の原子半径により決定されるとしている。稀薄溶液の加水分解にお

いてもこのような複水酸化物を生じるか否かは疑問であるが、加水分解の pH が接近している場合には考慮する必要がある。

以上は NaOH 溶液滴下量をパラメーターとして pH と ε との関係を求めたのであるが、直接両者の関係を図示する事も出来る。この時には ε は第9, 10図の濃度 C に相当するものであるから、矢張りその対数を用いて表し、なるべく細かく pH を変化せしめて ε を測定してプロットすると第10, 11図が得られる。この時は(1), (2)式における $M(OH)^+$ 又は $M(OH)_2$ 及び M^{++} を ε にて直接測定しているのであるからやはり直線が得られる。そして反応式が異なる所でこの直線が折れ曲るわけである。この折れ曲る点を各濃度について順次結んでゆくとやはり直線となる筈であり、図中 I, II, III 等のローマ数字を付した直線がこれである。この直線が第9図の直線に相当するものである。これ等直線で区分された区域内では、同じ反応式にしたがつて加水分解が進行し、pH と ε との直線は平行線となる。Fe について $Fe(OH)_3$ の溶解積 L を、Fe の濃度に相当する ε について求めればこれは III の直線と一致する(第10図)。したがってこの直線より上方にては、 $Fe(OH)_3$ が生成している事が推定される。Cu について

使用波長: 430m μ 第 10 図 使用波長: 430m μ
—x—x—塩素水添加

使用波長: 660m μ 第 11 図 使用波長: 660m μ 使用波長: 660m μ

は $\text{Cu}(\text{OH})_2^{2)}$ の他に $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{Cl}^{2)}$ なる塩が報告されているが、後者の溶解積はⅡの直線と概ね一致するが傾きがやや異なる。 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ はこの Cu の濃度では生成しないが、より低い濃度では生成する事が予想される。 Ni , Co 等については現在得られている溶解積の値がまちまちである。なお $\text{Co}(\text{OH})_2^{19)}$ の溶解度として $5.6 \times 10^{-3} \text{mg/l}$ が報告されている。

図を比較してみると、2価金属、3価金属について各々共通点が見出され、たとえば2価の時は水平な線が現れているが3価には存在しない。又最初の加水分解の開始点(図中すべてⅠの直線)は、一般に案外に低いものであつた。

8. 結 論

湿式塩化法において塩素水中における種々の金属の加水分解について、溶液の pH 及び吸光度を測定して研究した。この方法によつて各金属の濃度を変え、加水分解の pH を求めてグラフに表した。更に若干の金属について、細かく pH を変化せしめて ε を測定し、両者の間にある関係について考察を試みた。

この研究は費用の一部を文部省科学研究費によつたものである事を附記する。

参 考 文 献

- 1) Britton: J. Chem. Soc., 127, 1925, pp2110

- 2) 岡好良: 日本化学会誌, 59, 昭13, 971~1013頁
 3) 萩沢浩: 理研彙報, 20, 昭16, 999頁
 4) Jakowkin: Z. phys. Chem., 29, 1899, 613.
 5) Fe の加水分解について 桂井: Kolloid-Z., 80, 1937, 291—4.
 6) T. Caspersson: Kolloid-Z., 65, 1933, 301—7.
 7) R. Ellis: Z. physik. Chem., 89, 1914 145—50.
 8) F. Fowis: Ibid. 89. 1914. 186—212.
 9) D. Bézier: Ann. chim., 20, 1945, 161—213.
 10) J. Cathala et J. Cluzel: Compt. rend., 208, 1939, 186—8.
 11) J. Cathal et J. Cluzel: Compt. rend., 203, 1936, 401—3.
 12) A. Krause: Z. anorg. allg. Chem., 174, 1928, 145.
 13) H. Guiter: Compt. rend., 228, 1949, 569—70.
 14) J.W. Mellor: Cu, P 147.
 15) D. S. Datar and M. Qureshi: Chem. Abst., 1941, pp57683.
 16) E. Elöd und Th Schachowskoy, Kolloid-Z., 69. 1934, 205—15.
 17) J. Besson: Ann. chim., 2, 1947, 527—98.
 18) W. Feitknecht: Chem. Abst., 36, 1942, 57213
 19) F. Ferla: Chem. Abst., 37, 1943, 71753.

昭和28年発行本会誌についての総覧 (2)

製作所要日数: 会誌毎月の掲載原稿が定まると編集事務係では、これを一々割付用紙によつて字数割付をすると共に図面や写真は製版に廻すといつた準備手配をして、原稿を印刷所に渡す。原稿を印刷所に渡してから印刷屋上りがすむと製本屋へ廻り、製本が出来て本会へ納本され発送という工程を通るのだが、この原稿を印刷所に渡してから納本されるまでの日数を製作所要日数として昨年中の各作業工程別にその実績日数を示すと次表の通りである。

昨年1月が71日もかかったのは前年12月の電産争議から尾を曳いた印刷所内の作業手狂いや停電続きの影響で12月が24日という驚異的短日数であつたのは印刷所が一切を本会のため傾注努力し盡された結果である。昨年の平均数は41日であるが、印刷所においても、機械を空けて本会誌のみを待つて居るわけでなく、大体総頁数70頁内外のもので30日位が標準である。本会では30以内仕上げを目途に努力しているのである。

会誌原価の比率: 編集諸経費を除

き、単に版組、印刷、製版、製本、用紙代を製作費とし、これに会員手許に届けるまでの郵送料(封皮代を含めず)を含めたものを会誌原価として如上各費目の百分率をお目かけると昨28年の平均数は次表の通りである。

費 目		製作費に対する百分比	会誌原価に対する百分比
組 製 印 用 製	代	36.6%	32.0%
	版	8.7	7.6
	刷	16.9	14.8
	紙	29.1	25.5
	本	8.7	7.6
小計(製作費)		100.0	87.5
郵 送 料			12.5
合計(会誌原価)			100.0

これから見ても郵送料は中々軽視できない比重を示している。今年から用紙を一段と上質に改めたので、今年の比率は幾分変つて来るであろう。(事務局)

作 業 区 分	所 要 日 数 (年間平均)(日)	最 長	最 短
原稿を渡して初校の出るまで 初校が出てから再校三校を齎て校了まで 校了から刷上るまで 刷上つてから製本し完納まで	13日	33日 (1月)	5日 (4,10月)
	21	32 (4月)	10 (7月)
	5	11 (2月)	2 (8,11月)
	2	3	1
以上計 (原稿渡してから納本まで)	41	71 (1月)	24 (12月)