水酸化鉄の解膠に関する研究 (第 5 報) 水酸化鉄粉末の塩酸溶液中での解膠¹⁾

中垣正幸, 田川美恵子

京都大学薬学部²⁾Studies on the Peptization of Ferric Hydroxide. V.¹⁾ On the Peptization of Ferric Hydroxide Powder in Aqueous Hydrochloric Acid Solution

MASAYUKI NAKAGAKI and MIEKO TAGAWA

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kyoto University²⁾

(Received July 24, 1978)

The difference of degree of peptization in two kinds of ferric hydroxide powders prepared by heat-dry (105°, 6 hr) and freeze-dry methods was investigated in aqueous hydrochloric acid solution. The characteristics of both kinds of powders were estimated by measurements of zero point of charge, particle size distribution and X ray diffraction patterns. Ferric hydroxide was peptized by adding the powder into a hydrochloric acid solution and boiling for 8 hours. The degree of peptization was evaluated by the concentration of ferric hydroxide in the sol thus formed. The concentration was determined by chelatometry after dissolving the colloidal particles into ferric ions.

The degree of peptization in freeze-dried was higher than that in heat-dried samples however, peptization was higher in undried samples. The pH values in which 80% of the added amount of ferric hydroxide was peptized were about 2.6, 1.8 and 1.5 for undried, freeze-dried and heat-dried samples, respectively. The efficiency of peptization tended to be higher in lower pH region but it decreased abruptly around pH 1. The mechanism of peptization in these samples was considered from the view point of electrochemical phenomena caused by the adsorption of hydrogen ions on the ferric hydroxide particles and the ionic strength of the systems.

Keywords—ferric hydroxide; sol; peptization; hydrochloric acid; zero point of charge; freeze-dried ferric hydroxide powder; heat-dried ferric hydroxide powder

濃厚で安定な水酸化鉄ゾル³⁾を調製するための基礎的研究として、これまでに塩酸や有機酸、アミノ酸の解膠作用を検討した。⁴⁾これらの研究では解膠法でゾルを調製する際、原料である水酸化鉄沈殿を洗浄したのち乾燥せずに実験に供した。しかしゾルを大量に調製する必要がある場合には、水酸化鉄沈殿を乾燥させて粉末の状態を用い得ると便利である。そこで本報では、水酸化鉄沈殿を乾燥した場合と乾燥しない場合とで解膠率がどのように変化するかを塩酸を解膠剤として調べた。さらに、水酸化鉄の乾燥条件の影響についても検討した。

結 果

水酸化鉄粒子の特性

(1) 電荷ゼロ点 金属酸化物あるいは水酸化物粒子の表面特性はそれらの製造方法や処理条件によって著しく変化するといわれる。⁵⁾したがって、乾燥条件の異なる水酸化鉄粉末の解膠を検討する場合にもまずその表面特性を明らかにしておく必要がある。

一般に、金属酸化物粒子は水中で正または負に帯電する。この表面電荷量は水溶液の pH によって変化し、あ

1) 中垣正幸, 田川美恵子, 日本薬学会第 25 回近畿支部総会 (神戸) で発表, 1975 年 11 月.

2) Location: Shimoadachi-cho, Yoshida, Sakyo-ku, Kyoto.

3) 水酸化鉄ゾルという言葉は、その部分脱水物であるオキソ水酸化鉄ゾルをも含めた広い意味に用いられることが多いので、前報と同様に本論文でもこれを用いることにする。

4) a) 中垣正幸, 田川美恵子, 薬誌, 96, 18 (1976); b) 中垣正幸, 田川美恵子, 薬誌, 97, 1228 (1977); c) 中垣正幸, 田川美恵子, 薬誌, 98, 1356 (1978).

5) G.A. Parks, Chem. Rev., 65, 177 (1965).

る pH においてゼロとなる。⁶⁾ このときの pH 値がその金属酸化物粒子の電荷ゼロ点 (ZPC) と呼ばれる。金属酸化物-水溶液系では水素イオンが電位決定イオンであって、水中における金属酸化物粒子表面の電荷発生機構は表面水酸基への水素イオンの吸着・脱着として次のように説明されている。⁶⁾

ここで MOH_2^+ および MO^- は金属酸化物表面の正電荷サイトおよび負電荷サイトをそれぞれ表わしている。このような系においては金属酸化物の水懸濁液に対する酸またはアルカリ水溶液による電位差滴定曲線から、水素イオンの吸着量・脱着量を pH の関数として求めることができる。

本実験に用いた水酸化鉄粉末の電荷ゼロ点を調べるために $2 \times 10^{-2} \text{ N}$ 塩化カリウム水溶液中に塩酸を添加し、その中に水酸化鉄粉末を懸濁させてチッ素ガス気流中で水酸化カリウム水溶液による pH 滴定を行なった。水酸化鉄の存在しない系でも同様の測定を行ない、得られた二つの曲線から同一 pH におけるアルカリ消費量の差を求めて水酸化鉄粉末への水素イオンの吸着量・脱着量を算出した。すなわち、水酸化鉄粉末が存在しないときおよび存在するときの同一 pH を与えるための KOH の体積をそれぞれ v, v' (ml) とし濃度を C (mol/l) とすると、水酸化鉄粉末への水素イオンの吸着量 X_{H^+} (mol/g), は

$$X_{\text{H}^+} = \frac{(v-v')C}{1000} \cdot \frac{1}{W} \quad (2)$$

によって求められる。ここで W は水酸化鉄粉末の重量 (g) である。Fig. 1 に pH 滴定曲線を、Fig. 2 に X_{H^+} -pH 曲線を示す。Fig. 2 の縦軸の正值は吸着量、負値は脱着量をあらわしており、吸・脱着量がゼロとなる pH が試料の電荷ゼロ点に相当する。図より電荷ゼロ点は未乾燥試料で 7.60, 凍結乾燥試料で 7.48, 加熱乾燥試料では 7.28 となり、乾燥することによって電荷ゼロ点は低 pH 側に移行し、加熱乾燥は凍結乾燥より電荷ゼロ点をさらに低くすることがわかる。

一般に金属酸化物の電荷ゼロ点に影響を与える因子として金属カチオンの価数、原料に起因する SO_4^{2-} などの

Fig. 1. pH Titration Curves

- : 10^{-2} N HCl 10 ml in $2 \times 10^{-2} \text{ N}$ KCl 100 ml.
- : 10^{-2} N HCl 10 ml + wet sample of ferric hydroxide, 1.0 g in $2 \times 10^{-2} \text{ N}$ KCl 100 ml.
- : 10^{-2} N HCl 10 ml + freeze-dried sample of ferric hydroxide 1.0 g in $2 \times 10^{-2} \text{ N}$ KCl 100 ml.
- : 10^{-2} N HCl 10 ml + heat-dried sample of ferric hydroxide 1.0 g in $2 \times 10^{-2} \text{ N}$ KCl 100 ml.

Fig. 2. Adsorption Amount of Potential Determining Ions (H^+) on Ferric Hydroxide as a Function of pH

Indifferent electrolyte: KCl

- : Wet sample.
- : Freeze-dried sample.
- : Heat-dried sample.

6) G.A. Parks, P.L. deBruyn, *J. Phys. Chem.*, **66**, 967 (1962).

不純物の存在, および Hydration が挙げられている.⁵⁾ 本研究に用いた試料は乾燥条件のみが相違するから試料によって電荷ゼロ点に変化するのは Hydration の相違に基づくと思われる. Hydration に関係した電荷ゼロ点の変化は酸化鉄, 酸化アルミニウム, 酸化チタンの例では hydrous な試料がそうでないものより 1.5—2.5 程度大きいといわれる.⁵⁾ 本研究に用いた試料でも加熱乾燥試料の電荷ゼロ点が最も小さいのは乾燥によって構造水離脱などの現象が起り粒子の表面構造が変化している可能性を示唆している. これは Fig. 1 にみられるように suspension pH (HCl と当量の KOH を加えたときの pH) の変化によっても示されており, 乾燥の有無や乾燥条件の相違によって粒子の表面特性が変化していることがわかる.

(2) X 線回折 電荷ゼロ点の測定により水酸化鉄粒子の構造水離脱現象が起っている可能性が示唆されたので X 線回折計数装置 (Norelco 社製) を用いて試料の結晶性を検討した.

試料の X 線回折曲線から, 未乾燥試料および凍結乾燥試料では回折ピークが認められないのでこれらの試料は非晶性と考えられる. なお未乾燥試料を常温で 3 ケ月保存すると弱い回折ピークが認められるようになる.

加熱乾燥試料では結晶性を示す回折ピークがあらわれ, その面間隔から $\alpha\text{-Fe}_2\text{CO}_3$ と $\alpha\text{-FeOOH}$ の混合物であることが確認された.

(3) 粒度分布 水酸化鉄粉末の粒度分布を調べるために沈降法 (実験の部参照) で実験を行ない粒子径を算出した. 各試料の粒度分布確率曲線は Fig. 3 に示すとおり対数正規分布である. 図よりメジアン径 (d_{med}) と幾何標準偏差 (σ_g) を求めると,⁷⁾ 未乾燥試料では $d_{\text{med}}=1.0\ \mu$, $\sigma_g=4.0$, 凍結乾燥試料では $d_{\text{med}}=0.35\ \mu$, $\sigma_g=3.57$, 加熱乾燥試料では $d_{\text{med}}=0.17\ \mu$, $\sigma_g=3.35$ となった. これらの粒子径は微小な一次粒子が集合した二次粒子の直径であるがその値は未乾燥試料が最も大きく, 次いで凍結乾燥試料, 加熱乾燥試料の順である. 幾何標準偏差には大差がないので粒子径の均一性の点ではほぼ同程度とみることができる.

塩酸濃度と解膠率

未乾燥試料, 凍結乾燥試料および加熱乾燥試料をそれぞれ鉄濃度一定 (0.5 M) となるように塩酸水溶液中に添

Fig. 3. A log-Normal Distribution of Ferric Hydroxide Particles

- : Wet sample ($d_{\text{med}}=1\ \mu$, $\sigma_g=4.0$).
- ◐: Freeze-dried sample ($d_{\text{med}}=0.35\ \mu$, $\sigma_g=3.57$).
- : Heat-dried sample ($d_{\text{med}}=0.17\ \mu$, $\sigma_g=3.35$).

Fig. 4. Relation between Initial Concentration of Hydrochloric Acid ($[\text{HCl}]_0$) and Fraction of Peptized Ferric Hydroxide to Added Amount of Ferric Hydroxide Precipitate ($[\text{Fe}]/[\text{Fe}]_0$), where $[\text{Fe}]_0=0.5\ \text{M}$

Symbols are the same as in Fig. 2.

7) T. Allen, "Particle Size Measurement," Chapman Hall LTD., London, 1968, p. 21; 久保輝一郎, 水渡英二, 中川有三, 早川宗八郎, "粉体・理論と応用," 丸善, 東京, 1970, p. 85.

Fig. 5. Relation between pH of Sols and $[\text{Fe}]/[\text{Fe}]_0$ for $[\text{Fe}]_0 = 0.5 \text{ M}$ (0.06 M for* and 0.11 M for**)

Symbols are the same as in Fig. 2.

となり Langmuir 式に従う。この直線の切片と勾配より求めた吸着の平衡定数 k と飽和吸着量 x_∞ は Table 1 のとおりである。

k および x_∞ の値は乾燥試料は未乾燥試料より小さく、加熱乾燥試料は凍結乾燥試料より小さい。飽和吸着量 x_∞ は吸着媒 1 g 当りの値であるからそれぞれの試料において比表面積の相違が無視できるときには x_∞ の値は水酸化鉄粒子の表面水酸基濃度に対応すると考えられる。従って x_∞ の減少は表面水酸基濃度の減少を意味し、 k 値の減少を招くことにもなる。 k は水酸化鉄への水素イオンの吸着の強さをあらわす定数であるから k 値の

Fig. 6. Adsorption Isotherm of Hydrogen Ion on Ferric Hydroxide Particle and Langmuir Plot

$x = ([\text{HCl}]_0 - [\text{HCl}])/[\text{Fe}]_0$
 ●, ■: Wet sample.
 ○, □: Freeze-dried sample.
 ○, □: Heat-dried sample.

Fig. 7. ZPC vs. k or x_∞ and $(\text{pH})_{0.8}$ vs. k or x_∞ Curves

ZPC: Zero point of charge of ferric hydroxide precipitate. $(\text{pH})_{0.8}$: pH value required to peptize 80% of ferric hydroxide precipitate.

TABLE I. Values of k and x_∞

Sample	$k(\text{l/mol}) \times 10^{-3}$	$x_\infty(\text{mol/mol}) \times 10^2$
Wet sample	8.9	5.5
Freeze-dried sample	5.1	3.7
Heat-dried sample	4.4	2.3

低下は水酸化鉄の電荷ゼロ点の低下を招くことにもなる。そこで x_0 と h および電荷ゼロ点の関係を図示してみると Fig. 7 (破線) のようになる。 x_0 および h の増大に伴って電荷ゼロ点は高となる傾向がみられるので上述の関係が成立していると考えられる。BET 法による比表面積の測定は未乾燥試料の場合問題があるので行っていないが x_0 が乾燥条件によって変化し、最も粒子径の小さい加熱乾燥試料の x_0 が最も小さいことから x_0 の値が表面水酸基濃度と関係をもち、乾燥、とくに加熱乾燥によって表面水酸基濃度が減少することがわかる。

考

察

 h および x_0 と解膠率

はじめに添加した水酸化鉄 (III) の沈殿の 80% が解膠するときの pH を Fig. 5 から求めてそれを $(\text{pH})_{0.8}$ とあらわすことにする。各試料の $(\text{pH})_{0.8}$ と h および x_0 の関係は Fig. 7 に実線で示すように h および x_0 の大なる試料ほど解膠する pH は高い。 h は水酸化鉄への水素イオンの吸着の強さをあらわす定数であり x_0 は水酸化鉄の表面水酸基濃度に対応すると考えられるから、表面水酸基濃度が高く水素イオンを吸着しやすい水酸化鉄粒子は弱酸性領域で解膠することになり、そのような水酸化鉄粒子 (粉末) を調製するには加熱乾燥より凍結乾燥が有効である。

鉄イオン濃度とイオン強度の影響

低 pH 領域では鉄 (III) イオン ($\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, FeOH^{2+} , Fe^{3+} , $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$) 濃度が高くなる⁶⁾ のでそれが解膠に関与すると予想される。そこで加熱乾燥試料について第 1 報^{4a)} で得られた水酸化鉄 (III) の溶解積 4×10^{-40} とゾルの pH 測定値を用いて、第 1 報^{4a)} と同様の方法により加水分解イオン種を含む鉄イオン濃度 ([ferric ion]) を算出し、それと解膠率の関係を Fig. 8 に ○印で示した。鉄 (III) イオン濃度が高くなるにつれて解膠率は上昇するが、ある鉄 (III) イオン濃度以上で解膠率は急激に減少する。この曲線は Fig. 5 の解膠率-pH 曲線と類似している。pH と鉄 (III) イオン濃度の対数の関係は Fig. 8 に ●印で示すように pH が低下すると $\log[\text{ferric ion}]$ は直線的に増大するから水素イオンおよび鉄 (III) イオン濃度の高い領域で解膠率が著しく低下していることになる。

解膠を妨げる因子としては系のイオン強度の増大が考えられるので第 1 報^{4a)} と同様の方法でイオン強度 J を算出し、 $\sqrt{J}$ と解膠率の関係を Fig. 9 に ○印でプロットした。 $\sqrt{J}$ が約 0.5 以上で $\sqrt{J}$ の増大に伴って解膠率は直線的に低下する。第 1 報^{4a)} の実験条件では $\sqrt{J}$ は 0.2 以下の範囲であって、その際はイオン強度の増大に伴う解膠率の低下は認められなかったが、より広範な条件における本実験では $\sqrt{J}$ が約 0.5 以上で解膠率が減少しはじめることがわかった。 $\sqrt{J}$ と pH の関係は Fig. 9 に ●印で示すように pH 2 付近では pH の低下は $\sqrt{J}$ をそれほど増加させないが pH 1.5 付近以下では pH のわずかな低下によって $\sqrt{J}$ は著しく増大する。これはこのような低 pH 領域では FeOH^{2+} のような加水分解イオン種より Fe^{3+} 濃度が圧倒的

Fig. 8. Concentration of Ferric Ion ([Ferric Ion]) vs. $[\text{Fe}]/[\text{Fe}]_0$ and pH Curves for Heat-dried Sample

Fig. 9. Ion Strength of System ($\sqrt{J}$) vs. $[\text{Fe}]/[\text{Fe}]_0$ and pH Curves for Heat-dried Sample

に高くなるためである。水を配位した Fe^{3+} イオンは加水分解イオンよりコロイド粒子に吸着しにくく、⁸⁾ かつイオン強度増大への寄与が大きいために pH 1 付近の低 pH 領域では解膠率が急激に低下すると考えられる。

加熱乾燥試料と未乾燥試料では水素イオンの吸着挙動の差異のために Fig. 5 にみられるような異なる解膠率-pH 曲線を与えるが、解膠率が減少しはじめる pH はほぼ一致している。このことは水酸化鉄 (III) の解膠のしやすさは乾燥条件によって決まるが、イオン強度の影響は乾燥条件に殆んど支配されないことを示すものである。

実 験 の 部

水酸化鉄粉末の調製 前報^{4b)} と同様の方法で水酸化鉄 (III) を生成させて充分洗浄したのち、加熱乾燥 (105° で 6 時間)、あるいは凍結乾燥を行なった。乾燥粉末試料は乳鉢で粉碎し 37 μ のメッシュでふるいわけして実験に供した。

水酸化鉄ゾルの調製 前報^{4b)} 参照。

ゾル中の鉄濃度の決定 前報^{4a)} 参照。

水酸化鉄粒子の電荷ゼロ点の測定 2×10^{-2} N KCl 100 ml 中に 10^{-2} N HCl 10 ml を加えてその中に水酸化鉄 1 g をマグネチックスターラーで攪拌懸濁させ、 10^{-2} N KOH で pH 滴定を行なった。未乾燥試料は乾燥物に換算して 1 g となるように添加した。空気中の炭酸ガスの影響を避けるためにチッ素ガス気流中で pH 滴定を行なった。水酸化鉄を加えないで pH 滴定を行なって得られた pH 滴定曲線と水酸化鉄存在下で得られた pH 滴定曲線の交点の pH を電荷ゼロ点とした。

水酸化鉄粉末の粒度分布測定 200 ml の蒸留水中に水酸化鉄粉末 2 g を添加し、海上電気 (株) 製超音波発生装置 150 W 型 (発振周波数 29 KHz) を用いて 5 分間分散させたのち、島津製遠心沈降式粒度分布測定装置 CP-50 型 (800-1000 rpm) で粒子の沈降速度を測定し、次式⁹⁾ より粒子径を算出し粒度分布を求めた。

$$u = d^2 (\rho_2 - \rho_1) g / 18 \eta \quad (3)$$

ここで u は沈降速度、 d は粒子直径、 g は重力加速度、 ρ_2 , ρ_1 はそれぞれ粒子および媒質の密度、 η は媒質の粘性係数である。

謝辞 本研究を行なうにあたり有益なご助言をいただいた京都大学薬学部、嶋林三郎博士に感謝いたします。

8) E. Matijevic, *J. Colloid Interface Sci.*, **43**, 217 (1973).

9) 中垣正幸, “表面状態とコロイド状態,” 東京化学同人, 東京, 1973, p. 212.