

合成酸化鉄およびオキシ水酸化鉄の表面積，結晶子粒度 および酸に対する溶解度

片岡 一郎・香川 恭子・北村 哲朗
(農学部応用分析化学研究室)

The Surface Area, Crystallite-size and Solubility in Acid of Ferric Oxides and Oxyhydroxides Synthesized

Ichiro KATAOKA, Kyoko KAGAWA
and Tetsuro KITAMURA

(Laboratory of Applied Analytical Chemistry, Faculty of Agriculture)

Abstract

To prepare the fundamental samples for studies on the ferric oxides and ferricoxyhydroxides found in natural products, goethite, lepidocrocite, hematite and maghemite were synthesized from iron salt solutions by aeration, shaking and heating.

The surface area and crystallite-size of the samples synthesized were determined. And then, the relation of the surface area and crystallite-size to the solubility of the samples in dil. acid treatments was examined.

In the determination of the solubility, 1N or 0.1N-H₂SO₄ solution was added to the sample and the suspension was shaken for 1 hr. or allowed to stand for 24 hrs. at 20°C., dissolved Fe was determined and the solubility percentage $\left(\frac{\text{dissolved Fe}}{\text{total Fe}} \times 100\right)$ was calculated.

The results obtained showed that the samples showing the lower crystallite-size and the larger surface area had the larger solubility percentage than the samples showing the higher crystallite-size and the smaller surface area in every case of the dissolving condition above mentioned.

The highest solubility percentage was found in lepidocrocite, the lowest in goethite, and middle in hematite and maghemite.

緒 言

土壤，鉄サビその他の自然産試料中の酸化鉄，オキシ水酸化鉄の同定や研究には，X線回折，赤外線吸収スペクトル，磁化率の測定などが利用され，補助手段として試薬に対する溶解度も検討されるが，自然産物中の酸化鉄，オキシ水酸化鉄は低含量あるいは低結晶性の場合も多く，直接の研究の困難性に相遇する。そのため，研究の前段階として，合成物を作製し，それらの諸性質の研究が行なわれる。

本研究は，鉄塩溶液を用いての通気あるいは振とう法で作製した合成物について，表面積，結晶子粒度を測定し，酸に対する溶解度との関係をしらべたものである。

土壤中の鉄の試薬に対する溶解性について，原田¹⁾はシュウ酸-シュウ酸カリ緩衝溶液を用いての光還元反応による赤鉄鉱，褐鉄鉱，水酸化鉄の分離定量を試み，Lewandowsk²⁾は32.5%冷硝酸を用いて，goethite と hydrohematite の分離を試み，伊東，稲松³⁾は冷 EDTA-H₂S に，水和度が高く，結晶度が低いものほど溶解しやすいとし，片岡・北村⁴⁾は結晶度の低いものほど希シュウ酸に溶解しやすいとし，Churupa⁵⁾は希塩酸，希硫酸，Tamm 試薬，H₂S などに対して，結晶度の低いものほど溶解しやすいとし，小島⁵⁾は合成物の上記原田の第一溶液，1N 硫酸，32.5% 硝酸による溶解度を検討した。本実験では予備実験の後，希硫酸を用いることにした。

溶解に関する予備実験

FeCl₃ 溶液をアンモニアで沈殿させた、いわゆる「brown gel」の溶解と沈殿の推移状態として、赤色ゾルの状態がある。この赤色ゾルの製法の一つとして⁶⁾、水 500ml を沸トウさせ、FeCl₃ 溶液 (30%) を約 5 ml 入れると、直ちに赤色ゾルがえられる。この pH を測ると 1.7 であった。

つぎに、希薄第二鉄塩溶液から、「brown gel」を沈殿させる pH は、塩の濃度、共存陰イオンの種類および温度によって少し変動するが、だいたいの見当は、pH 3 とされる⁷⁾。

これらのことからみれば、pH 1.7 付近で赤色ゾルとなり、pH 3 付近から沈殿をはじめることになるが、0.1M-FeCl₃ 溶液⁸⁾ 20ml をとって水を加えて 100ml となし、磁気攪拌器を用いて、攪拌しながら、0.1N-NH₄OH 溶液を徐々に滴加してゆくと、pH 2.25 で黄色透明、pH 2.30 で黄濁、pH 2.35 で橙濁、pH 2.60 で赤濁、pH 3.60 で沈殿がはじまり、pH 6.00 で完沈し、このような方法では、赤色ゾルの状態はみられなかった。

つぎに、この沈殿を 1N-H₂SO₄ 溶液を滴加して pH 5 とした後、同液を緩急両速度で滴加攪拌して、沈殿の溶解状況をみた結果、つぎのようになった。

	1N-H ₂ SO ₄	
	急 滴 加	緩 滴 加
	pH 5.0	pH 5.0
微 細 赤 褐 沈 殿	2.9	3.0
橙 濁	1.55	2.01
黄 濁	1.40	1.65
黄 色 透 明	1.25	1.53

すなわち、「brown gel」は、酸の滴加速度によって溶解状況を異にしたが、ともかく、pH 1 付近では、比較的早く、完全に溶解した。

0.1M-FeCl₃ 溶液 20ml に、1N-NH₄OH 溶液を滴加して、「brown gel」をえ、0.1N-H₂SO₄ 溶液で pH 7 とした後、磁気攪拌器で攪拌しながら、水を加えて 100ml となし、これに 0.2N-H₂SO₄ 溶液 100ml を一度に加えると、pH 1.7 を示し、さらに 1N-H₂SO₄ 溶液を加えて速に pH 1 となして攪拌すると、数分間で溶解した。

「brown gel」は、このように pH 1 では短時間で溶解したが、「brown gel」を水洗風乾した「風乾 brown gel」は X 線的には非晶質であるが、「brown gel」より溶解能率はわるい。0.1M-FeCl₃ 溶液 50ml に、室温で、conc. NH₄OH 溶液 8 ml を、はげしく攪拌しながら、徐々に加え、生じた gel をブッフナーロ斗にうつし、吸引口過水洗して、Cl⁻、NH₄⁺ を除き、アセトン洗浄後、風乾してえた「風乾 brown gel」⁹⁾ を、210μ (70メッシュ) のフルイで通し、その 160mg をとり、水 100ml 中に加えて攪拌すると pH 6.5 を示した。これに、1N-H₂SO₄ 溶液を加えて pH 5 となし、ひきつづいて同液を緩急両速度で滴加し、攪拌しながら溶解状況をみた結果は、つぎのようになった。

	1N-H ₂ SO ₄ 急滴加			1N-H ₂ SO ₄ 緩滴加		
	滴加量 (ml)	時 間 (分)	pH	滴加量 (ml)	時 間 (分)	pH
橙 濁	—	—	5	—	—	5
橙 濁	42	5	0.8	20	35	1.08
橙 黄 濁	60	7	0.7	28	45	1.0
黄 濁	154	17	0.55	30	50	0.99
黄 濁	185	20	0.51	38	65	0.9
黄 色 (ほとんど透明) (かすかに乳濁)	195	21	0.50	40	67	0.88

「風乾 brown gel」は「brown gel」と異なり、pH 1 以下で、ほとんど溶解するが、かすかに乳濁が残る、完全に透明となすには、この状態でさらに長時間放置するか、conc. HCl 溶液を加えて pH をさらにさげる必要があった。

「風乾 brown gel」に最初から多量の H_2SO_4 溶液を加える方法として、「風乾 brown gel」100mg をとり、0.1N- H_2SO_4 (pH約 1) 200ml を加え、磁気攪拌器で攪拌すると、11分後に橙濁、15分後に黄橙濁、20分後に橙黄濁、27分後に黄濁、30分後に黄色、ほとんど透明（かすかに乳濁）となり、振とう器を用いた場合には、40分後に同じ状態となった。試料量の多少との関係については、0.1N- H_2SO_4 溶液 200ml を用いた場合、振とう法によれば、「風乾 brown gel」50mg では27分、100mg で40分、200mg で55分、500mg で120分（室温23°C前後）というように、gel の量が多くなれば溶解に要する時間が増した。

「風乾 brown gel」と自然産（ジョホール産）赤鉄鉱の溶解を比較すると、「風乾 brown gel」は、0.1 N- H_2SO_4 溶液に対しては、1時間弱の攪拌または振とうによって溶解したが、1 N- H_2SO_4 溶液に対しては30分放置で溶解し、赤鉄鉱は 1 N- H_2SO_4 溶液では、24時間放置でも、ほとんど溶解せず（全鉄の 0.8% 溶解）、結晶化の進んだ試料が「風乾 brown gel」に対し、難溶性であることを示した。

「brown gel」の水中ケン濁液を沸とう水中に放置すれば、X線的に非晶質のものから、放置時間の増加とともに、goethite と hematite の混合物へと結晶化が進む⁸⁾。沸とう水中老化 brown gel を「老化 brown gel」と略記する。「老化 brown gel」の沸とう水中での老化時間の短いものから順次、Br1, Br2, Br3, Br4 とすれば、Br4 が最も結晶化の進んだものである。

これらの「老化 brown gel」を風乾物として各々 20mg とり、1 N- H_2SO_4 溶液 20ml を加え、放置時間と、全 Fe に対する溶解 Fe の関係をみたところ、つぎのようであった。（20°Cの定温）

「老化 brown gel」20mg, 1 N- H_2SO_4 20ml, 20°C			
「老化 brown gel」	全 Fe に対する溶解 Fe (%)		
	5時間放置	15時間放置	24時間放置
Br1	100	100	100
Br2	68.2	79.2	79.2
Br3	30.6	37.1	40.9
Br4	1.5	3.8	6.4

つぎに、溶解処理時間を振とう法では1時間、放置法では24時間とし、1 N- H_2SO_4 溶液および 0.1N- H_2SO_4 溶液による全 Fe に対する溶解 Fe の関係をみたところ、つぎのようであった。

H ₂ SO ₄ 200ml, 振とう 1時間, 20°C		
「老化 brown gel」 (カッコは風乾物と) しての供試量	全 Fe に対する溶解率 (%)	
	1 N- H_2SO_4	0.1N- H_2SO_4
Br1 (100mg)	100	100
Br2 (100mg)	34.3	13.8
Br3 (50mg)	28.0	12.3
Br3 (100mg)	26.3	9.43
Br4 (50mg)	0.73	0.35
Br4 (100mg)	0.71	0.28

H ₂ SO ₄ 200ml, 放置24時間, 20°C			
1 N-H ₂ SO ₄		0.1 N-H ₂ SO ₄	
「老化 brown gel」 (カッコは風乾物と しての供試量)	全 Fe に対する 溶解 Fe の比率 (%)	「老化 brown gel」 (カッコは風乾物と しての供試量)	全 Fe に対する 溶解 Fe の比率 (%)
Br1 (100mg)	100	Br1 (200mg)	100
Br2 (")	74.8	Br2 (")	65.1
Br3 (")	38.1	Br3 (")	29.7
Br4 (")	5.46	Br4 (")	1.13

以上の予備実験の結果から、本実験における合成試料の溶解条件として、H₂SO₄ 1 N および 0.1 N, 1 時間振トウおよび24時間放置を選んだ。

実験方法

Synthesis of ferric oxide and oxyhydroxide

(1) G, Goethite, α -FeOOH

To v_1 ml of $c_1\%$ NaOH solution was added slowly v_2 ml of $c_2\%$ FeSO₄ solution, the mixed solution was diluted with water to v_3 ml, oxidized by aeration or shaking for h hours⁹⁾, the coagulum was filtered, washed with water and acetone¹⁰⁾ successively and dried in air.

	v_1 (ml)	c_1 (%)	v_2 (ml)	c_2 (%)	v_3 (ml)	h (hr)
G1	400	20	110	9	1000	5 (aeration)
G2	"	"	"	"	"	20 (")
G3	"	"	100	10	—	5 (shaking)
G4	"	"	"	"	—	20 (")
G5	"	"	"	"	—	20 (aeration)

G6 : 0.005M-Fe₂(SO₄)₃ solution was hydrolized slowly by heating on the sand-bath⁹⁾ for 4 hours, the coagulum was filtered, washed with water and acetone successively and dried in air.

G7 : After $\frac{N}{10}$ -Fe(NO₃)₃ solution had been allowed to stand at the out-doors for 5 months, the solution was boiled for 4 minutes, 10 millimoles of K₂SO₄ per 1 l was added to the solution as a coagulating agent, boiled for 1 minute, the coagulum was filtered, washed with water and acetone successively and dried in air.¹¹⁾

(2) L, Lepidocrocite, γ -Fe OOH

40g of FeCl₂ was dissolved with v_1 ml of water, the solution was aerated for h hours after v_2 ml of saturated Ba(OH)₂ solution had been added, the coagulum was filtered, washed with water and acetone successively and dried in air.^{12,13)}

	v_1 (ml)	h (hr)	v_2 (ml)
L1	1000	5	200
L2	"	20	"
L8	"	20	100
L4	200	5	130
L5	"	20	"

[3] **H**, Hematite, α -Fe₂O₃

$\frac{N}{10}$ -Fe(NO₃)₃ solution was heated for h hours at 100°C, 10 millimoles of K₂SO₄ per 1 l was added, the coagulum was filtered, washed with water and acetone successively and dried in air.¹⁴⁾

H1 $h=2$ (hrs.), **H2** $h=4$ (hrs.), **H3** $h=10$ (hrs.),

H1 synthesized was heated at 500°C for h hours.

H4 $h=1$ (hr.), **H5** $h=3$ (hrs.), **H6** $h=5$ (hrs.)

[4] **Mh**, Meghemite, γ -Fe₂O₃

Mh1: To 200ml of 6 N-HCl solution was added 40g of the powdered iron, the mixed solution was shaken for 30 minutes, filtered, and 100ml of the filtrate (FeCl₂ solution) was heated on the water-bath for 5 hours after 100ml of water and 50ml of pyridine had been added, the coagulum was filtered and washed with water and acetone successively and dried in air.^{14,15)}

Mh2: To 1 l of 0.2M-FeCl₂ solution was added 300ml of (H3) NH₄OH solution, the coagulum was filtered and washed with water, suspended in 500ml of water. And then the suspension was heated at 100°C for 20 hours, filtered, washed with water and acetone successively and dried in air.¹⁶⁾

Mh3: To 400ml of 30% NaOH solution was added 100ml of 15% FeSO₄ solution, the mixed solution was oxidized by aeration for 20 hours and the coagulum was filtered, washed with water and acetone successively and dried in air.⁹⁾

合成試料の X 線回折

合成試料は島津自記 X 線回折装置 (VD. I) で同定した。回折条件は, Target Fe, Filter Mn, Tube voltage 30kv, Tube current 80mA, Scan. speed 2°/min., Time constant 2, Chart speed 10mm/min., Full scale 500c.p.s., Div. slit 0.9mm, Rec. slit 0.5mm, Scatt. slit 0.5mm とした。

回折強度は, 最強線の強度を100として, 相対強度で示し, 100~80を VS, 79~60を S, 59~40を M, 39~20を W, 19以下を VW とした。

表面積の測定

合成試料の表面積を BET 法 (柴田化学器械工業迅速表面積測定装置 SA-1000 使用) で測定した。測定にさきだって, 試料ビンに合成試料 (200~300mg) をとり, 脱ガス用マントルヒーター

で100°C, 30分加熱して脱ガスを行なった。なお、予備実験の一例として、FeCl₃ 溶液より、アンモニアで沈殿させて、ろ過、水洗、アセトン洗を行ない風乾した「風乾 brown gel」で、脱ガスを行なったものの表面積測定値は 245m²/g であるのに対し、脱ガスを行なわなかったものは 24.5 m²/g と $\frac{1}{10}$ になり、脱ガスの必要性が認められた。また、「風乾 brown gel」の100°C, 30分加熱はX線の的にも変化が認められず、全試料に加熱脱ガス処理を行なった。S_gを比表面積 (m²/g), Aを factor (ノモグラフよりのよみ), Δh をオイルマンオメーターの差圧 (cm oil), Wを試料の重量 (g) とすると、

$$S_g = \frac{A \cdot \Delta h}{W}$$

によって表面積 (m²/g) を求めた。

結晶子粒度の測定

Dを結晶子粒度 (Å), λ を固有X線の波長 (Å), θ をブラッグ角 (度), β $\frac{1}{2}$ を回折線の半値巾 [ラジアン] とすれば、次式の関係がある。^{17,18)}

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta_{\frac{1}{2}} \cos\theta}$$

ただし、β $\frac{1}{2}$ は数 μ 以上に発達した結晶からなる標準試料で半値巾 b $\frac{1}{2}$ を測定し、試料の b' $\frac{1}{2}$ とで β $\frac{1}{2}$ = $\sqrt{b'^2 - b^2}$ から求める。

測定条件は、さきに記した島津製装置で、Target Fe, Filter Mn, Tube voltage 40kv, Tube current 9 mA, Scan. speed $\frac{1}{2}$ °/min, Time constant 5, Chart Speed 10mm/min., Full scale 500c.p.s. (石英の d=3.330Å のときのみ 1000c.p.s.), Div. slit 0.4mm, Rec. slit 0.4mm, Scatt. slit 0.5mm とした。

標準試料として、石英、酸化マグネシウムを用い、その結晶を粉碎し、74μ (200メッシュ) のフルイで通し、その回折線の 2θ(度) から θ(度) を求め、Scan. speed $\frac{1}{2}$ °/min., Chart speed 10mm/min. より、Chart 紙の 1mm=0.025° として、半値巾 1mm = $\frac{\pi}{180} \times 0.025$ ラジアンから、半値巾のよみ [mm] を [ラジアン] になおす。半値巾測定に用いた回折線は石英、酸化マグネシウムの回折強線数本をえらんだ。次に、合成試料を 74μ (200メッシュ) のフルイで通し、その回折強線の半値巾 b' $\frac{1}{2}$ [ラジアン] を求め、標準試料の半値巾 [ラジアン] —ブラッグ角 θ[度] 直線により、合成試料のブラッグ角と同一の θ. における標準試料の半値巾 b $\frac{1}{2}$ [ラジアン] を求め、β $\frac{1}{2}$ と λ(Fe,Kα)=1.936 Å より、θ[度] に対する (d[Å] に対する) D [Å] を求めた。

例, G7, d(Å)=4.192Å, 2θ=26.7°, cosθ=0.9720, b' $\frac{1}{2}$ (G17, d=4.192)=16.37×10⁻³ ラジアン, b $\frac{1}{2}$ (石英, 内押, d=4.192Å)=3.44×10⁻³ ラジアン, β $\frac{1}{2}$ = $\sqrt{(b')^2 - (b)^2}$ = 1.60×10⁻², D = $\frac{0.9 \times 1.936}{1.60 \times 10^{-2} \times 0.9720}$ = 1.12×10² Å

合成試料の H₂SO₄ 溶液に対する溶解

合成試料 20mg をとり、2N-H₂SO₄ 50ml を加え、加熱溶解し、全量を 500ml となし、20% ロダンカリ溶液 5ml, conc. HNO₃/ml, 過硫酸アンモニウム少量を加え、発色させて、水で定容となし、同様に発色させた標準液の検量線 (50ml 発色液中の Fe mg 0.02~0.16) を用い、波長 480mμ で、吸光光度法により溶解 Fe を定量して全 Fe 量とした。

次に予備実験の結果から， H_2SO_4 溶液の濃度 0.1N および 1N をえらび，それらの 100ml を合成試料 50mg に加え， $20^\circ C$ において，1時間振とうと24時間放置の両法について，溶解 Fe 量を求め，全 Fe に対する溶解 Fe の溶解比率を求めた。

実験結果および考察

合成試料のX線回折の結果を Table. 1 に示す。maghemite は magnetite と回折線が類似するので，X線回折のほかに，5%シュウ酸溶液 ($50^\circ C$) に2~3時間浸漬し，maghemite は溶解するが，magnetite の溶解は僅少であることから，magnetite を同定した¹⁸⁾。

Table. 1 *Relative intensities of x-ray diffraction lines of ferric oxides and oxyhydroxides synthesized*

(1·1) Goethite, d(Å)

G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7
4.19 (VS)	4.19 (VS)	4.19 (VS)	4.19 (VS)	4.19 (VS)	4.19 (VS)	4.19 (VS)
						3.43 (VW)
2.69 (M)	2.69 (M)	2.70 (M)	2.69 (M)	2.69 (M)	2.69 (M)	2.69 (M)
2.57 (M)	2.58 (M)	2.57 (S)	2.58 (VW)	2.58 (W)	2.58 (M)	2.58 (W)
2.45 (VS)	2.45 (VS)	2.45 (VS)	2.45 (M)	2.45 (M)	2.45 (VS)	2.45 (S)
2.24 (W)	2.25 (W)		2.26 (VW)	2.27 (VW)		2.25 (W)
2.18 (W)	2.19 (W)		2.19 (W)	2.20 (VW)		2.18 (W)
						1.92 (VW)
						1.81 (VW)
						1.78 (VW)
1.72 (M)	1.72 (M)	1.72 (M)	1.73 (W)	1.73 (W)	1.72 (W)	1.72 (W)
			1.69 (VW)			
			1.57 (VW)	1.57 (VW)		
			1.51 (VW)	1.51 (W)		

(1·2) Lepidocrocite, d(Å)

L1	L2	L3	L4	L5
6.29 (VS)	6.29 (VS)	6.29 (VS)	6.29 (VS)	6.29 (VS)
3.28 (W)	3.28 (W)	3.28 (VW)	3.28 (W)	3.28 (W)
2.48 (W)	2.47 (VW)	2.47 (VW)	2.47 (VW)	2.47 (W)
	2.09 (VW)	2.08 (VW)	2.08 (VW)	2.10 (VW)
1.93 (VW)	1.93 (VW)	1.93 (VW)	1.94 (VW)	1.93 (W)
		1.73 (VW)	1.73 (VW)	1.73 (VW)

(1·3) Hematite d(Å)

H1	H2	H3	H4	H5	H6
3.68 (M)	3.70 (W)	3.68 (M)	3.68 (M)	3.68 (M)	3.68 (M)
2.70 (VS)	2.70 (VS)	2.70 (VS)	2.70 (VS)	2.70 (VS)	2.70 (VS)
2.51 (VS)	2.51 (S)	2.51 (VS)	2.51 (VS)	2.51 (S)	2.51 (S)
2.22 (W)	2.21 (W)	2.20 (M)	2.20 (W)	2.20 (W)	2.20 (W)
1.84 (M)	1.84 (W)	1.84 (M)	1.84 (W)	1.84 (W)	1.84 (M)
1.69 (M)	1.69 (M)	1.69 (M)	1.70 (M)	1.70 (W)	1.70 (M)
			1.60 (VW)	1.60 (W)	1.60 (VW)
	1.49 (S)	1.48 (M)	1.48 (W)	1.48 (W)	1.48 (W)
		1.45 (W)	1.45 (W)	1.45 (W)	1.45 (W)

(1·4) Maghemite, d(Å)

Mh1	Mh2	Mh3
2.96 (S)	2.95 (W)	2.95 (W)
2.78 (VW)		
2.53 (VS)	2.53 (VS)	2.53 (VS)
	2.23 (VW)	
2.10 (S)	2.09 (W)	2.09 (W)
1.71 (W)	1.73 (W)	1.71 (W)
1.61 (S)	1.61 (VW)	1.61 (W)
1.48 (VS)	1.48 (M)	1.48 (M)

なお，参考として，磁気天秤（Hを磁場強度， $\frac{\alpha H}{\alpha x}$ を磁場勾配とするととき， $H \frac{\alpha H}{\alpha x} = 6.53 \times 10^5 [\text{Oe}^2/\text{cm}]$ ，24°C）を用いての合成試料の磁化率 [emu/g] を示すと，つぎのとおりであった。

Goethite ($\times 10^4$) [emu/g]	Lepidocrocite ($\times 10^{-4}$) [emu/g]	Hematite ($\times 10^{-4}$) [emu/g]	Maghemite ($\times 10^{-2}$) [emu/g]
G1 2.36	L1 0.84	H1 0.79	Mh1 3.26
G2 1.98	L2 1.12	H2 0.90	Mh2 1.67
G3 32.0	L3 0.86	H3 0.82	Mh3 1.62
G4 0.60	L4 0.70	H4 1.70	
G6 5.23	L5 0.71	H5 1.05	
G5 0.74		H6 0.67	
G7 0.42			

表面積および結晶子粒度を Table. 2 に示す。Table. 2 では，表面積は上から下へ大ききの順にならべ，結晶子粒度は goethite では， $d(\text{\AA})=4.192, 2.4470$ ，lepidocrocite では $d(\text{\AA})=6.292, 3.283$ ，hematite では $d(\text{\AA})=2.695, 2.514$ ，maghemite では $d(\text{\AA})=2.529, 1.483$ と強線 2 線ずつより算出の値を選び，上から下へ，表面積の値と逆に，小から大へと示した。

Table. 2 Surface area and crgstaelite-size of Samples synthesized

Goethite			Lepidocrocite		
surface area [m ² /g]	Crgstallite-size $\times 10^2(\text{\AA})$		surface area [m ² /g]	crgstallite-size $\times 10^2(\text{\AA})$	
	d=4.19Å	d=2.45Å		d=6.29Å	d=3.28Å
109.4(G6) ↑	1.11(G3) ↑	1.15(G3)	92.4(L1) ↑	1.07(L1) ↑	1.14(L1)
96.9(G3)	1.12(G6)	1.21(G6)	83.8(L3)	1.29(L3)	1.33(L3)
85.6(G1)	1.39(G1)	1.62(G1)	76.0(L4)	1.54(L4)	1.28(L4)
74.3(G2)	1.45(G2)	1.74(G2)	63.5(L2)	1.71(L5)	1.61(L5)
68.8(G4)	1.47(G5)	1.80(G5)	↓ 59.4(L5)	1.75(L2)	1.69(L2)
58.3(G5)	1.49(G4)	1.87(G4)			
↓ 14.0(G7)	1.63(G7)	2.54(G7)			
Hematite			Maghemite		
surface area [m ² /g]	Crystallite-size $\times 10^2(\text{\AA})$		surface area [m ² /g]	Crystallite-size $\times 10^2(\text{\AA})$	
	d=2.70Å	d=2.51Å		d=2.53Å	d=1.48Å
126.4(H1) ↑	1.81(H1) ↑	2.11(H1)	98.9(Mh3) ↑	2.28(Mh3) ↑	2.74(Mh3)
118.1(H2)	1.88(H2)	2.40(H2)	31.5(Mh2)	3.20(Mh1)	2.94(Mh1)
97.2(H3)	2.13(H3)	2.74(H3)	↓ 22.2(Mh1)	3.64(Mh2)	3.15(Mh2)
44.6(H4)	2.44(H4)	2.92(H4)			
31.5(H5)	2.59(H5)	3.17(H5)			
↓ 27.0(H6)	2.87(H6)	3.61(H6)			

合成 goethite の表面積は 109.4~14.0m²/g，結晶子粒度は d=4.19Å の場合に $1.11 \times 10^2 \sim 1.63 \times 10^2 \text{\AA}$ ，d=2.45Å の場合に $1.15 \times 10^2 \sim 2.54 \times 10^2 \text{\AA}$ を示して 10^2\AA の order であり，結晶

子粒度の増加は表面積の減少と関連をもつようであった。

合成 lepidocrocite 表面積は $92.4 \sim 59.4 \text{ m}^2/\text{g}$, 結晶子粒度は $d=6.29 \text{ \AA}$ の場合に $1.07 \times 10^2 \sim 1.75 \times 10^2 \text{ \AA}$, $d=3.28 \text{ \AA}$ の場合に $1.14 \times 10^2 \sim 1.69 \times 10^2 \text{ \AA}$ を示して, goethite 同様 10^2 \AA の order であった. lepidocrocite の結晶は通常厚さ (b 軸方向) が 10 \AA 程度の薄いものとされるが, 本実験では測定できる回折強線 2 本として $d=6.29 \text{ \AA}$ (面指数(020)) および $d=3.28 \text{ \AA}$ (面指数(120)) をえらんだもので, (200) 等の網面に基く粒度は測定できなかったが, ともかく, 本実験での合成 lepidocrocite はややダンゴ状の感をあたえた. 別に類似の条件で合成した lepidocrocite もダンゴ状とみられ, 電子顕微鏡写真でのカゲも薄片状にはみえなかったが, これらは, 長時間の通気あるいは振とうなど合成条件に基因しているのかもしれない. (記載予定の別報にもこの現象がみられた) 合成 lepidocrocite においても, 結晶子粒度の増加が表面積の減少と関連をもつようであった.

Table. 3 Solubility percentage $\left(\frac{\text{soluble Fe}}{\text{total Fe}} \times 100\%\right)$ of samples synthesized in dil. H_2SO_4 Solution

(H_2SO_4 solution—1N or 0.1N, 100ml was added to 50mg of sample at 20°C)

(3·1) Goethite			
Shaking 1 hr.		Standing 24hrs.	
1N- H_2SO_4	0.1N- H_2SO_4	1N- H_2SO_4	0.1N- H_2SO_4
↑ 3.00(G3)	↑ 1.13(G3)	↑ 18.0(G3)	↑ 8.08(G3)
2.22(G6)	0.67(G6)	14.9(G6)	5.55(G6)
1.02(G1)	0.41(G1)	7.29(G1)	2.39(G1)
0.92(G2)	0.37(G2)	6.27(G2)	2.13(G2)
0.68(G5)	0.26(G5)	2.52(G5)	1.29(G5)
0.38(G4)	0.13(G7)	1.98(G7)	0.79(G4)
0.33(G7)	0.08(G4)	1.61(G4)	0.74(G7)
(3·2) Lepidocrocite			
↑ 26.0(L1)	↑ 6.86(L1)	↑ 81.3(L3)	↑ 43.8(L1)
14.3(L3)	6.00(L3)	81.0(L1)	43.4(L3)
13.6(L4)	3.58(L4)	67.2(L4)	27.2(L4)
7.20(L5)	2.74(L2)	52.9(L2)	27.1(L2)
7.10(L2)	2.51(L5)	49.7(L5)	21.8(L5)
(3·3) Hematite			
↑ 5.63(H1)	↑ 1.76(H1)	↑ 63.4(H1)	↑ 16.3(H1)
4.47(H2)	1.70(H2)	51.7(H2)	11.4(H2)
3.52(H3)	1.19(H3)	34.2(H3)	9.93(H3)
2.66(H4)	1.12(H4)	13.4(H4)	4.86(H4)
1.57(H5)	1.07(H5)	11.0(H5)	3.02(H5)
0.65(H6)	0.61(H6)	5.86(H6)	1.73(H6)
(3·4) Maghemite			
↑ 4.21(Mh3)	↑ 2.00(Mh3)	↑ 59.5(Mh3)	↑ 22.6(Mh3)
2.71(Mh1)	0.76(Mh1)	29.9(Mh1)	9.83(Mh1)
1.87(Mh2)	0.71(Mh2)	22.1(Mh2)	4.74(Mh2)

合成 hematite の表面積は $126.4 \sim 27.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、結晶子粒度は $d=2.70 \text{ \AA}$ の場合に $1.81 \times 10^2 \sim 2.87 \times 10^2 \text{ \AA}$ 、 $d=2.51 \text{ \AA}$ の場合に $2.11 \times 10^2 \sim 3.61 \times 10^2 \text{ \AA}$ を示して、上記と同様 10^2 \AA の order であり、結晶子粒度の増加と表面積の減少との関連が上記と同様にみられた。

合成 maghemite は3点であったが、表面積は $98.9 \sim 22.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 、結晶子粒度は $d=2.53 \text{ \AA}$ の場合に $2.28 \times 10^2 \sim 3.64 \times 10^2 \text{ \AA}$ 、 $d=1.48 \text{ \AA}$ の場合に $2.74 \times 10^2 \sim 3.15 \times 10^2 \text{ \AA}$ を示して、やはり 10^2 \AA の order であり、結晶子粒度の増加と表面積の減少との関連も、同様であった。

H_2SO_4 溶液に対する合成試料の 20°C における溶解度を、全 Fe に対する溶解 Fe の%で示したものが、Table. 3 である。これらをまとめると、つぎのようである。

	1時間振トウ		24時間放置	
	1N- H_2SO_4 (%)	0.1N- H_2SO_4 (%)	1N- H_2SO_4 (%)	0.1N- H_2SO_4 (%)
合成 goethite	3.00~0.33	1.13~0.13	18.0~1.61	8.08~0.74
" lepidocrocite	26.0~7.10	6.86~2.51	81.3~49.7	43.8~21.8
" hematite	5.63~0.65	1.76~0.61	63.4~5.86	16.3~1.73
" maghemite	4.21~1.87	2.00~0.71	59.5~22.1	22.6~4.74

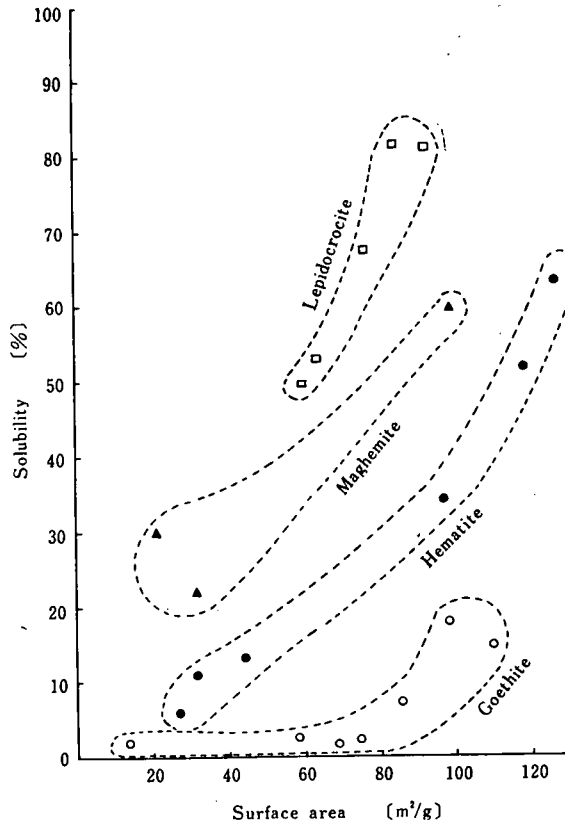


Fig. 1 Solubility Percentage-surface area diagram (1N- H_2SO_4 , 20°C , standing 24hrs.)

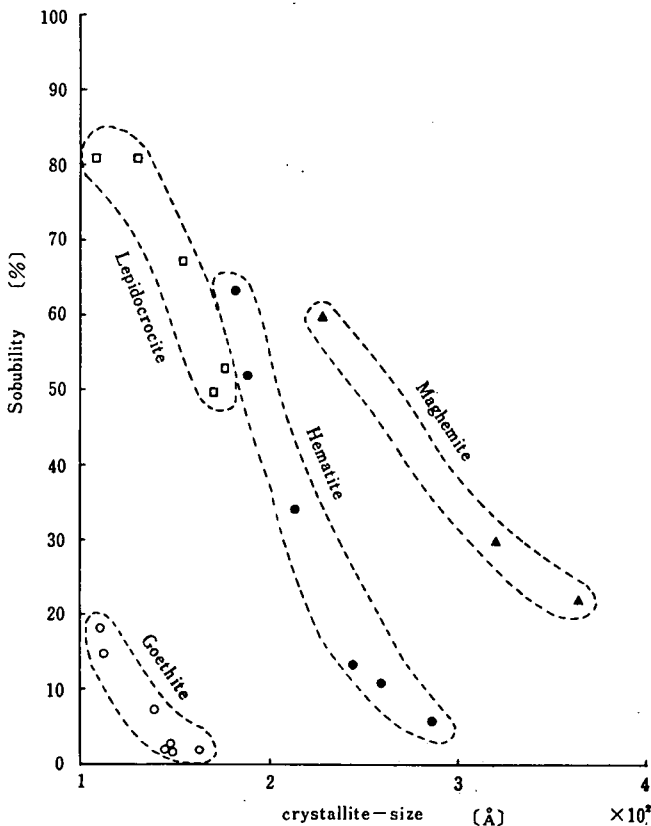


Fig. 2 Solubility Percentage-crystallite-Size diagram
(1N-H₂SO₄, 20°, standing 24hrs.)

goethite	(d=4.19Å)
lepidocrocite	(d=6.29Å)
hematite	(d=2.70Å)
maghemite	(d=2.53Å)

溶解能率は全試料について、1時間振とうよりも24時放置のほうが大であり、H₂SO₄の濃度も0.1Nより1Nのほうの能率が大きいことは、もちろんである。全試料中、1N、0.1Nの両濃度、振とう法、放置法ともに、lepidocrociteが最も易溶解性で、hematiteがこれにつき、goethiteは比較的溶解能率が低かった。

以上の結果を、結晶子粒度および表面積とH₂SO₄に対する溶解度の関連からみると、結晶子粒度が大で、比表面積が小なる試料がH₂SO₄に対する溶解能率が小であるという傾向を示した。これらのうち、溶解能率の最もよい1N-H₂SO₄溶液を用いて、24時間放置した場合の結果を、表面積および結晶子粒度(強線2本のうちの1本をえらび)と関連させて図示したものが、Fig. 1および2である。

要 約

自然産酸化鉄、オキシ水酸化鉄研究の基礎試料として、goethite, lepidocrocite, hematite および maghemite の合成試料をつくり、表面積および結晶子粒度を測定し、試薬に対する溶解度との関連を検討した。

溶解試薬としては H_2SO_4 を用い，1 N および 0.1 N，1 時間振トウおよび24時間放置の条件をえらんだ。

実験結果は，試料の結晶子粒度と，表面積には関連があり，結晶子粒度が増加し，比表面積が減少するほど H_2SO_4 に対する溶解度が減少した。

H_2SO_4 の溶解能率は 0.1 N より 1 N が大であるとともに，24時間放置のほうが，1 時間振トウより大であった。

H_2SO_4 による溶解は鉱物種によって異り，lepidocrocite が最も易溶性で goethite が最低で，hematite および maghemite は中間であった。

本実験を行なうにあたって，種々有益なご教示をあおいだ千葉大学井上勝也，東京工業試験所浅田栄一の両先生に深謝します。

文 献

- 1) 原田光，農化誌，13，p383 (1937)
- 2) Lewandowski A., Ref. C. A., 45, p. 3292 (1951)
- 3) 伊東・稲松，土肥学会講演要旨，5，p. 17 (1959)
- 4) 片岡・北村，高知大学学術報告，7, 5, p. 1 (1958)
- 5) 小島道也，土肥誌，31, p. 300 (1960)
- 6) 鮫島実三郎，物理化学実験法，p. 395，裳華房，東京 (1945)
- 7) 高木誠司，定量分析の実験と計算 1，p. 254，共立出版，東京 (1967)
- 8) 片岡・北村，土肥誌，29，p. 403 (1958)
- 9) 小島道也，土肥誌，30，p. 29 (1959)
- 10) 片岡・北村，土肥誌，30，p. 18 (1959)
- 11) 片岡一郎，土肥誌，29，p. 434 (1959)
- 12) 片岡・村中，高知大学学術研究報告，23，農学 1，p. 1 (1974)
- 13) 小島道也，土肥誌，30，p. 67 (1959)
- 14) 片岡・北村，土肥誌，30，p. 176 (1959)
- 15) 片岡・藤本，土肥誌，30，p. 127 (1959)
- 16) 小島道也，土肥誌，30，p. 176 (1959)
- 17) Klug, H. P. and Alexander, L. E., "X-ray Diffraction Procedures", p. 491, Wiley, J., and Sons, New York (1967)
- 18) 片岡一郎，土肥誌，24，p. 84 (1953)
- 19) 井上勝也，化学と工業，27，P. 571 (1974)

(昭和50年 9 月 26 日受理)

