

酸化鉄およびオキシ水酸化鉄の色，結晶子粒度および磁化率について

片岡 一郎・村中 勉

Studies on Color, Crystallite-size, and Magnetic Susceptibility of Ferric Oxide and Oxyhydroxide

Ichiro KATAOKA and Tsutomu MURANAKA

Laboratory of Applied Analytical Chemistry, Faculty of Agriculture

Abstract: Studies on the forms of iron in natural weathering products as soils are more difficult because of lower content or lower degree of crystallization of iron compounds. For making a fundamental data on these studies, ferric oxides and oxyhydroxides were synthesized by various methods and color, X-ray diffraction, crystallite-size, and magnetic susceptibility of these samples were examined. In the synthesis, the crystals of goethite (α -FeOOH), β -FeOOH, lepidocrocite (γ -FeOOH), hematite (α -Fe₂O₃), and maghemite (γ -Fe₂O₃) were obtained. The directions of the crystallization were influenced with the kind of iron ions (Fe²⁺ and Fe³⁺), anions in the solution, pH and temperature of the solution, and the rate of oxidation.

In the synthesized samples, hematite was most reddish (Munsell hue=10.0R), lepidocrocite most yellowish (2.5YR), goethite and β -FeOOH medium, but lepidocrocite, β -FeOOH, and goethite also showed 5.0~7.5YR. Therefore, the identification of the synthesized compounds by the color is difficult, but for more reddish samples, the possibility of the presence of hematite is more larger.

The magnetic susceptibility of the synthesized samples showed the order of 10⁻⁵ (emu/g) in goethite, β -FeOOH, and lepidocrocite, the order of 10⁻⁴ (emu/g) in hematite, and 10~10² (emu/g) in maghemite and natural magnetite.

D values of the crystallite-size were the order of 10² Å in all kinds of the synthesized samples and showed that these samples were lower degree of crystallization.

In spite of lower D value of the crystallite-size, diamagnetic goethite showed the inverse relationship between D value and magnetic susceptibility.

緒 言

鉄鉱物を除き，土壤その他自然の風化環境のもとに生成した試料の酸化鉄やオキシ水酸化鉄は，一般に低結晶度の上に，含量が低いので，その研究には困難を伴う。研究方法の一つとして，これらを合成して諸性質を調べ，自然試料に応用することが考えられる。

本研究は，そのために合成され，あるいは採取された酸化鉄およびオキシ水酸化鉄の色，結晶子粒度，および磁化率を測定し，この種研究の基礎資料としたものである。

実 験 方 法

Synthesis of ferric oxide and oxyhydroxide

[1] G, Goethite, α -FeOOH

G1: After $\frac{N}{10}$ -Fe(NO₃)₃ had been stood for 3 months at out door in summer, the

solution was boiled for a fixed hour*, 10mM of K_2SO_4 per 1l was added to the solution as a coagulating agent, the coagulum (ferric oxyhydroxide) was filtered, washed with water and acetone successively, and dried in air¹⁾.

G1·1 : * 0.5hr

G1·2 : * 1 hr

G2 : To 400ml of 20% NaOH solution was added 110ml of 9% $FeSO_4$ solution, the mixed solution was diluted with water to 1l, oxidized by aeration for a fixed hour*, the coagulum (ferric oxyhydroxide) was filtered, washed with water and acetone successively, and dried in air²⁾.

G2·1 : * 5 hr

G2·2 : * 20hr

G3 : 20% $FeSO_4$ solution was oxidized gradually in air, standing for 2 or 3 weeks at room temperature, the coagulum (ferric oxyhydroxide) was filtered, washed with water and acetone successively, and dried in air³⁾.

G4 : 10% $FeSO_4$ solution was used in the procedure of G3.

G4 : 10% $FeSO_4$ solution was used in the procedure of G3.

G5 : To 200ml of 20% NaOH solution was added 55ml of 9% $FeSO_4$ solution, the mixed solution was diluted with water to 500ml, oxidized by shaking, the coagulum (ferric oxyhydroxide) was filtered, washed with water and acetone successively, and dried in air²⁾.

G6 : To 100ml of 20% NaOH solution was added 110ml of 9% $FeSO_4$ solution, the mixed solution was diluted with water to 1l, oxidized by aeration, the coagulum (ferric oxyhydroxide) was filtered, washed with water and acetone successively, and dried in air²⁾.

G7 : 0.05M- $Fe_2(SO_4)_3$ solution was hydrolyzed slowly by heating on the sand-bath, the coagulum (ferric oxyhydroxide) was filtered, washed with water and acetone successively, and dried in air.

{ 2 } B : β -FeOOH

B1 : To 200ml of 6N-HCl was added 40g of the powdered iron, the mixed solution was shaken for 30min., filtered, 100ml of the filtrate ($FeCl_2$) was oxidized by aeration for a fixed hour* after water** and pyridine*** had been added, the coagulum (ferric oxyhydroxide) was filtered, washed with water and acetone successively, and dried in air³⁾.

B1·1 : * 3 hr, ** 400ml, *** 80ml

B1·2 : * 2 hr, ** 400ml, *** not used

B2 : 135g of $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ was dissolved with 1l of water, the solution was heated slowly for a fixed hour* at about 90°C**, the coagulum (ferric oxyhydroxide) was filtered, washed with water and acetone successively, and dried in air⁴⁾.

B2·1 : * 2 hr, ** 86°C (max. temp.), on the water-bath

B2·2 : * 2 hr, ** 92°C (max. temp.), on the wire netting covered with asbestos

B3 : At the procedure of B2, 35g of $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ was dissolved with 1l of water.

B3·1 : Same procedure as described in B2·1

B3·2 : Same procedure as described in B2·2

{ 3 } L, Lepidocrocite, γ -FeOOH

L1 : To 200ml of 6N-HCl was added 40g of the powdered iron, the mixed solution was

shaken for 30min., filtered, and the filtrate (FeCl_2) was aerated for 20hr after 100ml of water and 50ml of pyridine had been added, the coagulum (ferric oxyhydroxide) was filtered, washed with water and acetone successively, and dried in air³⁾.

L2: 40g of FeCl_2 was dissolved with 1 l of water, the solution was shaken for a fixed hour* after saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution** had been added, the coagulum (ferric oxyhydroxide) was filtered, washed with water and acetone successively, and dried in air⁴⁾.

L2·1: * 5 hr, ** 100ml

L2·2: * 5 hr, ** 200ml

L2·3: * 20hr, ** 100ml

L2·4: * 20hr, ** 200ml

L3: The FeCl_2 solution obtained in the procedure synthesizing L1 was diluted twice with water, the solution was shaken for a fixed hour* after saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution** had been added, the coagulum (ferric oxyhydroxide) was filtered, washed with water and acetone successively, and dried in air.

L3·1: * 20hr, ** 100ml

L3·2: * 20hr, ** 200ml

L4: To 200ml of water was added 40g of FeCl_2 , the solution was oxidized by aeration* after 130ml of saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution had been added, the coagulum (ferric oxyhydroxide) was filtered, washed with water and acetone successively, and dried in air¹⁾.

L4·1: * 5 hr

L4·2: * 20hr

L5: 40g of FeCl_2 was diluted with water to 1 l. the solution was oxidized by aeration for a fixed time* after saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution** had been added, the coagulum (ferric oxyhydroxide) was filtered, washed with water and acetone successively, and dried in air⁴⁾.

L5·1: * 20hr, ** 130ml

L5·2: * 20hr, ** 260ml

L5·3: * 5 hr, ** 130ml

L5·4: * 5 hr, ** 260ml

L6: The FeCl_2 solution obtained in the procedure synthesizing L1 was diluted twice with water, oxidized by aeration for a fixed hour* after saturated $\text{Ba}(\text{OH})_2$ solution** had been added, the coagulum (ferric oxyhydroxide) was filtered, washed with water and acetone successively, and dried in air.

L6·1: * 20hr, ** 100ml

L6·2: * 20hr, ** 200ml

[4] H, Hematite, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

H1: $\frac{\text{N}}{10}\text{-Fe}(\text{NO}_3)_3$ was heated for a fixed hour* at 100°C, 10mM of K_2SO_4 per 1 l was added, the coagulum (ferric oxide) was filtered, washed with water and acetone successively, and dried in air⁵⁾.

H1·1: * 2 hr

H1·2: * 3 hr

H1·3: * 4 hr

H1·4 : * 5 hr

H2 : $\frac{N}{10}$ -Fe(NO₃)₃ was heated for a fixed hour, * 10mM of K₂SO₄ per 1 l was added, the coagulum (ferric oxide) was filtered, washed with water and acetone successively, and dried in air⁵⁾, the air-dried oxide of iron obtained was heated for 8 hr at 130°C.

H2·1 : * 1 hr

H2·2 : * 2 hr

H2·3 : * 3 hr

H3 : To 0.2M-FeCl₂ was added dilute ammonia, the precipitate obtained was filtered, washed with water, suspended in water, heated for a fixed hour* at 90°C, the coagulum (ferric oxide) was filtered, washed with water and acetone successively, and dried in air.

H3·1 : * 20hr

H3·2 : * 10hr

(5) Mh, Maghemite, α -Fe₂O₃

Mh1 : To 200ml of 30% NaOH solution was added 50ml of 15% FeSO₄ solution, the mixed solution was oxidized by aeration for 20hr, the coagulum (ferric oxide) was filtered, washed with water and acetone successively, and dried in air²⁾.

Mh2 : To 400ml of 20% NaOH was added 100ml of 10% FeSO₄, oxidized by shaking for a fixed hour*, the coagulum (ferric oxide) was filtered with water and acetone successively, and dried in air²⁾.

Mh2·1 : * 5 hr

Mh2·2 : * 20hr

Mh3 : To 200ml of 6 N-HCl was added 40g of the powdered iron, the mixed solution was shaken for 30min., filtered, and 100ml of the filtrate (FeCl₂) was heated* on the water-bath after 100ml of water and 50ml of pyridine had been added, the coagulum (ferric oxide) was filtered and washed with water and acetone successively, and dried in air.

合成試料の色

風乾物を Munsell hue⁷⁾ で示した。

X 線 回 折

回折装置は島津自記X線回折装置 (VD-1型) を使用し, 回折条件は, Target Fe, Filter Mn, Tube voltage 20KV, Tube current 10mA, Scan. speed 2°/min., Time constant 5, Chart speed 10mm/min., Full scale 500c.p.s., Div. slit 0.5mm, Rec. slit 0.5mm, Scatt. slit 0.5mm とした。回折結果は, 各回折様図の最強様の強度を100として, 各回折ピークを相対強度で示し, 100~80 Very strong(VS), 79~60 Strong(S), 59~40 Middle(M), 39~20 Weak(W), 19以下 Very weak(VW) とした。

結晶子の粒度の測定

試料の結晶がこまかく, 0.5~0.2 μ 以下になってくると, 回折線のプロファイルの巾が広くなり, ピーク強度が低くなる。この傾向は粒度がこまかくなるほど増加するから, 回折線の巾を測定して, 試料の粒度 D を測定することができる。

λ を固有X線の波長 (Å), θ をブラッグ角, $\beta_{\frac{1}{2}}$ を回折線の半値巾とすれば, 次式の関係がある^{8,9)}。

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

ただし、 $\beta_{\frac{1}{2}}$ 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 $\beta_{\frac{1}{2}} = \sqrt{b'^2_{\frac{1}{2}} - b^2_{\frac{1}{2}}}$ から求める。なお、ここでいう粒度は電子顕微鏡や沈降速度から測定するものではなく、単結晶（結晶子 crystallite）としての大きさのことである⁹⁾。

粒度測定については、さきに記した島津製装置で次の回折条件で回折を行なった。

Target Fe, Filter Mn, Tube voltage 40KV, Tube current 10mA, Scan. speed $\frac{1}{2}^\circ/\text{min.}$, Time constant 5, Chart speed 10mm/min., Full scale 1000 c.p.s., Div. slit 0.4mm, Rec. slit 0.4mm, Scatt. slit 0.5mm

まず、純 KCl の結晶を粉砕し、これを標準として用い、その回折線の 2θ (度) から θ (度) を求め、Scan. speed $\frac{1}{2}^\circ/\text{min.}$, Chart speed 10mm/min. より、Chart 紙の 1mm = 0.025° となるから、半値巾 1mm = $\frac{\pi}{180} \times 0.025 = 4.363 \times 10^{-4}$ ラジアンとなり、半値巾をラジアンで示す。

KCl 結晶による回折線の半値巾を Table 1 に示した。

Table 1. Half width of the peak of x-ray diffraction by KCl crystall

2θ (°)	32.85	36.28	52.00	64.86	76.36	87.34
θ (°)	16.43	13.14	26.00	32.43	38.18	43.67
Half width (mm)	8.0	8.0	10.0	11.7	12.5	14.6
(radian) $\times 10^{-3}$	3.49	3.49	4.36	5.11	5.45	6.37

次に、横軸にブラッグ角 θ (度) を、縦軸に半値巾 (ラジアン) をとって、KCl の半値巾—ブラッグ角 diagram をつくり、 74μ (200メッシュ) のフルイで通した合成試料の回折線より、その半値巾 (b' ラジアン) を求め、試料のブラッグ角 θ と同じ θ における KCl の半値巾 (b ラジアン) を、さきにつくった KCl の半値巾—ブラッグ角 diagram より内挿して求め、これらより $\beta_{\frac{1}{2}}$ を求め、 $\lambda = 1.936 \text{ \AA}$ (Fe-K α) として、さきに記した式で粒度 D を求めた。

例 H1.4 回折線 $d(\text{Å}) = 2.677$

$$2\theta = 42.42^\circ \rightarrow \theta = 21.21^\circ \rightarrow \cos\theta = 0.9336$$

$$b'_{\frac{1}{2}} (\text{H1.4}) = 0.56^\circ = 9.77 \times 10^{-3} \text{ ラジアン}$$

KCl の $d(\text{Å}) = 2.677$ の内挿による半値巾は半値巾—ブラッグ角 diagram により

$$b_{\frac{1}{2}} (\text{KCl}) = 0.22^\circ = 3.81 \times 10^{-3} \text{ ラジアン}$$

$$(b_{\frac{1}{2}})^2 - (b'_{\frac{1}{2}})^2 = 8.10 \times 10^{-5}$$

$$\beta_{\frac{1}{2}} = \sqrt{8.10 \times 10^{-5}} = 8.93 \times 10^{-3}$$

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta_{\frac{1}{2}} \cos\theta} = \frac{0.9 \times 1.936}{8.337 \times 10^{-3}} = 2.09 \times 10^2 \text{ \AA}$$

磁化率の測定

島津製作所製磁記天秤を用いた。いま、測定試料に働く力を F [dyne]、試料の質量を m [g]、

弱磁性体の磁化率を χ [emu/g], 磁場強度を H [Oe], 磁場勾配を $\frac{\partial H}{\partial x}$ とすれば

$$F = m\chi H \frac{\partial H}{\partial x}$$

によって F が示される。また強磁性体では磁化率を σ とすると

$$\sigma = \chi H$$

であり、測定試料に働く力を F' とすると

$$F' = m\sigma \frac{\partial H}{\partial x}$$

によって F' が示される。

測定にあたっては、試料ビンに標準として、モール塩を入れ、磁場内で試料に働く力（0点法により、逆向きの力を電流によってあたえ、釣合わせるに要する逆向の力、すなわち静磁力 F を求める）の変動が最も少ない位置を測定位置に定め

$$\chi (\text{モール塩}) = \frac{9500 \times 10^{-6}}{T+1} [\text{emu/g}]$$

により、いま、測定時の温度をかりに 24.0°C とすると $T=273+4$ により

$$\chi (\text{モール塩}) = \frac{9500 \times 10^{-6}}{273+24+1} = 3.19 \times 10^{-5} [\text{emu/g}]$$

より

$$H \frac{\partial H}{\partial x} = \frac{F}{m\chi}$$

によって $H \frac{\partial H}{\partial x}$ を求め、

$$H \frac{\partial H}{\partial x} = 6.53 \times 10^5 [\text{Oe}^2/\text{cm}]$$

をえ、 F [g] を980倍して F [dyne] を求め、

$$\chi (\text{試料}) = \frac{F \times 980}{m \times 6.53 \times 10^5} [\text{emu/g}]$$

によって、試料の磁化率を求めた。

実験結果および考察

合成試料の X 線回折

合成酸化鉄 および合成オキシ水酸化鉄の X線回折結果は Table 2 に示した。これらの分類のうち、Maghemite は Magnetite と回折線が類似するので、5%シュウ酸溶液 (50°C) に2~3時間浸漬し、Maghemite は溶解するが、Magnetite の溶解は僅少¹⁰⁾ であることによって Maghemite を確めた。

本実験で用いた合成用の溶液は FeCl_2 , FeCl_3 , FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ の5種であった。

Table 2. The results of x-ray diffraction of ferric oxide and oxyhydroxide synthesized

(2.1) Goethite, $d(\text{\AA})$

G1-1	G1-2	G2-1	G2-2	G3	G4
4.18 (100) (VS)	4.18 (100) (VS)	4.21 (100) (VS)	4.21 (100) (VS)	amorphous by x-ray	amorphous by x-ray
2.70 (S)	2.69 (M)	2.70 (M)	2.69 (M)		
2.59 (W)	2.58 (W)	2.59 (M)	2.59 (W)		
2.45 (VS)	2.46 (S)	2.46 (VS)	2.46 (VS)		
1.72 (W)	1.69 (W)	1.72 (W)	1.72 (W)		
G5-1	G5-2	G6-1	G6-2	G7	G8*
4.24 (100) (VS)	4.22 (S)	4.22 (100) (VS)	4.21 (100) (VS)	4.21 (100) (VS)	4.21 (100) (VS)
2.70 (M)		2.69 (M)	2.70 (M)	2.69 (M)	2.69 (M)
2.59 (W)	2.55 (100) (VS)	2.58 (M)	2.59 (W)	2.59 (W)	2.58 (M)
2.45 (VS)	2.45 (M)	2.45 (VS)	2.46 (S)	2.45 (VS)	2.45 (VS)
1.72 (W)	1.70 (S)	1.73 (W)	1.70 (W)	1.73 (W)	1.72 (M)

* Natural goethite. (Kamaishi mine, Iwate)

(2.2) β -FeOOH, $d(\text{\AA})$

B1-1	B1-2	B2-1	B2-2	B3-1	B3-2
7.57 (VS)	7.52 (100) (VS)	7.52 (VS)	7.52 (VS)	7.52 (VS)	7.57 (VS)
5.31 (M)	5.29 (M)	5.36 (M)	5.31 (M)	5.31 (M)	5.31 (M)
3.34 (100) (VS)	3.34 (VS)	3.34 (100) (VS)	3.33 (100) (VS)	3.34 (100) (VS)	3.34 (100) (VS)
2.63 (W)	2.64 (W)	2.65 (W)	2.64 (W)	2.64 (W)	2.64 (M)
2.55 (VS)	2.57 (VS)	2.56 (S)	2.57 (M)	2.57 (VS)	2.55 (VS)
2.30 (W)	2.30 (M)	2.30 (W)	2.30 (W)	2.30 (M)	2.29 (M)
1.95 (W)	1.96 (W)	1.95 (W)	1.95 (W)	1.95 (W)	1.95 (W)
1.64 (W)	1.64 (W)	1.65 (W)	1.65 (W)	1.64 (M)	1.64 (M)

(2.3) Lepidocrocite, d (Å)

L1	L2.1	L2.2	L2.3	L2.4
	7.52 (VS)	7.47 (S)	7.52 (VS)	7.57 (100) (VS)
6.33 (100) (VS)				
	5.34 (W)		5.26 (M)	5.31 (W)
4.22 (M)				
3.30 (S)	3.35 (100) (VS)	3.34 (100) (VS)	3.34 (100) (VS)	3.45 (VS)
2.48 (VS)	2.56 (S)	2.55 (M)	2.56 (VS)	2.56 (VS)
	2.30 (M)		2.29 (W)	2.29 (W)
L3.1	L3.2	L4.1	L4.2	L5.1
7.37 (VS)	7.52 (100) (VS)	7.52 (S)	7.47 (100) (VS)	7.52 (100) (VS)
5.26 (M)		5.29 (W)	5.34 (W)	5.29 (M)
3.33 (100) (VS)	3.34 (S)	3.34 (100) (VS)	3.34 (VS)	3.35 (VS)
2.54 (S)	2.55 (M)	2.55 (S)	2.55 (M)	2.56 (S)
2.28 (W)		2.30 (M)	2.30 (W)	2.29 (W)
L5.2	L5.3	L5.4	L6.1	L6.2
7.37 (100) (VS)	7.52 (100) (VS)	7.47 (VS)	7.69 (100) (VS)	7.57 (100) (VS)
5.26 (M)	5.29 (M)	5.21 (M)	5.31 (M)	5.21 (M)
3.33 (VS)	3.35 (VS)	3.30 (100) (VS)	3.34 (VS)	3.34 (VS)
2.54 (M)	2.56 (VS)	2.56 (VS)	2.54 (VS)	2.56 (VS)
2.28 (W)	2.30 (W)	2.29 (M)		

(2.4) Hematite, d (Å)

H1-1	H1-2	H1-3	H1-4	H2-1	H2-2
3.67 (M)	3.69 (W)	3.78 (M)	3.69 (W)	3.67 (W)	3.70 (W)
2.69 (100) (VS)	2.71 (100) (VS)	2.73 (100) (VS)	2.71 (100) (VS)	2.70 (100) (VS)	2.71 (100) (VS)
2.51 (VS)	2.52 (VS)	2.50 (VS)	2.52 (VS)	2.51 (VS)	2.52 (VS)
2.20 (W)	2.21 (W)	2.28 (W)	2.22 (W)		2.22 (W)
1.84 (W)	1.84 (W)	1.84 (W)	1.86 (W)		1.85 (W)
1.69 (M)	1.70 (M)	1.72 (M)	1.72 (M)	1.69 (M)	1.70 (M)
H2-3	H3-1	H3-2	H4*	H5**	
3.68 (W)	3.70 (M)	3.68 (W)	3.68 (W)	3.67 (M)	
2.71 (100) (VS)	2.77 (100) (VS)	2.73 (100) (VS)	2.64 (100) (VS)	2.64 (100) (VS)	
2.51 (VS)	2.52 (VS)	2.52 (VS)	2.51 (S)	2.51 (S)	
	2.22 (W)		2.20 (W)	2.20 (W)	
1.84 (W)	1.84 (W)	1.84 (W)	1.84 (W)	1.84 (W)	
1.69 (M)	1.70 (M)	1.69 (M)	1.69 (W)	1.70 (M)	

* Natural hematite (Akasakacho, Gifu)

** Natural hematite (Johore, Malaya)

(2.5) Maghemite and magnetite, d (Å)

Mh1	Mh2	Mh3	Mh4 (natural)	Mh5 (natural)	Mh6 (natural)	M (natural)
4.94 (VW)						
	4.24 (M)	4.24 (M)	4.19 (W)			
2.97 (W)	2.97 (W)	2.97 (W)	2.97 (W)	2.97 (M)	2.89 (W)	2.97 (W)
2.53 (100) (VS)	2.54 (100) (VS)	2.53 (100) (VS)	2.53 (100) (VS)	2.53 (100) (VS)	2.52 (100) (VS)	2.53 (100) (VS)
2.10 (W)	2.09 (W)		2.10 (W)	2.10 (M)	2.06 (W)	2.10 (W)
1.62 (W)	1.62 (W)		1.61 (W)	1.62 (W)	1.60 (W)	
				1.48 (M)		

Table 3. The relation of synthesizing conditions to the formation of the crystallized ferric oxide and oxyhydroxide

Original salt		Addition of reagent	Method of		Ferric oxide or oxyhydroxide synthesized
Fe ²⁺ or Fe ³⁺	Anion		oxidation	hydrolysis	
Fe ²⁺	Cl ⁻	Pyridine	heating		Mh
"	"	"	aeration		B, L
"	"	Ba(OH) ₂	"		L
"	"	"	shaking		L
"	"	Ca(OH) ₂	"		L
"	"	NH ₄ OH	heating		H
Fe ²⁺	SO ₄ ²⁻	NaOH	aeration		G Mh
"	"	"	shaking		G Mh
"	"	—	standing		G
Fe ³⁺	Cl ⁻	—		heating	B
"	SO ₄ ²⁻	—		"	G
"	NO ₃ ⁻	—		standing	G
"	"	—		heating	H

1) FeCl₂ 溶液よりの合成

この場合、ピリジンを添加して通気酸化する方法は、元来 Baudisch ら¹¹⁾ が lepidocrocite を合成する方法として考察したものであり、本実験でも lepidocrocite (L1) の生成を見たが、通気時間が短いときには β-FeOOH が生成することがわかった (B1 参照)。また、ピリジンを添加して加熱加水分解を行なうと、lepidocrocite の代わりに, maghemite が生成した (Mh3 参照)。Ba(OH)₂ を加えて通気酸化 (L4, L6), 同じく振とう酸化 (L2), Ca(OH)₂ を加えて振とう酸化 (L3, L5) するというように、FeCl₂ をアルカリ性にして 2 価鉄を沈殿させた後、通気あるいは振とう酸化すると、何れも lepidocrocite ができたが、アンモニアアルカリ性となしてえた沈殿を、加熱加水分解すると lepidocrocite の代わりに hematite が生成した (H3 参照)。

2) FeCl₃ 溶液よりの合成

加熱加水分解により β-FeOOH が生成した (B2, B3 参照)。

3) FeSO₄ 溶液よりの合成

NaOH 添加、通気酸化すると goethite (G2, G6) が生成する場合と, maghemite (Mh1) が生成する場合とがある。また、NaOH 添加、振とう酸化しても goethite (G5) が生成する場合と, maghemite (Mh2) が生成する場合とがある。あまり相違しないこれらの条件で、goethite と maghemite の二種が生じることについて、その理由は明らかでない。また、同じ Fe²⁺ のアルカリ性沈殿、酸化においても、1) の場合のように FeCl₂ より出発すると lepidocrocite が、3) のように FeSO₄ より出発すると goethite または maghemite が生成した。なお、FeSO₄ 溶液の自然放置は Fe²⁺ の非アルカリ性下での最も温和な酸化であるが、この場合、goethite (G3, G4) を生成した。

4) Fe₂(SO₄)₃ 溶液よりの合成

加熱加水分解によって goethite (G7) が生成した。

5) Fe(NO₃)₃ 溶液よりの合成

放置酸化すれば goethite (G1), 加熱加水分解すれば hematite (H1, H2) が生成した。

これらの関係についての考察は今後の問題であるが, 以上の結果は, 出発の Fe イオン (Fe²⁺ か Fe³⁺ か), 共存陰イオン, 添加試薬, 溶液の pH (OH⁻ の供給の多少), 温度の高低, 酸化法の緩急などによって微妙な影響をうけることを示す。

合成試料の色

合成試料の Munsell hue を Table 4 に示した。

Table 4. Color (Munsell hue) of the synthesized samples

Goethite		Lepidocrocite		Hematite	
G1.1	10.0YR6/6	L1	7.5YR6/8	H1.4	10.0R3/4
G1.2	10.0YR7/8	L2.1	2.5YR4/6	H2.1	10.0R3/6
G2.1	10.0YR6/8	L2.2	2.5YR4/6	H2.2	10.0R3/6
G2.2	10.0YR5/8	L2.3	5.0YR4/6	H2.3	10.0R3/6
G3	10.0YR6/8	L2.4	5.0YR5/6	H3.1	10.0R3/4
G4	10.0YR6/8	L3.1	5.0YR4/6	H3.2	10.0R3/4
G5.1	5.0YR4/8	L3.2	7.5YR5/8	H4	10.0R3/6
G5.2	5.0YR4/8	L4.1	2.5YR4/8	(natural)	
G6.1	10.0YR5/8	L4.2	2.5YR4/6	H5	10.0R4/2
G6.2	10.0YR4/6	L5.1	5.0YR4/6	(natural)	
G7	7.5YR5/8	L5.2	5.0YR4/8	Maghemite and magnetite	
G8	7.5YR4/6	L5.3	5.0YR4/8		
(natural)		L5.4	5.0YR4/8	Mh1	black
β -FeOOH		L6.1	5.0YR5/8	Mh2.1	black
B1.1	5.0YR4/6	L6.2	5.0YR5/8	Mh2.2	black
B1.2	5.0YR4/8	Hematite		Mh3.1	black
B2.1	7.5YR6/8			H1.1	10.0R6/8
B2.2	7.5YR5/8	H1.2	10.0R3/6	Mh4	2.5YR2/2
B3.1	7.5YR6/8	H1.3	10.0R3/6	(natural)	
B3.2	7.5YR5/8			M	2.5YR4/2
				(natural)	

合成 lepidocrocite は 2.5~7.5 YR, 合成 goethite は 5.0 YR~10.0 YR, 合成 β -FeOOH は 5.0~7.5 YR, 合成 hematite は全て 10.0R であるから, hematite が最も赤味が強く, goethite, lepidocrocite の順に黄色味が増してくるが, 5.0~7.5 YR 付近は lepidocrocite, goethite, β -FeOOH 共に, その色を呈する部分であり, 色を以って同定に利用することはできないが, 赤味が非常に強くなると hematite の存在の可能性が大きくなるということができる。

特異なのは maghemite, magnetite で自然産のものは, いずれも 2.5 YR であったのに対して, 合成 maghemite はすべて真黒であった。

磁 化 率

磁化率の測定値は Table 5 に示した。

Table 5. *Magnetic susceptibility of the synthesized samples*

Goethite		Lepidocrocite		Hematite	
	[emu/g]		[emu/g]		[emu/g]
G1-1	3.38×10^{-5}	L1	1.16×10^{-4}	H1-4	7.00×10^{-5}
G1-2	3.53×10^{-5}	L2-1	3.10×10^{-5}	H2-1	9.43×10^{-5}
G2-1	1.24×10^{-5}	L2-2	2.31×10^{-5}	H2-2	8.58×10^{-5}
G2-2	8.99×10^{-5}	L2-3	2.04×10^{-5}	H2-3	9.57×10^{-5}
G3	3.62×10^{-5}	L2-4	2.70×10^{-5}	H3-1	1.94×10^{-4}
G4	3.12×10^{-5}	L3-1	2.57×10^{-5}	H3-2	2.24×10^{-4}
G5-1	2.50×10^{-5}	L3-2	1.91×10^{-4}	H4	1.09×10^{-4}
G5-2	3.73×10^{-5}	L4-1	2.67×10^{-5}	(natural)	
G6-1	1.98×10^{-4}	L4-2	2.28×10^{-5}	H5	3.36×10^{-4}
G6-2	1.14×10^{-4}	L5-1	2.90×10^{-5}	(natural)	
G7	3.27×10^{-5}	L5-2	3.17×10^{-5}	Maghemite and Magnetite	
G8 (natural)	3.57×10^{-5}	L5-3	2.62×10^{-5}	Mh1	$1.43 \times 10^{-2*}$
β -FeOOH		L5-4	2.68×10^{-5}	Mh2-1	3.63^*
B1-1	3.28×10^{-5}	L6-1	2.90×10^{-5}	Mh2-2	$3.08 \times 10^*$
B1-2	9.05×10^{-5}	L6-2	2.69×10^{-5}	Mh3-1	$3.52 \times 10^{2*}$
B2-1	3.79×10^{-5}	Hematite		Mh3-2	$2.35 \times 10^*$
B2-2	2.85×10^{-5}	H1-1	8.17×10^{-5}	Mh4	$6.99 \times 10^*$
B3-1	3.28×10^{-5}	H1-2	1.11×10^{-4}	(natural)	
B3-2	5.42×10^{-5}	H1-3	7.04×10^{-5}	M	$2.44 \times 10^*$
				(natural)	

* H: Intensity of magnetic field, $\frac{\partial H}{\partial x}$: Magnetic field gradient, $H \frac{\partial H}{\partial x} = 6.53 \times 10^5$ [Oe²/cm], (24°C)

goethite は $2.50 \times 10^{-5} \sim 19.8 \times 10^{-5}$ [emu/g] 平均 6.61×10^{-5} [umu/g]

β -FeOOH は $2.85 \times 10^{-5} \sim 9.05 \times 10^{-5}$ ["] 平均 4.61×10^{-5} ["]

lepidocrocite は $2.04 \times 10^{-5} \sim 19.1 \times 10^{-5}$ ["] 平均 4.36×10^{-5} ["]

hematite は $7.00 \times 10^{-5} \sim 33.6 \times 10^{-5}$ ["] 平均 1.34×10^{-4} ["]

maghemite は $3.68 \times 10^2 \sim 3.52 \times 10^2$ ["] 平均 1.11×10^2 ["]

ただし, $H \frac{\partial H}{\partial x} = 6.53 \times 10^5$ [Oe²/cm]

自然産 magnetite は 2.44×10 (一点のみ)

ただし, $H \frac{\partial H}{\partial x} = 6.53 \times 10^5$ [Oe²/cm]

すなわち, goethite, β -FeOOH, lepidocrocite の磁化率は 10^{-5} [emu/g] 程度であり, hematite のそれはやや高く 10^{-4} [emu/g], maghemite, magnetite は最も高くて $10 \sim 10^2$ [emu/g] 程度を示した。

結晶子粒度, D

ここでは1~2種の原子網面(距離 d) に対して算出された D 値を Table 6 に示した。

Table 6. The crystallite-size of the synthesized samples

Goethite			Lepidocrocite		
	d (Å)	D (Å)		d (Å)	D (Å)
G1·2	4.147	1.61×10^2	L5·1	3.301	2.31×10^2
	2.432	2.53×10^2		2.535	3.30×10^2
G2·1	4.147	1.10×10^2	L6·1	3.292	9.44×10
	2.432	1.48×10^2	Hematite		
G6·2	4.147	1.08×10^2	H1·4	2.677	2.09×10^2
	2.437	1.47×10^2	H2·3	2.677	1.79×10^2
G7	4.132	1.82×10^2	H3·1	2.677	3.91×10^2
G8 (natural)	4.147	1.54×10^2	H4 (natural)	2.677	6.74×10^2
	2.428	1.87×10^2	H5 (natural)	2.677	8.80×10^2
β -FeOOH			Maghemite and Magnetite		
B1·2	3.301	1.45×10^2	Mh1	2.508	2.14×10^2
B2·2	3.311	4.18×10^2	Mh2·1	2.508	3.04×10^2
B3·2	3.301	3.17×10^2	Mh2·2	2.508	1.47×10^2
Lepidocrocite			Mh3·1	2.514	2.44×10^2
L1	3.273	3.29×10^2	Mh3·2	2.514	2.67×10^2
L2·3	3.311	2.28×10^2	Mh4 (natural)	2.508	4.17×10^2
	2.540	4.08×10^2	M (natural)	2.514	1.87×10^3
L3	3.292	1.12×10^2			
L4·2	3.301	2.28×10^2			
	2.529	4.54×10^2			

合成試料の結晶子粒度は, いかなる鉱物種の場合でも $D=10^2 \text{Å}$ の order であって低結晶度のものであった。したがって, 結晶子粒度と色, 磁化率との関係も明ではない。しいていうと, 反磁性の goethite において, G6·2 が $D=1.08 \times 10^2 \text{Å}$ ($d=4.147 \text{Å}$), $D=1.47 \times 10^2$ ($d=2.432 \text{Å}$), 磁化率 1.14×10^{-4} [emu/g] に対して, 結晶子粒度のやや大きい G1·2 が $D=1.61 \times 10^2$ ($d=4.147 \text{Å}$), $D=2.53 \times 10^2$ ($d=2.432 \text{Å}$), 磁化率 3.53×10^{-5} [emu/g] と結晶子粒度の大きさと磁化率が逆の関係にあった。

要 約

土壌その他の低結晶の酸化鉄およびオキシ水酸化鉄を含む自然産試料の鉄の形態を研究する基礎試料とするため, これらを合成して色, X線回折による分類, 結晶子粒度, 磁化率の測定を行なった。

合成試料としては, goethite, β -FeOOH, lepidocrocite および maghemite の4種がえられたが, 結晶種の生成方向は, 合成開始時の Fe イオンの charge (Fe^{2+} か Fe^{3+} か), 共存陰イオンの種類, 添加試薬, 溶液の pH (OH^- の供給の多少), 温度の高低, 酸化法の緩急によって影響をうけるようである。

合成物の色のうちで, 最も赤味の強いのは hematite (Munsell hue 10.0R), 次いで β -FeOOH, goethite, lepidocrocite の順に黄色が増し, 最も黄味の強い lepidocrocite は 2.5 YR であったが, 5.0~7.5 YR 付近には, lepidocrocite, goethite, β -FeOOH の三者が重なって含まれるので, 色をもって種類を同定することはできない。ただ, 赤味がひじょうに強くなると, hematite の存在の可示性が大きくなる。

合成物の磁化率は, goethite, β -FeOOH, lepidocrocite が共に 10^{-5} [emu/g] の order で, hematite はやや高くて 10^{-4} [emu/g] の order, maghemite, magnetite (自然産) は最も高くて $10\sim 10^2$ [emu/g] の order であった。

結晶子粒度は合成試料の種類をとわず, D 値が 10^2\AA の order であって, 本研究での合成法では低結晶度のものしかえられなかった。 D 値が低いに抱らず, 反磁性の goethite は D 値と磁化率の間に逆の関係を示した。

文 献

- 1) 片岡一郎, 土壤遊離酸化鉄研究用試料の作製法に関する研究 (第1報), 土肥誌, 29, 433-436 (1958)
- 2) 小島道也, 合成せる酸化第二鉄及び加水酸化第二鉄の色について (第1報), 土肥誌, 30, 29-33 (1959)
- 3) 片岡一郎・藤本弘, 土壤遊離酸化鉄研究用基礎試料の作製法 (その2), 土肥誌, 30, 127-129 (1959)
- 4) 小島道也, 合成せる酸化第二鉄及び加水酸化第二鉄の色について (第2報), 土肥誌, 30, 67-70 (1959)
- 5) 片岡一郎・北村哲朗, 土壤遊離酸化鉄研究用基礎試料の作製法 (その3), 土肥誌, 30, 397-400 (1959)
- 6) 小島道也, 合成せる酸化第二鉄及び加水酸化第二鉄の色について (第3報), 土肥誌, 30, 176-180 (1959)
- 7) 農林省振興局研究部監修, 標準土色帖, 日本色彩社, 東京
- 8) 浅田栄一, 賈家恕夫, 大野勝美, 基礎分析化学講座24, X線分析, p.92, 共立出版, 東京 (1968)
- 9) Klug, H. P. and Alexander, L. E., "X-ray Diffraction Procedures," p.491, Wiley, J., and Sons, New York (1967)
- 10) 片岡一郎, 洗浄分析の予措法に関する研究 (I), 土肥誌, 24, 84-88 (1953)
- 11) Baudish, o. and Albrecht, W. H., Gamma-ferric oxide hydrate, J. Am. Chem. Soc., 54, 943-947 (1932)

(昭和48年11月1日受理)