

スルファミン酸を用いる均質沈殿法による硫酸鉛の結晶成長

鈴木 幸彦[®]， 鎌田 仁*

(1984 年 12 月 19 日受理)

スルファミン酸溶液を用いる均質沈殿法により硫酸鉛沈殿を生成させ、その沈殿粒子の形態についてスルファミン酸濃度と反応時間との関係で、光学顕微鏡、走査電子顕微鏡、粉末X線回折法により結晶の成長について観察、解析した。これから、沈殿粒子の形態は、反応の初期には鋭角 75° のひし形薄層板状結晶が生成する。沈殿反応の進行と共に 75° 角面の長軸 a_0 軸に沿って成長し、 105° 角面の短軸 b_0 軸の成長が遅いため六角薄層板状となり、次いで c_0 軸に沿って 75° 角面が山形になるような階段層状成長が進み、長方八面体となり結晶化が完成する。この結晶は、ち密でけんろうである。層状成長の基本は、結晶表面のキンクからひし形結晶であると考えられる。結晶の成長からは、 (002) から (102) 、 (303) 、 (210) を経て (102) 面となり、平面体形から立体面形に徐々に変形している。ひし形結晶からの成長は、 a_0 軸方向が大きく、次いで c_0 軸方向となる。

1 緒 言

硫酸鉛沈殿の結晶粒子の形態は、ひし形、中央のふくらんだ棒状、X字形、それが枝分かれした樹枝状など、いろいろな形のものが、沈殿剤の種類や濃度、熟成方法などによって生成することが報告されている^{1)~7)}。又、一度生成したX字形などの結晶形は不安定なため、より安定な直方体の結晶形に変形するなども報告³⁾ されている。更に希薄溶液から生成するひし形板状結晶は、電子回折像の解析から底面が (001) と (100) の2種が存在すると述べられている。しかしこれからX字形や直方体形結晶への移行については明確にされていない。

著者らは、このうちひし形板状結晶から直方体形への結晶形移行について解明するために、スルファミン酸の加水分解によって生成した硫酸イオンが直ちに反応していく均質沈殿法（以下 PFHS 法と略記）により、硫酸鉛沈殿の生成反応を行い、沈殿粒子の大きさと形を光学顕微鏡で、粒子表面の状態を走査電子顕微鏡により写真撮影し、結晶面の成長は粉末X線回折装置により回折図形を求め検討した。そして、スルファミン酸濃度と反応時間との関係で、これらの結晶の形態変化を観察し、結晶の成長機構について解析した。

これによって、水溶液中の鉛イオンを硫酸塩として沈殿分離するための汙過が容易な、大きくち密でけんろうな結晶の生成条件を検討した。

2 実 験

2.1 試 薬

試薬は、すべて特級品を使用した。

鉛イオン溶液：硝酸鉛 33.12 g を 20°C において水に溶解して 1 l とし、0.1 M 溶液を調製した。正確な濃度は、実験の都度 EDTA 標準液により標定して求めた。

スルファミン酸溶液：スルファミン酸の 9.709 g を 20°C で水に溶解して 1 l とし、0.1 M 溶液とした。

2.2 測定装置

光学顕微鏡：オリンパス光学製、MF 型金属顕微鏡、透過光線により、200 倍で写真撮影した。

走査電子顕微鏡：日立製、S-415 型、金イオンコーティング、1000~5000 倍で写真撮影した。

粉末X線回折装置：理学電機製、RAD-rA、Cu K_α 線を用い、40 kV、100 mA で回折測定した。

2.3 実験装置

反応装置は、等温かき混ぜ式の箱型空気浴槽で、加熱方式は空気浴槽中に設置した赤外線ランプ (250 W) 4 個で行い、槽中の温度検出は測温抵抗体を用い、2 位置制御器で調節し、反応温度を 100°C に保った。反応溶液の温度検出は熱電対で行った。反応溶液のかき混ぜは槽内で毎分 60 回の水平往復運動を行う振り混ぜ機上に反応器を設置して行った。反応器は、容量 250 ml の肉厚試薬瓶を用い、これに耐圧処置を施して用いた。

2.4 実験方法

実験は、反応装置内の温度が設定値に達してから、反

* 山形大学工学部応用化学科：992 山形県米沢市城南 4-3-16

応溶液を入れた反応器を振り混ぜ機上に6個(反応時間ごと)同時に設置した後、0.5~6時間かき混ぜ反応させた。一定の反応時間ごとに、順次反応器を槽内より取り出し、冷凍庫で急冷し、反応を停止させた。停止後の反応溶液は、磁製濾過るつぼ(No. 3G)で濾過した。濾液は、キレート滴定による未反応鉛イオンの分析に用いた。沈殿粒子は、濾過中になるつぼより一部とり、光学顕微鏡並びに走査電子顕微鏡による形態観察と写真撮影に用いた。濾過後の沈殿粒子は乾燥(110℃)後、X線回折測定による結晶面の成長解析に用いた。

2.5 沈殿生成法 (PFHS 法^{8)~14)})

反応器に、0.1 M 鉛イオン溶液を 10 ml ひょう取り、これに 0.1 M スルファミン酸溶液 10~50 ml を添加し、水を加えてそれぞれ全量 60 ml としたものを反応溶液として、沈殿生成反応を行った。溶液濃度は、鉛イオン濃度 16.7×10^{-3} M、スルファミン酸濃度 ($16.7 \sim 83.5$) $\times 10^{-3}$ M で、等モルから5倍モル反応となる。

反応溶液の調製は、鉛イオン溶液、スルファミン酸溶液、純水をそれぞれ 20℃において所定量を反応瓶にひょう取して行った。

3 結果並びに考察

3.1 硫酸鉛沈殿の生成率

PFHS 法による硫酸鉛沈殿の生成状態は、スルファミン酸溶液の加水分解が律速となるため、Fig. 1 に示すように、未反応鉛イオン濃度 $[\text{Pb}^{2+}]$ と初期濃度

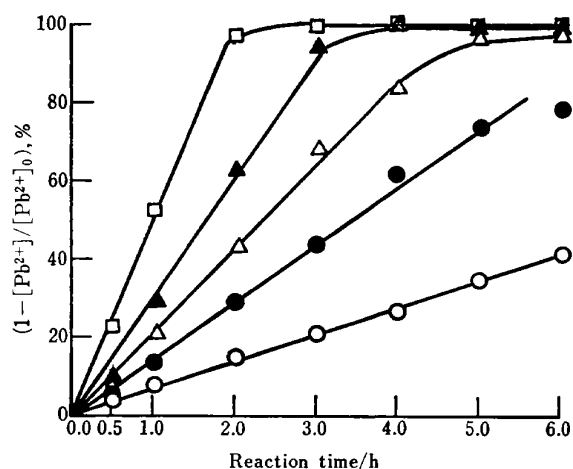


Fig. 1 Effect of concentrations of sulfamic acid solution on the formation of lead sulfate precipitate

Concentration of sulfamic acid : ○ 16.7×10^{-3} M, ● 33.3×10^{-3} M, △ 50.0×10^{-3} M, ▲ 66.7×10^{-3} M, □ 83.5×10^{-3} M; $[\text{Pb}^{2+}]$, $[\text{Pb}^{2+}]_0$: See text

$[\text{Pb}^{2+}]_0$ より求めた沈殿生成率 $(1 - [\text{Pb}^{2+}]/[\text{Pb}^{2+}]_0)$ は、スルファミン酸濃度が ($16.7 \sim 83.5$) $\times 10^{-3}$ M において反応時間が各濃度ごとに 6~2 時間まで直線的に上昇する。ここで、等モルから2倍モル反応までは、スルファミン酸溶液の加水分解反応が十分に進まないため、沈殿生成率が 90% 以下で沈殿反応が十分行われていないことを示している。

3.2 硫酸鉛沈殿粒子の結晶成長

3.2.1 沈殿粒子の光学顕微鏡並びに走査電子顕微鏡

観察 スルファミン酸濃度 33.3×10^{-3} M のときの沈殿粒子の結晶形の経時変化を光学顕微鏡(以下 OM と略記)により観察した結果を、一例として Fig. 2 a~e に示す。0.5 時間 a ではひし形薄層板状結晶が生成し、1 時間 b になると六角薄層板状となり、更に 2 時間 c, 4 時間 d, 6 時間 e と反応が経過するに従って六角薄層板状結晶が肉厚となり、直方体形結晶に順次変わりながら成長している。スルファミン酸濃度が 50.0×10^{-3} M 以上になると a~e の結晶形を経て Fig. 2 f (スルファミン酸濃度 66.7×10^{-3} M) に示された直方体形結晶となり、スルファミン酸濃度が高くなるに従って、その直方体形結晶の形成が早くなってくることが分かった。この事実は、希薄溶液から生成した結晶の成長には、新たに生成する硫酸鉛分子が用いられるため、新たな結晶核の発生が少なく、結晶は平面体形から立体形に大きく成長していくことを示している。これは、反応時間が2時間以上になると c~e の沈殿粒子中に a, b のような微細結晶や平板結晶が認められなくなることから推察できる。この成長過程は、沈殿生成率の上昇期間に行われる。

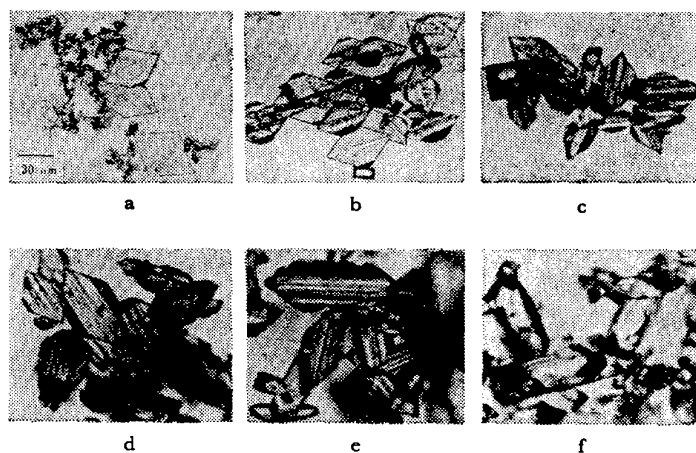


Fig. 2 Optical micrographs of the particles of lead sulfate precipitate

Concentration of sulfamic acid and reaction time are: a) 16.7×10^{-3} M, 0.5 h; b) 16.7×10^{-3} M, 1.0 h; c) 16.7×10^{-3} M, 2.0 h; d) 16.7×10^{-3} M, 4.0 h; e) 16.7×10^{-3} M, 6.0 h; f) 66.7×10^{-3} M, 4.0 h.

これらの結晶の表面を走査電子顕微鏡（以下 SEM と略記）で観察すると、ひし形薄層板状結晶 Fig. 3 a は単層ではなく、多層構造になっており、Fig. 3 b（1時間後）は六角板状結晶への成長が進行している状態を示しており、ひし形板状結晶のりょうが連続した波形の二重、三重のステップが認められる。Fig. 3 c（2時間後）は六角板状に成長した状態を示し、Fig. 3 d（6時間後）は c から成長が進み肉厚板状から直方体形の八面体になったことを示している。このように、沈殿生成反応が進むに従って、ひし形板状から六角薄層板状を経過して肉厚でち密、けんろうな立体的結晶になるのは、Fig. 3 e 並びに f にみられるように結晶表面上と内部に多くのステップとキンク、骸晶、二次元核の生成によるステップとキンクがそれぞれ形成され、硫酸鉛分子が生成されると直ちにそれぞれのステップのキンクに取り込まれ、単相を形成し、次々と層状成長を繰り返しながら多層を形成するためと考えられる。

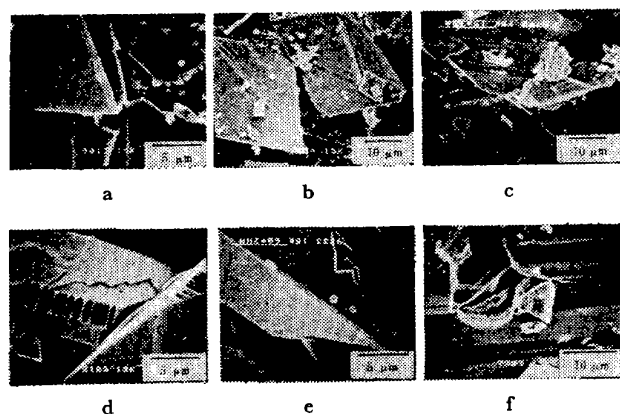


Fig. 3 Scanning electron micrographs of the particles of lead sulfate precipitate

Concentration of sulfamic acid and reaction time are :
a) 33.3×10^{-3} M, 0.5 h; b) 33.3×10^{-3} M, 1.0 h; c) 33.3×10^{-3} M, 2.0 h; d) 33.3×10^{-3} M, 6.0 h; e) 16.7×10^{-3} M, 4.0 h; f) 50.0×10^{-3} M, 5.0 h.

3.2.2 沈殿粒子の粉末 X 線回折測定 本実験で得られた硫酸鉛沈殿粒子の結晶系は、粉末 X 線回折測定の結果から斜方晶系に属することが分かった。格子定数、 $a_0 = 8.480$, $b_0 = 5.398$, $c_0 = 6.958$ から算出したミラー指数 (hkl)¹⁵⁾ を用い、沈殿粒子の形態を結晶面の成長から解析した。沈殿粒子の粉末 X 線回折図形の一例を Fig. 4 に示す。スルファミン酸濃度が希薄な場合と反応時間の短い場合（スルファミン酸濃度が高いとき）の最大ピークは、f のように (002) 面に表れ、板状結晶が生成している。沈殿生成反応が進むに従って最大ピークは、g の (102), h の (303), i の (210), j の

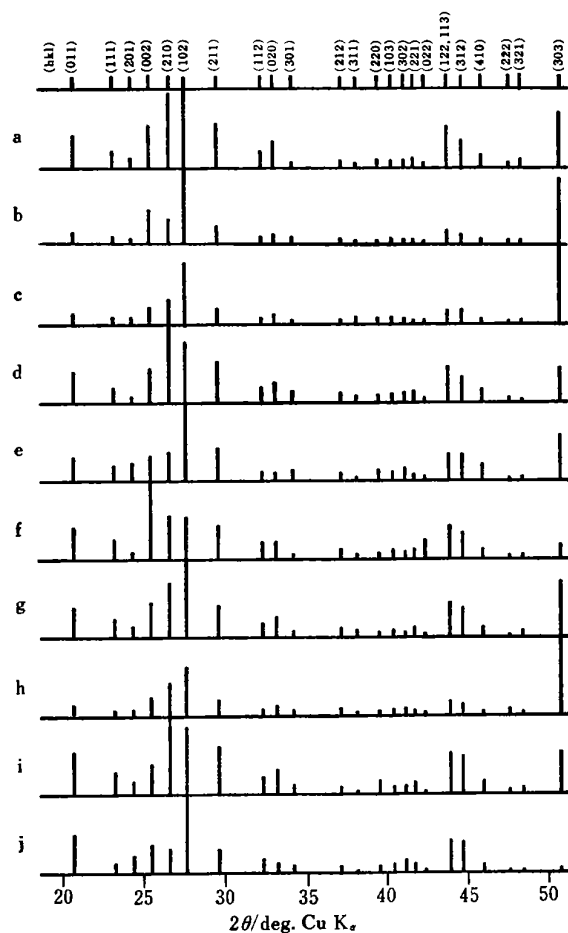


Fig. 4 X-ray powder diffraction patterns obtained of the lead sulfate precipitates

Concentration of sulfamic acid and reaction time are :
a) 16.7×10^{-3} M, 6.0 h; b) 33.3×10^{-3} M, 6.0 h; c) 50.0×10^{-3} M, 4.0 h; d) 50.0×10^{-3} M, 5.0 h; e) 50.0×10^{-3} M, 6.0 h; f) 66.7×10^{-3} M, 0.5 h; g) 66.7×10^{-3} M, 2.0 h; h) 66.7×10^{-3} M, 3.0 h; i) 66.7×10^{-3} M, 5.0 h; j) 66.7×10^{-3} M, 6.0 h.

(102) 面と変わり、結晶形が Fig. 2 に示したようにひし形薄層板状から六角板状、直方体形へとそれぞれの結晶面の成長によって変形しながら大きく、ち密でけんろうな結晶になっていく様子を示している。又、スルファミン酸濃度が高くなるに従って、(102)～(303)面への移行が早くなり、結晶が急速に厚くち密になることを示している。更に、a, b は、スルファミン酸濃度が低い場合で、f の回折図形を経ており h の移行前を示している。c～e は、h～i と同様に移行が行われている。なお、スルファミン酸濃度が 83.5×10^{-3} M の場合も f～j と同様の回折図形を示したが、(303) 面は 2 時間で表れている。

3.2.3 硫酸鉛沈殿の結晶成長様式 ひし形薄層板状結晶から六角薄層板状結晶、六角肉厚板状結晶を経て直方八面体形結晶へと変形する結晶成長様式は、Fig. 5

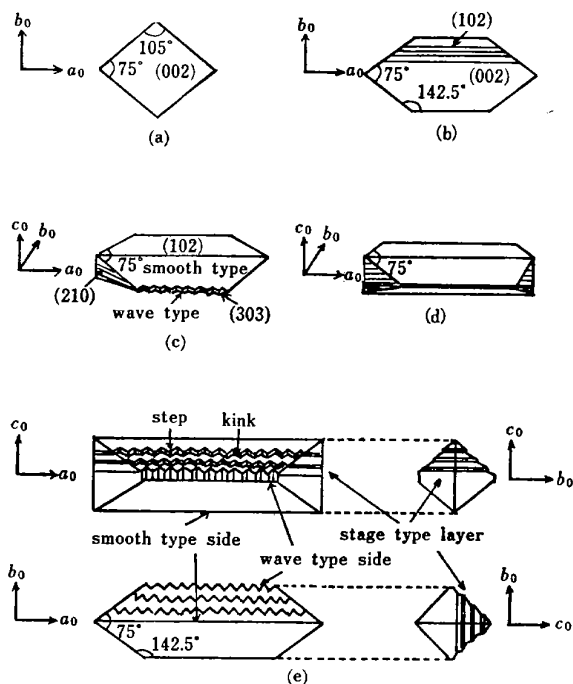


Fig. 5 Crystal growth of the particles of lead sulfate precipitate

(a) Thin layer plate lozenge, (b) Thin layer plate hexagonal crystal, (c) Thick plate hexagonal crystal, (d) Octahedron crystal, (e) Rectangular octahedron crystal

の a~e のようである。すなわち、a の 75° 角面の a_0 軸方向に成長が行われ、b の六角薄層板状結晶が生成する。b から c_0 軸方向に階段層状成長が行われた六角薄層板状結晶は、肉厚化し c となる。更に階段層状成長が a_0 軸に沿って b_0 軸の中心に向かって山形状に進み d が生成する。これは更に結晶化が進み、 c_0 軸の成長が行われ e の直方八面体形となる。そして結晶化が完成する。

従って、結晶成長は、 a_0 軸方向に大きく、次いで c_0 軸方向で、 b_0 軸方向は沈殿生成反応の初期段階において大きく、その後は比較的小さい。これは、 a_0 軸方向に沿ったようは滑らかであるが、 b_0 軸方向に沿ったようには成長跡の波形が認められ、 c_0 軸に沿っては成長面上にキンの波形（ひし形の角面）が階段層状に認められることから分かる。

4 結 論

生成する硫酸イオンが直ちに鉛イオンと反応して硫酸鉛沈殿を生成する PFHS 法による結晶形は、スルファミン酸濃度と反応時間が大きくなるに従って、ひし形薄層板状から a_0 軸方向の成長により六角薄層板状を経て c_0 軸方向の成長による六角肉厚板状となり、次いで直方八面体形に徐々に成長しながら変形し、結晶化が完成す

る。

結晶の成長過程は、OM と SEM によればゆっくりした階段層状成長であり、結晶表面のステップ、キンク、骸晶の生成状況から、結晶の基本形はひし形板状結晶と考えられる。又粉末 X 線回折測定によれば、硫酸鉛沈殿粒子の結晶系はいずれも斜方晶系に属している。結晶形の変形は、X 線回折図形における最大ピークの出現状況とミラー指数から、結晶面の成長によることが分かった。

ひし形薄層板状結晶が直方体形と X 字形へと変わるの、電子回折像の解析から、格子配列が前者は碁盤目状 (001) 面、後者は錯列状 (100) 面による晶相によって成長するためと考えられている³⁾が、本実験においては (001)、(100) 面のピークが観測されなかった。むしろ、(002) 面の碁盤目状成長面が直方体形へ、錯列状成長面が X 字形に変形していくと考えられる。

更に、本実験で得られたいろいろな結晶形は、沈殿生成反応が不十分であるとひし形板状、六角板状で、十分反応が進むと直方八面体形結晶が生成する（3 倍モル反応以上で 4 時間以内）ことが分かった。

これから、鉛イオンを水溶液から効果的に沈殿分離するためには、十分な沈殿生成反応を行わせると結晶化が完成して、均一形で、大きくち密でけんろうな濾過が容易である直方八面体結晶が得られる PFHS 法を用いる方法が良いと考えられる。これは、常法⁵⁾⁶⁾で生成する沈殿粒子形は、X 字形で大きい、容易に破壊しやすく、沈殿剤の加え方によっては微細結晶が多数生成し混在するため不均一形となり、沈殿分離に困難をきたすおそれがあると考えられるからである。

又、PFHS 法を利用することによって、無機材料における均一粒子形結晶を得る手段として応用できるものと考えられる。

更に、硫酸鉛沈殿粒子の結晶形の生成状態を表現する方法の一つとして、雪の結晶のようなダイアグラム¹⁶⁾を作りたいと考えている。

終わりに、大阪大学池田重良教授、武庫川女子大学滝山一善教授の御教示に感謝致しますとともに、実験に御協力いただきました米村優子嬢、高橋一弘、松橋勝仁の諸君に感謝の意を表します。

(1982 年 9 月、日本分析化学会第 31 年会及び 1983 年 10 月、日本分析化学会第 32 年会において一部発表)

文 献

- 1) I. M. Kolthoff, B. Von't : *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 817 (1959).
- 2) 水渡英二, 滝山一善 : 電子顕微鏡, **8**, 871 (1959).

- 3) 滝山一善, 山田ゆきえ, 古川治美: 分化, **18**, 728 (1969).
- 4) K. Takiyama, E. Kozuki: *J. Electron Microscopy*, **18**, 93 (1969).
- 5) 滝山一善, 石井裕子: 分化, **28**, 531 (1979).
- 6) 鈴木幸彦: 山形大学紀要 (工学), **16**, 77 (1980).
- 7) 滝山一善: 科学と工業, **55**, 314 (1981).
- 8) L. Gordon: *Anal. Chem.*, **24**, 459 (1952).
- 9) 太秦康光: 分化, **6**, 58 (1957).
- 10) 藁目清一郎: “新分析化学講座”, 5 巻, p. 227 (1959), (共立).
- 11) 滝山一善, ゴードン・ルイス: 分化, **10**, 300, 418 (1961).
- 12) 滝山一善, 藁目清一郎, L. Gordon: 分化, **12**, 985 (1963).
- 13) 大沢俊行, 鈴木幸彦, 真板邦次: 工化, **71**, 1132 (1968).
- 14) 藁目清一郎: 分化, **32**, 615 (1973).
- 15) ASTM Card, 5-0577.
- 16) 小林禎作: “六花の美”, サイエンス叢書 [N-12], (1980), (サイエンス社).

☆

Formation of lead sulfate precipitate by precipitation from homogeneous solution with sulfamic acid. Yukihiro SUZUKI and Hitoshi KAMADA (Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Yamagata University, 4-3-16, Jonan, Yonezawa-shi, Yamagata, 992)

The crystal growth process of lead sulfate precipitate

was examined by using an optical microscope, a scanning electron microscope and X-ray diffractometry. Lead sulfate precipitate was produced by the precipitation from homogeneous solution (PFHS) method on the reaction time (0.5~6.0 h) with lead nitrate (16.7×10^{-3} M) and sulfamic acid $\{(16.7 \sim 83.5) \times 10^{-3}$ M} aqueous solution at 100 °C. The thin layer plate of lozenge crystal appeared at the beginning of reaction and at low concentration of sulfamic acid (16.7×10^{-3} M). With continuing precipitation, the size of the crystals grew larger and the shape of them transformed gradually from thin hexagonal to thick hexagonal plates and finally to rectangular octahedron crystals. At higher concentration of sulfamic acid, crystals went through these growing steps more rapidly and then grew by the layer growth process. The strongest X-ray diffraction line of the lattice planes of the precipitate formed changed gradually with preceding the reaction as follows; (0 0 2) (initial stage) → (1 0 2) → (3 0 3) → (2 1 0) → (1 0 2) planes (final stage). And, at higher concentration of sulfamic acid, the lattice planes transferred rapidly in a short time from the initial to the final stage.

(Received December 19, 1984)

Keyword phrases

lead sulfate precipitate; crystal growth process; precipitation from homogeneous solution; sulfamic acid; crystal shape transformation.