

## 二酸化鉛水和物によるクロム(VI) 及び クロム(III) の吸着

小路 祥永\*, 松田十四夫®, 永井外代士\*\*

(1986 年 12 月 27 日受理)

四酢酸鉛の一定量を加水分解して得られる二酸化鉛水和物 (HLD) による Cr(VI) 及び Cr(III) の吸着, 更に両者の吸着への Pb(II) の共存の影響を検討した. その結果, Cr(VI) は, pH 約 7 以下で吸着し, pH 2 付近に吸着極大を持つ挙動を示し, 吸着種は  $\text{HCrO}_4^-$  と考えることができ, pH 3 では 100 ml 中に HLD を  $5 \times 10^{-4}$  mol 含む条件で, 約  $2 \times 10^{-6}$  mol までの Cr(VI) をほぼ 100% 捕集できる関係が得られた. 又, Cr(III) は, pH 約 2 以下では Cr(III) イオンとして吸着するが, pH 約 3 以上では Cr(VI) に酸化され, Cr(VI) と同じように吸着することが判明した. 更に, Pb(II) の共存によって, Cr(VI) がクロム酸鉛(II) として共沈するため, pH 3~10 の範囲で Cr(VI) の吸着率が増加し, 捕集可能な pH 領域が拡大することが見いだされ, 中性付近の溶液でも Cr(VI), Cr(III) 共に捕集できることが分かった.

### 1 緒 言

従来より, Cr の吸着・共沈捕集法は分析化学・環境化学の分野で広く検討され, Fe(III)<sup>1)~3)</sup>, Al<sup>3)</sup> Zr<sup>4)</sup> などの水酸化物, Fe(III) と Bi(III) の混合水酸化物<sup>5)6)</sup> 更に活性炭<sup>7)8)</sup> などを用いる例が報告されており, 海水中の Cr(VI) の定量などに適用されている. 更に近年は, 廃水中の Cr(VI) の除去・回収への適用の面からも種類の吸着捕集剤<sup>9)~11)</sup> が検討されてきている.

著者らは, 四価鉛化合物の一つである四酢酸鉛を加水分解して得られる二酸化鉛水和物を用いる吸着・共沈捕集法について検討してきた. これまでに, pH 4.6 付近に等吸着点を持つ両性のイオン交換体であること<sup>12)</sup>, 強酸性溶液中でも微量の Bi(III) を定量的に捕集でき<sup>13)</sup>, EDTA 錯体中の Bi(III) も広い pH 範囲で捕集できること<sup>14)</sup>, などを明らかにしてきた. 更に, 遊離のニトリロ三酢酸 (NTA) 及び Fe(III) 又は Cu(II) 錯体中の NTA の酸化分解, 錯体中の金属の捕集にも適用できることも報告し<sup>15)~17)</sup>, 他の金属の水酸化物・含水酸化物にない性質を示すことを明らかにしてきた.

本研究では, 水中の Cr 化合物の捕集・除去への二酸化鉛水和物の適用性を明らかにすることを目的として,

Cr(VI) 及び Cr(III) の吸着挙動, 更にそれらの吸着への Pb(II) の共存の影響などを検討した. その結果, Cr(VI) と共に, Cr(III) は酸化されて Cr(VI) と同じように捕集されること, 又, Pb(II) の共存によってクロム酸鉛(II) として共沈するため捕集可能な pH 領域が拡大されることなどが判明し, Cr 化合物の捕集と共に, 中性付近での Cr 化合物の除去にも十分適用できる可能性があることが明らかとなったので, それらの結果を報告する.

### 2 実 験

#### 2.1 試 薬

Cr(VI) 及び Cr(III) 溶液: それぞれ市販特級試薬の二クロム酸カリウム, 硝酸クロム(III) を用いて  $2 \times 10^{-2}$  M 溶液を保存溶液として調製し, 使用に際し適宜希釈した.

四酢酸鉛溶液: 既報<sup>12)13)</sup> と同じように四酢酸鉛を氷酢酸に溶解して  $5 \times 10^{-2}$  M 溶液を調製した. Pb(IV) 濃度は一定量を 0.1 M 硝酸溶液中で加水分解後, シュウ酸ナトリウム標準溶液で目視滴定する簡易法<sup>18)</sup> で決定した.

ジフェニルカルバジド溶液: 0.5% 溶液を常法<sup>19)</sup> により使用の都度調製した.

その他, 緩衝液など用いた溶液は, 市販特級試薬を用いて調製した. 用いた水は, イオン交換水に少量の過マンガン酸カリウムと水酸化ナトリウムを加えて蒸留したものである.

\* 岡谷市立北部中学校: 396 長野県岡谷市赤羽1-7336

\*\* 立命館大学理工学部 化学教室: 603 京都府 京都市北区等持院北町 56-1

## 2.2 装 置

吸光度の測定には島津製 UV-260 型自記分光光度計を, ポーログラムの測定には PAR 製 174A 型ポーログラフィックアナライザーを用いた. 溶液の振り混ぜには東京理化製 SS-8 型シェーカー, pH の測定には日立・堀場製 F-7 型 pH メーターを用いた.

## 2.3 操作法

**2.3.1 二酸化鉛水和物の調製** 吸着操作に用いた二酸化鉛水和物 (HLD と略記) は, 既報<sup>12)13)</sup> と同じように, 四酢酸鉛水酢酸溶液の一定量を加水分解し, 共存する酢酸をできるだけ除去するために水を加えて遠心分離する操作を繰り返す方法で調製した. 1 回の吸着操作には, HLD として  $5 \times 10^{-4}$  mol ( $\text{PbO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  として約 0.14 g) を用いた.

**2.3.2 吸着操作及び Cr の定量** 200 ml 容三角フラスコに, 2.3.1 で調製した HLD を移し, 緩衝液及び所定量の Cr(VI) 又は Cr(III) を加え, 全量を 100 ml に希釈する.  $30^\circ\text{C}$  の恒温振り混ぜ機中で 1 時間振り混ぜ, メンブランフィルター (トーヨー, TM-2 型, 細孔  $0.45 \mu\text{m}$ ) で HLD を分別後, 上澄み液中の Cr を定量し, 吸着前後の濃度変化から吸着率又は減少率を算出した. pH の調製には, 0.1 M 酢酸-0.1 M 酢酸ナトリウム系, 0.1 M 硝酸-0.1 M ホウ砂系及び 0.1 M ホウ砂-0.1 M 水酸化ナトリウム系緩衝液を用い, 各実験ごとに 20 ml を添加した. Pb(II) の共存下での吸着操作は, Pb(II) の所定量を Cr(VI) 又は Cr(III) を加える前に添加し, 他は上述と同様に行った. 上澄み液中の Cr(VI) 濃度はジフェニルカルバジド法<sup>10)</sup>, Cr(III) 濃度は過マンガン酸カリウムで酸化後にジフェニルカルバジド法を用いる方法<sup>19)</sup> でそれぞれ求めた. なお, Pb(II) の定量には, 約 0.2 M 硝酸酸性溶液中で微分パルスポーログラムを記録する方法<sup>14)</sup> を用いた.

## 3 結果及び考察

### 3.1 Cr(VI) の吸着

**3.1.1 吸着時の pH の影響**  $2 \times 10^{-5}$  M Cr(VI) を含む溶液で, 吸着時の pH と吸着率との関係を振り混ぜ 1 時間の条件で検討し, 得られた結果を Fig. 1 に示した. pH 2 付近に吸着極大を示し, pH 3 以上では吸着率が減少し pH 8 以上では全く吸着しない関係が得られた. HLD が低 pH 側で陰イオン交換の性質を示すこと<sup>12)</sup>, 又酸性溶液中の Cr(VI) の主な化学種は  $\text{HCrO}_4^-$  である<sup>2)3)8)</sup> ことなどから, Cr(VI) の吸着が Fig. 1 のような関係を示したのは,  $\text{HCrO}_4^-$  の吸着に支配されたためと結論できる. 更に, 上述の Cr(VI) 濃度の条件

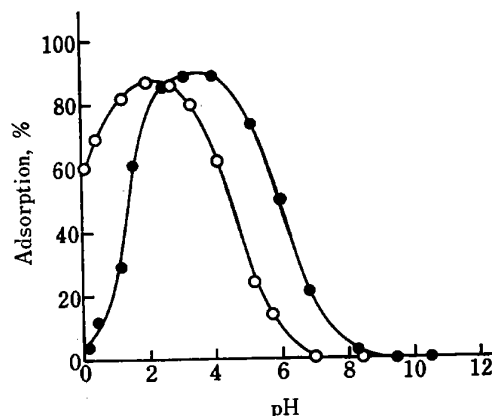


Fig. 1 Effect of pH on the adsorption of Cr(VI) and Cr(III) on hydrous lead dioxide (HLD)  
○: Cr(VI), ●: Cr(III); HLD:  $5 \times 10^{-4}$  mol; Cr(VI), Cr(III):  $2 \times 10^{-5}$  M; Solution volume: 100 ml; Shaking time: 1 h

で, 振り混ぜ時間の影響を pH 約 3 の溶液で検討した結果, 約 15 分の振り混ぜでも同じ吸着率が得られ, Cr(VI) の吸着は比較的短時間で吸着平衡に達することが分かった.

**3.1.2 Cr(VI) 濃度と吸着量との関係** 振り混ぜ 1 時間, pH 3.0 の条件で得られた Cr(VI) の添加量と吸着量との関係を Fig. 2 に示した. HLD  $5 \times 10^{-4}$  mol を用いて, 約  $2 \times 10^{-5}$  M の溶液中の Cr(VI) がほぼ 100% 吸着されることが分かった. 更に高濃度側での吸着量を検討したところ, Cr(VI) の飽和吸着量は, 全量 100 ml 中で  $7.0 \times 10^{-6}$  mol/ $5 \times 10^{-4}$  mol HLD であった. 一方, Fig. 2 の関係から Cr(VI) の吸着量

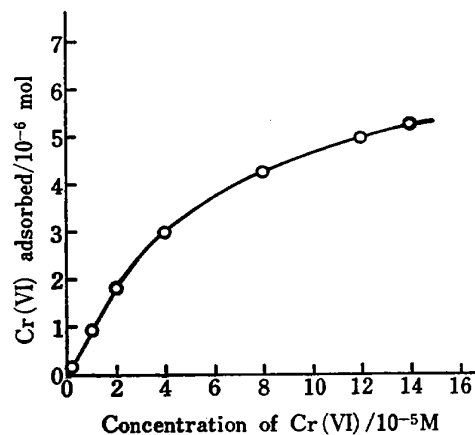


Fig. 2 Relation between concentration of Cr(VI) added and the amount of Cr(VI) adsorbed on HLD

HLD:  $5 \times 10^{-4}$  mol; Solution volume: 100 ml; Shaking time: 1 h; pH: 3.0

Table 1 Amounts of Cr(VI) and Cr(III) in the supernatant after shaking with hydrous lead dioxide (HLD)†

| pH  | Amount of Cr(III) added/<br>10 <sup>-6</sup> mol | Amount of Cr in the supernatant†† |                                 |                                  | Ratio, %           |                     |
|-----|--------------------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|--------------------|---------------------|
|     |                                                  | Total Cr/<br>10 <sup>-6</sup> mol | Cr(VI)/<br>10 <sup>-6</sup> mol | Cr(III)/<br>10 <sup>-6</sup> mol | Cr(VI)<br>total Cr | Cr(III)<br>total Cr |
| 0.2 | 2.00                                             | 1.91±0.08                         | 0.04±0.04                       | 1.87±0.08                        | 2                  | 98                  |
| 1.2 | 2.00                                             | 1.43±0.05                         | 0.06±0.04                       | 1.37±0.05                        | 4                  | 96                  |
| 3.1 | 2.00                                             | 0.23±0.05                         | 0.21±0.04                       | 0.02±0.05                        | 91                 | 9                   |
| 6.0 | 2.00                                             | 1.03±0.07                         | 0.99±0.05                       | 0.04±0.05                        | 96                 | 4                   |
| 9.1 | 2.00                                             | 1.99±0.04                         | 1.98±0.04                       | 0.01±0.04                        | 99                 | 1                   |

† HLD:  $5 \times 10^{-4}$  mol, solution volume: 100 ml, shaking time: 1 h; †† Average and deviation are based on 3~4 runs.

(mol), 平衡濃度 (mol/l) を算出しそれぞれの対数値をプロットすると直線関係が得られ, HLD への Cr(VI) の吸着が, Freundlich の等温吸着式に適合するものであることが分かった. なお, その傾斜は 0.52 であった.

### 3.2 Cr(III) の吸着

**3.2.1 吸着時の pH の影響** Cr(VI) と同じように,  $2 \times 10^{-5}$  M Cr(III) を含む溶液で, 1 時間の振り混ぜの条件で吸着時の pH と吸着率との関係を検討した. その結果, Fig. 1 に示すように Cr(VI) の関係を全体に高 pH 側に移動したような関係が得られた. なお, 振り混ぜ時間の影響を調べた結果, Cr(VI) と同様に 15 分の振り混ぜでも同じ吸着率であった. Fig. 1 に示す Cr(III) の場合の挙動は, 他の金属の水酸化物の例<sup>(1)(3)(5)(6)</sup>では見られず, HLD が酸化作用を持つことに関連しているものと考えられることから, Cr(VI) の生成と Cr(III) の吸着との関係を更に検討した.

#### 3.2.2 吸着過程における Cr(VI) の生成について

3.2.1 と同じ条件で操作した後の上澄み液中に溶存する Cr(VI) 及び Cr(III) 量を求め, 得られた結果を Table 1 に示した. Cr(III) 量は全 Cr 量から Cr(VI) 量を差し引いて算出した. HLD と振り混ぜ後の上澄み液中に溶存する Cr は, pH 1 付近ではほとんどが Cr(III) であるが, pH 3 以上では Cr(VI) であった. アルカリ性溶液中では, Cr(III) と二酸化鉛懸濁液とが室温下でも速やかに反応し, Cr(III) : Pb(IV) = 2 : 3 の反応モル比で定量的に進行することが知られており<sup>20)</sup>, Table 1 の結果は, 弱酸性溶液中でも同様の酸化反応が進行することを示唆していると思われる. 従って, Cr(III) の吸着は pH 1 付近から吸着し始め, HLD の酸化作用が関与しなければ, 高 pH 側ではほぼ 100% の吸着率を示す, Fe(III)<sup>(16)(17)</sup> の場合と類似の挙動を示すものと思われる. しかし, Cr(III) の場合は HLD の酸化

作用が関与し, pH 約 3 以上の溶液中では吸着した Cr(III) が Cr(VI) に酸化されるため, Cr(VI) 型の吸着挙動となったものと考えられることができる. 事実, 吸着操作後の HLD を少量の 5 M 塩酸で溶解後, 2.3.2 の操作で Cr を定量したところ, pH 3.9, 5.8 の場合いずれも Cr(VI) が 90% 以上含まれることが確認できた. 更に, 3.4 で述べるように, Pb(II) と Cr(VI) とは広い pH 範囲でクロム酸鉛として HLD に共沈することから, Cr(III) の酸化反応で生成した Pb(II) 量に相当するクロム酸鉛が HLD 界面で生成し, その分 Cr(VI) の場合よりも Cr(III) の場合のほうが吸着率が増加したものと考えられる. 以上, Cr(VI) 及び Cr(III) の吸着挙動を検討した結果, 相互の分離捕集への適用には十分ではないが, Cr(VI) 及び Cr(III) の全 Cr 量の捕集には十分適用できることが分かった. 一方, Pb(II) の共存により Cr(VI) の吸着量が増加することが明らかとなったので, 更に Pb(II) の添加の効果を検討した.

### 3.3 Pb(II) 共存下での Cr(VI) 及び Cr(III) の吸着

**3.3.1 Pb(II) の添加量の影響**  $2 \times 10^{-5}$  M の Cr(VI) を含む pH 6.0 の溶液に Pb(II) を添加し, その添加量と溶液中の Cr(VI) の減少率との関係を検討した. その結果, Fig. 3 に示すように Cr(VI) に対して Pb(II) の添加量が当モル以上になると急激に減少率が増加し,  $2 \times 10^{-5}$  M の Cr(VI) に対して 5 倍量の Pb(II) を添加すればほぼ 100% の減少率が得られることが分かった.

**3.3.2 吸着時の pH の影響** Pb(II) を  $1 \times 10^{-4}$  M 共存させる条件で Cr(VI) 及び Cr(III) の減少率への pH の影響を検討し, 得られた結果を Fig. 4 に示した. pH 約 2 以下では Fig. 1 と同様の関係であったが, pH 3~10 の範囲で Cr(VI), Cr(III) 共に減少率が増

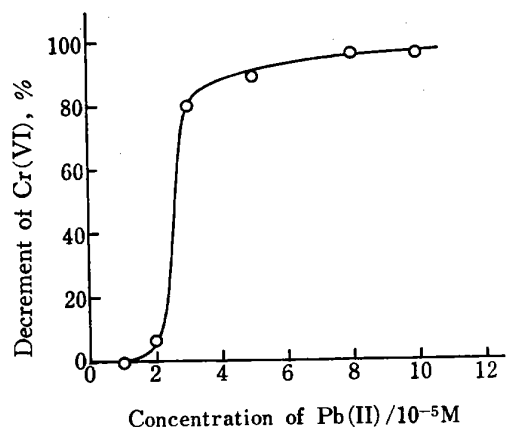


Fig. 3 Effect of the concentration of Pb(II) added on the per cent decrement of Cr(VI) in solution at pH 6.0

HLD:  $5 \times 10^{-4}$  mol; Cr(VI):  $2 \times 10^{-5}$  M; Solution volume: 100 ml; Shaking time: 1 h

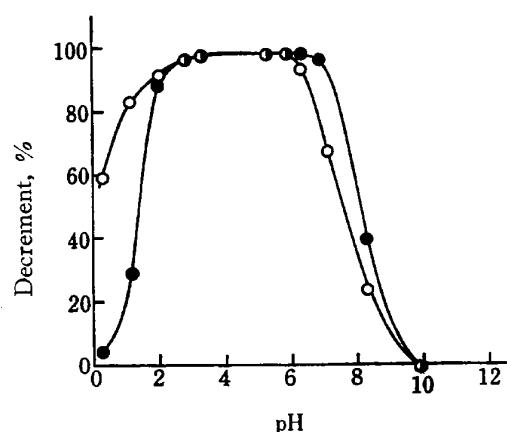


Fig. 4 Effect of pH on the per cent decrement of Cr(VI) and Cr(III) in solution in the presence of lead (II)

○: Cr(VI), ●: Cr(III); HLD:  $5 \times 10^{-4}$  mol; Cr(VI), Cr(III):  $2 \times 10^{-5}$  M, Pb(II):  $1 \times 10^{-4}$  M; Solution volume: 100 ml; Shaking time: 1 h

加し, pH 3~6 の範囲では, ほぼ 100% の減少率を示す関係が得られ, Pb(II) の添加によって Cr(VI), Cr(III) の捕集可能な pH 領域が拡大し, 相当量の Pb(II) が共存しても, Cr(III) は酸化され Cr(VI) と同じ挙動を示すことが分かった。

**3.3.3 Cr(VI) 濃度と減少量との関係**  $1 \times 10^{-4}$  M の Pb(II) を添加した条件で, pH 6 付近の溶液で Cr(VI) の添加量と減少量との関係を調べた。その結果, Fig. 2 に示した関係とほぼ同様の関係が得られ, 全量 100 ml 中に  $5 \times 10^{-4}$  mol の HLD を含む条件で約  $3 \times$

$10^{-5}$  M 溶液中の Cr(VI) をほぼ 100% 捕集できることが分かった。これらのことから, Pb(II) を共存することによって, 中性付近の溶液中でも Cr(VI) 及び Cr(III) は共に捕集でき, Pb(II) の添加は非常に効果的であると考えることができる。

### 3.4 Cr(VI) の吸着過程への Pb(II) の影響について

Pb(II) の共存によって Cr(VI) の減少率が増加する挙動が見られたことから, その減少過程とクロム酸鉛(II) の生成との関係について, 更に中性付近の溶液を中心に検討した。

Fig. 3 と同じ条件で得られる上澄み液中の Pb(II) 及び Cr(VI) 濃度を求め, それらの濃度積を算出し, 得られた結果を Table 2 に示した。濃度積はほぼ一定値であり, その濃度積の平均値は  $10^{-11.2}$  ( $M^2$ ) であった。

Table 2 Amounts of Pb(II) and Cr(VI) in the supernatant after shaking with HLD†

| Concentration of Pb(II) added/M | Amounts of Pb(II) and Cr(VI) |                       | Solubility product $[Pb(II)][Cr(VI)]/M^2$ |
|---------------------------------|------------------------------|-----------------------|-------------------------------------------|
|                                 | Pb(II)/M                     | Cr(VI)/M              |                                           |
| $2.0 \times 10^{-5}$            | $1.1 \times 10^{-6}$         | $18.8 \times 10^{-6}$ | $10^{-10.7}$                              |
| $3.0 \times 10^{-5}$            | $1.6 \times 10^{-6}$         | $4.0 \times 10^{-6}$  | $10^{-11.2}$                              |
| $5.0 \times 10^{-5}$            | $3.3 \times 10^{-6}$         | $2.3 \times 10^{-6}$  | $10^{-11.1}$                              |
| $8.0 \times 10^{-5}$            | $1.8 \times 10^{-6}$         | $1.1 \times 10^{-6}$  | $10^{-11.7}$                              |
| Average                         |                              |                       | $10^{-11.2}$                              |

† HLD:  $5 \times 10^{-4}$  mol, Cr(VI):  $2.0 \times 10^{-5}$  M, solution volume: 100 ml, shaking time: 1 h, pH: 6.0

これとは別に, 上述の条件下でのクロム酸鉛の条件付き溶解度積を式(1)<sup>21)</sup> の関係から算出した。

$$K_{SP} = \alpha \beta K_{SP}' \quad \dots \dots \dots (1)$$

( $K_{SP}$  は濃度溶解度積,  $K_{SP}'$  は条件付き溶解度積,  $\alpha$  及び  $\beta$  は, クロム酸イオン及び Pb(II) イオンそれぞれの副反応係数を表す)。pH 3 以上の溶液中で溶存する Cr(VI) の化学種は  $H_2CrO_4$ ,  $HCrO_4^-$ ,  $CrO_4^{2-}$  とし, クロム酸の解離定数が  $K_1 = 2.0 \times 10^{-1}$ ,  $K_2 = 6.3 \times 10^{-7}$  (イオン強度 0.1, 25 °C)<sup>22)</sup> として pH 6 での  $\alpha$  値を計算すると  $10^{-9.41}$  となる。又, Pb(II) の  $\beta$  値は 0.1 M 酢酸塩溶液, pH 6.0 の条件で  $10^{-1.5}$  の値が得られている<sup>23)</sup>。これらの値とクロム酸鉛の濃度溶解度積  $10^{-12.9}$  (イオン強度 0.1, 25 °C)<sup>24)</sup> とから条件付き溶解度積を算出すると,  $K_{SP}' = 10^{-11.0} (M^2)$  となり, Table 2 に示した濃度積の平均値とほぼ同じ値が得られた。

以上のように上澄み液中に溶存する Cr(VI) 及び Pb(II) の濃度積が, クロム酸鉛の条件付き溶解度積に相当

する結果が得られたことから、中性付近の溶液中での Pb(II) の添加による Cr(VI) の減少はクロム酸鉛の生成に支配されたものと考えることができる。更に、弱酸性から中性付近の溶液の場合、Pb(II) イオンの吸着が十分進行する pH 領域であり<sup>10)</sup>、Table 2 に示すように Pb(II) の添加量が増加しても上澄み液中の Pb(II) はほぼ  $10^{-6}$  M 程度で一定であったことから、中性付近の溶液中では 2.3.2 の操作で加えた Pb(II) イオンの大部分は HLD に吸着されていると判断でき、その吸着されている Pb(II) イオンにクロム酸イオンが反応しクロム酸鉛の形で共沈したものと結論できる。

又、Fig. 1 に示した結果とクロム酸鉛の生成との関係を見ると、pH 6 の溶液中で Cr(III) の吸着率が Cr(VI) の場合より約 50% 増加している。このような関係は、Fig. 3 に示した約  $3 \times 10^{-5}$  M Pb(II) の添加の場合に相当し、この Pb(II) の値は、 $2 \times 10^{-5}$  M Cr(III) の酸化によって生成する Pb(II) の予想量と一致する。従って、Fig. 1 で見られる Cr(III) の中性付近の溶液中での吸着率の増加も、Cr(III) の酸化反応で生成した Cr(VI) が主に上述のような過程で HLD 界面でクロム酸鉛を生成するためと解釈できる。

なお、Fig. 4 で見られる pH 8 以上での減少率の低下は、水酸化鉛(II) の溶解度積がクロム酸鉛の溶解度積より小さく、水酸化鉛の生成が優先したためと思われる。

(1985 年 10 月、日本分析化学会第 34 年会、及び  
1986 年 4 月、日本化学会第 52 春季年会において一部発表)

## 文 献

- 1) 藤永太一郎, 桑本 融, 村井重夫, 木原壮林, 中山英一郎: 日化, **92**, 339 (1971).
- 2) T. Aoki, M. Munemori: *Water Res.*, **16**, 793 (1982).
- 3) 山崎秀夫, 合田四郎, 西川泰治: 分析化学, **29**, 58 (1980).
- 4) 佐藤 彰, 斎藤憲光: 分析化学, **25**, 663 (1976).
- 5) 石野二三枝, 宗森 信: 日化, **1984**, 569.
- 6) 石野二三枝, 宗森 信: 日化, **1984**, 1404.
- 7) 木村 優: ぶんせき, **1981**, 297.
- 8) A. Sai, K. Ohashi, K. Motojima, Y. Yamamoto: *Bunseki Kagaku*, **31**, E361 (1982).
- 9) 金子正治, 塚本恵三, 井本文夫: 日化, **1978**, 1298.
- 10) 吉田久良, 亀川古美, 有田静児: 日化, **1977**, 387.
- 11) 内藤龍之介, 内田浩央, 宇佐美四郎, 今井 徹: 日化, **1986**, 1139.
- 12) H. Kawano, Y. Nakai, T. Matsuda, T. Nagai: *Talanta*, **33**, 191 (1986).
- 13) 伊藤伸一, 松田十四夫, 永井外代士: 分析化学, **29**, 655 (1980).
- 14) S. Ito, T. Matsuda, T. Nagai: *Talanta*, **31**, 292 (1984).
- 15) T. Matsuda, T. Nagai: *Talanta*, **33**, 614 (1986).
- 16) 松田十四夫, 永井外代士: 日本分析化学会第 34 年会講演要旨集, p. 731 (1985).
- 17) T. Matsuda, T. Nagai: Abstracts of International Symposium on New Sensors and Methods for Environmental Characterization, S4-15 (1986).
- 18) 伊藤伸一, 松田十四夫, 永井外代士: 分析化学, **26**, 687 (1977).
- 19) 無機応用比色分析編集委員会編: “無機応用比色分析, 2”, p. 101 (1974), (共立出版).
- 20) 永井外代士, 松田十四夫, 小路祥永: 分析化学, **27**, 749 (1978).
- 21) 藤永太一郎, 関戸栄一: 共訳: “イオン平衡”, p. 144 (1967), (化学同人); {H. Freiser, Q. Fernand: “Ionic Equilibria in Analytical Chemistry”, (1963), (J. Wiley & Sons, Inc., New York)}.
- 22) 田中信行, 杉 晴子: 訳: “錯形成反応” p. 268 (1965), (産業図書); {A. Ringbom: “Complexation in Analytical Chemistry”, (1963), (J. Wiley & Sons, Inc., New York)}.
- 23) 田中信行, 杉 晴子: 訳: “錯形成反応”, p. 385 (1965), (産業図書); {A. Ringbom: “Complexation in Analytical Chemistry”, (1963), (J. Wiley & Sons, Inc., New York)}.
- 24) 田中信行, 杉 晴子: 訳: “錯形成反応”, p. 332 (1965), (産業図書); {A. Ringbom: “Complexation in Analytical Chemistry”, (1963), (J. Wiley & Sons, Inc., New York)}.

☆

**Adsorption of chromium(VI) and chromium(III) on hydrous lead dioxide.** Yoshinaga Kouji\*, Toshio MATSUDA and Toyoshi NAGAI\*\* (\*Okaya Hokubu Middle School, 1-7336, Akaba, Okaya-shi, Nagano 396; \*\*Department of Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Ritsumeikan University, Tojiinkitamachi, Kita-ku, Kyoto-shi, Kyoto 603)

The adsorption behavior of Cr(VI) and Cr(III) on hydrous lead dioxide (HLD), freshly prepared by hydrolysis of lead tetra-acetate, was examined using spectrophotometry with diphenylcarbazide. Also, the effect of the presence of Pb(II) on the adsorption behavior of those ions was investigated. HLD( $5 \times 10^{-4}$  mol, about 0.14 g of  $\text{PbO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) was used for each adsorption test at a solution volume of 100 ml. After shaking, Cr(VI) was readily adsorbed on the HLD below pH 7, and maximal adsorption was observed at about pH 2. The species of Cr(VI) adsorbed was considered to be  $\text{HCrO}_4^-$ , and the adsorption equilibrium was reached within 1 h. Almost 100% adsorption was observed for the solution at about pH 3 when the concentration of Cr(VI) was less than about  $2 \times 10^{-5}$  M. Cr(III) was adsorbed as aquachromium(III) on HLD below pH 2, while above pH 3 Cr(III) was easily oxidized to Cr(VI) with HLD so that Cr(III) was adsorbed in a similar manner as Cr(VI). The addition of Pb(II) increased the adsorption of both Cr(VI) and Cr(III) over the pH range from 3 to 10. As the value of the concentration products of Pb(II) and Cr(VI)

for the supernatant solution at pH 6 after shaking with HLD agreed very closely with the calculated conditional solubility products of Pb(II) chromate at pH 6.0, the decrease in Cr(VI) concentration was attributed to the coprecipitation of lead(II) chromate with the HLD. HLD can be used for the collection or the removal of Cr(VI) and Cr(III) in environmental samples or in waste water.

(Received December 27, 1986)

---

***Keyword phrases***

adsorption of Cr(VI) and Cr(III) on hydrous lead dioxide (HLD); effect of the presence of Pb(II) on adsorption of Cr(VI) and Cr(III); collection or removal of Cr(VI) and Cr(III) in water; adsorption on hydrous lead dioxide (HLD).