

数種の硫酸塩沈殿剤による硫酸ストロンチウム沈殿の生成

鈴木 幸彦

工業短期大学部 環境化学計測学科

(昭和55年9月1日受理)

1. 緒言

著者らは、これまで、スルファミン酸の加水分解反応によって生成する硫酸イオンと水溶液中のストロンチウムイオンとの反応により硫酸ストロンチウム沈殿の生成(KCP^{*1)}または均一沈殿法(PFHS)^{*2)}について、単独反応ならびにバリウムイオンを担体とした同時反応によって行なってきた^{(1)~(4)}。さらに、水溶液中の鉛イオンを硫酸塩として沈殿分離する場合も、ストロンチウムイオンの場合と同様に、スルファミン酸の加水分解反応を利用したKCP反応により、単独反応ならびにバリウムイオンを担体とした同時反応によって硫酸塩沈殿生成を行なった⁽⁶⁾。つづいて、いろいろな硫酸塩沈殿剤による硫酸鉛沈殿の生成について行ない、生成する硫酸鉛沈殿の析出状態ならびに沈殿粒子の形態の相違とKCP反応で得られた硫酸鉛沈殿の析出状態ならびに沈殿粒子の形態との相違について比較検討した。この結果、生成した沈殿の析出率値は、沈殿剤の種類によらずに当モル反応にもかかわらず短時間反応で96%以上の値が得られた。この値は、KCP反応による高濃度、長時間反応で得られる値に相当した。沈殿粒子の形態は、沈殿剤の種類によって大きさが異なるいろいろな形のX字形粒子が生成し、KCP反応での六角板状や直方体のように明瞭で大きさが均一な形態とは異なったものが得られた⁽⁶⁾。

本研究では、水溶液からストロンチウムイオンを硫酸塩として沈殿分離するときに、常温で硫酸イオンを放出する沈殿剤を用いた場合、前報⁽⁶⁾の硫酸鉛沈殿生成の場合のように、沈殿剤の種類によって、生成する硫酸ストロンチウム沈殿の析出状態ならびに沈殿粒子の形態が相違するか、これまで行なってきたKCP反応によって得られた沈殿の析出状態ならびに沈殿粒子の形態と相違するかについて比較検討しようとするものである。

沈殿剤には、硫酸鉛沈殿の生成の場合と同様、非金属硫酸塩として硫酸アンモニウム、硫酸水素アンモニウム、金属硫酸塩として硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸マグネシウム、硫酸カドミウム、硫酸カルシウムを用いることにした。

2. 実験

2.1 試薬ならびに実験装置

沈殿剤の硫酸アンモニウム、硫酸水素アンモニウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、

*1) Kinetically Controlled Precipitation Reaction

*2) Precipitation From Homogeneous Solution^{(7)~(11)}

硫酸マグネシウム、硫酸カドミウム、硫酸カルシウムは、それぞれ市販の試薬特級品を用いて前報⁽⁶⁾と同様 20℃で 0.1 mol/l 溶液に調製した。ただし、硫酸カルシウムは、上記の飽和溶液として使用した。

分析試薬類、ストロンチウムイオン溶液などはすべてこれまでと同じものを用いた。

実験装置は、等温攪拌式の箱型空気浴で加熱には、赤外線ランプを用い、浴内の温度ならびに反応溶液の温度（100℃）は、それぞれ測温抵抗体と熱電対を用いて検出し、二位置制御器で調節する方式である。

反応器は、250 ml の肉厚試薬瓶である。

反応溶液の攪拌は、浴内に設置した毎分 60 回の水平運動を行なう振盪機で行なった。

2.2 実験条件

硫酸ストロンチウム沈殿の生成に用いた各種の反応溶液は、反応瓶に 0.1 mol/l 濃度のストロンチウムイオン溶液 10 ml 秤取し、蒸留水を 40 ml 加え、これに 0.1 mol/l 濃度の沈殿剤溶液を 10 ml 加えて全量を 60 ml としたもので、反応イオンならびに沈殿剤濃度それぞれについて 16.7 mmol/l となる。硫酸カルシウム溶液を沈殿剤とした場合は、その飽和溶液を 10 ml 秤取して用いた。溶液調整は、すべて 20℃で行なった。

反応温度は、100℃、反応時間は、1, 2, 4, 6 時間とした。

2.3 実験方法ならびに分析法

硫酸ストロンチウム沈殿の生成法ならびに反応溶液の分析操作などは、いずれもこれまでと同様につぎのように行なった。

沈殿生成実験は、反応装置内の温度が設定値に達してから、反応溶液を装入した反応器を装置内の振盪機上にセットし、振盪機を動かし所定の時間攪拌反応させて行なった。

一定時間ごとに反応器を装置内より取り出し、冷凍庫で急冷し反応を停止させた。冷却後の反応溶液は、磁製濾過ルツボで濾過し、生成沈殿は重量分析（電気炉で 650℃、4 時間焼成により恒量）により、濾液中の未反応イオンはキレート滴定により分析した。また、沈殿の一部は、顕微鏡写真撮影、観察ならびに X 線回折^{*3)}の試料とした。

3. 実験結果ならびに考察

3.1 沈殿剤の種類による硫酸ストロンチウムの生成

3.1.1 常法による場合

硫酸ストロンチウム沈殿の生成反応は、ストロンチウムイオンとさまざまな硫酸塩沈殿剤溶液とを 16.7 mmol/l の当モル反応で行なった。この場合の結果を表 1 に、沈殿析出率値と反応時間との関係で示した。

表 1 から、硫酸ストロンチウム沈殿の析出率値は、沈殿剤の種類によって多少異なるが、反応時間の長短によってほとんど差がなく、86% 附近の高い値を示した。ただし、

*3) X 線回折は理学電気製粉末 X 線回折装置により、CuK α 線を用い、電圧 30 KV、電流 15 mA、走査速度 2°/min で行なった。

Table 1 Formation of strontium sulfate precipitate by the reactions of strontium nitrate and various kinds of precipitants (1:1 molar ratio)

Reaction time (hr.)	Deposited percentage of strontium sulfate precipitate (%)						
	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	NH_4HSO_4	Na_2SO_4	K_2SO_4	MgSO_4	CdSO_4	$\text{CaSO}_4^{\text{a)}$
0.0 ^{b)}	62.3	62.4	60.9	60.6	60.5	60.4	8.5
1.0	85.5	81.2	90.0	91.7	80.3	86.9	13.6
2.0	85.6	81.7	88.9	91.3	82.2	87.0	11.9
4.0	86.1	80.3	84.1	86.8	88.8	84.3	13.0
6.0	85.6	83.1	86.2	86.9	90.0	87.5	13.6
Ave. value	85.7	81.6	87.3	89.2	85.3	86.7	13.0
Ionic strength	0.100	0.100	0.100	0.100	0.117	0.117	—

$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ conc. : 16.7 m mol/l, Precipitants conc. : 16.7 m mol/l

Reaction temp. : 100°C

a) CaSO_4 conc. : Saturated

b) Room temperature reaction

硫酸カルシウムの場合、低濃度のため低い値である。

これらの値は、前報⁽⁶⁾の硫酸鉛沈殿の析出率値の96%よりも小さな値である。これから、硫酸ストロンチウムの生成反応率は、硫酸鉛のものより小さいことがわかる。また、この値は、硫酸ストロンチウムの溶解度より算出した理論析出率値の96.3%には達しなかった。しかし単独反応で得られた最高値の91.5%に近い値であり、硫酸カリウムを沈殿剤とした場合にはこの値に達しているものが認められる。表1中の零時間反応の析出率値は、室温で攪拌しない静置反応の値を示したもので、いずれもその値は60%附近であり、十分な沈殿生成は行なわれていないことがわかる。

これから、常法で十分な沈殿生成反応を行なわせるためには、加温攪拌の操作を用いる事が効果的であることがわかる。

3.1.2 常法とKCP反応による場合の硫酸ストロンチウム沈殿の析出率値

(1) 単独反応

本実験(常法)の沈殿剤の種類による硫酸ストロンチウム沈殿の析出率値とスルファミン酸を用いたKCP反応による場合の同値を比較してみる。

ここでは、常法のうち、沈殿剤に硫酸アンモニウムを用いた当モル反応とKCP反応の当モルから4倍モル反応による場合における、反応時間と沈殿析出率値との関係で表2に示した。

表2から、常法による沈殿析出率値は、反応時間の短い場合でも86%と大きく、KCP反応では当モルの場合6時間反応でも50%程度で、常法の室温静置反応の60%よりも小さな値である。KCP反応で常法で得られる85%以上の沈殿析出率値を得るためには、沈殿剤濃度を高く、反応時間を長くする事が必要であることがわかる。すなわち、2倍モル反応で4時間、3倍モル反応では3時間程度である。

Table 2 Formation of strontium sulfate precipitate by the reactions of strontium nitrate and ammonium sulfate, or sulfamic acid

Reaction time (hr.)	Deposited percentage of strontium sulfate precipitate (%)				
	Precipitants conc. : m mol/l				
	(NH ₄) ₂ SO ₄	NH ₂ SO ₃ H ^{a),b)}			
	16.7	16.7	33.3	50.0	66.7
1.0	85.5	8.9	26.9	40.1	44.3
2.0	85.6	17.6	64.1	83.3	88.6
4.0	86.1	37.3	86.6	88.2	89.8
6.0	85.6	50.2	86.8	88.4	91.5

Sr(NO₃)₂ conc. : 16.7 m mol/l, Reaction temp. : 100°Ca) From our previous paper⁽²⁾b) SrSO₄ precipitate was obtained from KCP (Homogeneous solution) reaction

(2) 同時反応

KCP 反応において、バリウムイオン^{(2),(3)}や鉛イオン^{(35),(36)}を共存した同時反応によれば、表3に示すように硫酸ストロンチウム沈殿の析出率値は、常法での値よりも大きく単独反応の場合の91.5%よりさらに大きな値が得られることがわかる。すなわち、バリウムイオンを共存する場合は、93.1から95.5%、鉛イオンを共存する場合には、89.2から91.9%が得られるがいずれの場合もスルファミン酸濃度が66.7 m mol/l、6時間反応のときである。したがって、これらの同時反応における硫酸ストロンチウム沈殿の析出率値が本実験値より大きな値を得るためには、単独反応の場合と同様に、スルファミン酸

Table 3 Formation of strontium sulfate precipitate on the various carriers by KCP reaction

Reaction time		Deposited percentage of strontium sulfate precipitate (%)								
non carrier ^{a)}		Ba ²⁺ conc. ^{a),b)} (m mol/l)			Pb ²⁺ conc. ^{c)} (m mol/l)			PbSO ₄ precipitate weight ^{d)} (gr.)		
(hr.)		16.7	8.35	1.67	16.7	8.35	1.67	0.30	0.15	0.03
1.0	44.3	6.4	50.7	16.1	8.9	37.7	51.8	36.7	41.8	35.6
2.0	88.6	85.0	94.1	66.8	51.6	82.2	83.3	81.8	88.9	72.3
4.0	89.8	91.1	94.8	88.7	90.0	87.8	87.5	92.7	92.1	93.1
6.0	91.5	93.2	95.5	93.1	91.8	91.9	89.2	96.0	95.3	95.6

Sr(NO₃)₂ conc. : 16.7 m mol/l, NH₂SO₃H conc. : 66.7 m mol/l, Reaction temp. : 100°Ca) From our previous paper⁽²⁾b) From our previous paper⁽³⁾c) From meeting of J. C. S. (Tohoku)^{(35),(36)}d) From meeting of J. C. S. (Tohoku and Hokkaido)^{(37),(38)}

濃度を 50.0 から 66.7 m mol/l 用い 3 時間以上の反応が必要である。

また、硫酸鉛沈殿を担体とした KCP 反応^{(37), (38)}によれば、スルファミン酸濃度を 50.0 から 66.7 m mol/l 用い、3 時間以上反応させる事によって表 3 に示したように 90 % 以上の析出率値が得られる。そして、6 時間反応では理論値の 96.3 % に近い 96 % の値が得られることがわかる。

3.1.3 常法による生成硫酸ストロンチウム沈殿の X 線回折

いろいろな沈殿剤によって生成した硫酸ストロンチウム沈殿のうち、2 価の金属イオンを含む場合の沈殿について X 線回折を行ない、金属イオンの共存の有無を検討した。X 線回折試料は、各沈殿剤による 4 時間反応時に生成した沈殿粒子を用い、同定には前報と同様、それぞれの試薬特級品粉末を用いた。X 線回折結果は、同定用試薬の回折図形を 図 1 に、生成沈殿粒子の回折図形を 図 2 に示した。

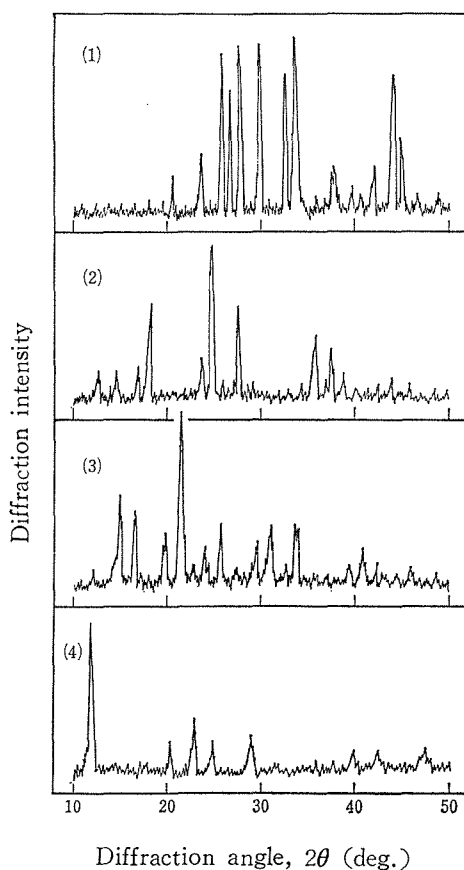


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of guaranteed reagent

- | | |
|--|--|
| (1) SrSO_4 | (2) CdSO_4 |
| (3) $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ | (4) $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ |

図1と図2の回折ピークを比較してみると、いずれも図2においては、(1)から(3)にそれぞれ、硫酸ストロンチウムの回折ピークの30.1, 27.3, 32.8の3強線が認められるが、(1)に硫酸カドミウムの回折ピークの25.0, 18.1, 35.7, (2)に硫酸マグネシウムの回折ピークの21.1, 16.6, 33.4, (3)に硫酸カルシウムの回折ピークの11.7, 29.2, 20.8のそれぞれの3強線が認められない。これから、前報と同様、2価の金属イオンは、硫酸ストロンチウム沈殿に包含されていないことがわかった。

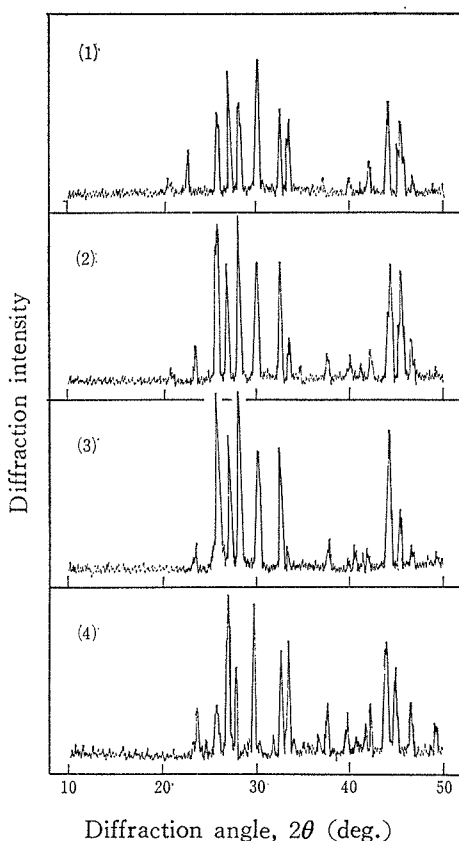


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of SrSO_4 obtained by the reaction of $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ and precipitants (1:1 molar ratio) in aqueous solution at 100°C .

(1) CdSO_4 (2) MgSO_4 (3) CaSO_4 (Saturated) (4) $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{H}$

3.2 沈殿剤の種類による硫酸ストロンチウムの形態

一般に生成する沈殿の形状や大きさは、いろいろな沈殿生成法によって変ることが知られている^{(12)~(34)}。これまでの著者らの実験結果^{(9), (6)}からもこれらの事実が、硫酸バリウム、硫酸ストロンチウム、硫酸鉛沈殿粒子の形態において認められた。また、一般に硫酸ストロンチウム沈殿の生成に用いられる沈殿剤としては、主として硫酸アンモニウム

か硫酸カリウムなどが用いられ、反応温度も常温付近であり、本実験のように高温における場合と異なっている。

本実験において得られた硫酸ストロンチウム沈殿と著者らの既報のものならびに未発表の実験条件で得られた硫酸ストロンチウム沈殿粒子の一部について、光学顕微鏡の透過光線により観察し、写真撮影を行ない、その形態について比較検討した。

3.2.1 当モル反応における沈殿剤の種類による沈殿形態

硫酸ストロンチウム沈殿の生成条件は、沈殿剤の種類と反応時間が vari, 濃度と反応温度が一定である。したがって、実験条件によって数多くの沈殿粒子が得られている。ここでは、数多くある写真の一部について、沈殿剤の種類ごとに各反応時間における形態として図示した。

(1) 硫酸アンモニウムによる場合

沈殿剤に硫酸アンモニウムを用いて得られた硫酸ストロンチウム沈殿粒子の形態写真を、反応時間 1, 2, 4, 6 時間についてのものを 図 3 に示した。

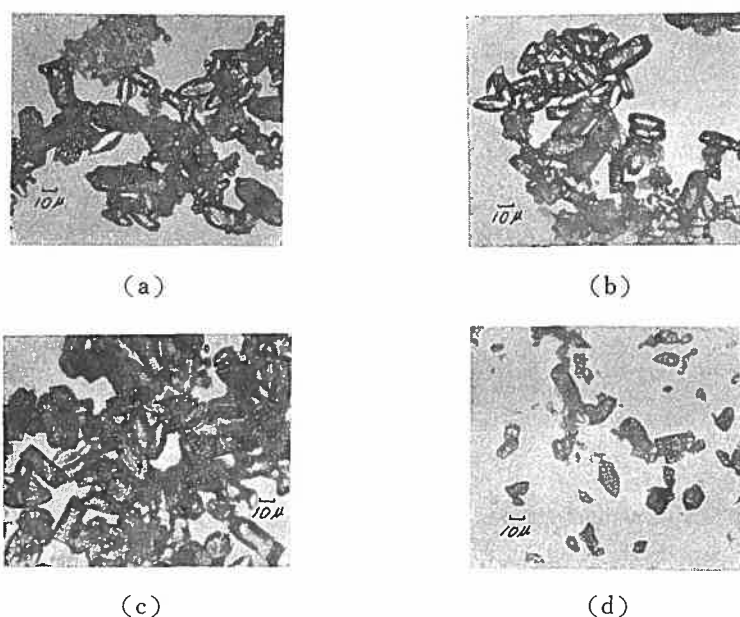


Fig. 3 Optical micrographs of SrSO_4 obtained by the reaction of $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (1 : 1 molar ratio) in aqueous solution at 100°C .
Reaction time : (a) 1 hr., (b) 2 hr., (c) 4 hr., (d) 6 hr.

図 3 から、粒子形は、反応時間の長短にかかわらず前報の硫酸鉛沈殿粒子のように、反応時間によって粒子の大きさは変わらず、反応時間 1 時間から $10 \times 30 \mu$ 前後の大きさの沈

殿粒子が多く生成し、形は柏木⁽²⁷⁾、滝山⁽²⁸⁾が示した硫酸バリウムと同じ卵形と長方形粒子が混って生成している。また、この場合、反応時間が6時間と長くなると粒子の大きさが 15μ 程度となり、1時間の 30μ 程度より小さくなる傾向にある。

さらに、前報の硫酸鉛の生成時と同様、反応時間が長くなっても、微細粒子の存在が認められる。これは、反応イオン溶液中に沈殿剤を加えた時に生ずる沈殿剤の局所的濃度勾配のために反応溶液中の一部に高濃度反応による微細粒子の生成が行なわれるためと考えられる。

（2）硫酸水素アンモニウムによる場合

沈殿剤に硫酸水素アンモニウムを用いて得られた硫酸ストロンチウム沈殿粒子の形態を図4に示す。

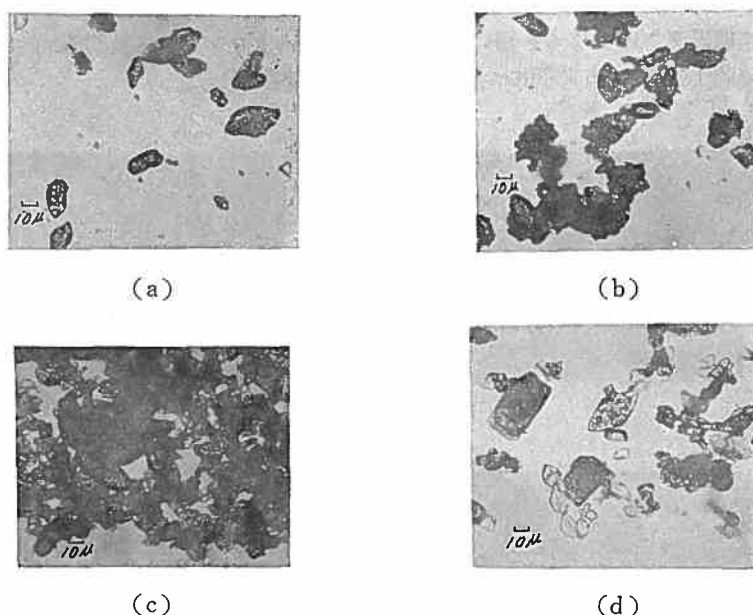


Fig. 4 Optical micrographs of SrSO_4 obtained by the reaction of $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ and NH_4HSO_4 (1 : 1 molar ratio) in aqueous solution at 100°C .
Reaction time : (a) 1 hr., (b) 2 hr., (c) 4 hr., (d) 6 hr.

図4から、図3と同様反応時間の長短にかかわらず沈殿粒子の大きさは、 20μ 前後で、形は薄型の卵形をした粒子が多く生成しており、一部には長方形や矩形粒子が生成しているのが認められる。6時間反応になると 30μ 程度の長方形粒子が生成し、卵形粒子と共存しているのが認められる。この場合も微細粒子の存在が認められる。

(3) 硫酸ナトリウムによる場合

沈殿剤に硫酸ナトリウムを用いて得られた硫酸ストロンチウム沈殿粒子の形態を 図 5 に示す。

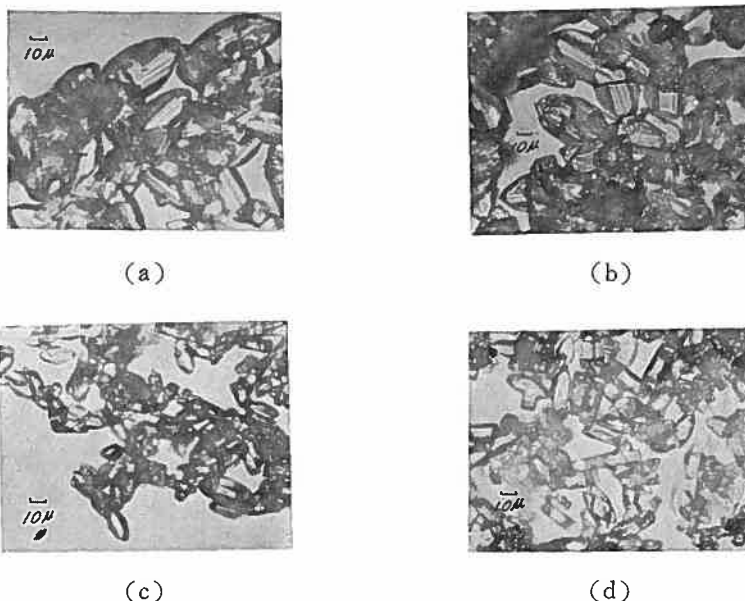


Fig. 5 Optical micrographs of SrSO_4 obtained by the reaction of $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ and Na_2SO_4 (1 : 1 molar ratio) in aqueous solution at 100°C .

Reaction time : (a) 1 hr., (b) 2 hr., (c) 4 hr., (d) 6 hr.

図 5 から、反応時間が短い 1 時間の粒子は、 $30 \times 50\mu$ 前後の厚い卵形が多く生成しているが、反応時間が 4 時間になると 15 から 20μ 程度の大きさとなり、6 時間になると $3 \times 20\mu$ 程度の厚い長方形と 20μ 程度の卵形粒子とが混在生成してくるようになり、反応時間が長くなるにしたがって硫酸アンモニウムの場合のように粒子径が小さくなっていくのが認められる。この場合も微細粒子の存在が認められる。

（４） 硫酸カリウムによる場合

沈殿剤に硫酸カリウムを用いて得られた硫酸ストロンチウム沈殿粒子の形態を 図6 に示す。

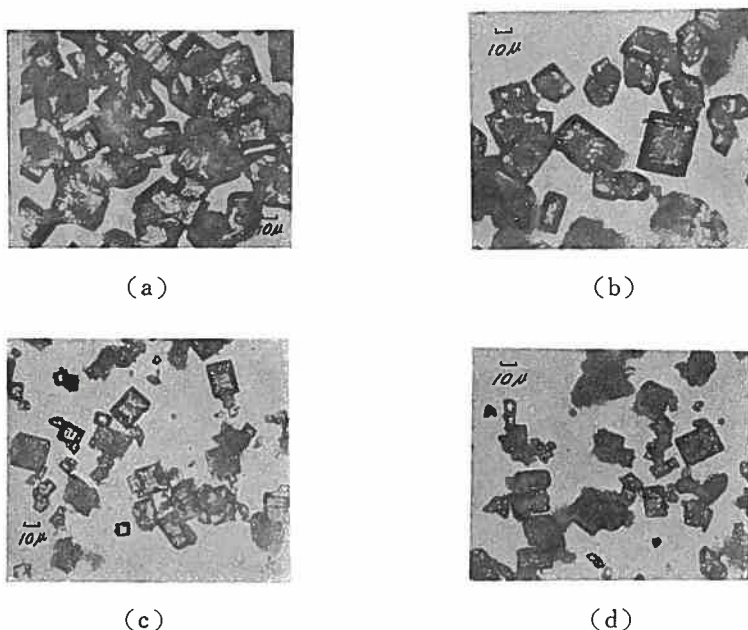


Fig. 6 Optical micrographs of SrSO_4 obtained by the reaction of $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ and K_2SO_4 (1 : 1 molar ratio) in aqueous solution at 100°C .

Reaction time : (a) 1 hr., (b) 2 hr., (c) 4 hr., (d) 6 hr.

図6から、図3から図5と較べると、沈殿粒子の形態は、直方体粒子が多く生成し、卵形や長方形の粒子の生成がほとんど認められない。また、図5の場合と同様、反応時間が4時間から6時間と長くなると、 $15 \times 20\mu$ 程度の大きさとなり、1時間から2時間の短時間反応の $30 \times 30\mu$ 程度より小さくなっている。そして、さらに小さな 5μ 程度以下の粒子が多く生成し、全体的に小さくなる傾向にある。この場合も微細粒子の存在が認められる。

(5) 硫酸マグネシウムによる場合

沈殿剤に硫酸マグネシウムを用いて得られた硫酸ストロンチウム沈殿粒子の形態を 図7 に示す。

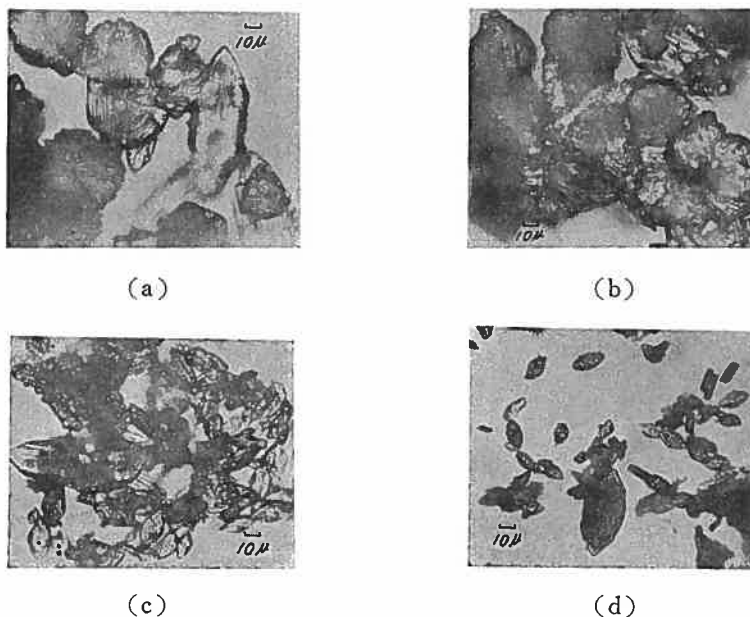


Fig. 7 Optical micrographs of SrSO_4 obtained by the reaction of $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ and MgSO_4 (1 : 1 molar ratio) in aqueous solution at 100°C .

Reaction time : (a) 1 hr., (b) 2 hr., (c) 4 hr., (d) 6 hr.

図7から、この場合も反応時間が1, 2時間と短い場合の生成沈殿粒子は、図6と同様 $30 \times 70\mu$ 程度の大きな粒子が生成し、反応時間が4時間と長くなると 10μ 程度の卵形の小さな粒子が多く生成してくるのが認められる。そして、反応時間が6時間になると卵形粒子はさらに小さくなり、 $2 \times 10\mu$ 程度の長方形粒子が生成し、粒子径は全体的に小さくなってくる。ここで、反応時間が1, 2時間に得られた沈殿粒子形は卵形と Otani⁽²⁹⁾ が示した菊の花びらのような針状またはくさび形状の薄片状のものが集合した半球形の特異な粒子形を示した。

（6） 硫酸カドミウムによる場合

沈殿剤に硫酸カドミウムを用いて得られた硫酸ストロンチウム沈殿粒子の形態を 図8 に示す。

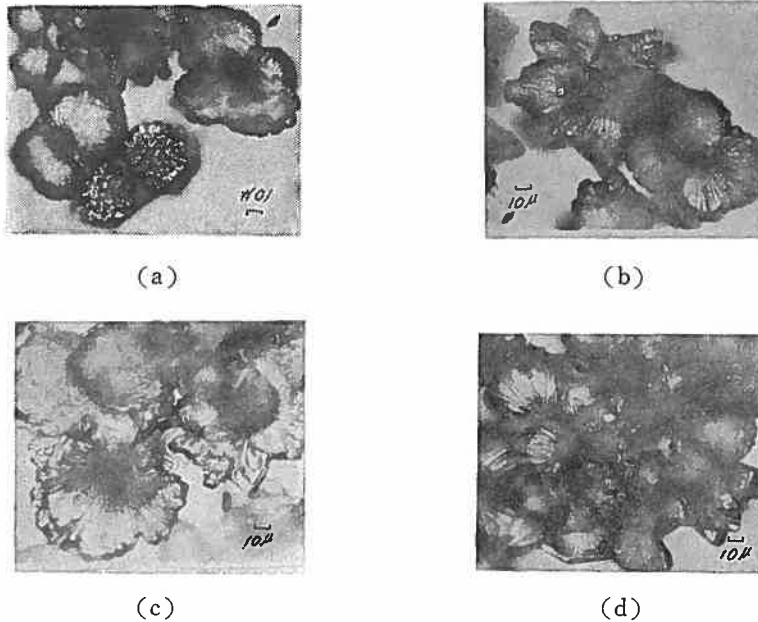


Fig. 8 Optical micrographs of SrSO_4 obtained by the reaction of $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ and CdSO_4 (1 : 1 molar ratio) in aqueous solution at 100°C .

Reaction time : (a) 1 hr., (b) 2 hr., (c) 4 hr., (d) 6 hr.

図8から、この場合は、図7の1, 2時間反応の場合に得られたと同様の円形または半円形の中心から円周に向って生長した菊の花びらのような薄片状粒子または針状かくさび形状の薄片状粒子が扇形に生長した集合体が多く生成しており、反応時間の長短にかかわらず認められる。そして卵形の粒子は、これらの粒子とは別に生成しているが認められる。

(7) 硫酸カルシウムによる場合

沈殿剤に硫酸カルシウムを用いて得られた硫酸ストロンチウム沈殿粒子の形態を 図9 に示す。

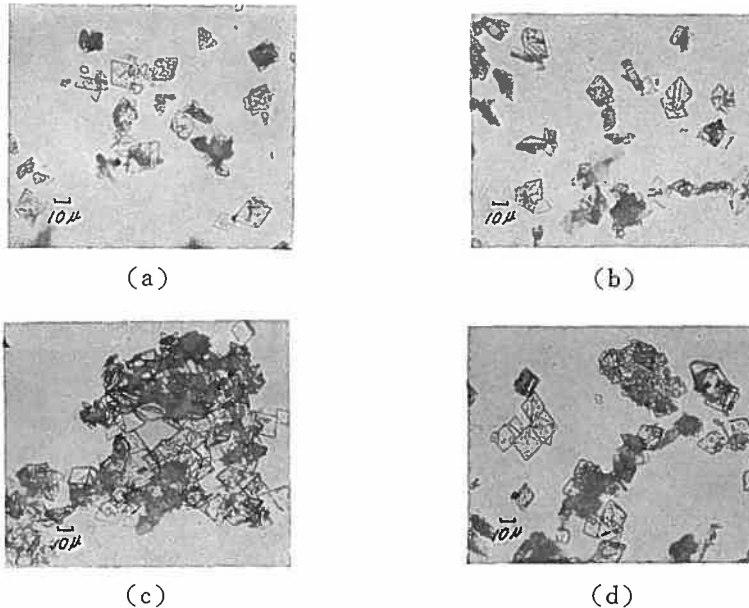


Fig. 9 Optical micrographs of SrSO_4 obtained by the reaction of $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ and CaSO_4 (Saturated) in aqueous solution at 100°C .

Reaction time : (a) 1 hr., (b) 2 hr., (c) 4 hr., (d) 6 hr.

図9から、この場合の沈殿粒子の形態は、これまでに示したものと異なり、卵形や長方形、直方体、集合体の粒子が認められず、KCP反応による硫酸鉛の短時間反応（低濃度反応）において生成した非常に薄い菱形板状の形をしている。その大きさは、反応時間の長短にかかわらず $10 \times 10\mu$ 程度のほぼ均一なものである。この場合も微細粒子の存在が認められる。

（8）スルファミン酸を用いた場合

沈殿剤にスルファミン酸を用いた KCP 反応によって得られた硫酸ストロンチウム沈殿粒子の形態を 図 10 に示す。

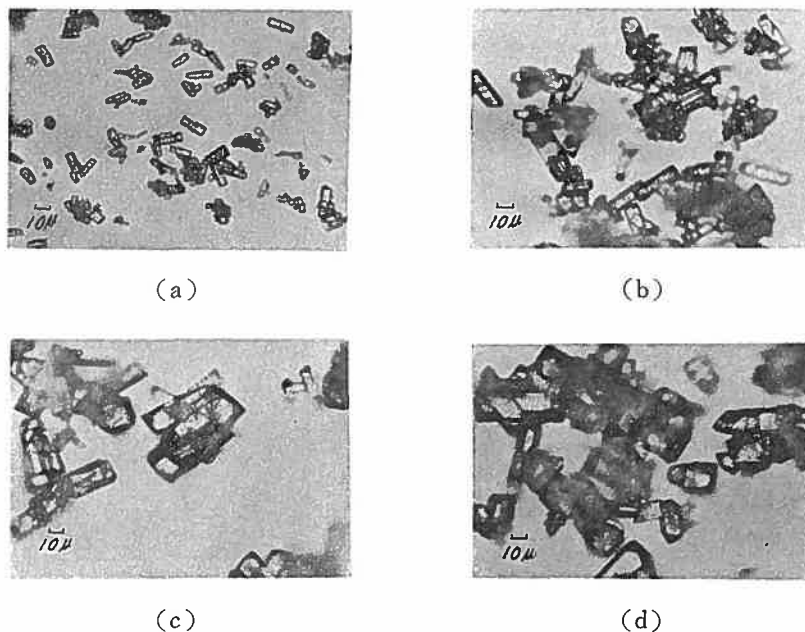


Fig. 10 Optical micrographs of SrSO_4 obtained by the reaction of $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (16.7 m mol/l) and product was formed by the hydrolysis of $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ (16.7 m mol/l) in aqueous solution at 100°C .

Reaction time : (a) 1 hr., (b) 2 hr., (c) 4 hr., (d) 6 hr.

図 10 から、この場合は、沈殿剤濃度が希薄で溶液全体に均一に硫酸イオンが生成するため、1 時間反応では、長径が 10μ 程度のほぼ均一な厚い長方形粒子が生成し、生成時における粒子の大きさの分布は小さい。スルファミン酸の加水分解反応が進む 4 時間、6 時間反応になると、初期に生成した形のまま 3 次的に粒径が生長し、長径で 30 から 40μ 程度になる。そして、常法のように短時間反応のものより長時間反応のものが小さくなる事や微細粒子の生成ならびに卵形、直方体、集合体などの複雑な形の粒子の生成が認められなかった。

なお、スルファミン酸を用いた高濃度反応における形態は、既報⁽³⁾で述べた。

(9) 静置反応の場合

加温攪拌を行わずに室温で生成した沈殿剤の種類による硫酸ストロンチウムの形態を
図 11 に示す。

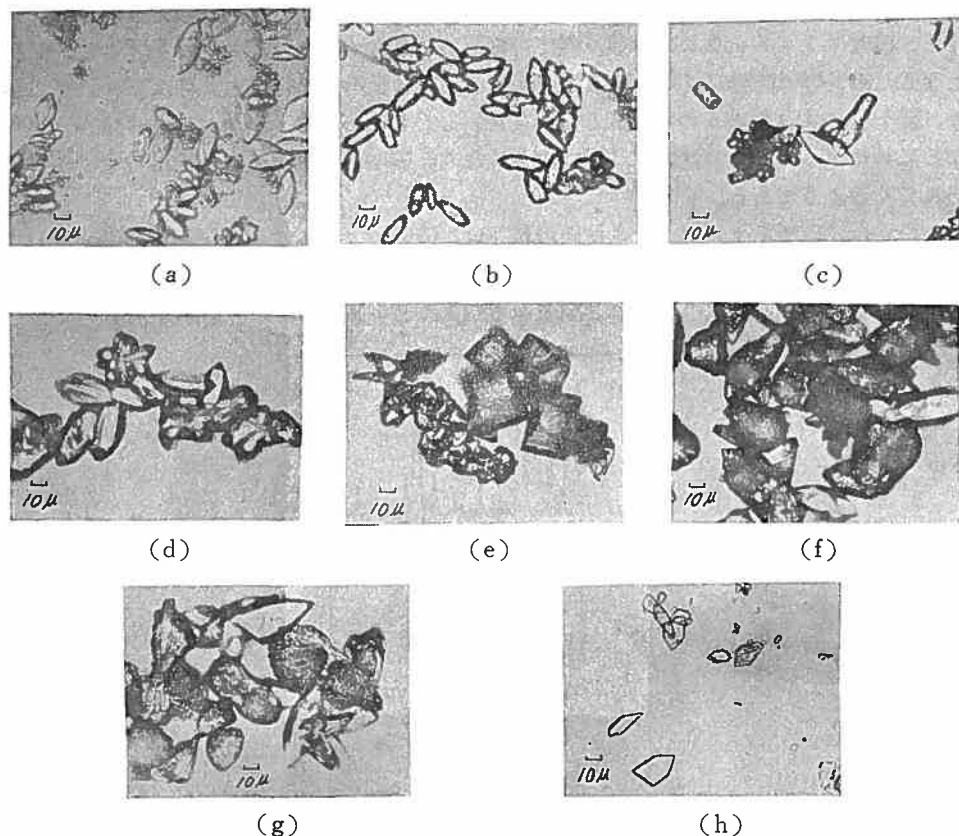


Fig. 11 Optical micrographs of SrSO_4 obtained by the reaction of $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ and various precipitants (1 : 1 molar ratio) in aqueous solution at room temperature.

Precipitants : (a) H_2SO_4 , (b) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, (c) NH_4HSO_4 , (d) Na_2SO_4 ,
(e) K_2SO_4 , (f) MgSO_4 , (g) CdSO_4 , (h) CaSO_4

図 11 から、硫酸で生成した卵形は、硫酸アンモニウム、硫酸水素アンモニウム、硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウム、硫酸カドミウムを沈殿剤とした場合に認められたが、いづれも硫酸の場合のものより厚型で大きい傾向にある。硫酸カリウムの場合は直方体、硫酸マグネシウム、硫酸カドミウムの場合は卵形のほかに集合体が生成し、硫酸カルシウムの場合は菱形の変形した薄い板状粒子が生成しており、それぞれ加温攪拌した場合に得られたと同様の形態を示していることがわかる。また、粒子径の大きさは加温攪拌した場合より小さくなっており、粒子径は加温攪拌することによって生長することがわかる。したがって、これから静置反応よりも加温攪拌によって粒子の生長と沈殿生成率が大きくなっていくことがわかる。

3.2.2 スルファミン酸を用いた同時反応における沈殿形態

(1) バリウムイオン共存の場合

既報⁽⁹⁾のように、バリウムイオンの共存における硫酸ストロンチウム沈殿粒子は、硫酸バリウムが先に生成し沈殿析出が行われるため、この硫酸バリウム沈殿粒子の影響を受けて、硫酸ストロンチウムの単独反応で得られるような大きな沈殿粒子は生成せず、混晶となるため、形は硫酸バリウム沈殿粒子と同じ長方形を示し、その大きさは 10μ 程度であり、数十 μ の大きさのものは生成しなかった。しかし、バリウムイオンの共存量が少なくなるにしたがって、その沈殿粒子形は大きくなり、硫酸ストロンチウム沈殿の優位性が表われてくるようである。

この場合、硫酸ストロンチウム沈殿の粒子は、硫酸バリウム沈殿粒子と同じ形態をしているため、その識別はできなかった。それで、沈殿中に硫酸ストロンチウム沈殿が存在するか否かをX線回折により試みた。結果を 図12 にそのX線回折図形を示す。

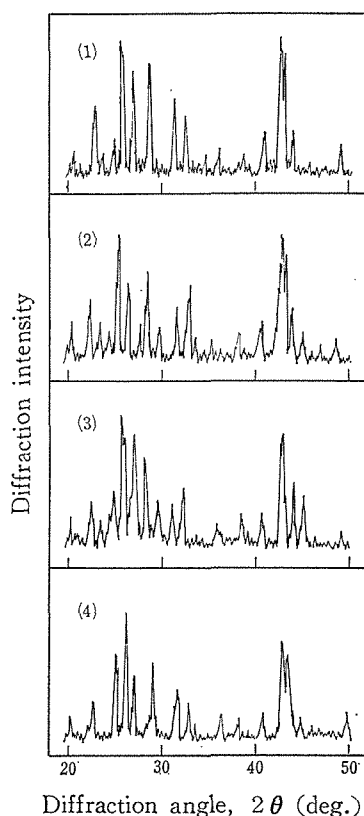


Fig. 12 X-ray diffraction patterns of mixed precipitates of SrSO_4 and BaSO_4 .

Reaction condition; Reaction time : 3 hr., $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ conc. : 16.7 m mol/l

(1) Guaranteed reagent of BaSO_4

(2) Ba^{2+} 16.7 m mol/l, $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ 50.0 m mol/l

(3) Ba^{2+} 8.35 m mol/l, $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ 33.3 m mol/l

(4) Ba^{2+} 1.67 m mol/l, $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ 33.3 m mol/l

図 12 から、(1) の硫酸バリウムの回折ピークの 26.6, 28.7, 42.6 と (2), (3), (4) の回折ピークを比較すると (2), (3), には明らかに硫酸ストロンチウムの回折ピークの 30.1, 27.3, 32.8 が認められるが、(4) の回折ピークには (2), (3) のように明確には認められないようであるが (1) とは多少異なる図形を示している。

これから、(4) の場合には、十分反応した沈殿粒子を X 線回折することによって硫酸ストロンチウムの存在が認められるものと考えられる。また、(2) と (4) の回折図形から、硫酸ストロンチウムの存在が認められるため、これらの混晶は、硫酸バリウムと硫酸ストロンチウムが混って生成しているものと考えられる。

(2) 鉛イオン共存の場合

鉛イオンを共存させた場合^{(35),(36)} の沈殿形態を 図 13 に示す。

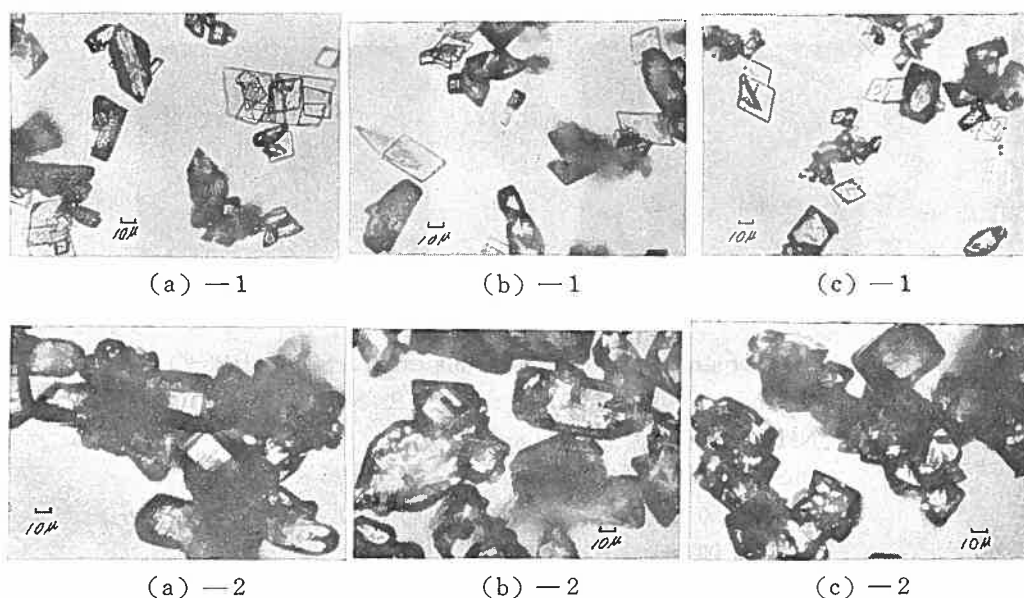


Fig. 13 Optical micrographs of mixed precipitates of SrSO_4 and PbSO_4 obtained by the reaction of $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (16.7 mmol/l) and product was formed the hydrolysis of $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ (50.0 mmol/l) in aqueous solution at 100°C , in the presence of $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Reaction time : (1) 1 hr., (2) 6 hr.

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ solution conc. : (a) 16.7 mmol/l, (b) 8.35 mmol/l, (c) 1.67 mmol/l

図 13 から、この場合の硫酸ストロンチウム沈殿粒子と硫酸鉛沈殿粒子の形態を硫酸バリウムと共存した場合と同様に識別はできないようである。これは、前報で示したように、硫酸鉛沈殿の形態は複雑でいろいろの形をしており、KCP 反応で得られた硫酸ストロンチウム沈殿の形態のように一定していないためである。しかし、沈殿粒子形は反応時間が長くなるにしたがって 3 次的に生長して数倍に大きくなることが認められた。

（3） 硫酸鉛沈殿共存の場合

硫酸鉛沈殿をあらかじめ反応溶液中に共存させた場合^{(37), (38)}の沈殿形態を 図14 に示す。

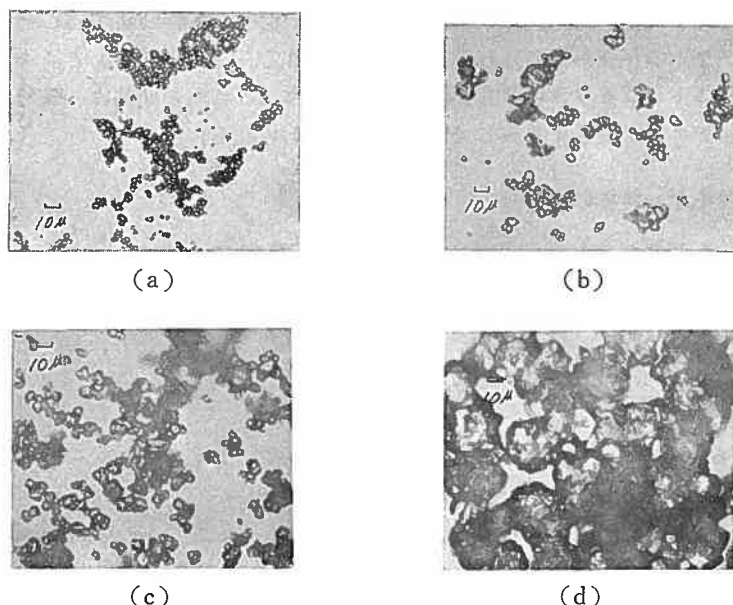


Fig. 14 Optical micrographs of mixed precipitates of SrSO_4 and PbSO_4 precipitate.

Reaction condition; Reaction time : 6 hr., $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ conc. : 16.7 mmol/l

$\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ conc. : 50.0 mmol/l,

PbSO_4 precipitate weight :

(a) 0.30 gr. (non reaction), (b) 0.30 gr., (c) 0.15 gr.,

(d) 0.03 gr.

図14から、この場合もKCP反応での単独反応による硫酸ストロンチウム沈殿粒子のような大きなものは得られず、最初の沈殿粒子の形態に影響されて、バリウムイオン共存の場合と同様に小さく、明瞭な形態とはならない。とくに、硫酸鉛沈殿が多く共存するほど粒子径は小さく、硫酸鉛沈殿(a)に近い形態(b)を示している。したがって、硫酸鉛沈殿が少ない(d)の場合は、硫酸ストロンチウム沈殿粒子の形態が優位性を示して、粒子径が大きくなっているのが認められる。

この場合における沈殿粒子中に硫酸ストロンチウム沈殿粒子が共存するか否かを確認するために、X線回折を試みた。この結果のX線回折図形を 図15 に示す。

図15から、(1)から(3)になるにしたがって、硫酸鉛沈殿粒子の共存量が少なくなり、代って硫酸ストロンチウム沈殿の生成量が相対的に多くなるため、硫酸ストロンチウム沈殿の優位性が考えられる。それで、(4)の硫酸鉛沈殿の回折ピークと(1)から(3)の硫酸鉛沈殿と硫酸ストロンチウム沈殿粒子の混合物の回折ピークを比較してみると、(1)から(3)になるにしたがって硫酸鉛の29.7, 20.8の回折ピークが小さくなり

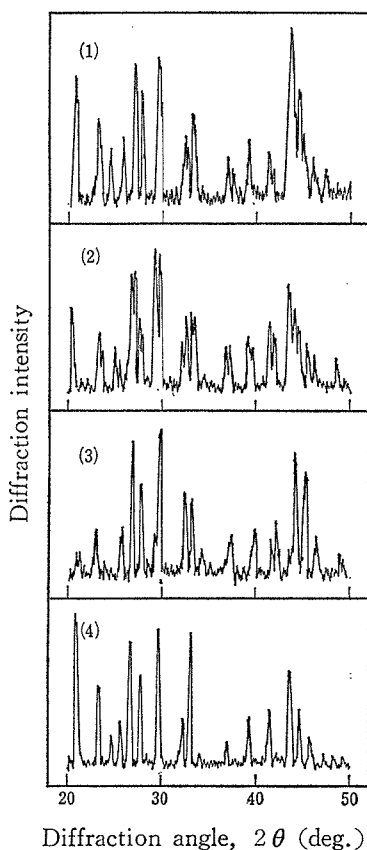


Fig. 15 X-ray diffraction patterns of mixed precipitates of SrSO_4 and PbSO_4 precipitate.

Reaction condition ; Reaction time : 3 hr..

$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ conc. : 16.7 mmol/l, $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ conc. : 50.0 mmol/l,

PbSO_4 precipitate weight : (1) 0.30 gr., (2) 0.15 gr.,

(3) 0.03 gr.

(4) Guaranteed reagent of PbSO_4

硫酸ストロンチウムの 30.1, 27.3, 32.8 の回折ピークが強くなり、硫酸ストロンチウム沈殿粒子の存在が明瞭になり、その優位性が確認された。したがって、図 14 の (d) において沈殿粒子径が大きくなったのは、硫酸ストロンチウム沈殿が優位に生成したことを裏付けていることがわかる。

4. むすび

硫酸ストロンチウムの生成において、いろいろな沈殿剤を用いて実験を行ない、KCP 反応法（均一沈殿法）と比較し、つぎのような結果を得た。

(1) 当モル反応での常法で得られた硫酸ストロンチウム沈殿の析出率値は、沈殿剤の種類によらずに反応時間の短かいうちから85%程度の高い値が得られた。

KCP 反応の場合、当モル反応ではこの値が得られない。しかし、2倍モルで4時間反応か、3倍モルで3時間以上の反応を行なうことによって、この値を得ることができることがわかった。

また、バリウムイオンや鉛イオンなどを担体とすることによって、常法よりも高い沈殿析出率値を得ることがわかった。

(2) 2価の金属イオンを含有する沈殿剤により生成した硫酸ストロンチウム沈殿粒子について、X線回折を行なった。その結果、2価の金属イオンの存在を確認することはできなかった。これから、沈殿粒子は、硫酸ストロンチウムのみであることがわかった。

また、担体にバリウムイオンや硫酸鉛沈殿を用いた硫酸ストロンチウム沈殿生成の場合、生成沈殿は混晶となるため、その粒子形から硫酸ストロンチウムの粒子形を判別することができなかった。それで、混晶中に硫酸ストロンチウムが存在しているか否かを確認するため、沈殿粒子のX線回折を行なった。その結果、沈殿粒子中に硫酸ストロンチウムの存在を確認した。

(3) 常法で得られた硫酸ストロンチウム沈殿粒子の形態は、沈殿剤の種類によっていろいろの形や大きさのものが得られた。すなわち、硫酸アンモニウム、硫酸水素アンモニウム、硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウム、硫酸カドミウムを用いた場合には、粒子の大きさが5から50 μ 程度の卵形が生成した。そのうち、硫酸ナトリウムの場合は、反応時間が長くなるにしたがって50 μ から15 μ と小さくなる傾向にあった。

また、硫酸アンモニウム、硫酸水素アンモニウム、硫酸ナトリウムの場合に卵形粒子と一緒に長方形粒子が生成し、いずれも反応時間が長くなるほど多量に生成する傾向にあった。さらに、硫酸マグネシウム、硫酸カドミウムの場合には卵形粒子の他に針状やくさび形の複雑な形をした半球状の集合体粒子が生成し、その大きさは30から50 μ 以上であった。そして、硫酸マグネシウムにおいては2時間反応、硫酸カドミウムでは6時間反応まで生成しているのが認められた。硫酸カリウムを用いた場合は、直方体粒子が生成するが反応時間の進行にともなって粒子径が30から5 μ と小さくなる傾向にあった。硫酸カルシウムを用いた場合は、薄型の菱形で反応時間の長短にかかわらず10 μ 程度の大きさであった。

以上の沈殿剤による硫酸ストロンチウム沈殿生成においては、沈殿剤の種類にかかわらず反応時間の初期から後期にかけて微細粒子の生成が認められた。これから、この場合も、沈殿剤の添加時におけるその局所的濃度勾配のあることがわかった。

(4) KCP 反応で生成した硫酸ストロンチウム沈殿粒子の形態は、明瞭な長方形粒子であり、粒子径は反応時間の進行にともなって10 μ 程度のものがそのままの形でほぼ均一に3次的に生長し、30から40 μ 程度の大きさに達している。この場合は、常法のように反応時間が長くなると粒子径が小さくなったり、微細粒子や複雑な形をした集合体粒子などの生成が認められなかった。

(5) バリウムイオンや鉛イオン、硫酸鉛沈殿を担体とした場合の硫酸ストロンチウム沈殿粒子の形態は、いずれの場合も混晶となるため、先に生成する硫酸バリウムや硫酸鉛沈殿粒子の影響を受けて、単独反応で得られたように明瞭な粒子形を認めることができな

かった。しかし、ストロンチウムイオン濃度が、共存する担体量やイオン濃度より高い場合は、硫酸ストロンチウム沈殿の生成が中期反応から優位となるため、単独反応で得られるような沈殿粒子形を示し大きくなっていくのが認められた。

以上から、ストロンチウムイオンを水溶液から効果的に沈殿分離するためには、粒子形が均一で大きく、しかも明瞭な形態の濾過しやすい沈殿粒子が得られる KCP 反応を利用する方が良いものと考えられる。これに対して、通常法で得られる粒子形は、いろいろな形をしており、沈殿剤の加え方によって濃度勾配を生じ、生成する沈殿中に微細粒子が生成し、そのまま反応終了時迄反応系内に存在しているので、濾過などの沈殿処理には困難をきたすものと考えられる。

終りに、硫酸ストロンチウム沈殿粒子の X 線回折を行なって下さいましたジークライト化学礦業 KK の近守利氏に厚く感謝致します。また、実験にご協力頂きました戸田美紀子嬢に厚く感謝致します。

5. 文 献

- (1) 大沢, 鈴木, 真板, 工化, **71**, 1132 (1968)
- (2) 鈴木, 大沢, 山大紀要 (工学), **14**, (1), 17 (1976)
- (3) 鈴木, 同誌, **14**, (2), 7 (1977)
- (4) 鈴木, 同誌, **15**, (1), 19 (1978)
- (5) 鈴木, 同誌, **15**, (2), 61 (1979)
- (6) 鈴木, 同誌, **16**, (1), 77 (1980)
- (7) 太秦, 分析化学, **6**, 58 (1957)
- (8) 蓑目, “新分析化学講座” 5 巻, P. 227, 共立 (1959)
- (9) 蓑目, 分析化学, **22**, 615 (1973)
- (10) 滝山, ゴードン・ルイス, 同誌, **10**, 300, 418 (1961)
- (11) 滝山, 蓑目, L. Gordon, 同誌, **12**, 985 (1963)
- (12) P. J. Elving, R. D. van Atta, *Anal. Chem.*, **22**, 1375 (1950)
- (13) R. C. Jaraningim, C. T. Kenner, *ibid.*, **24**, 2016 (1952)
- (14) L. Gordon, F. H. Firsching, *ibid.*, **26**, 759 (1954)
- (15) W. A. Hoffman, W. W. Brandt, *ibid.*, **28**, 1487 (1956)
- (16) 滝山, 上月, 分析化学, **17**, 1412 (1968)
- (17) 滝山, 山田, 同誌, **18**, 722 (1969)
- (18) 滝山, 山田, 古川, 同誌, **18**, 728 (1969)
- (19) 滝山, 山田, 沢田, 同誌, **18**, 1240 (1969)
- (20) 滝山, 柴本, 同誌, **19**, 798 (1970)
- (21) 滝山, 山田, 沢田, 大嶽, 同誌, **19**, 801 (1970)
- (22) 滝山, 水渡, 同誌, **3**, 291 (1954)
- (23) E. Suito, K. Takiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **27**, 121, 123 (1954)
- (24) 水渡, 滝山, 高橋, 日化, **78**, 1736 (1957)

- (25) 石橋, 水渡, 関戸, 同誌, **78**, 1784 (1957)
- (26) K. Takiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **31**, 944, 950 (1958)
- (27) M. Kashiwagi, *ibid.*, **31**, 954 (1958)
- (28) K. Takiyama, *ibid.*, **32**, 68, 387, 442 (1959)
- (29) S. Otani, *ibid.*, **33**, 1543, 1549 (1960)
- (30) 谷川, 和木, 滝山, 分析化学, **14**, 315 (1965)
- (31) 谷川, 熊谷, 加藤, 滝山, 同誌, **14**, 320 (1965)
- (32) 滝山, 谷川, 山田, 前原, 阪下, 水飼, 坪田, 同誌, **19**, 1264 (1970)
- (33) 滝山, 幸前, 同誌, **19**, 1651 (1970)
- (34) I. M. Kolthoff, B. van't Riet, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 817 (1959)
- (35) 鈴木, 化学系5学協会連合東北地方大会, 講演要旨集, P. 41 (1975)
- (36) 鈴木, 高橋, 羽鳥, 化学系6学協会連合東北地方大会, 講演要旨集, P. 2 (1976)
- (37) 鈴木, 化学系7学協会連合東北地方大会, 講演要旨集, P. 115 (1979)
- (38) 鈴木, 日本化学会北海道支部 1980 年夏季研究発表会, 講演要旨集, P. 31 (1980)

Formation of Strontium Sulfate by the Various Kinds of Sulfate Precipitants

Yukihiko SUZUKI

Department of Environmental Chemistry, Yamagata Technical College

The pure strontium sulfate was precipitated by the reaction of strontium ion and kinds of precipitants ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4HSO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , MgSO_4 , CdSO_4 , CaSO_4) in aqueous solution at 100°C . These experimental methods were the same means as our previous papers. The concentration of precipitants (except CaSO_4) was equimolar against the strontium ion, respectively. The amounts of strontium sulfate precipitate deposited and strontium ion in aqueous solution were also determined by the several analytical methods reported in the previous papers.

The deposited percentage values of strontium sulfate precipitate obtained by the afore experiments represented the high yields (almost approximately 86%) through all the various reaction periods.

In the case of sulfamic acid as precipitant, they became very large with increase of the reaction times and the concentrations. Therefore, these values obtained afore by equimolar reaction were smaller than the former values, but similar values to the case of the former were obtained by double molar reaction and at the long reaction times. And then, the former values were compared with the deposited percentage values of strontium sulfate in obtained precipitates by KCP reaction by using of the various carriers (barium ion, lead ion, lead sulfate precipitate).

The growth process of particles of the strontium sulfate precipitate obtained by the various kinds of precipitants were observed by using of an optical microscope and photographs. The results obtained by the microscope showed in micrographs. The size of both particles of strontium sulfate precipitate obtained by this experiment and KCP reaction experiment became very large with increase in the reaction times.

The shapes of the former particles were observed various shapes (oval, rectangular, lozenge, hexagonal type and spherical gathering type of needle- or wedge-shaped particles). On the other hand, almost all shapes of the latter particles were observed as clear crystals of rectangular type.