

# スルファミン酸を用いた均質沈殿法による硫酸ストロンチウム 沈殿粒子の結晶成長

(第1報) 振り混ぜ反応の場合

鈴木 幸彦

工学部物質工学科

## Crystal Growth of the Strontium Sulfate Precipitate Particles through Precipitation from Homogeneous Solution with Sulfamic Acid

(First report) The Case of the Stirring Reaction

Yukihiko SUZUKI

*Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering,*

(平成8年9月2日受理)

The crystal growth of the strontium sulfate precipitate particles were examined by using an optical microscope, a scanning electron microscope, X-ray powder diffraction method. Strontium sulfate particles were precipitated through the stirring reaction of the precipitation from homogeneous solution (PFHS) method on the reaction times (0.5~6.0 h) by using strontium nitrate ( $16.7 \times 10^{-3} \text{M}$ ) and sulfamic acid ( $16.7 \times 10^{-3} \sim 83.5 \times 10^{-3} \text{M}$ ) aqueous solutions at  $100^\circ \text{C}$ . The thin layer plate of lozenge crystal which was smaller than  $10 \mu\text{m}$  in the major axis formed in the beginning of reaction time and at low concentration of sulfamic acid ( $16.7 \times 10^{-3} \text{M}$ ). With continuing the precipitation reaction, the former crystal particles grew quickly longer than  $20 \mu\text{m}$ . And then, the shape of them was transformed from the thick rectangular solid crystal of about  $30 \mu\text{m}$  to the lumpy type crystals of about  $50 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$  which formed by the adhesion and aggregation of rectangular solid crystals of about  $30 \mu\text{m}$ . Further, the morphology of these crystal particles differed from the crystal particles obtained by the conventional method which by the used of the various precipitants of sulfate.

## 1. 緒 言

水溶液から生成する沈殿粒子は、粒子径が大きいほど、高純度でしかも溶解し難く、濾過しやすいことが知られている<sup>1)~4)</sup>。しかし、大きく成長させるだけでなく、緻密で堅牢であることが望ましいと考えられる。沈殿生成法には、常温、水溶液中で沈殿剤を用いる常法<sup>5)~8)</sup>や加熱による加水分解を利用する均質沈殿法<sup>9)~26)</sup>などがある。

これまで、著者は、硫酸および可溶性硫酸塩を沈殿剤とする常法で生成させた硫酸ストロンチウム沈殿粒子は、薄層菱形板状形、肉厚菱形板状形、角柱状形、紡錘形または卵形、木葉状形、針状形や楔形状形の集合した半球状の集合体結晶粒子などがある<sup>21)27)28)</sup>。一方、スルファミン酸を用いた均質沈殿法では、薄層菱形板状形、直方体形、角柱状形結晶粒子や塊状の結晶粒子が生成することを示した<sup>19)21)27)28)</sup>。

これらの結晶形は生成する硫酸ストロンチウム沈殿粒子の結晶成長過程における晶相変化に伴う平衡形と成長形<sup>29)30)</sup>であると考えられるが、その理由はまだ十分明らかにされていない。そこで、本研究では、スルファミン酸を用いる均質沈殿法によって薄層菱形板状形から直方体形に変形成長する硫酸ストロンチウム沈殿粒子を取りあげ、結晶成長過程について、結晶粒子の形態や構造などの面から詳細に検討した。

## 2. 実 験

### 2.1 試 薬

硝酸ストロンチウム、スルファミン酸、硫酸及び可溶性硫酸塩などの試薬は、すべて試薬特級（関東化学製）を用いた<sup>24)29)</sup>。

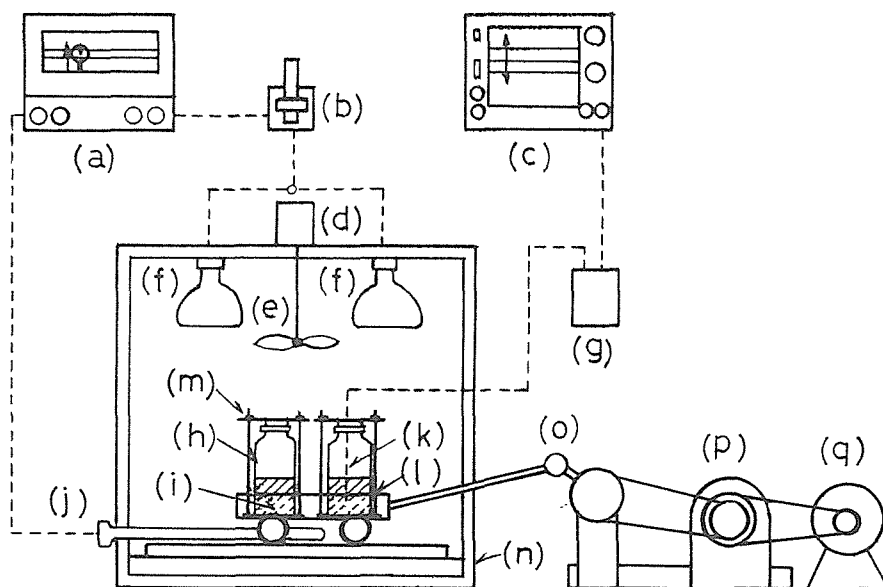


Fig. 1 Experimental apparatus

(a) Tow position thermocontroller, (b) Electromagnetic mercury relay, (c) Temperature recorder (d) Motor for stirring, (e) Mixer for stirring of air, (f) Infrared lamp, (g) Zero contact thermocontroller, (h) Reaction bottle, (i) Reaction solution, (j) Resistance thermometer, (k) Thermocouple, (l) Shaker, (m) Resisting presser equipment, (n) Air bath thermostat, (o) Cam, (p) Reduction gear, (q) Motor for shaker

## 2.2 実験装置と実験方法

反応溶液は、0.1M硝酸ストロンチウム溶液10mℓ ( $16.7 \times 10^{-3} \text{M}$ ) と0.1Mスルファミン酸溶液10～50mℓ ( $16.7 \times 10^{-3} \sim 83.5 \times 10^{-3} \text{M}$ ) を250mℓのガラス製細口試薬瓶に、20°Cのそれぞれの溶液と水を秤取し、全量を60mℓとしたものである。

沈殿生成反応は、既報<sup>29)</sup>と同様の実験装置で行った。実験装置は、図1に示した。実験方法は、既報と同様であるが、概要を次に示す。すなわち、反応温度は100°C、反応時間は0.5～6.0時間、反応溶液は60回/分の振り混ぜ方式で行った。

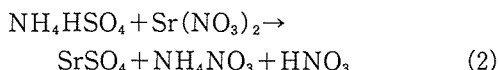
反応溶液は、0.5と1.0～6.0の各時間ごとに反応器を、槽内より取り出し、冷凍庫で急冷し、沈殿生成反応を停止させた。その後、室温としてから、磁製濾過のつばを用いて濾過した。濾液中の未反応のストロンチウムイオンは、指示薬にBTを用いるキレート滴定によって分析を行い、沈殿生成率を算出した。沈殿粒子の一部を取り出し、光学顕微鏡(オリンパス光学社製, MF型)で結晶形態の観察し後、濾過のつばに戻した。濾過した沈殿粒子は、110°Cの定温乾燥器中で乾燥した後、走査型電子顕微鏡(日立製作所製S-415型)による結晶形態の観察、写真撮影及び粉末X線回折装置(理学電機製RAD-γA, RU-200型)およびエルギー分散型X線分析装置(日本フィリップ社製9100型)を用いての結晶表面の化学分析及び熱重量示差熱分析装置(SEKO, TG/DTA, 30型)を用いて熱分析を行った。

## 3. 結果および考察

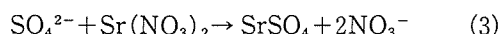
### 3.1 硫酸ストロンチウム沈殿粒子の生成反応

スルファミン酸を用いる均質沈殿法による硫酸ストロンチウムの沈殿生成反応は、通常次式のようになる。

すなわち、スルファミン酸の加水分解反応は、(1)式、硫酸ストロンチウムの沈殿生成反応は、(2)式で表される。



常法の硫酸塩を用いる沈殿生成反応は、(3)式で表せる。



### 3.1.1 硫酸ストロンチウム沈殿生成率：

スルファミン酸の濃度による硫酸ストロンチウム沈殿生成率の経時変化を、既報<sup>29)</sup>と同様に未反応のストロンチウムイオン濃度 $[\text{Sr}^{2+}]$ と初濃度 $[\text{Sr}^{2+}]_0$ から沈殿生成率  $(1 - [\text{Sr}^{2+}]/[\text{Sr}^{2+}]_0) \times 100$  を求め図2の(a)～(e)に示した。

図から、沈殿生成率は、スルファミン酸の濃度が $33.3 \times 10^{-3} \text{M}$ 以下、また反応時間が1.0時間以下の初期反応の場合には緩やかに上昇するが、スルファミン酸濃度が $50.0 \times 10^{-3} \text{M}$ 以上、反応時間が2.0時間より長くなると急上昇する。すなわち、いずれも反応時間に対して沈殿生成率は、沈殿反応の進行が初期の場合は、曲線的にゆっくり上昇するが、反応時間やスルファミン酸の濃度が大きくなると共に加水分解反応が進み、溶液内に生成さ

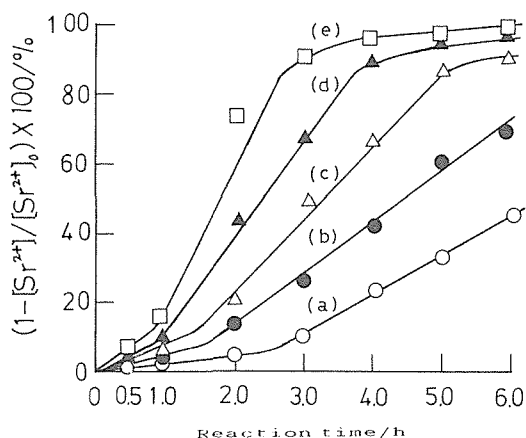


Fig. 2 Effect of concentration of sulfamic acid solution on the formation of strontium sulfate precipitate by the stirring reaction

Concentration of strontium nitrate,  $16.7 \times 10^{-3} \text{M}$ .

Concentration of sulfamic acid are  
 ○ :  $16.7 \times 10^{-3} \text{M}$ , ● :  $33.3 \times 10^{-3} \text{M}$ ,  
 △ :  $50.0 \times 10^{-3} \text{M}$ , ▲ :  $66.7 \times 10^{-3} \text{M}$ ,  
 □ :  $83.5 \times 10^{-3} \text{M}$ .

れる硫酸イオンの量が多くなり沈殿生成反応が活発になるため直線的に上昇する。

これは、反応溶液が振り混ぜられているため、反応溶液の流動状態は、立体的な乱れた流れとなることから、溶液内に存在しているストロンチウムイオンとスルファミン酸の加水分解によって生成してくる硫酸イオンが、素早く反応し沈殿生成が行われるため、沈殿反応が促進されると考えられる。

### 3.1.2 硫酸ストロンチウム沈殿粒子の形態：

#### (1) 光学顕微鏡による形態観察：

生成した硫酸ストロンチウム沈殿粒子の形態の反応時間による変化を、スルファミン酸濃度  $66.7 \times 10^{-3} \text{M}$  の場合について、光学顕微鏡で観察した結果を図3に示す。

図から、反応時間が0.5時間では、(a)のように  $5 \mu\text{m}$  程度の薄層菱形板状形結晶が生成するが、2.0時間になると(b)のように  $10 \mu\text{m}$  程度の直方体形結晶粒子に変形成長する。この直方体形結晶粒子は、3.0時間反応になると(c)のように  $15 \sim 25 \mu\text{m}$  程度にまで成長する。さらに、4.0時間になると、(d)のように  $30 \mu\text{m}$  付近まで成長するが明らかに単一の結晶粒子ではなく、単一の結晶粒子が合体または集合したような塊状の結晶粒子が生成するのが認められる。さらに、これらの塊状の結晶粒子は、(e)の5.0時間、(f)の6.0時間と反応時間が経過するとともに  $30 \sim 50 \mu\text{m}$  以上に大きく形成してくる。

ついで、スルファミン酸の濃度の成長過程に及ぼす影響を考察した。図4にスルファミン酸の濃度と反応時間を変えて得た沈殿粒子の光学顕微鏡写真の一例を示す。

図から、反応時間3.0時間の場合、 $16.7 \times 10^{-3} \text{M}$  では、 $3 \mu\text{m}$  以下の薄層菱形板状形の結晶粒子(図3)が、 $10 \mu\text{m}$  以上の  $33.3 \times 10^{-3} \text{M}$  では  $30 \mu\text{m}$  程度の直方体形の結晶粒子に変形成長する。さらに反応時間が6.0時間では、直方体形の結晶粒子が集合し、約  $50 \sim 100 \mu\text{m}$  程度の塊状の結晶粒子となる。この粒子はスルファミン酸の濃度が大きく、反応時間が長くなると大きくなる。

#### (2) 走査型電子顕微鏡による形態観察：

生成した沈殿粒子の結晶形態の経時変化を走査型電子顕微鏡で観察し、その一例を図5に示す。

これから、光学顕微鏡で観察した塊状の集合体形結晶粒子(図3(c), (e))は、直方体、板状や角柱状の結晶粒子が集合して形成されているが、図5(d), (e)ではスルファミン酸が  $33.3 \times 10^{-3} \text{M}$ 、4.0時間反応の(a)、 $50.0 \times 10^{-3} \text{M}$ 、3.0, 4.0時間反応の(b), (c)の塊状粒子は、沈殿反応がまだ進行中で結晶成長期のために、結晶粒子の表面が滑らかでしかも緻密で堅牢な状態になっていることがわかる。また、スルファミン酸濃度が  $83.5 \times 10^{-3} \text{M}$  と高濃度であっても3.0時間反応程度の比較的短時間で形成される集合体形結晶粒子は表面が滑らかである。スルファミン酸濃度が  $66.7 \times 10^{-3} \text{M}$ 、反応時間が6.0時間の場合にみられるように、濃度が大きく、時間が長くなると結晶粒子表面は、結晶同士の衝突や摩砕などによって生成する微細結晶の合体や付着などによって粗雑となってくるようである。これから、結晶粒子の形成が成長期の場合は、溶液の振り混ぜで結晶同士の衝突による合体、集合や凝集によって形成される結晶粒子の表面は滑らかに形成されることがわかる。

#### (3) 沈殿生成率と結晶の形態及び粒子径：

硫酸ストロンチウム沈殿粒子の結晶成長過程は、図2の沈殿生成率と図3, 4の結晶の形態及び粒子径を既報<sup>29)</sup>の硫酸鉛沈殿粒子の結晶成長で示したと同様に、スルファミン酸濃度  $N$  ( $10^{-3} \text{mol/l}$ ) と反応時間  $T$  (h) との積  $W$  ( $10^{-3} \text{mol/l} \cdot \text{h}$ ) と沈殿率  $Y$  (%) との関係で求め図6に示した。

これから、結晶粒子の成長途上の直線部分は、既報<sup>29)</sup>と同様の次のような実験式で表わすことが出来る。

$$Y = mNT + n = mW + n \quad (4)$$

ここで  $m$ ,  $n$  は、定数とする。

図から(h)の  $83.5 \times 10^{-3} \text{M}$ 、3.0時間反応、 $66.7 \times 10^{-3} \text{M}$ 、4.0時間反応、(G)の  $50.0 \times 10^{-3} \text{M}$ 、4.0時間反応、(f)の  $33.3 \times 10^{-3} \text{M}$ 、(c)の  $16.7 \times 10^{-3} \text{M}$ 、6.0時間反応以下までの直線部分を(4)式で表すと、 $m = 4$ ,  $n = -5$ 、の値が得る。

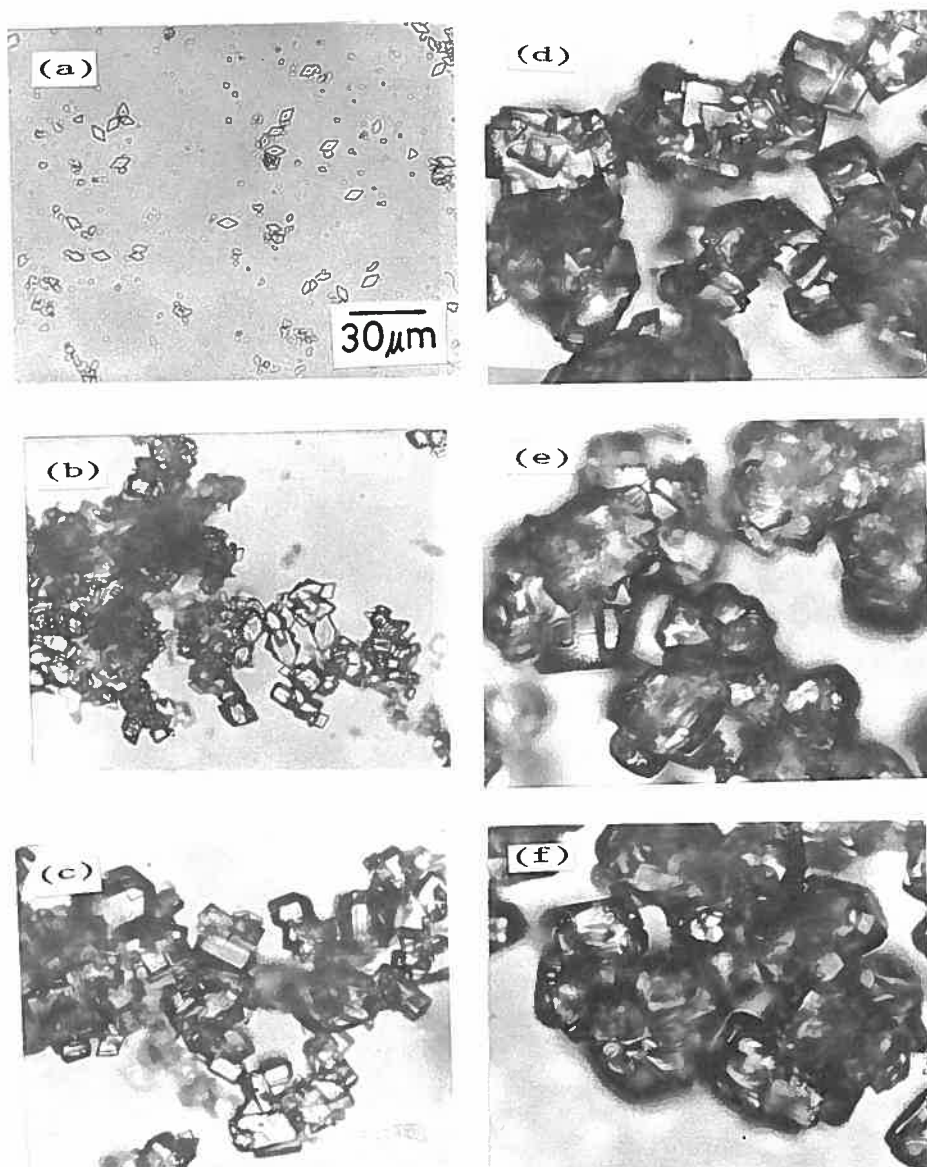


Fig. 3 Optical micrographs of particles of strontium sulfate precipitate obtained by the stirring reaction

Concentration of strontium nitrate,  $16.7 \times 10^{-3}$  M.

Concentration of sulfamic acid,  $66.7 \times 10^{-3}$  M.

Reaction time,

(a) : 0.5 h, (b) : 2.0 h, (c) : 3.0 h, (d) : 4.0 h, (e) : 5.0 h,

(f) : 6.0 h.

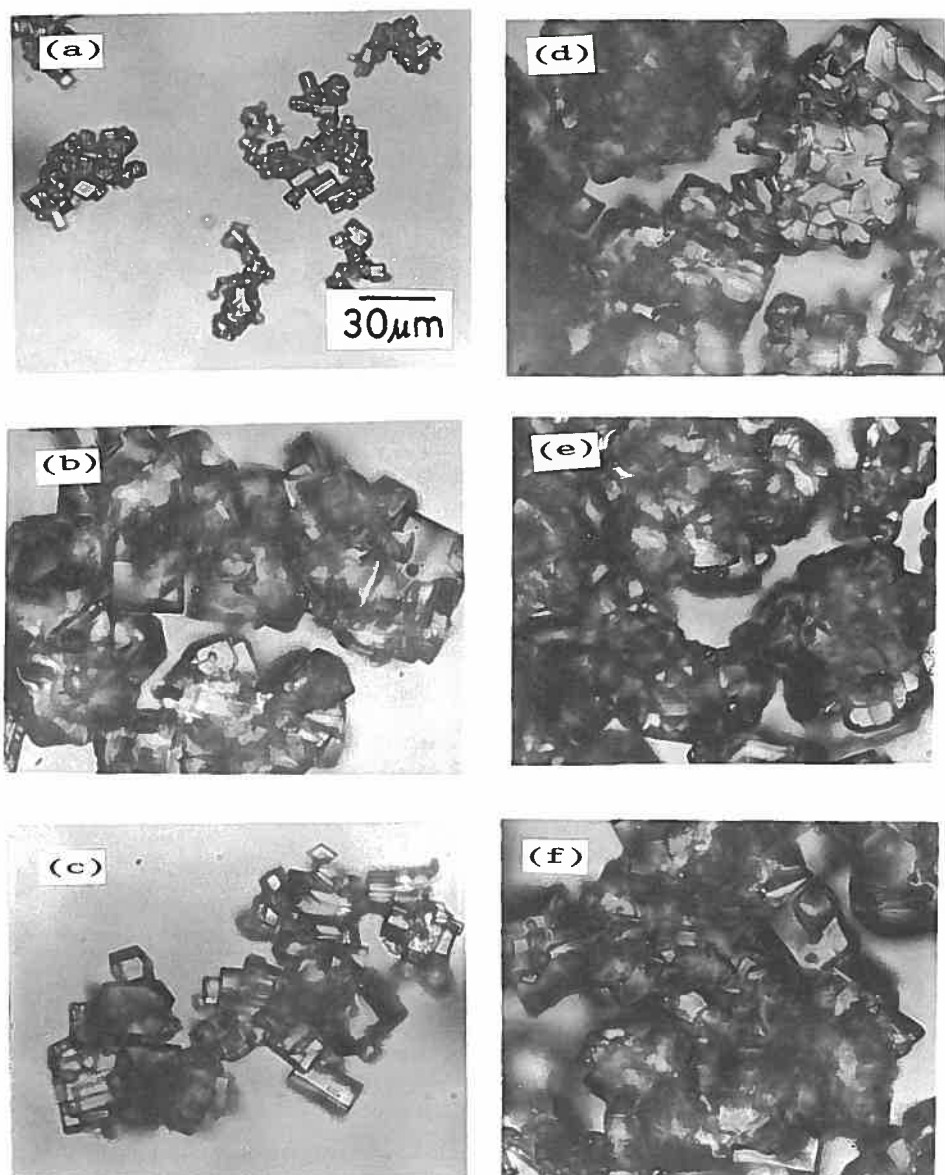


Fig. 4 Optical micrographs of particles of strontium sulfate precipitate obtained by the stirring reaction

Concentration of strontium nitrate,  $16.7 \times 10^{-3}$  M.

Concentration of sulfamic acid and reaction time are

(a) :  $16.7 \times 10^{-3}$  M, 3.0 h, (b) :  $16.7 \times 10^{-3}$  M, 6.0 h,

(c) :  $33.3 \times 10^{-3}$  M, 3.0 h, (d) :  $33.3 \times 10^{-3}$  M, 6.0 h,

(e) :  $50.0 \times 10^{-3}$  M, 6.0 h, (f) :  $83.5 \times 10^{-3}$  M, 6.0 h.



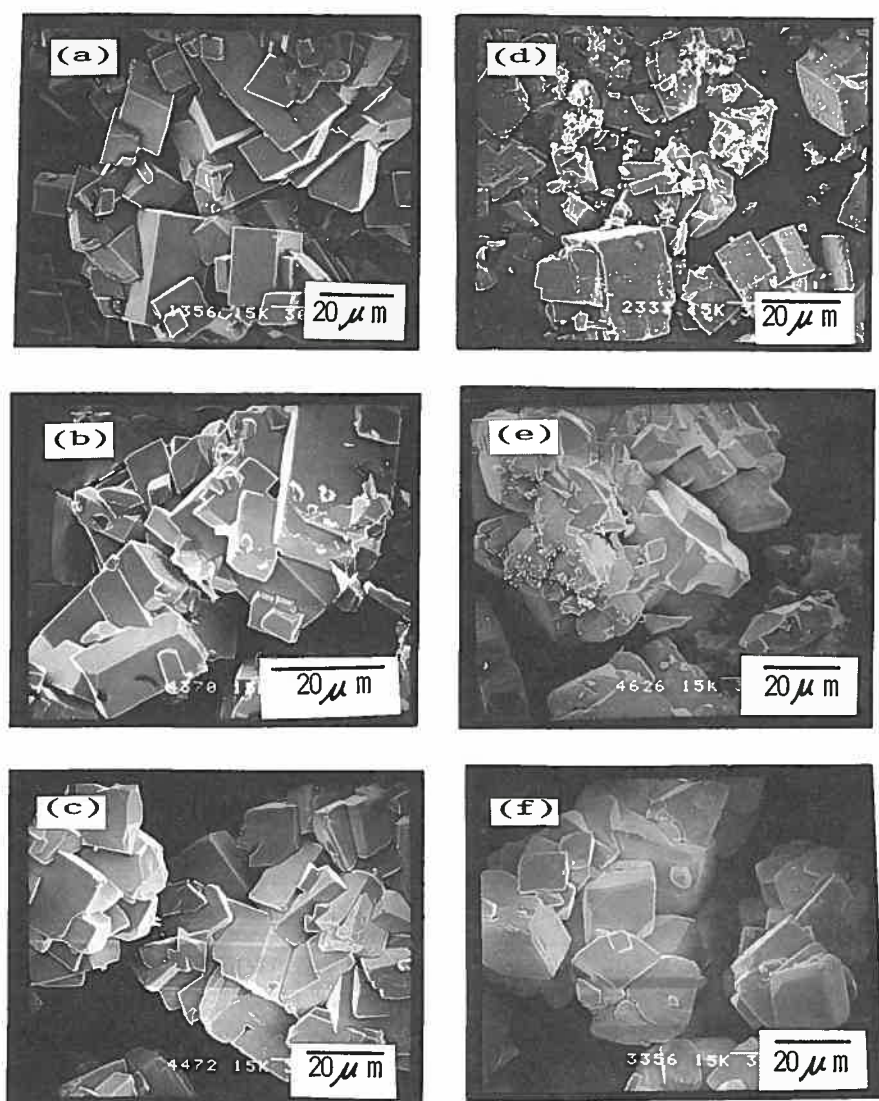


Fig. 5 Scanning electron micrographs of particles of strontium sulfate precipitate obtained by the stirring reaction

Concentration of strontium nitrate,  $16.7 \times 10^{-3}$  M.

Concentration of sulfamic acid and reaction time are

(a) :  $33.3 \times 10^{-3}$  M, 4.0 h, (b) :  $50.0 \times 10^{-3}$  M, 3.0 h,

(c) :  $50.0 \times 10^{-3}$  M, 4.0 h, (d) :  $66.7 \times 10^{-3}$  M, 2.0 h,

(e) :  $66.7 \times 10^{-3}$  M, 6.0 h, (f) :  $83.5 \times 10^{-3}$  M, 3.0 h.

図3, 4などから粒子径は, スルファミン酸濃度や反応時間が大きくなるにしたがって大きくなるため直線に沿って成長していることがわかる。

この硫酸ストロンチウムの沈殿生成反応の  $m$  の

値は, 既報<sup>29)</sup>の硫酸鉛の沈殿生成反応で得られた値と同じである。一方  $n$  の値は0に対して-5と小さい。これは, 硫酸ストロンチウムの溶解度(0℃で0.0113g/100gH<sub>2</sub>O)<sup>31)</sup>が硫酸鉛の溶解度(0.0028

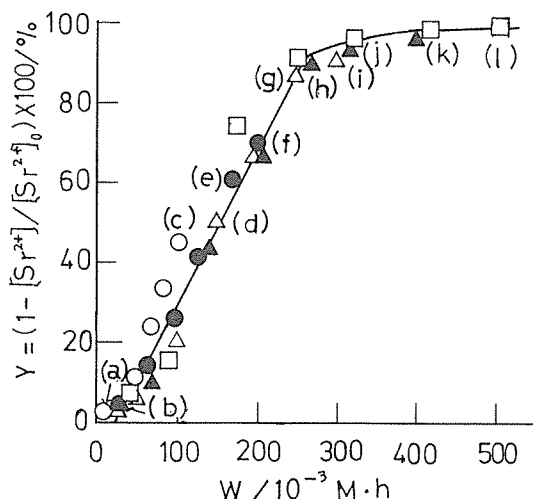


Fig. 6 Correlation between the percentage of strontium sulfate deposited  $Y$  vs. the concentration of sulfamic acid times the stirring reaction time  $W$

Concentration of strontium nitrate,  
 $16.7 \times 10^{-3}$  M.

Concentration of sulfamic acid are  
 ○ :  $16.7 \times 10^{-3}$  M, ● :  $33.3 \times 10^{-3}$  M,  
 △ :  $50.0 \times 10^{-3}$  M, ▲ :  $66.7 \times 10^{-3}$  M,  
 □ :  $83.5 \times 10^{-3}$  M.

(a) :  $16.7 \times 10^{-3}$  M, 0.5 h,  
 (b) :  $33.3 \times 10^{-3}$  M, 0.5 h,  
 (c) :  $16.7 \times 10^{-3}$  M, 6.0 h,  
 (d) :  $50.0 \times 10^{-3}$  M, 3.0 h,  
 (e) :  $33.3 \times 10^{-3}$  M, 5.0 h,  
 (f) :  $33.3 \times 10^{-3}$  M, 6.0 h,  
 (g) :  $50.0 \times 10^{-3}$  M, 5.0 h,  
 (h) :  $83.5 \times 10^{-3}$  M, 3.0 h,  
 (i) :  $50.0 \times 10^{-3}$  M, 6.0 h,  
 (j) :  $66.7 \times 10^{-3}$  M, 5.0 h,  
 (k) :  $83.5 \times 10^{-3}$  M, 5.0 h,  
 (l) :  $83.5 \times 10^{-3}$  M, 6.0 h.

$\text{g}/100\text{gH}_2\text{O})^{31)}$ よりも大きいために、結晶核発生のための飽和濃度に達する時間が長くなることに起因していると考えられる。

### 3.2.1 常法による硫酸ストロンチウム沈殿粒子の生成 :

均質沈殿法によって生成する沈殿粒子との比較のため、常法による硫酸ストロンチウム沈殿粒子の生成を硫酸と可溶性硫酸塩の濃度を  $33.3 \times 10^{-3}$  M を用いて既報<sup>21)</sup>と同様に行った。

結果は、沈殿率においては当然ながら既報<sup>21)</sup>より高い値が得られた。また、沈殿粒子の結晶形態は、図7に示したように、既報と同様であり、均質沈殿法のような結晶成長も認められず、結晶形態も異なっていることがわかった。

### 3.3 硫酸ストロンチウム沈殿粒子のX線回折

本実験で得られた硫酸ストロンチウム沈殿粒子の結晶については、Cu  $K\alpha$ , モノクロメータ, 40 KV, 100mA でX線回折を行った。

結晶系は、文献<sup>32)</sup>と同じく斜方晶系に属していることがわかった。沈殿粒子のX線回折図は、文献の回折値の強度比とは異なるが、その他は一致した。

#### 3.3.1 均質沈殿法による硫酸ストロンチウム沈殿粒子 :

スルファミン酸濃度  $66.7 \times 10^{-3}$  M, 反応時間 2.0~6.0時間の場合に得られた沈殿粒子のX線回折は、図8に強度比  $I/I_0$  及び回折角  $2\theta$  (deg.) の関係で示した。

これから、反応時間が2.0時間(a)では、図3の(b)からもわかるように主として平板形結晶が生成しているため(002)面に最大強度比がある。(b)の3.0時間反応では、図3(c)のように直方体形の粒子が生成されているため、(210)面が最大強度比になる。(c)~(e)も図3の(d)~(f)のような結晶形態となっているから(b)のような回折図を示すことが明らかである。これは、図3、図4からもわかるように、低濃度、短時間で生成する結晶粒子は、平板状であり、また長時間、高濃度 ( $66.7 \times 10^{-3}$  M 以上)、短時間 (3.0時間以下) で生成する結晶粒子は、図3(c)のように立体状であることを良く示している。すなわち、(a)の回折図と(b)の回折図の違いは、(002)面のピークについて(210)面が大きくなり平板形から立体形に変形して来ることがわかる。(b)の回折図は、(a)で最大強度の(002)面は小さくなり、最大強度に(210)面が現れ平板形か



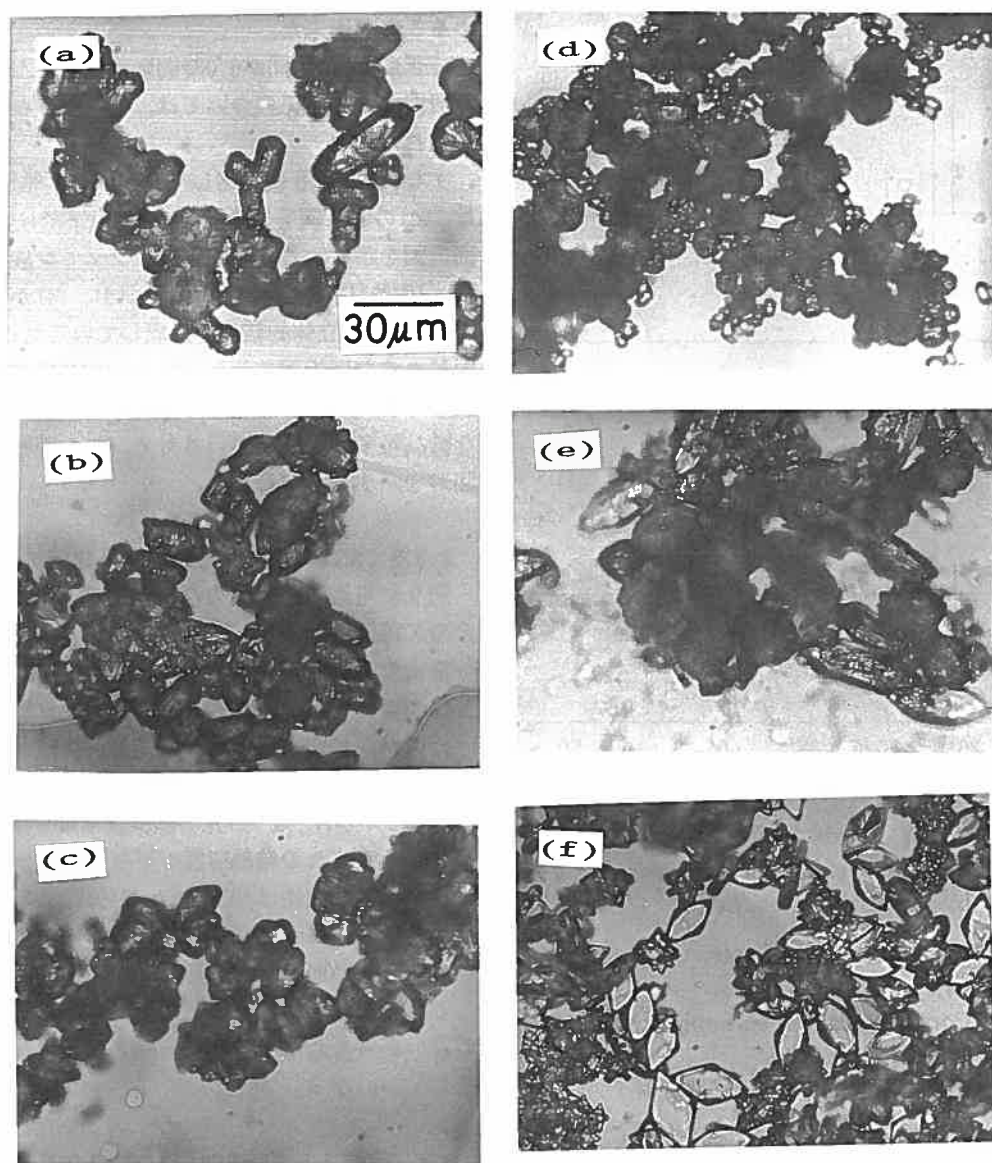


Fig. 7 Optical micrographs of particles of strontium sulfate precipitate obtained by the stirring reaction

Concentration of strontium nitrate,  $16.7 \times 10^{-3}$  M.

Concentration of precipitants,  $33.3 \times 10^{-3}$  M.

Precipitants kinds and reaction time, (a) :  $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ , 4.0 h,

(b) :  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ , 4.0 h, (c) :  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 6.0 h, (d) :  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , 6.0 h,

(e) :  $\text{MgSO}_4$ , 4.0 h, (f) :  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 6.0 h.

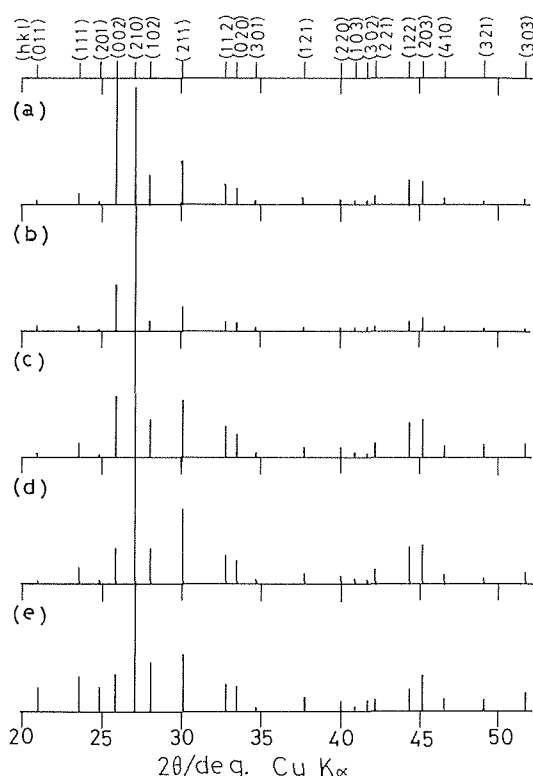


Fig. 8 X-ray powder diffraction patterns of strontium sulfate precipitate obtained by the stirring reaction

Concentration of strontium nitrate,  $16.7 \times 10^{-3}$  M.

Concentration of sulfamic acid,  $66.7 \times 10^{-3}$  M.

Reaction time, (a) : 2.0 h, (b) : 3.0 h,  
(c) : 4.0 h, (d) : 5.0 h,  
(e) : 6.0 h.

ら立体形に変わることがわかる。(c)では、最大強度の(210)面の他に(002)面と同じ程度に(211)面の成長が大きくなって来る。(d)になると(002)面より(211)面が大きくなり結晶面が複雑になって来る。さらに、(e)になると(002)面より(102)面が大きくなり(111)面や(201)面なども大きくなって来て、より複雑な結晶粒子になるのが認められる。このようにそれぞれの結晶粒子の面が大きくなって来ることから結晶粒子が立体的に合体や集合して複雑に成長して来ていることを、X線回折図から認

めることが出来た。

つぎに、反応時間が6.0時間におけるスルファミン酸濃度との関係については、次のような結果が得られた。

すなわち、図8に対応して、 $50.0 \times 10^{-3}$ M以下では、(c)の回折図を、 $83.5 \times 10^{-3}$ M以下では、(e)の回折図を示す。これから、スルファミン酸濃度が $50 \times 10^{-3}$ M以下では、図4(b), (d), (e)からもわかるように、立体的結晶を形成しているため(c)と同じような回折図を示し、 $66.7 \times 10^{-3}$ M以上では、図4の(f)のように結晶粒子が合体や集合した複雑な結晶粒子が生成しているため、(e)と同様な回折図形を示すことがわかる。

### 3.3.2 常法による沈殿粒子のX線回折：

図9に可溶性硫酸塩の濃度が $33.3 \times 10^{-3}$ Mの場合のX線回折図を示した。

常法で得られた硫酸ストロンチウム沈殿粒子のX線回折図は、いずれも文献と強度比は異なるが回折角が同じで、用いた沈殿剤の回折値は認められず、前述と同様であった。

これらから、既報<sup>21)</sup>の光学顕微鏡写真で示したように、それぞれの結晶形態が平板形か立体形かによって最大強度比は(002)面か(210)面に現れる回折図を示し、良くそれぞれの結晶形態と関連していることがわかった。

これらの回折図は、均質沈殿法による結晶形態の違いからもわかるように、図8とは異なっていることがわかる。

### 3.4 硫酸ストロンチウム沈殿粒子表面の化学分析

本実験で得られた硫酸ストロンチウム沈殿粒子について、EDAXにより粒子表面の化学分析を行った結果、硫黄元素とストロンチウム元素以外のピークは現われず高純度な硫酸ストロンチウム沈殿粒子であることがわかった。

### 3.5 硫酸ストロンチウム沈殿粒子の熱分析

本実験で得られた硫酸ストロンチウム沈殿粒子について、TG-DTA(熱重量示差熱分析)を、空気雰囲気流速 $200 \text{ ml/min.}$ 、昇温速度 $10^\circ\text{C/}$

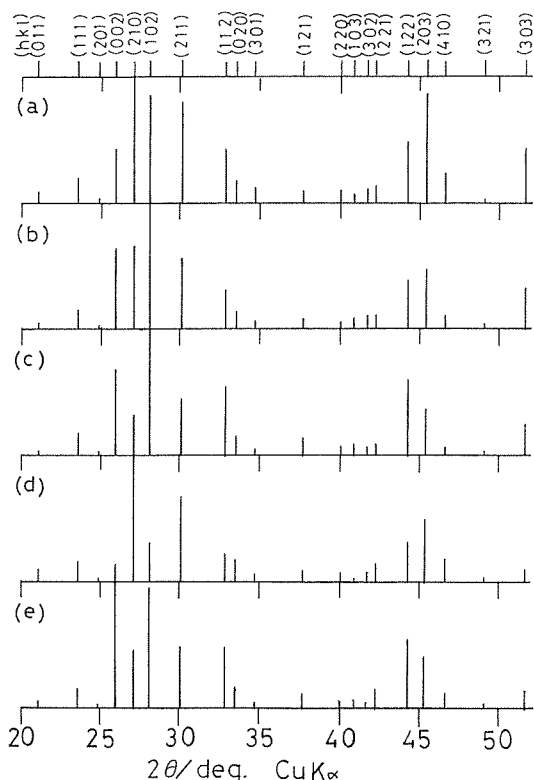


Fig. 9 X-ray powder diffraction patterns of strontium sulfate precipitate obtained by the commonly method with stirring reaction

Concentration of strontium nitrate,  
 $16.7 \times 10^{-3}$  M.

Concentration of various precipitants,  
 $33.3 \times 10^{-3}$  M.

Precipitants, (a) :  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  
 (b) :  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ ,  
 (c) :  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  
 (d) :  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  
 (e) :  $\text{MgSO}_4$ .

min., で  $1000^\circ\text{C}$  まで行った。その結果, TG-DTA 曲線は, 脱水や酸分解や重量減少などによる曲線の変化は認められなかった。これらから, 無水の硫酸ストロンチウム沈殿粒子であることを確認した。

#### 4. 結 論

顕微鏡写真から, 振り混ぜ反応による硫酸スト

ロンチウム沈殿粒子の結晶形態は, スルファミン酸濃度が低濃度 ( $16.7 \times 10^{-3}\text{M}$ ), 短時間 (2.0 時間以下) の沈殿生成反応の場合には,  $10\mu\text{m}$  以下の薄層菱形板状形結晶粒子が生成する。さらに, 高濃度でも 3.0 時間以下で反応させると  $15 \sim 30\mu\text{m}$  まで成長する。さらに, 低濃度でも長時間で沈殿生成反応が進むと, 合体や集合体となって  $50 \sim 100\mu\text{m}$  付近の塊状形結晶粒子に成長する。

また, X線回折分析から, 均質沈殿法や常法で生成した硫酸ストロンチウム沈殿粒子の結晶系は, すべて斜方晶系に属しており, 文献値と比較して強度比が異なるのみで, 他は一致している。振り混ぜ反応においては, 沈殿生成反応が早く進むので, 比較的低濃度, 短時間で平板形から立体的な形の結晶で構成されている直方体形結晶粒子に変形形成することがわかる。これから, X線回折の結果は, 結晶成長過程の経過を良く相関していた。

なお, 本実験で生成した硫酸ストロンチウム沈殿粒子は, X線回折, EDAX 分析や熱分析の結果, 高純度の結晶粒子であることがわかった。

以上から, 振り混ぜ反応で生成した沈殿粒子の結晶成長は, 既報<sup>29)</sup>の硫酸鉛の沈殿粒子の結晶成長で示した実験式で相関出来ることがわかった。

終わりに, 実験にご協力頂きました遠藤孝志技官, 高橋一弘君, 松橋勝仁君並びに藤井康嗣君に感謝の意を表します。また, 本学高分子化学科の佐々木一男技官のご協力にも併せて感謝の意を表します。

(1986年6月, 第47回分析化学討論会において一部発表)

#### 文 献

- 1) M. L. Dundon, E. Mark: J. Am. Chem. Soc., **45**, 2479 (1923).
- 2) 加藤多喜雄: 分析化学, **7**, 334 (1958).
- 3) 吉田仁志: 分析化学, **22**, 609 (1973).
- 4) 暮目清一郎: “ぶんせき” p.758 (1985).
- 5) Sadaichi Otani: Bull. Chem. Soc. Jpn., **33**, 1543 (1960).
- 6) Sadaichi Otani: Bull. Chem. Soc. Jpn., **33**, 1549 (1960).

- 7) M. Miura, T. Nagakane and S. Masaki: J. Sci. Hiroshima Univ., **A.19**, 513 (1956).
- 8) Yasumasa Takano and Sadaichi Otani: J. Sci. Hiroshima Univ., **A.23**, 109 (1959).
- 9) Louis Gordon: Anal. Chem., **24**, 459 (1952).
- 10) Louis Gordon and A. F. Wroczynski: Anal. Chem., **24**, 816 (1952).
- 11) 太秦康光: 分析化学, **6**, 58 (1957).
- 12) 藝目清一郎: “新分析化学講座” 5巻, 共立出版 (1961), p.227.
- 13) 滝山一善, ゴードン・ルイス: 分析化学, **10**, 300, 418 (1961).
- 14) 滝山一善, 藝目清一郎, L. Gordon: 分析化学, **12**, 958 (1963).
- 15) 滝山一善: 表面, **3**, 569, 647, 719, 780, 854 (1965).
- 16) 大沢俊行, 鈴木幸彦, 真板邦次: 工化, **71**, 1132 (1968).
- 17) 藤田一美, 松田恵三, 香山勲: 窯業協会誌, **83**, 586 (1975).
- 18) 藝目清一郎: 分析化学, **32**, 615 (1976).
- 19) 鈴木幸彦: 山形大学紀要（工学）, **14**, 7 (1977).
- 20) 藤田一美, 香山勲: 窯業協会誌, **88**, 619 (1980).
- 21) 鈴木幸彦: 山形大学紀要（工学）, **16**, 287 (1981).
- 22) 加藤昭夫, 森満由紀子: 日化, **1984**, 800.
- 23) 岸岡昭, 板倉清司, 木下真喜雄: 窯業協会誌, **93**, 606 (1985).
- 24) 鈴木幸彦, 鎌田仁: 分析化学, **34**, 399 (1985).
- 25) 松田恵三, 堀田健治, 藤田一美, 光沢舜明: 日化, **1991**, 968.
- 26) 松田恵三, 藤田安伸, 藤田一美, 光沢舜明: 日化, **1991**, 1183.
- 27) 鈴木幸彦: 日本分析化学会第35年会要旨集, p.826 (1986).
- 28) 鈴木幸彦, 尾形建明: 第51回分析化学討論会要旨集, p.47 (1990).
- 29) 鈴木幸彦, 鎌田仁: 日化, **1991**, 1482.
- 30) 鈴木幸彦, 鎌田仁: 日化, **1992**, 282.
- 31) 日本化学会編: “化学便覧新版” 昭和35年, 丸善, p.571.
- 32) JCPDS Card, 05-0593.