

濃度の異なるスルファミン酸溶液中における バリウム—鉛硫酸塩混晶の生成

鈴木 幸彦

工業短期大学部 環境化学計測学科

（昭和53年9月30日受理）

1. 緒言

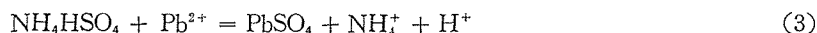
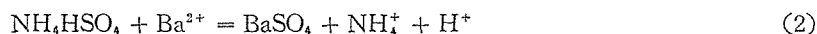
著者ら^{(1)~(4)}は、これまで、スルファミン酸の加水分解による KCP 反応^{*1)}（均一沈殿法^{(6)~(13)}）で、バリウムイオンを担体としたストロンチウムイオンの硫酸塩としての沈殿分離について研究した。難溶性硫酸塩のうちで溶解度のやや大きい硫酸ストロンチウムでも担体にバリウムイオンを用いることによって、ストロンチウムイオンを単独反応によるよりも、効果的に水溶液から分離することができることを明らかにした。

本研究では、水溶液からの鉛イオンの沈殿分離について検討することを目的とした。鉛イオンの沈殿分離法は、これまでと同様担体イオンにバリウムイオン、沈殿剤にスルファミン酸を用い、難溶性硫酸鉛を生成できる KCP 反応を利用することにした。そして、水溶液中の鉛イオンの沈殿分離において、担体イオンとしてのバリウムイオンの共存が、硫酸鉛の生成におよぼす効果を検討するため、反応イオンとして、鉛イオンのみの単独反応とバリウムイオンとの同時反応について、スルファミン酸の濃度をいろいろに変えて硫酸塩生成の実験を行なった。

スルファミン酸の加水分解反応は



であり、バリウムイオンならびに鉛イオンは、それぞれ硫酸水素アンモニウムと反応し、（2）式により硫酸バリウム、（3）式により硫酸鉛が生成し沈殿する。



そして、鉛イオンのみの単独反応では（3）式が、バリウムイオンとの混晶の生成反応では、（2）、（3）式の混成が反応系内でおこる。

単独反応と同時反応における硫酸塩の単晶ならびに混晶の生成実験には、スルファミン酸の濃度を、反応系内のバリウムイオンならびに鉛イオン濃度と当モルから十分過剰モルになるようにした。そして、スルファミン酸の濃度による硫酸バリウム、硫酸鉛の沈殿生成について明らかにし、水溶液中から鉛イオンを効果的に沈殿分離する条件などについて考究する。

*1) Kinetically Controlled Precipitation Reaction

2. 実験

2.1 試薬、試験紙ならびに実験装置

スルファミン酸，硝酸バリウム，硝酸鉛は，それぞれ特級試薬を用い， 20°C で 0.1 mol/l 溶液に調製した。光度滴定やキレート滴定に用いた EDTA 標準溶液は， 20°C で 0.01 mol/l に調製した。その他，分析用試薬類は，すべて特級試薬を用い，それぞれの濃度溶液を調製した。

ロジゾン酸試験紙⁽¹⁴⁾ は， 0.2% 水溶液，テトラオキシキノナトリウム試験紙⁽¹⁵⁾ は， 0.4% 水溶液にそれぞれ No. 5 C (11 cm) 濾紙を浸漬した後，アスベスト金網を介してガスバーナーで瞬間的に乾燥して作製した。

反応装置は，等温攪拌式の箱型空気浴で，加熱方式は空気浴中にセットした赤外線ランプで行ない，浴内の温度検出には測温抵抗体を用い，二位置制御器で反応温度を 100°C に調節した。なお，反応溶液の温度は熱電対で検出した。反応液の攪拌は，振盪機により毎分 60 回の水平運動により行なった。反応器は，容量 250 ml の肉厚試薬瓶を用いた。

2.2 実験条件

均一沈殿法による実験^{(1)~(4)}，^{(14)~(24)} に用いた各種塩類の濃度とその混合割合を表 1 に示す。

表 1 反応溶液

実験番号	Ba^{2+} (10^{-2} mol/l)	Pb^{2+} (10^{-2} mol/l)	$\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ (10^{-2} mol/l)									全液量 (ml)
			I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	
200~205	0	1.67	1.67	1.84	2.50	3.33	5.00	6.67				60
206~211	0	0.835	0.835	1.67	2.50	3.33	5.00	6.67				60
212~220	0	0.167	0.167	0.333	0.667	0.835	1.67	2.50	3.33	5.00	6.67	60
221~223	1.67	1.67	3.33	5.00	6.67							60
224~227	1.67	0.835	2.50	3.33	5.00	6.67						60
228~233	1.67	0.167	1.84	2.50	3.33	3.67	5.00	5.50	6.67			60

単独反応の場合，鉛イオン濃度は表 1 に示したように 3 種用い，沈殿剤のスルファミン酸の濃度をそれぞれの反応イオン濃度と当モルから十分過剰モルまで変えて用いた。なお，バリウムイオンの単独反応については，すでに報告した^{(1)~(3)}。

同時反応の場合の反応溶液の組成は，表 1 に示したが，反応イオンとしてバリウムイオン濃度の一定濃度に対して，鉛イオン濃度をいろいろに変え，沈殿剤のスルファミン酸の濃度をそれぞれの反応イオンと当モルから十分過剰モルになるように用いた。

全液量は 60 ml ，反応温度 100°C ，反応時間は $0.5\sim 6$ 時間とした。

鈴木：濃度の異なるスルファミン酸溶液中におけるバリウム—鉛硫酸塩混晶の生成

2.3 実験法ならびに分析法

実験は、反応装置内の温度が所定の温度に達してから、反応器を装置内にセットし、振盪機を動かし、反応時間、反応溶液の組成による鉛、バリウム—鉛硫酸塩の単晶ならびに混晶の生成を行なった。

一定時間ごとに反応器を一個ずつ取り出し、冷凍庫で急冷し、反応を停止させた。冷却後の反応溶液は、磁製濾過ルツボを用いて濾過し、生成沈殿は重量分析（650℃の電気炉で4時間焼成恒量）により、濾液は、光度滴定ならびにキレート滴定によって分析した。なお、濾液中の未反応イオンの定量には、一部原子吸光分析、試験紙による分析も併用した。ロジゾン酸試験紙とテトラオキシキノナトリウム試験紙は、バリウムイオンと同様に、鉛イオンにも鋭敏に作用し検出できることを確認した。

3. 実験結果ならびに考察

3.1 単独反応

3.1.1 硫酸鉛単晶の生成

同時反応において生成する混晶中の硫酸鉛の沈殿分率と溶解度⁽²⁵⁾と溶解度積値から求めた換算沈殿分率（理論沈殿分率）などと比較するため、単独反応による硫酸鉛の生成実験を行なった。

単独反応の実験は、表1の実験番号200～220に相当するもので、種々の濃度の鉛イオンを用い、濃度の異なるスルファミン酸溶液中において、硫酸鉛の生成を行なった。

結果の一例を表2に、種々の鉛イオン濃度における結果は、図1、図2、図3に示した。

表2、図1は、鉛イオン濃度が $1.67 \times 10^{-2} \text{mol/l}$ の場合、濃度の異なるスルファミン酸溶液中における硫酸鉛の生成沈殿量を沈殿分率 $(1 - C/C_0)_s = (b/b_0)^{*2)}$ と反応時間との関係で示したものである。

表2 $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ 濃度による PbSO_4 の沈殿分率 ($\text{Pb}^{2+}; 1.67 \times 10^{-2} \text{mol/l}$)

$\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ (10^{-2}mol/l) 反応時間 (hr)	沈 殿 分 率 $(1 - C/C_0)_s = (b/b_0)$					
	1.67	1.85	2.50	3.33	5.00	6.67
0.5	0.040	0.068	0.072	0.083	0.154	0.208
1.0	0.078	0.095	0.160	0.246	0.442	0.783
2.0	0.217	0.218	0.374	0.574	0.948	0.981
3.0	0.327	0.359	0.498	0.821	0.972	0.980
4.0	0.426	0.452	0.715	0.946	0.970	0.989
5.0	0.514	0.540	0.811	0.963	0.971	0.990
6.0	0.571	0.613	0.893	0.972	0.978	0.992

表2から、硫酸鉛の沈殿分率値は、スルファミン酸濃度が鉛イオン濃度に対して当モル

*2) C_0 , C は初期反応イオン濃度と未反応イオン濃度

b_0 , b はそれぞれ硫酸鉛の化学量論的析出沈殿量と反応時間ごとの析出沈殿量

から十分過剰モルになるにしたがって大きくなる。当モル反応での沈殿分率値は、小さいが、沈殿生成反応は進行していることが認められる。過剰モル反応になると反応も進み、スルファミン酸の濃度が2倍モルから化学量論的析出沈殿量の96%以上の十分な沈殿が5時間の反応で生成するが、理論値（理論沈殿分率値）の0.987よりやや小さい。過剰モル濃度が大きくなれば、沈殿分率値は大きくなり、4倍の過剰モルになれば6時間反応で0.992となる。なお、理論沈殿分率（ b_i/b_0 ）^{*3)}の各温度における値は、つぎの通りである。0.987（50℃）、0.992（20℃）ならびに0.994（0℃）。

ここで、実験値の0.992という値は、0.987（50℃）より大きく、0.992（20℃）と同じである。したがって、この値は、100℃におけるものより大きいことが推測される。

なお、この値は、長沢⁽²⁶⁾の測定値（ $S_{PbSO_4} = 5.60 \times 10^{-8}$, 100℃）から算出した溶解度（ $7.18 \times 10^{-3} \text{g}/100 \text{g H}_2\text{O}$ ）を用いて求めた値（ b_i/b_0 ）= 0.986よりも大きい。

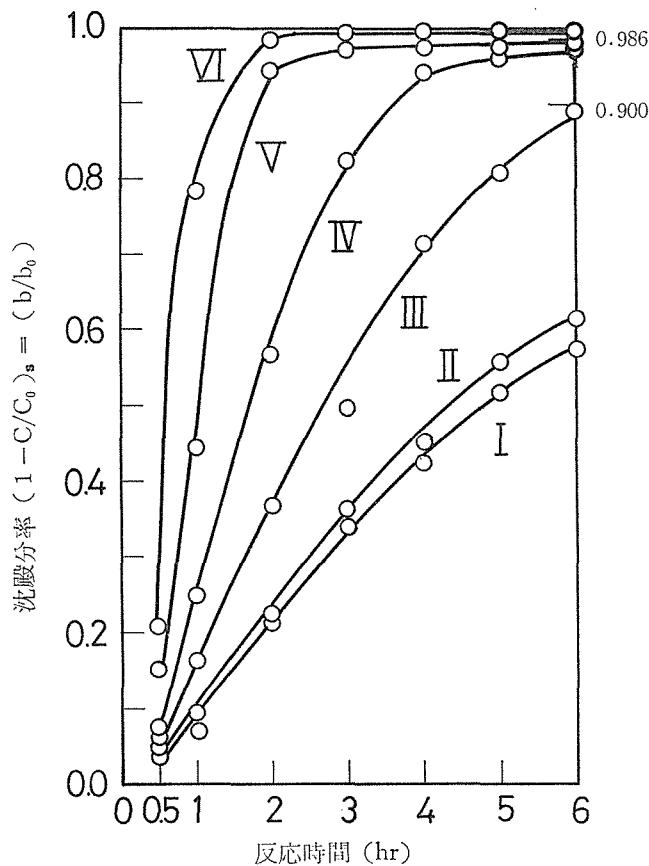


図1 スルファミン酸濃度による $PbSO_4$ の生成 (I)

$1.67 \times 10^{-2} \text{mol/l Pb}^{2+}$

NH_2SO_3H (mol/l)

I ; 1.67×10^{-2} II ; 1.84×10^{-2} III ; 2.50×10^{-2}

IV ; 3.33×10^{-2} V ; 5.00×10^{-2} VI ; 6.67×10^{-2}

*3) b_i ⁽²⁵⁾ は各温度における硫酸鉛の溶解度より算出した析出沈殿量

図1は、縦軸に硫酸鉛の沈殿分率、横軸に反応時間、パラメータにスルファミン酸の濃度をとって、硫酸鉛沈殿の析出状態を示したものである。

図1から、硫酸鉛の生成量は、スルファミン酸の濃度（曲線Ⅰ～Ⅵ）が高くなると曲線の傾きが大きくなり、また、反応時間の進むのにしたがって大きくなっていく。曲線Ⅴでは、スルファミン酸の濃度が鉛イオン濃度に対して2倍モルとなっているため、約2時間の反応で大部分沈殿し、その後、反応時間の進行とともに沈殿分率が上昇し、沈殿生成反応が進んでいることがわかる。

図2は、鉛イオン濃度が $8.35 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ の場合で、スルファミン酸の濃度が高くなるとともに、曲線の傾きも大きくなり、硫酸鉛の沈殿分率が大きくなり、沈殿析出量も多くなっていることがわかる。この場合の理論沈殿分率は、 $0.972 (100^\circ\text{C})^{*4)}$ $\sim 0.987 (0^\circ\text{C})$

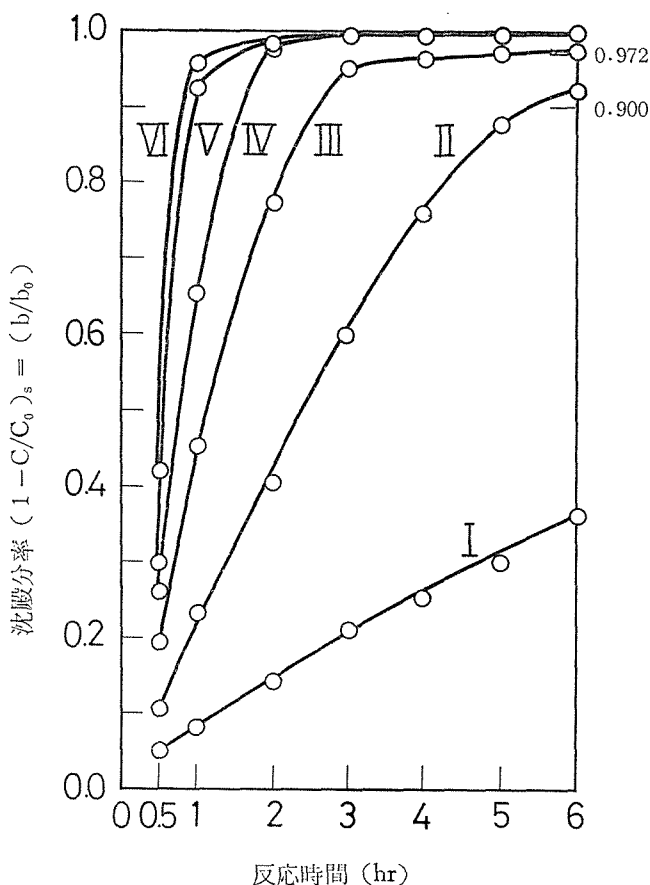


図2 スルファミン酸濃度による PbSO_4 の生成 (Ⅱ)

$8.35 \times 10^{-3} \text{ mol/l Pb}^{2+}$

$\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H (mol/l)}$

Ⅰ ; 8.35×10^{-3}	Ⅱ ; 1.67×10^{-2}	Ⅲ ; 2.50×10^{-2}
Ⅳ ; 3.33×10^{-2}	Ⅴ ; 5.00×10^{-2}	Ⅵ ; 6.67×10^{-2}

*4) この値は長沢⁽²⁶⁾が測定した硫酸鉛の溶解度積より算出した。

である。曲線Ⅲにおける6時間反応での沈殿分率は、理論値（0.972）より大きな値が得られた。なお、曲線Ⅳ、Ⅴ、Ⅵにおける3時間反応での沈殿分率は、これよりさらに大きな値となった。

反応溶液中のスルファミン酸の濃度が希薄なとき（曲線Ⅰ～Ⅲ）は、沈殿生成反応が未だ進行中であり、その沈殿分率は理論値には達しなかった。

この場合の理論析出量を得るには、鉛イオン濃度 $8.35 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ に対して、スルファミン酸の濃度を4倍モルとし、3時間反応させればよいことがわかる。

図3は、鉛イオン濃度が、 $1.67 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ の場合の単独反応の結果を示したものである。

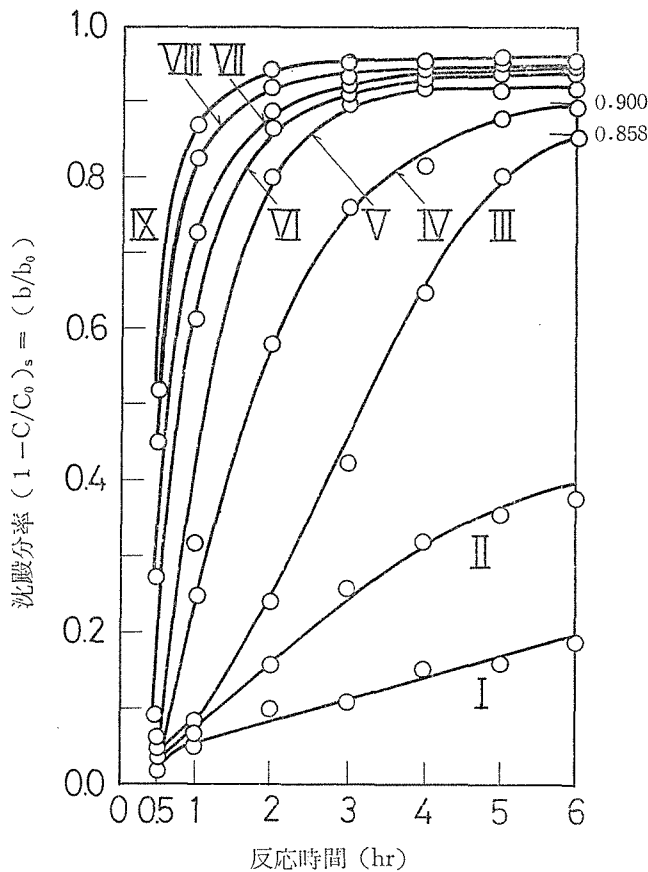


図3 スルファミン酸濃度による PbSO_4 の生成 (Ⅲ)
 $1.67 \times 10^{-3} \text{ mol/l Pb}^{2+}$
 $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H (mol/l)}$

I ; 1.67×10^{-3}	Ⅳ ; 8.35×10^{-3}	Ⅶ ; 3.33×10^{-2}
Ⅱ ; 3.33×10^{-3}	Ⅴ ; 1.67×10^{-2}	Ⅷ ; 5.00×10^{-2}
Ⅲ ; 6.67×10^{-3}	Ⅵ ; 2.50×10^{-2}	Ⅸ ; 6.67×10^{-2}

図3から、スルファミン酸の濃度が大きくなるにしたがって、曲線の傾きも大きくなり、沈殿生成反応が進行していることがわかる。この場合、理論沈殿分率値は、0.858

鈴木：濃度の異なるスルファミン酸溶液中におけるバリウム—鉛硫酸塩混晶の生成

(100℃)～0.935(0℃)となり、実験値と比較してみると、曲線Ⅳの5時間反応において、理論値(0.858)より大きくなっている。この場合の鉛イオン濃度は、図1、図2の場合より希薄で、スルファミン酸の濃度が5倍モル(曲線Ⅳ)となったとき、硫酸鉛の生成反応が進むものと考えられる。しかし、4倍モル程度(曲線Ⅲ)以下では、十分な沈殿分率が得られない。したがって、理論沈殿析出量を得るためには、鉛イオン濃度が $1.67 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ と希薄なため、スルファミン酸濃度 $1.67 \times 10^{-2} \text{mol/l}$ を用い、3時間程度反応させればよいことがわかる。

以上の単独反応による硫酸鉛の生成において、本実験(100℃)によれば、硫酸鉛の沈殿分率は、50℃や0℃の値よりも大きな値が得られることがわかった。

3.2 同時反応

3.2.1 バリウム—鉛硫酸塩混晶の生成

同時反応の実験は表1の実験番号221～233に相当するもので、バリウムイオン濃度を一定とし、鉛イオン濃度をいろいろに変え、また、スルファミン酸の濃度を、これらの反応イオン濃度と当モルから過剰モルとして、バリウム—鉛硫酸塩混晶の生成実験を行なった。そして、担体バリウムイオンの硫酸鉛生成への効果を調べた。

表3に、混晶の生成実験結果の一例として、バリウムイオン濃度と鉛イオン濃度を同一濃度にし、スルファミン酸の濃度が反応イオン濃度と当モルから過剰モルになるようにした(表1の実験番号221～223)反応条件における生成混晶の沈殿分率 $(1 - C/C_0)_m = \{(a+b)/(a_0+b_0)\}^{*5)}$ と反応時間との関係を示した。

表3 $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ 濃度による混晶の沈殿分率
($\text{Ba}^{2+}; 1.67 \times 10^{-2} \text{mol/l}$, $\text{Pb}^{2+}; 1.67 \times 10^{-2} \text{mol/l}$)

$\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ (10^{-2}mol/l) 反応時間 (hr)	混晶の沈殿分率 $(1 - C/C_0)_m$		
	3.33	5.00	6.67
0.5	0.074	0.113	0.156
1.0	0.145	0.199	0.301
2.0	0.210	0.409	0.671
3.0	0.332	0.558	0.879
4.0	0.387	0.708	0.950
5.0	0.452	0.829	0.980
6.0	0.537	0.946	0.990

表3から、混晶の沈殿分率は、スルファミン酸の濃度が反応イオン濃度と当モルから過剰モルになり、そして、反応時間の進むにしたがって増大している。すなわち、当モル反応の沈殿分率は、6時間の反応で0.54程度であるが、過剰モル反応になると、0.95以上

*5) a_0 , a は硫酸バリウムの化学量論的析出沈殿量と反応時間ごとの析出沈殿量

の沈殿分率が得られ、その過剰モル濃度が高くなると0.95以上に達するに要する時間が6時間から4時間と短くなる。また、反応時間が進むにしたがって、沈殿分率も反応時間とともに大きくなることがわかる。この場合の理論沈殿分率 $(1 - C/C_0)_m = (a_i + b_i) / (a_0 + b_0)$ を単独反応に用いた $a_i^{*6)}$ と b_i から算出すると0.991 (100℃) ~ 0.996 (0℃) となる。実験値0.990は、理論値の0.991とほぼ同じであり、単独反応のように理論値以上の値は得られなかった。

これは、スルファミン酸の濃度が反応イオン濃度に対して2倍モルであるため、反応系内への硫酸イオンの放出が十分でなく、十分な混晶生成反応が行なわれなかったためと考えられる。

図4に、表3の結果を、スルファミン酸の濃度をパラメータとして、混晶の沈殿分率と反応時間との関係で示した。

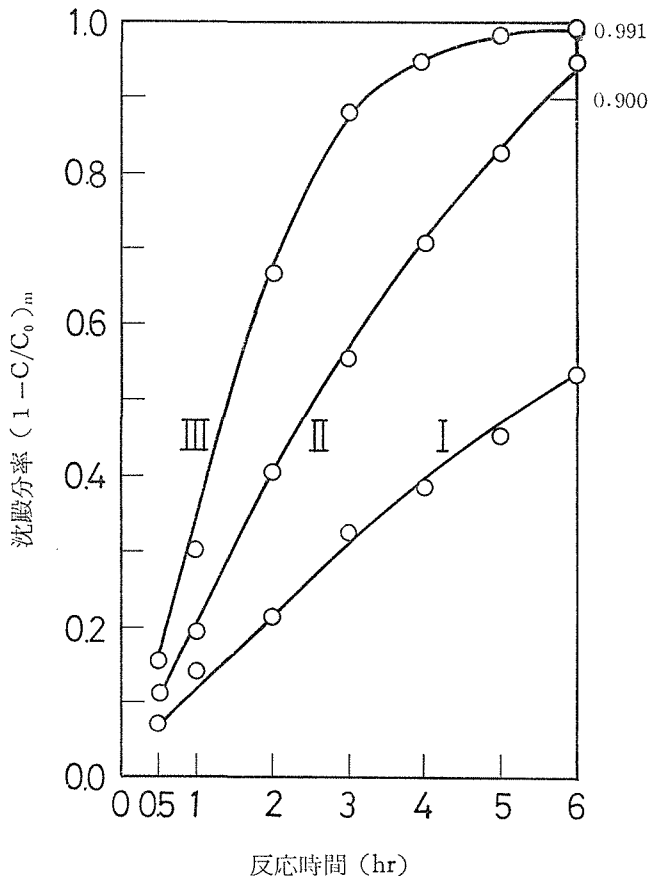


図4 スルファミン酸濃度による混晶の生成 (I)

$1.67 \times 10^{-2} \text{ mol/l Ba}^{2+}$, $1.67 \times 10^{-2} \text{ mol/l Pb}^{2+}$

$\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ (mol/l)

I ; 3.33×10^{-2}

II ; 5.00×10^{-2}

III ; 6.67×10^{-2}

*6) a_i は 100℃ における硫酸バリウムの溶解度より算出した析出沈殿量

図4から、混晶の沈殿分率はスルファミン酸の濃度が当モルから過剰モル（曲線Ⅰ～Ⅲ）になるにしたがって曲線の傾きが大きくなり、混晶の生成速度も速く、沈殿分率も大きくなっている。曲線Ⅲは、2倍モル反応における混晶の生成状態を示したものである。反応時間が4時間になると沈殿分率値が0.95となり、6時間では、0.99となる。沈殿分率値の0.99は、理論値の0.991（100℃）、とほぼ等しい値である。

鉛イオン濃度が $8.35 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ の場合の混晶の生成状態を 図5 に示す。

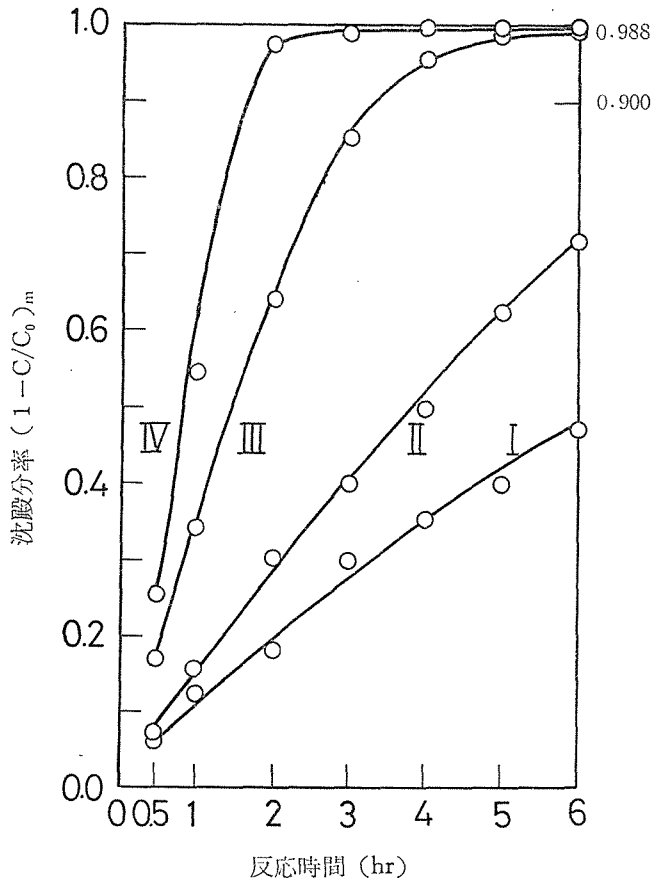


図5 スルファミン酸濃度による混晶の生成 (Ⅱ)

$1.67 \times 10^{-2} \text{ mol/l Ba}^{2+}$, $8.35 \times 10^{-3} \text{ mol/l Pb}^{2+}$

$\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ (mol/l)

Ⅰ ; 2.50×10^{-2} Ⅲ ; 5.00×10^{-2}

Ⅱ ; 3.33×10^{-2} Ⅳ ; 6.67×10^{-2}

図5において、スルファミン酸の濃度が、反応イオン濃度と当モルから過剰モルになるにしたがって曲線の傾きも番号順に大きくなり、混晶の生成反応が進行していることがわかる。当モル反応（曲線Ⅰ）では、反応時間が6時間になっても、沈殿分率値が0.47程度である。また、2倍モル反応（曲線Ⅲ）になると沈殿分率値は、0.90以上になり、6

時間反応では、理論値の0.988（100℃）とほぼ同じとなった。しかし、スルファミン酸の濃度が約3倍モルの反応（曲線Ⅳ）になると沈殿分率値は、3時間で0.990、4時間で0.992、6時間では0.994となった。この値は、理論値の0.994（0℃）と同じである。

これから、理論沈殿分率値を得るには、スルファミン酸の濃度を反応イオン濃度の約3倍とし、3時間以上反応させればよいことがわかる。

図6には、鉛イオン濃度が、 $1.67 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ の場合の混晶の生成状態を示した。

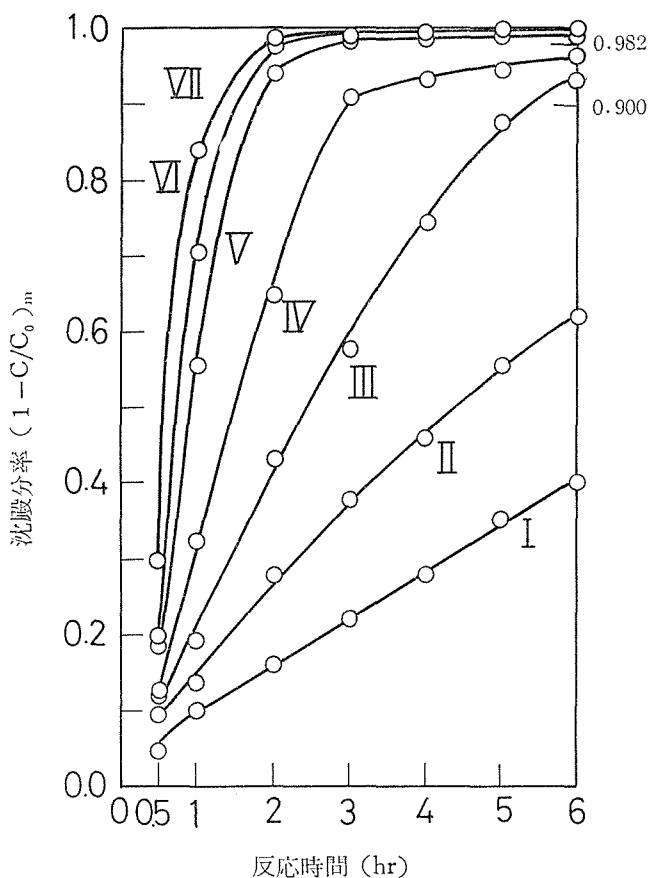


図6 スルファミン酸濃度による混晶の生成（Ⅲ）

$1.67 \times 10^{-2} \text{ mol/l Ba}^{2+}$, $1.67 \times 10^{-3} \text{ mol/l Pb}^{2+}$

$\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ (mol/l)

I ; 1.84×10^{-2} Ⅳ ; 3.67×10^{-2} Ⅶ ; 6.67×10^{-2}

Ⅱ ; 2.50×10^{-2} Ⅴ ; 5.00×10^{-2}

Ⅲ ; 3.33×10^{-2} Ⅵ ; 5.50×10^{-2}

図6から、スルファミン酸の濃度が、反応イオン濃度と当モルから過剰モル（曲線Ⅰ～Ⅶ）と高くなれば、曲線の傾きも曲線番号の順に大きくなり、混晶の生成反応が進行していることを示している。当モル反応（曲線Ⅰ）、過剰モル程度の小さい反応（曲線Ⅱ）で

は、混晶の沈殿分率値が0.90にも達しない。しかし、過剰モルの大きな3倍モル以上の反応（曲線Ⅵ，Ⅶ）になると、2時間の反応で理論値（0.982）以上になり、反応時間がさらに進むにつれて、さらに高い値となる。

したがって、3倍モル過剰にして、2時間反応させれば十分な混晶を析出させることができることがわかる。

3.2.2 混晶中の硫酸バリウムと硫酸鉛

硫酸鉛の生成における担体バリウムイオンの効果を明らかにするため、反応溶液中の生成バリウム—鉛硫酸塩混晶の沈殿析出量と未反応イオン濃度の分析を行ない、混晶中の硫酸バリウム、硫酸鉛の量ならびに溶液中の硫酸バリウム、硫酸鉛の相当量を求めた。その結果の一例として、鉛イオン濃度とバリウムイオン濃度を同一としスルファミン酸の濃度が当モル反応の場合（実験番号221）における沈殿分率と反応時間との関係を表4に示した。

表4 混晶中の BaSO_4 と PbSO_4 の沈殿分率
 (Ba^{2+} ; $1.67 \times 10^{-2} \text{mol/l}$, Pb^{2+} ; $1.67 \times 10^{-2} \text{mol/l}$, $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$; $3.33 \times 10^{-2} \text{mol/l}$)

反応時間 (hr)	混晶の重量 w (gr)	0.01M×10 EDTA消費量 Pb^{2+} t (ml)	混晶の 沈殿分率 ($1 - C/C_0$) _m	BaSO_4 の 沈殿分率 (a/a_0) _{ex}	PbSO_4 の 沈殿分率 (b/b_0) _{ex}
0.5	0.039	92.7	0.074	0.113	0.045
1.0	0.075	91.7	0.145	0.235	0.076
2.0	0.111	87.5	0.210	0.346	0.103
3.0	0.175	81.9	0.332	0.552	0.160
4.0	0.204	79.2	0.387	0.642	0.188
5.0	0.238	75.0	0.452	0.734	0.231
6.0	0.283	69.5	0.537	0.856	0.287

表4から、混晶中の硫酸バリウムの沈殿分率 (a/a_0) は、硫酸鉛の沈殿分率 (b/b_0) より大きな値となっている。そして、両者の沈殿分率は、反応の初期から差があり、硫酸バリウムの沈殿分率は硫酸鉛の沈殿分率より2.5～3.4倍大きくなっている。よって、硫酸バリウムの沈殿生成反応が硫酸鉛の沈殿生成反応より速く、また大きいことがわかる。さらに、混晶中の沈殿分率値の大部分は、硫酸バリウムの沈殿分率が占めていることがわかる。

表4の当モル反応の結果と過剰モル反応における混晶中の各々の沈殿分率と反応時間との関係を、スルファミン酸の濃度をパラメータとして図7に示した。

図7において、曲線Ⅰ_a、Ⅰ_bは、当モル反応における硫酸バリウム、硫酸鉛の析出状態を示したものである。曲線Ⅱ_aとⅡ_b、Ⅲ_aとⅢ_bは、過剰モル反応における場合である。曲線Ⅱ_aとⅡ_b、Ⅲ_aとⅢ_bにおいて、反応時間が0.5～3時間程度の場合、それぞれの沈殿分率の差が大きい、3時間以上になるとその差は小さくなる。沈殿分率の差が大きくなるのは、スルファミン酸の濃度が反応イオン濃度に対して過剰モルになっているため、

0.5～3 時間の間に加水分解されて反応系内に放出される硫酸イオンが先に進行する硫酸バリウムの生成反応に大部分消費され、硫酸鉛の生成反応には不十分となるためである。沈殿分率の差が小さくなるのは、硫酸バリウムの生成反応がほとんど完了する3時間以降に、反応系内に供給される過剰の硫酸イオンと系内に残っている大部分の鉛イオンとの反応により硫酸鉛の生成反応が十分行なわれ、沈殿分率値が急激に高くなるためである。

また、同一曲線の a, b を比較してみると常に a が b より高くなっており、硫酸バリウムの沈殿分率が硫酸鉛の沈殿分率より常に大きいことがわかる。これは、硫酸バリウムの溶解度が硫酸鉛の溶解度より小さいためと考えられる。このことは、反応系が同じバリウム—鉛系であっても沈殿剤がクロム酸塩の場合、溶解度の小さいクロム酸鉛の沈殿分率が大きい⁽¹⁹⁾ことから、同形の沈殿形成の場合には、溶解度の大きさが生成速度を左右するものと考えられる。

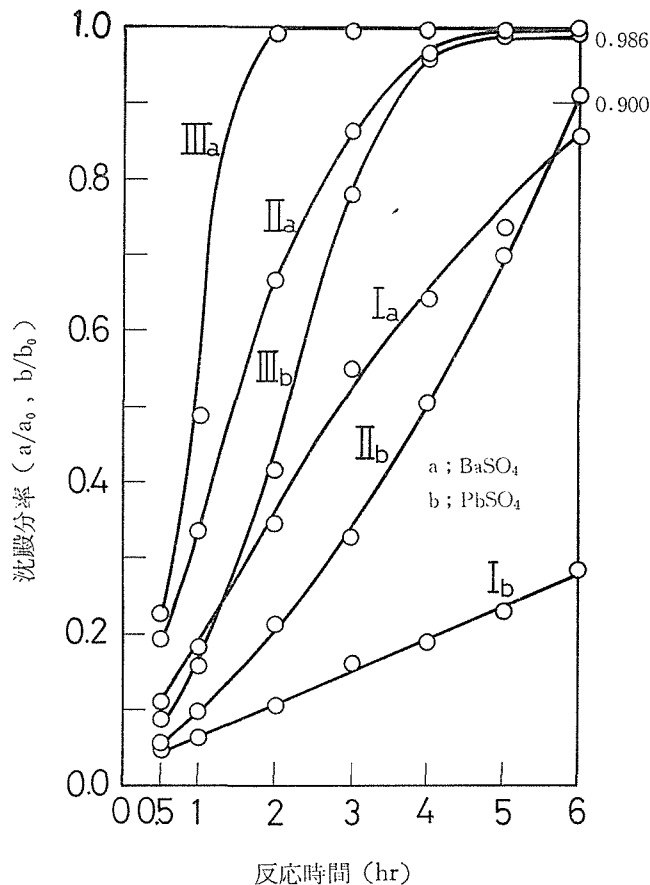


図7 混晶中の BaSO_4 , PbSO_4 の生成 (I)
 $1.67 \times 10^{-2} \text{ mol/l Ba}^{2+}$, $1.67 \times 10^{-2} \text{ mol/l Pb}^{2+}$
 $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ (mol/l)
 I ; 3.33×10^{-2} II ; 5.00×10^{-2} III ; 6.67×10^{-2}

鉛イオン濃度が $8.35 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ の場合の同時反応における混晶中の各硫酸塩の生成についての結果を図8に示す。

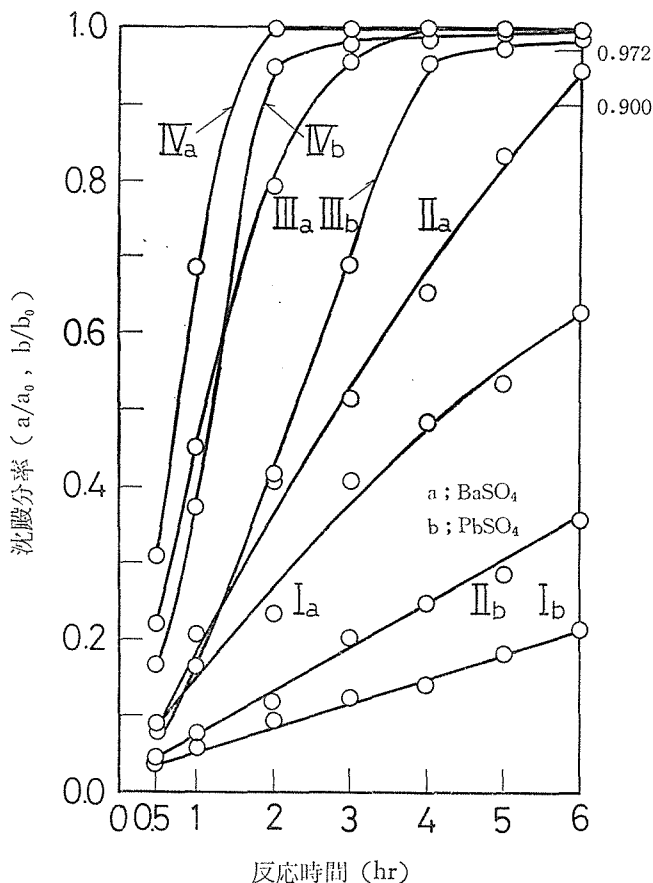


図8 混晶中の BaSO_4 , PbSO_4 の生成 (Ⅱ)

$1.67 \times 10^{-2} \text{ mol/l Ba}^{2+}$, $8.35 \times 10^{-2} \text{ mol/l Pb}^{2+}$

$\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ (mol/l)

I ; 2.50×10^{-2} III ; 5.00×10^{-2}

II ; 3.33×10^{-2} IV ; 6.67×10^{-2}

図8から、曲線 I_a , I_b は当モル反応, III_a , III_b は2倍モル反応における硫酸バリウム, 硫酸鉛の生成状態を示している。2倍モル反応以下(曲線 II_a , II_b)では、反応系内に供給される硫酸イオンが不十分なため、硫酸バリウムの生成反応も十分進行出来ない状態で、6時間反応での沈殿分率値が0.95程度と低く、また、硫酸鉛の6時間反応の沈殿分率値は0.35程度と一段と低くなっている。しかし、2倍モル反応になると、硫酸バリウムの生成(曲線 III_a)は、4時間反応で十分となるが、硫酸鉛の生成が十分となるのは曲線 III_b からわかるように、6時間の反応時間が必要である。さらに、2倍モル以上の反応になると、硫酸バリウムの生成(曲線 IV_a)は、2倍モル反応より速く2時間反応で

十分であるが、硫酸鉛の生成（曲線Ⅳ_b）は、3時間で理論値（0.972, 100℃）に達し、4～5時間と反応が進むと沈殿分率は大きく（0.991）なり、理論値より大きくなった。これは、先に生成した硫酸バリウム単晶の誘発反応と過剰に存在する共通イオン効果^{(10), (11), (27)}によるものと考えられる。

鉛イオン濃度が $1.67 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ の場合の同時反応における混晶中の硫酸バリウム、硫酸鉛の生成については、図9に示す。

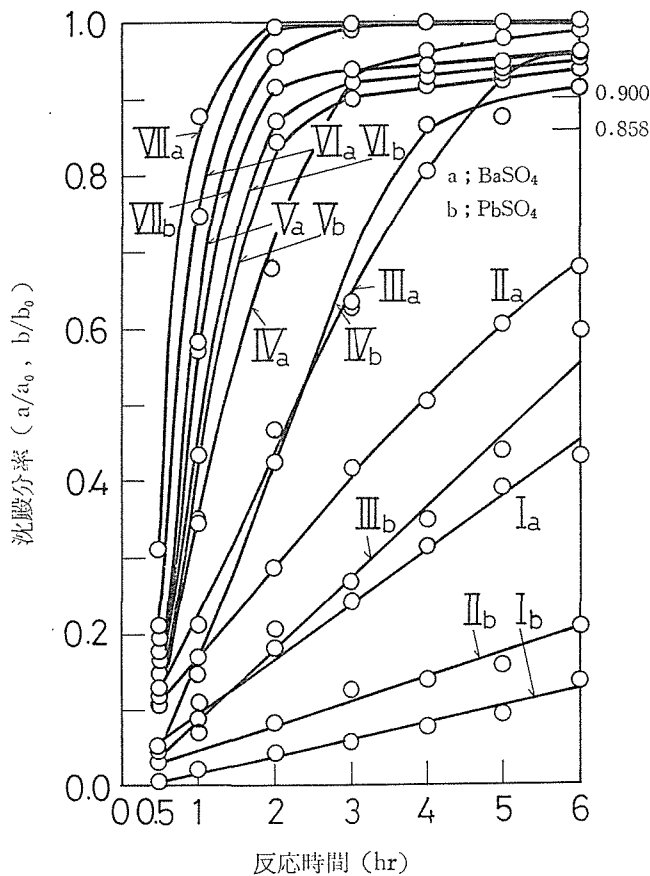


図9 混晶中の BaSO_4 , PbSO_4 の生成（Ⅲ）

$1.67 \times 10^{-2} \text{ mol/l Ba}^{2+}$, $1.67 \times 10^{-3} \text{ mol/l Pb}^{2+}$

$\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ (mol/l)

I ; 1.84×10^{-2} N ; 3.67×10^{-2} VII ; 6.67×10^{-2}

II ; 2.50×10^{-2} V ; 5.00×10^{-2}

III ; 3.33×10^{-2} VI ; 5.50×10^{-2}

図9には、当モル反応（曲線Ⅰ_a, Ⅰ_b）と過剰モル反応（曲線Ⅱ_a～Ⅶ_a, Ⅱ_b～Ⅶ_b）を示した。曲線番号が大きくなるほど過剰モルの程度が大きくなり、それぞれの曲線の傾きも大きくなり、硫酸バリウムと硫酸鉛の沈殿分率が大きくなっている。2倍モル反応（Ⅳ_b）において、6時間反応で理論値に達しているが、過剰モルが大きくなるほど（曲

鈴木：濃度の異なるスルファミン酸溶液中におけるバリウム—鉛硫酸塩混晶の生成

線Ⅴ_b～Ⅶ_b), 硫酸鉛の生成は, 理論値 (0.858, 100℃) に達する時間が速くなり, しかもこの値は 0.935 (0℃) より大きくなっている。これは, 前述のように先に生成した硫酸バリウム沈殿による誘発反応と系内に供給される過剰の共通イオン効果などによるものと考えられる。とくに, 硫酸バリウムの沈殿が硫酸鉛の沈殿より約 10 倍多く存在することになるので, 誘発される量が多くなるものと考えられる。

鉛とバリウム両イオン濃度に対してスルファミン酸溶液の濃度を, 当モルにした場合の結果を図 10, 2 倍モルにした場合の結果を図 11 に示した。

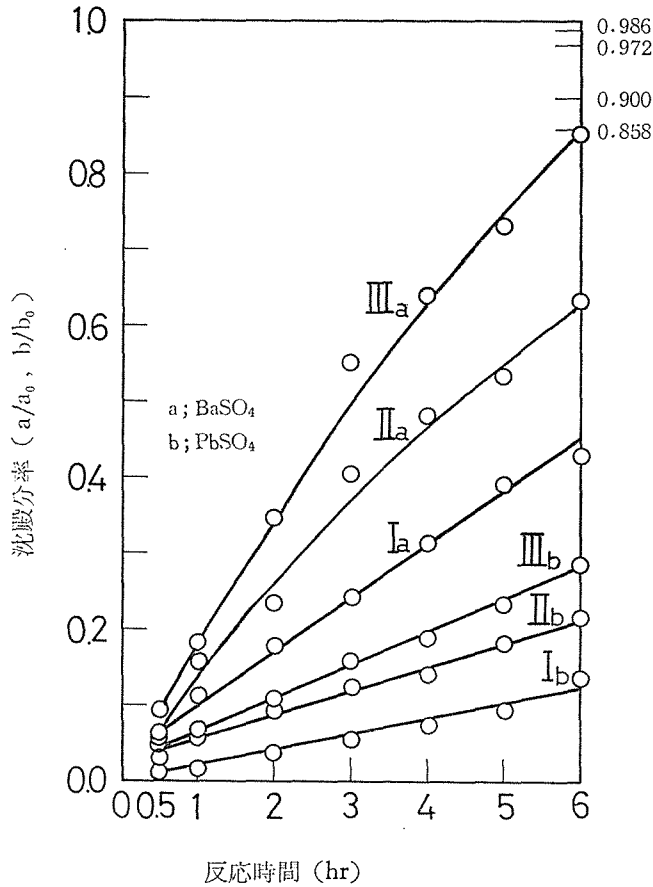


図10 当モル反応における混晶中の BaSO_4 , PbSO_4 の生成

I ; $1.67 \times 10^{-2} \text{mol/l Ba}^{2+}$, $1.67 \times 10^{-3} \text{mol/l Pb}^{2+}$, $1.84 \times 10^{-2} \text{mol/l NH}_2\text{SO}_3\text{H}$

II ; $1.67 \times 10^{-2} \text{mol/l Ba}^{2+}$, $8.35 \times 10^{-3} \text{mol/l Pb}^{2+}$, $2.50 \times 10^{-2} \text{mol/l NH}_2\text{SO}_3\text{H}$

III ; $1.67 \times 10^{-2} \text{mol/l Ba}^{2+}$, $1.67 \times 10^{-2} \text{mol/l Pb}^{2+}$, $3.33 \times 10^{-2} \text{mol/l NH}_2\text{SO}_3\text{H}$

図 10 において, 鉛イオン濃度の高いほどそれぞれの沈殿分率が大きいことがわかる。硫酸鉛の沈殿分率は, 硫酸バリウムの沈殿分率より常に小さい。また, 当モル反応においては, 反応の初期から後期にかけて沈殿分率の差が大きく, 鉛イオン濃度の大きいほどこ

の差が大きくなる。これは、鉛イオン濃度が大きく、スルファミン酸の濃度が高くなれば反応系内に多量に共存する硫酸イオンの大部分が硫酸バリウム生成反応に消費されるので、鉛イオン濃度が大きいほど硫酸バリウムの生成反応が進行するので、硫酸鉛の生成は抑制される。

しかし、硫酸バリウムの生成もスルファミン酸の濃度が2倍モル程度では、単独反応の結果⁽²⁾からわかるように、6時間反応でも沈殿分率値は0.90に達しない。

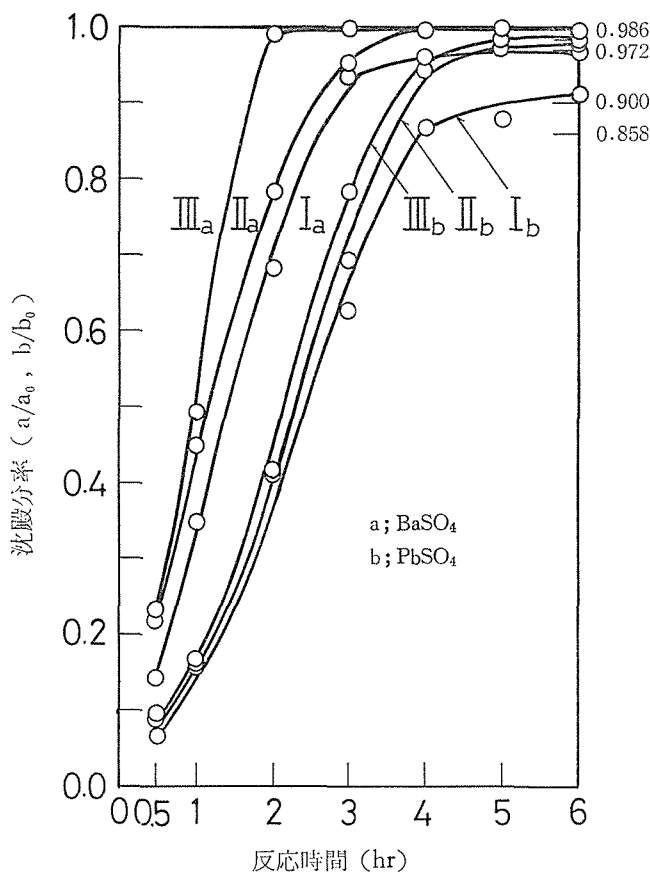


図11 過剰モル（2倍モル）反応における混晶中の BaSO_4 、 PbSO_4 の生成

I ; $1.67 \times 10^{-2} \text{ mol/l Ba}^{2+}$, $1.67 \times 10^{-3} \text{ mol/l Pb}^{2+}$, $3.67 \times 10^{-2} \text{ mol/l NH}_2\text{SO}_3\text{H}$

II ; $1.67 \times 10^{-2} \text{ mol/l Ba}^{2+}$, $8.35 \times 10^{-3} \text{ mol/l Pb}^{2+}$, $5.00 \times 10^{-2} \text{ mol/l NH}_2\text{SO}_3\text{H}$

III ; $1.67 \times 10^{-2} \text{ mol/l Ba}^{2+}$, $1.67 \times 10^{-2} \text{ mol/l Pb}^{2+}$, $6.67 \times 10^{-2} \text{ mol/l NH}_2\text{SO}_3\text{H}$

図11には、2倍モル反応を示したが、スルファミン酸の濃度が、バリウムイオン濃度に対して2.2 (Ia), 3.0 (IIa), 4.0 (IIIa) 倍となるため、硫酸バリウムの生成は速くなり2～4時間で完了する (IIIaとIIa)。よって、2～3時間以降に系内に供給される硫酸イオンが多くなるので、硫酸鉛の沈殿分率は、4時間で0.90～0.95となる。そして、鉛イオン濃度の大きいほど理論値に達する時間が速くなる。また、図10と同じように、

硫酸バリウムの沈殿分率は、硫酸鉛の沈殿分率より常に大きい。

この他の2倍モル以上の過剰モル反応における硫酸鉛の生成反応は、反応時間が進むと沈殿分率の値が理論値以上になることがわかった。担体バリウムイオンの共存効果はこの過剰モル反応においてあらわれ、鉛イオン濃度が小さいほど、見かけ上の沈殿分率は小さいが、理論値以上の値は大きくなり、その共存効果が大きいことがわかる。

すなわち、2倍モル反応では、鉛イオン濃度がもっとも小さい($1.67 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$)場合のみ、沈殿分率値が理論値より大きくなり(0.858; 0.909)、鉛イオン濃度が大きくなるほど理論値より小さな値となった。(0.972; 0.965, 0.986; 0.966)。しかし、2倍モル反応以上になると鉛イオン濃度が小さい($8.35 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$)場合には、スルファミン酸の濃度がもっとも高い($6.67 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$)ときの沈殿分率は、3時間反応で0.979が得られ、理論値の0.972より大きく、6時間反応では0.991となり、0.987(0℃)よりも大きい値が得られた。また、鉛イオン濃度がもっとも小さい($1.67 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$)場合は、スルファミン酸の濃度が $5.00 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ の場合でも3時間反応で0.899が得られ、0.858より大きく、6時間反応での0.936は0.935(0℃)より大きな値である。スルファミン酸の濃度がもっとも高く($6.67 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$)になると、理論値以上に達する時間が速く、その値も大きくなった。(2時間で0.916, 6時間では0.959)。

ついで、スルファミン酸の濃度が同じ場合の同時反応と単独反応における硫酸鉛の沈殿分率を、スルファミン酸の濃度がもっとも高い($6.67 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$)場合において比較してみるとつぎのようになる。

すなわち、鉛イオン濃度の大きい方から順に同時反応値：単独反応値のように示すと、0.986; 0.992, 0.991; 0.987, 0.959; 0.945となり、最初の値を除けば同時反応値が大きい。最初の値が小さいのは、スルファミン酸の濃度が単独反応で4倍モルと大きいのに対して、同時反応では硫酸バリウムの生成反応が完了すれば3倍モルとなるが、比較的濃度が小さい(2倍)ため、図1の曲線Vからわかるように、十分な硫酸鉛の生成反応が行なわれないためであると考えられる。

これから、水溶液中の微量鉛イオンを沈殿分離するためには、担体イオンを用いると単独反応では得られない高い沈殿分率が得られることがわかる。したがって、廃水処理などでは、少しでも多くの鉛イオンを沈殿分離することが要求されるため、沈殿剤濃度が同じであれば、単独反応よりは同時反応により沈殿分離する方がより効果的であると考えられる。

3.2.5 バリウムイオンの共存下における硫酸鉛の沈殿分率

これまでの結果から、同時反応と単独反応における硫酸鉛の沈殿分率について、それぞれの理論値と比較を試み、鉛イオン濃度をパラメータとして表5に示した。なお、比較値は、過剰モル反応における6時間反応で得られた値を用いた。

表5から、沈殿分率は、鉛イオン濃度の低いほど同時反応の値が単独反応ならびに理論値より大きい値が得られた。これから、同時反応の効果が良くあらわれていることがわかる。

表5 Ba^{2+} の共存下における PbSO_4 の沈殿分率（ BaSO_4 ；理論沈殿分率）

Ba^{2+} 濃度 (10^{-2}mol/l)	Pb^{2+} 濃度 (10^{-2}mol/l)	PbSO_4 の沈殿分率		
		理 論 値 (b_i/b_0) _{th}	単 独 反 応 (b/b_0) _{cal}	同 時 反 応 (b/b_0) _{ex}
0	1.67	—	0.992	—
1.67	1.67	0.986	—	0.986
0	0.835	—	0.987	—
1.67	0.835	0.972	—	0.991
0	0.167	—	0.945	—
1.67	0.167	0.858	—	0.959

以上のことから、鉛イオンを水溶液から効果的に硫酸塩として沈殿分離するには、担体に反応速度の速いバリウムイオンを用いればよいことがわかった。

4. むすび

バリウムイオンを担体として鉛イオンを硫酸塩混晶として沈殿分離するために、スルファミン酸の濃度をいろいろに変えて実験を行ない、つぎのような結果を得た。

1) 単独反応における硫酸鉛の沈殿分率は、当モル反応では小さいが、過剰モル反応になると大きくなり、理論値とほぼ同じになった。

2) 同時反応における硫酸鉛の沈殿分率は、当モル反応の場合、硫酸鉛の沈殿は反応の初期から析出するが、共存する硫酸バリウムの生成反応が優先し、沈殿析出するため、常に硫酸バリウムの沈殿分率より小さく、単独反応の値よりも小さい。

これは、スルファミン酸の濃度がバリウムイオン濃度に対して1.1～2倍程度で、反応系内に供給される硫酸イオンの大部分が、硫酸バリウムの生成に優先的に消費されるため、硫酸鉛の生成には単独反応よりも低い濃度の硫酸イオンとの反応になってしまうためである。

過剰モル反応の場合、硫酸バリウムの沈殿分率は、2，3時間の短時間反応で理論値に達するが、硫酸鉛の沈殿分率は硫酸バリウムの場合より長時間の反応を要して理論値に達する。そして、さらに長い反応時間になると、その値は、理論値以上となり、鉛イオン濃度の低いほど単独反応値よりも大きい値となった。このように大きな値が得られたのは、硫酸鉛生成への硫酸バリウム沈殿誘発反応によるものと考えられる。すなわち、鉛イオン濃度が低いほど、硫酸バリウムの生成反応が速く進み、沈殿析出量が多くなるため誘発量が大きくなるものと考えられる。

以上のことから、水溶液中の鉛イオンを沈殿分離するためには、担体として生成塩の溶解度の小さいバリウムイオンを用い、スルファミン酸の濃度を反応イオン濃度に対して十分過剰モルとすれば、ストロンチウムイオンの沈殿分離の場合と同様、同時反応の場合が単独反応の場合よりも良好な結果が得られることがわかった。

鈴木：濃度の異なるスルファミン酸溶液中におけるバリウム—鉛硫酸塩混晶の生成

なお、担体バリウムイオン濃度による鉛イオンの沈殿分離や生成沈殿の大きさや形態などについては、つぎに報告したいと考えている。

終りに、実験にご協力頂きました横井繁明氏、羽鳥照晃氏の諸氏ならびに戸田美紀子嬢に厚く感謝致します。

なお、本報告の一部⁽²⁸⁾は、昭和47年10月の化学系五学協会東北地方大会において発表したものである。

5. 文 献

- (1) 大沢, 鈴木, 真板, 工化誌, **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) 太秦, 分析化学, **6**, 58 (1957)
- (6) 加藤, 同誌, **7**, 334 (1958)
- (7) 蓼目, “新分析化学講座” 5 卷, P. 227, 共立 (1959)
- (8) 蓼目, 分析化学, **22**, 615 (1973)
- (9) 蓼目ら, 同誌, **19**, 12R (1970)
- (10) 蓼目ら, “新実験化学講座” 9, 分析化学Ⅲ, P. 6 丸善 (1977)
- (11) 滝山ら, 分析化学, **10**, 418 (1961)
- (12) 滝山ら, 同誌, **12**, 985 (1963)
- (13) L. Gordon, *Anal. Chem.*, **24**, 459 (1952)
- (14) 田中ら, 分析化学, **13**, 623, 1101 (1964)
- (15) 向山, 工化誌, **55**, 187 (1952)
- (16) Y. Uzumasa, et al., *Bull. Chem. Soc., Jpn.* **23**, 163 (1950)
- (17) 谷川ら, 分析化学, **14**, 315, 320 (1965)
- (18) 滝山ら, 同誌, **17**, 1412 (1968), **18**, 122, 722 (1969), **19**, 687, 798, 801, 1264, 1651 (1970), **22**, 291, 301, 532 (1973)
- (19) 滝山ら, 同誌, **18**, 1240 (1969)
- (20) 重松, 同誌, **22**, 618 (1973)
- (21) H. H. Willard, et al., *Anal. Chem.*, **20**, 165 (1948), **21**, 293 (1949), **22**, 1372 (1950), **25**, 1754 (1953)
- (22) L. Gordon, et al, *ibid.*, **20**, 560 (1948), **24**, 896 (1952), **26**, 759, 842, 992 (1954), **29**, 34, 38 (1957)
- (23) P. J. Elving, et al., *ibid.*, **22**, 1375 (1950), **25**, 502 (1953)
- (24) C. K. Stine, et al., *ibid.*, **25**, 1519 (1953)
- (25) 日本化学会, “化学便覧” 基礎編Ⅱ, P. 649, 丸善 (1966)
- (26) 長沢, 山工工学部化学工学科卒業論文, (1963)
- (27) 吉田, 分析化学, **22**, 609 (1973)
- (28) 鈴木ら, 化学系五学協会東北地方大会, 講演要旨集, P. 22 (1972)

Formation of the Barium-Lead Mixed Sulfates in the Presence of the Various Concentrations of Sulfamic Acid

Yukihiko SUZUKI

Department of Environmental Chemistry, Yamagata Technical College

In the presence of the various concentrations of sulfamic acid, the pure and the mixed sulfates of barium and lead ions are precipitated by the kinetically controlled precipitation (Precipitation from homogeneous solution) reaction.

The concentrations of sulfamic acid are used for both those of barium and lead ions from equimolar to sufficient excess molar. The concentration ratios of barium ion to the various concentrations of lead ion are not changed variously.

At the equimolar reaction, the precipitates of lead sulfate in the mixed precipitation are observed at the initial stage of reaction independent of concentrations of lead ion, but they are observed less than those of barium sulfate. That of barium sulfate increases at the initial stage of reaction, but it is insufficiently observed in the precipitation molar fraction (Fig. 10).

At the simultaneous reaction, the quantity of lead sulfate in the mixed precipitates decreases at the initial stage of reaction compared with the single reaction, but it increases at the following stage of reaction. The increasing of lead sulfate is due to the promotion of the precipitation reaction of lead sulfate by the precipitation of barium sulfate formed at the initial stage of reactions.

The precipitation molar fractions of lead sulfate in the mixed precipitates obtained by the excess molar reaction become larger than the theoretical values with decrease in the concentrations of lead ion (Table 5). These fractions grow larger with increase in the concentrations of lead ion as in the case of the same excess molar concentrations of the sulfamic acid (Fig. 11).

In this case, that fractions of barium sulfate become larger than lead sulfate from the start to the last of reaction periods.