

塩化鉄(II)の熱分解

(1977年8月25日受理)

菅沼 恭子・八木 忠翁*

雰囲気中の水分を変化させて FeCl_2 の熱分解 (250~500°C) を行ない、生成した $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の色調、粒子の形状および結晶子の大きさを、反射率曲線、電子顕微鏡写真およびX線回折によって調べた。さらに、 FeCl_2 の熱分解生成物および FeCl_2 の減少速度から反応機構を推定し、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の諸性質を決定する因子について考察した。

FeCl_2 の熱分解は2ないし3段階の反応からなり、雰囲気中の水分が多いときには、中間物質として結晶性のよいかなり大きく成長した粒子の FeClO を大量に生成する。この FeClO を経て生成する $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は、結晶性がよく粒子が粗大で黒紫色を呈する。雰囲気中の水分が少ないときには、 FeCl_2 から $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が直接生成し、粒子は細かく比較的大きさがそろい、また格子不整が多く赤茶色を呈する。

1 緒 言

FeCl_2 を空気中約 250°C 以上の温度で熱分解すると、最終的に $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ および HCl (または Cl_2) が得られることは周知の事実である。この反応の速度式ならびに反応機構については、Pechkovskii¹⁾、Ionin²⁾、Teterevko³⁾ によって研究されている。しかし、生成物の性状についてはほとんど調べられていないので、著者らは生成する $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の性状に主眼をおき、分解反応機構と生成物の関連について調べた。

FeCl_2 を熱分解して得られる $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は、わずかな分解条件の違いによりその色調がいちじるしく変化する。粉体の色調は、その固体特有の電子状態によるほかに、粒子の物理的性状、すなわち大きさ、形、表面状態などによっても影響をうける。本研究では、熱分解雰囲気中の水分量によって生成する $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の性状が異なることに着目し、色調、粒子性状および結晶性の関連性を調べ、熱分解機構について考察した。

2 実 験

2.1 試 料

塩化鉄(II)四水合物 ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$): 鉄鋼酸洗廃液を濃縮して $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を晶出させ、これを水から再結晶した。純度 99.5% 以上。貯蔵容器は N_2 を満たして酸化と吸湿を防いだ。おもな不純物は、再結晶のさいに Fe^{2+} が空気酸化をうけて生成する Fe^{3+} の化合物である。 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の市販試薬は粉末であるため、開封後の吸湿、酸化を防ぐことが困難なので用いず、比較的大きな結晶を調整し熱分解にさき立って粉砕して用いた。

* ケミライト工業株式会社, 104 東京都中央区銀座

- 1) V. V. Pechkovskii, N. I. Vorobe'v, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 9, 6(1964).
- 2) M. V. Ionin, V. G. Nikitina, *Zh. Prikl. Khim.*, 33, 2651(1960).
- 3) A. I. Teterevko, Ya. E. Vil'nyanskii, M. V. Lapshina, *ibid.*, 43, 487(1970).

塩化鉄(II)無水物 ($\text{FeCl}_2 \cdot \text{anhyd.}$): 上記の $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を、 N_2 気流 (120 ml/min) 中で 250°C, 4時間保持して結晶水を離脱させた。脱水は熱分解にさき立って1点ずつ行ない、脱水完了後、 N_2 気流中の室温で保持したのち、ただちに熱分解に供した。

2.2 実験方法

長さ 60 cm の横型電気炉の中心部に長さ 10 cm の耐熱試料ポートを入れて試料 (約 1g) を処理する。炉内の温度分布による試料部分の温度差は $\pm 5^\circ\text{C}$ である。試料の昇温速度は約 50°C/sec であった。反応管の一端から、 N_2 または空気を 120 ml/min の速さで送り、脱水または熱分解を行なった。分解温度は 250, 300, 400 および 500°C で、反応完了に必要な時間は各温度で異なり、30分~5時間となった。また、反応の途中経過を調べるために、いろいろな反応時間でポートを取り出し、生成物の分別と定量を行なった。

酸化のための空気は、室内空気、乾燥空気および湿潤空気を用い、含有水分量はそれぞれつぎのようにして求めた。室内空気では温度と湿度から算出したが、水分は季節により異なり実験を行なったときの水分は約 0.7 wt% および 1.4 wt% であった。乾燥空気は、室内空気を洗気びんを用いて濃硫酸中を通過させて除湿したもので、水分は 0 wt% とみなした。湿潤空気は、室内空気を同じく洗気びん中の温水 (約 70°C) 中を通過させて加湿したものであるが、途中、降温、凝縮し室温の水蒸気飽和空気となった。蒸気圧から算出して水分は 2.0 wt% であった。

反応後耐熱ポートに残留した生成物を Pechkovskii¹⁾ の方法に準じて定量した。すなわち、まず水洗によって未分解の FeCl_2 ならびに中間生成物である FeCl_3 を溶出させ、つぎに 2N 硫酸を用いて洗浄し、やはり中間生成物である FeClO を溶出させ、残りを $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ とした。洗浄水ならびに 2N 硫酸中の鉄イオン (Fe^{2+} および Fe^{3+}) 濃度を酸化還元滴定 (二クロム酸法およびアスコルビン酸法) によって定量した。また、各洗浄液中の塩化物イオンを、沈殿滴定 (Volhard 法) によって定量し、鉄イオン濃度と対比させて、各洗浄液に溶出してきた物質が FeCl_2 、

FeCl₃ および FeClO であることを確認した。

気化して系外に代わった FeCl₃(g) は、熱分解前後の試料の重量変化から算出した。

排ガス中の HCl は NaOH 溶液、Cl₂ は KI 溶液に吸収させ半定量した。

2.3 生成 α-Fe₂O₃ の性状

2.3.1 色調：肉眼による観察ならびに色紙の分光光度計（日立製カラーアナライザー 307）による反射率の測定を行なった。使用した色紙は、α-Fe₂O₃ 0.1g, TiO₂ 1.0g, ヒマン油 1g を、フーバー式混練機を用いて練り合わせ（荷重 2.7 kg, 100回×3）、ラッカー 5g を添加してアート紙上に塗布した。

2.3.2 粒径および粒形：電子顕微鏡写真から平均粒径を測定し、粒形を観察した。平均粒径は 300~1400 個の粒子の平均値である。

2.3.3 結晶性：自記式 X 線回折装置（理学電機製, FeK_α, 30 kV, 10 mA）による X 線回折パターンの半値幅から、Scherrer の式を用いて結晶子の大きさを計算した。数値は代表的な回折線から求めた結晶子の大きさの平均値である。多くは 1000 Å 以上の大きさで測定精度の低い範囲ではあるが十分な再現性が得られた。

3 結果と考察

3.1 熱分解条件と生成 α-Fe₂O₃ の性状

雰囲気中の水分量は、試料中の結晶水および酸化空気中の水分によって決まると考えられる。試料および空気の状態の違いによる生成 α-Fe₂O₃ の性状の相違は表 1 のとおりである。また、図 1 に反射率曲線を、図 2 に α-Fe₂O₃ の電子顕微鏡写真を示した。

表 1、図 1 および図 2 から、雰囲気中の水分量が肉眼による色調、反射率および粒径に影響していることがわかる。すなわち、雰囲気中の水分量が多いと色調は黒紫色で、紫色側（波長 400 nm 付近）の反射率が大きく、平均粒径は大きく、粗大粒子が多い。雰囲気中の水分量が少なくなるにしたがい色調は赤味を増し、紫色側の反射率は小さくなり、粒径は小さくかつ均一となる。さらに、脱水を徐々に行なって結晶水の離脱を徹底させた

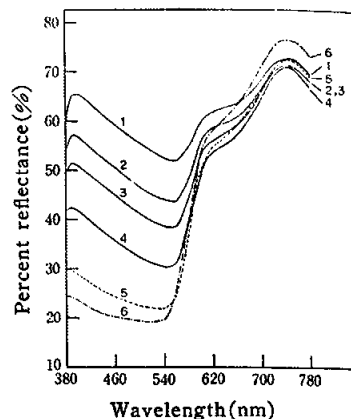


Fig. 1 Reflectance curves of α-Fe₂O₃
1~6: Expt. No. in Table 1.

FeCl₂·anhyd. を熱分解した試料 5 は、2.1 に記した条件で脱水した FeCl₂·anhyd. を熱分解したものより、色調が鮮やかな橙赤色となった。このことから、雰囲気中の水分量が多いと粗大粒子の α-Fe₂O₃ が生成しやすく、この粒子が紫色側での反射率を大きくし、全体の色調を黒くさせるものと思われる。ただし、試料 2 と 3 を比較すると、雰囲気中の水分量は等しいのに試料 3 の方が 2 より色調が明るい。このことから結晶水と酸化空気中の水分とでは、反応中の働きに違いがあると思われる、これについては 3.2 に詳しく述べる。

つぎに、結晶子の大きさをみると、雰囲気中の水分量が多くなるにしたがい結晶子は大きくなる。しかし、結晶子の大きさと平均粒径を比較すると、雰囲気中の水分量が少ないときには（粒径/結晶子径）比が 1 に近く粒子は単結晶に近いが、雰囲気中の水分量が多くなるにしたがいこの比が 1 よりやや大きくなる。このことから、粗大粒子の α-Fe₂O₃ は比較的大きな結晶子 2~3 個からなると思われる。粒子の形は、熱分解条件にかかわらずほとんどが板状である。

また、表 1 中の試料 1~4 について、その反応初期（15 分）に生成する α-Fe₂O₃ の色調は、反応完了後（2 時間）の色調にく

Table 1 Properties of α-Fe₂O₃ obtained by decomposition of FeCl₂ under various air humidities

Expt. No.	Raw materials	Decomposition				Color	Particle		L (Å)	D/L	Yield of α-Fe ₂ O ₃ (%)
		Air	T. H ₂ O (g) ^{a)}	Temp. (°C)	Time (hr)		D (μ)	Distribution			
1	FeCl ₂ ·4 H ₂ O	Wet air	0.72	400	2.0	Blackish violet	0.40	Broad ^{d)}	2100	1.9	100
2	FeCl ₂ ·anhyd.	Wet air	0.36	400	2.0	Reddish violet	0.25	Semibroad	1800	1.4	100
3	FeCl ₂ ·4 H ₂ O	Dry air	0.36	400	2.0	Blackish red	0.27	Semibroad	1900	1.4	50
4	FeCl ₂ ·anhyd.	Dry air	0.0	400	2.0	Brownish red	0.15	Sharp	1300	1.2	40
5	FeCl ₂ ·anhyd. ^{b)}	Dry air	0.0	400	2.0	Yellowish red	0.13	Sharp	1300	1.0	35
6	FeCl ₂ ·anhyd. ^{b)}	Dry air	0.0	350	3.0	Yellowish red	—	—	—	—	25
7	FeCl ₂ ·4 H ₂ O	Air ^{c)}	0.48	400	2.0	Blackish red	0.29	Broad ^{d)}	2000	1.5	80
8	FeCl ₂ ·anhyd.	Air ^{c)}	0.12	400	2.0	Brownish red	0.17	Sharp	1300	1.3	60

D: Mean particle size.

L: Crystallite size.

a) Total water in the atmosphere, i. e. the sum of crystal water and moisture in air.

b) FeCl₂ dehydrated more intensively than the others.

c) Water content, 0.7 wt%.

d) Large particles included.

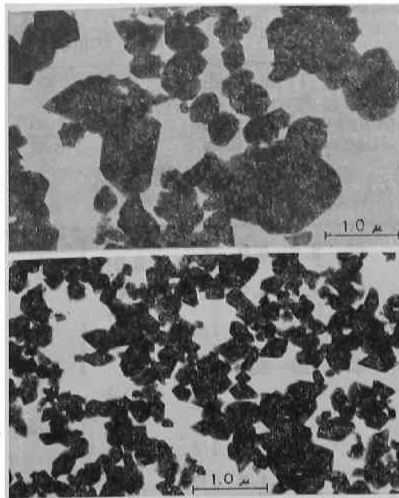


Fig. 2 Electron micrographs of α -Fe₂O₃
1, 4: Expt. No. in Table 1.

らべその差が小さく、どれも赤茶色であった。このことから、結晶水からの水分ならびに空気中の水分は、反応初期にはそれほど影響をおよぼさないと考えられる。

3.2 FeCl₂ の熱分解反応

FeCl₂ の熱分解反応については、すでに Ionin ら³⁾および Teterevkov ら⁴⁾によって、それぞれ異なる速度式が提出され反応機構が論じられている。しかし、橋本⁴⁾によると固体の熱分解における反応速度は、分子自体の性質のほか固相内での位置と環境によって異なり、結晶格子不整、微量不純物、吸着気体などにも影響されるという。したがって、Ionin らの提出した反応機構をそのまま適用するのは不十分と思われるので、彼らの理論を参考にしながら、見かけの反応速度を求め熱分解機構を考察した。

3.2.1 試料中の結晶水の影響: 3.1 に述べたように、試料中の結晶水が熱分解反応において重要な働きをしていることが推測されたので、結晶水の有無について反応速度の相違を比較した。

各熱分解生成物の生成量の時間変化を求めた例を図3に示す。(a)は FeCl₂·4H₂O の 250°C 分解、(b)は同じく 400°C 分解、また(c)は FeCl₂·anhyd. の 400°C 分解の場合である。縦軸はいずれも試料 1g から生成する物質中の Fe 量である。FeCl₂ を熱分解すると、中間物質として FeClO, FeCl₃(s) を生成するが、最終的には α -Fe₂O₃ を生成する。ただし、400°C 以上では FeCl₃(g) も最終生成物となる。結晶水の存在によってもっともいちじるしく異なるのは、FeClO の生成のようすである。結晶水の有無による FeClO の生成量の相違を図4に示した。すなわち、FeCl₂·4H₂O を熱分解した場合には、FeCl₂·anhyd. の場合より FeClO の生成量がかかなり多く、かつ、生成が2段階で進んでいることがわかる。このとき FeCl₂·4H₂O と FeCl₂·anhyd. の場合では、酸化空気中の水分が異なる。しかし、図5-(b)に示すように、FeCl₂·anhyd. の場合には、空気中の水分量が 0.7 wt% と 1.4 wt% では FeClO の生成量はほぼ同じなので、図4における FeClO の生成の差への空気中の水分量の差による影響はないものと見なした。

4) 橋本栄久, 化学総説, No. 9, 209~236(1975).

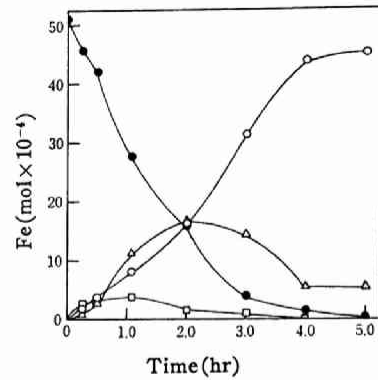


Fig. 3 Variations of decomposition products from FeCl₂ with time

(a) FeCl₂·4H₂O, 250°C (Air, water content 0.7 wt%)
●: FeCl₂, ○: α -Fe₂O₃, △: FeClO, □: FeCl₃(s)

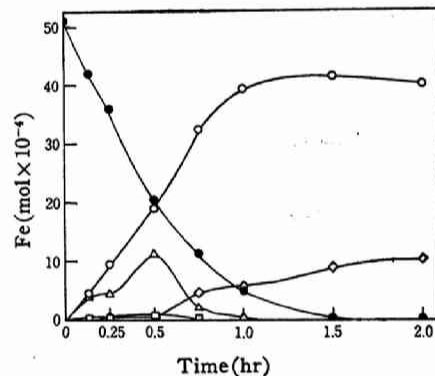


Fig. 3-(b) FeCl₂·4H₂O, 400°C (Air, water content 0.7 wt%)

●: FeCl₂, ○: α -Fe₂O₃, △: FeClO, □: FeCl₃(s), ◇: FeCl₃(g)

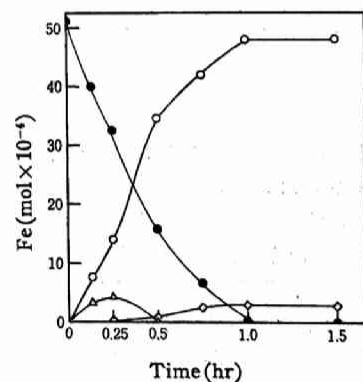


Fig. 3-(c) FeCl₂·anhyd., 400°C (Air, water content 1.4 wt%)

●: FeCl₂, ○: α -Fe₂O₃, △: FeClO, ◇: FeCl₃(g)

見かけの反応速度として FeCl₂ の減少速度を求め、速度定数と反応次数をまとめると表2のようになる。反応途中で速度定数または次数が変わり、FeCl₂·4H₂O の場合は3段階に、FeCl₂·anhyd. の場合は2段階に反応がわかれる。これを初期、中期 (FeCl₂·4H₂O の場合のみ) および後期反応と呼ぶことにする。

Table 2 Order of reaction and rate constant

Temp. (°C)	Initial stage					Middle stage					Last stage					
	Time from the start (min)	Order of reaction	k (1/sec)	E (kcal/mol)	% of de-composition	Time from the start (min or hr)	Order of reaction	k (1/sec)	E (kcal/mol)	% of de-composition	Time from the start (min or hr)	Order of reaction	k (1/sec or mol ^{1/2} /sec)	E (kcal/mol)	% of de-composition	
FeCl ₂ ·4H ₂ O (Air 0.7%)	250	0~30	1	×10 ⁻⁴ 1.1	8.4	20	30~2.0	1	×10 ⁻⁴ 1.8	11.2	50	2.0~5.0	1	×10 ⁻⁴ 3.9	11.3	30
	300	0~30	1	2.1			30	30~1.3	1			4.6	55	1.3~3.0		
	400	0~15	1	3.9	8.4	30	15~30	1	6.2	11.5	35	30~1.5	1/2	×10 ⁻⁵ 2.6	—	35
	500	0~5	1	8.7			20	5~10	1			18.9	45	10~30		
FeCl ₂ ·anhyd. (Air 1.4%)	250	0~30	1	×10 ⁻⁴ 1.2	8.1	20						30~3.0	1/2	×10 ⁻⁵ 1.1	10.6	80
	300	0~30	1	2.4			35						30~1.5	1/2		
	400	0~15	1	5.0	8.4	35						15~1.0	1/2	3.8	—	65
	500	0~5	1	11.2			15						5~30	1/2		

*: Water content in wt%.

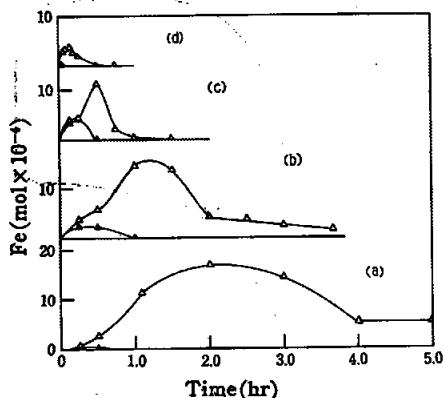


Fig. 4 Effect of crystal water on the production of FeClO at various temperatures

(a) : 250°C, (b) : 300°C, (c) : 400°C, (d) : 500°C
 △ : FeCl₂·4H₂O (Air, water content 0.7 wt%)
 ▲ : FeCl₂·anhyd. (Air, water content 1.4 wt%)

各生成物の生成量の時間変化および表2から、各段階の反応をまとめるとつぎのようになる。初期反応は結晶水の存在する方が反応速度は小さいが、活性化エネルギー(E)がほぼ一致するので、結晶水の有無に関係なく同じ反応機構で分解しているものと思われる。300°C以下では、FeCl₂の分解はごく初期にまずFeCl₃(s)とFeClOが生成し、これらがただちに分解して α -Fe₂O₃になる。400°C以上では、FeCl₂から直接 α -Fe₂O₃が生成する反応も平行して進む。中期反応はFeCl₂·4H₂Oの熱分解の場合にのみ起こる反応で結晶水が関与し、FeCl₂のほとんど全部がFeClOとなる。反応速度は初期反応にくらべ大きい。後期反応ではすでに結晶水は離脱しているので、結晶水の有無に関係なく同一の反応機構で分解すると思われる、活性化エネルギーもほぼ一致する。反応速度は初期、中期反応より大きく、空気中の水分量のわずかな違いで反応次数が異なる。後期反応が反応全体に占める割合は、FeCl₂·4H₂Oの場合は約30%と小さいが、FeCl₂·anhyd.では約80%と大きい。

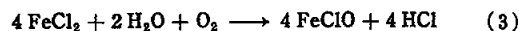
各段階の反応式はつぎのようになる。

[1] 初期反応



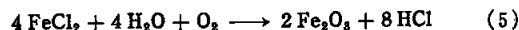
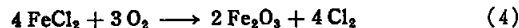
300°C以下では(1)式の反応が、400°C以上では(2)式の反応が中心となる。

[2] 中期反応



反応式中のH₂Oは結晶水である。

[3] 後期反応



(4)式の反応が起きるか、(5)式の反応が起きるかは空気中の水分量による。

結晶水の挙動については、つぎのように考えられる。各温度における残留結晶水量から、400°C以上では結晶水のほとんどが、空気中でも酸化にさき立って初期反応の段階で離脱してしまうことがわかった。このことは示差熱重量分析の結果およびPechkovskiiら¹⁾の報告によっても支持されている。これから、中期反応に寄与する結晶水は、離脱したのち拡散し切らずに試料に接する空気中に高濃度で存在している水分と考えられる。300°C以下では、中期反応の段階でもいくらかの結晶水が結晶内に残留しているが、この場合にも離脱したのちに、FeClO生成に寄与するのではないかと考えられる。

3.2.2 酸化空気中の水分の影響: FeCl₂の熱分解は、結晶水によってばかりでなく、空気中の水分によっても影響を受ける(3.1)。そこで、3.2.1と同様に400°Cにおける空気中の水分量の相違による熱分解生成物量の時間変化とFeCl₂の減少速度を求めた。FeCl₂の減少およびFeClOの生成のようすを図5-(a)および(b)に、FeCl₂の減少の初期反応の速度定数を表3に示した。

FeCl₂の分解反応は、乾燥空気中におけるより水分を含有する空気中における方が反応速度が大きくなる。初期反応速度は空気

Table 3 Change of the rate constant in the initial stage with air humidity

	From FeCl ₂ ·4H ₂ O		From FeCl ₂ ·anhyd.	
	Order of reaction	k (sec ⁻¹) × 10 ⁻⁴	Order of reaction	k (sec ⁻¹) × 10 ⁻⁴
Dry air	1	2.7	1	3.2
Air 0.7*	1	3.9	1	4.4
Air 1.4*	1	3.7	1	5.0
Wet air	1	4.7	1	4.4

*: Water content in wt%.

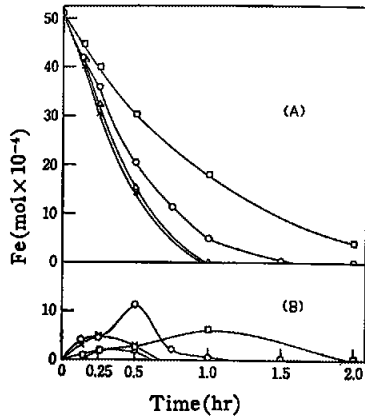


Fig. 5 Effect of air humidity on the changes of FeCl₂ and FeClO

(a) FeCl₂·4H₂O, 400°C

□: Dry air, ○: Air containing 0.7 wt% water, △: Air containing 1.4 wt% water, ×: Wet air
(A): FeCl₂, (B): FeClO

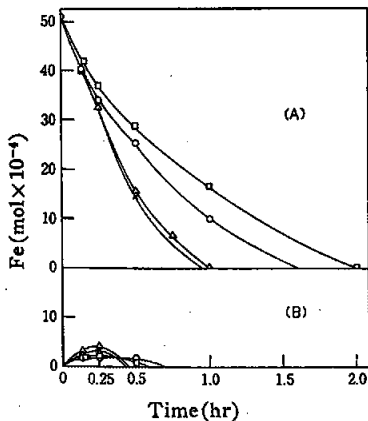


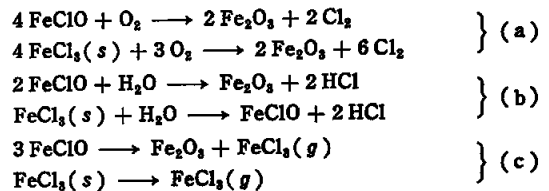
Fig. 5-(b) FeCl₂·anhyd., 400°C

□: Dry air, ○: Air containing 0.7 wt% water, △: Air containing 1.4 wt% water, ×: Wet air
(A): FeCl₂, (B): FeClO

ない。このことから、(1)、(2)および(3)式の反応は、空気中の水分(約0.7wt%以上)によって促進されることがわかる。後期反応速度は、水分量が約0.7wt%になると若干大きくなり、約1.4wt%になると急に大きくなる。このことから、(4)式の反応は空気中の水分量が約0.7wt%以下で、(5)式の反応は約1.4wt%以上で優先的に進み、(4)式の反応より(5)式の反応の方が速度が大きいことがわかる。また、Ioninら²⁾によると、(5)式の反応は必ず中間物質としてFeClOを生成し、ついでα-Fe₂O₃になるという。

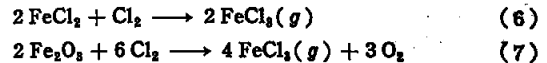
結晶水の離脱、拡散は空気中の水分が多いほど不十分であり、離脱、拡散せずに残った結晶水が中期反応に寄与するため、空気中の水分が多いほど中期反応の割合が大きくなる。FeCl₂·4H₂Oの熱分解の初期反応が、FeCl₂·anhyd.の場合より小さいことは、初期の結晶水の離脱による遅れと思われる。

中間生成物であるFeClOおよびFeCl₃(s)の熱分解反応も空気中の水分の影響をうけると思われる。Ioninら²⁾による反応式と生成物の時間変化からつぎのようにまとめられる。



(a)の反応は空気中の水分の少ないときに、(b)の反応は空気中の水分の多いときに、(c)の反応は400°C以上で空気中の水分の少ないときに進む。図5-(a)において、FeClOの見かけの生成量が空気中の水分の多いときに少ないが、これは空気中の水分が多いとFeClOの分解速度が大きいためと思われる。

また、400°C以上でのα-Fe₂O₃とFeCl₃(g)の生成量は、空気中の水分の影響を顕著にうける。図3-(b)、(c)および表1の収率にみられるように、空気中の水分の多いときはα-Fe₂O₃の生成量が多く、空気中の水分の少ないときにはFeCl₃(g)の生成量が多い。空気中の水分の少ないときに、つぎの反応が進むためと思われる。



以上3.2.1ならびに3.2.2に述べた反応を表4にまとめた。ただし、表4の反応式はすべて素反応とはかぎらない。

Ioninら²⁾、Teterevkovら³⁾はFeCl₂の分解反応として(1)式を、Pechkovskiiら⁴⁾は(2)、(4)、(6)式を提出しているが、(3)式は著者らが新たに提出するものである。(5)式は(1)式と副反応(b)の合成であり、(7)式は副反応(a)の逆反応である。副反応は、Teterevkovらによって(a)式、Ioninらによって(b)式、Pechkovskiiらによって(c)式が提出されている。このように異なるのは、それぞれ熱分解条件が異なるためである。Ioninらは酸化空気中の水分が非常に多い条件、Pechkovskiiらは昇温速度が非常に小さい条件、Teterevkovらは酸化性ガスとしてO₂を用いている。彼らに共通なことは、試料と酸化性ガスとの接触が良好なため、あるいはO₂を用いているため、脱水、酸化が比較的短時間で終了していることで、このために結晶水の離脱の遅れによる(3)式の反応が認められなかったものと思われる。

中の水分量が0wt%から約0.7wt%に増えると大きくなるが、それ以上に水分が増えてもほとんど変わらない。中期反応速度は、やはり水分量が約0.7wt%になると大きくなり、約1.4wt%でさらに大きくなるが、それ以上に水分が増えても変わら

Table 4 Decomposition of FeCl₂

	Initial stage	Middle stage	Last stage
FeCl ₂ ·4 H ₂ O	(1) $4 \text{FeCl}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{FeClO} + 2 \text{FeCl}_3(s)$	(3) $4 \text{FeCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 4 \text{FeClO} + 4 \text{HCl}$	(4) $4 \text{FeCl}_2 + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 4 \text{Cl}_2$
	(2) $12 \text{FeCl}_2 + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 8 \text{FeCl}_3(g)$	(b) $2 \text{FeClO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2 \text{HCl}$	(5) $4 \text{FeCl}_2 + 4 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 8 \text{HCl}$
	(a) $\begin{cases} 4 \text{FeClO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2 \text{Cl}_2 \\ 4 \text{FeCl}_3(s) + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 6 \text{Cl}_2 \end{cases}$	(c) $3 \text{FeClO} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeCl}_3(g)$	(6) $2 \text{FeCl}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{FeCl}_3(g)$
FeCl ₂ ·anhyd.	(b) $\begin{cases} 2 \text{FeClO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2 \text{HCl} \\ \text{FeCl}_3(s) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeClO} + 2 \text{HCl} \end{cases}$		(7) $2 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 6 \text{Cl}_2 \rightarrow 4 \text{FeCl}_3(g) + 3 \text{O}_2$
	(c) $\begin{cases} 3 \text{FeClO} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeCl}_3(g) \\ \text{FeCl}_3(s) \rightarrow \text{FeCl}_3(g) \end{cases}$		
Note	(1) : Mainly at $\leq 300^\circ\text{C}$	(3) : H ₂ O is the crystal water	(4) : Mainly in dry air (water content $\leq 0.7 \text{ wt}\%$)
	(2) : Mainly at $\geq 400^\circ\text{C}$	(b) : In the whole temperature range	(5) : Mainly in wet air (water content $\geq 1.4 \text{ wt}\%$) FeClO is produced as the intermediate
	(a) : Mainly in dry air (b) : Mainly in wet air (c) : Partially at $\geq 400^\circ\text{C}$ in dry air	(c) : Partially at $\geq 400^\circ\text{C}$ in dry air	(6), (7) : Partially at $\geq 400^\circ\text{C}$ in dry air

Table 5 Reaction formulas for different decomposition conditions

Expt. No.	Raw materials	Air	Color	Reaction formula
1	FeCl ₂ ·4 H ₂ O	Wet air	Blackish violet	(1)+(2), (3), (5)
2	FeCl ₂ ·anhyd.	Wet air	Reddish violet	(1)+(2), (5)
3	FeCl ₂ ·4 H ₂ O	Dry air	Blackish red	(1)+(2), (3), (4), (6), (7)
4	FeCl ₂ ·anhyd.	Dry air	Brownish red	(1)+(2), (4), (6), (7)
5	FeCl ₂ ·anhyd.	Dry air	Yellowish red	(1)+(2), (4), (6), (7)
6	FeCl ₂ ·anhyd.	Dry air	Yellowish red	(1)+(2), (4), (6), (7)
7	FeCl ₂ ·4 H ₂ O	Air 0.7*	Blackish red	(1)+(2), (3), (4), (6), (7)
8	FeCl ₂ ·anhyd.	Air 0.7*	Brownish red	(1)+(2), (4), (6), (7)

* : Water content in wt%.

3.3 FeCl₂ の熱分解反応と生成 α-Fe₂O₃ の性状

表1における熱分解条件に相当する反応式を表4からとり出し表5にまとめた。反応全体に占める割合が大きい反応は太字 (ゴジツク体) とした。

表5からつぎのことが考えられる。黒紫色を呈し粒子が大きい α-Fe₂O₃ は、結晶水が存在するかまたは空気中の水分がかなり多い条件で、FeCl₂ が一度 FeClO を形成したのち生成した α-Fe₂O₃ である ((3) および (5) 式の反応に相当する)。赤茶色を呈し粒子が小さく均一な α-Fe₂O₃ は、熱分解雰囲気中の水分が少ない条件で生成した α-Fe₂O₃ である ((2), (4) および (1), (1)-(a) に相当する)。FeClO を經由しても、雰囲気中の水分量が少ないと粗大粒子にはならない。

つぎに、色調と反射率曲線 (図1) について考察する。熱分解条件が異なると、赤色側 (600~700 nm) での反射率には大きな差がないが、紫色側 (約 400 nm) での反射率は平均粒径の増加とともに大きくなっている。粉体の色は、入射光が粒子界面で反射される光と、屈折して粒子内にはいり選択吸収されてふたたび粒子外に出てくる透過光との組み合わせである⁹⁾。そして、同一物質では粒子界面での反射は粒子の大きさに影響され粒子が大き

いほど反射率は小さくなる。一方、粒子内部での吸収はその固体内の電子状態で決定され、同一波長での吸収は格子欠陥濃度の大きいほど大きくなる⁹⁾。これから、図1における 400 nm 付近の反射率の差は、粒子の大きさによるのではなく粒子の内部吸収の差によることがわかる。すなわち、黒紫色の α-Fe₂O₃ は赤茶色の α-Fe₂O₃ より結晶格子欠陥が少ないことになる。ただし、この格子欠陥はX線的には確認されなかった。X線回折線の拡がりから得られる格子のひずみに関する値は、反応条件によらずほぼ一定であった。したがって、この格子欠陥は面間隔を変化させるにいたらない程度の原子的欠陥であると考えられる。

一方、FeClO⁹⁾ および γ-FeO(OH)⁹⁾ の結晶構造を比較すると、Fe と O の格子配列が等しいことがわかる。γ-FeO(OH) は熱分解によって γ-Fe₂O₃ を經由して α-Fe₂O₃ を生成するが、この反応はトポタクティック反応であるといわれている¹⁰⁾。これらことから、FeClO から α-Fe₂O₃ が生成する反応もトポタクティ

6) 久保輝一郎, 水渡英二, 中川有三, 早川宗八郎, "粉体", 丸善 (1974) p. 247~260.

7) 桑原利秀, 安藤徳夫, "顔料及び絵具", 共立全書 (1953) p. 52.

8) M. D. Lind, *Acta Crystallogr.*, 26, 1058 (1970).9) 井上勝也, 石川善雄, *化学工業*, 26, 587 (1975).

5) 安藤徳夫, 粉体および粉末冶金, 13, 1 (1966).

ック反応であることが推定され、 FeClO の結晶性が形骸粒子のような形で $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ にひきつがれるものと思われる。すなわち、 FeCl_2 の熱分解において雰囲気中の水分が多いときに生成する FeClO は、水分が少ない条件で生成する FeClO にくらべ、結晶性がよく粒子が大きく、これがそのまま結晶性がよく粒子の大きい $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ になる。

4 ま と め

FeCl_2 の熱分解によって生成する $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の性状を決定する因子についてまとめるとつぎのようになる。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の性状は、おもに熱分解雰囲気中の水分量によって支配される。雰囲気中の水分量が多いと中間物質である FeClO は生成量が増し、結晶性

の良好な粗大粒子となる。この FeClO から生成する $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は、同様に結晶性が良好で粒子径が $1\sim 2\mu$ の粗大粒子であり、結晶格子欠陥が少ないことによって黒紫色を呈する。一方、雰囲気中の水分量が少ない条件では FeClO の生成量が少なく、 FeCl_2 から直接生成される $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の割合が大きい。 FeCl_2 から直接短時間で生成する $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は、粒子径が $0.1\sim 0.2\mu$ の小さな均一な粒子となり、赤茶色を呈する。また、この条件で生成する FeClO は、結晶成長が進まず赤茶色を呈する小さな粒子の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ となる。

雰囲気中の水分は、結晶水の離脱した水分と酸化空気中の水分からなる。

最後に、本研究を進めるにあたり、懇切な御指導を賜った千葉大学教授井上勝也博士に深く感謝申し上げます。

10) 桐山良一, 坂東尚周, 高田利夫, 化学総説, No. 9, 61~86 (1975).

Thermal Decomposition of Iron(II) Chloride

Kyoko SUGANUMA and Tadao YAGI

Chemirite Ltd. ; Ginza, Chuo-ku, Tokyo 104 Japan

Products from the thermal decomposition of iron(II) chloride were investigated in the temperature range between 250°C and 500°C and under various atmospheric humidities, in order to find the relationship between the reaction mechanism and the properties of the final product, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. The color, the particle size, the particle shape, and the crystallite size of the resultant $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ were examined by use of reflectance curve of visible light, electron micrograph, and X-ray diffraction technique. The contents of decomposition products such as $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, FeClO , and FeCl_2 varied with total amount of H_2O including crystal water. Thermal decomposition of FeCl_2 and $\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ proceeded in 2 or 3 stages. Large FeClO particles which were formed as an intermediate in a wet atmosphere gave large blackish violet $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles composed of grown crystallites. On the other hand, in a dry atmosphere small brownish red $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles composed of fine crystallites having many lattice defects were produced directly from FeCl_2 .