- revised and enlarged by C.G. Harman, Cahners Pub. Co., Inc. (1973) p. 227-34, p. 251-61.
- 2) a) The Glass Container Association Ring Section Subcommittee of the Standard Test Procedure Committee, *J. Am. Ceram. Soc.*, **27**, 85 (1944).
 b) F. Späte, *Glastechn. Ber.*, **2**, 1 (1924).
- 3) K. Litzow, *Sprechsaal*, **69**, 297 (1936).
 4) 山本 登, 昭和 37 年窯業協会年会講演会要旨集, p. 93 (1962).
 5) 岸井 貫, セラミックス, **11**, 1032, 1114 (1976).
 6) 野田稲吉, 稲田 博, 深沢 力, 窯協, **66**, 71-77 (1958).

論文・Paper

含アルカリ土類複酸化物と酸化クロム (III) との反応 (その 1)

西 野 忠・桜 井 正

(武蔵工業大学 工学部)

酸化クロム Cr_2O_3 を塩基性物質の共存下で加熱すると $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$ 酸化反応が起こり、塩酸可溶のクロム酸塩を生成する。

本研究は前報⁹⁾に引続き、固体酸塩基の概念を定量的に把握する目的で、主として IIa 族と IV 族との複酸化物を合成し、 Cr_2O_3 との反応によって得られるクロム酸塩生成率を比較検討し、また同時に反応過程を追跡した。

IIa 族-IVa 族系複酸化物では、 CaTiO_3 , SrTiO_3 は酸性、 SrZrO_3 , BaZrO_3 は塩基性と見なされる。 CaZrO_3 , BaTiO_3 両者も塩基性の範ちゅうに入るが塩基度はやや低い。 BaO-SiO_2 系化合物や BaAl_2O_4 も固体塩基といえるが Cr_2O_3 との反応様式は炉内の酸素分圧に大きく依存することが判った。 SrSiO_3 , $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ は共に酸性といえよう。

(4/19/1977 受付)

Reaction between Alkaline Earth Bearing Double Oxide and Cr_2O_3 (I)

Tadashi NISHINO and Tadashi SAKURAI

(Musashi Institute of Technology, Setagaya-ku, 158)

As is well known, chromium oxide Cr_2O_3 will be readily oxidized to form the corresponding chromate by reacting with a compound of basic property such as Na_2CO_3 or CaCO_3 under elevated temperature and oxygen atmosphere.

The present investigation was attempted to estimate the value of the fractional conversion to chromate (α) for some double oxides containing alkaline earth cation in the presence of Cr_2O_3 , the result of which might provide an information about the solid basicity of the double oxide used. The following 13 kinds of double oxide were synthesized by heat treatment and were subjected to the reaction with Cr_2O_3 in an oxidizing atmosphere; CaTiO_3 , CaZrO_3 , SrTiO_3 , SrZrO_3 , BaTiO_3 , BaZrO_3 , SrSiO_3 , Ba_2SiO_4 , BaSiO_3 , $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$, BaSi_2O_5 , BaAl_2O_4 and $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$.

The results obtained are summarized as follows;

(1) The maximum values of the fractional reaction completed (α_{max}) are 0% for CaTiO_3 and SrTiO_3 , and 100% for SrZrO_3 and BaZrO_3 , indicating the both groups would be classified as acidic and basic oxides, respectively, but the values of α_{max} for CaZrO_3

and BaTiO_3 are close to 80% because of the formation of an intermediate phase during reaction.

(2) SrSiO_3 is foreign to the oxidation as same as CaTiO_3 and SrTiO_3 .

(3) In the binary compounds of the system BaO-SiO_2 , it shows a tendency that α value increases with increasing Ba content in the double oxide. In general, $\alpha_{\max}$ value is depended on the oxygen partial pressure and the oxidation is interrupted by the consecutive reaction BaCrO_4 and SiO_2 under the atmospheric pressure.

(4) In the presence of Cr_2O_3 , BaAl_2O_4 is converted to BaCrO_4 and Al_2O_3 completely in flowing oxygen gas but $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ is found unreacted under an elevated temperature and in stream of oxygen gas.

[Received April 19, 1977]

1. 緒 言

酸化クロム (Ⅲ) Cr_2O_3 をアルカリ やアルカリ土類の炭酸塩、酸化物などいわゆる塩基性化合物の共存下で加熱すると、酸素雰囲気中では容易に酸化反応 $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$ が起こりクロム酸塩を生成する。これらの反応に関しては今世紀初期頃に明らかにされ、特に $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3$ 偽2成分系に関する研究は Ford ら¹⁾, Schwarz ら²⁾, 西野ら³⁾により詳細に行われてきた。著者らは別に、固体の酸塩基性と関連させて十数種の含石灰複酸化物を合成し、これらと Cr_2O_3 との反応性を調べて報告したが⁴⁾, 今回は固相反応を手段とした固体の酸塩基性の概念をさらに定量的に考察する目的で他のアルカリ土類 (Sr および Ba) を含むチタン酸塩、ジルコン酸塩に拡張して Cr_2O_3 との反応性を検討した結果を主に報告したい。これら複酸化物 ABO_3 (A は Ⅱa, B は Ⅳa 族) はそれらを構成する A および B の性質により、化合物の酸塩基性は異なり、これに対応して異なった反応性を示すはずである。もし、クロム酸塩 (ACrO_4) 生成率に大きな差をもち、同時に同じ結晶系に属する2種の複酸化物間に固溶関係があれば、その固溶体は両者の機械的混合物と異なった反応挙動を示すことが推考され、また、酸塩基性の境界を示すある固溶組成域で反応性が急変することが期待される。これら固溶体シリーズについては次報で述べることにする。

なお、チタン酸塩、ジルコン酸塩以外の数種の複酸化物と Cr_2O_3 との反応についても若干付記することにする。

2. 実験方法

2.1 試料の合成

複酸化物合成に用いた出発原料はいずれもメルク社製の GR 試薬であるが秤取に先立ち、次に示す加熱条件で乾燥した。

SiO_2 : 1100°C, 6 時間 (α -クリストバライト)

TiO_2 : 1100°C, 6 時間 (主にアナターゼ型)

Al_2O_3 : 1100°C, 8 時間 (主に α 型, δ 型も共存)

ZrO_2 : 1300°C, 5 時間 (単斜晶)

アルカリ土類炭酸塩: 110°C, 30 時間以上

Table 1. Double compounds and their synthetic conditions.

No.	Compound	Abbreviation	Heating condition
1	CaTiO_3	CT	1500°C for 35 h with intermediate grinding
2	CaZrO_3	CZ	1500°C for 6 h
3	SrTiO_3	ST	1500°C for 5 h and followed to 1800°C for 4 h
4	SrZrO_3	SZ	same as ST
5	BaTiO_3	BT	same as ST
6	BaZrO_3	BZ	same as ST
7	SrSiO_3	SS	1400°C for 8 h
8	Ba_2SiO_4	B ₂ S	1300°C for 31 h with intermediate grinding
9	BaSiO_3	BS	same as B ₂ S
10	$\text{Ba}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	B ₂ S ₂	same as B ₂ S
11	BaSi_2O_5	BS ₂	same as B ₂ S
12	BaAl_2O_4	BA	1500°C for 24 h with intermediate grinding
13	$\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$	BA ₆	same as BA

これら原料を所定の組成比になるよう正確に秤取し瑪瑙鉢を用いて 2~3 時間乾式法で均齊に混合後、成形 (500 kg/cm²) して表 1 に示す条件で加熱合成した*。

なお、 $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_8$ も合成したが、保存時に炭酸ガスや水蒸気との反応による変質が著しく Cr_2O_3 との反応は行わなかった。

2.2 反応と分析

2.1 で合成した各種複酸化物は微粉砕後、粉末 X 線回折法で同定し不純物の共存がないことを確認した。 Cr_2O_3 はあらかじめ 1300°C, 5 時間の予備乾燥をしたメルク社製を用い、複酸化物への添加の際には、理論 ACrO_4 生成量の 25% または 50% 過剰となるように秤取して均齊に混合した。 Cr_2O_3 の過剰添加は反応体粒子相互の接触頻度を上げることによる反応促進の目的のほかに、 Cr_2O_3 の少ない組成域で存在する化合物、例えば $\text{A}_3(\text{CrO}_4)_2$ ³⁾ などの共生を未然に防ぐためである。

* 共立窯業原料(株)より提供して頂いた複酸化物は前処理なしに Cr_2O_3 との反応に供し参考資料とした。また、 CaZrO_3 のように CaO-ZrO_2 2 成分系に唯一の化合物として存在し、しかも端成分と固溶体をつくらない場合は過剰 CaCO_3 を添加後、焼成して稀塩酸処理して目的鉱物を得る方法が採れるが、 SrZrO_3 や BaZrO_3 は稀塩酸で分解してゲル化するため、この過剰法は適用されない。

反応条件の設定は示差熱天秤分析 (10°C/min, 空気中または酸素流通下) の結果を参照にして決めた。

所定の条件で加熱した試料は稀塩酸中に投入後、汙濁して溶出部の Cr^{6+} イオンを KMnO_4 モール塩法で定量して ACrO_4 生成率 (以下, α で表わす) を算出するとともに不溶部を構成する相分析を X 線回折法で行い、回折線強度を比較することにより反応過程を考察した。

3. 実験結果と考察

3.1 チタン酸塩 (ATiO_3) とジルコン酸塩 (AZrO_3)

先に報告したように, CZ や BT は共に Cr_2O_3 と 600°C 近傍で反応しはじめ CaCrO_4 や BaCrO_4 を与えるが, 最高 α 値はいずれも 100% に達せず, ほぼ 80% (CZ で 78%⁹⁾, BT で 80%⁹⁾) であった。その理由として前者では CaO と微量 Cr_2O_3 を同時固溶した立方晶 ZrO_2 の生成, 後者では $\text{BaO} \cdot 5 \text{TiO}_2 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ で表わされる新しい化合物の生成によることが結論された。

図 1 に No. 1~6 の各複酸化物と Cr_2O_3 との混合物の示差熱天秤曲線を示したが, CT および ST を除き他はいずれも 600°C 前後から始まる増量を伴った発熱現象が明瞭に認められ ACrO_4 の生成によるものと理解される。動的加熱の示差熱天秤曲線上に何ら変化が検知されなかった CT- および ST- Cr_2O_3 系混合物は別に酸素ガス流通下 (200 ml/min) で ~1100°C の加熱を長時間続けたがいずれも $\alpha=0(\%)$ で, 両複酸化物の塩基性度は 0 であるといえよう。

なお, 図 1 中, CZ- Cr_2O_3 に見られる 1000~1200°C 間の減量を伴う吸熱現象は生成 CaCrO_4 の熱分解に基づくが, SZ- Cr_2O_3 の加熱時, 1020°C 近傍の吸熱効果は生成 SrCrO_4 の互変転移で冷却時, 820°C 付近に急峻な発熱現象が観測される。SZ や BZ は Cr_2O_3 の酸化反応に著しい効果を示し, 600~700°C での発熱, 増量の鋭角

Fig. 1. Thermograms (DTA: — and TG: — and of the double oxides in the presence of Cr_2O_3) (10°C/min in air)

的な立上りが特徴的である。

以下, これら SZ- および BZ- Cr_2O_3 系混合物の反応過程について考察したい。

理論量の 25% 増しの Cr_2O_3 を含む SZ との混合試料を酸素流通下, 各温度で加熱 (保持時間は 3 または 6 時間) したときの SrCrO_4 生成率および稀塩酸不溶相についての変化を示したのが図 2 である。これより, 1000°C 以上の加熱で α は 100% に達すること, そして最終的には単斜晶 ZrO_2 を遊離することが判明した。しかしながら同図に見られるように反応初期で遊離する ZrO_2 相は $2\theta \approx 30^\circ$ ($\text{Cu K}\alpha$ 線) に特徴線をもつ立方晶 ZrO_2 と推定される。おそらく少量の SrO を固溶したことによって一時的に生じた準安定相であろう。この準安定 ZrO_2 は 600~800°C で漸減し単斜晶 ZrO_2 に移行する。

他方, BZ- Cr_2O_3 混合系では図 3 に見られるように, もはや, イオン半径の差が大きすぎ, Zr^{4+} (0.79 Å)- Ba^{2+} (1.36 Å) 間の置換による立方晶 ZrO_2 の初期出現は認められず反応開始と同時に単斜晶 ZrO_2 を遊離しながら

Fig. 2. Fractional conversion to SrCrO_4 (—●—: 3 h and -○-: 6 h) in flowing O_2 gas and phase presented in residue after acid-treatment specimen; $2 \text{SrZrO}_3 + 1.25 \text{Cr}_2\text{O}_3$

Fig. 3. Fractional conversion to BaCrO_4 (-○-: O_2 —●-: air) and phase presented in residue after acid-treatment specimen; $3 \text{BaZrO}_3 + 2 \text{Cr}_2\text{O}_3$

BaCrO₄ 生成反応が比較的低温度で急速に進展し 1000°C 以上の加熱で $\alpha=100\%$ となる. 図 2 の SZ の場合と比較すると酸素圧依存性がないと思われるほど反応速度が大きく, 図 1 の示差熱天秤曲線の反応による急激な変化とよく対応している.

3.2 珪酸塩およびアルミン酸塩

3.2.1 SrSiO₃ SrO-SiO₂ 系化合物のうち SrSiO₃ (SS) のみについて Cr₂O₃ との反応性を調べたが, 混合モル比や加熱条件とは無関係に何ら変化がなかった. 例えば SS+Cr₂O₃ (等モル比混合物) を酸素気流中, 1100°C で 10 時間加熱しても痕跡の SrCrO₄ も検出されず, 前述の CT や ST と同様, SS は酸性酸化物として理解されよう. ところが SS の特異的な挙動として稀塩酸に容易に溶解することが見出された. このとき, SiO₂ は可溶性シリカとして溶存している. 同族のメタ珪酸塩として, 例えば Cr₂O₃ の酸化に関与しない, すなわち酸性酸化物の CS は稀塩酸に不溶であり, 後述のように, 塩基性酸化物として分類される BS は稀塩酸処理すると分解して白色の無定形シリカを残留する. この SS の特異性は今後, 結晶構造との関連性, 固相反応解析手段への応用など検討すべき興味ある課題といえよう.

3.2.2 BaO-SiO₂ 系化合物 対象とした複酸化物は表 1 の 4 種であり, Roth らの報告⁷⁾に見られる B₃S₃ および B₅S₃ については触れない*. 図 4 は α -加熱温度 (空气中加熱, 各 3 時間保持) の関係を示したもので, α 値は供試複酸化物の BaO/SiO₂ モル比が小さいほど小となる傾向を示し, 特に BS₂ の BaCrO₄ 転化率

Specimen	air, 3 h	O ₂ stream, 6 h
1) 3 Ba ₂ SiO ₄ + 4 Cr ₂ O ₃	○	●
2) 3 BaSiO ₃ + 2 Cr ₂ O ₃	○	●
3) 3 Ba ₂ Si ₃ O ₈ + 3 Cr ₂ O ₃	○	●
4) BaSi ₂ O ₅ + Cr ₂ O ₃	○	▲

Fig. 4. Fractional conversion to BaCrO₄ vs. reaction temperature.

* 31~50 mol% の BaO を含むように配合された 14 種の BaCO₃-SiO₂ 系混合物を 1300°C で 20 時間焼成したが, 34~39 mol% BaO 組成で B₃S₃ が認められ B₅S₃ (37.5 mol% BaO) の存在は確認できなかった.

は低く, 最高でも, たかだか 50% 程度で, 反応温度を上げると低下して 1100°C では $\alpha=0$ となってしまう. これら複酸化物は Cr₂O₃ と反応して BaCrO₄ を与えるが, 1000~1050°C で $\alpha_{\max}$ となりそれ以上の温度では α は一様に低下する. この低下の理由について, より高値の α を与える B₂S-Cr₂O₃ 系反応で検討した結果を述べる. いま, 各温度での加熱試料ならびに稀塩酸処理残渣の X 線分析結果を比較すると, 1000°C 付近までに生成した BaCrO₄ と α -クリストバライトはより高温でその強度が漸減し同時に BS か BS₂ か判別しにくい相の生成が認められ, これに対応して稀塩酸処理残渣中に $d=3.75 \text{ \AA}$ に最強線をもつ相が確認された.

Douglass はその報告の中で, BS₂ は稀塩酸処理によりゲル化膨潤すると述べ⁹⁾, 他方, BS₂ の Ba の 1/2 を Fe で置換した (Ba_{0.5}Fe_{0.5})Si₂O₃ は酸処理でその外形を変えずに Ba, Fe が溶出し正方晶の加水シリカを与えるとの報告もある⁹⁾.

著者らも先に合成した B₂S, BS, B₂S₃, BS₂ の各粉末を稀塩酸処理したところ, いずれも白色の残渣が得られた. これらは酸の種類, 濃度とは無関係に, 前 2 者では無定形シリカを, 後 2 者では結晶性シリカを与えることが判り, 先の $d=3.75 \text{ \AA}$ で代表される相が BS₂ に由来した加水シリカであることが判明した. ちなみに, BS₂, B₂S₃ から得た 2 種の結晶性シリカ, B₂S, BS からの無定形シリカの X 線回折パターンと示差熱曲線とを図 5 に示したが, BS₂ から得た結晶性シリカは 2 段階で脱水して無定形化するが, 加熱減量の結果や各温度で加熱した試料のカルフィッシャー法による水分定量の結果から結晶性シリカの組成式は SiO₂·5H₂O で表わされることが判った. 以上のことから, B₂S-Cr₂O₃ 反応は 1000°C 付近で α -クリストバライト遊離を伴う BaCrO₄ 生成反応が優先するが, より高温では BaCrO₄-SiO₂

Fig. 5. X-ray diffraction patterns (I) and DTA curves (II) for the residual products obtained by acid-treatment of BS₂ (a), B₂S₃ (b) and BS (c), respectively.

反応が進行して、 BS_2 と Cr_2O_3 とを与える経過が判明した。残りの珪酸塩の Cr_2O_3 に対する反応挙動も類似のものと思われる。すなわち、別に加熱法で合成した BaCrO_4 に SiO_2 (メルク社製の無定形シリカで 1000°C での強熱減量 11.62%) を添加、混合し空気中で加熱して、X 線および化学分析で調べると加熱温度や添加 SiO_2 の増大に伴い最終的には BS_2 と Cr_2O_3 とを与える方向に反応が進むことが判った*。しかし、 BaCrO_4 - SiO_2 の後続反応は酸素気流中では起こりにくくなり B_2S_3 , BS , B_2S_3 の 3 者は 1100°C, 6 時間の加熱でほぼ 100% の α 値を与え (図 4 ●印), BS_2 でも 1100°C, 6 時間で $\alpha \approx 85\%$ まで反応が進む。以上、空気中ならびに酸素気流中の α 値を見てもこれら Ba-珪酸塩は塩基性はそれほど高くないが、塩基性物質として分類されるといってよいだろう。

3.2.3 BaO- Al_2O_3 系化合物 この系における複酸化物として反応に供したものは BA_6 と BA の 2 者であるが、 BA_6 は酸素気流中、1200°C までの加熱条件下では $\alpha=0(\%)$ (図 6 中 ⊙印) であるから BA_6 は酸性酸化物とみなすことができる。以下、 BA - Cr_2O_3 系反応についてののみ若干の考察を付け加えたい。

図 6 は空気中 (○- および ●-) および酸素気流中 (⊙- および ⊖-) における Cr_2O_3 添加量を変えたときの α -加熱温度の関係を示す曲線で、空気中加熱では図 4 の複酸化物の場合と同様反応が緩慢であることに気

Fig. 6. Fraction conversion to BaCrO_4 for the mixed powder of Ba-aluminate and Cr_2O_3

- : $3\text{BaAl}_2\text{O}_3 + 2\text{Cr}_2\text{O}_3$ (in O_2 for 8 h)
- ⊙: $\text{BaAl}_2\text{O}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ (in air for 3 h)
- : $3\text{BaAl}_2\text{O}_4 + 2\text{Cr}_2\text{O}_3$ (in air for 3 h)
- ⊖: $\text{BaAl}_2\text{O}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ (in O_2 for 8 h)
- ⦿: $3\text{BaAl}_2\text{O}_4 + 2\text{Cr}_2\text{O}_3$ (in O_2 for 8 h)

* 反応性向上のため SiO_2 は予備焼成せずそのまま供試した。そのため $\text{BaCrO}_4/\text{SiO}_2$ 混合モル比は不正確であるが、 SiO_2 の強熱減量から換算した結果では、上記モル比 1:0.9 の 1150°C, 3 時間処理では、 BaCrO_4 の 31% が分解し、上記モル比 1:2.2 の 1150°C, 3 時間では 66.5%, 1180°C, 12 時間では 73.3% が分解した。

付く。そのため示差熱天秤曲線にも明瞭な変化が認められない。しかし、酸素気流中ではほぼ 100% の α 値を示し、 BA - Cr_2O_3 系では BA_6 を与える点で止まることなく反応は進行する。そして反応途中において、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ - Cr_2O_3 系反応で見出した $8\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Cr}_2\text{O}_3$ に相当する化合物の生成¹⁰⁾も見当らず BaCrO_4 と Al_2O_3 とを与えるまで反応は進行する。なお、 BaCrO_4 - Al_2O_3 系では何ら反応は認められず、例えば 1100°C で 5 時間、空気中で加熱しても変化しなかった。

BA - Cr_2O_3 系反応の進行に伴い放出される Al_2O_3 は 950°C までは無定形で、1000°C 近くで結晶化しはじめ、共存 Cr_2O_3 を固溶した α - Al_2O_3 が低角度 (2θ) にシフトして認められ、より高温では回折強度の著しい成長が見られるようになる。

4. 結 語

アルカリ土類を含む複酸化物を合成し、空気中および酸素気流中の Cr_2O_3 との反応性と反応過程を検討した。反応性としてはアルカリ土類クロム酸塩の生成率 (α) に着目し供試化合物の固体酸塩基性の定性的目安とした。以下、得られた結果をまとめる。

(1) α は加熱条件 (温度, 保持時間, 炉内酸素分圧など) に左右されるが、その影響が少なく $\alpha=100\%$ を与えるものに BZ , SZ がある。逆に CT , ST , SS , および BA_6 の α は 0% であった。これら両グループは前者を塩基性, 後者を酸性酸化物に分類されよう。BT や CZ は安定な中間化合物を経るため α 値はほぼ 80% どまりであった。

(2) B_2S_3 , BS , B_2S_3 , BS_2 および BA の Cr_2O_3 との反応では、 α の酸素分圧依存性がかかなり強く、酸素ガス流通下では $\alpha \approx 100(\%)$ であったが、空気中では 2 次の反応が起こって α を低下させる。

(3) メタ複酸化物型 ABO_3 の α は A, B のイオン半径が共に大きいほど増大する傾向を示し塩基性とみなされる。

本研究は費用の一部を昭和 51 年度科学研究費 (課題 No. 155301) に負った。

文 献

- 1) W.F. Ford and W.J. Rees, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **47**, 207 (1948), **48**, 29 (1949).
- 2) R. Scholder u. H. Schwarz, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **326**, 11 (1963).
- 3) 西野, 工化, **66**, 314 (1963), **66**, 407 (1963).
- 4) 西野, 桜井, 窯協, **75**, 259 (1967).
- 5) 西野, 茂木, 工化, **69**, 374 (1966).
- 6) 西野, 桜井, 窯協, **85**, 273 (1977).
- 7) Robert S. Roth and Ernest M. Levin, *J. Research Nat'l Bur. Standards*, **62**, 193 (1959).
- 8) Robert M. Douglass, *Am. Mineralogist*, **43**, 517 (1958).
- 9) Pabst A., *Am. Mineralogist*, **43**, 970 (1958).
- 10) 西野, 茂木, 工化, **66**, 924 (1963).