水酸化鉄 (II) の酸化による γ -FeOOH の 生成に与えるリン酸塩添加の影響

橋 本 甲四郎・佐 藤 孝 順・戸 田 善 朝

(千葉工業大学 工業化学科)

水酸化鉄 (II) の沈殿を中性付近の水溶液中で酸化すると、中間酸化物であるグリーンラスト II を通って α -FeOOH と γ -FeOOH とが混合状態で得られる。しかしリン酸塩を微量添加すると γ -FeOOH が単相で得られた。リン酸塩を添加しない場合、グリーンラスト II の酸化によりまず γ -FeOOH が析出し、次に γ -FeOOH は一層安定な α -FeOOH に溶解析出の過程を通して変化する。この場合、 γ -FeOOH の生成速度に比較して α -FeOOH の生成速度がそれほど速くないため、 α -FeOOH と γ -FeOOH とが混合して析出するものと判断された。この一連の過程に対して Ostwald の階段則が適用できる。リン酸塩を添加すると γ -FeOOH が単相で析出し α -FeOOH の生成が見られないことの原因は、 γ -FeOOH にリン酸根が吸着し、 γ -FeOOH の溶解速度を著しく遅くするためと考えた。リン酸根の添加量を増大すると、生成する γ -FeOOH の形状は針状ないし葉脈状から矩形状となり粒子は微細化された。

(1977 年 10 月 12 日受付)

Effects of Phosphate Addition of the Formation of γ -FeOOH by Oxidation of $\text{Fe}(\text{OH})_2$ Suspensions

Koshiro HASHIMOTO, Takayori SATO and Yoshitomo TODA

(Department of Industrial Chemistry, Chiba Institute of Technology, Narashino-shi 275)

When a precipitate of $\text{Fe}(\text{OH})_2$ is oxidized in an approximately neutral aqueous solution, a mixture of α -FeOOH and γ -FeOOH is formed. However, γ -FeOOH was formed as a monophase when phosphoric ions were added.

When phosphoric ions were not added, γ -FeOOH was first formed by the oxidation of green rust II, and then was transformed to more stable α -FeOOH via a dissolution-precipitation process.

The Ostwald step rule could be applied to the above series of processes. The reason for the fact that γ -FeOOH was precipitated as a monophase was concluded to be the adsorption of phosphoric ions on γ -FeOOH, which significantly retarded the dissolution of γ -FeOOH to transform α -FeOOH.

As the addition of phosphoric ions were increased, the shape of γ -FeOOH particles changed from needle-like to rectangular with the size becoming smaller.

[Received October 12, 1977]

1. 緒 言

水酸化鉄 (II) の酸化に関する研究は鉄の腐食機構やフェライト原料としての酸化鉄の製造にとって重要であり、古くから多くの報告がある^{1)~4)}。特に水酸化鉄 (II) の酸化過程に及ぼすリン酸塩添加の影響については、かっ色酸化鉄顔料の製造⁵⁾、 α -オキシ水酸化鉄 (α -FeOOH) や四三酸化鉄 (Fe_3O_4) の粒子径に対する効果^{6), 7)}、ある

いは耐候性鋼のさびに関連した報告⁸⁾がある。ところで、水酸化鉄 (II) の沈殿を中性付近の水溶液中で酸化するとほとんどすべての場合 α -FeOOH と γ -FeOOH とが混合状態で得られる。

Krause ら⁹⁾はその場合、微量のリン酸塩の添加により α -FeOOH の生成が抑えられ γ -FeOOH のみが得られることを報告している。しかしその詳細について十分な検

討が行われていない。本実験では水酸化鉄(II)の酸化において、その酸化速度、pH変化の状況、析出結晶相、更に酸化して得られる沈殿の熟成などに及ぼすリン酸塩添加の影響について検討し、 γ -FeOOHの単相析出の機構について考察した結果を報告する。

2. 実験

2.1 試薬

水酸化鉄(II)沈殿の作製には硫酸鉄(II) ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) と水酸化ナトリウム、添加するリン酸塩としてはリン酸水素二ナトリウム (Na_2HPO_4) のそれぞれ分析用一級試薬を使用した。かくはんは高純度窒素による気体かくはんを用い、酸化は酸素ガスを混入して用い、ともに市販のポンペ入りのものをそのまま使用した。

R (当量比) = $\text{NaOH}/\text{FeSO}_4$ は $R < 1$ の範囲で変化した。まず硫酸鉄(II)の結晶を希硫酸水(純水 20 l に濃硫酸 1.5 ml 添加) 2.5 l に溶解した。水酸化ナトリウムは 15 g を純水 0.5 l に溶解して使用した。リン酸塩の添加量はその 1 N 濃度のものを使用し、水酸化ナトリウムに対する当量パーセントで表した。

2.2 反応装置

反応装置の主体は図 1 に示すように直径 10 cm、長さ 80 cm、底部がガラスフィルターとなっている円筒形のガラス製反応管である。反応溶液の温度制御は反応管の

Fig. 1. Reaction vessel.

- A : Condenser
- B : Electrode for pH meter
- C : Thermoregulator
- D : Heater
- E : Cylindrical tube
- F : Glass filter

周囲をヒーターで加熱し、上部より温度調節器を入れて行った。また反応管の上部より pH 電極を入れ、連続的に pH 変化を記録した。

2.3 実験操作

所定量の硫酸鉄(II)の水溶液 2.5 l を反応管に入れ底部より窒素ガス 1 l/min を吹き込み溶液をかくはんしながら液温を 45°C に上昇する。この水溶液に水酸化ナトリウム水溶液 0.5 l を加え水酸化鉄(II)の沈殿を生成させる。

水酸化鉄(II)の沈殿分散水溶液に実験条件に応じて適宜リン酸塩の水溶液を添加する。水酸化鉄(II)の沈殿分散水溶液をかくはんしながら 45°C に加温し、窒素ガス 3 l/min、酸素ガス 0.3 l/min の割合の混合気体を吹き込み、酸化を行った。酸化の過程において沈殿分散水溶液を少量採取しその Fe^{2+} 量を分析して水酸化鉄(II)の酸化状態を調べた。最終酸化物は汙過後、硫酸根が認められなくなるまでよく水洗し、110°C で一昼夜乾燥後試料とした。

2.4 X線回折

α -FeOOH と γ -FeOOH との析出比は α -FeOOH の (110) 反射と γ -FeOOH の (020) 反射との回折線の相対強度の比較により求めた。酸化途中の析出結晶相についてはガラス毛细管に沈殿分散水溶液を封入し、Debye-Scherrer カメラを用い X 線写真から同定した。

2.5 電子顕微鏡観察

試料の粒子形状の観察は電子顕微鏡を用い、試料を水ペースト法でホルムバル膜を張った銅メッシュ上に分散させ、透過法により直接倍率 1 万倍で行った。

2.6 水酸化鉄(II)沈殿の酸化 (Fe^{2+} の分析)

水酸化鉄(II)の酸化の進行状況は沈殿分散水溶液中の Fe^{2+} の減少量から判定した。 Fe^{2+} の定量は一定量の沈殿分散水溶液を採取し、炭酸ガスふん囲気中で塩酸により溶解し、重クロム酸塩滴定法で行った。

2.7 リン酸根の定量

試料中に含まれるリン酸根 (PO_4) の定量は、JIS M 8216 に準拠して 825 nm のモリブデン青の吸光度を測定することにより行った。

3. 結果と考察

3.1 $R < 1$ における α -FeOOH と γ -FeOOH との生成の割合に及ぼすリン酸塩添加の影響

リン酸塩を添加しない場合と 1% 添加した場合での水酸化鉄(II)沈殿の酸化生成物としての α -及び γ -FeOOH との混合割合と R との関係を図 2 a, b に示す。 R が小さい範囲 ($R \leq 0.5$) ではリン酸塩の添加の有無にかかわらず α -FeOOH の生成量の方がはるかに多い。 R が大きくなると γ -FeOOH の生成量が急速に増加する。ところでリン酸塩を 1% 添加すると図 2 b に示したように

Fig. 2 a. Formation fraction of α -FeOOH and γ -FeOOH in the oxidation products of $\text{Fe}(\text{OH})_2$ as a function of R .
 NaOH : 15 g
 Solution temperature : 45°C
 ○ : α -FeOOH, △ : γ -FeOOH
 ● : Fe_3O_4

Fig. 2 b. Effect of phosphate addition on the formation fraction of α -FeOOH and γ -FeOOH in the oxidation products of $\text{Fe}(\text{OH})_2$ as a function of R .
 NaOH : 15 g
 Solution temperature : 45°C
 ○ : α -FeOOH, △ : γ -FeOOH
 ● : Fe_3O_4

R が 0.6~0.9 の領域では α -FeOOH の生成が全く抑制され γ -FeOOH が単相で析出する。 R が 1 に近づくといずれの場合も Fe_3O_4 が析出する。 反応温度を上昇させると α -FeOOH の析出割合が一般に増大するが、その場合でもリン酸塩添加の効果は著しく、 α -FeOOH の析出は抑制され γ -FeOOH が単相で析出する。

3.2 酸化速度と pH 変化

$R=0.85$ におけるリン酸塩無添加の場合の水酸化鉄(II)の酸化による Fe^{2+} の減少と pH 変化との関係を図 3 に示す。 pH は 2 段の変化を示し、酸化過程はこの二つの pH 変化の前後で異なるものと考えられる。 Fe^{2+} の減少は 1 段目の pH 変化が終了したところで約 50% となった。 木山⁹⁾ は水酸化鉄(II) 酸化の全過程において Fe^{2+} は直線的に減少することを報告している。しかし著

Fig. 3. Change of pH and ferrous ion content of suspension with time in the oxidation of $\text{Fe}(\text{OH})_2$.
 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 61.3 g
 Solution temperature : 45°C
 R : 0.85

者らの詳細な検討の結果によれば Fe^{2+} が 50% 酸化された点を屈曲点とする一つの直線で表されることが明らかとなった。そこで第 1 段階の酸化過程についてその酸化速度を検討した。まず水酸化鉄(II)濃度を 3.0×10^{-2} mol/l から 1.25×10^{-1} mol/l の範囲で変化させたが水酸化鉄(II)の Fe^{2+} の酸化速度は変化しなかった。このことから水酸化鉄(II)の酸化は水酸化鉄(II)濃度に関して 0 次の反応速度式で表されるものと判断された。次に第 1 段階の酸化速度に及ぼす酸素流量の影響を調べた。結果を図 4 に示す。酸化とともに沈殿中の Fe^{3+} の生成量はほぼ直線的に増し、酸素流量が増すと酸化速度も増大する。 Fe^{3+} 生成速度と酸素流量との関係を対数プロットし、酸素流量に対する反応次数を求めたのが

Fig. 4. Effect of oxygen flow rate on the formation amount of Fe^{3+} in oxidation of $\text{Fe}(\text{OH})_2$.
 R : 0.85
 Solution temperature : 45°C
 Total volume : 3 l
 Oxygen flow rate :

- : 0.0032 mol/min
- △ : 0.0043 mol/min
- : 0.0073 mol/min
- ▲ : 0.0099 mol/min

Fig. 5. Relationship between oxygen flow rate and Fe^{3+} formation rate.

図5である。図より直線のこう配がほぼ1となり酸素流量に対しては見掛け上、1次の反応速度式で表される。

水酸化鉄(II)沈殿を酸素と窒素との混合気体あるいは空気で酸化する反応は、固相と平衡にある液相中に存在する $\text{Fe}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6$ が溶存酸素による酸化とともに進行し、反応前と反応後の形態上の変化からみても典型的な溶解析出反応であると判断される。またこの酸化反応は一種の不均一反応とみなされ、酸素ガスの溶解速度、液相内の拡散速度、水酸化鉄(II)固体表面積及びそこでの反応速度が全体の酸化速度に影響すると考えられる。水酸化鉄(II)濃度に関して0次の反応形式をとること、つまり水酸化鉄(II)の接触界面が酸化速度に寄与しないと考えられること、更にpHが低いと溶解度の大きいことなどから水酸化鉄(II)固体表面上での反応ではなく固相をとりまく液相の反応が主体であると考えられる。また溶存している Fe^{2+} と酸素との反応過程において、どの段階が律速となるか判定しかねるが、総括的に酸素流量に対して1次の反応形式となり、その流量が水酸化鉄(II)の酸化速度に大きく影響していることが分る。

次に水酸化鉄(II)の酸化におけるpH変化へのリン酸塩添加の影響と気体流量の影響を図6に示す。曲線(a)は無添加の場合、曲線(b)はリン酸塩を1%添加した場合、曲線(c)はリン酸塩を1%添加し、前の二つの場合より気体流量を少なくし、酸化を遅くした場合の結果である。曲線(a)と(b)との比較から混合気体の流量、温度を一定にすると、リン酸塩の添加によりpH変化において1段目の変化には差がないが2段目の変化が早く終了する。これら(a),(b),(c)の酸化生成物は、(a)は $\alpha\text{-FeOOH}$ と $\gamma\text{-FeOOH}$ との混合物であり、(b)と(c)はどちらも $\gamma\text{-FeOOH}$ の単相であった。水酸化鉄(II)の酸化においてリン酸イオンの存在が酸化速度

Fig. 6. Effect of phosphate addition and oxygen flow rate on pH change in oxidation of $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

$R: 0.85$

Solution temperature: 45°C

(a): Flow rate 300(ml/min), $\text{PO}_4^{3-}=0\%$

(b): Flow rate 300(ml/min), $\text{PO}_4^{3-}=1\%$

(c): Flow rate 150(ml/min), $\text{PO}_4^{3-}=1\%$

を増大させることが報告されている¹⁰⁾が、 $\gamma\text{-FeOOH}$ の単相析出は酸化速度にあまり関係なく、リン酸塩の存在が重要な役割を果たしていることが分った。

3.3 中間酸化物のX線回折

水酸化鉄(II)の酸化において1段目のpH変化が終了したとき生成した沈殿のX線回折の結果を表1に示す。表より R が0.5, 0.85ともに、グリーンラストIIであった。 R が大きいほどグリーンラストIIの結晶性が良いことがX線の回折幅から判断された。またリン酸塩添加の有無にかかわらず中間酸化物はグリーンラストIIであった。そこでリン酸塩をグリーンラストII生成後に沈殿分散水溶液に添加したところ酸化生成物は $\gamma\text{-FeOOH}$ 単相で、 $\alpha\text{-FeOOH}$ の析出は見られなかった。これらのことからリン酸塩添加の効果は中間生成物であるグリーンラストIIから $\gamma\text{-FeOOH}$ を経て $\alpha\text{-FeOOH}$ へ移行する過程に影響を与えていることが明らかとなった。

Table 1. X-ray diffraction data of the intermediate product in oxidation of $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

J.D. Bernal et al. ²⁾			This experiment			
Green rust II			$R=0.85$		$R=0.5$	
$d(\text{\AA})$	I	hkl	$d(\text{\AA})$	I	$d(\text{\AA})$	I
10.9	100	001	10.89	s	10.86	s
5.48	80	002	5.41	m	5.40	m
3.65	80	003	3.64	m	3.62	m
2.747	40	004,100				
2.660	60	101	2.66	m		
2.459	60	102	2.45	m	2.44	m
2.195	60	005,103				
1.938	60	104	1.948	w		
1.712	20	105				
1.587	20	110				
1.570	20	111				
1.525	20	112

Fig. 7. Effect of phosphate addition on the shape of γ -FeOOH formed by oxidation of $\text{Fe}(\text{OH})_2$
Phosphate added, (a) : 0.2% (b) : 0.5% (c) : 1.0% (d) : 2.0%

3.4 γ -FeOOH の粒子形態とリン酸根含有率

γ -FeOOH の粒子形態に及ぼすリン酸塩の添加量の影響を図 7 に示す。リン酸塩の添加量が 0.2% 程度で長さは約 2 μm 、幅が約 0.2 μm の大きさである。粒子の全体の形状は針状若しくは葉脈状である。添加量が 1% 程度では幅はあまり変化がないが、長さ方向 (c 軸)¹¹⁾ の成長が抑制され 0.2 μm 程度となり、全体としての形態は矩形に近くなる。更に添加量を多くすると 0.1 μm 以下の粒状となり γ -FeOOH の粒子は著しく微細となる。一般に微量添加物を加えると析出結晶の晶癖に変化を与えることが知られているが¹²⁾、リン酸塩の溶解は γ -FeOOH の晶癖に著しい影響を与え、特に c 軸の成長を抑制するようである。 γ -FeOOH 試料中に残留するリン

Table 2. Phosphoric ion content of γ -FeOOH.

No.	Addition PO_4^{3-} (wt%)	Analysis PO_4^{3-} (wt%)
1	0.07	0.07
2	0.14	0.13
3	0.21	0.20
4	0.47	0.44
5	0.70	0.63
6	1.40	1.23

酸根の分析結果を表 2 に示す。リン酸塩の添加量が少ないとリン酸根の大部分は γ -FeOOH 中に含まれているが、添加量が多くなると γ -FeOOH に残留する量も多くなるが溶液中に残っている量も増加する。リン酸根がどのような形で γ -FeOOH に含まれているか明らかでないが大部分は吸蔵又は吸着の形で含まれると考えられる。

3.5 α -FeOOH と γ -FeOOH との混合物の熟成に及ぼすリン酸塩添加の影響

$R=0.85$ 、液温 45°C においてリン酸塩を添加しないで水酸化鉄 (II) 沈殿を酸化すると α -FeOOH と γ -FeOOH との混合物が得られる。この混合物を含む母液を二つに分け、一方にはリン酸塩を 0.5% 添加し、それぞれ 60°C の恒温槽中で熟成した。この二つの場合において α -FeOOH と γ -FeOOH との生成量の時間による変化について比較した結果を図 8 に示す。図よりリン酸塩を添加しないと 10 時間後には γ -FeOOH はすべて α -FeOOH に転移している。しかしリン酸塩を添加すると γ -FeOOH は α -FeOOH に転移しない。リン酸塩を添加しないで得られた

α -FeOOH と γ -FeOOH との混合物を水に再分散し、それに一定量のリン酸塩を添加し、硫酸又は水酸化ナトリウムで水溶液の pH を調整し、沈殿に吸着したリン酸根量を分析した。その結果を図 9 に示す。これよりリン酸根の吸着量は pH 値が低くなるにしたがって多くなる。

Fig. 8. Effect of phosphate addition on the change of the formation fraction of α -FeOOH and γ -FeOOH in ageing at 60°C
○ : α -FeOOH △ : γ -FeOOH
Phosphate added,
—○— : 0% ---○--- : 0.5%

Fig. 9 Adsorption amount of phosphoric ions on the surface of mixture of α -FeOOH and γ -FeOOH vs. solution pH.

このことは γ -FeOOH がグリーンラスト II から生成する pH 6.5 程度以下では添加されたリン酸根の約 80% 以上が γ -FeOOH に吸着することを示している。また熟成による沈殿粒子の形態変化について図 10 に示す。リン酸塩を添加しない場合は γ -FeOOH の大きな針状粒子が熟成によって小さな α -FeOOH の棒状粒子として析出している。しかしリン酸塩を添加した場合、その添加量が多くなると熟成の前後で沈殿の粒子形態に変化は認められなくなる。Oosterhout¹³⁾ も硫酸鉄水溶液中での

γ -FeOOH $\rightarrow$ α -FeOOH の相転移について検討し、 γ -FeOOH は溶解析出の過程を通して α -FeOOH に転移し、 Fe^{2+} が γ -FeOOH の溶解速度を増大することを報告している。粒子表面に他のイオンが吸着して結晶の溶解速度を減少させることについては LiF 結晶表面に対する Fe^{3+} の作用について Gallily ら¹⁴⁾ が報告している。これらのことからしても γ -FeOOH の粒子表面にリン酸根が吸着するため γ -FeOOH の溶解を抑制しているのであろうと推察している。

3.6 オキシ水酸化鉄の析出機構

前節までの結果から水酸化鉄 (II) 沈殿の酸化過程を次のように考えた。

グリーンラスト II の酸化により生成した γ -FeOOH は溶解析出の過程を通して安定相である α -FeOOH に転移する。この溶解析出速度が γ -FeOOH の生成速度に比べてそれほど速くないため、多くの場合に得られる試料では α -FeOOH と γ -FeOOH とが混合して検出されると考えられる。この時 $R < 1$ において R の値が小さければ、すなわち硫酸鉄 (II) の濃度が高いか、あるいは反応温

Fig. 10. Effect of phosphate addition on the change of the particle shapes of the mixture of α -FeOOH and γ -FeOOH in ageing.

Phosphate added, (a) : 0% (b) : 0.1% (c) : 0.15%, 60°C

Upper : Before ageing, Lower : After 10 h ageing

度が高ければ $r\text{-FeOOH}$ から $\alpha\text{-FeOOH}$ への転移速度は速くなることは知られている。R 値が低いと、反応温度が高ければ $\alpha\text{-FeOOH}$ の析出量は増大し、 $r\text{-FeOOH}$ の存在量が少ないのはそのためであろう。一般に混合気体ないし空気の流量を増してグリンラストIIの酸化速度を速めると $r\text{-FeOOH}$ の成長速度が増大し、そのため $r\text{-FeOOH}$ の溶解速度が減少し結果的に $\alpha\text{-FeOOH}$ の生成割合が減少することも考えられる。

Matthews¹⁵⁾ は二酸化チタンの水熱反応において準安定相であるアナターゼが最初に生成し、それから溶解析出によってルチルが生成し、更に準安定相ほど大きな粒子が生成することを報告している。そして準安定相の生成機構を Ostwald の階段則で説明している。

本実験において得られた $\alpha\text{-FeOOH}$ と $r\text{-FeOOH}$ との混合析出物において、その粒子径は常に準安定相である $r\text{-FeOOH}$ が $\alpha\text{-FeOOH}$ より大きくなること、更にこの $r\text{-FeOOH}$ は溶解析出の過程を通して $\alpha\text{-FeOOH}$ に変化するものと判断される。この経過は上述の Matthews らの指摘と全く同じであり Ostwald の階段則でよく説明がつくと考えられる。リン酸塩を添加した水酸化鉄(II)の酸化により得られる $r\text{-FeOOH}$ の単相析出の機構については次のように考えられる。

すなわち、リン酸根はグリンラストIIの酸化によって生成する $r\text{-FeOOH}$ の表面に吸着し、 $r\text{-FeOOH}$ の溶解を抑えるため、 $r\text{-FeOOH}$ の $\alpha\text{-FeOOH}$ への転移が抑制され、結果として $r\text{-FeOOH}$ が単相で生成するのである。

4. 総 括

水酸化鉄(II)の沈殿を中性付近の水溶液中で酸化する際に微量のリン酸塩を添加すると $r\text{-FeOOH}$ が単相で得られ、 $\alpha\text{-FeOOH}$ の生成が認められなくなる。その原因について検討し考察を加えた。

(1) リン酸塩の添加による $r\text{-FeOOH}$ の単相析出は $R=0.6\sim 0.9$ の領域にある。

(2) リン酸塩の添加は水酸化鉄(II)の酸化によるグリンラストIIの生成には影響しなかった。

(3) 水酸化鉄(II)沈殿の酸化は本実験の範囲では水酸化鉄(II)濃度に関して0次、酸素流量に対して1次の速度式に従って進行する。

(4) 水酸化鉄(II)沈殿の酸化においてリン酸塩を添加しない場合、 $\alpha\text{-FeOOH}$ と $r\text{-FeOOH}$ とが混合して析出するのはグリンラストIIの酸化による $r\text{-FeOOH}$ と $r\text{-FeOOH}$ の溶解析出による $\alpha\text{-FeOOH}$ の生成とが競合関係にあるからであり、 $r\text{-FeOOH}$ の生成は Ostwald の階段則で説明できる。

(5) リン酸根は $r\text{-FeOOH}$ に吸着し、 $r\text{-FeOOH}$ の $\alpha\text{-FeOOH}$ への溶解を抑制すると考えられる。

(6) リン酸塩の添加量を増加すると得られる $r\text{-FeOOH}$ の粒子は針状ないし葉脈状から矩形状となり、かつ微細化されることが明らかとなった。

文 献

- 1) 岡本祥一, 工化, **67**, 1845-60 (1964).
- 2) J.D. Bernal, E.D. Dasgupta and A.L. Mackay, *Clay Mineral Bull.*, **4**, 15-30 (1959).
- 3) 三沢俊平, 久野忠一, 末 高治, 下平三郎, 日本金属学会誌, **33**, 1149-55 (1969).
- 4) M. Kiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **47**, 1646-50 (1974).
- 5) "Ullmans Enzyklopädie der technischen Chemie", 13 Band, (1962) p. 797.
- 6) 佐藤孝順, "千葉工業大学修士論文", (1968) p. 28-40.
- 7) 秋山敏彦, 日化, **92**, 715-19 (1971).
- 8) 岡田秀弥, 細井祐三, 湯川憲一, 内藤浩光, 鉄と鋼, **55**, 356-65 (1969).
- 9) A. Krause and A. Borkowska, *Monatsch. Chem.*, **94**, 460-65 (1963).
- 10) W. Stumm and G.E. Lee, *Ind. Eng. Chem.*, **53**, 143-46 (1961).
- 11) W.A. Deer, R.A. Howie and J. Zussman, "Rock-Forming Minerals", Vol. V, Longmans, London (1975) p. 122.
- 12) A.V. Hook, "Crystallization", Chapman and Hall, Ltd., London, (1963) p. 32.
- 13) G.W. Oosterhout, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 1235-38 (1967).
- 14) I. Gallily and S.K. Friedlander, *J. Chem. Phys.*, **42**, 1503-11 (1965).
- 15) A. Matthews, *Am. Mineral.*, **61**, 419-24 (1976).