た)から判明する。同様のことは $\text{Ca}_2\text{SiO}_4\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 反応においても認められたことで、これらのことは Glasser らが提出した状態図からも推考される。511 試料の加熱相変化過程は他試料と様子が異なり単純で CaO 溶解率は 1300°C まではほぼ 100% を示し^{※6}, CaCr_2O_4 , Uvarovite の生成がないことを示す。低温度では $\text{Ca}\cdot\text{CrO}_4$ が一部生成するため CaO/CrO_3 値は小となり、温度が 1000°C 付近で一定値約 4.0 を示し、 1300°C まで変化がない。また $\text{CrO}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 値についても同様のことがいえる。加熱温度の上昇に伴ない可溶性 SiO_2 が増加する (図9では沈殿量が減少する) という興味ある結果が得られた。溶出 SiO_2 量は 1150°C 加熱試

※6 $1150, 1300^\circ\text{C}$ 加熱試料は、 $5\text{CaCO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ を 1000°C で 24 時間予備加熱したものを微粉砕して出発試料とした。そのため、 CaO 溶解率、クロム酸化率の値は求まらない。ただし、塩酸処理残分に CaO を認めないことから、 CaO 溶解率は 100% とした。

料で 35 mg/g 試料、 1300°C では 65 mg/g 試料と増大する^{※7}。 CrO_4^{3-} の SiO_4^{4-} 内置換が高温度になるに従い均一化し、 $(\text{SiO}_4^{4-})_n$ の連鎖を小さく切る結果となり、溶出 SiO_2 量が増加するものと推測される。

以上、加熱温度の変化による希塩酸溶出部の変化には 511 は他の試料と明瞭な差異が認められ、また 511 加熱試料には Glasser らの状態図から予想される CaO , Ca_3SiO_6 (ケイ酸三石灰), $\text{Ca}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_4$ は見当らなかった。 $[\text{A}]$ ($5\text{CaO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$) は少なくとも 1350°C までは安定で、 1500°C では分解溶解するようである。

(第3回窯業基礎討論会で発表)

※7 溶出 SiO_2 の分析：分液された試液に亜硝酸ナトリウムを加え $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ としたのち、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ として母液から分離し、モリブデン酸アンモニウムにより発色させて吸光度測定により定量した。分析波長 $410\text{ m}\mu$ [岩崎, 樽谷, 工業用水 3, 57 (1957)]。

ジルコンの合成におよぼす五酸化バナジウムの影響

(昭和40年5月14日受理)

日比野 泰三*・渡辺 紀**・谷田 光明***

ジルコニアとシリカよりジルコンが合成されるとき、五酸化バナジウム、フッ化ナトリウムなどが存在すると、その合成温度は低くなる。この反応機構を明らかにするため、その示差熱分析、各温度に加熱した試料のカラーアナライザーによる光の各波長に対する反射率の測定、およびX線回折、酸化および還元ふん囲気中で加熱した試料のX線回折などより次の結果を得た。

(1) 五酸化バナジウムが存在するときの反応機構は、まずジルコニアと五酸化バナジウムより ZrV_2O_7 が生成し、それが分解しはじめ、それにつれてジルコンが合成される。

(2) 五酸化バナジウムとフッ化ナトリウムが存在するとき、まずバナジウム酸ナトリウムが生成し、その分解と同時にジルコンが合成される。

(3) ジルコンの生成が認められる温度は、酸素ふん囲気中が最も低く、還元ふん囲気中では 1200°C でも認められない。

(4) 反応が始まるまで、バナジウムの酸化物は五酸化バナジウムの状態で存在し、合成反応と同時にその一部のバナジウムが5価よりも低原子価のものとなる。

1 緒言

ジルコニアとシリカよりジルコンを合成するとき、五酸化バナジウムとフッ化ナトリウムなどを添加すると、その反応開始温度は低くなり、反応生成物は緑色または青色を示し、工業的には窯業顔料として使用される。その詳細は Booth¹⁾, Seabright²⁾, 加藤³⁾ らによって報告されている。

ジルコンの熱分解と、その分解物の再結合についての基礎的研

究は、Curtis⁴⁾ によって報告され、その合成反応におよぼす五酸化バナジウムなどの添加の影響についての研究は Matkovich⁵⁾, Statt⁶⁾ らによって報告されている。それらによると、ジルコニアとシリカのみからジルコンが合成される温度は 1300°C 以上であるが、五酸化バナジウム、フッ化ナトリウムなどが添加されると、約 800°C でジルコンが合成されること、その反応機構は、 730°C でジルコニアと五酸化バナジウムとより $\text{ZrO}_2\text{nV}_2\text{O}_x$ で示されるような化合物——ここで x は4または5——が生成し、それがシリカと反応してジルコンが合成されること、またこのジルコンの中にバナジウムが4価の状態で入りこんで緑色または青色を示していることが報告されている。ここで $\text{ZrO}_2\text{nV}_2\text{O}_x$ は 730°C の温度では安定で、室温になると不安定となるために確認できなかったこと、および五酸化バナジウムの挙動については明ら

* Taizo HIBINO 岐阜大学工学部：岐阜県各務原市那加門前町。

** Osamu WATANABE 京都大学工業教員養成所：宇治市五ヶ庄。

*** Mitsuaki TANIDA 揖斐川電気工業(株)大垣工場：大垣市神田町。

1) F. T. Booth, G. N. Peel, *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 61, 359 (1962).

2) C. A. Seabright, H. C. Draker, *Bull. Am. Ceram. Soc.* 40, 1 (1961).

3) 加藤, 中野, 高島, 名工試報 4, 81 (1954).

4) C. E. Curtis, H. G. Sawman, *J. Am. Ceram. Soc.* 36, 190 (1953).

5) V. I. Matkovich, P. M. Corbett, *ibid.* 44, 128 (1961).

6) V. H. Statt, A. Hilliard, *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 48, 133 (1949).

かでないことを付記している。最近、稲垣⁷⁾はこれに対し示差熱分析曲線のみより $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{V}_2\text{O}_5$ は ZrV_2O_7 であろうと報告しているが、確認はしていないようである。著者らは、ジルコニアとシリカに五酸化バナジウム、フッ化ナトリウムなどを添加したとき、その示差熱分析、各温度に加熱した試料のカラーアナライザーによる光の各波長に対する反射率の測定、高温における試料のX線回折、酸化および還元ふん囲気において加熱した試料のX線回折などの結果より、この反応機構を考察したので報告する。

2 実 験

2.1 試料調製

この実験で、ジルコニアは純度 99.3%，シリカは α 石英で純度 99.2%，フッ化ナトリウムは純度 98.0%，また五酸化バナジウムとしては試薬特級のメタバナジン酸アンモニウムを使用し、表 1 に示すような組成比に混合した。

いずれの場合にも、ジルコニアとシリカは等モルになっていて、M II-1 および M III-1 の組成は工業的に用いられるものである。なお M IV の組成は各成分とも等モルのものである。

表 1 調製試料の組成

試料番号	組 成 (%)			
	ZrO_2	SiO_2	NH_4VO_3	NaF
M I	64.6		35.4	
M II-1	62.4	30.6	7.0	
M II-2	59.6	28.1	12.3	
M II-3	55.5	27.1	17.4	
M II-4	52.5	25.6	22.9	
M II-5	47.4	23.1	30.5	
M II-6	42.8	20.9	37.3	
M II-7	39.6	19.3	41.1	
M II-8	36.5	17.8	45.7	
M II-9	31.6	15.4	54.0	
M III-1	59.6	28.4	7.0	4.0
M III-2	55.1	26.8	11.5	6.6
M III-3	51.5	24.6	15.8	9.1
M III-4	46.8	22.7	19.4	11.1
M III-5	40.6	19.4	25.3	14.4
M III-6	37.2	17.8	29.9	17.1
M III-7	32.0	16.5	33.4	18.1
M III-8	28.9	14.0	36.4	20.7
M III-9	25.3	10.8	40.7	23.2
M IV			63.6	36.4

2.2 加熱および生成物の確認

2.1 で調製した各試料の加熱は、炭化ケイ素電気抵抗炉で所定温度に 30 分間保持した。また酸素、都市ガスおよび減圧下などの各ふん囲気中で試料を加熱するときは、その各ガスの流量 3 ml/min で、減圧は 0.5 mmHg で行なった。

示差熱分析は自製の装置で自記式、試料用ルツボは白金製、ルツボ支持箱はベリリア質、熱電対は白金-白金ロジウム、熱的標準粉体には α -アルミナを用い、温度上昇速度は 5°C/min、室温より 1200°C まで操作した。

試料の色の変化は、島津製ボッシュロム・スペクトロニック・カラーアナライザーにより、光の各波長に対する反射率を測定した。

X線回折は東芝製 ADX-103 型 X線ディフラクトメーターを用い、Cu-K α 線で行なった。また高温の場合には東芝製高温試料台を使用した。

3 結果および考察

3.1 五酸化バナジウム添加のときの反応

3.1.1 示差熱分析と加熱試料の色 表 1 に示した試料 M II-1, M II-6, M I および M II-6 の酸素ふん囲気中における示差熱分析曲線を図 1 に、試料 M II-1 および M II-6 の各温度に加熱したものの光の各波長に対する反射率を図 2 と図 3 に示した。

図 1 のいずれの曲線にも 230°C の吸熱、380°C の発熱ピークが

図 1 試料 M I, 試料 M II の示差熱分析曲線

(1): 試料 M II-1, (2): 試料 M II-6, (3): 試料 M I, (4): 試料 M II-6 酸素ふん囲気中

図 2 試料 M II-1 の加熱温度と反射率

(1): 未処理, (2): 300°C, (3): 420°C, (4): 720°C, (5): 800°C, (6): 1200°C

図 3 試料 M II-6 の加熱温度と反射率

(1): 未処理, (2): 300°C, (3): 420°C, (4): 720°C, (5): 750°C, (6): 900°C

認められ、これはメタバナジン酸アンモニウムが分解して五酸化バナジウムになることによるものである。570°C の吸熱ピークは石英の $\alpha \rightarrow \beta$ 変態によるものであるから、試料 M I の曲線には認められない。また 680°C の吸熱ピークは五酸化バナジウムの融解によるものである。試料 M II-1 と試料 M II-6 の曲線の相違は、後者では前者に比較して 570°C のピークが小さく、680°C のピークが大きいことである。これは両者のシリカと五酸化バナジウムの割合の相違によるものである。さらに試料 M I と試料 M II-6 に 700°C の発熱ピークが認められるが、これは Matkovich⁵⁾ の報告している $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{V}_2\text{O}_5$ の生成熱に相当し、3・1・2 で著者らの確認している室温でも安定な ZrV_2O_7 の生成によるものである。これにつづく吸熱ピークは ZrV_2O_7 の分解と同時に、生成する五酸化バナジウムの融解によるものと考えられる。

試料 M II-1 と試料 M II-6 では 800°C より、880°C にわたる発熱ピークが認められる。Berezhnori⁸⁾ によると、ジルコンの合成反応における発熱量は 4.8 kcal/mol であり、また図 6 (6) からもこのピークはジルコンの合成反応によるものである。

図 2 と図 3 をみると、未処理の試料は白色であるが、加熱温度の上昇につれて、メタバナジン酸アンモニウムの分解によって灰色より黄色となるのは、五酸化バナジウムの生成によるもので、それについてオレンジ色は ZrV_2O_7 、緑色はジルコンの合成によるものである。なお図 3 は図 2 よりも五酸化バナジウムの割合の多い試料であるために、さきに述べた緑色には褐色がかったところが認められる。このように加熱試料の示す色の変化と示差熱曲線の示す結果とは一致している。

3・1・2 X線回折 試料 M I の各温度における X 線回折図を図 4 に、各温度に加熱したものの室温における X 線回折図を図 5

図 4 試料 M I の各温度における X 線回折図

(1): 500°C, (2): 630~680°C, (3): 690~730°C, (4): 730~780°C, (5): 790~800°C, (6): ZrV_2O_7
a: ZrO_2 , c: V_2O_5 , •: ZrV_2O_7

図 5 試料 M I の各温度に加熱せるものの室温における X 線回折図

(1): 500°C, (2): 630~680°C, (3): 690~730°C, (4): 730~780°C, (5): 790~810°C

a: ZrO_2 , c: V_2O_5 , •: ZrV_2O_7

に示す。

いずれも加熱温度 500°C まではジルコニアと五酸化バナジウムのみであるが、630°C より新しい化合物が生成しはじめ、700°C ではそれが最も多くなり、それより次第に減少し、790°C ではそれが全部分解してジルコニアと五酸化バナジウムになることが認められる。この生成物は、Peyronel⁹⁾ によって確認された ZrV_2O_7 と同定される。比較のため Peyronel の方法によって合成した ZrV_2O_7 の X 線回折図を図 4-(6) に示す。図 4, 5 より $\text{Zr} \cdot \text{V}_2\text{O}_7$ は 700°C の高温より室温まで安定といえるが、この点が Matkovich⁵⁾ の報告とことなる。図 4 と 5 の相違は、五酸化バナジウムが加熱温度 680°C 以上では融解しているために存在しているため、図 4 に認められないことである。

試料 M II-6 の高温試料台による X 線回折図を図 6 に、各温度に加熱した試料 M II-6 の室温における X 線回折図を図 7 に示す。前述の試料 M I

図 6 試料 M II-6 の各温度における X 線回折図

(1): 500°C, (2): 630~680°C, (3): 690~730°C, (4): 730~780°C, (5): 790~810°C, (6): 830°C
a: ZrO_2 , b: SiO_2 , c: V_2O_5 , d: ZrSiO_4 , •: ZrV_2O_7

8) A. S. Berezhnori, *Dopvidi. Akad. Nauk, Ukr. RSR* 1, 65 (1962).

9) G. Peyronel, *Ceram. Abstracts*, 29, 166 (1946); *Gazz. chim. ital.* 72, 77 (1942).

と同様に、500°C まではジルコニア、シリカと五酸化バナジウムのみであるが、630°Cより ZrV_2O_7 が生成しはじめ、700°C をピークとして減少すると同時に、ジルコンの少量が認められ、790°C になると ZrV_2O_7 の全部が分解し、さらに 810°C ではジルコンの合成量が多くなっている。図 6, 7 の相違点は、前述の試料 M I と同様に図 6 では五酸化バナジウムが認められないことである。

以上の結果から、ジルコニアとシリカに五酸化バナジウムが添加されたとき、加熱温度が上昇するにつれ、まずジルコニアと五酸化バナジウムが反応して ZrV_2O_7 となり、つぎにこれがジルコ

ニアと五酸化バナジウムに分解してのち、シリカとジルコニアとが反応してジルコンが合成されると考えられる。

3・2 五酸化バナジウムとフッ化ナトリウム添加の反応

3・2・1 示差熱分析と加熱試料の色 試料 M Ⅲ-1, M Ⅲ-6, M Ⅳ と M Ⅲ-6 の酸化ふん囲気中における示差熱分析曲線を図 8 に、各温度に加熱した試料の光の各波長に対する反射率を図 9, 10 に示す。

図 8 は 500°C まで前述の図 1 と同じであるが、これ以上の温度ではかなり異なっている。すなわち試料 M Ⅲ-1, M Ⅲ-6 では 520°C と 530°C のところで吸熱ピークがあって、M Ⅲ-1 よりも M Ⅲ-6 のときの方が大きく、前述の M Ⅱ では認められなかったものである。これと試料 M Ⅳ を対比することにより、五酸化バナジウムとフッ化ナトリウムの融解と両者間の反応によってバ

図 8 試料 M Ⅲ の示差熱曲線

(1): M Ⅲ-1, (2): M Ⅲ-6, (3): M Ⅲ-6 の酸素ふん囲気中, (4): M Ⅳ

図 7 試料 M Ⅱ-6 の各温度に加熱せるものの室温における X 線回折図

(1): 500°C, (2): 630~680°C, (3): 690~730°C, (4): 730~780°C, (5): 790~810°C, (6): 830°C
a: ZrO_2 , b: SiO_2 , c: V_2O_5 , d: ZrSiO_4
•: ZrV_2O_7

図 9 試料 M Ⅲ-1 の加熱温度と反射率

(1): 未処理, (2): 260°C, (3): 410°C, (4): 530°C, (5): 880°C, (6): 950°C

図 10 試料 M Ⅲ-6 の加熱温度と反射率

(1): 260°C, (2): 400°C, (3): 530°C, (4): 700°C, (5): 750°C, (6): 800°C, (7): 900°C

ナジウム酸ナトリウムが生成していると考えられる。さらに約 700°C で吸熱、780°C より 840°C にかけて発熱のピークが認められるが、これは 3・1 で述べたジルコンの合成反応によるものといえる。

図 9, 10 で未処理の試料は白色であるが、加熱温度が上昇するにつれて 3・1・1 と同様に、メタバナジン酸アンモニウムの分解によって灰色より茶色となるのは、 V_2O_5 の生成によるもので、500°C 以上になると白色となるのは前述の吸熱ピークによって説明される反応による。さらに温度が上昇すると、灰白色となったのち、青色となる。これはジルコンが合成される直前に分解が起きるのではないかと考える。以上のように、示差熱分析曲線と加熱試料の温度による色の変化とはほぼ一致した結果が得られた。

3・2・2 X 線回折 五酸化バナジウムとフッ化ナトリウムを等モルの割合の試料 M Ⅳ をことなつた条件で加熱したものの X 線回折図を図 11 に示す。

加熱温度 800°C の図 11-1 と、炭酸ナトリウムとメタバナジン酸アンモニウムの加熱により得たバナジン酸ナトリウムの図 11-2 との比較より、図 11-1 はバナジン酸ナトリウムが考えられる。図 11-3 は酸素ふん囲気中、図 11-4 は還元ふん囲気中のもの、前者では五酸化バナジウムの少量が、後者では 5 価よりも低い原子価のバナジウムの酸化物が認められる。これよりバナジン酸ナトリウムは高温になると条件によっては分解し易く考えられる。

試料 M III-6 を各温度で加熱したもの X 線回折図を 12 に示す。510°C ではジルコニア、シリカ、五酸化バナジウムとフッ化ナトリウムの回折線のみであるが、570°C では新しい生成物が認められ、これが前述のバナジン酸ナトリウムで、これは 690°C にて分解しはじめ、同時にジルコンが合成されはじめる。

以上の結果から、ここでは五酸化バナジウムとフッ化ナトリウムが反応して、バナジン酸ナトリウムが生成し、それが分解すると同時にジルコンが合成されると考えられる。

3.3 ふん囲気および添加量と反応開始温度との関係

3.3.1 ふん囲気の影響 図 13 は空気、酸素、都市ガスおよび減圧下などのふん囲気中で加熱した試料の X 線回折図である。試料 M II-1 では、空气中加熱温度 750°C でジルコンの生成は認められないが、同一試料でも酸素ふん囲気中では 750°C でジルコンが生成している。

このように酸素ふん囲気中ではジルコンの合成反応がより低温度ではじまることは、図 1 と図 8 の示差熱分析曲線でも認められる。また同一試料を都市ガスによる還元ふん囲気中で、1200°C に加熱したとき、図 13-1 と同じ X 線回折図が得られた。さらに五酸化バナジウムの添加量の多い試料 M II-6 を都市ガス中および減圧下で加熱したものの回折図、図 13-3 と図 13-4 では五酸化バナジウムが還元された低原子価の酸化物、ジルコニア、シリカのみでジルコンの生成は認められない。

不純物を含まないジルコンは無色透明であるが、五酸化バナジウム、またはそれにフッ化ナトリウムが添加されると、生成するジルコンは緑色または青色を示す。Matkovich⁹⁾ と Booth¹⁾ らによると、この緑色は V^{4+} と V^{5+} の混合、青色は V^{5+} によると

図 11 試料 M IV を各温度に加熱したもの X 線回折図

(1): 600°C, (2): Na_2CO_3 と NH_4VO_3 を等モルずつ混合し、600°C 加熱, (3): 800°C 酸素ふん囲気中, (4): 800°C 還元ふん囲気中
c: V_2O_5 , e: VO_2 , f: V_2O_3

図 12 試料 M III-6 を各温度に加熱したもの X 線回折図

(1): 510°C, (2): 530~570°C, (3): 590~610°C, (4): 620~700°C, (5): 750~800°C, (6): 850°C
a: ZrO_2 , b: SiO_2 , c: V_2O_5 , d: ZrSiO_4 , g: バナジン酸ナトリウム

図 13 試料 M II の各ふん囲気中で加熱したもの X 線回折図

(1): M II-1 750°C, 空气中, (2): M II-1 750°C, 酸素中, (3): M II-6 1000°C, 都市ガス中, (4): M II-6 900°C, 減圧 0.5 mmHg
a: ZrO_2 , b: SiO_2 , d: ZrSiO_4 , e: V_2O_4 , f: V_2O_3

報告されている。

以上のことから、ジルコンが合成されるには酸化バナジウムは五酸化バナジウムであることが望ましいこと、またジルコンが合成されると同時に、五酸化バナジウムの一部のバナジウムが 5 価よりも低原子価のものになると考えられる。

3.3.2 反応開始温度におよぼすふん囲気と添加量 表 1 の各試料を酸素ふん囲気中と大気中で各温度に加熱したものの X 線回折図を求め、Redmond 法¹⁰⁾ によって回折線の強度比較より、ジルコンが 3% 合成されている温度を反応開始温度とし、メタバナ

図 14 試料 M II の NH_4VO_3 の添加量とふん囲気と反応開始温度の関係

(1): 空气中, (2): 酸素中

図 15 試料 M III の NH_4VO_3 の添加量とふん囲気と反応開始温度の関係

(1): 空气中, (2): 酸素中

ジン酸アンモニウムの添加量と反応開始温度との関係を図 14, 15 に示す。これによると、反応開始温度は酸素ふん囲気中が最も低い。これに対し、都市ガスと減圧中では、いずれも 1200°C の高温に加熱してもジルコンの生成は認められなかった。

以上の結果と前述 3・3・1 の結果からジルコンが合成されるためには、酸化バナジウムは五酸化バナジウムが望ましく、それより⁴原子価の酸化物は合成反応を促進しない。

図 13, 14 からメタバナジン酸アンモニウムの添加量が増すにつれて反応開始温度は次第に低下し、空気中と酸素中との温度差が少なくなり、ついにはいずれも 700°C に近づいている。この温度は 3・1 と 3・2 で述べたように、試料 M II では ZrV_2O_7 、試料 M III では酸化バナジウムのナトリウム塩の分解のはじまる温度であることから意味がある。

(昭和 40 年 4 月 2 日, 日本化学会第 18 年会発表)

湿式リン酸アンモニア化の際の諸沈殿物とスラリーの粘度

(昭和 40 年 6 月 14 日 受理)

安藤 淳平*・大村 光彦**・秋 山 堯*

湿式リン酸をアンモニア化する際に生成する各種の非水溶性塩類、すなわちゲル状のリン酸鉄アルミニウム、各種の結晶性リン酸鉄アンモニウム塩類、 $(NH_4)_3AlF_6$ 、 $(NH_4)_2NaAlF_6$ などの性質や生成条件をしらべ、またこれらを含むアンモニア化スラリーの粘度を測定した。スラリーの粘度は酸の成分やアンモニア化条件に応じて 10 cp から 1000 cp 程度まで著しく変化し、この変化は上述の各化合物の生成のしかたに関係しており、またリン酸鉄アルミニウムゲルの構造の変化によっても大きく影響されると思われる。

1 前 が き

湿式リン酸を用いて化成肥料や液体肥料などをつくる場合には、湿式リン酸にアンモニアを吹き込む操作（アンモニア化）が行なわれる。この際、生成するリン酸アンモニウムは液中に溶けているが、ゲル状のリン酸鉄アルミニウムや結晶性のリン酸鉄アンモニウム系化合物 $Q(NH_4FeH_2(PO_4)_2 \cdot 1/2 H_2O)$ 、 $R(NH_4Fe_3H_8 \cdot (PO_4)_6 \cdot 6 H_2O)$ 、 S 、 T などが析出してスラリーとなり、これらの生成状態によってスラリーの粘度、沈降性、ろ過性などが著しく変わり、工場の操業上大きな問題となることがしばしばある。このような変化の原因は、従来ほとんどわかっておらず、したがってその状態を制御する手段についても断片的経験的知識がある程度で、十分な制御は行なわれていないといつてよい。アンモニア化の際の諸生成物の種類、生成条件、特にゲルの組成や構造は複雑なものであるが、著者らはこれらの点に関して若干の知見を得たのでここに報告する。なお、この研究に関連して従来報告のない新しい複塩 $NH_4H_2PO_4 \cdot 4 CaSO_4$ を発見したので、併せて報告する。

2 供試リン酸液

表 1 に示す各種のリン酸液を使用した。A と B は工場でフロリダ鉱石から製造された湿式リン酸である。湿式リン酸中のフッ素化合物の形態や量は、アンモニア化生成物にかなりの影響を与える¹⁾。酸 A の場合はフッ素の大部分はケイフッ酸の形であるが、一部はフッ素イオン F^- になっていると思われる。フッ素の少量の部分は AlF_6^{3-} を形成している可能性も考えられる。酸 B はこ

れと比較のために使用したもので、製造に際しケイソウ土を添加しており、酸中の Si と F の原子数比はほとんど正確に 1:6 の割合で、フッ素はほとんど全部ケイフッ酸 H_2SiF_6 の形になっていると思われる。

表 1 供試リン酸液の比重と成分 (%)

記号	比重	P_2O_5	SO_3	Fe	Al	Ca	Si	F
A	1.35	30.0	2.5	0.4	0.3	0.1	0.5	2.5
B	1.34	25.5	6.4	0.6	0.5	0.2	0.5	2.0
C	1.31	26.0	5.1	0.9	0	0	0	0
D	1.33	26.0	5.1	0.9	0.5	0	0	0
E	1.28	26.0	5.1	0	0.5	0	0	0

C, D, E は試薬のリン酸にリン酸鉄、リン酸アルミニウムを溶かし、これに硫酸を加えて合成したものである。なお、一部の実験ではリン酸液 A, B, C, D, E にさらにナトリウム、フッ素などを添加して用いた。

3 アンモニア化の際の非水溶性生成物の組成

3・1 リン酸液 A による試験

リン酸液 A 100 ml をポリエチレン容器に入れ、約 95°C に保ちながら、アンモニアガスを約 1.5 g/min の速度で加え、pH 2.5 または 3.0, 3.4, 4.0, 4.4, 4.9, 6.0 までアンモニア化し、その pH で 95°C に 2 時間保った後吸引ろ過し、100 ml の熱湯で洗浄し、つぎにアセトンで洗浄して風乾した。この風乾試料の重量を測り、化学分析および X 線分析を行なった。各試料の重量、化学成分および 100°C に 1 時間加熱した場合の重量減少 % を表 2 に示す。なお、pH 測定はいずれの場合もスラリーを水で 100 倍に希釈してから行なった。

各試料ともリン酸と鉄、アルミニウム以外にかなりの量のアンモニアとフッ素を含んでいる。この析出物の組成および原料リン酸液の組成から、リン酸液中の Fe, Al, F および P_2O_5 の各成分が非水溶分中に入った割合を求め、pH との関係を図示すると図 1 となる。析出率は Fe および Al は pH 2.5 では 30% 程度

* Jumpei ANDO, Takashi AKIYAMA 中央大学理工学部：東京都文京区春日。

** Mitsuhiro ŌMURA セントラル硝子（株）宇都ソーダ工場：宇都市。

1) 安藤, 秋山, 工化 68, 1056 (1965)。