Bloss ら¹²⁾は、合成フッ素金雲母結晶について、劈開面上での knoop 硬度を測定し、 b 軸方向は a 軸方向より硬度が大きいといっている。硬度は結合の強さに関係する量であり、雲母の (001) 面上では a 軸方向の結合の数は b 軸方向より 15.5% 多いため、これを切断する力は a 軸に直角の方向が大きいとしている。その結果、1 M 型雲母結晶の 001 面上では強度の弱い線が a 軸と平行に存在すると述べている。熱膨張も、結合の強さに関係する量で、結合の弱い方向は熱膨張も大きい。したがって b 軸方向の熱膨張は a 軸方向より大きくなって当然である。

フッ素金雲母中のフッ素イオンを水酸基イオンで置換すると、表 6 からわかるように熱膨張係数は小さくなる。減少の割合は c

- 12) F. D. Bloss, E. S. Shekarchi, H. R. Shell, *Am. Mineralog.*, 44, 33 (1959).

軸方向が最大で b , a 軸の順になっている。すなわち置換の影響は a , b 軸方向は少ないが c 軸方向は大きい。フッ素イオンと水酸基イオンの置換により格子定数 c_0 は大きくなるといわれ⁷⁾、本実験の結果も表 6 で見られるようにこれを確証している。これは水酸基イオンの分極のため酸素・カリウム間の結合がゆるむためと考えられている。また劈開面上の硬度もフッ素イオンを水酸基イオンで置換すると小さくなるといわれ¹²⁾、これもまた水酸基イオンの分極のためと説明されている。水酸基イオンで置換することにより格子定数 c_0 は大きくなるが、熱膨張係数は小さくなるのは、水酸基イオンの分極率の温度依存性によるためと考えられるが明らかでない。

本実験に使用したブック状結晶は信州大学工学部大門信利教授により育成されたものである。記して謝意を表する。

ジルコン合成におよぼすフッ化ナトリウムとメタバナジン酸アンモニウムの影響

(昭和 41 年 5 月 17 日 受理)

日比野 泰三・山崎 利二・関谷 均^{*1}

ジルコニアとシリカよりジルコンを合成するとき、メタバナジン酸アンモニウムとフッ化ナトリウムが存在すると、その反応温度は低下する。この反応機構を解明するためにフッ化ナトリウム、メタバナジン酸アンモニウム、炭酸ナトリウムおよび塩化ナトリウムを異物質として単独に添加するときの影響、メタバナジン酸アンモニウムと他のナトリウム塩のいずれか一つとを同時に添加するときの影響、それらの添加量の影響、加熱方法による影響、および塩素などのふん囲気のおよぼす影響などを明らかにし、その実験結果より、次のように反応機構を考察した。

1) 加熱温度 700°C 以下ではバナジン酸ナトリウムが生成されることがあるが、700°C で解離する。2) バナジン酸ナトリウムはジルコンの生成反応を促進しない。3) シリカ、五酸化バナジウム、フッ化ナトリウムなどより生成するガラス質とその中に含有される五酸化バナジウムがジルコン合成反応を促進する。

1 緒 言

陶磁器顔料のバナジウム青はジルコニア、シリカ、メタバナジン酸アンモニウムおよびフッ化ナトリウムなどより製造されている。この顔料はジルコンが主成分で、その青色は酸化バナジウムによること、およびその製造条件などについてはこれまで Booth¹⁾などによって報告されているがメタバナジン酸アンモニウムおよびフッ化ナトリウムなどのジルコン合成反応におよぼす影響とその機構についての研究は少なく、これまでは²⁾ バナジン酸ナトリウムがその合成反応を促進するであろうと考えられてきた程度にすぎない。

著者ら³⁾はさきに五酸化バナジウムのみの異物質が、この合成反応におよぼす影響およびその機構について報告したが、その関連としてさらに五酸化バナジウムに加えて、フッ化ナトリウムを

も同時に添加したときの影響については、この添加異物質が合成反応温度を同様に低下させていること、またその機構についてはこれまで考えられていたバナジン酸ナトリウムではなくて、その解離したものがジルコン合成反応に関与していることを簡単に付記した。

さらにこの機構を確認するために、まずフッ化ナトリウム、メタバナジン酸アンモニウム、炭酸ナトリウムおよび塩化ナトリウムなどのおのおのを単独に異物質として添加したときの影響、メタバナジン酸アンモニウムとナトリウム塩類のいずれかを同時に添加したときの影響、添加量による影響、加熱方法の相違および塩素などのふん囲気による影響などについての実験結果より、一知見を得たので報告する。

2 実験方法

2.1 試料調製

この実験で使用した原料は前報と同様で、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%、メタバナジン酸アンモニウムは試薬特級で、炭酸ナトリウム、塩化ナトリウムは試薬 1 級を使用し、表 1 に示すような組成比に混合し、いずれのときもジルコニア、シリカは等モルになっていて、M III-1 の組成は工業的に用いられる組成にちかいいものである。

*1 Taizo HIBINO, Toshiji YAMAZAKI, Hitoshi SEKIYA
岐阜大学工学部：各務原市那加門前町。

- 1) F. T. Booth, G. N. Peel, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 61, 359 (1962); C. A. Seabright, H. C. Draker, *Bull. Am. Ceram. Soc.*, 40, 1 (1961); 加藤悦三, 中野 允, 高島 広夫, 名工試報, 4, 81 (1954).
- 2) 加藤悦三, “陶磁器顔料”, (1960) p. 13.
- 3) 日比野泰三, 渡辺 紀, 谷田光明, 工化, 68, 2322 (1965).

表 1 調製試料の組成 (I)

試料番号	組			成		
	ZrO ₂	SiO ₂	NH ₄ VO ₃	Na ₂ CO ₃	NaCl	NaF
MO	67.4	36.2	—	—	—	—
M II-8	36.5	17.8	45.7	—	—	—
M III-1	59.6	29.4	7.0	—	—	4.0
M III-8	28.9	14.0	36.4	—	—	20.7
M V-1	59.3	28.7	7.0	5.6	—	—
M V-2	59.2	28.6	6.9	—	5.3	—

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前報と同様に、炭化ケイ素電気抵抗炉で所定温度に 30 分間保持した。なお加熱方法は室温より所定温度まで一定昇温速度(300℃/hr)による方法と所定温度中に試料を挿入する方法の二方法をとった。また塩素ガスふん囲気下で試料を加熱するときは、そのガスの流量 3ml/min で行なった。

試料中の生成物などの確認はX線回折図により、その生成量の表現は、おのおのの回折線の最強度線の高さをもって示すことにした。また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、CuK α 線によって行なった。

3 実験結果および考察

3・1 フッ化ナトリウム添加の影響

試料 MO および試料 MO にフッ化ナトリウム 5% 添加したものの加熱温度に対するジルコン生成量の関係を図 1 に、また試料 MO にフッ化ナトリウムの各量を添加し、1200℃ に加熱したものに含まれるジルコン、ジルコニアおよびシリカの量とフッ化ナトリウムの添加量との関係を図 2 に、また図 5-(4), (5), (6) にフッ化ナトリウム添加試料を加熱したもののX線回折図を示す。

図 1 において、フッ化ナトリウムのみ添加した試料でも

図 1 試料 MO とそれに NaF 添加試料との比較

(1): 試料 MO+5% NaF
(2): 試料 MO
H₁: X線回折線の最強度線の高さを示す

図 2 試料 MO に添加する NaF 添加量とジルコン生成量との関係 (加熱温度 1200℃)

(1): ZrSiO₄ (2): ZrO₂ (3): SiO₂

反応開始温度が1150℃

まで低下させられることがわかる。これよりフッ化ナトリウムはこの合成反応を促進するといえる。また図 2 よりフッ化ナトリウム 1% 添加でもジルコンが認められ、それは添加量に比例して増加し添加量 11% で最大となり、それより添加量に反比例し、フッ化ナトリウムと、シリカとが当モル比に相当する 18% 添加量ではジルコンの存在は認められない。また一方、シリカがフッ化ナトリウム添加量 7% で認められなくなるのは、シリカとフッ化ナトリウムが反応して、一部はフッ化ケイ素となって昇華し、一部はケイ酸ナト

リウムとなりこれにシリカが溶融してガラス質となり、またときにはフッ化ナトリウムなども、このガラス質中に存在すると思われる。

いずれにしてもジルコニアとシリカの接触面に上記のような液相が形成され、その液相中のフッ素が Weyl⁴⁾ が報告しているカチオン反撥力を弱める作用をするために、ジルコニアとシリカ相互間の各カチオンが拡散することによって反応が進行すると考えられる。さらにフッ化ナトリウムの添加量が増加すると、シリカはケイ酸ナトリウムおよびフッ化ケイ素⁵⁾ となって、ジルコンは合成されなくなる。

3・2 メタバナジン酸アンモニウムの影響

ジルコン合成におよぼすメタバナジン酸アンモニウムの影響については前報で報告したように、まず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り、それがジルコニアと反応して ZrV₂O₇ が生成し、その分解につれてジルコンが生成し、それと同時に五酸化バナジウムの一部が四酸化バナジウムになると考えられる。ここでさらに ZrV₂O₇ が分解して五酸化バナジウムの生成が認められたのち、はじめてジルコンが生成されることを実験的に確認した。図 3 に、試料 M II-8 を加熱するとき各加熱温度に対するジルコニア、シリカ、五酸化バナジウム、ZrV₂O₇、ジルコンのX線回折最強度線の高さとの関係を示す。なおここでは低原子価の酸化バナジウムがジルコン生成温度よりさらに高温でなければ認められないが、実際には五酸化バナジウムがジルコン生成につれて少量減少し、また生成ジルコンの青色を示すことより五酸化バナジウムの一部が生成ジルコン中に低原子価の酸化バ

図 5 試料 MO に NaF, Na₂CO₃ などを添加したときのX線回折図

(1): SiO₂, ZrO₂, 10% Na₂CO₃, 900℃ 加熱
(2): SiO₂, ZrO₂, 10% Na₂CO₃, 1200℃ 加熱
(3): SiO₂, ZrO₂, 23.8% NaF, 700℃ 加熱
(4): SiO₂, ZrO₂, 23.8% NaF, 800℃ 加熱
(5): SiO₂, ZrO₂, 23.8% NaF, 900℃ 加熱
(6): SiO₂, ZrO₂, 3% NaF, 1200℃ 加熱
S: SiO₂, Z: ZrO₂, Z': ZrSiO₄, F: NaF

4) A. Weyl, *Ceram. Age*, 60, 28 (1952).

5) L. Cini, V. Passalacqua, *Marzo*, 45, 345 (1963).

図 3 試料 M II-8 の加熱温度に対する変化

(1): ZrSiO_4 (2): SiO_2 (3): ZrO_2
(4): V_2O_5 (5): ZrV_2O_7

ナジウムとなって固溶していると考えられる。

またメタバナジン酸アンモニウムの添加量による影響を図 4 に示す。ここで約 13% の添加量まではそれに比例してジルコンの生成量が増加しているが、それ以上では一定となっている。これよりこの合成反応には一定量以下の五酸化バナジウムのみが関与すると考えられる。

図 4 試料 MO に添加する NH_4VO_3 添加量とジルコン生成量との関係
加熱温度 900°C

3.3 炭酸ナトリウムおよび塩化ナトリウムの影響

試料 MO に炭酸ナト

リウムおよび塩化ナトリウムをそれぞれ 3, 5, 10% 添加し、これを 700°C より 1200°C まで加熱したが、その加熱試料中にはジルコンの生成は認められなかった。

これらはいずれもジルコニアとシリカの接触面に加熱により液相を生成する。炭酸ナトリウムはジルコニアおよびシリカのいずれとも反応し、そのナトリウム塩などを生成するのみで反応を促進するとはいえない。図 5-(1), (2) に加熱試料の X 線回折図を示す。

一般に固体反応を促進させるための添加異物質または触媒剤といわれるものの作用する機構については、両固相間に液相を生成し、両相のカチオンの移動を促進すると考えられている。しかしたんに液相を形成するだけで、両相のカチオンは移動できるとはいえない。前述の Weyl⁴⁾ の説のように固体反応ではカチオンの反撥力を遮蔽するアニオン、たとえば酸素のようなものが固体表面に付着すると他のカチオンは拡散し易くなる。この考え方によれば固相間に液相が形成されたとき、前述 3.1 のときのように、フッ素イオンのような電気的陰性度の強いものが存在すると、反応は促進されるのではないかと考える。この塩化ナトリウムの場合、液相を形成するがフッ化ナトリウムに比して、塩素イオンはその陰性度が弱い⁶⁾ ために反応を促進出来ないように考え

られる。

3.4 メタバナジン酸アンモニウムとフッ化ナトリウムとの同時添加の影響

前報でメタバナジン酸アンモニウムと、フッ化ナトリウムとを同時に添加すると、ジルコンの合成反応温度が低下することを報告した。ここではまず両者を同時に添加するときの混合割合、およびこの添加物の添加量が反応におよぼす影響、さらに、各加熱温度に加熱した試料の X 線回折図などよりこの反応機構を解明した。

まずメタバナジン酸アンモニウムとフッ化ナトリウムとを同時に試料 MO に添加するとき、添加物中の両者の割合を表 2 のようにした。ここでは試料 MO が 90%, 添加物は 10% でこの組成は工業的に使用されている組成をもつ試料 M III-1 に近いものである。

表 2 調製試料の組成 (II)

試料番号	組 成 (%)				$\text{NaF} : \text{NH}_4\text{VO}_3$
	ZrO_2	SiO_2	NaF	NH_4VO_3	
M VI-1	60.6	29.4	8.0	2.0	4 : 1
M VI-2	"	"	5.7	4.3	4 : 3
M VI-3	"	"	4.4	5.6	4 : 5
M VI-4	"	"	3.6	6.4	4 : 7
M VI-5	"	"	3.1	6.9	4 : 9
M VI-6	"	"	2.5	7.5	4 : 12
M VI-7	"	"	2.1	7.9	4 : 15
M VI-8	"	"	1.8	8.2	4 : 18
M VI	—	—	36.4	63.6	4 : 7

またこの添加物中の配合比は表 2 の $\text{NaF} : \text{NH}_4\text{VO}_3$ の項に示したが、M VI-4 は、試料 M III-1 に近いもので、試料 M VI-6 がメタバナジン酸アンモニウムとフッ化ナトリウムが等モル配合になるものである。上記試料を 800, 850, 900, 1000°C の各温度に加熱し、フッ化ナトリウムが 4 の比に対するバナジン酸アンモニウムの配合割合と、ジルコンの生成量との関係を図示したのが図 6 である。この図より加熱温度 800°C ではバナジン酸アンモニウムの添加

図 6 NaF と NH_4VO_3 の配合比のジルコン生成におよぼす影響

(1): 800°C (2): 850°C
(3): 900°C (4): 1000°C

量の生成量は増加しているが、900°C 以上になると試料 M VI-4 まではジルコンの生成量が増加しているが、それ以上になると一定になっている。これより試料 M III-1 の組成のものが工業的に用いられるに適していることがわかる。

つぎに、添加量と加熱温度による影響を考察するために、試料

6) L. Pauling, "Nature of the Chemical Bond", 3rd. ed. (1960) p. 93.

図 7 NaF, NH_4VO_3 添加量とジルコン生成量との関係 (加熱温度 900°C)
(1): ZrSiO_4 (2): ZrO_2 (3): SiO_2

図 8 NaF, NH_4VO_3 添加量とジルコン生成量との関係 (加熱温度 1200°C)
(1): ZrSiO_4 (2): ZrO_2 (3): SiO_2

MO に試料 M VII を混合したものを 900°C および 1200°C に加熱し、この加熱により生成したジルコンの量と試料 M VII の添加量との関係を図示したものが図 7, および図 8 である。

この図より 900°C では添加量が NaF で 16% までは、それに比例してジルコンの生成量が増加し、1200°C のように温度が高くなると、添加量が NaF で 7% のところでジルコンの生成量が最大となり、それより多くなるとつれてジルコンの生成量が減少している。これはフッ化ナトリウムのため、シリカがフッ化ケイ素または、ケイ酸ナトリウムになるためでないかと考えられる。

著者らは 前報で試料 M III-6 の各加熱温度における X 線回折

図 9 試料 M III-8 加熱方法の相違による影響を示す X 線回折図

- (1): 挿入法 750°C 5 min (4): 昇温速度 300°C/hr 650°C
(2): 挿入法 750°C 10 min (5): 昇温速度 300°C/hr 700°C
(3): 挿入法 750°C 30 min (6): 昇温速度 300°C/hr 750°C
S: SiO_2 , Z: ZrO_2 , ZS: ZrSiO_4 , N': Na_2SiO_3

図を示し、これより 610°C の温度まではバナジン酸ナトリウムが認められるが、700°C ではそれが認められなくなってくる。それよりさらに加熱温度が高くなると、ジルコンが認められることより、前述のように加熱の過程において、バナジン酸ナトリウムが生成するが、これはジルコンの合成反応とは関連がないように考えられる。ここでさらに加熱方法について検討をこころみた。これまでの各試料は 2・2 で述べた昇温速度 300°C/hr によるものである。これに対し所定温度中に試料を挿入する加熱方法をこころみ、その加熱試料のおおのの X 線回折図を図 9 に比較して示す。これによると、いずれの加熱方法によるものもジルコン合成反応直前では、バナジン酸ナトリウムは存在しないことは明らかである。ただ両者の相違する点は前者には同定できない回折線があり、後者には僅かにケイ酸ナトリウムが認められる以外はジルコニア、

シリカのみであることである。またいずれも反応直前では、シリカの回折線の高さが低くなっている。このことよりフッ化ナトリウム、五酸化バナジウムおよびシリカが反応してガラス質が生成していると考えられる。

以上の実験結果より、メタバナジン酸アンモニウムとフッ化ナトリウムの配合割合は、上述のようにシリカとガラス質を生成するような割合がよく、またその添加量は酸化ナトリウムがシリカをケイ酸ナトリウムとして、ジルコン生成を抑制しない量が良いと考えられること、および X 線回折図より反応直前は上記のような状態であることより、これまで述べてきたように、生成するガラス質中の五酸化バナジウムの活性な酸素、およびフッ素がジルコン合成反応を促進すると考えられる。

3・5 塩素ふん囲気などによる影響

前述の実験はすべて大気中におけるもので、反応系より、加熱時にフッ素がフッ化ケイ素などの状態でのぞかれることがある。このようにして反応系よりフッ素が減少するときの割合によって、ジルコンの生成量が影響をうけることが認められた。そこでフッ素のふん囲気の影響を明らかにする必要があるが、その代りに塩素ふん囲気によってその傾向を推察し、それにもとづいて後述の簡単な方法によって、フッ素ふん囲気の影響を考察した。

まず試料 M V-1 のようにメタバナジン酸アンモニウムと炭酸ナトリウムを添

図 10 塩素ふん囲気中におけるジルコン生成速度

- (1): 1000°C Cl_2 中, (1'): 空気中
(2): 950°C Cl_2 中, (2'): 空気中
(3): 900°C Cl_2 中, (3'): 空気中
(4): 850°C Cl_2 中, (4'): 空気中

加物とした試料を空気中および塩素ふん囲気中で加熱し、各温度に加熱したもののジルコン生成速度を図10に示す。これよりいずれの加熱温度でも塩素ふん囲気中が、空気中よりジルコンの生成速度が大であることがわかる。これは恐らく、塩素の存在によりバナジン酸ナトリウムおよびケイ酸ナトリウムの生成が抑制され、炭酸ナトリウム、シリカ、五酸化バナジウムおよび塩素を含むガラス質が生成し易い上に、ハロゲンイオンが五酸化バナジウムの酸素と同様に、ジルコン生成反応を促進すると考えられる。

以上の結果より、フッ素ふん囲気もまた塩素と同様にジルコン生成反応を促進すると考えられるので、厳密にはフッ素ふん囲気とはいえないが、次のような簡単な方法によって推察した。

前述と同一の試料 MV-1 を、つぎのそれぞれの等モル混合物—— NH_4VO_3 と Na_2CO_3 , NH_4VO_3 と NaCl , NH_4VO_3 と NaF ——の熱分解によるガスの充満した密閉燃焼管中で加熱した。その加熱試料のX線回折図を示すと図11のようになり、フッ素ふん囲気中でも塩素ふん囲気中と同様に、空気中よりもよいといえ

図11 ふん囲気のジルコン生成量におよぼす影響

(1): $\text{NH}_4\text{VO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ の分解物中 (2): $\text{NH}_4\text{VO}_3 \cdot \text{NaF}$ の分解物中
(3): $\text{NH}_4\text{VO}_3 \cdot \text{NaCl}$ の分解物中
加熱温度 900°C S: SiO_2 , Z: ZrO_2 , Z': ZrSiO_4 , N': Na_2SiO_3

る。

また試料 MV-2 についても同様の結果が得られた。

(昭和40年4月2日, 日本化学会第18年会一部発表)

メタバナジン酸アンモニウムの熱分解

(昭和41年5月9日受理)

加藤 誠軌・谷口 雅男・久保 輝一郎^{*1}

NH_4VO_3 の熱分解過程を高温X線回折法によって種々の雰囲気中で観察し、分解過程で生ずる4種類の新中間化合物を単離し反応の機構を明らかにした。

真空ないし通風のよい条件下 NH_4VO_3 を 155°C に加熱すると中間化合物Iがえられる。この化合物は空気中では 230°C で分解して無定形酸化バナジウムとなる。通風のよくない条件下 NH_4VO_3 を 180°C に加熱すると中間化合物IIがえられる。この化合物は正方晶系の回折図形を示し、280°C まで安定である。中間化合物IIIは通風のもっとも悪い条件下 NH_4VO_3 を 215°C に加熱して得られる。この化合物の特徴回折線の面間隔値は製造条件によって差があり ($d=8.0\sim 8.6\text{ \AA}$)、化学組成も異なっている。この化合物は 280°C 以上では分解する。

H_2 ガスによる V_2O_5 の還元過程において、最終生成物の V_2O_3 は常に新中間化合物 VO_x (特徴回折線: $d_1=3.52\text{ \AA}$, $d_2=2.98\text{ \AA}$, $d_3=3.08\text{ \AA}$, $d_4=6.2\text{ \AA}$, $d_5=5.8\text{ \AA}$) の生成、分解の過程をへて生ずることがわかった。

V_2O_5 の熱膨張はc軸方向に著しい (600°C で約3%)。

1 緒 言

メタバナジン酸アンモニウムは酸化触媒として工業的に重要な V_2O_5 の原料で、空気中で加熱すると NH_3 と H_2O とが2:1の割合で離脱して五酸化バナジウムを生ずる。

しかしながらこの熱分解において、 2NH_3 と H_2O とが一時に放出されて直ちに V_2O_5 を生ずるものか、中間化合物や異なる分解過程が存在するものかについては決定的なことは明らかではない。それは NH_3 と H_2O の分圧をそれぞれ独立に制御することが実験的に極めて難しく、また従来の熱分析、示差熱分析、ガス分析、X線回折、平衡測定などの研究手段ではかかる反応の過程を精細に追跡し、分解反応の機作を明らかにするのが困難なためであって、従来報告されている多くの報文にも相互に矛盾しているものがみられる。

NH_4VO_3 の熱分解過程に関する既往の研究としては次のものがある。Dubois¹⁾ は種々の分解条件下いくつかの中間化合物の生成することを認め、Duval²⁾ は HVO_3 を、Sesbes³⁾ は $(\text{V}_2\text{O}_5)_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の存在を主張した。Šatava⁴⁾ は不活性気体中で 400°C で $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{VO}_2 \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$ の生成することを、多羅間⁵⁾ は $(\text{NH}_4)_2\text{O}(\text{V}_2\text{O}_5)_3$ の生成を述べ、未知のX線回折図形を示した。

Trau⁶⁾ は 125~227°C の間の加熱減量曲線に二つの変曲点が生ずることを認めた。さきに谷口⁷⁾ は通気式 DTA, ガス分析, マイクロ DTA などを用い 200~300°C で NH_3 と H_2O とが2:1

- 1) P. Dubois, P. Breton, *Compt. Rend.*, 206, 1969 (1939).
- 2) C. Duval, "Inorganic thermogravimetric analysis" Elsevier Pub. Co., Amsterdam (1953) p. 170.
- 3) T. A. Sesbes, *Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul., Sér. C*, 20, 272 (1955).
- 4) V. Šatava, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 24, 2172 (1959), *Chem. Abst.*, 54, 144 f (1960).
- 5) 多羅間, 寺西, *工化*, 55, 68 (1952).
- 6) J. Trau, *Ann. Soc. Chim. Polonorum*, 36, 1365 (1962).
- 7) M. Taniguchi, T. R. Ingraham, *Can. J. Chem.* 42, 2467 (1964); 触媒, 6, 43 (1964).

*1 Masanori KATO, Masao TANIGUCHI, Teruichiro KUBO
東京工業大学: 東京都目黒区大岡山.