TMODA-Cl の濃度が高い部分があり、それぞれ約 78°C および 60°C で融解すると考える。SA をアセトンで抽出すると約 78°C のピークは消滅し (図 11), 図 12 の赤外吸収スペクトルから知られるように吸着量は減少している。

90 meq-(TMODA-SA)/100 g-clay 以上で 12.5 Å および 15.5 Å の層間隔が現われる理由については、ベントナイト層間の性質と吸着有機物の立体配置の関係として説明されるべきことではあるが明確な説明はできない。一つの可能性として考えられること

は、ある特定の層間では吸着有機物は立上った配置をとり、多量の吸着が進行する結果各層間の吸着量が均一にならないことである。

本研究において赤外吸収スペクトルの測定に協力された京都大学化学研究所竹中 享氏に感謝する。有機ベントナイト試料を提供された白石工業株式会社本社研究所、長谷川 博、近藤三二氏に感謝する。

気相法によるフッ素石綿の合成条件^{*1,*2}

(昭和 43 年 1 月 20 日 受理)

斎藤 肇^{*3}・山井 巖^{*4}・山田 栄一^{*4}

前報では天然の温石綿中の水酸基をフッ素イオンで置換した組成よりフッ素過剰の $0.5 \text{ MgO} \cdot 2.5 \text{ MgF}_2 \cdot 2 \text{ SiO}_2$ 組成の熔融体とフッ化ナトリウムから、二重ルツボ式徐冷法により石綿状繊維を気相から合成できることを報告した。本報では前報でえられた結果と合成に際し生成する気相の化学分析結果から、合成に適する原料混合組成について検討し、かつ最適の熱的合成条件を求めた。この結果、フッ素石綿の収量は気相中に存在するマグネシウム量によって支配され、ついでアルミニウム量に影響をうけ、 $2 \text{ MgO} \cdot \text{MgF}_2 \cdot 0.5 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ SiO}_2$ 組成の原料混合組成がさらに適当であることがわかった。また、この熔融体組成を用いてさらに好結果をうるには、マグネシウムの気相への移動を増加させる手段を検討する必要を認めた。つぎに最適の熱的合成条件は、ルツボを 1400°C で 2 時間保持した後、150~200°C/hr で 1245°C まで徐冷し、この温度に保持したときであった。

1 緒 言

著者らは前報において天然の温石綿中の水酸基をフッ素イオンで置換した組成よりフッ素過剰の原料混合物を投入した黒鉛ルツボを、さらに大型の黒鉛ルツボ中に入れ、両ルツボ間にフッ化ナトリウムを投入密封し、いわゆる二重ルツボ式徐冷法により石綿状繊維を気相から合成する可能性について報告した。このとき生成結晶は β -炭化ケイ素繊維状品を含む蛇紋岩系と角閃石系のフッ素石綿の混合物であると推定し、またフッ素石綿結晶中にはアルミニウム原子が存在することを認めた。本報では、この結果からさらに好結果をうると推定される二、三の原料混合組成について合成を行なうと同時に、合成時における気相の化学分析を行ない、これらからより合成に適する組成について検討し、かつ最適の熱的合成条件を求めた結果を報告する。

2 実験および考察

2.1 原料混合組成

2.1.1 合成による組成の検討

2.1.1.1 組成の選定 実験に使用した原料混合組成はつぎの 3 種類である。

(A) $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_4\text{F}_6$, (B) $\text{Na}_{1.5}\text{Mg}_4\text{AlSi}_8\text{O}_{21.75}\text{F}$, (C) $\text{Mg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{9.5}\text{F}_2$

*1 この報文を「合成石綿に関する研究 (第 23 報)」とする。

*2 前報 (第 22 報), 斎藤 肇, 山井 巖, 工化, 71, 354 (1968)。

*3 Hajime SAITO 名古屋大学工学部応用化学教室: 名古屋市千種区不老町。

*4 Iwao YAMAI, Eiichi YAMADA 北海道大学工学部 応用化学教室: 札幌市北 12 条西 8 丁目。

(A) 組成は他の組成と比較するために前報で用いた組成である。蛇紋岩系に属するフッ素温石綿組成 $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_4\text{F}_6$ は前報でのべたように 1400°C では完全均一に熔融しないので、フッ素過剰の均一に熔融する本組成を用いた。

(B) 組成は角閃石系フッ素石綿組成に近い組成である。前報から生成結晶の一部は角閃石系フッ素石綿と推定されている。一方、(A) 組成中にはマグネシウムを多く含み、かつ合成時にはフッ化ナトリウムを使用している。したがって角閃石系フッ素石綿組成としてはまずフッ素リヒテライト $\text{Na} \cdot \text{NaCa} \cdot \text{Mg}_6\text{Si}_8\text{O}_{22}\text{F}_2$ を考えるのが妥当である。しかし前報でのべたように生成結晶中にはアルミニウムが存在し、かつ (A) 組成にはカルシウムを含まないので、マグネシウム 1 原子をアルミニウムで置換すると同時にカルシウムをナトリウムで置換して、イオン電荷を調整した組成 $\text{Na}_3\text{Mg}_4\text{AlSi}_8\text{O}_{22}\text{F}_2$ を考える。つぎに (A) 組成中にはナトリウムを含まずかつ蛇紋岩系フッ素石綿よりフッ素過剰組成である。したがって、(C) 組成である中間組成の選定のため (B) 組成は均一熔融の可能な限界内で、できるかぎりフッ素が少なくかつナトリウムの多い組成を考える。このためナトリウムとフッ素量をそれぞれ 0.5~3 原子、0.5~7 原子間で変化させた 28 種類の原料混合物を 1400°C で 1 時間保持後、急冷物の顕微鏡観察から前記条件を満足するフッ素角閃石系組成として (B) 組成を選定した。

(C) 組成は、マグネシウム量が (A), (B) 両組成の中間、アルミニウム量はさらに多く、かつフッ素量が中間にあり、均一に熔融する組成として選定したが、これはまた前報において生成結晶が蛇紋岩系と角閃石系フッ素石綿を混合していると推定されたことにもよる。

2.1.1.2 合成条件 フッ素はすべてフッ化マグネシウムで混

合し他はすべて酸化物を用いた。使用した原料は前報に示したものと同一である。(A),(B)および(C)組成の原料混合物 30 g を黒鉛ルツボ中に投入し、これをさらに大型の黒鉛ルツボに入れ、両ルツボ間にフッ化ナトリウム 50 g を投入し、大型ルツボを封じた。これを前報と同一装置を用いて 1300°C まで 5.5 時間で昇温し、1400°C まで 50 min で昇温、1 時間保持した後、所定の温度まで 300°C/hr で徐冷し、この温度に 2 時間保持後放冷した。この条件下ではルツボ内外の温度差は最高 25°C で、定温保持ではその差は無視できる程度であることを確かめ、温度測定はルツボ外で行なった。

2.1.1.3 実験結果 多数の実験結果中、その数例について表 1 に最終保持温度、合成後の母岩および融剤残量、ならびに収量を示した。

表 1 原料混合組成の比較

番 号	保 持 温 度 (°C)	母岩量の変化 (wt%)	フッ化ナトリウム量の変化 (wt%)	収 量 (mg)
A-7	1240	87	36	<1
A-9	1245	90	44	<1
A-8	1248	87	34	<1
B-7	1230	97	42	0
B-9	1235	98	56	2~3
B-4	1240	103	56	10
B-17	1245	100	51	2~3
B-8	1250	97	40	1
C-4	1237	100	52	5
C-5	1244	110	52	20
C-6	1248	86	76	0

2.1.1.4 考察 表 1 以外の最終保持温度では、各組成ともにほとんど繊維状晶の生成は認められなかった。このことと表 1 から結晶生成は大体 1235~1245°C 間で行なわれるものと考えられる。結晶生成は(C)組成がもっとも良好であり、ついで(B)組成である。(A)組成では生成量はこの条件下では非常に少量で、温度による差はこの温度範囲内では認められなかった。このことは、生成結晶中に蛇紋岩系と角閃石系フッ素石綿の双方が混合され、かつ結晶中にアルミニウムが存在するという前報の結果を裏付けるものと考えられる。また一方では、比較的結晶生成が良好のときは、フッ化ナトリウムの蒸発量が約 50~55% 程度で、かつ合成後の母岩の重量は合成前より増加している。このことは合成過程においてフッ化ナトリウムの蒸気圧が溶融体から生成する気相の蒸気圧に比して大きいと、溶融体表面付近に結晶化する組成の高濃度の気相が存在し、この位置で結晶が生成することを示唆し、フッ化ナトリウム蒸気の一部はこの気相中を拡散して溶融体中に入るものと思われる。フッ化ナトリウムの蒸発量がこれより少ないときは、溶融体から生成する気相は一樣に全空間に拡がる速度がはやく、かつ鉱化剤としてのフッ化ナトリウム量も少なく、一方多すぎると溶融体からの気相生成量を抑制して、いずれの場合も結晶生成は不良となったものと推定される。以上から、原料混合組成は(C)組成が適当で、フッ化ナトリウムの蒸発量が適量のとき好結果がえられる。

2.1.2 化学分析による組成の検討

2.1.2.1 化学分析試料 生成結晶はいずれの組成からえられたものも X 線回折ならびに赤外吸収スペクトルから大体同一であると考えられたので、それらの混合物を用いた。また、前報から生成結晶は β -炭化ケイ素とフッ素石綿の混合物で、これに少量のフッ化ナトリウムその他の水溶性化合物および炭素を含んでい

る。したがって、まず生成結晶は口液にフッ素イオンが検出されなくなるまで水洗した。つぎに、これをフッ化水素酸と硫酸で分解したが、分解残分は X 線回折により β -炭化ケイ素であることを確かめ、その量は定量の結果 81.6% であった。化学分析は β -炭化ケイ素を除いたものについて行なった。一方、組成(A),(B)および(C)を用いたとき、1400°C で生成する気相は磁製管により炉外に吸引導出した後、冷却捕集した。このとき、フッ化ナトリウムが多量に存在するので固相として捕集されずに気相として分析試料外に逃げる元素はほとんどないものと考えられる。例えばフッ化ケイ素は常温では気相であるが、フッ化ナトリウムと化合して固相となる方が安定であるので、気相をカセイカリ溶液中を通して捕集できなかった。以上の生成結晶ならびに気相の固化物をつぎの分析方法により化学分析を行なった。

2.1.2.2 分析方法 ケイ素はアルカリ溶融後、炭酸アンモニウム-酸化亜鉛法¹⁾によりケイ酸として定量した。フッ素は硝酸トリウム法²⁾によった。その他のものは、試料をフッ化水素酸と硫酸で分解した後、過塩素酸法³⁾によりフッ素をまず完全に除いた。これを水にとかした溶液より、アルミニウムはリン酸アルミニウム法⁴⁾、マグネシウムはオキシシ法⁵⁾、2 価の鉄は α -フェナントリン法⁶⁾ およびナトリウムは蛍光分析法⁷⁾ で定量した。

2.1.2.3 分析結果 生成結晶から β -炭化ケイ素を除いた繊維状晶および各原料混合組成からえられた気相の凝固物を水洗したものの化学分析結果を表 2 に示した。

表 2 化学分析値 (%)

成 分	結 晶	(A)組成	(B)組成	(C)組成
SiO ₂	72.5	78.2	75.0	80.7
Al ₂ O ₃	11.4	8.71	10.3	12.2
MgO	11.1	0.90	0.86	0.82
FeO	0.59	0.18	0.22	0.24
Na ₂ O	1.40	— ^{a)}	— ^{a)}	— ^{a)}
F	3.47	6.40	2.76	4.85
加熱減 ^{b)}	—	5.99	4.66	4.90

a) 水洗後の分析のため、分析してもあまり意味がないので行なわなかった。

b) 800°C で恒量になるまでの減量で、結晶では恒量になった後の分析値である。他の加熱減は不純物の炭素によるものである。

さて、生成結晶は前述のように少なくとも 3 種類の結晶の混合物であるが、その主結晶は角閃石系の (Si₈O₂₂) を構造単位とする結晶と考えられるので、表 2 の分析値を用いてケイ素原子を 8 として他の原子数を計算した結果を図 1 に示した。

2.1.2.4 考察 図 1 に示した結晶の化学分析からえられた原子比からは、(Si₈O₂₂) を構造単位とする主結晶の化学組成式を推定することは困難なようである。しかし結晶中の原子比と各原料混合組成からえられた気相凝集物中のそれらを比較すると、つぎのことがわかる。まず、共存した β -炭化ケイ素および炭素を除去した結晶中には、かなりの量のアルミニウムと少量の 2 価の鉄

- 1) 学振第 19 小委会編, “鉄鋼化学分析全書(下巻)”, 日刊工業新聞社 (1952) p. 505.
- 2) H. R. Shell, R. L. Craig, *Anal. Chem.*, 26, 996 (1954).
- 3) 日本化学会編, “実験化学講座 (第 15 巻)”, 丸善 (1958) p. 400.
- 4) 学振第 19 小委会編, “鉄鋼化学分析全書(下巻)”, 日刊工業新聞社 (1952) p. 487.
- 5) 学振第 19 小委会編, “鉄鋼化学分析全書(下巻)”, 日刊工業新聞社 (1952) p. 491.
- 6) 日本工業標準調査会編, “工業用水試験法”, (1957) p. 96.
- 7) 日本工業標準調査会編, “工業用水試験法”, (1957) p. 85.

を含む。このうち、アルミニウムは (A) 組成では外ルツボ中のフッ化ナトリウムによるルツボの侵食により気相中に混入したもので、(B)および (C) 組成ではこれと原料として加えたものの含量である。また 2 価の鉄は原料中の不純物とルツボの侵食によるものの含量である。図 1 からわかるように、結晶中のアルミニウム量は (A)、(B) および (C) 組成からの気相凝集物に比して多く、

図 1 ケイ素原子数を 8 とした他の原子比

(C) 組成がもっともこれに近い。特に顕著なことは、結晶中のマグネシウム量に比して各組成の気相凝集物中の量は圧倒的に少ない。2 価の鉄は少量でかつその差は小さいので結晶生成には影響せず、またナトリウムおよびフッ素は各組成からの気相中には十分な量が存在しうる条件であるので、その量の差は酸化剤としては考慮を要するかも知れないが、結晶成分からはほとんど影響しないものと考えられる。以上から、結晶生成量に影響するのは、気相中のマグネシウム量であり、ついでアルミニウム量である。したがって、マグネシウム量を気相中に増加させる手段が収量を支配するとともに、この実験条件下ではアルミニウム量の比較的多い (C) 組成が組成的にはもっとも好結果をえやすいことが了解でき、このことは合成実験結果と一致した。

2・2 熱的合成条件

2・2・1 熔融温度における保持時間

前項において結晶生成状態は熔融体から生成する気相およびフッ化ナトリウムの蒸気相の関連状態によって変化することが推定された。これは高温において熔融体から生成する気相の圧力がフッ化ナトリウム蒸気圧に比してかなり小さく、かつ蒸気圧の温度係数もかなりの差異があることに帰因すると考えられ、熔融温度によってもかなりの差異が生ずるものと思われる。この実験では熔融温度は 1400°C であり、それぞれの蒸発速度に差があると考えられるので、保持時間によって結果に差を生ずるものと思われる。この点について実験を行なった。

2・2・1・1 合成条件 原料混合組成は前項で好結果をえた (C) 組成を用いた。熱的合成条件は前項と同一の昇温および徐冷速度、ならびに定温保持時間を用いた。1400°C での熔融時間は 0.5~3 時間とし、定温保持温度は前項でもっとも好結果をえた 1245°C とした。

2・2・1・2 実験結果および考察 1400°C における保持温度、徐冷速度、収量ならびに反応後の熔融体およびフッ化ナトリウム部の量的変化を表 3 に示した。

前述のようにフッ化ナトリウムの蒸気圧は熔融体から生成する気相の圧力に比して大きいので、その気相中を拡散した熔融体中に入るために反応後の熔融体重量は増加し、フッ化ナトリウム量は減少する。好結果をうる両気相の関連状態は、反応後の熔融体増量が約 10%、フッ化ナトリウムの減量が約 60~80% 程度の

表 3 保持時間変化の影響

番号	保持時間 (hr)	熔融体重量変化 (wt%)	NaF の減量 (%)	徐冷速度 (°C/hr)	収量 (mg)
C-15	0.5	108	44	200	2~3
C-13	1	108	52	200	8~10
C-16	2	110	76	200	15~16
C-12	3	110	84	200	15
C-8	1	108	52	300	7~8
C-14	2	110	64	300	10~12

ときである。表 3 から、徐冷速度は 200°C/hr および 300°C/hr のいずれにおいても保持時間は 2 時間で十分であることがわかる。これ以上の時間ではフッ化ナトリウムの蒸気量が多すぎるために、熔融体表面付近の結晶化に必要な成分の濃度が小さくなることが主因で収量はそれほど増加しないものと思われる。

2・2・2 徐冷速度

前項における実験結果から、1400 から 1245°C までの徐冷速度の変化によってかなり生成結晶の収量が異なることが予想されるので、この点について実験を行なった。

2・2・2・1 合成条件 原料混合組成とその量、フッ化ナトリウム量、1400°C までの昇温過程および 1245°C における保持時間は前項と同一にした。1400°C の保持時間は前項の実験から 1~2 時間とし、1400 から 1240°C までの徐冷速度は 25~100°C/hr とした。

2・2・2・2 実験結果および考察 徐冷速度 1400°C における保持時間、反応後の熔融体およびフッ化ナトリウムの重量変化ならびに収量を表 4 に示した。

表 4 徐冷速度変化の影響

番号	徐冷速度 (°C/hr)	熔融時間 (hr)	熔融体重量変化 (wt%)	NaF 重量変化 (%)	収量 (mg)
C-21	1000	2	107	62	8
C-22	450	2	113	62	6
C-18	350	1	108	50	7
C-5	300	1	110	52	7~8
C-14	300	2	110	64	10~12
C-16	200	2	110	76	15~16
C-23	150	2	107	86	18
C-24	50	2	110	87	5
C-25	25	2	112	90	7

表 4 から徐冷速度が 300°C/hr のときは、1400°C での保持時間は 1 時間より明らかに 2 時間が好結果がえられ、前項における結果を確認できる。徐冷速度は 150~200°C/hr のときにもっとも好結果がえられ、これより大きくても小さくても結果は不良となる。徐冷速度が大きすぎると、結晶化に最適の温度範囲を通過する時間が不足するほか、結晶生成に必要な量あるいは酸化剤として必要なナトリウム量の供給が不足することにもよるものと思われる。このような場合は熔融塊表面に結晶以外に白色無定形の固化物を生成する。一方、徐冷速度が小さすぎると、フッ化ナトリウムの蒸気量が結晶生成に必要な量より過大となり、熔融体表面上の結晶生成に必要な成分組成濃度が減少するのが結晶化を不良にする主因と考えられ、このような場合にはフッ化ナトリウム蒸気の熔融体中への移行は非常に多くなり、反応後の母岩の増量は特に大きい。

2・2・3 定温における保持時間

これまでの実験においては、徐冷後の 1245°C の定温における保持時間はすべて 2 時間とした。この保持時間を変化させたときの影響について実験を行なったが、徐冷速度 150~300°C/hr の範囲では保持時間 30 分ないし 2 時間ではほとんど結晶生成量には

差を生じなかった。この結果と、表1におけるC-4~C-6の結果を考え合せると、この温度付近での結晶生成がもっとも顕著であるが、結晶生長の場の容積がそれほど大きくないために差を生じなかったものと思われる。

以上から最適の熱的合成条件は、ルツボを1400°Cで2時間保持した後、1245°Cまで150~200°C/hrで徐冷し、この温度に保

持するときであることがわかる。

この研究は著者の一人である斎藤が北大工学部応用化学教室に在職中に行なわれたものであり、昭和40年11月に第10回人工鉱物討論会で講演した。なお、研究費の一部は文部省機関研究費を使用した。

クエン酸ナトリウム溶液におけるモリブデン酸イオンの電極反応^{*1}

(昭和43年2月7日受理)

小村 照寿・今永 広人^{*2}

水溶液電解におけるモリブデン合金の異常共析を解明する一助として、クエン酸浴におけるモリブデンの低級原子価状態への陰極還元反応をポーラログラフ的ならびにクロノポテンシオメトリーの方法によって検討した。本溶液中ではモリブデン酸イオンは非可逆的に3価状態まで還元される。pHが6以上では、 MoO_4^{2-} の還元反応が起こりその電流-電位曲線は(1)式によって表わされる。

$$E = E_{1/2} - \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{i}{i_d - i} \quad (1)$$

半波電位は(2)式に従い、pHの増加にともなうに負に移動し、pHが10以上では MoO_4^{2-} の還元波はまったく認められない。(2)式の関係から1molの水素イオンが1molの MoO_4^{2-} の還元に関与することがわかった。したがってpH6~9の領域において電極反応は(3)のように表わされる。

$$E_{1/2} = E_0' - \frac{2.3 RT Z}{\alpha n F} \text{pH} \quad (2)$$

められない。(2)式の関係から1molの水素イオンが1molの MoO_4^{2-} の還元に関与することがわかった。したがってpH6~9の領域において電極反応は(3)のように表わされる。

pHが3~6では、 MoO_4^{2-} の還元電位よりも正の電位において HMoO_4^- の還元が起こり、その波高はpHの減少とともに増加してくる。

1 緒 言

単塩水溶液からモリブデンを電析させることは困難であるが、鉄族遷移金属の共存する混合塩水溶液から合金として析出させることが可能であり、著者らはクエン酸塩浴におけるニッケル・モリブデン合金電着に関する一連の研究を報告してきた¹⁾。

このようなモリブデンの異常共析現象は、誘導共析説²⁾、水酸化皮膜説³⁾、錯形成説⁴⁾などによって推論されているが、いずれもモリブデン自体の低級原子価状態への還元機構の解明が十分でなく、満足できる決定的な結論を与えるには至っていない。

ポーラログラフ的研究によれば、モリブデンは塩酸、硫酸、リン酸あるいは過塩素酸などの強酸性溶液中で2~4段の還元波を示すが⁵⁾、このような知見をモリブデン合金電着浴のような酸性

度の低い溶液中の還元過程にそのまま適用するのは妥当ではない。

本研究はモリブデンの異常共析を解明する一助としてクエン酸浴におけるモリブデン酸イオンの陰極還元反応をポーラログラフならびにクロノポテンシオメトリーによって検討した。

2 実 験

2.1 溶液の精製

市販1級品を2回再結晶した後、蒸留水に溶解させ白金電極を用い3時間予備電解を行なってモリブデン酸ナトリウムを精製した。クエン酸、水酸化ナトリウム(いずれも特級品)も同様に予備電解することによって精製した。モリブデン酸ナトリウムとクエン酸を必要な組成に混合し、水酸化ナトリウムで所定のpHに調節した。

2.2 定電位電解およびポーラログラフ

定電位電解装置を図1に示した。電解には柳本製定電位電解装置VE-3型を使用し、通電量を銀電量計で測定した。電解中はマグネチックスターラーで水銀陰極を絶えずかきまぜて、電解液中に水素ガスを吹き込みながら実験を行なった。定電位電解後のポーラログラフの測定においては、溶液を図1の水素導入管によりポーラログラフセル内に吸収移動させ通常のようにポーラログラフを記録した。この間、溶液が大気に接すると低級原子価モリブデンは酸化されるおそれがあるので、水素ガスにより溶液と大気の接触を可及的に防止した。電流-電位曲線の測定においては、電極反応が定常状態を保つように比較的小さい加電圧変化速度(240

*1 この報文を「ニッケル・モリブデン合金電着に関する研究(第7報)」とする。

*2 Akitoshi KOMURA, Hiroto IMANAGA 金沢大学工学部工業化学科：金沢市小立野。

1) 今永広人, 工化, 67, 282 (1964); 今永広人, 工化, 67, 803 (1964)。

2) L. O. Case, A. Krohn, *J. Electrochem. Soc.*, 105, 512 (1958)。

3) W. E. Clark, M. H. Lietzke, *J. Electrochem. Soc.*, 99, 245 (1952)。

4) M. L. Holt, L. E. Vaaler, *J. Electrochem. Soc.*, 94, 50 (1948)。

5) I. M. Kolthoff, J. J. Lingane, "Polarography", Interscience Pub, Inc., New York (1952) p. 457,