低鎖長縮合リン酸アンモニウム溶液の2価マンガンイオン封鎖能^{*1,*2}

(昭和45年9月25日受理)

荒井 康夫・青木 繁樹^{*3}

液体複合肥料の原料溶液における重要な性質の一つである金属イオンの錯化、可溶化の現象を解明するために、低鎖長縮合リン酸アンモニウム溶液の単独ならびに共存時における Mn^{2+} イオンの封鎖作用をポーログラフをもちいて検討し、つぎの結果をえた。リン酸アンモニウム溶液において、 Mn^{2+} イオンはオルトリン酸基では中性～アンモニア性において $NH_4MnPO_4 \cdot H_2O$ となつてほとんど沈殿する。ピロリン酸基でもひろい pH 範囲において Mn^{2+} イオンはピロ塩となって沈殿するが、一部の Mn^{2+} は可溶態の錯体となって溶存する。しかし、その能力はいちじるしいものではなく、 Mn^{2+} は最終的にはすべて析出する。一方、トリポリリン酸基は全 pH 範囲において沈殿を生ずることなく、 Mn^{2+} イオンを錯イオンとして安定化させ、とくに、オルト、ピロと共存するときでも沈殿抑制に大きな役割をはたす。

1 緒 言

液体肥料も固体肥料と同様に高濃度の肥料成分をもつことがのぞましいわけで、このような見地から液体複合肥料の原料として縮合リン酸アンモニウムが注目されている。液体複合肥料用に縮合リン酸塩がもちいられる第1の利点は植物栄養分のうち、微量元素として重要な金属をとかしこみ、しかもその溶液が充分安定であることである。

表1に液体複合肥料の原料溶液が Zn, Cu, Mn などの重金属をとかしこんでいる状態をしめした。11-37-0 ($N-P_2O_5-K_2O$) は

表1 液体複合肥料中の金属元素の溶解度¹⁾

添 加 物 質	11-37-0 原料溶液	8-24-0 原料溶液
ZnO	3.0	0.05
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	1.5	0.13
$Fe(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$	1.0	0.08
Mn_3O_4	0.2	<0.02
$Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$	0.5	0.5

縮合リン酸基をふくむもの、8-24-0 は縮合リン酸基がふくまれず通常のオルトリン酸基よりなるもので、37 および 24 はそれぞれ技術的に可能な最高のリン酸濃度をしめしている。表1より縮合リン酸基含有の 11-37-0 はオルトリン酸基よりなる 8-24-0 に比較して、各金属をすべて多量に溶解することがわかる。

溶解の理由としては 11-37-0 のリン酸原料としてスーパーリン酸がもちいられているが、スーパーリン酸中には表2にみられるようにかなりの縮合リン酸が含有されており、この縮合リン酸基が金属イオンの錯化能を有するためといわれている。縮合リン酸基の金属イオンの錯化については多くの報告³⁾があり、とくに縮合リン酸ナトリウム溶液のマンガン封鎖能に関してはすでに植田らの詳細な報告^{4,5)}があるが、液体肥料の原料としての縮合リン酸アンモニウム溶液の金属イオンの可溶化およびその機構についての報告はみあたらない。この報告では低鎖長の縮合リン酸アンモニウム溶液、なかでもピロ、トリポリのそれぞれの金属可溶化の機構を検討するもので、対象金属としては水稻に効果があ

る微量元素のマンガンイオンをとりあげ、化学分析およびポーログラフをもちいて Mn^{2+} の錯化の可能性について論じた。

表2 スーパーリン酸中のリン酸の分布²⁾

全 P_2O_5 (重量%)	76.1	83.5
リン酸基の分布 (P_2O_5 /全 P_2O_5 %)		
オルトリン酸基	48	5
ピロリン酸基	42	17
トリポリリン酸基	10	69
ノナポリ以上のリン酸基	0	9

2 試料および実験方法

2価マンガンイオン含有リン酸アンモニウム溶液（以下これを試料液という）の調製にあたっては、各種濃度のオルトリン酸基、ピロリン酸基、トリポリリン酸基含有のリン酸液を調製し、これに特級試薬硫酸マンガン ($MnSO_4 \cdot 4H_2O$) をマンガン濃度が $2 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ となるようにとかしこみ、各種 P_2O_5/Mn^{2+} モル比のリン酸溶液とし、これに NH_3 ガスを吹込み中和したのち、フタ付試料ビンに入れて冷暗所に保存し、適時試験に供した。ここに、Mn 含有各種 P_2O_5 濃度のリン酸アンモニウム溶液が調製されたわけであるが、この場合は Mn 濃度は $2 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ と一定であるので、以下、リン酸溶液の表示にあたっては P_2O_5/Mn^{2+} モル比をもちいた。

なお、ピロリン酸、トリポリリン酸溶液の調製⁶⁾は、特級試薬 $Na_4P_2O_7$ および試薬 $Na_5P_3O_{10}$ の水溶液を陽イオン交換樹脂中を通過させ、その有する Na^+ を H^+ に置換したもので、ペーパークロマトグラフ分析によるとピロリン酸液中には他のリン酸基はほとんど含有されていなかったが、トリポリリン酸溶液中には全リン酸基にたいしオルト-9.6%、ピロ-25.3%、トリポリ-65.1%のリン酸基が含有されていた。

試料液中に生ずる沈殿量の判定に試料液の透過率を測定したが、測定器は東京光電光度計 7A 型をフィルターなしでもちい、沈殿生成後の試料液をよく振とうし、その懸濁液の透過率を測定し、純水の透過率にたいする百分率であらわした。なお、沈殿が試料ビンの内壁に付着している場合は内壁をポリスマンでよくこすり沈殿を完全に分散、浮遊させてから測定をおこなった。

*1 この報文を「縮合リン酸塩肥料に関する研究(第6報)」とする。

*2 前報(第5報)、荒井康夫、青木繁樹、工化、71, 1407(1968)。

*3 Yasuo ARAI, Shigeki AOKI 日本大学理工学部工業化学科：東京都千代田区神田駿河台。

1) TVA, "New Developments in Fertilizer Technology" (1964) p. 13.

2) 荒井康夫、永井彰一郎、硫安技術、19, 19 (1966)。

3) J. R. Van Wazer, D. A. Campanell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 655 (1950)。

4) 植田四郎、寺石和夫、中川達朗、工化、64, 845 (1961)。

5) 植田四郎、福井資益、工業用水、No. 55, 52 (1963)。

6) 荒井康夫、永井彰一郎、工化、69, 2077 (1966)。

液相中の全マンガンの定量は試料懸濁液を遠心分離機で固相と液相に分離し、さらに液相を G4 ガラスフィルターでろ過し、そのろ液の 50 ml を分析用試料溶液とし、硝酸 5 ml を加え約 2 時間煮沸し、縮合リン酸基を完全に加水分解したのち、Mg-EDTA 法⁷⁾ をもちいてマンガン定量した。

3 実験結果および考察

3.1 pH 6 におけるマンガン塩の析出

液体肥料に要求される重要なことは肥料成分が液相中で充分安定に存在することであり、肥料成分が沈殿となって液相中から失われることはのぞましくない。そこで各種リン酸アンモニウム溶液がマンガン液相中に安定に保持しえるかどうかをしらべる目的で試料液の沈殿析出量を測定した。なお、市販されている液体肥料はすべて微酸性であり、しかも植物栄養分を吸収しやすい土壌の pH は 6 付近とされているので⁸⁾、試料液の NH_3 ガス吹込による中和は、まず pH 6.0 までおこない、これにともなうマンガン塩の析出状態をしらべた。

沈殿の析出量は沈殿を直接秤量することがのぞましいが、析出する沈殿が非常に微細であり、短時間で沈殿を分離することが困難であったので、沈殿量の目安として試料（懸濁液）の透過率を測定した。なお、沈殿が液相と平衡に達するのに相当長時間を要し、沈殿分離の操作時間も沈殿量の測定に誤差を生ずる原因となると考えられる。Mn 含有ピロリン酸アンモニウム溶液の透過率の経時変化の 1 例を図 1 にしめす。図 1 より透過率の低下、すなわち沈殿の析出は試料調製後 5 日目まではつづくが、10 日ではほぼ平衡に達している。そこで、透過率と沈殿量との関係を知るため、ピロ-含有、各種 $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Mn}^{2+}$ モル比の試料液について調製後 20 日の透過率を測定したのち、遠心分離機に 5 時間かけて沈殿を分離し、エチルアルコールで 3 回、エチルエーテルで 2 回洗浄脱水し、デシケーター中で乾燥したのち秤量した。結果を図 2 にしめす。

図 2 によると沈殿重量と透過率は直線関係ではないが、溶液の透過率は沈殿量の多少の判定には充分役だつものであり、この実験のように沈殿量の絶対値よりもむしろ沈殿量の比較値を必要とするときには、沈殿分離の誤差および所要時間を考慮すると簡便

図 1 マンガン塩析出にともなう透過率の経時変化
ピロ-含有, $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Mn}^{2+}=20.0$, pH: 6.0

図 2 透過率とマンガン塩沈殿量の関係
ピロ-含有, $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Mn}^{2+}=0\sim30.0$, pH: 6.0, 調製 20 日後

で有効な手段と考えられる。

マンガン塩の析出におよぼす各種リン酸基の影響を検討するため、pH 6 の試料液において $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Mn}^{2+}$ モル比を変化させ、透過率を測定した結果を図 3 にしめす。ただし、透過率の測定は試料液を調製してから 10 日後におこなった。

Mn 含有トリポリリン酸アンモニウム溶液では $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Mn}^{2+}$ モル比 1.0 付近で少量の沈殿を生じ透過率は低下するが、それ以上のモル比では沈殿析出量は減少し、モル比 5.0 以上では沈殿は完全になくなり透過率 100% となった。

図 3 $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Mn}^{2+}$ モル比と透過率
pH: 6.0, 調製 10 日後

Mn 含有ピロリン酸ナトリウム ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) 溶液を酢酸で pH を 6.0 にした予備実験では $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Mn}^{2+}$ モル比 1.0 まではマンガン塩の析出量は増加するが、モル比 1.0 をこすと減少しはじめる。そこで、ピロリン酸アンモニウム溶液でもモル比の大きい試料液では沈殿が減少すると予想した。しかし、結果は図 3 にみられるように $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Mn}^{2+}$ モル比 30.0 (P_2O_5 濃度 $6 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$) までピロリン酸基の濃度を増加しても pH 6 ではモル比の増加につれて沈殿析出量は増加するだけで再溶解する傾向はみられなかった。しかも図 3 よりあきらかなようにオルトリン酸アンモニウム溶液よりもむしろ透過率は低い。

3.2 液相中のマンガンの形態

つぎに液相中のマンガンがどのような形態で液相に溶解保持されているかを知るために液相中に存在する全マンガン量を化学分析で求め、 Mn^{2+} として存在するマンガン量をポーラログラフ分析より求めた。

7) G. Schwarzenbach, 吉野諭吉ら共訳, “コンプレクソン滴定”, 共立 (1958) p. 89.

8) 荒井康夫, 石膏と石灰, No. 79, 483 (1965).

まず、硫酸マンガ溶液中の Mn^{2+} のポーラログラムについてのべる。各種濃度の MnSO_4 水溶液に NH_3 ガスを吹込み pH 6 に調節した溶液のポーラログラムを図4に示す。図4は半波電位 -1.52 V の $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^0$ の典型的なポーラログラムであり、 Mn^{2+} 濃度に応じた拡散電流をしめしている。中点法⁹⁾で求めた波高と Mn^{2+} 濃度との関係を図5に示す。 Mn^{2+} 濃度と波高は比較的よい直線関係が保たれている。あとでのべるようにピロ-、トリポリ- 含有の場合には波高測定にいくらか影響をうけるが、試料液中の Mn^{2+} 量は中点法でポーラログラムの波高を測定し、図5の検量線をもちいて定量した。

つぎに Mn^{2+} のポーラログラムの形態におよぼすオルト-、ピロ-、トリポリリン酸アンモニウムの影響をしらべた。オルトリン酸アンモニウム溶液中では Mn^{2+} の大部分は沈殿となって液相から失われるが、なお少量の Mn^{2+} の波形がポーラログラム上にあらわれる。しかし、その波形は正常でオルトリン酸の影響はほとんどあらわれない。

トリポリ-、ピロリン酸アンモニウム溶液中の Mn^{2+} のポーラログラムを図6、7に示す。

トリポリ- 含有では沈殿がほとんど生じていないにもかかわらず、 $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Mn}^{2+}$ モル比の増加するにしたがい Mn^{2+} の波高は A、

B、C にみられるように低くなり、モル比 5.0 以上では沈殿がまったくみとめられないにもかかわらず、Eのように Mn^{2+} の拡散電流は消滅する。同時に Mn^{2+} の拡散電流のたちあがりおよび半波電位 (MnSO_4 水溶液では -1.41 V および -1.52 V) がマイナス側に移動する。なお、 $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^0$ の拡散電流の直後に末端上昇があるため、C、D のように右上りのポーラログラムとなり、拡散電流のはっきりした終点がみきわめにくく、波高、半波電位の作図がむづかしくなる。このようなポーラログラムの変化にたいする考察はあとでのべる。

ピロ-含有ではマンガンの沈殿析出のため図7のように波高は低くなるが、波形、半波電位の移動など本質的にはトリ-ポリ含有と似ており、モル比 2.0 以上では Mn^{2+} の拡散電流はみとめられなくなる。しかし、低濃度におけるポーラログラムは正常な Mn^{2+} の波形をとどめている。

つぎに液相中のマンガンの形態におよぼす $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Mn}^{2+}$ モル比の影響をしらべた。まずオルト- 含有の液相中の化学分析による全マンガ量とポーラログラム分析より求めた Mn^{2+} 量の変化を図8に示す。

図8より、液相中のマンガ量はモル比の増加につれて化学分

図4 MnSO_4 溶液のポーラログラム

図5 波高- Mn^{2+} 濃度の関係

図6 Mn^{2+} ポーラログラムにおよぼすトリポリ-の影響

$\text{P}_2\text{O}_5/\text{Mn}^{2+}$, pH: 6.0, 調製1日後
A: 0.25, B: 0.50, C: 1.00, D: 2.25, E: 5.00

図7 Mn^{2+} ポーラログラムにおよぼすピロ-の影響

$\text{P}_2\text{O}_5/\text{Mn}^{2+}$, pH: 6.0, 調製1日後
A: 0.25, B: 0.50, C: 1.25, D: 5.00

9) 武者宗一郎, “ポーラログラフィー”, 東京化学同人(1968) p. 94.

図 8 各種 P_2O_5/Mn^{2+} モル比の液相中のマンガン量
オルト-含有, pH: 6.0, 調製 10 日後

析値もポーラログラフ分析値も同じような傾向で減少する。ポーラログラフ分析値は化学分析値よりもいくらか低い。沈殿の微細なことによる液相と固相との分離の困難さを考えると、両者は実験誤差の範囲内で一致しているものと考えられる。したがってオルト-含有では液相中に存在するマンガンはすべて Mn^{2+} であり、 P_2O_5/Mn^{2+} モル比の増加につれて図 3 にしめされるようにマンガンの沈殿が析出し、液相中の Mn^{2+} は減少する。

ピロ-, トリポリ-含有の液相中のマンガン量の変化を図 9 にしめす。

トリポリ-含有ではマンガンの沈殿がほとんど析出しないにもかかわらず、液相中のポーラログラフ分析による Mn^{2+} は P_2O_5/Mn^{2+} モル比の増加につれて減少し、モル比 5.0 以上では 0 となる。すなわち、モル比 5.0 以上ではマンガンはすべて液相中に存在し、化学分析による液相中の全マンガンの量は $2 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ で一定である。したがってトリポリ-含有では液相中のマンガンは Mn^{2+} 以外の可溶形態となって、液相中に存在することがわかる。

ピロ-含有ではモル比の増加につれて沈殿を生じ、液相中の Mn^{2+} は急激に減少し、モル比 2.0 以上で 0 となる。しかし液相中の化学分析による全マンガンの量はモル比 5.0 以上でなお $0.1 \sim 0.2 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 程度存在する。したがって、これらはすべて Mn^{2+} 以外の形態で液相中に溶存していることになる。

ピロ-, トリポリリン酸アンモニウム溶液中では P_2O_5/Mn^{2+} モル比が大きくなると液相中のマンガンはポーラログラフ分析により Mn^{2+} として存在しないことはわかったが、どのような形態の

図 9 各種 P_2O_5/Mn^{2+} モル比の液相中のマンガン量
pH 6.0, 調製 10 日後

マンガンの形態であるかを知ることは重要である。さきにポーラログラフ分析のところで述べたようにピロ-, トリポリ-含有の場合に半波電位のマイナス側への移動がみとめられたが、このようなポーラログラムの変化は金属イオンの錯化にみられる一般的現象として知られている^{10,11)}。オルト-, ピロ-, トリポリ-含有量 (P_2O_5/Mn^{2+} モル比) と見掛けの半波電位との関係を図 10 にしめす。

図 10 によるとオルト-含有では P_2O_5/Mn^{2+} モル比が増加しても半波電位の移動はほとんどないが、ピロ-, トリポリ-ではモル比の増加につれて半波電位はあきらかにマイナス側に移動する。この電極反応が可逆的に成立することをたしかめてはいないが、温度条件、アンモニウムイオン濃度、リン酸イオン濃度を考慮しても、オルト-含有と比較して、ピロ-, トリポリ-含有では液相中のマンガンは錯イオンとして存在すると思われるのが妥当であると考える。

図 10 P_2O_5/Mn^{2+} モル比と Mn^{2+} の半波電位
pH: 6.0, 調製 1 日後

3.3 沈殿生成および液相中のマンガンの形態におよぼす pH の影響

いままでは pH 6.0 の場合について検討してきたが、沈殿の生成およびイオンの錯化能は pH の影響をうけるので、つぎに pH を変化させた場合の各種リン酸基の影響をしらべた。この場合はマンガンの濃度はいままでと同じく $2 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ とし、 P_2O_5/Mn^{2+} モル比 1.25 および 20.0 の試料液について pH を NH_3 ガスの吹込みにより調節した。

まずオルト-含有試料液の 10 日後の pH による透過率 (沈殿生成量の目安) およびポーラログラフによる Mn^{2+} の変化を図 11 にしめす。

オルト-含有ではモル比 1.25 でも 20.0 でも同じ傾向をしめし、酸性ではマンガンは Mn^{2+} として溶解し、ほとんど沈殿を生じないが、アンモニア性になるにつれて Mn^{2+} はリン酸基、アンモニウム基と結合し沈殿を生ずるので、これと平行して透過率および液相中の Mn^{2+} は減少する。pH 8.0 では Mn^{2+} はほとんど完全にマンガンの塩として沈殿し、液相中にほとんどみとめられない。なお、このマンガンの塩は X 線回折により $NH_4MnPO_4 \cdot H_2O$ であることをたしかめた。

つぎにピロ-含有試料液の pH の影響についてのべる。試料液調製 10 日後の透過率および Mn^{2+} の pH による変化を図 12 に

10) 武者宗一郎, “ポーラログラフ”, 東京化学同人(1968) p.120.

11) 品川睦明, “ポーラログラフ分析法”, 共立 (1965) p.109.

図 11 オルトリン酸基含有液相におけるマンガンの安定性 (10 日後)

しめす。ピロ-含有試料液では沈殿生成にたいする pH の影響はオルト-と逆の傾向をしめしている。すなわち、pH 5 付近では透過率が低く沈殿量が多いが、pH 上昇とともに沈殿量がいくらか減っている。pH 8.0 ではとくにその傾向がはっきりしており、液相中に Mn²⁺ が存在しないのにマンガンの沈殿は減りつづけている。このことはピロ-含有でアンモニア性となるとマンガンは錯イオンとして可溶化の傾向があることをしめしている。また、ピロ-含有試料液中で沈殿した固相は X 線的に無定形であるが、ペーパークロマトグラフ分析によれば、そのリン酸形態は大部分がピロリン酸塩であることをたしかめた。

ピロリン酸基が Mn²⁺ を封鎖し安定な錯体を形成するという事実はすでに報告されており⁴⁾、著者らの実験においてもナトリウム塩溶液にたいしては Mn²⁺ はかなりの安定度をしめたが、アンモニウム塩溶液にたいして P₂O₅ は濃度が上昇するほど Mn²⁺ の安定性は減少する結果がみとめられた。事実、表 1 にしめすように高濃度 P₂O₅ のピロリン酸含有液体肥料原液においても Mn 塩は 0.2% 程度の低溶解性をしめすにすぎない。なお、TVA においても Mn²⁺ は液体肥料原液のひろい pH 範囲において Mn-H₂(NH₄)₄(P₂O₇)₂・6H₂O となって沈殿することをたしかめている¹²⁾。しかし、図 9 にしめたように Mn²⁺ の一部はピロリン酸と可溶性錯体を形成する事実もたしかめられたが、その機作についてはいまだあきらかでない。

さいごにトリポリ-含有の場合では、すでに図 9 でのべたように P₂O₅/Mn²⁺ モル比 5.0 以上では沈殿を生じないので、モル比 5.0 以下の 1.25 と 2.25 だけをえらび、pH の影響を図 13 に

12) TVA, 未発表データ。

図 12 ピロリン酸基含有液相中におけるマンガンの安定性 (10 日後)

図 13 トリポリリン酸基含有液相中におけるマンガンの安定性 (10 日後)

しめた。

モル比 2.25 では透過率 100% であるにもかかわらず、pH 5.0 で Mn^{2+} は液相中に全マンガン量の約 50% しか溶存しておらず、pH が上昇すると Mn^{2+} はさらに減少し、8.0 では 0 となる。したがって酸性ではマンガンは液相中に Mn^{2+} とマンガン錯イオンの二つの形態で存在するが、アンモニア性になるにつれて Mn^{2+} はしだいに錯イオン化するものと考えられる。モル比 1.25 のような低 P_2O_5 濃度ではいくらか沈殿が生ずるが、2.25 と同様な傾向をしめし、液相中のマンガンはアンモニア性で錯イオンとなることをしめしている。

3.4 トリポリリン酸基のオルト-塩、ピロ-塩の沈殿生成におよぼす影響

上述の結果を総合してトリポリ-のマンガンにたいする錯化、可溶性の能力がいちじるしいことがたしかめられたが、実際の液体複合肥料においてはリン酸基の形態はオルト-, ピロ-, トリポリ-, テトラポリ-など鎖長のことなるリン酸基が混合状態にあり、トリポリ-単独に存在することはない。すでにのべたようにリン酸基の形態がオルト-, ピロ-であると容易にマンガンと結合して沈殿を生成するが、トリポリリン酸基が共存するとどの程度の影響をうけるかということは重要な問題となってくる。そこで、オ

ルト-またはピロ-共存下におけるトリポリ-のマンガンにたいする錯化、可溶化の影響を検討した。オルト-およびピロリン酸基の濃度は P_2O_5/Mn^{2+} モル比 2.5 (Mn^{2+} 濃度は $2 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$) と一定にし、これにトリポリリン酸基を P_2O_5/Mn^{2+} モル比 1.0 ~ 10.0 の範囲内で添加し、これに NH_3 ガスを吹込み pH を 6.0 に調節し、試料液とした、10 日後に透過率およびポーラログラフによる Mn^{2+} の定量をおこなった。透過率の結果を図 14 にしめす。

オルト-, ピロ-だけが含有される試料液においてはマンガン塩の沈殿がすみやかに生じ透過率は低いが、トリポリ-の添加量が増加するとともに沈殿量がしだいに減少し、オルト含有試料についてはトリポリ-添加量 P_2O_5/Mn^{2+} モル比 6.0, ピロ-含有試料については 10.0 で透過率は 100% となり、マンガン塩の沈殿生成は完全に抑制される。また、トリポリ-無添加の場合は沈殿と平衡して溶存するマンガンの形態は Mn^{2+} であるが、トリポリ-添加により沈殿生成が抑制されるにしたがい、溶存する Mn^{2+} はすみやかに Mn^{2+} 以外の形態に移行する。したがってトリポリ-のマンガンイオンの錯化、可溶化の能力は単独で存在するときはもちろん、マンガンがオルト-, ピロ-塩となって沈殿するのを抑制する効果もあることがたしかめられた。

以上、低鎖長縮合リン酸アンモニウム溶液によるマンガンの錯化、可溶化現象を検討し、なかでもトリポリリン酸基はこの現象がいちじるしいことをのべた。なお、市販の液体複合肥料の原料溶液にはオルト-, ピロ-, トリポリ-のほかにトリポリ-以上の長鎖長のリン酸基も少量ではあるが共存しており、これらの金属イオンに対する錯化、可溶化現象の検討も必要と考える。また、市販の原料溶液にふくまれる肥料成分はきわめて高濃度であり、リン酸濃度は P_2O_5 約 37% 程度 (11-37-0) であるので、マンガン濃度を同じく $2 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ とすれば、 P_2O_5/Mn^{2+} モル比は 1000 以上という高率となるが、本報では実際施用の関係を考慮して比較的リン酸濃度の低い範囲におけるマンガンの安定性を重視して P_2O_5/Mn^{2+} モル比 30.0 以下にとどめたことを付記する。

(昭和 45 年 4 月 4 日、日本化学会第 23 年会講演)

本報告の実験は本学学生、江藤義道君、伊藤有三君、川崎 守君の熱心な協力のもとに行われたことを付記し、感謝の意を表する。

図 14 オルト-, ピロ-マンガン塩の析出におよぼすトリポリ-の影響