(日本化学会誌, 1976, (7), p. 1072~1075)

炭素の存在下でのタングステン酸ナトリウムと 塩素ガスとの反応過程

(1976 年 2 月 28 日 受理)

松崎 綱子*・加藤 明美**・佐伯 雄造*

炭素の存在のもとでのタングステン酸ナトリウムと塩素ガスとの反応について調べた。さらにタングステン酸ナトリウムの塩素化過程に生成する二タングステン酸二ナトリウムおよび四タングステン酸二ナトリウムと塩素ガスとの反応についても調べた。

炭素の存在のもとでのタングステン酸ナトリウムと塩素ガスとの反応は室温でも起こり、二タングステン酸二ナトリウムが生成する。約 270°C 以上の温度では生成した二タングステン酸二ナトリウムと塩素ガスとの反応により四タングステン酸二ナトリウムが生成し、さらに約 290°C 以上の温度では四タングステン酸二ナトリウムと塩素ガスとの反応により三酸化タングステンが生成する。これらの反応によって塩化ナトリウムが副生する。さらに、このようにして生成した三酸化タングステンは約 350°C 以上の温度で塩素ガスと反応して揮発性の二塩化二酸化タングステンと四塩化酸化タングステンの混合物が生成する。

1 緒 言

タングステン酸ナトリウムの塩素化反応については、タングステン酸ナトリウムを塩素¹⁾、塩素と二塩化硫黄の混合ガス^{2,3)}、あるいは塩化水素⁴⁾で塩素化すると塩化酸化タングステンが生成するという古い報告があるのみであった。

著者ら⁵⁾はさきにタングステン酸ナトリウムと塩素ガスとの反応過程について調べ、タングステン酸ナトリウムと塩素ガスとの反応は約 140°C 以上の温度で進行し、二タングステン酸二ナトリウム ($\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$)、四タングステン酸二ナトリウム ($\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$) を経て三酸化タングステンとなり、塩化ナトリウムが副生する。さらに、このようにして生成した三酸化タングステンは約 700°C 以上の温度で塩素ガスと反応して揮発性の二塩化二酸化タングステンが生成することを明らかにした。

タングステン酸ナトリウムと塩素ガスとの反応過程は、炭素が存在することによって影響をうけることがさきに報告した三酸化タングステンと塩素ガスとの反応についての研究⁶⁾の結果からも予想される。しかし、炭素のような還元剤が存在する場合のタングステン酸塩と塩素ガスとの反応についてはいままでに報告がない。

そこで、炭素が存在する場合のタングステン酸ナトリウムと塩素ガスとの反応過程について調べた。

2 実験と結果

2.1 炭素の存在のもとでのタングステン酸ナトリウムと塩素ガスとの反応

実験に用いたタングステン酸ナトリウムは試薬特級のタングステン酸ナトリウム二水和物を 120°C⁷⁾で加熱脱水して得られたものであり、X線分析⁸⁾および重量減少率から無水タングステン酸ナトリウムであることを確認した。また、炭素は試薬特級の無水ブドウ糖を加熱分解することにより得られたものである。いずれも粒度は 150 メッシュ以下にそろえて使用した。

タングステン酸ナトリウムに十分な炭素（この実験の場合、タングステン酸ナトリウムに対してモル比で 8 倍量）を混合した試料 0.5 g を石英ガラス製のつぼにとり、スプリングバランス装置（石英スプリングの感度：約 0.13 mg/0.01 mm）を用いて乾燥塩素ガスを約 50 ml/min の割合で絶えず通じながら約 2.5°C/min の割合で昇温させ、各温度ごとに反応による重量変化を測定した。その結果を図 1 に示す。

室温で塩素ガスを通じると重量が徐々に増加して一定値に達する。その後加熱を開始すると重量は徐々に増加し、約 380°C から重量が減少しはじめ、約 750°C で一定値に達した。このさいの重量減少率は 100% に達していないが、これは過剰の炭素の残存と X線分析⁹⁾の結果から反応により生成した塩化ナトリウムが存在するためであることがわかった。

7) L. Erdey, J. Simons, S. Gál, G. Liptay, *Talanta*, **13**, 67(1966).

8) ASTM カード, 12-772.

9) ASTM カード, 5-628.

* 東京工業大学資源化学研究所, 152 東京都目黒区大岡山

** 現在 東洋曹達工業株式会社東京研究所, 252 神奈川県高座郡綾瀬町早川

1) A. Riche, *Ann. Chim. Phys.*, **3 Sér.**, **50**, 52(1857).

2) F. Bourion, *ibid.*, **8 Sér.**, **21**, 97(1910).

3) G. Biehler, *Ann. Chim.*, **12 Sér.**, **2**, 489(1947).

4) V. Spitzin, L. Kaschtanoff, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **157**, 141(1926).

5) Y. Saeki, A. Kato, R. Matsuzaki, *Chem. Lett.*, **1975**, 935.

6) 佐伯雄造, 詫間 貴, 舟木好右衛門, *工化*, **73**, 1093(1970).

Fig. 1 TG curve of $(\text{Na}_2\text{WO}_4+\text{C})$ in a chlorine stream

つぎに、上述の熱重量測定の場合と同様の条件のもとで試料を各所定温度まで加熱し、るつぼ中に生成した不揮発性生成物をX線分析^{9)~10)}により調べた。また、タングステン酸ナトリウムと炭素との反応が起こるかどうかについて知るために、タングステン酸ナトリウムと炭素の混合物をアルゴン雰囲気中で各所定温度まで加熱し、同様に調べた。X線分析には理学電機(株)製 D-2 F型X線回折計を使用し、対陰極は銅、ニッケルフィルターを使用した。

その結果、この実験の温度範囲ではタングステン酸ナトリウムと炭素との反応は起こらないことがわかった。また、炭素の存在のもとでタングステン酸ナトリウムを塩素気流中で各所定温度まで加熱したさいの不揮発性生成物は表1に示すようであった。

図1に示した熱重量測定の結果と表1に示した不揮発性生成物について調べた結果とから、炭素が存在する場合のタングステン酸ナトリウムと塩素ガスとの反応は室温でも起こり、 $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ と塩化ナトリウムが生成し、さらに生成した $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ が塩素ガスと反応して $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ を経て三酸化タングステンとなり、塩化ナトリウムが副生する。また約 380°C 以上の温度で重量が減少するのは揮発性塩化物が生成するためと考えられる。なお、室温~350°C では $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ と塩化ナトリウムが生成していると考えられるにもかかわらず、X線分析によれば塩化ナトリウムのみしか認められなかった。両者の生成量はいずれもわずかであるにもかかわらず塩化ナトリウムのみが認められたことは、塩化ナトリウムのX線回折強度がいちじるしく強いためと考えられる。

つぎに、タングステン酸ナトリウムを塩素化したさいに生成する揮発性塩化物について知るために、塩素化炉を用いて試料約 10 g を塩素ガス流量 300 ml/min で各所定温度で 30 分塩素化し、加熱部外の室温部に得られる揮発性塩化物をX線分析¹¹⁾と化学分析により調べた。

Table 1 Non-volatile products during the chlorination of $(\text{Na}_2\text{WO}_4+\text{C})$

Temperature (°C)	Product
R. T. ~350	Na_2WO_4 , NaCl
400~500	Na_2WO_4 , $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$, NaCl
600	$\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$, NaCl
700	WO_3 , NaCl
800	NaCl

10) ASTM カード, 21-1167, 5-363; I. Lindqvist, *Acta Chem. Scand.*, 4, 1066(1950).

Table 2 Volatile products obtained by the chlorination of $(\text{Na}_2\text{WO}_4+\text{C})$

Temperature (°C)	Chemical analysis		X-ray analysis	Product
	W (%)	Cl (%)		
400	62.5	27.2	WO_2Cl_2 , WOCl_4	$\left\{ \begin{array}{l} \text{WO}_2\text{Cl}_2 \text{ (85\%)} \\ \text{WOCl}_4 \text{ (15\%)} \end{array} \right\}$
600	60.1	31.1	WO_2Cl_2 , WOCl_4	$\left\{ \begin{array}{l} \text{WO}_2\text{Cl}_2 \text{ (62\%)} \\ \text{WOCl}_4 \text{ (38\%)} \end{array} \right\}$
800	57.9	34.5	WO_2Cl_2 , WOCl_4	$\left\{ \begin{array}{l} \text{WO}_2\text{Cl}_2 \text{ (42\%)} \\ \text{WOCl}_4 \text{ (58\%)} \end{array} \right\}$

Notes; Calcd., WO_2Cl_2 : W 64.1%, Cl 24.7%

WOCl_4 : W 53.8%, Cl 41.5%

化学分析にあたっては生成物を硝酸水溶液中で加熱することにより加水分解し、得られた沈殿からタングステン分を三酸化タングステンとして、母液から塩素分を塩化銀としてそれぞれ重量法により定量した。なお、揮発性塩化物は空气中で不安定であるので、その取り扱いアルゴングローブボックス中で行ない、X線分析にあたっては試料充填部分を乾燥窒素雰囲気にもって測定した。

400°C 以上の温度における揮発性生成物を表2に示す。このさいの二塩化二酸化タングステンと四塩化酸化タングステンの混合割合は化学分析により求めた生成物の塩素含有率から算出した。

表2に示した結果から、炭素の存在のもとでタングステン酸ナトリウムを塩素ガスにより塩素化すると、二塩化二酸化タングステンと四塩化酸化タングステンの混合物が生成し、四塩化酸化タングステンの混合割合は反応温度の上昇とともに増加することがわかった。

約 400°C 以上の温度で塩化酸化タングステンが得られること、およびさきに報告⁶⁾したように炭素が存在する場合の三酸化タングステンと塩素ガスとの反応は約 330°C 以上の温度で進行して塩化酸化タングステンが生成することを合わせ考えると、タングステン酸ナトリウムを塩素化したさいにはすでに約 400°C では三酸化タングステンが生成し、この三酸化タングステンと塩素ガスとの反応により塩化酸化タングステンが生成したものと考えられる。しかし、上述の実験では表1に示したように 600°C 以下の温度範囲では三酸化タングステンの生成がX線分析では認められなかった。そこで、炭素の存在のもとでのタングステン酸ナトリウムと塩素ガスとの反応過程についてさらに明確な知見を得るために、つぎの実験を行なった。

2.2 炭素の存在のもとでの四タングステン酸二ナトリウムおよび二タングステン酸二ナトリウムと塩素ガスとの反応

タングステン酸ナトリウムの塩素化過程に生成する $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ および $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ をあらかじめ合成し、これらと塩素ガスとの反応について2.1の場合と同様に調べた。

2.2.1 四タングステン酸二ナトリウム：実験に用いた $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ は三酸化タングステンとタングステン酸ナトリウムとをモル比で 3:1 の割合で混合し、750°C で 15 時間加熱することにより合成し¹²⁾、X線分析¹⁰⁾により確認したものである。

11) O. Jarchow, F. Schröder, H. Schulz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 363, 58(1968); H. Hess, H. Hartung, *ibid.*, 344, 157(1966).

12) P. Caillet, *Compt. Rend.*, 256, 1986(1963); F. Hoermann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 177, 145(1929).

Fig. 2 TG curve of $(\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}+\text{C})$ in a chlorine stream

Table 3 Non-volatile products during the chlorination of $(\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}+\text{C})$

Temperature (°C)	Product
290~300	$\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$, WO_3 , NaCl
400	WO_3 , NaCl

まず、 $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ に炭素を混合した試料を塩素気流中で加熱したさいの熱重量測定の結果を図2に示す。

つぎに、熱重量測定の場合と同様の条件のもとで試料を各所定温度まで加熱し、るつぼ中に得られる不揮発性生成物についてX線分析により調べた。その結果を表3に示す。

また、350°C以上の温度で生成する揮発性塩化物について調べた結果は二塩化二酸化タングステンと四塩化酸化タングステンの混合物であった。

これらの結果から、炭素の存在のもとでの $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ と塩素ガスとの反応は約 290°C 以上の温度で進行して三酸化タングステンと塩化ナトリウムが生成し、約 350°C 以上の温度では生成した三酸化タングステンが塩素ガスと反応して揮発性の二塩化二酸化タングステンと四塩化酸化タングステンの混合物が生成することがわかった。

2.2.2 ニタングステン酸二ナトリウム：実験に用いた $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ は三酸化タングステンとタングステン酸ナトリウムをモル比で 1:1 の割合で混合し、750°C で7時間加熱することにより合成し¹²⁾、X線分析¹⁰⁾により確認したものである。

熱重量測定により調べた結果を図3に、また各所定温度まで加熱したさいの不揮発性生成物についてX線分析により調べた結果を表4に示す。

また、360°C以上の温度で生成する揮発性塩化物について調べた結果は二塩化二酸化タングステンと四塩化酸化タングステンの混合物であった。

表4に示したように $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ を塩素化したさいの不揮発性生成物をX線分析により調べた実験ではいずれの温度においても $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ は認められなかった。これは 270~280°C では $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ の生成量が少なく、また 290°C 以上の温度では 2.2.1 で述べたように $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ は塩素ガスと反応して三酸化タングステンとなるので、いったん生成した $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ が塩素ガスと反応して三酸化タングステンとなるためであると考えられる。

これらの結果から、 $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ と塩素ガスとの反応は約 270°C 以上の温度で進行して $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ を経て三酸化タングステンとな

Fig. 3 TG curve of $(\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7+\text{C})$ in a chlorine stream

Table 4 Non-volatile products during the chlorination of $(\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7+\text{C})$

Temperature (°C)	Product
270~280	$\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$, NaCl
290~400	$\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$, WO_3 , NaCl

り、塩化ナトリウムが副生する。約 360°C 以上の温度では生成した三酸化タングステンがさらに塩素ガスと反応して揮発性の二塩化二酸化タングステンと四塩化酸化タングステンの混合物が生成するものと考えられる。

3 考 察

2.1 および 2.2 の結果から、炭素の存在のもとでのタングステン酸ナトリウムと塩素ガスとの反応は室温でも起こり、その反応過程は

で、塩化ナトリウムが副生する。さらに、このようにして生成した三酸化タングステンが約 350°C 以上の温度で塩素ガスと反応して揮発性の二塩化二酸化タングステンと四塩化酸化タングステンが生成することが明らかとなった。

一方、炭素が存在しない場合のタングステン酸ナトリウムと塩素ガスとの反応過程はさきに報告⁹⁾したように、

で、このようにして生成した三酸化タングステンがさらに約 700°C 以上の温度で塩素ガスと反応して揮発性の二塩化二酸化タングステンが生成する。

これらのことから、炭素の存在の有無にかかわらずタングステン酸ナトリウムは塩素ガスと反応して $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ を経て三酸化タングステンとなり、さらに生成した三酸化タングステンが塩素ガスと反応して揮発性の塩化酸化タングステンが生成することがわかった。さらに、炭素が存在する場合にはタングステン酸ナトリウムと塩素ガスとの反応開始温度、およびその塩素化過程に生成する $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ と塩素ガスとの反応開始温度はいずれも低くなることがわかった。また、炭素が存在する場合には約 350°C から揮発性の二塩化二酸化タングステンと四塩化酸化タングステンが生成し、四塩化酸化タングステンの混合割合は反応温度の上昇とともに増加したが、このことはタングステン

酸ナトリウムの塩素化過程に生成した三酸化タングステンが塩素ガスと反応して二塩化二酸化タングステンおよび四塩化酸化タングステンが生成することを裏付けている⁸⁾。

この研究の研究費の一部は文部省科学研究費補助金によった。とくに記して感謝の意を表わす。

Reaction Process between Sodium Tungstate and Chlorine in the Presence of Carbon

Ryoko MATSUZAKI*, Akemi KATO** and Yuzo SAEKI*

* *Research Laboratory of Resources Utilization, Tokyo Institute of Technology; Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152 Japan*

** *Present address: Tokyo R and D Laboratory, Toyo Soda Manufacturing Co., Ltd.; Hayakawa, Ayase-cho, Koza-gun, Kanagawa 252 Japan*

To clarify the reaction process between sodium tungstate and chlorine in the presence of carbon, the weight change of mixture of sodium tungstate and carbon on heating in a chlorine stream was examined by thermogravimetry. The volatile and non-volatile products formed by the chlorination of sodium tungstate in the presence of carbon at various temperatures were also examined by X-ray diffractometry and chemical analysis. The chlorination processes of intermediate disodium ditungstate ($\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$) and disodium tetratungstate ($\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$) were studied, as well, in the same way as described above.

The reaction between sodium tungstate and chlorine in the presence of carbon occurs even at room temperature to form disodium ditungstate and sodium chloride. The disodium ditungstate reacts with chlorine above about 270°C to form disodium tetratungstate, which then reacts with chlorine above about 290°C to form tungsten trioxide. In these reactions, sodium chloride is formed as a common by-product. Then, the tungsten trioxide thus formed reacts with chlorine above about 350°C to form volatile tungsten dichloride dioxide and tungsten tetrachloride oxide. The ratio of tungsten tetrachloride oxide in the volatile product increases with the increase of the reaction temperature.