ピロリン酸ニッケル系黄色顔料の製造

伊藤征司郎*・長谷川昌樹*・桑原利秀*

Preparation of Yellow Pigment of Nickel
Pyrophosphate SystemSeisirô Itô*, Masaki HASEGAWA*
and Toshihide KUWAHARA*

Abstract

The yellow pigment of α - $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ system was prepared by calcining the compound of NH_4NiPO_4 systems, synthesized by wet method from Ni^{2+} and $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ in aqueous solution. Three compounds, $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ were obtained according to the mixing molar ratios of Ni^{2+} and $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ and aging temperatures. Among these three compounds, $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was excellent giving fine colored α - $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ after calcination. In particular, the calcined product at $1,150^\circ\text{C}$ of $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, prepared from Ni^{2+} and $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ in molar ratio of 1:10 and aged at 60°C , showed the best vivid yellow color.

要 旨

Ni^{2+} と $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ とから NH_4NiPO_4 系化合物を湿式合成し、このものを焼成して α - $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 系黄色顔料を製造した。

その結果、 Ni^{2+} と $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ との混合比および熟成温度の相違によって、 $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ および $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ の3つの化合物が生成するが、そのうち、色彩的には $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を焼成して得た α - $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ がすぐれていた。特に、 Ni^{2+} と $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ との混合比を 1:10 とし、 60°C で熟成して得た $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を $1,150^\circ\text{C}$ で焼成したものが、もっとも鮮明な黄色を呈した。

1. 緒 言

著者ら¹⁾は、以前、新しい黄色顔料の製造を目的として、塩基性炭酸ニッケルとオルトリン酸のアンモニウム塩との混合物を $1,100^\circ\text{C}$ 付近で焼成して、 α - $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ を主成分とする黄色系化合物を得た。しかし、この方法で製造したものは、粒子が非常に硬く、着色力が小さいという欠点があった。

他方、著者らは、 CoNH_4PO_4 系化合物を焼成すると α - $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ が生成することも認めた²⁾。したがって、同様に NH_4NiPO_4 系化合物を焼成すると α - $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ の生成が期待できる。

そこで、今回は Ni^{2+} と $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ とから NH_4NiPO_4 系化合物を合成し、得られた NH_4NiPO_4 系化合物を焼成して α - $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 系黄色顔料を製造する方法について検討した。

2. 実験方法

2.1 製 造

各種濃度の $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 水溶液 500 ml に 0.1 M-Ni

昭和 53.7.1 受理

* 近畿大学理工学部応用化学科
東大阪市小若江 3-4-1

* Department of Applied Chemistry, Faculty of
Science and Engineering, Kinki University.
Kowakae, Higashiosaka 577, Japan

Table 1. Analytical value of products

Preparing condition		Analysis (%)				
Mixing ratio (mol) $\text{Ni}^{2+} : (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	Aging temp. (°C)		Ni	NH_4	PO_4	Weight loss**
1 : 5	25	Found	20.96	6.46	33.98	47.49
		Calcd. *1	20.98	6.45	33.94	47.94
1 : 10	90	Found	30.91	9.56	50.01	23.68
		Calcd. *2	30.94	9.51	50.06	23.22
1 : 1	90	Found	34.42	—	37.11	28.50
		Calcd. *3	34.52	—	37.23	28.25

*1 $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ *2 $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ *3 $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ *4 Value obtained from result of TG

Cl_2 水溶液 500 ml を、スターラーでかくはんしながら、ゆっくり加えて沈殿を作り、この懸濁液を種々の温度で1時間熟成し、濾過、水洗、乾燥(約 40°C)、粉碎した。このものが目的の NH_4NiPO_4 系化合物であるかどうか確認するために、組成分析、熱分析、X線分析などを行なった。

次いで、このようにして製造したものを電気炉(発熱体:カンタル線)で3時間焼成し、粉碎して顔料を製造した。

なお、原料を製造する際、3.1 で述べるように、製造条件によって目的の NH_4NiPO_4 系化合物以外のものも生成していたが、参考のため、このものも焼成してみた。

2.2 組成分析

Ni^{2+} はジメチルグリオキシムによる比色法³⁾で、 NH_4^+ はケルダール法⁴⁾で、 PO_4^{3-} は Lucena-Conde と Prat の方法⁵⁾で定量した。

2.3 色, TG, DTA および X 線回折の測定

色⁶⁾およびX線回折⁷⁾の測定は既報と同様に行なった。

TG および DTA は卓上形示差熱天秤・サーモフлекс 8002 型(理学電機製)を使用して、昇温速度 10°C/min で測定した。DTA 感度は $\pm 50 \mu\text{V}$ とした。

3. 結果および考察

3.1 NH_4NiPO_4 系化合物の合成

Ni^{2+} と $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ との混合比(モル比)を変えて(1:1, 1:5, 1:10)沈殿を作り、種々の温度(25°C, 60°C, 90°C)で1時間熟成したもののそれぞれについて、X線回折測定を行なうと、これらの生成物は混合比および熟成温度の相違によって3つの異なった回折パターンを示した。そのうち2つは、ASTM カードにより $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ および $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ と同定できたが、他の1つは同定できなかった。

Fig. 1. TG and DTA curves.

- ① $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [Mixing ratio $\text{Ni}^{2+} : (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 = 1 : 5$, Aging temp. 25°C]
- ② $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [Mixing ratio $\text{Ni}^{2+} : (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 = 1 : 10$, Aging temp. 90°C]
- ③ $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [Mixing ratio $\text{Ni}^{2+} : (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 = 1 : 1$, Aging temp. 90°C]

そこで、この生成物の組成分析および熱分析を行なってみた。表-1 に代表的な3種類の化合物の組成分析値および図-1 の TG の測定結果から求めた減量を示す。

その結果、X線分析の結果からは同定できなかった、たとえば、 Ni^{2+} と $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ との混合比を 1:10 とし得た沈殿物を、90°C で1時間熟成したものの組成分析値は、 $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と仮定して求めた計算値と良く一致しており、このものは $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ であろうと推定できる。さらに、このものの TG の測定結果から求めた減量も、 $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ が熱分解し、縮合して $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ が生成すると仮定して計算した値と良く一致していた。これらの結果から、X線分析では同定できなかった化合物は、以後、 $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ として取り扱うことにする。

X線分析から同定した生成物、すなわち、 $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ および $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ の組成分析値および減量^{注1)}もそれぞれの計算値と良く一致している(表-1)。

このように、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 水溶液に Ni^{2+} 水溶液を加えてできる沈殿を熟成すると、混合比および熟成温度の相違によって $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ および $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ の3種類の化合物が生成するのがわかる。

すなわち、 $\text{Ni}^{2+} : (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 = 1 : 1$ の混合比で、 60°C および 90°C で熟成したものは $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ を、 $\text{Ni}^{2+} : (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 = 1 : 1 \sim 10$ の混合比で、 25°C で熟成したものと $1 : 5 \sim 10$ の混合比で、 60°C で熟成したものは $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を、 $\text{Ni}^{2+} : (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 = 1 : 5 \sim 10$ の混合比で、 90°C で熟成したものは $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を生成していた。

図-1の $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ および $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の DTA 曲線には、結晶水の放出にともなう吸熱ピークと NH_4^+ の分解に基づくと思われる発熱ピークが存在しているが、6水和物と1水和物では脱水温度がかなり異なり、1水和物の方がかなり高いのがわかる。また、 NH_4^+ の分解温度も1水和物の方が高いのがわかる。

これらのことから、1水和物の方が6水和物よりも熱的に安定であるのがわかる。

なお、既報²⁾の $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の DTA 曲線には、 $\alpha\text{-Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ の生成にともなう脱水による吸熱ピークが、 440°C 付近に認められたが、本実験の NH_4NiPO_4 系化合物の場合には認められなかった。

また、既報²⁾の $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の TG 曲線には、分解、縮合して $\alpha\text{-Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ が生成する各段階における減量が明瞭に現われ、減量も計算値とほぼ一致していたが、本実験の NH_4NiPO_4 系化合物の場合には、 $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の場合のような良い対応性はみられなかった。しかし、 NH_4NiPO_4 系化合物が熱分解し、最終的に $\text{Ni}_3\text{P}_2\text{O}_7$ が生成すると仮定したときの全減量は、表-1に示すように、計算値と非常に良く一致していた。

$\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ の DTA 曲線には、2つの吸熱ピークが現われ、2段階に分かれて脱水するのがわかる。TG の測定結果から、1段階では約4分子の結晶水を放出していた。

3.2 色 彩

これらの化合物を種々の温度で焼成して、顔料の製造を試みた。

図-2は、 Ni^{2+} と $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ との混合比を $1 : 10$ とし、 60°C で熟成して得た $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を種々の温度で焼成したものの反射率曲線である。

Fig. 2. Relationship between reflectance curve and calcining temperature of $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
[Mixing ratio $\text{Ni}^{2+} : (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 = 1 : 10$, Aging temp. 60°C]

いずれの試料も約 430 nm の紫の部分を中心として紫から一部青にかけての部分吸収し、 580 nm 付近の黄緑から 660 nm 付近の赤にかけての部分反射し、これらが相まって黄色系を呈しているのがわかる。また、約 475 nm の青および約 530 nm の緑の部分反射する傾向がみられる。

$1,150^\circ\text{C}$ や $1,100^\circ\text{C}$ で焼成したものは $1,000^\circ\text{C}$ 以下の温度で焼成したものに比べて、曲線の立ち上がりの傾斜が急になっており、鮮明なのがわかる。

図-3は、 $\text{Ni}^{2+} : (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 = 1 : 10$ の混合比で、 90°C で熟成して得た $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を焼成したものの反射率曲線である。

$\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の場合(図-2)と比べると、紫から青にかけての部分吸収帯が浅く、曲線の立ち上がりの傾斜もなだらかで、色が淡く、不鮮明なのがわかる。

$\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ は 3.1 で述べたように、 $\text{Ni}^{2+} :$

Fig. 3. Relationship between reflectance curve and calcining temperature of $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
[Mixing ratio $\text{Ni}^{2+} : (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 = 1 : 10$, Aging temp. 90°C]

注 1) $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の場合は $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ に、 $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ の場合は $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ に変化すると仮定したときの減量。

Table 2. Preparing conditions and colors
(C. I. E.)

Preparing condition			C. I. E.		
Mixing ratio (mol) $\text{Ni}^{2+} : (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	Aging temp. (°C)	Calcining temp. (°C)	Y (%)	λ_d (nm)	Pe (%)
1 : 1	25*1	800	68.26	577.9	43.2
		1,000	71.16	578.1	50.6
		1,100	65.54	579.0	59.0
		1,150	65.32	579.3	59.8
	60*3	800	58.48	576.8	45.8
		1,000	63.06	577.2	54.7
		1,100	60.54	577.2	64.0
		1,500	57.38	577.3	65.2
	90*3	800	30.25	577.0	29.9
		1,000	37.53	575.5	39.1
		1,100	38.02	575.8	45.0
		1,150	40.31	575.6	50.6
1 : 5	25*1	800	68.19	578.2	47.9
		1,000	70.95	578.1	49.8
		1,100	64.83	579.3	59.5
		1,150	61.61	580.1	63.5
	60*1	800	69.86	578.2	46.2
		1,000	72.71	578.0	48.2
		1,100	66.34	579.3	59.3
		1,150	61.03	580.1	65.0
	90*2	800	81.48	576.4	28.3
		1,000	83.90	577.4	32.3
		1,100	78.95	577.4	41.9
		1,150	73.32	577.6	49.0
1 : 10	25*1	800	69.58	578.2	46.3
		1,000	72.56	578.1	49.8
		1,100	64.05	579.6	60.8
		1,150	57.95	579.8	67.9
	60*1	800	70.43	577.9	44.8
		1,000	73.11	578.0	48.4
		1,100	62.20	580.0	64.3
		1,150	57.24	580.8	68.5
	90*2	800	82.59	576.3	28.2
		1,000	82.91	576.5	32.7
		1,100	78.45	577.1	42.6
		1,500	71.45	578.2	53.2

*1 $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ *2 $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ *3 $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4=1:1$ の混合比で、60°C および 90°C で熟成することによって得られる。これらの焼成物の反射率曲線は省略するが、60°C で熟成して得たものの 800°C 以上での焼成物は、黄色系を呈したが、90°C で熟成して得たもの場合は、不鮮明な淡黄緑色であった。

これらの色彩を C. I. E. 表示法で表-2 に示す。

表から、各原料とも焼成温度の上昇にともなって、刺激純度 Pe が増加し、鮮明さが増すのがわかる。

NH_4NiPO_4 の 6 水和物および 1 水和物を原料とした場合、焼成温度の上昇にともなって、主波長 λ_d は長波長側に移行し、赤味が増す傾向がみられる。

また、原料としては、 $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の使用が好ましく、なかでも濃い $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶液を使用して高温で熟成したものが良いのがわかる。

すなわち、 Ni^{2+} と $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ との混合比を 1:10 とし、60°C で熟成して得た $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を 1,150°C で焼成したものが、もっとも鮮明な黄色である。

なお、60°C で熟成して得た $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ を原料とした場合も、かなり鮮明な黄色を呈している。

3.3 生成物

これらの焼成物の生成過程を検討するために、X線回折測定を行なった。

図-4 は、 Ni^{2+} と $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ との混合比を 1:10 とし、25°C で熟成して得た $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を焼成したものの X線回折図である。

原料（未焼成物） $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の回折ピークは、200°C 焼成によって消失し、200°C 焼成物には、 $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の最強ピークと思われるものが 1 本存在している。このピークも 400°C では消失し、この温度では非晶質の状態になっている。600°C で焼成した試料には、

Fig. 4. Relationship between X-ray diffraction pattern and calcining temperature of $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
[Mixing ratio $\text{Ni}^{2+} : (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4=1:10$, Aging temp. 25°C]

Fig. 5. Relationship between X-ray diffraction pattern and calcining temperature of $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [Mixing ratio $\text{Ni}^{2+} : (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 = 1 : 5$, Aging temp. 90°C]

Fig. 6. Relationship between X-ray diffraction pattern and calcining temperature of $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [Mixing ratio $\text{Ni}^{2+} : (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 = 1 : 1$, Aging temp. 90°C]

新たに $\alpha\text{-Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ の回折ピークが現われ, $1,150^\circ\text{C}$ 焼成ではかなり発達している。

なお, 他の条件で合成した $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の場合も同様の傾向を示した。

$\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の焼成物のX線回折図を図-5に示す。

原料 $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の回折ピークは, 焼成温度の増加に伴って回折強度が低下し, 200°C ではピークの1部が消失し, 400°C 焼成では非晶質の状態になっている。 600°C 焼成では, 新たに $\alpha\text{-Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ のピークが現われ, $1,150^\circ\text{C}$ ではかなり発達している。

しかし, $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の場合に比べて, 結晶が発

Table 3. Comparison of colors of $\alpha\text{-Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ and commercial pigments

Pigments	C. I. E.		
	Y(%)	$\lambda d(\text{nm})$	Pe(%)
α -Nickel pyrophosphate*	57.24	580.8	68.5
Barium yellow	96.41	568.7	33.0
Titanium yellow	83.57	572.2	52.9
Synthetic ochre	35.52	581.4	72.0
Chrome yellow 10 G	80.23	575.4	80.5
Chrome yellow 5 G	67.28	580.4	84.9
Cadmium yellow GG	56.49	582.9	87.8

* Mixing ratio $\text{Ni}^{2+} : (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 = 1 : 10$, Aging temp. 60°C , Calcining temp. $1,150^\circ\text{C}$

達しにくいのがわかる。このことは, 先に述べた DTA や TG の測定結果からも理解できる。すなわち, 1水和物の方が6水和物より熱安定性が大いことに起因しているものと思われる。さらに, 焼成物の色彩が, 1水和物を原料とした場合より6水和物を原料とした場合の方がすぐれているのは, このためと思われる。

この図は, $\text{Ni}^{2+} : (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 = 1 : 5$ の混合比で, 90°C で熟成して得た $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を原料とした場合であるが, 他の条件で合成した $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の場合も同様の傾向を示した。

これらのことから, NH_4NiPO_4 の6水和物および1水和物を焼成して得られる黄色は, $\alpha\text{-Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ の色であるのがわかる。

$\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ は, 3.1 で述べたように, $\text{Ni}^{2+} : (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 = 1 : 1$ の混合比で, 60°C および 90°C で熟成して得られる。そのうち, 90°C で熟成して得たものの焼成物のX線回折図を図-6に示す。

図からわかるように, $400 \sim 700^\circ\text{C}$ で焼成したものは非晶質で, 図には省略したが, 800°C 焼成物には $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ の回折ピークの1部が現われ, 900°C 焼成ではその生成が明確に認められる。

60°C で熟成して得た $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ の場合は, 図は省略するが, $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ の結晶性が非常に悪く, 非晶質に近い状態にあり, このものの $700 \sim 800^\circ\text{C}$ 焼成物には $\alpha\text{-Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ と $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ の回折ピークが現われ, 以後, 焼成温度の上昇に伴ってこれらのピークは発達していた。

3.2 で述べたように, 90°C で熟成して得た $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ の $1,150^\circ\text{C}$ 焼成物は不鮮明な淡黄緑色を, 60°C で熟成したものの $1,150^\circ\text{C}$ 焼成物はかなり鮮明な黄色を呈したが, この理由は, これらの結果から, 90°C で熟成したものの焼成物のほとんどが $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ になってい

るのに対し、60°Cで熟成したものの焼成物は α -Ni₂P₂O₇とNi₃(PO₄)₂との混合物になっているためであるのがわかる。

既報¹⁾の方法で製造した α -Ni₂P₂O₇は、粒子が硬く、着色力が小さいという欠点があったが、本実験の方法で製造したものは、粒子が非常に柔らかく、まるで湿式法で得られたもののような感じさえ受けた。着色力については、正確な測定は行っていないが、まだ不十分のようである。この改良については、現在、検討中である。

既報¹⁾でも述べたように、耐久性の面では、まず問題ないと考えられる。

本実験で得られたもっとも鮮明な黄色の α -Ni₂P₂O₇と市販の黄色系無機顔料の色彩をC.I.E.法で表-3に

示しておく。(1997年度色材研究発表会にて発表)

文 献

- 1) 巽 義孝, 伊藤征司郎, 桑原利秀: 色材, 48, 498 (1975)
- 2) 伊藤征司郎, 久保好世, 桑原利秀: 色材, 49, 427 (1976)
- 3) 日本分析化学会編: “分析化学便覧”, p.110, 丸善 (1971)
- 4) 3) の p.264
- 5) 3) の p.207
- 6) 伊藤征司郎, 桑原利秀: 色材, 47, 256 (1974)
- 7) 古川雅一, 伊藤征司郎, 桑原利秀: 色材, 49, 15 (1976)