

# モナズ石 (CePO<sub>4</sub>) の乾式合成

引地 康夫・福尾 券一

材料開発研究施設

(1977年8月29日受理)

## Synthesis of Monazite (CePO<sub>4</sub>) by Dry Method

Yasuo HIKICHI and Ken-iti HUKUO

Materials Research Laboratory

(Received August 29, 1977)

Monazite (CePO<sub>4</sub>) was synthesized by heating the mixture of cerium (III) salt and phosphate (ortho-, meta-, pyro-) or phosphoric oxide with mole ratio (P/Ce) 1 at above 200°C for 5 hours in air. Unknown products coexisted with monazite at above 400°C. These unknown products could be removed by washing with dilute (1+10) HNO<sub>3</sub> solution when metaphosphate or pyrophosphate was used, but they could not be removed when orthophosphate or phosphoric oxide was used as starting materials. Therefore, metaphosphate or pyrophosphate was preferred to orthophosphate or phosphoric oxide to obtain pure monazite at high temperature. CeCl<sub>3</sub> or Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> was preferred to Ce<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> as starting materials to obtain good crystalline monazite. There was no significant difference of effect between cations on crystallinity of monazite when ammonium, potassium or sodium phosphate was mixed with CeCl<sub>3</sub> and heated. Monazite crystals, synthesized by heating the mixture of CeCl<sub>3</sub> and metaphosphate or pyrophosphate at 1000°C for 5 hours in air, were up to 8 μm in length and showed platy habit. Minute monazite crystals were obtained when the mixture of CeO<sub>2</sub> (or Ce(OH)<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O) and phosphate (ortho-, meta-, pyro-) or phosphoric oxide with mole ratio (P/Ce) 1 was heated at above 800°C in air.

### 1. 緒言

希土類元素は広く自然界に分布し、それらを含む鉱物の種類も多い。化学組成からみて、天然の希土類元素含有鉱物はフッ化物、フッ素炭酸塩、炭酸塩、リン酸塩、ヒ酸塩、ケイ酸塩、チタン酸塩、ケイチタン酸塩、ニオブ酸塩、タンタル酸塩、チタン・ニオブ酸塩などに分けられる。これらの希土類元素含有鉱物のうちで、もっとも広くかつ豊富に産出し、工業的資源として重要なものはリン酸塩に属するモナズ石 (Monazite) である。モナズ石は CePO<sub>4</sub> を主成分とする鉱物であって、通常はセリウム以外の希土類元素および多少のトリウムやウランなども含んでいる。採掘の対象となるモナズ石は R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (R = 希土類元素) 約 60%, ThO<sub>2</sub> 5~10%, U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 0.1~0.5% 程度有し、希土類元素含有鉱物として重要であるばかりでなく、核燃料であるトリウムの原鉱としても重要視されている。したがって、モナズ石に関する従来の研

究報告は鉱床の発見と調査、天然モナズ石の岩石学的鉱物学的な記載、希土類元素とトリウムの抽出分離方法 (多数の特許がある) などに関するものが多く、モナズ石の合成に関する研究報告は比較的すくない。

モナズ石の合成は近年になってから研究されはじめた。Karkhanavara<sup>1)</sup> は硝酸セリウム (Ⅲ) とリン酸水素ニアンモニウムとを混合し、空气中で 700°C に加熱すれば合成できると報告した。Anthony<sup>2)</sup> は水酸化セリウムゲルとオルトリン酸水溶液とを混合し、オートクレーブを用いて 300°C で 48時間水熱処理すれば合成できると報告した。Anthony<sup>3)</sup> は、また、酸化セリウムとリン酸二水素カリウムとを混合し、約 1000°C で数日間熔融し徐冷すれば合成できると報告した。著者らは塩化セリウム (Ⅲ) 水溶液とオルトリン酸水溶液とを混合した溶液から、50°C で沈澱法によって合成できること<sup>4)</sup>、六方晶系 CePO<sub>4</sub><sup>5)</sup> を空气中 500°C 以上で加熱し<sup>6)</sup>、または

50°C 以上の水溶液 (pH: 1~12) 中で長期間熟成することによって合成できること, などを報告した。以上がモナズ石の合成に関する主な研究報告である。

本研究では種々のセリウム源とリン酸源との混合物を空气中で加熱し, そのときの加熱条件と生成物との関係, 出発原料の影響, 得られたモナズ石結晶の晶癖, などについて検討した。これらについては従来検討された例がない。また, モナズ石は比較的高い温度で乾式合成されてきたが, 本研究では空气中 200°C でもモナズ石の乾式合成が可能であることを明らかにすることができた。以下に得られた結果の概要を報告する。

## 2. 実験

### 2.1 合成

試薬: セリウム源に硫酸セリウム (Ⅲ) (信越化学), 硝酸セリウム (Ⅲ) (信越化学), 塩化セリウム (Ⅲ) (信越化学), 水酸化セリウム (Ⅳ) (信越化学), 酸化セリウム (Ⅳ) (信越化学) を, リン酸源にオルトリン酸水素ニアンモニウム (半井化学), オルトリン酸水素ニカリウム (半井化学), オルトリン酸水素ニナトリウム (半井化学), メタリン酸ナトリウム (和光純薬), ピロリン酸ナトリウム (和光純薬), 五酸化ニリン (林純薬) を用いた。試薬はいずれも特級のものである。

合成: Ce と P が等モル比になるようにセリウム源とリン酸源とを配合し, アルミナ乳鉢を用いて均一になるように混合した。約 5g の混合物を 30ml 容量の磁製ルツボに入れ, 先の平なガラス棒で緻密になるように押しつけたのち, ふたをのせ, 100~1000°C で 5 時間加熱し

た。100°C のときは電気乾燥器を, 200~1000°C のときは電気炉を用いた。100°C および 200°C については別に 4 週間保持の実験も行なった。所定時間加熱したのち, ルツボを電気乾燥器または電気炉内からとりだし, 大気中で放冷した。放冷後, 内容物を硝酸水溶液 (1+10) に入れて 24 時間保持し, 可溶性成分を溶解させた。モナズ石, ピロリン酸セリウム, 酸化セリウム (Ⅳ) は希硝酸には難溶性である。硝酸水溶液中で溶解しなかった残分を汙過水洗し, 105~110°C に保持した乾燥器中で 5 時間乾燥し, 供試試料とした。

### 2.2 分析と観察

既報<sup>9)</sup>の方法によって, 試料の粉末 X 線回折と電子顕微鏡観察とを行なった。

## 3. 結果と考察

### 3.1 モナズ石の合成

調合原料を 100°C で 4 週間加熱してみたが, モナズ石を生成していなかった。200°C 以上ではセリウム源の種類によって, モナズ石またはピロリン酸セリウムを生成した。Table 1 に合成条件と得られた生成物との関係を示す。生成物の同定は粉末 X 線回折によった。加熱温度が高くなると ASTM カードに記載されていない回折線があらわれた。これらの回折線は P/Ce のモル比が大きくなるほど, さらに複雑となる。したがって, リン酸の重合によるものとも考えられるが, 本研究の主目的がモナズ石の合成であるため, 不明の回折線を U としてとりあつかうことにした。

No. 1~3 の合成実験はリン酸源をオルトリン酸アンモ

Table 1 Summary of synthetic runs and phases detected

Nos.	Ce Compound	P Compound	Phase				
			200°C <sup>a)</sup>	400°C <sup>a)</sup>	600°C <sup>a)</sup>	800°C <sup>a)</sup>	1000°C <sup>a)</sup>
1	Ce <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	M	M, U	M, U	M, U	M, U
2	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		M	M, U	M, U	M, U	M, U
3	CeCl <sub>3</sub>		M	M, U	M, U	M, U	M, U
4	CeCl <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	M	M, U	M, U	M, U	M, U
5		Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	M	M, U	M, U	M, U	M, U
6		NaPO <sub>3</sub>	M	M	M	M	M
7		Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·10H <sub>2</sub> O	M	M	M	M	M
8		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	M, U	M, U	M, U	M, U
9	CeO <sub>2</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	C, P	C, P, U	C, P, U	U, M, C	U, M
10		NaPO <sub>3</sub>	C	C	C	M	M
11		Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·10H <sub>2</sub> O	C	C	C	C	M
12	Ce(OH) <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	C, P	C, P	U, M, C	M, C, U
13		(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	A	A	A	C, M, U	M, C, U
14		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	P	P, U	U, P	U, M

P/Ce mole ratio: 1, a): For 5 hours, M: Monazite, C: CeO<sub>2</sub>, P: CeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, A: Amorphous, U: Unknown

ニウムに固定して、セリウム源を硫酸塩、硝酸塩、塩化物に変えて、共存する陰イオンの影響を調べたものである。生成物は陰イオンの種類にかかわらず、同じであったが、回折線の強度および半価幅からみて、硫酸イオンが共存すると硝酸イオンや塩素イオンが共存する場合よりも、生成したモナズ石の結晶状態が悪くなることが明らかとなった。Fig. 1 に粉末X線回折図形の一例を示す。

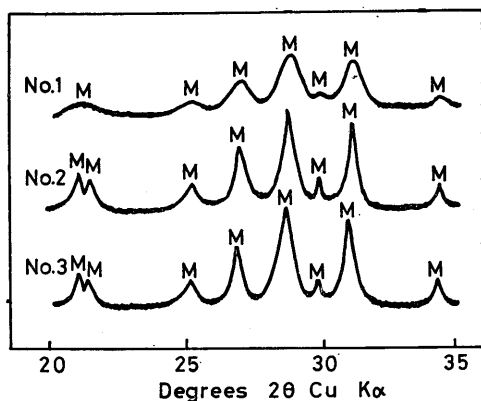


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of the products obtained by heating mixtures (No. 1, 2 and 3) at 200°C for 4 weeks. M: Monazite

六方晶系  $\text{CePO}_4$  を湿式法で合成<sup>5)</sup>する場合も陰イオンの種類によって結晶性に差異が認められた。一例として  $\text{PO}_4^{3-}/\text{Ce}^{3+}$  の配合モル比が 10 となるように 0.05 mol/l の塩化セリウム(Ⅲ)、硝酸セリウム(Ⅲ)、硫酸セリウム(Ⅲ)の水溶液と希釈したオルトリン酸水溶液とを混合し(混合溶液の pH は 1.15~1.19)、90°C で 1 日熟成したのについてみると、塩化セリウム(Ⅲ)、硝酸セリウム(Ⅲ)による差異はほとんどなく、長さ約 0.5  $\mu\text{m}$  の柱状結晶であるのに対し、硫酸セリウム(Ⅲ)を用いるときは 0.1  $\mu\text{m}$  以下の外形の不明瞭な微細な粒子であった。したがって、 $\text{CePO}_4$  を合成する場合には、湿式法でも乾式法でも、硫酸イオンの共存は好ましくないものと考えられる。本研究では以後の実験にセリウム(Ⅲ)源として、塩化セリウム(Ⅲ)を用いることにした。この場合、硝酸セリウム(Ⅲ)でもよい。

No. 3~5 の合成実験はセリウム源を塩化セリウム(Ⅲ)に固定して、リン酸源をアンモニウム、カリウム、ナトリウムのオルトリン酸塩に変えて、共存する陽イオンの影響を調べたものである。その結果は陽イオンの種類にかかわらず生成物は同じで、回折線の強度、半価幅ともほぼ同じであった。また、電子顕微鏡観察によっても差異は認められなかった。オルトリン酸塩他にピロリン酸塩、メタリン酸塩の場合にも陽イオン ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) の違いによる比較実験を行なってみたが、特に差異は認

められなかった。

Fig. 2 に No. 3 の配合物を 200°C, 400°C, 600°C, 800°C, 1000°C で 5 時間加熱して得られた生成物の粉末

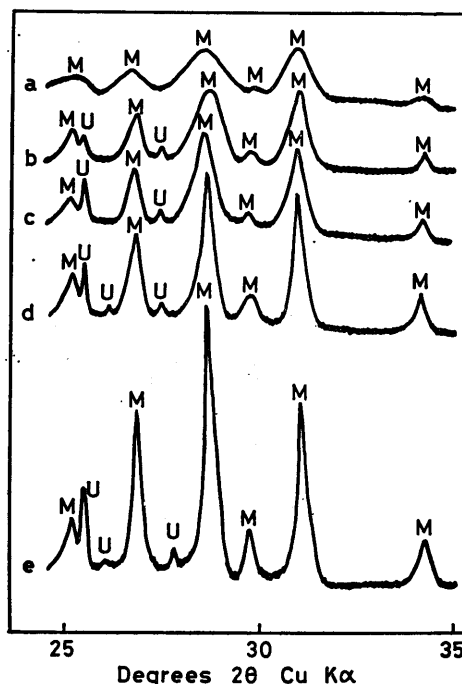


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of the products obtained by heating mixture (No. 3) at 200°C (a), 400°C (b), 600°C (c), 800°C (d) and 1000°C (e) for 5 hours M: Monazite, U: Unknown

X線回折図形を示す。Fig. 2 に示したように塩化セリウム(Ⅲ)とオルトリン酸アンモニウムとを混合し加熱すると加熱温度が高くなるにしたがってモナズ石の結晶性がよくなっていくが、それとともに U の回折線も認められるようになった。本研究では P/Ce のモル比を 1 として実験を行なっているが、P/Ce のモル比が 2.5 になると U の回折線はさらに多くあらわれるようになった。したがって、純度のよいモナズ石を合成するためには U の生成しない温度での合成が必要となる。Fig. 3 に No. 3 の配合物を 200°C で 5 時間から 4 週間まで加熱して得られた生成物の粉末 X線回折図形を示す。Fig. 3 に示したようにモナズ石は 200°C でも加熱時間が長くなるにしたがって、U を生成することなく徐々に結晶性がよくなっていくことが明らかとなった。また、No. 3 の配合物を 200°C で 5 時間加熱したのち希硝酸で未反応分を溶解除去(水のみでは溶解除去は不十分であった)した試料を 400°C, 600°C, 800°C, 1000°C で 5 時間加熱すると、U を生成することなく、結晶性のよいモナズ石が

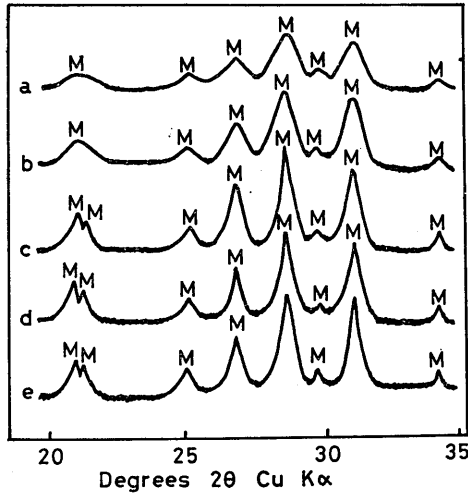


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of the products obtained by heating mixture (No. 3) at 200°C for 5 hours (a), 1 day (b), 1 week (c), 2 weeks (d) and 4 weeks (e). M; Monazite

得られることが明らかとなった。このときの試料の粉末X線回折図形は Fig. 2 から U の回折線をのぞいたものとはほぼ一致する。したがって、塩化セリウム(Ⅲ)とオルトリン酸塩とから乾式合成によってモナズ石を合成する場合には、①合成温度を 200°C とし、加熱時間を長くするか、または② 200°C で 5 時間加熱し希硝酸で洗浄した試料を 400~1000°C で加熱する、のいずれかの方法が最適であると考えられる。

六方晶系  $\text{CePO}_4$  を空气中 800°C で加熱乾移させてつくったモナズ石粉末は空气中 1050°C 以下では粒子成長しない<sup>10)</sup>。したがって、塩化セリウム(Ⅲ)とオルトリン酸塩とを配合し、①②の方法でつくったモナズ石の粒子径は小さい。このことについては 3.2 項で述べる。セリウム源とリン酸源との配合物を 1000°C 近くで加熱するとあめ状になり、部分的に熔融しはじめていたので、U を生成しないリン酸源を使用すれば、より大きな粒子径のモナズ石をつくることができると考えられる。No. 6~8 の合成実験はセリウム源を塩化セリウム(Ⅲ)に固定して、リン酸源をメタリン酸塩、ピロリン酸塩、五酸化ニリンに変えて、生成物に与える影響を調べたものである。その結果、メタリン酸塩、ピロリン酸塩、五酸化ニリンのいずれを使用しても、加熱によってモナズ石を生成するようになった。五酸化ニリンを使用した No. 8, 12, 14 の配合物は 200~300°C で 5 時間加熱しても液状であった。No. 6~8 の配合物を 400~1000°C で加熱すると、どのリン酸源を使用しても不明の回折線(U)があらわれるようになった。これらの不明の回折線は用いるリン酸源の種類や加熱条件によっても異なった。また、希硝酸

によって除去できる場合とできない場合があった。Table 1 に示したように、オルトリン酸塩 (No. 1, 2, 3, 4, 5, 9, 13) や五酸化ニリン (No. 8, 12, 14) を使用した場合は希硝酸洗浄によっても U を除去できなかったが、メタリン酸塩 (No. 6, 10) やピロリン酸塩 (No. 7, 11) を使用した場合は U を除去できた。Fig. 4 に No. 6~8 の配合物を 200°C, 400°C, 600°C, 800°C, 1000°C で 5 時

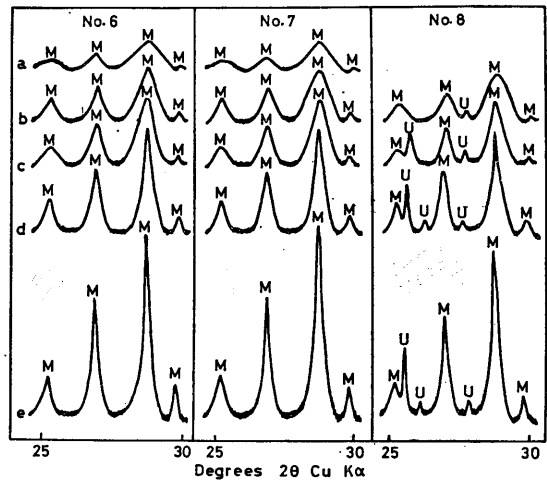


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of the products obtained by heating mixtures (No. 6, 7 and 8) at 200°C (a), 400°C (b), 600°C (c), 800°C (d) and 1000°C (e) for 5 hours. M: Monazite, U: Unknown

間加熱し、希硝酸で洗浄した試料の粉末X線回折図形を示す。Fig. 4 に示したように、メタリン酸塩、ピロリン酸塩、五酸化ニリンのいずれをリン酸源に使用しても、回折線の強度、半価幅からみて、モナズ石の結晶性にほとんど差異はないと考えられる。しかし、五酸化ニリンの使用は加熱物を洗浄しても U を除去できず、しかも 200~300°C の加熱で液状であるため、200~1000°C における乾式合成法には適さないように思われる。メタリン酸塩やピロリン酸塩の使用は直接 1000°C 付近での合成が可能であるため、後述するようにオルトリン酸塩を用いて①または②の方法で合成するよりも、より大きな結晶を得ることができる。結晶の大きさの大小は合成モナズ石をどのような目的に使用するかによって決められる問題であるが、メタリン酸塩を用いても加熱温度によっては微細な結晶を得ることができる。したがって、モナズ石の乾式合成用リン酸源としてメタリン酸塩またはピロリン酸塩を用いる方法は、Karkhanavara<sup>11)</sup> によるオルトリン酸塩を用いて空气中 700°C に加熱する方法よりも、すぐれた点が多いと考えられる。また、モナズ石の乾式合成に関する研究は比較的すくなく、ピロリン

酸塩やメタリン酸塩をリン酸源に用いる方法は過去に報告されていない。

No. 9~14 の合成実験は4価のセリウムからなる酸化セリウム(IV)と水酸化セリウム(IV)とをセリウム源に用いたときの生成物に与える影響を調べたものである。酸化セリウム(IV)および水酸化セリウム(IV)は空气中で安定で、セリウムは3価になりにくいといわれている。しかし、吉村ら<sup>9)</sup>は他の酸化物との反応に対して、空气中ではセリウムの還元はおこると報告した。たとえば、 $CeO_2$ と $V_2O_5$ ,  $WO_3$ ,  $MoO_3$ ,  $P_2O_5$ などは空气中で反応し、それぞれ $CeVO_4$ ,  $Ce_2(WO_4)_3$ ,  $Ce_2(MoO_4)_3$ ,  $CePO_4$ を生成する。本研究においてはNo. 9~14の配合物を200~600°Cで5時間加熱してもセリウムが4価のままであるため、ピロリン酸セリウム(IV)を生成する場合(No. 9, 12, 14)と、生成物を認めない場合(No. 10, 11, 13)とがあった。しかし、800~1000°Cになると、吉村ら<sup>9)</sup>の結果と同様にセリウムが還元されていずれの配合物からもモナズ石が生成しはじめた。リン酸源としてメタリン酸塩やピロリン酸塩を使用した場合にはUを希硝酸で洗浄することによって除去できるため、No. 10, 18の配合物を800~1000°Cで加熱し洗浄するとモナズ石

のみが得られた。No. 9, 12, 14の配合物を加熱すると、ピロリン酸セリウムが得られた。ピロリン酸セリウムを主とする鉱物は、また、天然に発見されていないこともあって、ピロリン酸セリウムの研究はすくない。No. 12, 14の配合物を空气中800°Cで長時間加熱すると徐々にピロリン酸セリウムは消失しはじめ、逆にモナズ石が多くなった。したがって、初期に生成したピロリン酸セリウムは800°Cの加熱によって、セリウムが還元されてモナズ石に変ることが明らかとなった。Fig. 5にNo. 14の配合物を400°C, 600°C, 800°C, 1000°Cで5時間加熱し、希硝酸で洗浄した試料の粉末X線回折図形を示す。

### 3.2 晶癖

得られたモナズ石結晶の晶癖は、合成条件によって、外形の不明瞭な微細な粒子と長さ5~8 $\mu$ mの板状結晶とがあった。Fig. 6に得られたモナズ石結晶の電子顕微鏡写真の一例を示す。塩化セリウム(III)とオルトリン酸塩とを混合し加熱すると、Uとモナズ石とが共存する。1000°Cで5時間加熱して得られたモナズ石は板状結晶(Fig. 6-c)であった。共存するUは希硝酸洗浄によっても除去しにくかった。そこでNo. 3の配合物をU

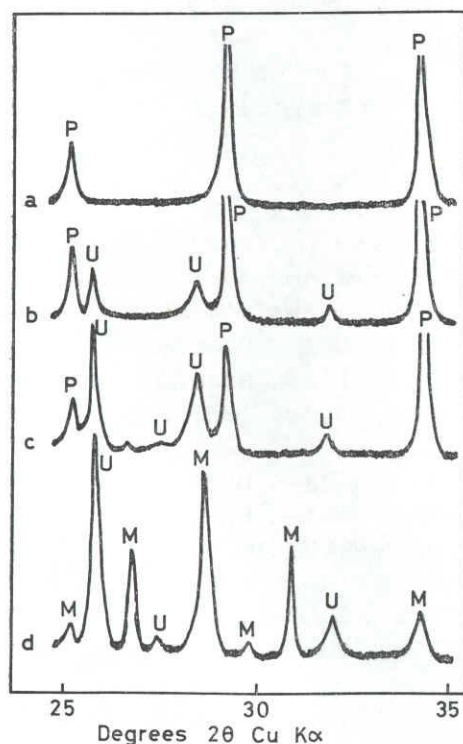


Fig. 5 X-ray diffraction patterns of the products obtained by heating mixture (No. 14) at 400°C (a), 600°C (b), 800°C (c) and 1000°C (d) for 5 hours. M: Monazite, P:  $CeP_2O_7$ , U: Unknown

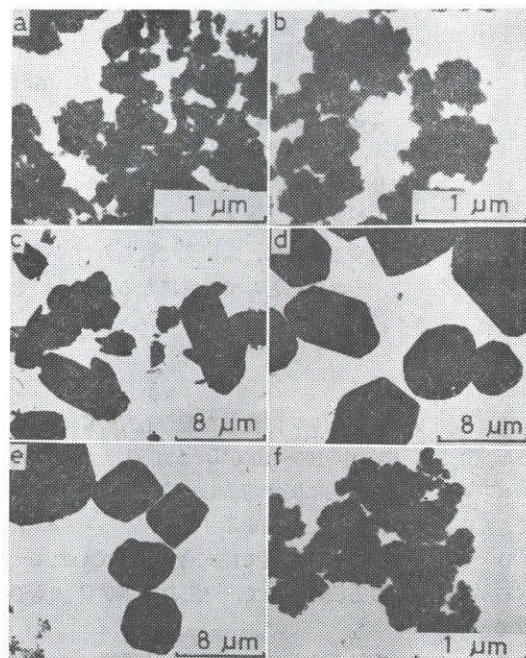


Fig. 6 Electron micrographs of the synthesized monazite. a: No. 3, 200°C, 4 weeks, b: No. 3, heated at 200°C for 5 hours, washed by dilute  $HNO_3$  solution, and heated again at 1000°C for 5 hours, c: No. 3, 1000°C, 5 hours, d: No. 6, 1000°C, 5 hours, e: No. 7, 1000°C, 5 hours, f: No. 10, 1000°C, 5 hours

の生成しない 200°C で 4 週間加熱する (①の方法) と、外形の不明瞭な微細なモナズ石が得られた (Fig. 6-a)。200°C で 5 時間加熱したものを希硝酸で洗浄し可溶性成分を除去したのち、1000°C で 5 時間加熱する (②の方法) と、粒子成長がおこらない<sup>8)</sup> ため、200°C で得られたものとよく似た微細な粒子の集合であった (Fig. 6-b)。メタリン酸塩 (No. 6) やピロリン酸塩 (No. 7) を使用して、1000°C で 5 時間加熱し洗浄すると、U の共存しない、長さ 5 ~ 8 μm の板状のモナズ石が得られた (Fig. 6-d, e)。4 価のセリウムからなる酸化セリウム (IV) および水酸化セリウム (IV) をセリウム源に用いると、リン酸源の種類にかかわらず、Fig. 6-f のような微細なモナズ石が得られた。Fig. 6-d, e の板状結晶は天然産モナズ石の場合とよく似ている。

合成モナズ石の物性については、まだ、わずかしか明らかにされていない<sup>8)10)</sup>。著者らは希土類元素リン酸塩の材料化を目的として研究を進めているが、材料物性を測定する前段階として合成方法を明らかにしておく必要がある。希土類元素リン酸塩の代表的な化合物にモナズ石 (CePO<sub>4</sub>) とゼノタイム (Xenotime, YPO<sub>4</sub>)<sup>11)</sup> とがあり、各々には低温型として六方晶系 CePO<sub>4</sub> と単斜晶系 YPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O<sup>12)</sup> とがある。モナズ石や六方晶系 CePO<sub>4</sub> の合成方法は、著者らが既に明らかにしてきた方法<sup>4-7)</sup> と本研究の方法とを合わせれば、ある程度明らかにされたものと考えることができる。今後、ランタン、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウムなどのモナズ石型セリウム族希土類元素リン酸塩や、ジスプロシウム、エルビウム、イットリウムなどのゼノタイム型希土類元素リン酸塩を乾式法で合成する場合に、本研究で得られた結果はリン酸源の選定、その他にとって参考になる点が多いものと考えられる。

#### 4. 結 論

種々のセリウム源とリン酸源とを配合し (P/Ce の配合モル比: 1)、空气中 100~1000°C で加熱した結果、モナズ石の乾式合成方法に関する新しい事実を得ることができた。以下に得られた結果を示す。

1) 従来、比較的高い温度で乾式合成されていたモナズ石が、本研究の方法によって、空气中 200°C でも合成できた。

2) セリウム (III) 源として、硫酸塩、硝酸塩、塩化物について比較検討した結果、硫酸塩の使用は硝酸塩、塩化物に比して、得られたモナズ石の結晶性が悪かった。

3) リン酸源として、アンモニウム、カリウム、ナト

リウムのオルトリン酸塩について比較検討した結果、陽イオンの違いによるモナズ石の結晶性の差異は特には認められなかった。

4) リン酸源として、オルトリン酸塩を使用する場合は加熱によって他の物質が共存してくるので、①他の物質を生成しない 200°C でセリウム (III) 源との配合物を長時間加熱するか、または② 200°C で一度加熱したものを希硝酸で洗浄し、再び 200~1000°C で加熱する方法がよい。①または②の方法によって得られるモナズ石は微細な結晶であった。

5) リン酸源として、メタリン酸塩やピロリン酸塩を使用する場合にも加熱によって他の物質が共存してくるが、オルトリン酸塩や五酸化ニリンの場合と違って、希硝酸で洗浄することによって共存物を除去できた。

6) セリウム (III) 源とメタリン酸塩またはピロリン酸塩との配合物を空气中 1000°C で 5 時間加熱し生成したモナズ石は長さ 5 ~ 8 μm の板状結晶であった。

7) 4 価のセリウムからなる酸化セリウム (IV) や水酸化セリウム (IV) はオルトリン酸塩、メタリン酸塩、ピロリン酸塩、五酸化ニリンと反応し、空气中 800~1000°C の加熱で、微細なモナズ石結晶が得られた。また、200~600°C のときにはピロリン酸セリウム (IV) を生成する場合があった。

8) 生成したピロリン酸セリウム (IV) は空气中 800~1000°C で長時間加熱するとセリウムが還元されてモナズ石に変わった。

#### 文 献

- 1) M.D. Karkhanavara, *Current Sci.*, No. 5, 166 (1956).
- 2) J.W. Anthony, *Amer. Mineral.*, 42, 904 (1957).
- 3) J.W. Anthony, *Amer. Mineral.*, 50, 1421 (1965).
- 4) 引地康夫, 福尾券一, 日本化学会誌, 1975, 1311.
- 5) 福尾券一, 引地康夫, 日本化学会誌, 1975, 622.
- 6) 福尾券一, 引地康夫, 小瀬信行, 窯業協会誌, 82, 284 (1974).
- 7) 引地康夫, 福尾券一, 日本化学会誌, 1977, 326.
- 8) 引地康夫, 福尾券一, 日本化学会誌, 1976, 88.
- 9) 吉村昌弘, 佐多敏之, 中村哲郎, 日本化学会第24年会講演予稿集, No. 2, 924 (1971).
- 10) 引地康夫, 福尾券一, 日本化学会誌, 1977, 973.
- 11) 引地康夫, 福尾券一, 塩川二郎, 日本化学会誌, 印刷中
- 12) 引地康夫, 福尾券一, 塩川二郎, 日本化学会誌, 1977, 1634.