石膏の脱水について

三 津 木 力

(陶磁器試験所)

On the Dehydration of Gypsum

By Chikara MITSUKI

The dehydration phenomena of gypsum in the atmosphere have been investigated by means of thermo-balance and X-ray, and the following results were obtained.

Once gypsum begins its dehydration at around 100°C it easily continues dehydration at lower temperatures (less than 87°C), but even if we keep it heating at lower temperatures for long hours it still dehydrates. In the earlier stage of dehydration at around 100°C the change of crystal structure of original samples is limited to a small portion.

From the above results we may conclude as follows.

Dehydration at around 100°C accelerates dehydration at lower temperatures, and this low-temperature dehydration first begins in a small portion and then spreads over the whole sample body even if the sample is pulverized. Also it was learned that there were no difference in crystal structure and hardness as plaster of paris between hemihydrate obtained from gypsum by dehydration and hemihydrate obtained from anhydrite by hydration.

These phenomena are explained on a view that directly gypsum turns into soluble-anhydrite by dehydration.

緒 言

van't Hoff 等¹⁾によつて石膏に関する現象は一応統一して説明されたが、その後多くの異性体、異なる転移機構が報告されまた論じられた。特に無水物に関しては、Linck および Jung²⁾, Caspari³⁾ らは半水化物とその脱水によつて生ずる無水物とは Zeolite ように移りあうものとして、多くの支持を得たが、これに対し Weiser ら⁴⁾は、両者はそれぞれ固有な化学物質であることをあきらかにした。また Newmann および Wells⁵⁾は多くの種類の無水物の報告に対し、可溶性無水石膏と天然無水石膏と名付ける2種の他に無水物を見出さず、そしてこの二つのものの生成は脱水温度および時間によつて定まることをあきらかにし、これまで報告された他の無水物は真の平衡を得なかつたために誤つて認められたものであることを指摘した。可溶性無水物の生成に関して、van't Hoff は2水化—可溶性無水物の平衡蒸気圧は2水化—半水化物のそれより高いことから、遅滞が無ければ2水化物から直接に生じるとし、Grengg⁶⁾は顕微鏡下の観察から、加熱に際しまず可溶性無水物が生じ、それが半水化物に移るとしてよいようであると述べた。また W. A. Davis (1907)⁷⁾は半水化物は98°C でも可溶性無水物に移る等の理由から中間体として半水化物がまず生成するものとし、Büsem⁸⁾は F. Körberlich (1934) に従い van't Hoff が示した2水化—可溶性無水物の平衡に対し、平衡においての蒸気圧、温度で

は可溶性無水物は半水化物に速かに移ると考えられるところから、どうして2水化—半水化石膏以外の平衡が得られたであろうかとの根本的疑問を述べた。2水化—無水物の転移について決定的な研究は行われていないといつてよいようである。本研究は主として熱天秤およびX線によつて、大気中での脱水開始温度、半水化—無水物の転移に関し実験を行い、これまで報告された2, 3の現象を確かめるとともに、注目を要すると思われる現象に触れた。そして実験の進行につれて2水化—無水物の転移の問題が現象に関連して考えられたので、更にこの問題の解明のために実験を加えることとなつた。本文はこの無水物の生成の問題に重きをおいて記載した。それとともに石膏の脱水および転移に関し確かめられた現象について報告するものである。

実 験

装置：一熱天秤は秤量 20 gr, 感量 10 mg の天秤を改装したものである。試料は時計皿に入れ、この時計皿をコンスタンタン線によつて天秤の一方の腕のナイフエッジから電気炉の中央へ垂下させた。試料の量は多くの場合 6 gr 前後をとつた。温度測定はコンスタンタン—アルメル熱電対により、その高温接点を時計皿の下方約 1 cm のところに固定した。起電力は 0~180°C の平均で約 0.047 mV/°C である。温度目盛は、水銀寒暖計と比較して得た数点と、蒸溜水の沸点

と比較した 100°C の 1 点とによつた。熱天秤の他に X—線その他による実験を行つたが後に記する。

試料：一島根県産の透明石膏、雪花石膏、繊維石膏の外に陶磁器用石膏型破片をとつた。これらをメノウ乳鉢で指頭に粗粒を感じない程度に磨細して測定に供した。篩別によつて粒度を揃えることについて、粒子が附着しあつて篩を通過し難かつたので断念した。他に粗粒について行つたが後に記する。

測定と測定結果：一測定はすべて大気中で行い、加熱または冷却の温度、時間と試料の重さとの関係を求めた。以下脱水開始点に関する事項と、半水化石膏と無水石膏に関する事項とに分けて記する。

a. 2 水化石膏の脱水開始温度 原試料について温度を高め脱水を開始させ、その脱水の初期に温度を下げ低温から再加熱するという実験を繰返し次の現象を確めた。

比較的に温度上昇が早い場合、脱水は通常いわれている 100°C 近傍で開始する。そして開始後は脱水は上の温度より低い温度でも継続する。また低温から再加熱するときは脱水は上の開始温度より低温度で始まる。これらの状況を模型的に示すと下図のようである

図において横軸は時間、縦軸には試料重量の原料に対する百分比と温度とをとつてある。以後初めの加熱の 100°C 近傍の脱水に関し第 I を、第 II 回の脱水に関し第 II を付けることとする。第 I 脱水開始までは測定ごと必ずしも一様でなく室内蒸気圧等に関係があるようであつたが、こゝには省略する。測定において温度上昇の程度は一般に第 I 回加熱では第 I 脱水開始まで 1.5~4.5 hr、第 II 脱水の開始温度に相当する温度のところで上昇率 7~21°C/hr であり、第 II 回加熱は第 I 回の場合と同様とした。第 I 脱水開始点は第 II より比較的に明瞭で、95°C から 110°C の間であつた。これら脱水開始点と温度上昇度との間に明瞭な関係を認めなかつた。第 II 脱水開始点については、第 I 脱水量を大きくとつた方が明瞭にあらわれ易いので、この方法により、また温度上昇度を幾分緩かな 3.5°C/hr として雪花石膏について測定した値は 75°C であつた。

第 II 脱水の発生は——原試料それぞれの微粉末、

雪花、透明石膏のタイラー篩 30 目と 50 目の間のも、透明石膏の一辺大体 3~5 mm の結晶粒；第 I 脱水において電流を切るまでの脱水量を原試料の結晶水の約 1% に止めた場合；第 I 脱水後約 1 年間室内に放置したもの——以上の何れについても明瞭に現れた。そして各原試料の間に差異を認めなかつた。結晶粒については、第 I 脱水では結晶の突角部が白濁しており、第 II 脱水でこの白濁部が拡がっていることを認めた

次に第 I 脱水開始を経ないでも始めから第 II 脱水温度で脱水し得るか、また第 I 脱水の影響は試料全体におよんでいるものかを検討するために、低温度に長時間保つことと、X—線による実験を行つた。低温度に長時間保つ実験では McAnally (1930 u. 1931)⁹⁾ その他の実験また van't Hoff の実験から予想される結果であるが、次のような結果が得られ、第 I 脱水を経ないでも低温度で脱水することを確めた。

試料は雪花石膏、40°C から 87°C まで 13 hr、87°C に 17 hr 保持の後に脱水開始(室内蒸気圧約 24 mmHg)；室温から 87°C まで 1.5~2.0 hr、87°C に約 7.5 hr 保持、これを毎日繰返す。第 4 日目 87°C 保持に入つて 1.5 hr (87°C 保持の統計として 24.5 hr) 後に脱水の傾向、6.5 hr (さきと同じ総計で 29.5 hr) 後あきらかに脱水開始(室内蒸気圧約 22 mmHg)。

X—線による実験は、雪花石膏について第 I 脱水で結晶水の 9.5% 相当量脱水させ、時計皿上の試料の周辺の一部と上部中央の一部をとつて X—線試料とし、銅対陰極試料とフィルムとの距離 5 cm によつて Debye-Scherrer 環を撮影した。その結果は上部中央のものは 2 水化石膏である原試料と同様、周辺は原試料と半水化石膏の混在であつた。上部中央では、脱水がいくらか起つても、脱水はかなり強い吸熱反応であるので加熱の効果は進行し難くて原試料そのままの像が現れたと考えられ、また他の効果例えば界面状態の変化等が起るとしてもそれは結晶構造の変化と同様に試料の一部分にとどまることが推定された。

b. 半水化石膏と可溶性無水石膏に関する実験

1. 半水化石膏と可溶性無水石膏との間の転移：——石膏を 130°C あるいは 150°C で無水物にまで脱水し、翌日再び加熱するという実験を繰返し、既に知られている現象であるが、次のことを確めた。即ち、この無水物を Newmann らに従い可溶性無水石膏ということにすると、半水化石膏と可溶性無水石膏とは容易に転移しあい、可溶性無水石膏は半水化石膏に戻る傾向が少くも高温においてはなほ強い。熱天秤上で無水物を得てから電流を絶つと著しい重量増加が起ることが認められる。

転移点についてもつとも確らしい測定値を挙げると次のようである。(8.5 mmHg, 94°C)；(28.5 mmHg,

114°C), ここに圧は室内蒸気圧であつて, 乾湿球寒暖計の読みから求めた。

2. 半水化物の吸着水分: 企画の半水化石膏の吸着水の加熱による放出について次のことが注目された。即ち夏季室内蒸気圧約 27 mmHg では吸着水の放出は低温度では完了し難くて, 結晶水 ($0.5\text{H}_2\text{O}$) の脱水開始まで継続する。従つて脱水開始点は不明瞭となる。これに反し冬季蒸気圧約 9 mmHg の実験では吸着水の放出は 65°C までに完了し 94°C の脱水開始が明瞭であつた。

3. 半水化石膏の性質に対する生成条件の影響: 一原試料から直接に脱水した半水化石膏 (以後 A—半水化物という) と可溶性無水石膏の吸湿によつて得られた半水化石膏 (以後 B—半水化物という) との焼石膏としての性質および X—線による結晶構造を比較した。また原試料として雪花および繊維石膏をとりこの二つから導かれるそれぞれの半水化物をも比較した。A—半水化物は, B—半水化物の混入を避けるため, 第 I 脱水開始後第 II 脱水温度をあまり出ない温度, 多く 80~87°C に持続して得た。脱水速度は 87°C に保つとき 24 hr で少くも $2\text{H}_2\text{O}$ 相当量の 60% 脱水すると推定された。

まず焼石膏の特性として, 水と混和した凝固体の硬さについて, 凝固後約 1 週間放置後, 二者を互いに擦り合わせるによつて比較した。その結果は原料ならびに生成法を異にするものの間にあきらかな硬さの差を認めなかつた。この他に A—半水化物の凝固時間が著しく早いことを認めたが, 脱水不十分のための 2 水化石膏の残存, そしてその影響が考えられるので, 比較にとらない。次に Debye-Scherrer 環を撮影した。その結果環の半径, 濃さともにいずれも同様であることが認められた。さきの硬さの比較とこの X—線の比較から, 半水石膏は原試料の如何, こゝに行つた生成法の如何に関せず等しいものと推定された。

考 察

Balarew¹⁰⁾ が与えた 半水化—無水物の転移曲線から数値をとり出すと, (140 mmHg, 120°C); (63 mmHg, 110°C); (25 mmHg, 100°C); (4 mmHg, 90°C); (1 mmHg, 60°C), である。本実験の 114°C に対する蒸気圧は曲線の値よりかなり低い。更に精密な測定を要すると思われる。

半水化石膏の吸着水は夏季は放散し難いことを見た。これは半水化石膏の脱水に Zeolite の見解をとらせた現象と関係があるもののようである。

Davis は単斜晶である石膏は半水化物に移る前に斜方晶になると述べているが, 第 I 脱水にとどめたものの X—線像において, このような変態の存在を認めな

かつた。存在は短時間のものであるかも知れないが Grengg が述べた可溶性無水物では無いかと考える。

X—線実験で第 I 脱水の加熱の影響は試料の一部にとどまると推定されること, 低温長時間の加熱で脱水が開始したことから, こゝに認めた脱水開始の現象は, 石膏は大気中で 87°C 以下の温度で脱水するものであるが, 第 I 脱水開始はこの低温脱水開始を早める。そして第 I 脱水の際の加熱の効果は試料の一部に留まり, 第 II 脱水はその一部分から始まつて試料全体におよぶ, というべきであろう。

第 I の後に第 II 脱水が生じる現象を, 記載しなかつたが, 他に膳攀, 硝酸, 水酸化アルミニウムのそれぞれについて実験し認めた。この現象は, これらすべてについて同じ性質のものかどうか断じ難いが, 一般的にいつて, 相間の転移において現れる遅滞の一つと見られるべきものであり, 試料自体とともに測定法に帰因すると考えられる。即ち結晶の脱水はその脱水した部分で容易になる。そして一度脱水が開始すると, ある括りの脱水面が生じ, その後の脱水速度はその脱水面の広さに応じて増大する結果, 第 II 脱水が測定に目立つて現れるのであろう。脱水部分で脱水が容易になる機構については, 石膏においては第 I 脱水後 1 年間放置後も第 II 脱水が起ることから, 外界との関連よりも結晶自体に求むべきものと考えられる。しかし他方, 脱水は一つの結晶粒のみで終ることとなり, 粉末試料全体への脱水の進行が問題となつてくる。一つの結晶が脱水する間に他の結晶が長時間加熱されて脱水を初めるという経過が考え得られるが, 脱水時間から見てこれのみでは説明は不充分のようである。脱水開始の現象とこの進行について, van't Hoff の 2 水化—半水化物の平衡式に基礎をおいて, 石膏は直接には無水物になるという仮定, 可溶性無水物の著しい吸湿性から次のように説明を試みる。

van't Hoff の 2 水化—半水化物の平衡式によれば, 36.4 mmHg に対する温度は 45°C, 大気圧に対する温度は 101.5°C 近傍である。それで脱水は室内蒸気圧に相当して上のような低温度で起り得るのであるが, これは吸着水等のために阻止されまたは遅滞を受ける。それを 101.5°C 近傍まで加熱すると, van't Hoff が 101.5°C を石膏の沸点と呼んだように沸騰に似て急に脱水が結晶の突角においてまず起る。これが第 I 脱水開始として現れる。次に結晶はその一部の脱水のために何か不均衡をきたして低温で容易に脱水するようになる。そして脱水して移つた無水物のはなはだしい吸湿のために無水物に接した石膏部分は吸湿の作用をうけて低温脱水を早められる。この二つの作用で低温脱水が生じた粉末試料全体に脱水が容易に進行する。

石膏は脱水して直接には、半水化物と無水物のどちらになるかについて決定的な研究は無いようである。一般には Davis が述べたように加熱脱水現象から前者になるといわれている。しかし、両者の間の速かな転移を考えると、ある蒸気圧のもとで脱水させた場合その圧が、脱水の温度に対する半水化—可溶性無水物の平衡圧より低いと生成物は無水物として、高いと半水化物として現れることになるから、どちらが始めに生成するものか定め難い。それでこゝで無水物になるという仮定をとつて考察したい。この仮定の根拠として Grengg の観察がとられる。無水物生成の可能性は、van't Hoff の 2 水化—半水化物の平衡式は F. Körberlich によつても検証され疑い無いものとされるが、こゝの実験では室内蒸気圧に対するこの式による平衡温度よりかなり高温の脱水であること、また鈴木¹⁰⁾も述べているように石膏結晶中の水分子はすべて一様に結晶内に結合され 1.5 分子の区別が無いことから、脱水は無水物まで飛躍するとして考え得られる。上述の低温脱水の進行に対する説明は、この仮定の間接的な一つの支持となるかも知れられる。また A—半水化物と B—半水化物の間に差異が認められなかつたことは——両者は、半水化物の異性体の報告、原料、焼成法の如何で焼石膏の性質が異なる等のことから、異なるものでは無いかと疑われる外に異なるという理由が無いのであるが、——A—半水化物は、一度無水物が生じそれが半水化物に変るという過程をとつて生成したとして、この仮定から当然のこととされる。このような考察の結果から、直接には無水物になるという仮定は、本実験での脱水条件ではその妥当性はかなり強いものと考えられる。この仮定を容認することから更に、可溶性無水物は実験室では、室内蒸気圧で高温による脱

水と、室内温度またはこれを著しくは出ない温度で濃硫酸などの脱水剤または真空による脱水とによつて得られているが、両者は同じ脱水機構即ち van't Hoff の 2 水化—半水化物の平衡より高い温度での脱水と考えられる。他方、相律からして 2 水化—可溶性無水物の平衡の存在は考えられねならない。この平衡については、緒言で述べたように van't Hoff が与えた関係式は疑われるものであり更に研究を要するものである。

本研究には 当所技術員入江光子君の熱心な実験補助があつた。当所藤井兼壽所長、梶崎千代利研究部長より御支援、批判を賜り本研究を遂行することができた。こゝに厚く感謝の意を表す。

文 献

- 1) J. H. van't Hoff, E. F. Armstrong, W. Hinrichsen, F. Weigert, *Zeits. Phys. Chem.*, 1903, **45**, 257
- 2) G. Linck u. H. Jung, *Zeits. Anorg. u. Allgem. Chem.*, 1924, **137**, 407; H. Jung, *Zeits. Anorg. u. Allgem. Chem.*, 1925, **142**, 73
- 3) W. A. Caspari, *Nature*, 1934, **133**, 648; *Proc. Roy. Soc.*, 1936, **155**, 41
- 4) H. B. Weiser, W. O. Milligan and W. C. Ekholm, *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 126
- 5) E. S. Newmann and L. S. Wells, *J. Research Natl. Bur. Standards*, 1938, **20**, 825
- 6) R. Grengg, *Zeits. Anorg. Chem.*, 1914, **90**, 327
- 7) J. W. Mellor, *Compre. Treat. on Inorg. & Theo. Chem.*, **III** (1923) 参照
- 8) W. Büssem, O. Cosmann u. C. Schusterius, *Spr.*, 1936, **69**, 421
- 9) W. Wandser, *Tonind-Ztg.* 1937, **61**, 27 参照
- 10) D. Balarew, *Koll. Zeits.*, 1929, **48**, 63
- 11) 鈴木廉三丸, 岩鉦, 昭 18, **30**, 11

(8/31/51 受附)

フォルステライト系耐火物の研究 (第7報)

添加剤による性質の変化 (その2)

池ノ上 典

(黒崎窯業株式会社技術部研究課)

Studies on Forsterite Refractories, (VII)

Effect of binding materials to the modulus of elasticity and electric resistance of forsterite refractories at high temperature.

By Tsukasa IKENOUYE
(Kurosaki Fire-brick Mfg. Co.,)

前報では荷重下の軟化状態より添加剤の良否を比較したが、ついで、本報では、熱間の弾性率並びに電気抵抗を測定して、比較検討を行つた結果について報告する。

1. 熱間弾性率

一般に窯業製品を加熱した場合、外見的にはまだ何