いスラグの場合のそれより小さい、(2) 細かさ 3000 cm^2/g のスラグの場合の吸水量と細かさ 4000 cm^2/g の場合の吸水量との差は、細かさ 4000 cm^2/g のスラグの吸水量と、細かさ 5000 cm^2/g のスラグの吸水量との差より大きい、(3) スラグの細かさによる吸水量の差は材令が進むにしたがい小となる。高炉セメントはポルトランドセメントに比べて、吸水量/蒸発量の比が小さく、したがって高炉セメント供試体は下面が常に水と接触しているにもかかわらず乾燥する度合が大きい。その外つぎのことが確かめられた。(1) 高炉セメント供試体はポルトランドセメント供試体に比べて調製時ブリージング水が多く、調製時ふくまれる空気量が少ない。(2) 細かさ 5000 cm^2/g のスラグを含む高炉セメントは材令 2 週以後ポルトランドセメントより大きな強さを示した。

あとがき——この研究は著者の 1 人常山によって立案され、実験は主として著者らが担当し、また吉田迪雄も従事した。この研究に関し、第一セメント株式会社、日本セメント株式会社（西多摩工場および中央研究所）および八幡化学株式会社から寄せられたご好意とご援助に対し心から謝意を表する。

文 献

- 1) 常山・窯協, **63** [705] 55-58 (1955)
- 2) G. Tsuneyama, *Zement-Kalk-Gips*, **8**, 113-118 (1955)
- 3) 常山・窯協, **65** [735] 40-43 (1957)
- 4) G. Tsuneyama, *Zement-Kalk-Gips*, **9**, 473-476 (1956)

(1/20/59 受付)

0°C ~ -195°C における粘土鉱物の示差熱分析

加 藤 忠 蔵

(早稲田大学第一理工学部応用化学科)

Differential Thermal Analysis of Clay Minerals Between the Temperatures of 0° and -195°C

By Chuzo KATO

(Department of Applied Chemistry, Waseda University, Tokyo)

Abstract

The differential thermal analysis of montmorillonite and other clay minerals at low temperatures, extending from room temperature to -195°C , was carried out using dry ice and liquid nitrogen as refrigerants.

Montmorillonite gave three peaks of different type. The first peak at around -4°C would be due to the freezing of mechanically mixed water, while the second one at about -7°C is probably due to the freezing of the adsorbed layer composed of liquid water. The third peak coming out between -20° and -30°C may be attributed to a part of liquid water being in existence in the interfacial layer between the layer lattice of montmorillonite.

The first and second peak were affected by the degree of hydration, the size of particles and the condition of thermal analysis. The third peak was small and low compared with other ones. The temperature and the height of the peak changed with the cations held between the layer lattice.

From the equilibrium diagram of water the author was able to estimate the pressure, under which the water film between the lattices may exist as liquid should be as high as 2000 atm.

The differential thermal analysis of attapulgite, nontronite, vermiculite and also hydrated halloysite gave three peaks somewhat similar to montmorillonite. However, in kaolinite, illite, and Al_2O_3 only one peak was observed at about $-2^\circ \sim -5^\circ\text{C}$ which probably is due to the mechanically mixed water.

は し が き

粘土鉱物に含まれる水は次の 3 つに大別することが

出来る。すなわち、1) 粘土鉱物粒子の表面や断面に吸着された水、2) モンモリロナイトや加水ハロイサ

イトのように単位層の間に存在する層間水、3) アタパルジャイトのように構造の中に柱状をなして存在する水である。

粘土粒子の表面に近接する水は普通の水とは違った状態にあるという報告が多数出ている^{1)~6)}。これらの水は普通の水より密度や粘性が高く、粘土粒子表面から 3~10 分子層 (8~28 Å) の比較的短い距離にあることが報告された。しかしこれらの水の厚さは粘土の種類によって変る。モンモリロナイトの中でも膨脹格子鉱物であるモンモリロナイトの表面において最も良く発達するようにみえる。しかしどこから普通の水と同じ状態になるかが問題である。Barshad⁷⁾ は、これらの水は粘土表面にまず 2 分子層を形成した後、外側に発達すると報告した。しかし Winterkorn⁸⁾ は粘土表面の水は固体であるがその状態は表面からの距離にしたがって連続的に普通の水に変化してゆくと述べた。

このほかに単位層の間にある層間水の形や性質についても多くの報告がある。Macay⁹⁾ と Forslind⁹⁾ は粘土単位層表面にある酸素原子の配列が氷の構造と似ているから、粘土粒子表面に保たれる水は氷の構造をもっていると仮定した。

いずれにしても吸着水や層間水の形や性質に関しては一致した意見のないことは確かである。

これらの吸着水や層間水が液体であるならば、0°C 以下のある温度で凍るであろう。また最初から氷の状態であれば凍結は起らないであろう。これに加えて粘土鉱物の低温における変態をみるために室温と -195°C の間に示差熱分析をおこなった。なお粘土鉱物について 0°C 以下の低温において行なわれた示差熱分析の報告はないようである。

I. 実験

a) 試料としては次の A.P.I. 標準粘土鉱物が用いられた。

- i) モンモリロナイト, No. 26 Clay Spur, Wyoming
- ii) カオリナイト, No. 5 Bath, Lamar Pit, South Calorira
- iii) ハロイサイト, No. 12 North Gardner Mine, Bedford, Indiana
- iv) 加水ハロイサイト, Dragon Eureka, Utah
- v) 加水ハロイサイト, New Park, Utah
- vi) イライト, No. 35 Fithian, Illinois
- vii) アタパルジャイト, No. 43 Gadsden Co., Florida
- viii) ノントロナイト, No. 33 a. Garfield, Washington

ix) バーミキュライト

b) 装置及び操作, 写真法によっておこなった。その感度は $0.75 \mu\text{V/mm}$ と $3.33 \mu\text{V/mm}$ の 2 種類を用いた。試料容器は直径 $1\frac{1}{4}$ in. 高さ $1\frac{1}{4}$ in. のニッケル製であった。試料穴は直径 $1/4$ in. 深さ $1\frac{1}{4}$ in. のものを用いた。この試料容器はまわりにおいた金属製缶とともに魔法壺に入れられた。冷却剤としては固体炭酸と液体窒素を用いた。冷却速度の調整は冷却剤の量及び金属製缶の数と位置を変えることによって行なった。冷却速度は約 2°C/min であった。

試料は室温において一週間以上飽和水蒸気中においてのものを用いた。試料穴にはこの試料の約 0.5 g を充填した。実験の直前に試料に約 0.05 g の水を加えた。標準試料穴には標準物質として α -アルミナと少量の水銀を充填した。水銀は温度曲線の温度を補正するためであった。温度はあらかじめ、作成された補正表によって温度曲線の高さから求めた。温度の補正は水 (0°C), グリコール (-15.6°C), 水銀 (-38.9°C), トルエン (-95°C) の氷点と酸素 (-183°C), 窒素 (-195°C) の沸点によって補正した。

II. 実験結果と考察

a) モンモリロナイトのピーク モンモリロナイトの低温示差熱分析曲線を第 1 図に示した。

これらの曲線は冷却時のものである。温度上昇時の曲線は試料容器に附着した氷の融解によって、曲線が影響されるので省略した。

No. 289, 308 及び 284 にみられるように $0\sim 10^\circ\text{C}$ に、2つのピークが存在した。そのピーク温度は第 1 表のようであった。

Fig. 1 Low Temperature D.T.A. Curves of Montmorillonite.

Table 1 Peak temperatures of D.T.A. curves of montmorillonite

Exp. No.	Freezing Point	
	1st Peak	2nd Peak
289	-4.0°C	-7.2°C
308	-4.3	-6.0
284	-2.8	-6.4

-4°C 前後にみられる第 1 のピークは実験前に加えた水に基づくものと考えられる。これらの水は過冷のため 0°C より低い温度にピークを生じたのであろう。実験前に水を加えないときには、第 1 ピークは存在しなかった。しかし飽和水蒸気の中で充分水分を吸着した試料はいつも第 2 のピークを示した。また乾燥した試料には両方のピークとも存在しなかった。以上の事実から -7°C 前後の第 2 のピークは、粘土粒子の表面

の近くに吸着された液体状態の水の凍結に基づくものであることが推察される。ただ実験前に加えられた水の量や吸着水の量が多いときは、2つのピークは大きい1つのピークとなる傾向をもっている。これは No. 284 の曲線に示された。もし -7°C をモンモリロナイトの吸着水の氷点 (Ice-I) と仮定すると、Bridgman の水と氷の相図から¹⁰⁾、吸着水は約 800 気圧下の水と同じ状態にあることになる。いずれにしても -7°C の第2のピークは、液体状態の吸着水が存在することを示していると考えられる。

さらに層間水の状態をみるために -195°C まで示差熱分析をおこなった。層間水は単位層間に存在するイオンの種類によって大きく影響を受ける。それ故モンモリロナイトを塩で処理して各種イオンのモンモリロナイト塩を調整し、その示差熱分析をおこなった。その結果 $-20\sim-30^{\circ}\text{C}$ に第3のピークが現われた。それを第2図及び第2表に示した。

第2図に示されるように Na 塩及び Li 塩の第3ピークは Ca 塩のような2価の塩のピークより少し大きかった。一般に多価イオンは1価イオンより粘土単位層を結合させる力が強い。またその加水度は Na イオン及び Li イオンの方が2価イオンより大きい。これ

Fig. 2 Low Temperature D.T.A. Curves of Various Salts of Montmorillonite.

由のために、Na 塩及び Li 塩のピークは2価の塩の

Table 2 Peak temperatures of D.T.A. curves of various salts of montmorillonite

Exp. No.	Cation of Salt	2nd Peak 0°C	3rd Peak 0°C	Water Content per dry sample %
432	Na	-10.0	-26.5	25.1
440	Li	-10.0	-20.5	25.5
444	NH_4	-8.0	-21.0	15.2
423	K	-4.5	-24.0	14.7
425**	H	-6.0	-26.5*	
437	Ca	-9.8	-24.0*	17.8
415	Mg	-9.0	-20.0	17.7
458	Ba	-6.0	-29.0*	17.1

*Small peak, Sensitivity: $0.75 \mu\text{V/mm}$

**Original montmorillonite was treated by dilute HCl, so the sample may not be a perfect H-salt but a part of the sample may be Al-montmorillonite.

ピークより大きかった。しかし K 塩および NH_4 塩のピークは1価の塩にもかかわらず小さかった。K イオンはその大きさが粘土表面の酸素の6方網状組織の穴にうまくはまりこむに適しており、その配位数も12であるので単位層間を結合させる力が強いと考えられる。 NH_4 イオンも K イオンと同じように働く。ほかの一価の陽イオンは粒子を結合させる力が弱く、またその加水度も大きい。この理由のために Na 塩と Li 塩のピークは K 塩や NH_4 塩のピークより大きかった。これらの第3のピークは単位層間の液状の水あるいは粘土表面に非常に近接して保持されている液状の水の凍結に基づくと考えた方が妥当のようである。またピークの大きさや温度がイオンの種類によって異なることは、第3ピークの原因が液状の層間水の凍結によることを裏付けているように見える。H 塩や Ba 塩などの第3ピークはそのピークが非常に小さかったがさらに感度のよい装置を使用すれば明瞭になるであろう。もし層間水の氷点 (Ice-I) を -20°C と仮定すれば層間水は約 2000 気圧下の水と同じ状態にあると考えられる。

第2表に示されるように使用したモンモリロナイトは17~25% (乾燥試料に対し) の水分を含有している。1回の示差熱分析に使用される試料量は約 0.5 g であるからその水分量は約 0.1 g 前後である。そこで純粋の水約 0.1 g のみの凍結によって生ずるピーク面積と粘土に含有される同量の水によって生ずる面積を比較してみた。その結果、モンモリロナイトに含有される水の凍結によって生じたと考えられるピーク面積は、同量の水のみのピーク面積の10%にもたらないことがわかった。このことはモンモリロナイトに吸着された水の大部分は普通の液体としての性状を備えていないことを示しているのではないかと考えられる。いいかえれば粘土に近接して保持される水は密度と粘性の高い状態にあるのではないかと推察した。ただし H-モンモリロナイトの場合は例外で約 30% に達し水の保持力の弱いことを示した。

b) モンモリロナイト以外の粘土鉱物のピーク

モンモリロナイト以外の粘土鉱物の示差熱分析を室温と -195°C の間に行なった。その結果を第3図及び第3表に示した。

これらの曲線はいずれも冷却時のものである。カオリナイト、ハロイサイト、イライト及びアルミナは $-2\sim-5^{\circ}\text{C}$ に1つのピークを示した。これは実験前に加えられた水の凍結に基づくものである。この他にはピークが存在しなかった。これに対して加水ハロイサイト及びアタパルジャイトは約 -7°C 、約 -30°C 、約 -40°C に3つのピークを示した。加水ハロイサイトやアタパルジャイトは水をもっているから、その凍

結によってピークが現われたと考えることは不合理ではない。しかし Bridgman の水と氷の相図よりみてかかる低温に水の氷点を考えることはおかしいと思われる。そのピークの小さいこと、温度が -22°C より低いことから考えて、氷の相変化に伴う変態ピークと考えることもできる。ここに得た示差熱

Fig. 3 Low Temperature D.T.A. Curves of Miscellaneous Clay Minerals

Table 3 Peak Temperatures of D.T.A. curves of miscellaneous clay minerals

Exp. No.	Sample	Freezing Peak		
		1st Peak	2nd Peak	3rd Peak
287*	Al_2O_3	-2.3°C	$-^{\circ}\text{C}$	$-^{\circ}\text{C}$
288*	Kaolinite	-5.0	—	—
291*	Halloysite, Bedford	-3.7	—	—
307*	Illite	-2.7	—	—
482*	Hydrated Halloysite, New Park	-7.5	-32.5	-40.0
479**	Hydrated Halloysite, Eureka	-7.0	-30.0	-40.5
450**	Attapulgite	-8.0	-18.0	-31.5
465**	Nontronite	-7.5	-16.0	—
488**	Vermiculite	-7.0	-15.0	30.0^{***}

* Medium Sensitivity ($3.3 \mu\text{V/mm}$)

** Maximum Sensitivity ($0.75 \mu\text{V/mm}$)

*** Many peak like ripple

分析の結果からのみでは明確な判断を下すことはできない。

ノントロナイトは第1及び第2ピークのみで第3ピークは現われなかった。その構造から考えてモンモリロナイトと同様な、第3ピークを考えることができる。さらに感度を上げれば発見できるのかもわからない。

パーミキュライトでは第1第2ピークのほかに第3ピークが存在したが、 -30°C 前後にさざなみのようなピークを示した。これはパーミキュライトが含有する水が色々な形で保持されていることを示すのではないかと推察する。しかしその構造までは示差熱分析で決めることはできない。

む す び

粘土鉱物の示差熱分析を室温と -195°C の間に行な

った。

モンモリロナイトには -4°C 前後、 -7°C 前後及び -20°C ~ -30°C の3つのピークが存在した。第1ピークは熱分析の直前に加えた水の凍結に基づくものである。第2ピークは粘土粒子の周りの吸着水の凍結に基づくものであろう*。第3ピークは層間水あるいは粘土粒子表面の水に基づくものと考えた。しかもこれらの水は、ある圧力下の水と同じ状態にあるものと考えた。これらから推論して粘土粒子表面に吸着される水は距離と共に連続的に変わるのでなく、ある点でその性状が不連続に変わるのではないかと考えることができる。

モンモリロナイト以外の粘土鉱物についても同様な示差熱分析を行なった。

カオリナイト、ハロイサイト、イライト及びアルミナには熱分析直前に加えたピークしか発見できなかった。

加水ハロイサイト、アタパルジャイト、ノントロナイト及びパーミキュライトにはモンモリロナイトと同じ傾向のピークが存在した。

モンモリロナイトやほかの粘土鉱物に現われた第2第3のピークは今まで報告されたことのないものである。これらが何に起因して生ずるかはほかの実験によっても確かめられなければならない。ここには新しいピークの存在を報告したわけである。

本実験はミシガン大学鉱物学教室で行なわれた。多大の援助を頂いた Prof. Denning に深く感謝する。

文 献

- 1) I. Langmuir. *J. Am. Chem. Soc.*, **39**, 1848-1906 (1917)
- 2) K. Terzaghi. *Tech. Eng. News MIT*, 9, 10, 11, 36 (1928)
- 3) W.B. Hardy. *Colloid Chem.* "Vol. 1, pp 301-330, Reinhold, N.Y.
- 4) L.D. Bayer and H.W. Winterkorn. *Soil Sci.*, **40**, 403-418 (1936)
- 5) H.W. Winterkorn. *Soll Sci.*, **55**, 109-115 (1943)
- 6) R.E. Grim. and F.L. Cuthbert. *J. Am. Ceram. Soc.*, **28**, 90-95 (1945)
- 7) I. Barshad, *Am. Mineral.*, **34**, 675-684 (1945)
- 8) H.H. Macay, *Trans. Ceram. Soc.*, (Eng.) **41**, 73-121 (1942)
- 9) E. Forslind, *Trans. Ist. Intern. Ceram. Congr.*, pp. 98-110 (1948)
- 10) Bridgman, *J. Chem. Phys.*, **5**, 964 (1937)

(1/31/59 受付)

* ここに吸着水とは粘土粒子表面に直接保持される水を指していない。