粘土鉱物の脱水と再水和による赤外線吸収 スペクトルの変化——特に $3660\sim3740\text{ cm}^{-1}$ の吸収について

加 藤 忠 蔵

(早稲田大学応用化学科)

Change of Infrared Absorption Spectra in the Range $3660\sim3740\text{ cm}^{-1}$ by the Dehydration and Rehydration of Clay Minerals

By

Chuzo KATO

(School of Science and Technology, Department of Applied
Chemistry, Waseda University, Tokyo)

Abstract

The change of infrared absorption band, especially in the range of $3740\sim3660\text{ cm}^{-1}$, of clay minerals (pyrophyllite, montmorillonite, kaolinite, halloysite, illite and muscovite) by dehydration and rehydration were measured. Clay minerals were rehydrated by keeping in air or in water after the removal of lattice OH at $500\sim800^\circ\text{C}$. The temperatures of dehydration of all rehydrated samples were about 550°C , being $30\sim200^\circ\text{C}$ lower than the dehydration temperatures of original clay minerals.

The author discussed about the origin of the drop of dehydration temperatures of rehydrated samples, the bond state of rehydrated water, and the assignment of two separated spectra at $3740\sim3660\text{ cm}^{-1}$, as follows:

(1) The absorption band of all specimens due to OH in $3740\sim3660\text{ cm}^{-1}$ separated into two spectra by dehydration and rehydration.

(2) The spectra at $3740\sim3720\text{ cm}^{-1}$ ($2.67\sim2.69\mu$) disappeared when the lattice OH was dehydrated by heating at $550\sim800^\circ\text{C}$, but appeared again by hydrothermal treatment (300°C , 85 atm., 1~10 hrs.). It seems that this absorption comes from lattice OH.

(3) The absorption at $3680\sim3660\text{ cm}^{-1}$ ($2.72\sim2.73\mu$) did not change much by heat treatment up to 700°C . The higher the heating temperature the lower became the intensity of the spectra, but did not disappear easily. The spectra, however, disappear or almost faded away by the treatment which makes the surface area of the crystals to decrease by calcination at the temperatures higher than 800°C . The author postulates that the spectra originate from OH of water bonding directly to the crystal surface or the edges by hydrogen bond.

(4) The water of the rehydration dehydrated at the temperatures lower than dehydration temperature of lattice OH did not entered as lattice OH in octahedral layer, but bonded directly to the crystal surface or the edges by hydrogen bond. However, the water of rehydration can enter as lattice OH in octahedral layer by stronger rehydration method, for example, by the hydrothermal treatment (300°C , 85 atms., 1~10 hrs.).

(Received September 11, 1961)

I. 緒 言

粘土鉱物に保有される水は $100\sim250^\circ\text{C}$ の加熱で脱水される吸着水および層間水と、 $500\sim750^\circ\text{C}$ の加熱で放出される結晶水に分けることができる。 $100\sim250^\circ\text{C}$ の比較的低温で失われる水は粘土鉱物各粒子の結晶層面および粒子断面に附着している水とモンモリロナイトや加水ハロイサイトのように単位細胞の層間に存在する層間水に分類される。その他アタパルダイトのように柱状構造のすきまに存在する水もあるが、これについては本報にはふれない。 $500\sim750^\circ\text{C}$ の加熱で放出される水は

粘土鉱物の種類によって脱水温度が相異し、カオリナイトやハロイサイトのような2層構造鉱物では一般に約 600°C 、モンモリロナイトやパイロフィライトのような3層構造鉱物では $650\sim750^\circ\text{C}$ で脱水する。以上のべた水の脱水に関してはDTAを利用して多くの研究がなされている。しかし $500\sim750^\circ\text{C}$ に加熱して結晶水を放出せしめても大気中に放置しておくだけで再水和し、その脱水温度はいずれの粘土鉱物においても元の脱水温度より低く 550°C 前後になる¹⁻³⁾。この再水和した水の性状に関しては元のOHとは相異なる状態で再水和した

ことは認められているが、その状態は明らかにされていない。そこで著者は脱水と再水和をおこなったのち赤外吸収を測定し、再水和水の状態について考察をおこなった。

従来、粘土鉱物の赤外吸収に関しては多くの報告がある。粘土鉱物全般にわたる測定と同定に関しては Kerr 及び Pickett⁴⁾(1950), Adler, Bray, Stevens, Hunt, Keller, Pickett 及び Kerr⁵⁾(1950), Hunt, Wisher 及び Bonham⁶⁾(1950), Launer⁷⁾(1952), Nahin⁸⁾(1955) らの詳細な報告がある。さらに吸着水、層間水及び結晶水の赤外吸収については Buswell, Krebs 及び Rodebush⁹⁾(1937), Buswell 及び Dudenbostel¹⁰⁾(1941), Hunt 及び Turner¹¹⁾(1953), 柿谷¹²⁾(1956), Beutelspacher¹³⁾(1956), Stubican 及び Gunthard¹⁴⁾(1957), Roy¹⁵⁾(1957), Serratos 及び Bradley¹⁶⁾(1958), Farmer¹⁷⁾(1958), Stubican¹⁸⁾(1959), Tuddenham 及び Lyon¹⁹⁾(1959), Saksena²⁰⁾(1960), Lyon 及び Tuddenham²¹⁾(1960), Saksena²²⁾(1961), Stubican 及び Roy²³⁾(1961), R.E. Newnham²⁴⁾(1961) の報告がある。

これらを総括してみると、粘土鉱物の保有する水に関する赤外吸収が $2.7\sim 2.9\mu$ に存在することは早くから報告されており^{9,10)}, 2.7μ 附近の吸収は OH に基因し、 2.9μ 附近の吸収は層間水或は吸着水によるとされていた。さらに Auskern 及び Grimshaw²⁵⁾(1955), Wadsworth, Mackey 及び Cutler²⁶⁾(1955), 柿谷¹²⁾(1956), Lyon 及び Tuddenham²¹⁾(1960) はカオリナイトとハロイサイトの 2.7μ 附近の吸収が 2 つに分れることを特に指摘した。同氏らはカオリナイトとハロイサイトの 2.7μ 附近の吸収が 2 つに分れることについて結晶構造中の異なる結合状態にある 2 種の OH の存在に基づくのではないかと報告した。しかしこれに関して Roy¹⁵⁾(1957) は重水素置換の実験からカオリナイトの 2.7μ の分裂は 2 種の OH に基因させるべきでないと反論している。この根拠も 370°C , $20,000\text{ psi}$ という激しい水熱条件で置換反応をさせてもなお完全に置換が行われないう事実、また大気中の水蒸気の影響を完全に遮断させることの困難さの両方から有力な反論とは思われない。Roy の説に対しては Farmer¹⁷⁾(1958) も反対している。

また Beutelspacher¹³⁾(1956) は H-モンモリロナイトの $2.7\sim 2.8\mu$ の吸収が 3 つあることを、Roy¹⁵⁾(1957), R.E. Newnham²⁴⁾(1961), 児玉及び生沼²⁷⁾(1961) らはカオリナイト、ディッカイトの 2.7μ の吸収が 3 つに分れることを報告している。ただその帰属については明確には決定されていないようである。これに対して著者は加熱脱水後再水和させた試料の赤外吸収を測定したので、これを基にして従来の報告との相異点および再水和水の状態について報告したい。

II. 試料と実験方法

試料：試料としては山形ベントナイト、モンモリロナイト No. 25(John C. Lane Tract(Bentonite), Upton, Wyoming), パイロフィライト No. 49(Robbins, North Carolina), カオリナイト No. 2 (Birch Pit, Macon, Georgia), ハロイサイト No. 12(North Cardiner Mine, Bedford (Huron) Indiana), フィルトロール 47 (ハロイサイト, Filtrol 社触媒), イライト No. 35(Fithian, Illinois), 市販雲母(マスコバイト)を使用した。山形ベントナイト、フィルトロール 47 及び雲母は X 線分析および DTA によりそれぞれモンモリロナイト、ハロイサイト及びマスコバイトと確認された試料である。それ以外は API 標準試料である。山形ベントナイト及びモンモリロナイト No. 25 はあらかじめ水簸して精製したものをを用いた。試料は吸着陽イオンや他の不純物の影響を除くためにいずれも電気透析をおこなった。

試料の脱水と再水和：試料の脱水と再水和の方法、並びにその DTA 結果、X 線分析結果については前報²⁸⁾にのべたので省略する。

赤外吸収測定：日本分光 DS 301 型赤外分光光度計を使用した。 $4000\sim 650\text{ cm}^{-1}$ ($2.5\sim 15\mu$) は NaCl プリズムを、 $950\sim 400\text{ cm}^{-1}$ ($10.5\sim 25\mu$) は KBr プリズムを用いた。試料の調整には KBr 法と Nujol 法を併用した。

III. 実験結果と考察

1) 各試料の $3800\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ ($2.63\sim 3.03\mu$) の吸収

各試料の $3800\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ の赤外吸収測定結果を図-1 に示した。著者の測定結果においてもカオリナイ

Fig. 1. IR spectra of clay minerals (for a week in 50% humidity) in the region $4000\sim 3200\text{ cm}^{-1}$; A pyrophyllite, B montmorillonite, C Yamagata bentonite, D kaolinite, E halloysite, F Filtrol 47 (halloysite), G Illite, H muscovite

ト、ハロイサイトの 3700 cm^{-1} ($2.70\text{ }\mu$) 附近の吸収は2つに分れた。パイロフィライト、イライトについても2つに分離した。山形ベントナイト、モンモリロナイト No. 25 及び雲母の 3700 cm^{-1} ($2.70\text{ }\mu$) 附近の吸収は2つに分れていないが、2つの吸収が重なり合っていることが考えられる。山形ベントナイトと雲母は脱水と再水和の処理をおこなうと2つに分れた(後述)。 $3450\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ ($2.93\sim 2.86\text{ }\mu$) の吸収は層間水及び吸着水による吸収である。これは 1630 cm^{-1} ($6.14\text{ }\mu$) に吸収の存在することによっても裏付けされる。図-2 以下の測定結果を通して著者は試料を脱水せしめたときの2つの吸収の変化、いったん脱水せしめたのち再水和させたときの変化について考察したい。

2) パイロフィライトおよびモンモリロナイトの $3720\sim 3660\text{ cm}^{-1}$ ($2.69\sim 2.73\text{ }\mu$) の吸収の脱水と再水和による変化 3層構造鉱物であるパイロフィライトおよびモンモリロナイトを 250°C 、 700°C および 1050°C に1時間加熱したのち50%湿度中に1週間放置して再水和せしめた試料の $3800\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ ($2.63\sim 2.94\text{ }\mu$) の赤外線吸収スペクトルを図-2,3 及び表-1 に示した。両試料とも $3720\sim 3660\text{ cm}^{-1}$ ($2.69\sim 2.73\text{ }\mu$) と $3500\sim 3450\text{ cm}^{-1}$ ($2.86\sim 2.90\text{ }\mu$) に吸収を生じた。すなわちパイロフィライトには 3720 cm^{-1} ($2.69\text{ }\mu$) の鋭い吸収と 3660 cm^{-1} ($2.73\text{ }\mu$) の小さい肩状吸収および 3480 cm^{-1} ($2.87\text{ }\mu$) に中心を有する幅広い吸収が存在した。モンモリロナイトには $3680\sim 3660\text{ cm}^{-1}$ ($2.72\sim 2.73\text{ }\mu$) の肩状吸収と $3500\sim 3450\text{ cm}^{-1}$ ($2.86\sim 2.90\text{ }\mu$) に幅広い吸収が存在した。 $3680\sim 3660\text{ cm}^{-1}$ の吸収は2つに分れていないが、幅が広く2つが重なり合っているのではないかと思われる。パイロフィライトの 3720 cm^{-1} ($2.69\text{ }\mu$) の吸収は加

Table 1. IR absorption of the dehydrated samples in the region $3740\sim 3660\text{ cm}^{-1}$ ($2.67\sim 2.73\text{ }\mu$) (Samples were left in 50% humidity for a week after dehydration)

Sample	heating temp. $^\circ\text{C}$	region(cm^{-1}) and intensity	
Pyrophyllite	original	372_0S	366_0W
	250	372_0M	366_0W
	700	372_0VW	366_0VW
	1050	372_0VW	—
Montmorillonite	original	$368_0\sim 366_0\text{S, Br}$	
	250	366_0M	
	700	366_0VW	
	1050	—	
Illite	original	372_0W	366_0W
	250	372_0VW	366_0W
	600	372_0VW	366_0VW
	1050	—	—
Kaolinite	original	327_0S	366_0W
	250	372_0M	366_0W
	600	372_0VW	368_0VW
	1050	—	—
Halloysite	original	372_0M	366_0S
	250	372_0M	366_0S
	600	372_0VW	366_0VW
	1050	—	—

S : Strong, M : Medium, W : Weak, VW : Very Weak, Br. : Broad

熱温度が高くなるに従って小さくなり、 1050°C 加熱物では消失した。一方 3660 cm^{-1} ($2.73\text{ }\mu$) の吸収は元の試料から小さく加熱してもあまり大きい変化がみられなかった。前者は結晶水の脱水と共に小さくなることと考え合せると4面体層と8面体層の間に存在するOHの伸縮振動によるものと考えることができる。後者は加熱によってあまり変化しないことから、結晶の層面に水素結合によって結合した水のOHによる伸縮振動と考えることができる。

山形ベントナイトを 660°C と 800°C に加熱して結晶水を脱水せしめたのち、大気中水和、水中投入水和、水熱処理水和 (300°C , 85 気圧, 1~10 時間) をおこなって再水和させた試料の $3800\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ ($2.63\sim 2.94\text{ }\mu$) の吸収を図-4 及び表-2 に示した。またその再水和量を表-3 に示した。それぞれの試料の DTA 曲線は前報²⁸⁾ 図-6 に示した。山形ベントナイトを 660°C に1時間加熱して結晶水を完全に脱水せしめたのち再水和させた試料は水中投入水和処理でもとの結晶水の36.9%を、水熱処理水和 (300°C , 85 気圧, 10 時間) をおこなったものは100%再水和している。しかしその脱水温度は原試料にくらべ $178\sim 165^\circ\text{C}$ 低下している。 800°C に1時間加熱した試料は大気中では容易に再水和しないが水熱処理をおこなうと元の結晶水の67%を再水和する。これは加熱温度が高くなるに従って粒子が焼結し、結晶層間に水が入り難くなったためであろう。しかし水熱処理のような強い再水和条件を用いれば徐々に再水和する。これら再水和せしめた試料の赤外線吸収スペクトルをみると図-3 のモンモリロナイトと同様に $3700\sim 3660$ ($2.70\sim 2.73\text{ }\mu$) に肩状吸収を示している。ただし 660°C に1時間加熱して脱水せしめた試料では小さくな

Fig. 2 (Left) and Fig. 3 (Right) Change of IR spectra ($4000\sim 3200\text{ cm}^{-1}$) of pyrophyllite and montmorillonite by heating (left in 50% humidity for a week after heating)

り、800°C 1時間加熱したものではほとんど消失している。しかし水処理によって再水和せしめると再び 3720~3660cm⁻¹ (2.69~2.73 μ) に肩状吸収を示すようになる。

Fig. 4. IR spectra (4000~3200 cm⁻¹) of rehydrated Yamagata bentonite; A original sample, B hydrothermal treatment of original sample, C sample rehydrated in water after heating (660°C, 1 hr.), D sample rehydrated by hydrothermal treatment after heating (660°C, 1 hr.), E sample rehydrated in air after heating (800°C, 1 hr.), F sample rehydrated by hydrothermal treatment after heating (800°C, 1 hr.), hydrothermal treatment: 300°C, 85 atm. 1~10 hrs.

Table 2. IR absorption of the rehydrated Yamagata bentonite in the region 3740~3660 cm⁻¹ (2.67~2.73 μ)

	method of rehydration	region (cm ⁻¹) and intensity
rehydrated sample	A	370 ₀ -366 ₀ S
	B	372 ₀ -366 ₀ S
	C	368 ₀ -366 ₀ W
	D	372 ₀ -366 ₀ S
	E	—
	F	370 ₀ -366 ₀ M
heating sample at 200°C after rehydration	A	370 ₀ -366 ₀ M
	B	372 ₀ -366 ₀ M
	C	368 ₀ -366 ₀ W
	D	372 ₀ -368 ₀ M
	E	—
	F	370 ₀ -366 ₀ M
heating sample at 700°C after rehydration	A	368 ₀ -366 ₀ W
	B	372 ₀ -366 ₀ W
	C	368 ₀ -366 ₀ VW
	D	372 ₀ -366 ₀ W
	E	—
	F	370 ₀ -366 ₀ W

A: original sample (untreated), B: hydrothermal treatment of original sample, C: rehydration in water after heating (660°C, 1 hr.), D: hydrothermal treatment after heating (660°C, 1 hr.), E: rehydration in air after heating (800°C, 1 hr.), F: hydrothermal treatment after heating (800°C, 1 hr.)

る。この 3720~3660 cm⁻¹ の吸収が単なる吸着水によるものならば 200°C に 1 時間乾燥して吸着水を除去すると同時に Nujol 油中に投入した試料では消えるはずである。しかし結果は元と同じ状態で吸収が存在した。

200°C に 1 時間乾燥した再水和試料の 3800~3400 cm⁻¹ (2.63~2.94 μ) の吸収を図-5 に示した。また 700°C に 1 時間加熱して再び再水和水を放出せしめた直後 Nujol 油中に浸漬した試料の吸収を図-6 に示した。これは再水和水にもとづく吸収を確認するためである。吸着水および層間水の会合 OH による約 3450 cm⁻¹ (2.90 μ) および 1630 cm⁻¹ (6.14 μ) に中心を有する幅広い吸

Table 3. Rehydrated water volume and DTA peak temperature of rehydrated Yamagata bentonite

original	sample	DTA Peak temp.	rehydrated water/lattice OH of original sample
		728°C	— %
heating sample (660°C, 1 hr.)	rehydration in 50% humidity for a week	540	33.5
	rehydration in water for a week	550	36.9
	hydrothermal treatment (300°C, 85 atm.) { 1 hr.	560	86.9
	{ 10 hrs.	563	100.0
heating sample (800°C, 1 hr.)	rehydration in 50% humidity for a week	—	0
	hydrothermal treatment (300°C, 85 atm.) { 1 hr.	542	31.5
	{ 10 hrs.	542	67.0

Fig. 5 (Left) IR spectra (4000~3200 cm⁻¹) of dehydrated Yamagata bentonite (at 200°C) after rehydration (Nujol method).

Fig. 6 (Right) IR spectra (4000~3200 cm⁻¹) of dehydrated Yamagata bentonite (at 700°C) after rehydration (Nujol method) A original sample, B hydrothermal treatment of original sample, C sample rehydrated in water after heating (660°C, 1 hr.), D sample rehydrated by hydrothermal treatment after heating (660°C, 1 hr.), E sample rehydrated in air after heating (800°C, 1 hr.), F sample rehydrated by hydrothermal treatment after heating (800°C, 1 hr.), hydrothermal treatment: 300°C, 85 atm. 1~10 hrs.

収は再水和物を 200°C に 1 時間乾燥して吸着水を除去するとほとんどなくなり、さらに 700°C に 1 時間加熱脱水すると完全に消失した。これに反して 3720~3660 cm^{-1} (2.69~2.73 μ) の吸収は 200°C 及び 700°C に脱水した試料の方が小さい。また 800°C 1 時間の加熱によって 3720~3660 cm^{-1} の吸収をいったん消失せしめた試料でも水熱処理により明瞭に復活している。これらを総合すると 3720~3660 cm^{-1} の吸収はモンモリロナイトの結晶 OH と、結晶層面に直接水素結合をしている水の OH の両方に基づくと考えざるをえない。図-5 における原試料の 3720~3660 cm^{-1} (2.69~2.73 μ) の吸収が 2 つに分れているのはこの両者が分離して現われたと考えることができる。DTA 曲線で放出ピーク温度が約 180°C 低下している再水和物は 8 面体層に元の形の OH として入るのではなく結晶層面に水素結合をして保持されているものと考えた方がよいと思われる。

3) カオリナイトとハロイサイトの 3740~3660 cm^{-1} (2.67~2.73 μ) の吸収の脱水と再水和による変化 2 層構造鉱物であるカオリナイトとハロイサイトを 250°C, 600°C および 1050°C に加熱したのち 50% 湿度中に 1 週間放置して再水和せしめた試料の 3800~3400 cm^{-1} (2.63~2.94 μ) の赤外吸収結果を図-7, 8 と表-1 に示

Fig. 7(Left) and Fig. 8(Right) Change of IR spectra (4000~3200 cm^{-1}) of kaolinite and halloysite by heating (left in 50% humidity for a week after heating)

した。カオリナイトとハロイサイトの 3720~3660 cm^{-1} (2.69~2.73 μ) の吸収は Auskern 及び Grimshaw²⁵⁾ (1955), Wadsworth, Mackey 及び Cutler²⁶⁾ (1955), 柿谷¹²⁾ (1956), Beutelspacher¹³⁾ (1956), Lyon と Tuddenham²¹⁾ (1960) の報告にみられるように 3720 cm^{-1} (2.69 μ) と 3660 cm^{-1} (2.73 μ) の鋭い 2 つの吸収に分離した。Roy¹⁵⁾ (1957), Newnham²⁴⁾ (1961), 児玉 及び 生沼²⁷⁾ (1961) によれば 3 つに分れることが報告されているが

著者の実験では 2 つであった。これは分光器の分解能によるのかもわからない。2 つの吸収のうちカオリナイトの 3720 cm^{-1} (2.69 μ) の吸収は 3660 cm^{-1} (2.73 μ) の吸収に比べて大きく、ハロイサイトではその逆である。2 つの吸収の大きさを測定してカオリナイト、ハロイサイトの定量を行うことも試みられているが、その際には一定の水分吸着状態で行うことが重要である。この点については従来報告には明瞭にのべられていない。カオリナイトとハロイサイトにおける 2 つの吸収の大きさの異なる理由については Lyon 及び Tuddenham²¹⁾ (1960) によると結晶内の 2 種の OH によるとされている。著者は 3720 cm^{-1} (2.69 μ) の吸収は結晶格子内 OH に基因し、3660 cm^{-1} (2.73 μ) の吸収は結晶層面に水素結合によって保持されている水の OH によるものと考えたい。なぜならばハロイサイトの比表面積はカオリナイトに比べて大きいことからして (例えばカオリナイト (30°C) = 15.5 m^2/g , ハロイサイト (30°C) = 43.2 m^2/g)²⁸⁾, ハロイサイトの結晶層面に保持される水の量はカオリナイトに比べて多いからである。このことはハロイサイトの方がカオリナイトより触媒力が大であることと関係があらう。このことはパイロフィライトの加熱の項でのべたと同じように、カオリナイトおよびハロイサイト試料とも 3720 cm^{-1} (2.69 μ) の吸収は結晶 OH の脱水と共に小さくなり消失するが、3660 cm^{-1} (2.73 μ) の吸収は変化の度合いの小さいことから充分裏付けされる。

またフィルトロール 47 (ハロイサイト) を 540°C に 1 時間加熱して結晶水を脱水せしめたのち大気中水和、水中投入水和、水熱処理水和 (300°C, 85 気圧, 5 時間) を行って再水和させた試料の 3800~3400 cm^{-1} (2.63~2.94 μ) の吸収を図-9 及び表-4 に示した。これらの DTA 曲線は前報²⁸⁾ 図-8 に示した。DTA 曲線よりみると 540°C に 1 時間加熱して結晶水を脱水した試料は水中投入ぐらいでは再水和しないが、水熱処理 (300°C, 85 気圧, 5 時間) をおこなうと再水和する。しかしその脱水温度は原試料の 596°C から 563°C に 33°C 低下した。

フィルトロール 47 にも 図-8 にみられたように 3740~3720 cm^{-1} (2.67~2.69 μ) と 3680~3660 cm^{-1} (2.72~2.73 μ) の 2 つの吸収が存在した。このうち 3740~3720 cm^{-1} の吸収は 540°C に 1 時間加熱して結晶水を放出せしめると消失するが、3680~3660 cm^{-1} の吸収は大気中水和でも僅かに復元している。水熱処理を行うと DTA 曲線にみられたように再水和し、3740~3720 cm^{-1} と 3680~3660 cm^{-1} の吸収は重さなって 1 つの大きい吸収になっている。以上のようにして再水和させたのち 200°C に加熱して吸着水を除去した試料と 700°C に加熱して再び再水和水を放出せしめた試料の赤外吸収を図-10, 11 に示した。200°C に加熱して吸着水を除去すると 3740~3720 cm^{-1} はあまり変化しないが 3680~3660 cm^{-1} の吸

Fig. 9. IR spectra (4000~3200 cm^{-1}) of rehydrated Filtrol 47; A original sample, B sample rehydrated in air after heating (540°C, 1 hr.), C sample rehydrated in water after heating (540°C, 1 hr.), D sample rehydrated by hydrothermal treatment (300°C, 85 atm, 5 hrs.) after heating (540°C, 1 hrs.)

Table 4. IR absorption of the rehydrated Filtrol 47 (halloysite) in the region 3740~3660 cm^{-1} (2.67~2.73 μ)

	method of rehydration	region (cm^{-1}) and intensity	
rehydrated sample	A	374 ₀ ~372 ₀ M	368 ₀ ~366 ₀ S
	B	—	368 ₀ W
	C	—	368 ₀ W
	D	374 ₀ ~368 ₀ S	
heating sample at 200°C after rehydration	A	374 ₀ S	370 ₀ ~366 ₀ M
	B	—	368 ₀ VW
	C	—	368 ₀ W
	D	374 ₀ S	368 ₀ ~366 ₀ M
heating sample at 700°C after rehydration	A	372 ₀ VW	366 ₀ VW
	B	—	—
	C	—	—
	D	372 ₀ VW	366 ₀ VW

A: original sample (untreated), B: rehydration in air after heating (540°C, 1 hr.), C: rehydration in water after heating (540°C, 1 hr.), D: hydrothermal treatment after heating (540°C, 1 hr.)

収は小さくなっている。これよりみて 3680~3660 cm^{-1} の吸収は 200°C 加熱によって取れ易い水の OH に基因し、3740~3720 cm^{-1} の吸収は 700°C 加熱によって放出される OH によるものと考えてよい。すなわち 3680~3660 cm^{-1} の吸収は 200°C 加熱で除去される結晶層面に保持された水に基因し、3740~3720 cm^{-1} の吸収は 700°C 加熱によって放出される結晶水によるものとするのが妥当であることを示している。吸着水および層間水の会合 OH による 3500~3400 cm^{-1} (2.86~2.94 μ) と 1630 cm^{-1} (6.14 μ) の吸収は加熱によりこれらの水を除去すると小さくなり消失した。

4) イライトおよび雲母の 3720~3660 cm^{-1} (2.69~

Fig. 10 (Left) IR spectra (4000~3200 cm^{-1}) of dehydrated Filtrol 47 (at 200°C) after rehydration (Nujol method)

Fig. 11. (Right) IR spectra (4000~3200 cm^{-1}) of dehydrated Filtrol 47 (at 700°C) after rehydration (Nujol method), A original sample, B sample rehydrated in air after heating (540°C, 1 hr.), C sample rehydrated in water after heating (540°C, 1 hr.), D sample rehydrated by hydrothermal treatment (300°C, 85 atm, 5 hrs.) after heating (540°C, 1 hr.)

Fig. 12. Change of IR spectra (4000~3200 cm^{-1}) of Illite by heating (kept in 50% humidity for a week after heating)

2.73 μ) の吸収の脱水と再水和による変化 イライトを 250°C, 600°C 及び 1050°C に 1 時間加熱した後 50%湿度中に 1 週間放置した試料の赤外吸収を 図—12 と表—1 に示した。イライトにも 3720 cm^{-1} (2.69 μ) と 3660 cm^{-1} (2.73 μ) に 2 つの吸収がみられた。この吸収のうち 3720 cm^{-1} の吸収は加熱によって小さくなる傾向はあるが消失しない。これに反して 3660 cm^{-1} の吸収は加熱温度が高くなるに従って小さくなり 1050°C 1 時間

加熱物では消失した。X線分析の結果によるとイライトは 1050°C 1 時間の加熱ではその回折線に変化が認められなかったことからして、前者は結晶格子内 OH に基因し、後者は結晶層面に直接水素結合によって保持された水の OH によるものであろう。後者の吸収が高温焼成物で消失するのは加熱温度が高くなるに従って吸着水量が少くなり、1050°C 1 時間加熱では粒子間が焼結して吸着水量が著しく減少するためであらう。

マスコバイト試料として雲母を 800°C に 1 時間加熱して結晶水を放出せしめたのち水中投入再水和と水熱処理再水和 (300°C, 85 気圧, 5 時間) をおこなった試料の赤外吸収を 図-13 及び 表-5 に示した。雲母には

Fig. 13. IR spectra (4000~3200 cm^{-1}) of rehydrated muscovite, A original sample, B sample rehydrated in air after heating (800°C, 1 hr.), C sample rehydrated by hydrothermal treatment (300°C, 85 atm, 5 hrs.) after heating (800°C, 1 hr)

Table 5. IR absorption of the rehydrated muscovite in the region 3740~3660 cm^{-1} (2.67~2.73 μ)

method of rehydration	region (cm^{-1}) and intensity
A	370~368 ₀ S
B	—
C	372 ₀ ~368 ₀ M

A : original sample, B : sample rehydrated in water after heating (800°C, 1 hr.), C : sample rehydrated by hydrothermal treatment after heating (800°C, 1 hr.)

3700~3680 cm^{-1} (2.70~2.72 μ) に鋭い吸収が存在した。800°C に 1 時間加熱して結晶水を脱水せしめた試料ではこの吸収はほとんど消失しているが、水熱処理をおこなうと再びあらわれる。800°C に 1 時間加熱した脱水物が水中中和ぐらいでは再水和せず 300°C, 85 気圧, 5 時間の水熱処理によって 28% 再水和した。これは前報²⁸⁾ 図-10 の DTA 曲線によっても示される。水熱処理した再水和試料の再水和量は 28% であるので 3720~3680 cm^{-1} (2.69~2.72 μ) の吸収が原試料にくらべて小さいのは当然である。水熱処理した試料の 3720~3680 cm^{-1} の吸収が僅かに 2 つに分れているが、短波長側は

結晶内 OH に、長波長側は結晶層面に直接水素結合によって吸着された水の OH に基因するものであろう。雲母原試料では 2 つに分れていないが、3700~3680 cm^{-1} の吸収が大きいため重さなったものと思われる。

5) 3740~3660 cm^{-1} (2.67~2.73 μ) の吸収と再水和水の状態について 本報でとり上げた試料では 3740~3660 cm^{-1} (2.67~2.73 μ) の吸収は 2 つに分離するか、分れないものも重さなったものと考えられることを示した。カオリナイトおよびディッカイトではこの吸収が 2 つ或は 3 つに分離することは既に報告^{15), 24), 27)} されていたが、その帰属については充分明らかにされていない。

著者は脱水と再水和によって 2 つの吸収の帰属について次のように考えた。すなわち 3740~3720 cm^{-1} (2.67~2.69 μ) の鋭い吸収は試料を加熱して結晶内 OH を放出せしめると消失するか非常に小さくなるため結晶内 OH によるものと考えられる。この吸収は加熱脱水した無水物試料に水熱処理 (300°C, 85 気圧, 5~10 時間) をおこない、DTA によって再水和したことを確認したのち吸収を測定すると復活することによって証明できた。3680~3660 cm^{-1} (2.72~2.73 μ) のもう 1 つの吸収は加熱脱水による変化の度合いが少い。これは結晶層面に水素結合によって直接保持された水の OH の伸縮振動によって生じたものと考えられる。なぜならば粘土鉱物は加熱して結晶水を放出せしめても大気中に放置しておくだけで簡単に再水和することが DTA によって確かめられているからである。この再水和水の脱水温度はどの粘土鉱物でも 550°C 前後で、モンモリロナイトではものの OH 放出温度より 200°C 近くも低下する。しかしいずれの粘土鉱物の再和水の脱水温度も 550°C 前後であることと、また何回脱水と再水和をくり返しても再水和温度があまり変化しないことから大体同じ結合力で吸着するものと考えてよい。すなわち粘土鉱物の結晶層面に直接吸着された水に基づくものと考えるのが妥当であることを示している。これは粘土鉱物を 800°C 以上の高温にまで加熱すると粒子の焼結によってその吸着水量が減少し、それにつれて 3680~3660 cm^{-1} (2.72~2.73 μ) の吸収も小さくなることによって裏書きされる。前報²⁸⁾ にも述べたが大気中あるいは水中中和によって再水和した水の OH による吸収は 950~900 cm^{-1} および 550~500 cm^{-1} に吸収を生じないことは結晶内 OH と異なった結合力によって粒子表面に保持されていることを示していると考えてよいであらう。ただし水熱処理をおこなって結晶内 OH を再水和させると上記の範囲に再び吸収を示すようになる。Roy¹⁵⁾ (1957), Newnham²⁴⁾ (1961), 児玉及び生沼²⁷⁾ (1961) によって報告されたカオリナイト、ハロイサイト、ディッカイトの 3 つの吸収は結晶内の 2 種の OH と結晶層面に水素結合した水の OH による吸

吸収と考えることもできる。本報では $3680\sim 3660\text{ cm}^{-1}$ ($2.72\sim 2.73\text{ }\mu$) の所に水素結合による OH の吸収と、結晶内の 1 種の OH による吸収が重くなったものと考えたい。ただ Nakamoto, Margoshes 及び Rundle³⁰⁾ (1955), Rundle 及び Parasol³¹⁾ (1952) は OH 間の距離と吸収の位置とが関係あることを示しているが、粘土の層面に直接結合した陽イオン及び水の影響によって OH 間の距離が変化し吸収の位置が移動することは充分考えられる。

IV. 総 括

パイロフィライト、モンモリロナイト、カオリナイト、ハロイサイト、イライトおよびマスコバイトの $3740\sim 3660\text{ cm}^{-1}$ ($2.67\sim 2.73\text{ }\mu$) における 2 つに分離する吸収の帰属について、脱水と再水和処理の実験から考察を行った。なお粘土鉱物を加熱して結晶水を脱水せしめても大気中に放置しておくだけで再水和するが、再水和水の脱水温度はもとの脱水温度より $30^\circ\text{C}\sim 200^\circ\text{C}$ 低下する。その原因と再水和水の状態について併せて考察した。

$3740\sim 3660\text{ cm}^{-1}$ ($2.67\sim 2.73\text{ }\mu$) の吸収は $3740\sim 3720\text{ cm}^{-1}$ ($2.67\sim 2.69\text{ }\mu$) と $3680\sim 3660\text{ cm}^{-1}$ ($2.72\sim 2.73\text{ }\mu$) の 2 つの吸収に分離する。前者は結晶内 OH に後者は粘土結晶層面に水素結合によって直接保持された水の OH の伸縮振動によるものである。

元の結晶内 OH の脱水温度より低い温度で脱水する再水和水は結晶の 8 面体層内に OH として入るのではなく、結晶層面に水素結合によって保持される。ただし水熱加圧処理のように強い再水和をおこなわせると結晶内に OH として入ることができる。

文 献

- 1) R.E. Grim and W.F. Bradley. *Am. Mineral.*, **33**, 50-59 (1948)
- 2) C.J. Van Nieuwenberg and H.A.J. Pieters. *Ber. deut. keram. Ges.*, **10**, 260-63 (1929)
- 3) P. Schuchtschel. *Erde*, **4**, 395-419 (1930)
- 4) W.D. Keller and E.E. Pickett. *Am. J. Sci.*, **248**, 264-73 (1950)
- 5) H. Adler, E.E. Bray, N.P. Stevens, J.M. Hunt,

- W.D. Keller, E.F. Pickett and P.F. Kerr. *Am. Pet. Inst. Project 49*, Rept. 8, Columbia Univ. New York (1950)
- 6) J.M. Hunt, M.P. Wisherd and L.C. Bonham. *Anal. Chem.*, **22**, 1478-1497 (1950)
- 7) P.J. Launer. *Am. Mineral.*, **37**, 764-84 (1952)
- 8) P.G. Nahin. Bull. 169, Dept. Nat. Resources, Div. Mines, Calif. pp 112-118 (1955)
- 9) A.M. Buswell, K. Krebs and W.H. Rodebush. *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 2603-2605 (1937)
- 10) A.M. Buswell and B.F. Dudenbostel. *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 2554-2558 (1941)
- 11) J.M. Hunt and D.S. Turner. *Anal. Chem.*, **25**, 1169-1174 (1953)
- 12) 柿谷. 鉱物誌, **2**, 398-402; **3**, 49-52 (1956)
- 13) H. Beutelspacher. 6th intern. cong. of soil sci. Rept. B (Comission 1 and 2) 309-335 (1956)
- 14) V. Stubican and Hs. H. Gunthard. *Nature*, **179**, 542 (1957)
- 15) D.M. Roy and R. Roy. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **11**, 72-85 (1957)
- 16) J.M. Serratos and W.F. Bradley. *J. Phys. Chem.*, **62**, 1164-1167 (1958)
- 17) V.C. Farmer. *Min. Mag.*, **31**, 829-45 (1958)
- 18) V. Stubican. *Min. Mag.*, **32**, 38-52 (1959)
- 19) W.M. Tuddenham and R.F.P. Lyon. *Anal. Chem.*, **31**, 377-80 (1959)
- 20) B.D. Saksena. *Min. Mag.*, **56**, 242-55 (1960)
- 21) R.F.P. Lyon and W.M. Tuddenham. *Nature*, **185**, 835-36 (1960)
- 22) B.D. Saksena. *Trans. Frad. Soc.*, **57**, 247-55 (1961)
- 23) V. Stubican and R. Roy. *Zeit. Krist.*, **115**, 200-14 (1961)
- 24) R.E. Newnham. *Min. Mag.*, **57**, 683-704 (1961)
- 25) A. Auskern and R.E. Grimshaw. Prog. of 4th Nat. Clay Conf., Penn. State Univ. (1955)
- 26) M.E. Wadsworth, T.L. Mackey and J.B. Cutler. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **33**, 15 (1955)
- 27) 児玉, 生沼, 第 5 回粘土科学討論会 (1961)
- 28) 加藤. 窯協, **70** [4] 81 (1962)
- 29) R.A. Nelson and S.B. Hendricks. *Soil Sci.*, **56**, 285-96 (1944)
- 30) K. Nakamoto, M. Margoshes and R.E. Rundle. *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 6480 (1955)
- 31) R.E. Rundle and M. Parasol. *J. Chem. Phys.*, **20**, 1487-1488 (1952)

(9/11/61 受付)

新種光学ガラスの失透に関する研究

泉 谷 徹 郎・守 屋 喜 郎

(工業技術院大阪工業技術試験所)

Studies on the Devitrification of the Optical Glasses

By

Tetsurō IZUMITANI and Yosirō MORIYA

(The Osaka Industrial Research Institute, Ikeda city, Osaka)