図 10 生鉱における酸溶解残分のX線回折図

I : 未処理物
II : クエン酸溶出残分
III : 塩酸溶出残分
Q : 石英, F : フッ素アパタイト

図 11 1000°C バイ焼鉱における酸溶解残分のX線回折図

I : 未処理物
II : クエン酸溶出残分
III : 塩酸溶出残分
Q : 石英

鉱石→溶解残分の処理において、 α -石英の回折ピークはたかくなり、逆にアパタイトのそれは低下する。その傾向はとくに塩酸溶解において顕著である。これはアパタイト分が抽出をうけて

量的に減り、石英分が相対的にふえたことを意味する。クエン酸処理残分では、溶解率の関係で、塩酸残分ほどアパタイトが減っていない。

溶解残分の粒子の粒度は均一でなく、微細部分とそうでない部分とがまじっており、前者はパイ焼によりいじむしく増加することがみられた。微細粒子は分解液中に懸濁し、その口過を不円滑にする。これは非晶質化の方向に変質したケイ酸がコロイド性になるためであろう。含ケイ酸リン鉱のパイ焼における不利な点と考えられる。

村上ら¹⁷⁾は、リン酸セッコウの製造のさい、リン鉱中の有機物がセッコウ結晶の粗大化をさまたげること、その妨害作用は、非晶質シリカの添加により、その有機物への吸着作用にもとづいて抑制できることを報じた。相手の有機物の種類にもよるが、COOH 基, OH 基をもつ有機オキシ酸であれば、かようなケイ酸の効果はたしかに実在する¹⁸⁾。その意味では、上記のような状態のケイ酸がおのずから混在しているパイ焼鉱は、生鉱よりも、リン酸セッコウ原料などとしては好適でありうる。しかも、溶解残分には多量のセッコウ結晶が混じてくるので、口過上の不利は消失あるいは緩和化するであろう。

残分の密度もしらべてみた。生鉱およびパイ焼鉱そのままの密度がほぼ3.0であるのにたいし、塩酸分解残分のそれは約2.9であった^{*5}。この事実は、アパタイトより密度の小さいところの石英分が増加することをうらづけている。

17) 村上, 田中, 須藤, 石膏と石灰, No. 54, 207 (1961).

18) たとえば金沢, 石膏石灰研究会第27回学術講演会講演要旨集, p. 3 (1963).

*5 残分の粒子は、組成上および粒度上、異質のものの混合体であるので、あまり精密にはかっても意味が少なかった。

二水セッコウの水熱処理による半水セッコウの生成におよぼす処理温度と時間の影響

(昭和40年11月24日受理)

宮崎 秀甫^{*1}

半水セッコウの α 型と β 型の本質的差異に関する研究を進める上で、半水セッコウの生成機構を検討するのを感じ、今回はできるだけ純粋な試料を得るため媒晶剤を使用しない加圧水蒸気法によって、半水セッコウの生成に及ぼす加熱温度、処理時間、水蒸気分圧などの影響を検討した。その結果、半水セッコウの生成には処理時間よりも加熱温度の影響が大であること、および α 型半水セッコウの生成には水蒸気分圧が重要な因子であることを明らかにした。

また得られた生成物の赤外吸収スペクトル測定から、半水セッコウ中の水は二水セッコウ中に比べて水素結合性が低く、より自由水に近い状態で存在することを認めた。またその硫酸基に基づく吸収帯の分裂から、半水セッコウ中の SO_4^{2-} の対称性は二水塩中に比べて低下しており、配位結合性が大いことを認めた。

1 緒言

低温水性、高強度性のいわゆる α 型半水セッコウの製造法としては(1)加圧水蒸気法、(2)加圧水溶液法、(3)常圧塩類水溶液法などが知られ、その半水セッコウの物性と製造条件については種々の経験的なやり方¹⁾が提出されているが、十分な理論的

裏付けがなされているとはいえない。この α 型半水セッコウと、二水セッコウを単に加熱脱水して作られる β 型半水セッコウとの本質的差異についても現状では必ずしも明確ではない²⁾。著者は先にこの半水セッコウの α 型と β 型について、その加熱時の結晶相の変化に明りょうな差異があることを昇温X線回折法によって明らかにした³⁾。

*1 Hidetoshi MIYAZAKI 大阪工業技術試験所四国支所：香川県高松市花宮町。

1) 関谷, 窯協, 65, C 417 (1957).

2) M. J. Ridge, *Rev. Pure. and Appl. Chem.*, 10, 243 (1960).

3) 宮崎, 工化, 69, 9 (1966).

今回は特に不純物の混入を避けるため、媒晶剤を使用しない加圧水蒸気法によって、その調製条件を厳密に規制した上で、半水セッコウの生成に及ぼす加熱温度、時間、水蒸気分圧などの影響を検討した。また同時に、二水塩から半水塩への構造変化を赤外吸収スペクトル法によって、特に水および硫酸根の結合状態を中心に検討した。

2 実験方法

2.1 試料

試料には試薬1級の硫酸カルシウム二水塩（和光純薬工業(株)製）を用い、調製条件としては容量 200 ml のオートクレーブ中で、試料の量 (2 g)、水 (15 ml)、および昇温速度 ($2^{\circ}\text{C}/\text{min}$) などの条件を一定にして、温度、時間、水蒸気圧などが半水セッコウの生成に及ぼす影響を検討した。

2.2 示差熱分析

示差熱分析は自記式装置（電子管式2ペン式記録計、熱電対 Pt-Pt-Rh、ニッケル製試料容器、横型電気炉）を用い、空気中で基礎物質として $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を使用し、昇温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で行なった。

2.3 赤外吸収スペクトル

赤外吸収スペクトルは島津 IR-27 A 型赤外分光器 (NaCl プリズム) を用い、NaCl 製窓板を使用し Nujol 法によった。

3 実験結果と考察

3.1 示差熱分析

調製温度の影響を知るためには、試料をオートクレーブ中で 120°C から 200°C まで 10°C きざみの所定温度にそれぞれ3時間保持した後、得られた生成物の示差熱分析曲線によって半水セッコウの生成状態を検討した。

得られた結果は図1に例示したように、 130°C までは従来報告されている二水セッコウの示差熱分析曲線^{4,5,9)}と同じ曲線を示し、原料二水セッコウの変化は認められない。そして 140°C の生成物において初めてその示差熱分析曲線の $3/2\text{H}_2\text{O}$ の脱水に相当する 120°C

図1 水熱処理時間を変えた生成物の DTA 曲線 (処理時間, 3 hr)
1: 130°C , 2: 140°C , 3: 150°C , 4: 200°C

付近の吸熱ピークが小さくなり、同時に発熱ピークが 190°C 付近に現われ半水セッコウの生成が認められる。さらに 150°C での生成物は吸熱ピークが1個になることから半水セッコウのみと考え

られ、それ以上の温度ではいっそう脱水が進み、しだいにこの吸熱ピークの小さい生成物が得られ、 200°C で完全に無水物になることを認めた。

さらに Powell ら^{7,8,9)} は半水セッコウの示差熱分析において、 α 型では $1/2\text{H}_2\text{O}$ の脱水に相当する吸熱ピーク直後の 200°C 付近に鋭い発熱ピークを認め、 β 型ではややゆるやかな発熱ピークが 350°C 付近に現われることを報告しているが、著者の調製した半水セッコウはその発熱ピークの位置から、 α 型に属するものと考えられ、しかもその発熱ピークが従来の報告よりも鋭く高い上に、 350°C 付近の発熱ピークがほとんど認められないことから、 α 型半水セッコウとしての純度がいっそう高いものと推察される。

次に前述の結果に基づいて、この α 型半水セッコウの生成が認められ始める温度 140°C に保持した場合の時間の影響を知るため、 $140 \pm 1^{\circ}\text{C}$ の温度で保持時間を1時間から10時間まで変化させた場合の生成物の示差熱分析曲線を図2に示す。図2に見られるように、 140°C に保持した場合は、時間の経過とともに二水セッコウが減少し、10時間後の生成物は α 型半水セッコウのみになることを認めた。

以上の調製条件はいずれも飽和水蒸気圧下と考えられるが、次に水蒸気圧を変化させた場合の影響を知るため、オートクレーブ中に水を全然入れずに試料の脱水によって生ずる水蒸気圧のみにして、その他は前記と同様の条件で、 $130, 140, 150^{\circ}\text{C}$ の各温度に

図2 水熱処理温度を変えた生成物の DTA 曲線 (処理温度, 140°C)
1: 1 hr, 2: 2 hr, 3: 6 hr, 4: 10 hr

図3 水蒸気圧を変えた生成物の DTA 曲線 (処理時間, 3 hr)
1: 130°C , 2: 140°C , 3: 150°C

4) W. E. P. Fleck, M. H. Jones, R. A. Kuntze, H. G. McAdie, *Can. J. Chem.*, 38, 936 (1960).
5) P. Ljunggren, *J. Am. Ceram. Soc.*, 43, 227 (1960).
6) R. A. Kuntze, *Nature*, 193, 772 (1962).

7) D. A. Powell, *Nature*, 182, 792 (1958), 185, 375 (1960).
8) D. A. Powell, S. J. Way, *Aust. J. of Chem.*, 15, 386 (1962).
9) 関谷, 石膏と石灰 No. 64, 89 (1963).

それぞれ 3 時間保持後の生成物について示差熱分析を行なった。結果を図 3 に示す。いずれの場合も飽和水蒸気圧の時に比べて脱水開始の温度も低く脱水速度も早く、 140°C でほとんど半水セッコウのみになることを認めた。しかし図 3 を考察すると、生成物の示差熱分析曲線はいずれも発熱ピークが 2 カ所に現われ、そのピークの指示温度から考えて α 型と β 型の混合物が生成していることが認められる。この実験条件においては、水蒸気分圧が加熱脱水過程中連続的に変化するにもかかわらず、示差熱分析結果からみて、 α 型と β 型の中間の性質の生成物が認められずにその両者の混合物が得られることは、 α 型の生成にはある一定値以上の水蒸気分圧が必要であると考えられる。このことから水蒸気分圧がほとんどない加熱初期には、二水セッコウが加熱により脱水されて β 型半水セッコウと水が生成し、次にそこで生じた水による水蒸気分圧がある一定値を越えて初めて α 型半水セッコウが生成するものと推測される。

以上のことから、二水セッコウの水熱処理による半水セッコウの生成には、水蒸気分圧が重要な因子であることが明らかにされた。また処理時間よりも加熱温度の影響が大であることを認めた。

3.2 赤外吸収スペクトル

従来、赤外吸収スペクトルによる構造化学的研究は、二水セッコウについてはかなり詳細に行なわれている¹⁰⁾が、半水セッコウについては非常に少なく、特に硫酸基の吸収帯についてはほとんど論じられていない。著者は前記の二水セッコウの水熱処理過程中的構造変化を検討するため、各生成物について赤外吸収スペクトルを測定した。 140°C で処理時間を変えた場合の各生成物のスペクトルを図 4 に示し、吸収帯の帰属を表 1 に示す。

未処理の二水セッコウの赤外スペクトルには $3600\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ および $1690, 1620\text{ cm}^{-1}$ の領域にそれぞれ OH の伸縮および変

図 4 二水セッコウの水熱処理生成物の赤外吸収スペクトル (処理温度、 140°C)

1: 未処理, 2: 1 hr, 3: 2 hr, 4: 6 hr, 5: 10 hr, *: Nujol

表 1 赤外吸収スペクトル

二水セッコウ波数 (cm^{-1})	半水セッコウ波数 (cm^{-1})	帰属
3550 (s)	3650 (b, m)	} ν O-H
3300 (s)	—	
1690 (m)	—	} δ O-H
1620 (s)	1620 (s)	
1120 (s, b)	1145 (s)	SO_4 (ν_3)
—	1108 (s)	SO_4 (ν_3)
—	1080 (s)	SO_4 (ν_3)
—	1005 (m)	SO_4 (ν_3)
665 (s)	660 (s)	SO_4 (ν_4)

s: strong, m: medium, b: broad

角振動に基づく吸収帯が認められ、 1100 cm^{-1} 付近に SO_4^{2-} の幅広い強い吸収帯が現われる。その内の OH 伸縮振動に基づく $3600\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ の吸収は、水熱処理の時間を長くすることにより半水セッコウになるに従って高波数側に移動し (10 時間処理で 3650 cm^{-1})、水分の減少に対応して吸収強度も減少する。しかし一方、OH の変角振動による 1690 および 1620 cm^{-1} の吸収は伸縮振動の高波数側への移動に伴ない 1 本になり、二水セッコウの低波数側の吸収 (1620 cm^{-1}) と一致するようになる。

これは明らかに半水セッコウ中の水は平均して二水セッコウのそれと比較して水素結合性が弱いと考えられる。この結果は、他の研究者の結果¹¹⁾とも対応するものである。ところが 1100 cm^{-1} 付近の SO_4^{2-} の吸収は二水セッコウから半水セッコウになるにつれて明らかに 4 個のピークに分割されることがわかる。これは SO_4^{2-} の T_d の対称性が配位結合性の増大のため、その対称性の低下が生じ C_{2v} へ低下したものと考えられる。それゆえ半水セッコウの場合は二水セッコウと異なり、かなり配位結合の性質が大きくなることが認められ、処理時間の増加に伴って半水セッコウがより多く生成するという結果が図 4 から明確にされる。

また同じ二水セッコウ試料から真空加熱脱水によって調製した β 型半水セッコウについても、同様に赤外吸収スペクトルを測定した。その結果ほとんど同一図形であるので省略するが、水の吸収および硫酸基の吸収ともに α 型と比べて特に差異は認められなかった。

4 総 括

できるだけ純粋な試料を得るために、試薬 1 級の硫酸カルシウム二水塩を用い、水熱処理条件を変えて得られる生成物を示差熱分析により検討した結果、半水セッコウの生成には処理時間よりも加熱温度の影響が大であることを、および α 型半水セッコウの生成には水蒸気分圧が重要な因子であることを明らかにした。

同時に得られた生成物の赤外吸収スペクトル測定から、半水セッコウ中の水は二水セッコウ中に比べて水素結合性が低く、より自由水に近い状態で存在することを認めた。またその硫酸基に基づく吸収帯の分裂から、半水セッコウ中の SO_4^{2-} の対称性は二水塩中に比べて低下しており、配位結合性が大いことを明らかにした。

終りに、有益なご助言を得た東京工業大学教授水口 純先生に深甚の謝意を表するとともに、この研究は工業技術院内流動研究として、東京工業試験所第 3 部佐藤太一博士のもとで行なわれたことを付記して、関係各位に深く感謝の意を表する。

10) N. Hass, G. B. B. N. Sutherland, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A 236**, 427 (1956).

11) 竹本, 才木, 石膏と石灰 No. 61, 277 (1962).