強酸処理による膠質土表面特性の変化

(昭和44年11月1日受理)

石川 平七^{*1}・権 相 旭^{*2}・金 晃 燮^{*3}

主成分が Allophane である膠質土を 4 N 以上の高濃度の塩酸で処理した場合の生成表面の物理的、化学的特性の変化を化学成分、比重、湿潤熱、比表面積、細孔分布ならびに温度変化によるベンゼンおよびピリジン吸着量の変化等の測定によって推定した。4 N 塩酸処理で大部分のアルミナ成分は溶出し、比表面積はやや増加し、表面の活性はさらに大きくなるが、さらに強い塩酸で処理した膠質土は比表面積は非常に増加するが活性は小さくなる。またピリジンの吸着実験から 300~400°C あるいは 500~600°C 附近に加熱された試料はより活性化されることがわかった。

温度変化によるベンゼン吸着量変化曲線の変曲点でベンゼンが試料表面に単分子層におおわれると見なし、その点でのベンゼン吸着量から比表面積を測定した。この結果は BET 法による比表面積測定値とほぼ一致した。

1 緒 言

膠質土は火山灰が風化されて生じたもので鉱物学的には Allophane と称せられている。一見水成岩の層状をなし産出され産出地によっては不純物がかなり多いが、その本体成分はほぼ一定である。膠質土は X 線的にほとんど非晶質に近く灼熱減量多く、活性にとみ多孔質である。これに対しては石川らの研究^{1~3)}がある。本論文では主に高濃度の塩酸で処理した膠質土の比重、比表面積、湿潤熱、細孔分布、ベンゼン吸着量、ピリジン吸着量等を測定して、アルミナ、鉄、アルカリ、アルカリ土等の成分の溶出によって起こる表面の細孔、親和力、活性等の変化を推定した。近年膠質土は乾燥剤、石油精製工業、触媒等の工業的利用が増加している傾向である。酸処理による膠質土の表面状態の変化に対しては田中らの研究が発表⁴⁾されているので、本論文ではおもに 4 N 以上の高濃度の酸による膠質土の表面状態の変化および各種の温度におけるベンゼン、ピリジンの吸着量の変化を測定し、それらの結果からこの土の表面活性を検討した。

比表面積の測定に関しては、今までいろいろな方法が考案、発表^{5~7)}されているが、本論文では比表面積測定の比較的容易で正確な方法として温度変化による気体吸着量の変化を測定し、その吸着曲線から試料表面が気体の単分子層におおわれる点を求め、その点から比表面積を計算する方法を使用した。この方法でベンゼン蒸気の温度変化による吸着量の変化から求めた比表面積と BET 装置を使って窒素沸点で行なった窒素吸着から求めた比表面積とを比較検討した。

また試料の表面活性もいろいろな方法によりしらべられるが、本論文では試料の温度を 100°C から 600°C まであげる間のピリジンの吸着量の変化によってしらべた。この方法と上にのべた他

の実験との比較によって表面活性の変化をさらにはっきり説明することができることを認めた。

2 試 料

本実験では栃木県真岡地区で産出される寺内土を使用した。これは 2~5 mm の塊状粒子を含み黄色い塊の間に黒褐色鉱物、あるいは白い粒を挟んでいて黄色部は極めて軟かく白色部はざらざらした感じである。この原土をくだき、すりつぶしたものをノーベル水簸装置により流速 10 ml/sec で分級、水簸し、不純物である珪石、磁鉄鉱、長石、褐鉄鉱、頑火輝石、紫蘇輝石等を分離した。この膠質土は外見黄色非晶質ゲルで不純物はほとんど見られない。精製膠質土は乾燥後粉碎、フルイ分けして 150~300 メッシュにし、105°C 恒量乾燥して試料 No. 1 とした。

膠質土の塩酸処理試料は次のようにつくった。試料 No. 1 100 g と酸に可溶成分を溶解させるに必要な塩酸の理論量より 20% 過剰の 4 N 塩酸とを、かきまぜ器、温度計、還流冷却器を取りつけた三つ口フラスコに入れ加熱、かくはんしながら沸点で 2 時間処理し、直ちに口過後口滓は温水で洗液中に塩素イオンが認められなくなるまで洗浄し、残渣は 105°C で恒量になるまで乾燥し試料 No. 2 とした。上と同じ方法で 6 N 塩酸で処理したものを試料 No. 3 とし、さらに 8 N 塩酸で処理したものを試料 No. 4 とした。

以上、各試料の一般的湿式分析法による化学成分分析結果は表 1 のごとくである。

また各試料の物理的特性の測定結果は表 2 のごとくである。表 2 での真比重はピクノメーターを使用して測定し、仮比重はメスシリンダーにつめて測定し、湿潤熱は田中の採用した方法⁹⁾を使用して測定した。

表 1 試料の化学成分 (%)

試料番号	灼熱減量	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	alkali
No. 1	16.0	38.7	42.0	2.6	0.1	0.3	0.3
No. 2	6.7	79.2	13.9	0.2	—	—	—
No. 3	6.2	83.3	10.4	0.1	—	—	—
No. 4	6.1	89.3	4.5	0.1	—	—	—

表 2 試料の物理的特性

試料番号	真比重	仮比重	湿潤熱 (cal/g)
No. 1	2.52	0.50	24.1
No. 2	2.30	0.35	27.4
No. 3	2.31	0.32	16.6
No. 4	2.32	0.28	17.8

*1 Heishichi ISHIKAWA 早稲田大学応用化学科：東京都新宿区西大久保。

*2 Sangwook KWON 韓国漢陽大学校化学科：韓国ソウル。

*3 Myunsup KIM 韓国漢陽大学校材料工学科：韓国ソウル。

1) 石川平七、田中 甫、化学と工業、12, 514 (1959)。

2) 田中 甫、工化、62, 1696 (1959)。

3) 田中 甫、藤郷 森、工化、71, 1137 (1968)。

4) 田中 甫、工化、71, 816 (1968)。

5) S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 309 (1938)。

6) D. W. Harkins, G. Jura, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1366 (1944)。

7) G. Kraus, J. W. Roos, *J. Phys. Chem.*, 57, 334 (1953)。

3 実 験

3.1 比表面積

3.1.1 窒素ガス吸着法 窒素の沸点での窒素ガス吸着による比表面積の測定には図1のような BET 装置を用いた。

試料約 1g を正確に秤量して球型石英ガラス試料瓶に入れ、この試料瓶は標線迄液体窒素中にひたし、真空ポンプで 10^{-4} mmHg 真空にしながら十分に排気したのち窒素の各圧力での吸着量をマノメーターの圧力変化で次の BET 式によって求め、これから比表面積を求めた。

$$\frac{V_a}{w} = \frac{273}{760w} \left[\frac{V_t}{T_b} (P_1 - P) - \left(\frac{V_o}{T_o} + \frac{V_s}{T_s} \right) (P - P_0) - \frac{V_s}{T_s} \alpha (P^2 - P_0^2) \right] \quad (1)$$

ただし、 α : 完全気体法則からの偏奇による因子 (液体窒素の場合沸点で 6.6×10^{-8})、 V_a : 吸着されたガスの容積 (STP) [cm³]、 V_o : 試料瓶標線よりコック ⑥ までの容積 [cm³]、 V_s : 試料瓶の標線までの容積 (試料の容積は除く) [cm³]、 V_t : コック ③、⑤、⑥ とマノメーターの水銀面までの容積 [cm³]、 T_b : V_t の温度 [°K]、 T_o : V_o の温度 [°K]、 T_s : V_s の温度 [°K]、 P_0 : V_o 、 V_s の初期圧力 [mmHg]、 P : V_o 、 V_s 、 V_t の平衡圧力 [mmHg]、 P_1 : V_t の初期圧力 [mmHg]、 w : 試料の重量 [g]。

T_s は液体窒素の沸点と同じと見なし、 T_o はガラス管のくもり点を見つけ平均した。

$$\frac{P}{V(P_s - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_s} \quad (2)$$

ただし、 P_s : ガスの飽和蒸気圧 [mmHg]、 V : 圧力 P で吸着されたガスの試料 1g 当りの容積 [STP]、 $V = \Sigma V_a/w$ [cm³/g]、 V_m : 試料の全表面が単分子層でおおわれた時に吸着されたガスの試料 1g 当りの容積 (STP) [cm³/g]、 $C = \exp(E_1 - E_2)/RT$ (E_1 : 第 1 吸着層の吸着熱 [cal/mol]、 E_2 : 吸着ガスの液化熱 [cal/mol]、 R : 気体定数 [cal/mol·°K]、 T : 絶対温度 [°K])。

本実験の場合の C は比較的大きいので (2) 式から V_m は P/V ($P_s - P$) 対 P/P_s 曲線の勾配の逆数と見なした。 V_m が求まれば

図 1 BET 装置

次式より比表面積が求められる。

$$S_w = \frac{V_m \sigma N}{M} \quad (3)$$

ただし、 S_w : 比表面積 [cm²/g]、 M : ガスのモル容積 [cm³/mol]、 N : アボガドロ数、 σ : 吸着された分子の面積 [cm²] (液体窒素の沸点での窒素は 15.8×10^{-16} cm²)。

3.1.2 温度変化によるベンゼン吸着量の変化 3.1.1 の BET 装置を用いた。試料瓶は加熱して 10°C から 100°C まで上昇されるようにした。初め試料瓶に約 1g の試料を正確に秤量して入れ 100°C にたもちながら真空ポンプで十分に排気したのち 10°C に冷却し、 P/P_s が 0.9 に相当するベンゼン蒸気を導入してベンゼンの吸着量を測定し、温度をあげながら各温度でのベンゼン蒸気の吸着量を求めた。この温度対ベンゼン吸着量曲線の変曲点のベンゼン吸着量から (3) 式によって比表面積を求めた。

3.2 細孔分布

細孔分布の測定は図 1 の BET 装置の試料瓶の代りに (B) をとりつけて行なった。試料皿は約 1g の試料を正確に秤量して入れ、真空によって試料を十分に排気したのち P/P_s が 0.9 に相当するベンゼン蒸気を導入して平衡に達したのち、補正しておいた石英スプリングののびを読んでベンゼン吸着量をはかり、次にベンゼン蒸気圧を減少させながら各圧力でのベンゼン吸着量を測定し、 P/P_s 対ベンゼン吸着量の関係を求めた。

この測定値と Kelvin 式にもとづく BJH 法により計算を行なった⁸⁻¹¹⁾。基礎式は次式で与えられる。

$$V_{pn} = R_n \Delta V_n - C \sum_{j=1}^{n-1} A_{pj} \quad (4)$$

$$R_n \equiv \bar{r}_{pn}^2 / (\bar{r}_{kn} + \Delta t_n)^2, \quad C \equiv R_n C \Delta t_n, \quad \bar{r}_{pn} = \bar{r}_{kn} + \bar{t}_n \quad (4)$$

ΔV_n : n 回目の相対圧の減少による吸着質の脱離量

V_{pn} : 毛管凝縮している細孔の最大半径が r_{pn-1} から r_{pn} になるときの細孔容積

Δt_n : $r_{pn-1} \sim r_{pn}$ の間に減少した多分子吸着層の厚さ

$\bar{r}_{pn}$, $\bar{t}_n$: 平均の相対圧に対応する r_p , t の値

A_{pj} : 半径 $r_{pj-1} \sim r_{pj}$ 間の細孔表面積

なお c の値は 0.75, 0.80, 0.85, 0.90 の間で A_p の総和が測定した等温線の低圧部分の測定値で計算した BET 表面積に近い値をとるよう定めた。

全細孔容積、平衡圧 P における吸着量が上述の実験値より得られるので、あらかじめ作製しておいた計算表 (P/P_0 , r_p , $\bar{r}_{pn}$, R_n , Δt_n , $R_n \Delta t_n$, $C \equiv R_n C \Delta t_n$ の関係を明示したもの) の助けを借りて得られた V_{pn} を Δr_{pn} で除した値 $\Delta V / \Delta r$ を $\bar{r}_{pn}$ に対しプロットすれば、細孔分布曲線が得られる。

本実験では多分子吸着層の厚さ t は非細孔性石英球粒子を試料として各ベンゼン蒸気圧におけるその吸着量を求め、この石英球粒子試料は細孔がまったくない一定の平均半径をもつ粒子であるとして計算により求めたものである。その結果は図 2 のとおりである。

3.3 温度変化によるピリジンの吸着量変化

図 1 の BET 装置の試料瓶に 600°C で 10 時間処理した約 1g

- 8) C. G. Shull, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1410 (1948).
- 9) T. D. Dulton, *J. phy. & Colloid Chem.*, 52, 1206 (1948).
- 10) E. P. Barrett, G. L. Joyner, P. P. Halenda, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73 (1951).
- 11) 斯波忠夫, “触媒工学講座”, 地人書館 (1964) p.73.

図 2 石英試料のベンゼン層の厚さ

の試料を正確に秤量して入れ試料瓶には電気炉とサーモカプルを取りつけて試料の温度を常温から 600°C 迄にあげながら 3・1・2 と同じ方法で温度対ビリジン吸着量を求めた。

4 結果および考察

4・1 塩酸処理による膠質土の化学成分と物理特性

膠質土は 4 N 塩酸処理で酸に易溶性アルミナ成分の大部は溶出され、酸にやや難溶性のアルミナ成分は 6 N および 8 N 塩酸処理で略完全に溶出される。これは化学成分の分析結果によるだけでなく真比重の測定からも推定される。試料 No. 1 の真比重に較べて試料 No. 2 の真比重がいちじるしく小さいのはシリカ成分よりも真比重が大きいアルミナ成分の溶出のためと思われる。アルミナ成分の溶出率は試料 No. 2 で 85% 近くあるが、試料 No. 3、試料 No. 4 では処理した塩酸の濃度の増加に較べて溶出率の差が少なくなることから、塩酸に易溶性のアルミナ成分と塩酸に多少難溶性のアルミナ成分とが存在すると見なすことができる。

シリカ成分は塩酸によってほとんど溶出されないが、塩酸の濃度が増加するにしたがってシリカ成分の溶出率は減少する傾向を示す。これは真比重にも影響をあたえているようである。試料 No. 3 と試料 No. 4 の真比重が試料 No. 2 より増加しているのは残留シリカ成分の真比重の増加のためと見られ、一方灼熱減量も減少の傾向があることよりシリカゲルがより安定な構造となるためかと考えられた。

鉄分はアルカリ分、アルカリ土分と同じくあまり含量が多くなく塩酸によく溶解される。これは比重等にはあまり大きい影響をあたえないが、活性にはアルミナ、シリカの両成分に次ぎ大きい影響をあたえると思われる。

4・2 膠質土およびその塩酸処理物の比表面積

比表面積の測定は二つの方法で行なった。その一つは液体窒素の沸点で行なった窒素ガス吸着法によるもので、これを第 1 法とした。窒素ガスの等温吸着による BET プロットは図 3 のとおりである。

もう一つの方法は温度変化によるベンゼン吸着法によるもので、

図 3 窒素ガスの等温吸着による BET プロット

図 4 温度変化によるベンゼン吸着量の変化

これを第 2 法とした。温度変化によるベンゼン吸着量の変化は図 4 のとおりである。図 4 の曲線には変曲点がある。この点は試料 No. 1 では温度が 80°C 付近、吸着量は 32.5 cm³/g、試料 No. 2 は 90°C 付近、34.0 cm³/g、試料 No. 3 は 85°C 付近、44.5 cm³/g、試料 No. 4 は 78°C 付近、51.5 cm³/g である。温度の上昇にしたがって吸着量はほぼ直線的に減少するのが普通であるが、変曲点があるということは試料の表面がベンゼンの単分子層以上の分子層でおおわれていたのが、温度の上昇にしたがってベンゼンが脱着されて、結局単分子層になった場合には温度がすこし上昇してもベンゼンが脱着されず、ある程度以上の温度になって始めてベンゼンが脱着し、それ以後はベンゼンの単分子層が脱着されて行くものと思われる。これより高い温度での温度対ベンゼン吸着量の曲線の勾配がその温度以前の勾配よりややゆるやかである。これは多分子層からのベンゼンの脱着が単分子層からのベンゼンの脱着より容易であるためと考えられ、これは吸着熱が $\theta \geq 1.0$ と急激に凝縮熱に近づく（固体表面の影響が著しく減ずる）こ

表 3 比表面積測定値比較 (m^2/g)

試料番号	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
第1法	283	293	286	446
第2法	282	295	286	447

と¹²⁾からも合理的と認めうるであろう。

比表面積測定第1法と第2法の結果の比較は表3のとおりである。

二つの方法の結果がほぼ一致していることから、第2法は普通使用されている第1法の簡便法として使用可能と思われる。少なくともベンゼンについては使用しても差いつかえないと思うが、ほかの吸着質でも同じように使用できるものか否かの検討は続行中である。

試料 No. 1 と試料 No. 2 の気孔率の差は大きい、比表面積の差は小さいのは 4N 塩酸処理で膠質土中のアルミナ成分の溶出によって比較的大きい孔ができたためと思われる。これと反対に試料 No. 2 と試料 No. 3 および試料 No. 4 の気孔率の差は小さいが、比表面積の差は大きいのはさらに強い塩酸処理によって大きい孔より小さい孔が多くできたためと思われる。

4.3 膠質土の細孔分布におよぼす塩酸処理の影響

細孔分布曲線は図5のとおりである。

図5によって細孔半径 $60 \sim 20 \text{ \AA}$ の細孔分布がよく見られる。すなわち塩酸の濃度の増加にしたがい、このあたりの細孔分布が多くなる。特に試料 No. 4 ではいちじるしい。気孔率、比表面積、細孔分布曲線から試料 No. 2 では $60 \text{ \AA}$ 以上の孔が多く、試料 No. 3、試料 No. 4 では $20 \text{ \AA}$ 以下の細孔が多い。これは V_p からも認められる。 V_p 値は STP で試料 No. 1, $46.9 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、試料 No. 2, $59.4 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、試料 No. 3, $63.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、試料 No. 4, $66.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ である。このことは $(S_m - S_p)$ でさらにはっきり見

図5 細孔分布曲線

られる。すなわち、試料 No. 1 は $183 \text{ cm}^3/\text{g}$ で、試料 No. 2 は $183 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、試料 No. 3 は $273 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、試料 No. 4 では $295 \text{ cm}^3/\text{g}$ である。 $(S_m - S_p)$ は毛管凝縮で吸着質により充填された細孔の比表面積である。試料 No. 1 と試料 No. 2 の V_p の差が大きく $(S_m - S_p)$ の差がないのは多孔質活性あるアルミナ成分が溶出して新しい大きな細孔が多くできたため、試料 No. 2 と試料 No. 3 および試料 No. 4 の V_p の差は大きい、 $(S_m - S_p)$ の差が小さいのはこまかい細孔が多くできたためだと思われる。

4.4 温度変化によるピリジン吸着量の変化と活性との関係

活性をしらべるためにおこなったもので、ピリジンの温度変化による吸着量変化は図6のとおりである。

図6 温度変化によるピリジン吸着量の変化

試料 No. 1 のピリジン吸着量は温度の上昇にしたがって減少するが、 250°C 付近で極小をしめしその以後はかえって上昇する、すなわち試料表面がこの温度付近でもっと活性化されていわゆる活性化吸着がおこり、ピリジン分子との親和力が大きくなったためと考えられる。ピリジン吸着量は 350°C と 550°C 付近で極大をしめす。すなわちこの温度付近で活性が極大になると思われる。この点では試料 No. 2 は試料 No. 1 よりピリジン吸着量も多く、曲線の変化もあまりなく極大点も 320°C 付近と 550°C 付近で最高の活性化吸着を起している。試料 No. 3 は 300°C 以上では試料 No. 1 よりピリジン吸着量がすくなく極大点も 370°C 、 560°C と温度が高くなってピークもはっきりしないので活性が劣っており、試料 No. 4 では活性点が 380°C だけにピークが見られ、第2ピークはあらわれず、さらにピリジン吸着量も一番少ないので活性が劣っていると思われる。試料 No. 3 と試料 No. 4 の比表面積が大きいのにくらべ活性がおとることから、活性は比表面積だけに左右されるものではないことがあきらかである。真比重の値によってもわかるように強塩酸処理により膠質土の表面の物理的、化学的構造が変化し活性がおとってきたと見られる。これは水に対する湿潤熱の測定から計算した親和力からも認められた。親和力は湿潤熱を比表面積で割ることにより求めた。その結果は試料 No. 1, $0.085 \text{ cal}/\text{m}^2$ 、試料 No. 2, $0.090 \text{ cal}/\text{m}^2$ 、試料 No. 3, $0.043 \text{ cal}/\text{m}^2$ 、試料 No. 4, $0.040 \text{ cal}/\text{m}^2$ である。

5 総括

以上の諸測定の結果より次のことが明かにされた。

12) D. M. Young, A. D. Crowell, "Physical Adsorption of Gases", Butterworths, London (1962) Chapt 3; 高石, 古山訳, "ガスの物理吸着", 産業図書 (1967)。

(1) 6N以上の強塩酸で膠質土を処理すれば SiO_2 はあまり溶出せず、その他の成分は大部分溶出し去り、この土の主成分の一つであるアルミナは酸の濃度の高くなるに従い溶出して比表面積は増大する。8N塩酸処理土ではほとんどシリカ成分のみとなり $446 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を示すにいたるが、吸着活性の面からは高濃度処理に従い劣化の傾向を示す。

(2) 4N塩酸処理土では、ほとんどの Fe_2O_3 、アルカリ、アルカリ土等は溶出し去り、アルミナ成分は膠質土の表面にあって溶解し易い部分のみが溶出するとともに処理土の細孔は大きくなる傾向を示すが、未処理土に比べて比表面積はあまり大きくならない。しかしながら吸着活性は元の土に比べて大きいので、触媒として利用する場合は4N処理程度が適当と考えられた。

(3) 普通の低温での窒素ガスの吸着による粉体の比表面積の測定のかわりにベンゼン等の蒸気の温度変化による吸着量を測定

して単分子層で粉体の表面がおおわれる点を曲線からもとめ、その点での吸着量によって比表面積を計算する方法を検討した。

(4) 湿潤熱測定により親水性、親ベンゼン性、親ピリジン性等を検討した結果、処理塩酸の濃度の増加にしたがってそれぞれの親和性はほぼ同じ傾向を示した。すなわち、4N塩酸で処理した場合に極大になり、塩酸の濃度の増加にしたがって減少する。

(5) 表面が窒素、ベンゼン、ピリジン等の単分子層、あるいはそれ以上の分子層でおおわれている場合の吸着量は活性や親和力にかかわらずおもに比表面積に左右される。

(6) 表面活性は図4でも図6と同じ傾向が見られる。単分子層をなす時の温度が試料 No. 2 が最も高く、4N処理土の表面活性が優れていることがわかる。

この研究を行なうに当り有益な指示をいただいた宇都宮大学工学部工業化学科助教授田中 甫先生に深謝の意を表す。

摩砕によるセッコウのメカノケミカル変化^{*1}

(昭和45年4月30日受理)

荒井 康夫・安江 任^{*2}

セッコウの構造は Ca^{2+} と SO_4^{2-} からなるイオン結合の層と水分子の層からなり、水素結合がイオン結合にくらべ弱いためにちじりしへき開性をしめすことが知られており、摩砕によりメカノケミカル脱水が容易におこることが期待される。

二水セッコウ、半水セッコウを摩砕すると、摩砕時のフニイ気、摩砕機的能力、試料の採取量による摩砕効果などにより脱水転移速度はかなりこととなるが、最終的にはII型 CaSO_4 の微細結晶(結晶子の大きさ約 $300 \text{ \AA}$)となる。すなわち、結晶質物質の摩砕現象として一般にみとめられるようなX線的な無定形化はおこらない。

一般に二水セッコウおよび半水セッコウの示差熱分析曲線においてIII型 $\text{CaSO}_4 \rightarrow$ II型 CaSO_4 転移に起因するところの発熱ピーク(340°C)はほとんどみとめられないか、またはきわめて微弱であるが、セッコウ摩砕物のDTA曲線においてはシャープな発熱ピークが観察される。これは摩砕過程において構造不整の大きい $\beta\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ およびそのヌケ殻構造であるIII型 CaSO_4 が生成することをしめしている。

すでに多くの研究者によりあきらかにされているように、充テン度の高い安定構造であるII型 CaSO_4 は純水中において水和性をしめさないが、これにたいして摩砕によってえられたII型 CaSO_4 は純水中ですみやかに水和して $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ に再結晶する。この原因をX線、赤外吸収スペクトルおよび電子顕微鏡により討議した。

1 緒 言

粉砕、摩砕のような機械的処理により無機物質の固体を細分化するとメカノケミカル現象によりその物理化学的性質がいちじるしく変化することが知られ¹⁾、著者らはすでに摩砕による無機塩類のメカノケミカル変化の系統的研究の一端として $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ の脱水縮合現象²⁾、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 複塩構造の分解現象^{3,4)} の報告をおこなってきた。

摩砕により水和物結晶質を破壊するにあたってもっとも切斷されやすい面はOH基をふくむ面あるいは H_2O 分子をふくむ面であり、これはしばしば結晶のへき開性として観察されている^{5,6)}。

本報では結合水として結晶水またはゼオライト型結合水をもその構造中にふくみ、多くの結晶変態を有するセッコウを対象として長時間摩砕による脱水ならびに転移現象、さらに摩砕物の水和特性について検討をおこなった。

セッコウの摩砕についてはすでにいくつかの報告があり、たとえば α 型半水セッコウのボールミル粉砕によるかさ比重の変化、摩砕による α 型から β 型への転移などがあきらかにされている⁷⁾。さらに二水セッコウの摩砕にともなう構造変化について二、三の部分的報告⁸⁻¹⁰⁾があるが、これらの結果にはかなりのくい違いがみとめられ、メカノケミカルな検討も充分におこなわれていない。セッコウの摩砕にあたってはその摩砕条件が脱水過程にいちじる

*1 この報文を「セッコウのメカノケミカル変化に関する研究(第1報)」とする。

*2 Yasuo ARAI, Tamotsu YASUE 日本大学理工学部工業化学科：東京都千代田区神田駿河台。

1) 久保輝一郎、宮崎高嶺、工化、71, 1301 (1968)。

2) 荒井康夫、青木繁樹、工化、71, 1407 (1968)。

3) 荒井康夫、安江 任、工化、72, 1980 (1969)。

4) 荒井康夫、安江 任、工化、73, 1769 (1970)。

5) 桐山良一、「構造無機化学Ⅲ」、共立出版(1954) p. 49。

6) 高木茂栄、石膏と石灰、No. 91, 273 (1967)。

7) 関谷道雄、「石膏」、技報堂(1965) p. 201。

8) 河嶋千尋、鳴戸敏夫、舟橋 健、昭和44年窯業協会年會講演要旨集(1969) p. 33。

9) E. S. Larsen, P. W. Bridgeman, *Amer. J. Sci.*, 36, 81 (1938)。

10) 竹本国博、才木義夫、石膏と石灰、No. 61, 277 (1962)。