$$\sqrt{\overline{r^2}}_f = 135 \text{ \AA}$$

である。

この両者の比は

$$\sqrt{\overline{r^2}}_\infty / \sqrt{\overline{r^2}}_f = 2.67$$

となる。

またポリ酸の重合度が原料ポリスチレンの重合度の半分になっているとすると

$$\sqrt{\overline{r^2}}_\infty / \sqrt{\overline{r^2}}_f = 288(\text{\AA}) / 96.0(\text{\AA}) = 3.00$$

となる。

ポリスチレンの理想配位の拡がりとは、自由回転を仮定した拡がりの比は 2.4 とされている¹⁴⁾。

ポリスチレンスルホン酸の場合では、ポリスチレンにくらべさらにスルホン基が入っているために、それが結合軸の自由回転を妨げるのか、あるいはその他の理由のためか不明であるが、上の 2.67 あるいは 3.00 という値は 2.4 より少し大きい。

しかし、この添加塩濃度無限大の場合の拡がり $\sqrt{\overline{r^2}}_\infty$ はかなり理想配位に近い状態になっていると思われる。

ニッケル線触媒によるメタノールの吸着^{*1}

(昭和 40 年 7 月 14 日 受理)

宮崎 栄三・安盛 岩 雄†

高温で十分シンターしたニッケル線触媒によるメタノールの吸着を吸着温度 $-15^\circ \sim 120^\circ \text{C}$ 、平衡圧 $0 \sim 22 \text{ mmHg}$ の範囲で試み、あわせて種々の温度で吸着させたメタノールのうち、排気によって脱離しない不可逆吸着分を昇温脱離させ、その成分を質量分析により検討した。

その結果、少なくとも 0°C 以上ではヒステリシスをもつ等温線が得られ、これはメタノールの一部が化学吸着により不可逆的に吸着するためと推定された。この等温線から可逆吸着と不可逆吸着の分離を試みた結果、可逆吸着は物理吸着であるが、高温になるにしたがい表面上をある程度移動し得る状態になるものと推定された。また、昇温脱離物の分析結果などから不可逆吸着状態はかなり複雑であるが、約 40°C 以下の吸着状態と 80°C 以上のそれとの 2 種類に大別され、後者の吸着状態がメタノール分解反応の中間体と推定された。

1 緒 言

含酸素有機化合物のうちもっとも組成の簡単なメタノールの触媒上での吸着実験は、活性炭¹⁾、金属酸化物^{2)~5)}の他は従来あまり行なわれていない。

最近、Blyholder⁶⁾らはメタノールを室温でシリカ担体付ニッケル触媒上で吸着させたのち排気し、残存するメタノールの不可逆吸着状態を赤外吸収法を用いて観測した結果、表面では一酸化炭素が存在することを報告している。

著者らは金属触媒上でのメタノールの分解反応研究の一つとして前報⁷⁾に引きつづき、高温で十分シンターしたニッケル線触媒を用いてメタノールの吸着実験を行なった。その結果、まず圧を上げつつ吸着等温線を求め、ついで圧を下げながら等温線(脱離等温線)を求めると、これら二つの等温線は少なくとも 0°C 以上の温度では一致せずヒステリシスを示すことがわかった。

シリカゲルや活性炭などの多孔性の吸着剤への蒸気吸着では、このようなヒステリシスをもつ等温線が現われることは従来から報告されており⁸⁾、一般にこの現象がとくに高い圧力部分で現

われることなどから、吸着とともに毛管凝縮が起っているためとされている。しかし、著者らの用いたニッケル線のように非多孔性(roughness factor=6)の触媒では毛管凝縮では説明されず、メタノールの一部が化学吸着によりほとんど不可逆的に吸着するためと考えられる^{9)~10)}。

著者らは上記の型の等温線を解析して、従来行なわれなかったこの不可逆吸着量の評価を試みた。その結果およびメタノールの不可逆吸着物質を昇温脱離させ、脱離物質を分析した結果などから、メタノールの吸着状態について若干の知見が得られたので報告する。

2 実 験

2.1 試料および触媒

試料のメタノールは岩井化学製特級試薬に金属マグネシウムを入れ、3回脱水蒸留後、液体窒素で固化、脱ガスしたものをを用いた。赤外吸収スペクトル^{*2}の測定結果から試料中にはホルムアルデヒド、アセトン、酸などの不純物は認められなかった。

ニッケル線触媒は前報の水素吸着実験に用いたものと同じで、吸着実験にさきだち 600°C 、2時間空気酸化、 550°C 、5時間水素還元処理をくり返し、ついで 550°C で約 50 時間排気したものをを用いた。幾何学的表面積は 1883 cm^2 である。

2.2 実験装置および実験方法

実験装置を図 1 に示した。測定は静的方法により、メタノール

*1 この報文を“金属触媒上でのメタノール分解反応の研究(第2報)”とする。

† Eizo MIYAZAKI, Iwao YASUMORI 東京工業大学理工学部化学科、東京都目黒区大岡山

1) 有井, “固体による気体の吸着” 盈科舎(1943)p. 58.

2) N. Avgul, *Zhur. Fiz. Khim.* 26, 977(1952).

3) J. J. Kipling, D. B. Peakall, *J. Chem. Soc.* 1957, 834.

4) R. G. Gleener, *J. Chem. Phys.* 37, 2094(1962).

5) G. F. Hüttig, H. Goerk *Z. Anorg. u. allgem. Chem.* 231, 249 (1937).

6) G. Blyholder, L. D. Neff, *J. Catalysis* 2, 138(1963).

7) 前報(第1報), 宮崎, 安盛, 日化 85, 415(1964).

8) 有井, 理研報 13, 1439(1934).

9) K. S. Rao, *J. Phys. Chem.* 45, 517(1941).

10) S. Brunner, P. H. Emmett, *J. Am. Chem. Soc.* 59, 310(1937).

*2 Parkin Elmer 125 型.

圧 0~20 mmHg, 吸着温度 $-15^{\circ}\sim 120^{\circ}\text{C}$ の範囲で行なった。圧力測定はガラス製ブルドンゲージ^{*3}を用いた。 -15°C および 2°C は水とメタノールの混合液にドライアイスを加えたものを冷却剤とし、温度調節は手動で行ない、他は自動温度調節器^{*4}によった。いずれも温度は $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 以内にたもたれた。また吸着容器の死体積の測定にはヘリウムを用いた。

1: 三方コック, 2: 吸着容器, 3: 電気炉, 4: 熱電対, 5: 水銀温度計, 6, 8: トラップ, 7: ブルドンゲージ, 9: 質量分析用試料管

図1 実験装置

測定方法はまずブルドン管中に一定量のメタノールガスを取り、ついで三方コックを吸着容器側に関してガスを導入し平衡圧を測定した。平衡到達時間は吸着温度と圧により異なるがいずれも 5~20 分以内で平衡に達した。

つぎに三方コックを閉じ、ふたたび一定量のガスをとり、吸着容器に導入し平衡圧を測定する。圧を上げて同様な方法をくり返し吸着等温線を求めた。ついで一定量のガスを排気したのち平衡圧を測定し、しだいに圧を下げこれをくり返し脱離等温線を求めた。

さらに表面での不可逆吸着物の吸着状態を知るために、まず吸着測定後図1の8を液体窒素で冷却することにより気相および可逆的に脱離してくるメタノールを 10 分間^{*5}凝縮排気し、ついで吸着容器の温度を徐々に上げ、表面の不可逆吸着分を脱離させ、これをふたたび液体窒素で冷却したトラップに集め質量分析計^{*6}により分析した。

なお、本実験に用いたニッケル線触媒では約 150°C 以上においてメタノールの分解が認められ、その主生成物は水素と一酸化炭素であった。

3 結 果

5.1 可逆吸着と不可逆吸着

図2, 図3にそれぞれ低温および高温域の吸着および脱離等温線を示した。

-15°C においてメタノール圧が 9 mmHg 付近から急速に吸着量が増加しているが、これは -15°C でのメタノールの飽和蒸気圧 (11.9 mmHg) に近づくためと考えられる。

2°C 以上では吸着および脱離等温線とは一致せずいわゆるヒステリシス型等温線が得られる。

—: 吸着等温線, ---: 脱離等温線
1: -15°C , 2: 2°C , 3: 20°C , 4: 40°C

図2 ヒステリシス等温線(I)

—: 吸着等温線, ---: 脱離等温線
1: 70°C , 2: 82°C , 3: 120°C

図3 ヒステリシス等温線(II)

-15°C の吸着等温線を 2°C のそれとともに BET プロットで示すと図4のように $P/P_0 > 0.05$ の範囲でよい直線関係が得られる。

いまメタノール分子の吸着断面積を Emmett¹¹⁾の式から $17.6 \text{ \AA}^2$ と評価し、この値と図4の $P/P_0 > 0.05$ の範囲の直線から触媒表面積を求めると 1.15 m^2 となり、別に -196°C での窒素吸着により求めた値 1.2 m^2 とほぼ一致する。したがって、roughness factor は約 6 となる。

さて、少なくとも 2°C 以上で見いだされるヒステリシス等温線は、一部の吸着メタノールの脱離速度がきわめて小さく、ほとんど不可逆的に吸着するためとみられるが、1 において述べたよ

*3 直線範囲 45 mmHg, 検出感度 0.015 mmHg, 精度 $\pm 0.02 \text{ mmHg}$, またブルドンヒステリシスは認められない。

*4 田玉電気製 ET-6 型。

*5 5 分以内ではほとんど完全に凝縮される。

*6 日立製作所製 RM-5 B 型。

11) S. Brunauer, P. H. Emmett, *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 1553(1937).

○: 2°C, ●: -15°C

図 4 BET プロット

うにその原因が毛管凝縮によるものとは考えられず, Emmett ら¹⁰⁾のアンモニア合成触媒上の鉄原子への一酸化炭素の不可逆吸着, および Peakall ら¹¹⁾の γ -酸化アルミニウム上の酸素原子へのメタノールの不可逆吸着状態の定量的研究などを考慮すると, 現在の不可逆吸着は化学吸着によるものと推定される。したがってメタノールの分解反応と吸着との関係を調べるには, この不可逆吸着を吸着等温線から分離して別に考慮しなければならない。

このために著者らは図 5 に示した方法を用いて吸着および脱離の二つの等温線から, 吸着量を可逆部分と不可逆部分に分離することを試みた。

図 5 ヒステリシス等温線から可逆および不可逆吸着量の分離

いま単分子吸着層形成に要するメタノール量(図 4 から求めた値)を N , 圧 P における不可逆吸着量および可逆吸着量をそれぞれ n_i および n_r , 圧 P^0 (その温度での吸着実験の最高圧)での不可逆吸着量(脱離等温線を圧 0 に外挿した値)を n_i^0 , また脱離等温線上の吸着量から n_i^0 を差し引いた値を n_r' とする。さらに $\bar{K}_r, \bar{K}_i$ をそれぞれ吸着および脱離等温線における可逆吸着の平衡定数, また α, β をそれぞれ, -15°C でのメタノール分子の吸着断面積を基準としたときの, 吸着温度における不可逆および可逆吸着物質の有効な吸着断面積を表わすための補正係数とする。

まず, 脱離等温線に注目すると, このときの可逆吸着量および

不可逆吸着量はそれぞれ n_r' , および n_i^0 に近似的に等しいから, いま可逆吸着が Langmuir 型の吸着にしたがうものと仮定すると, 脱離側の可逆吸着等温式は,

$$\bar{K}_r P (N - \alpha n_i^0 - \beta n_r') = n_r' \quad (1)$$

と表わすことができる。(1) 式を書きかえると,

$$\frac{1}{n_r'} = \frac{1}{\bar{K}_r (N - \alpha n_i^0) P} + \frac{\beta}{N - \alpha n_i^0} \quad (2)$$

となる。 N, n_i^0, α, β は一定温度では圧力に依存しない定数と見なせるから, 上の Langmuir 型の吸着の仮定が正しいときには, $1/n_r' - 1/P$ の関係を求めると直線関係を得るはずである。図 6 はこの関係をプロットしたものであるが, ほぼ直線になる。いま α を仮定すると図 6 の直線の勾配と切片から各温度における $\bar{K}_r, \beta$ を求めることができる。 $\alpha=1$ および 2 と仮定したときの各温度での $\bar{K}_r, \beta$ の値を表 1 に示した。

1: 70°C, 2: 30°C, 3: 100°C

図 6 $(1/n_r') - (1/P)$ 関係表 1 $\bar{K}_r, \bar{K}_i, \beta, \beta$ の α および温度依存性^{a)}

(°C)	$\alpha=1$				$\alpha=2$			
	$\bar{K}_r$	$\bar{K}_i$	β	β	$\bar{K}_r$	$\bar{K}_i$	β	β
30	0.163	0.165	1.6	1.6	0.219	—	1.2	—
40	0.113	0.098	2.1	1.7	0.139	—	1.7	—
70	0.043	0.036	3.3	3.6	0.050	0.039	2.8	3.4
82	0.036	0.045	7.0	7.6	0.043	0.049	5.8	6.7
100	0.022	0.022	8.6	7.2	0.025	0.025	7.7	7.0
120	0.023	0.025	11.0	11.6	0.027	0.027	10.0	10.4

注 a) $\alpha=2$ の場合の空欄は, n_i が P の増加とともに減少, または $n_i < 0$ になり, $\bar{K}_r, \beta$ の算出が不可能で, 明らかに, 30° および 40°C では $\alpha < 2$ であることを意味している。

つぎに吸着等温式に注目すると, 可逆吸着等温式は脱離等温線の場合と同様な Langmuir 型の吸着を仮定すれば,

$$\bar{K}_i P (N - \alpha n_i - \beta n_r) = n_i \quad (3)$$

と表わせる。

(1), (3) 式を書きかえるとそれぞれ (4), (5) 式となる。

$$\frac{N-\alpha n_i^0}{n_r'} = \frac{1}{\bar{K}_r P} + \bar{\beta} \quad (4)$$

$$\frac{N-\alpha n_i}{n_r} = \frac{1}{\bar{K}_r P} + \bar{\beta} \quad (5)$$

同一温度では $\bar{K}_r = \bar{K}_r'$, $\bar{\beta} = \bar{\beta}'$ と考えられるから, 同じ圧においては (4), (5) 式から,

$$\frac{N-\alpha n_i^0}{n_r'} = \frac{N-\alpha n_i}{n_r} \quad (6)$$

の関係式が得られる。また,

$$n = n_i + n_r \quad (7)$$

であるから (6), (7) 式から,

$$n_r = \frac{N-\alpha n}{N-\alpha(n_r' + n_i^0)} n_r' \quad (8)$$

となり, α を仮定すれば n_r , すなわち吸着等温線の可逆吸着量および (7) 式から不可逆吸着量 n_i が決定される。

$\alpha=1$ および 2 の場合について (7), (8) 式から n_i , n_r を求め, これらを用いて (3) 式から $(N-\alpha n_i)/n_r - 1/P$ の関係をプロットするとほぼ直線関係が得られる。図 7(a), 7(b) にそれぞれ低温での $\alpha=1$ の場合, 高温での $\alpha=2$ の場合を示した。高温で $\alpha=1$ の場合もほぼ同じような直線性を示す。表 1 に $\alpha=1$, および 2 の場合の $\bar{K}_r$, $\bar{\beta}$ の値を示した。

図 7(a) 可逆吸着の Langmuir プロット I ($\alpha=1$)

ここで (6) 式の関係式を与える $\bar{K}_r = \bar{K}_r'$, $\bar{\beta} = \bar{\beta}'$ の二つの条件に注目すると, 表 1 から α として 40°C 以下では 1, 80°C 以上では 2 の場合がほぼこの条件を満足することがわかる。70°C ではいずれとも判定し得ない。また, $\bar{\beta}$ は温度上昇とともに増加している。

こうして分離した不可逆吸着の吸着等温線を図示すると図 8 のようになり, いずれの温度の場合もメタノール圧 1 mmHg 以下ではほぼ一定値に達し, それ以上の圧では圧の増加とともに吸着量はわずかながら増す。

3.2 吸着熱

3.1 に述べた方法により求めたメタノールの可逆吸着の吸着平衡定数 K_r ($\equiv \bar{K}_r = \bar{K}_r'$) について $\log K_r - 1/T$ (T : 吸着温度 °K)

図 7(b) 可逆吸着の Langmuir プロット II ($\alpha=2$)

図 8 不可逆吸着等温線

図 9 $\log K_r - 1/T$ 関係

の関係を求めると図 9 のように直線関係は得られず, 可逆吸着熱 Q_p は温度に依存している。

図9の曲線の切線の勾配から各温度における可逆吸着熱 Q_p を評価し、また、 $\bar{Q}$ を吸着量 a におけるメタノールの可逆吸着および不可逆吸着にともなう見かけの微分吸着熱とすると、十分小さい温度差 dT においては $\bar{Q}$ は一定と見なすことができ、したがってその範囲内では、Clausius-Clapeyron の式が成立するから、図2および3の吸着等温線を用いて一定の吸着量 a を与える平衡圧 P を各温度について求め、 $(\log P - T)$ の曲線の切線の勾配から $\bar{Q}$ を計算することができる。

Q_p および $\bar{Q}$ の温度による変化を図10に示した。その結果、30°C 付近における Q_p 、および -15°C ~ 0°C での $\bar{Q}$ の値はともにメタノールの気化熱 (8.4 kcal/mol) とほぼ一致する。また Q_p は温度上昇とともに減少するが、 $\bar{Q}$ は 40°C 付近まで増大し、それ以上の温度では減少しはじめる。

図10 吸着熱の温度変化

3.3 不可逆吸着物質の昇温脱離

2.2 で述べた方法によりメタノール蒸気(平衡圧 7~8 mmHg)を約 55 分間 -3°, 30°, および 75°C で吸着させたのち、温度上昇により脱離した成分を温度範囲別に集めて質量分析を行なった結果を表2に示した。

表2 昇温脱離物質の分析結果

吸着温度 (°C)	昇温範囲 (°C)	CH ₃ OH	C _x	CO	H ₂ O
-3	-3~38	100	2	3*	1
30	30~42	100	8	7*	3
75	75~110	100	0	15*	72

表2は各物質の最大ピークの高さの比*7でメタノールを100とした値である。C_xは $m/e=56$ (m : 質量数, e : 荷電数) に最大ピークをもつ不明の物質で、また一酸化炭素のピークは C_x からのフラグメントを含む可能性があるため*印を付した。

この結果、30°C までは C_x は増加しているが、75°C では認められず、かわりに水、一酸化炭素が増加しているのが注目される。

*7 質量分析では水の定量が困難で、また C_x の比感度も不明のためモル比のかわりに最大ピークの高さの比で表わした。

4 考 察

4.1 可逆吸着

-15°C ~ 2°C では $P/P_0 > 0.05$ の範囲で、吸着等温線が BET 直線でよく表わせること、またこれから求めたニッケル表面積が窒素吸着により求めた値とほぼ一致すること、および微分吸着熱がメタノールの気化熱とほぼ一致することなどからこの領域での吸着の大部分は物理吸着であると推定される。

しかし、 $P/P_0 < 0.05$ の範囲では、上記 BET 直線から下側にずれてくるが、その傾向が -15°C および 2°C においてほぼ同様であるから(図4)、-15°C においても 2°C の場合と同じく一部の不可逆吸着が生じていると思われる。

また表面被覆率 θ が1より小さい範囲で可逆吸着が Langmuir 式で表わさ(図6,7)、 K_r の温度依存性から吸着熱が 30°C 付近ではメタノールの気化熱にほぼ一致すること、および β が1に近いことなどから可逆吸着もまた物理吸着であると推定される。

しかし高温になるにしたがい、可逆吸着熱が減少し(図10)、また β が増加すること(表1)を考えると、高温では、可逆吸着したメタノール分子はニッケル表面をある程度移動し得る(mobile)状態になるものと思われる。

4.2 不可逆吸着

図10から明らかなように微分吸着熱 $\bar{Q}$ は 0°C 以上ではつねに可逆吸着熱 Q_p より大きい。この差は 0°C 以上では、可逆吸着熱より大きい吸着熱をもつ不可逆吸着が生じているためと考えられる。いまこの不可逆吸着熱を Q_c とすると、 Q_p と Q_c との間にはつぎの関係式がなりたつ。

$$\bar{Q} = rQ_p + (1-r)Q_c \quad (9)$$

$$\text{ただし } r = \left(\frac{\partial n_r}{\partial P} \right)_T / \left(\frac{\partial n}{\partial P} \right)_T$$

(9) 式を用いて不可逆吸着熱を 30°C および 82°C について求めると、それぞれ 32, 21 kcal/mol となる。

また表2の不可逆吸着状態からの昇温脱離物の分析結果が不可逆吸着状態と対応するものとするニッケル表面でのメタノールの不可逆吸着状態は1種類ではなく、かなり複雑である。

しかし、75°C 吸着では 30°C に見られたメタノールより高分子量の物質 C_x が存在せず、一酸化炭素および水が増加していること、および表1から妥当な α の値が、40°C 以下ではほぼ 1, 82°C 付近以上では 2 であることなどを考慮すると、不可逆吸着は 40°C 以下の低温で安定な状態と 70°~80°C 以上の高温で存在する状態の少なくとも2種類が推定される。

さらにメタノール分解反応の生成物中に C_x に相当する物質は認められず、また分解反応は低温におけるほど表面被毒による活性低下の現象が顕著であることなど¹²⁾から、40°C 以下の吸着状態はメタノール分解反応の中間体ではなく、おそらく重合などが併発的に進行し、表面を不可逆的ににおい、被毒の原因となるのであろう。

一方、高温での一酸化炭素の増加から、70°~80°C 以上の高温での吸着状態がメタノール分解の中間体と考えられる。Kemball ら¹³⁾はメタノールと重水素とのニッケル触媒上での交換反応を研

12) 宮崎, 安盛, 触媒 3, 155(1961)。

13) J. R. Anderson, C. Kemball, Trans. Faraday Soc. 51, 966 (1955)。

究し、100°C 付近では重水素はメタノールの水酸基の水素原子と選択的に交換することを報告しており、また 80°C 以上では $\alpha \approx 2$ であることなどから高温での吸着状態は $\text{CH}_3\text{O}(\text{a}) + \text{H}(\text{a})$ のよ

うな解離した状態であると推定される。これについての詳細は今後の赤外吸収法などによる研究にまたねばならない。

塩化ジルコニルと炭酸ナトリウムの反応生成物

(昭和40年5月8日受理)

高 木 貞 恵†

塩化ジルコニル水溶液に炭酸ナトリウム水溶液を加えて生ずる沈殿は俗に「炭酸ジルコニウム」といわれているが、その組成についての報告は一致した結果を示していないので、以下に述べる諸法によって検討した。反応によって発生する二酸化炭素量、沈殿の分析結果および熱分解曲線は、この沈殿が二酸化炭素をきわめて容易に失なうものであることを示し、沈殿生成のときの pH 値、沈殿の赤外吸収スペクトルおよび熱分解曲線からはこの沈殿は炭酸イオンを含まないことがわかり、また赤外吸収スペクトル、X線回折強度曲線および熱分解曲線からはこの沈殿が水酸化ジルコニウムと同じものであることが考えられる。その結果、「炭酸ジルコニウム」といわれる沈殿は、水酸化ジルコニウムが生成と同時に二酸化炭素を吸着したものであろうとの結論に達した。

1 緒 言

「炭酸ジルコニウム」は水酸化物よりも弱酸に対して溶けやすいので、各種のジルコニウム塩類の合成の出発物質として使われているが、その組成についての報告は一致しておらず、 $\text{ZrOCO}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ¹⁾, $\text{ZrCO}_3 \cdot \text{ZrO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ²⁾, $\text{Zr}_2\text{O}_3(\text{OH})_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ³⁾, ZrOCO_3 ⁴⁾, $\text{Na}[\text{Zr}(\text{OH})_3\text{CO}_3]$ ⁵⁾, $3\text{ZrO}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ⁶⁾などの組成式が提出されている。これらの式は、炭酸イオンを含む形式のものと二酸化炭素が結合した形のものとにわけることができる。組成がまちまちであるのは試料の調製法と乾燥方法の差によるものと思われ、また表現形式が異なるのはいままでの研究が二、三の実験方法に局限されていたためであると考えられるので、とくに試料の乾燥法と実験方法の拡大に留意して実験した結果を報告する。

2 実 験

2.1 反応にともなって発生する二酸化炭素量

塩化ジルコニル水溶液と炭酸ナトリウム水溶液を、両物質が 1 mol : 0.5 mol になるように混合したとき発生する二酸化炭素量を湿式法で測定したところ、正確に 0.5 mol となった。しかし両物質を 1 mol : 1 mol にしたときの二酸化炭素量は、0.5 mol よりつねに多くてその値は毎回一致せず、0.53~0.79 mol であった。

2.2 沈殿生成時の pH 値

0.0195 mol/l の塩化ジルコニル水溶液 50 cc を 0.0520 mol/l の炭酸ナトリウムで滴定すると、pH=3.66 で沈殿が始まり

4.90 で分離沈降する。炭酸ナトリウムのかわりに水酸化ナトリウム (0.1000 mol/l) で滴定すると pH=3.24 で沈殿が始まり 4.98 で分離沈降する。両沈殿剤について pH 値は大体一致すると考えられる。

2.3 沈殿の分析

塩化ジルコニルと炭酸ナトリウムとを 1 mol : 1 mol の割合で反応させて得た沈殿をよく洗ってから吸引口過し、これを風乾しながら 10~15 日ごとにその一部をとって分析したところ、表1のようになった。4回目の測定で風乾による減量がなくなって一定値に達したので、それ以後塩化カルシウム上で乾燥してから分析したのが5回目の値である。これらの値で注目すべきは、4回目の風乾極限の組成は、二酸化炭素の部分を除けば水酸化ジルコニウムの風乾極限値⁷⁾と一致すること、および乾燥によって水分だけでなく二酸化炭素までが失なわれることである。二酸化炭素の脱離は可逆的であって、水酸化ジルコニウムを水中に浮かせたまま二酸化炭素を通すと吸収されることは古くから知られており、実測の結果吸収される二酸化炭素の量は水酸化物 1 mol に対して 0.25 mol であって、従来の報告のうちで Venable ら⁸⁾の値がこれと一致する。表1によれば、この値は沈殿の風乾極限値よりは大きい。

表 1 沈殿組成の乾燥による変化

回	組 成
1	$\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 0.365\text{CO}_2 + 67.848\text{H}_2\text{O}$
2	$\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 0.351\text{CO}_2 + 60.680\text{H}_2\text{O}$
3	$\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 0.330\text{CO}_2 + 23.309\text{H}_2\text{O}$
4	$\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 0.304\text{CO}_2 + 1.696\text{H}_2\text{O}$
5	$\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 0.157\text{CO}_2 + 0.869\text{H}_2\text{O}$

炭酸塩が風乾などの常温常圧処理によって二酸化炭素を失なうことはトリウムについては報告されている⁹⁾。

† Sadashige TAKAGI 大阪学芸大学池田分校、池田市城南町
 1) R. Herrmann, *J. prakt. Chem.* **31**, 75(1844).
 2) E. Chauvenet, *Bull. soc. chim.* **13**(4), 454(1913).
 3) W. B. Blumenthal, "The Chemical Behavior of Zirconium" D. van Nostrand Company Inc., New York(1958)p. 194.
 4) S. V. Bresler, et al., *Radiochemistry(USSR)* **5**, 508, 514(1959).
 5) V. A. Mikhailov, E. F. Grigoryeva, *J. Inorg. Chem. (USSR)* **6**, 1484(1961).
 6) J. W. Mellor, "A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry VII" Longmans, Green and Co., Ltd., London-New York-Toronto(1930).

7) 高木, 日化 **81**, 1531(1960).
 8) E. P. Venable, A. W. Welden, *J. Am. Chem. Soc.* **20**, 273(1898).
 9) Smt. E. B. Mirza, M. D. Karkhanavala, *J. Indian Chem. Soc.* **40**, 903(1963).