本数などに差を生ずる。また高粘性物質から原液や水分をぬぐいとりたり、吸いとりたりする仕方で共鳴線の位置、幅、本数に差を生ずる。ぬぐいとり方、吸いとり方の差では水分を十分吸い取った方が水より低磁場側から水より高磁場側にわたった広い領域で数本の共鳴線を生ずる。また原液共存の場合、高粘性物質、塩化カルシウム水溶液側で高磁場側にシフトするのは配向による電場の影響と考えられ、幅が広くなるのは粘性が高いためと考えら

れる。また塩化カルシウム-炭酸ナトリウムと塩化カルシウム-炭酸カリウム系では NMR の経時変化に差を生じ、前者では複塩生成とともに遊離水を生ずるのに対し、後者では遊離水の離脱が NMR の上にあらわれていない。

終りにあたり、NMR 測定について御便宜をいただいた大阪工業試験所と大阪市立工業研究所の所員の方々に厚く謝意を表す。

複 炭 酸 塩 の 生 成 と 分 解

(昭和39年8月26日受理)

井上 嘉亀†・橋詰 源蔵†・三輪 肇†・金治 幸雄†

初期配向物質から生ずる中間生成物の複塩の種類とこの複塩の塩類溶液中の加水分解により生成する炭酸カルシウムの同質多様を明らかにする目的で、塩化カルシウムと炭酸アルカリの反応で生ずる複塩を採取し、また酸化カルシウムと炭酸アルカリを飽和した水酸化アルカリとで別に合成した複塩をつくり、これらを試料として加水分解した。これらの複塩と分解生成物はX線回折で調べた。

塩化カルシウム-炭酸ナトリウム系では CO_3^{2-} が配向しているから $\text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の型の複塩を生ずる。低温初期に $n=13$ 、常温で $n=5$ が多い。塩化カルシウム-炭酸カリウム系ではゲル状物質のみ得られる。酸化カルシウム-(炭酸アルカリ飽和)水酸化アルカリ系から合成でもナトリウムの場合、塩化カルシウム-炭酸ナトリウム系と同じ型の複塩を生ずるが、カリウムの場合 $\text{CaCO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3$ のみ生ずる。複塩の分解には塩類溶液中の塩類種は影響が少ないが、結晶水数は重要で、 $n=13$ のとき方解石、 $n=5$ のときバテライト(常温)、 $n=2, 1$ のとき液石(やや高温)を生じやすい。

合成複塩からは塩化カルシウム-炭酸アルカリ系から採取される複塩よりも方解石を生じやすい。

1 緒 言

塩化カルシウム-炭酸ナトリウム系と塩化カルシウム-炭酸カリウム系とで、赤外吸収で調べた初期配向物質中の CO_3^{2-} の配向状態やプロトン磁気共鳴に差異がある。この差異が高粘性物質から炭酸カルシウムを生ずるときいかなる相異をきたすかを明らかにしようと試みた。その結果、塩化カルシウム-炭酸ナトリウム系からはじめて数種類の複塩を採取し得たが、塩化カルシウム-炭酸カリウム系からは複塩をとり出し得なかった。また、この採取複塩や酸化カルシウムを炭酸アルカリ飽和水酸化アルカリの反応で得た複塩の加水分解で炭酸カルシウムを生成するとき、もとの複塩中に含まれる結晶水の量が炭酸カルシウムの結晶形にいちじるしい影響をあたえることを知った。本報ではこれらの得られた結果について報告する。

2 実験方法

塩化カルシウム-炭酸アルカリ系濃厚水溶液接触界面の高粘性物質から複塩をとりだすにはつぎのようにした。混合物が炭酸カルシウムとして当量になるように両原液の液量比を決め混合し、手またはフリマゼ機にかけてゆるく4, 5分ふりまぜる。そのうち、第1法は傾瀉法で液状分を分離除去し、水-メタノール混液(7:3)中に入れ洗浄する。傾瀉、洗浄をすみやかに数回行なっ

てからろ紙に試料をはきみ、洗浄液を吸い取った。第2法はふりまぜ後、吸引ろ過し、メタノール、つづいてエーテルで手早く洗浄吸引ろ過して試料を得る。第1法では洗浄液に水を含むから脱水が少なく、結晶水の多い複塩を得やすいが、それでも傾瀉洗浄に4分以上も費やすと複塩の分解を起す。第2法は操作が容易であるが、メタノールを用いる関係で脱水しやすく、メタノール-水混液を用いるときは加水分解を起しやすい。

第1法で複塩の種類を調べ、その複塩を得るように第2法でメタノール、エーテル洗浄の程度を加減した。第1法は手加減が面倒でろ紙を使って洗浄液を吸い取るとき押しすぎるとか吸いとり方が不十分であると分解する。

この採取方法は常温以外の温度で行ないにくい。後述するように酸化カルシウムを炭酸アルカリ飽和の水酸化アルカリ水溶液中に分散し、かきまぜて複塩を合成する方法も行なった。

複塩の加水分解は恒温槽中で試料を水または塩類溶液中に懸濁しかきまぜて行なった。

採取複塩、酸化カルシウムからの合成複塩、分解生成物の同定には Seifert 社製 Iso-debye-flex 型X線回折装置を使用した。新複塩については、組成を調べたが構造解析は行なわなかった。

3 実験結果

3.1 塩化カルシウム-炭酸アルカリ系からの採取複塩

3.1.1 塩化カルシウム-炭酸ナトリウム系からの採取複塩: $0^\circ \sim 50^\circ \text{C}$ で $2 \sim 10\text{N}$ の塩化カルシウム水溶液と $2 \sim 4\text{N}$ の炭酸ナトリウム水溶液の種々な組み合わせから採取される複塩は $\text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の型のもので $n=13$ と $n=5$ である。

*1 この論文を「界面膜形成による水溶液反応の研究(第15報)炭酸カルシウム生成の機構と物質移動(その2)」とする;前報(第14報)、井上、金治、日化 88, 473(1965)。

† Yoshiaki INOUE, Toshikazu MIWA, Yukio KANAJI 神戸大学工学部, 神戸市灘区六甲台町

† Genzo HASHIZUME 兵庫県立工業奨励館, 神戸市須磨区上手崎町

X線的にはこの2種以外に数種存在するらしい弱い回折線があらわれることがある。これについては採取方法をさらに工夫してとりだす計画である。

$\text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ は自然界からゲールサイトとして産出され、長菱形板状結晶で図1にX線回折図を与えた。容易に採取される。

図1 $\text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ のX線回折図

$\text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=13$) 結晶はゲールサイトより大型の板状結晶でデシケータ中で乾燥中や空気中放置でゲールサイトになることが多く、遊離水を十分取り去ったものはやや安定である。重量減少より n は13程度である。X線回折図は図2に示すとおりであってこれは未知の複塩である。

図2 $\text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=13$) のX線回折図

これらの複塩のうち、結晶水5のゲールサイトは前記の原系濃度のどの組み合わせからも得られやすいが、結晶水約13の複塩は単独には得にくく、ゲールサイトに混ざって得られることが多い。原液濃度の組み合わせと結晶水約13の複塩の得られる確率との間の関係は明確でなく、むしろ操作のわずかな差、たとえば操作の手ばやさとか、洗浄水のとり方などと関係が深い。ふりまぜ操作は大きな影響がなく、フリマゼ機を使用した場合も手でふりまぜた場合も同じ複塩または同じ混合物を得るとはかぎらない。

3.1.2 塩化カルシウム-炭酸カリウム系から採取される物質:

塩化カルシウム-炭酸ナトリウム系から複塩を採取した方法と同じ方法で塩化カルシウム-炭酸カリウム系から採取される物質は透明ゲル状物質であって結晶は得にくい、図3に示す不明の弱い回折線をあたえる場合もある。

ゲル状物質は比較的安定で、実験ごとにその中に含まれる

図3 塩化カルシウム-炭酸カリウム系中間生成物のX線回折図

Ca^{2+} , CO_3^{2-} , K^+ , Cl^- の割合を異にするが、 K^+ と Cl^- は塩化カリウムのような割合に含まれることはなく、実験ごとにその比は一定でないが K^+ の方がかなり多い。400°C 以上に加熱することによりX線回折図で未知の物質を与える。これらの組成と分解生成物の関係については改めて報告する。

3.2 酸化カルシウム-(炭酸アルカリ飽和)水酸化アルカリ系からの複塩の合成

複塩の合成は Littman と Gaspari¹⁾ の報告に準じて行なった。得られた生成物は表1、表2に示したとおりである。その反応試薬の割合は表の下に付記した。炭酸ナトリウムを含む複塩としては、50°C 以下でゲールサイト、60°~90°C で $\text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、105°~108°C で $\text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ が得られる。 $\text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と $\text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ のX線回折図をそれぞれ図4と図5に示す。

表1

生成温度(°C)	反応時間(hr)	生成物
常温	1.5	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
50	1.5	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
60	1.5	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
70	1.5	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
70	3	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
80	1.5	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
90	1.5	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
105~108	1	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

表2

生成温度	生成物
常温	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3$
50	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3$
70	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3$

図4 $\text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のX線図

1) F. E. Littman, H. J. Gaspari, *Ind. Eng. Chem.* **48**, 408(1956).

図 5 $\text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の X 線回折図

この方法では、 $\text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=13$) は得られなかった。炭酸カリウムを含む複塩は 70°C 以下の温度で $\text{CaCO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3$ のみであった。図 3 の未知 X 線回折線は $\text{CaCO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3$ (図 6) と相異している。

図 6 $\text{CaCO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3$ の X 線回折図

100 g/l 水酸化ナトリウム水溶液中に炭酸ナトリウムを飽和させたもの 500 cc 中に酸化カルシウムを約 2 g 添加する。

140 g/l 水酸化カリウム水溶液中に炭酸カリウムを飽和させたもの 500 cc 中に酸化カルシウム約 4~5 g 添加し、1 時間半反応させる。

3.3 複塩の分解

以下の記述には塩化カルシウム-炭酸ナトリウム系から取った複塩を採取複塩、酸化カルシウム-炭酸ナトリウム飽和水酸化ナトリウム系からの複塩を合成複塩と略記する。

採取複塩のうち $\text{CaCO}_3 \cdot \text{NaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=13$) は水または塩類溶液中の分解でカルサイトのみ得られた。その他の複塩については下記の表 3~10 に結果を示してある。採取複塩は水中分解のみ比較した。

その結果を要約するとつぎようになる。

1) 採取複塩と合成複塩の差異: 表 3 の水中の分解の比較で明瞭のように合成複塩はカルサイトのみであったのに対し、採取複塩ではバテライトがかなり多量生成していた。既報²⁾の炭酸カルシウムをかきまぜて生成した場合は 50°C 以下の温度ではバテライトが主要生成物であったこととくらべると三つの操作によって結果にいちじるしい差異を生じている。

2) 井上, 橋詰, 金治, 石井, 日化 83, 777(1962)。

表 3 水中での複塩の分解による生成各種炭酸カルシウムの割合

採取	複 塩	温度 ($^\circ\text{C}$)	カルサ イト	アラゴ ナイト	バテラ イト
	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	30	5	0	5
	"	50	4	0	6
	"	80	4	trace	6
合成	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	30	10	0	0
	"	50	10	0	0
	"	80	10	0	0
	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	30	10	0	0
	"	50	9	1	0
	"	90	3	7	0
	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	30	10	0	0
	"	50	8	2	0
	"	90	5	5	0

注 分解に要した時間は 5 分。2 水塩, 1 水塩は水 400 cc 中で試料 1.5 g を分解。他は水 500 cc 中で試料 2 g を分解。

表 4 食塩水溶液中での合成複塩の分解による生成各種炭酸カルシウムの割合

採取	複 塩	濃度 (mol/l)	温度 ($^\circ\text{C}$)	カルサ イト	アラゴ ナイト	バテラ イト
	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	4	30	7	0	3
	"	4	80	4	2	4
	"	1	30	10	0	0
	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4	80	10	0	0
	"	4	30	6	0	4
	"	4	80	10	trace	0
	"	1	30	10	0	0
	"	1	80	8	2	0
	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	4	30	10	0	0
	"	4	80	9	1	0
	"	1	30	10	0	0
	"	1	80	5	5	0

注 溶液 500 cc 中で試料 2 g を分解。

表 5 炭酸ナトリウム水溶液中での合成複塩の分解による生成炭酸カルシウムの各種結晶形の割合

採取	複 塩	温度 ($^\circ\text{C}$)	カルサ イト	アラゴ ナイト	バテラ イト
	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	30	分 解	せ ず	
	"	50	4	0	6
	"	80	4	0	6
	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	30	分 解	せ ず	
	"	50	10	0	0
	"	80	7	2	1
	"	30	分 解	せ ず	
	"	50	10	0	0
	"	80	10	0	0

注 炭酸ナトリウム濃度は 0.5 mol/l。分解時間 5 分。溶液 500 cc 中に試料 2 g を加える。

2) 結晶水の数による差異(炭酸ナトリウムを含む複塩): 結晶水 1 の場合カルサイト以外にはアラゴナイトを生じるが、バテライトは生じない。結晶水 2 の場合カルサイト、アラゴナイトを生じバテライトをも生じる場合もあるが少ない。結晶水 5 の場合カルサイトとバテライトを生じ、アラゴナイトを高温で生じる場合もあるが少ない。

3) 分解温度の影響: 低温の場合に一般にバテライトを生じるが、結晶水 $5\text{H}_2\text{O}$ のとき高温でもバテライトを生じることもあ

表 6 塩化カルシウム水溶液中での合成複塩の分解による生成炭酸カルシウムの各種結晶形の割合

複 塩	温度 (°C)	カルサイト	アラゴナイト	バテライト
$\text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	30	10	0	0
〃	80	7	0	3
$\text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	30	10	0	0
〃	80	9	1	0
$\text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	30	10	0	0
〃	80	7	3	0

注 塩化カルシウムの濃度は 0.5 mol/l 。他の条件は食塩と同じ。

表 7 水中での $\text{CaCO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3$ の分解により生成した炭酸カルシウムの各種結晶形の割合

温度 (°C)	カルサイト	アラゴナイト	バテライト
30	10	0	0
70	10	trace	0
90	9	1	0
100	6	4	0

注 分解時間 5 分。水 500 cc 中に試料 2 g を添加。

表 8 塩化カリウム水溶液中での $\text{CaCO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3$ 分解により生成する炭酸カルシウムの各種結晶形の割合

濃度 (mol/l)	温度 (°C)	カルサイト	アラゴナイト	バテライト
2	30	10	0	0
2	80	9	1	0
1	30	10	0	0
1	80	10	0	0

注 分解時間 5 分。溶液 500 cc 中に試料 2 g を加える。

表 9 炭酸カリウム溶液中での $\text{CaCO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3$ の分解による生成炭酸カルシウムの各種結晶形の割合

濃度 (mol/l)	温度 (°C)	カルサイト	アラゴナイト	バテライト
2	30	4	0	6
2	50	5	0	5
2	80	9	0	1
0.5	30	9	0	1
0.5	50	10	0	0
0.5	80	10	0	0

注 分解時間 5 分。溶液 500 cc 中に試料 2 g を加える。

表 10 塩化カルシウム溶液中での $\text{CaCO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3$ の分解により生成する炭酸カルシウムの各種結晶形の割合

温度 (°C)	カルサイト	アラゴナイト	バテライト
30	10	0	0
80	10	0	0

注 塩化カルシウムの濃度は 0.5 mol/l 。分解時間 5 分。溶液 500 cc 中に試料 2 g を加える。

る。高温ほど一般にアラゴナイトを生じやすい。

4) 塩類種の影響(カルサイト以外について): 炭酸ナトリウムを含む複塩の場合比較的影響は少ない。目立つ点は炭酸ナトリウム水溶液低温の場合、短時間で分解が認められないことと、アラゴナイトの生成が塩類を含まない水での分解で多いことである。

$\text{CaCO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3$ からの分解では炭酸カリウム水溶液中でバテライトが生成しやすく、塩類を含まない水での分解でアラゴナイトが生成しやすい。

5) 塩類濃度の影響: 炭酸ナトリウムを含む複塩の塩化ナトリウム水溶液中での分解では濃度の高い方がバテライトを生成しや

すく、アラゴナイトは逆である。

$\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ の炭酸カリウム水溶液中での分解では濃度の高い方がバテライトを生成しやすい。

4 結果の考察とまとめ

4.1 塩化カルシウム-炭酸ナトリウム系と塩化カルシウム-炭酸カリウム系から得られる複塩の比較

塩化カルシウム-炭酸ナトリウム系からは $\text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 型の複塩が得られる。 $n=5$ のゲールサイトと $n=13$ の未知の新複塩を採取したが、まだ他にもある見込みで、X 線的に未知の同折線が数本あらわれている場合もある。塩化カルシウム-炭酸カリウム系からは複塩の結晶は得られず、 Ca^{2+} , CO_3^{2-} , K^+ , Cl^- , H_2O からなるゲル状物質が得られ、組成のイオンの含有量は実験ごとに異なり、また K^+ の当量数は Cl^- の当量数よりもかなり多い。塩化カルシウム-炭酸ナトリウム系と塩化カルシウム-炭酸カリウム系で高粘性物質中の CO_3^{2-} の配向に差異があることとこの結果とは関連があると思われるが明らかでない。

4.2 酸化カルシウムと炭酸アルカリ飽和の水酸化アルカリから得られる複塩

酸化カルシウム-炭酸ナトリウム-水酸化ナトリウム系からは $\text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 型の複塩として $n=5, 2, 1$ の 3 種が得られるが、 $n=13$ の複塩は得られない。また、酸化カルシウム-炭酸カリウム-水酸化カリウム系からは $\text{CaCO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3$ の複塩が得られたが、結晶水の入った複塩は得られなかった。

4.3 $\text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 型複塩の加水分解

まず塩化カルシウム-炭酸ナトリウム系と酸化カルシウム-炭酸ナトリウム-水酸化ナトリウム系とから得られる $\text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ の水での加水分解では塩化カルシウム-炭酸ナトリウム系から得たものはカルサイトとバテライトの混合物であるのに対し、酸化カルシウム-炭酸ナトリウム-水酸化ナトリウム系から得たものはカルサイトののみしか得られないが、その原因は明らかでない。

つぎに複塩に含まれる結晶水の量の影響を比較すると、結晶水 5 の場合はアラゴナイト、結晶水 2, 1 の場合はバテライトをまったく生じないか、生じても少ない。この結晶水の量の影響はかなり明瞭にあらわれている。温度の影響では、一般的に低温でバテライト、高温でアラゴナイトを生じやすい。

カルサイト以外の炭酸カルシウムの結晶形生成に対する加水分解水溶液中の塩類種の影響は比較的小さいが、塩類として炭酸ナトリウムを使用した場合低温で分解が遅いことと塩類を含まない水による分解でアラゴナイトの生成の多いことが目立っている。

塩類濃度の影響は塩化ナトリウム水溶液中での分解で塩化ナトリウムの濃度が高いときバテライトを生じやすく、逆にアラゴナイトを生じにくいことが知られる。

4.4 $\text{CaCO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3$ の加水分解

塩類を含まない水、塩化カリウム水溶液、塩化カルシウム水溶液中での分解ではカルサイトが生成物の主成分で、バテライトは生じない。塩類を含まない水、塩化カリウムの濃い水溶液中では高温でアラゴナイトを生ずることもある。それに対し、炭酸カリウムの濃い水溶液中での分解では低温でカルサイトのほかにバテライトを生ずるがアラゴナイトを生じない。