A study of the hydration of calcium orthoplumbate. VI.

UDC 667.637.27'22.11:546.819'41
542.934.001:620.187:537.531.7:535.4

Observation of the hydration process

KOISHI Masumi and MEGURO Kenjiro
*Tokyo College of Science**

Abstracts

The following facts were observed regarding the process and products of the hydration of calcium orthoplumbate at various temperatures in an atmosphere of nitrogen-water vapor : i) In the hydration process, the mole ratio of CaO/PbO_2 in calcium orthoplumbate decreased linearly, while that of $\text{H}_2\text{O}/\text{CaO}$ decreased step-by-step with the increase in temperature. ii) The powder which appeared in the hydration process changed in the color parallel with the liberation process of calcium oxide from the anhydrous compound. iii) The composition and nature of completely-hydrated products at various temperature were examined by X-ray diffraction analysis, thermo balance analysis and infrared absorption spectrum. The results of all the methods showed good agreement.

In this paper, the hydration products at various temperature were examined by X-ray diffraction analysis and electron microscopy, and the information thus obtained was used for analyzing the soluble behavior of the calcium oxide from anhydrous compound and dehydration behavior of calcium orthoplumbate hydrates.

The results of present experiment supported the conclusion of the previous paper, and results of electron microscopy and X-ray diffraction analysis agree well with the thermogravimetric analysis and other analysis.

The comparison of the electron micrograph in the present experiment with the thermogravimetric analysis suggests that the dehydration of crystalline water in the hydrate mixture was retarded by the presence of the calcium hydroxide liberated. That is, the behavior of the binding of calcium hydroxide to hydrate is believed as follows : the crystals of calcium hydroxide produced by the hydration link together to form a three-dimensional network and that hydrated calcium orthoplumbate fills up the space existing in the calcium hydroxide network. The three-dimensional network of calcium hydroxide may be a linkage consisting of crystals of a spherical form, as suggested by the results of Sato, because the values of the reaction order in this study agree with those of Sato.

* Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo, Japan.

オルト鉛酸カルシウムの水和の研究(第6報) UDC 667.637.27'22.11:546.819'41 542.934.001:620.187:537.531.7:535.4

水和過程の観察

小石真純*・目黒謙次郎*

要 旨

既報では、種々の水和反応温度でそれぞれの水和過程および水和生成物、水和物をX線回折、熱テンビン分析、示差熱分析および化学分析によって調べた結果を報告した。

本報では、電子顕微鏡およびX線回折などの手段によって、水和過程の解析を試みた。

そこで、30°, 50°, 80° および 100°C の水和反応温度で得られた試料につきX線回折像の変化を検討し、さらに電子顕微鏡によって酸化カルシウムの溶出状態の変化を調べた。

その結果、既報の熱テンビン分析結果および本報のX線回折図と電子顕微鏡による結果との間に良い対応関係が得られた。また、水和物と水和生成物の脱水機構は異なっており、それは遊離の水酸化カルシウムの影響によることを確かめたが、このことは電子顕微鏡によっても十分に説明された。すなわち、水和生成物には遊離水酸化カルシウムの微粒子が多量に存在し、その微粒子がおそらく網状構造を形成し、その網状構造の空間をうめている水和物の脱水を遅延抑制するためと考えられる。

1. 緒 言

オルト鉛酸カルシウムを Read¹⁾ らの方法によって 700°C で合成し、その水和過程について検討した結果は、すでに既報²⁾ に報告した。

すなわち、水和反応温度を 10°, 30°, 50°, 80° および 100°C に選び、窒素-水蒸気ふんいきでオルト鉛酸カルシウムを水中に懸濁させて水和を行なうと、その時間的な変化をX線回折および熱テンビン分析によって調べると、30°~100°C の温度範囲では、水和反応が2段階に進行することを知った。

この現象は、オルト鉛酸カルシウム (2CaO·PbO₂) の水和反応が酸化カルシウムが溶出する過程と結晶水の付加(水和)の起こる過程とに分かれていることによるものと思われる。また、酸化カルシウムの溶出は原則的には温度が高くなるにつれてその速度が増加することが確かめられた

さらに、水和反応で、オルト鉛酸カルシウムの色調変

化が起こるがその状態は次のとおりであった。

淡クリーム色(原試料の色) → 淡赤色 → 淡赤褐色 → 赤褐色 → 黒褐色 → 緑褐色

ただし、この色調変化は主として酸化カルシウムの溶出過程にて起こり、水和過程では色調変化は認められなかった。

そこで本報では、30~100°C の温度範囲において上述の水和反応過程を主として電子顕微鏡写真により調べ、さらに一部未検討のX線回折結果を補足し既報のX線回折、熱テンビン分析結果との対応を試みた。

また前報³⁾ の完全水和生成物および完全水和物の加熱による脱水機構の解析結果との関連性もあわせて検討した。

2. 実 験

2.1 供 試 料

オルト鉛酸カルシウムは、既報で合成したもので、測定に供したすべての水和生成物は既報にその水和方法を記載し、かつX線回折、熱テンビン分析、示差熱分析、赤外線吸収スペクトルおよび化学分析に使用したものの一部であって、いずれも 30°~100°C の温度範囲で水和反応し得られたものである。これらの試料はいずれもメノウ乳鉢でよく粉碎したのち、250 メッシュフルイを通過させたものを測定に供した。なお保存には濃硫酸を含むデシケーターに入れて放置した。なおこの状態で水和

昭 40. 7. 15 受理

* 東京理科大学理理学部
東京都新宿区神楽坂 1-3

水は脱水されない。

X線回折用標準物質である酸化マグネシウムは関東化学製の特級試薬を粉碎して 325 メッシュを通過させたのち 100°C で乾燥後使用した。

2.2 実験装置と実験方法

2.2.1 電子顕微鏡による観察

JEM-4 CH 型 (日本電子(株)製) により 10,000 倍に拡大して観察した。試料固体粒子の固定法として振掛法を用い支持膜としてコロジオンの上に薄くカーボン真空蒸着したものを使用した。

2.2.2 X線回折

X線回折装置は理学電機(株)製のガイガーカウンター式自記記録装置で、対陰極として銅 ($\text{CuK}\alpha$) を用いた。

測定方法としては、各回折線の位置とその位置の強度変化を測定した。

ここで、水和生成物が一般に $(2-n) \text{CaO} \cdot \text{PbO}_2 \cdot m \text{H}_2\text{O} + n \text{Ca}(\text{OH})_2$ で示されるから、本実験の場合の X 線回折は、未水和反応試料と水和生成物の関係の検討ということになる。

そこで、標準試料として酸化マグネシウムを一定量水

図-1 オルト鉛酸カルシウム分解水和反応経過

図-2 オルト鉛酸カルシウム回折図

和反応生成物に加え X 線回折を行なった。

3. 実験結果および考察

3.1 水和生成物の X 線回折による測定結果

既報では、各水和生成物について選定した回折線を用いて定時計数法で回折線の積分強度を測定し水和反応経過を求めた。測定回折線は水酸化カルシウムでは (101), $d=2.62 \text{ Å}$, オルト鉛酸カルシウムは $d=2.83 \text{ Å}$, 2.81 Å , 2.78 Å を用いた。図-1 はオルト鉛酸カルシウム水和反応の時間的経過による原試料の分解率を示している。

図-3 オルト鉛酸カルシウムの水和反応時間による回折線強度の変化 (80°C)

図-4 参照試料およびオルト鉛酸カルシウムの水和反応時間による回折線の位置、強度の変化 (30, 50, 80, 100°C)

図-7 水和反応時間と水和生成物中の結合水と遊離水酸化カルシウムとの関係、図中の数字は水和反応温度を示す

図-5 (a) オルト鉛酸カルシウム無水物

図-5 (b) オルト鉛酸カルシウム無水物の電子線回折写真

図-5 (c) 鉛丹の電子線回折写真 (参照資料)

図-6-(1) 30°C, 10 分後

図-6-(2) 50°C, 10 分後

30°C, 30 分後

50°C, 30 分後

30°C, 100 分後

50°C, 100 分後

30°C, 390 分後

50°C, 390 分後

図-6-(3) 80°C, 10 分後

図-6-(4) 100°C, 10 分後

80°C, 30 分後

100°C, 30 分後

80°C, 100 分後

100°C, 100 分後

80°C, 390 分後

100°C, 390 分後

図-6 各温度におけるオルト鉛酸カルシウムの水和反応経過 (電子顕微鏡写真)

なお、参考までにオルト鉛酸カルシウム無水物および水和反応による回折像の変化例を図-2, 3 に示す。

そこで、後述する電子顕微鏡による観察に対応して、30°, 50°, 80° および 100°C の各温度における水和反応進行状態を 10, 30, 100 および 390 分水和生成物について調べて見ると図-4 のようになる。

なお参照試料として、一酸化鉛、二酸化鉛、水酸化カルシウム、炭酸カルシウムのX線回折像の位置と強度も示しておいた。

図-4 から水和反応が進行するにつれて $2\theta=18.5$, 21.4, 37.6, 43.7, 47.9 の位置に新しい回折像が現われ、 $2\theta=30.5$, 35.9, 49.2 の位置の回折像が高くなり、シャープになる。 $2\theta=17.6$, 18.1, 26.3, 31.6, 31.8, 32.2, 36.8, 40.8, 41.6, 41.8, 45.0, 45.8, 48.9 の位置の回折像が減少する。ただし各水和反応温度ではその水和反応速度は異なるが完全水和生成物のX線回折図による差は認められなかった。

図-1 より、水和反応が2段階に進行することがわかっているが、この第1段階である酸化カルシウムの溶出過程では新しい回折像は現われず、原試料の回折像の高さは相対的に減少し、それに比例して水酸化カルシウムの $2\theta=34.05$ の回折像が増大する。

しかし、水和過程 (第2段階)、すなわち酸化カルシウムの溶出が定常状態になったとき新しい回折像が現われかつ原試料の一部の回折像の高さが増大する。

3-2 電子顕微鏡による観察

電子顕微鏡による観察結果は次のとおりである。すなわち図-5, 図-6 は、それぞれ30°, 50°, 80° および 100°C の各温度におけるオルト鉛酸カルシウム無水物の水和過程を粒子の形状変化および溶出し遊離された水酸化カルシウムの分散状態で追跡したものである。

図-5 (a) は、オルト鉛酸カルシウム無水物、(b) はオルト鉛酸カルシウム無水物の電子線回折図、(c) は参照試料、鉛丹の電子線回折図である。また、図-6 (1) ~ (4) はそれぞれ反応温度 30°, 50°, 80° および 100°C での 10 分, 30 分, 100 分および 390 分水和反応後の分散状態である。この結果は、図-1, 図-4 のX線回折結果と良く対応している。

また、既報でオルト鉛酸カルシウムの水和を次のように考えて

熱テンピン分析から $m\text{H}_2\text{O}/n\text{H}_2\text{O}$ の比をそれぞれの水和反応温度について反応時間との関係でプロットしたがこれを図-7 に示す。

この図-7 から、まず 30° ないし 50°C の温度範囲では水和反応時間の増加と共に、 $m\text{H}_2\text{O}/n\text{H}_2\text{O}$ 比が増大する

が、オルト鉛酸カルシウム無水物の分解率が急に増大する領域ではその比が著しく増加する。すなわち、この領域は図-6 (1) ~ (2) からわかるように原試料からの酸化カルシウムの溶出速度がほぼ定常状態になって遊離した水酸化カルシウム量が一定値に近づいたときである。

一方、80°C ないし 100°C の温度範囲では $m\text{H}_2\text{O}/n\text{H}_2\text{O}$ の比は上記の範囲で急激に減少しているが、これは水和反応温度が高いため、一度結合した水が脱離するためと考えられる。図-6 (3) ~ (4) からこの結合した水の脱離にかかわらず、酸化カルシウムの溶出速度はすでにほぼ定常状態に至っていることがわかる。

なお、オルト鉛酸カルシウムの結晶形の変化は、この水和反応過程では十分判定しうるほど認められなかった。

図-6 (1) ~ (4) の電子顕微鏡写真から一般に水和生成物は水酸化カルシウムの微粒子が非常に多量に存在し、それが網状構造をなし、その網状構造の空間を水和物がうめているものと考えられる。逆に考えると、オルト鉛酸カルシウム水和物が、遊離の水酸化カルシウムの球状微粒子によって、被覆されているといえる。これまでにそれぞれの比表面積、粒子径の測定を行っていないので、十分な解釈は与えられないが、オルト鉛酸カルシウム水和物の表面が水酸化カルシウムによって完全に被覆されていないと考えられるので、被覆された部分は脱水が遅延されオルト鉛酸カルシウム水和物の脱水が2段階に分かれるものと思われる。また前報では熱重量分析および示差熱分析などの手段によって、水和生成物と水和物の加熱による脱水反応機構を調べたが、その結果、水和生成物中の原試料から遊離された水酸化カルシウムの存在によって水和水の脱水の一部がおくられることが明らかとなった。

これらのことは、図-6 (1) ~ (4) における水和生成物の分散写真からもうなづけることであろう。

4. 結 論

30°~100°C の温度範囲でオルト鉛酸カルシウムの水和反応過程を電子顕微鏡写真およびX線回折で検討したところ、十分に対応した結果が得られた。

また既報の熱テンピン分析から求めた $m\text{H}_2\text{O}/n\text{H}_2\text{O}$ 比と水和反応時間との関係のプロットとの対応もよく、電子顕微鏡写真によりオルト鉛酸カルシウムの水和の程度の判定も可能と考えられる。

さらに、示差熱分析および熱重量分析法による熱脱水反応機構の解析にも十分役立ち得ることがわかった。

文 献

- 1) N. J. Read, J. Oil and Colour Chem. Assoc., 32, 295 (1950).
- 2) 小石, 目黒, 工化, 67, 2001 (1964).
- 3) M. Koishi, Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 1570 (1964), M. Koishi, K. Meguro, ibid., 38, 2, 月号掲載決定 (1965).
小石, 目黒, 色材 39, 15 (1966).