

南九州産白色粘土の研究

第15報 オートクレーブによる粘土の硫酸処理について

小 牧 高 志

(受理 昭和41年5月31日)

STUDIES OF THE WHITE CLAY IN THE SOUTH KYUSHU REPORT 15. ON THE SULFURIC ACID TREATMENT OF THE CLAY IN THE AUTOCLAVE

Takashi KOMAKI

The sulfuric acid treatment of montmorillonite clay has long been used and its treatment has been utilized industrially in many ways.

On the other hand few reports of the sulfuric acid treatment of kaolinite clay have been published, and the application of the clay other than common ceramic materials is quite unknown.

The author has discovered various interesting characters of the amorphous particle hydrohalloysite by using sulfuic acid.

The colored clay, which has not been in use, may be used as industrial material satisfactorily by $\text{IN} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, 10atm., 5hrs treatment.

Because by this treatment the white-degree of the clay is high by neally 20 compared with that of the untreated clay.

Then if treated by condensed sulfuric acid, the BAS (basic aluminum sulfate) is easily produced in the clay and the clay structure mostly collapses, and Al_2O_3 in the clay is extracted as the BAS and $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Therefore the utilization of hydrohalloysite as Al_2O_3 material can well be considered.

緒 論

粘土鉱物のなかでベントナイト系のは硫酸処理により SiO_2 , Al_2O_3 に容易に分解するが、カオリン系粘土の硫酸処理についての報文は少なく、これがベントナイト系粘土同様に分離できるならば工業方面の新分野に適用され得るものと考えられる。著者はかねて南九州産白色粘土について研究しているが、この中で粒子が粟殻状の hidrohalloysite の天ヶ鼻¹⁾、芳ヶ野²⁾ および大河内粘土³⁾ を選び、これらについて各条件で硫酸処理をおこなった結果について化学成分、脱鉄、白色度、X線回折、示差熱分析、赤外スペクトル吸収、電子顕微鏡観察および BAS 生成率の変化について考察した。

試料およびその化学成分

hidrohalloysite 質粘土として芳ヶ野、天ヶ鼻および大河内産粘土を用いた。これらはすべて風乾したのち磁製乳鉢で粗砕し、100mesh篩を通過したもの

表1 粘土の化学組成 (110°C乾燥物)

試料成分	芳ヶ野	天ヶ鼻	大河内
SiO_2	43.75	44.36	44.86
Al_2O_3	37.86	37.22	37.01
Fe_2O_3	4.38	5.79	4.16
FeO	0.31	0.15	0.21
MnO	0.03	0.08	0.02
TiO_2	0.15	0.25	0.18
CaO	0.12	0.18	0.18
MgO	0.25	0.28	0.13
Na_2O	0.26	0.29	0.37
K_2O	0.13	0.16	0.25
Ig. loss	13.05	12.22	12.98
Total	100.19	100.88	100.38

をピロ燐酸ソーダを解膠剤として水篩し325mesh篩を通過したものを乾燥させて試料に供した。その化学分析値を表1に示す。hidrohalloysite の示性式 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ より 110°C で脱水するものと考えられる $n \cdot \text{H}_2\text{O}$ を除いた $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の成分比率はそれぞれ Al_2O_3 : 39.49%, SiO_2 : 46.55%, H_2O :

表2 脱鉄率および白色度の変化

試料 処理条件	芳ヶ野		天ヶ鼻		大河内	
	脱鉄率	白色度	脱鉄率	白色度	脱鉄率	白色度
1N・H ₂ SO ₄ 5atm. 5hrs	10.3	68.2	9.1	69.5	10.3	77.4
" 10 "	16.7	77.3	14.3	69.9	15.2	78.9
" 15 "	18.5	78.7	17.8	77.8	19.0	82.1
2N・H ₂ SO ₄ 5 "	16.0	79.1	14.1	68.8	15.0	80.2
" 10 "	19.0	82.3	19.2	72.1	21.2	83.9
" 15 "	20.5	84.3	24.0	79.9	23.0	86.7
5N・H ₂ SO ₄ 5 3	35.0	79.0	32.8	73.2	30.1	78.5
" 5 5	38.0	80.2	34.2	75.9	30.3	79.2
" 10 3	44.0	74.8	42.1	77.2	38.1	84.1
" 5 5	44.0	75.1	44.3	75.8	44.2	83.2
" 15 3	45.8	75.3	52.8	76.7	48.4	84.9
" 5 5	46.7	78.4	53.1	78.8	52.7	84.5
原 土	0	61.7	0	59.7	0	73.1

13.96%を示すが表1の化学組成は芳ヶ野、天ヶ鼻、大河内粘土とも大体それらの比に近い値を示していることからハイドロハロイサイトを主成分としていることが判る。

実 験

調製された試料各10gを径35mm、高さ100mmの管瓶にとり1N、2Nおよび5N H₂SO₄を50ccづつ試料に混じたものを内径297.9mm、有効長1500mmのオートクレーブ中で5、10および15気圧中で3時間および5時間保持したのについて白色度、脱鉄、生成塩基性硫酸分析、D.T.A.、X線回折、赤外線吸収スペクトルおよび電子顕微鏡観察についてそれぞれ考察した。

脱鉄率および白色度

我国の窯業原料の多くは鉄量に乏しく、しかも酸化鉄、硫化鉄、黒雲母、チタン鉄鉱などの着色不純物を含有している場合が多い。そのため利用される原料は非常に僅かのもので、多くは未利用のまま放置されている状態である。硫酸処理によりこれら着色不純物が除かれると利用度も高くなることより溶解される鉄の量をスルフォサリチル酸を発色剤とする吸光度測定により測定した。また残渣は水洗したのち110°Cに乾燥して日立製光電比色計によりMgOを100として白色度を求めた。これらの結果は表2に示した。まず脱鉄率の傾向をみると1N・H₂SO₄、2N・H₂SO₄での処理では15気圧5時間処理物でも最高24%程度のものであまり脱鉄されていないが、5N・H₂SO₄では5気圧3時間処理物でも30~35%の溶出率を示している。さらに高圧の条件下では脱鉄率も上昇し15気圧5時間処理物で

は53%程度の率を示している。このことから鉄分は圧力よりも硫酸濃度による影響が非常に強いことが判る。一方白色度の硫酸処理の効果は圧力、濃度に比例しない。原土が褐色味をおびている芳ヶ野や天ヶ鼻粘土では1N・H₂SO₄、5気圧5時間処理物では約10位白色度が高くなっているが、もともと白味の強い大河内粘土では僅かに4程度高くなっているにすぎない。また処理硫酸濃度、圧力の関係は直線的ではなく総体として2N・H₂SO₄、15気圧5時間の場合が最高白色度を示している。また、この場合白色度が75をこえた場合非常に白く見えることから担体やフィラーとしては充分使用できるものと考えられる。

BAS 生成

試料を硫酸で処理した場合ある条件で塩基性硫酸アルミニウム 3Al₂O₃・4SO₃・9H₂O が生成することが判明した。この塩基性硫酸アルミニウム(以後BASの略名で示す)は冷水は勿論熱水にも不溶の性質を示している物質⁴⁾である。それ故、硫酸にて水熱処理したものを充分水洗して硫酸根を分離したのち、岩石中の硫酸根定量法⁵⁾により硫酸根を求め、これをBASに換算して生成率とした。なお用いた試料、すなわち芳ヶ野、天ヶ鼻、大河内粘土におけるBAS生成量は殆んど同量であるので、芳ヶ野粘土についての生成率を図1に示した。まず硫酸濃度1規定で処理した場合5気圧3時間のものにはBASが認められなかったが、5気圧5時間処理物では0.9%ではあるが僅かに生成が認められた。さらに同濃度の10気圧3時間処理物では0.8%のBASが認められ、5時間処理物では1.0%生成している。また15気圧3時間処理では0.8%と10気圧処理と全く変化がなかったが、5時間処理物では

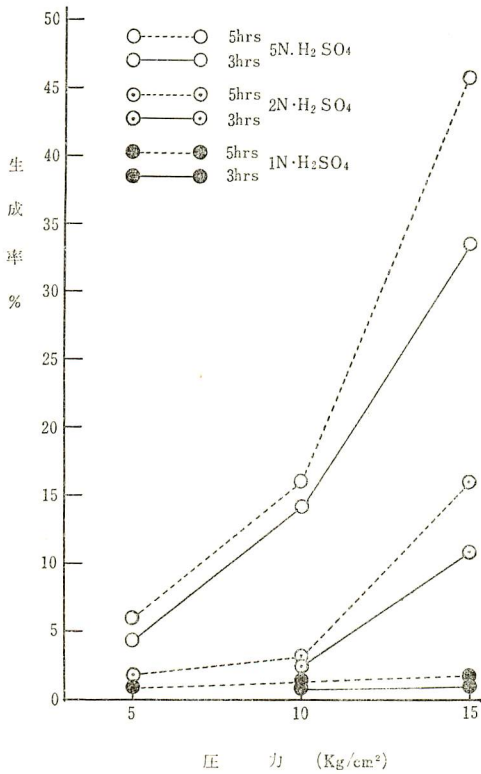


図1 BAS 生成率

1.2%と僅かではあるが増加している。次に2規定硫酸によるBASの生成率は5気圧3時間では1規定硫酸同様全く認められなかつたが、5時間処理物では1.8%認められた。また10気圧では3時間の場合2.5%生成し、5時間では2.8%の生成率を示しているが、15気圧の場合は1規定硫酸処理と異なり急激な生成率を示し、3時間では10.8%、5時間では16.0%となっている。5規定硫酸処理物になるとBASはさらに大きな生成率を示している。5気圧3時間では4.5%、5時間では6.0%、10気圧3時間では14.2%、5時間では16.0%、そして15気圧の場合は3時間で33.5%、5時間では46.0%のBASが生成していることが判かる。この傾向からは、1規定硫酸では圧力および反応時間による生成率の増加は極めて少ないし、2規定硫酸では1規定の場合に較べると5および10気圧での生成率は1規定硫酸の場合と殆んど同程度であるが、15気圧になると急上昇して生成率も増加していることが判かる。一方、5規定硫酸処理物では前二者に較べてBASの生成率は遙かに高い値を示しており、高压になるにしたがいその比は大きくなっている。また濃度、圧力

ともに高くなれば、それにしたがってBASの増加も大きくなるが、どちらかといえば圧力よりも濃度による影響が概して大きいように思われる。

アルミナ溶出効果

各種の条件で処理した試料を熱水でSO₄''のなくなるまで洗出したものと残渣中に残るBAS中のSO₄''より先述の方法で求めたものの粘土構造結合としてのAl₂O₃がどの程度分解しているかをAl₂O₃/SiO₂比により求めた結果を表3に示した。表3中の数値は原土におけるAl₂O₃:SiO₂=1:1として求めたものである。

表3 処理条件によるAl₂O₃/SiO₂比変化*

処理条件	試料	芳ヶ野	天ヶ鼻	大河内
1N·H ₂ SO ₄ 5atm. 3hrs		0.97	0.98	0.98
" " " 5		0.96	0.97	0.98
" " 10 3		0.90	0.94	0.96
" " " 5		0.90	0.92	0.95
" " 15 3		0.86	0.88	0.90
" " " 5		0.84	0.85	0.87
2N·H ₂ SO ₄ 5 3		0.89	0.85	0.88
" " " 5		0.86	0.83	0.87
" " 10 3		0.83	0.82	0.81
" " " 5		0.82	0.80	0.80
" " 15 3		0.77	0.75	0.77
" " " 5		0.75	0.73	0.71
5N·H ₂ SO ₄ 5 3		0.65	0.63	0.55
" " " 5		0.57	0.60	0.50
" " 10 3		0.50	0.52	0.46
" " " 5		0.43	0.46	0.43
" " 15 3		0.23	0.27	0.28
" " " 5		0.16	0.14	0.15

* 註 原土のAl₂O₃/SiO₂を1.00とする

るが、この数値は結局残存ハイドロハロイサイトの率であるから、この数値を1より差引いたものが分解されたAl₂O₃である。図1および表3よりして1N·H₂SO₄処理物では5気圧程度では殆んどアルミナの溶出は認められないが、圧力が高くなれば次第に粘土が浸蝕された結果、結合が切れてアルミナの溶出が認められるようになる。しかし溶出量は15%程度であり、この中BASは1%程度であるので、抽出されるAl₂O₃は14%しかない。2N·H₂SO₄処理の場合は1N·H₂SO₄よりも溶出量は多くはなるが、最も苛酷な条件でも29%程度のものであり、この中BASは16%生成されることから溶液中に溶けたAl₂O₃は13%程度であり、これは1N·H₂SO₄の条件と全く変りがない。5N·H₂SO₄では、これに反して5気圧処理で40~50%のAl₂O₃が溶解しているが、この中のBASは6%程度であるので、平均40%程度のAl₂O₃がAl₂(SO₄)₃として抽出されることになる。さらに加圧した場合、溶出量も85%程度となる

が、これにしたがつてBASも45%程度生成されることから、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ の生成はやはり40%程度で5気圧の場合と殆んど変っていないのは興味あることである。

X線回折

調製試料の110°C乾燥物のX線回折は脱水によるための(001)面が10Åから7.4Åに収縮されているが4.5Å, 3.65Å, 2.50Å, 2.38Åなどの代表的な hidrohalosaitの回折ピークがみられ、その他の不純物としての石英、長石による回折はみられなかった。またエチレングリコール処理してアロフェンの存在を求めたが、アロフェンによるピークは認められず、示差熱分析による熱変化も全くないことから、これら試料は水簸精製された hidrohalosait であることが判明した。これら試料の1N・ H_2SO_4 処理物の5気圧3時間処理物では芳ヶ野、天ヶ鼻、大河内粘土とも原土と全く変化がなく、5時間処理でもX線回折によるBAS

の生成は不明であつた。また10気圧3時間あるいは5時間処理した場合でも、原土と同様のピークしか現われなかつたが、15気圧処理の場合は原土の hidrohalosait のピークのほか、僅かではあるがBASの最強線の2.98Åと次強線の4.93Åのピークが認められるようになるが、5時間処理の場合も3時間処理と同程度のものしか現われていない。BASの化学分析法よりの生成率では1N・ H_2SO_4 処理場の圧力変化の影響は殆んど認められないし、後述の電顕による観察でも殆んど変化らしいものが現われないことから、この条件で生成されるBASは極めて微少な一種のゲル状態のものではないかと考えられる。次に2N・ H_2SO_4 処理の場合5気圧3時間処理物では1N・ H_2SO_4 処理の場合と全く同じく hidrohalosait の回折ピークのみ現われてくるが、5時間処理物では僅かではあるが 2θ , 30° (CuK α) 付近の中広い弱いピークの存在がわずか

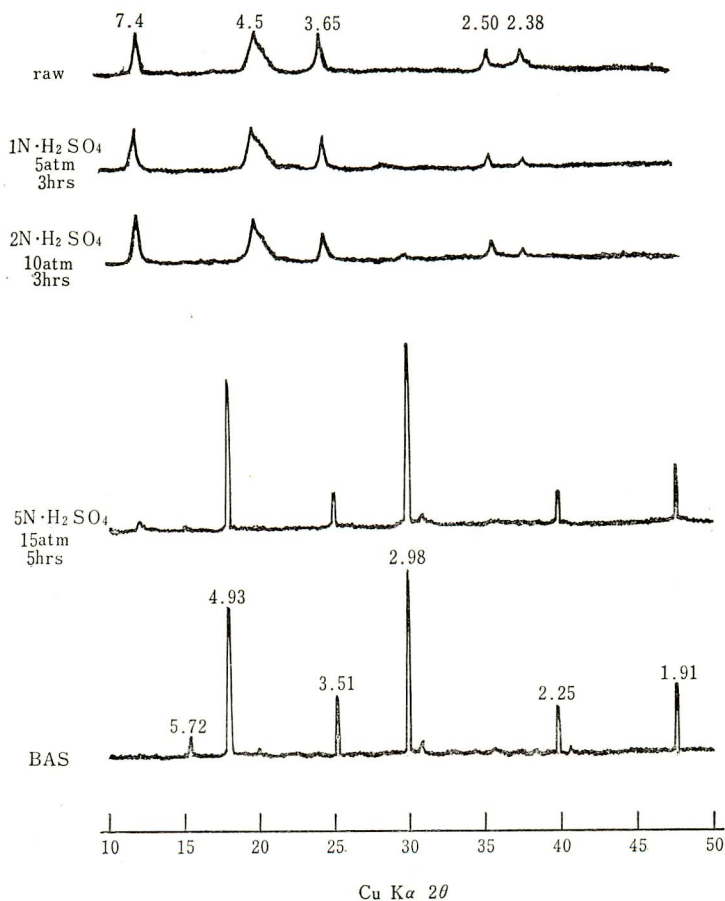


図2 硫酸処理による粘土のX線回折

に認められるようになる。10気圧処理では3時間の場合は、5気圧5時間処理のものと比較して差は認められないが、5時間処理物ではBASの2.98Å, 4.93Åの回折線が強くなると同時に原土であるドロハロイサイトのピークが弱まってくることから、この条件ではいくらかドロハロイサイトの層内の40+2(OH)とSiO₂, Al₂O₃の結合が弱くなり⁶⁾、そのためドロハロイサイト構造が破壊されたものと考えられる。さらに15気圧処理になると、この傾向は大きくなり5時間処理物ではBASによる2.98Å, 4.93Åのほか1.91Å, 2.25Åのピークが出現してくる。しかし、この条件でも一般にドロハロイサイトのピークの方が強いようである。次に5N・H₂SO₄処理の場合5気圧3時間では、X線的にはBASの存在は探知できなかつたが、5時間処理物では2.98ÅのBASのピークが認められるようになる。さらに10気圧処理の場合BASの結晶はさらに生長して1.91Åのはつきりしたピークと、2.25Åのかすかなピークが見られるようになる。しかしドロハロイサイトの構造は、まだ充分残つていることが回折線からも伺える。5時間処理物の場合も殆んど同様な傾向を示している。15気圧3時間処理の場合はドロハロイサイトの回折ピークは7.4Åがはつきり残存するほかは4.5Å, 3.65Åのピークは全くぼけた状態となり、2.50Å, 2.38Åのピークは消失

してしまつていることから、この条件ではドロハロイサイト構造は殆んど破壊され、一部が極めて不揃いの層状をなして存在しているものと考えられる。さらに5時処理になると7.4Åの層間結晶水によるピークも僅かに認められる状態になり、この条件ではドロハロイサイトの構造は殆んど無くなり、BASが発達生成していることが判明する。これらの代表的な例を図2に示したが、硫酸処理の場合5規定の濃度で15気圧5時間の条件で原土のドロハロイサイトは殆んど構造的に破壊され、粘土中のAl₂O₃はAl₂(SO₄)₃として抽出されるものとBASの状態で残留するようになる。第2図中のBASのX線回折ピークの試料は和光純薬製JIS試薬特級の結晶硫酸アルミニウムAl₂(SO₄)₃・16~18H₂Oを油浴中150°Cにて1時間処理したもので水に不溶性の純BASであり、そのピークはDaveyらの報告⁴⁾によるものと全く一致している。

示差熱分析

X線回折図から判明したように粘土の硫酸処理の場合5N・H₂SO₄, 15気圧5時間処理によりドロハロイサイトは殆んど分解されることが判明したが、それを裏付けるため示差熱分析による考察をおこなつた。その結果を図3に示した。未処理の場合110°C乾燥物でもまだいくらか含水されているものと考えられる脱水ピークが160°Cに現われているが、構造水の脱水に

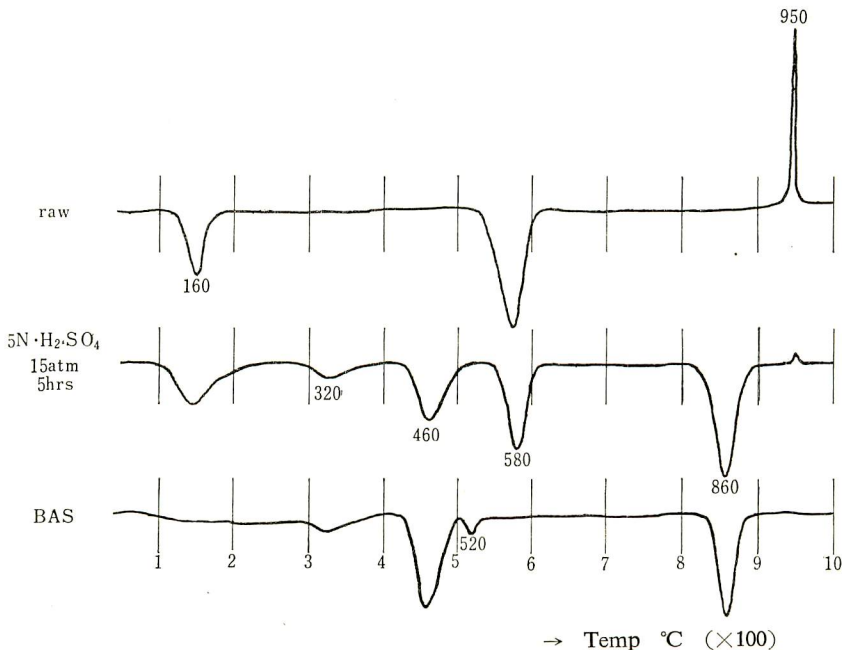


図3 示差熱分析曲線

よる大きなピークが 580°C 付近にみられる。950°C の鋭い発熱ピークは例えば γ - Al_2O_3 の結晶化によるものとか、ムライト核の形成説などによるものといわれるが、Si-Al スピネル形成によるピークであるものというのが妥当である⁷⁾。これらの吸熱発熱ピークは全くハイドロハロイサイトの代表的な型を示している。5N・ H_2SO_4 による15気圧5時間処理物をみると、160°C に吸着したとみられる水の脱水吸熱ピークが現われ、ついで 320°C に中広い吸熱ピークが認められるが、これは BAS 中の結晶水中 2 分子の H_2O の脱水によるものである。さらに 460°C にみられる大きな吸熱ピークは残りの結晶水の脱水によるものである。しかしながら、580°C にはまだ大きな吸熱ピークが残っていることから、ハイドロハロイサイトの粘土構造中の構造水は相当残っていることが伺われる。860°C の吸熱ピークは BAS 中の硫酸根によるものであり、これによつて BAS は Al_2O_3 に熱変化するものと考えられる。また 950°C には僅かであるが発熱ピークがあらわれていることから、X線的には殆んど分析されたと認められた試料中に、やはり僅かではあるがハイドロハロイサイトが残存していることがわかる。先述の方法で構成したBASの示差熱分析のピークは 320°C の 2 分子の結晶水による吸熱ピーク、460°C の残りの結晶水による大きな吸熱ピークのほかに、520°C に小さな吸熱ピークが認められる。これは残りの結晶水 $7\text{H}_2\text{O}$ が一部残

り、少し高い温度で脱水するための吸熱ピークと考えられる。これから BAS は $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{320^\circ\text{C}} 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{460^\circ\text{C} \sim 520^\circ\text{C}} 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \xrightarrow{860^\circ\text{C}} 3\text{Al}_2\text{O}_3$ と熱分解することが判明する。

赤外線吸収スペクトル

X線回折、示差熱分析などの方法で BAS の生成過程を求めたが、さらに赤外線吸収スペクトルによる吸収を測定した。その結果、代表的なものについて図4に示した。赤外線吸収スペクトルの試料は各条件に処理した試料 1 mg に対して KBr 粉末 250mg を混じて $120\text{kg}/\text{cm}^2$ にて薄円板状のものを作成し、日本分光製 IR-S 型 (KBr 型) によつて測定したものである。これら測定結果では 3500cm^{-1} あたりに OH の振動スペクトルが見られるが、プリズムが KBr のため前報⁸⁾で述べたような詳細な 3 つに分れたスペクトルがみられなかつたので、ここではこのスペクトルについての説明を除くことにする。 1653cm^{-1} は吸着による H_2O のための吸収スペクトルで、すべての試料について同じように見られる。未処理の試料の 1020cm^{-1} は Si-O による吸収であり、 900cm^{-1} の吸収は O-Al-OH の振動によるものである。 800cm^{-1} は Al-O によるもので、 740cm^{-1} は Si-O-Al による吸収スペクトルである。 530cm^{-1} は結晶水による吸収スペクトルともいわれるが⁸⁾、これは Si-O-Al によるスペクトルといった方が

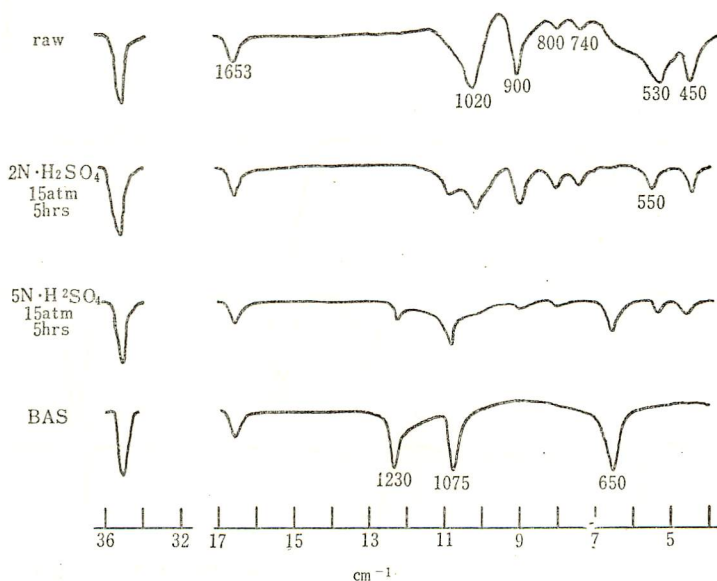


図4 硫酸処理による粘土の赤外線吸収スペクトル

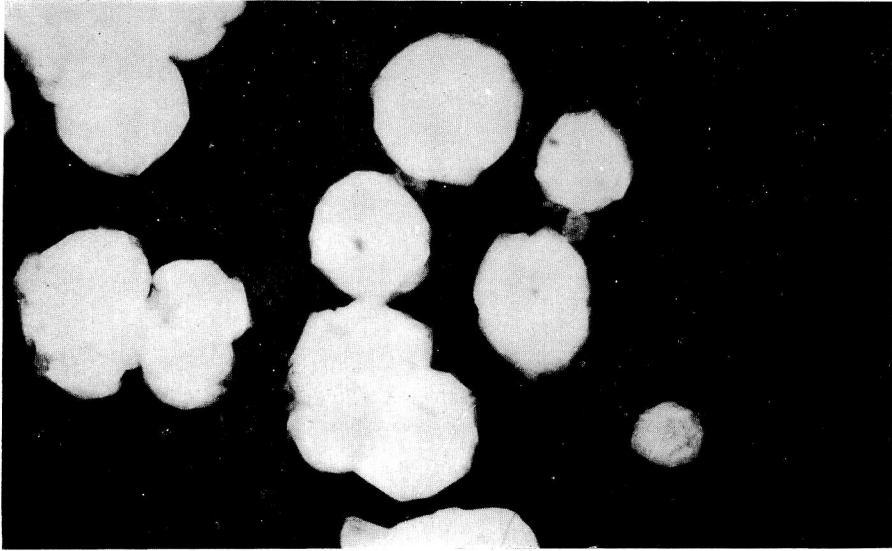


図5 大河内粘土原土

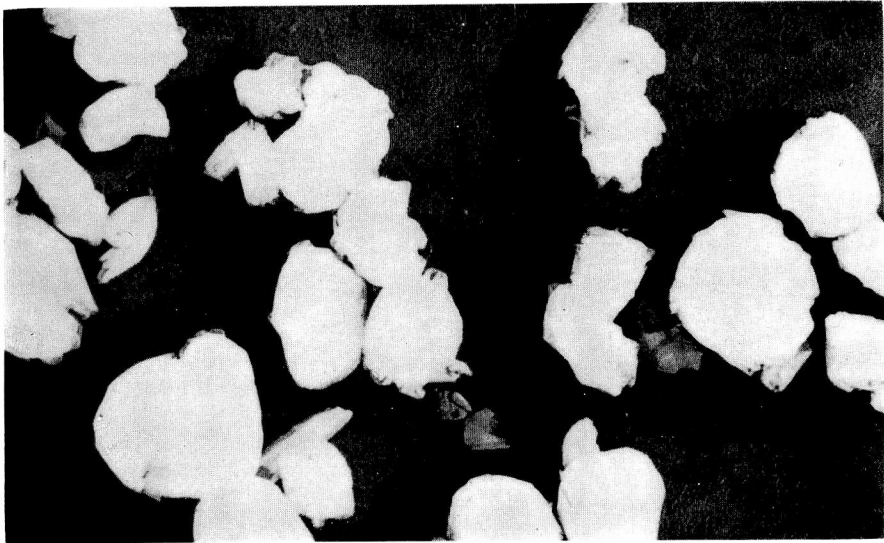


図6 大河内粘土 1N · H₂SO₄ · 5atm 3hrs 処理物

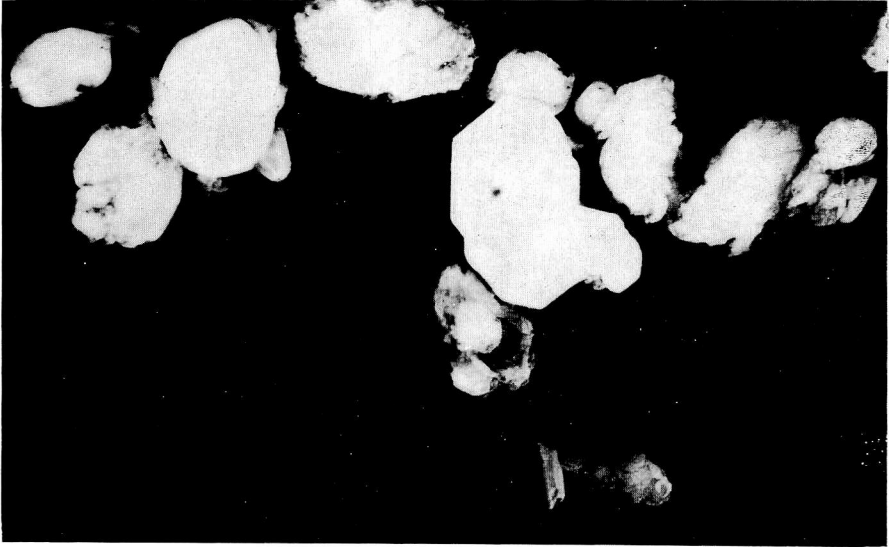


図7 大河内粘土 2N · H₂SO₄ · 10atm 5hrs 処理物

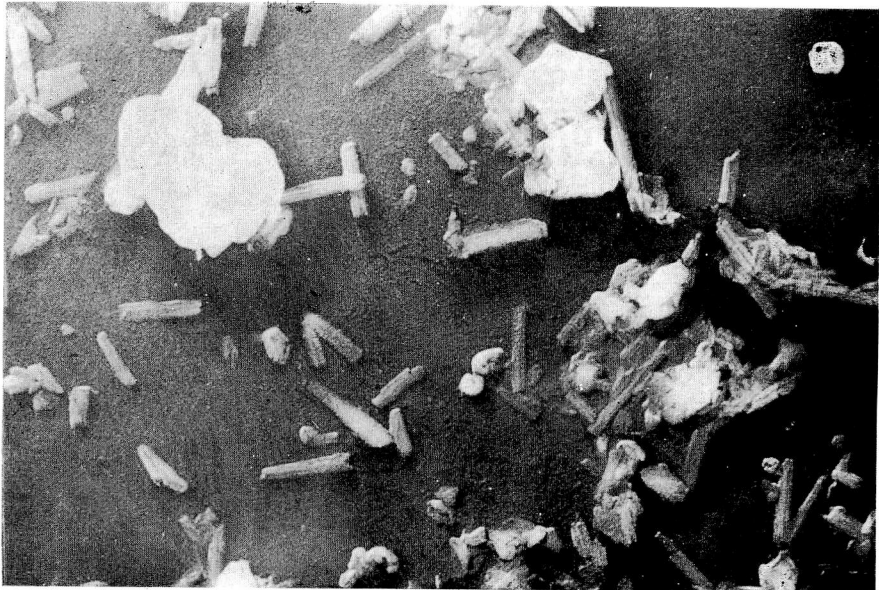


図8 大河内粘土 5N · H₂SO₄ · 15atm 5hrs 処理物

妥当と考えられる。450 cm^{-1} はSi-Oによる吸収スペクトルである。2N \cdot H $_2$ SO $_4$ 、15気圧5時間処理物では未処理の場合にあらわれるピークのほか、1075 cm^{-1} に新しく吸収スペクトルがあらわれているが、これはSO $_4^{2-}$ によるためのものであり、これによつても僅かではあるがBASの生成されていることが認められる。5N \cdot H $_2$ SO $_4$ 、15気圧5時間処理物では1230 cm^{-1} に吸収がみられるが、この吸収はBAS中のOHの変角振動によるものであり、さらに650 cm^{-1} にも新しくピークが認められるが、これもBAS中のSO $_4$ の変角振動によるものではないかと推察される。しかしながら、ハイドロハロイサイトに起因する各ピークは弱いながらも残存していることがうかがわれる。これら各種の測定より5N \cdot H $_2$ SO $_4$ 、15気圧5時間処理物は大半は粘土構造は失われるけれども、依然として一部残ることが推定できる。

電子顕微鏡による観察

使用したハイドロハロイサイトの原土はさきの報告にもあるように、図5にみられるような栗の殻状の形態を示している。ここにその代表例として大河内産粘土を掲載した。粒子径は0.3~0.6 μ 程度の大きさを示している。これらを硫酸によるそれぞれの条件で処理したものが図6、図7および図8に示してある。まず1N \cdot H $_2$ SO $_4$ 、5気圧3時間処理物では原土と比較してわずかではあるが端部が侵蝕されているように観察され一方に長く伸びている。また部分的に崩壊している様子がみられる。2N \cdot H $_2$ SO $_4$ 、10気圧5時間処理物では、前図と比較して僅かではあるが侵蝕が強くなっている様子がうかがわれる。外側の無定形な部分は硫酸による粘土中のアルミナ部分が溶解して、シリカゲルが生じているものであろう。しかし図6、図7ともに未処理のものに較べてそう大きな粘土の変化はみられない。図8は5N \cdot H $_2$ SO $_4$ 、15気圧5時間処理したものである、この場合粘土は大部分が分解していることが観察される。そして長さ0.5 μ 程度の棒状粒子がよくうかがわれるが、おそらくこの粒子は塩基性硫酸アルミニウムと思われる。

結 論

ハイドロハロイサイト系の芳ヶ野、天ヶ鼻および大河内粘土に1、2および5N \cdot H $_2$ SO $_4$ を510、および15気圧で3~5時間作用させたものの粘土の変化および生成物について脱鉄率、白色度、BAS生成率、X線回折、示差熱分析、赤外吸収スペクトルおよび電子顕微

鏡観察について考察をおこなつた。硫酸濃度1規定および2規定の場合は圧力が高くなるにしたがつて、脱鉄率は増える傾向がみられるが、全般として25%程度位の値しか示さないが、5規定の場合は5気圧ですでに30%以上脱鉄しており、15気圧では53%を示している。一方、白色度をみると原土として最も赤褐色を示している天ヶ鼻粘土は1N \cdot H $_2$ SO $_4$ 、5気圧3時間で59.7から69.5と約10近く高くなつていくことが判る。しかし一般に白色度は硫酸濃度や処理条件の上昇とは平行でなく、最高白色度は2N \cdot H $_2$ SO $_4$ 、15気圧5時間の場合であつた。しかし、この処理条件ではBASもかなり生成されるので粘土本来の性質を損うことになり、窯業原料の精製としては考慮する必要がある。紙ゴムなどの充填材などに使用する場合、特に白色度を必要とする場合は良好と思われるが、1N \cdot H $_2$ SO $_4$ 、10気圧処理でも天ヶ鼻以外は充分白色度が高くなつていくことから、この条件でも利用できると考えられる。また硫酸濃度が高く処理条件も苛酷になるとBASが生成される。すなわち1N \cdot H $_2$ SO $_4$ では15気圧処理でも1%前後しか生成されないが、2N \cdot H $_2$ SO $_4$ では15気圧になると16%がBASとなる。さらに5N \cdot H $_2$ SO $_4$ では5気圧処理で6%を生じ、15気圧では46%がBASに変化する。そして粘土としてのハロイサイト構造は殆んど破壊されることが、X線回折や電子顕微鏡観察などの結果から見られる。以上は実験した結果であるが、今後の問題として硫酸処理後残存している粉末中のBASの分離、さらにこれよりAl $_2$ O $_3$ 製造の方法につ察いて考らにさを必要とするとともに、BASの分析を行ない、果して結晶水が9分子あるかどうかについて考察し、ASTMカードの11~15分子の状態が正しいか否かを研究していく方針である。

終りにこの研究に努力された京都セラミックK. K. 木場敏文氏に深謝いたします。

文 献

- 1) 小牧・島田：鹿児島大学工学部研究報告。第3号61(1963)。
- 2) 島田・福重：鹿児島大学工学部研究報告。第5号69(1965)。
- 3) 小牧：鹿児島大学工学部研究報告。第5号，93(1965)。
- 4) P. T. Davey : G. M. Lukaszewski, T. R. Scott : Aust. J. Appl. Sci., Vol. 4 137(1963)。
- 5) 地球化学：実験化学講座14，日本化学会編。丸善(1958)。

-
- 6) 高橋：電子顕微鏡. Vol. 4 No. 1. 269(1955). Soc., 42, 311(1959).
7) G. W. Brindley, M. Nakahira : J. Am. Ceram. 8) 加藤：窯素協会誌. Vol. 70 128(1962).
-