

Mg²⁺-Fe³⁺-A (A: Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻) 系パイロライトの合成とその特性

直井 博明*¹・樋口 昌史*²・秋山 泰伸*³・片山 恵一*⁴・東 保男*⁴

Synthesis of Pyroaurites in the Mg²⁺-Fe³⁺-A (A: Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻) System and Their Characteristics

by

Hiroaki NAOI, Masashi HIGUCHI, Yasunobu AKIYAMA, Keiichi KATAYAMA, and Yasuo AZUMA

(Received on September 26, 2006, accepted on December 20, 2006)

Abstract

Pyroaurite in an Mg²⁺-Fe³⁺-A (A: Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻) system was synthesized by hydrothermal treatment. Pyroaurites with high crystallinity were obtained at pH=10 from suspensions containing Cl⁻ or NO₃⁻, and those with low crystallinity were obtained from suspensions containing SO₄²⁻. The morphology, basal spacing and specific surface area for the former powders were almost the same, but those for the latter were slightly different. The anion exchange capacity of pyroaurite synthesized in the Mg²⁺-Fe³⁺-Cl⁻ system from NO₃⁻ in NaNO₃ solution was larger than those of other systems. The pyroaurite after anion exchange was easily returned to the original state by heating at 350°C and immersion in NaNO₃ solution.

Keywords: Hydrotalcite, Pyroaurite, Hydrothermal treatment, Anion exchange

1. 緒言

選択的な陰イオン交換能を有する無機層状化合物群として、ハイドロタルサイト [M²⁺_{1-x}M³⁺_x(OH)₂]^{X+} [Aⁿ⁻_{x/n}·mH₂O]^{X-}がある^{1)~5)}。ハイドロタルサイトの化学式前半部分を示す [M²⁺_{1-x}M³⁺_x(OH)₂]^{X+}は複水酸化物層と呼ばれる。これは中心の金属イオン (M²⁺) を六個の水酸基 (OH⁻) で囲んで形成する正八面体が互いの稜を共有して二次元的に連なった構造を有している。そして、複水酸化物層の中心にある二価と三価の金属イオン (M²⁺, M³⁺) がランダムに位置し層間に正の電荷を持つ。そのため、ハイドロタルサイトはこの正電荷量に見合うだけの負電荷を持った陰イオン [Aⁿ⁻_{x/n}·mH₂O]^{X-}を構造中に有し化合物全体で電気的中性を保つ構造をとっている。

ハイドロタルサイトは、このような特異的な構造を有することから、イオン交換性をはじめとした特異的な特性を発現する。例えば、Miyataらはハイドロタルサイトの陰イオン交換容量やイオン選択性について報告している^{1)~3)}。他にも、低温熱分解したハイドロタルサイトが水溶液に浸しておくことと元の結晶に再生することなど興味ある事実が報告されている^{4)~7)}。

ハイドロタルサイトの一つにパイロライト [Mg²⁺_{1-x}Fe³⁺_x(OH)₂]^{X+} [Aⁿ⁻_{x/n}·mH₂O]^{X-}がある^{8)~11)}。パイロライトは、複水酸化物層が二価のマグネシウム (Mg²⁺) と三価の鉄 (Fe³⁺) の陽イオンからなる斜方晶系で構成される。これまでに、例えば、層間に陰イオンとして炭酸イオンと水を含むパイロライトの結晶構造が、AlluannやOloweらによって報告されている^{12), 13)}。また、パイロライトのイオン交換性が、張やHansenらによって、他のハイドロタルサイトと同様な吸着特性を有するとの報告がなされており、最近ではリンイオンの新除去剤として新たに注目されている^{14)~19)}。

本研究では、陰イオン交換能を有するパイロライトの合成を目的とし、特に、パイロライト構造内の陰イオンについて着目して塩化物イオン、硝酸イオンおよび硫酸イオンの三種類の陰イオンを有したパイロライトの水熱合成を行った。実験では、これまでの報告でほとんど検討されていない各マグネシウム塩と鉄(III)塩の混合原料溶液の組成比 (Mg²⁺/Fe³⁺のモル配合比) と pH、および水熱処理の温度・時間の影響を詳細に調べ、各種パイロライトの合成の最適条件を求めた。

合成したパイロライトは、陰イオン交換性や再生実験を行い、その特徴を明らかにして、パイロライト内の陰イオン種の影響について検討した。

*1 大学院工学研究科工業化学専攻博士課程前期

*2 工学部応用化学科講師

*3 工学部応用化学科助教授

*4 工学部応用化学科教授

2. 実験

2.1 パイロライトの合成

パイロライトの合成は、Zhang らの合成法に基づいて行った²⁰⁾。出発原料であるマグネシウム塩は、塩素系として MgCl₂・6H₂O、硝酸系として Mg(NO₃)₂・6H₂O、および硫酸系として MgSO₄・7H₂O を用いた。鉄(III)塩の場合は、それぞれ、FeCl₃・6H₂O、Fe(NO₃)₃・9H₂O および Fe₂(SO₄)₃・nH₂O である。使用した試薬は、いずれも和光純薬工業株式会社製特級を用いた。

まず、各試薬から 0.6mol/l の各 Mg と Fe 塩の原料水溶液を調製し、窒素ガスで置換した三口フラスコ中で、Mg²⁺/Fe³⁺の配合比 (mol) が 3~5 になるように混合した。この混合液にアンモニア水を滴下し、pH の値が 9.2~10.4 の範囲で一定になるように調節して薄い茶色の懸濁液を得た。懸濁液の pH が一定になってから、懸濁液をテフロン製の容器に移した。その後、容器はオートクレーブに静置して窒素置換を施し、処理温度 120~210℃、処理時間 24~72h の範囲で水熱処理した。

水熱処理後、合成した各生成物は、十分に水洗して、室温で真空乾燥し粉碎後、粉末試料とした。

2.2 合成した試料の特性評価

合成した試料は、粉末 X 線回折 (XRD, Philips 製 X'Pert) を用いたサンドマン検索法による結晶相の同定及びシングル・ライン法による平均結晶子径の測定を行った。

また、試料を濃塩酸で溶かしてアンモニア水を加えて塩基性として鉄分を水酸化鉄(III)として沈殿させ、濾過した濾液を用いて、試料中のマグネシウム量をキレート法 (0.01mol/l EDTA 水溶液) で求めた。試料中の鉄量は濾紙上の水酸化鉄(III)を塩酸で溶かし、過マンガン酸カリウムを用いた酸化還元滴定で求めた。試料中の陰イオンの濃度は、高速イオンクロマトグラフ (島津製作所製 HIC-6A) で、カラム Shim-pack-IC-A3 を用いて定量した。

2.3 合成したパイロライトの陰イオン交換性

合成した試料のうち、結晶性が比較的に良好な塩素系と硝酸系パイロライトは、層間に存在する陰イオンのイオン交換の選択性及びイオン交換量を検討した。

陽イオンの違いによる陰イオン交換性の影響を避けるため、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、硝酸ナトリウム、リン酸ナトリウムおよび硫酸ナトリウムのナトリウム塩を選定し、各陰イオン濃度が 1.0mmol/l になるように混合水溶液を調製した。この混合溶液 20ml に合成した塩素系または硝酸系パイロライト 0.1g を加え、温度 20℃、24h 振とうさせた。振とう後、この懸濁液をろ過し、ろ液中の陰イオン濃度を高速イオンクロマトグラフで測定した。

次に、塩素系パイロライトは、硝酸イオンのイオン交換実験を行った。20mmol/l の硝酸ナトリウム水溶液 10ml に試料 0.05g を加え、振とうした。このときのイオン交換実験の条件は、温度 25℃、交換時間 0.25~8h とした。イオン交換後の硝酸イオンの濃度の定量は上記と同様に行った。

2.4 パイロライトの熱処理と再生実験

パイロライトの熱分解過程は、熱重量-示差熱分析 (TG-DTA、理学電機製 TAS-300) を用いて標準試料: α-Al₂O₃、昇温速度: 10℃/min の大気中で測定した。この結果に基づいて、試料はマッフル炉で昇温速度 6℃/min、保持温度 180~400℃、保持時間 0.5h、3h として熱処理を施し、デシケーター内で放冷した。

熱処理したパイロライトの変化は、X線回折分析、赤外線吸収スペクトル (IR、島津製作所製 IR-435, KBr 法) で検討した。

熱処理したパイロライトを最初のパイロライトに戻す再生実験は、350℃、3h で焼成したパイロライト 0.1g を 0.1mol/l 硝酸ナトリウム水溶液 20ml に 12h 浸漬させた。この懸濁液を濾過後、濾紙上の残渣物を X線回折分析、IR で検討し、その結果を検討した。

3. 結果および考察

3.1 パイロライトの合成における原料配合比及び水熱温度の影響

塩素系パイロライトの合成条件について、まず、0.6mol/l の塩化マグネシウムと塩化鉄(III)の混合液をアンモニア水で pH10 に調節した後、懸濁液を 72h の水熱処理を行った。このときの Mg²⁺/Fe³⁺の原料モル配合比および水熱温度が生成物の特性に与える影響について検討した。その結果を表 1 に示す。

Mg²⁺/Fe³⁺のモル配合比が 3 の場合は、いずれの水熱温度でも薄茶色の生成物が得られ、120~150℃の水熱温度でパイロライトの生成が確認された。180℃では、パイロライトとヘマタイト (Fe₂O₃) が混在することを確認した。Mg²⁺/Fe³⁺の原料モル配合比が 4 の場合では、120~180℃の範囲で、黄白色あるいは薄茶色を示す単一のパイロライトを生成し、210℃では、パイロライトとブルーサイト (Mg(OH)₂) の混合相が認められた。

一方、Mg²⁺/Fe³⁺の原料モル配合比が 5 では、緑白色、薄茶色の生成物が得られ、120~180℃ではパイロライトの生成が確認され、150℃以上では Mg(OH)₂ が混在した。

これらの結果から、単一のパイロライトを合成するためには、Mg²⁺/Fe³⁺の原料モル配合比が 3 より大きくし、ある程度過剰の Mg²⁺が必要であることが分かった。ただし、原料配合比が 5 以上になると水溶液中に存在する Mg²⁺イオンが過剰となり、パイロライトの他に Mg(OH)₂ も沈殿するものと考えられる。

次に、生成したパイロライトの X線回折強度から結晶性を検討したところ、120℃で生成したパイロライトの回折強度は低く、且つブロードであった。150℃以上の水熱温度で生成したパイロライトの回折線強度は強くなりかつ鋭くなった。また、水熱温度 150℃とし、水熱時間を 24h から 72h へと長時間にすると、生成物の回折線強度は強くなった。

Table 1 Crystallization and coloration of products prepared from the suspension at pH10 in the Mg²⁺-Fe³⁺-Cl⁻ system by the hydrothermal treatment.

Mg ²⁺ / Fe ³⁺ (molar ratio)	hydrothermal temperature / °C			
	120	150	180	210
	coloration			
5 / 1	○	◎	●	○●
	greenish white		beige	
4 / 1	○	◎	◎	○●
	yellowish white		beige	
3 / 1	○	◎	◎	■
	beige			

◎:Pyroaurite(high crystallinity) ○:Pyroaurite(low crystallinity)
●:Brucite(Mg(OH)₂) ■:Hematite(Fe₂O₃)

Table 2 Crystallization and coloration of products prepared from the suspension at the molar ratio of $Mg^{2+}/Fe^{3+}=4/1$ by the hydrothermal treatment at 150°C for 72h.

system	pH of the suspension					
	9.2	9.6	9.8	10.0	10.2	10.4
	coloration					
$Mg^{2+}-Fe^{3+}-Cl^{-}$	■○	○■	◎■	◎	◎	◎
	brown		salmon pink		yellowish white	
$Mg^{2+}-Fe^{3+}-NO_3^{-}$	■○	■○	○■	◎■	◎■	◎■
	brown			salmon pink		
$Mg^{2+}-Fe^{3+}-SO_4^{2-}$	■	■	■○	○	○●	▲
	dark brown			brown		

◎:Pyroaurite(high crystallinity) ○:Pyroaurite(low crystallinity)
●:Brucite($Mg(OH)_2$) ■:Hematite(Fe_2O_3) ▲:Mountkeithite

Table 3 Characteristics of products prepared by the hydrothermal treatment at 150°C for 72h.

Synthesized pyroaurite	Basal spacing [nm]	Crystallite size hkl(003)[nm]	Density [$10^3kg/m^3$]	Specific surface area [$10^3m^2/kg$]
$Mg^{2+}-Fe^{3+}-Cl^{-}$	0.804	40	2.06	22.7
$Mg^{2+}-Fe^{3+}-NO_3^{-}$	0.799	40	1.92	24.1
$Mg^{2+}-Fe^{3+}-SO_4^{2-}$	0.862	12	2.26	8.0

以上の実験結果から、 Mg^{2+}/Fe^{3+} の原料モル配合比が 4 とし、150°C、72h での水熱処理を単相のパイロライトを合成する最適条件とした。

3・2 各系の懸濁液の pH が生成物に与える影響

パイロライト合成時における懸濁液の pH が重要な合成条件の一つとなりうる。そこで、塩素系、硝酸系および硫酸系原料混合溶液を用いて、 Mg^{2+}/Fe^{3+} の原料モル配合比を 4 とし、懸濁液の pH を 9.2~10.4 の範囲で変化させて 150°C、72h の水熱処理を行った。得られた生成物の色と X 線回折による同定結果を表 2 に示す。

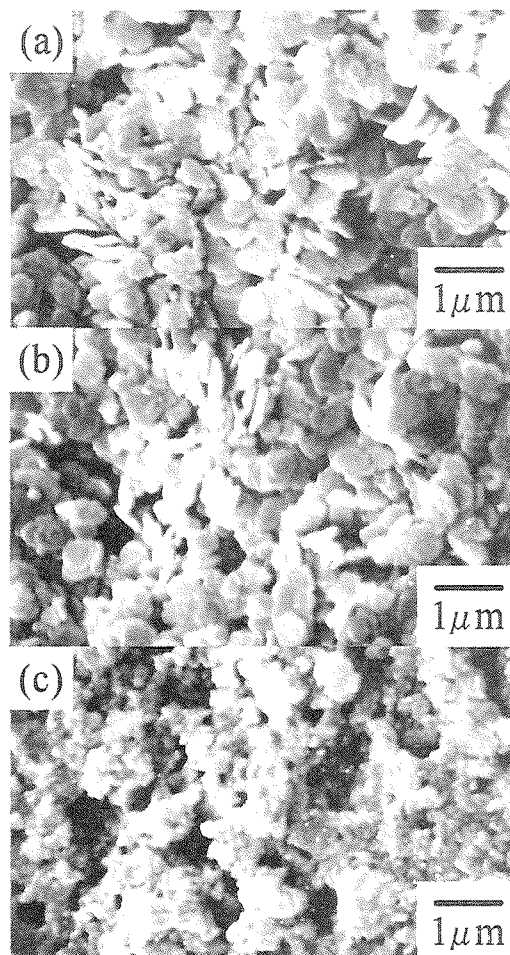
まず、合成時の pH 変化を追跡すると、水熱処理の際には、懸濁液の pH が高い方から低い方へ変化することが認められた。

塩素系の pH9.2~9.8 の範囲から得られた生成物には、ヘマタイトが混在していた。pH10 以上で単一のパイロライトが生成し、X 線回折分析結果から結晶性は高いものであった。

次に硝酸系では、何れの pH においてもヘマタイトが僅かに混在し、純粋なパイロライトは得られなかった。しかし、生成物の結晶性は塩素系と同様に高かった。

硫酸系の場合では、前者の二系と比較して、生成したパイロライトの結晶性は低く、水熱温度を高くしても結晶性の向上は認められなかった。また、pH10.4 では、Mountkeithite と類似した相を生成していた。

以上の結果から、単一のパイロライトを得るための最適条件は、塩素系原料混合溶液を用いて 0.6mol/l のマグネシウム塩と鉄(Ⅲ)塩の懸濁液の pH を 10 に調節する必要があると分かった。

Fig.1 SEM photographs of products prepared by the hydrothermal treatment at 150°C for 72h in the system (a) $Mg^{2+}-Fe^{3+}-Cl^{-}$, (b) $Mg^{2+}-Fe^{3+}-NO_3^{-}$, and (c) $Mg^{2+}-Fe^{3+}-SO_4^{2-}$.

3・3 合成した各系パイロライトの基本的性質

各パイロライトの SEM 写真を図 1 に示す。塩素系、硝酸系パイロライトでは、1 μ m 以下の均一な板状結晶であった。硫酸系では微粒子の凝集体であった。

得られた各系パイロライトの基底面間隔 (003)、平均結晶子径、密度および比表面積を測定した結果を表 3 にまとめる。

パイロライトの基底面間隔 (003) の値は、塩素系で 0.804nm、硝酸系で 0.799nm であり、張らが合成しているパイロライトの値 0.80nm とほぼ一致した結果を示した¹⁴⁾。一方、硫酸系では 0.862nm と他の二系に比較して大きな値を示した。

X 線回折線の強度が最大の 003 面から求めた平均結晶子径は塩素系、硝酸系では 40nm であったが、硫酸系のパイロライトでは 12nm と小さいものであった。

ピクノメータ法で求めた 25°C での密度は、塩素系と硝酸系で 2.06×10^3 、 $1.92 \times 10^3 kg/m^3$ であり、硫酸系では $2.26 \times 10^3 kg/m^3$ で大きな値を示した。

比表面積値の測定結果は、塩素系、硝酸系では、 22.7×10^3 、 $24.1 \times 10^3 m^2/kg$ であったが、硫酸系の比表面積値は $8.0 m^2/kg$ と低い値であった。この結果は、硫酸系は他の系と比較して平均結晶子径が小さいことから、生成したパイロライトの結晶性が低いこと、また生成したパイロライトの粒子形状が影響しているものと考えられる。

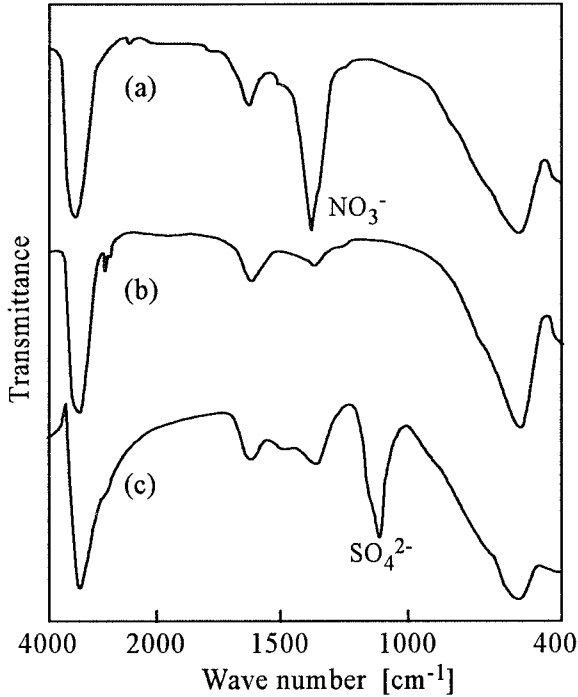


Fig.2 IR absorption spectra of products prepared by the hydrothermal treatment at 150°C for 72h in the system (a) Mg²⁺-Fe³⁺-Cl⁻, (b) Mg²⁺-Fe³⁺-NO₃⁻, and (c) Mg²⁺-Fe³⁺-SO₄²⁻.

つぎに陰イオンの存在を確認するために、各系パイロライトの赤外線吸収スペクトルを測定した。その結果を図2に示す。硝酸系では1380cm⁻¹に硝酸イオンの吸収帯、硫酸系では1115cm⁻¹に硫酸イオンの吸収帯が確認された^{17),18),21)}。なお、塩素イオンではイオン結合性が強いことからIRでは確認できなかった。

3・4 各系パイロライトの熱的性質

合成した各系パイロライトのTG-DTAの測定結果を図3に示す。塩素系パイロライトでは、188°C、312°Cおよび343°Cに大きな吸熱ピークがあり、それに伴い熱重量曲線も変化し、188°C付近までに13.6%の重量減少した後、300°C付近から再び重量減少が始まり、全重量減少が40.1%で一定になった。この合成した塩素系パイロライトの試料をアルゴン気流中(100ml/min)で熱分解させ、水分はシリカゲルで吸収させ、塩素は硝酸銀水溶液に吸収させ分解過程を確認した結果、示差熱分析で示された第1の吸熱ピークは、一般的に構造中から分離しやすい付着水および結晶水(0.72H₂O)に相当し、第二の吸熱ピークは層間水(-OH)の脱水であり、第三の吸熱ピークは脱塩素によるものであることが示された。

塩素系パイロライトのマグネシウムと鉄成分をキレート法及び酸化還元滴定による化学分析によって求め、水分量は上記のTG-DTAの結果から求めて組成比を算出した。その結果、Mg_{0.76}Fe(III)_{0.24}(OH)₂·Cl_{0.24}·0.72H₂Oの組成であると推察された。この結果から、合成したパイロライトにおけるMg²⁺/Fe³⁺の組成比は3.2となった。張らが報告したMg²⁺/Fe³⁺の組成比は3.3、Oloweの場合では3.0であることから^{13,14)}、パイロライトのMg²⁺/Fe³⁺の組成比は必ずしも一定ではなく、原料の配合比によって変化すると考えられる。

硝酸系パイロライトの場合でも同様なTG-DTA曲線が認められた。142°Cと330°Cに吸熱ピークがあり、熱重量減少が142°Cまでに10.9%、全重量減少量40.7%であった。また、塩素系お

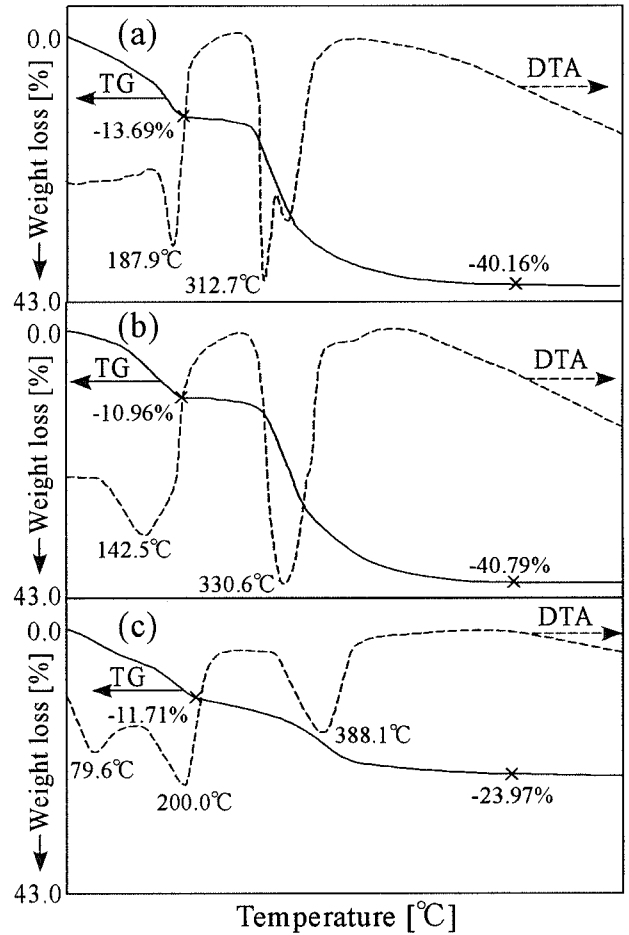


Fig.3 TG-DTA curves of products prepared by the hydrothermal treatment at 150°C for 72h in the system (a) Mg²⁺-Fe³⁺-Cl⁻, (b) Mg²⁺-Fe³⁺-NO₃⁻, and (c) Mg²⁺-Fe³⁺-SO₄²⁻.

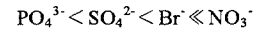
よび硝酸系とも240~260°Cの熱処理で非晶質になった。

硫酸系パイロライトの場合では、79.6°Cと200°Cおよび388°Cに吸熱ピークがあり、それにともない熱重量減少は200°Cまでに11.7%と全重量減少量23.9%であった。

3・5 塩素系、硝酸系パイロライトの陰イオン交換

硝酸イオン、臭素イオン、リン酸イオンおよび硫酸イオンの各陰イオン1mmol/lを混合した水溶液を調製し、この混合溶液に塩素系パイロライトを加えたときの陰イオン濃度変化を図4に示す。

混合溶液中の陰イオン濃度が大きく変化した順は、



であり、硝酸イオンの濃度が最も減少した。硝酸系パイロライトについても同様に陰イオン混合溶液の濃度変化を求めた。その結果を図5に示す。各陰イオン濃度の変化は塩素系パイロライトと比較して僅かであった。

塩素系パイロライトが硝酸イオンのイオン交換性が高いことに着目し、次に硝酸イオン交換容量を求めた。20mmol/l硝酸ナトリウム水溶液に塩素系パイロライトを加えたときの硝酸イオン濃度の経時変化を図6に示す。硝酸イオン濃度は0.25h以降一定しており、イオン交換は速やかに行われた。25°Cにおける吸着等温線を図7に示す。このときの硝酸イオン交換容量は0.9meq/gであった。先に求めた化学組成式から算出した理論イオン交換容量は3.2 meq/gであることから、硝酸イオンの交換率28.1%となった。IRスペクトルの測定結果、イオン交換後に

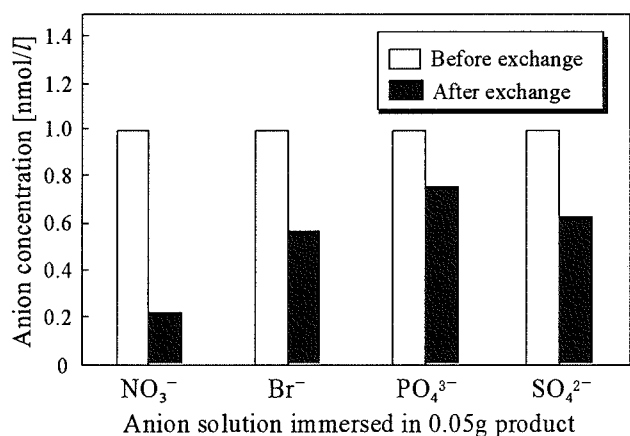


Fig.4 Anion-exchange characteristics of pyroaurite prepared in the Mg²⁺-Fe³⁺-Cl⁻ system.

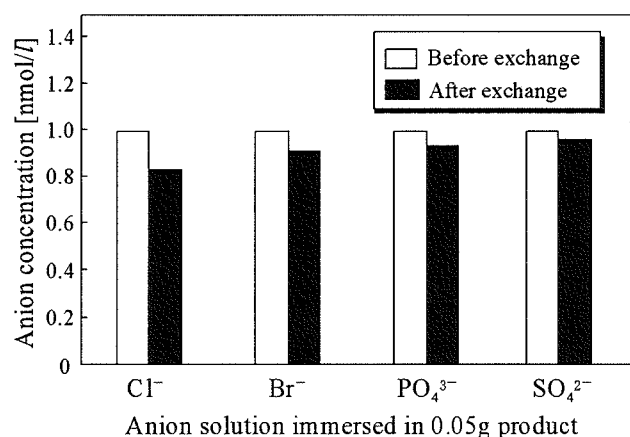


Fig.5 Anion-exchange characteristics of pyroaurite prepared in the Mg²⁺-Fe³⁺-NO₃⁻ system.

1380cm⁻¹ に大きな硝酸イオンの吸収帯が認められ、イオン交換が行われたことを確認した。

以上の結果から、塩素系パイロライトでは、PO₄³⁻,SO₄²⁻およびBr⁻に比較して硝酸イオンの高い交換性を示した。Miyata は、ハイドロタルサイトの陰イオン交換容量は SO₄²⁻<<NO₃⁻<Br⁻<Cl⁻のイオンサイズの順であると報告している⁶⁾。本研究で得られたパイロライトの陰イオン交換では、NO₃⁻イオンだけが特に選択的にCl⁻イオンと交換することを認めた。パイロライトとハイドロタルサイトのイオン交換性の違いは、複水酸化物層を構成する鉄とアルミニウムイオンのサイズの違いによる層の歪みの違いやパイロライトの複水酸化物層の表面に化学吸着することが影響すると考えられるが¹⁴⁾、今後さらに検討が必要である。

3・6 硝酸系パイロライトの再生

硝酸系パイロライトを350℃、3hで熱処理すると、IRでは硝酸イオンの1380cm⁻¹の吸収帯は消滅し、硝酸系パイロライトから硝酸イオンが脱離したことを確認した。そこで熱処理した硝酸系パイロライトに着目し、これを0.1mol/l硝酸ナトリウム水溶液に浸漬することによってパイロライト構造の再生を試みた。

熱処理後の試料では、X線回折線はブロードになり非晶質を示した。この試料を0.1mol/l硝酸ナトリウム水溶液に浸漬したところ、X線回折強度が弱いもののパイロライトの回折線と同定できた。IR分析の結果、1380cm⁻¹に硝酸イオンの大きな吸収

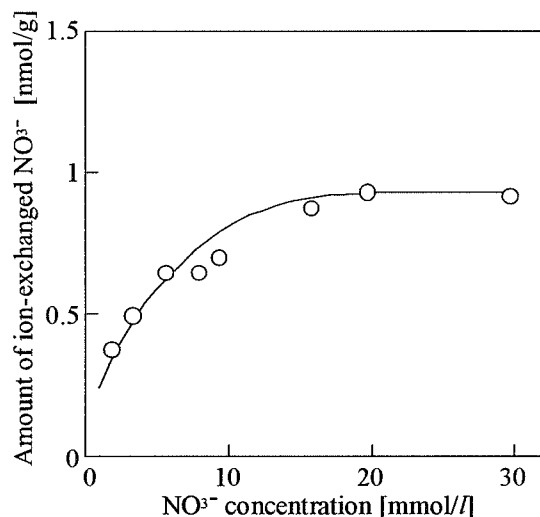


Fig.6 Relation between NO₃⁻ concentration and anion-exchange time of pyroaurite prepared in the Mg²⁺-Fe³⁺-Cl⁻ system.

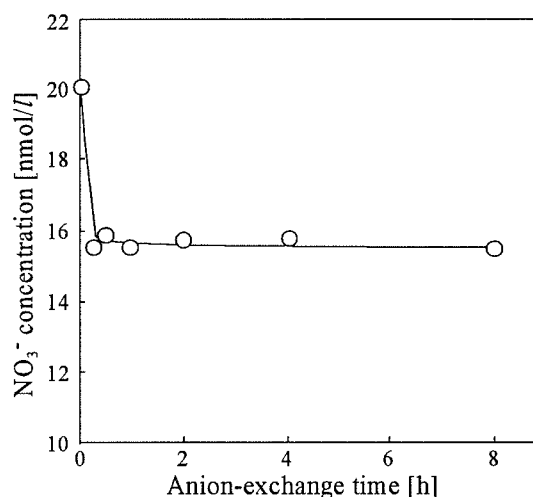


Fig.7 Ion-exchange isotherm for NO₃⁻ ion of pyroaurite prepared in the Mg²⁺-Fe³⁺-Cl⁻ system.

帯が認められた。このパイロライトを再び同じ条件で熱処理し浸漬を繰り返しても同じ結果が得られた。なお、合成した硝酸系パイロライトの平均結晶子径は40nmであったが、再生したものは11nmまでしか再生しなかった。また、再生したパイロライトの基底面間隔は0.793nmであり、元のパイロライトの基底面間隔0.799nmと殆ど同じ値を示した。

以上の結果から、熱処理して熱分解された硝酸系パイロライトは硝酸ナトリウム水溶液に浸漬することによって水溶液中の硝酸イオンを取り込みパイロライトの結晶構造が再生することが確認できた。このことは、熱処理したパイロライトが水処理における硝酸イオンの回収剤として利用できる可能性を示唆するものと考えられる。

4. 結論

パイロライトの層間に存在する陰イオンに着目し、塩素イオン、硝酸イオンおよび硫酸イオンを選択して、パイロライト合成における陰イオン種の影響を検討した。また、合成したパイロライトの性質について検討した。その結果、つぎのことが明らかとなった。

1. Mg²⁺/Fe³⁺のモル配合比4とし、pH10に調整した後、150°C、72hの水熱処理することによって、塩素系原料混合溶液から、単一のパイロライトが得られた。硝酸系原料溶液からは、パイロライトの他に僅かにヘマタイトが混在し、硫酸系では、単一のパイロライトが得られたが結晶性は低いものであった。

2. 合成した各系のパイロライトの基底面間隔、平均結晶子径(003面)、密度、比表面積を測定した結果、塩素系と硝酸系パイロライトではほぼ同じ値を示したが、硫酸系では異なっていた。

3. 本研究で合成した塩素系パイロライトの組成を化学分析、熱分析した結果、Mg_{0.76}Fe(III)_{0.24}(OH)₂·Cl_{0.24}·0.72H₂Oと推定された。

4. 塩素系パイロライトの陰イオン交換容量はPO₄³⁻<SO₄²⁻<Br⁻≪NO₃⁻の順であり、この4種の陰イオンの中では、硝酸イオンのイオン交換容量が大きな値を示した。

5. 硝酸系パイロライトは、350°C、6hの熱処理で、硝酸イオンが脱離し、その後、硝酸ナトリウム水溶液に浸漬すると、パイロライト構造が再生した。

文 献

- 1) S. Miyata, *Clays Clay Miner.*, **23**, 369(1975).
- 2) S. Miyata, A. Okada, *Clays Clay Miner.*, **25**, 14(1977).
- 3) S. Miyata, *Clays Clay Miner.*, **28**, 50(1980).
- 4) T. Sato, K. Kato, T. Endo, M. Shimada, *Reactivity of Solids*, **2**, 253(1986).
- 5) T. Sato, M. Tezuka, T. Endo, M. Shimada, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **39**, 275(1987).
- 6) S. Miyata, *Clays Clay Miner.*, **31**, 305(1983).
- 7) G. W. Brindley, S. Kikkawa, *Clays Clay Miner.*, **28**, 87(1980).
- 8) W. T. Reichle, *Solid States Ionics.*, **22**, 135(1986).
- 9) G. Geismar, J. Lewandowski, *Chemiker-Zeitung*, **115**, 297(1991).
- 10) C. Misra, A. J. Perrotta, *Clays Clay Miner.*, **40**, 145(1992).
- 11) L. Chatelet, J. Y. Bottero, J. Yvon, A. Bouchelaghem, *Colloids Surf. A*, **111**, 167(1996).
- 12) R. Allmann, *Acta Cryst.*, **B24**, 972(1968).
- 13) A. Olowe, *Advances in X-Ray Analysis*, **38**, 749(1995).
- 14) 張無限, 坂根英人, 初鹿敏明, 木野村暢一, 鈴木喬, *Inorganic Materials*, **3**, 225(1996).
- 15) H. C. B. Hansen, C. G. Koch, *Applied Clay Science*, **10**, 5(1995).
- 16) H. C. B. Hansen, R. M. Taylor, *Clay Miner.*, **26**, 311(1991).
- 17) 坂根英一, 初鹿敏明, 木野村暢一, 鈴木喬, *Inorganic Materials*, **14**, 132(1997).
- 18) 板坂直樹, 高梨啓和, 平田誠, 羽野忠, 用水と廃水, **141**, 195(1999).
- 19) 服部敏, 高橋寛, 松田元秀, 三宅通博, *J. Soc. Inorg. Mater. Jpn.*, **111**, 113(2004).
- 20) W. Zhang, N. Kinomura, H. Sakane, T. Suzuki, *Inorganic Materials*, **2**, 480(1995).
- 21) 田中誠之, “赤外・ラマン分析、基礎分析化学講座16”, 共立出版(1970)p.63.