



|                  |   |
|------------------|---|
| Title            | 三フッ化ホウ素系触媒に関する研究（第7報）：水和無機塩類に対するBF <sub>3</sub> の吸着                               |
| Author(s)        | 米田, 徳彦; Yoneda, Norihiko; 武者, 孝典 他  |
| Citation         | 北海道大學工學部研究報告, 65, 119-125   |
| Issue Date       | 1972-12-16  |
| Doc URL          | <a href="https://hdl.handle.net/2115/41106">https://hdl.handle.net/2115/41106</a> |
| Type             | departmental bulletin paper   |
| File Information | 65_119-126.pdf  |



# 三フッ化ホウ素系触媒に関する研究 (第7報)

水和無機塩類に対する  $\text{BF}_3$  の吸着

米田 徳彦\* 武者 孝典\*

青村 和夫\*\* 大塚 博\*

(昭和47年4月28日受理)

## Studies on $\text{BF}_3$ Complex Catalyst (VII)

$\text{BF}_3$  Adsorption on some Inorganic Hydrate Compounds.

Norihiko YONEDA    Takanori MUSHA  
Kazuo AOMURA     Hiroshi OHTSUKA

### Abstract

$\text{BF}_3$  adsorption on some inorganic hydrate compounds, such as  $\text{CaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x=2\sim6$ ),  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  etc, was observed.

Inorganic substances were crushed to 150 mesh size powder and made into pellets (7 mm $\phi$  × 4 mmh).  $\text{BF}_3$  adsorption was conducted under atmospheric pressure and at room temperature.

In the case of using nonhydrated calcium chloride, the amount of  $\text{BF}_3$  adsorption was almost negligible. In the case of using hydrated calcium chloride, the amount of  $\text{BF}_3$  adsorbed increased directly in proportion to the amount of hydrated water.

The temperature dependence of the amount of  $\text{BF}_3$  adsorption to the  $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  had the same tendency as that of the  $\text{BF}_3$  adsorption to water.

In the case of using highly hydrated salts, such as  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , part of the water was separated from the salts with the progress of  $\text{BF}_3$  adsorption. Some of the hydrated salts such as  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  showed color changes by  $\text{BF}_3$  adsorption.

In the case of using  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , it was found that  $\text{BF}_3$  was apparently adsorbed by 3 moles of  $\text{H}_2\text{O}$  among 5 moles of the hydrated water at a temperature range of  $-20^\circ\text{C} \sim 0^\circ\text{C}$ . However, at  $0^\circ\text{C}$  and higher, and by the rapid introduction of  $\text{BF}_3$ , 2 moles of  $\text{H}_2\text{O}$  were separated in the form of  $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$  complex and 2 moles of  $\text{BF}_3$  was adsorbed to 3 moles of  $\text{H}_2\text{O}$  in the  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Judging from the results of the infrared spectroscopic analysis,  $\text{BF}_3$  seems to be adsorbed by the water directly coordinating to the Cu atom.

### 1. 緒 言

前報<sup>1)</sup>において、固体リン酸および活性炭に対する  $\text{BF}_3$  の吸着現象について観察を行なった。本報では、塩化カルシウム、モリブデン酸、硫酸銅、硝酸銅、塩化バリウム、硫酸亜鉛、炭

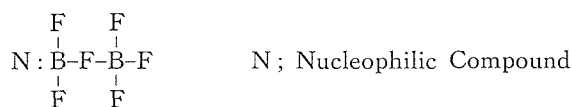
\* 応用化学第3講座

\*\* 工業分析化学第2講座

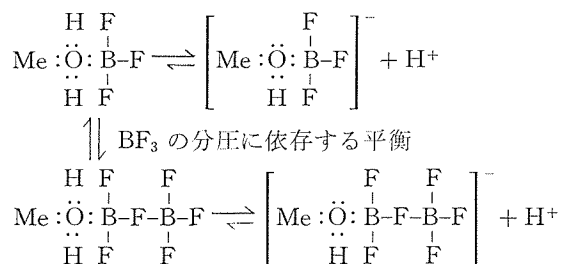
酸ナトリウム、クロム酸ナトリウムなどの各種塩における結晶水、構造水などへの  $\text{BF}_3$  吸着を行なった結果について報告する。

Kelly ら<sup>2)</sup> は  $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BeSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_3(\text{P}_3\text{O}_{10})_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  および  $\text{Fe}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  などの水和塩を種々合成してこれらの結晶水あるいは構造水に  $\text{BF}_3$  を吸着させている。それによると、これらの無水和塩は  $\text{BF}_3$  をほとんど吸着しないが、水和物の各塩は室温大気圧下で水和している水 1 モルあたり  $\text{BF}_3$  1 モルを吸着するという。

また、過剰な  $\text{BF}_3$  があるときは、次式のような Singly bridged dimer を形成し、この錯合体は  $\text{BF}_3$  の monomer より電子親和性が強くなると考えている。



すなわち、このような水和金属と  $\text{BF}_3$  の結合は次式のように示されるとしている。



## 2. 実験方法

各種無機塩は市販品をそのまま使用した。これらの塩は乳鉢で 150 メッシュ以下に粉碎し、節分けしたのち錠剤成型器で直径 7 mm, 長さ 3 mm の粒状にし、前報の方法に準じて  $\text{BF}_3$  ガスを吸収させた。

表 1 種々水和無機塩に対する  $\text{BF}_3$  吸着

| 吸着媒   | 粒度 (mesh) | 吸着媒 1 g あたりの $\text{BF}_3$ 吸着量 (g) | 結晶水 1 g あたりの $\text{BF}_3$ 吸着率 (モル%) | 吸着後の状態   |
|---|-----------|------------------------------------|--------------------------------------|----------|
| $\text{Ca}(\text{OH})_2$                                      | 150~      | 0.491                              | —                                    | —        |
| $\text{H}_2\text{M}_0\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$     | "         | 0.0603                             | 10.4                                 | —        |
| $\text{CaCl}_2$   |           | 0.05                               | —                                    | —        |
| $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$                     |           | 0.484                              | 52.3                                 | —        |
| $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$                     |           | 0.810                              | 54.6                                 | 水分遊離     |
| $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$                     |           | 1.09                               | 59.5                                 | "        |
| $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$                      | 150~      | 0.018                              | 4.92                                 | —        |
| $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$                     | 65~150    | 0.725                              | 58.5                                 | 青 → 緑    |
| $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$          | "         | 0.457                              | 54.4                                 | —        |
| $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$                     | "         | 0.316                              | 57.0                                 | —        |
| $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$                     | "         | 1.17                               | 10.2                                 | 水分遊離     |
| $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$           |           | 2.54                               | 10.6                                 | "        |
| $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ |           | 0.165                              | 35.8                                 | ダイダイ → 赤 |

### 3. 実験結果ならびに考察

#### 3.1 BF<sub>3</sub>の吸着量およびその性状に対する考察

種々の無機塩に吸着したBF<sub>3</sub>量およびその性状などについて観察した結果を第1表に示す。

無機結晶に対するBF<sub>3</sub>の吸着量はその結晶の種類, 吸着温度などにより異なる。結晶水を含まない場合のBF<sub>3</sub>吸着量はきわめて少量である。たとえば, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaCl<sub>2</sub>あるいはモレキュラーシーブなどに対しては吸着媒1gに対し0.003~0.5g程度のBF<sub>3</sub>しか吸着しない。また, モレキュラーシーブの場合は, 4Aおよび5Aの細孔径はそれぞれ4Åおよび5Åであるから, BF<sub>3</sub>を吸蔵するのに必要な細孔径を有さないが, 13Xの場合はBF<sub>3</sub>を吸蔵するのに必要な細孔径を有している。したがって, BF<sub>3</sub>吸着量は4Aや5Aの約2倍量であるが, それでも他の担体に比較すると少量である。

塩化カルシウム類はその水和量に応じてBF<sub>3</sub>吸着量が増加する。この場合, 水和量にかかわらず, 結晶水1モルあたりに吸着するBF<sub>3</sub>量はほぼ一定である。したがってBF<sub>3</sub>は結晶水に選択的に吸着していることがうかがわれる。

また, CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>Oに対するBF<sub>3</sub>吸着量の温度依存性は第1図に示されるように吸着温度に対し直線関係がある。

一方, 単独の水に対して得られる同様の関係式はBF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>Oモル比 = -0.0025

t + 1.005 (t = °C) であるが, 第1図の直線もこの関係式に対しほぼ平行である。このことからBF<sub>3</sub>が塩化カルシウムの結晶水に選択的に吸着しているものと考えられる。

ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O および Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O の場合, その結晶水に対して理論量 (BF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>Oモル比1) 以上のBF<sub>3</sub>を吸収する。これらはBF<sub>3</sub>の吸着により結晶水が結晶表面に遊離してくることからBF<sub>3</sub>に対する親和力の大きい結晶水が結晶表面より浸出してこの水にBF<sub>3</sub>が飽和するまで吸着し, さらに結晶水の遊離した空間にもBF<sub>3</sub>が吸蔵されたためと考えられる。

#### 3.2 硫酸銅水和塩に対するBF<sub>3</sub>の吸着

市販特級CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O (和光純薬K.K.製)を乳鉢により250 mesh以下に粉碎し, これを錠剤整形器で径4 mm, 高さ4 mmに整形し, 前報の方法で-40~35°Cの範囲でBF<sub>3</sub>を吸収させた。結果を第2表に示す。

吸着温度が-20°C~0°Cの範囲ではCuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>Oに対するBF<sub>3</sub>吸着量はほぼ一定であり, 見かけ上5分子の水に対し3分子のBF<sub>3</sub>が吸着したように見える。-40°Cの場合はBF<sub>3</sub>吸着量は少量であり, 結晶水とBF<sub>3</sub>との間に反応が起きていないものと思われる。また, 0°C以上で

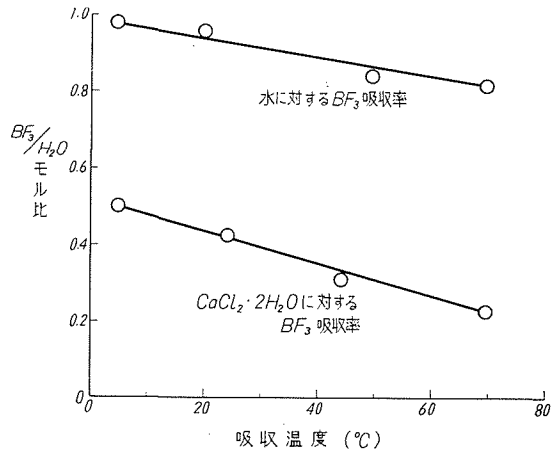


図1 BF<sub>3</sub>吸着量の温度による影響

表2 CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>Oに対するBF<sub>3</sub>の吸着

| 吸着温度 (°C) | CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O 採取量 (g) | BF <sub>3</sub> 吸着量 (g) | 結晶水1モル当りのBF <sub>3</sub> 吸着率 (モル%) |
|-----------|--|-------------------------|------------------------------------|
| -40       | 25.0   | 0.6                     | 1.8                                |
| -20       | 30.0   | 28.0                    | 68.9                               |
| 0~20      | 25.0   | 13.1                    | 64.3                               |
| 20~40     | 25.0   | 13.4                    | 65.8                               |

BF<sub>3</sub>の吸着をおこなわせると、結晶水が結晶より浸出する現象が認められ、かつ全BF<sub>3</sub>吸収量が増加した。この現象は、BF<sub>3</sub>導入速度が速い場合とくに顕著である。このようにして前報第1図のBF<sub>3</sub>吸収装置の底に浸出した液体をガラスフィルターによりろ過し、その組成を分析した。結果を第3表に示す。浸出した液体は、第3表から明らかなようにH<sub>2</sub>OとBF<sub>3</sub>がほぼモル比1の組成のものでありかつCuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>Oの結晶水5分子中の2分子のH<sub>2</sub>Oに相当する。したがってCuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>Oに0°C以上で早い速度でBF<sub>3</sub>を吸着させるときは水和している5

分子の水のうちの2分子がBF<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>Oとして浸出してくるものと考えられる。また、このようにして一部のBF<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O錯体が浸出した残りの結晶についての組成を第4表に示す。第4表から明らかなように、結晶に残存する分子の水に対し2分子のBF<sub>3</sub>が吸着している。また、CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>Oを140°Cで加熱しCuSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>Oとなったものに対してはBF<sub>3</sub>はほとんど吸着しないことから結局CuSO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>Oに対し2分子の水がBF<sub>3</sub>とモル比で1の錯体BF<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>Oを形成し他の1分子の水に対してはBF<sub>3</sub>は配位しないものと考えられる。

### 3.3 硫酸銅水和塩に吸着したBF<sub>3</sub>の安定性

CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>Oに0°CでBF<sub>3</sub>を吸着させ、そのBF<sub>3</sub>安定性を前報のBF<sub>3</sub>吸収装置により20°Cで通気をおこなうことにより観察した。第2図に通気時間とBF<sub>3</sub>離脱率との関係を示す。比較のため固体リン酸BF<sub>3</sub>の場合についても併

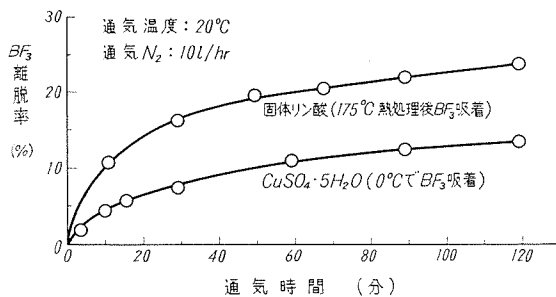


図2 通気によるBF<sub>3</sub>の離脱

示す。CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>Oに吸着したBF<sub>3</sub>は固体リン酸に吸着したBF<sub>3</sub>よりも通気によるBF<sub>3</sub>離脱率が小さい。これは、固体リン酸の場合も吸着したBF<sub>3</sub>が安定に固体リン酸表面上のリン酸と配位していない(たとえば、固体リン酸表面上のリン酸がBF<sub>3</sub>の吸着に対し有効な配位をとっていないこと、あるいはBF<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>Oに比較してBF<sub>3</sub>-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>が通気に対して不安定であることなどが考えられる)のに比較してCuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>Oは比較的安定なその結晶にBF<sub>3</sub>が配位したためと考えられる。

### 3.4 CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O·3BF<sub>3</sub>の構造

CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>Oはその1モルに対しほぼ3モルのBF<sub>3</sub>を吸着するが、これまでの考察により5分子の結晶水のいずれかにBF<sub>3</sub>が配位するものと考えられる。この点を明らかにするため、まずCuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>Oの示差熱分析をおこないその結晶水について検討をおこなう。

CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>Oを0.5 cc採取し昇温速度2°C/minで得られた示差熱分析曲線を第3図に示す。第3図において100°C前後の最初のピークはCuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>Oの脱水によるものであり120°C

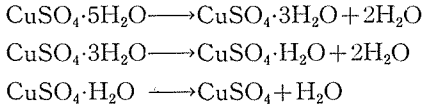
表3 CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>OにBF<sub>3</sub>を吸着させたさいに浸出する溶液中のBF<sub>3</sub>の定量

|  |          |            |
|--|----------|------------|
| CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O 採取量 | 24.1 (g) | 0.0966(モル) |
| BF <sub>3</sub> 吸着量                      | 26.1     | 0.370      |
| 浸出した溶液の量                                 | 16.6     |            |
| 溶液中のBF <sub>3</sub> の量                   | 13.06    | 0.1925     |
| 溶液中の水の量                                  | 3.54     | 0.1960     |

表4 残留する結晶水と吸着BF<sub>3</sub>

|  |          |            |
|--|----------|------------|
| CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O 採取量 | 24.1 (g) | 0.0966(モル) |
| 結晶中に吸着されたBF <sub>3</sub> 量               | 13.04    | 0.192      |
| 残留する3分子の結晶水                              | 5.23     | 0.290      |
| " 2分子 "                                  | 3.49     | 0.193      |

付近の第2ピークは、 $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ からの $2\text{H}_2\text{O}$ の脱水によるものである。最後の $250^\circ\text{C}$ 付近のピークは $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ から $\text{H}_2\text{O}$ 分子の脱水である。したがって $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ は次の3段階を経て $\text{CuSO}_4$ となる。



さらに加熱をつづけると $\text{CuSO}_4$ は $600^\circ\text{C}$ 付近で $\text{CuSO}_4 \cdot \text{CuO}$ さらに $\text{CuO}$ となり $1050^\circ\text{C}$ で $\text{Cu}_2\text{O}$ となる。

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 分子中の5分子の結合水は第4図のような構造であると報告されている<sup>3)</sup>。すなわち、 $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_4]$ の平面四配位構造をとり、その上下から $\text{SO}_4$ のOに狭まれた八面体六配位構造をなし、1分子の $\text{OH}_2$ が $\text{SO}_4$ のOと配位している $\text{OH}_2$ との間で水素結合により連なった構造である。したがって、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ に含まれている5分子の結晶水のうち4分子はCuに配位した結晶水であり、他の1分子は結晶の格子間をうめているもので配位水と水素結合しておりその結合力は弱い。

配位している結晶水についてもそれらは同じ結合力で配位しているのではなく、Cu以外の何と結合しているかにより結合力に差が生ずる。結局、熱分解の第1段階で格子空間をうめている結晶水とそれとほぼ同じ結合力の配位水が脱水する。第2段階ではそれらよりも強く配位している配位水2分子が脱水し、最後に残った1分子の配位水はかなり強力に配位しているものと考えられる。

次に、 $\text{BF}_3$ がこれらの水のうちのどのように配位するかを赤外吸収スペクトルを解析すること

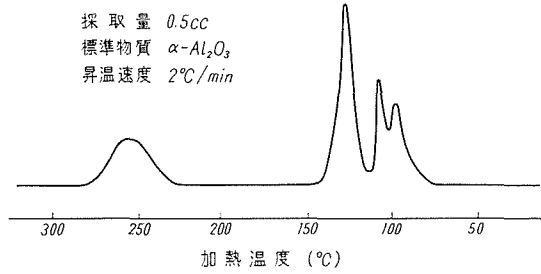


図3  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ のD.T.A曲線

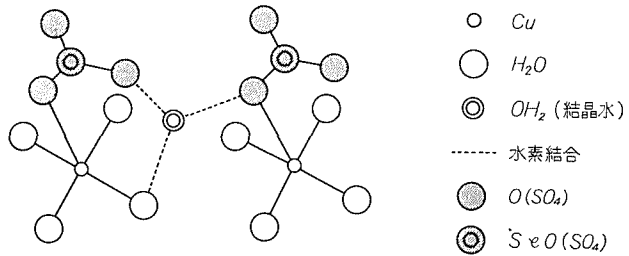


図4  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の構造

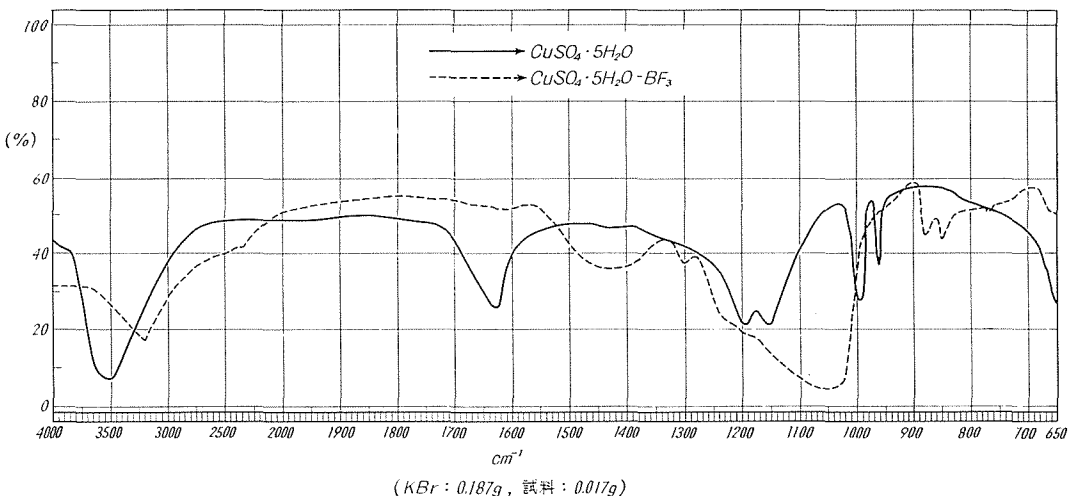


図5  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  および  $\text{BF}_3$  を吸着させた  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  の赤外吸収スペクトル図

とにより検討する。

粉碎乾燥した 250 mesh 以下の 0.187 g の KBr に試料  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  を 0.0018 g 混合し錠剤成型器で常温, 2 mmHg, 10 分間排気後, 排気を続けながら 10 ton/cm<sup>2</sup> で 10 分間加圧する。また,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  に  $\text{BF}_3$  を吸着させたものについても同様の装作で錠剤を作成しこれらについての赤外分光吸収スペクトルを測定した。第 5 図に示す。

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  の赤外分光吸収スペクトルの主要な吸収は 7 本認められる。3450 cm<sup>-1</sup> の吸収は Cu-OH の OH にもとづく伸縮振動と考えられ, この倍音が 1630 cm<sup>-1</sup> 付近に現われている。また, 1180 cm<sup>-1</sup> 付近の大きな吸収は  $\text{SO}_4^{2-}$  によるものであり, この結合にもとづく吸収は 665 cm<sup>-1</sup> にも現われている。975 cm<sup>-1</sup> を中心とした 2 本のすどい吸収は Cu-O 結合によるものと考えられる。Miller らは 10 種の異なった硫酸塩の赤外分光吸収スペクトルを検討し<sup>4)</sup>, 1130~1080 cm<sup>-1</sup> 付近と 680~610 cm<sup>-1</sup> 付近に  $\text{SO}_4^{2-}$  の吸収が現われることを指摘している。

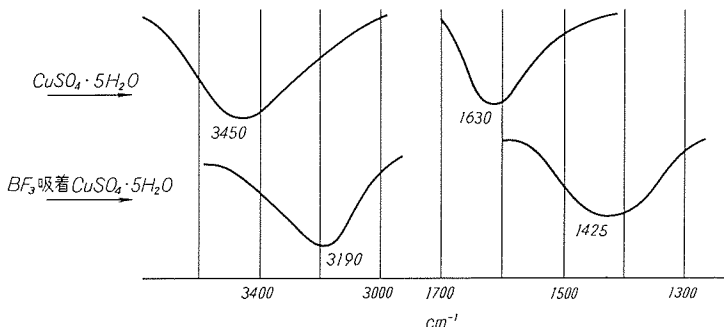


図 6  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  および  $\text{BF}_3$  を吸着させた  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  の赤外吸収スペクトルの特性吸収

この  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  に対して,  $\text{BF}_3$  を吸収した場合の赤外分光吸収スペクトルの大きな変化を示す部分を第 6 図に示す。

OH の吸収にもとづく 3450 cm<sup>-1</sup> が 3190 cm<sup>-1</sup> に, 1630 cm<sup>-1</sup> が 1425 cm<sup>-1</sup> と  $\text{BF}_3$  を吸収させたことによりそれぞれ低波数側へシフトしている。このことは金属に配位する水に対し  $\text{BF}_3$  を吸着させることにより金属との結合が弱められたことにほかならない。結晶中に存在する水が第 3 物質の化学吸着によって低波数側にシフトする現象は Basila らによって報告されている<sup>5)</sup>。彼らはシリカアルミナ表面に存在する SiOH (Silanol 基) が 3745 cm<sup>-1</sup> に吸収をもつことを確かめ, この触媒表面に対し 150°C でピリジンを吸着させた結果, 表面の SiOH に対してピリジンの N 原子が化学的に結合し  $\text{N} \cdots \underset{\text{O}}{\text{H}}$  なる水素結合が形成された結果, 3000 cm<sup>-1</sup> を中心に低波数側へシフトして幅広い吸収が観察されることを報告している。このことから明らかのように, 低波数側へのシフトは結晶水のうちのイオンに配位している水分子に  $\text{BF}_3$  が吸着した結果生じたものと考えられる。また,  $\text{BF}_3$  の結晶水への吸着時に発熱を伴って脱水がおき, その位置に  $\text{BF}_3$  が置換されることも考えられるが,  $\text{SO}_4$  に対する吸着ピークが不明瞭であって識別できなかった。しかし, この点は十分に起りうる現象と考えられる。また, 格子空間を満たす水への  $\text{BF}_3$  の配位は不可能と考えられる。すなわち,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  を加熱して  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  を得, これについての赤外分光吸収スペクトルと,  $\text{BF}_3$  を吸収させて得られたスペクトル間には全く差が生じていなかったことからこの水に対する  $\text{BF}_3$  の配位は生じないものと思われる。

#### 4. 結 言

結晶水を含まない無機物への  $\text{BF}_3$  の吸着量は、結晶水を含む無機物に対する  $\text{BF}_3$  吸着量に比較してきわめて少量であった。たとえば、塩化カルシウムの場合、 $\text{CaCl}_2$  に対してはほとんど  $\text{BF}_3$  を吸着しないが、結晶水が増加するにつれ、すなわち  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  さらに  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  となるにしたがって、 $\text{BF}_3$  吸着量はその水和量に比例して増加した。また、吸着温度の変化による  $\text{BF}_3$  吸着に対する影響は、水に対する場合の傾向とほぼ一致した。また、 $\text{BF}_3$  はこれらの結晶水を含む物質に対して水和量が多い場合にはほぼ当モル吸着したが、たとえば  $\text{CaCl}_2 \cdot 4-6\text{H}_2\text{O}$  や  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  などの場合は、 $\text{BF}_3$  の吸着により結晶水が結晶表面より遊離してくることが見出された。また、 $\text{BF}_3$  の吸着により変色する物質も存在した。

硫酸銅に対して  $\text{BF}_3$  の吸着を種々条件下でおこなった結果、 $-20 \sim 0^\circ\text{C}$  で  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  の5分子の水に対し、3分子の  $\text{BF}_3$  が見かけ上吸着されたが、 $-40^\circ\text{C}$  では  $\text{BF}_3$  の吸着はほとんど認められなかった。また、 $0^\circ\text{C}$  以上では  $\text{BF}_3$  の吸着にともなって5分子の結晶水のうち、2分子だけ浸出してくることが認められた。この場合  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  に対し  $\text{BF}_3$  2モル吸着したものが得られた。また、加熱処理により得た  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  の組成の物質には  $\text{BF}_3$  は全ったく吸着せず、結局赤外分光吸収スペクトルなどからの解析により、 $\text{BF}_3$  は金属に配位する水に対してのみ吸着されるものと考えられた。この場合  $\text{BF}_3$  吸着処理温度が高いと同時に2分子の水が脱水するがこの個所にも  $\text{BF}_3$  が置換されている可能性も指適した。したがって、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  に吸着される  $\text{BF}_3$  は、他の結晶水を含む無機物に吸着している  $\text{BF}_3$  よりも一層安定であることが考えられ、このことは通気による実験によっても確認された。

#### 参 考 文 献

- 1) 米田徳彦, 相米正道, 大塚 博: 北大工学部研究報告, 65号, 109 (1972).
- 2) Knight, H. M., Kelly, J. T.: Ind. Eng. Chem., 51, 1355 (1959).
- 3) 舟木: 人工鉱物討論会講演要旨集 (1961).
- 4) Miller, Wilkins: Anal. Chem., 24, 1253 (1952).
- 5) Basila, M. R., Kantner, T. R., Rhee, K. H.: J. Phys. Chem., 68, 3197 (1964).