

氏 名	藤 江 忠 雄 ふじ え ただ お
学 位 の 種 類	薬 学 博 士
学 位 記 番 号	論 薬 博 第 48 号
学位授与の日付	昭 和 42 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	結 晶 性 アル ミ ノ ケ イ 酸 塩 の 物 理 化 学 的 研 究

論文調査委員 (主 査) 教 授 中 垣 正 幸 教 授 宇 野 豊 三 教 授 大 崎 健 次

論 文 内 容 の 要 旨

アルミノケイ酸塩には制酸剤などに用いられる合成および天然ケイ酸アルミニウムのような医薬品があり、また沸石類のように特異な性質をもつ物質もある。前者はゲル状で化学組成や性質などが一定しないが、後者は単一の結晶性物質であって化学組成や性質は一定と考えられ、かつ分子篩 (Molecular Sieve) 作用といわれる特殊な吸着作用によってガスの分離精製用剤、触媒および吸着剤とくに優秀な脱水剤などとして工業的にも実験室的にも広く利用されている。

本論文においては、文献で示された方法とは異なり、種々の原料を用い、かつこれらを混合して得られるゲルを一旦乾固することなく、またオートクレープを使用せずに開管で比較的低温条件で直接加温する方法によって分子篩として有用な A 型および X 型ゼオライトの良好な結晶が生成することを明らかにした。また加えた溶液原料ならびに得られた結晶中に含まれるアルミニウムおよびケイ素の量を分析して収率を求めるとともに各々の元素の移動状態について研究し、シリカアルミナ比がほぼ 2 のときに収率は極大を示し、3.5 以上ではアルミナが僅かにとり込まれシリカが溶出するために収率は減少することを明らかにした。このように結晶化にともなって原料ゲルと水溶液の間にシリカとアルミナの移動が行なわれるために、原料ゲルを乾固せずに結晶化処理を行なう方がより結晶化度の高い結晶が得られるものと考えられる。

次に X 線回折を用いて結晶化度の変化を求めると A 型結晶は原料混合濃度を大にすれば結晶化速度は大になるが、生成した試料の結晶化度は濃度により影響されない。一方 X 型結晶では濃度を大にすれば結晶化速度は大になるが結晶化度は不十分で、濃度を小にすれば結晶化度の良好な結晶を得ることを明らかにし、0.2 mole/L 附近の濃度が結晶化に最適であることを見出した。またシリカアルミナ比が 2 または 2 よりも小なときに硫酸ナトリウムを加えておくと分子化合物 (ノゼライト) が生成すること、およびこれが必ず A 型結晶を経て生成し、中間体の A 型ゼオライトの生成は硫酸ナトリウムによって促進せしめられることを見出した。

次にこれら合成ゼオライトの熱分析を行ない、A型およびX型ゼオライトを800°以上に加熱すると一旦無晶形になったのち Carnegieite または Nepheline に転移するが、これらの転移ピークともとの結晶の結晶化度との間にはよい相関関係があること、X型結晶の脱水吸着曲線を分離解析して附着水と結晶水の割合を求めうることなどを示し、ゼオライトの脱水熱を求めた。また窒素ガス吸着を行ない、原料ゲルの加熱処理の際には、まず無晶形のままで単分子飽和吸着量および含水率の低下がおこり、次に結晶化が進行して単分子飽和吸着量および含水率の増大がおこることを見出し、かつ Na-X 型ゼオライト結晶では単分子飽和吸着量および内部表面積とX線回折から求めた結晶化度との間にいずれも良い相関性を認め、これはゼオライトの結晶では内部表面積が全表面積中95%以上を占めているためであることを明らかにした。なおゼオライトのイオン交換による内部表面積および含水率の変化をも明らかにした。

このように本論文においては先ず各種の原料を用いて結晶性ゼオライトの新しい合成法について検討し、また結晶化過程におけるケイ素およびアルミニウムの移動について研究した。次いでX線回折法および熱分析法を用いて合成試料の結晶化度を測定する方法を検討し、著者の得た結晶は市販品よりもはるかに結晶化度が大であることを示した。またA型ゼオライトの生成は硫酸ナトリウムの存在によって促進されることを見出し、かつA型結晶と硫酸ナトリウムが分子化合物を生成する過程についても研究した。さらに熱分析法および BET 吸着法を用いてゼオライトの水蒸気および窒素ガスの吸着性について研究し結晶格子内の空孔が満たされて後に無晶形部分の外部表面上に多分子吸着層が形成されることを明らかにし、またゼオライト結晶のイオン交換によるこれらの性質の変化をも研究した。

論文審査の結果の要旨

本論文は、分子篩として最近注目されており、また医薬品として用いられる合成ケイ酸アルミニウムとも関連のある結晶性アルミノケイ酸塩の合成反応および合成結晶の物理化学的性質に関するものである。

著者はまず2、3の新しい合成法を試み、かつX線回折法および熱分析法による結晶化度の測定方法を検討し、市販品よりもはるかに結晶化の良好なる試料を得ることに成功し、かつ結晶化過程におけるケイ素およびアルミニウムの移動なども明らかにした。つぎに主として熱分析法および吸着法を用いて、合成試料の気体吸着について研究し、結晶部分の格子内空孔が満たされてのちに無晶形部分の外部表面上に多分子吸着層が形成されることを明らかにし、またイオン交換によるゼオライト結晶の性質の変化についても研究した。

以上の研究は薬品物理化学上価値あるものと認められ、ケイ酸塩の化学の発展に寄与するところが大きい。したがって本論文は薬学博士の学位論文として価値あるものと認定する。