

アロフェン・イモゴライトの水分保持・吸着特性と微細構造

軽部 重太郎*

Water retention, adsorption, and microstructure of allophane and imogolite

Jutaro KARUBE*

* Faculty of Agriculture, Ibaraki University, Ami-machi, Ibaraki-ken 300-0393 Japan

1. はじめに

火山灰土は乾燥によって不可逆的に凝集し、水分保持特性が大きく変化する。そのため、火山灰土の物理性を調べるときには、事前に乾燥してもよいものかなど戸惑うことが少なくない。ここでは、そのような疑問に関連して、湿った状態と乾いた状態におけるアロフェンとイモゴライトの基本的な性質について、測定結果を中心に紹介する。なお、水に分散した状態での性質については文献(軽部・足立, 2003)を参照されたい。

ここで取り上げるのは純粋で典型的なアロフェンとイモゴライトの場合である。実際に土壤中にあるのは、例えばイモゴライトの長さがもっと短いなど、ここで述べるものと全く同じとは言えないかも知れない。しかし典型的な場合について知っておくことは、実際の複雑な土の性質をよりよく理解するための重要な手がかりになると考えられる。

2. アロフェンとイモゴライト

用いたアロフェンとイモゴライトは、栃木県鹿沼市の地表面下2~3.6 mに堆積している風化軽石層 Ag-KP(鹿沼土)から分離したものである。採取地点の軽石層の厚さは約1.6 mで、層の上部は全体に湿っていて軽石の風化が進み、軽石粒の隙間には無数の透明なゲル状のイモゴライトが付着している。一方、下部は比較的通気性がよさそうで、やや硬い風化軽石からなり、ゲル状の物質は見られない。この軽石層の上には相対的に緻密な火山灰土が堆積しているので、その境界付近に懸垂水が停滞して、軽石層の上部はイモゴライトが生成し易い湿った環境になっている。そのため、軽石層の上部からイモゴライトに富む土を、層の下部からはアロフェンに富む土を採取することができる。このような層序は、例えば長野県飯島町付近の味噌土にも見られる。

アロフェンやイモゴライトは、それら以外の不純物をあまり含まない風化軽石層から分離する場合、基本的には有機物や遊離酸化鉄などを除いてコロイド分を採取すれば得られる。ここでは、過酸化水素水処理をしてから風化軽石を潰し、脱鉄処理をしてアルカリ性で分散させ、遠心沈降法でストークス径50 nmまたは63 nm以下の粒子を採取して得た。イモゴライトは、透明なゲル状のものに同様の処理をしてから、酸性にして超音波で分散させた後、ストークス径50 nmまたは100 nm以下の粒子を採取して得た。脱鉄処理は $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4\text{-NaHCO}_3\text{-Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 法(Mehra and Jackson, 1956)に続いて2% Na_2CO_3 処理(Wada and Greenland, 1970)をする方法によった。なお、 Na_2CO_3 処理について、最近和田(2001)は加熱をせずに5%で処理する方法を薦めている。

鹿沼土から採取したイモゴライト試料には少量のアロフェンが含まれていた(軽部ら, 1998)。そのため、アルカリ性でアロフェンが分散しイモゴライトが凝集する性質を利用してアロフェンを除いた。ただし、完全に除くことは困難で数%のアロフェンが残った。ここではそれはやむを得ないと考えた。

3. アロフェンの水分保持特性

3.1 風乾によるアロフェンの水分保持特性の変化

風乾によって火山灰土の保水性が低下する原因は、脱水乾燥時にアロフェンやイモゴライトが不可逆的に凝集するためと考えられている(久保田, 1976)。それならば、生土と風乾土からアロフェン単位粒子を取り出して水分保持特性を測定、比較することが出来れば、そのことを確かめることができると思われる。

水分特性を測定できるほどの量の完全な単位粒子を取り出すことは困難なので、できるだけそれに近いストークス径50 nm以下の非脱鉄アロフェンを、鹿沼土の生土と風乾土から分離して水分保持特性を測定した。測定法

* 茨城大学農学部 〒300-0393 茨城県稲敷郡阿見町中央3-21-1

キーワード: アロフェン, イモゴライト, 水分保持特性, 水分吸着特性, 微細構造

は、吸引法と加圧法の素焼き板にメンブレンフィルターを敷き、その上に内径2 cm, 外径3 cm, 高さ3 cmの真鍮製円筒を置いて懸濁試料を入れ、各マトリックポテンシャルの下に置いた後、直接含水比を測定する方法で行った (Karube and Abe, 1998)。

その結果、風乾土から分離したアロフェンの含水比は生土から分離したものに比べて各ポテンシャルで23~29%低くなった。この違いは超音波処理をしても変わらなかった。脱鉄アロフェンの場合も基本的に変化が同じであること、電気泳動から見た表面荷電特性が風乾によって変化しないことから、この風乾による変化の原因は、やはり脱水によるごく微小なレベルでの不可逆的凝集にあると考えられた。アロフェンは、風乾すると再び生土と同じ状態の単位粒子には分離することが出来なくなるためと言ってもよい。

3.2 電荷密度によるアロフェンの水分保持特性の変化

アロフェンやイモゴライトは、pHを変えることによって粒子表面の電荷を変えることができるという点で興味深い性質を持つ粘土鉱物である。そこで、アロフェンのpH、すなわち電荷を変えて水分特性曲線を測定した結果、 -100 J kg^{-1} よりも高いマトリックポテンシャル (pF 3以下) で電荷の影響 (図-1と図-2の脱水過程の曲線の違い) が表われた。それは、電荷密度が低い試料ほど含水比が高くなるという関係であった。つまり、低pFの下では凝集的な試料ほど乾燥密度が低くなるということが分かった。

アロフェンの電荷密度は一般に低いので、その水分特性曲線は脱水に対して不可逆である (図-1)。しかし、電荷密度が高い場合には、 -50 J kg^{-1} (pF 2.7) 程度までの脱水の後に水のマトリックポテンシャルが上がると吸水回復した (図-2)。なお、ここでの脱水とはアロフェン懸濁液の水のマトリックポテンシャルを低下させることを意味し、測定した範囲ではすべて飽和状態での変化である。したがって、逆に見れば、よく分散したアロフェンでも、飽和状態のまま -100 J kg^{-1} (このときの含水比は約 3 kg kg^{-1} , 間隙率は約 89%) 以下のポテンシャルになれば、膨潤しない構造が形成されることを意味する。

3.3 イモゴライトの水分保持特性

イモゴライトはアロフェンやNa-モンモリロナイトよりも高い保水性を示す。凝集する条件でより高い保水性を示すこともアロフェンと同様である。イモゴライトをモンモリロナイトに混ぜると $-100 \sim -800 \text{ J kg}^{-1}$ の範囲でそのいずれよりも保水性が高くなった。これは、イモゴライトの混合によって $3 \sim 0.4 \mu\text{m}$ の大きさの間隙が増加したことを意味する。イモゴライトの関与する高

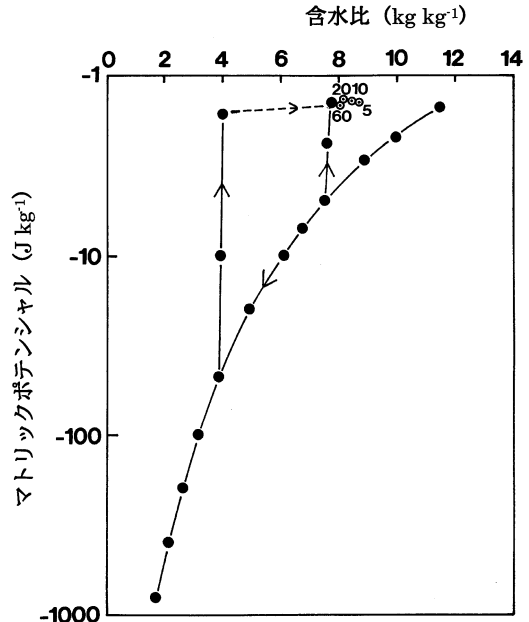


図-1 凝集した生土脱鉄アロフェンの水分特性曲線 pH5.3 (正味電荷: $-5 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$)
破線の後の数字は超音波処理時間 (min)
(Karube and Abe, 1988)

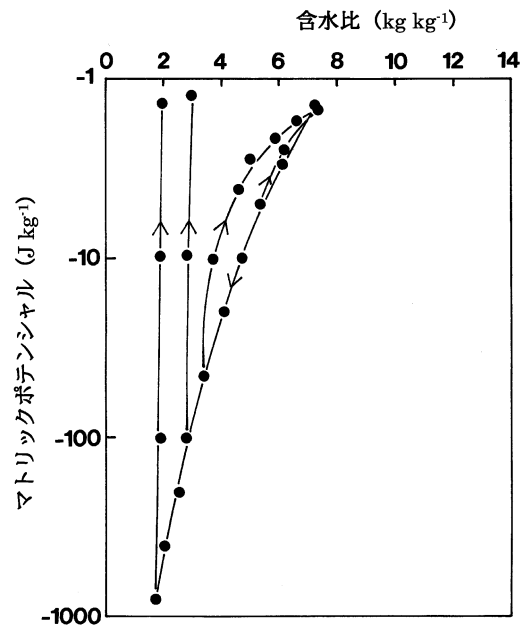


図-2 分散した生土脱鉄アロフェンの水分特性曲線 pH9.5 (正味電荷: $-82 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$)
(Karube and Abe, 1988)

い保水性は、その高い比表面積と、繊維状粒子の作るゲル構造によると考えられる。

4. アロフェンとイモゴライトの水分吸着特性

4.1 内部間隙の水の脱着と吸着について

アロフェン単位粒子の内部間隙にはアロフェンの質量の約10%の水があり、その水はメタノールなどで洗ってもとれないことから間隙内に強く保持されていると考えられている(Wada and Wada, 1977; 逸見, 1991)。この内部間隙の水はどのような条件で脱着するのだろうか？

4.1.1 粒子密度からの考察

もし105~110°Cで炉乾した粒子内部に水が残っているならば、ピクノメーター法による密度の測定では、粒子内部の水を含んだ粒子全体の密度が測定されることになるので、密度が低くなるはずである。実際に測定すると、アロフェンの粒子密度は球壁の密度として予想される値に一致する(表-1)。それは粒子内部間隙の水が105°Cの炉乾で脱着することを意味する。イモゴライトの内部間隙の水も同様に105°Cで脱着すると判断される。

さらに、風乾、炉乾して固結した試料の粒子密度を測定した結果によれば、水は105°Cで炉乾したアロフェンやイモゴライトの内部間隙に容易に入り込むと考えられる。炉乾した試料の粒子密度は生土に比べて3%程度低下するが、それはアロフェンの場合、内部間隙の体積の5~6%に相当する空気がどこかに残っている場合に対応する(軽部・阿部, 1998)。

4.1.2 加熱による質量変化からの考察

アロフェンの内部間隙が均一な径をもち、狭い通路で

外部と通じているならば、徐々に加熱していった場合、内部間隙の水が脱着する温度付近で約10%の不連続的な質量変化がある可能性が考えられる。しかし、室温から200°Cまで1日に10°Cずつ温度を上げる過程の質量を測定した結果、110°C以上でも以下でもそのような不連続的な質量変化は見られなかった(図-3)。110°Cから200°Cまでの間ではアロフェンで6.5%、イモゴライトで4%の質量減少が見られた。

4.1.3 BET 水分吸着比表面積からの考察

比表面積は、一般に試料を乾燥させてから吸着過程の等温線を用いて求めるが、アロフェンやイモゴライトのそれは、乾燥時に表面間の結合が起って本来よりも小さく測定される可能性があると考えられる。そこで、その影響を除くために脱着過程の等温線を用いてBET水分吸着比表面積を求めたところ、それぞれ $731 \times 10^3 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$ 、 $719 \times 10^3 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$ となった(表-2)。これらは吸着過程の等温線から求めたものよりも23~35%大きい。しかし、それでも各モデルから計算される比表面積(江頭, 1987)と比べると小さく、各モデルの外表面のみを考えた値に近い(表-3)。各モデルの内表面に相当する面積が測定されない理由については分からない。ただし、測定値に問題があるとは考えにくい。

ここで、これらは脱着過程で測定されたことから、粒子内部間隙が水で満たされていたために内表面積が測定されなかったと考えてみる。そうすると、BET法の測定で用いられる相対蒸気圧5%以上では内部間隙の水が脱着しないことになる。そして、アロフェン内部間隙の水は、約70°C(相対蒸気圧約5%に相当する)から105°Cの間に脱着する可能性が考えられる。しかし、室温から200°Cまで徐々に温度を上げた場合でも、その間で質量

表-1 前処理と粒子密度 (Mg m^{-3})
(軽部・阿部, 1998)

試料	前処理	粒子密度 (標準偏差)	
アロフェン	生土	2.70 (± 0.03)	
非脱鉄試料	風乾	2.68 (± 0.03)	
	炉乾	2.62 (± 0.03)	
アロフェン	生土	2.67 (± 0.03)	
	脱鉄試料	風乾	2.64 (± 0.01)
		炉乾	2.59 (± 0.02)
	炉乾, 脱気操作なし	2.57 (± 0.01)	
炉乾, すりつぶし後	2.57 (± 0.03)		
イモゴライト	生土	2.70 (± 0.03)	
脱鉄試料	炉乾	2.65 (± 0.02)	
	炉乾, 脱気操作なし	2.62 (± 0.04)	

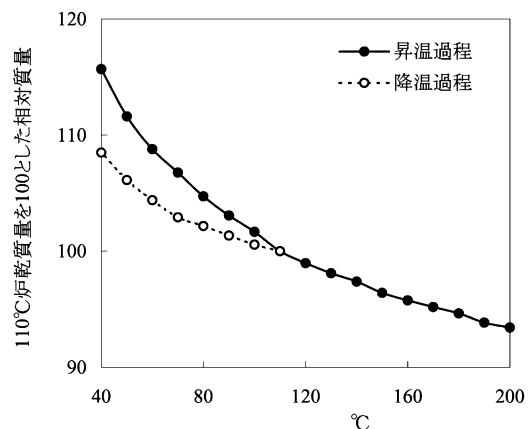


図-3 温度に対するアロフェンの質量の変化
(温度変化: 10°C/d)

表-2 BET 水分吸着法による比表面積 (1,000 m² kg⁻¹)
(軽部・阿部, 1998)

	生土・脱着過程	炉乾・吸着過程	凍結乾燥・吸着過程
アロフェン非脱鉄試料	636 (±3)	512 (±3)	528 (±1)
アロフェン脱鉄試料	731 (±1)	540 (±4)	593 (±2)
イモゴライト脱鉄試料	719 (±5)	584 (±7)	502 (±6)
Na-カオリナイト			12.8 (±0.0)

表-3 モデルから計算される比表面積 (1,000 m² kg⁻¹)

	外表面+内表面	外表面
アロフェン	1,080	680
イモゴライト	1,060	790

の不連続的な変化が見られないことが確かめられている(図-3)。したがって、水は粒子内部間隙や外部間隙の区別なく連続的に脱着すると考えざるを得ない。実際、脱水乾燥が進むと水の表面張力によって粒子充填が密になり、アロフェンの場合、内部間隙を考慮すると、球状の単位粒子が最密充填に近い状態になると考えられる。そうすると、内部間隙よりも外部間隙の径の方が小さくなってしまふ。このようなことから、水の吸着や脱着からは内部間隙と外部間隙を区別するのは困難になるものと思われる。

4.2 試料の乾燥について

一般に吸着法で比表面積を求める場合には、試料を一度乾燥させてから吸着過程の等温線を測定する。その乾燥の方法として、105°C 炉乾のほか、乾燥する際の試料の変質を少なくする目的で、五酸化リン乾燥や凍結乾燥が推奨されることがある。

ここで、五酸化リン乾燥はあまり薦められないというのが私の経験からの結論である。表面に薄い皮膜ができると効果がなくなることに加え、その皮膜を除くときや、デシケーターの減圧(密閉しておくだけでも水蒸気圧の分圧分減圧する)を破るとき、乾いた五酸化リンの粉末が舞い上がって、肝心の試料を汚染する危険性が高いからである。実験室が暗いと五酸化リンの粉末が舞い上がるのを見過ぎてしまう心配があるので、行う場合には、五酸化リンの容器を“ミリラップ”(フィルム状のメンブレンフィルター)のようなもので覆っておくなどの対策をとる必要がある。

では凍結乾燥はどうか? アロフェンとイモゴライトの分散液に、凍結時の粗粒化を防止する目的で約4%のエタノールを加え、それを注射器で液体窒素の入ったビーカー中に噴射して瞬時に凍結させ、そのまま凍結乾

燥器に入れて乾燥させた。出来た試料は良質の羽毛のようにふわふわになった。しかし、それを走査電子顕微鏡で見ると、10μm 程度の大きさの薄片状の固結した凝集体になっていた(軽部・阿部, 1998)。この一つの薄片は10⁸個ほどの単位粒子が凝集したものに相当するので、ミクロに見れば粒子間結合が進んだという点で、通常の風乾や炉乾試料と本質的には違わないと考えられる。はじめの試料濃度を薄くすれば薄片を小さくすることができるとしても、乾燥前と比べれば明らかに違った構造に変化することには変わりはない。風乾したものと違いは、凍結乾燥時に固結して生じた薄片状の粒子の大きさに応じて、それに対応する径の間隙が増えることである。なお、凍結乾燥試料も、絶乾状態にするには105°C 炉乾か五酸化リン乾燥によらなければならない。

結局、アロフェンやイモゴライトの乾燥時に起こる不可逆的凝集は、いずれの方法によっても避けることが出来ないという事になる。したがって、乾燥試料の構造を特にコントロールする必要がないならば、105°C 炉乾が単に容易であるというだけでなく、最も確実に再現性の高い方法であると言える。

4.3 EGME 吸着法による比表面積について

EGME (Ethylene Glycol Monoethyl Ether) 吸着法は土の比表面積測定法として世界で広く利用され、特に2:1型膨張性粘土鉱物の内表面積を測定できる方法として知られている。しかし、その内容は未完成で問題を含むものである。

問題の一つは、EGME 吸着量は、EGME 蒸気圧との関係で決まるにもかかわらず、その蒸気圧のコントロール法が恣意的な事である。しかも、慣用法では測定中に大量のEGME 蒸気を実験室に排出して実験室を汚染する。また、設定蒸気圧が違えば吸着量も異なるため、比表面積を求めるには経験的な係数に頼らなければならない。その結果信頼性は低くならざるを得ない。

実際にはEGME 吸着量もBET式に乗る(Chiou and Rutherford, 1993)ので、EGME 蒸気圧をコントロールして単分子吸着の条件にすれば再現性のあるデータを得ることができる。例えば、CaCl₂ 100 g に対してEGME 12.9

g の比になるように両者を混ぜて、試料と共にデシケーター中に置けば、EGME 蒸気圧を単分子吸着の条件に近い状態に維持する事ができる (Karube and Takano, 1998)。このようにすれば、余分な EGME 蒸気を真空ポンプで排出することもなくなる。

ただし、スメクタイトなどの内表面積を扱う場合を別として、EGME 吸着法による比表面積が BET 水分吸着法で求められるものより信頼できる結果を与えるとは考え難い。

5. 乾燥したアロフェン・イモゴライトの細孔分布

乾燥したアロフェン、イモゴライトの水分吸着等温線を測定し、 t -プロット法(近藤ら, 1991; 金子克美, 1995)を用いて細孔分布を検討した。ここで t -プロット法とは、吸着膜の厚さ t を相対蒸気圧 p/p_0 に対してプロットした標準等温線を使って、 p/p_0 を t に変換し、 t と吸着量の関係 (t -プロット) から細孔分布を求める方法である。なお、以下の内容の詳細については別に論文として投稿する予定である。

5.1 水分吸着等温線

アロフェン、イモゴライトの吸着過程の水分吸着等温線は、相対湿度が高くなると吸着量が頭打ちになるので、BET 型ではなく Langmuir 型のように見える。しかし、ごく低い相対湿度の下での著しい吸着 (マイクロポアフィリング) がないので Langmuir 型ではないと判断された。検討の結果、相対湿度が高い ($p/p_0 > 0.35$) ときに吸着量が制限されるのは、細孔容積の制約でそれ以上吸着できなくなるためであると理解できた。つまり、見かけの形は違っても本来の等温線は BET 型だということである。そうであればアロフェン、イモゴライトに BET 式を適用することに問題は無い。実際に BET プロットは $p/p_0 = 0.05 \sim 0.35$ の測定値を用いるので BET 式を満足する。

5.2 t -プロットによる解析

5.2.1 標準等温線について

t -プロットをする際に用いる標準等温線は、平坦表面への吸着に対応する BET 型の等温線で、かつ BET 定数 C が測定試料のそれと同程度のものであることが必要である。Ca 型カオリナイトの吸着等温線は BET 型であり、脱着過程と吸着過程の間にヒステリシスがないことから、ほとんど構造のない平坦表面と考えられる。また、アロフェン、イモゴライトと Ca 型カオリナイトは、どれも低い相対蒸気圧に対する表面への水分吸着厚さがほぼ同じで、BET 定数 C は 20 前後であり、粘土表面の水分吸着特性がよく似ていることが確認された。このことから、Ca 型カオリナイトは標準物質として適している

と考えられた。Ca 型カオリナイトの標準等温線は、シリカゲルや水晶の水分吸着等温線測定から Hagymassy *et al.* (1969) が得た $C=23$ の標準等温線とほぼ一致した。

5.2.2 細孔分布

Ca 型カオリナイトの等温線を標準等温線として、 t -プロットを用いてマイクロ孔加積曲線を得た。マイクロ孔とは細孔のうち 2 nm 以下のものをいうが、ここでは 1.7 nm 以下をマイクロ孔とした。炉乾したアロフェン、イモゴライトの全マイクロ孔容積は、間隙率でそれぞれ 41%, 45% であった。また、それぞれに直径 0.9~1.5 nm, 0.6~1.7 nm の細孔が多いことが分かった。この細孔は、アロフェンの内部間隙径約 3 nm と比べると小さく、アロフェンの最密充填を仮定した時の外部間隙の最大径よりやや大きい程度であった。

5.3 全細孔容積と全マイクロ孔容積

アロフェン、イモゴライトの乾燥試料が膨潤しないことを利用して、水置換法 (慶伊, 1965) によって全細孔容積を測定した。その結果、炉乾したアロフェン、イモゴライトの全細孔容積は、間隙率でそれぞれ 43%, 49% であった。全細孔容積と全マイクロ孔容積の差は 1.7 nm 以上の細孔容積で、その細孔がそれぞれ 2%, 4% であった。アロフェンの内部間隙は、直径約 3 nm, 間隙率約 22% と計算されるが、それに対応する大きさと量の細孔は確認できなかった。

6. おわりに

アロフェンは、水に分散している場合でも pF 3 以上の負圧を受けると膨潤しなくなること、水の脱着と吸着からは内部間隙と外部間隙を区別できないこと、しかし、水は炉乾したアロフェンやイモゴライトの内部間隙 (またはほとんどすべての間隙) に容易に入ること、比表面積はモデルの外表面のみを考えた値に近いこと、そして、水分吸着からは内部間隙が確認できないことなどが測定された。

前の 3 者は納得できるが、後の 2 者の内容には納得できないものがあり、それと内部間隙の実体との関係を明らかにしていくことが今後の課題として残された。

引用文献

Chiou, C.T. and Rutherford D.W. (1993): Sorption of N₂ and EGME vapors on soils, clays, and mineral oxides and determination of sample surface areas by use of sorption data, *Environ. Sci. Technol.*, **27**: 1587-1594.

江頭和彦 (1987): 日本粘土学会: 粘土ハンドブック, p. 132, 技報堂出版, 東京.

- Hagymassy J. JR. Brunaer S. and Mikhail R.SH. (1969) : Pore structure analysis by water vapor adsorption : 1.t-curves for water vapor, *J. Colloid Interface Sci.*, **29** : 485-491.
- 逸見彰男 (1991) : 非晶質粘土研究の考え方と方法論. 粘土科学, **31** : 75-81.
- 金子克美 (1995) : 微細孔体と吸着の基礎, 細孔構造と吸着, 日本化学会編 コロイド科学 : 基礎および分散・吸着, pp. 277-297, 320-333, 東京化学同人, 東京.
- Karube, J. and Abe, Y. (1998) : Water retention by colloidal allophane and imogolite with different charges, *Clays and Clay Minerals*, **46** : 322-329.
- 軽部重太郎・阿部幸浩 (1998) : アロフェンとイモゴライトの内部間隙の水の脱着と吸着に関する実験的考察, 農業土木学会論文集, **198** : 135-140.
- 軽部重太郎・足立泰久 (2003) : 火山灰土が特異な物理・工学的性質を示す原因, 足立・岩田編 : 土のコロイド現象, pp. 60-71, 学会出版センター, 東京.
- 軽部重太郎・杉本英夫・藤平雅巳・中石克也 (1998) : アロフェンとイモゴライトの分散凝集と荷電特性, 農業土木学会論文集, **196** : 103-110.
- Karube, J. and Takano, T. (1998) : Improved method for measuring specific surface area of clays using ethylene glycol monoethyl ether (EGME), *Trans. Jpn. Soc. Irrig. Drain. Reclam. Eng.*, **193** : 101-109.
- 慶伊富長 (1965) : 吸着. p. 95, 共立出版, 東京.
- 近藤清一・石川達雄・安部郁夫 (1991) : 吸着の科学. p. 79, 丸善, 東京.
- 久保田徹 (1976) : 火山灰土壌の界面化学的研究, 農技研報告, B28 : 1-74.
- Mehra, O.P. and Jackson, M.L. (1960) : Iron Oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate, *Proc. 7th Natl. Conf. on Clays and Clay Minerals*, Washington, DC, 1958, pp. 317-327, Pergamon Press, New York.
- Wada, K. and Greenland, D.J. (1970) : Selective dissolution and differential infrared spectroscopy for characterization of "amorphous" constituents in soil clays, *Clay Miner.*, **8** : 241-254.
- Wada, S.-I. and Wada, K. (1977) : Density and structure of allophane, *Clay Miner.*, **12** : 289-298.
- 和田信一郎 (2001) : 風化浮石からのアロフェンの分離精製法, 粘土科学, **40** : 242-248.

受稿年月日 : 2004年2月5日
 受理年月日 : 2004年2月16日

軽部氏講演に関する質疑

石黒宗秀（岡山大学環境理工学部）：

アロフェンとイモゴライトの水分吸着等温線のお話がありました。説明の図の縦軸は総吸着量を表しているという理解で良いでしょうか。また、単分子相吸着は終わった段階と理解して良いでしょうか。

軽部：

規格化された等温線の縦軸は吸着厚さ、単位はナノメートルで表しています。水分子の径から考えて相対湿度18%前後までに単分子相吸着は終わっていると考えられます。

石黒：

先ほどアロフェンの内部間隙に水分子が入って行けない、という説明がありましたが、なぜそうなるのかの説明をもう少しお願いします。

軽部：

水分吸着の測定では内部間隙と外部間隙の区別は出来

ません。内部間隙に対応する径と容積の間隙が見つからなかったということです。規格化された等温線で考えますと、例えばカオリナイトであれば、特にCa型カオリナイトはランダムな形で凝集するので、表面の周りには十分な隙間があるものと考えられます。この場合、水分子は自由に何層も吸着出来ます。それに対してアロフェンの場合、表面同士が接近しているので水分子が入り込む隙間が狭くて水分子の吸着が制限されます。蒸気圧を高くしても、入って行く隙間がないのでそれ以上吸着出来ないということです。そのことを逆に利用して間隙径を求めています。

石黒：

長時間かけても入って行かないのでしょうか。

軽部：

実験では十分時間を与えています。粒子間の隙間は広がらないので、水分子は入って行けません。