ず、やゝ特異な型式を代表するものとして茲に發表した次第である。

追 記 松隈理學士は昭和十七年以來九州帝國大學工學部採鐵學教室にて本邦ニツケル礦石に對する研究を進め着々その成果を擧げてゐたが最近或事情のため、當分その研究を續行することが出来なくなつた。同學士の研究は勿論今後の不撓不屈の努力によつて完成せらるべきものであるが、それかと云つて今迄に得られた學問的な諸觀察をこのまゝ筐底に仕舞込んで置くことは誠に悪いことである。又彼れによつて殘された覚え書と草案とを整理することはこの研究に特別の援助を與へられた學術振興會に對する道德的義務でもある。かゝる意味から、——尙研究の途中ではあるが——今日迄に得られた成果の一部をこゝに發表する次第である。(木下)

トリディマイトの研究（第六報）

（無水珪酸礦物の格子エネルギーと安定度に就て）

Studies on tridymite Sixth report

On the lattice energy and the stability of
anhydrous silica minerals

理 學 士 大 塚 英 夫 (H. Inuzuka)

（1）要 旨

前報までは主としてトリディマイトを主體としてその同質異像體、クリストバライト、水晶、石英ガラス等の色々の物理性を測定し、最後に其等の蒸氣壓が高溫に於ては如何であるかと云ふ問題に就て實驗を行つて來た。

今回は之等の蒸氣壓に關聯した蒸氣熱及び格子エネルギーとその安定度に就ての實驗値を基として簡単な計算を行つて見た結果を略述する。

（2）蒸發熱と格子エネルギー

今無水珪酸の様なものゝ格子エネルギーに就て考へて見ると、一つの結晶を造つて居るイオン狀態の原子を二つの獨立の氣體のイオンにまで分解するエネルギーを格子エネルギーと呼んで居る。

つまり $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Si}^{++++} + 2\text{O}^{--}$ となる時に必要とするエネルギーである。

之れを今 U として表はす事とする。

又一方考へ方を變へて SiO_2 が蒸發して一度蒸氣となりこれが各のイオンとなつたと二段に考へて見るならば、次の様に書き表はせる。

つまり固體から氣體になる時に (H) のエネルギーが使用され次にイオンに分解せられる時に (M) のエネルギーが必要である。之れを前述の格子エネルギーと關係付けて見ると次の式となる事は明らかである。

$$U = H + M$$

この場合 U は格子エネルギー、 H は蒸發熱 (この場合は蒸發熱と云ふより昇華熱と云ふ方が正しいかも知れぬ) (heat of sublimation) M は瓦斯體のものを各のイオンに分解するエネルギーである。

此處に於て H と M に就て其の性質を考へて見ると H は一モルの SiO_2 を揮發せしめるエネルギーである。よつて水晶、石英ガラス、クリストバライト、トリディマイト各によつて異つたものであり、 M は SiO_2 としては一定である。

この様に考へるならば、 U の大小は蒸發熱の大小によると考へられる。つまり同質異像體の格子エネルギーは蒸發熱の大小によると云ふ事が出来る。

この場合注意を要する事は U と云ふエネルギーは負の値を示すものである。

又次にこの蒸發熱は P - T の圖表から如何にして求めるかと云ふと、クラウジウス—クライペリオン の式によつて求める事が出来る。

$$H = T \frac{dP}{dT} (V_{(G)} - V_{(S)})$$

この式で $V_{(G)}$ は $V_{(S)}$ に比して非常に大きいと考へ、 $V_{(S)} = 0$

として
$$\frac{H}{RT^2} = \frac{d \ln P}{dT}$$
 となる。

又比較的狭い温度範圍では蒸氣壓と $\frac{1}{T}$ との関係は直線であるから

$$\log P = \frac{-A}{T} + B \text{ となる。}$$

故に、H の大小は第壹圖の tangent の値に比例する事となる。

第 壹 圖

結晶又は非結晶の SiO_2 の格子エネルギーの大小は第壹圖の P-T 関係の tangent の値となる。

つまり、曲線(一般には直線と見なし得る)の立つて居るものゝ方が格子エネルギーは少いと云ひ得る、つまり負の大きな値を持つて居るのである。

又或る温度に於ける各異像體は又この格子エネルギーの大小によると考へられる。今この M の値に就ては仲々實測出來得ないからこの方法からは U の値としての數値は計算出來ない。併し安定度を比較する事は出来る筈である。

(3) 格子エネルギーの計算

以上の蒸發熱からのエネルギーに關して格子エネルギーの比較は出來得るが、M の値が不明であるので次に Born-Harber の thermal cycle によつて計算を行つて見る。

今 Born-Harber の熱 cycle の方法を略述すると

U……格子エネルギー (lattice energy)

Q……化學生成熱 (chemical heat of formation)

S……昇華熱 (heat of sublimation)

D……解離熱 (heat of dissociation)

I……イオン化電位 (ionization potential)

E……電子親和度 (electron affinity)

この様な各のエネルギーは次の式として關聯せしめる事が出来る。

$$U = Q + S + I + D - E$$

この場合に於ても同質異像を取り扱ふ時はそのエネルギーの大小を左右するのは主として Q (生成熱) である。他のエネルギーは全く同じと考へられる。

今次にこの値に就て數値を取り入れて計算をした概略を記して見る。

(I) (Ionization potential)

[Si] の Ionization potential は次の通りである。

値は總て電子ヴォルト單位である。

(S) (heat of sublimation)

Si は 85 Kcal (Mol)

次に D~E に就て求めて見ると

D E (Kcal) Mol

Li ₂ O	227	Cu ₂ O	227	Ag ₂ O	227
MnO	227	FeO	227	CoO	227
SnO ₂	457	PbO ₂	457	Al ₂ O ₃	682
Cr ₂ O ₃	682				

つまり 457 Kcal/Mol となる。

故に生成熱以外の熱は總計して 2908 Kcal/Mol となる。

次に生成熱を測定する代りに SiO₂ の弗酸に溶解する熱量から逆に生成熱を計算した昔の記述を引用して見ると

SiO ₂ amorph	195	Kcal/Mol
” glass	198.5	”
” (α) quartz	201.6	”
” cristobalite	200.7	”

これを入れて格子エネルギーを算出すると

SiO ₂ amorph	(-) 3093	Kcal/Mol
” glass	(-) 3096.5	”
” (α) quartz	(-) 3109.6	”
” cristobalite	(-) 3108.7	”

(この數値の少數以下無意味なものである。)

トリディマイトの生成熱が無かつたのが致し方ない事であつた。この結果から見る時は全く同じ程度の格子エネルギーと云ひ得る。

この計算の信依し得る誤差としては不明であるが大體一番良く行はれて居るアルカリのハロゲン化合物に於て 2.7 Kcal/Mol と云はれて居る。よつてこの様な構造の物質に於てはこの値以上の差があると云へよう。

併しこの生成熱の測定が相對的に正確であるならば其のエネルギーの大小は考へられる。

結 言

今迄述べた蒸發熱にせよ生成熱にせよこれと云つた大きい異が無く、有つたとしても測定誤差の中に入る程度のものである。これは實在する同質異像體同志が殆んど同じ結晶エネルギーを持つて居て、常溫ではどれも同じ程度に安定である事を裏書きするものと考へられる。つまり、自然界に見られる様にクリストバライトなり水晶なり一つの型を取つたならばいつまでもその型を取つて安定な状態で存在し、他のものに變じやうとはしない。

又一方、格子エネルギーの方面に關して少し考へて見ると、若し上述した生成熱の測定が相對的にお互ひの生成熱の大小を忠實に示して居るものと考へれば、その安定度から云へば、

水晶、クリストバライト、石英ガラス、 amorph SiO_2 、の順となる、この順は我々の日常の色々な之等の物質に就ての經驗に大體よく合つて居ると思はれる。之の場合トリデイマイトの生成熱は未だ測定されて居らないけれども蒸發熱等から考へてこれも亦大した差を示すものとは思はれない。以上の結果から大體常溫附近に於ては無水珪酸の同質異像體は大體同程度の安定度を持つて居る爲、にお互ひに共在して居ると考へるのが至當であらう。

油 田 の「岩 壓」 (II)

Formation pressure in oil-fields (II)

理學博士 高 橋 純 一 (J. Takahashi)

油層壓の測定と其解釋

油井に於ける壓力變化 標式的な油井に於ける生産經過は、初め瓦斯を放出し、次で瓦斯に富む原油の噴出となり、次第に瓦斯含量の少き原油及び水(往々乳濁態 emulsion)、次に鹹度の大きな水、最後に鹹度の小なる水の