第3巻第2号 鉱物学雑誌 1957年2月

論 説

脱水ソーダフッ石の熱水反応*

フッ石類の熱水反応(第四報)

Hydrothermal Reaction of Dehydrated Natrolite

(Hydrothermal Reaction of Zeolites, Part 4)

桐山良一** (Ryôiti Kiriya)

小泉光恵*** (Mitsue Koizumi)

山田勝久** (Katsuhisa Yamada)

北垣陸三郎*** (Rikusaburo Kitagaki)

1. 序 言

第一〜三報¹⁾²⁾³⁾においてダクフッ石、キフッ石およびハウフッ石の各脱水物についての熱水反応の実験結果を報告したが、第四報として脱水ソーダフッ石についての実験結果をのべる。このフッ石は加熱脱水後 700°C 以下の温度で格子が崩壊するフッ石の一例としてえらんだものである。

カスミ石やカオリンをアルカリ溶液または水と反応させてソーダフッ石やハウフッ石をつくる試みは古く Doelter⁴⁾⁵⁾や Thugutt⁶⁾らにより始められたが、これらはいずれも鉱物を合成することが主な目的で、筆者らの意図するところとはやや趣を異にしている。

実験の方法はほぼ前報と同様で、圧力ポンプを用いて種々の条件にて熱水反応の実験を行つた後、反応生成物を X 線および熱的方法でしらべ、一方反応液の pH および液中に溶出した Na⁺ を定量した。

* 1954 年 4 月東京における日本化学会年会, 1955 年 6 月東京における日本鉱物学会年会および 1956 年 4 月京都における日本化学会年会にて講演。

** 大阪大学理学部化学教室

*** 大阪大学教養部(北校)地学教室

2. 供 試 々 料

実験に使用したソーダフッ石は針状結晶が放射状に集合した塊で、ボヘミア産である。この粉末を加熱すると、第 2 図 曲線 N のように脱水は 200°C から始まり、350°C 附近にて急激にすすむ。脱水直後の 400°C では、構造にあまり変化がないが、700°C に加熱すると、格子は崩れてほとんど無定形になる。⁷⁾ 反応の実験に供する試料はすべて 700°C に加熱したものであるから、すべて無定形になつてゐる。

3. 反応生成物および反応液の外観

反応生成物および反応液の性状は各種の反応条件により種々変化する。反応生成物はさらさらした粉末状あるいはゲル化して容器の反応室の底に沈積していることもあり、時には非常にかたく固結して、底に円板状のケーキを生ずることもある。また反応液の方も、白濁することあれば、一方完全に透明のこともある。これらの外観の変化と反応条件、生成した格子の種類、あるいは格子形成の良否などとの間には多少の関連はあるが、とくに強調できるほどの関係があるとはいえない。

4. 反応生成物の X 線廻折像と反応条件

まずノレルコ X 線廻折計により各条件の反応生成物の廻折像を求め、いかなる条件の下で何が生ずるかをしらべた。使用 X 線は $\text{CuK}\alpha$ で、ノレルコの使用条件は前報と同様である。多数の生成物のうちから代表的なものだけを選んで、その廻折像を第 1 表に示した。

a) 反応温度および反応時間の影響 反応容器内の蒸留水の量を 18 cc または 12 cc (圧力ポンベの反応室にちょうど一杯になる量。試料に比べて液が量的に豊富に存在することになる。) に一定して、温度および時間を種々変化して反応を行わせた。既発表の三種のフッ石の場合とは異なり、脱水ソーダフッ石の反応では、これらの条件変化の結果におよぼす影響が顕著なので、従来よりもはるかに広範囲の反応条件について検討した。すなわち温度は 150°C, 200°C, 225°C, 250°C および 300°C の 5 点とし、それぞれの温度において時間を 24 時間, 48 時間, 96 時間, 120 時間および 144 時間と変化させた。なお、第一報¹⁾ にことわつておいたように、実験条件の変るごとにその都度新しい試料を使用した。この結果を各温度別にまとめて整理すると下記のとおりである。

第 1 表 原試料および反応生成物の X 線粉末廻折像

ソーダ フラッシュ		ホウ フラッシュ		(1)		(2)		(3)		(4)		(5)	
$d(\text{\AA})$	I	$d(\text{\AA})$	I	$d(\text{\AA})$	I	$d(\text{\AA})$	I	$d(\text{\AA})$	I	$d(\text{\AA})$	I	$d(\text{\AA})$	I
7.582	5											7.728	5
												7.368	4
6.569	96			6.543	35	6.711	19	6.681	61	6.641	7		
5.893	41			5.932	10	6.045	18	6.029	29	6.320	4		
										5.948	8		
		5.640	50			5.711	69			5.632	76	5.611	82
						5.266	4						
		4.870	11			4.945	22			4.902	20	4.913	16
						4.746	12	4.756	19				
4.666	50			4.676	12	4.662	6	4.666	13	4.686	4		
4.609	22			4.599	9								
4.383	40			4.409	11	4.457	18	4.453	29	4.426	6		
						4.218	10	4.218	27				
4.183	35			4.156	15			4.175	25	4.163	5		
4.129	18			4.118	11								
3.983	8			3.972	2								
		3.880	2							3.830	6		
				3.824	3								
		3.814	1										
		3.675	6	3.674	3	3.723	11			3.704	11	3.683	15
				3.530	5								
		3.424	69			3.463	102			3.444	114	3.437	120
3.268	11			3.271	7	3.301	5	3.306	9				
						3.240	13	3.242	23	3.252	4		
3.208	27			3.197	11	3.197	10	3.204	21	3.197	6		
3.161	30			3.157	11	3.146	7	3.146	14	3.135	3		
3.120	12			3.105	7								
		3.046	13							3.023	4		
2.949	24			2.941	8	2.960	68	2.976	19				
		2.928	33							2.937	65	2.935	75
2.864	68			2.867	18	2.893	23	2.898	46	2.875	9		
		2.812	4			2.835	8			2.815	10	2.809	8
		2.696	12			2.723	18			2.702	18	2.704	20
2.587	9			2.572	3	2.603	5	2.606	8				

		2.506	17			2.532	20			2.519	19	2.516	21
2.451	14			2.455	5	2.451	10	2.471	10				
		2.428	7					2.432	9	2.442	9	2.437	10
2.414	10			2.414	5								
2.333	7			2.335	2	2.346	4	2.342	5	2.328	3		
2.291	5	2.296	1	2.293	3								
2.268	6					2.272	5	2.276	5				
2.245	3					2.244	10						
		2.225	8							2.237	10	2.229	11
2.202	11			2.211	3	2.205	6	2.211	7				
2.183	15			2.177	6	2.197	6	2.194	9	2.187	3		
		2.120	2							2.128	2		
2.059	5			2.059	3	2.072	3	2.067	5	2.077	2		
		2.026	1			2.044	4			2.031	3	2.026	3
1.969	3					1.952	5	1.946	3			1.991	2
		1.905	9			1.919	16	1.907	3	1.910	16	1.906	18
1.887	5												
		1.872	7	1.873	3	1.881	9	1.882	4	1.876	8	1.871	11
1.830	7	1.836	1			1.838	4	1.841	5				

(1) 150°C, 72 時間, 18 cc の反応生成物.

(2) 150°C, 120 時間, 12 cc の反応生成物.

(3) 200°C, 48 時間, 18 cc の反応生成物.

(4) 250°C, 72 時間, 12 cc の反応生成物.

(5) 300°C, 48 時間, 18 cc の反応生成物.

この表には $2\theta=10^\circ\sim50^\circ$ の廻折像のみを示す。

150°C 24 時間および 48 時間の反応では生成物はまだ無定形のままで、 SiO_4 四面体特有のハロ以外には廻折ピークはまったくみとめられない。72 時間になつてはじめてソーダフッ石の廻折像に該当する廻折ピーク（第 1 表 (1)）があらわれ、もとのソーダフッ石の格子が再び生じ始めたことがわかるが、どのピークも強度が低く、かつ無定形ハロもまだかなり残っているから格子の形成状態はあまりよくないと推定される。96 時間の反応では再び無定形となり、いかなる格子も生じない。格子の形成がようやく本格的となるのは、120 時間の反応を経た後で、廻折像としてソーダフッ石およびホウフッ石のそれぞれの廻折ピークに相当するものがみとめられ（第 1 表 (2)）、この条件ではもとのソーダフッ石の格子のほかに新たにホウフッ石の格子も生ずることが判つた。

200°C 24 時間では生成物はほとんど無定形に近くソーダフッ石の廻折ピークがわずかにみとめられる程度であるが, 48 時間になるとその格子の形成はかなりよくなる (第 1 表 (3))。ところが 72 時間では生成物は無定形で, ほとんど廻折ピークをみとめない。96 時間になると再び格子の形成はすすむが, ソーダフッ石のほかにホウフッ石の格子もあらわれ, 前述の 150°C, 120 時間の際と類似の結果が得られる。それより先, 144 時間までの間は 2 種の格子が共存し, しかもホウフッ石の方が格子形成がよくすすんでいるものと推定される。このように 200°C の場合には, 前述の 150°C の場合と同様に, 反応時間の変化にともない生成する格子の種類や格子のできぐあいはかなり明瞭に変化しており, しかも 200°C における変化は, 150°C における変化をちょうどほぼ 24 時間位づつ短時間側にずらせたような形になる。

225°C 48 時間および 72 時間について実験を行つたが, いずれもソーダフッ石に比べてホウフッ石の格子はかなりよくできている。

250°C この温度では 24~120 時間のどの時間の生成物もすべてほぼ同様な廻折像を示し, 150°C や 200°C の場合にみとめられたような時間的变化はほとんど観察できない。すなわち, 常にホウフッ石格子の生成がきわめてよく, わずかにソーダフッ石の格子をとまなうにすぎない。その一例として, 72 時間後の生成物の廻折像を第 1 表 (4) に示した。

300°C 24~120 時間においては反応時間の長短を問わず, ホウフッ石の格子はますます完全となり, 一方ソーダフッ石の格子はほとんど皆無となる。わずか 6 時間反応させた場合ですら, 生成物は同様の結果を示しているから, 無定形原料からのホウフッ石格子の生成はこの温度ではきわめて短時間にすすむものと考えられる。48 時間後の生成物の廻折像を第 1 表 (5) に記した。

以上は各温度別の時間変化にともなう反応生成物の変化をのべたのであるが, これを時間別に整理しなおせばそれぞれの反応時間における温度変化にともなう生成物の変化の傾向を知り得ることはいうまでもない。

いま一つの試みとして上にのべた種々の反応温度における反応の時間変化にともなう生成物の変化の模様を概念的に図で表現すると第 1 図のようになる。この図は反応温度を左右軸に, 反応時間を前後軸に, 推定した格子形成の良否 (今かりに推定格子形成度とよぶことにする) を上下軸にそれぞれとつてあり, いろいろの温度・時間の条件の変化に伴うソーダフッ石および

第 1 図 反応生成物と反応条件

ホウフッ石の格子のでき方の変化の様子は、この図に示された 2 種の曲面によつて示されている。ただし、周知のごとく、今日では格子形成度を定量的に求めることがはなはだ困難であるから、この図の表現は決して定量的なものを意味するのではない。しかし X 線粉末廻折像における廻折強度、廻折ピークの形あるいは高次における廻折ピークの相対強度などから相対的な格子形成度がある程度類推することは不可能ではない。このような立場に基いての類推に次節でのべる生成物の加熱減量の実験結果を加味してこの図を画いた。

b) 反応にあずかる液量の影響 温度を 200°C 、時間を 72 時間に保持して反応室内の蒸溜水の量を 0.1 cc, 2 cc, 6 cc, 12 cc および 18 cc に変化させた時の生成物の変化をしらべた。0.1 cc の場合は、 200°C では計算上完全に気相のみでの反応が行われることになるが、この時の生成物はほとんどホウフッ石の良結晶から成り、わずかにソーダフッ石をともしう程度で前項でのべた 300°C における生成物に類似している。液の量を増してゆくと、ホウフッ石格子の生成はわるくなり、逆にソーダフッ石の格子がよくできるようになるが、18 cc になると何物も生成せずまったく無定形になる。

このように液相での反応よりも気相での反応の方が格子の形成をより良くし、かつソーダフッ石の格子よりもホウフッ石の格子を安定ならしめる傾向がある。従つて液量を少くして反応を行うことは、この場合には温度を高め、時間を長くして反応を行うのと同様な効果をもつものといえよう。ダクフッ石の場合にも同様な事実がみとめられた。¹⁾

5. 反応生成物の加熱減量

熱天秤により各反応生成物の加熱減量を求め、加熱による水の挙動および含水量をしらべ、生成物を同定するための参考資料とした。試料は毎回 200 mg を用い、毎分 5°C の割で連続的に温度を上昇させた。

a) 反応温度および反応時間の影響 既述の X 線廻折の実験結果と対応させて説明するために各温度別に整理してのべる。

150°C 第 2 図に示したように、反応時間の変化にともなう生成物の変化が減量曲線の変化からも明かにみとめられる。すなわち、24 時間後の生成物の曲線（第 2 図の曲線 B）は反応によつて生成したゲルに吸着された水

第 2 図 (上) 150°C の反応生成物の加熱減量曲線
N: ソーダフッ石, A: ホウフッ石, B: 24 時間, C: 72 時間,
D: 120 時間.

第 3 図 (下) 200°C の反応生成物の加熱減量曲線
N, A: 同上, B: 24 および 48 時間, C: 72 時間, D: 144 時間.

の脱出によるものと思われるが、72 時間後のもの（曲線 C）はその曲線の形はもとの試料の曲線（曲線 N）に似ているが、減量値ははるかに少ない。このことは X 線廻折の結果から推定したように、ソーダフッ石の格子が生成されてはいるが、量質ともに未だ不完全であることを示すものといえよう。96 時間の生成物は再び 24 時間のものとまったく同一の曲線をもつ。ところが 120 時間を経た生成物は曲線 D を示し、ちょうどハウフッ石の減量曲線（曲線 A）とソーダフッ石のそれとをくみ合せて得られるような形をもち、X 線による結果と対応している。

200°C 第 3 図に示したように、24 時間および 48 時間後の生成物は曲線 B のような減量曲線をもち、その減量値は少いがソーダフッ石の曲線にほぼ一致する形を示す。しかし、72 時間後の生成物はゲルの吸着水の挙動を思わせる曲線（曲線 C）をもつ。96 時間以上の反応時間の生成物はほぼ類似の挙動を示し、曲線 D のような一見もとの試料のもの（曲線 N）に似た減量曲線をもっているが、加熱後放置すると再び水蒸気を吸着してある程度重量を回復することや既述の X 線による結果を考慮すると、これらの生成物がハウフッ石およびソーダフッ石から成ることは疑う余地がない。従つて曲線 D はこの 2 種のフッ石の減量曲線（曲線 A と N）のくみ合せによるものとみるべきであろう。

225°C, 250°C および 300°C 前節にのべた X 線廻折の結果から、これらの温度範囲では反応時間の長短に関係なく生成物にはあまり変化がないので、それぞれ条件の異つた多くの生成物中から任意に数個を選択して減量を測定した。その結果は第 4 図に示すように多少の差異はあるもののいずれもハウフッ石の減量曲線（曲線 A）に類似している。これらはいずれも前報³⁾において報告した脱水ハウフッ石の反応により得たハウフッ石と同様に加熱脱水後の水蒸気に対する吸着性が著しい。

b) 反応にあずかる液量の影響 反応液の量を変化させた時の生成物の加熱減量曲線は第 5 図に示した。これら一群の曲線の変化は X 線廻折による結果とよく対応している。ただ 0.1 cc の場合の曲線（曲線 B）は、どちらかといえばハウフッ石の曲線よりは生成物が無定形である時の曲線（第 2 図の曲線 B, 第 3 図の曲線 C）に近いが、X 線の結果や他の挙動からみて明かに格子形成のよいハウフッ石である。このものは気相で生成したハウフッ石であるから、同じハウフッ石であつても液相で生成したものとは水のつき方がやや異なるのかもしれない。

第 4 図 250°C の反応生成物の加熱減量曲線

N: ソーダフッ石, A: ホウフッ石, B: 250°C 72 時間,
C: 250°C 144 時間.

第 5 図 反応液の量の変化による生成物の加熱減量曲線の変化

N: ソーダフッ石, A: ホウフッ石, B: 0.1 cc, 18 cc, C: 2 cc,
D: 6 cc.

以上のべたように、前節において X 線廻折の結果から推定した事実は加熱減量測定の実験結果からも確認されたわけである。なおそれぞれの加熱減量値は第 3 表に含水量として一括表示した。

6. Na^+ の 溶 出 率

熱水反応によりホウフッ石またはソーダフッ石が生成する場合にはもとの試料中の Na^+ は、これらのフッ石の格子の生成に使用されるが、いかなる

格子も生成しない場合、あるいはたとえ何かの格子ができて少量の場合には、余分の Na^+ は反応液中に溶け出すであろう。したがって、反応液中に溶存する Na^+ を定量し、これがもとの試料中に含まれる Na^+ の量 (Na_2O として 9.14% 含有されている。⁸⁾) の何パーセントに相当するか (これを Na^+ の溶出率とよぶことにする。) を求めると、この数値の変化の傾向と第 1 図に示された格子のでき方との間に何らかの対応があるかもしれない。このような予想のもとにいろいろの条件での反応液について酢酸ウラニル法および焰光分光分析法を用いて Na^+ を定量し、溶出率を求めた。その結果を各温度別に図示すると、第 6 図 および第 7 図となる。(数値は一括して第 3 表に記入。)

もつともこの種の実験では、もとの試料が水と反応してゲル化することがしばしばあるので、格子から溶け出した Na^+ が一部その中に吸着されることもあり得るし、また反応液を放置しておく間に解膠や凝結がおこることもあると考えられる。Frederickson および Cox⁹⁾ によればソウチョウ石の熱水反応の際にもアルミナ・シリカゲルが生成し、従つて Na^+ は溶液中のみでなく、ゲルの中にも存在することが指摘されている。このようなことが今の場合にもかなり微妙に影響するものと思われるので、必ずしも上に予想したような結果を期待することは困難かもしれないが、大づかみに溶出率の変化の傾向をみるという程度ならば意味のないことではない。

第 6 図に明かなように、 150°C および 200°C では時間の变化にともなう溶出率の変化が明かにみとめられるが、 225°C 、 250°C および 300°C ではほぼ一定の値を示し、変化に乏しい。このことは第 1 図に図示した種々の条件における推定相対格子形成度の変化が 150°C および 200°C では著しく、その反面 225°C 以上の温度ではほぼ一様であることに対応しているとみてよからう。 150°C および 200°C における溶出率の変化を格子の生成・溶解と対応させて意味づけることは前述のように実際問題としてはなかなか難かしいことであるが、 200°C の 72 時間の値が不合理であることを除けば大体において対応しているとみてよい。とくに、反応初期の 24 時間では溶出率が高いが、時間の経過とともに格子の形成がすすんで、 Na^+ が減じ、その後再び格子の溶解がおこつて溶出率が増大の傾向を示していることは注目すべきである。

反応液の量を変化させた時の結果は第 7 図に示した。液量が減ずるにつれて、結晶格子の生成は次第によくなり、また生成した格子に対する反応液の

溶解作用も減するので, Na^+ の溶出率が減少する傾向がでている。

第 6 図 各反応温度において反応時間を変化させた時の Na^+ 溶出率の変化。

第 7 図 反応液の量を変化させた時の Na^+ 溶出率の変化

このほか, 反応終了直後に液の pH を測定した。その値は 第 3 表に記してある。いずれの場合も使用した蒸留水 ($\text{pH} = 6$) は反応後著しくアルカリ性となるが, pH の値の変化と反応条件, 反応生成物の種類, Na^+ 溶出率との間にはあまり規則的な関係はない。

7. 反応液の pH の影響

この研究の第一報以来報告した 4 種のフッ石の熱水反応の実験はすべて反応液として蒸留水を使用した。この蒸留水が鉱化剤としての役割をはたす時、はたして水分子として作用しているか、 OH^- としてあるいは H^+ として作用しているかについてはまだたしかめていなかった。もし水が H^+ か OH^- として作用しておれば、熱水反応の際、反応液の pH の影響がつよくあらわれるであろう。今までの記述で明かなように、脱水ソーダフッ石は他のフッ石に比べて条件の変化による生成物の変化が著しいから、pH の影響の有無をみるに適していると考え、とりあえずこの試料について実験を試みた。

実験の方法は蒸留水による実験の場合と同様であるが、反応液としては蒸留水の代りに Na_2CO_3 および NaHSO_4 の水溶液を用いて、液の pH を 9.0 から 4.0 までいろいろの値にかえてみた。酸性の反応液を用いての実験の際には圧力ボンベが侵されるのを防ぐために試料および反応液を白金製容器に入れ、この容器をボンベの反応室内に収めた。この容器の容量の関係で反応液の量を 6 cc とした。条件をそろえるためにアルカリ性溶液の場合にもすべて 6 cc とした。反応温度および時間はつねに 200°C 、72 時間である。反応終了後、ただちに反応液の pH を測定し、反応の前後における pH 変化をしらべる一方、反応生成物をノレルコによりしらべた。(X 線廻折像の数値は第 1 表と重複するため省略した。) 実験の条件とその結果を一括すると第 2 表となる。

この結果から判明したことを列挙すると下記のごとくである。(a) 反応液の pH の値の如何に関せずつねにソーダフッ石の格子が良くできる。(b) 反応液がアルカリ性の時はソーダフッ石の格子のほかにはホウフッ石の格子もできるが、pH が小さくなるにつれてできにくくなる。これに反して反応液が酸性の時はホウフッ石はほとんど生成しない。とくに pH が 4 の時はまったく生じない。(c) 酸性反応液として NaHSO_4 水溶液の代りに H_2SO_4 を使用して pH を 4 および 5 とした時の実験を行つたが、 NaHSO_4 水溶液を使用した時とほとんど同じ結果が得られた。したがって、この際 Na^+ の共存は問題とならない。(d) 反応の後 pH はつねに増す。とくに反応前の液の pH が低いほどその増し方がいちじるしい。

以上のことから、従来フッ石類はアルカリには安定で、酸には不安定であ

第 2 表 pH の影響をみるための熱水反応の条件とその結果

実験 番号	反 応 条 件*		反 応 の 結 果	
	反 応 液	pH	反 応 後 の pH	反応生成物**
447	Na ₂ CO ₃ 水溶液	9.0	9.4	N+A
449	"	8.5	9.2	N+A
448	"	8.0	8.4	N+A
450	"	7.5	8.2	N+A
453	"	7.0	9.6	N+A
445	蒸 溜 水	6.0	10.0	N+(A)
452	NaHSO ₄ 水溶液	5.0	9.6	N+(A)
451	"	4.0	8.0	N
455	H ₂ SO ₄	5.0	10.8	N
454	"	4.0	11.2	N+(A)

* 全実験を通じ, 反応温度: 200°C, 反応時間: 72 時間, 反応液の量: 6 cc.

** N: ソーダフッ石, A: ホウフッ石, (A): ホウフッ石がごくわずかに生成することを示す.

り, 結晶の生成はアルカリ性溶液中でおこるといわれている¹⁰⁾ ので, この種の実験における pH の影響は相当著しいであろうと予想したが, 今回行った程度の pH の範囲ではさほど問題にならないことがわかった。従つて熱水反応における水の作用は H⁺ または OH⁻ としてではなく, 主として水分子として作用しているものと推定される。

8. 要 約 と 考 察

(1) ソーダフッ石を 700°C に加熱脱水して無定形化したものを蒸溜水とともに熱水反応させ, 反応の温度・時間・液量を種々に変化させた。

(2) 実験の条件と結果とをまとめて示すと第 3 表となる。これから, 反応生成物の種類および推定格子形成度の温度および時間の反応条件による変化の傾向を推定したものが第 1 図である。

(3) キフッ石の実験の際にもみとめられたように 脱水ソーダフッ石を試料として熱水反応を行つた場合にも, 条件によつては, X 線的に無定形を呈する乱れた (Si, Al)O₄ 四面体の連なりが, 鉱化剤としての水の作用をうけて, 格子を再編する。この時生ずる格子はもとのソーダフッ石の格子だけでなく新しくホウフッ石の格子もできる。

脱水ソーダフッ石の熱水反応

第 3 表 熱水反応の条件と反応生成物

	実験 番号	反 応 条 件			反 応 生 成 物*		反 応 液	
		温 度	時 間	液 量	結晶格子	含水量	pH	Na ⁺ 溶出率
温 度 お よ び 時 間 変 化	469	150°C	24 時	12 cc	無 定 形	6.21%	11.6	11.47%
	467		48	12	"	—	10.0	8.79
	436		72	18	(N)	7.85	9.2	7.91
	468		96	12	無 定 形	6.50	11.8	11.54
	466		120	12	A + N	10.48	9.6	6.53
	464	200°C	24 時	18 cc	(N)	9.78%	10.8	12.23%
	461		48	18	N	9.80	10.8	7.31
	414		72	12	(A)+(N)	—	9.4	2.65
	493		72	18	無 定 形	9.57	10.4	—
	434		96	18	A + N	12.49	8.4	7.66
	401		120	18	A + N	9.85	10.0	7.61
	475		144	18	A + N	12.53	10.4	11.01
	479	225°C	48 時	18 cc	A+(N)	—	10.8	14.83%
	476		72	18	A+(N)	—	10.4	15.75
	470	250°C	24 時	12 cc	A+(N)	—	11.4	12.53%
	462		48	18	A+(N)	—	10.8	12.07
	417		72	12	A+(N)	8.95%	9.6以上	—
	463		96	18	A+(N)	—	10.0	13.36
	465		144	18	A+(N)	10.70	9.4	12.71
	477	300°C	6 時	18 cc	A	—	9.4	13.40%
	472		24	18	A	—	9.4	14.67
	473		48	18	A	8.71%	9.6	13.24
	435		72	18	A+(N)	—	8.4	13.08
	437		72	18	A+(N)	9.34	9.4	—
	471		96	18	A	—	9.6	14.03
	474		120	18	A	—	9.6	—
液 量 変 化	420	200°C	72 時	0.1 cc	A+(N)	10.22%	—	—
	415		72	2	A+N	12.50	9.4	0.27%
	445		72	6	(A)+N	9.51	9.6以上	2.62
	414		72	12	(A)+(N)	12.91	9.4	2.65
	493		72	18	無 定 形	9.57	10.4	—

* N: ソーダフッ石, A: ホウフッ石, (): その格子がごくわずかに生成することを示す。

(4) ホウフッ石の格子が安定か、ソーダフッ石の格子が安定かは温度および時間の条件に著しく左右される。今回の実験の範囲では温度が 225°C 以上になると時間の長短に無関係にホウフッ石格子が安定となるが、 200°C 以下の温度では時間の要素がかなり鋭敏に影響し、ソーダフッ石格子とホウフッ石格子の安定関係はかなり複雑となり、時間変化にともなう格子形成度の消長がみとめられる。これと同様な現象は既報の脱水ダクフッ石¹⁾、脱水キフッ石²⁾ および脱水ホウフッ石³⁾ にもみとめられたがこれほど明かなのは今回が初めてである。この現象はおそらくある条件で一度できあがつた格子が、温度の上昇や時間の延長により、豊富に存在する反応液と反応して再び崩壊してゆくものとみることができよう。たとえば 150°C および 200°C においてソーダフッ石が一度生成した後、再びなくなるのはその一例であるが、試料として脱水ソーダフッ石の粉末（無定形）が使用されているのであるから、これから格子の再編が始まる時にはまず始めにもの格子が容易にできるのは普通であろう。しかし実験の結果全体からみると、この場合究極においてはホウフッ石の方がはるかに安定であることが明かである。すなわちこの種の反応が平衡状態に達した時の生成物はホウフッ石であると考えられるから、 150°C や 200°C においては、反応初期にソーダフッ石の格子ができるが、これは不安定な中間生成物であつて、温度の上昇や時間の増加にともない不安定となつて液との反応で溶解し、それに代つて安定なホウフッ石が優勢となる。

(5) この種の反応はやはりある種の固体反応であるから時間の要素が多分に関係することは当然のことであるが、それがここに実験的に確認されたものといえよう。このことは岩石学的にも重要な意味をもっている。すなわち従来、地殻における鉱物の成因を議論する時には主として化学平衡の立場での取扱いが重きをなしていたが、これとともに反応速度論の立場での取扱いも無視できないことを示している。天然に存在するフッ石の種類は多く、しかもその中には化学成分が類似しているのに構造が異なるものも少なく、しかもそれらのたがいに共存することがしばしば見られる。このようなことは、上記の考え方からすれば平衡状態に達する前の反応の進行過程において生成した不安定な中間的生成物が結晶としてそのまま残留するというようなことが一つの原因ではないかと思われる。

(6) 反応液の量の影響もかなり顕著である。

(7) 以上の諸事実から、この種の熱水反応における水の作用には二とお

りあることが結論される。すなわち、(a) 格子形成に干渉する水。反応にあずかる液量の如何にかかわらずこのような役割がみとめられる。格子を再編するのに必要な水は必ずしも多くを必要としないようで、生成した格子の中に入りこんだ結晶水の量が少ない場合でも、格子の配列は整然となつてることがしばしばみとめられる。(b) 結晶を溶解する水。これは固体部分の量に比べて水が多い時に限られる。(4) においてのべた現象がこの場合に該当する。

(8) 無定形の脱水ソーダフッ石の固体粉末原料から熱水反応によりホウフッ石がでやすいのはいろいろの事実から考えておおいにあり得ることである。この2種のフッ石は化学組成について類似しており、結晶構造についてもホウフッ石は代表的な三次元網状構造をもち、ソーダフッ石は SiO_4 四面体の繊維状連りをもつといわれていて、もちろん構造上の差異はあるが、ともにケイ酸塩の三次元網状構造であることには変りがない。実験的にも古くは Doelter⁵⁾ が、熱水合成においてはホウフッ石の方がソーダフッ石よりもでき易いように思われるような結果を得ており、また近年には Barrer および White¹¹⁾ の研究によると、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$ ($n=1\sim 10$) + aq. の組成のゲルから熱水合成した生成物は $n=2\sim 9$, $150^\circ\sim 390^\circ\text{C}$ の範囲においてはホウフッ石が安定で、その領域は他の鉱物に比べてはるかに広い。また彼らの実験ではソーダフッ石は全然生成せず、その理由は不明とされている。筆者の行つた実験は原料として脱水ソーダフッ石を使用しているから、これが反応の結果一たんゲル化したものとする Barrer らの実験における $n=3$ の場合に相当し、従つて生成物としてはホウフッ石が最もできやすいことになる。このことは、この種の化学成分の原料からはホウフッ石が最もできやすいことを、一方では人工のゲルを用い、一方では天然産の鉱物を用いて確認したことになる。さらに野外におけるフッ石類の産状をみると、同一晶洞内にホウフッ石、ソーダフッ石およびホウカイ石が共生するのがしばしば観察される。この事実は室内実験の結果によく合致する。

(9) 反応液の pH の影響はあまり著しくない。従つてこの種の熱水反応において水は主として水分子の状態で作作用しているものと推定される。

終りに新潟県間瀬村においてフッ石類の産状の野外調査を採集を行つた際、種々便宜を与えられた東京大学片山信夫教授に謝意を表する。なお本研究に要した費用の一部は文部省科学研究費によつたことを附記する。

文 献

- 1) 桐山良一, 小泉光恵, 山田勝久, 北垣陸三郎: 鉱物雑, 2 347 (1956).
 - 2) 桐山良一, 小泉光恵, 山田勝久, 北垣陸三郎: 鉱物雑, 2 359 (1956).
 - 3) 桐山良一, 小泉光恵, 山田勝久, 北垣陸三郎: 鉱物雑, 2 464 (1956).
 - 4) C. Doelter: Neues Jahrb. Min. Geol., 1890 I 118 (1890).
 - 5) C. Doelter: Min. Petr. Mitt., 25 79 (1906).
 - 6) St. J. Thugutt: Neues Jahrb. Min. Geol., Beil. Bd., 9 554 (1894).
 - 7) M. Koizumi and R. Kiriya: Scientific Reports (North College, Osaka Univ.), No. 2, 67 (1953).
 - 8) 斎藤 (小泉) 光恵: 鉱物と地質, 3 60 (1949).
 - 9) A. F. Frederickson and J. E. Cox: Am. Min., 39 738 (1954).
 - 10) たとえば
B. Stringham: Econ. Geol., 47 661 (1952).
 - 11) R. M. Barrer and E. A. D. White: J. Chem. Soc., 1952 1561.
- (1956 年 7 月 2 日 受理)

ウ ラ ン の 新 鉱 物 Boltwoodite

最近ウラン鉱の研究が進むに従つて, 多くの新鉱物が発見されているが, ハーバード大学の C. Frondel 博士のもとで研究中の伊藤順は, 同博士と連名でカリウムを含むウラニルのケイ酸塩鉱物を発見し, boltwoodite と命名して報告している (Science 124, No. 3228, 931 (1956)). この種の鉱物の例にもれず, 微晶質で分離が困難なので, プロシャンドウ鉱その他の不純物を若干混入したままの試料で分析が行われたが, プロシャンドウ鉱や不溶解残渣をさし引いた値はほゞ

に相当し, X 線粉末廻折線からも sklodwskite $\text{Mg}(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_3)_2(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ と近縁の鉱物であることがわかつた。ユタ州デルタ鉱山の砂岩の割れめに黄色の繊維状集合体をなして産し, 暗緑色の弱い螢光を紫外線によつて放つ。比重約 3.6, 光学性二軸負, $\alpha=1.668$ (無色), $\beta=1.696$ (黄), $\gamma=1.703$ (黄)。 (片 山)