加温加圧下における 0.5 mol/l 苛性ソーダ溶液 への温石綿の溶解について^{*1}

斎藤 肇^{*2}・山井 巖^{*3}・小野 公平^{*3}

(^{*2} 名古屋大学工学部応用化学教室, ^{*3} 北海道大学工学部応用化学教室)

23. Solubility of Chrysotile in 0.5 mol/l NaOH aq. Solution under Hydrothermal Conditions

By

Hajime SAITO^{*2}, Iwao YAMAI^{*3} and Kōhē ONO^{*3}

(^{*2} Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, University of Nagoya, Nagoya.

^{*3} Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, University of Hokkaido, Sapporo.)

In 0.5 mol/l NaOH aq. solution, stable *P-T* region of chrysotile was determined and also solubility of silica from chrysotile up to 500°C and 800 atm was measured by chemical analysis of the solution after the hydrothermal reaction. This stable region extended by about 40°C higher than the region determined by Bowen and Tuttle where chrysotile coexisted with brucite in pure water. In the extending region, however, serpentine after the reaction was fine powder but not fiber, and then the reaction condition in this region would be not suitable for synthesis of chrysotile fiber.

The solubility of silica from chrysotile was not only extremely lower than that from quartz, but also effect of pressure on the solubility was quite different from the case of quartz, the solubility having decreased as increasing pressure. Concerning to the both chrysotile and quartz in 0.5 mol/l alkali solution, the effect of temperature on the solubility of silica component was reversed at about 70% fill of water in bomb, the solubility on the low density range of this point having increased as decreasing temperature. Desolution energy of chrysotile which was calculated from the solubility with van't Hoff's equation coincided with the value deduced from thermodynamic data. [Received Oct. 16, 1967]

1. 結 言

温石綿は板状珪酸層がその外側にブルサイト層を配して管状構造をなし¹⁾, その単繊維は内径 70 Å, 外径 350 Å 程度となっている²⁾ことが報告されている. この温石綿は用途の広い工業材料であり, またその構造上の興味から, 古くよりその合成の試みがなされたが, いまだその長繊維の合成の報告はほとんどみられない. しかし, この構造に関する研究は近年多くの報告がある. さらに温石綿に関連してマグネシア-シリカ-水系の水熱下の状態図が Bowen ら³⁾によって研究され, ブルサイト共存下では 420°C 前後で温石綿は フォルステライトに脱水分解し, また温石綿のみの系では 500°C 程度でフォルステライトとタルクに分解することが報告されている. 前報⁴⁾では溶液の pH と温石綿の溶解量との関係について概括的な報告をしたが, 本報では温石綿長繊維の合成研究の一環として, さらにアルカリ性の 0.5 mol/l 苛性ソーダ溶液への温石綿からの珪酸の溶解量を測定し, 検

討を行なった. すなわち, 前報のアルカリ性での実験は主として 420°C, 400 気圧で, 0.1~1.0 mol/l 苛性ソーダ溶液への溶解量を 150~180 気圧, 300°~500°C の範囲で調べたものであり, 本報では温石綿の分解域までの圧力, 温度の範囲で実験検討を行なった. これは, 一つには Bowen らによって示された水熱下温石綿の安定領域のアルカリ性溶液での変化と, Laudise⁵⁾らの 0.5 mol/l 苛性ソーダ溶液への石英の溶解の検討結果との比較検討をも目的とし, また工業材料としての温石綿の安定性とさらにアルカリ性溶液での温石綿の合成の可能性を調べることをも目的とした.

2. 実 験

実験方法は前報⁴⁾と同様で, 400 cc と 100 cc のオートクレーブを用い, 反応時間は前報の結果より妥当とみられた 8 時間程度とした. 分析試料としては全反応溶液を用いたが, これは温石綿よりの珪酸溶解量が一般に少ないため, 化学分析による誤差を測定値に対して少なく

^{*1}: 本報を「温石綿の合成に関する研究, 第 2 報」とする.

するためである。しかし、一般にこの誤差は $\pm 3\%$ 程度で充填率の低い場合は 10% 程度の誤差が避けられなかった。なお、400 cc オートクレーブでの溶解量は 100 cc のものよりやや高い値を示したが、分析精度と Frederickson⁶⁾ の検討結果を考慮すると両者は誤差範囲内で一致しているとみられた。試料、反応条件および反応後の化学分析と固相の検討はすべて前報⁷⁾ のアルカリ処理の場合に準じて行なった。ただし反応後の固相の検討のため、温石綿組成の珪酸とブルサイトの混合物の水熱処理をも行ない、Bowen らの状態図との相違を詳細に調べた。

圧力の誤差は ± 5 気圧、最大 ± 10 気圧程度でこれは温度の誤差として $\pm 3^\circ\text{C}$ に対応している。本実験では溶液中溶質の濃度は小さく、蒸気圧降下は圧力の測定誤差の範囲内であった、また、水の臨界点以下の温度では液-固または気-固の二相共存の場合と液-気-固の三相共存の場合があるが、後者の三相共存の場合は当然気相と液相とで珪酸の溶解量は異なるが、気相側の溶解量は液相の溶解量に比べて Morey⁷⁾ の結果より無視することができよう。したがって本実験では冷却後の溶液中の珪酸はすべて高压での液相または均一気相のものとした。

3. 実験結果

0.5 mol/l 苛性ソーダ水溶液への温石綿よりの珪酸の溶解量と反応後の固相を各温度および圧力について表-1

Table 1. Solubility of silica from chrysotile in 0.5 mol/l NaOH solution under hydrothermal condition.

Press.	Temp.	Dens. of	Time	Solubilities		Press.	Temp.	Dens. of	Time	Solubilities	
				(as SiO ₂)						(as SiO ₂)	
atm	$^\circ\text{C}$	water g/cc	hr	wt% $\times 10^3$	mol/l* $\times 10^3$	atm	$^\circ\text{C}$	water g/cc	hr	wt% $\times 10^3$	mol/l* $\times 10^3$
150	300	0.726	8	13.2	1.60	300	440	0.161	8	21.6	0.58
"	340	0.614	8	29.5	2.04	400	300	0.765	8	2.3	0.29
"	400	0.064	8	18.2	2.12	"	320	0.731	8	5.9	0.72
200	300	0.735	8	8.3	1.02	"	340	0.693	4	6.8	0.79
"	360	0.548	5	10.3	0.94	"	340	0.693	8	6.8	0.79
"	360	0.548	8	25.5	2.19	"	340	0.693	24	7.4	0.86
"	360	0.548	12	26.3	2.40	"	360	0.647	8	8.6	0.92
"	285	0.115	8	33.1	0.65	"	380	0.590	8	7.4	0.73
"	410	0.094	12	42.1	0.71	"	400	0.521	8	9.0	0.78
"	420	0.089	8	97.0	1.45	"	400	0.521	8	8.1	0.72
250	300	0.744	6	1.7	0.21	"	420	0.428	2.5	7.3	0.52
"	300	0.744	8	5.6	0.69	"	420	0.428	8	15.6	1.11
"	300	0.744	16	4.7	0.58	"	420	0.428	17	15.8	1.12
"	340	0.655	8	9.4	1.02	"	440	0.318	8	14.0	0.74
"	380	0.439	8	21.0	1.54	"	445	0.295	8	18.8	0.15
"	400	0.165	8	22.9	0.63	"	460	0.240	8	27.9	1.12
"	400	0.115	8	43.8	0.84	"	470	0.219	8	35.2	1.28
300	300	0.751	8	1.8	0.23	800	340	0.754	8	5.3	0.66
"	320	0.714	8	7.1	0.84	"	340	0.754	10	5.2	0.65
"	340	0.670	8	5.9	0.66	"	400	0.658	8	7.3	0.63
"	360	0.615	8	11.7	1.20	"	420	0.621	8	10.2	1.03
"	380	0.532	8	12.5	1.11	"	420	0.621	16	9.4	1.00
"	400	0.357	8	15.4	0.94	"	440	0.582	8	8.7	0.84
"	420	0.202	8	15.5	0.76	"	460	0.540	8	9.0	0.81
"	420	0.202	16	14.5	0.72	"	500	0.457	8	10.0	0.77

*: molarities under presser

と図-1に示した。なお試料の温石綿は 0.25 g 用いており、400 cc オートクレーブで水の充填率 0.5 の反応では、約 150×10^{-3} wt% で温石綿中のすべての珪酸が溶解したこととなり、約 10×10^{-3} wt% では固相中にブルサイトが約 5% 在存することとなり、X 線回折で大体検出可能である。本実験はすべて 0.5 mol/l 苛性ソーダ溶液を用いたが、これは前述のように Laudise の結果との比較と、またこの程度のアリカリ濃度では、二液相の生成や珪酸のナトリウム塩の析出など考慮する必要がなく、比較的簡単に考察しようとみられる。また、溶解マグネシウム量も前報と同様に無視することができた。

図-1 で、曲線 III は本実験による温石綿の安定領域の限界、曲線 I および II は Bowen らの結果、曲線 IV は MacDonald⁹⁾ によるブルサイトの脱水曲線を示した。また、図中の二重丸は温石綿組成の珪酸とブルサイトの混合物の水熱処理の結果である。

表-1 の結果を検討して温度と溶解度の関係として図-2に示した。各圧力で温度に対する珪酸溶解量の曲線に不連続の点がみられた。これを図中点線で示したが、これは図-1の曲線 III にほぼ対応していた。図-1 と図-2 の結果に対して、(i) 150~250 気圧では $300^\circ\sim 400^\circ\text{C}$ 付近までは珪酸溶解量は増加し、さらに高温で水の

Fig. 1. Results of X-ray diffraction of solid phases after reaction of chrysotile with NaOH solution which was 0.5 mol/l at room temperature.

Fig. 2. Solubility curves of silica from chrysotile in 0.5 mol/l NaOH solution under several pressures.

比容が 10 程度となると図-2の不連続点を境として反応後の固相はブルサイトの (001) および (101) 面による X 線回折の顕著なピークが認められ、温石綿のピークは消滅した。すなわち大部分の温石綿はブルサイトと可溶性の珪酸ソーダとに分解したものとみられる。(ii) 300~400 気圧では、420°C まで固相には顕著な変化は認められず珪酸溶解量は連続的に増加したが、440°C では反応後の固相は温石綿のピークを示すが天然のものよりシャープなものとなり、温石綿特有の粘稠な繊維状を示さず、微細な粉末となった。400 気圧 460°C ではブルサイトの (001) および (101) 面によるピークが認められ、温石綿のピークも共存するが、これは天然の温石綿では一般に強度の小さい $d=2.53 \text{ \AA}$ のピークがかなり強い相対強度を示した。このピークは弱酸性および中性での加温加圧処理でも高温側で顕著となったものであった。このピークはまたフォスフェイトの第 2 強度のピークに近い位置にあるが、第 1 強度のものを示さないため、フォスフェイトの存在を確認することはできなかった。(iii) 800 気圧では 340~440°C では温石綿の第 1, 第 2 ピークは常にみられ、ブルサイトの (001) 面のピークも認められたが、470°C ではブルサイトは消滅し温石綿の第 1, 第 2 ピーク以外に上述の $d=2.53 \text{ \AA}$ のピークが現われた。500°C ではフォスフェイトの第 1, 第 2 および第 3 ピークが現われ、珪酸溶解量の急増はみられなかった。

以上のように各圧力で図-1の曲線 I の温度付近より X 線回折により試料の状態が変化し始め、曲線 III より高温となると珪酸溶解量が不連続的に増加し、温石綿は分解した。この場合 150~250 気圧では水の比容が 400 °C 付近で急速に変化するためか上記の変化も顕著であ

るが、これより高压となると比容の変化が連続的となるため、珪酸溶解量と固相の変化は低圧の場合に比べてややゆるやかとなった。

0.5 mol/l 苛性ソーダ溶液中での温石綿の安定域は純水の場合に比べて、圧力によって異なるが、平均約 40°C 程度高温側に広がり、この範囲での固相の温石綿は X 線回折でそのピークを示すが、天然温石綿の柔軟な特性を示さない微晶として存在していた。これと関連して、Bowen ら³⁾の $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系の研究では、温石綿(蛇紋岩)の生成は 500°C 以下 150~3000 気圧の範囲で起り、生成物は化学的組成、光学および X 線的には温石綿と一致することを認めたが、その形態は繊維状とはならず、電子顕微鏡観察により微細な針状晶となっていたことを報告している。この研究は大体 400°C 以上で行なわれており、したがって繊維状晶をえるためには曲線 I 以下で反応を行なうことが必要条件と考えられる。少なくとも 400°C 以上でえられたものは針状晶でこれは温石綿のフォスフェイト化の初期段階にあるものとみられ、これは図-1の曲線 I と II の範囲ではブルサイトの共存下で脱水しフォスフェイトに変化することと一致している。したがって、この範囲はその生成速度は大ではあるが、温石綿合成には不適当な条件と考えられた。

4. 考 察

4.1 温石綿の純水とアルカリ性溶液中での安定領域

上述のように、温石綿は水圧下 420°C 前後でブルサイトの共存下で脱水しフォスフェイトを生成する。逆にいえば、フォスフェイトは上記の条件下で加水分解し温石綿とブルサイトを生成する。このように複合酸化物はその構成成分の酸化物の水和相の両方、またはいずれか一方の脱水温度より低温で生成する場合が多い。これは、各成分酸化物より複合酸化物の自由エネルギーまたはほぼ生成のエネルギーが低く安定なことに基因している。さらに複合酸化物に加水相の存在する時はその安定領域はさらに低温側に存在している。シリカ-マグネシア系についてもこれは同様の状況にあり、蛇紋岩、フォスフェイト、つぎにエンスタタイトの順により高温で安定になっていっている。しかし、ここで水熱下約 420~500°C の範囲ではシリカとマグネシアの比が蛇紋岩組成より小さい時は温石綿がタルクまたはエンスタタイト³⁾と共存している。これはエンスタタイトまたはタルクがかなり低い水蒸気圧下で安定なためとみられる。

Bowen らによりシリカの多い系でこれらの存在範囲が示されていることから明らかであろう。これは温石綿の合成や温石綿中水酸基の置換の場合考慮すべきことである^{9),10)}。逆に上記の比が大の場合、約 420°C 以下では温石綿とブルサイトが共存するが、この温度以上では脱

水してフォーステライトが生成している。この変化は明確な温度と圧力に關しての境界線が Bowen らによって定められている。したがって、この反応に対して、一般化した Clausius-Clapeyron の式を適用して反応熱を算定することが可能であろう。すなわち反応式は、

と示されており、Clausius-Clapeyron の式

$$(\partial P / \partial T) = \Delta E / T \Delta V$$

で、左辺は図-1の曲線Ⅰにより求められ、400 気圧 420°C では $12.0 \pm 1.5 \text{ atm}^\circ\text{C}$ である。同条件の水のモル容積、 $V_{\text{H}_2\text{O}}$ は Kennedy¹⁾ のデータより 0.0427 l であり、また固相は熱膨脹と加圧による密積変化は無視できるので常温常圧下の値として $V_{\text{chrys.}} = 0.0586 \text{ l}$ 、 $V_{\text{Mg}(\text{OH})_2} = 0.0244$ および $V_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4} = 0.0432 \text{ l}$ が与えられている。したがって $\Delta E = -5.0 \pm 1.5 \text{ kcal}$ となった。なお 250 気圧、400°C では $\Delta E = -14.0 \pm 2.0 \text{ kcal}$ となるが、この差異は 20°C の温度差による反応熱の差としては過大であり、これは (1) 式の反応の低圧部分の Bowen らの結果の不明確さと、水の臨界点の異常性の影響とみられる。なおまたこの反応熱は Bennington¹²⁾ により常圧下 100°C 以下での溶解熱の測定値から推算し、 -9.8 kcal の値をえているが、この値より求めた曲線Ⅰはかなり低温側へずれている。したがって低圧部分では明確なデータの測定と水の活量の正確な適用によって再検討の必要があると考えられる。

つぎに温石綿の 400 気圧、420°C での生成熱の概算を試みる。(1) 式の $\Delta E = -5 \text{ kcal}$ とし、各成分の生成熱はまずフォーステライトは文献値により 400°C、1 気圧で -474 kcal/mol と与えられており、圧効果は容積変化が小さいため無視しこれを 400 気圧の値とする。つぎにブルサイトは同様な方法と MacDonald の検討⁸⁾ の結果を考慮して -213 kcal/mol とした。最後に水については、

$$\Delta H(420^\circ\text{C}, 400 \text{ atm})$$

$$= \Delta H(420^\circ\text{C}, 1^\circ\text{atm}) - \int_{P=1}^{P=400} \{ \partial(V/T) / \partial(1/T) \}_P dP$$

で、右辺第 1 項は文献値^{13), 14)}より、第 2 項は Kennedy の比容のデータ¹¹⁾より求め、 $\Delta H = -58.0 \text{ kcal/mol}$ となった。以上より温石綿の 420°C、400 気圧の生成熱は $-451 \text{ kcal}/(1/4 \text{ Structural units.})$ と求められた。1 構造単位 $\{\text{Mg}_6(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_8\}$ では $-1,804 \text{ kcal}$ となる。

以上純水中での温石綿とブルサイトとの反応であるが、つぎに苛性ソーダ水溶液中の温石綿の反応、すなわち溶媒としての純水中での温石綿と苛性ソーダとの反応について平衡論的に考察する。前者では水に対する各成分の溶解量は無視できたが、アルカリ性溶液では、苛性

ソーダと珪酸ソーダは温度と圧力に対応して濃度の変化を考慮する必要が生ずる。したがって反応式は、

となる。ここで、温石綿およびブルサイトは固相で活量は単位となるが、苛性ソーダと珪酸ソーダは溶解しており、各条件に対応して活量は定まる。なお、珪酸ソーダに $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ 基を適用したのは前報⁴⁾の結果より妥当と考えられたためである。このアルカリ性の場合は純水の場合とは異なって Clausius-Clapeyron の式を適用するためには液相の苛性ソーダおよび珪酸ソーダの部分モル容積の知識が必要であるが、水熱下のこれらの値は不明であるため反応熱は van't Hoff の式、 $(\partial \ln K / \partial T)_P = \Delta H / RT^2$ によって 450°C、400 気圧で -12 kcal と求められた。この場合水圧を一定としたが、むしろ水の比容の一定の場合の方が妥当との考え^{5), 15)}もあり、再検討が必要とみられる。このような van't Hoff の式を適用する反応では少なくとも一つの成分、この場合は溶解珪酸量が連続的に変化するため、図-2 で (2) 式の反応に転移点類似の考え方をし、溶解量の不連続点を考えたが、これは反応のエネルギー変化が大きい場合、工業的観点より便利であるが熱力学的には妥当ではない。実際にデータを詳細に検討すると曲線Ⅲを生ずる不連続点は高压側へ向って不明確となっていった。

つぎに、アルカリ性溶液でブルサイト共存下で温石綿の安定領域が純水の場合より高温側へ広がっている理由は水酸イオンによる温石綿のブルサイト層の安定化のためとみられず、むしろアルカリ性のため溶解珪酸濃度が大となり、すなわち溶液中のシリカの活量が大となってブルサイトと結合し温石綿が安定となるものとみられる。さらにまた、純水の場合も微量であるが、珪酸が溶解しており、したがって統一的に溶解珪酸の活量により温石綿の安定範囲を考えることができよう。

4.2 珪酸の溶解量と溶解反応

図-3 と図-4 に 0.5 mol/l 苛性ソーダ溶液への本実験による温石綿よりの溶解珪酸量および Laudise⁵⁾ による石英よりの溶解珪酸量を水の充填率に対して各温度で示した。図-5 は純水への Kennedy¹¹⁾ による石英の溶解量を同様に示した。各図の縦軸は溶液中の珪酸の分析値を SiO_2 形で重量 %、 S' の対数を示し、横軸は水の常温での充填率、したがって加圧下の比容の逆数を示した。

Frank¹⁵⁾ は石英の純水への溶解反応を

と表わし、この反応に対してビルアル項を考慮して、

$$\ln X = m \ln (K/V) + V_Q \cdot P / RT \quad \cdots \cdots (a)$$

を導いた。ここで、 X は溶解珪酸のモル分率、 K は会合定数で m は会合値で (3) 式で示された値、 V と V_Q はそれぞれ水と石英のモル容積で P は全圧を示す。

Frank は $m=2$ すなわち $\text{Si}(\text{OH})_4$ を溶解種とし、Kennedy のデータにより (a) を検討したが満足すべき

結果はえられなかった。

Laudise は (a) の第1近似として、

$$\log S' = c(1/V) + g \quad (c, g \text{ は定数}) \dots\dots\dots (a')$$

によって、石英の純水(図-5)とアルカリ性水溶液(図-4)への溶解を検討し一致することを見出した。これは溶媒と溶質の相互作用が小さいことを示している。この相互作用が大きい場合はむしろ (a) が適用されよう。(a') にはアルカリ性溶液への溶解も含んでいるが、この反応は一般に、

となり、したがって全反応は、

となる。図-3 と図-4 は (5) 式の反応についての結果となろう。ただし 図-3 の SiO_2 は温石綿中の珪酸層のものである。

アルカリ性の場合、Laudise の検討によりイオン種は $(\text{Si}_3\text{O}_7)^{3-}$ と推定されているが、これは形式的には板状珪酸基の $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ が 67% と 33% の SiO_2 に分けることができるので、大勢を占めるこの形のイオンに溶けるとすると、

となる。温石綿の場合も (2) 式の形とし、水酸イオンのみ考慮すると、

となり、(4') と (2') とでは水熱下ほぼ同一の条件で $\log S'$ として -4 程度の差があり、したがってこの自由エネルギー差は 13 kcal 程度となる。これは温石綿を含む (2') ではプルサイトとのシリカの結合が強いことによっている。

つぎに、図-3 の温石綿の場合、図-4~5 のシリカの場合とは異なり同一温度で水の充填率の増大、すなわち圧力の増加とともに珪酸の溶解量が減少している。これは温石綿中のプルサイト層がより安定となるためとみられる。また、アルカリ性の場合には温石綿とシリカいずれの場合も図-3~4 からみられるように充填率 0.7 付近で各温度での直線が交わり、この 0.7 以下では溶解量が温度に対して逆転している。図-5 の純水の場合にはかかる傾向はみられない。これはアルカリ溶液中へのシリカの溶液は (i) (4) 式で示される水酸イオンの作用と (ii) (3) 式での水によるシリカの溶解の 2つの効果が考えられ、この両方を含む (5) 式の形となる。充填率 0.7 以上の部分については図-5 の純水の場合と同じ傾向を示している。0.7 以下の場合は (i) の効果が大きくみられるが、これは $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ の溶解度は高温ほど減少しており^{7), 16)}、したがって $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ の活量は温度と

Fig. 3. Relation of logarithm of solubility of silica from chrysotile in 0.5 mol/l NaOH solution with fill of water at several temperatures.

Fig. 4. Relation of logarithm of solubility of quartz in 0.5 mol/l NaOH solution with fill of water at several temperatures.

Fig. 5. Relation of logarithm of solubility of quartz in pure water with fill of water at several temperatures.

Fig. 6. Relation of logarithm of solubility of silica from chrysotile in 0.5 mol/l NaOH solution with reciprocal of temperature at several degrees of fill.

ともかなり増大すると考えられる。固相シリカの活量の増大がこれに比べて小さいとすると、この固相のシリカと平衡にある溶解珪酸量は高温側で減少することとなる。

最後に、温石綿の溶解熱を求めるため、図-3を図-6の形とした。これは van't Hoff の式 $(\partial \ln K / \partial (1/T)) = -\Delta E/R$ での $\ln K$ は $S = S' \times 10 / M_{H_2O} \times 10^{-3} \cdot d_{H_2O}$ (M と d は分子量と比重) とすると $\ln S$ となる。したがって図-6の勾配より ΔE を求めると、

$$d_{H_2O} : 0.6 \sim 0.7 \text{ で } -30 \pm 3 \text{ kcal,}$$

$$d_{H_2O} : 0.2 \sim 0.5 \text{ で } -7 \pm 1 \text{ kcal,}$$

となった。この図で $d_{H_2O} : 0.2 \sim 0.5$ は $440^\circ \sim 380^\circ \text{C}$ の範囲にあり、 $d_{H_2O} : 0.6 \sim 0.7$ は $360^\circ \sim 320^\circ \text{C}$ の範囲である。前者は図-1でのほぼ曲線ⅢとⅠの範囲すなわちブルサイト共存下で純水中ではフォスフェライトを生成して温石綿が分解し、また 0.5 mol/l 苛性ソーダ溶液ではまだ温石綿の安定な領域である。後者は全く温石綿の安定な領域である。したがって、アルカリ性の場合も $d_{H_2O} = 0.2 \sim 0.5$ の場合中間的にフォスフェライトが生成するとすると、温石綿の溶解は以下の反応に分けて考えられる。

加温加圧下では、 $\Delta E_{(6-1)} = -13 \text{ kcal}$, $\Delta E_{(6-2)} = -2 \text{ kcal}$, $\Delta E_{(6-3)} \div 0$ (Laudise による), $\Delta E_{(6-4)} = +10 \text{ kcal}$ と求められ全反応としては $\Delta E = -5 \text{ kcal}$ となり、誤差の範囲内で図-6より求めた結果と一致している。

$d_{H_2O} = 0.6 \sim 0.7$ の場合には直接温石綿がシリカの溶解のため分解するとすると、

となり、 $\Delta E_{(7-1)} = -28 \text{ kcal}$, $\Delta E_{(7-2)} \div 0$, $\Delta E_{(7-3)} = 3 \text{ kcal}$, したがって全反応は $\Delta E = -25 \text{ kcal}$ となり、この場合も実験よりの値とほぼ妥当な一致を示した。

5. 結 言

温石綿の安定領域および珪酸の溶解量を $150 \sim 800$ 気圧, $320^\circ \sim 500^\circ \text{C}$ までの範囲で調べた。この結果、

1) ブルサイト共存下の安定領域は各圧力に対し、Bowen らによって決定され温度より約 40°C 高温側に拡張しており温石綿繊維合成速度の増大が期待されるが、処理物は温石綿特有の粘性が失われ、繊維合成には不適当な範囲と考えられた。しかしこの安定領域より高温側でもフォスフェライトの固相は生成せず、シリカは珪酸ソーダとして溶解していた。アルカリ性溶液では、ブルサイト共存下では理論的には明確な安定領域の限界は決まらないが、実用的な限界を決めることができた。

2) 温石綿よりのシリカの溶解量と石英よりのシリカの溶解量は 0.5 mol/l 苛性ソーダ溶液では反応中の水の比重が 0.7 g/cc 付近で、溶解量に対する温度の効果が逆転していた。すなわち比重の大きい側では温度の上昇とともに溶解量は増大し、低比重の側では逆の状況となっていた。

3) 上記反応に対して平衡論的な考察を温石綿合成のための広い知見を与えることを目的としてむしろ半定量的に行なった。この結果妥当な一致をみた。

本研究は北大工学部応用化学第五講座で行なわれたものであり、この一部は第9回人工鉱物討論会で講演した。

文 献

- 1) T.F. Bates, L.B. Sand, J.F. Mink, *Science* **111**, 512 (1950).
- 2) M. Maser, R.V. Rice, H.P. Klug, *Am. Mineral.* **45**, 680 (1960).
- 3) N.L. Bowen, O.F. Tuttle, *Bull. Geol. Soc. Am.* **60**, 439 (1949).
- 4) 斎藤, 山井, 窯協, 76 [5], 149-53 (1968).
- 5) R.A. Laudise, A.A. Ballman, *J. Phys. Chem.* **65**, 1396 (1961).
- 6) A.F. Frederickson, J.E. Cox, *Am. Mineral.* **39**, 886 (1954).
- 7) G.W. Morey, J.M. Hesselgesser, *Am. J. Sci., Bowen Volume* **343** (1952).
- 8) G.J.F. MacDonald, *J. Geol.* **63**, 244 (1955).
- 9) 斎藤, 工化, **62**, 1362 (1959), **59**, 592 (1956).
- 10) 斎藤, 山井, 小野, 北大工研究報告, 35号, 288 (1961).
- 11) G.C. Kennedy, *Am. J. Sci.* **252**, 225 (1950).
- 12) K.O. Bennington, *J. Geol.* **64**, 558 (1956).
- 13) "Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties", U.S. National Bureau of Standards (1952).
- 14) K.K. Kelley, "Contributions to the Data on Theoretical Metallurgy", U.S. Bureau of Mines (1960).
- 15) E.V. Frank, *Z. Phys. Chem., Neue Folge*, **6**, 345 (1956).
- 16) O.F. Tuttle, I. Friedman, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 919 (1948); I. Friedman, *ibid*, **72**, 4573 (1950).

(10/16/1967 受付)