水熱脱水法による温石綿の生成における 鉄イオンの影響^{*1}

斎 藤 肇^{*2}・山 井 巖^{*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)

45. The Effect of Iron Ions on the Formation of Chrysotile under Hydrothermal-Dehydration Process

By

Hajime SAITO* and Iwao YAMAI**

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

Chrysotile long fibers have been, as described in the previous report, synthesized with the addition of magnesium bromide to a raw material mixture of chrysotile composition by dehydration reaction from slurry of the raw material mixture. In the present experiment, pressure variation on the reaction period was measured to be determined the initial and final pressure for obtaining the best yield of the fibers. Based on considerations from the decreasing of partial pressure of water, it was deduced that fibers were formed in such a concentrated slurry that in the final state a near to gel state was attained. An addition of ferrous ions to the slurry exerted a negative effect on the formation of the fibers; a small amount of addition resulted in decreasing in yield, and no fibers were formed in the case of a large amount.

When ferric hydroxide gel as the trivalent ions was added to the slurry, the temperature of formation of fibers was lowered proportionally with the iron content and the degree of this lowering was in accordance with the values calculated from Vegard's law based on Bowen's results. In this case, the trivalent iron was reduced to divalent by hydrogen evaporated by the dehydration process. This reduced iron might be selectively combined with silica. In the case of the best yield, moreover, the temperature of the formation became lower than the limit of the formation. This temperature drop was seemed to have resulted from the enrichment of the iron at the boundary between the forming fibers and the reacting bulk.

[Received April 8, 1968]

1. 緒 言

すでに、温石綿長繊維の合成については、臭化マグネシウムまたは沃化マグネシウムを添加剤として水熱下脱水反応を行って、長繊維のえられることを報告した¹⁾²⁾。この場合、水分と試料容器外のオートクレープ中に入れた金属鉄とを反応せしめ、水素と酸化鉄に変化させて水分を徐々に減少せしめた。この脱水反応はマグネシウムハライドの加水分解によって生ずるハロゲン化水素酸によって促進されていた¹⁾。なお、繊維生成の試料は温石綿組成原料混合物と添加剤とを適量の水でスラリーとして磁製容器へ入れた。この容器外オートクレープ中の鉄または鉄化合物が反応中多少なりとも試料スラリー中に混入し、繊維生成条件に影響を与える可能性が考えら

れた。

蛇紋岩形成に対する鉄イオンの影響については、すでに Bowen ら³⁾の報告がある。天然温石綿の成因として、橄欖岩^{かんらん}の低度の変成または風化作用が示唆されており^{4),5)}、橄欖岩はある程度の酸化鉄を含むことは周知のところである。Bowen ら³⁾は酸化第1鉄を7.26%含む橄欖岩の蛇紋岩化は純粋なフォルステライトより約60°C 低下することを報告している。マグネシアの水和は水圧下600°C 前後で起るが、酸化鉄-水系での水和-脱水は250°C 前後であり、したがって橄欖岩ではフォルステライトに比べて水和温度が鉄化鉄の含量に応じて低下することが容易に理解されよう。

このような点から、本方法による温石綿の合成に際しても試料中の鉄イオンの含量によって、その生成温度の

*1: 本報を「温石綿の合成に関する研究(第7報)」とする。

上限は鉄イオンを含まない場合より低温側へ移ることが予想される。前報^{1),2)}までの繊維合成では、他の条件が一定にもかかわらず、結果にはかなりのばらつきがみられた。この原因の一つとして混入した鉄イオンによる影響が考えられた。

本実験では鉄添加の反応は 200 cc オートクレープによって行ったが、まずこの実験の基礎となる無添加の場合の生成反応と水蒸気圧および水素圧との関係、および脱水反応を促進している臭化物のスラリー中より鉄部分への移動の状態について調べた。つぎに、鉄の水酸化物を添加して実験検討を行った。

なお、この鉄イオンをスラリー中に添加した場合、生成結晶中へ鉄イオンが導入される可能性がある。天然温石綿では一般にアルミナと酸化鉄を合計 3% まで含有しているとされている⁵⁾。この場合、アルミニウムイオンは温石綿結晶中の酸素 6 配位のマグネシウムイオンと 4 配位のシリコンイオンの位置に当量で置換され、この時アルミナとして含量約 5% までは管状構造を保つことが報告されている⁶⁾。しかし、鉄イオンの 4 配位の位置への導入は報告されている二、三の分析例ではほとんど無視され⁷⁾、また本方法では脱水反応によって生じた水素で 2 価に還元され、この 2 価の鉄イオンはマグネシウムイオンの位置との置換の可能性のみがまず考えられよう。

2. 実験方法

温石綿構成原料としては前報²⁾までと同様に無水珪酸とブルサイトをを用い、添加剤としての臭化マグネシウムは水酸化マグネシウムと臭化水素酸との反応によって生成したものを用いた。鉄イオンはⅡ価のものは市販硫酸第 1 鉄を亜硫酸ガスで精製して⁸⁾用いた。Ⅲ価の鉄イオンはいわゆる水酸化第 2 鉄を用いた。これは塩化第 2 鉄をアンモニアで加水分解してえたゲル状のもので⁹⁾、本実験で用いたものの含水量は約 3% 過剰となっていた。酸化第 2 鉄加水相には α -FeOOH、 γ -FeOOH および β -FeOOH が知られており、 β -型は $\text{Al}(\text{OH})_3$ と類質同像の $\text{Fe}(\text{OH})_3$ であることが指摘されている¹⁰⁾。 α -型の Goethite は最も安定とみられるが、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ は逆に最も反応性が大いと考えられる。本実験では主として反応に関与するものは、橄欖岩中の鉄イオンと同じⅡ価のものと考えられ、したがって脱水反応で発生した水素で還元しやすいものとしてこのゲル状物を用いた。

本実験では主として、SUS 32 製 200 cc オートクレープを用いた。この試料の装入の仕方は前報²⁾と同様である。すなわち試料スラリー容器に鉄板でキャップをし、この外側オートクレープ中に鉄粉を加えた。

試料スラリーは、無水珪酸とブルサイトの混合物に第 1 鉄の場合は硫酸第 1 鉄水溶液を加え、第 2 鉄は水酸化

第 2 鉄として混合し、さらに臭化水素酸水溶液の所定量を加えて調製した。いずれの場合も、試料スラリー中では臭化マグネシウムはかなりの濃厚溶液であるが、すべて溶解しており¹⁾、ブルサイトと珪酸はむしろ懸濁状態で存在していた。鉄化合物は臭化物となるかあるいは水酸化物となるかであるが、その溶解度積をマグネシウム水酸化物と比べるといずれも低く、 $[\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^{-}]^3=1.1 \times 10^{-36}$ 、 $[\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^{-}]^2=1.64 \times 10^{-14}$ 、 $[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^{-}]^2=3.4 \times 10^{-11}$ ¹¹⁾ したがってブルサイトの存在する時は臭化鉄の形をとりえず、第 1 鉄と第 2 鉄はいずれも水酸化物として、ハイドロゲルまたは懸濁相として存在しよう。この関係すなわち臭化マグネシウムと水酸化鉄としての共存は高温においても臭化鉄と水酸化マグネシウムに変ることはなく保たれるものとみられる。

なお、後者の第 2 鉄は脱水反応によって生ずる水素によって還元され、第 1 鉄に変化することは平衡論的には推定され、この還元反応は、

と比較的低温では酸化第 1 鉄を経ないとされており、これは酸化第 1 鉄が 570°C 以下で

と変化することが平衡論的に知られているからである¹²⁾。

3. 実験結果と考察

3.1 繊維の生成反応と水蒸気圧及び水素圧との関係

まず、200 cc オートクレープを用いた臭化物添加に

Table 1. Synthesis of fibers with the addition of magnesium bromide by dehydration of slurry. [200 cc. vessel, silicic anhydride : 2.4 g, brucite : 7.2 g, 8.5 N-HBr aq. : 10 cc, H_2O : 8 cc] at 370°-50 hr.

a) no-addition of HBr_{aq} for Fe-powder

exp. No.	hr. (up to 370°)	Fe powder-plate	P_{initial}	P_{final}	P_{H_2}	fibers length (cm)	(yield)**
305	2.0	10-30*	110	200	100	0.5~1.0	(#)
307	2.3	10-30	85	170	90	0.5~1.0	(#)
308	3.0	10-30	120	220	100	0.2~0.5	(+)
311	1.2	10-40	85	215	110	0.5~1.0	(#)
312	1.4	5-40	95	180	80	1.0~2.0	(#)
313	1.2	5-20	85	150	60	0.5~1.0	(+)
315	1.2	0-35	110	185	80	0.7~1.5	(#)

b) addition of 3 N-HBr_{aq} for Fe-powder

No.	hr.	powder-plate	P_1	P_f	P_{H_2}	length (cm)	(yield)	HBr_{aq} (cc)
302	3	10-30*	165	280	160	~1.0	(+)	2
310	1.5	10-30	175	230	90	~2.0	(+)	2
317	1.0	6-30	150	220	110	0.5~1.5	(#)	4
318	1.2	6-30	90	160	70	0.5~1.0	(+)	1.5

* : active surface. ** : yield of (+) = ca. 10%.

よる繊維の生成反応と脱水反応との関係調べるため、試料スラリー中へ鉄イオンを添加せずに試料容器外オートクレーブ中へ入れた金属鉄の形状とその反応性を変えて実験を行った。試料スラリーは前報²⁾までの結果から最適条件の組成比としてムライト質タンマン管中に入れた。金属鉄は鉄粉と2種の反応性の異なった鉄板を用いた。一部実験については、鉄粉の部分へ臭化水素酸溶液を加え、反応初期に水素加圧を行った。これらの結果を表-1に示した。一般に、所定温度までの昇温時間になるべく短く、またその圧力増加が一定の場合好結果を与え、段階的圧力増加を示すときは結果はよくなかった。これは昇温中スラリーより相当量の水分が蒸発し³⁾、このために加圧されるが、連続的に比較的短時間に昇温した場合スラリーは均一濃厚な状態となり、不連続な場合はスラリーの表面層などで部分的濃縮固化をおこすものとみられた。これに関連して反応温度に昇温時の水蒸気圧とオートクレーブ容積より水分の蒸発量を算出し、この分を常圧下スラリーより加熱消失せしめたものを試料とし、試料容器外へこの蒸発分の水分を加えて行った数回の実験ではほとんど繊維の生成はみられなかった。したがって、昇温時における試料スラリーの脱水は重要な試料調製段階と考えられた。昇温直後に急冷した試料は一般にはゲル状で岩漿様の状態とみられ、この一因としては臭化マグネシウムの分散剤としての作用が考えられた。温石綿組成の試料と酸化鉄との混合物は加温加圧下において岩漿の生成が期待されたにもかかわらず実験的には見出されていない⁵⁾。これは天然温石綿の生成は橄欖岩の変成作用とされている大きな理由の一つである。しかし本実験では反応中の試料がゾル状とみられ、またいったんフォルステライト生成域へ昇温し、その後、温度を下げ温石綿安定領域で反応を行った時繊維の生成がみられなかったことから、本方法ではむしろ岩漿状態よりの晶出の要素がかなり含まれていると考えられた。

本実験での好条件(表-1, No. 312)での生成繊維長は平均1.5 cmで、これは100 cc オートクレーブの場合の0.5~0.7 cm および同じ200 cc オートクレーブで沃化物添加時の平均1.0 cm のいずれよりも長かった。100 cc の場合の試料容器は内径1.5 cm で、200 cc では2.5 cm のものを用いており、臭化物添加では平均最長繊維は容器のほぼ半径と等しい。繊維の成長方向は一般にこの方向とは垂直であるが、えられた繊維の平均最長は容器半径によって何らかの関係によって支配されているとも考えられる。なお、本実験中稀に4 cm 程度の微量の繊維がみられた。

つぎに、試料容器外の鉄粉の部分に臭化水素酸を加え反応初期に水素加圧を行った(表-1, b)。この方法により沃化物添加では好結果をえたが²⁾、臭化物添加ではやや劣った結果を示した。しかし、この初期水素加圧では

臭化物添加および沃化物添加の両方の場合、生成繊維の収率と繊維長はほぼ同様であった。したがって、臭化物添加では単にこの処理では脱水反応を阻害する¹⁾のみであるが、沃化物添加では沃素の遊離によるより大きい阻害作用を防止する²⁾ために、むしろ好結果を与えたものと考えられた。

Fig. 1. Initial total pressure, final total pressure and final hydrogen pressure for the reaction at 370°-50 hr. (yield; + = ca 10%)

図-1に、水の充填率を7~10%の範囲で変化し、また脱水剤の鉄粉と鉄粉の装入量を変化して、370°Cで50時間反応を行った場合の反応初期の全圧と終了時の全圧と水素分圧と繊維の収率との関係を示した。なおこの図には表-1の結果も加えてある。最も収率の良い場合には各圧力が共に最も収率の良い時の値、すなわち反応初期の全圧は約140気圧、反応終了時の全圧と水素分圧はそれぞれ約180気圧と90気圧となっていることが必要であった。この時の水の充填率は8%で100 cc オートクレーブの好収率の時の10%に比べてやや低い値となった。また、臭化水素酸溶液の外添加では反応終了時の水素圧が過大となり、結果は不良となった。

表-2に、各条件で好収率の場合の反応終了時の水蒸気と水素の分圧を示した。b)の場合はスラリーよりの

Table 2. Water vapor and hydrogen gas pressure at final state of the reaction at 370°C-50 hr.

a) no-addition of $HX_{aq.}$ for Fe-powder					
	$H_2O\%$ fill	HX	pH_2O	pH_2	pH_2/pH_2O
i)	8	HBr	110	90	0.8
ii)	7*	HI	100	80	0.8
b) addition of $HX_{aq.}$ for Fe-powder					
i)	8	HBr	110	110	0.5
ii)	7*	HI	150	75	0.5

*: from the previous work²⁾

Fig. 2 Existence of bromine after the reaction (*: amount of bromine in the fiber part)

脱水量は a) に比べて少なく、これは収率の低下の一因と考えられた。

最後に 図-2 に反応終了時の臭化物の所在について化学分析の結果を示した。200 cc オートクレープでは最初スラリー中に加えた臭素の 10~20% が反応後試料容器外へ移動した場合に好結果を与えており、これは 100 cc の場合の約 30% より小さかった。この試料容器外の鉄の部分へ移動した臭素は臭化水素の形で脱水反応を促進し¹⁾、これは

なる両反応の繰返しによると考えられた。したがって、金属鉄部分の臭化物の量は脱水反応速度を支配するであろう。100 cc オートクレープの場合に比べ 200 cc では 1.5~2.0 倍の反応時間を必要としたことに対して、この臭化物の移動量の関係から説明が可能であろう。

3.2.1 鉄イオン添加による影響の予備的考察

前項のスラリー中に鉄イオンを加えず反応を行った場合、反応生成物中に酸化第 1 鉄として化学分析で 0.3 wt. % 前後の含有が認められた。これは脱水反応中に試料容器外より混入したもので、繊維生成反応に影響を与えている可能性が考えられる。本実験はこの点を明確にすることを目的としているが、後述の結果よりこの程度

の混入では生成反応にほとんど影響を与えていないことが明らかとなった。

つぎに、生成繊維中への鉄イオンの導入については、天然温石綿ではアルミナと酸化鉄の合計として 3 wt. % 以下⁵⁾ を含有しているために、アルミナの含有も共に考察する。

基本形は ① $Mg_6^{2+}(Si_4^{4+}O_{10})(OH)_8$

導入形は ② $(Fe^{2+}, Mg^{2+})_6(Si_4^{4+}O_{10})(OH)_8$

③ $(Fe^{3+}, Mg^{2+})_6[(Fe^{3+}, Si^{4+})_4O_{10}](OH)_8$

③' $(Al^{3+}, Mg^{2+})_6[(Al^{3+}, Si^{4+})_4O_{10}](OH)_8$

と ②、③ および ③' の混じったもの

④ $(Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}, Mg^{2+})_6[(Fe^{3+}, Al^{3+}, Si^{4+})_4O_{10}](OH)_8$

などが考えられる。

③' は管状形式にはアルミナとして 4.8% までの含有が限界とされている⁹⁾が、③ について、各イオンの実測イオン半径を基に計算するとヘマタイトとして 4.3% の含有が管状構造の限界となる。温石綿は最近、スパイラル状に管状が形成されることが電子顕微鏡で認められ¹³⁾、この構造をとるためには内層から外層へ向って不整合の低下が期待され、これは Al^{3+} または Fe^{3+} イオンが外層へ向ってその含量の増加することで容易に達せられると考えられる。本合成法での繊維は一般に結晶化度が天然のものに比して劣っていたが、このような三価イオンの適当な導入によってこれを解決しうる可能性が考えられ、現在検討中である。

鉄イオン添加時の本合成法の生成繊維は一般に白色を呈し、まれにやや青色となることがある。脱水反応のために水素雰囲気となっており、三価の鉄イオンの安定な存在は困難とみられ、かつ生成物の結晶化度は一般には劣るため、ほとんど三価の鉄イオンは導入されていないと推定される。したがって本報では第 1 段階として生成繊維は①または②の形として、以下原料より繊維の生成反応に対する鉄イオンの影響について検討を行った。

まず、比較的多量の金属鉄と臭化第 1 鉄を試料スラリー中に添加して反応を行った。この場合、試料の各成分比は鉄の無添加の場合の好結果を与える組成とし、反応条件も結果の最も良い場合に準じた。

金属鉄の場合は、鉄添加量は 200 cc オートクレープを用いて鉄粉で 0.3~1.2 g とした。反応生成物はいずれも多孔質のゲル状を呈し微細な繊維の生成も認められなかった。金属鉄はスラリーで臭化マグネシウムの加水分解により生じた臭化水素酸の作用で水分と反応して酸化鉄となり、このとき水素を発生し多孔性の生成物を与えるとみられた。比較的多量の酸化鉄はブルサイトとシリカとの結合によって橄欖岩化したものとみられ、加水相の繊維はえられなかった。この生成物は X 線回折では無定形であるが、蛇紋岩のフォルステライト化は一般に

無定形の段階をえることが知られている¹⁴⁾。鉄添加量の減少によって生成物は無添加のときの状態に近づくので、微量添加の場合には繊維が生成し、かつその生成温度が鉄添加量によって変化することが考えられよう。

臭化第1鉄を多量に加えた場合も、生成物は同様に多孔質ゲル状を呈した。この多孔質となる原因は、臭化第1鉄の加水分解によって生じた酸化第1鉄は上述のように金属鉄とマグネタイトに分解し、生じた金属鉄によって水素を発生したためと考えることができよう。酸化第1鉄の分解は本実験では高圧水の鉱化作用によって促進されていると考えられた。

いずれにしても、本実験では橄欖岩類似相（結晶度の劣るもの、加水の傾向のみられるものなど）が生成していると考えられ、本質においては本合成法も天然のフォルステライトの变成作用による繊維生成とは全く異なったものとは考えられなかった。

3.2.2 硫酸第1鉄を添加した場合

前項の結果より、多量の鉄または鉄イオンの添加は繊維の生成を阻害するために、つぎに少量の鉄イオンの添加による生成反応を試みた。本実験法では数十時間で繊維を生成するためには 350°C 前後で反応を行う必要がある、Bowen ら⁵⁾による橄欖岩の水和变成温度の低下の度合から酸化第1鉄としての含量を後述のように 4% 以下とするのが妥当と考えられた。すなわち、 $(\text{Fe}_x, \text{Mg}_{1-x})_2\text{SiO}_4$ なる表示で上記 Bowen の 7.26% は $x \approx 0.75$ となるため、反応温度 350°C 程度では $x \approx 0.04$ 程度とみられた。本実験試料ではマグネシウムを過剰に加えているため、この x 値はシリカの量に対して定めた。なお、この方法では橄欖岩または蛇紋岩生成の際に存在するすべての鉄イオンは選択的にシリカと結合するとの観点に立っていることになり、これは天然温石綿が酸化鉄と共存しているのがみられる事実から、完全には容認できない。しかしながら橄欖岩の場合、Ⅱ価の鉄イオンを含む極限の化合物のフェヤライト、 Fe_2SiO_4 は比較的安定であり、また以下に述べるように少量の第1鉄イオンの繊維生成温度に対する影響はかなり明瞭に表われていることから、少なくとも比較的少量の第1鉄含有により低下した温度範囲では橄欖岩中に鉄は選択的に導入されたものとみられた。

前項では鉄化合物として臭化第1鉄を用いたが、これではⅢ価の鉄の混入がさけられなかった。したがって第1鉄を最も安定で精製容易な硫酸塩として $x=0.15 \sim 0.01$ の範囲で加えて反応を行い、その結果を表-3に示した。この結果、Bowen の $x=0.075$ に相当する条件は本実験では 340°C 程度となるが、350°C では好結果はえられず、 $x=0.15$ では全く繊維の生成はみられず、生成物は前項の鉄過剰のときに近い状態を示した。 $x=0.038$ 以下の場合でも無添加のときに比べて収率は

一般に低かった。これは上述のようにⅡ価の酸化鉄が金属鉄とマグネタイトへの分解の傾向が一因と考えられた。

Table 3. Synthesis of fibers with the addition of small amount of Ferrous ions as Ferrous Sulfate, [silicic unhydride : 2.4 g, brucite : 7.2 g, 8.5 N-HBr+H₂O : 20 cc, 200 cc-vessel)

°C/x	0.010	0.019	0.038	0.075	0.150
370* ¹	++	++	++	(±)	(-)
350* ²	++	++	++	(+)	(-)

*1: 40 hr, *2: 60 hr

3.2.3 水酸化第2鉄添加の場合

斎藤ら¹⁵⁾は角閃石合成の際に、鉄イオンの導入は原料としてⅡ価のものをを用いた場合には困難で、むしろ還元雰囲気やⅢ価のものをを用いたときに容易であることを報告している。本実験では水素加圧下にあり、この水素は

の反応の平衡状態で示す水素圧と同程度とみられた¹⁾ことからⅢ価の鉄は還元される可能性があり、また還元直後の物質は活性が大きいことは一般的に認められているところである。さらに前項では硫酸塩を用いたが、この硫酸根は繊維生成反応に対しては悪影響を与える可能性もある。Ⅲ価の鉄の水酸化物ではこのような影響は考えられない。本実験ではゲル状の $\text{Fe}(\text{OH})_3$ に相当するものを用いた。この結果を表-4に示した。

Table 4 Synthesis of fibers with the addition of Ferric ions as $\text{Fe}(\text{OH})_3$ gel. [silicic unhydride : 2.4 g, brucite : 7.2 g, 8.5 N-HBr+H₂O : 20 cc, 200 cc vessel at suitable reaction period]

°C/x	0.005	0.010	0.019	0.038	0.075
390	++	++	(+)	(±)	(-)
370	+++	+++	+++	(+)	(±)
350	++	+++	+++	++	(±)
330	(+)	+	++	++	(+)
310	(±)	(+)	+	+	(+)

—: temp. limit for formation, ----: temp. for max. yield.

この場合、前項の結果より $x=0.075$ 以下とし、反応時間は各温度に適当な時間をとった。試料スラリーは調整時の赤褐色から、数時間の反応でほとんど無色となった。すなわちⅡ価に還元されたものとみられた。各温度と x 値に対して、明瞭に実際上の生成限界と最高収率のところが表れ、生成繊維も好結果の場合は平均 2 cm 程度であり、好条件では繊維長と収率は現在までの結果でほぼ最高であり、かつ同一条件での結果の再現性がより良好となった。

ここで、本実験結果の再現性に関する因子を考える。(1) 脱水反応については、まず金属鉄の反応性の違いがあり、これはまたそのオートクレーブへの装入の仕方と鉄粉および鉄板の効果的な表面積の相違も関連する。金属の酸化反応速度の測定実験からみても、本実験ではある程度以上の正確な規定は困難であった。つぎに

この金属と水分との反応を促進するハロゲン化水素酸のスラリーよりの移動状態も、スラリーの状態と昇温時の精密な規定の困難さによりある程度の差異が生じた。これらについては、3.1 項に述べたように多数回の実験で平均的な好条件を見出すことができた。(2) つぎに試料中への微量成分の混入であるが、この影響の大きいのはアルミナと酸化鉄で、前者については結果的にタンマン管からのアルミナの溶出量は繊維生成には大きな影響は与えておらず、いちじるしい収率の低下を来すのはアルミナとして 5 wt% 以上であった^{6), 16)}。酸化鉄については、試料容器外よりの混入は上述の分析値から $x \approx 0.003$ となり、つぎの図-3 よりこの程度の混入量の変動では生成反応に対する影響は考えられなかった。

表-4 の結果から 図-3 を記した。この図では、 $x = 0.075$ の曲線は Bowen の酸化第 1 鉄として 7.26% を含む橄欖岩の蛇紋岩化が純粋な フォルステライトより 60°C 低下することから、純フォルステライトの場合に平行に 60°C 低温に引いた。また図中各 x 値に対する曲線はこの温度低下に対して Vegard の法則が適用できるとして引いた。また、 P_{total} は本実験の反応終了時の全圧のうち収率の良好な場合の平均値を、 $p_{\text{H}_2\text{O}}$ は同様な水蒸気圧を示した。ここで $p_{\text{H}_2\text{O}}$ と各 x 値の曲線の交点は 表-4 の繊維生成の限界温度とほぼ一致していた。最高収率の温度はこの点より約 20°C 低い点であった。

生成限界がかかる値と一致したことは、鉄イオンの存在する場合は本方法での繊維化は橄欖岩の安定限界以下の温度で反応を行う必要があり、かつ本実験ではブルサイトはフォルステライト組成より過剰となっているにもかかわらず、鉄イオンが選択的にシリカと結合することを示していると考えられた。

つぎに、最高収率の温度が各 x 値で上記安定限界より約 20°C 程度低下しているのは、生成繊維とスラリーの界面に鉄が濃化しているためとみられた。すなわち反応中の繊維生成域では鉄イオンの添加量に対応する x 値より大きい値となっており、好収率の場合この程度の温度低下を示したものと考えられた。これは反応後繊維と非繊維部分の境界に酸化鉄層がみられることと一致した。なお、天然温石綿の生成状態でもこのような酸化鉄層が生成している場合が知られている⁴⁾。

4. 総 括

すでに前報^{1), 2)} で臭化マグネシウムを添加剤として、水熱下脱水反応によって温石綿状繊維の生成について報告した。本報では、橄欖岩の蛇紋岩化にその酸化鉄の含量が変成温度に影響する⁵⁾ とされているため、試料中に鉄化合物を添加してその影響を試みた。その結果、

1) まず、無添加の場合について反応初期と終了時の水蒸気、および水素圧と繊維の収率との関係を調べた。

Fig. 3. Limiting and best yield temperature for each iron content.

反応初期ではほとんど水素はなく、水蒸気圧は純水の飽和水蒸気圧よりもかなり低く、従ってスラリーの溶液はかなり濃厚な状態とみられた。反応終了時は水蒸気圧はさらに低く飽和水蒸気圧の 50% 程度で反応生成物の非繊維部分は固化していた。発生した水素圧は水蒸気圧と同程度であった。

2) II 価の鉄イオンを加えた場合、収率は無添加の場合よりやや劣り、酸化第 1 鉄として橄欖岩組成に対し 10% 以上では繊維の生成は 350°C では全くみられなかった。

3) 水酸化第 2 鉄を添加した場合、Bowen の結果⁵⁾を基本として、繊維生成温度が鉄含量に比例して低温側へずれるとして求めた温度と実験結果の繊維生成限界点が大体一致した。なお、この時 III 価の鉄は脱水反応で発生した水素により II 価に還元され、このような還元直後のイオンはかなり反応性がたとえられ、この鉄イオンは選択的にシリカと結合する傾向を有するとみられた。好収率の温度はこの生成限界点よりやや低温で、これは生成反応中繊維と未反応試料の境界に鉄が濃縮化するためとみられた。この場合、適当な条件下では現在までの結果では最も良好な収率と繊維長となっていた。

本研究は一部を日本化学会第 20 年会において講演した。なお、実験の一部に協力された加藤信之、操上俊夫両君の労を多とする。

文 献

- 1) 斎藤肇, 山井巖, 加藤信之, 窯協 76 [8] 247-53 (1968).
- 2) 斎藤肇, 山井巖, 窯協 76 [9] 287-92 (1968).
- 3) N.L. Bowen, O.F. Tuttle, *Bull. Geol. Soc. Am.*, **60**, 439 (1949)
- 4) 藤田正, “石綿工業論” 平凡社 (1941) p. 17.
- 5) 吉本文平, “鉱物工学” 技報堂 (1958) pp. 455-76.
- 6) F.H. Gillery, *Am. Mineral.* **44**, 143 (1959)
- 7) W.A. Deer, R.A. Hoeve, J. Zussman, “Rock-Forming Minerals” vol. 3, Longmans (London), (1962) p. 176.
- 8) 日本化学会編, “実験化学講座” 9, 丸善 (1957) p. 341.
- 9) A.F. Wells, “Structural Inorganic Chemistry” Oxford University Press (London), (1962) p. 545.
- 10) 吉本文平, “鉱物工学” 技報堂 (1958) p. 199.
- 11) 太秦康光, “分析化学” 産業図書 (1948) p. 352.
- 12) 鉄鋼協会編, “鉄鋼便覧” 丸善 (1961) p. 24
- 13) K. Yada, *Acta Cryst.* **23**, 704 (1967).
- 14) A.W. Naumann, W.H. Dresher, *Am. Mineral.* **51**, 1207 (1966).
- 15) 野田稻吉, 杉山幸男, 斎藤肇, 窯協 54, 59 (1947).
- 16) 斎藤肇, 山井巖, 斎藤正, 未発表

(4/8/1968 受付)

黄玉 $[\text{Al}_2\text{SiO}_4\text{F}_x(\text{OH})_{2-x}]$ の安定領域^{*1}

斎 藤 肇^{*2}・潮 真 澄^{*3}

(*2: 名古屋大学工学部 *3: 北海道大学工学部)

46. Stability Region of Topaz $[\text{Al}_2\text{SiO}_4\text{F}_x(\text{OH})_{2-x}]$

By

Hajime SAITO^{*)} and Masumi USHIO^{**)}

*) : Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Nagoya University, Nagoya, Japan.

**): Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo, Hokkaido, Japan.

This research was carried on as a part of the study on the synthesis of topaz $[\text{Al}_2\text{SiO}_4\text{F}_x(\text{OH})_{2-x}]$. Mixtures of SiO_2 and Al_2O_3 gels and AlF_3 specimens corresponding to compositions $\text{Al}_2\text{SiO}_4\text{F}_x(\text{OH})_{2-x}$, where $x=0.0, 1.0, 1.5$ and 2.0 were treated at temperature ranging from 300° to 2200°C at pressures ranging from the atmospheric pressure to 70 kb using squeezer and girdle type high pressure apparatus. The heat treatment temperature was measured by a platinum-rhodium thermocouple inserted in the specimen chamber or was estimated from the relations between the temperature and heating power input at several pressures. Minerals in the treated specimens were identified by the X-ray diffraction method, the infrared spectroscopy and the microscopic observations.

No topaz was found in the heat-pressure treated products of the mixture of $x=0.0$. Under 700°C, pyrophyllite, corundum, and α -quartz etc. were formed as the crystalline phases at arbitrary pressure. Kyanite was stable at pressure over about 30 kb at 1000°C and

*1: 「黄玉の研究」(第 1 報)