タの真空度による形の変化を定性的に観察したので、これを参考のため図13に示す。石英の粒度は200メッシュで、加熱速度は10°C/min, 6φ×18mmの白金合金セルを使用している。図13で明らかなように、真空度が高くなるにつれてピーク幅が広がり、試料内部の温度分布が雰囲気ガスの影響を強く受けることがわかる。

3 結 論

従来 DTA ピークからエンタルピー変化を求める方法を熱伝導の方程式から理論的に取り扱った研究においては、試料の気孔率の大きいことを考慮し、雰囲気ガスが伝熱におよぼす効果に対して注意している報告はないように見受けられる。著者らが行った実験では、①測定した試料が3種の有機物である、②ステアリン酸については融解の潜熱は文献値と大きく異なる、③雰囲気ガスは空気とヘリウムの2種である、⑤完全にヘリウムガスに置換されたことを確認していないなどの理由で、速断は許されないが、すくなくとも実験結果は雰囲気による影響が試料粉末の熱伝導の相違よりも大きいこと、したがって、同様な測定条件のもとでは、DTAによる定量は試料の熱伝導の良否によらず可能であることを示している。なお初めに仮定したモデルによれば、当然粒子の

大きさや形状、表面エネルギーなどもピーク面積による定量性と関係していると考えられる。粘土鉱物の DTA では粒子径を小さくするとピークが小さくなり、またピーク位置もずれると報告⁹⁾されているが、このことは結晶がくずれるということも考えられる以外に、試料粒子径の減少によって接触面積が増加して、温度分布の状態が変化するというものも考えられる。

従来の研究に加えても気孔率、接触面積、粒子表面に吸着されている気体薄膜などを考慮して理論的に取り扱うことができれば、理論と実際の間の関係をより密接に結びつけることができる。

また高温域では輻射による熱交換が増加するが、このような温度域では、理論的取り扱いがさらに複雑になるであろうし、たとえば脱水エネルギーの測定など試料の分解によって雰囲気が変わる場合も検討すべきであろう。このように理論的な取り扱いでは、非常に複雑な種々の問題があるが、経験は DTA による熱量の測定が可能であることを示しているので、熱量測定の基準となる物質を適当に選び、注意深く測定すれば、DTA の定量的な応用範囲拡大の可能性はきわめて大きいものと考えられる。

- 9) W. WM. Wendlandt, "Thermal Methods of Analysis" John Wiley & Sons. (1964).

双子型熱量計による液相反応の動力学的研究

——実験装置の試作と無水酢酸の水和反応の解析——

(昭和41年4月15日受理)

高 島 巖^{*1}・米 山 勝 久^{*2}・渡 辺 国 雄^{*3}

複雑な化学反応の厳密な動力学的検討は容易に行なうことができない。そこで実際の工業的反応装置の設計の立場で必要となる反応熱と反応速度論の見掛けの値を双子型熱量計により測定し、その実用性を検討した。

実験装置は双子型熱量計でそのおのおのは約600mlのガラス製2重槽にカキマゼ機、サーミスター、マンガニン線ヒーターおよび試料だめを有する。各熱量計の2重壁の間の空隙には伝熱抵抗を調節するために水を注入してある。各サーミスターはブリッジ回路の2辺に入れ、その温度差を連続的に記録した。

この熱量計は有効熱容量で1.25%, 伝熱抵抗の逆数で2.09%の標準偏差を持っている。精密な反応速度の測定には、その反応の活性化エネルギーの値にもよるが、大概の場合に反応による温度上昇は1°C程度以下におさえることが必要である。

この装置を用い、無水酢酸の水和反応について反応熱と反応速度に関する実験を行なった。反応熱は無限希釈度に外挿した値として $Q_{\infty}=16.1$ kcal/mol, 反応は実験した濃度範囲では1次とみなされ、その速度定数は、 $k=(40.0 \times 10^{-4}) \exp(-11.64/RT)$ sec⁻¹を得た。これらの値は混合熱や混合速度も含まれたもので見掛けの値である。

1 緒 言

実際の工業的化学反应はその現象の複雑さと多様さのため、その平衡論のおよび速度論の検討を行なうことはもちろんのこと、十分な熱化学的検討すらきわめて困難なことである。特に多品種少量生産方式を採用している製薬工業においては、その工程の長いことと、取り扱う物質の複雑さに加えて、新物質あるいは新製造法に対する過当競争と、急激な需要の変動が工業化の時間的制

約を厳しくし、かえって開発研究を経験的な方法に終始させている。

このような方法論的合理性の欠除は、実際に取り扱われている物質の基礎的データの不備にも一因があるが、これらの不可欠なデータを測定する簡便で万能的な方法や装置が存在しないことに最大の原因がある。

この問題に対する一つの試みとして、液相反応を対象とする工業装置の設計や、運転に必要なデータを得るため、双子型熱量計¹⁾

*1 Iwao TAKASHIMA 東京理科大学工学部：東京都新宿区神楽坂。

*2 Katsuhisa YONEYAMA 富士化工(株)：富士市前田。

*3 Kunio WATANABE 大内新興化学(株)：東京都板橋区前野町。

1) H. A. Skinner, "Experimental Thermochemistry Vol. 2" John Wiley & Sons. (1961) p. 157.

2) H. J. Borchartdt, F. Daniels, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 41 (1957).

2.3)を用いて実動的な動力学的検討を行なった。

2 理 論

液相反応の工業化に際して必要な最小限度の条件は、化学的要因による反応液の濃度限界のほか工学的には、I) 反応液体積、熱交換量を定めるための反応速度および反応熱の見掛けの値、II) 境膜係数の算定に用いる諸物性、または総括伝熱係数の実測値、の2項目である。

2.1 反応熱と反応速度

定温の熱媒との間に熱交換できるカキマゼ槽において、回分反応を行なう場合の熱収支を考えると⁴⁾、反応液の温度を規定するものに反応熱、混合熱、反応系の熱容量の変化、槽外との交換熱およびカキマゼ熱がある。これらのうち、熱容量の変化とカキマゼ熱が他のものに対して無視することができ、さらに熱交換は熱媒との間のみに行なわれると仮定するならば、反応開始より θ 時間経過した時、この反応槽の熱収支は単位時間当たり次のようになる。

$$-QV \frac{dX}{d\theta} + C \frac{d(\Delta t)}{d\theta} + UA \Delta t = 0 \quad (1)$$

ここで、 V は反応液体積、 Q は代表成分単位量当りの発熱量、 X は代表成分濃度、 C は装置の熱容量や伝熱抵抗の位置を考慮した有効熱容量、 Δt は反応槽液の温度と熱媒温度の差、 UA は伝熱抵抗の逆数で U および A はそれぞれ総括伝熱係数および伝熱面積を表わす。したがって、第1項は発熱速度を、第2項は蓄熱速度を、第3項は放熱速度を表わす。

一般に回分反応においては、原系成分は反応の経過とともに減少する一方であるから、これに伴って反応速度も小さくなる。ここで発生する反応熱は反応系内に蓄積され、その温度上昇をまねき、これによって放熱が起こる⁴⁾。したがって Δt の経時変化は反応開始とともに上昇を始め極大値を経て下降し、反応が終結して後十分な時間を要して旧に復する。すなわち、 C を一定とみなせば、反応系の保有熱量は $\theta=0$ と $\theta=\infty$ において同一であるから、(1)式をこの範囲で積分すると第2項は零となる。これを UA および V を一定として Q について解くと

$$Q = \frac{UA}{V(X_0 - X_\infty)} \int_0^\infty \Delta t d\theta \quad (2)$$

したがって、反応開始時と終結時の代表成分の濃度がわかれば温度差の経時変化を積分することにより、発熱量 Q を求めることができる。

つぎに、反応速度 r は(1)式から

$$r = \frac{-dX}{d\theta} = \frac{C}{QV} \cdot \frac{d(\Delta t)}{d\theta} + \frac{UA}{QV} \Delta t \quad (3)$$

を得る。したがって、反応液の温度変化と、熱媒との温度差を知れば任意の時間における反応速度を求めることができる。

2.2 伝熱抵抗と有効熱容量

(2)式および(3)式を用いて反応熱や反応速度を求める場合

に伝熱抵抗と有効熱容量を知らなければならないが、これはいずれも実測による以外に正確に求めることはできない。

これらの実測には、まず一定の速度で加熱、あるいは冷却することのできる加熱器、あるいは冷却器を設けた実験用反応槽に、反応液と同一物性を有する液体を入れて加熱または冷却すると、(1)式において第1項が定数 q になった場合に相当する。これを解くと、

$$\Delta t = \Delta t_\infty \left(1 - e^{-\frac{UA}{C}\theta}\right) \quad (4)$$

となる。また、加熱あるいは冷却を止めた場合は(1)式の第1項を零とおいた場合に相当するからつぎのようになる。

$$\Delta t = \Delta t_\infty e^{-\frac{UA}{C}\theta'} \quad (5)$$

ここで Δt_∞ は(4)式における θ を無限大に、(5)式における θ' を零にした場合に相当し、 q との関係は

$$UA = \frac{q}{\Delta t_\infty} \quad (6)$$

となる。したがって、 q と Δt_∞ の値を知れば UA を求めることができる。

(4)式または(5)式において $\Delta t_2/\Delta t_1 = 1/e$ となるに必要な時間 $(\theta_1 - \theta_2)$ を反応槽の時定数 θ_T とおくと

$$C = UA\theta_T = UA(\theta_1 - \theta_2) \quad (7)$$

で表わされる。そこで、加熱あるいは放熱における Δt の経時変化から θ_T を求め、さきに述べた UA の値とから(7)式により有効熱容量 C を得ることができる。

3 実 験

3.1 実験に対する制約

(2)式により Q を求める場合に、混合熱を無視するとしても、反応中に UA の値が不変でなければならない。また(3)式によって r を求める場合は C の変化を無視するとしても UA が変わらないことはもちろんのこと、 Δt は反応のみによるものでなければならない。

U は槽液側と熱媒側の境膜のほか、槽壁の抵抗の直列結合よりなっているが、槽液側の境膜抵抗が支配的にならないようにすれば、反応中の物性、特に粘度の変化は U に大きな影響を与えない。それで実験用の反応器においては、3個の抵抗のうち最も安定している槽壁抵抗を十分大きくし、これを支配条件にすることが必要である。

Δt にはカキマゼ熱が直接関与してくるが、これを消去するには、つぎのような二つの方法が考えられる。まず反応中、カキマゼ動力を連続的に測定し、これに相当する温度差を実測値より差引く方法、つぎに同一形式のカキマゼ槽を2台、同一条件で同時に運転し、そのうち一方のみを反応させ、両槽液の温度差を Δt とする方法である。いずれによっても、カキマゼ熱に起因する反応液の温度上昇を補正することができるけれども、前者は実験用の小型反応器における正味のカキマゼ動力の測定が困難なうえ、熱媒温度の周期的変動を知る必要があり、後者は反応液の粘度と密度の変化が問題になる。

反応による温度変化をもって反応速度を測定しようとする本法の最大の問題点は、温度の変化が直接反応速度に影響をもたらすことである。しかし、ここで生ずる本質的誤差も、測定装置の絶対誤差に比較して小さければ問題にならない。測温部、増幅器、

3) 天谷、萩原、第1回熱測定討論会講演要旨集2(1965)(日本化学会、昭和40年10月大阪)

4) 大竹、“化学工学Ⅲ”、岩波(1963)p.43 または H. Kramers, K. R. Westerterp, “Elements of Chemical Reactor Design and Operation”, Netherlands University Press-Amsterdam (1963)p.3 など。

*4 反応が吸熱の場合は、これらの現象はまったく逆になる。

図1 種々の活性化エネルギーにおいて反応速度を1%増加させるに必要な温度変化 δt と基準反応温度 t_s の関係

図中の数字は活性化エネルギー E (kcal/mol) を示す。

および記録計の公称精度は 0.3~1% 程度であるから、この温度変化に基づく許容誤差を1%程度にとるのが妥当であると考えられる。

図1は、反応速度を1%だけ変化させる温度変化 δt の値を種々な活性化エネルギーの場合について求め、液相反応において頻度の多い温度範囲 0~250°C にわたって表わしたものである。

3.2 実験装置

実験用の反応槽は図2に示すように内容積が約 600 ml のジュワービン用ガラス槽で内部にカキマゼ機、温度測定用のガラスサーミスター、マンガニン抵抗線を使用した加熱ヒーター、および試料だめを設けてある。2重壁の間には適当な液体を充たして伝熱抵抗を変えることができるようになっている。

このような熱量計を双子型として恒温水槽に浸し、図3に示す回路を構成した。記録計に掛る電位差は

$$V_A - V_B = \frac{1}{2} (V_C - V_D) \times \left\{ \frac{(R_1 + R_2)(R_3 - R_4) - (R_1 - R_2)(R_3 + R_4)}{(R_1 + R_2)(R_3 + R_4)} \right\} \quad (8)$$

でサーミスターの温度変化による抵抗の変化は

$$\ln R = \frac{B}{T} \quad (9)$$

図2 実験用反応槽

図3 測定回路

で表われ、 T は絶対温度で表わした測定物の温度である。ここで、使用した2本のサーミスターの B 定数が等しければ、カキマゼ熱や熱媒体の温度変化に対する補償は完全に行なわれる。本実験に使用したサーミスターの 25.0°C における抵抗と B 定数はそれぞれ $R_1 = 3,964 \Omega$, $B_1 = 2,467$, および $R_2 = 5,075 \Omega$, $B_2 = 2,544$ である。

ブリッジは横川製 BD-1 で $R_3 = 10,000 \Omega$ に固定し、 R_4 は 5,000 Ω 前後で記録計への入力に反応開始直前に零となるように調節した。サーミスターの電源には 2V の鉛蓄電池を 0.5V に分圧して用いた。記録計は東亜電波製 EPR-3T で必要に応じて前置増幅器を使用した。加熱器は直径 0.25 mm のマンガニン線をエポキシ樹脂で2重のガラス管内に封入した。この抵抗値は 23.99 Ω および 24.23 Ω で、電源には 12V の鉛蓄電池を用いて約 0.5 A の電流を流した。カキマゼ機はガラス製で回転数は 600 または 300 rpm の2段に変えられる。これには出力 1W のオリエンタル製の極数変換型同期モーターに専用の減速機を用いた。

槽内には邪魔板⁵⁾は設けていないが、試料だめや加熱器などが十分その効果をあげている。

3.3 実験法

無水酢酸はつぎのような反応によって酢酸を生じる。

この反応は無水酢酸が低濃度の場合、反応次数はその濃度に対して1次であるといわれている^{6,7)}。

予備実験の結果、実験用反応槽の2重壁の間に水を入れた場合に、 U_A の値が適当になることがわかった。反応液のうち水は反応槽に 400 ml 入れ、無水酢酸^{*5)}は実験条件に応じて 3~10 ml 試料だめに入れた。カキマゼ熱と熱交換量を平衡にするため、恒

5) 大山, “化学工学II” 岩波 (1963) p.186 または Z. STERBACEK, P. TAUSK: “Mixing in the Chemical Industry” Pergamon Press (1965) p. 23, 77 など。

6) C. A. Bunton, N. A. Fuller, S. G. Perry, V. J. Shiner, *J. Chem. Soc.*, 2918 (1963)。

7) H. J. Janssen, C. H. Hayder, L. H. Greathouse, *Ind. Eng. Chem.*, 49, (2) 179 (1957): $E = 13.75$ kcal/mol。

*5) 日本理化学薬品製、試薬特級 (96% 保証) をそのまま使用した。

図4 無水酢酸の水和反応における示差熱曲線

基準反応温度 25.0°C
初濃度 $X_0 = 0.2488 \text{ mol/l}$

表1 熱量計の伝熱抵抗の逆数 UA および有効熱容量 C (水 410 ml)

No.	$UA \text{ cal/}^\circ\text{C}\cdot\text{sec}$	$C \text{ cal/}^\circ\text{C}$
1	0.6251	343.8
2	0.6249	349.9
3	0.6369	354.1
4	0.6198	347.1
5	0.6188	342.8
6	0.6293	344.9
7	0.6436	354.0
8	0.6405	354.9
9	0.6404	352.2
10	0.6438	347.7
平均	0.6314	349.1
標準偏差	2.03%	1.25%

温槽温度を基準反応温度より 0.2°C 程度低く調節した。

以上の準備の後に運転を始め、反応槽内の温度が安定したところで、両反応槽の温度差を補正するため、 $V_A - V_B = 0$ になるように、 R_4 を調節し記録計の基線を定める。つぎに加熱器に通電することによって図4の曲線 D_H が描ける。約1

時間後、 $V_A - V_B$ が一定になったことを確かめて、加熱電流を測定し、 $q = I^2 R/J$ を求め^{*6}、さらにサーミスターの特性と $V_A - V_B$ の値から Δt を得る。これらの数値を(6)式に代入してこの時の UA の値を得る。さらに電流を切った後に得られる曲線 D_C から θ_r を求め(7)式を用いて有効熱容量 C を得る^{*7}。

反応が完結して曲線 D_R が基線にもどった後に R_1, R_2 を測定し、反応槽内の温度を求め、これを反応の基準温度とする。

以上のようにして得られるデータの再現性の検討には、同一条件で行なった曲線 D_C から UA および C の値を求め、多数の実験例について比較すればよい。表1は 25°C におけるこれらの値を示したもので、実用を目的とした近似法としては満足すべきものと思われる。

4 結果と考察

4.1 反応熱と反応速度

水が十分に存在する場合、無水酢酸の水和反応は完全に進行す

表2 種々の条件下における無水酢酸の水和熱

基準反応温度 $^\circ\text{C}$	初濃度 mol/l	反応熱 kcal/mol
10	0.2488	14.97
25	0.0759	15.05
"	0.1507	13.96
"	0.2488	12.54
40	0.2488	13.73

るから、(2)式において $X_\infty = 0$ とおいたことになる。それで、この積分は曲線 D_R の全面積を求めればよい。これには天谷³⁾ の乾式複写法によった。この積分値と曲線 D_C または D_C'

*6 $J = 4.1840 \text{ J/cal}$.

*7 マンガニン線ヒーターに加熱電流を通電中の Δt の曲線 D_H から、 θ_r を求めることができるが、本実験では電源が12V鉛蓄電池であるため、通電開始時に電圧の変動がある。それで、曲線 D_H からの測定は割愛した。

図5 初濃度と見掛けの反応熱の関係

図6 反応温度 10°C における反応速度の経時変化

$X_0 = 0.2488 \text{ mol/l}$, 3回の結果の比較
実験番号 ○: 10-1, △: 10-3, □: 10-4

より得られる UA より見掛けの反応熱 Q を得る。表2はこのようにして得られた結果である。 X_0 を変えると Q の値は図5に示すように直線的に変化し、 X_0 を零に外挿した値は $Q_0 = 16.1 \text{ kcal/mol}$ ^{*8} である。

さらに(3)式によると、反応開始より任意の時間 θ における反応速度 r は、曲線 R 上で接線の勾配と基線から高さを測ることにより求められることがわかる。図6はこのようにして得られた反応速度の時間的变化を示すもので、基準反応温度 10°C における $X_0 = 0.2488 \text{ mol/l}$ の3回にわたる実験結果である。これらの値はほとんど完全な一致を示している。

4.2 反応次数と反応速度定数

与えられた反応が不可逆で、代表成分を原系側に選ぶとき、反応速度が、

$$r = kX^n \quad (10)$$

と表わされる反応例について考えて見よう。 n は代表成分に対する反応次数で、この決定法は同一条件の実験から求める場合と、初期濃度を変えた数種の実験から求める場合の2種類ある。特に前者は確実なデータさえ得られれば実験はただ一回のみで十分で

*8 13.1 [kcal/mol]: 化学便覧, 丸善 (1952) p. 567, ただし混合熱を含まず。

あることが特徴である。

a) 同一条件下の実験から求める場合： n を求めるには X と r の関係を知らなければならない。 r の定義により、反応開始後 θ までの反応量は

$$X_0 - X = \int_0^\theta r d\theta \quad (11)$$

と表わされるから、その時の反応率 x は反応完結時と比較して

$$x = \frac{X_0 - X}{X_0 - X_\infty} = \frac{\int_0^\theta r d\theta}{\int_0^\infty r d\theta} \quad (12)$$

を得る。これは $r-\theta$ の関係を図積分することにより、一般的に行なうことができる。やはり、この積分も乾式複写法が便利である。

図7 残余濃度と反応速度の関係

このようにして x が得られたならば、この時の X は

$$X = X_0 - x(X_0 - X_\infty) \quad (13)$$

となる。 $X_\infty = 0$ ととくと、無水酢酸の残余濃度は

$$X = X_0(1-x) \quad (14)$$

と表わされる。図7は $r-X$ の関係を表わしたもので、低濃度では直線となるから、反応は代表成分である無水酢酸のこの濃度範囲に関して1次であることがわかる。また、この勾配から反応速度定数 k の値が得られる。表3における a_1 はこの結果をまとめ

図8 初濃度と時間を零に外挿したときの反応速度の関係 (25°C)

表3 3種の方法で得られた速度定数

温度 (°C)	速度定数 $k \times 10^3$ (sec ⁻¹)		
	a_1	$a_2^{b)}$	b
10	0.94	0.94	
25	2.65 ^{a)}	2.66	2.5
40	6.14	6.35	

a) 25°Cにおける4種の初濃度の平均値。

b) 0.1 mol/lにおける値からの推算値 (1 mol/lは実験濃度外)。

C. A. Buntonらの測定値 (25.1°C) $k = 2.67 \times 10^{-3}$ (sec⁻¹) 文献6)。

たものである。

一般には(10)式からわかるように、 $r-X$ の両対数にとれば、その勾配から n が得られ、 $X=1$ における r の値がそのまま k となる。表3における a_2 は、この方法によって求めた値を示した。

b) 初期濃度を変えた数種の実験から求める場合： X_0 を変えた数種の実験から、 r_0 を $r-\theta$ の外挿によって求め、これからa)の場合と同様な手続によって n と k を得る。図8は25°Cにおける4種の X_0 に関する実験について示したもので、 r_0 は X_0 と比例関係にあることがわかる。表3におけるb)はこのようにして得られたものである。いずれの場合もかなりよい一致をしている。

図9 $X_0 = 0.2488$ mol/lにおけるArrheniusプロット

反応温度を10°C、25°Cおよび40°Cに変えた場合の k の値をArrheniusプロットすると、図9が得られる。これから見掛けの活性化エネルギーとして $E = 11.64$ kcal/molが得られ、反応速度定数は次のように表わされる。

$$k = (40.0 \times 10^{-4}) e^{-\frac{11.64}{RT}} \quad (\text{sec}^{-1}) \quad (15)$$

この値は必ずしも文献値^{6,7)}と厳密に一致しないけれども、これは測定における平均温度上昇 δt が図1に示した制限をかなり越えていること、サーミスター特性の直線性、さらに2重壁間の水の自然対流⁸⁾、混合熱や混合速度の影響によると思われる。これらの問題はいずれをとっても、複雑で困難な問題を含んでいるので現時点で定量的な考察はさしひかえたい。しかしながら、緒言で述べた工業装置の設計や、その運転条件の探索に用いる基礎デ

8) 藤田, “化学工学I” 岩波 (1965) p.71, または J. Perry, Chemical Engineer's Hand Book, 4th ed., McGraw-Hill (1961) 10-11, 10-25.

ータとして見る場合は、このような総括的な見掛けの値の方がむしろ有用である。

5 結 言

以上、無水酢酸の水和反応を例にとり、示差熱解析法により液相反応の動力学的な諸問題を取り扱ってみた。ここで得られた数値は、単に反応のみによるものだけではなく、混合に伴う熱現象をも含まれており、いわば反応に関する見掛けの値である。熱現象は物質の変化に必然的につきまとうものであるから、その意味において本法は万能的といえよう。ただ複雑な現象を温度で総括

するから、個々の現象を分離してとらえることはできない。それで必要であれば、この点は他の方法で補うべきである。

実際の液相反応はまず混合より始まり、しかもその速度式は単純な形で表現できないのが普通である。2. で述べた工業反応装置の設計や、運転に必要な諸条件は本法によりすべて得ることができる。しかも回分的測定ではあるけれども、その結果から連続装置の諸問題を容易に解くことができるので、実験室的に簡易な回分操作と連続化に向って激しく移り変わりつつある工業装置との間隙を十分埋め得るものと思う。

新潟県赤谷鉱山産セピオライトの脱水

(昭和 41 年 4 月 15 日 受理)

大塚 良平・今井 直哉・西川 元治^{*1}

新潟県赤谷鉱山から結晶度の高い α -セピオライトが著者らの 1 人 (今井) によって発見された。

本報には、まずこの試料の肉眼および光学的性質、化学組成、X線粉末回折データを簡単に記述した。

次に、このセピオライトの脱水の挙動を詳細に観察する目的で次のような実験を行なった。

1. 熱分析 (A) DTA, TGA および DTGA の同時測定
(B) 手動式熱天秤による測定

2. 加熱試料 (250, 450, 620, 730 および 860°C 各温度に各 2 時間保持) の構造変化の観察

この結果、本試料は 4 段階にわたり脱水し、とくに結合水は 2 段階にわたり不連続的に脱水することがわかった。この試料の結合水と構造水の量比は 4 : 1.60 ないし 1.75 であり、さらに脱水相の 1/2 単位胞が酸素原子 32 個を含むとして計算した構造式は

であることから、著者らはセピオライトの結晶構造に関しては、Nagy-Bradley モデルより Brauner-Preisinger モデルの方がより妥当であると推定した。

1 緒 言

よく知られているように、セピオライトは複鎖状構造を有する含水マグネシウムケイ酸塩で粘土鉱物の一種である。セピオライトはその結晶度により 2 種に分類され、結晶度の良好な繊維状のものをパラ-、または α -セピオライト、低結晶度ないし非晶質で塊状・緻密のものを β -セピオライトとよんでいる。

セピオライトは外国では決して珍しい鉱物ではないが、わが国ではその産出がきわめてまれで、現在までに福岡県鞍手郡吉川村¹⁾と京都府大江山ニッケル鉱山²⁾の 2 か所から報告されているにすぎない。これらのセピオライトは蛇紋岩、あるいはその変質帯中に細脈状あるいはパッチ状をなして産出し、いずれも低い結晶度の β -セピオライトに属するものである。

著者らの 1 人 (今井) は、多年にわたり新潟県赤谷鉱山の鉱床学的研究に従事してきたが、とくにその母岩の変質について研究している間に、石灰岩中の裂かに沿って産出する淡帯青灰白色の繊維状鉱物をみいだした。この鉱物を詳細に検討した結果、これが結晶度の良好な α -セピオライトであることを確認し、すでに

その鉱物学的性質について発表した (今井, 大塚, 中村 1965)^{*2}。

わが国で、 α -セピオライトの産出に関する報告はこれが最初である。

さて、セピオライトの結晶構造は最初、Nagy と Bradley (1955)³⁾により提起され (斜方または単斜晶系 $a \sin \beta = 13.4 \text{ \AA}$, $b = 27.0 \text{ \AA}$, $c = 5.3 \text{ \AA}$, 推定空間群 $C2/m$) つづいて Brauner と Preisinger (1956)⁴⁾, Preisinger (1959)⁵⁾によってやや異なった構造モデルが示された (斜方晶系, $a = 13.4 \text{ \AA}$, $b = 26.8 \text{ \AA}$, $c = 5.28 \text{ \AA}$, 空間群 $Pncn$)。

さらにセピオライトで興味があるのは含まれる水の問題で、従来から、かなり多くの研究がなされている。これらの結果によると、セピオライトには吸着水 (hygroscopic water), フッ石水 (zeolitic water), 結合水 (bound water) および構造水 (constitution water) の 4 種の水の存在が指摘されている。しかしながら、これらの水の挙動に関しては、その結晶構造との関連において検討すべき点が多くとり残されている。

*2 1965 年 6 月, 日本鉱物学会, 昭和 40 年度年会にて講演, 岩鉱誌に投稿中。

3) B. Nagy, W. F. Bradley, *Am. Min.*, 40, 885 (1955).

4) K. Brauner, A. Preisinger, *Mineral. Petrogr. Mitt.*, 6, 120 (1956).

5) A. Preisinger, "Clays and clay minerals Vol. 2," Pergamon Press, New York (1959).

*1 Ryohei OTSUKA, Naoya IMAI, Motoharu NISHIKAWA
早稲田大学理工学部：東京都新宿区戸塚町。

1) 村岡, 湊, 岡本, 鉱物誌, 3, 381 (1958).

2) 鞭, 星野, 古里, 岩鉱誌, 53, 39 (1965).