

# Priceite の 合 成

福重安雄・長野治樹・島田欣二

(受理 昭和56年5月30日)

## SYNTHESIS OF PRICEITE

Yasuo FUKUSHIGE, Haruki NAGANO and Kinji SHIMADA

Priceite is a species of hydrated calcium borates. Priceite was hydrothermally synthesized in the system  $\text{CaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  over the temperature 100 to 235°C.

The priceite was analyzed by DTA, TGA and X-ray diffraction analysis. Chemical analysis and TGA data of synthesized priceite suggested the theoretical chemical composition of priceite to be  $4\text{CaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ .

Formation conditions of natural priceite was guessed from the synthesis condition of priceite.

### 1. 結 言

ホウ素含有鉱物は、ホウケイ酸塩鉱物、無水ホウ酸塩鉱物および含水ホウ酸塩鉱物の三種に大別される。本研究で合成した priceite は、含水ホウ酸塩鉱物の一種である。天然に priceite は、産するが、その生因については、lagoons の borosiferous waters から直接沈でん物で、始め非晶質であったものが、時とともに結晶化した<sup>1)</sup>という考えや colemanite ( $2\text{CaO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) から生じた<sup>2)</sup>という考え、これと全く逆に colemanite は、priceite の変質鉱物である<sup>3)</sup>という考えなどがあり、はっきりしない。筆者らは、火山活動の末期における噴気作用程度の地表の一定条件下で生成するものと考え、オート・クレーブを用いた熱水条件下で合成を試みた。

含水ホウ酸塩は、一般に多核ホウ酸陰イオンと陽イオンおよび水とから構成され、その中でホウ素は、3配位と4配位の状態で結合しているため複雑な構造となっている<sup>1)</sup>。これまでに priceite の組成式に  $4\text{CaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ <sup>3)</sup>、 $4\text{CaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ <sup>4)</sup> および  $5\text{CaO}\cdot 6\text{B}_2\text{O}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ <sup>2)</sup><sup>3)</sup><sup>4)</sup> が与えられているが未だ明らかでない。

そこで、本実験では、オート・クレーブによる熱水条件下での priceite の生成領域を求め、その性状ならびに組成式の検討を行った。そして、合成実験の結

表 1 含水カルシウムホウ酸塩の合成のための CaO と B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の配合割合

CaO:B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO (mole %)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mole %)	CaO (g)	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (g)
1.0:0.5	66.67	33.33	14.306	15.694
1.0:0.8	55.56	44.44	10.889	19.111
1.0:1.0	50.00	50.00	9.393	20.607
1.0:1.25	44.44	55.56	8.016	21.984
1.0:1.5	40.00	60.60	6.991	23.009
1.0:2.0	33.33	66.67	5.568	24.432
1.0:2.5	28.57	71.43	4.626	25.374
1.0:3.0	25.00	75.00	3.957	26.043
1.0:3.5	22.00	77.78	3.457	26.543
1.0:4.0	20.00	80.00	3.069	26.931
1.0:5.0	16.67	83.33	2.506	27.444
1.0:6.0	14.29	85.71	2.118	27.882
1.0:7.0	12.50	87.50	1.834	28.116

果より天然 priceite の生成条件を推定した。

### 2. 実 験

#### 2.1 出発物質および配合試料の調製

CaO および B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 源は、いずれも和光純薬 K.K. 製特級試薬で、CaO は、99.0% の沈降性炭酸カルシウムを1,100°C で1時間焼成して得た CaO をそのまま用い、CaO は、合成実験を行う毎に焼成したものをすばやく秤取した。B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は、99.5% 正ホウ酸をデシ

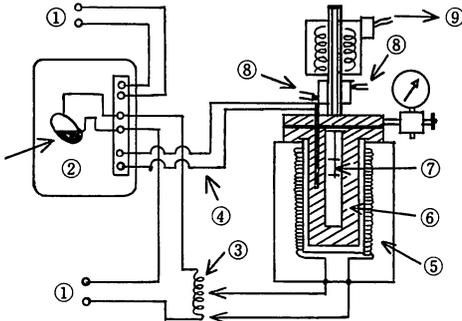


図1 オート・クレーブおよび制御系の概略図  
①電源 ②水銀リレー式制御装置 ③トランス ④CA熱電対 ⑤電気炉 ⑥高压容器 ⑦攪拌棒 ⑧冷却水 ⑨電磁誘導コイル

ケータ中で保存し、そのまま用いた。H<sub>2</sub>O源は、イオン交換水を蒸留した水を用いた。

CaOとH<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>をモル比でCaO:B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=1.0:0.5~1.0:7.0の範囲内で所定の割合に秤取り配合を行った。これらの配合割合を表1に示した。これらの配合物30gに水150mlを加え、充分攪拌・混合を行ったのち熱水処理に移った。

## 2.2 合成実験装置および反応条件

合成実験に用いた装置は、坂下式電磁誘導攪拌付きオート・クレーブで、反応容器は、SUS 27の材質で内容積が200mlである。オート・クレーブおよび制御系の概略を図1に示す。

反応条件は、100°, 120°, 130°, 140°, 150°, 180°, 210°および235°Cの各温度で主に5時間反応を行ったが、1, 20および100時間反応も一部行った。反応中は、73rpmで攪拌を行った。所定温度まで100°C/hで昇温し、所定時間反応させたのち、さらに反応の進行を阻止するため、反応容器ごと水中で生成物を急冷した。容器から取り出した生成物は、1ℓの水で洗浄し、105°Cで12時間乾燥を行った。このようにして得た生成物をX線回折、赤外吸収スペクトル、諸熱試験、電子顕微鏡観察および化学分析の実験に供した。

## 2.3 X線回折

2.1および2.2で合成した試料および200°~1200°Cまでの焼成物について、東芝製ADX-103型X線回折装置を用いて、CuKα線、Niフィルター、30KV、15mA、時定数1秒、オペレーション1、スケールファクター4、マルチプライヤー0.6、走査速度2°/minの条件で測定した。

表2 各種熱水条件下における生成物相

試料番号	配合比 (モル比) CaO:B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	反応温度 (°C)	反応時間 (h)	生成物相
1	1.0:0.5	100	5	CaHBO <sub>3</sub>
2	1.0:0.5	100	20	CaHBO <sub>3</sub>
3	1.0:0.5	100	100	CaHBO <sub>3</sub>
4	1.0:0.5	150	5	CaHBO <sub>3</sub>
5	1.0:0.5	180	5	CaHBO <sub>3</sub>
6	1.0:0.5	210	5	CaHBO <sub>3</sub>
7	1.0:0.5	235	5	CaHBO <sub>3</sub>
8	1.0:0.8	100	5	CaHBO <sub>3</sub>
9	1.0:0.8	120	5	CaHBO <sub>3</sub> +priceite
10	1.0:0.8	130	5	CaHBO <sub>3</sub> +priceite
11	1.0:0.8	150	5	CaHBO <sub>3</sub> +priceite
12	1.0:0.8	180	5	CaHBO <sub>3</sub>
13	1.0:0.8	210	5	CaHBO <sub>3</sub>
14	1.0:0.8	235	5	CaHBO <sub>3</sub> +korzhinskite <sup>8)</sup>
15	1.0:1.0	100	5	CaHBO <sub>3</sub>
16	1.0:1.0	120	5	priceite+CaHBO <sub>3</sub>
17	1.0:1.0	130	5	priceite+CaHBO <sub>3</sub>
18	1.0:1.0	150	5	priceite+CaHBO <sub>3</sub>
19	1.0:1.0	180	5	priceite+CaHBO <sub>3</sub>
20	1.0:1.0	210	5	CaHBO <sub>3</sub>
21	1.0:1.0	235	5	CaHBO <sub>3</sub>
22	1.0:1.25	100	1	gowerite+nobleite+CaHBO <sub>3</sub>
23	1.0:1.25	100	5	CaHBO <sub>3</sub>
24	1.0:1.25	100	20	priceite
25	1.0:1.25	120	5	priceite+CaHBO <sub>3</sub>
26	1.0:1.25	130	5	priceite
27	1.0:1.25	150	1	priceite
28	1.0:1.25	150	5	priceite
29	1.0:1.25	180	20	priceite
30	1.0:1.25	180	1	priceite
31	1.0:1.25	180	5	priceite
32	1.0:1.25	180	20	priceite
33	1.0:1.25	210	1	priceite
34	1.0:1.25	210	5	priceite
35	1.0:1.25	235	20	priceite
36	1.0:1.25	235	1	priceite
37	1.0:1.25	235	5	priceite
38	1.0:1.25	235	20	priceite
39	1.0:1.5	100	5	CaHBO <sub>3</sub>
40	1.0:1.5	120	5	CaHBO <sub>3</sub>
41	1.0:1.5	130	5	priceite
42	1.0:1.5	140	5	priceite
43	1.0:2.0	100	5	CaHBO <sub>3</sub> +gowerite
44	1.0:2.0	130	5	CaHBO <sub>3</sub>
45	1.0:2.0	140	5	priceite
46	1.0:2.0	150	5	priceite
47	1.0:2.0	235	5	priceite
48	1.0:2.5	100	5	CaHBO <sub>3</sub> +gowerite
49	1.0:2.5	130	5	CaHBO <sub>3</sub>
50	1.0:2.5	140	5	CaHBO <sub>3</sub>
51	1.0:2.5	150	5	CaHBO <sub>3</sub>
52	1.0:2.5	160	5	priceite+U

表 2

試料 番号	配合比 (モル比) CaO:B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	反応 温度 (°C)	反応 時間 (h)	生成物相
53	1.0:2.5	180	5	priceite
54	1.0:2.5	210	5	priceite
55	1.0:2.5	235	5	priceite
56	1.0:2.75	180	5	priceite
57	1.0:3.0	150	5	CaHBO <sub>3</sub> +U
58	1.0:3.0	180	5	priceite+U
59	1.0:3.0	210	5	priceite+U
60	1.0:3.0	235	5	priceite
61	1.0:3.5	150	5	U
62	1.0:3.5	170	5	U
63	1.0:3.5	210	5	priceite+U
64	1.0:3.5	235	5	priceite
65	1.0:4.0	180	5	U
66	1.0:4.0	210	5	U
67	1.0:4.0	235	5	priceite
68	1.0:5.0	180	5	U
69	1.0:5.0	210	5	U
70	1.0:5.0	235	5	U
71	1.0:6.0	210	5	U
72	1.0:7.0	235	5	U

U : 未同定化合物

### 2.4 赤外吸収スペクトル

2.3 で試験した同じ試料について、島津製作所製回折格子型 IR 27 G をもちいて、KBr 錠剤法で 4000~400cm<sup>-1</sup> まで赤外吸収スペクトルを測定した。錠剤は、KBr 150mg に試料 2mg を均一に混合し、真空下で 500kg/cm<sup>2</sup> の圧力下で成形した。

### 2.5 示差熱分析(DTA) および熱天秤分析(TGA)

2.3 の X 線回折で priceite と確認した試料について、理学電機製 CN 800 2 S 卓上型標準示差熱天秤分析装置を用いて DTA および TGA の同時分析を行った。測定条件は、次の通りである。試料量：15mg, 測定雰囲気：空气中, 昇温速度：10°C/min, DTA 標準物：α-アルミナ, 感度：±100μV, TGA 感度：0.01 mg, フルスケール：10mg。

### 2.6 電子顕微鏡観察の方法

2.1 および 2.2 の方法で合成した試料について、日立製作所製 H125 S 型電子顕微鏡を用い、加速電圧 75 KV で、透過像の写真撮影を行った。観察用試料は、懸濁法で作製し、カーボン蒸着およびクロムのシャドーイングを施した。

### 2.7 Priceite 中の Ca の定量

分析用試料は、CaO : B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1.0 : 2.0, 234°C 5 時

間で合成した priceite の乾燥物 0.5g を精秤し、6 N HCl で加熱溶解し、これを 500ml メスフラスコにて標線まで希釈した。この液 20ml に純水 30ml を加え、アンモニア水にて pH7 に調整して、EBT 指示薬、NH<sub>4</sub>Cl-NH<sub>4</sub>OH 緩衝液をくわえ pH10 とし、M/100-EDTA 標準液で標定して Ca 量を求めた。同時に空試験を行い補正を施した。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 X線回折

#### 3.1.1 熱水処理物の X 線回折

2.1 および 2.2 の方法で合成した生成物を 2.3 の条件の下で X 線回折を行い、その同定結果を表 2 にまとめて示した。これらの中の代表的試料の X 線回折図形を図 2~5 に示した。表 2 における U および図 4 および 5 に示した□印は、 $d=5.5\text{Å}$  ( $I/I_1=100$ ),  $2.77\text{Å}$  (54),  $2.70\text{Å}$  (32),  $2.10\text{Å}$  (35) の面間距離および相対強度を有する未同定相である。

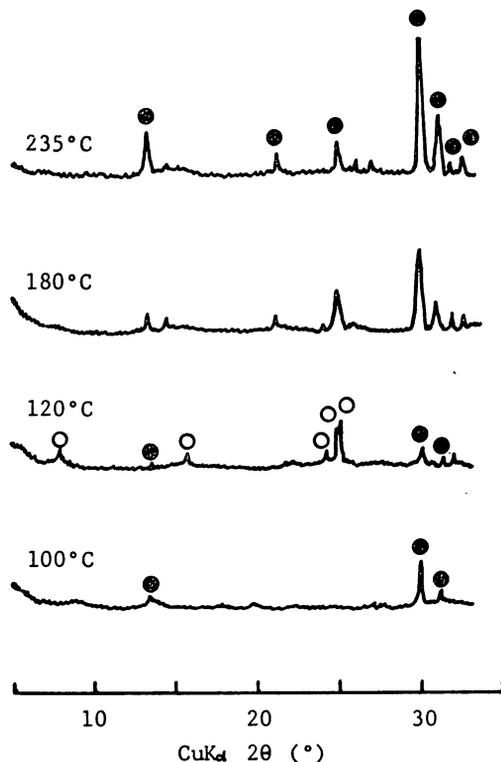


図 2 配合組成 CaO : B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1.0 : 0.8, 反応時間 5 h, 熱水処理物の粉末 X 線回折図形 ● : CaHBO<sub>3</sub>, ○ : Priceite

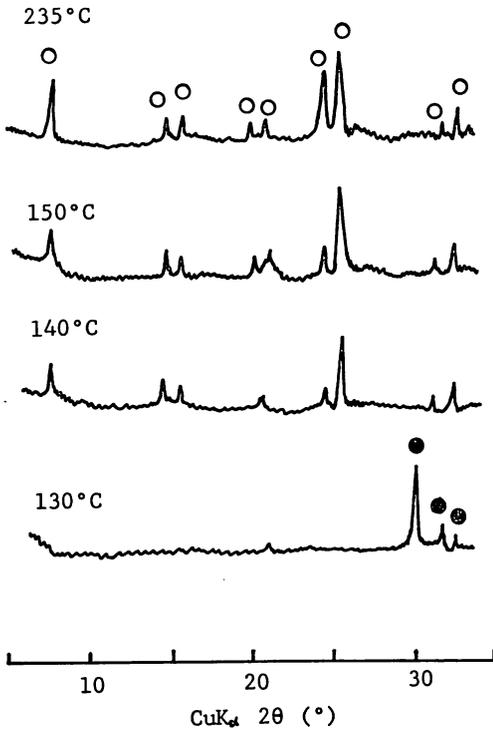


図3 配合組成  $\text{CaO} : \text{B}_2\text{O}_3 = 1.0 : 2.0$ , 反応時間 5 h, 熱水処理生成物の粉末X線回折図形  
●:  $\text{CaHBO}_3$ , ○: Priceite

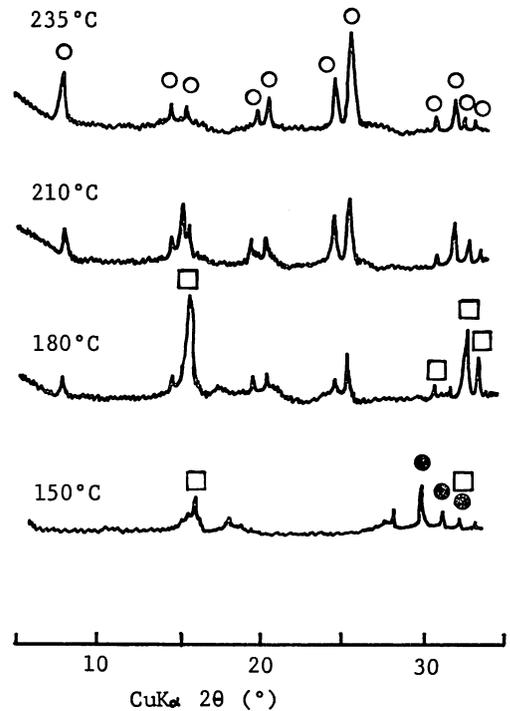


図4 配合組成  $\text{CaO} : \text{B}_2\text{O}_3 = 1.0 : 3.0$ , 反応時間 5 h, 熱水処理生成物の粉末X線回折図形  
●:  $\text{CaHBO}_3$ , □: 未同定化合物, ○: Priceite

### 3. 1. 2 Priceite の生成領域

反応時間 5 時間における生成関係を図 6 に示した。priceite の単一相の生成領域は、配合組成と反応温度に強く依存しており、配合組成は、 $\text{CaO} : \text{B}_2\text{O}_3 = 1.0 : 1.0 \sim 1.0 : 3.5$  の範囲内で、反応温度は、 $120^\circ\text{C}$  以上である。図 6 に示す相境界線 1, 2 および 3 は、いずれも右上りの傾向を示し、反応温度の上昇とともに  $\text{B}_2\text{O}_3$  に富んだ側に priceite の生成領域は、広がっている。

反応時間を 20 時間にすると相境界線 2 は、 $100^\circ\text{C}$  付近まで低下する。天然 priceite は、平衡に近い条件下で生成しているものと考えられ、その生成温度は、 $100^\circ\text{C}$  よりいくらか低い温度であると予想される。

Priceite の生成領域の外側、特に相境界線 3 の近傍では、 $180^\circ\text{C}$  以上で未同定化合物 U が生成しており、その他の領域では、 $\text{CaHBO}_3$  が広域に生成している。 $\text{CaHBO}_3$  は、 $100^\circ\text{C}$ 、100 時間反応でも、他相への転移は、認められず、安定に存在している。相境界線 2 の下側の  $100^\circ\text{C}$  近くで生成する相は、反応時間が 1 時間

程度の条件下で gowerite ( $\text{CaB}_6\text{O}_7(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )<sup>7)</sup> および nobleite ( $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )<sup>9)</sup> である。これらは、準安定相とし生成し、反応時間が 5 時間程度となると消失する。

### 3. 1. 3 Priceite の X 線回折 3 強線の相対強度比

配合比を変え、反応条件を一定の条件として熱水処理して生成した priceite の  $d = 10.9$ ,  $3.62$  および  $3.48\text{\AA}$  の 3 強線の相対強度比について比較し、これらを図 7 に示した。配合比および反応条件が一定の下で生成した priceite の 3 強線は、再現性が良く、強度のばらつきは、測定誤差の範囲内であった。配合比が異ると、特に  $\text{B}_2\text{O}_3$  の割合が増えるに従い、 $d = 10.9$  および  $3.62\text{\AA}$  の回折強度が相対的に増す傾向を示した。 $d = 3.48\text{\AA}$  の回折強度を 1.0 として他の二つの回折強度の相対値を図中に示す。米国 Death Valley 産の天然 priceite<sup>9)</sup> の 3 強線の強度比は、本実験で合成した、 $\text{CaO} : \text{B}_2\text{O}_3 = 1.0 : 3.5$  の強度比に近い値となっている。このことから、天然 priceite の生成環境が比較的ホウ酸濃度に富んだ液であると予想される。

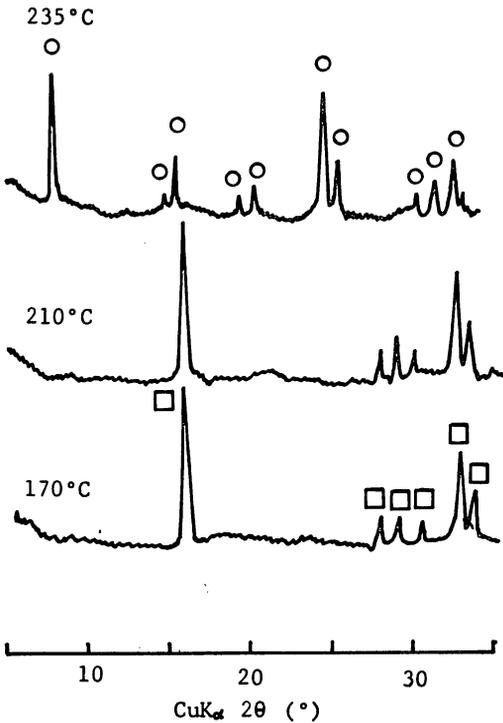


図5 配合組成  $\text{CaO} : \text{B}_2\text{O}_3 = 1.0 : 4.0$ , 反応時間 5 h, 熱水処理生成物の粉末 X 線回折図形  
□: 未同定化合物, ○: Priceite

### 3. 1. 4 Priceite の焼成物の X 線回折

$\text{CaO} : \text{B}_2\text{O}_3 = 1.0 : 1.25$ ,  $235^\circ\text{C}$ , 5 時間の条件下で生成した priceite 約 1 g を  $10\phi \times 5\text{ mm}$  のダブルレットにハンドプレスをもちいて成形し, 白板上  $200 \sim 1200^\circ\text{C}$  の所定の温度で 30 分間加熱したのち, 空气中に急冷した. 得られた焼成物の X 線回折図形を図 8 に示す.  $400^\circ\text{C}$  付近まで priceite の回折線の一部が残っているが,  $600^\circ\text{C}$  では, 完全に無定形状態となる.  $800^\circ\text{C}$  では, カルシウムホウ酸塩の無水物  $\text{CaB}_2\text{O}_4$ <sup>10)13)</sup> が結晶化する. 肉眼で観察しながら, さらに温度を上げると  $1130^\circ\text{C}$  付近で溶融する. しかし, 空冷程度の冷却では, すぐに結晶化するため, 図中の  $1200^\circ\text{C}$  焼成物の X 線回折は, 鋭い再結晶  $\text{CaB}_2\text{O}_4$  の線を示す.

### 3. 2 赤外吸収スペクトル

#### 3. 2. 1 熱水処理物の赤外吸収スペクトル

熱水処理物の代表的試料の赤外吸収スペクトルを図 9 に示す.  $800 \sim 1000\text{ cm}^{-1}$  は, 四面体ホウ素に, また  $1300 \sim 1400\text{ cm}^{-1}$  は, 三角形ホウ素に基く吸収<sup>5)</sup> と報告されている. 図中に示すいずれの試料も複雑な吸収スペクトルを示すが, 各吸収の波数を照合すると同定することができる.

#### 3. 2. 2 Priceite の焼成物の赤外吸収スペクトル

図 10 に priceite の焼成物の赤外吸収スペクトルを

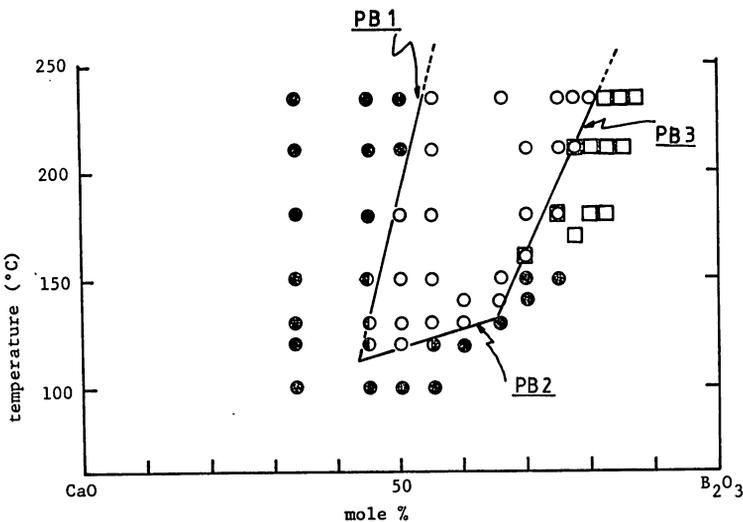


図6 熱水反応 5 時間における Priceite の生成領域  
●:  $\text{CaHBO}_3$ , ○: Priceite, □: 未同定化合物  
—PB1: 相境界線 1, —PB2: 相境界線 2,  
—PB3: 相境界線 3

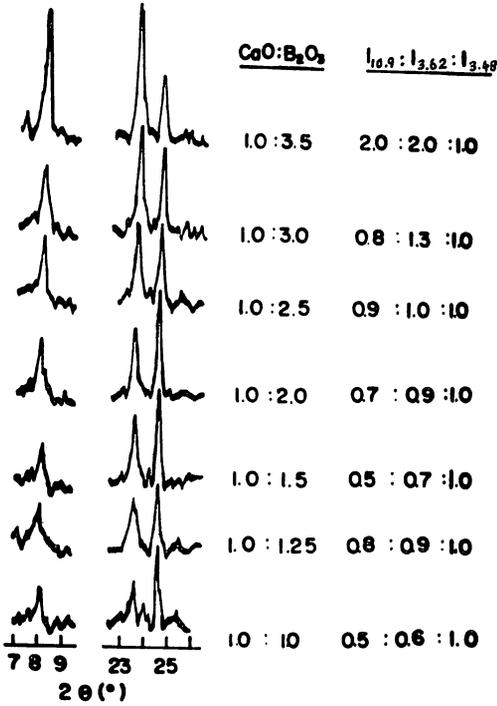


図7 種々の配合組成下に生成するPriceiteのX線回折3強線の相対強度比 (反応時間5h)

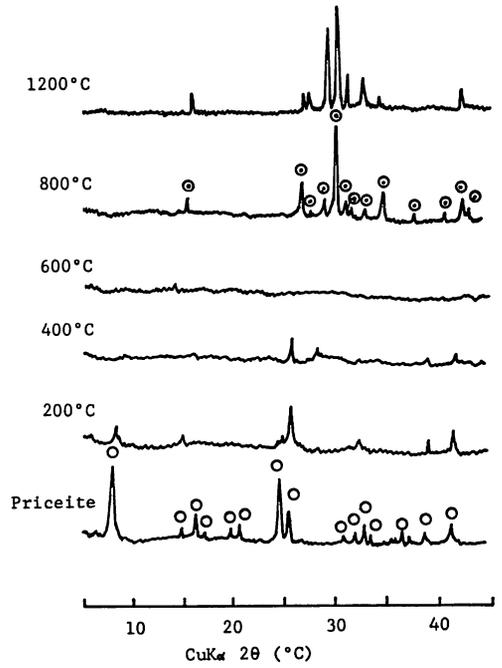


図8 Priceiteの焼成物のX線回折  
Priceite: CaO: B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=1.0:1.25, 235°C, 5h  
○: Priceite, ⊙: CaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

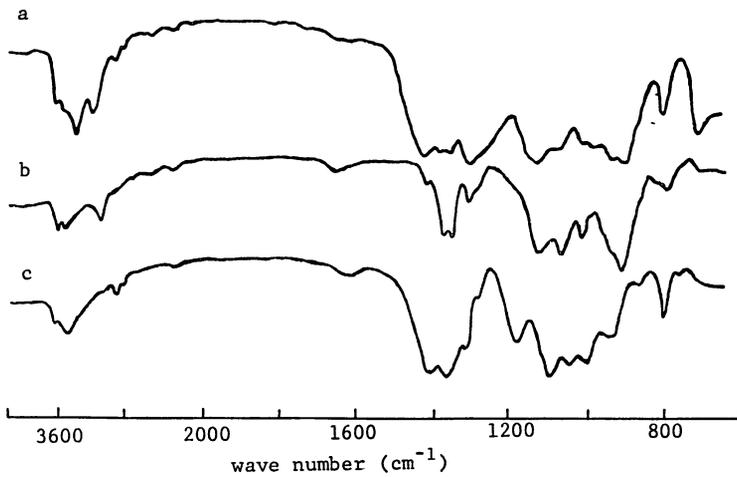


図9 熱水処理生成物の赤外吸収スペクトル  
a CaO: B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=1.0:0.8, 235°C, 5h  
b CaO: B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=1.0:2.0, 235°C, 5h  
c CaO: B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=1.0:7.0, 235°C, 5h

示す。3.1.4 のX線回折結果と良く対応しており、400°Cまでは、priceite の吸収スペクトルに似ているが、1310 $\text{cm}^{-1}$ の吸収は、1360 $\text{cm}^{-1}$ の吸収の肩になっている。600°Cでは、X線回折によると無定形であり、

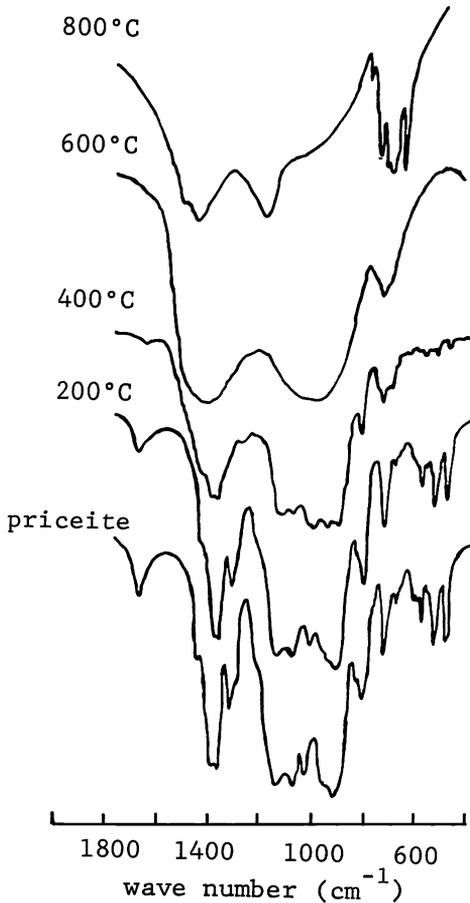


図10 Priceite の焼成物の赤外吸収スペクトル  
Priceite: CaO: B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=1.0: 1.25,  
235°C, 5h

吸収スペクトルは、三つのブロードで大きな吸収帯となる。さらに800°Cでは、CaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の結晶化に伴い、再び鋭い複雑な吸収を示す。

### 3.3 Priceiteの示差熱分析 (DTA) および熱天秤分析 (TGA)

X線回折により priceite の結晶が良く発達していると確認した試料について DTA および TGA 測定を行った。これらの結果を図11に示す。各吸・発熱反応の開始およびピーク温度を表3に示した。

DTA の第一ピークは、220°Cから始まる吸熱ピークでピーク温度は275°Cである。第二ピークは、330°Cに開始温度をもつ吸熱ピークで、480°Cがピーク温度である。天然 priceite<sup>12)</sup> では、本実験のこの第二ピークは、2つの吸熱ピークから成ると報告されている。第三のピークは、640°Cに開始温度をもつ発熱ピークで670°Cがピークである。これは、700°C付近まで無定形であったものが、CaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の結晶化に伴う発熱ピークと理解される。1050°Cに開始温度を持つ第四のピークは、溶融に伴う吸熱ピークで、ピーク温度は1135°Cである。

TGA によると、DTA の第一ピークに相当する温度域で 2.5H<sub>2</sub>O および第二ピークに相当する温度域で 5H<sub>2</sub>O の脱水に基づく減量を確認することができた。

表 3 Priceite の DTA および TGA 測定結果

ピーク No.	ピーク開始温度(°C)	ピーク温度(°C)	吸・発熱
1	220	275	吸熱 2.5H <sub>2</sub> Oの脱水
2	330	480	吸熱 5H <sub>2</sub> Oの脱水
3	715	750	発熱 結晶化 (CaB <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )
4	1050	1135	吸熱 溶融 (CaB <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )

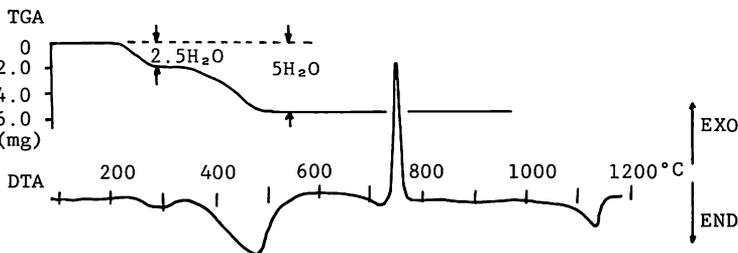


図11 DTA および TGA 曲線

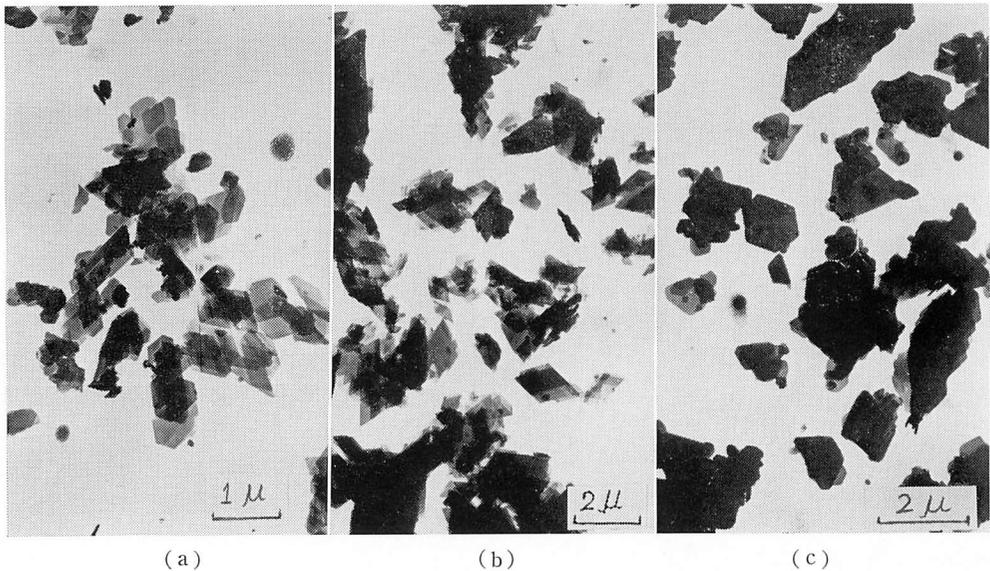


図12 電子顕微鏡写真  
 (a)  $\text{CaHBO}_3$  ( $\times 9,200$ )  $\text{CaO} : \text{B}_2\text{O}_3 = 1.0 : 0.5$ ,  $235^\circ\text{C}$ , 5h  
 (b) Priceite ( $\times 5,200$ )  $\text{CaO} : \text{B}_2\text{O}_3 = 1.0 : 1.25$ ,  $235^\circ\text{C}$ , 5h  
 (c) 未同定化合物 U ( $\times 6,100$ )  $\text{CaO} : \text{B}_2\text{O}_3 = 1.0 : 7.0$ ,  $235^\circ\text{C}$ , 5h

### 3. 4 電子顕微鏡による熱水処理物の形態

透過型電子顕微鏡により  $\text{CaHBO}_3$ , Priceite および未同定化合物Uの各結晶の写真撮影し、図12 (a), (b) および (c) にそれぞれ示した。  $\text{CaHBO}_3$  および priceite は、方解石に類似した形態を示すが、より板状に近い平行六面体で、 $0.2 \sim 2\mu$  の粒径を示す。Uは、前二者とはいくらか異なる形態で、六角板状を呈するものが多く、 $0.5 \sim 3\mu$  の粒径を有する。

### 3. 5 CaOの分析およびPriceiteの組成式について

3.3 で試験を行ったのと同じ試料について、CaOの分析を行った。その結果、CaO含有量は、31.84wt%であった。またTGAから求めた $\text{H}_2\text{O}$ 含有量は、19.50wt%である。 $\text{B}_2\text{O}_3$ 量は、これらの分析試料重

量からCaOおよび $\text{H}_2\text{O}$ 含有量を差し引いて求めた。これらの値を  $4\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $4\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  および  $5\text{CaO} \cdot 6\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  の各酸化物組成式中の各酸化物計算量と比較検討を行った。これらの実験値および計算値を表4にまとめて示した。

表中の組成からして合成 priceite の化学組成は、 $4\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  に最も近い。この化学組成をTGA, DTAなどの結果と総合すると priceite の構造式は、 $\text{Ca}_4(\text{B}_{10}\text{O}_{14}(\text{OH})_{10}) \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  であると推定される。

## 4. 総括

1) priceite のオート・クレープを用いた熱水条件下での合成を試みた。反応温度は、 $100 \sim 235^\circ\text{C}$ 、反応時間、5時間の条件下では、priceite は、 $\text{CaO} : \text{B}_2\text{O}_3 = 1.0 : 1.0 \sim 1.0 : 3.5$  の範囲内において、約  $120^\circ\text{C}$  以上の反応温度において単一相として生成する。

2) 合成 priceite の DTA, TGA の測定により、priceite は、 $275^\circ\text{C}$  で 2.5 モルの水を失わない、さらに  $480^\circ\text{C}$  で 5 モルの水を失なう。そして  $750^\circ\text{C}$  で  $\text{CaB}_2\text{O}_4$  へ結晶化し、 $1135^\circ\text{C}$  で  $\text{CaB}_2\text{O}_4$  は、溶融することが解った。

3) 合成 priceite の化学分析および TGA, DTA

表 4 Priceite の酸化物組成式の計算値および実験値 (wt %)

	CaO (%)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	H <sub>2</sub> O (%)
$4\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	32.11	49.84	18.05
$4\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$	31.70	49.21	19.09
$5\text{CaO} \cdot 6\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	32.59	48.56	18.85
実験値(合成priceite)	31.84	48.66	19.50

の解析により, priceite の酸化物組成式は,  $4\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  と考えられ, その構造式は,  $\text{Ca}_4[\text{B}_{10}\text{O}_{14}(\text{OH})_{10}] \cdot 2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  と推定された.

4) 天然に priceite が生成する場合, その平衡温度は,  $100^\circ\text{C}$  よりいくらか低く, borosiferous water 中のホウ酸は,  $\text{CaO} : \text{B}_2\text{O}_3$  の割合が約 1 : 4 に近い値を有しているものと考えられ, これより priceite の沈澱が生成している可能性を本実験より推定することができた.

本研究は, “低圧オート・クレーブによる  $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$  系”, 島田・福重, 日本化学会第21年会, 1968年4月および“priceiteの合成”, 島田・福重, 日本化学会第23年会, 1970年4月に口答で発表を行っている.

#### 文 献

- 1) Centralblatt, Min. Geol. p. 193, (1923).
- 2) W.F. Foshag, Am. Min., 9, 11-3, (1924).
- 3) H. Kramer and R.D. Allen, Am. Min., 41, 689-700, (1958).
- 4) H.A. Lehman and I. Günther, Z. Anorg. allg. Chem., 318, 217, (1962).
- 5) C.E. Weir, J. Res. NBS. 70A (phys. and chem.) No. 2, 153-164, (1966).
- 6) P.B. Hart and C.S. Brown, J. Inorg. Nucl. Chem., 24, 1057-65 (1962).
- 7) C.L. Christ and J.R. Clark, Am. Min., 45, 230, (1960).
- 8) S.V. Malinko, Zap. Vses. Mineralog. Obshchestsive, 92, 355-9, (1963).
- 9) R.C. Erd, J.F. McAllister and A.C. Vlisidis Am. Min., 46, 560-71, (1960).
- 10) ASTM Card, No. 18-280.
- 11) J.R. Clark, D.E. Appleman and C.L. Christ, J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 93-95, (1964).
- 12) G. Andrehs, Ber. Deutsch. Ges. geol. Wiss., Reihe B, 11(3) 373-7, (1966).
- 13) E.T. Carlson, Bur. Standards J. Research, 9, 830, (1932).