

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 $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ 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¹⁾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²⁾という考え、これと全く逆に colemanite は、priceite の変質鉱物である³⁾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・クレープ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¹¹⁾。これまでに priceite の組成式に $4\text{CaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ²³⁾、 $4\text{CaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ ⁴⁾ および $5\text{CaO}\cdot 6\text{B}_2\text{O}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ²³⁾⁴⁾ 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・クレープ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 B₂O₃ の配合割合

CaO:B ₂ O ₃	CaO (mole %)	B ₂ O ₃ (mole %)	CaO (g)	H ₃ BO ₃ (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 B₂O₃ 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。B₂O₃ は、99.5% 正ホウ酸をデシ

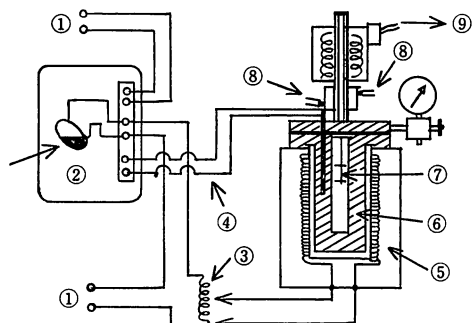


図1 オート・クレープおよび制御系の概略図

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。H₂O 源は、イオン交換水を蒸留した水を用いた。

CaO と H₃BO₃ をモル比で CaO : B₂O₃ = 1.0 : 0.5 ~ 1.0 : 7.0 の範囲内で所定の割合に秤取し配合を行った。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・クレープで、反応容器は、SUS 27 の材質で内容積が 200ml である。オート・クレープ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 ₂ O ₃	反応 温度 (°C)	反応 時間 (h)	生成物相
1	1.0:0.5	100	5	CaHBO ₃
2	1.0:0.5	100	20	CaHBO ₃
3	1.0:0.5	100	100	CaHBO ₃
4	1.0:0.5	150	5	CaHBO ₃
5	1.0:0.5	180	5	CaHBO ₃
6	1.0:0.5	210	5	CaHBO ₃
7	1.0:0.5	235	5	CaHBO ₃
8	1.0:0.8	100	5	CaHBO ₃
9	1.0:0.8	120	5	CaHBO ₃ +priceite
10	1.0:0.8	130	5	CaHBO ₃ +priceite
11	1.0:0.8	150	5	CaHBO ₃ +priceite
12	1.0:0.8	180	5	CaHBO ₃
13	1.0:0.8	210	5	CaHBO ₃
14	1.0:0.8	235	5	CaHBO ₃ +korzhinskite ⁸⁾
15	1.0:1.0	100	5	CaHBO ₃
16	1.0:1.0	120	5	priceite+CaHBO ₃
17	1.0:1.0	130	5	priceite+CaHBO ₃
18	1.0:1.0	150	5	priceite+CaHBO ₃
19	1.0:1.0	180	5	priceite+CaHBO ₃
20	1.0:1.0	210	5	CaHBO ₃
21	1.0:1.0	235	5	CaHBO ₃
22	1.0:1.25	100	1	gowerite+nobleite+CaHBO ₃
23	1.0:1.25	100	5	CaHBO ₃
24	1.0:1.25	100	20	priceite
25	1.0:1.25	120	5	priceite+CaHBO ₃
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 ₃
40	1.0:1.5	120	5	CaHBO ₃
41	1.0:1.5	130	5	priceite
42	1.0:1.5	140	5	priceite
43	1.0:2.0	100	5	CaHBO ₃ +gowerite
44	1.0:2.0	130	5	CaHBO ₃
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 ₃ +gowerite
49	1.0:2.5	130	5	CaHBO ₃
50	1.0:2.5	140	5	CaHBO ₃
51	1.0:2.5	150	5	CaHBO ₃
52	1.0:2.5	160	5	priceite+U

表 2

試料 番号	配合比 (モル比) CaO:B ₂ O ₃	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 ₃ +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⁻¹ 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、真空中で 500kg/cm² 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:B₂O₃=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 pH 7 に調整して、EBT 指示薬、NH₄Cl-NH₄OH 緩衝液をくわえ pH 10 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、 $d=5.5\text{\AA}$ ($I/I_1=100$), 2.77\AA (54), 2.70\AA (32), 2.10\AA (35) の面間距離および相対強度を有する未同定相である。

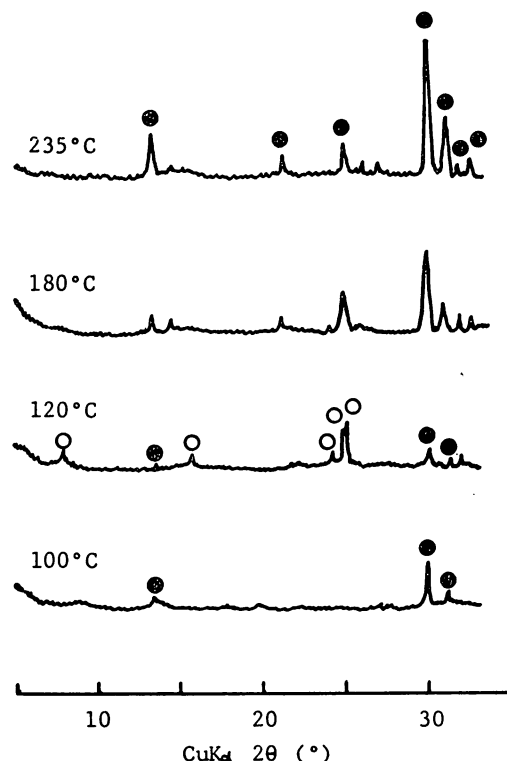


図 2 配合組成 CaO:B₂O₃=1.0:0.8, 反応時間 5 h, 熱水処理物の粉末 X 線回折図形
●: CaHBO₃, ○: Priceite

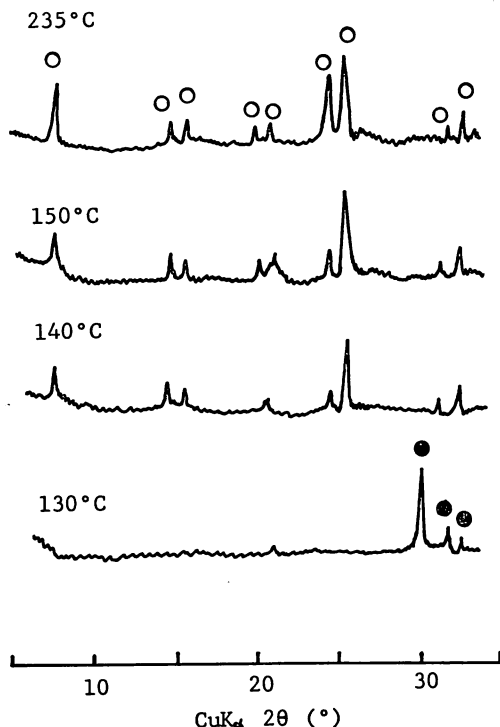


図3 配合組成 $\text{CaO}:\text{B}_2\text{O}_3=1.0:2.0$, 反応時間 5 h, 熱水処理生成物の粉末X線回折図形
●: CaHBO_3 , ○: Priceite

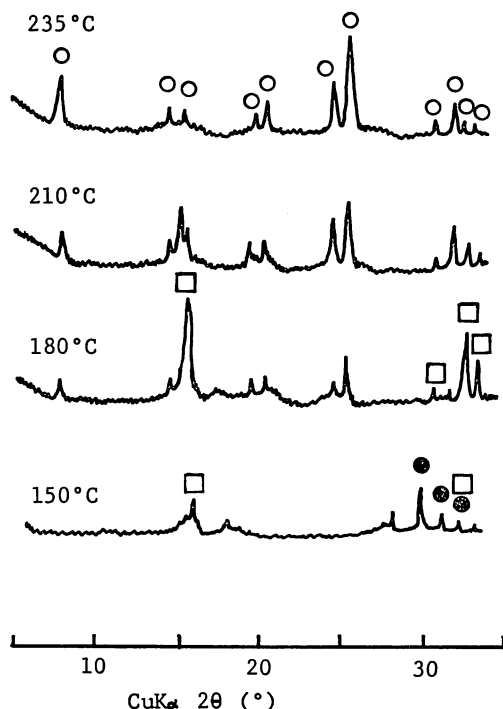


図4 配合組成 $\text{CaO}:\text{B}_2\text{O}_3=1.0:3.0$, 反応時間 5 h, 熱水処理生成物の粉末X線回折図形
●: CaHBO_3 , □: 未同定化合物, ○: Priceite

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、 $\text{CaO}:\text{B}_2\text{O}_3=1.0:1.0\sim1.0:3.5$ の範囲内で、反応温度は、 120°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 B_2O_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°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°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°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、 CaHBO_3 が広域に生成している。 CaHBO_3 は、 100°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°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 ($\text{CaB}_6\text{O}_7(\text{OH})_6\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)⁷⁾ および nobleite ($\text{CaB}_6\text{O}_{10}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$)⁹⁾ 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\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 B_2O_3 の割合が増えるに従い、 $d=10.9$ および 3.62\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 priceite⁹⁾ 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。

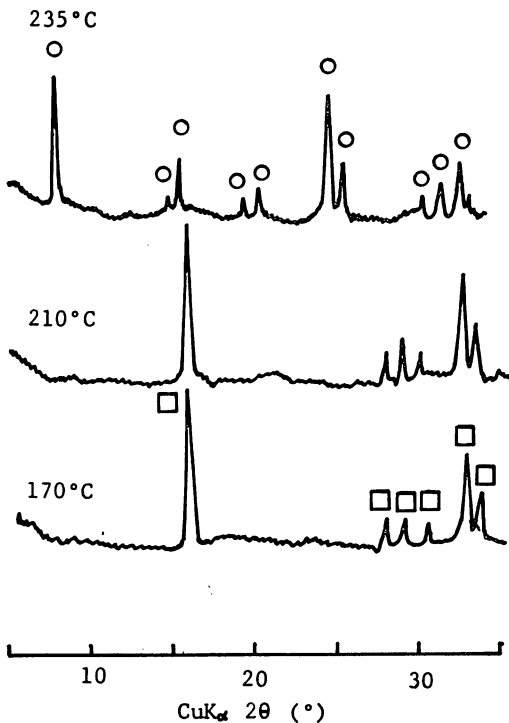


図5 配合組成 $\text{CaO} : \text{B}_2\text{O}_3 = 1.0 : 4.0$, 反応時間 5 h, 熱水処理生成物の粉末X線回折図形
□: 未同定化合物, ○: Priceite

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°C , 5時間の条件下で生成した priceite 約 1 g を $10 \times 5 \text{ mm}$ のダブルレットにハンドプレスをもちいて成形し, 白金板上 $200 \sim 1200^\circ\text{C}$ 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°C 付近まで priceite の回折線の一部が残っているが, 600°C では, 完全に無定形状態となる. 800°C では, カルシウムホウ酸塩の無水物 CaB_2O_4 ¹⁰⁾¹³⁾ 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°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°C 焼成物のX線回折は, 鋭い再結晶 CaB_2O_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, 三角形ホウ素に基づく吸収⁵⁾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

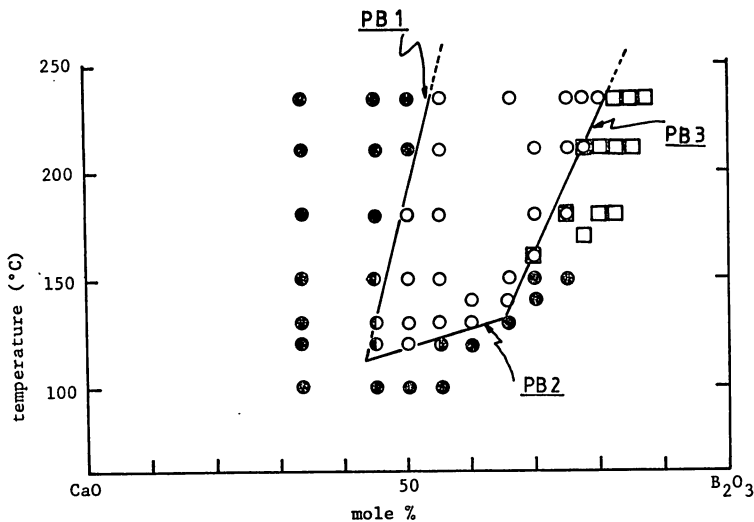


図6 熱水反応 5 時間における Priceite の生成領域
●: CaHBO_3 , ○: Priceite, □: 未同定化合物
—PB1: 相境界線 1, —PB2: 相境界線 2,
—PB3: 相境界線 3

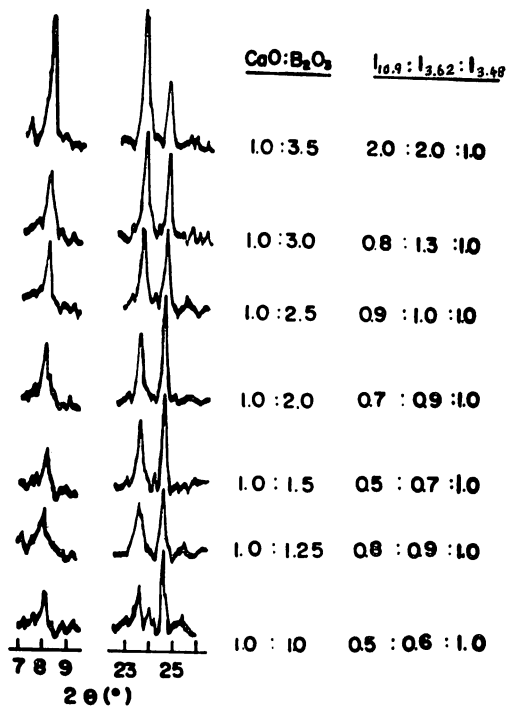


図7 種々の配合組成下に生成するPriceiteのX線回折3強線の相対強度比
(反応時間5h)

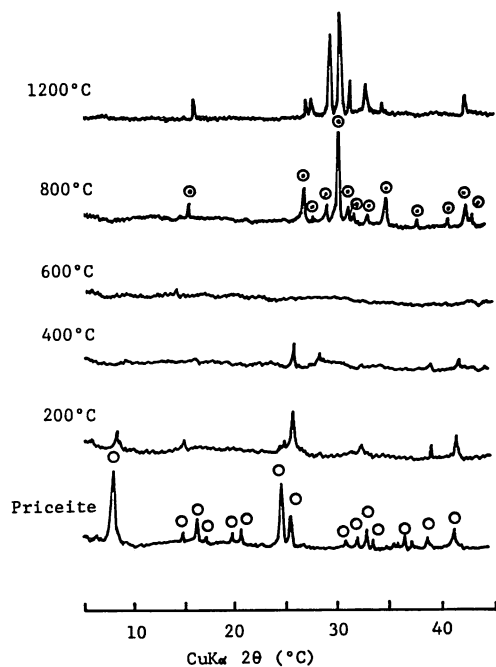


図8 Priceiteの焼成物のX線回折
Priceite: CaO: B₂O₃=1.0:1.25,
235°C, 5h
○: Priceite, ◐: CaB₂O₄

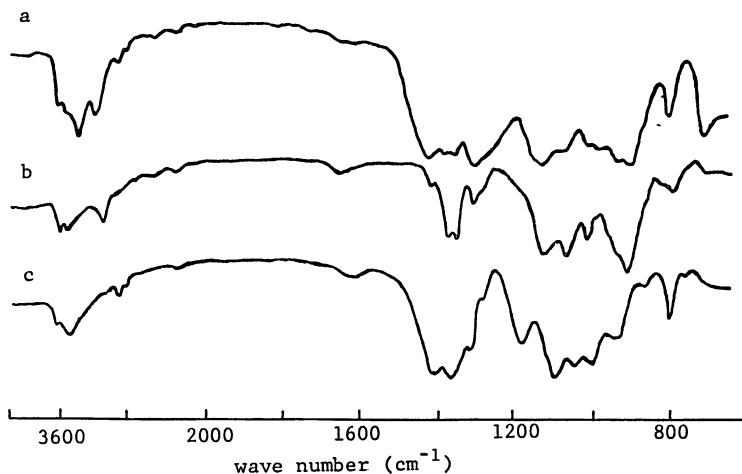


図9 熱水処理生成物の赤外吸収スペクトル
a CaO: B₂O₃=1.0:0.8, 235°C, 5h
b CaO: B₂O₃=1.0:2.0, 235°C, 5h
c CaO: B₂O₃=1.0:7.0, 235°C, 5h

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

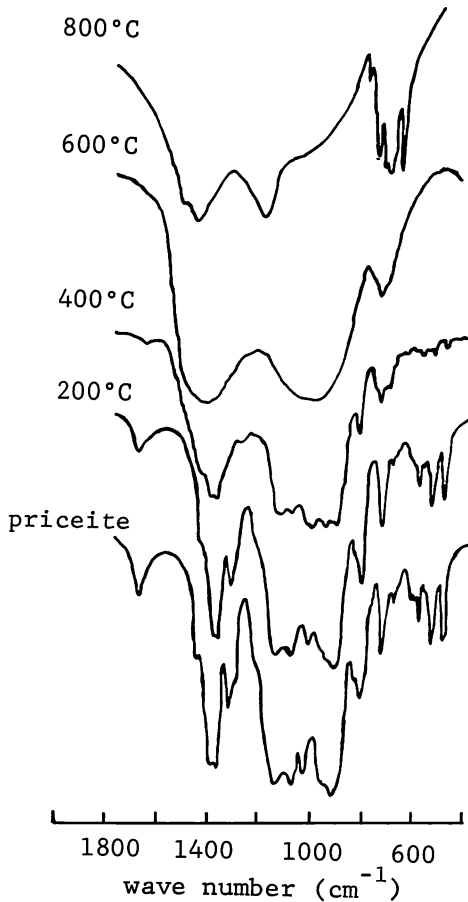


図10 Priceite の焼成物の赤外吸収スペクトル
Priceite: $\text{CaO} : \text{B}_2\text{O}_3 = 1.0 : 1.25$,
235°C, 5h

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℃では、 CaB_2O_4 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を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℃から始まる吸熱ピークでピーク温度は275℃である。第二ピークは、330℃に開始温度をもつ吸熱ピークで、480℃がピーク温度である。天然 priceite¹²⁾ 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℃に開始温度をもつ発熱ピークで670℃がピークである。これは、700℃付近まで無定形であったものが、 CaB_2O_4 の結晶化に伴う発熱ピークと理解される。1050℃に開始温度を持つ第四のピークは、熔融に伴う吸熱ピークで、ピーク温度は1135℃である。

TGA によると、DTA の第一ピークに相当する温度域で $2.5\text{H}_2\text{O}$ および第二ピークに相当する温度域で $5\text{H}_2\text{O}$ 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(℃)	ピーク 温度(℃)	吸・発熱
1	220	275	吸熱 $2.5\text{H}_2\text{O}$ の脱水
2	330	480	吸熱 $5\text{H}_2\text{O}$ の脱水
3	715	750	発熱 結晶化 (CaB_2O_4)
4	1050	1135	吸熱 溶融 (CaB_2O_4)

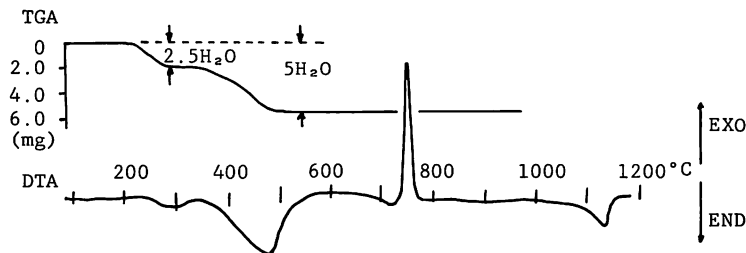


図11 DTA および TGA 曲線

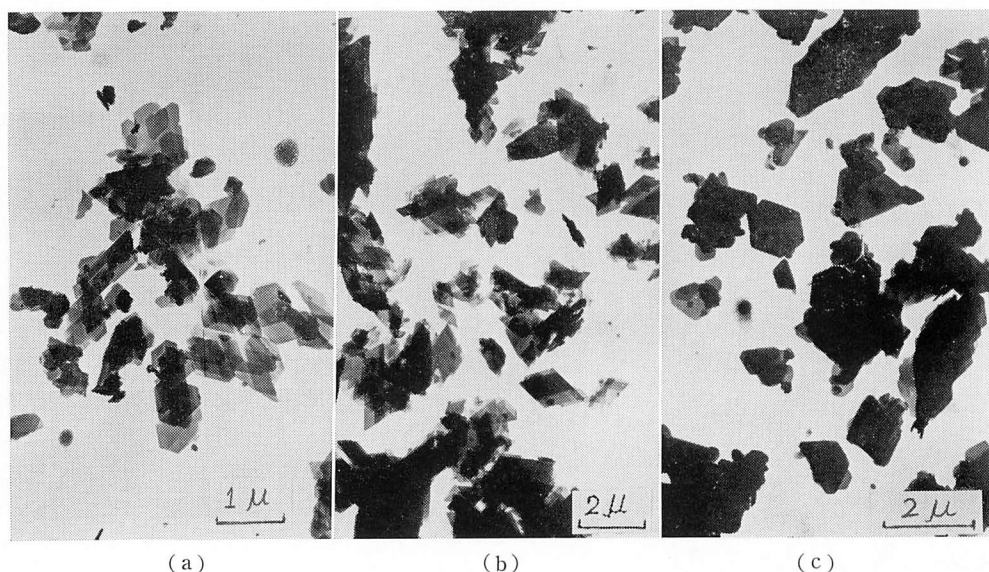


図12 電子顕微鏡写真
 (a) CaHBO_3 ($\times 9,200$) $\text{CaO} : \text{B}_2\text{O}_3 = 1.0 : 0.5$, 235°C , 5h
 (b) Priceite ($\times 5,200$) $\text{CaO} : \text{B}_2\text{O}_3 = 1.0 : 1.25$, 235°C , 5h
 (c) 未同定化合物 U ($\times 6,100$) $\text{CaO} : \text{B}_2\text{O}_3 = 1.0 : 7.0$, 235°C , 5h

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 CaHBO_3 , Priceite および未同定化合物Uの各結晶の写真を撮影し, 図12 (a), (b) および (c) にそれぞれ示した. 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 H_2O 含有量は, 19.50 wt% である. B_2O_3 量は, これらの分析試料重

量から CaO および H_2O 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・クレーブ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°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°C で 2.5 モルの水を失わない, さらに 480°C で 5 モルの水を失う. そして 750°C で CaB_2O_4 へ結晶化し, 1135°C で CaB_2O_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_2O_3 (%)	H_2O (%)
$4\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	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°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・クレープによる $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ 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. Obshchestvo, 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).