



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	加温加圧下におけるフッ素温石綿の生成 : 温石綿のフッ化物溶液中の安定条件とフッ素固定量
Author(s)	斎藤, 肇; Saito, Hajime; 山井, 巖 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 35, 287-296
Issue Date	1964-06-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40740
Type	departmental bulletin paper
File Information	35_287-296.pdf



加温加圧下におけるフッ素温石綿の生成

温石綿のフッ化物溶液中の安定条件とフッ素固定量

斎藤 肇
山井 巖
小野 公平

Treatment of Chrysotile with Fluoride Solution under Pressure Stable Condition and Fluorine Contents

Hajime SAITO
Iwao YAMAI
Kōhē ONO

Abstract

Chrysotile fibers were treated hydrothermally with aqueous solutions of NaF+HF, KF+HF, NaF alone, NaF+NaOH and NaF+Na₂SiO₃ at above the critical point of water.

As a case of reaction of chrysotile with aqueous KF solution at below the critical point of water, decomposition reaction by which enstatite was formed often occurred, and also exchange reaction between OH ions of chrysotile and F-ions in solution usually occurred.

Being reacted with the solution of NaF+HF, KF+HF and NaF alone, formation of enstatite was always detected. With the solution of NaF+NaOH, however, such the decomposition reactions were ceased at above a given ratio of OH/F in the solutions.

The above mentioned results could be reasonably explained by chemical equilibrium between each species in the solution and the solids. This may also relate to the fact that chrysotile was stable under hydrothermal conditions in the case of using water of near pH 12 at room temperature.

Variations of F-contents of the treated chrysotiles were discussed with OH/F ratio in the solutions as the same way of exchange equilibrium of ion exchange resins. Being extrapolated from this equation obtained, it might be expected that 90% of OH in chrysotile was exchanged by F-ions in solution of below pH. 7.

I. 緒 言

石綿には珪酸の複鎖構造の角閃石系石綿と、板状構造より導かれる温石綿がある。いずれもその構造中に水酸基を含み、これとフッ素と置換したフッ素石綿は耐熱性を増大することが知られている。

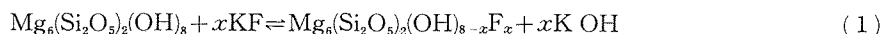
角閃石系石綿は大別して四つの系列があるが、いずれも $[(Si_4O_{11})^6]_{\infty}$ によって表わされる

主鎖にアルカリ金属、アルカリ土類金属および1構造単位当り2個の水酸基を配位している。珪酸塩鉱物の合成法としては、無水溶融法と水熱法が主たるものである。無水溶融法は乾式法とも云うべきものであり、また通常の溶融塩の融点は1,000°C近くの高温である。このような条件下では、石棉構成のための水酸基の導入が困難となり、かかる場合、合成雲母について行なわれるように、結晶化学的に等価であるフッ素の導入をもって合成が可能となる。角閃石系フッ素石棉の実験室的合成は既に成功している¹⁾が、工業的には繊維の柔軟性の点で未だ問題がある。しかし、かかる点の解決は遠からず期待されるところである。

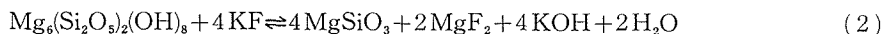
温石棉は角閃石系石棉に比べて弾力性その他形状において優っている。その構造については、以前は角閃石系と同様に、複鎖構造から導かれる、 $Mg_6(Si_4O_{11}) \cdot (OH)_6 \cdot H_2O$ として考えられていた。しかし近時、カオリナイト系の板状構造より導かれる、 $Mg_6(Si_2O_5)_2(OH)_8$ の構造単位が妥当と考えられるようになった^{1), 2), 3)}。この場合、勿論温石棉は単純な板状構造でなく、滑石の珪酸の網面の一つの軸の方向で管状となり、他の一つの軸の方向に無限にのび、その周りにブリュサイト、 $Mg(OH)_2$ が配位して繊維を形成している。しかしまた、この構造は複鎖構造から繊維軸に垂直な方向の珪酸の縮合によって形式を考えることも可能である。したがって温石棉は板状構造と複鎖構造の中間的なものであり、組成その他において安定領域の狭い鉱物と考えられる。これは鎖状および板状構造では数種の置換体が存在するが管状構造は温石棉のみであることから推測される。さらに、またこれは板状構造のフッ素雲母、複鎖構造の角閃石系フッ素石棉が工業的にまたは実験的に合成が比較的容易に成功しているに反して、温石棉の合成の困難さの一つの原因となっているのではなからうか。

水酸温石棉は実験的に水熱反応によって作られているが、全水酸基をフッ素と置換した温石棉の合成は成功していない。この試みとして、フッ素温石棉組成の原料混合物の水熱反応が行なわれたが、この場合も予期に反し水酸温石棉が生成したとの報告⁴⁾がある。結局フッ素温石棉の無水溶融法による合成は現在の処不可能である。しかし、温石棉を複鎖構造またはその変形と考える時は、その構造中に水分子を含むため無水溶融法による合成は不可能で水熱反応によらねばならぬことは明白であり、かかる見解は既に表わされている⁵⁾。したがってフッ素温石棉合成のためには、まずその生成に関する詳細な知識が必要とならう。

天然の水酸温石棉より、フッ素温石棉の生成に関する研究には二三の報告がある。すなわち温石棉のフッ化カリ水溶液処理について、常圧下において齋藤⁶⁾および Romo and Roy⁷⁾、加圧下水の臨界点以下で齋藤⁸⁾によって研究が行なわれている。これらの結果は本質的に同一のものであり、処理物へ処理条件に応じた量のフッ素の固定が認められた。また特にフッ化物の高濃度の場合処理後の固形物にX線回折によって、エンスタタイトの存在が認められた。この場合フッ素の固定は(1)式による温石棉中水酸基との交換反応であることを、齋藤らは推定している。



これは反応後処理液の pH の増大からも支持される。しかし、カオリナイト系鉱物のフッ素の固定は、その表面の水酸基の置換反応とも云われている⁹⁾。また以下に述べる分解反応が起る時は、生成したフッ化マグネシウムが処理物中に混在する可能性があり、このためのフッ素の固定量もあり得る。つぎに、特にフッ化物の高濃度の時エンスタタイトが生成するが、この反応は斎藤ら⁹⁾により(2)式で示された。



これはフッ素イオンによる温石綿の分解反応であり、エンスタタイトは単純な鎖状の珪酸鉱物で非常に安定なものである。溶液中のフッ素イオンと温石綿より溶解したマグネシウムイオンとで溶解度の小さいフッ化マグネシウムを沈澱せしめ、その結果としてエンスタタイトを作り結局温石綿の分解反応が起ることになるのであろう。

本研究では、以上の事柄に関連して、フッ素温石綿の生成の可能性を検討する目的で、水の臨界点以上でフッ化物溶液およびこれにフッ酸、苛性ソーダ、およびメタ珪酸ソーダを添加した溶液を用いて温石綿の水熱処理を行ない、その結果を考察した。

II. 実験方法

試料： 温石綿は市販精製温石綿を 30 分程度湿式粉碎したもので、この懸濁液は pH 10 程度である。数回静かに傾瀉を行なうと中性となった。この他の各試薬は市販特級品を用いた。

加温加圧： オートクレーブは 18-8 ステンレス製内容約 400 cc で、試料および処理液を入れた内容 45 cc の銀製チューブを内装し、この外側の部分に加圧水を所定量入れる。測圧はブルドンゲージによった。反応温度は圧と水量より、温度—圧—水の比容の表より推定した。なおオートクレーブ外壁に接して上部および中間部分に水銀温度計を置いて、昇温状態を調べた。

処理方法： 銀チューブ中に石綿 1/4 g と処理液 15 cc、加圧水の所定量の装入の場合と、石綿 1/2 g、処理液 20 cc 加圧水として処理液の所定量を入れた場合の二系列の実験を行なった。昇温時間は 1~1.5 時間とし、処理時間は主として 4 時間とした。以前の臨界点以下の実験の報告より、4 時間ではほぼ反応の平衡が達せられると考えたが、完全な平衡にはさらに長時間が必要とみられる。しかし更に長時間の反応は珪酸の溶解量の増大など当実験の目的とする以外の反応の影響が大きく表われて状況を複雑にすると考えられる。また、加圧水が塩の溶液となるための蒸気圧降下は、当実験の誤差の範囲内とみられるので無視した。反応中圧の振れは ±10 気圧におさえた。これは温度として ±2°C 程度である。所定時間反応後オートクレーブを水冷し、10 分程度で常温に達せしめた。

処理物は洗液がアルカリ性を呈しなくなる迄水洗した。水洗後処理物を長時間懸濁した液についてフッ素分析を行なったが、分析誤差の範囲内でフッ素の存在は認められなかった。この処理物は乾燥後、処理減量、X 線回折およびフッ素固定量を各々測定した。さらに一部のも

のについて赤外吸収スペクトルを測定した。処理液については pH の変化を調べた。

III. 実験結果

まずフッ化物溶液による処理での温石綿の安定条件を求め、この範囲内でフッ素の固定量を調べることにした。

1) 予備実験 (フッ酸添加および単独フッ化物溶液処理)

最初は、処理液のフッ素量と処理物のフッ素固定量との関係を一定 pH で求める目的で、フッ素のソーダ塩、およびカリ塩にフッ酸を添加した水溶液で水熱処理を行なった。塩濃度 1 mol/l 程度の処理液では水の臨界点以下の処理の場合に比べて、いちじるしい分解反応が起り(第1表)反応後 X 線回折で程ど温石綿の残在が認められなかった。つぎに、単独のフッ化物濃度 0.1 mol/l の pH と等しくなる様にフッ酸を加えて処理を行なったが(第1表)、やはり、ある程度のエンスタタイトの生成が認められた。以上の場合、分解の程度は pH より、塩濃度とフッ酸量が大きくなると大きくなり、特にフッ酸の影響が大きい。また、ソーダ塩より、カリ塩処理の方が分解反応が大である。いずれにしろ、かかる条件ではエンスタタイトの生成の起らぬ実用的な濃度範囲は見出し得なかった。

第1表 温石綿の NaFaq. および KFAQ. による水熱処理-HF 添加
(350 atm-420°C)

処 理 液		処 理 時 間 (hr)	処 理 後 量 (%)	X 線 回 折 結 果	
NaF (mol/l)	HF (mol/l)			Chrys.	Enst.
1.5	0.5	2.5	—	±	##
1.5	0.05	4.0	—	++	++
1.0	0.01	4.0	95	++	+
* 0.5	0.005	3.7	95	++	+
0.1	0	4.0	95	##	+

処 理 液		処 理 時 間 (hr)	処 理 後 量 (%)	X 線 回 折 結 果	
KF (mol/l)	HF (mol/l)			Chrys.	Enst.
1.0	0.05	3.5	—	±	##
* 0.5	0.02	4.0	—	±	##
0.1	0	20.5	99	++	+

* は 0.1 mol/l NaF または KF 溶液と室温で PH 同じ

つぎに、処理条件を以上の結果から下げ、ソーダ塩溶液単独で 350 気圧から 200 気圧で反応を行なった。この結果を第2表に示した。この場合、フッ化ソーダ 0.05 mol/l の低濃度でもやはりエンスタタイトの生成がみられた。なお、処理液は反応により pH 8 程度より pH 12 程

第2表 温石綿のNaFaq.による水熱処理

NaF (mol/l)	圧-時間 (atm-hr)	処理後の量 (%)	X-線回折		F-含量 eq./s.u.
			Chrys.	Enst.	
0.75	350- 4.0	—	++	++	—
0.10	350- 4.0	95	##	+	1.24
0.10*	350-20.5	99	##	+	1.21
0.05	350- 4.0	99	##	+	—
0.05	250- 4.0	98	##	+	0.94
0.05	200- 3.0	96	##	+	—
H ₂ Oのみ	350- 4.0	97	##	—	—

* KFによる結果

度に増大していた。しかし、蒸溜水のみでの反応では試料の分解は起らない。ただし反応後処理液は pH 11~12 程度を示す場合があった。

さらに、以上の処理物の内二三のものについてフッ素分析を行なったところ、1 構造単位当り 1 当量前後の値を得た。これは分解反応によるフッ化マグネシウムの混在によって大きな値を与えていることも考えられる。

二三のものについて、さらに、赤外吸収スペクトルを測定した。測定波長範囲内では水酸基とフッ素との置換に対する明確な知見は得られなかったが、その可能性はある程度考えられる。

2) 温石綿の安定条件および塩濃度とフッ素固定量

(苛性ソーダおよびメタ珪酸ソーダの添加)

以上の結果を検討した結果、分解反応阻止の目的で、分解生成物のうち可溶性成分の苛性ソーダを添加して反応を行なった。250 気圧 390°C の結果を第3表に示した。この場合、処理減量はいずれも 5% 以下であり、アルカリの添加量でいちじるしい差はなかった。分解反応は処理液中、水酸基とフッ素の比が 1 程度以下でエンスタタイトが X 線回折で検出されなかった。処理物へのフッ素固定量を第3表に合わせて示した。この結果水酸イオンとフッ素イオンの溶液中の比が増大するとフッ素の固定量は減少している。以上は加圧水として蒸溜水を用いた場合であるが、臨界圧以上の条件のため加圧水へ処理液中の塩の移動が当然考えられる。1 時間程度水熱反応を行なった後、加圧水および処理液の pH を測定した結果同じ値となっており、少なくとも苛性ソーダは容易に移動するものと考えられる。

したがって、つぎに加圧水として処理液を用いて水熱反応を行なった。この結果を第4表に示した。この場合は 400 atm-400°C である。第4表-1) は苛性ソーダ添加の結果で、処理液中水酸基対フッ素の比は、第3表の 1/10 程度で分解反応が阻止され、かつ同程度のフッ素固定量を示していた。したがって前述の如く、苛性ソーダがより加圧水へ移動し易いため第3表の結果は苛性ソーダが 10 倍に稀められた液による反応とみることが出来よう。

第 3 表 温石綿の (NaF+NaOH) 溶液処理 (250 atm-390°C)

NaOH	NaF					
	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	1.50
0.10	⊕	—	—	—	⊕	—
0.25	⊖ 0.52	⊕	⊕	⊕	—	—
0.50	⊖ 0.47	⊖ 0.52	⊖ 0.69	⊕ 0.73	⊕	⊕
0.75	⊖ 0.46	⊖ 0.45	⊖ 0.72	⊖ 0.80	⊖	⊕ 0.83
1.00	⊖ 0.39	⊖ 0.33	⊖ —	⊖ 0.55	⊖ 0.63	⊖ 0.66

- NaF および NaF の濃度は mol/ℓ.
- ⊕は処理物中に X 線回折によってエンスタタイトの検出されたもの、⊖はこの検出されなかったものを示す。
- 表中数値は処理物に固定したフッ素の 1 構造単位当りの mol 数。

第 4 表 (NaF+NaOH) および (NaF+Na₂SiO₃) 溶液処理 (400 atm-400°C)

1) NaOH 添加

NaOH (mol/ℓ)	NaF ⁺ (mol/ℓ)	
	0.50	0.75
0.010	⊕	
0.025	⊕	⊕
0.050	⊖ 0.76	⊖ 0.73
0.075	⊖ 0.69	⊖ 0.70
0.10	⊖ 0.63	⊖ 0.63

2) Na₂SiO₃ 添加

Na ₂ SiO ₃ (mol/ℓ)	NaF ⁺ (mol/ℓ)
	0.50
0.10	⊕
0.025	⊖ 0.62
0.050	⊖ 0.35
—	—
0.10	⊖ 0.22

- 表中数値は構造単位当りのフッ素の mol 数。

最後に、水酸イオンの濃度の大きい処理液では、処理物中のフッ素固定量を減少せしめることが考えられるので、分解生成物のうちエンスタタイトに注目して可溶性のメタ珪酸ソーダを添加して水熱処理を行なった。この結果は第 4 表-2) に示した。エンスタタイトの生成は少量

のメタ珪酸ソーダの添加で阻止されたが、予期に反して固定フッ素量の増大はみられなかった。

IV. 考 察

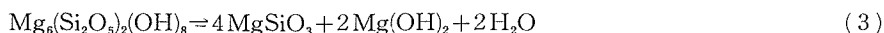
1) 温石綿の分解反応

温石綿はカオリナイト系板状構造の珪酸の構造単位, $\{(\text{Si}_2\text{O}_5)\}_\infty$ にブルユサイト, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の配位によって形成されていると考えられる。これらの構造単位よりなる単純な板状構造の鉱物にはアンチゴライト, $\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2 \cdot (\text{OH})_4$ がある。温石綿の水熱反応によりこの構造への変化の可能性は少ない。複鎖構造, $\text{Mg}_6 \cdot (\text{Si}_4\text{O}_{11}) \cdot (\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ への変化の可能性もまた少ない。これらの変化は分解と云うよりはむしろ構造再編成であり、これらは温石綿と同じ高次の構造の鉱物である。したがって、温石綿の分解反応の対象として、まず除外するのが妥当であろう。

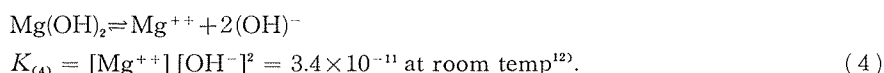
つぎに、温石綿の分解によって生成する珪酸化合物としては単鎖構造, $\{(\text{SiO}_3)^{2-}\}_\infty$ のエンスタタイト, MgSiO_3 などと単独珪酸基よりなる化合物が残されている。エンスタタイトは広い安定域を有し、かつ実際に X 線回折によって検出されている。後者もまた多少なりとも可溶性成分として水溶液中に存在しよう。なお単独珪酸塩のホルステライト, Mg_2SiO_4 生成の可能性があるが、このためには過剰のマグネシウムイオンが必要のようである。実際に温石綿と酸化マグネシウムとの水熱反応によりホルステライトの生成の報告¹⁰⁾がある。

本実験の反応について溶液中の成分と固相との解離平衡を考える場合、水熱条件下のものでなければならない。充分な急冷を行なっている時、常温での分析およびその他の測定結果は水熱条件下の値として一般に取扱っている。しかし、加温加圧下で溶解、解離反応などが常温常圧の場合と同様に扱えるか否かは多分に問題がある。だが本考察においても、同様の機構に従うものとして以下半定量的な考察を試みる。この根拠として、i) 充分な水量がある。ii) 珪酸の溶解量は常温より水熱下へ連続的に増大し不連続性がみとめられない¹¹⁾。iii) 加温下では一般に水和は減少し解離反応などは簡単に扱えるであろう。しかしながら、i) 溶解度は連続的には増大するがかなりいちじるしい。ii) 珪酸の溶解度は臨界点を越えると低圧下では、同じ圧力の下で温度が上昇と共に減少する傾向が表われる¹¹⁾。即ち温度による溶解度の増加に打勝って水の比容による影響が強く表われてくる。などの都合の悪い事実もある。

水溶液中での温石綿のエンスタタイトの生成を伴う溶解は次式となる。

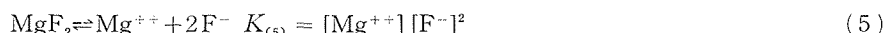


ここでブルユサイトはさらに解離する。



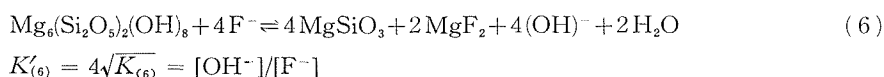
ブルユサイトのみを溶解した液の pH は常温で $K_{(4)}$ より 10.6 となる。また温石綿を蒸留水に懸濁した時も同様に pH 10 程度となる。さらに pH 10 以上のアルカリ性溶液と温石綿との反

応でエンスタタイトが生成しない。以上のことから温石綿中のブルユサイトと単独の時のこの化合物とは同程度の活量を持っているとみられる。したがって、温石綿は pH 10 以下の溶液でその外側に配位しているブルユサイ層を溶解し、つぎに板状珩酸部分の分解が起りエンスタタイトの固相を生成し、(4)式で示されるブルユサイトの沈澱の生じる pH で分解が止まるものとみられる。したがって(3)式の解離恒数として $K_{(4)}$ を近似的に用いることが出来る。つぎにフッ化ソーダ溶液による温石綿の分解反応を考える。この場合(2)式と同様にフッ化マグネシウムが生成しよう。フッ化マグネシウムの解離反応は次式で与えられる。



この $K_{(5)}$ の値として室温で 10^{-13} 程度が妥当な値であろう¹²⁾。

温石綿のフッ素イオンによる分解反応は、水溶液中で(2)式と同様に次式となる。



これは上述の $K_{(4)}$ と $K_{(5)}$ から、

$$K'_{(6)} = \sqrt{K_{(4)}/K_{(5)}} \doteq 0.2$$

となる。以上のことを換言すると、温石綿の解離によって生じたマグネシウムイオンと溶液中のフッ素イオンとより溶解度の小さいフッ化マグネシウムを固相として生成し、さらに温石綿の分解が進む。そして(6)式の平衡が成立するまで pH が増大し、 $K_{(6)}$ によって定まる $[\text{OH}^-]/[\text{F}^-]$ の比となって分解反応は止まる。第3表および第4表より、エンスタタイトの生成を検出しなくなった処理液の $[\text{OH}^-]/[\text{F}^-]$ の比を用いて、 $K_{(6)}$ の実験値として、

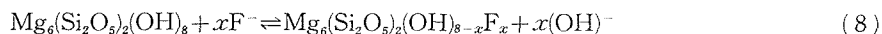
$$K'_{(6)}(\text{experimental}) = 1 \sim 0.1$$

となる。これは上記の $K'_{(6)}$ と一致している。なお $K'_{(6)}$ の値は常温のものであるが水熱下においても各々の解離度は大きく変っても、類似化合物の $\text{Mg}(\text{OH})_2$ と MgF_2 の解離度の比は大きくは変化しないと考えてよいであろう。したがって、かかる分解平衡の観点は一応妥当なものと思われる。

メタ珩酸ソーダによる分解反応の阻止は、メタ珩酸の作用とみるのは、以上の考察からは疑問である。むしろ、メタ珩酸ソーダが水溶液中で解離して強いアルカリ性を呈することよりやはり水酸イオンによって温石綿の分解が阻げられると考えられる。しかしこの点に関しては更に実験考察が必要である。

2) 温石綿の水酸基とフッ素との交換反応

温石綿へのフッ素の固定は、水溶液中のフッ素イオンと温石綿中の水酸基との交換反応として以下考察を行なう。この場合、(1)式と同様に次式が適用されよう。



これが質量作用の法則に従うとすると、平衡恒数は次の様になる。

$$K_{(8)} = \frac{\{(1/8 \cdot R) - F\} [OH^-]}{\{(1/8 \cdot R) - OH\} [F^-]}$$

この時、水酸基のついている各格子点は同等とし、 R は $Mg_6(Si_2O_5)_2$ を表わす。

しかし、このままでは実結果と適合しないので、イオン交換樹脂に適用されているように実験的な恒数を加え以下の式を用いる。また選択性の順に (8) を書きかえる。



$$\frac{\{(1/8 \cdot R) - OH\}}{\{(1/8 \cdot R) - F\}} = K \left[\frac{[OH^-]}{[F^-]} \right]^n \quad n < 1 (K > 1)$$

この式を用い、第3表より n および K を求めると、 $n=0.26$ 、 $K=11.4$ となる (Fig. 1)。

この n の値は、ゼオライト系珪酸の下限の値であり妥当な値であろう。また、この n と K の値からは pH の大きい処では温石綿へフッ素が非常に入りにくいと云う結果になる。したがって pH 7 程度で交換反応が行ない得るとすれば、 $F^- = 1 \text{ mol/l}$ として、温石綿中の水酸基は 10% 程度となる。

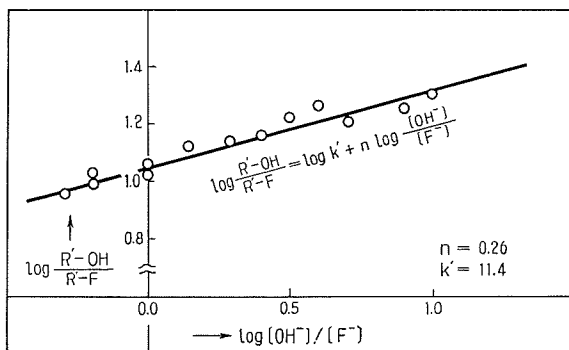


Fig. 1. Relation between Fluorine Content in Chrysotile and $[OH^-]/[F^-]$ Ratio in Solution (conc.; mol./l)

V. 結 言

温石綿の水熱処理を水の臨界点以上で行なった。処理液はソーダおよびカリのフッ化物にフッ酸、苛性ソーダおよびメタ珪酸ソーダを加えたものを用いた。この結果、臨界点以下の場合と同様、エンスタタイトの生成即ち温石綿の分解、および処理物へのフッ素の固定がみられた。

分解反応によるエンスタタイトの生成は、フッ酸を加えたフッ化物溶液の場合、およびフッ化物単独の場合には常に起った。苛性ソーダを加えた処理液では、溶液中フッ素と水酸イオンの比が或る値以下で温石綿の分解が阻止された。これに対して分解平衡の観点より一応妥当な説明がなされた。なお、かかる観点より、常温で pH 12 前後の溶液による水熱下で温石綿が

安定な事実がまた説明された。

温石綿へのフッ素の固定量は、イオン交換樹脂と同様に交換平衡の立場で説明し得た。フッ素交換量は温石綿中水酸基の数%程度で少なかった。しかし実験結果より求めたこの交換平衡式より外挿を行なうと、中性溶液では温石綿中水酸基の90%程度が交換することが期待される。しかし、通常の条件下では中性程度のpHでは温石綿は不安定であり、現在の処、温石綿の程どすべての水酸基がフッ素と置換し得るか否かは不明である。

(本研究は昭和38年11月名古屋市での日本化学会人工鉱物討論会において講演した)。

参 考 文 献

- 1) 野田稲吉：工化，51 1268 (1956).
- 2) T. F. Bales, L. B. Sand and J. F. Mink：Science，111, 512 (1950).
- 3) B. E. Warren and K. W. Herring：Phys. Rev.，59, 925 (1941).
- 4) van Valkenberg：J. Rev. Natl. Bur. Standard，55, 215 (1955).
- 5) 山口悟郎：鉱物と窯業の化学 (日本化学会編)，135 (1958).
- 6) 齋藤 肇：工化，59, 592 (1956).
- 7) L. A. Romo and R. Roy：Amer. Mineral，42, 165 (1957).
- 8) 齋藤 肇：工化，62, 1362 (1959).
- 9) S. R. Dickman R. H. Bray：Soil. Sci.，52, 263 (1941).
- 10) M. C. Ball and H. F. W. Taylor：J. Appl. Chem.，13, 145 (1963).
- 11) G. C. Kennedy：Econ. Geology，45, 629 (1950).
- 12) Landolf-Börnstein：Physikalisch-Chemische Tabellen II, (1923).