



Title	加温加圧下アルカリ性溶液での水酸温石綿および含フッ素温石綿の合成
Author(s)	斎藤, 肇; Saito, Hajime; 山井, 巖 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 45, 81-90
Issue Date	1967-12-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40847
Type	departmental bulletin paper
File Information	45_81-90.pdf



加温加圧下アルカリ性溶液中の水酸温石綿 および含フッ素温石綿の合成*

齋藤 肇**

山井 巖**

小野 公平**

(昭和42年8月30日受理)

Synthesis (OH, F)-Chrysotile in Alkali Solution under Pressure

Hajime SAITO

Iwao YAMAI

Kōhē ONO

(Received August 30, 1967)

Abstract

Chrysotile was formed from a raw material mixture in alkali solution at a stable region of chrysotile coexisting with brucite by previous work. This region was determined by the treatment of natural chrysotile with a 0.5 m. NaOH aq. solution, and was wider than that determined by Bowen and Tuttle in pure water. The wider region would be thermodynamically stable while not being dynamically stable.

In the same alkali solution, chrysotile was formed from sodium meta-silicate and magnesium fluoride, and the F-content of this product showed a comparable value with that obtained by exchange reaction between natural chrysotile and fluoride solution.

The small amount of exchanged fluorines compared with the amount of hydroxy radical in chrysotile and its structural consideration gave proof of the existence of only two hydroxy radicals which are readily exchanged with fluorines in one structural unit. These were coordinated on the silicate layer side in the structure.

I. 緒 言

石綿は珪酸の複鎖構造を持つ角閃石系石綿と板状構造より導かれる温石綿がある。温石綿は角閃石系石綿に比べて耐酸性は劣るが耐アルカリ性および柔軟性においてすぐれた工業材料で、耐熱性繊維としてこの点で他に換りうるものは現在天然にも合成品にも存在しない。また温石綿は天然鉱物として産出し、現在までにその長繊維の合成の工業化はみられない。

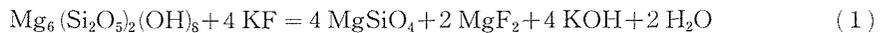
* 本報を「温石綿の合成に関する研究第3報」とする

** 応用化学第五講座

これは温石綿の構造の特異性によるとみられ、この構造は $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{-}$ の板状珪酸層とこれよりやや大きい $\{(\text{HO})\text{-Mg}_3(\text{OH})_3\}^{\#}$ のブルサイト層とが結合し、この時両層の不整合によってブルサイト層を外側として彎曲して管状構造を形成している。このより詳細な多くの研究が近年行なわれているが、未だこの構造については完全に明らかにされていない。この研究の中で、Maser¹⁾ は 1960 年繊維断面の電子顕微鏡撮影に成功して、内径 70 Å、外径 350 Å 程度の単繊維が集束して一本の可視的な繊維を形成し、この単繊維はまたさらに幅 50 Å 程度の層の二重構造となっていることを示したが、この間の物質および単繊維間に存在する物質についてはまたさらに多くの研究があるが²⁾ 未だ明確にはされていない。

温石綿はブルサイト層の脱水が常圧下では 300°C 程度から始まり 600°C 程度でフォルステライトに変化する。しかし、この場合ブルサイト層の水酸基とフッ素を交換しえたならばフッ素雲母にみられるように耐熱性がより向上することが期待される。これに関しては斎藤³⁾、Roy⁴⁾ らによって天然温石綿のフッ化物溶液処理でその置換を試みたが大きな置換量は得られなかった。

なおこの場合フッ化物濃度が大きくなるとエンスタタイトが生成し³⁾ 温石綿の分解が起こる。この反応は斎藤が、



と示した。前報⁵⁾ ではこの分解反応阻止のため、フッ化マグネシウムの生成を避けるようにあらかじめアルカリ濃度を大として反応を行ないエンスタタイトの生成を防止し、 $1/2$ 当量程度の固定フッ素量を得た。

本実験では、置換によらずアルカリ性溶液中で原料のシリカ、およびフッ化マグネシウムよりフッ素温石綿の合成を試みたものである。

まず、温石綿の生成範囲は Bowen および Tuttle⁶⁾ により研究され、135 気圧～2700 気圧、500°C 以下では常に生成することが報告され、図-1 の状態図が示された。この状態図において、曲線 I は温石綿（一般には蛇紋岩）とブルサイトとでフォルステライトおよび水蒸気への変化を示している。曲線 II は蛇紋岩

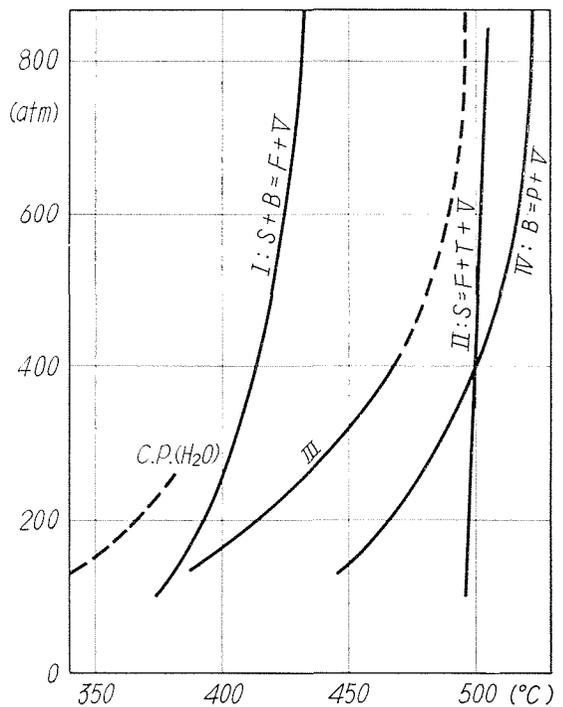


図-1 $\text{SiO}_2\text{-MgO-H}_2\text{O}$ 系
(III は 0.5 m. NaOHaq.)

がフォルステライト、タルクおよび水蒸気に分解する境界を示し、この I と II の間の領域では珪酸とブルサイトが丁度温石綿組成の時のみこの結晶を単独に生成せしめることができる。しかし水熱下のアルカリ性溶液への珪酸の溶解量は無視しえず、この時は固相に珪酸が不足して異種鉱物としてフォルステライトの生成する可能性がある。またフッ化物を加えた場合はフッ化マグネシウムの沈澱が生ずるため珪酸が過剰となりタルクまたはエンスタタイトが生成することが考えられる。したがってこの範囲での温石綿の合成は反応速度の大きいことは期待されるが、条件として適当な原料組成を決定することはアルカリ性では現在までのデータからは不可能である。つぎに曲線 I 以下の範囲ではブルサイト過剰の場合はシリカを含む異種鉱物は生成せず、フッ化物添加の場合はフッ化マグネシウムの沈澱は溶液中での $[F^-]/[OH^-]$ の濃度比を調節して避けることが可能であり⁹⁾、したがって原料シリカはこの領域では溶解したものを除きすべて温石綿生成に用いることが可能となる。このような観点から本実験の合成は温石綿のブルサイトと共存しうる範囲でその限界に近い条件で反応を行なった。

なお、0.5 モル苛性ソーダ水溶液による天然温石綿の水熱処理の場合、この温石綿とブルサイトの共在領域は曲線 III まで拡張されていた⁷⁾。水熱下の鉱物の合成は通常数百時間を要するが、この高温の領域では比較的短時間で温石綿の生成が期待されるので主としてこの条件下で反応を行なった。実験はまずフッ素の含まない系で行ない、ついでフッ化マグネシウムを加えてフッ素温石綿の合成を試みた。

II. 実験方法

試料； 試薬はすべて市販特級品を用い、必要な場合（特にフッ化マグネシウムのフッ素含量について）は純度を分析によって補正した。

加温加圧処理； 内容 100c.c. の銀ライニングをしたオートクレーブを用い、これは 800°C、1,000 気圧まで耐え、自緊式である。固体試料はさらに銀チューブに入れオートクレーブに内装した。アルカリ性の反応液は銀チューブ内とこの外側オートクレーブ内へ分配して入れ、これを加圧水としても用いた。この場合溶質による蒸気圧降下は測定誤差範囲内であった。測温はアロメルクロメル熱電対により、温度は自動制御を行ない、この装置での温度の誤差は ±3°C で、これは圧力として通常 ±5 気圧、最大 ±10 気圧の誤差となった。水の充てん率は Kennedy⁸⁾ の温度一圧力一水の比容のデータより定め、所定時間反応後オートクレーブを水冷し、100°C 迄は 2 分以内常温には 10 分程度で冷却した。

分析； 反応生成物の同定は X 線回析によりまた補助的に光学顕微鏡を用いた。フッ化物溶液での反応で生成した固相は、残在する $Mg(OH)_2$ および未反応の MgF_2 をギ酸タリウム重液により比重の差により分離した。固相の分析はその絶対量が小さいため、珪酸はモリブデン黄法、マグネシウムはキレート法、フッ素は硝酸トリウム法によった。

III. 実験結果

III-1 水酸温石綿の合成

温石綿のブルサイトと共存しうる，アルカリ溶液での拡張された安定領域を主として通常の温石綿の生成状態を検討するため，まずフッ素を含まぬ系について実験した。

シリカの原料としては無水珪酸 (Silicic unhydride) を用いた。これは常温での四塩化珪素の加水分解または珪酸ソーダの中和により生成したものを洗滌乾燥したゲル状態のもので X 線的には非晶質のものである。結晶質の珪石では反応時間が過長となるのでこのような非晶質のものを用いた。Mg(OH)₂ はマグネシウム塩溶液よりアンモニアにより沈澱したもので粒度は 1μ 以下であるが X 線では明確なピークを与えるものであった。

これらを温石綿組成 (SiO₂/Mg(OH)₂=4/6 モル比) に充分混合し，0.5 モル苛性ソーダ水溶液中で反応を行なった。各反応の結果および固相の X 線回折図を表-1 および 図-2 に示した。

各条件で比較的短時間で温石綿は生成し，しかも 8 時間以上の反応ではいずれも固相中にシリカは認められなかった。

この場合反応は

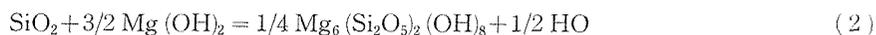


表-1 水酸温石綿の合成

実験番号	圧力 atm.	温度 °C	時間 hr.	溶解珪酸量 (SiO ₂) wt. %	反応後固相
H-1	250	360	24	—	Chrys.
H-2	800	360	24	22×10 ⁻³	Chrys. Bru.
H-3	250	420	8	—	Chrys.
H-4	250	420	24	—	Chrys.
H-5	400	420	8	29×10 ⁻³	Chrys.
H-6	400	420	24	11×10 ⁻³	Chrys.
H-7	800	420	8	34×10 ⁻³	Chrys. Bru.
H-8	800	420	24	33×10 ⁻³	Chrys. Bru.

注 Chrys. は温石綿，Bru. はブルサイトを示す。

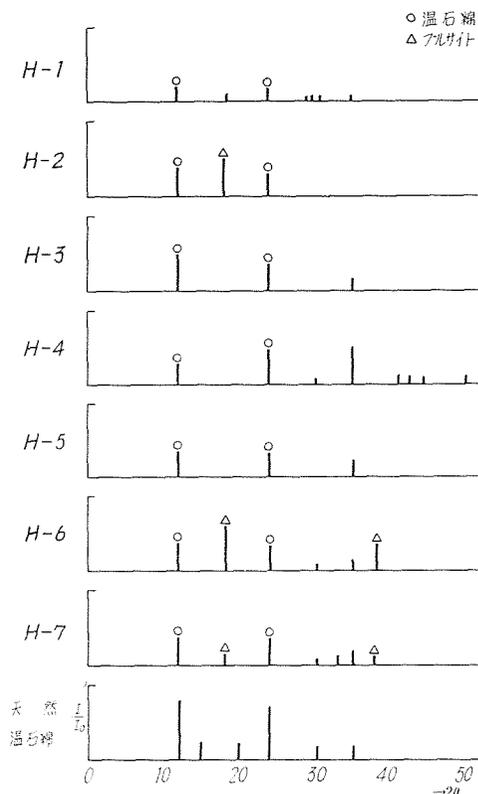
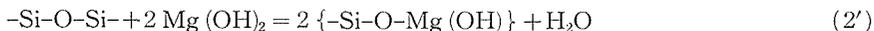


図-2 合成した水酸温石綿の X 線回折図

で表わされ、シリカについては珪酸四面体の頂点の所の $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ の 4 個の内 1 個が切れブルサイトと結合する。すなわち、



の反応が含まれ、したがってこの反応は脱水縮合反応が含まれており、低水圧下程反応は容易となる筈である。本実験の 800 気圧の場合は逆に高水圧下のため 360°C 、 420°C いずれの場合も 400 気圧、250 気圧の場合に比べて 24 時間の反応でまだブルサイトが混在していた。しかし、余り低圧の場合は完全な脱水相のフォルステライトが 350°C 以上で、またエンスタタイトが特にフッ化物を含む系で生成し、これは純水の場合より、本実験のようなアルカリ性の溶液でその傾向が大となろう⁷⁾。大体 150 気圧以下の水圧では、この可能性があり、したがって本実験では 250 気圧以上とした。また本実験の条件はいずれも 0.5 モル苛性ソーダ溶液中での温石綿のブルサイトの共在域の曲線 III 以下の温度であるが、曲線 I の高温側に H-3, -4, -5, -6, 低温側に H-1, -2, -7, -8 をとった。高温側では $d=2.53$ (約 $2\theta=36^\circ$) のピークがみられ、低温側では一般にブルサイトのピークが現われている。しかしいずれの場合も一般の物質に比べ比較的相対強度の弱い温石綿のピークが強くとられており、反応はほとんど平衡に達しているとみられた。I の低温側は上述の 800 気圧と同様に相対的に水の活量が大のためブルサイトの共在が考えられた。また高温側では生成物は一般に微粉状で、この理由は以下のように考えられよう。

すなわち、一般に $\text{Mg}_6(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_8$ の組成の蛇紋岩はその結晶形態から温石綿とアンチゴライトが存在する。第 1 の温石綿は繊維状結晶であるが、一般に X 線回折のピークは他の結晶性物質に比べてややブロードである。第 2 のアンチゴライトは六方晶系の板状結晶で、これは Roy⁹⁾ によって明らかにされたようにシリカよりイオン半径が大きく、マグネシウムより小さいアルミニウムイオンが 5% 程度その組成に導入され、不整合が解消され、本来の板状珪酸塩となったものである。第 3 には同じようにシリカとマグネシアからなるものにアンソフィライト、第 4 としてアンソフィライトと同様に考えられるフォルステライトがある。比較的高温領域で温石綿を合成した場合、Bowen ら⁹⁾ は電顕観察でむしろ針状晶とみられるものをえた。

以上の点から I より高温側では、第 1 から第 4 のいずれかえの変化の初期段階のものとも考えられた。

III-2 含フッ素温石綿の合成

つぎに耐熱性の向上の期待されるフッ素温石綿の合成を試みた。この場合、珪酸試料としてメタ珪酸ソーダを用いたが、これは前項の水酸温石綿の場合のシリカでは 8 時間程度の反応ですでに固相にシリカが存在しなかったことと、また Morey¹⁰⁾、Friedman¹¹⁾ らのシリカのアルカリ性溶液の溶解度の研究でも比較的短時間でシリカが溶解することが報告されており、したがって、可溶性のメタ珪酸ソーダを用いても温石綿合成にシリカと異なった重大な影響は考えられず、むしろ反応時間の短縮されることが期待される。此の場合マグネシウムはフッ化マ

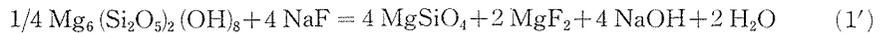
表-2 フッ素温石綿の合成

実験番号	圧力 atm	温度 °C	時間 hr	試料溶液 (mo/l)				固相の生成物
				NaOH	Na ₂ SiO ₃	NaF	MgF ₂ *1	
F-1	250	380*2	18	0.46	0.020	0	0.030	Chrys.
F-2	400	430	12	0.46	0.020	0	0.030	Chrys. Bru. ?
F-3	400	430	6.5	0.46	0.020	0.10	0.030	Chrys. Bru, MgF ₂ .
F-4	400	430	12	0.46	0.020	0.10	0.030	Chrys. Bru.
F-5	400	430	24	0.46	0.020	0.10	0.030	Chrys.

*1: 固相であるが溶解量として換算した。

*2: 水の比重は加温下で 0.44 gr/c.c. で他の条件では 0.37 gr/c.c. である。

グネシウムとし 温石綿組成に当量加えた。しかし前報⁵⁾の結果より、



なる反応によるフッ化マグネシウムの沈澱を無視しうるに十分な苛性ソーダ濃度の範囲にあった。またさらに、この範囲内でフッ素濃度を増加させるためにフッ化ソーダを加えた系についても実験を行なった。なおこの場合、メタ珪酸ソーダが水溶液中でアルカリ性を呈するため、反応液の苛性ソーダ濃度を調整して常温で pH=13.8 とした。これは 0.5 モル苛性ソーダ溶液と等しい pH である。

これらの反応の結果を表-2、また固相の X 線回折結果を図-3 に示した。

本実験は主として 400 気圧の反応を行なったが、これは水酸温石綿合成の時 800 気圧では水圧が大きいためブルサイトが共沈し、また低い圧の時はフッ素濃度が大きいためフッ化マグネシウムが生成し易くなるためである。F-1 の 250 気圧の場合は、この点から反応中の水の比重を大とした。

以上の条件ではすべて温石綿が生成した。図-1 の I と III の間の範囲にある F-2 は、曲線 I より低温の F-1 に比べて前項の温石綿の場合と同様にシャープな回折線を与えた。F-3, -4 および -5 は他の条件を一定として時間を変化させた場合で、6.5 時間ではブルサイトとフッ化マグネシウムが共存し、12 時間ではフッ化マグネシウムが消滅し、24 時間ではブルサイトも消滅して温石綿のみとなった。F-5 と図-2

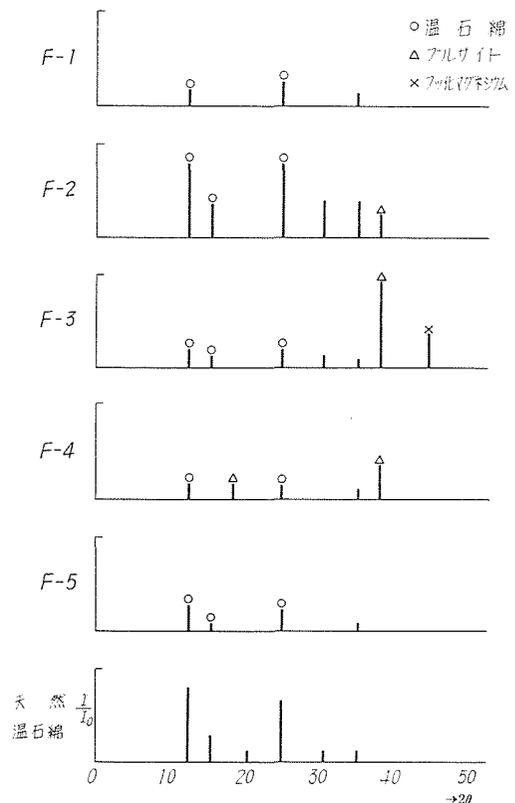


図-3 合成含フッ素温石綿の X 線回折図

の H-4 はほぼ反応条件は同じで前者はフッ化物を含む系であるが生成物は X 線回折では殆んど同じ状態であった。また、溶液のフッ素濃度のみが異なる場合、すなわち F-2 とその 3 倍程度のフッ化物を含む F-4 とを比較すると、いずれもブルサイトを含んでいるがフッ素濃度の小さい場合に温石綿は生成し易いものとみられた。

III-3 フッ素温石綿中のフッ素固定量

最後に反応後の溶液および固相の分析を試みた。この場合、生成温石綿に混在しているブルサイトまたは未反応のフッ化マグネシウムを分離するため、塩酸の稀薄溶液または塩化アンモニウムの稀薄溶液で溶解分離することを試みたが、ブルサイトおよびフッ化マグネシウムを十分に溶解分離しうる条件では、同時に温石綿のブルサイト層が侵され、一般に化学的方法は不適當とみられた。したがって、物理的に比重の差によって分離することを試みた。これにはギ酸タリウム重液を用いた。ブルサイトの比重は 2.3 gr/cc. 温石綿は 2.2~2.6 gr/c.c. またフッ化マグネシウムは 2.9 gr/c.c. で、2.7~2.8 gr/c.c. の重液を調製しこれによりフッ化マグネシウムのみを分離し、他は化学分析し、 SiO_2 4 モルに対して Mg 6 モル以上の部分を混在するブルサイトした。

以上の方法での結果を表-3 に示した。

表-3 反応後の液相および固相の分析結果

a) 液 相					
実験番号	SiO_2 Mg F			OH/F mol. ratio	反 応 率 %
	mol/l				
F-1	3.1×10^{-3}	0	0.047	10.1	85
F-3	4.6×10^{-3}	0	0.133	3.5	77

b) 固 相					
実験番号	SiO_2^* Mg* F*				反 応 率 %
	mol				
F-2	4.0	7.6	0.65		85
F-4	4.0	7.1	0.55		79

*: SiO_2 を温石綿 1 構造単位当りの 4 モルとして各換算した。

なお、反応率は a) では反応によって固相中に移った珪酸はすべて温石綿を形成しているものとして、反応前後の溶液中の珪酸量の変化から求め、b) では固相の分析結果より温石綿 1 構造単位当りのシリカ 4 モルに当量のマグネシウム 6 モルより多いものは水酸化マグネシウムとして混在していることとなり、このマグネシウムによって反応率を求めた。

いずれも反応率は 80% 程度であるが、前報⁷⁾ からみて、F-3 以外はすべてに殆んど平衡に達しているとみられ、X 線回折結果の差異は結晶化の程度によるものと考えられた。すなわち、

いずれも同程度のものをX線回折の試料としているのでやはりフッ素量の多い系では生成物の結晶化度が劣るものとみられた。

IV. 考 察

0.5 モル苛性ソーダ溶液中での温石綿の安定領域 (図-1 の III 以下温度範囲) は天然温石綿の水熱処理によって決定したが, 本実験では逆に成分原料の反応によって温石綿がこの範囲でも生成し, かつ反応の進行度は80%と求められた。この場合反応は苛性ソーダ溶液中へ, シリカが溶解するためむしろ反応は平衡に達しているとするのが前報⁷⁾からも妥当である。なお, この図-1の曲線 I と III の間での生成物には $d=2.53 \text{ \AA}$ の回折線がしばしば認められ, これはフォルステライトの第2ピークに近い, しかし第1ピークは常に認められず, また天然温石綿にもわずかに上記の回折線が認められる。したがってフォルステライトの生成は考えられなかった。

含フッ素温石綿の生成の場合は, 原料のフッ化マグネシウムは苛性ソーダ溶液と反応しブルサイトと溶解フッ素イオンとなり, これが溶解珪酸と反応して, 温石綿生成の時に一部フッ素は水酸基の代りに置換しフッ素温石綿を生成することになろう。この場合, フッ素導入量は1構造単位あたり1当量以下であり, 前報⁵⁾の結果より推定するとF-4の場合0.53当量となり, これは本実験の0.55当量と誤差の範囲内で一致した。したがって, 温石綿のフッ素固定はその表面層に限られるとの見解があるが, むしろ結晶全体に均一に存在しているとみるのが妥当である。

この反応の第1段階としてフッ化マグネシウムは水酸イオンと反応して,



とフッ素イオンを生ずる。この平衡定数 K_3 は,

$$K'_{(3)} = K_{(3)} \frac{[\text{MgF}_2]}{[\text{Mg}(\text{OH})_2]} = \frac{[\text{F}^-]^2}{[\text{OH}]^2}$$

と示される。本実験ではブルサイトが存在しフッ化マグネシウムが認められない場合 $\text{OH}/\text{F} \doteq 10$ となっていた。したがって $K'_{(3)} \doteq 1 \times 10^2$ となる。これと,



の反応の溶解積¹²⁾,

$$K'_{(3-1)} = [\text{Mg}^{++}][\text{OH}^-] = 3.4 \times 10^{-11}$$

とから, フッ化マグネシウムの解離反応,

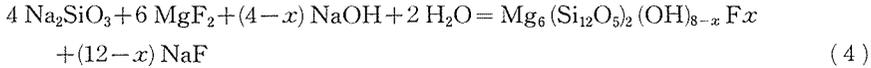


に対しては,

$$K'_{(3-2)} = K'_{(3-1)} \cdot K'_{(3)} = [\text{Mg}^{++}][\text{F}^-]^2 \doteq 3.4 \times 10^{-13}$$

となり, 前報⁵⁾の推定値 10^{-13} 程度と一致した。この点からも本実験の場合平衡時にはフッ化

マグネシウムの固相の存在は無視することができる。したがって、フッ素温石綿の生成反応は



となろう。

この場合、温石綿へのフッ素導入はすべての水酸基の位置へ同じ確率で行なわれることを暗に仮定しているがこの点について検討する。図-4 からわかるように1構造単位当り8個の(OH)は、2個が珪酸四面体のほら孔に6個は外側に配している。*印の(OH)が1構造単位当り2個のほら孔に存在する水酸基でこの酸素は同じ並びの珪酸四面体の酸素と同等とし、この水素は珪素の1/4の代りに置換されているとの見解がある¹³⁾。すなわち{-Mg-(O-1/4 Si)}が、{-Mg-(O-H)*}と置換したとみる。この(OH)*の分極率と(O-1/4 Si)⁻の分極率を比べると、むしろF⁻は後者に近い。したがって、この部分へのフッ素の導入は結晶化をより容易にする筈であり、これはフッ素雲母において実際に認められている¹⁴⁾。また本実験でF/OH=1/10でこの位置の置換率は0.55/2≒1/4と液相のフッ素に比べて高いがこれもこの位置への導入の容易なことを示していると考えられる。なおこの場合他の水酸基のフッ素置換は困難と見なした。これはフッ化マグネシウムは三次元巨大分子でイオン性の大きいルチル型となり、フッ素と置換したものはこの面での劈開は期待できないからである。

すなわち、図-5のように外層がフッ素となることの間陽イオンが必要となり、イオン性の大きい結合が生じ繊維形成が不可能となる。

以上換言すると、温石綿は二種類の水酸基を持ち、(Si₂O₅)₂(HO)₈Mg₆(OH)₆、*印のものはフッ素置換で結晶化を容易とし、他の1構造単位当り6個のものは置換により繊維状の結晶化を阻げると考えられ、これはF-2のフッ素濃度の低い場合に比べてF-4のフッ素の溶液中の

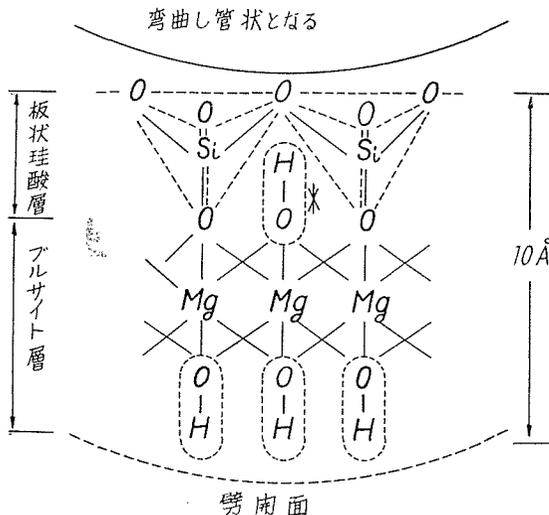


図-4 温石綿の1/2構造単位

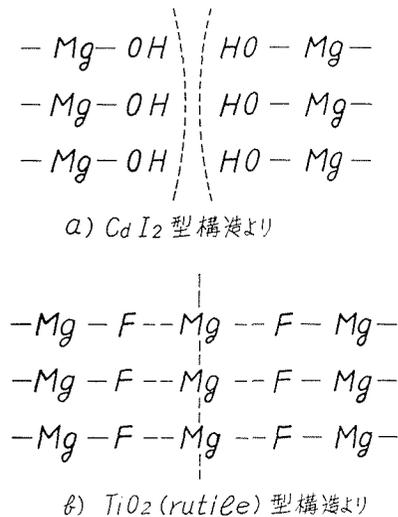


図-5 (OH, F)温石綿結晶の劈開

含量の多い時結晶化が劣る原因と考えられる。またより高温で繊維状晶形成が不良であるが⁶⁾、これは水酸基が高温でイオン性を増し、フッ素イオンに近い状態となり劈開を悪くするためとみられる。これは KOH が 130°C まで層状構造で、この温度以上では食塩型になること、すなわち水酸基のイオン性が大となることから類推できよう。温石綿でも 400°C 付近の反応ではむしろ針状晶となるが^{6),9)}、Noll¹⁵⁾ の方法で 1 mm 程度の繊維をえたのは 250°C 程度とみられることがらも水酸基そのものの自体の温度による分極率の増大は温石綿合成の場合に考慮しなければならないことと考えられた。

V. 結 言

0.5 モルアルカリ性水溶液で純水の場合より高温側へ拡張された領域で水酸温石綿およびフッ素温石綿が生成した。すなわち珪酸と本酸化マグネシウムを原料としてこの領域で比較的短時間で水酸温石綿が生成し、かつブルサイト共在下で純水中では脱水反応によりフォルステライトが生成する範囲に、生成温石綿はブルサイトと安定に共在した。

メタ珪酸ソーダとフッ化マグネシウムより同じアルカリ性水溶液中で含フッ素温石綿が生成した。この場合フッ素の固定量は天然温石綿の置換値より推定した値と一致した。したがってこのフッ素固定量と水酸基との比と反応溶液中のこのフッ素対水酸基の比の間には平衡が成り立っていると考えられた。

温石綿中の水酸基の内フッ素と置換が容易なものは、温石綿の構造、フッ素雲母の置換フッ素の位置およびフッ素置換率が構造単位当たり 1 当量以下であることなどから、珪酸四面体のほら孔の方に存在する 1 構造単位当たり 2 個の水酸基の分極率などからもフッ素との置換が最も容易と考えられた。外層の水酸基はフッ素と置換した場合ルチル型となる筈であり、この場合劈開性が失なわれるので繊維状に保ったままでの置換はかなり困難と考えられた。

参 考 文 献

- 1) M. Maser, R. U. Rice, H. P. Klung: *Am. Mineral.*, **45**, 680 (1960).
- 2) 最近のものは A. W. Nauman, W. H. Dresher: *ibid.*, **51**, 711 (1966).
- 3) 斎藤: *工化*, **59**, 592 (1956), *同誌*, **62**, 1362 (1959).
- 4) L. A. Roy, R. Roy: *Am. Mineral.*, **42**, 165 (1957).
- 5) 斎藤, 山井, 小野: *北大工研報*, 第 35 号, 287 (昭和 39 年 6 月).
- 6) N. L. Bowen, O. F. Tuffe: *Bull. Geol. Am.*; **60**, 439 (1949).
- 7) 斎藤, 山井, 小野: 温石綿の合成に関する研究第 2 報, *窯協誌* (投稿中).
- 8) G. C. Kennedy: *Econ. Geology*; **45**, 629 (1950).
- 9) D. M. Roy, R. Roy: *Am. Mineral.*, **39**, 957 (1954).
- 10) G. W. Morey, J. M. Hesslgeser: *Am. J. Sci. Bowen Volume.*, 343 (1952).
- 11) I. Friedman: *Am. Mineral.*, **34**, 583 (1949).
- 12) Landolt-Börnstein: *physi-Chem. Tabellen II* (1923).
- 13) G. L. Kalousek, L. E. Muttart: *Am. Mineral.*, **42**, 1 (1957).
- 14) 吉木: *鉱物工学 (技報堂)* 637 (昭和 38 年).
- 15) W. Noll: *Naturwissenschaften.*, **37**, 540 (1950).