大 日 本 窯 業 協 會 雜 誌

第 4 4 集 第 524 號

昭 和 11 年 8 月

報 文

磁 土 に 關 す る 研 究 (第 1 報)

永 井 彰 一 郎

STUDIES ON HYDROTHERMAL REACTION OF ALKALI SOLUTIONS TO KAOLIN, I.

By Shoichiro Nagai

Abstract

There are considerably large numbers of reports of studies on kaolinite and kaolin heretofore, and it seems no more to be necessary to add the study on this point. But it is relatively scarce to see the studies on hydrothermal reaction of alkali solutions to kaolinite or kaolin. The author is now studying on the hydrothermal reactions of alkali solutions to various clayey substances and reported some results (Journ. Soc. Chem. Ind., Japan, 1932, 35, 182B, 257B, 354B; 1935, 38, 371B, 732B; 1936, 39, 7B, 45B, 96B, etc.). Some results of studies on the hydrothermal reaction of alkali solutions to kaolinite or kaolin were reported in the present paper, which is briefly abstracted from the original Japanese communication, as following:

(1) Three kaolinite samples from Korea and one sample of the purest kaolin "Zettlitz kaolin" were first analysed and obtained the results shown in the following table 1.

Table 1. Chemical Compositions of Kaolinite and Kaolin Samples

Sign of Sample	Kind and Origin of Sample	Loss on Ignition	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Total
	Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·2H ₂ O (Theoretical)	13.96%	46.51%	39.53%	—	—	—	100.00%
(A)	Kaolinite from Korea	14.01	46.10	39.44	trace	0.53	trace	100.08
(B)	" " "	14.30	45.92	39.10	0.54	trace	trace	99.86
(C)	" " "	14.81	45.22	38.72	0.43	trace	trace	99.18
(D)	Zettlitz Kaolin	13.61	46.18	39.03	0.17	0.40	0.40	99.79

(2) The sample (D) of Zettlitz kaolin was first calcined at various temperatures for several hours, and this calcined kaolin or meta-kaolin was analysed its insoluble and soluble parts by treating with 10% NaOH and then 5% HCl solutions. The molecular ratios of (a) calcined loss or the amount

of water set free by the calcination and (b) dissolved alumina in HCl solution to dissolved silica in NaOH solution, and the specific gravities were determined to discuss the ordinary thermal decomposition of kaolinite and the soluble parts of calcined products, is shown in the following table.

Table 2. Comparative Tests of Calcination of Kaolin at Various Temperature

Calcining Condition		Calcining Loss	Insoluble Residue	Dissolved Parts					Molar Ratio of Dissolv. Al_2O_3 to Calc. Loss	Molar ratio of Dissolv. Al_2O_3 to Dissolv. SiO_2	Specific Gravity
Temp.	Time			SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	Total			
400°C	2Hrs	1.74%	71.86%	9.58%	6.99%	0.43%	0.36%	17.36%	0.70	0.43	2.623
550	2	12.57	19.64	38.69	35.48	0.68	0.35	74.60	0.44	0.55	—
800	4	13.42	17.20	40.96	38.28	0.73	0.34	80.31	0.44	0.55	—
850	4	13.53	12.10	44.74	40.00	0.98	0.39	86.11	0.45	0.53	—
900	2	13.70	13.43	43.15	39.41	0.98	0.93	84.47	0.44	0.54	2.685
900	4	13.79	18.55	39.13	38.66	0.78	0.67	79.24	0.43	0.58	—
1100	2	13.74	29.63	51.82	18.92	0.78	0.69	72.21	0.21	0.22	2.693
1260	2	14.00	53.38	40.88	4.74	0.74	0.52	46.88	0.05	0.07	—
1300	1	14.45	62.21	33.98	4.02	0.55	0.66	39.21	0.04	0.07	2.689
1400	1	14.72	73.45	24.30	3.21	0.44	0.65	28.60	0.03	0.08	2.678
1500	1	15.03	76.37	22.85	2.30	0.52	0.60	26.27	0.02	0.06	2.681

From these results, it is clearly seen that the calcination at 850-900°C is most effective to dissolve the largest amounts of silica and alumina, and also to make the smallest amount of insoluble residue.

(3) Some samples of these calcined kaolin were treated with 30% NaOH solution in an autoclave under the pressure (20 kg/cm²) of saturated steam vapour (about 210°C) for 1 hour. By filtering the reacted solution, the product insoluble in the alkali solution was obtained in the amount of about 120-130%. This amount is larger than the originally used calcined kaolin, showing the fact that the calcined kaolin or meta-kaolin ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) catches water to the original kaolin $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, or catches alkali or both alkali and water to make alkali alumino-silicate or its hydrate $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ or $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, etc. This product was seen to be easily soluble in dilute alkali and acid, and composed principally by Na_2O , Al_2O_3 , SiO_2 and H_2O , having the rational formula of alkali alumino-hydr-silicate $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, as above presumed. The results of analyses of the products and the calculated rational formulae are shown in the following table.

Table 3. Tests of Hydrothermal Reaction Products of Alkali Solution on Calcined Kaolin

No. of Exp.	Kind of Sample	Main Compositions of Product							Rational Formulae			
		Kinds of Alkali	Amount of Product	Loss on Ignition	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3 , CaO , MgO , etc.	Alkali (Diff.)	Na_2O (x) R_2O	(1) Al_2O_3	(y) SiO_2	(z) H_2O
(a)	Raw Zettlitz Kaolin NaOH		118.3%	8.57%	34.65%	30.11%	1.76%	24.9%	1.36	1.00	1.95	1.62
(b)	Calcined Kaolin	"	120.9	8.30	35.43	30.78	1.41	24.1	1.32	"	2.01	1.57
(c)	" " at 500°C	"	136.5	9.37	36.28	30.35	1.37	22.6	1.22	"	2.03	1.75
(d)	" " at 900°C	"	134.4	7.98	38.71	30.91	1.30	21.1	1.12	"	2.13	1.46
(e)	" " at 1100°C	"	134.1	8.64	37.79	33.98	1.00	18.6	0.90	"	1.89	1.44
(1)	Raw Zettlitz Kaolin KOH		101.9	9.86	36.41	28.47	1.93	23.3	0.89	"	2.17	1.56
(2)	Calcined Kaolin	"	126.8	2.90	36.94	31.81	0.54	27.8	0.95	"	1.97	0.52
(3)	" " at 500°C	"	135.7	2.21	35.44	32.70	0.97	28.7	1.01	"	2.07	0.41
	" " at 900°C	"										

From these results, the following points are to be discussed. (1) Calcined kaolin produces the same product, alkali aluminohydro-silicate $R_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$, as that from the raw kaolin, (2) This product from NaOH solution has larger amount of combined water than that from KOH solution, etc. For comparison to these results, the mixture of pure chemicals of alumina and silica in the molecular ratio of kaolin 1:2 ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) was treated with alkali solution under pressure, quite in the same conditions as above adopted, but it could not be obtained the same feldspathic product. This fact shows that alumina and silica in the calcined kaolin are not in quite free state as the mixture, but in the special combination of convenient state for the formation of alkali aluminohydro-silicate by the hydrothermal reaction with alkali solution under pressure.

The author is now further studying on these products of alkali aluminohydro-silicate, or artificial or synthesized feldspathic compounds, i.e., the one being $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$, nephelin hydrate or carnegieite hydrate and the other being $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$, kali-nephelin hydrate or kaliophilite hydrate, or their base exchanging properties, their uses, etc. These results will be reported in the next paper.

(Institute of Silicate Industry, Department of Applied Chemistry,
Faculty of Engineering, Imperial University of Tokio, Japan)

(1) 緒 言

陶磁器、耐火物などの主要原料の磁土或はカオリンに就ては古くから多くの試験研究が行はれ、報告されたものが枚舉に遑のない位多數あつて今更何等研究する餘地が無い様に見えるが近年又カオリンに就ての研究が各方面で行はれて居ることは此のカオリン或は其の主體である珪酸礬土水和物のカオリナイトに就て従来の研究報告或は著書 (J.Stark: Die physikalisch-technische Untersuchung keramischer Kaoline, 1922) の程度の研究試験方法から一步を進めて各種の科學的試験研究方法に依つて詳細な研究を行つて見るとカオリンの主體の珪酸礬土水和物が單にカオリナイト ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, Kaolinite) だけでなく他の各種珪酸礬土水和物 $Al_2O_3 \cdot mSiO_2 \cdot nH_2O$ の生成含有に依つて其の性狀に著しい差が起り、又此の諸性狀の改變を行ふ得ることなどが追々と知れて來て居るやうである。

著者も別報「各種粘土に對する水熱反應生成物の研究」(工業化學雜誌, 昭和 10 年, 38, 861, 1585, 昭和 11 年, 39, 6, 77, 183 等) 中磁土にアルカリ溶液の加壓加熱の下の水熱反應生成物の試験などに於ても此の珪酸礬土水和物に就ての變つた試験研究法に依つて豫期しない種々の性狀などが認められる様に思つたから茲に磁土に就て種々の方面から試験することが珪酸鹽化學なり其の工業上にも意義があることと思つて茲に各種カオリン質試料を集めて其の研究を初めたのであることを最初に述べて置いて逐次試験研究の結果をぼつぼつ纏めて其の概要を報告して廣く批判, 指教を乞ふ次第である。

(2) 試 驗 試 料

本報の研究試料に供したのは朝鮮産の純カオリナイト礦物 3 種とチエッコ國ツェットリツ産カオリンの水鏡物の 1 種とであつて前者は何れも朝鮮京城の地質調査所長立岩巖氏から寄贈されたもの、後者は日本光學工業株式會社が輸入して使用中のものから寄與されたもので次の第 1 表に示す通りで何れも極く少量の酸化鐵、石灰、苦土、アルカリ等を含むが他の一般のカオリンから見ると非常にカオリナイト $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ の理論數によく近似した礬土、珪酸、水から成るものである。

第1表 カオリナイト及び磁土試料の化学成分

記號	試料名, 産地名	灼熱減量 %	珪酸 %	礬土 %	酸化鐵 %	石灰 %	苦土 %	合計 %
	カオリナイトの理論數	13.96	46.51	39.53	—	—	—	100.00
(A)	朝鮮全羅南道 珍島郡島面加沙島里カオリナイト	14.01	46.10	39.44	痕跡	0.53	痕跡	100.08
(B)	〃 珍島郡島面加土島カオリナイト	14.30	45.92	39.10	0.54	痕跡	痕跡	99.86
(C)	〃 海南郡黃山面王埋山カオリナイト	14.81	45.22	38.72	0.43	痕跡	痕跡	99.18
(D)	チエツコ國ツェットリツ磁土	13.61	46.18	39.03	0.17	0.40	0.40	99.79

是等の試料の中 (A),(B),(C) の3種は其の量も少いため全く基礎的の實驗數種を行ふ試料に供したばかりで多くは其の量の多い (D) ツェットリツ磁土水籤物を用ゐて行ふことにした。少量の酸化鐵, 石灰, 苦土等は殆んど影響がないものと見て差支へないものである。是等の試料を用ゐて行つた實驗結果は第4節以下に逐次掲げることにならう。

(3) カオリナイト, 磁土に関する文献

最初にも述べた様に磁土, カオリナイトに就て試験研究し報告されたものは全く枚舉に遑がなく是等を詳細に掲げることは至難のことであるのは云ふ迄もない。唯茲には本報の研究に稍深い關係があるものばかりに就て次の様に數個の文献を紹介して置くことにし, 本報の試験研究が進むにつれて其の都度關係の深い文献は各々の場合に到つてから適宜引照することにした。

先づカオリナイト, 磁土の熱的性質に就ての文献はスタルク氏の著書 (J. Stark: Die Physikalisch-Technische Untersuchung Keramischer Kaoline, 1922), サール氏著書 (A. B. Searle: The Chemistry and Physics and other Ceramic Materials, 1933) 等を初め多くの窯業書及び研究試験報告に見られるから茲に詳論する必要もない。其の要點を摘録したものは拙著「耐火物の化学と試験法」(昭和11年版, 9~16) の通りである。是等種々の文献研究報告の主要點を摘録して見ると (1)カオリナイトは 500~600°C で其の化合物 2 分子が殆んど發散してしまふ, (2)後に残る礬土と珪酸とはメタカオリン Meta-kaolin と稱して居る, (3)此の礬土と珪酸とは其の結合が緩くなつて礬土は酸液に, 珪酸はアルカリ液に溶解, 抽出され易くなる, (4)此の礬土なり珪酸なりが酸又はアルカリ液への溶解, 抽出は約 800~900°C で最大となり之を越し高温になると少くなる, (5) 900°C 以上で礬土と珪酸とが 1 分子宛結合してシリマナイト Sillimanite $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ が出來, 珪酸 1 分子が残る, (6)更に温度が高くなると 1200~1300°C 位でムライト Mullite $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ が出來, 珪酸の遊離のものはクリストバライト, Cristoballite, SiO_2 になる, (7)更に温度が高くなると SK 34~35, 1750~1770°C で全體が熔融して來る, 此の中には $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, SiO_2 などが共熔して居るものであらふ。

是等の考へからカオリナイトの熱變化を見易く示すと次の式 (1)の様に示すことが出来る。之に對して他の

示し方をして居るものには最近ブドニコフ氏 (P. P. Budnikoff, Ber. der Deut. Ker. Ges., 1935, 16, 349) は次の式 (2) の様に此のカオリンの熱變化に於て研究した結果を示した。

更に稍古いがヒスロプ氏 (J. Hyslop, Transact. Cer. Soc., 1924, 24) は次の式 (3) の様に示しカオリナイトが 500~600°C から 800~900°C の間の温度で化合水が取れて礬土と珪酸とが緩かな結合になつて礬土が酸

に、珪酸がアルカリに溶出し易いことを示すのに式 (1) の様に $(\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2)$ 又は Meta-kaolin として示すのと式 (2) の様に $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$ から $\text{Al}_2\text{O}_3+2\text{SiO}_2$ として示すのと式 (3) の様に $4\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$ の様なものを設けるのとある。

是等の熱變化を化學的に比較試験し夫等を基礎に於てカオリナイトの諸性質の試験研究に入ることにし本報では先づ前節に示したツェットリツ磁土が其の量も多く且つ化學成分が充分本研究の目的に沿ふ純粋度のものであると専ら此の磁土を用ゐることにし他は少量の試料で足りる試験に供用した。次節以下に其の試験結果の概要を示さう。

(4) 各温度の磁土煨焼物の變化

前述した様にカオリナイトが煨焼に依つて受ける變化を比較試験するのに第 1 表の (D) チェコ國ツェットリツ磁土に就て次の様に比較試験した。即ち煨焼温度は 400°C 以上、1500°C 迄の各温度に 1 時間乃至 4 時間熱したものに就て (1) 煨焼に依る減量, (2) 煨焼物を 10 %NaOH 溶液と次に 5% HCl 溶液に依る可溶分析法を適用して (a) 不溶部分と, (b) 可溶部分の珪酸, 礬土, 酸化鐵, 石灰, 苦土等を定量し, (3) 煨焼減量即ち發散した結合水と可溶礬土との分子比, (4) 可溶礬土と可溶珪酸との分子比, (5) 比重等の各項目に就て詳細に比較試験した結果は次の第 2 表の通りである。

即ち此の結果で見えるやうに 850°C 煨焼物が可溶礬土は最も多く不溶部分が最も少ないもので、其の前後 800°C~900°C 煨焼物になるにつれて不溶部分の量が多く、可溶礬土が減少して來て、尙一方に 400°C 加熱物、他方 1100~1260°C 加熱物以上 1300~1500°C 加熱物になるにつれて急に不溶部分は増大し又可溶礬土も急に減少して來ることがよく知れる。可溶珪酸の量は 550°C から次第に増加し 1100°C 加熱物で最多となり次第に減少して來て遊離珪酸が Tridymite, Cristoballite となり他は $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$ の Sillimanite 又は $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ の Mullite となつて可溶礬土が急に減少することが知れる。尙 550~900°C 迄の $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ の分子比は 0.43~0.45, 0.53~0.58 となつて殆んど 0.5 の數値を取ることはカオリナイト $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が煨焼に依つて結合水が除かれ、礬土と珪酸との結合が緩くなつて珪酸が NaOH に溶け、礬土が HCl に溶け而も $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ が 1:2, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ が 1:2 の分子比の 0.5 に近い數値を取ることを示して居るものであ

第 2 表 各温度の煨焼磁土の性状比較試験表

煨焼条件		煨焼物に對する						煨 焼 減 量	可溶礬 土と煨 焼減量 との分 子比	可溶礬 土と可 溶珪酸 との分 子比	煨焼物 の比重
溫 度 時 間		不 溶 分	可 溶 部 分								
			珪・酸	礬 土	酸化鐵	石 灰	合 計				
℃		%	%	%	%	%	%	%	%	%	
400	2	71.86	9.58	6.99	0.43	0.36	17.36	1.74	0.70	0.43	2.623
550	2	19.64	38.09	35.48	0.68	0.35	74.60	12.57	0.44	0.55	—
800	4	17.20	40.96	38.28	0.73	0.34	80.31	13.42	0.44	0.55	—
850	4	12.10	44.74	40.00	0.98	0.39	86.11	13.53	0.45	0.53	—
900	2	13.43	43.15	39.41	0.98	0.93	84.47	13.70	0.44	0.54	2.685
900	4	18.55	39.13	38.66	0.78	0.67	79.24	13.79	0.43	0.58	—
1100	2	29.63	51.82	18.92	0.78	0.69	72.21	13.74	0.21	0.22	2.693
1260	2	53.38	40.88	4.74	0.74	0.52	46.88	14.00	0.05	0.07	—
1300	1	62.21	33.98	4.02	0.55	0.66	39.21	14.45	0.04	0.07	2.689
1400	1	73.45	24.30	3.21	0.44	0.65	28.60	14.72	0.03	0.08	2.678
1500	1	76.37	22.85	2.30	0.52	0.60	26.27	15.03	0.02	0.06	2.681

る。是等の變化は略前掲の式 (1), (2), (3) に示して居る事實を示すものと見る事が出来る。比重の變化を見ると此の磁土の生のものの比重 2.568 が 400°C 以上各温度に煨焼したものの比重は 2.62 から 2.69 迄次第に昇上が見られるが急な變化は 400~500°C 附近の灼熱減量が急に多くなつてメタカオリンになるところで其の後の高い加熱でも餘り大きい變化はなく徐々に大きくなつて居る。

(5) 磁土煨焼物のアルカリ液に依る加壓水熱反應の生成物

前節の 550~900°C 煨焼磁土はカオリナイトの結合水が除かれメタカオリンの礬土と珪酸とが酸、アルカリに溶出し易く結合の緩いものになつたことを明らかにした。次に斯様に礬土と珪酸との結合の緩んだメタカオリンに就て NaOH 又は KOH のアルカリ液に依る加壓水熱式處理を行へばどんな變化を受けるかを比較試験して見た。其の方法は別報「各種粘土に對する水熱反應生成物の研究」(第 1~第 5 報)(工業化學雜誌, 昭和 10 年, 38, 861, 1585; 昭和 11 年, 39, 6, 77, 183) に掲載して居ると同様に試料の粉末を 15~30% の NaOH, KOH などのアルカリ溶液と共にオートクレーブ中で 10~20 氣壓, 約 180~210°C に 1 時間水蒸氣壓の下に加熱作用させた後直ちに濾過し水で充分洗滌した後 105~110°C に乾燥した殘滓の量を測定し生成物の量を知り, 濾液の方に溶出した珪酸、礬土以下の諸成分の量を定量した。此の方法を上述のメタカオリン即ち磁土煨焼物に適用した場合には前節のメタカオリンを 10% NaOH で常壓の下に約 100°C に加熱すると珪酸が 38~44% も溶解したのであつたが此の加壓加熱の場合には溶解する珪酸は少く大部分不溶殘渣の方に入つたことは著しい差異である。次に此の殘渣を鹽酸 (1:2) 液次いで炭酸曹達液で處理すると殆んど完全に溶解して不溶部分が少く, 灼熱減量 (大部分結合水), アルカリ, 礬土及び珪酸の可溶部分などから $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ が生成することは次の第 3 表に示すやうに確認することが出来た。

第 3 表 磁土煨焼物のアルカリ液に依る加壓水熱處理生成物

煅 焼 條 件			試料, アルカリ液使用量				加壓加熱條件			オートクレープ處理生成物		
溫 度	時 間	煅 焼 減 量	試料	アルカリ液			壓 力	溫 度	時 間	不 溶 生成物	溶 解 成 分	
				種 別	濃 度	容 量					珪 酸	礬土及 酸化鐵
生 °C	の 時間	磁 土 %	g	種 別	%	cc	氣壓	°C	時間	%	%	%
500	1.5	9.92	3	NaOH	30	20	20	210	1	118.3	2.44	1.05
			3	NaOH	30	20	20	210	1	120.9	2.90	1.05
			3	NaOH	30	20	20	210	1	136.5	3.31	1.32
			3	NaOH	30	20	20	210	1	134.4	2.65	1.88
900	2	13.64	3	NaOH	30	20	20	210	1	134.1	2.88	1.89
1100	2	13.74	3	NaOH	30	20	20	210	1	101.9	0.56	3.28
1260	2	14.00	3	NaOH	30	20	20	210	1	126.8	1.21	0.89
生 °C	の 時間	磁 土 %	3	KOH	30	20	20	210	1	135.7	2.17	0.24
			3	KOH	30	20	20	210	1			
			3	KOH	30	20	20	210	1			

アルカリ不溶性生成物の成分								アルカリ不溶性生成物の示性式			
灼 熱 減 量 %	不溶解 殘 渣 %	珪 酸 %	礬 土 %	酸化鐵石 灰及苦土 %	合 計 %	アルカリ (差) %	Al ₂ O ₃	(x) R ₂ O Na ₂ O	(1) Al ₂ O ₃	(y) SiO ₂	(z) H ₂ O
8.57	1.04	34.65	30.11	1.76	75.09	24.9	1.36	1.00	1.95	1.62	
8.30	0.94	35.43	30.78	1.41	75.92	24.1	1.32	1.00	2.01	1.57	
9.37	1.05	36.28	30.35	1.37	77.37	22.6	1.22	1.00	2.03	1.75	
7.98	0.10	38.71	30.91	1.30	78.90	21.1	1.12	1.00	2.13	1.46	
8.64	0.63	37.79	33.98	1.00	81.41	18.6	0.90	1.00	1.89	1.44	
9.86	12.21	36.41	28.47	1.93	76.67	23.3	0.89	1.00	2.17	1.56	
2.90	5.71	36.94	31.81	0.54	72.19	27.8	0.95	1.00	1.97	0.52	
2.21	1.90	35.44	32.70	0.97	71.32	28.7	1.01	1.00	2.07	0.41	

此の結果で見る様に常壓なればアルカリ液に全部溶出する珪酸は僅か 1~3% の溶出のみで他の大部分は不溶性生成物となり、而も此の生成物は鹽酸液(1:2)、次いで炭酸曹達液(5%)に殆ど完全に溶出する生成物が出来る事は別報「各種粘土に對する水熱反應生成物の研究」に於て生のカオリンに就て NaOH, KOH の 15~30% 溶液で上表と全く同一條件で行つたものと全く同様の生成物を生じ而も此の生成物中の主成分のアルカリ (R₂O)、礬土 (Al₂O₃)、珪酸 (SiO₂)、化合水 (灼熱減量を以つてして居るので稍不正確、H₂O) の分子比を求めて見たものも殆んど同様な結果を得て居る點から考へて見ても磁土を 500~900°C に煨焼して其の化合水を失つて礬土と珪酸との結合が緩くなつたメタカオリンも之をアルカリ溶液と加壓水熱處理を行へば生のカリンと同様のアルカリ礬土珪酸鹽水和物 R₂O·Al₂O₃·2SiO₂·nH₂O を生ずることを確め得たのは此のメタカオリン中の結合が緩くなつたメタカオリンの礬土と珪酸とが單に混じて居るに過ぎないと見る前掲式(2)ブドニョフ氏の見方が正しいか、或は緩くとも特殊の結合にあると見る式(1)の (Al₂O₃·2SiO₂)とする見方が正しいか等を決定する爲の参考にした。尙 KOH を用ゐたものが 105~110°C の乾燥で既に生成物の結合水が 0.5 分子位に少いものになつて居ることは NaOH を用ゐた時の約 1.5 分子(之は灼熱減量全部を結合水と見做し直接定量したものでないから少し多くなつて居て別報の多くの場合の様に 1.0 分子とすべきか今のところ未定)の様に多いのとは變つて居る點で此の點は多くの實驗で認めて居り目下詳細に研究試験中で次の節以下にも其の 1 部を報告しやう。

(6) 珪酸、礬土、酸化鐵の配合物の加壓水熱處理試験

前節の磁土煅焼物で礬土と珪酸との結合が緩くなつたメタカオリンを KOH 又は NaOH 溶液で加圧水熱処理をすれば磁土同様 $R_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$ が生成することを認めたので茲には全く單獨な酸化物の礬土と珪酸との配合物に就て同様の生成物が出来るかどうかを試験することにし同時に礬土 Al_2O_3 の外水酸化アルミニウム $Al_2(OH)_6$ をも用ゐ、更に礬土、其の水酸化物の代りに酸化鐵 Fe_2O_3 、其の水酸化鐵 $Fe_2(OH)_6$ を用ゐ、之を珪酸と配合したものに就ても同様に NaOH 溶液 (30%) を用ゐて前節と同様に加圧水熱処理を行つた試験結果は次の通りである。

第 4 表 礬土、酸化鐵と珪酸との配合物に依る加圧水熱反應生成物の試験結果

配合の分子比				配合物とアルカリ液との割合			加圧水熱處理條件			加圧水熱處理生成物					
酸化物又は水酸化物	珪	酸	配合物の量	アルカリ液の濃度	アルカリ液の容量	壓力	溫度	時間	不殘渣	溶出珪	溶出酸	溶出礬	溶出土	溶出酸化鐵	合計
分子	1	分子	g	%	cc	氣壓	°C	時間	%	%	%	%	%	%	%
Al ₂ O ₃	1	SiO ₃	2	3	30	20	210	1	46.55	52.21	0.96	—	—	—	99.72
"	1	"	1	3	30	20	210	1	65.89	34.17	0.93	—	—	—	100.99
Al ₂ (OH) ₆	1	"	2	3	30	20	210	1	104.1	5.08	0.63	—	—	—	109.79
Fe ₂ O ₃	1	"	2	3	30	20	210	1	51.49	40.50	—	—	—	1.00	92.99
Fe ₂ (OH) ₆	1	"	2	3	30	20	210	1	64.02	28.33	—	—	—	0.86	93.21
"	1	"	2	3	30	20	50	263	58.29	29.94	—	—	—	0.96	89.19

不溶性生成物の成分							不溶性生成物の示性式				
灼減	熱量 %	不溶分 %	珪酸 %	礬土 %	酸化鐵 %	合計 %	アルカリ (差) %	(x) Na ₂ O	(1) Al ₂ O ₃	(y) SiO ₂	(z) H ₂ O
0.42		93.03	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0.53		94.29	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6.43		—	35.97	31.89	—	74.32	25.68	1.35	1.00	1.93	1.14
0.43		89.48	1.61	—	1.05	—	—	—	—	—	—
13.78		0	13.60	—	62.19	89.57	10.43	—	—	—	—
11.08		0	14.64	—	61.29	87.01	12.99	—	—	—	—

即ち此の結果で見ると純藥品を用ゐた是等の各種配合物に依る NaOH 溶液中の加圧水熱處理に依つた礬土又は酸化鐵と珪酸との配合物の場合には珪酸は殆んど全部溶出して珪酸曹達となり、礬土及び酸化鐵は不溶殘渣となつて居ることから見て殆んど特殊の生成物が出来て居らぬことが明らかである。之に對して水酸化アルミニウムを礬土に換えて用ゐた配合物からは明らかにアルカリに不溶性生成物が此の配合物以上の量に出来、之は NaOH 溶液には溶けないが HCl (1:2) 溶液、次いで Na_2CO_3 (5%) 溶液で處理すると完全に溶け殆んど礬土と珪酸、之にアルカリ (Na_2O)、灼熱減量の結合水 (H_2O) とから成つて居て其の示性式は前節迄の多くの場合に得られたものと同様に $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$ を生じて居ることが明らかとなつた。従つて水酸化アルミニウムと珪酸との配合からは出来るが礬土と珪酸との配合からは 20 氣壓、210°C、1 時間の 30% NaOH 溶液に依る加圧水熱處理では生成しないことは前節のメタカオリンの場合には同一條件で出来るのと比較して全く異なる點で非常な高温高壓の加圧水熱處理では出来るかも知れないが上記の様な同一條件では出来るものと出来ぬものとが出来ることはどうしてもメタカオリンの中の礬土と珪酸とが單なる混合物とは異つて礬土が緩くはあるが珪酸と特殊の結合にあるものの様に考へられるから上掲式 (1) の ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) として示したのである。是等の點は後日更に試験を重ねたい。

次に酸化鐵と珪酸とアルカリとの 3 成分間に出来る自然の礦物で本報に關係のあるものはカオリナイト

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の礬土が酸化鐵で置き換えられた $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 又は $\text{H}_2\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の式を持つたノントロナイト Nontronite がある (C. Bischof, Die Feuerfesten Tone, 23)。尙此のノントロナイトの合成に就て研究したものに最近エウエル氏等 (R. H. Ewell and H. Insley, Bur. Standard Journal Research, 1935, 15, (2), 173; Bur. Standard T. N. B., 1935, (220), 82) がある。之では水酸化鐵、水酸化珪素の混合ゲルを $310 \sim 390^\circ\text{C}$ の高壓水熱式合成に依つて得たもので水酸化アミニウムと水酸化珪素との混合ゲルからカオリナイト、ディッカイト、ナクライト、バイデライト (Kaolinite, Dickite, Naclite, Beidellite) 等を合成したと同様にして得たものである。上掲の試験は之とは異なるが此のノントロナイトの様に $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が天然にあり、又合成される以上はやはり此のノントロナイト $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の 1 分子の結合水がアルカリで置換されたものも同様に合成される筈であるから水酸化アルミニウムと珪酸との 1:2 配合物からアルカリ液に依る加壓水熱處理で $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を得た様に水酸化鐵と珪酸との配合物を NaOH 溶液で 20 氣壓 (約 210°C) と 50 氣壓 (約 263°C) との 2 條件の下に行つて見たのであるが上掲の表で見る通り酸化鐵と珪酸との 1:2 配合物即ち $\text{Fe}_2\text{O}_3 : 2\text{SiO}_2$ 配合物では殆んど變化を受けないで酸化鐵は不溶解残渣に、珪酸はアルカリ液に溶出して居るのに対し水酸化鐵と珪酸との 1:2 配合物即ち $\text{Fe}_2(\text{OH})_6 : 2\text{SiO}_2$ 配合物では 20 氣壓の低い壓力、 210°C の低い溫度、1 時間の短い加熱では約 10~20% だけ生成して居ることは不溶解残渣が多くなり、其の不溶性生成物の中に珪酸分があることなどからよく知れるが此の不溶解残渣中には水酸化鐵も相當にあるので $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ との混合物であるから是等を分けなければ明確な示性式を認めるのに困難である。兎も角も壓力、溫度を増大、上昇させ、時間も長くし 50 氣壓、 263°C 、2 時間の加壓水熱處理で一層充分化合が進んで居ることがはつきり知れる。尙此のアルカリを NaOH の代りに KOH を用ゐると $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ が出來 $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ 、 SiO_2 の化合しないものが全部 KOH に溶けるからアルカリ不溶解残渣は $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ だけになつて其の示性式を決定するには便利であるから是等の點は更に次報に詳しい研究結果を示さう。

(7) カオリナイトよりのアルカリ礬土珪酸鹽水和物

$\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 生成の文獻に就て

上述及び別報「各種粘土に對する水熱反應生成物の研究」, 第 1~5 報, 工業化學雜誌, 昭和 10 年, 38, 861, 1585; 昭和 11 年, 39, 6, 77, 183) で屢々得て居るカオリナイト $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のアルカリ液に依る水熱式處理生成物 $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ が得られること、其の給合水は生成物を $105 \sim 110^\circ\text{C}$ に乾燥したものでは NaOH 使用のときは $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の n が略 1.0 位から 1.3~1.5 即ち 1 分子の $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ に相當するものから時々は稍多くて 1.3~1.5 分子位の數値を得たが之は多分附着水が幾分取れないで残つて居るからであらうと思つて此の點は後日決定することにした。又 KOH を用ゐるときは $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の n が非常に小さく 0.2~0.4、時には 0.5 位即ち給合水が取れ易く 50°C 乾燥でも取れてしまふことを認め此の點は目下研究中で $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の場合よりは遙かに少い給合水になり全く異なる性狀であることを認めて居る。此の點は兎も角として前者の $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ に就ての從來の文獻を見るとチュグット氏 (St. Thugutt, Zeitschrift f. anorg. Chem., 1891, 2, 64; N. Jahrb. f. Min., 1894, 9, 554) 及びレンベルグ氏 (J. Lemberg, Zeitschrift d. Deut. Geol. Ges., 1887, 39, 562) などがカオリンから得たものを $4\{\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2\} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 又は $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$ として

示し之を高温度に温めると給合水が取れて $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (カーネギート, Carnegieit, ネフェリン Nephelin, 又は曹達アノーサイト Natron-Anorthit として灰長石, アノーサイト, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ の石灰が曹達で置換されたものと稱して居る) になることを示して居る。因みに $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ は加里ネフェリン (Kalinephelin), カリオフィリット (Kaliophililit), フェセリット (Phacelit) などとも稱する。更にプカル氏 (W. Pukall, Ber. d. Deut. Chem. Ges., 1910, 2103) は磁土と NaOH とから得て其の式を $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ とし之を稀鹽酸及びアムモニアで處理して曹達を除いて $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を得之をカオリン酸 (Kaolinsäure 又はアルミノ珪酸, Aluminokieselsäure) と稱し上記のものは其の曹達鹽として居る。最後にヴェルナドスキー氏 (W. Vernadsky, Zeitschrift f. Krist., **34**, 42, 63; **53**, 273) はカオリンを雲母酸又はグリンマー酸 (Glimmersäure) の水和物 $\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 又は $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ として示し此のグリンマー酸 $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ が曹達鹽を作るときは $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ となり之が水和物 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を作るものと考へることが出来る。

斯く考へて來るとカオリナイトから得られるアルカリ礬土珪酸鹽水和物は次の3様に考へられる。是等の3種と前節迄及び別報(前出)とに度々得た結果を見ると、生のカオリナイトを NaOH 溶液で加壓水熱處理を

したときは多くは 1.1~1.3, 時に 1.2~1.4 位であつたが此の水は灼熱減量から得たので常に稍多く出勝ちであるから之は略 1.0 に近いものと思はれたが前節の各温度に煨焼したメチカオリンを以つてするときは常に大きく 1.5~1.6, 時に 1.7 位になつて居て之も灼熱減量を給合水と見たので少し大きく出て居る様で之は 1.2~1.3 位に見ると上記の 1.25 の式に近い様である。是等の點から見てもカオリナイト、之を煨焼したメタカオリンに依つて得られるアルカリ礬土珪酸鹽の水和物の給合水の分子数は差があるやうで此の點は尙確定するには一層の試験研究が必要であらふ。

因みにグリンマー酸水和物 $\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 又は $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の様に2分子の結合水に差を附して考へるとカオリナイトを煨焼する場合初め 356°C 位の低い温度で注意して熱すると少しの水即ち1分子の水が取れ酸、アルカリ液で溶け易くなり次に高く熱すると残り1分子が除かれるとも云つて居ること (C. Bischof, Die Feuerfesten Tone, 1923, 23) 點とよく合致する。

(8) 要 旨

磁土の主體であるカオリナイトは $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の様な示性式を有するものとされて居るのに近年では之を $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ とし残る 0.5 分子の水は附着物とされ加熱中の脱水も 0.5 分子宛取れて $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ を經て無水物となると考へる人もある。更に此の無水物即ちメタ・カオリンに就ても礬土と珪酸とが或る緩い結合にあつて ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) で示し或は ($4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$) で示し又は全く遊離された様に $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2$ で示して居るものもあつて礬土が酸に溶解し易く、珪酸がアルカリに溶解し易い事實、更に此のメタ・カオリンを高温度に加熱するとシリマナイト, Sillimanite, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ と遊離珪酸となり一層高い温度でムライト, Mullite, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ と遊離珪酸となり最後は是等各種の生成物から 1750~1770°C で共融物が出来るとされて居る。此の礬土及び珪酸との結合の變化、酸アルカリに對する溶解性の變化等を先づ第1に確め、更に別報に於ける各種粘土に就てのアルカリ液に依る加壓水熱處理の結果を待つて種

々の興味のある生成物を得て居るので此のアルカリ液の加壓水熱處理法を適用して上述のカオリナイト、之を各溫度に煅焼したメタ・カオリンに就て如何なる生成物を生ずるかを詳細に検討する方法を採つて此のカオリンの性狀に關する研究を開始したもので本報は其の第1報として今日迄に得た2,3の比較試驗結果を報告したものである。

カオリンを400°Cから1500°C迄の各溫度に煅焼したものは550°C位から結合水の大部分が除かれ、煅焼物中の礬土と珪酸とは稀い酸とアルカリとで容易に溶解し900°C迄の煅焼物では此の發出分離した結合水、溶解した礬土、珪酸との間の分子比 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ は何れも0.45~0.55即ち $\frac{1}{2}$ の近くの數値を取つて $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}(1:2:2)$ の分子比にあることを示し、1000~1100°C以上では急に礬土の溶出が少く、珪酸は寧ろ1100~1300°C附近は溶出が増すことから見ても $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 + \text{SiO}_2$ になり、 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + n\text{SiO}_2$ になることが起れる。

此の煅焼物をNaOH溶液と共に加壓水熱處理を行ふと珪酸の溶出もなく、生のカオリンと同じやうに $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を作り、全く遊離の礬土と珪酸とを $\text{Al}_2\text{O}_3:2\text{SiO}_2$ に配合したものでは此の $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を加壓水熱處理で生成しないことを併せ考へてカオリン煅焼物即ちメタカオリン中の礬土と珪酸とは單に混合狀態に混在して居るのではなく何か特殊の結合狀態にあるもので礬土が稀い酸液に溶け、珪酸が稀いアルカリ液に溶け易い形にあるばかりでなく更に礬土が此のアルカリ液で礬土酸アルカリ液となり易い形になつて居ることと思はれる。夫は水酸化アルミニウムと珪酸との1:2分子の混合物 $[\text{Al}_2(\text{OH})_6:2\text{SiO}_2]$ ならばカオリン、メタカオリンと同様にアルカリ液の加壓水熱處理に依つて同様のアルカリ礬土珪酸鹽水和物を生ずること、併せ考へると1400~1500°C以上に灼熱して α 又は β -Aluminaにしたものはアルカリ液には難溶であつて $\text{Al}_2\text{O}_3:2\text{SiO}_2$ 配合物からは此の生成物が得られなくて水酸化アルミニウムはアルカリ液で溶けるため $\text{Al}_2(\text{OH})_6:2\text{SiO}_2$ 混合物からは容易に此の生成物を生ずることなどから考へてカオリン煅焼物中の礬土と珪酸とは單なる混合狀態にあるのではなくて特殊の性狀にあることを想像し得るのである。

更に此の研究は目下繼續されて居て此の點、其の他生成物の諸性狀に就て進んで各種の點を究明し、而も此の生成物即ち $x\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ の形を有し沸石族化合物と同様の性狀を利用し又は其の礬土含有長石型生成物としての用途に就ても各方面から試験研究中であるから第2報以下に逐次報告しやう。尙此の試験研究には助手渡邊勉君の終始熱心な實驗に依るところが多いことを明記して感謝の意を表したい。(昭11.6.

13)(東京帝國大學工學部應用化學科珪酸鹽工業化學研究室)