報

文

磁土に關する研究(第2報)

永井彰一郎

STUDIES ON HYDROTHERMAL REACTION OF ALKALI
SOLUTIONS TO KAOLIN, II

By Shoichiro Nagai

Abstract

The present author, in continuing the previous study (This Journal, 1936, **44**, 531), reports here the results of further studies on the reaction of alkali solution to kaolin or allied matter. The following is the brief abstract from the original Japanese communication.

(1) The comparative tests were carried out to prepare alkali kaolin or artificial feldspathic matter from kaolin by the hydrothermal reaction of sodium or potassium hydroxide under pressure. This hydrothermal reaction of alkali solution on kaolin was already reported in other papers (S. Nagai: "Studies on Products of Hydrothermal Reactions on Clayey Substances," Journal Soc. Chem. Ind., Japan, 1935, **38**, 371B, 732B; 1936, **39**, 7B, 45B, 96B, 252B). The products are to be called as alkali kaolin, artificial nepheline hydrate or artificial feldspathic matter of zeolite group, having the rational formula $R_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$, and there are clear differences between sodium and potassium products. The sodium product $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$ of nepheline hydrate type is easily prepared even under ordinary atmospheric pressure and has the rational formula $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$ of 1 mol. combined water by drying at $110^\circ C$. The potassium product $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$ of kali-nepheline hydrate type is, on the contrary, difficultly prepared under low steam pressure (5-10 atm. and $150-180^\circ C$), nearly completely prepared under higher steam pressure (20-30 atm. and $210-232^\circ C$), and has the rational formula $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$, losing the large part of combined water by drying at $50^\circ C$.

(2) These products of alkali kaolin or nepheline hydrate type were tested their base exchange property by treating with calcium or magnesium chloride solution 5~10% under steam pressures (30-50 atm. and $232-263^\circ C$), and obtained 0.5 (Na, K) $_2O \cdot 0.5$ (Ca, Mg) $O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$, being base exchanged nearly 50%.

(3) The special clayey raw material "Rosekinendo" for refractory use, containing pyrophyllite $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$, was analysed and the comparative tests of the hydrothermal reaction of alkali solution under pressure was applied to this material as above explained. Pyrophyllite is seen to be in the quite same way reacted by sodium hydroxide solution under pressure (10-20

atm. and 180–210°C) to $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ and sodium silicate solution from the excess silica, (4–2) SiO_2 , and difficultly reacted by potassium hydroxide solution under higher pressure (20–30 atm. and 210–232°C) to $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ and potassium silicate solution. These products $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ and $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ are quite equal in every points to those from kaolinite as above explained.

(4)rophyllite was not completely reacted under atmospheric pressure by the alkali solution, which is the quite different point from kaolinite. This property can be used with success for the method of separation of pyrophyllite from kaolinite, by treating the mixture of pyrophyllite and kaolinite with 20–30 solution of sodium hydroxide under atmospheric pressure for long time, filtering and washing the residue composed from non-reacted pyrophyllite $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and reacted alkali kaolin $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, and then dissolving the latter with 10% hydrochloric acid and then 5 % sodium hydroxide solutions.

The author is now further studying on these points, which results will be hereafter reported in the next paper.

(Institute of Silicate Industry, Department of Applied Chemistry,

Faculty of Engineering, Tokyo Imperial University, Japan)

曩に第1報でツェットリッツ磁土に就て加熱に依る結合水の取れ方、比重の變化、礬土が鹽酸に溶け、珪酸が苛性曹達に溶ける様子を比較した結果、此の煨焼粘土をアルカリ液に依つて加壓水熱處理を行つて $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の生成條件などの試験結果からカオリナイトの加熱に依る結合水の脱出と残る礬土及び珪酸の結合状態及び夫れより高温度に於ける礬土珪酸鹽の結合生成等に関する考察を行ひ、更に遊離の礬土、水酸化アルミニウムと珪酸とからアルカリ液に依る加壓水熱處理で $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の生成、酸化鐵、水酸化鐵と珪酸とから同様の方法で礬土が酸化鐵で置き代つたもので $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の生成の可能であるかどうかを豫備的に比較試験した結果を報告した。

本報では更に進んで此の磁土を用ひ稍多量に $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の試製を行ひ後日の他の種々の比較研究の試料に供することにした。此の兩種のアルカリ礬土珪酸鹽水和物は其の結合水が曹達鹽の場合は 105–110°C にて安定であるが加里鹽は 50°C でも不安定である差異を認めた、更に是等の生成物を炭酸アルカリに依る加壓水熱處理に附して一層高珪酸質のアルカリ礬土珪酸鹽を得一層強い鹽基交換性のあるものを得る比較試験を行つた。

尙天然産の磁土質で特に可溶性の礬土、珪酸の多い試料數種を集め其のアルカリ礬土珪酸鹽水和物の生成及び生成物の化學成分の試験に依り、普通磁土、水酸化アルミニウムと珪酸との混合物などと同様の生成物であることを確めた。

本報では第1報に引き續き是等各種の方面から比較試験したカオリンの性狀に関する研究結果の概要を報告しカオリンの主要素のカオリナイトの本性を極めカオリンを主要原料とする場合の天然原料の磁土、陶土等の處理、取扱に關して何等かの参考に供しやうとするのが目的である。

(1) ツェットリッツ磁土よりネフェリン型のアルカリ礬土珪酸鹽水和物の調製

前報及び別報(各種粘土に對するアルカリ液の水熱反應生成物の研究、前出)に於て確め得た諸點に従つて磁土のアルカリ液に依る水熱反應生成物 $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の示性式を持つネフェリン $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot$

2SiO_2 及び加里ネフェリン $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ の水和物を調製し後述の各種の試験研究及び礬土含有硝子で耐水性の優良なものを試製して研究する等各方面の試料に供する目的の下に第 1 報第 1 表の (D) 試料のツェトリッ磁土粉を苛性曹達又は苛性加里溶液と共に水熱處理に附してアルカリ礬土珪酸鹽水和物を稍多く調製することにした。其の操作法及び諸條件は前報又は別報前出に記述したと全く同様の方法で行つたもので次の第 1 表に其の諸條件及びアルカリ液不溶性の生成物の收量、化學成分と其の示性式等を表示しやう。

此の表で見るやうに N-1 と K-1 とはアルカリ液の限度が 20%, 壓力が 20 氣壓, 溫度 210°C のため、アルカリ液量の少いためなどで加壓水熱處理が不充分で不溶解殘渣の不變化物が 7.1~9.7 % もあるために示性式は不自然であるが他の N-2, N-3 と K-2, K-3 とは諸條件が充分であるから生成物も充分よく出來、不溶解殘渣の不變化物は少く 1.2~2.0 % 以下であるから示性式も苛性曹達のときは略 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, 苛性加里の場合及結合水が少く $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$ である。此の生成物の乾燥が N-2, N-3 では 110°C でも結合水は充分多いのに K-2, K-3 では 50°C , 75°C 乾燥でも既に結合水は少くなつて居ることは NaOH と KOH とで生ずる生成物の曹達ネフェリンと加里ネフェリンとの顯著な差であつて此のことは既に第 1 報でも明らかに認めて居る點である。尙 N-2, N-3 は 150°C にも乾燥すると此の結合水の大部分が除かれる。

今別の注意を要する點は NaOH 液の場合は液量が少く、時間が 1 時間でも充分に生成物が得られるのに對し、KOH 液の場合は液量が多く、加熱時間を 3 時間にもしないと充分な成績が擧げられないことで此の點からも $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ は生成容易且つ安定なもので結合水が強く附着結合して居るのに對し $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ は其の生成に充分高壓、アルカリ液を濃く且つ多量にしなければならぬのみか、生成物は $50\sim 75^\circ\text{C}$ でも既に大部分の結合水を失ひ易く不安定なものであることがはつきり認められる。即ち N-3 の 105°C 乾燥物の灼熱減量 (主として結合水) 7.72 % のものを 125°C , 6 時間熱して 7.20 %, 150°C , 3 時間熱して 7.18 %, 150°C , 6 時間熱して 7.14 %, 175°C 5 時間熱して 6.75 % となる程度のものに對して K-3 の室温で充分乾燥したものの灼熱減量 (主として結合水と思はれる) 5.00 % のものを 50°C , 1 時間乾燥で 1.46 %, 2 時間乾燥で 1.30 % となつた。

尙生成物の比重を見ると $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の方は小さいのに對して $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の方は大きく兩者の差が約 0.20~0.25 位あること、生の原料磁土の比重に比較的近い $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の比重と之とは明らかに低い比重の $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ とが判然と區別される。即ち N-2 の比重 2.304 N-3 の比重 2.317 に對し K-2 の比重 2.579, K-3 の比重 2.582, 生の原料磁土の比重 2.568 とは明らかに此の點を示すものである。

(2) $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ に對する各種鹽化物の作用

前節の磁土粉末に NaOH, KOH 溶液の加壓水熱式作用の生成物である $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ が鹽基交換性のあることは既に別報「各種粘土に對する水熱反應生成物の研究」第 1~第 6 報, 工業化學雜誌, 昭和 10 年, 38, 861, 1585, 昭和 11 年, 39, 6, 77, 183, 549 等) で詳細に述べ之を基として行けば石灰, 苦土等の鹽類を含む硬水を軟化する所謂硬水軟化材又は軟水材の製造可能なことは明らかで著者も既に此の點に就ては特許「高礬土質粘土より礬土及硬水軟化劑を製造する方法」, 第 115995 號, 昭和 10 年 2 月 12 日出願. 昭和 11 年 6 月 1 日特許, 「粘土より硬水軟化劑を製造する方法」, 第 117633 號, 昭和 10 年 2 月 22 日出

第1表 礫土よりネフェリン族水和物の合成

番 號	水 熱 處 理 條 件				生 成 物 の 化 學 成 分										示 性 式				
	礫 土 分	アルカリ液の濃度使用量		容量 分	加壓水熱條件		收 量 %	灼熱減量 %	不溶解殘渣 %	珪酸 %	礬土 %	酸化鐵 %	石灰及苦土 %	アルカリ(差)	(x) (R ₂ O)	(1) Al ₂ O ₃	(y) SiO ₂	(z) H ₂ O	
		種別	濃度 %		氣壓	溫度													時間
N-1	100	NaOH	20	250	20	約210°C	1	118(110°C乾燥)	11.24	7.14	37.99	30.54	0.82	0.57	19.2	1.03	1.00	2.11	2.08
N-2	〃	〃	30	〃	30	約232	〃	113(〃)	8.08	1.99	37.97	33.98	0.82	0.44	19.3	0.94	〃	1.30	1.35
N-3	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	114(〃)	7.72	1.35	36.69	31.23	0.64	0.65	23.1	1.22	〃	2.00	1.40
K-1	〃	KOH	〃	〃	〃	〃	3	104(〃)	4.02	9.68	37.25	31.37	0.98	0.67	25.3	0.88	〃	2.02	0.82
K-2	〃	〃	〃	500	〃	〃	〃	110(75°C乾燥)	1.10	1.24	36.93	30.78	0.86	0.30	30.0	0.97	〃	2.04	0.18
K-3	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	121(50°C乾燥)	1.30	1.99	37.26	31.53	1.56	0.50	27.8	0.96	〃	2.01	0.23

第2表 合成ネフェリン族水和物に對する鹽化物の置換作用

番 號	加里ネフ ェリン水 和物の量	鹽化物溶液の			加壓水熱條件		HClに		生 成 物 の 化 學 成 分										示 性 式		
		種 類	濃 度 %	使用 量cc	壓氣 度C	時 間	對する 不溶分%	灼熱 減量 %	可 溶 部 分					(2) K ₂ O	(1-r) CaO + MgO	アルカリ 類の計 合	(1) Al ₂ O ₃	(y) SiO ₂	(z) H ₂ O		
									珪酸 %	礬土 %	酸化 鐵%	石灰 %	苦土 %							加里 %	
1	3g	CaCl ₂	5	20	30	232	1	1.77	3.05	29.90	0.96	5.34	0.49	19.1	0.69	0.33	1.02	1.00	2.20	0.50	
2	"	MgCl ₂	5	20	30	232	1	2.00	8.98	35.77	31.59	1.06	0.53	5.68	19.4	0.49	0.93	"	1.92	1.61	
3	"	MgCl ₂	10	20	50	263	2	10.25	9.29	32.17	28.63	0.73	0.35	4.77	13.8	0.54	1.01	"	1.86	1.90	
										1.58	37.89	30.42	0.80	0.69	27.2	0.97	"	2.11	0.27		

試料加里ネフフェリン水和物 (K-2, K-3 と近似條件)

第4表 礫石粘土のアルカリ液水熱反應生成物

實驗 番號	水熱處理條件				水熱處理の條件			水熱處理生成物				アルカリ不溶生成物の化學成分						示 性 式					
	試料 の量 g	アルカリ の種 別	アルカリ 溶液の 濃度%		容量 cc	壓力 氣壓	溫度 ℃	時間	不溶 生成 物%	溶解部分		珪酸 %	礬土 %	灼熱 減量 %	5%Na ₂ C ₂ O ₄ 液不 溶殘 渣%	1:2-HCl, 5%Na ₂ C ₂ O ₄ 液不 溶殘 渣%	酸化 鐵	石灰 及苦 土%	アル カリ (差)	(r) (R ₂ O) (Al ₂ O ₃)	(y) (SiO ₂)	(z) (H ₂ O)	
			壓力 氣壓	溫度 ℃						時間	不溶 生成 物%												溶解部分
508-1	3	NaOH	30	15	20	210	1	101.2	21.56	0.31	0.76	7.26	40.76	29.44	0.41	0.26	Na ₂ O31.9	Na ₂ O1.22	1.00	2.35	1.38		
508-2	"	"	"	"	10	189	1	100.6	19.42	0.41	8.97	7.96	43.58	28.90	0.60	痕跡	18.9	"	0.85	"	2.06	1.26	
508-3	"	KOH	"	"	20	210	1	102.1	6.63	6.52	56.61	7.09	55.68	27.95	0.38	"	K ₂ O	8.9	K ₂ O	0.35	3.39	1.44	
508-4	"	"	"	"	30	232	1	111.7	7.03	0.32	20.83	8.51	49.56	26.89	0.40	"	"	14.6	"	0.59	"	3.13	1.77
516-5	"	NaOH	"	"	20	210	1	112.3	9.71	0.39	2.49	8.64	39.90	30.30	0.37	"	Na ₂ O20.8	Na ₂ O1.13	"	2.23	1.65		
516-6	"	KOH	"	"	30	232	1	115.5	2.51	0.74	28.63	8.77	43.88	29.55	0.38	"	K ₂ O	17.4	K ₂ O	0.64	2.52	1.68	
518-7	"	Na ₂ OH	15	30	1	約100	2	96.96	2.00	0.95	93.03	5.58	64.16	29.27	0.72	"	Na ₂ O0.27	Na ₂ O0.01	"	3.72	1.08		
516-8	"	"	"	"	1	"	"	93.82	3.92	2.63	84.63	8.19	55.12	34.21	0.61	"	Na ₂ O1.87	Na ₂ O0.09	"	2.74	1.36		

願, 昭和 11 年 10 月 6 日特許, 「高珪酸質粘土より硬水軟化劑及水硝子を製造する方法」, 昭和 10 年 11 月 11 日出願, 昭和 11 年 12 月 9 日公告等) されて目下其の工業化に就て準備中のものがある次第である。而して是等の硬水軟化材の實際の製造及び使用に就ては他に譲ることするが其の使用には常壓又は之に近い狀況で石灰, 苦土の鹽類を含む水から是等の石灰, 苦土が硬水軟化材中のアルカリに依つて置き換えられて石灰, 苦土が軟化材の成分に入りアルカリが鹽類となつて水に溶出するのであるから茲には試みに $\text{CaCl}_2, \text{MgCl}_2$ の 5, 10 % 溶液を以つて曩に第 1 表の K-2, K-3 と略同様に磁土に KOH を作用して $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}$ の加里ネフェリン水和物として得たものに加壓の下に作用して K_2O の一部が CaO, MgO に依つて置換される點を第 2 表を以つて比較試験した結果に徴して検討しやう。

此の結果から知れる通り 試料の加里ネフェリン水和物 $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}$ の加里 K_2O の略半分は CaO, MgO に依つて置換されるが 30~50 氣壓, 230~263°C の高壓で作用しても全部を置き換えることが出来ない。尙前節に認めた加里ネフェリンは結合水が $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ か, 少し高く 100°C 位迄に熱すると既に結合水が $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ から $\frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}$ へと除かれ, 不安定であるが殆んど半分が CaO で置換されると同じく 100~105°C に乾燥しても $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ の水和物, MgO で置換すると $(1.6\sim1.9)\text{H}_2\text{O}$ となつて第 1 表のネフェリン (或は曹達ネフェリン $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (m は $1.4\sim2.0$)) の化合水と略一致して安定であることが知れ, 従つて前節の開閉ネフェリンは結合水が不安定であるのに対し曹達ネフェリンの化合水が安定である事實をよく證明して何等の矛盾がないのみか CaO は K_2O に近く, MgO は Na_2O に近いネフェリンの性狀を示すことが明らかである。尙此の實驗の様に粉末の合成ネフェリンで而も 30~50 氣壓 (230~263°C の加温) の下の加壓水熱操作を以つてしてもネフェリンの K_2O の全部が CaO, MgO で容易に置換されるものではないことを示して居る。但し加里ネフェリンであつたが爲め曹達ネフェリンの場合は Na_2O が一層容易に CaO, MgO で置換されるであらふ。

(3) 蠟石粘土のアルカリ液加壓水熱反應生成物

蠟石粘土としては廣島縣, 長野縣, 朝鮮, 播但 (播磨-但馬) 地方のダイアスポル $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 明礬石 $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{Al}(\text{OH})_3$, 或は同じくダイアスポル質の岡山縣三石の目玉石, ギシなどの産地には必ず蠟石粘土が産出し殊に後者の岡山縣三石の蠟石粘土は有名で蠟石質耐火物の原料として重用されるものである。尙朝鮮の蠟石粘土, 支那山東省博山の蠟石粘土などが有名である。是等の蠟石粘土の特徴とするところは其の主要化合物が普通のカオリンの場合のカオリナイト $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と異つて夫れより礬土が少く珪酸の多い礬土珪酸鹽水和物のパイロフィライト Pyrophyllite $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ から成るといはれて居る。次に是等蠟石粘土試料の數種の化學成分の分析結果を次の第 3 表に示さう。

即ち此の表に依つて見ると廣島縣勝光山のものだけが Pyrophyllite $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の理論數に近く, 特に灼熱減量即ち結合水が 5 % の様に少いか否かでよく判別され, 朝鮮全羅南通王埋山のもの外見は蠟石の様に見えるが之はカオリナイト $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が大部分のものと之に一部分ダイアスポル $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ から成るもので其の何れであつても灼熱減量の化合水は 14 % と 15 % の間にあることは既に別報 (永井及び片山「高礬土質粘土の 2, 3 の性質に就て」, 大日本窯業協會雜誌, 昭和 12 年, 45, 67) に詳細示してある通りである點から見ても朝鮮全羅南道のもの外観だけは蠟石の様に見えるが本節で望んで居るパイロフィライ

第 3 表 蠟石粘土試料の化學成分

番 號	試 料 産 地 名	灼熱減量 %	珪酸 %	礬土 %	酸化鐵 %	石灰 %	苦土 %	アルカリ 其地(差)%
	パイロフィライト Pyrophyllite 理論數	5.01	66.66	28.33	—	—	—	—
508	廣 島 縣 勝 光 山	5.71	63.17	28.02	0.56	痕跡	痕跡	2.54
516	岡 山 縣 三 石	8.54	53.13	35.97	0.52	0.41	痕跡	0.43
517	〃	7.83	59.32	29.69	0.75	痕跡	0.13	2.18
518	〃	9.23	53.83	35.72	0.99	痕跡	痕跡	0.23
519	〃	8.37	48.86	41.34	0.47	痕跡	0.94	0.02
522	〃	9.97	51.40	37.31	0.69	痕跡	0.62	0.01
514	朝 鮮 全 羅 南 道	14.84	39.79	44.24	0.31	痕跡	0.52	0.30
528	〃	14.65	44.71	39.97	0.43	痕跡	痕跡	0.24

ト $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の特殊の礬土珪酸鹽水和物を主成分とするものからは縁遠いもので支那山東省の博山蠟石といはれるものも同様である(拙著「耐火材料及び其の試験法」, 昭和 8 年, 共立社實驗工學講座 II-10, 20, 拙著「耐火物の化學と試験法」, 昭和 11 年, 共立社, 22)。長崎縣五島蠟石, 長野縣平穩蠟石は上記(5) 8 の廣島縣勝光山蠟石同様灼熱減量の結合水が 5.3% 臺の數(拙著上掲)であるが茲には試料を得られなかつたので(508) だけを用ゐた。次に岡山縣三石の蠟石と稱して居るもの 516, 517, 518, 519, 522 等は何れも灼熱減量が少いもので 7.8%, 多いもので 9.9% 即ち大體 8% 前後であることは餘程趣を異にして居るもので今迄多くの分析結果も之と同様(拙著「珪酸鹽工業」, 昭和 10 年, 共立社, 16; 拙著上掲; 窯業便覽, 大日本窯業協會, 昭和 9 年, 27 等参照)な數値を示して居る。他の珪酸はカオリナイトの 46.5% より多く, パイロフィライトの 66.7% よりは少く, 大體 50% 臺を示し, 礬土はカオリナイトの 39.5% よりは少く, パイロフィライトの 28.3% よりは多く, 大體 35% 前後で, 灼熱減量もカオリナイトの 14% よりは少く, パイロフィライトの 5.0% よりは多い兩者の中間の數値を取るものであるから, 此の三石蠟石はパイロフィライトとカオリナイトとの混合物即ち $x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + (1-x)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ から成るものと考へられる。

從つて是等の中朝鮮全羅南道のものには既に別報「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 10-11 年掲載) 中にも略同様の試料に就て試験した結果が報告してあるから茲には之を省略し(508) のパイロフィライトに近いものと(516)~(522) の中(516) を代表的に選出しパイロフィライトとカオリナイトとから成るものとの 2 種に就て前節迄に行つたと同様のアルカリ液に依る水熱反應生成物に就て比較試験した結果を前頁の第 4 表に示さう。

此の結果から種々の點が推察出来る。其の主なもの(1) (508) のパイロフィライトはアルカリ溶液に依る加壓水熱處理で珪酸ばかり多く溶出し去つて生成物は前節迄のカオリナイトと同様に $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ になる。即ちパイロフィライト $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の中の 4 分子の珪酸の中 2 分子は溶け易く後の 2 分子はカオリナイト同様礬土と堅固な結合にあつて同じ $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ が出来る。(2) 此の際 NaOH 液の方が遙かに作用し易く KOH の方は作用し難いことも前節迄のカオリナイトの場合と同様である。從つて KOH を用ゐたときの生成物には變化を受けない元の蠟石質のまゝのものが多いから(1:2-鹽酸液と 5% Na_2CO_3 液とに依る不溶殘渣が 508-3 の様に 56.6% もある)生成物の示性式は満足なものでない。NaOH 溶液に依つたものは略々前節迄のカオリナイトの場合と同様(然し幾分此のパイロフィライトの方が作用され難いことは 508-2 の 10 氣壓のものが不溶殘渣 7.9% もあることで知れる)であつて $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ の

ネフェライト水和物が出来ることが知れる。(3) 之に對し (516) の三石蠟石の様にカオリナイトとパイロフィライトとから成るものでは NaOH 溶液なれば非常によく作用して生成物も略 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ に近いものが出来るが KOH 溶液ではやはり變化が不充分で K_2O は 0.64 分子しか入らない。又 SiO_2 は 2.5 分子の様に多きくなつて不溶解殘渣も 28.6 % の様に多く残ることは (508) の場合、又前節迄のカオリンの場合と同じである。

之に對し此の (508), (516) を NaOH 溶液で常壓で煮沸する場合には非常に反應が困難で (508) は殆んど作用されずに終り、入つた Na_2O 分子も 0.01 分子の様に痕跡に近い。従つて別報 (永井「各種粘土に對する水熱反應生成物の研究」, 第 2 報, 工業化學雜誌, 昭和 10 年, 38, 1589) でカオリンが 15 % NaOH 溶液で常壓でも殆んど完全に作用して $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を生成するのがカオリナイト $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の性狀であるのに對し (508) が 15 % NaOH 溶液で同様にして殆んど全く變化しないのがパイロフィライト $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の性狀としてはつきり區別が出来る。従つて此のカオリナイトとパイロフィライトとの NaOH 溶液で 1—2 氣壓の低い壓力の下に處理してカオリナイトの方を $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ にし之は 1:2-HCl と 5 % NaOH 溶液とで溶かし去つたあとに残るものは變化しないパイロフィライトであるから兩者を分離し得るのみならず蠟石質粘土の兩者の組成を知ることが出来るわけである。

(4) カオリナイトとパイロフィライトとの分離

礬土珪酸鹽水和物 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の形を持つたものには多數ある (永井及び鈴木「各種粘土に對する水熱反應生成物の研究」, 第 1 報, 工業化學雜誌, 昭和 10 年, 38, 865; 永井「珪酸鹽工業」, 昭和 10 年度改版, 25 等参照) が其の最も多く且代表的なものはカオリン, 磁土の主要素のカオリライト ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 蠟石粘土の主要素のパイロフィライト ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) である。前節の第 4 表のアルカリ液に依る蠟石粘土の加壓水熱反應生成物の試験結果に依るとパイロフィライトを主體とするものからは多量の珪酸が溶出してアルカリ珪酸鹽となつてあとに $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ が残るが壓力を低下し常壓の下に作用させると殆んど何等の變化を受けないことが知れる。此の事實はカオリナイトを主とするカオリンの場合常壓に於ても容易に變化を受けて $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を生成し易いことを既に研究, 報告 (永井「各種粘土に對する水熱反應生成物の研究」, 第 2 報, 工業化學雜誌, 昭和 10 年, 38, 1589) したところで明らかな様にカオリナイトとパイロフィライトとの顯著な差異である。此の差異を利用したらカオリナイトとパイロフィライトとが區別され, 或は兩者の混じたものから分別し得るやうに思へる。

此の意味から見て第 3 表に掲げた No. 508 の殆んどパイロフィライトから成る蠟石質粘土と半ばパイロフィライトとカオリナイトとから成る No. 516 の三石蠟石質粘土, 夫れに第 1 報で試料にした殆んどカオリナイトから成るツェトリッ磁土 50 分と上記パイロフィライトの No. 508 の蠟石粘土 50 分とを機械的に混合した混合試料との 3 種の試料を用ゐる NaOH 15 % 溶液を試料粉末 3g に 30cc の割合に加へたものを逆流冷却管を附したフラスコ中に入れ油浴上で常壓 (1 氣壓) の下に加熱して NaOH 溶液が一定状態で煮沸する温度 (油浴温度 110°C) に 3 時間保つて加熱反應を充分よく起させることに務めた。次の第 5 表に其の條件結果を示さう。

此の不溶部分は苛性曹達液に依る常壓水熱處理後の儘濾過し, 水洗し, 乾燥し, 秤量したものであるから之を構成するのは元の試料中のパイロフィライトが不變化のまゝ残り之にカオリナイトが變化して $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ となつて居るので (C) の様にカオリナイトが多いもの程増量して 109.4%, 次は (b) の 102.4 %, (a)

第 5 表 パイロフィライトとカオリナイトとの分離法としてのアルカリ液水熱反応生成物

(A) 常圧水熱処理条件と生成物

試験試料 記 号	試料の種類と番號	常圧の水熱処理条件						生 成 物		
		試料 の量 g	NaOH 溶液の		圧 力	温 度 °C	時 間	溶解した		下部 溶分 %
			濃度 %	容量 cc				珪酸 %	礬土 %	
(a)	勝光山蠟石(No.508)	3	15	30	常壓	110	3	3.33	0.79	97.0
(b)	三石蠟石 (No.516)	3	//	//	//	//	//	4.48	1.04	102.4
(c)	ツェットリツ磁土 50 分 と勝光山蠟石50分混合物	3	//	//	//	//	//	5.43	1.30	109.4

(B) 不溶部分の溶解試験と其の残渣の量

試験試料 番 號	1:2—HCl, 5 % NaOH に依る溶解			
	珪酸%	礬土, 酸化鐵%	石灰, 苦土%	不溶解残渣%
(a)	2.14	1.66	痕跡	91.73
(b)	10.57	10.09	0.20	72.68
(c)	15.96	14.04	0.29	55.64

は増量がない。合計の量も之と同じ比例で (c) は最大 116.2 %, (b) は 107.9 %, (a) は 101.1 % の様に元試料の量から増加するのが當然である。

次に此の不溶部分中の $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$ はアルカリ液には不溶であるが、 HCl , H_2SO_4 等の酸の液には容易に溶けてアルミニウム鹽として溶け次に SiO_2 が $\text{Si}(\text{OH})_n$ の形になるから酸処理、水洗の後に NaOH 液で充分完全に溶解させる。従つて (B) の 1:2— HCl で處理して $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ のアルミナを溶かし、水洗した後残るところの $\text{Si}(\text{OH})_n$ をアルカリ液がとくすため 5 % NaOH 溶液で充分 とかした後水洗し 105°C で注意して乾燥秤量したのが不溶液残渣と稱したもので之が略パイロフィライトとなるべきもので (c) では 55.6 % で略最初に 50 分加へた量に近いから上記の常圧水熱處理でカオリナイトの方は $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ となり之が (B) の 1:2— HCl , 5 % NaOH で溶解した珪酸、礬土とアルカリ及び化合物 (A) の不溶部分と (B) の不溶解残渣との開きから成る) とから成つて居る。従つて此の不溶解残渣が (c) が最も少なく、(b) が稍多く 72.7 %, (a) が最も大きく、約 91.7 % から成つて居ることを示し、前節第 4 表の 508—7 の實驗の 93.0 % と略一致して居る。

次に此の不溶解残渣として得られ上述の様な理由から之をパイロフィライトと考へるべき理由があつたので今上記 (B) 表中の不溶解残渣の全分析を行つて其の主要成分の Al_2O_3 , SiO_2 , H_2O の分子比から示性式を算出して見た結果を次の第 6 表に示さう。此の結果から見ると (a) の廣島縣勝光山の蠟石粘土の No. 508 の試料から得たものは其の示性式が Al_2O_3 , 3.78 SiO_2 , 1.12 H_2O で第 4 表の No. 508—7 の實驗で得た Al_2O_3 , 3.72 SiO_2 , 1.08 H_2O とよく一致し、又 (c) の蠟石粘土 50 分とツェットリツ磁土 50 分との混合物から得た 55.6 % 残つたものも亦之とよく似た Al_2O_3 , 3.76 SiO_2 , 1.17 H_2O がよく似て居ることは明らかに蠟石粘土のパイロフィライトが磁土のカオリナイトから完全に分離されたことを示して居る。唯 (6) の三石蠟石粘土から得たものの分子比が 1.00: 3.19: 1.17 でパイロフィライトの 1.00: 4.00: 1.00 に比して珪酸の分子が小さく寧ろ 3.0 に近いのは天然のまゝパイロフィライトとカオリナイトとが混合生成して居るものでは完全にカオリナイトが作用されないで残つて來て居るので $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ との混合物から此の珪酸分子が小さいのか (化合物の分子が此の混合だとすると 2.00 と 1.00 との間でよいが 1.17 は稍小さ過ぎる)。或は三

第6表 分離し得たパイロフィライト部分の化學成分と示性式

試験試 料番號	不溶解殘渣の全分析						分 子 比 $1(\text{Al}_2\text{O}_3) : x(\text{SiO}_2) : y(\text{H}_2\text{O})$
	灼熱減量(化合物) %	珪酸 %	礬土 %	酸化鐵 %	石灰と苦土 %	合計 %	
(a)	5.78	65.06	29.23	0.21	痕跡	100.28	1.00 : 3.78 : 1.12
(b)	6.65	60.31	32.21	0.33	〃	99.40	1.00 : 3.19 : 1.17
(c)	6.29	64.30	29.12	0.22	〃	99.93	1.00 : 3.76 : 1.22

石蠟石がパイロフィライトでもカオリナイトでもない他の礬土珪酸水和物のバイデライト Beidellite, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ の様なものであるかとも考へられるが現在のところでは何とも確言は出来ないが三石系の蠟石粘土は灼熱減量が7~8%位あることが純パイロフィライトから成る勝光山蠟石粘土などの灼熱減量が5%位のものとは判然と差異があるものであることは前に述べた通りであつて其の原因がパイロフィライトとカオリナイトとの混合物即ち $x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + (1-x)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と考ふべきかそれとも上述の様に他の礬土珪酸水和物のバイデライト Beidellite, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (上掲の示性式で x は1となり即ち $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) を主要素と考へてよいか速断はし難いものでは等の點は尙他の種々の方面から研究して行くべきで目下其の研究の一部を進めて居るので後日機會を得て報告することにしよう。

(5) 結 び

既掲の第1報に引き続き磁土に就ての試験研究を重ねた結果を報告したもので其の要點を摘録すると、

(1) チュッコ國ツェットリツ磁土を用ゐる苛性曹達又は苛性加里の20,30%溶液を用ゐ、20,30気壓の下に加壓水熱式處理を行つて得たアルカリ礬土珪酸鹽水和物 $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の生成狀況を見たが加里鹽は曹達鹽に比して生成困難であることと50~75°Cの加温に依つても結合水が取れ易く従つて曹達鹽が $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ であるのに對し加里鹽は $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 1/4\text{H}_2\text{O}$ の形を持つたものが得られる。

(2) 前節の方法で得た合成ネフェリン族水和物 $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ のアルカリ分がアルカリ土類と置換し得る性状即ち鹽基交換性を試験するために鹽化物 $\text{CaCl}_2, \text{MgCl}_2$ の5%溶液で30,50気壓の加壓の下に作用して見ると略 $0.5\text{R}_2\text{O} \cdot 0.5\text{RO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の様に約50%のアルカリがアルカリ土類に依つて置換し得ることを確めた。若し作用時間を一層長くすれば充分な置換が起ることと考へられる。

(3) カオリナイト $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を主體とする磁土と比較のためにパイロフィライト Pyrophyllite $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ から成る廣島縣勝光山蠟石、此のカオリナイトとパイロフィライトとの混合物から成ると考へられる岡山縣三石蠟石、其の他朝鮮全羅南道の朝鮮蠟石などを試料にして前述の苛性アルカリ液に依る常壓又は加壓水熱反應を行つた結果に依ると殆んどパイロフィライトから成る廣島縣勝光山蠟石は10~20気壓の加壓水熱處理ではパイロフィライト $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の2分子の珪酸は珪酸アルカリとして溶出し、あとに $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を生成しカオリナイトから得られると同様に出来るが常壓に於ては全く此の變化が起らないで元のパイロフィライトの儘であることはカオリナイトから成る磁土が常壓でも容易に $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ になるのと比較して顯著な差異である。

(4) 此の常壓に於てのカオリナイトとパイロフィライトとの苛性アルカリ液に依る水熱反應の差異を利用してカオリナイトとパイロフィライトとを分離し得る見込みの下にツェットリツ磁土50分勝光山蠟石50分の混合物に此の常壓の苛性曹達溶液の作用を行つて不變の $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と變化した $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$

・ H_2O との混合物を作り後者を 10 % HCl , 次いで 5 % NaOH で完全に溶解させて其の不溶解残渣として得られるものの成分, 示性式を試験して見ると元の混用したパイロフィライトの蠟石の成分, 示性式と合致することを確認した。然し三石蠟石に就ては此の實驗は成功しないで寧ろ三石蠟石の主要素が從來唱へられて居るカオリナイトとパイロフィライトとの混合即ち $x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + (1-x)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ではなしてバイデライト, Beidellite, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (x は此の場合略 1) であるやうな風に考へられる様な結果を得た。之は天然品が緻密な分子間の混合になつて居るので, 上記の常壓水熱處理では分離不可能であるのか又は此のバイデライトの様なものであるのか目下のところ此の程度の實驗では斷定し難い様である。

(5) 従つて蠟石粘土も純パイロフィライトに近く灼熱減量 5 % 位の廣島縣勝光山蠟石, 長野縣, 播但などダイアスポルの出るところに共に出る蠟石の様なもの, 次には岡山縣三石蠟石のやうに灼熱減量が約 8~9 % から成つてカオリナイトとパイロフィライトから成るかバイデライトから成るかと考へられるもの, 更に朝鮮蠟石, 支那山東省博山蠟石の様に灼熱減量が約 13~14 % で珪酸 45~55 %, 礬土 35~45 % から成つて一見カオリナイトと少量のダイアスポル上から成るやうなものとの 3 種がある様に思はれる。是等の蠟石質粘土に對する苛性アルカリ液の常壓又は加壓水熱反應生成物の詳細な比較研究, 更に他の諸種の試験研究方法に依つて 3 種の蠟石質粘土の性狀を比較研究して居るので是等の結果は後日第 3 報以下に報告して各方面から批判を仰ぎたいと思つて居る。(昭和 12 年 5 月 30 日)。(東京帝國大學工學部應用化學科珪酸鹽工業化學研究室)。

(昭 12, 5, 31 受付)

セ リ ッ ト 部 分 に 關 す る 研 究 (第 4 報)

$5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 系の研究

山 内 俊 吉

A STUDY ON THE CELITE PART (PART IV)

THE SYSTEM $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$

by Toshiyoshi Yamauchi

Abstract

With the same reason of the previous report (part III), the author has studied the reactions between $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ and $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ at high temperatures by microscopic and X ray methods.

The samples were made by heating, at 1300, 1350°C and over, 16 mixtures of $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ and $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ with various molar ratios as shown in the next table.

Table I. Molar ratios of $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ and $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ in the mixtures

No. of Sample	No. 13	No. 14	No. 15	No. 16	No. 17	No. 18	No. 19	No. 20
$5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3(\text{mol})$	0.10	0.20	0.23	0.25	0.28	0.30	0.35	0.40
$2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{mol})$	0.90	0.80	0.77	0.75	0.72	0.70	0.65	0.60
No. of Sample	No. 21	No. 22	No. 23	No. 24	No. 25	No. 26	No. 27	No. 28
$5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3(\text{mol})$	0.45	0.50	0.55	0.60	0.65	0.70	0.80	0.90
$2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{mol})$	0.55	0.50	0.45	0.40	0.35	0.30	0.20	0.10