磁 土 に 關 す る 研 究 (第 3 報)

永井彰一郎・山 田 保

STUDIES ON HYDROTHERMAL REACTION OF ALKALI
SOLUTIONS TO KAOLIN, III

By Shoichiro Nagai and Tamotsu Yamada

Abstract

Continuing the previous studies (*This Journal*, 1936, 44, 531; 1937, 45, 605), the present authors reported here the results of further studies on the various reactions of alkali to kaolin in wet and dry methods. The following is the brief abstract from the original Japanese communication, as following :

(1) Three kaolin samples were used; (1) Zettlitz kaolin, (2) German kaolin and (3) Hongkong kaolin. They were compared on their chemical compositions by the ordinary total analysis and also by the rational analysis.

(2) These kaolin samples were treated by (a) water, (b) 5 % NH_4OH , (c) 5 % NaOH or (d) 5 % KOH solution for two hours by heating on water bath. The products were compared by their chemical analysis and proved that water and 5 % NH_4OH did not react but 5 % NaOH and 5 % KOH reacted clearly on kaolin.

(3) Concentrated ammonia cal water (28 %) was used to heat with kaolin for 1-3 hours under high pressures of 20-70 atmospheres, but it was not observed any clear effect or reaction by ammonia.

(4) Nextly, kaolin samples were heated with 10 % or 20 % solution of NaOH or KOH on water bath for 5-10 hours, and the products were proved to be nearly $(0.4-0.6)\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1.9-2.1)\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ from (1) Zettlitz kaolin and $(0.8-0.9)\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2.7-2.9)\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ from (2) German kaolin. So that, the reaction was not complete, but it is clear that alkali kaolin hydrate $x\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ can be easily obtained by alkali solution of proper concentration even under ordinary pressure, which fact was already observed and reported by one of the present author in foregoing reports.

(5) These products were tested on the point of dehydration by heating from 110°C to 700°C or 800°C . The curve of weight decrease-heating temperature was clearly different between the products (a) and (b) treated by water and 5 % NH_4OH and those (c) and (d) treated by 10 % NaOH and 10 % KOH solutions. The latter samples of alkali hydrokaolin or alkali kaolin hydrate as obtained in the former section (4) lost some part of their combined water even by warming at $25-110^\circ\text{C}$ and then completely, heating at $200-300^\circ\text{C}$ but the former samples (a) or (b) obtained by treating with water or NH_4OH solution lost difficultly their combined water by heating at $400-500^\circ\text{C}$.

(6) These calcined product and alkali kaolin were tested their solubility by the soluble analysis with dilute (10 %) HCl solution and then dilute (5 %) NaOH solution, and the dissolved part was proved to be $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ or artificial nepheline type compound.

(7) The mixed powder of kaolin and sodium carbonate was heated at 950°C , the sintered mass was powdered and then extracted by warm water on water bath for excluding completely the excess and free alkali (Na_2O). The final product was proved to be $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, which is completely equal to that obtained by heating kaolin and alkali solution as above mentioned in the section (4).

(8) The authors are now further studying on these products for various points and objects, which results will be reported hereafter.

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

1. 緒 言

本報に於ては既掲の第 1, 第 2 報 (本誌, 昭和 11 年, 44, 531; 同, 昭和 12 年, 45, 605) に報告した各種の磁土に對する

苛性曹達, 苛性加里溶液の加壓水熱作用生成物の研究の繼續で各種の磁土に對し各種のアルカリ溶液の常壓又は加壓の下の水熱作用生成物, 磁土に對する各種アルカリ炭酸鹽の乾式加熱生成物等

を調製せしめ是等生成物と原の生磁土との可塑性、粘度、粒子の水中の沈降性、煅焼収縮と其の煅焼減量と可溶分析等の各方面からの比較試験を原の生磁土の性状及び各種アルカリ磁土の諸性状等に就て行つて各種磁土の品位、優劣、特性等に就て論じた結果を報告したもので次に逐次其の概要を述べよう。

2. 磁 土 の 供 試 試 料

本報の各種比較研究の試料に供した磁土は成るべく其の品種を異にするものを加へんがため前報迄の諸実験に使用したチェッコのツェットリッツ磁土 (Z) の外香港磁土として内地で重用されるもの (H), 更に獨逸磁土として獨逸カールバウム社薬品型録にあるものを購入したもの (K) の 3 種とした。次の第 1 表は是等 3 種の磁土の全分析結果を表示したものであるがツェットリッツ磁土 (Z) と香港磁土 (H) とはカオリナイト ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) の理論量に非常に近い數値を取り最も純粹に近いものであるのに對し獨逸磁土は珪酸が著しく多く、礬土が著しく少く且つ灼熱減量なる化合水の量も著しく少いことから見ても決して純粹なカオリンではなく遊離珪酸なる石英分が多いことが想像され、又之を實際

第 1 表 磁 土 試 料 の 全 分 析 結 果

試 料 別	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	—
ツェットリッツ磁土 (Z)	13.06	46.99	39.33	0.12
獨 逸 磁 土 (K)	11.58	56.92	30.48	0.50
香 港 磁 土 (H)	13.55	46.50	40.05	痕跡

に 3 種の磁土の示性分析を行つた結果次の第 2 表の通りツェットリッツ磁土と香港磁土とは長石質も石英質も少いのに獨逸磁土には石英質が非常に多く従つて磁土の本質カオリナイト分が 83% に過ぎない結果となつて来る。従つて此の獨逸磁土は水簾が不充分

第 2 表 磁 土 試 料 の 示 性 分 析 結 果

試 料 別	石英分 %	長石分 %	計 (石英と長石) %	差 (カオリナイト) %
ツェットリッツ磁土 (Z)	0.9	0.3	1.2	98.8
獨 逸 磁 土 (K)	16.0	0.8	16.8	83.2
香 港 磁 土 (H)	1.7	0.8	2.5	97.5

で石英分が充分除かれて居らぬものの様で本報の研究にはツェットリッツ磁土、香港磁土を主に使用し此の獨逸磁土は唯參考に使用したに過ぎない。尙何れの磁土も長石分は非常に少く従つて其の影響は考慮に入れる必要が無いものと認める。

3. 常 壓 の 下 に 磁 土 と ア ル カ リ 溶 液 と の 作 用

磁土と苛性曹達溶液との反應に就ては既に研究報告 (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, 35, 1589) したものがある。之に依ると常壓水熱反應は加壓法の様に完全に磁土の主體のカオリナイト $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ から $R_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$ のアルカリ礬土珪酸鹽水和物が出來ないけれども磁土 1 分に對し苛性曹達溶液 (15% 濃度) 5 分を加へて 3 時間位の加熱で 70~80% 位は變化し、苛性加里溶液では變化が不充分であることを認めた。茲には磁土が完全に此の種の化合物になる必要はないもので幾分でも變化して居れば磁土の粘性、可塑性、其の他の性状に變化を招來するかどうかを研究するのが目的であるから苛性アルカリ、アンモニア溶液の稀いものから濃いものを、又時間も長短種々の割合に作用せしめた。唯作用後充分に洗滌し、乾燥した生成物を得ることが必要である。従つて茲にはツェットリッツ磁土 (Z) 1 分に 5 分の 5, 10, 20% 等の苛性曹達、苛性加里、アンモニア溶液などを加へ一定時間 (1.5, 2, 5 時間等) 砂溶上で加熱作用させた後蒸溜水を加へ數回傾瀉洗滌することを反覆した後濾過し溫蒸溜水を濾斗上に數回振りかけて洗滌し、洗液にフュノルフタレン指示薬で呈

色がなくなる迄完全に洗滌した後空氣浴中で 50°C 以下で乾燥 ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$ の結合水は 50°C 以上では不安定で脱出することは既に認めた點である) して生成物を得る方法を取つた。尙比較の基準のため磁土を蒸溜

水だけでフラスコ中に入れ還流冷却管を附し砂溶上で 2 時間作用させ上記の様に濾過、洗滌、乾燥させたものを用ゐる、アンモニア液では此の還流冷却の際アンモニアは發散して殆んど無くなり、反應も常壓法では何等作用をして特別の生成物を生じて居るとは思へぬ結果は次の第 3 表の 5% アンモニア溶液處理物の化學分析結果から見ても明らかである。

是等の結果を見るとアンモニア液ではアンモニアが蒸發してしまふから全く作用がない様に見え、之は後日加壓の下に密封容器中で試験しても果して作用しないのかどうかを確かめたい。苛性曹達と苛性加里液とでは 5% のときは曹達の方がよく作用して居るやうに見えるが、10%, 20% では加里液の方がよく作用して居るが Na_2O (62) と K_2O (94) の分子量を考へると次の第 4 表に見るやうに上記第 3 表の曹達と加里との重量 % の差程には著しくなく No. 9 と No. 10 とでは寧ろ曹達の方が多く入つて居る。尙此の第 4 表の生成物の分子比は No. 2, No. 3 の様にアルカリ置換の少いものは算出して無意味であるから止めて No. 5

第 3 表 磁 土 に 對 する 各 種 ア ル カ リ 液 の 常 壓 反 應 生 成 物

實驗 番號	磁 土 別	アルカリ液 種 別	加熱 時間	生 成 物 の 化 學 成 分							差 (アルカリ)
				灼熱減量 %	珪 酸 %	礬 土 %	酸化鐵 %	石 灰 %	苦 土 %	合 計 %	
1	ツェットリッツ磁土 (Z)	蒸 溜 水	2	12.87	47.01	39.15	0.12	0.64	0.19	99.98	—
2	"	5 % NaOH	"	12.08	46.46	38.98	0.10	0.47	0.16	98.25	曹達 1.75
3	"	5 % KOH	"	12.31	47.08	38.78	0.11	0.60	0.17	99.05	加里 0.85
4	"	5 % Na_4OH	"	12.54	47.16	39.00	0.10	0.44	0.19	99.43	—
5	"	10 % NaOH	5	10.16	43.05	37.49	0.17	0.52	0.19	91.58	曹達 8.42
6	"	10 % KOH	"	9.02	41.09	31.96	0.10	0.49	0.18	82.84	加里 17.16
7	"	20 % NaOH	1.5	9.99	42.47	34.97	0.11	0.49	0.22	88.25	曹達 11.75
8	"	20 % KOH	"	8.74	41.28	32.02	0.12	0.36	0.26	82.78	加里 17.22
9	獨 逸 磁 土 (K)	20 % NaOH	10	7.39	48.74	28.04	0.71	0.42	0.12	85.42	曹達 14.58
10	"	20 % KOH	"	8.07	42.92	27.07	0.67	0.38	0.09	79.20	加里 20.80

第 4 表 磁土の苛性アルカリ液處理生成物の示性式				
實驗 番號	磁土別	アルカリ液別	生成物の示性式	
5	ツェットリッ ツ磁土 (Z)	10% NaOH	$0.4\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.9\text{SiO}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	
6	"	KOH	$0.6\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.18\text{SiO}_2 \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}$	
7	"	20% NaOH	$0.5\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.0\text{SiO}_2 \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}$	
8	"	KOH	$0.6\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.0\text{SiO}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	
9	獨逸磁土(K)	20% NaOH	$0.9\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.9\text{SiO}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	
10	"	KOH	$0.8\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.7\text{SiO}_2 \cdot 1.7\text{H}_2\text{O}$	

以下のアルカリ置換の多いものだけに於て行つた。是等の結果を見ると No. 5, No. 6 の 10% 液 5 時間と No. 7, No. 8 の 20% 液 1.5 時間との作用は大體同じで唯苛性曹達液の作用が No. 5 より No. 7 の方が稍進んで居るだけである。之に對して No. 9, No. 10 の獨逸磁土(K)で 20% アルカリ液, 10 時間の作用ではアルカリの置換がよく殆んど 0.8~0.9 分子迄進んで居る。次に珪酸の分子比を見ると No. 5~No. 8 のツェットリッツ磁土を用ゐたものは何れも約 2 となつてカオリナイトの $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ の 1:2 と一致して居るが No. 9, No. 10 の獨逸磁土になると珪酸の分子比は 2.7~2.9 の様に大きくなりバイデライト ($\text{Beidelite}, \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) の $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ の 1:3 を思はせるやうな數になり且つ生成物の示性式がソーダ沸石 ($\text{Natrolite}, \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) に近似したものであることは注目すべき點である。即ち此の獨逸磁土が第 1 表の全分析の珪酸 56.9% がカオリナイトの珪酸の 46.5% より多いものが遊離珪酸として第 2 表に示した示性分析の石英分 16% であるならば此のアルカリ液との水熱反應では珪酸曹達又は珪酸加里として溶液の方に溶け込んで洗滌の際完全に除かれて居る筈であるのに上記第 4 表の示性式の様に残つて居ることは何を意味するか。バイデライトの型のもので之は示性分析の様に濃鹽酸、濃硫酸に依る加熱處理では 1 分子の珪酸が分離し他はカオリナイト型のものになるのか、又は上記は常壓のアルカリ液作用であるから石英分が仲々アルカリに作用されないで残つて居るので實は獨逸磁土はやはりカオリナイト石英との混じたものであるかも知れぬ。是等の點は後日更に別の方面からも検討を加へる迄茲に餘り早計的な批判を避けやう。

次に示性式の中の結合水の分子比は何れも大體 1.5~1.7 の數値を取つて居て此の數値はアルカリ分子の置換の多少に餘り關係がない様にも見える。従來はカオリナイト $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の 2 分子の結合水の 1 分子がアルカリで置換されて $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 又は $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ になる様に考へられ、著者も亦今迄の研究報告 (永井「各種粘土に對する水熱反應生成物の研究」, 第 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; 永井「磁土に關する研究」, 第 1~第 2 報, 大日本窯業協會雜誌, 昭和 11 年, 49, 531; 昭和 12 年, 45, 605 號) にも之を論じたが既に是等の諸報告中でも此の結合水の分子數が 1.4~1.5 となる場合が多く是等示性式を求むるのに結合水は生成物を 105~110°C に充分乾

燥したものの灼熱減量を以つて便宜結合水と見做して分子比を求めたので幾分過大となつて居やうが 1.1~1.2 位ならば夫れと見做し得やう。然し 1.4~1.5 時には 1.6 となるものを 1.0 とは見難く、或はレンベルグ氏等 (J. Lemberg, Zeit. f. Deut. Geol. Ges., 1887, 39, 582; St. Thugut & J. Lemberg, Zeit. f. anorg. Chem., 1891, 2, 64)等がカオリンから得たものをレンベルガイト (Lembergite) と命名した $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$ の様なものか、或は近年カオリナイトの結合水 $2\text{H}_2\text{O}$ の中 $1.5\text{H}_2\text{O}$ が眞の結合水で他の $0.5\text{H}_2\text{O}$ は緩く結合して居て加熱の最初に先づ除かれるものとして居る説から考へて此の $1.5\text{H}_2\text{O}$ とも考へられやうが是等の點は他日の研究に待つべきである (本報, 第 1 報, 本誌, 昭和 11 年, 44, 539) と信ずる。

4. 加壓下に磁土とアンモニア液との作用

前節第 3 表 No. 4 の 5% NH_4OH 液で常壓で加熱したものはアンモニアが蒸發揮散したためと今一つは生成物の灼熱減量だけを見たので若し化合して居てもアンモニアを直接定量しなかつたので全く化合して居らぬと遮斷することはどうかと思はれたので茲には先づ一層濃厚アンモニア液即ち濃アンモニア液(約 28%)を用ゐ、アンモニアに耐えるオートクレーブ中で 20 氣壓 1 時間のもの、更に壓力の高い 70 氣壓 1 時間又は 3 時間等の高壓加熱の下に作用させた。次に生成物の分析に就て灼熱減量の外にアンモニアを直接定量するために Treadwell & Hall: Chemical Analysis, Volume II-Quantitative, 71 に依る方法即ち試料約 1g をフラスコに精秤し蒸溜水 100cc を加へ 5% 苛性曹達液を加へフェノルフタレン指示薬に依るアルカリ性に到らせ之をケルダール式方法でアンモニアを蒸發させ濃度既知 (0.1 N) の鹽酸液で滴定する方法を取ることにした。次の第 5 表でツェットリッツ磁土 (Z) で 2 回、獨逸磁土 (K) で 1 回行つた結果得た生成物の分析結果を第 5 表に示さう。此の結果で見る様にアンモニアの量は極く少量で或は全く化合に入つて居ない様に見える。唯茲に注意したいことは此のアンモニア濃厚溶液加壓處理生成物は此の化學成分上からは何等作用を受け變化して居ない様に見えるが後の各温度に灼熱したときの加熱減量即ち結合水の取れ方で見ると生の磁土よりは餘程變化して居ると思はれる。

5 磁土及びアルカリ液處理生成物の加熱試験

磁土が加熱に依つて其の結合水の取れ方及び之に依つてカオリナイトの礬土、珪酸が結合を解かれて酸、アルカリ液に溶解し易くなることに就ては古くから多くの試験研究報告が枚舉に遑の無い程あること及び著者も其の試験結果を報告 (本報, 第 1 報, 本誌, 昭和 11 年, 44, 535) して居るが茲には第 1 表に示した 3 種の磁土其の儘と之を前 2 節に行つたアルカリ液に依る常壓又は加壓處理生成物とに就て之を 110°C 以上 700°C 又は 800°C 迄の各温度の加熱に依る結合水の取れ方 (加熱減量) に就て比較試験した。此の際 700°C 又は 800°C を最高としたのは苛性アルカリ液處理生成物の No. 9, No. 10 の様に多量のアルカリ (No. 9 Na_2O

第 5 表 磁土に對するアンモニア液の加壓反應生成物

實驗 番號	磁 土 別	アンモニア液 (磁土 1g に 5cc 宛)	加壓條件		生成物の化學成分							
			壓力 氣壓	時間 時間	灼熱減量 %	珪 酸 %	礬 土 %	酸化鐵 %	石 灰 %	苦 土 %	アンモニア %	合 計 %
11	ツェットリッツ磁土(Z)	濃アンモニア液28%	20	1	13.01	46.53	39.41	0.18	0.43	0.18	0.24	99.98
12	〃	〃	70	3	13.36	46.41	39.59	0.18	0.37	0.14	0.28	100.28
13	獨逸磁土(K)	〃	70	1	9.60	56.16	32.74	0.58	0.49	0.08	0.19	99.84

第 6 表 磁土及びアルカリ磁土の加熱試験

試料別 温度	ツェットリッ 磁土 (Z)	獨逸磁土 (K)	香港磁土 (H)	No. 9 20%NaOH液 處理生成物	No. 10 20%KOH液 處理生成物	No. 12 濃アンモニア液 處理生成物
乾燥減量 % (25~110°C)	1.21	1.07	1.10	3.94	3.55	0.49
加 熱						
110~450°C, %	0.90	0.71	2.28	6.47	8.28	0.63
450~500°C, %	7.05	8.47	8.78	0.11	1.04	0.30
(110~500°C, %)	7.95	9.18	11.06	6.58	9.32	0.93
500~550°C, %	3.49	0.51	0.96	0.27	0.21	5.09
(110~550°C, %)	11.44	9.69	12.02	6.85	9.53	6.02
550~600°C, %	0.09	0.16	0.44	0.11	0.22	3.35
(110~600°C, %)	11.53	9.85	12.46	6.96	9.75	9.37
600~700°C, %	0.34	0.35	0.35	0.04	0	0.46
(110~700°C, %)	11.87	10.20	12.81	7.01	9.75	9.83
第 1 圖曲線番號	I	II	III	IV	V	VI

第 7 表 アルカリ磁土の加熱試験

試料別 温度 °C	No. 5 10%NaOH液 處理生成物	No. 6 10%KOH液 處理生成物	No. 9 20%NaOH液 處理生成物	No. 10 20%KOH液 處理生成物	No. 12 28%濃アンモニア 液處理生成物
乾燥減量 % (25~110°C)	5.16	4.07	4.85	3.90	0.77
110~250°C, %	6.58	4.79	5.93	4.53	0.20
250~350°C, %	0.82	1.09	0.87	0.94	0.28
(110~350°C, %)	7.40	5.88	6.80	5.47	0.48
350~800°C, %	1.57	3.06	0.64	1.40	12.07
(110~800°C, %)	8.97	8.94	7.44	6.87	12.55
第 2 圖曲線番號	VII	VIII	IX	X	VI

程にはアンモニア液の作用はないとも云へる。此の苛性アルカリ溶液を作用して得られる所謂アルカリ磁土は既に本報第 1, 第 2 報でも認めたことであるが其の結合水は非常に早く低温度でも取れ易くて $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot$

約 14.6%, No. 10 K_2O 約 20.8%) を含むものは之より温度を上げると熔融しかける懸念があつたことと是等アルカリカオリンの結合水は 400~450°C 位迄で大體發生し、生の磁土も 700~800°C で約 12~13% (原磁土の結合水は約 13~14% であるから殆んど全部に近いもの) を發出するから此の温度で略充分であることが知れる。加熱の方法としては試料約 1g をクルーシブルに精秤し室温 (25°C) から 110°C の空氣浴中に 2 時間保つて充分乾燥させる間の減量を求めて次に、進んで 250°C, 350°C, 450°C, 700°C, 800°C 等の重量減少率を見ることは電気坩堝爐に入れ毎分 7°C の上昇速度が處定の温度に達した後 1 時間 30 分保ち後デシケター中で冷却させて秤量した。上の第 6, 第 7 表に之を示さう。第 6 表は最初は餘り加熱温度を小さきみにせず 450°C 迄に到達させたが豫想外に減量が多かつたので第 7 表では 250°C, 350°C と小さきみにした。

是等の 2 表及び 2 圖を見るとツェットリッ磁土 (Z), 獨逸磁土 (K), 香港磁土 (H) の 3 種の生の磁土は何れも 450~500°C で急に結合水を失ふが特に (Z) と (H) とはよく類似し (K) が稍 700°C 迄の灼熱減量が少いのは第 1, 第 2 表; 更に第 3, 第 5 表の結果 (Z), (H) に對し (K) が趣の異つて居ることとよく一致して居る。之に對し第 1 圖の VI, 第 2 圖の VI 即ちアンモニア液で常壓又は加壓の下に作用させたものは I の (Z) に比較すると可成結合水の取れ方が遅れ 500~600°C で大部分が失はれることは第 3 表又は第 5 表の No. 4, No. 12 の實驗生成物が殆んどアンモニアを置換して居ない様に見えるが此の加熱減量が高い加熱温度を要することに就て生の磁土とは顯著に異つて居るとも云へるが他面では此の VI の曲線は他の IV, V のアルカリカオリン (第 1 圖), VII, VIII, XI, X のアルカリカオリン (第 2 圖) の曲線とは非常に異つて居ることから見ると磁土のアルカリ置換

2 SiO_2 , ネフェリン (霞石, Nepheline), $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 加里ネフェリン類似物になるもので此の第 5, 第 6 表, 第 1, 第 2 圖を見ても知れるやうに是等のアルカリ磁土質は 110°C 迄の乾燥温度ででも既に 3~5% を失つて居るもので既に本報第 2 報 (本誌, 昭和 12 年, 45, 608) にも述べた様に 50~75°C ででも可成失はれるものであるから上記の第 5, 第 6 表の 25~110°C の減量を附着水とは全くあたらずに乾燥減量とすることも適當でない。之に比較するとアンモニア液で處理したものは生

第 1 圖 磁土及びアルカリ磁土の加熱減量曲線圖

第2圖 アルカリ磁土の加熱減量曲線圖

の磁土と同じやうに 110°C 迄は減量も少く曲線全體もよく類似して居るのに對し苛性アルカリ液處理物だけが著しく異つて 450~500°C のあたりに横軸に向つて convex な轉移點がなく全く concave な形を取つて居る。

6. アルカリ磁土の煅焼物の溶解性

磁土を前節に示した様に 500~600°C に加熱してカオリナイトの結合水 2 分子を發散させたあとには礬土と珪酸とが弛い結合状態になるから礬土は酸鹽に、珪酸はアルカリ液に溶け易くなることは既に明らかな點で亦本報告第 1 報第 2 表(本誌, 昭和 11 年, 44, 536)に示した通りであることと更に上記の様に作つたアルカリ磁土水和物が之も亦礬土が酸に溶け次いで遊離状態になる珪酸がアルカリに溶け易いことは既に本報告第 1, 第 2 報及び別報(永井「各種粘土に對する水熱式反應生成物の研究」, 第 1~第 6 報, 工業化學雜誌, 前出)の各所に於て試験研究報告した通りである。従つて磁土, アルカリ磁土等を 10% 稀鹽酸と 5% 苛性曹達とに依る可溶分析法として火山灰, 珪酸白土, 可溶白土等に適用する方法(永井著書「珪酸鹽工業要覽」, 昭和 8 年版, 366~369)に依つて可溶部分と不溶部分とに分け, 不溶部分はアルカリ磁土の場合は化合しなかつた磁土, 石英等となり可溶部分は $R_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$ を形作つて居る礬土と珪酸との量になり, 之を以て此の生成物の分子比乃至は分子式決定の方法にしたわけである。茲には更に一步を進めて此の可溶分析法をアルカリ磁土水和物の 700~800°C 加熱物即ち前節の第 5, 第 6 表, 第 1,

第 2 圖に示した No. 5, No. 6, No. 9, No. 10 等の 700°C 又は 800°C 加熱物の曲線 VII, VIII, IX, X に示したものに就て上記の稀鹽酸, 稀苛性曹達液に依る可溶分析法を適用した結果は次の第 7 表の通りである。此の表には尙可溶部分の礬土と珪酸との分子比を求めて $xAl_2O_3 : ySiO_2$ 或は x を 1.0 とし $Al_2O_3 : nSiO_2$ の n の數値をも算出して批判的材料に供した。

是等の結果を見ると次の様な諸點が論じられる。(1) ツェットリッ磁土(Z)と獨逸磁土(K)とを比較すると例へば No. 5 と No. 9, 又は No. 6 と No. 10 を見ても知れるやうにツェットリッ磁土の方が稀い, 10% のアルカリ液で 5 時間の短い作用の方が獨逸磁土の濃い, 20% のアルカリ液で長い 10 時間の作用よりもよく作用されて不溶解部分が少く充分アルカリ磁土になつて居ることが知れる。従つて獨逸磁土が此の點から見ても異つた特殊のものであることが知れる。(2) NaOH と KOH との差を No. 5 と No. 6, 又は No. 9 と No. 10 と比較すると NaOH で處理したものの方が常に不溶解部分が少くよく化合して居ることが知れる。此のことは既に本報の第 1, 第 2 報は勿論, 別報(永井「各種粘土に對する水熱式反應生成物の研究」, 第 1~第 6 報, 工業化學雜誌, 前出)に於ても既に充分認めて居る點を茲に再び確認するものである。(3) 可溶部分の分析結果から其の可溶礬土と可溶珪酸との分子比 $Al_2O_3 : xSiO_2$ の x 分子を算出して見ると 1.96~2.13, 平均 2.04 になり之は實驗誤差範圍内で 2.0 であることが知れる。即ち此の可溶部分こそは $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ の形を以て居ることが認められてアルカリ磁土煅焼物は不溶部分と $R_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ から成り, 煅焼前の生成物は不溶部分と $R_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$ とから成るものであることを示し, 此の不溶部分が何であるか即ちアルカリ液で作用されない磁土部分であるか或は石英質であるかは不明であるが前にも述べた様に磁土を 600~800°C に煅焼すると結合水が失はれ珪酸と礬土とが可溶性になつて上記の可溶分析ではやはり溶けるのであるから之で不溶部分として残るのは磁土煅焼物即ちアルカリ液で作用されたかつたものではなくやはり石英分ではないか, 殊に獨逸磁土は珪酸が多く礬土が少いのでカオリナイトと石英質とから成るか或はバイデライト(Beidellite, $Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot nH_2O$)から成るかとも考へられるが若しバイデライトとすると之から $R_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$ と遊離珪酸とになり後者はアルカリ液に溶けるものと考えたと獨逸磁土(K)が No. 9, No. 10 の様に多く不溶部分を含むのは天然の安定な, 化合しない石英分が尙含まれて居るものの様にも考へられる。此の點に就ては他日究めたいと思つて居る。

7. 磁土と炭酸アルカリとの配合物の加熱生成物

前節に於て試料に供した 3 種の磁土の 2500 目篩全通過程度の微粉を無水炭酸曹達微粉末と 1:1 等量割合に均一に混合し之を坩堝で 950°C に煅焼して生成した半熔融したものを冷却粉碎

第8表 アルカリ磁土煅焼物の可溶分析結果

試料 番號	磁 土 別	アルカリ液處理條件		生 成 物 の 可 溶 分 析				生成物の可溶部分 中の溶解礬土と溶 解珪酸との分子比
				可 溶 部 分				
		溶 液 別	時間 時間	不溶解分 %	溶解珪酸 %	溶解礬土 %	溶解酸化鐵 %	
No. 5	ツェットリッ磁土(Z)	10% NaOH	5	1.92	37.82	32.56	0.39	1.00 : 1.98
" 6	"	10% KOH	"	7.60	37.46	29.91	0.45	" : 2.13
" 9	獨逸磁土(K)	20% NaOH	10	8.07	32.85	27.24	0.42	" : 2.05
" 10	"	20% KOH	"	23.12	28.35	24.64	0.43	" : 1.96

して 2500 目篩全通程度の微粉末にした。之を全分析法に附して其の成分を見ると次の第 8 表に示すやうに約 39~40% のアルカリ (Na_2O) から成り一部は $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$ を形作るであらふが他は Na_2CO_3 の熱分解にて残つた Na_2O が過剰にあつて $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ を形作る様になつたものは上述の通り半熔融状態て出来た儘微粉砕して何等水洗、抽出などを行つたものでないからアルカリが多いことになるのは當然である。

第 8 表 アルカリ磁土生成物の化学分析

試料 記號	灼熱減 量	珪 酸	礬 土	酸化鐵	石 灰	苦 土	曹 達 (差額)
	%	%	%	%	%	%	%
Na-Z	1.98	31.37	26.87	0.36	痕跡	0.44	40.6
Na-K	2.95	37.54	22.00	0.65	0.20	0.38	38.9
Na-H	2.03	32.22	26.26	0.30	0.17	0.11	38.9

此の結果も亦第 1 表に示した原料磁土と同様に (Z) ツェトリッ
ツ磁土と (H) 香港磁土とから得たものは殆んど相等しいのに對し獨逸磁土 (K) から得たものは珪酸が多く礬土が少く他の 2 種とは異つて居る。次に是等 3 種のアルカリ磁土の中に過剰に含まれて居るアルカリを除くため試料を 10g 採り蒸留水 100cc と共にビーカー中に入れ湯浴上で時々攪拌しながら 1 時間加温して上澄液を濾過し更に殘滓に水 100cc を加へて 1 時間加温後濾過し尙 1 回繰り返し合計 3 回の後殘滓は濾紙上に集め、數回温湯で水洗の後 110°C に乾燥して得たものを全分析したものは次の第 9 表に示す通りで其の結果から $x\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ の

の過剰の珪酸が溶け出たにも拘らず上記の第 9 表中の (K) からの Na-Kw の分子或は 2.3SiO_2 の様に珪酸が多く残つて居る。然し此の数は第 4 表の磁土をアルカリ液で處理したときの $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の m の 2.7~2.9 より小さいし、又同じ No. 9, No. 10 の試料を煅焼したものを可溶分析に附し溶解した礬土と珪酸との分子比を示した第 7 表の m が約 2.0 であることなどから考へるとやはり何れの場合でも $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ と珪酸の分子は 2.0 となる事が確かではカオリナイト $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 又は之と同一の $\text{Al}_2\text{O}_3/2\text{SiO}_2$ の分子比のハロイサイト、ニュートナイト、デ
イカイト、ナクライト等がアルカリ液に依つて生成するものは勿論パイロフィライト $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ などからも同じく $\text{Al}_2\text{O}_3:2\text{SiO}_2$ 2 分子の珪酸以外の過剰珪酸は溶出して同一生成物が出来ることは既に本報の第 2 報に報告した通りである。

尙本報告に掲げた各種生成物は他の目的に使用し、或は他の種々の比較研究の試料に供したもので既に其の一部は硝子の耐水性附與の礬土を天然産の長石による代りに上記のアルカリ磁土 Na-ZNa-K, Na-H の様なものを使用 (永井及長枝「硝子の水溶性と化学成分」, 第 7 報, 本誌, 昭和 12 年, 45, 695) して立派に目的を達して居る。他の各種の試験研究の結果は次報以下に報告しやう。

第 9 表 アルカリ磁土水洗物の化学成分と示性式

試料記號	灼熱減 量 (水)	珪 酸	礬 土	酸化鐵	石 灰	苦 土	曹 達 (差額)	示 性 式 $x\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : y\text{SiO}_2 : z\text{H}_2\text{O}$
		%	%	%	%	%	%	
Na-Zw	7.71	39.54	31.88	0.44	0.29	0.49	19.7	1.01 : 1.00 : 2.11 : 1.37
Na-Kw	6.04	39.74	29.29	0.97	0.18	0.42	23.4	1.31 : 1.00 : 2.30 : 1.17
Na-Hw	7.01	38.56	33.18	0.34	0.18	0.28	20.5	1.02 : 1.00 : 1.98 : 1.19

x, y, z の分子比をも合せて求めて示した。此の結果を上掲の第 8 表と比較するとアルカリ (曹達, Na_2O) が約半分になり、珪酸と礬土とが増して居る外に特に注目すべき點は煅焼減量即ち水が非常に増して居ることでは水洗處理に依つて單に吸着附着水となつたものではなくて化合して $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ となつたものであることは其の分子式を求めたものからも確かであることは本報第 1, 第 2 報で磁土と NaOH 液とから得た $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を $150\sim 200^\circ\text{C}$ に加温すると結合水が容易にとれて $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ となり之が又結合水を取つて元に戻る事、或は磁土を $800\sim 900^\circ\text{C}$ に煅焼したものを NaOH 液で處理しても $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ に容易になることから考へると前述の磁土と Na_2CO_3 との等量混合物を 950°C に加熱生成せしめたものは磁土の $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の結合水が煅焼に依つて取れて残つた ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) の礬土と珪酸とが弛い結合になつたものと Na_2CO_3 の CO_2 が揮散し Na_2O となつたものとが化合して最初から $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ となつて居るか或は $x\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ と $y\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ となつて混合状態にあるものか未だ不明であるが此の何れにしても此のアルカリ磁土を水と加温すると過剰のアルカリが溶けたアルカリ液及び水には不溶性の上記の $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ が出来、他の礬土又は珪酸の過剰分は上記の水洗液に溶出されるもので事實 (K) 獨逸磁土よりのアルカリ磁土の水洗液には約 5% 位の珪酸が溶け出て居る。此の (K)

8. 要 旨

既報の本報告第 1 及び第 2 報に引き續くものではあるが本第 3 報では他の目的をも加味し磁土の苛性アルカリ及びアンモニア液に依る生成物及び磁土と炭酸アルカリとの加熱生成物との濕式及び乾式製法に依つてアルカリ磁土又は其の水和物の生成及び其の性狀に關して試料の磁土 3 種の性狀との關係等に就て比較試験した結果を報告したものである。其の要點を次に摘録すると

(1) 本報に供試した磁土試料はツェトリッ
ツ磁土 (Z), 獨逸磁土 (K), 香港磁土 (H) の 3 種で (Z) と (H) とはカオリナイト $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の分子式によく合致する純良なものであるが (K) は珪酸が多く、礬土の少いものである。

(2) 是等の磁土を水、5% の NaOH , KOH , NH_4OH 液で常壓の下に煮沸、加温した生成物を試験したが水、アンモニア液では殆んど作用がなく、 NaOH , KOH 液では幾分アルカリ (Na_2O 又は K_2O) が置換されて居ることが生成物の分析で知れる。

(3) 更にアルカリ液を濃厚にし 10%, 20% にし 5 時間, 10 時間と長くして作用させると其の生成物にはアルカリがよく加はつて其の生成物の分析結果及び夫から得た $x\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ の示性式を求めて見ると略 (0.4~0.6) $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1.9\sim 2.1) \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の式で示される位アルカリが加入されて居ることが認められる。尙 (Z) 磁土から得たものに對し (K) 磁土から得たものはアルカリは多く加入されるが珪酸の多い (0.8~0.9) R_2O

・ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2.7 \sim 2.9) \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ が生成される。

(4) アンモニア液ではアンモニアが揮発するので作用しないのではないかと考へ濃アンモニア (28%) 液を用ゐ、而も 20, 70 気壓の強加壓の下に行つて見たがアンモニアの加入して居るものは殆んど見られぬ位であつた。然し此のアンモニア処理磁土が其の諸性狀から見て幾分の差が生ずる磁土に對してあらふことは化學分析以外の諸方法に依らねばならない。

(5) 上述のアルカリ磁土水和物 $x\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ を 110°C で加温し水分を除き更に $700^\circ, 800^\circ\text{C}$ 迄の諸温度に加熱して減量を測定して見たが生ずる磁土とアンモニア処理磁土とは前者 $450 \sim 550^\circ\text{C}$, 後者 $500 \sim 600^\circ\text{C}$ で大部分が急に脱水し後者が稍遅れ (約 50°C 位高く) て脱水するのに對し他のアルカリ磁土は 100°C 迄にも $4 \sim 5\%$ が脱水し、 $250 \sim 350^\circ\text{C}$ 迄に大部分脱水して全く異つた脱水状態で之を加熱温度 (横軸), 脱水量 (縦軸) の曲線圖で示すと生の磁土, アンモニア処理磁土とは全く異つて判然と區別し得るものである。

(6) 次に此の $700^\circ, 800^\circ\text{C}$ 加熱後のアルカリ磁土を普通の可溶分析法で處理して其の不溶部分, 可溶部分, 後者の主成分の溶解礬土と溶解珪酸との分子比を見ると (Z) 磁土, (K) 磁土の何れからのアルカリ磁土加熱物も少しも異なることなく 1:2 であること, 即ち曩に $x\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ として得たものの (K) 磁土よりの y (SiO_2) が $2.7 \sim 2.9$ であつたのは元の (K) 磁土中に 16% も含まれて居た石英質がそのまゝあつたため此の大部分は不溶部分となつて居ることが知れる。

(7) 次に磁土と炭酸アルカリとの粉末の等量混合物を 950°C

に半熔融状態に加熱したものの分析結果と之を更に微粉碎して湯浴上で水で充分加温して遊離過剰のアルカリを洗ひ出した後のものの化學分析結果等とを比較研究し、殊に後者のアルカリ磁土の水洗物の示性式が $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の形を持つて居るとは第 1, 第 2 報及び上節迄の結果の濕式法でアルカリ溶液に依る磁土處理の主成分のアルカリ磁土水和物と同一物を得て居るとは磁土と炭酸アルカリとに依る乾式加熱に依つて既にアルカリ磁土を生じて居るのか, 或は磁土が加熱に依つて結合水の揮散後礬土と珪酸とが結合を解き別々にアルカリとの間に珪酸アルカリと礬土酸アルカリとになつて混成して居て水と湯浴上で加温し過剰遊離アルカリを洗滌除去する際にアルカリ磁土水和物となるのであるか不明ではあるが今迄の種々の試験の結果から多分後者ではなく前者であるらしく之は後日更に珪酸と礬土と炭酸アルカリとの混合物から同様の處理を行つたときの生成物及び水洗の洗出物などの試験研究其の他からも検討して後考するやうにしたい。

(8) 尙本報の濕式及び乾式兩法に依るアルカリ磁土及び水和物は上述の様に夫れ自體の試験ばかりでなく是を他の應用例へば一種の人造長石質と做し硝子に礬土含有量を増し耐水性を増す目的にも既に別報「硝子の耐水性と化學成分」などにも使用し、或は是等生成物の諸性狀の比較研究に依つて原の磁土の差異, 磁土其のものの性狀, 磁土の主體のカオリナイト, 夫れとの類似物の研究或は夫等の合成等の試験研究に資するつもりで目下各種の試験研究を行つて居るが其の結果は後日第 4 報以下に報告する機會を得たい。(昭和 12 年 10 月 12 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)。(昭和 12, 10, 12 受附)

マグネシア煉瓦の物理的性質に就て

三 田 正 揚

ON THE THERMO-PHYSICAL PROPERTIES OF MAGNESIA BRICKS

By Masaaki Mita

Abstracts

The author investigated the thermo-physical properties of the magnesia bricks, 2 of those are made in Germany, 3 of them are made in Japan, and the other 2 are made in the authors Laboratory.

The chemical composition of the bricks are as follows:

Sample	Ig. loss.	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	MnO	CaO	MgO
A	0.14	1.10	7.54	1.39	0.35	0.25	89.37
B	0.15	4.26	3.69	1.11	0.10	0.95	90.18
C	0.30	2.70	5.43	2.08	0.32	0.13	89.80
D	0.30	2.82	6.83	1.51	0.39	0.93	87.99
E	0.33	1.94	6.53	1.43	0	3.10	87.04
F	0.28	2.90	6.43	2.94	0.31	0.65	86.00
G	0.45	1.60	6.24	1.70	1.23	0.30	88.57

by other small content and by the microstructure, considered possible minerals in the minerals are considered Tested thermo-physical properties are as following:

Specific gravity, porosity, absorption, coef. of thermal expansion, crushing strength