各種珪石の轉移能に関する研究

珪石煉瓦の製造法に関する研究

渡 邊 壽 男

On the study of the ability of conversion, using various
quartzites, to high temperature modifications.
by Toshio Watanabe
(Dairen Yogyo Co. Ltd.)

緒 言

各種の天然珪石を使用して珪石煉瓦の製造に際し、焼成に依り珪石の鱗珪石化に甚だ困難なるものがあり、又比較的容易に轉移をなすものがある。斯くの如く轉移の難易に依り、獨逸型珪石又は米國型珪石として區別されてゐるが、この轉移の難易に關しては未だ十分に説明されてゐない。例へば、本邦産珪石煉瓦用原料珪石としてその性質の極めて優秀なりとして從來賞用されつつある、丹波産赤白珪石の優良なる理由として、その構造中に含有される酸化鐵の作用に依るとするもの、或は岩石學的構造の特異なる性質に依るものと爲す説等行はれてゐるが、之等の説明も未だ十分なりとは云ひ得ない。

著者は入手し得た數種の珪石に就て、高溫度に於て石英の高溫度變態 (High Temperature Modification) 即ち鱗珪石又はクリストバライトへの轉移に關し各種の物理化學的研究を行ひつつありたる處、本報に於て示す如く、濃硫酸を用ひて珪石粉末を處理し、不溶性殘渣中の成分中 SiO_2 以外に含有する不純成分と、粉末を 1400°C に 10 時間加熱した場合の比重の低下との間に興味ある結果を得た。その結果に若干の考察を試みる事とした。

本報に於て報告する如き關係を取扱つた從來の研究は見出し得なかつたが、仲井、深見兩氏 (工化, 37, 617, 1934) は不純物含有量大なる珪石は加熱に依り鱗珪石又はクリストバル石に轉移し易き事を報告したが、之に類似の文獻は他にも比較的多くあるが省略する。

試 料

著者が實驗に使用した珪石原料の化學分析結果及び比重を第 1 表に示す。

第 1 表 試料の比重及分析結果

試料 No.	産 地	Sp.Gr.	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	IgLoss
1	丹波赤白	2.658	98.55	0.19	0.64	1.02	0.20	0.01	—	0.10	0.24
2	同上赤ノミ	2.658	97.78	0.20	0.66	1.06	0.20	0.03	0.05	0.11	0.26
3	旅 順 A	2.653	97.33	0.20	0.94	0.70	0.56	0.04	—	0.13	0.10
4	同 上 B	2.631	98.69	0.15	0.81	0.67	0.50	0.12	—	—	0.09
5	大 連	2.631	97.86	0.10	0.75	0.56	0.45	0.20	—	—	0.08
6	奉 天 A	2.633	98.12	0.14	0.84	0.84	0.49	0.18	—	—	0.09
7	同 上 B	2.636	98.07	0.09	0.67	0.32	0.33	0.04	—	0.09	0.07
8	福 岡	2.642	97.86	0.17	0.71	1.20	0.62	—	—	—	0.14
9	山 口	2.639	98.11	0.17	0.57	0.82	0.55	0.09	—	—	0.12
10	若 狭	2.649	97.76	0.14	0.73	0.78	0.31	—	—	—	0.17
11	山梨水晶	2.650	99.99	—	—	—	—	—	—	—	—

著者は珪石の如く SiO_2 以外の金屬酸化物の含有量の少い珪酸鹽の分析に、從來の一般の方法に依る事は適當ならずと考へ、近時微量分析法として各方面に採用されつつある、プレーゲル氏法 (Pregl) に依る鹽入、三井氏 (農林省農事試験彙報 2, 161—92, 昭 8; 岩石, 12, 24—36, 昭 9) の方法を適用して分析を行つた。

即ち SiO_2 以外はオキシキノリン鹽とし、 Fe_2O_3 , TiO_2 及び Al_2O_3 の分離には H_2S , キューペロンに依り、CaO は蓆酸鹽のまゝ, MgO はオキシキノリン鹽としアルカリは總量を鹽化物とし Na_2O を醋酸ウラニール鹽として分析した。

比重はピクノメーター法に依り 25°C に於て各試料につき 3 回宛測定しその平均値を採つた。その精度は ± 0.000 である。

實 驗 法

著者の行つた實驗法は、珪石粉末に濃硫酸をほゞその沸點に於て作用させ、不溶性成分中の SiO_2 以外の成分を前述の分析方法に依り定量した。

まづ、その條件決定法として、不純物の最も多いと考へられる、赤白珪石中の赤色部分の粒子を撰顯顕微鏡に依り採取した (試料 No. 2) 試料を用ひた。之をタイラー標準篩 200 メッシュを通過する粉末となし、粉末 2.0gr に比重 1.84 の濃硫酸 25 c.c, 水 50 c.c 及び濃硝酸 2—3 c.c と共にテレックス製圓錐フラスコに採り、漏斗で蓋をなし、急激な蒸發を阻止しつつ微かに沸騰する程度に 0.5—5 時間振蕩しつつ加熱した。この際 0.5 時間に到り硫酸の白鹽を見る。

この加熱物を採り、不溶性成分中の SiO_2 を HF 及び硫酸に依り定量した。即ち第 2 表に示す如く、1—2 時間に於て一定値を示すに到る。從つて加熱時間を 1.5 時間として實驗を行つた。

第 2 表

加熱時間 (時)	不溶殘渣中の SiO_2 %	加熱時間 (時)	不溶殘渣中の SiO_2 %
0.5	99.10	3	99.852
1	99.850	5	99.860
2	99.853		

前記試料の各々に就き上述の方法に依り、濃硫酸處理を行ひ、處理に依る不溶性殘渣中の SiO_2 を HF 及び硫酸に依り除去し、殘餘の成分に就き前記の方法に依り分析した。その結を第 3 表に示す。

第 3 表

試料 No.	R_2O_3 %	RO %	$\text{R}_2\text{O}_3 + \text{RO}$ %
1	0.074	0.014	0.088
2	0.108	0.029	0.137
3	0.065	—	0.065
4	0.048	—	0.048
5	0.044	—	0.044
6	0.052	0.006	0.058
7	0.087	—	0.087
8	0.063	0.008	0.071
9	0.086	0.010	0.096
10	0.070	0.010	0.080
11	0.003	—	0.003

(本實驗に使用した HF 及び硫酸中の含有不純物は豫め修正した)
本結果、硫酸處理後の成分は未處理試料の化學成分とは殆ど無關係な値を示す。

加熱に依る比重低下

前述の實驗に使用した粉末試料を白金坩堝中に軽く装入し、之を 1400~1420°C に 10 時間電氣爐に依り加熱し、冷却後前記の方法と同様に 25°C に於ける比重を測定した。第 4 表に示す。

實驗結果及考察

各種珪石粉末の濃硫酸處理に依る不溶性物中の R_2O_3 ($Al_2O_3 + Fe_2O_3$) 及び RO ($CaO + MgO$) の%の和と珪石粉末の加熱に依る比重低下との關係を圖示すれば第 1 圖の如くなる。

第 4 表

試料 No.	加熱後の比重	加熱に依る比重の低下
1	2.418	0.238
2	2.396	0.264
3	2.594	0.041
4	2.603	0.027
5	2.607	0.024
6	2.592	0.041
7	2.518	0.118
8	2.503	0.109
9	2.497	0.142
10	2.500	0.148
11	2.648	0.002

本結果より考察すると

1. 珪石粉末を濃硫酸に依り、約その沸點に於て 15 時間處理したる場合、含有 SiO_2 以外の各種酸化物の溶出せざる量、即ち硫酸處理に依る残渣中の不純物含有量 (Wt. %) 0.060% 迄は、粉末を 1400°C 10 時間加熱したる場合、比重の低下は割合僅かであるが、0.060~0.100% 又はそれ以上の場合、含有不純物の微かな増加に依り比重の低下は著しくなる。

2. 上記濃硫酸處理に於ける不溶性成分中 SiO_2 以外の酸化物が、附着物なり又は固溶體として存するかは將來の研究に俟つとして、之等試料の薄片を礦物顯微鏡に依り觀察すると、試料 No. 7, 8, 9 及び 10 の 4 種は本來光學的に 1 軸性である石英結晶が微かながら 2 軸性の干涉圖を示すが如く見得るものがあり、之は後述の X 線に依る實驗結果と併せて考へて明かに結晶が歪を受けた事を推察し

得る。

即ち試料 No. 7~10 を No. 11 を標準試料として、對陰極鐵の X 線を用ひて脊面反斜に依り廻折せしめたる處、いづれも單位格子の長さが 0.006~0.013°A 膨大なる如く廻折線のズレが現れた。之と同様な報告は 1937 年 ブラットマン及ヘーゲル兩氏 (S. Blattman & G. Hägele; Zbl. Mineral. Geol. Paläont. (A) 1937, 313—16; Strukt. Bericht Bd. V. 1937, 109) は純粹水晶の $a=4.90_8 \pm 0.01^\circ A$, $c=5.38_7$ に對し、カルセドン $a=4.91_2 \pm 0.01^\circ A$ 、花崗岩よりの石英 $a=4.910 \pm 0.01^\circ A$ と報告し、著者の値は之等のいづれよりも大となるが、使用試料の中特に丹波珪石の如く特殊なものがあり、更に目下測定方法を精密化しつつあり、本項については稿を改むる事とする。

3. 含有不純物が石英結晶中に固溶體として存し得る可能限度に就ては記載された報文を見出し得なかつたが、ベルガー氏 (M. J. Buerger, Z. Krist. Bd. 90, 186; 1935) 石英結晶内に於ても $Si \rightarrow AlNa \rightarrow CaNa_2$ の置換が極く微量ながら可能なる如く暗示してゐるが、固溶限度については言及してゐない。

いづれにせよ、假に上記の置換が少量にても可能なりとすれば、石英の結晶構造より推察して格子の規則性 (Order) が大きく歪を受ける事は推察可能であり、斯くの如く歪を受ける量の大なる程、石英が他の高温型結晶 — 構造がより開放型 (Open Structure) — たる鱗石英又はクリストバライトに轉移し易き事は容易に推察出来る。

要 約

1. 珪石粉末の濃硫酸處理に依る不溶性残渣の成分は原珪石の全分析の成分とは殆ど無關係である。

2. 1400°C に 10 時間加熱の場合の比重の低下は濃硫酸處理の不溶性残渣中の SiO_2 以外の成分の量と密接な關係を見出した。

3. 濃硫酸處理に依る不溶性残渣中の不純酸化物の存在状態を推察し、X 線的方法より結晶格子恒数が純石英 (水晶) より増大せる事をたしかめ、不純物が固溶體として存し得べきを推論し、斯かる場合石英の轉移の容易なる事を推論した。

以上本報を記すに當り、終始御懇篤な御指導を賜つた旅順工科大学岡俊平教授、並に實驗の一部は廣本正美氏の援助を得た。謹で兩氏に深謝の意を表す。又本實驗の大半は旅順工大無機工業化學教室に於て行つた事を附記し御援助を得た各位に謝意を表す。尙本報の發表の許可をせられた廣崎社長に謝意を果す。(昭和 15 年 8 月 28 日工業化學會朝鮮支部創立總會講演、大連窯業株式會社)(昭 16. 5. 20 受附)

雲母の合成に關する研究(第1報)

永井彰一郎・村上 惠一

Studies on Synthesis of Mica or Micaceous Products, Part I

By Shoichiro Nagai and Kei-ichi Murakami

I. 緒 言

雲母の合成に關する研究は決して新しいものではなく、既に 1888 年にデルター氏 (Comptes rendus, 1888, 7, 42) が實驗室的に成功してゐる。そして其の方法は天然の珪酸鹽例へば角閃石、柘榴石、綠

泥石、紅柱石、藍晶石、輝石と弗化アルカリとの混合物を赤熱し雲母の小さい結晶を得たもので、其の雲母の種類も黒雲母、金雲母、白雲母、チンワルド雲母等各種のものを得てゐる。そして既に 1908 年にはボーキサイト、マグネシア及び苛性加里を熔融して雲母を合成する米國特許 (U. S. No. 885934) が見られる。其後ノル氏 (W.