

カオリンの脱水現象並に固體状態に於けるカオリンがアルカリ土類の炭酸化合物に對する作用(ベンマン) (下)

礬土カオリン、珪酸に對する炭酸石灰の性質

第九圖に次の混合物(四瓦)の加熱曲線を示せり但し混和は分子量の比なり、

一、炭酸石灰と百五十度に乾燥せるオシヤツ粘土との混合物

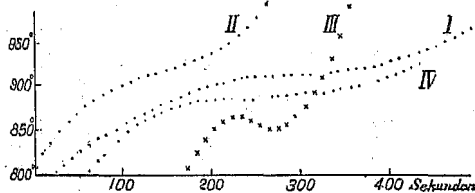
二、炭酸石灰と百五十度に乾燥せる礬土との混合

三、炭酸石灰と千度に加熱せるオシヤツ粘土との混合物

四、炭酸石灰と千度に加熱せる礬土との混合物

ヘドバル氏に依れば炭酸石灰と珪酸との混合物を加熱すれば九百十二度に於て炭酸石灰中の炭酸を分離す恰かも純炭酸石灰に於て加熱曲

線に明瞭なるハルテフンクトを現はすと同様なり、故に九百十二度に於て珪酸が炭酸石灰に作用するや否やは之れを知る能はず、第九圖、I、IIに於てカオリン及炭酸石灰の百五十度に乾燥せる混合物並に礬土と炭酸石灰の混合物を百五十度に乾燥せるものを熱する際に九百十二度に於て炭酸を放出する事を示す、又同時に炭酸石灰の解離によつて何等化學反應を惹起せざるを知る、之れに反して炭酸石灰と千度に加熱せる礬土(IV)並に炭酸石灰と千度に熱せるオシヤツ粘土(III)の混合物を熱したる際には



第九圖

反應を起こす、かくして炭酸を放出する温度は礬土の場合には三十五度オシヤツ粘土の場合には六十度降下せり千度に熱したるオシヤツ粘土と炭酸石灰との混合物の加熱曲線は甚だしき温度の降下を示す、之れ此點に於て反應速度が急激に増加するを以てなり。

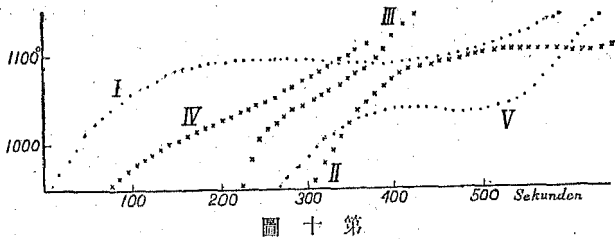
此實驗も亦 BaCO_3 の實驗の結果と一致し Al_2O_3 及オシヤツ粘土が千度乃至千百度に熱せられたる時加熱せざる場合よりも反應し易くなることを示す

炭酸ストロンシユウムの 硅酸カオリン及礬土に對 する性質

第十圖は次の成分を分子量比に混和せる混合物の加熱曲線を示す

- (一) 純粹の炭酸ストロンシユウム、
- (二) $\text{SiCO}_3 + \text{SiO}_2$
- (三) SiCO_3 と百五十度に乾燥せるオシヤツ粘土の混合物

カオリンの脱水現象並に固體状態に於けるカオリンがアルカリ土類の炭酸化合物及酸化合物に對する作用(下)



- (四) SiCO_3 と千度に加熱せるオシヤツ粘土との混合物
- (五) SiCO_3 と百五十度に乾燥せる礬土との混合物

コンロイ(Conroy)氏に依れば炭酸ストロンシユウムの解離温度は一氣壓の下に於ては千百度なり、炭酸ストロンシユウムに硅酸を加ふれば炭酸は千百度に於て放出せらる、千百度は加熱曲線上Iのハルテブントの温度と實驗の誤差範圍内に於て一致す、硅酸の附加は(曲線II)實驗の誤差以外に何等の影響を與へず、炭酸ストロンシユウムの解離温度はカオリン中の礬土の變態温度(九百二十度)以上なり、然かも純粹の礬土

の變態溫度(八百五十度)以上にあり、然して此解離溫度は純粹の礬土の第二次の發熱點(千六十度)に近し故に百五十度にて乾燥せるカオリンの試料と千度以上に熱せられたるものとは炭酸ストロンチウムに對する反應に於て何等の認むべき差異を生せず、此事實は各々異なる加熱速度にて測定せる加熱曲線III及IVにても確むることを得るなり。

兩者の場合に炭酸ストロンチウムの解離溫度は百五十度に乾燥せる純粹の礬土を附加せるより約六十度降下す(第十圖V)

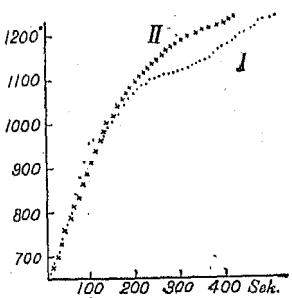
若し礬土を千六十度以上に熱せる場合には炭酸ストロンチウムの解離溫度は常に六十度降下す。

大體に於て、カルチウム、ストロンチウム及バリウムの炭酸鹽の礬土並に灼熱せるカオリン及び灼熱せざるカオリンに對する作用はカオリン中に於て礬土が九百三十度に於て他の形となることに一致す、此形は礬土が八百五十度と千六十度との間に於てカオリン中の礬土が變化

する形と全く同一のものにして、低溫度にて安定なる形とは反應速度のみに依りて區別することを得、此事實は已に述べたるカオリンが五百三十度乃至五百九十度の間に於て水分を失ひ遊離の礬土と硅酸とに分解し九百三十度に於て遊離礬土が安定なる形に變化する事實と一致す。

酸化バリウムの礬土と硅酸及カオリンに對する性質

(一) 此の酸化バリウムはカルバウムより求めたるものにして恐らく硝酸バリウムを六百五十度以上に加熱して作りたるものならん、此酸化バリウム四瓦につ



きて行ひたる加熱曲線は第十一圖Iに示す、一度冷却せるものにつきて再び加熱して得たる曲線はIIなり、今曲線とIとを比較するに後者に

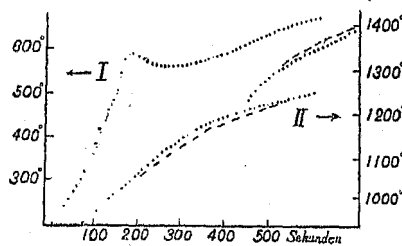
於て七百五十度と九百六十度の間に於て急速なる温度の上昇と、千百度と千二百度の間に明らかに温度上昇に緩慢を生ずるを見る、此二つの熱的變化は酸化バリウムの構造變化と密接なる關係を有す、豫め細末にせる酸化バリウムは七百五十度にて固化し、その表面に虫目鏡にて見得る多數の針頭の如き小結晶を認むるを得、千百五十度即ち熱の吸収の行はるゝ温度にする時は此小結晶は再び破壊せられ、加熱せられざる酸化バリウムと千二百度に加熱せるものとは顯微鏡的に何等の差異を認むるを得ざるなり。

(二) 分子量の比に混和せる酸化バリウムと礬土の混合物(四瓦)の加熱曲線は第十二圖に示す如し。

曲線Iは零度より七百度迄、曲線II及IIIは八百度より千四百度迄を表はす、加熱曲線は三百度と六百度との間に於て温度の上昇は著しき急進を示す、その際に酸化バリウムと酸化アルミニウムは一部分化合す、猶其れより高き温度千六百度迄は何等變化なく酸化バリウムに特有な

る七百五十度の温度急進をも示さず、千六十度にて純粹の礬土に一致する發熱を示す、此現象は特に圖に於て破線を以て表はしたる爐曲線と比較すれば明瞭なり、純粹の酸化バリウムに固有の千百度に於ける温度上昇の緩慢は其れに依りて隠蔽せらるゝ、千三百度乃至千三百七十五度に一つの緩慢が現はれその後此混合物は強く固化するに至る、三百度及千六十度の温度急進及千三百度の緩慢の意味は加熱成生物の研究に依りてのみ判明するものなり。

加熱成生物を酸性醋酸アンモニウム液にて抽出せる場合には表に掲ぐべき酸化バリウムの量は溶液中に見るを得ず第八表に由りて明瞭なるごとく三百度にて起る發熱は酸化バリウムの礬



圖二十第

土に對する強き作用に由りて生ずるものなり、七百度と七百五十度との間に於て反應に預かれる酸化バリウムは其量を少量増加す、此増加は七百五十度にて酸化バリウムの變態の結果なりと云ふ事を得るなり、何となれば變態に由りて未だ互に反應せざりし酸化バリウム粒と酸化アルミニウム粒とが相接觸せるによる。

第八表

試験番號	最高加熱溫度	反應ニ預カレルBaO%
1	1437°	34.5
2	1350	17.3
3	1200	4.6-6.9
4	1100	0.0
5	850	20.0
6	800	23.2
7	750	22.8
8	700	17.7
9	650	17.9
10	300	0.0
11	850	21.0

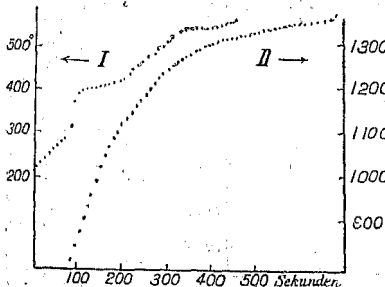
酸化バリウムを千百度に加熱する時は完全に溶液になる事は非常に驚くべき事なり、其原因は千百度に於て溶液となれるバリウム及アルミニウムの化合物の變移現象に歸するか或は同化

合體の其成分に解離する事に歸するか何れか一なるべし、猶溫度を上昇せしむれば酸化バリウムの一部は再び不溶解となる、酸化バリウムが可溶となる千百度の溫度は純礬土を加熱する際の發熱(千六百度)及純酸化バリウムの溫度上昇の緩慢を起す溫度(千百度)と相近し。

(三) 沈澱によりて作れる硅酸に酸化バリウムの作用し始むるは千二十五度なり、ヘドバール氏に依れば此溫度に於て反應に預かる酸化バリウムの量は〇、六%なりと云ふ

(四) 第十三圖は酸化バリウムと百五十度に乾燥せるオシヤツ粘土との分子量の比に混じたる物(四瓦)の加熱曲線を示す。

此場合に於ても礬土の場合の如く三百度にて著しき發熱



圖三十第

現象を見る、此重土は發熱の急進現象を起したる後には酸性醋酸アンモン溶液に完全に溶解す然しながら二%の鹽酸には單に一九、三%の礬土溶解し二%の醋酸には三、一%溶解するのみなり、六百度と九百度の間に於て酸化バリウム少量は再び不溶性となる、(第九表)千百度に熱するも溶解性は認むるを得ず、此事實は又カオリンの硅酸が反應に預かる事を意味するものなり、酸化バリウムは又分解せざるカオリンに働く、此反應混合物中に存在する水は五百三十五度にて失はれ、之れがために温度上昇の緩慢を來たす、九百三十度にて加熱曲線上に礬土の變態に起因する微かなる急進状態を示せり、千三百度に於ては熔融作用とに成分の強き反應とに基く温度上昇に著しき緩慢を示せり、(第九表)

第九表

最高加熱溫度	反應ニ預カレル酸化バリウムノ百分率
1530	99.4
1350	86.4
1250	83.9
1100	18.4
900	5.6
600	0.0
400	0.0

カオリンの脱水現象並に固體状態に於けるカオリンがアルカリ土類の炭酸化合物及酸化物に對する作用(下)

最高加熱溫度/持續時間	10分	10	10	10	10	10	10
固 化 状 態	熔融	強	強	微	微	無	無

(五)

オシヤツ粘土を始めに千度に熱し酸化バリウムと分子比に混じたる物を加熱する時は其曲線は灼熱せざるオシヤツ粘土と酸化バリウムとの混合物の示す加熱曲線と殆んど同じ曲線なり、此等の加熱曲線に於ては水を失ふ際の温度上昇の緩慢(五百四十度乃至五百九十度)及礬土の變態に關する九百三十度に於ける急速の温度上昇を欠けり、然しながら此二つの曲線は兩者共三百度にて發熱作用を呈す、其温度に熱したる後は酸化バリウムは灼熱せざるカオリンにて試験せる如く酸性醋酸アンモン液に完全に可溶となる、然して千三百度に於ける温度緩慢にあらはるゝ如く殘れる酸化バリウムが不溶となる

(六)

三百度のカオリンに起れる酸化バリウムの面白き反應は他のカオリンの種類にも起るものなり、例へば

一、アドルフシユツテルカオリン (Adolfschütt)

er Kaolin)

一、グロスマルミロデル粘土 (Grossalmroder Ton)

三、ザイリッツヘル土 (Selzter Erde)

四、ゾルンチーゲル土 (Sornziger Erde)

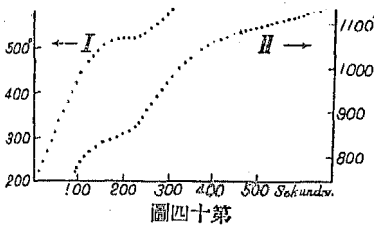
五、ツァイトリッツヘル土 (Zeitlitzer Erde) 及

ハール土 (Hallische Erde) に於ける如し

酸化石灰の礬土、硅酸及

カオリンに對する性質

一、第十四圖Iは消石灰(四瓦)の加熱曲線を示す、五百度に於て消石灰はその水を失ひ温度上昇の緩慢を生ず、八百三十度に於て第二次の温度の緩慢を來たし、酸化石灰はより安定なる形に變ず(II)更らに此のものを熱せる際には温度上昇上の緩慢は見るを得ず



圖四十第

二、酸化石灰と礬土との分子量比の混合物(四瓦)は第十五圖の如き加熱曲線を示す、其中曲線Iは二百度より八百度迄、曲線IIは千度より千五百度迄を示す

第十表

試驗番號	最高加熱溫度	反應ニ預カル酸化石灰ノ百分率	最高加熱溫度ノ時數	固 化 狀 態
1	1500	80.9	10分	融融強微
2	1400	54.8	10	融融強微
3	1250	3.3	10	融融強微
4	1100	0.0	10	融融強微
5	900	7.1	10	融融強微
6	800	5.9	10	融融強微
7	750	7.6	10	融融強微
8	700	10.7	10	融融強微
9	650	26.0	10	融融強微
10	300	0.0	10	融融強微
11	800	0.0	80分	融融強微

酸化バリウムと礬土の混合物の場合に認められたる六百五十度以下の温度に於ける温度急激の上昇は此場合には出現せず、然しながら第十表に見るが如く酸化バリウムと礬土の混合物を六百五十度に熱せる時と同じく酸化石灰の著しき量が不溶解となれり、五百度の温度上昇に於ける緩慢は混合の際石灰の水を吸収せる事に因るべきものなり、酸化バリウムを礬土と共に熱

する際に重土が酸性醋酸アンモン溶液に六百五

十度にて不溶解となり、千百度にて再び

可溶となれり、酸化

石灰を礬土と熱する

際にも之れと同様の

變化を示す、然しな

がら此場合には不溶

解となれる酸化石灰

の量は低温度即ち七

百度より減少し始め

温度上昇に従ひ次第に減じ八百度にて(實驗II)

長く熱する時は微量となる、但し急激に熱せる

際には千百度にて始めて溶解し始む。

九百度と千度との間に於て加熱曲線に發熱現

象を表はす、此現象は純粹の礬土の變態に歸す

べきものなり、然して千三百度と千五百度との

間に極めて強き反應と混合物の熔融とより生ず

る温度上昇の緩慢を現はす。

三、沈澱によりて得たる硅酸に對する酸化石灰

の反應は千百度に於て始まる、ヘトバール氏に

従へば此温度にて一〇、五%の酸化石灰が反應

に預かると云ふ

四、酸化石灰と

百五十度にて乾

燥せるオシヤツ

粘土の分子量比

混合物(四五)の

加熱曲線は第十

六圖に示す如し。

六百五十度以

下の温度に於ける酸化バリウムとカオリン酸化

バリウムと礬土の混合物に見る急激なる温度上

昇は此場合には認むるを得ず(I)混合物を製造

する際に生じたる水酸化石灰の水分は五百度

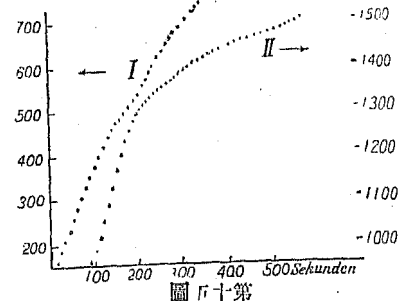
に於て之れを失ふ、然してオシヤツ粘土も此温度

に於て水分を失ふ、故にオシヤツ粘土の放水温

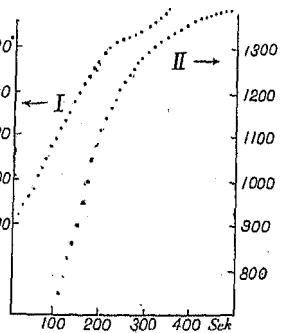
度は五百五十度より五百度となり五十度降下す

此温度以下にて酸化石灰のオシヤツ粘土に働く

作用は酸化バリウムのカオリンに於けるが如し



圖五十九



圖六十第

カオリンの脱水現象粒に固體状態に於けるカオリンがアルカリ土類の炭酸化合物及酸化物に對する作用(下)

酸化石灰は酸化バリウムとカオリンとの混合物に於ける重土の如く八百度迄熱すれば酸性醋酸アンモン溶液に完全に溶解するに至る（第十一表）

第十一表

最高加熱溫度	反應ニ預カレル酸化石灰百分率	最高加熱溫度ノ持續時間	固 化 狀 態
1440°	81.8	10分	熔融
1000°	17.4	10分	微
800°	0.0	10分	無

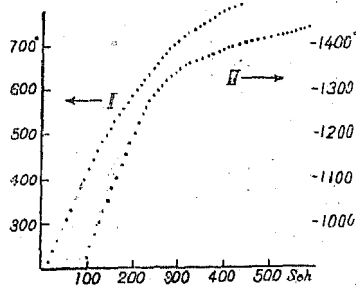
猶二%の鹽酸には礬土が僅かに一七、〇%溶解し二%の醋酸には二、九%溶解す。

此場合にも亦酸化バリウムと百五十度にて乾燥せるオシヤツ粘土との混合物に於けるが如き關係を呈す、七百度乃至千四百度の曲線IIは九百三十度にて僅かの發熱現象を示す、蓋し此溫度にてはカオリン中の礬土が變態を起すによるなり、千三百度にて溫度上昇は熔融と兩成分の強き反應とによりて甚だしく緩慢となる。

五、第十七圖に示が如く豫め千度に加熱せるオシヤツ粘土と酸化石灰との分子量比混合物四瓦は灼熱せざるカオリンと酸化石灰とが示す如き加熱曲線を示せり（第十七圖）然しながら必然的にカオリンの水の消失による熱の吸收（第十七圖I）及カオリン中の礬土の變態による熱の發生（II）を欠く。

第十二表

最高加熱溫度	反應ニ預カレル酸化石灰%ル	最高加熱溫度ノ持續時間	固 化 狀 態
1440°	79.1	10分	熔融
1000°	22.4	10分	微
800°	15.2	10分	微
750°	0.0	10分	無



圖七十第

五百度にて温度上昇の緩慢を呈するは試料混合の際酸化石灰が吸収せる水分を放出するが爲めなり、第十二表に示すが如く酸化石灰の一部が既に八百度に於て不溶となる事はカオリンと礬土の混合物の反應關係とは多少異なる所なり此場合に於ても亦カオリン中の礬土は九百三十度にて變態をなし反應し易くなれり、此れは又灼熱せるオシヤツ粘土を炭酸バリウムと熱せる場合にも見ることを得。

酸化ストロンチウムの礬土、硅酸及カオリンに對する性質

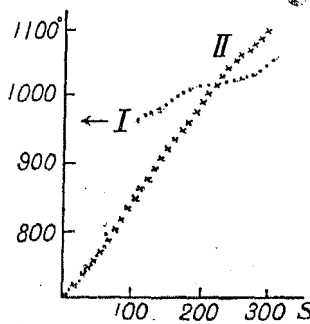
一、純粹の酸化ストロンチウムは八百度に於て強度の發熱現象を、千二十五度にて温度上昇の緩慢を加熱曲線上表に示す、此變態は酸化石灰並に酸化バリウムの加熱の際にも起るものにして唯温度を異にし、其變化は前二者同様可逆にあらず(第十八圖の第二加熱曲線)。

二、一方に於ては酸化ストロンチウム、他方に

カオリンの脱水現象並に固體狀態に於けるカオリンがアルカリ土類の炭酸化合物及酸化物に對する作用(下)

於ては礬土或は硅酸又は灼熱せる或は灼熱せざるオシヤツ粘土を各分子量の比に混合したる物の四瓦の加熱曲線を見るにストロンチウムに特有なる八百度の温度上昇の緩慢を生せず、此れに反して千二十五度乃至千六十度にて酸化ストロンチウムを單獨にて熱せる場合の如く熱の吸収を示す、

只酸化ストロンチウムと灼熱せざるカオリンとの混合物より得たる加熱曲線は五百五十度にて温度上昇に緩慢を生ずる事及九百三十度にて僅かに促進を示す事より他と趣を異にす、これ五百五十度にてカオリンは水を失ひ九百三十度にてカオリン中の礬土は變態を生ずるを以てなり、總べて此等の加熱曲線には二百度にて明らかなる發熱現象を示す。



圖八十第

酸化ストロンチウムと灼熱せる若くは灼熱せざるオンヤツ粘土との混合物に於ては五百五十度の發熱現象の後には酸化バリウム及酸化石灰の場合の如く酸化ストロンチウムは完全に酸性醋酸アンモン液中に溶解す酸化バリウム及酸化石灰の礬土に對する作用は一部は六百五十度に加熱せる後酸性アンモン液に不溶となるも千百度に加熱すれば再び可溶となる、酸化ストロンチウムを礬土に作用せしめたる場合も亦同様なり、六百五十度にては一二、四%千百度にては僅かに一、三%の酸化ストロンチウムが不溶なり。

此研究の重なる結果は次の如し、カオリンは五百五十度にて水を放出して礬土及硅酸と水とに分解す、九百三十度にては五百五十度にて游離せる礬土が他の形となる、此カオリンの分解を確かむる根據は次の如し。

一、五百五十度にて水を放出せる後カオリン中の礬土は酸に可溶なり。
二、八百度乃至九百度に純礬土を熱せる場合に

は酸に難溶性となる然も此事實はカオリン中の礬土に就きても云ひ得るものとす

三、純粹の礬土は八百五十度と千六十度との間に注意すべき量の熱を出だす然してカオリンは九百三十度にて略々之れと適應すべき熱量を出だす

四、此發熱現象の結果礬土は稠密となる然してカオリンは又明らかに密度を増加す

五、アルカリ土類の炭酸化合物は礬土の附加に依りて一氣壓に於て其解離溫度を二百二十度降下す此降下現象はカオリンを附加する時に於ても同様なり

六、礬土と硅酸との混合物を熱する時九百五十度に於て發熱現象を生じカオリンを加熱する場合も同様なり、然して此兩者に於て其れが爲めに礬土は難溶性となる、此難溶性となれる事は礬土を單獨にて熱する時にも起り得るものなり。

G. Tamman und W. Pape: Ueber der Wasserverlust des Kalks und sein Verhalten im festen Zustande zu den Carbonaten und Oxyden der Erkalikalien (東北帝國大學若石學礦物學鑛床學教室 山田正實譯)