

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物に對する作用(タベンマン)(上)

カオリンは五百度乃至六百度の間に於て構造水を失ふことは能く知らるゝ事實なり、その際加熱曲線に於て温度上昇が著しく遲滯するを見る、無水となれる加熱生成體は八百五十度と九百五十度との間に於て互に相反應し、温度急速なる上昇を來たす、メロー(Mellor)ホルドクロフト(Holdcroft)兩氏ソクロフ(Sokoloff)及ケツペルヘル(Keppeier)の四氏に従へば脱水せるカオリンは游離礬土と硅酸とに分離し、其礬土は八百五十度と九百五十度との間に於て「同質異像」の現象を呈し、千三百度以上に於ては礬土と硅酸の一部は化合して硅線石($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$)を形成すと云ふ。

スカモイロウ(Scamillow)氏の說によれば五百度と六百度との間に於て脱水によりてカオリンは $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$; SiO_2 及び $2\text{H}_2\text{O}$ の三成分に

分解するものとなせり。

ノート(Knote)氏に従へばカオリンは加熱により $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$; $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ 及び $2\text{H}_2\text{O}$ に分解すと述べたり。而して八百五十度と九百五十度と九百五十度との間に於ける温度上昇は $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ の化合によるものなりと云ふ。

以上述べたるが如くカオリンを熱する際に生ずる反應に就きては種々の異なる意見あり此れを決定せんがためには脱水、加水の實驗及アルカリ土類の炭酸鹽或は酸化物に對する固體狀態のカオリンの作用の實驗を必要とす。

カオリンの脱水

カオリンは構造水の外に猶ほ潮解性の水分を含有す、然しながら此の水分は前者と異なり九十七%の硫酸にて乾燥するか又は百三十度乃至

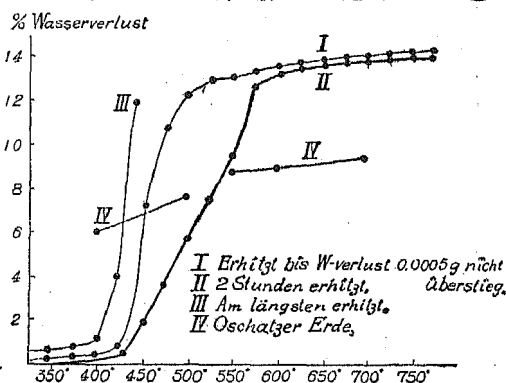
百五十度に熱することによりて完全に除去せらる。

レーウエンシュタイン (Löwenstein) 氏に従へば五%の硫酸上にてグローサルメロデル粘土 (Grossalmeroder Ton) を乾燥せしめたるに猶其中に二四、〇%の水分を殘存せり、此の粘土を九十七%の硫酸上に置きたるに一一、九五%の水分を失ひたり、然れども猶一二、〇七%の構造水を殘存す、此構造水は千百三十度に加熱するも除去するを得ず、潮解性の水分の脱水及加水は可逆なりと云ふを得べし、フレンツェル (Frenzel) アラン、デレンク (Allan Dick) 及ゼムジャツフテンスキー (Semiatuchensky) 氏に従へば粘土及カオリンは百度乃至三百度の加熱によりては僅かの水をも除去することを得ずと、リエッケ (Riecke) 氏に従へば三百五十度乃至四百度に四乃至五時間カオリンを熱したるも僅かに〇、七%の水分を失ひたるに過ぎずと云ふ、ソコロフ (Sokoloff) 氏は粘土、カオリン及ハロシット (Hallosit) 一、二及五時間、四百度乃至九百度

に熱したるに五百五十度以下にて構造水を失へり、加熱温度は高き程、加熱時間は長き程益々礬土が稀薄酸に可溶となることを示せり、之れ二分子の水が分れて一分子の礬土が可溶となれるものなり、是よりソコロフ及ル、シャテリエ (Le. Chatrier) 氏はカオリンは加熱により脱水の下に游離の礬土と硅酸に分解するものなりと結論せり、スカモイロウ (Scamoirow) 氏はナクリット (Nakrit)

(カオリン)の

脱水を温度に關連して定め、連續的に上昇する曲線を得たり (第一圖)、氏は先づナクリットをその滅失量が〇、〇〇〇五瓦を超えざ



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合物に對する作用

る程度迄種々なる温度に於て各々の時間に加熱せり(曲線I)、次ぎに各温度にて二時間加熱せり(曲線II)、IIIの曲線は長時間に亘りて加熱せる際に得たるものなり、ナクリットは一、四〇三%の構造水を含有す、此の實驗を行ひたる際の蒸氣壓は記述せられず。

次の實驗は百五十度にて二時間乾燥せるオシャツ粘土(Oschatter Erde)に就て行ひたるものなり、オシャツ粘土は先づ水簸せられ後蒸溜水を以て幾度も洗滌せらる。

五%の硫酸上にて其氣壓平衡状態となりしものは一三、六二%の水分を含有す、又濃硫酸の上又は百五十度に加熱して乾燥せるに二、六七%の潮解性水分を放出せり、故に構造水は一〇、九五%なり。

オシャツ粘土の密度は百五十度乾燥せるものは二、五九、一二、六二なり、五百五十度一六百度の間にて構造水を失ひたる後は密度は二、五〇一、二、五六にして約九百三十度に加熱して加熱曲線に急速なる温度の上昇を呈せる後は二、五七一

二、五九なり。

オシャツ粘土の約一瓦を取り加熱して乾燥し、之れを濃硫酸を通じて乾燥せる高温度の空氣即ち三百五十度より七百度の間の種々の温度に保てる氣流中に加熱せり、其加熱は長時間に渉れり、即ち二十時間に亘りて加熱するも粘土の重量の輕減を最早呈せざるに至る迄加熱せり實驗の結果は第一表に示せり。

温度と最大水分減失量との關係は第一圖IV曲線に示せり、各温度に於て最後の二十乃至三十時間の加熱に於て最も多くも各時間に僅かに〇、〇〇〇一〇、〇〇〇二の重量を減少す、然れども重量の變化せざるに至る迄の減失量を總計すれば可なり大なる値となる。

第一表

加熱後水分含量 %	最大水分減失量 %	加 熱 温 度
9.43	1.52	350°
4.95	6.00	400
4.17	6.78	450
3.49	7.46	500
2.29	8.66	550
2.15	8.80	600
1.95	9.00	650
1.80	9.15	700

時間	200	295	346	388	501	580	654	711
最後ノ状態トナル迄 熱スルニ要スル時間								

オシヤツ粘土を三百五十度にて二百時間熱する時は一、五二%の水分を失ふ。(第一圖 a 點)

四百度と五百度との間に於ては含水量は温度と直線的の關係を示す、五百五十度と七百度の間に於てはこれ又直線的關係を保もつと雖その走行は水平線に近し、此等の關係はカオリンを五百度に加熱すればその結晶水を將に失はんとする状態に至らしめ五百五十度以上に加熱すればその分解せる水を失ふに至るべきを意味するものなり。

五百五十度附近の温度はカオリンの加熱曲線上には水分の發散に依る温度上昇の遲緩狀態を以て表示せらる。

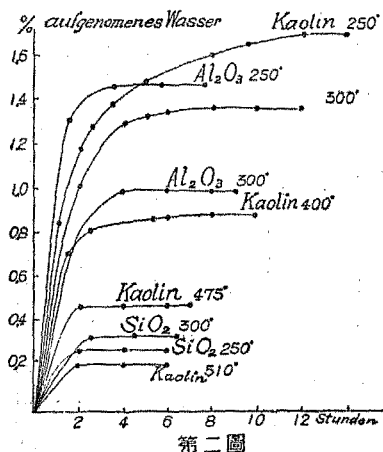
六百度に加熱せるオシヤツ粘土の再吸水

カオリンを弱く赤熱して構造水を失はしめ再び吸水せしむる實驗は種々行はれたり、メロー

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合物に對する作用

及ホルドクロフト兩氏は弱く灼熱し大部分脱水せるチャイナークレーを蒸溜水と共にオートクレーブ中にて二百氣壓三百度にて熱したるに水分の二、五%を吸収せりと云ふ、リエッケ氏は蒸溜水と共にカオリンを數時間五百度乃至五百十度に加熱せり、その際一、一%の水を吸収せるを認めたり、レムベルグ (Lembert) 氏はカル、スバードのカオリンを弱く灼熱して脱水した後、水と共に二百十度乃至二百二十度にて三百十八時間加熱せり、然して總量十四%の水は再び吸収せられたり。

次の實驗に於てオシヤツ粘土を一時間六百度に加熱しその加熱生成體を○、四



第二圖

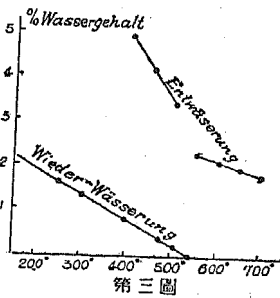
一〇、五瓦白金ボートに取り長さ三十厘の銅管に入れ過熱蒸氣(百五十度)を通じて百五十乃至五百十度の瓦斯爐にて加熱せり。

かくして時々刻々重量の増加を定めたり、實驗の結果は第二表に掲げ第二圖及第三圖に於て其關係を圖示せり。

第二表

實驗溫度	最大吸水量	最終狀態溫度トナル迄ノ加熱時間
510°	0.20	2 時間
475°	0.47	2 " "
400°	0.85	6 " "
300°	1.40	8 " "
250°	1.66	12 " "
150°	2.20	37 " "

溫度の上昇に従ひ吸水量は減少し、最後の狀態をよく速かに確定するを得たり、此實驗は四乃至五時間持續し、重量の變化を示さる迄行ひたり。



同じ實驗を六百度以上に一時間加熱せる純アルミナ及純硅酸に就きて行ひたり、その結果は第三表及第四表に掲ぐるが如く其關係を圖示すれば第二圖に示すが如し。

第三表 アルミナ

實驗溫度	最大吸水量	最終狀態の溫度トナル迄ノ加熱時間
300°	0.98	四時間
250°	1.43	三時間半

第四表 硅酸

實驗溫度	最大吸水量	最終狀態の溫度トナル迄ノ加熱時間
300°	0.33	二時間半
250°	0.27	二時間

六百度に加熱せるカオリンの中に存在すべき硅酸と礬土との比は二と一との割合なり、今他より硅酸と礬土を取りて上記の比に混合し其百瓦を取り二百五十度に加熱せる場合に〇、八二瓦三百度に〇、六三瓦の水を吸収せり、一方第二表に従ひ六百度以上に加熱せる百瓦のオシヤツ粘土は二百五十度にて一、六六瓦、三百度にて一、四〇瓦の水を吸収せり、故にオシヤツ粘土は同温

度に於て礬土及硅酸混合物の吸水量に二倍す、此の事實はカオリンの加熱により礬土及無水硅酸に分解するとの説を都合よく説明するものと云ふを得ず、然し吸水現象は元素の分布状態に著しく關係するものなるを以て此の方法にては正確なる結果を導くを得ず。

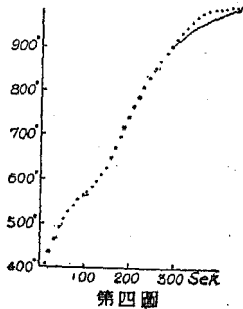
第三圖に於て含水量の脱水及再吸水は温度に關係すること(第一表及第二表)を説明せり、此兩者の變化は可逆にあらず即ち再吸水に於てはカオリンはその粘着性を再び得ること能はざるが如し。

カオリン礬土硅酸とアルカリ土類の酸化物、炭酸化物との粉狀混合物中に生ずる反應

カオリンとアルカリ土類の炭酸化物或は酸化物の混合物の加熱曲線と硅酸或は礬土とアルカリ土類の炭酸化物又は酸化物との混合物の加熱曲線とを比較する時は五百五十五度乃至五百九

十度にてカオリンが礬土と硅酸とに分解するや否や、又九百三十度乃至九百七十度の間に起る熱の上昇により游離せる礬土の礦相に變化を來すや否やの問題を解決することを得べし。

(一) オシャツ粘土(四瓦)の加熱曲線は第四圖に示せり、各點は十秒置に示せるものなり、五百五十度と五百九十度との間に於て脱水と同時に温度上昇の明らに遲るを見る。然して約九百三十度に於ては温度上昇の促進を見る。

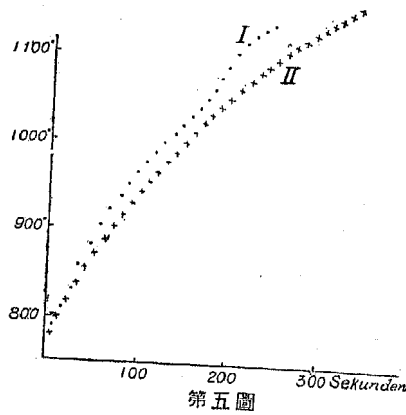


(二) カールバウムより求めたる礬土は百五十度にて乾燥せる後も猶〇、九七%の水分を含有す、此乾燥礬土の四瓦は第五圖に於ける加熱曲線を示し、冷却せる者を更に加熱せる曲線はIIを以て示す。

加熱により第一に八百五十度に於て温度の上昇促進す、第二に千六十度に於て又之れを見

礬土及カリオンに對する バリウムの性質

る、然れども一度加熱せるものに就きては二點共に温度上昇急激ならず。

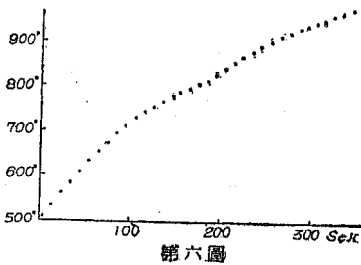


第五圖

硝酸礬土及水酸化礬土より作りたる礬土は

八百五十度に於て熱の發生を見る、又同じ方法に由りて作られたる礬土に就き千六十度に於て熱の發生あることも見出されたり、然しながら硫酸礬土を灼熱して作りたる礬土には此現象出現せざる如く礬土の由來に依りて異れり、以上記述せる礬土製品を急激に加熱せる場合に認め得ざりし熱の變化を徐々に熱せるがために見出し得たる場合に此等の礬土を異なる種類として取扱ふべきや否やは未だ確定せられず。

一、第六圖に示せる炭酸バリウム(四瓦)の加熱點線は十秒をへだてたる諸點を示せり、圖に見る如く八百度に於て温度の上昇の急進を起す、千三百六十度に於て熔融し且酸化バリウム及炭酸に分解するを以て温度の上昇著しく緩慢となる、八百度に於ける急速なる温度の上昇



第六圖

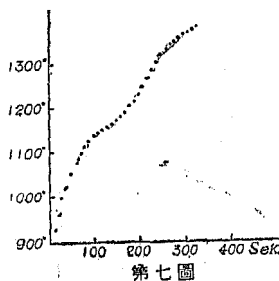
は加熱曲線上に明瞭ならざるも一度冷却せる後之れを測定すれば能く認むることを得、こは炭酸バリウムが不安定なる形より安定の形に變化するためなり、一〇〇〇度以上に熱したる炭酸バリウムは沈澱によりて作りたる炭酸バリウム(〇、〇〇九、三三)よりも粒の大となること(〇、

〇一八〇、〇四三、三)を明らかに認むるを得。

二、炭酸バリウムの一分子と礬土の一分子との混合物の加熱曲線は第七圖に示す如し。

炭酸バリウムに作用する炭酸の壓力は一三六〇度に於て一氣壓なり、ヘドバル(Hedvall)氏に従へば此温度に於て炭酸バリウムの加熱曲線上にハルテブントを

示す、若し炭酸バリウムに礬土を附加して加熱すれば一三六〇度に現はるゝハルテブントは一四〇度に現はれ約二二〇度降下す、



之れに次ぎ温度上昇の緩慢となる點に於て炭酸バリウムより發生せる炭酸が礬土に作用せらるるを論證するために、互に無關係なる實驗に於て種々なる温度にて加熱しその混合物を二%の醋酸と一〇%醋酸アンモントの等量の液と共に煮沸せり。然る時は二%の醋酸には礬土の少量は可溶なるが此液は礬土に作用することなく速

かに炭酸バリウムを溶解す。

此の液より重晶石は硫酸を以て沈澱せしむ、混合物の炭酸バリウムの量は知れる故種々なる温度に於て反應にあづかれる炭酸バリウムの量を實驗上計算によりて知るを得、第五表に此實驗の結果を掲載す。

第五表

最高加熱温度	一五〇、一二五、一〇〇、一〇〇、
反應ニ預カル炭酸バリウム%	一六、五 一一、〇〇 〇、〇〇 〇、〇〇
最高温度ノ加熱時間	一〇分 一〇分 一〇分 一〇分

猶注意すべきは一〇〇度に於ては反應に預かる混合物が未だ充分硬まらざるも一二五〇度に於ては全く固結せり。

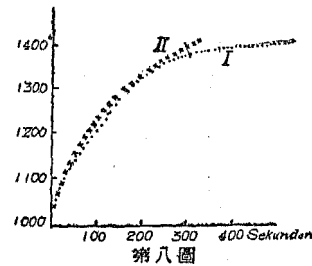
三、炭酸バリウムト $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (一五〇度にて乾燥せるオシヤツ土とを分子量の比に混合し其加熱せる曲線は第八圖Iに示し、一度冷却して更に加熱せる曲線は第八圖IIに示す、此二つの加熱曲線を比較するに第一曲線に於ては一五〇度と一二〇〇度の間に於て温度の上

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合物に對する作用

昇が明らかに緩慢となり
一三六〇度と一四〇〇度
の間にも同様の現象を見
る、第二の加熱曲線に於
ては此二つの現象は見る
を得ず、何となれば第一
回に於て炭酸バリウムが
酸化バリウムと炭酸とに
分解を惹起するによる一
一〇〇度以上に於ては
礬土が炭酸バリウムに作
用し炭酸を放出す、此
反應は一三〇〇度に於て
は最早再び認むるを得
ず、一三六〇度に於て炭
酸バリウムの解離が始
まり、同時に酸化バリウ
ムは更に礬土に作用し
爲のに第一次の場合より
温度上昇甚だしく緩慢
となる、此反應に預か
れる炭酸バリウムの量
は醋酸アンモニア液に
て抽出して定むること
を得、その値を第六表
に示す。

第六表

最高加熱温度	一五六〇、一五二〇、一三〇〇、一四〇〇
反應ニ預カルン	九九、〇 四九、八 二六、八 〇、〇
炭酸バリウム%	



最高温度ニ於
ケル加熱時間
固 化 状 態
一〇分 一〇分 一〇分 一〇分
熔 融 ス 強 微 不 起
本混合物の加熱曲線に於て温度の上昇緩慢が一
一五〇度に起るは第七圖の炭酸バリウムと礬
土の混合物の加熱曲線に於ける場合と同じ。

ヘドバール氏によれば硅酸は炭酸バリウムの
加熱曲線に於ける温度上昇の遅延を約六十度降
下せしむると云ふ、即ち此遅延は一三〇〇度
に於て始まる、純粹の礬土及炭酸バリウムの成分は
一一五〇度にてその加熱曲線に此遅延現象を示
さざる故に、此遅延はオシヤツ粘土中にて Al_2O_3
が $FeCO_3$ に作用することによりて生じたるも
のならざるべからず、是れが爲めにはオシヤツ
粘土は一一五〇度にて游離の礬土を含有せざる
べからず、此推斷は次の三つの現象によりて猶
一層補助せらるゝものなり、即ち第一にはノー
ト (Knote) 及ウオーリン (Wohlin) 氏に由り述
べられたる如く粘土及礬土は九百三十度乃至千
度にて發熱をなせる後に密度を増加すると云ふ
事、第二には八百度乃至九百度の間に於いて稀

薄酸に對する溶解度が減少す、これ粘土に特有のものにして此によりて粘土中には既に發熱溫度以下にて礬土存在せざるべからざるを知る、第三には九百三十度に於いてカオリンより放出する熱量が其中に含まるゝ礬土に相應すと云ふ事實による、既にのべたるが如く游離礬土は八百五十度と千六十度の二點に於て加熱曲線に變化を與ふ、然るに粘土中に於ける礬土は只一つの點即ち九百三十度に於てのみ變化を與ふ、此現象は粘土中に游離礬土の存在を否定せしむる證據に用ひらるゝが如しと雖もケツペレル氏の研究に依れば沈澱に由りて得たる硅酸及礬土を二と一の分子量比に混合せるものを加熱せる場合にも只一つの點即ち九百四十度の點を得たるのみなりと云ふを以て上述の變異點が游離礬土の場合と硅酸の存在する場合に差異あると雖も粘土中に游離礬土のあるを否定し得ざるは明らかにして寧ろ礬土の變異點は硅酸の存在に由りて九百三十度に變せられたるものなりと結論すべきものなり。

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合物に對する作用

四、オシヤツ粘土の灼熱せざるものと千度に灼熱せるものとを炭酸バリウムと熱して得たる熱曲線は千度以上にては同じなり、然しながら灼熱せるカオリンと共に加熱せる炭酸バリウムの少量は灼熱せざるカオリンと共に加熱せるものよりも高温度に於て不溶なり、此區別は加熱曲線に由りては確めることを得ず何となれば反應に預かる炭酸バリウムの量が僅少なればなり。

第七表

最高加熱溫度	二四〇、	二五〇、	二六〇、	二七〇、	二八〇、	二九〇、	三〇〇、	三二〇、	三五〇
反應ニ預カル炭酸バリウム%	六〇	四七、三	三三、三	八四	三九	〇、〇			
最高加熱溫度ノ持續時間	二〇分	二〇分	二〇分	二〇分	二〇分	二〇分	二〇分	二〇分	二〇分
固 化 狀 態	強	微	無	無	無	無	無	無	無

礬土はその發熱溫度以上、即ち千二百度に熱せられたるものは炭酸バリウムと熱する時に千百度にて既に炭酸バリウムに作用す、然るに豫め加熱せざるものは千二百五十度にて初めて反應を起す、之れに由りて〇、五%の炭酸バリウムが酸性醋酸アンモンの溶液に不溶解となる、一

甘珠爾廟の歲市

方に於て灼熱せるカオリンと灼熱せざるカオリンとの關係は他方に於ては灼熱せる礬土と灼熱せざる礬土との關係と類似なり、兩者に於て灼熱せるものは灼熱せざるものより多少反應し易し、此類似現象は六百度に加熱せるカオリンに游離礬土の存在するを必ずしも證明するものにあらず、何となれば硅酸の存在は一方に於ては礬土他方に於てはカオリンの炭酸バリウムに對する反應に差異を生ずるをうればなり、ヘッドパール氏に依れば硅酸は既に九百五十度にて炭酸バリウムに作用し始む、確かに此温度にて炭酸バリウムは〇、三%だけ不溶性となる、然るに灼熱せるカオリンにては遙かに多く二、九%不溶性となるなり。

(未完)

昨年は閏年なりしたため例年より遅れ、陽曆九月十九日より同二十五日迄の一週間開催せられたり、當地は滿州里に近き東蒙古の歲市開催地にて從來不振の年と雖取引高百二十萬元を下らざるに本年は僅に七十萬元即昨年取引高の半數にすぎず、歲市場に現はれたる家畜數は牛千五百頭、馬二千頭、羊四千頭にすぎざりき、これ外蒙古の現下の政情により喀爾喀方面よりの出廻殆んど無がりしと、巴爾虎地方の家畜も本年收草不出來のため出廻悪しかりし爲なるが本年六月アルシャン附近にて滿鐵蒙古調査第一班が遭難せる事實を蒙古人が誤解し、恰も馬賊の大集團が甘珠爾歲市掠奪の爲襲撃するが如き虚説を流布したるため又商氣を挫くに至りしによる、取引は牛は露國人主としてこれにあたり、馬は六十元乃至七十元にて全部、ハル支那軍需の買占むる所となり、羊毛の取引高は四千封度をこえざりき蓋し近時交通の發達に伴ひ蒙古の家畜は多倫諾爾、張家口を経て北支那の家畜市場たる濟南に吸收せらるゝ量多くなるに至りしが故に過去に於て甘珠爾廟の祭日を期として萬を以て數へたる牛羊の大群がこの歲市に集注されたるが如き現象を將來に望むこと能はざるに至れりといふ、これ京奉、滿鐵等の支線の延長又は京綏線の開通が蒙古高原に及ぼしたる時代の力なりといふべく、蒙古人と雖も發達せる交通によりて隨時必需品を購入し、家畜又は畜産物の取引を隨時に爲し得るに至りしを證明すといふべき也。