

石灰によるリシャ雲母 Lepidolite の水熱分解 と LiOH の溶出反応に就いて

山 崎 重 明
(文理学部 化学教室)

I 緒 言

リシウム等を含有する稀アルカリ元素鉱物は加里長石等の如く石灰の為に水熱分解を起し LiOH の溶出が起るであろうか。リシャ雲母 lepidolite はリシウムの重要鉱石の一つであり、本邦では福岡市長垂山^①、岐阜県苗木、滋賀県田の上等に多少産出を見る。そこで長垂山のリシャ雲母を試料として、石灰と水熱反応を行はしてみた。長石の場合には300°C附近で速に反応を起したが、リシャ雲母はこの温度では反応し難く更に温度を高めて臨界温度近くの熱水とすると容易に極短時間に反応を起して、LiOH を100%溶出するに至ることを知り、又 NaOH を添加すると著るしく反応を触媒的に促進することを確認した。

II 実験の部

リシャ雲母の粉末と CaO 粉末を水と共にオートクレーブに入れて加熱する。
装置は前回加里長石の時に使用したと同じもの^②。

試料のリシャ雲母は長垂山のなるべく大なる結晶を包含する鉱石を取りて、真珠光沢の球面彎曲せる5~10粒の晶片か六角柱状の淡紅色のもの(岡本要八郎著、福岡県鉱物誌 P. 140、(2)(3)のもの)を選別採収し300メッシュを通るものとなし試料とする。石灰は沈降 CaCO₃ を約1000°Cに焼きCO₂ 及水分を吸収せざる様、塩化石灰、ソーダ石灰混合のデンケーター中に保存したものを以てする。

操作、リシャ雲母0.5gに CaO をよく混和し4ccの水と共に銀製試験管に入れ、オートクレーブに収容し恒温電気炉に挿入し任意時間後取り出し、自然放冷後蓋を開いて内容物を洗い出し溶出されたリシウムを定量分析する。

分析、糊状になつた反応物を洗い出し数回水で煮沸抽出する。残滓は未反応鉱物以外は塩酸に直ちに分解する故濃塩酸を加へて分解しないで残る未反応雲母の量から反応進行程度を大体識別する助けとなる。リシウムの定量分析は Gooch 法による^③。抽出濾液中にはアルカリ及アルカリ土類の他に微量の Al 及 Si 分を含有する。(特に使用石灰量の少い時)、(NH₄)₂CO₃、NH₄OH で再沈澱した濾液中には、なほ微量の Al₂O₃ 及 SiO₂ を残すが次の NH₄Cl を飛ばす roast 処理の際不溶性となり水で濾別される。この第一回 roast は磁製蒸発皿で注意して内容物が熔融せざる程度に行う。熔融が起ればリシウム分は一部磁器中に侵透し且つ一部は揮発して損失を生ずる恐れがある。蓆酸アンモンで微量の Ca を除き Gooch 法に従つて Li₂SO₄ に変へ秤量する。但し amylalcohol で混合塩化アルカリから LiCl を抽出する際 NaCl 等が大量にある場合には、飽和水溶液に amyl を加へ抽出する処理を少くとも2回繰り返す必要がある。即ち1回の抽出及洗滌ではなほ LiCl を残す

で、スペクトルで残渣にリシウム焰の特有線が認められない故を以て安心出来ない。この誤りは後に至つて判明したので、図表中の値が低いのはこの分析誤差に基いて居る。図にはそのままを記載してある。抽出リシウムの純度は LiCl を毎回スペクトル検査をなし Na 線の出方の少ないことを確めた上 Li_2SO_4 に変へた。

Ⅲ 結 果

結果は第1及第2図を以て示した。リシヤ雲母中の Li_2O 含有量については確実に 100% 反応せる時の平均値を以てする。この値は前述の二種の結晶共に Li 含量同一で実験に使用した混合試料につき 3.3% である。之に対する溶出 Li_2O の百分率を以て溶出率（又は反応率）とする。長垂産リシヤ雲母については飯盛、吉村両氏の Li_2O 1.94、2.35%、北岡氏の 3.03% があるが之等に比し高い値が得られた。なほ第1回の点線はオートクレブの温度上昇曲線で、恒温炉が所定温度には達するに相等の時間を要し、この上昇途中に既に反応が進行して居る故に、厳密な定温度に於ける反応速度を示して居ない。之は止むを得ない欠点であるが大体の傾向を察知するには充分である。

(1) 熱水の温度の影響 第1図

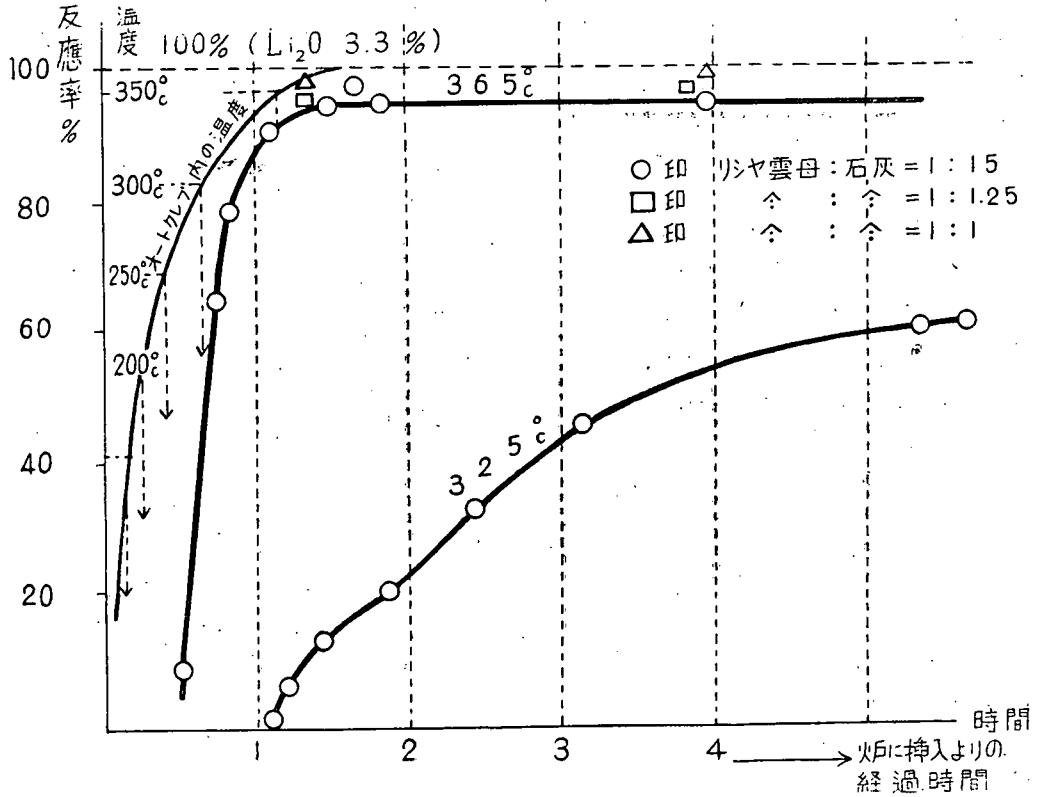
試料の配合割合はリシヤ雲母：石灰：水=1：1.5：8 とした。頂上の平行線が100%と若干離れて居るのは既述の分析損失に基くので溶出の実際は100%の線に一致して居ると思はれる。加里長石、加里石英粗面岩では、250°C 辺りより既に相等の反応速度を示したがリシヤ雲母は大體之等より50°C 以上程反応温度が高い、即ち325°C に於ても反応速度は相等遅く臨界温度に近い所で漸く加里長石の300°C 辺りの反応速度と大體近い迅速な反応速度を得る様である。第一図の365°C の実験結果の曲線が之を示して居る。

(2) 石灰の配合量の影響

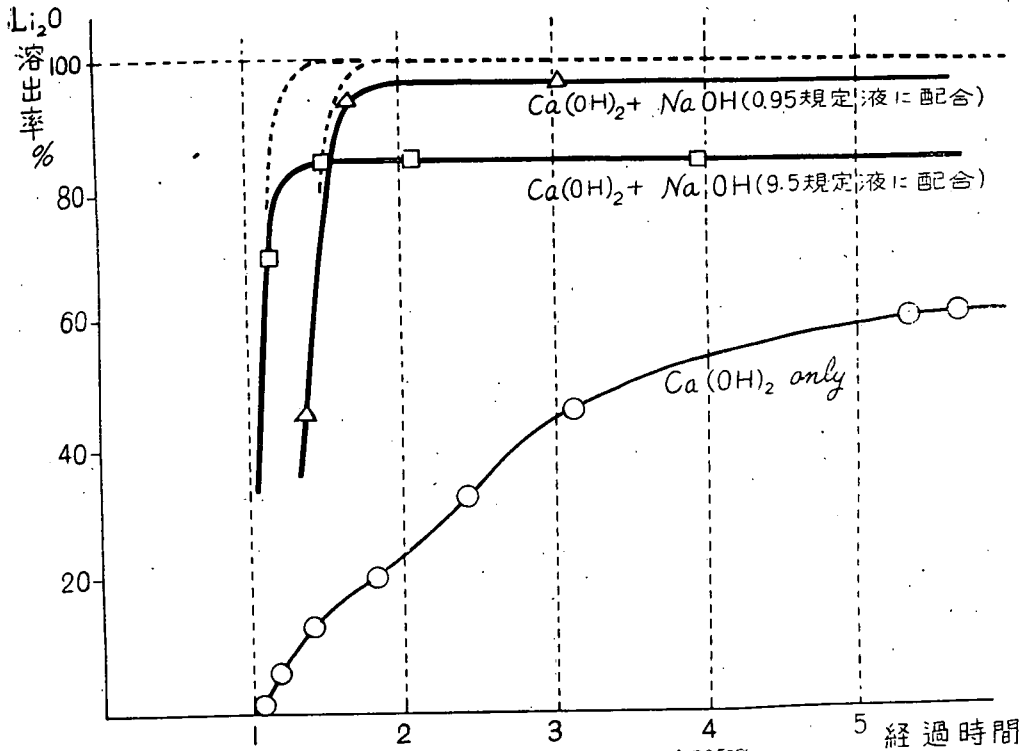
CaO をリシヤ雲母の1.5倍、1.25倍、1.0倍と変へ365°C の炉で行つた。第一図中に結果を示してある、長石の場合と同じく石灰量は反応速度に影響なく、いづれの場合でも Li_2O の溶出は100%であり、長石の場合の如き明瞭な量的関係は得られなかつた。長石の場合に比し石灰量は少量でよいこと。即ち重量比1：1の場合でもリシウムの溶出は完全である。しかし石灰の少い1.0倍の時は抽出物の濾過が多少困難であり、 Al 及 Si が多少溶け出て居ることが判つた。即ち CaO が多少不足した場合でも Li_2O の溶出は起るがその時は Al 及 Si の一部は溶解した儘で溶液中に残つて居る。石灰が多い時（1：1.25以上の場合）には之の様なことは起らない。このことは反応の機作に若干指差を與へるものである。石灰の限界量については未だ決定するに至つて居ない。

(3) NaOH 添加の触媒的促進効果 第二図

リシヤ雲母、石灰、水の反応系に NaOH を添加すれば著るしく反応が促進されることを見出した。第二図に之を示す。 NaOH は 9.45 規定の濃溶液と 0.9456 規定の稀薄溶液の二通りの影響を見た。之等の液を水の代りに試料に配合するのである。配合割合はリシヤ雲母： CaO ： NaOH 液=1：1.5：8 とした。325°C の熱水温度で調べたが共にその効果は大で極めて速かに反応を終了せしめる。



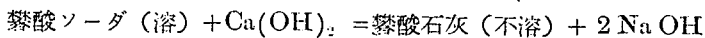
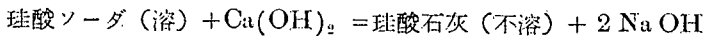
第一図 熱水の温度の効果並びに石灰量の影響



第二図 NaOH 添加の効果 温度 325°C
 (3)

Ⅲ 考察及吟味

本実験で得られた主な結果は、リッシャ雲母が長石等に比し石灰と水熱反応を起し難いこと、臨界温度付近まで昇れば速かに反応を起すこと、更に NaOH を添加すると著るしく反応を促進することを確認した点である。石灰の必要充分な限界量は決定するに至つて居ない。更に一層詳しい研究の必要がある。NaOH の促進効果に就いては別報の通り長石、石英粗面岩でも同様に現れる^⑤。この機作については一応次の如く考へられる。即ち NaOH が鉱物に働き silicate の酸素橋 -Si-O-Al- の骨格を開いて珪酸ソーダ及矽酸ソーダを中間的に形成し、之が石灰と仿いて不溶性珪酸石灰及矽酸石灰となり NaOH を遊離する。



之の繰返しによつて鉱物が分解されるものとすれば、石灰が不足した場合に矽土及珪酸分の一部が残つて抽出液中に出てくることがよく説明される。NaOH がかく循環使用されるとすればその作用は触媒的である。なほ長石の場合の②の報告に記した通りリッシャ雲母の酸素橋の打開も1種の加水分解であつてエステル加水分解等と同範疇として考えるなれば、酸塩基触媒として知られる通り OH イオンの触媒作用は理解されるに難くない。エステルの場合と類似の形式となるや否やについては更に検討の必要があるものと思はれる。

V 結 語

高熱水で起る鉱物の水熱分解に対する OH イオンの効果が加水分解反応としてエステル類類似の酸、塩基触媒の範疇に入るや否や頗る興味あることに思はれる。数値的な資料としてはなほ不十分な点もあるが、リッシャ雲母についても長石同様に大体の傾向は確認された。又之等稀アルカリ鉱物より、リンウム化合物の製法として高圧を克服して水熱法による本結果が利用されるならば、従来提出されて居る所の濃硫酸で処理する Filsinger 法^⑥、無機酸で処理なる石橋氏の法^⑦、硫酸塩と熔融する Troost 法^⑧、螢石と共に H_2SO_4 で処理する Robinson, Browing 法^⑨、 H_2SiF_6 で処理する彦坂氏の法、等と体様の異つた様式となり、2、3の利点もある様に思はれる。又臨界温度附近の熱水の化学作用については更に深く検討する興味を残すものである。

VI 要 約

福岡市長垂産リッシャ雲母を石灰とオートクレーブで水熱反応せしめて次の結果を得た。

(1) リッシャ雲母は長石、石英粗面岩等よりも反応を起し難いが熱水の温度を上昇せしめて臨界温度に近づけると急速に反応し LiOH を速に100%溶出するに至ること。

(2) リッシャ雲母、石灰、水の反応系に OH イオンを添加すると著るしくこの反応が促進されることを見出だした。

参 考 文 献

- ① 柴田秀賢 地質 XLI 582—603 1934
 ② 山崎重明 本誌 第1号(昭和26年)第1分冊 19頁

- ③ Gooch Pros. Am. Acad. Sciences 22 (N.S 14) 177 或は Treadwell;
Analytical Chemistry. vol II P69
- ④ 岡本要八郎 福岡県鑑物誌 昭和19年 140頁
- ⑤ 山崎・坂本 本誌 第2号 第1分冊 48頁
- ⑥ Filsinger mellor; Comprehensive Treatise on Inorg and Theo Chem, vol II P.442
- ⑦ 石橋雅義 特許公告 昭和18年 No 4935
- ⑧ L. Trocst Compt. Rend. 43 921 1856. 或は mellor の同上中
- ⑨ F. C. Robinson & C. C. Hutchins : Amer. chem Journ 6 74 1884
P. E. Prowing & S. R. Spencer : Amer. Journ Sci (4) 42 279, 1916
- ⑩ 彦坂利一 特許公告、昭和18年 No 3926

(昭和26年9月30日受理)

S U M M A R YOn the Reactions between Lepidolite and Lime
in High Hydrothermal Conditions

by Jūmei YAMASAKI

(Chemical Laboratory, Liberal Arts Faculty, Kochi University)

I obtained the following results by making lime react upon lepidolite hydrothermally in an autoclave at high temperature. Results

- (1) Lepidolite was attacked with more difficulty by lime compared with orthoclase or liparite, but quickly attacked as the temperature approached the critical temperature, and thoroughly dissolved its Li_2O .
- (2) I found a remarkably promoting effect of NaOH when it was added to the reaction system. This effect is to be considered as due to the catalytic action of OH. ions.

(Received September 30, 1951)

