

るものは普通の方法にして、沃度加里水溶液を硝酸銀水溶液に代へて發散瓦斯を通じたり。然るに其水溶液に何等の着色を見ざりしを以て、浮石を加熱して逸散せしめたる瓦斯中には鹽素を含まずして、鹽酸なりしを知るべし。然れども浮石中に存在する鹽素が全部鹽酸の形にて存在するや否やは未だ此實驗にては判定する能はざるは明かにして、只茲に余等の結論し得ることは、浮石を加熱して揮發成分を發散せしむる時は、鹽素を皆鹽酸の形としてのみ檢出せらると言ふを得るのみ。

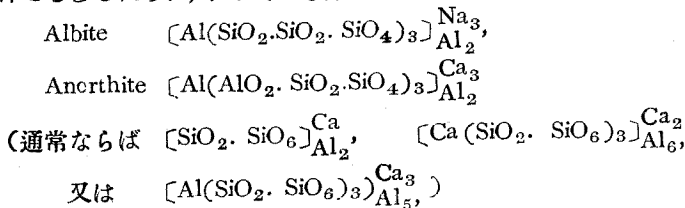
終りに臨み本實驗を行ふに際し懇篤なる御指導を賜はりし神津教授に深謝の意を表す。

評 論 及 雜 録

珪酸鹽の錯鹽説について (其三承前)

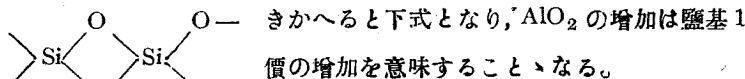
理 學 士 岡 田 家 武

以上存在のや、確實なる既知化學種の殆んどすべて 14 型, 37 種について見るに、その中 2 型 3 種は前述の方法にて錯鹽式に轉換不能である。この問題を考へる前に、Jakob の Anorthite の場合に提出した異形式について一言する。Jakob は Anorthite と albite との Isomorphous relation を解釋せしむるために、下の式をも採用することが屢々あつた。

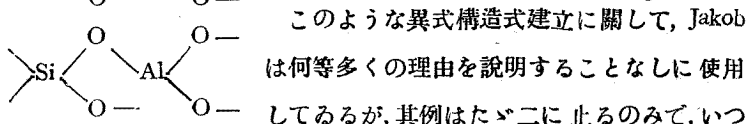


こゝに於て AlO_2 は SiO_2 の如く配位結合能力を認め、立體構造式に於

て下のような態度を取る,即ち次の二式中上式の尖端の SiO_2 を AlO_2 でお



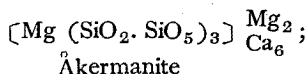
價の増加を意味することとなる。



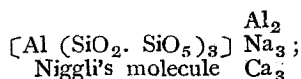
は何等多くの理由を説明することなしに使用してゐるが,其例はたゞ二に止るのみで,いつ

も Isomorphism の關係を成立せしむるために書かれてゐる。今一つの例は Åkermanite 及び Niggli's molecule に Isomorphism を有する點より, Gehlenite に對して與へられてゐる。

同様のことを上記轉換不能の(11)に行ひ得るか。

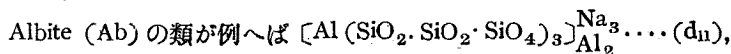
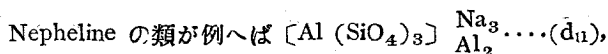


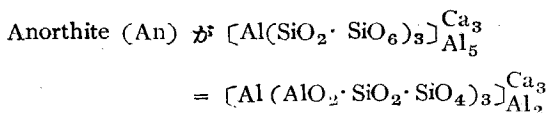
(11)の Cordierite molecule は $\left[\text{Si} (\text{AlO}_2 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_6)_3 \right]_{\text{Al}_5}^{\text{Mg}_4}$ とすべきも, (9) との Mixed crystall 生成の



機作を表示することを得ず,これはなほ議論の存する所であらう。

以上轉換し得た所を通覽するに,先づ既知礦物化學分子の全部 (Anhydrous aluminosilicate) は之を錯鹽式にかへ得られる。但し,其大部分が多義性の解答であるため (14 型中少くも 11 型), 分子量測定による重合度の検討が要求される。此多義性それ自身にも或は意味があるかも知れぬが,實驗的直接測定の困難な現今の状態であるから, Jakob は前回提出した (本雜誌 2 卷 4 號) 推定方法によつて,どれかを選択してゐるが,まだ十分決定的だとは云へない。Exoverbindungen を知ることにより,

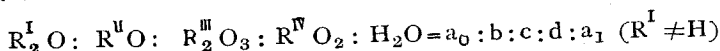




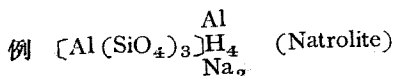
なる重合度を有することは、ほゞ誤りなからうと考へられるが、其他に至つては資料がいかにも少い。

一言にして之を覆へば “Jakob の錯塩論は今迄のところでは大なる矛盾なき説であるが、未だ決定的であるとは謂へない。其當否を確定するには、實驗によつて分子量測定を行はねばならない。” と謂へる。

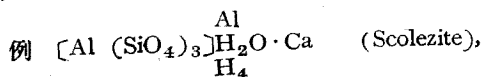
含水アルミノ珪酸鹽の場合 前回以來述べ來つた所は無水珪酸鹽類であつたが、次に含水珪酸類は如何であるか。Jakobの與ふる所によると、Epidote 屬のものに對しては、それを外圈に $\text{R}^{\text{II}}(\text{OH})_2$ を有する Exoverbindungen と考へてゐるが、今は之を除き、大體 Zeolite group を考へるとする。こゝに於て



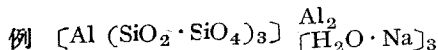
とすると、ある場合には a_1 は全部 a_0 と合併し得べくして、前記無水珪酸鹽と同型式になるが



他の場合ではしばしば a_1 の一部 a' だけが ($a' \geq 0$) a_0 と合併し、残り $a_1 - a'$ が外圈に輕く配位する。

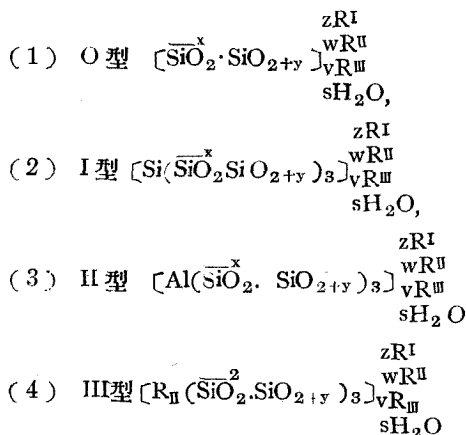


この際しばしば核外の陽イオン一箇につき一定数の H_2O が配位する。



この場合の H_2O の數は大體 Al_2 につき $(\text{H}_2\text{O})_3$ 、Ca につき $(\text{H}_2\text{O})_4$ 、Na 又は K につき $(\text{H}_2\text{O})_1$ が最高である。しかし、これは必ずさうだとは

斷言出来ないから、下がまづ其制限である。即ち先づ求むる式を



とすれば、條件は大體前回(本雜誌2卷4號)に説く所と同じであるが、(2)

の比例式が夫々

$$\begin{aligned}
 \frac{b}{w} &= \frac{c}{\frac{v}{2}} = \frac{d}{x+1} \geq \frac{a_0}{\frac{z}{2}} \quad \text{且つ} \leq \frac{a_1}{s} \dots\dots\dots(\text{第O型}) \\
 \frac{b}{w} &= \frac{c}{\frac{v}{2}} = \frac{d}{3x+4} \geq \frac{a_0}{\frac{z}{2}} \quad \text{且つ} \leq \frac{a_1}{s} \dots\dots\dots(\text{第一型}) \\
 \frac{b}{w} &= \frac{c}{\frac{v+1}{2}} = \frac{d}{3(x+1)} \geq \frac{a_0}{\frac{z}{2}} \quad \text{且つ} \leq \frac{a_1}{s} \dots\dots\dots(\text{第二型}) \\
 \frac{b}{w+1} &= \frac{c}{\frac{v}{2}} = \frac{d}{1(x+1)3} \geq \frac{a_0}{\frac{z}{2}} \quad \text{且つ} \leq \frac{a_1}{s} \dots\dots\dots(\text{第三型})
 \end{aligned}$$

となる。b, c, dの比は確定的であるから、これに着目して、錯鹽式を建立出来る、即ち、 $a_0 : b : c : d : a_1$ の最簡比に於て、全比の文字を逐次1, 2, 3, 4, 5, 6倍(この數をu)せるものを作り、(本誌前號第V_b表參照)、各場合の ua_0 に等しきか又はそれより大なるあり得べきaの値をVa表より求め、之に相應するb, c, dの値の存在するあるを見れば、その場合の方式に順ひ錯鹽式

建立し得べく, $ua_1 - (a - ua_0)$ が外圏に配位する H_2O の分子数である。問題を狭義の沸石類に限つて考へると, 更に one of a or $b = 0$ といへるから (End species のみを取つてかまはないから), 第 Va 表から $a = 0$, 又は $b = 0$

第 VII 表 (其一)

(錯鹽式建立の方式を dn にて示す。第 V_b 表参照)

c \ d	1			2			3			4		
	a	b	dn	a	b	dn	a	b	dn	a	b	dn
1	0	1	$d_1 d_{13} d_{15}$	0	1	$d_1 d_{13} d_{15}$	0	1	$d_1 d_{13} d_{15}$	0	1	$d_3 d_{13} d_{15}$
	1	0	$d_1 d_{13}$	0	2	d_4	0	3	$d_{10} d_{12} d_{14} d_{16}$	0	4,7	d_3
				1	0	$d_1 d_2 d_{11}$ $d_{8,7}$	0	6,9	$d_{10} d_{14}$	1	0	$d_2 d_3 d_7$ $d_{11} d_{13}$
	...	...		2	0	d_4	1	0	$d_1 d_{13}$	3,5	0	$d_2 d_{11}$
				3,5	0	$d_2 d_{11}$	3	0	d_{10}, d_{12}	4,7	0	d_3
2							6,9	0	d_{10}			
	...	...	...	...	...	...	0	3	$d_{10} d_{14}$	0	1	d_3
							0	6	$d_{13} d_{17}$	1	0	d_3
3							3,1	0	d_{10}			...
							6	0	d_{13}			
5,7	...	...	...	...	...	...	...	...	...	0	1	d_3
										1	0	d_3

第 VII 表 (其二)

c \ d	5			6			7			8		
	a	b	dn	a	b	dn	a	b	dn	a	b	dn
1	0	2	d_4	0	3	$d_{13} d_{12} d_{14} d_{16}$	0	1,4,7	d_3	1,3	0	d_{11}
	2	0	d_4	0	6,9	$d_{10} d_{14}$	1,4,7	0	d_3	5	0	$d_6 d_{11}$
				1,5	0	$d_2 d_{11}$				11,17	0	d_6
				3	0	$d_2 d_{10} d_{11} d_{12}$				...	...	...
	...	...	...	9	0	d_{10}						
				9	0	$d_9 d_{10}$						
				15,21	0	d_9						
2				0	3	$d_{10} d_{14}$	0	1	d_3			
	...	...	...	3	0	d_{10}	0	4	d_5	...	...	...
				...	...	...	1	0	d_3			
3							4	0	d_5			
							0	1	d_3	5	0	d_6
5	...	...	...	3,9	0	d_9	1	0	d_3	11	0	d_6
7	...	...	...	...	...	...	...	...	...	5	0	d_8
							3	0	d_9	...	...	...

第 VII 表 (其三)

c \ d	9			10			12			13		
	a	b	dn	a	b	dn	a	b	dn	a	b	dn
1	0	3,6,9	d ₁₀ d ₁₄	0	1,4,7	d ₃	0	3,6,9	d ₁₀ d ₁₄	0	1,4,7	d ₃
	3,6,9	0	d ₁₀	1,4,7	0	d ₃	3,6	0	d ₁₀	1,4,7	0	d ₃
	...	...	...	...	...	...	9	0	d ₉ d ₁₀	...	...	...
	...	...	...	...	...	...	15,21	0	d ₉	...	...	...
2	0	3	d ₁₀ d ₁₄	0	1	d ₃	0	3	d ₁₀ d ₁₄	0	1	d ₃
	0	6	d ₁₃ d ₇	1	0	d ₃	3	0	d ₁₀	0	4	d ₅
	3	0	d ₁₀	...	...	...	...	...	...	1	0	d ₃
	6	0	d ₁₃	...	...	...	...	...	...	4	0	d ₅
3	...	...	...	0	1	d ₃	...	...	...	0	1	d ₃
	...	...	...	1	0	d ₂	...	...	...	1	0	d ₃
5	...	...	...	...	...	...	3,9	0	d ₉	...	...	...
7	...	...	...	...	...	...	3	0	d ₉	...	...	...

第 VII 表 (其四)

c \ d	14			18			20			24			26		
	a	b	du	a	b	dn	a	b	dn	a	b	dn	a	b	dn
1	5, 11, 17	0	d ₆	5, 11, 21	0	d ₉	5, 11, 17	0	d ₆	9, 15, 21	0	d ₉	5, 11, 17	0	d ₆
	3	5, 11	0	d ₆	...	...	5, 11	0	d ₆	...	...	...	5, 11	0	d ₆
5	5	0	d ₈	3, 9	0	d ₉	...	...	...	3, 9	0	d ₉	5	0	d ₈
7	...	...	...	3	0	d ₉	...	...	...	3	0	d ₉	...	...	...

の欄からさがし得るが、検索に便でない。Zeolite を分析したとき得た分子比で、直ちに正確に構造式内に入れられると謂へるのは $c:d$ であるから、このあり得べき値及この際各の場合にとるべき a 又は b の値と轉換の方式とを掲げた表を作れば、すべてを包括し得る。この表が第 VII 表である、但しこの際 $a:b:c:d$ では a, b, c, d は互に素ても、 c, d だけでは互に素でない場合があるから、分析によつて得た $c:d$ のみの最簡比からすべての場合を出す場合には、分析によつて得た $a_0:b:c:d:a$ の全比の數字を倍する必要がある場合がある（前記一般の場合の u に相當する）。又 $a=0$ の場合には、 H_2O の一部は $R^{II}=H_2$ として編入する約束を有する。上記 t 倍することをも試みて見なければならぬ場合は下の通りである。

即ち $c:d$ (simplest expression) = 1:2, 1:3, 1:5, 1:6 のときには夫々 $c=2, d=4$; $c=2, d=6$; $c=2, d=10$; $c=2, d=12$ としても検索する必要があり, $c:d=1:1$ のときには $c=5, d=5$ としても第 VII 表を検索するものと約束して, 其他の場合 はすべてそのまゝにしておいて(前記各々の場合 $t=2$ 又は 5) 第 V_b 表を参照しつつ, 第 VII 表を用ひれば與へられたる分子比よりその沸石の錯鹽式を得られる。

即ち沸石類の主構造體の型式は 上記 143 種を超えることなく, 其中多義的解答の場合, 即ち重合異性體とも目すべき型式が, 二義的のもの 29 例, 三義的のもの 4 例, 四義的のもの 4 例, 五義的のもの 1 例が含まれてゐる。これによつて實際の實驗式既知の Zeolites がいかに錯鹽式に當はめられるかを檢して見よう。但し Ideal chemical composition を取る。

(i) $c:d=1:2$ なるもの

(a) Gismondite $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$;

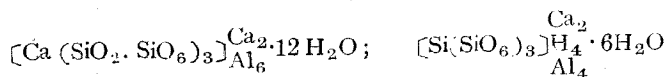
$$a_0=0, b=1, c=1, d=2, a_1=4,$$

第 VII 表より $c:d=1:2$, $a=0$ とせば $b=1$ 又は $b=2$

∴ 求むる式は $[\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

又は $[\text{CaO} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

即ち VII 表を参照して夫々 d_1, d_3, d_5, d_4 の方式により,

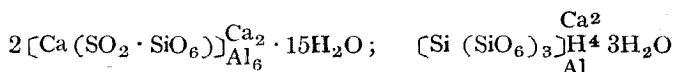
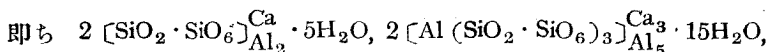
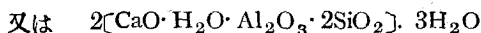
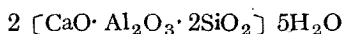


を得る。これが即ち the four, and only four possible expressions である。

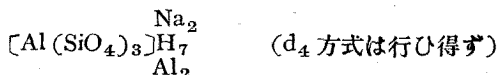
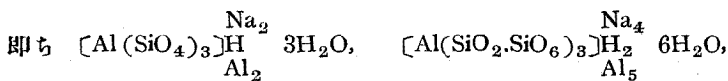
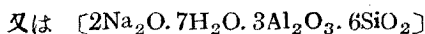
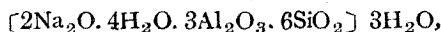
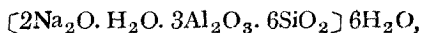
($c:d=2:4$ とせば, $b \geq 2$ となり, $b=1$ となし得ず)。

以下の例に於ては手續を略し, あり得べきすべての式を書くことゝする

(b) Thomsonite, $2\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

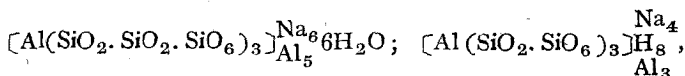
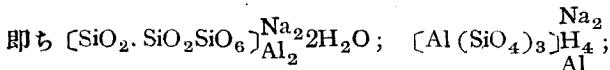
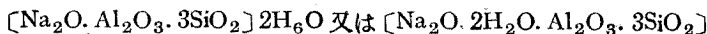


(c) Hydronephelite, $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

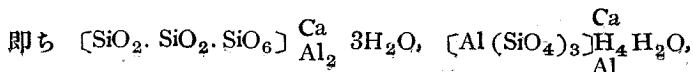
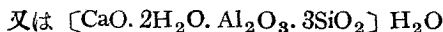
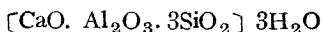


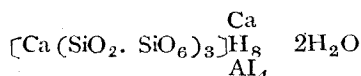
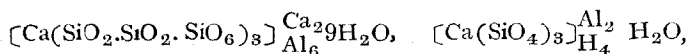
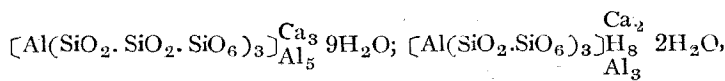
(ii) c:d=1:3 なるもの

(a) Natrolite, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



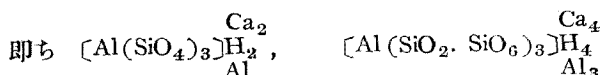
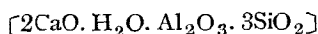
(b) Scolesite, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.



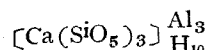
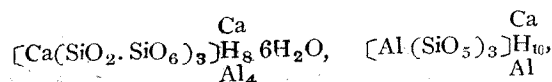
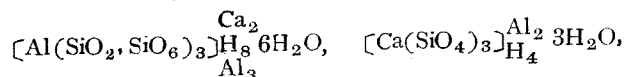
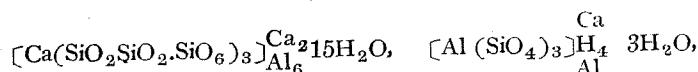
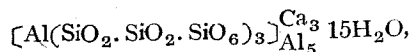
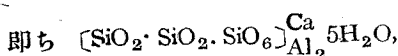
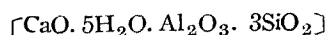
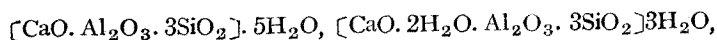


Edingtonite, $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ も同様

(c) Prehnite, $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

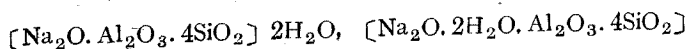


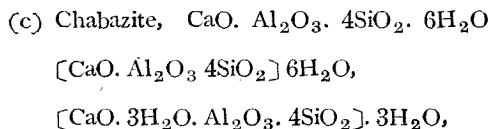
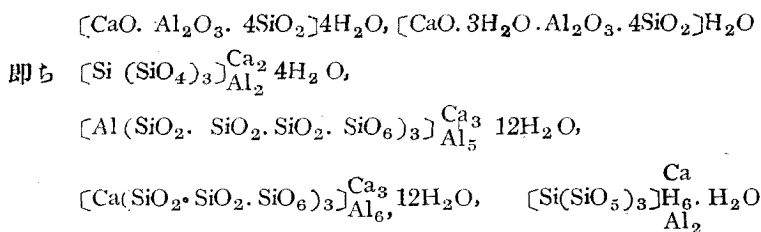
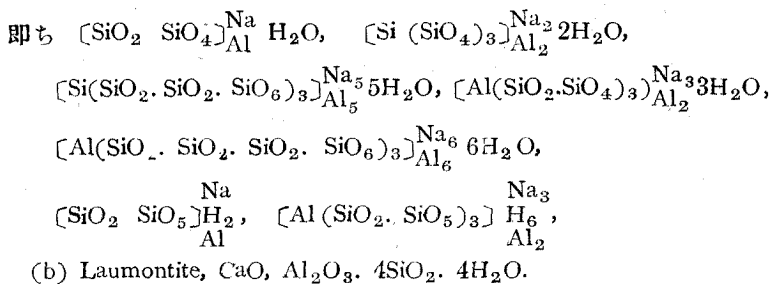
(d) Levynite, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.



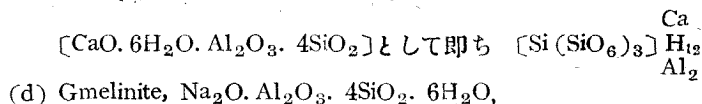
(iii) $c:d=1:4$ なるもの

(a) Analcime, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

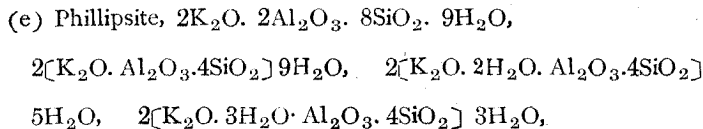




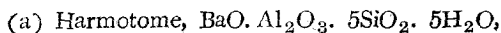
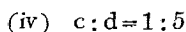
として (b) と Analogous の式 4 箇の外に

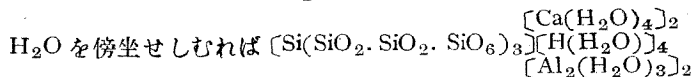
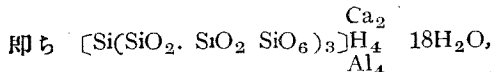
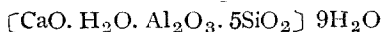
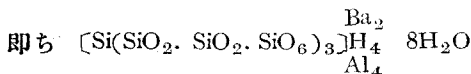


同様に 8 箇の式あり。

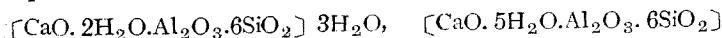
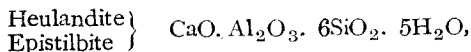


即ち 同様に 10 箇 (5+2+2+1) の式あり

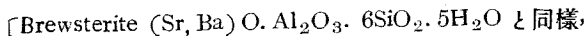




(v) $c:d=1:6$



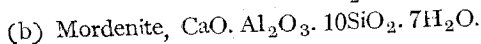
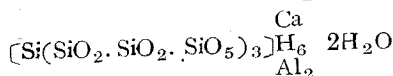
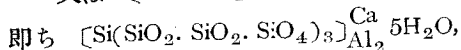
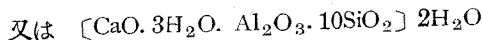
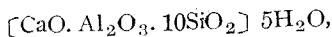
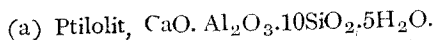
$4+2=6$ 箇の式あり。



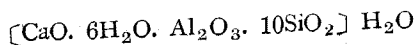
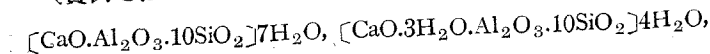
Stilbite は Ideal “Molecule” につき疑點あるにより除く,

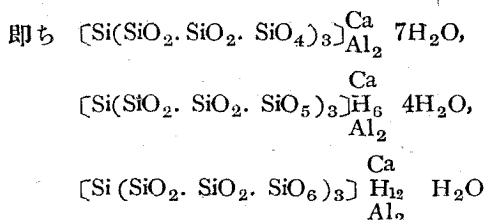
Desmine も同斷。

(vi) $c:d=1:10$



(實例では $\text{R}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{K}_2, \text{Na}_2$, こゝではかりに idealize した)





以上の如くして既知沸石類の分子も殆んど悉く錯鹽式に包含せられた。

但し多義性は前同様甚しい。實際の Mordenite 等で $\text{R}=\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2$ で $\text{Ca}:\text{Na}_2:\text{K}_2$ の比が定つてゐるものを一つの化學種と見做して第 V 表により處理することが出来るが之は省く。

(E) 終 結

以上(其二)の後半より觀察した所によつて次の事が謂へよう(R^{III} を含まない鹽及 $\text{R}^{\text{I}}, \text{R}^{\text{II}}$ を含まないのは論ぜず)。

- (1) 存在のやゝ確實な分子は殆んどすべて錯鹽式に當てはまる。
- (2) 錯鹽式から存在を許される型式の小部分しか既知でない。
- (3) 既知一化學種のとり得る錯鹽式は大多數の場合に多くある。(これに意味があるかも知れない。)その選擇は未だ完全でない。

換言すれば、錯鹽式の體系は、今のところでは魚を獲ふべくよき網であるが、あまりに大きすぎる。恐らく礦物の安定度を物理化學的に検討することによつて、もつと小さい網で手際よく被へるかも知れない。たゞこの體系は今一つのよき水先案内であらう。其吾人に要求する所は恐らく

(1) 實驗による礦物の安定度の研究と

(2) 實驗による錯鹽イオンの確認又は分子量測定と、

及び (3) 前記 (B)(C) に於て Jakob も行つてゐるそれらの間接推定的手段とであらう。其後に於ては或は指導體系として適用の範圍の更に一般岩漿論に擴大されるのは想像に難くない。(完)