早稲田應用化學會報

第十四號　　昭和六年四月發行

報　文

小栗捨藏：　酸性燐酸ナトリウム(NaH_2PO_4)の物理的恒數の測定　1
高木外次：　苛性曹達溶液の粘度と一酸化炭素の溶解度に就て　8
秋山桂一：　ポルトランドセメント燒塊の冷却と粉碎難易　12
秋山桂一：　燒成途中にある生燒けセメント燒塊に就て　16
參成辰雄・山口榮一：　部分的沃素價とロダン價の比較　20

講　義

荒木一郎：　石綿に就て　23

早稲田大學理工學部應用化學教室内

早稲田應用化學會

東京　牛込

恒溫槽ノ一大革命

早稻田大學講師　工學博士　松井元太郎先生
早稻田大學應用化學科出身　神原周君　考案

MK式二重精密恒溫槽　特許 89193

MKF式恒溫槽用リレー　實用新案 150678

上記ノ恒溫槽幷同用リレーハ現今市中ニ販賣セルモノノ中最モ優秀精確的ノモノニシテ附屬リレーヲ使用シテ±0.001°C ノ恒溫ヲ保持シ得ル優秀ノモノナリ

今回當製作所ニ於テ製作方ヲ引受ケ一般需用者ノ御希望ニ應ズル事ト相成リ候間何卒御下命アラン事ヲ奉願候尙當所ヘ御照會下サレ候ハヾ詳細御說明可申上候

電氣

理化學器械
精密測定器
各種高溫計
交直用諸計器
各種抵抗器
配電盤
變流變壓器
醫療器械

製作販賣

福永電機製作所

東京府下板橋町字中丸三四八番地

早稻田應用化學會報

第十四號　昭和六年四月

〔報　　文〕

小栗捨藏：　酸性燐酸ナトリウム(NaH_2PO_4)の物理的恒數の測定　1.

高木外次：　苛性曹達溶液の粘度と一酸化炭素の溶解度に就て　8.

秋山桂一：　ポルトランドセメント燒塊の冷却と粉碎難易　12.

秋山桂一：　燒成途中にある生燒けセメント燒塊に就て　16.

參成長雄・山口榮一：　部分的沃素價とロダン價の比較　20.

〔講　　義〕

荒木一郎：　石綿に就て　23.

〔報　　文〕

酸性燐酸ナトリウム(NaH_2PO_4)の物理的恒數の測定

小　栗　捨　藏

緒　　言

酸性燐酸ナトリウムには Na_2HPO_4 及 NaH_2PO_4 の兩者の存すること明かなるが Na_2HPO_4 に比し NaH_2PO_4 に關する研究報文の發表せられたるもの甚だ少きが如く後者の轉移點に就ての文獻を尋ねて僅に今津明氏 (*Memoirs of the College of Science and Engineering, Kyoto*, 1912, III, 257)の報文を得たるに過ぎず。同氏は含水鹽に $NaH_2PO_4 \cdot 4H_2O$, $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ 及 $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$の存する事を確め溶解度法により $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ と $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ 及 $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ と NaH_2PO_4 の轉移點を求めたり。

著者は本報文に記載せる實驗に於て動的法に據る含水鹽の蒸氣壓、同じく露點法に依る蒸氣壓、飽和水溶液の粘度及溶解度を測定して $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O(s) \rightleftarrows NaH_2PO_4 \cdot H_2O\ (s) + H_2O$ の轉移點を求めんとせり。

試料としては本邦產市販の燐酸二水素ナトリウムを硬質硝子製蒸溜裝置にて再蒸溜せる蒸餾水に溶解して 2 回以上の再結晶を行ひ精製せるものを使用せり。

次に寒暖計は總て P. T. R. の保證を有する Standard Thermometer, R. Fuess に依て補正せる $^1/_{10}$°C 目盛の水銀寒暖計を使用し諸種の物理的恒數は Landolt, Börnstein, Roth, Scheel, *Physikalisch-chemische Tabellen*, 5 *Aufl.* (1923)に取れり。猶計算はチェンバーの 7 桁對數表を主として使用し又 5 桁の計算器をも用ひたり。

(1) 溶解度の測定

溶解度測定裝置は前に松井博士及著者等（工業化學雜誌、32, 226）が硫酸ナトリウムの溶解度測定に使用し更に其後著者(本誌、13 1) が硼砂の溶解度測定に利用せし廻轉式裝置を用ひたり。恒溫槽の正確度は稀に ±0.05°C となりたる事ありしも概ね ±0.02°C の範圍にありたり。

實驗操作の詳細は上記報文に述べたるを以て之を省き單に要點のみを摘記せば恒溫槽内の硝子管内に於て約3時間試料の結晶粉末と蒸溜水とを振盪して溶解平衡に達せしめたる後濾過ピペットにて

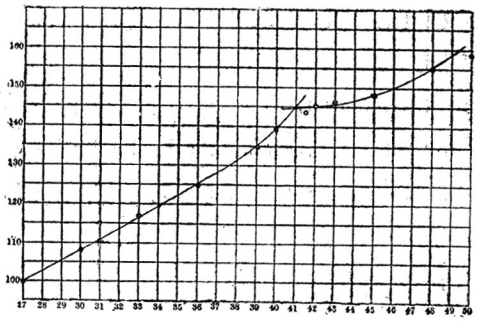
恒温飽和溶液を秤量壜中に收めたる白金坩堝中に移し液の飛散を防ぎつゝ秤量したる後白金坩堝を湯煎上に加温し大部分の溶媒を驅逐せる後靜に瓦斯焰を以て低温加熱を行ひ $NaPO_3$ に變じて秤量せり。以上の操作中特に留意せしは濾過ピペットにて濾過吸引する際温度の低下を來たし微結晶を分離せざらしめんが爲にピペットを豫め加温し置きたると飽和溶液より水分を除去する際急劇なる加熱に依りて結晶の一部を飛散せしめざる點なり。就中後者に就ては度々失敗を重ねたるを以て特に注意を怠らざりき。

今實驗結果を記せば次の如し。但し溶解度は水100g中に溶解せる無水鹽のg數を以て表はしたり。

第一表　NaH_2PO_4 の溶解度測定値

實驗回數	温度(°C)	溶解度	平均値	實驗回數	温度(°C)	溶解度	平均値
1	27	99.72	99.67	7	41.5	143.9	143.57
	〃	99.40			〃	143.6	
	〃	99.90			〃	142.7	
2	30	107.97	107.94		〃	143.2	
	〃	107.90		8	42	145.2	145.35
	〃	107.97			〃	145.1	
	〃	107.90			〃	145.9	
3	33	116.65	116.69		〃	145.2	
	〃	116.81		9	43	146.64	146.28
	〃	116.48			〃	146.32	
	〃	116.82			〃	145.98	
4	36	124.99	124.97		〃	146.20	
	〃	126.64		10	45	146.3	148.00
	〃	124.81			〃	149.9	
	〃	125.46			〃	147.8	
5	39	134.72	134.72		〃	148.0	
6	40	139.5	139.43	11	48	154.9	155.00
	〃	139.2			〃	154.9	
	〃	139.1			〃	155.2	
	〃	139.9			〃	155.0	

第　一　圖



此測定値を圖上に點綴して溶解度曲線を描き第一圖を得たり。其等兩曲線の交點より轉移點を求むれば40.9°C なり。

次に溶解度曲線を表はす實驗式を求めんが爲に温度と溶解度とが

$$S=ae^{b\theta} \qquad (1)$$

なる關係を滿足するものと假定し(1)式の對數を取れば次の如し。但し S は溶解度、θ は温度(C) なりとす。

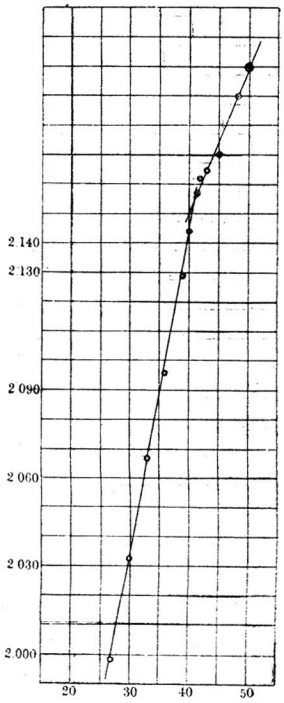
$$\log S=\log a+b\theta\log e \qquad (2)$$

此式は $\log S$ 及 θ を變數とせる直線式なるを以て $\log S$ 及 θ の測定値を兩軸に取り果して直線が得らるるやを檢せんとす。

第二表　溶解度の對數

溫度(°C)	溶解度(S)	logS	溫度(°C)	溶解度(S)	logS
27	99.67	1.9985645	41.5	143.57	2.1570637
30	107.44	2.0331824	42	145.35	2.1624150
33	116.69	2.0670336	43	146.28	2.1651850
36	124.97	2.0968058	45	148.00	2.1702617
39	134.72	2.1294321	48	155.03	2.1904157
40	139.43	2.1443562	50	158.61	2.2003306

第　二　圖



但し 50°C の値は今津氏 (*loc. cit.*) の測定値を借用せるものなり。之を圖上に表はす時は第二圖を得。其關係は正しく直線なるを以て前に假定せし (1) 式に依て溶解度曲線を表はし得べきなり。因て測定値より平均法を利用して a 及 b を求め實驗式を作れば次の如し。

二水鹽溶解度曲線　$S=50.906e^{0.0250359t}$　(3)

一水鹽溶解度曲線　$S=92.566e^{0.0106549t}$　(4)

此兩式を滿足すべき θ を求むれば次の如し。

$$\theta=41.58°C$$

これ二水鹽及一水鹽の轉移點計算値なり。(測定者青山周氏、齋藤平郎氏)。

(2)　粘度法に依る轉移點の測定

試料含水鹽の飽和溶液の粘度測定は松井博士と著者の共同研究 (工業化學雜誌、**32**, 43) 及著者の指導の下に照井、綾井及彦根の諸氏 (本誌、**11**, 11) が臭化加里の研究に用ひし裝置を使用して施行せり。但し恒溫槽の正確度は ±0.005°C の範圍にありたり。

操作の要點を記さんに恒溫槽内の直立硝子管に粉末試料を加へ次で約 50c.c. の蒸餾水を添加し恒溫にて2時間攪拌を行ひたる後結晶の沈降を待ち粘度計内に溶液を吸上げ粘度計の上端に毛細管を附し且粘度計の上部にニクロム線を卷き溶液の滴下に因て粘度計内に入る空氣を凡そ 80 C に暖むるやうにして一定容積の滴下に要する時間を秒時計にて讀みたり。1回の測定終はれる後は再び 10—15 分間液を攪拌して測定を繰返へせり。猶數回の測定終はれる後は粘度計を裝置より取外し内部を蒸溜水にて洗ひ約 20 分攪拌の後飽和溶液にて洗ひ次の測定に從事せり。實驗の順序は 30, 33, 36.1, 39.1, 42, 45, 48 及 51°C の溫度順に從ひたり。

測定の結果次の如し。

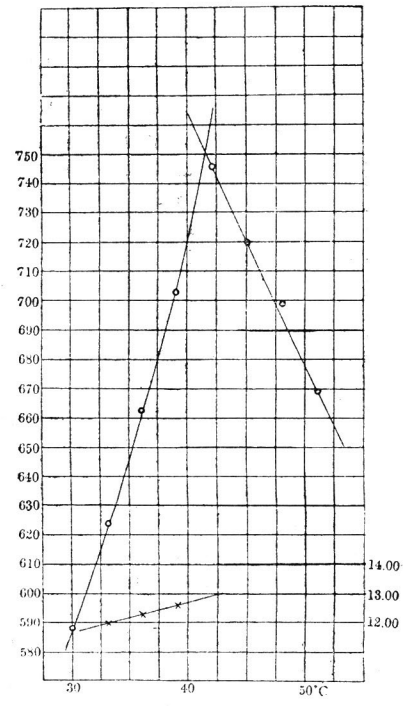
第三表　飽和溶液の流下時間

溫度(°C)	流下時間(秒)					平均
30.00	587.8	589.4	587.2	587.6	587.2	587.8
33.00	623.0	623.8	624.4	624.2	623.6	623.8

36.10	662.2	662.8	662.6	663.8	663.6	663.0
39.10	693.6	712.4	——	——	——	703.0
42.00	746.2	746.2	746.8	4.926	746.0	746.3
45.00	719.4	719.6	719.6	719.4	719.8	719.6
48.00	700.6	700.2	698.4	698.6	698.8	699.3
51.00	669.4	668.2	669.2	668.8	669.4	669.0

溫度と流下時間とを圖に示せば第三圖の如し。兩曲線の交點より轉移點を求むる時は 41.5°C となる。作圖上求めたる此溫度が上記測定値に對し妥當なりや否やを確めんが爲に測定値を利用して計算に依りて轉移點を求めんとす。

第 三 圖



先づ第三圖の曲線が拋物線なりとし次の式

$$y=a+bx+cx^2 \qquad (5)$$

にて表はさるるものとせん。但し x は溫度にして y は流下時間なり。此假定が實際と一致するものならば $\left(x, \frac{y-y_k}{x-x_k}\right)$ を點綴せば直線を得べき筈なり (J. Lipka, *Graphical and Mathematical Computation*, 146；松井元太郎氏、工業化學雜誌附錄第三號、工業化學に關する實驗式の作製法，24 參照)。但し x_k, y_k は測定せる點の直角坐標なり。今 $x_k=32°C$, $y_k=587.8$ とせば $(y-587.8)/(x-30)$ は次の如し。

第四表 $(y-587.8)/(x-30)$ の計算

x	y	$x-30$	$y-587.8$	$(y-587.8)/(x-30)$
30.00	587.8	0	0	0
33.00	623.8	3	36.0	12.0
36.10	663.0	6.1	75.2	12.3
39.10	703.0	9.1	115.2	12.7

之に因て $〔x,(y-587,8)/(x-30)〕$ を點綴せる結果は第三圖の下部に示したる如く直線なり。卽ち (5)式が實際と一致せるを證し得たるなり。因て平均法 (J. Lipka, *loc. cit.*；松井元太郎氏, *loc. cit.*) を適用し30～39.1°C に對する a,b 及 c を計算して實驗式を作れば次の如し，

$$y=293.065+7.6489x+0.07252x^2 \qquad (6)$$

次に 48°C の測定値を除外し 42～51°C に對する a,b 及 c を撰擇點法に依て計算し式を作れば次の如し。

$$y=1218.8013-13.4111x+0.051852x^2 \qquad (7)$$

(6)及(7)式を解きて轉移點を求むれば 42.21°C となる。作圖上求めたる溫度より稍高きを示せるも大體に於て一致せるを以て作圖上得し 41.5°C が不當ならざるを知るに足らん(測定者石井秀成氏，畑中申氏)。

(3) 露點法に依る蒸氣壓測定

實驗裝置及操作は Spencer, *An Experimental Course of Physical Chemistry* (1921) II, 198 に從ひたり。因て詳細は該書に讓り單に要點を記せば恒溫槽內に沈めたる稍々大なる硝子罎中に善く水分を取り去りたる $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ の結晶を入れて2時間以上を經過せしめ罎內が一定の水蒸氣壓を呈する時刻を見計らひ更に其罎內に設けたる銀器（豫め表面を善く磨き置く）中のエーテルに空氣を通ずる時はエーテルの蒸發熱の爲に銀器の冷却を來たし銀器の表面に微細なる露を生じ曇を發生するを以て直に其時のエーテルの溫度を寒暖計にて讀む。然る時は罎中の水蒸氣壓は正に讀みたるエーテル溫度に對する飽和蒸氣壓なるべきを以て表に就て之を求む。更に其蒸氣壓は其實驗溫度に於ける含水鹽の呈する壓に外ならず。

實驗上の困難は正確に露點を讀む點に存す。エーテルに空氣を通じ溫度を降下せしむる際其降下速度は正當なる露點の識別に重要なる關係を有し速度大なれば露點の認識は容易なるも寒暖計の水銀の降下急速にして正確なる溫度を得難し。之に反し降下速度緩慢なる時は曇の識別に困難を覺ゆ。本實驗に於ては其中庸を得るに意を拂へり。

尙實驗の順序は 34,36,38,42,44,46,48°C の溫度順に從へり。其結果を記せば次の如し。

第五表　露點及蒸氣壓

實驗溫度(°C)	露點 (°C) 第一回實驗	第二回實驗	平均	蒸氣壓 (mm)
32.00	27.90	26.40	27.15	26.976
34.00	28.70	26.80	27.75	27.940
36.00	30 40	27.60	29.00	30.043
38.00	31.50	29.60	30.55	32.841
42.00	34.10	34.10	34.10	40.121
44.00	35.20	35.10	35.15	42.537
46.00	36.20	37.50	36.85	46.684
48.00	37.80	39.60	38.70	51.600

此蒸氣壓を曲線に表はすに第四圖を得たり。兩曲線の交點は 40.2 C を示せり。これ露點法に依て得たる轉移點の測定値なり。

次に上記蒸氣壓が

$$\log P = a + b\left(\frac{1}{T} \times 10^6\right) \qquad (8)$$

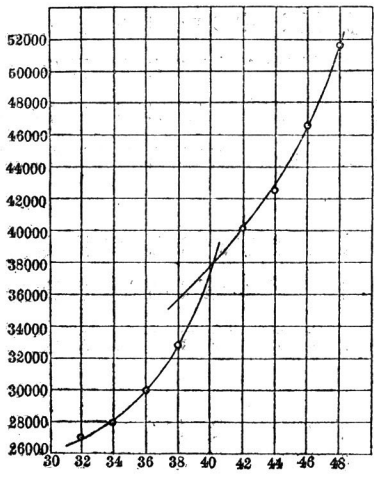
なる式を滿足するものとして先づ $1/T \times 10^6$ 及 $\log P$ を求むれば次の如し。

第六表　測定蒸氣壓の對數

t°C	T°K	$1/T \times 10^6$	P	$\log P$
32.00	305.1	3277.61	26.976	1.4309776
34.00	307.1	3256.27	27.940	1.4462264
36.00	309.1	3235.20	30.043	1.4777433
38.00	311.1	3214.40	32.841	1.5164164
42.00	315.1	3173.59	40.121	1.6033717
44.00	317.1	3153.58	42.537	1.6287669

46.00	319.1	3134.81	46.684	1.6691681
48.00	321.1	3114.29	51.600	1.7126469

第　四　圖



測定値を 38°C 以下及 42°C 以上の 2 に分ち夫々に就て平均法に依りて a 及 b を計算し實驗式を作製すれば、

$$32\sim38° \quad \log P = 5.972152 - 1387.7 \times \frac{1}{T} \qquad (9)$$

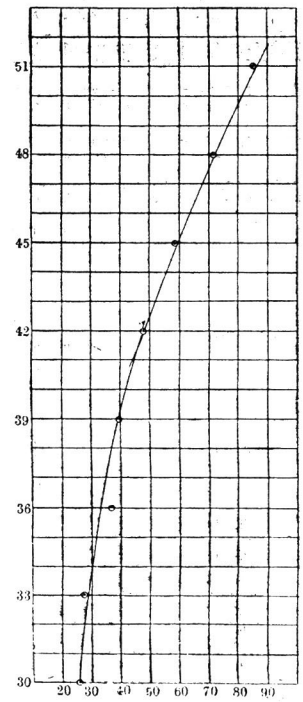
$$42\sim48 \quad \log P = 10.503906 - 2804.6 \times \frac{1}{T} \qquad (10)$$

之等の兩式を滿足すべき溫度を求むれば次の如し。

$T=312.66°K$ 卽ち $t=39.56$ °C

之を作圖上得たる 40.2 °C に比較すれば 0.64 の相違を來せり。(測定者堀越武雄氏及堀江康雄氏)。

第　五　圖



(4)　動的法に依る蒸氣壓の測定

此實驗に使用せし裝置は前に著者が $Na_2SO_4 \cdot 12H_2O$ (工業化學雜誌、**32**, 927) 及 $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ (本誌、**12**, 4)の蒸氣壓測定に使用せしものと同一なり。

裝置操作及測定理論は其等の報文中に詳記せしを以て茲に之を繰返へすことを省略して次に測定結果を記さん。本來此實驗は極て細心の注意を要すると共に多回數の實驗を繰返へして良好なる測定値を得ることに心掛くべきものなるも限られたる時日に於て之を施行すべき必要に迫られ而も 1 回の測定に可なり煩雜なる手數と時間とを要するを以て 24 回の實驗中より稍々良好と思惟せらるべき測定値を選びたるものにして充分滿足すべき程度に至らざりしは遺憾なり。

第七表　蒸氣壓測定結果

實驗回數	溫度(°C)	蒸氣壓測定値 (mm)	平均値 (mm)	實驗回數	溫度(°C)	蒸氣壓測定値 (mm)	平均値 (mm)
1	30.00	27.52		10	39.00	※ 30.10	
2	〃	24.80	26.23	11	〃	※ 50.94	
3	〃	26.37		12	〃	39.85	39.85
4	33.00	※ 37.19		13	42.00	※ 10.58	
5	〃	28.06	28.06	14	〃	46.48	47.79
6	〃	※ 25.47		15	〃	49.09	
7	36.00	36.83	36.83	16	45.00	※ 37.78	
8	〃	36.82		17	〃	※ 25.90	
9	〃	※ 20.76		18	〃	59.18	59.18

19	48.00	72.23	71.56	22	51.00	85.20	85.20
20	〃	70.88		23	〃	※ 67.86	
21	〃	32.26		24	〃	※ 57.35	

※なる記號を附たる測定値を除外して平均値を求め 蒸氣壓曲線を描きしに第五圖を得たり。兩曲線は相似たる傾を有し作圖上其交點を求むること甚だ困難なるが強いて交點を定むれば 41.5°C となるが如し。因て計算に依て交點卽ち轉移點を定めんが爲に蒸氣壓の對數を求めて次ぎを得たり。

第八表　測定蒸氣壓の對數

t°C	T	$1/T\times10^6$	P	$\log P$	t°C	T	$1/T\times10^6$	P	$\log P$
30	303.1	3299.3	26.23	1.4187983	42	315.1	3173.6	47.79	1.9693370
33	306.1	3266.9	28.06	1.4480877	45	318.1	3143.7	59.18	1.7721750
36	309.1	3353.2	36.83	1.5662017	48	321.1	3114.3	71.56	1.8546703
39	312.1	3204.1	39.85	1.6004283	51	324.1	3085.5	85.20	1.9304396

此時も露點法に於ける場合の如く(8)式が成立するものとして (30～39°C) に於て撰擇點の方法に依りて a,b を計算して實驗式を作りしに次の如くなれり。

$$\log P=9.372888-2425.7\frac{1}{T} \qquad (11)$$

次に 42～51°C に於て平均法に依て a,b を求めたるに

$$\log P=10.693556-2839.2\frac{1}{T} \qquad (12)$$

を得たり。此等 2 の式より計算すれば次の如くなる。

$T=313.10$°K　卽ち　$t=40.00$°C

是れ此方法に依て得たる轉移點の計算値なり。(測定者沖繁喜氏大坪義雄氏)。

(5) 總　括

上記の諸法に依て得たる結果を纏むれば次の如し。

第九表　轉移點測定値及計算値

方　法	轉移點(°C)		
	作　圖	計　算	差
溶解度法	40.9	41.58	+0.68
粘度法	41.5	42.21	+0.71
露點法	40.2	39.56	−0.64
蒸氣壓法	41.5	40.00	−1.50
溶解度法(今津氏測定)	40.8	——	

此表に揭げたる數値を平均すれば作圖法によるもの 41.02°C 計算に依るもの 40.84°C なり。因より各方法には夫々難易及適否あるを以て結果を平均することは嚴密なる意味よりすれば必ずしも正確さを加ふるものとは斷じ難し。轉移點の測定法として此處に採用せる 4 法に就て見るに露點法は裝置極て簡單なるも此方法には既述の如き測定上の困難存するを以て正確なる結果を得ること易からず。次に蒸氣壓法(動的)に於ては著者の經驗よりすれば裝置甚だ複雜なるのみならず操作上常に煩はしき注意を必要とする缺點あり。之等に比すれば溶解度法粘度法の裝置は比較的簡單にして操作も亦容易なりとす。殊に使用する試料にして安定なる物質ならんには溶解度法を以て最も勝れり

と認むるを得ん。

之を要するに NaH_2PO_4 の二水鹽及一水鹽間の轉移點は凡そ $41\pm0.2°C$ の範圍内にあるものとして可ならん。尙是れ以上正確なる點を知らんが爲には更に嚴密なる實驗を必要とすべし。

要　旨

(1) NaH_2PO_4 の溶解度を 27～48°C 間に於て測定せり。次で溶解度曲線より轉移點を定め更に該曲線實驗式を作製して轉移點を計算せり。

(2) 30～51°C の間に於て NaH_2PO_4 の飽和溶液の粘度(流下時間)を測定して之を曲線に描き轉移點を定め、次で粘度曲線の實驗式を作製して轉移點を計算せり。

(3) 露點法によりて 32～48°C 間の含水鹽の蒸氣壓を測定し蒸氣壓曲線を描き轉移點を求むると共に蒸氣壓曲線の實驗式を計算して轉移點を定めたり。

(4) 動的法に依りて 30～51°C 間の含水鹽の蒸氣壓を測定して (3) の場合に於けるが如く轉移點を定めたり。

(5) 四種の方法に依りて求めたる結果を比較すると共に轉移點測定法としての其等の方法を批評せり。

附記　本實驗は早稻田大學理工學部應用化學科に於て學生に課したるものにして限られたる時日内に其結果を要求せしを以て其正確さに於て未だ足らざる點少しとせず。

苛性曹達溶液の粘度と一酸化炭素の溶解度に就て

高　木　外　次

1. 緒　言

著者は曾て高溫且つ濃厚なる苛性曹達水溶液に對する一酸化炭素の反應の機構を研究しやうとした時、該溶液に對する一酸化炭素の溶解度を知るの必要に迫られた。然し是等の測定値は從來無き事並に其の實測は(1)高溫なる事(2)苛性曹達に一酸化炭素はよく反應する事の爲めに、相當の困難を伴ふが故に果し難い。所が幸にも氣體の溶解度と溫度との關係並びに同一溫度に於ける鹽類水溶液の濃度と溶解度の關係に就いては既に研究せられてゐて、其等は夫々ウィンクラーの式

$$\frac{\beta_{t'}-\beta_t}{\beta_{t'}}=C\frac{\mu_{t'}-\mu_t}{\mu_{t'}} \qquad (1)$$

及びロートムンドの式

$$l=l_0e^{-\eta n} \qquad (2)$$

で表はされてゐる。但し(1)式の $\beta_{t'}$ 及び β_t は夫々溫度 t' 及び t に於ける溶媒に對する氣體の吸收率、$\mu_{t'}$ 及び μ_t は夫々溫度 t' 及び t に於ける水の粘度係數、C は溫度に無關係の恒數であり、(2)式の l 及び l_0 は夫々濃度 n なる鹽類水溶液及び水に對する氣體溶解度、η は恒數、e は自然對數の底である。

故に著者は此の (1)及び (2) の關係より所要の溶解度を間接に求めた。然るにウィンクラーの式の採用は、$\mu_{t'}$ 及び μ_t を知る事を要求し然も是等は水に非ずして苛性曹達の値でなければならないに不拘此等の測定値が未だない爲めに著者をして實測せしめた。

以下苛性曹達の粘度係数、測定値ウィンクラーの式との關係、ロートムンドの式より溶解度計算並に兩式の關係に就いて得たる結果を概記しやう。

2. 40°—80°C 間の苛性曹達溶液の粘度係數

測定方法は普通の如くオストワルドの粘度計を用ひて同一溫度に於て苛性曹達及び水の降下時間 t 及び t_w を測定し、之に水及苛性曹達水溶液の比重 d_w 及び d 並に水の粘度係数 μ_w を採用して苛性曹達溶液の粘度係数 μ を算出した。卽ち算式は(3)の如くである。$\mu=\mu_w \frac{dt}{d_w t_w}$ (3)

但し μ_w は Hosking の測定値(1909)より d は Bousfield, Lowry (*Phil. Trans.* **A** 204〔1905〕253)の測定値及び Lunge-Berl (*Taschenbuch f. anorg.-chem. Grossind.* 6 Aufl. S. 230) の表より內挿して求めた。試料苛性曹達水溶液は、カールバウム社製(Zur Analyse)の棒狀固體の表面を洗落し豫め煮沸せる蒸溜水を以て溶解して調製せられ後ち酸法で滴定して其の濃度を決定した。溫度は P. T. R. 水銀寒暖計と比較して補正せる 0−100°C の水銀寒暖計を全部恒溫水中に浸して測定され恒溫度は ± 0.2°C に調節された。

測定結果は、第1表に總括される。表中濃度は規定數、粘度係数は 10^5 倍の値を以て表はされる。

第 1 表　苛性曹達溶液の粘度係数

溫度＼濃度	0.998	2.994	4.807	6.428	8.811
40	807	1250	1826	2749	4811
50	689	1034	1525	2168	3587
60	569	844	1227	1688	2701
70	495	716	1021	1381	2132
80	427	614	969	1136	1696

第1表の測定結果を檢討するに、各溫度ともによく、

$$\mu=\mu_0 e^{\lambda K} \qquad (4)$$

なる式に隨ふ。ここで μ 及 μ_0 は夫々濃度 K なる苛性曹達水溶液及び水の粘度係数、K は苛性曹達の濃度（規定數)、λ は一定溫度に於ては恒數である。今 (4) 式を第1表の各欄に適用すれば第2表の λ_{obs} で示さるる値を平均値として得る。

次に此の λ の値と溫度の關係を實驗式に表はせば次の如くに見出された。

$$\lambda=0.2229-0.00001\,3527(t-18)^{1.968} \qquad (5)$$

(5) 式は 18°C を基準として製作したものである。(5)式より算出せる λ を λ_{cal} として第2表に掲ける。$\lambda_{cal}-\lambda_{obs}$ が極めて僅少なる事よりして將に溫度と λ は(5)式で表はされることと (4)が各溫度で成立することを證し、少くも溫度 18—100°C 及び濃度 1—10 規定の範圍內の粘度係數は(4)及(5)式より容易に算出されるものと云ひ得る。

第　2　表

溫度	λ_{obs}	λ_{cal}	$\lambda_{cal}-\lambda_{obs}$	60	0.1970	0.2015	+ 0.0045
(18)	0.2229	0.2229	± 0.0000	70	0.1909	0.1903	− 0.0006
40	0.2160	0.2169	+ 0.0009	80	0.1785	0.1769	− 0.0016
50	0.2140	0.2104	− 0.0036	100	0.1426	0.1431	+ 0.0005

3. 苛性曹達溶液の粘度係數と一酸化炭素の溶解度

ウィンクラーは1906年に溫度と氣體吸收率の關係を研究し(Winkler: *Zeitsch. f. Phys. Chem.* **55** 344 (906)『吸收率の溫度に對する變化は、溶媒の內部摩擦に比例する』と結論した。之れが式化は卽ち(1)式である。但し氏は溶媒として水のみに就て研究したのであつて他の場合例へば玆に論ずる苛性曹達液の如き溶媒に關しては言明してゐなかつた。次に氣體の吸收率と溶解度との間には

$$\beta(1+\alpha t)=l \qquad (6)$$

なる關係がある。玆にβは吸收率、lは溶解度tは其の溫度でαは氣體の膨張率である。

故に(1)式は(6)式によりて次の如く變ぜられる。

$$l_t=l_t'-cCl_t' \qquad \text{但し} \quad c=\frac{\mu_t'-\mu_t}{\mu_t'} \qquad (7)$$

此の(7)式によりて水を溶媒とした時の各種氣體の溶解度を求めることが出來る。

若し今他の溶媒にても該式が成立すると假定すれば其の溶媒のc及びl_t'を知ることによりl_tは求められる譯である。然るに幸なる哉、少くも苛性曹達溶液に於ては濃度によりてcの値が大差無く例へば

2.341 規定に對して　　$c=0.6388$

6.978 規定に對して　　$c=0.7379$

であるから(7)式は濃度に無關係なる水と同樣に苛性曹達溶液に其の儘採用し得るものと見て差支ない。そこで著者は、40°C に於ける苛性曹達溶液に對する一酸化炭素の溶解度 l_{40} としてフォンダの測定値 (G. R. Fonda: *Dissertation Karlsruhe* 〔1910〕70) を採り (7) 式より直ちに 100°C なる高溫に於ける苛性曹達溶液に對する一酸化炭素の溶液度l_{100}を求めた。

(7)式のCは濃度に絕對無關係なる故水に關する値を以て當られる故に $C=\frac{l_{40}-l_{100}}{c.\ l_{40}}=\frac{1817-1639}{0.5676\times1817}=0.1726$ である。第3表は(7)式より得たる結果である。但し苛性曹達液の濃度は前表と異る。また表中l_{40}は、フォンダの測定結果よりロートムンド式に隨ふ故にここに著者も此式より得たものを與へた。

第 3 表　40° 及び 100°C の溶解度 $l\times10^5$

濃　度	μ_{40}	μ_{100}	$c=\frac{\mu_{40}-\mu_{100}}{\mu_{40}}$	l_{40}	l_{100}
0.000	657	284	0.5696	1817	1639
1.504	817	347	0.5753	1074	967
2.346	1080	395	0.6388	564	502
2.998	1241	437	0.6449	407	362
4.167	1589	529	0.6669	226	200
5.564	2215	653	0.7051	113	99.2
6.975	3076	806	0.7379	55.1	48.1
10.111	5274	1254	0.7621	11.6	10.1

4. ロートムンドの式と溶解度

ロートムンドは種々の鹽類水溶液に對して其の濃度と氣體溶解度の間に(2)式の關係卽ち$l=l_0e^{-\gamma n}$が存する事を認めた。(*Zeitsch. f. phys. Chem.* 〔1900〕**33** S. 401) フォンダはジユストの裝置 (Just: *Zeit-*

sch. f. phys. Chem. **37** 342) を用ひて 7.10°C に於て苛性曹達水溶液に對する一酸化炭素の溶解度を實測し (*Diss*: loc. cit.) 其の結果よりロートムンドの式に $\eta=0.5$ を採用すれば測定値とよき一致を見る事を示した。著者は 100°C なる高溫にても $\eta=0.5$ にてロートムンドの式が成立するものとして (2)より l_{100} を計算した。但し $l_0=1639$ である。第4表に之を示す。

第　4　表

濃　度	$l_{100}\times10^5$
0.000	1639
1.504	948
2.304	497
2.998	358
4.167	199
5.564	99.3
6.975	49
10.111	10.2

之を前項に得たるウィンクラーの式より算出せるものと比較するに驚くべき程一致してゐる。

故に 100°C なる高溫でもよくロートムンド式が成立することとなる。

5. 兩式の關係

ウィンクラー及びロートムンド兩式より別々に算出せる結果の一致は、ロートムンド式は溫度に無關係に成立することを意味するものである。今水に關する(7)式が 100°C に於ても成立することはウィンクラーの數値より明である故(4)式は

$$\frac{l_{40}-l_{100}}{l_{40}}=\frac{\mu_{40}-\mu_{100}}{\mu_{40}}C \tag{8}$$

となる。此れは更に次の如く變ぜられる。

$$\frac{l_{40}-l_{100}}{l_{40}}=\frac{(l_{40}-l_{100})\,e^{-n\eta}}{l_{40}\cdot e^{-n\eta}}=\frac{l_{40}e^{-n\eta}-l_{100}e^{-\gamma_1 n}}{l_{40}e^{-\gamma_1 n}} \tag{9}$$

故に

$$\frac{l_{40}e^{-\gamma_1 n}-l_{100}e^{-\gamma_1 n}}{l_{40}e^{-\gamma_1 n}}=\frac{\mu_{40}-\mu_{100}}{\mu_{40}}C \tag{10}$$

然るにウィンクラー式は水以外の溶媒少くも苛性曹達に於て 1～10 規定の間は成立するものである事を知つた。故に (7) 式は溶媒苛性曹達水溶液に對するウィンクラー式と云ふ事が出來る。卽ち(4)式が水に對して成立するならば之は苛性曹達に對しても適用せらるべきを意味する。

故に(10)式の左邊の $l_0e^{-\gamma_1 n}$ は $l_{(NaOH)}$ に等し卽ち $l=l_0e^{-\gamma_1 n}$ と考へねばならぬことになる。然るに又(7)式の η は何れも同一にして溫度に無關係なることを同時に要求する。

故に 100°C の水に於てウィンクラー式が成立すればロートムンド式も成立する。逆も眞である。斯るが故に第3表及第4表の l_{100} が一致するは當然である。尤もフォンダは 40°C に於て故らにウィンクラー式より l_{40} を決定したが其の結果はロートムンド式とよく一致せる結果を得てゐる。

6. 總　括

1. 溫度 40—80°C 間及び濃度 1～10規定間に於ける苛性曹達水溶液の粘度係數を測定した。
2. 各溫度に於て粘度係數と濃度はよく $\mu=\mu_0e^{\lambda K}$ に隨ふことを認めた。但し μ_0 は水の粘度係數、μ は濃度 K の苛性曹達溶液の粘度係數、λ は恒數である。
3. 上式の λ と溫度の關係は 18°C 以上では

$$\lambda=0.2229-0.000013527\,(t-18)^{1.968}$$

なる式に極めて良く一致する事を認めた。

4. ウィンクラー式を用ひて 100°C に於ける苛性曹達に一酸化炭素の溶解度を求めた。次にロートム

ド式より矢張同上の値を算出した。

5. 兩式を別々に使用して算出せる値の一致は、ロートムンド式の恒數ηは此の系に關する限り常に$\eta=0.5$なる事を示すに足る事及びηの値の知れる系に於てはウィンクラー式の不要なる事を暗示するものである。(昭和6年2月20日記ス)

ポルトランドセメント燒塊の冷却と粉碎難易

秋山桂一

1. 緒言

ポルトランドセメント製造工業は機械的方面より見れば原料の粉碎に於て、或は石炭の粉碎に於て、更に又セメント燒塊の微粉碎に於て、徹頭徹尾粉碎の工業と稱し得べく、從つて工場消費電力中粉碎作業に莫大なる電力を要す、近時急硬ポルトランドセメントの需要盛なるに從ひ、原料に於ても製品に於ても一層の微粉碎が要求せらるるに至り之に對する電力も益々多く要求せらる。

最近ブランク氏(Alton J. Blank, *Rock Prod.*, 1929, 14, 50)はセメント燒塊の粉碎難易はセメント燒塊の冷却方法に多大の關係あることを明かにし有益なる研究を發表せられたり。元來ミルの粉碎能率はミルの形狀、ミル中への送入量、ミルの回轉數、粉碎體の形狀及び其の使用重量、粉碎室の溫度、被粉碎物の硬軟等に依り著しく異るは明かなる所なり。著者は此の最後の被粉碎物の硬軟に就て、セメント燒塊が冷却法を異にせる場合其の粉碎難易に如何程の影響あるかを實驗しつつありたれば簡單ながら爰に報告するものにして參考とならば幸なり。

現在使用せらるる回轉窯には種々の形式ありと雖も何れも下端は冷却の作用を有するものにして約1000°C位に冷却したる燒塊の冷却方法に於て各々異る點あるものにして之等を細別するに1. 燒塊を空氣のみにて急激に冷却するか、2. 或る程度まで空氣にて冷却し更に水霧により冷却するかの二法なるべし。セメント燒塊の急冷を必要とするは高溫に於ける安定なる化合物を其儘低溫に保たしむる爲にして卽ち

$$1.\quad \alpha\text{-}2CaO\cdot SiO_2 \underset{}{\overset{1420^\circ C}{\rightleftarrows}} \beta\text{-}2CaO\cdot SiO_2 \overset{675^\circ C}{\rightleftarrows} \gamma\text{-}2CaO\cdot SiO_2$$

$$2.\quad 3CaO\cdot SiO_2 \underset{\text{高溫}}{\overset{\text{徐冷又ハ衝撃}}{\rightleftarrows}} 2CaO\cdot SiO_2 + CaO$$

なる反應を防止せんとする爲なり、$2CaO\cdot SiO_2$はポルトランドセメント中β型にて一般に存在するものとせらるるも燒塊を徐冷する時はγ型に轉移し碎解(Dusting or Disintegration)を行ひ容積の膨脹に依る比重の低下を來し水硬性微弱となるものにして高珪酸ポルトランドセメント燒塊に於ては此の傾向多きものなり。$3CaO\cdot SiO_2$も相當不安定なる化合物とされ之を徐冷する時或は燒成直後に粉碎する時は衝撃の爲$2CaO\cdot SiO_2$と遊離石灰とになるものと考へらる。

現在諸工場に於て行ひつつあるものは燒塊の冷却器を出たる直後に水霧又は水滴を以つて冷却する方法にして、此れは鑛物的組織の變化を防止する點よりも遊離石灰卽ち此の場合に於ては不化合CaOを$Ca(OH)_2$にせしめ出來上りたるセメント製品の膨脹性龜裂を防止するを目的とするものな

り。著者は以上の目的と異り其の冷却法が燒塊の粉碎難易に影響あることを指摘し良好に燒かれたる燒塊の場合は何れの方面よりも水冷却の不要なることを主張するものなり。

2. 冷却方法及試料

使用せる燒塊は(10～11′)×200′回轉窯にて燒成せられたるものにして此の回轉窯は50′回轉冷却器に接續し回轉窯下端に於て約1000°Cに冷却したる燒塊は此の回轉冷却器に入る。回轉冷却器は外部より流水にて冷却せられ内部に於て間接空氣にて急冷せられ次に燒塊は冷却器を出でエレベーターにて燒塊倉庫に運ばるる式にして著者は次の三種の試料を作り實驗に供したり。

1. 回轉冷却器を出たる燒塊。
2. 回轉冷却器を出たる直後の燒塊に25％散水をして急冷せるもの。
3. 回轉冷却器を出たる直後の燒塊を水中に投じ急激に冷し其儘水漬せるもの。

以上3種の冷却法を異にせる燒塊を7日間放置し、後水漬せるものは火熱に依り充分乾燥し試驗に供したり。水漬燒塊の乾燥したるものは其の表面白色となり石灰の多量に遊離せるを見たり。次に使用燒塊の分析結果を第一表に示すべし。

第一表　使用燒塊の化學成分

灼熱減量	不溶解殘渣	無水珪酸	礬　土	酸化鐵	石　灰	苦　土
0.51％	0.34％	23.99％	5.41％	3.44％	65.10％	1.18％

次に粉碎試驗後のセメントに對しラーチボーグ法に依り遊離石灰を定量したるに第二表の如し。

第二表　遊離石灰

空冷クリンカー	水冷クリンカー	水漬クリンカー
0.95％	0.98％	2.78％

之を見るに空冷、水冷は共に大差なく水漬のみ多量に存す。

3. 粉碎難易

前記3種の燒塊の粉碎難易を檢する爲燒塊の粒度を揃へ試驗ミルにて粉碎したり。粒度は便宜上米國標準篩にて0.742 Mesh上0 kg, 0.371 Mesh上2 kg, 4Mesh上2 kg, 8Mesh上2 kg, 合計6Kgを試驗ミルに入れ3％の石膏を加へて粉碎したり。試驗ミルは粗碎用と微粉碎用と2臺用ひたり。其の形狀其他次の如し。

	粗碎ミル	微粉碎ミル
直　徑	48.0 cm	45.0 cm
長　サ	46.0 cm	44.0 cm
粉碎體(鐵丸)の直徑	5.5 cm	2.5 cm
粉碎體全重量	42 kg	42 kg
回轉數	78 rev./min.	72 rev./min

之等のミルに依り粗碎は15分間微粉碎は45分間、計60分間、粉碎し、各15分毎の粉碎試料を採りセメント標準篩を以つて篩分け一層微粉末は米國標準局式の風析試驗器（ピアーソン法）に依り壓力1ポンドに保ち試驗したり。但し風析試驗器のノツズルはA號を用ひ試料は50gを取り10分に0.1gの減量となれる點を以つて風析完了としたり。之等の結果は次の第三表以下の如し。

第三表　空冷燒塊の篩別殘渣

篩別殘渣 ＼ 粉碎時間	15分(粗碎)	30分	45分	60分
900 孔 /cm²	15.2%	0.1%	0.1%	0.1%
2500 〃	21.6	3.0	0.1	0.1
4900 〃	11.5	13.2	3.8	0.9
10000 〃	10.4	17.2	13.8	7.8

第四表　水冷燒塊の篩別殘渣

篩別殘渣 ＼ 粉碎時間	15分(粗碎)	30分	45分	60分
900 孔 /cm²	12.6%	0.1%	0%	0%
2500 〃	23.1	8.2	1.2	0.1
4900 〃	12.3	14.2	7.2	2.5
10000 〃	8.8	14.5	11.2	11.2

第五表　水漬燒塊の篩別殘渣

篩別殘渣 ＼ 粉碎時間	15分(粗碎)	30分	45分	60分
900 孔 /cm²	16.1%	2.0%	2.0%	0%
2500 〃	25.8	8.6	2.0	0.2
4900 〃	14.0	18.0	10.0	6.4
10000 〃	10.2	16.0	18.9	18.6

今 4900 孔/cm² 篩上に殘る量を以つて粗碎の程度を表し、風析による殘渣を以つて微粉碎の程度を知らんと欲し、第 3～5 表より第 6 表を得たり、更に第 7 表に風析試驗結果を示し、之等の表より第一圖を得たり。

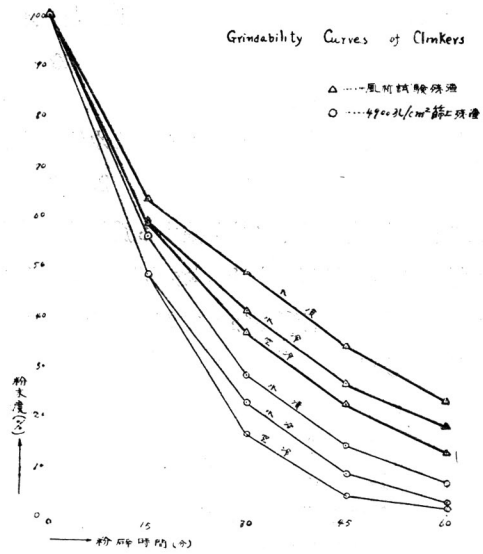
第六表　各燒塊の 4900 孔/cm² 篩上殘渣

試料 ＼ 粉碎時間	15分(粗碎)	30分	45分	60分
空冷燒塊	48.3%	16.3%	4.0%	1.5%
水冷燒塊	48.0	22.5	8.4	2.6
水漬燒塊	55.9	28.0	14.0	6.6

第七表　風篩試驗殘渣(ノツズル:A)

試料 ＼ 粉碎時間	15分	30分	45分	60分
空冷燒塊	58.4%	36.6%	22.4%	12.6%
水冷燒塊	58.8	41.0	26.4	18.0
水漬燒塊	63.4	48.8	33.8	28.0

第一圖



第六、七表及第一圖より考へるに空冷燒塊及水冷燒塊は共に粗碎（初めの十五分）に於て大差なきも微粉碎に至りては空冷が尤も粉碎容易なるべし。之を普通規格試驗の 4900 孔 /cm² の篩上殘渣より見る時は 60 分粉碎物に於て 1.5%, 2.6 %と大差なきも風析試驗結果に於ては 5.6 %の差あり、水冷が空冷より遙かに劣ることを明瞭に示したり。之を水漬燒塊に比較するに、後者は空冷水冷の場合より粗碎に於

ても微粉碎に於ても著しく粉碎困難なるを見たり。爰に於て著者は良好に燒成せられたる燒塊に付ては粉碎の點に於ては水冷せざる空冷の儘の方が宜しきものと觀察したり。

4. 粉碎試料の凝結硬化試驗

次に上記の60分粉碎試料を各々の粉末度を有する儘凝結硬化試驗に供したり、其等の結果は第八、九表の如し。

第八表　粉碎試料の凝結及膨脹收縮性

試料	凝結試驗 始發	凝結試驗 終結	凝結試驗 稠度	凝結試驗 氣溫	凝結試驗 水溫	凝結試驗 水量	凝結試驗 濕度	膨脹收縮試驗 浸水法	膨脹收縮試驗 煮沸法
	時分	時分	mm.	°C	°C	%	%		
空冷	1.38	2.58	6	25.5	25.5	24.0	86	完全	完全
水冷	1.40	3.05	〃	〃	〃	23.7	〃	〃	〃
水漬	1.15	3.11	〃	〃	〃	27.0	〃	〃	〃

以上の試驗に於て粉末度異ると雖も何れも始發、終結に大差なく、水量に於て水漬のもの多く要せしは乾燥の爲ならんも膨脹收縮試驗は皆完全にして良好なる成績を示したり。殊に水漬のものが遊離石灰2.78％含有するにも拘はらず膨脹收縮試驗極めて良好なるは石灰は全部 $Ca(OH)_2$ の形となれる爲なるべし。

第九表　粉碎試料の1:3モルタルの强度（kg/cm²）

試料	抗張力 3日	抗張力 7日	抗張力 28日	抗張力 聯結28日	耐壓力 3日	耐壓力 7日	耐壓力 28日	耐壓力 聯結28日
空冷	28.6	32.8	50.1	49.4	443	476	583	692
水冷	27.3	31.2	43.8	47.7	382	406	534	613
水漬	30.0	36.2	43.3	49.0	333	386	494	522

以上に於て空冷は水冷より少しく優れ居るも之は粉末度の差より來りしものなるべく、本質的には大差なきものと思はる。然れども水漬に於ては前二者より甚だ强度劣るも、3日、7日の抗張力に於て稍前二者より强きは含有 $Ca(OH)_2$ の爲なるか判然せず、要するに何れの場合に於ても空冷が最も利益あるを見るべく、燒成完全ならざるバットの不安なる場合を除きては水冷の必要なきものと思はる。勿論水冷のものが空冷のものに比して、粉碎困難なるは水冷の際含まれたる水蒸氣にも依るべきも水冷クリンカーの粒子と空冷クリンカーの粒子とに於て水化速度に大差なきが如く思はるゝ時、粉碎能率から云ひて空冷の儘の方が有利なるべし。但し使用クリンカーの種類異り、更に一層の高珪酸型或は低珪酸型の場合に於ては多少條件も異るべく他日研究の機會あるべしと信ずるものなり。

5. 綜　　括

ポルトランドセメント燒塊の冷却法の粉碎難易及び性質に及ぼす影響を研究し、空冷法が最も優れたる點を述べ水冷法は燒成度不良の場合にのみ應用するを可とし、水漬法は何れの場合にも不可なる事を明かにしたり。

（昭和5年9月24日 大阪窯業セメント株式會社に於て）

燒成途中にある生燒けセメント燒塊に就て

秋 山 桂 一

著者は目下橋本太郎氏と共同でセメント回轉窯中に起る化學反應に就て研究をして居り其の一部は既に工業化學雜誌に報告中である、其の第一報に於て遊離石灰、灼熱減量、比重、不溶解殘渣等の定量より窯內原料の變化を四つのゾーンに分け其等の長さを求めた、而してシンターリングゾーンに於ては僅かの未化合石灰が化合し更に高級化合物を生成させる必要上溫度の上昇即ちカロリーよりもインテンシティーを要すると述べた。

原料がカルシネーションゾーンを過ぎてシンターリングゾーンに移る場合焰の先の酸化焰に强熱せられ爰に急激な反應が起りシンターして黑色粒となり之が段々下部に行くに從ひ燒き締められて燒成を終る譯で此の最後の燒き締めと云ふ事が非常に大切である。卽ち燒き締めを充分にしない時は强度も劣り安定度も惡い、著者は燒成中シンターが起り、黑色粒を生じてより完全な燒成を終るまで其等中途の生燒けの燒塊が如何に性質を變化して行くかを研究する爲窯の休轉後冷却を待ち直ちに窯內部に這入り下端より5呎毎に黑色粒と黃色原料との境まで試料を採取した。窯は休轉後原料の長さにして約15呎回轉されて居る故本報に云ふ5呎は運轉中に於て5＋15＝20呎邊に位置して居つたものであり燒き締め最中のものと見ることが出來他の窯內位置も何れも約15呎の移動をして居るものである、回轉窯技術者が最も苦心する點はバットの惡くない而して强度の强い燒塊を如何にして多量に燒き出すかと云ふ點にして而も燒け過ぎにならぬ樣にする點である、一般にセメントの膨脹性龜裂は含有遊離石灰の爲とし之に關する研究は非常に澤山ある、著者の此の研究は實際的立場からかかる問題とも關聯して興味あるものと考へ未だ豫備的實驗の域を脫しないが敢て爰に報告する。

1. 窯 內 試 料

試料を採取した窯は當工場第參號窯で長さ212呎、燒成帶直徑11呎6吋である、窯內部より採取した試料は之に3％の石膏を加へて試驗ミルで畧同一粉末度に粉碎した、完全な燒塊よりの製品の化學分析結果は次の第一表に示す如くである。

第一表 製品の化學分析

灼熱減量	無水珪酸	礬土	酸化鐵	石灰	苦土	無水硫酸
0.14%	21.84%	5.55%	3.27%	64.82%	0.80%	1.55%

次に窯內各試料の遊離石灰を第二表に示す。

第二表 窯內各試料の遊離石灰

窯內位置	5 呎	10 呎	15 呎	20 呎	25 呎	30 呎
遊離石灰	trace	trace	trace	1.17%	3.32%	12.55%

30呎のものは黑色小粒の多くに多少黃色部分も交はり明らかにカルシネーションを終へ急激に溫度上昇してシンターし始めた部分である。

之等の試料が窯內に燒かれた時窯尻の廢瓦斯の組成は第三表に示すが如くであつた故之等の試料

は明かに酸化焰で燒成されつつあつた事がわかる。

第三表　試料燒成中のキルン瓦斯の分析

CO_2	CO	O_2
27 %	0 %	1 %

II. 物 理 試 驗

著者は以上の試料に就て凝結、膨脹收縮、强度等を試驗した。更にセメントの膨脹性龜裂は燒塊の生燒けに依る遊離石灰の含有に因ると思はれる故膨脹收縮試驗には特にル、シャテリー式及びバウシンガー式を併用して研究した。バウシンガーの安定度試驗には標準水量のセメントペーストを型に詰め一日濕氣中に靜置し翌日型よりはずして煮沸する方法を採つた。先づ凝結試驗に就て述べる。

第四表　凝 結 試 驗

窯內位置	試料粉末度 4900孔/cm² 篩上殘渣	水量	稠度	初發	終結	備考
			mm	時分	時分	—
5 呎	3.5 %	26 %	6	2.15	5.20	
10 〃	1.5	25	〃	3.32	6.03	—
15 〃	2.8	24	〃	3.10	5.18	—
20 〃	3.2	24	〃	3.30	6.00	—
25 〃	3.5	24	〃	3.30	4.50	—
30 〃	3.5	22	〃	0.25	1.01	發熱急結

但し水溫 18°C, 氣溫 22°C, 濕度 60 %.

第四表を見るに 5 呎の燒塊は水量、初發終結共普通セメントに近いが 10 呎以下のものは標準稠度に要する水量は順次減少し初發終結共に稍緩漫で 30 呎の燒塊が發熱急結したのは含有遊離石灰の多量な爲と思はれる。

强度試驗は普通の規格法を以つて執行した。其等の結果は第五及六表にある。

第五表　强 度 試 驗

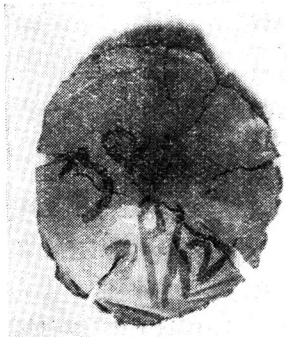
窯內位置	粉末度	抗張力(kg/cm²)				耐壓力(kg/cm²)			
		3 日	7 日	28日	聯結28日	3 日	7 日	28日	聯結28日
5呎	3.5 %	28.0	26.0	33.7	49.5	398	435	486	524
10	1.5	36.0	35.0	37.0	58.0	327	322	417	571
15	2.8	34.2	30.0	37.7	59.7	286	329	442	517
20	3.2	30.7	31.0	41.0	58.2	373	388	468	524
25	3.5	18.7	20.0	28.5	47.2	230	295	329	408
30	3.5	崩解	—	—	—	2.5	崩解	—	—

第六表　耐壓力/抗張力、脆度係數表

窯內位置	3 日	7 日	28 日	聯結 28 日
5 呎	14.4	16.7	14.7	10.6
10	9.8	9.2	11.3	9.8
15	8.4	11.0	11.9	8.7
20	12.1	12.5	11.4	9.0
25	12.3	14.7	11.5	8.7
30	—	—	—	—

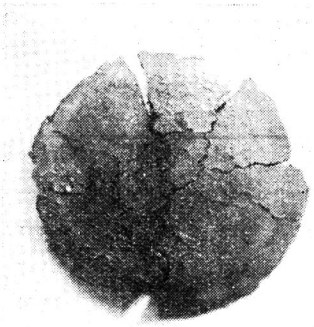
強度試驗の結果に就て見るに先づ抗張力に關して述べると5呎は10呎、15呎、20呎よりも強度劣り25は前四者よりも更に劣る。30呎は崩解し去つて水中に砂のみ殘つた25呎は未だ生燒けで水硬性が充分になく30呎のものはセメントと云ふより寧ろ酸化カルシゥム、粘土混合物に近く氣硬性はあつても水硬性が無い爲崩解したものと思はれる。只5呎の强度が10呎15呎20呎に比し劣るは判然としない。次に耐壓力全體に就ては15呎の3日を除き大體に於て5呎より順次强度が落ちて居る。卽ち耐壓力に於ては5呎の力が、10, 15, 20呎に劣らない。聯結硬化に於て脆度係數が一樣に小さいのは10呎以下に於ては未だ充分燒き締められない爲であるか否か興味ある點であるが、セメントを强度のみに於て要求するなら此の20呎邊の燒塊でも價値がある。只全體として脆度係數が小卽

第　一　圖



浸水パット30呎の表面

第　二　圖



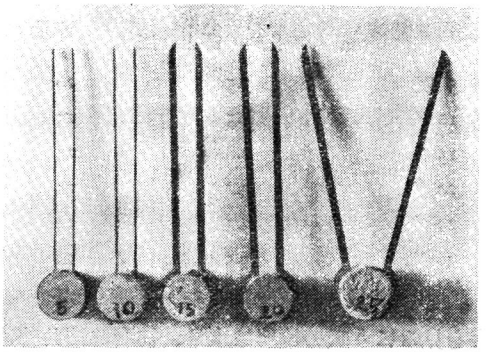
浸水パット30呎の裏面

ち抗張力に比し耐壓力が劣り更に次に述べる膨脹收縮性試驗に於て10呎以下が未だ充分でないことが證明される。

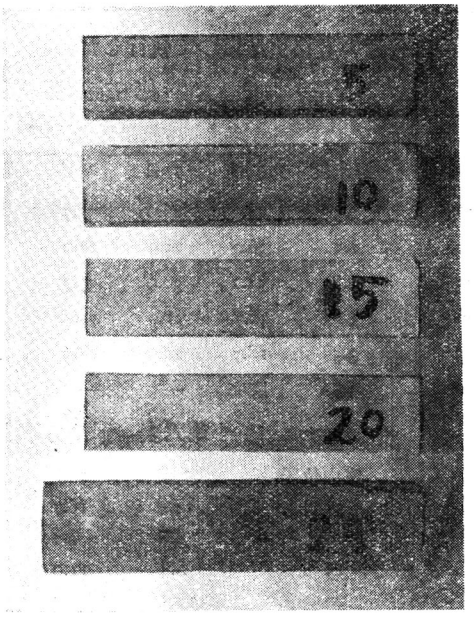
膨脹收縮試驗結果

先づ規格法に依り安定度を試驗した、其の結果は第七表の如くである。

第三圖　ル・シャテリエー試驗片



第四圖　バウシンガー試驗片



第七表　規格法に依る安定度試驗

窯内位置	5 呎	10 呎	15 呎	20 呎	25 呎	30 呎
煮沸パット	完全	裏面に收縮龜裂	裏面に收縮龜裂	完全	崩解	崩解
浸水パット	裏面に微小の收縮龜裂	裏面に微小の收縮龜裂	裏面に微小の收縮龜裂	完全	完全	猛烈な膨脹龜裂彎曲す

第一圖は浸水法に依る30呎の猛烈な膨脹龜裂である。

次で著者はル・シャテリー式安定度測定法を以つて試驗した、卽ち第八表の如くである。

第八表　ル・シャテリー式安定度試驗

窯内位置	5 呎	10 呎	15 呎	20 呎	25 呎	30 呎
成形一日後	mm.	mm.	mm.	mm.	mm.	崩解
煮沸一時間	1.39	1.89	0.46	0.58	46.50	
1週間水中	1.71	0.58	0.49	4.31	28.80	87.80

第二圖は此の試驗の煮沸法に於けるニードルの開きを示したものである。

更に著者はバッシンガー膨脹收縮計を用ひ試驗した。第九表が其の結果である、但し著者の行つた方法は型詰めして後24時間濕氣中に置き、後脫型して一時間煮沸した。

第九表　バッシンガー安定度試驗

窯内位置	5 呎	10 呎	15 呎	20 呎	25 呎	30 呎
膨脹率	$+9\times10^{-5}$	$+3\times10^{-5}$	$+3\times10^{-5}$	$+15\times10^{-5}$	測定不可能 113.5mm に膨脹す網狀龜裂	崩解

以上三種の膨脹收縮試驗結果を見ると頗る面白い、パット試驗に於ては煮沸法と浸水法に相當の差異を示して居る、先づ5呎の完全に出發し奥へ行くに從ひ10呎, 15呎と收縮性を示し20呎に於て再び完全となり25呎に至り膨脹性に移つて居る、20呎が兩パット共完全なのはこの收縮性と膨脹性が相殺して居る爲とも考へられ其の遊離石灰1.18%を思ひ合はす時興味が深い、20呎以上の膨脹性は當然其の遊離石灰に因るものと見ることが出來るが20呎以下の遊離石灰微量なる部分に於て收縮性を示し5呎に於て最後に完全となつた點は興味ある所であり此の樣な變化進行が燒締行程に於て必ず起るものであるか否かは今直ちに結論を下し得ない。

次にル、シャテリー式安定度試驗結果を見るに20呎以下は何れも英國規格に合格する、此の試驗法に依つた場合は煮沸法も浸水法も膨脹性を示した。然しながら10呎15呎に於ては多少膨脹性が少いことがわかる、又バッシンガー法も同樣何れも膨脹性を示して居るが10呎15呎は前同樣膨脹率が少い、25呎に至つては第三圖の如く猛烈な網狀龜裂を示し試驗器で測定不可能となり非常な膨脹であつた。

III. 實驗考察

此の報告では試料は一本の窯より取つた一種のみであるから以上の結果を以つて總ての場合を論ずることは早計に考へられる故著者は更に電氣爐の試驗と相俟つて燒き締めに依る性質の變化を研究して居る、更に又試料は窯の休轉後冷却を待つて取つた爲多少運轉中の場合と異る故後報に於ては窯に燃料の供給を斷ち後窯のみを回轉し窯出口に於て試料を採取することにした。

本報のみより見れば窯中に於てシンター起れば先づ抗張力次で耐壓力が充分發揮せられる性質を

與へられ膨脹收縮性は最後の燒き締めで除かれるものの様である、故に現在考へられて居る高溫に依る $2CaO.SiO_2 + CaO \longrightarrow 3CaO \cdot SiO_2$ なる反應より更に $2CaO \cdot SiO_2 + 3CaO \cdot SiO_2 + 3CaO \cdot Al_2O_3 \longrightarrow 8CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 即アリット(?)の生成は强度よりも安定度に與つて力あるものでないかと考へらる、若しも燒塊中に起る高溫燒き締め反應が前記の如く $2CaO \cdot SiO_2 \longrightarrow 3CaO \cdot SiO_2 \longrightarrow 8CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ と假定し得るなら此の $3CaO \cdot SiO_2$ の邊は收縮性より照らして相當硬化力大なることが推定出來る、然しかかる假定より出發した議論は後に讓ることとして窯內生燒けの燒塊が以上の様な性質を示したことは頗る興味あることで一層研究を續けるつもりである。

（大阪窯業セメント株式會社工場にて、昭和六年一月十九日）

部分的沃素價に就て(續)

部分的沃素價とロダン價の比較

參成辰雄　　山口榮一

二、三の油脂の部分的沃素價に就ては本會報(13 16)に報告せるが H. Kaufmann 氏 (*Z.f.ang. Ch.*, 1929, 1154) が部分的沃素價を提唱せる所以は之をロダン價に代用せしめんとするにあり。余等は前報に引續き同一の試料につきロダン價を實測したれば此が結果を下に報告せんとす。

元來ロダン價の實測には周到なる注意を要し、殊に此に使用するロダン液の調製方法は通常沃素價のハロゲン溶液に比較し煩雜なるのみならず、ロダン價はロダン液濃度の 10 %內外の差異によりリノレン酸又は高度不飽和酸を含む油脂に對してはロダン吸收量に 1—5 單位の差異の起り得るものなり。

而して Kaufmann 氏 (e.g. *Seifensieder-Ztg.*, 1927,853) によればリノール酸 1 モルは二個の二重結合を有つにも係らずロダン吸收の場合に當りては恰も一個の二重結合を有つが如くに作用し、ロダン 4 分子を吸收せず僅に 2 分子を吸收するに過ぎず。氏は此事實を利用し、リノール酸、オレイン酸及び飽和酸の混合物のロダン價と沃素價とを同時に求むる事に依り、三者の含量を下式より算出し得るものとせり。

$$\left.\begin{array}{c} x+y+z=100 \\ 181.09x+89.9y+0z=J.100 \\ 90.545x+89.9y+0z=R.100 \end{array}\right\} \quad \begin{array}{l} x=\%\ \text{Linolsäure} = 1.104\ (J-R) \\ y=\%\ \text{Olsäure} = 1.112\ (2R-J) \\ z=\%\ \text{Gesättigte Säuren} = 100-(x+y) \end{array}$$

茲に J は沃素價 R はロダン價の實測値にして 181.09 及び 89.9 はリノール酸及びオレイン酸の理論沃素價 90.545 は 181.09 の 1/2 にしてリノール酸の想定ロダン價なりとす。

前式より直ちに觀取せらるるが如く、ロダン價に數單位の誤差を生じ得る場合には計算結果に擴大せられたる誤りを惹き起す事明なり。故に兩價は常に少くとも一單位の誤差以內にて再現し得べき値を得らるるに非ればロダン價實測の本旨に協ひ難きは當然なるべし。然るに前述の如く數單位の誤差を生じ得るを以て本法に依る油脂成分分析法には改良の余地あるべきものなり。

ロダン價の實測。之に用ひたるロダン液調製の方法は概して木村和三郎氏（工化雜32 45）に從ひ

て行ひたるものなるが僅少の相異ありたれば玆に再錄すべし。

先づ小西犬印ロダンアムモニウム 80g を蒸溜水 500c.c に溶解し小西犬印醋酸鉛 200g を蒸溜水 500c.c に溶解せる液を加へて烈しく振盪し生ずるロダン鉛の沈澱を傾斜水洗、吸引濾過し濾紙及陶土板間に乾燥後褐色硝子製鹽化石灰除濕器中に貯藏す。別に小西氷醋酸 350c.c 小西犬印無水醋酸 150c.c を一立(內容)硬質丸底フラスコにとり逆流冷却管を附し電熱により 124—126°C に 4 時間餘沸騰せしむ。逆流冷却管の尖端は 2 回彎曲せる硝子管により鹽化石灰管を通じて大氣と連絡す。又各連接部は磨合せとせり。次に 250c.c 劃度フラスコにメルク製四鹽化炭素 100c.c カールバウム製臭素 1.4c.c を入れ前述の脫水醋酸にて劃線まで充す。別に 1/ 白色細口罎に脫水醋酸 250c.c 乾燥ロダン鉛 15g を入れ强く振盪し、前述臭素溶液の中約 30c.c を加へ黑紙にて覆ひ振盪機にて振盪し、臭素の色の消失せる後、殘餘の臭素溶液を 4～5 回に分ちて前と同樣に振盪し脫色する迄行ひ乾燥濾紙にて生成せる臭化鉛の沈澱を濾別し、濾液は褐色瓶中に收め鹽化石灰除濕器に入れ暗所に貯ふ。之をロダン液とす。

實測法。1c.c ビーカーに試料を秤量し 500c.c 有栓フラスコに入れロダン液 20c.c (又は 25c.c) を加へて振盪し 24 時間暗所に放置し後 10% K 10 c.c 蒸溜水 200 c.c を加へ $\frac{N}{10}$ $Na_2S_2O_3$ にて澱粉を指示藥として滴定す。其結果下の如し。

第五表　ロダン價と部分的沃素價との比較

試料	試料採取量 g	ロダン液調製後放置日數 日	N/10 $Na_2S_2O_3$ 空試驗 c.c.	N/10 $Na_2S_2O_3$ 主試驗 c.c.	ロダン過剩率 %	ロダン價	部分的沃素價(平均值)	ハヌス沃素價(平均值)
牛脂	0.2030	6	16.70	12.90	77.3	25.5	22.0	29.5
	0.2040	1	17.05	12.95	76.0	26.0		
	0.5000	1	14.05	4.65	33.1	24.3		
オリーブ油	0.0830	1	17.05	12.40	72.7	72.6	68.7	87.8
	0.0804	1	18.45	13.90(a)	75.3	73.1		
	0.1140	1	14.05	7.55	53.7	73.9		
	0.1052	6	16.70	10.65	63.8	74.5		
蓖麻子油	0.0602	1	18.45	14.65(a)	79.4	81.5	61.1	85.3
	0.0634	1	18.45	14.40(a)	78.0	82.5		
	0.0670	3	16.70	12.55	75.2	80.3		
	0.1034	6	16.70	10.10	60.4	82.7		
	0.1048	1	14.05	7.50	53.3	81.0		
棉實油	0.0820	1	18.45	14.35(a)	77.8	64.5	65.5	104.4
	0.1038	1	17.05	11.95	70.1	64.3		
	0.1056	1	14.05	8.75	62.3	65.0		
胡麻油	0.0841	1	18.45	13.70(a)	74.3	73.0	73.6	116.8
	0.1038	1	17.05	11.25	66.0	72.4		
	0.1092	1	14.05	7.90	56.2	73.0		
亞麻仁油第一號	0.0500	3	16.70	12.65	75.7	105.0	109.6	177.4
	0.0502	1	18.45	14.20(a)	77.0	109.4		
	0.0550	1	18.45	13.80(a)	74.8	109.2		
	0.0538	1	17.05	12.60	73.9	107.2		

	0.0816	6	16.70	10.10	60.5	104.8		
	0.0908	1	14.05	6.75	48.0	104.2		
亞麻仁油第二號	0.0531	1	18.45	13.85(a)	74.5	111.9	113.0	178.4
	0.0532	1	18.45	13.8c(a)	75.1	112.9		
	0.0508	3	16.70	12.40	74.3	109.7		
	0.0578	1	17.05	12.05	70.7	109.8		
	0.0832	6	16.70	9.65	57.8	109.8		
	0.0908	1	14.05	6.35	45.2	109.9		
桐油	0.0505	1	18.45	15.35(a)	83.2	79.3	81.8	——
	0.0577	1	18.45	14.80(a)	80.2	81.7		
	0.0892	1	14.05	8.55	60.9	79.9		
鯨油第二號	0.0510	1	18.45	14.7c(a)	79.7	95.0	98.0	159.5
	0.0534	1	18.45	14.50(a)	78.6	95.6		
	0.0515	1	17.05	13.40	78.6	91.8		
	0.0880	6	16.70	10.45	62.6	91.9		
	0.0900	1	14.05	7.75	55.2	90.7		

(a)……強度0.1018N　(a)ヲ附セザルモノ……強度0.1021N

以上の結果より次の事實を觀取し得べし。

(1)牛脂、オリーブ油、棉實油、胡麻油、蓖麻子油の五種は1—2單位の範圍内に於て再現し得べき値を得らるるも桐油、亞麻仁油、鯨油の如くリノレン酸又は高度不飽和酸含量大なるものに對しては誤差は4—5單位に達する事あり。惟ふにリノレン酸又は高度不飽和酸のロダン吸收24時間にては不十分なる吸收をなし易きものにして已に木村和三郎氏がリノレン酸のメチル、エステルのロダン價實測結果に徴するも明なり(工化雜 32,460)。

(2)ロダン價と部分的沃素價とを比較するに胡麻油、棉實油の場合には相似たる値を與ふるも其の他は然らざることを觀る。惟ふに部分的沃素價は臭化曹達の殆んど偶然なるハロゲン活力の抑制作用に基くものなれば此事あるは當然なるべきも此ハロゲン活力とロダン活力とは實質的に差異あることは又蓖麻子油、牛脂の場合に認むる事を得。

(3)以上の實驗に於てはロダン過剩率を70%内外に保たんが爲屢〻0.05g内外の試料を取りたれ雖$\frac{N}{10}$-$Na_2S_2O_3$一滴(0.05c.c.)が一單位の誤差を生ずる缺陷ありたり。

(4)上に得たる結果より部分的沃素價とロダン價と殆一致せる棉實油、胡麻油につきリノール酸オレイン酸飽和酸含量を算出せる結果は下の如し。

但し如上のロダン價は混合脂肪酸につきて求めたるものに非ずして油脂その儘のロダン價なる故 Kaufmann 氏の原理に基きて、算出せる下式を使用せるものとす。

$$\left.\begin{aligned} 173.32x + 86.46y &= 100 \times J \\ 86.66x + 86.46y &= 100 \times R \end{aligned}\right\}$$

x = % Linolsäureglycerid = 1.154(J − R)

y = % Olsäureglycerid = 1.157(2R − J)

$z = 100 - (x + y)$

z = % (Glyceride d. gesättigten Säuren + Unverseifbares)

J = 沃素價
R = ロダン價

茲に 173.32 及び 86.46 はリノール酸及びオレイン酸グリセライドの理論沃素價にして 86.66 は 173.32 の½にしてリノール酸グリセライドの想定ロダン價なりとす。

第 6 表

棉實油及び胡麻油のロダン價及び部分的沃素價より算出せるリノール酸及びオレイン酸グリセライドの百分率含量

	ハヌス沃素價	ロダン價	部分的沃素價	リノール酸グリセライド百分率含量	オレイン酸グリセライド百分率含量
棉實油	104.4	64.6	——	45.9	28.7
	104.4	——	65.5	44.9	30.8
胡麻油	110.8	72.8	——	43.9	40.3
	110.8	——	73.6	42.9	42.1

綜　括

(1)牛脂、オリーブ油、蓖麻子油、棉實油、胡麻油、亞麻仁油、桐油、鰯油のロダン價を求めたり。

(2)リノレン酸又は高度不飽和酸を含めるもののロダン價は恒値を與へ難し。

(3)胡麻油、棉實油につきては部分的決素價とロダン價とは略一致するも他は然らず。

〔講　義〕

石綿に就て

荒木一郎

俗に石綿又は Asbestos と稱するものは鑛物學上數種類に分たれ何れも極鹽基性火成岩たるマグネシウム鹽類の可溶性部分の溶出等による變成に基きて難溶性珪酸鹽の殘留せるものなり。其母岩は主に角閃石屬及蛇紋岩屬にて之等は又次の數種類を主なるものとす、其中イタリック體は石綿母岩の主なるものなり。

角閃石屬 (Amphiboles group.)

斜方晶系

斜方角閃石(直閃石)(斜方角閃石綿母岩) *Anthophyllite* $(Mg,Fe)SiO_3$

Cedrite $(Mg,Fe)SiO_3$ with $(MgFe)Al_2SiO_6$

單斜晶系

透角閃石(石綿母岩) *Tremolite* $Mg_3Ca(SiO_3)_4$

陽起石 *Actinolite* $(Mg,Fe)_3Ca(SiO_3)_4$

Cummingtonite $(Mg,Fe)SiO_3$

Grünerite $FeSiO_3$

普通角閃石 Common Hornblende $(Mg,Fe)_3Ca(SiO_3)_4$ with $(Mg,Fe)(AlFeO)_2SiO_4$ and $NaAl(SiO_3)_2$

藍閃石 Graucophane $(Mg,Fe)SiO_3$; $(NaAl)(SiO_3)_2$

曹達角閃石 Arfvedsonite $\begin{cases} Na_8(Ca,Mg)_3(Fe,Mn)_{14}(Al,Fe)_2Si_{21}O_{45} \text{〔Dana 氏〕}; \ Na_2,Ca,FeSiO_3 \\ (Ca,Mg)(Al,FeO)_2OSiO_4 \end{cases}$

Riebeckite $2Na.Fe(SiO_3)_2 \ FeSiO_3$

(青石綿母岩) *Crocidolite* $\begin{cases} NaFe(SiO_3)_2 \\ FeSiO_3 \end{cases}$

三斜晶系

三斜角閃石 Aenigmatite $Na_4Fe_9(Al,Fe)_2(SiTi)_2O_{38}$?

蛇紋石屬 (Serpentine Group)

蛇紋石 Serpentine $H_4Mg_3Si_2O_9$ 又ハ $(H(MgOH)_3(SiO_3)_2$

貴蛇紋石 Noble serpentine 亞透明種

葉狀蛇紋石 Antigorite 葉狀種

蛇灰石(鳩糞石) (Ophicalcite) 大理石中に蛇紋石を混ずるもの又は大理石中綠色斑點あるもの

溫石綿 *Chrysotile* 纖維狀種

メシヨン Meerschaum $H_4Mg_2Si_3O_{10}$ 又は $H_3Mg(MgOH)(SiO_3)_3$

滑石 Talc $H_2Mg_3(SiO_3)_4$

閃石の一般的性質は斜方晶系、單斜晶系、三斜晶系の各種あり普通六角柱狀を呈す。

黑→綠、玻璃光澤、透(稀)、硬(5-6)、劈開(110) (110)= 124°

	第二卓面(010)上消光角	薄片色	多色性	屈折率	複屈折の强さ
直閃石	0°	帶褐	綠黃時=褐	1.642	0.024
透角閃石	15°	無	無	1.623	0.026
陽起石	〃	綠	黃綠→黃→褐綠	1.627	0.025
普通角閃石	25°	綠褐	褐綠→褐綠黃	成分に應じ各種あり	成分に應じ各種あり
藍角閃石	5°	青	濃青→綠黃 紫→青	1.638	00.22
曹達角閃石	15°	青	同上 紫→青	1.707	0.027

蛇紋石の一般性質蛇紋石屬に入るものは皆含水珪酸苦土にして其水分の比と又珪酸と苦土との比により數種の鑛物に分たる 例へば

	SiO_2	MgO	H_2O
蛇紋石	43.50	43.46	13.04
メシヨン	60.83	27.01	12.16
滑石	63.52	31.72	4.76

蛇紋石は單斜晶系に屬すれど假晶をなし纖維狀葉狀又は塊狀、白灰褐綠等の斑色を呈す主に油狀光澤、綠色岩石をなす。條痕白、硬度3(夾雜物により多少變ず)比重 2.5—2.6 屈折率約 1.54 複屈折甚だ弱く 0.01 1444° C に熱する時橄欖石として結晶す。

石綿は上記の如き數種の成分の異なる鑛物より變成せるものなるにより其成分も區々なり、從而吾人は之を母岩系統より類別し角閃石系統よりなるものを石綿と稱し蛇紋岩系統よりなるものを石絨(Chrysotile)と稱す。

石綿は透角閃石(Tremolite,)陽起石(Actinolite)斜方角閃石(直閃石)(Anthophyllite), 曹達角閃石(Crocidolite)等の纖維狀のものを云ひ次の如く分類す。

石綿 ┌ 透角閃石綿 (Asbestus, Amianthus)
　　 ├ 斜方角閃石綿(直閃石綿) (anthophyllite)
　　 └ 青石綿 (Crocidolite, Blue Asbestus)

石綿は石青と共に同一目的に使用さるるも性質硬脆にして石絨の如く柔靱ならず石絨より長し透角閃石は 1290°C 陽起石は 1150°C の熔融點を示す。

石絨は蛇紋岩の纖維狀のものを云ふ撓曲性強く糸布紙等に製す本邦産の俗に"石綿"と稱するものの大部は石絨に屬す。之を温石絨 (Chrysotile 又は Serpentine Asbestus) と稱す。

性質及用途	色	硬度	比重	撓性	用途
石綿	灰白	5.5	3	小	耐火塗料 電氣絶緣物 酸アルガリ濾過用
斜方角閃石綿	灰→褐	5.5	3.2	脆弱	
青石綿	ラヴエンダー青	4	3.2	中→大	耐火紙、綱、布、板、スレート
温石絨 (オンジヤクジウ)	黄綠→褐	3.5	2.3	大	

又成分は

	水分	珪酸	苦土	礬土	酸化鐵	曹達	石灰	其他
石綿	0.77–2.06	55.80–57.80	22.61–25.25	0.53–1.02	1.10–4.02	——	13.84,	13.35–14.70
斜方角閃石綿	2.10–4.17	44.85–57.83	11.85–29.70	0.13–2.60	5.60–16.25	——	——	11.11–13.22
青石綿	3.71–4.50	51.22–51.33	2.48–12.18	0–3.93	21.76–34.08	5.91–7.07	1·32	——
温石絨	10.23–14.82	30.42–43.50	33.69–42.52	0.38–19.84	0.27–5.04	0.16–0.44	0–5.94	——

判別法　上記諸種の石綿、石絨を簡單に見分くるには

石灰存在すれば透角閃石綿とし；水分存在すれば温石絨とし；青藍色を呈すれば青石綿（曹達存在す）とし；然らざれば斜方角閃石綿とするなり。

産地は加奈陀を第一とし露西亞、ローデシャ、南阿弗利加、サイプラス、合衆國、伊太利、濠洲等之に次ぐ。産額次の如し（1927 年統計）。

加奈陀	350,564 屯	サイプラス	11,200 屯
ローデシャ	33,172	合衆國	2,986
南阿弗利加	22,133	伊太利	2,500
露西亞	21,500		

加奈陀産は品質の優良規格統一品の豊富なる點に於て知られ其中心地は Quebec の東部 Township にして Danville 及 東部 Broughton の間凡 70 哩の區域に亘る、此區域に採掘地を六ケ所設け内 2–3 のものは頗る大規模作業を營む、加奈陀石綿は古來知られしも其大鑛脈の發見は 1877 年 Mr. Robert Ward による Quebec 鑛脈の發見により其産額急進せり本鑛床は Quebec 州 East Broughton の北東方より南西方北米合衆國の國境に及ぶ其 Black Lake 坑は石綿露出 4,500 萬噸と稱せらる加奈陀 Nicolet 鑛山の新設工場能力は碎石場として 1 時間 100 噸の岩石を碎き Mill の一單位は 1 時間 50 噸の能力を現今有してゐる鑛山は深さより少し廣き 30呎–1哩の河川狀に掘る、鑛塊は硬質の蛇紋岩を主とし其間に石綿鑛脈介在す軌道設備にて磨碎機、選鑛場に送り粉碎機に掛け通風機にて吹き分け篩にて

選別す。露西亞は鑛山規定により段丘形採鑛のみによる採鑛は廣濶なる平野に階段狀に行はれ夏季3ヶ月間に約15,000 人の勞働者が岩の破碎及選別に從事し殘りの時日は機械場にて作業するに充分なる原鑛を用意す原石は加奈陀と反對に非常に碎け易く容易に斧、鶴嘴にて打ち離し得、又手にて纖維を取出す、露西亞は加奈陀に比し非常に勞銀安き故前者は專ら機械作業によるに反し人手により選別採鑛行わる一般に加奈陀產に比し滑石含有量少き爲佳良なりと稱せらる、獨逸に於ては戰時輸入の途絕へたるにより Thüringen に於ける Kacholdsberg に於て採鑛せり本石綿は黃土狀の粗惡品にて Trommel 及篩機を選別に使用し其他 Tirol にて產するも 1000 米以上の高所にて採掘經營困難にて現今は專ら加奈陀及露西亞產を混用す

又戰時中用ひしものに芬蘭石綿あり之は陽起石種にて原鑛は 30 %の纖維を含み耐酸耐火性に優れり本石綿は現今は芬蘭のみにて消化され 1924 年に 1,324,962 瓲 (1460 米噸) の產出なりしが 1927 年には 2,377,469 (2,621 米噸) に產出高增加せり本邦(日本)にては長崎縣及和歌山縣を產地の主なるものとし大正十一年には前者は 100,432 貫後者 120,500 貫の產出あり、東洋に於ける產地としては關東州金州和尙屯及奉天省寬甸縣大荒溝著名なり、朝鮮に於ては京畿道、江原道、忠淸北道、忠淸南道に產するも採掘行はれざるものの如し。

石綿の沿革を次に少しく述べ本稿の筆を擱かん。

石綿の耐火性なる事は二千年の昔より知られ asbestos なる語は語源を希臘語なる ἀσβεστος なる語に發し該語は不燃性を意味すと云ふ、430年B.C. アテネに於けるアクロポリス上のアテネ女神立像前の油管ランプの燈心は、石綿にて製作せりと傳へ、又古來卓布に製し淸淨するに灼熱せりと云ふ其原料は伊太利に仰ぎ其製品を「王者經帷子」と稱し高貴階級者のみ用ひたるが如し、此石綿布は火葬に際し死體の骨灰と木材の灰分とを分離する爲に尊き死體の衣服に用ひられ本包衣は 1702 年石棺中に灰と共に發見せられ今尙羅馬法王廳の圖書館に保存せり、又「ラプラドル」のエスキモー人が石綿製の洋燈の心を使用せる事も可成古き歷史に屬すと云ふ次で Kaiser Karl V は石綿製の食卓布を愛藏し珍客の爲に饗宴を催す毎に用ひ其汚るるや之を煖爐に投じ炎中にて燒けず却而淸淨さるるを以て得意とせりと云ふ、次で Regensburg の牧師ヤコブ・クリスチャン・シェーフェル氏 (Pfarrer Jakob Christian Schäffer) は 1765 年本材を以て石綿紙 (薄手) を創製し石綿厚板及石綿紙の創製者とし且工場設立者として名を成せり 1777-1782 年には Torpern Bergmann 氏 De Terra Gemmarum なる論文を發表し分析上より本鑛物を分類せり、次て Thomas Jullion 氏は 1846 年硫酸觸媒法に於ける 白金海綿の代りに石綿を以て完全に代用せり、又氏の實驗は 1875 年 Clemens Winkler 氏の實驗に暗示を與へ白金附にせる石綿 (Platiniertes Asbest) を硫酸觸媒法に應用するに至れり玆に石綿の耐酸性を闡明されしなり其後 1879 年佛蘭西砲兵士官 De Bange 氏は同國陸軍に於て同氏發明の大砲に油脂と石綿となる梱包 (Verpackung) を使用し玆に石綿が塡料として創めて認められ今日蒸氣機關塡料としては之に優るものなきものとして認められるる基礎を開けり 1878 年には F. A. Gooch 氏石綿濾過法を發見し造酒方面に其應用の基を開けり曩きの牧師 Schäffer 氏の研究は巴里に於て Gaspart Meyer 氏の 1883 年に於ける一層高度の耐火石綿紙の發明となれり卽石綿纖維と薄紙とを硅酸曹達にて膠着せしめ 耐火性公文書及毛氈類に 用ひ同時に 耐火インキとしてグリセリン、群靑、水ガラスよりなるインキを併

用せり、次で1884年にはボストンの人 Ephrain Hyde Rust 氏石綿梳毛機を發明し英國に於て大企業を起せり、1892年 A. Kühlewein 氏は石綿セメント製品を加奈陀產石綿より創めて製造し防水性なる事を說けり之石綿セメントスレートの嚆矢なり 1896 年露西亞人の Uralitgeselschaft 設立せられ木材、石材、金屬の代用として石綿と他の鑛物とよりなる Uralit を發賣し專ら船材に應用せられたり1889 年 Oberösterreich に Vöcklabruck の人 Luawig Hatschek 氏石綿セメント製品の工場を起し 1903 年には製紙用丸網抄紙機を用ひ石綿セメント板製造工場に改築し今日世界各國に於て盛に行はるる石綿セメントスレートの製造法を創始せり。

現今本製造法の行はるる國は瑞西、獨逸、白耳義、佛蘭西、伊太利、羅馬尼亞、瑞典、露西亞、英國、那威、和蘭、阿弗利加、亞米利加、日本等なり、昨今石綿の含鐵分の小なるものは電氣絕緣用として其用途を認められつつあり。

東洋に於ては支那周時代既に其製品存在し火浣布と稱し尊重せしも元來西域より獻せしものにて其原料の如何なるものなりしやは不明なりしが如し、神異經、後漢書梁冀傳、同西域傳、三國志齊王紀東晉が發蒙記梁四公記、任肪が述異記、譙周が異物志、張華が博物志、范泓が典籍便覽、高濂が遵生八牋、李時珍が本草綱目を主なる文獻とす。

後漢の桓帝の時大將軍梁冀火浣布を以て單衣となす嘗て大に賓客と會す冀佯て酒を爭ひ杯を失して單衣を汚し僞り怒りて衣を解きて之を燒く布火を得て燃て灰の如し垢盡き火滅すれば粲然として潔白灰汁を以て洗ふが如し以上後漢書傳子紀略に出ず Karl V の行爲と對稱し其軌を一にせる亦奇なり。三國志齊王紀に齊王青龍二年、西域驛を重ねて火浣布を獻ずとあり。晉泰康二年大秦國より火浣布を獻ず之にて布帊(フイサ)を作れりと傳ふ、我國竹取物語中の火鼠の裘とは火浣布製の裘を稱す、我國に於て火浣布を創製せしは鳩溪平賀源內にして寶曆十四年二月なり。文獻としては齋藤彦麿著傍廂、人見蕉雨氏著黑甜瑣語、喜多村香城著五月雨草紙、平賀鳩溪著火浣布考、火浣布略說、黑田玄鶴氏著石綿編等なり。

擱筆に際し本稿の御閱覽を賜り投稿を御許可下されし淺野セメント株式會社營業部部長兼スレート部部長瀧山米太郎氏に深謝し併せて同氏並に其他の著書に負ふ所大なるを感謝す。

主なる參考書次の如し。

瀧山米太郎氏著　石綿工業と其建築用途

大日本百科辭典　520 頁

內田泰司氏著　耐火材料の研究

吉井正敏氏著　鑛物地質學

朝比奈晃十氏 } 述　工業大辭書　247 頁

岩崎重三氏著　應用鑛物學

福地信世氏 }

比企忠氏著 柴田勝熊氏著　近世應用鑛物學精義　四版

曾我李祐氏著　土石と其應用

平賀國倫氏著　火浣布略說(海表叢書卷二所載)

Weniger 氏著　Die Asbestzementschieferfabrikation

〃 氏著　Die Herstellung von Asbestpappe und Asbestpapier

Venerand 氏著　Asbest and Feuerschutz

Maximilian Toch氏著　The Chemistry of Technology of Paints

George H. Hurnst 氏著 A Mannal of Painters' Colours, Oils and Varnishes.

土木建築材料商報 Vol XX, No. 330. 1930.

Cement and Mill No. 9. 1927

Mineral Resources of the U. S. 1914 93-102

Asbestos 1930-1931.

新刊紹介

小林久平氏著 石油の常識 三省堂發行

本書は近代人必須の小冊子叢書として三省堂より發行するクロモシリーズの一部にしてわづか 69 頁にて石油につき近代人が有せざるべからざる各種の事項を懇切平易に說かれあり。敢て會員諸氏の御繙讀をすゝむ

(金二十錢)

本誌定價四拾錢

廣告料 料金は表紙拾五圓、1 頁拾圓、半頁六圓。
規定 但し圖面挿入の場合は他に代金を申受く。

昭和 6 年 4 月 24 日 印刷
昭和 6 年 4 月 27 日 發行

編輯兼發行人 早稲田大學理工學部應用化學科內 山內眞三雄 / 山口榮一
印刷者 本郷區湯島切通坂町51番地 加藤晴吉
印刷所 本郷區湯島切通坂町14番地 正文舍第二工場
發行所 東京市牛込區早稲田大學理工學部應用化學教室內 早稲田應用化學會

電話牛込 513 (應用化學教室呼出しのこと) 振替口座東京 62921 番

純國産 局方規定ヲ凌駕セル

菱印 重炭酸曹達

多年研鑽ノ結果完成　我國唯一ノ局方合格品
タル榮冠ヲ贏タル製品ニテ輸入品ニ比ベ

菱印ノ色相ハ純白ナリ
菱印ノ水溶液ハ清澄ナリ
菱印ハ含有炭酸曹達分極微ニシテ鹵味薄ク味良シ
菱印ハ結晶狀態良ク扱便ナリ

等ノ特長ヲ認メラル

99.96%

旭硝子株式會社

時節柄國産品奬勵ノ思召ヲ以テ御買入ノ節ハ菱印重曹ト御指定精々御愛用ヲ乞フ

武田長兵衛商店	全國特約店
三共株式會社	東京特約店
小西安兵衛商店	東京特約店
井上喜商店	九州·朝鮮特約店
小西新兵衛商店	東京特約店
小川厚一商店	東京特約店

ACID PROOF METAL

SUPIRON

スーピロン(耐酸金屬)ハ當社多年ノ經驗ニヨリ製造セルモノニシテ廣ク酸アルカリ工業ニ使用サレ非常ニ好成績ナリ. 下記各種化學工業ニ對シテ必要缺ク可カラザルモノニシテ苟モ耐酸ヲ目的トスル所ニハ本品ニ匹敵スルモノナシ. 尙硬度高キヲ以テ磨損ニ對スル抵抗大ナリ.

製品種目	主要用途
プランジヤー・ポンプ	硫酸製造用
セントリフユーガル・ポンプ	硝酸製造用
バルブ	其他各種酸製造用
コック	肥料製造用
送風機	火藥製造用
各種パイプ	鍍金業用
蒸發皿・釜類	染料製造用
オートクレーブ	セルロイド製造用
冷却器	鑛山用
其他種々	

東京市麹町區丸ノ内一丁目八ノ一

大日本人造肥料株式會社營業部耐酸鐵係

製造工場　東京府下王子町

大日本人造肥料株式會社王子工場