

Waseda Applied Chemical Society Bulletin

No. 21.

December, 1933.

早稲田 應用化學會報

第二十一號

昭和八年十二月發行



報 文

- | | | |
|----------------|-------------------------------------|----|
| 山本 研一
阿部 望之 | 光電管に依る比色法の研究並に其應用(第1報) | 1 |
| 秋山 桂一
澤山源太郎 | カルシウムアルミネート及カルシウムフェライ
トの光學的性質に就て | 17 |
| 阿部 二郎 | 酸性白土に依るエステルよりニトリルの製法 | 27 |

歐 文 抄 譯

Abstracts of Original Papers



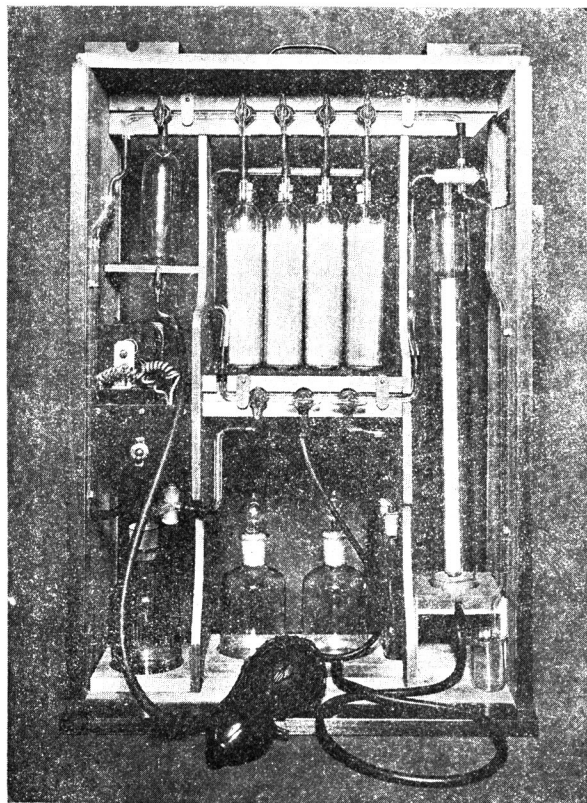
早稲田大學理工學部應用化學科教室内

早 稻 田 應 用 化 學 會

東 京

淀 橋

N. M. 式
萬能攜帶用瓦斯分析裝置
(實用新案)



(使用説明書ハ御申越次第送呈シマス)

PORTEBLA \hat{C} IPOVA
APARATO DE GASA
ANALIZO DE N.M. TIPO

N.M. 式萬能攜帶用
瓦斯分析裝置

本裝置ハ從來傳統的ニ使用シ來タ「オルサト」ノ
裝置乃至其ノ改良型等ニ見ル缺點ト不足ヲ除去シ
考案シタモノデ本裝置ヲ使用スルコトニヨツテ始
メテ完全ナル分析結果ヲ得ルコトガ出來ルノデア
リマス。本裝置ハ全く獨特ナ特徴ヲ有シ萬能ノ名
稱ニ違背セザル能率ヲ發揮スルコトガ出來ルト信
ジマス。(圖參照)

N.M. 式

萬能攜帶用
瓦斯分析裝置

N.M. 式

瓦斯分析用
「ビュレット」

N.M. 式

瓦斯分析用
「ピペツト」

早稻田大學教授

野村 堅 考案

發 賣 元

東京市日本橋區室町四丁目三番地

合會 昭 商 會
資社

電話日本橋(24)2671番
振替東京 47324番

早稻田應用化學會報

第二十一號 昭和八年十二月

〔報 文〕

山本研一 阿部望之	光電管に依る比色法の研究並に其應用(第 1 報)	1
秋山桂一 澤山源太郎	カルシウムアルミネート及カルシウムフェライトの光學的性質に就て	17
阿部二郎	酸性白土に依るエステルよりニトリルの製法	27

(報 文)

(早稻田大學理工學部應用化學科研究室)

光電管に依る比色法の研究並に其應用 (第 1 報)

山 本 研 一
阿 部 望 之

緒 言

比色法は比濁法と共に容量分析上に應用せられ、或は吸著、脱色等の實驗室内の研究に用ひらるゝ外、染色、印刷其他の一般工業上に廣く利用せらる。殊に微量分析に於ては比色法は普通重量分析法の及ばざる微量をも正確に定量し得るのみならず其操作が極めて簡便なる事より現今微量分析上有用なる方法の一として重要視せらる。

元來色は主觀的に見れば所謂色覺にして客觀的には特定範圍の波長の光波が網膜に與ふる刺激なり。光に依りて起さるる感覺の強度及び質(色相)は連續的に移行し且一定の限界を有す。日光スペクトルを見れば赤、橙、黄、綠、青、紫の六色を認むべく其等の色は連續的に變化せり。可視スペクトルの兩端を成す赤及紫は物理學的には其波長の間連續的關係なく各々獨立の端を占むるに過ぎざるも主觀的に之を見る時は赤より橙、黄を経て次第に之を遠ざかり紫に到れば再び元の赤に類似せる感覺を生じ今赤と紫の間に赤紫なる中間色を補ふ時はスペクトルの色相は完全に連續せる閉鎖されたる環即ち色環を成す。此の如く色彩の觀念は全く主觀的なものなれば心理學的に色彩を表現せんとしてヤング・ヘルムホルツ兩氏は所謂成分説を以てシヴイント・キルシュマン兩氏は段階説即ち色彩及其屬性たる色相、飽和度、明さ並に補色關係を斜向複圓錐體を基として説明せんとしたり。然れども實際問題として色彩を科學的に表現する事は極めて困難にしてオストワルドはスペクトル各部に於ける一定波長を基礎として標準的色彩を定め所謂色彩三角説を提唱したるも未だ完全に問題を解決したりと云ふを得ず。又溶液の色相のみに關して考察するも溶液内に於ける溶質分子は其狀態一般に簡單ならず解離或は選擇吸收等の原因より吸光度は必ずしもベールの法則に従

はざるものあり。且色相の發現は一般的には選擇吸收の結果に起因するが故に或波光の吸収と其餘色たる色相は相互的に關係するは勿論なれども未だ此の關係も表現せられざるなり。

肉眼は色彩の濃淡或は色相の差違等の如き質的差違には甚だ感度鋭敏なるも量的感度は甚だ鈍くして肉眼に依りて光の強弱或は色の濃淡の度合を精密に判定する事は殆んど不可能なりと云ふも過言に非ず。然るに現在普通に使用せられて居る諸種の比色計 (Colorimeter) は多くは白色光に對してペールの法則に依り比色法を行ひ居るものにして余等は從來石油類、油脂類其他に對する諸種脱色劑特に酸性白土類の脱色試験を最も屢々施行し來れる關係上肉眼に據れる普通比色計の誤差殊に量的誤差多き事に就て常に惱され來れり。肉眼の色彩又は色相に對する質的鋭敏性を利用せる色相計 (Tintometer) 例へばロビボンド色相計の如きに於ては色相に對する質的誤差は多少緩和せられたるも量的誤差に到りては依然比色計と同程度にあり。

然るに光電管は色相の差違に對しては比較的鈍感なるも量的感度は頗る鋭敏にして之を比色法に應用する事は從來の比色法と全く異りたる意義を有す。即ち從來の比色法が凡て肉眼的色比法の精度を高むる手段又は方法なるに反し光電比色法は何等主觀的要素の介入無く全く物理的效果なるが故に之に依りて得られたる結果と吾人の主觀に依る通常の比色法の結果との異同は甚だ興味ある問題なるのみならず光電管を比色法に應用する上に之が研究は極めて重要なり。肉眼にありては一々色相を區別するのみならず無色感覺なる特殊なる生理作用に依り互に餘色を成す二つの色光を同時に受くる時は兩色相を共に認識する事なく單に白光として感じ又混合光中より餘色を成さざる色光のみを抽出して印象する作用を有す。然るに光電管にありては色相を區別する事なく唯各波長の光に依りて生じられたる光電流の含量 (Resultant) として表現せられ又光電管は其生命たる感光金屬の種類に依りて夫々特性を有し特定波長の光に最大感度を有するが常なるを以て或光が光電管に及ぼす影響は實に其光電管に感ずる色光量或は不可視光量の多少強弱に歸するなり。故に光電管を比色法に應用せんが爲に供試物質を通過或は反射せる後の光が如何なる光質より成るかを豫め研究し置く必要あり。其概略は色光の質より推定し得べしと雖も分光器に依りて其吸收スペクトルを検するに若かざるなり。

光電管に依る比色法に關して諸外國に於ては數年前より盛んに研究せられ光電管を使用せる種々の比色計さえ市販せられて居る状態なるが最近は本邦にも 1~2 此種の比色計現れたり。本邦に於ては未だ之に關する研究報告比較的少く殊に化學測定方面に應用せる例は甚だ少し。但し著者が昭和四年以來本研究に従事申發表せられたる報文としては松井博士の光電管を微量分析及酸化窒素ガスの連續分析 (工化、33, 1431, 1424) 用とし又之を比濁法に應用せられたる報告 (工化、35, 1427, 1434) あり。又宗宮氏はネオン、グリム、ランプを光電管の代用として比色並に光度測定に應用せられたり。(工化、33, 887)

叙上の理由に依り本報告に於ては先づ光電管を比色法に應用したる場合の量的測定を種々の方法にて行ひて其實用的價值を研究し次に選擇吸收に依り色相の變化せる場合の比色法に關し主として考究したり。尙光電流擴大に依る比色實驗、容量分析に於ける光度測定及び自動光度測定に關して

は次報に引續き報告すべき豫定なり。

實驗の部

光電管を比色法に應用せる場合生起される光電流の測定方法としては種々の方式あれど測定原理より考察して著者等は便宜上 (I) 直接法 (II) 指零法 (III) 擴大法 (IV) 發振器法に大別せり、即ち直接法は光電流測定用に檢電流計として電氣計 (Electrometer)、檢電器 (Electroscope)、電量計 (Coulombmeter)、微流計 (Galvanometer) 等を使用して後述の如き配線圖にて光電管に生起せられたる光電流を直接測定する方式にして最も簡單にして最も普通に使用せらるゝものなり。檢電流計としては現在にては殆んど常に反照微流計 (Mirror Galvanometer) のみが使用せらる。本章に於ては上記諸種の檢流計を用ひて測定したる結果あるも省略して單に直接法として反照微流計のみに依る光電流測定に就て記述す。指零法 (Null method) 又は零點法 (Zero method) は 2 個の光電管を使用して光學的又は電氣的に平衡點を求むるものと 1 個の光電池に依り電氣的に抵抗測定に依る方式即ち電位差法的 (Potentiometric) に零點を求むる場合とあり。擴大法は上記直接法に依る光電流を真空管を使用して擴大して普通のミリ・アムメーターにて測定するか或は光電流を擴大して零點法に依り測定す。發振器法にはネオン管又は光電池發振器法あり。本報告に於ては上記の諸法を比較實驗して光電比色法用として最も測定容易にして裝置簡單なる方式 2~3 を選び之に就てのみの結果を次に報告す。

I. 反照微流計に依る光電比色法

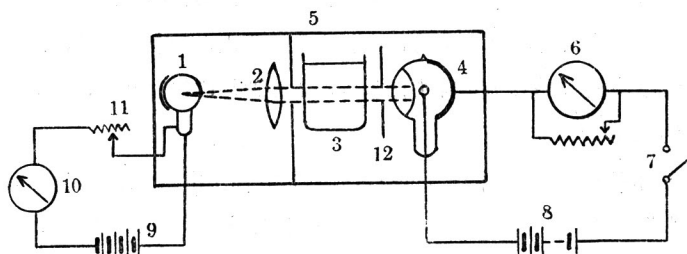
(1) 光電流測定裝置及び測定操作

光電比色法に要する測定裝置及び操作に關し多少其記述煩雜に互れども參考として實驗上注意すべき諸點を以下詳述す。

裝置の主要なる部分は光源、比色用容器、光電管及び之等を收むる暗箱、微流計、蓄電池各種 (光源用、光電管用、微流計反照用) 光源電流用電流電壓計、其他抵抗器、開閉器、接續コード等にして其配線圖の一例を第 1 圖に示す。次に各部分の選擇に就き略述す。

(i) 光源 光源は光電管比色法の生命にして光源の性質の良否は測定結果に甚大なる影響を與

第 1 圖 反照微流計を使用する光電比色直接法實驗裝置說明圖



- | | | | |
|------------|-------|---------------|-----------|
| 1 光源ランプ | 4 光電管 | 7 水銀スワッチ | 10 電流、電壓計 |
| 2 集光レンズ | 5 暗箱 | 8 蓄電池(高壓) | 11 抵抗器 |
| 3 比色用ガラス容器 | 6 微流計 | 9 光源用蓄電池(8v.) | 12 光窓 |

ふ。光源に關しては著者等は種々の困難に出會したるを以て此處に一言せん。光源として要求せらるゝ條件としては (a) 光度安定にして相當時間不變なる事 (b) 光度可及的強き事 (c) 太陽光に近き白色光線たる事等にして就中第一項は絶對的必要なる條件にして測定中光度の僅少なる變動も光電流效果に大な

る影響を與ふるは光電管の特性より明瞭なり。従てアーク燈、水銀燈或は普通の交流電燈線を電源とせる電球等は絶えず多少の電壓の變動あり従て光度著しく不定にして例へ抵抗又は變壓器等にて低壓とするも精密測定には光源として使用し得ず。直流發電機に依る直流電源も亦予等の經驗に依れば之又使不可能なりき、近來ガス放電管が或種の照明用として使用せられ居るも此者は光度安定なれども上述 (b)、(c) の條件を同時に具備するもの未だ得られず。故に光電比色用の光源としては大容量の蓄電池を光源として白熱燈を點すれば實用上満足なる結果を得らる。故に本實驗には 600 アムペア、時の如き大容量の蓄電池より 110 ボルトの電壓電源を得て之を使用したり。又自動車用ヘッドライト 6~8 ボルト 32 燭透明電球を用ひ之が電源としては容量 200 アルペア、時の蓄電池 4 個を直列に連結したる第 1 圖配線圖に示したるものを使用したり。光度は充分強きを要するも一定容量の蓄電池を電源として用ふる場合、流出電流が大なる程時間と共に保持電壓の降下速かなるべきに依り比較的大なる電流を流す時は光度低下を來す原因となる。故に光源電球に反對笠又は反對鏡を附し又集光レンズを用ひて有效光度を増加し之に依りて消費電力を可及的小とする事必要なり。本實驗にては光源電球の背部に反射笠を附せり之は直徑 4 cm の時計硝子の凹面に鉛白を塗付せるものなり。光源の光を平行一様ならしむる爲に兩凸レンズを用ひたり。第三 (c) の條件は肉眼比色法と光電比色法との結果を比較する爲に必要な條項なれども然らざる場合、即ち特殊の目的の爲には白色光のみならず單色光或は特定範圍の波長光或は又紫外線、赤外線等も應用し得べし。特定範圍の波長の光を得んには光源の光をプリズムに依りて分散せしめたる後其一部を取るか或は濾光器を用ひて必要な光を吸収し去るにあり。濾光器には特殊なる有色硝子或は無機又は有機性の有色液等用ひらるるも夫等の詳細は此處には省略す。

(ii) 比色用容器 平滑なる平面を有する二枚の硝子板を相對する壁として張合せたる硝子箱にして壁間の距離即ち液層の厚さは 0.5 cm, 1 cm, 3 cm, 5 cm, 10 cm 等各種のものを用意し置き比色用試料の多少に應じ夫々適當のものを使用し得る如くせり。之等の硝子製比色用容器は其外面に、黒紙を貼り蓋を付して實驗中光の漏洩を防ぎ且液が蒸發して暗箱内の溫度を高むる事なからしむ。又光源よりの光束が常に壁に直角に入射し來る様暗箱内の一定の位置に挿入し得る如くす。

(iii) 光窓 光源よりの光は先づ集光レンズに依りて平行一様なる光束と成したる後第 1 の光窓を通過して試料中に入り第 2 の光窓より出でて光電管に入る。光窓は本實驗にては厚紙に穴を穿ちたるものにして第 2 の光窓の大きさを正しく規定し第 1 の光窓は夫れよりも稍大とせり。又特に光窓を設くる代りに比色用容器の外面を蓋ふ黒紙に直接穴を穿ちたるものも亦使用に便なり。但し此場合には特に容器の位置を嚴重に一定する必要あり。

(iv) 光電管 本實驗に使用せる光電管は (a) 水素化カリウム眞真空光電管、中型、最大直徑 65 m.m. (記號 K. H. V.—65), (b) 水素化カリウム、ガス入、小型、(記號 K. H. G.)、(c) カリウム眞真空光電管、小型 (記號 K. V.) (d) セシウム、ガス入小型 (記號 CsG) 及び (e) セレニウム光電池、小型 (獨逸 Nürnberg, Süddeutsche Apparate-Fabrik. 製) の五種にして前 4 者は孰れも東京電氣株式會社製品なり。精密測定には多く (a) の中型光電管を使用したり。各光電管の特性

曲線は後述す。

(v) 比色用暗箱 本實驗に使用したる暗箱は初め種々のものを用ひたるも漸次改良して幅約 18 cm×高 23 cm×長 48.5 cm の木製暗箱としたり。内部を二室に仕切り光源室と光電管室とせり。光源室は比較的小にて可なるも光電管室は場合に依りては微量分析用の長き比色用容器を収むるを以て相當の長さあるを要す。暗箱の低部には中央に一本の木製のレールを附し此上を滑る木臺上に光源電燈及び光電管を固定し光源、光窓及び光電管を常に一直線上に保ち位置及び距離の調節を簡便たらしめたり。尙操作を便ならしめ比色用容器の取入れに便ならしむるため上部及び前面部を容易に且氣密に開閉し得る如くし箱の内部は全て鈍黒色に塗り反射に依る影響を防止せり。又光度測定、自動測定操作を施行せしむる爲光電管室の上部に數個の小孔を穿ち不必要の場合は黒羅紗にて蓋す。光電管よりの導線は乾燥せるコルクをパラフィンにて煮沸したるものを以て暗箱壁より充分絶縁せり。尙光電管は電氣的に暗箱と充分絶縁し光電管室は乾燥劑にて常に乾燥せしめ置く。又光源室は幻燈器の光源室の如く外氣と好く流通し而も光線の漏洩せざる如く設計し、必要に應じて光電管との間に液層の吸熱用濾光器を置く。上記は一般比色用其他光度測定等に應用し得る様少しく大型の暗箱なれど若し測定範圍を限定するか多少測定操作上の不便を忍べば手提式の極めて小型の暗箱も使用し得べし、殊に反照檢流計測定の代りに眞空管一段劃大に依るミリアムメーター測定用とし且光源室を設けざれば極めて小型の普通手提用メーター類程の大きさに設計し得べし。

(vi) 微流計 種々の反照微流計を使用したるも精密實驗にはケンブリッジ型反照微流計、No. L-21262 號にして抵抗 26.364 オーム、周期 6 秒のものを使用せり。其感度に關しては豫備實驗の章に記載す。微流計は厚さ 1.5 cm のパラフィン板上に置いて絶縁し一方のターミナル(負極)は接地す。尙微流計を保護する爲シャント抵抗を挿入して使用す。

(vii) 光電管負荷用電壓 光電管に加へる電壓は普通 50~150 ボルトの如き比較的高壓を使用するが之にはラジオ用の B 乾電池又は B 蓄電池を使用する事が簡便なり。精密測定を要せざる場合は直流を抵抗にて落しても使用し得べし。所謂 B エリミネーターに依る直流は使用困難なり。此處には G. S. 型の 96 ボルト、1 アムペア、時の蓄電池 2 個を直列として電壓安定となるに及びて使用せり。

● 其他光源電流用加減抵抗器、ボルト、アムメーター、微流計用蓄電池、開閉器、光電管回路用高抵抗(ラジオ用、グリットリーク、1~2 メグ、オーム)等を準備す。

最後に絶縁及接続に關し注意すべき諸點を記載す。光電比色法に於ては光電池回路に數十乃至百數十ボルトの高壓を負荷し而も多くは 10^{-8} ~ 10^{-9} アムペア程度の反照微流計を使用して測定するを以て漏洩電流(Leakage Current)並に接觸各部に生ずる熱電流等の影響を蒙り測定著しく困難なり。故に絶縁及び接続は完全とすべく装置の主なる部分は凡て厚さ 1~2 cm のパラフィン板を以て實驗機より完全に絶縁すべし。又電路の接続は可及的ハンダ付とすべし。本實驗に於ても當初は微流計の指度頗る不安定なりしが其原因が電球ソケットの接続及び暗箱とリードワイヤーとの絶縁不完全に起因するを知り上述の注意の下に夫等の部分を改めたる結果反照微流計のフレを全く安定な

らしむる事を得たり。

測定操作 測定操作は極めて簡単にして全装置を第1圖の如く接続し (i) 先づ蓄電池が規定の電圧を有せるや否やを検し (ii) 暗黒に於て光電管回路を閉ぢ光電管に規定の電圧を與へて反照微流計に電流が流れるや否や即ち所謂暗電流 (Dark Current) の有無大小を検す。 (iii) 暗電流無きを確認して後光源ランプを點じ數分間放置して電流を安定せしめたる後規定の光度即ち電球の電壓電流を一定に保たしめ次で比色容器に蒸留水を充して之を暗箱中の所定の位置に置き反照微流計回路を閉ぢてフレを測定す。 (iv) iii の状態の儘集光レンズと第一光窓の間に黒色厚紙を挿入して光を遮斷し置き容器内の蒸留水を比色せんとする可検液と取換へたる後靜かに厚紙を去り微流計のフレを測定す。 (v) 同様の操作に依り他の比色液に付き測定を行ふ。蒸留水にて比色實驗の前後に測定を行ひ實驗中光度其他に變動無きを検す。 (vi) 實驗後は蓄電池の電圧を再檢し變化の有無を確認す。

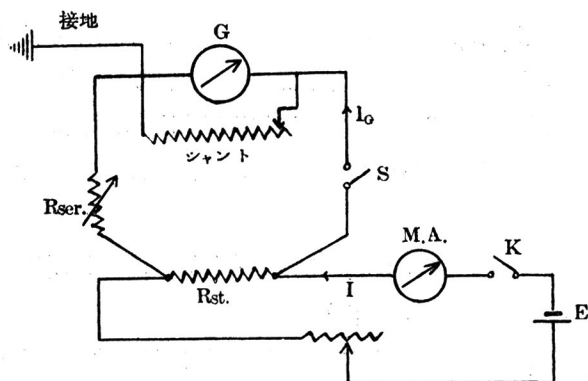
若し蓄電池が其安定電壓範囲にある場合は光度と光電管電壓も全く一定し又絶縁完全なれば暗電流も無く連続的に數十回の比色測定を極めて短時間内に行ひ得べし。

(2) 微流計の感度及光電管の感度特性測定

光電管比色法を開始するに當り單に比色のみを行ふ場合には微流計の感度測定は必要なきも若し光電管を流れる微電流の實際値を必要とする場合には豫め反照微流計の感度を補正し置き零點のズレを考察し置く必要あり。又使用する光電管の感度特性曲線を測定し置くこと必要なり。参考の爲之等測定結果を次に簡単に記述す。

(i) 反照微流計の抵抗及感度 微流計の抵抗及感度測定法としては種々の方法あるも此處には

第2圖 反照微流計の感度測定配線圖



G 反照微流計 Rst. 標準抵抗 (0.00146 Ω)
M. A. ミリ・アムメーター Rser. 可變抵抗(チケード)
E 蓄電池 (2 V.) I 主電流
K, S. スワッチ IG 微流計を流れる電流

第2圖の如き配線法にて簡單且比較的正確に測定する事を得たり。今 I_G を微流計を流れる電流とし I を主電流とし R_G を微流計の抵抗とすれば

$$I_G = \frac{I R_{st}}{R_G + R_{ser}} \quad \text{故に } R \text{ を加減し任意の}$$

主電流 I_1 及 I_2 に就ては勿論次式が成立

$$\text{す。} \quad \frac{R_{st} I_1}{R_G + R_{ser_1}} = \frac{R_{st} I_2}{R_G + R_{ser_2}} \quad \text{之より } R_G$$

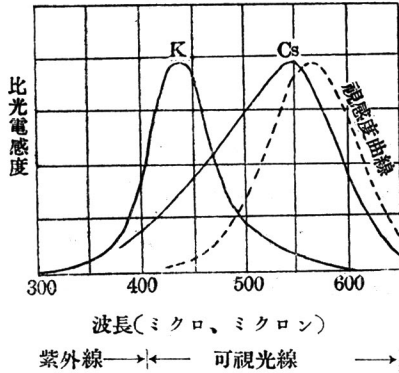
即ち反照微流計の抵抗を得べし。(實測例は紙數の都合上省略す) 従て I_G を得られ

之より微流計の感度を求め得べし。以下電流の測定には微流計の読み (mm) を以て示したるが何れもケンブリッジ型反照微流計 No. 21262 號を使用したり。其抵

抗は 26.364 Ω にして其感度は上記の方法に依り測定して 1 mm のフレに對し 0.687×10^{-8} amp. にして 1 マイクロ・アムペアにて 145.5 mm のフレを示したり。(微流計と尺度との距離は 1 m なり)

(ii) 光電管の感度特性曲線 光電管の感度特性曲線は各種の波長即ち各色光に對する感度曲線と一定波長の光源の光度又は光電管に對する照度の感度特性曲線を意味し居るが同一光度の各種波長に對する感度曲線を求むる事は實驗上困難なれば之に關しては使用せる光電管が凡て東京電氣會社製なれば右社の測定値を參考として第3圖に示す。(東京電氣株式會社、パンフレット、光電管に依る)之に依ればカリウム光電管は青・紫色に對し感度好く波長 6000 Å 以上の長波長部に對しては感度殆んど零に近し之に反しセシウム光電管は視感度曲線に近似せり。

第3圖 光の波長と光電流



次に光電管に投射せらるる光束と光電管の感度特性に就ては光束(普通其單位はルーメンにて表す)は光源と光電管の距離を一定とし又照明せらるる光電管の面積一定なれば光源の光度に關係すべく又光源の光度は電球の場合に於ては電壓又は電流に關係し例へば真空タン

グステン電球に對しては光度 C は電流 I 及電壓 V に對し略々 $\frac{C}{C_0} = \left(\frac{V}{V_0}\right)^{3.6}; \frac{I}{I_0} = \left(\frac{V}{V_0}\right)^{0.6}$ なる特性式にて表さる。故に本實驗の如き可及的實驗條件を同一とする場合には使用光電管の感度特性曲線は光源の電流強度に關するものと考察し得。斯くて各光電管の種々の陽極負荷電壓の下に於ける光源電流に對する光電流の特性感度を測定すれば次の如し。

(a) 水素化カリウム真空光電管の感度特性曲線

實驗條件、光窓直徑 2.5 cm. 光窓は光電管の直前に置く。光源及光電管の距離 15 cm. 集光レンズ無し、微流計シヤント無し。

第1表 カリウム真空光電管感度曲線

光電管陽極電壓	微流計の読み(mm)		
	(1) 光源 8.2 ボルト 2.5 アムペア	(2) 光源 3.0 アムペア	(3) 光源 3.5 アムペア
24.1 ボルト	9.75	44.0	135.0
48.8	10.2	46.5	136.0
72.8	10.5	46.9	137.2
96.8	10.75	47.5	138.5
121.5	10.75	47.9	139.5
146.0	10.75	48.1	140.3

第1表の結果は第4圖に示す。但し測定に使用せし反照微流計の感度はフレ 1 mm = 0.687 × 10⁻⁸ アムペアなりき。第4圖より明らかなるが如くカリウム真空光電管に於ては光電管負荷陽極電壓 30 ボルト以上に於ては光源の強さ一定なるときは光電流は陽極電壓にて影響される程度少く感度甚だ小なり。

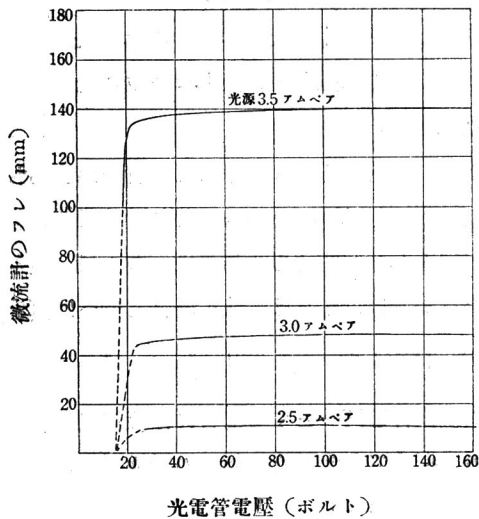
(b) 水素化カリウム、ガス入光電管感度特性曲線

光電管電壓を一定に保ち光源電流を變化せしめて光度を變へ各光度に於ける微流計のフレを測定

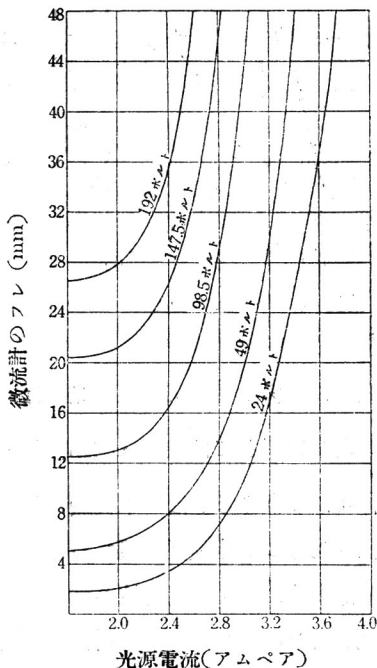
せり。

實驗條件 光源直徑 1 cm. 集光レンズを使用す、光源、レンズ間の距離 15 cm.、光電管回路に

第 4 圖 水素化カリウム真空光電管の感度曲線



第 5 圖 水素化カリウム、ガス入光電管の感度曲線



2 メグ・オームの抵抗を挿入、ガルバ、シヤントとして 1111 オーム使用。平行光線とせる結果光源及光電管の距離の影響殆んど無し。

實測値は省略し感度特性曲線圖のみを第 5 圖に掲ぐ。

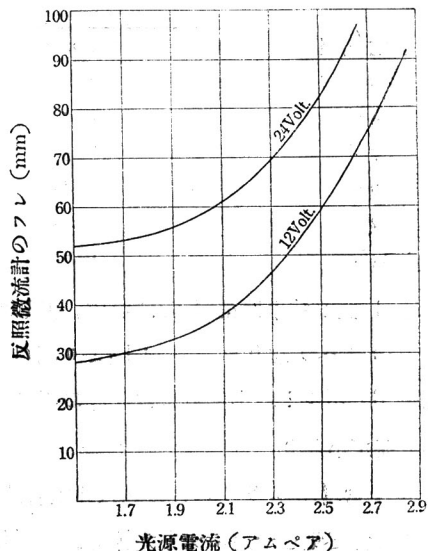
(c) セシウム・ガス入光電管の感度特性曲線

實驗條件 光源レンズ間の距離 15 cm. 光電管回路に 2 メグ・オームの抵抗挿入、光源、1×1.5 cm. ガルバ、シヤント 1111 オーム、光源電壓 8.15 ボルト、實測値は省略感度特性曲線のみを第 6 圖に掲ぐ。

(3) 2~3 色素溶液の光電比色測定

著者等は従来より石油類、油脂類の脱色試験を屢々施行する機會多く従て之等液體の比色を光電管に依り測定する事が予等の本實驗施行目的の大半なるが之等物質に於ては其濃度の實際値不明なれば先づ實驗的に濃度の計算を成し得る 2~3 色素溶液に就て各種濃度の溶液を調製して光電比色法を行ひたり。

第 6 圖 セシウム、ガス入、光電管の感度曲線



試料色素比色液の調製 實驗に供したる試料色素は青、黄、赤色の代表として (i) メチレン青 (ii) キノリン黄 (iii) エオシン赤、三種の色素を選びて之等色素を豫め除濕器中に約 1 週間貯藏乾燥せしめ其 0.5 g を精秤し 500 cc の蒸留水に溶解し時々振盪して好く混合溶解せしめたる後 3 日間放置したる後硝子製サイフォンにて上部の清澄液を取り之を 0.1 % 規準溶液と定め密栓して貯藏せり。之より逐次 $\frac{1}{2}$ 濃度の溶液を調製し之等比色液を大型試験管に貯へて試料色素比色液とす。稀釋には凡てピペット、メス・フラスコを使用して濃度の精密を期せり。

之等色素溶液の光電比色操作に關しては既に記述したるが如し。

(i) メチレン青溶液の光電比色實驗値

實驗條件 水素化カリウム、真空光電管 (記號 K.H.V-65)、光源電壓 8.2 ボルト、光電管陽極電壓 96.2 ボルト、光窓直徑 2 cm、液層 3 cm、ガルバ、シヤント挿入、D……無限稀釋溶液通過後の光に依るフレ (mm) D……各種濃度の溶液通過後のフレ (mm)

第 2 表 メチレン青溶液の光電比色實測値

(a) 光源電流 3.8 アムペア (本測定には光源光度高く無限稀釋溶液通過後の光は微流計尺度を超過す。従て D/D_0 は測定し得ず)

%濃度の逆数	同對數	微流計フレ (mm)
160	2.2041	17.0
320	2.5051	25.0
640	2.8062	34.5
1280	3.1072	45.45
2560	3.4082	56.55
5120	3.7093	—

(b) 光源電流 3.6 アムペア

%濃度の逆数	同對數	微流計のフレ	吸光量	差	D/D_0
蒸溜水	—	55.0 mm	0.0	mm	—
160	2.2041	4.5	50.5	6.5	0.08181
320	2.5051	11.04	44.0	8.0	0.2000
640	2.8062	19.0	36.0	11.0	3.154
1280	3.1072	30.0	25.0	11.25	5454
2560	3.4082	41.25	13.75	8.75	7499
5120	3.7093	50.0	5.0	2.75	9090
10240	4.0103	52.75	2.25	1.25	9590
20480	4.3113	54.0	1.0	0.5	9817
40960	4.6123	54.5	0.5	0.5	9908
蒸溜水	—	55.0	0.0	0.5	—

(c) 光源電流 3.4 アムペア

%濃度の逆数	同對數	微流計のフレ	吸光量	差	D/D_0
蒸溜水	—	33.75 mm	0.0 mm	mm	—
160	2.2041	2.5	31.25	5.0	0.0706
320	2.5051	7.5	26.25		0.2222

640	2.8062	12.75	21.0	5.25	3778
1280	3.1072	18.75	15.0	6.0	5555
2560	3.4082	25.25	8.5	6.5	7482
5120	3.7093	32.0	1.75	6.75	9479
10240	4.0103	33.0	0.75	1.0	9777
20480	4.3113	33.2	0.55	0.2	9835
蒸溜水	—	33.5	0.0	0.55	9924

(d) 光源電流 3.2 アムペア

%濃度の逆数	同對數	微流計のフレ	吸光量	差	D/D ₀
蒸溜水	—	33.0 mm	0.0 mm	mm	—
160	2.2041	1.5	20.5	2.75	0.06820
320	2.5051	4.25	17.75	3.25	0.1932
640	2.8062	7.5	14.5	3.5	3410
1280	3.1072	11.0	11.0	4.0	5000
2560	3.4082	15.0	7.0	5.0	6819
5120	3.7093	20.0	2.0	1.5	9090
10240	4.0103	21.5	0.5	0	9772
20480	4.3113	21.5	0.5		9772
蒸溜水	—	22.0			—

(e) 光源電流 3.0 アムペア

%濃度の逆数	同對數	微流計のフレ	吸光量	差	D/D ₀
蒸溜水	—	13.5 mm	0.0 mm	mm	—
160	2.2041	—	—	—	—
320	2.5051	2.0	11.5	2.0	0.1481
640	2.8062	4.0	9.5	2.25	0.2964
1280	3.1072	6.25	7.25	2.5	4630
2560	3.4082	8.75	4.75	3.25	6482
5120	3.7093	12.0	1.5	0.5	8890
10240	4.0103	12.5	1		9260
20480	4.3113	13.0	—		9616
蒸溜水	—	13.5	—		—

(f) 光源電流 2.8 アムペア

%濃度の逆数	同對數	微流計のフレ	吸光量	差	D/D ₀
蒸溜水	—	7.25 mm	0.0 mm	mm	—
32	1.5051	1.0	6.25	1.25	—
64	1.8062	2.25	5.0	1.5	0.3103
128	2.1072	3.75	3.5	2.25	5172
256	2.4082	6.0	1.25	1.0	8277
512	2.7093	7.0	0.25	0.25	9656
1024	3.0103	7.25	0.0		
蒸溜水	—	7.25	—		

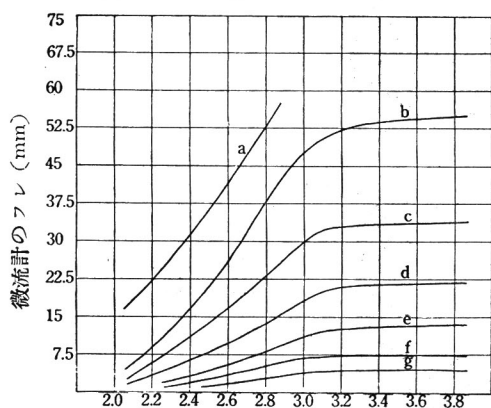
(g) 光源電流 2.6 アムペア

%濃度の逆数	同對數	微流計のフレ	吸光量	差	D/D.
蒸溜水	—	4.25 mm	0.0 mm	mm	
16	1.2041	—	—	—	
32	1.5051	—	—	—	
64	1.8062	1.0	3.25	1.0	0.4706
128	2.1072	2.0	2.25	1.0	
256	2.4082	3.0	1.25	1.0	7058
512	2.7093	4.0	0.25	1.0	9412
1024	3.0103	4.25	0.0	0.25	
蒸溜水	—	4.25			

第2表の測定結果は第7圖に示す。

實驗結果の考察 第2表及第7圖より考察して比色液の液層の厚さ 3cm なる場合比色感度曲線

第7圖 メチレン青溶液の比色感度曲線



メチレン青溶液濃度(%濃度の逆数の對數)

- a 光源電流 3.8 アムペア b 同 3.6 アムペア
- c 同 3.4 アムペア d 同 3.2 アムペア
- e 同 3.0 アムペア f 同 2.8 アムペア
- g 同 2.6 アムペア

は $1/5120$ %附近を境として2個の直線的部分に分たれ $1/5120$ %より濃厚なる部分に於ては水平軸に對する傾き大なるに反し $1/5120$ %以下の稀薄濃度に於ける部分は傾斜甚だ小なり。今濃度を $1/2^n$ % (但し $n=0, 1, 2, \dots$) を以て表す時は吸光度は大體に於てに比例せるを見る。換言すれば濃度を等比級數的に變化せしむる場合、吸光度は等差級數的に且反比例して増減す。肉眼に依りて檢するに $1/5120$ % 溶液は明瞭に青色を呈し未だ稀薄なりと云へず。然るに光電管に對しては液層の厚さ 3cm に於て此濃度附近に於て既に殆んど無限稀釋に於ける光度即ち吸收殆んど零なる蒸溜水の場合に近接し従つて之以下の濃度の變化に依りて影響甚だ小となり比色的能率は殆んど失はる。但し液層厚さ 3cm の場合にして液層の厚さ更に増大すれば

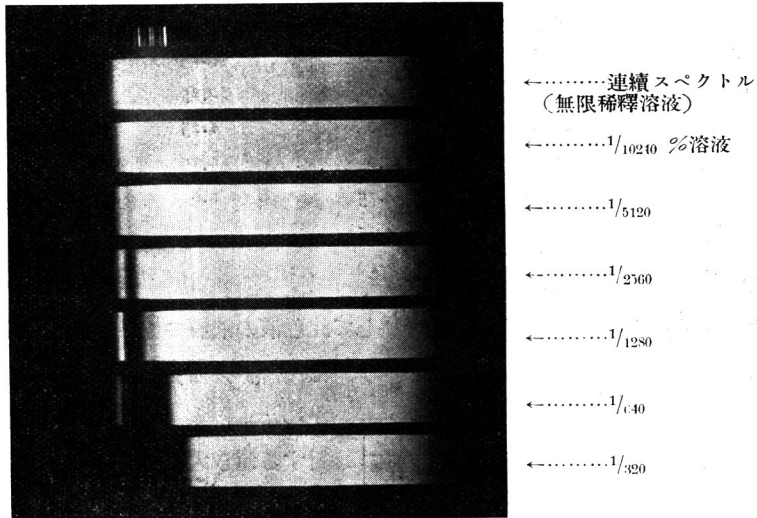
遙に低濃度の場合も測定し得るは勿論なり。以上に依り思考するにメチレン青溶液はカリウム光電管を使用せる場合濃度異なる任意の2の液より比色的に其濃度の比を決定する事は一般的に不可なるを知り得。然れども液層の厚さ 3cm の場合に其濃度 $1/5120$ %以上の如き比較的濃厚なる範圍に於ては適當なる2個の濃度既知なる規準溶液を得れば比色的に(實際には吸光度の測定)其中間或は夫等の外部にある任意の濃度は之は測定する事を得べし。尙上表の $D/D.$ は同一光度の單色光に對しては一定値を得べきも白色光に對しては光源光度を増加する際に副射波光の範圍に異同あるが故に多少異なる値を示すものと思ふ。

上記稀薄溶液の場合、比色能率の低下する原因は使用せるカリウム真空光電管の特性とメチレン

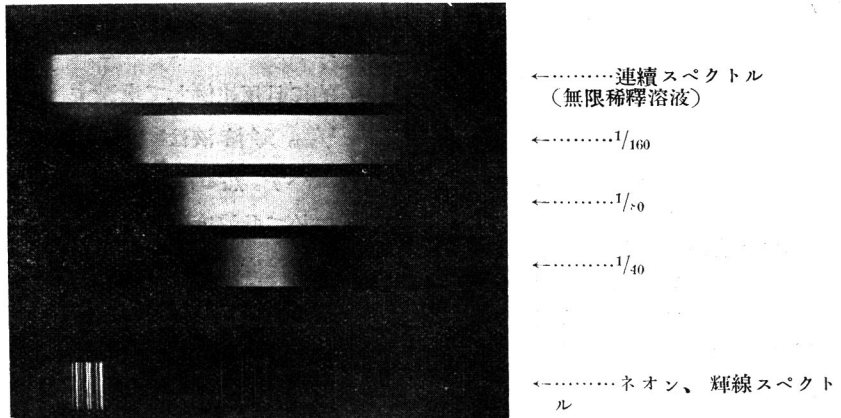
青溶液の吸収スペクトルの相互關係に依るものにして色素の如く選擇吸收を成す物質にありては濃

第 8 圖 メチレン青比色溶液の吸収スペクトル寫眞 (A, B.)

(A)



(B)

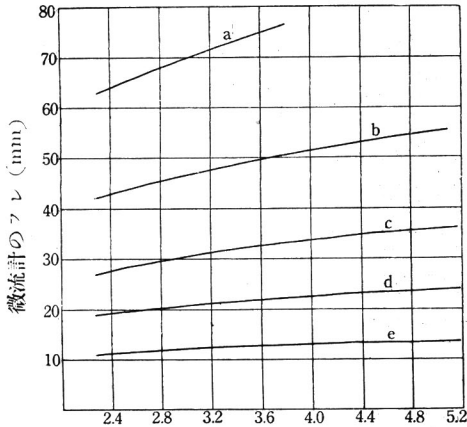


度或は液層に依りて吸収せられる波長の範圍に複雑なる變化を伴ふが故に之が光電管に與ふる影響は夫等の含量 (Resultant) にして複雑なるべきものなり。本實驗に於て比色用に使用したるメチレン青溶液の吸収スペクトルは第 8 圖 A. B. 寫眞に示すが如し、尙同寫眞下部にネオン、ガスの輝線スペクトルの位置を示す。使用したる分光器はアダム・ヒルガー社製のものにして常法に依り撮影したるものなり。第 8 圖より明かなるが如くメチレン青溶液 $1/5120$ % に於て赤の一部に淡き吸收を認め $1/2560$, $1/1280$ を經て $1/640$ % に及びて吸收は黄色部に擴がり左端は僅に赤の一端を残せり。 $1/320$ % に於ては橙より長波長部は全く消失し去れども短波長部は未だ大なる變化を認めず。 $1/160$ % に到りて吸收は綠に迄及び同時に短波長端より吸收始めり。 $1/80$ % に於ては益々兩端より缺け $1/40$ % に

於ては紫の一部を残すのみなり。

然るにカリウム光電管の色光に對する特性は既に述べたる如く青色光に最大感度を有し此波長より遠ざかるに従ひ感度を減じ赤色光には殆んど感ぜざるが故にメチレン青の如く稀薄なる場合には専ら長波長部に於て吸収帯の消長あり短波長に變化少なきものにおいて稀薄なる場合吸収帯は光電管の感度範圍外にあるを以て影響を與ふるに至らずして液が濃厚となり吸収が短波長部に及ぶに従ひて始めて鋭敏なる影響を表すに至るべし。

第9圖 キノリン黄溶液の比色感度曲線



キノリン黄溶液濃度(濃度の逆数の對數)

- a 光源電流 3.8 アムペア
- b 同 3.6 アムペア
- c 同 3.4 アムペア
- d 同 3.2 アムペア
- e 同 3.0 アムペア

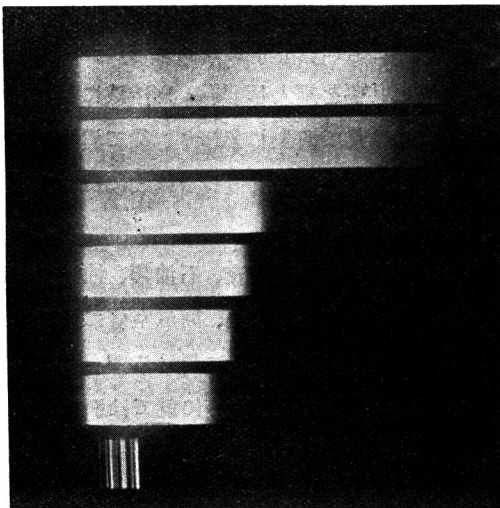
光源の光度を變化せしむるも曲線の屈曲點は大體に於て一定せる事より見るに比色的の感度が専ら吸収バンドの影響なる事を推定し得べし。

尙光源の光度強き程曲線の傾斜大なるはラムベールの法則より明らかなる所なれども一面光度強き程同上の理由に依り彎曲の度を増加する結果を來すが故に比色に際し注意を要す。

色素の如きものにおいて比色的感度は専ら光電管の感光波長の範圍に於て濃度と共に吸収バンドの消長あるに起因するが故に稀薄なる場合に鋭敏なる比色感度を得んと欲すれば比色せんとする色相の餘色に對し良好なる感度を有する光電管を選ぶべきは必要なる條件なりと謂ひ得べし。然れども濃厚溶液の場合には吸収帯は比較的廣範圍に互りて消長する事あるを以て上の條件は一般的濃

度に對しては必ずしも此限りにあらざるを知るべし。メチレン青の如き青色溶液に於ては其稀薄な

第10圖 キノリン黄溶液の吸収スペクトル寫眞



- ←.....連続スペクトル(無限稀釋溶液)
- ←..... $1/5120$ %溶液
- ←..... $1/1280$
- ←..... $1/320$
- ←..... $1/80$
- ←..... $1/20$
- ←.....ネオン、挿線スペクトル

る場合にセシウム真空、光電管が最も比色の目的に適合するものと思惟す。

(ii) キノリン黄溶液の光電比色實驗

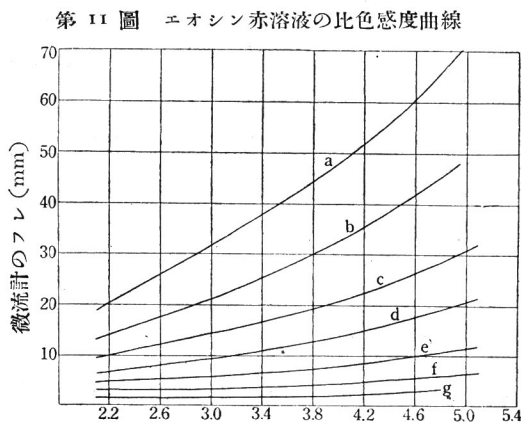
實驗條件、メチレン青と同じ。溶液濃度は $1/20 \sim 1/51,200$ % なり。測定數字は全て省略。比色感度曲線のみを第 9 圖に掲ぐ。又此比色溶液の吸収スペクトルは第 10 圖寫眞に示す。

實驗結果の考察 カリウム光電管を使用する場合はキノリン黄溶液に對し豫期の如く比色感度鋭敏なり。比色感度曲線は第 9 圖に示すが如く僅に彎曲せる比較的平滑なる曲線なり。但し此場合の溶液は比較的稀薄にして $0.01 \times \frac{1}{20}$ % 溶液なり。キノリン黄の吸収スペクトルを観察するに第 10 圖寫眞に示す如く(但し同圖は $0.1 \times \frac{1}{20}$ % 溶液、液層の厚さ 3 cm なり) 稀薄溶液に於て先づ短波長端より稍々急に吸収を生じ濃度の増加と共に次第に長波長部に擴大すれども長波長端部は甚だしき變化を受けず長く殘存す。從てカリウム光電管の特性より稀薄溶液に於て先づ短波長部より規則的に吸収を生ずる事はキノリン黄溶液が其稀薄溶液に於て比色感度極めて鋭敏なると共に平滑なる曲線と與ふる所以なり。之に反し其濃度濃厚なる場合に感度低下しメチレン青の場合に相反す。

要するにキノリン黄の如き黄色光はカリウム光電管に對し比色的感度鋭敏にして肉眼を以ては到底判定し難き稀薄溶液に對しても光電比色法に依り明確に其濃度を決定する事を得。

(iii) エオシン赤溶液の光電比色實驗

實驗條件、メチレン青の場合と同じ。測定數字は全て省略。比色感度曲線のみを第 11 圖に掲ぐ。



エオシン赤溶液の比色濃度(%濃度の逆数の對數)

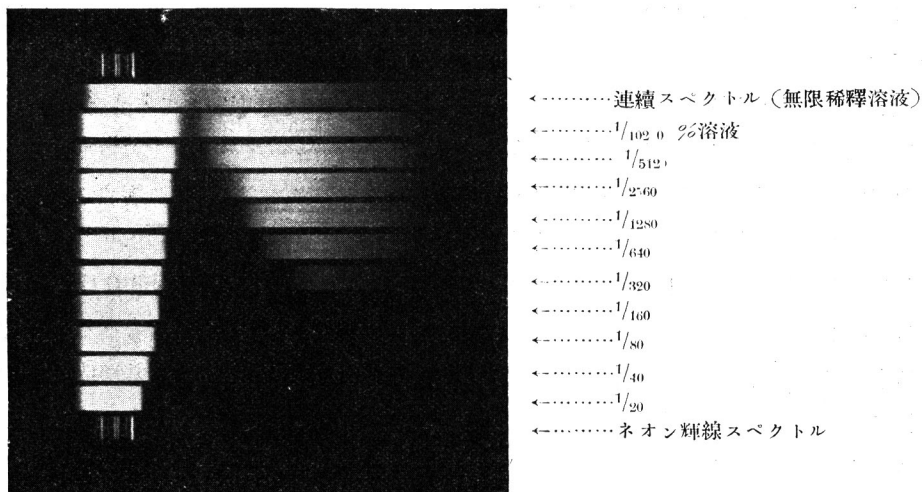
- | | |
|-----------------|--------------|
| a 光源電流 3.8 アムペア | b 同 3.6 アムペア |
| c 同 3.4 アムペア | d 同 3.2 アムペア |
| e 同 3.0 アムペア | f 同 2.8 アムペア |
| g 同 2.6 アムペア | |

又此比色溶液の吸収スペクトルは第 12 圖寫眞に示す。比色溶液濃度は $1/20 \sim 1/10240$ % なり。

實驗結果の考察 エオシン赤溶液も亦稀薄溶液に於てカリウム光電管に對し鋭敏なる比色的感度を示せり。其スペクトルを見るに $1/10240$ % 溶液に於ては緑の一部に先づ吸収を現し濃度の増加と共に吸収帯は長波長部に緩に短波長部に速に其幅を擴大し $1/160$ % 溶液に於ては赤、黄以外は凡て消失し去れり、從て濃厚なる溶液に關しては比色感度劣る事は之に依りて推察し得べし。

有色無機物質溶液、石油類、油脂類等に對する一般的光電比色法、同真空管に依る擴大光電比色法、容量分析上に於ける 2~3 の測定實驗結果、自動光度滴定等に就ては引續き次報に詳細報告する豫定なり。

第 12 圖 エオシン赤比色溶液の吸収スペクトル寫眞



總 括

(1) 光電管を使用する一般比色分析法に入る前提として先づ純粋色素溶液に就て水素化カリウム、真空、光電管を使用し反照微流計を以て直接光電比色法に依り比色分析を行ひたり。

(2) 即ち青、黄、赤、三色の代表としてメチレン青、キノリン黄、エオシン赤、の三色素をとり其 $1/20 \sim 1/51200$ %の如き各種濃度溶液を作りて光電比色法に依り比色感度を測定すると同時に之等各種濃度溶液の吸収スペクトル寫眞を撮影して比色感度が溶液濃度と吸収帯に依り如何に變化するやに就て實驗したり。

(3) カリウム光電管をメチレン青溶液比色に使用する時は溶液が比較的濃厚なる場合は比色感度良好なるも稀薄なる場合は比色感度低下し一般的にはメチレン青に類する吸収帯を有する青色色素の比色に適せず。而してメチレン青の場合比色に適當なる濃度の範圍は本實驗條件の下に於ては 3 cm の液層にて $1/160 \sim 1/5120$ %溶液の間にあり。此範圍に於ては 2 個の濃度既知なる規準液を用ふれば其濃度の間の任意の濃度は正確に之を比色的に測定し得べし。但し稀薄溶液の場合に於ても液層を厚くする事に依り良好感度範圍に持來し得るは勿論なり。

(4) メチレン青溶液に對しカリウム光電管の比色感度不良なるはカリウム光電管の特性より推定し得るれど更にメチレン青比色溶液の吸収帯の範圍を測定する事に依りても亦同一結論に達す。即ち其稀薄なる場合には専ら長波長部に吸収帯の消長あり液が濃厚となり吸収が短波長部に及びて始めて鋭敏なる比色感度を現す。故にメチレン青の如き青色の稀薄なる溶液には其餘色なる黄色に對し良好なる感度を有する光電管が比色の目的に好適す。

(5) キノリン黄、の如き黄色光はカリウム光電管に對し比色感度良好にして肉眼又は普通比色計にて到底比色困難なる稀薄なる場合にも能く比色する事を得。エオシン赤の如き赤色光に對しても亦同様の結果を得たり。

(6) 光源の光度強き程比色感度曲線の傾斜(吸光差)大なるはラムベールの法則より明らかなれども一面光度強き程同一の理由に依り曲線の彎曲の度を増加する結果を來すが故に比色に際しては注意を要す。

(7) 以上の結果を考察するに稀釋法を同様にせる溶液に於ても濃度と共に其溶液が呈する吸光感度或は $1/I_0$ 、又は D/D_0 の變化は溶液の濃度の變化と共に簡單なる比を成さず即ち單に正比例或は逆比例を以て示し得ず。其比例の形式は色素の種類に依り夫々異り之を一般に論ずる事は不可能に屬す。光電管の感度特性と色素の特性たる吸収スペクトルの性質の相互關係に依りて決定せらるべきものなるべし。然るに一般に物質の吸収スペクトルと其化學構造の關係は分光化學の範圍にして複雑なる構造に關しては未だ定論なし。加ふるに色素は純粹に之を得る事困難なるもの或は構造不明なるもの多く又同じ色彩を有する色素にありても吸収スペクトルの性質は其構造に依りて相異なるべく従て光電管に與ふる影響も亦同一ならざるを以て一般的には感度形式は之を論じ得ざれども稀薄なる溶液に於て鋭敏なる比色的感度を得んと欲すれば比色せんとする色彩の餘色に對し感度鋭敏なる光電管を選ぶべきは必要なる條件なり。但し濃厚溶液の場合にありては吸収帶は比較的廣範圍に亙りて消長する事あるを以て上記の條件は一般的濃度に對しては必しも適用せられず。要するに比色感度曲線の形式既知なる物質にありては條件を適宜に選ぶ事に依り精確なる比色的効果を豫期する事を得べし。但し光電比色法は主觀的比色法とは稍意味異なる事は常に記憶すべき事なり。
(昭和8年10月31日)

(附記) 本研究は昭和6年4月工業化學會年會に於て後藤勝三氏と發表したるものを其後全部再び測定し直したるものにして實驗に際して早稲田大學理工學部電氣工學科教室、宮部宏氏に教示せられたる點多し。深謝の意を表す。

カルシウムアルミネート及カルシウムフェライト の光學的性質に就て

秋 山 桂 一
澤 山 源 太 郎

緒 言

著者等は最近礬土を多く含有するセメント例へば礬土セメント或は石灰礬土セメントの如きもの研究をなす必要を感じ其の第一著手としてカルシウムアルミネート、カルシウムフェライト、カルシウムアルミノフェライトの研究を行ひたり。カルシウムアルミネートは大なる水硬性ある所よりセメント研究者の興味を呼び之に關する研究は古來多數發表せられ我國に於ても永井彰一郎、内藤隆一兩氏の合成研究（工業化學雜誌、**32**, 731, 965, 991, 昭4; **33**, 37, 415, 昭5）、小柳勝藏氏の研究（工業化學雜誌、**33**, 1018, 昭5）、近藤清治、山内俊吉兩氏の研究（大日本窯業協會雜誌、**40**, 81, 87, 昭7）等貴重なる發表ありたり、而して洋の東西を問はず各研究者の略一致する所は $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 二成分系の化合物としては $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $5\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ の4種なりとする彼のランキンの研究（Rankin, Z. anorg. chem., **92**, 213~296, 1915）を略肯定するものにしてこれは殆ど決定的とも云ふべし。只小柳勝藏氏が熔融物の顯微鏡研究に於て $3\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ なる化合物を見出し居る點は古來より懸案となれる $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ の存否説と共に興味深く一層の研究を切望するものなり。カルシウムフェライトに關する研究は以前は酸化鐵がポルトランドセメント中に於て大なる役割を有せざるが如く考へられたるを以てか研究發表もカルシウムアルミネートに關するもの程多くなく見るべきものとして僅かに H. O. Hofmann & W. Mostowitsch (1909年)、S. Hilpert & E. Kohlmeyer (1910年)、Sosmann & Merwin (1916年)、E. Martin (1924年)、R. Nacken & M. E. Grünwald (1926年)、永井彰一郎、淺岡勝彦兩氏（工業化學雜誌、**33**, 408, 513, 595, 749, 914, 昭5）等の報告を數ふるに過ぎず、而して $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 二成分系化合物としては現在の所 $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 及び $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ の2種のみが存在するものと信ぜらる。最近に至りポルトランドセメントに於ける酸化鐵の役割が頗る重要な事が漸次判明し來り鐵セメント（Erzzement）、キュールセメント（Kühlzement）等の研究に迄發展し來れるも更に礬土セメント或は鐵礬土セメント（Eisentonerdezement）等に於ける酸化鐵の行爲が頗る重大視せらるるに至り（H. Richter, Zement, **21**, 445, 457, 471, 485, 1932）礬土を多く含有するセメントの研究にはカルシウムフェライトの研究は頗る重要なものと思惟す。 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 三成分系の研究はハンゼン、ブラウンミラー、ボーグ（W. C. Hansen, L. T. Brownmiller & R. H. Bogue, J. Amer. Chem. Soc., **50**, 396, 1928）三氏に依り最初に行はれたり、其れに依ると此の系に於ては $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ なる唯一つの化合物存在し之をブラウンミレリット（Brownmillerit）と命名し之が從來のセリット（Celit）と同一なるものとしたり、此の説はソラコル氏（S. Solacolu, Zement, **21**, 301, 1932）が X 線分

析を應用し確めたり。之等に關する議論は簡單には解決し得べき所に非ずと考ふるも漸次未知の境地の明かにせられ行くことは研究者にとり最も愉快とする所なり。著者等は熔融に依り得らるるセメント就中礬土系のセメントに關する廣汎なる研究を開始する目的を以て先づ最初に從來唱えられたる礬土及び酸化鐵の石灰鹽を合成し鑛物顯微鏡及び X 線觀察を行ひたり。爰に報告するものは主として鑛物顯微鏡に依る觀察結果にして從來の結果と稍異れる點點からず且つ又カルシウムアルミネート中 $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ に就ては新結晶を發見し之に β 形の稱號を與へたれば其等に就き大略を掲げんと欲す。

試料の調製

試料の調製には純炭酸カルシウム、純酸化アルミニウム、純酸化鐵を使用し其の分析結果より得んとする化合物のモル比に秤量混和し充分混合し其儘か或は蒸溜水を以て練り球狀となし乾燥したる後加熱合成したり。加熱はカーボランダム電氣抵抗爐及び大型瓦斯熔融爐を用ひ常に酸化状態にて行ひたり、此の際調合原料は白金鉢に入れ瓦斯爐に依る際は匣鉢に依り直接火焰の接觸するを避けたり。熔融物の失透操作を必要とする場合は白金リボン巻管狀電氣爐に依り行ひたり。斯くして得たる試料は遊離石灰、遊離礬土、遊離酸化鐵、比重等の測定及び顯微鏡 X 線等の光學的觀察に供したり。

遊離石灰の定量

グリセロール抽出法 (Glycerol extraction method) に依る遊離石灰の定量法は最近のセメント研究界の寵兒なるも之を測定する液に於て提案者に依り異り應用する研究者又區々別々なり、即ちラーチ、ボーグ (Lerch & Bogue) 氏の醋酸アンモニウムを使用する方法、ラトケ (Rathke) 氏の酒石酸を使用する方法、ベッセイ (G. E. Bessey) 氏の安息香酸を用ゆる方法、其他石炭酸を用ふる方法等多々あり。著者等は從來醋酸アンモニウムを使用する方法を屢々利用したるも此の方法は多少誤差を來し且つ比較的時間を要する傾向ある爲別な改良法を得んと欲し最初は BaCl_2 を添加して醋酸アンモニウムの反應を促進する方法 (H. R. Brandenburg, Rock Prod., **34**, [6], 68, 1931 参照) を試みたるも不満足なりし爲更に研究してベッセイ氏の安息香酸を用ゆる方法を多少改良して最も満足すべき結果を得たり即ち次の如し。

純グリセロールと純無水アルコールを 1:5 に混じたる溶液を三角フラスコに 30 cc 採り之に瑪瑙の乳鉢に充分磨碎したる微粉試料 0.05~0.1 g を取り入れ良く振動す、此の際試料をアルコールグリセロール混液上に落す事が大切なる事にして若し此の反對に試料を先に入れ後から混液を加ふる時は試料がフラスコの壁に附着し誤差を來すべし。次にフェノルフタレンを數滴加へ三角フラスコに硝子管の逆流コンデンサーを付け砂浴にて沸點近くに保つ、遊離石灰に依り赤色を呈するに至れば安息香酸アルコール溶液にて滴定し再び砂浴上に保ち之を繰り返す事に依りて最後に滴定より 20 分間保つも赤色を呈せざるに至りたる時を以て終末點を得たるものとす。滴定に用ふる安息香酸は純品を用ひ之を純無水アルコール中に溶解するものにして著者等の實驗に依れば 0.2 N の濃度を適當とす。本方法に依るときは眞の遊離石灰の量よりも多少高き數値を與ふる疑問 (Thomas

F. Mullan & Eugene A. Ladyard, *Rock Prod.*, **34**, [16], 66 参照) 起りたるも純石灰を用ひ標定を行ひたるに計算量と殆ど一致し満足すべきものと認めたり。尙フェライトの場合は試料粉末の色の關係上指示薬としてフェノルフタレンは都合悪しきを以てチモルフタレンを使用したり。

遊離礬土、遊離酸化鐵、比重の測定

遊離礬土は 1:2 鹽酸に依り湯煎上に處理し不溶解殘渣を定量することにより求めたり。遊離酸化鐵の定量法に就ては次の如し、即ち $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ の場合は永井彰一郎、淺岡勝彦兩氏に依れば $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ を溶解する濃度の鹽酸は同時に Fe_2O_3 をも溶解するを以て此の場合は遊離酸化鐵の定量は出來ず、 $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ の場合は 0.5 N の鹽酸を用ゆれば $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ は溶解するも遊離の Fe_2O_3 は溶解せざるを以て此の方法を利用したり。 $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ の場合は遊離礬土と同様に行へり。比重の測定はピクノメーターに依り燈油を用ひて行へり。

鑛物顯微鏡に依る檢鏡及び X 線觀察

鑛物顯微鏡に依る觀察は試料薄片に就き先づ平行ニコルにて薄片色、結晶の形、成長方向、雙晶、劈開、多色性、吸收等を觀察し次で直交ニコルにて大體の晶系、消光の方向、干涉色、結晶の正負、光軸角等を求めたり。屈折率は簡單に白色光を以て浸液法に依て粉末を以て行へり、フェライトの場合はバルサムのみを以てしては薄片の作成困難なりし爲後述するが如くコーパルゴムを以て硝子板に試料片を附着せしめたるも尙充分薄くすること困難なりしを以て別にライヘルト (Reichert) 製偏光照射器を取付け偏光投射光を以て試料磨面の反射状態をも觀察したり。

X 線寫眞は粉末法を應用したり。即ち試料は各別に濕氣を含まざる様乾燥せる所にて 1 時間程瑪瑙の乳鉢にて磨碎して非常に微細なる粉末となし針の如き細き硝子棒にコロヂオンを以て出来るだけ一様の太さに附着せしめ X 線を照射したり。詳細は X 線寫眞を掲載する別報を以て報告せん。

カルシウムアルミネートの合成及び檢鏡

緒言に述べたるが如くカルシウムアルミネートに關しては貴重なる研究多々あるも著者等の行へる中には多少趣きを異にしたる點尠からず且つ又 $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ には從來の α, α' 形以外に β 形と稱號をつけたる新結晶を發見したり。

(1) $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の半融物

永井、内藤兩氏或はディツカーホッフ氏 (Dyckerhoff, Über den Verlauf der Mineralbildung beim Erhitzen von Gemengen aus Kalk, Kieselsäure und Tonerde, 1925) に依ると $3\text{CaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 調合物を 950°C 以上種々の温度に加熱する場合 $1000 \sim 1200^\circ\text{C}$ 位にては主として $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ を生じ $1200 \sim 1300^\circ\text{C}$ にては $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ を生成し 1500°C 附近に於ては急激に化合して $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ となり 1535°C に於て熔融すると同時に石灰及び熔融物に分解す即ち不一致熔融點 (Inkongruent Schmelzpunkt) を有す。ディツカーホッフに依ると $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ は等方質にして正八面體或は正六面體に結晶し屈折率 1.710, 比重 3.038 なりとせらる。

著者等は球狀とせる $3\text{CaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 調合物を 1500°C に 2 時間熔融せざるが如く加熱し爐中に

放冷したる試料を以て試験に供したり。試料は原形の球状を保ち稍青味を帯びたる白色の細き粒子の集りなり、分析するに遊離石灰無く遊離礬土は 0.10 % なるを以て殆ど完全に化合したるものと見做し得。而して熔融したるものに非ざれば其儘薄片とする事困難なる爲バルサムにて煮固めたる後薄片となして観察したるに薄片色は淡綠色透明にしてエツヂ (edge) の明瞭ならざる等方性結晶にして屈折率は 1.710 の如く略デイツカーホッフ氏の結晶と一致したり。

(2) $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ 熔融物

デイツカーホッフ氏に依れば $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ は 1455°C に熔融し冷却すれば α - $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ なる安定形と場合に依り α' - $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ なる不安定形も晶出するとせらる。 α - $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ は等軸晶系に屬し屈折率は 1.608 ± 0.001 にして α' - $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ は斜方晶系のスフェロリット (Sphärolithe) に晶出し屈折率は $\alpha = 1.687 \pm 0.002$, $\gamma = 1.692 \pm 0.002$ にして光學的に負なるが如く報ぜらる。

著者等は本實驗に於て從來全く報ぜられたざる新形態の $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ を発見したるものにして假りに之を β - $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ と記録したり。次に其の詳細を述ぶるべし。

(イ) $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ の β 形 (著者等の新発見) (第一、二圖参照)

$5\text{CaCO}_3 + 3\text{Al}_2\text{O}_3$ 調合物を加熱する場合 1250°C 邊より $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ の生成始まるもかかる状態に長時間加熱して得らるるものに就ては檢鏡困難なる爲球状とせる調合物を白金鉢に納め匣鉢を以て直火を避くるが如く $1450 \sim 1470^\circ\text{C}$ に 2 時間瓦斯爐を以て加熱し後密閉したる儘放冷したり、一晝夜後爐より取出して見るに試料は完全に熔融し半透明にして銜色を呈せり、分析したるに遊離石灰、遊離礬土共に無く完全に化合したるものと見做し得、比重は 2.70 なり。薄片を作りて檢鏡するに薄片色は灰色にして重屈折非常に弱くして第一次の灰色を呈す、又薄片全體が波狀消光 (Wavy extinction) をなす、此の原因は明瞭ならざれども多分 $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ の熱傳導度悪き爲冷却の際外部は冷却さるるも内部はこれに伴はず従て收縮度が一定とならずして歪を生ずる爲に起るものなるべし。薄片の面は柱狀のエロンゲーション (elongation) を示しグリデロン雙晶 (Gridiron Twin) をなす、消光位はエロンゲーションの方向と一致し直消光なり、結晶は一軸性にして光學的負なり、屈折率の測定は頗る困難なりしも注意して行ひたる結果 $1.6152 < n_1 < n_2 < 1.6175$ なる事を認めたり。第一圖は直交ニコル下に於ける此の結晶の薄片寫真にして撮影は頗る困難なりき。此の一軸性負なる $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ は色々の報文を見たるも未だ発見せられざる形態にして著者等は假りに β 形と記録することとせり。

(ロ) $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ の α , α' 形及び玻璃 (第三、四圖参照)

著者等は前記 β 形より出發して從來報ぜられたる α 形若しくは α' 形が得らるるに非ずやと考へ次の如き操作を行へり。即ち β 形結晶を

- a. 白金ボートに入れ白金巻き管狀電氣爐にて 1000°C に 5 時間加熱す。
- b. a にて得たるものを更に 5 時間 1000°C に加熱す。
- c. カーボランダム抵抗の管狀電氣爐に依り 1450°C に 4 時間加熱し急冷す。
- d. c に依り得たるものを 1250°C に 4 時間加熱し急冷す。

a 及び b に依り得られたるものは外觀上 β 形と何等變化を認められざる爲 X 線寫眞に依り比較を試みたり、X 線照射時間は 6 時間なり、之に依る時は β 形及び a, b. の處理を受けたるもの何れも同じ廻折線を示し全く同一線晶にして變化なきを知れり。

c. の場合は加熱溫度が $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ の熔融點と殆ど同じなる爲熔融して再び鉛色を呈したるが光學的性質は β 形と全く異なるものを得たり。即ち分析結果は遊離石灰遊離礬土共になく $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ に變りなけれども薄片觀察に依れば大體に於て二つの部より成り其の一つは無色等方質にして他方は帶緑白色の異方體なり、直交ニコル下にて觀察するに等方性の所は黑色となり明瞭に其の輪角を示す(第三圖参照)、圖の如く明かなる圓形や又稍長きクリスタルテツヂを示すを以て此の部は結晶質にして等軸晶形に屬すと考ふべきなり、之の結晶は從來の α 形と考へられる。

次に異方體の部はインターグロース (Intergrowth) をなし非常に高きレリーフ (Relief) を示す爲其の屈折率は等方質の部より大部高きものなり、重屈折は一次の橙色を呈し斜消光をなす、然れども此の結晶は明瞭なる特性を示さざるスケレタルクリスタル (Skeletal Cristal) なれば光學的性質を調べる事困難なり。

d に依り得たるものの薄片を觀察したるに c の場合と同様等方質の部と異方體の部より成り而も異方體部は c の場合のものと同一なるが此の場合は 1250°C にて更に 4 時間失透せしめたる爲結晶は成長しエッジが明瞭となりたるも等方質の部は之に反し特定のエッジを示さず故に等方質結晶の部が均一なる玻璃に變じたるものと考へらる。(第四圖参照) 異方體は高きレリーフを示す爲屈折率は玻璃狀部分より遙かに高くスケレタルクリスタルが可なり大形をなして柱狀、樹枝狀、鋸狀等をなすも多くは長柱狀結晶が放射狀に集まれり、而して單一結晶とも覺しきものを直交ニコルにて檢するに中央を境として左右の部分が多少異りて消光する故單一雙晶 (Simple twin) をなす、屈折率の測定は非常に困難なれば省略したり。以上の如くスケレタルクリスタルに對して直消光をすることなく且つ相當大なる消光角をなす爲此の結晶は大體に於て三斜晶系に屬するものと考察す。このものが恐らく α' 形に非ずやと思惟す。

玻璃の部分の屈折率を白色光にて測定せるに 1.619 にして近藤、山内兩氏の屈折率と略等し。

(3) $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ の半熔融物 (第五圖参照)

ディツカーホッフ氏に依ると $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ は 1600°C にて熔融し冷却すると複雑なる雙晶をなし屈折率は $\alpha=1.643\pm 0.002$, $\beta=1.655\pm 0.002$, $\alpha=1.663\pm 0.002$ の單斜晶系結晶、光軸角小、光學的負、重屈折=0.02, 比重=2.981 と報ぜらる。

著者等は $\text{CaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 調合物を $1500\sim 1530^\circ\text{C}$ に 1 時間加熱し徐々に冷却したる半熔融物を試料としたり。分析結果は遊離石灰無く不溶解残渣は 1.50% にして CaO と Al_2O_3 とは殆ど化合せるものなり。比重は 2.795 にしてディツカーホッフ氏のものより低し。肉眼的には微かに黄青色を帯びたる白色の半熔融物なり。薄片を檢鏡するに非常に小なるもエッジの明瞭なる柱狀結晶が聚合組織をなす、又 c 軸を共有する輪座雙晶があり劈開は c 軸に平行にして不完全なり、重屈折は大ならず差約 0.02 以内にして最大なるものは第一次の青に至る、直消光をなし二軸性にして光學

的に負なり、光軸角 $2V > 40^\circ$ にして斜方晶系なりと考へらる。以上に於て $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ に就ては大體近藤、山内兩氏の結果と一致す。

(4) $3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ の熔融物 (第六圖参照)

ドイツカーホッフ氏に依ると $3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ は 1720°C にて熔融す、 α 形と α' 形とあり。 α 形は安定形にして正方晶系に結晶し $\omega = 1.617 \pm 0.002$, $\epsilon = 1.652 \pm 0.002$, 重屈折 $= 0.035$ にして非常に強し、光學的に正なり。 α' 不安定形は斜方晶系又は單斜晶系に屬し重屈折甚だ弱く $\beta = 1.671 \pm 0.002$, $\gamma = 1.674 \pm 0.002$ なりと報す。

著者等は此の化合物の熔融點が抵抗式電氣爐又は瓦斯爐を以て達するには無理をする必要ある所より次の如く特殊の操作を以て試料を合成したり。 $3\text{CaCO}_3 + 5\text{Al}_2\text{O}_3$ 調合物を少量のデキストリン水溶液にて練り棒状となし乾燥後 1420°C に約 2 時間加熱し之を冷却後酸素石炭瓦斯混合焰に依り熔融し白色半透明の玻璃を得たり之を 1200°C に 4 時間加熱失透せしめ試料としたり。試料は肉眼的に樹脂光澤を有し微かに黄色を帯べる白色結晶なり。檢鏡結果は薄片色殆ど無く多色性もなし、劈開は結晶主軸に太く完全なり、干渉色は第一次の黄色より赤色に至り重屈折稍大なり直消光をなし一軸性正號結晶なれば恐らく正方晶系に屬するものなるべし、以上より見て試料はドイツカーホッフ氏の α 形と考察す。

カルシウムフェライト及びカルシウムアルミノフェライトの合成及び檢鏡

(1) 従來の研究

ソスマン及びマーウィン兩氏 (Sosmann u. Merwin, Jour. Wash. Acad. Sci., **6**, 32~37, 1916) に依ると $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ は 1216°C にて液相と固相 ($2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) とに分解し、 $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ は 1250°C にて完全に熔融し 1436°C にて CaO と液相に分解するものの如し。ナッケン及びグリウンヴァルト兩氏 (Naeken, R. u. M. E. Grünwald, Sonderdruck aus „Zement“ 1926) に依れば $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ は多分斜方晶系の結晶にして比重 5.08, $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ の比重は 3.98 と報ぜらる。ハンゼン、ブラウンミラー、ボーグ三氏 (Hansen, Brownmiller, & Bogue, J. Amer. chem. Soc. **50**, 396, 1928) に依れば $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ は $\omega_{\text{Li}} = 2.465$, $\epsilon_{\text{Li}} = 2.345$ とし又 $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ は二軸性正號結晶となしたり、而して $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ に就ては之をブラウンミレリット (Brownmillerit) と呼び其の熔融點 $1415 \pm 5^\circ\text{C}$ にして合成は熔融點以下にて可能なることを報ぜり、更に $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ は二軸性にして負結晶、中庸の光軸角を有し、 $\alpha_{\text{Li}} = 1.96 \pm 0.01$, $\beta_{\text{Li}} = 2.01 \pm 0.01$, $\gamma_{\text{Li}} = 2.04 \pm 0.01$, 屢々複雑なる雙晶をなし柱狀面に對する消光角は非常に小、多色性は $\gamma =$ 褐色、 $\alpha =$ 黄褐色としたり。

(2) 薄片の作成

$\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ の如き酸化鐵を多く含有する礦物は不透明礦物に近く従て非常に薄き薄片を作らざれば光線を透過せず。然るに之等は硬く脆き爲普通のバルサムを以てしては磨滅を進めるに従ひ脱落し充分なる薄片を作る事を得ず、此れが爲著者等はコーパルゴムに依り薄片の作成を試みたり。コーパルゴムはバルサム 3 部コーパル 1 部を混合し磁製のクルシブルに入れ砂皿上にて加熱し其の後鐵板上に流し出し棒状に成形し各場合に使用したり。

(3) $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ の熔融物 (第七圖参照)

著者等は永井、淺岡兩氏の研究(前出)を参照し次の如くして得たる試料に就き檢鏡を行へり。 $\text{CaCO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 調合物を 1250°C に 1 時間加熱し爐中に一夜徐々に放冷す。カルシウムフェライトの熔融點以上に於ける分解は徐冷に依て可逆反應となり再び化合するものと考へらる。 $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ の場合に於ても此の現象ある筈なり(H. Kühl, Zementchemie in Theorie und Praxis, 26~27, 1929) 上記熔融物は遊離石灰無く遊離酸化鐵は定量し得ざるも恐らく $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ と見做し得べし。肉眼的には光澤ある赤色味ある黑色の針狀結晶にして比重 4.50 なり、硬く脆き爲コーパルゴムを使用し苦心したるも充分薄き薄片を得られざりしを以て止むなく透過光線に依る觀察は中止したり、依て偏光反射光線に依る觀察を行ひたるも第七圖に示すが如く單に細き明瞭なる劈開を見るのみにして其他は判然とせざれば其の性質の檢討は X 線分析に譲れり。

(4) $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ の半融物 (第八圖参照)

$2\text{CaCO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 調合物を 1350°C に 1 時間加熱し徐々に冷却したるものを試料としたり。分析するに遊離石灰、遊離酸化鐵を含まず、 CaO と Fe_2O_3 とは完全に化合したるものと考へらる。比重は 3.86 なり。肉眼的には黑色の針狀結晶にして半熔融物なり、脆く且つ黑色にして光線の吸收大なれば光が透過するに充分の薄さの薄片を作るに苦心したり、即ちコーパルゴムにて試料を煮固めコーパルゴムにてデッキ硝子に貼付し辛じうて作成したり。其の薄片色は暗赤色より黑色に至りエッジの明瞭なる針狀結晶にして劈開はエロンゲーションの方向と一致す、又エロンゲーションにオブリークラメラ雙晶 (Oblique lamellae twin) あり、雙晶の角はエロンゲーションのエッジと 28° をなす。雙晶をなすものは斜消光をなす、ラメラがエロンゲーションに平行なるものあり、これも亦斜消光をなす、薄片の消光角は幅の薄きものは 27° 、厚きものは 54° 、又狭長なるものの中には直消光をなすものあり、直消光をなすものは低次の干涉色鮮赤色を呈し然らざるものは暗赤なり鮮赤色を呈するものは吸収性非常に強くエロンゲーションの方向と光線の振動面が垂直なる時は黑色に見ゆる爲に吸収はエロンゲーションの方向よりこれに垂直なる方向が大なり、二軸性結晶にして光軸角は垂直に近く大なり、光軸面はラメラールに對し斜なり、屈折率は非常に高し。

以上の如く此の結晶は二軸性にしてかなり大なる消光角を以て消光する結晶及び直消光する結晶ある爲大體單斜晶系に屬するものと考へらる。第八圖は偏光反射顯微鏡に依る $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ の寫眞にして最初は透過光線に依り撮影を試みたるも薄片暗黒赤色にして透過する光線少き爲明瞭を缺きたれば反射光線に依るものを掲げたるものなり。

(5) $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ の半融物 (第九、十圖参照)

著者等は永井影一郎、内藤隆一兩氏(工業化學雜誌, 34, 456, 昭6)の報文を参照し $4\text{CaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 調合物を 1350°C に 1 時間加熱し爐中に徐冷したるものを試料とせり。試料は遊離石灰無く不溶解残渣は 0.31% にして各成分とも殆ど化合したるものなるべし(但し固體溶液の生成ありとすれば遊離石灰の定量法は不確實となるも前記ハンゼン、ボーグ、ブラウミラー氏等の研究より生成なきものと信用す)、試料は肉眼的には帶褐色の黑色針狀結晶なり。薄片色は黄褐色より

橙赤色に至る、結晶は柱状にして放射状に成長す、劈開はエロンゲーシオンに平行なるものは完全に
して垂直なるものは完全なり、直消光にして單一雙晶をなすもの多く其の角度は約 5° なり、吸
収は $Z' > X'$ なり、又多色性を認む即ち次の如し。

多色性	{	Z'濃赤
		X'黄褐
		Y'淡赤

屈折率は非常に高し、二軸性結晶にして光軸角は非常に小なることを知る。光學的性質は判明せ
ざりしも大體斜方晶系に屬するものと認めたり、試料は全く單一結晶より成り以上の點より見て
 $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ はカルシウムアルミネートカルシウムフェライトの混合物又は共融體に非ずして
一つの化合物なりとする説は事實の如く思はれたり。

總 括

本研究に於ては 4 種のカルシウムアルミネート及び 2 種のカルシウムフ ライト ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$,
 $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$) とブラウンミレリット即ち所謂セ
リット ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$) を合成し其等の光學的性質を研究したり、著者等の得たる結果は從來
發表せられたる此の種研究結果と異なる點少からず、特に $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ に就ては從來報告せられ
たる等方結晶、玻璃、斜方晶系のものの他に一軸性質に屬するものを發見し之に β 形の名稱を與
へたり、又 $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 及び $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ に就ては多少新なる光學的性質を検出したり。共
等の詳細に就ては本文に記載するが如し。

終りに本研究に當り早稲田大學理工學部探鑛冶金學科講師飯塚實氏より貴重なる御教示を賜れる事に對し厚
く感謝するものなり。

(昭和八年十月 早稲田大學理工學部應用化學科教室にて)

Fig. 1. $\beta\text{-}5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$



×150 (Crossed nicols)

一軸性なる $\beta\text{-}5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ にして右方
上下の白色部分は Gridiron Twin と考へ
らる。

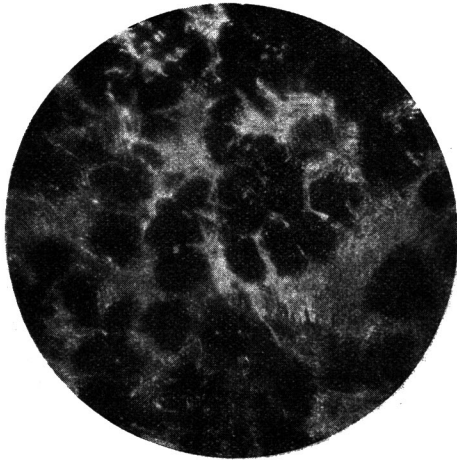
Fig. 2. $\beta\text{-}5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$



×100 (Crossed nicols)

第一圖と同一のもの、波状消光をなす一
軸性質結晶

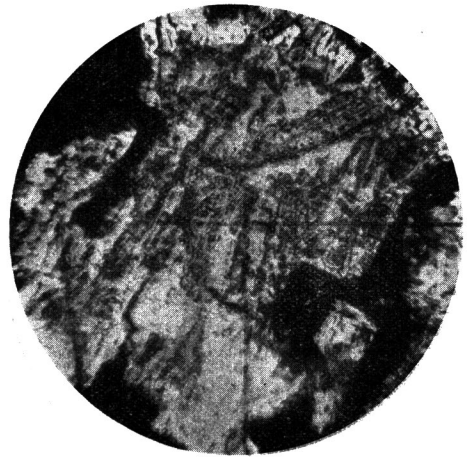
Fig. 3. α - & α' - $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$



×50 (Crossed nicols)

Isotrope Crystal と Anisotrope の Skeletal Crystal が相交つて生成せるを示す。

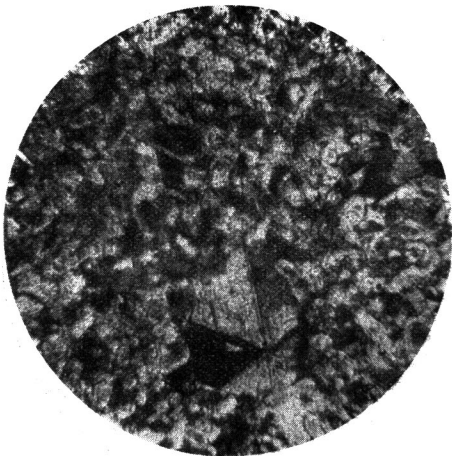
Fig. 4. α' - $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ & Glass



×150 (Crossed Nicols)

第三圖に示せるものを更に加熱したるものにして玻璃質の間に Anisotrope の生長せる所を示したるもの。

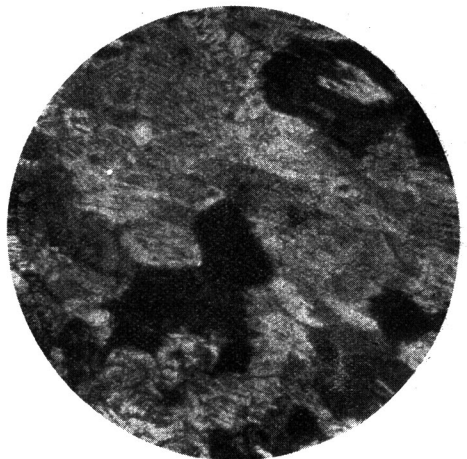
Fig. 5. $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$



×100 (Crossed nicols)

小さき結晶は Aggregate Structure なし中央部の大なる結晶は c 軸を有する輪座雙晶なり。

Fig. 6. $3\text{CaO}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$



×55 (Crossed nicols)

Fig. 7. $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$

(By polarizad reflected light)



×55 (Crossed nicols)

明瞭なる劈開を觀察し得るも結晶系は判然とせず。

Fig. 8. $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$

(By polarized reflected light)



×55 (Crossed nicols)

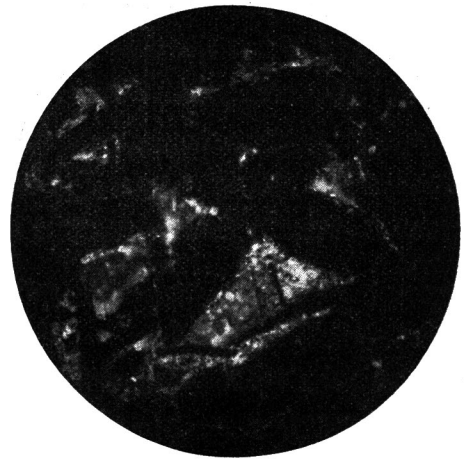
Fig. 9. $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 

× 55 (Crossed nicols)

光を十分に透過する程度の薄片を得る事は仲々困難にしてこれは辛じて撮影せるものなり。

Fig. 10. $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$

(By polarized reflected light)



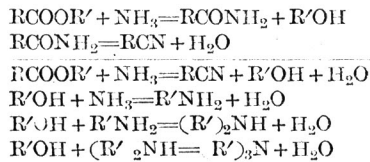
×55 (Crossed nicols)

酸性白土に依るエステルよりニトリルの製法

阿 部 二 郎

緒 言

著者は曩きに酸性白土の接觸脱水作用に依り種々の有機酸及びアンモニアより其れ等酸に相當するニトリルを合成せり。(工化、昭 8、**6**, 165) (早應化、昭 8、**19**, 8)、依りて著者はエステル及びアンモニアを試料としてニトリルを合成し得べきを推定し得たるを以て本實驗を施行せり。本實驗に於ては醋酸エチル及び安息香酸エチルよりアセトニトリル、ベンゾニトリルを合成したり。エステルを試料とせる場合推定し得らる脱水反應は次の如し。



此等アミン類の生成に關しては興味あるものと思考せらる。

實驗裝置及び操作、實驗裝置及び操作は前實驗 (工化、昭 8、**36**, 165)、と殆んど同一なり。反應溜出液に對するニトリルの分析方法は醋酸エチルよりアセトニトリルの生成に於てはミツチエル氏の滴定法を用ひ安息香酸エチルよりベンゾニトリルの生成に於てはヴァンエップ氏の蒸餾法に依れり。

(A) アセトニトリルの生成

醋酸エチルは市販品にして比重 0.9006 (20°C) を使用せり。酸性白土は糸魚川粒狀白土にして 150°C に於て 8 時間乾燥せるものなり。アンモニアは鹽化アンモニア及び苛性曹達より發生せるものを粒狀苛性曹達に依り乾燥せるものなり。

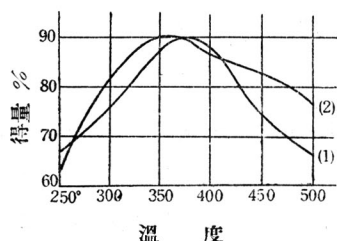
(1) 反應溜出液の豫備的實驗 酸性白土 150 g 醋酸エチル消費約 0.231 g/min アンモニア消費約 220~230 cc/min、反應時間 88 分、反應溫度 400°C、醋酸エチルの供給は酸性白土がアンモニアを吸收飽和後に行へり。反應溜出液 23.7 cc 淡褐色にして二層に分離せず此れをクライゼンフラスコに收め割温分溜せる結果次の如し。

溜出溫度 (°C)	溜出量 (cc)	比重 (20°C)	溜出溫度 (°C)	溜出量 (cc)	比重 (20°C)
初溜 58~70	1.2	0.6725	80~85	2.3	0.7966
70~75	1.7	0.6924	85~90	1.2	0.8028
75~80	4.2	0.7684			

分溜結果を見るに 75~85°C の溜出分はアセトニトリルの沸點 81.54°C、比重 0.7828 (20°C) に近し。然れどもアミンの生成即ちエチルアミン (比重 0.708, 沸點 11°C) ダイエチルアミン (比重 0.712 沸點 59°C) トリエチルアミン (比重 0.726, 沸點 89°C) を考ふれば上記割温分溜の結果より直ちにアセトニトリルを決定し得ざるを以てミツチエル氏の方法に依るを可とす。即ち此等アミ

ン類は加水分解の爲めに加へられたる過剰の硫酸と鹽を造り滴定の誤差外に除去せらるればなり。依りて醋酸エチル 18.56 g をとり前と同様の操作に依り得たる反應溜出液を分溜し初溜 $\sim 90^{\circ}\text{C}$ の分溜液をとれり此れに依りてアセトアマイド(沸點 222°C) を除去する事を得。依りて初溜 $\sim 90^{\circ}\text{C}$ の分溜溜出分約 0.5 g を正確にとり此れに 18 N 硫酸約 2.0 cc を加へ加壓壘中に收め此れを $130 \sim 140^{\circ}\text{C}$ に於て約 5 時間保持し加水分解せしむ、後ち此れに蒸溜水 50 cc を加へ其の 5 cc をとりフェノールフタレインを指示薬として生成せる醋酸並びに過剰硫酸の含量の酸度を $\frac{N}{10}$ (0.0983 N) 苛性曹達溶液を以て滴定す。別に其の内 5 cc をとり湯煎上に於て 3 時加熱し醋酸を揮散除去し殘溜せる硫酸を滴定し前後酸度の差に依りアセトニトリルの量を算定す結果次の如し。初溜 $\sim 90^{\circ}\text{C}$ 9.4864 g

試料秤量 (g)	分析結果 (g)	含量 (g)	得量 %
0.5132	0.4081	7.5438	87.5
0.5280	0.4216	7.5740	87.8
0.4918	0.3924	7.5488	87.6



(1) アセトニトリル
(2) ベンゾニトリル

本實驗に於ては初溜 $\sim 90^{\circ}\text{C}$ の溜出液をとれり此れをミッCHEL氏法に依りて得たる結果をアセトニトリルとす。尙反應溜出液に於て第一第二アミンの檢出法たるカルビールアミン及びニトロサミン反應を殆んど認めざりき。

(2) 反應溫度と得量との關係

反應溫度は 250°C より 50°C 毎にとり最高 500°C 迄實驗を行へり操作は (1) と殆んど同様なり。次表及び圖の如し。

反應溫度 $^{\circ}\text{C}$	醋酸エチル (g)	アセトニトリル (g)	アセトニトリル得量 %
250	18.56	5.7954	67.2
300	..	6.5364	75.8
350	..	7.5183	87.2
400	..	7.5438	87.5
450	..	6.2771	73.8
500	..	5.7090	66.2

本實驗に於ては $350 \sim 400^{\circ}\text{C}$ に於て最大得量を示せども此れを醋酸を使用せる場合に比較するにその得量小にして溫度上昇に依る得量減少の度大なる傾向あり。反應溜出液の初溜は反應溫度の低下と共に低下す。尙 250°C の反應溜液に於て極く僅にカルビールアミン及ニトロサミン反應を認む。即ち此等反應溫度に於ては生成せるエチルアルコールは此等の溫度に於て酸性白土の接觸作用に依り殆んど作用せられエチレンその他の低沸點の瓦斯體となりたるものと思せらる。

(3) 酸性白土の作用の減退

操作は (2) と殆んど同一なり但し醋酸エチル及びアンモニアを供給するに當り操作開始と同時に進行したり。連続的に醋酸エチル約 19.0 g 毎に前同様初溜 $\sim 90^{\circ}\text{C}$ の部分を收めアセトニトリルを算定せり。

反應溫度 300°C

回数	醋酸エチル (g)	アセトニトリル (g)	アセトニトリル得量%
1	18.56	6.1992	71.8
2	18.56	6.6718	77.4
3	19.02	6.8274	76.3
4	18.56	6.7755	78.6
5	19.02	6.7991	77.0

反應溫度 350°C

1	19.02	7.3024	82.7
2	18.56	7.4820	86.8
3	18.56	7.4045	85.9
4	19.02	7.4436	84.3
5	18.56	7.4745	86.7

反應溫度 400°C

1	18.56	7.2672	84.4
2	19.02	7.5761	85.8
3	19.02	7.7086	87.3
4	18.56	7.2235	83.8
5	18.56	7.0684	82.0

反應溫度 450°C

1	18.56	6.4477	74.8
2	19.02	6.4459	73.0
3	18.56	6.0167	69.8
4	19.02	6.1898	70.1
5	18.56	5.6202	65.2

反應溫度 500°C

1	19.02	6.0750	68.8
2	18.56	5.7324	66.5
3	18.56	5.4047	62.7

以上の結果より考ふるに本實驗の操作に於ては反應溫度 350°C の場合比較的醋性白土はその接觸作用を持続すれども 400°C 以上に於ては漸次その能力減退し溫度上昇と共にその減退の度大なり。此れを (2) の結果と綜合すれば 350°C 最適溫度にしてその得量 85~87 %に達せり。更に醋酸を使用せる場合にその得量小にして接觸作用の低下を示せり。

(B) ベンズニトリルの製法

安息香酸エチルは市販品にして比重 1.0423 (20°C) を使用せり。酸性白土及びアンモニアは實驗 (I) と同様なり。

(1) 豫備的實驗 酸性白土 150 g, 安息香酸エチル消費約 0.231 g/min. アンモニア消費約 220 ~ 230 cc/min. 反應時間 92 分、反應溫度 400°C, 安息香酸エチルの供給は酸性白土がアンモニアを吸収飽和せる後行へり。

上層液 8.3 cc

下層液 14.7 cc

上層液は黄褐色にして下層液は淡黄褐色油状を呈す、依りて下層液をクライゼンフラスコに收め此れを割溜分溜せる結果は次の如し。

溜出温度 °C	溜出量 cc	比重 (20°C)	溜出温度 °C	溜出量 cc	比重 (20°C)	
76~80	2 滴	—	180~185	1.8	1.0232	
80~95	0.6	—	185~189	3.7	1.0257	
95~110	0.2	—	189~193	6.3	1.0274	
110~180	0.8	—	193~194	1.0	1.0277	乾點 201°C

分溜試験の結果は沸點 118°C より急激に上昇し 178°C に至る此れを既知恒數 760 mm に於て沸點 191°C、比重 1.028 に比較するに 190° 前後にて溜出する部分は殆んど純粹なるベンゼトリアルと見做すを得べく 180~185°C に於てる部分は分溜の際 2 層に分離しその下層液油状を呈せるものに付きその比重を求めたるもその値幾分小なり此れ多少の不純物の混入せる爲めならんもその溜出量小なれば多少の誤差をまねがれ得ざるも此をベンゼトリアルとせり即ち 180~195°C の溜出分をベンゼトリアルとしその得量を定めたり。

(2) 反應温度と得量との關係 反應温度 250°C より 50°C 毎にとり最高 500°C まで實驗せり操作は殆んど豫備實驗と殆んど同一なり。結果は次表及び圖の如し。

反應温度 °C	ベンゼトリアル (g)	得量 (%)	反應温度 °C	ベンゼトリアル (g)	得量 (%)
250	8.53	63.6	400	11.50	86.5
300	10.96	81.6	450	11.21	83.6
350	12.07	90.0	500	10.25	76.5

上表を見るに 350~400°C に於て最大得量を示す下層液の分溜結果は反應温度 400°C 以上の場合何れも 195°C 迄殆んど全部溜出す而して反應温度の降下に從ひ 195°C 以上及び 150°C 以下の溜出増加する傾向あり又上層液に付いては反應温度降下に從ひその液量増加す。

(3) 酸性白土の作用の減退

操作は (2) と同一にして安息香酸エチル約 20.8 g 毎に反應溜出液の下層液を得點之を分溜しベンゼトリアルに相當する部分を收得したるものなり。

反應温度 300°C

回数	安息香酸エチル (g)	ベンゼトリアル (g)	得量 (%)
1	20.85	10.01	73.9
2	21.87	10.55	76.8
3	21.87	11.06	80.7
4	21.87	10.74	78.2
5	20.85	10.86	81.0

反應温度 350°C

回数	安息香酸エチル (g)	ベンゼトリアル (g)	得量 (%)
1	20.85	11.50	85.8
2	21.87	12.12	88.2
3	20.85	11.97	89.4
4	21.87	12.06	87.8
5	20.85	11.92	88.9

反應溫度 400°C

1	20.85	11.89	86.4
2	20.85	12.01	89.6
3	21.87	12.23	89.0
4	20.85	11.88	88.6
5	20.85	11.37	87.0

反應溫度 450°C

1	20.85	11.19	83.5
2	21.87	11.60	84.3
3	21.87	11.18	81.4
4	20.85	10.03	77.8
5	20.85	9.81	73.0

反應溫度 500°C

1	21.87	10.83	77.8
2	20.85	12.21	76.2
3	20.85	9.63	71.8
4	20.85	8.94	66.7

上記結果酸性白土は 350°~400°C に於て比較的永くその接觸作用を持続すれども反應溫度上昇に従ひ接觸能力の低下大なり。

總 括

(1) 醋酸エチル、アンモニアを原料とし酸性白土を接觸脱水劑に供しアセトニトリルを合成せり。醋酸エチル消費 0.206 g/min, アンモニア消費 220~230 cc/min, の下に最適反應溫度 350~400°C, 最高得量 87.6% に達せり。

(2) 安息香酸エチル、アンモニアを原料とし酸性白土を接觸脱水劑に供しベンゾニトリルを合成せり。安息香酸エチル消費 0.231 g/min, アンモニア消費 220~230 cc/min に於て最適反應溫度 350~400°C 最高得量 89.6% なり。

(3) 酸性白土は最適溫度使用せらる時比較的永くその接觸能力を持続すれども此れを醋酸を使用せる場合に比較するに得量少にして且つ接觸能力の低下の度大なり。

(附記) 本實驗は小林博士山本兩先生の御指導の下に行はれたるものにして兩先生に對し感謝の意を表する次第なり。

Waseda Applied Chemical Society Bulletin.

No. 21.

December, 1933

Abstracts of the Original Papers.

Contents.

- K. Yamamoto** and **M. Abe**: Studies in Colorimetry with Photo-Electric Tube and its Applications. (The 1st Report).
- K. Akiyama** and **G. Sawayama**: Optical Properties of Calcium Aluminates and Ferrites.
- J. Abe**: The Catalytic Preparation of Nitriles from Esters in the Presence of Japanese Acid Clay.

Published by the Waseda Applied Chemical Society.

c/o Department of Applied Chemistry,

Faculty of Science and Engineering,

Waseda University.

Tokyo, Japan.

Studies in Colorimetry with Photo-Electric Tube (The 1st Report).

By

Ken-ichi Yamamoto and Mochiyuki Abe.

The authors have hitherto been troubled by the quantitative error, due to human eyes, which encountered in ordinary colorimetry when common colorimeters are used, especially, in the case of decolorizing experiments with various decolorizing agents upon petroleum, vegetable and animal oils, etc. When a photo-electric tube in colorimetric measurement is used, this quantitative error due to human eyes may be greatly eliminated. For this reason the authors have studied the colorimetry by the use of a photo-electric tube, and as a primary experiment of general colorimetry by photo-electric tube, the authors report in this paper the results of the experiments concerning photoelectric colorimetry using the ordinary dyestuff solutions. As the representatives of the three colours of blue, yellow and red, Methylene Blue, Quinolin Yellow and Eosin Red were selected, and with these dyestuff solutions of various concentrations, colorimetric sensitivity of potassium vacuum photo-electric tube was measured by the so-called direct method, using an ordinary mirror galvanometer, and it was also studied how colorimetric sensitivity is effected by absorption bands produced by these dyestuff solutions. The results obtained are summarised briefly as follows.

(1). In the case of Methylene Blue water solutions of various concentrations, the so-called colorimetric sensitivity lines of Methylene Blue solutions deflect at a certain point in the sensitivity line of diluted concentration, and in the dilute solutions lower than the certain concentration, the colorimetric sensitivity of potassium photo-electric tube was greatly decreased owing to the absorption band which was produced in the part of relatively long wave length in the spectrum of Methylene Blue solutions. While in the range of relatively higher concentration than the certain concentration, sensitive colorimetry can be carried on due to the fact that the absorption band of these concentrations is produced in the part of the short wave length. In other words, in the photoelectric colorimetry of extremely dilute blue solution of which the absorption band is analogous to those of the Methylene Blue solution, the photo-electric tube sensitive to the light of long wave length must be selected, in order to obtain good colorimetric results.

(2). Yellow colour of Quinolin Yellow solution, even in extremely dilute solution, was more accurately measured by potassium photo-electric tube than by the ordinary colorimeter, as the absorption band of dilute concentration of this dyestuff solution is produced in the part of short wave length. A similar result was obtained in the case of reddish colour of Eosin dye solution.

(3). It is a well-known fact that the inclination of the colorimetric sensitivity line increases at high intensity of light according to Lambert's law, but it must be noted that the curvature of the sensitivity line is also increased when light intensity is increased.

(4). Generally speaking, in colorimetry with photo-electric tube, colorimetric or extinction sensitivity is not simply proportionate to the concentration of coloured solution, owing to the characteristics of the photo-electric tube and the absorption bands of the colouring solution. Nevertheless, if the type of the colorimetric sensitivity curve of a coloured solution is known, the exact photo-electric colorimetry can be carried on, and in order to obtain a sensitive colorimetric result in dilute colouring solution, the photo-electric tube sensitive to the complementary colour of the colour measured must be selected.

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering,
Waseda University).

Optical Properties of Calcium Aluminates and Ferrites.

By

Kei-ichi Akiyama and Gentarō Sawayama.

The authors studied some petrographical or optical properties of calcium aluminates and ferrites with a polarizing microscope. Calcium aluminates and ferrites were obtained from pure components by a synthetical method in an electric resistance furnace or a gas furnace. The degree of combination of the components was determined by measuring free lime and insoluble residue according to the ordinary method. In these studies the authors detected a new form of $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ denoted as β by the authors. Some optical properties different from the investigations of Dyckerhoff's or other authors were also found. The results obtained are as follows.

1. $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$. This compound was obtained by heating the raw mixture at 1500°C for 2 hours and cooling slowly afterwards. The product was well sintered and showed greenish white color. This $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ is an isotropic crystal and its index of refraction is 1.710.

2. $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$. It has been believed that in this compound two forms exist. But in this investigation another new form were found and this new form was denoted as β by the authors.

(a). $\beta\text{-}5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$. This compound was obtained by heating the raw mixture at $1450\sim 1470^\circ\text{C}$ for 2 hours and cooling slowly afterwards. The product was well fused and showed reddish yellow color, containing no free lime and free alumina.

The double refraction is very weak and the interference color is gray of the 1st order. The crystal showed gridiron twinning, wavy extinction, parallel extinction, optically uniaxial and negative. The index of refraction is $1.6152 < n_1 < n_2 < 1.6175$ and the specific gravity is 2.70.

- (b). α - & α' - $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, β - $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ was fused again at 1450°C for 4 hours and cooled rapidly. The thin section of this fused product was found to consist of two different minerals, viz. the one (which probably α' -form) is indistinct skeletal crystal showing high relief, orange red interference color of the 1st order, and oblique extinction.
- (c). α' - $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ and glass. Next the authors heated the aforesaid intergrowth product of α - & α' - $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ further for 4 hours. In this case the isotropic crystal transformed to glass and the skeletal crystal grew up clearly. This skeletal crystal is simple twin and probably belongs to the triclinic system. The index of refraction of the glass part is 1.619.

3. $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$. This compound was obtained by heating the raw mixture at $1500\sim 1530^\circ\text{C}$ for 1 hour and cooling slowly afterwards. The product was well sintered and greenish white color. The cleavage is parallel to c axis, but incomplete. The birefringence is about 0.02. The crystal showed parallel extinction, $2V > 40^\circ$ optically biaxial negative and probably belongs to the rhombic system.

4. $3\text{CaO}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$. This compound was obtained by heating the raw mixture with oxygen-coal-gas flame and devitrificating at 1200°C for 4 hours afterwards. The crystal showed white color, red interference color of the 1st order, parallel extinction, uniaxial and optically positive. This crystal belongs probably to the tetragonal system.

5. $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$. This compound was obtained by heating the raw mixture at 1250°C for 1 hour and cooling slowly afterwards. The crystal is black color, hard and brittle, and its specific gravity is 4.50. The crystal structure is columnar or fibrous.

6. $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$. This compound was obtained by heating the raw mixture at 1350°C for 1 hour and cooling slowly afterwards. From the thin section the following facts were barely observed, viz. the cleavage is parallel to the elongation direction, there are oblique lamellae twin, biaxial crystal and the index of refraction is very high. The absorption is more stronger in the direction perpendicular to the elongation direction than the latter. This crystal is acicular and probably belongs to monoclinic system.

7. $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$. This compound was obtained by heating the raw mixture at 1350°C for 1 hour and cooling slowly afterwards. The crystal is fibrous or acicular and grows to aradiated form. Extinction is parallel and the greater part of the crystal is simple twin. The absorption is $Z' > X'$. The crystal is biaxial and belongs probably to rhombic system.

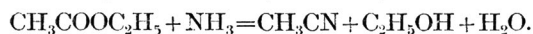
(Department of Applied Chemistry, Faculty of Science & Engineering,
Waseda University, Japan).

The Catalytic Preparation of Nitriles from Esters in the Presence of Japanese Acid clay.

By

Jiro Abe.

In the previous report (Soc. Chem. Ind. Japan 1933, 165.; This Journal 1933, No. 19, 8) the author reported that acetonitrile, propionitrile, n-benzonitrile from corresponding acids and ammonia by the catalytic dehydrating reaction of Japanese acid clay, have given good yields of nitriles when the optimum temperature and condition is adopted. From these facts the author was induced to consider the possibilities of preparing nitriles from ester and ammonia in the presence of Japanese acid clay according to the following chemical reaction.



The results of investigation may be summarized as follows:

(1). The formation of acetonitrile from ethyl acetate and ammonia in vapour phase by the catalytic dehydrating reaction of Japanese acid clay has been carried out at the rate of components 0.206g/min. of the former and 220~230 cc/min of the latter respectively. The highest yield of 87.5% of acetonitrile was obtained at 400°C. In this experiment the yield of acetonitrile was always more or less smaller than the case when acetic acid was used.

(2). The formation of benzonitrile from ethyl benzoate and ammonia in vapour phase by the catalytic dehydrating reaction of Japanese acid clay have been carried out at the rate of flow of the components 0.231 g/min of the former and 220~230 cc/min of the latter respectively. The highest yield of 86.5% of the benzonitril was obtained at 400°C.

(3). From the above data it may be concluded that the Japanese acid clay is an effective catalytic dhydrating agent for the formation of acetonitrile and benzonitrile from corresponding ethylesters and ammonia and it keeps the activity for a long time and can be used for several operation over again at the optimum temperature (350~400°C). An yield of about 85% of these nitriles was obtained at the optimum temperature.

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering,
Waseda University, Japan).

編輯係より

會報は年四回位出すことになつて居ります、原稿のメ切日は特に定めて置きません故何時でも御投稿願ひます最近會員諸氏よりの投稿が殆ど顔ぶれが大體きまつてしまつて甚だ残念ですから他の方もこれからはどしどしと御投稿下さいませ御願ひ致します、尙原稿の種類は報文に限らず講義でも資料でも調査報告でも其他適當の資料なら差支へありません、掲載の分に對しては別刷 30 部差上げる規定になつて居ります。

投稿規定

1. 原稿用紙は本會所定のもの(15 行 30 字)を用ふること。御請求次第送附す。
2. 原稿は平假名交り横書とし歐語音譯には片假名を用ふること。
3. 圖は白紙に墨書すること。
4. 句讀點は成るべく之を用ひ、又小數點は・を用ふ。(例 0.2)
5. メートル法單位を表す略字は次の如く之を定む。
kg (キ), g (ギ), mg (ミ), km (キ), m (メ), mm (ミ), qcm (平方糎), cbm (立方米), l (立), cc (立方糎)。
6. 數量を記すには次の例に従ふこと。
5.3 尺 (五尺三寸), 125 圓 (百二十五圓), 2-3 時間 (二乃至三時間), % (パーセント)。
7. 原稿の取捨は編輯に一仕のこゝと、且つ返稿は致さざること。
8. 原稿は東京市淀橋區早稻田大學理工學部應用化學教室内本會編輯送附せられたし。

本誌 定價 四拾錢 廣告料 規定 料金は表紙拾五圓、1 頁拾圓、半頁六圓。但し圖面挿入の場合は他に代金を申受く。

昭和 8 年 12 月 10 日 印刷

昭和 8 年 12 月 15 日 發行

編輯兼 早稻田大學理工學部 山口 榮 一

發行人 應用化學科内 秋 山 桂 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 正文舎 第二工場

發行所 東京市淀橋區早稻田大學 理工學部應用化學教室内 早稻田應用化學會

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

營 業 品 目

各種パイロメーター
各種ポテンシヨメーター
電氣諸計器
電氣測定用精密器械
各種抵抗器
變壓器變流器
各種電熱器
電氣醫療器械
一般理化學研究用器械

製 作 販 賣

理化學用電氣器械ノ製作ハ
是非弊所へ御下命ヲ

◎弊所ハ早稻田大學講師工學博士松井元太郎先生ノ懇篤ナル御指導ノ許ニ不斷ノ研究ヲ怠ラズ常ニ品質ノ優秀、親切ナル設計、價格ノ低廉ノ三大主義ヲ標準トシテ御注文ニ應ジテ居リマス

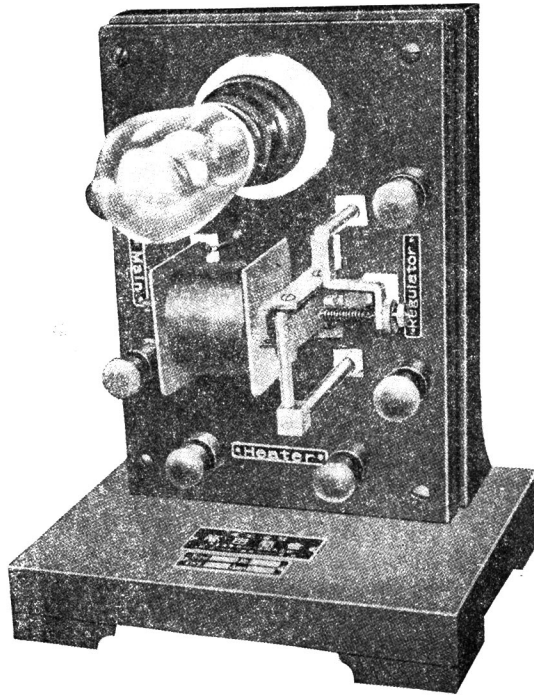
福永電機製作所

東京市板橋區三丁目三四八番地
電話 板橋 九二〇番

自働調節器用繼電器 (實用新案150678)

東京工業大學教授 工學博士 松井元太郎氏考案

(型
錄
贈
呈)



本装置は、溫度調節器回路に、無誘導高抵抗として一般市販の「ネオンランプ」を挿入したもので、其電源は交流 100volt を使用するものであります。

此「ネオンランプ」を使用することにより、溫度調節器に大電流が流入するのを防止すると共に、信號電燈の作用を兼ねしめるものであつて、調節器内を流れる電流は確實、簡単に制限され、従て長時間頻繁に繼續さるゝ回路に使用しても調節器接觸部の損傷する恐が無いのであります。

特 徴 1. 動作電流微少にして調節用接觸部を損傷せず 2. 補助電源を要せず
3. 構造使用法簡單 4. 動作確實 5. 消費電流極めて少し。

用 途 恒溫槽、恒溫電氣爐、低溫恒溫装置、恒濕装置、恒壓装置、其他各種自働調節装置の繼電用。

總代理店

株式會社高田商會

東京市麴町區丸ノ内二丁目六番地
電話丸ノ内(23)1321番(代表)

支店出張所

大阪・名古屋・門司・小樽・神戸
横須賀・舞鶴・佐世保・臺北・大連
奉天・上海・倫敦・紐育・漢堡

菱印

アルカリ

ソーダ灰

(デンス
及ライト)

苛性ソーダ

(人絹用及一般向)

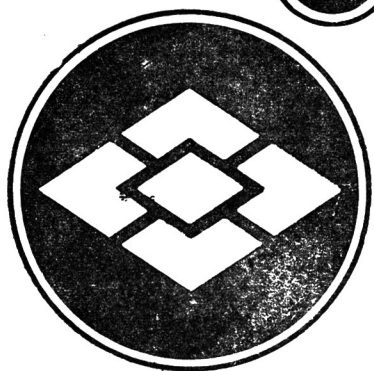
重碳酸ソーダ

(薬局方及工業用)

塩化カルシウム

(製氷及土木用)
(中性無苦土)

愈々苛性ソーダを製造し
弊社ソーダ事業の體系を
整へました。品質は決し
て月印(英)、錨印(米)に劣
りません。何卒御愛用
御引立の程を願上
げます。



内 の 丸 市 京 東

旭硝子株式会社

出 張 所 及 倉 庫 所 在 地

東京・横濱・名古屋・大阪・神戸・門司・八幡・小樽・大連