

# 早稻田應用化學會報

第18卷 第1冊 昭和16年3月發行 第46號

## 報 文

- [1] 山本研一 : 酸性白土屬粘土の酸性度並に酸性機構に就て  
第4報 中性鹽溶液のカチオンの減少量と溶出成分量 ..... 1
- [2] 山本研一 : 酸性白土屬粘土の酸性度並に酸性機構に就て  
第5報 酸性白土中のアルミニウム化合物と白土本體より酸性の考察 ..... 3
- [3] 宇野昌平 : 無機凝膠體の凍結に関する研究  
第1報 化學分析に於ける凝膠狀沈澱凍結の應用 ..... 6
- [4] 秋山桂一 :  $Fe_2O_3$ ,  $CaO-Fe_2O_3$ ,  $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$  系化合物の X 線的研究 ..... 10

## 講 義

- [1] 呂 駟九 : プラスティクスに於ける諸問題に就て ..... 15

## Abstracts of Original Papers

- [1] On the Acidity of Japanese Acid Clay. (The 4th Report) ..... 28
- [2] On the Acidity of Japanese Acid Clay (The 5th Report) ..... 29
- [3] Studies on the Freezing of Inorganic Hydrogels (The 1st Report) ..... 30
- [4] X-Ray Research on Ferric Oxide, Calcium Ferrite, and Calcium  
Alumino-Ferrite. .... 31

- 學内記事 (秋山桂一氏學位請求論文審査要旨並に論文目次) ..... 33

## 雜 報

- (本會會員昭和 15 年度業績一覽) ..... 44

## 早 稻 田 應 用 化 學 會

東京市・淀橋區・早稻田大學理工學部應用化學科教室內(電話牛込 34) 513—517)

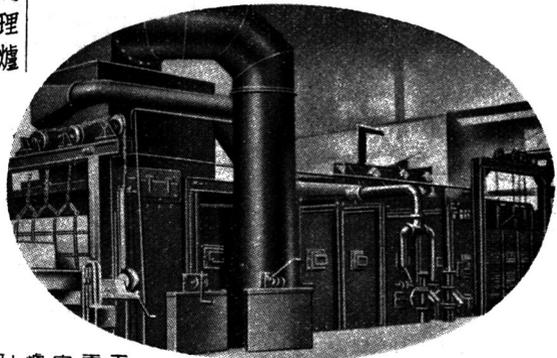
Published by the Waseda Applied Chemical Society  
c/o Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering,  
Waseda University, Tokyo, Japan.

# 燃 燒 窯 爐

重瓦石  
油斯炭  
爐爐爐  
コークス  
爐



特殊窯爐裝置  
鍛造壓延爐  
熔解爐  
乾燥爐  
熱處理爐



代理店  
株式會社 高田商會  
東京丸の内 大阪中之島

## 東京熱工株式會社

(校友) 常務取締役 鹿野正廣  
東京市市橋區築地四丁目八番地  
電話築地 (55) 0173-0571

耐火煉瓦  
耐火煉瓦  
爐用附屬機器  
自動給炭機  
重油バーナー  
瓦斯バーナー

御申込次第  
型録進呈

重クロム酸カリ  
重クロム酸ソーダ  
無水クロム酸  
酸化クロム  
珪酸カリ  
珪酸ソーダ  
珪酸ソーダTR  
珪酸ソーダTT  
メタ珪酸ソーダ  
次亜磷酸石灰

過マンガン酸カリ  
スパークリングサンド  
(硬水軟化劑)  
苛性カリ  
硫酸アルミニウム  
無水精製硫酸ソーダ  
はやかため液用  
セイレン防水液用  
(セメント)  
硫酸  
グリセロ磷酸石灰  
群

亞黃赤硫磷  
磷化石  
磷  
亞鉛華各種  
リトホン各種

鉛  
磷  
磷  
鐵  
磷  
磷  
亞鉛華各種  
リトホン各種

クロム鐵  
素鐵  
硫化亞鉛  
光明丹各種  
リサーチ各種  
バリウム各種  
硝酸カリ各種  
沃度及沃度化合物  
妻木式ワニス各種



營業所 東京市本郷區駒込東片町一五七番地 電話小石川(58)代表1135番

## 日 本 製 煉 株 式 會 社

本社工場 東京市江戸川區小松川一ノ一 電話 城東 (63) 668・669・696・697  
 第二工場 東京市江戸川區小松川一ノ三 電話 城東 (68) 735番  
 大阪工場 大阪市大正區泉尾濱通三ノ七 電話 泉尾 2231・2185番  
 龜戸工場 東京市城東區龜戸町九ノ二〇〇 電話 城東 (68) 1118・1119番  
 郡山工場 福島縣郡山市高南 電話 郡山 173・868番

# 早 稲 田 應 用 化 學 會 報

第 18 卷 第 1 冊 昭和 16 年 3 月 第 46 號

## 〔 報 文 〕

(早稲田大學理工學部應用化學科) (昭和 16 年 1 月 28 日受理)

### 〔 1 〕 酸性白土屬粘土の酸性度並に酸性機構に就て

#### (第 4 報) 中性鹽溶液のカチオンの減少量と溶出成分量

山 本 研 一

白土の酸性が中性鹽溶液處理に依り白土中の溶出し易き  $Al$  と中性鹽のカチオンとの間の單なる置換作用に因るものなれば、此兩者の間には當量關係が成立せざる可らず。又化學反應としての諸關係が成立するを要す。然るに白土酸性に就て置換説を主張せられ此問題に就て種々實驗報告せられし前記岡澤氏すら中性鹽のカチオンと溶出アルミナ量其他の成分の間には當量關係全く成立せず、其理由として白土に依る中性鹽のカチオンの吸着作用惹起せらるゝ事に因ると結論せられたり。又前記奥野氏は中性鹽溶液のカチオン平衡濃度と單位重量の白土に依り吸着せられしカチオンの間にはフロインドリッヒ氏の吸著式が成立し且溶出せし  $Al$  イオンも亦同氏式に合致する事より白土の酸性は吸著の結果なりとして詳細實驗結果を報告せられたり(文獻前出、第 1 報中)。本問題に就て予も多數同様なる實驗を反覆施行したるも今其一々の記載は却て繁雜なれば本報に於ては 1~2 の實驗結果を擧ぐるに止むべし。

#### 鹽化バリウム溶液に就て實驗したる場合

中性鹽溶液としては鹽化カリはカチオンの定量困難なれば鹽化バリウム溶液を使用したり。鹽化バリウム溶液の濃度を次表に示す如く種々變更して之等溶液を各回 250 cc 宛取り之に前記糸魚川白土(黃)の  $105^{\circ}C$  に乾燥せるもの 5.0 g を添加し特別製共口硝子罫、内容 500 cc 中に入れ  $25^{\circ}C$  の恒温水槽中に沈降して 120 分廻轉攪拌し平衡に達せしめ、後濾過し透明濾液の全量を測り、其一部は之を  $N/10$   $KOH$  溶液を以て滴定して其酸性度を測定し、一部の濾液は常法に依り其中の  $Ba^{++}$  を定量して其減少量を求め、他の殘部の濾液に就いて溶出せし珪酸、アルミナ以下を常法に依り定量し、之を使用全液量に換算す。實驗結果は第 19 表に一括表記す。

第 19 表中  $Ba^{++}$  の減少量は各濃度の  $BaCl_2$  溶液の原液及處理後の  $BaCl_2$  溶液の一定量中の  $Ba^{++}$  の量を定量して全液量に換算して求めたるものなり。其他の溶出成分量は白土 5.0 g より溶出量なり。尙酸化鐵の溶出量は僅少なりしを以て省略せり。

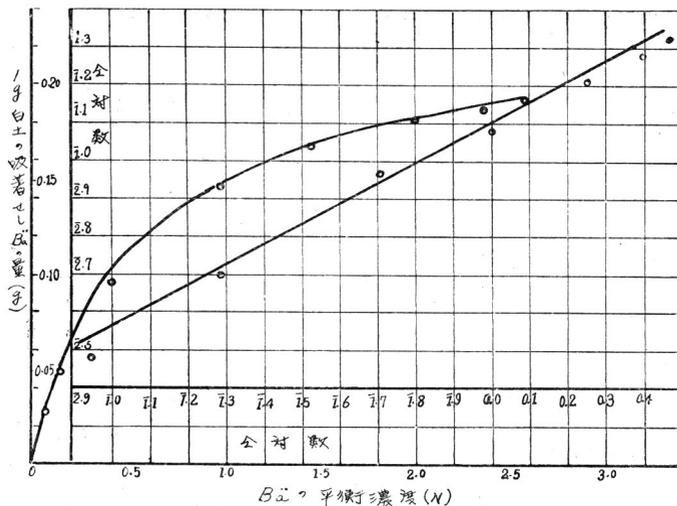
第 19 表の結果より明瞭なるが如く  $Ba^{++}$  の減少量は各濃度の  $BaCl_2$  溶液に於て比較的大なるに拘らず溶出各成分量は極めて少量にして若し此場合當量關係に依り  $Ba^{++}$  の減少量に相當するだけ白土中より各成分が溶出するとせば其溶出量は格段に相違して大ならざる可らず。殊に白土酸性に關係ある  $Al^{+++}$  の溶出量に就て考ふれば、若し  $Ba^{++}$  の減少量に相當して  $Al^{+++}$  が溶出するとせば其溶出量は遙に格段に大ならざる可らず。故に

第 19 表 酸性白土の鹽化バリウム溶液處理後の Ba<sup>++</sup> イオン減少量と濾液の酸性度並に溶出各成分量

	BaCl <sub>2</sub> 溶液の濃度 (N)	平衡後の Ba <sup>++</sup> の濃度 (N)	Ba <sup>++</sup> の減少量 (g)	溶出 SiO <sub>2</sub> 量 (g)	溶出 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 量 (g)	溶出 Al <sup>+++</sup> (g)	溶出 CaO 量 (g)	溶出 Ca <sup>++</sup> (g)	溶出 MgO (g)	溶出 Mg <sup>++</sup> (g)	全濾液を中和するに要する N/10 KOH (cc)
(1)	0.082	0.073	0.1425	0.0065	0.0091	0.0048	0.0013	0.0009	0.0013	0.0008	10.0
(2)	0.171	0.156	0.2500	0.0069	0.0102	0.0054	0.0017	0.0012	0.0015	0.0009	12.5
(3)	0.434	0.405	0.4852	0.0073	0.0115	0.0060	0.0018	0.0013	0.0016	0.0010	15.0
(4)	1.009	0.976	0.7310	0.0077	0.0125	0.0066	0.0020	0.0014	0.0017	0.0010	15.8
(5)	1.486	1.448	0.8385	0.0080	0.0138	0.0073	0.0023	0.0016	0.0018	0.0011	16.1
(6)	2.055	2.003	0.9050	0.0085	0.0139	0.0074	0.0025	0.0017	0.0020	0.0012	16.2
(7)	2.418	2.361	0.9315	0.0087	0.0140	0.0074	0.0027	0.0019	0.0020	0.0012	16.2

第 20 表 酸性白土の Ba<sup>++</sup> 吸着量と平衡濃度

	平衡後の Ba <sup>++</sup> の濃度 (N)	同 對 數	1g の白土に依り吸著せられし Ba <sup>++</sup> の量 (g)	同 對 數
(1)	0.073	2.8633	0.0285	2.4548
(2)	0.156	1.1931	0.0500	2.6990
(3)	0.405	1.6075	0.0965	2.9845
(4)	0.976	1.9894	0.1462	1.1650
(5)	1.448	0.1608	0.1677	1.2247
(6)	2.003	0.3017	0.1810	1.2577
(7)	2.361	0.3731	0.1863	1.2702



第 10 圖 白土の Ba<sup>++</sup> 吸着量と平衡濃度

本實驗の結果より Ba<sup>++</sup> の減少量は何等か他の原因に因ると考ふる事が妥當なり。此處に於て若し假りに Ba<sup>++</sup> が白土に依り吸著せらるゝと考へて上記中の Ba<sup>++</sup> の減少量より單位重量の白土に依り吸著せらるゝ Ba<sup>++</sup> の量を換算して求め、一方 Ba<sup>++</sup> の平衡濃度を測定したるに其結果は第 20 表に示すが如し。

第 20 表の結果を圖示すれば第 10 圖の如し。

即ち第 20 表及第 10 圖に依り明かなるが如く BaCl<sub>2</sub> 溶液を使用しして酸性白土を處理する場合には、

Ba<sup>++</sup> の最終濃度と單位重量の白土に依る Ba<sup>++</sup> の減少即吸著量との間にはフロイドリッヒ氏の恒温吸著式に一致せる曲線が得られる事は確實にして、奥野氏報告の通りなり。但し同時に溶出するアルミナ量に就ては必ずしも同様な拋物線を得られざりき。之アルミナと同時に酸化鐵、石灰、苦土、珪酸等を溶出する爲めなるべし。尙中性鹽溶液として鹽化カリ溶液を使用したる場合の處理溫度、處理時間の影響等に關しては前報中に詳記したるが如し。

## 總 括

(1) 中性鹽溶液として鹽化バリウム溶液をとり之を酸性白土と處理して平衡後、 $Ba^{2+}$  の減少量、溶出各成分量を定量したるに  $Ba^{2+}$  の減少量と溶出成分量との間には當量關係成立せず。 $Ba^{2+}$  の減少量は溶出成分量特に溶出  $Al^{3+}$  の量に比するに格段に相違して大なりき。

(2) 次に單位重量の白土に依り吸著せられし  $Ba^{2+}$  の量と最終濃度との關係を求めたるにフロインドリッヒ氏の吸著式に能く適合する事を認めたり。故に酸性白土を中性鹽溶液と處理したる場合中性鹽のカチオンの減少量に關する限り吸著作用が惹起すると考へて誤り無きものと思惟す。

(早稻田大學理工學部應用化學科) (昭和 16 年 1 月 30 日受理)

## 〔2〕 酸性白土屬粘土の酸性度並に酸性機構に就て

### (第 5 報) 酸性白土中のアルミニウム化合物と白土本體 より酸性の考察

山 本 研 一

前諸報に詳記したる實驗結果より白土の酸性に關係ある成分としては白土中に存在する Al 及 Fe の化合物なる事は明瞭なれど、更に本報に於ては之等 Al 及 Fe の化合物の形態を推定せんとして種々の濃度の稀酸に對する溶解度を測定したり。比較的高濃度の種々の濃度の酸に對する酸性白土の溶解度に就ては別に詳細實驗報告し置きたり(工化, 昭 9, 414)。其結果に依れば酸性白土中のアルミナは殆んど全く珪酸と化合して結晶性珪酸アルミニウム水化物として白土本體を構成する事が判明し居れり。又種々の濃度の稀アルカリ並に濃アルカリ溶液に對する酸性白土の溶解度に就ても既に詳細實驗結果を記述せり(工化, 昭, 8, 1141; 昭, 9, 595)。即ち酸性白土中のアルミナは殆んど全部が珪酸と化合し居り、アルカリ溶液濃度が或濃度に増大するに及びて初めて珪酸と共にアルミナが溶出せらるゝに至るものなり。但し酸性の白土に於ては比較的低濃度のアルカリ溶液に依りてもアルミナを容易に溶出し來るものなり。本報に於ては白土酸性の觀點より酸性白土中のアルミナに就て更に考察し、又白土の本體より酸性の問題を考察すべし。

#### I. 酸性白土中のアルミニウム化合物に就て

酸性の白土は中性鹽溶液處理に依り容易に Al イオン及 Fe イオンを溶出し來る。而して其量はアルミナ及酸化鐵として白土全量に對し僅に 0.4% 内外なり。又白土中のアルミナ全量に對し溶出アルミナ量は約 2.5%、溶出酸化鐵は白土中の酸化鐵全量に對し約 0.5% なり(第 3 報中に詳報)。故に酸性の白土中に於ては之等各成分は少くも 2 種の形態にある事が推定せらるゝなり。本項に於ては中性鹽溶液の代りに稀薄なる種々の濃度の稀酸を用ひて之等成分の溶出程度を觀察したり。次に實驗結果を一括して表記す。

本實驗に使用したる酸性白土は酸性度大なる前記糸魚川白土(黃)にして稀酸としては 1/2 規定以下の稀鹽酸の 100 cc 宛を使用し、之を特別製共口化學硝子製圓筒鏝中に入れ試料白土は稀鹽酸濃度の稀薄なるに従ひ少量加へ稀鹽酸中の純鹽酸に對する試料白土の比を常に同一なる如く添加す。處理溫度は 40°C にして恒温水槽

中に処理容器を沈降して該繊を縦に廻轉攪拌せり。4 時間振盪後濾過し濾液中のアルミナ及酸化鐵を常法に依り定量し、殘白土には再び稀酸を加へ反覆して處理を繼續し、溶出量微量になる迄之を繰り返す。溶出酸化鐵の量は容量法に據り、規定過マンガン酸カリ溶液の cc 數を以て示す。1 cc の規定過マンガン酸カリ溶液は 0.76 mg の  $Fe_2O_3$  に相當す。

第 21 表 各種濃度の稀鹽酸處理に依り溶出するアルミナ及酸化鐵の溶出率

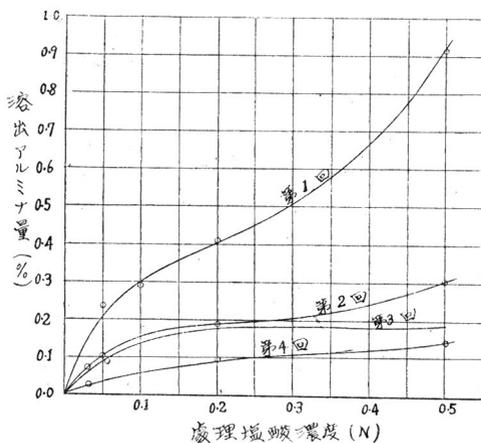
(1)  $Al_2O_3+Fe_2O_3$  含量 (試料白土に對する溶出率 %)

處理回数	N/30 (%)	N/20 (%)	N/10 (%)	N/5 (%)	N/2 (%)
第 1 回	0.07	0.26	0.29	0.41	0.91
第 2 回	0.07	0.11	—	0.19	0.31
第 3 回	0.05	0.09	—	0.19	0.19
第 4 回	0.025	0.018	—	0.095	0.15
第 5 回	—	—	—	0.095	0.099
第 6 回	—	—	—	0.095	0.099
第 7 回	—	—	—	0.095	0.099
第 8 回	—	—	—	0.095	0.079

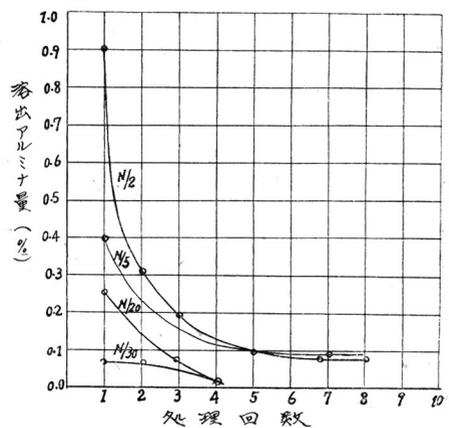
(2)  $Fe_2O_3$  (1g 白土に對する規定  $KMnO_4$  溶液の cc 數)

第 1 回	—	—	0.95cc	—	—
第 2 回	0.60	0.62	0.73	0.73	0.74
第 3 回	—	—	0.68	—	—
第 4 回	—	—	0.70	—	—
第 5 回	—	—	0.73	—	—

上表の結果より溶出アルミナ及酸化鐵の量を計算して圖示するときは第 11~14 圖に示すが如し。

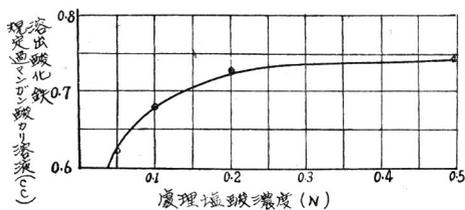


第 11 圖 稀薄鹽酸處理に依り酸性白土より溶出するアルミナの鹽酸濃度に依る影響

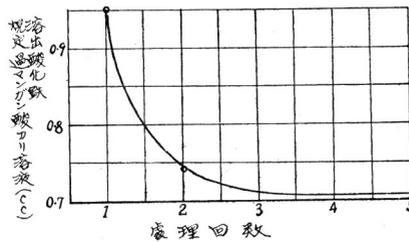


第 12 圖 稀薄鹽酸に依る白土の反覆處理に於て毎回溶出するアルミナの溶出量と處理回數の關係

上記實驗の結果より酸性白土中のアルミナ及酸化鐵は中性鹽溶液處理の場合と同様に稀酸に依り極めて容易に作用溶出せられ、且アルミナの溶出曲線には反曲點を生ずれども、酸化鐵の場合には反曲點無く容易に平衡



第 13 圖 稀薄鹽酸處理に依り白土より溶出する酸化鐵の鹽酸濃度に依る影響



第 14 圖 稀薄鹽酸に依る白土の反覆處理に於て毎回溶出する酸化鐵の溶出量と處理回数の關係

に達する事、判明せり。稀アルカリ溶液處理の場合は別に報告したる如く、酸性度高き白土程、稀アルカリ溶液に依りても溶出するアルミナ量著しく大なり（工化，昭，8，1141）。

之等の事實より酸性のある白土中の Al も亦少くも 2 種の形態にて存在し、一は白土の結晶本體を爲す結晶性珪酸アルミニウム水化物を形成し、他の少量の Al は稀酸、稀アルカリ、中性鹽溶液にて容易に溶出せられ易き結合弱き矽珪酸化合物或は極端に想像すれば遊離狀の含水アルミナ ( $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ ) の形態にて共存する事も推定せらるゝなり。何んとなれば稀酸に依るアルミナの溶出曲線に反曲點を生ずる事は稀酸の濃度が增大するに従ひ結合弱きアルミナの溶出率を漸次増大し、稀酸の濃度が一定濃度以上に及びて初めて白土の結晶本體を爲す結晶性珪酸アルミニウム水化物中のアルミナを漸次分解しアルミナを溶出するものと考察し得べし。然るに白土中の酸化鐵は礦物顯微鏡的に殆んど大部分が非晶質含水酸化鐵として共存するを以て其稀酸に依る溶出曲線はアルミナの場合と相違するものなり。酸性白土中に遊離アルミナの存在肯定の實證は困難なるもアルミナに極めて其性質が類似する酸化鐵は顯微鏡的にも大部分非晶質の形態にて存在し、白土の中性鹽溶液處理後の濾液中には必ず溶出し、而も其溶出量はアルミナ溶出量が減少すると共に次第に酸化鐵の溶出量を増加する事實よりするも、白土中の Al の一部が含水アルミナとして存在すると考へても必ずしも不當に非ざる事が推定せらる。尙之に關しては更に次報に他の實驗結果を記述すべし。

要するに本實驗の結果より酸性の白土中には Al も亦少くも 2 種の形態にあるものと推定し得べく、中性鹽溶液、稀酸、稀アルカリ溶液にて作用溶出せらるゝ Al は結合弱き形態のアルミニウム化合物なる事は確實なりとす。

## II. 白土本體より酸性の考察

酸性白土屬粘土の本體に就て著者は其結晶本體としては  $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$  なる實驗式を有する結晶性珪酸アルミニウム水化物にして此結晶體の表面層に非晶本體たる非晶質含水珪酸を多量に緊密に結合し居るものと思惟し居れり。而して酸性白土としての價値は寧ろ後者即ち非晶質含水珪酸の質と量とに據るものと思惟し居れり（工化，昭，9，595）。

一方酸性白土屬粘土の X 線研究に就ては別に報告したるが（工化，昭，6，680；昭，7，1218）。X 線的には何れの酸性白土も皆同一の結晶珪酸アルミニウム水化物を結晶本體とし、白土の酸性の大小、有無に關係無く、X 線スペクトル線は全く同一なり。又白土の酸性度を中性鹽溶液の反覆處理に依り全く消失せしめたるものも亦其 X 線スペクトル線は全く同一なり。又酸性白土屬粘土の光學的性質も白土の酸性度の大小、有無に關係無く、酸性の白土を中性鹽溶液にて處理して其酸性度を除去せしめたるもの光學的性質も全く原白土と同一なり。

更に酸性白土屬粘土の吸着乃至脱色力に就ても、白土の所謂活性度即ち石油、油脂類に對する吸着力は白土

の酸性度には全く無関係なり。即ち酸度強き白土も亦酸度全く無き白土或は反對にアルカリ性の白土に於ても吸着力大なる場合あり。又其反對の場合も生ず。要するに白土の酸性は結晶本體には無関係にして酸性の白土中に偶々共存する少量のアルミニウム化合物に直接関係し居る事は確實なるが、一方白土中の非晶質含水珪酸との間に何等かの関係無きか。之に就ては別の方面より種々實驗したる故、次報に記載すべし。

## 總 括

(1) 酸性の白土は中性鹽溶液處理に依り容易に Al 及 Fe イオンを溶出す。故に稀薄なる酸に依り之等成分の溶出程度を知り白土中の之等成分殊に Al 化合物の形態を推定せんとして、各種濃度の稀薄鹽酸溶液に對する白土中のアルミナ及酸化鐵の溶解度を測定したり。

(2) 酸性を呈する白土中のアルミナ及酸化鐵は中性鹽溶液處理の場合と同様に稀薄酸に依り極めて容易に作用溶出せられ、且アルミナの溶出曲線には反曲點を生ずれども、酸化鐵の場合には反曲點無く容易に平衡に達す。又別に報告したる如く酸度高き白土程、稀アルカリ溶液に依りても溶出するアルミナ量著しく大なり。

(3) 之等の事實より酸性の白土中の Al も亦少くも 2 種の形態にて存在し一は白土の結晶本體を爲す結晶性珪酸アルミニウム水化物を形成し、他の少量の Al は稀酸、稀アルカリ又は中性鹽溶液にて極めて容易に溶出せらるゝ結合弱き矽珪酸化合物或は極端に想像すれば遊離狀の含水アルミナの形態にて共存する事も推定せらる。

(4) 酸性白土屬粘土の本體は著者の見解に據れば結晶性珪酸アルミニウム水化物を結晶本體とし之に種々の割合に其表面活性層として非晶質含水珪酸を緊密に結合し居るものと推定し、且酸性白土としての價值は此非晶質含水珪酸の質と量に據るものと思し居れるが、X 線的には何れの酸性白土も皆同一結晶性矽珪酸礦物を含有し、白土の酸性の大小、有無に關係無く、又酸性の白土を中性鹽溶液處理に依り其酸度を除去するも X 線スペクトル線は全く同一なり。光學的性質に就ても同様なり。又酸性白土の石油、油脂類に對する吸着力も白土の酸性に無関係なり。故に白土の酸性は結晶本體には無関係にして白土中に存在する少量の結合弱き Al 化合物に直接関係し居る事確實なり。

(早稻田大學理工學部應用化學科) (昭和 16 年 1 月 10 日受理)

## 〔3〕 無機凝膠體の凍結に関する研究 (第 1 報)

### 化學分析に於ける凝膠狀沈澱凍結の應用

宇 野 昌 平

#### I. 緒 言

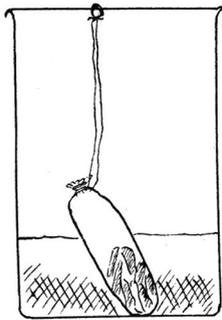
アルミニウム、鐵其他の種々な金屬の水酸化物、炭酸鹽、鹽基性醋酸鹽等の沈澱は一般に化學分析に於て取扱ひ難いものとしてよく知られてゐる處である。著者は此の種の無機凝膠體を凍結させると包含されてゐた水が凍る際に凝膠體の組織が破壊され更に強壓力で押し付けられて粒狀乃至粉狀に變ることを知り(工業化學雜誌 43, 475, 1940)種々な方面からその應用の研究を行つてゐるが、その研究の一部として化學分析上の應用

を試みたので茲に報告せんとするものである。

化學分析に於て所謂凝膠狀沈澱の取扱はれる場合を挙げると、金屬の水酸化物、炭酸鹽、鹽基性醋酸鹽、磷酸鹽、硫化物等があり、其他近頃多く出現した有機試薬による金屬の沈澱にも凝膠状になる場合がある。茲に凍結の應用を試験したのはその中の極く小部分であるが後に述ぶる如く各方面に應用の可能性を充分認め得た。

## II. 水酸化鐵沈澱の凍結

鹽化第二鐵の 0.1 M 及び 0.3 M の 2 種の溶液を調製し 10 ml 又は 25 ml をピペットで採り鹽化アンモニウムを少量加へ水 200 ml で稀釋し、之に 6 N アンモニア水を加へて水酸化鐵の沈澱を得、濾過、洗滌し、灼熱後秤量する通常の鐵の定量方法と、之と同様にして得た沈澱を傾瀉法で 2~3 回洗滌した後、冷凍機を利用して  $-20^{\circ}\text{C}$  附近に冷却し凍結させた後之を取り出し、融解後、濾過洗滌し灼熱後秤量する方法とを比較した。此の場合凍結により容器の破損することは第 1 圖の様な方法で完全に防ぐことが出来た。即ちゴム製の小さい袋(指サック利用)の中に鉛板の薄片を入れて、口を糸で堅く縛り沈澱物中に浸漬するものである。之によつて凍結の際の膨脹はゴム袋の爲に緩和され容器の破損することはない。今その測定結果を掲げる。



第 1 圖 凝膠狀沈澱の凍結方法

實驗 II は水酸化鐵沈澱を作る前に硫酸ナトリウムを溶解して置き沈澱の凍結に於て之が包含されるかどうかを試験したものである。又實驗 IV は水酸化鐵沈澱が多い場合で普通の方法では 11 cm 濾紙で  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  として漸く 0.25 g 位まで濾過し得るのであるが凍結法では沈澱の容積が著しく小さくなるから 0.6 g 位まで充分取扱へることを知つた。然し第 1 表を通覽するに概して凍結法を應用した

場合は誤差が大きい様であるが一方に偏しては居ない事が見られる。猶濾紙上に於て熱湯による洗滌を 5 回行ふに要した時間を常法と凍結法とに就いて比較するに概して兩法に大なる差なく僅か凍結法が速かであつた。

第 1 表 水酸化鐵沈澱の凍結實驗

實驗 番 號	鹽 化 鐵 溶 液	酸 化 鐵 重 量	
		常 法 (g)	凍 結 法 (g)
I	0.1 M 溶液 25 ml	0.1881	0.1890
		0.1878	0.1881
		0.1884	0.1083
		0.1880	0.1885
II	0.1 M 溶液 25 ml 硫酸ナト リウム 5 g 添加	—	0.1879
		0.1886	0.1884
		0.1888	0.1881
		0.1889	0.1890
III	0.3 M 溶液 10 ml	0.1884	0.1885
		0.2257	0.2258
		0.2255	0.2260
IV	0.3 M 溶液 25 ml	0.2254	0.2251
		—	0.5617
		—	0.5614
		—	0.5621
		—	0.5612
—	0.5615		

## III. 水酸化アルミニウム沈澱の凍結

次に水酸化アルミニウムに就いて同様な實驗を行つた。先づアンモニウム明礬の溶液から任意量を採つてアンモニウアに依つて水酸化アルミニウムの沈澱を作り常法と凍結法とを比較した。その結果は第 2 表の通りで

ある。沈澱を5回洗滌するに要する時間は前回の水酸化鐵の場合には兩法に大差を認めなかつたが水酸化アルミニウムの場合には凍結したものが遙かに速くその効果を一層認めることが出来た。

第2表 水酸化アルミニウム沈澱の凍結實驗

		酸化アルミニウム重量	
		常法 (g)	凍結法 (g)
第1回實驗	第1號溶液 25 ml	0.2558	0.2548
		0.2549	0.2556
		0.2548	0.2553
		0.2556	0.2551
		—	0.2550
	—	0.2558	
	洗滌時間	25~35分	13~17分
第2回實驗	第2號溶液 25 ml	0.1317	0.1318
		0.1318	0.1316
		0.1317	0.1324
		0.1313	0.1320
		—	0.1323
	—	—	
	洗滌時間	45~60分	13~18分

凍結に依つて沈澱の容積が著しく縮小されるから 11 cm 濾紙で幾何の水酸化アルミニウムを取扱ひ得るかを知らる爲アンモニウム明礬の結晶を 8g 迄取つて酸化アルミニウムの定量を行つて第3表の如き結果を得た。即ち常法では  $Al_2O_3$  として 0.15~0.20 g 位の水酸化アルミニウムを濾過並びに洗滌するのが限度であるのに對して凍結法では  $Al_2O_3$  として 0.9~1.0 g 位までを充分取扱ひ得ることを知つた。

#### IV. 鹽基性醋酸鐵沈澱の凍結

以上の實驗により凝膠狀沈澱は凍結によりその容積を著しく減じ濾過、洗滌に好都合で定量分析上の操作法として利用し得ることを知り得た。沈澱の容積が著しく縮小されるか

ら同じ大きさの濾紙で2倍乃至數倍の沈澱を取扱ひ得られる。従つて分析結果の精度をそれだけ高めることが

第3表 アンモニウム明礬の分析結果

	試料採取量 (g)	$Al_2O_3$ 重量 (g)	$Al_2O_3$ 含量 (%)	5回洗滌所要時間
1	1.0923	0.1266	11.59	12~4分
2	1.0891	0.1259	11.56	
3	1.0325	0.1206	11.68	
4	2.0368	0.2377	11.67	
5	2.0241	0.2352	11.62	13~6分
6	2.0455	0.2383	11.65	
7	2.8496	0.3280	11.51	
8	2.8746	0.3303	11.49	18~20分
9	2.9724	0.3445	11.59	
10	4.0488	0.4644	11.47	
11	3.9853	0.4619	11.59	18~20分
12	3.9531	0.4554	11.52	
13	6.0001	0.6960	11.60	
14	6.1042	0.7032	11.52	20~25分
15	6.0008	0.6973	11.62	
16	8.0025	0.9323	11.65	
17	8.0009	0.9257	11.57	20~25分
18	8.0009	0.9209	11.51	

出来る。

然し凝膠狀沈澱を取扱ふ場合は上の様なそれ自體を定量する場合に限らず目的物を溶液中に残し他物を凝膠狀沈澱として濾し去る様な場合もあるわけである。著者は後の場合の例として 鐵の中にある微量のニッケルを定量する時、鐵を鹽基性醋酸鹽として沈澱させ濾液中からニッケルを定量する方法に凍結法を應用して見た。試料溶液は 0.3 M 鹽化第二鐵溶液 25 ml に 0.1 M 硫酸ニッケル溶液 10 ml を加へたもので、之は Ni 12%、Fe 88% の合金の 0.47 g を酸に溶解した場合に相當する。一般に多量の鐵の中にある少量の他金屬を分離する場合に鐵の沈澱するを以て目的の金屬のみを沈澱させることが出来れば好都合であるが、豫め鐵を完全に除くか或はある程度まで減じて置くことの必要が屢々起る。本實驗は斯かる場合の例として行つたものである。即ち鐵ニッケル混合溶液に對して鹽基性醋酸法を行つて鐵を沈澱させ傾瀉法を 2 回行つて凍結させ融解後沈澱を濾紙上に移してよく沈滌し沈澱を再び鹽酸に溶かして鹽基性醋酸法を繰返へした。毎回の濾液又は洗液よりデメテルグリオキシム法でニッケルを定量した結果が第 4 表であるが之によつて  $Fe_2O_3$  として約 0.59 g の沈澱も凍結法によれば再沈澱法の必要な迄に完全に洗ひ得ることが知り得られた。傾瀉法を 2 回行つたのは凍結し易い様に母液中の鹽類を稀釋する目的をも兼ねたが始めから液を薄めて凍結させれば特に傾瀉濾過を要しないかとも考へられる。

## V. 考 察

以上記した 2~3 の實驗から化學分析上に凍結法を應用し得るものと考へられるがその利點は濾過並に洗滌が容易でその所要時間を短縮し得ること、一定の大きさの濾紙で遙かに多量の凝膠狀沈澱を處理し得ること、従つて試料を多く取つて結果の精度を高め得ること等であるが一方に冷凍機を有すること凍結並に融解の時間を要すること等の不利な點もある。

然し冬期寒冷な地方に於ては屋外に置くのみで凍結し得るであらうし、又凍結を夜間行へば其後の洗滌の速かなこと及び再沈澱法の不要等の簡單なる點もあるから分析結果を得る迄に特に多くの時間を必要とすることにはならぬであらう。要するに本實驗は 2~3 の例を行つたに過ぎないが更に實際の場合に就き研究を行つたならば工場や分析室等に適する特殊な分析法が得られるものと考へる。

## VI. 總 括

化學分析上取扱はれる凝膠狀沈澱の凍結に関する實驗を行ひ 2~3 の考察を行つた。

附記 本實驗には助手外山源治君を煩はした。茲に記してその勞を謝す。

第 4 表 鹽基性醋酸鐵沈澱の凍結による  
ニッケル鹽の分離

	A (mg)	B (mg)	C (mg)
傾瀉法第 1 回濾液中の Ni 量	41.2	40.8	42.5
“ 第 2 回 “	10.1	11.0	10.3
凍結後の洗滌中の Ni 量	5.6	4.6	3.5
再沈澱凍結後の “	0	0	0
合 計	56.9	56.4	56.3

(早稲田大學理工學部應用化學科研究室) (昭和 16 年 2 月 25 日受理)

## [ 4 ] Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系 化合物の X 線的研究

秋 山 桂 一

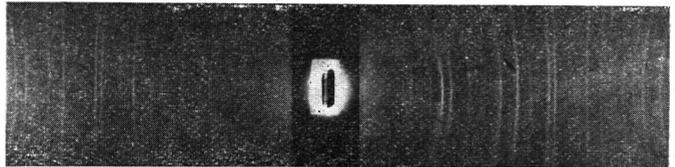
カルシウムフェライト及カルシウムアルミノフェライトの研究はセメント化學に於てかなり重要な問題に屬す。これに關する研究は近來漸次多くなつて來たが顯微鏡的に或は又 X 線的には行はれた諸研究は尙未だ研究の餘地がある。著者は以前よりセメントを構成する化合物の X 線的研究を進めつゝあつたが最近本題研究の部分が纏つたのでこれを報告する。酸化鐵成分を含む化合物の研究には先づ基礎的に酸化第二鐵の X 線的研究を必要としたので先づ之を簡單に行ひ次で石灰、酸化鐵、アルミナ等を含む各種化合物を合成し夫等の X 線的研究を行つた。以下簡單に記述したい。

### Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の X 線分析

酸化鐵の加熱變化の研究は多數の學者により行はれて居る。酸化鐵には FeO, FeO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等があるが、著者の知りたい事は Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を加熱する場合、これが X 線的に如何なる變化をなすかと云ふ事である。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は單に加熱するのみに於て 1,000°C 以上に於て Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ⇌ 2FeO + O の様な變化を起し、更に周圍の氣流が還元性であるなら一層容易に金屬鐵に還元されて行く事はよく知られて居る。著者が目下行ひつゝあるセメントの研究實驗に於ては大體酸化状態に於て加熱するか、或は又還元状態に加熱するとしても同時に石灰の共存のもとに於て行ふ場合が多い。セメントの化學成分範圍は、石灰は大體 30% 以上の場合が多く且つ酸化鐵は極めて少ない場合が多いので、酸化鐵のみが遊離して存する様な場合は殆どない。従て爰では單に Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を稍酸化状態に加熱したものに就き X 線分析を行ひ其の廻析線、格子面間距離等を決定するに止めた。

酸化鐵に就ては著者と同じ様な目的のもとに山内俊吉氏(窯協, 昭 12, 45, 279) が研究を行つて居る。

著者は先づ純藥品「酸化第二鐵」を其儘 X 線分析を行ひ、次で之を 1,100°C に 1 時間白金ルツボ中に於てガス爐で略酸化状態に加熱したものの X 線分析を行ひ兩者を比較した。第 1 圖及第 1 表は其等の結果であるが、これに依ると燒かぬものも、燒成したものも全く同一であり、従て此の程度の加熱では結晶變化なき事を確認した。1,100°C 以上の高温加熱は必要ない様に考へられるので省略した。



第 1 圖 酸化鐵の X 線寫眞

酸化鐵は α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と同一結晶形であ

るが格子面間距離が幾分ずれて大きくなつて居る。

### CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系化合物の合成並に X 線的研究

#### I. カルシウムフェライトに關する從來の研究

カルシウムフェライト即ち亞鐵酸石灰鹽はポルトランドセメントの一組成化合物として古くより考へられて居たが、ポルトランドセメント中の酸化鐵が以前はフラックスの如く考へられて居たために、この系に關する詳細な研究は比較的少ない。H. O. Hofmann & W. Mostwitsch 兩氏は 1909 年に CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の合成に成功し、次で S. Hilpert & E. Kohlmeyer 兩氏 (Ber. d. Deutsch. Gesellsch, 190, 42, 4581) は次の 6 種の

第 1 表 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の X 線分析結果

線 番 號	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 其のまま			1,100°C 焼成物			線 番 號	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 其のまま			1,100°C 焼成物		
	l <sub>mm</sub>	d(Å)	I	l <sub>mm</sub>	d(Å)	I		l <sub>mm</sub>	d(Å)	I	l <sub>mm</sub>	d(Å)	I
1	12,61	4,74	ff	12,61	4,74	ff	13	37,55	1,66	m	37,55	1,66	m
2	14,28	4,19	m	14,28	4,19	m	14	41,28	1,53	ss	41,28	1,53	ss
3	18,33	3,25	m	18,33	3,26	m	15	42,32	1,50	ss	42,32	1,50	ss
4	20,24	2,96	ss	20,24	2,96	ss	16	46,58	1,38	f	46,58	1,38	f
5	22,02	2,73	ss	22,02	2,73	ss	17	48,68	1,34	s	48,68	1,34	s
6	23,00	2,61	f	23,00	2,61	f	18	51,34	1,28	s	51,34	1,28	s
7	24,37	2,47	f	24,37	2,47	f	19	54,28	1,23	f	53,14	1,25	f
8	25,76	2,35	s	25,76	2,35	s	20	55,63	1,21	s	54,28	1,23	f
9	28,54	2,13	f	28,54	2,13	f	21	57,65	1,18	s	55,63	1,21	s
10	31,57	1,94	ss	31,57	1,94	ss	22	—	—	—	57,65	1,18	s
11	34,97	1,77	ss	34,97	1,77	ss	23	59,47	1,16	ss	59,47	1,16	ss
12	36,51	1,70	f	36,51	1,70	f	24	63,09	1,11	ss	63,09	1,11	ss

化合物を提出した、即ち 3CaO・Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3CaO・2Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5CaO・3Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO・Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2CaO・3Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO・4Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> である。

然るに Sosman & Merwin 兩氏 (J. Wash. Acad. Sci., 1919, 6, 32) は CaO・Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及 2CaO・Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のみの存在を指摘した。之に就ては Cambell 氏 (J. Ind. Eng. Chem., 1917, 9, 943; 1919, 11, 116) の研究に於ても同様の事が述べられた。然るに其後 R. Nacken & M. E. Grünwald 兩氏 (Sonderduck aus Zement, 1926) は CaO・Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2CaO・Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5CaO・3Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の 3 種の亞鐵酸石灰の存在を主張した。以上諸氏の研究は殆ど全部が顯微鏡に依る觀察を基礎としたものである。然るに近年に至り永井彰一郎, 淺岡勝彦兩氏 (工化, 昭和 5, 33, 408, 513, 595, 749, 914) は専ら化學的方法に依り遊離石灰, 遊離酸化鐵の定量法等を應用して合成研究並に水硬性に關する研究をして CaO・Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2CaO・Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の 2 種のみが存在する事を認めた。

以上の諸研究結果は尙 X 線的方法に依り一層よく認められるべきものと考へる。CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系の X 線的研究は殆ど行はれて居らず本邦では僅かに山内俊吉氏 (窯協, 昭 12, 45, 279) の研究があるのみに過ぎない。著者も亦此の系の化合物の存否と性質に關し顯微鏡, 化學的方法, X 線的方法等を併用し以前より研究を進め合成並に顯微鏡の研究に關しては既に發表したので (秋山, 澤山, 早應化, 昭 8, No. 21, 17) 次に X 線的研究の概要を記述する。

## II. 試料の合成研究

著者はカルシウムアルミネート, カルシウムシリケートの場合同様純酸化鐵と純炭酸石灰とより純試料の合成を企てた。此の場合遊離酸化鐵の定量法は永井, 淺岡兩氏の方法に據つた。即ち CaO・Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の場合は, CaO・Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を溶解する濃度の鹽酸は同時に Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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ない。2CaO・Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の場合は 0.5 N の鹽酸を用ふれば 2CaO・Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は溶解するも遊離の Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は溶解しない。そこで此の點を利用した。又遊離石灰定量法に就ては前記著者の報文に掲載して置いたが, 其の際の指示薬としてはフェノルフタレンでは亞鐵酸鹽の色彩に眩惑されて終點の判別困難であつたのでアルカリブルウ6B を用ひた。著者は CaO・Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2CaO・Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 以外に 3CaO・Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及 5CaO・Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に相當する調合物を作り加熱焼成し其等の存否を確かめようと試みた。焼成に際し酸化鐵は極めて還元され易いのでガス爐を以て十分に酸化状態に加熱を行つた。冷却は何れも爐中放冷法を採つた。著者の合成した條件並に試料は次の如くである。

第 2 表 カルシウムフェライトの合成試料

試料番号	調合物	加熱温度 (°C)	加熱時間 (時)	遊離石灰 (%)	遊離酸化鉄 (%)	化合石灰酸化鉄分子比	フェライト生成率 (%)
T-1-1	CaCO <sub>3</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,250	1	0	tr	1.00	100.00
T-1-2	CaCO <sub>3</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,100	1	0	tr	1.00	100.00
T-2-1	2CaCO <sub>3</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,350	1	0	0	2.00	100.00
T-2-2	2CaCO <sub>3</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,100	1	0	5.83	2.22	94.17
T-3-1	3CaCO <sub>3</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,100	1	15.46	0	2.09	84.54
T-5-1	5CaCO <sub>3</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,100	1	38.41	5.85	2.91	55.74

之等試料の中、薄片作製可能のものに就て顕微鏡観察を行ひ、次で適宜 X 線分析を行つた。

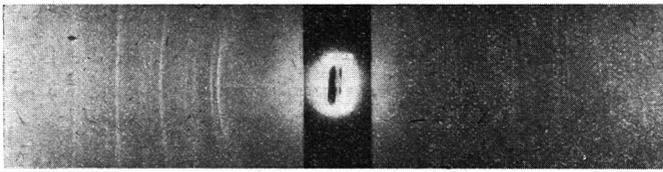
#### IV. X 線分析

著者は T-1-2, T-2-2, T-3-1 の X 線分析を行つた。5CaCO<sub>3</sub>+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の加熱試験に就ては尙詳細の研究が必要と考へるので別の機会に譲る事にした。第 2 表の化合石灰酸化鉄分子比から見ると T-1-2 は完全に CaO・Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> になつて居り、T-2-2 は略 2CaO・Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を形成し、T-3-1 は 2CaO・Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と遊離の石灰とが混じて居る様である。T-5-1 は 3CaO・Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の生成を暗示して居るが、元來前述の遊離石灰定量法は固體溶液になつた CaO を定量する事不可能であるから此の場合一分子の CaO が 2CaO・Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中に溶け込んで居るかも知れず其邊の事は尙一層研究して見なければわからぬ。

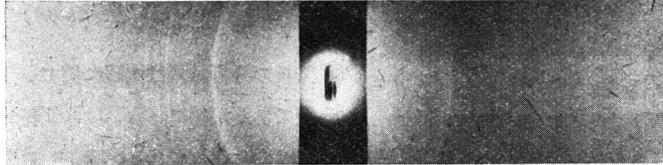
第 3 表 CaCO<sub>3</sub>+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2CaCO<sub>3</sub>+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3CaCO<sub>3</sub>+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 焼成物の X 線分析結果

	T-1-2			T-2-2			T-3-1		
	CaCO <sub>3</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 焼成物			2CaCO <sub>3</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 焼成物			3CaCO <sub>3</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 焼成物		
	l <sub>mm</sub>	d (Å)	I	l <sub>mm</sub>	d (Å)	I	l <sub>mm</sub>	d (Å)	I
1	—	—	—	—	—	—	16.52	3.70	ff
2	—	—	—	—	—	—	19.54	3.12	f
3	—	—	—	20.52	2.95	ff	20.60	2.96	f
4	21.27	2.84	m	—	—	—	—	—	—
5	—	—	—	22.00	2.75	ff	21.85	2.79	f
6	23.06	2.62	ss	23.09	2.64	ss	22.95	2.65	ss
7	24.46	2.48	s	—	—	—	23.75	2.57	f
8	27.68	2.20	m	—	—	—	—	—	—
9	29.62	2.06	m	29.99	2.04	m	29.98	2.05	m
10	31.81	1.93	f	32.37	1.90	s	32.14	1.92	s
11	34.26	1.80	ss	34.05	1.82	m	34.01	1.82	m
12	—	—	—	—	—	—	35.05	1.78	f
13	36.40	1.71	f	36.38	1.71	f	36.38	1.72	m

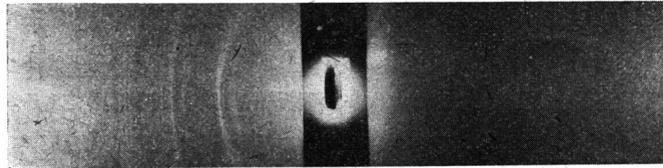
第 3 表及第 2 圖は X 線分析結果である。これに依ると CaCO<sub>3</sub>+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2CaCO<sub>3</sub>+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の各焼成物は異なる廻折線を示して居るが 3CaCO<sub>3</sub>+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 焼成物は 2CaCO<sub>3</sub>+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 焼成物と略同様である。既述の如く化学分析的方法に依り T-1-2 及 T-2-2 は夫々 CaO・Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及 2CaO・Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と考へて差支へなかるべく従て之等の X 線分析結果を以て夫々の化合物の標準と考へたい。T-3-1 は 2CaO・Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の線以外に微か



CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (T-1-2)



2CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (T-2-2)



3CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (T-3-1)

第 3 圖 カルシウムフェライトの X 線寫眞

ながら CaO の廻折線を示して居るので 2CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+CaO と考へられる。而して此の事は化學分析的結果より見ても明らかである。従て 3CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と云ふ化合物は此の場合生成しない様に考へられる、即ち其の存在も大いに疑はしいが此事は T-5-1 の場合に就き尙一層研究する事により明かにする事に出来よう。

**4CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の**

**合成並に X 線分析**

CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 三成分系の研究は W. C. Hansen, L. T. Brownmiller & R. H. Bogue (J. Amer. Chem. Soc., 1928, **50**, 396) 三氏の研究が最も著名である。彼等に依ると此の系に於ては 4CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> なる唯一の化合物存在しこれをブラウミ

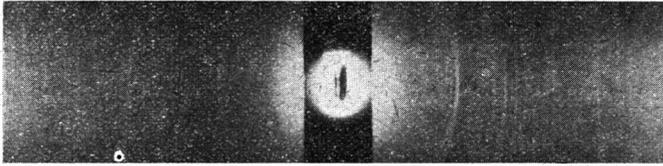
レライト (Brownmillerite) と命名し、從來セメントクリンカー中に發見されて居たセライト (Celite) と同一のものであらうとした。此の事はソラコル氏 (Solaclu, Zement, 1932, **21**, 301) が X 線分析を應用して確め更に又其後 2, 3 の學者に依り確められて居る。本邦に於ては山内俊吉氏 (大日本窯業協會雜誌参照) の系統的研究があり詳細な點が明かになつて居る。

著者は本系に於て 4CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 以外に化合物が存在するか否かは検討せず單に 4CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の合成を行ひ其の光學的性質を検討し更に X 線分析を行つた。化學的性質に就ては既に報告したので (秋山,

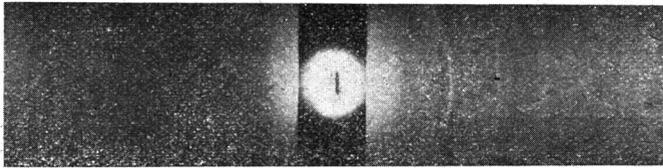
第 4 表 4CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の X 線分析結果

線番號	No. 1		No. 2		No. 3		線番號	No. 1		No. 2		No. 3	
	d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I		d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I
1	3.00	f	—	—	2.86	f	13	1.50	m	1.51	m	1.53	f
2	2.87	f	—	—	2.74	f	14	1.48	f	1.48	m	—	—
3	2.64	f	—	—	2.64	ss	15	1.55	f	1.45	ff	1.45	f
4	2.60	ss	2.41	ss	—	—	16	1.40	f	—	—	1.40	f
5	2.22	ff	2.20	f	—	—	17	1.37	f	—	—	1.37	f
6	2.10	ff	—	—	2.10	f	18	1.34	f	—	—	—	—
7	2.00	s	2.03	f	2.02	m	19	1.30	s	1.28	f	1.31	m
8	1.90	s	1.92	m	1.91	s	20	1.20	f	1.22	ff	1.20	m
9	1.82	f	—	—	—	—	21	1.15	f	1.18	ff	1.14	f
10	1.78	m	1.76	s	1.80	m	22	1.11	f	1.14	ff	1.10	f
11	1.70	f	1.72	f	1.71	f	23	1.09	f	—	—	—	—
12	1.55	s	1.63	f	1.57	m	24	1.07	f	—	—	—	—

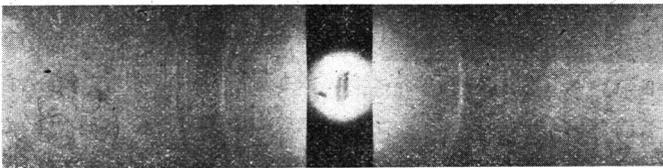
澤山, 早應化, 昭 8, No. 21, 17) 次に X 線分析結果に就き記述する。而して前記報文に掲載した試料を No. 1 とし, 更に試料を追加するため新たに次の如き合成を行つた。即ち著者は  $4\text{CaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  調合物を  $1,300^\circ\text{C}$  に 1 時間ガス爐で焼成した。然る所ルツボ中に於て上部は半融し下部は熔融したものが得られたので



No. 1



No. 2



No. 3

第 3 圖  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  の X 線寫眞

これを夫々 No. 2 及び No. 3 とした。之等 3 種の試料に就き X 線分析を行つた。結果は第 4 表及び第 3 圖の如くである。

3 試料の分析結果は大體に於て一致する様であるが特に No. 1 は比較的良好に線があらはれて居る, No. 1 の格子面間距離は Solacolu, 山内氏等の結果と略一致した。而して本結果は  $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  及カルシウムアルミネートの廻折線と異り獨特のものである。従て此の結果からしても  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  は一つの化合物であると考へる基礎の一つとなす事が出来よう。

著者は今後 No. 1 の廻折線を以て  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  の標準としたい。

附記, 本研究の施行に就ては王子製

紙株式会社よりの研究寄附金に負ふ所大なるものがある, 又實驗に於て大久保美夫氏並に吉川儀隆氏の助力を得た。以上に對し厚く謝意を表する。

## 〔講 義〕

(財団法人古河理化研究所) (昭和 16 年 1 月 10 日受理)

## 〔1〕 プラスチックに於ける諸問題に就て

呂 駟 九

## (1) 緒言—Plastics の發達趨勢

低分子化合物が重合反應に依り樹脂狀物質を生ずる事は古くより化學者に依り知られて居た。例へば Polystyrol 樹脂は 1839 年に Simon により製造せられて居る (Ann. 1839, 31, 267)。然し此樹脂の性能が検討せられ工業材料として着目せられたのは極く最近の事である。

Plastics が化學工業界に重要な地歩を占めるに至つたのは、1909 年に L. Bakeland が Phenol と Formaldehyde を Alkali 縮合劑を用ひて縮合的重合せしめ、無氣泡、無龜裂、不溶不融性樹脂 Bakelite を工業的に得たのに始まる (Ind. Eng. Chem., 1909, 1, 149)。其後、合成方法、加工方法等に不斷の改良が行はれ今日の盛況を呈するに至つた。尿素と Formaldehyde の縮合物は、1918 年に John に依り、1921 年に F. Pollak に依り合成せられ Polloplas と命名せられた (Chem. Ztg., 1924, 48, 560, 582)。この樹脂は無色透明であり美麗に着色し得る爲、幾多の改良と共に今日も重要な用途に供せられて居る。又 Glycerine と無水 Phthal 酸を縮合的重合せしめた Glyptal resin は古く W. Smith に依り發表せられ (J. Soc. Chem. Ind. 1901, 20, 1075)、次々と一聯の Alkyd resins が發達して來た。斯く基礎付けられた縮合的重合樹脂 (熱硬化性) は古き歴史と共に不休の改良と發達が行はれ、多くの新しい樹脂例へば Aniline 樹脂, Furfural 樹脂, Casein 樹脂等が現はれ、實際上 Plastics の代表的地位に居る。

附加的重合樹脂が實用の域に達したのは更に近年の事であるが、一般に分子構造が絲狀をなし熱可塑性を有し且つ各種溶劑に可溶性なる爲、高分子物質の學術的研究の對象として各所に於て研究せられ飛躍的發展を遂げ今日に於ては新しい Plastics として極めて重要な存在となつた。この Plastics は殆ど全部 Acetylene, Ethylene より出發して合成せられ、この方面の化學的研究と共に、1915 年に獨逸に於て醋酸 Vinyl 樹脂が發表せられたのに端を發し、Styrol 樹脂、各種の Vinyl 系樹脂が續々と實用化せられ 1934 年には Acryl 酸系樹脂が現はれた (Schmidt, Gummi-Ztg, 1934, 48 及 Ber., 1935, 725)。又 Buna, Neoprene 等の如き Diene 系合成ゴムもこの Plastics と全く同様の步調を経て今日の盛況を呈するに至つた。

Plastics の分野に於ける他の一群は、天然高分子化合物を化學的に加工變質せしめた熱可塑性物質にして、これに屬する各種の纖維素誘導體、ゴム誘導體は重要な Plastics である。

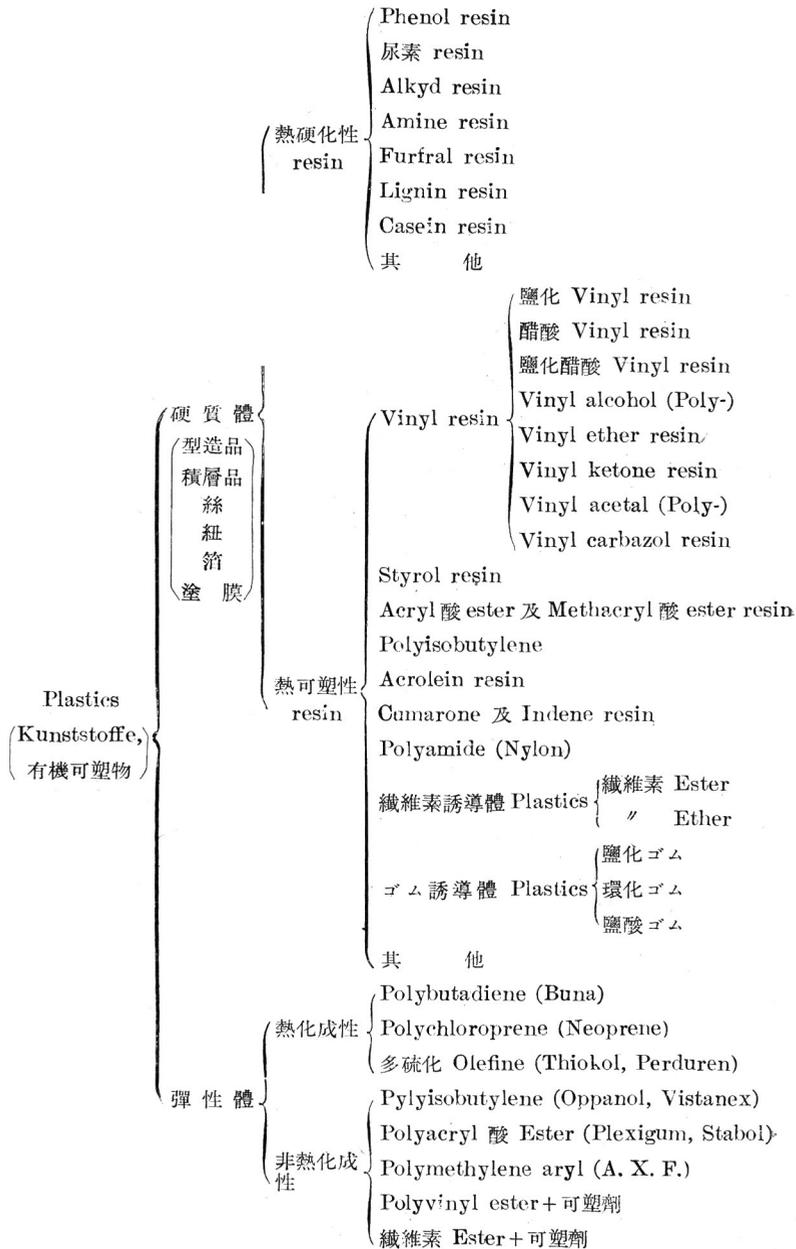
今や實驗室的に合成せられた Plastics は數百を算し、その中實用化されたものも百餘に達する盛況である。新製品の特許も甚だ多數に上り合成技術、加工方法の發達と共に次々と現はれる新製品、新商品名の應接に遑なき有様である。

合成技術の中、最近特に進歩せるものは重合技術である。Plastics の合成の最後の段階を爲す重合技術は最も多くの困難を伴ひ、彼の Buna の製造が重合方法の解決に依り始めて完成した事實を見ても其重要性が想像出来る。重合方法として塊狀重合、乳濁重合、溶液重合、觸媒重合の諸法並加熱法、加壓法、活性光線照射法

等があり、夫々特徴を發揮して居るが近年發達せる共重合又は異重合方法の如きは最も進んだ技術である。共重合とは二種以上の重合性單量體を重合前に混合して同時に重合せしむる事により兩成分を完全に單一の巨大分子中に包容せしめ、全く新しい特徴を有する新製品を製造する方法である。この重合法に依り幾多の新製品が現はれて居るが最も有名なものは、Vinylchloride-Vinylacetate の共重合物 Vinylite 又は Igelit MP, Butadiene-Styrol の共重合物 Buna-S, Butadiene-Acrylnitrile の共重合物 Buna-N 即 Perbunan 等である。この技術は今後更に多方面に應用せらるべく幾分の優秀新製品を産出することと考へられる。

Plastics の加工方法の發達も實に刮目に値する。各種機械の發達により成型技術が進歩して複雑なる製品の

第 1 表 Plastics の 状態別分類



成型も可能となり、又強力なる糸、紐、箔となす外、積層品として又塗膜として多種多様の加工を施し、金属、木材、ガラス、ゴム、其他凡ゆる材料の代用品として使用しつゝある。

以上述べられる事に依り明かなる如く、Plastics 工業は合成ゴム工業、合成繊維工業とは其學術的根據に於ても工業的技術に於ても殆んど一體となつて居るが、他の工業との關係も甚だ多角的である。即、化學用材料（耐水、耐蝕性）、機械製作材料（強靱輕量防音性）、電氣材料（電氣絶縁用、被覆用）、光學材料、裝飾用、塗料、建築材料等として凡ゆる工業の分野と緊密な關係を有すると同時に大化學工業例へば石炭乾溜工業、合成メタノール工業、石炭液化工業、Carbide 工業、石油工業、醱酵工業、人造肥料工業、ソーダ工業等の製品より原料加工薬品を仰ぐのである。

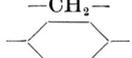
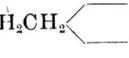
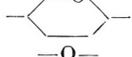
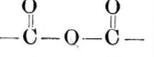
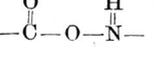
## (2) Plastics の分類と他化學工業との關係

現在知られて居る Plastics の種類は、前述の如く極めて多種多様であつて之を完全に分類することは極めて困難であり、色々な觀點より其分類が試みられて居る。即化學構造上よりの分類、實用的な方面より觀た分類、原料關係よりの分類、物理的性質の相異に依る分類等が試みられて居る。次に主なる Plastics を状態別に分類すれば第 1 表の如くなる。

以上の分類に於ける硬質體は所謂合成樹脂に、彈性體は所謂合成ゴムに屬すべきものであり、製品の處理方法、其他により兩者の何れにも屬せしめ得るものもある。

又、Plastics を其主鎖原子中に於ける構造單位の結合部の原子團の種類に依り分類すれば第 2 表の如くである。

第 2 表 Plastics 主鎖結合部の原子團に依る分類

原子團	名稱	例
—C—C—	炭素結合	種々のヴィニール系樹脂、ゴム
—C=C—	炭素二重結合	ゴム、ネオプレン（初期重合物）
—CH <sub>2</sub> —	モノメチレン結合	ベークライト、ポロパス
	ベンゼン核	(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>  CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> , 1-クレゾール-フォルムアルデヒド重合物
	ピラン核	纖維素、澱粉並其誘導體
—O—	エーテル結合	ポリオキシメチレン、ポリエチレンオキサイド、纖維素、澱粉
	エステル結合	ポリエステル、グリフタル樹脂
	酸無水物結合	ポリ酸無水物
	アマイド結合	蛋白質、ポリアマイド（ナイロン）
—S—S—	硫化物結合	チオコール
—NH—	イミン結合	ポリエチレニミン

以上の他、構造單位の有する基による分類、重合型式に依る分類等多数の試案があるが何れも一長一短がある。

Plastics を其原料の方面より觀察分類する時は、Plastics 工業が如何に他の大化學工業と密接なる關係を有するかが頷かれる。Plastics は、耐化學藥品性、輕量なる事、強堅にして加工容易なる事等數多の特長を有する爲化學工業用機材として獨特の地歩を占め多大なる貢獻を爲しつゝあると同時に、化學工業の中間製品に又

製品を其の原料として居る爲、經濟的にも相互依存の關係にある。主なる大化學工業と Plastics の資源との關係を考察例示すれば第 3 表の如くなる（櫻田：工化附録 22, 114~116 参照）。

以上は主なる Plastics に付き數例を示したもので、Plastics 全分野に互つて考察する時は更に深遠な關係の存在する事が窺知される。殊に近年長足の進歩を遂げつゝある Acetylene 及 Ethylene を出發點とする多種の合成品は何れも Plastics と密接な關聯を有するものにして、次に簡単な検討を試みて見度いと思ふ。

### (3) Acetylene 化學の進歩

Acetylene は三重結合を有する極度に不飽和なガスにして、之より無数の有用なる物質が誘導せられる事は古くより知られて居た。然し Acetylene より誘導せられる諸物質が系統的に研究せられて學問上 Acetylene 化學の分野を拓き、實用上 Acetylene 工業の領域を築き上げ、今日の盛況を來したのは、大戰時並戰後に於ける獨逸の化學者等の血みどろな努力に負ふ所が多い。この問題を解決する爲には、Acetylene 自身の原料に關する解決が要求せられたが、この方面の進歩も極めて顯著である。時を同じうして米國に於ても Nieuwland 教授に依り、銅錯鹽を用ふる Acetylene 重合體が研究せられ、其結果 Vinylacetylene 化合物が工業的に製造せられ、之より數多の有用な材料が得られるに至つた。斯くして Acetylene 又は之より誘導せられる Ethylene より幾多の貴重な人造材料が合成せられて今日の盛況を呈するに至つた。

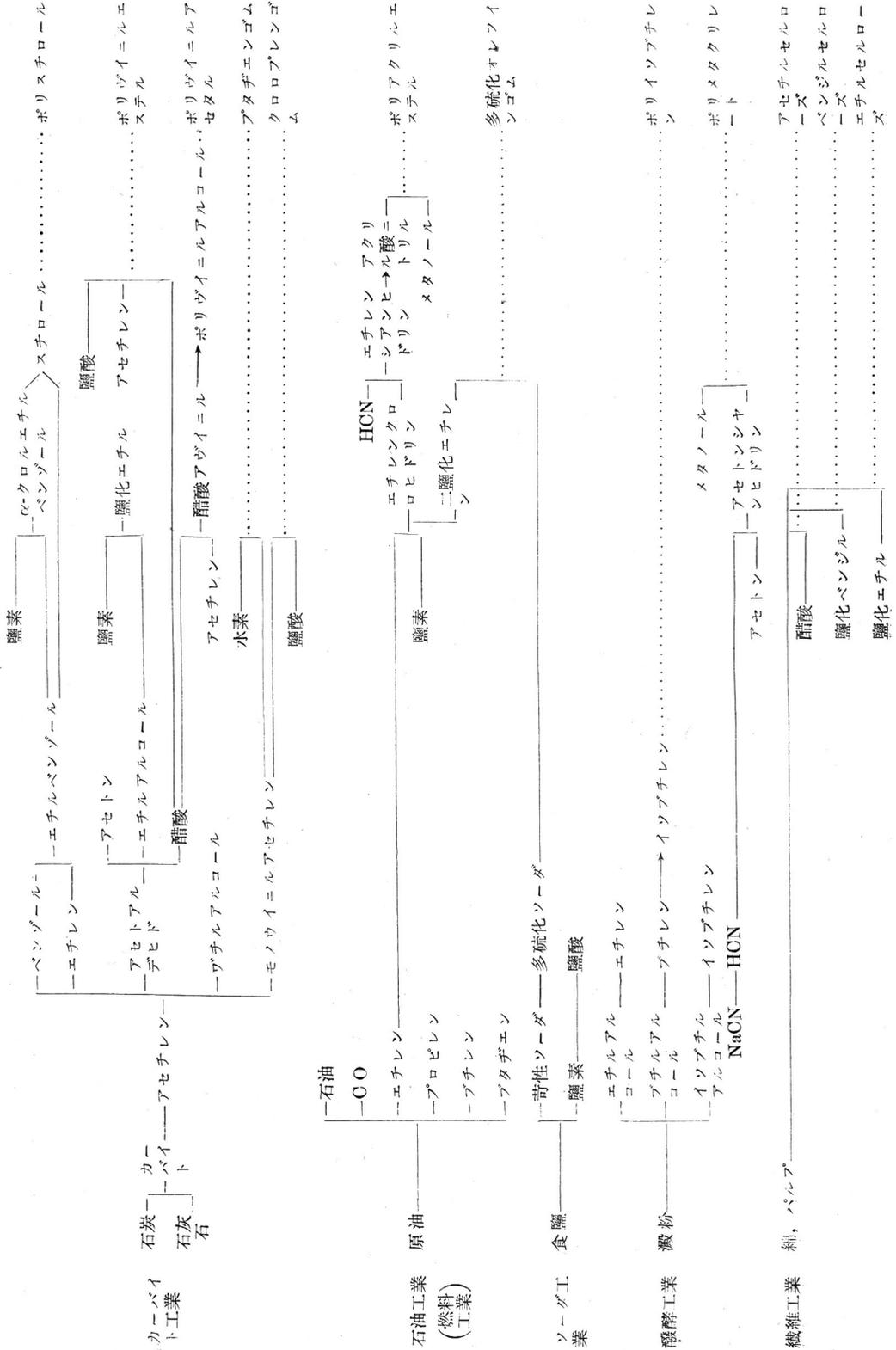
Acetylene の原料の中最も重要なものは Carbide ( $\text{CaC}_2$ ) である。Coke と石灰石を電氣弧光爐内に於て約  $2,500^\circ\text{C}$  の高溫に加熱すれば Carbide となり、之に水を加ふれば Acetylene を發生する。1 ton の Carbide を作るに要する電力は爐の大き及構造に依り 2,800~3,500 kwh である。1934 年度に於ける全世界總産額は 300 萬 ton に達した。Carbide は初期には燈火用に供したが、その後石灰窒素製造、熔接工業に用ひられて居た。近年に至り合成化學の原料として多量に消費せられるに至つたのである。1936 年頃の獨逸に於ける用途別は總産額の 50~60% が石灰窒素に、15~20% が有機合成に、20% が熔接用に、其殘部が燈火用に供せられて居た。斯くして石炭と石灰より幾多の苦闘を経て、Acetylene の工業的生産が確立せられ、之が新なる大化學工業の基礎となり、完全に原料問題を解決しつゝ、化學的及技術的の數々の驚異的偉業を成就せしめたのである。

Acetylene の工業的製造に、Methane, Ethane 又は Propane の如き Paraffine 系炭化水素を熱分解せしめる新方法が提案されて居る。天然ガスの豊富な地方では極く有利な方法であり、Coke よりのガス及石炭液化の廢ガス等が利用できるが Carbide 法に比すれば尙研究を要する點が多い。

Acetylene 及其より得らるゝ物質が如何に廣範圍に及んで居るかを總括的に觀察せば、Energy 界にては發光或は加熱材料として、金屬工業に於ては熔接作業に、農業に於ては石灰窒素として肥料に、食品工業に於ては Essence 或は保存劑として、纖維工業にては含浸劑、糊付劑或は合成纖維として、塗料方面にては溶劑、軟化劑、ラッカー原料として、火藥方面にては溶劑として、Plastics としては合成樹脂、Film、可塑物、電線被覆及絶緣材料として、ゴム工業にては合成ゴムとして利用され、更に種々の染料、醫藥等が合成されて居る。之等の詳細に關しては O. Nicodemus 氏の論文並彼の考案せる“Acetylenbaum”の圖を御参照願ひ度い。（Ang. chem., 1936, 49, 787, 仙波猛氏譯；日本ゴム誌 12, 第 10 卷, 375）

Acetylene より合成せられる物質の發達の經路を追跡することは甚だ興味ある事であるが一詳細に述べるには餘りに雜多なる爲最も重要なものに付略述せんとする。Acetylene 誘導體中最も古く且つ最も重要なものは Acetylene と水との化合物 Acetaldehyde、之を酸化せる醋酸及無水醋酸である。Acetaldehyde は極めて多くの新物質の基礎原料となるが、自身數分子重合した Metaldehyde は“メタ”と稱せられる携帯燃料である。Acetaldehyde に水素添加をすれば Ethanol が得られる。獨逸に於ては大戰中既に此方法が





工業化されて澱粉性食料品を醸造に用ひることなしに Alcohol 並に Ethylether を製造した。

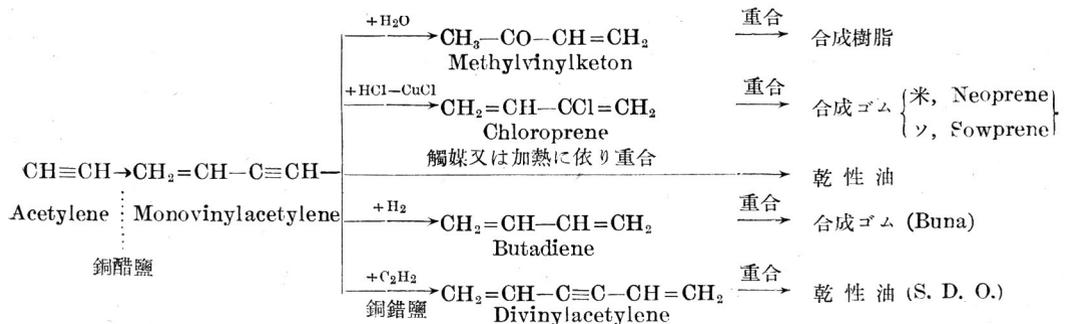
Acetaldehyde に Alkali を働かすと Aldol と Crotonaldehyde となり是等に水素を添加すれば Butylen-glykol 並に Butanol を生ずる。兩者共に溶劑又は軟化劑となる外 Butadiene 系合成ゴムの中間體である。又、Acetaldehyde は上記せる如く觸媒を用ひて酸化すれば醋酸となる。獨逸に於ける合成醋酸生産量は 1934 ~ 1935 年に於ける醋酸生産量 34,712 ton の 82% に達したと言はれる。この醋酸より幾多の貴重な溶劑、軟化劑が誘導されて居る。醋酸より得らるゝ無水醋酸は醋酸纖維素の製造原料であり極めて重要である。Acetylene より直接に、或は醋酸を経て Acetone が得られることも周知の通りである。

以上略述せる Acetylene 化學の根幹の上に、近年數多の新 Acetylene 誘導體が現はれて新分野を開拓した。即ち、Acetylene より多くの Plastics 並に合成ゴムが現はれるに至り、Acetylene 化學は偉大な進路を開拓したのである。Acetylene を原料とする Plastics で最初に市場に現はれたものは、大戰當時及戦後に於て、Acetaldehyde に Alkali を作用せしめて製造した “Wacker-schellack” である。此場合には Methyl 基と多數の Aldehyde 基との Aldol 様反應に依り多數の Aldehyde 分子の連鎖が生ずるのである。次で多數の Vinyl 誘導體が出現し、其重合性を利用して種々の方法に依り製造せる重合體は色々な性質の異なる有用な人造材料となる。其中主なるものは、

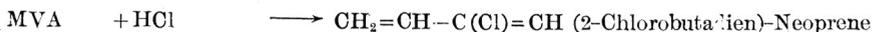
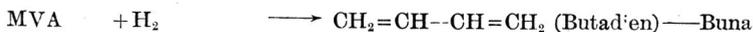
- (1) Acetylene と鹽酸より合成せらるゝ鹽化 Vinyl ( $\text{CH}=\text{CH}-\text{Cl}$ )
- (2) Acetylene と脂肪酸より合成せらるゝ Vinylesters ( $\text{CH}=\text{CH}-\text{OCOR}$ ) 特に醋酸 Vinyl
- (3) Acetylene と Alcohol より合成せらるゝ Vinylethers ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OR}$ )
- (4) Acetylene と Amine より合成せらるゝ Vinylamine ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{NR}_2$ )
- (5) Acetylene と Carbazol より合成せらるゝ Vinylcarbazol ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4$ )
- (6) Acetylene と Benzol より合成せらるゝ Vinylbenzol 又は Styrol ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ )
- (7) Acetylene と青酸より合成せらるゝ Cyan Vinyl 又は Acryl 酸 Nitrile ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ )

等である。其中 (6), (7) は現今は直接 Acetylene より製造して居ないがこの部類に屬せしめて差支ないものである。是等の單量體は種々の方法に依り重合せられ、夫々所要の硬度、彈性、抗張力、耐寒、耐熱、耐水、耐藥品、電氣絶縁性を有するものになし得るに至つた。Vinyl 化合物の重合體にして市場に現はれたものは甚だ多數あるが、主なる商品名を示せば次の如くである。即、Igelit “MP” 及 “PCU”, Mipolam, Vinifol; Vinapas, Mowilith, Vinarol, Pioloform, Povimale, Luvican, Oppanol, Stabol, Trolitul, Acronale, Pekaglas, Plexiglas, Sigla 等の如きである。是等の用途が實に廣き範圍に互つて居るのは勿論である。

Vinyl 化合物の化學の進歩に更に偉大なる成果を齎したものは、米國の Nieuwland 教授の研究に依る銅錯鹽を用ひる Acetylene 重合體の製法の出現である。此不飽和性重合體たる Vinylacetylene  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$  は次に示す如く、色々な有用な合成ゴム、合成樹脂の母體となつて居る。



上表に明なる如く Monovinylacetylene は特に合成ゴムの原料として重要である。一般に Divinyl 化合物に於て二つの Vinyl 基が隣接して居るものを重合せしむればゴム状重合體を生ずる。主なる合成ゴム并天然ゴムの單量體を表示すれば次の如くである。



Acetone より Pinakon を經て,  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{---CH}_3)\text{---C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$  (2, 3-Dimethylbutadien) ---メチルゴム

天然ゴムの基本體  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$  (2-Methylbutadien 即ち, Isoprene)

Acetylene より Buna-S, Buna-N, Buna-115, Buna-85, Neoprene の如き優秀なる合成ゴムの得らるに至つた事は, Acetylene 工業の基礎を感々確立せしめた。更に Vinylchloride の重合體を紡絲して纖維を作り (PC 纖維), Polyvinylacetate を鹼化して Polyvinylalcohol となし之を紡絲して纖維とする等, 近時合成纖維界に於ても Acetylene は極めて重要な資源として仰がれる様になつた。

魔法の樹 “Acetylenbaum” は石炭と石灰に根を下し, 益々枝葉を延ばして幾多の貴重な果實を生み, 更に限り無き未熟の果實を藏して居る。此の根に肥料を與へ, この果實を熟らせて, 益々吾人の福利を増進せしめるのが今の Acetylene 化學者の任務である。

#### (4) 重 合 技 術

Plastics の製造工程に於て最も重要な意義を有し且つ技術を要するものは重合の工程である。低分子化合物たる單量體 (Monomer) より高分子化合物たる重合體 (Polymer) 即, Plastics となる反應を一般に重合反應と稱し, 縮合的重合と附加的重合とに分けられる。元來重合は自然界に於て遍く起りつゝある現象にして例へば簡単な糖類より纖維素の生成, Amino 酸より蛋白の生成等之に屬する。此現象は古くより注目せられ, 約 100 年前に Betzelius に依り重合體なる語が與へられたが, 反應機構が複雑であり, 生成物質の分子量が大なる爲, 久しきに互り殆ど學問的に取扱はれず未知の領域として殘されて居た。然し, Plastics の技術の進展に伴ひ, 此反應は詳細に研究, 鮮明せられ遂に今日の高分子化學の新分野を形成するに至つた。今や, 重合反應の機構, 重合體の分子量 (重合度), 構造等が詳細に互り闡明せられつゝあり, 従つて重合技術にも幾多の興味深き發明が齎されるに至り, 此方面は學術的技術的關心の焦點となつて居る觀がある。高分子化合物の物理化學的研究に關する最新の進歩は眞に刮目に値するものがあり, 今日猶各所に於て貴重なる結果を續々と發表して居る。

扱て, 工業的に實用せられつゝある重合技術には, 單量體の重合性, 生成する重合體に要求する性質に依り色々な方法が採用せられて居る。重合能力の大なる單量體は, 單に室内に放置するのみにても「自然重合」を起し重合度の大なる重合體を生成するが, 工業的に重合を行はしむるためには, 熱光或は觸媒等を作用せしめて重合を促進せしめるのが普通である。單量體を加熱するか, 活性光線を照射するか, 觸媒を加へるか或は時には, 高周波の電場, 磁場に置くか, 高壓力を作用せしむる時は重合速度は著しく大となる。現今工業的に應用せられる方法は殆ど加熱法, 觸媒法に限られて居るが時には活性光線照射法も用ひられて居る。重合技術に於て最も重要なる點は, 以上の外に, 重合に與る單量體を如何なる状態にするかにある。單量體の状態に依り, 重合方法に, 塊状重合 (Blockpolymerisation), 溶液重合 (Solutionpolymerisation), 乳濁重合 (Emulsion polymerisation), 共重合 (Co-polymerisation, Inter-polymerisation, Mischpolymerisation) 等がある。

塊状重合は單量體のみをそのまま又は觸媒の存在下に於て重合せしめる (一般に加熱する) 方法にして生成

する重合物は塊状となる。重合温度が高い程、觸媒の量が多い程、重合度（分子量）は低下する。塊状重合方法は最も古くより行はれる方法であるが、重合反應が均一に行はれない事と重合體の後處理が困難なる事が缺點とされて居る。溶液重合は單量體を適當な溶劑に溶解して稀釋せしめて重合せしめる方法である。塊状重合法に比し重合速度遅く、重合體の重合度は低下するが重合反應が均一に進行し、生成物の後處理が容易となる。この重合法には多くの研究が行はれて居る。單量體と溶劑との關係、單量體の濃度、重合促進劑、又は抑止劑の作用、重合温度等に關し多くの報文が發表されて居り、重合機構の解明に貴重な光明を投じて居る。是等を一々紹介する餘裕はないが、一例を示せば Styrol を Benzol, Toluol, Ethalbenzol,  $\text{CCl}_4$  等に溶解して重合を試みた興味ある論文がある。G. V. Schulz, A. Dinglinger, und A. Husemann, Z. Physik, Chem (B)-43, 1939, 385.

乳濁重合は、溶劑重合の原理を更に一般化した方法にして、幾多の實際上の成功を収めて居り、今日の合成ゴム、合成樹脂等の分野に於て最も重要な重合方法とされて居る。即、米國の Neoprene, 獨逸の各種 Buna ゴム、又は Acetylene, Ethylene より誘導せられる多種の重合性樹脂は、現今殆ど此重合方法により大規模に製造せられて居る。乳濁重合とは、單量體を之が溶解せざる分散媒（主に水）中に分散せしめ乳濁状に保ちつゝ重合せしめる方法にして、同時に金屬ろ鹼の如き乳化劑と Benzoylperoxide 又は過酸化水素の如き重合促進劑を入れ比較的低温に於て重合せしめる。此方法の特徴は連續作業が可能なる爲大規模生産に適することであり、重合反應の調節容易であること、單量體が微細に分散して居る爲重合温度を低くしても重合速度大にして且生成物の色、他の性能良好なること、重合體は粉状となり後處理が容易であり、又不純物との分離も容易な爲精製し易きこと等の多くの利點を有する。重合生成物は一般に懸濁状となり天然 Latex と類似のものとなる。此に醋酸、蟻酸又は多價金屬鹽（例へば硫酸アルミニウム）等の如き凝固劑を加へると固塊に凝集する。又、この重合生成物を平な面上に塗布して水を蒸發せしめると丈夫な皮膜を得る。此方法の缺點は、重合體より乳化劑又は安定劑等の不純物を完全に除去し難いこと、又幾分吸濕性であること等であるが夫々對策が講ぜられて居る。要するに乳濁重合法は、次に述べる共重合法と併用されて今日最も進んだ重合方法として實用されて居る。更に詳細に記述する餘裕なき爲、次に乳濁重合に關する一般的敘述を紹介するに止める。H. Barrow, Brit. Plastics 1940, 11, 131.

次に、現今未だ理論的解決を見ずに廣汎に實用せられ幾多の輝かしい成功を収めつゝある重合方法に共重合方法がある。共重合とは、一つの重合性單量體 A に他の重合性單量體 B を重合前に混合して、同時に重合せしめる方法にして、斯くして生じた重合物は、單に A の重合體と B の重合體とを機械的に混合せるものとは全く異なる新規性能を有する物となるのである。即、A, B は互に重合體の主鎖中に入り込んで全く新しい重合體 -A-A-B-A-B-B-A-A-A-B- の如き物となる。従つて A, B の種類、混合比を適當に選び、重合條件を調節すれば、色々な新しい材料の生成することは豫想に難くない。これを實際に應用して著しい成功を博した實例は合成ゴムに於ては、Buna-S (Butadiene+Styrol), Perbunan (Butadiene+Acryl 酸 nitrile) 等の如き、合成樹脂に於ては Vinylite, Igelit MP (Vinylchloride+Vinylacetate), Mipolam (Vinylchloride+Acryl 酸 ester) 等の如きものである。Buna-S, Perbunan の發明に依り獨逸の合成ゴムが完成するに至つた一事に依りても共重合技術の重要性が窺はれる。又、Styrol を Divinylbenzol と共重合せしめると溶劑に不溶性の共重合物となることも理論的に極めて興味ある事實として廣く知られて居る。斯くして得られる共重合物は各々の單獨重合物の優れた特徴を併せて發揮する爲、極めて優秀な材料となるのである。又重合性單量體 A に、それ自身では重合性を有しない化合物 C を混合して重合せしめる時にも混合重合が起ることがあり、特に斯る重合を異重合 (Heteropolymerisation) と稱する。例へば、Styrol と無水 Malein 酸とは異重合を起

すのである。又、重合性單量體を三種以上同時共重合せしめる事も可能であり、此方面の研究並に特許は夥しい數に上つて居る。然し、重合性單量體は必ずしも共重合を起す譯ではなく、互に重合を妨げ合ふ場合もあり、Styrol-醋酸 Vinyl の組合せは此例として挙げられる。斯る場合には更に第 3 の成分を混合して共重合を起すことが出来る。此方面の研究は理論的にも、實際上にも極めて興味あり且つ重要な爲近時著しい進展を遂げつつあるが詳細に記述することは差控へる。此問題に關し筆者が試みた一般的敘述が近日中に「古河電工」誌に掲載される事になつて居る。

以上を要するに Plastics 工業に於て重合技術は最も重要であり最も興味ある處であり、其理論的根據も著しく進捗しつつある現状に鑑み今後幾多の進展が期待せられる。

### (5) 加工技術

Plastics が今日の盛況を呈するに至つた原因は勿論合成技術、重合技術の發達に起因するのであるが、更に有力な役割を演じたのに加工技術の進歩があることを忘れてはならない。塊状又は粉状として得られる重合體を適當に後処理し、之に適當な軟化劑、溶劑、充填劑、着色劑、補強劑、安定劑等を加へ、又は加へずに、絲状、箔状、板状、棒状、管状、帶状に加工し、或は積層品とし、又、電線の被覆、各種塗膜に應用する外、種々な複雑巧妙な形狀に成型せられ、直接吾人の使用に便利な形狀にする加工技術は多くの經驗と努力の結晶にして、この技術の發達なくしては Plastics の眞價は本當に發揮されない。即ち、加工技術の進歩に依り Plastics の用途は益々廣くなりつつある。一般に看過され易き此の技術を特に取り上げた所以である。然し、加工技術の全分野を説明するのは餘りに繁雜であるから、最も重要な成型法と箔の製造法に就いて略述することとする。輒近に至り、此加工技術の分野にも、高分子化合物の理論的研究の結果が有効に應用されつつあり、更に劃期的加工方法の出現も期待せられる。

#### (1) 成型法

(イ) 壓縮成型 (Compression Molding, Pressverfahren) 熱硬化性 Resin にも熱可塑性 Resin にも最も簡単に利用し得る方法にして、最も一般的に用ひられて居る。Plastics を其の軟化温度以上に加熱せる型 (Mold, Die) 中に容れ、上下動する壓板にて例へば水壓機にて壓縮して成型し、次に型を冷却して成型品を硬化せしめたる後壓力を去りて成型品を取出す方法である。以上の如き簡単な操作ではあるが多くの經驗と技巧を要する。即ち、加熱温度、時間、壓縮壓力、時間、方向、冷却方法、其他非常に微妙な因子が多い。獨乙に於ては型の構造は勿論、型用材料の性質迄研究されて居る。近時非常に巧妙な自動式裝置が考慮されて、粉末の型への充填、豫備壓縮、ガス排除、二次壓縮、型の分離、成型品の放出、型の掃除等の諸操作が全部自動的に行はれるものも出現した。

(ロ) 注入成型 (Injection Molding, Spritzgussverfahren) 此方法は専ら熱可塑性 Resin のみに利用し得る方法にして實用化せられるに至つたのは極く近年の事である。此方法は工程が極めて迅速にして多量生産に適し、多種の優良な自動的裝置が市販されて居り、世界各所に於て驚くべき速度で各種成形品が造られて居る。此方法の原理は、Plastics を先づ加熱筒中に入れて其流動温度以上に加熱して置き、加熱筒に連結せられた冷型中に壓入して成型したる後型を外して成型品を取出すのである。此冷型を連續的に取換へる時は反覆して成型品が得られる。此方法に依る成型品は細部迄正確に成型せられ、且表面が美しい。

(ハ) 押込成型 (Transfer Molding, Spritzpressverfahren) 此方法は原理に於て注入成型と全く同一であるが熱硬化性にも適用し得られる。即ち、成型品の寸法を正確にしたり (0.001 吋程度迄)、又成型品に極めて正確な位置に挿入物を植込んだりする時に用ひられる。即ち、壓縮成型と注入成型の中間の方法と見られるもので

ある。

(=) 流込成型 此方法は極めて原始的な方法であるが大形の板又は棒管の如きものを造るには必要な方法である。即ち、熱硬化性 Resin 液状初期縮合物例へば Phenol resin の Resol 又は熱可塑性 Resin の単量體例へば Methylmethacrylate の Monomer をガラス製又は鉛製の型に流込み、比較的低温にて永く加熱し重合を完結せしめて型より離す方法である。有機ガラスの板は此方法に依つて得られる。

## (2) 箔の製造法

原料 Plastics の種類に依り製造方法を適當に選擇しないと強靱な箔は得られない。主なる方法は次の 3 種である。

(イ) 回轉法 (Walzenverfahren: Walzfolien) 表面を良く研磨せるロールを備へた精密カレンダーにより壓出する。

(ロ) 延伸法 (Ziehverfahren: Gezogenefolien) 合成纖維等に於ける乾式紡糸法と同一原理に依る方法にして、加熱熔融せる Plastics を細隙 (Slit) より押出し、其押出速度よりも速い速度で延伸し乍ら捲き取る事に依り Plastics の分子を延伸方向に定位せしめ生成する箔の抗張力並可撓性を増す方法である。特に Polystyrol の如きものの箔はこの方法にて造られる。

(ハ) 流掛け法 (Giesverfahren: Gegosenfolien) 移動する金屬の無端 Beil 又は大形圓筒の表面に清淨にした Plastics の溶液を流し、乾燥室に導いて溶劑を蒸發せしめる方法にして、厚さ均一な薄い箔が得られる。纖維素誘導體及 Polyvinylester の箔の製造に多く用ひられる。

## (6) Plastics の試験方法

Plastics には種類多く、夫々異なる特性を有し、又新しい材料が續々と現はれ且廣汎な用途を有する爲に其試験方法も極めて多方面に互つて居る。未だ試験規格も制定されて居ないので使用目的に依り試験項目並方法も區々である。然し、Plastics の試験は其發達に基だ重要密接な關係があるので、次に主なる性能の試験項目を列擧し、重要なものに就き簡単な説明を付け加へて置いた。紙面の關係上詳細は省略するが次の文獻を参照せられ度い。R. Houwink 編; Chemie u. Technologie der Kunststoffe, 1939, Leipzig, ss 521~586。猶、主なる試験に用ひられる試験片の形状並寸法は次圖の如くである。

### (a) 機械的試験 (Mechanische Prüfungen)

Plastics の機械的試験方法並機械は金屬其他の材料試験の場合と全く同様であるが、求められる、數値の範圍が金屬に比し遙かに小である爲に、能力の小なる機械を選ばねばならない。例へば筆者の研究室にて採用して居る Charpy 式衝擊試験機は 50 kgcm の能力のものである。主なる試験項目は次の様である。

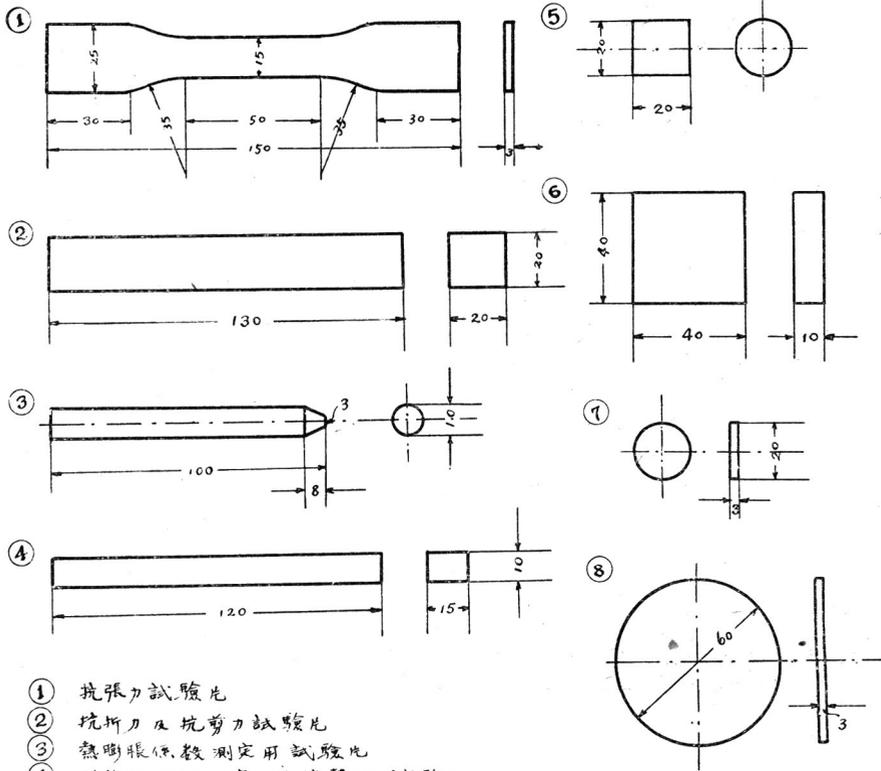
1. 抗張力, 2. 抗折力, 3. 衝擊耐力, 4. 有溝耐撃力 (Kerbzähigkeit), 5. 耐壓力, 6. 硬度 (Brinell Härte), 7. 切斷時伸度, 8. 彈性率(ヤング率), 9. 引裂強度 (Spaltbarkeit), 10. 疲勞試験 (Dauerfestigkeit)。

### (b) 熱的試験 (Thermische Prüfungen)

Plastics は有機物なるを以て一般に 200°C 以上の溫度には耐えない。此故に無機材料と自ら用途を別にして居る。熱可塑性 plastics を漸次加熱する時は、一定の熔融點なく次第に軟化し始める。この溫度を軟化點と稱し獨逸では Martens 度にて表示して居る。更に加熱する時は常溫に於けるゴムの如く彈性の状態になり遂に“流れ”を生じ續けて加熱する時は分解するに至る。熱硬化性 plastics は流れの状態を示さずに分解する。以上の他に Plastics の燃焼性、膨脹係數其他熱的性能は何れも重要な性質である。主なる試験項目を列擧すれば次の様である。

第 1 圖 プラスチック各種試験片の形状並寸法

単位 : mm



- ① 抗張力試験片
- ② 抗折力及抗剪力試験片
- ③ 熱膨張係数測定用試験片
- ④ 耐熱性 (マルテンズ度) 及衝撃耐力試験片
- ⑤ 耐圧力試験片
- ⑥ 硬度試験片
- ⑦ 耐藥品試験片
- ⑧ 誘電率及誘電体損失測定用試験片

特許法、正確に要ス

1. 軟化温度 (Martens 試験, Vicat 試験等), 2. 加熱試験 (加熱に依る性能の變化試験), 3. 耐燃性 (Glut-festigkeit), 4. 線膨脹係數, 5. 熱傳導度, 6. 比熱。

(c) 光學的試験 (Optische Prüfungen)

Plastics の光學的研究は主に其構造決定等の學術的研究方面に於て盛んに行はれ、X 線, Ramanspector, 偏光顯微鏡, 電子顯微鏡等が應用されて居るが、工業的實驗としても次の如き試験が行はれて居る。

- 1. 顯微鏡に依る組織構造の試験
- 2. 偏光光線に依る歪力分布の試験
- 3. X 線に依る弱點探査

(d) 一般物理的試験 (Allgem. physik. Prüfungen)

Plastics は、一般に輕量であり Polystyol の如きは比重 1.05 である。又、日光、濕氣等に對する抵抗即耐老化性も大きい。斯る諸性質の試験は實用上極めて重大である。主なる試験項目は次の様である。

- 1. 比重, 2. 屈折率, 3. 吸水性, 4. 耐濕度, 5. 耐光性, 6. 耐候性。

(e) 化學的試験 (Chemische Prüfungen)

Plastics の化學的試験は各種化學藥品即酸, Alkali, 油脂, 溶劑等に對する抵抗性の試験と Plastics そのものの化學的分析に大別することが出来る。Plastics の系統的化學分析は殆ど實用の域に達して居るが詳細は省略する。

(f) 電氣的試験 (Elektrische Prüfungen)

Plastics は一般に良好なる電氣絶縁性を有し, Polystyrol の如きは特に拔群の性能を有して居る。従つて, Plastics の電氣的試験は極めて重要であり各國に夫々の試験規格がある。電氣的性能中最も重要な項目は次の 4 項である。

1. 絶縁耐力, 2. 絶縁抵抗, 3. 誘電率, 4. 誘電體損失

Plastics の電氣的性能は, 電氣材料として使用する上に重要な意義を有するのみならず, Plastics の構造や本質を研究する上にも多くの示唆を與へて居る。以上の各項を解説するに代へて, 其測定法を簡単に紹介して参考の一端に供し度いと思ふ。

1. 絶縁耐力 (Durchschlagfeldstärke, Ed, kV/mm) は單位厚みの絶縁物が絶縁を破壊される電壓を云ふものにして, 測定法の詳細は E, R, A, Ref. L/S2 (J. I. E. E. 1926, 64, 165) 及 Superseding Ref. L/S2 を参照され度い。

2. 絶縁抵抗 (Isolationwiderstand,  $\Omega$  cm) は體積固有抵抗及表面抵抗の 2 種に分ける事が出来るが何れも直偏法を用ひて測定する。此方法にては檢流計の感度に制限を受けるから電流感度  $10^{-10}$  Amp. として 500 V の電源に依り  $5 \times 10^{12}$  ohm 程度しか測定出来ない。此以上の高抵抗の測定には Elektrometer 法に依るが,  $10^{17}$  ohm 迄が今日の極限と考へられる。(L. Hartshorn: J. Sci. Inst., 1926, 3, 297 参照)

3. 誘電率 (Dielektrizitätskonstante,  $\epsilon$ ) 並誘電體損失 (Verlustwinkel,  $\text{tg } \delta$ )

高周波通信に於ける絶縁材料として特に  $\epsilon$  及  $\text{tg } \delta$  の低きものが要求せられる。測定法には, 同調法 (抵抗變化法, 抵抗置換法, リアクタンス變化法, 周波數變化法, Q-meter 法, レッヘル線法), 電橋法, Dynatron 法, Calorimetry 法, 電磁波法等があり, 夫々特長があるが日本學術振興會にては高周波に於ける標準方法としてリアクタンス變化法を採用した。此等の詳細に關しては電氣學會誌, 昭和 14, 59, 519, 683 を参照され度い。

## (7) 結 言

以上各項に於て現今發展の途上にある Plastics 工業に於ける二三の重要な問題に就き極く概略を記述した。更に Plastics の多方面に互る實際上の應用に就き述べるべきであるが本稿に於ては之を省略した。

Plastics が實驗室的に発見せられたのは必ずしも新しい事實ではないが實用の域に達したのは今世紀に入つてからの事であり, 急速な發展を遂げるに至つたのは最近 10 年足らずの間である。特に獨乙, 米國, 英國等に於ては驚く程廣範圍に利用されて居り, 今や Plastics の時代の觀を呈して居る。例へば, 日用品, ラヂオ, 家具類等は勿論, 米國に於ては Plastics のみにて一切を造り上げた建築物が出来て居り, 自動車, 航空機, 其他殆ど凡ゆる方面に應用せられて居る。又獨乙に於ては Plastics のみの寫眞機を賣出したと傳へられる。Polymethymethacrylate にてレンズを作り, Phenol 系樹脂成型品にて外箱を作り, 醋酸纖維素にて Film を作り, 其他一切を Plastics にて製したと云はれてゐる。

Plastics の發展の背後に於ける物理化學等の基礎學問の躍進, 合成技術, 加工技術の進歩, 原料の普遍性, 製品の多角的なる等の諸因子が今日の盛況に導いた事は前述せる通りであるが一刻も休まずに進む各所の研究成果は必ずや更に優秀なる材料を産み出して世人の視聽を集める事と思ふ。

本稿に引續き, Plastics に關する基礎的研究の最近の成果を簡単に紹介して見度いと思ふ。

[Abstracts From Original Papers]

[1] On the Acidity of Japanese Acid Clay.  
(The 4th Report.)

**Components Extracted from the Acid Clay Treated  
with the Neutral Salt Solution and Diminution  
of Cation in the Solution.**

By Ken-ichi Yamamoto.

From the previous reports it is considered undoubtedly that the acidity of Japanese acid clay is concerned with Al and Fe compounds extracted from the acid clay when the latter is treated with the neutral salt solutions. Hence the author in this report has investigated on the relation between Al ion extracted from the acid clay and diminution of cation in the neutral salt solution. As the neutral salt solution, BaCl<sub>2</sub> solution has been adopted and the acid clay of high acidity was used. BaCl<sub>2</sub> solutions of various concentrations were mixed with the acid clay and treated at constant temperature during several hours until the equilibrium point was reached, and decreased amount of Ba ion and quantity of components extracted from the acid clay were estimated as the usual way.

From the experiments it has been observed that no equivalent relation between decreased amount of Ba ion and quantity of Al ion extracted from the acid clay was established. On the contrary Freundlich's adsorption isotherm has been established between adsorbed amount of Ba ion which adsorbed by unit gram of the acid clay and the final concentrations of BaCl<sub>2</sub> solutions.

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

[2] **On the Acidity of Japanese Acid Clay.**  
(The 5th Report.)

**Aluminium Compounds in the Acid Clay and  
Considerations on the Acidity from the  
Essential Part of the Acid Clay.**

By Ken-ichi Yamamoto.

From the previous papers it is considered that the acidity of the acid clay is certainly concerned with Al and Fe compounds extracted from the acid clay when the latter is treated with the neutral salt solution. In this paper the author has determined solubility or extraction curve of Al and Fe compounds in the acid clay by the treatment with various dilute HCl solutions, in order to assume the solid phase or form of Al and Fe compounds in the acid clay. On the other hand the acidity of the acid clay has been considered again from various results investigated on the acid clay, viz., X-ray analysis, optical properties and adsorptive power of the acid clay which were already published. The results obtained are summarized briefly as follows.

(1) A part of Al and Fe compounds in the acidic clay were most easily extracted with extremely dilute HCl solutions and an inflexion point is recognized in the extraction curve of Al compound in the acid clay.

(2) From this result and many other experiences, it may be considered that Al compounds in the acid clay exist on two solid phases or forms at least, namely, a part of Al compounds in the acid clay exists on relatively soluble form and the other main part combines with silica in the crystalline aluminium silicate which constitutes the essential component of the acid clay.

(3) Concerning the essential part of Japanese acid clay, the author believes the following view from his various experiments. Namely, the acid clay is composed of the crystalline aluminium silicate with the composition of  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and amorphous hydrated silica. This crystalline aluminium silicate constitutes the basis or frame of the acid clay and amorphous hydrated silica combines firmly with the crystalline mineral in various amounts and forms the active surface. The value or activity of the acid clay as adsorbent is dependent chiefly upon quality and quantity of this hydrated silica. (Jour. Soc. Chem. Ind. Japan, 38 B 460 B, 1933; 272 B, 1934.)

From X-ray analysis all Japanese acid clays give always the same X-ray diffraction lines, no matter what the acidity of the acid clay may be. (Jour. Soc. Chem. Ind. Japan, 244 B, 1931; 482 B, 1932).

Moreover it has been observed that the optical properties of the acid clay and adsorptive property towards mineral oils of Japanese acid clay have no connection with the acidity of the acid clay. (J. S. C. I. Japan, 90 B. 1934. etc.)

(4) From these results the acidity of the acid clay have no relation with the essential part of the acid clay, and the acidity of Japanese acid clay is directly concerned

relatively soluble or reactive Al compound which is combined, in the small quantity, with the acid clay.

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

---

### [3] Studies on the Freezing of Inorganic Hydrogels (The 1st Report)

#### The Freezing of Gelatinous Precipitates obtained in Analytical Procedure.

By Shôhei Uno

The voluminous and gelatinous precipitates, when frozen, were converted into compact form, which readily settles down and could be easily filtered off. The author studied on the application of this fact to analytical procedure, in which the voluminous and gelatinous precipitates were treated.

The ordinary gelatinous precipitates of ferric hydroxide or aluminium hydroxide are extremely bulky and difficult to wash, and the amounts which can be handled in a quantitative process are small. For instance, with a 11 cm. filter paper, above 0.25 g. (as  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) of ferric hydroxide or above 0.20 g. (as  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) of aluminium hydroxide cannot be quantitatively filtered and washed. But by the freezing of these precipitates, the amounts which can be treated, may be increased to 0.6 g. of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and 1 g. of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  respectively, and the time required for filtering and washing was considerably reduced.

On the separation of nickel from a mixed solution of 0.41g. of Fe and 0.056 g. of Ni, the author obtained very accurate results by the freezing of the precipitate of iron basic acetate.

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

## [4] X-Ray Research on Ferric Oxide, Calcium Ferrite, and Calcium Alumino-Ferrite

By Kei-ichi Akiyama

The author analyzed ferric oxide, calcium ferrite, and calcium alumino-ferrite by X-ray powder method.

The Samples used in this experiment are as follows:

(1) Ferric Oxide

A. Pure chemicals

B. Heated product of pure chemicals at 1100°C

(2) Calcium ferrites (Synthetic products)

No. of samples	Raw mixture	Heating temp.(°C)	Heating hour	Free lime (%)	Free ferric oxide	Combined lime ferric oxide molar ratio
T-1-1	CaCO <sub>3</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1250	I	0	tr	1.00
T-1-2	CaCO <sub>3</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1100	I	0	tr	1.00
T-2-1	2CaCO <sub>3</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1350	I	0	0	2.00
T-2-2	2CaCO <sub>3</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1100	I	0	5.83	2.22
T-3-1	3CaCO <sub>3</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1100	I	15.46	0	2.09
T-5-1	5CaCO <sub>3</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1100	I	38.41	5.85	2.91

(3) Calcium alumino-ferrite

Three kinds from 4CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

No. 1····Fused product from 4CaCO<sub>3</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

No. 2····Sinterd product from 4CaCO<sub>3</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

No. 3····Fused product from 4CaCO<sub>3</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

The results of analyses of these samples are given in Table 1, 2, 3 and Fig. 1, 2.

Table 1—Results of X-ray analyses of ferric oxides

No. of line	Sample A		Sample B		No. of line	Sample A		Sample B	
	d (Å)	I	d (Å)	I		d (Å)	I	d (Å)	I
1	4.74	ff	4.74	ff	13	1.66	m	1.66	m
2	4.19	m	4.19	m	14	1.53	ss	1.53	ss
3	3.26	m	3.26	m	15	1.50	ss	1.50	ss
4	2.96	ss	2.96	ss	16	1.38	f	1.38	f
5	2.73	ss	2.73	ss	17	1.34	s	1.34	s
6	2.61	f	2.61	f	18	1.28	s	1.28	s
7	2.47	f	2.47	f	19	1.23	f	1.25	f
8	2.35	s	2.35	s	20	1.21	s	1.23	f
9	2.13	f	2.13	f	21	1.18	s	1.21	s
10	1.94	ss	1.94	ss	22	—	—	1.18	s
11	1.77	ss	1.77	ss	23	1.16	ss	1.16	ss
12	1.70	f	1.70	f	24	1.11	ss	1.11	ss

Table 2—Results of x-ray analyses of calcium ferrites

No. of line	T-1-2		T-2-2		T-3-1	
	$d$ (Å)	I	$d$ (Å)	I	$d$ (Å)	I
1	—	—	—	—	3,70	ff
2	—	—	—	—	3,12	f
3	—	—	2,95	ff	2,96	f
4	2,84	m	—	—	—	—
5	—	—	2,75	ff	2,79	f
6	2,62	ss	2,64	ss	2,65	ss
7	2,48	s	—	—	2,57	f
8	2,20	m	—	—	—	—
9	2,06	m	2,04	m	2,05	m
10	1,93	f	1,90	s	1,92	s
11	1,80	ss	1,82	m	1,82	m
12	—	—	—	—	1,78	f
13	1,71	f	1,71	f	1,72	m

Table 3—Results of X-ray analyses of calcium aluminoferrite

No. of line	No. 1		No. 2		No. 3	
	$d$ (Å)	I	$d$ (Å)	I	$d$ (Å)	I
1	3,00	f	—	—	2,86	f
2	2,87	f	—	—	2,74	f
3	2,64	f	—	—	2,64	ss
4	2,60	ss	2,41	ss	—	—
5	2,22	ff	2,20	f	—	—
6	2,10	ff	—	—	2,10	f
7	2,00	s	2,03	f	2,02	m
8	1,90	s	1,92	m	1,91	s
9	1,82	f	—	—	—	—
10	1,78	m	1,76	s	1,80	m
11	1,70	f	1,72	f	1,71	f
12	1,55	s	1,63	f	1,57	m
13	1,50	m	1,51	m	1,53	f
14	1,48	f	1,48	m	—	—
15	1,44	f	1,45	ff	1,45	f
16	1,40	f	—	—	1,40	f
17	1,37	f	—	—	1,37	f
18	1,34	f	—	—	—	—
19	1,30	s	1,28	f	1,31	m
20	1,20	f	1,22	ff	1,20	m
21	1,15	f	1,18	ff	1,14	f
22	1,11	f	1,14	ff	1,10	f
23	1,09	f	—	—	—	—
24	1,07	f	—	—	—	—

From Table I it is observed that ferric oxide does not change by heating till 1100°C. From the results shown in Table 2 and 3 the author confirmed the existence of the Compounds  $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

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

## 〔學 内 記 事〕

助教秋山桂一氏はかねて學位請求論文を本大學理工學部に提出中の所、教授會を通過し昭和 16 年 2 月 1 日附を以て工學博士の學位を授與された。其の論文審査要旨並びに目次次の通りである。

## 論 文 審 査 要 旨

カルシウム・アルミネートを主體とする  
融成物の利用に関する研究

提出者 秋 山 桂 一

本論文は大別して基礎論及び應用編となり、更に基礎編は第 1 編以下第 3 編、應用編は第 4 編及び第 5 編より成る。第 1 編以下第 3 編に於てはカルシウム・アルミネートを主體とする融成物の X 線的研究、水硬性に関する研究、及びアルカリ處理に就て詳論し、第 4 編及び第 5 編に於ては夫々高礬土質粘土類及び磷酸礬土質よりするアルミナセメント及び純アルミナの製造研究を論述せるものにして其梗概次の如し。

第 1 編カルシウム・アルミネートを主體とする融成物の X 線的研究に於てはカルシウム・アルミネートを主體とせる融成物の鑛物組成、組成化合物の種類に就て大略の判定に資する爲、先づ化學的に純粹なる珪酸 ( $\text{SiO}_2$ )、礬土 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、酸化鐵 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )、石灰 ( $\text{CaO}$ ) を使用し、一成分系、二成分系、三成分系、各化合物に就て、從來の文獻を對照し、粉末法に依る X 線觀察を行ひ、X 線廻折線を測定計算して、多數の化合物の X 線尺度を決定し、一方薄片に爲し得る化合物に就ては鑛物顯微鏡觀察に依り光學的性質を求め、各化合物及び夫等の結晶變態の種類、並に生成條件等を明かにし、次で之等基本的研究を基として石灰・礬土・珪酸系及び石灰・礬土・酸化鐵・珪酸系の多數融成物の X 線及び顯微鏡觀察を行ひ鑛物組成を推定せり。從來之等融成物の X 線研究は殆んど發表せられ居らざるを著者は多數の化合物に就き系統的に其加熱變化、結晶變態を研究したるものなり。本編研究の主たる成果を總括すれば次の如し。

一成分系に於て  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は從來  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  の 4 種の多形の存在肯定せられ、其内  $\beta$  形及び  $\delta$  形はアルカリ金屬のアルミネートなりと信ぜられたるも、本研究の結果  $\beta$  形及び  $\delta$  形は共に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の變態なる事を認め、且之等四多形の X 線尺度を決定し生成條件を研究せり。CaO に就ては X 線尺度を決定し變態無きを確めたり。通常 CaO は 1300 度以上に加熱する時は死燒せられて化學的活性を減少するが X 線的には何等結晶變化無き事を認めたり。珪酸に就ては 7 種の態變ある事發表せられ居るが著者は人工珪酸ゲル、天然珪石類、鱗石英等の X 線觀察を行ひ、且夫等の加熱變化を X 線的に研究し、 $\alpha$  石英、鱗石英、クリストバライト等の X 線尺度を決定し、更に不純物が結晶變化に及ぼす影響を求め、今後使用せらるべき珪酸質原料の加熱變化を明かにせり。酸化鐵に就ても其加熱變化を X 線的に研究し高温燒成物の X 線尺度を決定せり。次に二成分系化合物に就ては石灰・礬土系には  $3\text{CaO}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $3\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  の 4 種並に夫等の變態に數種ある事を認め夫等の生成條件、合成法等を明かにし、X 線尺度を決定し、大略の光學的性質を闡明したり。石灰・珪酸系には  $\alpha$ ,  $\beta$ - $\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$ ,  $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ - $2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$ ,  $3\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$  及び夫等の變態に數種ある事を認め、夫等の X 線尺度、生成條件、合成法等を明かにしたり。石灰・酸化鐵系に於ては  $\text{CaO}\cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  及び  $2\text{CaO}\cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  の 2 種類の存在を確認し X 線尺度並に光學的性質を決定せり。礬土・珪酸系には  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$  及び  $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$  の 2 種類存在するが、 $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$  は常溫に於てのみ安定にして高温に於ては

$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{SiO}_2$  に分解する事を確めたり。 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  には天然に紅柱石、珪線石及び藍晶石の 3 種の變態が存在するが、著者は之等天然 2 種の多形の X 線尺度を定め、夫等の加熱分解の機構を明かにせり。次に  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  の合成研究を行ひ合成條件、X 線尺度等を決定したり。

次に三成分系化合物に就ては石灰・礬土・珪酸系には  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  (アノルサイト) 及び  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  (ゲーレンナイト) の 2 種が存在する事は夙に知られ居るが、著者は之等を合成し、夫等の X 線尺度並に光學的性質を決定せり。石灰・礬土・酸化鐵系には  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  一種存在する事知られたるが、著者は其合成を行ひ X 線尺度並に光學的性質を決定したり。

右記の基礎的研究を基としてカルシウム・アルミネートを主體とし珪酸、酸化鐵等を含む多成分系融成物の鑛物組成、組成化合物の状態等を明かにすべく、著者は三成分系の内、石灰・礬土・珪酸系に於て石灰及び礬土を多量に含有し且化學成分を種々變化せる融成物を多數試製し、夫等の X 線及び顯微鏡觀察を行ひたり。即ち夫等を石灰量に於て 26~28%, 36~41%, 45~48%, 56~60% の 4 種に大別し、礬土珪酸比に於て 1~1.1, 1.5~1.6, 1.9~3.0, 3.5~3.8, 8.2~11.4 及び 12 以上の成分比を保つ各種の融成物に就て研究を行ひたり。其の結果は次の如し。石灰量 25~30% にして礬土珪酸比 1~7 のものは主としてゲーレンナイト及びアノルサイト又はアノルサイト類似物より成り、礬土珪酸比 7~12 のものはゲーレンナイト及び  $3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ , 同じく 12 以上は  $3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$  及び  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  より成る事、石灰 30~40% にして礬土珪酸比 1~2 のものはゲーレンナイト及びアノルサイト又はアノルサイト類似物より成り、同じく 2 以上はゲーレンナイトと  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  より成る事、石灰 40~50% にして礬土珪酸比 1~2 のものは主としてゲーレンナイト及び  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  より成り、同じく 2~3 のものはゲーレンナイト,  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  等より成り、3~12 のものは  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  等より成り、12 以上のものは主として  $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$  及び  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  より成る事、石灰 50~60% にして礬土珪酸比 1~12 のものは  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  等より成り、12 以上のものは主として  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  及び  $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$  より成る事を認めたり。

次に斯の如き融成物を製する場合に使用せらるべき天産原料は何れも多少の酸化鐵を含有する故、實際の場合を考へて、前記 3 成分系に更に酸化鐵を含む石灰・礬土・酸化鐵・珪酸成分系融成物に就て珪酸 0~20%, 礬土 35~48%, 酸化鐵 3~7%, 石灰 35~45% の範圍の組成を有するアルミナセメント十數種を試製し同様に研究せり。其結果珪酸含量少量なるものは  $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  等を主體とするが、珪酸含量多量に及べばゲーレンナイトが生成しゲーレンナイトと  $3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$  又は  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  より成る事を認め、更に酸化鐵は  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  又は  $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  の如き形にて含有せられ居る事を認めたり。更に從來アルミナセメント中に於て珪酸は  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  の如き化合物として存在すると考へられ居りたるが、著者はゲーレンナイトの形にて存在する事を認めたり。尙酸化鐵含有の影響は主成化合物に於ては變らず殘餘成分間の化合状態を變せしむるものなる事を確認せり。

著者は第 2 編に於てカルシウム・アルミネートを主體とする融成物に關する研究を記述せり。

カルシウム・アルミネートは早強性にして且耐寒工事に必要なる發熱性なるアルミナセメントの主成分をなせり。アルミナセメントの製造にはボーキサイトを必要とする關係上之が製造を企圖し得るは特殊地域に限定せられ而もアルミニウム及び耐火材料製造の進展はセメント工業へのボーキサイトの供給を益困難ならしめつゝある現状にして勢ひアルミナセメントは不廉なるを免れず。また一方に於てポルトランドセメントに關する最近の研究はポルトランドセメント系の早強セメントの出現となり 旁々アルミナセメントに關する研究は洵に寂寥たる觀あり。著者は本邦の勢力範圍に高礬土質原料を得るに困難ならざるに想到して 將來アルミナセメント工業の勃興する場合あるべきを豫想し其基礎資料を整へ置くことの必要を痛感してポルトランドセメントよ

りアルミナセメントに至る各種組成の融成物の性質を明にし置くことの徒爾ならざるを認むると共にアルミナセメントの理想的成分を決定して製造目標を樹立して新セメント出現に資するを得ば幸なりとし、更にカルシウム・シリケートを主體とする融成物の水硬性に関する研究を進めカルシウム・アルミネートを主體とするものとの比較研究をなし、カルシウム・シリケートを主體とするものが水硬性に於て如何なる程度迄アルミナセメントに近づかしめ得るかを明にせんとして本編の研究に着手せるものなり。

先づ著者はカルシウム・アルミネート及びカルシウム・シリケート系化合物の水硬性を對象として研究を進めたる結果、4種類のカルシウム・アルミネートに於てはトリカルシウム・ペンタアルミネート ( $3\text{CaO}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ ) が最大の強度を持することを確め、カルシウム・シリケート系化合物にありては研究に使用せる4種類の化合物の中  $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  及び  $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$  は殆ど水硬性なく  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  は湿空气中に於て僅に硬化し、 $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  を  $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  の存在する場合にのみ硬化力あることを明かにせり。更にカルシウム・フェライト、カルシウム・アルミノフェライト、アノルサイト、ゲーレンナイト等も亦夫々單獨にては見るべき水硬性を持たざることを明かならしめたり。

次は石灰・礬土・珪酸の成分系融成物の水硬性に関する研究に入り、最初にカルシウム・アルミネートを主體とせるものを取扱ひたるが其結果急結發熱セメントにして且強度優秀なるものは石灰含量 40~45% にしてモノカルシウム・アルミネート ( $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 及びトリカルシウム・ペンタアルミネートの存在するものにして、石灰 45% 以上となれば  $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$  或は  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  を含むに至り急結性或は瞬結性となるも強度宜しからざることを明にせり。次でカルシウム・シリケートを主體とする融成物の研究に進み、珪酸礬土比をば 1, 1.5, 2, 2.5 の 4 に分ち更に石灰分を夫々 40, 50, 60% づゝ含む単味セメントを調製して水硬性を検したるに成分の比率に因りて同じからざれども最良組成のものとなし難もポルトランドセメントの強度の半ばに過ぎざることを明にせり。

第4章は石灰・礬土・酸化鐵・珪酸の4成分系融成物中カルシウム・アルミネートを主體とせるセメントの水硬性の研究に関するものなり。酸化鐵がアルミナ熔融セメントに如何なる影響を齎すやに就て實驗を行ひたるに從來アルミナセメントの硬化性はカルシウム・アルミネートに起因し鐵化合物は單に熔融温度の低下に貢獻するに過ぎざるものと考へられしも斯る考察の妥當ならざることを闡明し得、5% 以下の酸化鐵の存在はアルミナセメントの急結又は瞬結性を順調ならしむるに效あること、及び酸化鐵の過剰の存在は凝結を早からしむるも強度を低下せしむる因となることを明かにせり。

次で著者は鐵化合物以外に珪酸、礬土及び石灰分が如何なる割合を以て融成物中に存在する時最も優良なるセメントを生じ得るやに就て研究せる結果、ガス焼成法に於てはアルミナセメントの最良組成は珪酸 3~8%、礬土 40~50%、酸化鐵 3~10%、石灰 35~45% (但し石灰より礬土の割合は常に大なるを要す) なるの推定を得たり。

一般にアルミナセメントの焼成は調合原料の熔融温度低き爲回轉窯を用ひ得ざる故鼓風爐又は電氣爐熔融法に據れり。著者の研究に依ればガス熔融セメントは硬化並に強度に於て電氣熔融製品に優れり。只礬土を 50% 以上として電氣熔融法に附する時にのみ優秀なるセメントが得らるるものにして其場合の理想的の化學成分を明かならしめたり。

第5章の研究は新セメントの研究にしてポルトランドセメントの品質の向上を企圖せんとなせば何等か新らしき觀點に立脚するの必要ありと考へ著者は酸化マンガン及び酸化クロムをポルトランドセメントに與ふること因てアルミナセメントに近づかしめ目的を達し得るにあらずやと想到して研究をなしたるものなり。斯る前提の下に先づマンガ、クロムを含むポルトランドセメントの基礎的研究に着手し化學藥品を原料としてクロ

ム含有セメント及びマンガン含有セメントを夫々合成して焼塊の分析を行つて成分を明にし強度試験に附したる處、酸化クロムは焼成の際ポルトランドセメントの化合を促進すれども酸化マンガンは反對の現象を招致すること、クロム含有セメントは普通のポルトランドセメントより強度大、マンガン含有セメントは却て小なる事を明にせり。然るにセメント調製物中に酸化クロムを存せしめて焼成する時は中性焰、還元焰中にては酸化クロムが揮散するの事實を認めたり。之に反しクロム、マンガンの兩酸化物を同時に存せしむれば斯る揮散現象なく而も各々を單獨に含むものよりも水硬性に於て優秀なることを知れり。因て著者は後者の化學的抵抗性の如何を知らんがため 1% 硫酸溶液に於ける耐蝕試験を施行せり。其時比較の爲に用ひたる普通ポルトランドセメントの軟練モルタル試験片の水中養生後 2 週間酸に浸漬せるもの、強度は零となれり。因て之を浸蝕率 100% として最良組成と考へらるゝ含マンガン・クロムセメントの浸蝕率を求めしに 27% となれり。これ則ち化學抵抗が普通ポルトランドセメントより優良なることを明にせるものなり（以下酸化マンガン及び酸化クロムを含有するポルトランドセメントをマンガン・クロムセメントと記す）。

以上の研究に依て著者の考案せるセメントの性質の佳良なるを以て次には化學藥品を用ひずして天然原料よりマンガン・クロムセメントを調製して市販ポルトランドセメントに比較すべく凝結及び強度試験を行ひしに短期強度は普通セメントに數倍することを明にせり。次でマンガン・クロムセメント中の酸化マンガン及び酸化クロムの含有率と強度との間に如何なる關係ありやを確めんが爲に石灰量、珪酸率、鐵率を略々一定にし酸化マンガン及び酸化クロムの含有量を異にするものを調製して強度試験に附したるに早強性にして且耐酸性なる爲には酸化マンガン及び酸化クロム共に 1~2% なるを可とし、特に耐酸性を重視する場合には 2~3% とするを還當とすることを認めたり。更に焼成の最適温度及び焼成時間に就ても研究を行ひたり。

之を以て著者は實驗室に於けるマンガン・クロムセメントの基礎研究を終はれるを以て一步を進めて工業的製造試験を行ふことの必要を認め某社名古屋工場に於て 2 回に互つて製造の指導を行へり。而して工業的製造製品の品質を比較せんが爲に同じ工場に於て數日間マンガン・クロムセメントと同じ水硬率を有する比較用普通ポルトランドセメントの製造をなしたる後初めて目的とする該セメントの製造に従事せり。

工業的製造試験の結果マンガン・クロムセメントは焼成し易きこと、窯中にリングの附着する傾向少なきこと、水硬性高きものを焼成し得ることを明にせり。更に品質試験に於ては凝結時間早きこと、軟練モルタル試験に於ては早強性が普通セメントに勝ること、化學的抵抗性は他の種類のセメントより遙かに大なること及び低温硬化の良好なることを確め得たり。

ポルトランドセメントとアルミナセメントを混合して水と混練する時急結性を呈することに就きては既に多數の研究結果の發表あれども著者は此現象に就て更に検討の必要ありとして第 6 章に記述せる研究に於て之を試みたり。それに依れば混合により急結性を示現する場合其現象の劇しきもの程硬化強度悪しく且 1 日より 28 日迄強度の増進なきことを確めたと共にポルトランドセメント或はアルミナセメントの何れか一方が多くなるに従て漸次強度の増進することを明にすると共に其原因に關する推測を試み更に磷酸一カルシウムの凝結に及ぼす影響に就ても實驗を行ひ此物は急結性配合物の硬化強度の發現に若干の效あることを明にせり。

第 3 編に於て著者はカルシウム・アルミネートを主體とする融成物のアルカリ處理に就ての研究の經過を記述せり。

カルシウム・アルミネートに關し從來發表せられたる諸家の研究はセメント化學の立場より行はれたるものなるが著者はカルシウム・アルミネートが水と極めて能く反應する點に着眼して  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $3\text{CaO}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$  の何れかを主體とし更に珪酸、酸化鐵等を不純物として含有する融成物をアルカリ處理して之等よりアルミニウム製造用の純アルミナの抽出が可能ならざるやにつき考慮せり。カルシウム・ア

ルミネート鑛滓よりアルミナを抽出せんとする考案は其れまで皆無に非ざれども多くは漠然たる考案の域を脱せず實施せられつゝあるものは只ベデルゼン氏の方法あるのみなり。著者は之と見解を異にし更に根本的研究に志し石灰、礬土、珪酸、酸化鐵の二成分系、三成分系、四成分系融成物につき系統的に組成を變じてアルカリ溶液を以てアルミナの抽出を行ふと共に其機構並に水硬性との關係を明にし更に石灰の代りに酸化バリウム、酸化マグネシウム或は酸化ナトリウムを以てせる融成物よりアルミナ抽出の研究をなさんとせるが本編の研究目的なり。

最初に四種類のカルシウム・アルミネートを種々の組成を有する炭酸ソーダ及び苛性ソーダ溶液を以て處理してアルミナをアルミン酸ナトリウムとして溶出する際の化學反應を明かにし、次に石灰・礬土・珪酸系融成物のアルカリ處理を行ひ珪酸の含有量がアルミナの溶出率に重要な關係あることを明にせり。即ち石灰 40% 以下のものにては珪酸はゲーレンナイト、アノルサイトとして存在する爲アルミナの溶出を妨げ、殊に珪酸の多き程ゲーレンナイト、アノルサイトが多くなり、アルミナは不溶性となり 殘餘のカルシウム・アルミネートのみよりアルミナの溶出が可能となる。従つて石灰 40% 以下にては礬土珪酸比が少なくとも 4 以上にあらざれば有効にアルミナの溶出の行はれざることを明にせり。次に低石灰にして礬土多き融成物にありてはトリカルシウム・ペンタアルミネート、モノカルシウム・アルミネートなる化合物を形成し之よりアルミナを溶出するには炭酸ソーダに少量の苛性ソーダを添加する必要があることを認めたり。更に石灰が 40~45% の融成物に於ては珪酸はゲーレンナイト及び  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  を形成し、更に 45% 以上のものにありては  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  のみとなり、殘りのカルシウム・アルミネートは  $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  等より成るため炭酸ソーダのみにて溶出可能となるも同時に石灰分が多くなるにつれて  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  を生成し後者はアルカリに作用せらるゝに先だち水と作用してアルカリに不溶性の水和物を生ずるを以てアルミナの溶出率低下す。之を要するに融成物の石灰量は凡そ 40% 以下 27% 迄を得策とすと示ふ結論に達せり。

次にアルミナ溶出率と水硬性との關係は極めて複雑にして簡単に述べ能はざれども水硬性の良好なるものはアルミナ溶出率大なり。但し其逆は眞ならず、またアルカリ處理を施したる殘渣中にアルカリが固定せられる時はアルカリが無益に消費せられ生産費に影響を與ふるものなるが著者の實驗に依ればアルカリの固定は認め得られざるなり。

更に石灰・礬土・酸化鐵・珪酸の四成分系融出物として著者は佛國産アルミナセメントを選びアルカリ處理實驗を行ひたるに珪酸の溶出量極めて少なく純アルミナの製造の可能なる結論を得たり。酸化鐵はセメントの水硬性を良好ならしむると共に珪酸の溶出を減ぜしむることを明にせり。著者によれば其原因は鐵橄欖石 ( $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ ) の生成にあり。

石灰を酸化バリウムにて置き換へたるバリウム・アルミネートの酸化バリウム 65%、礬土 35% の融成物を水を以て處理する時はアルミナの 95% が溶出可能なることを明にせしが、之に珪酸の加はりたる酸化バリウム・礬土・珪酸系の塊は珪酸が 8% 以上に達する時アルミナ溶出率が急激に低下することを認め更に此三成分系に於て珪酸の少なきものは水に易溶性故之より純良なるアルミナ及びバリウム化合物を製造し得る可能性ありと述べたり。次に酸化バリウムの一部分を酸化ナトリウムにて置き換へたる酸化バリウム・酸化ナトリウム・礬土・珪酸系融成分のアルカリ處理の結果はアルミナ溶出率に於ても、亦好ましからざる珪酸の混入に於ても酸化ナトリウムを含まぬ場合に比較して却て惡結果を招致することを明にせり。酸化カルシウムの一部を酸化マグネシウムにて置き換へたる場合も亦同様なり。

第 4 編は高礬土質粘土類よりアルミナセメント及び純アルミナの製造に關するものなり。

著者は原料研究の目的を以て親しく鮮滿及び北支に於ける高礬土質粘土類の産地を視察し之等産地に於ける

賦存状態を調査せり。而して著者は高珪土質粘土類とはボーキサイト、ダイアスポーア、礬土頁岩等を主成分とする礬土多き粘土類を總稱するものとせり。滿洲の所謂礬土頁岩は主としてダイアスポーア及びカオリナイトの混合物が地壓の爲に緊く結合して頁岩状態を成して産出せるものにして外觀は勿論組成も亦ボーキサイトとは異なれども高礬土質粘土に屬すること右の如し。

滿洲に於ける耐火粘土（高礬土質粘土の一種）及び礬土頁岩に關しては復州粘土及び煙臺產礬土頁岩を、又北支に於ける耐火粘土及び礬土頁岩に關しては長城粘土及び冀東粘土を記述せり。就中長城粘土と稱するものは礬土の含量 45~80% にして其埋藏量極めて豊富なり。而して礬土 60~80% の如き礬土含量の大なるもの比較的多し。著者は是等の高礬土質粘土類數十種に對し分析を施し産地別に一々分析表を掲記せり。長城粘土及び冀東粘土の鑛物組成はダイアスポーア ( $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) とカオリナイトを主體とする混合物にして後者も亦礬土の含有量多し。斯る高礬土のものも濕式法アルミナ製造の見地よりすれば原料として好適ならざるを以て高礬土質粘土類の利用に當りては鑛物組成の検討は最も重要なりと共に 濕式法以外の方法を考慮するの要あることを指摘せり。

従來ボーキサイトは殆ど本邦に産せず而してダイアスポーアの賦存量も亦極めて少なし。因て本邦に於てはアルミナセメント並にアルミナの製造は原料關係より至難の状態にあり、然るに數年前より滿支に於て前記の如き高礬土質粘土類發見せらるゝに至れり。著者は此處に着眼し是等を原料としてアルミナセメント並にアルミナの製造研究を進めたるものなり。

既記の如く著者はアルミナセメントの理想的化學成分を決定し、又アルミナセメントを製造する場合に精細にガス爐に因る場合と電氣爐に因る場合とを検討比較せり。而して電氣爐による場合には珪素鐵として珪酸を除去し得、又理想的成分のアルミナセメントを得るのみならず、之をアルカリ溶液を以て處理する時は金屬アルミニウムを製鍊し得べき純アルミナを製出し得ることを明かにせり。斯る基礎的研究の結果一種の製造法を考案し、進んで工業的製造研究に及びたるものなり。元來北支產含礬土質粘土中には少なからざる珪酸を含有す、一般に含珪酸原料より純アルミナを製出する製法は難事に屬す。然るに著者の考案は脱珪酸法として電氣熔融法を施し原料を高温度に加熱し珪素鐵を形成せしめ熔融状態として珪酸を分離するにあり。また電氣熔融法による理想的アルミナセメントの成分範圍は礬土 50~60%、石灰 30~40%、珪酸 3~8% なるが著者の電氣熔融法に依れば融成物組成として  $3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ 、及び  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  を主體として之にゲーレンナイトを形成含有せしめて理想的アルミナセメントを製し得となせり。

著者の製造法の大要を記すれば礬土頁岩、石灰、鐵屑及びコークスを配合し電氣爐に裝填し加熱熔融し原料所含の珪酸の大部分を珪素鐵の形として分離しアルミナ 50~60% を含有する特殊のカルシウム・アルミネート質融成物を收め之を微粉碎してアルミナセメントを製造する方法なり。

第 3 章に於ては右製法に關する實驗室内に於ける研究結果を詳記し之が工業化の可能なるを確めたり。某社に於ては著者の考案に基づき大規模にアルミナセメントを製造し販賣を見るに至れり。

著者のアルミナ製造法の一例を舉ぐれば長城粘土（珪酸 12.00%、礬土 70.00%、酸化鐵 2.25%、酸化チタン 2.00%、灼熱減量 13.50%）を原料に供し、之を煨燒し石灰、鐵屑及びコークスを配合し電氣爐に收めて熔融し、カルシウム・アルミネート質融成物を得、珪素鐵を熔融状態として爐底に分収す。融成物組成の一例はアルミナ 67.0%、石灰 27.5%、珪酸 3.7% なり。融成物を粉碎し之に炭酸ソーダ及苛性ソーダ混合溶液を加へ加熱の下に處理して融成物中のアルミナを熔融出濾過して收めたるアルミン酸ナトリウム溶液に炭酸ガスを吹送す。然る時は水酸化アルミニウムを結晶状態として沈澱せしめ得、沈澱を收め洗滌後煨燒して純アルミナを製造するものなり。

著者は第 4 編第 4 章に於て前記アルミナ製造作業系統圖表並に製造裝着等に關し詳記せり。即ち先づアルミナ製造法の考案、次いで實地成績、更に從來の諸製造法特にベデルゼン法との比較、其他沈澱結晶に附着夾雜せる珪酸の除去法、ソーダ液の循環使用等に就て詳記せり。また長城粘土の組成、融成物の顯微鏡的觀察及び製品アルミナの試験成績を記し長城粘土より製鍊用純アルミナを経済的に製造し得ることを確めたり。某社は著者のアルミナ製造法を採用し多額の建設費を以て昭和 12 年 1 月工場建設に着手し翌年 5 月竣工し爾來製造を繼續しつつあり。著者は右實地作業に於ける各部の收率を表記せり。

第 5 章はバリウム・アルミネート法の研究、第 6 章はバリウム・アルミネートよりアルミナ及びバリウム化合物製造に關する二、三の考案に就ての記述なり。即ち著者はバリウム・アルミネートはカルシウム・アルミネートに比し水に可溶性なる點及びバリウム・アルミネートの融成物を水に溶解する時は所含珪酸は殆んど溶出せざる事を實驗に依つて確め之を基礎とし長城粘土、重晶石及びヨークスを配合し電氣爐にて加熱燒成し融成物を收め之を水又はアルカリ溶液を以て處理し純アルミナを製造せんとする實驗成績を記し併せてバリウム鹽を製出する三種の考案を提出せり。

第 7 章は回轉窯を使用する製法に就て論じデビルベチネー法を検討し新たに珪酸含量の多きボーキサイトよりアルミナを製出する考案に關する各種實驗成績を記述せり。更に著者は既記基礎的研究に於て鐵礫石はアルカリ溶液に對しては全く作用せられざる事を確めたるにより高礬土質粘土を主原料とし所含アルミナがモノカルシウム・アルミネート又はトリカルシウム・ペンタアルミネートを形成するに必要な量の石灰を添加し又酸化鐵を配合し且所含化第二鐵を酸化第一鐵に還元するに必要な最小限度の炭粉をも加へ之を回轉窯にて加熱半融又は熔融して融成物を收め後融成物をアルカリ溶液にて蒸煮し珪酸を殆んど含有せざるアルミン酸ナトリウム溶液を得る研究を行ひたり。

第 5 編は磷酸礬土礦よりアルミナ・セメント及びアルミナの製造研究に關するものなり。

磷酸礬土礦は大東島、ラサ島其他南洋諸島に賦存す。磷の含量多きものは磷の製造原料に供せらるゝも其少なきものは用途なき状態にあり、著者は第 4 編に於て記述せるが如き着想を用途少なき磷酸礬土礦に應用したるものなり。

著者は第 2 章に於て炭酸カルシウム又は磷酸カルシウムと磷酸アルミニウムとの混合物を炭素の存在下に加熱熔融する時は磷を驅逐し水硬性あるカルシウム・アルミネートを比較的容易に收め得る事を實驗に依つて確め得たるを報じ其他磷酸礬土の還元、ガス爐に依る試製、電氣爐に依る工業的試製特に此場合に於ける原料の配合、熔融操作、還元成績及び鑛滓の水硬性等に就き記述せり。且又我委任統治領産及び支那江蘇省海州産鑛石を原料として電氣爐使用に依る試製成績をも附記したり。

著者の考案に依る製法の要旨を擧ぐれば下記の如し。磷酸礬土鑛に磷酸石灰鑛又は石灰及びヨークスを配合して電氣爐に裝填し之を熔融し發生する磷蒸氣は之を凝縮して收め、磷鐵は熔融状態として收め又爐内の中間層に於て鑛滓を融成物として收むるにあり。鑛滓は微粉碎してアルミナセメントとす。鑛滓より純アルミナを製出する方法は鑛滓を微粉末とし炭酸ソーダ溶液を加へ加熱し、攪拌し後濾過しアルミン酸ナトリウム溶液を收む。以下の操作は大體第 4 編礬土頁岩より純アルミナを製造するものと同一なり。右製法に關聯して珪酸分稍多量なる合磷カルシウム・アルミネート鑛滓に對するアルカリ處理法、アルミン酸ナトリウム溶液中に含有せらるゝ磷酸根の除去法としては炭酸カルシウムを添加して煮沸するを可とする事等を詳細に記述せり。本邦磷工業に於ては磷酸礬土より磷を製造するも原料所含の礬土分は鑛滓として遺棄せられ居れり。若し著者の製造法を以てすれば所含の礬土分は之を利用し得べし。

之を要するに著者は X 線的方法を利用して純粹なる石灰・礬土・酸化鐵・珪酸の二種以上より成るカルシウ

ム・アルミネートを主體とする多數融成物の鑛物組成を推定し、之を尺度としてカルシウム・アルミネート、アルミナ・セメントの研究に資し其成分關係と硬化現象を探ると共にポルトランド・セメントをしてアルミナ・セメントに近づかしむるには如何にすべきかと考察してマンガン・クロムセメントなる新セメントを考案して工業的製造試験に移して得たる製品を種々の方面より検討して優良なるを確め略々所期の目的に成功せる後更にアルミナセメントに關する基礎的研究により滿洲及び北支に多量に賦存する礬土頁岩を選び電氣熔融法によりてアルミナセメントの製造可能なるの確信を得、之を大規模に試みて其工業化を実現せるものなり。また同じ融成物よりアルミニウムの原料に適すべき純アルミナの製造をも同時に試みて之が工業化をも實現せるものなり。更に礬酸礬土鑛よりも電氣爐を使用して鑛滓の組成をしてアルミナセメントを形成するが如き原料の配合を選めば礬並にアルミナセメントを收得し且鑛滓より純アルミナを製出し得べき點を明にせり。以上に依り本研究は本邦セメント工業及び純アルミナ製造工業に貢獻せる處少なからざるものなり。因て著者は工學博士の學位を受くる資格あるものと認む。

昭和 15 年 11 月 30 日

主 査 委 員

早稻田大學教授 工學博士 小 林 久 平

「擔任講座應用化學」

早稻田大學教授 工學博士 小 栗 捨 藏

「擔任講座應用化學」

早稻田大學教授 工學博士 山 本 研 一

「擔任講座應用化學」

## 秋山桂一學位論文目次

## 基 礎 編

## 總 論

## 第1編 カルシウムアルミネートを主體とする融成物の X 線的研究

第1章 従來の研究と本研究の意義及目的

第2章 研究方法

第3章 単一成分系の X 線的研究

第1節  $Al_2O_3$  一成分系の研究

第2節 CaO 一成分系の研究

第3節  $SiO_2$  一成分系の研究

I. トリヂマイト及クリストバライトの X 線分析

II. シリカゲルの加熱變化の X 線的研究

III. 珪石の加熱變化の X 線的研究

第4節  $Fe_2O_3$  一成分系の研究

第4章 二成分系化合物の X 線的研究

第1節 CaO- $Al_2O_3$  系化合物の X 線的研究

I. カルシウムアルミネートに関する従來の研究

II. 試料の合成方法

III. 遊離石灰、遊離礬土の定量法

IV. カルシウムアルミネートの顯微鏡的研究

V. カルシウムアルミネートの X 線的研究

第2節 CaO- $SiO_2$  系化合物の X 線的研究

I. カルシウムシリケートに関する従來の研究

II. 試料の合成研究

III. X 線の研究

第3節 CaO- $Fe_2O_3$  系化合物の X 線的研究

I. カルシウムフェライトに関する従來の研究

II. 試料の合成研究

III. カルシウムフェライトの顯微鏡的研究

IV. X 線の研究

第4節  $Al_2O_3$ - $SiO_2$  系化合物の X 線的研究

I. アルミニウムシリケートに関する従來の研究

II. 珪線石、藍晶石及紅柱石の X 線的研究

III. シリマナイト及ムライトの合成に関する研究

第5章 三成分系化合物の X 線的研究

第1節 CaO- $Al_2O_3$ - $SiO_2$  系化合物の X 線的研究第2節 CaO- $Al_2O_3$ - $Fe_2O_3$  系化合物の X 線的研究第6章 CaO- $Al_2O_3$ - $SiO_2$  系に於てカルシウムアルミネートを主體とする融成物の X 線的研究

I. 試料の焼成

II. X 線的研究

第7章 CaO- $Al_2O_3$ - $Fe_2O_3$ - $SiO_2$  系に於てカルシウムアルミネートを主體とする融成物の X 線的研究

I. 試料の焼成

II. X 線的研究

第8章 第1編の總括

第2編 カルシウムアルミネートを主體とする融成物の水硬性に関する研究

第1章 従來の研究と本研究の意義及目的

第2章 各基本化合物の水硬性

第1節 CaO- $Al_2O_3$  系化合物の水硬性

I. 凝結及強度試験法

II. 凝結及強度試験結果

第2節 CaO- $SiO_2$  系化合物の水硬性

第3節 其他の化合物の水硬性

第3章 CaO- $Al_2O_3$ - $SiO_2$  三成分系融成物の水硬性

第1節 カルシウムアルミネートを主體とする融成物の水硬性

第2節 カルシウムシリケートを主體とする融成物の水硬性

I.  $SiO_2/Al_2O_3$  が 1, 1.5, 2, 2.5 の單味セメントの合成II.  $SiO_2/Al_2O_3$  が 1, 1.5, 2, 2.5 の單味セメントの凝結及強度試験第4章 CaO- $Al_2O_3$ - $Fe_2O_3$ - $SiO_2$  四成分系中カルシウムアルミネートを主體とする融成物の水硬性

第1節 アルミナ熔融セメント中の酸化鐵の役割

I. 實驗概要

II. 酸化還元の兩状態に於ける熔融の差異

III. 酸化鐵成分の凝結及硬化に及ぼす影響

IV. 鑛物顯微鏡に依る研究

第2節 ガス熔融法に依り得らるるアルミナセメントの水硬性

第3節  $SiO_2/Al_2O_3$  1 以下, CaO 50% 附近のセ

メントに就て

I. 試料の合成並に試験結果

II. 小型電気爐に依る試製

第4節 電気熔融法に依り得らるるアルミナセメントの水硬性

第5章 カルシウムシリケートとを主體とする多成分系セメントに関する新研究

第1節 マンガンクロムセメントの基礎的研究

I. クロムセメント及マンガンセメントの研究

II. マンガンクロムセメントの水硬性

III. マンガンクロムセメントの硫酸侵蝕試験

IV. マンガンクロムセメントの $Cr_2O_3$ 及 $Mn_2O_3$ の含有量に就て

V. 天然原料より試製したマンガンクロムセメントの硫酸侵蝕試験

VI. マンガンクロムセメントの焼成温度に就て

第2節 マンガンクロムセメントの工業的製造試験

I. 第1回製造試験

II. 第2回製造試験

III. マンガンクロムセメントの侵蝕溶液に対する抵抗性

IV. マンガンクロムセメントの耐寒硬化性

第3節 ポルトランドセメントの凝結及硬化に及ぼす $AlCl_3$ 及 $FeCl_3$ の影響

第6章 アルミナセメントとポルトランドセメントの混合物の水硬性に関する新研究

I. アルミナセメントとポルトランドセメントの混合物の凝結時間

II. アルミナセメントと生石灰の混合物の凝結時間

III. 兩種セメント混合物のモルタル強度

IV. 兩種セメント混合物の硬化強度に及ぼす磷酸一石灰の作用

V. 兩種セメント混合物の水和熱に就て

第7章 第2編の總括

第3編 カルシウムアルミネートを主體とする融成物

のアルカリ處理

第1章 本研究の意義及目的

第2章 アルカリ溶液のアルミナ溶出反應に就て

第3章  $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 系融成物のアルカリ處理

第1節 豫備實驗並に處理法の研究

I. 豫備實驗

II. 溶出用アルカリ溶液に就て

III. アルミナ溶出實驗方法

第2節 4種のカルシウムアルミネートのアルカリ處理

第3節 高礬土低石灰質融成物のアルカリ處理

I. アルカリ處理結果並びに其の考察

II. アルミナ溶出率と水硬性との關係

第4節 中庸石灰並に低礬土高石灰質融成物のアルカリ處理

I. アルカリ處理結果並に其の考察

II. アルミナ溶出率と水硬性の關係

第5節 アルカリの損失に関する研究

I. アルミナ酸ソーダ溶液中のアルカリの定量

II. アルカリ處理残渣中のアルカリの定量

第6節 珪酸の溶出に関する簡単な考察

第4章  $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3-SiO_2$ 系融成物のアルカリ處理

第5章  $BaO-Al_2O_3-SiO_2$ 系融成物のアルカリ處理

第1節 研究の意義及目的

第2節  $BaO-Al_2O_3$ 系クリンカーの合成並に其の試験

第3節  $BaO-Al_2O_3-SiO_2$ 系クリンカーの合成並に其の試験

第6章  $CaO-BaO-Al_2O_3-SiO_2$ 系融成物のアルカリ處理

第7章  $BaO-Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 系融成物のアルカリ處理

第8章  $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 系融成物のアルカリ處理

第9章 第3編の總括

## 應 用 編

第4編 高礬土質粘土類よりするアルミナセメント及純アルミナの製造研究

第1章 本研究の意義及目的

第2章 朝鮮、滿洲、北支那に於ける高礬土質粘土類埋藏狀態

第3章 北支那産ジアスポア質粘土類よりするアル

ミナセメントの製造研究

第4章 N-A 式アルミナ製造法の概説

第1節 N-A 式アルミナ製造法の考察

第2節 N-A 式アルミナ製造法の實施成績

第3節 従來の諸研究中特にペダーゼン法との比較

- 第5章 バリウムアルミネートの應用研究  
 第6章 バリウムアルミネートよりアルミナ及バリウム化合物の製造に関する 2, 3 の考察  
 第7章 デビルパチナー法の検討と 1, 2 の新考案  
 第8章 第4編の總括  
 第5編 磷酸礬土鑛よりするアルミナセメント及純アルミナの製造研究  
 第1章 本研究の意義及目的  
 第2章 磷酸礬土鑛よりするアルミナセメントの製造研究  
 第1節 磷酸礬土鑛の還元就て  
 第2節 カルシウム及アルミニウムの磷酸鹽より  $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$  の生成就て  
 第3節 ガス爐に依る試製  
 I. ガス爐に依る還元  
 II. 鑛滓の水硬性  
 III. 良質のアルミナセメントの試製  
 第4節 大電氣爐に依る工業的試験

- I. 大規模還元試験に就て  
 II. 原料の配合及熔融操作  
 III. 鑛滓の水硬性  
 第5節 小電氣爐に依る試製  
 第3章 磷酸礬土鑛よりする純アルミナの製造研究  
 第1節 磷酸礬土鑛に関する從來の提案と余の方法  
 第2節 珪酸分の稍多い含磷カルシウムアルミネート鑛滓のアルカリ處理  
 第3節 良質のカルシウムアルミネート鑛滓のアルカリ處理  
 第4節 アルミン酸ソーダ溶液中に含まるゝ磷酸根の除去法  
 I. 2, 3 の金屬酸化物に依る除去試験  
 II. 生石灰, 炭酸石灰等に依る除去試験  
 第4章 第5編の總括  
 結 論

以 上

## 〔雜 報〕

## 例 會 記 事

## 第 68 回 例 會

昭和 15 年 10 月 8 日午後 6 時より第 68 回例會を大阪ビル内レインボーグリルに於て開催致しました。

當夜は理工學部々長山本忠興先生を御招き致し先生の御講演を御願ひ致しました。一同會食の後宇野先生の司會にて小栗會長並に小林前會長の挨拶があつて後、山本先生の御講演に入りました。先生は自然科学の發達史及びその今昔より話され果は大陸經營の今後、日本の南進論に迄互りました。先生の御講演の後は先生を圍んで今迄應用化學會には見られなかつた程の和やかな雰圍氣にて色々な問題に就き先生の御高見を拜聽致しました。

尙その後、學生會員、應用化學科工業經營分科二年鈴木茂雄君より今夏同君の興亞學生勤勞報國隊に加はつての中支方面の視察談殊に中支の現在の治安狀況を詳しく傾聽致し、全く内地人の想像を超えた御話にて一同支那事變の現況を再認識した面持ちにて深く感銘せられて全くの和氣霽々裡に 9 時散會致しました。

出席者氏名 (順序不同) (敬稱略)

山本 忠興	小栗 捨藏	小林 久平	富井 六造	武 富 昇	山口 榮一
右川 平七	宇野 昌平	村井 資長	村松 林太郎		
竹内 榮次	呂 剛 九	佐藤 智久	畑 中 申	古城 鴻介	江口 文雄
杉 浦 坦	富岡 安二	藤好 好美	小坂 直太郎		
伊藤 正士	小野 隆	川端 郁太郎	木村 宗成	南 侃	岡部 辰之助
金子 忠夫	鈴木 茂雄	小場 豊次	井川 一雄	平 正隆	宇田川 朝司
關根 吉郎	山 田 啓	栗山 秀彌	稻垣 武彦	上田 隆三	織田 宗光
小野 千冬	太田 隆治	兼松 貞雄	崎 尾 要	篠崎 武次	柴田 和雄
玉 木 廣	棚橋 久雄	種村 哲哉	村林 準平	湯地 健夫	村 瀬 博
齋藤 英生	以上 51 名 (栗山記)				

## 第 69 回 例 會

昭和 15 年 11 月 7 日午後 5 時半より大阪ビル内レインボーグリルに於て開催致しました。

出席者 43 名。

講 演 「肥料としての蔞酸アンモンの可否」

宇 野 昌 平 先生

一同會食後宇野先生より多年御研究の上記御講演を拜聽し引續き久し振りに御出席された第二回卒業の水野敏行氏並びに第四回卒業の小野田倫一氏より現時局に即應せる會社の新體制等に關する興味あるお話を伺ひました。同夜の出席會員芳名次の如し。(敬稱略)

宇野 昌平	小栗 捨藏	小林 久平	山本 研一	山口 榮一	秋山 桂一
石川 平七	村井 資長	水野 敏行	小野田 倫一	畑 中 申	町田 欣二郎
舟橋 六助	棚橋 幹一	百 武 寛	筋 益 太郎	木村 泰之	山本 研二郎
尾立 維恒	古城 鴻介	板倉 昇	中野 常文	川端 郁太郎	竹 内 孝
安井 謹吾	高橋 昌典	木村 宗成	名和野 龍雄	木下 巖	平 正隆
栗山 秀彌	井川 一雄	青木 俊太郎	山 田 啓	竹内 敏郎	小場 豊次
阿部 憲二	稻垣 武彦	崎 尾 要	上田 隆三	小野 千冬	柴田 和雄
村 瀬 博					

## 第 70 回 例 會

昭和 15 年 12 月 6 日午後 5 時より第 70 回例會を大阪ビル内レインボーグリルで開催致しました。

當日は我が應用化學科の圖書室に就任以來 13 年の長きに互つて公私共に我々 應用化學會の事務を擔當して下さつた兼坂常氏がこの度停年により退職せられるにあつて今までの御苦勞を稿ふために氏の送別會並に前に應召せられ去る 7 月目出度く凱旋された應用化學科教室の石川平七先生の 歡迎の會を兼ね行ひました。

一同會食後秋山先生の司會に始まり小栗會長の兼坂氏に對する送別の言葉、石川先生に對する 歡迎の言葉あり續いて兼坂氏に對して記念品を贈呈致しました。更に教室を代表されて山本先生の ユーモア—たつぷりな兼坂氏の思ひ出話、學生側は 3, 2, 1 年を代表して夫々高橋氏、木下氏、湯地氏及び先輩の方の送別並に歡迎の挨拶を終つて兼坂氏の答辭 13 年間の思ひ出話、次いで石川先生の挨拶應召中に得られた貴重なる 又有益なる 體驗談をなされ 9 時半頃散會致しました。

停年とは云へまだ饜饜たる兼坂氏が退職される事は我々一同に取つて實に淋しい次第ですが然しこれも致し方ありません。氏の去られるに當つて一同心から氏の御健康と御幸福とをお祈りする次第です。

出席者（順不同、敬稱略） 59 名

石川 平七	兼 坂 常	小 林 久 平	小 栗 捨 藏	山 本 研 一	山 内 眞 三 雄
秋 山 桂 一	村 井 資 長	呂 嗣 九	渡 井 榮 一 郎	今 村 竹 利	中 野 常 文
古 城 鴻 介	富 岡 安 二	鈴 木 省 三	金 子 武 二	三 橋 剛	村 田 卓
杉 浦 坦	荻 布 佐 一	藤 田 邦 雄	竹 内 光 雄	畑 中 申	遠 藤 多 嘉 雄
太 久 保 美 夫	寺 西 恭	木 下 賤 雄	岸 田 勝 彦	猿 井 喜 一 郎	印 藤 英 次 郎
苔 米 地 和 雄	貫 名 鍊 太 郎	岡 部 辰 之 助	小 野 隆	川 端 郁 太 郎	金 子 忠 夫
横 澤 隆 夫	高 橋 昌 典	南 侃	竹 川 裕 淑	山 田 保	前 島 庄 司
近 藤 龍 郎	木 村 宗 成	芝 山 正	砂 原 章 秀	伊 藤 正 士	井 川 一 雄
宇 田 川 朝 司	野 元 惇	木 下 巖	栗 山 秀 彌	山 田 啓	鹽 島 滋 彦
小 場 豐 次	湯 地 健 夫	織 田 宗 光	小 野 千 冬	棚 橋 久 雄	

## 會 員 異 動

第 2 回	辰 村 末 吉		滿洲國新京北安南胡同 809
第 4 回	末 松 逸 郎	國光火藥株式會社	福岡縣折尾町陣原 879
第 4 回	高 木 外 次		橫濱市保土谷區霞臺 200
第 7 回	伊 藤 誠 一	高砂化學香料株式會社上海出張所	上海東橫濱路瑛芳里 6
第 9 回	牧 親 彦		秋田縣秋田郡寺内町將軍野 33
第 12 回	長 行 司 清 味	滿洲輕金屬製造株式會社	滿洲國撫順市松岡町 4 丁目
第 13 回	佐 藤 英 三		橫濱市神奈川區新子安町 100
第 14 回	萩 市 佐 一	大日本鹽業株式會社	東京市丸ノ内八重洲ビル内 同會社内
第 16 回	本 間 一 雄	日本硝子綿株式會社藤澤工場	東京市芝區二本榎西町 2
第 16 回	町 田 次 二 郎	日本曹達株式會社米子製鋼所	鳥取縣米子市錦町 1 丁目 101 (内田方)
第 16 回	吉 井 敏 天		下關市彦島下迫池ノ上 (東厩社宅)
第 17 回	古 屋 迪 男		滿洲奉天市滿洲第 581 部隊
第 17 回	石 津 俊 夫		大牟田市淨眞町 80
第 18 回	井 上 正 雄		東京市世田谷區赤堤町 2 の 540 (高野方)
第 19 回	岡 見 正 一		兵庫縣武庫郡甲子園 8 番丁甲陽莊内
第 20 回	福 見 俊 輔	(入 營)	兵庫縣中部第 49 部隊越智隊第 1 内務班

第 14 回 由 良 泰 夫  
學生會員 森 川 修 治

和歌山縣和歌山市和歌浦鶴立島  
日黒區中日黒 2 の 38 勤思寮 (電大崎 2950)

### 寄 贈 圖 書

新英和大辭典	壹 冊	研 究 社 發 行	兼 坂 常 氏
廣辭林 (新訂版)	壹 冊	三 省 堂 發 行	兼 坂 常 氏
大英和辭典	壹 冊	富 山 房 發 行	兼 坂 常 氏
新修漢和大辭典	壹 冊	博 文 館 發 行	兼 坂 常 氏

本書ハ應用化學科職員兼坂常氏退職ニ際シ寄贈サレシモノ深甚ノ謝意ヲ表ス。

東京工業試験所報告	第 35 回	第 4 號	東京工業試験所
大阪工業試験所報告	第 21 回	第 6, 7 號	大阪工業試験所
東京工業大學學報	第 9 卷	第 9, 10 號	東京工業大學
海軍燃料廠研究實驗成績報告	第134~136號		海軍燃料廠
工業化學雜誌	第 43 編	第 10, 11 號	工業化學會
日本化學會誌	第 61 帙	第 9, 10 號	日本化學會
理化學研究所彙報	第 19 輯	第 8~11 號	理化學研究所
化學工業時報	第 13 年	第 39~48 號	化學工業時報社
セメント界彙報	第 391, 392 號		日本 <sup>ポルトランド</sup> セメント同業會
セメント, コンクリート道路	第 62, 63 號		同業會
電氣化學	第 8 卷	第 10, 11 號	電氣化學協會
色材協會誌	第 14 卷	第 8, 9 號	色材協會
染織	第149及150號		染織文化社
染料塗料工業藥品新報	第349~351號		染料塗料工業藥品新報社
塗工の魁	第500~504號		塗工の魁新聞社
ペイント	第 171 號		東亞ペイント製造株式會社
小川香料時報	第 13 卷	第 10, 11 號	小川商店
纖維素工業	第 16 卷	第 9, 10 號	纖維素協會
帝國人タイムス	第 15 卷	第 10~12 號	帝國人造絹絲株式會社
日本蠶絲總覽	第 11 卷	第 9~11 號	蠶絲科學研究會
日本農藝化學會誌	第 16 卷	第 10~11 冊	日本農藝化學會
日本護謄協會誌	第 13 卷	第 8, 9 號	日本護謄協會
化學評論	第 6 卷	第 10, 11 號	化學評論編輯部
農村工業	第 7 卷	第 10~12 號	農村工業協會
レヨン・エーヂ	第 7 卷	第 10, 11 號	レヨン・エーヂ社
纖維工業學會誌	第 6 卷	第 9, 10 號	纖維工業學會
纖維文獻集	第 4 卷	第 10, 11 號	纖維文獻刊行會
電氣試驗所彙報	第 4 卷	第 10, 11 號	逓信省電氣試驗所
化學機械	第 4 卷	第 2, 3 號 及年報第三卷	化學機械協會
燃料協會誌	第 216, 217 號		燃料協會
日本印刷學會誌	第 7 卷	第 7~10 號	日本印刷學會
大日本窯業協會雜誌	第 574, 575 號		大日本窯業協會
舍密	第 6 卷	第 10, 11 號	舍密社
日立評論社	第 3 卷	第 10~12 號	日立評論社
治療藥報	第 459, 460 號		三共株式會社

洗濯化學研究所所報	第 16 號		白 洋 會
特許公報	第275~281號		滿洲帝國特許發明局
日大醫學雜誌	第 4 卷	第 3 號	日本大學醫學會
中島研究報告	第 5 卷	第 3 號	中島飛行機株式會社
大阪鐵工	第 2 卷	第 3 號	大阪鐵工所
研究報告	第 6 輯		旭化學工業獎勵會
化學研究報告	第 1~4 號		東京府立工業獎勵館
保土谷化學工業輪講會彙報	特輯號		高木外次氏
昭和製鋼所廿年誌			昭和製鋼所
染料年報	昭和十三年度		日本學術振興會
二十五年史			日本カーボン株式會社
花王石鹼五十年史			長瀨商會
Annali di Chimica Applicata vol. 30 Fasc 8,9			Associazione Italiana di Chimica
Journal of the Franklin Institute vol. 230 No. 2, 3			The Franklin Institute of P.A.
Chemical & Metallurgical Engineering 1940 年 No. 9, 10			應用化學第 20 回卒業生寄贈
Industrial & Engineering Chemistry vol. 32 No. 9, 10, 11			The American Chemical Society

早稻田應用化學會會員業績一覽 昭和 15 年度

(氏名, 五十音順), (報) 報文, (講) 講義, (綜) 綜説, (資) 資料, (特) 特許,

氏 名	題 目	所 在	共 同 者
秋山 桂一	(報) SiO <sub>2</sub> 一成分系の X 線的研究	早應化, 17, 21~5	
	(報) 燒成石灰の X 線分析	早應化, 17, 26~7	
	(報) カルシウムシリケートの合成並に X 線的研究	早應化, 17, 117~24	
	(報) ゲーレンナイト及びアノルサイトの合成並に X 線分析	工化, 43, 757~	
	(報) 高礬土質土石類の X 線の研究 第 2 報)	日窯協, 48, No. 565, 附 9	
	(報) " (第 3 報)	日窯協, 48, No. 566, 附 47	
	(綜) 耐火物の研究に於ける X 線の應用	電化. 8, 330~3	
	(綜) 耐火物の原料に關する國內文獻集録	日窯協, 48, No. 566, 附 43	
	(綜) カルシウムアルミネートを主體とする融成物の利用に關する研究	早應化, 17, 180~4	
	(資) 耐火物工業	化學工業年鑑昭和 16 年版	
(特) 高礬土質土石類より純アルミナを製造する方法	特許公告 No. 1849	會員外一名	
(特) アルミナセメントの製造法	特許公告 No. 2563	會員外一名	
(特) アルミナの製造法	特許公告 No. 3049	會員外一名	
(特) 耐火物製造法	特許公告 No. 5153		
(特) 炭素物より灰分を除去する方法	特許公告 No. 5545		
淺居 ちか	(報) 二三の重金属の硫化物或はセレン化合物を主體とする半導體膜の光電導效果 (第 1~3 報)	理研報 19, 1~4; 4~5; 1403~18	

石關 史人	(特) 耐寒難燃性擬革製造法	特許公告 6877	會員外一名
有地 次郎	(報) 草炭 (Grass Peat) に關する研究 (第 2 報)	工化, 43, 961~3	小林 久平 村井 資長
宇野 昌平	(報) 肥料としての蔞酸アンモニウムに關する研究 (第 1~4 報)	早應化, 17, 1~4, 5~ 12, 49~54, 55~9	
	(報) $\text{NH}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系の平衡に關する研究 (第 1~3 報)	工化, 43, 399~402	
	(報) 硫磷酸アンモニウムの二, 三の物理化學的性質	工化, 43, 473~5	
	(報) 無機凝膠體の凍結に關する研究 (豫報)	工化, 43, 475~8	
	(報) 尿素石膏に關する研究 (第 1 報)	工化, 43, 638~41	
	(報) 化學肥料の吸濕性に關する研究 (第 1 報)	工化, 43, 641~4	
	(講) 化學肥料の吸濕並に固結に就て (I)	早應化, 17, 125~31	
	(資) 本邦分析化學界の進歩	化學工業年鑑昭和16年版	
大坪 義雄	(報) 黄土の物理化學的研究 第 1 報 豫報 第 2 報 黄土の眞比重に就て 第 3 報 粉末黄土の見掛密度及び間隙比並に間隙 率に就て 第 4 報 黄土の成型, 乾燥及び加熱處理後の諸性 質に就て	東亞研究所報告㊟	山本 研一
大山 泰	(報) 發色現象 (I~II) 日寫眞誌	5 (4) 1~45; 6, 1~24	
小栗 拾藏	(講) 日本紙に就て (其 1~2)	早應化, 17, 28~35; 74~83	
	(講) 纖維素及其誘導體のミセル構造	早應化, 17, 166~74	
	(講) パルプ界の近狀	帝人タイムス, 15, 2, 6	
	(講) 紙絲に就いて	" 15, 10, 9	
神原 周	(報) 合成ゴムの研究 (第 2~3 報)	工化, 43, 61; 795	
	(特) 合成纖維の製造法	特許公告 6623	會員外 2 名
小林 久平	(報) 草炭 (Grass Peat) に關する研究 (第 1 報)	工化, 43, 958~61	村井 資長 宮武 和海
	(報) 草炭 (Grass Peat) に關する研究 (第 2 報)	工化, 43, 961~3	村井 資長 有地 次郎
	(特) 草炭タールの蒸溜と同時に草炭より代用木炭を 製造する方法	特許公告 No. 3336	村井 資長
澤山源太郎	(報) 揮發油の引火性	造兵 18, 171~3	
佐野龍二郎	(資) 酸及アルカリ工業	化學工業年鑑昭和16年版	
	(資) 人造肥料工業	化學工業年鑑昭和16年版	
武 富 昇	(報) トリクロールエチレンの安定化に就て	早應化, 17, 95~9	
	(報) インヴェルターゼの研究 (第 5 報)	工化, 43, 955~7	

- (資) 製糖工業  
澱粉工業
- 化學工業年鑑昭和16年版  
化學工業年鑑昭和16年版
- 寺西 恭 (報) 油類媒質内還元觸媒の研究 (第5報)  
(報) 油類媒質内還元觸媒の研究 (第6報)
- 早應化, 17, 45~8  
早應化, 17, 110~3
- 山口 榮一  
中山總一郎  
山口 榮一
- 中山總一郎 (報) 油類媒質内還元觸媒の研究 (第5報)
- 早應化, 17, 45~8
- 山口 榮一  
寺西 恭
- 濱野 裕 (報) 蓖麻子油よりアゼライン酸の製造
- 早應化, 17, 114~6
- 村井 資長
- 林 浩明 (特) 鐵材清淨劑製造法
- 特許公告 No. 3559
- 芳賀 惣治 (特) 石炭液化法  
(特) 液狀及固形の可融性含炭素質物の水素添加法
- 特許公告 No. 585  
特許公告 No. 586
- 福島 巖二 (特) 塗裝用資料製造法
- 特許公告 No. 451
- 會員外1名
- 福島信之助 (報) 光楔 (Optical Wedge) の製作
- 日寫眞誌 5, (3) 16~27
- 宮武 和海 (報) 草炭 (Grass Peat) に關する研究 (第1報)
- 工化, 43, 958~61
- 小林 久平  
村井 資長
- 村井 資長 (報) 蓖麻子油よりアゼライン酸の製造  
(報) 草炭 (Grass Peat) に關する研究 (第1報)  
(報) 草炭 (Grass Peat) に關する研究 (第2報)  
(特) 草炭タールの蒸溜と同時に草炭より代用木炭を製造する方法  
(講) 化學反應に於ける活性化エネルギー及び連鎖反應に就て
- 早應化, 17, 114~6  
工化, 43, 958~61  
工化, 43, 961~63  
特許公告 No. 3336  
早應化, 17, 161~6
- 濱野 裕  
小林 久平  
宮武 和海  
小林 久平  
小林 久平
- 山口 榮一 (報) 油類媒質内還元觸媒の研究 (第5報)  
(報) 油類媒質内還元觸媒の研究 (第6報)  
(講) 副原子價の話
- 早應化, 17, 45~8  
早應化, 17, 110~3  
早應化, 17, 175~9
- 中山總一郎  
寺西 恭  
寺西 恭
- 山本 研一 (報) 酸性白土屬粘土の酸性度並に酸性機構 (第1~3報)  
(報) 黃土の物理化學的研究  
第1報 豫報  
第2報 黃土の眞比重に就て  
第3報 粉末黃土の見掛密度及び間隙比並に間隙率に就て  
第4報 黃土の成型, 乾燥及び加熱處理後の諸性質に就て  
(資) 人造石油工業に就て  
(資) 酸性白土工業
- 早應化, 17, 13~20;  
60~73; 100~110  
東亞研究所報告㊟  
東亞研究所資料㊟  
化學工業年鑑昭和16年版
- 大坪 義雄
- 横山鹿之亮 (報) スフ織物の洗濯によるホツレ (第1報)
- 洗濯研報 14, 1~3
- 會員外1名

- |       |                          |                    |         |
|-------|--------------------------|--------------------|---------|
|       | (報) 人工汚染布 (第 5~7 報)      | 洗濯研報 15, 14~21     | 會員外 1 名 |
|       | (報) 纖維素粘度の測定に於ける 2 種の硝化法 | 洗濯研 16, 4~6 (1940) |         |
| 利光 貞夫 | (特) ヴィスコース處理方法の改良        | 特許公告 No. 2083      |         |
| 呂 嗣 九 | (講) 最近に於けるプラスチックに就て      | 早應化, 17, 149~61    |         |

## (附記)

初めての試みとして本表の如き昭和 15 年度會員業績を調査して掲げた。會員の活動状況を知る上其他に便利であらうと考へたからである。調査は主として日本化学會誌に據つたが或は見落しがあるかも知れない。若し御氣付の點があつたら直ちに御通知願ひ度い。  
(編輯委員)

(禁無斷轉載)

昭和 16 年 3 月 13 日 印 刷

昭和 16 年 3 月 18 日 發 行

編 輯 兼	早稻田大學理工學部	宇 野 昌 平
發 行 人	應 用 化 學 科 內	武 井 宗 男
印 刷 者	東京市神田區美土代町 16	嶋 誠
印 刷 所	東京市神田區美土代町 16	三 秀 舍
發 行 所	東京市澁橋區早稻田大學 理工學部應用化學教室內	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		

本誌廣告扱所 東京市神田區錦町 1 の 6 富 源 社 電話神田(25)2774 番  
廣 告 料 1 頁 金參拾圓以上 (寫眞版、凸版、木版等は實費申受く)