人造鉱物について

Synthetic Minerals

犬塚 英 夫* (Hideo Inuzuka)

今 井 琢 也** (Takuya Imai)

1. 緒 言

自然産の鉱物を人工的に製造しようとする試みは随分古くからの念願であつた。ことに寶石と呼ばれるダイヤモンド、コランダム、緑柱石等を製造したいと願うことは、金を卑金属から錬金しようとするのと同じである。ガラスがまだ貴重品であつた時代には、ガラスの製造が寶石の製造にほぼ近い目的であつたということができよう。この事実は紀元前のエジプト・アッシリヤに源を發し、Monro¹⁾、Neumann²⁾ 両氏その他の研究もあるが、われわれはガラスと人造鉱物とは一応分離して考えたい。

鉱物をつくる目的は第一に有用鉱物の量産にあり、第二に生成条件の追求にあるが、その端緒は19世紀末の Moissan の時代に始り、現在ダイヤモンド・コランダム・スピネル・緑柱石・ルチル等の寶石の他に、圧電気材料としての水晶電気絶縁材料の雲母、電解用隔膜としての石棉、理化学用の食塩加里岩塩、螢石、チリ硝石その他が試作され、まだ応用部門は明らかではないが各種長石の人工的製造も進められている。これらの概略は本部で野田氏の総説³⁾があり、最近の海外報文たる Green⁴⁾、Zerfass⁵⁾、Baner & Keat⁶⁾ 各氏を参考とせられたい。なお以上挙げた鉱物の他にムル石⁷⁾、電気石⁸⁾、沸石⁹⁾、氷晶石¹⁰⁾等の製造成功が伝えられている。

このような人造鉱物は結晶として利用されることが多く、必然的に単一大型結晶を要求される。本稿では窯業原料のような結晶の集合体には言及しないことにする。

さて、人造鉱物の製法であるが、結晶の生長は大別して水の存在する場合と存在しない場合があり、後者はさらに水蒸気存在下で生長するもの、高压熱水存在下で生長するもの、常圧水溶液中で生長するものとに區別出来る。これらの人造鉱物の代表として比較的近年長足の進歩をとげた水晶及びコラ

* 東京芝浦電気株式会社，マツダ研究所，研究部第七課長

** 日本電興株式会社，技術部，東京研究室主任

ンダムについて主に述べることにする。

2. 水 晶

水晶の製造は既に 19 世紀より試みられ Spezia¹¹⁾ 氏が相当大きな結晶を得て暫く研究が中断されていたのである。Spezia 氏は日本産の双晶を六ヶ月間加圧容器中のアルカリ溶液中に浸し約 5 mm 生長させることに成功した。これは現在までにおこなわれている水晶製法の創始をなすものであり、原理的には現在も彼の方法が基礎になっているといつてよい。ところがこのように中断された水晶の製法は再び第二次世界大戦前に圧電気材料として多量の需要を受けるに当つて復活し Nacker¹²⁾ 氏は 1943 年初めて工業的な量産に成功した。この方法は Nacken 法と呼ばれ、Praagh¹³⁾ 氏によつて紹介せられると共に Buehler & Walker¹⁴⁾ 両氏が Bell Telephone Laboratory で改良試作に成功した。現在アメリカにおいては Bell Telephone Co. の他に Hale¹⁵⁾ 氏を中心とする Brush Development Co, Squier Signal Corp., Naval Res. Laboratory の各所で研究を続行し、Antioch 大学地質学教室 Swinnerton¹⁶⁾ 教授は当方面の権威として知られている。イギリスでは General Elec. Co.¹⁷⁾ が著名である。

次にこの水晶の大きさであるが送信装置に使用される板は 1/10 インチの厚みを有する 1/2 インチ平方程度であるから径 1 インチ以上の結晶が要求されるといえる。ところが水晶の結晶生長に必要な母溶液と温度・圧力・時間の条件を決定することによつて初めて人造鉱物の製造が可能となり得る。したがつて Friedman¹⁸⁾ 氏の如く水晶の溶解度・溶解速度・成長速度等を厳密に計算し普通の水溶液から結晶を生長させようとした試みも新しい研究方向として注目されるべきであろう。同じような試みとして人造珪岩を作る Fairbairn¹⁹⁾ 氏の報文がある。

(製 法)

Nacken 氏の方法は 374.2°C, 3200 psi. の条件下で種水晶を生長させようとする試みである。彼の実験によると水またはアルカリ溶液に対する SiO_2 溶解度は高温高圧下で水晶よりも非晶質のものが遙かに易溶であり、最近までこの説は覆されていない。最近使用されている水晶製造装置の一例を第 1 図に表示する。外体 (J) は耐圧封管 (鋼製) でやや細長く内部に低炭素鋼製の無縫内管 (E) を入れてある。上下にある凹部 (C) を内管に密着熔接し、この内管中には上部に種水晶 (F) を、底部 (K) に純粋な水晶破砕片を入れて、全体を溶体主原料たるアルカリ飽和液 (H) で満たして置く。

この破碎片は種水晶 (F) が次第に大きくなるにつれ (H) の溶体の平衡が破れ、 SiO_2 分が不足する場合の補充原料である。種水晶 (F) は純粹なもので包有物を含まず、一定方向のものでなければならない。したがって草入水晶・着色水晶・双晶のようなものは好ましくない。種はワイヤーで内管上部に近くつりさげ、炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) 又は水酸化ナトリウム (NaOH) 飽和液を室温で内管の約 80% 程度まで満たすのである。——このアルカリ液は Na_2CO_3 と NaOH と並用することもあり、Nacken 氏は重炭酸ナトリウムを使用した。が目的はいずれも同一である。——これらの準備が完了すれば内管は各接続部を熔接しこの為に凹部を有する保持カップ (C) が必要となってくる。温度が上昇するにしたがい内管内は圧力が増大し膨張の

第 1 図
Steel-Bomb (Walker)

A : Vent	G : Growth
B : Welded rim	H : Alkaline aqueous solution
C : Tapered cup	I : Support
D : Safety diaphragm	J : Outer shell
E : Liner	K : Nutrient
F : Seed	

第 2 図
Furnace (Walker)

A : Sheet metal cover
B : Vent
C : Screen
D : Sheet metal cover
E : Mica insulation
F : Insulating fire brick
G : Bomb,
H : Electric heating

結果外壁に密着する形となり、これは直接高熱アルカリが外部のステンレス鋼と反応するのを防ぐに有効で、総体として 20,000 psi に耐える耐圧容器を使用せねばならない。——(H) において圧は約 15,000 psi に上昇し外管の上部温度は約 380°C、下部は約 400°C に保たれる。すなわち、この耐圧封管は第 2 図に示す炉に装置し (E) を約 425°~450°C に加熱し、数週間にわたって放置されるのである。このような方法で種水晶が段々に大きく生長する

過程は主に次のごとき経過によると考えられる。これらの反応の詳しい経過は Franke 氏の報文²⁰⁾がある。

- (i) 破碎水晶 (K) は温度・圧力の増加と共に融解し次第に (H) のアルカリは SiO_2 飽和に近づく。
- (ii) 対流が生じて移動する SiO_2 飽和液は補充原料 (K) とアルカリ液 (H) との界面において丁度飽和となり、実際には内管 上部は下部より 約 10~20°C 低温であるので種水晶のつられた部分において SiO_2 は過飽和となつてくる。
- (iii) 過飽和になつた SiO_2 は徐々に種水晶 (F) に附着し、水晶の生長が開始される。
- (iv) 種水晶に一部の SiO_2 を附着させ再び飽和に戻つたアルカリは対流によつて下部に送られ新しく飽和になつて戻つてくる。
- (v) このような生長過程は内管下部の補充原料が溶けて上述の条件を満足させる間継続し、補充原料部に生ずる減圧部 (原料が消耗して生ずる空隙) は種水晶の生長を促進するのに役立つ。
- (vi) 水晶の生長は均一でなく、生長量は R カットと Z カットで約 1:5 の重量比を示す¹⁴⁾。大体以上の方法で37日間放置した人造水晶は径 3 インチ長さ 30 インチが標準である。(現在までの最大人造水晶は 321 g で板にする $2\frac{3}{4} \times 1\frac{1}{2} \times \frac{3}{16}$ インチのものである¹²⁾。

以上で人造水晶の製法を主に紹介の立場から概説したが、何分このような装置は根本的に改革されない限り 1 日僅か 0.025 インチ程度の生長度を急激に改める事は困難と思われる。勿論装置を大にし圧力・時間・温度を変化させることで現在より大型の人造水晶をより短時日で製造するのは可能であろうが今のところ画期的な方法はまだ発表されておらないようである。

3. コ ラ ン ダ ム

人造コランダム (synthetic corundum) は一般に色調いかに拘らずサファイアと呼ばれているが、天然産のコランダムと同じくアルミナ (Al_2O_3) を主成分とし若干の着色剤を加えて製造する。したがつてその硬度・比重・劈開面・屈折率等はほとんど天然産のそれらと類似し、製造技術の進歩と共に仲々判別は困難になつてきている。人造寶石の分野は 1880 年 Hanney²¹⁾ 氏の試作に始つたダイヤモンドの他に種々の寶石が作られているが、1895 年に Michand 氏がルビーを試作し、1902 年に Verneuil 氏が製作され全く新しい方法でコランダムが作られるようになって長足の進歩をとげてきたのであ

る。勿論当初の製品は透明が著しく見劣りし色調輝度の点でも到底天然産に立向うことはできなかつたが、時計の軸石に大量使用されるに至り急激にルビーの需要は増加した。しかも一頃の人造コランダム最大の販路が印度でありこの人造品が天然品とまぜて逆輸出されていたとは実に皮肉な事実であつた。

本邦においても昭和10年前後より日本カーバイド・日窒・東芝の各社で試作研究が開始され主として計器類の軸受石が製造されたが、戦争の空隙により現在はいづれも東芝技術の流れをくむ信光社・日本電興の二社のみが製品を市場に供給している実情である。

次にその製造方法であるが、近時急速に進歩をなし、数年の間に我々が見出した特許も Norton Co.²³⁾ Linde Air Products Co.²⁴⁾, Benaix Aviation Corp.²⁵⁾ Carbidwerk Spoerry²⁶⁾, Carborundum Co.²⁷⁾, の各社にのぼつてゐる。勿論これらの中には製造方法のみを出願したものではなく珪質原料としてのコランダム (Alundum) 製造に主力を置いたものもあるが、この他にもスイスには Swiss Jewel Co., Hrand Djèvahirdjian Co., 等の有力会社があり、ソ連・ドイツ・チエツコスロバキヤ・オーストラリア・フランスの各国でも相当研究が進められているものと思う。

普通採用されている方法は第3図に示すヴェルヌイ炉を使用しコランダムを製造するのであるがおよそ次の経過をたどつて行われる。

(製 法)

第3図はヴェルヌイの装置である。水晶と異り直接原料を上部より落下せしめ、これを酸素素パーナで熔解して下部に結晶を生長せしめる。(A)はアルミナを主成分とする原料入でありその下部は細い篩(B)になつていて、上部の槌で衝撃を受けると均一に落下するようになつてゐる。原料アルミナは酸素の送入と共に(G)のアルミナ質保持台の上に落下するが、途中で水素が送入せられ炉内温度は少くとも 2050°C 以上に上昇しているから実際には霧状になつて落下し徐々に結晶は生長を開始する。し

第 3 図
Vern euil apparatus

- A : Receptacle
- B : Fine sieve
- C : O₂-gas
- D : H₂-gas
- E : Fire
- F : Boule
- G : Support.

たがつて保持台を加減し酸素素量を増減することによつてある程度任意のコランダム結晶を得ることが可能である。一般にこのようなコランダム結晶は Boule と呼ばれ我々は約 2,000 カラットの原石を試作したこともあるが、この条件を勘案すると 200~400 カラットのものが一番使用し易く、製造も容易であると考えらる。

第 4 図

酸素素焰中でコランダム結晶の
作られるところ

第 5 図

種々な Boule

(原料)

実際の製品としての良否は勿論その製造方法にも或る程度左右されるが、現在のように殆んど各社共同の方法で生産している状況では原料

の選択が製品に影響する点も見逃せないであろう。その主原料はいうまでもなくアルミナ (Al_2O_3) であり、アルミナに対する研究は既に多くのものが報告されている²⁸⁾⁻⁴¹⁾。アルミナは元来いろいろ

な変態を有し $\alpha \cdot \beta \cdot \gamma \cdot \delta \cdot \zeta \cdot \theta \cdot \kappa$ の各アルミナが知られているが、この中には相当疑問とされるべき点が散在し、まずサファイア原料としてのアルミナ研究は系統的にはなされておらない。今井・小林⁴²⁾がアルミナ原料たるアンモニウム・アラム $[(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4 \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}]$ を加熱しつゝアルミナを焼成される減量曲線を求め、各焼成物の Debye-Scherrer 法による X 線粉末写真を比較したところ、950~1300°C の間においては本質的な変化を認められなかつた。これは従来サファイア原料が γ アルミナでなければならぬといわれ、また γ から α アルミナに通常 950~1300°C で転移する意見^{35) ~40)}と相容れない。しかし我々は直接 α アルミナよりサファイアを製造できたし、 γ でなければならぬという意見には納得できないのである。したがつてアラムの焼成過程で直接 α アルミナが生成されたという予想も成立するがむしろ極めて純粋な γ アルミナにおいては鈍化を促進して α アルミナとする条件が充分には満足出来なかつたのではないかと考える。実際に着色剤 Cr_2O_3 を添加したアルミナは 1250°C 附近において黄から桃色に変化し著し

く α アルミナに近くなっている点より見ても不純物の鋳化作用が無視できないことを示している。この鋳化作用についての研究は主としてスピネルに対する野口氏の報文⁴³⁾がある。

次にアルミナ中の不純成分であるが、多田・今井の分光分析を主体とした分析結果⁴⁴⁾では H_2O 、灼熱減量、 SO_3 の他に SiO_2 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 Na_2O 、 K_2O 、 TiO_2 、 Cr_2O_3 がありさらに最近では CuO 、 PbO 、 Ag_2O 、 Ga_2O_3 等を検出した。これらの不純物は極めて微量でありその影響を研究することはすこぶる難しいが、相当量混在しても妨害とならぬものもあり、逆に極めて微量混在しても妨害となるものもあつて様に結論づけることはできぬであろう。しかしながら天然物の分析結果⁴⁵⁾⁴⁶⁾⁴⁷⁾は SiO_2 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、等を相当量含み、このような不純物についての考察は Pevzner 氏⁴⁸⁾その他の報文⁴⁹⁾⁵⁰⁾⁵¹⁾がある。これらの不純物は亀裂・気泡・硬度低下・色調不均一等の不良原因になる一方、直接寶石としての価値を左右する原石の着色剤となることがあるので軽々しく論ずることは差控えたい。

要するに我々の経験からいつて原料としての要件はできるだけ次の諸条件を満足できるアルミナが望ましいわけである。

- (i) 化学的に純粹であること
- (ii) “焼むら”のないこと
- (iii) 粒子が均一でかつ嵩比重の小であること
- (iv) 着色剤が均一にまじり得るようなアルミナであること。その他。

(着色剤)

原料アルミナは純粹な Al_2O_3 であるが近時わざわざ不純物を添加してサファイアを作り易くしようとする試み⁵²⁾⁵³⁾⁵⁴⁾も見られるが、前に述べたように不純物の種類と量によつて当然得られるサファイアの色は種々の制限を受けるであろう。我々はできるだけ純粹な Al_2O_3 に作用する着色剤のみを限定しその種類をここに述べることにする。

Ruby：寶石として人造コランダムの中王座を占めるものは依然としてルビーである。この製造は Frény⁵⁵⁾氏が既に 19 世紀末より開始し天然産でも Cr_2O_3 を 0.10~1.25% 含有することがあると Dapish 氏は述べているのであるが、むしろこの場合は Cr_2O_3 よりも Fe_2O_3 の方が着色剤として優位に立っている。しかしながら現在ルビー着色剤として Cr_2O_3 を添加するのは既に常識となり Cr_2O_3 を添加するかしないかが問題になるのではなく、いかなる形で、いかなる量までの Cr_2O_3 の添加が可能であるかということに研究の

主眼が置かれているのである。即ち従来 2.5% が Cr_2O_3 の添加限度であつたものが Anon⁵⁶⁾氏は 5% までと最近主張し、我々も実験的にこれを確認することができた。 Cr_2O_3 が添加量によつて赤から緑に変化するが、この結晶学的な考察は Thio 氏等が報告している⁵⁷⁾。

Sapphire : 一般に F_2O を添加して青色を呈せしめるがこれは磁器の釉と同様である。ただし多量に混合すると“色むら”のできることもあつてある程度以上の添加はいたずらに FeO の揮散量を増加せしめる結果となる。極めて微量の TiO_2 添加が青色の促進剤となるといわれている。

Emerald : 正確には emerald-like の green corundum と呼ぶべきであろう。需要量は少いがアメリカにおいて最も歓迎される寶石の一つである。したがつて各社共その詳しい製造法は公開していない。一般には V と Co あるいは磁鉄鉱 (Fe_3O_4)、あるいは Ni と Fe 等といわれているが濁りのない緑色を得ることは至難である。天然のエメラルドは緑柱石 ($3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) の一種で少量の Cr_2O_3 (0.2% 程度) を含む翠緑色の寶石をいう。

Alexandrite : これも正確には alexandrite-like の corundum と呼ぶべきであろう。天然のものは $\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の組成に近い金緑石の一種であるが特に反射光線は緑で透過光線で紅色のものをアレキサンドライトと呼ぶのである。しかし一般には V_2O_5 を約 3% 程度アルミナに混合し、アレキサンドライトと呼ぶ人造寶石を製造している。このようにしばしば天然産と人造物とでは呈色元素を異にすることがある。

その他 : 上記の他に NiO , TiO_2 , CoO , 等を着色剤として添加し、あるいは上記の着色剤の混合率を変化させて yellow-sapphire, rose-sapphire, violet-sapphire, orange-sapphire 等の変種や danburite, topaz, kunzite, Spinel 等の類似寶石の製造も可能である。

スピネル ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) の製造方法はこの項に直接関係はないけれども全くサファイアの場合と同様にして製造される。ただしこの際の主原料は $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$ であり着色剤は多少異なる。ルチル rutile (TiO_2) も同様な装置で製造が可能で、アメリカでは装飾用として既に販売されている。本邦において試作が進み間もなく市場にでることであろう。ルチルの場合は原料がチタン白 (TiO_2) で酸水素バーナーの加減が困難であるのでサファイア程大きなボールは出来ていないが、原料の純度によつては天然産のものより遙かに美しいものが得られる。

一般にはこのような着色剤を添加して作つたサファイアは天然産と比較し

て見た時、屈折率はほとんど変らず、($n_{Na}=1.7680\sim1.7715$, $n_{Nu}=1.7594\sim1.7632$, $\omega-\varepsilon=0.0080\sim0.0086$) 比重は多少 ($3.96\sim4.03$) となつてゐる⁵⁸⁾。結晶構造上の変化その他はまだ判つてない面もあるのでここには割愛する。

(用途)

これら人造コランダムが大量に生産されるにしたがいその用途も単価の低減に準じて増加した。従来装身具用としてのみ考えられた寶石類も次第にその特性が利用せられ始めたといつてもよいであろう。これらについては広瀬氏その他の人々が紹介の勞をとられている⁵⁹⁾がその例を少しばかり挙げてみる。

(i) 装身具

最近生活の安定と共にサファイア本来の用途である装身具用寶石の需要が漸増する傾向にある。比較的安価で本質的に天然産コランダムと変りのないルビー・アレキサンドライト・サファイア・スピネル等が歓迎されるのも当然であるが、まだ天然産と判別不能な原石製造までには至つていないのは残念なことである。すなわち天然産と同一の組成を持ち原石を同じようにカットしてもどこことなくいわゆる *brilliancy* において劣つてゐる。これは将来結晶学上の立場から解決されるべきであり、*star ruby*, *star sapphire* の製造と共に興味ある問題である。

(ii) 時計用軸受石

時計に使用されている石はほとんど人造コランダムであるといつて過言ではない。しかもそのほとんどがルビーである。時計は元来日常の必要品であると共に装飾用の意味を持ち、軸受石としても小型であるから濃色のものが歓迎され一ヶ月に約35万カラット以上の原石が使用されている。

(iii) 電気機器用軸受石

電気計器用のサファイアは時計と違つて装飾用の意味は全然ない。したがつて安価で硬度の大であるホワイト・サファイアが主として用いられるわけである。その主な用途は積算電力計用で一ヶ月に約30万カラット程度使用される。他に電気計器といえないかも知れぬが船舶の羅針儀・鉄道の自仿信号機等にもサファイアは使用されているのである。

(iv) レコード針

レコードの長時間耐用針は従来金属針が用いられていたが磨擦音が少く、同時に硬度が高くて磨耗が少ないのでサファイア針が次第に普及して来た。しかし硬度の大であることは逆に *micro-groove* を傷め易いことにもなるから

この加工は仲々困難である。

録音用の針はこれと異り従来もダイヤモンド針が採用せられていた位であるから多少硬度は小であろうと安価の点でサファイア針は大いに歓迎せられている。このような針の硬度は当然サファイアの結晶軸に支配され東大の伊藤貞市・森博両氏が研究を進めている。

(v) その他

サファイアは硬度と共に耐酸・耐アルカリの点で優秀であり表面の磨擦係数が小であるからその slim rod を化学繊維工場用の guide として、あるいは nozzle として使用されればすこぶる有望である。スリム・ロッドは酸水素焔で加工が可能であるが我々の実験では亀裂面が残存し易く今のところこれを防止することは不可能である。

サファイアの特性として第二に挙げられる点はガラスに比し屈折率が大きく分散値が小であること及び耐熱性のあることである。これは光学レンズとしての用途、耐熱性の透過窓としての利用が考えられる。我々は直径約 1.3 インチの円板を試作し得たからその応用を今後考えたい。

4. 結 語

以上簡単に人造鉱物製造の現況を紹介した。思うに人造鉱物の将来は益々進展の徴があり、ここにはその一例として水晶とコランダムのみを挙げたけれども、工業の進歩と共に要求される人造鉱物の種類と量は次第に増していくであろう。一般に人造鉱物は多くの労力と時間を必要とするものであり、またその加工工程も細心さを要する部門が多いから、本邦において極めて有望な事業である。ただ我々の遺憾とすることはこれらの設備は莫大な資金を要し、その予備実験乃至理論的な基礎研究もまた容易でないことである。スイスが世界一の時計国となつた一面には人造サファイアの試作に最も熱心であり、その加工技術が優秀であつた点を忘れてはなるまい。しかもその牙城は莫大な資本と撓まざる研究に依つてアメリカその他の国々に侵蝕されつつある実情である。

最後に文献調査及び貴重な示唆を頂いた諸氏に御礼申上げる。

文 献

- 1) W. L. Monroe : Window glass making, 21 (1926)
- 2) B. Neumann : Z. angew. chem, 8, 203 (1928)
- 3) 野田稻吉 : 化工 3〔5〕, 124 (1950)

- 4) O. E. Green : *Electronics* 4, 110 (1950)
- 5) S. Zerfass : *Cer. Age* 11 (1950)
- 6) W. H. Baner and P. P. Keat : *Cer Age* 11 (1950)
- 7) W. H. Bauer, I. Gordon, and C. H. Moore : *I. Am. Cer. Soc.* 33 [4], (1950)
- 8) C. Frondel, C. S. Hurlbut, and R. C. Collette : *Am. Mineral.* 32, 680 (1947)
W. H. Barnes : *Am Mineral.* 35. 407 (1950)
- 9) R. M. Barrer : *Nature* 164, 112 (1949)
- 10) A. Michal-Lévy and J. Wyart : *Bull. soc. france. mineral* 69, 156 (1946)
- 11) G. Spezia : *Accad. Scienze*, 44, 95 (1908)
- 12) R. Nacken : after A. C. Walker, *Electronics* 4 [24], 98 (1951)
- 13) G. v. Praagh : *Geol. Mag.*, 84, 98 (1947)
- 14) E. Buehler and A. C. Walker : *Sci. Month.*, 69, 148 (1949)
- 15) D. R. Hale : *Science*, 107, 393 (1948)
- 16) J. F. Corwin and A. C. Swinnerton : *J. Am. Chem. Soc.* 73, 3598 (1951)
- 17) C. S. Brown, R. C. Kell, L. A. Thomas, N. Wooster, and W. A. Wooster : *Nature* 167, 440 (1951) *Mineral. Mag.* 29, 858 (1952)
- 18) I. I. Friedman : *Am. Mineral.*, 34, 583 (1949)
- 19) H. W. Fairbairn : *Am. Mineral.*, 35, 735 (1950)
- 20) I. Franke : *Bull. soc. franc. mineral. crystallograph.* 74, 207 (1951)
- 21) J. B. Hanney : *Proc. Roy. Soc.*, 30, 188 (1880)
- 22) E. H. Krans & C. B. Slawson : "Gems and gem materials" 147 (1947)
- 23) Norton Co. : *Brit. Pat.* 607,689 (1948) ; *Canadian Pat.* 463,699 (1950)
- 24) Linde Air Products Co. : *Brit. Pat.* 58,619 (1946), 594,047 (1947), 596,326 (1948), 608,453 (1948) ; *U. S. Pat.* 2,448,511 (1948), 2,487,091 (1949), 2,530,692 (1950), 2,537,165 (1951)
- 25) Bendix Aviation Corp : *Brit. Pat.* 618,239 (1949), *Canadian Pat.* 455, 150 (1949)
- 26) Carbidwerk Spoerry : *Austrian Pat.* 165,678 (1950)
- 27) Carborundum Co. : *Brit. Pat.* 638,528 (1950)
- 28) P. G. Nahin, H. C. Hoffman : *Ind. Eng. Chem.*, 41 [9], (1949)
- 29) H. B. Barlett : *J. Am. Ceram. Soc.*, 15, 361 (1932)
- 30) N. Parravano & V. Montaro : *Accaddei Lincei*, 7, 885 (1928)
- 31) 山口梧郎 : 窯協 51, [608], 496 (1943) 他
- 32) D. Belyankin : *Centr. Mineral Geol.*, A, 300 (1932)

- 33) Anon : Chem. Ind., 63 [3], 424 (1948)
- 34) H. C. Stumpf, A. S. Russel, J. W. Newsome, & C. M. Tucker : Ind. Eng. Chem., 42 [7], 1398 (1950)
- 35) W. Biltz, u. A. Damke : Zeit. anorg. Allg. Chem., 186, 373 (1930)
- 36) W. Miehr, P. Koch, u. J. Kratzert : Zeit. Angew. Chem., 43, 252 (1930)
- 37) E. Klever : Trans. Cer. Soc., 29, 156 (1929~30)
- 38) W. Hanson, & L. T. Brownmiller : Am.(J. Sci., 15 [5], 229 (1928)
- 39) 秋山桂一 : 日化 11, 830 (1939)
- 40) 加藤左織・山内俊吉 : 窯協 51 [607], 395 (1943) 他
- 41) M. H. Jellinek, & I. Fanknchen : Ind Eng Chem., 37 [2], 158 (1945)
- 42) 今井琢也・小林貞二 : 人造鋼玉の研究Ⅱ, 28 (未刊)
- 43) 野口長次 : 窯協 57 [638], 80 (1949) 他
- 44) 多田格三・今井琢也 : 貴石原料化学分析法, 1 (1949)
- 45) C. Doelter u. H. Leitmeier : "Handbuch der Mineralchemie", B III, 2te Ht., 436 (1926)
- 46) K. Kono : Taiwan Tigaku Kiyo, 5, 92 (1934)
- 47) H. Ukawa : Chikyu 19, 229 (1933)
- 48) P. L. Pevzner : Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R., 67 [4], 707, (1949)
- 49) I. I. Kitaigorodskü, N. V. Solomin, A. I. Polinkovskaya, & S. F. Volchanov : Ogneupory 13 [1], 22 (1948)
- 50) G. Weitbrecht u. R. Fricke : Zeit. anorg. Chem. 253 [1/2] 9 (1945)
- 51) M. Bauer : "Edelsteinkunde" 491 (1932)
- 52) 日本カーバイド工業(株) : 特許公報 26~51 [193], 2229 (1951)
- 53) G. S. Schaberle : Canadian Pat. 455, 150 (1949)
- 54) R. R. Ridgway : Canadian Pat. 463,669 (1950)
- 55) M. Frémy : "Synthèse dn Ribis" 4,30 (1891)
- 56) Anon : Cer. Ind., 52 [2], 82 (1949)
- 57) E. Thilo, J. Jander, H. Selmann u. R. Saner : Naturwissen-schaften 37 [17], 399 (1950)
- 58) 前出 22), 157
- 59) 広瀬三夫 : 化学工業時報 694, 16 (1951) 他