い。

本セメントの膨脹曲線は第 3 圖に示す如く 100~300°C に於て結晶水放出に伴ふ收縮を起して居るがモルタルとして使用する場合には其の收縮率極めて小さく使用上缺點とするに足らない。

荷重軟化曲線もシャモット煉瓦と殆ど同一程度のもので使用上不可能な點は存在しない。

III. 要 旨

既報 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系水硬性耐火セメントの耐火度、加熱による膨脹收縮及び荷重軟化試験を行つた結果並に原料中に SiO_2 を混用する場合セメントの性質に關しどんな影響を及ぼすかについて實驗した結果を述べ最後に天然原料を用いた該系統の水硬性耐火セメントの試製試験を行つた結果を報告する。之等の結果は次の様であつた。

(1) $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系耐火セメント $3\text{CaO}:5\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}:3\text{Al}_2\text{O}_3$ の耐火度は S.K. 36-37 であるが之等の原料又は生成セメント中に融劑として Fe_2O_3 , MnO_2 , フリット等の 1-4% を加へたものは幾分耐火度低下する。その中では Fe_2O_3 の影響が最も大きい様である。又 SiO_2 の添加も耐火度を減ずる。

(2) このセメント ($3\text{CaO}:5\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}:3\text{Al}_2\text{O}_3$ 焼成物) 硬化物は加熱によつて 300°C 前後で脱水による急激な收縮を示す。

(3) このセメントの荷重軟化試験はポルトランドセメントに比し遙に優秀である。

(4) 原料中にある量以上の SiO_2 の含有はセメントの水硬性を著しく減殺する。

(5) 原料分析の結果と前述の水硬性耐火セメントの研究とに基き石灰石とダイアスポア或は長城粘土とを所定の割合に混合し水硬性耐火セメントを試製しその性質をしらべてみた。この場合原料中には SiO_2 があるから出来るセメントの水硬性を減ずるおそれあるので第 1~2 報以來の $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 比よりも石灰石の量を増して合成した。このセメントは單味で使用してもよいが適當な耐火性粘土焼成物(シャモット等)と混用すれば耐火度を増し併せて水硬性耐火セメントの 300°C 前後の大きな收縮を減殺し優秀な水硬性耐火セメントとして用ふことが出来る。

終りに本研究は故吉武博士紀念獎學資金の補助を受けた。茲に謝意を表する次第である。

(東京工業大學窯業學科)

(昭 12. 2. 19 受理)

炭素又は炭素含有物による着色硝子中の炭素定量法

第 2 回國際硝子會議に提出せる本會の代表論文

不 破 橘 三

THE DETERMINATION OF CARBON IN GLASSES COLOURED BY CARBONACEOUS MATTER.

By K. Fuwa.

(Communicated to a Meeting of Group II at the International Congress on Glass, July 3rd, 1936.)

Abstract.

A method is described for the determination of the carbon content of glasses. The effect of carbon content on the colour of the glass produced was investigated with reference to a parent glass SiO_2 72%, CaO 12, Na_2O 16 (when the carbon was added to the batch in the form of graphite, carbon black and cane sugar, both without and in the presence of sodium nitrate)

(Research Laboratory, Tokyo Electric Co.)

緒 言

炭素に硝子の著色に關する理論に多くの説があるが、其等の説の多くは單に炭素著色硝子の外觀的觀察に就てのみ論じて居つて、炭素含有物による硝子中の炭素を定量的に測定して論じて居るものはない。著者は此の點に就て、各種の炭素又は炭素含有物質による著色せる硝子又は著色しなかつた硝子或は調合中に酸化劑を添加したもの等に就て、硝子中の炭素含有量を測定して見た。

硝子中の炭素の測定法

測定法は M. Nielloux (J. Ind. Eng. Chem. Anal. Edn. 1932, 4, 403) が有機物質或は炭素化合物が固體又は液體中に含有せられて居るものに應用し得た方法を硝子中の炭素の測定に適する様に改良したものである。

(a) 分析試料の製作

硝子中の炭素は一般に微細なるコロイド状になつて硝子中に懸浮して居るものである爲め、分析試料製作操作の硝子の粉碎中に酸化される恐れがある。従つて粉碎操作は第 1 圖に示す如き裝置を使用して炭酸ガス氣流中に行つた。炭酸ガス氣流は木箱中に絶えず流通せしめ、前方の硝子窓から内容を伺ひ得る様にした。

(b) 試料の分解

粉碎した試料の 2g と稀釋した硫酸とを混じたる白金皿を、第 2 圖に示したる如き Cookes 湯煎上に置き、漏斗を逆にして其れを覆ひ其の中の空氣を窒素で置換した。

次で弗酸 (40%) の 20~30cc を速かに然し靜かに、白金皿の約 1/3 程度まで滿し、漏斗で覆ふた。湯煎の下にバーナーを置き加熱を開始する。其の期間中絶えず窒素ガスを通じて居る。水蒸氣が盛んに漏斗の上方から出初めてから加熱を約 2 時間持續せしめ、出来るだけ弗酸を驅除する。

白金皿は火焰を遠ざけて冷却し、次で之れを取り出して固體の硼酸の 2-3g を加へて残つて居る弗酸を不活性のものにする。(J. W. Mellor.

A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry Vol. V. 1924, 125)。斯くして得た

第 1 圖

第 2 圖

る分解生成物が特に炭素を多量に含むものは其の液の表面に黒色の不定形炭素の被膜が生ずることを見る (L. Springer. Laboratoriumsbuch für die Glasindustrie. 1925, 73) 次で此の分解生成物を第 3 圖に示せる分解漏斗 (E) に入れる。

第 3 圖

(c) 分析操作

硝子中の炭素の微量分析に使用した装置は第 3 圖に示したるが如きものである。先づ全装置を排氣し眞空にして、前項に記載した方法によつて得たる分解せる試料を漏斗 (E) から管 (A) に入れる。炭素の含まない硫酸の 2cc と少量のクロム鹽とを漏斗 (D) から管 (A) 中に注ぎ込む。管 (A) 中にはクロム酸銀の 1g と無水硫酸曹達の 0.1g を豫め入れて置く。

管 (A) を煮沸せる水浴中に約 20 分浸す。次で小バーナーを以て管 (A) を直接に加熱して内容物を充分に分解せしめる。

管 (A) を水で冷却し、次で其の中に管 (H) の端から約 0.5cm のところまで稀硫酸を漏斗から注入して、管 (A) 中のガスを球 (B) 中に追ひ込む。次で白金線條 (F) をスイッチによつて短時間電流を通じて點火する。線條は急激に赤熱する様に電流を調節して置く。

點火は數回繰り返す。此の數回の線條の點火による加熱と冷却とのカタリチック作用により一酸化炭素は全部炭酸ガスに酸化される。而して容器 (C) 中にある苛性曹達によつて吸収せしむ。容器 (C) を全装置を動搖せしむることなくして取り出し、(C) 中の炭酸を鹽化バリウムを加へて沈澱さす。出來た炭酸バリウムを充分攪拌して直ちに眞空濾過器に備へたる微量分析用のエナの硝子濾過器 (Jenaer Glasfilter für Mikroanalyse) 中に注入する。溶液を吸引し沈澱物を炭酸バリウムで飽和せしめたる水で充分洗滌する。硝子濾過器を沈澱した炭酸バリウムと共に小ビーカー中に入れ、0.05N. HCl をビベットから正確に入れる、メチール・レッドを 1 滴ビーカー中の溶液に加へてガスの發生の停止するまで水浴中で加熱す。過剰の酸を猶溶液の熱い間に 0.05N. NaOH でメチール・レッドを指示薬として逆滴定する。

- 0.05N. HCl の 1cc は炭素の 0.3mg に相當する。

摘 要

(1) 炭素を殊に加へない調合から製作した C-O 硝子中の炭素含有量を試験的に測定した。

(2) 分析に使用した化學藥品は次の如きものである。

硫酸は Kahlbaum 製の分析用のものである。

弗酸は東京電氣株式會社製の保證付分析用のもので殊に炭素を含まないものを使用した。

クロム酸銀は國產の分析用のもので殊に炭素を含まないものを使用した。

硫酸曹達は Kahlbaum 製分析用のものを使用した。

(3) ビゼイン (Picien) は Gummi Waaren Campagne, Hamburg で製作したもので、全装置を良好なる眞空に保持するに有效なるもので、括径、吸收容器の保持又線條を有するステム管の保持の周圍に使用した。

(4) テレックス硝子は東京電氣會社で製作して居る良質の硝子で此の研究には充分成功した。

(5) 洩れの恐れのあるところは線條 (F) を封入したところであるが、電球用ステムを使用してタングステン線條の代りに白金を使用した

結 果

72% SiO_2 , 12CaO, 16 Na_2O に相當する硝子の調合に、純グラフアイト、純カーボン・ブラック或は精製せる砂糖を種々なる割合に加へて熔融した。熔融は蓋のある坩堝を使用し、重油を燃料とする爐を用ひ、1 回の熔融硝子の量は 10kg とした。是等の硝子の炭素含有量は前に記載した方法で測定した。其の結果は次の表に示す。

第 1 表 熔融して出來た硝子の炭素含有量

硝子番號	硝子調合に加へた炭素含有物の C と智利硝石からの Na_2O との量 (%)	BaCO_3 の滴定に要したる N/20HCl の (cc)	硝子中に残つた炭素の量 (%)	生成硝子の色
G-1	C=0.1 (グラフアイト)	0.61	0.0092	帶黃褐色
G-2	=0.3	0.93	0.0139	同 上
G-10	=0.4	0.88	0.0132	多くの黄色すぢを有する綠色
G-11	=0.75	1.26	0.0189	微帶綠色
G-12	=0.5 Na_2O =0.5	0.81	0.0120	淡黄色多くの濃き黄色すぢを有す
G-13	=0.5 " =1.0	0.70	0.0105	帶黃褐色
G-14	=0.5 " =2.0	0.09	0.0014	淡帶青色
C-0	C=0 (カーボン・ブラック)	0.02	—	微帶黃綠色
C-1	=0.1	0.41	0.0062	同 上
C-4	=1.0	0.61	0.0092	黄色濃き黄色のすぢを有す
C-6	=0.5	0.66	0.0099	帶黃褐色
C-8	=0.3	0.72	0.0108	同 上
C-10	=2.0	0.72	0.0108	同 上
C-11	=3.0	1.31	0.0197	微帶綠青色
C-30	=1.0 Na_2O =0.1	0.72	0.0108	帶黃褐色
C-32	=1.0 " =0.5	0.41	0.0062	微帶黃色
C-33	=1.0 " =0.3	0.52	0.0078	淡 黄 色
S-1	C=0.05 (砂糖)	0.05	0.0008	微帶青色
S-2	=0.5	0.66	0.0099	帶黃褐色
S-3	=0.3	0.52	0.0078	淡 黄 色
S-5	=2.0	0.72	0.0108	帶黃褐色
S-6	=5.0	0.70	0.0105	黄色に濃き黄色すぢを有す
S-8	=10.0	0.78	0.0117	淡黄色多くの濃黄色のすぢを有す

(東京電氣株式會社研究所)

(昭 12. 3. 27 受附)