かに溶出マグネシアの量が Nb, Ne から Nd へと増加して居り、又 1350°C (SK 12) 焼成物より 1530°C (SK 20) 焼成物の方が MgO 溶出量が何れも少いのは其の SiO₂ との化合の進捗程度を示し (尚併せてペリクレース化したマグネシアが此の溶出法では溶出定量出来ない量もあらう) で居る。此の Nd の 1530°C (SK 20) 焼成物に溶出マグネシアが 5.9% (全マグネシアに對し 9.9%) も多量にあることが前節に述べた加壓蒸壊試験に依つて最も著しく崩壊を起す原因となるものであることは明らかである。更に MgO/SiO₂ の分子比の略等しい Ne, Kc, Ac の 3 試料の 1530°C (SK 20) 焼成物は何れも略溶出マグネシアが等しく同等の化合を遂げて居ることを示すが Ne の 1350°C (SK 12) 焼成物の溶出マグネシア 7.5% 残留に對し Kc の 1400°C (SK 13~14) 焼成物の溶出マグネシア僅かに 0.5% との差は温度が 50°C 高いだけでなく Kc の方は木節粘土を使用したためマグネシアが珪酸と化合する以外に木節粘土中のアルミナと化合したもののあることと、MgO-Al₂O₃-SiO₂ 3 成分系の低溶融物の生成に依りマグネシアの化合促進となり易くマグネシアの遊離溶出可能のものが急激に減少する爲めでもあらう。此の木節粘土混用はマグネシアの遊離物を少くして蒸壊試験には好都合であるが耐火物の耐火度をアルミナに依り低下する恐れがあるもので此の點は後日の報告に譲る。之を要するに遊離マグネシアの溶出法は或る程度耐火物中の遊離マグネシアの溶出が可能で加壓蒸壊試験の結果を確認するに足るものであることを知ることが出来た。

(VI) 結 言

珪酸マグネシウム質耐火物に関する既報第 1, 第 2 報の繼續研究として橄欖岩試料を蒐集し之を原料に供して各種の比較試験研究を行つた結果を報告した本第 3 報の要點を摘録すると

(1) 橄欖岩試料は鬼石、郡山及び朝鮮城津の 3 種で何れも特徴があつてマグネシアと珪酸との分子比に大差がある。尚フェロニッ

ル製鍊熔滓はマグネシアが少く相當に加へねばならぬ。

(2) マグネシア補給用にマグネシアクリンカー又は輕燒マグネシアを以てし、結合劑として苦汁を用ゐると焼成に際し MgCl₂ が分解し残留するマグネシアが相當に此のマグネシアの補給になる。

(3) 橄欖岩の SK 20 約 1530°C 附近に焼成した焼粉と此のマグネシアとの種々の配合物に結合劑として苦汁の外、木節粘土、アルミナセメント等を混用することを比較試験し 3 者何れもよく焼締り結合の役をなす効果があるが木節粘土、アルミナセメントは耐火度を低下させる恐れがあり又は加壓蒸壊試験で強度低下の著しくなる恐れがあるものもある。

(4) 橄欖岩シャモットとマグネシアとの配合物に就て MgO/SiO₂ の分子比が約 2.0 迄のものなれば 1500°C 以上充分に焼成したものでは 5 氣壓 (約 152°C) の加壓水蒸気の崩壊作用に對し相當よく耐えるが此の分子比が 2.0 以上 2.2~2.3 以上となると 5 氣壓で 1 回處理に依り 45% 以上強度の低下するものが出来、之にはシャモットの粒が粉に對し多くなり強度の低いもの程甚だしい。

(5) 耐火物中の遊離マグネシアの溶出定量を適用して見て、焼成温度の低いもの、マグネシアの補給を多し MgO/SiO₂ の分子比の大きいもの程此の溶出マグネシアの量を増大し、加壓蒸壊試験に依る龜裂、剝落、崩壊等の程度とよく一致平行するので此の遊離マグネシア溶出定量は其の方法自體尙研究改良を要するものではあるが珪酸マグネシウム質耐火物の製造、試験、検査の手段として何等かの指針を與へるものと考へられ、尙今後の研究を要するものである。

終に此の研究には文部省科學研究費及び九州耐火煉瓦株式會社等からの補助に仰ぎ、眞鍋敏雄、中村茂兩君に負ふところが多いことを茲に明記して謝意を表する次第である。(昭和 18 年 10 月 17 日、東京帝國大學第一工學部應用化學科珪酸鹽工業化學研究室にて) (昭 18 10. 19 受付)

β -アルミナに関する研究 (第 7 報)

CaO-Al₂O₃ 系に於ける合成試験 (試料の調製並に生成化合物の判定)

加藤 左 織・山 内 俊 吉

(Untersuchungen über den β -Karund⁽⁷⁾ Synthese im System CaO-Al₂O₃)

-Von

Saori Kato u. Toshiyoshi Yamauchi

I. 緒 言

已に著者等は β -Al₂O₃ の生成に及ぼす Na₂O, K₂O 及 MgO の影響に就て報告して來た。即ち前報迄の實驗によれば Na₂O 又は K₂O を Al₂O₃ に添加焼成する事により β -Al₂O₃ は明かに生成しその β -Al₂O₃ は夫々一定成分を有する化合物である事が確實にされたが MgO を Al₂O₃ に添加した場合は添加量により α -Al₂O₃、スピネル固溶體及スピネルを生じ β -Al₂O₃ の生成は全く認められなかつた。しかし以上 3 成分以外に通常不純物として Al₂O₃ 中に入り β -Al₂O₃ 生成の原因となる成分として考へられるものに CaO が殘されてゐる。

CaO による β -Al₂O₃ の生成問題に對しても MgO と同様從來非

常な疑問が抱かれてゐる様であつてこの β -Al₂O₃ の生成説には賛否兩論がある。生成説として最近特に興味深い報告は K. Lagerqvist, S. Wallmark u. A. Westgren (Zt. Anorg. Allg. Chem., 1937, 234, (1), 1~16) による CaO-Al₂O₃ 系に関する X 線の研究であるが之等の人々は CaO-Al₂O₃ 系に於て 3CaO·16 Al₂O₃ なる化合物を得、此物は β -Al₂O₃ の構造を示し六方晶系に屬し格子常數は a=5.536Å, c=21.825Å であると報告してゐる。此研究の動機は B. Tavasci (La Chimica e l'Industria, 1935, 17, 461) が 3 CaO·5 Al₂O₃ の合成試験を試み其代りに CaO·2 Al₂O₃ を正しい物として得たと述べた事に對し前記諸氏が X 線的に訂正を加へ此物は CaO·2 Al₂O₃ に非ずして 3CaO·16 Al₂O₃ の化學式を示すものであるとしたものである。尙ほ前記 K. Lagerqvist 等は又 C. A. Beevers &

S. Brohult (*Zt. Krist.*, 1936, **95**, 472) による β - Al_2O_3 の式即ち $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ 又は $\text{K}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ が正しいものとすれば 2 價の金屬化合物の場合例へば CaO の時は $2\text{CaO} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ とならねばならぬと述べてゐる。其他の説としては N. A. Toropov & M. M. Stukalova (*Compt. rend. acad. Sci. U.R.S.S.*, 1939, **24**, 459~61) の $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ を β - Al_2O_3 とするものであるが之の詳細は不明である。しかし以上の諸報告は殆どすべて記述的であつて實驗結果の記載はなされて居らず實驗的證明に乏しい様に思ふ。亦 Lagerqvist 等による $3\text{CaO} \cdot 16\text{Al}_2\text{O}_3$ の X 線の結果も著者等の測定せる Soda β - Al_2O_3 又は Kali β - Al_2O_3 のそれと一致しない點より尙充分の検討吟味を要するものと言はなければならない。又秋山桂一氏(工化, 昭 14, **40**, (11), 830~835) も CaO 5~7% を Al_2O_3 に添加し 1700°C に焼成した試料は X 線的に β - Al_2O_3 と一致したと報告せられた。以上の生成説に對し R. R. Ridgway, A. A. Klein & W. J. O'Leary (*Trans. Electrochem. Soc.*, 1936, **70**, 71~88) は β - Al_2O_3 の合成に於て Al_2O_3 に CaO を添加した場合は β - Al_2O_3 が得られず, CaO の存在は反つて β - Al_2O_3 の生成を妨げる傾向がある事を指摘した。

斯の如く β - Al_2O_3 の生成に對する CaO の關係に就ては異説がある様であるが著者等は前報にて行つたと同様に $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系に於て種々の割合に試料を調製し以上諸研究家の結果を検討しつゝ β - Al_2O_3 の生成の有無及びその諸性狀をしらべる事とした。

II. 試料の調製

$\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系の状態圖として G. A. Rankin & F. E. Wright (*Amer. Jour. Sci.*, 1915, **39**, 341~49) によるものを示せば第 1 圖の如くであるが又前記 B. Tavasci の結果に基づいて訂正された状態圖を示せば第 2 圖の様である。

第 1 圖 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系状態圖 (1)

即ち之等の兩状態圖を比較するに $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ に相當する濃度より高石灰領域に於ける相は全く相等しいがそれより低石灰即ち高アルミナ領域に於ては可なり相違し第 1 圖に於て $3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ なる安定化合物が存在するのに對し第 2 圖に於ては $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (Lagerqvist

第 2 圖 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系状態圖 (2)

による β - Al_2O_3 の構造を示す $3\text{CaO} \cdot 16\text{Al}_2\text{O}_3$ に相當する) なる分解化合物が存在する, この $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ の相律的關係は著者等がさきに考察した $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系に於ける Soda β - Al_2O_3 、及び $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系に於ける Kali β - Al_2O_3 のそれと頗る類似するものであつてさきの Soda 又は Kali β - Al_2O_3 が 1720°~1730°C で分解し α - Al_2O_3 になるのに對し $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ は 1765°C で分解して同様 α - Al_2O_3 と融液になる。故に $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ なる化合物の存否及其諸性狀を確める事は本研究にとつて最も重要であると共に頗る興味ある問題である。しかし從來 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系に於ける最低石灰化合物は第 1 圖の $3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ とされて居り此化合物は Al_2O_3 75.19%, CaO 24.81% より成り其諸性狀に關してはさきに著者の一人山内が詳細に検討した (黒協, 昭 7, 81~91), 其結果より考察すれば此化合物は β - Al_2O_3 に比し屈折率や μ 等しく又高い複屈折を有する點は類似してゐるが結晶系及晶癖が異なると共に劈開面なく光學的に正結晶である點は全く相異なつてゐる。故に $3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ は β - Al_2O_3 と云ひ得ない様である。しかし $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ は Al_2O_3 84.42%, CaO 15.58% であつて $3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ に比し可なり低石灰の化合物であり其諸性狀に就ては充分詳らかでないのでその吟味検討は非常に重要である。さて第 1 圖及第 2 圖の状態圖を見るに前述の如く $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ より高石灰領域の相は全く相等しくその領域に存在する物質も殆ど明かにされて居り β - Al_2O_3 の存在はかゝる高石灰領域には到底考へ得られないから、之より低石灰領域に於て生成の有無を探究すべき事が判る。故に著者等は $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ に相當する石灰量即ち 35.49% 迄の範圍に於て前記諸研究家の提唱した化合物即ち $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, $2\text{CaO} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO} \cdot 16\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 及 $3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ を含めて種々の割合の調合を行つた。

調合原料として Al_2O_3 に對しては觸媒用の極めて純度の高い合成水酸化アルミニウムを用ひたが之物には不純物として最も問題になる Na_2O 及 K_2O 等は全く存在してゐなかつた。又 CaO に對する原料としてはカールバウム社製の炭酸カルシウムを用ひた。之等の化學成分を示せば第 1 表の如くである。

第 1 表 調合試薬の化学成分

試薬名	灼熱減量(%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO(%)	MgO(%)	アルカリ(%)
觸媒水酸化アルミナ	38.02	0.07	61.86	0.02	0.03	痕跡	無
炭酸カルシウム	44.27	痕跡	無	0.01	55.68	0.04	痕跡

次に之等 2 種の試薬を以て行つた調合割合を表示すれば第 2 表の様である。

第 2 表 各試料の調合割合

試料	基礎調合割合(%)		CaO:Al ₂ O ₃	試薬調合割合(g)		試薬調合割合(%)	
	Al ₂ O ₃	CaO		Al(OH) ₃	CaCO ₃	Al(OH) ₃	CaCO ₃
番號	Al ₂ O ₃	CaO	モル比	Al(OH) ₃	CaCO ₃	Al(OH) ₃	CaCO ₃
C1	98.00	2.00	1:26.93	158.43	3.50	97.84	2.16
C2	96.00	4.00	1:13.21	155.19	7.09	95.63	4.37
C3	94.00	6.00	1: 8.62	151.96	10.69	93.43	6.57
C4	91.60	8.40	1: 6	148.08	15.01	90.80	9.20
C5	90.91	9.09	2:11	146.97	16.25	90.04	9.96
C6	90.65	9.35	3:16	146.54	16.72	89.76	10.24
C7	84.42	15.58	1: 2	136.47	27.91	83.02	16.98
C8	80.00	20.00	1: 2.2	129.33	35.85	78.30	21.70
C9	75.19	24.81	3: 5	121.55	44.49	73.21	26.79
C10	70.00	30.00	1: 1.28	113.16	53.83	67.76	32.24
C・A	64.51	35.49	1: 1	104.29	63.69	62.08	37.92

(第2表中 Al(OH)₃ は合成水酸化アルミニウムを指す)

(第 2 表中 Al(OH)₃ は合成水酸化アルミニウムを指す)

即ち以上の如く 11 種の割合の調合としたが秤量に當つては前報に於て行つたと同様に各試薬は室内に放置し充分空気中の湿分を吸収せしめ秤量時に重量變化を來さざる様にした。第 1 表は其際の湿分を含めた分析結果である。又水酸化アルミニウムは極めて微細な粉末であるが炭酸カルシウムは豫め瑪瑙乳鉢中にて細磨し 4900 孔篩全通程度として置いた。之等の調合はビーカー中で行ひ加水してスラリー状となし充分攪拌混合を行ひ次に湯煎鍋上にて攪拌しつつ大部分の水分を蒸發せしめた後時計皿にて蔽ひ電気乾燥器中で 105°~110°C で 2 時間乾燥した。かゝる乾燥物を其儘焼成試験に移す時は各試薬の劇しい分解により試料が著しく飛散消失する傾向があるので之等の乾燥物を更に分析用磁製坩堝に移し蓋を施しブンゼンバーナーにて最初は極めて小焰にて飛散を認めざる様注意しつつ加熱し内容物が全く沸騰状態の發泡が止む迄行ひ次に 30 分間強熱 (950°C) して豫備焼成を行つた。之等の試料には約 5% のトラガンゴム末を加へた後充分に細磨混合し更に噴霧器を以て少量の蒸溜水を加へその約 5g をとり鋼鐵型を用ひて 200 kg/cm² の成形壓にて 1.5×1.5×1.0cm の薄い角板を成形した。次で各成形試験體は 105°~110°C に 1 時間乾燥した後焼成試験に移した。各試験體は最初クリプトール電気爐により一様に 1550°C に 2 時間焼成したが CaO の添加量低き試料はやゝ焼成不充分と認めたので C1~C3 の 3 試料は更にタンマン電気爐にて 1800°C に 30 分間、又 C4~C6 の 3 試料は 1700°C に 30 分間追加焼成した。之等の焼成試験體はいづれも極めて堅牢に焼固し表面光澤を呈して半融状態を示した。各試験體は清淨なダイヤモンドモータ及瑪瑙乳鉢にて微粉碎しデンケータ中に保存した。

前述の様に以上の各試験體の内 C4 は CaO·6Al₂O₃, C5 は 2CaO·11Al₂O₃, C6 は 3CaO·16Al₂O₃, C7 は CaO·2Al₂O₃ に相當する物であつて之等は諸研究者により β-Al₂O₃ であると提唱せられたものである。故に焼成試料の其儘に就き諸性狀をしらべ β-Al₂O₃ の生成の有無を確かめると共に必要あれば數種の試料に就ては既報の Soda β-Al₂O₃ 又は Kali β-Al₂O₃ の合成試験に於て行つた如く β-Al₂O₃ を溶解せしめない様な條件下で稀鹽酸にて洗滌し β-Al₂O₃ 以外の Calcium Aluminate を溶解除去し残渣に就き諸性狀を検する積りである。

III. 各種焼成試料中の遊離アルミナ 遊離石灰及び比重の測定

先づ各焼成試料の微粉碎物に就ては遊離石灰、遊離アルミナ及び比重の測定を行つた。遊離石灰は Lerch & Bogue 兩氏の方法により測定し試料をグリセリン及アルコールの混液と共に煮沸しフェノールフタレンのアルコール溶液を指示薬とし醋酸アムモニウムにて滴定する方法によつた。遊離アルミナの測定には曩に著者の一人山内(黑協, 昭 7, 40, (470), 82) が行つた方法により試料を HCl (1:2) にて処理し残渣を 5% Na₂CO₃ 溶液, 稀鹽酸及水にて洗滌し秤量した。次に比重の測定は前に行つた如くピクノメータ法により行ひトルオールを媒液として真空脱泡により行つた。夫等の結果を表示すれば第 3 表の様である。尚ほ参考迄に比重と化学成分との關係を第 3 圖に示した。

第 3 表 焼成試料中の遊離石灰、遊離アルミナ及び比重の測定結果

試料	焼成試料の化学成分		遊離石灰 (%)	遊離アルミナ (%)	化合アルミナ (%)	比重	
	Al ₂ O ₃ (%)	CaO(%)				(化合アルミナ/化合石灰) 分子比	比 重
番号	Al ₂ O ₃ (%)	CaO(%)	(%)	(%)	(%)	分 子 比	比 重
C1	98.00	2.00	0.00	91.86	6.14	1.69	3.96
C2	96.00	4.00	"	84.17	11.83	1.63	3.73
C3	94.00	6.00	"	75.87	18.13	1.66	3.59
C4	91.60	8.40	"	66.86	24.74	1.62	3.46
C5	90.91	9.09	"	63.41	27.50	1.66	3.44
C6	90.65	9.35	"	61.92	28.73	1.69	3.42
C7	84.42	15.58	"	37.17	47.25	1.67	3.22
C8	80.00	20.00	"	19.92	60.08	1.65	3.07
C9	75.19	24.81	"	0.00	75.19	1.67	2.96
C10	70.00	30.00	"	"	70.00	1.28	2.90
C.A	64.51	35.49	"	"	64.51	1.00	2.86

第 3 圖 各試料の比重と化学成分との關係

以上の實驗結果より見るに各試料中にはいづれも遊離石灰が全く存在せず Al₂O₃ に對する CaO の化合状態は完全であるが遊離アルミナは最後の 3 試料即ち C9~C.A を除くすべての試料中に存在し其量は最初に調合添加した CaO 量に反比例する。即ち之等の事實より既に C4, C5, C6, C7 の示す β-Al₂O₃ 型化合物即ち CaO·6Al₂O₃, 2CaO·11Al₂O₃, 3CaO·16Al₂O₃ 及び CaO·2Al₂O₃ の存在は極めてあやしいものとなるが今夫等の試料中に含まれる化合物の種類を見るために調合添加した全 Al₂O₃ 量と遊離アルミナ量との差を化合アルミナ量と見做し化合アルミナと化合石灰との分子比を求めて見た。其結果は多少の偏差はまぬかれないが C1~C8 の試料の示す比率はすべて 3CaO·5Al₂O₃ の分子比 1.67 に極めて近似した値を示した。換言すれば以上 8 試料中にはいづれも只 1 種の化合物 3CaO·5Al₂O₃ が生成せられるのみであつて CaO の添加量と共に

C1 より次第にこの化合物の生成量が増加し C9 に至つて試料は殆どすべて $3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ のみとなる。C10, C.A の 2 試料も亦共に稀鹽酸に完全に溶解し遊離アルミナは存在しないが C10 は恐らく $3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ との混合物であらう。

故に本實驗に於ては前記の諸研究者の提唱する $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 型化合物特に Tavasci による $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 等の存在には頗る疑問を持たれる結果となつたが之等の結果に就ては更に鏡檢並に X 線分析により検討吟味を重ねる事とした。

尚ほ參考迄に遊離アルミナ測定に於て得た所の C1~C8 の殘渣即ち遊離アルミナ部分に就て夫々鏡檢を行つた處いづれも屈折率極めて高く屈折率 1.684 を示す使用浸液より高い値を示すと共に複屈折はそれに反し左程高くはなかつた。即ち之等の遊離アルミナ部分はいづれも $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の光學性と一致するものであつて β 型と見做し得ない物であつた。

各試料の比重値は第 3 圖に示す如く CaO の増加と共に低下し $3\text{CaO} \cdot 16\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ に相當する試料は夫々 3.42, 3.22, 2.96, 2.86 の値を示した。従つて比重關係のみより見れば $3\text{CaO} \cdot 16\text{Al}_2\text{O}_3$ 及 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ は夫々さきの Kali $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 及 Soda $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ の比重値に頗る近似する様である。

IV. 要 旨

(1) 本報にては $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系に於ける $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 生成の有無を

檢するため $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ に相當する CaO 量即ち 35.49% 迄の低石灰領域に於て 11 種の割合に試料を調製して見たが特に此領域に於て從來 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ として提唱せられた數種の化合物に就て吟味検討を加へる事とした。

(2) 之等の調合試料はその化學成分に従つて $1550^\circ\sim 1800^\circ\text{C}$ の溫度範圍に於て半融狀態に燒成し先づその微粉碎試料に就て遊離石灰、遊離アルミナを測定して化合狀態を檢すると共に夫等の結果より化合アルミナと化合石灰のモル比を求めて生成化合物の種類を判定した。

(3) 其結果各試料中にはいづれも遊離石灰は存在しないが遊離アルミナは殆ど大部分の試料に存在し夫等の化合アルミナと化合石灰のモル比は $3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ に相當する 1.67 に近い値を示した。故に $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 迄の低石灰領域に於ては $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 以外に $3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ の化合物のみが存在し從來提唱された $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO} \cdot 16\text{Al}_2\text{O}_3$ 及 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 等の $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 型の化合物の存在は以上の實驗にて既に疑はしくなつた。

(4) 以上の實驗で得た遊離アルミナ部分に就ては鏡檢を行つて見た。其結果各試料の遊離アルミナ部分はいづれも $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の光學性を示し $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ に相當するものではなかつた。最後に各試料に就て比重を測定した。

(5) 以上の諸結果は次に顯微鏡觀察並に X 線分析により追究する事とする。

β -アルミナに関する研究 (第 8 報)

$\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系に於ける合成試験 (合成試料の鏡檢並に X 線分析)

加 藤 左 織 ・ 山 内 俊 吉

(Untersuchungen über den β -Korund (8), Synthese im System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$)

Von

Saori Kato u. Toshiyoshi Yamauchi

I. 緒 言

前報に於ては $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系に於ける $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ の生成の有無を檢するため從來諸研究者により提唱された $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 型化合物をも含めて 11 種の試料を調合燒成し各試料に就て遊離石灰及遊離アルミナを測定して化合狀態をしらべると共にその結果より化合アルミナと化合石灰の分子比を求めて生成化合物の種類を推定した。其結果この系に於て $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ に相當する CaO 量 35.49% 迄の低石灰領域に於ては $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 外には $3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ のみが存在し一部の人士により提案された $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, $2\text{CaO} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO} \cdot 16\text{Al}_2\text{O}_3$ 及 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 等の $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 型化合物の存在はいづれも考へ得られない様な結果となつた。故に之等の點を更に確かめるため本報に於ては各合成試料に就て顯微鏡觀察並に X 線分析を行ひ考察を重ねる事とした。

II. 合成試料の顯微鏡觀察

前報に於て調製した 11 種の燒成試料の粉碎物に就て夫々顯微鏡觀察を行つたが本研究の主目的は $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ の生成の有無を確かめる事にあるので夫等の光學性が一見して $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ と全く異なる試料に

就ては詳細な觀測を省略した。先づ第 1 圖に各試料の顯微鏡寫眞を掲げた。各寫眞は同一浸液 Colve Oil ($n_D = 1.53$) を用ひて撮影し倍率は 90 である。尚ほ C1~C3 の如き CaO 添加量の少ない最初の 3 試料は顯微鏡的に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のみであつて異種の物質が殆ど認められなかつたので顯微鏡寫眞の掲載を省略した。

以上の顯微鏡寫眞より各試料の大體の結晶形及光學性が推察されるが觀測結果を列記すれば次の様である。

III. 鏡 檢 結 果

試料 C1~C3: 極めて微細な結晶相集りて粒狀をなす。聚合粒子の屈折率は極めて高く 1.76 附近の値を示し複屈折はそれに反し概して低い様である。一軸性負性結晶の直消光をなす。即ち之等試料は明かに $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を主成分とするものであるが CaO 添加による異種の物質の存在は顯微鏡的には認められなかつた。

試料 C4~C6: 微細な結晶の集りて粒狀をなす事前記の 3 試料と同様であるが $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の聚合粒子の内部及周邊には可なり低い屈折率を示すやゝ透明な粒子狀物質が極めて多量に存在する。此物質は甚だ微細な結晶であつて充分觀測し得ないが一軸性結晶で直消光をなしその屈折率は 1.6260 及 1.6443 の屈折率を示す所の 2 種の浸