窯業協會雜誌

第 56 集

第 634 號

昭和 23 年 10, 11, 12 月 合併

報 文

無機顔料ウルトラマリン(群青)の合成研究(第 2 報)

STUDIES ON SYNTHESIS OF ULTRAMARINE PIGMENT, PART II.

By Tomoji Iwata, Goro Yamaguchi and Shoichiro Nagai

岩田智次・山口悟郎・永井彰一郎

1. 前 が き

第 1 報に引續き群青合成の基礎的試験研究を進めるため、カオリン、炭酸ソーダ、芒硝、硫黄、レジン、珪砂の數種の基礎原料の配合、加熱方法、特に加熱時間と溫度等の關係に依つて群青の 4 種 即ち (A) Sulphate process に依る Sulphate ultramarine, (B) Soda process に依る Soda ultramarine, (C) Silica process に依る Silica ultramarine, (d) Soda-sulphate process に依る Soda-sulphate ultramarine の生成に就て比較試験を重ねて Ultramarine の合成過程中的反應機構、特に群青色の發色と褪色及び種々の薬品の作用に依る變色などに就ても實驗と考察とを重ね、更に群青合成試料の化學分析からその示性式、各種發色條件とその化學組成、示性式との關係などに就て種々の觀點から比較検討し、最後に中規模合成に関する諸條件と合成操作等に就ても實驗結果の検討を行つたので茲にその大要を述べる次第である。

2. 合成操作とその條件

先づ合成に供した原材料としてはカオリン、炭酸ソーダ、芒硝、レジンをを用いた際カオリン試料は第 1 報と同一物で、カオリンは記名附の紙袋 (1kg) 詰で獨逸化學藥品と明記してあるのであつたがその化學成分分析及び他の炭酸ソーダ、芒硝、硫黄、レジン、珪酸の組成成分分析結果を俟つて比較検討を重ねることとした。この結果で見るとカオリンとしてここに使用したものは次の示性式 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.8\text{SiO}_2 \cdot 2.0\text{H}_2\text{O}$ 或は $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 0.8\text{SiO}_2$ で見ると純カオリナイト $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ に遊離の珪酸 (Free silica) を 0.8

第 1 表 カオリン試料の化學分析表

成 分	百分率 %	分子比	成 分	百分率 %	分子比
SiO_2	53.05	2.79	MgO	0.41	—
Al_2O_3	32.31	1.00	Na_2O	1.13	—
CaO	1.11	—	灼熱減量	11.19	1.96
			合 計	99.20	

モル位含むと考へるのが至當で、バイデライト (Beidellite, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) と見るのは早計であらうと考へられることは前掲群青の 4 種の中の (c) Silica ultramarine の製出に當りこのカオリンでは新しく添加する遊離珪酸の量が少くてすむことなどからもこのカオリンが遊離珪酸を稍多く含むものである。炭酸ソーダは 1 水鹽 ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、芒硝は無水物 (Na_2SO_4)、レジン等は何れも試薬を用いたものだけに純粹である。

合成方法は管狀電氣爐に挿入した石英又は磁製管中にポートに原料調合物を入れて挿入し兩端を封じ水銀で外氣と遮斷し、加熱溫度はポートの在る場所の管の外側に添えて測定し、専ら加熱溫度と時間との關係を 9 種に分けて行い、標準配合 (カオリン: 36.8%, 炭酸ソーダ: 36.8%, 硫黄: 22.0%, レジン: 4.4%) 物のウルトラマリン合成物の發色狀態を比較検討した。加熱燒成の最高溫度は 850°C とした (ただ 1 種瞬間的に 1100°C に到らせたが高溫に過ぎ熔融し黒茶褐色となり群青色は見られなかつた)。従つて最高 850°C 1.5~2 時間位保ち、 850°C の前の加熱上昇時間及び加熱後の徐冷時間等も 1.5~2.5 時間宛位かかつて徐々に行つたものが最も良好であつたことは既第 1 報の結果と同様で、最適條件は最

初室温から2時間かかつて850°Cに達し、此の温度に1.5時間保ち、次に冷却も2時間かかつて室温近い温度に迄徐冷する方法を採用した。概して850°C迄の加熱は早くてもよいが冷却には適度の徐冷が必要条件の様である。

3. 各種のウルトラマリン合成法に就て

前述した4種のウルトラマリンの各々に就き種々の配合物を前節の各種の焼成条件 No.1~No.9 の中最も好適な No. 8 の方法即ち3時間かかつて850°Cに達せしめ30分間其の温度に保ち後1時間かかつて700°C徐冷し、更に其の後1時間かかつて200°C以下に冷却し開封して生成した試料を取り出して第1回焼成を終つて其の発色状態を検し、次には第2回焼成として此の第1回焼成物に其の半量の硫黄を加へ均密に混合したものを500°C迄徐々に加熱し1時間其の温度に保ち徐冷後取り出して試料の発色状態を比較試験した。

(A) Sulphate process に依る Sulphate ultramarine の製法 原料としてカオリン、芒硝、硫黄及びレジンに次の第2表のように微粉末状態で緻密に配合したものを上述のように第1, 第2回焼成に依る発色状態を比較試験した。この結果を見ると Sulphate process では No.1, No.2 のように硫黄

第2表 Sulphate Ultramarine の焼成試験

番 號	第1回焼成配合割合				第2回焼成配合割合		発色状況	
	カオリ ン(分)	芒硝 (分)	硫黄 (分)	レジン (分)	第1回焼 成物(分)	硫黄 (分)	第1回 焼成	第2回 焼成
No.1	1000	900	—	170	100	50	灰 色	灰 色
2	"	1000	—	250	"	"	灰橙色	灰 色
3	"	850	1100	150	"	"	灰綠色	灰 色
4	"	1000	1080	250	"	"	淡綠色	緑 色
5	"	1400	300	300	"	"	黒綠色、淡綠色	
6	"	1500	500	300	"	"	緑 色	緑青色
7	"	1400	300	400	"	"	黒灰色	灰 色

を用いない時は全然群青色を発色しない。又 No.3 のようにレジンの少量のものも色が出ないし、No.5, No.7 のようにレジンが多過ぎると色は黒みが強くなる。このように Sulphate process に於ては芒硝 Na_2SO_4 を還元する爲めのレジンが鮮明な色を出すのに非常に大きい影響がある。結局色が着くためには No.4, No.6 のようにレジンの量は Na_2SO_4 の $\frac{1}{4} \sim \frac{1}{5}$ 位がよく、又 Na_2SO_4 は少くともカオリンと同量位配合する必要がある。No.3 のように Na_2SO_4 がカオリンより少いと色が悪いことも見逃してはならぬ。

(B) Soda-process に依る場合 上記 (A) の Sulphate process の Na_2SO_4 を Na_2CO_3 で置き換へて行つたものでその配合なり発色状態を次の第3表に示して比較した。薄青薄紫青等の表示法では不明瞭、不正確な嫌があつて生成物の微粉末を直接實物で比較しなければならぬ。この Soda process に於てはレジンが前の (A) Sulphate process のように餘り重要な因子にはならないが No.9 のように多く入れ過ぎると灰黒色となる。曹達灰はカオリンより少量であると No.8, No.9 のように結果はよくない。硫黄は No.12, No.

第3表 Soda ultramarine の焼成試験

番 號	第1回焼成配合割合				第2回焼成配合割合		発色状況	
	カオリ ン(分)	曹達灰 (分)	硫黄 (分)	レジン (分)	第1回焼 成物(分)	硫黄 (分)	第1回 焼成	第2回 焼成
No. 8	1000	800	950	120	100	50	白青色	白青色
9	"	850	950	600	"	"	黒 色	灰 色
10	"	900	1000	130	"	"	薄青色	薄青紫 色
11	"	950	600	80	"	"	薄青色	薄青紫 色
12	"	950	1120	160	"	"	薄青色	薄紫青 色
13	"	1000	600	120	"	"	淡青色	青 色
14	"	1000	1250	250	"	"	青 色	紫青色
15	"	1000	1500	170	"	"	薄緑青 色	紫 色
16	"	1000	970	100	"	"	薄青色	紫青色

14, No.15 のように次第に多く入れた結果を見ると第1回焼成物の色は餘りよくないが、第2回焼成物に於ては第1回に硫黄を多く入れたもの程紫色のかかつたものが得られる。特に No.15 のように光澤の點、即ち結晶の發達の點では獨逸品の見本には稍劣るが色合では全く劣らない優良なものが得られた。従つて手許にあつた獨逸品の見本と同様のものを得るにはこの No.15 のような硫黄の多い配合を以つて焼成に於ても冷却を非常に徐々に行つたならば得られることが認められた。

(C) Silica process に依る場合 前掲(A) Sulphate process, (B) Soda process の配合にシリカを少量入れて焼成した結果は次の第4表 No.17~No.20 のようであつてその No.17, 18 のように (A) Sulphate process のものにシリカを入れて見たが群青色は出なかつたので効果がない、又 No.19, 20 は Soda process のものにシリカを入れて見た結果では、色は出るがその色は鮮明ではなく良い結果は得られなかつた。これはこの試験に使用したカオリン自體に既に珪酸分が53%以上も含まれ、遊離のシリカとしてカオリンに含まれて居るものであるから、それ以上に加へる必要のないためであらう。

第4表 Silica process 及び Soda-sulphate process に依る焼成試験

番 號	第1回焼成物配合割合						第2回焼成物配合割合		焼成物の 発色 状況
	カオリ ン(分)	芒硝 (分)	曹達灰 (分)	シリカ (分)	硫黄 (分)	レジン (分)	第1回焼 成物(分)	硫黄 (分)	
No.17	1000	850	—	150	1000	200	100	50	灰褐色
18	"	1000	—	180	1100	200	"	"	褐灰色
19	"	—	900	60	1000	130	"	"	緑灰色
20	"	—	1000	50	600	120	"	"	緑青色
21	"	400	400	—	130	170	"	"	灰緑青 色
22	"	300	700	—	800	200	"	"	青 色

(D) Soda-sulphate process に依る場合 (A) と (B) とを併用し、而も曹達灰の一部を安價な芒硝で置き換へる方法を試みたのは第4表の No.21, 22 であるが No.22 の芒硝を少くしたもののほうが良好な結果を得た。

なお、上記第2, 第3表に示したように第1回焼成では緑色又は緑青色を帯びているものに硫黄を加へて加熱する。第2回焼成で群青の優良な色を發するのであるがこの第2回目の硫黄添加量に就て種々試験した。即ち第3表 No.15 の Soda process の最良のものと同じ方法で第1回焼成物を作りこれに硫黄を (a) 25%, (b) 50%, (c) 75%, (d) 100% の4種配合物を 500°C 迄徐々に加熱し更にその温度に1時間保つた後十分徐冷した焼成物の色合を見ると (a) 淡青色, (b) 青色, (c) 帶紫青色, (d) 帶青紫色と次第に赤味を加へて來るので大體 (b) 及 (c) 位がよいようである。

4. 群青合成に於ける生成機構に就て

群青の合成には前節の各實驗の様にレジンをを用いなくても

カオリン, 曹達灰, 硫黄の3種の緻密な配合物だけで出来るのであるがレジンは硫黄が群青中の多硫化ソーダ化合物となつて群青構成に役立たせるための還元氣中である必要から來るものであるから木炭が工業的に用ゐられる。又硫黄を2回に分けて多量に使用するのは群青構成の多硫化ソーダの生成を容易にし、且つ上述のように還元氣中に保つためであるとも考へられる。

次にこのカオリン, 曹達灰, 硫黄だけに依る群青合成の反應生成機構に就て考察した結果は次の通りである。

先づ群青の組成は種々様々で決して一定のものではないがホフマン氏 (R. Hoffmann, Zeit. für anorg. Chem., 1929, 183, 59) に依ると次の第5表のようであるといわれて居る。

第 5 表 群 青 の 組 成			
種 別 と 名 稱	特 徴	組 成 式	名 稱
(A) Sulphate ultramarine	珪酸, 硫黄共に少い	(a) $S_2Na_{10}Al_1Si_6O_{24}$	ウルトラマリン白
		(b) $S_2Na_8Al_1Si_6O_{24}$	ウルトラマリン緑
		(c) $S_2Na_7Al_1Si_6O_{24}$	ウルトラマリン青
(B) Soda ultramarine	珪酸少く, 硫黄は多い	(d) $S_4Na_{14}Al_3Si_6O_{24}$	ウルトラマリン白
		(e) $S_4Na_{10}Al_3Si_6O_{24}$	ウルトラマリン緑(?)
		(f) $S_4Na_8Al_3Si_6O_{24}$	ウルトラマリン青
(C) Soda-sulphate ultramarine	珪酸少く, 硫黄分中程度	(g) $S_2Na_{11}Al_1Si_6O_{24}$	ウルトラマリン白
		(h) $S_3Na_9Al_3Si_6O_{24}$	ウルトラマリン緑
		(i) $S_3Na_{15}Al_{12}Si_{12}O_{48}$	ウルトラマリン青
(D) Silica ultramarine	珪酸多い	(j) $S_4Na_2 \cdot Na_2Al_6Si_6O_{20}$	ウルトラマリン青
		(k) $S_3O_3Na \cdot Na_2Al_3Si_6O_{19}$	ウルトラマリン赤
		(l) $S_{2.5}O_3Na \cdot Na_2Al_3Si_6O_{19}$	ウルトラマリン黄

即ちこれらの組成式で見るように群青は大體多硫化曹達 (Na_2S_x) と Sodium alumino-silicate ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 又は $Na_2Al_2Si_2O_8$) との間に複鹽乃至は熔融鹽となつて居るもの即ち $x(Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2) \cdot y(Na_2S_x)$ の形をしたものが (A), (B), (C) と考へられ (D) の (k), (l) はこの多硫化曹達がチオ硫酸曹達形のものと考えればよい。

従つてカオリン, 曹達灰, 硫黄からこの群青生成の機構は次のように3方式に考へられる。

(I) カオリン曹達灰, 曹達灰と硫黄から次の式 (Ia) で Sodium alumino silicate

が出來、(1b) で多硫化曹達が出來、次にこれから (1c) のようにして群青が出來ものとするのである。

(II) 曹達灰と硫黄とから (1b) に依つて多硫化曹達が出來、これがカオリンと作用するとき (1d) のようにしてカオリンの脱水に依るメタカオリン ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) と苛性曹達となり、この兩者の間に (1e) のようにして Sodium alumino-silicate が出來、これらの多硫化曹達と $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$

$2SiO_2$ の間に (1c) のようにして群青となるのである。

(III) カオリンが 500~700°C でこの結晶水が (1f) のようにして取れて出來るメタカオリン $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ はカオリンの結晶構造がくづれると同時にその反應性が大きいから共存の曹達灰, 硫黄とが作用して直ちに $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ と Na_2S_x とが出來、ウルトラマリンとなるものとするのである。

これら (I), (II), (III) の群青生成の機構を検討するには (1) 曹達灰とカオリン, (2) 曹達灰と硫黄, (3) 曹達灰, カオリン, 硫黄の反應が 800~850°C の前記群青焼成の温度で起る反應を詳細に比較研究することに依つて究明し得るのでそれらに就て一々比較試験した結果を詳述することは省略するが (2) の曹達灰と硫黄との作用を見ると (1b) で生じた多硫化曹達が (3) カオリンと曹達灰と硫黄との存在で (1f) のよ

うにして生ずる水で (1h) のようにして苛性曹達が出来、これが共存のメタカオリンに (1e) のように作用するので、この (1b)(1h) の反応で出る CO_2 , SO_2 , H_2S の発生は略 370~400°C で旺盛で 450°C で終り、曹達灰中の水分などでこの (1h) が起ると共存するカオリンの脱水も單獨にカオリンだけのときより、490~500°C の低温で脱水しかけ、出来るメタカオリンが出来た (1h) 苛性曹達に依つて (1e) のように容易に $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ となり、進んで Na_2Sx との間に (1c) の群青が 700~800°C 位で出来ることを確かめたので大體 (II) の反応機構に依るものと考へたい。

なお、この群青生成に不可能な多硫化曹達 Na_2Sx は普通の硫化曹達 Na_2S と硫黄とから次の (li) のようにして出来るのであるから試みに硫化曹達 ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 1.39 分、硫黄

1.5 分、カオリン 1.0 分、レジン 0.1 分の配合で前節と同様に焼成して第 1 回焼成で濃緑色となり、更に第 2 回焼成で青色の群青が前節第 3 表・No.15 同様に出来ることを確めた點も亦この生成機構を裏書するものと考えられる。

5. 群青の成分と 2, 3 の性状試験

次にクリプトール電気爐を用い稍量を多く採り石炭ガス氣流を通じ完全に還元氣中で第 1 回焼成 (最高 840°C) をしたもので濃青色、緑色、濃緑色、黄白色のものを得、これに硫黄を同量加へて第 2 回焼成を行つて青色群青を得た。次にこれら第 1 回焼成、第 2 回焼成物の分析結果及びそれらから算出した組成式を次の第 6 表に纏めて表示して見よう。

第 6 表 群青合成物の成分及び組成式

		(1)濃青色群青	(2)緑色群青	(3)淡青色群青	(4)黄白色群青	(5)青色群青
配合割合	カオリン	10分	10分	10分	10分	左の黄白色物に同量の硫黄を加へ、500°C の第 2 回焼成物
	曹達灰	10	10	10	10	
	硫黄	15	15	15	13.1	
	レジン	2	2	2	2	
成分分析	SiO_2	46.82%	46.82%	47.23%	44.35%	47.95%
	Al_2O_3	28.49	27.90	27.64	26.06	28.60
	S_2	9.12	8.89	8.23	5.79	6.94
	Na_2O	18.09	18.99	19.79	23.93	17.64
元素分析	Si	21.85%	分子比 1.39	22.04%	分子比 1.45	20.69%
	Al	15.08	1.00	14.63	1.00	13.79
	S	9.12	0.51	8.23	0.48	5.79
	Na	13.42	1.04	14.63	1.18	17.75
單位胞の式	(a)	$\text{Na}_{5.22} \text{Al}_{5.42} \text{Si}_{7.08} \text{O}_{24} \text{S}_{2.53}$	(a)	$\text{Na}_{5.78} \text{Al}_{5.90} \text{Si}_{7.10} \text{O}_{24} \text{S}_{2.30}$	(a)	$\text{Na}_{7.41} \text{Al}_{4.91} \text{Si}_{7.08} \text{O}_{24} \text{S}_{1.73}$
	(b)	$\text{Na}_{5.02}^{4.96+} (\text{Al}_{5.02} \text{Si}_{7.08} \text{O}_{24})^{4.96-} \text{Na}_{0.20} \text{S}_{2.55}$	(b)	$\text{Na}_{4.94}^{4.90+} (\text{Al}_{4.94} \text{Si}_{7.08} \text{O}_{24})^{4.94-} \text{Na}_{0.58} \text{S}_{2.51}$	(b)	$\text{Na}_{4.91}^{4.91+} (\text{Al}_{4.91} \text{Si}_{7.09} \text{O}_{24})^{4.91-} \text{Na}_{0.50} \text{S}_{1.73}$
	(a)	$\text{Na}_{5.02} \text{Al}_{5.05} \text{Si}_{7.06} \text{O}_{24} \text{S}_{1.91}$	(a)	$\text{Na}_{5.78} \text{Al}_{5.90} \text{Si}_{7.10} \text{O}_{24} \text{S}_{2.30}$	(a)	$\text{Na}_{7.41} \text{Al}_{4.91} \text{Si}_{7.08} \text{O}_{24} \text{S}_{1.73}$
	(b)	$\text{Na}_{4.95}^{4.95+} (\text{Al}_{4.95} \text{Si}_{7.05} \text{O}_{24})^{4.95-} \text{Na}_{0.07} \text{S}_{1.71}$	(b)	$\text{Na}_{4.94}^{4.94+} (\text{Al}_{4.94} \text{Si}_{7.08} \text{O}_{24})^{4.94-} \text{Na}_{0.58} \text{S}_{2.51}$	(b)	$\text{Na}_{4.91}^{4.91+} (\text{Al}_{4.91} \text{Si}_{7.09} \text{O}_{24})^{4.91-} \text{Na}_{0.50} \text{S}_{1.73}$

この結果で見ると (1), (2), (3) は一つの窯での上, 中, 下の部分の生成物で少しの色合の差が多硫化物 (b) 式の右側の曹達の部分が (3) 淡青色のものが一番少く, (2) 青色のものが稍多く, (1) 濃青色のものが更に多くなつて居るのに對して硫黄量は差がない, 又 (4), (5) の別の窯での黄白色の第 1 回焼成物は著しく曹達が多いがこれを第 2 回焼成の (5) になると多硫化物の曹達は (1) より更に少い青色物となつて來ることが知れる。

次に群青に對する 2, 3 の化學反應性試験の結果を述べよう。

(イ) 亞硫酸ガス作用 上記第 6 表の合成品で見ると第 2 回焼成が硫黄が入るための青色化とも考へられないので淡緑色群青を 500°C に熱しながら亞硫酸ガスを 1.5 時間通じたが紫青色に變化したので第 2 回焼成には硫黄と混ざることが必要とは考へられない。硫黄が燃えた亞硫酸ガス氣中で熱するだけで十分であるから製造法にも考慮する點があろう。

(ロ) 鹽素的作用 緑色群青を 500°C に熱しただけでは變色しなかつたが鹽素ガスを通じながら 500°C に 30 分間熱すると青色となつた。これまた第 2 回焼成法に何等かの示唆を

與へる。

(ハ) 蟻酸曹達の作用 青色群青に 50% の蟻酸曹達無水粉末を加へ 500°C に 10 分間加熱すると緑色となつた。この緑變物に同量の硫黄粉末を混じて 500°C に再加熱すると色に戻つた。

かような群青の變色試験と上記第 6 表の組成式とから 青生成發色の機構を次のように考へて見た。即ち群青の合過程中に於て先づ第一には曹達分の多い白色ウルトラマリンが出來、これは冷却中に徐々に爐中に入る酸素のため硫黄が燃えて出来る亜硫黄ガスにより次第に曹達分が少くなり綠色ウルトラマリンとなることは次式 (A) のように考へる。

$$a > b$$

次いでこの綠色ウルトラマリンを硫黄と共に再熱するとき更に硫黄が焼いて出来る亜硫酸ガスに依つて同様にして曹達分の更に少い青色ウルトラマリンが次の式 (B) のようにして生成するものと考へる。

$$a > b > c$$

又上記 (ロ) の白色又は綠色ウルトラマリンが鹽素ガス加熱で青色に仕上げられるのも同様に鹽化ナトリウムが出来るためと考へるのは式 (C)

$$m > n$$

又(ハ)の蟻酸曹達に依り青色ウルトラマリンから綠色ウルトラマリンとなるのは蟻酸曹達が酸素に依り次の式(D)のよ

うに遊離するナトリウム分が青色ウルトラマリンの多硫化曹達の中に入て曹達の多い綠色ウルトラマリンが得られる。

$$l < m$$

これらの考察は更に一層の研究検討に依つて確められねばならぬ。

6. 結 び

群青の合成研究を既第 1 報に引續き行つた本第 2 報の要點は次の通りである。

(1) 4 種の群青合成法 (1) 芒硝法, (2) 曹達灰法, (3) 曹達—芒硝法, (4) 珪酸法に就て多數の比較試験を行つた結果 (2) 曹達灰法が最も良い結果を得た。

(2) 焼成法では第 1 回焼成は 850°C とし、冷却は特に徐々に行ふ必要があり、第 2 回焼成には硫黄を 50~75% 位混合し 500°C 焼成が必要である。

(3) 反應機構を種々の方面から検討し曹達灰と硫黄とで多硫化曹達が出來、カオリンとこの多硫化曹達との作用で $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ Sodium alumino-sulphate が出來、これと多硫化曹達との間に群青が $x(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) \cdot y(\text{Na}_2\text{Sx})$ の組成式を持つものとして出來ると考へたい。

(4) 群青の發色機構に關する考察として白色、綠色、青色、濃青色等の群青の化學成分、組成式等から群青を構成する Sodium alumino-sulphate ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) と複鹽又は熔融鹽となつてゐる多硫化曹達の Na_xS_y の曹達量の多少と色合との關係、亜硫酸ガス、鹽素、蟻酸曹達、硫黄等とが熱することに依つて群青の白色又は淡綠色から濃青色への變色などと曹達量の多寡、増減などに就て比較試験検討の結果を述べた。(昭和 23 年 9 月 12 日、東京大學第一工學部應用化學科珪酸鹽工業化學研究室)

(昭 23.9.13 受附)

粘土粒子の形状とその懸濁液の粘度との 關係について

ON THE RELATION BETWEEN THE SHAPE OF CLAY PARTICLE
AND THE VISCOSITY OF THEIR SUSPENSION

松 井 峻

1. 粘土粒子の形状とその懸濁液の粘度との 關係について

粘土の電子顯微鏡に依る觀察によつて、同じ所謂カオリン

と稱せられるものの中に ツェットリツツ (Zettlitz) 及び關白カオリンの如くカオリナイトの典型的な六角板狀を示すものと、香港カオリンの如く棒狀をなすものとあることが知ら