よびプリズム状などに直接生成させることが可能である。

(2) この装置による砒素-硫黄系ガラスの蒸留温度条件の概要は次のとおりである。バッチ容器の温度は、硫黄の沸点(約 445°C)より高く、約 600°C より低く保つことが望ましい。その最適温度域は 470°~550°C である。凝縮物受器の適温域は 330°~430°C であり、生成ガラスの砒素含量が比較的多いときにはその高温側が、比較的小さいときにはその低温側が最適温度域である。

(3) As_2S_3 または $As_2S_3+S_8$ (モル比) の組成のガラスバッチから生成されるガラスの組成域は、通常 $As_2S_{2.5} \sim As_2S_{3.0}$ の付近である。ガラスバッチ中の砒素含量が減少するにつれて、生成ガラスの砒素含量も減少する。そして、 As_2S_3+8S (モル比) の組成のガラスバッチから生成されるガラスの組成域は、通常 $As_2S_{4.0} \sim As_2S_{9.0}$ の付近である。

(4) ガラスバッチの組成が一定のときには、バッチ容器の温度または凝縮物受器の温度が低いほど、生成ガラスの砒素含量は減少する傾向がある。

(5) 砒素粉末と硫黄粉末とを混合してえられるガラスバッチを用いても、三硫化砒素粉末と硫黄粉末との混合系のガラスバッチを用いた場合とほぼ同じ生成条件に

よって、砒素-硫黄系ガラスを直接生成させることができる。

文 献

- 1) S.S. Flaschen, D.A. Pearson & W.R. Northover, *J. Am. Ceram. Soc.*, **42** [9] 450 (1959); Id., *ibid.*, **43** [5] 274-78 (1960).
- 2) W.R. Sinclair, S.S. Flaschen & F.G. Peters, *ibid.*, **43** [3] 168 (1960).
- 3) 和田・中野共訳, 赤外線工学 (H.L. Hackforth, *Infrared Radiation*, McGraw-Hill, 1960), p. 135. 近代科学社, 東京, 昭 38, 330 pp.
- 4) J.A. Jamieson *et al.*, *Infrared Physics and Engineering*, p. 254, McGraw-Hill, 1963, 673 pp.
- 5) R. Frerichs, *J. Opt. Soc. Am.*, **43** [12] 1153-57 (1953).
- 6) L.O. Upton, U.S. 2,804,378 (Aug. 27, 1957).
- 7) J. Jerger, Jr. & W.A. Fraser, U.S. 2,886,491 (May 12, 1959).
- 8) 田中・滝本・上池, 窯協, **72** [9] 164-68 (1964).

[8/6/1964 受付]

ERATTA

Vol. 72, No. 9, p. 164 の下から 8 行目 to As_2S_3 は As_2S_5 と, *ircrushed* は *crushed* とそれぞれ訂正。

Vol. 72, No. 10, p. 178 の右段下から 10 行目 **IV**. 考案は **IV**. 考察と訂正。

γ -酸化鉄 (III) の α -酸化鉄 (III) への転移の 鉍酸による促進作用

久保輝一郎・白 崎 信 一・御手洗征明

(東京工業大学理工学部合成化学科)

Catalytic Action of Mineral Acids in the Transformation from γ - Fe_2O_3 into α - Fe_2O_3

By

Teruichiro KUBO, Shinichi SHIRASAKI and Yukuaki MITARAI

(Tokyo Institute of Technology)

The effect of various materials added to γ - Fe_2O_3 on transformation into α - Fe_2O_3 was investigated by means of D.T.A., high temperature X-ray diffraction technique and others. The promotion of transformation by addition of metallic compounds such as metal oxides and metal salts, which was widely confirmed in many other reactions taking part in solids, was hardly recognized in this study, however, the immersion of γ - Fe_2O_3 into mineral acid solutions such as hydrochloric acid and sulfuric acid solution had the remarkable effect on this transformation.

The obtained results are summarized as follows:

(1) Such an effect by the immersion of γ - Fe_2O_3 into hydrochloric acid and sulfuric acid solution disappeared by washing till the sample got free from chloride and sulfate ions absorbed on it. This result allows us to consider that the accelerating action for this transformation does not relate to degraded particle size of γ - Fe_2O_3 .

(2) γ - Fe_2O_3 treated with two mineral acid solutions was locally converted, especially in its surface, to $FeOCl$ and hydrated $FeSO_4$ respectively by the reaction with the mineral

acids at elevated temperature.

(3) The beginning temperature of the transformation of the treated γ -Fe₂O₃ coincided completely with that of thermal decomposition of FeOCl and FeSO₄·H₂O respectively.

(4) Both anhydrous FeSO₄ and FeCl₃ produced by these thermal decompositions have a hygroscopic character as known well.

The authors conclude from the results mentioned above that catalytic action due to the immersion of γ -Fe₂O₃ into mineral acid solutions relates to the accelerating action on dehydration of crystal water contained as crystal stabilizer into γ -Fe₂O₃.

[Received Aug. 27, 1964]

I. 緒 言

γ -酸化鉄 (III) から α -酸化鉄 (III) への非可逆転移は、固体の関与する他の諸反応と同様に、その製造履歴もしくは粒子形態、表面状態、不純物の介在などによって著しく影響をうける。例えば転移温度については 150°C から 750°C の広い範囲にわたることが報告されている¹⁾。このような事実は一般には粉末固体が諸種の構造の欠陥をもつことに起因しているものと解釈されている。 γ -酸化鉄 (III) の転移に関してこのような問題を検討した例は少なく、粒子形態と転移温度との関係¹⁾、また添加物による転移の活性化エネルギー変化²⁾、についての研究がわずかにあげられるにすぎない。著者らは転移、固相反応、焼結、熱分解反応などの固体の関与する諸反応における微量添加物の効果に関する一連の研究において、 γ -酸化鉄 (III) から α -酸化鉄 (III) への転移については一般に認められるような金属酸化物、金属塩類などの乾式あるいは湿式による添加の影響、換言すると、金属陽イオンによる促進効果は僅かなものであることを認め、むしろ塩酸、硫酸などのような鉱酸処理によって転移温度が著しく降下することを見出し、その原因について詳細に検討した。

使用した γ -酸化鉄 (III) は湿式法で得たマグネタイトを空气中で熱酸化したものを用い、主として示差熱分析、高温 X 線回折法にしたがって転移の生起状況を追跡し、この種の転移の促進作用が試料の生成過程でおこる格子欠陥、格子不整、転移などのいわゆる狭義の構造欠陥にもとづくものではなく、 γ -酸化鉄 (III) の結晶に構造的に含まれる結晶水の離脱促進による化学的な現象に関係するものと考えている。

II. 実験方法

II-1 γ -酸化鉄 (III) の調製

煮沸した水酸化カリウムと硝酸カリウムの混合溶液に硫酸鉄 (II) 溶液を滴下して得られる黒色沈澱を濾過し、SO₄²⁻ イオンの認められなくなるまで蒸留水で洗浄し、110°C で風乾する。得られたマグネタイトを 400°C で 1 時間、空气中で焙焼して γ -酸化鉄 (III) とする。この試料の Zimmerman-Reinhardt 法³⁾ による分析結果は γ -酸化鉄 (III) として 99.02% あった。またマグネタイトと γ -酸化鉄 (III) はともにスピネル型構造

で、X 線回折図形はきわめて類似しているが、格子定数の差から両者は識別できる⁴⁾。すなわち純マグネタイト及び γ -酸化鉄 (III) の格子定数はそれぞれ 8.380 Å, 8.322 Å であるから、本実験で得られた試料 (格子定数 8.332 Å) はほぼ純粋な γ -酸化鉄 (III) と判別できる。

II-2 γ -酸化鉄 (III) への各種化合物の添加方法

金属陽イオン及び陰イオンによる効果を予想して、添加物として、金属酸化物、金属塩類及び鉱酸を用いた。酸化亜鉛、酸化リチウム、酸化コバルト (II) などは γ -酸化鉄 (III) に対して 所定のモル数を秤量して、瑪瑙乳鉢を用い乾式で混合し、また硝酸塩、硫酸塩などは所定濃度の水溶液とし、これに γ -酸化鉄 (III) を浸漬する方法をとった。また鉱酸による処理方法は、各種濃度の塩酸、硫酸溶液 40 cc に濾紙上に保持した γ -酸化鉄 (III) を 3~5 分間浸漬し、濾過し、110°C で約 1 時間乾燥して実験試料とした。

II-3 γ -酸化鉄 (III) の塩化水素ガスによる処理

γ -酸化鉄 (III) を塩酸で浸漬処理したのち、転移温度以下で加熱した場合、その表面にある種の化合物の生成

- (1) HCl soln. (5) Water for saturation to HCl gas
- (2) H₂SO₄ soln. (6) Water for waste HCl gas absorption
- (3) γ -Fe₂O₃ (7) Temp. regulator
- (4) Electric furnace

Fig. 1. Equipment for the treatment of γ -Fe₂O₃ with HCl gas saturated with water.

が予想されるが、その量がわずかであるため X 線回折によって同定することができない。そこで塩酸浸漬処理、加熱と同じ条件で、しかも予想される生成物の量を増大させるために、図-1 に示す装置を用いて γ -酸化鉄 (III) を 100°, 200°, 300°C で各々 10 分間、水分を飽和した酸化水素ガスで処理し、生成物の同定を行った。

II. 4 示差熱分析および高温 X 線回折装置

示差熱分析装置は理学電機製の断熱制御方式で加熱速度、10°C/min で作動し、温度補正には硫酸カリウム、硝酸ナトリウムの特級試薬を用いた⁵⁾。高温 X 線回折は久保、加藤式の白金板加熱装置⁶⁾を付置した Philips 社の X 線回折装置を用いて行なった。対陰極には Co を、計数には比例計数管を用い、昇温速度は示差熱分析の場合と同様に 10°C/min、試料の特徴回折線を振動法によって追跡した。特徴回折線として、 γ -酸化鉄 (III) では $\text{CoK}\alpha$, $2\theta=35.5^\circ$, α -酸化鉄 (III) では $\text{CoK}\alpha$, $2\theta=38.7^\circ$ の比較的強度が大で、両者の回折角の近接している 2 本の回折線を選んだ。

III. 実験結果と考察

γ -酸化鉄 (III) の転移温度は 550°~690°C (Fig. 2) にわたり、本実験ではきわめて良い再現性が認められた。 γ -酸化鉄 (III) の転移温度に及ぼす種々の添加物の効果を検討する場合、添加物としては金属酸化物及び金属塩類などのように主として金属陽イオンの効果が考えられるものと、鉍酸などのような陰イオンの効果が考えられるものとに分類することができる。それらを用いた結果 (表-1) では、どの酸化物も単に乾式で γ -酸化鉄 (III)

Table 1. Transformation temperatures of γ -Fe₂O₃ by addition of various materials and by dipping into various soln.

Preparation method of specimens	Reagents	Amounts of addition (%) and concn. of soln. (N)	Temperature range of transformation (°C)
Untreated	—	—	550~690
Addition by dry method	ZnO	10	550~685
	Li ₂ O	10	540~690
	CoO	10	540~690
	SeO ₂	10	540~690
	ZnSO ₄	sat. soln.	550~685
Treatment into aqueous soln.	CoNO ₃	sat. soln.	555~690
	K ₂ SO ₄	sat. soln.	550~685
	CoCl ₂	sat. soln.	560~660
	HCl	2	500~650
	HCl	4	400~460
	HCl	6	400~450
	H ₂ SO ₄	2	520~570
	H ₂ SO ₄	4	490~550
	H ₂ SO ₄	8	490~550
	H ₂ SO ₄	12	490~550

に混合しただけではその転移温度の降下は認められず、さらに試料を各種金属塩類の濃厚水溶液に浸漬したものについても顕著な効果は認められなかった。

これは、 γ -酸化鉄 (III) の転移温度が 550°~690°C と比較的低く、この温度では添加物と基体 γ -酸化鉄 (III) との化学的相互作用、例えば固相反応、固溶化の進行や γ -酸化鉄 (III) への添加物の拡散などによる広義の構造の諸欠陥の発生が期待できないことに原因があると考えられる。これを酸化チタン (IV) のアナターゼ・ルチル結晶転移についての例と比較すると、この場合には金属酸化物の単なる乾式混合添加によって著しい転移温度の変化が認められる⁷⁾。このことは転移温度が硫酸チタン (IV) より作った酸化チタン (IV) については約 900°~1000°C であり、酸化チタン (IV) ならびに添加する酸化物の自己拡散の顕著になる温度以上にあることから理解することができる。このような現象は固体の関係する多くの系について一般的に認められている。いずれにしても転移を促進するためには、その固体中に広義の構造の諸欠陥を発生させるような条件を選ばなければならないものとも考えられる。なお転移の開始と終了の温度は 10°C/min の加熱速度で求めた示差熱分析図形から判定したもので、示差熱分析図形で現われる発生ピークが確かに γ -酸化鉄 (III) から α -酸化鉄 (III) への転移に対応するものであることは併用した高温 X 線回折結果から明らかである (図-2 (a), (b))。

III. 1 塩酸への浸漬による転移の促進作用

鉍酸主として硫酸、塩酸中に γ -酸化鉄 (III) を短時間浸漬すれば転移温度は著しく低下し、例えば 6 N-塩酸 40 cc に約 3 分浸漬し、濾過後 110°C で乾燥した試料ではその転移温度は 400°C で、未処理のものに比べて著しく低下する (図-3)。塩酸および後述の硫酸に浸漬処理した γ -酸化鉄 (III) の示差熱分析図形 (図-3 と

Fig. 2. D.T.A. curve (a) and high temperature X-ray diffraction pattern obtained by oscillating technique within the range of 34° ~ 40° (2θ) (b) of γ -Fe₂O₃.

*Specimen (f) was washed until no Cl^- ion recognized after dipping into HCl solution.

Fig. 3. D.T.A. curves of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ untreated and dipped into various concentration of HCl solution.

図-4) から、塩酸の処理の場合は、その濃度によってかなり大きな転移温度への影響が認められるが、硫酸処理の場合は濃度差の影響はそれほど顕著でない。また塩酸と硫酸の濃度を一定にして比較するとかなり差異があり、水素イオン濃度に伴って起る効果からは説明することは困難である。しかし γ -酸化鉄 (III) 粉体の塩酸処理の効果としては次のようなことが考えられる。

(1) 塩酸への γ -酸化鉄 (III) の溶解による粒径の減少と表面状態の変化、(2) γ -酸化鉄 (III) 表面に固定された HCl 分子の化学的作用などである。(1)、の場合に関して著者らはすでに報告したが³⁾、いずれにしても一度塩酸に浸漬後、 Cl^- イオンの痕跡が認められなくなるまで蒸留水で洗浄した試料では転移温度の低下は全くみられない(図-3(f))。ことから粒径の影響はこの程度の処理では現れないものと考えられる。同様に γ -酸化鉄 (III) の溶解による表面状態の変化も促進作用の原因にはならない。転移温度の粒径による影響についての報告もあるが、その大部分は履歴の異なる種々の粒径の粉末を用いた場合が多く、このような試料では、多くの諸欠陥、表面状態、や含有不純物量の変化をも同時に伴うから簡単に粒径だけの影響を抽出して論ずることはできない。それを検討するには粉末の結晶状態や諸欠陥の形式や濃度をそのまま保持する必要があり、常温では鉱酸などによる溶解方法がその限りにおいては有効と思われるが、酸溶解によって粒径を減少させた際の効果については従来の諸研究から、転移の濃度には影響なく単に粒子の volume element 当りの転移のエネルギーだけが関係すると考えられるのでここでは考慮しないこととす

る。

以上の事実から転移温度に影響する原因として前述の(2)の効果を考えることは妥当と思われる。

塩酸浸漬試料の示差熱分析図形(図-3)をさらに検討すれば塩酸処理濃度の増加に伴って転移温度の降下のはかに、 200°C 近傍に吸熱ピークの増大が明らかに認められる。これは γ -酸化鉄 (III) を水に浸漬し、塩酸処理の試料と全く同じ温度で乾燥したものではこの吸熱ピークは消失することから、吸着水の離脱によるものではない。また 4N-塩酸浸漬試料の各加熱温度での Cl^- イオン含有量の測定結果から(図-4)、単なる HCl や Cl^- イオンのこの温度での離脱によるものとも考えられない。したがってこの吸熱ピークは 200°C 近傍で HCl, Cl^- イオンと γ -酸化鉄 (III) との反応が起っているためと予想される。

しかし、固定された HCl 量は 6N-塩酸で処理した場合でもきわめて少量であるから 200°C あるいは 400°C 近傍で生起していると考えられる反応生成物を X線回折法によって決定することは困難であった。しかし予想される生成物の量を増大させて確認するためには、加熱炉中で γ -酸化鉄 (III) 上に水で飽和した塩化水素ガスを流して塩酸浸漬、加熱の条件を再現し各温度での生成物を X線回折法により同定する方法を採った。その結果、 200°C 近傍で得られる生成物はオキシ塩化鉄 (III) であることがわかり、また 200°C 近傍での吸熱ピークは次の反応式によるオキシ塩化鉄 (III) の生成によるものと考えられる。

この際、 γ -酸化鉄 (III) を水蒸気を飽和した塩化水素ガスを流しながら 400°C 10 分間加熱すれば純粋のオキシ塩化鉄 (III) を得ることができ、これを空气中で加熱すれば 400°C 近くで熱分解する(図-5)。図-4 にみられる 400°C 近くの急激な Cl^- イオンの量の減少は明ら

Fig. 4. Relation between D.T.A. curve of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dipped into 4N-HCl soln and amount of Cl^- ion contained in it at each temperature.

Fig. 5. D.T.A. curve (a) and high temperature X-ray diffraction result by reciprocating technique (b) of FeOCl.

かに次の ②, ③ 式の反応によるものとして説明できる.

また、オキシ塩化鉄 (III) の分解の始まる温度が 4 N, 6 N 塩酸に浸漬した γ -酸化鉄 (III) の転移開始温度と きわめてよく一致することもこの考えを支持するものである。 (図-3 (d), (e), 図-6 (a), (b)). なお、6 N-塩酸に浸漬した γ -酸化鉄 (III) の示差熱分析図形 (図 3(e)) には転移による発熱ピークに続いて吸熱ピークを認めることができるが、これはオキシ塩化鉄 (III) の生成量が比較的多くなったことによって現われたもので、正確には吸熱、発熱ピークは完全に分離したのではなく、相互に重なって起り、転移とオキシ塩化鉄 (III) の分解の反応度の温度依存性の多少の違いによって皮相的に分離したものと解釈できる。

以上の結果を総括すれば、塩酸浸漬によって起る転移の促進作用は、加熱により γ -酸化鉄 (III) の表面に生成したオキシ塩化鉄 (III) の分解反応と関係するものと帰結することができ、その際次のような効果が予想される。

(1) 塩化鉄 (III) の何らかの作用、(2) 生成した α -酸化鉄 (III) の自触媒的作用、とである。(2) の効果については、 γ -酸化鉄 (III) 粉末を希硫酸第二鉄溶液中に分散させ、これにアンモニア溶液を添加し、 γ -酸化鉄 (III) 表面に水酸化鉄 (III) を沈澱させたものを空气中で転移温度以下で加熱処理して表面に α -酸化鉄 (III) 層を生成させた試料では転移温度の低下は認められなかった。したがって転移温度の 150°C にも及ぶ降下を自触媒作用から説明することはできないものと思われる。

従来の研究によれば $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_4$ 系の熱的安定性について、 γ -酸化鉄 (III) は結晶構造安定のため水を含んでいることによりスピネル型として安定化していることが知られている⁴⁾⁹⁾。またマグネタイトのスピネル型の安定領域はある種の添加剤によってかなり低温まで降下することも知られている¹⁰⁾。いずれにしても γ -酸化鉄 (III) の低温での安定性は含まれる水に関係しており、水を失えば α -酸化鉄 (III) に転移すると考えられる。

オキシ塩化鉄 (III) の分解によって生成した塩化鉄 (III) は良く知られているようにきわめて吸湿性であるから γ -酸化鉄 (III) と共存すれば γ -酸化鉄 (III) の脱水剤として働き、転移温度を低下するものと考えられる。このことは空气中での γ -酸化鉄 (III) の転移に先立って、必ず含有する微量の水の離脱が起っている事実を考えればさらによく理解できる。同時に起る塩化鉄 (III) の分解によって発生した塩素ガスも水を飽和する能力をもつから、これは直接転移温度の降下に関係ないにしても水の系外への飛散させる役割をもつであろう。

III. 2 硫酸溶液中への浸漬による転移の促進作用

以上、 γ -酸化鉄 (III) の転移における促進作用を添加物と γ -酸化鉄 (III) との反応生成物による脱水作用と関連して考察したが、さらにこの事実を確認するために硫酸への浸漬効果について検討した。硫酸の浸漬によっても塩酸処理の場合ほどでないが、転移の促進効果が認められ、4 N, 6 N 硫酸で処理すると転移開始温度は 490°C と約 60° 降下する (表-1)。4 N, 12 N 硫酸処理試料の示差熱分析図形には (図-6 (a), (b)) いずれも 4 つのピークが現われるが、490°C 近傍の転移に関係したピークは 4 N 硫酸処理試料については発熱に現われるが、12 N 硫酸処理試料では主として吸熱側に現われ

(a) : $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dipped into 4 N- H_2SO_4 solution.
(b) : $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dipped into 12 N- H_2SO_4 solution. Compounds shown on the curve were determined by X-ray diffraction method.
(c) : $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Fig. 6. D.T.A. curve of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dipped into H_2SO_4 soln. and $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

ている。また X 線回折の結果によれば、4 N 硫酸処理したものは、 r -酸化鉄 (III) の正規の回折図形を与えるが、12 N 硫酸処理では r -酸化鉄 (III) の回折図形は消えて X 線的に無定形である。12 N 硫酸浸漬試料の示差熱分析図形の各ピークは、高温 X 線回折結果を併用すればおのおの④式の過程に従って現われるものと考えられる。これは純粋の硫酸鉄 (II) の示差熱分析図形と大局的にほとんど一致している (図-6 (c))。

ただ、500°C 近傍の転移に関係したピークは硫酸鉄 (II) の場合とことなり、吸熱ピークに続いてわずかながら発熱ピークを認め得る。両ピークは 6 N-塩酸浸漬試料の場合と同様に完全に分離したものではなく、転移による発熱と硫酸鉄 (II)・1 水和物の脱水による吸熱の不完全な重なりによるものと解釈すべきで、転移自体は 4 N 硫酸浸漬試料の場合と同様 490°C の吸熱ピークの始まる温度から生起するものと考えられる。4 N 硫酸溶液浸漬試料でも転移に関係したピークは表面的に発熱に現われているが、正確には硫酸鉄 (II)・1 水和物の脱水による吸熱ピークがわずかながら発熱ピークに重なって、全体としてエンタルピー変化量の大きな発熱として現われたものである。なお、200°C 付近に現われる 2 つの吸熱ピークは硫酸鉄 (II)・7 水和物の脱水が 2 段に起こることを示し、750°C 近傍の吸熱ピークは硫酸鉄 (II) 無水物の熱酸化による α -酸化鉄 (III) の生成に対応している。これらの結果をまとめれば、 r -酸化鉄 (III) を硫酸で浸漬すれば、X 線的に無定形な硫酸鉄 (II)・7 水和物が浸漬濃度に応じて生成し、このものは母結晶の r -酸化鉄 (III) と併存する。ついで硫酸鉄 (II)・7 水和物が温度の上昇とともに 130°~270°C で 6 分子の結晶水が離脱して硫酸鉄 (II)・1 水和物に変化し、残る 1 分子の結晶水の離脱は長い熱的安定期間を経て約 490°C から始まる。この場合も、硫酸鉄 (II) 無水物の生成の始まる温度は r -酸化鉄 (III) の転移開始温度ときわめてよく一致しているから、塩酸処理の場合と同様に母結晶中に含まれる微量の水分の離脱が吸湿性硫酸鉄 (II) 無

水物の生成によって促進され、同時に転移が起るものとして解釈することができよう。なおこの場合は転移の起っている温度範囲では硫酸鉄 (II) 無水物の生成にとどまり、 α -酸化鉄 (III) の生成には至らず自触媒的作用は全く期待できない。にもかかわらず転移が促進されていることから前述の塩酸処理の場合も自触媒的作用から転移の促進作用を説明することができないことを示している。

IV. 総 括

以上の結果を総括すると r -酸化鉄 (III) の鉍酸中への浸漬によって起こる転移の促進作用は r -酸化鉄 (III) とその表面に固定された鉍酸との反応によって生成した化合物 (FeOCl , $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) の熱分解生成物 (FeCl_3 , FeSO_4) の強い脱水作用によって、 r -酸化鉄 (III) 中に結晶安定のために含まれる微量水分が除かれ同時に r -酸化鉄 (III) のスピネル型結晶格子が不安定となり α -酸化鉄 (III) へと転移するものと解釈できる。固体の関係する諸反応において添加物の促進作用は広義ではすべての構造の諸欠陥に関係していることは明らかであって、この場合も脱水過程に焦点を合せないで、 r -酸化鉄 (III) が微量の水分を含む状態を正規の状態と考え、脱水によって広義の格子欠陥が誘起され、それが転移のきっかけになるものとして解釈することもできる。

最後に本実験の X 線回折についてお世話頂いた東京工業大学 X 線分析室の加藤誠軌氏に深く感謝いたします。

文 献

- 1) 可知, 高田, 阪東, 五嶋, 清水, 木山, 第 1 回窯業基礎討論会講演要旨集, p. 50 (1962).
- 2) F.E. DeBoer and P.W. Selwood, *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 3365 (1954).
- 3) 石橋 “定量分析実験法” p. 386 (1960) 富山房.
- 4) G. Hägg, *Z. Physik. Chem.*, **29**, 95 (1935).
- 5) I. Barshard, *J. Am. Mineral.* **27**, 672 (1952).
- 6) 久保, 加藤, 工化, **64**, 63 (1961).
- 7) 久保, 御手洗, 加藤, 未発表
- 8) 久保, 白崎, 根橋, 工化, **66**, 1788 (1963).
- 9) K.P. Sinha, *Zanorg. allgem. Chem.*, **293**, 228 (1958)
- 10) 久保, 白崎, 未発表.

(8/27/64 受付)

高誘電率磁器の微細構造と誘電特性

岡 崎 清・柏 原 茂

(防衛大学電気工学教室)

Microstructure and Dielectric Properties of High Permittivity Ceramics

By

Kiyoshi OKAZAKI and Shigeru KASHIWABARA

(Electrical Engineering Department, Defense Academy)

Dielectric properties of high permittivity ceramics were measured and the relation