α - Al_2O_3 ガラス組成からなるコルハート粒を O_2 , N_2 , CO ガス中で 1300°C まで加熱したときにおこる粒中の α - Al_2O_3 格子の変化とか変色について実験し、まずコルハート中コランダム粒の加熱性状を検討した。

結果を要約すると次の通りである。

1) コルハート粒から抽出した α - Al_2O_3 粒単味を O_2 中で加熱したときには N_2 , CO ガス中での加熱とくらべて僅かに a_{030} が小さくなったが、化学分析から、この原因を確めた結果、 Fe^{3+} の還元よりも Ti^{3+} の酸化の影響であろう。

2) コルハートからガラス成分を除去したムライト、 α - Al_2O_3 の結晶混合物からなる粒とコルハート粒を加熱したときの粒中の α - Al_2O_3 の a_{030} の変化は α - Al_2O_3 単味の粒を加熱したときとは違った変化をおこす。すなわち、 O_2 , N_2 中では加熱温度の上昇にともなって a_{030} が小さくなるが、 CO 中では、 a_{030} は 1300°C に加熱した場合よりも 1100°C の加熱で小さくなる。粒中のムライトの c_{002} の変化も a_{030} と同様の傾向を示した。この

傾向は色調、化学分析からもわかる。還元気中で固溶不純物を析出する温度は比較的低温度でおこる。これは共存物質と還元気による影響であろう。

終りに、本研究について終始御激励と御指導を賜った名古屋大学工学部応用化学教室の野田稻吉教授に厚くお礼を申し上げます。

文 献

- 1) 堀部・桑原, 工化, **63**, 2107 (1960).
- 2) 林武志, 耐火物, **64**, 272 (1962).
- 3) M.G. Schrevelius, *J. Am. Ceram. Soc.*, **31**, 170 (1948).
- 4) W.D. Mc Kee and E. Aleshin, *J. Am. Ceram. Soc.*, **46** [1] 54 (1963).
- 5) 山口悟郎 “日本物理学会主催, X 線廻折法講習会テキスト” p. 163 (1958).
- 6) 永広, 御代, 旭硝子研報, **5** [2] 136 (1955).
- 7) 山口悟郎, 窯協, **70** [8] C 333 (1962).
- 8) M.R. Murthy and F.A. Hummel, *J. Am. Ceram. Soc.*, **43** [5] 267 (1960).
- 9) 永広, 御代, 旭硝子研報, **4** [2] 133 (1954).

(7/20/64 受付)

常圧蒸留法による砒素-硫黄系板状ガラスの直接生成

田中雅美・向井 修・上池 修

(大阪府立大学工学部)

Direct Formation in Sheet Form of Arsenic-Sulfur Glasses by Distillation under Normal Pressure

By

Masami TANAKA, Osamu MUKAI and Osamu KAMIIKE

(Dept. of Applied Chem., University of Osaka Prefecture, Sakai, Osaka)

An apparatus of a laboratory scale was constructed for the direct formation in sheet form of arsenic-sulfur glasses by the distillation of raw glass batches under normal pressure. The present apparatus comprises a vertical distillation chamber, a batch container kept in the chamber, and a condensate depositer attached at the bottom of the chamber. The following materials are easily available for making the distillation chamber, batch container and condensate depositer: silica glass, 96% silica glass and glazed porcelain. Aluminum metal is especially recommended as a material of the condensate depositer with good temperature uniformity. By modifying the inner shape of the condensate depositer, arsenic-sulfur glasses can be directly formed in shapes of disk, square plate, circular and square rods, wedge, hemisphere, prism, and so on.

The optimum temperature condition of operating the above apparatus for the direct formation of transparent arsenic-sulfur glasses was as follows: $470^\circ\sim 550^\circ\text{C}$. for the temperature of batch container; $330^\circ\sim 430^\circ\text{C}$. for that of condensate depositer. The X-ray diffraction measurements on transparent sheets condensed under the above optimum temperature condition of distillation and on their crushed powders showed that these sheets were glassy.

When the batch container of about 30 ml. capacity and about 45 mm. diameter was used, it usually took 3~6 hours after starting to heat the container to condense a glass disk of about 40 mm. diameter and 3~4 mm. thickness under the above temperature

condition of distillation. It was desirable for the condensation of a glass disk with larger diameter and thickness than the above to increase the capacity of the batch container; one of the effective methods for increasing the rate of the glass condensation was to increase the diameter of the batch container.

The composition of condensed glasses was usually within the range of about 61 weight % As ($\text{As}_2\text{S}_{3.0}$) to about 65 weight % As ($\text{As}_2\text{S}_{2.5}$) when the composition of raw glass batches was As_2S_3 and/or $\text{As}_2\text{S}_3+\text{S}$ (mole ratio). The arsenic content of condensed glasses was decreased with decreasing the arsenic content of raw glass batches, and the composition of the glasses was usually within the range of about 34 weight % As ($\text{As}_2\text{S}_{9.0}$) to about 54 weight % As ($\text{As}_2\text{S}_{4.0}$) when the composition of raw glass batches was $\text{As}_2\text{S}_3+8\text{S}$ (mole ratio). The arsenic content of condensed glasses was decreased with lowering the temperatures of the batch container and/or the condensate depositer when the composition of raw glass batches was kept constant.

Mixtures of arsenic and sulfur in the powder forms were also available as raw glass batches for the direct formation of arsenic-sulfur glasses; the temperature of operation in this case was nearly equal to the above case using raw glass batches of the arsenic trisulfide-sulfur system.

[Received Aug. 6, 1964]

I. ま え が き

砒素 (As)-硫黄 (S) 系ガラスは、防湿絶縁用低融点ガラス材料¹⁾²⁾の基礎的組成の一つであるとともに、赤外線工学機器用の窓、レンズ、補正板、プリズム、およびくさびなどとして用いられるようになってきた³⁾⁴⁾。

この As-S 系ガラスを透明な板状に調製するために、蒸留によって生成させたガラス塊を再加熱によって鋳造する操作が、Frerichs⁵⁾によって報告されている。また、蒸留管の中でガラスバッチを加熱して融解蒸発させ、輸送管や凝縮管を通して凝縮物受器内に熔融ガラスを捕集し、最終製品に仕上げ易い形状で固化させる方式の蒸留装置などが、Upton⁶⁾や Jerger と Fraser⁷⁾らによって考案された。

著者らは、垂直型蒸留管内にバッチ容器を固定し、蒸留管の下端に凝縮物受器を取り付けることによって、装置や加熱操作の簡易化などを図った新しい方式の小型蒸留装置をつくり、それによって透明な As-S 系ガラスを板状に直接生成させるための条件を検討し、ついでガラスの生成条件と組成との関係をしらべた。それらについて報告する。

と S とを 1:2 のモル比で混合したものを $\text{As}_2\text{S}_3+2\text{S}$ として表わし、この組成のバッチを O-2S の記号で示してある。また、As と S とを 1:3 のモル比で混合したものは $\text{As}+3\text{S}$ として表わし、この組成のバッチは A-3S の記号で示してある。その他の組成のバッチも同様の表示法に従っている。

2. 生成ガラス組成の決定

常圧蒸留法によって生成させた As-S 系ガラスでは、その中にバッチ中の不揮発性不純物の混入することが著しく抑制されるので、そのガラス中の砒素を定量して組成を定めた。このさいの砒素の定量は、As-S 系ガラス試料を発煙硝酸で酸化して As_2O_5 として秤量した。その操作は、As-S 系膜状ガラスの常圧蒸着法についての田中らの報文⁸⁾の中で述べた通りである。

III. ガラス生成装置

1. 装置とその操作

As-S 系板状ガラスを直接生成させる常圧蒸留装置の形状を検討するための予備的試験によってえられた結果

Table 1. Composition of raw glass batches.

Batch		Raw material (mole ratio)				
Notation	Composition (mole ratio)	Arsenic trisulfide Commercial grade*	Arsenic		Sulfur	
			Commercial grade*	Analytical grade**	Reagent grade†	Analytical grade††
O-0 S	As_2S_3	1	—	—	0	—
O-1 S	$\text{As}_2\text{S}_3+\text{S}$	1	—	—	1	—
O-1.5 S	$\text{As}_2\text{S}_3+1.5\text{S}$	1	—	—	1.5	—
O-2 S	$\text{As}_2\text{S}_3+2\text{S}$	1	—	—	2	—
O-4 S	$\text{As}_2\text{S}_3+4\text{S}$	1	—	—	4	—
O-8 S	$\text{As}_2\text{S}_3+8\text{S}$	1	—	—	8	—
A-3 S	$\text{As}+3\text{S}$	—	1	—	3	—
A (anal) - 3 S (anal)	$\text{As (anal)} + 3\text{S (anal)}$	—	—	1	—	3
A (anal) - 3.5 S (anal)	$\text{As (anal)} + 3.5\text{S (anal)}$	—	—	1	—	3.5

*Katayama Chem. Ind. Co.'s "commercial chemicals of the highest quality"

**99.9999% chemically pure arsenic (Furukawa Kogyo Co. analyzed)

†Katayama Chem. Ind. Co.'s "E.P. reagent" grade chemicals

††Kanto Chem. Co.'s special grade-guaranteed-reagent

- A : Furnace stand
 B : Insulator clad metal plate
 C : Supporter of distillator
 D : Condensate depositer
 E : Temperature equalizing sheet
 F : Insulator segment
 G : Temperature regulating heater for D
 H₁, H₂ : Thermocouples
 I : Distillation chamber
 J : Batch container
 K : Tripod stand (J positioner)
 L : Cap
 M : Weight
 N : Furnace
 a₁, a₂ : Aluminum foils (about 0.02 mm. thickness)
 b : Aluminum sheet (about 0.15 mm. thickness)

Fig. 1. Schematic diagram of a distillation apparatus.

をもとにして、図-1 に示した ガラス生成装置をつくった。

まず、電気炉支持台 A の上に、断熱材で被覆した金属板 B を置く。B には蒸留器支持台 C が設けられている。この C の上に、凝縮物受器 D、均熱板 E、熱電対 H₁、断熱材セグメント F、および温度調節用ヒーター G を、図に示されているように取り付ける。凝縮物受器 D の内面は、厚さ 0.02 mm 程度のアリミニウム箔 a₁ でおい、その上に厚さ 0.15 mm 程度のアリミニウム薄板 b を図に示したように置くことが望ましい。アリミニウム箔 a₁ は、凝縮したガラスが凝縮物受器 D の内面に直接付着するのを防ぐとともに、凝縮物受器 D と蒸留管 I との接触面のパッキングとしても役立つ。また、アリミニウム薄板 b は、凝縮した熔融ガラスを平板状に固化させるのに役立つものである。

次に、凝縮物受器 D の上に縦型蒸留管 I を置く。バッチ容器 J は、三脚台 K によって蒸留管 I の内部に保持される。うわぶた L の上に、おもり M を置く。これは、蒸留管 I、うわぶた L、および凝縮物受器 D の間の接触面の気密性を向上させるのに役立つ。なお、蒸留管 I とうわぶた L との間に厚さ 0.02 mm 程度のアリミニウム箔 a₂ を入れることなども、蒸留管 I とうわぶた L との接触面における気密性の向上に役立つ。熱

電対 H₂ を入れた縦型電気炉 N は、断熱材被覆金属板 B 上に置く。

このうち、電気炉 N によって、蒸留管 I の外側からバッチ容器 J 中のガラスバッチを加熱する。ヒーター G によって凝縮物受器 D の温度が適当な範囲内に調節されていると、ガラスバッチからの蒸発物は凝縮物受器 D の内面に熔融ガラスとして凝縮する。

凝縮物受器 D 内に凝縮したガラスは、蒸留操作を終わったのち、電気炉 N 内で冷却するか、または凝縮物受器 D を炉外に取り出して冷却する。凝縮物受器 D 内のガラスは、冷却後、アリミニウム箔 a₁ やアリミニウム薄板 b に付着した板状ガラスとして取りだされる。この板状ガラスからアリミニウム箔 a₁ やアリミニウム薄板 b を分離するための簡便な方法の一つは、そのガラスを希塩酸中に浸漬することである。それによって、アリミニウム箔やアリミニウム薄板は溶解し、耐塩酸性である As-S 系板状ガラスが残る。

容量約 30 ml で口径約 45 mm のバッチ容器 J を用いて、直径約 40 mm で厚さ 3~4 mm の円板状ガラスを凝縮物受器 D 内に直接生成させるのに必要な時間は、次の IV 節で述べる最適蒸留温度条件のもとでは、電気炉 N の加熱を開始してから通常 3~6 時間であった。生成する円板状ガラスの直径や厚さをさらに大きくするには、バッチ容器 J の容量をいっそう大きくすることが望ましい。また、熔融ガラスの凝縮速度を増大させる有効な方法の一つは、バッチ容器 J の直径を大きくすることである。

なお、凝縮物受器 D の内部の形状を適当に変えることによって、砒素-硫黄系ガラスを、円板状や角板状のほかに、角棒状、丸棒状、くさび状、半球状、お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. 蒸留器の材質

蒸留管とバッチ容器の材質としては、シリカガラス、96% シリカガラス、上釉付き磁器などが容易に使用できる。凝縮物受器の材質については、アリミニウム、または蒸留管やバッチ容器に使用できる前記の諸材料などは、すべて使用できる。凝縮物受器に要求される温度の均一性の観点から、アリミニウムは凝縮物受器の材質として特に望ましいものであることを認めた。

IV. ガラス生成条件の検討

前節 III に示した方式の蒸留装置を用い、シリカガラス製蒸留管の内径を約 60 mm (ただし、凝縮物受器との接触部付近での内径は約 43 mm)、長さを約 110 mm とし、また上釉付き磁器質バッチ容器の容量を 30~50 ml、口径を 28~45 mm とし、常圧蒸留法によって透明な As-S 系板状ガラスを直接生成させるための条件を検討した。えられた結果と結論とを次に示す。

1. 蒸留温度条件

(1) バッチ容器の加熱温度 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。もっとも適当な温度範囲は 470°~550°C である。550°C 付近よりも高い温度になると、ガラスバッチの突沸様現象によって、凝縮物受器内に生成したガラスを汚濁させる場合がある。

(2) 凝縮物受器の加熱温度 凝縮物受器の温度が三硫化砒素の融点(300°C)付近より低いときには、生成ガラスにあわやくもりの存在が一般に認められる。これは、三硫化砒素の融点付近よりも低い温度域で凝縮したガラスがあわを含む凝縮層を形成しやすく、また結晶化の傾向をも示すためであろう。300°~330°C の温度域の凝縮物受器に生成したガラスには、脈理の認められる場合が多い。また、凝縮物受器の温度が 430°C 付近よりも高くなると、生成ガラス中にあわが含まれる場合が多くなる。これは、生成ガラス中の硫黄成分の揮発性と関係しているものと考えられる。

故に、あわやにのりを見うけられない透明な As-S 系板状ガラスを直接生成させるために望ましい凝縮物受器の温度は、330°~430°C の範囲内にある。なお、生成ガラスの砒素含量が比較的多いときにはその温度範囲の高温側が、また比較の少ないときにはその温度範囲の低温側が、凝縮物受器の最適温度域であると認められる。

(1) と (2) に示した最適蒸留温度条件のもとで生成した $As_2S_{3.3}$ と $As_2S_{7.3}$ とに近い組成の薄板と、それらを砕いた粉末とについてえられた X 線回折図には、結晶による鋭いピークが見いだされず、それらの薄板がガラス状であることを示している。

2. ガラスの生成条件と組成との関係

前項 1 に示した最適蒸留温度条件のもとで、数種の配合比のガラスバッチから直接生成させた As-S 系板状ガラスの組成域をまとめて、表-2 に示す。ここで、ガラスバッチの調合に用いた原料は、すべて粉末状のものである。

この表に示されているように、 As_2S_3 または As_2S_3+S など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 $As_2S_{2.5}$ ~ $As_2S_{3.0}$ の付近である。またガラスバッチ組成が $As_2S_3+1.5 S$, $As_2S_3+2 S$, $As_2S_3+4 S$, および $As_2S_3+8 S$ であるときに生成されるガラスの組成域は、通常それぞれ $As_2S_{3.0}$ ~ $As_2S_{3.5}$ の付近、 $As_2S_{3.0}$ ~ $As_2S_{4.0}$ の付近、 $As_2S_{4.0}$ ~ $As_2S_{5.0}$ の付近、および $As_2S_{4.0}$ ~ $As_2S_{9.0}$ の付近であ

る。なお、 As_2S_3 の組成のガラスバッチ (O-0 S) を用いた場合のガラスの収率は比較的小さい。

表-2 に示したガラスバッチのうちの O-8 S (No. 1) ~O-8 S (No. 4) についての結果からわかるように、バッチ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高いほど、生成ガラスの砒素含量は増大する傾向がある。また、O-8 S (No. 1), O-4 S, および O-2 S の 3 種のガラスバッチの蒸留温度条件と生成ガラス組成との比較によってわかるように、バッチ中の砒素含量が増大するにつれて生成ガラスの砒素含量も増大する。そして、O-1.5 S, O-1 S, および O-0 S のガラスバッチの蒸留によって生成したガラスが、表-2 に示されたガラス中でもっとも砒素含量の多いグループに入っているが、このことはバッチ組成と蒸留温度条件とについての上で述べた知見と一致している。

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の蒸留によっても、As-S 系ガラスを直接生成させることができる。その生成条件は、表-2 の中に A-3 S と A(anal)-3.5 S(anal) とのガラスバッチについて示したように、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る場合についてえられた結論とほぼ同じである。

V. む す び

(1) 常圧蒸留法によって透明な 砒素-硫黄系 ガラスを板状に直接生成させるための新しい方式の小型装置をつくり、その操作について述べた。この常圧蒸留装置は、垂直型蒸留管内にバッチ容器を固定し、蒸留管の下端に凝縮物受器を取り付ける方式のものである。この装置において、凝縮物受器の内部の形状を適当に変えることによって、透明な砒素-硫黄系ガラスを、円板状や角板状のほか、角棒状、丸棒状、くさび状、半球状、お

Table 2. Composition of directly condensed arsenic-sulfur glass sheets.

Raw glass batch*		Temperature control of distillation		Composition of glass sheet	
Notation	Composition (mole ratio)	Temperature of batch container (°C)	Temperature of condensate depositer (°C)	Weight % As	Formula**
O-0 S	As_2S_3 †	530±10	410±5	61.0—65.0	$As_2S_{3.0}$ — As_2S_2
O-1 S	As_2S_3+S	530±10	410±5	61.0—65.0	$As_2S_{3.0}$ — $As_2S_{2.5}$
O-1.5 S	$As_2S_3+1.5 S$	530±10	380±5	57.0—61.0	$As_2S_{3.5}$ — $As_2S_{3.0}$
O-2 S	$As_2S_3+2 S$	530±10	360±5	54.0—61.0	$As_2S_{4.0}$ — $As_2S_{3.0}$
O-4 S	$As_2S_3+4 S$	530±10	340±5	48.5—54.0	$As_2S_{5.0}$ — $As_2S_4^0$
O-8 S (No.1)	$As_2S_3+8 S$	530±10	360±5	48.5—54.0	$As_2S_{5.0}$ — $As_2S_{4.0}$
O-8 S (No.2)	$As_2S_3+8 S$	490±10	360±5	43.5—48.5	$As_2S_{6.0}$ — $As_2S_{5.0}$
O-8 S (No.3)	$As_2S_3+8 S$	490±10	350±5	41.5—46.0	$As_2S_{6.5}$ — $As_2S_{5.5}$
O-8 S (No.4)	$As_2S_3+8 S$	490±10	330±5	34.0—40.0	$As_2S_{9.0}$ — $As_2S_{7.0}$
A-3 S	$As+3 S$	520±10	360±5	57.0—65.0	$As_2S_{3.5}$ — $As_2S_{2.5}$
A(anal) — 3.5 S(anal)	$As(anal)+ 3.5 S(anal)$	520±10	360±5	51.0—57.0	$As_2S_{4.5}$ — $As_2S_{3.5}$

*The raw materials were mixed in the powder forms.

**The arsenic-sulfur mole ratios are expressed in the form of formulas for each glass sheet.

†The yield of glasses obtained from this batch composition was comparatively low.

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