

結晶水の結合状態に対する 分散度の影響に就て

萩原篤太郎

緒言

化学體の諸種の物理的性質は、一般に此を形成する粒子の大きさの函数であると云ふ事實は、Lord Kelvin, J. Goldstein, Wilhelm Ostwald, G. A. Hulett, C. Doelter, P. P. v. Weimarn, W. Kuester, P. Pawlow, その他の諸家の研究に依りて、既に夙く周知の事に屬する。即ち此兩者間函数的關係に就ては夫々理論的並に實驗的反證に依りて、例へば溶解度、蒸氣壓、沸騰點、融解點の如き諸性質に就き闡明する處が尠くない。

乍併、斯の如き物質の分散度の及ぶ影響は、常に其物理的性質にのみ限られるのではない、一面化学的性質の範圍に就ても、亦等しく其關係は其處に顯れて、その影響の域を脱することは出来ぬであらう。

今茲に結晶水化物をとり、これが機械的粉碎の方法に依り、粉末化して漸次その分散度を變化した場合に、これに伴ふて水の結合力は如何程迄その影響を享けるであらうか。此間に存する關係意義を質して、定量的研究を行ふ事は興味の餘地尙充分なるものと思はれる。

以下、酸化アルミニウム及酸化鐵、二種類の結晶水化物を代表的試料として、得たる實驗結果に就て記述したいと思ふ。此等物質の結晶體に於ては、既に讀者の熟知せられるが如く、水の結合は甚だ頑強なもので従來構造水なる名稱の下に取扱はれてゐるものである。

先づ P. P. v. Weimarn が 1909 年 $\Delta\text{L}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 等の水化物に就て、その論文に記載する所を抄録してみれば、

(*) P. P. v. Weimarn, Koll. Zeitschr., 4, 199 (1909).

(24)

(萩原篤太郎) 結晶水の結合状態に對する分散度の影響に就て

“丁度それは普通の木材を組合せて作りたる格子の如きものが、其中の數箇の木材が壞れたり、又は幾らか不足する場合に、特に此に新しき組立材料を補はない限り、此の格子は終に片れ々々に破壊するのと同様に、水化物に於ても、その基礎となるべき一つの形よりも細かな結晶は、即ち其木材の格子に相當するものが不完全なる爲に、其中的水をより低い温度に於て容易に失ふことが出来る。又のみならず、其れに向て溶液中より相當の速度を以て、其水化物の滋養分となるべき新しき Nährmaterial が流れ込まない限り、無水物をも此を得る事が出来る”。

此を要するに結晶水化物に於ては、分散度の増加と共に、(即ち粒子の大きさの減少に伴ひ) Hydratwasser の結合力は漸次弱められ、遂には其分散度が進みて或高度の値に近づくに從ひ、その Hydratwasser は最早所謂吸着水と判別し難くなるであらう。而かも最後に極度に細かな分散程度に於て、水の結合力は亦極めて微弱となり、今此れに多少誇張的の比喩を以てしうるなれば、Hydratwasser は殆んど吾々が入浴時使用する漏れる海綿内に含まれる水と撰ばざるの程度に迄到るのではなからうか。化學反應に據り、水溶液中に沈澱して成生する水酸化アルミニウム等の沈澱に對して、P. P. v. Weimarn は 1921 年同様の考察を述べてゐる。即ち沈澱物の分散度の高き程、其含水沈降體の脱水過程は漸次より低い温度に於て容易に始まるべきであらう。

次に無定形状並に膠質狀水化物に就て、從來夫々試みられたる脱水過程の實驗研究に關して、尙茲に數行を費したい。W. Ramsay⁽¹⁾ は 1877 年に、其後又 T. Carnelley 及 J. Walker⁽²⁾ は 1888 年に、アルミニウム鐵、其他數種の金屬に就て、アムモニア溶液より沈澱する所謂無定形状水酸化物に

(1) W. Ramsay, J. Chem. Soc., 11, 395 (1877)

(2) T. Carnelley and Walker, J. Chem. Soc., 53, 59 (1888)

就き種々の温度に於ける脱水率を研究した。此に依り上記の諸學者は、その結論として次の如く推斷してゐる。即ち無定形状態の下に於ては、一定の水化物と云ふものは絶対に存在し得ぬのであるか或は非常に僅か宛異れる蒸氣壓を有する無数の水化物が存在し、従て只僅かの温度の昇降に依りて直ちに高級の水化物より低級のものに、又その逆に移り遷り得る、と云ふのである。

J.M. van Bemmelen⁽¹⁾はその著名なる論文の一つに於て、(1888年)所謂膠質狀水化物の示す脱水経過(第二第三圖参照)は、同物質の結晶狀水化物に對するものに比し、其型式に於て、全く本質的に差異ある事を示すことが出来た。即ち前者の膠質水化物に相當する脱水曲線に就ては、普通の結晶水化物、脱水の場合の如く、或所定の温度に於て急激の脱水變化を惹起する事なく、曲線は全く平滑連續的に進むのである。

斯くして水化物に就て、無定形状並に膠質狀の者と、又他方結晶狀の者との示す脱水過程の相違に就ては、在來の研究に於て可成多大の勞力の拂れてゐる事を知る。

最後に今一つ附記したい事は種々の物質は其結晶を崩壊し粉末化する方法に依りて能く此を膠質状態に於て措へる事の可能性である。P.P. v. Weimarnは1911年以來、此方法の可能を主唱する所であつて、⁽²⁾A.L. Steinは1913年實驗的に、Diaspor ($Al_2O_3 \cdot 11H_2O$) 及 Eisenglanz (Fe_2O_3) 等の天然産結晶を、乳糖と共に(乳糖は結晶の粉末化を充分に補ひ完全する爲使用す)磨り碎き、アルミニウム及鐵の水酸化物の膠質溶液を得ることが出来た。又1923年には内野氏は、同様の方法にて、人工的に得られたる $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ の微結晶と葡萄糖との混合物に就き試みられ水酸化アルミニウムの膠質溶液を得られて居り、此場合其安定度は差程充

(1) J. M. van Bemmelen, *Rec. Trav. Chim.*, 7, 75, 106 (1888)

(2) P. P. v. Weimarn, "Grundzüge der Dispersoidchemie," 82 (1911.), Dresden.

(23) (萩原篤太郎) 結晶水の結合状態に對する分散度の影響に就て

分ではなかつたが新鮮なる溶液中の粒子の大きさの平均値は 59.8μ に迄達してゐる。即ち事實結晶の機械的粉碎の方法に依りて、或場合には或程度迄膠質溶液の状態になしうる事の可能性は、其等の實證に依りて是を認むることが出来る。

而して今結晶水化物を、斯くの如く次第に微細なる程度に迄磨滅崩壊した場合に、其水化物中に於ける構造水の性質は、何う云ふ風に變化して行くであらうか。其爲めに以下前記の結晶體二三に就て、種々なる分散程度に於ける試料の脱水曲線並に各階梯に於て、其試料を形成する膠質的粒子の内部的構造に就き、X線分析法に依り、試みて得たる結果を記述する。

實驗の部

一. 脱水實驗

(1) 酸化アルミニウムの水化物に就て^(*)

酸化アルミニウムの水化物は、天然に三分子の結晶水を含む Gibbsite、及一分子の結晶水を有する Diaspor の二礦物として著明であるが、此實驗の試料として使用したものは、化學的に、Bunsendorf の方法^(*)に依り、即ち水酸化アルミニウムのアルカリ飽和溶液より空氣中にて極度に緩漫なる(約半箇年間)自然沈澱の手段により得たる水酸化アルミニウムの微結晶であつて、白色粒狀、顯微鏡下にて一種の針狀結晶をなす。(第一圖参照、倍數三百十倍完全なる洗滌の後沈澱物を乾燥器中にて濃硫酸上に靜置し、試料の重量を一定となす。分析の結果



第一圖

* T. Hagiwara, Koll.-Zeitschr., 32, 154 (1933)

* Bunsendorf, Pogg. Ann. 27, 275.

は次の如し。

| | |
|--|-------|
| $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ に於ける水の百分率(理論數)..... | 34.50 |
| $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ —微結晶に於ける水の百分率(分析にて 定量せるもの)..... | 31.59 |
| 差..... | 0.00 |

従て $x = 3.00$

次に微細の粉碎試料を得る爲めに、前記の微結晶を純粹なる水晶の細粉と共に瑪瑙乳鉢中にて粉末化した。其操作は次の如し。即ち 0.1 瓦の微結晶を 0.4 瓦の水晶粉末と混じて一時間手磨りにて碎く。更に同一手段にて四回これを繰返して、五個の粉碎物の群各群は 0.1 瓦の $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ 及 0.4 瓦の水晶を含むを得。此を一所に加へ合せて尙半時間だけ磨り碎く。新しくして得られた混合物は乾燥器中濃硫酸上に、二ヶ月間靜置して、充分其重量は一定となつた。試料中の水分の總量は、此を灼熱して、定量し、水分の總量が Al_2O_3 にのみ附屬するものと假定せば、分析結果は次の如し。

| | |
|--|-------|
| $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ に於ける水の百分率(理論數)..... | 34.59 |
| 水晶と共に粉碎したる $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ に於ける水の 百分率(分析にて決定せる値)..... | 37.30 |
| 差..... | 2.71 |
| 従て $x = 3.235$ | |

新しくして用意されたる二種の試料に就き、 $90^\circ - 220^\circ C$ の温度の範圍にて、電氣爐を用ひて(温度の正確度は $\pm 1^\circ$ 以内)脱水實驗を試みた。各脱水試驗後、試料の水分量決定に當りては、常に豫め濃硫酸を入れたる乾燥器中に置き、事實上一定重量に至るを待つて行ふた。

得たる結果は第一表及第二表に示すが如くである。又第二圖に圖

(23)

(荻原篤太郎) 結晶水の結合状態に對する分散度の影響に就て

第 一 表
第二圖參照, 曲線 A

| 溫度 (C°) | 加熱時間 (時) | 組成 (モル) | 溫度 (C°) | 加熱時間 (時) | 組成 モル |
|------------|-------------|------------|------------|-------------|----------|
| 100 | 0.5 | 3.00 | 180 | 5.0 | 2.82 |
| 120 | 0.5 | 3.00 | 190 | 5.0 | 2.79 |
| 149 | 0.5 | 2.96 | 200 | 8.0 | 2.65 |
| 160 | 1.0 | 2.94 | 210 | 20.0 | 1.14 |
| 165 | 0.5 | 2.93 | 220 | 8.0 | 0.89 |
| 170 | 5.5 | 2.84 | | | |

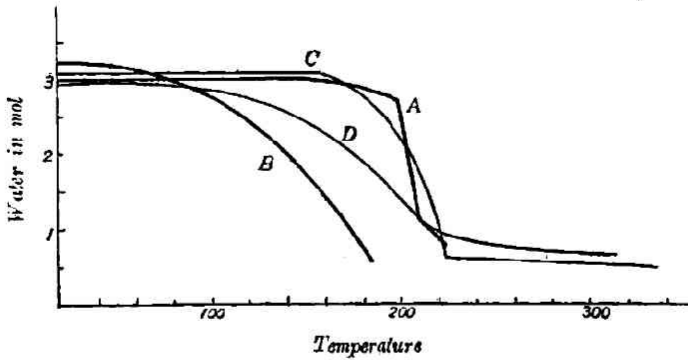
第 二 表
第二圖參照, 曲線 B

| 溫度 (C°) | 加熱時間 (時) | 組成 (モル) | 溫度 (C°) | 加熱時間 (時) | 組成 (モル) |
|------------|-------------|------------|------------|-------------|------------|
| 室溫 | — | 3.24 | 130 | 25.0 | 2.12 |
| 90 | 2.0 | 2.87 | 140 | 11.0 | 2.01 |
| 100 | 8.0 | 2.76 | 150 | 14.0 | 1.73 |
| 110 | 5.0 | 2.63 | 160 | 16.0 | 1.41 |
| 120 | 5.0 | 2.45 | 180 | 24.0 | 0.71 |

第 三 表^(*)

| 溫度 (C°) | 加熱時間 (時) | 重量 (瓦) | 溫度 (C°) | 加熱時間 (時) | 重量 (瓦) |
|------------|-------------|-----------|------------|-------------|-----------|
| 室溫 | — | 1.9717 | 140 | 6.0 | 1.9707 |
| 100 | 1.5 | 1.9712 | 150 | 6.0 | 1.9707 |
| 120 | 1.5 | 1.9709 | 160 | 6.0 | 1.9702 |
| 120 | 5.0 | 1.9709 | 180 | 3.0 | 1.9702 |
| 130 | 8.0 | 1.9707 | 180 | 7.0 | 1.9702 |

* 水晶粉末は二週間乾燥器中濃硫酸上に静置した。



第二圖

示せる脱水曲線は横軸に温度を縦軸には試料中残留せる水分量を、(Molにて)坐標に表したものである。従て曲線中の各點は、夫々相當温度にて殆んど一定重量になるまで加熱した時の試料中に含有する水分率を示す事になる。

而して此等の場合、各温度に於て絶對の脱水平衡をうる迄には相當多大の加熱時間を要するので、(物質の細かさが進むにつれて殊に然り)加熱は實際にては、試料の重量が近似的に一定となるを以て満足した。

微細に粉碎されたる分散度高き水晶粉末が吸着する水分量は、非常に微量であつて、此事實は第三表に依りて、明かに立證せられる所である。従て吾々は水晶と水酸化物との粉碎混合物に關係する水分量を考察するに當りて、その水晶粉の影響はこれを殆んど度外視してよいと云ふ事になる。

第二圖中、脱水曲線 A は $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ の微結晶、又脱水曲線 B^(*) は同一試料 $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ を水晶と共に碎いた粉末に就て、著者の得たものである。

* 附記 上記粉碎方法にて得られる粉末は Polydisperse なれば、脱水曲線 B 及 C の如きは、分散度異なる種々の粒子に相當する種々の脱水曲線の Resultant である。

(30)

(萩原篤太郎) 結晶水の結合状態に對する分散度の影響に就て

今此兩曲線 A 及 B を相互に比較一覽するに結晶水化物 ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) の分散度の増加(粒子の大きさの減少)と共に、脱水曲線は平滑なる曲線に(急激の鋭き不連続性を示さず)變遷し、同時に亦其粗粒狀の時に比較して、著しく低温度に於て、既に其水を放散して居る。

而して、此れが化學的(曲線 D)、或は機械的(曲線 B)、何れの手段に據るを問はず、等しく膠質狀分散度の領域に於ては結晶水化物中の水の結合力は微弱となり遂に所謂吸着水の特性を具へるに至る事は、又第二圖の圖面(曲線 B 及 D)が能く雄辯に物語る所である。

第二圖に於ては、上記兩曲線 A, B の外に、更に尙 C 及び D の二曲線を附記してある。此は J. M. van Bemmelen の得た實驗結果を、著者が第二圖坐標に一所に圖表してみたもので、曲線 C は微結晶性沈澱物に就き(著者の得たものと類似の者)又曲線 D は Hydrogel に屬するものである。此 Hydrogel はアムモニア溶液にて沈澱を行ひ、一箇年間水中に放置し置きたるもので其組成 ($Al_2O_3 \cdot 2.9H_2O$) は六箇月間乾燥氣中に於て變化分解を認めなかつたと云ふ。粉末化されたる水酸化物(曲線 B)と Hydrogel (曲線 D) とに對する此兩者の脱水曲線は、亦其型式に於て能く一致を示すことは、甚だ興味のある處でなければならぬ。

(*)
、(四)酸化鐵の水化物に就て

水酸化鐵の試料としては、美き天然産の結晶 Goethit ($Fe_2O_3 \cdot H_2O$) を用ひ、實驗前此を乾燥器中濃硫酸上に一週間靜置した。此試料の分析結果は (Fe_2O_3) 1.005 H_2O を與へた。

高度分散状態の粉末狀試料を用意する爲に、天然の針狀結晶を前項に於けると同様に、瑪瑙の乳鉢中で水晶粉末と共に磨り碎いた。現在の實驗に於ては、粉碎に依りて、細かさの程度異なる二種の試料を用意

* J. Alexander's, "Colloid Chemistry," Vol. I, T. Hagiwara, 651—657 (1926), New York.

し、此を今假に“粉碎試料 A”及“粉碎試料 B”と稱へ、其調製操作の要領は次の如くである。

“粉碎試料 A”： 0.2 瓦の Goethit を 0.8 瓦の水晶粉と共に瑪瑙乳鉢中に二時間手磨りにて磨り碎く。斯の如き群を全部にて五箇作り、最後に此を全部混ぜ合せ、更に尙一時間碎く。得たる混合物は濃硫酸を入れたる乾燥器中に、四十日間放置して、其重量の完全に一定となるを得た。水分の總量が全部只 Fe_2O_3 のみに附屬すると假定し得るならば、其化學式は $(\text{Fe}_2\text{O}_3)1.121\text{H}_2\text{O}$ に相當することとなる。

“粉碎試料 B”： 最初 1.0 瓦の Goethit と 4.0 瓦の水晶粉の混合物を用意し、此を五等分に區別し、1a, 1b, 1c, 1d 及 1e を得。此等、各分を夫々十時間宛磨り碎く。第二に、上記の各分に 0.2 瓦宛の水晶粉を加へ、尙各々に就き、五時間宛を碎く。第三には、此五箇の混合物 2a, 2b, 2c, 2d 及 2e に、更に 0.2 瓦宛の水晶粉を混ぜて、尙五時間宛磨り碎く。斯くして得られたる各分 3a, 3b, 3c, 3d 及 3e は、最後に混ぜ合せ、此を“粉碎試料 B”とす。粉碎の結果得たる試料は濃硫酸を入れたる乾燥器中に五十日間保ちて、粉末の重量を殆んど一定となした。混合物中の水分の總量が悉く Fe_2O_3 のみに附屬し得ると假定すれば、分析に依り、混合物の組成は $(\text{Fe}_2\text{O}_3)1.534\text{H}_2\text{O}$ なる式に相當する。

此等に就き、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の場合と同様、脱水實驗を電氣爐中にて同じ操作に依り行ふた。

第四、五、六の三表は、夫々天然産の Goethit, “粉碎試料 A”, 及“粉碎試料 B”に就て得たる結果で、其等各相當曲線は第三圖に於て、夫々 A (天然産 Goethit), B (“粉碎試料 A”) 及 C (“粉碎試料 B”) として圖示されてある。

天然産結晶 Goethit (A 曲線) の脱水は豫期の如く、主として 260°C 附近に始り、其れ以下の溫度にては物質の組成は一水化物の儘で一定である。

(52)

(萩原篤太郎) 結晶水の結合状態に對する分散度の影響に就て

第 四 表
第三圖参照、曲線 A
(天然産 Goethit)

| 温 度 (C°) | 加熱時間 (時) | 組 成 (モル) | 脱 水 率 (H ₂ O/時) |
|-------------|-------------|------------------------|-------------------------------|
| 室温 | — | 1.005 H ₂ O | — |
| 90 | 5.0 | const | — |
| 130 | 5.0 | " | — |
| 160 | 5.0 | " | — |
| 190 | 5.0 | " | — |
| 220 | 4.0 | " | — |
| 240 | 5.0 | " | — |
| 250 | 5.0 | 0.992 H ₂ O | 0.0026 H ₂ O |
| 250 | 5.0 | 0.984 " | 0.0017 " |
| 250 | 5.0 | 0.973 " | 0.0024 " |
| 250 | 8.5 | 0.944 " | 0.0034 " |
| 250 | 6.5 | 0.917 " | 0.0042 " |
| 250 | 5.0 | 0.896 " | 0.0042 " |
| 250 | 5.0 | 0.874 " | 0.0044 " |
| 250 | 7.5 | 0.842 " | 0.0043 " |
| 250 | 7.5 | 0.809 " | 0.0043 " |
| 250 | 10.0 | 0.766 " | 0.0043 " |
| 265 | 2.0 | 0.735 " | 0.0158 " |
| 265 | 1.0 | 0.711 " | 0.0237 " |
| 265 | 1.0 | 0.687 " | 0.0239 " |
| 265 | 2.0 | 0.656 " | 0.0157 " |
| 265 | 2.0 | 0.614 " | 0.0205 " |
| 265 | 2.0 | 0.584 " | 0.0250 " |
| 265 | 1.0 | 0.543 " | 0.0216 " |
| 265 | 1.0 | 0.525 " | 0.0174 " |
| 265 | 1.0 | 0.509 " | 0.0161 " |
| 265 | 1.0 | 0.484 " | 0.0250 " |
| 265 | 1.0 | 0.466 " | 0.0184 " |
| 265 | 5.0 | 0.379 " | 0.0173 " |
| 265 | 5.0 | 0.324 " | 0.0110 " |
| 265 | 5.0 | 0.259 " | 0.0130 " |
| 265 | 10.0 | 0.191 " | 0.0068 " |
| 265 | 5.0 | 0.174 " | 0.0034 " |
| 265 | 4.0 | 0.169 " | 0.0013 " |
| 265 | 5.0 | 0.158 " | 0.0021 " |
| 265 | 5.0 | 0.144 " | 0.0028 " |
| 265 | 5.0 | 0.137 " | 0.0015 " |
| 265 | 5.0 | 0.135 " | 0.0002 " |
| 290 | 5.0 | 0.113 " | 0.0045 " |
| 290 | 5.0 | 0.109 " | 0.0007 " |
| 290 | 5.0 | const. | — |
| 320 | 5.0 | 0.02 " | 0.0015 " |
| 320 | 5.0 | const. | — |

—(原 報)—

第五表
第三圖參照，曲線E。
("粉碎試料 A")

| 溫度 (C°) | 加熱時間 (時) | 組成 (モル) | 脱水率 (H ₂ O/時) |
|------------|-------------|------------------------|-----------------------------|
| 室溫 | — | 1.121 H ₂ O | — |
| 70 | 5.0 | 1.105 " | 0.0032 H ₂ O |
| 70 | 5.0 | 1.095 " | 0.0020 " |
| 70 | 5.0 | 1.038 " | — |
| 90 | 3.0 | 1.082 " | 0.0043 " |
| 90 | 3.0 | 1.076 " | 0.0020 " |
| 90 | 3.0 | 1.075 " | 0.0003 " |
| 110 | 3.0 | 1.056 " | 0.0030 " |
| 110 | 3.0 | 1.061 " | 0.0020 " |
| 110 | 3.0 | 1.061 " | 0.0000 " |
| 130 | 3.0 | 1.051 " | 0.0033 " |
| 130 | 3.0 | 1.045 " | 0.0020 " |
| 130 | 3.0 | 1.046 " | 0.0013 " |
| 150 | 3.0 | 1.036 " | 0.0033 " |
| 150 | 3.0 | 1.029 " | 0.0023 " |
| 150 | 3.0 | 1.031 " | — |
| 170 | 3.0 | 1.022 " | 0.0030 " |
| 170 | 3.0 | 1.009 " | 0.0000 " |
| 170 | 3.0 | 1.004 " | 0.0017 " |
| 170 | 3.0 | 1.001 " | 0.0010 " |
| 170 | 4.0 | 0.999 " | 0.0005 " |
| 190 | 3.0 | 0.984 " | 0.0050 " |
| 190 | 3.0 | 0.972 " | 0.0039 " |
| 190 | 4.0 | 0.959 " | 0.0032 " |
| 190 | 5.0 | 0.953 " | 0.0012 " |
| 190 | 3.0 | 0.952 " | 0.0005 " |
| 210 | 5.0 | 0.924 " | 0.0056 " |
| 210 | 5.0 | 0.908 " | 0.0031 " |
| 210 | 5.0 | 0.903 " | 0.0001 " |
| 210 | 5.0 | 0.895 " | 0.0017 " |
| 230 | 5.0 | 0.856 " | 0.0078 " |
| 230 | 5.0 | 0.830 " | 0.0051 " |
| 230 | 5.0 | 0.798 " | 0.0035 " |
| 230 | 5.0 | 0.782 " | 0.0071 " |
| 230 | 5.0 | 0.742 " | 0.0002 " |
| 230 | 5.0 | 0.710 " | 0.0063 " |
| 230 | 5.0 | 0.678 " | 0.0065 " |
| 230 | 5.0 | 0.651 " | 0.0051 " |
| 230 | 10.0 | 0.598 " | 0.0033 " |
| 230 | 10.0 | 0.555 " | 0.0042 " |
| 230 | 5.0 | 0.536 " | 0.0039 " |
| 230 | 10.0 | 0.509 " | 0.0027 " |
| 230 | 8.0 | 0.476 " | 0.0041 " |
| 230 | 7.0 | 0.440 " | 0.0052 " |
| 230 | 10.0 | 0.415 " | 0.0025 " |
| 230 | 10.0 | 0.390 " | 0.0026 " |
| 230 | 10.0 | 0.386 " | 0.0004 " |
| 230 | 5.0 | 0.348 " | 0.0035 " |
| 230 | 5.0 | 0.357 " | 0.0021 " |
| 230 | 10.0 | 0.347 " | 0.0010 " |
| 230 | 2.5 | 0.348 " | — |
| 230 | 4.0 | 0.297 " | 0.0125 " |
| 230 | 11.0 | 0.221 " | 0.0066 " |
| 230 | 10.0 | 0.198 " | 0.0023 " |
| 230 | 5.0 | 0.192 " | 0.0012 " |
| 230 | 5.0 | 0.173 " | 0.0039 " |
| 230 | 5.0 | 0.175 " | — |
| 230 | 5.0 | 0.164 " | 0.0018 " |
| 230 | 10.0 | 0.154 " | 0.0010 " |
| 230 | 5.0 | 0.151 " | 0.0006 " |
| 230 | 5.0 | 0.149 " | 0.0000 " |
| 230 | 5.0 | 0.149 " | 0.0000 " |
| 320 | 5.0 | 0.144 " | 0.0009 " |
| 320 | 5.0 | const. | — |

(34)

第 六 表
第三圖參照, 曲線 C
("粉碎試料 B")

| 温 度 (C°) | 加 熱 時 間 (時) | 粗 成 (モル) | 脱 水 率 (H ₂ O/時) |
|-------------|----------------|------------------------|-------------------------------|
| 室温 | — | 1.534 H ₂ O | — H ₂ O |
| 90 | 5.0 | 1.495 " | 0.0078 " |
| 90 | 10.0 | 1.465 " | 0.0030 " |
| 90 | 5.0 | 1.447 " | 0.0036 " |
| 90 | 10.0 | 1.437 " | 0.0010 " |
| 120 | 5.0 | 1.359 " | 0.0156 " |
| 120 | 10.0 | 1.328 " | 0.0031 " |
| 120 | 5.0 | 1.320 " | 0.0008 " |
| 150 | 5.0 | 1.246 " | 0.0148 " |
| 150 | 15.0 | 1.187 " | 0.0039 " |
| 150 | 8.0 | 1.181 " | 0.0007 " |
| 170 | 5.0 | 1.152 " | 0.0058 " |
| 170 | 5.0 | 1.133 " | 0.0038 " |
| 170 | 10.0 | 1.116 " | 0.0017 " |
| 170 | 10.0 | 1.088 " | 0.0023 " |
| 170 | 5.0 | 1.053 " | 0.0070 " |
| 170 | 5.0 | 1.055 " | — |
| 190 | 5.0 | 1.075 " | — |
| 190 | 5.0 | 1.031 " | 0.0024 " |
| 190 | 10.0 | 1.008 " | 0.0023 " |
| 190 | 10.0 | 0.975 " | 0.0033 " |
| 190 | 10.0 | 0.965 " | 0.0020 " |
| 190 | 4.0 | 0.973 " | — |
| 190 | 6.0 | 0.912 " | 0.0053 " |
| 210 | 5.0 | 0.859 " | 0.0106 " |
| 210 | 10.0 | 0.806 " | 0.0053 " |
| 210 | 8.0 | 0.779 " | 0.0034 " |
| 210 | 10.0 | 0.757 " | 0.0022 " |
| 210 | 10.0 | 0.745 " | 0.0012 " |
| 210 | 7.0 | 0.738 " | 0.0011 " |
| 210 | 10.0 | 0.742 " | — |
| 210 | 10.0 | 0.726 " | 0.0006 " |
| 210 | 5.0 | 0.710 " | 0.0031 " |
| 230 | 5.0 | 0.681 " | 0.0059 " |
| 230 | 10.0 | 0.612 " | 0.0069 " |
| 230 | 10.0 | 0.577 " | 0.0035 " |
| 230 | 4.0 | 0.553 " | 0.0059 " |
| 230 | 5.0 | 0.539 " | 0.0027 " |
| 230 | 10.0 | 0.532 " | 0.0008 " |
| 230 | 10.0 | 0.520 " | 0.0012 " |
| 230 | 10.0 | 0.500 " | 0.0013 " |
| 230 | 5.0 | 0.500 " | 0.0000 " |
| 270 | 5.0 | 0.326 " | 0.0349 " |
| 270 | 5.0 | 0.310 " | 0.0031 " |
| 270 | 10.0 | 0.290 " | 0.0020 " |
| 270 | 10.0 | 0.292 " | — |
| 270 | 10.0 | 0.271 " | 0.0010 " |
| 270 | 10.0 | 0.257 " | 0.0014 " |
| 310 | 5.0 | 0.237 " | 0.0039 " |
| 310 | 10.0 | 0.232 " | 0.0006 " |
| 310 | 5.0 | 0.241 " | — |
| 310 | 10.0 | 0.253 " | — |

而して此260°Cの温度に至りて、茲に激しき脱水分解の變化を起す。

次に“粉碎試料A”の曲線^(*)Bを観るに、脱水現象の始まる温度は、坐標に於て左方へ、即ち低温度の方へづれ來り、且曲線Bは、(曲線Aに觀らるるが如き)著しき鋭角を有する曲線が極めて圓滑なる彎曲度の曲線に變遷する中間過程の一状態を示す。

“粉碎試料B”(即ち“粉碎試料A”よりも分散度尙高き粉末)に相當する脱水曲線^(*)C

にては、粗粒結晶の曲線Aの如く、特有の激しき脱水の鋭角は最早其痕跡もこれを見ることが出來ない。曲線Cは、寧ろ化學沈澱法によりて作りたる膠質狀水化物に就て得られる脱水曲線と、その型狀に於て能く一致する。

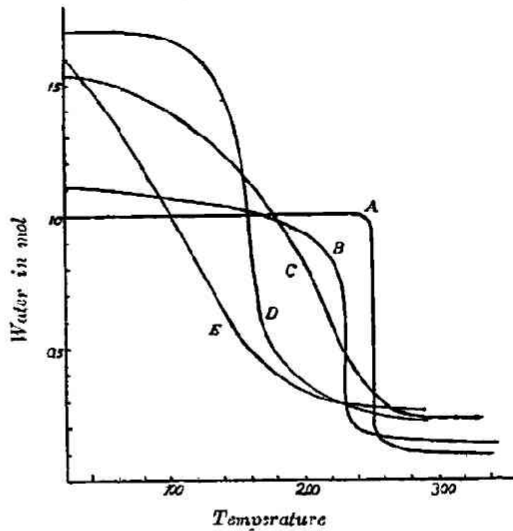
即ち水酸化鐵の所謂“黄色”(曲線D)及“赤褐色”(曲線E)膠質狀沈澱體の脱水に就て、J. M. van Bemmelen⁽¹⁾の得たる測定數を、今假りに脱水曲線として第三圖に並記して見れば、又明かに其考察の誤なきことを立證して充分であらう。

水酸化鐵の“黄色”膠質狀沈澱體 (R. Philipps: Graham-Otto' Lehrb. Ch. (185

(*)附記 上記粉碎方法にて得られる粉末は Polydisperse なれば、脱水曲線 B 及 C の如きは分散度異なる種々の粒子に相當する種々の脱水曲線の Resultant である。

(1) J. M. v. Bemmelen, "Die Absorption" 76, (1910), Dresden.

黄色沈澱體は第一鐵化合物の酸化作用に依り；又赤色沈澱體は第二鐵鹽のアムモニア沈澱の方法により得られたものである。



第三圖

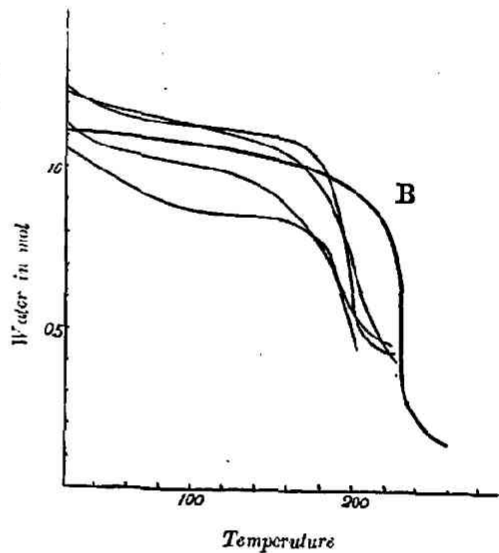
(35) (萩原篤太郎) 結晶水の結合状態に対する分散度の影響に就て

3) II, 2, 725) に對する曲線 D の形狀を今著者が“粉碎試料 A”に就き得たる曲線 B と比較すれば殆んど其兩者は相似的曲線なる事を知る。

水酸化鐵の“赤褐色”膠質沈澱體の曲線 E に就ては又“粉碎試料 B”の曲線 C と、殆んど同様の形狀を具ふることを見る。

此等結果の比較通覽に依りて、吾々は次の二箇の結論を推定する事を得る。第一に水酸化鐵沈澱體の“黃色”コロイドは、“赤褐色”コロイドより分散度の低き者(即ち大きな粒子を含有す)である。第二には、粒子分割の程度を“粉碎試料 B”のそれよりも更に完全に近く進むれば、Goethit に就て、其脱水曲線は益々能く曲線 E に接近するであらう。

最後に本章に關聯して大いに興味を惹く處は、H. W. Fischer の研究した鐵物褐鐵礦 (Limonit, $(2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O})$ と普通考へられる) の脱水曲線



第四圖

である。即ち上記著者の得たる“粉碎試料 A”の曲線 B は、又其形狀に於て、非常に能く其等との類似を示すものであり、此事實に就ては、特に茲に明記して置きたい。(第四圖参照)

二. X線分析實驗

X線發生機としては、モリブデン對陰極の Coolidge 管球を用ひ、此れ

* H. W. Fischer, Z. f. anorg. Chem., 66. 37. (1910)

に針放電距離三吋の電壓を適用した。著者の用ひた試料に就ては約五ミリアムペアの電流を Coolidge 管球に通じて、約四十時乃至五十時間の露出に於て、此を試みた。電壓起生装置としては變壓機を、又整流装置としてはケノトロン (Kenotron) 管球を使用し、X線寫眞の撮影は Debye-Scherrer-Hull^(*) の粉末法に倣ひ、半径 145.54 ミリメートルの半圓形のカメラに、Eastman の Dupli-Tized-X-Ray-Film を装置して使用した。(其詳細は畧す)

(1) 鐵の水酸化物及酸化物に就て (第五、六圖參照)

Goethit ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) の天然産の完全な結晶を、稍粗粒の粉末状とし、此粉末に就き Debyeogramm を撮りたるに、明瞭な又數多き干涉縞を得た。(第五圖, a) 此粉末を更に瑪瑙乳鉢中にて高度に破碎し、此を試料としたる處、Goethit とは全く相違したる(高度の破碎の爲め、縞は稍々幅廣きものとなる) 干涉縞を有する Debyeogramm を認めた。(第五圖, b)

次いで美しき Hämatit (Fe_2O_3) の結晶をとり、又瑪瑙乳鉢中にて破碎し粗粒状に於て其 Debyeogramm を觀るに(第五圖, c)、干涉縞は先きに試みたる、強度に破碎して得たる Goethit 粉末のものと全く合致する。

故に Goethit は強度の機械的粉碎の方法に依り高分散度となりて、Hämatit に遷移したもので、即ち或程度の脱水現象(Dehydratations-Prozess) を受けたものと考へなければならぬ。(因に粗粒の Goethit 結晶にては、260°C にて初めて脱水を始める。)

乍併更に進みて、如上の粉末分散状態を極度に高めるならば、Goethit (從て Hämatit) の Debyeogramm は、其干涉縞を全然消失して了はないであらうか。試に今前項脱水の實驗に用ひた“粉碎試料 B”の少量をとり、試料としてみる。此粉末は前述の如く、Goethit 粉末を水晶粉末と共に

(*) P. Debye u. P. Scherrer, Gött. Nachr., 1915. u. 1916; Phys. Ztschr., 17 271, (1916);

18, 291, (1917); A.W. Hull, Phys. Rev., 10, 661, (1917)

(33) (萩原篤太郎) 結晶水の結合状態に對する分散度の影響に就て

二十時間手磨りにて破碎されたものである。其 Debyeogramm (第六圖, a) は Goethit 或は Hämatit, 何れの干涉縞をも表さず、只水晶の縞のみを保有する。即ち水晶のみを、強度に粉碎して得られる粉末(第六圖, b)のそれと、完全に合致するのである。従て此粉碎混合物中には約15%の Goethit を含有するにも關らず、極めて強度の磨滅の場合には、Goethit 或は Hämatit の干涉縞は其 Debyeogramm 中より完全に逸出して丁ふ。(此現象は敢て水晶の共存破碎を要せず、單に Hämatit のみの高度分割の状態に於て既に然り)換言すれば、上記の如き、水晶と混合状態にある Goethit (従て Hämatit) 粉に就ては、恰も此水晶が或此れに化學的無關係の液體と、共存状態に在るか、の如く、其場合得られる Debyeogramm と同一物を撮り得たと云ふ事になる。即ち吾々は X 線的認識の程度に於ても亦斯くして、充分強力なる破碎分割に依りて、固形結晶質の或種分子の集合系を、(其 Dispersitätsgrad 及 Orientierungsgrad より觀たるとき)、何等實際上液體と撰ばざるが如き状態に接近させる事が出来る。

乍併 X 線分析法は、此れが適當の改良處理如何に依りて、(極度に短波長の X 線、その強度の増進、其他等々に依りて) 分子の最小集合團 (feinste Assoziationen) 内のベクトルの構造の決定を、可能とするのみならず、又その原子的成分要素より成れる分子の更に又、或ベクトルの成分要素より成れる原子内の、ベクトルの構造をも是に依り、攻究明瞭とする事が出来る筈である。

而して前述の場合の如く、強度に Goethit 或は Hämatit の粉碎分割度を増進したる際に於ては、此 Hämatit に就て、之に完全なる feste amorphe Flüssigkeit の状態 (Fuchs-Tammansche Theorie) を假定するが如きは困難の事である。寧ろ此場合には、上記實驗條件の下にて、吾々は是が X 線分析的の “Kryptokristallin” の状態に在るを想はねばならぬ。(此問題の

考察は物質の Vektorialität に就ての論議として、此は又他日に譲りて、茲には述べない。

(2) アルミニウムの水酸化物及酸化物に就て

(i) Diaspor. ($Al_2O_3 \cdot H_2O$) に就て (第七圖参照)

Diaspor は甚だ脆弱な礦物である。従て此結晶を瑪瑙乳鉢中に數時間力強く磨り碎けば、粗粒状態の場合に得らるべき、干涉縞の顯著なる Debyeogramm (第七圖, a) の代りに、其干涉縞は幅廣く全く不明瞭となり、朦朧と互に融合して、フィルム中全般的の Schwärzung を呈する。而して Primärstrahl より著しく外方に遠かりて、顯るべき Diaspor の干涉縞をも全部消滅して了つてゐる。(第七圖, b)

斯の如き Debyeogramm は普通、此を物質の所謂、無定形 (Amorphie) の證據として取扱れてゐるものではあるが、吾々は此の無定形に關しその妥當性の有無に就て、尙充分の考究の餘地があるものと思ふ。^(*)

今充分強度に磨滅された Diaspor の Debyeogramm に就て、その鮮明なる干涉縞を撮る事は従て不可能ではあるが、Schwärzung の強度の分布状態に就て、Debyeogramm の allgemeine Schwärzung を測定すれば、恐らく其中に數箇の極めて朦朧なる Maxima の存在を見出す事は不可能ではなからう。Schwärzung 中の此不鮮明の Maxima は、尙 Diaspor の強く朦朧化された干涉縞を表はすか、或は極度に高度の分散度に於ける鋼玉石 (Korund) の干涉縞の位置に相當するのであるか、其等の決定に就ては未だ不明瞭である。然し此を強粉末化されたる Goethit の場合に比較し、類推するを得ば、其磨滅の或程度に應じては、Diaspor は同様多少の程度に dehydratisieren を受くべきであらう。因に粗粒狀結晶の脱水温度は $420^{\circ}C$ である。

(*) P. P. v. Weimarn, u. T. Hagiwara, Kolloidchem. Beih. 23, 400 (1927).

(40) (萩原蒼太郎) 結晶水の結合状態に対する分散度の影響に就て

(ii) 結晶 $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ 及 剛玉石 (Al_2O_3) に就て(第六,第八圖参照)

前項脱水實驗に用ひたる $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ の微結晶 (Bonnsdorff の方法に依る)を能く磨り,其粉末を試料として Debyeogramm を撮りたるに,明瞭なる(但 $Al_2O_3 \cdot 3HO$ の微結晶を碎きたる爲め多少幅廣き)干涉縞を得た。(第八圖, a)

前記 $Al_2O_3 \cdot 3HO$ の粉末を尙充分強く粉碎し,此高分散度の水酸化アルミニウム粉末に就き得たる Debyeogramm を觀るに, Primärstrahl の周圍には相當幅廣く擴かれる全般的 Schwärzung を表はし, Primärstrahl より外方へ向ふに従て,此 Schwärzung の強度は漸次減少する。而して此強き Schwärzung 中 Diagramm の兩側に,只一箇の(勿論左右對稱の)不明瞭な干涉縞を認める事が出来た。(第八圖, b)

次に此試料の若干量に就き,アセトンをして此を處理し,若しあれば, adsorbierte 及 imbibierte Wasser を化學的の結合水と區別し,或程度に迄是を逐ひ出さんことを試みた。無水のアセトンを以て,數回試料を洗滌,傾斜し,更にエーテル(金屬ナトリウム上に蒸溜して,充分脱水したるもの)に依りて,殘留せるアセトンを置換し,數回此を行ひ,最後に附着せるエーテルを真空乾燥にて迅速に分別した。今其 Debyeogramm (第八圖, c) を檢するに,上記アセトンに依る,水分逐出しの操作を行はざる先の粉碎試料(第八圖, b)に表はれたる,只一本の不鮮明なる干涉縞は,著しく鮮明となり,更に其外方此に隣りて,甚だ幅廣き相當明瞭なる干涉縞一箇と,尙數本の全く朦朧なる其位置も殆んど定め難き程度の Maxima とおぼしきものを認める。此二本の比較的鮮明となれる干涉縞は, Korund を極端に粉碎したる時得られる多少不明瞭な干涉縞(第八圖, d) に能く相當する。而して其他の數本の最も不明瞭なる Maxima に就ては,其位置等充分定かならず。スペクトル寫眞のみの方法に依

(萩原篤太郎) 結晶水の結合状態に對する分散度の影響に就て (41)

りては、其決定困難の事にして、其等の一致不一致は、今茲に確實性を以て、直ちに斷言は差控へたい。

$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ の微結晶より成る粉末を、水晶粉と共に (20% $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ + 80% SiO_2) 約六時間磨り崩し、其混合物に就き Debyeogramm (第六圖、e) を觀るに、全く如上 Goethit に就き得たる結果と同様、只水晶に獨特の干涉縞(第六圖、b)のみ表はれて、 $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ (Hydrargyllit); Al_2O_3 (Korund)、その他何れに特有の干涉縞をも見出す事は出来ない。

最後に鮮麗なる Korund, Al_2O_3 (Saphir) を水晶の添加なく、瑪瑙乳鉢中に長時間強烈に磨滅した。Korund は其剛度、瑪瑙に比し甚だ高きが爲め、斯様な粉碎に當りては、瑪瑙の表面層は剥ぎ磨られ、其少量は Korund に混じて試料は稍灰色を帯ぶ。此粉末の Debyeogramm (第八圖、d)には、最早粗粒狀 Korund のそれ(第八圖、c)に見るが如き、鮮明なる干涉縞は殆んど消失して、前述二本の甚だ薄き干涉縞と極めて微弱なる Korund の朦朧化された干涉縞を只痕跡として残すに過ぎない。

三・ 實驗結果に關聯して二三の考察

以上各項に記述し來れる所に従ひ、吾々は一般に、非常に強力なる物理化學的の(適當條件下に於ける)沈澱生成の場合の如き)或は純粹の機械的の粉碎方法に據りて、固體をその Orientierungsgrad に關して、液體と何等實際上撰ばない様な分散系と成し得る事の可能を、實證を経て推考する事が出來た。即ち Debyeogramm 中の個々の干涉縞は、完全に或又殆んど完全に消滅して、只フィルム上全般に亘りて、連續的に續ける Schwärzung を觀るのみであつて、これ從來代表的無定形の固體或は液體状態の特徴として、P. Scherrer 以來、定義せられて來たものである。

然れども吾々は高度分散系の Debyeogramm を、單に其系の“Röntgenstrahlen-Opaleszenzen”の寫眞として見做す事が出來ると考へるが故に、

(42)

(荻原篤太郎) 結晶水の結合状態に対する分散度の影響に就て

Debyeogramm 全體の或は單に Primärstrahl 周囲の部分的の, Schwärzung の生成に就ては、高度分散粒子間相互(特殊の場合として、原子或は電子間の距離、此に適用する X 線の波長并に分散系の allgemeine Orientierungsgrad 等の間の關係が、その主要なる要因となるべきものであつて、其 Schwärzung の故を以て、今俄かに其系の絶體的無定形、或は絶對的非ベクトル性を断定するが如きは、尙早計の事に屬すると思はれる。

例へば、E. D. Eastman^(*) は X 線の短波長($\lambda=0.710\text{\AA}$) を用ひて、固態結晶狀の Benzol と液態狀のものに就て、其 Debyeogramm の干涉縞が兩者能く一致する事を述べてゐる。即ち液體に於ても、X 線分析の實行條件如何によりては、allgemeine Schwärzung の代りに、明瞭なる干涉縞をも示し得る事は周知のことである。

さて前項、脱水實驗の結果に於て、吾々は結晶體の機械的破碎に依る、分散度變化は結合力量弱の變化となり、終に結晶水が所謂吸着水への遷移を起すものなる事を結論した。然かも、その系の内部的構造に至りては、X 線波長の程度に於ても又分散度進行と共に、其 Orientierungsgrad に就きて液體と殆んど實際上差異あるを認めない。

茲に於て、吾々は "statisch-chemisch" の結合 (Solvation) 状態に在る化學體が、其系の分散度變化に伴ひて、漸次或程度の "dynamisch-chemisch" 結合 (Solvation) の状態を辿りつゝあるものなることを、考へなければならぬ。即ち statisch の化合物は、此を機械的に破碎する事に依り次第に dynamisch の化合物に遷移することになる。更に進みて遂に Dispersitätsgrad 及 Solvationsgrad が或特殊の程度に於ける dynamisch-chemisch の状態に到達し、此等異種の多數分散粒子が其處に一つの混合系を形成するとき、場合に依りては、吾々は此れが眞の溶液として、受入れられる

* E. D. Eastman, Journ. Am. Chem. Soc., 46, 923 (1924)

に到ると云ふ推測を持つてゐるものである。此場合に於ては, *statisch* の状態とは異り, 溶液内部に於ては, *Solvation* 及 *Desolvation* の兩現象は絶へず間斷なく發現するものであり, 分散粒子の一部は其分散度を増大し, 同時に他方に於ては又減少するが如き, 其平衡状態は恒に變動して, 全く *kinetisch* のものでなければならぬ。此系全體として, 總括的に此を觀れば, 此等の現象は相互に償殺して了つて其處には最早普通の方法を以ては, 如何なる變化も認め得ないけれども, 或原因に依り其平衡が物質運動的性質を失つて, *dynamisch* の状態を滅殺した場合に於ては, 其溶液の成立は茲に困難となり, 溶液の兩成分は直ちに分離して了ふであらう。

其沈澱した分散相の分散粒子は, その *Dispersitätsgrad* 及 *Desolvationsgrad* の状態如何に依りて, そこに吾々は *dynamisch* 及 *statisch* の二列の化學化合物を想定することを得る。

乍併, 勿論物理的混合物 (*Mechanisches Gemenge*), 吸着化合物 (*Dynamische-Verbindung*) 及 化學化合物 (*Statische-Verbindung*) と云ふも, 此等は皆相連續せる一列の現象の各點を指すものに過ぎず, 其等相互間の限界に就ては, 明確に此を決定する事は多く不可能の事である。只其分散粒子の *Dispersität* 及 *Solvation* の程度に應じて, 此等各状態の轉移現象を發起する領域は, 普通比較的狹隘なるを常とするものである。

今水化物に於て, 其 *statisch* の状態にある化合物の分散度を粉碎分割の方法に依り増大するとする。即ち *dynamisch* 状態への轉移に當りて, 其水化物の組成は漸次變化して, 酸化物に對する水分量は増加し, 且又此 *dynamisch* 化合物に於て結合に與る水分子の結合強度は, 結晶水化物 (*statische*) に於ける時よりも次第に弱められる。假に今, 非常に高度分散度に在る水酸化アルミニウムの膠質粒子に就て觀るに, 前項脱水質

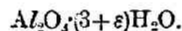
(44) (萩原篤太郎) 結晶水の結合状態に対する分散度の影響に就て

驗結果参照各 Al_2O_3 の一分子に對して、水分子は三モル以上を含有する。而して此水は、勿論其全部が膠質粒子に於て、單に機械的の附着にのみ與つてゐるものではない。

然らば Dalton の(定比例及倍數比例)定律は、斯くの如き場合、最早其効力を失ふて了ふのであるか。

吾々は此 dynamisch の化合物に就て、勿論 Berthollet の唱へるが如き、化學化合物は一定の組成を保たないと云ふ所謂不定化合物に關する思想を、今直ちに受け入れるのではないが、其極めて高度に在る分散粒子には、その周圍に於て、低度の分散度 (statische Zustand) に於けるものに比し、遙かに著しき數の原子が集合交渉を表はし來るべく、statisch の化合物に比較するとき、甚しく其複雑さを増加するものである。

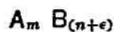
例へば茲に、水酸化アルミニウムの化學式として



を與へ得るとせば、其粒子の大きさの成長に伴ひて、其化合物の化學組成は、漸次 $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ への接近の傾向を示し、而して

$$\lim_{D \rightarrow \infty} |\varepsilon|_{D=ndn} = 0 \quad (D = S/V = \text{分散度}) \quad \text{と考へられる。}$$

更に一般に、化學式 $A_m B_n$ を有する statisch の化學化合物を考へ、此化合物が一成分 B の過量の存在に於て成生せられたとする時は、嚴密なる意味の化學式として、次の如く記載することが出来る。



即ち分散度小なる程、 ε は小、又分散度大なる程、 ε は大となり、分散度極小となり、その極限の場合に到りて、

$$\lim_{D \rightarrow \infty} |\varepsilon|_{D=ndn} = 0 \quad (D = \text{分散度}) \text{ でなければならぬ。}$$

而して尙吾々が innere Oberfläche に就ても、茲に考慮を拂ふものとす

(*) 併、吾々の分散系は實際上には多く、單なる Monodisperse ではないであらう。

れば, $\lim |\varepsilon|$ の値は, その kontraktive Volumenergie の極大量に於て消失すべきであらう。

是を要するに, Dalton の定律は, 分散度に關して, 一つの極限法則として成立すべきものであり, 分散度の極小, 并に kontraktiv-vektorale の Volumenergie の極大に於て, 化學化合物は一定の化學組成に接近すべきもので, 此處に於て初めて定律の効果を完全に發揮するに至るものでなければならぬ。

Dalton 定律の此背離事實に就ては, 從來諸學者が種々注意を拂ひたる所であるが, Dalton は主として, 其分子中の原子が極めて強固に結合せる瓦斯體に就て, 最初此自然法則を立證し得たのであつて, 此事實は大いに興味を存する處であることを附記する。

總括

一. 結晶水化物 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) を機械的粉碎分割の方法に據り, 結晶の分散度を増加したるに, 其脫水曲線の型式は漸次變化し, 結晶水 (Statische Zustand) は所謂吸着水 (Dynamische Zustand) に轉移した。

二. Debye-Scherrer-Hull' の X 線分析法に據り, 機械的粉碎の方法による高度分散状態に在る, アルミニウム鐵の水化物酸化物に就て Debyeogramm を檢した。斯くの如き高度分散状態に於ては, Goethit は Hämatit へ轉移し, 又 Diaspor, Hydrargillit, Goethit, Hämatit, Korund は其 Debyeogramm 中より, X 線干涉縞 (Interferenz-Streifen) を完全に或は殆んど完全に消滅し, 是に Schwärzung を與へた。

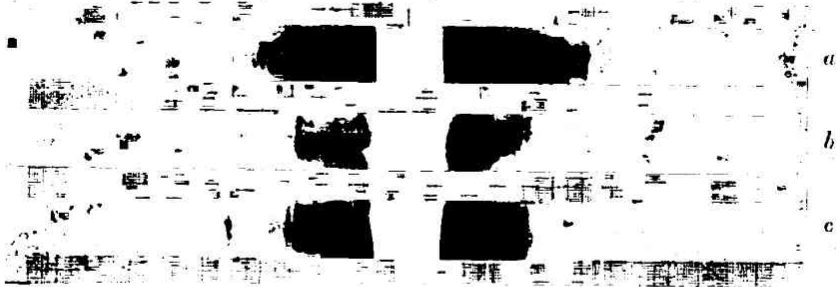
三. 上記實驗結果に關聯して, 二三の考察をなした。

此實驗は 1922-25 年の間に, 住友家畜附膠質化學研究室にて行ひたるものにて, 筆者は有益なる御指導を享けた P. P. v. Weimarn 博士并に同教室長大幸堀場兩教授に深く感謝の意を表する。

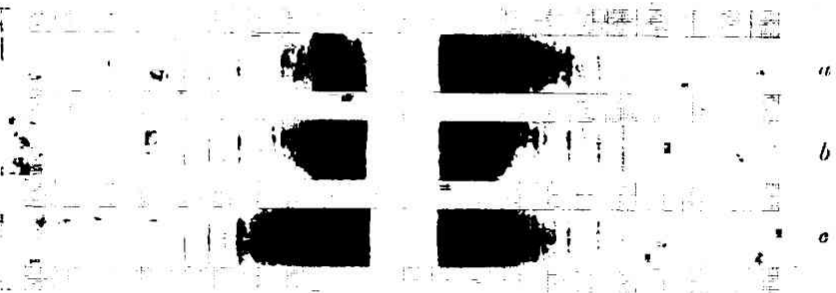
昭和三年三月稿

(46)

(萩原能太郎) 結晶水の結合状態に對する分散度の影響に就て

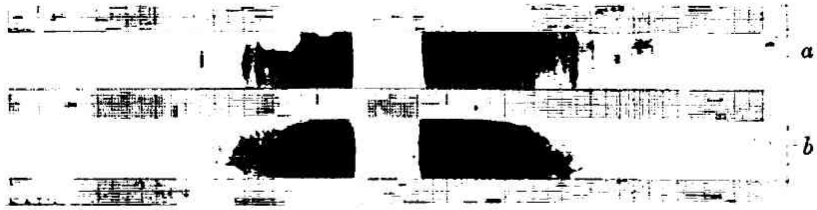


第 五 圖

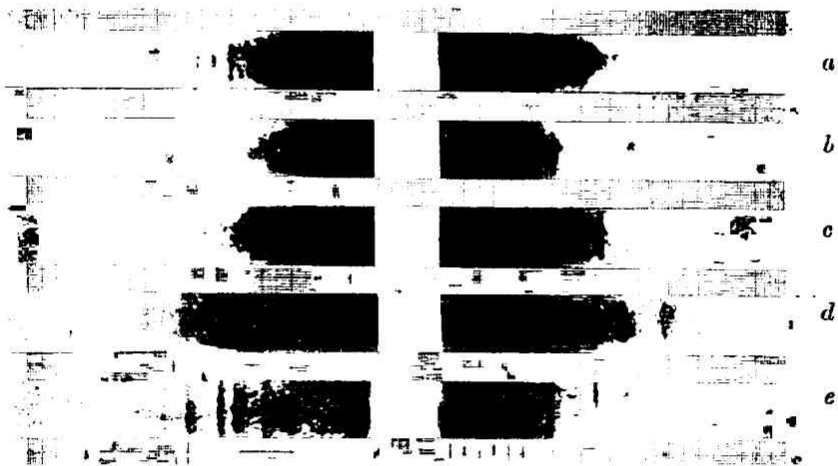


第 六 圖

(萩原篤太郎) 結晶水の結合状態に對する分散度の影響に就て (47)



第七圖



第八圖