

の)を入れ、検流計 G の読みをとる。次にオキシナルコール標準溶液を一定量加へ、毎回水素瓦斯攪拌をなし、電流の読みをとる。加へたオキシンの量を横軸に、電流の大きさを縦軸にとると第 2 圖の如き滴定曲線が得られる。即ち、1.6V に於ては Mg は還元を受けないから、Mg オキシン鹽が沈澱する間は電流値は殘餘電流の範圍で一定である。然し、オキシンが過剰になると、その還元に基づく電流が急増して終結點が定められる。實際上、オキシンの添加は終結點の前後各 2 回で充分正確に定まる。第 3 表は、海水（魚崎海岸採取、鹽素量=15.74）に對し、この滴定法を用いた結果を示し、第 4 表は同じく苦汁（日本マグネ株式会社濃厚苦汁を 10 倍稀釋したもの）に對し應用した結果である。

第 3 表

海 水	オキシン溶液	オキシン力價	見出されたMg	重量法によるMg	誤 差
5ml	8.05ml	0.678	5.458mg	5.455mg	-0.003mg
〃	8.05ml	〃	5.458mg	〃	-0.003mg
〃	8.00ml	〃	5.424mg	〃	-0.031mg

第 4 表

苦汁 (X10)	オキシン溶液	オキシン力價	見出されたMg	重量法によるMg	誤 差
2ml	28.30ml	0.672	19.02mg	19.05mg	-0.03mg
1ml	14.00ml	〃	9.40mg	9.53mg	-0.13mg

上記滴定法に於ては、NH₄鹽が過剰に存在する故に共存する Ca は海水程度では影響がないことが知られた。従つて豫め除去しなくても定量的結果が得られる。即ち、本滴定法により海水はその儘オキシン溶液で直接滴定され、而も稀薄微量の Mg が容易に定量される特徴がある。

因みに Wattenberg の與えた數値を用い、鹽素量から計算した Mg は 5.430 mg/15cc であつて、第 3 表の値と驚くべき一致を示し、海水主要成分の均一性を如實に表わしている。

ベントナイトの膨潤度に関する二・三の知見

小野宗三郎・渡邊 武彦

ベントナイトの膨潤現象の原因につき知見を得る如き實驗結果を得たるにより報告す。

供試ベントナイトは新潟縣産及北海道産のもので、本報文にては代表として新潟縣産のものにつき得られた結果を述べる。

1. 膨潤度の測定方法：本實驗に用いたる方法は、内容 30cc の目盛及栓付圓筒を用い、之に

N/4 食鹽水20ccをとり、次に試料 0,500g を秤取振盪充分懸濁せしめたる後、靜置、平衡に達したる時の容量を1g當に換算せる値を以て膨潤度を表わす値とした。

本法に依る値は他の膨潤度測定法による値とも平行關係があり、便宜的な方法として充分なるものと考えられる。

2. ベントナイトの熱處理による膨潤度の變化：種々の溫度にて熱處理せる試料につき上記の方法にて測定せる膨潤度は第1圖 a の如くである。即 180°C 位迄の熱處理にては膨潤度は高まるか變化なきかであり、其以上の熱處理溫度にては膨潤度は漸次低下する。

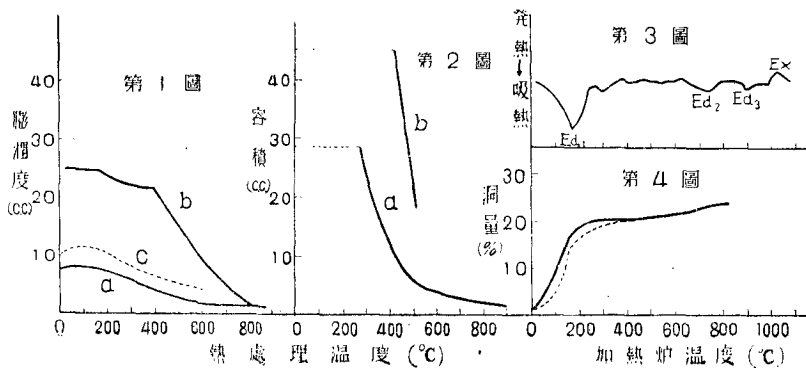
上の測定に於て、懸濁液を 100°C の湯浴中にて1時間加温する時は、第1圖 C の如く少しく膨潤度は上昇する。尙懸濁液をオートクレーブ中にて 140°C に加温するも、上記 100°C 加温の時と大差なかつた。

3. 熱處理ベントナイト懸濁液に對する超音波の影響：徑30耗の圓筒内に N/4 食鹽水20cc 及試料 0,500g を採取、振盪懸濁せるもの對し、800KHz の超音波を1時間照射させたる後、上記の目盛圓筒に移し膨潤度を測定せる結果は第1圖 b の如く同圖 a に比して一般に膨潤度の著しき上昇を示す。即 180°C 處理迄の物にては未熱處理物の場合と同等又は其以上の膨潤度を示し、之より以上の熱處理溫度では漸次膨潤度は低下し、400°C 處理の物と 500°C 處理の物との間で顯著な低下を示し、800°C 以上の處理物にては膨潤度の上昇を全く認め得ない。

次に超音波を各熱處理物の蒸溜水中の懸濁液に照射したる後、N食鹽水を加へ N/4 となし、1g當の容積を求むれば、第2圖 b の如くなり、400°C 處理迄の物では期かる方法では差がないが、500°C 處理により顯著に膨潤性が低下することが判る。尙同圖 a は蒸溜水中にて充分膨潤せしめたる後、N食鹽水を加え N/4 にしたる場合の1g當の容積を求めたるものにして、超音波の作用により N/4 食鹽水中に於けると同様に膨潤性が上昇してゐる。

上の結果より、Na⁺ イオンの爲に試料固有の膨潤能力が發揮出來なかつたのを、超音波が之を充分發揮せしめたのではなく、超音波は膨潤能力増大効果を生ぜしめ得る事が判る。

斯る効果が超音波の如何なる種類の作用に基すくものであるかを調べたが、150 耗 Hg 以下の氣壓では、斯る効果が現われないことより、超音波の作用は Cavitation に基すく機械的作



用を伴ふ熱作用であつて、其結果として熱處理により膨潤能力の低下せる物に對して、その能力恢復効果を生ぜしめるに止らず、新に膨潤活性點を生成せしむる如き膨潤能力増大効果を生ぜしめる。

4. 熱示差分析曲線及加熱減量曲線：爐の加熱速度 $12 \pm 2^\circ\text{C}/\text{分}$ にて測定せる電氣透析試料の熱示差分析曲線及加熱減量曲線は、夫々第3圖及第4圖に示す如くである。

第3圖を見るに、ベントナイトには3つの吸熱の谷と一つの發熱の山がある。而して第一の吸熱に關係ある脫水が完了し第二の吸熱に關係ある構造水の脱出の始まる限界が 450°C 附近にある如くである。此の點は各種のカチオン置換ベントナイトの加熱減量曲線を比較するとき、 450°C 附近以上の部分では置換イオンに依る差殆んど無きも、それ以下にてイオン置換物は水素ベントナイトに比し、其減量速度が第4圖點線の如く小になることから推定される。尙第1圖及第2圖より明かな如く、第一の吸熱に關係ある脫水により相當著しい膨潤度減少を示すが之は其後の超音波處理により略可逆的に恢復されている。又上の推定に従えば、 500°C では既に第二の吸熱に關係ある脫水が始まつていると考えられる。實際に 500°C 處理物はそのまゝにては搖變性ゲルを作り得なく成つてゐる。又 450°C 以上で第二の吸熱過程が起つた部分では、超音波の膨潤度増大効果がなく成ると考えれば、 $400, 500^\circ\text{C}$ 處理物間に超音波効果の大差の起るのがよく了解される。更に溫度が高くなるに伴い超音波効果が減少して行き、 800°C 處理物では第二の吸熱過程が完了し、膨潤性を完全に失うと同時に超音波の効果も現われなくなる。

反應管内溫度分布に関する研究(續報)

兒玉信次郎・福井謙一・川崎明裕

前報(化研講演會，昭和22年11月23日，京都：化研講演集，第16輯)に於て外部より冷却(又は加熱)媒體により，冷却(又は加熱)を行う流動法長管式反應管内部の溫度分布式を與え，反應流體の流速によつて反應管内最高(又は最低)溫度が如何に變化するかを論じた。前報に於ては反應管中心軸上の溫度分布式 $\theta_z(x)$ の形を與え，又この函數は或る x にて極大値 $(\theta_z)_{\max}$ をとり，この値は流速 v によつて異り，又 $(\theta_z)_{\max}$ と v との關係曲線は或る v にて曲率半徑の値極小となる。この v の値を v_{crit} と名づけた。即ち v が v_{crit} より小なる間は $(\theta_z)_{\max}$ は殆ど直線的に増大するが， v が v_{crit} より大となれば最早 $(\theta_z)_{\max}$ は v に殆ど無關係に一定となる。一定の化學反應を行わしめる場合，或は條件に於て流速を増加せしめたとき反應管内の最高溫度が著しく上昇するか，或は殆ど上昇しないかは實驗室的にも，又工業的にも極めて重要な事である。之を實驗によつて求めるには多數回の實驗を繰返さねばならぬ。依て之を計算によつて大略の判定が下せられたならば至極便利というべきである。そこで問題は結局 v_{crit} の値を R ,