

の試験管に容れ恒温槽中に固定し重液に試料を浮かせておき、約  $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  で温度を上げていつて沈みはじめる温度及び完全に沈めた状態から温度を下げて行き、浮きはじめる温度を  $0.1^{\circ}\text{C}$  目盛の寒暖計でよんで、前記の温度係数から試料の比重を求めた。この方法の測定誤差は大體  $\pm 0.15^{\circ}\text{C}$  である。棒状の試料を標準にとると徐冷試料は  $6.8^{\circ}\text{C}$  の低い所で、急冷試料は  $3.5^{\circ}\text{C}$  高い所で重液と比重が一致する。急冷試料と徐冷試料とでは約  $10^{\circ}\text{C}$  の差を示し  $0.1^{\circ}\text{C}$  目盛の寒暖計を用いれば充分正確簡單且つ迅速に比重を測定出来ることが判つた。

(昭和 24 年 7 月 9 日 受理)

## 23. ガラス中の泡について (第1報)

### 一般的考察

嶺 正 男, 小木 正 路

1) 緒 言 ガラスは一定の熔融點を持たず、最高熔解温度に於いても  $10^{22}$  cgs 程度の高粘度であるため、ガラスの實際的な熔解温度と云うのは實用上差支えない程度に泡が無くなる温度を以つて言い表わすほか方法が無い。しかるに原料の分解によつて1500倍近くの大量の氣體を發生するし、耐火物容器の壁からも氣泡が出て來てそれ等の一部は溶解し、又細かい泡の形でガラス中に含まれガラスから氣體を完全に脱くことは事實上不可能である。このような氣體はガラスの性質に對して重大な影響を及ぼす。又ガラス製品中の泡の大きさ・形・分布等は熔解及び成形中のガラスの變化の履歴をしらべる手がかりとなる。ガラス中の泡について研究するために先づ泡の大きさ及び形を支配する基本的事項を考察する。

2) 熔融ガラスの冷却に伴う泡の收縮 ガラスの熔融温度  $T_L$  は普通  $1700\sim 1800^{\circ}\text{K}$ 、凝固する温度  $T_S$  は約  $500^{\circ}\text{K}$  であるから近似的に (1) ガラス中の泡内の氣體は大氣と平衡を保つていとし、(2) 冷却中氣體はガラスに溶解しないと考えると  $T_L$  から  $T_S$  まで冷える間に泡の體積は  $T_S/T_L \sim 1/2$  に、従つて直径は約 0.8 倍に收縮する。 $T_S$  でガラスが凝固して自由に收縮出来なくなるので、 $T_S$  以下のガラス固有の體膨脹係數 ( $\sim 3 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ) による收縮を無視すると  $T_S$  から更に室溫  $T_R$  ( $\sim 300^{\circ}\text{K}$ ) まで冷える間には泡の大きさは殆ど變らない。即ち室溫まで冷えても 熔融時の直径の約 0.8 倍になるだけである。

3) ガラス製品中の泡内の壓力 凝固温度  $T_S$  でガラスの液體的な自由收縮が止まるので、それから室溫  $T_R$  までの間に泡内の氣體は次第に稀薄になり、室溫に於いては  $T_R/T_S \sim 1/3$  氣壓の減壓になつている。逆に室溫のガラスを加熱して行くと軟化點の稍下からそれまでの約 5 倍の異常膨脹を始める現象は、ガラス中の氣體の膨脹を考慮に入れるとある程度定量的に説明出来る。

4) 泡の上昇運動 深さ  $h$ (cm) の熔融ガラス中に半径  $r$ (cm) の球形の泡があり、これが表面に浮上つた場合に半径  $r_0$ (cm) になるものとする。大氣壓を  $P_0 (= 1.013 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2)$ 、熔融温度に於けるガラスの密度を  $\rho$  ( $\sim 2.2 \text{ g/cm}^3$ )、泡内の氣體の密度を  $\rho_0$  ( $\sim 0.00025 \text{ g/cm}^3$ )、

表面張力を  $\sigma$  ( $\approx 300 \text{ dyne/cm}$ ), 重力の加速度を  $g$  ( $= 980 \text{ dyne/g}$ ) とすると  $r$  と  $r_0$  の間には(1) 式の関係がある.

$$r_0^3 \left( P_0 + \frac{2\sigma}{r_0} \right) = r^3 \left( P_0 + \frac{2\sigma}{r} + \rho_g h \right) \dots\dots\dots (1)$$

これを  $r$  について解けば表面に浮上つたとき半径  $r_0$  になる泡の, 深さ  $h$  の所に在るときの半径が求められるが, 3 次方程式の解は複雑で實用に適しないので  $h$  について解くと直径 0.1 mm 乃至 1cm の泡は深さ 1m, 60cm 及び 30cm の所から浮上つた場合, その直径が夫々約 2, 4 及び 6 % 大きくなると云う結果が得られる. 又例えば深さ 50 cm の所に在る直径 1 mm の泡については  $P_0 \sim 1.1 \times 10^6$ ,  $\rho_g h = 1.1 \times 10^5$ ,  $2\sigma/r = 1.2 \times 10^4 \text{ dyne/cm}^2$  で夫々大きさの程度が違い, 泡の上昇速度  $v$  に関する Stokes の式

$$v = \frac{2}{9} r^2 \frac{g(\rho - \rho_0)}{\eta} \dots\dots\dots (2)$$

(但し  $\eta$  は熔融ガラスの粘度. 熔融温度に於いて約 100 c.g.s.)

についてヘッド及び表面張力の項を考慮に入れて計算すると, 深さ 1m の所から浮上つた場合表面附近では  $v$  が約 10% 増加すると云う結果になる. 即ち(1)式に於ける泡内の氣體の壓力の内ヘッド及び表面張力の項は普通の場合には考慮に入れなくても殆ど差支え無いが, 特別な場合として真空中でガラスを熔融する場合の泡の脱出速度はヘッドの項が特に効いて来る.

5) 微小な泡 次に顯微鏡的或はそれ以下の微小な泡では(1)式右邊によりその舉動は殆ど表面張力の項のみに支配される. 例えば直径 0.01mm の泡では  $2\sigma/r = 1.2$  氣壓, 泡の内容物を假に  $\text{CO}_2$  とし高壓の  $\text{CO}_2$  に接するガラスの表面張力が假に常壓の空氣に接する場合と同程度であるとして計算すると直径約  $2 \times 10^{-7} \text{ cm}$  で泡内の  $\text{CO}_2$  の密度が熔融ガラスの密度と同程度になり, このような状態に近づけば氣體は分子的に溶解しているものと考えて差支え無い. 微細な泡には(2)式より明らかな如く浮力は最早作用せず, 直径  $0.1 \mu$  以下の泡は2個が合一しても表面積が減少しないので, 融液の表面張力では寄集つて大きな泡に發達する事が出来ない. 一般に小さい泡程變形に對する抵抗性が強くなり, ガラスを成形する際大きな泡に比べて變形を受け難い.

6) 結 言 これ等の基本的事項の考察に基いて成形中のガラスの變化を推察する手段として, 泡の大きさや形をしらべた結果は次報以下に報告する.

(昭和 24 年 7 月 9 日 受理)

## 24. ニトロナフタリンヂスルフオン酸の Béchamp 還元について

新 宮 春 男, 松 下 秀 夫

Béchamp 法によるニトロ基の還元に関しては古くから相當詳細に研究されており, 一般に定量的收率を以て還元が行われるものである. 然し乍ら, 化合物の種類によつては屢々還元