

22. 重液法によるガラスの比重の測定 (第1報)

K₂HgI₄ 溶液の性質

嶺 正男, 山手 有, 秋山豊實

緒 言 ガラス工場で作られる製品の品質を管理するために簡単迅速且つ正確に測定出来る方法があれば都合が良い。著者等はこの目的のために重液法によつてガラスの比重を測る方法に就いて出来るだけ入手しやすい薬品で、しかも水溶液で使える重液を作り如何なる方法によれば最も品質管理に便利であるかと云うことを明にするために研究を行つた。

實 験 比重3程度の重液には KI と HgI₂ の錯鹽の水溶液がある。これは KI と昇汞があれば簡単に作ることが出来る。KI の水溶液に昇汞の結晶を加えると直ちに反應して赤色の HgI₂ の結晶が沈澱する。この結晶は水に溶けないが KI の水溶液には容易に溶解して K₂HgI₄ の溶液が出来る。一定濃度の KI 溶液に計算量の HgI₂ を溶解させて蒸發乾涸するとこの錯鹽の結晶が得られるが、これは潮解性が強く取扱いに不便なので筆者等は差當つて結晶を特別に取出すことはせず、飽和に近い一定濃度の KI 溶液に正確に秤量した HgI₂ を溶して重液をつくり、加えた HgI₂ の量をもつて重液の濃度を表わすことにした。KI 58.3g を含む水溶液 100g に正確に秤量した HgI₂, CHgI₂ (g) を溶解させて作った重液の比重 d は、CHgI₂ = 30~90g の範圍で近似的に (1) 式で表わされることが判つた。

$$d = 1.725 + 0.0089 (\text{CHgI}_2) \dots\dots\dots (1)$$

濃度 CHgI₂ = 78.1g でこの濃度の溶液中にある KI に対して計算量の HgI₂ が加わつたことになりこれ以上では HgI₂ が過剰に、これ以下では KI 過剰になつている。次に濃度 CHgI₂ = 89.8, 87.2, 78.2, 66.3g に相當する重液について比重 d の溫度 t(°C) に依る變化を調べた結果、いずれの場合も (2) 式の關係があることが判つた。

$$d = d_0 - kt \dots\dots\dots (2)$$

但し d₀ は各重液の零度に於ける比重を示す。即ちこのような重液の比重の溫度係數 k はこの程度の濃度及び溫度範圍では略一定とみなされ、その値は 1°Cにつき 0.0012 である。この重液を用いて某工場のガラス製品について測定した例をゲールサツク法で測定した結果と比較して第1表に示す。

第1表 ガラスの比重の測定例

試料	ゲールサツク法	重液法	重液溫度 °C	溫度差 °C
徐冷	2.5016	2.5009	24.75	-6.75
棒狀	2.4919	2.4918	31.50	0
急冷	2.4876	2.4876	34.97	+3.5

この試料ガラスはアルカリ約17%, CaO(約6%のソーダ石灰ガラスで全部同一の割合によつて猫つぼで熔かしたものである。測定には (CHgI₂ = 88.3g) の重液を使用した。重液を徑約20mm

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°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°C の低い所で、急冷試料は 3.5°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°C の差を示し 0.1°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°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 $P_0 (= 1.013 \times 10^{10} \text{ dyne/cm}^2)$ 、熔融温度に於けるガラスの密度を ρ ($\sim 2.2 \text{ g/cm}^3$)、泡内の氣體の密度を ρ_0 ($\sim 0.00025 \text{ g/cm}^3$)、