

二酸化チタンの還元 (第1報)

(日本鐵鋼協會 第6回講演大會講演)

梅津七藏

INVESTIGATION ON THE REDUCTION OF TITANIC OXIDE.

By Shichizo Umezū.

SYNOPSIS. Reduction tests on pure titanic oxide with hydrogen, carbon monoxide and solid carbon within or without the stream of nitrogen gas were carried out under the same procedure.

At first, the author quoted the leading conclusions that have previously been proposed about this problem and gave a brief discussion.

The range of temperature of 400°-1,200°C and 700°-1,200°C was adopted respectively for the reduction in the case of hydrogen and carbon monoxide gases, and pure solid carbon. The pure carbon being prepared by the ignition of purified sugar carbon in the current of dry chlorine gas.

From the results obtained, it was shown that the reduction of precipitated titanic oxide began at above 400°C with hydrogen and carbon monoxide gases, and above 500°C with solid carbon. Higher the temperature of reduction and longer the duration, the higher percentage of reduction resulted. And the rate of reduction was retarded following to the order as C, H₂, CO in the higher temperature, H₂, CO, C in the lower and C, CO, H₂ in the intermediate. Among the varied physico chemical properties of the reduced products the formation of nitride was clearly observed. The colour of these products changes generally with respect to their reduction-gradients.

The author has also determined the any kinds of lower oxides to be produced and gave the suitable analytical procedure for their determination.

- I. 緒言
- II. 二酸化チタン還元に対する従來の諸見
- III. 實驗
- 1) 水素瓦斯に依る還元。 (i) 實驗裝置及方法。
(ii) 實驗結果。
- 2) 一酸化炭素に依る還元。 (i) 實驗裝置及方法
(ii) 實驗結果。
- 3) 固形炭素に依る還元。 (i) 實驗裝置及方法。
(ii) 實驗試料の準備。 (iii) 空試驗結果。 (iv) 實驗結果。 (v) A 試料に對する實測値と分析推算値との脱酸素比較。 (vi) B 試料に對する實測値と分析推算値との脱酸素比較。 (vii) 炭素還元劑の多寡による窒素瓦斯の影響。
- IV. 還元劑に依る還元比較
- V. 還元後の試料に就て
- 1) 試料ノ色澤。
- 2) 灼熱増量より考察せる低級酸化物の存在狀態。

- (i) 化學天秤に依る灼熱増量變化。 (ii) 熟天秤に依る灼熱増量變化。
- 3) X 線的硏究。

- VI. 還元試料分析法
- VII. 實驗結果に依る結論

I. 緒言

本邦砂鐵鑛の諸還元試驗に依りて先づ第一に酸化鐵が還元せられると同時に第二に其含有する二酸化チタンの還元如何は當然考慮す可き問題である。

事實二酸化チタンは其圈境如何に依りては其還元と同時に亦諸種の化合物を構成して少なからず冶金學上の諸影響を起因せしむるものである。

其還元程度は還元劑、溫度、時間及還元狀況に

支配せられる事多く時には非常なる相違を生じ亦其及ぼす影響に於ても其趣を異にする點が多い。抑も今日砂鐵鑛の研究上此の二酸化チタン單獨の諸性質を明白にする事が最も肝要であるのは敢て贅言を要しない。

特に熔鑛爐砂鐵製鍊に於ては其變化如何は製鍊鑛滓及銑鐵等に多大の影響を與へると共に其操作上に異なる點あるものと考察せらる。従つて著者は純二酸化チタン還元變化に依りて起因する諸現象と其結果を觀察して其理由と經路とを知つて置く事は砂鐵研究の諸問題に於ても亦實地作業に對しても極めて有意義なることを信ずるが故に純二酸化チタンの理論的諸性質を明白にする事に勉めたのである。

先づ二酸化チタンが加熱溫度に依る化學的性質に於ける酸類の影響¹⁾は大體に於て明白にする所ありたるを以て本報告に於ては熔鑛爐製鍊に對し最も密接なる關係を有する反應即ち還元劑として水素瓦斯、一酸化炭素瓦斯、及固形炭素等に依る理論的還元程度及其結果等を極力探究し且つ其試料の還元程度に依る固相間の状態を簡明にし是れを公表して諸賢の御指導を仰ぐ次第である。

II. 二酸化チタンの還元に對する從來の諸見

本邦砂鐵鑛の如く其大部分がチタン含有鐵鑛であつて且つ其量が少くとも5%以上を有するものに對しては目下の處二酸化チタンの諸影響を無視する事は絶対に出來ないと思はれる。特に砂鐵鑛製鍊に於て第一に考へられる事は二酸化チタンの還元である其還元と云ふ事に就ては1840年今より約91年前に於てC. Kersten氏²⁾が唱へて以

來 J. H. L. Vogt氏¹⁾、O. Freiherrn氏²⁾、C. Winker氏³⁾、Ruff氏⁴⁾、E. Newberg & J. N. Pring兩氏⁵⁾、M. Billy氏⁶⁾、Freiderich u. L. Sittig氏⁷⁾、A. Stansfield & J. A. Morrison兩氏⁸⁾、G. Rude氏⁹⁾、C. W. Carstens氏¹⁰⁾、等の多くの人に依りて論述せられ此れに對する種々なる説がある、然るに其等の説は區々として其の信賴すべきものなく遺憾ながら其詳細なる結果の發表は殆んど見ない、就中 M. Billy氏は1921年に二酸化チタンの還元道程に就て $TiO_2 \rightarrow Ti_3O_5 \rightarrow Ti_2O_3 \rightarrow Ti_3O_4 \rightarrow TiO \rightarrow Ti$ なる階梯を取つて順次其等の化合物に還元し其等各酸化物の色澤に於て可成詳細なる説を唱へて居る。而し G. W. Mellor氏¹¹⁾ 著書或は其他此種の著書の序説にもある如く一般に TiO (Monoxide) Ti_2O_3 (Sesquioxide) TiO_2 (Dioxide or Titanic acid)、 Ti_3O_5 (Trioxide or per titanac acid) の4酸化物の外に Ti_7O_{12} なる酸化物等が記載されて居る。

以上は現今普通知られて居るチタン酸化物であつて二酸化チタン(TiO_2)は最も安全なる酸化物で天産チタン原料は悉く此の形態に屬し砂鐵鑛中のチタンも亦此の形態¹²⁾をなす、先づ標準酸化チタンと見るべきものである、是に對して TiO 、

1) Stadier over slaggen. I. Bihang till K. S. V. Ret-Acad, Hand 9. No.1 55~57 (1884)

2) Ann. chim. 273 (1887) 228

3) Ber. deutsch. chem. Ges. 23, (1890) 2624

4) Z. anorg. chem. 82, (1913) 393

5) Proc. Roy. Soc. series A. 92, (1916) 276

6) Ann. chim. V. 16, (1921) 5

7) Z. anorg. Chem. 145, (1925) 128

8) Trans. Roy. soc. Can. May. (1926)

9) Z. anorg. Chem. 164, (1927) 341

10) Z. Krist. (1928)

11) Comprehensive treatise on inorg & theor. chem. V. VII.

12) 鐵と鋼 第16年 第3號

1) 商工省報告、昭和3年第2回報告1~3頁; 同年第3回報告27~51頁

2) Ann. phys. chim. 49, (1840) 229

Ti_2O_3 を低級酸化物と稱し TiO_3 の如きを過酸化物と稱して居る低級酸化物の中 TiO は微弱鹽基性であるが Ti_2O_3 は顯著なる鹽基性を有し特色ある鹽¹⁾ を作る二酸化チタンは時に微弱鹽基性の作用をなすことあれども通例酸として働きチタン酸鹽を作る、三酸化チタン (Ti_2O_3) はチタン鹽溶液に過酸化水素を加へて現はる、橙黄色化合物に匹敵する酸化物であつて、通例6價と信ぜられるけれども M. Billy 氏²⁾ 近年の研究に依ると5價 (Ti_2O_5) とするが正しいかとも考へられる、其何れにしても此の酸化物はチタン化合物の定性反應に (稀に定量反應に) 重要なものにて冶金化學上に出現することは將來も恐らくなからうと考へる、尙以上4種の酸化物の他に Ti_3O_5 , Ti_3O_4 及 Ti_7O_{12} 等の酸化物を區別されたる例が前記文献上にもあるが是等は前述酸化物の中間酸化物に過ぎず、就中 Ti_3O_4 に就ては Titanosic oxide 或は Titano-Magnetite と謂ひ $TiO \cdot Ti_2O_3$ 或は $Ti(Ti_2O_2)_2$ 又は $O \cdot TiO \cdot TiO \cdot TiO$ なる化學式³⁾ を示し Lacroix. A. 氏⁴⁾ は礦物學上に於て Magnetite の一部の Fe_2O_3 が Ti_2O_3 に置換されたるものと云ひ $FeO \cdot Fe_2O_3 \rightarrow FeO \cdot xFe_2O_3 \cdot yTi_2O_3$ なる式を示して居る、然し要するに此の3種は低級酸化物の別型に屬するもので是等の種々なる組合せによりて斯かる組成を想像すれば必ずしも架空の構造とは謂ふ可きでないと思はれるが目下の處斷定したる説はないと思ふ。

以上酸化チタンに就て特に其の低級酸化物の製造方法及性質に就ては種々なる説がある M. Billy 氏は金屬チタンが $900^\circ C$ 乃至 $1,000^\circ C$ の溫度に於て二酸化チタンより其の酸素を奪つて低級酸化物 (Ti_2O_3) を作り又 $1,400^\circ C$ 乃至 $1,500^\circ C$ に於て低級酸化チタン (Ti_2O_3) の酸素を奪取して TiO を生ずると云ひ、同氏は亦二酸化チタンを $900^\circ C$ 乃至 $1,700^\circ C$ に熱して水素瓦素で還元して僅に Ti_3O_5 まで還元した、而して其の色は Dark blue で二酸化チタンと低級酸化物 (Ti_2O_3) との混合物であると考へた。

C. M. Anson & At. Powell 兩氏¹⁾ は二酸化チタンを $1,000^\circ C$ 乃至 $1,100^\circ C$ に熱して一酸化炭素瓦斯にて還元し Ti_3O_5 を作つた從つて A. Stansfield & J. E. Morrison 兩氏²⁾ は二酸化チタンを $1,200^\circ C$ に熱した炭素管に入れて一酸化炭素瓦斯氣流を通して Ti_3O_5 を作り $Ti_3O_5 - CaO - SiO_2$ 系の考察をなして居る、然るに恐らく $TiO_2 + Ti_2O_3$ として實際は Ti_2O_3 の影響を探究したるに過ぎないかと思はれる。低級二酸化チタンの單獨分離は TiO 二酸化チタンとの中間に位する丈 TiO よりも一層困難であると考へられる、然し是に該當するイオン及鹽類は比較的安定であつて其の特性は化學分析及製造工業に屢々應用せられ最近最も好く知られたる低級酸化チタンの一つである。

而して冶金學上に於ては鹽類の呈する諸反應は殆んど無用であつて、酸化物其物の性質に關しての知識を吾人は渴望するのであるが、憾むらくは此の酸化物に就て知られて居る事實が至つて乏し

1) Comprehensive treatise on inorg. & theor. chem. Vol. VII.

2) Comp. rend. (1921), Chem. abs. 2596 (1921)

3) Brauns; (1892), Piccini & Marino; (1902)

4) Lacroix. A.; "Mineralogie de la France et de ces Colonies" Vol. 3. (1901-1909) 317

1) An investigation in the Metallurgical laboratories McGill University.

2) Trans. Roy. soc. Can. May (1926)

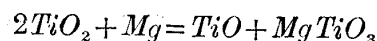
い。

チタンの含有する工業に於て此の種のものが特異の色を現はすことは既に早くから注意せられた所であつて熔融含チタン粘土に金属亜鉛を混じて還元すれば美麗なる紫色を出す事實を見、硝子にチタンを加へて塵亜鉛で還元しても又石灰とアルミナの硅酸鹽に 5 乃至 10% の二酸化チタンを加へたるものを亜鉛で還元しても同様の結果を得る事の報告に對し Berthier 氏は此の色を低級酸化チタン (TiO) に歸した事あれども實は Ti_2O_3 と考へる方が正しいと思ふ。

低級酸化チタン (Ti_2O_3) は比重、硬度共に TiO に及ばず色は黒色、紫色等人に依りて夫々異なつて居る、熔融温度は TiO よりも遙かに低い、酸に對する溶解度は略々二酸化チタンに等しいが弗酸には比較的容易に作用し熱したる王水及硝酸には若干酸化される疑がある。

TiO は最低級チタン酸化物であつて TiO が適當の手段に依りて還元生成¹⁾する事は明白である、然し是迄 TiO のみを單獨に作つた實例は充分確實でないが L. R. Brantly & A. O. Beckman 兩氏²⁾ は二酸化チタンが理論的 TiO になる様に金属チタンを混じて作つた例がある、其の他 Lawgier 氏 (1814) は二酸化チタンに油を混じて糊状とし炭素坩堝中に強熱すれば褐色の外殻を有する塊を生じ内部に黄色粒と共に帶青密質にして光輝ある針状の物質を有するこのものは TiO らしいと云ひ Rose (1844) 氏は二酸化チタンを過量の金属亜鉛と混じ坩堝中に熱して亜鉛の揮發する温度に達せしめたる残塊を鹽酸を以て所理し黒色

粉末を得たりこのものは低級酸化チタン (TiO) らしいと云ひ、又 König & Pfordten (1889) 兩氏は二酸化チタン (TiO_2) を金属ナトリウム、蒸氣を以て還元したるものは TiO と Ti_2O_3 の混合物なりと云ふ等の記録あり亦 Newberg & Pring (1916) 兩氏が二酸化チタン (TiO_2) を 150 氣壓の水素瓦斯中にて 2,000°C に熱し低級酸化チタン (TiO) を得た、亦 Billy (1921) 氏は二酸化チタンと金属マグネシウムとを混じ水素中に灼熱して還元を行はしめ空氣に觸れしめずして冷却し次で氷醋酸を以て處理したる残渣は褐色粉末状をなし、このものは TiO とチタン酸マグネシウムなる事を檢定した、而て此のものは灼熱増量等より還元反應を推定して



なるべしと推定せり。

以上は純粹二酸化チタンに對して極度の還元操作を施して結局金属チタンを得ずして低級チタンを得たる場合が多いと云ふ事に過ぎない。 TiO の色澤は褐色、赤褐色等の色が普通考へられて居る。質は極めて緻密で硬度は甚だ高くして其等物理的性質が金属チタンに極めて類似し 19 世紀の末 Moisson; Schneider 其他諸學者の實驗的區別及 Winkler 氏が通常用ひらるゝ各種還元劑は酸化チタンを金属チタン迄還元し得ずと斷定せし以前迄は TiO を金属チタンと誤認して居た人が多かつた様である。

思ふに金属チタンと二酸化チタンの間に前述せらるゝ如く相當堅固なる階梯の低級酸化物のある事は事實であつて、而も低級であればある程酸化物は酸類其他の試薬に侵され難い、又普通の溶液間に行はるゝ化學反應に於ては低級化合物程不安

1) 商工省報告、昭和 4 年 4 回 19~66 頁

2) J. Am. Chem. Soc. 52, (1930) 3953~3961

定である結果吾人は實驗の手段すら至つて乏しい譯で是等研究上の困難は多いのである。

III. 實 驗

1) 水素瓦斯に依る還元

(i) 實驗裝置及方法。本實驗裝置は今日迄施行し來れる砂鐵鑛還元の場合と相關連せしむる爲に可及的同一なる裝置を使用し、試料は化學的製法に依る純二酸化チタンの白色粉末を使用し、其の加熱には白金電氣爐を用ひ還元を使用すべき瓦斯洗滌裝置及其の配置等詳細は第1圖に於て示すが如くす。水素瓦斯の場合は第1圖中 A なるキット瓦斯發生裝置を用ひて直接發生水素瓦斯を圖示の洗滌裝置を通して洗滌し、精密度 1/100% を有する瓦斯メーターにて使用瓦斯量を調節し 1

時間 10 l 一定に通し試料は燃焼管の都合により 1.5 gr を磁製舟皿に精秤して所要の還元を施行した。

此の場合還元時間は 4 時間迄、還元温度は 300 ~ 1,200°C 迄であつて此各時間各温度にて得られたる還元後の試料に對し先づ物理的變化を考査し次に本試料中の低級酸化物中の全チタン量を分析的に定量して各試料の酸素還元率 (1) 及び原試料二酸化チタンが理論上全部一定の生成低級酸化物に成りたる際を 100 として其れに對する低級酸化物の生成割合 (2) を算出する事とした。

茲に於て低級酸化物中の全チタン量分析に就ては後章に於て詳述する如く其の研究結果 $TiO_2 + Ti_2O_3$, $Ti_2O_3 + TiO$, $TiO_2 + TiO$ なる各々の混

Fig. 1 水素瓦斯及一酸化炭素瓦斯に依る二酸化チタン還元裝置

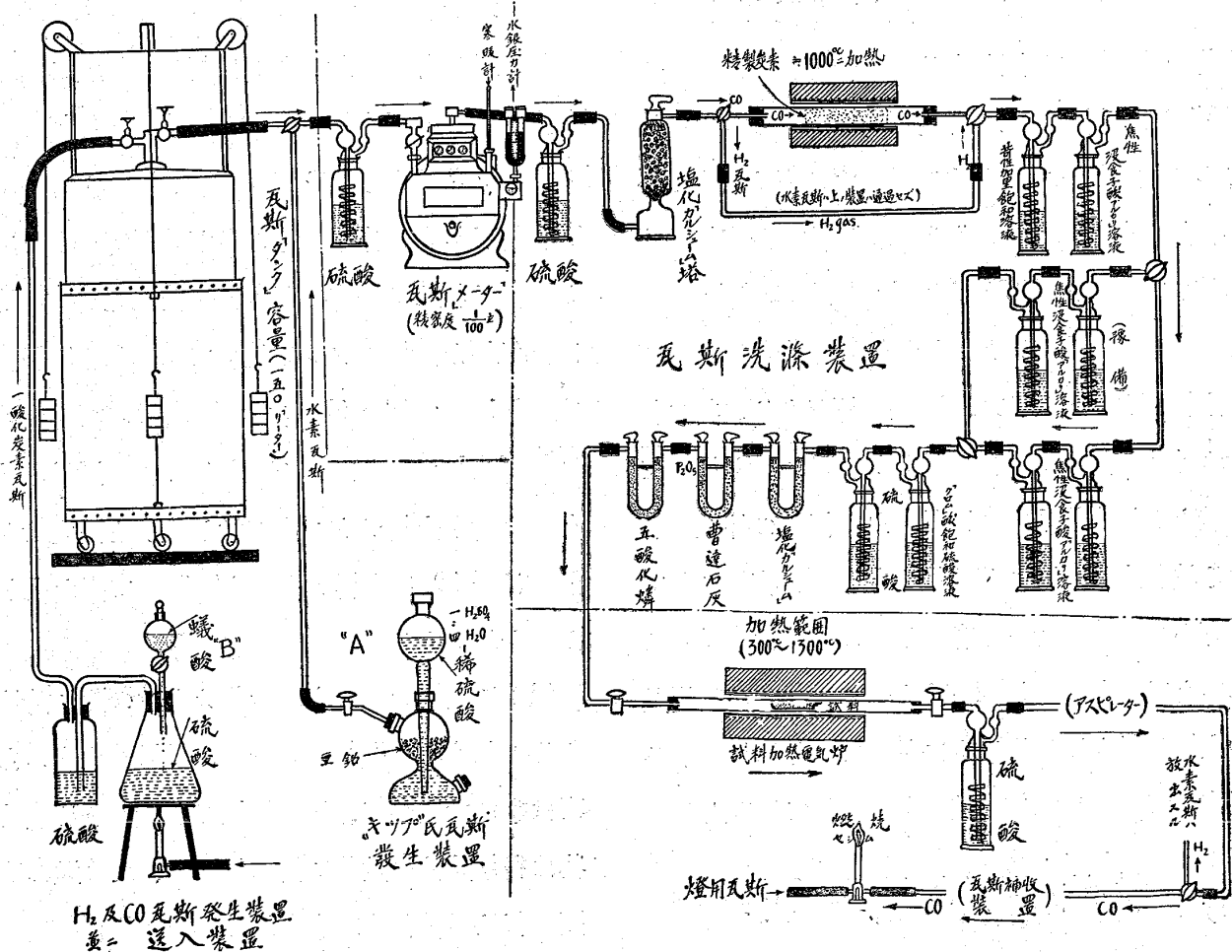


Table 1.

(水素瓦斯通過速度 $\cdot 10^4/hr$)

試料 番號	還元 溫度	還元 時間	試料重量	實驗後 重量	還元 減量	減量 %	分析結果			酸素 還元率	Ti_2O_3 還元率
							L.Ti	Ti_2O_3	T.Ti		
55	400°	0 hr	1.5000gr	1.4824gr	0.0176gr	1.17%	0.34%	0.51%	—%	0.14%	0.57%
54	"	0.5	"	1.4785	0.0215	1.43	0.41	0.61	—	0.17	0.67
20	"	1	"	1.4675	0.0325	2.17	0.46	0.67	59.14	0.18	0.78
65	"	2	"	1.4913	0.0087	0.58	0.23	0.35	—	0.10	0.40
53	"	3	"	1.4980	0.0220	1.47	0.27	0.40	—	0.11	0.44
51	"	4	"	1.4785	0.0215	1.43	0.34	0.51	—	0.14	0.57
52	500	0	"	1.4742	0.0258	1.17	0.41	0.61	—	0.17	0.68
48	"	0.5	"	1.4892	0.0108	0.72	0.41	0.61	—	0.17	0.68
19	"	1	"	1.4585	0.0415	2.77	0.46	0.67	59.49	0.18	0.74
46	"	2	"	1.4879	0.0121	0.81	0.27	0.40	—	0.11	0.46
47	"	3	"	1.4825	0.0175	1.17	0.41	0.61	—	0.17	0.68
49	"	4	"	1.4874	0.0126	0.84	0.41	0.61	—	0.17	0.68
64	600	0	"	1.4885	0.0115	0.77	0.38	0.57	—	0.16	0.62
45	"	0.5	"	1.4712	0.0288	1.92	0.54	0.81	—	0.22	0.90
17	"	1	"	1.4340	0.0660	4.40	1.15	1.72	59.84	0.47	1.88
43	"	2	"	1.4714	0.0286	1.91	0.81	1.21	—	0.33	1.32
41	"	3	"	1.4826	0.0174	1.16	0.46	0.69	59.87	0.19	0.76
40	"	4	"	1.4754	0.0246	1.64	0.69	1.03	59.87	0.28	1.13
39	700	0	"	1.4716	0.0284	1.89	0.46	0.69	59.87	0.19	0.76
37	"	0.5	"	1.4711	0.0289	1.93	0.92	1.38	59.94	0.38	1.52
59	"	1	"	1.4732	0.0268	1.79	1.03	1.55	—	0.43	1.73
33	"	2	"	1.4729	0.0271	1.81	1.15	1.72	58.83	0.48	1.90
32	"	3	"	1.4660	0.0340	2.27	1.04	1.56	58.83	0.43	1.73
30	"	4	"	1.4654	0.0346	2.31	1.61	2.41	58.99	0.67	2.66
36	800	0	"	1.4684	0.0316	2.10	1.10	1.65	59.94	0.46	1.82
22	"	0.5	"	1.4395	0.0605	4.03	2.00	3.00	59.49	0.83	3.32
14	"	1	"	1.4556	0.0444	2.96	2.25	3.37	59.84	0.92	3.69
28	"	2	"	1.4422	0.0578	3.85	2.49	3.73	59.32	1.03	4.11
60	"	3	"	1.4502	0.0498	3.32	2.30	3.45	—	0.95	3.79
29	"	4	"	1.4656	0.0344	2.29	1.82	2.73	59.15	0.75	3.02
35	900	0	"	1.4533	0.0467	3.11	2.99	4.48	59.15	1.26	5.05
25	"	0.5	"	1.4155	0.0845	5.66	4.38	6.57	59.38	1.79	7.17
11	"	1	"	1.4229	0.0771	5.14	5.43	8.14	58.97	2.19	8.76
12	"	2	"	1.4134	0.0866	5.77	6.46	9.69	58.97	2.64	10.56
13	"	3	"	1.4209	0.0791	5.27	6.45	9.67	60.28	2.64	10.55
34	"	4	"	1.4313	0.0689	4.58	6.92	10.38	59.49	2.84	11.34
16	1,000	0	"	1.4168	0.0832	5.55	5.07	7.60	60.53	2.09	7.84
10	"	0.5	"	1.4148	0.0852	5.68	11.03	16.54	59.31	4.47	17.88
7	"	1	"	1.4216	0.0784	5.23	14.69	22.03	59.76	6.05	24.20
8	"	2	"	1.4240	0.0760	5.23	16.22	24.33	60.33	6.67	26.18
9	"	3	"	1.4202	0.0798	5.32	15.89	23.83	59.99	6.47	25.88
68	"	4	"	1.4165	0.0835	5.57	16.99	25.48	—	6.93	27.72
6	1,100	0	"	1.3958	0.1042	6.90	13.08	18.62	59.53	5.07	20.23
5	"	0.5	"	1.3822	0.1178	7.85	18.62	27.93	60.67	7.20	28.62
1	"	1	"	1.3697	0.1303	8.69	21.47	32.20	60.52	8.64	34.60
2	"	2	"	1.3482	0.1518	10.12	23.45	35.17	60.44	9.50	38.00
3	"	3	"	1.3533	0.1467	9.78	23.15	34.72	59.98	9.31	37.30
70	"	4	"	1.3911	0.1089	7.29	23.06	34.59	—	9.11	37.01
58	1,200	0	"	1.4062	0.0938	6.25	18.67	28.00	59.95	7.55	30.21
42	"	0.5	"	1.3695	0.1308	8.70	25.84	38.73	60.15	10.23	40.80
44	"	1	"	1.3605	0.1395	9.30	27.46	41.19	60.18	11.02	44.09
76	"	2	"	1.3366	0.1634	10.09	29.28	43.92	59.23	11.64	46.54
27	"	3	"	1.2877	0.2123	14.15	31.82	47.73	60.08	12.66	50.64
50	"	4	"	1.3181	0.1819	12.13	32.55	48.82	60.41	12.87	51.48

註 上表中 L. Ti としてあるは分析的に定量した四價以下のチタン(此の場合には低級チタン酸化物 Ti_2O_3) Ti を示し又 T.Ti は試料(實驗後)中の Total Ti である。各溫度に於て還元時間零の場合、還元率を示し置きたるは各溫度まで上昇に要した時間内に還元する量である。

和する場合に適用せらるゝを確定し本實驗範圍に於ては二酸化チタン + 低級酸化物 (Ti_2O_3) なる事を各方面より實證して考察せり。

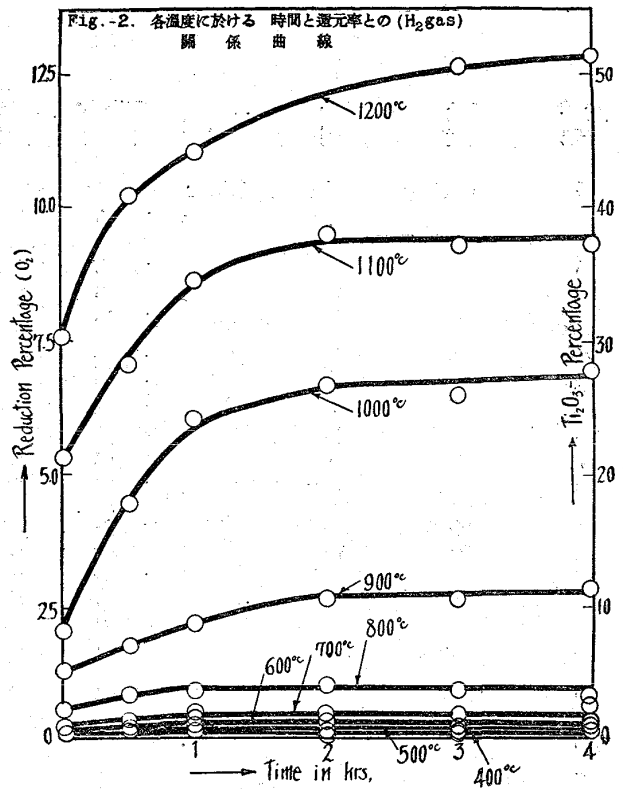
(1) の計算法は分析結果による Ti_2O_3 % を實際の Ti_2O_3 量に換算しこの算出せる Ti_2O_3 量より逆に脱酸量を算出し其れを原試料二酸化チタン中の全酸素量にて除したるものを以てす。

(2) の計算法は原試料二酸化チタン量が全部理論的に Ti_2O_3 に成る可き量を以て分析に依り算出せる實際の Ti_2O_3 生成量を除したるものを以てす。

(ii) 實驗結果。本實驗結果は第1表に於て明なるが如く其の實驗後の重量に於ては本試料が化學的製法に依る微粉末を直接使用したるため、加熱處理せらるゝ際濕分或は化合水等を發散し、之と共に多少の微粉末も機械的損失を免れず實際の脱酸量に比して其の實驗後の減量一般に多く本實驗は極力それ等操作上の點に對して充分なる注意を拂ひ可及的の一定を期したるも絶対に此の誤差を防止する事能はず、殊に低溫度にて甚だしく $800^{\circ}C$ 以上に於ても 1~3% の差を生ずるものあり、従つて脱酸量の計算は實驗後の重量變化に信頼せず前述の如く還元後の試料に對する分析結果に依り總て各試料の全チタン量及び低級酸化物中の全チタン等の分析結果より逆に脱酸量を求めたるものである。

而て原試料中の濕分及化合水等の原試料を豫め本實驗溫度の範圍に加熱して其の約 3.4% 含有するを知り各試料に於て總て之を考慮したる實際の二酸化チタン量に依つて計算した。

第2圖曲線は前記計算に依る脱酸量と低級酸化物即ち Ti_2O_3 生成量を各溫度に於ける時間と還



元率との關係を示せるものにして是によりて明白なるが如く、純二酸化チタンの水素還元は一般に高溫度並に長時間に於て其の最大還元率を示す。然るに還元溫度 $800^{\circ}C$ 以下に於ては一般に還元量極めて少なく、且つ時間に依る影響も甚だ僅少である $300^{\circ}C$ 以下に於ては殆んど還元を認めず、 $400^{\circ}C$ に於て初めて僅かなるも還元を開始する、 $500^{\circ}C$ に於て最大 0.18%、 $600^{\circ}C$ に於て 0.47%、 $700^{\circ}C$ に於て 0.67%、 $800^{\circ}C$ にて 0.92% の酸素還元率なり、 $900^{\circ}C$ に於ては還元時間 2 時間迄は漸次時間に比例して増加しそれ以上時間増すも殆んど一定して 4 時間にして最大 2.44% の還元率を示すに過ぎず。

$1,000^{\circ}C$ 以上に於ては一般に急に還元率を増加し最初の 1 時間にて大部分還元し時間と共に次第に増加する傾向あれども 2 時間以上に於ては殆んど一定し其れ以上の時間に於ては僅少なる還元をなす。

但し、1,200°C の還元の場合に在りては最初 2 時間迄は比較的急なる還元を示し、それ以上の時間に對しては猶漸進的に其の増加を示す傾向あり、而して 1,000°C に於ける最大還元率は 6.93%、1,100°C にては 9.31%、1,200°C に於ては 12.87% の還元率を示す。

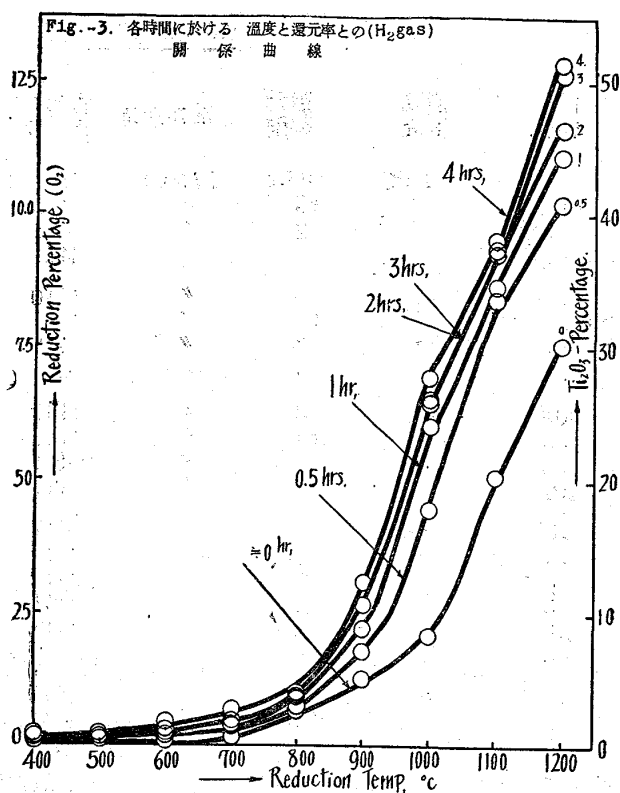
此の場合低級酸化物即ち Ti_2O_3 の生成量は全く以上の脱酸還元率に比例するものなるが 400°C に於て最大 0.57%、500°C に於て 0.68%、600°C に於て 1.13%、700°C に於て 2.66%、800°C に於て 3.02%、900°C に於て 11.34%、1,000°C に於て 27.72%、1,100°C に於て 37.01%、1,200°C に於て 51.38% を示し本實驗範圍の最大生成量が Ti_2O_3 として約過半を生じたるに過ぎず。

還元率と還元時間との曲線に於て時間零の場合の數値は實驗の都合上原試料二酸化チタンを還元する場合所要温度に達せしむるに要する時間中他瓦斯の影響を避ける爲めに常に還元瓦斯を通したれば其の温度と時間に比例して多少還元は行はる可く、其等の還元率を示すものにして即ち還元時間零に其の座標を定めたるに過ぎず、従つて所要還元温度迄の上昇に要したる時間は次の如し。

400°C	11 分	900°C	34 分
500°C	14 分	1,000°C	43 分
600°C	18 分	1,100°C	55 分
700°C	24 分	1,200°C	70 分
800°C	28 分		

以上の時間は本還元實驗を施行するに當り使用せし電氣爐の性質及實驗方法に支配せられるものにして以下何れの場合も同様である。又還元率の數値に於ては多少冷却の際に還元したる極めて微量のもの含量を示す。

還元温度と還元率との關係は第 3 圖曲線に於て明白なるが如く一般に 800°C 附近迄は勿論時間



の影響殆んどなく、還元率も僅少なる増加を示し其れ以上の温度に對しては明に急激なる其の増加率を示す亦温度の上昇と共に還元率は急増するが時間の關係は温度の上昇と共に一般に其の差を甚しくする事は明かである。

1,200°C 4 時間附近に於ては極めて僅少にして定量するに至らざれども TiO の生成を外觀試料に認めらる感ありたり。 Ti_2O_3 生成量の關係は全く以上と同一の傾向を示す。

2) 一酸化炭素に依る還元

(i) 實驗裝置及方法。是れは前記水素瓦斯に依る還元の場合と殆んど同様にて瓦斯洗滌裝置の一部及瓦斯發生裝置等に多少異にするのみである。發生瓦斯中極めて微量の酸素等を除去する目的で純蔗糖炭素の精製したるものを一旦 1,200°C にて一酸化炭素氣流中に焼き之れを磁製管内に封入し 1,000°C に加熱し瓦斯を通過接觸せしめて瓦斯中の酸素を一酸化炭素に變ずる如くし、焦性没食子

Table 2.

(一酸化炭素瓦斯通過速度 10^l/h)

試料 番號	還元 溫度	還元 時間	試料重量	實驗後 重量	還元 減量	減 量 %	分析結果		酸 素 還元率	Ti ₂ O ₃ 還元率
							L.Ti	Ti ₂ O ₃		
123	400°C	0 hr	1.500gr	1.4851gr	0.0149gr	0.99%	0.06%	0.09%	0.025%	0.10%
121	"	0.5	"	1.4981	0.0019	0.13	0.06	0.09	0.025	0.10
119	"	2	"	1.4999	0.0010	0.07	0.44	0.65	0.18	0.73
122	"	4	"	1.4993	0.0062	0.41	0.06	0.09	0.025	0.10
152	500	0	"	1.4910	0.0090	0.60	0.00	0.00	0.00	0.00
117	"	0.5	"	1.4474	0.0526	3.51	0.12	0.18	0.05	0.20
150	"	2	"	1.4713	0.0287	1.91	0.03	0.09	0.025	0.10
151	"	4	"	1.4173	0.0527	3.51	0.06	0.09	0.025	0.10
105	600	0	"	1.4512	0.0383	2.59	0.10	0.15	0.04	0.16
103	"	0.5	"	1.4678	0.0322	2.15	0.21	0.32	0.08	0.34
102	"	2	"	1.4640	0.0360	2.40	0.32	0.48	0.13	0.53
101	"	4	"	1.4660	0.0340	2.27	0.21	0.32	0.08	0.34
137	700	0	"	1.4596	0.0404	2.69	0.38	0.57	0.16	0.63
133	"	0.5	"	1.4452	0.0348	3.65	1.02	1.53	0.42	1.69
132	"	1	"	1.4431	0.0539	3.79	1.15	1.73	0.43	1.92
139	"	2	"	1.4375	0.0625	4.17	1.78	2.67	0.74	2.95
136	"	3	"	1.4488	0.0512	3.41	1.78	2.67	0.74	2.96
134	"	4	"	1.4406	0.0594	3.96	1.91	2.86	0.79	3.16
153	800	0	"	1.4397	0.0603	4.03	1.91	2.86	0.79	3.16
109	"	0.5	"	1.4422	0.0578	3.85	2.55	3.83	1.06	4.23
135	"	1	"	1.4271	0.0729	4.86	3.06	4.59	1.27	5.07
106	"	2	"	1.4252	0.0748	4.99	3.07	4.61	1.27	5.09
147	"	3	"	1.4339	0.0661	4.41	3.32	4.98	1.38	5.52
104	"	4	"	1.4232	0.0768	5.12	4.17	6.26	1.72	6.89
154	900	0	"	1.4299	0.0701	4.67	3.72	5.58	1.34	6.16
160	"	0.5	"	1.4136	0.0864	5.76	3.97	5.96	1.64	6.58
145	"	1	"	1.4232	0.0768	5.12	4.60	6.96	1.90	7.60
165	"	2	"	1.3945	0.1055	7.03	5.30	7.95	2.19	8.75
164	"	3	"	1.4040	0.0960	6.40	5.43	8.15	2.24	8.96
162	"	4	"	1.4147	0.0853	5.67	6.49	9.74	2.67	10.70
112	1,000	0	"	1.4295	0.0705	4.70	4.47	6.70	1.85	7.39
113	"	0.5	"	1.4159	0.0841	5.61	7.67	11.50	3.15	7.39
157	"	1	"	1.4183	0.0817	5.45	10.49	15.75	4.37	12.62
110	"	2	"	1.4054	0.0946	6.31	14.19	21.28	5.73	17.49
150	"	3	"	1.4060	0.0940	6.27	14.20	21.37	5.80	23.10
111	"	4	"	1.4020	0.0980	6.53	16.24	24.36	6.61	26.45
140	1,100	0	"	1.4212	0.0783	5.25	6.39	9.58	2.63	10.54
149	"	0.5	"	1.4006	0.0794	6.63	11.50	17.25	4.70	18.81
143	"	1	"	1.3937	0.1063	7.09	15.47	23.21	6.48	25.14
118	"	2	"	1.3990	0.1110	7.40	18.28	27.42	7.39	29.56
155	"	3	"	1.3787	0.1213	8.09	19.80	29.70	7.99	31.95
141	"	4	"	1.3753	0.1247	8.31	20.45	30.49	8.05	32.19
116	1,200	0	"	1.4031	0.0969	6.46	10.61	15.92	4.35	17.39
115	"	0.5	"	1.3794	0.1206	8.04	17.77	26.65	7.13	28.74
156	"	1	"	1.3598	0.1402	9.35	20.59	30.89	8.24	33.17
107	"	2	"	1.3506	0.1494	9.96	25.70	38.55	10.27	41.07
158	"	3	"	1.3444	0.1556	10.37	27.37	41.06	10.91	43.63
163	"	4	"	1.3418	0.1582	10.55	28.38	42.57	11.29	45.16

L.Ti 及 Ti₂O₃ に関しては Table. 1. と同様。

酸アルカリ溶液の能力を援助せしめ且つ苛性加里の濃溶液により瓦斯を洗滌し完全に炭酸瓦斯を吸収する如くす。

一酸化炭素瓦斯の製造は第 1 圖 (B) に於ける如く蟻酸を硫酸に依り分解して造り、之を 150%

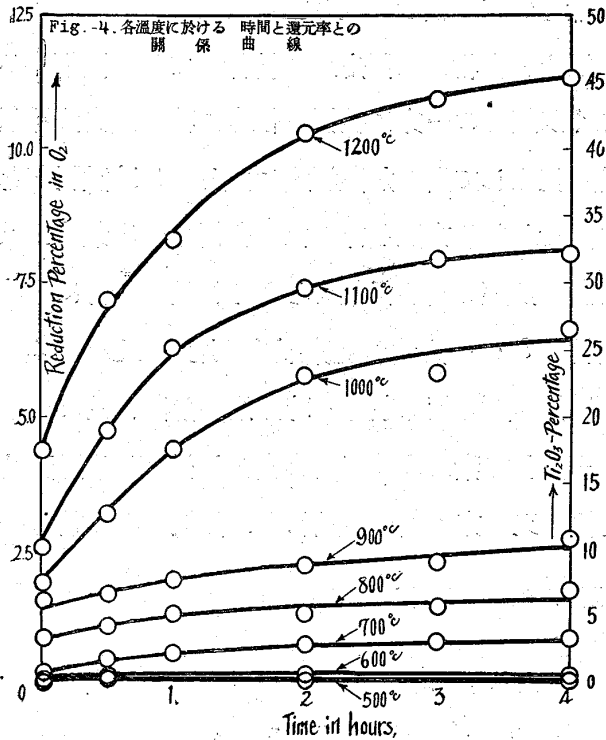
容量のタンクに蓄積し以下第 1 圖に圖解せる如き経路操作をなす。

試料及其の容器或は試料量、瓦斯使用量等は全く實驗 (1) の方法と同様である、亦還元溫度及時間等の範圍其の他操作上に於ても可及的同一條件

を保持せしむることに勉めた。

(ii) 実験結果。本実験結果は第 2 表に於て示すが如く求められたる測定結果に於ては前記理由の下に其の數値の計算方法及分析方法等は全く同一である。

第 4 圖曲線は各温度に於ける時間と還元率の關



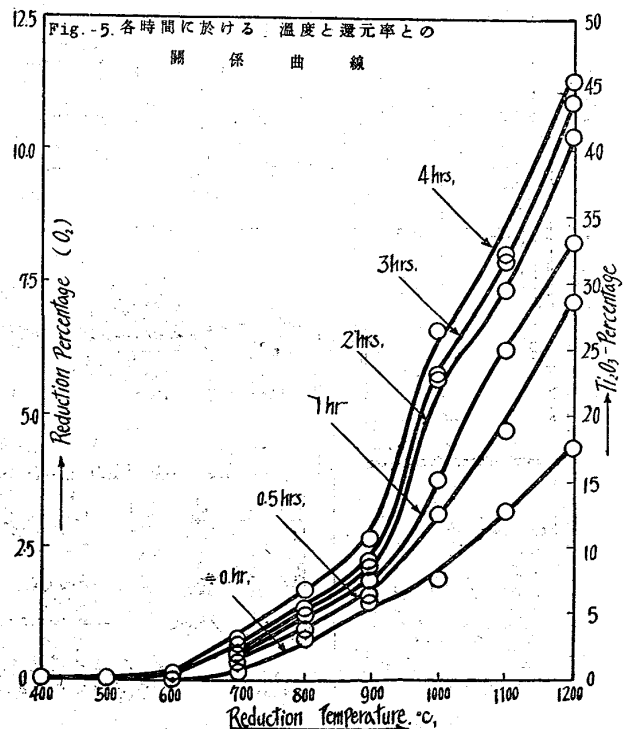
係を示せるものにて是れに依れば一酸化炭素の還元は少くとも 400°C 1 時間以後に於ては還元時間を増加するも僅かに低級チタンの特色たる青色を試料に着色するを認める程度にて分析的に之れを定量するには至らない。500°C に於ては其の着色度合稍明瞭となるが還元時間等の影響を考ふるには猶其量定量せらると雖も何れも微量にして到底論述の範圍にあらず、然しながら之等低温度に於て低級酸化物が辛じて認識する程度とは云へ既に還元を開始する事は一考に値す。

600°C 以上に於ては明白に還元率の測定せられ一般に還元率は時間に比例して増加するが特に還

元温度 1,000°C 以上に於て時間の影響するところは甚だしい 900°C 以下に於ては極めて僅少である。

600°C にて其の最高還元率は 0.13%、700°C にて 0.79%、800°C に於て 1.72%、900°C にて 2.67% である、1,000°C 以上にありては最初 2 時間迄は急激なる還元率を示し以後は時間を増すも一般に漸進的僅少なる増加を示す傾向あり、1,000°C に於けるその最高還元率は急に 900°C 以下に比して約 3 倍に増加し 6.61%、1,100°C にては 8.05%、1,200°C にては 11.29% を示す、此の際 Ti_2O_3 の生成量は以上温度に於て全く同様な時間の關係を示し 600°C に於て最高生成量 0.34%、700°C に於て 3.16%、800°C に於て 6.89%、900°C に於て 10.70%、1,000°C に於ては 26.54%、1,100°C に於て 32.19%、1,200°C に於て 45.16% にて本実験範圍に於ては猶低級酸化物 (Ti_2O_3) の生成量は過半に達しない。

第 5 圖曲線は各時間に於ける還元温度と還元率



との關係を示せるものにして是れに依りて明なる如く溫度 600°C 附近迄は一般に還元極めて僅少で其れより溫度上昇と共に 900°C 迄は躍進的に増加し特に 900°C 以上に於ては急激なる還元増加率を示す、猶且つ溫度に比例して還元時間の影響が可成著しい事が極めて明瞭に推知せらる、以上を要約すれば還元溫度 600°C 迄と 600°C~900°C と 900°C~1,200°C の3部に著るしき還元度合の變化を示して居る事である。低級チタンの生成量の關係も従つて以上還元率と同様である。

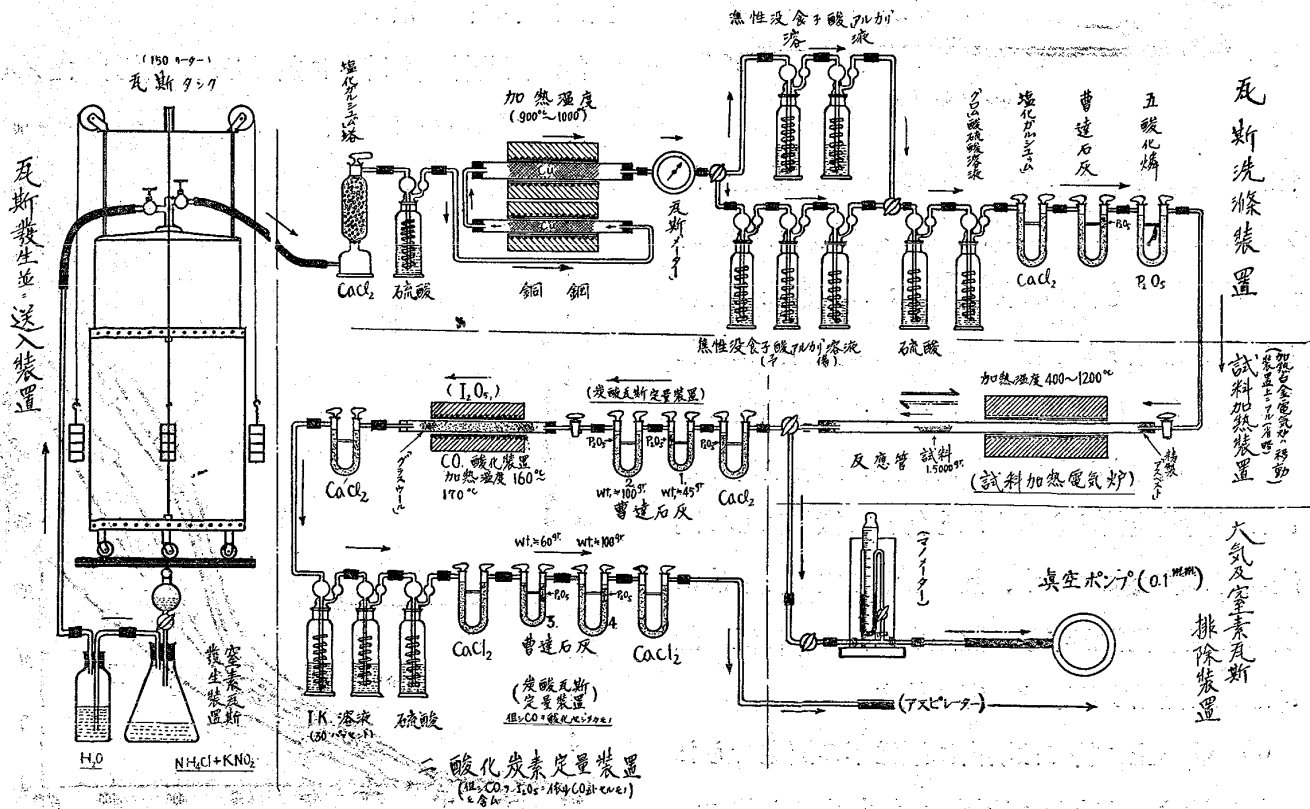
3) 固形炭素による還元。

(i) 實驗裝置及方法。固形炭素による還元は勿論還元劑が固形物なる爲めに前記二實驗とは多少異にし最も簡便と思考せらる、第6圖に於て圖解せる如き其の裝置及び方法を採用した、還元試料は前記實驗試料と同一のメルク社製の化學的製法

に依る純二酸化チタンの白色粉末を使用し此れに還元劑固形炭素として蔗糖炭の微粉末を精密に混合して加熱反應せしむる事とし其の炭素量は先づ原試料二酸化チタン中の全酸素が理論的に除去せらる可き所要炭素量以上の場合と原試料二酸化チタンが全部理論的に Ti_2O_3 に迄なる可き少量の炭素との二實驗を比較した。

以上混合物は磁製舟皿に精秤して先づ圖解せる如く反應管の一方に裝置し他方に移動式白金電氣爐を使用して所要加熱溫度に達したる時試料部を加熱せしむる方法を採用した。裝置中の空氣除去及完全に反應瓦斯を保集せしむる目的にて常に1時間約 5t の一定量の窒素氣流を送入せしめ 1,200°C 迄の各溫度及時間 4時間迄の加熱に於て生ずる一酸化炭素及炭酸瓦斯を實測し得たる全脱酸素量を檢し又一方實驗後の試料中の低級チタン量を分

Fig. 6 蔗糖炭素に依る二酸化チタン還元裝置



析的に定量して得たるものより逆に脱酸量を求めて是等兩方面より得たる原料中の全脱酸割合を測定考究することとした。

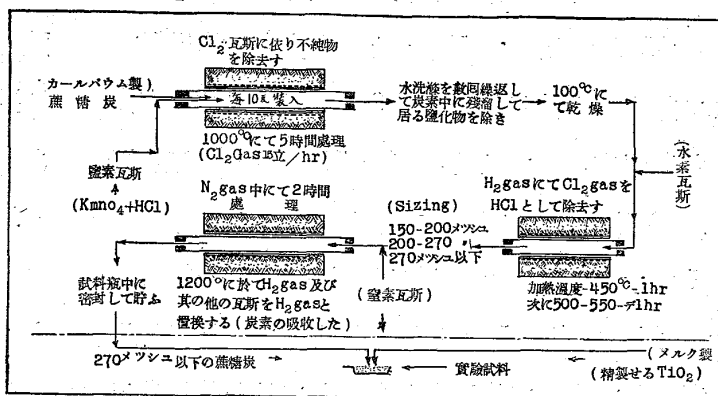
(ii) 実験試料の準備。

二酸化チタン—是は本実験の目的上原料の可及的物理的性質を變化せしめず含有する不純物の瓦斯體になるべきもの

を實驗前除去せしめ置くの必要上 400°C~500°C に於て加熱發散せしめたる極めて純粹なる二酸化チタン白色粉末を使用す。

固形炭素還元劑——本實驗に使用した炭素は最も嚴密なる注意を拂ひて本實驗目的に適當なる炭素を製作使用した、其の概略は市場に於て最も純なるものと稱せらるゝカールバム製蔗糖炭を求めて猶其の中に含有する揮發物其他の不純物を除去精製する目的にて過滿俺酸加里に強鹽酸を附加する事によりて得たる鹽素瓦斯を洗滌して蔗糖炭上に通じ、溫度 1,000°C にて 5 時間作用せしめて完全に不純物を揮發せしめたのである。其の精製法の精細は第 7 圖に於けるが如き方法装置を採り、本實驗目的に對し何等差支へなき様注意して作製した、斯くして得たる此の炭素は 270 眼篩を通過せしめた極めて微細なる活性炭素にして是れを空氣中加熱する時は低溫度に於て直ちに全部

Fig. 7. 蔗糖炭精製法關係圖



が氣散し去り絶対に不純物を含有せざることを確め得た、勿論揮發物も全く除去せられてゐる二酸化チタンと炭素還元劑の混合、此の兩者の配合は最も精密に配合せしめ且つ各部の試料を數箇所採り、精細に全チタン量を分析測定して殆んど其の差を認めざる程度のもとし使用した。

(iii) 空試験結果。本實驗装置に對する空試験は第 3 表に於て示すが如く還元試料を入れざる場合溫度 1,000°C で 1 時間及 1,200°C で 2 時間の場合を行つた、然るにその場合の測定全脱酸量は 0.0005gr 及 0.0002gr にして殆んど實驗結果に施すべき補正值を要せざる程度である、次に原料二酸化チタンのみを入れたる場合の試験に於て溫度 1,000°C で 1 時間施行したが其の測定全脱酸量は 0.002gr で其の爲めの補正值は 0.0018gr である。蔗糖炭のみの場合にては 1,000°C 1 時間にて 0.005gr、1,200°C 4 時間の場合に於ては

Table 3. 空試験の結果

試験に供した 試料並に重量	試験 溫度	試験繼 續時間	實測値(gr)		計算値(gr)		實驗に施 すべき 補正 値	摘 要
			CO ₂	I ₂ O ₅ に依り酸 化せられたる CO ₂	發生 した CO	CO 並に CO ₂ 中の酸素量 (O+O ₂)		
空 試 験	1,000°C	1gr	0.0001	0.0004	0.0003	0.0002	0	無 試 料
"	1,200	1	0.0004	0.0007	0.0004	0.0005	0	"
TiO ₂ · 1. gr	1,000	1	0.0025	0.0007	0.0004	0.0020	0.0018	
蔗糖炭 · 0.5gr	"	1	0.0031	0.0076	0.0048	0.0048	0.0048	
"	1,200	4	0.0044	0.0088	0.0056	0.0059	0.0059	
一般に大略	900~1,200	1~4	—	—	—	—	≒0.0071	實驗結果に施 した修正値

0.0061 gr の測定全脱酸量を示し其の補正值は夫々 0.0048 gr 及 0.0059 gr となり實際本實驗値に於て施す可き補正值は大體 900°C 乃至 1,200°C 迄の加熱溫度に於ては凡そ 0.0071gr 位の補正を要すれば實驗結果に誤差なきを確めた。

(iv) 實驗結果。本實驗は原試料二酸化チタン 1 gr に對し炭素 0.5 gr を附加混合して其還元状況を考察したもので炭素還元劑としては理論的に二酸化チタン中の全酸素と化合する量以上約 0.15gr の過剰炭素を含有し二酸化チタン約 67% 炭素約 33% に相當する A 配合である、又 B 配合試料は二酸化チタン 1gr に對し炭素 0.075gr を附加混合したるものにして二酸化チタン 93% 炭素約 7% に相當するものである、是等還元劑の炭素量は全部一酸化炭素となるに要する炭素量として算

出せるものである、B 配合炭素量は原試料中の二酸化チタンが低級酸化物 (Ti_2O_3) に全部變ずるに要する炭素量を理論的に算定して附加したのである。

以上 A 及 B 試料に對する實驗結果は第 4 表に於て示すが如き數値を得た、本表中分析結果の L, Ti とあるは還元後の分析値により低級チタンの全チタン量を示す、 Ti_2O_3 量は全低級チタンよりの計算値で其爲同表に於て明かなる如く 1,100°C、4 時間及 1,200°C の實測脱酸率と分析結果よりの脱酸率とが其差大なる不合理を來たせるものである。是れ實際には試料により明に窒化チタン等の生成せるを暗示せるものである、而し本報告に於ては窒素の分析的定量をなさざると且つ炭化チタン、 TiO 等の存在を擬ふも殆んど無視して

Table.-4.

試料 番號	還 元 溫 度 °C	還 元 時 間 hrs	實測値(瓦)		計算値(瓦)		脱酸率 (還元率)	分析結果				摘 要
			CO ₂ gr	J ₂ O ₅ に 依り酸化 せられた る CO ₂ gr	還元 に際し 發生した る CO gr	CO 並に CO ₂ 中の 全酸素量 (脱酸量) gr		分析値		計算値		
								L.Ti %	Ti ₂ O ₃ %	原試料 に對する 換算 値	脱酸率	
A 1	1,200	1	0.0137	0.3702	0.2305	0.1380	34.50	33.23	49.92	76.0	19.00	* A 試料 C=0.5gr TiO ₂ =1gr Nの影響認識されず 以下 Nの影響 認識されず B 試料 C=0.075gr TiO ₂ =1gr B 試料に於ては Nの作用大ならず
" 11	"	2	0.0067	0.5286	0.3413	0.1913	47.82	36.11	54.16	82.0	20.50	
" 12	"	4	0.0112	0.5763	0.3621	0.2114	52.85	37.36	56.04	85.0	21.30	
" 15	1,100	1	0.0084	0.1178	0.0704	0.0446	11.15	16.86	25.29	40.0	10.00	
" 6	"	2	0.0088	0.1668	0.1011	0.0612	15.30	22.33	33.44	53.0	13.30	
" 16	"	4	0.0097	0.2778	0.1730	0.1030	25.75	24.20	36.30	53.0	13.50	
" 4	1,000	1	0.0075	0.0437	0.0227	0.0155	3.87	4.03	6.04	10.0	2.50	
" 7	"	2	0.0066	0.0631	0.0351	0.0219	5.47	8.48	12.72	20.0	5.00	
" 8	"	4	0.0104	0.0909	0.0528	0.0348	8.70	13.23	19.84	32.0	8.00	
" 2	900	1	0.0107	0.0182	0.0065	0.0086	2.15	0.22	0.33	0.5	0.13	
" 9	"	4	0.0093	0.0257	0.0113	0.0103	2.57	1.73	2.59	4.0	1.00	
" 17	800	1	0.0056	0.0041	0.0026	0.0027	0.64	1.03	1.54	2.5	0.51	
" 13	"	4	0.0106	0.0218	0.0088	0.0098	2.45	1.48	2.22	3.5	0.88	
" 18	700	1	0.0060	0.0016	0.0010	0.0020	0.51	0.72	1.08	1.5	0.38	
" 14	"	4	0.0115	0.0042	0.0027	0.0070	1.75	1.24	1.86	3.0	0.75	
B 1	1,200	1	0.0098	0.2302	0.1465	0.0908	16.28	30.93	46.39	70.0	17.05	
" 3	"	2	0.0106	0.2752	0.1754	0.1077	19.28	35.49	53.23	81.0	20.25	
" 7	"	4	0.0119	0.2939	0.1870	0.1155	20.70	38.72	58.03	88.0	22.00	
" 5	1,100	1	0.0072	0.0543	0.0346	0.0249	4.48	6.95	10.42	17.0	4.25	
" 6	"	2	0.0110	0.1209	0.0760	0.0515	9.16	17.99	26.98	43.0	10.75	
" 11	"	4	0.0118	0.1177	0.0746	0.0524	9.39	18.41	27.61	44.0	11.00	
" 4	1,000	1	0.0071	0.0294	0.0186	0.0156	2.79	4.59	6.88	11.0	2.75	
" 9	"	2	0.0073	0.0300	0.0191	0.0162	2.90	4.96	7.44	12.0	3.00	
" 10	"	4	0.0075	0.0469	0.0298	0.0225	4.03	7.44	11.16	18.5	4.63	

* は N₂ の影響したる試料である。

可なる程度なる事を認めれば實際測定脱酸率と分析値脱酸率との比較考察の便利上分析値の低級チタン量全部 Ti_2O_3 として算出せるものである、其等の不純物生成状態に対する詳細なる考察は第2報に於て公報する、同表中原試料に対する換算値は實際分析値より求めたる Ti_2O_3 生成量がその量に比例して原試料量に減少をなすから実験後の試料に対する Ti_2O_3 換算率を示す、而して其數値は曲線上より逆に求めたるものである。

計算値の脱酸率(還元率)は勿論 Ti_2O_3 換算率より逆に脱酸率を算出せる數値である。

以上分析結果よりの脱酸率計算法には還元酸素は全部一酸化炭素となるものとして算出せるが其際には實測に酸化炭素量を示すも其量僅少にして第5表に於けるが如く二酸化炭素量と考慮せると

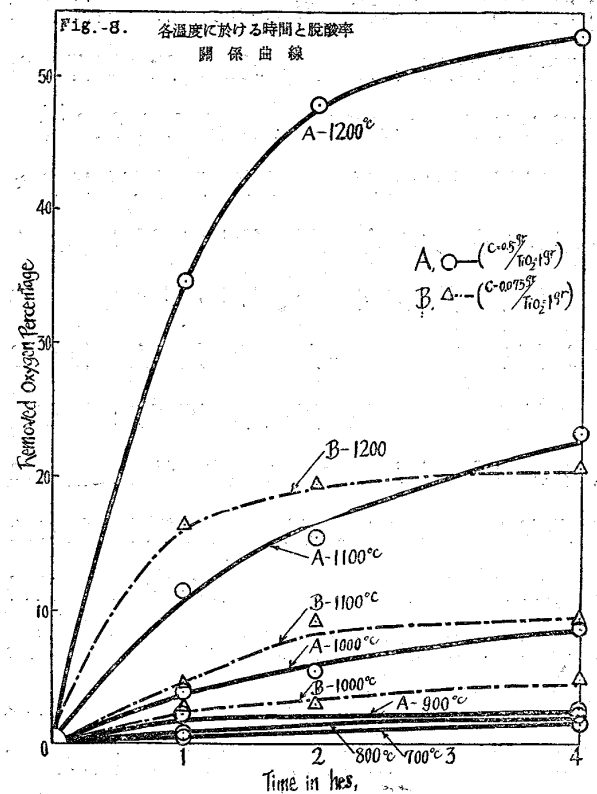
Table 5.

Ti_2O_3 が實際生じた原量	B		A		摘要
	分析値	分析値	分析値	分析値	
%	NO	CO	各試料より生ずる CO_2 を 0.0060 としたとき	CO_2 を考慮ない場合	
0	—	—	—	—	
5	4.22	3.02	3.02	3.02	A-試料は
10	9.22	6.06	6.06	6.07	$C=0.5\text{gr}/TiO_2=1\text{gr}$
15	12.68	9.15	9.21	9.21	$\therefore TiO_2 \dots 66.67\%$
20	17.04	12.32	12.36	12.36	$C \dots 33.33\%$
25	21.81	15.43	15.45	15.45	B-試料は
30	26.41	18.63	18.65	18.65	$C=0.075\text{gr}/TiO_2=1\text{gr}$
35	30.47	21.86	21.90	21.90	$\therefore TiO_2 \dots 93.02\%$
40	35.82	25.15	25.17	25.17	$C \dots 6.98\%$
45	40.65	28.45	28.50	28.50	
50	45.67	31.82	31.85	31.85	
55	51.42	35.15	35.20	35.20	
60	55.67	38.66	38.71	38.71	
65	60.86	42.15	42.21	42.21	
70	66.14	45.68	45.82	45.82	
75	71.52	49.25	49.31	49.31	
80	77.01	52.81	52.94	52.94	
85	83.63	56.54	56.62	56.62	
90	88.23	60.26	60.45	60.45	
95	94.09	63.77	64.09	64.09	
100	100.00	67.84	68.08	68.08	

註 上の計算値は試料中の酸素が還元の際に C と結合する場合全部 CO となるものとして計算を試みた場合と各試料とも實驗結果より CO_2 となるものを大體 0.0060gr に假定し計算に補正を加へて算出した 2 種の値を掲げたが 兩者に大差は認められない。

否との場合とは殆んど一致する事を認めただからである。

第4表及第8圖曲線に依りて考察せんに先づ



其脱酸量と時間との關係に於ては二酸化チタン試料が多量の炭素還元剤と比較的少量の炭素還元剤と接觸する場合とは其脱酸量は勿論他の状態と全く異にし且つ實測脱酸量に於ては斷然其差を甚しくする事は本實驗の最も興味ある結果である。

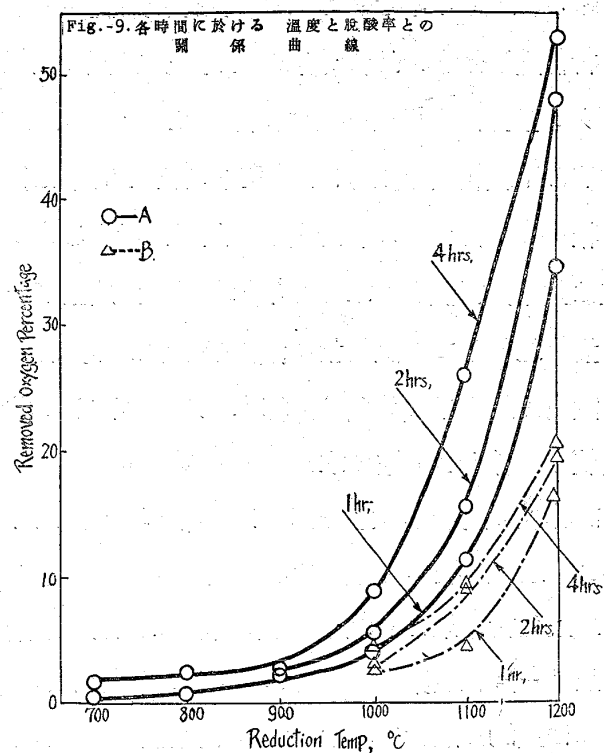
A 試料の場合、1,200°C、2 時間迄に於ては急激なる脱酸率を示し再び其後時間を増すも稍平衡に接近し還元剤の影響するところ少なく、4 時間に於て最大脱酸率は 52.85% の多きに達し 1,100°C 以下の温度に於ては時間に比例して脱酸率を増加するの傾向あるが其の量は急に減少する、殊に 900°C 以上に於ては最高 1.73% の脱酸率に過ぎない、且つ時間に對する影響も甚だ少量である 1,000°C 及 1,100°C に於ける最高脱酸率は各々

13.23%、24.2% で 900°C 以下に於て斷然其の差の甚だしきことは明白である。

B 試料の場合に於ては 1,200°C に於ける最初の 1 時間 1,100°C に在りては 2 時間附近迄は急激なる脱酸素を示し、再び其後時間に依る影響は少なく殆んど平衡に接近して其の増加も僅少である、本試料に於ける最高還元率（脱酸素率）は各々 20.7%、9.39% で A 試料に比して明なるが如く其の還元率が甚だ少くない、1,000°C 以下では時間に比例して漸進的に一般に脱酸素増加を見れども其の量急に減じて最高脱酸素率 4.03% に過ぎない、殊に 900°C 以下に於ては其の量を定量的に論じ得ざる程度である、従つて本試料に於ては 900°C 以下の實驗は施行しない事とした、B 試料實驗の如きは炭素量は二酸化チタンを理論的完全に還元をなすには少量なる場合に於て此の際最初の 1 時間以後の脱酸素量が時間を増加するも其の量割合に増加せず、直に平衡に近く達するは固形炭素の接觸還元剤より考ふれば最初に大部分の含有炭素が初めの 1 時間に於て作用し其の液は一定限度を有する極めて少量の炭素量なるが爲に二酸化チタンとの接觸面は急に減少して有効接觸面の減少を來すに基因するものと思はれる。

次に第 9 圖曲線に於て脱酸素率と温度との關係を見るに何れの時間に對しても一般に 900°C 迄は脱酸素率少なく且つ温度に依る差も僅少で其れ以上の温度殊に 1,000°C 以上に於ては急激なる脱酸素率の増加を示す、即ち温度による影響の差も亦甚しきを明示して居る。

A 及 B 試料に於て大體同様なる曲線性狀の關係を示すも、前述せる如く其の量の多少に依り脱酸素状態を然々異にし同日に論ずる事は出来ない、



炭素還元剤の多量なる A の場合と然らざる B の場合とに於て曲線によりて明白なるが如く前者は高温度に成るに従ひ亦時間に比例して一般に脱酸素増加の傾向著しきも、後者の場合には各温度に於て 2 時間以上の脱酸素率が殆んど接近せる値を示し全く時間の影響は漸限的である。

(v) A 試料に對する 實測値と分析推算値との脱酸素比較。本實驗は前記實驗方法に於て述べたるが如く二酸化チタンと固形炭素還元剤との接觸加熱に依り反應して發生し來れる一酸化炭素及炭酸瓦斯を測定して計算に依りて實測脱酸素率より脱酸素率を求め更に又其の實驗後の試料に依り低級チタンとなれる全チタン量を分析的に定量して關接的に其の脱酸素量を逆に推算して比較考究したのである。

茲に於て分析値は後章に述ぶる低級チタン酸化物分析法に依れるものにして、本實驗方法の如く常に不活性瓦斯として通じたる窒素瓦斯は實際あ

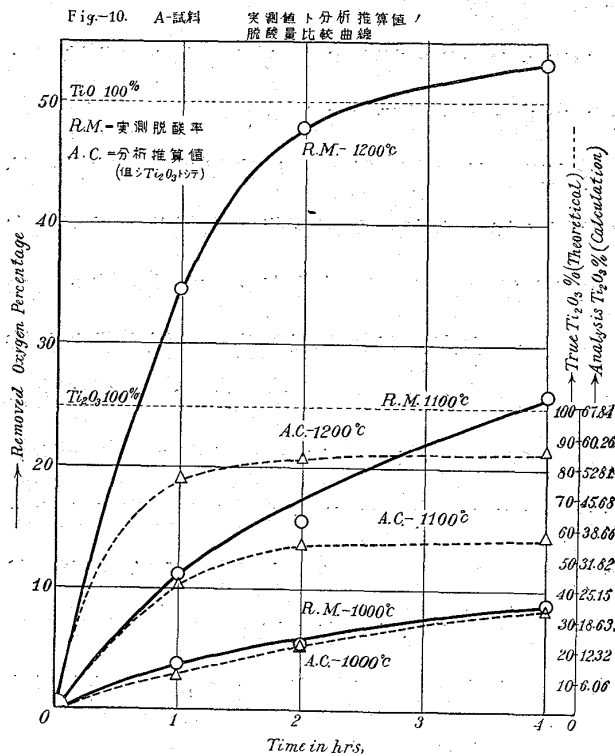
る温度時間に在りては実験の結果原試料中のチタンと作用して明かに窒化物を形成し、チタン低級酸化物のみの構成を以て單に論じ得ざる場合あるを認めた、猶窒化物 (TiN) 及び低級チタン酸化物 (Ti_2O_3) とは分析的に何れも 3 價に作用するが爲に分析的にも區別方法は困難である爲、窒素瓦斯を測定するの他はない、亦炭化チタンの混在も考へられるが是は本実験結果に於ては極めて微量にして考慮する必要ないと思はれる、而して炭化チタンは 4 價にして本分析結果には現れない。

兎に角本実験に於て考へられる生成物は Ti_2O_3 と TiO と TiN である Ti_2O_3 と TiO の場合は分析的區別可能なれば其の結果に依り其詳細を推論する。

従つて本分析値は全低級チタンを全部 Ti_2O_3 として算出し其れより逆に脱酸率を推算したるものと實測脱酸率とを比較し本報に於ては單に固形炭素剤の還元能力に止らず、窒素瓦斯が如何に斯かる実験に於て脱酸率に影響するかと云ふ事を明白に示す爲にして是れは考察の便利上に過ぎない。特高温度の試料に於ては窒素瓦斯の影響顯著なるものがある、分析値に於ては炭素量の變化に伴ひて實際の脱酸生成物の含量が原試料に對し級數的に減率するから此の減率を計算して實際生じた低級チタンの原試料%と比較考究するの必要がある、此の計算は事實上は非常に複雑に考ふべきであるが便利上第 10 圖曲線に於けるが如く理論的に減率する割合を 10% 毎に計算し其れを座標として分析値に表るべき數値に就て考察した。例へば計算法は、

$$\frac{\text{實際生成したる低級酸化物}(Ti_2O_3)\text{量}}{\text{原量} - (\text{炭素減量} + \text{試料中の酸素減量})} \times 100 = \text{實際原試料に對する低級酸化物}(Ti_2O_3)\text{の百分率(即ち分析結果の示すべき數値)}$$

以上を第 10 圖曲線に於て考究するに其の實測脱酸率と分析推算値に依る脱酸率の關係は其の脱酸率と時間との關係に於て $1,000^\circ C$ 以下の温度迄は脱酸率が殆んど一致しそれ以上の温度に於



ては時間に比例して其の差甚しく殊に $1,200^\circ C$ に於ては極めて急激に脱酸量が増加する、此の點が即ち前述する窒素瓦斯の影響たる事が推定される。

本実験の如く高温度に於て窒素瓦斯を通じつゝ固形炭素の還元を施行する場合、殊に過剰炭素にて二酸化チタンが相接觸する時は元來チタンと窒素とは元素中最も其の親和力強き關係上一旦二酸化チタンが炭素により最低級酸化物に還元せらる時は金屬チタンを生ぜずとも其の有する酸素は分離壓或は炭素の接觸による酸素遊離援助關係によりて容易に窒化物を構成し遊離されたる酸素は過剰炭素と作用して直ちに一酸化炭素瓦斯とな

り、吾人の實測發生酸素量を激增せしめ分析推算値に於ける脱酸率に比し全く想像外の脱酸率を示すものなる事が推定さる、従つて二酸化チタンが多量の炭素の存在の下に而も更に高温度に於て窒素瓦斯を通ずる事は時間に比例して二酸化チタンの全部を窒化物に變化せしめ得る事は本曲線上よりも想定するに困難ではない。

本實驗に於て 1,200°C 4 時間の還元結果に於て試料は既に窒素の影響を蒙り 1,000°C 以下に在りては前記の如く實測脱酸率と分析推算値とは殆んど一致し窒素瓦斯の影響を殆んど認め難きを證明して居る、1,100°C に於ては明白に 2 時間以上、1,200°C に於ては既に 1 時間の場合に於て兩者の脱酸率に甚しき差を生じ實際分析推算値に依れば 1,200°C に於て猶 Ti_2O_3 100% に達せざるにも拘らず實測脱酸率は既に理論的 TiO 100% 以上にも達する事は本實驗より得たる最も興味ある結果である。

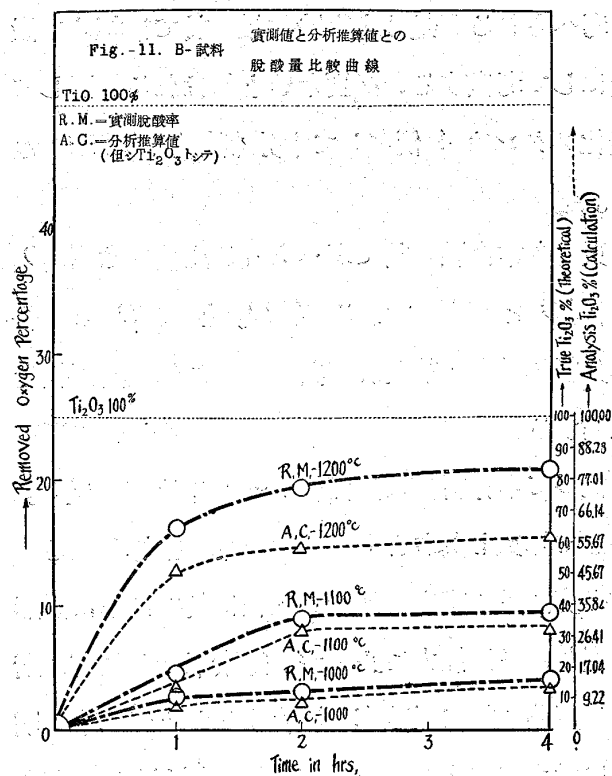
此の事實は誠に不合理の事なれども前記論述したるが如く、圈境上窒素瓦斯の作用に依りて遊離されたる酸素が一酸化炭素瓦斯となりて實測せられたることに起因するの他はない。

是れに就ては其の事實を確然たらしむる可く 1,200°C 4 時間の最高脱酸率試料中の窒素瓦斯を豫備的に定量分析せる結果殆んど相當量の窒素量を發見した、亦實驗後の試料に於て檢すれば極めて明白にチタン窒化物特有の帶褐黄色物質を認識する事が出來た、同温度同時間に於ける水素瓦斯及び一酸化炭素瓦斯等の還元試料とは全く異つて居る。

最早贅言を要する迄もなく實驗後試料の色彩的判別と窒素瓦斯豫備的定量結果と分析及び實測脱

酸率比較等に依り 1,100°C 以上の温度に於ける窒化物の生成は明確である。

(vi) B 試料の實測値と分析推算値との脱酸率比較。本試料は前記せるが如く A 試料に對して單に炭素量僅少なるに過ぎず A 試料の炭素量に對し約 1/7 である、其の他の條件は全く同一である、其の結果に就ては第 11 圖曲線に於て明かな

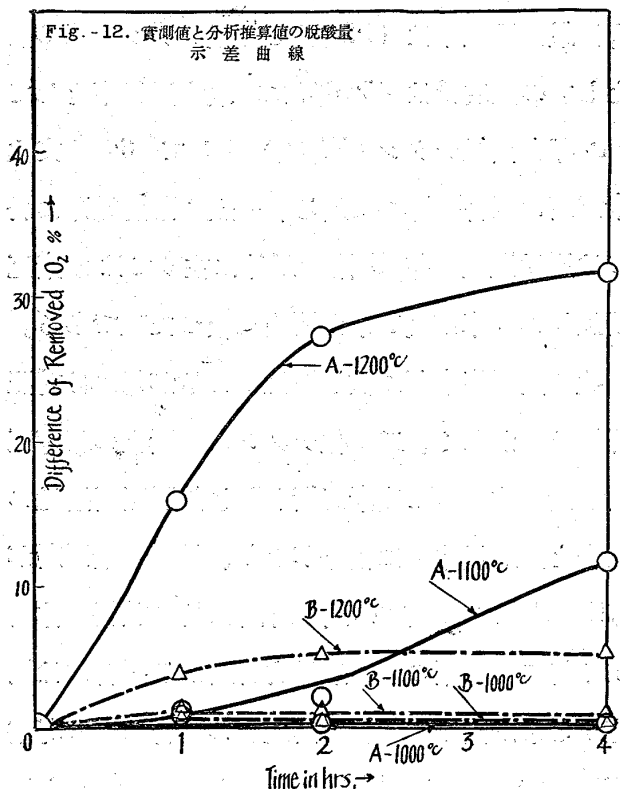


る如く A 試料とその趣きを異にし脱酸率と時間との關係は 1,200°C に於て 1 時間、1,100°C に於て 2 時間迄の間に急激なる脱酸率の増加を示し、其れ以上時間を増すも殆んど平衡に接近して僅かに其の増加を示すのみである、1,000°C に於ては時間に比例して漸進的に脱酸率の増加を示す。

本試料に於て特に A 試料の場合と異なる點は 1,100°C 以下に於ては各時間共殆んど實測値と分析推算値とが一致する點にして 1,200°C に於て初めて時間に比例して其の差を甚しくす、然し乍ら脱酸量の増加は勢ひ炭素の量を減少せしめて炭素

と二酸化チタンの有効接觸面を減消するために窒化物の生成も限定さるゝ傾きあり。是等の事を換言すれば炭素量の多寡は窒化チタンの生成に重大なる關係あるを知る、而して炭素量が本試料の如く少なき場合も 1,200°C には實驗後の試料の色調及是等の事實より既に多少の窒化物を生成する事が推知し得らる。

(vii) 炭素還元剤の多寡に依る窒素瓦斯の影響。
第 12 圖曲線は A 及 B 試料に就て其の實測値と分析推算値との脱酸量の差を以て上述し來れる



窒素瓦斯の影響及其關係を明白にするものであつて同曲線に依り明なる如く炭素量大なる A 試料に於ては 1,200°C 2 時間迄は其の差急激である、即ち窒化物生成の盛なるを意味し而して以上時間増加に對しては稍緩かなる事が想像せらる、其の最大なる差は約 32% に及び 1,100°C にありては急に 2 時間以上に於て直線的に其の差を甚だしくする、其の最大差は大約 12% である、然し

乍ら 1,000°C 以下の温度に於ては兩者の差著明ではない。炭素量少量なる B 試料の場合には 1,200°C 1 時間迄其の差甚しい、爾後時間に依る影響は誠に僅少で従つて其の量も A 試料に比して甚だ少ない。

以上の事實は前記既に論議したる窒化物の生成と實測値に於ける脱酸量が窒素瓦斯の影響を受け還元生成物よりの推算脱酸率よりも甚だしく増加することを曲線的に物語るものである。

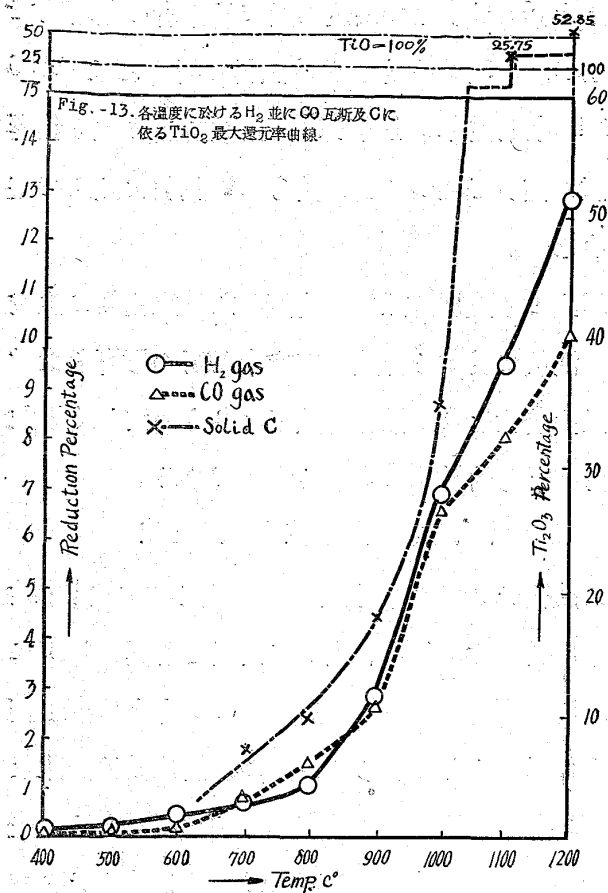
IV. 還元剤に依る還元比較

二酸化チタンの還元は還元剤に依りて前記實驗結果に於けるが如く、大いに其趣きを異にし殊に瓦斯還元剤の場合と固形還元剤の場合とは實驗測定上の異なるところあり、其の直接比較は困難なれば兩者別に比較して其等の考察を便にする。先づ水素瓦斯と一酸化炭素瓦斯に依る二酸化チタンの還元は實驗 (1)、及 (2) に於て記載せる如く殆んど同一なる装置及方法に依るものにして其の還元温度 400°C~1,200°C 迄の各温度に於ける實驗範圍内の最高還元率及低級チタン (Ti_2O_3) 生成量は第 6 表及第 13 圖曲線に於ける如く其の還元率と還元温度との關係に就て説明せんに温度 600°C 迄は一酸化炭素瓦斯は水素瓦斯よりも還元率悪しく温度 700°C~800°C に於ては逆に一時一酸

Table 6. 各温度に於ける最大還元量

還元温度	還元率(%)			Ti_2O_3 生成量(%)		
	H_2	CO	C	H_2	CO	C
400°C	0.14	0.03	—	0.57	0.10	—
500	0.18	0.03	—	0.74	0.10	—
600	0.47	0.13	—	1.88	0.53	—
700	0.67	0.79	1.75	2.66	3.16	1.85
800	1.03	1.72	2.45	4.11	6.89	2.22
900	2.84	2.67	4.50	11.34	10.70	2.59
1,000	6.93	6.61	8.40	27.72	26.45	19.84
1,100	9.50	8.05	25.75	33.00	32.19	36.30
1,200	12.87	11.29	52.85	51.48	45.16	56.04

化炭素瓦斯に依る還元が遙に勝つて居る、而して



800°C 附近に於て其の差の最大を示して居る、即ち一酸化炭素瓦斯は斯る低温度に於ては却つて普通還元力の強いと考へられて居る、水素瓦斯よりも其の能率が良好である、實驗後の試料に於て一酸化炭素瓦斯の分解作用に依る炭素堆積を認められないが、事實斯かる温度に於て而も酸化物のみの場合にも幾分炭素堆積作用が行はるゝにあらざるかとの疑點あれども茲に於て一酸化炭素瓦斯が還元力増大するは興味あるところである。温度900°C に於ては兩者還元率伯仲する、然し一酸化炭素瓦斯の方が水素瓦斯より稍劣つて居る、即ち700°C~900°C 迄の温度に於ては一酸化炭素瓦斯還元状況は水素瓦斯の其れと大いに其の趣を異にし、還元速度が温度と共に遙かで一酸化炭素瓦斯の方が其の温度附近は漸進的である。温度1,000°C 以上に於ては曲線上明なるが如く水素瓦

ス還元が一酸化炭素瓦斯還元よりも斷然良好で温度上昇と共に其の差は大となる傾向を容易に推知し得る。

水素瓦斯還元の場合 1,200°C、2 時間以上に於ては TiO の生成を定量的にはあらざれども、極く僅に外觀認識せられたるが一酸化炭素瓦斯の場合は 1,200°C、4 時間の場合に於て猶其の痕跡だも認めない、水素瓦斯による本實驗範囲内の最大還元率は 12.87% で低級チタン(Ti₂O₃)としての生成量は 51.48% であつた。一酸化炭素瓦斯の場合は最大還元率は 11.29% で低級チタン(Ti₂O₃)としての生成量は 45.16% にて最大還元率として 1.58% 低級チタン(Ti₂O₃)として 6.3% 水素瓦斯の場合が勝つて居る、一般に兩還元劑に於ては還元温度 800°C 附近以外に在りては水素瓦斯還元の能率が良い事が明白になつた理である。

次に固形炭素劑に依る還元であるが是れは前記詳述せるが如く、二酸化チタンと炭素との反應瓦斯を測定する爲に窒素瓦斯を通じ前記瓦斯還元の場合と實驗操作上に相違があり、且つ窒素瓦斯が 1,100°C 以上の温度の或る時間に於て試料に作用する爲に炭素劑のみの還元力を斯かる場合には測定する事が困難にて特に高温の場合には全々考察不可能である、即 Moisson 氏¹⁾、Simer 氏²⁾及び E. Friedrich & L. Sittig 氏³⁾による TiO₂ 高温に於ける炭素還元結果其他最近に於て Brantley & Beckman 兩氏⁴⁾は二酸化チタン還元に對す

1) Moisson; Compt. rend. 125 (1897) 839 或は 120 (1895) 290

2) Simer; Chem. News. 55 (1887) 156

3) E. Friedrich & L. Sittig; Z. anorg. Chem. 143 (1925) 293

4) Brantley & Beckman; J. Am. Chem. Soc. 52 (1930) 3956-3961

る一酸化炭素の平衡壓及 X 線的による研究結果 $TiO_2 + 3C = TiC + 2CO$ なるを決定し、其の反應溫度は 1,275—1,428°K の高溫度なる事を明白にして居る、若し斯る場合に本實驗の如く窒素瓦斯存在する時は勿論窒化チタンの外に炭化チタン等も必然に生成し著者が前述の如き想定 of 窒素影響は亦尋常にあらざるべく、従つて炭素剤のみの能力は茲に疑はしむる次第である。

本實驗に於ては一般に還元溫度 600°C 以下に於て水素及一酸化炭素瓦斯よりも固形炭素還元が悪く、溫度 700°C 以上に於ては明白に固形炭素還元が良好である、而して 1,000°C 以上に於ては斷然固形炭素剤の還元が良好である、然れども是れは單に炭素還元力にあらずして窒素瓦斯の影響によつて、然る可き結果を生じたる事は前述せる通である、即ち數值的に云へば脱酸率は 700°C で 1.75%、800°C で 2.45%、900°C で 4.5%、1,000°C で 8.70%、1,100°C では 25.75%、1,200°C では 52.84% になつて居る。

以上三つの還元剤の還元率のみに就て論ずれば還元率の良好なるものよりの順位が 600°C 以下の低溫度に於ては水素瓦斯；一酸化炭素瓦斯；固形炭素の順にて 700°C 乃至 900°C の間では固形炭素；一酸化炭素瓦斯；水素瓦斯の順で 1,000°C 以上の場合は固形炭素；水素瓦斯；一酸化炭素瓦斯の順に數值上の結果を生じたのである。

以上に於て 700°C 乃至 900°C の間にて固形炭素還元可成良好なるは前述せる如く炭素本來の能力にあらざるものと思考する。

亦第 13 圖曲線に於て分析推算値に依る低級酸化チタン (Ti_2O_3) の量を比較考究するに勿論其の量は全々脱酸率に正比例的ではあるが、本實驗

範圍に於て水素及一酸化炭素瓦斯の場合は何れも低級酸化チタン (Ti_2O_3) 100% に達せざるに拘らず、固形炭素還元の場合は既に 1,100°C で明に理論的低級酸化チタン (Ti_2O_3) 100% 以上に達し、1,200°C に於ては理論的低級酸化チタン (TiO) 100% 以上に達して居る、而も窒化チタンの生成するが如き此等の事實は、前記實驗後試料の色に於ても識別せられたるが如く低級酸化チタン (TiO) 及窒化チタン (TiN) の存在を認められ、且つ低級酸化チタン (TiO) 以上の還元は明に窒素瓦斯の影響である、此の事實は亦金屬チタン分析に於て其れを認めなかつた事實に照しても證明せらるるのである。

V. 還元後の試料に就て

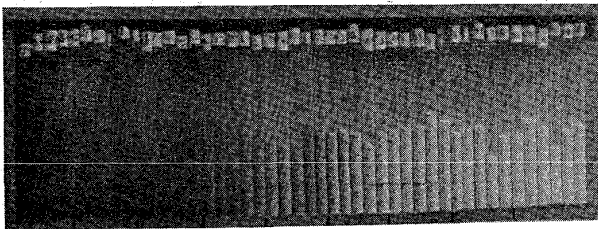
1) 試料の色澤。酸化チタンの低級酸化物の色に關しては二酸化チタンの還元に就て考慮せらるゝ識者が必ず論述せられたる問題なるが、其の説は誠に區々として一定せず亦其の詳細なる研究報告はない、従つて本實驗結果によりて得られたる試料に就て考究を加へて見た。

元來二酸化チタンの還元により生成する固相間の關係が明白でない爲に是等の變化も従つて今日迄の處では至つて不明瞭な點が多い、固相關係に就ては次節に論述するとして此處に色澤の變化を考察せん、従來の研究として比較的明白に且つ詳細に公報せられたるは M. Billy 氏の説である¹⁾ 同氏は想定せる各酸化物に對し次の様に色澤の區別を唱へて居る、即ち $TiO_2 = \text{White}$ 、 $Ti_3O_5 = \text{Dark blue}$ 、 $Ti_2O_3 = \text{Violet}$ 、 $Ti_3O_4 = \text{Black}$ 、 $TiO =$

¹⁾ M. Billy.; Contribution à l'étude du titane, Annales de chimie. Vol. XVI 1921 5. Chemical abstract. 1921. 2596.

Brown である、その他 C. M. Anson & A. Sowell; A. Stansfield & J. E. Morrison; E. Friederich & I. Sittig 等の論文中に或種の低級酸化物の色に對する斷片的な記載があるが何れも多少異つて居る、主として Ti_3O_5 及 Ti_2O_3 の色であるが其の中最も一般的に Ti_2O_3 の色が青色或は黒色又は青紫色と唱へられ、此の酸化物に對する考察は可成知られて居る。

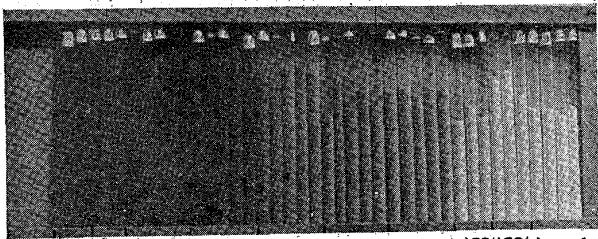
寫眞 No. 1 H_2 瓦斯還元試料の色の變化



1200°C 1100°C 1000°C 900°C 800°C 700°C 600°C 500°C 400°C

各還元温度に於て還元時間は左方に向つて各々 0.5、1、2、3、4、時間の順を示し 400°C の場合最初丈は未還元試料の標準色を示す。

寫眞 No. 2 CO 瓦斯還元試料の色の變化



1200°C 1100°C 1000°C 900°C 800°C 700°C 600°C 500°C 400°C

各還元温度に於て還元時間は左方に向つて各々 400°C の場合は 0、0.5、2、4 時間 500°C 及 600°C の場合 0.5、2、4 時間を示し以上の温度に於ては 0.5、1、2、3、4 時間を示す。時間零の場合は即ち未還元試料の標準色を示す。

然るに本還元實驗結果に従へば寫眞 No. 1 及 No. 2 に於て其の還元程度に依る色の變化を示す如く一般に其の程度の進むに比例して白色より帶青黒色に變化する。水素及一酸化炭素瓦斯に依る還元試料の色は前述せるが如く $TiO_2 + Ti_2O_3$ であつて粉末に於ては Ti_2O_3 は帶青黒色を有し其の量の變化と共に換言すれば還元量に比例して其

の保有の色を變化する。

即ち水素及一酸化炭素瓦斯に依る還元の場合其の還元率によつて大體 3 部分に區別されて居る。還元率約 0.67% (温度 700°C 迄) 迄は白色に青色の色を帯びて居るが、還元率約 3% (温度 800°C ~ 900°C) 迄は白色減退して殆んど試料は外觀青色に見へる、還元率約 13% (温度 1,000°C ~ 1,200°C) に及べば青色僅少となり、黒色を呈し外觀帶青黒色となる、此の際水素及一酸化炭素瓦斯還元の本實驗範圍内に於ては色澤に於ても Ti_2O_3 以外の TiO なる帶赤褐色を明白に認めない。

固形炭素劑の還元試料の色に於ては生成物の如何に依りて又残留炭素量によりて非常に異なり、低還元率の場合は Ti_2O_3 迄の還元に止まり青色或は帶青黒色である、然るに還元率進むに従ひ還元温度 1,100°C 以上に於ては明に Ti_2O_3 以外に TiO 或は窒化チタン (TiN) 等を生成し元來 TiO は帶赤褐色、窒化チタン (TiN) は帶黄褐色を呈すれば其等の生成量に比例して亦其の混合色を呈する、又炭化チタン (TiC) の生成も考へらるゝが、此の單獨の色は鉛灰色にして本實驗範圍の試料に於ては固形炭素の場合も色澤に於て其の影響を明白に認めなかつた。然るに TiO 及窒化チタン (TiN) の生成は明に認められ水素及一酸化炭素瓦斯の場合の試料とは全々異りたる帶黄赤褐色を呈する、是れは窒化チタン及 TiO 等の混在を色澤に於ても物語つて居る。

窒化チタン及 TiO に最も富んだ試料を低温度より空氣中にて酸化實驗を行ひたる際兩試料の色の變化を詳細に考察したるに二酸化チタンの還元の場合に於ける試料の色澤の差よりも更に明白に其の變化状態を觀察し得た。

窒化チタン (TiN) の酸化せらるゝ場合は大體溫度 $200^{\circ}C$ 附近に於て黄色(多) + 赤褐色(少)を呈し $300^{\circ}C$ 附近に於て全く赤褐色となり $350^{\circ}C$ 附近は赤褐色(多) + 董色(少)にて $380^{\circ}C$ 附近では董色(多) + 淡赤褐色(少)となり $400^{\circ}C$ 附近に於ては濃青色即ち帶青黑色となり $450^{\circ}C$ 附近に於ては既に帶灰色を呈し酸化チタンの生成を認め、是等各酸化物の色は亦 Pfordten 氏の溶液の

Table. 7. Pfordten 氏の呈色反應表

試薬	TiO	Ti_2O_3	TiO_2
アンモニア水	黒	帶赤黒	白
燐酸曹達	帶青黒	〃〃〃	〃
醋酸曹達	綠又は褐	帶黃褐	〃
黄血鹽	〃〃〃	—	〃
赤血鹽	暗褐	帶赤褐	帶赤黃
モリブデン酸	帶赤褐	コーヒー褐	黃
アンモン	暗褐	帶綠黒	白
コハク酸曹達	帶綠青	帶綠青	〃
タニニ	帶赤褐	黃褐	橙
ロダン加里	褐	—	—
とエーテル			

呈色反應第7表¹⁾に示せる如く其の色も亦参考にせられる。

以上の如く色の變化は殊に酸化に於て極めて微妙では是の變化を考ふる時は TiO 、 Ti_2O_3 、 TiO_2 の特色が其生成量に比例して其等の混合色を呈してゆく行程が明白に推定される。

従つて還元酸化の二方向に於てチタン酸化物の色澤變化は明白で溫度時間に關係し且つ安定なる化合物に於ては其の特色を長く發揮し中間の色の變化は極めて迅速である事。及び是等色澤に於て TiO 、 Ti_2O_3 、 TiO_2 が最安定なる化合物たるは推定される。

2) 灼熱増量より考察せる低級酸化物の存在状態。二酸化チタン還元後の試料に就て其の灼熱増量變化より前記想定せらるゝ Ti_2O_3 、 TiO 或は Ti_3O_5 及 Ti_3O_4 等の化合物を考察する事は亦興味ある事である。

¹⁾ Mellor; A Comp. Tre. on Inorg. & Theor. Chem.

而して前記實驗に於て信ぜられる TiO_2 還元進行は $TiO_2 \rightarrow Ti_2O_3 \rightarrow TiO$ であつて偶々 Ti_3O_5 及 Ti_3O_4 なる組成を検定したるとしても兩者の重量的差異は $Ti_3O_5 / TiO_2 = 176.2 / 160.1 = 1 : 1.1005$ 或は $Ti_3O_4 / Ti_2O_3 = 432.6 / 416.6 = 1 : 1.2688$ であり甚だ僅少である。

従つて結晶と不純物の混合による誤差乃至實驗誤差の範圍を出ない程僅少であるが故に直に灼熱増量を以て何れの組成が正しきかを決定し難いが相當天秤の正確を以て檢する時は大いに参考とせらるゝ點がある。

i) 化學天秤に依る灼熱増量變化、此の方法は最も簡便なる方法なれば各種試料に就て多數の實驗に就て考察した、但し Ti_3O_5 及 Ti_2O_3 の混合物に於ては Ti_3O_5 は $TiO_2 + Ti_2O_3$ として結局低級酸化物分析法の結果に於ては等しき結果なる可く其の灼熱増量と分析結果の推算値と比較する事は無意味であると考へられるから考慮しない。而しながら $Ti_2O_3 + TiO$ の場合は分析的區別可能にして其の増量變化との比較は出來得る理である

還元率を異にせる 2、3 の試材に於て其の灼熱増量と低級チタン分析結果推算値との比較結果を示せば第8表の如くである。

Table. 8.

還元剤	分析結果		分析結果による推算値		灼熱實驗結果の増量 (瓦)	分析推算値と灼熱増量の差 (瓦)
	T.Ti (%)	L.Ti (%)	Ti_2O_3 (%)	理論的灼熱増量 (瓦)		
CO	59.60	22.21	33.32	0.0370	0.0370	0.0000
CO	—	25.58	33.37	0.01705	0.0188	0.0017
CO	—	31.18	46.80	0.0288	0.0207	0.0001
C	61.21	32.87	49.31	0.0548	0.0468	0.0080
C	61.34	37.18	55.83	0.06197	0.0671	0.0051

第8表に於て分析推算値に於ける理論的増量と實驗結果灼熱増量との差は 1000 分の何瓦と云ふ結果にて殆んど想定酸化チタンに一致すると斷言

して差支へなき程度である従つて本試料に於ては想定せる低級酸化チタン(Ti_2O_3)以外の化合物を明白に認めないと云つても良いと思はれる。

ii) 熱天秤による灼熱増量變化。本實驗は零位法による熱天秤を使用し還元試料の各温度に於ける酸化状態を詳細に檢し其増量變化を測定して分析結果による推定化合物との比較研究をなした。

其の結果は第9表の如くである。同表に於て示

化あれども各々其の増量變化點は殆んど同温度に於て變化する。急激なる變化點は $450^{\circ}C$, $600^{\circ}C$, $1,000^{\circ}C$ の三つに區別される、而して最初の増量開始温度は No. 1 は $375^{\circ}C$, No. 2 は $385^{\circ}C$ にて平均 $380^{\circ}C$ 附近である即ち此の温度以上に於ては TiO が Ti_2O_3 に變化し始むる事を意味し又 $600^{\circ}C$ に於て完全に Ti_2O_3 になり其より以上の温度に於ては更に Ti_2O_3 が二酸化チタンに變化

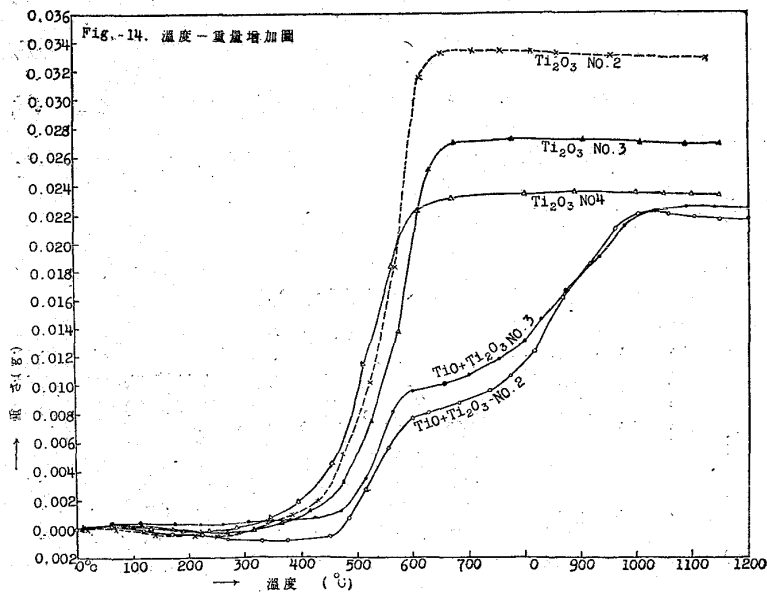
Table 9.

試料	試料番號	加熱速度 温度/5分	酸化開始		酸化終了		試料重量 (瓦)	分析結果 (%)	分析結果による計算的 酸化増量 (瓦)	實驗結果による増量 (瓦)	實驗増量より算出せる成分 (%)
			温度 ($^{\circ}C$)	時間 時分	温度 ($^{\circ}C$)	時間 時分					
$TiO + Ti_2O_3$	No.2	40~50	375	40	1,005	1:50	0.1041	TiO 77.85 Ti_2O_3 22.25	TiO 0.0226 Ti_2O_3 0.0100	TiO 0.0230 Ti_2O_3 0.0090	TiO 78.00 Ti_2O_3 22.00
	No.3	"	385	40	1,040	1:55	0.1011	TiO 77.85 Ti_2O_3 22.25	TiO 0.0221 Ti_2O_3 0.0098	TiO 0.0225 Ti_2O_3 0.0098	TiO 78.00 Ti_2O_3 22.00
Ti_2O_3	No.2	"	290	25	655	1:05	0.4783	Ti_2O_3 63.00	0.0338	0.0339	63.10
	No.3	"	315	30	675	1:05	0.3928	Ti_2O_3 63.00	0.0275	0.0275	63.00
	No.4	"	285	25	670	1:05	0.3495	Ti_2O_3 61.80	0.0240	0.023	61.60

すが如く本實驗増量より算出せる成分%と分析結果による成分%とは殆んど一致する事が明白になつた、従つて本結果は一方後章記載する低級酸化物分析區別法の適當なるを裏書するものである。

し始め $1,000^{\circ}C$ に於て Ti_2O_3 の全部が二酸化チタンになる事を示す、従つて其等の増量及變化状態より檢する時は本試料に於て TiO と二酸化チタンとの兩酸化物の間には Ti_2O_3 なる化合物

のみが想定せられ他の化合物の存在を明白に認めなかつた、何となれば試料の分析結果及酸化増量より推算せらるゝ $TiO - Ti_2O_3 - TiO_2$ 等は認められども其中間化合物と想定せらるゝ Ti_3O_5 , Ti_3O_4 等に於ては其中間に色澤の變化は認めらるゝも曲線上に明なる如く上記一定化合物にありては其等の生成一旦完成して次の化合物生成し始める時は必ず酸化増量變化に變異點を示し其れが一定化合物結晶の構成を



第14圖曲線に依りて其等試料の變化を考察するに試料 No. 1 及 No. 2 は TiO 及 Ti_2O_3 の混合物にして實驗試料量の異なる爲全増加量には變

推定せらるゝに拘らず其等の變化は少しも認められない。

又次に試料 No. 3, No. 4, No. 5 に於けるが如

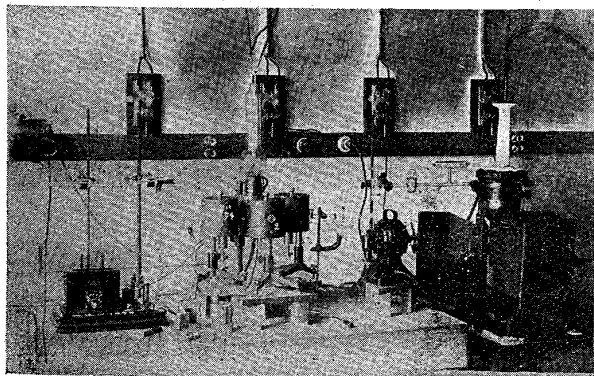
く大部分低級酸化チタン(Ti_2O_3)にして二酸化チタンの混合したる試料の酸化増量変化を詳細に検する時は曲線上に於て明なる如く何れも中間における其變化を認めず、低級酸化チタン (Ti_2O_3) は直線的に二酸化チタンなる化合物が漸進的に變化するを認定す、而して此の場合其の酸化開始温度は No. 3 は $290^{\circ}C$ 、No. 4 に於ては $315^{\circ}C$ 、No. 5 に於て $285^{\circ}C$ 平均 $297^{\circ}C$ 附近に於て二酸化チタンになる酸化開始温度を示す。

酸化終了温度は No. 3, 4, 5 夫々 $655^{\circ}C$ 、 $675^{\circ}C$ 、 $670^{\circ}C$ を示し平均 $667^{\circ}C$ にて即ち二酸化チタンを完全に構成する事が明白である。

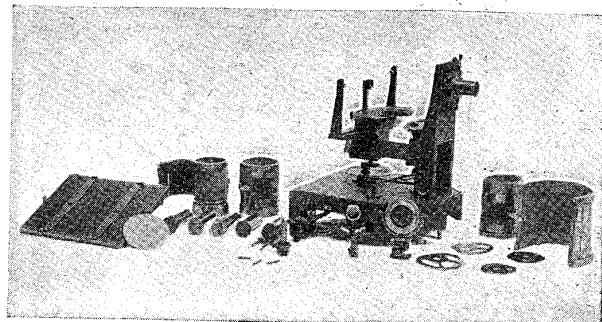
以上に於て各酸化物の酸化開始及終了温度は勿論異種化合物の存在状態に依りて異なるが実験上の加熱速度にも大いに關係する、低級酸化物程完全なる酸化には高温、及時間を要する、然るに何れの試料に於ても前述せる如く TiO 、 Ti_2O_3 、 TiO_2 の三者の變化確然として認めらる。本實驗に於て一定の最低級酸化物より酸化せしむる時は或適宜の温度に保持して一定の酸化物迄の酸化物し得らるゝ事を推定し得た、亦本法に於て適當なる精密度を以て酸化増量變化を測定する事に依て試料化合物の固相間の關係を推知し得る。

3) X線的研究。本實驗は前記の如く還元後試料のチタン化合物の固相間の關係を決定する爲に

寫眞 No. 3 X線装置 (志村式金屬X線管球及志村式粉末X線カメラ其他)



寫眞 No. 4 志村式萬能X線スペクトログラフ分解圖



施行したるものにして志村講師の援助を受け同氏考案の寫眞 No. 3, No. 4 に於けるが如き装置を

(Fig 15. と對照)

"A"		TiO_2		$r=55mm$	
2f	θ°	$\sin\theta$	d(Å)	I	
25.0	6.5	.113	6.80	st.	
26.5	6.9	.120	6.40	v.w.	
40.4	10.5	.182	4.22	m.	
42.4	11.0	.191	4.02	m.	
47.0	12.0	.211	3.64	v.st.	
53.5	13.9	.240	3.20	v.w.	
55.0	14.3	.245	3.14	v.w.	
59.0	15.4	.265	2.90	st.	
63.2	16.5	.284	2.71	st.	
68.0	17.7	.304	2.53	w.	
73.8	19.2	.329	2.34	st.	
80.5	21.0	.358	2.15	v.w.	

"B"		Ti_2O_3 46%		$r=60mm$	
2f	θ°	$\sin\theta$	d(Å)	I	
27.8	6.6	.115	6.60	m.	
30.4	7.3	.127	6.05	w.	
37.3	8.9	.155	4.96	v.w.	
39.6	9.5	.165	4.66	v.w.	
47.0	11.2	.194	3.96	v.w.	
49.0	11.7	.203	3.78	v.w.	
52.2	12.5	.216	3.56	v.st.	
58.6	14.0	.242	3.18	m.	
59.6	14.2	.245	3.14	w.	
62.6	14.9	.257	2.99	st.	
68.0	16.2	.279	2.76	st.	
72.0	17.2	.295	2.60	st.	
76.1	18.2	.312	2.46	st.	
80.6	19.2	.329	2.34	w.	
89.0	23.6	.400	1.92	w.	

"C"		Ti_2O_3 63%		$r=55mm$	
2f	θ°	$\sin\theta$	d(Å)	I	
25.0	6.5	.113	6.80	st.	
42.3	11.0	.191	4.02	m.	
47.2	12.3	.213	3.61	m.	
53.5	13.9	.240	3.20	m.	
61.6	16.0	.276	2.79	m.	
71.0	18.5	.317	2.43	m.	
77.2	20.1	.343	2.24	m.	
81.5	21.2	.362	2.12	m.	

"D"		TiO 81%		$r=55mm$	
2f	θ°	$\sin\theta$	d(Å)	I	
36.0	9.4	.163	4.70	m.	
42.0	10.9	.189	4.07	st.	
60.0	15.6	.269	2.86	st.	
72.0	18.7	.320	2.40	m.	
76.0	19.8	.339	2.27	m.	

使用し、粉末法

(Powder meth-

od) にて各還元

試料のX線分析

を爲した。

其の結果は第

15圖及寫眞No.5

に於て示すが如

く第 16 圖は其

等の強度(Inten-

sity) と面間距

離 (Spacing(d)

Å) に於て明な

る如く一般に還

元の進行するに

従つて各低級酸

化物特有の線を

示して居る。

即ち"A"試料

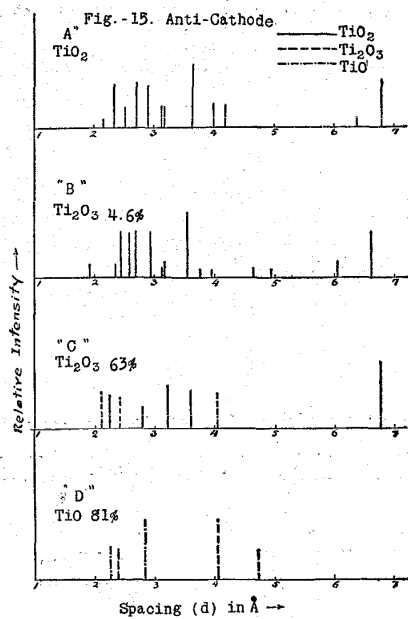
は純二酸化チタ

ンにして"B"試

料は二酸化チタ

ンに 4.6%の低

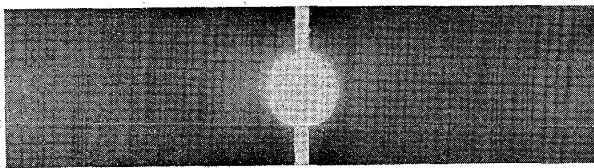
級酸化チタン (Ti_2O_3) を含有するものにして X 線の結果に於ては低級酸化チタン (Ti_2O_3) の線が其量僅少なるが爲に現はれて來ないと思はれる従つて大體二酸化チタン



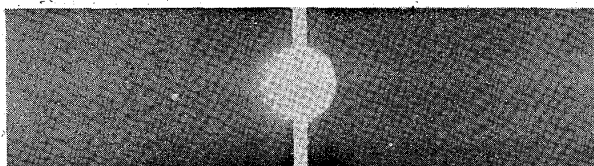
の線を示して居る、然るに“C”試料の如く低級酸化チタン (Ti_2O_3) 大量となり其の量 63 % に於け

寫眞 No. 5 各還元試料の X 線寫眞

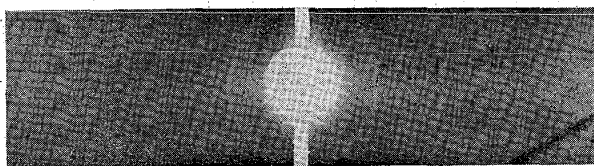
試料 A TiO_2



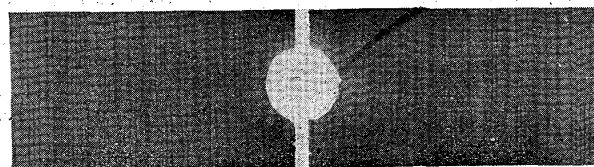
試料 B $TiO_2 + Ti_2O_3 (4.6\%)$



試料 C $TiO_2 + Ti_2O_3 (63\%)$



試料 D $Ti_2O_3 + TiO (81\%)$



るものにては明に低級酸化チタンの線が認められる“D”試料は低級酸化チタン (TiO) 81 % 含有するものにして前試料より一層還元進行したるもの

であつて大部分 TiO にして少量の Ti_2O_3 を含有する試料にて明かに Ti_2O_3 の線以外に TiO の線を茲に始めて認識した。

以上は X 線結果により各酸化物の結晶面を計算し夫々充當して考察したるものにして各固相間の關係は本 X 線的研究に於ても亦著者が種々なる實驗に依りて想定せる TiO_2 Ti_2O_3 TiO 以外に其中間化合物たる Ti_3O_5 Ti_3O_4 等の化合物を認めない。従つて以上の結果より若し其存在を考察せらるゝにしても其等が誠に不安定なる化合物たるは豫想するに難くないと思ふ。

VI. 還元試料分析法

還元後の試料に就ては其の物理的化學的性質を考察する事とし先づ化學的性質として生成せらるゝ低級酸化チタンの分析的區別方法を研究した。

二酸化チタンの還元後の試料中には本實驗範圍に於て水素及一酸化炭素瓦斯還元の場合は主として低級チタン酸化物 (Ti_2O_3) を生成し固形炭素還元の場合は低級酸化チタン (Ti_2O_3 及 TiO) を生じ猶本實驗の如く窒素瓦斯を通ずる時は窒化チタンを生じ又僅少の炭化チタン等の生成を考察したるは前述せる通りである。

従つて本實驗範圍に就て其の還元後の試料に於ては分析的に TiO_2 Ti_2O_3 TiO 金屬チタン (Ti) 窒素の夫々の分析法を適當に採用し得れば本實驗後の試料に就ては其の結果に依りて逆に脱酸率を考察し得る。其の他一般に想定せらるゝ化合物として Ti_3O_5 ($TiO_2 + Ti_2O_3$) 及び Ti_3O_4 ($Ti_2O_3 + TiO$) なる酸化物あれども是等は上記酸化物の中間混合體と思考される。

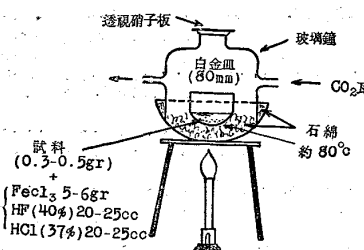
次にその各分析法に就て詳述する。

i) 低級チタン酸化物分析法に就て。試料 0.3

乃至 0.5 gr を普通の白金皿(径 8 cm) に秤量し

Fig. 16

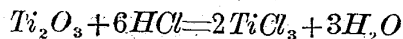
低級酸化物分析装置



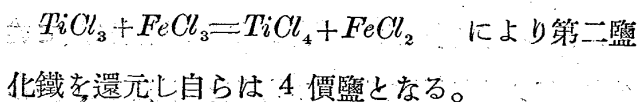
之れに第二鹽化鐵
5 乃至 6 瓦を加
へて第 16 圖の如
く底面に少許りの
纖維狀石綿を敷い
て熱の急劇な上昇

を防ぐ様にしたる磁製蒸發皿(徑約 140 cm)に載せ白金蒸發皿は頸部及兩嘴管を有する玻璃鐘にて覆ふ、玻璃鐘の底面は其の徑磁製管より小にして磁製皿内面と接する部分には水に浸したる纖維狀石綿を氣密に詰め又上部の頸部は徑約 20 mm にして之れに 40 mm 大の玻璃板を載せ裏面頸部と接する部分には豚脂或はワセリンを塗つて玻璃板のこぼれ落ちるを防ぐと同時に玻璃鐘内に空氣の進入するを防ぐ、本装置を示すと第 16 圖の如くである。

上の如き装置に依つて分析する際は先づ兩嘴管の一方より炭酸瓦斯を通じ玻璃鐘内の空氣を全く驅逐するに及んで豫め用意し置きたる弗化水素酸(4%)強と鹽酸(37%)強との約等量の混合液 40~50cc を頸部の玻璃板を取り除いて可及的急速に漏斗を通じて白金皿中に注加したる後再び玻璃板を載せ全装置を砂浴上に載せて徐々に沸騰點以下で分解せしめる。試料の反應式は



により 3 價のチタン鹽を生じ之れが次式

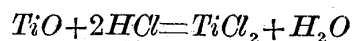


玻璃鐘を去り白金皿の内容物を 1 l 容量の三角フラスコに移し水及少量の磷酸マンガン液を加へて全容量を約 0.8 l とし普通鐵分分析條項に準據

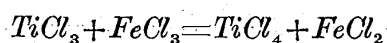
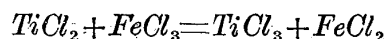
して溶液中の第一鐵鹽を規定過マンガン酸加里にて滴定し前掲方程式に依り鐵量を知つてチタン量を算出す。

試料は其の生成溫度如何により分解に難易を來し一般に高溫度に於て生成せられしもの程分解困難である、試料は單に鹽酸、硫酸の如き單一の酸を以てしては漸く其の一部分を分解するに止まり弗化水素酸の添加に依り始めて完全に分解す、従つて化成せられたものは恐らく 3 價の鹽化物と弗素の複鹽と認められ過マンガン酸加里の作用を妨ぐる事無きは數多の實驗によりて明白である。

試料が更に低級酸化物なる TiO を共存する時は次式



となり之れが第二鹽化鐵に作用し次式



により最初先づ 3 價のチタン鹽となり更に第二鹽化鐵を還元し 4 價鹽となり 3 價のチタン鹽に比して 2 倍の鐵を還元する故に一方に於て全チタン量を知り前記方程式に依り各 2 價と 3 價のチタン量を知るを得。

然れども以上 2 種の酸化物を共存する試料に於て更に 4 價の二酸化チタンを含む場合には 2 價のチタン鹽が 4 價のチタン鹽を還元して 3 價のチタン鹽を生じ本來の 3 價チタン鹽と區別不可能なるを以て斯の様な場合は分析不能である。

又兩低級チタンが共存し更に金屬チタンが含まれるが如き場合があるとすれば前者は殆んど鹽酸のみでは溶解せざるに反して後者は容易に溶解するを以て別試料に就き金屬チタンを知れば三成分を知る事が出来る。

又窒化チタンを含有する場合は是れは 3 價に作

用するから Ti_2O_3 量との含量を測定する事となる従つて豫め別試料にて窒素を測定し置けば計算上其等の混合物に対しても亦區別可能である。

(ii) 金屬チタン分析法。本分析法は酸に對する溶解度の相違を利用して分析的に他のチタン化合物との區別法を本研究室にて考案せるものにして其概要は次の様である。即ち本法は至極簡單にして金屬チタンを包含する試料を濃鹽酸を以て處理すれば金屬状態をなすチタンのみは溶解して $TiCl_3$ となり各種酸化物、窒化物、窒化青化物、炭化物硅酸物等は總て不溶解残渣中に留まるが故に之れより濾別して別々にチタンを定量するにある、而して非金屬チタン化合物の溶解を完全に防止する爲めに上記の鹽酸處理は終始常溫以下の低溫度に於て且つ空氣に觸れしめずして行ふことを特徴とす實際上の操作は試料の状態其他に依て自ら取捨を要すべきも主要なる二三の注意を摘録すると。

(a) 試料は可及的微細に粉碎するを要する。若し粒形大なるときは溶解に長時間を要するのみならず稍々もすれば不溶解物に妨げられて溶解不完全の原因となる、其秤取量は成可く金屬チタン量 0.05 gr 附近なるを便とする。

(b) 鹽酸の強さは比重 1.15 を下らざるを可とし通例市販の強鹽酸を直ちに使用す。

(c) 溶解に使用するフラスコは試料の集中を防ぐ爲に小形三角フラスコを可とし、之に密栓を施して溶解中絶へず炭酸瓦斯を通導して酸素が溶液に接觸して之を酸化するを防ぐ。

(d) 試料の溶解は概して甚だ緩徐に進行し試料の狀況好適なる場合にも其の完了には2時間乃至4時間放置するを安全とす、而して溶解終ら

ば冷水を以て約2倍に稀釋し手早く濾過し稀鹽酸で洗滌す。

(e) 濾液は蒸發して大部分の鹽酸を驅除し冷水にて稀釋し後尙金屬亞鉛を用て鹽化チタンを還元し常法に従つてチタンの摘定を行ふが特に注意すべきは蒸發の程度を過さない事にして若し酸の量少なき時は後に至りて鹽化チタンの加水分解を起して非常なる誤差を生ずる故に溶液は 20 cc を下らない様にする。

Table 10.

Fe-Ti 中の M. Ti	添加物質	檢出 M. Ti 量	添加後の M. Ti
20.66%	窒化チタン	0.06174 gr.	20.57 %
"	TiO	0.06204	20.67
"	炭化チタン	0.06179	20.59
"	青化窒化 チタン	0.06174	20.57

本法を採用して第10表の如く一定量チタン含有物に人工的に諸チタン化合物を附加し其金屬チタンを定量せる結果に依り絶對に本實驗に想定せられたるチタン化合物に影響なき事を證明し得る。

(iii) 窒素分析法。本法は元來吾人の熟知するデューマ (Duma) 氏の方法を採り其の裝置に對し當研究室にて多少改良を加へたるものにして元來窒素化合物にして不溶性物質中の窒素を測定するに用ひられる方法である。其の詳細は次報に於て公表する事とする。

本分析結果に依り本實驗に於ては固形炭素還元の場合にのみ其の或試料に於て定量せられ窒素瓦斯の影響を明白にした。其の數量的結果に就ては次報に於て詳報する。

以上の各分析法は本實驗の凡ての試料に就て適宜採用して還元後の試料の状態を考査した、而して試料の還元率を逆に本結果より換算比較して還元の難易及還元環境の影響を推論するに容易ならしめた。

VII. 本實驗結果による結論

(1) 本實驗は純二酸化チタンの還元に於て水素、一酸化炭素及炭素の三還元劑に依る還元率及其試料に就て詳細なる考究を施行し、從來の文獻上の諸説に對する著者の考察を加へた。

(2) 還元裝置及方法は夫々最適當なる處置を考察採用し可及的各關係の考察を便ならしむる様にした。

(3) 還元溫度は水素及一酸化炭素瓦斯に於ては 400°C 乃至 1,200°C、固形炭素に於ては 700°C 乃至 1,200°C の各溫度及其還元時間は 0.5 乃至 4 時間の各時間に於て何れも實驗した。

(4) 其結果に於て各還元劑が溫度、時間に大いに關係し一般に溫度上昇と共に又長時間になるに従ひ還元率良好にして且つ同一溫度及時間に依るものとするも其他の環境の如何によりては還元試料の化學的及物理的状態を異にすること多きを確認した。

(5) 還元率に於て 600°C 以下の低溫度にては水素、一酸化炭素、固形炭素の順序に又 600°C 乃至 900°C に於ては固形炭素、一酸化炭素、水素の順序に而して 900°C 以上の溫度に於ては固形炭素、水素、一酸化炭素の順序に之等の還元能率が低下する事を認め、然るに 800°C 附近に於て固形炭素の良好なる結果を得たるは實驗上固形炭素自身の還元能力以外に他の因子に依るものと推定せらる、兎に角高溫度に於ては固形炭素が最も強き還元劑なることを認めた。

(6) 固形炭素還元に於て窒素瓦斯を通ずる事は低溫度に於て其影響は僅少なるとも高溫度に於て最も甚しき事を明白にした。

(7) 二酸化チタンの水素、一酸化炭素及固形

炭素に依る還元開始溫度は水素及一酸化炭素に於て何れも 400°C 附近、固形炭素に於て大體 500°C 以上なる事を認めた。

(8) 本實驗範圍内に於て水素にて最大脱酸率 12.87%、一酸化炭素は 11.29% 固形炭素にて 52.85% にして低級酸化チタン (Ti_2O_3) 生成量は夫々 51.38%、45.16%、56.04% である茲に於て脱酸率に比し低級酸化チタン (Ti_2O_3) の生成量が殆んど相接近せるは固形炭素の場合明に一層低級なる酸化チタンを生ずる外窒素瓦斯の爲めに脱酸せらるゝ結果である。

(9) 固形炭素の場合窒素瓦斯の影響は炭素量に大なる關係を有する。且極めて高溫度に於ては炭化チタンの生成も推定せられた。

(10) 實驗後の各試料に就て色澤、灼熱増量、及 X 線的研究或は分析結果より本實驗範圍内に於て水素及一酸化炭素瓦斯の場合は TiO Ti_2O_3 TiO_2 が各々種々なる割合に混合したるに過ぎざる事を明白にし固形炭素劑に於ては猶其他或還元溫度時間に對しては窒化チタンの混在を認めたと併し炭化チタンの生成は極めて微量なるを推定した。

(11) 實測脱酸率と低級チタン分析法により逆に求めたる脱酸率の比較をなして其大體一致するを認めたと同時に著者研究の結果本報告に發表せる分析方法は各種チタン化合物を區別する場合實際に有效なる可き事を裏書するを得た。(未完)

(東京帝國大學工學部冶金學教室内砂鐵研究室報告
第 11 號)

終に臨んで俵教授の終始御指導下されたる事に對して深甚なる感謝を表すると共に本實驗を遂行し下さつた遠間駒五郎氏に對し其勞を謝し其他御援助下されし志村講師、岡村工學士及び當研究室の分析研究を擔任せられし砂田氏及宮山氏其他皆様に深く御禮を申し上げる次第である。