

1421
498

(大正十年七月)

大阪工業試験所報告 第貳回 第三號

珉瑯用乳濁劑ノ研究 (第一報)



始



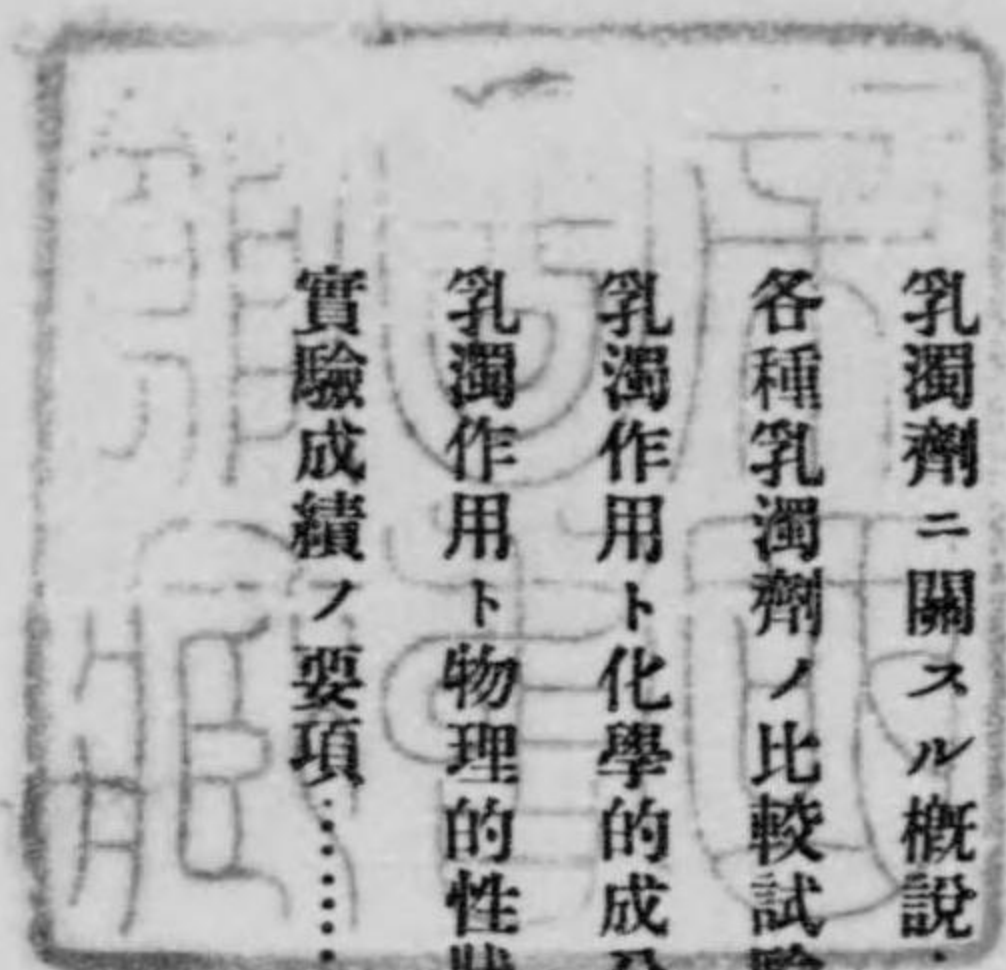
1421-4981

珙瑯用乳濁劑ノ研究

(第一報)

目次

| | |
|---------------------|----|
| 緒言..... | 一 |
| 乳濁劑ニ關スル概説..... | 二 |
| 各種乳濁劑ノ比較試驗..... | 九 |
| 乳濁作用ト化學的成分トノ關係..... | 三三 |
| 乳濁作用ト物理的性狀トノ關係..... | 三三 |
| 實驗成績ノ要項..... | 三〇 |



寄贈本

大正
10.11.21
寄贈



日本

東京大学図書印 (東京大学)

| | 正 | 誤 |
|-----|---------|----------|
| 五行 | Kapital | kapital |
| 一行 | Sprech | Sprech |
| 二行 | 其結果ヲ | 其結果ノ |
| 六行 | 葎酸あんもにや | 葎酸あんにもにや |
| 十一行 | 飽和 | 飽和 |
| 十四行 | 同 | 飽和 |
| 廿六頁 | 同 | 飽和 |
| 廿九頁 | 同 | 飽和 |
| 卅一頁 | 中 | 中 |

珉瑯用乳濁劑ノ研究

工業試験所技師

内田 十喜治

緒言

乳濁劑ハ珉瑯ふりつと白色不透明ノ原因ヲ附與スル作用ヲ爲スモノニシテ珉瑯鐵器製造業ニ於テ重要ナル事項ナリ、是レ其珉瑯鐵器製造經濟上並ニ品質改良上ニ關係スル所甚ダ多キヲ以テナリ

現時本邦ニ於テ乳濁劑トシテ主ニ使用サル、あんちもにーハ其價格低廉ニシテ且ツ乳濁作用顯著ナルヲ以テ頗ル利便ナルモノナリト雖是レヲ使用シテ製造セル珉瑯質ハ衛生上ノ疑問アリ、是ニ於テカ獨逸奧太利ニ於テノミナラズ近時諸外國特ニ本邦珉瑯鐵器需要國ナル濠洲ニ於テモ又あんちもにーニ關スル法令ヲ發布セリトノ報アリ、從テ本邦ニ於テ使用スル乳濁劑ハ將來之レガ改善ヲ必要トスベシ

從來諸外國ニ於テ一般ニ使用サル、酸化錫ハ乳濁劑トシテ卓効アルモ其價不廉ニシテ加フルニ其内地製品ハ品質劣等ニシテ使用ニ堪ユルモノ尠ク殆ンド是レヲ外國ニ仰グノ狀況ニアリ、故ニ内地ニ於テ優良ナル酸化錫ヲ製造スルノ方策ヲ講ズルト共ニあんちもにーニ代ル可キ安價ニシテ良好ナル乳濁劑ノ製法ヲ考究スルハ本邦珉瑯鐵器業界刻下ノ急務ナリ

本研究ハ猶續行中ニシテ未ダ完了ニ到ラザルモ既成實驗中會得セル事實ニシテ當業者參考資料タル

ニ足ルモノアルヲ惟ヒ不備ノ点多キニ拘ラズ第一報トシテ研究成績ヲ發表スル事トセリ

乳濁劑ニ關スル概説

一、乳濁劑ノ種別

乳濁劑ハ其珪瑯質ニ白色不透明ノ原因ヲ附與スル状態ノ差異ニ依リ普通是レヲ二種類ニ分ツ即チ

(一) 學說區々ニシテ未ダ一定セザルモふりつと中ニ於テ一種ノ珪弗化合物ヲ生成シ乳濁状態

(Emulsion-state)ニテ支持サレ白色不透明ノ作用ヲ爲スモノニシテ天然氷晶石、人造氷晶石、弗珪化

曹達ノ類是レナリ

(二) 自体不透明ナル物質ニシテふりつと中ニ懸濁状態 (Suspension-state)ニテ支持サレ白色不透明ノ作用

ヲ爲スモノニシテ酸化錫酸化あんちもにノ類是レナリ

茲ニ兩者ヲ比較スルニ前者ハ後者ヨリ其價格比較の廉價ナリ更ラニ其作用ノ上ニ於テ考察スルニ今
優良ナル白色不透明ノ珪瑯質ヲ得ル爲メニハ經濟上ノ見地ヨリ普通兩者ヲ共用スレ共後者ノミヲ以テス
ルモ足レリ、然ルニ前者ノミヲ以テスル時ハ其目的ヲ達セズ此事實ニ見テ前者ハ乳濁補助劑タルノ觀ア
リ而シテ前者ニ關シテハ其一部トシテ當所ニ於テ已ニ弗珪化曹達ノ製造試驗ヲ了セリ、本研究ハ主ニ後
者ニ關スルモノナリトス

二、乳濁劑ニ關スル概況

古來珪瑯質ノ乳濁劑トシテ使用サレタルハ酸化錫ナリ、後年氷晶石ノ發見サレ是レヲ酸化錫ト併用ス
ル時ハ酸化錫ノミヲ單獨ニ使用スル場合ヨリモ更ラニ不透明ニシテ且ツ光澤アル珪瑯質ヲ得ルニ到リ酸
化錫ノ使用量ハ頓ミニ減少シ從テ珪瑯質ノ製造費モ又著シク節約シ得ルニ至レリ、然ルニ酸化錫ノ價格
ハ漸次昂騰シ製造經濟上影響スル所多大ナルヲ以テ更ラニ安價ニシテ良好ナル代用品ヲ得ンコトハ斯業界
ノ最モ要望セシ所ナリ而シテ歐米ニ於テ現時乳濁劑トシテ酸化錫ハ依然トシテ使用サレツ、アルモ各種
代用品モ又市場ニ現存シ盛ニ使用サレツ、アリ今其重ナルモノヲ次ギニ記述セン

(一) てるらー (Terrar) 獨逸國ニ於テ發明サレタルモノニシテ其成分ハ主ニ酸化ちるこん及珪酸ちるこ
んナリト稱セラル、モ當所ニ於テ分析セル結果ハ次ノ如シ

供試品 (大阪珪瑯株式會社提供てるらー)

水分及灼熱減量

五、二四

酸化あるみにうむ

痕跡

珪酸

七八、〇四

珪酸

一一、五二

酸化かるしうむ

四、九四

酸化まぐねこうむ

〇、二〇

四

- (二) 酸化まぐねこうむ (Zirconium-oxide) 主ニ南米ぶらぢる産ぶらぢらいつ (Brazilite) 或ハぢるこん (Zircon) 鑛ヨリ精製サレタルモノニシテ化學的成分ハ酸化ぢるこうむ (ZrO₂) ナリ
- (三) けいこん (Leukonin) 獨逸國りつくまん、らつべ兩氏ノ發明ニ係リ金屬あんちもに、酸化あんちもに、或ハ硫化あんちもに、硝石、水酸化あるかり、及ビ塩化、炭酸或ハ硫酸あるがりト反應セシメテ得ラル、白色非結晶ノ粉末ニシテ其化學的成分ハめたあんちもん酸あるかりナリ、
- (四) すたのらいん (Stannolite) 英國うねんがー會社ニ於テ製造販賣セルモノニシテ其化學的成分ハ不明ナリ
- (五) ほすほらいん (Phospholite) 同前

本邦ニ於テハ乳濁劑トシテ當初ヨリ粉末金屬あんちもに、硝石ト共ニ珪瑯ふりつと原料中ニ調合シテ使用セリ、如斯ハ最モ經濟的ナリト雖此方法ニ依ル珪瑯質ハ醋酸ノ四%液ニテ三十分間煮沸スル時ハあんちもに、化合物ヲ析出シ爲メニ近來衛生上ノ一問題トナリツ、アリ、最近ニ於テ含あんちもに、珪瑯鐵器ハ濠洲ヘノ輸出困難ナルニ到リ其方面ノモノハ輸入酸化錫ヲ使用スルモ、内國供給ノ分ハ猶一般ニ金屬あんちもに、ヲ使用スルノ狀況ニアリ

乳濁劑ニ關スル文獻ノ主ナルモノヲ參考ノ爲メ左ニ列舉ス

Ausgewählte kapital aus der Eisenemallieretechnik,

Dr. R. Vondracek. (Sprech. 584-Nr.40., 598-Nr.41. 1909.)

Ueber Leukonin,- Dr. R. Rickmann(Sprech. 464-Nr.31. 1913.)

Die Email industrie in den Jahren 1912 und 1913,-

Dr. R. Vondracek.(Sprech. 304-Nr.18. 1914.)

Antimony compound in Enamels,- H. F. Staley (Trans. Amer cer.soc. 17, 173, 1915.)

Titanium Enamels, Landrum and Frost.(J. Amer. cer. soc. No.4. 1920.)

United states patents relating to enamels with special Reference to Enamels for Iron and Steel,-

West. (J.Amer. cer. soc. No.11. 1920.)

A Reading List on vitreous Enameling on Iron and Steel,- West. (J.Amer. cer. soc. No.1. 1921)

是等ノ内容ニ就キ一々記述スルハ冗長ニ亘ル恐レアルヲ以テ茲ニハ省略スルコトセリ

三、乳濁劑ト珪瑯鐵器製造經濟トノ關係

乳濁劑が珪瑯鐵器業ニ於テ重大事項ナル所以ヲ知悉セン爲メ茲ニ聊カ乳濁劑ノ珪瑯鐵器製造經濟ニ及
 ボス關係ヲ記述ス可シ

今次ギノ如キ珪瑯上藥ノ一處方アリトス

| | |
|-------|---------|
| 長石 | 二、三、五〇分 |
| 珪砂 | 三、一、四〇分 |
| 硼砂 | 一、六、二〇分 |
| 水晶石 | 一、五、七〇分 |
| 曹達 | 九、三〇分 |
| 硝石 | 三、一〇分 |
| まぐねじや | 〇、八〇分 |
| 後入レ | |
| 白粘土 | 五、% |
| 酸化錫 | 八、% |

其製造經濟ノ点ヲ觀察スルニ

| 原料 | 數量(貫) | 一貫替單價 | 價格 |
|-------|--------|-----------|------------|
| 長石 | 二、三、五〇 | 一、五、〇 | 三、五、二、五 |
| 珪砂 | 三、一、四〇 | 二、五 | 七、八、五 |
| 硼砂 | 一、六、二〇 | 一、二、五、〇 | 二〇、二、五、〇 |
| 水晶石 | 一、五、七〇 | 一、六、七、〇 | 二、六、二、一、九 |
| 曹達 | 九、三〇 | 五、一、〇 | 三、七、四、三 |
| 硝石 | 三、一〇 | 九、〇、〇 | 二、七、九、〇 |
| まぐねじや | 〇、八〇 | 四、三、七、〇 | 三、四、九、六 |
| 白粘土 | 五、〇〇 | 二、〇、〇 | 一〇、〇、〇 |
| 酸化錫 | 八、〇〇 | 一、三、三、〇、〇 | 一〇、六、四、〇、〇 |

即チ酸化錫以外ノ原料代合算總計約六拾壹圓八拾錢ナルニ對シ乳濁劑タル酸化錫ハ單獨ニテ百〇六圓四
 拾錢ヲ算ス而シテ以上ノ處方ニ依テ製造セル珪瑯上藥ハ是レヲ概算スルニ原料代工賃工費ヲ合セテ約貳
 百圓ナリトス、是ニ依リテ見レバ酸化錫ノ代ハ珪瑯上藥代ノ約五割ヲ占ム

更ラニ乳濁劑ト珪瑯鐵器製品トノ關係ヲ觀察スルニ今白色珪瑯洗面器ヲ一例ニ採リ其製造費ヲ細別スレバ

| | |
|------|-------------------------|
| 鐵板代 | 一〇、〇 |
| 下藥代 | 一、二 |
| 上藥代 | 七、八 (此中五割即チ三、九ハ酸化錫ノ代ナリ) |
| 工賃工費 | 一、二、〇 (此中工賃三、〇工費九、〇) |
| 合計 | 三一、〇 |

即チ白色珪瑯洗面器製造費參拾壹錢ノ中酸化錫ノ代ハ參錢九厘ニシテ全製造費ノ約一割ニ該當セリ是ニ依テ見ルモ一班ニ乳濁劑ガ珪瑯鐵器製造經濟ニ重大ナル關係アル所以ヲ知ルニ足ル可シ

四、乳濁劑ト珪瑯鐵器ノ品質トノ關係

乳濁劑トシテあんちもにーヲ使用セル珪瑯質ハ白色不透明ノ点ニ於テハ酸化錫ヲ使用セルモノニ比シ毫モ劣ル所ナキモ光澤其他外觀上ニ於テ著シキ等差アリ、而シテ已ニ前述セル如ク本邦製珪瑯鐵器ハ乳濁劑トシテあんちもにーヲ使用シ輸入品ハ多ク酸化錫ヲ使用ス、是レ本邦製品ノ外國製品ニ比シ其品質ノ点ニ於テ及バザル主要ナル原因ニシテ從テ一班ニ乳濁劑ノ珪瑯鐵器品質ニ重大ナル關係アル所以ヲ知ル可シ

各種乳濁劑ノ比較試驗

各種乳濁劑ノ比較試驗ヲ爲スニ當リ先ヅ乳濁劑ノ具備ス可キ必要條件並ニ其試驗方法ニ就キ考究セザル可カラズ

一、乳濁劑ノ具備スベキ必要條件

濁乳劑ノ具備ス可キ重要ナル條項ハ大体次ギノ四項ナリトス

- (一) 珪瑯ふりつと能ク混和シ珪瑯質ニ乳濁作用ヲ附與スルコト
- (二) 珪瑯質ノ光澤ヲ損傷セザルコト
- (三) 珪瑯ふりつとト反應シテ氣泡等ヲ生ゼザルコト
- (四) 白色ナルコト

二、乳濁劑ノ比較試驗法

各種乳濁劑ヲ比較試驗スルニハ下記ノ如キ組成分ヲ有スル一定ノ珪瑯ふりつと粉末(第十三號ふりつと)ニ一〇%ノ乳濁劑ヲ混和シ是レヲ鐵板ニ施釉、乾燥、燒成シ其結果ニ就テ觀察セリ、而シテ乳濁ノ程度ハ適當ナル測定器ニ依テ數字ヲ以テ表示スルコトヲ得バ頗ル利便ナルモ其ハ種々ナル事情ニ稽ヘ極メテ困難ナルコトニ屬セリ、故ニ本報告ニ於テハ從來ノ經驗ニ依リ其優劣ヲ判斷シ其結果ノ優良、佳良、良、不

良ノ文字ヲ以テ表示スルコト、セリ、以下乳濁劑試驗ニ於テ特記ナキ限り皆是レヲ準用セルモノトス
試驗ニ使用セルふりつと第十三號ノ組成分ハ次ノ如シ

| | | |
|----|---|-----|
| 礫 | 砂 | 二六分 |
| 長石 | | 五九分 |
| 硝石 | | 二分 |
| 水晶 | 石 | 一三分 |

三、市場ニ於ケル乳濁劑ノ比較試驗

市場ニ於ケル各種乳濁劑ニ就テ比較試驗セル結果次ノ如シ(但シ外國市場ニ於ケルモノハ十分蒐集シ得ザリシヲ遺憾トス)

- (一) てるら ー(輸入品、大阪琺瑯株式會社提供)
佳良 乳濁度強、光澤普通、氣泡少、白色
- (二) 酸化あんちもにーA印(日本金屬株式會社製品 同所提供)
良 乳濁度普通、光澤普通、氣泡少、帶黃白色
- (三) 酸化あんちもにーB印(日本金屬株式會社製品 同所提供)
良 乳濁度普通、光澤普通、氣泡少、帶黃白色

- (四) 乾燥酸化 錫(日本金屬株式會社製品 同所提供)
不良 乳濁度弱、光澤強、氣泡少、白色透明
- (五) 無水酸化 錫(日本金屬株式會社製品 同所提供)
優良 乳濁度強、光澤強、氣泡少、白色
- (六) 酸化 錫(上原商店製品 同所提供)
不良 乳濁度弱、光澤強、氣泡少、白色透明
- (七) 酸化あんちもにー(上原商店製品 同所提供)
良 乳濁度普通、光澤普通、氣泡少、白色
- (八) 酸化あんちもにー(島田幾商店製品 同所提供)
良 乳濁度普通、光澤普通、氣泡少、帶赤白色
- (九) 酸化 錫(輸入品 大阪琺瑯株式會社提供)
優良 乳濁度強、光澤強、氣泡少、白色
- (一〇) 酸化 錫(輸入品日本わなめる會社提供)
佳良 乳濁度強、光澤普通、氣泡少、白色
- (一一) 酸化 ちるこん(輸入品日本わなめる會社提供)

佳良 乳濁度強、光澤普通、氣泡少、白色

四、天然品並ニ人工品ニシテ乳濁劑タルニ適スル如ク思惟サル、物質ノ比較試験

- (一) 珪 酸、四弗化珪素ヲ水中ニ導入シタル時析出セル極メテ細微ノモノ
不良 乳濁弱、光澤度強、氣泡少、白色透明
- (二) ど ほ ん (日本金屬株式會社製品 同所提供)
不良 乳濁度弱、光澤弱、氣泡多大、帶黃白色
- (三) 硫 化 亞 鉛 (日本金屬株式會社製品 同所提供)
不良 乳濁度弱、光澤弱、氣泡多大、帶黃白色
- (四) 炭 酸 せ り う む (輸入品) 灼熱セルモノ
佳良 乳濁度強、光澤強、氣泡少稍々濃厚ナル褐色味ヲ帶ブ
- (五) ち ろ る (上原商店提供)
良 乳濁度普通、光澤普通、氣泡少稍々濃厚ナル黃色味ヲ帶ブ
- (六) ま ぐ ね さ い ど (滿洲産) ヲ灼熱セルモノ
良 乳濁度普通、光澤普通、氣泡少稍々濃厚ナル黃色味ヲ帶ブ

- (七) 出 石 土 (天然産) ヲ千三百度ニ灼熱セルモノ
不良 乳濁度強、光澤ナシ、氣泡少、白色
良 乳濁度普通、氣泡少、白色

乳濁作用ト化學成分トノ關係

一、諸金屬元素ト乳濁作用トノ關係

乳濁劑ハ金屬元素ノ酸化物ヲ最モ普通トスルヲ以テ各種金屬元素ノ酸化物ヲ作り是等ノ比較試験ヲ爲シ以テ金屬元素ト乳濁作用トノ關係ヲ觀察セリ、而シテ後章ニ於テ説ク如ク同一金屬元素ノ酸化物ナリト雖其製法ニ依リ乳濁作用ニ甚シキ差異アルヲ以テ茲ニハ其製法ヲ一定共通ナラシムル爲メ何レモ先ヅ其稀酸鹽ヲ作り是レヲ煨燒シテ其等ノ酸化物ヲ作レリ、如斯シテ製造セル各種金屬酸化物ニ就キ比較試験ヲ行ヒタルニ其結果次ノ如シ、但シ各試料ハ出所ヲ明ニスル爲メ其製法ヲ附記セリ

(一) 酸化ばりうむ

塩化ばりうむノ水溶液ニ稀酸あんもにや液ヲ加ヘテ得タル稀酸ばりうむノ沈澱ヲ濾別、洗滌、乾燥シ後攝氏八百度ニ加熱酸化セルモノ

不良 乳濁度普通、光澤普通、氣泡多大、白色

(二) 酸化かるしうむ

塩化かるしうむノ水溶液ニ砒酸あんもにや液ヲ加ヘ得タル砒酸かるしうむノ沈澱ヲ濾別、洗滌、乾燥
シ後攝氏八百度ニ加熱酸化セルモノ

不良

乳濁度普通、光澤普通、氣泡多大、白色

(三) 酸化鉛

醋酸鉛ノ水溶液ニ砒酸あんもにや液ヲ加ヘテ得タル砒酸鉛ノ沈澱ヲ濾別、洗滌、乾燥シ後攝氏六百
度ニ加熱セルモノ

良

乳濁度普通、光澤普通、氣泡少、白色

(四) 酸化亞鉛

塩化亞鉛ニ砒酸あんもにや液ヲ加ヘテ得タル砒酸亞鉛ノ沈澱ヲ濾別、洗滌、乾燥シ後攝氏八百度ニ加
熱酸化セルモノ

良

乳濁度普通、光澤普通、氣泡少、白色

(五) 酸化錫

四塩化錫ノ水溶液ニあんもにや液ヲ加ヘ水酸化第二錫ヲ沈澱セシメ是レヲ砒酸液ニ溶解シ蒸發シテ砒
酸第二錫ヲ結晶セシメ是レヲ攝氏八百度ニ加熱酸化セルモノ

佳良

乳濁度強、光澤強、氣泡少、白色

(六) 酸化あるみにうむ

硫酸あるみにうむノ水溶液ニあんもにや液ヲ加ヘテ水酸化あるみにうむヲ沈澱セシメ是レヲ砒酸液ニ
溶解シ蒸發シ砒酸あるみにうむヲ結晶セシメ是レヲ攝氏八百度ニ加熱酸化セルモノ

不良

乳濁度普通、光澤ナシ、氣泡少、白色

(七) 酸化ちたにうむ

るちるヲ苛性曹達ト共ニ熔融シ冷却固結セシメテ後水及酸ニテ處理シ是レニあるかりヲ作用セシメテ
水酸化ちたにうむノ沈澱ヲ得是レニ硫化曹達ヲ作用セシメテ鐵ヲ分離シ洗滌後是レニ亞硫酸ヲ加ヘテ
亞硫酸ちたにうむト爲シ是レヲ砒酸液ニ溶解シ蒸發シテ砒酸ちたにうむヲ結晶セシメ是レヲ採取シ攝
氏八百度ニ加熱酸化セルモノ

不良

乳濁度弱、光澤強、氣泡少、帶黃白色

(八) 酸化ちるにうむ

濃硫酸二分、水一分ノ溶液ニ市販ノ酸化ちるにうむヲ投シ長時間加熱シテ酸化ちるにうむヲ溶解
セシメ水ヲ加ヘテ液ヲ稀薄ニシあんもにや液ヲ加ヘテ水酸化ちるにうむノ沈澱ヲ作り是レヲ砒酸液
ニテ溶解シ蒸發シテ砒酸ちるにうむヲ結晶セシメ是レヲ採取シテ攝氏八百度ニ加熱酸化セルモノ

佳良

乳濁度強、光澤強、氣泡少、白色

(九) 酸化あんちもにー

吐酒石ヲ水ニ溶解シ塩酸ヲ加ヘ次亞塩素酸あんちもにーノ沈澱トナシ是レヲ稀酸液中ニテ煮沸シ茲ニ生ジタル稀酸あんちもにーヲ濾別、洗滌、乾燥シ後八百度ニ加熱酸化セルモノ

佳良

乳濁度強、光澤普通、氣泡少、帶黃白色

(二) 酸化 砒素

亞砒酸ヲ稀酸液ニテ溶解シ是レヲ蒸發シテ稀酸砒素ヲ結晶セシメ是レヲ採取シテ攝氏三百五十度ニ加熱酸化セルモノ

良

乳濁普通、光澤普通、氣泡少、白色

(二) 酸化まぐねじうむ

塩化まぐねじうむノ水溶液ヲあんちもにや液ト作用セシメテ水酸化まぐねじうむノ沈澱ヲ作り是レヲ濾過シテ得タル沈澱ヲ稀酸液ニテ煮沸シ茲ニ生ジタル稀酸まぐねじうむヲ濾別、洗滌、乾燥シ後攝氏八百度ニ加熱酸化セルモノ

不良

乳濁度普通、光澤ナシ、氣泡少、白色

(三) 酸化せりうむ

炭酸せりうむヲ鹽酸ニテ溶解シ是レニ核酸ヲ加ヘ茲ニ生ジタル核酸せりうむノ沈澱ヲ濾別、洗滌、乾燥シ後攝氏八百度ニ加熱酸化セルモノ

佳良 乳濁度強、光澤普通、氣泡少、稍濃厚ナル褐色味ヲ帶ブ

一、諸種非金屬元素(主ニ酸根)ト乳濁作用トノ關係

金屬元素ト乳濁作用トノ關係ハ大体以上ニ於テ窺知シ得タルヲ以テ茲ニハ金屬元素ト化合シテ化合物ヲ作ル諸種非金屬元素主ニ酸根ト乳濁作用トノ關係ヲ知ラン爲メ鹽基性金屬元素トシテ錫ヲ取り其諸種化合物ニ就キ比較試驗ヲ爲シ其結果ヲ觀察セリ

(一) 珪 酸 錫

四鹽化錫ノ溶液ニ水がらすノ溶液ヲ加ヘ茲ニ沈澱セル珪酸錫ノ沈澱ヲ濾別、洗滌、乾燥セルモノ
不良 乳濁度普通、光澤ナシ、氣泡少、白色

(二) 磷 酸 錫

四鹽化錫ノ溶液ニ重磷酸曹達ノ溶液ヲ加ヘ茲ニ生ジタル沈澱ヲ濾別、洗滌、乾燥セルモノ
不良 乳濁度普通、光澤ナシ、氣泡多、白色

(三) 水 酸 化 錫

錫酸曹達ノ溶液ニ重碳酸曹達ヲ加ヘ玆ニ生ジタル水酸化錫ノ沈澱ヲ濾別、洗滌、乾燥セルモノ

良 乳濁度普通、光澤普通、氣泡少、白色

(四) 酸化錫

如上ノ水酸化錫ヲ攝氏千〇五十度ニ加熱酸化セルモノ

優良 乳濁度強、光澤良、氣泡少、白色

三、酸化ノ程度ト乳濁作用トノ關係

金屬元素ノ酸化ノ程度ト乳濁作用トノ關係ヲ知ラン爲メ次ギノ如クあんちもにーニ就キ其三種ノ酸化物ニ就キ比較試験ヲ行ヒ其結果ヲ觀察セリ

(一) 二、三酸化あんちもにー (SnO_2)

金屬あんちもにーヲ濃鹽酸ニテ溶解シ是レヲ多量ノ水中ニ注加スル時ハ白色ノ鹽酸化あんちもにー ($SnOCl_2$) ノ沈澱ヲ生ズ是レヲ炭酸曹達ノ濃溶液ニテ煮沸シテ得タル二、三酸化あんちもにーヲ濾別、洗滌、乾燥セルモノ

良 乳濁度普通、光澤普通、氣泡稍少、白色

(二) 一、四酸化あんちもにー (SnO_4)

下記二、五酸化あんちもにーヲ赤熱ニ灼熱セルモノ

佳良 乳濁度強、光澤普通、氣泡少、帶黃白色

(三) 一、五酸化あんちもにー (Sn_2O_5)

金屬あんちもにーヲ濃硝酸ニテ酸化シ蒸發乾固ニ至ラシメ後水ニテ處理シ濾別、洗滌、乾燥セルモノ

佳良 乳濁度強、光澤普通、氣泡少、白色

四、金屬元素ガ酸根ヲ形成スル場合

乳濁劑ハ普通砒瑯ふりつじニ混和シテ使用スル場合(俗ニ乳濁劑ノ後入レト云フ)ヲ普通トス、是レ乳濁劑ヲ初メニ諸元素ト共ニ調合混合シテ爐中ニテ熔融スル場合(俗ニ乳濁劑ノ焚キ込ミト云フ)ニ比シテ効力多キヲ以テナリ、然ルニ本邦ニ於テハ乳濁劑タル金屬あんちもにーヲ硝石ト共ニ焚キ込ミ法ニ依リ使用スルヲ普通トス、如斯シテ生ジタル結果ハ酸化あんちもにーヲ後入レ法ニ依リ使用スル場合ヨリモ常ニ良好ナリ、是レ焚キ込ミ法ニ依ル金屬あんちもにーハ其大部分ハ酸化あんちもにーノ形体ヲ取ラズシテあんちもん酸鹽ヲ生成スルニ依ルガ如ク推定セラル、此見地ヨリ金屬元素ガ酸根ヲ形成スル場合ニ生ズル結果ヲ確メシメ茲ニ諸種金屬ノあんちもん酸鹽並ニ錫酸鹽ヲ作り是レガ試験ヲ行ヒ其結果ニ就キテ觀察セリ

(一) あんちもん酸石灰

金屬あんちもに一分ニ硝石四分ヲ混和シ粘土坩堝ニテ熔融セルモノヲ抽出シテ得タル酸性多あんちもん酸曹達 ($H_2N_2O_5 \cdot Sb_2O_5$) ノ溶液ニ塩化石灰ノ溶液ヲ加ヘ沈澱セルモノヲ濾別、洗滌、乾燥セルモノ

優良 乳濁度強、光澤強、氣泡少、白色

(二) あんちもん酸ばりうむ

塩化ばりうむノ溶液ヲ用ヒテ同上ノ如ク處理セルモノ

不良 乳濁度強、光澤惡、氣泡少、白色

(三) あんちもん酸あるみにうむ

硫酸あるみにうむノ溶液ヲ用ヒテ同上ノ如ク處理セルモノ

不良 乳濁度普通、光澤惡、氣泡少、白色

(四) あんちもん酸亞鉛

塩化亞鉛ノ溶液ヲ用ヒテ同上ノ如ク處理セルモノ

不良 乳濁度弱、光澤強、氣泡少、白色

(五) あんちもん酸まぐねじうむ

塩化まぐねじうむノ溶液ヲ用ヒテ同上ノ如ク處理セルモノ

不良 乳濁度弱、光澤ナシ、氣泡少、白色

(六) 錫酸 石灰

錫酸曹達ノ濃溶液ヲ煮沸シ是レニ塩化石灰ノ濃溶液ヲ注加シ生ジタル沈澱ヲ濾別、洗滌、乾燥、灼熱セルモノ

不良 乳濁度強、光澤惡、氣泡少、白色

(七) 錫酸ばりうむ

塩化ばりうむノ溶液ヲ用ヒテ同上ノ如ク處理セルモノ

不良 乳濁度強、光澤惡、氣泡多大、白色

(八) 錫酸まぐねじうむ

塩化まぐねじうむノ溶液ヲ用ヒテ同上ノ如ク處理セルモノ

不良 乳濁度強、光澤ナシ、氣泡少、白色

(九) 錫酸あるみにうむ

硫酸あるみにうむノ溶液ヲ用ヒテ同上ノ如ク處理セルモノ

不良 乳濁度弱、光澤惡、氣泡少、白色

(二) 錫酸 亞鉛

塩化亞鉛ノ溶液ヲ用ヒテ同上ノ如ク處理セルモノ

良 乳濁度普通、光澤普通、氣泡少、白色

乳濁作用ト物理的性狀トノ關係

以上諸試驗ノ結果ニ依リ大体乳濁劑ノ作用ト其化學成分トノ關係ヲ觀察スルヲ得タリ、然ルニ乳濁劑ノ作用ハ其原因ノ性質ヨリ考察スルモ其物理的性狀ニ多大ノ關係アルコトハ當然想到サル可キ所ニシテ以下試驗ニ依リ其事相ヲ觀察セリ

一、乳濁作用ハ化學成分ノミニ起因セザル推論

乳濁劑ノ乳濁作用ハ物理的性狀ニ多大ノ關係アリテ單ニ化學成分ノミニ起因セザル事實ヲ知ラン爲メ次ギノ如キ試驗ヲ行ヘリ

(一) 金屬錫ヲ取り是レヲ硝酸ニテ酸化シテ白色ノめた錫酸ヲ得是レヲ赤熱スル時ハ玆ニ一般ニ知ラレタル如ク帶黃白色ノ第二酸化錫ヲ得

(二) 叙上帶黃白色ノ酸化錫ヲ攝氏千三百度ニ灼熱スル時ハ白色酸化錫ヲ得

(三) 輸入酸化錫(大阪珪瑯株式會社提供)

以上三者ヲ取り其乳濁度ヲ比較試驗スルニ既記ノ如ク前者ハ不良ナルニ對シ後二者ハ優良ナリ茲ニ於テ各其化學成分ニ差異アル可キヲ察シ是レヲ分析セルニ

(一) 帶黃白色酸化錫

純粹ノモノナルヲ以テ化學的酸化錫一〇〇ト見做セリ而シテ其中錫ノ含有量ハ七八、九〇%ナル分析結果ヲ得タリ理論上第二酸化錫(SnO_2)ノ含有量七八、八〇%ト對照スルニ僅カニ〇、一〇%ノ過剩ナルモ右ノ分析ニ於テ〇、一〇%ハ誤差ノ範圍内ニアレバ本試料ハ SnO_2 ナル實驗式ヲ有スルモノナルコトヲ認ムルヲ得

(二) 白色酸化錫

分析ノ結果金屬錫ノ含有量七八、八〇%ヲ得タリ

故ニ本試料ハ又 SnO_2 ナル實驗式ヲ有スルモノナルコトヲ認ムルヲ得

(三) 輸入白色酸化錫(大阪珪瑯株式會社提供)

| | |
|----------|-----------|
| 酸 化 錫 | 九 九、七 〇 % |
| 水分及灼熱減量 | 〇、二、六 % |
| 珪 酸 | 痕 跡 |
| 酸化まぐねじうむ | 痕 跡 |

右試料ニ於テ其中錫ノ含有量ハ七八、四〇%ナル分析結果ヲ得タリ理論上九九、七〇%酸化錫中ノ含錫量七八、五〇%ニ對比スルニ〇、一〇%ノ差異アルノミナリ故ニ

該品ハ又 SnO_2 ナル實驗式ヲ有スルコトヲ認ムルヲ得

茲ニ於テ以上三者ニ於テ SnO_2 ナル實驗式ヲ有シ即チ同一元素ノ同一割合ヨリ組成スルモ其乳濁作用ニ甲乙アルコトヲ知レリ從テ此事實ヨリ乳濁劑ノ作用ハ其化學成分以外ニ或ル條件主トシテ物理的性狀ニ關係アルコトヲ推察セリ、而シテ未ダ分子量ノ測定及其以上ノ研究ニ到ラザルヲ以テ三者ニ於テ同一ノ分子量及ビ分子排列ニアリヤ否ヤハ判明セザルモ恐ラク同一化學的物質ナル可ク想像サル、所ニシテ從テ又是レヨリ更ラニ推シテ乳濁劑トシテ適當スルモノト然ラザルモノトハ其物質ノ異ナレル種類ニハ非ラズシテ物質ノ異ナレル狀態ナリト云ヒ得ベシ、從テ是レヲ製造スル時ノ狀況ヲ適當ニ變ズルコトニ依リ同一ノ化學的物質ト雖乳濁劑トシテ適當スルモノ或ハ適當セザルモノ何レノ狀態ニモ任意ニ得ラル、モノナリト考察セリ

一、顯微鏡下ニ於ケル狀態ト乳濁作用トノ關係

乳濁劑ノ形態ト乳濁作用トハ其間ニ密接ナル關係アル可キハ略推知サル可キ所ナリ茲ニ於テ

- (一) 淡黄色酸化錫(金屬錫ヲ硝酸ニテ酸化セルモノヲ約攝氏八百度ニテ灼熱セル乳濁作用少キモノ)
- (二) 白色酸化錫(同前ヲ約攝氏千三百度ニテ灼熱セルモノ)
- (三) 輸入酸化錫(大阪珪瑯株式會社提供)

ニ就キ先ヅ其結晶質ナルヤ非結晶質ナルヤヲ知ラン爲メ鑛物顯微鏡即チにこるすぶりすむヲ通ジテ觀察セルニ三者共ニ何レノ場合ニ於テモ常ニ明白ニシテ暗黒ヲ生セズ從テ其何レナルヤヲ判別スルヲ得ズ、次ギニ透明度ニ就キテハ普通顯微鏡ニテ觀察セルニ淡黄色酸化錫ハ稍透明質ナルモ他ハ不透明質ナリ而シテ其粒子ノ精粗ノ点ニ關シテハ輸入酸化錫ハ前二者ニ比シ一層細微ナルヲ見タリ而シテ各其比重ヲ檢スルニ左ノ如シ

| | | |
|--------|----|------|
| 淡黄色酸化錫 | 比重 | 六、八八 |
| 白色酸化錫 | | 六、九一 |
| 輸入酸化錫 | | 七、一五 |

三、諸種狀況ニ於テ製造セル乳濁劑ノ比較試驗

先ヅ酸化錫ニ就テ種々ナル方法ニテ製造セルモノヲ比較セルニ

- (一) 常温ニテ錫酸曹達ノ胞和溶液ニ重碳酸曹達ノ粉末ヲ加ヘ水酸化物ヲ沈澱セシメ之レヲ濾別、洗滌、乾燥、灼熱セルモノ
 - 不良 乳濁度弱、光澤普通、氣泡少、白色
- (二) 錫酸曹達ノ泡和液ヲ沸騰セシメ是レニ重碳酸曹達ノ粉末ヲ加ヘ水酸化物ヲ沈澱セシメ之レヲ濾別、洗滌、乾燥、灼熱セルモノ
 - 佳良 乳濁度強、光澤普通、氣泡少、白色

(三) 常温ニ於テ錫酸曹達ノ稀薄液ニ重碳酸曹達ノ稀薄液ヲ加ヘ沈澱セルモノヲ濾別、洗滌、乾燥、灼熱セルモノ

佳良 乳濁度強、光澤普通、氣泡少、白色

(四) 錫酸曹達ノ稀薄液ヲ煮沸シ是レニ煮沸セル重碳酸曹達ノ稀薄液ヲ加ヘテ茲ニ沈澱セル水酸化物ヲ濾別、洗滌、灼熱セルモノ

佳良 乳濁度強、光澤普通、氣泡少、白色

(五) 常温ニ於テ錫酸曹達ノ胞和液ニ炭酸瓦斯ヲ導入シテ沈澱セルモノヲ濾別、洗滌、乾燥、灼熱セルモノ

佳良 乳濁度強、光澤普通、氣泡少、白色

(六) 錫酸曹達ノ胞和液ヲ煮沸シ之レニ炭酸瓦斯ヲ導入シテ沈澱セルモノヲ濾別、洗滌、乾燥、灼熱セルモノ

佳良 乳濁度強、光澤普通、氣泡少、白色

(七) 常温ニ於テ錫酸曹達ノ稀薄液ニ炭酸瓦斯ヲ導入シテ沈澱セルモノヲ濾別、洗滌、乾燥、灼熱セルモノ

佳良 乳濁度強、光澤普通、氣泡少、白色

(八) 錫酸曹達ノ稀薄液ヲ煮沸シ之レニ炭酸瓦斯ヲ導入シテ沈澱セルモノヲ濾別、洗滌、乾燥、灼熱セルモノ

佳良 乳濁度強、光澤普通、氣泡少、白色

(九) 金屬錫ヲ硝酸ニテ酸化シテ生ジタルめた錫酸ヲ攝氏六百七十度ニ灼熱セルモノ

良 乳濁度普通、光澤普通、氣泡少、白色

(一〇) 同上 ヲ攝氏七百三十度ニ灼熱セルモノ

良 乳濁度普通、光澤普通、氣泡少、白色

(一一) 同上 攝氏八百十五度ニ灼熱セルモノ

良 乳濁度普通、光澤普通、氣泡少、白色

(一二) 同上 攝氏八百八十度ニ灼熱セルモノ

良 乳濁度普通、光澤普通、氣泡少、白色

(一三) 同上 攝氏九百四十度ニ灼熱セルモノ

良 乳濁度普通、光澤普通、氣泡少、白色

(一四) 同上 攝氏千度ニ灼熱セルモノ

良 乳濁度普通、光澤普通、氣泡少、白色

(一五) 同上 攝氏千〇六十度ニ灼熱セルモノ

良 乳濁度普通、光澤普通、氣泡少、白色

(一六) 同上 攝氏千百度ニ灼熱セルモノ

玻璃用乳濁劑ノ研究

- (一七)同上 攝氏千四百四十度ニ灼熱セルモノ
 優良 乳濁度強、光澤普通、氣泡少、白色
- (一八)同上 攝氏千八百八十度ニ灼熱セルモノ
 優良 乳濁度強、光澤普通、氣泡少、白色
- (一九)同上 攝氏千二百三十度ニ灼熱セルモノ
 優良 乳濁度強、光澤普通、氣泡少、白色
- (二〇)同上 攝氏千二百八十度ニ灼熱セルモノ
 優良 乳濁度強、光澤普通、氣泡少、白色
- (二一)同上 攝氏千三百度ニ灼熱セルモノ
 優良 乳濁度強、光澤普通、氣泡少、白色
- (二二)同上 攝氏千三百八十度ニ灼熱セルモノ
 優良 乳濁度強、光澤普通、氣泡少、白色
- (二三)同上 攝氏千四百三十五度ニ灼熱セルモノ
 優良 乳濁度強、光澤普通、氣泡少、白色

次ギニ諸種ナル物質ニ就テ異ナリタル狀況ニ於テ處理セルモノヲ比較セルニ

- (一)瀨戸産白粘土(上原商店提供)
 不良 乳濁度弱、光澤普通、氣泡少、黃褐色ヲ帶ブ
- (二)同上 攝氏千三百度ニ灼熱セルモノ
 不良 乳濁度弱、光澤普通、氣泡少、黃褐色ヲ帶ブ
- (三)同上 攝氏千三百度ニ灼熱セルモノヲ急冷セルモノ
 不良 乳濁度弱、光澤普通、氣泡少、黃褐色ヲ帶ブ
- (四)酸化あるみにうむ(七里商店提供)
 不良 乳濁度弱、光澤弱、氣泡少、白色
- (五)同上 攝氏千三百度ニ灼熱セルモノ
 不良 乳濁度弱、光澤弱、氣泡少、白色
- (六)同上 攝氏千三百五十度ニ灼熱セルモノヲ急冷セルモノ
 不良 乳濁度弱、光澤弱、氣泡少、白色
- (七)細末珪石(日本陶料株式會社提供)
 不良 乳濁度弱、光澤普通、氣泡少、白色

- (三)同上 攝氏千三百度ニ灼熱セルモノ
不良 乳濁度弱、光澤普通、氣泡少、白色
- (三)同上 攝氏千三百度ニ灼熱セルモノヲ急冷セルモノ
不良 乳濁度弱、光澤普通、氣泡少、白色
- (三)長石(岡山縣伊部産)
不良 乳濁度弱、光澤普通、氣泡少、黃味ヲ帶ブ
- (同上) 攝氏千三百度ニ灼熱セルモノヲ急冷セルモノ
不良 乳濁度弱、光澤普通、氣泡少、黃味ヲ帶ブ

實驗成績ノ要項

一、ちたにうむ、ちるこにうむ、錫、せりうむ、あんちもにー等ノ化合物ハ乳濁作用ヲ爲ス性向著シキ
モ一般ニ有望視サル、亞鉛、まぐねじうむ、あるみにうむ等ノ化合物ハ其性向極メテ少キヲ認メ得
タリ、茲ニ於テ今めんでりーふ氏ノ週規律ノ表ヲ引用シテ考察スルニ良好ナル乳濁劑ハ主ニ第五屬
並ニ第六屬ニ屬シ猶第四列乃至第八列ニ列スル金屬元素ノ化合物ナリ

二、あるみにうむ、まぐねじうむ等ノ金屬並ニ珪
酸磷酸化合物ハ珪膠質ノ光澤ヲ損傷スル傾向
アリ

| | | | | | | | | | |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----------|
| 屬 | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 列 | X | | | | | | | | |
| 0 | X | | | | | | | | |
| 1 | Y | H | | | | | | | |
| 2 | He | Li | Be | B | C | N | O | F | |
| 3 | Ne | Na | Mg | Al | Si | P | S | Cl | |
| 4 | A | K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe Ni Co |
| 5 | — | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | |
| 6 | Kr | Rb | Sr | Yt | Zr | Nb | Mo | — | Ru Rh Pd |
| 7 | — | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | J | |
| 8 | Xe | Cs | Ba | La | Ce | — | — | — | |
| 9 | — | — | — | — | — | — | — | — | |
| 10 | — | Au | — | Yb | — | Ta | W | — | Os Ir Pt |
| 11 | — | — | Hg | Tl | Pb | Bi | — | — | — |
| 12 | — | — | Ra | — | hT | — | U | — | — |

三、金屬元素ハ鹽基性トシテヨリモ酸性即チ酸根
ヲ形成スル場合(錫ニ就テ例ヲ取レバ酸化錫ト
シテヨリモ錫酸鹽ヲ形成スル場合)ニ於テ乳濁
作用ヲ増進スル傾向アリ、之レ次ノ實驗ニヨリ
テ明カナリ即チ錫酸鹽ニ相當スル割合ニ夫々原
料ヲ取り是レヲ混和灼熱シテ錫酸鹽ニ相當スル
モノヲ製造試験セルニ其乳濁作用ハ優良ナリ、
特ニ第五屬ノ金屬元素即チあんちもにー砒素等
ニ於テ其作用一層顯著ナルガ如シ

四、乳濁劑ハ同一元素ノ同一割合ヨリ成ルモ其作用ニ甚シキ優劣アリ即チ同一原料ヲ以テスルモ其製法
ニ依リ其作用ニ著シキ差異アルヲ以テ其製造方法ニ就キ深く考究セザル可カラズ

五、乳濁劑ハ其如何ナル狀況ニ於テ製造セルモノガ其作用顯著ナリヤハ未ダ系統的ニ明確ニスルヲ得ザ

ルモ一條件トシテ高熱ニ處理スル時ハ乳濁作用ヲ増進スル事實ヲ認メタリ而シテ茲ニ附記ス可キハ本邦市場ニ於テ酸化錫ト稱スルモノハ多ク金屬錫ヲ硝酸ニテ酸化セシメタルモノヲ數回洗滌シ酸ヲ除去シ(中ニハあんもにやニテ中和セルモノモアリ)是レヲ低溫度ニテ乾燥セルモノニシテ $\text{SnO}(\text{OH})_2$ ナル化學式ヲ有スルめた錫酸ナリ、而シテ是レヲ攝氏千度以下ニテ灼熱スル時ハ帶黃白色ノ第二酸化錫(SnO)ニ變化スルモ是レ又乳濁作用極メテ尠シ然ルニ是レヲ攝氏千三百度以上ノ高熱ニ灼熱スル時ハ其化學成分ハ依然第二酸化錫ナルモ白色細微ノモノニ變移シ其乳濁作用顯著ナリ故ニ金屬錫ヲ硝酸ニテ酸化シタルモノハ水洗ヲ繰リ返スニ及バズ直チニ乾燥シ攝氏千三百度以上ニ灼熱スル時ハ乳濁劑トシテ適當ナルモノヲ得可シ

六、沈澱法ニ依リ製造セルモノハ其溶液ハ可成濃厚ニシテ且ツ沸騰狀態ニ於テスルヲ良シトス

大正十年七月二日印刷

大正十年七月四日發行

農商務省
所管

大阪工業試驗所

大阪市北區玉江町一丁目十一番地

印刷人 石 西 豊 藏

電話土佐堀(二)九五番
(四)八七番

142
498

大正十一年十月一日
大正十一年十月一日

大正十一年十月一日
大正十一年十月一日

大正十一年十月一日
大正十一年十月一日

大正十一年十月一日
大正十一年十月一日

終