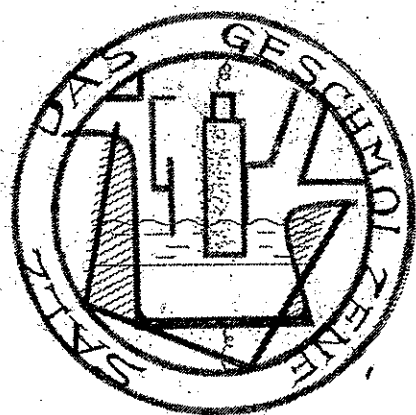


溶 融 塩



京都市左京區吉田本町
京都大学工学部工業化学教室
渡 辺 信 淳

VOL. 1, NO. 2

1958

溶融塩委員会

溶融塩委員会要項

1. 本会は“溶融塩委員会”と称する。
2. 本会は溶融塩に関心ある者の集りで、相互の知識を交流し、自部門の向上、進歩を目的とする。
3. 本会はその目的を達するために次の事業を行う。
 - その1. 研究会（研究報告と討論会を含む）
 - その2. 文献紹介並に資料の配布
 - その3. 講演会及びその他の集会
 - その4. 見学会
 - その5. その他本会の発展に役立つと思われる諸事業
4. 本会の会員は個人会員（大学官公立研究機関の研究員）と業界会員とより成り、後者は原則として各事業所単位とする。
5. 個人会員は本会委員として、又業界会員は各事業所毎に委員一名を送出し、本会事業に参画するものとする。尚その事業に委員は委員外の関係者と共に出席することが出来る。
6. 業界会員は月額千円、別に入会金三千円を、又個人会員は月額五百円、別に入会金百円を夫々納付するものとする。
7. 本会には次の役員を置く。

委員長	1名
副委員長	1～2名
実行委員	若干名

第2回 溶融塩委員会プログラム

6月 3日(火)

◎研究報告討論会 10.30～12.00

(1)「ソーダ硼酸塩融液の粘度」

京 都 大 学 山 手 有 氏

(2)「相 平 衡」

大 阪 大 学 田 村 英 雄 氏

(3)「ジルコニヤ系耐火物について」

京都工芸繊維大学 上 井 勲 氏

◎研究報告討論会 13.00～15.00

(4)「溶融塩における耐火物の2.3の試み」

大阪府立工業奨励館 小 川 吉 克 氏

(5)「四塩化チタンのナトリウム還元」

京 都 大 学 吉 沢 四 郎 氏

○阪 口 新 氏

(6)「原子炉用金属ジルコニウムの研究、繰返し電解について」

○梶 崎 千 代 利 氏

名古屋工業技術試験所 相 原 朝 夫 氏

芝 田 有 氏

(7)「 $TiCl_4$ のアンモニヤ酢塩の電解」

神 戸 大 学 井 上 嘉 龜 氏

◎自由懇談会 15.00～17.00

アンケートの説明と懇談会(解決したい問題等について各委員の御意見を聞きたいと思いますので予め考えておいて下さい。)

◎懇 親 会 17.30～20.00

(会 場) 京 園

(会 費) 500円

6月 4日 (水)

◎研究報告討論会 10.00～12.00

(8)「金属カルシウム」

日本曹達

門田平八郎氏

矢島考二氏

(9)「溶融塩電解法による金属カルシウムの製造」

三徳金属工業

稻並富士幸氏

○斉藤元氏

(10)「金属アルミニウム」

住友化学工業

小森栄一氏

(11)「金属リチウムの乾式製造」

本荘亜鉛工業

小林正夫氏

◎特別講演 13.00～14.00 (於 楽友会館)

「温度の自動制御について」

島津製作所 計器工場

細川文男氏

◎見学会 14.00～16.30

(見学先) 島津製作所 三條工場

(バスで参ります)

(特別講演についての実施説明、温度測定器、
熱分析装置、熱天秤等を主として)

Chemical Abstract 1957年 Vol.51

No.13よりNo.22までの抄録

抄録目次

1	理論 状態図	1
2	溶融塩、溶融金属の性質	7
3	溶融塩の測定法	19
4	工業用装置	35
5	アルミニウム	39
6	アルカリ、アルカリ土金属	49
7	Be, Ti, Zr, Hf	55
8	B, Si, Nb, Ta, V, In	72
9	RE, Th, U	77
10	ハロゲン	99
11	耐火物、硝子, Slag	92
12	その他	97

1. 理論・状態図

迅速変化磁場における銅亜鉄酸塩の透磁率 (C.A. 7782)

K. Stierstadt ; Z. Physik. 146 169-186 (1956)
Fe, CuFeO₄ の結晶変態の磁化の測定が行われている。

二硫化ゲルマニウムの蒸気圧 (C.A. 7791)

E. Shimazaki. et al ; 日本化学雑誌 27 1089-91 (1956)
GeS₂ の蒸気圧が 420~90°C の間で Knudsen effusion method
で測定せられ、次の結果をえた。

$$P_{\text{mm}} = -(11.822/T) + 13.423$$

Ca-S-O 系 (C.A. 7811)

O. Fykse ; Tidsskr. Kjemi, Bergvesen Met. 16 203-61
(1956)

CaSO₄ + S₂ = CaS + 2SO₂ 系について 1000°~1100° において
検討せられている。

PbCl₂ - PbI₂ 系 (C.A. 7823)

T. Sumarokova et al ; Zhur. Neorg. Khim. 1 2027-31
(1956)

PbCl₂ - PbI₂ 系 について熱分析により検討せられた。

加里、カドミニウム、鉛の塩化物系の化合物の形成 (C.A. 7824)

I. Il'yasov ; Zhur. Neorg. Khim. 1, 2543-50 (1956)
上記の三元系の研究。

熔融塩中の成分の活量と構造の関係 (C.A. 7825)

H. Flood; *Svensk Kem. Tidskr.* 68, 509-20 (1956)

熱力学的な考察を行い、低格子エネルギーの塩に適用する。

溶媒中における $TiCl_4$, $SnCl_4$, SnI_4 の分極と雙極子能率
(C.A. 8495)

A. R. Tourkey et al; *J. Phys. Chem.* 61 231-3 (1957)

$TiCl_4$ 及び SnI_4 は non polar, $SnCl_4$ は polar である。これらについて種々計算している。

溶液の熱力学 (C.A. 8521)

M. M. Shul'ts et al; *Vestnik Leningrad Univ.* 11 22

溶液の熱力学について。

食塩結晶の熱容量の計算 (C.A. 8524)

I. G. Zaslavskaya; *Ukrain. Fiz. Zhur.* 1, 366-9.

$NaCl$ 結晶について、熱容量の温度関数が計算せられている。

CO_2 , N_2 , 空気, H_2 , He の熱的性質 (C.A. 9243 d)

A. W. Nicklin; U.K. Atomic Energy Authority, Ind. Group.,
Tech. Note No. 26, 20 pp. (1956)

CO_2 , N , air, H , He の $0 \sim 600^\circ C$ における thermal cond.,
Sp. heat, viscosity について。

電解質中への Al_2O_3 の溶解度比の恒数 (C.A. 9273 C)

L. V. Biryukova; *Tsvetnye Metally* 1956, No. 1, 57-61

Na , Al , Ca の弗化物中の Al_2O_3 の solubility rate を求め

$$K = (2.3 M/PSt) \cdot \log \{ Cs / (Cs - C) \},$$

$900 \sim 1200^\circ C$ について、 K を求めた。

Al 電解浴の実施における電磁物の効果 (C.A. 9875C)

G. V. Forsblom; *Tsvetnye Metally* 1956, No. 3, 63-72.

electromagnetic forces について。

POCl₃ の溶液について

Ⅳ. 電圧測定と指示薬について (C.A. 9401.e)

V. Gutmann 他一名; *Z. anorg. u. allgem. Chem.* **289**,
279-87 (1957); cf. C.A. 49, 10710 d.

Mo 電極を用いて Potentiometric titration

SbCl₅ < FeCl₃ < ZrCl₄ < SbCl₃ < POCl₃ < SnCl₄ < TaCl₅
< NbCl₅ < AlCl₃ < PCl₅ < TiCl₄ < Me₄NCl < Pyridine <
Et₄NCl.

放射ウランの屑としての UO₂ における平衡的考察

(C.A. 9442 e)

A. G. Buyers 他一名; U.S. Atomic Energy Comm. NAA-SR-1793,
15 pp (1957); cf. C.A. 1361 (1955)

1200° 1275° 1400° で UO₂ から U の free energy.
平衡恒数など。

CuCl₂-LiCl-H₂O と CuCl₂-ThCl₄-H₂O の三元系の
溶解度図 (C.A. 10213 b)

V. P. Blidin; *Zhur. Neorg. Khim.* 1, 2828-30 (1956)

CuCl₂ · LiCl · 2H₂O, の double salt.

CuCl₂ · 2H₂O と ThCl₄ · 8H₂O をうる。その soly (%) につい
て。

イオン結晶体の溶融及び凝固に際する起電力の発生

Kiyoshi Azuma 他一名; *J. Phys. Soc. Japan* 12, 313
(1957).

電極間に固体と液体の動的接触があると2つの電極面に起電力が発生する。KCl, KBr, KI, NaCl 及び AgCl について大約 0.3 V が発生する。solidの方が melt に対し正である。

固体と液体との接触が移動している時に起電力が見られ、移動速度 0.3~30 cm/sec の間では移動速度に無関係である。

食塩及び塩化加里結晶における二価陽イオン不純物と陽イオン欠陥との会合エネルギー (C.A. 10998 f)

F. Bassani 他一名; *Phil. Mag.* 45; 228-30 (1954);
Sci. Abstr. 57 A, 660

Reitz & Gammel の方法 (C.A. 46, 315 d) を用いて NaCl 及び KCl 中の Cd^{++} , Ca^{++} , Sr^{++} の会合エネルギーを計算した。会合エネルギーは不純物のイオン半径の増加と共に増し、その値は KCl の場合の方が NaCl の場合よりも小さい値をもつ。

これは陽イオンと陰イオンとの接触によって惹起される不純物の周囲の大きい内部歪によるもので、又不純物のイオンが K^+ より小さく Na^+ よりは大なる率実による。

溶融塩濃淡電池 (C.A. 11823-a)

Richard W. Laity ; *J. Am. Chem. Soc.* 79, 1849-51 (1957)

溶融塩濃淡電池の起電力に対する理論式を呈出している。

アルカリ硼酸塩の融解熱の決定 (C.A. 11834-g)

Georges Petit 他一名; *Compt. rend.* 244, 1734-7 (1957)
 $NaBO_2$, $LiBO_2$ の融解熱を phase diagram より求めている。

モリブデン酸アルカリ塩の融解熱の決定 (C.A. 11834-h)

Georges Petit 他一名; *Compt. rend.* 244, 1900-3 (1957)
Li, K, Rb. 及び Ca-molybdates に対し、それぞれ 11.4, 11.5, 11.0 及び 13.2 Kcal/mole.

Na についてはいい値が得られなかった。

X線による oxygen-vanadium bronzes ($Mo_{0.33}V_2O_5$) の構造についての研究 (C.A. 14361-g)

Ozerov 他2名; *Kristallografiya* 2, 217-25 (1957)

$(K, Na)_2O \cdot V_2O_4 \cdot 5V_2O_5$ なる組成の結晶を合成、これは青い金属光沢を有する。X-ray photograph によれば Lame class $3/m = C_{2h}$.

unit cell の dimension は、 $a = 10.039$, $b = 3.605$,
 $c = 15.335 \text{ \AA}$ $\beta = 109^\circ 12' \pm 3'$

$\text{Na}_{0.33} \text{V}_2\text{O}_5$; $\text{K}_{0.33} \text{V}_2\text{O}_5$ について、X線的に結晶構造を研究している。

Oxygen-Vanadium bronzes の結晶化学 (C.A. 14362 b)

Ozerov ; *Krystallografiya* 2, 226~32 (1957)

$\text{Na}_{0.33} \text{V}_2\text{O}_5$; $\text{K}_{0.33} \text{V}_2\text{O}_5$ の熱分析、X線解析を行い、単結晶の電導度等についても探求。

Monoclinic Sm_2O_3 の結晶構造 (C.A. 14363 c)

Cromer ; *J. phys. Chem.* 61, 753~5 (1957)

Sm_2O_3 の結晶は monoclinic. space groupe : $C2/m$.

$a = 14.17$, $b = 3.63$, $c = 8.84 \text{ \AA}$; $\beta = 99.96^\circ$

溶融金属 - 水反応の動力学、 Na_2K - 水蒸気についての報告 (C.A. 15229 g)

H. M. Saltsburg ; *U.S. Atomic Energy Comm. KAPL-1763*, 36 pp (1957)

高温貯槽から液態金属を毛細管ゼットで反応蒸気中を通じ更に反応を消す低温槽に導く。反応速度は反応槽から逸出する瓦斯中の H_2 量を測定することによって求めた。

二元合金の平衡図曲線の形状 (C.A. 15235 h)

A. K. Gorbatenko 他一名 ; *Zhur. Fizs. Khim.* 31, 481-4 (1957)

二元合金の相図の曲線の形状を混合エネルギーとそれに相当する相の組成から決定した。Au-Pt 系を例として使用した。

多元不均一系の平衡図のトポロジカルな研究 (C.A.

15239 d)

L. S. Palatnik 他一名 ; *Zhur. Fiz. Khim.* 31, 304-14 (1957)

マグネシウム陽極の電流効率 (C.A. 15301 d)

Edson H. Phelps; Univ. Microfilms (ann. arbor, Mich.)
Publ. No. 20944, 103 pp.

金属の流動性を研究する方法 (C.A. 15359 f)

A.M. Malakhovskii; *Liteinoe proizvodstvo* 1957, No. 5,
22-5.

冷却速度、収縮率、電気抵抗等の物性を鑄造物の固化する間に追跡した研究。

質量分析計による熱力学平衡から解離エネルギーについて (C.A. 16085)

Mark G. Inghram 他二名; *Mem. Soc. roy. Sci. Liège* 18,
513-35 (1957)

質量分析計による熱力学平衡から解離エネルギーが測定されている。Ag; Al-Al₂O₃; An; B-B₂O₃; Ba-BaO; Si-SiO₂; Sn-SnO; Ta-Ta₂O₅; Ti-TiO₂; Th-ThO₂; V-V₂O₅; Zn-ZnO₂ が検討せられた。

ZrCl₄-CH₃OH, HfCl₄-CH₃OH系における二三の電気化学的性質 (C.A. 17351 f)

L.A. Sheka 他一名; *Zhur. Neorg. Khim.* 2, 676-84
(1957)

MeOH中のZrCl₄, HfCl₄の比電気伝導度の測定など。

NaF-AlF₃系における新しい化合物 (C.A. 17377 c)

V.P. Mashovets, 他三名; *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*
113, 1290-2 (1957)

NaAlF₄は cryolite-Al₂O₃ 熔融(1020°)から昇華析出する。特に、NaF:AlF₃の比が1.67:1と1:1の範囲が析出する。X-線解析を行って結晶を求めている。

2. 溶融塩, 溶融金属の性質

塩化ソーダ中の塩化物の拡散 (C.A. 7793)

D. Patterson et al; *Phil. Mag.* [8] 1, 393-9 (1956)

Cl^{36} radio isotope を用いて拡散恒数が測定せられる。

CaTiO_3 の構造及び性質 (C.A. 7796)

H. F. Kay et al; *Acta Cryst.* 10, 219-26 (1957)

CaTiO_3 の高温性質が検討せられている。

$\text{PbO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系の結晶及び磁性 (C.A. 7823)

W. Berger et al; *Arch. Eisenhüttenw.* 28, 101-8

(1957)

$2\text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 及び $\text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 等について検討が加えられている。

溶体加里の構造 (C.A. 8497)

O. S. Lashko; *Ukrain. Fiz. Zhur.* 1, 403-6

$\text{MoK}\alpha$ で $100 \sim 300^\circ\text{C}$ で X 線的に決定した。これによると $\text{Na}(\text{lg})$ $\text{K}(\text{lg})$ は同様な構造を有することを知った。

溶体加里アマルガムの粘性及び密度の測定 (C.A. 8497)

A. Röder. et al; *Z. Metallk.* 47, 734-41 (1956)

液相線から 320°C の間で測定せられた。粘性の測定は円筒の振動により行った Hg_2K の臭で極大を示した。又容積の縮少は Hg_2K で極大となった。

e. m. f 法による硝酸加里及び硝酸銀の融臭 (C.A. 8521)

M. S. Zakhar'evskii et al; *Zhur. Obshchest. Khim.* 26,

2947-52 (1956)

150°C 以下では反応が生ずるが、それ以上の温度では理想溶液となる。

25°~1000° 間の金属混合物のエンタルピー (C.A. 8522)

F. E. Wittig *et al*; *Z. Metallk.*, 47, 699-704 (1956)

特殊な装置により金属のエンタルピーが測定せられている。

液体の比熱の測定 (C.A. 8523)

F. Krupoka *et al*; *Czechoslov. J. Phys.*, 6, 612-19 (1956)

電気カロリメーターでの温度-時間曲線から溶液の比熱を測定する。

20~270°C 間の Mg 及び Cd の熱容量 (C.A. 8523)

W. E. Wallace *et al*; *U.S. Atomic Energy Comm. NYO-6334* (1957)

1 断熱カロリメーターで測定せられ、以前のデータと比較している。

ガラス、熔融塩の高温熱容量の連続的測定法 (C.A. 9226 h)

Megumi Tashiro; *Glass Ind.*, 37, 549-52 (1956)

glass と無機物の塩について、25~1000°C の範囲について *heat content* を測定した。所要時間約一時間。

ハロゲンおよびその化合物の B.P と物理的性質 (C.A. 9236 g)

G. R. Somayajulu; *Indian j. phys.*, 30, 258-61 (1956);

$P = a \sum (z-s) + b$, P : property, $a, b, = \text{const.}$

周期率の第 4, 5, 6 群の転移元素中の B, C, N₂ の拡散について (C.A. 9249 i)

G. V. Samsonov. 他一名; *Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 109, 582-5 (1956)

Ti, Zr, Nb, Ta, Mo, W. 中の B, C. の *diffusion* について。

TiC, ZrC, Ta₂C, Nb₂C, W₂C, Mo₂C, TiB₂, TaB₂, NbB₂,
MoB₂, WB₂ の B, C, N の diffusion について。

Fe-Cr, Fe-Ni 二元合金の高温、高圧下における Fe 中への H₂ の拡散 (C.A. 9249 i)

A.A. Shcherbakova; *J. Appl. Chem. U.S.S.R.* 29, 955-60 (1956) (English translation). See. C.A. 50, 16234 e.

超低圧下の吸収率の測定 (C.A. 9254 c)

S. Wogener; *J. Phys. Chem.*, 61, 267-71 (1957); cf. C.A. 13554 b.

Ba, Sr, La, Ti, Zr, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Ni について、低圧下において CO, CO₂, N₂ の吸収について。

溶融ウランと UF₃ - BaX₂ 間の Pu と fission product の (分布) 分配

F.S. Martin 他一名; *J. Inorg. & Nuclear Chem.* 4, 93-9 (1957)

Pu と U, UF₃ - Ba₂ の 1200 ~ 1400°C での distribution は 72 ± 50% Pu + UF₂ = PuF₃ + U, -13 Kcal at 1200°C.

Al 電解における anode effect の性質 (C.A. 9375 a)

L.S. Shapiro; *Tsvetnyye Metally* 1956, No. 4, 55-7. anode に gas bubble の生成、吸蔵について。

溶融珪酸鉛の電気伝導度 (C.A. 9280 f)

Hisashi Ito 他一名; *Nippon Kôgyô Kaishi* 72, 457-60 (1956)

PbO : SiO₂ : 2 : 1, 1 : 1, elec. cond. を測定。

液体アルゴンの温度による粘度変化 (C.A. 10158 a)

N.F. Zhdanova; *Zhur. Eksptl. i Teoret. Fiz.* 31, 724-5 (1956) (C.A. 51, 6255 d)

90-270°C における $\eta = Ae^{UK}$, $A, U = \text{const.}$

① NaF の蒸気圧 (C.A. 10159 g.)

Karl A. Sense, 他四名; *J. Phys. Chem.* 61, 384 (1957); C.A. 48, 2803e.

934~996°, 996~1075°C における Vapor pressure

熔融塩の熱的拡散, $\text{AgNO}_3\text{-KNO}_3$ 系 (C.A. 10197 b)

Shigeo Nagaura 他一名; *Nippon Kagaku Zasshi*, 77, 1659~63 (1956)

AgNO_3 について。diffusion について。

熔融塩の物理化学的性質 (C.A. 10199 e)

Ⅳ. 単独塩の電気伝導度と活性化エネルギー

Kaoru Sakai; *Nippon Kagaku Zasshi* 77, 1169-72 (1956). cf. C.A. 49, 13752 d

LiCl , MgCl_2 , AgNO_3 の activation energy について。

熔融塩の物理化学的性質

Ⅴ. 電気伝導係数の活性化エネルギーと類似錯塩生成現象 (C.A. 10199 f)

Kaoru Sakai; *Nippon Kagaku Zasshi* 77, 1172-6. (1956)

KCl-PbCl_2 , KCl-CdCl_2 , KCl-CuCl , KCl-MgCl_2 について。

$\text{AgNO}_3\text{-NaNO}_3$ 熔融混合塩における転移数と構造

(C.A. 10199 i)

Frederick R. Duke, 他二名; *J. Electrochem. Soc.* 104, 299-300 (1957)

$\text{NaNO}_3\text{-AgNO}_3$ において。ion の transport numbers (NO_3^-) について。

NaF-ZrF₄ 系の蒸気圧と生成物. 気相中に存在する分子の決定方法 (C.A. 10210 i)

Karl A. Sense, 他四名; *J. phys. Chem.* 61, 337-44 (1957)

: cf. C.A. 49, 2803 c

599~1075°CにおけるNaF-ZrF₄のVapor pressures.

NaF/ZrF₄ < 1.38

UO₂C₂O₄-H₂C₂O₄-H₂O 系の溶解度 (C.A. 10212 g)

K.A. Bol'shakov, 他三名; *Zhur. Neorg. Khim.* 2, 222-8 (1957)

UO₂C₂O₄ · 3H₂O と HCl₂O₄ の solid phase をうる。

る temp における soly (%) について。

NaCl と KF の共融点における金属の電気化学的系列

(C.A. 10267 b)

Kai Gryothheim; *Z. Physik. Chem. (Frankfurt)*. 11, 150-64 (1957) (in English)

850°Cにおいて, Ni(II) を 0 として, Al(III) -1.5, Mn(II) -1.04, Cr(IV) -0.70, Fe(III) -0.12, Co(II) -0.07, Ni(II) 0, Cu(I) +0.48, Ag(I) +0.64 V.

稀土類: その他硝酸塩の分解 (C.A. 10283 g)

Wesley W. Wedlandt; *Anal. Chim. Acta* 15, 435-9 (1956) (in English) cf. Dutt, C.A. 40, 3353^b)

Ce(NO₃)₃, Th(NO₃)₄ · 4H₂O, ZrO(NO₃)₂ · 5H₂O などの熱分解, La₂O₃ 780, CeO₂ 450, Pr₆O₁₁ 505, Nd₂O₃ 830, Sm₂O₃ 750, Sc₂O₃ 510, Y₂O₃, 480, U₃O₈ 550, ThO₂ 480; ZrO₂ 575.

塩素の電気化学的性質 (C.A. 11024 a)

G. Valensi, 他三名; CEBELCOR (Centre Belge. etude Corrosion), *Rappt. Tech. No. 44*, 39 (1957)

Cl-H₂O 系には液相に H₂O, H⁺, OH⁻, Cl⁻, Cl₂, HClO, ClO⁻,

HClO_2 , ClO_2^- , ClO_3^- 及び ClO_4^- があり、気相には HCl , Cl_2 , Cl_2O 及び ClO_2 がある。

これ等の化合物の生成の遊離エンタルピー及び生成反応の平衡及びこれ等の化合物の色々な結合における平衡圧 - pH 図を与えている。

Pyro-及び meta-ナトリウムバナデイト - NaCl - 水系の溶解度 (C.A. 11024 f)

V.V. Andreev ; Zhur. Priklad. Khim, 30, 299-302 (1957)

35°C の $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ 系及び $12.5^\circ \pm 2$, 60° の $\text{NaVO}_3 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ 系の溶解度を決定した。 NaCl の過剰の時、及び NaVO_3 の過剰の時の溶解度を測定した。この結果は Mc Adams :- C.A. 6, 2027 ; Kiehl :- C.A. 32, 1556 の従来の結果に一致している。

熔融塩中の放射性イオンの易動度 (C.A. 11818 b)

Harirao Jeevan. Arnikar ; Compt. rend. 244 (1957)

2241-3

Li^+ , Na^+ , Rb^+ , Cs^+ , Cl^- , Br^- の熔融 NaNO_3 中での易動度を決定して理論式と比較した。

熔融酸化物混合物の輸率の測定 (C.A. 11819 - h)

V. I. Malkin, 他三名 ; Intern. J. Appl. Radiation and Isotopes 2, (1957) 19-25

Na^{24} , Ca^{45} を用いて、 $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 4\text{SiO}_2$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ での輸率を測定し、二成分系では+イオンのそれが殆んど1であり、三成分系では Na^+ の方が Ca^{++} よりよく動き、 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ では Ca^{++} と Al^{+++} が殆んど同じ位であるとのべている。

熔融塩中の電極電位 (C.A. 12703 a)

Yu. K. Delimarskiĭ ; Uspekhi. Khim. 26, 494-515 (1957)

1956年の文献 131 を引用

弗化リチウムの電気伝導度と分極性 (C.A. 13486 d)

H. Curien, 他一名; *Bull. soc. franc. minéral et crist.* 80, 84~9 (1957)

LiF を 470°C に加熱して 1.6 V/mm の電圧をかけて後、加熱を中止すれば $2.2 \times 10^{-7} \text{ amp}$, 電圧をとれば $2.5 \times 10^{-7} \text{ amp}$ の逆電流の流れることを認めた。また電圧をかけずに 400°C で加熱して分極させる LiF に、更に電圧をかけた場合には累加分極現象のある事を発見し、これに関する遅れや分極の低下率なども測定している。

金属の相転位における電気的特性 II (C.A. 13487 d)

Kiyoshi Azuma, 他一名; *Nippon Kogyo Kaishi* 73, 27~32 (1957)

シリカチューブの中に KCl を入れ、これを水平にして小ニクロムコイルで 650°C に加熱する。このコイルを管にそって移動させて KCl の溶融と凝固を起させると、 $0.33 \pm 0.03 \text{ V}$ の起電力が溶融と共に固液面に発生する。その値は溶融凝固の速度には無関係であり、塩の両端を異なる温度に保って蒸の定常流を与える場合には起電力の発生は認められていない。

この起電現象は相の変化が起る場合にのみ認められている。

2 成分系混合液体の表面張力: Pb-Sn, Pb-In 合金 (C.A. 13500 c)

T. P. Hoar, 他一名; *Trans. Faraday Soc.* 53, 315~26 (1957)

改良型毛細管法を用いて、合金の融点 $\sim 550^{\circ}\text{C}$ における表面張力を測定している。その結果により、よく実測値と一致する式を導いていて *molar surface* の巨視的特性を説明するために統計力学の代りに熱力学の項を用いて示している。

溶融弗化物の立体構造 (C.A. 13500 g)

Georges Zarzycki; *Compt. rend.* 244, 758~60 (1957)

溶融弗化物に関する X 線のデータを用いる帯素分析法で、格子間距離が溶融物の方が固体よりも大きい事はアトム当りの配位数の少い

ことを示すものであると述べている。即ち固体では LiF , NaF , KF は何れも δ であるのに LiF 860°C で 3.7, NaF は 1000°C で 4.1, KF は 870°C で 4.9 となっている。

イオン結晶の熔融 (C.A. 13500 h)

Tatsumi Kurosawa ; *J. Phys. Soc. Japan*, 12, 338~46 (1957)

イオン結晶の熔融は格子欠陥の生成が考えられ、実際にアルカリ金属のハライド及び銀ハライドについて融突における欠陥数、欠陥対の生成エネルギー、粘度及び潜熱などが算出されている。

熔融塩の表面薄膜の構造 IV. ビスマスの酸化膜 (C.A. 13501 a)

Goro Shimooka ; *Nippon Kagaku Zasshi* 78, 175~8 (1957)

融突 $\sim 500^\circ\text{C}$ における Bi の熔融物の表面に出来る初生酸化被膜の構造を電子回折によって研究している。それは若干不完全な結晶をもった $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ で、221 面が膜の表面と平行に位置していると述べている。

熔融 2 成分系の濃度と電気伝導度との関係 (C.A. 13526 f)

B. F. Markov, 他一名 ; *Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R.* 110, 411~13 (1956)

2 成分系混合塩熔融物の電気伝導度が $\lambda_m = x_1^2 \lambda_1 + x_2^2 \lambda_2 + 2x_1 x_2 \lambda$, (x_1, x_2 = 各塩のモル分率, λ_1, λ_2 = 各成分塩単独の電気伝導度) にて求められる事を NaCl-KCl 800°C , $\text{PbCl}_2\text{-PbBr}_2$ 500°C , KCl-LiCl 750°C , $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3$ 425°C について文献値を求めて説明している。

NaCl-ZrCl_4 , KCl-ZrCl_4 , NaCl-KCl-ZrCl_4 系の物理化学的特性 (C.A. 13548 c)

H. H. Kellogg, 他二名 ; *U.S. Atomic Energy Comm. NYO-3109*, 23 pp (1955)

C.A. 51, 6303 & 説明なし。

CaO-Al₂O₃-SiO₂ 熔融塩の電解 (C.A. 13615 c)

O.A. Esin, 他一名; Doklady Akad. Nauk S.S.S.R. 113, 109-11 (1957)

過去数報報告あり、こゝではSiが38~71%の電流効率で電析され、Alの24%よりはるかに良好である事を示し、この塩の電解について種々考察している。

Mgの抵抗: 電気抵抗及び熱抵抗 (C.A. 14341 g)

Spohr 他一名; Phys. Rev. 105, 1427~33 (1957)

(cf. C.A. 50, 10455 b.

99.98+% Mg (0.013% Fe); 99.95% Mg (0.043% Mn) について、電気抵抗及び熱抵抗を測定。

pure Mgの電気抵抗は約5°Kで最小値を示し、15°Kで約17%増加する。その熱抵抗は15°Kでは正に、5~15°Kでは負に deviation する。

他のMg試料については、電気抵抗は14°Kで最小値を示し、15°Kで20%増加する。

Mgの抵抗: 1°K以下の電気抵抗 (C.A. 14341 i)

Hein 他一名; Phys. Rev. 105, 1433~4 (1957)

Spohr & Webber (51, 14341 g) の用いた2つのMg試料について、0.22°K/4.22°Kの電気抵抗力を測定した結果、その比は夫々1.05及び1.24であった。温度が低下すると、それについて、電気抵抗性は増加する。

Mgの抵抗: 3°K~13°Kにおける熱容量 (C.A. 14342 a)

Logan 他2名; Phys. Rev. 105, 1435~7 (1957)

Spohr & Webber (51, 14341 g) の用いた2つのMg試料について sp. heats 及び at. heats を測定、pure Mgの値に対し、5%以下の差で一致した値が得られた。

U の電気伝導度 (C.A. 14342 i)

K. F. Smith ; U. S. Atomic Energy Comm. ANL-5700, Pt. B, 25 pp. (1957)

U の elec. cond. の data を示している。U の純度, transition temp, annealing temp, cycling growth 等の影響についての研究を加えている。

Pd-U 合金の受磁率 (C.A. 14345 c)

Bates, 他一名 ; Proc. Phys. Soc. (London) 69B, 997-1005 (1956)

77~293°K における Pd₃U, 及び pure Pd, pure U の para-magnetic susceptibilities を測定。Pd-Ag 系合金と比較し、U は Ag の 6 倍の影響力を持つと推定される。

Ho と Tu の magnetic properties (C.A. 14345 e)

Rhodes 他2名 ; U. S. Atomic Energy Comm. ISC-701, 58 pp (1955)

Ho は室温~133°K では para-magnetic で Curie-Weiss law $\chi_A = 14.8 / (T - 87)$ に従い、Bore magneton no. = 10.9
20.4°K までは antiferromagnetic で、4.2°K では ferromagnetic である。paramagnetic-antiferromagnetic の転移点は、磁場の強さの増大と共に温度は低下する。

Tu は 50.5°K までは $\chi_A = 7.26 / (T - 20)$ の式に従い、Bohr magneton no. は 7.6 である。そしてこの 50.5°K で、anti-ferromagnetic になる。

neutron-damaged graphite の受磁率 (C.A. 14345 f)

McClelland ; J. Chem. Phys. 26, 1028~30 (1957) ;

cf. 50, 3817 d

室温と液体窒素の温度にて測定、中性子照射による電子の trapping rate は直線的ではない。no. of trapped electrons / C atom = $1.4 \times 10^{-4} t^{2/3}$ (t: the flux in nwd/ct)

Na-Cd系 の熱力学的性質 (C.A. 14384 a)

Alabyshew, 他一名; Doklady Akad. Nauk
S.S.S.R. III, 369-71 (1956)

Na / (electrolyte contg. Na^+) / alloy にて, Na-Cd の濃度を種々に変えて e.m.f. を測定し, Na-Cd alloy の熱力学的性質を計算した。

Radio active isotopes を用いての binary melts の熱力学的性質の研究 (C.A. 14397 c)

Granouskaya, 他一名; Sbornik Moskov. Inst. Stali 32, 79-96 (1954)

高温における complex system の個々の成分の分圧の測定の方法として、真空中で radio active isotope を蒸発される方法が発表している。Ag-Pb 系の $1000 \sim 1600^\circ\text{K}$, Fe-P 系 (P: 0.1 ~ 1%) の $1540, 1595$, 及び 1620°K における研究がなされ、それらの data より、熱容量、蒸発熱、エントロピー、等が計算された。

\bar{U} の熱伝導度 (C.A. 14401 d)

Smith; U.S. Atomic Energy Comm. ANL-5700, Pt. A, 34 pp (1957)

種々の方法によって測定された \bar{U} の熱伝導度の過去の data 中より信頼すべき値を採択し、 $-273 \sim 900^\circ\text{C}$ の最良の data を基として curve を求め discussion している。data の選考に際し、1942 ~ 3 (preliminary Chicago data); ~ 1948 (高温); 1948 ~ (高温); 最近の data (低温) の4つの group に分けて選別している。

Mg-silicide 及び Mg-germanide の電気的性質 (C.A. 14409 e)

Whitsett, 他一名; U.S. Atomic Energy Comm. ISC-714, 81 pp (1955)

Mg_2Si 及び Mg_2Ge の単結晶を作成、 $60 \sim 1000^\circ\text{K}$ における電気抵抗及び Hall coeff を決定。

融点近傍における固態及び液態ゲルマニウムの熱起電力と抵抗 (C.A. 15193 c)

C. A. Domenicali ; J. appl. Phys. 28, 749-53 (1957)

Ge と Pt の間の熱起電力を室温及び 1030° (融点 937°) の間で測定した。高純度の Ge ($50 \sim 70 \Omega \text{ cm}$) で、 $400^{\circ} < T < 937^{\circ}$ ($0.83 < 1000/T < 1.5$) の範囲で $1/T$ に殆んど linear であった。

高温における濃度分極 (C.A. 15305 b)

O. O. Esin, 他一名; Zhur, Fiz. Khim. 31, 474-80 (1957)

高温における熔融酸化物について比較的最近に発見された。温度分極の直接決定に Esin と Gavrilov の報告した装置を用いた。

55~60% MnO, 30~40% SiO₂ 及びく 10% MgO の電解浴で 4% まで Fe の酸化物を加えた。1350°~1400°C において、電極は約 25% Mn の Mn-Ag 合金、又時には 99.9% の純 Mn を用いた。

熔融塩におけるオニ二次電圧の性質 (C.A. 15305 d)

L. N. Antipin, 他一名; Zhur, Fiz. Khim. 31, 232-7 (1957)

熔融塩の氷溶液を電解するにあたり、陰極分極曲線にしばしば多くの不連続点がみとめられる。通常高電流密度のときにあらわれオニ二次電圧として知られるようになった。

これは熔融塩の陰極で、低級化合物が分解するのにもとづく。NaCl, PbCl₂, AgCl 及び氷晶石でみとめている。

熔融塩融液の簡単な分子モデル (C.A. 17303 c)

L. Monchick ; U. S. Atomic Energy Comm. KAPL-1776, 17pp (1957)

熔融塩の混合物の free energy よりたとえて説明している。

熔融塩化物中の Be の酸化物-炭素電極に関する平衡電圧 (C.A. 17523 c)

M. V. Smirnov, 他一名; Zhur, Neorg. Khim. 2, 417-21 (1957)

700~900° における BeO + C/BeCl₂, NaCl, KCl (fused)/Cl₂, C, の cell について、e.m.f. を測定した。

3. 溶融塩の測定法

鋼中の水素定量装置 (C.A. 7770)

L. Bjerkerud; *Jernkontorets Ann.* 141, 90~97 (1957)

右乗の装置より遙に簡単で確実な結果がえられる。又種々の試験採取の方法が記されている。

混合 Na/K のポーラログラフによる測定 (C.A. 8575)

A. Duca; *Acad. rep. populaire Romîne, Studii cercetări chim*
4. 131-44 (1956)

ポーラログラフにて、その析出電位の差が認められ、その際の条件について記している。

実験用昇華装置 (C.A. 9223a)

S. A. Semenkovich; *Pribory i Tekh. Eksperimenta* 1956, No. 2,
136-7

Te, Sb, Mg, Zn, Cd の sublimation について述べ、purification を行った。

高温用熱電対 (C.A. 9236a)

M. S. Mikhailov; *U.S.S.R.* 105, 227, Mar. 25, 1957
1800° 以上測定用 thermocouple, Tic-SiC. について。

30,000 kg/cm² の圧力下での Zn, Cd, Tl, Sb の融点 (C.A. 9247b)

V. P. Butuzov, 他二名; *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.* 109,
519-20 (1954)

高圧下で Zn, Cd, Tl, Sb. の m.p. を測定した。

高温における金属のハロゲン化物、酸化物、硫化物の標準分子生成自由エネルギーの測定のための Galvanic cell. (C.A. 9367. i)

Kalevi Kinkkola, 他一名; *J. Electrochem. Soc.* 104, 308-16 (1957)

halide, oxides, sulfides 等の free energy の決定についての Galvanic cell について.

蒸発法による分光分析。II. 真空蒸発による Th, Be 化合物における添加物の決定 (C.A. 9406 h)

A. N. Zaidel, 他三名; *Zhur. Anal. Khim.* 12., 17-22 (1957). Cf. C.A. 50, 15325 h.

ThO₂, 1900°C. Vacuo. \approx 60 sec-heat.

Cu electrode 上に collect Li impurities を spectrographic で分析。Li, Be, B, Na, K, Mn, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn 1×10^{-5} ~ 2×10^{-3} %

marin による Zr の photometric 定量 (C.A. 9408 g) (7) にあり

ThF₄ の電流滴定 (C.A. 9408 h) (10) にあり。

Be, Ti, Zr, Th, U. 中の O₂, H₂, N₂ の定量における特別な方法 (C.A. 9409 c)

E. Both, 他二名; *Analyst* 82, 50-61 (1957)

Be, Cu, Cr, Fe, Si, Ta, Ti, Th, U, Zr. 中の O, H, Ti, Zr, Th 中の N.

ウランの微量の定量法 (C.A. 9413 c) (9) にあり。

Th の微量分析 III. 岩石中の微量 Th の決定 (C.A. 9413 g) (9) にあり。

高温に用いる蒸気浴恒温槽に適用する Viscometer (C.A. 10134 i)

A.A. Harness ; *J. Polymer Sci.* 19, 591~2 (1956)
± 0.05° に温度調節して測定しうる viscometer.

高温、高圧下で使用する反応ポンプ (C.A. 10135 c)

Edwin M. Larsen, 他一名 ; *Rev. Sci. Instr.* 28, 292-3 (1957)
ZrCl₄ と HfCl₄ の prepz. において、ステンレス-スチールを用いた。

近似温度測定用の簡単な装置 (C.A. 10141 e)

J. M. Tobio ; *Inform. quim. anal. (Madrid)* 11, 19-22 (1957)

MgBi₂, KBr, NaBr, KCl, NaCl, SrCl₂. 700°~873° を既知物質として、Li₂CO₃, CaO V₂O₅, PbCO₃, Na₂CO₃, Na₂SO₄, K₂CO₃, K₂CrO₄, CaO, ZrO₂, CdSO₄. 735~1000°C を用いて Unknown T m. P. を測定した。

稀土類塩中の radioactive 元素の分離 (C.A. 10283 a)

Paul Philipp ; *Anais assoc. brasil. quim.* 11, 161-5 (1952).

Th. U. を、pyrophosphate と carbonate で除去する。

イオン交換法において、セリウム族の分離と溶離液の pH (C.A. 10283 b)

C. Halleck, 他一名 ; *Angew. chem.* 68, 411-12 (1956) ;
cf. C.A. 49, 690 i

nitriacetacetic acid で complex は pH により、cation-exchange で、Sm. pH = 3.50, Nd. 3.75 Pr. 3.80 La. 4.20 で eluted している。

原鉱分析に Complexion の応用 (C.A. 10297 c)

Heinz Gundlach ; *Z. Erzbergbau u. Metallhüttenw.* 10,

177-82 (1957)

EDTA を使用し、分析に應用。

Ca と Mg の定量における改良法 (C.A. 10300 c)

H. Otterbein; Zement, Kalk-Gips 10, 57-60 (1957)

photoelectric cell によって、end point を決定している。

Fe, Ce, V. を Ti^{+3} で coulometric 滴定 (C.A. 10302 a)

James J. Lingane, 他一名; Anal. Chim. Acta 15, 465-72 (1956) (in English); cf. C.A. 51, 7231 d

Pt cathode で、 $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$ において、0.6 M $TiOSO_4$ を含む 6~8 M H_2SO_4 で 100% なり、c.d. 3 mA/cm²

Fe^{3+} , Ce^{4+} , V^{5+} , V^{4+} についても。

E.E.L flame photometer で混合物中の Li, Na, K の分析 (C.A. 10302 f)

W.A. Stuart, 他一名; Analyst 82, 200-3 (1957)

Li, Na, K を 0~10 p.p.m を standard につかった測定。

Th のポーラログラフ分析 (C.A. 10305 d)

Werner Gastau Krauledat; Anais assoc. brasil. quim. 11, 147-59 (1952)

Th の Polarogram = H. KCl, KNO_3 を用いる

diffusion $D = 2.89 \times 10^{-5}$ sq. cm/sec.

2,7-dinitroso-1,8-dihydroxy naphthalene-3,6-disulfonic acid の Th 錯塩

I. Th の分析 (C.A. 10306 a)

Sachindra Kumar Datta; Anal. Chim. Acta 15, 415-20 (1956) (in English); cf. Banks and Edwards; C.A. 49, 10797 a

PH = 4.1 で Th は 51.8% violet の ppt する。

2,7-dinitroso-1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulfonic acid の Th 錯塩

II. Th の分光分析 (C.A. 10306 c)

Sachinadra Kumar Datta; Anal. Chim. Acta 15, 421-5
sensitivity limit は 0.03r Th/ml.

2,7-dinitroso-1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulfonic acid の Th 錯塩

III Th の錯塩による分析 (C.A. 10306 e)

Sachindra Kumar Datta; Anal. Chim. Acta 16, 115-20
(1957) (in English); cf. preceding abstr.

2,7-Dinitroso-1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulfonic acid は Th^+ の titration により指示薬。

ウラン金属と塩化ウラニール液の微量分析 (C.A. 10307 d)

Louis Silverman, 他一名; Anal. Chim. Acta 15, 439-49 (1956)
(in English); cf. C.A. 47, 12105 d

oxalic acid で U の complex をつくって, 535 m μ において
soln. の吸収で決定。

X-線蛍光法によるステンレス中の UO_2 の定量 (C.A. 10307 g)

Louis Silverman, 他一名; U.S. Atomic Energy Comm. NAA-SR-1848, 11 pp (1957) cf. C.A. 45, 7915 f

HClO_4 soln 中の UO_2 -stainless steel 中の UO_2 の決定

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ と NaHPO_2 によるウランの定量 (C.A. 10307 i)

H.N. Rây, 他一名; Analyst 82, 164-6 (1957)

U (VI) に $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ を加えて boil. NaHPO_2 で ppt. をつく
り, $\text{UO}_2\text{P}_2\text{O}_7$ として定量。

Zr と Ti の酸、アルカリ中和法による分析 (C.A. 10308 i)

A. S. Molotkava, 他一名; Naukovi Zapiski, L'viv. Derzhav.
Univ. im. I. Franka 34, Ser. Khim. No. 4, 125-33 (1955)

(in Russian)

KFによるZr, 0.1N-HClでalkaliのtitrationする。

指示薬; phenolphthalein, thymolphthalein

Zr- 鉍石中のFe, Ti, P, Alの酸化物の分析 (C.A. 10309 f)

Pedro Santinil, 他一名; Anais assoc. brasil. quim. 11

167-71 (1952)

routine analyses に対し operation について。

改良 Hershberg 溶融点測定装置 (C.A. 10962 f)

Helmut E. Drechsel; Anal. Chem. 29, 859-60 (1957)

2つの腕の間に連結管を持ったU型の管状の装置である。U型の底部にニクロム線の加熱コイルを与える。

攪拌は Spiral 型又は Corkscrew のプロペラで行われる。

浴の温度の調整が自由に出来る様になっている。

溶融 FeS- 固体 W の熱電対の熱起電力の測定 (C.A. 10981 丸)

W. R. Biltz, 他二名; J. Appl. Phys. 28, 514-15 (1957)

molten FeS-Solid W の熱電対の起電力 (熱) は 1200~1400°C の間で約 55 microvolts である。

X線廻折によるアナターゼ、ルチル混合物の定量分析 (C.A.

11171 c)

Robert A. Spurr, 他一名; Anal. Chem. 29, 760-2 (1957)

Bragg 角 12.68° 及び 13.73° の処の Cu K α 線を用いてアナターゼとルチルの配合割合を決する。

マグネシウム鑄造に用いるフラックスのスペクトル分析 (C.A.

11172 (d))

M. Ya. Patrino, 他一名; Zavodskaya Lab 22, 1318-19

(1956)

可溶性成分 (MgCl₂, CaCl₂ + NaCl, KCl 及び BaCl₂) と不溶性成分 (MgO と CaF₂) に分け、各々をスペクトル分析する。粉末と carbon

とは 1 : 1 の割合に混ざる。

熱天秤装置と迅速相分析へのその用途 (C.A. 12553)

V. P. Ivanova, 他一名; *Vsesoyuz. Nauch-Issledovatel. Geol. Inst. Information*

Sbornik, 1955, No. 1, 130~140

垂直な管状電気炉の上に *torsion balance* を置いた熱天秤装置が作られた。金属性の *Resistor* を用いた炉は稼動式になっている。

dolomite の砒物及び水和物の分析に應用出来る。

加熱及び冷却曲線を得るための装置 (C.A. 12554 c)

L. A. Burkhardt, 他二名; *Rev. Sci. Instr.* 27, 693-6 (1956)

2 の温度調節装置を備えた装置のことを述べている。一つは浴と試料との間の温度勾配を一定にする事。他の一つは浴の温度を一定にする。

温度は *thermistor bridge* を用いて測定する。

円錐型回転式粘度計の研究 (C.A. 12555 a)

S. Okuda, 他二名; *Kagaku Kikai* 21, 351-7 (1957)

c.f. C.A. 50, 15135 a

円錐型回転式粘度計の構造を述べ、この粘度計を用いた数字と理論的計算値並びに他の粘度計を用いて測った数値との比較をした。そしてこの型の粘度計は高い所から低い粘度の所まで正確に測定出来る。

発泡性液体のための稀釈型粘度計 (C.A. 12555 b)

M. A. Nawab, 他二名; *Can. J. Chem.* 35, 724-4 (1957)

発泡を制御しながら測定する *Ostwald* 型粘度計について述べている。

二重毛管粘度計 (C.A. 12555 c)

A. Peterlin, 他一名; *Bull. Sci., Conseil acad. R P F*

Yougoslavie 3, 41-2 (1956)

二重毛管粘度計について述べてある。

普通の毛管粘度計で起る誤差を矯正する様に作られている。

遠隔式容量分析装置 (C.A. 12555e)

Fred W. Dykes, 他一名; U.S. Atomic Energy Comm. IDO
-14406, 21pp (1957) Cf. C.A. 50, 13620 h

遠隔-制御式の容量分析を Potentiometric, amperometric 及び
conductometric に拡張した装置について詳述している。

高電場における電導度の測定装置 (C.A. 12556d)

F. R. Katter; Rev. Sci. Instr. 28, 178-71 (1957)

電場の強さを因子として電解質の電導度を測定する方法について詳
述している (Wien 効果)

ポーラログラフ SGM-8 を利用する迅速示差熱分析 (C.A. 12556f)

V. P. Ivanova, 他一名; Vsesoyuz Nauch-Issledovatel,
Geol. Inst. Information Sbornik 1955, No. 1, 127-32

ポーラログラフの記録式特色を鉱物分析に用いる熱分析を迅速に行
う事に用いている。金属抵抗体の電気炉を用い $50^{\circ}/\text{分}$ の加熱速度で
 1100°C 迄測定出来る。示差熱電対は Pt, Pt-10% Rh 及び Pt-Pd-
Au junction で $5-8\text{ mm}$ の長さで試料は $0.07-0.13\text{ g}$ の如く少量
で試験出来る。

熔融状態の Sn 及び Bi の電気伝導度 (C.A. 12587g)

G. I. Goryaga; Vestnik Moskov. Univ. 11, Ser. Mat.,
Mekh., Astron., Fiz., Khim. No. 1, 79~83 (1956)

熔融状態の Sn 及び Bi の電導度が以前述べた方法 (Pribory i
Stendy (I. T. E. I. N., A. N. S. S. S. R) No. 8 (1955)) で測定
された。

測定 of 誤差は $0.5\sim 1\%$ である。大体電導度の値は温度と直線的関
係にある。

高温度用 Beckman DU スペクトロフォトメータ (C.A. 12662 e)

B. R. Sundheim, 他一名; Rev. Sci. Instr. 27 703-4 (1956)
650°C 以上の高温度における吸収を調べるために、Beckman D
U 型の光度計に、セルと加熱部を持つ銅製の炉を取付けた。熔融塩の
吸収スペクトルを求める実例について操作法が示されている。

LiCl-KCl, LiCl-BaCl₂ 熔融系の分解電圧 (C.A. 13616 a)

A. A. Kolotii, 他一名; Zhur. Priklad. Khim. 30, 406-11 (1957)
LiCl-KCl では 450, 565, 650°C について, LiCl-BaCl₂ では 625,
650, 675, 730°C についてその分解電圧を測定し、前者では 0.11~0.17
volt, 後者では 0.21~0.27 volt を認めている。また余り高温ではその
電圧-電流曲線に 2 の屈曲点の出る事も報告している。

熔融塩の電導度の決定 (C.A. 14381 h)

Winterhager, 他一名; For Schumgsber. Wirtschafts- u. Verkehrs-
ministeriums Nordrhein-Westfalen 341, 36 pp (1956)

多くの場合、低抵抗の cell が要求される。ceramic materials は溶
融塩の腐蝕に弱いので、cell には用いられない。

アルカリ、アルカリ土金属、重金属の塩化物について a.c. bridge を
用いて polarization resistance を測定 (error: $\pm 0.6\%$)

La の $L_{\alpha 1,2}$ lines の再測定 (C.A. 14411 i)

Russell, 他一名; Proc. Phys. Soc. (London) 70A, 91-2
(1952)

La の $L_{\alpha 1,2}$ を測定し、決定した。 $L_{\alpha 1} = 2660.06$;
 $L_{\alpha 2} = 2669.71$

他の金属の存在下におけるアルカリ土金属の焰光光度法
による測定 (C.A. 14472 d)

K. E. Etre, 他一名; Z. Anal. Chem. 155, 105-14 (1957)

焰光光度法によって Cu, Ni, Fe の存在下で, Ba, Ca, Sr を定量した。
Zr については補正を要する。Cu, Ni, Fe の定量については 2 つの液

長について満足すべき方程式を導いた。

この方法は真空管の電極の分析に應用できる。

Be イオンの検出 (C.A. 14473 g)

V. K. Zolotukhin ; Zhur, Anal. Khim. 11, 508-9 (1956)

Be を含む溶液に OH^- を加え、フェニールフタレンを桃色にし、その後酸で中和する。次に $\text{Be}(\text{OH})_2 + 4\text{F}^- \rightleftharpoons [\text{BeF}_4]^{--} + 2\text{OH}^-$ となる様 KF を加える。遊離した OH^- は再び溶液を桃色にする。 OH^- を滴定して Be の量を求める。検出最小量は 0.48 Be/ml 。

スペクトルによる鉍石中の Be の定量 (C.A. 14473 h)

V. M. Aekseeva, 他一名 ; Zhur. Anal. Khim. 12, 23-9 (1957)

試料の蒸発を安定にし、電弧の温度を一定にするため、試料に安定剤 (SrSO_4 , 5 ; feldspar 2 ; C-powder 5) を 1 : 5 の割合に混じ、最後に内部標準とし 3.6% BaCO_3 , 11% V_2O_5 を加える。これを水平に支えた C 電極の内筒状の溝に入れ、220 V, 15 A で電弧をとばす。Be の検出には、 $\text{Be} \pm 2348.6 - \text{Ba} 2347.57$; $\text{Be} \pm 650.47 - \text{V} \pm 2654.0$ を用いる。検量曲線にて Be を定量する。一回の分析で誤差 $\pm 10\%$ 2 回繰返す時は $\pm 6\%$ の誤差である。

Be の分析化学 III, IV, V. (C.A. 14474 a)

Kenji Motojima ; Nippon Kagaku Zasshi 77, 95-7, 97-100, 100-2 (1956) ; cf. 50, 9207 f.

III. Be を含む溶液に NH_3 を徐々に加え、 $\text{Be}(\text{OH})_2$ を沈澱させる。oxine の溶液を滴加し、 65°C に温める。15 分後に Be-oxinate の黄色沈澱 $\text{Be}_2\text{O}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が生ずる。 $105 \sim 10^\circ \text{C}$ で乾燥し秤量する。

$130 \sim 50^\circ \text{C}$ で安定である。

IV. Be-oxinate 生成の最適 $\text{pH} = 0.8 \pm 0.2$ 、沸過前に $60 \sim 70^\circ$ で 30 分保ち、沈澱を沸過後 HCl にとかし、遊離した oxine を KBrO_3 で滴定し、Be を求める。III の重量法よりは精度は落ちる。

V. Al と Be の混合中の Al は、oxine による常法により沈澱せし

め、残留する *oxine* は CCl_4 にて浮液より抽出して除く。この浮液中には Be が含まれ、上記の方法によって定量する。

電解 Ni 中の Mg の定量 - Eriochrom Black T を用うる比色法 (C.A. 14476 a)

H. Pohl; *Z. anal. Chem.* 155, 263~7 (1957)

Ni 中 0.005~0.2% Mg を定量するには、試料を HNO_3 にとかし、 Ni 及び他の妨害金属を pH 5 で 8-quinolinol で沈殿させて除き $\text{Na-diethyldithiocarbamate}$ で CHCl_3 中に抽出する。KCN, NH_4Cl 及び NH_3 を加え pH を 10.6 に上げる。Eriochrome Black T を加え 546 $\text{m}\mu$ で比色定量する。最大誤差 $\pm 0.004\%$ Mg 。

Mg のポーラログラフィー (C.A. 14476 b)

K. Gyorbiró, 他 2 名; *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* 9, 27-36 (1956) (in German)

オキシログラフ法によって、 $3 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-4} \text{M}$ 範囲の Mg^{++} のポーラログラフによる定量が出来るようになった。飽和の Me_4NCl 液を電解液とし streaming Hg 極を用いる。半波電位は -2.60V 、pH は 5.4~6.8、 Ca^{++} は僅かに妨害する。また Li^+ は強く妨害するが K^+ は全然妨害しない。

金属チタン中の Mg の定量 (C.A. 14476 d)

M. Feszli; *Kohászati Lapok* 9, 515~16 (1954); *Hung. Tech. Abstr.* 2, No. 3, 12 (1955)

Ti を $6 \text{NH}_2\text{SO}_4$ にとかし、pH 4~5 で加水分解し、 Ti を除く浮液中の Mg を Eriochrome Black T を指示薬として complexometrically に滴定する。滴定する前に Fe 及び Mn を溶液から除いておかねばならない。

無機分析に用うる有機試薬 IV. 1-nitro-2-hydroxy-3-naphthalic acid による Pd , U の定量 (C.A. 14476 l)

S. K. Datta; *Z. anal. Chem.* 155, 241~50 (1957) (in

English)

この試薬は Pd 及び U (VI) をそれぞれ pH 2.6~4.8; 3.5~4.5 で沈澱させる。130°で乾燥させた沈澱の組成は $(C_{10}H_5O(NO)CO_2)_2$ Pd 及び $H_2UO_2 (C_{10}H_5O(NO)CO_2)_2$ である。沈澱は嵩ばるので < 25 mg の金属を使用するを要する。

Pd, U から Co を分離するには *methylisobutylcarbinol* を用い酸性溶液から Co 錯塩を抽出する。Th 及び Zr を Pd 及び U から分離するには、はじめに各金属を沈澱させ、次に Pd 及び U を 2N NH_3 で抽出する。

亜硝酸塩錯塩による K, Na 及び Ca の定量 (C.A. 14477a)

H. Zimmer; Z. anal. Chem. 155, 337~40 (1957)

K を $K_2AgCo(NO_2)_6$; Na を $6NaNO_2 \cdot 9CsNO_2 \cdot 5Bi(NO_2)_3$; Ca を $K_2CaNi(NO_2)_6$ として沈澱させ、 NO_2^- を定量することによって K, Na, Ca を求める方法。K: 0.05~0.15 mg; Na: 0.1~0.8 mg; Ca: 0.1~0.5 mg に対し優れた結果を得ている。

無機⁴⁰-パークロマトグラフィ-XXIV, XXV (C.A. 14477g)

Shiro Karazawa, 他一名; Nippon Kagaku Zasshi 77, 165~8, 168~71 (1956)

XXIV Tl, Fe, Ti 及び Zr の分離、検出並びに系統的分析への応用。Tl(III) は有機溶媒に溶けその Rf は大きい、Tl(I) は HNO_3 , H_2SO_4 を含む展開剤によってのみ展開する。Me₂CO-HCl は展開剤として満足すべき結果を与え、Me₂CO-δNHCl の場合の Rf の値は Tl(III) > Fe > Ti > Zr > Tl(I) である。

XXV Zn, Be, Al の分離、検出並びに系統的分析への応用。展開剤が HCl を含んでいる時は、これらの金属は分離され、その Rf の値は Zn > Be > Al となる。

ポーラログラフによる Th の定量 (C.A. 14477h)

R. P. Graham, 他一名; Analyst 82, 415~22 (1957)

Th を *m*-nitrobenzoic acid (I), *m*-nitrophenylarsonic acid, 8-quinolinal で沈澱させ、これを適当な溶媒にとかし、ポ

ーラログラフによって測定した。

(1) は Zn および R.E. を含む Mg 合金中の Th を定量するのに用い得る。10mg Th に対する最大誤差 0.1 mg。

Fe(II)-cacathelin を指示薬とし、 Na_2 -ethylenediamine-tetraacetic acid を用うる Th の容量分析 (C.A. 14477i)

V. Narayana Rao, 他一名; Z. anal. Chem. 155, 334~6 (1957) (in English); cf. 51, 3368 c

pH 2.72 で CO_2 下で表題の容量分析を行う。色の変化は無色から桃色になる。Fe(III), Zr 及び H_3PO_4 は妨害する。15~130 mg Th に対する誤差は 0.3%

Ti の容量分析 (C.A. 14478 b)

I. Sajó; magyar Kémiai Folyóirat 60, 331~3 (1954); Hung Tech. Abstr. 7, No. 3; 5 (1955)

$\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 溶液を用い Ti を complexometrically に定量する。0.2 mg の精度で定量出来る。同様にして、Fe, Ti 及び Al を含む試料についても分析出来る。

紫外分光光度計による U の定量 (C.A. 14479 a)

B. E. Paige, 他 2 名; Anal. Chem. 29, 1029~32 (1957)

BU_3PO_4 による U(VI) 錯塩の紫外部吸収を分光光度計にて測定し定量する。波長は 250 m μ 。

原子番号の大きい陽イオン、陰イオンの公差が表示されている。

水溶液の試料 0.002~5.0 mg U/ml. が可検範囲。

U の容量法における H_3PO_4 の影響 (C.A. 14479 b)

Chozo Yashimura; Nippon Kagaku Zasshi 77, 1~4 (1956)

Schreyer の報告 (47, 5843 b) では H_3PO_4 の大量の添加は U(III) の生成を抑制するとあるが、これは間違いで、常に少量の U(III) が形成される。大量の H_3PO_4 の存在は、U(VI) の U(IV) への還元を助す。

phenarsazinic acid による V の沈澱 (C.A. 14479c)

R. Pletoh; Z. anal. Chem. 155, 189-94 (1957)

phenarsazinic acid は pH 2 の HCl 溶液から VO_3^- を沈澱せしめるが、秤量出来る程、沈澱は安定でない。沈澱を NaOH でとかし、V を $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ で還元し、酸性として、生じた沈澱を除く。溶液中の V は酸化-還元法で定量する。 PO_4^{---} , WO_4^{---} , 及び MoO_4^{---} は妨害するが、Ni, Mg, Zn 及び Cr は妨害しない。

V の新しい斑点試験 (C.A. 14479d)

V. P. R. Rao, 他一名; Z. anal. Chem. 156, 100~2 (1957)
(in English)

Na salicylate の 0.1% 水溶液 0.1 ml にシロップ状の H_3PO_4 2 ml を加え、 VO_3^- 溶液一滴を落す。若し溶液が $> 50 \mu\text{g } \text{VO}_3^- / 2 \text{ ml}$ を含むならば青色を呈する。還元試薬はこの反応を妨害する。

Fe^{+++} による F^- の電流滴定 (C.A. 14480e)

Saichiro Musha, 他一名; Nippon Kagaku Zasshi 77, 128~33 (1956)

F^- 含有溶液を pH 2.2~3.0 に調節し、50% になる様に EtOH を加える。回転白金電極を用いる。 Fe^{+++} を除々に加え拡散電流を求める。 Fe^{+++} 添加量に対し拡散電流を plot して F の量を計算する。

Ti 中の微量の Ca, Mg 及び Al の定量 (C.A. 14481a)

Hidehiro Goto, 他一名; Sci. Repts. Research Insts., Tohoku Univ., Ser. A. 9, 138~46 (1957)

試料を HCl 溶液とし、KSCN (Over 5 g./0.5 g Ti) 飽和溶液を加える。生成塩を水にとかし、 Et_2O で大部分の KSCN, Ti^{+++} 及び Fe^{++} を除き、残りは HNO_3 で酸化する。2N-NaOH で中和し、Br 水を加え Ti 及び Fe を NaOAc で沈澱せしめる。Ca は Plasmocorinth B (0.025%) 水溶液及び NaOH を加え、530 m μ で定量する。Al の定量には、 FeCl_3 及び NaOH を加え、煮沸する。溶液に NH_4NO_3 及び oxime acetate を加え、HCl で pH 8.6~9.2 に調節する。その後 C_6H_6 で抽出する。 C_6H_6 層を 434 m μ で検定する。

X線顕微鏡試験及び電子回析による Al_2O_3 - ThO_2 混合物の
定性分析 (C.A. 14483 e)

Shigeto Yamaguchi ; *Z. anal. Chem.* 156, 116~17
(1957)

Al_2O_3 - ThO_2 の混合物の定性分析は、 ThO_2 による1-2 A.X-ray
の吸収、及び ThO_2 特有の電子回析環によって行われた。

CaO の微量化学分析 (C.A. 14483 f)

A. A. Maier ; *Tsement* 22, No. 3, 23 (1956)

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 及び CaO は phenol を作用して Ca phenolate の結晶をつ
くる。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ より生成する結晶は、 CaO よりの結晶よりも大きく
その結晶型も明らかに違ったものである。

uranyl selenite の組成、容量法によるUの定量 (C.A.
14484 g)

M. K. Dzhoschi ; *Zhur. Anal. Khim.* 11, 495~7 (1956)

UO_2SO_4 に計算量の1.5倍の H_2SeO_3 を加えると、 UO_2SeO_3 の沈
澱が生ずる。沈澱は50%以上のアルコール溶液でpH4~5のもので
洗滌し、conc. HCl にとかし、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ でヨード滴定する。

ボーキサイトの定量分析 (C.A. 14484 h)

B. Lányi ; *Kohászati Lapok* 9, 162~72 (1952); *Hung
Tech. Abstr.* 7, No. 1, 18 (1955)

1gの試料について、microbomb を使い、aluminate-free Na-
ligar にてボーキサイトを分解している。red-mud の水洗は従来
の標準法によって行っている。

アルミニウム工業に使用される非金属元素の直讀分光
化学分析 (C.A. 15325 b)

R. H. Black, 他-名 ; *Anal. Chem.* 29, 1141-4 (1957)

工業品の分析の改良法

アルミニウムと亜鉛の決定法 (C.A. 15326 C)

A.B.C.M. - S.A.C. Committee; *Analyst* 82, 443-8
(1957)

Al はアンモニウム、オーリントリカーボオキザレイトを使用。

Zn はゲタゾンを使用。

粘性測定装置 (C.A. 16006)

W. Cooper 他一名; *Chem. & Ind. (London)* 1957, 936-7

新しい型の粘性計の記載がある。長時間使用においても安定性のいい特徴がある。

イリジウム熱電対 (C.A. 17273 a)

Günther Schneider, 他一名; *U.S.* 2,802,894 Aug. 13, 1957

Ir/Re-Ir合金で、1500~2100°で 5.36~13.23 m.V ある。

マグネシウム電解における Cathode の passivation の機構の追究にラジオアイソトープの応用 (C.A. 17530 g)

Kh. L. Strelits; 他一名; *Tsvetnyye Metally* 30, No. 6, 52-6
(1957)

MgCl₂-KCl から Mg の熔融塩電解において、Fe⁵⁹を用いたところ Fe と MgO を含む film として cathode に析出することを認めた。

4. 工業用装置

ポンプ排気速度の測定 (C.A. 7772)

A. Venema ; *Vacuum* 4, 272-83 (1954) (Pub. 1957)

圧力法によるポンプの排気速度の測定が記されている。

塩素の乾燥 (C.A. 8396)

J. Guérin ; *U. S.* 2, 786, 816 Mar. 26, (1957)

塩素ガスの乾燥及び精製 (C.A. 8396)

A. K. Redcay ; *U. S.* 2, 785, 055 Mar. 12, 1957.

サーミスターによる温度調節 (C.A. 8486)

P. R. Malmberg et al. *Rev. Sci. Instr.* 27 136-9 (1957)

20-300°Cの調整温度で200°Cで±0.03° 4時間±0.18日の精度がえられる。

0.1°まで m.p. の測定法 (C.A. 9223 C)

K. Rast ; *Chem-Ing. - Tech.* 29, 277-9 (1957) ; C.A. 50, 622 d.

101.1°~349.4°のように小数点1位まで正確に決定しうる装置について。

zone melt 法による Ge 結晶の生成装置 (C.A. 9234 g)

Robert V. Jensen ; *U. S.* 2, 789, 039, Apr. 16, 1957

長さ24 in. 直径1 in. のC坩堝中にGe. 約1 Kg を zone melting により、200~300°Cで、1~3 mm/min の rate で得られた。

簡単な恒温炉とその制御系 (C.A. 10968 c)

G. R. Gunther-Mohr, 他一名; IBM J. Research Develop. 1, 84-9 (1957)

安定で 5 cm 中 × 12 cm の範囲で、200° → 1050° にわたって ± 0.1° の精度の炉の各部分及び制御系についてのべてある。

合成雲母製造用炭素粒電気抵抗炉 (C.A. 10968 g)

Tokichi Nada, 他三名; *Gogyo Kyokaiishi* 64, 45-53 (1956)

30 kg の溶解容量を有する炭素粒抵抗電気炉の構造及び特色が述べられている。炉の温度は 1,300 - 1,400°C の間で ± 2-3° の温度範囲に制御出来る。それには 2 つの Voltage stabilizer を用い、Thermal Voltage を ± 0.05% に調節して行われる。

定電圧における電解用装置 (C.A. 11128 d)

J. Krugers; *Chem. Weekblad* 53 c, 185-6 (1957)

Greenough (cf. C.A. 39, 839a) によって述べられた定電圧電解装置及びセレン整流器を使用した改良法が述べられている。

熔融塩電解により金属を回収する場合の侵蝕制限用の電解槽 (C.A. 11895-c)

Bertram C. Raynes, 他一名; U.S. 2, 783, -195, Feb. 26, 1957.

特殊な電解室の構造を述べている。

高真空作業用の取外し可能な密閉法 (C.A. 13469 h)

V. A. Heathcote, 他一名; *J. Sci. Instr.* 34, 247 (1957)

標準の Cu 製蒸気用パッキングリングをフランジの間に入れて押さえ、接触エツダの間の間隙をロータリーポンプで真空に排気する。この密閉法で 450°C にて全然漏洩なく長時間保つことが出来る。

真空蒸発用の重量及び温度の自動記録装置 (C.A. 13470 g)

John L. Stephenson, 他二名; *Rev. Sci. Instr.* 28, 381-2

(1957)

試料重量 20~500 mg のものについての重量と温度を同時に記録する装置で、温度は長さ 130 cm, 直径 5.5 cm のガラス製乾燥管の内側にあるスプリング上の標量皿の一部をかねている銅-コンスタンタン熱電対で測定され、この部分は真空排気系と接続されていて、冷乗された物の真空乾燥速度も測定出来るようになっている。光学系は約 40% の変動に感ずるスプリングに変化で測定、記録出来る如く設計され、温度は 0.01°C の変化が示されるようになっている。

超高真空法の新しい取外し可能の接続法 (C.A. 13473 h)

J. Drowart 他一名; *J. Sci. Instr.* 34, 248-9 (1957)

10^{-9} mm Hg 以下の超高真空用の "house keeper" と呼ばれる銅とパイロックスに用いられる接続法である。この方法は半田ツケや溶接のような操作をせずに丁度縫合するような操作を機械的に行うもので、その接続は非常に容易である。

電解におけるアルミニウム浴中の陰極の変形 (C.A. 13614 f)

M. B. Rapoport, 他一名; *Tsvetnyye Metally* 30, No. 2 44~51 (1957)

氷晶石- Al_2O_3 溶融塩の電解中における炭素極の変形と安定性を測定するための新しい方法を紹介し、C 陰極の変形は電解によって遊離する Na と C の反応によって膨張し、それは NaF/AlF_3 の比に比例し、 CaF_2 の添加によって減少する事が出来る。また C の種類によってもその変形の度合が変化し、人造黒鉛が最も安定で無煙炭、コークス、石油コークスの順に悪くなる。その他が報告されている。

ゲルマニウム単結晶の成長並びに合金用の実験室装置 (C.A. 15181 d)

E. B. Mertens, 他三名; *Priborostroenie* 1957, No. 4, 26-7

装置の主要部分は油拡散ポンプに連結した硝子製真空部分に入れられ、溶融坩堝は黒鉛製、石英のシャフトで回転出来るようになり、真空中で石英シリンダーの上部に備付けてある。細いタングステン線が石英円筒外部にまきつけられ加熱するようになっている。10~300g.

① 試料の結晶成長に400~800ワット、ゲルマニウムの融点より約20°C上で $1 \sim 2 \times 10^{-5}$ m.m.Hgに減圧し、毎分0.8~1.0 m.mの速さで1.5~20時間内で引き上げる。

二硫化炭素製造用電気炉 (C.A. 15313 c)

Rumianca Società per azioni ; Ital. 504,385, Dec. 11, 1954

電気炉における電極位置の決定 (C.A. 15313 g)

Yoshinosuke Jada ; Japan 4007 (1955) June 14
Cu₂S, フェロアロイ、銑鉄等の炉

電気炉中での金属の溶解と精製 (C.A. 15314 a)

Società per Azioni Forni Elettrici A Tagliaferri ; Ital 501,991, Nov. 26, 1954.

補助液態又は瓦斯燃料噴出装置をもつ。

電気炉の機械設計

マグネシウムを銑鉄に入れる装置 (C.A. 15356 d)

S. I. Ryabukhov ; Liteinoe proizvodstvo 1957, No. 5 14-15.

ブッセマー転炉同様1容器で鉄を熔融しMgの合金をつくる装置

前銑熔融の新技术 (C.A. 15363 e)

G. M. Kogan, 他2名 ; Liteinoe proizvodstvo 1957, No. 6. 28-30

10屯キューポラの改良を行ってコークスを12-15% 節約している。

熔融金属の冷却 (C.A. 15384 g)

Patrick A. T. Keeping ; U.S. 2,801,162. July 30, 1957

冷却用桶の基礎はセメント又は類似の低熱伝導のものでつくられ、基礎の上の桶の内部に液体冷却装置がつくられている。

高真空用超速度攪拌用シール (C.A. 17256 d)

R. G. Nester ; Rev. Sci. Instr. 27, 1080 (1956)

10^{-5} mm. Hg の真空において、5000 r/m. の攪拌をおこなうに
当ってのシール剤。

高真空用バルブ (C.A. 17256 f)

R. G. Nester ; Rev. Sci. Instr. 27, 874 (1956)

$10^{-5} \sim 10^{-8}$ mm. Hg. 用のバルブについて。

Knife-edge による真空シール (C.A. 17257 c)

G. W. Nees, 他二人 ; Vacuum 4, 438-44 (1954)

10^{-10} mm. Hg. までに用いる Knife-edge の材質について

向流抽出法による $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ の純化の pilot plant
(C.A. 17269 f)

A. S. Newton, 他四名 ; U. S. Atomic Energy Comm. TID-
5223, 462-85 (1952)

3M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 3M HNO_3 , 0.445M $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ の液を、M. I.
K. を用いて 3" pyrex の抽出塔で純化した。

5. アルミニウム

硫酸アルミニウムよりの微粉アルミナの製造 (C.A. 8398)

G. L. Cabot ; Brit. 757,104. Sept. 12, 1956.

分解反応による Al_2O_3 の製造

塩化アルミニウムよりのアルミナの製造 (C.A. 8398)

C. B. Wendell et al. ; U. S. 2,780,525 Feb. 5, 1957

塩化アルミニウムと酸素を高温で分解する。この際容器壁への凝着

を防止する。

苛性ソーダ溶液中でのボーキサイドの処理 (C.A. 8399)

Vereinigte Aluminium-Werke A.-G. ; Brit. 757,825
Apr. 27 1954.

ボーキサイドをオートクレーブで処理する方法。

Al 電解の最近の発達 (C.A. 9373 b)

R. J. Heritage, 他一名; Prod. Finishing (London), 10, No. 3,
54-8 (1957)

最近の Al の電解について

Al 電解における anode effect の性質 (C.A. 9375 a)

(2) にあり。

Al 電解条件下で氷晶石と Al_2O_3 の状態 (C.A. 9377 d)

Hans Ginsberg, 他一名; Z. Elektrochem., 61, 315-20 (1957)

$NaF-AlF_3 = 1:1$ が最も安定

$NaF-AlF_3-Al_2O_3$ Al_2O_3 12% の soly. を X-ray から探究。

Al 電解の電極における電流の分布 (C.A. 10270 h)

M. A. Korobov; Tsvetnye Metal., 30, No. 1, 49-56 (1957)

Al bath における anode, cathode の current distribution
について。

Bayer 法によるアルミナ製造の副産物として V_2O_5 の製造

(C.A. 10852 e)

Ernst D. achselt. ; Chem. Tech (Berlin) 9, 42-5 (1957)

ボーキサイトから 4 行程を経て V の回収。

Al_2O_3 製造の副産物から P と V の抽出 (C.A. 10854 a)

"Montecatini" Societa generale per l. industria mimerasia e
chimica; Ital. 506, 166, Dec. 21, 1954.

V_2O_5 8.92, P_2O_5 8.08, Na_2O 26.65, Al_2O_3 2.85%
1000 kg を 2500 l の水中に suspend して, 133 kg CaO を加えて
Extraction する。

粉状 Hydrargillite の脱水によって得られた固体の組成
(C.A. 11005 d)

Robert Courtial, 他一名; *Compt. rend.* 244, 1764-6 (1957)
; cf. C.A. 51, 64c

0.1~1 μ の粒子に粉碎された Hydrargillite I を $210^\circ C$ で脱水して
試験した。 H_2O の量は 240 hr の後, 0.56 H_2O/Al_2O_3 になり, 7NHF
による溶解熱は 500 から 835 cal/g に増加した。この事は脱水固体の
外に amorph. Al_2O_3 が存在する事を示す。

その他この脱水に関する図解を示している。

アルカリ性溶液へアルミニウムの溶解 (C.A. 11011 e)

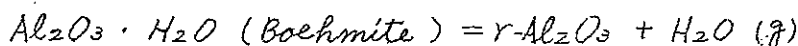
S. Heath, 他一名; *Chem. & Ind. (London)* 1957, 367-8

空気の無い状態における純 Al の KOH 水溶液及び KOH-アルコール
混液に対する溶解機構及び溶解速度を研究した。KOH の濃度を一定
にしアルコールの量を増加した試験で (60% EtOH/100 c.c. まで)
は 40% EtOH/100 c.c. の処に Al の溶解速度の極小がある。その他、
PrOH 又は iso PrOH についても行った。

アルミナー水和物の熱解離の熱量的研究 (C.A. 11027 b)

Max Michel; *Compt. rend.* 244, 595-6 (1957); C.A. 51,
6310 d.

最大の大きさが約 1 μ の Boehmite の不完全結晶について Calvet
の microcalorimeter で $500^\circ C$ における次の反応熱を測定して



$\Delta H = 17 \text{ Kcal, mole}^{-1}$ を得た。

アルミン酸カルシウム水和物の結晶習性 (C.A. 12627 b)

Riccardo Sersale; *Ricerca Sci.* 27, 777-90 (1957)

常温における $Al_2O_3-CaO-H_2O$ 系での安定相は cubic の $C_3A \cdot 6H_2O$,

結晶の *hydrargillite*, $A \cdot H_2O$, $Ca(OH)_2$; 準安定相は $C_2A \cdot 8H_2O$, $C_3A \cdot 12H_2O$, $C_4A \cdot 13H_2O$ (六方晶系) 及び $C_3A \cdot 18H_2O$ (針状)
その他各相の結晶習性について詳述してある。

酸化アルミニウム の 熱ルミネッセンス の 研究 (C.A. 12667e)

James F. Rieke; *J. phys. Chem.* 61, 629-33 (1957)

X-rayの照射によって起るアルミナの熱ルミネッセンスは水和の程度及び各焙焼温度で出来る結晶の形によって種々変る。236°におけるピークは Na の不純物による。最大の熱ルミネッセンスは人工サファイヤーの場合に見られる。

アルミニウム浴における熱収支 (C.A. 12701i)

I. M. Kaganskiĭ, 他一名; *Tsvetnyye Metal.* 29, No. 6, 56-60 (1956)

Al 浴における熱収支算定の諸式を解析検討した結果、以下の式が誤差が最小である事を見出した。

$$Q_e + Q_a = Q_r + Q_m + Q_1$$

ここで $Q_e = 2.864 I E'_{\text{h}}$ (E'_{h} は e.m.f. (1.70V) をも含む加熱電圧)

Q_a は電極が酸化されて Co 及び CO_2 になる時の熱量

$Q_r = (Q/2MAe) P$ (Q は Al_2O_3 の分解熱、これは $23351 \eta/1000$ に等しい。 η は電流効率), Q_m は予熱及び融解熱量

Q_1 は輻射損失熱量 である。

陽極ガス中の CO_2 量による、氷晶石-アルミナ浴電解の制御 (C.A. 12702g)

G. V. Forsblom, 他一名; *Tsvetnyye Metal.* 29, No. 6, 47-56 (1956)

この電解槽における重要な諸量、即ち温度、極間距離等は、陽極ガス中の CO_2 量と密接な関係がある。

陽極ガスの分析により、電解の制御を行う方法を検討した。

Al 浴電解において、電流効率に及ぼす極間距離の影響

(C.A. 12702 h)

A. I. Romanyuk ; *Tsvetnye Metal.* 29, No. 7, 55-8 (1956)

Al 浴電解槽における極間距離の影響について考察した。

電極面の悪化が、電解浴の流れを不均一にし、槽底の沈積物を増加せしめる原因と考える。

これを減少せしめる方法を示した。

アルミニウム電解槽の計算に役立つノモグラム (C.A. 12702 i)

Louis Ferrand ; *Rev. gén. élect.* 66, 111-23 (1957)

浴の電流密度、陽極の熱損失、及び電解浴の表面抵抗が与えられた時、電解槽及び電極の大きさを決定し得るノモグラムを作成した。

鉍石からアルミニウムの製造 (C.A. 12712 f)

Eugenio Lubatti ; *Ital.* 516, 468 1955. 2. 21.

ボーキサイト 400 kg (Al_2O_3 56, Fe_2O_3 24, SiO_2 5.2, CaO 1, TiO_2 3.5% 灼熱減量 10.3%) とパイライト 400 kg (FeS_2 93, SiO_2 44, CaO 1.1, MgO 0.8%) 及びコークス 115 kg の混合物を炉 (例えば *Ital.* 462, 734 (C.A. 47 91h)) に入れて加熱する。Fe合金と Al_2S_3 及び Al_2O_3 を 94% 含むスラグが生成する。スラグは粉碎した後、同量の氷晶石に加えて、熔融塩電解する。陰極に金属 Al が生じ陽極に CS_2 及び SO_2 が生ずる。

アルミニウム及びマグネシウムの固溶硬化 (C.A. 12786 i)

D. Hardie, 他一名 ; *J. Inst. Metals* 85, 449-55 (1957)

Al 及び Mg へ固溶する各種の溶質の濃度と硬化の程度の間に、一次的関係のあることを確めた。さらに硬化と溶質によって起る格子の歪の向にも関連性のあることを確めた。

アルミニウムスクラップ等からマグネシウムの除去

(C.A. 12807 a)

Metallgesellschaft A.-G. (発明者, Richard Boy) ; *Ger.*

816, 018, Oct. 8, 1951 (Cl. 40a, 50₂₀)

スクラップ或いはアルミ合金を NaF と AlF_3 (AlF_3 約 64%) を含有する NaCl 或いは $\text{NaCl} + \text{KCl}$ 熔融物の下で加熱することによってマグネシウム含有率を 0.2% 以下にすることが出来る。

電解におけるアルミニウム浴中の陰極の変形 (C.A. 13614f)

M. B. Rapoport, 他一名

(4) にあり。

氷晶石 - Al_2O_3 熔融塩の分解電圧 (C.A. 13614g)

L. N. Antipin ; *Tsvetnyye Metally* 30, No. 2, 58~60, (1957)

Al 電解浴中の Al_2O_3 の分解電圧を電流-電圧曲線の外挿法によって求めた多くの過去のデータを紹介し、これらが大変誤った値であることを説明し種々の電流密度についての実測値を示し、その電極が析出金属、又は電解質によって飽和される程度及び分極度によってそれが変化する事を示し、各種の電解反応が明らかにならない限りその分解電圧を正しく決定する事は出来ない事を説明している。

$\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 熔融塩の電解 (C.A. 13615c)

O. A. Esin, 他一名;

(2) にあり。

オートクレーフ法による Al_2O_3 製造に及ぼす煅焼ボーキサイトの影響 (C.A. 13683a)

K. M. Starostina, 他一名; *Sbornik Nauch Trudov Moskov. Inst. Tsvetnykh Metal. i Zolota*, No. 24, 104~116 (1954)

ボーキサイトを $500 \sim 600^\circ\text{C}$ に予め煅焼したものをバイヤー法により KOH 又は NaOH で処理することにより、その分解を完全にすることで、この処理法で 260 g/l の Na_2O 含有液を用いた場合マツフル炉中で煅焼したときより約 7% ほど Al_2O_3 の収率は上昇する。

Al の電解精練中の表面現象 (C.A. 14445 a)

Balanina, 他一名; *Sbornik Nauch. Trudov. Moskov. Inst. Tsvetnykh Metal. i Zolota* 1954, No. 24, 155~91; *Referat. Zhur., Met.* 1956, No. 219.

Al の電解に際して、塩化物-弗化物系の熔融電解浴に NaCl のような表面活性物質を添加すると、黒鉛電極、炉枝、熔融 Al と電解浴との接触角は減少する。CaF₂ の様な不活性物質の添加は接触角を増大する。電極材料、炉枝等は電解浴の組成の中から表面活性物質 (NaCl, NaF) をより多く、不活性物質 (BaCl₂, BaF₂, AlF₃) を少なく選択的に吸収する。電解浴の表面活性の増大は電流効率を上昇せしめる。Al 電解の最良の電解浴は、弗化物、弗化物-塩化物に CaF₂ を添加、或いは NaF:AlF₃ のモル比を減少せしめた塩化物-弗化物であって、これらの電解浴は、電解槽の側面、底面に吸収される率が、普通の塩化物-弗化物の電解浴のそれより少い。

Al (固) の性質に対する水素の及ぼす影響 (C.A. 14507 g)

Okawara; *Nippon Kinzoku Gakkaishi* 19, 680~3 (1955); *Japan Sci. Rev. Mining Met.* 1, 138 (1957)

水素は熔融 Al にかなり溶解する。Al に水素が吸収されているか否かを研究する為、ガス組成、電気抵抗、粒子の大きさ、硬度等の決定を行った。ガス組成の測定によれば、Al の水素吸収は 620° よりはじまり、他の測定法による時は、640° より始まると云う結果が得られている。試片を >620°, 5 時間、水素気流中で保つと、粒度は小さくなり、電気抵抗及び硬度は高い値を示す。

Al の鑄造 III. 再結晶温度及び構造に及ぼす影響 (C.A. 14507 b)

Ikeno; *Nippon Kinzoku Gakkaishi* 19, 581~3 (1955); *Japan. Sci. Rev. Mining Met.* 1, 138~9 (1957); Cf. 50, 13696 号.

不純物 0.01% の高純度 Al について研究を行った。冷間圧延を行う前の粒子が大きければ大きい程、再結晶の完成がそれだけ遅くなり従って、再結晶した粒子の大きさも幾分粗くなる。高純度 Al につい

この研究結果は、既報の 96 % Al と同じ結果を示している。

アルミニウム合金の過熱効果 (C.A. 14516f)

T. E. G. Williams ; *Metallurgia* 56, 33~7 (1957)

研究に供された試料は、加工された Al-Cu-Mg-Si 合金で *duralumin type* の BS 1470-HE15 及び HS 15 である。

顕微鏡写真によって研究を進めている。

Mn の Al 合金の構造及び性質に及ぼす影響 (C.A. 14517C)

S. M. Voronov. 他 2 名 ; *Alyuminovye Splavy. Lite, Prokathka, Kovka, Shtampovka, Termoobrabotka* (Moscow ; Gosudarst. Izdatel. Oboron. Prom.), *Sernik* 1955, 7~64 ; *Referat. Zhur., Met.* 1956, No. 5653.

Al-Mn 合金の加圧効果、シート半製品の粗結晶構造、薄板状に裝飾された製品についての研究、及び Al 合金の組成、加工、条件等に及ぼす Mn の影響について検討されている。

Cu-Mn-Al 系 (C.A. 14518f)

N. N. Ivanov-Skoblikov ; *Zapiski Leningrad. Gornogo Inst.* 29, No. 3, 152~80 (1954) ; *Referat. Zhur., Met.* 1956, No. 3427.

総説 (参照文献 147)

La-Al 合金 (C.A. 14519f)

F. Gaume-Mahn, 他一名 ; *J. recherches centre natl. recherche sci., Lab. Bellevue* (Paris) No. 38, 64-71 (1957)

Al と La の合金は直接、誘導電気炉で得られるし、また LaF_3 の還元によって得られる。合金には $LaAl_4$, $LaAl_2$, La_3Al_2 , $LaAl$ 等があり、これらについての諸性質及び製造法がのべられている。Al に La を加えると強度及び伸張度についての Al の特性が改良される。破壊限度 (Kg/mm) は 0.1 % La で 4.59, 3.8 % La で 8.85 に上昇し、弾性限度 ($Kg/sq. mm$) は 1.07 から 2.21 に増加する。また伸張度 % は夫々 20.04 及び 36.36 である。

高温水中の Al の腐蝕 II. 赤外スペクトルの腐蝕研究への
応用 (C.A. 14522 g).

R. M. Haag; U.S.A. E.C. KAPL-1739, 19pp (1957)

赤外線透過測定への応用について研究、腐蝕生成物の分析への応用

海上気象中における Al と他金属との接触 (C.A. 14522 h)

Zur Brugg; Rev. aluminium 34, 647~50 (1957)

保護作用を施していないものおよび陽極処理した peralumin-30 (Al-Mg₃) 及び anticorodal-B (Al-Mg-Si) を他の金属と接触させて、海上気流に曝した。一ヶ月後の検査の結果、軽合金と Cu 及び不銹鋼の接触は絶対さげねばならぬ。また brass 及び Cr bronze との接触は危険である。Cr 及び Cd の plate とは許し得る。

海上気象中では、陽極処理した軽合金のみが使用されると云う結論を得た。

過熱蒸気中の Al の腐蝕 (C.A. 14522 i)

C. Groot, 他一名; Ind. Eng. Chem. 49, 1251-4 (1957);

cf. 50, 16638 f

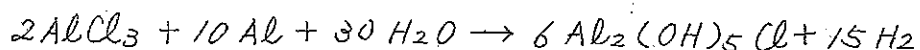
2種の Al 合金 No. 1100 及び M-388 (1% Ni in No. 1100) についての intergranular corrosion を研究している。温度範囲 370~500°, 水蒸気の圧力範囲は 40~3700 lb/sq. in.

No. 1100 は Fe の含有量の増加と共にその耐蝕性を増す。また M-388 は No. 1100 よりはるかにすぐれた耐蝕性を示した。

Al の塩基性塩化物 (C.A. 15079 b)

Elliotts, 他一名; Australian 150, 410, Mar. 5, 1953

25% AlCl₃ 水溶液に次式の反応の 5~10 倍量の金属 Al を加える。



90° で pH. 4 になるまで加熱する (約 3.2 時間)。

上澄液をとり、蒸発して {Al₂(OH)₅Cl}_x を得る。Al:Cl の比を調節する方法が記載されている。

氷晶石の融体及び結晶の構造 (C.A. 15237 e)

G. J. London, 他一名; Proc. Roy. Soc. (London)

A 240, 160-72 (1957)

結晶及び融体の電気伝導度、結晶化のときの収縮率を測定した。約 880° に於ける新しい転移を発見し、 AlF_3 を漸次 NaF に添加するときの密度と粘度と、多種温度における構造に関する従来の知識と結びつけた。又諸種のイオンを添加するときの融解のエントロピーと融点を考察した。 AlF_6^{3-} が融体で AlF_4^- と F^- に部分的に分解する。

酸化物に沃化アルミニウムを作用して沃化物の生成

(C.A. 15319 e)

Marcel Chaigneau; Bull. soc. chim. France 1957, 886-8

アルミナ工場に於けるアルミン酸カルシウム滯の利用

(C.A. 15903 f)

I. Magyarossy, 他二名; Kohászati Lapok 9, 467-74 (1954)

aluminaのプラントで合成アルミン酸カルシウム滯が利用出来ることを実証する実験。

陶土の原土から脱珪酸法によってアルミナの製造

(C.A. 15907 c)

Zdeněk Svejda; Hutnické listy 7, 657-72 (1957)

原土を $950 \sim 1050^{\circ}$ に予熱 $NaOH$ 水溶液で SiO_2 を溶解し残渣を Bayer 法又は他法と combine した方法で処理する。

実験室及び中間試験の結果。

アルミニウム電解理論 (C.A. 16143)

K. Grijotheim; Kgl. Norske Videnskab, Selskabs, Skrif-ter, 2. No. 5, 1-90 (1957)

$NaF-AlF_3$ 系について、中間化合物及び固溶関係について論じ、更に熔融塩の熱力学的関係について検討を加える。

熔融 cryolite- Al_2O_3 の Cell の起電力について

(C.A. 17524 b)

V. P. Mashouets, 他一名; Zhur. Priklad. Khim. 30, 1006-12 (1957)

1000~15°Cにおける $Al \parallel Na_3AlF_6 + Al_2O_3 \parallel$ gas electrode の cell の e.m.f., gas electrode は Pt(O) と Pt(O.N) などを用いた。2.12 V, $Al_2O_3 \rightarrow 2Al + 1.5 O_2$ を求めた。

アルミニウム電解炉における conductor の配置について

(C.A. 17535 c)

Johan Wleügel; U.S. 2,804,429, Aug. 27, 1957.

金属 Al 中の Al-酸化物の定量 (C.A. 17596 d)

Kozimierz Kapitanczyk, 他二名; Roczniki Chem. 30, 607-12 (1956)

Al 表面に Al_2O_3 を見出した。

溶媒, 100 ml 中に酒石酸 4g, クエン酸 1g, 3~4% HCl_2 3 ml を含む液をつかった。

6. アルカリ, アルカリ土金属

飽和海水からの特殊な析出法 (C.A. 8390)

F. Serowy et al; Chem. Tech (Berlin) 9, 27-38 (1957)

HCl 気体による $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ の析出

海水からの硫酸マグネシウム (C.A. 8390)

V. P. Il'inskiĭ; Trudy Dal'nevostoch. Filialaim. V. L.

Komarova, Akad. Nauk S.S.S.R., Ser Khim 1956 No.2

89-94

海水から $MgSO_4$, $MgCl_2$, $NaCl$, KCl , $MgBr_2$ の析出について。

アルカリ金属の水酸化物 (C.A. 8394)

C. Paoloni, et al; Brit. 756, 205 Aug. 29, 1956.

水銀電極法からの水酸化物の製造について。

珪酸ソーダについて (C.A. 8395)

A. C. Malzac; Fr. 1,005,562 Apr. 11, 1952

ソーダ溶液と珪酸の混合物をオートクレーブにて処理する。

Li, Si タングステン酸の脱水及び分解 (C.A. 8521)

V. I. Spitsyn et al; Zhur. Neorg. Khim 1, 2403-8 (1956)

$Li_5H_3(Si(W_2O_7)_6)$ の脱水及び分解について常温から $600^\circ C$ の間について検討が加えられている。

海水よりの KCl 製造法の改良 (C.A. 9103)

Idirokazu Otsuya et al; Ann. Repts. Shionogi Research Lab. 2, 116 (1952).

125° に熱し冷却すると KCl が得られ、これは KCl 結晶と aq . $MgCl_2$ に分れる。

熔融 $MgCl_2$ の電解中の MgO の挙動 (C.A. 9375 d)

A. I. Belyaev, et al; Tsvetnyye Metallyj 1956, No. 1, 50-7

$MgCl-KCl$ の $750^\circ C$ で $MgCl_2$ の加水分解度について。

その他、 $NaF > MgF_2 > CaF_2$ となる。

アルカリ金属塩の電解に対する anode (C.A. 10279 a)

Hideo Ozaki, et al; Japan, 3414 ('56), May 11

0.197 part の $CoCl_2$ を含む 1000 parts の $NaCl$ の soln. を graphite electrode は 20 mm Hg の真空に一時間保つ

ZrCl₄ の精製 (C.A. 10856 b)

National Lead Co.; Brit, 771, 144, Mar. 27, 1957

ZrCl₄と12% KCl を 500°, 1 hr 加熱して recover する。

total impurities 193 ppm. (not including the Hf)

γ-Na₂SO₄よりδ-Na₂SO₄への相変化の実験的数値 (C.A. 12592 d)

A. N. Khlapova; Zhur. Neorg. Khim., 1, 2561-6 (1956);
cf. C.A. 50, 9845 d

250, 450, 500, 540, 570 の各温度に加熱した Na₂SO₄ の X 線解析の結果。γ→δ への相変化の様子を検討した。

過酸化ソーダの結晶構造 (C.A. 12592 h)

Richard Tallman; J. Am. Chem. Soc., 79, 2979-80 (1957)
Na₂O₂の単結晶の Laue 回析像について研究した。

その結果 $a = 6.22 \pm 0.01 \text{ \AA}$, $c = 4.47 \pm 0.01 \text{ \AA}$

マグネシウム塩と水ガラス溶液との沈澱現象 (C.A. 12624 C)

Wilhelm Hinz; Silikat Tech., 8, 148-56 (1957)

首題の反応は大体膠質化学的な複雑な現象である。

常温では Mg(OH)₂ と SiO₂ の水和物との間に吸着的結合が行われ X 線的には非結晶質のものが出来る。Aging をするとか、100°C に上げると段々反応して hecterite 又は Antigorite になる。その他この反応について詳述してある。

弗化リチウムの電気伝導度と分極度 (C.A. 13486 d)

H. Curien 他

(2) にあり

イオン結晶の溶融 (C.A. 13500 h)

T. Kurosawa

(2) にあり

X 線を照射した CaF₂, NaCl, KCl 及び KBr の結晶の赤外蛍光 (C.A. 13578 h)

I. I. Ezhik ; *Optika i Spektroskopiya* 1, 1011~13
(1956)

赤外蛍光を発生させる為の条件及びその時間との関係を CaF_2 , NaCl ,
 KCl , KBr 等の結晶に X 線を照射したものについて測定している。

その結果は F 中心の吸収領域内で光を照射した時赤外蛍光の発する
事を認め、蛍光の最大は異なる温度において認められた。

アマルガムからの Na の抽出 (C.A. 13626 e)

Georges Pirlot Solway 他一名 ; *U.S.* 2,798,803 (1957)

NaCl 水溶液電解により Na-Hg をつくり、この中の Na 含量 2.05
 g/g Hg を $450 \sim 550^\circ\text{C}$ に熱して第一段で 0.39 g/g 程度の濃度にし
第二段で 0.4 ~ 30 mm Hg の減圧で $400 \sim 600^\circ\text{C}$ にて蒸溜して Na
を抽出する。

アルカリ金属の加工と応用 (C.A. 14215 c)

着者多数

Avances in Chemistry Series, American Chem. Society, No. 19.
177 pp (1957)

19 項目に分れ、各項目別々の着者によって述べられている。

炭酸リチウム (C.A. 14219 h)

Geo. L. Cunningham ; *U.S.* 2,793,934 (1957)

高純度 Li_2CO_3 を LiCl 水溶液中に NaCl , KCl 又はその両者を懸
濁させたものへ Na_2CO_3 を添加して得る方法。

Mg の抵抗 (C.A. 14342 a)

(2) にあり。

熔融時における Li-titanate と他の塩との反応 (C.A. 14385 d)

Belyaev 他一名 ; *J. Gen. Chem. U.S.S.R.* 26, 1739 ~ 43.
(1956) (English translations)

See, 51, 4805 f.

固相における *alkali halides* の反応の動力学 (C.A. 14390 f)
mason ; J. Phys. Chem. 61, 796~802 (1957)

2つの陽イオンと2つの陰イオンと組合せによる4成分系の塩にて形成される *alkali halides* の複分解の過程について研究。

$\text{NaBr} + \text{KCl}$, 及び $\text{NaI} + \text{KBr}$ の反応においては *diffusion* が大きな影響を与えている。

$\text{CsCl} + \text{KBr}$ の反応においては、反応の初期には 4 phase であるが、急速に $\text{CsCl} - \text{CsBr}$ の *solid soln* を形成する。

HCl , NaCl 及び KCl 水溶液の *heat of transfer* (C.A. 14403 c)
Baranowski 他一名 ; Roczniki Chem. 31, 229-40 (1957)

aq. HCl , NaCl 及び KCl の 1~0.05N 溶液について *Soret Coeff.* 及び *heat of transfer* を測定した。測定法として、*electro-thermal diffusion method* (49, 9344 a, 9345 b) を用いている。

固体中の電子の運動量の分布について II. 金属 Li に応用せる結果 (C.A. 14406 a)

Donovan 他一名 ; Proc. Phys. Soc. (London) 69B, 1249~60 (1956)

cf. 48, 6229 f

δ -function potential について運動量の函数を求めた。

MgI による 9.6-m.e.v. proton の散乱について (C.A. 14436 f)
Greenlees 他一名 ; Proc. Phys. Soc. (London) 69A, 686~90 (1956)

25~145° の範囲における *Differential cross section* を決定。

中性子照射による LiF の結晶の不完全性

Lambert 他一名 ; Compt. rend. 244, 2791~4 (1957)

中性子の照射を受けた LiF を X線分析した結果、その結晶内に空間の存在することを認め、照射の程度、熱処理の度合等の函数として表した。

Zn(ClO₄)₂-Li₂X₂-aceton系の物理化学的分析法による研究 (C.A. 14460 h)

Barvinov; Zhur. *Obshchei Khim.*, 27, 557~61 (1957)

次の三つの系について電導度、粘度を測定し、電導度と組成を軸とする曲線をえがき、その最大値を示す組成をみると、(1)は ZnCl₂·LiCl, (2)は ZnBr₂·LiBr, (3)にはかゝる最大値がない。このことは、Me₂CO中のZnの化合物の安定度がClからIにゆくにつれて減少する傾向をもつことを暗示しているようである。

(1) Zn(ClO₄)₂-Li₂Cl₂-(H₂O)-Me₂CO

(2) Zn(ClO₄)₂-Li₂Br₂-(H₂O)-Me₂CO

(3) Zn(ClO₄)₂-Li₂I₂-(H₂O)-Me₂CO

Mg-Zrの拡散 (C.A. 14519 i)

L. S. De Luca. 他二名; U. S. Atomic Energy Comm. KAPL-1746, 31 pp (1957)

500~640°におけるMg, Zrの内部拡散について、化学分析と、切断面の観察によって研究している。

Mg合金のガス腐蝕の熱力学 (C.A. 14525 c)

I. A. Makolkin; Vsesoyuz. Zashchitnyy Politekh. Inst., *Sbornik Statei* 1956, No. 13, 88-103.

Al, Zn及びMnを含むMg合金の工程は、400~250°, N₂, CO₂ 或いはSO₂ gas中で行われ、nitrides, carbonates, sulfates 及びsulfidesの生成膜が保護作用をしている。上記の条件において起る種々の反応について、熱力学的諸性質を考え、ΔC_p, ΔH及びΔFの計算をしている。

煅焼マグネサイトの製造 (C.A. 15076 i)

F. W. Menzel. 他一名; *Mining Eng.* 9, 753~5 (1957)

1/2インチ以下のマグネサイト鉱を630~1170°で煅焼する。生成物の組成はSiO₂ 2.31; K₂O₃ 2.37, CaO 3.72, MgO 91.6%である。

MgOの製造及び高マグネシア耐火レンガに用いる。

原鉱より Li 塩の回収 (C.A. 15080)

A.E. Kroll ; U.S. 2,793,933, May, 28, 1957

Si-Al-Li 鉱。例えば *spodumene* よりの Li 塩の回収を行っている。10 Kg *spodumene* に 80g CaO を混合し 1250° に焙焼、235°, 30 気圧で 1 時間、NaCl 液 (5.3 Kg NaCl in 15l H₂O) で抽出すると、その収率は 81% である。100 部の *spodumene* に 6 部の無水 CaSO₄ を混じり 1150~1200° に加熱、30 部の NaCl 或いは 42 部の Na₂SO₄ 溶液で 200°, 16 気圧で浸漬すると 100% に近い回収率が得られる。Cf. 48, 2997a ; 50, 1419 b.

一価マグネシウムを含む還元 (C.A. 15317 &)

Marvin. D. Rausch, 他二名 ; Chem. Revs, 57, 417~37 (1957)

Mg と MgCl₂ の混合物から、又陽極に生ずる Mg⁺ による還元の詳細。

高温真空処理による食塩からのソーダの製造 (C.A. 16179)

G.N. Zviadage, 他一名 ; Sbornik Nauch. Trudov Moskov. Univ. Tsvetnykh Metal. i Zolote 1954 24 202-207.

0.1 mm Hg 以下の真空度において、 $2NaCl + CaCl_2 = CaCl_2 + 2C + 2Na$ の反応が温度、加熱時間、モル比、について検討せられた。又 $NaCl + CaSi_2 = CaCl_2 + 2Si + 2Na$ の反応についても又同様の検討が行われ、1 時間 900° NaCl : CaSi₂ = 1:2 CaSi₂ の消費 94%、1 gr. の Na の製造に対して、CaSi₂ 3.4 g を要する。

7. Be, Ti, Zr, Hf

ジルコニウムについて (C.A. 7780)

E. Abshire ; U.S. Bur. of Mines. Inform. Circ. No. 7771 281 pp (1957)

1907 年より今日に至る Zr 製錬について文献及び特許が記載してある。

タニウムスラッグの電気伝導度 (C.A. 7781)

B.M. Lepinskikh et al ; Zhur. Priklad. Khim. 29,

1813-21 (1956)

$\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2$, $\text{MnO}-\text{TiO}_2$, $\text{FeO}-\text{TiO}_2$ の比抵抗が測定せられている。

Q.I.T.C のスラッグの組成 (C.A. 7983)

S. A. Forman et al ; Can. Dept. Mines and Tech. Surveys
Mines Branch, Rept. No. M.D. 169 76pp (1954)

タタニウム、スラッグの組成について検討している。

低位酸化タタニウムの組成とエンタルピー (C.A. 8525)

M. P. Morozova et al ; Vestnik Leningrad Univ. 11, No. 22
Ser. Fiz. i Khim No. 4 91-6 (1956)

燃焼熱からこれらの生成のエンタルピーが測定せられる。

Ti-O系及び化合物の熱力学的性質 (C.A. 8526)

A. D. Mah et al ; U. S. Bur. Mines, Rept. Investigation
5316 (1957)

Ti-O系についての熱力学的数値が測定せられた。その結果 Ca のみが還元可能な還元剤であることが見出された。

含酸素タタニウムからの酸素の除去 (C.A. 8556)

竹内 栄 ; Japan. 2655 Apr. 11

1000°C で CaCl_2 浴で電解精製を行う。

ハフニウムマンデル酸塩 (C.A. 8574)

R. B. Hahn et al ; J. Am. Chem. Soc. 79 1298-9 (1957)

Hf のマンデル酸塩について記している。

ソーダ法によるタタニウムの製錬 (C.A. 8605)

J. Milton ; Iron Age 179, No. 19 120-2 (1957)

Na 還元の場合には、スポンジにならず小粒の金属が得られる。

四塩化チタニウム (C.A. 9108)

Zera L. Nair ; U.S. 2,784,058. Mar. 5, 1957

チタニウムスラッグを流動操作により塩化して四塩化チタニウムを得る。

TiCl₃ の製造と電解 (C.A. 9375g)

H. N. Sinha, 他一名 ; Trans. Indian Inst. Metals 9, 123-33 (1955/56)

Ti の製造の最適な溶融塩について。

TiCl₃ の生成条件について, 50 A/dm² で 45~50% の current efficiency である

Ti 塩を含有ハロゲン化物の溶融塩電解による Ti 生成機構 (C.A. 9375i)

J. G. Wurm, 他二名 ; J. Electrochem. Soc. 104, 301-8 (1957)

NaCl-KCl-K₂TiF₆·Na₂TiF₆ の溶融塩電解により Ti を得た。

又, K₂NaTiF₆, K₃TiF₆, Na₃TiF₆ などの trivalent Ti 化合物を得た。

tetra → tri → Ti となる。

チタニウム (C.A. 9380f)

Wm. W. Kittelberger ; U.S. 2,789,943, Apr. 23, 1957

metallic Ti の溶融塩電解について。

チタニウムの四ハロゲン化物 (C.A. 9380, h)

Arthur W. Evans, 他一名 ; Brit. 763, 931. Dec. 19, 1956.

TiCl₄ の製法, Ti tetra halide について

無機硝酸塩の溶剤抽出としての T. B. P. I. Zr Nitrate (C.A. 9391g)

K. Alcock, 他四名 ; J. Inorg. E. Nuclear Chem. 4, 100-5 (1957)

HNO₃, HNO₃-NaNO₃, HNO₃-UO₂(NO₃)₂ の溶液から

Zr の Extract.

merin による Zr の photometric 定量 (C.A. 9408 g)

Hanus Tuma, 他一名; Chem. Listy 51, 722-5 (1957)

0.4~0.7N-HCl 中の Zr^{4+} を yellow に与える。

4タン、ジルコニウムの精製のヨード法の発達 (C.A. 9449 a)

R. A. J. Shelton; Metallurgia 55, 225-31 (1957)

C-filament で W filament と同様に行う。

酸化物の還元としてのテルミット法 (C.A. 9463 f)

Lynn W. Coffey; U.S. 2,789,896. Apr. 23, 1957

TiO_2 , ZrO_2 を Al, Mg で行う。

ハロゲン化物の還元により金属の製造 (C.A. 9463 l)

Deutsche Gold- und Silber Scheidestalt vorm,

Roessler; Brit. 265,718, Jan. 9, 1957. Addm. to

Brit. 741,630 (C.A. 50, 9991 d)

Ti, Zr, Si, V, W, Mo の halide を Na, Zr 中で行う。

$TiCl_2$ 熔融塩電解中の金属 Ti の電着 (C.A. 10273 e)

Kachiro Tadenuma, 他二名; Kogyô Kagaku Zasshi 59,

356-7 (1956)

$TiCl_4$ と Ti (Spongy) で A ガス中で $1020 \sim 30^\circ$ で $TiCl_2$ を 73% 収率で得。 $TiCl_2$ -KCl-NaCl bath で 750° 0.8 Amp/cm², 5~20 amp. Mo or W 電極を使用。

Zr-Hf フタル酸塩の組成 (C.A. 10286 a)

I. A. Sheka, 他一名; Zhur. Neorg. Khim. 1, 2767-71 (1956)

$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$. 100~200 g/L $1270 \sim 80^\circ C$ で 6% フタル酸を加えて、 $ZrO \cdot C_6H_4(COO)_2 \cdot 2H_2O$ を ppt させた。

Zr 鉱石中の Fe, Ti, P, Al の酸化物の分析 (C.A. 10309 f)

(3) にあり。

三塩化チタンの不釣り合平衡 (C.A. 11016f)

Hermann Hartmann, 他一名; Z. Physik. Chem. (Frankfurt) 11, 213-33 (1957)

"freezing-in" の方法を用い, quenching によって 540°C と 700°C 間の TiCl_3 の不釣り合平衡を測定した。温度が上ると TiCl_4 の分圧は非常に増加し, 不釣り合は吸熱となる。測定温度範囲では平均エンタルピー $-\Delta H^{\circ} = 35.5 \pm 0.5 \text{ Kcal}$, 平均エントロピー $-\Delta S^{\circ} = 36.2 \pm 0.6 \text{ cal/degree}$.

TiCl_2 については $H_{298.16}^{\circ} = -121.0 \pm 1.1 \text{ Kcal/mole}$, $S_{298.16}^{\circ} = 26.2 \pm 2.1 \text{ cal/degree mole}$

装置の詳細が記述してある。

チタニウム製造における電解質の自己静澄 (C.A. 11893h)

Tama Takubo; Japan, 3254 ('56) May. 4

67% CaCl_2 33% NaCl を $580-600^{\circ}$ で電解して 1-2% Ca を含む Na を作り, 揮発する Na を TiCl_4 の還元を用いる。

メタノールに対する塩化ジルコニウム及び塩化ハフニウムの溶解度 (C.A. 12605d)

I. A. Sheka; Ukrain. Khim. Zhur., 23, 152-8 (1957)

$20-50^{\circ}$ において 53% までの ZrCl_4 及び 42.6% までの HfCl_4 の溶液の比重及び粘度の表が示されている。

高温におけるチタニウムの等温相変化の観察 (C.A. 12624b)

Micheline Sorel-Sternberg; Compt. rend., 244, 765-7 (1957)

Ti の β -結晶の中に針状の α -結晶が発達する率が電子顕微鏡観察の結果判明した。 Ti と O との相平衡図で α 及び β の安定な領域並びに α と β の混合物が 900°C 以上で示されている。

四臭化チタニウムの生成エンタルピーの決定 (C.A. 12630b)

H. L. Schläfer; Z. Physik. Chem. (Frankfurt) 11, 297-307 (1957)

過剰の液体Brの中に金属チタン片を入れてTiBr₄を作った。

反応は30°C以上で焔を発生しながら行われた。Calorimeterを用いて反応熱を測定した。反応のエントルピーは

$$H_{298}^{\circ} = -147.9 \pm 0.3 \text{ Kcal/mole}$$

含チタン電解生成物の組成に関する研究

D.R.B. 研究計画 No. 407に関連し Laval 大学にて得られた試料について I (C.A. 12704 d)

N. F. H. Bright, 他一名; Can. Dept. Mines and Tech. Surveys, Mines Branch Rept. No. MD 195, 40 pp (1956)

NaCl-KCl 共晶組成熔融塩或いはCaCl₂熔融塩中におけるK₂TiF₆或いはNa₂TiF₆の電解中に生じた10種の混合物を、X線解析、スペクトル分析又は化学分析により検討した。

新しい化合物K₂NaTiF₆を確認した。又Na或いはK塩のみを含む塩からは、Na₃TiF₆或いはK₃TiF₆なる新化合物を確認した。

各化合物その他につき、詳細な分析結果が示されている。

含チタン電解生成物の組成に関する研究

D.R.B. 研究計画 No. 407に関連し、Laval 大学にて得られた試料について II. (C.A. 12704 g)

N. F. H. Bright, 他一名; Can. Dept. Mines and Tech. Surveys, Mines Branch Rept. No. MD 196 26 pp. (1956)

上述と同様の混合物 23種につき、検討した。

その結果K₂NaTiF₆を単独に存在する化合物として確認した。

又、熔融CaCl₂中のTiO₂の電解による生成物について検討したところ、Ca-Ti-O系の新化合物として、CaO-Ti₂O₃が存在するのではないかと考えられる。

4タニウムのアーク及び真空溶融 (C.A. 12705 g)

D. E. Cooper; Modern Metals 12, 74-82 (1957)

適当な電極を用い、Aガスの気流中で真空溶融して良質の大きなTiインゴットが得られる。

ジルコニウムからハフニウム抽出の中間工業試験 (C.A. 12778 g)

Robert. P. Cox ; Iowa State Coll. J. Sci. 31, 383-4 (1957)

Zr-sand を NaOH と溶融し H_2SO_4 で $Zr(SO_4)_2$ とし、 $Zr(OH)_4$ を沈澱させ HNO_3 にとがす。 Bu_3PO_4 を C_7H_{16} の 40 vol. % でうすめたものを用いて $Zr(NO_3)_4$ を抽出する。抽出物は 100 p.p.m 以下の HF を含む。この $Zr(SO_4)_2$ は HF で処理して ZrF_4 とし Ca で Zr を還元してもよい。

吸着によって Hf のない Zr を作る中間工業試験 (C.A. 12778 i)

Robert H. Giffen ; Iowa State Coll. J. Sci. 31, 422 (1957)

Hf-塩と Zr-塩を活性 SiO_2 -ゲルに対する選択的吸着を利用してわけける。 $[HF]:[Zr]$ 比は SiO_2 -ゲルを加える速度及び生成物の流れる速度の逆数に比例して変化する。なお、実例についても述べてある。

アルカリ金属・チタン (<IV>) フッ化物 (C.A. 13331 b)

Quentin H. McKenna ; U.S. 2,793,097 1957. 5. 21.

溶融塩電解による金属 Ti 製造に用いられるアルカリ金属チタン・フッ化物 (Ti は 4 価以下) の製造について述べてある。即ち M_2TiF_6 (M は Na, K, 又は Li) と TiO 又は Ti_2O_3 の混合物を、780-1100°C に加熱して得る。

生成物中の Ti は、780-900°C では 3 価であり、900-1100°C では 2 価である。実施例として、 TiO 1 部と K_2TiF_6 3.76 部を、グラファイトルツボ中に入れ、アルゴン気流中で 3 時間 970-80° に加熱する。反応式は次の如し。



生成物は溶融 NaCl 浴中に加えて電解し金属 Ti を得る。

四塩化チタンの回収 (C.A. 13332 b)

R. J. Mas 他一名 ; U.S. 2,792,077, 1957. 5. 14.

チタン鉄 (titaniferous materials) の塩素化によって製造される。 $TiCl_4$ は、塩素化ガスを洗滌する事により、夾雑物を含まぬ様になる。塩素化ガスは、液状 $TiCl_4$ により、70-130° で洗滌されるが、洗滌塔中では、 $TiCl_4$ の凝縮も蒸発も起らぬ様に運転される。鉄及びアルミの塩化物、オキシ塩化物、或は塵等を、30-40% 含む液状

$TiCl_4$ は、塔から溢流せしめ、蒸溜によって、 $TiCl_4$ を回収し、再び洗滌塔に戻す。

四塩化チタン (C.A. 13332 b)

Council of Scientific ; Indian 54, 676 1957. 5. 1

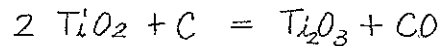
チタンカーバイドと一酸化チタンの固溶体 (C.A. 13332 c)

M. A. Steinberg, 他一名 ; U.S. 2,792, 310, 1957. 5. 14.

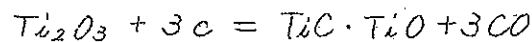
金属 Ti 製造に用いられる、 TiC と TiO の固溶体の製造法。

顔料級の TiO_2 と、純粋な微粉炭素との混合物を加熱する。

反応は、 $1100-1200^\circ$ にて



$1500-1800^\circ C$ にて、

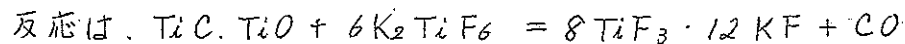


以上2段にて起る。

アルカリ金属・チタン (< V >) フッ化物 (C.A. 13333 a)

Eugene Wainer ; U.S. 2,793, 098, 1957. 5. 21

溶融塩電解による金属 Ti 製造に用いられる、アルカリ金属・チタン・フッ化物 (Ti は4価以下) は、次の如き方法で製造される。即ち M_2TiF_6 (M は Na, K , 又は Li) と TiC, TiO の混合物を、不活性気流中で、 $750-1000^\circ$ に加熱する。



実施例として、 $TiC \cdot TiO$ 76部と、 K_2TiF_6 1440部を、モルツボに入れ、 A 気流中で 900° に加熱する。2時間後にルツボを冷却すると、紫色の生成物が得られ、 Ti 含有量 24.7% である。収率は、98.5%。

$NaCl-ZrCl_4, KCl-ZrCl_4, NaCl-KCl-ZrCl_4$ 系の物理化学的特性 (C.A. 13548 c)

H. H. Kellogg, 他2名

(2) にあり

中性子減速材としての Be (C.A. 13593 a)

L. A. Gerasewa, 他三名; Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Geneva 5, 13~19 (1955)

高純度 Be は $6.0 \pm 1.2 \times 10^{-27} \text{ cm}^2$ の吸収断面をもつ、コンマーシヤルなものでは $9.0 \pm 1.2 \times 10^{-27} \text{ cm}^2$ となっている。

この高純度 Be は量産することは技術的に困難である。

アクチナイド塩溶液からの Ru, Zr, Nb の分離 (C.A. 13611 d)

Wallace W. Schulz 他三名; U.S. 2,796,424 (1957)

α -メルカプトエタノール, β -メルカプトプロピオン酸、又は2,3-ジメルカプト-1-プロパノール等を用いて中性子照射をした U の HNO_3 よりマクロ及びミクロの Ru, Zr, Nb などの分離をしている。

Ti, Zr, Hf, V, Ta, Nb の電解製造 (C.A. 13623 f)

Horizons Titanium Corp; Brit. 778,218, July 3 (1957)

TiC, TiO₂ と TiO の固溶体を陽極として K_2TiF_6 を $800 \sim 900^\circ\text{C}$ にて電解する方法、及び同様な操作で Zr, Hf, V, Ta, Nb を電解する。

Ti の電解 (C.A. 13624 d)

Gerald T. Brown 他一名; Brit. 775,870

隔壁型の電解槽を用い、 $\text{NaCl} : \text{KCl} = 50 : 50$ の混合塩に K_2TiF_6 を 20% 添加して陽極室と陰極室を多孔性の黒鉛壁で仕切って Mo 又は Ti を陰極として 660°C にて $10 \text{ amp}/\text{m}^2$ (DK) にて電解する。

Ti 製造用電解法 (C.A. 13625 a)

Meyer L. Freedman; U.S. 2,798,844 (1957)

78% の K_2TiF_6 と 22% の TiF_4 の混合塩を浴とし、その共融点の 400°C にて Ni 又は Mo を陰極とし、陽極は粗 Ti を用いて電解する。又、20% KCl 或いは NaCl をそれに加えれば陽極に炭素を用う事も出来る。

TiCl₂ の電解製造 (C.A. 13626 c)

Yoshikame Inoue, 他三名; U.S. 2,798,039 (1957)

$TiCl_4$ を乾燥 NH_3 ガス又は *aromatic* 或いは石油系の不活性炭化水素溶媒の液体 NH_3 と反応させて $TiCl_4 \cdot 4NH_3$, $TiCl_4 \cdot 6NH_3$ を生成する。これを水溶液中にとがして電解により NH_3 と $TiCl_2$ にする。

液-液抽出法による Zr と Hf の分離 (C.A. 13627 i)

Howard Carl Peterson ; Iowa State Coll. J. Sci. 31, 498 (1957)

ジルコン砂を $NaOH$ と共に溶融し、そのケーキを水で抽出し、残渣を硫酸処理して金属の硫酸塩にする。この液を NH_4OH にて中和して、 $Zr(OH)_4$ を沈殿分離する。次にこの水酸化物を HNO_3 に溶解し、この硝酸溶液を 60 vol% の Br_3PO_4 と 40 vol% のヘプタンの混合液と共に 14 段の混合静置装置により分別抽出処理して $Zr(NO_3)_4$ を溶媒相へ移す。この場合のコストは Hf の含有量 100 ppm 以下の Zr 96% を得るのにそのポイント当り 2.99 ドルであった。

錯化合物の安定性を比較するためのクロマトグラフ法 I

(C.A. 13634 d)

M. M. Senyavin 他一名

(9) にあり。

Be の酒石酸錯塩 (C.A. 13635 b)

V. K. Zolotukhin ; Zhur. Neorg. Khim. 1, 2676~85 (1956)

$BeSO_4$ と $Na_2C_4H_4O_6$ との混合によって $BeC_4H_4O_6$ 及び $Be(OH)_2$ の誘導体である塩基性塩の生成を報告し、さらにそれにアルカリを加えていった時は $BeOH NaC_4H_4O_6 \rightarrow Na[Be(OH)_2 BeOH C_4H_4O_6]$ にまで変化し、最後には $Be(OH)_2$ に分解すること及びこの時の $C_4H_4O_6^-$ の濃度によって、その反応が異なる事などを述べている。

高 TiO_2 スラグと銑鉄製造のためのイルメナイトの溶融 (C.A. 13686 e)

G. E. Viens, 他二名 ; Trans. Can. Inst. Mining Met., 60,

(in Can. Mining Met. Bull. No. 543, 405~10) (1957)

Allard Lake 附近に産出されるイルメナイト + ヘマタイトを原料

として、これを石炭またはコークスと一緒に電気炉にて溶融して鉄と高 TiO_2 スラッグをつくっている。報告はそのデータの總括的なもので、炉の容量 250 Kv-amp. 原鉱は $\frac{1}{4}$ インチの粗塊を用い、cold dry-top 法により固まらないようにしている。

スラッグ中の平 TiO_2 濃度は 85% である。

鉄含有量の高いイルミナイトからの 4 タン スラッグの製造 (C.A. 13689 ㉒)

H. Winklerhagar 他一名

(11) にあり

4 タン 製造法 (C.A. 13690 c)

H.N. Sinha 他一名; Trans. Indian. Inst Metals, 8, 269 ~ 85 (1954 ~ 55)

説明なし

$TiCl_3$

Nachiro Tadenuma 他一名; Japan, 3067 ('55)

$TiCl_4$ に H または Al-Ti 合金を作用させて $TiCl_3$ を得る。

Ti 塩化物の低温連続製造法 (C.A. 14221 f)

Yoshinobu Uebayashi; Japan, 4522 ('55)

Ti を含む物質を Cl と共に H 気流中にて 1100° にて処理して $TiCl$ をつくり、これに Cl を作用させて Ti 塩化物を得る。その操作を連続的に行う。

蒸溜による元素の分離及精製 I $POCl_3$ と四塩化物との反応による生成物の蒸溜による Zr と Hf の分離 (C.A. 14455 a)

Niselson; Zhur. Neorg. Khim. 1, 2657 ~ 69 (1956)

$POCl_3$ と $ZrCl_4$ 及び $HfCl_4$ との反応生成物の蒸溜について理論的計算をした。50 段の蒸溜塔を用い常圧で実験し、蒸溜曲線を求めた。

この一回の蒸溜で Hf 含有色 0.005% 以下の Zr を 40% 得た。

(最初の Hf 含有色は 1%)

$TiCl_4$ の製造 III. TiO_2 の塩素化に及ぼす CaO , MgO , Al_2O_3 の影響
(C.A. 14455 h)

Hideo Nishimura, 他四名; *Suiyokashi* 13, 31~4 (1955)
; *Japan Sci. Rev. Mining Met.* 1, 133 (1957); cf. 49,
4950g

$CaO \cdot TiO_2$, $MgO \cdot TiO_2$, $Al_2O_3 \cdot TiO_2$ 等の二成分系物質、及び
 CaO 或いは MgO を添加した Ti -slag を種々の温度で塩素化した結果、
 CaO の存在は、塩素化を著しく妨害した。

チタン(IV)の低級塩化物 (C.A. 14455 i)

Kushima 他一名; *Suiyokashi* 13, 27~30 (1955); *Japan
Sci. Rev. Mining Met.* 1, 133 (1957)

$TiCl_3$ の製造は Mg , Ca , Ti 或いは Al 等の如き還元性物質を用い
600~700° に加熱した *porcelain tube* に $TiCl_4$ を通じて行っ
た。 Ti 或いは Mg を用いて還元した時が最も容易であった。 $TiCl_3$
は 450°C 以下では安定で、540° から徐々に分解を起す。625° 以
上では金属 Ti が生ずる。多分 $2TiCl_2 \rightleftharpoons Ti + TiCl_4$ によるも
のと考えられる

沃化法による Zr 精製の研究 II. (C.A. 14501 d)

V. S. Emelyanov 他2名; *Atomic Energy (U.S.S.R.) (English
translation)* 1, No. 3, 122 (1956) (Pub. in *J. Nuclear
Energy* 4, 253~61 (1957); cf. 50, 15379 e)

Zr 析出の過程において、粗金属上に形成する低級沃化物は直接的
な影響は与えない。精製過程が徐々に進む時、低級沃化物の生成は、
固体の四沃化物の完全な消費を起し、従って容器中の蒸気圧の変化を
来し、金属析出の速度を変える。四沃化物の蒸気圧が 0.2~0.3
mm Hg 以上になると、低級沃化物が灼熱 Zr 棒の表面に附着するた
めに、また蒸気圧上昇による拡散係数の減少のために、Zr の析出は
減少する。

Mg-Zr の拡散 (C.A. 14519 i)

(6) にあり

炭素及び酸素のTiに及ぼす影響 II (C.A. 14521 a)

Yataro Murakami 他三名; *Suikyokaishi* 13, 45~50 (1955)
; *Japan Sci. Rev. Mining Met.* 1, 133 (1957)

酸素、窒素及び水素と純チタン及びチタン合金との反応 I. 純チタンよりの脱水素 (C.A. 14521 b)

Hidetaka Kusamichi, 他三名; *Nippon Kinzokugakkaishi* 20, 39-41 (1956); *Japan Sci. Rev. Mining Met.* 1, 133 (1957)

Kroll 法にて製造したスポンジTi を arc melt し ingot にし 800° で φ25 mm の棒に加工。700°, Ar 気流中でなました。

1×10^{-4} mm Hg, 700, 750, 800, 850 及び 900° で脱ガス。水素は Bentell's pump で集め、micro-Orcat ガス分析装置で測定した。

α -Ti の D (diffusion const.) は次式に示される。(cf. 48, 6346 丸)

$$D_a = 0.27 \times 10^{-2} \exp(-14,200/RT)$$

この値は、Wasilewski の行った iodide 法による Ti についての値と比較すると僅少の相異が見出されたが、これはこの実験に用いた試料である商業用 Ti 中に含まれる不純物 (Fe, Si, N, O, etc) に依るものと考えられる。

Zr の機械的性質に及ぼす Na の影響 (C.A. 14521 g)

J. C. Bokros ; U.S. A.E.C. NAA-SR-1867, 39pp (1957)

Zr (Fe 400, Si 400, Cu 2, Cr 500, O 1000~1200, H 25-50, N 20~40 pp. m.) 片を溶融 Na 中に浸し、金属の疲勞及び引張強さについてテストした。

高純度のスポンジ状還元金属 (C.A. 14528 丸)

Yutak Nanbo 他; *Japan*, 4202 (1956) June. 5.

密閉炉中の2つのルツボの中、内部ルツボに Mg を入れ、900° に保つ。ZrCl₄ 蒸気をこの中に導くと、Mg 蒸気によって還元された Zr スポンジは 外部ルツボに沈殿する。生成 MgCl₂ は外部ルツボ

の底に集る。

Zr含有物質よりHfの除去 (C.A. 14529 d)

I. E. Newnham ; Brit. 780,477. Aug. 7. 1957

U.S. 2,791,485 参照 (C.A. 51, 11227e)

耐火性金属の塩化物の還元 (C.A. 14529 b)

St. Joseph Lead Co.; Brit. 776,124, June 5. 1957.

Ti 及び Zr の金属は、それぞれの塩化物を Mg で還元して得られる。755~800° に保った熔融 MgCl₂ を、下部容器と上部容器との間を循環させ、上流部に熔融 Mg と、TiCl₄ or ZrCl₄ を入れて反応させる。生成金属は MgCl₂ 中に懸濁しており、これは下部容器より MgCl₂ と共に取り出し、循環 MgCl₂ を一定量に保つ。MgCl₂ の循環は、不活性ガスを上流部に導くことによって保たれる。上部容器の MgCl 面は減圧に保たねばならぬ。

NaCl-KCl 融体中の Ti, TiCl₂, 及び TiCl₃ 間の平衡 (C.A.

15237 C)

Warren C. Kreye, 他一名; J. Electrochem. Soc. 104, 504-8 (1957)

700-800°C ではチタンは2種の状態で存在する。

$TiCl_3$ (NaCl-KCl 融体) + 0.5 Ti(C) = 1.5 TiCl₂ (NaCl-KCl 融体) の見掛けの平衡恒数を計算し融体中の Ti 濃度の函数であることを見出した。

TiO₂-ZrO₂ 系の物理化学的性質及び電気的性質 (C.A. 15237 d)

Ya. M. Ksendzov, 他一名; Zhur. Fiz. Khim. 31, 321-7 (1957)

ルチルと ZrO₂ の固溶体中に ZrTiO₄ が系の端で生ずることを知った。1400° では固態-液態の境界は ZrO₂ 11~12% のところにある。ZrTiO₄ の誘電率は 39、温度勾配は -110×10^{-6} であった。

チタニウム の電析機構 (C.A. 15304 a)

J. O'M. Bockris, 他三名; Nature 178, 654 (1956)

ポーラログラフの研究から K_2TiF_6 と $TiCl_2$ は二次の反応でアルカリ金属で Ti にまで還元されることが明らかになった。

高温電解でも多分同様過程が行われるであろう。

純粋ジルコニウムとハフニウム (C.A. 15313a)

Mole Norton; Ital. 509, 287, Jan 13, 1955

$LiCl$, $NaCl$, KCl , $MgCl_2$, $CaCl_2$ 及び $AlCl_3$ を含む熔融塩の浴内でポリミグナイトの原鉱又は炭化物の電解

4. タニウムの電解製造 (C.A. 15313c)

Horizons Titanium Corp.; Brit. 777, 824, June 26, 1957

TiO_2 に理論量より2%以上のCを添加して真空中約2000°に加熱して TiC をつくる。水中で鉄球で325メッシュに粉碎。20% HCl で反応が終るまで処理後水洗乾燥する。

100部の此の試料と1.5部のメタルセルローズ(粘度4000センチポイズ)、3部の CaF_2 と約12部の水で1吋の棒に成型する。24時間乾燥後、2000~2100°に真空中で1時間加熱 $Ti-CaF_2$ 混合物を2100°で水素気流中にとがす。 CaF_2 を含まぬ方法もある。此を電解する。

4. タニウム (C.A. 15314b)

Farbenfabriken Bayer A.G.; Brit. 778, 021, July 3, 1957

Cd (2000g) と Mg (52g) を600°に加熱、カーナライトで覆う。 $TiCl_4$ を吹きこみ203gの生成物(52g粉末 Ti) をえた。 Ti を淨過、真空炉で精製する。

4. タンの熔融塩電解 (C.A. 17522a)

Kenji Ono, 他三名; Sci. Repts. Research Insts., Tohoku Univ., Ser. A 9, 227-38 (1957)

Suboxideの生成により、金属 Ti の製造は不可能であった。

K_2TiF_6 , と TiO_2 を熔融塩について行った。

熔融塩電解によるチタンの製造 (C.A. 17525 i)

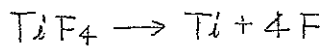
I. 浴の電解質について

Marshall B. Alpert, 他二名; *J. Electrochem. Soc.* 104, 555-9 (1957)

熔融アルカリとアルカリ土類の塩化物にチタン塩化物を溶して ductile Ti を得た。

熔融塩からチタンの電着 (C.A. 17532 i)

Kiroshi Ishizuka; *Japan.* 7554 ('55). Oct. 19
anode として, TiO_2 , 活性炭, ピッチを $80^\circ C$ で形成したもの。
 K_2TiF_6 , KF , CaF を電解した。Cathode に Ti を得た。



イオン交換による, Fe, Al, Ti から Be の分離と, その化学分析への応用 (C.A. 17570 g)

M. N. Nadkarni, 他二名; *Anal. Chim. Acta* 16, 421-5 (1957)

cation resin を用いて ethylenediaminetetraacetic acid と H_2O_2 で pH 3.5 において行う。beryl について分析を行った。

$TiCl_4$ 中の Nb の定量 (C.A. 17580 d)

R. S. Tramm, 他一名; *Zavodskaya Lab.* 22, 1025-7 (1956)

$TiCl_4$ 中の Nb を 25,000:1 の比まで定量。

(1) CNS^- (2) Cd による還元

について行った。0.001% Nb が鋭敏に定量。

電解後の熔融アルカリ金属の塩化物中の 2 価, 3 価チタンの定量 (C.A. 17585 h)

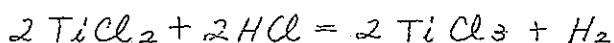
E. G. Tabakova, 他一名; *Zavodskaya Lab.* 22, 1417-19 (1956)

$KCl + NaCl$ の共融塩において, Ti を電解する。

CO_2 の気流中で, 0.02N- $KMnO_4$ で Ti^{2+} と Ti^{3+} を滴定する。

ZrO₂ の定量 (C.A. 17585 c)

S. F. Belov. 他一名; *Zavodskaya Lab.* 22, 1415-17 (1956)



による H₂ の直接測定による。

沃素酸法による原鉍中の Zr の定量 (C.A. 17587 c)

Yu. A. Chernikhov. 他一名; *Zavodskaya Lab.* 23, 14-18 (1957)

原鉍を HF と H₂SO₄ で分解し、KIO₃ を加えて、2 Zr(IO₃)₄ · KIO₃ · 8H₂O, 又は、2 Zr(IO₃)₄ · 5KIO₃ · HIO₃ の沈澱をつくり、HCl にとかし、thiosulfate で滴定する。

TiCl₄ の精製 (C.A. 18509 d)

Titan Co. A/S.; *Norw.* 88, 595, Jan. 21, 1957

動物性蠟、木蠟、蜜蠟、などの存在で reflux で TiCl₄ を加熱する。

▽のみ 0.0001% 含む TiCl₄ を得た。

TiCl₄ から TiCl₃ の製造 (18509 g)

Hideo Nishimura, 他二名; *Japan*, 4714 ('55) July 9.

TiCl₄ 100 と HCl 20 の混合物を Al 75 g を充填した反応炉に 575° で通す。TiCl₃ 82% の収率である。

ZrO₂ の濃縮 (C.A. 18514 a)

Male Norton S. p. A.; *Ital.* 520, 168, Mar. 18, 1955.

Zr-Ore と コークスを、500 lb/hr. 10 hrs の比で graphite 電極を使用し、SiO₂ を還元する。

SiO₂ 0.14, Fe₂O₃ 0.1, TiO₂ 0.47, Al₂O₃ < 1 を得た。

ZrO₂ 原鉍の濃縮 (C.A. 18514 c)

Fukashi Horiuchi, 他二名; *Japan*, 6869 ('55), Sept. 27

Ti 鉍を 20~40% Na-salt で 1200~400° C で sinter する。

後稀酸で抽出して、不純物を除去する。

8. B, Si, Nb, Ta, V, In

塩化バナジウムと塩化チタン、四塩化炭素との反応 (C.A. 8520)

I. S. Morozov et al ; Zhur Neorg. Khim 1, 2601~5 (1956)
 $TiCl_4 - VOCl_3$, $VOCl_3 - VCl_4$, $TiCl_4 - VCl_4$
 $VOCl_3 - CCl_4$, $VCl_4 - CCl_4$ の融点が測定せられ、又 $TiCl_4 - VOCl_3$, $TiCl_4 - VCl_4$ 系の蒸気圧曲線が得られている。

酸化物鉱物の硼砂による熔融疎解 (C.A. 9413f)

P. G. Jefferey ; Analyst 82, 66-7 (1957)

Nb, Ta, Ca, Ti の oxide mineral を borax で fuse し、HF でとがす。

燐鉱石からウランとバナジンの回収 (C.A. 10352 h)

U.S. 2,789,879, Apr. 23, 1957.

U-bearing を H_2SO_4 により処理し、 $pH=3.0 \sim 3.4$ に Control する

熔融塩の電解によるタンタラムの製造 (C.A. 11127 d)

P. Drossbach 他一名 ; Z Electrochem 61, 410-15 (1957)

KCl 及び $NaCl$ を含む melt 中の K_2TaF_7 の電解における分極電圧、単極電位差及び電流-電圧曲線を 600° において測定した結果が述べられている。

硼素の電気化学的製造 (C.A. 11128 f)

Nelson F. Murphy, 他二名; Bull. Va. Polytech. Inst. 50, Eng. Expt. Sta. Ser. No. 115, No. 4, 18 pp (1957)

K_2O , KBF_4 又は B_2O_3 , Na_2O , $NaBF_4$, B_2O_3 から成っている溶融塩から硼素の電気化学的製造を Cooper (C.A. 46, 45 b) の技術で研究した。

Na_2O , $NaBF_4$, B_2O_3 を (1 : 1 : 1) にした組成の溶融塩を用い $800^\circ - 50^\circ$ でよい結果を得た。Cathode に Fe, Anode に Graphite rod を用い, 1.0 amp/sq. cm がよい。

溶融塩電解による金属硼化物及び珪化物 (C.A. 11128 g)

Harold T. Fullam; Univ. Microfilms (Ann Arbor, Mich.) Publ. No. 20381, 199 pp.

(microfilm, \$2.60; paper enlargement, \$19.90);

Dissertation Abstr. 17, 826 (1957)

Group-VB pentoxides の化学

Nb_2O_5 の多形 (polymorphism) について (C.A. 12592 f)

Frederic Hultzberg; J. Am. Chem. Soc. 79, 2039-43 (1957); cf. C.A. 51, 1712 h

Nb_2O_5 の多形について研究し、2つの変態は確実にあり、 α の変態の可態性を論じている。

転移温度は無定形より γ -へ 435° , γ -より α -へ 830° である。

硝子状 SiO_2 の $Si-O-Si$ のボンド角及び硝子状或いは液体 GeO_2 の $Ge-O-Ge$ のボンド角 (C.A. 12593 d)

Georges Zarzycki; Verres et réfractaires 11, 3-8 (1957)

主題の件について研究し結局 $Si-O-Si$ のボンド角は $143^\circ \pm 17^\circ$, $20^\circ C$ における $Ge-O-Ge$ のボンド角は 125° 及び 152° 。

$1,200^\circ C$ における夫れは 137° 及び 180°

珪酸塩の圧縮率

$\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系 (12626 b)

Harry Bloom ; *J. Phys. Chem.* 61, 515-18 (1957)

1,350° 迄の液体の圧縮率の測定装置について述べてある。24~55
モル%の Li_2O を含む $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系について圧縮率を測定した。
結果を表示してある。

正硼酸の熱的定量研究 (C.A. 12626 d)

Jean Maladjian ; *Bull. Soc. Chim. France* 1956, 1679
-82

I. 下記の因子による脱水研究

加熱速度、粉末度、湿度、その他

II. 脱水反応における水蒸気の影響

III. 単純脱水、脱水と再水和の循環、密度測定

IV. 結果の説明と緒言

以上4項目に亘って詳述してある。

溶融シリカにおける光弾性定数の分散 (C.A. 12663 b)

E. S. Jog, 他一名 ; *Nature* 179, 540-1 (1957)

piezo-optic 定数 g_{11} , g_{12} と Stress optical 係数

C を溶融シリカについて波長 2250-5700 Å の範囲に亘り検討した。

g_{12} は、 2.35×10^{-13} 2300 Å から、 2.49×10^{-13} , 5500 Å ま
で変化した。

g_{12} は -0.24×10^{-13} 2300 Å から、 -0.11×10^{-13} , 5500 Å ま
で変化した。(C. g. S. 単位)

C は 4.54 brewsters, 2300 Å から 3.55 brewsters, 6500
Å まで変化した。

In 金属の精製 (C.A. 12807 f)

Yurii E. Lebedeff, 他一名 ; *U.S.* 2,797,159 June 25, 1957

20~75% In の溶融物を 215~455° にして Cl-gas で InCl と
する。起電系列 (electro-motive series) が In より低い不純物金
属は melt の中に残る。Cl に対し In よりも活性のある金属は

Incl Slag の始めの 15% を除くことによって取去る。その後で出来た Slag を蒸留水で処理して海綿状 In を沈澱せしめる。これをグラファイト坩堝ごとかして 99.99 ± % In を得る。高純度 In は半導体として用いる。

タンタルムの回収 (C.A. 12808 C)

Herman C. Starck A.-G (発明者 Herman Lang); Ger. 815, 107, Sept. 27, 1951 (Cl 40a, 4650)

Na 蒸気で K_2TaF_7 を還元して Ta を得る際、混合固体を常温で 0.1 mm Hg とし有害ガス N_2O , H_2O 等を除き、加熱する反応は 350° で始まり 2 時間で完了。反応物の温度を 800° に上げて Na の凝縮とコロイド状 Ta の生成を防ぐ。冷後、黒色残渣を H_2O , HCl , 及び HF で boil する。 < 99.5% の粗粒 Ta-結晶が < 90% の収率で得られる。

シリコンの工業化学、特性及び応用 (C.A. 14161 E)

Charles E. Reed; Am. Soc. Testing Materials, Edgar Marburg Lecture 47 pp (1956)

説明なし

Nb 含有 Ti 鉱石の低温塩素化 (C.A. 14500 d)

V. A. Nieberlein; U.S. Bur. Mines, Rept. Invest. No. 5349, 15 pp (1957)

この研究によって Ti, Fe 及び Nb が分離して回収され、同時に Nb 含有の Ti より 500° 以下の低温で、Nb が塩素化し得る事が認められた。 $400\sim 500^\circ$ に塩素化の結果は brookite, rutile 及び ilmenite sinters について、Ti は 97.83 及び 87%, Nb は 85.50 及び 87% の回収率を示した。

Ta 及び Nb の γ -合金 (C.A. 14530 i)

V. I. Konstantinov, 他二名; U.S.S.R. 105,689, May 25, 1957.

Ta, Nb の混合 pentoxide に K_2TaF_7 , KCl , 及び KF を加え、溶

融塩置解にて合金を得る。

純粋硼素 (C.A. 15313 a)

Male Norton; Ital, 515, 695, Feb. 16, 1955

LiCl, NaCl, KCl, MgCl₂, 又は AlCl₃ の熔融塩浴での B 又は硼素炭化物の電解。陽極は炭素。

遷移金属と四弗化炭素 (C.A. 15314 c)

Horizons Titanium Corp; Brit. 778, 344, July 3, 1957

C 又は遷移金属の一つの炭化物とアルカリ金属 - 遷移金属の複弗化物を 1800-2500° で結合させる。C を含まぬ遷移金属と CF₄ を生ずる。

珪素単結晶中の酸素 (C.A. 16033)

W. Kaiser, 他一名; J. Appl. Phys. 28, 882-7 (1957)

真空溶融法による酸素含有量と赤外線吸収の関係が求められている。金属珪素は、真空中或いは He, H 中では酸素を急速に減ずるが、酸素雰囲気、或いは石英と接触すると、酸素を吸収する。最大酸素含有量は 2×10^{18} O 原子/c.c. である。

酸化還元反応による低位のタンタル及びニオブの酸化物の製造

(C.A. 16171)

A. V. Lapitskii, 他一名; Zhur, Neorg. Khim., 2, 80-91 (1957)

五酸化ニオブを、金属ニオブにて還元して H₂O, NbO₂ が形成せられ、タンタルの場合も同様である。Mg. にて還元を行うと純金属と NbO, TaO, NbO₂, TaO₂ が形成せられ、CaH₂ により還元を行うと又金属が形成せられる。水素気流中で炭素で還元すると TaO がつくられる。

Ta-Nb 二元合金 (C.A. 16254)

D. E. Williams, 他一名; Tr. Am. Soc. Metals, 54, 15 (1957)

上記二元系に関して、X線測定、電気抵抗及び、金相学的な実験結果が示されている。

9. Th, U, R.E

溶融塩よりの Th の析出における陰極反応 (C.A. 7903)

M. V. Smirnov et al; Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R. 1956
1285-93

LiCl, KCl, ThCl₄ 混合浴における Mo 電極の polarization について記載する。

UCl₄ の蒸気圧及び UOCl₂ の分解圧 (C.A. 8524)

S. A. Shchukarev.; Zhur, Neorg. Khim 1 2272-7 (1956)

UCl₄ の蒸気圧が 358-435° で Knudsen effusion 法で測定せられ。
 $\Delta H_{\text{sub}} = 46.9 \text{ Kcal/mole}$ $\Delta F_{298}^{\circ} = 33.1 \text{ Kcal/mole}$ $\Delta S_{298} = 46 \text{ e.u.}$
又 UOCl₂ の disproportionation の分解圧が測定せられ、 $\Delta H = 53.8$
Kcal/mole, $\Delta F_{298}^{\circ} = 40.1 \text{ Kcal/mole}$ $\Delta S_{298} = 45.0 \text{ e.u.}$ この
disproportionation は $2 \text{ UOCl}_2 \rightleftharpoons (\text{UCl}_4)_g + \text{UO}_2$ である。

U 及び Th の四弗化物の製造 (C.A. 8565)

A. Cacciari et al; Energia nucleare 3, 462-70 (1956)

UO₃ に CCl₂F₂ を 400°C で通じてつくる。この場合酸素を混入することもある。ThO₂ は 330-400° で行われる。

E. D. T. A. による稀土類の分離 (C.A. 9387 c)

J. Fuger; Bull. Soc. Chim. Belges 66, 151-68 (1957)

Y, Eu, Pm, Nd, Pr, Ce を Dowex 50 で separation し、E. D. T. A. で elution する。

稀土類の分離におけるイオン交換柱 (C.A. 9389 d)

D. C. Stewart; J. Inorg. E. Nuclear Chem. 4, 131-3 (1957)

Dowex-50 を用い、Sc, Lu, Yb, Tm, Er, Ho を ammonium *d*-hydroxyisobutyrate で 93~33° で control して分離

溶剤抽出に関する研究，ウランにおける tri (isoöctyl) amine 抽出の Na_2SO_4 ストリック 7° について (C.A. 9390 d)

A. Bellingham, 他一名; Con. Dept. Mines Tech. Surveys, Mines Branch Radioactivity Div., Topical Rept. TR-140/57, 13 pp. (1957)

U の抽出について。

ウランの微量の定量法 (C.A. 9413 c)

I. E. Starik, 他二名; Doklady Akad. Nauk S.S.S.R. 111, 644-6. (1956)

NaF と U を fuse し、photometer method で決定。
 $10^{-3}\%$ ~ $10^{-9}\%$ まで決定可能

Th の微量分析 III. 岩石中の微量 Th の決定 (C.A. 9413 g)

Masayoshi Ishibashi, 他一名; Bunseki Kagaku 5, 135-8 (1956); cf. C.A. 50, 4708 f.

Th 沈澱物の熱分解

有機酸による塩 (C.A. 9419 a)

Wesley W. Wendlandt; Anal. Chem. 29, 800-2 (1957)

Th の有機化合物の熱分析

ウランの回収における resin-in-pulp 法 (C.A. 9443 d)

R. F. Hollis, 他一名; Mining Eng. 9, 443-9 (1957)

0.3% U_3O_8 の ore を 450 ton/day 処理の Resin in pulp (RIP) の操作など。

ウラン製造として Mg 還元法 (C.A. 9464 c)

Charles B. Sawyer, 他一名; U.S. 2, 789, 897. Apr. 23, 1957.

UF₄ と Mg で 1125° 以上で reduce. graphite. 坩堝使用は 1400° C 以下で行う。

ウランの精製 (C.A. 9464 d)

Charles H. Prescott, jr. 他一名; U.S. 2,785,972, Mar. 19, 1957.

UI₄ から U をつくる。1032-1107° で 7×10^{-3} mm Hg.

鉍石からウランの回収 (C.A. 9460 i)

David Kaufman. 他一名; U.S. 2,780,519, Feb. 5, 1957
ore を分解して, Na₄P₂O₇ と U の 1.1 ~ 2.0 用いる。

UO₂C₂O₄-H₂C₂O₄-H₂O 系の溶解度 (C.A. 10212 g)

(2) にあり

Fe, Si, Al, Cu, Pb の含有の少いセリウム misch metal

(C.A. 10278 e)

Gertrude M. Neal; Brit. 773,491, Apr. 24, 1957.

通常の電解において, W, Mo の電解槽を使用して, cathode に Fe
又は C を使用して, 品質の良いものを得る。

イオン交換におけるイットリウム族の分離

溶離液として nitrilotriacetic acid (C.A. 10283 d)

L. Halleck. 他一名; Angew. Chem. 68, 412 (1956)

Y と Nd-Pr を cation exchanger で nitrilotriacetic acid
で elution した。

Th の定量試薬としての Trichlorophenoxyacetic acid

(C.A. 10296 i)

Sachindra K. Datta; Anal. Chim. Acta 14 39-44

(1956) (in English)

pH = 2 ~ 3.5 で ppt をつくる。Zr, Fe(III) が interfere する。

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ と NaH_2PO_4 によるウランの定量 (C.A. 10307 i)
(3) にあり。

ペグマタイトからウランの抽出 (C.A. 10331 f)

Brad Gumm, 他一名; *Can. J. Technol.* 34, 379-88 (1956)
0.06~0.07% U_3O_8 の pegmatite granite から 90% 以上で U
の回収

ウランの溶媒抽出 (C.A. 10331 g)

Richard J. Smith; U.S. Atomic Energy Comm. TID-3502,
21 pp. (1957)
A list of 159 references.

酸化物よりウラニウム の電解採取 (C.A. 11887 h)

L.W. Niedrach, 他一名; U.S. Atomic Energy Comm.
KAPL-1668, 32 pp (1957); Cf. *ibid.* 1761.

U trioxide を先ず CO で dioxide に還元し、之を Hall 法と類似の方法で metal を電解的に製する。

この方法の工業的価値を検するため、10 tons U/day の製造設備が作られた。この結果 Trioxide を metal に変換する cost は、約 \$ 0.527/lb と推測されている。

ウラニウムと白金金属の構造 (C.A. 12625 C)

J. J. Park; U.S. Atomic Energy Comm. TID. 7526,
89-102 (1957)

ウラニウムと白金金属の構造についての調査の結果が述べられている。 UPt は 961° で形成され、 UPt_2 は 1220°C で形成され、 UPt_3 の溶融合致点は 1900°C 、 UPt_5 は 1475°C で形成される。 U_2Ru は 948°C で形成される。

酸化トリウム-炭素電極の平衡電位 (C.A. 12705 C)

M. V. Smirnov, 他一名; *Doklady Akad. Nauk, S.S.S.R.* 110
812-15 (1956)

ThO₂ と C の種々の混合比を持つ電極を作成し、この電極の NaCl-KCl 等モル混合物に ThCl₄ を加えた溶融塩中の平衡電位を測定した。

電池 (ThO₂-C)/(NaCl+KCl+x ThCl₄)/Cl₂C (x は Th 0.0105-2.87 モル%) における平衡電位は次式にて示される。

$$E = 2.813 + 0.58 \log \{Th^{4+}\}$$

[Th⁴⁺] は溶融塩中の Th モル比。

冷時充填のトリウム粉末のアーク溶融 (C.A. 12705 c)

R. Witt ; U.S. Atomic Energy Comm. SEP-209, 28 pp (1956)

ThO₂ の Ca 還元で得られた Th 粉末をアーク溶融して成型する方法について述べる。

固体-溶融塩間のイットリウムの自己交換 (C.A. 13503 d)

Johr T. Leoby ; Univ. Microfilms (Ann. Arbor, Mich). Publ. No. 18329, 82 pp

説明なし。

Th, U, Pu の電気伝導度

II. 金属相のエネルギー帯の構造 (C.A. 13560 b)

Guy. W. Lehman ; U.S. Atomic Energy Comm. NAA-SR-1839, 50 pp (1957)

アクチナイド元素の金属相におけるエネルギー準位の計算に内挿法を用いる事を提案したものである。

燃料元素としての UO₂ (C.A. 13585 f)

H. H. Hausner, 他一名 ; *Nucleonics* 15, No. 7 94~103 (1957)

説明なし

Th の冶金 (C.A. 13616 e)

Yoshiki Ogawa, 他一名 ;

NaCl-KCl 浴にて ThF₄ を黒鉛坩堝中に Z.W. を陰極として電解した結果の報告で、電流密度 0.5~1.0 Amp/dm² (DA) 20 amp/dm² (DK)

にて最良の結果を得、その時の浴組成は ThF_4 5~35% である。

Th 硫化物の製造法とその2~3の性質 (C.A. 13629f)

G. V. Samsonov, 他一名; *Zhur, Obshchei Khim* 27, 3~10 (1957)

Th 硫化物を Th と S を直接結合させてつくる方法について研究された。その場合の最も安定な硫化物相は ThS 及び Th_2S_3 の組成のものであることが認められた。

また ThS の生成に際しては、S は S と同様にその格子中へ入り、そのためにその格子常数が大きくなるということを明らかにされた。

ThS 及び Th_2S_3 の融点は、2400~2450, 2300°C と測定された。

高純度 ThO_2 の製造 (C.A. 13631e)

Robert N. Roberts; U.S. Atomic Energy Comm. L.A.-1934, 22 pp (1957)

分光化学用標準物質として用いる高純度酸化物の製造法を提案しているもので、例えば H_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ という標準の沈澱剤により、一般の金属不純物を分離することにより、最高純度の ThCl_4 を得るもので、この場合 Th は $(\text{NH}_4)_2\text{Th}(\text{CO}_3)$ の如き錯塩となって溶液中に残存する。次にこの塩溶液を加熱して不溶性の塩基性塩 $\text{Th}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ として沈澱分離し、これを濾過して沈澱は更に HCl にとかす。最後に蔭酸トリウムを沈澱とすることにより、精製と分離を行う。この沈澱は予め前処理して B の汚染を除いた白金坩堝にて、特殊な炉で焙焼して酸化物とする。

この方法による Th の収率は、約70% である。

錯化合物の安定性を比較するためのクロマトグラフ法 I. (C.A. 13634d)

M. M. Senyavin, 他一名; *Zhur, Neorg. Khim.* 1, 2772-7 (1956)

Sr, Y, Zr 等の有機化合物の数種について、その *complexing capacity* の比較をするのに用いる迅速クロマトグラフ法を紹介している。

UCl_3 (C.A. 14221 h)

Jeseph J. Katz ; U.S. 2,797,142 (1957)

UCl_4 を有機溶媒にとかし、これに LiAlH_4 を作用させ、80% UCl_3 を得る。

U-H 系の高圧下の解離 (C.A. 14395 f)

Libowitz, 他一名 ; J. Phys. Chem. 61, 793~5 (1957)

450~650° における U-H 系の解離の研究、各温度における解離圧は 450°, 1.44 ; 500°, 3.57 ; 550°, 8.4 ; 600°, 16.3 ; 650°, 29.8 (in atms).

UH_3 の生成熱 = -30.3 Kcal/mole.

醋酸ウラニール溶液の稀釈熱 (C.A. 14402 i)

Salmon, 他一名 ; J. Chem. Soc. 1957, 3197~202

モル濃度 0.17~0.00002 範囲の醋酸ウラニール溶液の 25° C における稀釈熱を測定。

La の $L_{\alpha,2}$ lines の再測定 (C.A. 14411 l)

(3) にあり。

Lu の infrared resonance lines (C.A. 14412 f)

Steers, 他一名 ; Proc. Phys. Soc. (London) 69A, 783~4 (1956)

Lu の resonance lines を測定した結果、7476, 5482, 4136 (wave nos.) を得た。これは計算値と近似した値であって、赤外における最初の実験例である。

Ac の emission spectra (C.A. 14412 h)

Meggors, 他二名 ; J. Research Natl. Bur. Standards. 58, 297~315 (1957) (Research Paper 2763)

Ra の壊変によって得た小試料の Ac について emission spectra を研究。2062,00~7886,82 Å の間の 500 lines について波長及び強度を求めた。また Ac と類似の spectra をもつ Sc, Y, La のそ

れとの比較検討をしている。

U^{3+} の paramagnetic resonance (C.A. 14414 b)
Bleaney, 他二名; Proc. Phys. Soc. (London) 69 B, 858~
60 (1956)

U , Nd を微量含有する CaF_2 及び SrF_2 の単一結晶は、para-magnetic resonance が見られる。 U^{3+} のスペクトルの型は興味あるもので、これは F 原子による complex の微細構造の存在によるものである。 Nd-resonance には F-微細構造の存在は見出されない。

ThO_2 の分極—低電流密度における熔融塩化物中の炭素電極
(C.A. 14445 e)

Smirnov, 他二名; Doklady Akad. Nauk S.S.S.R. 110,
1022~5 (1956)

LiCl-KCl 熔融物中に 92% ThO_2 + 8% C を陽極として $7/3^\circ\text{C}$ で電解を行い、低電流密度における分極を研究した。(5~17 wt % の ThCl_4 を含む) 電解浴中の電極は、 Cl^- 電極より 0.968 V negative になるように保たれ、測定は石英ルツボ中で、 CO_2 雰囲気で行われた。

熔融塩化物電解浴中の UO_2 陽極 (C.A. 14446 f)

Smirnov, 他一名; Zhur. Obshchei Khim. 27, 295~9 (1957)

650° の KCl と LiCl の混合熔融塩中における UO_2 陽極の行動を研究した。電流密度 $0.001 \sim 1 \text{ A/cm}^2$ で電流効率 100% で、陽極は電解浴中へ uranyl イオンとして溶解した。かかる陽極の分極は 550° で検討された。電流密度 0.05 A/cm^2 以下では陽極電位は Cl^- 電極より 0.57 V negative であった。そしてこの値は電流密度によって極く僅かな変動がある。

UCl_3 の不均化 (C.A. 14458 b)

Shchukarev, 他二名; Zhur. Neorg. Khim. 1, 2652~6
(1956)

高温真空蒸留法によって、純 UCl_3 を製造する方法が述べられている。

希土含有鉍石 IV. (C.A. 14484 a)

Takuya Imai, 他一名; *Kobutsugaku Zasshi* 2, 458-63 (1956)

モナズ石、バストネサイト、セル石を希土含有鉍石の試料として CeO_2 , ThO_2 の分析法を研究した。モナズ石及びバストネサイトは H_2SO_4 で、セル石は HCl で分解した。希土の全量は蓆酸塩として沈澱せしめて、後焙焼して酸化物とする。 CeO_2 は NH_4 -persulfateによる容量法で、 ThO_2 はhexamineによる方法で定量した。

La-Al 合金 (C.A. 14519 f)

(5) にあり。

U の Th への溶解度 (C.A. 14521 e)

A. A. Bauen, 他二名; *U.S.A.E.C. BMI-1188*, 10 pp (1957)

600~1000におけるUのThへの溶解度を、X線、電気抵抗、金相学、及び硬度等の測定によって研究した。Uの溶解度は1000°で1.5~2% U, 800及び900°で0.5~1% U, 800°以下では1% U以下であると推定される。

U の精製 (殊にBの除去) (C.A. 14529 d)

N. C. Beese; *U.S.* 2,768,873, Oct. 30, 1956.

不純なUを400~800°で空気中で焼いて U_3O_8 に変え、これを粉砕して1200°近くで空気中で焼く。除去されるBの量は温度の函数として示される。生成物はneutronic reactorの候用に適する。

トリウム の 冶金 (15305 a)

G. E. Kalpan, 他二名; *Issledovan. v oblasti Geol., Khim. i Met. Sbornik* 1955, 105-12

$KF-ThF_4$, $NaF-ThF_4$ 及び $NaCl-ThF_4$ の電解でTh粉末が電流

密度約 20 A/dm^2 , 800°C で約 $70\sim 80\%$ の生成率でえられた。

最高温度維持のために電解質 1 Kg 当り $60\sim 70$ アンペアを使用。陽極電流密度は 0.5 A/dm^2 であった。

乾式法による或る種稀土類元素の鉍物化学分離 (C.A. 15326a)

Jean Claude Archard; *compt. rend.* 244, 3059-62 (1957)

Sm, Eu, Yb の分離

Al-Si 共融合金への U の拡散 (C.A. 15377c)

D. R. Green; *U.S. Atomic Energy Comm.* HW-49697, 51pp.
Al-Si 合金への U の拡散について $200, 250$ 及び 300° で研究を行った。

熔融塩電解によるウラニウムの回収 (C.A. 16142)

L. W. Niedrach, 他一名; *U.S. Atomic Energy Comm.* KAPL-1693, 18 (1957)

LiCl-KCl , 9% の塩を用い、陰極は $\frac{1}{4}$ 吋の W, 陽極は $4\frac{1}{2}$ 吋高さ、 3 吋径の黒鉛坩堝を用いる。温度は 500° , 電流は 30 Amp. である。

熔融塩化鉛及び塩化トリウム の分解ポテンシアル (C.A. 16144)

M. V. Smirnov, 他一名; *Zhur, Fiz. Khim.* 31, 467-73 (1957)

分解電圧は, PbCl_2 $1.582 - 6.2 \times 10^{-4} T$ V

ThCl_4 $2.772 - 5.61 \times 10^{-4} T \pm 0.001$ V

反応の自由エネルギーは,

$\text{Th}_s + 2 \text{Cl}_{2g} = \text{ThCl}_{4 \text{ liq}} \quad \Delta F = -255,700 + 51.75 T \pm 120$
cal/mole)

" $= \text{ThCl}_{4s} \quad \Delta F = -278,000 + 72.30 T$ (cal/mole)

塩化トリウム の熔融塩電解 (C.A. 16147)

E. D. Eastman, 他二名; *U.S. Atomic Energy Comm.* TID-

5223, 348 (1952)

KCl-NaCl 等モルに 10 mol% ThCl₄ の浴の置換により 13% ThO₂ を含む金属が析出した。

半連続溶媒浸出による Th からの U の除去 (C.A. 16168)

E. G. Bohlman, 他九名; U. S. Atomic Energy Comm. TID-5223, 143-58 (1952)

4 Kg の中性子を照射した炭酸トリウム及び酸化トリウムから 55 mg の U²³³ が半連続的なエーテル浸出により除去せられた。

無機硝酸塩の浸出溶媒としての T.B.P.

II. Yt 及び低位 La 塩 (C.A. 16170)

D. Scargill, 他四名; J. Inorg. & Nuclear Chem. 4, 304-14 (1957)

高い S.F が NO₃⁻ 濃度が高く、酸度の低い NaNO₃ 溶液でえられた。又 5M HNO₃ 以上では、Y は La 塩よりもより浸出せられる。

無機硝酸塩の浸出溶媒としての T.B.P.

III. 硝酸プルトニウム (C.A. 16170)

G. F. Best, 他二名; J. Inorg. & Nuclear Chem. 4, 315-20

Pu(NO₃)₃ は比較的 T.B.P. により浸出せられ難いが Pu(NO₃)₄, PuO₂(NO₃)₂ はよく浸出せられる。

無機硝酸塩の浸出溶媒としての T.B.P.

IV. 硝酸トリウム (C.A. 16170)

E. Hesford, 他二名; J. Inorg. & Nuclear Chem. 4, 321-5

Th(NO₃)₄ は、T.B.P で比較的容易に浸出せられる。弱酸性 NaNO₃ 溶液の場合、単純な酸性のものよりよく浸出せられる。浸出せられる形は Th(NO₃)₄ · 2 TBP である。

溶媒浸出による Th 及び Pa²³³ から U²³³ の分離 (C.A. 16171)

B. J. Fontana; U. S. Atomic Energy Comm. TID-5223.

134-42 (1952)

$\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ の大量と Pa^{233} の少量よりエーテル浸出により U を分離する。

U 及び Th のサリチル酸塩 (C.A. 16174)

O. E. Zvyagintsev, 他一名; Zhur. Neorg. Khim., 2, 128-37 (1957)

サリチル酸アンモンの弱酸性溶液は $\text{U}(\text{VI})$ と反応して $\text{NH}_4[\text{UO}_2(\text{Sal}^-)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を形成する。又 Th のサリチル酸塩の溶解度が決定せられた。

カラム法, RIP, 液の浸出法について (C.A. 16229)

コロラド大学探鉱冶金基礎研究室; Min. Eng., 973 (1957)

U の浸出法, 液の浸出, 加圧浸出法, イオン交換法 等について記載せられている。

acetylacetone による溶媒抽出の基礎研究 (C.A. 17345f)

Anoop Krishen; U.S. Atomic Energy Comm. NYO-6498, 133 pp (1957)

$\text{Bi}(\text{III}), \text{Cu}(\text{II}), \text{Ce}(\text{III}), \text{Hf}(\text{IV}), \text{Pr}(\text{III}), \text{UO}_2^{++}, \text{Th}(\text{IV})$ の acetylacetonate complex について, pH 1~7 で行う

非水溶媒に対する研究 II ethylenediamine 中の稀土類金属とトリウム酢酸塩の溶解度と伝導係数 (C.A. 17345 d)

T. Muniyappan 他一名; Proc. Indian Acad. Sci., 45A, 412-17 (1957)

$\text{La}(\text{III})$ 酢酸塩 8.01 g, $\text{Ce}(\text{III})$ 酢酸塩 12.41 g, $\text{Th}(\text{IV})$ 酢酸塩 4.30 g / 100 g ethylenediamine.

伝導係数 (電) は, $\text{Th}(\text{IV}), \text{Ce}(\text{III}), \text{La}(\text{III})$ の酢酸塩の順に増加する。

イオン交換による Rare earths の純化 (C.A. 17548 h)

Ted F. Meinhold, 他一名; Chem. Processing, 20, No. 3, 12-13, 18-19 (1957)

Dowox 50 を用いて, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Th, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Y, Ln などの分離。

硝酸トリウム の 溶媒抽出による精製 (C.A. 17550 a)

F. H. Spedding, 他五名; U.S. Atomic Energy Comm. TID-5223, 486-508 (1952)

Hexone を溶媒に換って, 3 M HNO₃ 溶液と 3 M Ca(NO₃)₂ から抽出した。

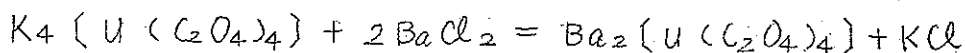
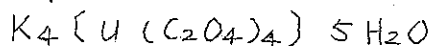
硝酸トリウム の 沈澱について (C.A. 17554 e)

Henry Liphind, 他一名; U.S. Atomic Energy Comm. TID-5224, 411-14 (1952)

Th(NO₃)₄ 液から伊過のしやすい硝酸トリウムを得るとき, Ca(NO₃)₂ を加えるか或いは temp を上昇させるとよい。

4価ウランの 硝酸化合物 (C.A. 17560 i)

A. A. Grinberg, 他一名; Trudy Rodievogo Inst. im. V. G. Khlopina, Khim. i, Geokhim, 7, 17-49 (1956)



などについて

anion - 交換樹脂を用いて, 硫酸媒体中で rare-earth その他から U の分離 (C.A. 17586 c)

Milenko V. Šušić; Bull. Inst. Nuclear Sci. "Boris Kidrich" (Belgrade) 7, 35-8 (1957)

0.01 N-H₂SO₄ 中に U の 10⁻⁴ g/ml. を含む液を Dowox-1 に吸着させて, N-HNO₃ を 0.33 ml/min/c.c. で elute する。

硝酸液中から 硝酸トリウム の 沈澱 (C.A. 17598 i)

A. S. Ayers; U.S. Atomic Energy Comm. TID-5223, 405-8 (1952)

200 ~ 300 ml 中 2.5 g 以下の Th を含む液を煮沸し, パル7°を

少量加え、蔘酸の結晶を加える。

0.2 N-HNO₃・(COOH)₂ を100%過剰に加える。その他種々の濃度で行っている。

トリウム金属の鑄造と、鑄造金属の二三の性質 (C.A. 17676a)

W. H. Keller, 他三名; U.S. Atomic Energy Comm. TID-5223, 446-61 (1952)

ThF₄ を Ca によって還元し、1800°C で BeO 坩堝中で再鑄造する。

この金属の比重 11.5g/c.c. Rockwell E で 60 である。

金属製造用の無水トリウム弗化物の製造 (C.A. 17676 b)

A. S. Newton, 他三名; U.S. Atomic Energy Comm. TID-5223, 419-27 (1952)

ThF₄ は 550° で ThO₂ を弗素化して得る。

粗製品よりウラニウムの抽出 (C.A. 17715 f)

Aktiebolaget Atomenergi; Swed. 158,495, Apr. 9, 1957
0.1% 以下の U から、H₂SO₄, H₂SO₃, HCl, HNO₃ などで行う。

トリウムの化学 VIII

無水エチレンジアミン中の無水塩化トリウムの電気化学的特性

T. Maeller, 他一名; J. Inorg. & Nuclear Chem. 4, 216-19 (1957) C.A. 49, 5742 d, 14566 と参照

無水 ThCl₄ は無水エチレンジアミンに激しく溶解し、弱電解質溶液となる。

これを電解すると、陰極から水素が発生し、Th 金属の電析は起らない。

10. ハロゲン

具 素 (C.A. 8396)

R. M. Block ; U.S. 2,784,063. Mar. 5, 1957

Br の稀混合気体が HBr. 臭化アンモン溶液に吸収せしめ、次にこれを回収する。

二、三の単純な弗化物の熱力学的性質 (C.A. 8525)

R. L. Potter ; J. Chem. Phys. 26, 394-7 (1957)

F(g), F₂(g), HF(g), DF について分光学的な数値より統計的計算が行われた。

ThF₄ の電流滴定 (C.A. 9408 e)

Giovanni D'Amore, 他一名 ; Ann. Chim (Rome) 47, 142-9 (1957)

Th(NO₃)₄ · 4H₂O の polarographic 的研究。

Al の電解炉から発生する F の再生 (C.A. 10017 i)

Jiro Kitayama, 他一名 ; Japan 2823 - ('56) Apr. 16.

furnace からの gas は 2.5% Na₂CO₃ 液で 1000 parts, 次いで 1.3% NaF の 950 part と Na₃Al₂O₃ 50 parts で洗う。

塩素水溶液の平衡とスペクトル (12608 e)

G. Zimmerman ; J. Am. Chem. Soc. 79, 2063-6 (1957)

$\text{Cl}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{K_1} \text{HOCl}(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ 及び $\text{Cl}_2(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \xrightleftharpoons{K_2} \text{Cl}_3^-(\text{aq})$ の熱力学的平衡における恒数を分光学的方法で決定した。

aq. Cl₂, HOCl, Cl₃⁻ のスペクトルを 2,000 ~ 3900 Å で測った。

Chlorine heptoxide の熱分解 (C.A. 12610 f)

E. Colocchia ; *Angew. Chem.*, 68, 492 (1956)

100°~120° で Cl_2O_7 の熱分解を研究した結果、これは単分子反応で均一である。反応速度定数 K_∞ は次の関係がある。

$$K_\infty = 5.2 \times 10^{15} e^{-33,500/RT/\text{sec}}$$

最初の分解生成物は ClO_3 及び ClO_4 である。Cl-O ボンドのエネルギーは 48 Kcal である。

Fe^{+++} による F^- の電流滴定 (C.A. 14480 e)

(3) にあり。

一臭化アルミニウム (C.A. 16032)

S. A. Semenkovich ; *Zhur. Priklad. Khim.*, 30, 933-6 (1957)

$\text{NaBr} + \text{Al} \rightleftharpoons \text{Na}(\text{g}) + \text{AlBr}(\text{g})$ の反応式より P_{AlBr} が求められ、又 AlBr の熱容量は

$$\Delta H = 102.0 \text{ Kcal} \quad \text{その生成エンタルピーとして}$$

$$\Delta H_{1175^\circ} = -4.1 \text{ Kcal}, \quad \Delta H_{298.1^\circ} = 1.1 \text{ Kcal}$$

が計算せられた。

11. 耐火物, 硝子, Slag

高温絶縁体 (C.A. 8329)

P. S. Denning ; *U.S.* 2,784,085

Lime 系の高温絶縁体について。

Zr-bearing スラッグ-新しい type (C.A. 10335 h)

V. V. Lapin ; *Trudy Inst. Geol. Rudnykh Mestozhden.*

Petroz Mineral, i. Geokhim., 1956, No. 6, 73-94

1750~2000° で silicothermic and aluminothermic 法で slag をうる。Zr slag は ZrO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO

冶金用鉍滓の酸性-塩基性 (C.A. 11954 h)

L. A. Shvartsman 他一名; *Uspekhi Khim.* 26, 554-67 (1957)

1954 の 24 報文の要約。

合金及び高合金鋼の電気溶接における無酸素溶剤 (C.A. 11975 a)

B. I. Medovar, 他一名; *Avtomat Svarka* 8, No. 4, 31-41 (1955)

Stainless steel の溶接の際に亀裂防止のために酸素を含ませ Flux を用いることについて述べてある。

Flux の基礎組成は K, Zr, K, 及 Ti 等の化合物。

高クロム鋼の電気溶接における鉍滓と金属との相互作用 (C.A. 11975 h)

1. K. Pokhodnya; *Avtomat. Svarka* 8, No. 5, 33-46 (1957)

C. Cr の酸化の様子や各方法を用いた時の影響の特色について述べてある。

熔融塩中の耐火物の侵蝕. I (C.A. 12459 a)

H. Flood, 他一名; *Kgl Norske Videnskab. Selskabs Forh.* 28 No. 1, 150-3 (1955)

鋼玉及びスピネルの熔融塩、鉍滓、ガラスによる侵蝕の試験法。Al の代りに Ca を少量入れて $CaSi$ としてシンチレーションカウンタを用いて試験。

熔融塩中の耐火物の侵蝕 II (C.A. 12459 d)

H. Flood, 他一名; *Kgl Norske Videnskab. Selskabs Forh.* 28, No. 1, 154-60 (1955)

800, 900, 1000° における試験 $Na_2O + B_2O_3$ 系による侵蝕で粘性が同一であれば侵蝕は時間の一次函数で、犠牲化エネルギーがさ

く。反応イオンの境界層の通過が支配的因子である。

ガラスの電気熔融炉に用いるグラファイト電極 (C.A. 12705 g)

M. G. Manuelyan, 他三名; *Steklo i Keram.*, 13, No. 7, 1-7 (1956)

ガラスの電気熔融炉に7種のグラファイト電極を使用した。結果は良好である。電極は径45-103 mm, 長さ233-350 mm, 抵抗 77 オーム、灰分 0.2% である。電極と浴との反応は無視される。浴の温度は1360-90°, 電流は333 (スタート) から650 アンペア (6時間後) である。

電流密度が高いと、気泡の発生、浴の着色、電極の崩壊が起る。特に高温度においては、電極の空気接触をさねはならぬ。

ガラスの粘度と組成の関係 (C.A. 13333 c)

M. V. Okhotin; *J. Appl. Chem. U.S.S.R.*, 29, 1387-91 (1956)

10^3 - 10^7 ポアズ間の珪酸塩ガラスの粘度と化学成分の関係について述べてある。

(英訳は C.A. 51, 3099 c)

TiO₂-ZrO₂-SiO₂系における不混合域 (C.A. 13338 b)

G. Don McJaggart; 他一名; *J. Am. Ceram. Soc.*, 40, 167-70 (1957)

TiO₂-SiO₂系は1765°以上でTiO₂ 20-93 wt% の範囲で二液相が共存する。ZrO₂を加えると不混合域は、ルチルが唯一相である領域で33% ZrO₂, 37% TiO₂, 30% SiO₂迄広がる。

TiO₂-SiO₂系で二液相の存在する最低温度は1680°であるが、3% ZrO₂を加えるだけで80°だけ温度が低下する。

熔融率の結晶における活性面の影響 (C.A. 13503 f)

M. A. Matusev, 他一名; *Trudy Moskov. Khim.-Tekhnol. Inst. im. D. I. Mendeleeva*, 1956, No. 21, 74-9.

SiO₂ 52.7, Al₂O₃ 22.1, Fe₂O₃+FeO 4.8, MnO 0.4, CaO 18.8

MgO 0.8% を含む：スラグの結晶速度は、その活性面に関係をもつていて、その速度は $N = kvVt$ なる式で示される。但し、 N = 結晶中心の全数、 kv = 単位時間、単位容積当りの結晶中心の数、 t = 時間、 f = 結晶の活性面。

低温における比熱によって測定した微少不均一ガラス及びガラス質 B_2O_3 の構造 (C.A. 13552g)

V. V. Tarasov. 他一名; Trudy Moskov. Khim - Tekhnol. Inst. imi D. I. Mendeleeva 1956. No. 21, 26~33.

Na_2O 4, B_2O_3 26 及び SiO_2 70 モル% を含むガラスの比熱を 65.8~167.6°K において測定し、さらに SiO_2 及び B_2O_3 相の比熱と Na イオンのそれとの加減性を比熱の量子論を、温度-比熱曲線の解析に應用して立証した。またガラス質 B_2O_3 の比熱も同様な温度範囲で測定し、 Sb_2O_3 の場合と同様にその解析をしている。

電気炉中における熔融ガラスの比電導度の測定 (C.A. 13622g)

S. O. Nalchadzhyan, 他一名; Steklo i Keram 13, No. 3, 7~9 (1956)

可変電流型ブリッジ法を用いる場合に生ずる固有誤差を除くために考案された回路図を紹介している。

$K_2O-Al_2O_3-SiO_2-B_2O_3-RO$ 系よりの Kalsilite の晶出 (C.A. 13632g)

Yasumichi Onishi 他一名; J. Ceram. Assoc. Japan. 34, 143~7 (1956)

$K_2O-Al_2O_3-SiO_2-B_2O_3-RO$ 系からの Kalsilite $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ の晶出について研究している。

熔融 $MnO-SiO_2-Al_2O_3$ スラグの粘度 (C.A. 13681i)

A. M. Samarin 他一名; Tsvet. Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R., Otdel. Tekh. Nauk. 1957 No. 1, 115~22.

$MnO-SiO_2-Al_2O_3$ スラグの融点附近における粘度を回転式電気粘度計にて測定している。その測定は 1250~1590°C の範囲に亘

り、最低の粘度は $MnO/Al_2O_3 = 6$, SiO_2 20~35% の組成のもので、 MnO/Al_2O_3 の比が小さくなる程粘度は上昇し、 Al_2O_3 の増す程高くなる。最低粘度のものは tephroite (Mn_2SiO_3) の結晶を生成する事も認められた。

マンスフェルド地区の溶融スラグとその Cu 含有量 (C.A. 13683d)

A. H. F. Gaelderitz; *Neue Hütte* 1, 486~97 (1956)

マンスフェルドの Cu スラグの組成と構造を他のよく知られている Cu スラグと比較して、まず $(CaO + MgO + FeO) / (SiO_2 + Al_2O_3)$ の値が前者では 0.5 で、後者では 0.9 ~ 1.7 である事を示し、またその構造をも考察している。

鼓風炉スラグの粘度に関する研究 (C.A. 13685d)

N. L. Zhilo, 他三名; *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Tekh. Nauk, No. 2, 27~35* (1957)

primary blast-furnace スラグの粘度に及ぼすアルカリ及びアルカリと FeO の共存の影響を観察したもので、 K_2O は粘度を下げ、また Al_2O_3 の少ないスラグをつくる。

5~10% の Al_2O_3 を含むスラグでは、 K_2O の多いほど粘度は低下し、又酸性スラグでは結晶温度も下げるが、塩基性スラグではその逆となる。 FeO もスラグの粘度を低下するが、酸性スラグでは塩基性の場合よりはるかに強く晶出温度を下げる。スラグ中のアルカリは溶融状態で FeO と置換し、この方法で Fe の還元速度が速くなる。

鉄含有量の高いイルミナイトからのチタンスラグの製造 (C.A. 13687h)

Helmut Winterhager, 他一名; *Forschungsber Wirtschafts u. Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen, No. 342, 47 pp* (1956)

TiO_2 44.01%, FeO 32.91%, FeO_3 15.17% 及び少量の MnO , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 などを含むイルミナイトを用い、これを CO , H , C によって還元する際の熱力学を検討している。

Mg の Si による熱還元に際してのスラグの問題 (C.A. 14504 d)

Szuljowszky ; Kohászati Lapok 9, 326-31 (1954); Hung. Tech. Abstr. 7, No. 2, 14 (1955)

煅焼ドロマイトを Si で還元する反応において、通常、Ca-ortho-silicate の形成を仮定して熱力学的研究がなされている。然し理論的価は、実際には証明されていない。それは、CaO と SiO₂ の比の異なる種々の silicate が出来るからであると考えられる。

高アルミナ高炉スラグ (C.A. 14506 b)

Schrader, 他一名 ; Trans. Indian Inst. Metals 8, 61-79 (1954-55)

30% Al₂O₃ を含む高炉スラグに CaO, Al₂O₃, MgO 及び SiO₂ を単独に、或いは TiO₂ と混合して加え、Nertzy-type 粘度計でスラグの流動性を測定している。

高炉スラグの高温における諸性質 (C.A. 14506 f)

Baldwin ; J. Iron Steel Inst. (London) 186, 388-95 (1957)

150以上のスラグについて、m.p. 及び粘度を測定し、文献値、理論値との比較検討を行っている。

12. その他

高温におけるガスの粘性 (C.A. 7787)

M. J. Kenney et al ; Brit. J. Appl. Phys. 7, 324-9 (1956)

CO₂ と N₂ の混合ガスの高温における粘性が flow-pipe 法により測定せられている。

Mo の二つの新しい弗化物 (C.A. 7922)

R. D. Peacock et al; Proc. Chem. Soc., 1957 59
MoF₅ 及び MoF₂ について。

水銀電極法の際の脱アマルガム (C.A. 8556)

岡田辰三、他一名; Japan, 2827 (1956) Apr. 16.

脱アマルガムの速度が Ti 或いは Ti 合金のプレート或いは塔を用いることにより促進せられる

高温における電着物の性質 (C.A. 10270 a)

W. H. Safranek, 他一名; Tech. Proc. Am. Electroplaters' Soc. 43, 105-17 (1956)

air と MoO₃ 中で、980° C で stress, thermal expansion などについて。Ni, Cr, Ni-Cr. の tube, sheet について行った。

高温硼素石墨-石墨系熱電対 (C.A. 10961 c)

R. L. Shepard, 他二名; Bull. Am. Phys. Soc [2], 1, 119, (1956)

上記の雑誌にその抄録がある。

真空系のためのインデューム溶封 (C.A. 10964 f)

H. A. Adam, 他二名; J. Sci. Instr. 34, 123-4 (1957)

Indium metal Seal がこの目的に合致。

この Seal で 1.5×10^{-3} 又は 2×10^{-3} microliters/sec の漏洩程度である。

ジェット式乾燥器における芒硝水溶液の乾燥 (C.A. 10964 h)

H. A. McLain, 他二名; Chem. Eng. Progr. 53, 282-8, (1957); cf. C.A. 51, 10137f

Na₂SO₄ Solution の乾燥は jet-spray drier の改良型が亦用される事を示している。

溶融帯法による塩の精製 放射性指示薬による研究 (C.A. 11797d)

Pierre sue, 他二名; *Compt. rend.* 244 (1957) 1212-14

溶融帯法による塩の精製 (C.A. 11797 f)

Jules Pauly 他一名; *Compt. rend.* 244 (1957) 1505-7

fusion zone法で KNO_3 などの中の不純物を1000 p.p.mから $\frac{1}{10}$ p.p.m.に減じた。

ハフニウムの酸化 (C.A. 12610 b)

W. W. Smeltzer; *Acta. Met.* 5, 328-34 (1957)

Hf は HfO_2 なる一酸化物を作る。この酸化物は 1700° 迄 *monoclinic*の結晶構造で、より高温では *tetragonal*の形になる。

その他比重測定、分光化学的測定結果を述べている。

高電圧における硫化ニッケル鋳の電気溶融 (C.A. 12705 b)

S. K. Karapetyan 他一名; *Tsvetnye Metal* 29, No. 7, 53-5 (1956)

電気炉の生産能力と、Cu-Ni 鋳 / トン当りの所要エネルギーの概念は次の如し。

電 圧	266	356	390	420	V
生産能力	100	176	189	197.5	%
所要エネルギー	100	96.2	92.3	92.3	%

硫化鋳の溶融 (C.A. 12804 d)

Keizo Okamoto; *Japan.* 3508 ('55), May 25.

Au 360, Ag 98.590, Ge 300 及び Se 2750 gr./ton を含む硫化鋳100 gr. を1.5 Kg. PbCl_2 と共に溶融してグラフアイト電極で電解した。10 v. 7-8 Amp. $450\sim 650^\circ$ 2時間にて cathode に43gr. のPb が得られた GeO_2 (0.023 gr) と 0.203 gr の Se が Anode に出た。

精密フラクションコレクター (C.A. 13472 b)

D. N. Eggenberger, 他一名; *Anal. Chem.* 29, 1116 (1957)

最高誤差 ± 0.008 ml で 1 ml の水溶液試料を採ることが出来るフ
ラクション・エレクターで電気作動式のものである。

Cd の気相凝縮における結晶生長の顕微鏡的研究 (C.A. 13503 e)

André Accary, 他一名; *Compt. rend.*, 244, 2713~16
(1957)

過飽和蒸気中において凝縮する Cd の結晶は 1000 面に平行な面な
生長することを認め、これは *screw dislocation* (渦巻型生長) の
出発点をなすものであろうと述べている。

金属表面におけるガスの吸着に関する説 (C.A. 13508 g)

Frederic E. Bellas; *Univ. Microfilm* (Ann. Arbor, Mich).
Publ. No. 19298, 92 pp

説明なし

Ge の H₂ 吸着 (C.A. 13509 d)

Kenji Tamura; *J. Phys. Chem.*, 61, 647~9 (1957)

Germane をガラスウールの上に分解析出させた純 Ge 膜を用い
て、その吸着現象を研究している。その吸着の賦活エネルギーは 14.6
Kcal/mol, 吸着熱は 23.5 Kcal/mol と算出され、その初期吸着は解離
吸着であると統計力学的に考察し、H-D 交換反応にそれが接触的に
作用することが出来ることよりその考を考証している。

IV B 族の有機金属塩化物の非水溶液中における電気伝導 (C.A.

13526 b)

Alvin B. Thomas 他一名; *J. Inorg. & Nuclear Chem.*, 4,
205~15 (1957)

Ph₃C Cl, Ph₃SiCl, Ph₃GeCl, Ph₃SnCl, Ph₃PbCl その他の
塩の MeCN, C₅H₅N, C₅H₅N-PhNO₂, PhNO₂-AlBr₃, liq SO₂ 中
における電気伝導度が測定され、その際の IV B 族元素の挙動が考察さ
れている。

$U_3O_8 - ZrO_2$ 系 (C.A. 13543 f)

Leonhard Ochs ; *Z. Naturforsch.* 12b 215~22 (1957)

U_3O_8 , ZrO_2 の各々及びその混合物についての高温における安定性について *Nahn emanation* 法及び X 線写真法により測定している。

U_3O_8 は O の存在においては $1450^\circ C$ まで安定であり、これに少量に ZrO_2 を添加すると O の放出が起り $UO_{2.43}$, $UO_{2.65}$ の中間のものが出る。

その外 ZrO_2 の結晶の転伝率をも測定している。

珪酸ホウ素熔融物の活量 I. $CaO - B_2O_3$ 系熔融物 (C.A. 13544 c)

W. J. Knapp, 他一名. *J. Am. Ceram. Soc.* 40, 246~9 (1957)

熔融物には不解離分子成分 (I), 解離した単イオン成分 (II), 及び解離はしてそのイオンが自然に重合した成分 (III) などよりなっているものと考えられ、この三つのモデルを $CaO - B_2O_3$ 系に適用して、各々の活量を算出し、これを実際の熔融熱の測定と比較して (III) のものが最も正当らしいことを推定している。

2成分系耐火物の電導度 (C.A. 13544 e)

V. N. Eremenko 他一名; *Zhur. Neorg. Khim* 1, 2118~29 (1956)

各種酸化物よりなる 2 成分系耐火物 ($Al_2O_3 - Cr_2O_3$, $ZrO_2 - TiO_2$, $CoO - TiO_2$ その他) について種々の温度における電気抵抗を測定している。

$CaO - TiO_2 - ZrO_2 - SiO_2$ 系 (C.A. 13548 g)

Robert M. Gruver; *Univ. Microfilms (Ann. Arbor, Mich)* Publ. No. 18577, 150 pp.

説明なし。

工業用誘振器による誘導炉でのマグネシウム合金の溶融 (C.A. 13617c)

V. S. Astaulov, 他一名; *Tsetnye Metally*, 29, No. 7, 73~80 (1956)

Mg合金をつくるための50サイクル誘導炉の構造と操作の報告。

マグネシウム鉱の電気溶解 (C.A. 13624h)

Robert I. C. Rasmussen; U.S. 2,799, 574 (1957)

$MnSiO_3$ を連続溶解する電気炉で、 $1500\sim 1700^\circ C$ にて操作される。

多種の金属を含む鍍の変移における金属の分布 (C.A. 13683g)

M. A. Abdeev, 他二名; *Trudy Altaisk. Gorno-Met. Nauch-Issledovatel. Inst. Akad. Nauk Kazakh. S.S.R.*, 1, 47~52 (1954)

Cu, Pb, Zn, Fe, S等を含む鍍をタップした時の各金属の分布を、その変移の時期について種々考察している。

neutron-damaged graphite の受磁率 (C.A. 14345f)

(2) にあり。

水素化リチウムと塩化アルミニウムの有機溶媒中の反応の研究

I. 水素化リチウムアルミニウムの合成 (C.A. 15320a)

V. I. Mikheeva 他二名; *Zhur. Neorg. Khim* 1, 2440~50 (1956)

純溶融塩化リチウム-塩化加里共融溶媒の製法 (C.A. 15320g)

H. A. Laitinen 他一名; *J. Electrochem. Soc.*, 104, 516-20 (1957)

溶融塩中のH13鋼のpickling (C.A. 15367)

E. Gasior; *prace Inst. Ministerstva Hutnictwa* 9, 61-9 (1957)

耐蝕耐酸鋼H13のannealingの際に Cr_2O_3 と Fe_2O_3 よりなる

scaleを生じこれを500°で溶融塩浴で除去している。

誘導加熱時におけるタンブステン鋼の炭化物溶解の動力学

(C.A. 15367e)

I. N. Kidin ; *Metallurg. i obrabotku Metal.*, 1957, No 2, 18-23

1.5, 10% W及び0.6~1.0% Cの鋼について炭化物はX線で分析している。1%鋼では Fe_3W_3C のみが見出されている。

溶融物質の粒状化装置 (C.A. 15909)

B. G. Kholin ; *U.S.S.R.*, 105, 726, May 25, 1957.

溶融 NH_4NO_3 , 尿素及び類似物質の粒状化装置。

放射活性化とシンチレーションスペクトルメーターによるAlの不純物の定量 (C.A. 16136)

P. Iredale ; *Atomic Energy Research Estab.* EL/M 96, 13 (1956)

熱中性子 $10^{12}/cm^2/sec$ のフラックス中での照射により、活性化したものをγ線スペクトルメーターで分析を行った。99% Al中にはMn (45 p.p.m.) Cu (103) Ga (530) Fe (1.24×10^4) Hf (5.3) 及びSc (0.42) が検出せられ、高純Al中からはMn (1.4) Cu (30) Sb (19-24) Sc (0.59) が検出せられた。

⊙ 高温X-ray廻折カメラ (C.A. 17423i)

A. E. Austin, 他二名 ; *Rev. Sci. Instr.*, 27, 860-2 (1956)

高真空において、2000°Cで粉末廻折用カメラについて。

特別講演および研究報告討論会

—— 研 究 報 告 ——

- | | | | | |
|----|----------------------------|------------|--------------------|-----|
| 1 | ソーダ硼酸塩融液の粘度 | 京都大学 | 山手 有 | 107 |
| ② | 熔融塩と金属の平衡 | 大阪大学 | 田村英雄 | 117 |
| 3 | シリコニア系耐火物について | 京都工芸繊維大学 | 上井 勲 | 126 |
| 4 | 熔融塩における耐火物の2, 3の試み | 大阪府立工業奨励館 | 小川吉克 | 141 |
| 5 | 四塩化チタンのナトリウム還元 | 京都大学 | 吉沢四郎・阪口 新 | 145 |
| 6 | 原子炉用金属シリコニウムの研究、繰り返し電解について | 名古屋工業技術試験所 | 梶崎千代利
桐原朝夫・芝田 有 | 157 |
| 7 | $TiCl_4$ のアンモニヤ錯塩の電解 | 神戸大学 | 井上嘉亀 | 163 |
| 8 | 金属カルシウム | 日本曹達 | 門田平八郎・矢島考二 | 172 |
| 9 | 熔融塩電解法による金属カルシウムの製造 | 三徳金属工業 | 稻並富士幸・斎藤 元 | 178 |
| 10 | 金属アルミニウム | 住友化学工業 | 山下栄一 | 179 |
| 11 | 金属リチウムの乾式精錬 | 本荘亜鉛工業所 | 小林正夫 | 183 |

—— 特 別 講 演 ——

- | | | | |
|-------------|------------|------|-----|
| 温度の自動制御について | 島津製作所 計器工場 | 細川文男 | 187 |
|-------------|------------|------|-----|

研究報告

1. ソーダ硼酸塩融液の粘度

京都大学化学研究所 山手 有

酸化物の混合融液の構造、あるいは酸化物を構成する各種カチオンの融液における挙動を調べるためには、融液のもつ他の諸性質に比べてカチオンの影響を受けやすく、温度依存性の大きい粘性を利用することが適当であると思われる。

高温（ 1000°C 前後）高粘性（ $10^4 \sim 10^5$ poise）用の粘度測定法としては、*Stokes* の法則に基く球体落下法¹⁾と粘性によって生ずる偶力を用いた回転円筒法²⁾とが一般に知られている。測定精度の点では回転円筒法の方がすぐれているようであるが、球体落下法も装置が比較的簡単な上に測定に際して適当な考慮を拂えば十分有効に用い得ることが分かったので、先ずこの方法を取上げた。

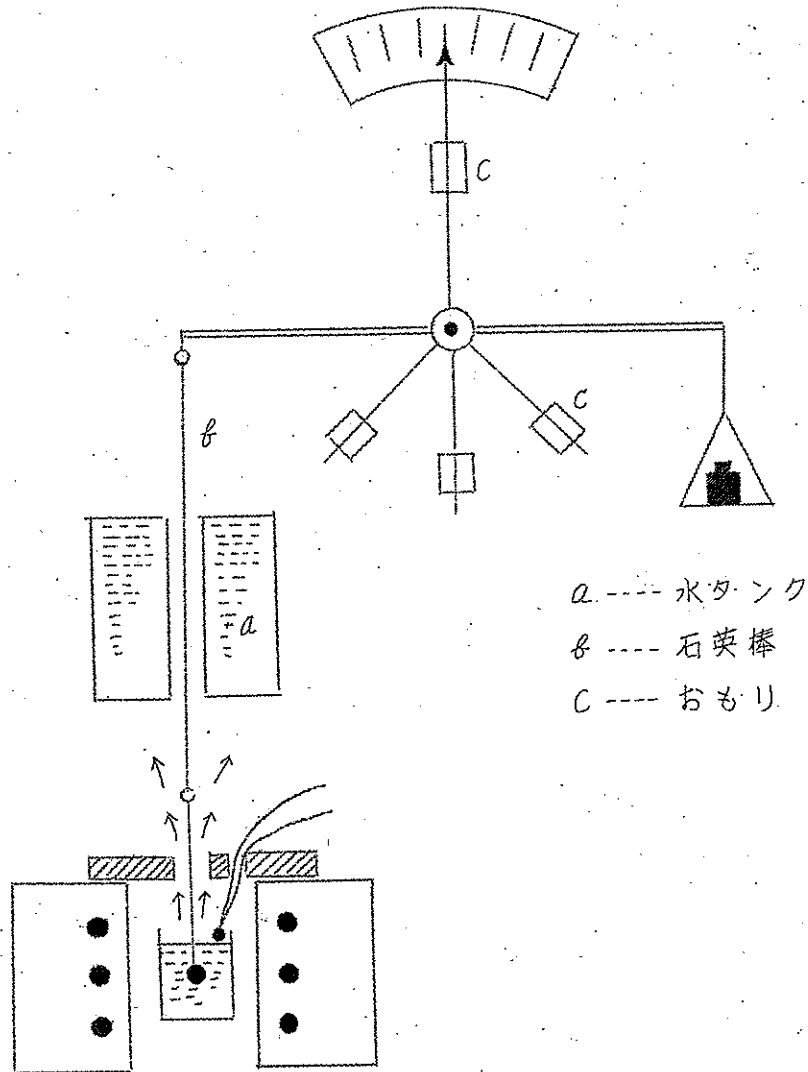
測定に供する試料酸化物は基礎成分としての無水硼酸と一極、二極のカチオンを含む酸化物とであって、無水硼酸に一定の酸化物を種々の割合で加えて得られた混合融液の粘度特性から酸化物融液に関する何らかの知識を得ることを目的としているが、今回は現在までに得られた $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ 系についての測定結果を報告する。

測定装置

第1図に装置の概略を示す。図中aは高温の炉内から生ずる上昇気流が天秤の釣合に影響するのを防ぐため冷却用水槽である。白金球を吊下げる糸には耐熱性のすぐれた石英ガラスの細い棒を用いた。図中cは重心調

整用の錘である。

融液の粘度に応じて天秤に適当な荷重を加え、白金球を上昇又は下降させてその速度を読むのであるが、球の運動距離を小さくすることによ



第1図 測定装置の略図

り球は垂直運動を行うものとみなした。

Viscosityの他の場合はスプリングを応用すれば可能。

粘度式及び測定の実際

半径 a 、密度 d_1 の球が密度 d_2 の無限の広がりを持った液体の中を、
一様な速度 v で運動するものとするれば、この液体の粘度 η は Stokes の
法則により次式で示される。

$$\eta = \frac{2}{9} \frac{ga^2(d_1 - d_2)}{v} \quad (g \text{ は重力の加速度})$$

実際の実験に当っては種々の条件が加わるので上式をそのまま用いる
ことは出まず、適当な補正項を入れなければならない。補正項を入れた
式としては *Ladenburg*³⁾、*Francis*⁴⁾ の式がある。

$$\eta = \frac{2}{9} \frac{ga^2(d_1 - d_2)}{v} \cdot \frac{1}{(1 + 2.4 \frac{a}{r})(1 + 3.3 \frac{a}{h})}$$

(*Ladenburg* の式)

$$\eta = \frac{2}{9} \frac{ga^2(d_1 - d_2)}{v} \cdot \frac{(1 - a/r)^{2.25}}{(1 + 3.3 \frac{a}{h})}$$

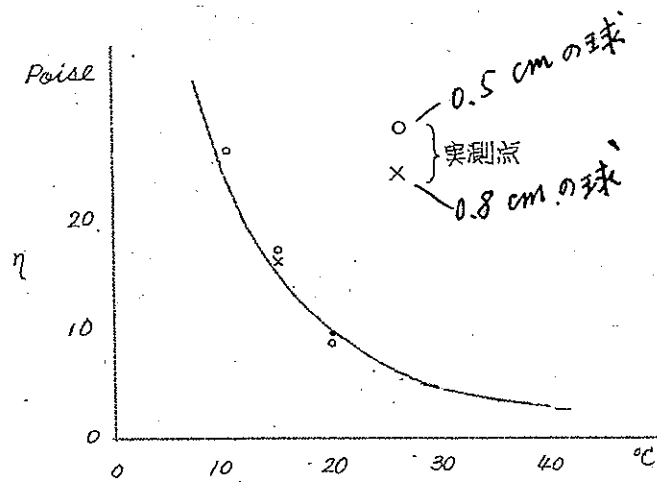
(*Francis* の式)

これらの式では r は円筒形容器の半径であり、 h は試料液体の深さであ
る。

この研究では *Ladenburg* の補正式を用い、粘度既知の液体（ヒマシ
油）によって検定を行い、ほぼ等しい測定値を得ることが出来た。

第2図にヒマシ油の粘度曲線と実測点を示す。

なお測定温度における液体の密度を求める方法として、上昇速度およ
び下降速度と荷重との関係から速度が零になる荷重をもって釣合荷重と
し液体の密度を図の上で求めた。



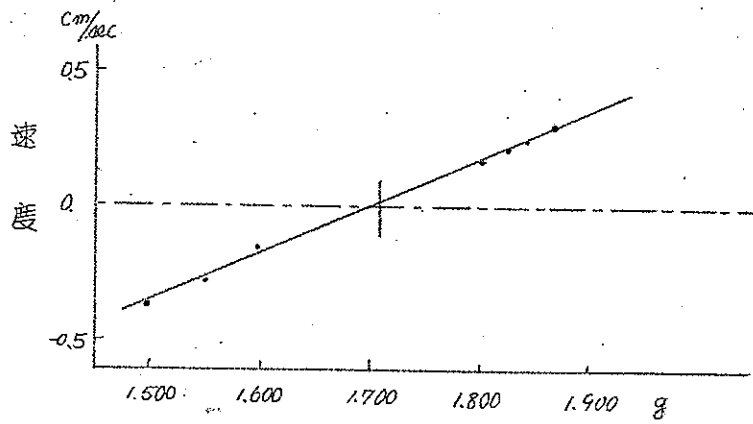
第2図 ヒマシ油の粘度曲線

測定の1例を第1表および第3図に示す。

第1表 測定例 (試料: $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$, 温度: 843°C)

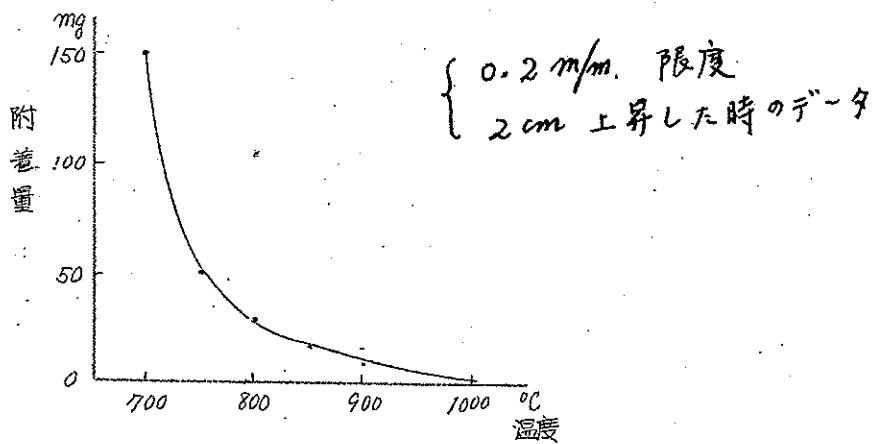
荷重 (g)	1.870	1.850	1.820	1.800	1.600	1.550	1.500
距離 (mm)	10	15	15	10	-10	-10	-10
時間 (sec)	6.1	7.2	9.2	7.0	6.4	3.7	2.8
	6.2	7.5	9.4	7.2	6.3	3.9	2.9
	6.0	7.3	9.2	7.2	6.3	3.8	3.0
	6.2	7.3	9.3	7.0	6.3	3.7	2.9
	6.1	7.2	9.2	7.0	6.4	3.8	2.9
平均 (sec)	6.12	7.30	9.26	7.08	6.34	3.78	2.90
速度 (cm/sec)	0.245	0.206	0.162	0.141	-0.158	-0.264	-0.345

球Eは小さく完全球には存しない。



第3図 白金球の速度と荷重の関係

この測定で誤差を生ずる原因の一つは白金球の引上げに際して白金線に附着する融液であつて、天秤に加えた荷重を相殺することになる。そこで一回の測定毎に球を取り出し液面より上にある融液附着量を求めた。附着量と温度の関係を第4図に示す。



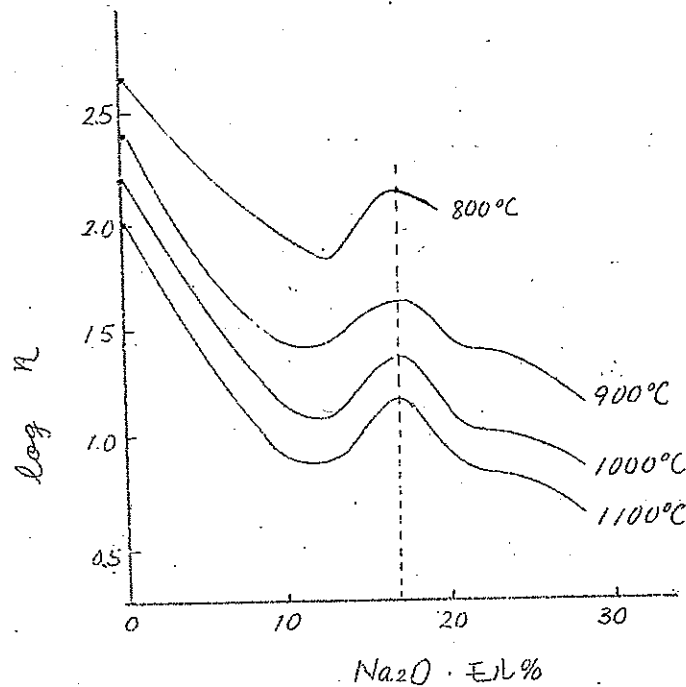
第4図 附着量と温度の関係

これらの附着量は白金球に適切な速度をつけるための天秤の荷重に対して無視出来ない量なので、白金球の見掛け密度を算出する際にこれらの量を考慮に入れて計算した。

測定結果

第2表、第5図および第6図に測定結果を示す。無水硼酸単味の融液の粘度はかなり高く、これに Na_2O が加わると次第に粘度は低下するが図から明らかなように粘度低下の様子は加えた Na_2O の量に対して簡単な関係はないように思われる。

第7図に粘度の対数と Na_2O モル分率との関係を示す。第7図では、 Na_2O 16モル%附近で曲線にピークを示している。



第7図 ソーダ硼酸塩融液の粘度-組成曲線

第2表 測定結果

B₂O₃

温度 °C	706	880	952	1030	1140
粘度 P	910	275	204	139	92.5

Na₂O·10 B₂O₃

温度 °C	808	850	894	983	1108
粘度 P	83.0	53.8	26.2	15.5	9.5

Na₂O·7 B₂O₃

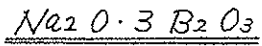
温度 °C	794	890	924	983	1064
粘度 P	69.3	32.1	22.5	14.5	8.3

Na₂O·5 B₂O₃

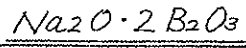
温度 °C	770	843	894	945	1024	1120
粘度 P	223	77.0	35.1	26.2	10.2	9.3

Na₂O·4 B₂O₃

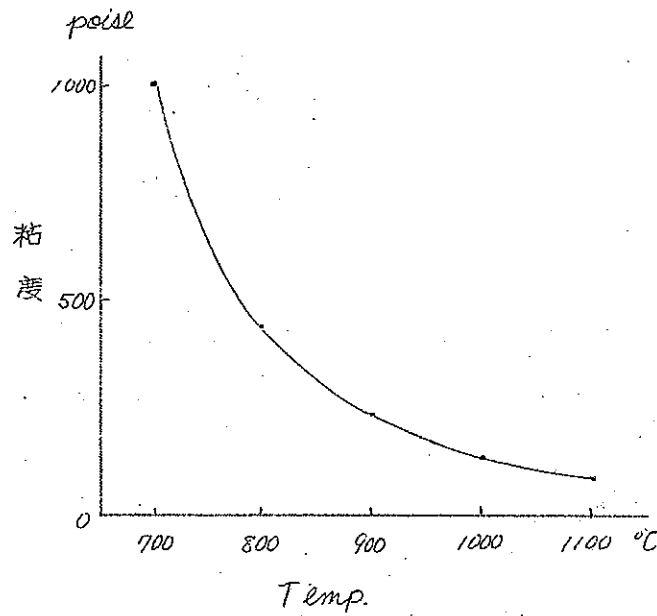
温度 °C	769	844	920	1024	1090
粘度 P	272	58.0	21.6	9.10	8.6



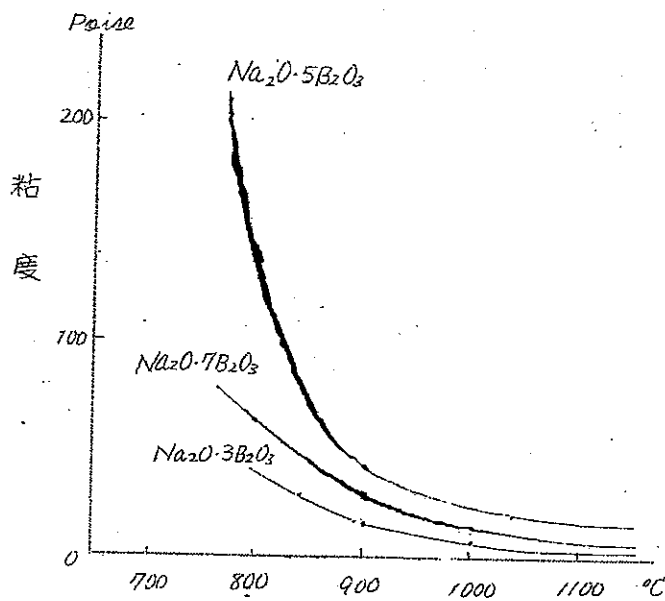
温度 °C	843	900	958	1077	
粘度 p	30.7	15.3	12.0	6.2	



温度 °C	744	818	945	1024	1090
粘度 p	176	41.3	10.1	4.1	3.1



第5図 B_2O_3 融液の粘度曲線



第6図 ソーダ硼酸塩融液の粘度曲線

考 察

B_2O_3 融液に Na_2O を加えた場合、 Na イオンが単に $B-O$ 結合を切断するにすぎないものとするれば $Na_2O-B_2O_3$ 系融液の粘度は Na_2O 濃度の増加とともに次第に低下する傾向を示すはずである。しかしほぼ $Na_2O \cdot 5B_2O_3$ の組成付近で粘度が高くなることは融液中で既に何らかの構造が形成されているものと予想され、このことは硼酸塩融液を冷却固化して得られる硼酸塩ガラスに特有の硼酸異常現象とも関連性があると思われる。

むすび

$10^1 \sim 10^3$ poise の粘性に対してかなりの信頼度を示す白金球引上法による粘度測定装置を用いて、約 $800 \sim 1100^\circ\text{C}$ の温度範囲での硼酸塩融液の粘度を測定し、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$ 附近の組成の所で粘度-組成関係に極大値の生ずることを見出した。

参考文献

- 1) W. Hämlein, K. Endell :
Glastech. Ber., 14, 89, 1936
- 2) E. Preston :
J. Soc. Glass Tech., 22, 45~81, 1938
- 3) R. Ladenburg :
Ann. Physik, 22, 287, 1927 ;
23, 447, 1928
- 4) W. Francis : Physics, 4, 463~6, 1933

2. 溶融塩と金属の平衡

大阪大学工学部 田村英雄

序 論

溶融塩電解における析出金属と溶融塩浴、あるいは金属を溶融する場合のフラックスとその金属などについては、その溶融状態において金属と塩との間に平衡が成り立つことが考えられる。

このことに関してはずでに D. Hewskyy および K. Jellinek¹⁾、E. Hegmann²⁾ その他多くの人の研究が報告されている。

本研究は浴と金属との間における置換平衡を測定し、これにより溶融塩の状態を推定し、さらに浴組成の送定の一資料を作る目的で行ったものである。

実験は Pb および Cd とそれらの塩化物について測定したものである。

実 験

(I) $CdCl_2 + PbCl_2$ 混合塩に Pb を添加した場合

(1) 原料試薬

(A) $PbCl_2$: $Pb(NO_3)_2$ を原料とし、これを $PbCl_2$ としたものを水に懸濁して H_2S により PbS とする。この PbS を再び HNO_3 に溶かし再結晶により精製し、最後に硝酸溶液より HCl にて $PbCl_2$ を沈澱する。この $PbCl_2$ を 0.006 N の HCl 溶液にて再結晶させ、さらに乾燥 HCl 気流中にて溶融して無水塩化物とした。

(B) $CdCl_2$: $Cd(NO_3)_2$ を原料とし、その水溶液に Na_2CO_3 を加えて $CdCO_3$ を沈澱分離し、これを焙燃して CdO をつくる。この CdO を HCl に溶解し、一度 CdS として沈澱させた後、再び HCl に溶解し、 S を分離して濃縮、 $CdCl_2$ を結晶させる。

脱水は $PbCl_2$ と同様に行った。

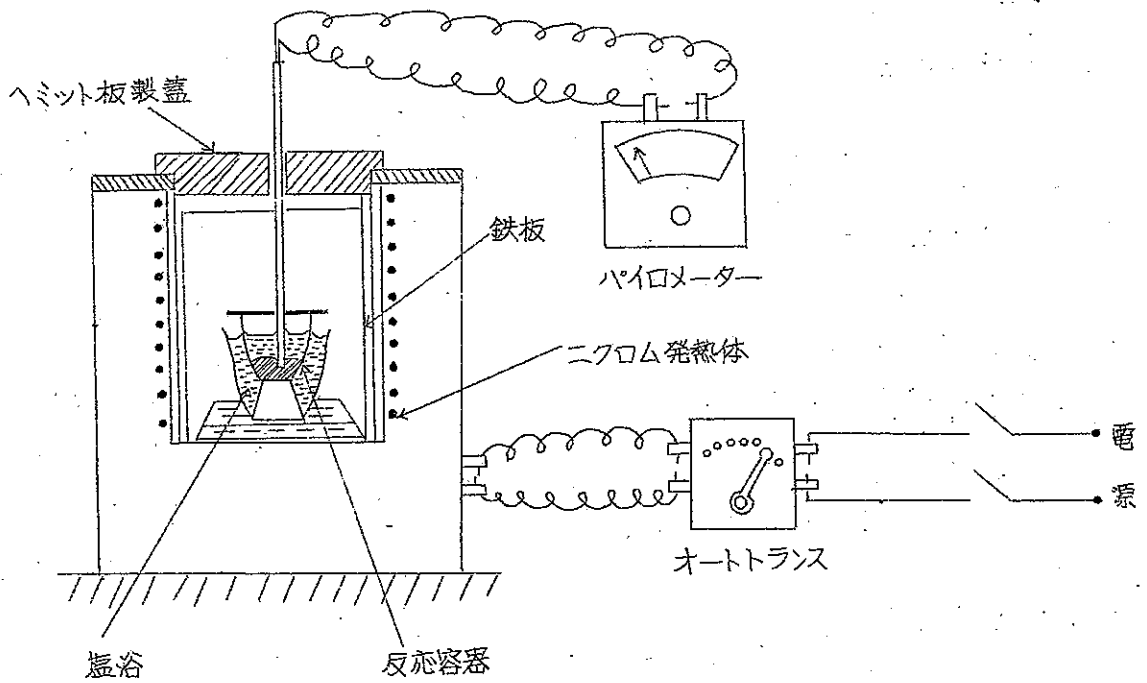
(C) Pb : 電解鉛をそのまま使用した。
これらの分析値は第1表の通りである。

第1表 原料の純度

	$PbCl_2$	$CdCl_2$	Pb
%	99.78	99.48	99.80

(2) 実験装置および操作

装置は第1図の如きものを用いた。



第1図 実験装置

実験操作： $PbCl_2$ および $CdCl_2$ の両塩を規定のモル比に混合したものを、反応容器の磁製ルツボに入れ、これを $NaCl : KCl = 5 : 5$ の塩浴中に浸す。しかる後規定の実験温度にまで上昇せしめ、温度範囲は $\pm 1\%$ 内に一定に保持する。定常となった後他に予め秤取しておいた鉛を反応容器内に投入し、温度計にてよく攪拌する。

温度は一度降下するので、これを規定の温度に調節し、上記の温度範囲にて時々攪拌しつつ、平衡成立に十分な時間を保持する。

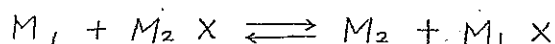
反応終了後はルツボを炉より取り出し、広い銅板製の皿にすみやかに流し出して急冷する。（銅皿は外面を流水にて冷却し、塩と金属の冷却速度を大きくしてある。）

冷後塩と金属の各相を分離し、金属は一度温水にて表面に附着している塩を抽出分離する。この金属と塩を別々に分析して各々の組成を求める。

(3) 結果の計算法

いまこの溶融物が *G. N. Lewis* のいう理想溶液であるならば、それは完全に *Raoult* の法則に従う筈である。従ってその場合は各物質の活量 a はモル分率 N とおき替えることが出来る。

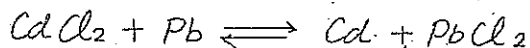
そこで質量作用の法則により、



なる反応における平衡恒数 K は次の如くなる。

$$K = \frac{a_{M_1} \cdot a_{M_2 X}}{a_{M_2} \cdot a_{M_1 X}} = \frac{N_{M_1} \cdot N_{M_2 X}}{N_{M_2} \cdot N_{M_1 X}}$$

即ち、 K は分律の商によって確立されることになる。そこでいま、本実験の反応を次の如く考えれば、



平衡恒数 K は、
$$K = \frac{N_{Pb} \cdot N_{CdCl_2}}{N_{Cd} \cdot N_{PbCl_2}}$$

となる。

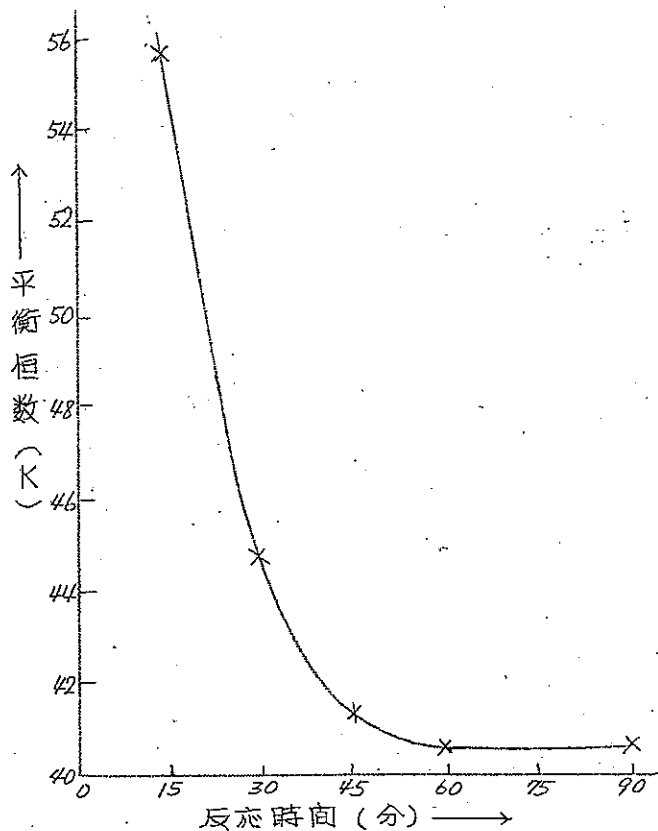
従って反応後の両相の分析によって求められた値を、モル分率またはアトム百分率として算出し、上記に代入して計算することにより平衡恒数を検討することが出来る。

(4) 実験結果

本実験ではその反応温度を 600°C とした。

(a) 反応時間の測定

平衡の成立するのに十分な反応時間を求めるために、 $PbCl_2 : CdCl_2 = 50 : 50$ (モル%比) なる組成の混合塩約 20 g をとり、これに添加する Pb 量を 10 g として、反応時間を変えて測定した。その結果を第 1 表および第 2 図に示す。



第 1 表 平衡成立のための反応時間

実験番号	反応前の組成 (mole %)		反応時間 (min.)	塩				相		金		平衡恒数 K		
	PbCl ₂	CdCl ₂		PbCl ₂ (g)	CdCl ₂ (g)	mol %	atom %	供給試料 (g)	Pb (g)	Cd (g)	Pb		Cd	
1	50	50	15	1.3402	0.5315	50.1	49.9	0.8090	0.8092	0.8019	0.0078	98.3	1.8	55.8
2	"	"	30	0.6642	0.2403	50.3	49.7	0.3703	1.4956	1.4838	0.0149	98.1	1.9	44.9
3	"	"	45	0.4925	0.1940	50.4	49.6	0.2997	1.2708	1.2521	0.0162	97.7	2.3	41.4
4	"	"	60	0.4897	0.1920	50.6	49.4	0.2982	0.9792	0.9678	0.0125	"	"	40.6
5	"	"	90	0.6042	0.2393	50.5	49.5	0.3710	1.1228	1.1109	0.0147	97.6	2.4	"

第 2 図 平衡成立の反応時間決定図

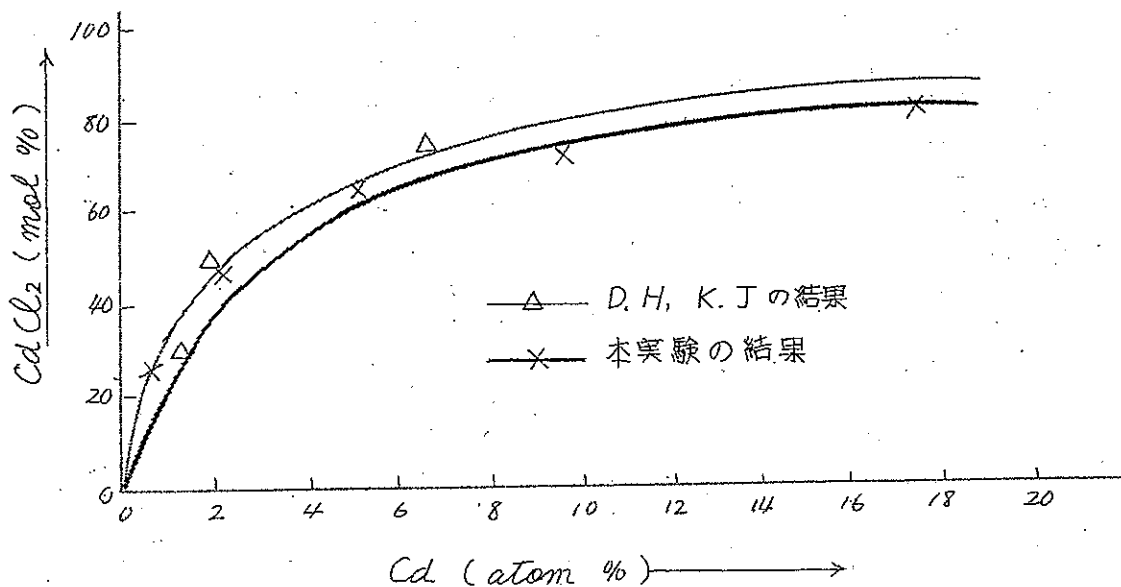
これより反応時間を60分と規定した。

(b) 各種組成についての結果

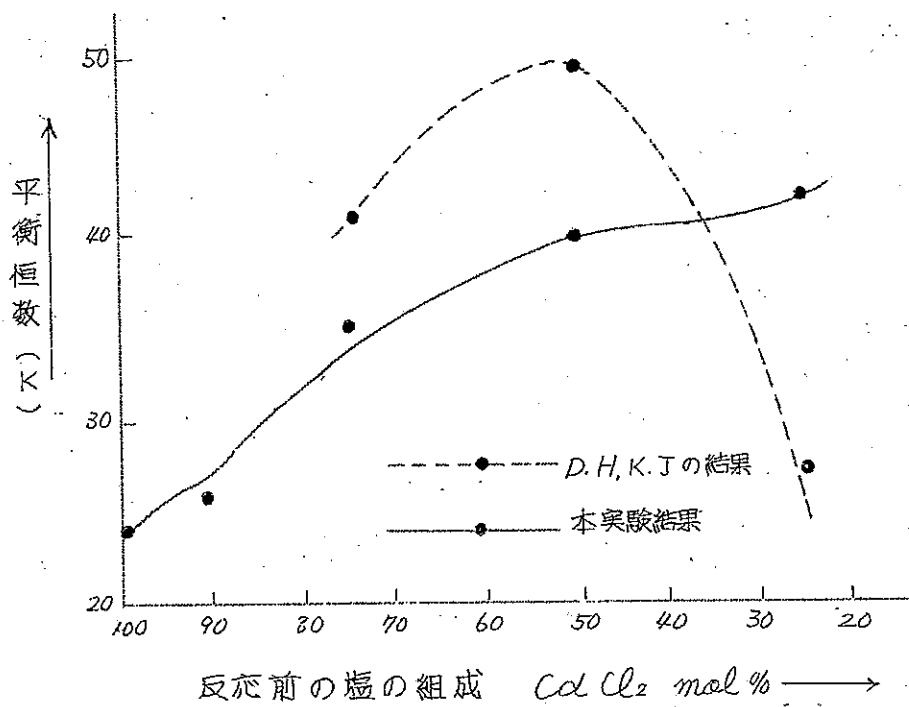
その結果は第2表および第3図、第4図の如くである。

第2表 実験結果

実験番号	原料の組成 (mol%)		塩			相			金 屈 相				平衡 恒数 K
	PbCl ₂	CaCl ₂	PbCl ₂ (g)	CaCl ₂ (g)	mol %		添加材料 (g)	Pb (g)	Cd (g)	atom %		平均	
					PbCl ₂	CaCl ₂				Pb	Cd		
(I) 金屈鉛 5g を用いた場合													
1	0	100	1.4545	0.3057	1.1408	15.0	85.0	2.7091	2.3872	0.3215	80.1	19.9	22.8
2	10	90	2.8392	0.9243	1.9172	24.1	75.9	2.3073	2.1681	0.1488	88.8	11.2	24.9
3	25	75	2.2755	0.9235	1.3801	30.6	69.4	1.7882	1.7282	0.0639	93.6	6.4	33.2
4	50	50	2.8571	1.7888	1.0883	52.0	48.0	1.1098	1.0920	0.0141	97.7	2.3	38.9
5	75	25	2.6254	2.1630	0.4634	75.5	24.5	2.0453	2.0426	0.0093	99.2	0.8	38.7
												平均	31.7
(II) Pb = 10g													
1	0	100	2.3752	0.5919	1.7833	16.6	83.4	1.1840	1.0534	0.1200	82.6	17.4	24.0
2	10	90	2.9855	1.0761	1.9218	27.0	73.0	1.3888	1.3095	0.0766	90.3	9.7	25.1
3	25	75	2.9641	1.3289	1.7058	34.0	66.0	2.2855	2.2190	0.0664	94.8	5.2	35.3
4	50	50	2.8365	1.7820	1.0736	52.3	47.7	2.0029	1.9686	0.0240	97.8	2.2	40.6
5	75	25	2.1010	1.7542	0.3467	76.9	23.1	2.6659	2.6550	0.0104	99.3	0.7	41.6
												平均	33.3
(III) Pb = 15g													
1	0	100	2.5005	0.6483	1.8532	18.7	81.3	0.8922	0.8236	0.0736	85.9	14.1	26.3
2	10	90	1.8308	0.6631	1.2081	26.6	73.4	1.8471	1.7519	0.0916	91.1	8.9	28.3
3	25	75	2.1084	0.9134	1.2354	32.8	67.2	2.0316	1.9665	0.0597	94.7	5.3	36.7
4	50	50	2.6798	1.6868	1.0064	52.5	47.5	1.8365	1.8105	0.0219	97.8	2.2	40.6
5	75	25	1.8729	1.5761	0.2968	77.8	22.2	2.4528	2.7385	0.0091	99.4	0.6	46.4
												平均	35.7



第3図 置換反応終了後の Cd-CdCl₂ 曲線



反応前の塩の組成 CdCl₂ mol %

第4図 平衡定数と塩の組成

{II} $CdCl_2 + PbCl_2$ に Cd を添加した場合

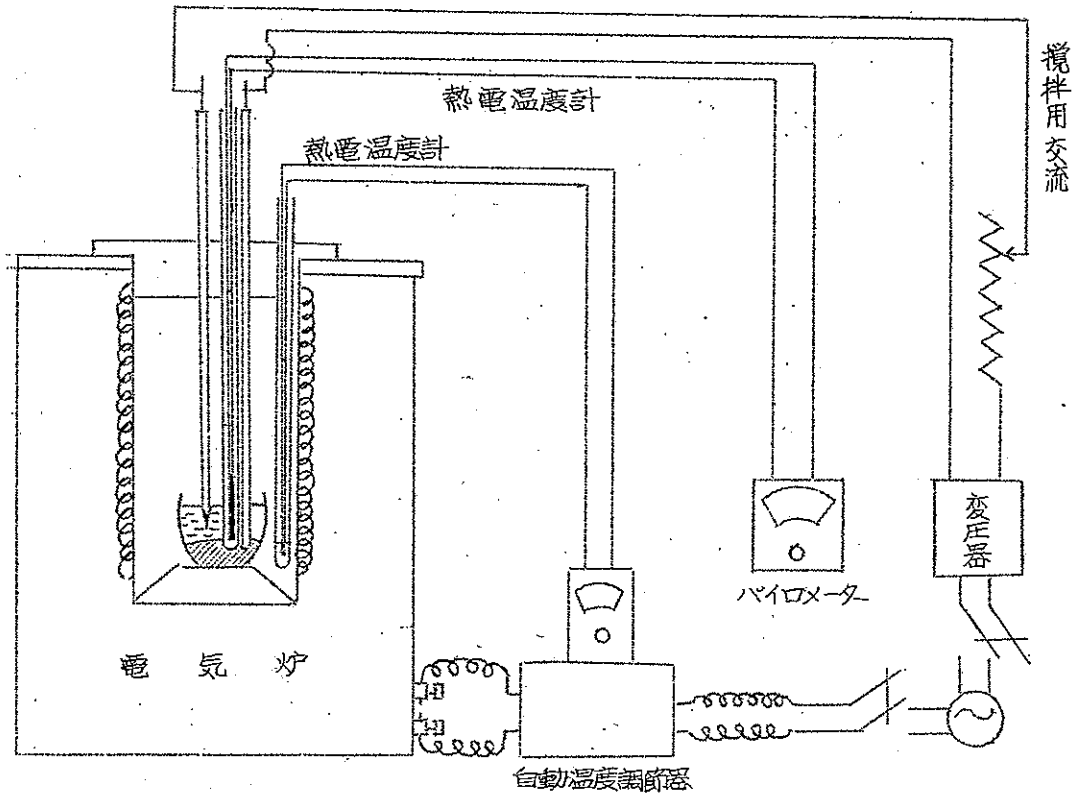
前記の結果を確認するために、つぎには Pb の代りに Cd を添加して同様の測定を行った。ただしこの実験では温度計による手動攪拌と、微小交流を塩と金属の間に流すことによって電気的に攪拌をする方法の両者を比較した。

原料は (I) の場合と同様のものを使用した。

(1) 実験装置および操作

手動攪拌の場合は (I) と同一の装置および操作によった。

交流攪拌では第5図の如き装置を使用した。



第5図 交流攪拌の場合の装置

この場合は準備および後処理は同様であるが、反応の際溶融塩に金属 Cd を添加した後、注意して攪拌用交流電源の二極を図の如く塩および金属の部分へ、相互をなるべく離して挿入する。かくして規定の温度に達して定常化してから両極へ $0.5 \sim 1.0$ volt, $500 \sim 800$ mA の交流を流し、規定時間反応させた。

(2) 実験結果

反応温度は前と同様に $600^\circ C$ とした。

(a) 手動攪拌の場合

第3表の1~4の実験より反応時間を60分と決定し、測定した結果は5~8の如くである。

第3表 手動攪拌による実験結果

実験番号	反応時間の組成 (mol%)		塩				相				金 属 相		K = $\frac{Pb \cdot CdCl_2}{Cd \cdot PbCl_2}$	
	PbCl ₂	CdCl ₂	合計 (g)	PbCl ₂ (g)	CdCl ₂ (g)	PbCl ₂	CdCl ₂	mol %	分析 (g)	Pb (g)	Cd (g)	atom %		原子比
1	100	0	1	0.5119	0.3203	51.31	48.69	48.69	5	4.9316	0.0785	97.15	2.85	32.3
2	"	"	2	1.2365	0.8862	47.90	52.10	52.10	5	5.0590	0.0740	97.37	2.63	40.3
3	"	"	2	1.2485	0.8948	47.90	52.10	52.10	1	0.8358	0.0108	97.68	2.32	45.8
4	"	"	2	1.2562	0.9132	47.55	52.45	52.45	3	2.6558	0.0350	97.63	2.37	45.4
5	90	10	2	0.9208	1.2391	31.93	68.07	68.07	2	2.1708	0.0566	95.45	4.55	44.7
6	75	25	2	0.6571	1.4539	22.95	77.05	77.05	2	2.3633	0.0963	93.01	6.99	44.7
7	50	50	2	0.5476	1.9853	15.38	84.62	84.62	2	1.9906	0.1465	88.06	11.94	40.6
8	25	75	2	0.2780	1.9121	8.75	91.25	91.25	2	0.8770	0.1458	76.55	23.45	34.0*

(c) 交流攪拌の場合

同様に第4表9~12の実験により反応時間を測定した結果、15分以内ですでに平衡が成立することを認め、以後の反応時間を15分として13~16の測定を行った。

(III) 結果の検討

以上の結果を図示したものが第6図である。

図で①②の曲線は手動攪拌の場合で、前者はPbを、後者はCdを添加した場合の平衡恒数Kを示し、②は交流攪拌の場合である。

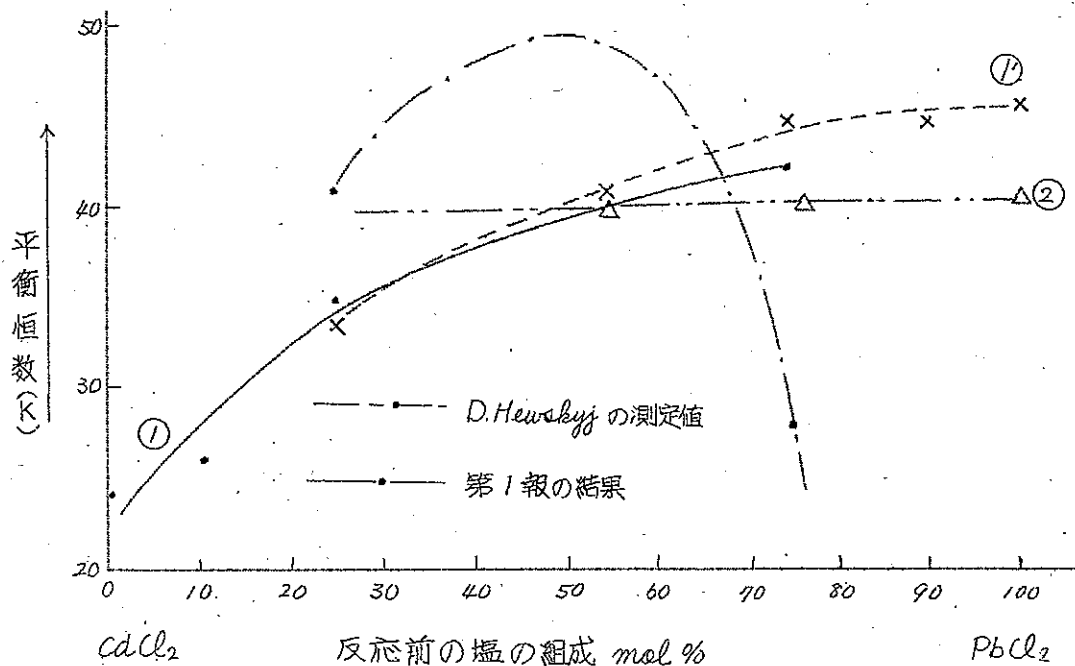
①および②は大体近似せる値を示すが、塩の組成の変化によるKの変化が相当大きくなっている。しかしながら②では塩の組成に関係なく、ほぼ一定の値を示す。

この結果より一定
 $Pb + CdCl_2 \rightleftharpoons Cd + PbCl_2$
 なる平衡の600°Cにおける平衡恒数はK=40となり、この反応の溶融系における各成分の形は上式のごとく考えることが妥当であろうと推定できる。

以上

第4表 交流攪拌による実験結果

実験番号	反応前の塩の組成 (mol%)		塩				相				金				平衡		K = $\frac{Pb \cdot CdCl_2}{Cd \cdot PbCl_2}$
	PbCl ₂	CdCl ₂	時間 (分)	PbCl ₂ (g)	CdCl ₂ (g)	PbCl ₂ (mol%)	CdCl ₂ (mol%)	時間 (分)	Pb (g)	Cd (g)	Pb (atom%)	Cd (atom%)	Pb (g)	Cd (g)	Pb (atom%)	Cd (atom%)	
9	100	0	2	0.7746	1.3312	27.72	72.28	3	2.8335	1.1855	89.23	11.77	19.6	19.6	89.23	11.77	19.6
10	"	"	"	0.6350	1.1962	25.92	74.08	"	3.9819	0.1174	93.44	6.56	40.7	40.7	93.44	6.56	40.7
11	"	"	"	0.7066	1.3387	25.88	74.12	4	4.2780	0.1600	93.55	6.45	41.5	41.5	93.55	6.45	41.5
12	"	"	"	0.7620	1.3912	26.52	73.48	5	5.4826	0.2013	93.66	6.34	40.9	40.9	93.66	6.34	40.9
13	90	10	15	0.4436	1.9981	12.89	87.11	2.3	2.2552	0.2054	85.63	14.37	40.3	40.3	85.63	14.37	40.3
14	95	5	"	0.4164	2.0301	11.99	88.01	"	2.1016	0.2091	84.50	15.50	40.0	40.0	84.50	15.50	40.0
15	50	50	"	0.3256	2.0237	9.59	90.41	"	2.0867	0.2690	80.80	19.20	39.8	39.8	80.80	19.20	39.8
16	25	75	"	0.2522	2.5615	6.10	93.90	"	1.8062	0.3819	71.85	28.05	39.5	39.5	71.85	28.05	39.5



第6図 K値曲線

参考文献

- 1) D. Hewskyj & K. Jellinek; *Z. Elektrochem and phys. Chem.*, 39, 444 (1933)
- 2) E. Heymann; *J. phys. Chem.*, 47, 473 (1943)

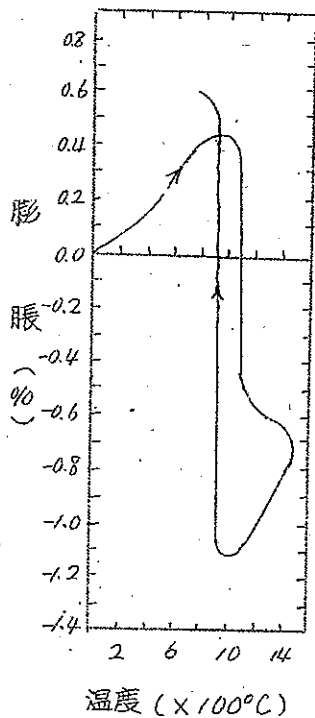
3. ジルコニア系耐火物について

京都工芸繊維大学 ○上井 勲
中沢 泰朗

ジルコニアは 2600°C の高い融点を持ち、高温においても揮発性である。熱伝導度も低く熱膨張も比較的少い。特に高温において、ガラス、スラグ、薬品、蒸気等に対する抵抗が絶大であると称されている。

ジルコニアを耐火物として使用するに当り、大きい障害は 1000°C 附近

において単斜 \rightleftharpoons 正方の結晶転移があり、この際大きい容積変化があつて耐火物としての利用を阻んで来た。



ジルコニアの熱膨脹収縮

1945年以後、ジルコニアに他の酸化物を少量添加することにより安定な等軸晶系に移行させる研究が行われてきた。

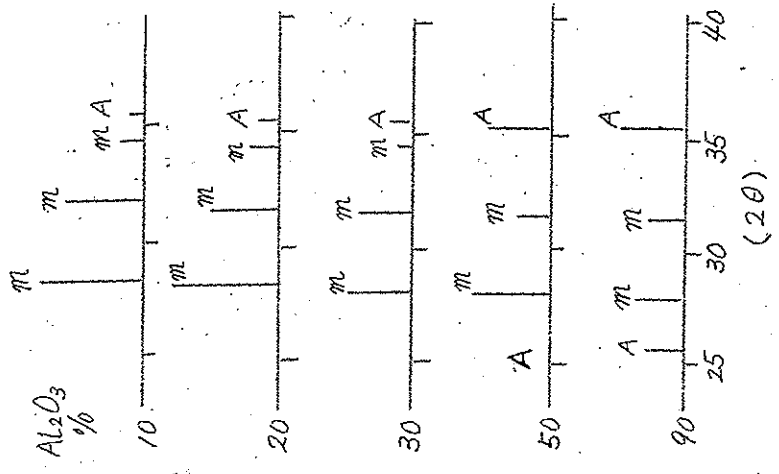
私産も2~3年前にこの事をしらべ、CaO 10%以上またはMgO 8%以上を添加し高温焼成または電気溶融することにより安定ジルコニアを得ることを確めた。

ジルコニアに他の成分を配合した化合物、複合物の耐火物は耐火度においてはある程度の低下は免れないが、それでも従来の耐火物より高く、耐火物としての物理的、化学的、熱的性質がはるかに優れたもの、特異な性質を持ったものが期待される。私産はこの目的で

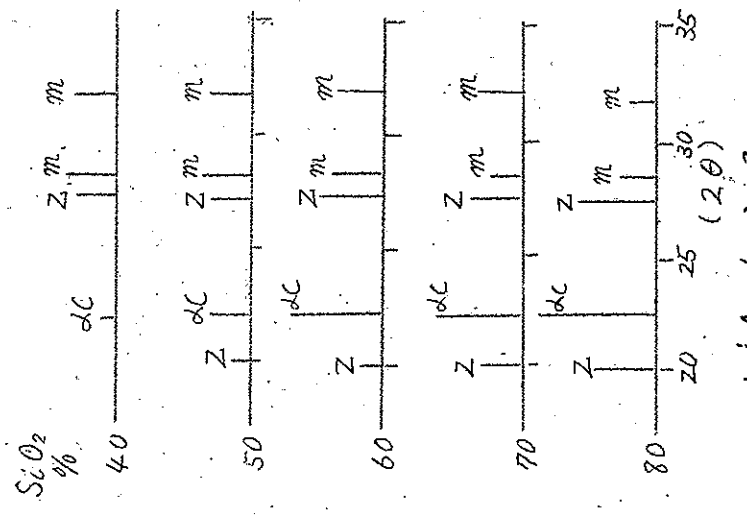
ジルコニアを含む2成分系、3成分系について基礎的性質をしらべ、新耐火物を得ようとしている。

現在までに取上げたものは、 $ZrO_2 - Al_2O_3$, $ZrO_2 - SiO_2$, $ZrO_2 - MgO$, $ZrO_2 - CaO$, $ZrO_2 - Cr_2O_3$, $ZrO_2 - TiO_2$, $ZrO_2 - BaO$ 等の2成分系と $ZrO_2 - Al_2O_3 - SiO_2$, $ZrO_2 - MgO - SiO_2$, $ZrO_2 - Al_2O_3 - MgO$, $ZrO_2 - Al_2O_3 - ThO_2$, $ZrO_2 - Al_2O_3 - CeO_2$ の3成分系のものであるが、今回は主としてこれらの鉱物組成と安定化について報告する。

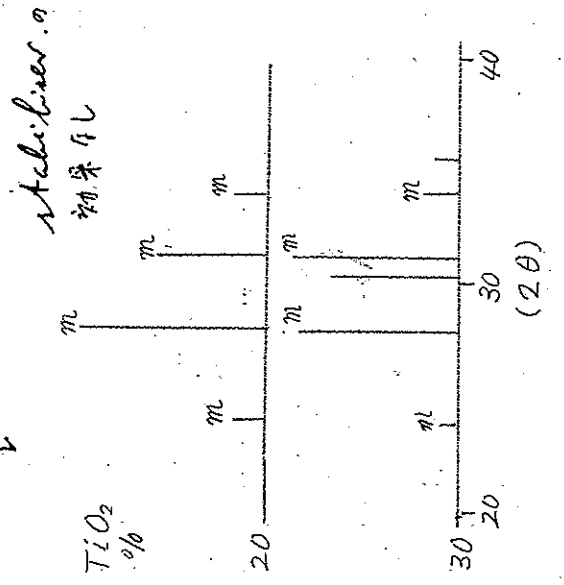
ZrO₂-Al₂O₃ 系



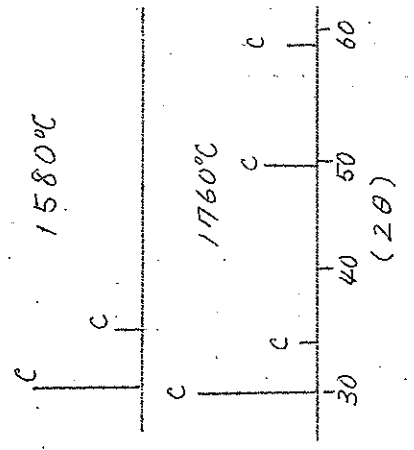
ZrO₂-SiO₂ 系



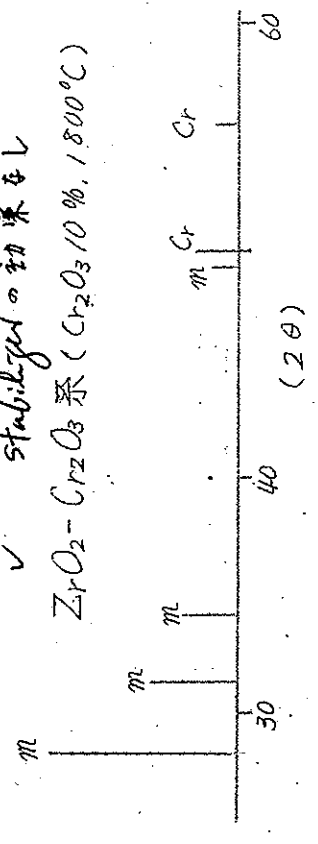
ZrO₂-TiO₂ 系



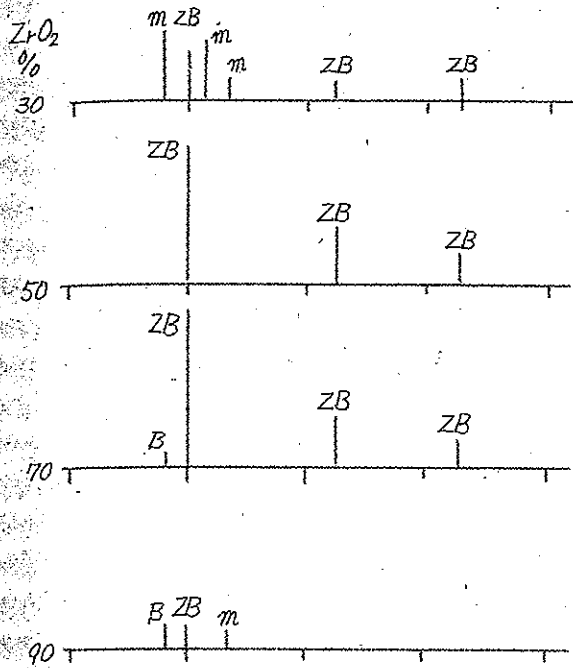
ZrO₂-CaO 系 (CaO 10%)



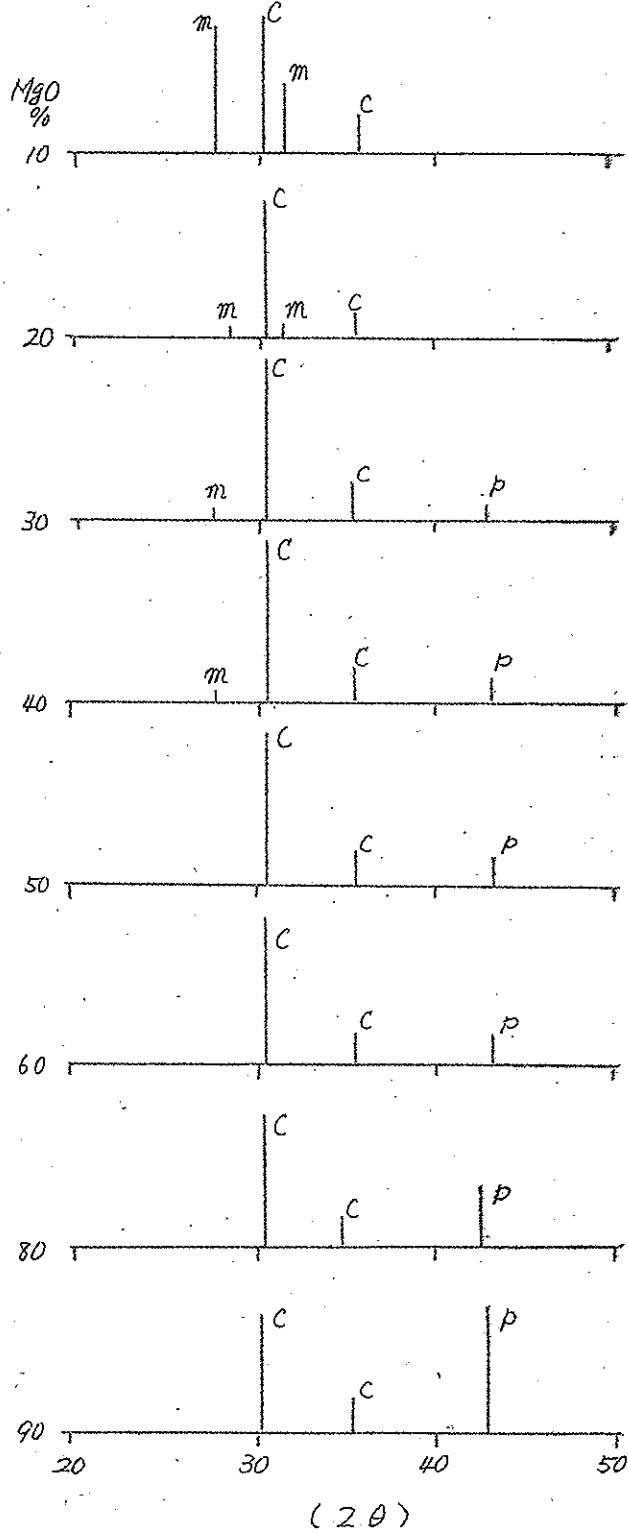
ZrO₂-Cr₂O₃ 系 (Cr₂O₃ 10%, 1800°C)



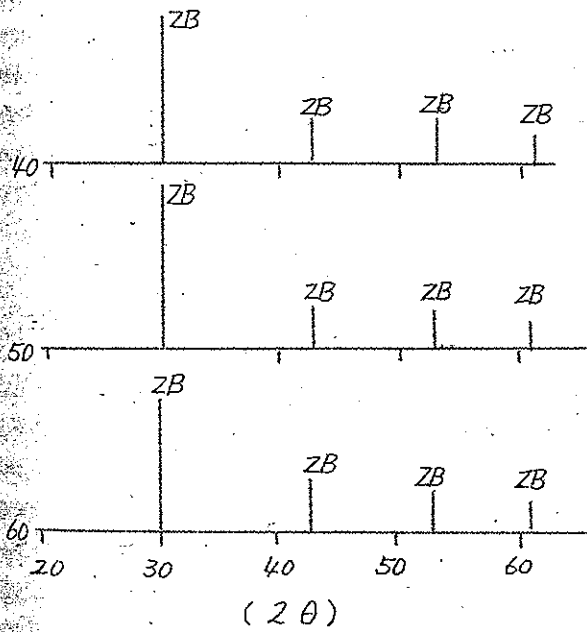
ZrO₂-BaO系 1650°C



ZrO₂-MgO系

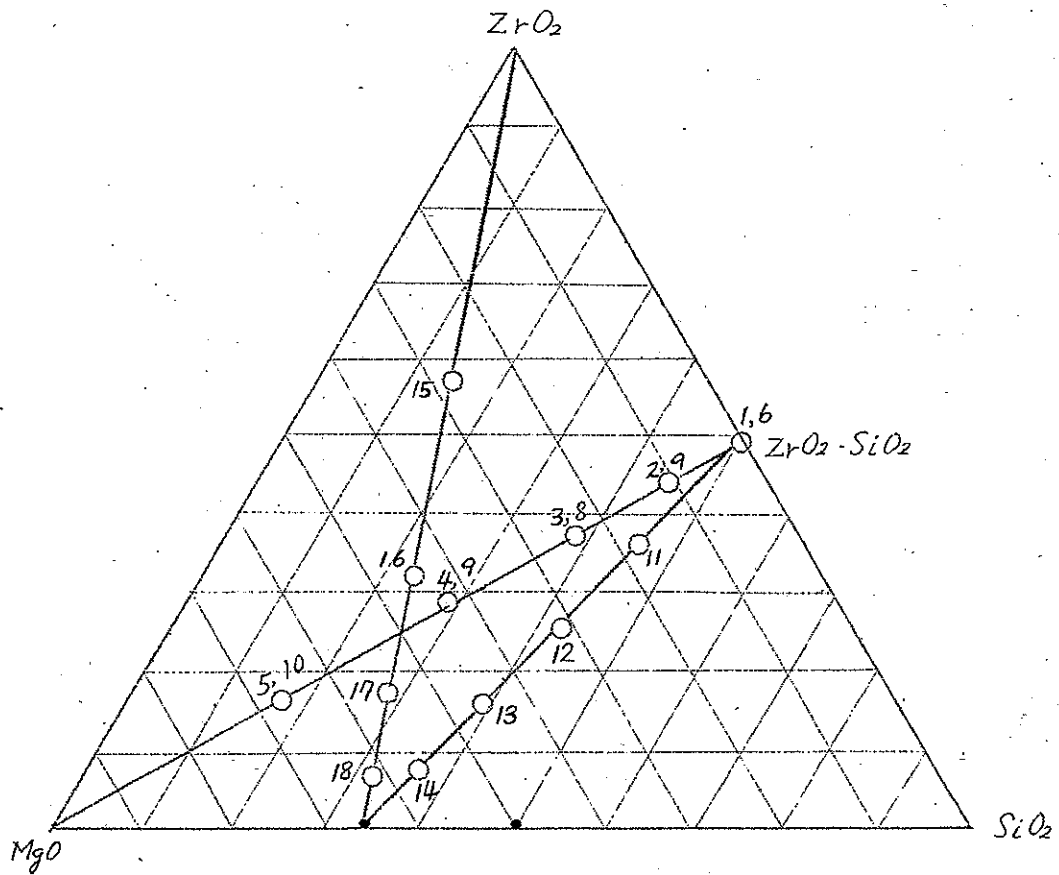


ZrO₂-BaO系 1700°C



m --- monoclinic ZrO₂
 ZB --- barium zirconate
 B --- BaO

p --- periclase



$2MgO SiO_2 \quad MgO SiO_2$

O	M	S	O	M	S	O	M	S
1	0	50'	7	11	45	13	46	39
2	11	45'	8	25	38	14	57	36
3	25	38'	9	43	29	15	29	14
4	43	29'	10	67	17	16	45	22
5	67	17'	11	18	46	17	55	27
6	0	50	12	33	42	18	62	31

M-----MgO

S-----SiO₂

m-----monoclinic ZrO₂

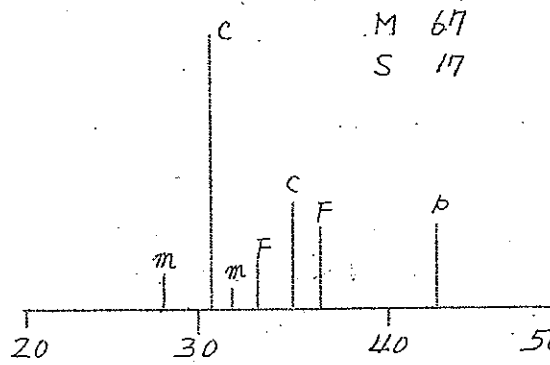
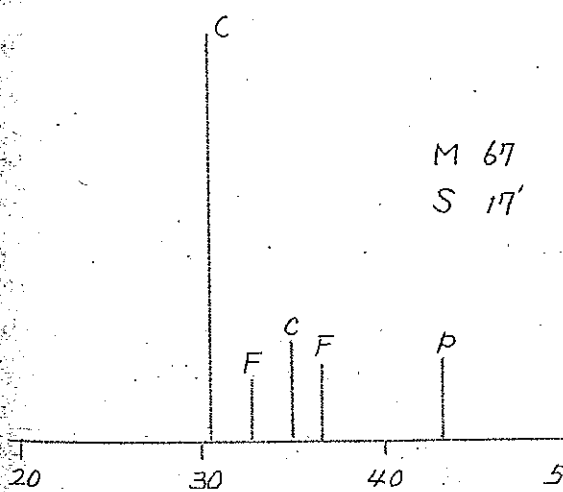
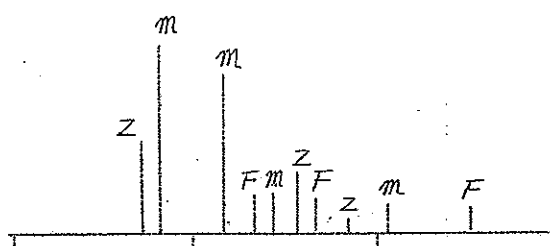
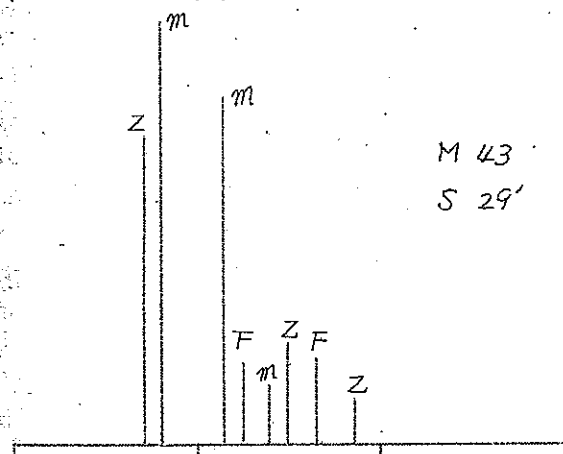
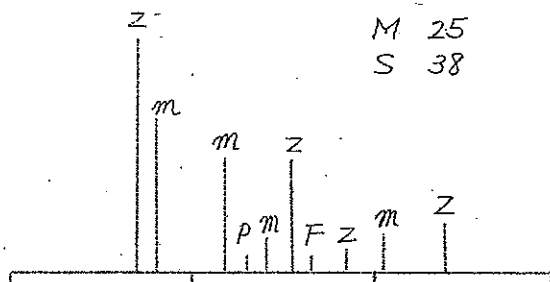
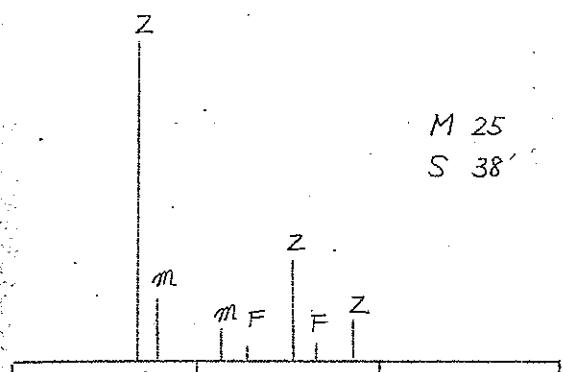
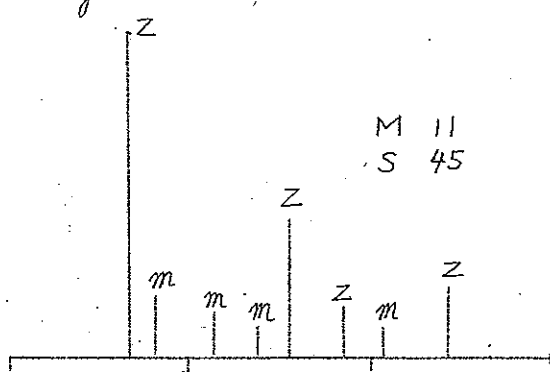
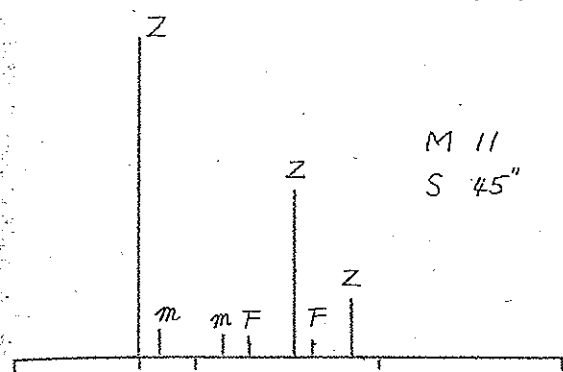
Z-----zircon

C-----cubic ZrO₂

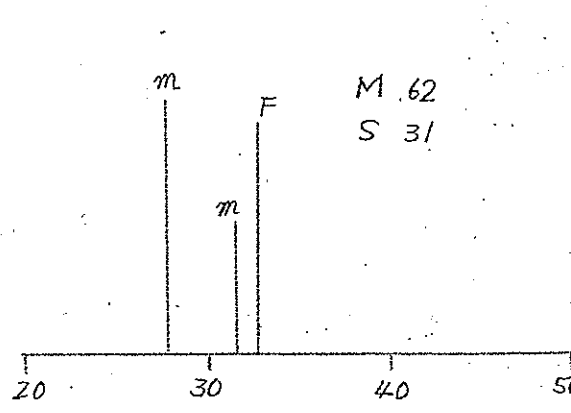
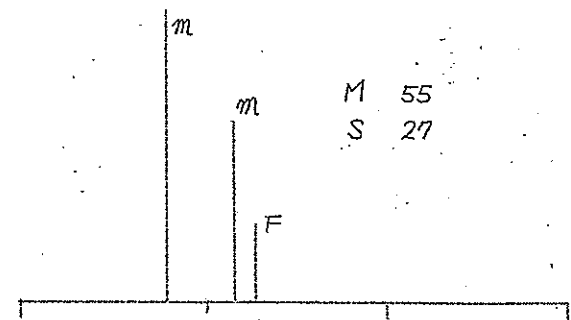
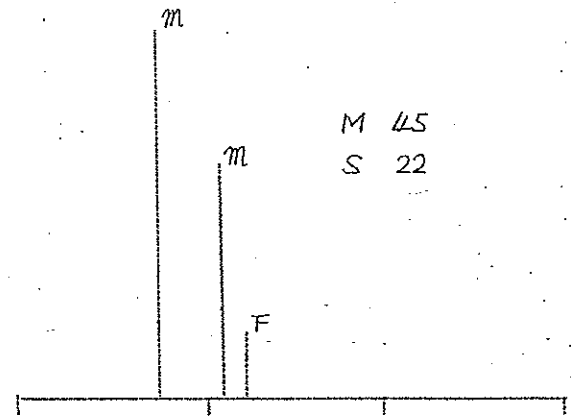
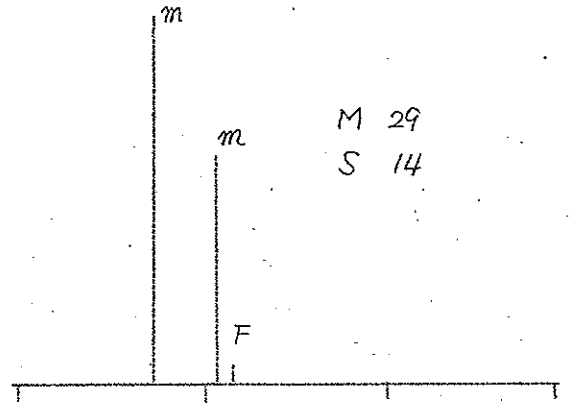
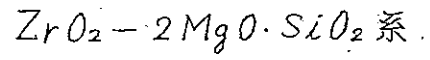
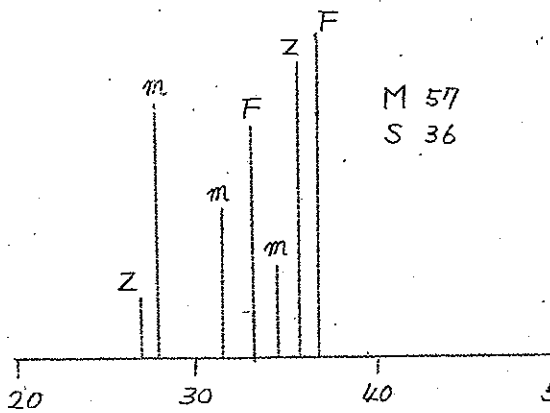
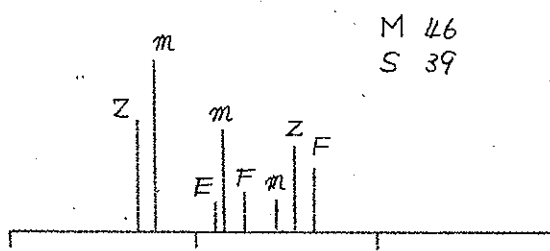
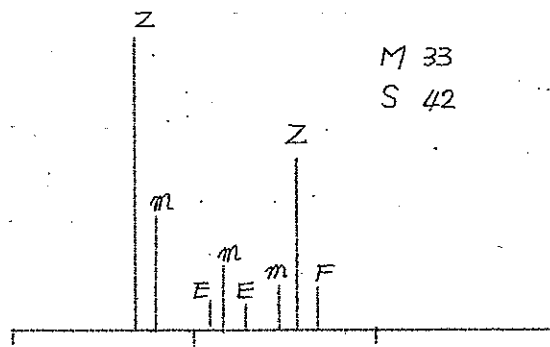
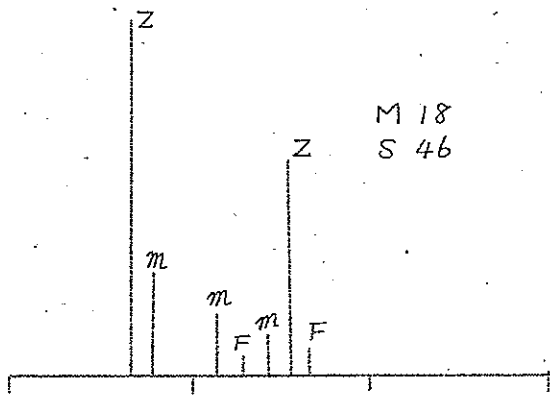
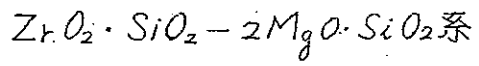
F-----forsterite

P-----periclase

ZrO₂SiO₂-MgO 系



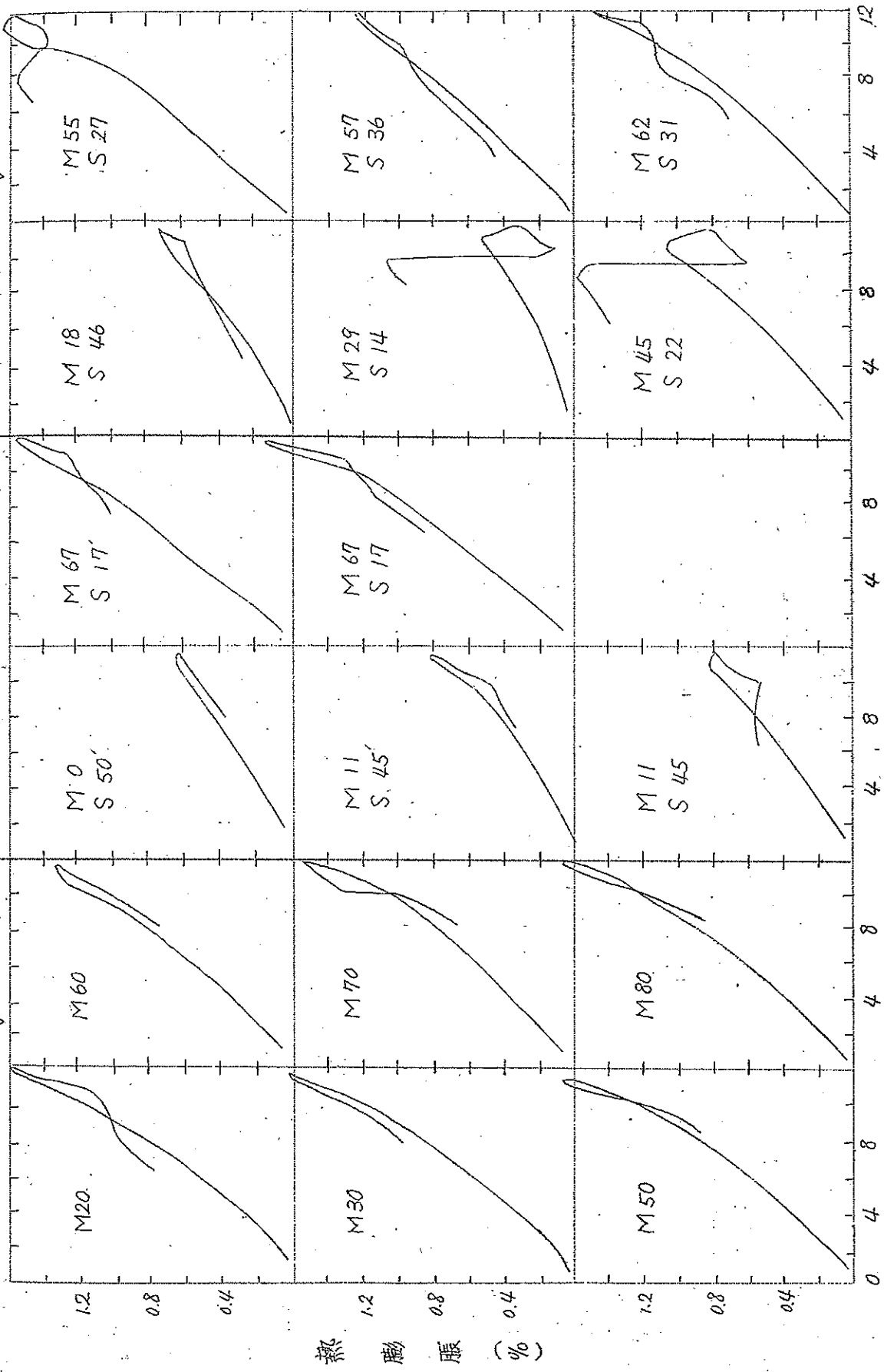
20 30 40 50 20 30 40 50
(2 θ)



20 30 40 50 20 30 40 50

(2 θ)

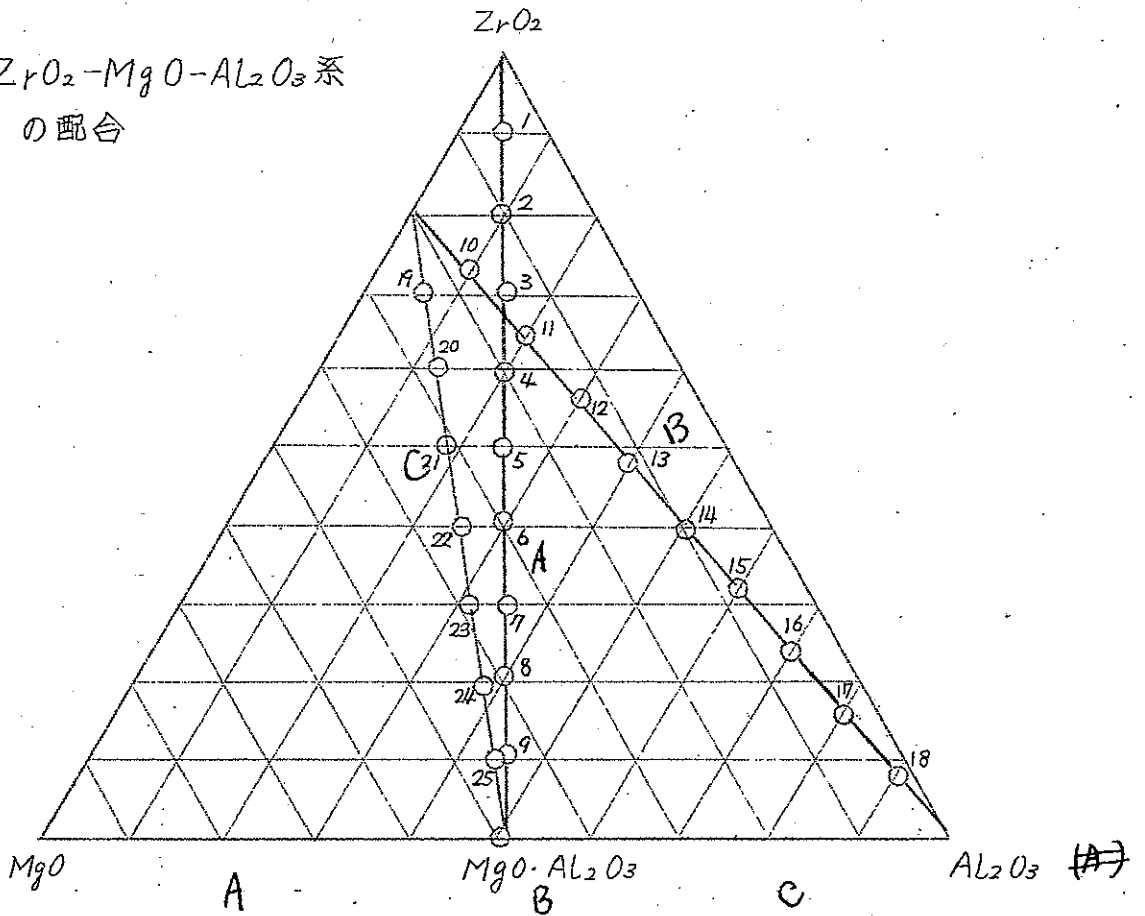
$ZrO_2 - MgO$ 系 $ZrO_2 : SiO_2 - MgO$ 系 $ZrO_2 SiO_2 - 2MgO SiO_2$ 系



熱膨脹 (%)

溫度 (x100°C)

ZrO₂-MgO-AL₂O₃系
の配合

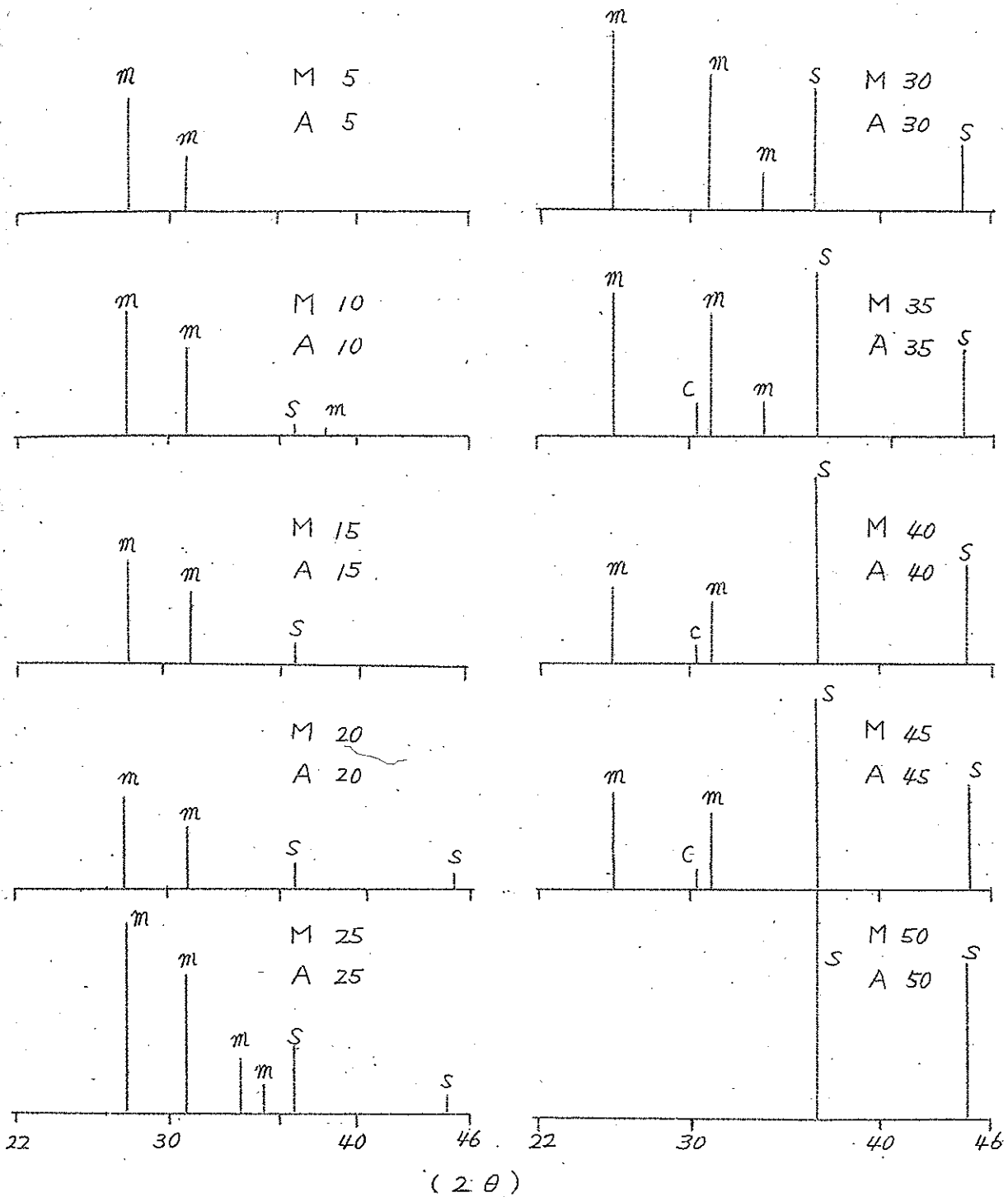


○	M	A	○	M	A	○	M	A
1	5	5	10	18	10	19	24	6
2	10	10	11	16	20	20	28	12
3	15	15	12	14	30	21	31	19
4	20	20	13	12	40	22	35	25
5	25	25	14	10	50	23	39	31
6	30	30	15	8	60	24	43	37
7	35	35	16	6	70	25	46	44
8	40	40	17	4	80			
9	45	45	18	2	90			

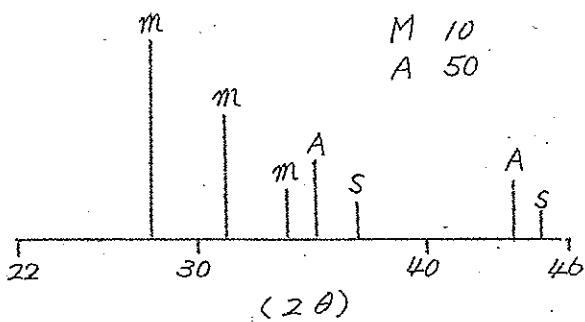
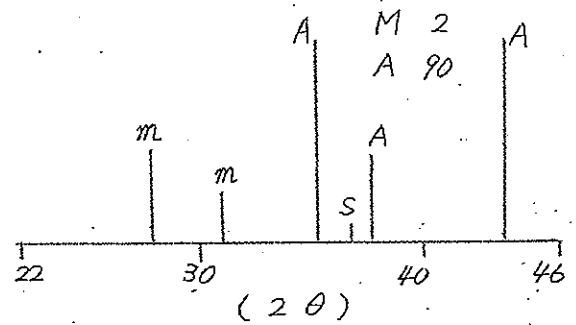
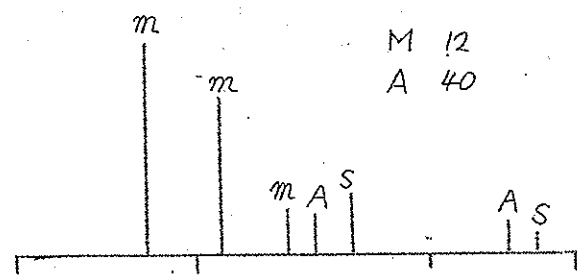
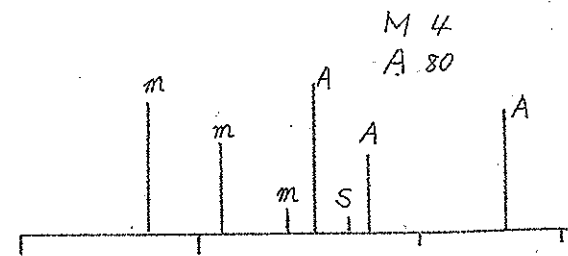
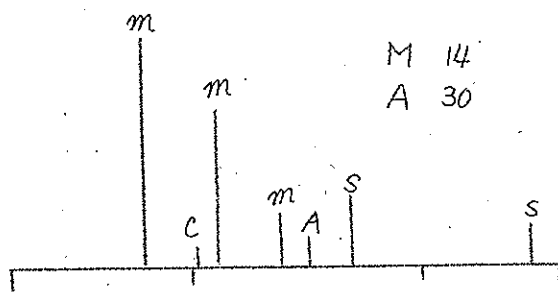
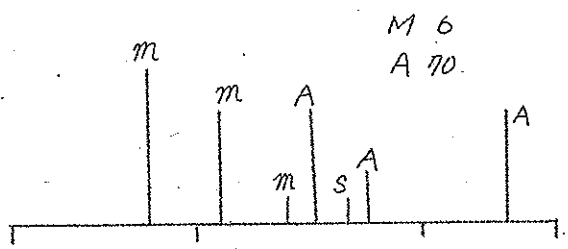
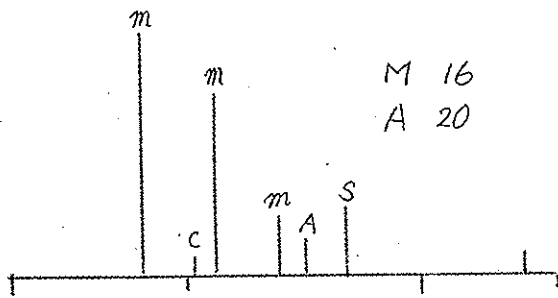
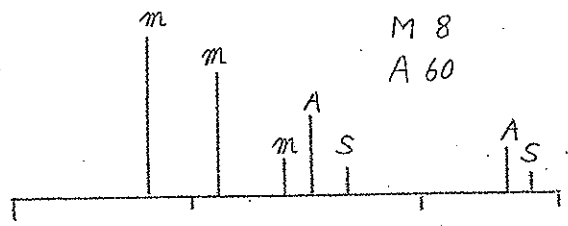
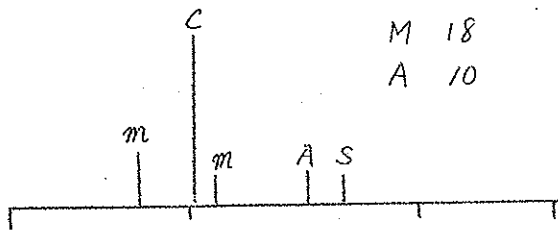
M---- MgO

A---- AL₂O₃

ZrO₂ - Al₂O₃ · MgO 系



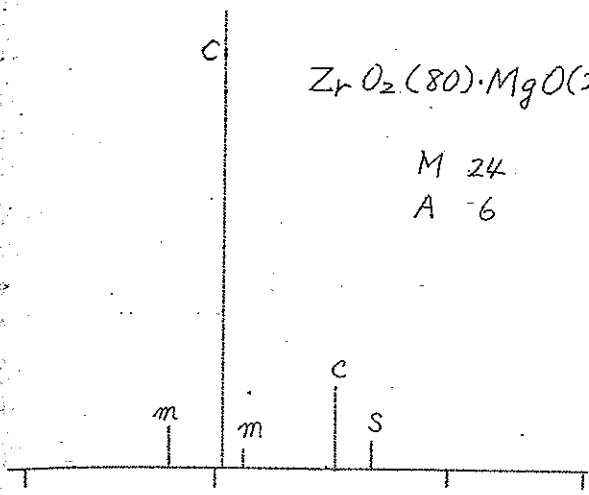
ZrO₂ (80) · MgO (20) - Al₂O₃ 系



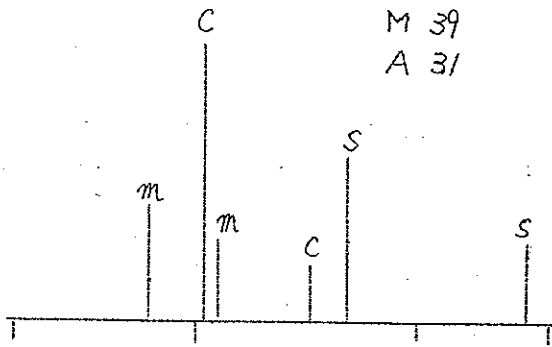
m---- monoclinic ZrO₂
 C---- cubic ZrO₂
 A---- corundum
 S---- spinel

ZrO₂(80)·MgO(20) - MgO·Al₂O₃ 系

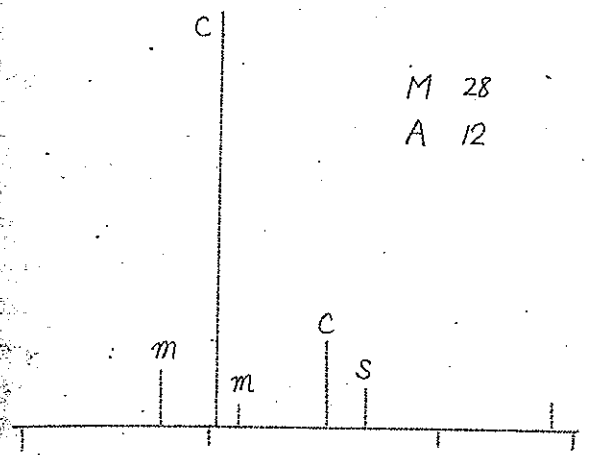
M 24
A -6



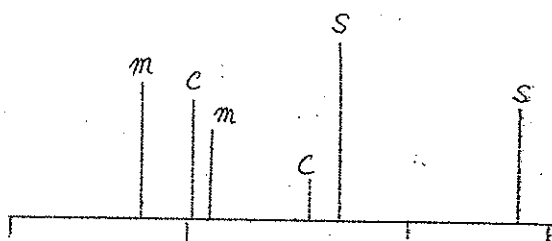
M 39
A 31



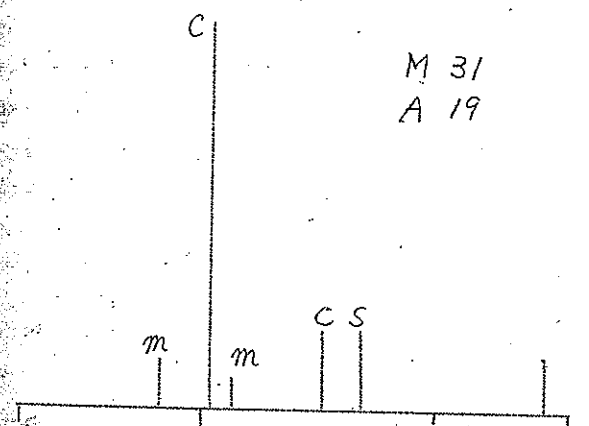
M 28
A 12



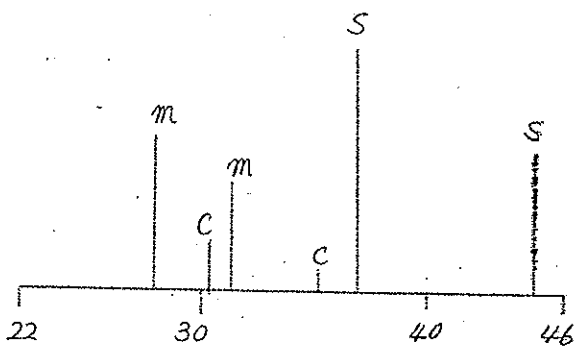
M 43
A 37



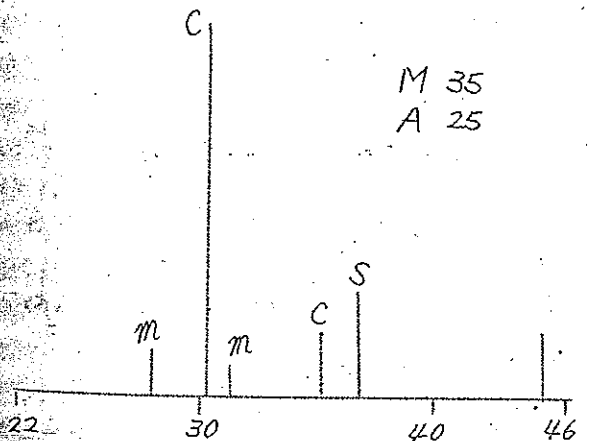
M 31
A 19



M 46
A 44



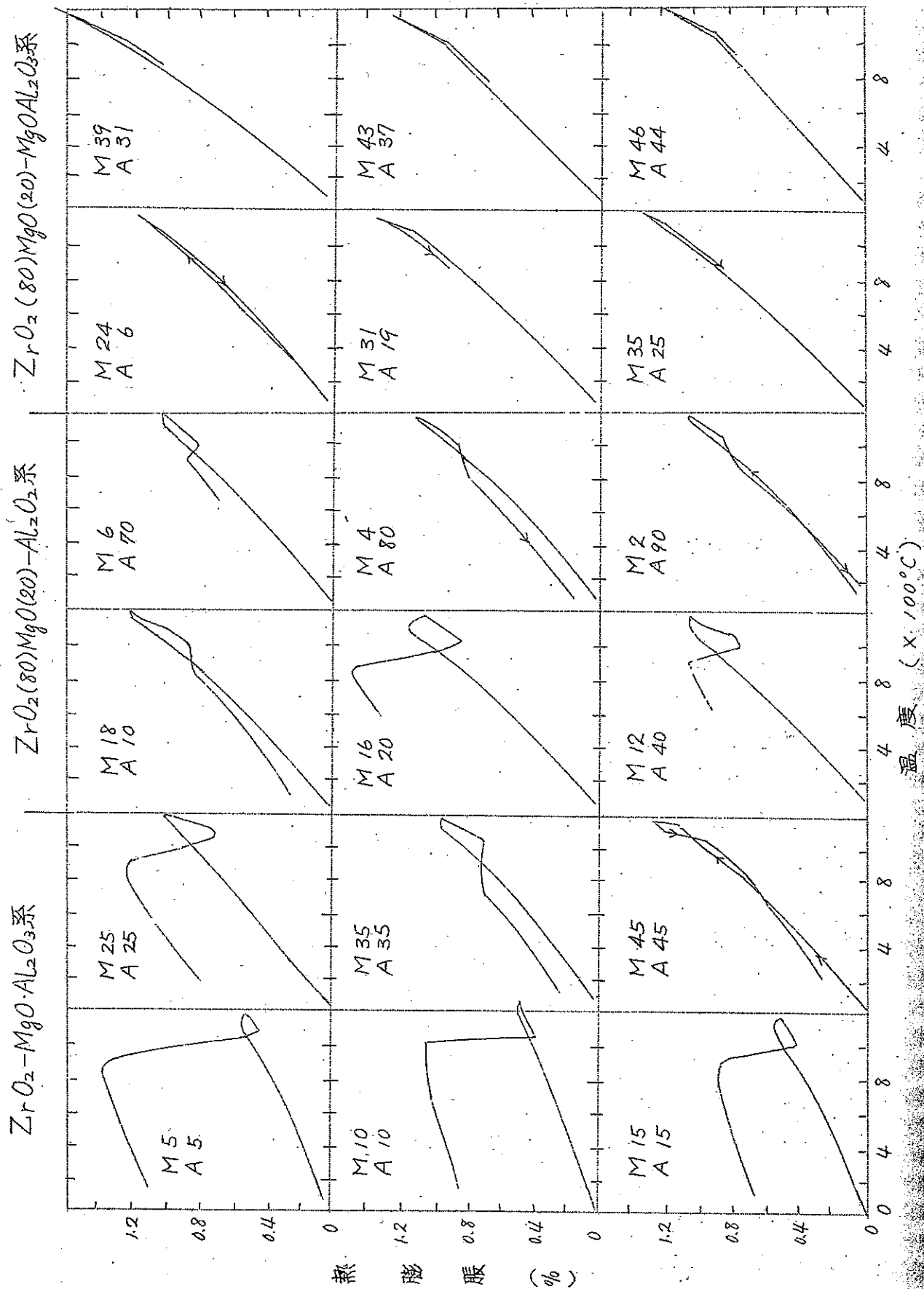
M 35
A 25



m ---- monoclinic ZrO₂

c ---- cubic ZrO₂

s ---- Spinel



熱 膨 脹 (%)

温 度 ($\times 100^\circ C$)

ジルコニア系耐火物関連文献

- 1) F. Ebert, E. Cohn : *Z. anorg. allg. Chem.*, 180 215 (1929)
- 2) H. Wartenberg, W. Gurr : *ibid*, 190 178 (1930), 196 381 (1931)
- 3) E. Gamberg, G. Chudron : *Chimie & Industrie special*, 27 397 (1932)
- 4) W. M. Cohn : *Trans. Electrochem. Soc.*, 68 65 (1935)
- 5) R. Rieke, A. Ungewiss : *B. DKG* 17 237 (1936)
- 6) N. A. Zhirmova : *J. Applied Chem. (USSR)* 12 1279 (1939)
- 7) N. J. Kreidl : *J. Am. Cer. Soc.* 25 129 (1942)
- 8) R. F. Geller, P. J. Yarovsky : *J. Res. NBS* 35 87 (1945), 36 277 (1946)
- 9) C. E. Curtis : *J. Am. Cer. Soc* 30 180 (1947)
- 10) P. Duvet, F. Odell : *ibid*, 33 274 (1950), 35 107 (1952), 40 321 (1957)
- 11) A. Dietzel, H. Tober : *B. DKG* 30 47, 71 (1953)
- 12) P. Murray, E. B. Allison : *Trans. Brit. Cer. Soc.* 53 335 (1954)
- 13) 野口長次、米持修、阿部智彦 : *名工誌* 4 292 (1955)
- 14) 山内俊吉、宗宮重行 : *窯協誌* 64 73 (1956), 65 144 (1957)
- 15) 上井 勲、中沢泰明、植月 徹 : *窯協誌* 64 139 (1956)
- 16) B. C. Weber, H. J. Garrett, F. A. Mauer, M. A. Schwartz : *J. Am. Cer. Soc.* 39 197 (1956)
- 17) J. H. Chesters, W. J. Rees : *Trans. Brit. Cer. Soc.* 29 309 (1929), 30 217 (1931)
- 18) G. F. Comstock : *J. Am. Cer. Soc.* 16 12 (1933)
- 19) P. P. Budnikow : *Domez* 5 47 (1933)
- 20) W. R. Foster : *Am. Cer. Soc. Bull.* 30 287, 291 (1951)
- 21) A. S. Berezhono, L. I. Karyaliv : *Ogneupory* 17 111, 211 (1952)
- 22) P. G. Herald, W. J. Smothers : *J. Am. Cer. Soc.* 37 351 (1954)
- 23) C. J. Kinzie : *U. S. P.* 2, 273, 871 (1942)
- 24) C. L. Norton : *J. Am. Cer. Soc.* 29 364 (1946)

- 25) C. E. Curtis, D. Laurie : *ibid* 33 198 (1950)
- 26) H. Berris : *Sprechsaal* 63 745 (1930)
- 27) R. F. Mather : *J. Am. Cer. Soc.* 25 93 (1942)
- 28) N. V. Solomin, N. M. Galdina, M. B. Sulikharov, P. A. Lodo-
chkin : *Glass & Ceramics (Moscow)* 13 (1956)
- 29) P. N. Solomin : *Ref. J.* 33 205 (1957)
- 30) R. J. Beals, R. L. Cook : *J. Am. Cer. Soc.* 40 279 (1957)
- 31) W. Guertler : *Metall u. Erz.* 8 192 (1920)
- 32) F. Savioli, A. Recchi : *Silicates Ind.* 19 233 (1954)
- 33) E. Plumet : *ibid* 19 97, 141 (1954)
- 34) E. Cronn : *B. DKG* 33 251 (1956)
- 35) L. Narias : *Am. Cer. Soc. Bull* 36 262 (1957)
- 36) H. Wartenberg, H. Linde, R. Jung : *Z. anorg. allg. Chem.*
176 349 (1928), 207 18 (1932)
- 37) O. Ruff, F. Ebert, H. Woritinek : *ibid* 180 252 (1929)
- 38) C. A. Arenberg : *Am. Cer. Soc. Bull* 36 302 (1956)
- 39) S. M. Lang, R. F. Geller : *J. Res. NBS* 43 438 (1949)
- 40) Z. Veress : *Acta Tech. Acad. Sci. Hung* 15 141 (1956)
- 41) B. C. Weber, M. A. Schwartz : *B. D.K.G.* 34 391 (1957)
- 42) W. C. Pittman : *Cer. News* 5 20, 22 (1956)
- 43) H. G. Sowman, C. E. Curtis : *J. Am. Cer. Soc.* 36 190 (1953)
- 44) R. Rieke, K. Blicke : *B. DKG* 12 163 (1931)
- 45) R. F. Lea : *J. Am. Cer. Soc.* 22 95 (1939)
- 46) A. A. Litavakovskii : *Stek. Keram* 7 (9) 6 (1950), 12 (11)
21 (1955)
- 47) H. Moore : *Ceramics* 2 462 (1950)
- 48) 沢本倫生, 脇正教 : *旭硝子研報* 3 No.1 34 (1953)
- 49) 吉本文平, 松元邦治 : *旭硝子研報* 5 No.2 39 (1955)
- 50) I. I. Kitagorodskii, A. M. Butanora : *Glass & Cera-
mics (Moscow)* 12 (10) 4 (1955)
- 51) H. Fowler : *Nature* 178 158 (1956)

4. 溶融塩における耐火物の二・三の試み

大阪府立工業奨励館 小川吉克

I. 耐火物の性質についての概説

(1) アルミナの変態

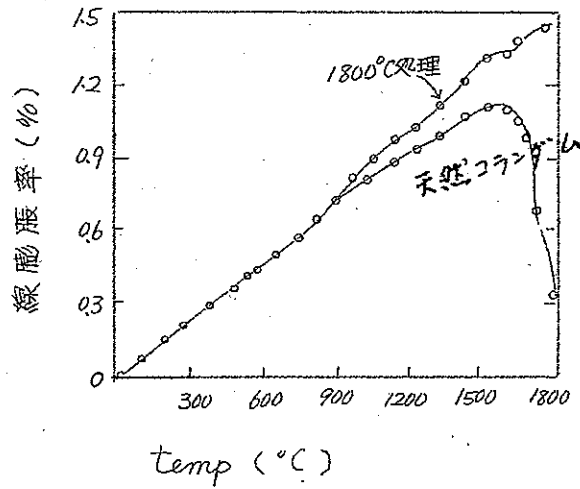
(第1表. 代表的なものを記すと)

	α - Al_2O_3	β - Al_2O_3	γ - Al_2O_3	δ - Al_2O_3	ζ - Al_2O_3
結晶形	六方晶形 菱面体 粒状板状	六方晶形 完面体 板状絮状	等軸晶系	六方晶形 菱面体	等晶晶系 八面体
比重	3.99	3.31	3.42	2.39	3.60
転移関係	全温度に おいて安定 融点 $2050^\circ C$	$\beta \rightarrow \alpha$ $1600^\circ C$ (air中)	$\gamma \rightarrow \alpha$ $1000^\circ C \pm$	$\delta \rightarrow \alpha$ $1200^\circ C \pm$	安定 転移関係 不詳

(2) アルミナの熱膨脹 (第2表)

	熱膨脹係数	温度範囲	測定者
サファイヤ結晶	$\parallel 9.03 \times 10^{-6}$	$20 \sim 1000^\circ C$	Austin
	$\perp 8.31$	"	"
コランダム	8.1	$20 \sim 1800^\circ C$	Heimdlle
電融アルミナ	6.01	$20 \sim 1800^\circ C$	Austin
"	7.6	"	吉本文平

(第1図. コランダムの熱膨脹曲線)



(R.A. Heindle による)

(3) マグネシアの熱膨脹 (第3表)

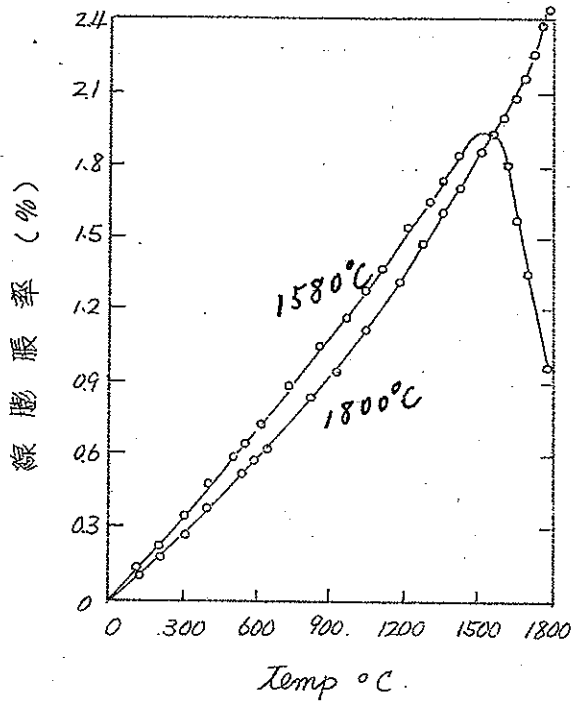
	膨脹係数	温度範囲	測定者
結 晶	10.43×10^{-6}	0~120°C	Figeau
"	12.65 "	20~500	Austin
電融マグネシア	13.4 "	20~800	Herrilt
"	13.8 "	20~1800	Heindle

平均比熱

900°C

0.2580

(4) 電融マグネシヤの膨脹



電融マグネシヤの熱膨脹
曲線

(R.A. Heindleによる)

Temp °C.
(第2図)

(5) アルミナとマグネシヤの比較 (第4表)

酸化物	比重	抗張力 lb/in ²	耐圧力 lb/in ²	弾性率 lb/in ²	溶融 温度 °C	比熱 Cal/igr	熱膨脹 係数 ×10 ⁶	熱伝導率 hr/ft ² /F	電気抵抗 ohm/cc
Al ₂ O ₃	3.97	36(20°C)	443(20°C)	52(20°C)	2050	0.21(20°C)	6(20°C)	17(20°C)	2×10 ¹⁵ (100°C)
	"	33(500°C)	70(500°C)	50(500°C)	"	0.25(500°C)	7(500°C)	6(500°C)	3×10 ¹³ (300°C)
	"	18(2000°C)	20(2000°C)	32(1400°C)	"	0.28(1000°C)	9(1000°C)	4(1000°C)	
MgO	3.58	—	112(20°C)	12(20°C)	2800	0.28(1000°C)	11(100°C)	36(20°C)	9×10 ¹² (1000°C)
							13(500°C)	12(500°C)	7×10 ⁹ (600°C)
							15(1000°C)		2×10 ⁸ (2100°C)

(6) シヤモット質耐火物の一般的性質 (第5表)

耐火度	見掛比重	気孔率	線膨脹率 (1000°C迄)	耐圧強度	荷重軟化 温度	比熱 100~ 1000°C	熱伝導度 (400~1400°C)	電気抵抗 800°C
SK		%	%	Kg/cm ²	°C		Cal/cm ² sec/°C	ohm/cc
28~36	2.4~2.8	15~30	0.4~0.8	100~450	1100~1500	0.22~0.29	0.003 ~0.004	5.7×10 ⁴

化学成分範囲

SiO₂ 50~70% Al₂O₃ 25~55% Fe₂O₃ 1.0~3.5
CaO 0.5~1.0%

II. 溶融塩電解に実地使用結果 (ミツシユメタルの製造における)

(1) 耐火物の調整

イ. シヤモット質 耐火度 SK 32~33の某社製

SiO₂ 60% Al₂O₃ 35% Fe₂O₃ 2.5%

気孔率 26% 焼成温度 900°C

ロ. アルミナ質 : 某社製

Al₂O₃ 88~90% SiO₂ 8~6% 焼成温度 1200°C

粒度配合により2種製作

ハ. マグネシヤクリンカー : スタンプして使用

インド産 (クリンカー) SiO₂ 6.89% MgO 84.64%

Fe₂O₃ 6.14% CaO 2.25%

粒度配合

	No.1	No.2
24メッシュ	30%	11.1%
80 "	40	22.2
120 "	30	66.6

(2) ミツシュ・メタルの品位

6日間連続電解によって得た製品中の不純物について分析した結果次のとおり。

第 6 表

耐火物の種別 / 不純物	Si	Al	Fe	Mg
シャモット	0.66~1.49	3.02~3.83	4.06~7.44	
アルミナ 1.	0.13~0.96	1.36~3.73	3.23~6.03	
2.	0.26~0.69	2.02~3.75	3.01~7.38	
マグネシヤ 1	0.22	0.12	3.05	1.90
2	0.25~0.46		2.70~6.17	2.13~3.93

III. 真空溶解用坩堝について

(1) 溶解装置

第3図のとおり

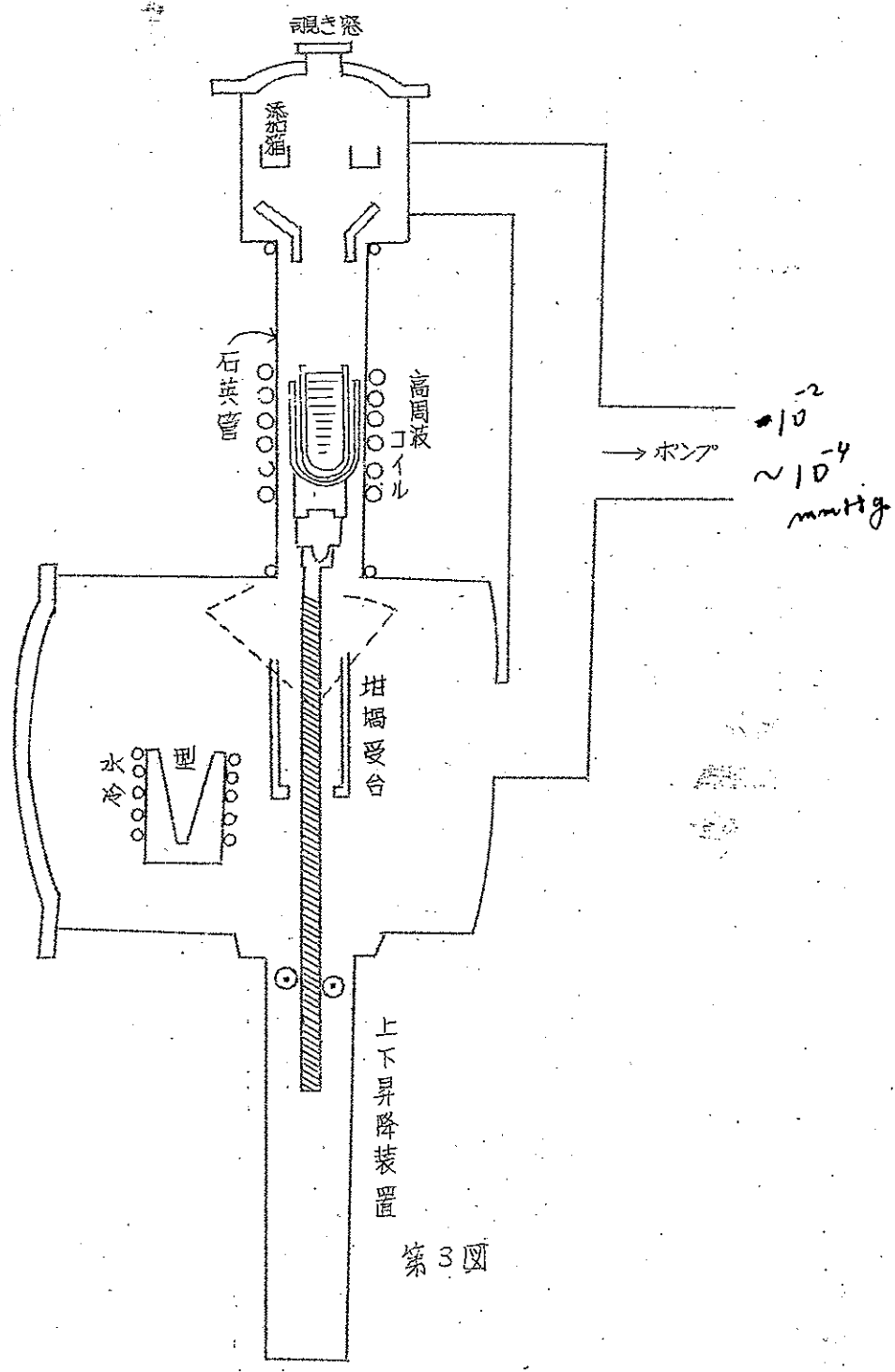
高周波出力 15 KW.
到達真空度 10^{-5} mmHg
溶解中真空度 10^{-2} ~ 10^{-4} mmHg
溶解容量 (1 ~ 3 Kg)

(2) 坩堝の大きさ

第4図のとおり

(3) 温度上昇速度

常温 → 800°C 約 10 分間
800 → 1600°C 30 ~ 40 分間
溶解時間 15 ~ 150 分間



第3図

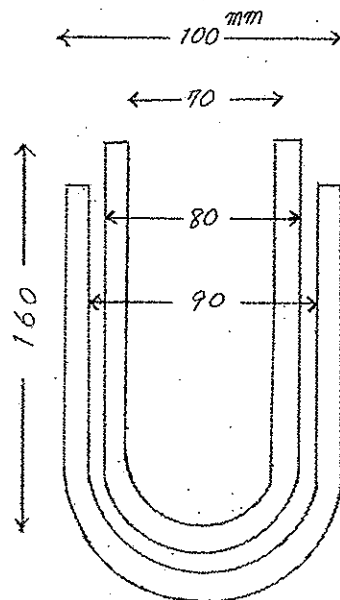
(4) 使用結果

坩堝は製造業者に依頼して、数種類を得た。その結果、第7表のとおりである。

第 7 表

坩堝の種類別	耐用回数
A社製 アルミナ坩堝	1 ~ 2回
B社 " "	2 ~ 3
C社 " "	3 ~ 5
D社 " "	2 ~ 3
B社 マグネシヤ坩堝	2 (せいせい)

このように満足すべき結果ではない。

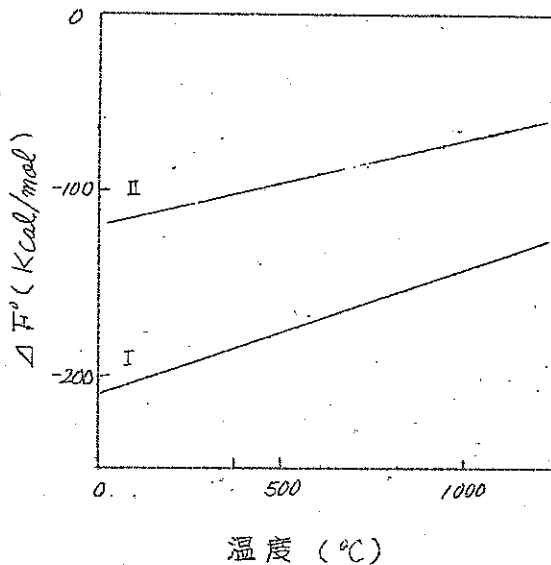


第 4 図

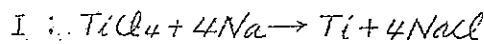
5. 四塩化チタンのナトリウム還元

京都大学工学部 吉沢四郎
 ○阪口 新

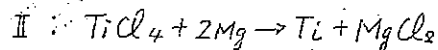
$TiCl_4$ を Na で還元して Ti をうることは熱力学的にみれば極めて容易であり、その上、 Na は Mg よりも還元力が大きい。(第1図)



第1図 $TiCl_4$ の反応の標準自由エネルギー



$\Delta F^\circ = -226200 + 65.2T$

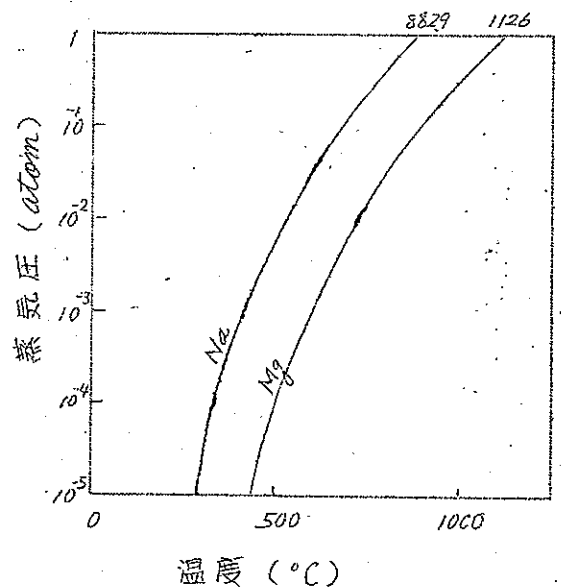


$\Delta F^\circ = -129200 + 45.4T$

(Mimster-Ruppertによる)

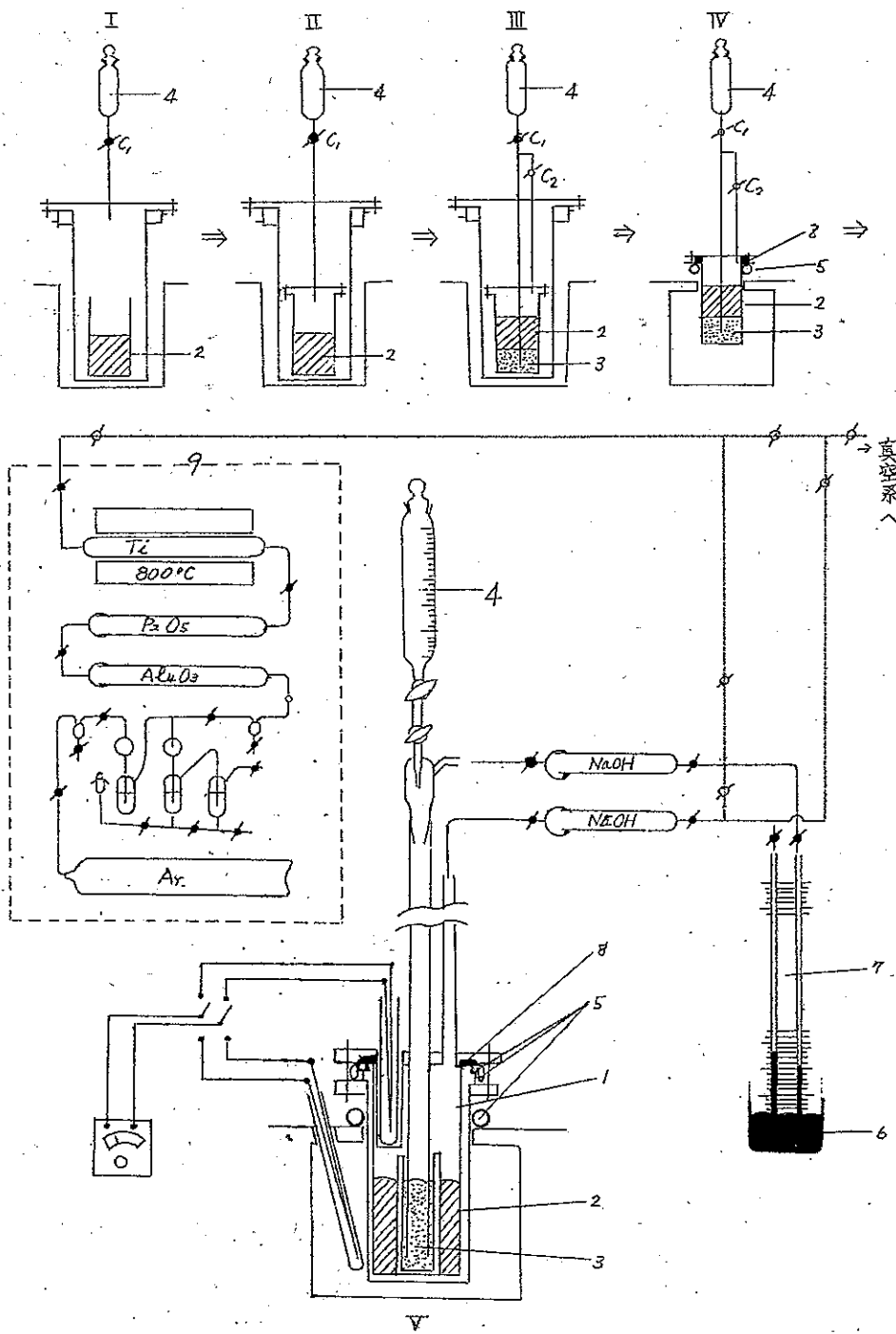
第2図 Na, Mg の蒸気圧曲線

(Na : Thomson-Garelis)
 (Mg : Brewer による)



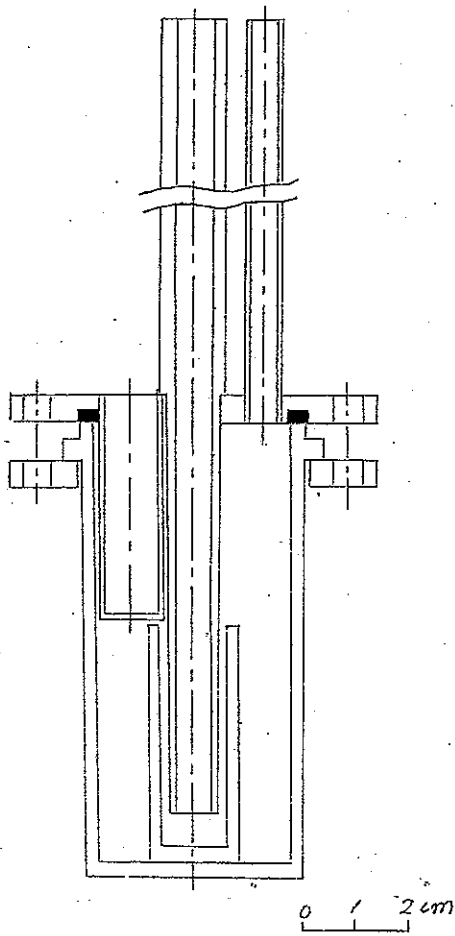
しかし、実際にどんな装置を用い、どのような条件の下で還元を行えば、もっとも適した状態で Ti を得ることができ、またこれに関連して反応の動力学や機構がどのようなものであるかについて明らかにされた研究は少い。そこでこれらの点を明らかにするために2,3実験的に検討した結果を御報告する。

1. 反応装置についての検討

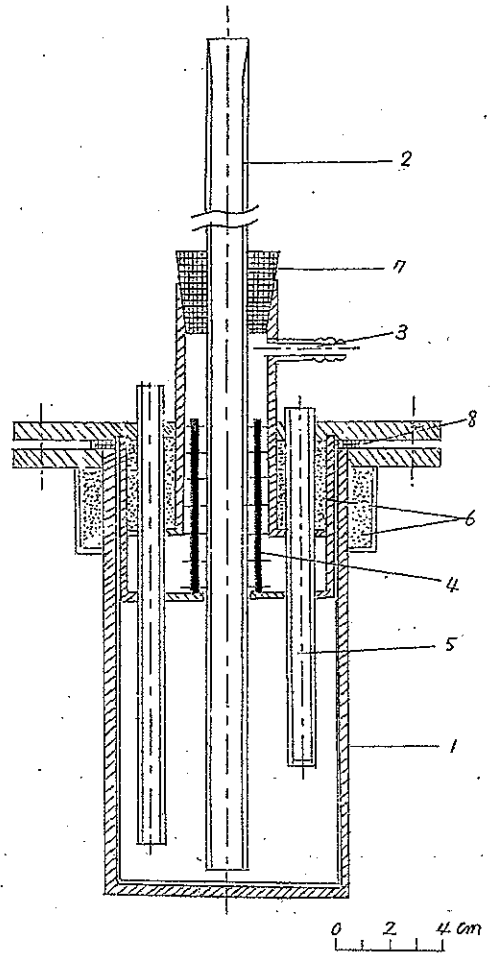


第3図 反応装置

- 1: 反応容器 2: Na 3: NaCl-KCl 混合塩
 4: TiCl₄ 5: 水冷管 6: 水銀溜め
 7: 圧力計 8: テフロンパッキング
 9: アルゴン精製装置



第4図 反応容器 (小)



第5図 反応容器 (大)

- 1: 鉄製掛桶 2: $TiCl_4$ 導入管
 3: 圧力測定用側管 4: 邪磨板
 5: 温度測定用細管 6: 水冷部分
 7: ゴム栓 8: ゴムパッキング
 斜線の部分は不銹鋼製

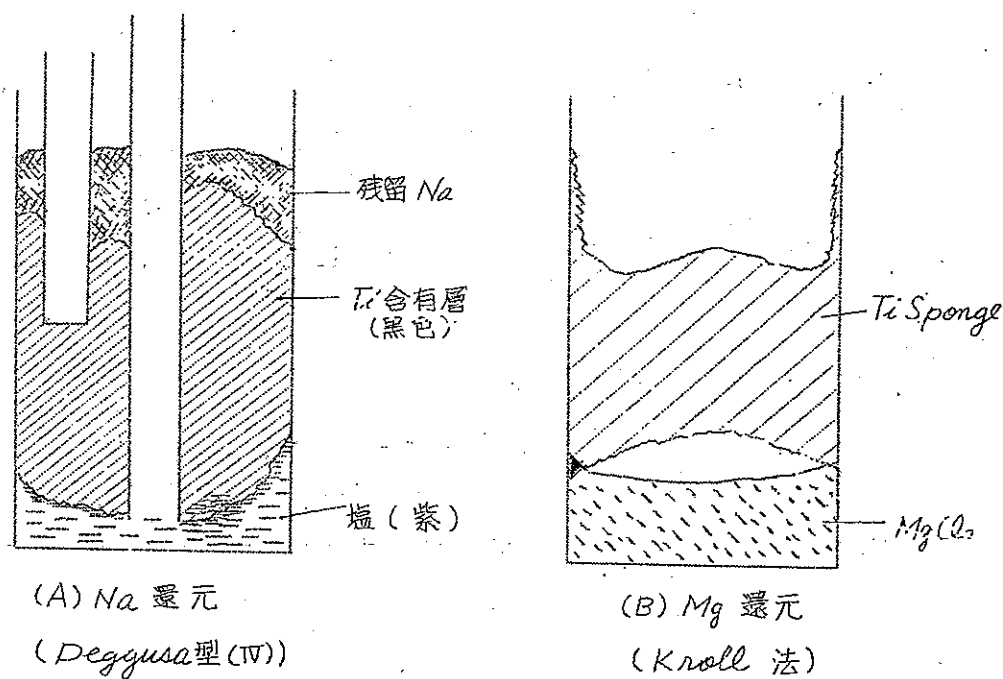
第2図でI, IIのクロール法形式の方法では Na の蒸発が原因して不成功であった。これを解決するために、混合塩 ($NaCl-KCl$) を用いた III, IV

の方法でⅢでは容器のシールの点に難点があったためテフロンパッキングを用いてⅣの方法を試みTiをうることが出来たが、なお操作の上に困難な点が多い。Ⅳの方法で大型の反応容器(第5図)を使用したときは、困難は比較的少ない。この場合の困難はNaと塩の混合によると考えられるので、さらにⅣを改良してⅤの方法(第3図下)を試み、容易にTiをうることが出来た。また比較のためにKroll法を試みた。

これらの場合の条件と結果を第1表に、反応後の容器内の状態を第6図に示す。

第1表 反応条件及び結果

番号	反応型式	反応時間	温度	Na(Mg)	TiCl ₄	生成Ti	分析値	収率	形状
1	Ⅳ	20分	800 ^(°C)	23 ^(gr)	1 ^(cc)	5 ^(gr)	87 ^(%)	89	粉末
2	Ⅳ大	100	700	100	110	30	95	59	"
3	Ⅴ	20	800	20	25	8.3	71	57	"
4	Kroll法	100	850	176(Mg)	380	135	96	77	海绵状



第6図 生成物の状態

反応装置についての以上の検討の結果

① Knoll 法形式では Na の蒸発のために不成功であった。この原因として

a. Na の蒸気圧の高いこと（第2図）蒸気圧の低い Mg では反応は容易である。

b. a と関連して Na を反応前に高温状態に長く保っておくことが考えられる。

② 上の困難は混合塩を用いる IV の Degussa 法形式の方法によって除くことが出来るが、なお操作の面に別の困難がある。V の改良法によつて容易に Ti がえられる。

③ ②とは別に①の原因から考えて

a. Na の蒸気圧の低い低温度で還元すること。

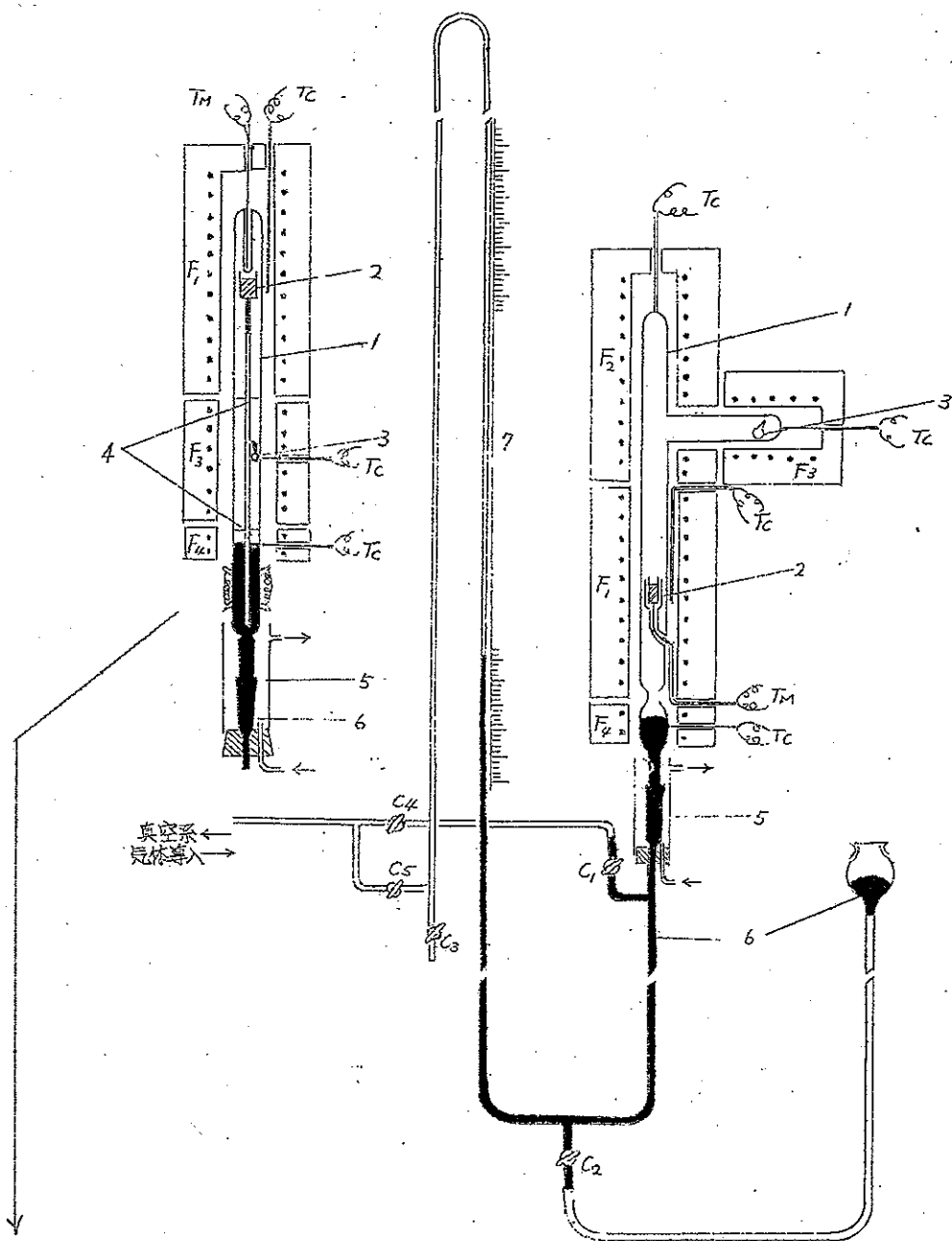
b. たとえ高温度でも Na を $TiCl_4$ と同時に容器内に供給し反応させること、またこの方法では操作の連続化の可能性も検討出来る。よつて①の困難を解決することが期待出来る。

2. 反応速度の測定

上述の③aについては、まず Na 還元によつてどの程度の低温度で Ti がえられるかが明らかでなければならぬ。この温度条件を明らかにし、あわせて Na 還元反応の動力学を調べさらに反応の機構を推察するために種々の温度での反応速度を測定し、同時に分析によつて各温度での生成物を調べた。一定容積の反応容器内に Na とアンフルに入った一定量の $TiCl_4$ をおき所定反応温度において $TiCl_4$ アンフルを破壊して反応を開始させて以後の $TiCl_4$ の圧力変化を測定した。

還元剤として Na の他に Na アマルガム（濃度 2.26 wt%） Mg について、雰囲気としてアルゴン水素の場合について測定した。

装置 (第7, 8. 図)

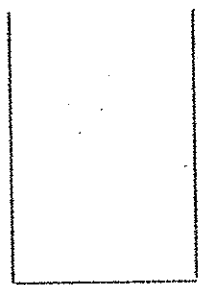


第8図 高温用測定装置

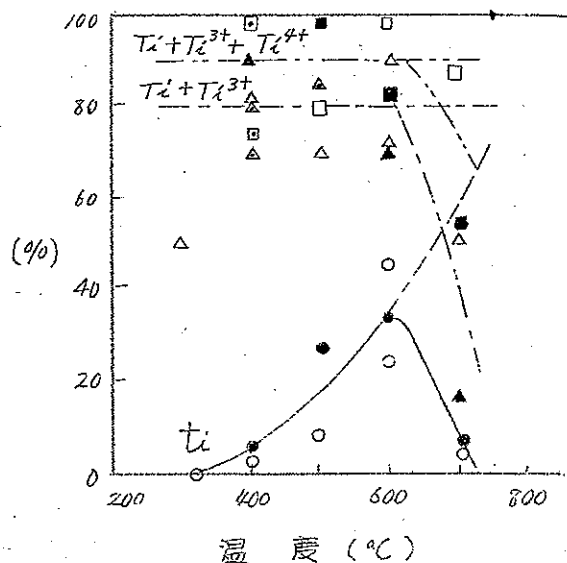
- 1 : 反応管 (透明石英製)
- 2 : Na 3 : $TiCl_4$
- 4 : 邪磨板 5 : 水冷管
- 6 : 水銀 F_1, F_3, F_4 : 電気炉
- T_c : 温度調節用熱電対
- T_M : 測定用熱電対

第7図 反応速度測定装置

- 1 : 反応管 (低温用テレックス製)
- 2 : Na 3 : $TiCl_4$ 5 : 水冷管
- 6 : 水銀 7 : 圧力計 F_1, F_2, F_3, F_4 : 電気炉
- T_c : 温度調節用熱電対
- T_M : 測定用熱電対 C_1, C_2, C_3, C_4 : 活性

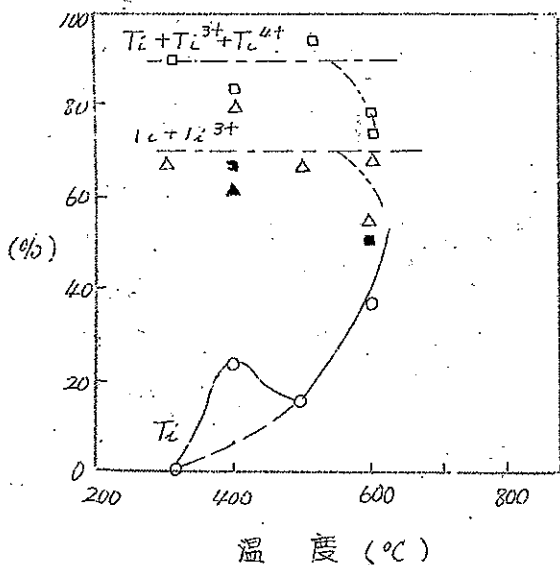


第9図 Na 容器
1.015cm



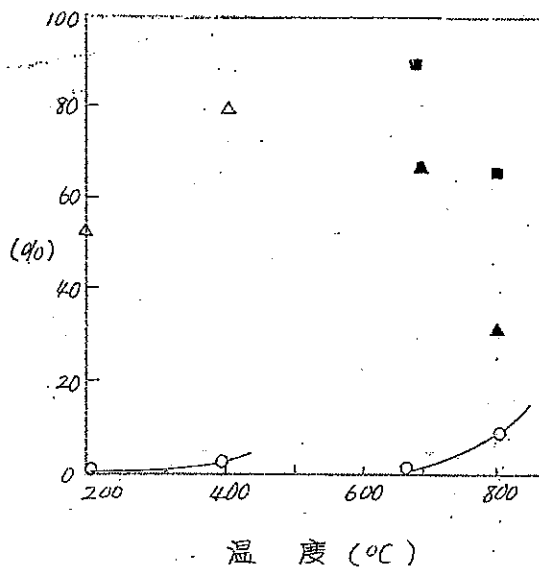
第10図 反応温度と生成物の関係-1
アルゴン雰囲気, Na 還元

(○: Ti, △: Ti+Ti³⁺, □: Ti+Ti³⁺+Ti⁴⁺)



第11図 11 反応温度と生成物の関係-2 水素雰囲気, Na 還元

(○: Ti, △: Ti+Ti³⁺, □: Ti+Ti³⁺+Ti⁴⁺)



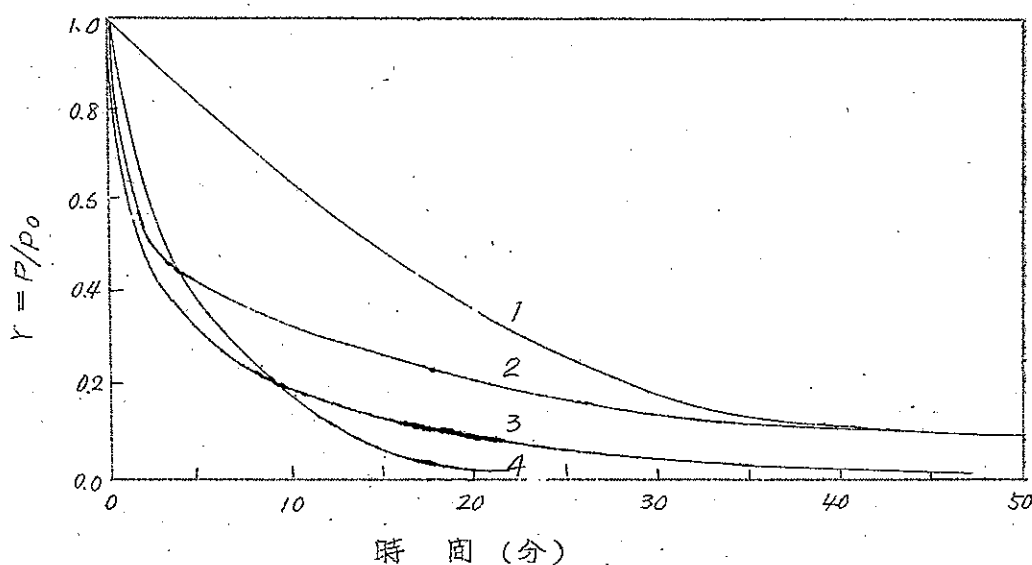
第12図 反応温度と生成物の関係-3 白: アルゴン雰囲気, Na (Hg) 還元; 黒: アルゴン雰囲気, Mg 還元

(○: Ti, △, ▲: Ti+Ti³⁺, □, ■: Ti+Ti³⁺+Ti⁴⁺)

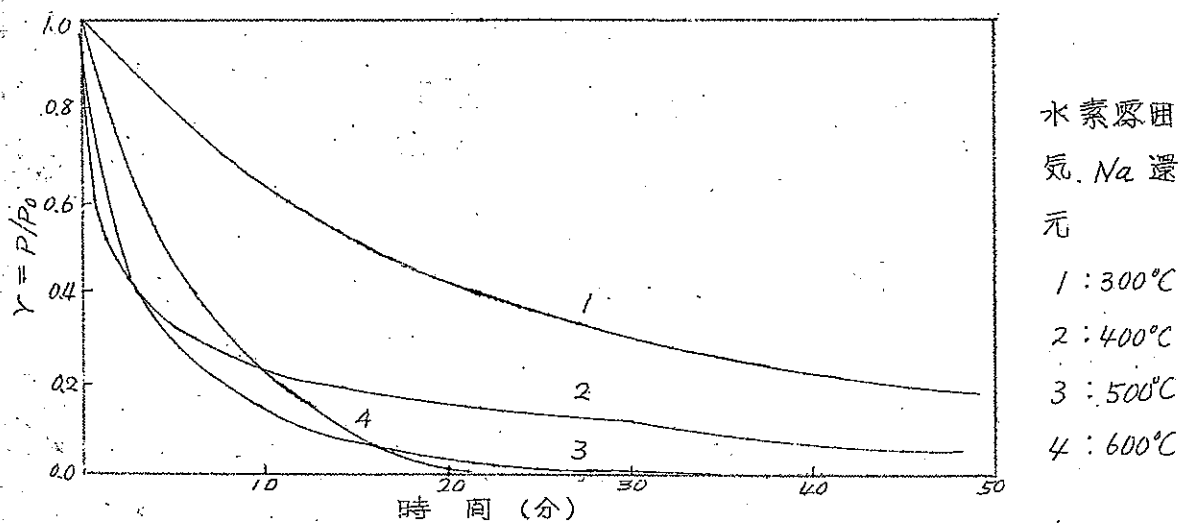
これより

- ① アルゴン雰囲気の下での Na 還元では、 400°C でわずかの Ti の生成が認められ、さらに温度が上昇すると共に Ti の生成率は増加する。
- ② 水素雰囲気の下での Na 還元では 400°C でかなりの Ti の生成が認められる他は①と同様である。 400°C で Ti がかなり生成するのは、 NaH の活性によると思われる。
- ③ Na アマルガムは Na と殆んど同様であるが、 Hg の蒸気圧の高い温度では用いられない。
- ④ Mg では 800°C で Ti が生成する。

反応速度測定結果 (第13図、第14図)



第13図 反応速度測定結果-1 アルゴン雰囲気 Na 還元
1 : 300°C , 2 : 400°C , 3 : 500°C , 4 : 600°C



第14図 反応速度測定結果-2

これと 第10図、第11図の結果から、定性的に反応の機構として

- ① 300°Cでは反応は全体的に緩慢で生成物 $TiCl_3$ である。
- ② 400°Cでは最初急激に反応が進行して、 Na 表面に固体生成物層が形成され、以後はこの層を通しての拡散が反応を支配するが温度が低いいため、拡散速度が遅い。
- ③ 500°C以上では反応は同様の機構で進行するが、拡散速度が大きいので反応速度は速い。

反応速度式による考察

反応は上述の機構によるものとして
次の反応速度式を導いた。(第15図)

$$-\frac{dn}{dt} = k \frac{n}{n_0 - n} \quad (1)$$

k : 速度常数 n : $TiCl_4$ のモル数

n_0 : 加えた $TiCl_4$ のモル数

これを解いて

$$\gamma - \ln \gamma = k'/P_0 \cdot t + 1 \quad (2)$$

$$\delta \gamma = k'/n_0 \cdot t + 1 \quad (3)$$

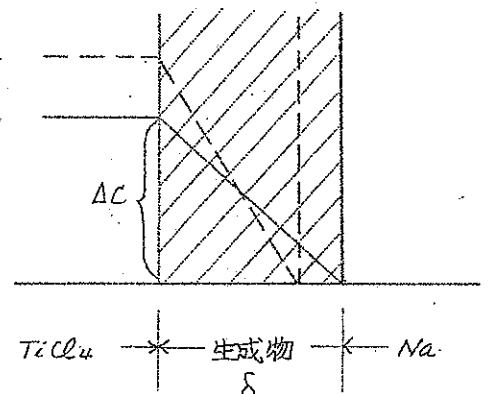
但し $\gamma = P/P_0 = n/n_0$ P : $TiCl_4$ の分圧

P_0 : $TiCl_4$ の初期の分圧

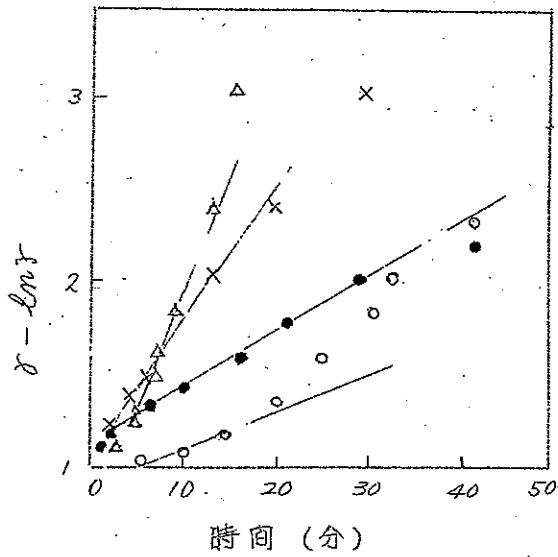
$k' = k / (RT/V)$ R : 気体常数 T : 温度

V = 反応容器体積

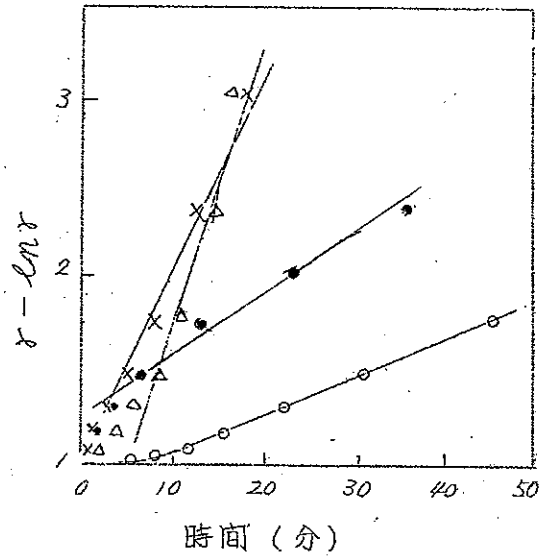
$\gamma = \ln \gamma$ 対 t の関係を第16図、第17図に示す。



第15図



第16図 $r - \ln r$ 対時間関係図-1
アルゴン雰囲気, Na還元
○ : 300°C, ● : 400°C
× : 500°C, △ : 600°C



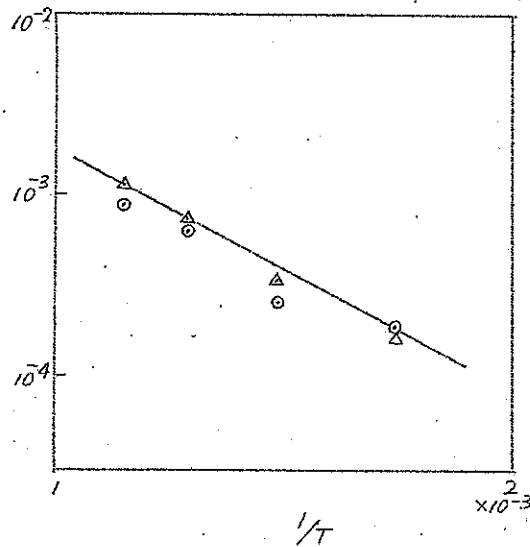
第17図 $r - \ln r$ 対時間関係図-2
水素雰囲気, Na還元
○ : 300°C, ● : 400°C
× : 500°C, △ : 600°C

この直線部分の勾配より、 k を算出し $1/T$ 対 $\log k$ を第18図に示す。

この勾配より反応の活性化エネルギーとして 6.04 Kcal/mol をえた。

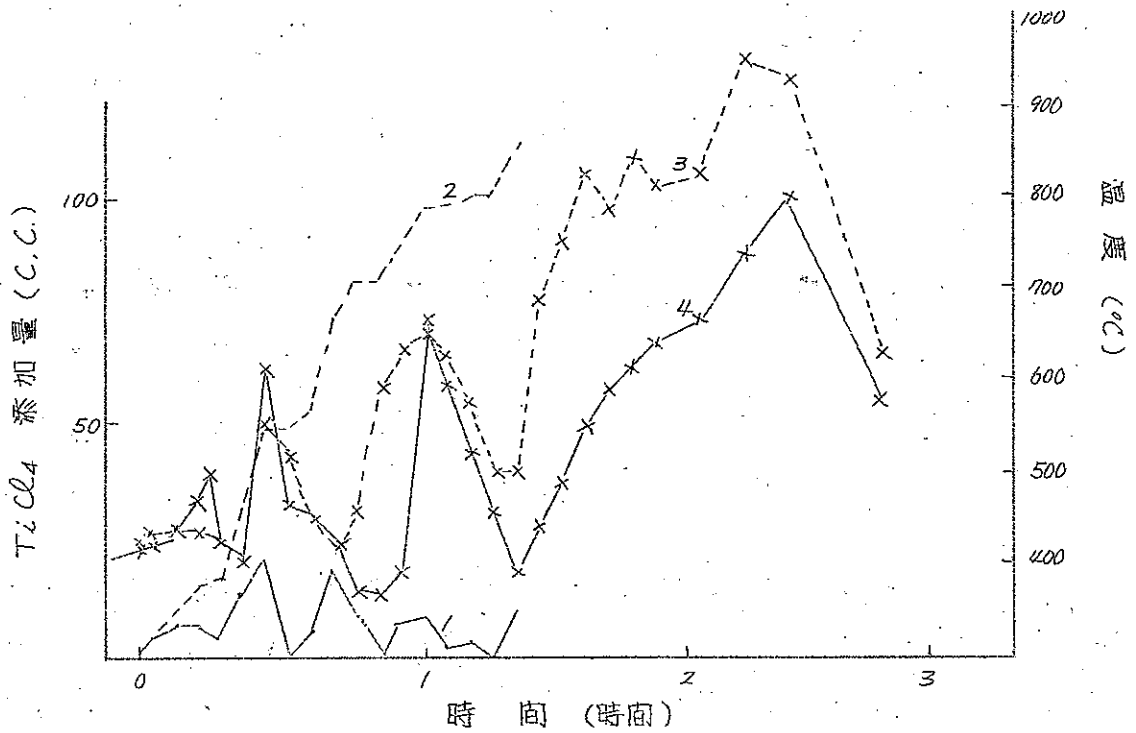
(3) 低温での還元

2の結果に基づき、 H_2 を流通しつつ400°Cにて前記大型反応容器(第5図)を用いて還元を試みた。その際の反応の進行状態および生成物の状態をそれぞれ



第18図 $\log k$ 対 $1/T$ 関係図
(○ : アルゴン雰囲気, △ : 水素雰囲気)

第19図、第20図に、結果を第2表に示す。

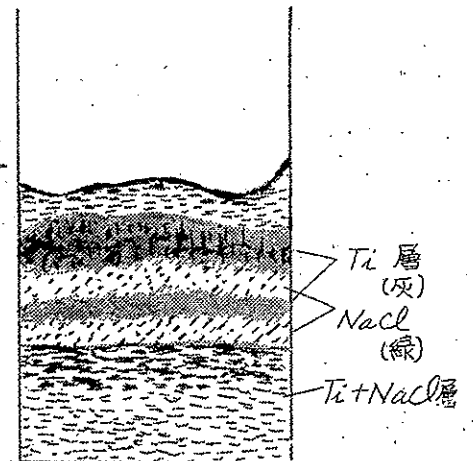


第19図 低温還元での反応の進行状態 (水素流通)

1 : $TiCl_4$ 供給速度, 2 : $TiCl_4$ 供給量, 3 : 炉内温度
4 : 容器内温度

第2表 低温還元の結果

Na (gr)	$TiCl_4$ (cc)	生成Ti (gr)	分析値 (%)	收率	形状
100	110	20	95	40	粉末



第20図 生成物状態

6. 原子炉用金属ジルコニウムの研究 繰り返し電解装置について

名古屋工業技術試験所
梶崎千代利
桐原朝夫
芝田有

金属ジルコニウムは現状ではもっぱらクロール法によって製造されているが、まだバッチ法の域を脱していないし、また将来連続法への発展も困難である。工業的見地からは連続法が望まれ、その可能性のあるものとしてはナトリウムによる還元法（チタニウムにつき英国 I. C. I で工業化の段階にある。）および電解法が挙げられる。従来電解法では主として K_2ZrF_6 を $NaCl$ 浴中で電解する方法が行われているが、この場合の主電解反応はジルコニウムと塩素を生成する反応であるため、浴中にフッ化物が残り、同一浴塩を繰り返して使用する場合、その都度浴組成が変化し、同一条件で電解を行うことが困難であり、ついにはフッ化物が濃縮されて陽極効果を起すことになり、連続法としては難点がある。

名工試では連続法としての発展性を考慮し、四塩化ジルコニウムを原料とする電解に着目して研究を進め、予備実験の結果からその可能性の一端をつかみ、さらに電解条件を決定し、連続電解装置の試作の段階にいたったのでその経緯について述べる。

表 I. NaCl-KCl (モル比50:50) 浴における電解結果

実験 番号	温度 (°C)	ZrCl ₄ (%)	電流密度 (A/dm ²)	電流 効率 (%)	収率 (%)	損失 (%)	電極電圧 (V)	電析物の 状態
Pre. P-1	680±20	25	90~40	50	12.4	—	2.8~3.0	黒色粉
P-3	"	"	20~10	—	—	—	3.0~3.2	"
J.S.A. T.A.M. 1-3	680±5	"	286~60	16.2	26.2	—	5.7~5.6	灰色微結晶
3-2	"	9.35	267	35.5	23.6	—	4.4~5.1	"
4	720±10	23	1150~50	42.6	26.6	20	5.4~5.65	灰色葉状結晶
2	690±5	16.4	1430~300	91	86.7	13	5.7	"
6-1	700±10	15	1610~70	95.6	50.6	<1	5.2~6.9	灰色スポンジ状
6-2	700±5	2	2415~100	76.4	—	—	6.3~7.4	"
Nagaya E-9-H	710±10	14.9	796	45.5	55.2	—	4.8~5.6	灰色葉状結晶
E-10-H	760±10	11.1	583~230	70.3	77.2	—	4.5~5.9	"
E-11-H	760±10	12.3	1630~150	59.8	65.8	—	4.8~5.6	"
E-12-H	740±10	10.4	934~100	51.8	83.6	<1	4.8~6.0	"

表 2. ハフニウム定量結果

試料	Hf量 (PPm)
ZrO ₂	100
粗 ZrCl ₄ (結晶部)	110
粗 ZrCl ₄ (粉末部)	160
精製 ZrCl ₄	120
金属 Zr (E-11-H)	100
金属 Zr (E-12-H)	150

表3. 低ハフニウム金属ジルコニウム (E-12-H)
のマイクロピッカースカタサ

荷重 (g)	読 み		平 均	HV
25	14.2	15.9	15.0	206
50	22.5	22.0	22.2	188
	23.4	22.3	22.8	178
100	34.8	33.5	34.1	160

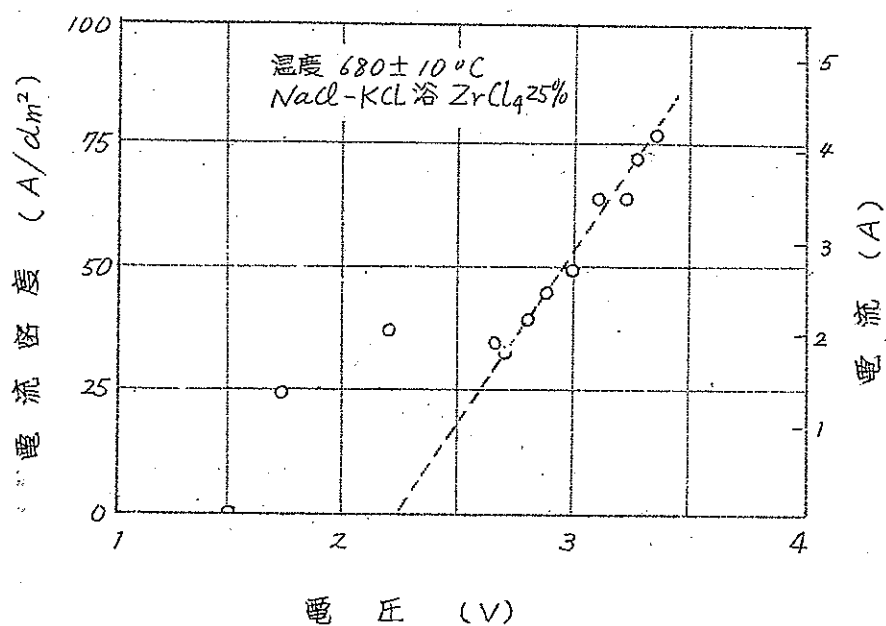
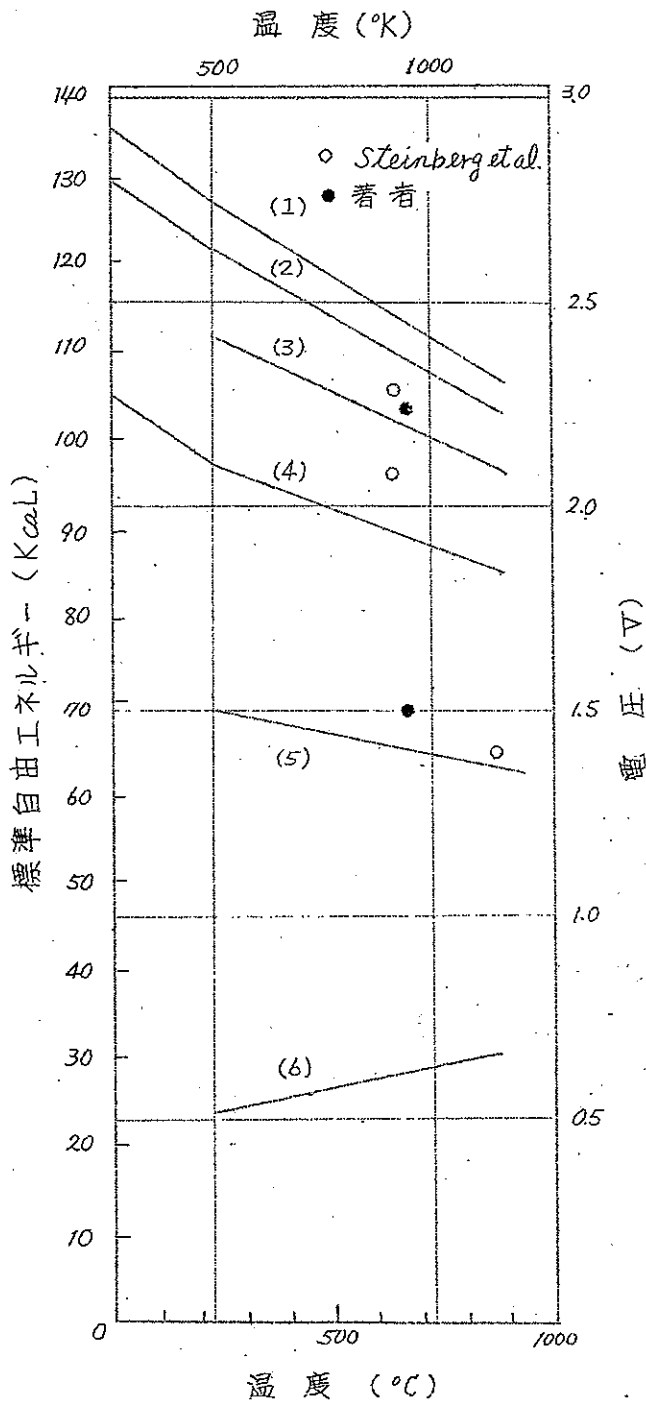
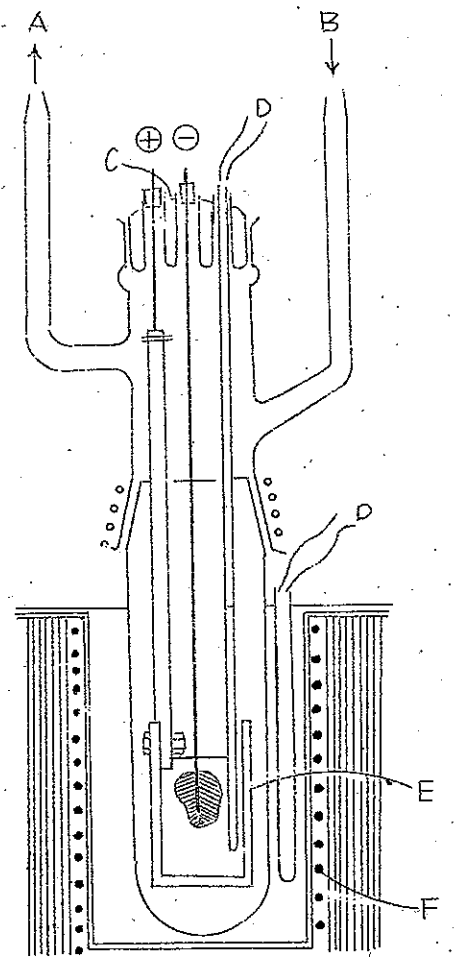


図1. ZrCl_4 の分解電圧測定



- (1) $ZrCl_2 \rightarrow Zr + Cl_2$
- (2) $\frac{2}{3}ZrCl_3 \rightarrow \frac{2}{3}Zr + Cl_2$
- (3) $2ZrCl_3 \rightarrow ZrCl_2 + Cl_2$
- (4) $\frac{1}{2}ZrCl_4 \rightarrow \frac{1}{2}Zr + Cl_2$
- (5) $ZrCl_4 \rightarrow ZrCl_2 + Cl_2$
- (6) $2ZrCl_4 \rightarrow 2ZrCl_3 + Cl_2$

図2. 塩化ジルコニウムの分解電圧



- A: アルゴン出口 B: アルゴン入口
- C: 冷却管 D: 熱電対
- E: 黒鉛ルツボ F: 電気炉

図3. 電解装置

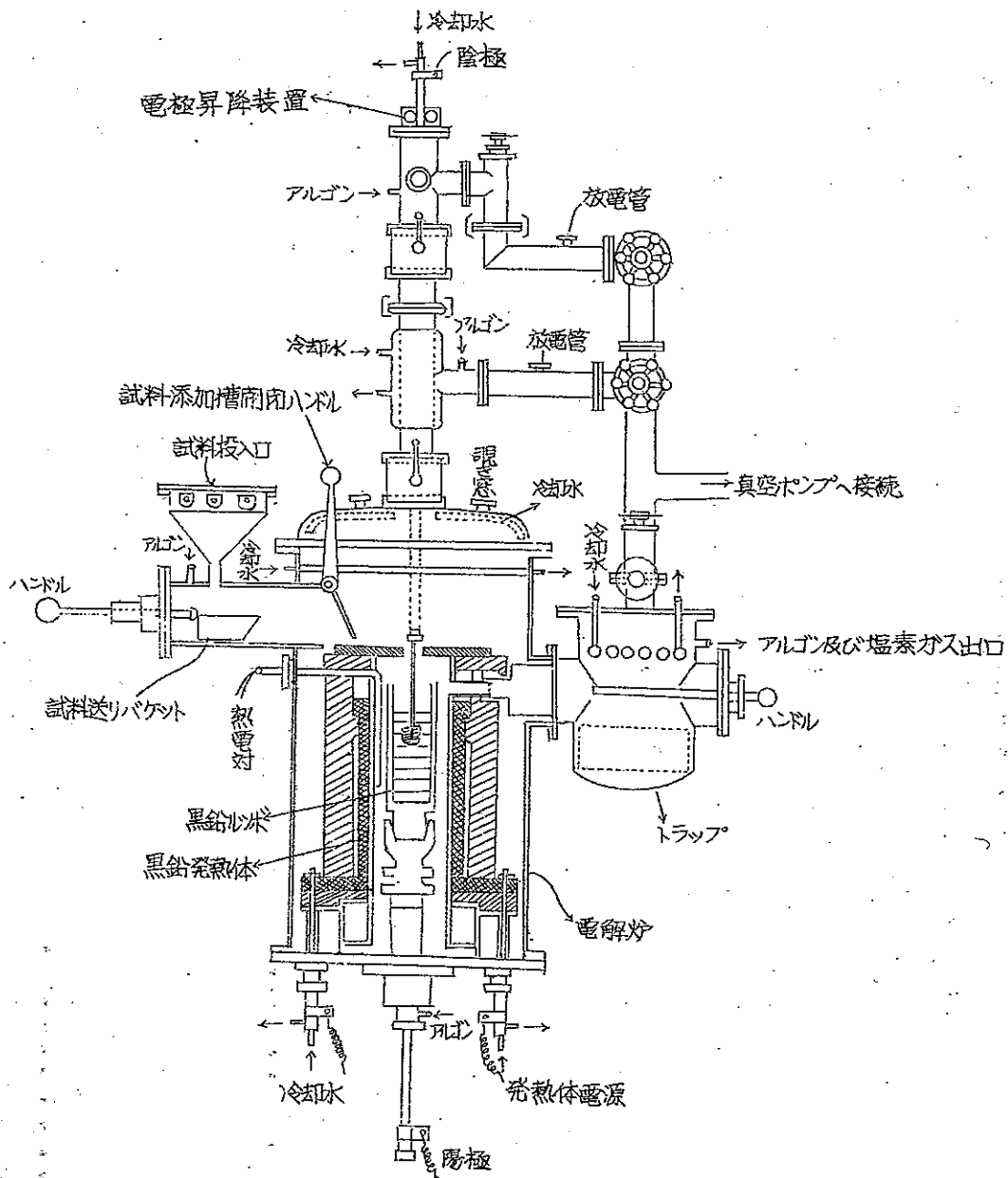


図4. ジルコニウム電解装置

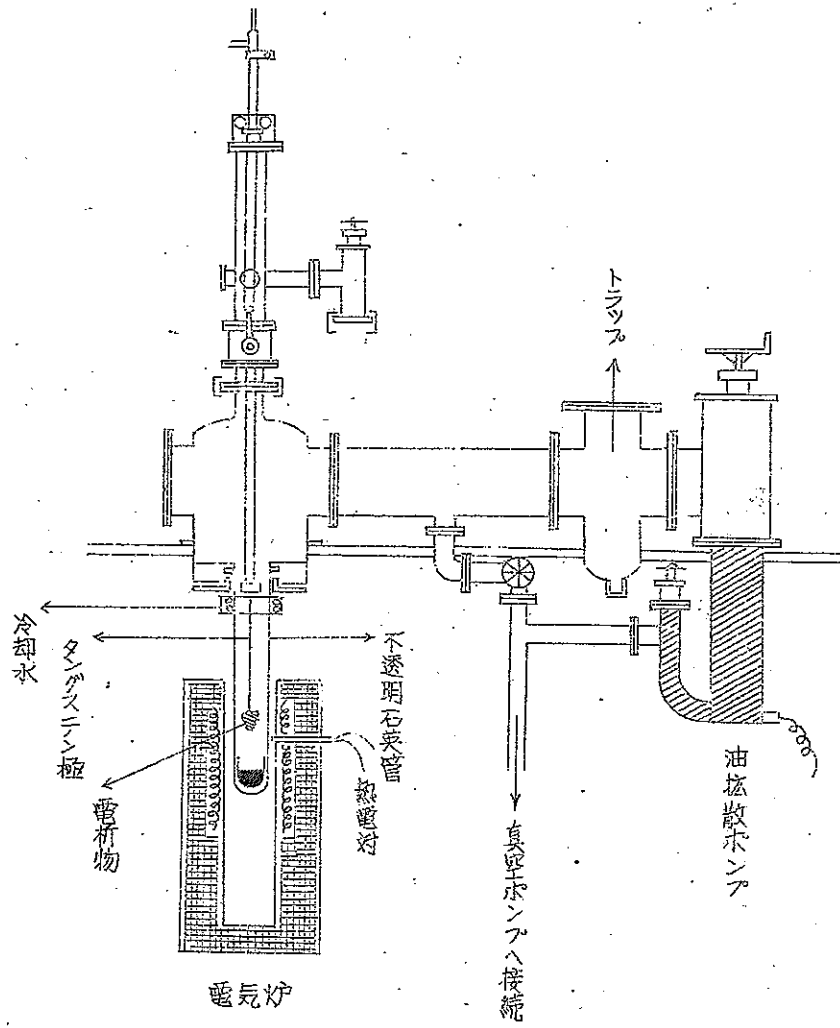


図5. 真空分離装置

7. $TiCl_4$ のアンモニア錯塩の電解

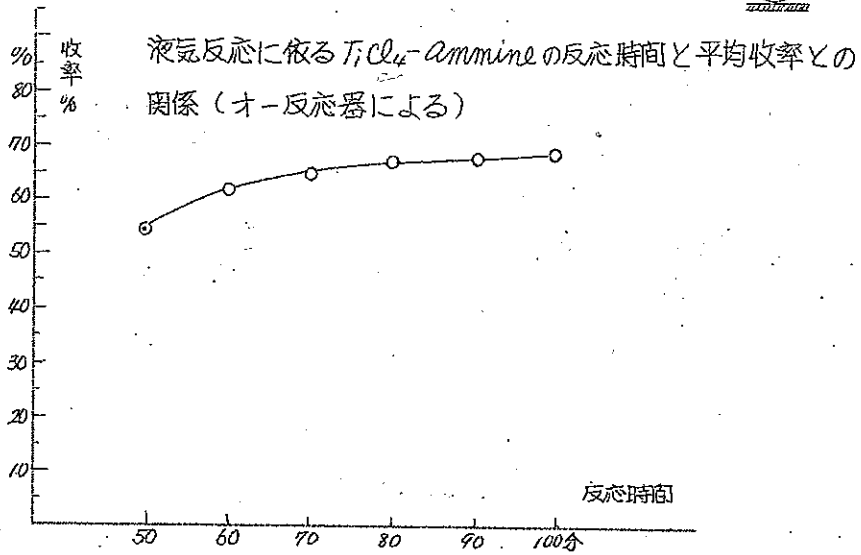
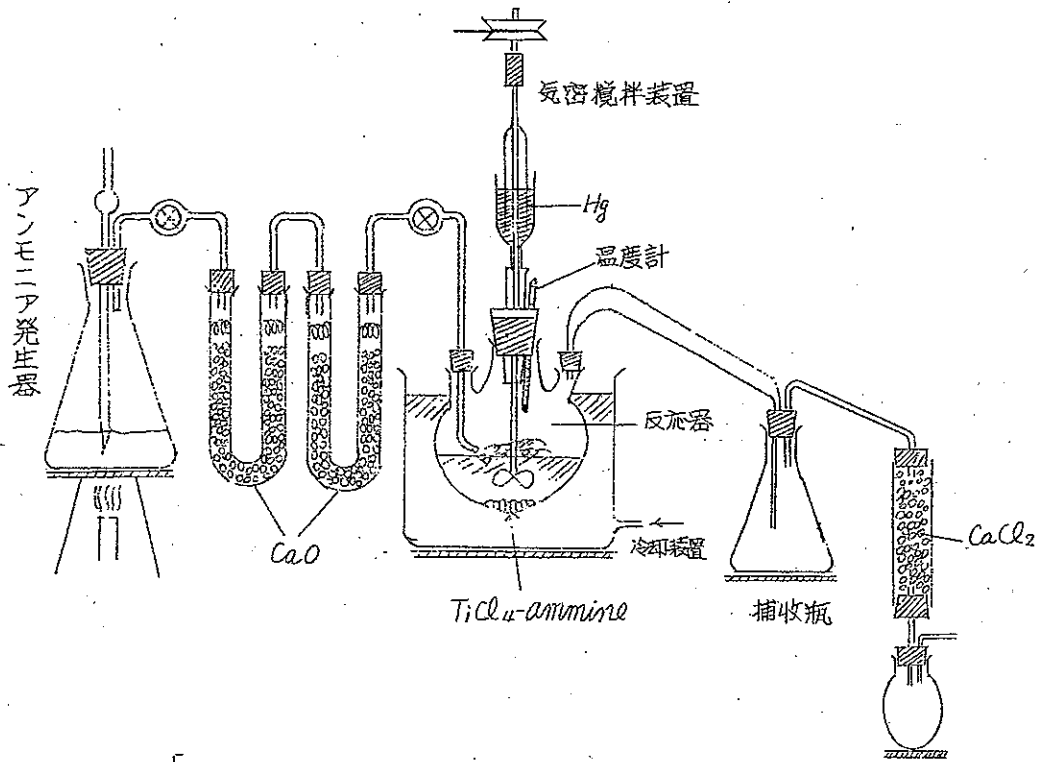
神戸大学 井上嘉亀

$TiCl_4$ と NH_3 より錯塩を製する方法については G. S. Forbes と L. P. Hall,¹⁾ Stäcker & Wirthwein²⁾ の研究があり、 $TiCl_3$ と NH_3 より複塩を製する方法については Georges & Stäcker³⁾, Friedel & Guérin⁴⁾, Schumb & Sundström 等の研究がある。いずれも生成物は着るしく嵩高で $TiCl_4$ よりの錯塩は赤褐色粉末、 $TiCl_3$ よりの錯塩は白色粉末であり、4 NH_3 塩と 6 NH_3 塩が報ぜられている。この錯塩は水に可溶で $Ti(OH)_4$ 又は $Ti(OH)_3$ を生じにくい。これを原料とした電解の文献は見当らない。著者は濃厚水溶液又はアルコール溶液中で電解した結果について述べる。次にその結果を図表で示した。

文 献

- 1) G. S. Forbes & L. P. Hall, J. Am. Chem. Soc. 46, (1924) 385
- 2) Stäcker & Wirthwein, Ber., 38, 2619 (1905)
- 3) Georges & Stäcker, Ber., 42, 3200 (1909)
- 4) Friedel & Guérin, Ann. Chim. phys. (5) 8, 24 (1876)
- 5) W. C. Schumb & R. F. Sundstrom, J. Am. Chem. Soc. 55
(1933)

TiCl₄-Ammine 製造装置



減圧乾燥後の $TiCl_4$ -amine の組成分析結果

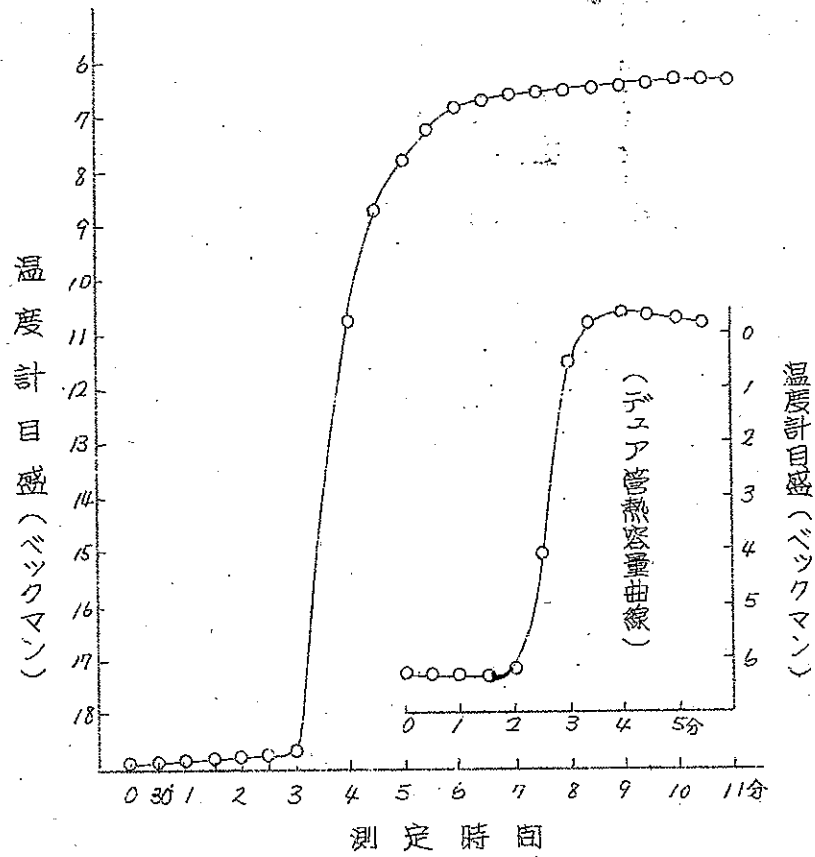
成分量 % \ NO.	実験 1	実験 2	実験 3	実験 4	平均値	$TiCl_4 \cdot 4NH_3$ との理論値
Ti 量 %		18.56 単独分析	18.59 "	18.63 "	18.59	18.58
Cl 量 %	55.05	54.98	56.61		55.55	55.00
NH_3 %	追水蒸気 抽出後	24.42	23.94			26.43
	追水蒸気 抽出前			26.24	26.44	

(注) 単独分析とあるは Ti のみ分析. 他は NH_3 定量後 Cl 定量

精製前の $TiCl_4$ -amine の組成分析結果

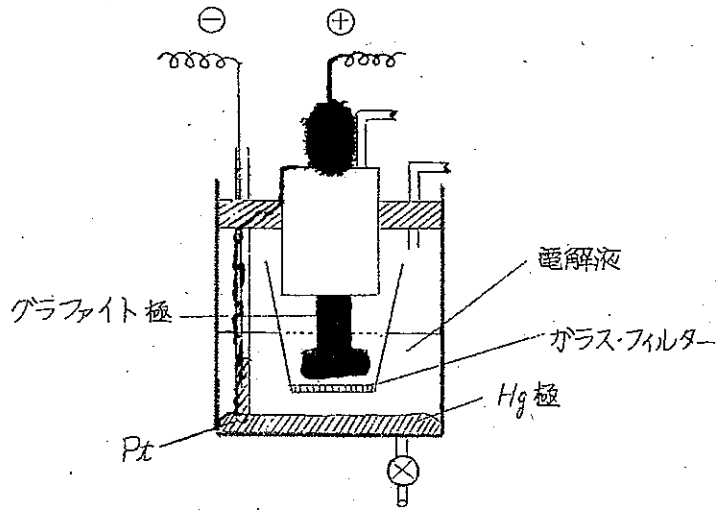
成分 \ 実験 NO.	実験 1	実験 2	実験 3	平均値	理論値 $TiCl_4 \cdot 6NH_3 \cdot Cl_2$	$TiCl_4 \cdot 4NH_3$ との理論値
Ti 量 %	17.11		17.21 (単独分析)	17.16	16.37	18.58
Cl 量 %	50.98	50.86		50.92	48.64	55.00
NH_3 %		34.22	34.02 (単独分析)	34.12	35.00	26.43

TiCl₄-Ammonia の溶解熱測定

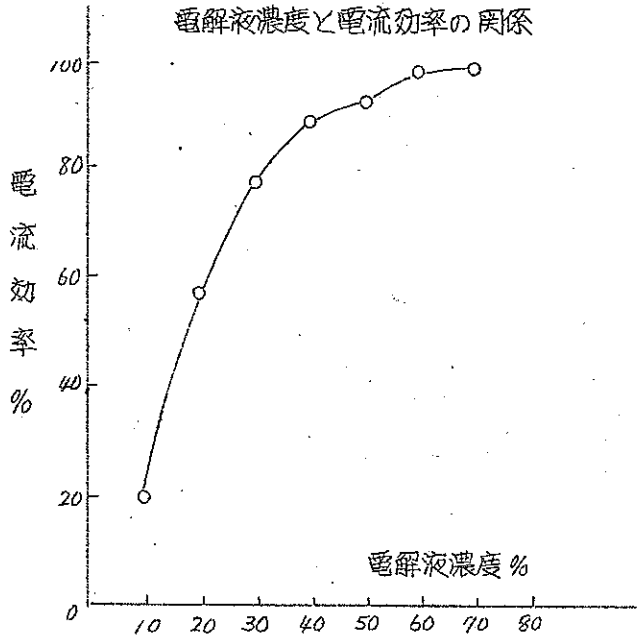


44.4 kcal/mol.

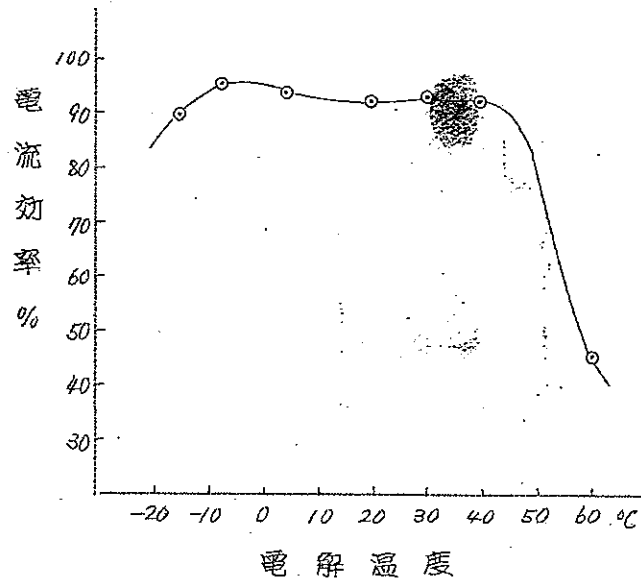
電 解 槽



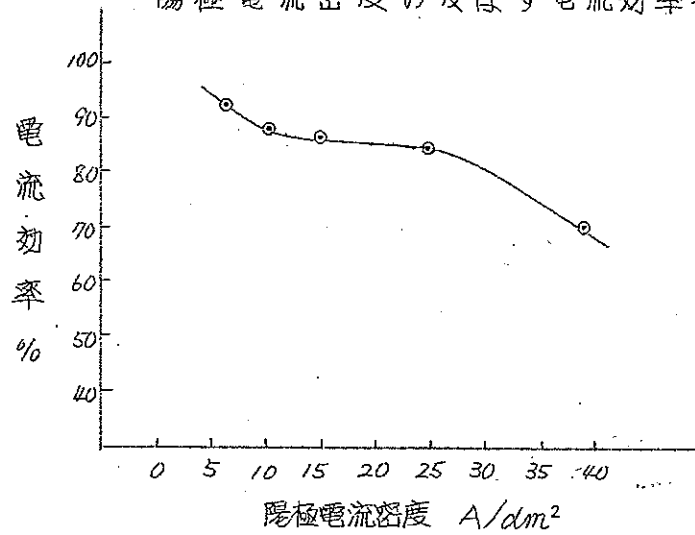
$TiCl_4$ -ammine 水溶液電解還元による
電解液濃度と電流効率の関係



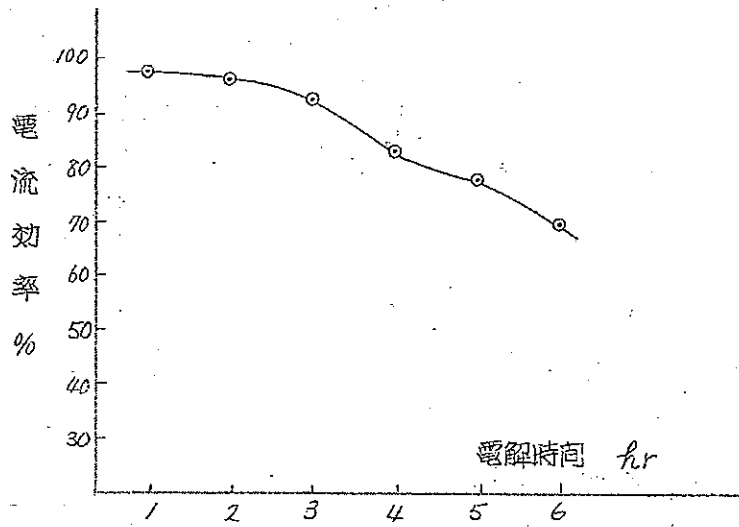
TiCl₄-Ammine 50%水溶液電解還元による
電解温度と電流効率との関係



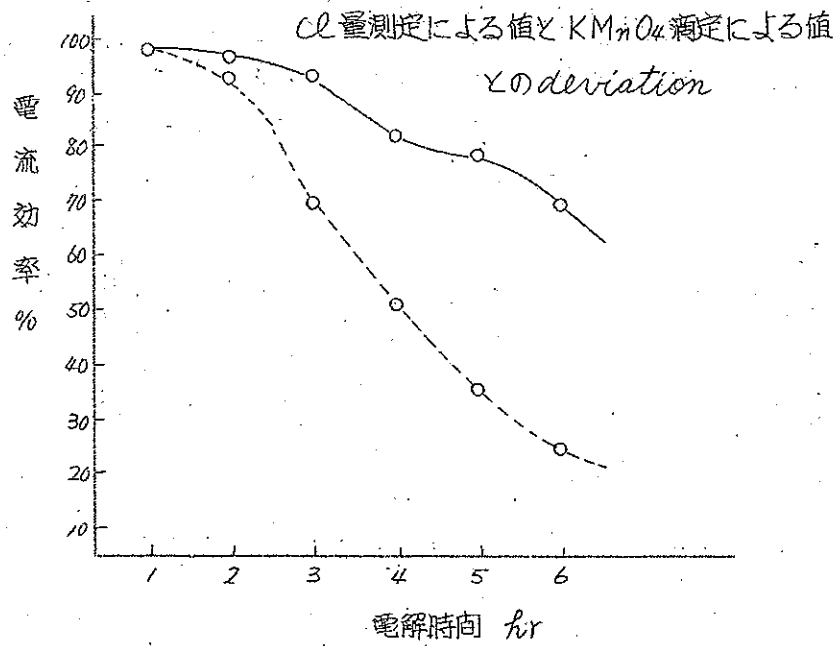
TiCl₄-Ammine 50%水溶液電解還元による
陽極電流密度の及ぼす電流効率への影響



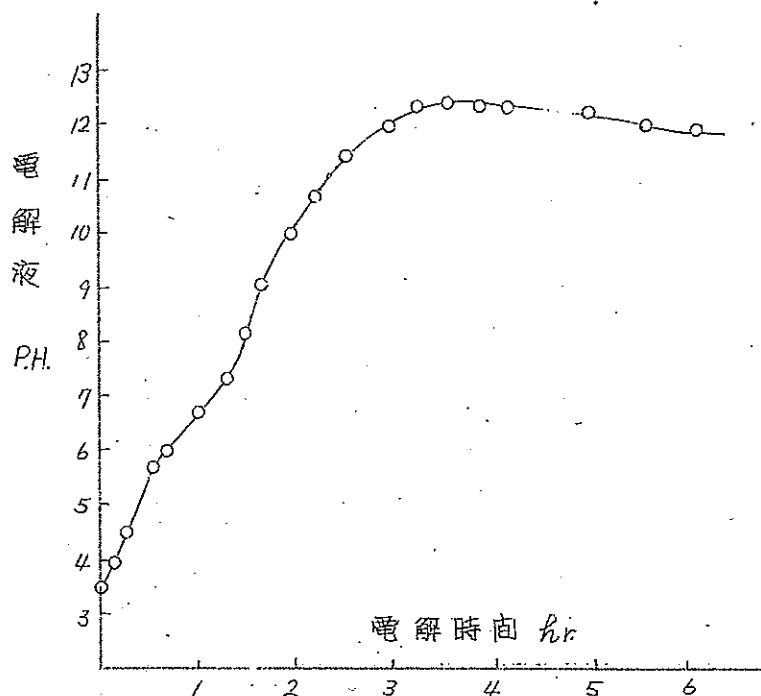
TiCl₄-ammine 60% 水溶液電解還元における
電解時間と電流効率の関係



電解時間と電流効率との関係

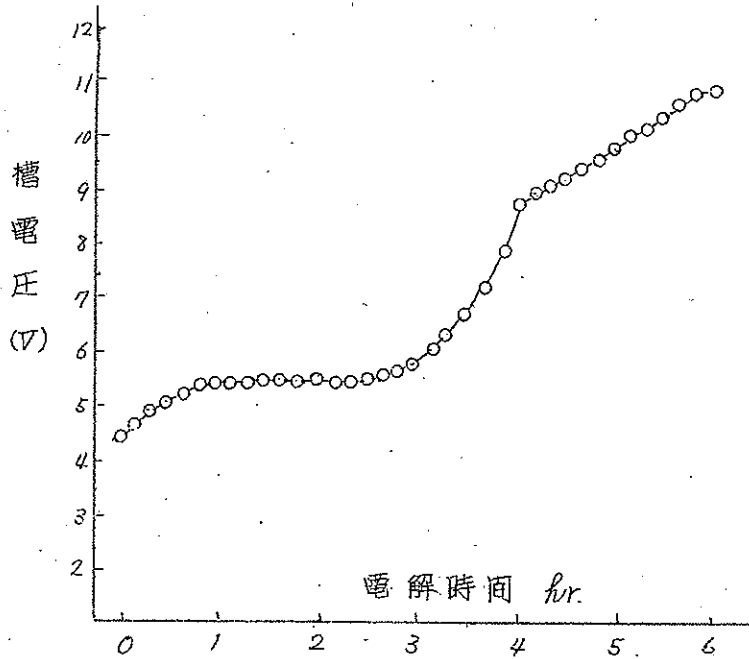


$TiCl_4$ -amine 60% 水溶液電解還元中における
電解液のP.H.変化測定



電解の結果は $TiCl_2$ 迄に還元されているが、なお NH_3 が残存し又水分が残存するか吸湿しやすい状態である。水溶液のかわりにアルコール溶液で電解した結果も大同小異であるが、水分と NH_3 分は少い。 $TiCl_4$ のアルコール溶液の電解によっても $TiCl_2$ をうるが、組成不明の重合物と思われる不純物が残存するのでこれらから $TiCl_2$ を完全に分離するにはなお今後の研究を必要とする。

TiCl₄-ammine 60% 水溶液電解還元中における
槽電圧変化



成分	減圧前条件				電解5hr	TiCl ₂ とLの 理論値	電解時間 4hr 12mm 70°C30分 と理論値の deviation
	電解1hr 減圧度 40°C 1hr	" 50°C 40分	" 60°C 40分	" 70°C 30分			
Ti量%	30.74	34.79	39.81	40.12	41.57	40.32	0.10
Cl量%	50.92	52.12	53.49	57.79	48.28	59.69	1.90
残NH ₃ 量%	4.32	3.19	2.32	2.26	2.38	—	2.26

8. 金属カルシウム

日本曹達二本木工場第二製造部

門田平八郎
矢島寿二

§1. 概説

当社においては、昭和27~28年カルシウムハイドライドの需要により、数十トンの金属カルシウムを製造しこれを販売した。金属カルシウムは種々なる文献によって示されている通り、その製造法は困難であり、現場操業には熟練を要す。本報告は製造に関する考察の一端について述べる。

§2. 金属Caの主な用途

金属Caの主な用途は次の如し。

- (1) CaH_2 としての戦場水素源
- (2) 純度の高いCaはウラン化合物(特に UF_4)の還元で使用される。
- (3) 脱酸素、脱硫(石油精製の)脱炭素、鉄、スチール、銅、ニッケルその他の金属、合金中のガスの除去
- (4) 窒素ガスよりのアルゴンガスの分離。
- (5) Pb-Ca合金としての軸受合金
- (6) Pb電池においてCaを混じる極板

これらのうちカルシウムハイドライドとする需要が大であり、他の水素源と比較すると次の如し。

{ 分解法
組分解
ダウンスの副生
 $CaH_2 + Na$

水素の発生量 (liter at 0°C 1気圧) (発生物質 1gr よりの)

発生物質	H ₂ liter
LiH	2.82
CaH ₂	1.06
NaH	0.93
Al + NaOH	0.50
Na	0.48
Zn + HCl	0.16

§ 3. 電解装置

金属 Ca の電解装置は次の如し。

電解浴 ----- 純 CaCl₂
 温度 ----- 780 ~ 800°C
 電流 ----- 650 Amp
 陰極電流密度 ----- 100 Amp/cm²
 消費エネルギー ----- 30.000 ~ 50.000 kWh/ton

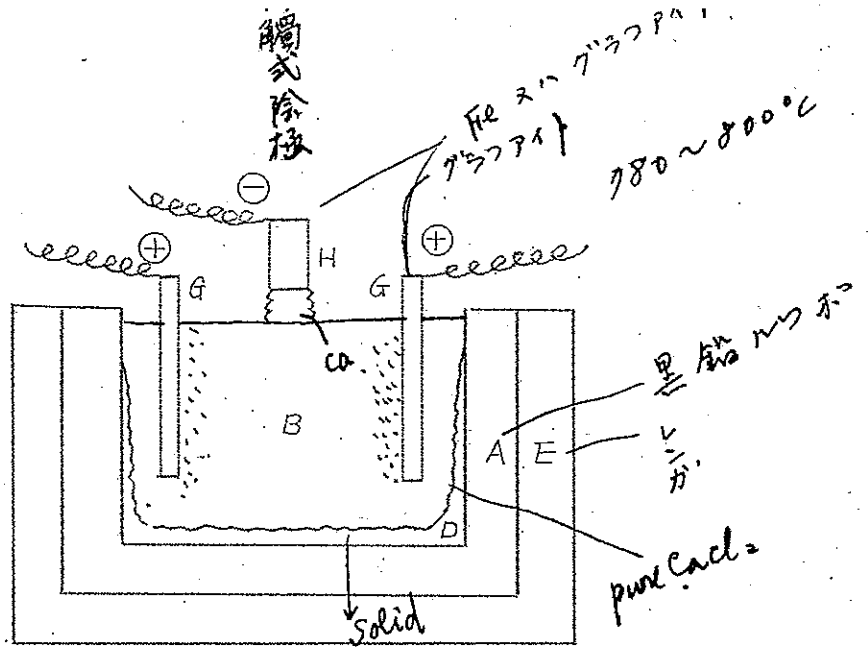
800°C における CaCl₂ の理論分解電圧 ----- 3.2 Volt ----- 非常に高い。

Ca 1 kg に要する理論 CaCl₂ 所要量 ----- 2.76 kg

Ca 1 kg に要する実際 CaCl₂ 所要量 ----- 4.5 kg

陽極 ----- グラファイト
 陰極材質 ----- Ca で覆われた Fe 又は グラファイト
 型 ----- 直立接触式
 電解槽ライニング ----- カーボン
 ケース ----- 鉄板
 CaCl₂ の融点 ----- 780°C

浴面は白くする。



電解槽の構造はAが黒鉛の容器で側面Eは煉瓦であり、電解浴はBである。Aの表面は $CaCl_2$ が氷結している。Gは陽極である。陰極Hは垂直方向の調節が可能である。操業は析出したCaの表面が溶融状態で浴と接するようにしてある。

Caが蓄積すると陰極を徐々に引き上げる。それにより長い棒状となりまたその太さは20~30 mm φである。

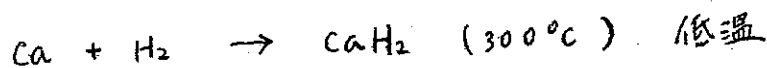
{ 以上 --- C. L. Mantell --- Calcium metallurgy and technology (1945) }

この中央の電極即ち陰極については次の如く隔膜を使用している報告もある。(*)

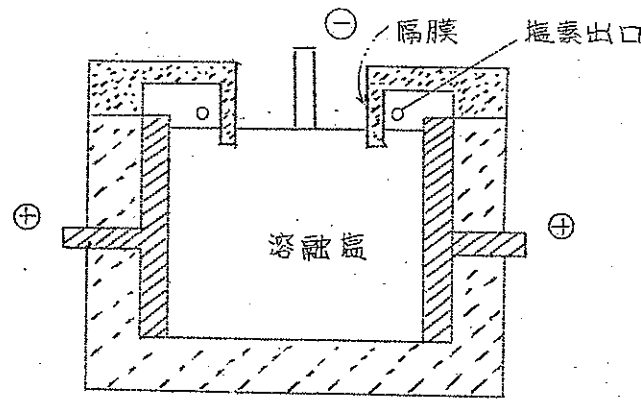
§4. 製品の純度

電解法で製造されるCaは陰極となるCaの表面の燃焼を防ぐ目的で

水冷を行ったりして heat balance をする。



(*)



Carrot の周囲を CaCl_2 の保護膜で覆う必要があるために純度は 85% であると報告されている。(Bogler G. D. --- Chem. Eng. News, 22, 921 (1944))

また, Brace. --- Trans. Electrochem Soc., 37, 477 (1920) によれば浸漬型陰極可動型陰極等種々なる電槽で実験を行った結果, 大体一様な Ca-Carrot が出来, 塩化物含有量は 1.08% であると報告されている。

当社においては純度について種々改良した結果 CaCl_2 0.3% 含有のものが製造されるに至り, これを CaH_2 とした場合, 極めて純粋な製品となり需要に対し満足し得た。

なお不純物としての重金属についても, 分析の結果その量も少なく, 次の如き値を示した。

Mg ----- 0.027 %
Al ----- 0.011 %
Cu ----- 0.001 % 以下
Si ----- 0.005 % 以下
Sn ----- 0.005 % "

CaCl_2 を pure につくることか最も大切な困難。

CTi $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
(副産物)

脱水: powder, 電熱, HCl 氣流中 (300°C)
回転ドラム
粉末

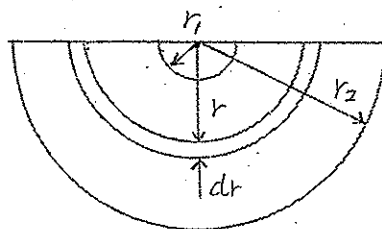
§ 5. 電解浴の抵抗

電解浴の抵抗については、Z. Elektrochem, 39, 534 (1933) より、次の如く K が与えられている。

$T(^{\circ}C)$	820	840	870	920	950
$K(\Omega \cdot cm^2)$	2.22	2.34	2.56	2.74	2.87

電極の形状が中央に孔い棒状であり、また他の電極は極めて大きいので電槽を半円球型と考えれば次の如し。

図の如く r_1 半径の電極と r_2 半径との間の電解浴の抵抗 R を論ずると。



$$dR = \rho \frac{dr}{\frac{1}{2} 2\pi r^2}$$

$$\therefore R = \sum_{r=r_1}^{r=r_2} dR = \int_{r_1}^{r_2} \rho \frac{dr}{2\pi r^2} = \frac{\rho}{2\pi} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right)$$

§ 6. 電解温度その他について

$CaCl_2$ の融点は $780^{\circ}C$ であり、 Ca は純粋で ~~$815^{\circ}C$~~ ^{850°} であるが、不純物を含むと低下して $810^{\circ}C$ 位になる。よって理論的にはこの間の温度 $780 \sim 810^{\circ}C$ で電解を行わなければならない。

Goodwin¹⁾ Brace²⁾ Mantell³⁾ 等の報告によれば $800^{\circ}C$ の温度で電解を行っている。しかるに陰極付近は電流密度が極めて大となるため局部的に温度が上昇することが考えられる。これらについて当社においては研究の結果最適条件が判明し、電流効率 70% の結果を得た。

§ 7. 結 論

一般に金属カルシウム電解において製造される *Ca-carrot* は純度があまりよくないが、当社においては CaCl_2 0.3% 含有の優秀な製品が製造され、また研究の結果電流効率70%を得た。

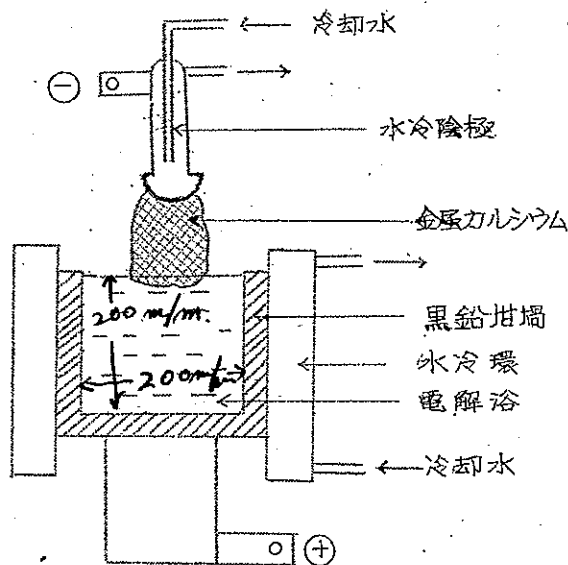
—(以上)—

- 1) Goodwin ; J. Am. Chem. Soc., 27, 1403 (1905)
- 2) Brace ; Trans. Am. Electrochem. Soc., 37, 465 (1920)
- 3) Mantell ; Calcium metallurgy & Technology (1945)

9. 熔融塩電解法による金属カルシウムの製造

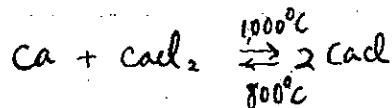
三徳金属工業 稲 並 富士 幸
 齊 藤 元

この電解法による金属カルシウムの採取は約50年以前より研究実施されてきて各種文献にも出ている通りのもので、小規模にそして簡単な装置で金属が得られる。その電解槽および操業データは次のようなものである。



1,000 ~ 1,500 A

電解浴	塩化カルシウム	
融点	780°C	
浴温	800°C	810°C
負荷電圧	12~17V	
電流密度(陰極)	9~15A	
電流効率	65~75%	
陰極	水冷鉄陰極	上下可動
陽極	黒鉛掛罫	
電解槽	"	
極所要量(理論)	2.76	
(實際)	3	
所要電力	25~30	KWH/KgCa



陽極効果: H_2O と H_2F 場合.

析出色の原因は不明.

10. 工業的アルミニウム電解炉における分解電圧

住友化学工業株式会社
菊本製造所

好本太郎
○小森栄一
阿部方明
河村克美
下田繁

アルミニウム電解浴における分解電圧については古くより多くの人によって研究され測定されているが、測定法、測定条件によって必ずしも一致した値が得られていない。特に陽極に炭素極を用いた場合の値は区々である。しかし現場的に工業用電解炉において求められた値は比較的一致した値を示しているようである。

最近、Alcoa の Haupin (J. Electrochem. Soc., Vol. 103 No. 3, 1956), ソ連の A. L. Antipin (J. Appl. Chem. USSR, 29, No. 6, 908, 1956) (Tsvetnue Metallui, No. 2, 58, 1957) が分解電圧に関連せる報告を行っている。また、現場的な測定としては J. Wleugel, O. C. Beckman (J. Electrochem. Soc., Vol. 101, No. 6, 1954) が電極降下法について述べている。

分解電圧は現場においても極めて興味がありかつ重要な問題であるので、工業的アルミニウム電解炉における分解電圧を、従来より実施されている I-V 曲線および電極降下法により浴性を変えて測定した。この結果電極降下法においては浴性に無関係に約 1.60 V を示し、I-V 曲線より求めた値は酸性浴 1.47 V, アルカリ性浴 1.39 V を示した。

Haupin によれば NaF/AlF_3 の比が増すと分解電圧は低下すると報告されているが、この点 I-V 曲線より得られた値は一致した傾向を示

した。なお $I=0$ の場合の逆起電力は酸性浴 1.19V、アルカリ性浴 1.10Vであった。電極降下法とI-V曲線との値の違いは、主として電流密度による分極と考えられる。

分解電圧 (電極降下法)

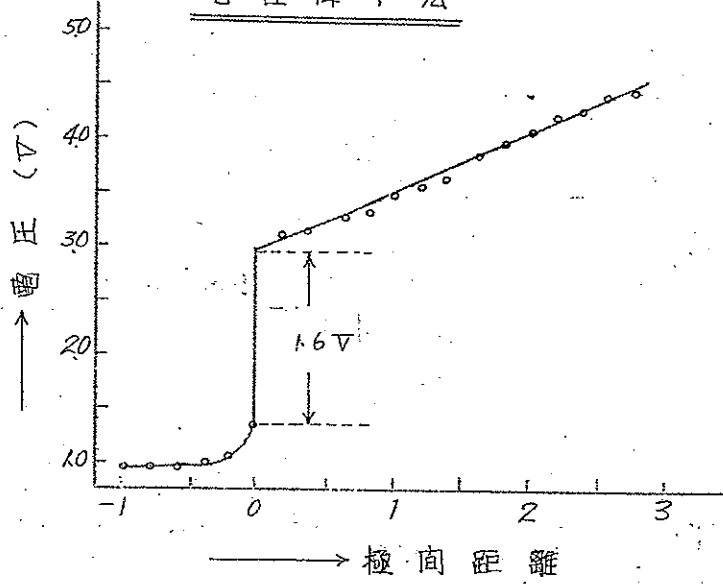
No	酸性浴		アルカリ性浴		酸性 + CaF ₂ 5wt %	
	測定値	NaF/AlF ₃	測定値	NaF/AlF ₃	測定値	NaF/AlF ₃
1	1.63V	1.30	1.56V	1.52	1.60V	1.27
2	1.63	1.29	1.49	1.53	1.59	1.24
3	1.54	1.27	1.66	1.58	1.63	1.21
4			1.54	1.58		
平均	1.60V	1.29	1.56V	1.55	1.60V	1.24
浴温	970°C		980°C		965°C	

分解電圧 (電流-電圧曲線法)

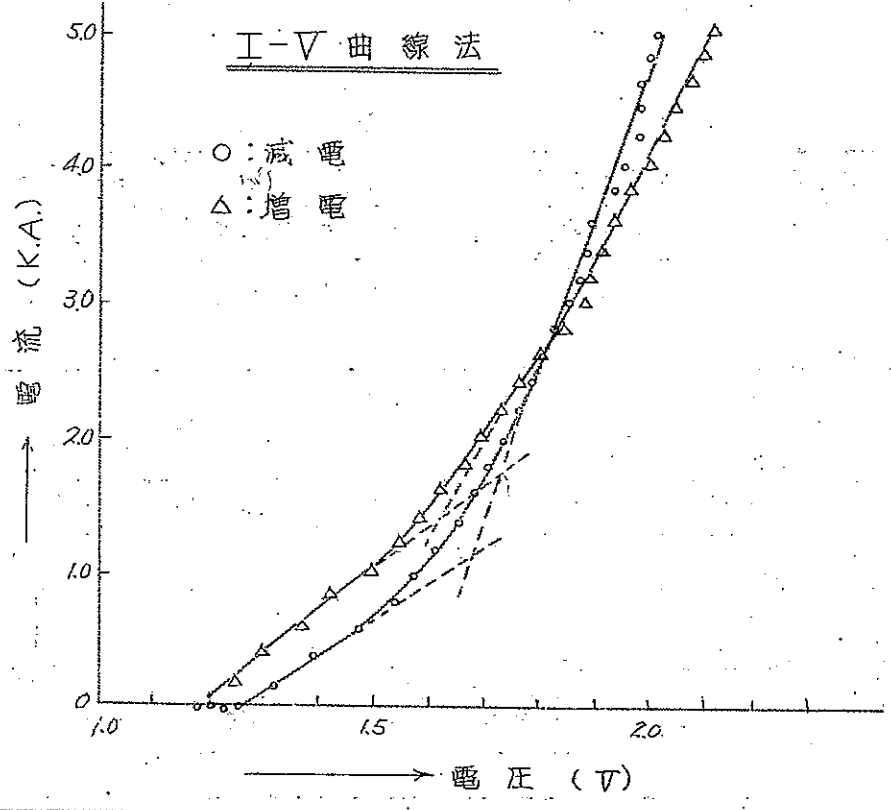
	酸性浴		アルカリ性浴		酸性 + CaF ₂ 5wt %		
	測定値	NaF/AlF ₃	測定値	NaF/AlF ₃	測定値	NaF/AlF ₃	
減電の場合	1.57V	1.23	1.39V	1.61	1.48V	1.22	
	1.41	1.26	1.42	1.56	1.53	1.28	
増電の場合	1.50	1.23	1.37	1.56			
	1.41	1.26					
平均	1.47V	1.25	1.39V	1.58	1.48V	1.22	
浴温(°C)	955		970		950		
逆起電力	I	1.13	1.26	1.10	1.61	1.03	1.28
	II	1.25	1.23	1.10	1.56	0.90	1.22
	平均	1.19V	1.25	1.10V	1.59	0.96V	1.25

増電の場合 curve が
 ねの傾向にすぎず、
 判明しない。

電極降下法

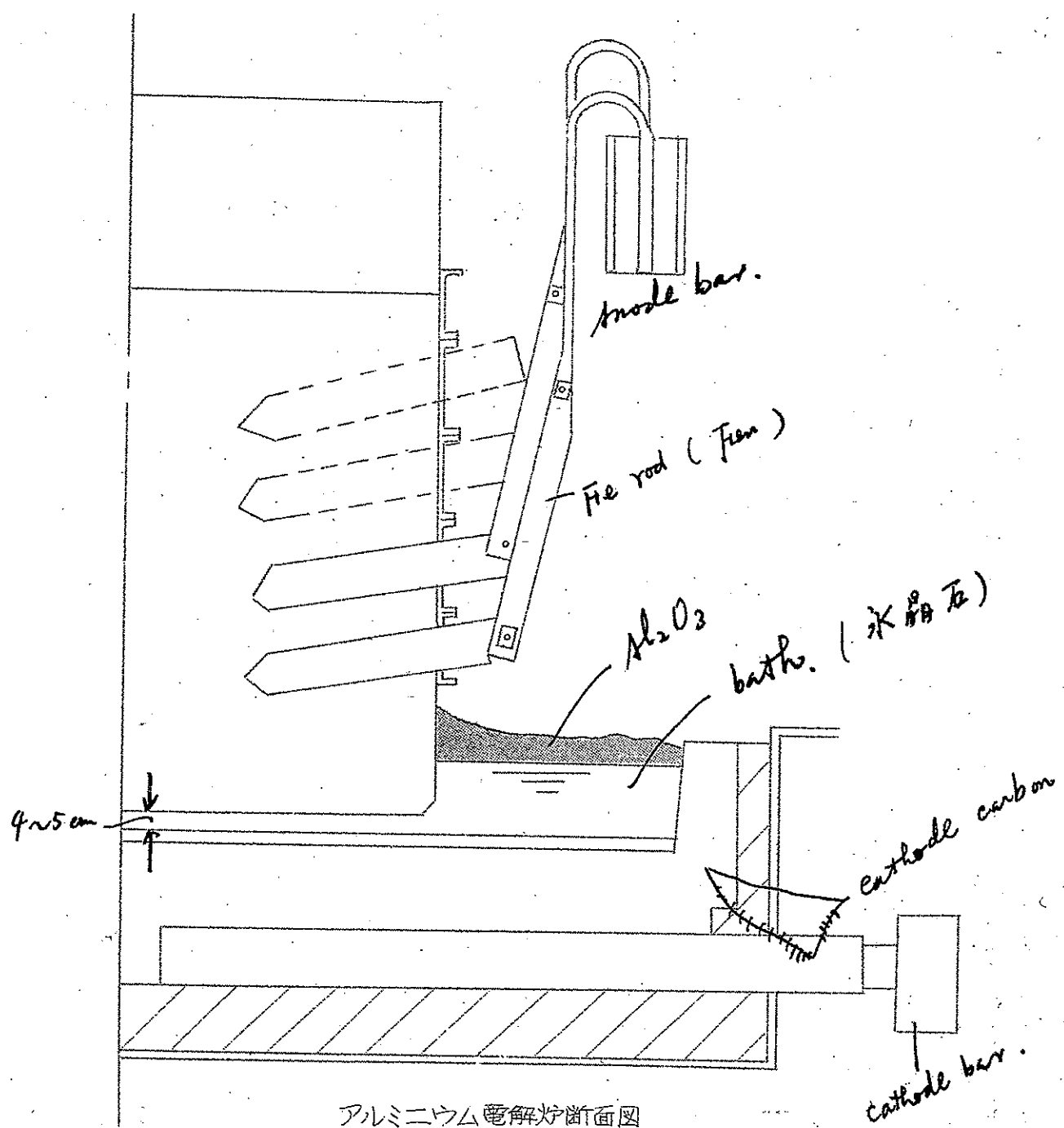


I-V 曲線法



distance is 2 mpm \Rightarrow 下 1.2 volt is plot.

0.8 A/cm



0.15 Vの bar
の補正

11. 金属リチウムの乾式精錬

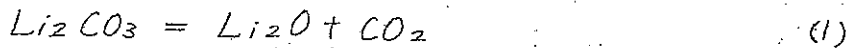
(株)本荘亜鉛工業所 小林正夫

金属リチウムは普通塩化リチウムの溶融塩電解によって製造されるがわれわれは炭酸リチウムを出発原料とする真空還元法を選定した。

この方法を選んだ理由はわれわれは金属マグネシウムおよびカルシウムを真空還元法で工業的に生産しているため同一設備を用いて多種の金属を生産し、これによって製造原価の低下を計ったためである。金属リチウムはピジョン法と呼ばれる金属マグネシウムの場合と殆んど同様の方法で製造することができる。

製造工程(第1図)は炭酸リチウムの分解工程と還元工程の二つに分かれる。

分解工程では

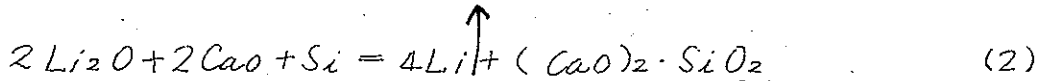


なる反応に依って炭酸リチウムを分解して酸化リチウムを製造するのであるが、炭酸リチウムの分解圧(第2図)は相当低いので真空中で加熱しても炭酸リチウムの融点(735°C)以上の温度(約800度)が必要となり炭酸リチウムが溶融し、炭酸ガスの脱気が困難となる。そこであらかじめ炭酸リチウムに生石灰を混合して、ブリケットし分解工程中にたとえ一部分が溶融しても全体としてある程度の通気性を有し、脱気を容易ならしめる。還元工程では分解工程より生じたブリケットすなわち酸

*LiCl } fused electrolysed
KCl }*

化リチウムと酸化カルシウムとの混合物を粉砕し、これにフェロシリコン (75% Si) を混合して再びブリケットし特殊の還元炉に装入して真空中で還元 (約 1000 度) を行う。

還元反応は



によってリチウムは還元蒸溜されて金属として凝縮する。

炭酸リチウムと生石灰との混合比は生石灰の量を増加するに従って脱気時間が短縮されるが、一方還元反応の必要生石灰量は (2) 式から炭酸リチウム 1 に対して 0.759 である。実際には理論量の 1.5 乃至 2 倍の生石灰を混合する。混合原料はレトルト中で約 800 度で加熱しながら脱気するが、脱気速度は原料の重量と排気ポンプの容量によって左右される。脱気終了後の原料は表面がやや溶融した状態になっている。

還元原料は前記脱気原料を -100 メッシュに粉砕し、これにフェロシリコン粉末 (-100 メッシュ) を混合してブリケットする。Si 必要理論量は Li_2O 1 に対して 0.47 であるが、実際には理論量の 1.5 乃至 2 倍のフェロシリコンを加える。還元炉は第 3 図に示すように高ニッケルクロム鋼のレトルトよりなり、約 1000 度で還元された金属リチウムの蒸気はコンデンサー部で液体状に凝縮し、同一装置の中でインゴット状となって得られる。

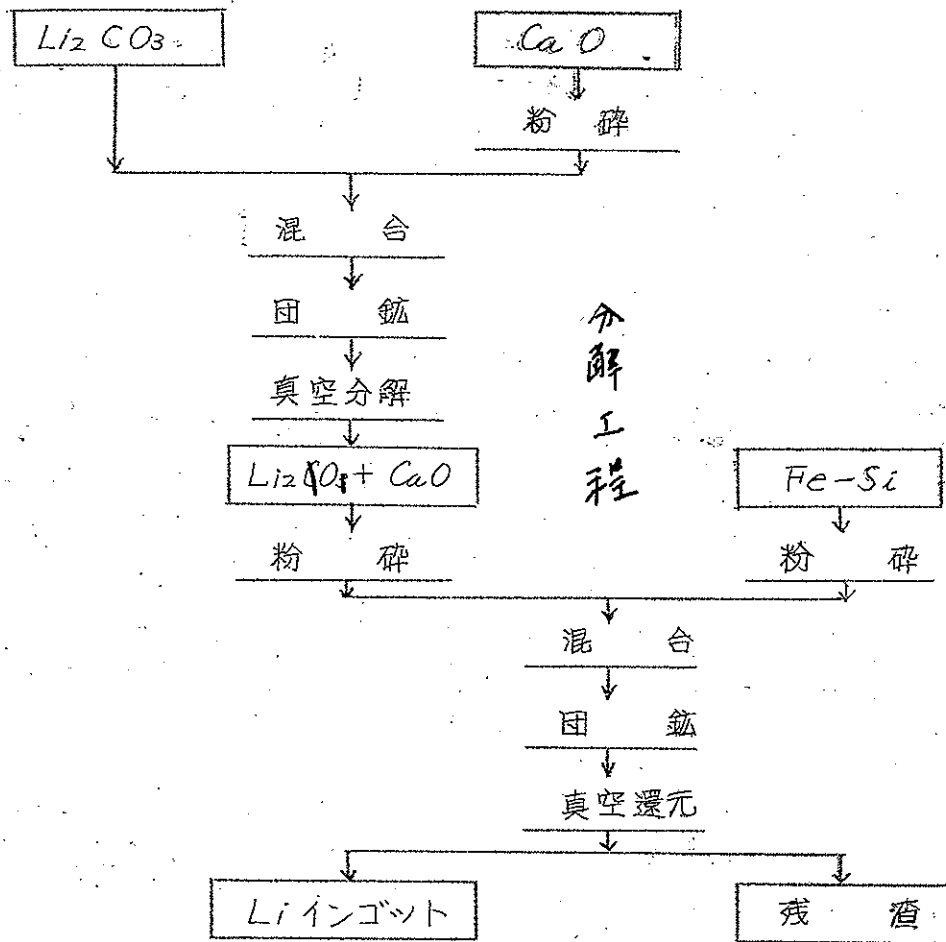
金属リチウムの蒸気圧は第 4 図に示すように融点の付近では相当低いので殆んど飛散損失なしに金属を液状で捕集することができる。

還元時における真空度は $10^{-2} \sim 10^{-3}$ mm Hg である。金属リチウムの回収率は 90% 程度である。この方法で得られる金属リチウムの品位は 99.~99.9% である。

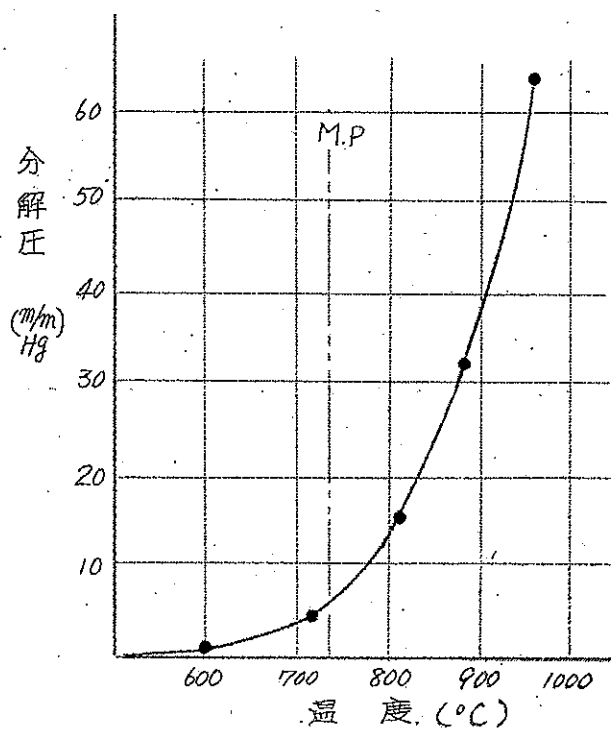
2 day 脱気
(Vacuum を測定して)
沈降をやる。

sl 12 才 red.
の方が良いと思
うが cost の差
He-Si.

Ca の脱酸剤
は H



第1図 製造工程図



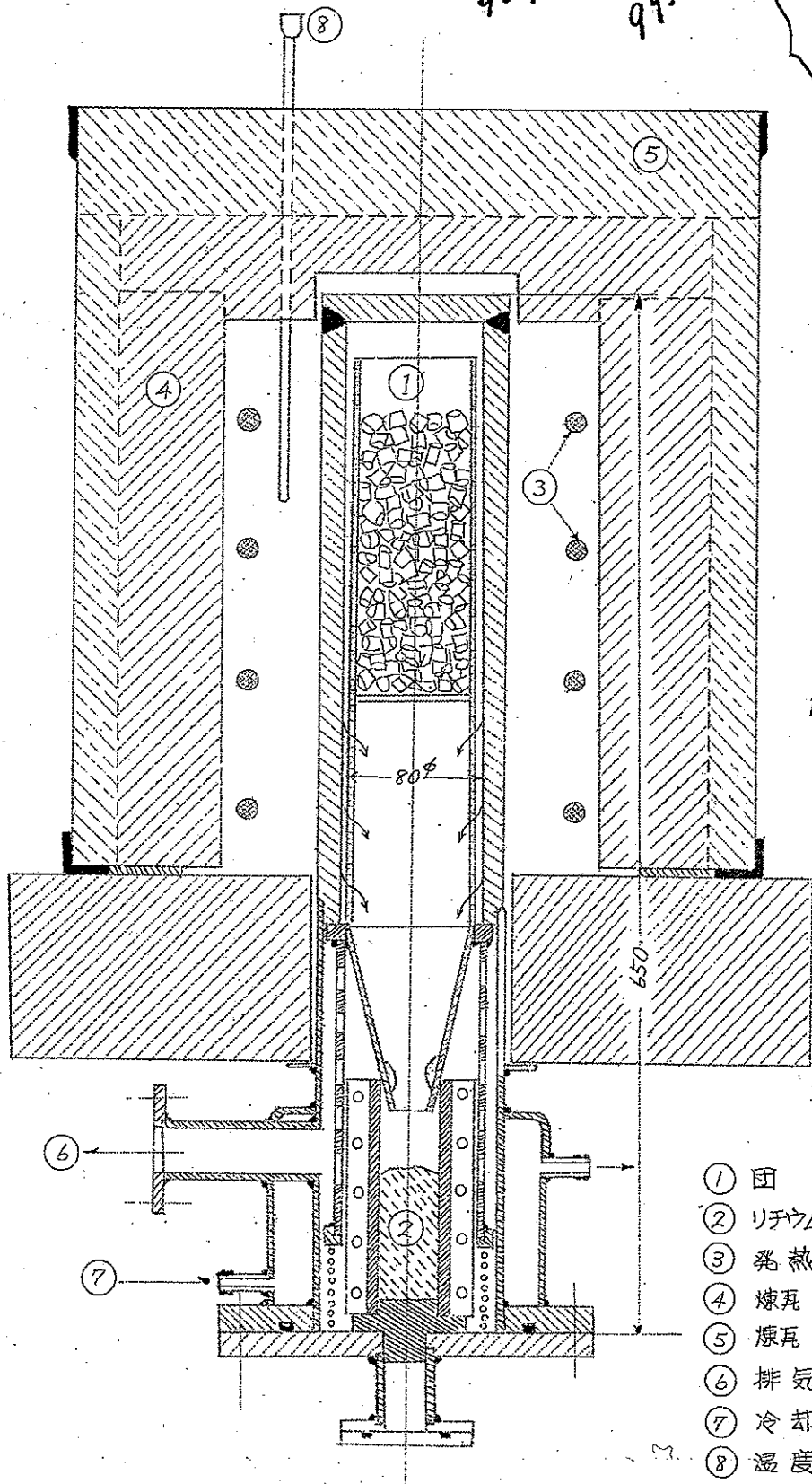
還元工程

第2図 炭酸リチウムの分解圧

85% 2850リ
 90%
 99.9%
 Na 0.1%
 Ca 0.01%
 Si 0.02%
 H 0.01%

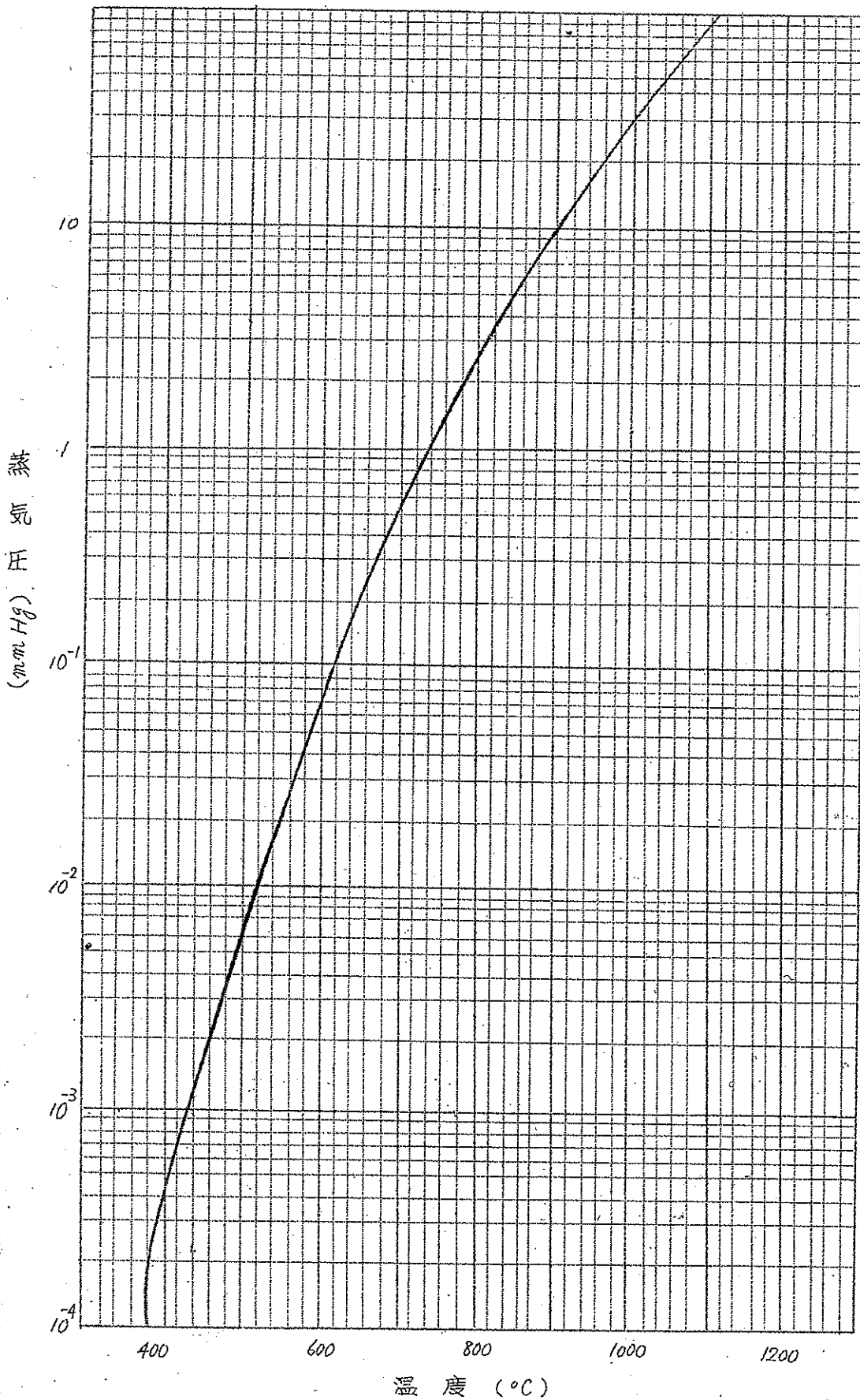
15~25%
 Ni
 梨形の方
 8-COROSLOW
 710x22
 ニッケル・ニウム
 鋼

1000°C以上
 加熱



- ① 団鉄
- ② リチウムインゴット
- ③ 発熱体
- ④ 煉瓦 (耐火)
- ⑤ 煉瓦 (断熱)
- ⑥ 排気口
- ⑦ 冷却水
- ⑧ 温度計

第3図 リチウム還元炉



第4図 - 金属リチウムの蒸気圧

m.p. 180°C

特別講演

温度の計測とその機器について

島津製作所計器工場 細川 文 男

1. 緒 言

近代産業において熱経済の合理化、品質の向上とその均質化等高度な生産工程の技術が要求され、従来の操作「すなわちカンによる操作」が計測による操作から自動制御へと飛躍的に移行しつつある。

自動制御にはプロセスを理解することはもとよりであるが精密な計測を必要条件とするものであって、計測を等閑視しての自動制御はあり得ない。

本稿はわれわれが日常接している温度の計測を計量し、実施するに際しての注意を日常の経験をもとにして一般的に述べることにする。

2. 温度測定用検出部

2.1 熱電対およびその選択

熱電対は長時間連続使用すると熱電対素線の表面が酸化され、また内部の金属組織が徐々に変化を起し起電力の低下となる。この場合、線径の細かいもの、温度の高いほど著しい。

よって測定温度、測定個所の雰囲気の状態を考慮して熱電対の種別、線径を決定し、さらに素線を雰囲気から絶縁する保護管を送定しなけ

ればならない。

第1表において常用限度および過熱使用限度は判然とした限界があるわけではないが、本表に示す時間は空気中で連続使用しても熱起電力が同表に示す値以上変化しない程度の温度をいう。

第2表は各種熱電対の特徴を示したものであるが銅-コンスタンタン(C-C)熱電対は工業用には殆んど使用されないのを除いてある。

第 1 表

熱電対種別	線径 (mm)	常用限度 (°C)	過熱使用限度 (°C)	常用限度使用時間 (hr)	過熱使用限度使用時間 (hr)	熱起電力の変化 (%)
PR	0.5	1400	1600	75	5	±0.5
Pt-Pt-Rh ① (13%)	0.65	650	850	1000	25	±0.75
	1.0	750	950	"	"	"
	1.6	850	1050	"	"	"
CA	2.3	900	1100	"	"	"
	3.2	1000	1200	"	"	"
	0.65	400	500	1000	25	±0.75
IC	1.0	450	550	"	"	"
	1.6	500	650	"	"	"
	2.3	550	750	"	"	"
	3.2	600	800	"	"	"

3-Pt.
Pt-Pt-Rh
(10%)

第 2 表

熱電対種別	特 徴
PR Pt-Pt-Rh	耐熱度高く精度が良い。金属蒸気、還元雰囲気では極めて弱いから必ず非金属保護管を使用する。起電力は他の熱電対に比し一般に少なく1000°C附近より以上に使用される。
CA	熱起電力が大きく且つ直線的である。PR熱電対に次いで耐熱性を有し広く使用される。 石炭ガスには侵され易い。400°C~1000°Cに使用されてこの特徴を発揮する。 CA #120mmV 大きい
IC Fe-Constantan	熱起電力が大きく且つ直線的である。低温(0°C以下)においても直線性が良いから低温測定にも使用される。 一般には-200°C~600°C位の温度を測定するのに最適な熱電対である。

保護管
Al₂O₃
65~85%

2.2 輻射感温筒について

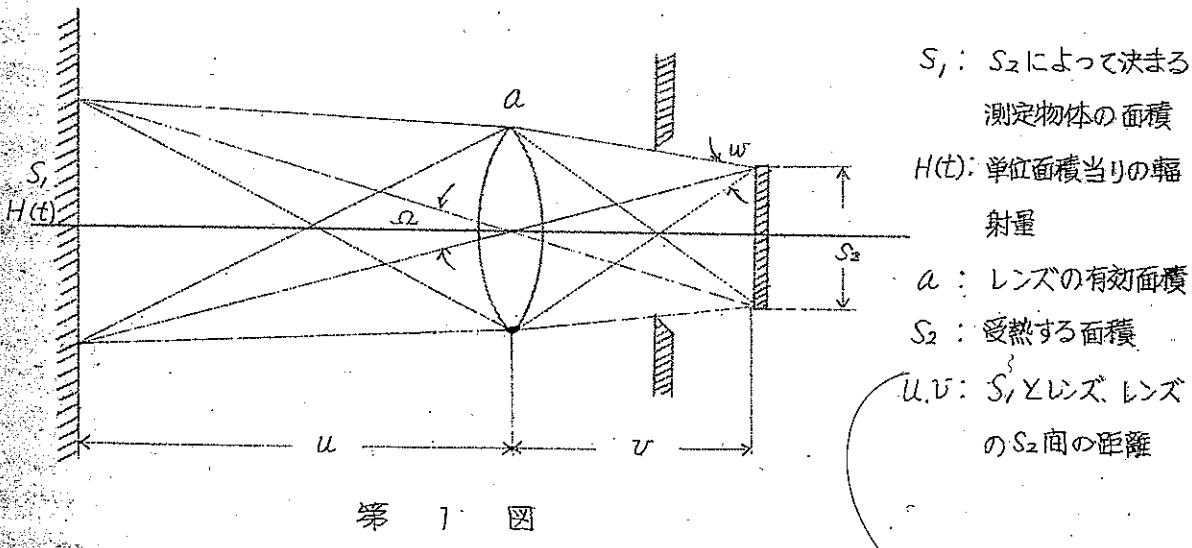
熱電対で測定することのできない高温度（ $1400^{\circ}\text{C} \sim 1800^{\circ}\text{C}$ ）、または熱電対を接触させて測定不可能な移動中の物体や加熱された表面の温度測定に輻射感温筒を使用する。

物体の発する輻射エネルギーを微小な熱電対をいく対が直列に接続した熱電錐の熱接点に集光レンズ、円錐鏡、または反射鏡を用いて集中させこの熱起電力を測定して温度を測定するものである。熱電錐の熱接点温度を T_0 °K、被測定面の温度を T °K とすれば輻射エネルギー E は(1)式に示される。

$$E = \delta (T - T_0)^4 \quad \text{Kcal/cm}^2\text{H} \quad \text{----- (1)}$$

$$\delta = 4.9 \times 10^{-12} \text{ Kcal/cm}^2\text{H}^{\circ}\text{K}^4$$

この輻射エネルギー E は感温筒の立体角によって異なる。よって感温筒の立体角を一定にしなければならぬ。この関係をレンズ集光式について説明する。



定実測定 Au. Ag. Sb. S (B.P.)

Pt. Pt/Pt (18%)

1800°C 迄示す。

保護管

この場合レンズが受けるエネルギー \mathcal{E} は

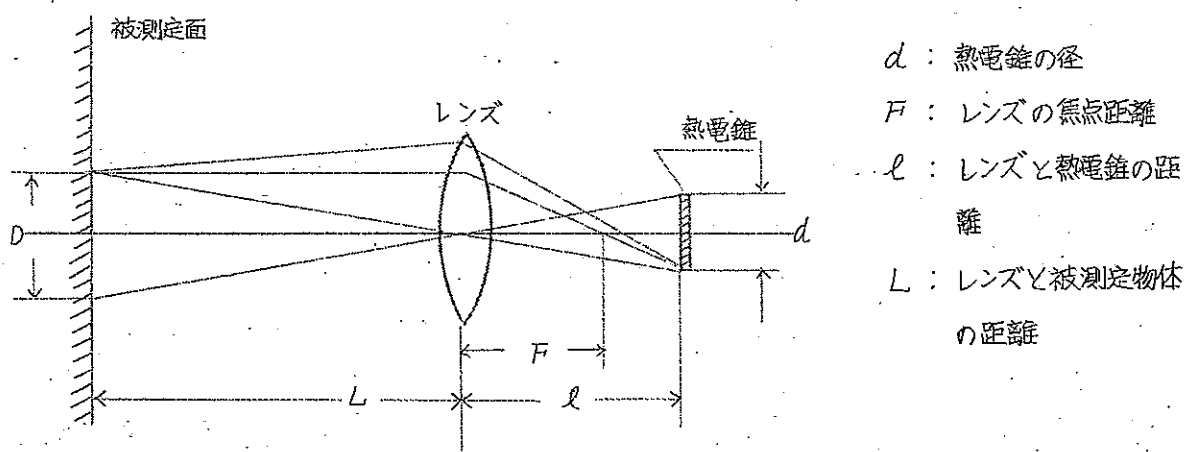
$$\mathcal{E} = S_1 \cdot H(t) \cdot a/w^2 \quad \text{----- (2)}$$

となり $S_1/S_2 = w^2/l^2$ の関係があるから

$$\mathcal{E} = S_2 \cdot H(t) \cdot a/w^2 = S_2 \cdot H(t) w \quad \text{----- (3)}$$

(3)式から明らかなようにレンズ集光式においては w はその固有のものであり、一定であるから被測定面の像が S_2 を覆っておれば被測定面と輻射感温筒までの距離によって誤差を生ずることはない。

この方式については w を表現するかわりに距離係数なる値を使用する。



第 2 図

第2図で l の位置に像ができかつ d を一杯覆うための被測定面の径を D とすれば

$$L/D = l/d \quad \text{また} \quad 1/l - 1/L = 1/F$$

よって

$$(L + F)/D = F/d \quad \text{----- (4)}$$

一般に測定状態においては $L \gg F$ であるから

$$L/d = F/d \quad \text{----- (5)}$$

一般にレンズ集光式の輻射感温筒の距離係数は F/d で表わされる。 F/d は 40、20 等の値であり被測定物体の径 D と輻射感温筒までの距離 L の関係は F/d 以内にならないと測定誤差を生ずる。

物体の輻射エネルギーはその表面の全輻射能に関係があり輻射感温筒を用いる温度計は全輻射能 I の状態で目盛られている。よって測定するにあたっては被測定面の全輻射能を用いて計算により真の温度を算出しなければならない。計器の指示温度を T_0 °C、真温度を T °C、全輻射能を ϵt とすれば (4) 式の関係がある。

$$T = (T_0 + 273) / \sqrt[4]{\epsilon t} - 273 \quad \text{----- (4)}$$

計器によっては感温筒の絞りが可変できるもの、指示計によって指示を調節できるものもあるからこれらについては熱電対か光高温計を用いて真温度を測定し、各々の何れかの調節部を調節すればよい。

輻射感温筒の時定数は熱電対に比し非常に速く約 1 ~ 2 秒程であり、燃焼室内の測定を行う場合はタンマン管を用い測定に抵抗と容量を持たせ平均温度を測定するようにすることもある。また被測定面と輻射感温筒の間に輻射エネルギーを吸収するガス体を通る場合は先端の開いたタンマン管を用いて指示を安定させることもある。

第 3 表は各種物質の全輻射能を示す。

3. 検出部の動特性について

熱電対、測温抵抗体等を測温すべき個所に挿入しても計器の指示はある時面を経過しないと被測定物の温度を示さない。この指示時面の遅れを

Temperature Measurement.

この表を信憑ありき
 実際の測定より
 よい。

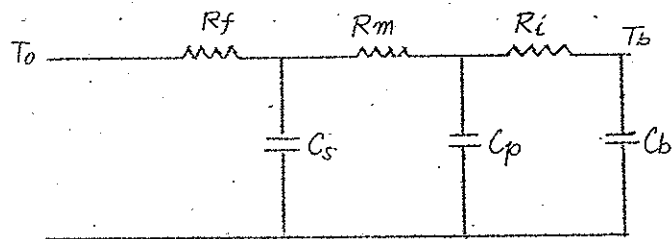
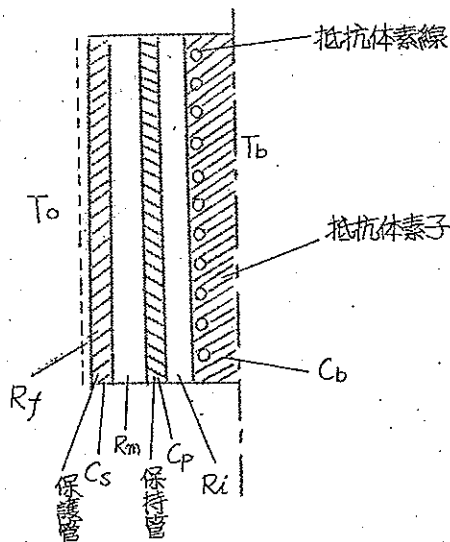
第3表 各種物質表面の全輻射能

表 面	温度範囲℃	全輻射能	表 面	温度範囲	全輻射能
アルミニウム			鋼板甚しき粗面酸化層	24	0.80
高長研磨面(純長98.3%)	225~576	0.039~0.057	粗面鑄造板	23	0.82
研 磨 面	23	0.040	粗 鋼 板	38~370	0.84~0.94
粗 面	25	0.055	溶 融 状 態		
600℃における酸化面	198~500	0.11~0.19	溶 融 鑄 鉄	1300~1400	0.29
黄 銅			同 軟 鋼	1600~1900	0.28
高長研磨面73Cu 27Zn	246~557	0.028~0.031	ニッケル合金		
同 62.4Cu 36.8Zn 0.4Pb	256~577	0.033~0.037	粗銀色面加熱酸化層	215~490	0.44~0.36
方向の見ゆる面	21	0.038	18-8Cu-Ni不銹鋼粗銀	215~525	0.62~0.73
圧延板自然面	22	0.06	(20%Ni 25%Cu)合金銀色	215~525	0.90~0.97
600℃にて酸化せるもの	6.00	0.61~0.59	亜 鉛		
銅			400℃にて熱して酸化せるもの	400	0.11
注意して研磨せる電鍍銅	80.	0.018	亜鉛電鍍せる鉄板中程	28	0.228
溶 融 銅	1075~1275	0.16~0.13	アスベスト紙	38~370	0.93~0.945
鉄 および 鋼			煉 瓦		
金 属 面			耐火材料	600~1000	
研 磨 鉄	20	0.242	不良放射体		0.65~0.75
磨き鑄鉄	200	0.21	良放射体		0.80~0.90
高長研磨鉄	38~250	0.28	炭 素		
旋盤掛け鑄鉄	22	0.435	燭 燭・油 煙	95~270	0.952
粗磨き鋼板	938~1100	0.55~0.61	紙		
研 磨 鑄 鋼	776~1037	0.52~0.56	粗面鉄板上に糊付	19	0.929
平滑鉄板	900~1037	0.55~0.60	磁器：施釉	22	0.924
酸 化 面			ゴム：硬質艶付板	23	0.945
圧 延 鋼	21	0.657	“：軟質灰色粗面	24	0.859
600℃にて酸化せる鑄鉄	199~600	0.64~0.78			
“ 鋼	199~600	0.079			
酸化せる鉄平滑面	129~520	0.78~0.82			
粗面鑄込鉄	926~1116	0.87~0.95			

タイムラグといひ、この値の小さいものほど応答度が早いと称する。

すみやかにかつ正確な測温は応答度の早い検出部を必要とし、被測温物体がたえず変化する場合、また自動制御に用いる場合においてはなおさらである。

(pt)
 測温抵抗体について挿入深さが十分で抵抗体素子の軸方向に対する温度勾配がないと仮定すれば熱の伝達は半径方向となり第3図に示す等価回路となる。



第 3 図

- R_f : 被測定物体と保護管境界面の流体薄膜の熱抵抗
- R_m : 保護管と抵抗体素子保持管の空間の熱抵抗
- R_i : 保持管と抵抗体素子間の空間の熱抵抗
- C_s : 保護管の熱容量
- C_p : 保持管の熱容量
- C_b : 抵抗体素子の熱容量

q_1, q_2, q_3 を各 R_f, R_m, R_i を流れる単位時間当りの熱量とする

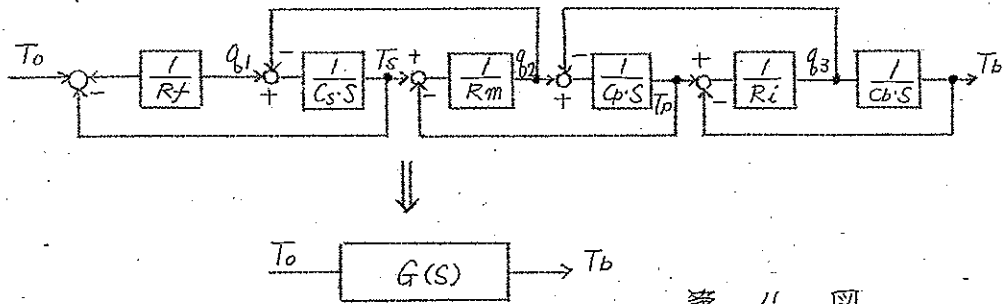
$$q_1 = (T_0 - T_s) / R_f$$

$$q_2 = (T_s - T_b) / R_m$$

$$C_s \frac{dT_s}{dt} = q_1 - q_2 \quad q_3 = (T_p - T_b) / R_i$$

$$C_p \frac{dT_p}{dt} = q_2 - q_3 \quad C_b = \frac{dT_b}{dt} = q_3$$

となり T_0 から T_b に従ってブロック線図をまとめると第4図となる。



第 4 図

$$G(s) = 1 / (T_1 s^3 + T_2 s^2 + T_3 s + 1) \quad \text{----- (5)}$$

$$T_1 = T_1 + T_2 + T_3 \quad T_2 = T_1 T_2 + T_2 T_3 + T_3 T_1 + T_1 T_{23} + T_3 T_{12}$$

$$T_3 = T_1 + T_2 + T_3 + T_{23} + T_{12} + T_{13}$$

$$T_1 = R_f \cdot C_s \quad T_2 = R_m C_p \quad T_3 = R_i C_b$$

$$T_{12} = R_f C_p \quad T_{23} = R_m C_b \quad T_{13} = R_f C_b$$

よって周波数応答特性は

$$G(j\omega) = 1 / \{ 1 - T_2 \omega^2 + j (T_3 \omega - T_1 \omega^3) \} \quad \text{----- (6)}$$

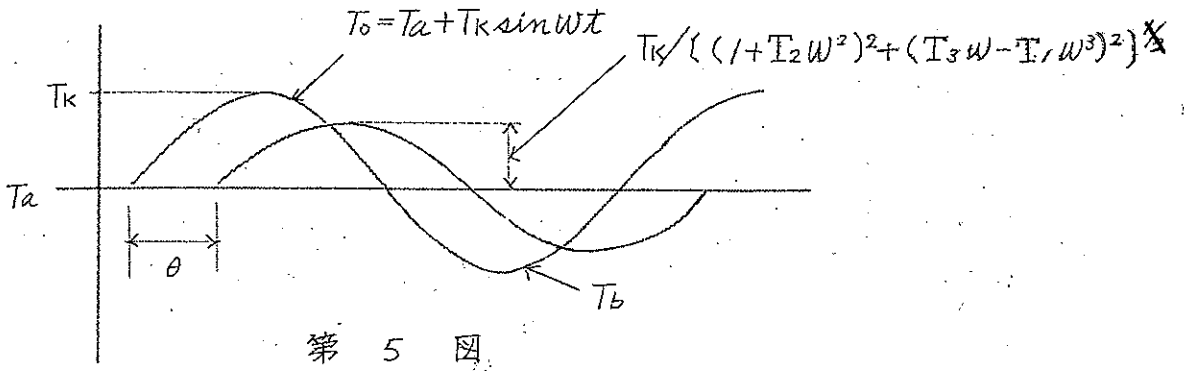
これよりゲイン特性と位相特性を A および θ であらわせば

$$A = 10 \log_{10} \{ (1 - T_2 \omega^2)^2 + (T_3 \omega - T_1 \omega^3)^2 \} \quad \text{----- (7)}$$

$$\theta = \tan^{-1} (T_3 \omega - T_1 \omega^3) / (1 - T_2 \omega^2) \quad \text{----- (8)}$$

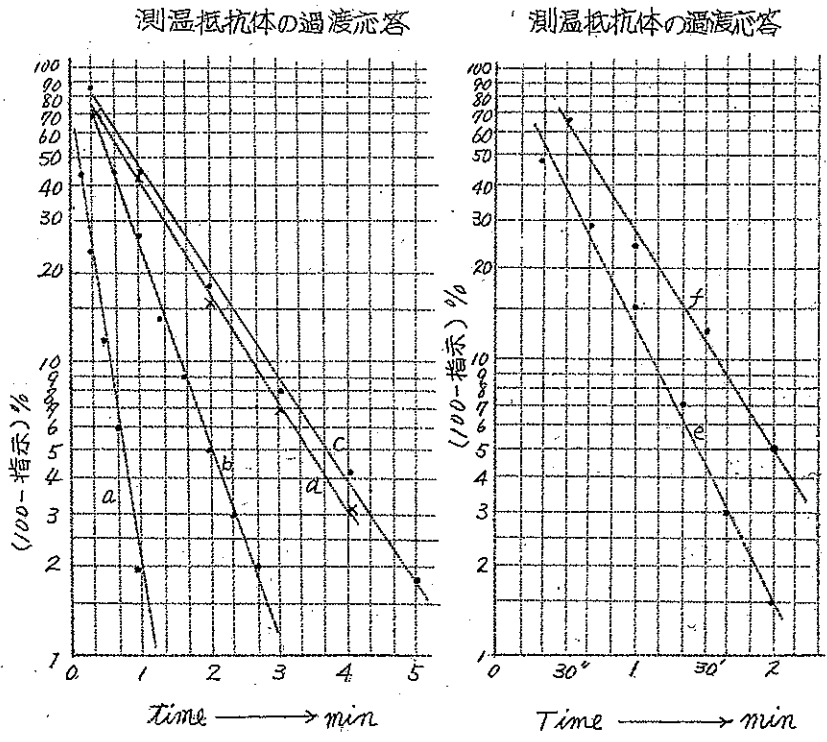
減衰割合

(7) 式、(8) 式は被測定温度 T_0 が $T_0 = T_a + T_k \sin \omega t$ で変化した場合測温抵抗体が検出する温度は第5図に示すように最大振幅は $T_k / \{ (1 + T_2 \omega^2)^2 + (T_3 \omega - T_1 \omega^3)^2 \}^{1/2}$ となり位相の遅れは θ となる。



第 5 図

第6図、第7図は測温抵抗体の過渡応答曲線、挿入長と指示の関係であり、第8図は熱電対の過渡応答曲線、第9図、第10図は挿入長と指示の関係である。



第 6 図

試験条件 沸騰水中 (≒100°C)

曲線	素子	保ゴ管材質	内径	外径
a	小型素子	CuT	5φ	5.6φ
b	"	SUS-7	7φ	10φ
c	"	"	9φ	13φ
d	マイカ耐振	"	9φ	13φ

試験条件 沸騰水中

e: 小型素子 保ゴ管 SUS-7 7φ×10φ
保ゴ管中にパラフィンオイルを入れ
た場合
f: 小型素子 保ゴ管 SUS-7 7φ×10φ

指示時間 (sec)

種別	$\lambda=63.2\%$	$\lambda=90\%$	$\lambda=95\%$
a	15	33	40
b	48	96	125
c	75	165	220
d	73	160	210

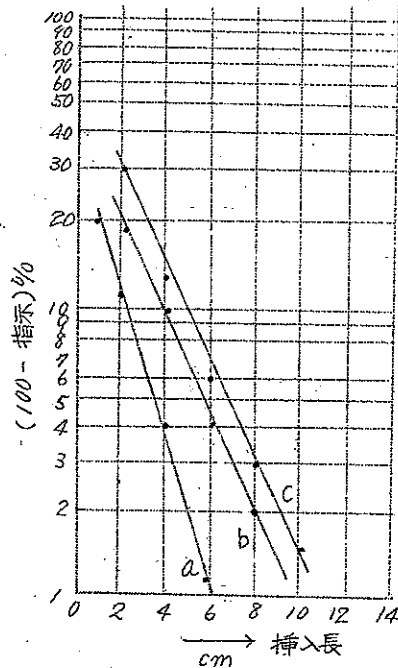
に $\tau=1.5$ Pbコーティングをした場合

指示時間 (AEC)

種別	$\lambda=63.2\%$	$\lambda=90\%$	$\lambda=95\%$
e	34	68	88
f	43	95	120

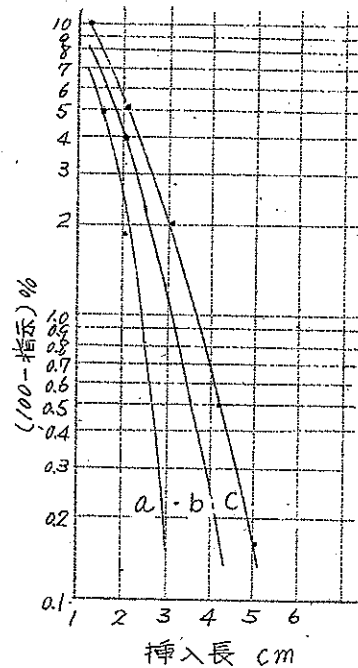
註 測温抵抗は三次容量系であり、Fig 7、Fig 8 は厳密には直線にならないのは各点をプロットすれば明らかであるが、便宜上ここでは直線で表現した。

挿入長と指示(%)の関係



第 7 図

挿入長と指示(%)の関係



第 10 図

試験条件 沸騰水中(≒100°C)

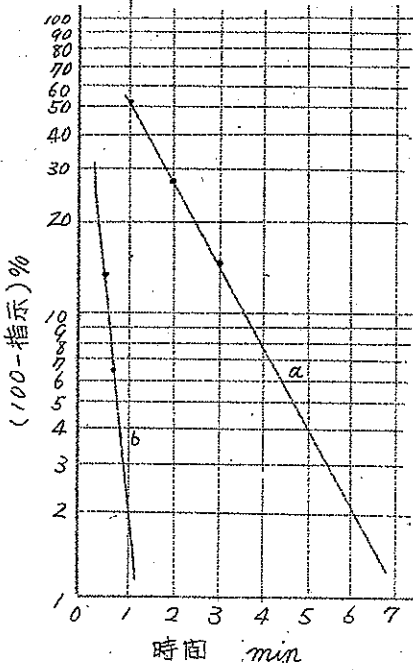
曲線	素子	保ゴ管	内径	外径
a	小型素子	CuT	5φ	5.6φ
b	"	SUS-7	7φ	10φ
c	マシ耐振	"	9φ	13φ

試験条件 100°C 沸騰水中

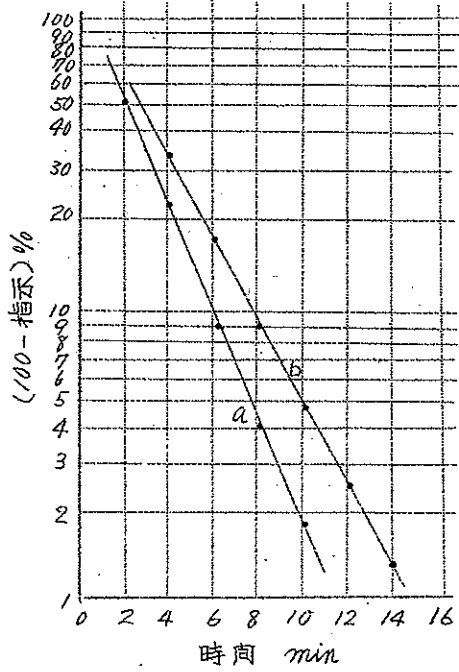
	熱電対素線	保ゴ管	外径	内径
a	CA 0.65φ	SUS-7	5.6φ	5φ
b	" 1.0	"	13φ	9φ
c	" 1.6φ	"	16φ	11φ

何れも先端溶接型

熱電対の過渡応答



熱電対の過渡応答



第 8 図

試験条件 沸騰水中 ($\approx 100^{\circ}\text{C}$)

- 熱電対素線 1.6φ
 保丁管外径 16φ、内径 11φ SUS-7
 a: 標準型
 b: 先端溶接型

指示時間 sec

	$\lambda=63.2\%$	90%	95%
b	8	32	42
a	90	320	285

試験条件 沸騰水中 ($\approx 100^{\circ}\text{C}$)

- a 熱電対素線 2.3φ 保丁管外径 22φ
 内径 17φ
 b 熱電対素線 3.2φ " 22φ
 内径 17φ 保丁管 SUS-7

指示時間 sec

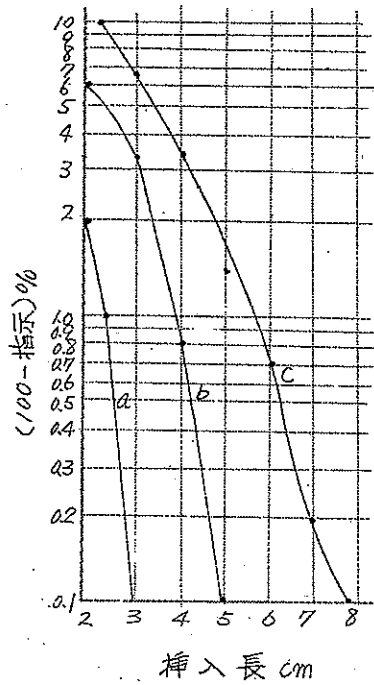
	$\lambda=63.2\%$	90%	95%
a	168	360	456
b	216	456	488

000-700°C 迄

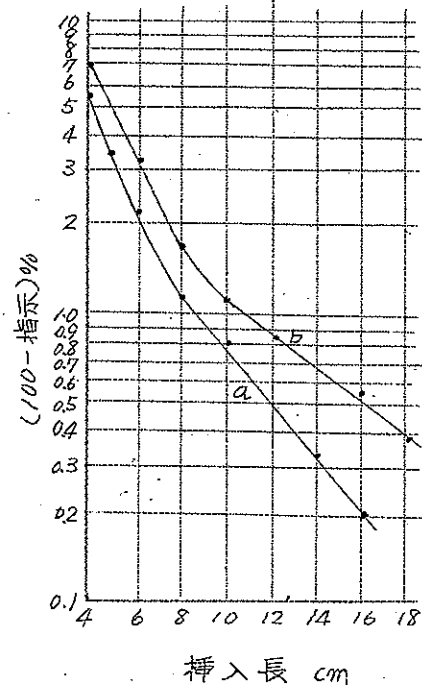
Ag



挿入長と指示(%)の関係



挿入長と指示(%)の関係



試験条件 100°C 沸騰水中

	熱電対素線	保ゴ管	外径	内径
a	CA 0.65φ	SUS-7	5.6φ	5.0φ
b	" 1.0φ	"	13φ	9φ
c	" 1.6φ	"	16φ	11φ

形状 標準型

試験条件 100°C 沸騰水中

	熱電対素線	保ゴ管	外径	内径
a	CA 2.3φ	SUS-7	22φ	17φ
b	" 3.2φ	"	22φ	17φ

形状 標準型

第 9 図

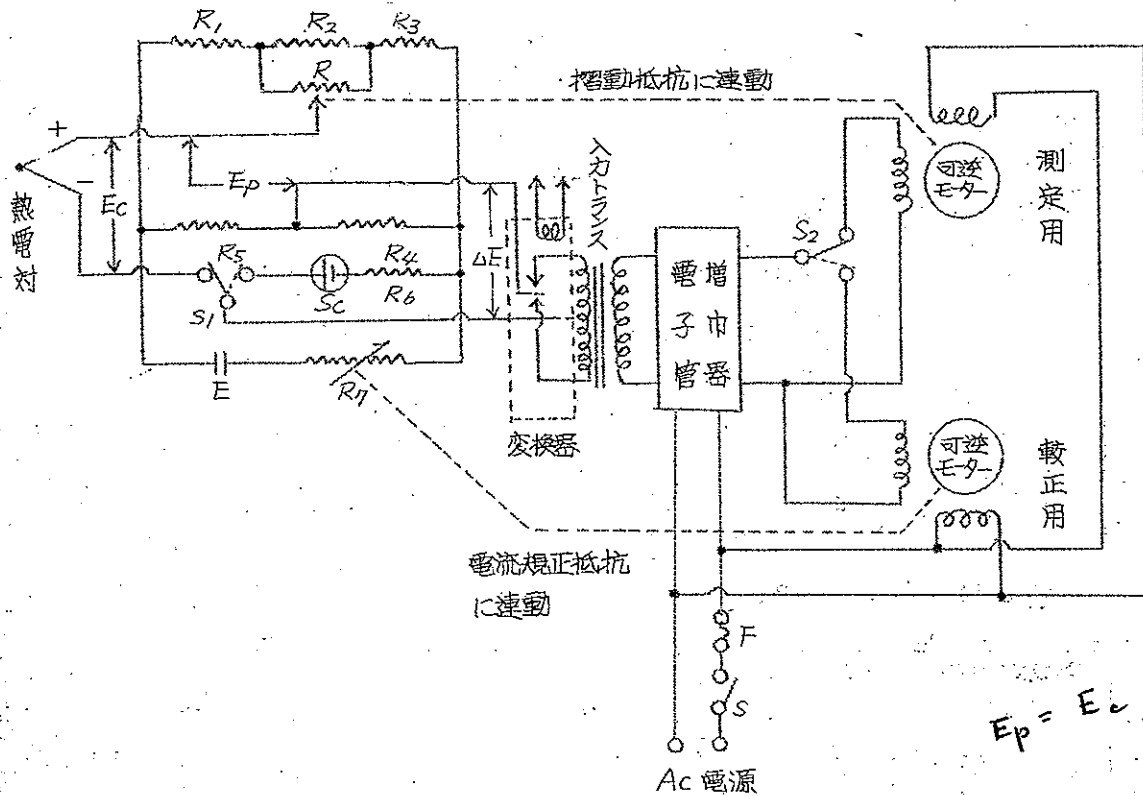
4. 電子管式自動平衡計器

4.1 原理

機械式自動平衡型指示記録計は古来米国リーズ社のマイクロマックがあ

日本 (昭29年) から

り、感度の良さと指針駆動力の強さによって、大型監視計器として重用されていた。この原理をそのまま自動平衡機構が電子管増巾器と可逆モーターで構成されたのが電子管自動平衡型計器である第11図にこの原理図を示す。



第 11 図

- R : 平衡用摺動抵抗
- $R_1 \sim R_5$: 回路抵抗 (R_5 は自動冷接点温度補償用銅線抵抗)
- R_6 : 標準電池安全電流用抵抗
- R_7 : 電位差計電流規正用可変抵抗
- E : 電位差計電源用乾電池 (1.5V) F : フューズ
- S : 計器電源スイッチ S_1, S_2 : 電位差計電流規正のための切換スイッチ (実線は測定時、点線は規正時) S_C : 標準電池

熱電対起電力 E_c と、電位差計電圧 E_p とが比較されその差電圧 ΔE が変換器を通過して電子管増巾器に入る。変換器は ΔE なる直流電圧を50サイクルまたは60サイクルの矩形波交流電圧に変換し増巾器でこれを所要の電圧まで増巾して、その出力を可逆モーターに供給する。可逆モーターは入力電圧 ΔE の極性によって右または左に回転し機械的に電位差計の摺動抵抗を偏位させて E_p を変化し、 ΔE が零になるまで回転し続ける。 $E_c = E_p$ すなわち $\Delta E = 0$ になれば可逆モーターは自動的に停止し自動平衡動作を終る。あらかじめ E_p を更正しておけば平衡点において E_c なる電圧を知ることができ、摺動抵抗上の目盛で読みとる。

R_s に温度係数の大きい導線抵抗を使用すれば温度によって E_p が変わるがこれを冷接点温度となる計器端子に設置しておけば冷接点温度が自動補償できる。

電位差計電流を更正するため、標準電池が使用され、手動または自動的に S_1, S_2 が点線側に切換るが、このとき校正用の可逆モーターが動作して R_k を変えて電流を規正する。

抵抗温度計に対しては摺動抵抗を持ったブリッジ回路が使用され、自動平衡機構はこれと同一である。電子管増巾器の増巾度は指示に無関係で誤差を生ずることがない。また増巾度を上げることにより電位差式では計器の全目盛巾最少 2mV IC熱電対では温度巾にして約 40°C 、抵抗式温度計では温度巾にして約 10°C まで測定可能である。

4. 2 特徴 *O-method.*

1) 測定原理が零位法であるため、精度がよい。熱電式の場合では外部リード線の抵抗は指示に関係なく、また抵抗式の場合は3導線式測温抵抗体を使用するため何れも外部抵抗の調整は不要となる。

2) 指針の駆動に平衡用可逆モーターを使用するため、機械的に丈夫

で振動に強い。

3) 増巾器の増巾度を上げることにより計器の感度を理論的にはいく
らでも上げられる。増巾度は指示に影響はない。 $0.3\% \sim 0.5\%$ 誤差。

4) 熱電対を使用する温度計において中間の任意の目盛巾をもつもの
ができる。

5) 警報計、調節計を容易に附帯させうる。

6) 何れの測定量も電圧か、抵抗(インピーダンス)に変換する変換
器を使用すれば測定が可能となる。

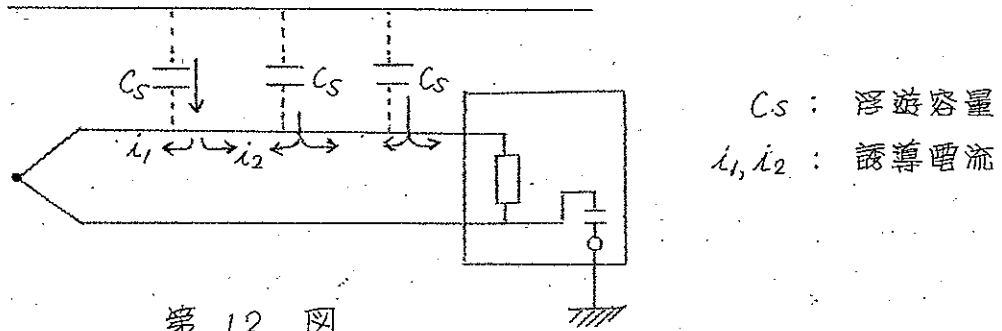
以上のように監視計器、高精度の調節計、極めて高精度、高感度を要す
る測定等に重用される。

4. 3 測定回路からの外乱の防止法

感度よく機械的に丈夫なこの種の計器で使用上もつとも注意しなければ
ならないのは外部交流電源から計器-検出部間の測定回路に静電誘導
電磁誘導等の誘導障害を受けることである。これらの誘導による障害は
計器に指示誤差を生ずるか、または平衡不能な状態となる。

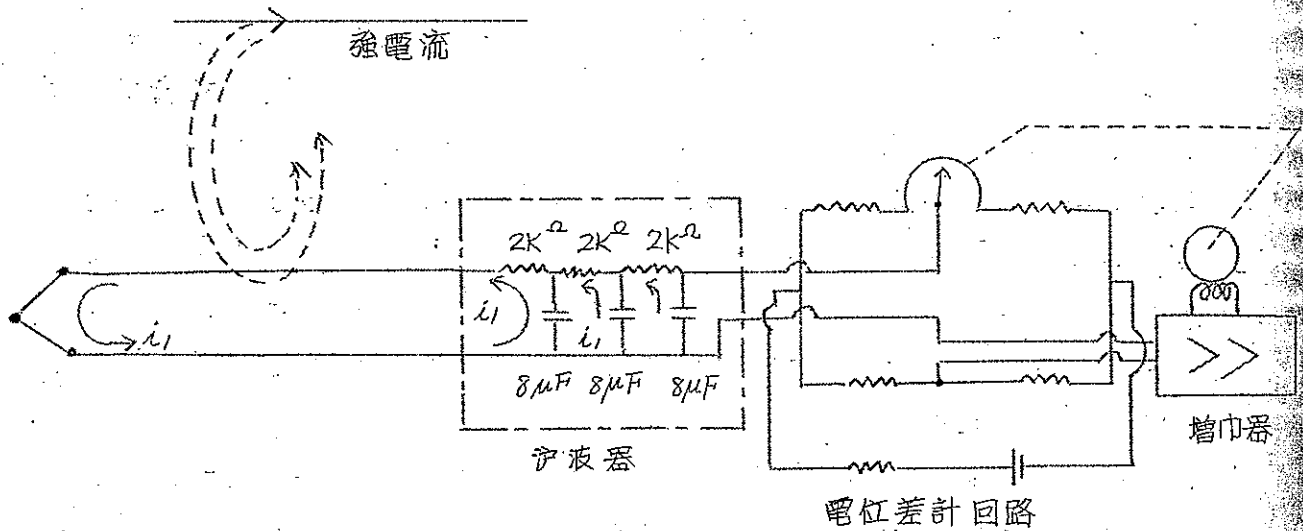
静電誘導は誘導源(主として高圧電源回路)と測定回路間の浮遊容量
によりインピーダンス的に結合され誘導源の一部が測定回路に流入する
ことである。測定回路に流入した電流は抵抗を通ると誘導電圧となり指示
誤差か平衡不能の状態を誘起するから流入する電流を回路の大きな抵抗
を通らない所で大地へ落すか電線管(コンダクト)で測定回路を静電遮
へいしなければならない。計器には必ずアース端子があるからこれを大
地と接続すれば流入電流は大地へ落ちるので電線管を用い、電線管を接
地すれば完全に除去できる。

電磁誘導は商用周波数の電流によって誘起される磁場(例えば巻電流
回路の附近や大容量電気機器に接する個所等)により、測定回路、計器



第 12 図

回路、または増巾器部に誘導電流を生じ測定に障害を生ずるものである。この誘導電流は測定回路を流れるもので回路の一部を接地して除去出来ないから計器、検出部、回路を磁場より遠ざけるか、電磁遮蔽して磁場を弱めなお回路に流れる誘導電流を計器回路に流入しないように検出回路のみで閉回路を形成するよう伊波器を用いる。伊波器はコンデンサーと抵抗をもって構成され第14図のようになる。



第 13 図

予過器は60サイクルにおける減衰率約50 db すなわち $1/340$ となり、CA 熱電対 $0 \sim 500^{\circ}\text{C}$ のものであるならば6.4 mV までの誘導電圧なら指示に影響を与えない。

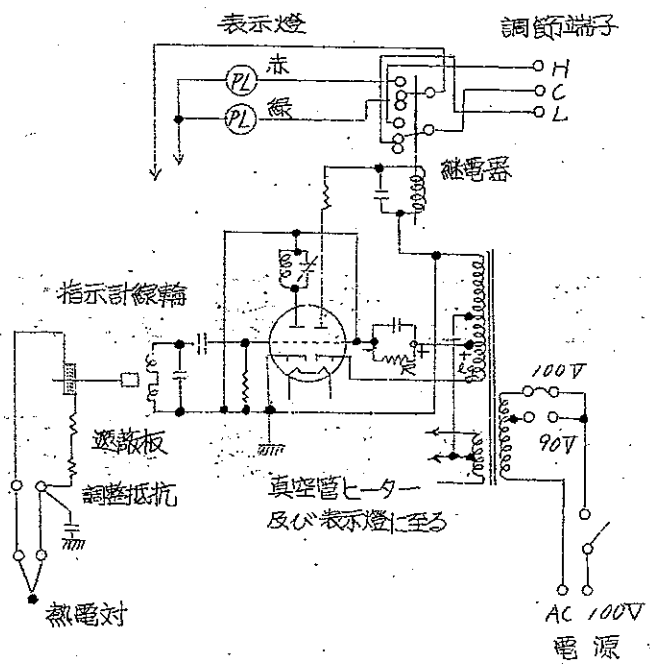
電子管自動平衡計器を設置するについては検出部の位置、計器までの測定回路、計器の取付個所に可動線輪型計器では考えられなかった電磁的、静電的な配慮が必要であり、測定個所が誘導源に近いような場合は計器製作者と打合せを行い、これらの防止に万全を期することがよい。

5. 電子管継電器式温度調節計

可動線輪型計器の温度計は電子管自動平衡計器に、その幾多の特徴によって使用される分野は減少しつつあるが、感度のよい電子管継電器と組合わされたこの温度調節計は簡単で、しかも安価であり、調節感度のよい点もあって利用されている。

この調節計は電子管 $125N7$ を用いて発振回路を構成し、計器指針には薄いアルミ板(ベーン)を取付け、温度の調節設定針には直列に接続された2個の発振コイルがある。このベーンが発振コイルから離れているときは、左側の電子管は発信状態になり、これを流れる直流電流は減少して抵抗 R の電圧降下が小さくなる。右側の電子管のカソード、グリッド間にはこの電圧降下と変圧器の端子電圧 E_g が極性を逆に加えられている。したがって R の電圧降下が小さい場合は E_c による正の電圧がグリッドにかかり、これが増巾されてリレーを作動させ、温度は設定値に近づく。逆にベーンが発振コイルへ入ると発振は停止し、リレーは作動せず測定温度は低下する。

この $ON-OFF$ の作動巾は0.3% (定格の) であり、使用されている電子管が劣化断線したときは必ず発信が停止し、リレーは作動を止めるから過熱を生ずることはない。第14図はこの回路を示す。



第 14 図

溶融塩委員会記事
ならびに会員名簿

溶融塩委員会記

昭和33年2月18, 19日

大阪大学工学部大会議室において、約50名出席のもとに第一回総会が催われた。18日は午前10時より総会が開かれ、吉澤電化関西支部長より設立準備経過の報告があり、続いて役員の変更が行われ、次の諸氏が選出された。

役員名 (ABC順)

委員長	石野俊夫	副委員長	柳田彦次、吉澤四郎
実行委員	有森 毅	井上嘉龜	門田平八郎
	河根 誠	北川二郎	森山徐一郎
	村井礼三	中井次郎丸	小川吉克
	塩川二郎	田村英雄	渡辺信淳
	山下栄一		

抄録委員 (○は抄録委員長)

有森 毅	井上嘉龜	森山徐一郎
小川吉克	塩川二郎	田村英雄
渡辺信淳	○吉澤四郎	

午前11時より午後1時近昼食会が行われたが、渡辺委員の司会で、自己紹介、委員会への希望等活発な意見が交換された。午後1時30分より市川委員他5件の研究報告討論会が行われた。引き続き石野委員長の特別講演があり、終って一同バスで浪速荘に向い懇親会を行った。

第2日目は10時より塩川委員外2件の研究報告討論会が行われ、続いて柳田副委員長の特別講演があった。午後一同バスで阪大枚方分校に向いフェロスタック装置と超高温研究室を見学し、午後5時大阪駅で解散し、2日間に亘る第一回委員会を閉じた。

昭和33年2月26日

実行委員5名(森山、塩川、田村、渡辺、吉沢)が京都大学楽友会館において第4回実行委員会を開き、名簿作成、第2回委員会、抄録作成、邦訳の送定、夏季電気化学ゼミナー共催、講演者の選出等について相談を行った。

昭和33年3月3日

名簿作成用紙を個人会員24通、業界会員22通発送した。

昭和33年3月13日

委員13名(江頭、稲並、井上、門田、梶崎、中井、小川、荻野、阪口、田村、上井、山下、山手)に第2回委員会の原稿依頼状を発送した。

昭和33年4月2日

実行委員、抄録委員16名に第5回幹事会通知を発送した。

昭和33年4月11日 広告依頼状発送

日本化学陶業、北浜製作所、半井万紹商店、高尾製作所、阿部熱計器、徳田製作所、新日本金属化学、喜多村製作所、島津製作所、日本黒鉛工業

昭和33年4月22日 大阪大学工学部会議室において

午前中は抄録委員5名(井上、小川、田村、渡辺、吉沢)が抄録作成と邦訳について、午後は実行委員9名(井上、石野、門田、中井、小川、田村、渡辺、山下、吉沢)が第2回委員会、第3回溶融塩委員会及び電気化学ゼミナー、委員名簿作成等について相談した。

昭和33年4月30日

第2回委員会案内状を個人会員24通、業界会員22通発送した。

個人 会 員 (A B C 順)

氏 名	勤 務	先	職 名
有 森 毅	京都工芸繊維大学工学部窯業科 京都市左京区松ヶ崎御所海道町	京都(7)4141~3	教 授
林 禎 一	名古屋工業技術試験所 名古屋市北区平手町1丁目	名古屋(4)代表8581	主任研究員
井 原 将 昌	京都工芸繊維大学工学部 京都市左京区松ヶ崎御所海道町	京都(7)4141~3	助 教 授
井 上 嘉 亀	神戸大学工学部工業化学科 神戸市長田区水笠通1丁目1	神戸(湊川)8135~6	教 授
石 野 俊 夫	大阪大学工学部応用化学科 大阪市都島区東野田九丁目	大阪(堀川)6351~7	教 授
伊 藤 尚	九州大学工学部冶金学教室 福岡市箱崎町	福岡(3)0434	教 授
梶 崎 千代利	名古屋工業技術試験所 名古屋市北区平手町	名古屋(4)代表8581	第4部長
桐 原 朝 夫	同 上		主任研究員 4部1課 第5研究室長
小 島 林 平	同 上		課 長
森 山 徐一郎	京都大学工学部冶金学教室 京都市左京区吉田本町	京都(7)4111 (学内)578	助 教 授
西 原 清 康	同 上		教 授
小 川 吉 克	大阪府立工業奨励館 大阪市西区江ノ子島上ノ町	大阪(44)4755~9	技 師

氏 名	勤 務 先	職 名
坂 井 渡	九州大学工学部応用化学教室 福岡市箱崎町 福岡(3)0435	教 授
佐々木 熊 三	名古屋大学工学部応用化学教室 名古屋市千種区不老町	教 授
塩 川 二 朗	大阪大学工学部応用化学教室 大阪市都島区東野田9丁目 大阪(堀川)6351~7	助 手
杉 野 喜一郎	東京工業大学 東京都目黒区大岡山1 東京(78)6061	教 授
田 村 英 雄	大阪大学工学部応用化学教室 大阪市都島区東野田9丁目 大阪(堀川)6351~7	助 教 授
千 葉 喜 美	金沢大学工学部 金沢市上野本町 金沢(3)4266~8	教 授
友 成 忠 雄	横浜国立大学工学部 横浜市南区大岡町 横浜(3)2531~5	教 授
上 井 勲	京都工芸繊維大学工学部窯業科 京都市左京区松ヶ崎御所海道町 京都(7)4141~3	教 授
渡 辺 信 淳	京都大学工学部工業化学教室 京都市左京区吉田本町 京都(7)4221(学内)509	助 教 授
山 手 有	京都大学化学研究所 京都市左京区吉田本町	助 手
横 山 盛 彰	金沢大学工学部 金沢市上野本町 金沢(3)4266~8	教 授
吉 沢 四 郎	京都大学工学部工業化学教室 京都市左京区吉田本町 京都(7)4221(学内)512	教 授

業 界 会 員 (ABC順)

会 社 名 及 所 在 地 (代表者名)	委 員	
	氏 名	職 名
橋本化成工業(株) 堺市小林寺町西4丁24 堺 2882~4	江 頭 二三男	常務取締役 生産部長
(株)本荘亜鉛工業所 (本 荘 一 郎) 大阪市福島区大南町1丁目7-1 大阪(46)3551~5	小 林 正 夫	研究課長
近代科学工業(株) (今 来 正 次) 大阪市東淀川区北大道町1丁目134 (38)1758~9	石 原 英 雄	研究第2課長
金管工業会 (前 島 憲 平) 東京都中央区銀座4/1旭ビル内 京橋(56)1935~7 大阪市北区宗是町1 大阪ビル新館670号	村 井 礼 三	
森田化学工業(株) (深 谷 猶 一) 大阪府布庭市長堂3丁目4-1 大阪(72)2551	市 川 敏 郎	試験課長
日本碍子 名古屋市瑞穂区堀田通2/1 名古屋(8)1581.7141	阿 部 光 伸	第1研究係長
日本カーバイド工業(株) (高 橋 益 雄) 富山県魚津市本新75-1 魚津630~6	山 下 泰 治	
日本軽金属(株) (安 田 幾 久 男) 東京都中央区銀座西7-2 (57)5661	北 川 二 郎	企画室長
日本曹達(株) (戸 田 忠 良) 新潟県中頸城郡中郷村藤沢950 中郷51.61	戸 田 平 八 郎	製造第二部長
日曹製鋼(株) (平 敏 雄) 富山市岩瀬字赤田町1 富山9246	平 敏 雄	工場長
日本熔接棒(株) 京都府福知山市笹尾 福知山(代)3131	前 川 重 市	研究部長

会社名及所在地 (代表者名)	委員	
	氏名	職名
荻野化学研究所 兵庫県水上郡市島町上牧 (荻野 寂) 市島 7615	荻野 寂	所 長
大阪金属工業 (株) 大阪府三島区三島町一津屋 (岡村 一夫) 大阪(38)1331~8	中井 次郎丸	化学部長 村
三徳金属工業 (株) 神戸市東灘区本庄町深江稻荷筋 2 の 17 (本多 俊三) 芦屋 2105~6	稲並 富士幸	取締役工場長
新日本金属化学 (株) 京都市右京区梅津中倉町 11 (柳田 彦次) 京都(86)527.710	柳田 彦次	取締役社長
昭和電工 (株) 東京都港区芝宮本町 34 (別府 滋樹) 東京(43)7101.7201.7301	川井 浩	企画部調査課長
住友化学工業 (株) 大阪市東区北浜 5 丁目 22 (黒田 緑郎) 大阪(23)6781	黒田 緑郎	技術部次長 第一技術課長
住友金属鉱山 (株) 東京都武蔵野市岡前 409 (中 俊一) 武蔵野 3837.4048	切貴 久司	研 究 員
帝国化工 (株) 大阪市東区今橋 2 丁目 21 (河根 誠) 大阪(23)7661~9	河根 誠	取 締 役 長 技 術 部
東洋曹達工業 (株) 山口県南陽町富田 (原田 巽) 徳山 2300~2304	井本 利一郎	第二製造部長
日本カーボン (株) 東京都中央区西八丁堀 2, 2 (戸田 文雄) 東京(55)9111~5	戸田 文雄	生産部長
鉄興社 東京都中央区京橋 3, 418 東京(28)751		

委員外の第一回総会出席者 (ABC順)

会社名及所在地	氏名	職名
橋本化成工業株式会社 堺市小林寺町西4丁24 堺2882~4	大坂 太一郎	技術課長代理
金菅工業会 東京都中央区銀座4ノ1(相ビル) 東京(56)1935~7	松尾 直方	主任
日本軽金属(株) 蒲原分室 静岡県庵原郡蒲原町 蒲原 161	横井 元吉	研究主任
日本曹達(株) 新潟県中頸城郡中郷村藤沢950 中郷 51.61	寺田 豊	課長
同上	矢島 考二	係長
同上	吉岡 一彦	
日曹製鋼(株) 岩瀬工場 富山市岩瀬字赤田町1 富山 9246	吉田 直樹	研究課長
日本溶接棒(株) 京都府福知山市笹尾 福知山(代)3131	松尾 孝一郎	研究次長
同上	村上 嗣郎	
住友化学工業(株) 大阪市東区北浜5丁目 大阪(23)6781	山下 栄一	課長代理
住友化学工業(株) 菊本製作所 新居浜市新須賀字菊本	蓼沼 八郎	研究課副長
東洋曹達工業(株) 山口県濃郡南陽町留田 徳山2300~3 富田2111	原田 謹次	技術課員
名古屋工業技術試験所 名古屋市北区平手町1丁目 (4)8581	芝田 有	主任研究員