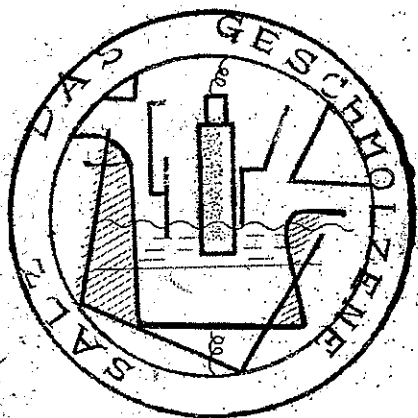


# 溶融塩



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. 3

1958

溶融塩委員會

# Chemical Abstract 1958年 Vol.52

## No. 1 より No. 7 までの抄録

### — 抄録目次 —

1. 理論、状態図	1
2. 熔融塩、熔融金属の性質	18
3. 熔融塩の測定法	26
4. 工業用装置	37
5. アルミニウム	39
6. アルカリ、アルカリ土金属	44
7. Be, Ti, Zr, Hf	51
8. B, Si, Nb, Ta, V, In	63
9. RE, Th, U	71
10. ハロゲン	94
11. 耐火物、硝子、Slag	95
12. その他	97

## 1. 理論 状態図

元素の融点と元素番号の周期的関係 (C.A. 16f)

A. V. Varonel ; *Zhur. Fiz. Khim.* 31, 1177-8 (1957)

元素の融点はその原子番号の函数であらわされる。

Ta-O系の熱力学: TaOとTaO<sub>2</sub>の解離エネルギー (C.A. 65C)

Mark G. Inghram 外2名 ; *J. Chem. Phys.* 27, 567-71 (1957)

Ta(s) と Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(s) の混合物の熱力学的平衡における、蒸気の分光分析から、TaO と TaO<sub>2</sub> が、主にガス状で、存在することを示している。実験データは、0°K におけるこれらの分子が、原子に解離する時のエネルギーとして、夫々、8.4及び15.0 e.v.を与えている。

Ce-Th系 (C.A. 824f)

J. H. N. van Vucht ;

*Philips Research Repts* 12, 351-4 (1957) ~

金相及びX線回折による測定ではCe-Thは面心立方系における完全なる相互溶解相が認められた。その格子常数はVegardの方法に比して負の偏差を示し、これをCe原子の空が減少することによって起生されるTh原子間の強い結合力によるものである。

溶融物よりの結晶析出 (C.A. 825f)

Olga Kovačević ; *Tehnika* 10, 245-51 (1955)

種々の単結晶の製造法を論じ、naphthalene-anthracene及びNaI溶融物からの単結晶の晶出実験を報告している。

高温における直接還元機構 (C.A. 850h)

P. V. Gel'd ; *Trudy Soveshchaniya Inst. Met. Ural. Filiala Akad. Nauk. S.S.S.R. i Magnitogorsk Met. Kombinat.* 128-50 (1955)

$\text{SiO}_2$  及び  $\text{CaO}$  の C 還元について論じている。

熔融硼砂中に溶入した金属酸化物の分解電圧 (C.A. 859g)

Yu. K. Delmarstkiĭ 外1名 ; *Zhur. Neorg. Khim.* 2, 890-6 (1957)

$\text{CuO}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{Tl}_2\text{O}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$  などの金属酸化物を熔融硼砂に溶かして、その分解電位を測定し、 $840^\circ\text{C}$  における電気化学系列を次のように定めている。

$\text{Na}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Tl}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Ag}^{(*)}$

○  $\text{CaF}_2$ - $\text{LiF}$ ,  $\text{CaF}_2$ - $\text{LiF}$ - $\text{MgF}_2$  系 (C.A. 860f)

W. E. Roake ; *J. Electrochem. Soc.* 104, 661-2 (1957)

$\text{CaF}_2$ - $\text{LiF}$ ,  $\text{CaF}_2$ - $\text{LiF}$ - $\text{MgF}_2$  系の温度-組成の関係を  $1000^\circ\text{C}$  以下の液相温度内にて測定している(\*)

○ 定電流法による電気化学的還元 of 動力学的理論的研究 (C.A. 125e)

Georges Feuillade ; *J. Chem. Phys.* 54, 620-32 (1957)

電極反応における、動力学、熱力学、不可逆性の統計的限界を論じている。陰極における有機化合物の還元——直接的な電気化学的還元——と、間接的な触媒を用いての水素添加の2つのいずれかの機構の論議は、古典的な方法によっては、2者を区別することが不可能であることを示している。定電流における電解に対し、この区別の出来る式が導かれている。

これらの式は電極における電場が均一で、対流が避けられさえすれば正しい。



三元共融物  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CuO}$  の鉛とアンチモン冶金への応用  
(C.A. 202 d)

André Bertrand ; *Chim & ind (Paris)* 77, 1281-7  
(1957)

方鉛鉱と白鉛鉱(又はSb鉱)を灰と石灰とに充分な割合で混合し、  
Pb, Sb 又はその硫化物を溶かさぬ  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  の共融物(I)  
を作る。

溶融物中のIを作るために必要な灰と石灰の量を、図式的に決定する  
ことの出来る図がある。(I)の鉱率はPbとSbの酸化物と硫化物の  
同時的な還元を可能にする。90%以上の回収が為され粗金層は1回  
の操作で直ちに得られる。Sbの回収過程はPbのそれより低い温度  
(1160°) で為される。

二相合金中における固溶体結晶の微現的均一化の二つの機構 (C.A.  
215 a)

V. M. Glazov 外1名 ; *Metallurg. i Obrabotka Metal*  
1957 No. 7, 18-23

Al と Cu ( 0.5, 1, 1.5, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10, 15, 20, 25% )  
の合金をつくり検討してある。(\*)

鉄の多い合金域における鉄-炭素-ヒ素系の平衡状態図 (C.A. 218 C)

A. K. Shurin ; *Dopovidi Akad. Nauk Ukr. R.S.R.* 1957  
No. 2, 138-9

AS-0~45%, CO~1.6%の領域状態図が研究されている。

鋳物の焼なましはAsとCの樹脂状の寄りを除去する。

この系は示差膨脹計、顕微鏡実験、電気伝導度法等によつて行つた。

金属間化合物  $\text{Ni}_3\text{Fe}$  と  $\text{FeCo}$  領域におけるFe-Ni-Co系の研究

(四)金属間化合物  $\text{FeCo}$  と  $\text{Fe}_3\text{Co}$  系におけるその存在域 (C.A. 218 C)

L. M. Viting ; *Zhur. Neorg. Khim.* 2, 845~51 (1957)

物理化学分析法——硬度、電気抵抗、温度係数、微構造、高温にお  
ける電気抵抗の決定——が  $\text{FeCo}$ ,  $\text{Fe}_3\text{Co}$ ,  $\text{Co}_3\text{Fe}$  化合物の存在域に  
於るFe-Co系の状態図をより明確に決定する為に行われた。

金属間化合物  $Ni_3Fe$  と  $FeCo$  領域における  $Fe-Ni-Co$  系の研究

IV.  $Fe-Ni-Co$  系における金属化合物  $FeCo$  の存在域 (C.A. 218d)

L. M. Viting ; *ibid* 852~9

(III) で述べた方法を用いて化学的組成  $FeCo$  の存在域における  $Fe-Ni-Co$  系の状態図が作図された。

Order 部分が 2 相 ( $\alpha + \gamma$ ) 領域に入り込むことが認められた。

$Ni-Cr-W$  3成分系状態図 (C.A. 219 b)

J. J. Kornilov 外 1 名 ; *Zhur. Neorg. Khim.* 2, 860-7 (1957)

Cr 50%, W 30% に至る  $Ni-Cr-W$  系の 44 個の合金が検討された。W 10% と 30% の 2 つの断面図を画いた。これらの合金の結晶温度を決定し、相の境界は顕微鏡により温度と関連して求められた。合金は X-線分析により  $Ni$  の固溶体に対して結晶格子の変化を求めた。6 相は Cr 40%, W 10% 以上の 3 成分合金に見られた。

放射線照射によるジルコニウムの電気化学的活量の変化 (C.A. 928a)

(7) に同じ

$CaCl_2, NaCl, KCl$  などの純塩の熔融物の電解における陰極反応

(C.A. 928g)

(6) に同じ

溶媒としての蟻酸、醋酸中における  $Ag, AgCl$  電極 (C.A. 125b)

L. M. Mukherjee ; *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 4040-1 (1957)

$Ag, AgCl$  電極の  $E^\circ$  (H 電極基準) は蟻酸中で  $-0.11995 V$ ,  $AcOH$  中で  $-0.61800 V$  である。この差は多分溶媒の *autoprotolysis* と誘電率数とによる。

Ferrites X.  $2FeO \cdot TiO_2, 2FeO \cdot ZrO_2, As_2O_3$  及  $G' Bi_2O_3$  の顕微鏡的構造 (C.A. 1707i)

Takeshi Takei 外 2 名 ; *Kagaku Kenkyūsho Hokoku* 32,

106-11 (1956) (cf. C.A. 50, 14288h)

magnetの研究及び1400°よりの種々な冷却速度についての影響の研究を顕微鏡的に行った結果が報告されている。

### UO<sub>2</sub> 粉末の焼結と表面特性との関係 (C.A. 1713c)

D. R. Stenquist 外2名; U. S. A. E. C. HW-51712, 20 pp (1957)

種々の原料より得られたUO<sub>2</sub>粉末の表面積は0.42~5.19 m<sup>2</sup>/gであった (detd. by B. E. T. Negro adsorption). Fisher Sub-Sieve Sizeで平均直径を求めたところ、1.25~4.10 μであった。Sinterability (1750°で8時間加熱したときのUO<sub>2</sub> pelletsの密度の増加の%で示す) は、face area / av. diam. の比と緩慢な曲線とその関係が示されるが、面積または直径とは何ら関係を示さない。

### 天然黒鉛結晶中のC原子の拡散 (C.A. 1714a)

M. A. Kauter; Phys. Rev. 107, 655~63 (1957) cf. C.A. 50, 13546c, 49, 13747c.

精製された天然黒鉛結晶中の拡散 (cf. Primark & Fuchs, *ibid.*, 95, 22 (1954)) について2つの方法で研究された。1575°, C<sup>14</sup>-He中で加熱してC<sup>14</sup>を表面にもつ結晶を作った。これを拡散温度に真空中で加熱し、徐々に燃焼させて、生じたC<sup>14</sup>O<sub>2</sub>に対するC<sup>14</sup>の分配を測定した。1995~2195°で25時間の拡散で、C<sup>14</sup>は単結晶に転移した。1995°~2347°で80時間以上の時は、ガス中のC<sup>14</sup>からC<sup>14</sup>の黒鉛結晶によって生ずる拡散は、2150°以上では vol. diffusionが優先すると云う重要なことを示している。vol. diffusion coeff. はfが0.1~0.6の範囲では次式のように示される。

$$40f^2 \exp(-163,000 \pm 12,000/RT) \quad f: \text{geometry factor.}$$

### luminescence spectra による希土類元素活性化剤の結晶中における拡散についての研究 (C.A. 1714c)

A. K. Trofimov; Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R., Ser. Fiz. 21, 757-60 (1957)

MgO-Eu (Sintered phosphor) に活性化しえないThO<sub>2</sub>を1:1の割合に混じ、1000°で30分加熱する。MgO-Euのluminescence

spectrumは  $\text{ThO}_2\text{-Eu}$  の *luminescence spectrum* に代る。このことは  $\text{Eu}$  から  $\text{MgO}$  から  $\text{ThO}_2$  lattice へ拡散することを示している。 $\text{MgO}$  を  $\text{HCl}$  で除去し、再び加熱すると、 $\text{Eu}$  の全ては  $\text{ThO}_2$  に濃縮されていることがわかる。 $\text{Sm}$  と  $\text{Eu}$  の拡散は、明るい *line spectra* を与える *phosphor base* として使用できる次のような粉末の二成分系について研究された。

$\text{CaF}_2, \text{SrF}_2, \text{BaF}_2, \text{CaSO}_4, \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2, \text{ThO}_2, \text{CaMoO}_4, \text{CaWO}_4, \text{LaF}_3, \text{La}_2\text{O}_3, \text{SnO}_2$

これらの物質の陽イオンの半径は  $\text{Sm}$ ,  $\text{Eu}$  の半径 (0.97) に近似している。(\*)

### $\alpha\text{-Pu}$ 金属の結晶構造 (C.A. 1718h)

W. H. Zachariasen 外一名; *J. Chem. Phys.* 27, 811~12 (1957)

金属粉末のX線回折によって次のような結果を得ている。

結晶は単斜晶系。  $a = 6.1835$ ,  $b = 4.8244$ ,  $c = 10.973 \text{ \AA}$ ,  
 $\beta = 101.80^\circ$

$d = 19.82$     半径 = 1.58  $\text{\AA}$     配位数 = 12 (\*)

### 斜方六面体の硼素 (C.A. 1718i)

D. E. Sands 外一名; *J. A. C. S.* 79 5582-3 (1957);

Cf. C.A. 45, 7395d

Bの単結晶を *oscillation*, *Weissenberg*, 及び *photograph* によって斜方六面体なることが確定できた。

$a = 10.12 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 65^\circ 28'$

$d = 2.35 \pm 0.01 \text{ g/cc}$  (\*)

### 氷晶石様物質による $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の転換 (C.A. 1719e)

H. Saalfeld; *Z. anorg. u. allgem. Chem.* 291, 117-21 (1957);

Cf. C.A. 51, 2370a

$980^\circ\text{C}$ ,  $\text{K}_3\text{AlF}_6$  中で  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  は  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  になるが、 $\sim 800^\circ$ ,  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  中では *tetragonal* の中間体を生じ、最後に *spinel*  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$

$a = 9.918 \text{ \AA}$  型となる。 $1000^\circ\text{C}$  で  $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{LiF}_4)_3$  と  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$  及び

$\text{Na}/\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  を生ずる。Fは  $\text{Al}_2\text{O}_3$  結晶構造中に入らない。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{Li}_3\text{FeF}_6$  を  $940^\circ$  で sinterした褐色の塊は、緑色の octahedral crystals を含み、また微細結晶の赤い集合体をも含む。X線研究の結果、その主成分は spinel  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$   $a = 7.95\text{\AA}$  (Vegard's rule によれば、 $\text{Li}(\text{Al}_{0.55}\text{Fe}_{0.45})\text{O}_8$ ) である。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{Na}_3\text{FeF}_6$  は  $1050^\circ$  で hexagonal, green, doubly-refracting plates の結晶相を生ずる。この結晶の格子定数は、 $a = 6.585$ ,  $c = 22.670 \text{ \AA}$ ,  $d = 3.108/\text{cc.}$  組成は  $8\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.7\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1.2\text{Na}_2\text{O}$  であった。このことは、Feは  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  の結晶格子中に入ることを暗示している。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  は  $\text{M}_3\text{FeF}_6$  または  $\text{M}_3\text{AlF}_6$  によって変化を受けない。

カーボンブラックのX線小角散乱 (C.A. 17191)

Haruo Kuroda; J. Colloid Sci. 12, 496~509 (1957);  
cf. C.A. 51, 11055C.

Butoxytrichlorotitanium のブタノール中における溶媒和の程度の決定 (C.A. 1734h)

J. Archambault 外1名; Can. J. Chem. 35, 879~886 (1957)  
(in French)

BuOH中における  $\text{TiCl}_3\text{OBu(I)}$  溶液の密度、粘度、電導度の研究 (at  $60^\circ$ ) は溶媒和の程度の決定に用いられた。粘度は solvent-solute の強い相互作用を示し、密度及び電導度は、次の三つの溶媒和物の存在を示した。

(I) · 6 BuOH, (I) · 2 BuOH, ((I) · BuOH)<sub>2</sub>

Q K-Hg 及び K-Pb 合金の液態中における K の activity の決定 (C.A. 1736f)

A. G. Marachevskii; Zhur. Priklad. Khim. 30, 1239-43 (1957); cf. C.A. 51, 14384a

$\text{K} | (\text{electrolyte contg. K}) | \text{K-Hg(Pb)} \text{ cell}$  でその e.m.f. を測定した。electrolyte は、K-Hg(I) の時は glass No. 23 (74%  $\text{K}_2\text{O}$ ); K-Pb の時は glass ZS-8 (3.8%  $\text{K}_2\text{O}$ ) を用い、これらは実験温度で liq. であった。Amalgam を作り、直ちに  $\text{Ar}$  気流中で実験された。280°

における (I) 中の K の activity  $a_K$  は 0.5 以下の mole fraction  $N_K$  では Vierk & Nauffe (C.A. 45, 3693d) (at 325°) の値とよく一致した。高濃度においては Raoult's law から pos. deviation を示した。このことは Redder, et al (C.A. 27, 4514) の結果によっても暗示されている

excess partial molar free energy  $\overline{\Delta F}_K^x = 4.576 T \log (a_K / N_K)$  と計算された。

$\Delta F^x = (1 - N_K) \int_0^{N_K} \overline{\Delta F}_K^x dN_K / (1 - N_K)$  を  $N_K$  に対して plot すると  $\text{KHg}_2$  の組成を示す  $N_K$  の奥で max pt を通過する。斯る化合物の存在は、以前の報文 (C.A. 49, 1417h) においても暗示した。

(II) についての  $Q_K$  及び  $\overline{\Delta F}_K^x$  (at. 575°) も e.m.f. から計算した。 $\Delta F^x; N_K$  の曲線は、KPB の組成の奥で max. となる。Smith によって示されたような, soly curve の弯曲点, conjugated soln. の存在は認められなかった。

### $\text{MgCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の熱分解の動力学及びその生成固体 $\text{MgO}$ の表面積 (C.A. 1741C)

B. V. Erofeev 外 1 名; Sbornik Nauch Rabot, Akad Nauk Beloruss. S. S. R., Inst. Khim 1956, No. 5, 58-74; 75-91

#### I. $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の熱分解の動力学。

測定の結果によれば、両者の熱分解の速度は  $\text{CO}_2$  の圧力の増加に従う。その速度は次式で示される。

$$\left[ 1 / (1 - \alpha)^s \right] - 1 = k t^n \quad \alpha: \text{反応量}, t: \text{時間}, s, n, k: \text{定数}$$

$\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  については  $n = 4, s = 4$

#### II. $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の分解生成物 $\text{MgO}$ に $\text{C}^{14}\text{O}_2$ を吸収させることによる $\text{MgO}$ -size の研究

同程度に分解された Mg-carbonate の表面の  $\text{C}^{14}\text{O}_2$  の吸着は、その分解温度には無関係である。 $\text{MgO}$  の全表面は  $\text{C}^{14}\text{O}_2$  で覆われていると考えられる。 $\text{MgO}$  の equiv. surface は、 $\text{C}^{14}\text{O}_2$  が liq.  $\text{CO}_2$  と同じような結合をしていると考えられる時は  $157 \text{ m}^2/\text{g}$ , solid  $\text{CO}_2$  と同様な結合と考えられる時は  $124 \text{ m}^2/\text{g}$  である。 $\text{C}^{14}\text{O}_2$  の吸着及び吸着表面積の変化は  $\text{MgCO}_3$  の分解の程度と直線的関

係にある。

$\text{NaCl}-\text{CoCl}_2$  及び  $\text{NaCl}-\text{NiCl}_2$  二成分系の容融状態図 (C.A. 1744 i)

K. A. Bol'shakov 外 2 名; Zhur. Neorg. Khim. 2, 1115-18 (1957)

$\text{NaCl}-\text{CoCl}_2$ ;  $\text{NaCl}-\text{NiCl}_2$  の容融状態図が熱分析、微結晶構造の分析によって研究されている。

夫々、 $370^\circ$  (56%  $\text{CoCl}_2$ );  $563^\circ$  (51%  $\text{NiCl}_2$ ) の共融点をもつ。 $\text{NaCl}-\text{CoCl}_2$  系では、共融点以下では  $2\text{NaCl}\cdot\text{CoCl}_2$  が形成されているが、 $\text{NaCl}-\text{NiCl}_2$  系は化合物の形成は見られなかった。

$\text{BeCl}_2$  及び  $\text{Mg}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$  及び  $\text{Hg}$  の塩化物を含有する五成分水溶液 (C.A. 1746 d)

V. P. Blidin; Zhur. Neorg. Khim. 2, 1149-53 (1957)

これら五成分の  $\text{BeCl}_2$  の溶解度を求めた。solid solns. 中に化学的化合物の生成は認められなかった。 $\text{BeCl}_2-\text{HgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$  系においては  $\text{HgCl}_2$  が 6.92 から 64.50% と溶解度に大きな増加を示した。

$\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{NaCl}-\text{NaOH}$  の相転移 (C.A. 1746 f)

M. I. Ravich 外 1 名; Zhur. Neorg. Khim. 2, 1134-44 (1957)

$\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{NaCl}-\text{NaOH}$  の相転移を、結晶晶出の温度の視覚観察、thermograph, 化学分析、X線分析等によって研究した。 $\gamma$ -phase には結晶に internal field の存在が認められた。この相の存在の上部限界は  $446 \sim 8^\circ$  である。この相における  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の含量は  $\text{NaCl}$  量よりも多く、 $\text{NaOH}$  の量は 15wt% を越さない。

$\text{B}_4\text{C}$  (D) Electronic band structure (C.A. 1749 k)

Masatoshi Yamazaki; J. Chem. Phys. 27, 746-51 (1957)

$\text{Nd-nitrate}$  (D) Paramagnetic resonance (C.A. 1755 (C))

J. I. Sinadze; Zhur. Eksptl. i Teoret. Fiz. 33, 1042-3 (1957)

1 : 200 の割合に La で希めた  $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  の resonance spectrum (3.2 cm wave length, at liq-H temp) は 1 つの強い線とアイントーフ<sup>143</sup>, <sup>145</sup> に因る微細構造の 16 lines とからなる。この中、8 つの強い線は  $Nd^{143}$  によるもので、他の弱い線は  $Nd^{145}$  のものである。line width は 13 ~ 18°K の間では直線的に変化する。そして  $g$ -factor と逆比例する。超微細構造は次の様である。

$$Nd^{143} : A_x = 432 \pm 2, A_y = 193 \pm 2, A_z = 82 \pm 10;$$

$$Nd^{145} : A_x = 270 \pm 2, A_y = 119 \pm 2, A_z = 51 \pm 10$$

その比は  $A_x^{143}/A_x^{145} = 1.60 \pm 0.02$ ;  $A_y^{143}/A_y^{145} = 1.62 \pm 0.04$  であって、 $Nd^{143}$  及び  $Nd^{145}$  原子核の magnetic momenta の比に等しい。

### 超伝導性 Al 中の核弛緩 (C.A. 1757 h)

L. C. Nehel 外 1 名; *Phys. Rev.* 107, 901-2 (1957); cf. C.A. 51, 15265 b.

0.94 ~ 1.17°K における超伝導性 Al の spin lattice の弛緩時間について研究、Bardeen, et al (C.A. 51, 15253 f) の結果とよく一致している。

### アルカリハロゲン化物の magnetic resonance (C.A. 1776 c)

E. E. Schneider; *Arch. Sci (Geneva)* 10, Spec. No., 120-7 (1957) (in French)

測定は微量の  $Mn^{++}$  を含むアルカリハロゲン化物の結晶について行われた。その結果は  $Mn^{++}$  の囲繞を解明している。200-e. rev. X-rays の照射を受けた LiF についての研究結果も報告されている。

### Ra 及び Pu の分布及びその毒物学 I (C.A. 1785 g)

Ferdinando Passalacqua; *Ricerca sci* 27, 1179-92 (1957)  
A review with 35 references

### 希土類元素核種の範囲における $\alpha$ 壊変エネルギーに対する半実験式 (C.A. 1788 b)

N. K. Rama Swamy; *Nuovo cimento* (10), 4, 1570-1 (1956)



(in English)

$\alpha$  衰変のエネルギー  $E_\alpha$  は、 $N > 82$ ,  $Z < 82$  には次式にて示される。

$$E_\alpha = 0.36 Z - 1.19 (N - 82)^{1/2} - 17.89 \quad Z = \text{proton no.}$$

$$N = \text{neutron no.}$$

平均誤差は  $\pm 5.32\%$

$W^{178}$  について計算したところ、かなり広範囲にわたり、この式が一致することが示された。

$\text{Be}^9(n, 2n)$  反応の有効断面 (C.A. 1797 d)

S. S. Vasilev 外 2 名; Zhur. Eksptl. i Teoret. Fiz. 33, 527-8 (1957)

1.5 ~ 1.9 - m.e.V neutrons の作用下における、 $\text{Be}^9(n, \alpha)\text{He}^6$  及び  $\text{Be}^9(n, t)\text{Li}^7$  の反応の有効断面についての研究。(\*)

○  $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$  の混合熔融物の電解における鉄電極の陽極機構 (C.A.

1809 h)

L. Suski; Bull. acad. polon. sci., Classe III 5, 751-7 (1957) (in English)

$\text{NaCl}$  を 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, mole% を含む  $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$  混合物の  $800^\circ$  における陽極の polarization curves を決定した。曲線は浴組成-電位にて示され、変化が認められた。その変曲点は組成によるもので、若し電解を行わないならば、もっと高い電位を示すべきものである。これは  $\text{Ca}^+ + e = \text{Ca}$  の反応に起因するものである。 $-3.00 \sim -3.05$  及び  $-3.22 \pm 0.03 \text{ V}$  における変曲点は析出した金属  $\text{Na}$  の液、固体によるもので、 $-3.3 \sim -3.5 \text{ V}$  の変曲点は  $\text{Ca}^{++} + 2e = \text{Ca}$  に因るものである。 $\log a-E$  の実験及び計算による直線の傾斜は一致した。 $\text{CaCl}_2$  及び  $\text{NaCl}$  の activity  $a$  は混合物の状態図より計算した。(cf. Scholich, C.A. 15, 2378; Menge, C.A. 6, 44)

○  $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$  熔融浴よりの  $\text{Na}$  の析出電位及び液相における  $2\text{NaCl} + \text{Ca} \rightleftharpoons \text{CaCl}_2 + 2\text{Na}$  の平衡 (C.A. 1810 a)

L. Suski; Bull. acad. polon. sci., Classe III 5, 759-63 (1957) (in English)

Lorenz & W. intzer (Cf. C.A. 23, 5087) の結果は、99 at. % Na を含む Ca-Na 合金の生成を示している。且つ 1 ~ 82 at. % Ca の広い濃度範囲において、*fused-salt-liq. mixt* の平衡が保たれていることを暗示している。

### Pu-amalgam 電極のポテンシヤル (C.A. 1813i)

A. G. White ; Atomic Energy Research Estab. (Gt. Brit.)

C/R-2099, 14 pp (1956)

$\text{Pu (Hg)} \times \left| \text{PuCl}_3 (m), \text{HCl} (1M) : \text{HCl} (1M) \text{H}_2 \right| \text{Pt cell}$  を用い 3 種の条件の下で研究を進めている。(\*)

### Be のポーラログラフイ- (C.A. 1816c)

J. Banerjee 外 1 名 ; J. sci. Ind. Reseach (India) 16 B, 377 (1957)

0.1 M LiCl 中の  $2.5 \times 10^{-4}$  M Be の溶液 (pH = 3.5 ~ 3.8) は 0.006 % 寒天の存在下で 2 つの波を示す。\*1 の波は H によるもので、\*2 の波は標準カロメル電極に対し -1.85V の半波電位であって、Be によるものである。

### 熔融塩化物中における重金属酸化物の挙動 (C.A. 1824g)

O. A. Esin 外 1 名 ; Zhur. Neorg. Khim. 2 1145-8 (1957)

重金属 (Ni, Co, Cu, Fe) の酸化物を NaCl-KCl モル比の混合熔融中にとがした時の性質を調べた。何れの場合も、溶媒と溶体との陽イオンと、Cl 及び O の結合の安定度の差によって、不均一層ができた。溶媒の陽イオンをアルカリ土類金属イオンに代えた影響も研究され、 $\text{Ba}^{++}$  はやはり不均一層ができたが、 $\text{Ca}^{++}$  の場合は、層は消失した。

### Ti, Zr, V, Nb 及び Ta のカーバイド生成における中間段階について (C.A. 1826f)

G. V. Samsonov. ; Ukrain. Khim. Zhur. 23, 287-96 (1957)  
(in Russian)

金属酸化物を C と共に真空中で加熱し、発生ガスによる圧力変化をカーバイド生成と見做して、これを測定した。次の中間生成酸化物についても報告せられている。

TiO<sub>2</sub> : Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, 及び TiO; ZrO<sub>2</sub> : Zr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 及び ZrO; V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : VO 及び V<sub>4</sub>O; Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; Ta<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 及び Ta<sub>4</sub>O.

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>については temp-P curve に何らの変化を見ないが、各種の間生成酸化物が生成しているかも知れない。

ZrO は  $a = 4.62 \text{ \AA}$  の面心立方体であった。△H の値が Kcal/mole で報告されている。Zr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 433; ZrO 151; VO 102; V<sub>4</sub>O 10.9; Ta<sub>4</sub>O 96.

### Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の製造及び X 線研究 (C.A. 1827a)

Robert F. Rolsten; J.A.C.S. 79, 5409-10 (1957)

250 ~ 85° で Nb と I<sub>2</sub> より NbI<sub>5</sub> の結晶を得た。X 線回折により得られた data が報告されている。

### Zr-UO<sub>2</sub> の反応 (C.A. 1830b)

Manley W. Mallet 外3名; U.S. A.E.C. BMI-1210.66 pp. (1957)

固体の Zr と UO<sub>2</sub> との反応を、サンドウィッチ状に密接された試料によって、750 ~ 2000° F で研究されている。(\*)

### 反応: $2UF_4 + O_2 \rightarrow UF_6 + UO_2F_2$ I. 副反応とその熱力学

(C.A. 1831b)

L. M. Ferris; J.A.C.S. 79, 5419-21 (1957)

この反応は 600 ~ 900° で研究され、750 ~ 800° で反応は早かった。UF<sub>6</sub> 及び褐色の UF<sub>5</sub> が発生した。そして不完全酸化の後には、UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> と UF<sub>4</sub> が Pt-boat 中に残留した。石英管は少量の U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, 大量の UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, UF<sub>4</sub> 及び UF<sub>5</sub> の析出によって激しく侵された。UF<sub>5</sub> は UF<sub>6</sub> と UF<sub>4</sub> 間の副反応によって生成したものと思われる。熱力学による推定では、UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> の 600 ~ 900° における分解は、ほんの僅かである。

### Li<sub>2</sub>O-Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系における化合物及びそれらの安定度 (C.A. 1831c)

G. H. Jonker; Trabajos reunión intern. reactividad sólidos, 3°, Madrid, 1956, I, 413-21 (Pub. 1957) (in English)

$\text{LiCO}_3$  と  $\text{TiO}_2$  の種々の組成の試料を一緒に碎き粒状に圧縮成形した。その後、 $900^\circ$  で  $\text{CO}_2$  気流中で焼成した。この操作をもう一度繰り返して、得られた試料について X 線回折にて調べた結果、三つの化合物を得た。 $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  (NaCl 型),  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (Spinel) 及び  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  であり、この中  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  は既に報文がある (Barblan, C.A. 39, 24417),  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  の回折像は既報告 (C.A. 47, 4780 b: Bertant & Duriff) の  $\text{Li}_4\text{Ti}_7\text{O}_{17}$  と一致している。本実験では、試料の組成を  $\text{Li}_4\text{Ti}_7\text{O}_{17}$  に近似させても、かゝる化合物は見出されなかった。

### $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系における錯塩の成型 (C.A. 1831 f)

Jormad Forland; J. Metals 9, AIME Trans. 209, 1380 (1957)

### Al 結晶表面上に観察される spiral patterns (C.A. 1883 b)

Seiichi Karashima; Mem. Inst. Sci. and Ind. Research, Osaka Univ. 14, 79-90 (1957)

Al (99.991%) を strain-annealing method によって  $80 \times 30 \times 1.5 \text{ mm}$  の単結晶板を作り、顕微鏡試験を行っている。(\*)

### 化学元素の金属学的表 (C.A. 2477 f)

I. I. Kornilov; Doklady Akad. Nauk S.S.S.R. 114, 106-9 (1957)

金属間化合物の生成分類とそれらの化合物イオン性化合物に至る序列に関する金属学的表を考察した。その目的は周期表の元素を固溶体から始まり一定組成、イオン結合に終る様に金属間化合物を形成する能力でその分類を行うことにある。

### 順環法による Hg-Cd 系の熱力学的研究 (C.A. 2485 f)

Werner Meyer-Jungnick; Z. Physik. Chem. (Frankfurt) 13, 184-201 (1957)

原報に例示し詳細に記載した改良順環装置を使用して  $275 \sim 400^\circ$  の範囲で気液平衡を Hg-Cd 系について決定した。函数  $\Delta \bar{G}^E$ ,  $\Delta \bar{H}^E$ ,  $\Delta \bar{S}^E$

(混合物のモルエンタルピー、ケミカルポテンシャル、モルエントロピーの各について)を平均温度 $360^{\circ}$ の data から計算した。その結果を表にして文献からえられた値と比較した。比較の結果この方法が有効であることを示した。

### ① 模型による液体状態の研究 (C.A. 2487 a)

I. V. Radchenko 外1名; *Stroenie i Fiz. Svoistva Veshchestva v Zhidkom Sostoyanii Sbornik 1954.*

*Referat. Zhur., Khim. 1956, Abstr. No. 25035.*

模型を使用して粒子の分布及び回折に及ぼす相互作用の力の影響を分類するために、粒子間の相互作用の中心力の影響及び分布を研究した。模型を使用した実験で瓦斯によるX線回折から結晶によるX線回折までの漸次の変化を観察することが出来た。 dipole 及び Central force で如何に diffraction が相異なるかを調べた。(\*)

### 液体の構造と電気的性質の関係 (C.A. 2487 b)

A. R. Regel ; *Stroenie i Fiz. Svoistva Veshchestva v Zhidkom Sostoyanii Sbornik. 1954, 117-31.*

*Referat. Zhur., Khim. 1956, Abstr. No. 25015*

略報の資料及び新しい研究の結果、熔融金属の電気的性質は固体金属の場合とは相異は少く、金属結合が尚支配的で Bi, Sb 及び Ga の様な半金属の或る種のものでは更に金属結合が増加している。この結果はX線法で観察した溶解時のあまり著しくない構造変化に一致している。電気的性質に対する融解効果の定性的な解析で固体及び液体の構造が考えられなければならぬ。電導度( $\sigma$ )、密度( $\rho$ )及びその他の構造上の data が相互に関係をもつことを示している。

Si, Ge, GaSb, InSb の  $\sigma$  と  $\rho$  の関係、HgSe の同様な関係、Se, Te のそれらについて調べてある。これらの構造は統計力学的な「Proximity order」の解析が必要である。(\*)

### 液体構造を決定するための積分解析の応用 (C.A. 2521 b)

O. S. Lashko ; *Stroenie i Fiz. Svoistva Veshchestva a zhidkom Sostoyanii Sbornik 1954, 39-44.*

Referat. Zhur, Khim. 1956, Abstr. No. 25016.

積分解析法による分布函数決定のため、全干渉効果に渉る  
 $S = 4\pi/\lambda \sin\theta$  ( $\lambda$ : 波長,  $2\theta$  分散角) の値の広い領域に渉って  
強度曲線を知る必要がある。この曲線の測定及び解析についてのべる。  
(\*)

#### 熔融金屬の粘性と分子構造 (C.A. 3444 a)

A. Z. Golik; Stroenie Fiz. Svoistva Veshchestva V  
Zhidkom Sostoyanii Sbornik 1954, 83-5.

Hg, Cd, Zn が液体状態で  $\eta$  と構造の關係を検討せられた。(\*)

#### 純液体及び溶液の粘性と分子構造 (C.A. 3444 d)

A. Z. Golik; Stroenie i Fiz. Svoistva Veshchestva V  
Zhidkom Sostoyanii Sbornik 1954, 69-74

粘性と分子構造の關係が検討せられ、液体の分子構造の概念が正確  
に定義せられ、その分類の系則が示されている。(\*)

#### 融体物質の粘性係数とその構造の關係 (C.A. 3444 f)

A. Z. Golik 外1名; Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R. 114.  
3614 (1957).

粘性、蒸発熱、熔界温度の關係が検討せられ、同じ分子構造では週  
期律表に従うことが見出された。(\*)

#### 熔融タタニウムの粘性 (C.A. 3444 b)

G. A. Grigor'ev; Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R., Otdel.  
Tekh. Nauk. 1957, No. 8, 95-101.

熔融タタニウムの粘性がねぢり振動法により測定せられた。その粘  
性計について図示せられ、説明されている。

Ti の dynamic viscosity 3.71 c.p. 又 kinematic viscosity は 0.76 である。(\*)

#### 硫化鉛単結晶中の銅の拡散 (C.A. 3526 f)

J. Bloem 外1名; Rept. Meeting on Semiconductors,

Rugby 1956 77-81

PbS中でのCuの拡散の活性化エネルギーは $100 \sim 400^\circ \text{C}$ の間で $0.3 \text{ eV}$ であることが見出された。但しこの場合Pb及びSの自己拡散は無視する。拡散の速度は結晶の履歴及び雰囲気により定まる。

### 硝酸ビスマスのエーテル及びHexoneへの分配 (C.A. 4118 h)

A. H. A. Heyn ; U. S. Atomic Energy Comm. NYO-7567. 27p (1957)

$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  中のBiの妨害度と $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-HNO}_3$  溶液 (I)  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-HNO}_3$  溶液 (II) と $\text{Et}_2\text{O}$ , isopropyl ether, butyl ether, Hexone 間の分配が検討せられた。(I), (II) の溶液からの $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  のHexone 浸出は $\text{HNO}_3$  濃度に無関係で $0.040$ 及び $0.054$  の係数を示す。Ether はBiからUの分離に有望であることが示された。

### 電解中の結晶化の規則性 (C.A. 4280 f)

K. M. Gorbunova ; Rost. Kristallov, Akad. Nauk S.S.S.R. Inst. Krist., Doklady Soveshchaniya 1956, 48-57. review について。

### 塩化カルシウムとアルカリ金属の熔融塩化物との反応の熱力学 (C.A. 5159 h)

M. V. Smirnov その他 ; Zhur. Priklad Khim. 30 1687-9 (1957)

Ca可逆電極に最も近い性質を示す。 $\text{CaO} + \text{C}$  を用い、次の電池を構成した。

$\text{CaO} + \text{C} \mid \text{熔融} : \text{CaCl}_2 \mid \text{Cl} \text{C}$  この $800^\circ$ における起電力は $E = 1.6 \text{ V}$ である。この値から、 $\text{CaO}(\text{s}) + 0.5\text{C}(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{Ca} \cdot \text{Cl}_2(\text{l}) + 0.5\text{CO}_2(\text{g})$  の反応の $\Delta Z$ を計算すると、 $-73.8 \text{ Kcal/mol}$ であり、 $\Delta Z = (-78.7 + 43 \times 10^{-3} T) \pm 1.8 \text{ Kcal/mol}$   $\text{CaCl}_2$  から算出した $-74.1$  に一致する。次に、

$\text{CaO} + \text{C} \mid \text{熔融} 0.60 \text{ wt\% CaCl}_2 + 99.40 \% (\text{NaCl} + \text{KCl}) \mid \text{Cl} \text{C}$  電池の $800 - 900^\circ \pm 2.5^\circ$ における起電力を測定したところ、 $E = (1.8245 + 1.99 \times 10^{-4} T) \pm 0.0045 \text{ V}$  を得た。

$\text{NaCl} + \text{KCl}$  中の 0.6%  $\text{CaCl}_2$  の自由エネルギー変化は、  
 $\Delta Z_2 = (-84.153 - 9.179 T) \pm 2.08 \text{ Kcal/mol CaCl}_2$  である。  
 又  $\text{CaCl}_2$  100% から 0.60% まで希釈される時の自由エネルギー変化は、  
 $\Delta Z_d = \Delta Z_2 - Z_1 = (-5.5 - 13.5 \times 10^{-3} T) \pm 2 \text{ Kcal/mol CaCl}_2$  ;  $\Delta H_d = -5.5 \text{ Kcal/mol CaCl}_2$   
 $\Delta S_d = 13.5 \text{ Kcal/degree} \cdot \text{mol CaCl}_2$  である。  
 これらの数値等から、稀薄な溶融系では  $\text{CaCl}_4^{--}$  の存在及び  
 $\text{CaCl}_4^- \rightarrow \text{CaCl}_3^- \rightarrow \text{CaCl}_2 \rightarrow \text{CaCl}^-$  及び  
 $\text{CaCl}^+ + 3 \text{Cl}^- \rightarrow \text{CaCl}_4^{--}$   $H_d = -5.5 \text{ Kcal/mol CaCl}_2$   
 式の如き分解が起っていることが暗示される。

## 2. 溶融塩, 溶融金属の性質

低温における純金属の熱伝導度 (水銀) (C.A. 184)

R. T. Mebber 外 1 名; *Phys. Rev.* 106, 927-33 (1957) (cf. C.A. 51, 14341. 9)

普通の状態、超伝導的な状態及び液体 He 温度における中間状態の純水銀の熱伝導度を 1 Kirogauss 以上の磁場において検討した。結果は Hulm と一致している (C.A. 45, 6035 d)。

セレンウム of 物理的性質 III. 熱起電力 (C.A. 192)

Joshiyuki Sekiguchi; *Kagaku Kenkyusho Hokoku* 32, 191 ~ 6 (1956); (cf. C.A. 45) 2738 b.

微結晶、六角状 Se とその温度依存性が述べられている。

液体 S の表面張力 (C.A. 276)

Kenji Ono 外 1 名; *Sci. Repts. Research Insts. Tohoku Univ.* 9A, 309-18 (1957)

液体 S の表面張力 (120 ~ 420°C) を最大泡圧法と滴下法で求めた。As と Se の影響を検討した。



実験結果から2つの式を求めた。

$$\gamma_S - X_2 = 73.69 - 0.1066t \quad (120-160^\circ)$$

$$\gamma_S - X_2 = 66.2 - 0.060t \quad (160-420^\circ)$$

ZnS の m. p. (C.A. 29C)

Arrigo Addamiano 外1名; *J. Phys. Chem.* 61 1020-1 (1957)

A 気流 150 lb/in<sup>2</sup> 圧の m. p. は 1830°C.

この m. p. は圧力と余り関係あるとは考えられない。

個体の熱転移 (C.A. 31g)

A. R. Ubbelohde; *Quart Revs. (London)* 11, 246-72 (1957)

none

CF<sub>3</sub> と HF 系状態図 (C.A. 64g)

R. M. McGill 外2名; *J. Phys. Chem.* 61, 1101-5 (1957)

CF<sub>4</sub>-HF 系の平衡 (S-L, L-G) 全領域について研究された。共晶点は -88.8°, CF<sub>3</sub> 25 mol% に1個ある。互変現象は -83.1° で見られた。(\*)

液体硫化銅の伝導度と硫黄の活量 (C.A. 198i)

M. Bourgon 外2名; *J. Metals* 9 AIME. *Trans.* 209, 1454-8 (1957)

液体 CuS の伝導度を溶融物中の S の mole fraction の函数として3つの温度 1170°, 1250°, 1300° において測定されている。二つの結果は (a) Cu の多い Cu<sub>2</sub>S の伝導度は炉の硫黄圧に無関係である。

(b) S の多い CuS は硫黄圧と共に急速に減少する。

錫鉛滓の成分の粘度及び電気伝導度に及ぼす影響 (C.A. 204g)

V. V. Pokrovskii; *Tsvetnyye Metal.* 30, No. 7, 35-42 (1957)

1100° と 1400° 間の粘度と電気伝導度の等温線が Sn 精錬所のスラグと、SiO<sub>2</sub>, CaO, FeO の種々の組成を有するスラグに対し、導かれている。

粘度は、5~120 poiseの間で変化し、1250°以上で鋭く下る。比電気伝導度は、 $0.005 \sim 0.07 \text{ ohm}^{-1}, \text{cm}^{-1}$ の間を変化する。2~4%の $\text{Na}_2\text{O}$ 、3%の $\text{CaF}_2$ を加えると、粘度は特に低温において減少する。

### 灰鑄鉄の化学的、構造的、機械的、鑄造的性質に及ぼすNaとTi 鉍滓の影響 (C.A. 209 i)

Bretislav Sochar 外1名; *Práce Českoslov. Vyzhumu slevo-rěnského* 4 315-24 (1957)

実験的な溶融物は100~110 kg/hr.の出力を有する。内径160 mmの鑄鉄炉内で作られた。C=3.5%, Si=2.0%, Mn=0.45%, P=0.50%, S=0.08%含んだ鑄鉄を異った塩基度を有する酸及びアルカリ鉍滓の下で溶融する。次の事が観察された。

- (1) 流動酸鉍滓の精練能力は取るに足らぬ。然し鑄鉄の量は化学組成を変え、流動性をますとある程度向上する。
- (2) Na化合物による酸鉍滓で溶融すると鑄鉄の機械的性質が良くなるNa化合物の代りにTi化合物を用いたのでは殆んど影響ない。
- (3) アルカリ鉍滓の精練能力と鑄鉄の構造に及ぼすその影響が再確認された。機械的性質はアルカリ鉍滓を使っても殆んど向上しない。(\*)

### 電導度とホール定数 I. Ni-Cr合金 (C.A. 217 d)

Werner Käster; *Z. Metallk.* 48, 485-95 (1957)

電気抵抗、ホール定数、熱起電力、磁化率、Crを10~37%含んだ6 Ni-Cr合金の弾性率が測定され、その熱、及び機械的処理の依存性が検べられている(\*)。

### NaCl及びCaCl<sub>2</sub>混合溶融塩の電気伝導度 (C.A. 842 a)

Joseph B. Story 外1名; *J. Metals* 9, AIME. Trans. 209 1449-54 (1957)

溶融NaCl, CaCl<sub>2</sub>及びそれらの混合塩の電伝導の測定にKelvin橋の改良したものを使用している。

熔融石英の *dipping cell* のある装置で、これらの熔融塩の電導度に及ぼす少量の  $KCl$  の影響が測定された。

### 起電力測定法による2成分金属系の熱力学的特性の観察

#### II. $Cd-Cu$ 系 (C.A. 8442)

A.V. Nikol'skaya 外2名; *Zhur. Fiz. Khim.* 31, 1007-12 (1957)

$Cd|CdCl_2|(Cd_x \cdot Cu_{1-x})$  の組合電池の  $575 \sim 650^\circ C$  における *e.m.f.* を測定し、この  $Cd-Cu$ 系が理想溶液の法則よりはずれること、そのエントロピー、その他が考察されている。(\*)

#### 熔融スラグ、硫化物、スパイスの電気伝導度 (C.A. 1006)

W. Savelberg; *Z. Erzbergbau u. Metallhüttenw.* 10, 492 (1957)

none

#### 単結晶硼素の電気的性質 (C.A. 17049)

Wm. C. Shaw 外2名; *Phys. Rev.* 107, 419-27 (1956)

See. C.A. 50 6113a

#### 立方結晶系における $U(IV)$ の受磁率 (C.A. 17059)

Clyde A. Hutchison, Jr. 外1名; *J. Chem. Phys.* 27, 707-10 (1957)

$(Me_xN)_2 UCl_6$  中の  $U(IV)$  の外部密閉殻の電子による受磁率の上昇は、室温から水素の三重点の温度との間においては温度には無関係に  $19.31 \times 10^{-4}$  *cc/mole* であった。かゝる結果は、*cryst. field* によって乱された  $f^2$  の基礎配置について論議されている。

#### アルカリハロゲン化物の気体の熱力学的性質 (C.A. 17091)

S. A. Rice 外1名; *J. Chem. Phys.* 27, 643-5 (1957);

Cf. C.A. 51, 10236i; 52, 878d

アルカリハロゲン化物の気相における熱力学的諸性質を  $298.16 \sim 2000^\circ K$  の温度範囲について計算した。data は気体中における

*dimer* の濃度の決定に應用された、極少量の *dimer* 或いは *polymer* が気体中に存在し、このことは赤外スペクトルの研究の結果とよく一致する。

### 金属 Tu の蒸気圧 (C.A. 1712 C)

F. H. Spedding 外 1 名; J. A. C. S., 29, 5160~3 (1957)

Tu ( $T_m$ ) の蒸気圧の測定を *Kundsen's effusion method* で *radio-tracer* を用いて行い、また *effusion cell* の *loss* を直接秤量する方法にても行った。その結果は次式で示される。

$$\log P (\text{mm}) = \left\{ (-1.2552 \pm 0.0045) \times 10^4 \right\} / T + 9.1761 \pm 0.0457$$

(809 ~ 1219°K)

この温度における昇華熱 ( $-57.44 \pm 0.20$  Kcal/mole) は 3 個の希土類元素より想像される値よりもやや低いようであるが、*4f-shell* が殆んど充されて原子間の結合が幾分弱い Tu にとっては有り得ることと思われる。室温における昇華熱及び *normal b.p.* の正確な値を計算するに必要な熱力学的な *data* がないが、これらの推定値を示すと、  
- 59.1 Kcal/mol 及び 2000°K である。

### ○ 塩化物中における Al 電極電位及びその純金属及び合金の陽極的挙動について (C.A. 1905 f)

E. M. Khairy 外 1 名; *Corrosion* 13, 793t-8t (1957)

種々の濃度の  $\text{Cl}^-$  を含む pH 4~8 の緩衝溶液中の陽極的挙動は、その電極電位が pH とは無関係であることを示している。PCL と直線的関係にあり、 $E_0 = -0.54 \text{ V}$  (extrapolated). (\*)

### 高真空中の熔融金属の粘度 (C.A. 2695 b)

E. V. Polyak 外 1 名; *Izvest. Sektora Fiz-Khim. Analize. Inst. Oshchei i Neorg. Khim., Akad. Nauk S.S.S.R.* 22 83-91 (1953)

数種の Al 合金と同様に Pb-Sn, Bi-Sn 混合物の粘度が既報の粘度計 (C.A. 43, 1701 t) を使用  $10^{-4}$  m.m. Hg の圧力下に温度をかえて測定された。その粘度計では液中に浸した球又はピストンの振動の減衰速度から粘度を決定する。data は図示した。純 Sn の粘度は 240° で 0.03 から 260° で 0.016 まで、275° で 0.014 から 540°

で 0.010 まで直線的に低下する。純 Pb の粘度は 330, 400, 500, 及び 600° で、夫々 0.03, 0.023, 0.018 及び 0.016 ポイズであった。2.7% Cu, 45% Si を含有する Al 合金の粘度の値は 675° で 0.0125, 800° で 0.010 ポイズであった。組成の記述がないが、ML-5 の Mg 合金の粘度は、630, 700, 800° で夫々 0.012, 0.010 及び 0.009 ポイズであった。与えられた金属対の共融系では組成-粘度等温線は Sn-Bi 系以外で共融系で特異点を示さず、又 Sn-Bi 系では 220° で粘度の鋭敏な上昇があった。

### マグネシウム電解質の酸化平衡

#### II. $MgCl_2 \cdot KCl$ の混合塩について (C.A. 4301h)

Ryokichi Tsuchiya; Sci. Repts. Kanazawa Univ. 2, 35-41 (1953)

600~850° における  $xMgCl_2 \cdot KCl + O$  の平衡を決定した。その  $x = 9, 5, 2, 1, 0.5$  において行った。熔融  $MgCl_2$  に  $KCl$  を添加し、平衡恒数とその融解熱を探究した。

反応の Free Energy と  $MgCl_2$  の分解電圧は増大した。

### マグネシウム電解質の酸化平衡

#### III. $MgCl_2 \cdot NaCl$ の混合塩について (C.A. 4301i)

Ryokichi Tsuchiya; Sci. Repts. Kanazawa Univ. 2, 43-8. (1953)

II 報の  $KCl$  の場合と同じように  $xMgCl_2 \cdot NaCl$  の融液に  $NaCl$  を添加して、平衡恒数を求めた。反応の free energy と  $MgCl_2$  の分解電圧は増大したが、 $KCl$  の場合よりその変化は小さい。

### 300~700°K における $Al_2O_3$ の熱容量 (C.A. 4303)

E. D. West 外 1 名; J. Phys. Chem. 61, 1573-4 (1957)

300~800°K において、新しい熱量計で新しい測定を行った。(C.A. 51, 2374a)

測定範囲は前報で約 0.1% と報じた。700°K 以上における値は、従来の測定法よりも確実性がある。

酸化物、弗化物、塩化物の2500°Kにおける熱化学的性質 (C.A. 4303. C)

Alvin. Glassner ; U. S. Atomic Energy Comm. ANL - 5750. 70 pp. (1957)

或る種の熔融塩系におけるイオン易動度 (C.A. 5096 h)

Boone B Owens (Iowa State Coll) ; Univ. Micro-films. PBL. No. 24611, 57 pp. ; Dissertation Abstr. 17, 2848 (1957)

○ 融解塩の物理化学的性質 (C. A. 5121 e)

Kaoru Sakai (Kanagawa Univ.) ; 日化 78, 1257~60 (1957) C.A. 51 13569 8 参照

2成分熔融塩の紫外部吸収について研究した。KI - CdI<sub>2</sub>系及びKBr - KNO<sub>3</sub>系において、吸収端の波長を組成に対してプロットすると2つの極大が表われる。KBr - CdBr<sub>2</sub>系 或いはKNO<sub>3</sub> - AgNO<sub>3</sub>系の場合には1つの極大を示す。KCl - CdCl<sub>2</sub>系及びKCl - PbCl<sub>2</sub>系では、判然とした極大は表われない。この現象は錯塩生成に関連あるものとして論議されているが、これらの結果と、電導度値及びラマンスペクトルの研究結果との間に明瞭な関係は見出せなかった。

熔融硼砂中の錫(IV) アンチモン(III) 及び蒼鉛(III) の酸化物のポーラログラフ的研究 (C.A. 5168 b)

K. M. Kalabalina 及び Yu. K. Delimarstik ; Dopovidi Akad. Nauk Ukr. R. S. R. 1957, 562-4

拡散電流の強さと、酸化物の溶解量との間には、検討した範囲内において(0.001~0.012 M) 比例関係が成立することを見出した。Pt 極で得られたポーラログラフ波形は、ヘイロフスキー-イルコヴィッチ式で  $\frac{RT}{nF}$  項に補正を行えば、充分記述出来る。nは相当する値、例えば、Snでは4にはならぬ。このことは、熔融浴中で、錯塩が形成されている事を示す。波形はコルトフ-リンゲン式には従わない。すなわち、半波電位はモル分率の対数と直線関係にはならない。

鉛、錫、及びその合金の粘度 (C.A. 5256i)

W. R. D. Jones and J. B. Davies; *J. Inst. Metals* 86, Pt. 4, 164~6 (1957) (paper No. 1811)

装置は前に述べられた (C.A. 47, 467d) ものを改良して Pb-Sn 二元合金の高い比重に合うようにした。粘性と温度の間には予想された如き関係があった (f. P. 付近を除いて), f, P 付近では粘性は急に増大した。粘性は相平衡図と一致した変化を示し、固溶限界の処で大きく変化を示し、共融点で最少値をもつ。Sn を少量加えると Pb の粘度はかなり上昇する。

○ 金属融液の性質 XIV。液状 Pb-Sn, Pb-Sb 系合金の粘度 (C.A. 5257b)

E. Gebhardt and K. Köstlin; *Z. Metallk.* 48, 636-41 (1957) cf. C.A. 52, 4437h.

文献には共融点範囲付近の合金についての粘性-組成等温曲線に不規則性のあることに対して一致しない結論が出ている。この不一致を調べるために Pb-Sn, Pb-Sb 系の粘性を測定した。合金は高純度の金属を黒鉛ルツボ中でとがして作った。粘性測定に用いた装置についてはすでに述べられている。(C.A. 45, 6141 参照)  $\log \eta$  (内部磨擦) を合金組成その他の変数に対して plot して得られた曲線は、ことに共融域においても、異常性を示さなかった。この発見は、

Fisher & Phillips の Pb-Sn についての発見 (C.A. 48, 11277c) 及び Plüss の Pb-Sb 系についての発見 (C.A. 10, 309) とは一致しない。

○ 液体 Na, 及び液体 Bi の表面を綺麗に保つために molecular sieves の使用 (C.A. 5700h)

C. C. Addison, E. Oserson & J. B. Raynor; *Chem & Ind.* (London) 1958, 96

A に対する乾燥剤で簡単な全ガラス製吸収塔で常温で使用されるものの効率について試験した。Na (100 ml) が 2 番の焼結ガラスフィルター板を通して 98° で 150~300° に保たれているガラス容器内の不銹鋼製の容器にこして入れられた。乾燥した A は液体 Na 表面を (約 90 sq. cm) 0.5 l/min. で通過させて表面に始めてくもりを生ずる時

間が check された。(乾燥方式とくもる時間が与えられている);  
 $Mg(ClO_4)_2 \rightarrow P_2O_5$  では 1 時間,  $Mg(ClO_4)_2 \rightarrow P_2O_5 \rightarrow 100^\circ$  の  
Na-filter, 4-5 時間, Linde 4A 又は 5A の molecular sieve  
(I) では少くとも 8 時間であった。吸収管は  $2.5\text{ cm } \phi \times 120\text{ cm}$ , I は  
使用前に真空中で  $230^\circ$  で 12 時間加熱処理をしている。I を通過さ  
せ、MnO<sub>2</sub> 管を通過させて O を除き、 $300-500^\circ$  の Bi 液体表面を通  
過させた A は Bi 表面を数時間にわたって輝いたままの状態に保つ。  
O を除去しないと Bi の表面に殆んどたゞちに酸化物の皮膜を生ずる。

### 3. 熔融塩の測定法

#### 急変温度の測定 (C.A. 96)

W. Heinrich 外 1 名; *Technik (Berlin)* 12, 532~40,  
(1957)

急変温度は燃焼行程が  $10^{-3}\text{ sec}$  で起るような combustion motor,  
rockets, jet drives において生ずる。もし燃焼過程を検討しよう  
とするなら、 $10^{-3}\text{ sec}$  より小さい瞬間の値を測定せねばならぬ。これ  
は普通の温度計では、その遅鈍さの爲になし得ない。適当な方法はそ  
の行程により発せられるスペクトルによるものが、又は、2つの波長  
範囲の強度比の測定をする 2(複) - 色法によるものである。

原理、用いられる装置、計算式及びその評価等が詳細に述べられて  
いる。

#### 放射性トレーサーを用いての NaCl - RbCl 2 成分系の蒸気圧の測定

(C.A. 860a)

A. N. Kesmeyanov 外 1 名; *Zhur. Neorg. Khim.* 2, 946-51  
(1957)

$Na^{24}$  及び  $Rb^{88}$  を用い、NaCl + RbCl 2 成分系の蒸気圧を  $736-891^\circ$   
K にて測定している。



radioactive indicator を用いる KCl の 蒸気圧の測定及び  
KCl - RbCl 系の分圧の測定 (C.A. 1745 b)

A. N. Nesmeyanov, 外 1 名; Zhur. Neorg. Khim. 2, 1183-  
9 (1957)

radioactive indicator を用いて Kundsen method によって  
これらの測定を行った。実験にて得た data をこの系の thermodyna-  
mic functions の計算に利用した。

UO<sub>2</sub> 燃料からの fission-gas 計算法及びその X-2-f loop  
test への応用 (C.A. 1785 f)

A. H. Booth; Atomic Energy Can. Ltd., Chalk River Project.  
No. 296, 19 pp. (1957)

鉍石中における Th<sup>232</sup> と Th<sup>230</sup> のアイソトープによる比の決定法  
(C.A. 1787 i)

Elizabeth Rona; Trans. Am. Geophys. Union 38, 754-  
9 (1957)

Th<sup>232</sup> と Th<sup>230</sup> の比を求めるために、Th-isotope を溶媒抽出 (di-  
butoxytetraglycol 及び thenoyltrifluoroacetone) で鉍石中の他の  
元素より分離し、anion-exchange で精製した。Th<sup>232</sup> の量は acti-  
vation analysis ( $n, \gamma$ ) reaction で定色し、また Th<sup>232</sup> (23 min.)  
の  $\beta$ -particles を計数して行った。Th<sup>230</sup> の定量は  $\alpha$ -particles の  
計数で行った。2 isotopes の比は、両者の  $\beta$ -,  $\alpha$ -activities の比を  
標準 Th<sup>232</sup> と Th<sup>230</sup> の比の既知のものと比較して計算した。この比はまた Th<sup>232</sup> と U<sup>238</sup>  
の比をも表わす。これらの結果は、鉍石の地質年代を示すが表にまとめた。  
この方法は pitchblende 中の Th の濃度を求めることも出来る。

イオン交換クロマトグラフィーによる随伴元素より Ti の分離  
II. Ti と Cr の分離 (C.A. 1835 i)

J. P. Alimarin 外 2 名; Zhur. Anal. Khim. 12 377-80 (1957)  
; cf. C.A. 51 1785 e

イオン交換樹脂への Ti<sup>4+</sup>, Cr<sup>3+</sup> の吸着は、HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>SCN  
溶液について研究した。これら 2 つの金属イオンの吸着は極めて少く、

又、樹脂と溶液との間の分配係数も大層小さいので、両者の分離は出来ない。 $NH_4SCN$  の complexon が存在する時には、Ti は溶液中に残る。然るに Cr は樹脂に吸着される。このことは Ti と Cr をクロマトグラフィーによって分離することに応用される。

### 分析化学におけるマスキング剤としての EDTA (C.A. 1838 f)

H. Flaschka ; *Angew. Chem.* 69, 707-12 (1957)

Review, 147 references.

### 非破壊試験による合金中の Al の検出 (C.A. 1840 f)

R. B. Golubtsova ; *Zhur. Anal. Khim.* 12, 420 (1957)

以前 (C.A. 50, 7004 b, 9228 a) に Arsenago 試薬が Al について、非破壊試験によって検出し得ることを示した。

### Be の分析 XVI (C.A. 1841 g)

Tomoyuki Akiyama ; *Kyoto Yakka Daigaku Gakuhō* 5, 74-9 (1957)

C.A. 51, 12738 g を見よ

### neutron analysis による岩石中の B の定量 (C.A. 1842 f)

V. K. Khristianov 外 1 名 ; *Zhur Anal. Khim.* 12, 362-6 (1957)

岩石或いは鉱物中に含まれる普通の元素よりも、B の中性子吸収断面積が大きいことに基いた分析方法である。(\*)

### アルカリ土類金属の分析 II. tungstate として Ca の分析 (C.A. 1842 i)

Tomoyuki Akiyama 外 1 名 ; *Kyoto Yakka Daigaku Gakuhō* 5, 45-7 (1957) ; cf. C.A. 47, 12112 g

Mg 塩と共存する Ca 塩溶液中の Ca を、water bath で加熱し、 $NH_4OH$  と  $Na_2WO_4$  との少量を加えて定量する。グーナルツボで沈殿した  $CaWO_4$  を浮別し、boiling water で洗滌し、 $100^\circ$  で乾燥し、 $380^\circ$  で焼く。この時の母液は pH 7.7~8.2 である。

$\text{Na}_2\text{-EDTA}$ を用い  $\text{Ca}$  を分光光度計で定量 (C.A. 1843e)

N. A. Ramaiah 外 1 名; *Anal. Chim. Acta.* 16, 569-73 (1957) (in English)

$\text{Ca}^{++}$  のミリモル濃度を EDTA で滴定する際  $\{\text{Cu}(\text{NH}_3)_5\}^{++}$  (I) は優れた指示薬の役割を果す。 $\text{Ca}^{++}$  と (I) の存在下に EDTA を加えると、 $\text{Ca}^{++}$  は優先的に反応し、 $630\text{ m}\mu$  で一定の吸収を示す。滴定の終点は、過剰の EDTA によって (I) が分解され、吸収が急激に直線的減少を示すことによって示される。終点を sharp にするには  $\text{NH}_3$  の濃度を最少  $1.5\text{ M}$  にせねばならない。

紫外部吸収スペクトルによる  $\text{Ce}$  (III) の定量 (C.A. 1843f)

H. L. Greenhaus 外 2 名; *Anal. Chem.* 29, 1531-4 (1957)

$\text{Ce}$  (III) は、 $1\text{ NH}_2\text{SO}_4$  中で  $253.6\text{ m}\mu$  の紫外部吸収の peak で測定し得る。Beer's law は  $0\sim 400\text{ mg Ce/l}$  に適用される。最適条件は  $40\sim 200\text{ mg/l}$  で、Ringbom plot で示される。他の 10 の希土類元素及び他の数種のイオンの妨害作用についても研究されている。 $100\sim 200\text{ mg}$  の Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Y 及び Yb の存在下で、 $\text{Ce}$  III  $80\text{ mg/l}$  とこの方法で定量する時の誤差は 3% である。Eu 及び La はこれらの希土イオンよりも強く、許容量は  $40\text{ mg/l}$  である。Hf, Zr, Th, Cu は希土イオンよりも更に強い妨害作用をなす。 $\text{NO}_3^-$  及びウラニールイオンもまた妨害する。Na, K, 及び  $\text{Cl}^-$  は妨害しない。 $\text{Ce}$  (IV) は激しく妨害するが、 $\text{H}_2\text{O}_2$  処理で除去し得る。

ハイドロキノン及び類似の還元剤による滴定

VI.  $\text{Ce}$  (VI) と  $\text{Mn}$  (II) 間の反応を利用する方法 (C.A. 1843g)

Ladislav Mraz 外 2 名; *Chem. Listy* 51, 1828-31 (1957)  
; cf. *Českoslov. farm.* 6, 439 (1957)

$\text{K}_2\text{SO}_4$  を含む  $0.2\sim 0.4\text{ N H}_2\text{SO}_4$  の沸騰溶液中で、 $\text{Ce}^{4+}$  は過剰の  $\text{Mn}^{++}$  によって定量的に還元されて  $\text{Ce}^{+++}$  となり、それと当量の  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  が生ずる。これを complexometrically (cf. Příbil: *Komplexony v Chemické analyse*, 1953 (C.A. 49, 2259b)) 或いはハイドロキノンによる滴定 (C.A. 50, 722h) によって定量する。(x)

金属Ca中の微量Liのスペクトログラフによる定量 (C.A. 1846e)

Julian Czakov 外1名; Chem. Anal. 2, 245-8 (1957)  
(English and Russian summaries)

Ca中の微量Liの簡単にして迅速な、spectral emission analysisについて論ぜられている。約30分で分析でき、精度は±4.5%である。(\*)

クロマトグラフによるLiとMgの分離 (C.A. 1846f)

G. B. Maslova 外2名; Zhur. Anal. Khim. 12, 359-61 (1957)

LiとMgの等モル混合溶液を合成樹脂に吸着させ、0.25NHClでLiを流出させ、0.65NHClでMgを追出す。Liを0.15NNaOH、Mgを0.65NHClで流出させた時も、よき結果が得られている。

燐光光度計による黒鉛中の微量Li, Na, K及びCaの定量 (C.A. 1846g)

Kalina Barańska; Chem. Anal. 2, 229-38 (1957)  
(English and Russian summaries) cf. C.A. 51, 17578a

黒鉛を600~800°でO<sub>2</sub>気流中で燃焼させ、ashをHF, HClO<sub>4</sub>またはH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>にとかす。燃焼温度は分析に影響を与えないことを認めた。燃焼中Li, Na, KまたはCaの損失は見受けられなかった。Li, Na, K及びCaの変動係数はLi, K及びCaは2.5%で、Naは6.3%であった。(同じ試料について24回の分析による)。Li, Na, Kの濃度は21; Caは10であった。(10<sup>6</sup>単位)

陽イオン交換樹脂によるMg塩の定量 (C.A. 1847b)

Tomoyuki Akiyama 外1名; Kyoto Yakugaku Daigaku Gakuhō 5, 34-5 (1957)

Mg塩を隣酸にして精製し、これを0.1NHClにとかし、陽イオン交換樹脂を通す。流出液を0.1N-NaOHで滴定する。ブランク・テストとの0.1N-NaOH使用量の差によりMg量を求める。

0.1N NaOH (1 c.c.) = 12, 325 mg. MgSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O

EDTAによるMgの沈澱 (C.A. 1847c)

Clark E. Bricker 外1名; Anal. Chem. 29, 1470-4 (1957)

; cf. C.A. 43, 2113 C

2 Na-EDTA の過剰を pH 3.5~4.0 で加えると Mg は大体  $MgCl_0H_{14}O_8N_2 \cdot 6H_2O$  の組成で徐々に定量に沈澱する。沈澱は定温で乾燥し、水和物として、又は  $100^\circ$  で真空乾燥して無水物として秤量する。13 cations, 6 anions の妨害作用についても研究している。またこの Mg 塩の沈澱速度及び性質についての研究がなされている。

### 大量の Ti 存在下の Nb の定量 (C.A. 1847e)

A. I. Ponomarev 外 1 名; Zhur. Anal. Khim. 12, 355-8 (1957)

多量の Ti の存在下で 5% HCl-soln よりタンニンで Nb を沈澱させる。沈澱を ascorbic acid の存在の下で行うと、ascorbic acid は Ti と結合し、妨害作用を示さない。Nb の沈澱物は  $K_2S_2O_7$  で溶融し、水にとかし、 $H_2O_2$  で Ti の存在をテストする。時として沈澱中に多量の Ti が含有されるが、この時は沈澱は溶融し、水にとかし、Nb を再び沈澱させる。

### 電量計による Pu の定量 (C.A. 1848a)

Wm. N. Carson, Jr. 外 2 名; Anal. Chem. 29, 1417-22 (1957)

電解生成  $Fe^{++}$  で Pu(VI) を Pu(IV) に滴定し、微量 (3.8-10 mg.) の Pu を電量計を用いて定量した。1回の測定による誤差は 3% 程度で約 5%, 1mg 程度で約 1% である。

### 分光分析法による原鉱及びそれらの処理生成物中の Sc の定量 (C.A. 1848d)

S. M. Solodovnik 外 2 名; Zhur. Anal. Khim. 12, 372-6 (1957)

Sc の定量は、La を internal standard として、Khlopinites ((Y, U, Th) Nb, Ti, Fe)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, Wolframite, 及び Cassiterite の試料より直接に行われた。用いられた line は、Sc, II 2552.36; La, II 2610.34 及び Sc, II 3253.7; La 3376.33 である。これら鉱石中の Sc の含有量は 0.01~0.5% で、その精度は ±6~12%

である。calibration curve は各試料に近似した組成既知の試料にて求めた。他の方法としては、試料を溶解し、溶液中の Sc を Ca 或いは Th と硫酸塩として共沈澱させ、之を酸化物に変えて、上記と同様の方法で、酸化物中の Sc の定量を行った。この方法の利点は、Sc が濃縮されることと、色々な鉱石や試料中の Sc の定量にも同じ calibration curve が使用し得ることである。

### neutron activation analysis による NRU Alsea-thing 中の微量 U の定量 (C.A. 1850 i)

W. D. Mackintosh 外 1 名; Atomic Energy Can. Ltd., Chalk River Project No. 481, 22 pp (1957)

Al あるいはボーキサイト中の  $0.04 \sim 4.2$  p.p.m. U の量を、中性子の照射によって、 $U^{239}$  として、または  $U^{235}$  の核分裂生成物の  $Ba^{139}$ ,  $Ba^{140}$  として定量している。U, Ba の Carrier を用い、activity は標準試料と比較定量している。 $U^{239}$  による方が 20 倍も感度がよい。両法とも化学操作に 1 時間を要する。

### autoradiography による放射性鉱石中の U の定量 (C.A. 1851 a)

G. V. Umamaheswararao 外 1 名; Proc. Indian Acad. Sci. 44A, 144-51 (1956)

UO<sub>2</sub> 量と露出時間との積が、photographic d. と直線的関係にあることに基づいて行われている。(\*)

### ascorbic acid を用いる電流滴定 I. 他のイオンの存在の下における V 及び Ce の定量 (C.A. 1851 c)

Z. A. Gallat 外 2 名; Zhur. Anal. Khim. 12, 469-75 (1957)

ascorbic acid (I) 44 g を水にとかし、これに 4 ml の 75% 蟻酸, 0.1 g complexon III を加えると (I) の溶液は安定化される。この溶液を用いて V (V) は Ni, Zn, Mn, Al, Cr, Ti, Fe, Mo 及び W の存在の下で、+0.9 V で  $0.1 NH_2SO_4$  溶液で滴定された。Ce (IV) は -0.1 ~ +0.5 V で  $2 NH_2SO_4$  溶液で滴定された。Fe と Ce の存在の時は  $5 NH_2SO_4$ , +0.3 ~ +0.5 V 滴定され、次に  $Fe(OH)_3$  が生ず

るまで  $\text{NH}_4\text{OH}$  を加え、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  を添加して  $0.1N$  とする。この溶液を  $40\sim 60^\circ$  に熱すると、potential は  $0V$  になり、Fe は拡散電流が  $0$  になるまで滴定される。

#### F の微量分析 (C.A. 1852 d)

E. A. Peregud 外 1 名; Zhur. Anal. Khim. 12, 513-15 (1957)

空気中の F の検出法 2 つについて述べられている。その 1 は  $\text{KBr}$  から  $\text{Br}$  を遊離させ、これが *fluorescein* と *red eosin* を生成することに基くものである。Porous  $\text{SiO}_2$  gel を  $\text{KBr}$  を含む  $\text{K}_2\text{CO}_3$  溶液、及び *fluorescein* を含む  $\text{KOH}$  で飽和させる。 $\text{SiO}_2$  をガラス管につめ、空気を通過させる。若し F が存在すれば赤い色が拡がる。F の量はその赤色の程度によって求められる。この方法によると、 $0.34 \mu\text{g F/l. of air}$  が検出される。その 2 は、F が *methyl red* を褪色させるという性質に依ったものである。 $\text{KBr}$  を加えた *methyl red* のアルコール性  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液に空気を通ずる。色調の減少の度を標準試料と比較して、空気中の F の量を求める。この方法の感度は  $0.35 \mu\text{g F in } 2 \text{ ml}$  である。

#### Ti 及びその合金中の C の定量分析 (1853 e)

Nakaaki Oda 外 1 名; Denki Kagaku 25, 319-22 (1957)

試料を  $\text{O}_2$  中で燃焼させ、発生する  $\text{CO}_2$  を Soda-Asbestos に集めて定量する。

#### Ti 及びその合金中の C 及び H の分析 (C.A. 1853 f)

Nakaaki Oda 外 1 名; Denki Kagaku 25, 365-8 (1957)

Ti 及びその合金中の C 及び H の含量は、試料を  $\text{O}_2$  中で燃焼させ、Anhydron で  $\text{H}_2\text{O}$  を、Soda Asbestos で  $\text{CO}_2$  で fixing して定量する。

#### Ti 中の S の定量 (C.A. 1854 d)

Maurice Codell 外 2 名; Anal. Chem. 29, 1496-9 (1957)

Ti 及び Ti 合金中の S は、試料を  $\text{HCl} + \text{HF}$  中で溶解し、発生す

る  $H_2S$  をアムモニア性  $CdCl_2$  に吸収させ、これを酸性にした後、 $KIO_3$  で滴定し定量する。

### 鑄造 Mg 合金に対する成型混合物の添加 (C.A. 1854 e)

D. A. Kuznetsov 外 1 名; *Trudy Moskov. Khim. - Tekhnol. Inst. im. D. I. Mendeleeva* 1956, No. 22, 198~201

Mg 合金の鑄造の際の成型剤に添加する  $urea-Al_2(SO_4)_3-H_3BO_3$  混合物についての分析法。(\*)

### steelmaking slags の迅速分析 (C.A. 1855 b)

S. Muir 外 1 名; *Metallurgia* 56, 255~7 (1957)

1.0 g.  $Na_2CO_3$  + 0.5 g borax を  $1100^\circ$  で予め melt した中へ 0.2 g の試料を溶融させる。3~4 分間溶融をつづけ、冷後、20% (vol/vol.)  $HNO_3$  5 ml,  $H_2O_2$  5 ml を含む溶液 (100 vol) で抽出する。抽出後、ルツボを取り出し、 $K_2Cr_2O_7$  or  $Na_2Cr_2O_7$  の標準液を加える。全量を 50 ml. にし、直ちに spectrographic analysis にかける。11 references.

### 2 価イオンの存在の下での Ti の低酸化物の定量 (C.A. 1855 f)

L. I. Veselago; *Zhur. Anal. Khim.* 12, 381-5 (1957)

過剰の  $Ti_2O_5$ ,  $CeO_2$ ,  $Fe_2O_3$  の存在の下で、 $Ti_2O_3$  を含む試料を溶かし、前者については、 $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$  or  $KMnO_4$  で滴定を行う。 $FeO$  が存在する時は、まず曝気して  $Ti^{+++}$  を酸化して定量し、しかる後、 $Ce(SO_4)_2$  or  $NH_4VO_3$  で  $Fe^{++}$  を滴定する。また、 $Ti^{+++}$  を  $Na_2WO_4$  で酸化して  $Fe^{++}$  を  $NH_4VO_3$  で滴定するか、または、Ti を最初 cacatheline を指示薬として  $Ce(SO_4)_2$  で滴定し、ついで phenylanthranillic acid を指示薬として Fe を滴定する。この方法は slag 中の微量 Ti の定量に適している。

### ○ dropmethod による F の半定量的分析法の発見 (C.A. 1858 i)

V. P. Gladyshev. 外 1 名; *Zhur. Anal. Khim.* 12, 567~8 (1957)

濾紙に落した 0.1 M  $K_4Fe(CN)_6$  滴上に試験溶液の一滴を加え、もし



Fが存在すれば、その縁が pink or lilac に着色する。検出最小限は 0.01% である。phosphate, borate, silicate, tartarate 及び oxalate は妨害し、 $\text{AgNO}_3$  で沈澱する。

#### 熔融鋼中の水素定量装置 (C.A. 2474a)

Yu. D. Labut'ev ; U.S.S.R. 106, 973. Aug. 25, 1957  
特許記載装置中で瓦斯を真空熔融法によって決定した。

#### Th, Al, Be, Zn 定量の新重量法と或る種元素からの分離 (C.A. 2642h)

G. Spacu 外1名 ; Rev. Chim., Acad. répub. populaire Roumaine 1, No. 2, 5~25 (1956) (in French)

Cu, Cd, Pb, Tl, Bi 及び Au の定量法 (C.A. 29, 7213<sup>7</sup>; 30, 2875<sup>9</sup>) に mercaptobenzothiazole (I) を使用する方法の変形を記載した。それによって Th, Al, Zn 及び Be が (I) の Na 塩 (II) によって重量的に決定される。(\*)

#### 化学工学における放射同位元素の利用 (C.A. 3416d)

H. Burk ; Chemik 9, 359-60 (1956)

次の応用方法が記されている。(1) 低圧及び高圧の測定 (2) 瓦斯流量の測定 (3) 密蔽容器中の表面レベルの測定 (4) 分析用秤りの感度の増大 (5) 放射能利用滴定法

#### ○ 廉価な自記熱天秤 (C.A. 4249e)

Wesley W. Wendlandt ; Anal. Chem. 30, 56-8 (1958)

自記録式熱天秤の構造と操作を述べている。器具は torsion balance と capacity は 0-102 mg で、記録用ドラムは balance の軸に直結し、炉とからなる。

balance の無荷重は2個の Cd S photocell 間に軽く降下するビームにより探知する。

熱分解曲線は直接記録用ドラム上にペンで記録される。この器械を用いて、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  の熱分解によって試験している。

○ 1400°における熱伝導度の測定方法 (C.A. 4255 C)

K. L. Schäfer 外1名; Z. Elektrochem. 61, 1230~5 (1957)

1100°におけるガスの熱伝導の測定装置。高温において副射と最終伝導の修正は30%以上になるが、容易に測定しうる。高温における高伝導性ガスの場合、対流が重大となり、気圧=0に外挿して決定する。A, N<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>Cl についてデータを求めた。熱伝導度は平均自由パス、分子の径、内部分子力について計算した。

熱電対 (C.A. 4258 g)

A. R. Regel 外1名; U.S.S.R. 102.692, May 25, 1956

高超電力で、低熱伝導性の熱電対は、次の solid solus の真空中で溶融し、徐冷して得られる。

Hg, Te-Hg, と Se (HgTe-HgSe); Hg, Te-Hg と S (HgTe-HgS); Hg, Se-Hg, と S (HgSe-HgS)

① 溶融塩の熱および電気伝導度、測定法 (C.A. 4303 a)

R. W. Powell 外1名; Brit. Chem. Eng. 2, 596 (1957)

Pb, Bi, Pb-Bi の m.p. から 500~600°C における熱および電気伝導度を測定した。固相中の metal の熱伝導度を比較測定に用いた。

既知の熱伝導度をもつ metal の bar から概算して、その temp の伝導度を測定した。

Pb に対して 0.8% C の鋼バーを、Bi とその共融物に対してステンレススチールを用いた。溶融塩の熱伝導度は Lorenz の函数の理論値を用いて、電気抵抗から近似値を予言出来る。

○ 溶融塩中の輸率測定における気泡測定法と電極移動法の比較 (C.A. 5096 h)

M. R. Lorenz 及び G. J. Janz; J. Phys. Chem. 61 1683-4 (1957)

これら2方法を適用する場合の要因を解析し、発表せられた。溶融 PbCl<sub>2</sub> 及び AgCl についての実験結果を検討した。

電極移動法は、理論上は正しいと考えられるが、実験技術上、熔融金属/ガス界面において、熔融金属が測定槽中で、幾分でも固化するような傾向があれば誤差を生ずる

非水溶媒中のポーラログラフィー (C.A. 5159 f)

V. Gutmann and G. Schöber (Tech. Hochschule, Vienna)  
; *Angew. Chem.* 70, 98-104 (1958)

参照文献 80 の紹介

#### 4. 工業用装置

弗化水素酸用の容器の製造 (C.A. 8036)

K. V. Chmutov 外 1 名; *Zavodskaya Lab* 23, 375 (1957)

冷 HF 溶液用として、閉止弁や継手が必要でない場合には、100 部のポリエチレンと 75 部のパラフィンを 50~60°C で混合した塑造物 (plasticate) が有効である。

NaCl 及び CaCl<sub>2</sub> 混合熔融塩の電気伝導度 (C.A. 842a)

(2) に同じ

Na-Li- 空気系熱交換器の設計及び操作 (C.A. 1696 f)

A. R. Crocker 外 4 名; *U. S. Atomic Energy. Comm. TID-4500*, 195 pp. (1954)

高融点物質 - 殊に Zr, Ti 及び Hf - の精製用 induction furnace.

(C.A. 1908 c)

James S. Ballantine; *U. S.* 2,814,560, Nov. 26, 1957

この炉は Ir, W の精製をも行い得る。この装置は不活性ガスの予熱部をも含み、\*1 室では精製しようとする物質と、不活性気流とを向

流させる。その後これらの物質はオ2室に移り、その *m.p.* より充分に高い温度に加熱される。

### Mg 精製用レトルト (C.A. 1908f)

Chauncey C. Loomis 外1名; U.S. 2814477, Nov. 26, 1957.

### 熔融金属の conditioning (C.A. 1910a)

Frank Fessler; U.S. 2,811,437, Oct. 29, 1957

熔融金属へのガスの添加、または脱ガス、及び合金の熟成等に使用される装置について述べられている。

### 弧光炉制御の解析 (C.A. 2614)

J. H. Kogen; *J. Metals* 9, 1525-8 (1957)

紙上で又は計算器の助けにより、弧光炉制御の問題を解明する方法が考察された。計算器によれば成分の撰択、調整、制御系の変形に経済的にあて推量を排除することが出来る。

### 鋳込み及び撞きこみの弧光炉屋根の Case study (C.A. 2614b)

J. D. McCullough; *J. Metals* 9, 1521-4 (1957)

弧光炉の屋根の中央断面が一枚構造にしたものは、撞きこみ又は鋳込みの時、最大に経済的で耐火物の屋根の価格を低下する実際的な方法であることを示した。蓋板をさけてその物質の容積安全率を確保することは重要な考え方であり、材料、方法ともに之を仕遂げるのに利用出来る。

### Mg 再熔融用真空熔融装置 (C.A. 2724a)

V. M. Guskov 外2名; U.S.S.R. 107,528 Sept. 25, 1957.

99.99%の純 Mg をうる装置が記載されている。

### Pu 溶液の調整、分析、研究用装置 (C.A. 3422)

D. E. Glanville; A.E.R.E., Harwell, 2188 24p (1957)

Pu(III), Pu(IV), Pu(VI) の種々の塩及び溶液の調整及び分析用の容器の写真及び詳細が示されている。

又、この中で蒸留物の導入の方法及びビューレットの使い方、半定量的分光分析の方法が記されている。

#### ウラニウムの自溶媒抽出装置と方法 (C.A. 4252 b)

C.A. Kienberger ; *Anal. Chem.* 29, 1721-2 (1957).

ウラニウム含有する液を通して *dibutyl Carbitol* を *circul* さす装置について詳細な構造と、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  でUを析出し *carbitol* を回収する方法。

#### 電解乾燥法 (C.A. 4258 b)

Frederick A. Keidel ; U.S. 2,816,067, Dec. 10, 1957

吸湿性物質によって生ずる流動性物質から、水を除去する装置で、電気伝導性をもつ物質、例えば、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$  などの吸着水を定量的に電解して乾燥する。

#### 温度制御 (C.A. 5058 e)

Kiyoshi Inoue (to Nippon Discharge Machining Laboratory, Inc.) ; 日本特許 390 (1957年1月24日)

抵抗温度計或いは熱電対をバイメタルに取り付けることにより、温度制御の感度を増加させる。電気炉その他の温度が高くなれば、バイメタルのゆがみで、温度計は炉体に近づき、温度が下れば炉体からはなれる。

## 5. アルミニウム

#### 溶融物からアルミニウムを電解採取の焼成炭素陽極 (C.A. 136 b)

Aluminium - Industrie - A - G. ; *Swiss* 321,592, June 29, 1957 (CI 77).

Al の電解に使用される C-陽極の上部は溶融物の高温のために、

除々に燃焼して消耗する。電極の頭部に Al のカバーを取りつけると C-陽極が十分に電解に利用出来るので、燃焼から保護することが出来る。

電解の後の段階で陽極の頭部を溶融物に下げると Al は溶ける。

### Al 電解の爲の電極 (C.A. 137 a)

Aluminium - Industrie - A - G. ; Swiss 321,961 July 15, 1957 (CI. 77)

溶融物から Al を電氣的に得るために大きい工業的装置に使用される電極群は、その各々の二つの電極間に一對の鑄鉄片を差し込んで、電極の入っている骨組に保持される。鑄鉄片は別々に Cu のクサビで押しつけられている。このようにして個々の C 電極は骨組に押しつけられている。電解中、Cu のクサビは電極群をしっかりと保持するために鑄鉄片中により深く打ち込まれる。

### 低温における Al の電気伝導度に及ぼす結晶の影響 (C.A. 828 C)

Ph. Albert ; Bull. inst. intern. froid. Annexe, 1956-2, 41-9

電解精製及びゾーンメルテングによる Al の結晶構造の変化を、204°K における電気抵抗の測定によって検討している。微量の不純物も再結晶温度に強く影響を及ぼす。100, 20~30, < 10 ppm 程度の不純物を含む Al は、各々 250°, 0~150°, -45~-35°C で再結晶する。Al のゾーンメルテングは 150°C の焼鈍温度までは完全なる再結晶が進まない事が認められたが、初めの結晶構造は -78°C で変化するという事が発見された。

### ボーキサイトの迅速化学分析 (C.A. 974 f)

V. T. Illiminskaya ; Referat. Zhur. Khim. 1956, Abstr. No. 4203.

ボーキサイトを  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  と 1:1 に混合して、これを 1000°C にて約 30 分溶融する。SiO<sub>2</sub> はこの融塊を濃 HCl と約 1g のゼラチンで処理して分離される。この方法は約 3~3.5 時で行われ、最高の誤差は 0.2%、旧法との差は 0.0~0.21% である。

なお Al は NaF による滴定又はオキシド法によって定量し、Fe は  
沃度法にて定量している。(\*)

### Al 合金の圧力効果に及ぼす Zr, Ti 及び V の影響 (C.A. 1902 e)

S. M. Varonov 外 2 名; *Trudy. Inst. Moskov. Avialtsion.  
Tekhnol. Inst.* 1956, No. 30, 36~59.

### 流動床による Al-型 reactor fuel の廃棄物の煨焼 (C.A. 1793 f)

E. S. Grimmer; U.S.A.E.C. IDO-14416, 16pp. (1957)

eg. Al 型 reactor fuel の廃棄物を流動床煨焼窯で  $Al_2O_3$  に変え  
る研究を行った。stainless steel-type, Zr-type reactor の廃  
棄物についての実験も成功した。(\*)

### アルカリ薬品中における Al の腐蝕 — 濃度の影響 (C.A. 1905 a)

Helmy Makram; *Compt. rend.* 245, 1060~2 (1957);  
cf. C.A. 51, 14443 f.

NaOH 溶液中における Al の腐蝕時間の変化を一定温度で電解質の  
濃度の函数として研究した。腐蝕時間は、Al sheet を覆う Cu 板の  
電位が一定に達するまでの時間を以て定義した。NaOH の  $N$ ,  $0.5N$ ,  
 $0.66N$ ,  $0.25N$ ,  $0.1N$  溶液について研究。その結果  $N \sim 0.2N$  の濃度範  
囲にては、かなりの変化のあることを知った。そのことは、腐蝕は、  
その第 1 段階の反応において、 $OH^-$  が媒介することを説明している。  
腐蝕実験の期間中、濃度及び pH はかなりの変動があったので、腐蝕  
時間と  $OH^-$  濃度との相関を求めることは出来なかった。

### 高純度の水中における Al の腐蝕 (C.A. 1905 d)

R. J. Lobsinger. 外 1 名; *Corrosion* 13, 840t-1t  
(1957); cf. C.A. 51, 16261 g

X 線回折の研究結果によると、 $pH=4.5$  の  $H_3PO_4$  の Al に対する  
抑制作用は、 $PO_4^{3-}$  イオンの吸着によるよりは、むしろ新しい腐蝕生  
成物の形成によることを示している。

## Al 合金 AM 法の溶接時のヒビ割生成の抑制 (C.A. 1907 a)

N. D. Portnoi 外 1 名; *Svarochnoe Proizvodstvo* 1957.  
No. 10, 16~18

AM 法合金の組成; Mn, Fe, Si, Cu, Zn 及び Mg を加えた Al 合金。  
この合金が 0.25% 以上の Fe, 0.20% 以上の Si を含む時は  
溶接は容易に行い得る。Fe, Si の含量の上部限界は溶接面上の C-  
arsay, flux の粘度によって定まる。合金中に Fe, Si が 0.25%  
以下しか含まれていない時は、特殊な flux, または電極 (Fe, Si を  
含む) を用いねばならぬ。

## Al の表面処理 (C.A. 1911 b)

Ralph B. Mason; U. S. 2,811,426, Oct, 29, 1957.

塗装、印刷等に直した Al の mat surface を得るために、0.5~  
4.0% NaF, 0.025~1.0% Na silicate, 及び 0.1~0.2% NaOH  
を含む温溶液で処理し、次いでその間に出来るフィルムを酸洗にて除  
いた。

## Al 合金の溶接 (C.A. 1912 c)

Peter T. Houldcroft; U. S. 2,807,541, Sept 24, 1957

Duralumin-type の合金 (Cu 3.5~5, Mg 0.4~1.2, Si 0.9  
max., Mn 1.2% max., 残り Al) は filler alloy (Cu 5.5~7.5,  
Si 3.0~4.0, Mg 0.3~1.0, Ti 0.1~0.8, Mn 1.0 max., Fe 1.0 max.,  
Zn 0.8% max., 残り Al) で溶接された。(\*)

## Al 製造用の電槽 (C.A. 2620 c)

Charles E. Ramsley; Brit. 784,695 Oct. 16, 1957

陰極は主として TiC 及び (又は) ZrC よりなる。例えば Brit 784,  
697 (C.A. 52, 2722 b) 記載の 1~2  $\mu$  径。例えば 1% パラフィン  
ワックスを C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> にとかした binder でかためて製した TiC の陰極よ  
りなる。最初の TiC 粉末が充分 (含量少ければ、上記の如くまぜられ  
1100° (ZrC のときは約 1600°) に真空中で予熱される。電極は次に  
真空中で 1600° (ZrC のとき 2200°) に加熱されて、約 20% の容積  
空隙率をもつ焼結要素になる。(Brit. 784,696) 電槽用のリードは



あらかじめ溶融 Al でしめされた TiC 又は ZrC より上記方法で作られる。

Al 電解炉の陽極から bolt を取り去る装置 (C.A. 2621 a)

Vereinigtes Aluminium-Werke A.-G. ; Brit. 782,605,  
Sep 11, 1957.

(紹介記事記載されていない)

フランスのアルミニウム工業 (C.A. 4357)

Georges A. Baudart; Metal Progr. 73, No. 1 72-5 (1958)

最近の Cell の design と操業における変化は、力の必要量は 27%、1 人時間当りの仕事量は 66% までに減少した。(165,000 ton の生産に対して)

溶融金属の濾過の実験室および工業的経験 (C.A. 4433 e)

August Buckeley; Z. Metallk. 48, 241-5 (1957)

濾過によって、溶融 Al、あるいは Al 合金から酸化物の除去は、工業的に重要な事柄である。濾過物として約 3 mm の粒子径の素焼の板を用いる。濾過された融液 metal は再酸化を妨ぐために溶融 metal の層の下へ排出されねばならぬ。

salt を加えて溶融 metal から酸化物の除去に反して濾過による純化は連続的に出来る。この方法は結晶の研究と融液中の核現象についても認める。

⇒ アルミニウム電解槽の陽極ガス中の弗化炭素類の分析 (C.A. 5200 i)

V. P. Mashovets 他 1 名; J. Appl. Chem. U.S.S.R. 29,  
1631-9 (1956) 英訳.

C.A. 51, 6434 c 参照

Kirovabad のアルミナ試験工場における廃物中のアルミニウム定量 (C.A. 5201 d)

M. I. Abramov; Uchenye Zapiski Azerbaidzhan. Gosudarst. Univ. im. S.M. Kirova 1956, No. 10 19-23

迅速且つ正確のため、アルミニオンを用いる比色法を撰択した。試料を溶融し、溶解した物質を6%の冷クフェロン酸溶液と処理する。そして妨害物質はHg陰極上に沈析させ取除く。15ccの試料に8-10滴のHCl及びアルミニオン溶液を加える。同時に2mlのAcONH<sub>4</sub>を加え、ガラス棒で攪拌し、pH 5.0-5.5にて標準液と比色する。アルミニオン溶液は、0.1gのアルミニオン10ccの水及び0.3gのアラビアゴムの混合液である。本分析法ではFe, Mn, 及びTiが0.1mg/100cc以下の濃度では妨害とならない。廃物中のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は2.15-5.58%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0.06-5.64%, TiO<sub>2</sub> = 0.17-0.78%, Mn 痕跡量であった。

## 6. アルカリ, アルカリ土金属

水銀アマルガム縦型解汞槽 (C.A. 135a)

Gaetano Conforto ; *Ital.* 524, 967, Apr. 30, 1955  
none

過酸化ソーダと異った固体酸化物との間の反応 (C.A. 148b)

Micheline Vilitange - Jacquinet ; *Compt. rend.* 242, 781-3 (1956), cf. C.A. 49, 766i

固体状 MoO<sub>3</sub> と WO<sub>3</sub> の Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> による反応が NaCl 域 (6~15 μ) 及び CsBr 域 (15~30 μ) における赤外線写真を用いて研究された。正モリブデン塩の重モリブデン塩に対する比と同様に正タングステン酸塩の重タングステン酸塩に対する比は、最初に送んだ反応物の mol 比に依存している。

9 液体ナトリウムΔの受器 (C.A. 230f)

Ernest R. Corneil ; *U.S.* 2,809,749, Oct. 15, 1957.

Cast iron と Steel の受器の表面に Na の個体が析出しないよう

に磷酸処理される。Al 受器は  $H_2SO_4$ ,  $H_2CrO_4$ ,  $H_3BO_3$  又は磷酸溶液中で酸化される。

### アルカリハライドの表面エネルギー (C.A. 823 h)

F. Van. Zeggeren ; *Chem. Weekblad*, 53, 497~500 (1957)

全アルカリハライドの表面エネルギーを古い型のモデルに準じて求めている。また  $LiCl$ ,  $NaCl$ ,  $KCl$ ,  $LiF$  及び  $NaF$  について、過去のデータとよく一致する量子構造の計算値 177, 187, 184, 145, 219 をも求めている。 $NaCl$  の表面エネルギーは3種の異なる方法によって測定し、その各々が理論値と完全に一致することを認めている。

### $Li_2CO_3$ の結晶構造 (C.A. 829 a)

J. Zemmann ; *Acta Cryst* 10, 664-6 (1957)

$Li_2CO_3$  は単斜晶系で、 $a = 8.39$ ,  $b = 5.00$ ,  $c = 6.21 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 114.5^\circ$  である。(\*)

### $NaCl$ 及び $CaCl_2$ 混合熔融塩の電気伝導度 (C.A. 842 a)

(2) に同じ

### 放射性トレーサーを用いたの $NaCl-RbCl$ 2成分系の蒸気圧の測定

(C.A. 860 a)

(3) に同じ

### $CaF_2-LiF$ , $CaF_2-LiF-MgF_2$ 系 (C.A. 860 f)

(1) に同じ

### アルカリハロゲン化物のスペクトル II. $Na$ -, $K$ - のハライド, 塩化ルビジウム及び塩化セシウムの赤外スペクトル (C.A. 878 d)

Stuart A. Rice 外1名 ; *J. Chem. Phys.* 27, 573-9 (1957)

$NaCl$ ,  $NaBr$ ,  $NaI$ ,  $KCl$ ,  $KBr$ ,  $RbCl$ ,  $CsCl$  などの7種のアルカリハライドの赤外スペクトルを測定した。その振動数  $W_e$  をそのスペクトルより求め、上記の順で 366, 302, 258, 281, 213, 228, 209

cm<sup>-1</sup>となっている。(\*)

### 着色アルカリハライドの吸収スペクトル (C.A. 887c)

S. Ya. Ploticher 外1名; *Uspekhi Nauch Fot., Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk.* 5, 55-74 (1957)

放射線によるアルカリハライド結晶に生ずるカラーセンターの光学的特性に関する理論の総説

### Al 還元槽の陽極ガスのマススペクトルによる分析 (C.A. 924g)

Jack L. Henry 外1名; *J. Metals* 9, AIME. Trans, 209, 1384-5 (1957)

なし

### CaCl<sub>2</sub>, NaCl, KCl などの純塩の熔融物の電解における陰極反応

(C.A. 928 g)

L. Suski; *Bull. acad. polon. sci., Classe III* 5, 743-50 (1957)

熔融 CaCl<sub>2</sub>, NaCl 及び KCl に溶解金属を含む場合と含まない場合について微小鉄極を用いて整流法にて 800°C における分極起電力を測定した。

その場合の分極曲線の急昇は Ca<sup>+</sup>, Na<sub>2</sub><sup>+</sup>, K<sub>2</sub><sup>+</sup> などの低級イオン (subion) の生成によるものと考えられる。(C.A. 50, 6226c)

Ca<sup>+</sup> イオンは析出した Ca が再溶解する結果生成する。Ca<sub>(s)</sub> | CaCl<sub>2(l)</sub> | Cl<sub>2</sub> 及び Na<sub>(s)</sub> | NaCl<sub>(l)</sub> | Cl<sub>2</sub> 電池の起電力を switch off 法で測定して、これらの結論を確認している。

### 岩石中のアルカリ金属の焰光分光分析 (C.A. 963 g)

A. Willgallis; *Z. anal. Chem.* 157, 249-57 (1957)

焰光分光分析用の空気-H<sub>2</sub>O の特殊バーナーを紹介し、Biotite, Plagioclase, feldspar 及び quartz などを HF+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 処理して、その溶液より 5~15 ppm の Na, 20~40 ppm の K を同法により定量、その誤差は 0.6% である。

リチウム, ストロンチウム, バリウム中の不純物の分光分析 (C.A. 967e)

M.A. Notkina 外 1 名; *Zavodskaya Lab.*, 23, 569-72 (1957)

Li, Sr, Ba を各々不純物より分離することなく,  $\text{CO}_2$  と  $\text{H}_2\text{O}$  で金属を炭酸塩とし, これを  $105 \sim 110^\circ\text{C}$  にて乾燥したものを分析の試料としている。

スペクトルは直流アークを垂直電極に流して発揮させて, Li 金属中の Al, Fe, Si, Mg, Mn, Cu を Sr 及び Ba 中の Fe, Cd, Si, Cu, Pb, Cr, Zn など定量している。(\*)

アルカリ金属 (C.A. 1030 b)

Hugh S. Cooper; *U.S.* 2,810,635, Oct. 22, 1957

アルカリ金属を, アルカリ金属のアルミン酸塩と Al との混合物を小粒状にして, 真空中にて  $800 \sim 1150^\circ\text{C}$  に加熱する方法によって製造する。この場合の還元用原料のアルミン酸塩は副産物の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  をアルカリ金属の炭酸塩と混合して  $800 \sim 1000^\circ\text{C}$  に加熱して作られる。この方法は Li, Na 及び K の製造に應用される。

アルカリ金属及びマグネシウム (C.A. 1031 d)

François Mathieu; *U.S.* 2,813,017, Nov. 12, 1957

*Brit.* 773,940 (C.A. 51, 11227b)

炭酸ソーダからのナトリウム (C.A. 1034 a)

Roy. C. Kirk; *U.S.* 2,810,636, Oct. 22, (1957)

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  と C の混合物をブリケットにしたものを真空加熱で還元して, Na を蒸発させて, これを捕集器に溶融状態で集める。この Na は  $360 \sim 380^\circ\text{C}$  に加熱した受器で渣と一緒に集められる。これにフラックスとして  $\text{NaOH}$  を加えて溶融して, 渣を底部に集め, これをタップして CO に接触させて  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を再生する。

このように処理した渣は, 再び還元用原料として使用される。

Na 及び Li を含有する Ca-phosphate の Pb 活性発光体 (C.A. 1784 d)

G. L. Moran; *U.S.* 2,807,586. Sep. 24, 1957

$\text{CaCO}_3$  0.98,  $\text{MgCO}_3$  0.3,  $\text{WO}_3$  1.0,  $\text{PbO}_2$  0.01 mole% を含む phosphor の揮度は  $\text{LiCO}_3$  または  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (約 0.01% of  $\text{CaCO}_3$ ) の添加によって増大される。これら混合物は  $1875^\circ\text{F}$  で 6 hrs. 加熱される。

$\text{MgCO}_3$  と  $\text{PbO}_2$  の含有量は、夫々 0.1~0.4; 0.005~0.02 mole% の間に変化させてもよい。

### $\text{CaCl}_2$ 及びその不純物と金属 $\text{Ca}$ との相互作用についての二、三の問題 (C.A. 1812 g)

L. V. Gumonov; *Trudy Ural. Nauch.-Issledovatel. Khim. Inst.* 1954, No. 2, 177~86; Referat. *Zhur., Khim.* 1956, Abstr. No. 13568

熔融  $\text{CaCl}_2$  (I) の  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , C,  $\text{CaC}_2$ , Fe-compds による汚損の影響及び  $\text{Ca}$  の電解製造について研究され、試験は 6ℓ 黒鉛電解槽で 12V, 250 Amp で行われている。電解槽壁を陽極に、鉄棒を陰極に使用、3~4% の  $\text{SiO}_2$  を熔融塩中に入れると陰極の作用は激しく妨害され、電流は漸次に落ち、陰極生成物は 5~7%  $\text{CaO}$ , 11~25% Si-compds を含有する。3%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を加えると、陰極金属の流動性を改良し、 $\text{Ca}$  の電解質中への分散を減少させる。即ち、陰極の金属の収率を増加させる。熔融塩中の Fe-compds. の増加、完全脱水されていない (I) の使用、電解質中の  $\text{CO}_2$  量の増加、及び電解浴中の  $\text{CaC}_2$  の存在等は、電解浴の発泡を起し、電流効率を減少させ、金属収量は少量で、且つ (I) を大量消耗する。(I) を予め熔融し、settling することは、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を  $\text{CaO}$  と同様に電解質中より除去する結果に導く。著者は  $\text{Ca}$  の (I) 及び (I)- $\text{NaCl}$  (1:1 モル比) 中への溶解度を求め、夫々 6.4 及び 0.9 wt% となる値を得ている。

### 高濃度のアルカリ金属アマルガムの連続製造 (C.A. 1820 a)

Alfred Wurbs; *Ger.* 926, 128 Apr. 7, 1955 (Cl. 12ℓ. 10)

アマルガム法によるアルカリ塩化物溶液の電解においては、cell と amalgam converter との間を循環する  $\text{Hg}$  の一部のみが converter に送られ、残部の  $\text{Hg}$  は converter からの溶出液と共に直接 cell

に帰る。この方法の Na-amalgam の製造への応用が述べられている。

### $\text{Li}_3\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ より $\text{LiO}_2$ の生成 (C.A. 1825C)

J. J. Volinov 外1名; *Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk* 1957, 762~3; cf. C.A. 51, 16167f

$\text{LiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  を  $100^\circ$ , 10 mm で乾燥すると、9%  $\text{LiO}_2$  を含む生成物を得られ、 $\text{Li}_2\text{O}_2$ ,  $\text{LiOH}$ , 及び  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  を混入している。

### Mg (C.A. 1908c)

Pierre L. Camescasse; U.S. 2,805,935, Sept. 10, 1957

$\text{MgO}$  またはそれを含有物質(例えば焼成ドロマイト)を high-Fe 合金(鑄鉄または Fe-Si 等)によって、0.0001~10 mm,  $1100 \sim 1650^\circ$  で処理し、Mg を製造する方法及びその装置について述べられている。(この際、金属硫化物、例えば  $\text{Al}_2\text{S}_3$  等を存在させる)。(\*)

### lig. Na-alloy (C.A. 1910i)

Dorian D. Dopoglon; U.S. 2,806,785, Sep. 17, 1957

合金は K, Na, Hg よりなり、その at. ratio は 3:14:2 である。m.p. =  $0 \sim 3^\circ$  組成は Na 38.6, K 13.7, Hg 47.7% であった。この合金は次の様にして作られた。

- (1) 40% Naamalgam に 11g. K を加え、toluen 中で加熱混合する。
- (2)  $\text{Na}_2\text{K}$  は、23g. Na を 40g. K と共に toluen 中で加熱、溶液として得た。
- (3) (2) で得た  $\text{Na}_2\text{K}$  を (1) の方法で作った。lig. metal で 1.6 倍 (vol) にうすめた。この合金は有機反応に用いられる Na 源として作られたものである。

### $\text{LiCO}_3$ 製造の際の母液の活用 (C.A. 2352a)

Břetislav Jirka; Czech. 86,314, Mar. 15, 1957.

粗  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  (約 16% Li) 200 kg, 50%  $\text{HNO}_3$  300 l の溶液に  $90 \sim 100^\circ$  で 320 g  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  in 1100 l を攪拌して加える。沸騰させて 40% KOH で中和、濾過、水洗後、過剰の  $\text{K}_2\text{CO}_3$  を沸騰させつゝ濾

液に注ぐ。分離、水洗、乾燥させると、131Kg  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (純度 98%) を得る。この外に母液中に  $\text{H}_3\text{PO}_4$  を加えると 30Kg  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  を得る。この  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  は更に上記の工程に利用する。

### ○アルカリ熔融塩 — 苛性曹達を含む二成分系の融臭 (C.A. 2577 号)

J. R. Findlay 外 3 名; Atomic Energy Research Establ. (Gt. Brit) *Sm* 205, 11 pp. (1957)

緩速中性子捕獲化合物の苛性曹達に対する添加から生ずる相関係が均質炉に使用するに適する低融臭混合物を見出す目的で研究された。苛性曹達系の共融組成及び融臭は夫々次の通りであった。

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  (22%),  $285^\circ$ ;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (11%),  $296^\circ$ ;  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (2~3%),  $294^\circ$ ;  $\text{LiOH}$  (23%)  $222^\circ$ 。研究中の共融混合物中で、効果的な融臭低下物は、 $\text{LiOH}$  添加系だけであった。しかしこの系は  $\text{Li}_2\text{OH}$  が利用し得る場合にのみ使用される。

### 融体ソーダから酸化物の除去 (C.A. 3651 号)

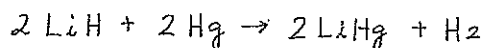
W. H. Bruggeman 外 1 名; U.S. 2,815,277 Dec. 3, 1957

溶体の  $\text{Na}$  から  $\text{H}_2\text{O}$  を除去する装置が記されている。この方法は  $\text{Na}$  中の酸化物の溶解度の低い臭を選び、この温度に  $\text{Na}$  を冷却してこれを不銹鋼製の網を通して除去する。

### 市販リチウム水素化物中の $\text{LiH}$ と $\text{LiOH}$ の定量 (C.A. 4396 号)

Jack. W. Frazer, 外 2 名; U.S. Atomic Energy Comm. U. CRL-4944, 9 pp. (1957)

$\text{LiOH} + \text{LiH} \rightarrow \text{Li}_2\text{O} + \text{H}_2$  なる反応は、 $400^\circ$  に 30 分間で 94~95% 進行する。試料を煮沸の水銀と反応させると、上の反応は同時に次の反応を起す



通常後式の反応が起る前に、前式の反応は約 85% 進む。 $\text{LiH}$  の純度は、 $\text{Hg}$  の存否によって生ずる  $\text{H}$  の差から求める。

### ナトリウム (C.A. 5173 C)

Takashi Oshiba (昭和電工); 日本特許 5352 1956年7月6日



液体  $\text{NH}_3$  (100g) に  $\text{NaBr}$  (75g) を溶解させて、電解浴とする。  
陰極は  $\text{Al}$  , 陽極は 0.3%  $\text{Na}$  アマルガム 1000g である。電圧は 3  
V. 電流密度は 5 amp/sg. dm. である。

### 金属 $\text{Li}$ 中の $\text{LiC}$ の光電比色分析

アセチレン-過塩素酸銀錯塩生成法による (C.A. 5203 a)

J. W. Gilbert 外 2 名; *Anal. Chem.* 29, 1627-30 (1957)

$\text{Li}_2\text{C}_2$  を含む金属  $\text{Li}$  をガラスアンプルに封入し、これをステンレ  
ス耐圧容器に入れる。容器を振ってアンプルをこわす。加水分解が完  
了したならば、発生した気体を 3 個直列に連結した気泡計に徐々に導  
く。気泡計には  $\text{AgClO}_4$  溶液が入っており  $\text{C}_2\text{H}_2$  を吸収する。 $\text{C}_2\text{H}_2$ -  
 $\text{AgClO}_4$  錯塩の波長 297 及び 313  $m\mu$  における吸収を測定する。測  
定には Beckman DU 型光電比色計を用いた。

C 濃度は標準曲線から求まる。 $\text{Li}$  中の C 25~2500 ppm の分析  
誤差は 3% である。金属  $\text{Li}$  中の不純物は、この外に  $\text{Li}_3\text{N}$  であるが  
これは加水分解により  $\text{NH}_3$  となる。硼酸溶液の洗滌器を、ステンレス  
容器と気泡計の間に入れておき、 $\text{NH}_3$  を吸収せしめ、 $\text{NH}_3$  量はネスラ  
ー試薬を用いて定量される。

## 7. Be, Ti, Zr, Hf

Ti, Zr, Va, Mo, Mn, Cr から  $\text{O}_2$  の電解的除去 (C.A. 136 丸)

Horizons Titanium corp. *Brit.* 781, 803, Aug. 28, 1957

(Cf. C.A. 51, 4254i)

Cr を重量で 4 部の  $\text{NaCl}$  と 1 部の  $\text{K}_2\text{CrF}_6$  を含んだ熔融塩バス中  
で不純物を含んだ Cr の棒を 2V で 2 時間電解して純粋にした。

陽極部で電解された Cr はバスから取り出して A 中で冷やした。そ  
のブリネル硬度は 320 から 200 に減少していった。V, Mo, Mn への応

用が又主張されている。

#### チタンの冶金 (C.A. 202 e)

Paul Ehrlich ; *Chem-Eng-Tech.* 29, 557, ~62 (1957)

諸性質、歴史的な発展、粗原料  $TiCl_4$  の金属による還元、ハロゲン化物の熱解離と不均等化、熔融電解について述べてある。50以上の文献参照。

#### 放射線照射によるジルコニウムの電気化学的活量の変化 (C.A. 928 a)

I. L. Rozenfel'd 外1名 ; *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.* 114, 143-5 (1957)

Zr-Al, Zr-Fe 電池の接触電流は  $15 \mu A/cm^2$  の強度で高エネルギー (0.8-m.e.v.) の電子流を照射すると15~20倍に上昇する。この電流は約1時間の測定中、殆んど変化ないが、照射を中止すると初めの値まで低下してしまう。この現象は殆んどZrへの照射が原因で、Zr陰極の活量の変化は照射による  $ZrO_2$  膜の半導性の変化によるものと考えられる。

この間の関係は、 $I_{\text{電}} = I_{\text{電}}^0 + AVI$  で示される。

$I$  = 照射強度,  $I_{\text{電}}$  = 被照射電池の電流,  $I$  = 無照射時の接触電流

#### バリリウムの濃縮とバリリウム原鉱の分析 (C.A. 963 C)

B. S. Tsyulina 外1名 ; *Zavodskaya Lab.* 23, 280-2 (1957)

Trilon Bを用いる少量のBeを  $Al_2O_3$  より分離する方法 (C.A. 46, 11022 d) 及び Berylon II (C.A. 51, 13640 e) なる新しい試薬によるBeの比色分析法を述べている。

#### 金属炭化物よりのチタン、ニオブ、タンタルなどの簡単な分離法 (C.A. 971 a)

(8) にあり

チタン、ジルコニウム、タンタル、ニオブ中の錫、鉛、アンチモン、ビスマス、カドミウム等の分光分析法 (C.A. 971 f)

(8) にあり

歯科用チタン — ジルコニウム合金

I. チタン — ジルコニウム合金の耐蝕性

II. チタンの加熱による特性変化 (C.A. 1009 c)

Ishi Miura 外 1 名; Shika Zairyo Kenkyū-jo Nōkoku, No. 2, 1-5 (1954)

TiZr 合金の 1% NaCl, 0.05 HCl, 10 Na<sub>2</sub>S 及び 10 乳酸溶液に対する耐蝕性の測定結果を報告している。

チタン鉍の濃縮法 (C.A. 1034 b)

National Lead Co.; Ger. 930.502, July, 18, 1955  
U.S. 2,724,637 (C.A. 50, 3189 c)

酸素を含む IV~VI 族の遷移元素金属の精製 (C.A. 1034 c)

Metallwerke Plansee G. m. b. H; Austrian 193, 142, Nov. 25 (1957)

表題の如き各種金属、特に Cr, Mo, W, V, Fe, Al 又は Mn の 30% 以内含む Ti 合金又は Zr などの酸素を含有するものの精製法として B 又は B 化合物と一緒に真空中か不活性ガス気流中にて溶融する方法である。(\*)

チタン、ジルコニウムの製造における反応器入口の閉塞予防法 (C.A. 1034 d)

Christian E. Rick; U.S. 2,805,151, Sept. 3 (1957)

Ti 及び Zr のハライトを還元用金属例えば Mg などで還元して金属 Ti 又は Zr を製造する場合に、その還元用金属の流入が溶融した塩の鞘の為に妨害されることがある。そのために同心円の 2 重パイプを用い、還元金属は内側のパイプより流入し、MgCl<sub>2</sub> の様な塩を外側のパイプを通して流入させるのである。この場合、その溶融塩化物は還元用金属の m.p. より高く、その塩の b.p. より低い温度に保つ。

### イルメナイトの溶融 (C.A. 1034f)

Ralph S. Miller 外1名; U.S. 2,808,324, Oct. 1 (1957)  
3相6極の電弧炉によるイルメナイトのC還元処理法である。(\*)

### Ti 鍍金 (C.A. 1810g)

M. E. Sibert 外1名; Materials 46, No. 6, 132-3 (1957);  
cf. C.A. 50, 3120 b

高い耐蝕性を与える Ti 鍍金の性質及び鍍金法についての総論

### 四塩化物の分別還元による Zr と Hf の分離 (C.A. 1824c)

J. E. Newnham; J.A.C.S. 79, 5415~57 (1957); cf.  
C.A. 46, 10027 d.

ZrCl<sub>4</sub>は400~50°で8時間真空中で、Zr粉末によってZrCl<sub>3</sub>及びZrCl<sub>2</sub>に還元されたが、HfCl<sub>4</sub>は還元されなかった。また両者混合物を還元したものを加熱すると、昇華した部分は初めよりHfに富んでいた。即ちHf/Zr=0.02のものを用いた場合、残留物は<0.0005で、昇華物は>0.1であった。大体ZrCl<sub>4</sub>の95%がZrCl<sub>3</sub>(0.5% Hf含有)に還元されHfCl<sub>4</sub>の95%が不純HfClとして回収される(30% Hf)。(濃度としては、塩化物の加水分解によって得られたHfO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>中のHfO<sub>2</sub>%として示した)

### 高純度のTiO<sub>2</sub> (anatase)の製造 (C.A. 1828c)

A. W. Czanderma 外2名; J.A.C.S. 79, 5407-9 (1957)

90% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>のアンモニヤ水にSiO<sub>2</sub>-free Tiをとがして、分光分析的に純粋なanataseを得た。存在した不純物はすべて濾過して除去した。未分解のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の駆除中にtitania gelができる。ivory-colored crystals (anatase)は溶液を徐々に蒸発することにより得られる。Ti<sup>++</sup>の滴定によってTiO<sub>1.98</sub>~TiO<sub>2.01</sub>なる組成であると決定された。X線回析のdataは種々の文献とすぐれた一致を示した。

### 市販のTi板の回収と再結晶 (C.A. 1885g)

A. Sauliner 外1名; Rev. mét. 54, 689~97 (1957)

冷間処理をした Ti sheet の焼純を、金相学、X線回折、電子顕微鏡等によって研究。600°における再結晶は、冷間加工を殆んどしていないものについては可能であるが、相当加工したものについては、550°で再結晶させる必要がある。電子顕微鏡は、cellular structure の発展を示している。

Ti の圧延及び熱処理 (C.A. 1886a)

V. F. Kalugin ; *Isvetnye Metally* 30, No. 6, 78 ~ 80 (1957)

Polemical with Belovich & Zhetvin (C.A. 51, 10338d)

Ba-titanate の結晶 (C.A. 2305d)

Clarence Karan ; *U.S.* 2,803,519, Aug. 20, 1957

BaTiO<sub>3</sub> (I) の V-shaped crystals は (I) と KF を 28 : 72 に混合し、1150 で加熱し、860°まで冷却し、次いで室温までもってきて、水で KF を溶出して製造する。(\*)

BeF<sub>2</sub> (C.A. 2351f)

Simon J. Morana 外1名 ; *U.S.* 2,804,372, Aug. 27 (1957)

市販 BeO 80, H<sub>2</sub>O 25, NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> 200, 腐塩 (微量の BeF<sub>2</sub> を含む MgF<sub>2</sub>) 35 lb. を monel ニツボで 800~900° で 5 時間加熱すると、188 lb の BeF<sub>2</sub> を得る。これはその m.p. で容易に鑄注できる。NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> の代りに (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>BeF<sub>4</sub> を使用し得る。

最純金属及び合金製造用の溶解方法 (C.A. 2614c)

W. Scheibe ; *Metall* 11, 854-9 (1957)

Ti, Zr 及びそれらの合金の様な純金属を溶解するための高真空電気炉の構造と操作の誌事。

多孔性遷移金属の陽極 (C.A. 2620h)

Bertram C. Raynes ; *U.S.* 2,813,069, Nov. 12, 1957.

溶融塩電解浴から Ti の陰極電析に使用する多孔性 TiC 陽極の製

法が記載されている。比重 2.2。20 $\mu$ のTiO<sub>2</sub>とTiCに還元するに必要な量よりも約1%多い40 $\mu$ の黒鉛をBall Millで混合した。pasteをつくるに必要な1%のメタルセルローズと十分な水を加えて成型する。20 $\mu$ の真空下に2時間2100°Cに加熱後冷却、炉から移す。かくして得られた電極でK<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> 90部、NaCl 60部の熔融塩浴を用いて銅陰極で3Vで電解。94%のTiの回収率、平均60%の電流効率で陽極中のTiを回収した。Zr, Hf, V, Ta及びNbのカーバイドが同一方法でつくられ夫々の金属を電析した。

### アマルガムによる金属化合物の還元 (C.A. 2719g)

Walther Schmidt ; U.S. 2,813,787, Nov. 19, 1957.

Be, Cr, Ti, V及びZrの様な元素のハロゲン化物はアルカリ金属又はアルカリ土類金属のアマルガムの添加によって金属にまで還元される。還元は高温密閉系で行われる。還元剤として水銀に溶解したMgを使用してTiCl<sub>4</sub>の還元は典型的な例である。反応は約40気圧1200°Fでおこる。Ti及びMgCl<sub>2</sub>の結晶は100呎長の管内でうかび上らせる。Tiは蒸留又は洗滌によって清浄化する。

### CaC<sub>2</sub>を用いて間接的に金属塩化物を還元する方法 (C.A. 2719d)

Hendrik Dewet Erasmus ; U.S. 2,814,561 Nov. 26, 1957.

Ti, Zr, Al, V, Hf, Nb, Taの塩化物は揮発性の中間還元剤の使用によって真空炉中でCaC<sub>2</sub>により還元される。この方法はCaO或いはCによる汚れをさけることが出来る。NaCl, MgCl<sub>2</sub>又はその混合物を過剰のCaC<sub>2</sub>と反応帯に入れて加熱し、Na及びMgを生成、これを還元すべき塩化物の入った二次反応帯に入れる。MgCl<sub>2</sub>は700-900°に加熱、反応は2時間持続MgCl<sub>2</sub>の形で5.2部のMgとCaC<sub>2</sub>の30部が使用され、38.2部のTiCl<sub>4</sub>より2部のTiがえられた。

### チタニウム及びその合金中の錫の定量分析 (C.A. 3592h)

H. J. G. Challis ; Analyst 82, 658-63 (1957)

Sn<sup>4+</sup>はNaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>でSn<sup>++</sup>まで還元せられ、KIO<sub>3</sub>で滴定する。

30 ml の 1 : 4  $H_2SO_4$  を試料に加え、ゆっくり熱し、過剰の濃  $HNO_3$  を加え、蒸発乾涸し 50 ml の  $H_2O$  を用いて 500 ml のフラスコに移す。50 ml の濃  $HCl$  1 ml の飽和  $HgCl_2$  5 g  $NaH_2PO_2$  を加え  $NaHCO_3$  溶液を加え煮沸し、冷却後 2 g の  $KI$  を加え 0.02 N  $KIO_3$  を用いて滴定する。

塩化法によるチタニウム及びその合金中の酸素の定量 (C.A. 3593 h)

W. T. Ellwell ; *Analyst* 82, 734-42 (1957)

試料に塩素を通じ、試料中の酸素と  $C, Cl_2$  の反応により  $CO, COCl_2$  を発生せしめ、 $COCl_2$  は分解して  $CO$  を  $CO_2$  にして吸収定量する。これによる分析値は真空溶融法と充分に一致する。Zr の場合は  $ZrCl_4$  が管をつめる。

バリリウムの冶金 (その原子力への応用) (C.A. 3627 c)

R. L. Williams ; *Nuclear Eng.* 3, 9-18 (1958)

none

チタニウム (C.A. 3652 e)

Freiburger Chemische Werke A-G. ; *Austrian* 194, 615  
Jan. 10, 1958.

Al テルミットで製造せられた Ti-Al 合金を  $AlCl_3$  雰囲気中で  $1000^\circ$  出来れば  $1300^\circ C$  以上高温に熱する。

チタニウムとジルコニウム (C.A. 3652 h)

H. Hohn ; *Austrian* 194, 616. Jan. 10, 1958.

金属のハイドライドをアルカリ及びアルカリ土金属で還元する。この場合、還元によらない  $Hg, Zn$  等を用いる。還元は充分高温で行われるので、スラッグと金属ははっきり 2 層となる。補助金属が用いられるが、この中に還元金属は分散せられる。スラッグの塩の融点は低いように選ばれる。

チタニウム (C.A. 3652 h)

飯高一郎 外 1 名 ; *Japan* 8454 ('55) Nov. 21

Ti と J<sub>2</sub> が反応するキ1の容器、次にこれが分解するキ2の容器  
からなる灰度法

### 高級スポンジチタニウム (C.A. 3652 d)

W. H. Dietz ; U. S. 2,812,250. Nov. 5. 1957

容器内壁に1~5 g/ft<sup>2</sup>の炭素を塗布して、内壁とスポンジ間の拡散を防止する。洗滌せられ、乾燥せられたスポンジチタニウムは、Fe 0.05, N 0.01, Cl 0.12% 130 Brinell 硬度であり、一方この内壁を用いなかったものは、Fe 0.20, N 0.01, Cl 0.12% Brinell 硬度 145 である。

### チタニウムの精製 (C.A. 3653 a)

C. H. Winter ; U. S. 2,817,585 Dec. 24, 1957

\*チタニウムを1725°C で5~10気圧の中性気流中でアルカリ土金属のハライドと処理する。

### 金属ジルコニウム (C.A. 3653 c)

C. M. Olson ; U. S. 2,813,019. Nov. 12. 1957

Zr のハライドを活性金属で還元する。その後700~900°C にて Mg と3~4時間接触させる。これにより、不純物を更に除去する。一方不活性瓦斯中で熔融状態のマグネシウムは更に還元に使われる。

### 二塩化ジルコニウム及びチタニウム (C.A. 4123 e)

Farbenfabriken Bayer A-G ; Brit. 783,737 Sept. 25. 1957.

TiCl<sub>2</sub>, ZrCl<sub>2</sub> が三塩化物の Na の還元でつくられる。87部のパラフィン油中の189 TiCl<sub>3</sub> が873部パラフィン中46部の Na に加えられる。反応は97-100°Cで行われる。

### TiCl<sub>4</sub> の精製と熱力学的性質 (C.A. 4301 a)

Yuzo Saheki ; Nippon Kagaku Zasshi 78, 754-9 (1957)

TiCl<sub>4</sub> + FeCl<sub>3</sub> system の平衡図を分溜法による TiCl<sub>4</sub> から FeCl<sub>3</sub> の除去から求めた。



純  $TiCl_4$  を得るために  $0 \sim 130^\circ$  における蒸気圧を測定した。その結果から、熱力学数値を計算した。b.p. (760 mm. Hg)  $135.8^\circ$  m.p.  $-24.3^\circ$  を得た。

#### チタン、ジルコニウム中の炭素の定量 (C.A. 4394c)

W. T. Elwell 外1名; *Analyst*, 82 769 (1957)

Zr と Ti 中の C の定量において、C の酸化を調整するために、燃焼管に A を充たしてスタートする。

#### チタン中の微量の Al の定量 (C.A. 4399b)

Marcos E. Bertin 外1名; *Anales asoc. quim. arg.*, 45, 121-5 (1957)

$TiO_2$  (0.2g),  $K_2SO_4$  (1.7g) と濃  $H_2SO_4$  (0.5 ml) の混合物を試験管中で熔融し、後、10%  $H_2SO_4$  (100 ml) に溶解する。30%  $H_2O_2$  (25-30 ml) 加え、濃  $NH_4OH$  で中和し、orange 色が消えるまで加え、更に 0.5 ml 過剰に加える。沈澱を濾過し、5%  $H_2O_2$  を含む 10%  $NH_4OH$  で洗浄し、灼熱して秤量する。Al と Fe は ppt に定量される。この方法は  $Ti:Al = 1000:1$  まで適用できる

#### 現代のジルコニウム工業の展望 (C.A. 4434f)

T. Peter Forbath; *Chem. Eng.*, 65, No. 1, 128-31 (1958)

Zircon sand から Zr sponge の製造について、Albany, Ore, plant of Wah Chang Corp の flowsheet について述べている。Ore は約 65%  $ZrO_2$  を含み、電弧炉で  $ZrC$  にし、塩素化にて  $ZrCl_4$  にして Hf を  $NH_4SCN$  と iso-BuCOMe. で countercurrent 抽出によって除いている。更に  $ZrO_2$  の純粋化を行い再び塩素化して  $ZrCl_4$  とし、Mg で還元し真空中で Zr を蒸留する。

#### 電弧炉による難溶融金属の製錬 (C.A. 5166g)

V. A. Boyarshinov 外1名; *Byull. Tsentral. Inst. Inform. Tsvetnoi Met.*, 1956 No. 5 12-22; *Referat. Zhur., Met.*, 1956 Abstr. No. 8639

W, Ti, Mo, Ta, Nb 及び Zr の製錬に関する文献 17 の総説。弧光

炉及び誘導炉により得られるチタニウムの機械的性質の数値が掲載されている。

#### 四塩化チタニウムの熔融塩電解によるチタニウム (C.A. 5172 e)

Jadao Tomonari (東北電化工業) ; 日本特許 5702 1956年  
7月14日

LiCl 64%とKCl 36%の混合熔融塩に $K_2TiF_6$  5%とNaF 2-3%を加えて、電解浴とする。温度は $450^\circ$ 。電流密度  $200 \text{ amp/sg.dm}$ 。電解電圧 3-5V である。不活性ガスの雰囲気とし、 $TiCl_4$  を浴中に吹込む。

#### 金属チタニウム製造の熔融塩電解用陽極 (C.A. 5172 f)

Jadao Tomonari (東北電化工業) ; 日本特許 503 1957年  
1月28日

金属 Si 或いは Ti-Cu 合金を金属チタニウム熔融塩電解用陽極として用いる。例えば、電解浴として、 $CaCl_2$  ; 50部, NaCl ; 40部 KCl ; 20部に  $TiCl_2$  :  $TiCl_3$  比 5 : 1 の混合物を 20% 加えたものを  $600^\circ$  で電解する。陽極に Si 棒を用い、陰極に Ti 板を用いる。純粋のスポンジ状 Ti が陰極に析出し、 $SiCl_4$  ガスが陽極から発生する。

#### チタニウム・スクラップからチタニウムの回収 (C.A. 5172 g)

Kiroshi Ishizuka ; 日本特許 606 1957年 1月30日

チタニウム・スクラップからチタニウムの回収に、熔融塩電解法を適用する。電解槽の炭素製底部に、熔融スクラップを入れ、陽極とする。陰極にはタングステン板を用いる。熔融浴の組成は、 $K_2TiF_6$  55% , NaCl 35% , KCl 10% である。電解は、アルゴン雰囲気中で行う。陰極に析出する金属チタンは、Fe, 0.36, N: 0.02, O: 0.06, Cl: 0.12 H: 0.06% を含んでいる。

(日本特許 605 ('57) C.A. 52, 5271 g を参照)

#### ニジルコン酸カリウム (C.A. 5185 d)

H.A. Lehmann 外1名, Chem. Tech (Berlin) 9, 599  
(1957)

$K_2Zr_2O_5$  は  $K_2O-ZrO_2$  系から生成する只一種の化合物である。これは  $KOH$  及び  $ZrO_2$  を約  $800^\circ$  で半融せしめて生成させる。加水分解を  $100^\circ$  で行うと、多孔性の  $ZrO_2$  を生ずる。

この構造は、灰チタン石結晶構造に類似している。X線分析結果の表が記載してある。

$K_2Zr_2O_5$  は濃塩酸には完全溶解する。

## 二塩化チタニウムの製造 (C.A. 5187 b)

P. Ehrlich 外2名; *Z. anorg. u. allgem. Chem.* 292, 139-45 (1957)

塩化チタン類の熱力学恒数によれば、 $TiCl_2$  は  $Ti$  及び  $TiCl_4$  から  $P_{TiCl_4} \geq 10^{-4} \text{ mm}$  の場合、 $1050^\circ$  に於て、製造され得る。 $TiCl_2$  の沸騰推定値は  $1500 \pm 40^\circ$  である。製造装置には、 $Ti$  屑を入れた垂直炉があり、これは、 $1050^\circ$  に加熱され、 $TiCl_4$  が蒸発して来る。生成した  $TiCl_2$  は  $900^\circ$  のルツボに滴下する。

## アニオン交換樹脂を用いるジルコニウムとハフニウムの分離

### II. 物理的性質の影響 (C.A. 5189 i)

K. S. Rajan 外1名; *J. Sci. Ind. Research (India)* 16 B 459-63 (1957)

C. A. 50 5439<sup>c</sup> 参照 — 溶出液  $H_2SO_4$  濃度の影響、樹脂の粒子径の影響、樹脂再生法の影響、弗素化合物の含漬法の影響、遊離弗化物の影響及び  $Zr$  から  $Hf$  を分離する処理量の影響等について研究した。

アニオン交換樹脂はアンバーライト IRA-400 及びダウエックス2を用い、 $K_2Zr(Hf)F_6$  の試料 200 mg を用いた。混合酸化物 5g の分離に成功し、90%以上の  $Hf$ -free  $ZrO_2$  及び75% (分光学的) の  $HfO_2$  を得た。

## Torington, N.S. 産 beryl 鉍石の濃縮 (C.A. 5235 f)

S. B. Hudson; *Ore Dressing Invests*, Rept. No. 532, 4 pp. (1957)

Beryl 岩を大体 200 mesh 位に砕いてから、粗い砂、こまかい砂

及び泥状物にわけると、*beryl* 42%, *biotite* 28%, 石英 19%, 弗化物 10%, モナズ石 1% よりなることが判った。動送磁と石英、長石、弗化物の除去は不成功であった。磁力送磁を砂状の部分で行ったら *biotite* とモナズ石が除かれた。磁気送磁装置を組合せたものの残留分は試料の 62% (重量) であり 65~70% の *Beryl* (9-10%  $\text{BeO}$ ) を含んでいる。

### 純粹な(沃化物)チタニウムの $\alpha$ - $\beta$ 変態の二、三の性質 (C.A. 5247c)

E. I. Antipova : 外 2 名 ; *Otdel. Tekh. Nauk* 1957, No. 9, 45-9  
沃化物 Ti には少量の Fe, Si, Al 及び C ( $\Sigma = 0.141 - 0.375\%$ ) があつた。2-30 駒/秒の映画カメラで微細構造を撮影。蒸片を  $1050^\circ$ ;  $1 \times 10^{-5}$ -mm の圧力で 20 分加熱後  $890^\circ$  で撮影。(  $\alpha$ - $\beta$  変態は  $880 - 900^\circ$  ) 20 枚の写真がのっている。 $\alpha$ -結晶の生成と生長は  $> 1/16$  秒が入用で  $0.8 - 1.2 \text{ mm/sec}$ . 時々もっと早く成長することが見られる。(平均で  $0.06 \sim 0.08 \text{ mm/sec}$ . 位早くなる)。表面における Ti 結晶成長に対しては異つた成長機構があり、これに対して一時的説明がなされた。

### チタニウム溶解用のセラミック坩堝 (C.A. 5777d)

B. C. Weber 外 3 名 ; *J. Amer. Ceram. Soc.* 40, 363-73 (1957)

亀裂のない熱衝撃に耐えるルツボが、6.45% Ti-金属粉末と 93.55% の純粹な  $\text{ZrO}_2$  粉末を真空中で  $1760 - 1870^\circ$  で焼結した時に得られた。このルツボは液状の Ti に対し不活性であり、若し過熱をさけるならば Ti の熔融用に適している。

## 8. B Si Nb Ta V In

### 硼素 — 電解製造 (C.A. 138b)

*Borax Consolidated Ltd.*; *Brit.* 781,813 Aug. 28, 1957.

$B_2O_3$  を含んだ熔融物の電解によって単体の B を製造する。バスはグラファイトルツボ中で  $KCl$  40%  $KF$  40%  $B_2O_3$  20% を熔融して作る。バスは約 2 時間毎に析出した B を取り出し、その都度組成分を加える為に中断しつつ、2.5 時間電解する。温度を  $813-168^\circ$  の間で変化させてもたいした影響はない。電流密度は約  $10-12 \text{ amp/cm}^2$ 。熔融物は最初と各操作の合間に 20 分間  $HCl$  ガスをそれの中で泡立たすことにより酸性にされる。最初に酸性にした後は  $pH.5.5$  である。各 2 時間の操作の間に  $pH$  は僅か増加するが、次々に減少して約 5.0 となる。得られた B に関しては半分以上が 94% の純度を越え、15% が 96% の純度を越える。

### 珪素と 4-ハロゲン化珪素との反応 (C.A. 146e)

*Charles P. Kempter* 外 1 名; *Z. anorg. u. allgem. Chem.* 290 238-50 (1957)

$Si$  と  $SiX_4$  ( $X=F, Cl, Br$ ) との反応を圧力 ( $N$  と  $He$ ) 温度をかえて検討してある。(\*)

### ニオブの冶金 (C.A. 201e)

*M. D. Jepsen*; *Research (London)* 1, 390-5 (1957)  
none

### ハロゲン化硼素 (C.A. 672c)

(10) にあり

ガス-金属系の測定用装置とTa-O系についての測定結果 (C.A. 518 h)

Erich Gebhardt 外1名; Z. Metallk. 48, 430-5 (1957)

ガス-金属系の電気抵抗及び湿潤抵抗を測定する装置を説明し、酸素を含むTaを $5 \times 10^{-6}$  mm Hgの真空中で $2500^{\circ}\text{C}$ に加熱して脱ガスし、Taの電気抵抗がその格子中に含まれる酸素濃度に比例して上昇することを認めている。(\*)

四碘化シリコンの水素還元による高純度シリコンの製造 (C.A. 947 h)

Gustav Szekeley; J. Electrochem. Soc. 104, 663-7 (1957)

$\text{SiI}_4$ を水素で還元してSi及びHIを生成する方法について報告している。

Siは結晶状に析出し、その収率は96%にも達する。しかし最も良好な条件としては、その析出速度が $44\text{g Si/dm}^2/\text{hr}$ で収率が55%の場合である。

その他 $\text{SiI}_4$ の製法及びその装置についても述べている。(\*)

タンタル及びニオブの五塩化物と酸塩化磷との反応生成物 (C.A. 951 h)

L. A. Nisel'son; Zhur. Neorg. Khim 2, 816-19, (1957)

$\text{NbCl}_5$ 及び $\text{TaCl}_5$ と $\text{POCl}_3$ の過剰を反応させると $\text{MCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$  (M=Ta, Nb)の型の錯塩を生成し、この塩を加熱すると $\text{POCl}_3$ の部分が離れて来る。常圧において昇華すれば、その昇華生成物はTa:P=1.22:1又はNb:P=1.49:1の如き組成のものとなる。これらは各々 m.ps  $129 \sim 133.5^{\circ}$ , b.ps  $285^{\circ}$ 、及び m.ps  $120.5 \sim 131^{\circ}$ , b.ps  $263^{\circ}$ を示す。

タンタルの分離と定量 (C.A. 969 d)

Glenn R. Waterbury 外1名; Anal. Chem. 29, 1474-9 (1957)

Taの $0.025 \sim 0.0$  mgを含む試料を $\text{H}_2\text{SO}_4$ 処理し、更に $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ を添加。これにヒドロキノンを加えて、 $0.75\text{ mu}$ の吸収によりTaを定量する。(\*)

タンタル、チタン、錫、アンチモンより8-キノリノールを用いるニオブの分離法 (C.A. 969i)

G. K. Belekar 外1名; *Analyst*, 82, 630-4 (1957)

NbはpH=6の約2%の酒石酸アンモン溶液より8-キノリノールで生沈され、Taとは完全に分離される。Tiは沈澱と溶液の両者に入り、これは $H_2O_2$ 法にて定量して補正する。Sn, Sbは硫化物として沈澱し、Taはタンニン酸で沈澱する。得られた沈澱は煅焼して酸化物となし、精製して秤量する。Nb及びTaは97.5%以上の純度である。

チタン-タンタル合金中のタンタルの紫外線による分光分析法 (C.A. 970a)

B. M. Dobkina 外1名; *Zavodskaya Lab.* 23, 421-2 (1957)

Dinnin法 (C.A. 48, 3845d) によるTa定量法に対するTi, Sb, W, Mo, Uなどの影響について述べている。(\*)

金属炭化物よりのチタン、ニオブ、タンタルなどの簡単な分離法 (C.A. 971a)

E. Lassner 外1名; *Z. anal. Chem.* 157, 343-5 (1957)

白金坩堝中にて試料0.5gをHF+HNO<sub>3</sub>にて溶解し、これを水で希釈した後10mlのグリセロールを添加する。この溶液に濃NH<sub>4</sub>OH及び150mlのH<sub>2</sub>Oと1gジ-Na(エチレンジニトロ)テトラアセテートを加え、Ti, Nb, Taを含む沈澱が凝集するまで約5分程煮沸する。熱いままで濾過し、温NH<sub>4</sub>OHで洗滌して、沈澱を800~1000°Cで煅焼して酸化物とする。

チタン、ジルコニウム、タンタル、ニオブ中の錫、鉛、アンチモン、ビスマス、カドミウム等の分光分析法 (C.A. 971f)

Sh. G. Melamed 外1名; *Zavodskaya Lab.* 23, 573-6 (1957)

Ta, Nb, Zr, Tiなどの系統的分光分析法を述べている。(\*)

## ゲルマニウム及び珪素の揮発性化合物の精製 (C.A. 1032 a)

Field H. Winslow ; U.S. 2,812,235, Nov. 5, 1957

Ge 及び Si などの揮発性化合物を  $\text{Ph}_3\text{CCl}$  又は  $\text{Ph}_3\text{CF}$  と接触させて不純物を不揮発性の錯塩として分離精製する。例えば  $\text{BCl}_3$  の 2005% (wt) を含む  $\text{SiCl}_4$  の 3000 g に  $\text{Ph}_3\text{CCl}$  の 3 g を加えて、室温で約 16 時間静置すれば、 $\text{Ph}_3\text{CCl} \cdot \text{BCl}_3$  を生成して一般蒸溜法で  $\text{SiCl}_4$  より分離される。この方法で半導体用の Ge, Si の精製が可能である。

## タンタルからニオブの分離 (C.A. 1033 i)

W. C. Keraeus ; Ger. 930,347, July. 14 (1955)

Brit. 740,868 (C.A. 50, 9272 a)

## シリコン及びゲルマニウムハライドの精製 (C.A. 1566 i)

Siemens & Halske A.-G ; Ger. 922,466, Jan. 17 (1955)

トランジスター又はレクティファイヤーの製造用原料としての Ge, Si のハロゲン化物を Zn 又は Mg, 発生期の水素などで処理して Sb, As,  $\text{Fe}^{3+}$  などを分離精製する。Zn 又は Mg 処理は加熱して Sb, As,  $\text{Fe}^{3+}$  などを金属に還元して分離し、発生期の水素は  $\text{SbH}_3$ ,  $\text{AsH}_3$  及び金属鉄として分離する。

## トランジスター用 Si I. 超精製 $\text{SiI}_4$ の製造 (C.A. 1705 d)

Bernard Rubin 外 2 名 ; J. Electrochem. Soc., 104, 656 ~ 60 (1957)

$\text{SiI}_4$  の結合と再結晶を行い、これを昇華と Zone purification によって  $\text{SiI}_4$  の製造と精製を stepwise に行う。不純物の凝離係数を決定。理想的な条件下では、50 cm の長さの  $\text{SiI}_4$  を 60 回上記の操作を行うことにより、不純物を 1/billion にすることができた。

## 鉍石より $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 及び $\text{Ta}_2\text{O}_5$ の液-液抽出による分離 (C.A. 1826 h)

G. H. Faye 外 1 名 ; Can. Mining Met. Bull. 50, 609-13 ; Trans. Can. Inst. Mining Met 60, 343-7 (1957)

カナダの pyrochlore から高純度の  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  を回収する経済的な化学処理法について研究されている。pyrochlor の濃縮物を酸処理によ



って分解し、 $Nb_2O_5$ 及び $Ta_2O_5$ を分離し、*lig-lig extraction*によって両者を分離している。原鉍処理溶液は7MHFと5MHNO<sub>3</sub>であってNbとTaは*methyl isobutyl ketone*でこの溶液より抽出される。有機酸より回収された $Nb_2O_5$ 、 $Ta_2O_5$ 、0.5MHF-1.0MHNO<sub>3</sub>にとがす。これを*methyl isobutyl ketone*で抽出するとTaは優先的に抽出され、Nbは溶液中に残る。実験的規模ではこの方法によって、99.5%の純度の $Nb_2O_5$ 、 $Ta_2O_5$ が約95%の収率で回収される。

#### SO<sub>2</sub>ガス酸化の触媒としてのV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (C.A. 2306e)

V. V. Illarionov 外3名; U.S.S.R. 107,200, Aug. 25, 1957  
熔融V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を粉碎し、之に適当な担体を加え、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>;K<sub>2</sub>O<1となるようにK<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> or K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> or KHSO<sub>4</sub>を加える。これを成型し、>350°で焼く。最初の混合物に対し、5~20% Sの時がその触媒的効果が増加する。触媒の強度は、担体の重量の5~20%の石膏を加えることによって改良される。

#### KBH<sub>4</sub>の製造 (C.A. 2349e)

Walter S. Fedor 外2名; Ind. Eng. Chem. 49, 1664-72 (1957)

KBH<sub>4</sub>は間接法で半連続的に80~100 lb/dayの割合で生産されている。NaをN気流中で熔融し、*mineral oil*中に分散させる。これにH<sub>2</sub>を反応させてNaHを作り、冷後B(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>を加えてNaBH<sub>4</sub>及びNaOCH<sub>3</sub>の混合物を得る。この混合物を水にとがすと2相になりoilは遠心分離器で分け、次にKOHの計算量を水溶液相に加えてKBH<sub>4</sub>を沈澱させる。これを遠心分離器にかけ、水分を6%位にし、最後に真空乾燥する。生産量の殆んどはVitamin Aの合成に使用されている。

#### 熔融塩電解による硼素 (C.A. 2619e)

Richard B. Ellis; U.S. 2,810,683 Oct. 22, 1957.

80% HPO<sub>3</sub>、15% NaPO<sub>3</sub>及び5% NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>を含有する185gの電解質が熔融され、それに7gのB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が約250°で溶解された。この融体は黒鉛陽極、銅棒陰極向で電解された。2Vの電圧を印加、混合

物は3時間電解された。電流の限界値は極限値は見出されなかった。電解が終了した時、陰極はしっかり付着した黒色物質及びゆるく附着した灰色物質で覆われていた。

黒鉛物質はB約25重量%。残部は大部分Cuであることがわかった。他の例ではBが $HPO_3$  50,  $KH_2PO_4$  45, 及び $NH_4BF_4$  5を含み $B_2O_3$ を約2重量%含む融体からCu陰極上に電析した。この化合物は約 $200^\circ$ で熔融する。 $KBF_4$ (20%)で $NH_4BF_4$ をおきかえた他の例もある。 $HPO_3$ 及びアルカリ金属の正磷酸塩、或いは酸性正磷酸塩の他の混合物や他の電極も用いることが出来る。

### B-nitride (C.A. 2351 f)

Alfred R. Globus; U.S. 2,812,240, Nov. 5, 1957

BNは熔融Al上で $BCl_3$ に過剰のNを通じて製造する。 $BCl_3$ はAlと直ちに反応して $AlCl_3$ とBとなる。そしてBはNと結合してBNを生ずる。反応生成物を加熱分離すると、BNはその場に残り、 $AlCl_3$ はガスとなりcondenserに集る

### $CCl_4$ から $SiCl_4$ の製法 (C.A. 2629 e)

M. F. Shostakovskii 外2名; Zhur, Priklad. Khim. 30  
1401-2 (1957)

$CCl_4$ (80g)を $260 \sim 300^\circ$ でCu 20% + Si 80%の合金150gに滴加した。分溜後凝縮物は沸臭(740 m. m Hg)  $57.3^\circ$ の85%  $SiCl_4$  25.5gをえた。約1%の $(CCl_2)_2$ を含む。

Cのいくらかは反応管の管壁に沈析した。

### N-benzoyl-N-phenylhydroxylamineによるTa及びNbの分離 (C.A. 3592 g)

A. K. Majumdar 外1名; Naturwissenschaften 44, 491  
(1957)

Nbは6.5までのpHで沈澱する。Taは1.5までで沈澱し2.9までは完全に溶液中に止まる。Ta沈澱のためのpHは希 $H_2SO_4$ で調整される。

### 三塩化バナジウムの還元 (C.A. 3653 b)

J. S. Broadley 外1名; Brit. 785, 344, Oct. 23, 1957  
 $VCl_4$  の生成及び水素還元による損失を防止するため、 $450^\circ C$  で24時間還元を行い、次に $1000^\circ C$  に温度を上昇して更に24時間還元を続け、80%の収率をうる。

### Zone-heating を使用した Si の熱処理 (C.A. 4118 i)

H. C. Theuerer 外3名; J. Electrochem. Soc. 104, 721-3 (1957)

Zone-heating の技術を用いて検討した結果、溶体或いは固体の帯は棒を横切り、汚染は Si の表面に残り、又不純物は Si 中の Cu, Fe の如く、非常に拡散し易い。

### 四塩化珪素の精製 (C.A. 4122 h)

C. M. Olson; U.S. 2,813,008 Nov. 12, 1957

$SiCl_4$  は  $975-1200$  で  $SiO_2$  のベッド上を流して揮発性の化合物を分解して、次に精溜操作により高純物をうる。

### 二碘化ニオブ (C.A. 5185 a)

Marcel Chaigneau; Compt. rend. 245, 1805-6 (1957)

C.A. 50, 16508 a 参照

石英ボートに  $NbI_3$  を入れ水素気流中で  $300^\circ$  で5時間、更に  $400^\circ$  で6時間保つ。I 及び HI が分解により発生し、灰黒色の  $NbI_2$  結晶が生成する。

$NbI_2$  は  $d_{14}$  5.17-5.18 で一般の有機溶剤には溶解しない。

冷水或いは  $NH_3$  により徐々に分解する。温度を上げると分解は早くなる。分解生成物は  $Nb_2O_5$  である。水素気流中で  $NbI_2$  を  $400-1000^\circ$  に加熱すると  $NbH$  が生成する。

### 気相で各種の圧力の下での $SiO_2$ の炭素による還元 (C.A. 5236 i)

I. P. Bardin and V. M. Shchedrin; Otdel. Tekh. Nauk (1957), No. 11, 27-43

珪砂 (100-270 mesh) と木炭 (前もって  $1800^\circ$  に加熱してある)

の化学量論的な混合物をCO気体の1.0~5.0気圧で実験するとき  
COの分圧がSiO<sub>2</sub>がSiへと還元を始める温度に本質的な影響を有  
している。還元機構は、先ずSiOとなり、Cと共にCOを作る。そし  
て終には気体状のSiOがCの表面でSiとなる。Cで飽和したフェロ  
シリコン中でのSiの活量係数は合金中のSiの原子%に正比例して  
いる。そして高温では増大する。SiO<sub>2</sub>の還元される割合はCO気圧  
の低い時にずっと多くなる。このように1300°ではP<sub>CO</sub>=0.3気圧  
の処に最大で33.0%のSiが存在するが、P<sub>CO</sub>が5気圧の時には僅  
かに0.4%しか存在しない。

不活性気体中でのフェロシリコンの製造は、だからより低温で作業  
が可能である。そこで動力の消費をうんと節約する。加圧下の鼓風炉作業  
では恐らくSiの含有量が少なくなり、炉の内張りが保護され、さらに  
之に続く平炉作業を短縮するであろう。(鑄鉄中のSの含有量を増大  
せしめることなく。)

## ニオブウム

I. 産出, 抽出, 精製

II. 性質, 応用 (C.A. 5238 a)

J. H. Rendall ; I. Metal Treatment and Drop Forging  
24, 491-4 (1957)

II. *libid.* 25, 7-12 (1958)

Nbの鉍石の表、それら抽出法、Nb粉末への還元、粉末の焼結  
部品のロー付けについての概要が述べられている。Nbの応用の中  
には原子炉、オーステナイト質不銹鋼、耐熱合金、その他の合金用  
としての用途が含まれている。

## 9. RE. Th. U

### 液体 Zn 中への Th の溶解度 (C.A. 65 d)

M. V. Smirnov 外3名; Zhur. Fiz. Khim. 31, 1013-18 (1957)

Th 25%以上の Zn-Th 合金を試験した。合金は液状 Zn の中に Th を入れてつくる。合金の粘度は Th 含有量により減少する。固体合金は Th-Zn 合金と純粋な Zn との2相系である。(\*)

### U の酸化物 VIII. $UO_2 - Y_2O_3$ 系 (C.A. 66 a)

J. F. Ferguson 外1名; J. Chem. Soc. 1957 3679-81

$UO_2 - Y_2O_3$  系が、X ray 法により研究された。混合結晶は  $CO_2$  となり、 $NH_3$  水溶液で金属硝酸塩から水酸化物を共沈させることにより作られる。沈殿は  $375^\circ$  で分解し、CO 中で  $1400^\circ$  で部分的に還元され、 $SiO_2$  管中で、 $1000^\circ$  の真空中で、鑄造 U で加熱すると、全く還元される。

### Th の特性と性質 (C.A. 101 a)

O. P. Bell; Nuclear Eng. 2, 418-22 (1957)

核エネルギー場における Th の使用に関連して、特に興味ある特性が論じられている。

### ウラニウムとその合金 (C.A. 101 a)

R. W. Nichols; Nuclear Eng. 2, 355-65 (1957)

炉の燃料として、U を用いる場合の特に重要な諸性質の概説が、40 の table と 20 の graph と 22 の文献を用いて述べられている。

## 熔融塩化物中における金層トリウムによる四価トリウムの還元 (C.A. 130 f)

M. V. Smirnov 外1名; Zhur. Fiz. Khim. 31 802~6 (1957)

比較的最近発見された低級塩化トリウムは、珪酸塩と激しく反応する。全操作は、800°で、前もって金層Kで、処理したアランダムルツボ中で為された。低級塩化物はLiCl+KClの共融混合物中に溶解した。6~11wt.%のThCl<sub>4</sub>の電解により得られた。

Thは500°~900°で、ThCl<sub>2</sub>となって熔融物中に溶ける。

510°~897°において、5.83%のThCl<sub>4</sub>を用いた場合、LiCl-KCl共融物中のMo電極に対するThの平衡電位は温度の函数であり、 $E = (-3.231 + 8.936 \times 10^{-4} T) \pm 0.02$  Vで表わされた。平衡定数の温度との関係は  $\log \{Th^{++}\}^2 / \{Th^{4+}\} = -12.55 - (13.370/T)$ 。液体ThCl<sub>2</sub>生成中の自由エネルギー変化は、 $Th(sol) + Cl_2(gas) = ThCl_2(liquid)$  に対しては  $\Delta Z = -149,000 + 32.80 T \text{ cal/mol}$ 、であり、 $Th(sol) + ThCl_4(liquid)$  に対しては  $\Delta Z = -21,150 + 7.02 T \text{ cal/mol}$ 。標準電位は  $E^\circ Th/Th^{++} = -3.231 + 10.968 \times 10^{-4} T$  及び  $E^\circ Th^{4+}/Th^{++} = -1.905 - 1.484 \times 10^{-4} T$

## 4弗化ウランの製造 (C.A. 147 h)

N. S. Krishna Prasad; Current Sci. (Indian) 26, 210 (1957)

UF<sub>4</sub>は95%の収量でdiurateのNa塩から、先ずU, (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>U<sub>4</sub>O<sub>5</sub>F<sub>6</sub> × H<sub>2</sub>Oの過酸化物醋塩を作り、110°で乾燥しフロン-12 gasの気流中でそれを450°~550°で加熱して得られ、揮発性のハロゲン化物は反応中に昇華し除去される。残部は水とソルベントの生成物は洗って除き、110°で乾燥する。

## トリウムの粉末冶金 (C.A. 204 h)

G. A. Meerson 外2名; Sbornik 1955 113-24; (Referat Zhur. Met 1956, Abstr. No. 6359)

CaによるThO<sub>2</sub>の還元: この方法により製造された粉末のプレスと半融の過程、電解により製造されたTh粉末が研究されている。(\*)

## 6 弗化ウラニウム (C.A. 673 b)

Robert D. Fowler ; U.S. 2,804,369

$UF_6$  は  $UO_3$  又は  $U_3O_8$  を H で  $UO_2$  に還元し、又  $UF_4$  をつくり、 $COF_2$  で  $UF_6$  と弗素化してつくられる。酸化物は 3 kg を  $500\sim 650^\circ C$  , H を  $100\text{ cc/min.}$  で送りながら 8~9 hr 還元する。ガス状物質を除いてから無水 HF を  $100\text{ cc/min.}$  で送りながら  $400\sim 600^\circ C$  で 8~9 hr 反応する。 $UF_4$  と  $COF_2$  を混ぜ、 $300\sim 400^\circ$  に加熱すると  $UF_6$  は蒸発する。 $AgF_2$ ,  $BiF_5$ ,  $CeF_4$ ,  $MnF_3$  は別の弗素化試薬である。

## Ce-Th 系 (C.A. 824 f)

1 に同じ

## 熔融塩電解による U 金属の製造 (C.A. 926 i)

G. Meister 外 1 名 ; J. Metals, 9. I.I.M.E. Trans. 209, 1445-7 (1957)

純度 99.9% の U 金属を熔融塩電解法にて製造し、その収率は 90% に達している。収率の高低は浴組成、電解温度、電極の状態、及び析出した粉末金属の洗滌操作と密接な関係にある。

## トリウム金属の電解製造用添加塩の製造 (C.A. 927 c)

Charles E. Fisher 外 1 名 ; J. Electrochem. Soc., 104 672-7 (1957)

金属 Th の経済的な製法の 1 つは NaCl 中の  $ThCl_4$  の熔融塩電解法である。こゝではその場合の添加塩の製造法を紹介している。即ち  $Th(NO_3)_4$  を  $ThCl_4$  にする場合に水溶液反応と熱分解反応を利用し、中間生成物としてアンモニア錯塩を生成させて、これより脱水を行っている。

## トリウム(III)(II)及び(I)の碘化物 (C.A. 946 e)

Geo. W. Watt 外 2 名 ; J. Am. Chem. Soc. 79 4908-10 (1957)

Th と I を  $550^\circ C$  にて 3 日間反応させて、 $ThI_4$  (I),  $ThI_3$  (II) 及び  $ThI_2$  (III)  $ThI$  (IV) と思われるものなどの混合物を得た。

この混合物を昇化法により、低級沃化物と Th の混合物を分離し、さらにこれを  $\text{HClO}_4$  で処理して低級沃化物を抽出分離する。以下、この低級沃化物について検討している。(\*)

### 蓼酸セリウム (C.A. 947 f)

A. K. Babko 外1名; *Zhur. Neorg. Khim.* 2, 808-15 (1957)

イオン強度  $\mu = 2$  なる  $\text{HNO}_3$  溶液における  $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  の溶解度を測定し、さらにその  $K_{s.p.}$  を求めて  $(3 \pm 1) \times 10^{-26}$  という値を得ている。この不安定度恒数は錯イオン  $\text{Ce C}_2\text{O}_4^+$  では  $(0.9 \pm 0.3) \times 10^{-6}$ 、 $\text{Ce}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$  では  $1.7 \times 10^{-3}$  である。 $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  は一般イオンが増加すると共にその溶解度の減少する沈澱のグループに属するものであるが、一般イオンの濃度が増加すれば、上記の錯イオンが生成し、その爲に溶解度が上昇すると云う事が確認された。

### イツトリウム、スカンジウム及び2~3の希土類の水加塩化物の熱分解 (C.A. 951 a)

Wesley W. Wendlandt; *J. Inorg. & Nuclear Chem.* 5, 118-22 (1957)

自動記録式の熱天秤を水加塩化物の熱分解の研究に應用している。 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  は  $85^\circ\text{C}$  以上で水を失い、 $\text{LaCl}_3$  は  $210 \sim 375^\circ\text{C}$  まで安定に存在し、 $\text{LaOCl}$  は  $375 \sim 680^\circ$  で生成して少くとも  $850^\circ\text{C}$  まで安定である。

その他、 $\text{CeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{PrCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NdCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ScCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  などについて同様の測定を行っている。(\*)

### 過酸化ウラン $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の熱分解 (C.A. 952 b)

James E. Boggs 外1名; *J. Am. Chem. Soc.* 79, 4258-60 (1957)

乾燥した  $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  を空气中又は  $8 \sim 30 \text{ mm}$  の水蒸気圧をもつ酸素中で  $90 \sim 95^\circ\text{C}$  に加熱すれば、 $4\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{U}_2\text{O}_7 + \text{O}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  の反応による過酸化物  $\text{U}_2\text{O}_7$  とすることができる。この反応は  $130 \sim$



95°Cで完全に進行するが、130°C以下では  $UO_4 \cdot 2H_2O$  が若干残存する。

更にこの反応の分解速度及び  $U_2O_7$  の特性、その他が報告されている。

### アセトン中におけるウラニル硝酸錯塩の生成 (C.A. 952 e)

V. M. Vdovenko, 外2名; *Zhur. Neorg. Khim.* 2, 970-4 (1957)

ウラニルイオンの錯塩の生成について、アセトン溶液中で、それにピリジン又はアニリンの硝酸塩を添加して測定された。その化合物の組成を分光分析法により測定し、安定性をも検討されている。安定性は溶媒の種類及びその有機物層中に含まれる  $H_2O$  と密接な関係があることが知られた。

また実験式で  $(C_5H_5NH)_2 \cdot UO_2(NO_3)_4 \cdot 2H_2O$  の如き組成の新しい化合物も発見している。

### 硝酸と硝酸ウラニルの水溶液及びディブチルエーテルにおける分布

(C.A. 952 f)

V. M. Vdovenko, 外2名; *Zhur. Neorg. Khim.* 2, 975-9 (1957)

$Bu_2O$  中における  $HNO_3$  の溶解度が、 $HNO_3$  の水溶液及び  $Bu_2O$  間の分布と関連して測定された。その溶解度はオキソニウム化合物の生成によって左右される。硝酸ウラニルの  $HNO_3$  水溶液及び  $Bu_2O$  間の分配は、 $HNO_3$  の濃度と関連して測定され、酸の濃度の上昇と共にエーテル相におけるトリニトロウラニルイオンの濃度が上昇することが認められた。

### ウランの有機化合物 VIII. ウラニルアルコキシド及びディチオカルバメイト (C.A. 956 e)

R. G. Thirtle, 外4名; *J. Am. Chem. Soc.* 79, 4921-2, (1957)

$EtOH$ ,  $Et_2NH$ ,  $CS_2$ ,  $KOH$ ,  $UO_2(OAc)_2 \cdot 2H_2O$  及び  $KOAc$  などより  $(Et_2 \cdot NCS_2)_2 UO_2 \cdot 4EtOH$  を合成、その他  $(R_2NCS_2)_2 UO_2 \cdot 6EtOH$

$(\text{Me}_3\text{CO})_2\text{UO}_2 \cdot 4\text{Me}_3\text{COH}$ などの合成条件を報告している。(\*)

### 希土類の分光分析 (C.A. 971 c)

J. R. Butler ; *Spectro-Chim. Acta* 7, 332-40 (1957).

9 ampの直流アークでガラスのリトロプリズムによるCeの分光分析法を述べている。(\*)

### 希土類元素の分光分析法 (C.A. 971 e)

P. M. Polyakov. 外1名 ; *Zavodskaya Lab.* 23 564-9 (1957)

Pr, Nd, Sm, Er, Y, Ybなどの吸収スペクトルについて報告している。(\*)

### 硝酸塩溶液における陰イオン交換法による多量の鉄及びアルミニウムからのウラニウムの分離 (C.A. 971 g)

Heather M. Ockenden 外1名 ; *Analyst*, 82, 592-3 (1957)

Fe(III)及びAlからのU(VI)の分離をするのに、まず試料の硝酸0.3 M溶液と1.6 Mの $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶液をつくり、この混合液を $\text{NO}_3^-$ 型のDe-Acidite FF 1.5 gを充填したコラム中に流し、次に6 mlの1.6 M  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 及び8 mlの8 M HCl溶液にて洗滌し、さらにU(VI)は25 mlの0.1 M HCl溶液にて解離する。

### トリウムとケルセチンとの発色反応とその場合の妨害イオンの分離計画 (C.A. 976 互)

Oscar Menis 外2名 ; *Anal. Chem.* 29, 1426-30 (1957)

Thをまずイオン交換樹脂Dowex 50-A2で分離し、更にThion及びThionyl trifluoroacetone処理して最後にquercetinのEtOH溶液で発色して分光分析を行っている。(\*)

### ウランの溶媒抽出 (C.A. 1001 e)

K. Glenn. Shaw 外1名 ; *Chem. Eng.* 64 No. 11, 251-6 (1957)

希少なスライム又はパルプからの $\text{U}_3\text{O}_8$ の回収についての溶媒抽出法の操作とコストについて報告している。

カルノータイト鉱の炭酸塩処理法によるウラン、バナジウムの採取における焼成の影響 (C.A. 1001 f)

J. Halpern 外 2 名; *Trans. Am. Inst. Mining Met. Petrol. Engrs.* 208, *Tech. Publ. No. 208* (in *Mining Eng.* 7, 1129-34) (1957)

カルノータイトより V, U を抽出分離する際に Ca-塩を添加して焼成前処理を行うその時の原鉱中の Ca 塩の含有量と添加 Ca 塩の量及び焼成温度が V, U の収率に及ぼす影響を報告している。(\*)

熔融したウラン共融合金の容器材質としてのニオブ-ウラン合金 (C.A. 1008 c)

G. W. Powell; *U.S. Atomic Energy Comm. NMI-1183*, 20 pp. (1957)

核燃料金属の熔融物のコアとして用いる U-Nb 合金の紹介 (\*)

粉末冶金法によるウラン及びウラン合金の製造 (C.A. 1010 g)

Herbert S. Kalish; *Trans. Am. Soc. Metals Preprint No. 63* 12 pp (1957)

粉末冶金法に適切な U 粉末の製造法を述べている。(\*)

粉末金属プレス法によるウラン及びウラン合金の 2~3 についての放射線照射の影響 (C.A. 1010 i)

J. H. Kittel 外 1 名; *U.S. Atomic Energy Comm. ANL-5664*, 42 pp. (1957)

粉末プレス法によってつくられた U 金属及び U-Mo-Nb, U-Si 合金を材料試験炉にて放射線照射した結果についての報告である。

金属粉末プレスした U では照射によりプレス方向に縮小し、ウラン水素化物をプレス熱分解した U では同方向に膨脹した。合金の場合も後者と同様の膨脹をした。(\*)

水溶液相と抽出剤との間の  $UO_2(NO_3)_2$  の分配に及ぼす塩析剤の影響について (C.A. 1733 e)

S. M. Karpacheva 外 2 名; *Zhur. Neorg. Khim.* 2, 961~9

(1957)

$UO_2(NO_3)_2$  の水溶液と抽出剤 ( $Et_2O$ ,  $Bu_2O$ ,  $BuOAc$ ) との間の分配係数を、数種の塩析剤 ( $NH_4NO_3$ ,  $NaNO_3$ ,  $Ca(NO_3)_2$ ,  $Al(NO_3)_3$ ) の存在の下で決定した。data よりして、塩析作用は、陽イオンの価の増加と共に、その作用も増加することがわかった。有機溶媒の抽出能力の順は次の如くである。  $Et_2O > BuOAc > BuOH$

### Reactor fuel として可能性のある $U$ 及び $Th$ の有機化合物の実験

(C.A. 1793 b)

Alan E. Comyns ; Atomic Energy Research Estab. (Gt. Brit.)  
SM-320, 7 pp (1957)

terphenyls の混合物中に溶解させた  $Th$ -dibenzoylmethane (I) 及び  $uranyl$ -dibenzoylmethane の研究は約  $350^\circ$  以上では、これらの化合物は不安定であることを示している。(I) の terphenyl 混合物溶液は、電子の照射下で安定である。

### $U$ -oxide の加工変化, 反応性及び焼結性について (C.A. 1793 c)

D.A. Vaughan 他3名 ; I.E.C. 49, 1699-1700 (1957)

高密度の  $UO_2$  焼結体は、reactor fuel として興味があるので、その製造を研究した。 $UO_2$  の酸素の活性度及び焼結性はお互いに関連があり、 $UO_2$  に還元される前の  $UO_3$  の処理法の影響を受ける。水和の  $UO_3$  を  $O$ -reactive  $UO_2$  に還元されたものは、高密度の焼結性を得る。

### $Th$ -232 の年代の確認 (C.A. 1801 c)

E. Picciotto 外1名 ; Nuovo cimento (10), 4, 1525-8  
(1956) (in French)

連続壊変によって測定された  $Th$ -228 の activity から年代を推定した。

$$T = 1.39 \pm 0.03 \times 10^{10} \text{ yr.}$$

比分散 :  $\pm 2\%$

## Pu, U 及び核分裂生成物の抽出分離 (C.A. 1806 g)

Glenn T. Seaborg ; U.S. 2,811,415, Oct. 29, 1957

Pu は irradiated U 及び核分裂生成物から、酸化状態における溶解度の差を利用して分離される。Irradiated U を  $\text{HNO}_3$  にとくと  $\text{Pu(IV)}$  と  $\text{U(VI)}$  を得る。この溶液から有機溶媒、例えば  $\text{Et}_2\text{O}$  で抽出すると、 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  の 90% が抽出される。相を分離した後、Pu は  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  または 1.1V 以上の大きい電位をもつ試薬で  $\text{Pu(VI)}$  に酸化する。塩析剤を加え、再抽出すると、水溶液中の核分裂生成物から Pu の 90% を抽出し得る。ether または水溶液相に計算量の還元剤を添加して、Pu を strip させる。

fluoride-insol.  $\text{Pu}^{238}$ ,  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{LiNO}_3$  及び核分裂生成物を含む水溶液 28 ml. に  $\text{Et}_2\text{O}$  を平衡に達せしめると、抽出中には、97% U, 2.5% Pu 及びく 1% 核分裂生成物が含まれている。水溶液を  $\text{Cl}_2$  で酸化し、 $\text{Et}_2\text{O}$  で再び平衡に達せしめる。この時の ether 中には 3% U, 86% Pu, 及びく 1% 核分裂生成物を含んでいる。 $\text{U(VI)}$  溶液が Pu を  $\text{Pu(VI)}$  の形で含有しているときは、塩析剤の添加なしで、定量的抽出が得られる。この時は  $\text{SO}_2$ -satd.  $\text{H}_2\text{O}$  で ether 抽出し、還元と同時に Pu を strip させる。抽出相は Pu の 90% と 1% の核分裂生成物を含んでいる。

## U から Pu の分離 (C.A. 1807 a)

Arthur C. Wahl ; U.S. 2,813,004, Nov. 12, 1957

Pu を  $\text{Pu}^{+++}$  に選択的に還元し、 $\text{PuF}_3$  として沈澱することによって、Pu は U より分離される。 $\text{HNO}_3$  中の不純な  $\text{Pu}^{4+}$ ,  $\text{Pu}^{6+}$  (0.3M) 溶液に 5.5 MHI を加える。20 分後に 3 MHF を加えて  $\text{Pu}^{+++}$  を沈澱させ、0.5M  $\text{HNO}_3$ -MHF にて洗滌する。

## 金属 Th の電解製造 (C.A. 1812 d)

B. C. Raynes, 外 3 名 ; J. Metals 9, AIME Trans. 209  
1373-80 (1957)

熔融  $\text{NaCl}$  中に  $\text{ThCl}_4$  を溶解せしめ電解することによって、粒状の金属 Th を連続的に製造出来る。無水  $\text{ThCl}_4$  の製造、拡大した規模における電解、及び得られた金属 Th の純度、機械的性質が述べられて

いる。

#### 四化の $Cm$ の確認 II $CmF_4$ (C.A. 1824 h)

L. B. Asprey 外 3 名; *J.A.C.S.* 79, 5825 (1957); cf. C.A. 49, 10782 d.

$400^\circ$  で  $CmF_3$  に F-gas を作用させて  $CmF_4$  を製造した。

X線分析の結果、*monoclinic*  $CmF_4$  の格子定数は、

$$a_0 = 12.45 \pm 0.06, b_0 = 10.45 \pm 0.05, c_0 = 8.16 \pm 0.05 (\text{\AA})$$

$$\beta = 126^\circ \pm 30' \quad \text{ion radius} = 0.88 \text{\AA}$$

#### La-acetate (C.A. 1825 b)

V. N. Maksimov, 外 2 名; *Zhur. Neorg. Khim.* 2, 997-1000 (1957)

$La(OAc)_3$  の水和物及び無水物の熱に対する安定度及び  $Ac_2O$  との反応について研究した。 $La(OAc)_3 \cdot 1.5 H_2O$  (I) を  $50 \sim 110^\circ$  で 1 水塩になる。 $110 \sim 150^\circ$  では完全に脱水される。

$\sim 300^\circ$  では  $La(OAc)_3$  は *metaacetate*  $LaO(OAc)$  (II) になる。(I) を  $Ac_2O$  と共に *boil* すると無水  $La(OAc)_3$  が得られ、これは室温では空气中で安定である。然し  $300^\circ$  に加熱されると (II) を生成する。

#### 4価のアクチノイド元素の陰イオン交換の挙動 (C.A. 1827 c)

Nobufusa Saito 外 1 名; *Bull. Chem. Soc. Japan* 30, 561-2 (1957); cf. Jenkins & Richardson, *U.S.A.E.C. C/R* 1217 (1953)

Dowex-1-X8 100~200 mesh,  $5.0 \times 5.0$  cm のカラムを用いて研究している。(\*)

#### 放射性希土類元素のイオン交換分離 (C.A. 1827 g)

B. K. Preobrazhenskii 外 2 名; *Zhur. Neorg. Khim.* 2; 1164-6 (1957); cf. C.A. 51, 7891 e

小型の K $\pi$ -2 樹脂のカラムによる希土類元素の迅速分離法が述べられている。Dowex-50-X-12 より平衡が早く成立した。Lu 及び Yb は 5 分間で分離でき、Y と Dy の分離の改良法が得られた。樹脂

粒の形は分離に大した影響がなかった。

### $UO_2SeO_3$ と $Th(SeO_3)_2$ (C.A. 1828 b)

F. I. Krylov 外1名; Zhur. Anal. Khim. 12, 451-6 (1957)

$UO_2SeO_3$ ,  $Th(SeO_3)_2$  の  $HNO_3$  及び  $H_2SO_4$  中での沈殿は狭い pH 範囲内で起る。それぞれの溶解積は、

$$\{UO_2^{++}\}\{SeO_3^{--}\} = 3.8 \times 10^{-11}$$

$$\{Th^{4+}\}\{SeO_3^{--}\}^2 = 1.35 \times 10^{-20}$$

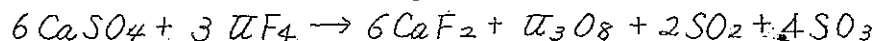
### Uの硫化物 (C.A. 1828 d)

marius Picon 外1名; Compt. rend. 241, 655-7 (1955)

Al 粉末は  $UOS$  中の O と選択的に結合する。かくして得られた  $US$  の結晶特性は Zachariassen (C.A. 44, 3327 号) の data と一致していた。 $US$  は  $2200^\circ$  に熱しても熔融しない。鉍酸にはとけるが  $AcOH$ 、アルカリ、アンモニア溶液にはとけない。空気中で48時間加熱すると  $UOS$  へかなり酸化される。

### $UF_4$ と $CaSO_4$ との反応 (C.A. 1828 号)

Mark T. Robinson; J. A. C. S. 79, 5418-19 (1957)



なる反応は  $530^\circ$  で始まり、 $730^\circ$ 、3時間で完結する。

### 熔融Uの黒鉛上での行動 (C.S. 1829 c)

E. L. Swarts; U.S.A.E.C. KAPL-1765, 23pp (1957)

熔融Uと黒鉛との反応について研究した。 $UC$  及び  $UC_2$  の生長を時間と温度を変数にして研究した。

### ウラニール塩と $NaOH$ との反応 I. ウラニール塩溶液と $NaOH$ 溶液との電位差滴定 (C.A. 1830 号)

B. P. Nokol'skiĭ 外2名; Zhur. Nedrg. Khim. 2, 1194-200 (1957)

Uranyl 塩と  $NaOH$  との電位差滴定を行った。反応は異なる  $Na$  の量を含むする2つの顕著な uranates の生成を見た。r. temp. にお

いて平衡に達するには、濃度に左右されるが、長期間（数日～1年）を要する。沈澱物の正確な組成は求められていない。

### 低U含有鉍石の処理 (C.A. 1875 d)

Robert Sartorius ; *Énergie nucléaire* 1, 3~10 (1957)

U鉍石の処理法及びUの濃縮についての総論。経済的観点を強調しつつ、種々の工程について説明を行っている。

### 金属Uの製造の改良法 (C.A. 1886 a)

A. Cacciari 外3名 ; *Energia Nucleare (Milan)* 4, 222-30 (1957) (in English)

$UO_2(NO_3)_2$  を  $UO_2SO_4$  または  $UO_2Cl_2$  に変える方法を、陰、陽イオン交換反応を用いて研究した。Amberlite IR-120 についてカラムの長さ、流速、流出量、容離時間、及び容離液の濃度等の関係を求め anion resin (Amberlite IRA-400, IRA-410) についても同様の実験を行った。plant design の観点より、これらの方法の長短を論じている。

### HCl 及び acetone による鉍石よりUの回収 (C.A. 1908 g)

Robert B. Kimball 外1名 ; *U.S.* 2,800,387, July 23, 1957

原鉍を  $H_2SO_4$  分解し、slurry を作るに十分な HCl を加え、U を塩化物に変える。鉍石中の 0.4~0.6% の  $CaCO_3$  は  $CaCl_2$  となり、膠着に便で、acetone による抽出が有効となる。従って  $CaCO_3$  を含まぬ鉍石には適量の  $CaCl_2$  を添加する。抽した acetone の相から U, Fe, V を沈澱させるのに  $NH_3$  を用いる。

沈澱は  $H_2SO_4$  にとかし、 $NH_4OH$  の添加によって、 $Fe(VO_3)_3$  を沈澱させる。更に  $NH_4OH$  を加え、pH=26 にすると、V を含まぬ U が得られる。この中には、規格限界以下の V の量しか含有されていない。

### Uの精製 (C.A. 1909 b)

John R. Ruhoff 外1名 ; *U.S.* 2,815,001, Nov. 12, 1957.

$UO_2(NO_3)_2$  を  $Et_2O$  で抽出し、1~2% の不純物を含む U の精製



を行っている。

### U の精製 (C.A. 1909 c)

Charles E. Winters ; U.S. 2,813,002, Nov. 12, 1957

U の精製を行うのに、 $UO_2(NO_3)_2$  の  $Et_2O$  による抽出を行うが、 $UO_2(NO_3)_2$  の  $Et_2O$  溶液を作るのに、熔融  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  を  $UO_2(NO_3)_2$  の中に溶解させてつくっている。(\*)

### U (C.A. 1909 d)

Archie E. Ruehle 外 1 名 ; U.S. 2,813,018, Nov. 12, 1957

オートクレーブ中で  $UF_4$  を Mg で還元して U を製造した。Mg 粉末を  $UO_3$  で宮んで、反応が早く起り過ぎないようにした。ポンプは  $MgF_2$  slag でライニングした。 $UF_4$  170, Mg 27,  $UO_3$  1.5 lb. 仕込み、 $665^\circ$  で点火した。生成 U の収量は 98% であった。

### Fe 及び Al 塩の相当量を含む酸性 U 溶液から U の抽出について (C.A. 2352g)

Aktiebolaget Atomenergi ; Swed. 160,052, Aug. 20, 1957

$Fe^{+++}$  を含む U 溶液を、Fe, Al, or Zn のケツフ、粉末または粒によつて、または  $N_2H_4$  によるか電解によつて、U(VI) を U(IV) に還元し、 $PO_4$  で沈澱させる。(\*)

### U-Zr 系の金属間拡散現象 (C.A. 2489 b)

Z. Y. Adda 外 2 名 ; Rev. met. 54, 597-610 (1957)

$600^\circ \sim 1075^\circ$  の間の拡散係数が X 線 micro fluorescence, micro-hardness tester 金相学的及び自詔放射線図法等の方法で決定された。拡散層中の孔の生成は Kirkendall 効果の存在を暗示している。

### ウラニウム酸化物からウラニウムの電解生成 (C.A. 2611 a)

I. L. W. Neidrach 外 1 名 ; U.S. Atomic Energy Comm. KAPL-1761, 54 pp (1957)

予備実験の結果は、 $MgF_2$ ,  $BaF_2$  及び  $UF_4$  を含む電解浴を用い、U の融点以上の温度で連続法により U oxides から U の電解還元が可能であるということを示している。

### 熔融塩電解による凝集形状金属トリウム<sup>232</sup>の製法 (C.A. 2611 b)

Stefan Minc 外2名; *Roczniki Chem.* 31, 741-2 (1957)  
(English summary)

$\text{ThF}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$  及び  $\text{CaCl}_2$  又は  $\text{ThF}_4$ ,  $\text{ZnF}_2$  及び  $\text{CaF}_2$  の混合物はアルゴン気中  $1000-1200^\circ$  電流密度  $300-800 \text{ A/cm}^2$  で電解された。Mo 陰極に最初生成した金属 Ca は残りの塩を還元して Th-Zn 合金をつくった。Zn はこれらの条件下に蒸発した。Zn の痕跡及び他の汚れを含む 94.4% Th が得られた。

### 熔融塩電解槽の低温模型中の泡攪拌 (C.A. 2611 c)

R. E. Coffman 外1名; *U. S. Atomic Comm.* KAPL-1762, 23pp. (1957)

U 電解製法の KAPL 法では酸化物から U をうる時、熔融電解質中での酸化物の急速沈降が操作上の問題となっている。陽極発生ガスで浴を攪拌して沈降の問題を解決する可能性を考察し、その効率に及ぼす因子の影響を論じた。実験は模型を用いて行った。(\*)

### 希土類及びトリウム<sup>232</sup>の活量研究に硝酸カルシウム-水塩の利用 (C.A. 2627 h)

B. C. Purkayastha 外1名; *J. Indian Chem. Soc.* 34 427-33 (1957)

$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (I) は希土類及び  $\text{UX}_1$  を定量的に運び殆ど完全な回収率で熟成した硝酸ウラニル (II) から Carrier-free の  $\text{UX}_1$  を製造するのに用いられて来た。

改良した実験条件で実験し、U, Th, Zn, Be 及び Al から希土類の分離をみた。(\*)

### 乾式法による或る種希土類元素の分離

—サマリウム及びユーロピウムへの応用 (C.A. 2631 i)

Jean Claude Achard; *Compt. rend.* 245, 1064-6. (1957)

サマリウム、ユーロピウム及びイットリビウム含有の粗混合物を黒鉛板三板を有する蒸溜塔中で  $1600^\circ$  に C と共に加熱処理することによ

リ、サマリウムとユーロピウムは他の希土類元素から分離される。

サマリウムとユーロピウムの精製及び *monoxide* 及び金属の製法はイッテルビウムに関する前報告 (*compt. rend.*, 244, 3059-62) の方法に類似である。

### モナズ石からのトリウムの回収 (C.A. 3652 a)

R. W. Blundell ; *Brit.* 783,628 Sept. 25, 1957

100 parts のモナズ石が 200 parts の硫酸で 200°C で 4.5 時間浸出する。20°C に冷却し水を加え濾過する。45°C に熱し 62 part の 0.880 N  $\text{NH}_4\text{OH}$  を加え、4 時間攪拌する。R.E の複塩を除去、次に硝酸トリウムを沈澱せしめる。(\*)

### モナズ石の処理 (C.A. 3652 d)

G. D. Calkins ; *U.S.* 2,811,411, Oct. 29, 1957

微粉にしたモナズ粉鉍 (100% 200 mesh, 95-8% - 325 mesh) を、2~5 倍量の  $\text{NaOH}$  溶液 (30~70%) で 3 時間処理し、 $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  を除去し、R.E. Th. U をケーキ中に残す。濾液は蒸発濃縮して (23 N  $\text{NaOH}$ ) 磷酸分を、 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  で晶出せしめ、 $\text{NaOH}$  分を再循環する。

### 溶融塩電解によるトリウムの製造 (C.A. 3563 c)

M. V. Smirnov 外 1 名 ; *Atomic Energy Research Establ.*

*Lib/Trans* 766 12 pp. (1957)

none

### 溶融塩からの Th の電解製造 (C.A. 3563 c)

L. Abraham 外 2 名 ; *J. Electrochem. Soc.* 104, 724-6 (1957)

塩化トリウムの浴から高純度トリウムが製造せられた。凝固浴法の電解浴によるもので塩浴は浴中に挿入せられた黒鉛抵抗で加熱せられる。その純度、電流効率等は外熱のものと充分比較されうる。

### 液体弗化ウラニウム<sup>235</sup>の蒸気圧表 (C.A. 4274 e)

A. A. Brookes 外1名; U. S. Atomic Energy Comm. K-722, Addendum 1, 7, (1957)

UF<sub>6</sub>およびその誘導体の蒸気圧を温度 °C と °F に対して 64~226° の範囲について計算し、 $1/T \cdot K$  において、6次の order まで出し、 $\ln P$  の標準偏差  $\pm 0.0005$  に data が再現する。

### トリウムとプロタクチニウム<sup>233</sup>の蒸気圧の概算 (C.A. 4277 h)

E. W. Murbach; U. S. Atomic Energy Comm. NAASR-1988 13 pp (1957)

Th, Pa の蒸気圧を、(1) U-Th, Pa-Th の理想液、(2) 溶融された試料の最表面と蒸発性を完全として、(3) U に対する温度-蒸気圧資料から決定するなど仮定して概算した。Th  $4.2 \times 10^{-6}$  atm, Pa  $5.1 \times 10^{-5}$  atm (2200°K) を求めた。

### tributyl phosphate によるウラニウム抽出の機構 (C.A. 4373 b)

H. T. Hahn; J. Am. Chem. Soc. 77, 4625-9 (1957)

UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の濃厚水溶液に対して、自己拡散係数  $D$  を U<sup>233</sup> トレーサーとして用い、Capillary-cell によって測定した。

Bu<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> と Amsco 125-90 W 混合物中の UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> に対しても測定した。Amsco 125-90 W 中に 30% Bu<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> を含む混合物中に 0.44M UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の  $D$  は、H<sub>2</sub>O 中に 1M UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の  $D$  および Amsco 125-90 W に 30% Bu<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 混合物中の Bu<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> の  $D$  よりも小さい。

有機物層中の UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の拡散あるいは内部障害によって抽出は制限され、Amsco 125-90 W 中の 30% Bu<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> と H<sub>2</sub>O 中の 1.03M UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の系における静置の障害による抽出率は photometrically によって測定した。

抽出の process は初め拡散と伝達により、後には妨害物による反応エネルギーの分散から起る。

人工の内部障害による抽出の減退は水相に界面剤、Sorbitan mono-*leate* の 100 p.p.m. の添加により回復される。

Amsco 125-90 W 中に UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Bu<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> complex の拡散活性化

エネルギーは 5.68 Kcal/mole である。

### 三価のウラニウムの Oxychloride (C.A. 4373 e)

S. A. Shchukarev. 外1名; Zhur. Neorg. Khim. 2, 2304-6 (1957)

新しいウラニウムの Oxychloride について述べ、5個の oxychloride が出来る。即ち、 $UOCl$ ,  $UO_2Cl_2$ ,  $UOCl_4$ ,  $UOCl_3$  と  $UOCl_2$ 。

$UOCl$  の暗赤色透明結晶は  $1000^\circ$  で  $10^{-4} \sim 10^{-5} mm$  の真空下で  $UO_2$  に  $UCl_3$  を接触させて蒸溜すると少量生成する。

$UOCl$  は水  $EtOH$ ,  $Me_2CO$ ,  $CCl_4$  に不溶で、安定である。室温で希  $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $H$  気流中で分解する。

$UOCl$  の結晶は tetragonal で  $a = 400$ ,  $c = 6.85 A$  である。

### P-Cresotic acid - 微量のウラニウム検出試薬 (C.A. 4390 h)

B. R. Sant 外1名; Naturwissenschaften 44, 536. (1957)

(in English)

80%  $EtOH$  中に 2-hydroxy-3-methylbenzoic (P-cresotic) acid の 2% 溶液で湿した紙の上へ  $U$  の液の drop をおとすと、赤色を呈して存在を示す。

感度は  $1\mu g$  で、 $1:2000$  に相当する。その感度は free acid,  $Fe(III)$ ,  $Ce(IV)$ ,  $Th$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $C_2O_4^{2-}$ ,  $WO_4^{2-}$ ,  $Cu$ ,  $Co$ ,  $Ni$ ,  $SO_4^{2-}$  にさまたげられない。

### 過酸化ウラニウムの過マンガン酸法によるウラニウムの定量 (C.A. 4408 c)

Jiri Alexa; Chem. listy 51, 2254-8 (1957)

$HNO_3$  弱酸性液 (pH 2-3.5) から過剰の 30%  $H_2O_2$  を加えて、沈殿する  $UO_4 \cdot 2H_2O$  中の過酸化物 group の定量法である。

ppt は遠心分離機により分離し  $HNO_3$  で pH 2-3 に調節された 3%  $NH_4NO_3$  で洗浄し、ppt は希  $H_2SO_4$  (1:2) に溶解し、遊離した  $H_2O_2$  を 0.05N  $KMnO_4$  で滴定する。濃度は、 $1.5 g U/l$  error は  $\pm 1.5 \sim 3\%$  で、 $Sb^{+++}$ ,  $Fe^{+++}$ ,  $Co^{++}$ ,  $Cr^{+++}$ ,  $Th^{+4}$ ,  $F^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $Fe(CN)_6^{3-}$ ,  $Fe(CN)_6^{4-}$  が妨害する。これらの除去は、 $H_2O_2$  の添加により  $Na_2U_2O_7$  の分別

結晶によって分離される。

### トリウム冶金 (C.A. 4434 e)

H. A. Wilhelm 外3名; U. S. Atomic Energy Comm. TID-5222, 186-218 (1951)

Th の製造法、精製法、物理的性質、合金などについての review.

### 酸化ウラン核燃料の Extrusion (C.A. 5149 g)

D. R. Stenquist 外1名; U. S. Atomic Energy Comm. HW-51747, 11 pp (1957)

UO<sub>2</sub> の粉末は Extrusion 法によって高密度に成型することができる。核燃料棒が窯業級の UO<sub>2</sub> 或いはボール・ミルで粉碎した UO<sub>2</sub> から Extrud される。

1~2.5% の Carbopol 934 を粘着剤として加える。UO<sub>2</sub> と Carbopol との混合物をグリセロール液で練り、6,500~11,000 lb/□ の下で室温で extrud した。それを室温で乾燥後、1,750°C で H 気中で8時間焼結した棒は理論密度の90%以上に達した。長い棒が要求される時はこの方法による方が冷時圧縮法のものよりよい製品を得る。

### bulk な二酸化ウランに対する照射の影響 (C.A. 5149 i)

J. D. Eichenberg, 外4名; U. S. Atomic Energy Comm. WAPD-183, 193 pp (1957)

高圧水炉 (PWR) で核燃料として bulk UO<sub>2</sub> を使用することを有効ならしめるに必要な照射の実験について述べられている。bulk な UO<sub>2</sub> 燃料の錠剤を Zircaloy-2 の筒に入れたものより成立っている燃料要素 (Fuel element) の能力 (performance) を burnup levels ( ) において 25,000 MWD/T. 位迄測定した。この際燃料要素には欠点のないものと、方々へ燃料要素内へ steam を入れて作った如き欠点をばらまいてあるもの両者を用いた。これらの要素をしっかりと連絡した構造のもの拳動を試験した。揮発性で凝集し難い、分裂ガス、Xe と Kr は UO<sub>2</sub> 中へ拡散によって移動してゆく。その外表面への進出は、拡散の路と、お互いに連絡のある気孔により、従って核燃料の密度 (d) に対して鋭敏である。burnup levels (

)が低い場合にはX線分析からも判明する如く弗化物構造の酸化ウランには認め得る程の構造変化は起らない。斜方晶形構造の高温型? (higher) 酸化ウランの回析の peak は同じ burn up (

) の后には殆んど完全に消滅した。試験した最高の burn up (

) においても  $UO_2$  の密度、鉱物学的構造、熱的な破壊に対する抵抗性や熱伝導性の認め得る変化は起らなかった。

構造変化に対する観察に基いて Zircaloy-2 の殻に入った酸化ウランの熱的な能力は、酸化物と殻の間の始めの組合せの時の Clearance と円筒内の気体雰囲気 (He 又は水蒸気) の本質に対して鋭敏であることを示した。熱的な能力は酸化物の熱的性質と関係せしめることは出来なかった。この如き核燃料要素は高密度酸化物で作られたならば power cycling ( ) による破損に強い、又 "Water logging" ( ) による破損にも強い。高密度を有する適当に作られた  $UO_2$  の錠剤は機械的磨耗、即ち冷却体 (coolant) の中へ固体の酸化物粒子を与えること (遊離する) に対して強い抵抗性を有している。

核分裂生成物が殻の中の欠陥を通過して高温の水の系へ入って来ることは "escape coeff" ( ) を用いてもっとうまく表現出来る。これは単位時間に逃げる燃料中に存在する各 Nuclide の部分の量で定義されるものである。欠陥のある棒から recoil ( ) 又は拡散で逃げ出す多くの同位元素は、系の極端なよごれを来たさないものである。一方容器壁に強く吸収されて系の強い汚れの原因となる nuclide ( ) の "escape coeff" ( ) は非常に小さい。核燃料要素の集合を neutron flux ( ) をひどく対称からずらせる、即ち燃料要素の温度の対称性を与えず、極端に燃料を破壊させる条件で試験を行ってみても、構造上のそりどが、始め欠陥のあった処の近傍の燃料要素の連続的な破壊は起らなかった。

### 不消耗電極電弧溶融による U-Th 合金の不純物除去 (C.A. 5/50 g)

E.W. Murbach & A.G. Buyers; U.S. Atomic Energy Comm. NAA-SR-1987; 14 pp (1957)

電弧溶融は 0.5 気圧の He 中で行われる。研究した不純物は Ce, 希土類, Cs, Sr, Te, Zr, Pa, Ru 及び Nb. 部分的に除去されたもの

は、Ce (25-95%), 希土類 (52-94%), Te (20-96%), Pa (4-49%)。Sr と Cs は 1650~2000°K の温度範囲で殆んど完全に取除かれる。Zr, Ru, Nb は除去されぬ。CaF<sub>2</sub> が共存すると (dressing agent として) 希土類の除去は早められるが, Sr, と Cs の除去は減少する。

#### 四弗化プルトニウム (C.A. 5768 c)

Roy E. Heath 外 1 名; U.S. 2,815,266. Dec. 3, 1957

PuF<sub>3</sub> を酸素の存在で HF と接触させて PuF<sub>4</sub> を製造することが出来る。PuF<sub>3</sub> の試料をニッケル反応器の中の白金ボートの中に置き、550°C で 2 時間 HF 80%, O<sub>2</sub> 20%, のガス混合物で処理した。反応生成物は X 線分析の結果 PuF<sub>4</sub> である事を確認した。

#### トリユーム化合物 (C.A. 5768 g)

John M. Fletcher 外 1 名; Brit. 783,195. Sept. 18, 1957

Monazite sand の泥状物を濃硝酸で処理して 3~4N HNO<sub>3</sub> と 250 g Th/l の Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> の液を製する。液は 30 分間煮沸した後磷酸塩を除くために 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> で処理し、再び煮沸して過剰の過酸化水素を追い出す。処理液は xylene 中の 30% tributyl phosphate で処理して、99.75% の Th を残す。希元素の decontamination factor は次の如くである。

Eu > 5000, Ce 9000, La 9000, Nd 11,000

#### 六弗化ウラニウム及びプルトニウム (C.A. 5769 a)

Charles J. Mandelberg 外 2 名; Brit. 782,982. Sept. 18, 1957

UF<sub>6</sub> 又は PuF<sub>6</sub> は金属酸化物又は PuF<sub>3</sub> に 550~650°C で弗素を作用させることにより製造される。六弗化物は露生ガスを -50° に冷却すれば凝縮する。

#### ウラニウム化合物の回収 (C.A. 5769 c)

Robert H. Pairier; U.S. 2,811,412. Oct. 29, 1957

Polyquaternary ammonium chloride 樹脂の様な強塩基性樹



脂にUを吸着させ、それを炭酸アンモンで洗い取る。洗った樹脂は何等処理をせずに再使用出来る。洗液からは煮沸によってUを沈澱させることが出来る。

### ウラニウム・ハロゲン化物 (C.A. 5769 d)

Egar V. Murphree ; U. S. 2,811, 414, Oct. 29, 1957

酸化物からウラニウム、ハロゲン化物の製法を述べている。乾燥した微粉  $UO_2$  を流動状態に保ちつゝ HF 含有ガスを作用させ  $UO_2$  を  $UF_4$  に変じ、后者を反応帯から取り出し HF 含有ガスと接触させて  $UF_6$  にする。

### ウラン酸(V) リチウム及びナトリウム (C.A. 5184 e)

W. Rüdorff 外1名 ; Z. anorg. u. allgem. Chem. 292, 193-6 (1957)

$UO_2$  と  $M_2CO_3$  を酸素中で  $800^\circ$  に加熱して製造する。黄赤色の化合物  $M_2UO_4$  の比重は、Li塩では、 $6.61 \pm 0.02$  Na塩： $5.06 \pm 0.02$ 、K塩  $4.98 \pm 0.03$  g/cc である。これらは加水分解により、 $M_2U_2O_7$  となり、又稀酸に溶解する。HOAc に対する溶解度は、分子量と共に減少する。

真空中で、Li及びNa塩は、 $750^\circ$  まで安定である。 $1000^\circ$  では褐色となり、 $UO_2$  と  $M_2UO_4$  の不均一混合物を生ずる。同様の混合物は水素中では  $350-600^\circ$  で生ずる。X線分析によれば、U(V) を含む中間体によると見られる線が現われる。

真空中  $650-750^\circ$  で、 $UO_2$  と  $Li_2UO_4$  或いは  $UO_2$  と  $Na_2UO_4$  とから暗紫色の  $LiUO_3$  或いは褐紫色の  $NaUO_3$  が生ずる。

$K_2UO_3$  では生成しない。 $LiUO_3$  の比重は、 $21.5^\circ$  で  $8.26 \pm 0.03$  g/cc. Na塩は  $7.02 \pm 0.03$  g/cc である。

これらの化合物の水及び酸に対する安定性は U(VI)塩よりも優れている。X線及び顕微鏡観察によれば、これらの化合物は斜方晶形、或いは単斜晶形を示す。

$NaUO_3$  は、歪みのある、灰ケタン石結晶様の格子を持つ。

## レニウム(IV)の酸化物二種 (C.A. 5185 f)

Wm. Freundlich 外1名; *Compt. rend.* 245, 1809-10 (1957)

$\text{NH}_4\text{ReO}_4$ の熱分解により、2種類の結晶が得られた。組成は夫々  $\text{ReO}_{2.1}$  及び  $\text{ReO}_2$  である。

$\text{ReO}_{2.1}$ は  $600^\circ$  附近においては  $\text{ReO}_2$  変化し、これは不可逆である。

$\text{ReO}_2$  は  $\text{ReO}_3$  を加熱することによって得られ、又  $\text{Re}_2\text{O}_7$  蒸気を  $\text{Re}$  上に通すことにより、酸素の有無に拘らず得られる。

## プルトニウムの小規模な製造及び冶金 (C.A. 5238 b)

S. Fried 外3名; *J. Inorg. & Nuclear Chem.* 5, 182-9 (1958)

1943-1944年 "Metallurgical Laboratory" で行われた、Pu 金属のマイクロ-化学及び冶金学的性質に対する歴史的な研究及びPu 製造を行った先駆者達についてのべてある。1943.11月針の先にのせた  $\text{PuO}_2$  ルツボで35%の  $\text{PuF}_4$  が真空中で  $1400^\circ$  に加熱され、Ba によって還元されて初めてのPu 金属が作られた。これは3%の銀色の球で比重は16であった。 $210^\circ$  で  $\text{H}_2$  中でPu は黒色粉末状の  $\text{PuH}_3$  になった。二重ルツボ法 (double-crucible method) が、又Puの塊状物の最初の製造に用いられた。そして  $\text{Np}$ ,  $\text{Am}$ ,  $\text{Cm}$  の初めての製造にも用いられたが、これについても述べられている。これは一般に *inner transition* 系の金属の製造に用いることが出来る。 $\text{BeO}-6\text{MHNO}_3$  のペーストをステンレススチール製の円筒で成型し、 $1000^\circ$  で焼いてから正確に仕上げて再加熱して気体をおい出す。 $\text{ThO}_2$ -坩堝の時には  $\text{ThO}_2-\text{Th}(\text{NO}_3)_4-\text{H}_2\text{O}$  ペーストが用いられる。二重螺旋の  $\text{BeO}$  炉は遮断炉 (shielded furnace) で取って代られた。

$\text{PuF}_4$  は空気乾燥した  $\text{Pu}(\text{OH})_4$  から製造した  $\text{PuO}_2$  と  $\text{HF}$  とから  $600^\circ$  で作られた。 $\text{PuF}_3$  は  $\text{AmF}_3$  と同じように (C.A. 45, 8825 g) して作られた。還元法と得られた結果がのべられている。 $\text{PuF}_4$  をBaで還元する時は  $1150^\circ$  で最もよく行われる。 $\text{PuCl}_3$  を、Li, Na, K, Ba 及びCaで還元する時は比較的小さいPu粒子を与える。

$\text{PuBr}_3$  はCaによってうまく還元される。 $\text{PuOCl}$  をKで還元し

たら  $PuO$  で止る。1200°で  $PuO_2$  は  $Na$  , 又は  $Mg$  によつては還元されぬ。  $Ca$  と  $Li$  の蒸気では  $Pu_2O_3$  迄しか還元せぬ。  $BeO$  は  $La_2O_3$  ,  $Ta$  ,  $TaN$  ,  $CaO$  ,  $ThO_2$  又は黒鉛よりもすぐれた坩堝材料である。

硫化物耐火物のうちで  $ThCeS_2$  及び  $Th_{0.32}Ce_{0.65}S$  が  $BaS_{0.98}$  ,  $ThS_{1.77}$  ,  $ThS_{0.97}$  ,  $ThS_{1.50}$  ,  $ThS_{1.00}$  又は  $ThUS_2$  よりもよい内部坩堝材質である。  $ThO_2$  坩堝中で  $Ba$  又は  $Mg$  で還元すると、比重約 15.4 の  $Pu$  が出来る。  $BeO$  ルツボ還元法で作った  $Pu$  の比重は、17.2 ~ 21.0。 *Microdilatometry* (微小膨脹測定法?) と X 線から  $Pu$  に異方性のあることが判つた。

### セラミック燃料用の二酸化ウランの製造 (C.A. 5762 b)

L. C. Watson ; *Chalk River Project No. 515*, 27pp (1957)

核反応装置用燃料の成型と焼結に適する  $UO_2$  粉末をうまく作るに必要な条件について研究した。適当な  $UO_2$  は硝酸ウラニール溶液から  $NH_4OH$  又は  $NH_3$  を用いて、連続的又は不連続的 (*Batch process*) に  $NH_4$ -*diuranate* を沈澱せしめ、これを  $H_2$  で還元することによって得られる。さらにこのようにして得られた  $UO_2$  の焼結性は還元条件には余り鋭感ではなくて、 $NH_4$ -*diuranate* (I) の製造法による処が大である。不連続操作で (I) を作る時には、 $U$  の濃度が少い時 (100-150 g/l)  $NH_4OH$  con. の大である時 (13N)  $NH_4OH$  の過剰 (最後に pH 9) 及び高温にしたら好都合である。即ち粒子が小さくなり、焼結比重の大きい最終製品が得られる。  $NH_4OH$  又は  $NH_3$  による連続操作を用いる場合には条件はそれほど厳重でなくてもよいが、焼結段階における加熱速度はゆっくりと致すべきである。100%/hr : これに対して  $NH_4OH$  で沈澱させた (I) では 400%/hr でよい。

$H_2$  による還元は 900° で 1 時間で終了する。

(170-mesh 或いはそれ以下の細かさの)  $UO_2$  粉末は、40,000 lb per sq. in. で冷間プレスされる。結合剤は 2% パラフィンロー (*Wax*) である。 *Wax* を蒸溜で除去した後、 $UO_2$  は  $H_2$  気流中で 1600° にせられて 1 時間焼結せしめられる。

## 10. ハロゲン

珪素と四ハロゲン化珪素との反応 (C.A. 146 e)

(8) にあり

4弗化ウランの製造 (C.A. 147 五)

(9) にあり

ハロゲン化硼素 (C.A. 672 C)

*John H. Wood ; U.S. 2,805,130*

ハロゲン化Bを  $B_2O_3$  とハロゲン化Na, K, 又はNi を35-1:1の割合で混ぜ800-1000°に加熱してつくる。このように  $B_2O_3$  7.29g とLiF 2.71g を900°Cで加熱すると  $BF_3$  として54%得られる。

弗化物のアルカリとチタンの複塩 (C.A. 671 d)

*Eugene Wainer ; U.S. 2,812,236-7 Nov. 5, 1957*

*Brit. 720,655 参照*

6弗化ウラン (C.A. 673 b)

(9) にあり

ハロゲン及びハロゲン間化合物の化学 (C.A. 954 e)

*Ralph H. Rygg ; Univ. microfilms (Ann Arbor, Mich.) Publ. No. 22101, 164 pp. ; Dissertation Abstr. 17, 1883-4 (1957)*

*none*

ハロゲン及び重ハロゲン化合物 (C.A. 954 f)

*William A. Deskin ; Univ. microfilms (Ann Arbor, Mich.)*

*Publ. No. 22076, 92 pp ; Dissertation Abstr. 17, 1893. (1957)*

none.

### 紫の HF (C.A. 1818 g)

F. Seel 外1名; *Angew. Chem.* 69 135 (1957); cf. C.A. 50, 16504c

$\text{NO}_2$  と過剰の  $\text{NO}$  を HF 中に通ずると、 $\text{NO}^+$  と  $\text{NO}$  の反応により生ずる  $\text{N}_2\text{O}_2^+$  生成の為に紫色を呈する。HF 中の  $\text{KNO}_2$  及び  $\text{NOF}$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$  溶液は  $\text{NO}$  のために紫色を与える。また HF と  $\text{SO}_2$  の混合中の *nitrites* によっても着色する。同じような影響で、青い硫酸は時々鉛室法の工程において見られる。

### 廃棄ガスより $\text{Cl}_2$ の回収及びその利用 (C.A. 2350 d)

Takashi Nagai 外1名; *Denki Kagaku* 25, 110~14 (1957)

$\text{HClO}_2$  製造工程における廃ガス中に含まれている  $\text{Cl}_2$  の利用のためこれの回収を試みた。5%  $\text{Cl}_2$  + 95% air の混合ガスを  $\text{NaCl}$  溶液で吸収させると、溶液の pH は少し低くなる。この溶液は  $\text{NaClO}_3$  の電解製造に使用し得る。

### 微量弗素の定量 (C.A. 3593 f)

J. Laszlovzky; *Magyar Ke'm Folyóirat* 60, 209-12 (1954)

5mg 以下の F の定量に際し、F を  $\text{PbCl}_2$  で沈澱し、 $\text{PbClF}$  中の Pb を *Complexon III* で滴定することにより、容量的に定量出来る(\*)。

## II. 耐火物, 硝子, slag

### ガラスの原子鎖 (atomic chains) と微細構造 (C.A. 823 i)

V. V. Jarasov; *Kristallografiya*, 2, 489-96 (1957)

単純ガラス及び造硝物質の構造を鎖状構造及び平板構造の低温における比熱に関する Tarasov 説によって考察している。

### Na, K 及び Li-phosphate glass の組成 (C.A. 1750 a)

A. E. R. Westman 外 1 名; *J. Am. Ceram. Soc.* 40, 293~9 (1957)

長鎖 phosphate glass の研究は、メタ磷酸の組成によって、環状磷酸塩の存在を示している。溶体中の配列は、鎖の長さによる化学的性質の変化によって置換されるものと信ぜられる。

### Nd-silicate の異常型 (C.A. 1825 g)

R. C. Vickery 外 1 名; *Research (London)* 10, 371-2 (1957)

粉末ガラスに希土酸化物を混合して、 $Nd_2O_3$  ガラスを作った。その粉末ガラスの大体の組成は、 $SiO_2$  56.9,  $PbO$  26.9,  $K$  1.52,  $Na$  0.85,  $Al_2O_3$  1.22,  $CaO$  0.90,  $Cu$  0.13,  $B_2O_3$  0.86,  $Al_2O_3$  0.08,  $Fe_2O_3$  0.026% であった。2つの例において、1%  $Nd_2O_3$  の量をそれぞれガラスに投入、充分混合しないで、又、充分に溶融させないで結合させた。得られたガラスは  $Nd_2O_3$  の未溶解残渣を含有し、これは針状結晶の発達の際としての役割を示した。これらの結晶は、微量分析の結果  $Nd$  と  $Si$  のみを含むことがわかり、温  $HF$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $HNO_3$  及び濃アルカリに侵されない。

### 溶融金属とスラグ間の exchange current (C.A. 5240 i)

Yu. P. Nikitin 外 1 名; *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.* 116, 63-5 (1957), 参照 *ibid.* 111, 1956, 133

1480°~1560° 向の交流電伝度と容量を測定するための  $MgO$  坩堝製装置について述べてある。(交流場の振動数 50~17,000 cycle/sec) ルツボ中へは円筒形の穴があいていて、これが graphite 又は  $W$  電極の通路となっている。金属融液とスラグ融液の一定接触条件について述べられている。系の容量は周波数に事実上無関係であった。このことは接触電位を決定するイオンの濃度が低いことを示している。Fe-融液 (4.3% C を含む) 1.54%  $FeO$  を含む  $B_2O_3$  melt との間の接触到

よる容量は、例えば  $4.6 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  であり、電流は  $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$  であつた。然して例えば Na-スラグ ( $\text{B}_2\text{O}_3$  59.46%,  $\text{Na}_2\text{O}$  39.3%,  $\text{FeO}$  1.24%) を用いたら、接触部に二重層を生じ、容量は  $15.3 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  となり、exchange current は  $120 \text{ mA}/\text{cm}^2$  となる。反応抵抗  $R_p = RT/nF \cdot 1/i_0$  は  $\text{FeO}$  の濃度のみによって決り、スラグ中の  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  又は  $\text{CaO}$  が種々の割合で存在することは effect しない。次の実験はフェロシリコン (44.9%  $\text{Si}$ ) / オークのスラグ ( $50 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ), Fe-P (19.8% P) / 磷酸カルシウムスラグ融液 ( $\text{CaO}$  28.4%,  $\text{P}_2\text{O}_5$  65%) ( $260 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ) について行った。

異常に大きい電流が ( $880 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ) Fe/FeO 28%,  $\text{CaO}$  13%  $\text{SiO}_2$  35%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  24% スラグにおいて見られた。アルミノ珪酸石灰スラグで 1.72%  $\text{FeO}$  と 2.25%  $\text{CaS}$  を含むものと接触せしめた際に金属融液に S を加えたら (C 4.2%,  $\text{SO}$  13% の如し) より高い (電流) 密度が得られた ( $i = 145 \text{ mA}$ )。Mn-C 又は Mn-Si 合金と接触する時にも亦電解質スラグ中の  $\text{MnO}$  の濃度が電流密度を決定した。36%  $\text{MnO}$  のスラグが  $1100 \text{ mA}/\text{cm}^2$  の密度を与えた。

$R^{++} \rightleftharpoons R^{+++}$  型の電荷交換が (溶液中の) 接触物のイオンの早い電子交換にとって極めて重要である。さらに交換電流 (exchange current) とスラグの表面張力 ( $\sigma_n$ ) と金属相との接触部の界面張力 ( $\sigma_u$ ) との間にも一定の規則的な関係があつた。

Fe の C, Si, P 合金及び Mn の C 及び Si との合金に対しては、この函数関係は直線的であつた。

## 12. その他

溶融塩電解による Cr の六方結晶の製造 (C.A. 34 e)

R. S. Dean 外 1 名; *Nature* 180, 435 (1937)

Cr 鍍金板に時々見られる六方構造を X-線で検討した。彼等は六方形の均等軸形の仮晶をつくる。

## 固体電池 (C.A. 127 f)

Burton F Wagner; Proc. Electronic Components Symposium 8th Chicago 1957 1113-16

このバッテリーは94Vの起電力を有し  $C + CuBr_2/AgBr/Ag$  の127の何々の槽からなっている。電極及び電解質は全て固体である。

Agの基板がAgBrの小球と密に接触しており、その小球はC-CuBr<sub>2</sub>と接触して、バッテリーの各々の槽を形成している。端子電極はTaの平板である。化学反応は陰極部において  $Ag \rightarrow Ag^+ + e$ 、陽極部において  $e + CuBr_2 \rightarrow CuBr + \frac{1}{2} Br_2$ 。

このバッテリーは長さ  $3\frac{1}{32} + / 64$  in. 径  $2.335 \pm 0.005$  in. 鉛は1 in. の長さ、NO 29 Cu-Ni合金重量0.15オンス、 $-100^\circ F$  から  $170^\circ F$  に至る温度循環に耐える。ポテンシャルは  $94 \pm 6$  V。有効充電は  $4 \times 10^{-6}$  ampの電流において /amp/see。長期保存が可能である。

これは固体の電解に基づくバッテリーの全系列の最初の例である(\*)

## ○ 溶融NaOHとFe, Cr, Ni合金間の反応で生成される腐蝕物質 (C.A. 222 b)

G. P. Smith 外1名; U.S. Atomic Energy Comm. ORNL-2156 8 (1957)

30%, 34% のステンレススチールと4つの合金

$$\left\{ \begin{array}{l} Fe 80\% Cr 20\% \\ Fe 80\% Cr 10\% , Ni 10\% \\ Fe 74\% Cr 18\% , Ni 8\% \\ Fe 60\% Cr 20\% , Ni 20\% \end{array} \right\}$$

と溶融NaOH ( $815^\circ C$ ) の反応でできた腐蝕生成物を顕微鏡で観察している。(\*)

## 半微量ゾーンメルティング装置の簡略化 (C.A. 80, 1 e)

R. Handly 外1名; Chem. & Ind (London) 1184 (1957)

抛物線鏡と球面鏡の組合せを2インチの短軸と14インチの長軸を持つ7インチのアルミニウム製の楕円反射体で置きかえる。投影ランプのフィラメントは最も近くにある鏡の焦点へ又対象物は他の焦点の処に置く。このようにして得られる像は従来の配置法の何れよりも最も大きなものとなる。しかもその溶融ゾーンの巾は赤外フィルター



ガラスの前面へ川さし錫箔をはるることによって制限することが出来る。

### 自働記録式拡散湿度計 (C.A. 802 C)

A. P. Nikol'skii 外3名; *Zavodskaya Lab.* 23, 497~500 (1957)

本装置は乾燥空気及び蒸気分子の平均自由行路より少し大きい孔径をもつ多孔性物質を通じての対流拡散を測定することによって、ガス中の水分を測定するものである。

密閉室内に  $\text{LiCl}$  又は  $\text{CaCl}_2$  などの吸湿性物質を入れ、多孔板を透して拡散する水分を吸収して、室内外蒸気圧の差を求め、これより拡散係数を計算するのである。(\*)

### 粉体の混合度と混合法 (C.A. 808 a)

Teruo Sakaino; *Yogyo Kyokai Shi* 65, 171~175 (1957)  
混合法を数学的に取扱ったものである。

### 金属の電子模型 (C.A. 814 a)

Aldo Mayer; *Chim. e Ind. (Milan)* 39, 751-4 (1957)

金属の電子構造と共鳴原子価をもつ金属ボンドに関する Pauling の説の簡単な説明について論じている。黒鉛と金属の共鳴現象の比較もしている。

### Ge の単結晶及びフェライトの magnetoelectric 特性 (C.A. 817 d)

R. G. Annaev; *Izvest. Akad. Nauk. Turkmén, S.S.R.* 1957, No. 2, 3, -10

Ge の単結晶の電磁効果は  $\Delta\rho/\rho = b \cdot H^2$  ( $b =$  常数,  $H =$  磁場強度) に従う事を紹介している。(\*)

### Se 中の Te の拡散係数の測定 (C.A. 824 C)

Z. A. Aliyarova 外1名; *Doklady Akad. Nauk. Azerbaïdžan S.S.R.* 13, 601-6 (1957)

$\text{Te}^{52}$  を用い Se 中への Te の拡散をガーガー計数器で測定している。その拡散係数は、40, 70, 100°C において各々 3.51, 71.6 及び

$298 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{sec}$  となっている。

### テルルの真空蒸溜における不純物の Se、ハロゲン及び Fe などの挙動 (C.A. 947 g)

A. S. Pashinkin 外 2 名; *Zhur. Neorg. Khim.* 2 826-30  
(1957)

400°C における Te の蒸溜精製時における Se, Fe, Br の分布を放射性同位元素を用いて測定している。Se は試料 Te 中に 0.8, 0.25% 含まれていて、何れも蒸溜では Te より分離されていない。Br は 0.012% 含まれていたものが、350~400°C の溜分では Br の含量は減少している。1% Fe を含む Te は総ての条件において Fe は溜出して来ない。

### 弗化モリブデン酸塩及び弗化タングステン酸塩 (C.A. 955 e)

G. B. Hargreaves 外 1 名; *J. Chem. Soc.* 4212-14 (1957)

$\text{MMoF}_6$  及び  $\text{MWF}_6$  ( $\text{M} = \text{Na, K, Rb, Cs}$ ) を  $\text{MoF}_6$  又は  $\text{WF}_6$  と MI から -60°C にて合成した。 $\text{MMoF}_6$  は総て白色であり、 $\text{MWF}_6$  は褐色の結晶である。これらは何れも 250°C まで安定で、それ以上の温度ではガラスと浸し、水によって分解する。

また  $\text{K}_2\text{MoOF}_5$  は緑色の結晶で、それは  $\text{KMoF}_6$  と  $\text{KHF}_2$  を熔融し、アセトン抽出して作られる。しかしながら Mo と W の  $\text{K}_2\text{NbF}_7$  及び  $\text{Na}_3\text{TaF}_3$  に相当するものの合成は成功しなかった。

### 非水溶液のポーログラフ (C.A. 968 f)

Arthur F. Findeis, jr; *Univ. Microfilms (Ann Arbor, Mich.)*  
publ. No. 21281, 188 pp; *Dissertation Abstr.* 17, 1909 (1957)

- I. Polarographic determination of Potassium
- II. Amperometric titration of the tetraphenylborate ion
- III. Reduction of aliphatic nitroalkanes

### 流出前の溶融スラグの粘度上昇 (C.A. 1030 h)

Rudolph F. Rinesch; *U.S.* 2,800,405, July 23, 1957

同一化学組成の固化したスラグを添加して、スラック中の P 及び Mn

の含有率を維持する方法である。

### 金属 — アンモニア溶液の模型 (C.A. 1733 h)

Joshua Fortner; *J. Chem. Phys.* 27, 823-4 (1957)  
metal-ammonia soln. に対する光化学的及びエネルギー-data  
は electron-cavity model (Kaplan & Kittel, C.A. 47,  
11973+) の改良型の基礎の半定量的解説を与えるものである。  
 $NH_3$  の内部電位 (inner potential) は  $-0.5$  V と計算された。

### 液態アンモニア中における metal-amine 陽イオンと溶媒間のアンモニアの交換 (C.A. 1737 i)

Hans U. D. Wiesendanger 外2名; *J. Chem. Phys.* 27,  
668-72 (1957)

$N^{15}$  labeling を使用して研究を行っている。金属としては, Ag,  
Cu, Ni, Cr, Co を用いている。(\*)

### 高純度鉛の製法 (C.A. 2610)

Ya. Z. Malkin 外2名; *Tsvetnyye Metally* 30, No. 8, 44-  
51 (1957)

Cu  $1 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-5} \%$ , Ag  $2 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-6} \%$  含有の高純度鉛  
が炉精錬の続いた二回の電解精製でえられた。炉精錬では鉛は1.2米  
噸容量の鉄製釜の中で溶解、 $490 \sim 500^\circ$  に加熱後搦いとられた。約1  
%のZnをAg除去のために加えた鉄渣は搦いとられ、 $330^\circ$  に冷却  
 $380^\circ$  に加熱を二回繰返して後搦出す。Zn含有の鉛には重量%で各  
回0.05~0.07%のSを2~3回添加する。各添加時には加熱して  
 $400^\circ$  にして $330^\circ$  に冷却、表面の鉄渣を搦い出し、鉄釜壁を清浄にする。  
それからNaOH 0.6~0.7重量%、 $KNO_3$  0.08~1.0重量%添加 Steam  
除去後 $500^\circ$  30分間酸素 flow する。炉精錬工程は約21時間、Pb  
の収率90%であった。オ2回の電解を相累すると生成物は同一純度  
であるが、Pbの回収率は85%でZnの消費は1.5%であった。又  
一方炉精錬ぬきの2回の電解だけではAg  $1.5 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-5} \%$  及び  
Cu  $3 \times 10^{-3} \sim 6 \times 10^{-4} \%$  である。(\*)

### 電気製鋼の Ladle slag-refining (C.A. 2614 a)

Rene Perrin ; *J. Metals* 9 1517-20 (1957)

Ugine会社は、迅速脱硫脱酸の Ladle slag treatment を完成して来た。これにより tap から次の tap までの時間は 50% 以上も短縮出来、1 炉当りの出鉄量も 200% 以上増加した。

Perrin はこの技術の 製鋼炉及び Blast furnace の出量増加に 応用することを提案している。

### Krasnyi Vyborzhets 工場における電気溶融の発展 (C.A. 2614d)

ya. F. Shabashov ; *Isvetnye Metally* 30, No. 8 11-15 (1957)

Review.

### マンガンの電解精錬用隔膜 (C.A. 2619 g)

Robert H. Cromwell 外 1 名 ; U.S. 2,810,684 Oct. 22, 1957

平均分子量約 80,000, 各成分の分子量が 19,000 ~ 110,000 としうポリアクリルニトリル (acrlon) の繊維で重く緻密に編んだ織物で隔膜がつくられた。Mn 電槽に使用した。隔膜は数回くりかえしても汚れがなかった。テフロンの織物も使用出来る。(\*)

### 弗化タングステンの化学 (C.A. 3580 f)

H. C. Clark 外 1 名 ; *J. Chem. Soc.* 1957, 4778-81

無水の瓦斯を含まない状態では純  $WF_6$  はアルカリ金属弗化物と反応しない。 $SO_3$  とは  $WF_2(SO_3F)_4$  が形成され、 $NH_3$  と  $(NH_3)_4WF_6$  を形成し、ピリジンと  $(C_5H_5N)_3WF_6$ ,  $MeNH_2$  と  $(MeNH_2)_3WF_6$  が形成される。

# 文 献 紹 介

- 融解と結晶構造に関する非公式討論 ..... 105
- 毛細管法（改良法）による溶融，鉛，錫，インジウムの  
表面張力の測定 ..... 112
- 移動境界法による輸率測定のための定電流装置 ..... 130
- 溶融硝酸カリ中におけるK<sup>-</sup>イオンの電解によるアイン  
トープ効果 ..... 134
- 純溶融塩の輸率の測定 ..... 142
- 有機溶液より金属の電解析出について ..... 149
- 高温における表面張力 I  
SeSSile drop 法を用いた時の炉およびそのやり  
方、シリコン、鉄、ニッケルの表面張力 ..... 161
- 高温における表面張力 II  
液体鉄の表面張力および Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> との界面エネルギー  
ーに関するC, N, O, S の影響 ..... 173

# 融解と結晶構造に関する非公式討論

A. R. Ubbelohde, C. W. Bunn

Trans. Faraday Society 52, 882-885 (1956)

1955年11月16日ロンドン単科大学においてファラデー協会主催 A. R. Ubbelohde 教授司会のもとに行われた1日非公式討論の要約を行ったのが、この文献である。完全な記録は帝国理工科単科大学理科大学雑誌に掲載の予定である。下記の如く各論文とも討論を付けた4論文1組の文献である。

## 融解に対する構造の影響

A. R. Ubbelohde

融解と分子構造との関係を示すのに効果的な例となるのは均一なポリメチレン化合物<sup>1)</sup>の挙動であり、又アルカリハロゲン化物のイオン半径<sup>2)</sup>とその融点との間の関係がある。融解とは如何なる現象であり、又融解の主たる理由は何かと云う問題は結晶構造のもつ諸因子から明らかにされねばならぬ問題である。

古典的な相則の考え方は結晶及び熔融体の構造に関する最近の知識をもって明かにしなければならない。融解時に生ずる二相はもはや厳密な意味で独立の相とは考えられない。固体の表面エネルギーは融点  $T_f$  とは完全に離して考えられるものでないのは融点以上では固態のままで存在するのではないからである。實際上、通常の熔融体は結晶のときと同じ最近接原子の配列をとっており、結晶の温度が  $T_f$  に近づくに従って各種の融解前駆現象<sup>3)~6)</sup> が起こり、固体から液体に移り変わる時に構造上不連続を生ずる現象に性質が似た現象となっている。

融解エントロピーに関するボルツマン表示に従えば、 $S_f = R \ln(W_L/W_S)$  であって、 $W_L$  は液体構成の方法の数、 $W_S$  は固体構成方法の数であり、 $S_f$  は常に正であって、熔融体は固体より構成方法の数が多いだけ無秩序となっていなければならぬ。即ち融解の機構は結晶が熔融することにより無秩序化するには構造単位をどれだけの方法で変化しうるかという方法数を決定する因子によって系統づけられる筈のものである。

位置融解—融解は恒に位置の無秩序化を含んでおり、大多数の場合に容積増加を伴っている。容積の減少は僅かに数例の結晶構造のときに認められる。「類似の原理」に従えば、「融解時の位置無秩序化度は類似構造の結晶については、融解エントロピーの測定値は相似である」と云いうるわけであるが、その応用範囲は制限を受けている。

金属については、特殊な位置効果が作用するようである。即ち、 $S_f$  は不活性瓦斯型結晶では類推値以下にあり、容積増加は少く、<sup>7)</sup> 金属の電気抵抗は融解によって特に著るしい無秩序変化を示すことはない。協同現象による格子欠陥の生成がおこる。<sup>8)</sup>

イオン結晶では不活性瓦斯型でしかも半径比がその型としての制限値近くであっても、融解で配位数変化がしばしばおこる。<sup>9)</sup> 又更に、イオン会合や共有結合をもつ分子の数を増加する傾向が顕著になる。<sup>10), 11)</sup> というのは、イオン会合や共有結合分子の増加で最近接イオンの対称性を低下するからである。(従って無秩序化度を大にしようからである。)  $AgI$  のような結晶では陽イオンの位置融解が結晶格子の完全融解を生ずる前にかなり低温で行われる。

配向融解—結晶では分子軸配向の無秩序化に対する斥力障壁が結晶構造の型によってとくに敏感である。非球状分子が  $T_f$  以下で回転による無秩序化を行えない場合には融解によって容積膨脹とともにこの斥力障壁の高さを低くし、必ずとはいえないまでもしばしば、配向の無秩序化を生ずる。

振動融解—リンデマンの仮説は原形のまゝで融解の精密な理論に発展さすにはちと粗雑すぎるが、振動のエントロピー増加はしかし、多形の剛性多原子分子の或種結晶構造では融解全エントロピーの主要部分をなしていることは確実である。

構造融解—結晶中の多原子単位格子が柔軟であるときはしばしば融解によって内部構造の無秩序化度が増大するが、この事は融解エントロピーに新項目を入れることとなる上、又高分子のように柔軟単位をもっている場合はこの構造融解によって高分子が低融点をもつ理由が説明される。

# 分子性結晶の融解に及ぼす分子形状の影響

C. W. Bunn.

凝集エネルギー—融点図は非常に幅広の帯を与えており、或る一つの凝集エネルギーに対する融点の最高、最低は2:1以上になる程の範囲を与えている。ところが、分子の対象性又は分子全体の形状を考慮することによって、この広い帯を狭いいくつかの帯に分けることができる。稀有瓦斯や六弗化物や有機の籠型分子のように球状又は準球状分子より成る物質では融点が沸点に近く、前記の広い帯の中では上部近くに存在している。

次に広い帯の中の上部にある帯には円筒形分子、 $(m\ m\ m)$ 面の中央に対象面をもつ分子又は $(m\ m)$ の二つの対象面をもつていて中心に対象面のない分子及び一つの対象面のみをもっている分子類が集まり、最低の帯には対象面がなく、二重の軸をもつか又は全然対象をもたない分子が集っている。

更に細かく分けると、どの帯中でも、特に対象性をもつ組、対象性の多い形状の類似分子が上部に集るか、少なくとも上部の次に高い位置に存在する。高極性基をもつ分子は、水素結合の分子でさえも、その対象性に相当する位置に存在する。

振動因子と融解——帯図は無秩序模型で説明出来る。分子の対象性が低ければ低いほど、結晶の不整配列の変化は大になる。この事柄で低融点をもつ分子は低対象性をもつこと的一般関係が説明出来、又不整配列のために不適正エネルギー(不対エネルギー)を伴う偽対象効果の上昇を説明することが出来る。

交換振動という観念によって、全系が不安定分散状態になるまで振幅を増大しやすいような *feed-back* 効果に非常に敏感な高度に組織化された振動系として結晶を考える事が出来るようになる。個々の分子の対象性が少なければ少い程、回転型の種類が増して、この *feed-back* 効果に導き、又対象性が少ければ少い程、各種の運動様式と結びつきやすくなる。

柔軟性分子——柔軟性分子は分子内の各部分が半独立的であって、これと同一凝集エネルギーをもつ剛性分子に比して融点が低いが、半独立の



各部分のーつに相当する小分子の融点ほどは低くない。

柔軟な鎖状分子の融点を解釈するには、無秩序の考え方よりも振動による考え方の方が更に適切である。鎖状のエステルの融点はエステル基が鎖の端から中心へ移動するに従って低下する。一番端近くにある柔軟結合は全鎖の振動には殆んど影響を与えないが、柔軟結合が分子の中心にあれば、丁度鉤をかけたような状態にあるのだから分子の両半分は半独立的に作動する。

短鎖パラフィンの融点について、よく知られている奇偶交替の性状は大きく重い又は強く結合した基が鎖の終にあるような分子によく頭われ見掛上、このような基が奇数箇より或る鎖に結ぶよりも、偶数箇の鎖に結合する方が余計効果的である。

4箇のCH<sub>2</sub>基と6箇のCH<sub>2</sub>基の続いているような6:6ナイロンではアミド基の間にCH<sub>2</sub>基の偶数箇の列を含み、アミド基が水素結合で引き合っているが、CH<sub>2</sub>基5箇の列をもつナイロン6のような奇数箇のCH<sub>2</sub>基の列をもつものよりも融点がずっと高く、前者は265°C、後者は205°Cである。6,5又は4,7のような偶数列、奇数列を交互にもつナイロンはその融点が両者の中間に存在する。

## イオン結晶の融解機構

S. E. Rogers.

### 格子欠陥と融点

イオン結晶は融解前駆現象の生ずる時、格子欠陥が急速に増加し、それに伴って電気伝導、熱膨脹及び比熱などの物性を高める特徴をもっている。融点では結晶の格子欠陥の濃度は2~5%に達するが、融解すると更に飛躍して増大し、熔融体では格子欠陥は30%にも達しうる。平均イオン間距離は熔融体でも固体と多くは同じであるが、この格子欠陥の著しい増加のために、融解により比較的大きな体積変化をおこし、単純な構造では体積変化も又30%に達しうる。融解のエントロピーは比較的小さくて3 cal/mole deg.程度である。融解時のイオン会合と錯イオン形成が複雑な構造<sup>(10), (11)</sup>のイオン結晶にとっては重要で、特に融点の低いときに重要である<sup>(12)</sup>。

陽イオン及び陰イオンは熔融体中では殻又は鎖或いは鋼となって集合

して、結晶中とあまり大差のないような充填をしているが、このような場合のある場合は融解時に容積変化が小になろうとする傾向がある。この考え方は粘度、電導度の測定及び氷点降下<sup>16), 17)</sup>から試験しうる。輸率の測定によっても亦、溶融体中の錯塩形成が示されている。

## 融解の理論

J. C. Frank.

配向融解——液体の一分子当りの容積が少くて、近接分子と独立して廻転するだけの空間がない場合でも二箇分子になると噛み合つて廻転しうる。このような場合には有効結合廻伝子は二倍の慣性能率をもっているので $\frac{1}{2}$ 以上の廻転エントロピーが残っている。

融解機構に関する模型——融解を不連続な格子欠陥の協同による増加として取扱う格子理論は融解の統計力学に或る程度の知見を与えはしたが、融解及び沸騰に関する単純な模型を与える事には定量的に云つてまだ不成功<sup>18)</sup>であり、又力学的な性質の変化を説明するに至っていない。

Wefelmeier<sup>19)</sup>によって作られた有限数の球の非晶密充填を使用する液体の多重準結晶模型が提案されている。

## 討 論

数多の論題中で次の諸項目が注目と浴びた。

(i) 剛性分子の融解に対する分子形状の影響

(ii) 高分子、繊維等の柔軟分子の融解

これに関連して、Parisot博士(佛国織物研究所)は次の説明を行った。全体の凝集力<sup>20)</sup>を分担する高分子各部の凝集力を加算するだけでは各部が不等原子又は不等官能基をもっているときは不適當であつて、これら各部の間の相互配列が重要な役割を占めている。

*N-mono-Substituted Amides*<sup>21)</sup> や異性体のポリアミド<sup>22)</sup> は重要点<sup>23)</sup>で鈎をかける効果に起因する融点をもつていて Oldham \* Ubbelohde<sup>24)</sup>により指摘された効果と同じである。

(iii) 高温顕微鏡付微分熱解析及びX線解析を用いる結晶性高分子繊維の融解

(iv) 融解に対する振動効果

(v) 過冷液体の性状と核形成

(vi) 固体薄膜の融解

(vii) 融解時の体積変化

C. H. L. Goodman氏 (G.E.C, Wembley) は Ge, Si, Gasb, InSb, CdTe, HgTe 及び HgSe を含む配位配位数4の結晶群は融解時に体積収縮を生ずることを注意した。

#### 文 献

- 1) C.f. Ubbelohde, *Quart. Rev.*, 4, 356 (1950)
- 2) Pauling, *The Nature of the Chemical Bond* (Cornell Univ. Press, 1940) pp. 360ff.
- 3) Ubbelohde, *Trans. Faraday Society*, 34, 289 (1938)  
Van Hook and Silver, *J. Chem. Physics*, 10, 686 (1942)
- 4) Douglas and Dever, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 4826 (1954)
- 5) Lawson, *Phys. Rev.*, 78, 185 (1950)
- 6) Carpenter, *J. Chem. Phys.* 21, 2244 (1953)
- 7) Kubaschewski, *Trans. Faraday Soc.*, 45, 931 (1949)
- 8) Oldham and Ubbelohde, *Proc. Roy. Soc. A*, 176, 50 (1940)
- 9) Johnson, Agron and Bredig, *J. Amer. Chem. Soc.* 77, 2734 (1955)
- 10) Rogers and Ubbelohde, *Trans. Faraday Soc.* 46, 1051 (1950)
- 11) Davis, Rogers and Ubbelohde, *Proc. Roy. Soc. A*, 220, 14 (1953)
- 12) Helmholz, *J. Chem. Phys.* 3, 740 (1935)

- 13) Al-Mahdi and Ubbelohde, Proc. Roy. Soc. A, 220, 143  
(1953)  
Andrews and Ubbelohde, Proc. Roy. Soc. A, 228, 435  
(1955)
- 14) Lark-Norowitz and Miller, Phys. Rev. 49, 418 (1936)  
Kunitomi, J. Chem. Soc. Japan, 64, 74 (1943); 70  
344 (1949)  
Harris, Wood and Ritter, J. Amer. Chem. Soc., 73, 3151  
(1951)  
Wood and Ritter, J. Amer. Chem. Soc. 74, 1760 (1952),  
75, 471 (1953)
- 15) Plester, Rogers and Ubbelohde, Proc. Roy. Soc. A (in  
press)
- 16) Kordes, Ziegler and Praeger, Z. Elektrochem., 58, 168  
(1954)
- 17) Yatsimirskii, C.R. acad. Sci. U.R.S.S., 77, 819 (1951)
- 18) De Baer, Proc. Roy. Soc. A, 215, 44 (1952)
- 19) C.f. Höcker, Z. Naturforsch., 39, 365 (1948)  
Boerdijk, Philips Research Reports, 7, 303 (1952)  
Frank, Proc. Roy. Soc. A, 215, 44 (1952)
- 20) Bunn, J. Polymer Sci., 16, 323 (1955)
- 21) Froger and Parisot, Compt Rend. 238, 1589 (1954)
- 22) Parisot, Bull. Inst. Text. France, 54, 7 (1955)
- 23) Cannepin, Champetier and Parisot, Compt. rend  
240, 316 (1955)
- 24) Oldham and Ubbelohde, Nature, 142, 74 (1938)  
Trans. Faraday Soc. 35, 328 (1939)

# 毛細管法(改良法)による溶融鉛、錫、インジウムの表面張力の測定

D. A. Melford\* 及び J. P. Hoar\*\*  
J. Inst. Metals, 85, 197-205, (1957)

## 概 要

1000°C迄の溶融金属の表面張力を測る毛細管法(改良法)について記されている。溶融金属を異なる口径の二本の溶融石英製毛細管に一定ガス圧(水素)をかけて、それぞれの高さに送上げる。接触角 $\theta$ は、この時同時には測らず、別の方法で決定し、鉛、錫、インジウムについて170°以上であること。従って $\cos \theta$ は殆んど誤差を伴うことなく-1であることが判った。誤差の分析は「追記」に述べる。

この方法によると融点以上数100°Cの範囲で、表面張力 $\gamma$ は温度 $T$ (°K)につき、次式の如く与えられる。

$$\gamma_{Pb} = 624 - 0.24 T \text{ dynes/cm}, \quad \gamma_{Pb, 327^\circ C} = 480 \text{ dynes/cm}$$

$$\gamma_{Sn} = 599 - 0.065 T \text{ dynes/cm}, \quad \gamma_{Sn, 232^\circ C} = 566 \text{ dynes/cm}$$

$$\gamma_{In} = 602 - 0.10 T \text{ dynes/cm}, \quad \gamma_{In, 156^\circ C} = 559 \text{ dynes/cm}$$

この値を、これ迄に出された実験値及び推定値と比較検討した。

分子表面エンタルピーは(表面を単原子層と仮定して)鉛、約9600 cal. 錫 8500 cal. インジウム 8300 cal であった。又、分子表面エントロピーは、夫々 3.3, 0.4, 0.8 cal/°Kである。これらの値は僅かに温度で変化し、いずれの場合も分子表面熱容量を正にする。これ等の値を表面の bonding 及び mobility の検討によって熱力学的諸数値と比較した。

## I. 序

近年、液体金属の諸性質に関する関心が次第に高まり、同時に金属が液体状態の理論の研究に特に有効な材料を提供するという事実が次第に

明らかになってきた。にも拘らず、最近の論文<sup>1,2</sup>にも見られる如く金属の表面張力といった基礎的性質に関する信頼できる正確な数値が現在、尚、極めて少いのである。金属の表面張力に関するすぐれたデータが乏しいことの大きな理由は確実な測定法を考へることが困難であるという事であった。

然しながら、近年 Baes 及び Kellogg<sup>3</sup> は鋼の表面張力の測定に sessile-drop 法の改良法を応用し、Taylor<sup>4</sup> はナトリウムの場合の測定用に maximum-bubble-pressure 法を改良した。又 Atterton と Moor<sup>5,6</sup> は錫の表面張力測定に円錐形毛細管を基礎にした新しい方法を考へしている。最後の方法は、原理的には表面張力と接触角を同時に決定できるが、実験的にも計算にも、今の所いくらか冗長である。従って吾々は本報に述べる如く、従来 cylindrical capillary method を改良すべく試み、この方法を一定温度範囲で、鉛、錫、インジウムの表面張力測定に使用した。

## II. 実験技術及び結果

### 1. 方法の原理

相異なる口径の二本の熔融石英毛細管を下端を大体そろえて垂直に立てる。各毛細管にはモリブデン線が入っており、始めに一端から外へ突き出しておく。熔融金属は毛細管及び線より下にあるルツボ中で所定の温度に加熱される。

この時、それらすべては水素気中に置かれている。次にモリブデン線を下ろして各々、それらが同時に金属表面に接触する様調節する。(これは電氣的に検知できる。) それから両線を同じ様に3~4 mm 毛細管中に引込める。

ここで口径の大きい方の管中の線だけをメニスカス補正計算値(「追記」参照)に等しい長さだけ更に引込める。

こうして、次には毛細管及び線を金属中に約2 cm 深さ突込む。各毛細管中の水素の圧力を極めて徐々に減らし、金属を管中に導き、モリブデン線と接触せしめる。この状態に達した時、ルツボと毛細管間の圧力差を Silicone manometer で測定する。かくして、金属を管中に導き、同一高さ(メニスカス補正を施した)に保つに必要な圧力の差が求まり、次式が得られる。(「追記」参照)

$$\gamma \cos \theta = \frac{\rho_s (h_1 - h_2)}{2(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2})}$$

ここで  $\gamma$  は表面張力 dynes/cm,  $\theta$  は液体金属と管壁との接触角,  $\rho_s$  は圧力計液体の比重  $g/cm^3$ ,  $h_1$  及び  $h_2$  は半径  $r_1, r_2$  cm の毛細管中での各接触に相当した圧力計の高さの差 cm である。後で述べる如く、 $\theta$  は通常  $170^\circ$  を充分上廻っており、従って  $\cos \theta$  は極く僅かの誤差範囲で  $-1$  に等しいと考えることができる。

## 2. 装置

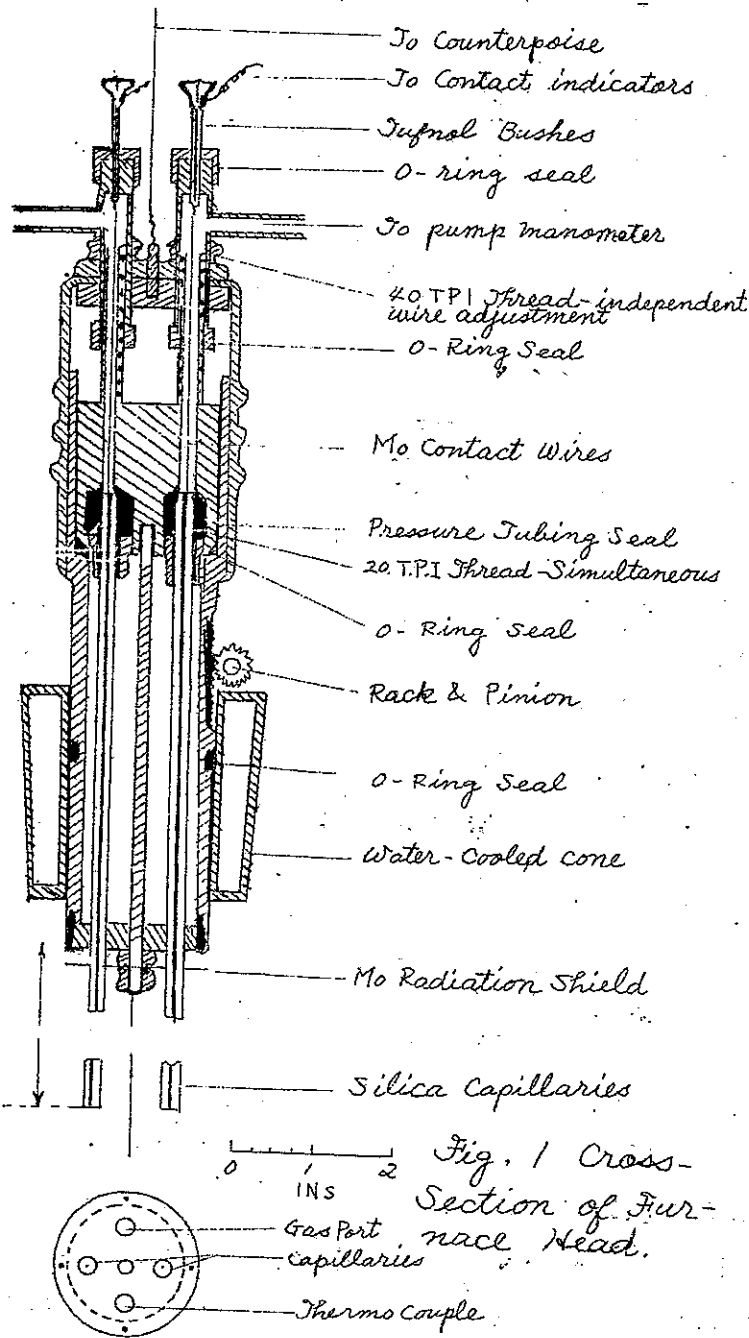


Fig. 1 Cross-Section of Furnace Head.

Fig. 1 に示す垂直断面図は、上述の方法概説に適合するよう、設計せられた炉頂部の詳細である。石英毛細管はナットとワッシャーで圧縮された短い耐圧ゴム管によって円柱状真鍮ブロックに封じ込まれている。

このブロック自体は、これも真鍮円筒中に封入されており、円筒の周囲には炉頂部にはめ込む取りはずし可能の水冷却槽がある。モリブデン接触線の細かい調節を行うには screw-thread を使う。炉頂キャップのすぐ上にある Knurled ring を廻して各線の単独調節、キャッ

その物を廻すことによって2本の線を互いにずれなく同時に動かす。

"rack-and-pinion" は毛細管と熱電対の上下移動を行う。

炉本体を Fig. 2 に断面で示す。それは内外共に、紬綮を施された 3 in.

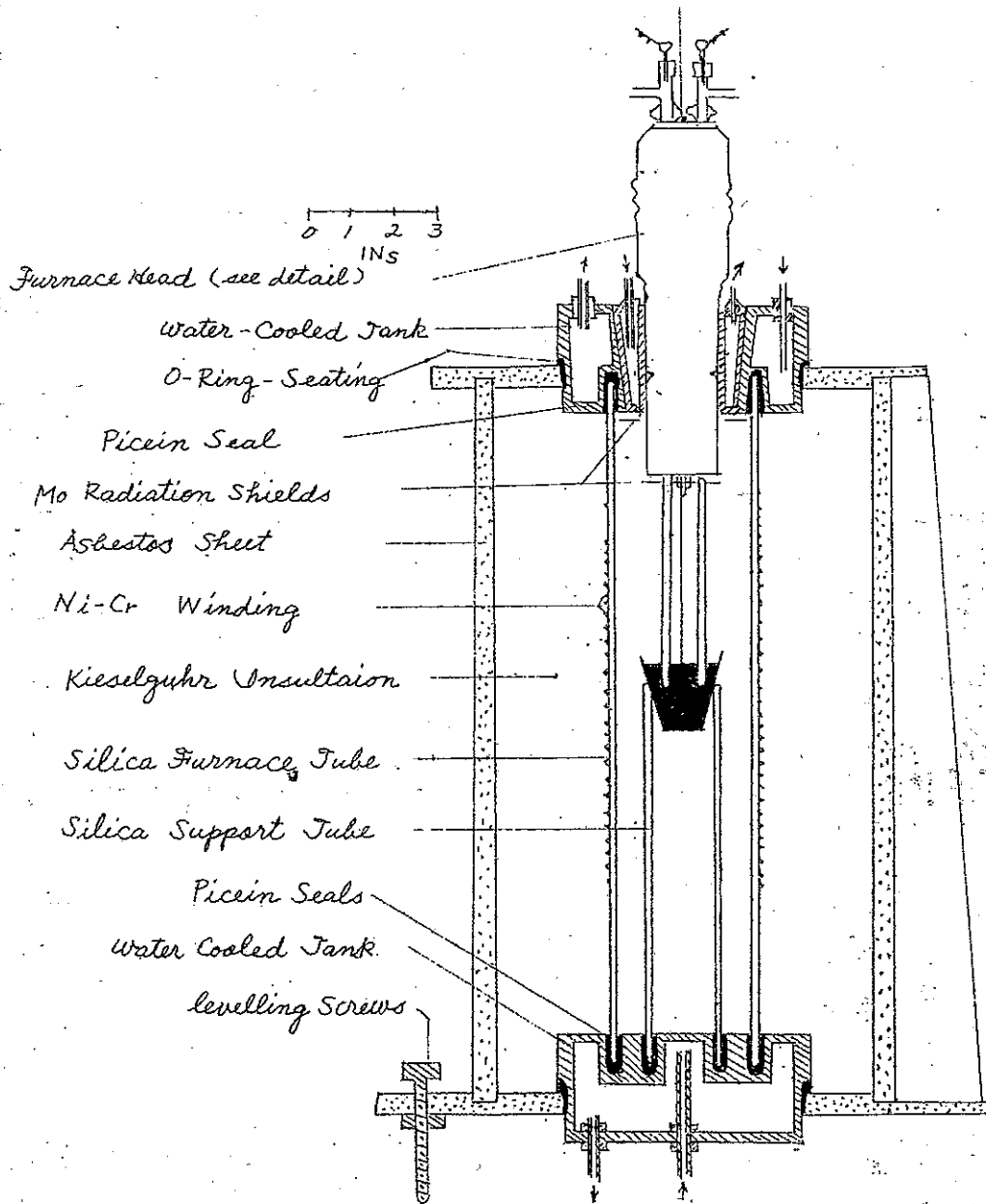


Fig. 2 - Experimental Furnace.

径の石英管から出来ており、周囲に Brighton C 抵抗線を巻きつけ、頂部を Picein wax で水冷された真鍮製タンク中に封入され垂直に立てられている。この中心管の周囲は珪藻土でゆるく詰め、これによって断熱性を与え、更に炉の熱容量を可成り増加する。又、これにより温度



安定性をもたらす。温度は電気入力を変えることで簡単に測定できるような精度範囲で調節され、一定に保ち得る。温度測定には、クロメル、アルメル熱電対を使用し、その高温部はモリブデン接触線の端部の平均高さと同じ位置、両毛細管から  $1\text{ cm}$  はなれて位置せしめられ  $0^{\circ}\sim 960^{\circ}\text{C}$  の範囲で補正を施したミリボルトメーターを使用する。全装置の圧力測定には約  $76\text{ cm Hg}$  から  $10^{-1}\text{ cm Hg}$  迄は水銀マンノメーター、 $10^{-1}\sim 10^{-4}\text{ cm Hg}$  はマクレオド型圧力計 (Edwards "Vacustat"),  $10^{-4}\text{ cm Hg}$  以下は電離真空計を使用した。

毛細管中に金属を押し上げるに要する圧力の差を測るには、液体として *Silicone DC 703* を利用したマンノメーターを使う。

*Silicone DC 703* は密度  $1.075\text{ g/cm}^3$ 、蒸気圧は、実験の外周温度 ( $17^{\circ}\pm 2^{\circ}\text{C}$ ) で水銀の  $10^{-10}\text{ cm}$  よりも小さい。又 *butyl phthalate* に比べて粘稠性が小さい。圧力の微小調節——それは、小圧力差の正確な測定の根本であるが——は "needle leak value" を使用して行う。

排気系は、2段式廻転ポンプ及び Edwards  $1\frac{1}{2}$  吋油拡散ポンプを使う。

排気速度は  $6\sim 7\text{ l/sec}$ 、少し複雑な系で得られる最高真空度は  $4\times 10^{-5}\text{ cm Hg}$  のオーダーである。この際、漏洩速度は、 $3\times 10^{-5}\text{ cm/min}$  以下である。モリブデン線の接触指示回路に対する電力は、 $500\text{ w}$  の抵抗を直列につないだ2ボルト蓄電池、指示器としては、2個の  $0\sim 5\text{ m.a}$  ミリアンメーターを使う。

水素を極めて純粋にすることが必要であり、そのためのガス流動、及び真空系を Fig. 3 に図示した。先ず水素は *Cartridge type "Deoxo"* 触媒清浄器 (*Baker Platinum, Ltd.*) を通り、過塩素酸マグネシウムで乾燥され、絶可性カリを通して、*Platinized asbestos* (*Johnson, Matthey and Co., Ltd.*) を入れた  $400^{\circ}\text{C}$  の炉中に入る。

次に今一度、過塩素酸マグネシウムで乾燥され、 $70:30$  ナトリウム-カリウム液体合金中に室温で吹き込まれる。

最後にトラップを通して実験炉に至る。この装置で毛細管及び溶融金属中に  $8\sim 10$  時間、全く汚損の徴候を見ることなく水素を吹き込むことが可能である。

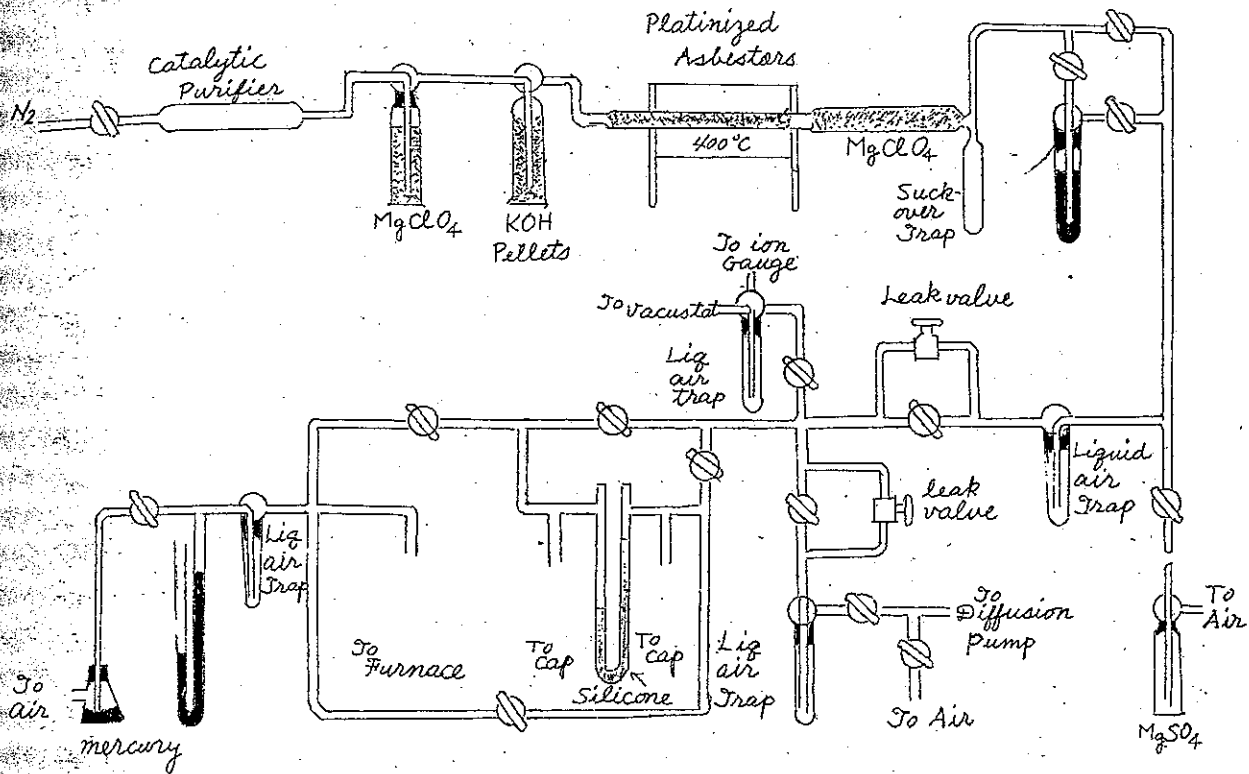


Fig. 3 Gas Train and Vacuum System.

### 3. 実験操作

毛細管は1ft長さに切ってとびけられ、それ以上殆んど手を加えずに使用した。端部を擦ることで毛細管開口部の角を切り取ることになる。

作られた終端の角は、鋭角をなしている。従って、こうして作った毛細管の切断面は管の縦軸に対して±2°以内で垂直である。2つの管は大小、直径の差が平均5%以上にならぬように選んだ。口孔の直径は、

eye-pieceの焦臭面に合わせると0.0001 cm迄読めるマイクロメータ一付きの顕微鏡を使って測定した。孔から埃や填った物を除くために、蒸留水を浴過ポンプを使って数分間通し、焰であぶって乾かし、炉頂部に取り付けた。その中へ、注意深く研磨し、再蒸留エーテルで脱脂したモリブデン線を通す。毛細管の外側、熱電対保護管、輻射防御板等を脱脂し、溶かすべき金属をルツボに挿入する。次に炉を閉じ圧力 $10^{-4}$  cm Hg迄真空に引き、排気に最低12時間かける。排気を繰返して、圧力が $4 \times 10^{-5}$  cm Hgのオーダー、漏洩速度が $3 \times 10^{-5}$  cm/min以下なら充分とみなす。

さて、ガス加熱炉を戻し、1時間水素を通じる。次にbypassを閉じ

ナトリウム-カリウム合金回路を開く。その間に、炉本体の電源を入れ1〜2時間、高温で排気する。それから排気系を切りはなして、正確な温度を定める間に、水素ガスを数回、サツと通す。こうして炉圧を55〜60 cm Hg に調節し、接触線の高さを定める。太い方の線の細かい補正(「追記」参照)は線の上端部にとりつけたダイヤルゲージを使って行う。

始めて、毛細管を液体中に1〜2 cm 浸漬し、熱平衡に達した時、測定を始める。*Silicone-manometer*の一端を炉ガス主部に、他端を各毛細管に、交互に連結できるようになっている。毛細管中の圧力を *leak value* 径由で徐々に減らし、金属が管中に侵入し、モリブデン線に接触した事を指示器が報ずる迄続ける。マンメーターのタップを閉じ両腕の高さを読む。この読み取りが終れば金属を毛細管から追い出して、水素ガスを金属中に吹き出させ、その後に測定を繰り返す。2つ乃至3つの値がその平均値の1%以下の違いで一致する迄一定温度で測定する。5回以上の測定はしばしば行われ、その際同一の数値が、又しばしば見出された。次ぎに毛細管を引き上げ、炉を排気し、次の温度に熱平衡を保たしめる間に水素を再充填する。

各測定には新しい金属表面が使われたが石英毛細管は同じ物を続けて使用した。石英管に影響を与える如何なる形の汚れ——例えば金属酸化物——も影響ある物である。

一連の実験を行う間に普通に表われる汚損の最初の兆候は毛細管から金属中に水素を吹き込む時、必要な圧力が突然増加するということである。これは管壁に付着した金属粒に因る物であって、これが次の圧力に依って、レンズとなって、接触線の先端から無理矢理押し出される。即ち 堰を作ることになるからである。又、毛細管が金属によって部分的に濡れると、金属を引き上げ、線と接触させるに必要な圧力を非常に低くする。従って、例えば、一連の実験を8〜10時間 連続で35〜40の測定値を得る間に、何等の誤差を生じた徴候がなければその条件は極めて信頼できるとみなされる。

この方法とメニスカス補正の数学及び種々誤差の分析は「追記」で述べる。

#### 4. 材 料

鉛は *Johnson, Matthey and Co., Ltd.*, の 99.998% 純度

不純物は、分光分析で決定され、Cd 0.001, Cu 0.0005, Ag 0.0005, Bi 0.0003% である。

錫も同社のもので、99.998%, Fe 0.001, Cu 0.0003, Bi < 0.0002, Pb < 0.00015%。

インジウムは Henry Gardner and Co., Ltd., から好意的に提供されたもので、99.95%。不純物は、Sn 0.015, Pb 0.014, Ni 0.002, Fe 0.001, Cd < 0.001, Cu < 0.001% である。

## 5. 結 果

Fig. 4, 5 鉛、錫、インジウムについて、数種の違った実験から得られた結果を示す。実験点を通る垂直線は、各、実験鏡みから計算された  $-\gamma \cos \theta$  の限界、又、実験点を通る直線は、 $-\gamma \cos \theta / T$  を表わす。Fに示す如く、 $\theta$  は  $> 170^\circ \sim 172^\circ$ ,  $\cos \theta \sim -1$ , 従って、直線は  $\gamma/T$  の関係と考えて殆んど誤りない。かくして吾々は次式を得た。

$$\gamma_{Pb} = 624 - 0.24 T, \quad \gamma_{Pb_{327^\circ C}} = 480$$

$$\gamma_{Sn} = 599 - 0.065 T, \quad \gamma_{Sn_{232^\circ C}} = 566$$

$$\gamma_{In} = 602 - 0.10 T, \quad \gamma_{In_{156^\circ C}} = 599$$

炉内水素気中で冷却し、熔融石英ルツボから取り出した金属塊は、清浄で光輝を有していた。凝固直前の熔融石英と金属間の接触角下限は、次の如く考えられる。

インゴットを *long-focus eye-piece* をとりつけた *Co-ordinate comparator* の段上に乗せる。*orthogonal movement* は  $\pm 0.0005 \text{ cm}$  まで正確である。インゴットの直線側を移動軸の1つに揃えて基準軸とする。*eye-piece* は下から光を当てた直径断面に焦点を合わせる。インゴット表面のメニスカスの *co-ordinates* の読みを求める。Fig. 6 は、鉛、錫、インジウムの典型的なインゴットに関する結果である。これらの点を通る円弧を描き、基準線との交点でタンジェントを求めれば、 $\pm 1^\circ$  以内で接触角を得ることができる。ある場合には、基準線との交点付近で実験点のズれる場合がある。(Fig. 6) これを考慮すれば、接触角はもっと大きな値になる。然しその下限を求めるには、これらの点を問題にしないで良い。表面に渣下部を作る原因となる凝固の際の収縮は、接触角を減少させる原因になり得るものであるが、実際、測定された角度は僅かに低くなった角である。

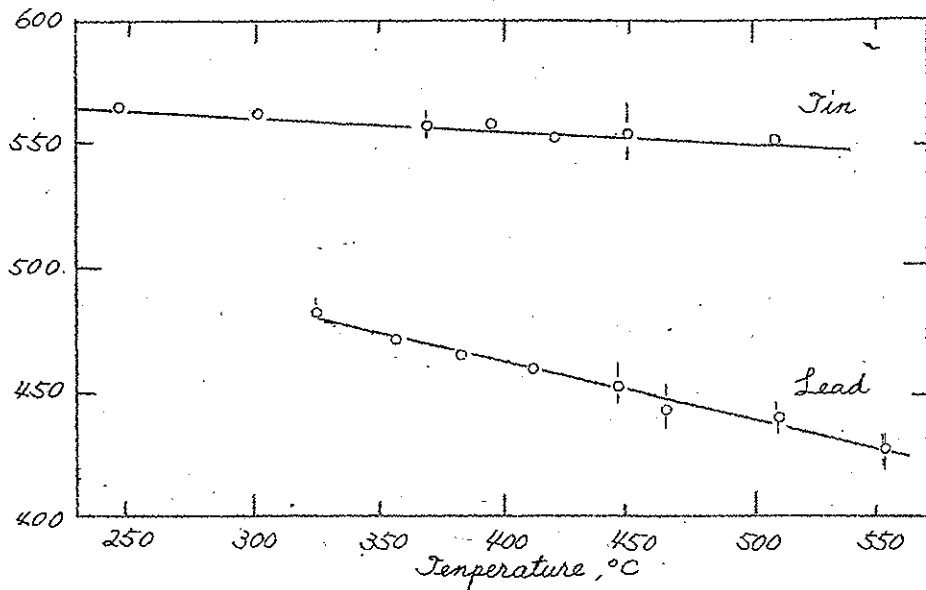


Fig. 4 - Surface Tension of Lead and Tin.

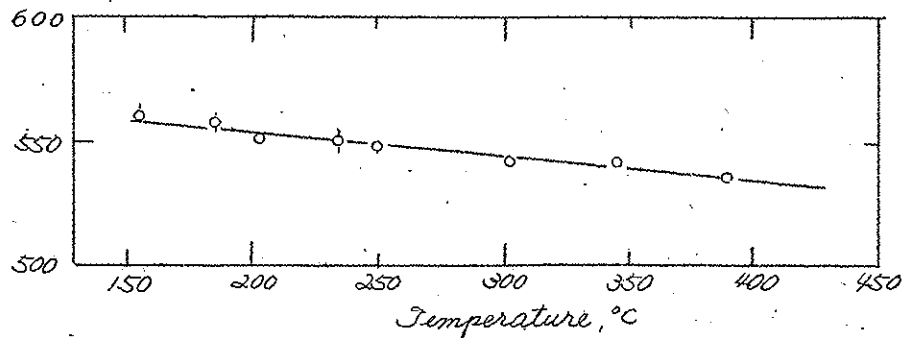


Fig. 5 - Surface Tension of Indium.

( "receding" angle )

それにも拘らず、測定値は鉛で $170^\circ$ 、錫で $171^\circ$ 、インジウムで $172^\circ$ であった。

勿論、毛細管の有する角度は、常に "advancing" contact angle であり、次第に大きくなる筈である。即ち、若し、接触角が温度上昇に従って減少しないとすれば——この考え方は  $-\gamma \cos \theta$  の実験的に見出された温度係数が小さい負の値を有するという事からすれば、ありそうにない事ではあるが——  $-\gamma \cos \theta$  の実験値は  $\gamma$  に比べて2%以上高い事は絶対はない。実際には、 $\gamma$  の推定値として  $-\gamma \cos \theta$  を採る場合の誤差は、他の実験誤差に比べて小さいという事のようにである。(「追記」参照)

液体金属の汚損が起った場合、上の方法で $140^\circ$ 程度、乃至それ以下の接触角が観察された。

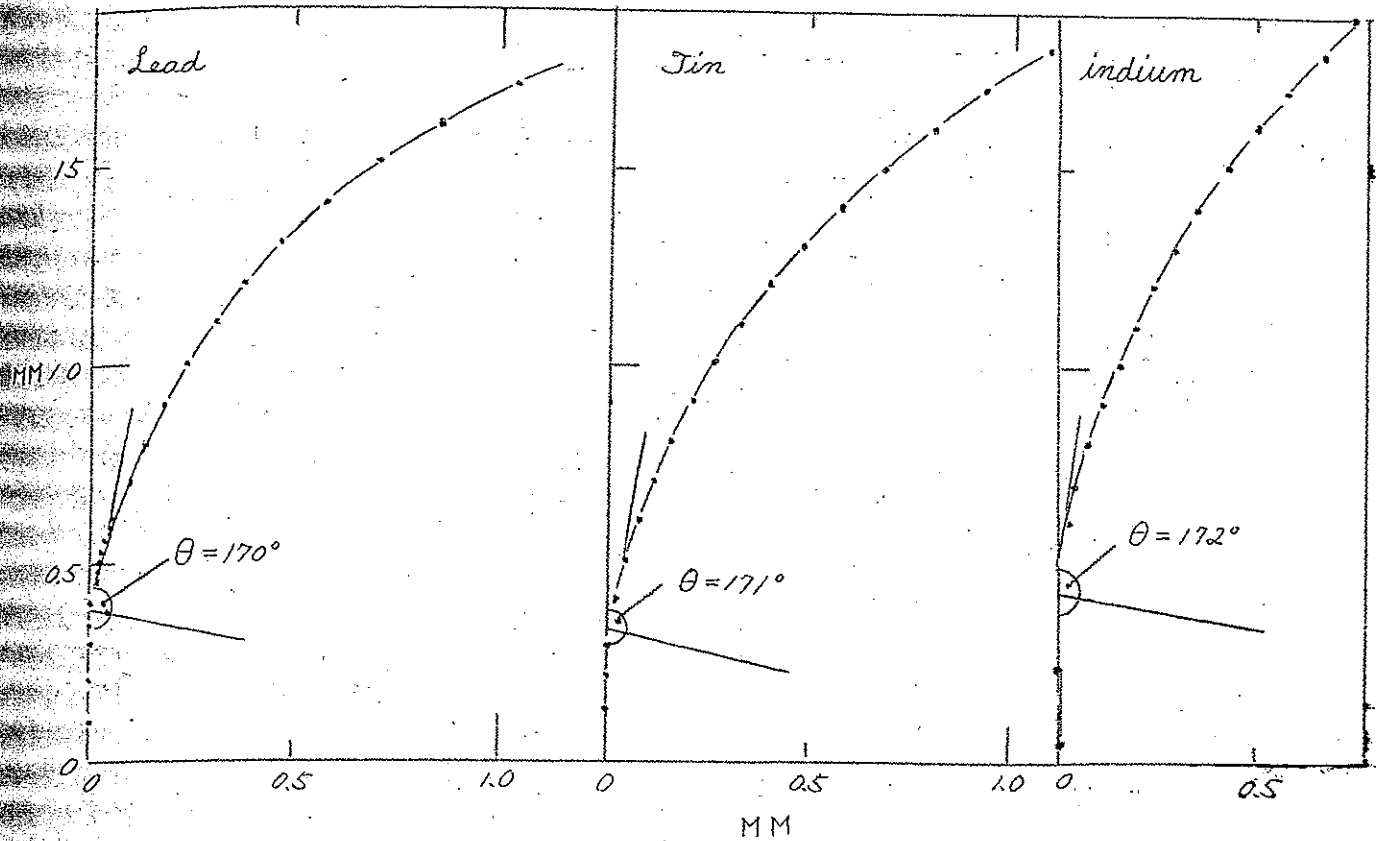


Fig. 6 Profiles of Solidified Ingots and Determination of Lower Limit of Contact Angle.

### Ⅲ. 討 論

鉛の表面張力に関して、二、に得られた結果は、最も信頼できる従来  
の値と比較して幾分高い。従来値より高く、適当で、しかも再現性の  
ある値は使用する材料が高純度であり、液体金属の汚損を招かぬよう拂  
られる細心の注意にかかっていると説明出来る。Fig. 7で吾々の得た  
値と Bircumshaw<sup>7</sup>、Matuyama<sup>8</sup>、Greenaway<sup>9</sup>の値を比較し  
た。Hogness<sup>10</sup>が500°C迄で得た値は、その範囲でBircumshaw  
の得た値と事実上一致する。

Bircumshaw と Greenawayは maximum-bubble-press-  
ure法、Matuyamaは drop-weight法、Hognessは毛細管の頂  
端から金属の1滴を押し出すに要する圧力を測定した。(これ等の方法に  
関する理論は、多くの場合、Simple capillary theoryよりも不正確  
であって、金属の純度が高ければ、そうである如く、本実験でも低温の

場合程より高い値が得られているのは、一部、上詔の事実による物である。) *Bircumshaw* は低温度、一定の値を得ることがむづかしい事を記録している。*Matuyama* の得た高い値も汚損の結果と考えられる。

*drop-weight* 法では、液滴の表面に形成せられた酸化膜の凝集力が落下を遅らせ、表面張力の推定値を太きくする。

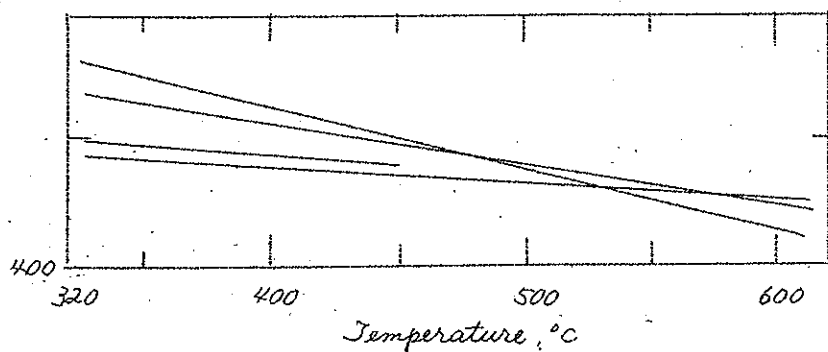


Fig. 7. - Comparison of Results of Various Authors for Lead.

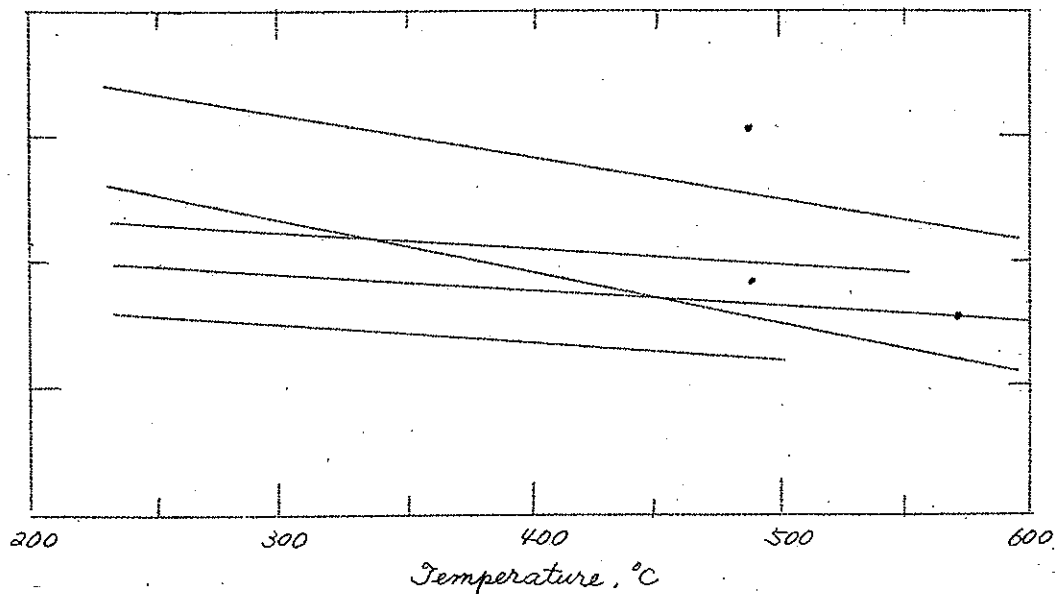


Fig. 8 - Comparison of Results of Various Authors for Tin.

錫の場合は、多くの人によって報告せられた結果の間にさらに大きい相違がある。本実験の場合は、その巾の畧々中間に値がある。(Fig. 8)

*Matuyama*<sup>8</sup>, *Pelzel*<sup>11</sup>, *Atterton* と *Noar*<sup>6</sup> の結果は確かに吾々のそれより高い。*Matuyama* の方法が酸化物汚損によって誤って、高い値を与え易い矣は既に述べた。*Pelzel*<sup>11</sup> は *maximum* -

*bubble-pressure* 法を使って簡単な式  $P = 4\gamma/d$  から結果を計算したものである。こゝで  $d$  は毛細管の外径、又、泡の離脱が  $d$  が外径以下の場合に起りがちであるので  $\theta = 180^\circ$  とする。この方法に適用されるべき補正は Taylor<sup>4</sup> が徹底的に論じている。  $d$  の真の値を求めねばならないこと、球状化に及ぼす泡の重力効果を考慮しなければならぬ。これを無視すると高い表面張力値が得られる。 Smirnova 及び Ormont<sup>12</sup> は改良 *hanging-drop* 法を使って、 $\gamma_{Sn}$  232°C を 622 *dynes/cm* と得た。これは評価困難である。

Atterton と Hoar<sup>6</sup> は  $\gamma_{Sn}$  232°C = 614 *dynes/cm* を得ている。然し、こゝで使用せられた石英円錐状毛細管は 135°—160° の範囲で緩急変化する接触角を示している。この角度の誤差は事実低ければ表面張力はもっと高い値に狂ってくる筈である。全体として、吾々は上述のすべての値よりも本実験の値を採り、Bircumshaw の低い結果も、彼の使用した錫の純度が低かった為に生じた物と考える。

インジウムの表面張力は "*Liquid Metals Handbook*"<sup>13</sup> では 170°—250°C で 340 *dynes/cm* と与えられている。この値は、U. S. Naval Research Laboratory で行われた「予備実験」の物と記されている。それ以外に使えるような実験値はない。Taylor<sup>1</sup> が金属表面張力と蒸気熱<sup>14,15</sup> 又原子容<sup>16,17</sup> との間の実験式を使って、各々 630 及び 550 *dynes/cm* という値を出している。吾々の求めた  $\gamma_{In}$  156°C = 559 *dynes/cm* は原子容との関係から出された値と極めてよく一致する。

4種の鉛—錫、及び4種の鉛—インジウム合金を使った実験(別報<sup>18</sup>)によると  $\gamma$  及び  $d\gamma/dT$  の値は純金属の場合の中間に丁度、うまく落ち、混合物の熱力学理論と一致する。以上の事実は本法の信頼性に対する証左である。分子表面自由エネルギー  $G^\sigma$ 、エントロピー  $S^\sigma$ 、エンタルピー  $H^\sigma$ 、熱容量  $C_p^\sigma$  をそれぞれ結果から計算した。但し、ここで、表面は一原子層であること。従って、表面積  $A$  は次式で畧々与えられることを仮定している。

$$A = 1.091 V^{2/3} N^{1/3}$$

$V$  は分子容、 $N$ 、アボガドロ数(これは *close-packed* 球面の *close-packed* 表面については正しい。)

$V$  の値は、既に決定している密度測定<sup>13</sup> からの値、又、次式を使って



計算し、

$$G_{T\sigma} = \gamma_T A_T$$

$$S_{T\sigma} = -\frac{dG^\sigma}{dT} = -\gamma_T \frac{\partial A}{\partial T} - A_T \frac{\partial \gamma}{\partial T}$$

$$H_{T\sigma} = G_{T\sigma} + T S_{T\sigma}$$

$$C_{p\sigma} = \frac{dH^\sigma}{dT} = T \frac{dS^\sigma}{dT}$$

Table 1. の値を与える。

metal	Temp °K	$\gamma$ dynes cm <sup>-1</sup>	A cm <sup>2</sup> × 10 <sup>8</sup>	$d\gamma/dT$ dynes cm <sup>-1</sup> T <sup>-1</sup>	$dA/dT$ cm <sup>2</sup> · T <sup>-1</sup>	$G^\sigma$ cal
Pb	623	474.4	6.698	-0.24	$5.1 \times 10^4$	7594
	723	450.5	6.749			7267
Sn	623	558.5	6.154	-0.065	$4.0 \times 10^4$	8215
	723	552.0	6.194			8172
In	523	550.0	5.967	-0.10	$4.7 \times 10^4$	7844
	623	540.0	6.014			7762

$S^\sigma$ cal/°K	$H^\sigma$ cal	$C_{p\sigma}$ cal/°K	S cal/°K	$\lambda_{B.P.}^E$ cal	$C_p$ cal/°K
3,264	9627	+0.4	22.46	42,700	7.55
3,322	9669		23.59		
0.422	8478	+0.08	20.82	70,000	7.31
0.435	8486		21.91		
0.808	8267	+0.13	19.65	55,500	7.5
0.831	8280		20.96		

Table I. Surface Thermodynamic Magnitudes, and Comparison with Absolute Entropy, Latent Heat of Evaporation, and Heat Capacity of Bulk Liquid Metals.

The molar bulk entropy  $S$ , 沸点上における分子潜熱  $\lambda_{B.P.}^E$ , 分子熱容量  $C_p^{19}$  を比較の目的で与えた。こゝでいくつかの興味ある特長が見られる。

(1) 分子表面エントロピーは、すべて正の値を示し、*molar bulk entropy* 及び蒸発のエントロピー（3金属共、約22）に比べて極めて小さい値をとること。

即ち、液体の表面層では、内部に比べて、形及び熱的乱雑さが幾分大きく、しかも表面層の一般状態は、蒸気の状態よりも液体の状態に極めて近い事。

(2) 分子表面エンタルピーは蒸発の分子蓄熱の極く小部分である。鉛の場合だけ  $H^{\circ}/\lambda^E$  が0.25に近づく。この値は *close-packed bulk* から *close-packed surface layer* が形成される場合の予想値である<sup>14</sup>。その表面では、1ヶの粒子は9つの隣接粒子を有し、内部では12ヶ、蒸気の状態では1ヶも有しない。単原子層表面を有する *simple close-packed model* を考えることは、最も近い隣接粒子間にのみ結合を有し、その結合はすべて同等であるので不適当である。実験値は明らかに0.25になる。

考察する *model* を改良する一つの方法は、最も近隣にある粒子以外の物との結合を考える事である。この方法は非金属液体の場合については有効であるが、金属には不適当のようである。金属の場合は *Mott-Jones* 或いは *Pauling* どちらの結合理論によっても最隣接でない粒子間の結合を考えることは困難である。

$H^{\circ}/\lambda^E < 0.25$  ということをもっとよく説明するには、*Oriani*<sup>15</sup> が示す如く、表面単原子層の1粒子に及ぼす結合力が内部の粒子の場合より平均大きいという考え方がある。

この考え方は、一般理論のどれに照らしても不合理には見えないようである。これは、内面、表面、いずれにもせよ、兎も角、特定の金属陽イオンの結合は、最近隣の陽イオンによってではなく、多数の電子の牽引力に依るものであるからである。

(3) 分子表面熱容量は、全熱容量に較べて極めて小さいが、正の値を示す。温度の上昇とともに表面エントロピー、及びエンタルピーが増加するということは、形状及び熱的乱雑さ、及び熱エネルギーが内部におけるよりも、表面において幾分早く増加する事を意味する。この結果は非常に正確な資料で確かめる必要がある。もしそれが一般的な事実であるならば、吾々の内の1人が別報<sup>20</sup>で論じた如く、表面単原子層には内部（液体の場合でさえ）におけるよりも多くの *vacancy* が存在するという事になる。確かに液体の表面原子は内部原子に比べて大きな *trans-*

*rational mobility* を持っている。

実際、若し表面原子の2つの転移の自由度が内部原子の有する3つの自由度よりも熱容量に大きな影響を有するものだとすれば、正の値の  $C_p^\sigma$  が求まる。

表面単原子層の全分子熱容量 ( $C_p^\sigma$  は内部と比較した時の単原子層の熱容量の増加であるから、それは  $C_p$  と  $C_p^\sigma$  の合計で表わされる。) は全8自由度 (6ヶは振動の、2ヶは転移の自由度) に対して  $8R/2 = 7.90$  でなくてはならず、鉛、錫、インジウムに対する  $7.95$ ,  $7.4$ ,  $7.6$  という値は夫々、この値に近付くといふことができる。内部、分子熱容量は全9自由度 (6は振動、3は転移) に対して  $9R/2 = 8.89$  がある筈で、 $7.55$ ,  $7.3$ ,  $7.5$  という実験値は転移の3自由度が僅か半分程度しか働いていない事を意味する物である。

もっと高温では、 $8.89$  に近いもっと高い  $C_p$  の値が予想され、 $C_p^\sigma$  も負の値をとり、恐らくは沸騰近くでは  $7.90 - 8.89 = -0.99$  に近づくものと思われる。この点を検証するために現在、利用できる信頼するに足る  $C_p$  の高温数値は存在しない。

(4) *Tabelle 1* に掲げた表面及び内部の諸数値で、錫、及びインジウムの物はどちらかと云えば類似であるが、鉛の場合にはっきり違っている。タリウムについて、この元素が週期表で鉛のすぐ前に位置するので、インジウムが錫に対する如く、密接な「対」 ("pairs") をなすかどうかを見るために、タリウムの信頼できる数値を得ることは興味あるところである。

## 感 謝

Henry Gardner and Co., Ltd. の Mr. A. R. Mathias にインジウムを提供された事と感謝する。又、本研究中、吾々の一人に許可を与えられた、Department of Scientific and Industrial Research にも御礼申上げる。

# 追記

## 基礎理論

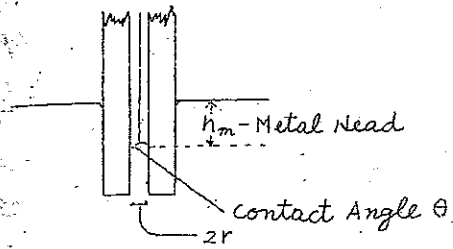


Fig. 9. Elementary Theory

密度  $\rho_m$   $g/cm^3$  の液体金属を半径  $r$   $cm$  の毛細管中に周囲の金属表面より  $h_m$  低い位置に引き入れた際のマンメータ（使用液体密度  $\rho_s$   $g/cm^3$ ）の読みを  $h_1$   $cm$  とする。（Fig. 9）

液体上の気体の密度を  $\rho_H$   $g/cm^3$ 、表面張力を  $\gamma$   $dynes/cm$ 、接触角を  $\theta$  とすれば、

$$\rho_s h_1 + \rho (\rho_m - \rho_H) h_m = - \frac{2\pi r \gamma \cos \theta}{\pi r^2}$$

半径  $r_2$   $cm$  の管の同一高さ  $h_m$  迄金属を入れた際の相当するマンメータの読みを  $h_2$   $cm$  とすれば同様

$$\rho_s h_2 + \rho (\rho_m - \rho_H) h_m = - \frac{2\pi r_2 \gamma \cos \theta}{\pi r_2^2}$$

従って

$$\gamma \cos \theta = - \frac{\rho_s (h_1 - h_2)}{2(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2})}$$

## メニスカス補正

若し毛細管中でのメニスカスが半球状 ( $\theta > 171^\circ$  ならば事実に近い) であれば、毛細管の壁に接触する金属円上の頭に等しいことになる。従って毛細管の金属の補正高さは、メニスカスの頂部より  $\frac{1}{3}$  低い。（Fig. 10）

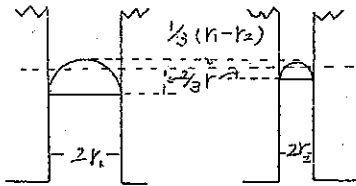


Fig. 10. Meniscus Correction

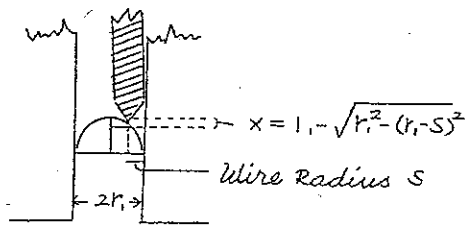
$$\frac{\frac{2}{3} \pi r^3}{\pi r^2} = \frac{2r}{3}$$

2本の毛細管のメニスカス誤差を減

ずると太い方の毛細管中の接触線（モリブデン）は細い方のそれより  $\frac{1}{3}$  ( $r_1 - r_2$ ) だけ高くなる。

### 接 触 補 正

太い方の毛細管では、接触線は容易に中心に位置されず、管壁の1尖に触れることがある。(Fig. 11)



この時の線の半径を  $5\text{ cm}$  とすれば、メニスカスの頂点より

$r_1 - \sqrt{r_1^2 - (r_1 - s)^2}$   $\text{ cm}$  低いところ

で接触することになって、この誤差は太い管で、この値だけ線を下げることによって消される。

Fig. 11. Contact Correction

細い方の毛細管の場合、線の半径が管の半径の  $\frac{1}{2}$  以上であり、端部が四角になっていれば補正は不必要である。

### 接触線の水平誤差 (Error in Levelling)

接触線の両端部を揃える際の精度は、screw adjustment ring の1回転の  $\pm \frac{1}{20}$  に等しい。1吋に screw が 40 山あれば精度は  $\pm \frac{1}{800}$  吋、即ち  $\pm 0.0032 \text{ cm}$  に等しく、 $\gamma$  では  $\pm 0.1\%$  の誤差を生ずる。

### 毛細管半径の誤差

毛細管口径は、マイクロメーター付ミ頭微鏡で測定し、 $0.0001 \text{ cm}$  迄読み取った。この器械は graticule で検査し、 $\pm 0.0001 \text{ cm}$  まで正確であることが判った。即ち、半径誤差で  $\pm 0.00005 \text{ cm}$ 、細い方の毛細管で  $\pm 0.25\%$  誤差になる。このため生ずる  $\gamma$  の最終値誤差は  $\pm 0.4\%$  である。

### マノメーター誤差

マノメーターに使用された Silicone の密度  $\rho_s$  は  $\pm 0.1\%$  迄、 $17^\circ\text{C}$  で  $1.0750 \text{ g/cm}^3$ 、 $15^\circ\text{C}$  で  $1.0766 \text{ g/cm}^3$  と決定された。

即ち  $17^\circ \pm 2^\circ$  室温での  $\rho_s$  の全誤差は  $\pm 0.25\%$  で、 $\gamma$  でも同じ値の誤差を生ずる。マノメーターは  $\pm 0.05 \text{ cm}$  まで読み取られ  $\gamma$  では約  $\pm 0.25\%$  の誤差を生ずる。マノメーターチューブ内の水分から来る誤差、及び装置系からマノメーターを切りはなす際のタイミングの不正確

さに因る誤差(逆の意味での)は適当な作業方法と読み取りを行い、 $r_1$ ,  $r_2$  における、川さく、等しく、しかも逆の誤差が $(r_1 - r_2)$ で表えるようにすれば無視できるようになる。マンメーターに因るよに与える全誤差は±0.5%と考えられる。

#### 総括誤差

毛細管測定、接触線高さ、及びマンメーターによるよの全誤差は、

$$\pm(0.1 + 0.4 + 0.5) = \pm 1.0\%$$

と考えることができる。熱電対測定に因るよの誤差は±3°Cである。これ等の値は、最大限である。尤も、一方、観察の誤りによる変動は含んでいない。それは恐らく統計的標準誤差から、かけはなれたものではあるまい。

#### 文 献

1. J. W. Taylor, *Metallurgia*, 1954, 50, 161
2. L. S. Williams and P. Murray, *ibid.*, 1954, 49, 210
3. C. F. Baes, Jr, and H. H. Kellogg, *Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng.*, 1953, 197, 643
4. J. W. Taylor, *J. Inst. Metals*, 1954-55, 83, 143
5. T. P. Hoar and D. V. Atterton, *Research*, 1951 4, 42
6. D. V. Atterton and T. P. Hoar, *J. Inst. Metals*, 1952-53, 81, 541
7. L. L. Bircumshaw, *Phil. Mag.*, 1926, [VII] 2, 341
8. Y. Matuyama, *Sci. Rep. Jōhoku. Imp. Univ.* 1927 (I), 16, 555
9. H. T. Greenaway, *J. Inst. Metals*, 1948, 74, 133
10. T. R. Hogness, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1921, 43, 1621
11. E. Pelzel, *Berg u. Hüttenmann. Monatsh., Montan. Hoch. Schule Leoben*, 1948, 93, 248
12. V. I. Smirnova and B. F. Ormont, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, 1952, 82, 751
13. R. N. Lyon, "Liquid Metals Handbook", 2nd edn., P. 49

1952 : Washington, D. C. (Atomic Energy Commission and Bureau of Ships, Department of the Navy, U. S. A.)

14. A. S. Skapski, *J. Chem. Physics*, 1948 16, 389
15. R. A. Oriani, *ibid*, 1950, 18, 575
16. S. W. Smith, *J. Inst. Metals*, 1914, 12, 168
17. D. V. Atterton and T. P. Hoar, *Nature*, 1951, 167, 602
18. T. P. Hoar and D. A. Melford, in course of publication
19. C. J. Smithells, "Metals Reference Book" 2nd edn., Vol. II, pp. 576, 604, 1955 : London (Butterworths Scientific Publications).
20. T. P. Hoar, in course of publication.

\* 前 Cambridge 大学冶金学科研究生、現、全大学：物理、化学科、表面物理、化学研究室

\*\* Cambridge 大学 冶金学科講師

\*\*\*  $C_p$ ,  $C_v$  の差は無視、真の  $C_p$  の値は凝縮相で僅か大きい。

## 移動境界法による輸率測定のための 定電流装置

D. T. Hopkins, B. Sc., and A. K. Covington, Ph. D.  
*J. Sci. Inst.* 34, 20 (1957)

移動境界法<sup>(1)</sup>による輸率の研究には 2.5 mA までの電流が要求された。それは 5 ~ 500 K $\Omega$  の範囲の 10 倍以上の負荷 impedance の変化に 0.5% あるいはそれよりもよく一定である。

負荷 impedance の微小な変化で満足せねばならなかった他の研究者<sup>(2,3)</sup>は電池で代らく単一の五極管回路を用いた。

後述された回路は Spiro and Parton<sup>(4)</sup>氏によって用いられた単一回

路と一般的な設計は同じである。

## 回路

回路は図1に示されている。その動作は次に簡単に述べる。

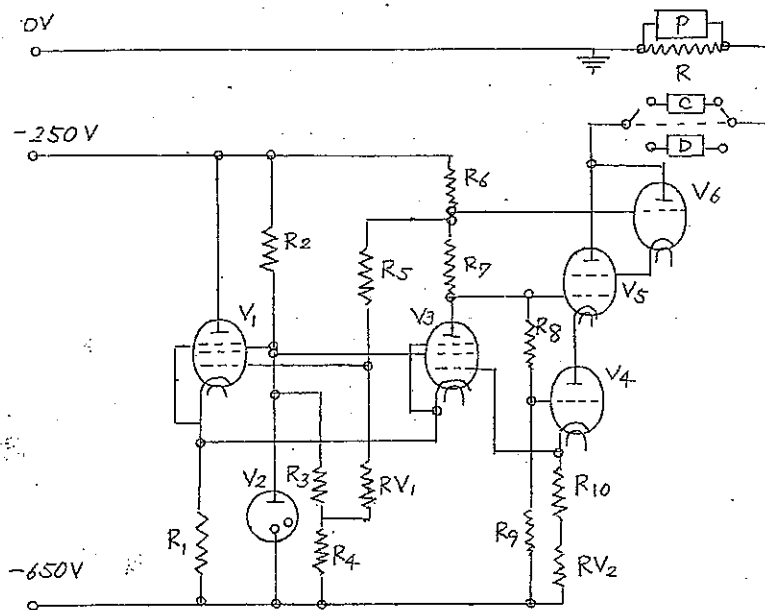


Fig. 1. Circuit diagram of constant-current device.

$V_1 = SP 61$

$V_2 = VR 105/30$

$V_3 = EF 86$

$V_4, V_6 = 6J 5GT$

$V_5 = KT44T (CV 1576)$

$RV_1 = 500 K\Omega$

$RV_2 = 25 K\Omega$

$R = 100 \Omega$

$R_1 = 15 K\Omega w.w.$

$R_2 = 68 K\Omega w.w.$

$R_3 = 100 K\Omega w.w.$

$R_4 = 10 K\Omega w.w.$

$R_5 = 10 M\Omega carbon$

$R_6, R_8 = 2 M\Omega carbon$

$R_7 = 330 K\Omega carbon$

$R_9 = 250 K\Omega carbon$

$R_{10} = 3.3 K\Omega w.w.$

電流は *monitoring element* (監視用要素) ( $RV_2$  と  $R_{10}$ ) を通り、電流制御回路 ( $V_4, V_5, V_6$ ) を通り、最後に負荷を通過して一の 400V の電力 (*power supply*) から流れ、そして電力の + の *device* を測る。*monitoring resistance* を通じて発振する電位は放電管 ( $V_2$ ) から



与えられる定常電流で増幅され、比較されて、陰極でつながっている増幅回路 ( $V_1, V_3$ ) へ送られる。その結果生じた電位差は負荷を通じて電流の一定性を制御する真空管  $V_3$  の陽極から  $V_4, V_5, V_6$  まで送られる。

増幅回路の感度は正(再生)帰還 (*positive feedback*) の利用によって増加され、制御回路と *monitoring* 抵抗によってつくられる負帰還ループの  $V_3$  によって、その安定度が維持される。

$R_{V2}$  は  $0.5$  と  $2.5$  mA の間の電流を与えて変化する電流制御である。 $R_{V1}$  は安定度制御で位置は負荷抵抗の増減が電流に殆んど判らないほどの変化しか生じないため、この *potentiometer* で見出される。

現在の実験と *Spira and Parton*<sup>(4)</sup> によって利用されたものとの主な相違は、より高い動作電圧と拡大せる動作範囲に対して与える電流制御回路にある。正帰還 (*positive feedback*) 増幅器は著しく非直線的傾向にありそこでできるだけその動作範囲を制限する必要がある。

制御回路の感度を改良することによって動作範囲を *cover* するべく要求された増幅器出力は比較的無効果の三極管を供するならば大きい動作範囲以上で、より直線性をもつことが少い。

電流は *potentiometer* 回路  $P$  をもった  $100 \Omega$  の標準抵抗  $R$  を通る電圧降下で  $0.1 \mu A$  まで測定される。接地された正動作は *potentiometer* 回路がそれ以内で、電流過剰の危険を生ずる。——接地電位に近づくために用いられた。実験は擬似負荷  $D$  で、予備の事前周期を求めた。これと移動境界セル  $C$  との間のつながりは "mak-before-break" 型の 2重セラミックスイッチでなされた。

回路は初めに *war-surplus* 材料でつくられたが、しかし後で作り直された。図 1 に現在の真空管型が等価真空管 (*equivalent valve*) が有効でない  $V_5$  の場合を除いて与えられる。 $V_5$  に対する要求は出来るだけ高い  $g_m$  (真空管) であり、 $r_a$  (内部抵抗) は  $\mu > 500$  にもった電流  $2$  mA に対する陰極上の  $\pm 25 - 50$  V で動作する *screen grid* をもっていてかなり高い。

## 仕事と安定性

異った電流で直線作用からはずれて回路に要求される最大抵抗を測定することによって、約  $500 \Omega$  が *cell C* に有効であることが判った。

$400$  V 電力供給 (不安定) は  $\pi$  filter で、ありふれた *power* -

pack から引出された。主電圧の 1% の変化は負荷電流の 0.1% の変化を生ずる。負荷を流す電流は、直接には  $V_1$  の grid-cathode 電位に比例し、究極的にその cathode emission に比例する。heater 電流の小さな変動は主入力の定電圧変圧器の利用にもかかわらず、出力電流に僅かな変化を生ずる。増幅器の正帰還の利用はこの型の妨害に非常に鋭敏さを与える。一定負荷のスイッチの時間からの電流の変化は図 2 (a) に示される。5~50 K $\Omega$  と 25~250 K $\Omega$  の定常負荷変化をもった電流の変化は図 2 (b), (c) に示される。

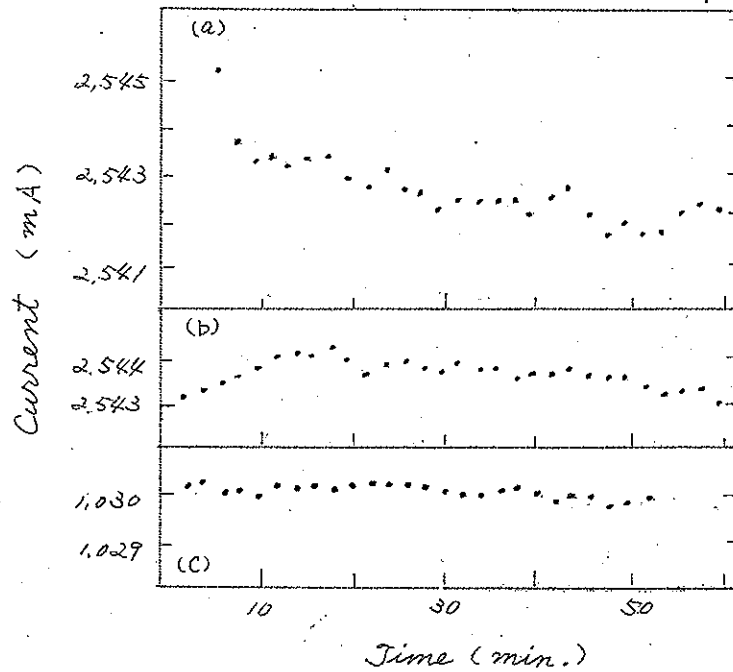


Fig. 2. Performance of circuit

- (a) Stability from warm-up on constant load of 20 K $\Omega$
- (b) Stability with steady load change of 5-50 K $\Omega$
- (c) Stability with steady load change of 25-250 K $\Omega$

それから電流の over-all 変化は、これらの範囲以上 0.1% より少ないことが判る。一致した利用に答えて全抵抗変化以上の電流の変化は殆んど 0.1% 以上多くない。

## 結 論

上述した回路は、現在の目的に非常に満足せる仕事を与える。回路は

小さな一定電流電源が要求される多くの分野の仕事に應用される。しかしながら ( $V_4$ ,  $R_{10}$ ,  $R_{V_2}$ ) の直当な変更で回路は 50 mA まで有効な電圧でいくらかの損失でゆかせることが出来た。

## 文 献

- (1) MacInnes, D.A., and Longsworth, L.G.; Chem. Rev., 11, P. 171 (1932)
- (2) Hartley, G.S., and Donaldson, G.W.; Trans Faraday Soc., 33, P. 457 (1937)
- (3) Le Roy, D.J., and Gordon, A.R.; J. Chem. Phys., 6, P. 298 (1938)
- (4) Spiro, M., and Parton, H.N.; Trans Faraday Soc., 48, P. 265 (1952)

(小 川)

## 溶融硝酸カリ中における $K^-$ イオンの電解によるアイソトープ効果

Z. Naturforschg., 10a, 279~81 (1955)

Von Arnold Lundén, Carl Reuterswärd und Nils Sjöberg  
Aus dem Institut für Physik, Chalmers Technische Hochschule,  
Göteborg und dem Institute für Physik, Uppsala Universität,  
Uppsala (23. Januar 1955 受理)

溶融  $KNO_3$  を電解することによって、 $^{39}K$  に対し  $^{41}K$  が陽性に濃縮された。電解による両アイソトープイオンの易動度の相対比は 0.0018 であった。また質量効果  $\mu = -0.036$  であった。

溶融(或いは固体)ハロゲン化物の陽イオンの電解によるアイソトープ効果の研究において、Klemm 及びその協力者は、質量効果  $\mu$  は次式の如く表わされることを確認した。

$$\mu = \frac{\Delta W}{W} / \frac{\Delta m}{m} = -0.15 \left( 1 + \frac{1}{2.1} \frac{m^+}{m^-} \right)^{-1}$$

$w$  : 質量  $m$  なるイオンの易動度

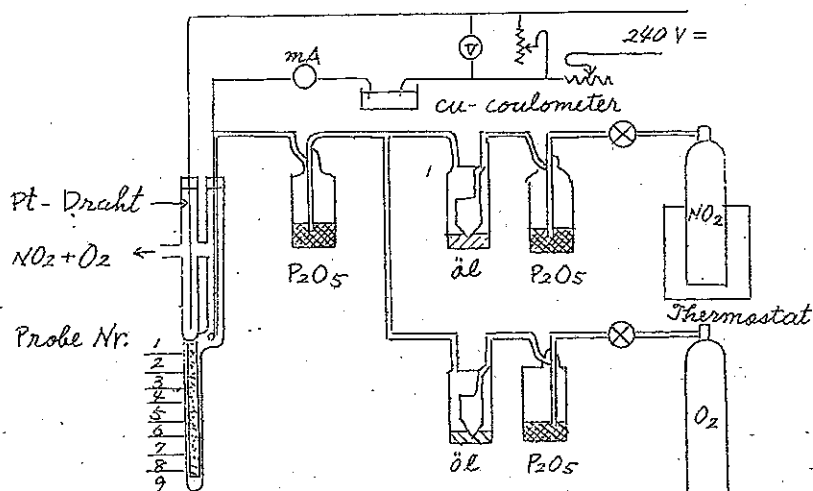
$m^+$  : 陽イオンの質量

$m^-$  : 陰イオンの質量

現在までに塩化物 ( $\text{LiCl}$ ,  $\text{CuCl}$ ,  $\text{ZnCl}_2$  及び  $\text{TlCl}$ ) 及び臭化物 ( $\text{ZrBr}_2$ ) の熔融状態について、また灰化物 ( $\text{AgI}$ ) の固体について研究が進められ<sup>1), 2)</sup> これらのすべての塩は、予期した精確さでこの式に従うことを認めた。我々は、本報においては、この式がハロゲン化物以外の他の塩に対しても適用されるか否かを研究した。

Hoover 及び Halloway は熔融  $\text{LiNO}_3$  についてアイソトープの濃縮を行ったが<sup>3)</sup> 質量効果を決定しなかった。我々は  $\text{KNO}_3$  について研究を行い、その大きさを求めた。

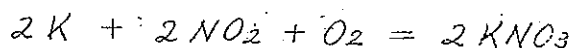
$\text{KNO}_3$  は  $334^\circ$  で熔融するので、 $360^\circ$  を実験温度とした。この時の塩の伝導率は  $0.7 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ <sup>4)</sup> である。実験装置はオ1図に示した。



第1図 実験装置図

電解容器は Supermaxglas で作られ、二つの電極室よりなり、その一つは、石英粉末 (DIN 24~30) で成型された2枚のフィルタープレートを持つ分離管 (長さ 22 cm ; 内径 4.1 mm) を連結している。真空下で熔融  $\text{KNO}_3$  を注加し、その表面が、上部フィルタープレートの約 3 mm 上までくるようにする。次に電極を挿入する。Pt 線と陽極に用い、Al 管を陰極に使用する。Al 管は 8 mm の直径で、約 10 mm 熔融塩中に沈める。この管を通じて実験の間中、 $\text{NO}_2$  と  $\text{O}_2$  の混合ガスを連続的に次ぎ込む。陰極に生ずる金属 K はこの混合ガスと直ちに次式の如く反応し

て  $KNO_3$  を再生する。



それ故、実験中の塩の量は一定に保たれる。 $NO_2$ <sup>5)</sup> は恒温槽中で一定の温度に保たれた鋼製容器から供給される。ガスは  $P_2O_5$  の瓶で乾燥させた後、パラフィン油の中をくぐらせ、ガスの流速を測定できるようにしてある。これにポンプからの  $O_2$  を混合する。ガスは陰極管にゆく前にもう一度  $P_2O_5$  の瓶を通過させる。予備実験において示したように、熔融塩を終始清澄にし、透明に保つためには、ガスを入念に乾燥させねばならない。

予備実験においては、時々、長時間または短時間、陰極に  $O_2$  のみを通じた。すると白色の羽毛状の析出物を見、これは大変長時間の大量の  $NO_2$  を通ずることによってのみ消失させることができた。これらの実験後、陰極室の塩を溶かしたところ、強アルカリ性溶液であることを認め、この羽毛状の析出物が  $K_2O$  であろうというわれわれの推測の当たっていることが証明された。水分を含むガスを用いると水酸化物を得ることも有り得る。

主実験においては、 $100\text{ mA}$  の電流を用い、その電流密度は、陰極では  $40\text{ mA/cm}^2$ 、分離管では  $1.5\text{ A/cm}^2$  であった。

もっと高電流の実験を望んだが、予備実験では、熔融塩に黄色に着色（多分  $KO_2$  等のごとき高級酸化物によると思われる）する傾向が見られ、また容器の枝の間に液面の差高を生じ易いことを知った。陽極室の浴面を一定に保とうとする時には、特に塩の量を調節せねばならない。<sup>6)</sup>

浴電圧は  $8.2\text{ V}$  であった。実験は6日間で止めた。通電量は銅クーロメーターで  $52600$  クーロンと測定された。これは時計と電流計でもチェックされた。

冷却された装置は9つの分別部に分けられた（\*1図参照）。塩の量は陰極室（ $7.8\text{ g}$ ）に比べて陽極室（約  $0.3\text{ g}$ ）は随分少い。われわれは測定し得るようなアイソトープの分駆の変化は、分離管の上部の部分に起るものと考えていた。用いた  $KNO_3$  は分析用試薬（B. D. H. Anala R）で分析の結果、他の陽イオンの存在を認めた。<sup>7)</sup>

塩を水に溶かす前に、9つの分別部をそれぞれ秤量し、ガラスの重量を差引くと、塩の重量が求められる。蒸発乾涸を再三繰返して

硝酸塩を塩化物に変え、KClを秤量する。各分別部について、両者間の重量を比較すると、陰極にて新しく $\text{KNO}_3$ が生成する際の副反応として、例えば $\text{KNO}_2$ 等が生ずるかも知れないという想像を無視し得る程度によく一致した値が得られている。(表1に各分別部の $\text{KNO}_3$ の量が示してある)。陰極室の多量の塩も水に溶かす。水溶液のpHは2.5であった。この場合も、酸化物生成の仮定を無視することができた。(予備実験参照)。Al陰極は実験終了後も腐蝕による着しい跡はなかった。しかし必要な場合には陰極室の塩中のAlについての分析を行った。8-Hydroxyquinolinで分析の結果、0.01g Alの存在を認めた。<sup>8)</sup>陰極が塩に溶解したのか、或いは混合ガスに侵されたのかどちらかであろう。分離管の石英粉末は顕微鏡で検査したが、熔融塩による蝕痕は見当らなかった。

マス・スペクトル分析はBrewer<sup>9)</sup>と同じような質量分析装置で行った。この装置については後の報告において記述する予定である。こゝでは、単にその感度と、測定精度についての特異性について、検討するに及ぶ。

試料のKClをそれと当量の稀 $\text{H}_3\text{PO}_4$ にとかし、蒸発加熱して $\text{K}_3\text{PO}_4$ にする。そのまゝイオン流として用いられるように、蒸発はPt-bandで直接行った。分析に用いるKClの量はmg以下である。分析後は灼熱帯は水蒸気中を通し、その後、引続いて真空中で灼熱し尽してきれいにする。

便利で且つ測定精度が0.1%に達することが認められている新しい方法がある。<sup>10)</sup>それは2つのアイソトープの弱いイオン流を直接お互いに比較することによる補償法である。しかし上記のような処理法ではイオン流は測定円(Meapleis)に同期に到着せず、周期的になる。このようなイオン流の変換が、磁場の強さの変化を生ずるのである。

同じ日に10回の測定を行う時は、各測定値の平均値よりのバラツキは0.05%より小さい。しかし日を変えて測定する時は約10倍のバラツキをもつ測定値を得る。従ってその分析誤差の確率は大体0.4%と推定される。

スペクトロメーターの容器(Spectrometergehäuse)は、分析試料の残部を乾燥させて取去らねば、灼熱帯で再び試料を蒸発させる間に、測定の誤差を生ずる。もし万一、先に行った分析の影響を求め

るには種々の順列の試料について分析をしなければならない。その結果、先行の分析の影響が約 10% も残るので、試料の中央付近の試料の値を用いねばならない。特種の試料 (Nr. / u. 2) は、他の試料の影響のないように何度も分析を繰返した。全この試料の測定値 (試料毎に 6) のバラツキは 1.5% である。表 1 に示されたそれぞれの値の誤差は 1% 以上の誤差をもっていない。記入した誤差範囲は統計的に求めた誤差である。

第 1 表 測定結果

Probe-Nr.	Länge (mm)	KNO <sub>3</sub> mg	Gehalt an <sup>41</sup> K %
1	—	316.1	7.64 ± 0.03
2	25	239.6	7.60 ± 0.03
3	14	155.1	7.15 ± 0.03
4	24	267.8	6.86 ± 0.03
5	36.5	422.5	6.72 ± 0.03
6	36	413.3	6.71 ± 0.03
7	11	132.4	6.71 ± 0.03
8	34	450	6.68 ± 0.03
9	28	589.5	6.69 ± 0.03

質量効果の計算に際しては、天然カリ中に 6.70% の <sup>41</sup>K が含まれていると仮定し、Nr. 6~9 の試料は天然カリのアイソトープの分配をなすものと考へた。全試料について <sup>40</sup>K は 0.01% として計算し、<sup>40</sup>K の含有量の変化については追求しなかつた。NO<sub>3</sub><sup>-</sup> イオンに対する K<sup>+</sup> アイソトープの易動度の相対比 Δw/w は次式によつて求められる。<sup>11)</sup>

$$\frac{\Delta w}{w} = \left( \frac{{}^{41}N}{{}^{41}No} - \frac{{}^{39}N}{{}^{39}No} \right) \cdot \frac{F \cdot N_k}{L}$$

こゝで N<sub>k</sub> は Nr. 1~5 までの試料の KNO<sub>3</sub> の量をモルで表したものである。<sup>41</sup>N 及び <sup>39</sup>N はそれぞれアイソトープ <sup>41</sup>K 及び <sup>39</sup>K の量を表わし、<sup>41</sup>No 及び <sup>39</sup>No は Nr. 5 の試料のそれぞれの量、即ち天然のアイソトープの組成に相当する値である。L は通電量 (クーロン) (trans-

portierte Ladungsmenge),  $F$  はファラデー (Faradysche Ladung) である。われわれは括弧内の項の値として  $0.0724$ ,  $NK$  の値として  $0.0139$  を得た。故に、

$$\frac{\Delta W}{W} = 0.00184^*$$

従って、質量効果は次のようになる。

$$\mu = \frac{\Delta W}{W} \cdot \frac{m}{\Delta m} = -0.036$$

ハロゲン化物についての既述の式を応用した場合と、上記の結果を比較することは興味あることである。 $m^+ = 39.1$  ( $K^+$ ) 及び  $m^- = 62$  ( $NO_3^-$ ) から  $\mu_{\text{theor}} = -0.115$  を得る。即ちわれわれの実験で求めた結果よりも3倍もの大きい値である。かゝる大きな差は測定誤差に起因するものとは信じ難い。そこでこの大差の原因は  $\Delta W/W$  の計算にあるらしく思えるが、 $L$  は1%以上の精度をもっているので、 $NK$  をもっと正確に決定せねばならぬことになる。6日間に陽極室の表面から相当多量の  $KNO_3$  の量が蒸発するから、われわれの実験では  $\mu$  の値が小さくなる。しかし、試料 Nr. 1 は陽極の枝の部分に存在する溶融塩を集めた  $13.8 \text{ mg}$  の  $KNO_3$  を加算したものであり、蒸発して気化し去る  $KNO_3$  量は多くて精々数  $\text{mg}$  程度で、それより多いとは思われない。従ってこれらが  $\mu$  の値に及ぼす影響は最高数%にすぎない。故に  $\Delta W/W$  の計算に際して、その誤差の大きい原因となるのは括弧で示した  $\left\{ {}^{41}\text{N}/{}^{41}\text{No} - {}^{39}\text{N}/{}^{39}\text{No} \right\}$  にあるらしい。しかし既述のごとく、質量分析の分析誤差は大変小さい故、括弧内の項が、その誤差の大きい役割を果たすとは思われない。故に  $KNO_3$  の質量効果はハロゲン化物の場合の方程式に従わないことが判然とした。未完成ではあるが、 $LiNO_3$  についての測定<sup>12)</sup>も同様の結果を得ているが、溶融硝酸塩について一般的な論議をするには、まだ時期尚早である。二・三の硝酸塩についての  $\mu$  の値が決定されるまで、全般的な結論を出すことは延期されねばならない。

われわれはスウェーデンの原子力委員会の経済的援助を受けた。また Göteborg 及び Uppsala 両研究所の主任教授 Prof. N. Ryde, P. Ohlin 及び K. Siegbahn 等の御指導により本研究を完成し



た。こゝにこれらの御友情に対し感謝の意を表する。

## 文 献

- 1) A. Klemm, E. Lindholm u. A. Lundén, Z. Naturforschg 7a, 560, (1952)
- 2) S. Floberg, A. Klemm u. C. Lang, Z. Naturforschg, 8a, 562, (1953); A. Lundén u. E. Berne, Z. Naturforschg, 9a, 684, (1954)
- 3) J. I. Hoover u. G. E. Halloway, NRL 3897 (1951)
- 4) Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen (5. Aufl.) Hw II, 1062.
- 5) 我々はこれらのガスを Stockholms Superfosfat AB, Ljung-averke の御好意に依った。この場を借りて G. Morell 氏、及び C. G. Carlsson 氏に謝意を表する。
- 6) A. Klemm, Z. Naturforschg, 6a, 512 (1951) を参照
- 7) 我々は British Drug Houses が  $\text{KNO}_3$  3 巻紙 12 0.086% Na の含有を明記して頂いたことに感謝する。
- 8) F. P. Ineadwell u. W. T. Hall, Analytical Chemistry, Vol II, S, 151, 9th Ed, New York 1945.
- 9) A. K. Brewer, J. Am. Chem. Soc. 58, 365 (1936)
- 10) C. Reuterswärd, Ark. Fys. 8, 18 (1954) (短い議事報告)
- 11) A. Klemm, Z. Naturforschg 1, 252 (1946)
- 12) A. Lundén, E. H. Monse u. N. Sjöberg, 未完成

※ 読者註.

Probe Nr.	$\text{KNO}_3$ mg	$^{41}\text{K}\%$	$^{41}\text{K}$ mg
1	316.1	7.64	24.15
2	239.6	7.60	18.21
3	155.1	7.15	11.09
4	267.8	6.86	18.37
5	422.5	6.72	28.39
計	1401.1	(7.152)*	100.21

\* Nr. 1~5 計中の  $^{41}\text{K}\%$

$$m^+ = K = 39.1$$

$$\left. \begin{array}{l} {}^{39}\text{K} = 93.29\% \\ {}^{40}\text{K} = 0.01\% \\ {}^{41}\text{K} = 6.70\% \end{array} \right\} \text{KNO}_3 = 101.1$$

$$m^- = \text{NO}_3 = 62$$

$$NK = \frac{1.4011}{101.1} = 0.0139$$

$$\left( \frac{{}^{41}\text{N}}{{}^{41}\text{N}_0} - \frac{{}^{39}\text{N}}{{}^{39}\text{N}_0} \right) = \left( \frac{7.152}{6.7} - \frac{92.838}{93.29} \right) = 1.0675 - 0.9952 = 0.0723$$

$$\left( \begin{array}{l} \text{電解後のKの組成} \\ {}^{39}\text{K} = 92.838\% \\ {}^{40}\text{K} = 0.01 \\ {}^{41}\text{K} = 7.152 \end{array} \right)$$

$$L = 0.1 \times 60 \times 60 \times 24 \times 6 = 51840 \text{ クーロン}$$

(6日間 0.1 A constantとして計算)

$$F = 96492 \text{ クーロン/モル}$$

$$\therefore \frac{F}{L} = 1.861 \text{ (本文では } \frac{F}{L} = 1.828 \text{ の値になっている。)}$$

$$\therefore \frac{\Delta w}{w} = 0.0723 \times 1.861 \times 0.0139 = 0.00187$$

(本文の値との相違は、Lの値が明示されておらず、推定値を使ったためである。)

(塩川)

# 純溶融塩の輸率の測定<sup>(1)</sup>

By Frederick R. Duke and Richard W. Laity

J. Phys. Chem. 59 549 (1955)

電極に関するイオンの相対運動というより液体のバルクについてのイオンの相対運動と考える時、輸率はイオンによって運ばれる電流割合としてこゝでは定義される。有孔膜によって分離された二つの電極室をもった電槽によって測定する。二室に連結された毛管の気泡の移動は電解によって起った体積変化を示す。既知の密度を用い、測定結果より輸率を計算し、電導イオンに対する簡単な式を仮定する。三つの異った膜——すなわち有孔ガラス、磁器、アスベスト——が本質的に一致したので、溶融  $PbCl_2$  にも隔膜を使用してもよい。この場合の  $t_+$  は 0.75 であつた。

ある意味で純溶融塩の輸率という概念は無意味であるといわれている<sup>(2)</sup>。もし溶融  $PbCl_2$  が  $Pb$  極の間で電解されるなら、全体の液体に関して電気的中性を保つためには濃度の変化が起つてはならない。だから電極に関して  $Cl^-$  は動かない。他方、塩素電極を用いると、同じような理由から、 $Cl^-$  は全電流を運び、一方  $Pb^{++}$  はそのまゝである。この場合イオンの相対速度を比較するため、その輸率は起っている電極反応に関係することから、関係場所として電極表面を考えることは明らかである。しかし、重力も気圧もないところでのイオン溶液を考えると、その表面は水平でも平面でもなくなる。液体として  $PbCl_2$ 、電極として鉛を用いると、電解がはじまると過剰の  $Pb^{++}$  が隣向的に陽極のまわりに形成され、そして同数のイオンが陰極のまわりの液体からはなれる。それ故陽極部の体積はほんのわずか増加し、陰極部はそれだけ減少する。又、液体中のイオンは再び電気的中性を保つために移動し始める。もし  $Pb^{++}$  イオンが全電流を運ぶなら、もとの液体の体積変化は確かに無視できるであろう。しかし  $Cl^-$  による電導では陽極のまわりの  $PbCl_2$  が増加し、これに相對した損失が陰極部で起る。こゝでは液体のバルクに關係ある電導イオンの動きが塩自身の性質により、電極反応と關係ない輸率を定義するのに用いられる。このような立場では  $Cl^-$  の輸率  $t_-$  は、1/F であ

陰極液から陽極液にうつる  $PbCl_2$  の当量割合で表わされる。

上に示した条件は実験的に実現することができないから、Karpachew  
と Pal'guer<sup>(3)</sup> は陰極室と陽極室の間に隔膜を挿入することを試みた。  
隔膜は小さな重力差による液体のバルクの流れをとどめ、感知しうる電  
位勾配のもとでイオンの通過を許すものである。この目的のためにしっ  
かり封じられたアスベストの栓を用いた。しかし陽極液と陰極液の重量  
変化を決定するために、夫々の電解について槽を分解するという長たら  
しいやり方では、その結果は再現性がなかったが、電極反応に関係のな  
い輸率はこのような方法によりえられることを示した。だが彼等は次の  
如き結論を出せなかった。すなわち——このような隔膜を使用しても、  
そのイオンのために液体のバルク内とは異った振舞をするような表面効  
果を生じない。

この報告はこのような隔膜を用いて、ロシアの研究者よりも精度の高  
い方法を確立しようとしたものである。最初の結果は前報告に示した。

## 実 験

### 材 料

Fisher 製  $PbCl_2$

再精製は必要ない。少量の不純物は結果に影響を与えないからである。

鉛金属；“Baker Analysed” 試薬級

金属自身が熔融塩中に溶け込んで不純物として作用する。これが実験  
結果に重要な因子でないと考える理由は後述する。

### 装 置

最も实际的に工夫された槽設計の重要な特徴はすでに述べている<sup>(4)</sup>  
槽の大きさは使用する特別のマッフル炉内で便利に使用できるように選ば  
れ、そしてその大きさは精密なものではない。その大きさは大体、高さ  
が 5 in. 巾が 4 in. である。各垂直部分の底に封入されているタングス  
テン線は、中空のガラス脚部内につき出ており、そこでタングステン線  
はより曲げ易いニッケル線と接着されている。ニッケル線が電源に接続  
できるように槽からつき出ている。この実験では次の隔膜を二部分に分  
ける為<sup>(5)</sup>に用いた。

粗孔の半溶ガラス板

中孔

細孔の半溶ガラス板

超細孔

細く引き裂いたアスベストのプラグ

粗孔の半溶ガラスの間にきっちりつめ込んだもの

磁器製板

うわぐすりをぬっていない板から切りとったもの

使用した電源は標準の6V蓄電池二個を並列につないだものである。電流は *Leeds and Northrup* の検流計のふれを見て測定した。この検流計は注意深く目盛をつけたもので、適当な抵抗を回路内に接続してある。

槽と塩を希望の温度に保つために *Hookin* 炉を用いた。この温度はその先端を槽の大体中央においたクロメル・アルメル熱電対で決定した。炉の後部にある孔は内部の槽の毛管に炉の後につるした電球から光をあてるようにもうけられている。炉の前にある孔は約1 ft. はなれて取り付けてあるカセットメーターで槽の毛管を視測するようにしたものである。

#### 実験方法

十分に溶融した鉛を加えて溜りを作り、それでタングステンを被い、鉛電極とする。これには鉛を窒素中で溶融するか、溶けた  $PbCl_2$  の中へ鉛を投入するかによって鉛の自然酸化を防止するように注意する。槽の残りは溶融した  $PbCl_2$  で丁度毛管の高さの上まで満たされる。この操作は長さ約0.5 cm の気泡が水平の毛管中に入るように行われる。望遠鏡で気泡の境界面を視測すると気泡のまわりを液体が流れる傾向がないことがわかり、だから気泡は毛管の液柱によってのみ動かされることわかった。

槽に約0.5 Amp の電流を流すと気泡がゆっくり陰極部へ動くのが視測される。気泡の端がカセットメーターの縦の十字線を通った時、時計を動かし始め、正確な電流を測定する。次に約0.5 g の  $PbCl_2$  の粉末を燃焼スプーンの上へ秤量する。これを炉内に入れ、陰極部の上部に投入すると気泡が十字線のもう一方の方へすばやくもどる。気泡の端がもう一度十字線に乗った時、時計を止める。電流も再び測定し、そして正確な流動の時間を出す。各流動の間、温度も測定する。このような実験は約700 sec. 要した。各々二、三回(測定した)後電流方向を逆にする。この操作はそれぞれの垂直部分の液体の水準が円筒の一定断面内にある限り

続けることができる。

## 結果と議論

測定した実験値から輸率を計算する式は次のように導かれる。熔融状態における唯一の電導物質は  $Pb^{++}$ ,  $Cl^{-}$  であるとまず仮定する。熔融  $PbCl_2$  において多少複雑なものがあるといわれている<sup>(5)</sup>、これは実験によって十分に示されていない。如何なる割合の電流が鉛イオンによって運ばれるかを決定するためにラジオトレーサーの実験が現在行われている。もしこれを肯定する結果がえられるならば、データは鉛イオンによるものとして容易に再び説明できるであろう。 $nF^{\circ}$  の電気が流れると、 $Pb^{++}$  の  $nt_+$  グラム当量が陽極から陰極部に移動し、 $Cl^{-}$  の  $nt_-$  グラム当量が反対方向に隔膜を通ると仮定する。同時に  $Pb^{++}$  の  $n$  グラム当量が陽極の鉛から生じ、同量が陰極で放電する。正味の結果は陰極から陽極部へ  $PbCl_2$  の  $nt_-$  グラム当量の移動と、陽極から陰極部へ  $Pb$  の  $n$  グラム当量の移動である。 $d_{PbCl_2}$ ,  $d_{Pb}$  を二液のそれぞれの密度とすると、陰極から陽極部への液体の移動は次のようになる。

$(nt_- \times PbCl_2 \text{ グラム当量} / d_{PbCl_2}) - (n \times Pb \text{ グラム当量} / d_{Pb})$  CC  
従って気泡は陰極の方向へ同体積移動しなければならない。気泡は一つの実験の初めて終りにおいて同じ位置にするから、陰極部へ  $PbCl_2$  を加えることは、この気泡の偏差を全く打消したことになる。そして両部分は液体の表面において同じ直径で一定であるから加えた液体の  $\frac{1}{2}$  の体積が陰極から陽極部へ毛管を流れて気泡を逆流させねばならない。(電流をしばしば逆にし、結果を平均して、槽内部の非対称性を考慮する。) だから前者の体積は後者の体積の  $\frac{1}{2}$  に等しくできる。

$$\frac{nt_- \times \text{eg. wt. } PbCl_2}{d_{PbCl_2}} - \frac{n \times \text{eg. wt. } Pb}{d_{Pb}} = \frac{\frac{1}{2} \text{ wt } PbCl_2 \text{ added}}{d_{PbCl_2}}$$

輸率に関して解くと(1)のようになる。

$$t_- = \frac{\left( \frac{\text{wt. } PbCl_2 \text{ added}}{2n} \right) + \left( \text{eg. wt. } Pb \times \frac{d_{PbCl_2}}{d_{Pb}} \right)}{\text{eg. wt. } PbCl_2} \quad (1)$$

電流は移動中ほとんど一定であった。この見地から正しい電気量は単に時間と平均電流の積をとることによってえられた。それぞれの実験で決定した  $R_{PbCl_2}$  (加えた  $PbCl_2$  の重量 / 通った電気量) は一定である筈である。  $R_{PbCl_2}$  と  $96500/2$  の積は (1) 式のオ 1 項を与える。系統的には同じ槽を用いてオ 2 項で必要とされる密度の比が測定可能である。かくして陰極に  $PbCl_2$  の代りに  $Pb$  を加えると新しい  $R_{Pb}$  がえられるだろう。するとそのぞんでいる密度の比は勿論

$$\frac{d_{PbCl_2}}{d_{Pb}} = \frac{R_{PbCl_2}}{R_{Pb}}$$

で与えられるであろう。しかし鉛の添加は再現性のない結果を与えたが、これは金属が溶融塩中へ入り込むよりむしろ、ガラスにくっついたり、酸化される傾向に原因していることがわかった。にもかゝらずこの方法でえられた密度の比は数字上はよく一致するが、正確でない。だから文献の密度表をここで報告する輸率の計算に用いた。<sup>(6)(7)</sup>

Table 1. 568°C における溶融塩化鉛の輸率測定結果

隔 膜	実験数	$R_{PbCl_2} \times 10^3$ (平均)	$R_{PbCl_2}$ の偏差 (平均)	$t_+$ (平均)
粗孔半溶ガラス板	1	0 (気泡が移らず)	—	0.336
中孔 "	11	0.958	$\pm 0.045$	$0.669 \pm 0.016$
細孔 "	26	1.079	$\pm 0.048$	$0.711 \pm 0.017$
超細孔 "	22	1.213	$\pm 0.039$	$0.758 \pm 0.014$
アスベスト (2つの粗孔ガラス板の間)	20	1.165	$\pm 0.060$	$0.742 \pm 0.020$
磁 器 (うわぐすりをぬっていない)	25	1.190	$\pm 0.064$	$0.750 \pm 0.022$

6個の異った隔膜に対する結果は table 1 に示した。気泡が動かなかつた粗孔半溶ガラス板の結果を除けば、それらの結果はすべて定性的に

よく一致していることがわかる。後の3つの結果は非常によく一致しており、同じ範囲内にある。これらの場合に用いた隔膜は非常に細い孔をもっているから液体が毛管を流れずに隔膜を逆流することはめったにない。このような逆流が確かに最初の結果の原因である。故にこの逆流が又次の二つの低い結果にも関係しているように思われる。だから後の三つの結果がよく一致しているが、次に示す二つの結論が正しい。

(1) 三つの非常に異った隔膜は液体を流すのに同じような抵抗をもつことがあまりないという見地から、この実験では逆流の寄与は無視できるほど小さい。

(2) 電導が行われる隔膜の孔は三つの場合に、形、大きさ、長さが異っており、そして隔膜自身が全く異った材料からできているという見地から輸率を定める時に表面効果の影響はほとんど無視できるにちがいない。

この後者と関連して、ほとんどの動電現象は表面の性質に対して非常に敏感なので、毛管を取り代えて、同じ結果を再現することは困難であると思われる。

温度はこれらの実験で注意深く制御しなかったから、槽内で一定でなかったと思われるが、これが測定した輸率に影響したことはうたがわしい。635°で一連の実験を行う場合、唯一の明らかな効果は液体の相対密度に対するものである。超細孔半溶ガラス板を隔膜にした場合、平均の  $\alpha$  は  $0.757 \pm 0.0009$  であった。これは568°の結果と同じである。この温度の重要さをもっとほりさげた論議は次の報告に示す。

上の結果は前に引用したロシアの研究者の結果とよく一致している。520~680°の温度範囲で行われた14の実験において、彼らは温度の影響はないこと、 $\alpha$  が平均  $0.78 \pm 0.03$  であることを観測している。又、彼らは鉛の放射同位元素を用いる方法を試みたが、結果は上の結果と定性的な一致は見られるが、非常に不定なので正確ではない。

電極から塩中への鉛金属の溶解は溶解  $PbCl_2$  (正常の黄色) を高温 (約600°) ではほとんど黒色にかえる。それにもかかわらず塩中への金属の溶解は550°で  $0.0002 \text{ mol } \%$ 、610°で  $0.0005 \text{ mol } \%$  と報告されている<sup>(8)</sup>。そこで塩中のイオン移動に対するこの金属の影響を決定するために次の実験が行われた。槽はタングステン線が電極として



坊くように純塩化鉛で満した。この抵抗は1000 Ω電導度測定用ブリッヂを用いて520° から600° にいたる温度の函数として測定した。塩はそれから過剰の鉛金属の上に注がれ、非常に暗い色が飽和を示すまで600° に保った。溶液を槽内に上澄だけ入れ、再びその抵抗を測定する。どの温度でも純塩に対してそれらが一定であった。電導度とその温度係数が不変であるにもかかわらず、電導の機構が著しく変化するとは思われない。それ故溶解した金属の存在下において測定された輸率は純塩によるものと思われる。

最後に超細孔半透ガラス板が将来この方面の研究に用いることをすすめる。だが率直にいうとこのような隔膜の使用は各々特殊な場合にも正しいものとされねばならない。このような隔膜では想像される表面効果を見無視していることに対する補正は、隔膜がある槽とない槽との電導度の温度係数を測定することにより知ることができる。このようなデータから計算したイオン移動の活性化エネルギーは電導機構の変化に対して非常に敏感である。だからこの活性化エネルギーから、この方法の妥当性を証明することができる。

## 文 献

- (1) Work was performed in the Ames Laboratory of the Atomic Energy Commission
- (2) K. Schwarz, *Z. Elektrochem.*, 45, 740 (1939)
- (3) S. Karpachev and S. pal'guev.  
*Zhur. Fiz. Khim.*, 23, 942 (1949)
- (4) F. R. Duke and R. W. Laity  
*J. Am. Chem. Soc.*, 76, 4046 (1954)
- (5) (a) G. Wirth, *Z. Elektrochem.*, 43 486 (1937)  
(b) H. Bloom and E. Heymann,  
*Proc. Roy. Soc. (London)*, 188A, 392 (1947)
- (6) R. Lorenz, H. Frei and A. Jabs, *Z. Physik. Chem.*, 61  
468 (1907)
- (7) P. Pascal and A. Jouniaux *Compt. rend.*, 158, 414 (1914)
- (8) R. Lorenz, G. Heuesy and E. Wolff,  
*Z. physik. Chem.*, 76 732 (1911)

# 有機溶液より金属の電解析出について

## I. 一般法則

Abner Brenner

National Bureau of Standards, Washington, D. C.

### 要 旨

有機溶液より金属を析出させる為の一般法則、その方法、また使用した溶媒、溶質について考察した。

本報は次につゞく々々の報文に共通である非水溶液より Al, Be, Mg 金属、Ti, Zr と Al の合金を析出させるための方法の一般法則について述べた。

金属元素として知られている 70 の金属のうち、凡そ 30 の金属だけが水溶液より電解析出する。だが析出しない多くの金属が被膜又は電鍍として得られるなら有用な応用をもつと思われる。又、これらのいくつかの金属は大層興味があり、Ti, Zr, Mo, Ta, W は特に興味がある。これらの金属の多くは水溶液より析出しないので、電気化学者は非水溶液について注目した。非水溶液には 2 つの *Type* があり、その 1 つは熔融塩で、他の 1 つは常温で液体の化合物である。

事実上、全ての金属は熔融電解質より析出させることができるが、次に示した少数の金属を除いて、析出物は被膜として価値のない粉末、結晶、海綿状或いは樹枝状のものであった。従って熔融電解質からの電着は、金属の被膜を密着させる問題が解決されていない。しかしこの種類の金属は電解採取を目的とするためには価値あることかも知れない。実験室的規模の熔融塩から析出した Mo の被膜は、厚さが 0.25 mm で、Ti, Al の被膜は約 0.025 mm の厚さのものが得られたが、今迄のところは経済的に成功した方法にまでは発展していない。熔融電解質については、本報ではこれ以上考察しなかった。

水溶液から析出させうる金属は、非水溶液からも析出させることができるが、このような鍍金浴 (*plating Bath*) は実際に重要でない。以下の考察は、水溶液から析出する金属と、析出しない金属に分類し、後者を *nonaqueous metal* 或いは "NQ" 金属として区別した。以後の

考察では別に断らないかぎり、NQ 金属についてののみ記した。

鍍金浴中の有機溶媒の利用についての研究をここに詳しく報告する。常温で液体の非水鍍金浴は、高い温度で行わねばならない熔融塩よりも明らかに利便がある。或る種の無機液体、例えば液体アンモニア、無水硫酸、或いは *Hydrazine* ( $\text{NH}_2 \cdot \text{NH}_2$ ) は金属を析出させる媒質として研究されたが、NQ 金属を析出させたものはなかった。本報では、このことについてこれ以上考察しなかった。熔融塩浴と有機液体との二者の中間的存在としての有機化合物が考えられた。その有機化合物は例えば  $100^\circ\text{C}$  位の低温で十分に熔融し、一般の有機溶媒と同様に簡単に取り扱われるものである。熔融塩浴から析出する金属についての普遍性に対し、有機溶媒から析出するNQ 金属は殆んどなかった。今日なお鍍金浴からNQ 金属を機械的性質のよい強固な被膜として析出させる満足な発達に至っていない。

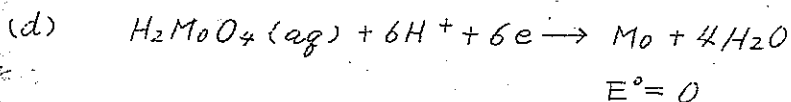
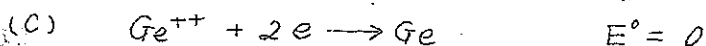
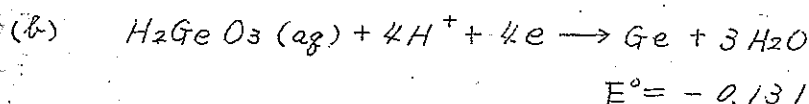
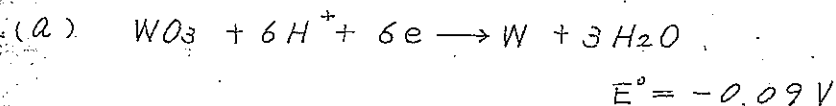
だが文献に、有機浴から金属の電解析出についての多くの論文が見られるが、この方面の研究分野は未解決の部分が多い。論文に報告された研究は、アルカリ金属から貴な金属（例えば  $\text{Cu}$  のような *NQ Group* でない）に至る金属の電解析出についての広範な報告である。アルカリ金属の外に  $\text{Mg}$ ,  $\text{Be}$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{Al}$  の電解析出についてもふれている。特に  $\text{Al}$  については多くの関心が拂われているようであるが、文献にその成功した例は見当らない。 $\text{Mg}$  は *Grignard* 試薬から析出するが(1)、有機物で汚れたと思われる、どろっとしたコケ状のものである。アムモニア、その他の溶媒から  $\text{Be}$  の電解析出が報告されているが、ここでは実証されなかった(2)。*Glycol-Type* の浴から  $\text{Ge}$  の電解析出は陰極電流効率が非常に低かった(3)。*Alkyl-Type* の有機化合物又は *Friedel-Crafts* 試薬(4)から  $\text{Al}$  の電解析出は、よい機械的性質をもつ電解析出物は生じなかった。*Hurley, Wier* (5) の *n-Ethyl pyridinium Br-AlCl<sub>3</sub>* 浴はNQ 金属を満足に電解析出させた最初の有機浴であると思われる。その時にいたって、有機浴から最上の  $\text{Al}$  の電解析出物が得られたが、この浴は有機溶媒の浴よりも熔融塩浴に似ていることは興味ある問題である。有機  $\text{Al}$  鍍金浴の最近の進歩は水素化物の利用を基礎とし、更に有機溶媒を含んでいる浴の研究を奨励している(6)。

## 一般法則

水溶液から  $Al$  の様な活性金属を得る電解析出に関する初期の研究者の失敗は、明らかに理解することができる。普通に金属の電解析出は、その物質の標準電極電位よりも僅かに卑な電位が必要である。水溶液の陰極の電位は、幸いにしてその系の平衡値よりも僅かに卑な電位で放電する水素の放電（往々  $1\text{ volt}$  上昇することにより水素の放電が起る）により限定される。この過電圧は、水素よりも僅かに卑な電位をもつ亜鉛のような金属を電解析出させることができる。それは水素は亜鉛自身よりも、僅かであるが速やかに亜鉛陰極上に放電するからである。

水溶液より金属を電解析出させることの可否を決定するのに、水素のもつ重要な役割から考えると、溶液中に不活性な水素をもつか、或いは水中よりも更にかたく結合する水素をもつ溶媒に、これらの塩を溶解した溶液の簡単な電解によって、 $NQ$  金属が得られると考えられる。この説は有機溶媒中に、一定量のアルカリ金属塩を溶解した塩を電解して、アルカリ金属が得られる事実によって支持されている。水溶液から  $NQ$  金属を析出させることについての失敗は、水素の優先的放電によって制限をうけるということでは、満足に説明されてない。例えば、 $W, Mo, Ge$  は水溶液より純粋な状態では析出しなし。酸性溶液から還元する時の理論電極電位を熱力学的データより計算した値は  $0$  に近い。例えば

(7) :



電極電位の (一) 記号は問題の金属の電極が、標準水素電極よりも僅かに卑である事を示している。この電位は近似値であり、そしてこれらの金属の可逆電極はつくられないので、測定よりは、むしろ計算して求め

た値である。溶液中のイオンの状態が充分に知られていないので、この値にはまだ不確実性がある。

若しこの電極電位が析出の唯一の基準であるなら、酸性溶液中では、これらの電位は *Ni* 又は *Co* のような容易に析出する金属よりも、より貴な電位であると思われるから、これらの金属は水溶液から電解析出することができる。*W*, *Mo* 又は *Ge* を含む合金が水溶液から得られるという事実は、それらの金属の理論析出電位が、そう大して *negative* なものではないという意見を支持している。更に *Ni-Mo*, *Co-Mo* の析出電位が、*Fe Group* 金属のみのそれらの値よりも、もっと貴な値である。8)。この事実は、*W* の電位が *Fe Group* 電位よりも更に貴なものであるという附加的な証拠となる。

いくつかの *NQ* 金属が、水溶液より析出しない理由は陰極において、これら金属の低原子価イオンと電子との不活性に基因しており、平衡電極電位に達する困難性によるのではない。もしこの意見が正しいならば、*NQ* 金属は2つの *Group* に分類する事が出来る。: *Class 1*. 水溶液より析出しないもの(析出電位が余りにも *negative* にすぎるもの)。

*Class 2*. 水溶液中で理論的に析出電位に達しうるが、そのイオンは陰極で反応しないもの。これら2組の *NQ* 金属を析出させる試みは、異った取り扱い方が必要である。*Class 1* の金属、例えばアルカリ金属は水素よりも強く結合する溶媒を用いると析出させることができる。この析出の *Type* はかなり容易に達せられた。しかし *class 2* の *NQ* 金属を析出させる条件を決めるのに、陰極において反応を最も好むイオンの *Type* を予言する知識をもっていなかったので、かなりの困難さがあった。

*Class 2* の *NQ* 金属を析出させるのに、有機溶媒が有利であるか、どうかという疑問が起る。それは水素の優先的放電が抑制されるべき因子ではないからである。有機溶媒には2つの利点がある。

オ1。多くの種類の錯イオンが有機溶媒中に存在することが出来る。水は多くの錯イオンが直ちに加水分解する溶媒である。

オ2。もし有機溶媒の電解分解が、水よりも高い電位が必要であるなら、おそらく *Class 2* の *NQ* 金属のイオンを反応させるのに充分な高い電圧を用いることができるだろう。

現在では *NQ* 金属を *Class 1* 及び *2* に分類するのに利用できる充分なデータはないが、*Al*, *Be* は *Class 1* に属することが信ぜられ

る。これら2組の金属は、有機溶媒より比較的容易に析出することができた。有機溶媒より純粋な Ti, Zr, Mo の析出について成功しなかったのは、これらの金属が多分 Class 2 に属していることを暗示している。Ti, Zr が Al と一緒に析出させうる事実は、それらの金属が Class 2 に属するという意見を支持するものである。金属の分類の最良の方法は、溶液中の理論可逆電極電位を計算することであると思われる。

有機溶媒より *NQ* 金属の電解析出に關しての文献は少く、*NQ Group* の特殊のものを電解析出させる方法を発見するのに殆んど役にたたない。このような研究には、数千の有機溶媒、数百の各元素の化合物を使用せねばならない。更に完全な実験を遂行するには、殆んど無制限に多くの組合せについて行わなければならないと思われる。

(a) 高い透電恒数をもつ溶媒は、溶質をイオン化させるのに最良のものであり(9~15)、(b) 結晶中にイオン結合をもつ固体物質は、溶液中で速やかにイオン化する傾向がある(16, 17)という2, 3の概念がある。この考えは、これらの金属が (a) 及び (b) 物質からなる溶液から最も析出しやすいという、黙認された仮定に導く。その結果研究された非水溶液は、大部分が電導性溶液を生じる普通の塩を極性溶媒中に溶かした組成のものである。

特殊な *NQ* 金属を析出させる最良の溶媒として *Ethyl Ether* が見出されたが、これは (a) に反して、水の透電恒数 80 と比較して 4.3 という非常に低い値をもっている。ある溶質の溶液の電導度と、有機溶媒の透電恒数との間に、何らかの關係があるようであるが、電導度は電解析出に適した有機溶媒の充分な基準にはならない。報告されている研究の過程において、多くの電導性溶液は種々の有機溶媒について得ることができたが、電解に際して金属の析出を得たのは極めて少かった。

次に (b) について考察すると、化合結合のイオンの性質は溶媒の役割が等しく重要であるので、電導度の測定だけでは求められないことがわがった。その研究の過程において、ある溶媒中では、電導度を有するが他の溶媒中では電導度をもちない化合物の多くの例が見出されている。例えば、*Silver-perfluoro Butylate* は水の中で電導性をもつ溶液を形成する塩であるが、*Benzene* 中では、電導性溶液とはならないが非常によく溶ける。他の例は  $MoCl_5$  で、水とは電導性溶液を生じ、*Ether* とは電導度の低い溶液となり、*Toluene* については非電導性の溶液を生ずる。このように電導性溶液を形成する二つの物質の性質は、化学的

に活性であると同時にある特殊性をもっている。(a)及び(b)について考察すると、現在溶媒や溶質の物理的性質に関するデータは、或る溶液が電導性であるか否かを予知するのに不適當であり、又、その溶液から、電解により金属が析出するか、どうかを知るのに利用できないことが分る。だが、こゝで行ったNi鍍金についての実験では、鍍金浴について系統的に研究して、いくつかの漠然とした概念に達した。

溶媒の電導率、化合物の結晶構造ではなく、溶媒、溶質の化学的性質は溶液が電導性であるか否か、或いはその溶液中から金属の析出が生ずるか否かを決定する重要な因子であると云いうる。或る種の溶質及び溶媒のみが、鍍金浴に使用されるが、このためには、溶質と溶媒が弱い錯イオンを形成しなくてはならない。錯イオンの存在なしでは、電導性は得られぬ。もし溶質と溶媒のComplexが余りにも安定であると電導性はあるが金属は析出しない。Al-Hydride鍍金浴は、有機化合物から鍍金浴を形成するに必要な特殊性を説明している。Diethyl Ether中の $AlCl_3$ 及びLi-Al-Hydrideは僅かに電導性のある溶液を生ずるが、満足な金属の析出は得られない。これらの液を混合すると、溶液はよい電導性を有し、滑らかな密着したAlの電解析出物が得られる。

### Al, Be, Mg, Ti 及び Zr の電着に用いられる溶質及び溶媒の Type

以下の考察は、Al, Be, Mg, Ti 及び Zr の金属及びその合金の電着について、この研究において見出した最も満足できる溶質や溶媒の Type についての一般法則をのべている。

あとの二つの金属(Ti, Zr)は純粋な状態では得られなかったが、Al合金として得られた。

溶 媒 —— 鍍金浴の溶質として満足できる金属化合物はほんの少ししかない。一般にこれらは低分子量の簡単な化合物で、余り有機基の存在は認められない。

ハロゲン化物、水素化物、臭素化物、有機金属化合物の4クラスのみが或る程度の成功の見込みを与えている。これらの化合物のうち、ハロゲン化物、有機金属化合物は以前に使用された。Hydride 及び Baro-Hydride の使用は、この研究の進歩の基となっている。適当な鍍金浴は、簡単な溶液からは得られなかった。一般にこれらの化合物の4クラ

スの Type のうちの 2 つは存在しなければならない。例えば *Hydride-Al* 鍍金浴は  $AlCl_3$  と *Al-Hydride* の両者を必要とした。

これらの溶質は  $O$  及び  $N$  を含んでいない。 $N$  及び  $O$  と直接に結合した金属原子を含む溶質からは、上記の 5 つの金属は析出させることができなかった。明らかに金属と  $O$  又は  $N$  との間の結合は強固である。例えば *Mg-perchlorate*, *Al-perchlorate* は有機溶媒に可溶であるが、電解によって金属は生じなかった。しかるにハロゲン化物は金属を生じたが、粉末で悪い質のものであった。

鍍金浴として満足できる溶質としての化合物の数は限られている。例えば *Organo-metallic*, *Dimethyl Be*, *Diethyl Be* は *Ether* 中で、電解によって金属を生じるが、*phenyl* 誘導体は *Ether* 中で、電導性溶液を形成しても、金属を析出しなかった。同様に  $Be$ ,  $Al$  及び  $Mg$  の *Boro Hydride* は *Ether* 中で金属を生じる。それに反して  $Ti$  及び  $Zr$  の *Boro Hydride* は *Ether* 中で、電導性溶液であっても、電着は行われぬ。その他の例として、鍍金浴の *Chloride-Hydride Type* は  $Al$  の良好な電着を生じるが、 $Be$  及び  $Mg$  については殆んど電析しない。これらの例は、今論議している 5 つの元素を析出させるのに、使用せねばならぬ溶質は、かなり特殊なものであり、その応用に制限をかけるということを示している。

溶媒 —— 溶媒を種々かえて行った多くの実験の結果として、次の概念に至った。

溶媒は溶質と余り安定にすぎない配位化合物を形成するような化学的活性をもたねばならない。この要求は炭化水素及びいくつかの、これらのハロゲン誘導体のような、容易に配位しない、不活性な液体を直ちに抹殺した。有機溶媒の多くのものは、上にのべた 4 クラスの溶質と、配位化合物を生ずる。これらには、アルコール、エーテル、ケトン、酸、酸無水物のような  $O$  を含む化合物、アミン、アマイド、ニトリル、及び不飽和炭化水素のような  $N$  を含んでいる化合物、及びトルエン、ベンゼンのような芳香族炭化水素等の 3 つがある。これら溶媒の分子は  $N$ ,  $O$ ,  $C$  の何れかの原子からなる *Active Center* をもっており、他の化合物と配位する能力がある。これらの溶媒の Type の中で、電着は、*Ether* 及び芳香族炭化水素の浴からのみ得られる。そして、このことは溶質と安定な *Complex* を形成する他の溶媒の全てについても云えるだろう。

*Ether* の  $O$  原子は、金属溶質の 4 つの Type とよく配位するが、強固に



すぎることがないので、最良の溶媒である。研究された Ether のうち、普通の Ethyl Ether は、この研究に関係した5つの金属に対して、最良の鍍金浴が得られた。

前述の考察は、この研究で取り扱った5つの *NQ* 金属 (Mg, Al, Be, Ti, Zr) についてのみ応用できる。そして、その結論は必ずしも他の金属に応用出来るとは限らない。しかし乍ら、アルカリ金属及び他の23のもの、例えば Ge を除けば、この結論は *NQ* 金属にとって正当なものである。アルカリ金属のいくつかは、アルコール及びケトン中の天々の溶液から析出させることが出来るが、本報で論じている *NQ* 金属は、これらの溶媒からは析出させることができなかった。殊に Li は多くの有機溶媒から簡単に析出させることが出来るので、*NQ* 金属の Li-Complex が使用されると妨害作用を示す。即ち Li の析出は、*NQ* 金属の析出に、必要な充分な電位に上昇することを妨害する。明らかにアルカリ金属の塩の低い配位力は、もっと活性な有機溶媒の高い配位力を打倒するので、Li のように大変活性な金属は有機溶媒から、容易に析出されうるが、Mo, W の様な不活性金属は、析出し得ないということは、逆説的に思われる。

非水溶液からの電解析出についての現在の研究から得られた結果は、次のように総括されるだろう。

- (A) 次の金属及びそれらの合金は析出された。Be, Be-B, Mg-B, Mg-Al, Ti-Al, Zr-Al
- (B) Boro-Hydride 及び Hydride Complex は *NQ* 金属の鍍金溶質として用いられた。
- (C) 種々の溶媒について評価したところ、Ether は全般に亘って、Ethyl Ether は特殊な場合に、*NQ* 金属の電解析出にとって最良の溶媒であることがわかった。

## 装 置

本報を完結するに当り、非水溶液電解質に用いた装置について簡単にのべる。これは後に続く本報にも用いられた装置である。

非水溶液からの金属の電析には、水分及び酸素、又はその何れかに大変敏感な溶質を使用する。このため、化合物の製造及び、その溶液の電解を取り扱う装置は、水分及び酸素又は、その何れかを含まぬ気流中で行いうる特殊な装置を使用する必要がある。例えば  $AlCl_3$  は解放した

ま、秤量すると、大気中から非常に速やかに水分を吸収し、Al 鍍金浴に使用出来なくなる。Be 及び Al の Boro Hydride は自然発火性であるので、装置の中に空気を導くと爆発する恐れがある。Dimethyl-Be も又自然発火性で、そのエーテル溶液は微量の酸素を吸い、遂には浴を破壊するような力を累積している。

これらの鋭敏な化合物を取り扱う最良の方法は、全部がガラスからできている装置である。そしてこれには、鉄球及び磁石で内部ガラス seal をこわしたり、焰で装置の一部を封じて止めたり出来る等、特殊な Values を用いる必要がある。しかし、かゝる方法は、封入ガラス装置中で、普通に取り扱われる g 単位の実験に比して、大量の化合物を必要とするこの実験には、大変厄介なものであることを経験した。かゝる特異性のためは、工業的には利用されようにもないので、実験を迅速に行い得るように、不活性ガス雰囲気室を設計した。この室は最近の報文でのべられている(18)。

不活性雰囲気室は、鋭敏な化合物の製造及びその取り扱いに必要欠くべからざるものではあるが、かゝる室内での電解はかなり面倒なことであることがわかった。オ1図に示したような、特殊な電解槽の取扱には、電極の出し入れ、検査、清掃及び移動等に種々な困難を伴う。この電解槽には、アルゴンを送入している。陰極を検査するために取り出す時には、空気の流入を防ぐためにアルゴンを早く通過させ乍ら、長いガラス管の中を上へもち上げる。電極の取代えの時も同様に行う。このような電解槽は 25 ~ 50 ml. の浴には満足な役目を果たす。大量の浴については、オ2図に示すような resin-reaction-flask を用い、これには側管をもったガラスの蓋がついている。或る種の実験では、電極の移動や出し入れに際してより一層空気の排除を要求されることがある。このために小さいゴム風船からなる air-lock (空気の栓) が用いられ、これは電極をガラス管から取り出すと膨れて、その管に密着して封じてしまう。オ3図にはこの図式を示した。

研究に最も便利であった陰極は、約 6 mm の径の Cu または Al の棒であった。陰極には Al 棒がしばしば用いられたが、これは Al が容易にとけ、短時間の実験では、陰極における金属の析出に影響を与えないからである。

原稿受理 Oct, 12, 1955.

この報文は Boston Meeting (Oct. 3-7, 1954) の前に配布されるように作成された。

この報文についての討論は、June, 1957 journal に発行される Discussion Section に発表される予定。

## 文 献

1. P. Jolisbois, *Compt. Rend.*, 155, 353 (1912); 156, 712 (1913); D. M. Overcash and F. C. Mathers, *Trans Electrochem. Soc.*, 64, 305 (1933); N. W. Kondyrew, *Ber.*, 58, 459, 464 (1925); L. W. Gaddum and H. E. French, *J. Am. Chem. Soc.*, 49, 1295 (1927)
2. H. S. Booth and G. G. Torrey, *J. Phys. Chem.*, 35, 2464 (1931)
3. G. Szekeley, *This Journal*, 98, 318 (1951)
4. R. D. Blue and F. C. Mathers, *Trans. Electrochem. Soc.*, 65 339 (1934); 69, 519, 529 (1936)
5. F. H. Hurley, U. S. Pat. 2, 446, 331, Aug. 3, 1948; F. H. Hurley and J. P. Wier, U. S. Pat. 2, 446, 349, Aug. 3, 1948; J. P. Wier, U. S. Pat. 2, 446, 350, Aug. 3, 1948. W. H. Safranek, W. C. Schickner, and C. L. Faust, *This Journal*, 99, 53 (1952)
6. D. E. Couch and A. Brenner, *This Journal*, 99, 234 (1952)
7. W. M. Latimer, "The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solution", 2nd ed., pp. 146, 147, 252, 255, Prentice-Hall, New-York (1952)
8. H. Offermans and M. V. Stackelberg, *Metalloberfläche*, 1, 142 (1947); M. L. Nielson, *Trans Electrochem. Soc.*, 29, 226, (1942); A. Brenner and E. Seegmiller, Unpublished work.
9. S. Glasstone, "Introduction to Electrochemistry", P. 13, D. Van Nostrand Co., New York (1942)
10. H. J. Creighton, "Electrochemistry," P. 51, John Wiley and Sons, Inc., New York (1943).
11. K. Fredenhagen, *Trans. Electrochem. Soc.*, 60, 153 (1931)

12. P. Walden, *Z. Physik. Chem.*, 46, 169 (1903); 54, 427 (1905)
13. L. W. Gaddum and H. E. French, *J. Am. Chem. Soc.*, 49, 2295 (1927)
14. H. Rohler, *Z. Elektrochem.*, 16, 420 (1910)
15. L. F. Yntema and L. F. Audrieth, *J. Am. Chem. Soc.*, 52, 2694 (1930)
16. S. G. Glasstone, *op. cit.*, P. 12
17. H. J. Creighton, *op. cit.*, P. 40
18. J. M. Sherfey, *Ind. Eng. Chem.*, 46, 435 (1954)

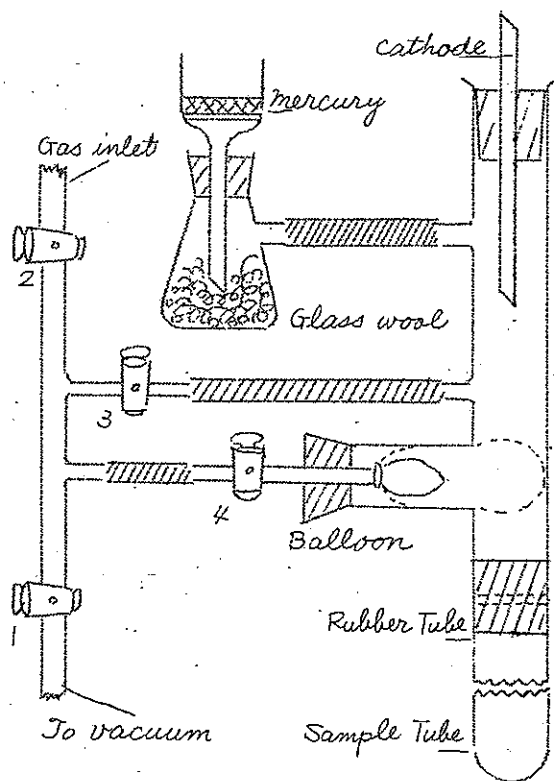
第1図. 空気を除いた非水溶液の電解槽。操作中、槽にはゆっくりとアルゴンが通じられている。電極の出し入れの時には、アルゴンを早く流す。槽には左から右へ No. 1~4 の番号をつけてある。No. 1 は Dewar 型のもので、 $\text{NH}_3$  のような低沸点液の場合に用いる。No. 2 も同様の型のものである。両槽間の図は、2つの電極をガラス管内に封入された状態を示している。No. 3 は過剰の圧力を逃すための Hg seal valve をもっており、No. 4 は蒸発した液のための冷却管をもっている。

第2図 第1図の電解槽よりも大量の溶液を取り扱い得る電解槽 (Resin-reaction vessel)

第1図及び第2図は写真版のため省略。  
説明のみを記載した。

第3図、空気が流入することなく雰囲気を封じつつ、電極を出し入れし得る。

- (a) 前以って不活性気流中で試料を入れた管を接続したあと、*stopcock* 2を閉じ、*stopcock* 1, 3, 4を開いて真空にする。1を閉じ2を開いてアルゴンを流入し、大気圧に等しくする。
- (b) 陰極の取出し；陰極をゴム風船よりも上に引き上げ、3を閉じ、2, 4を開いて望みの大きさに膨ませて密着させる。
- (c) 陰極の挿入；2, 3を開きゴム風船が密着している間に管を入れる。2を閉じ、4を開いてゴム風船をもとの大きさに戻す。次に陰極を試料浴にしたるように降す。



第 3 図

# 高温における表面張力 I

(Sessile drop法を用いた時の炉およびそのやり方。  
シリコン、鉄、ニッケルの表面張力)

W.D. KINGERY M.HUMENIK, JR

*J. Phys. Chem.* 57 359 (1953)

高温の表面張力測定は困難なため、正確な測定法を以つて *Sessile drop* 法を使用することにより除かれている。表面張力測定は *Sessile drop* 法には、すくなくとも  $2000^{\circ}$  迄の温度で真空もしくは純ガス雰囲気中の *Sessile drop* の形を測定するに都合のよい誘導炉が用いられる。この方法の測定値の誤差は  $\pm 2\sim 3\%$  である。

この *Sessile drop* 法による水及び熔融銀の表面張力の計算値は他の方法による測定値とよく一致する。液体、シリコン、鉄、ニッケルの表面張力を測定した。

## 結 言

高温の表面張力測定は困難なことは文献に  $1400^{\circ}$  以上の表面張力の確実な値が殆んどないことより明らかである。報告された値にバラツキがあり数が少ないのは主として高温装置の設計の困難及び高温で表面を汚染せざるように保つことの困難さによるものである。多方面の応用に、高温物質の接触角或は "*wettability*" は表面張力と同様重要である。それ故、表面張力と同様接触角の測定にも都合のよい装置の発達が望ましい。

表面張力と接触角の測定法が多く考案された。純鉄と半融アルミナ毛細管とで行われた二三の予備実験では、固化後の接触角、表面外形が極めてまちまちであった。これらの変化は毛細管のまわりの様々な点や、又は毛細管の内側と外側とで起つた。これらの実験では、当該の温度の測定が必要であることがわかつた。

表面張力の測定法は Dorsey<sup>(2)</sup>, Bikerman<sup>(3)</sup> その他により要約されている。多数の方法が高温で使用されている。高温での使用に理論的完全さ、正確さ、適応性を考慮して  $2000^{\circ}$  迄の *Sessile drop* 法を使用し

た装置およびやり方が研究された、*Sessile drop* 法は表面張力測定と同時に接触角の測定もなしうる便利なものである。

ここで研究した物質のうち、鉄のみは以前に研究された。鉄、鉄合金に関する多くの研究に関して報告された値を Fig 1 に示す。これらの値は *maximum bubble pressure* 法<sup>(4)</sup>、*sessile drop* 法<sup>(5)</sup>、*pendant drop* 法<sup>(6)</sup> で求められた。

報告された値は、820 から 1370  $\text{dyne cm}^{-1}$  に及ぶ。

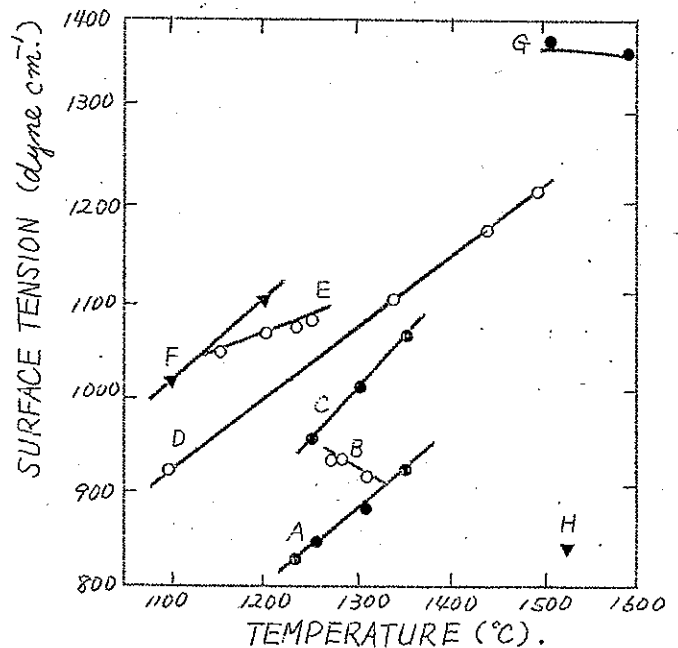


Fig. 1. - Surface tension of iron reported in literature: A<sup>3</sup>, 3.32C, 0.56 Mn, 2.76 Si, 0.49 P, 0.13 S; B<sup>3</sup>, cast iron; C<sup>3</sup>, 1.40C, 0.29 Mn, 1.27 Si, 7.44 P; D<sup>3</sup>, 2.0C, 6.8P; E<sup>3</sup>, 3.52C, 2.10 Mn, 0.65 Si, 0.11 S; F<sup>4</sup>, pig iron; G<sup>4</sup>, electrolytic iron; H<sup>5</sup>, electrolytic iron.

### 記号表

- b drop size factor = radius of curvature at origin, cm
- $\beta$  drop shape factor =  $gd b^2 / T$
- c constant,  $\text{dyne cm}^{-2}$ .
- d density,  $\text{g. cm}^{-3}$ .
- f Dorsey factor
- g gravitational acceleration,  $\text{cm. sec}^{-2}$ .
- P pressure,  $\text{dyne cm}^{-2}$ .
- $\phi$  angle between  $\rho$  and Z axis, deg

$R, R'$  principal radii of curvature, cm  
 $T$  surface tension erg  $\text{cm}^{-2}$   
 $\theta$  contact angle, deg  
 $V$  volume,  $\text{cm}^3$ .

### Sessile drop 法

用いる方法は Sessile drop の諸元より表面張力を計算する。Fig. 2 に示す如く Sessile drop の形は表面張力と重力の平衡に関係する。用いられる関係は Bashforth と Adams<sup>(7)</sup> により研究され、計算は彼等により作られた表を用いて行う。どの点でも表面張力の基本式が成立つ。

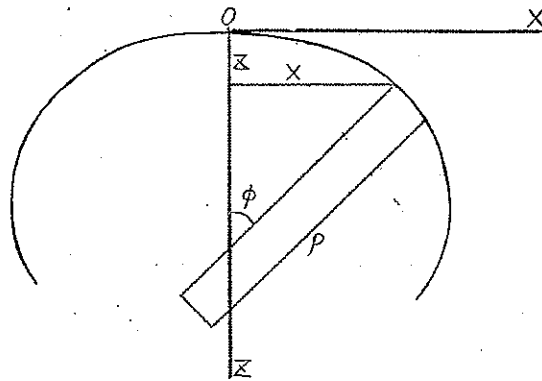


Fig. 2. - Sessile drop.

$$T\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'}\right) = P = \rho dz + C \quad (1)$$

もし  $\rho$  を曲率半径、 $\phi$  を  $\rho$  と回転軸  $Z$  とのなす角とすると、

$$R = \rho \quad ; \quad R' = \frac{x}{\sin \phi} \quad (2)$$

$$T\left(\frac{1}{\rho} + \frac{\sin \phi}{x}\right) = \rho dz + C \quad (3)$$

$b$  を原点での曲率半径と定義すると原点では  $\rho = b$ ,  $x/\sin \phi \rightarrow b$ ,  $z=0$  である。(3)式より

$$C = \frac{2T}{b} \quad (4)$$

(3) 式に代入し、 $b$  を乗ずれば

$$\frac{1}{(\rho/b)} + \frac{\sin \phi}{(x/b)} = 2 + \frac{\rho db^2}{T} \left(\frac{z}{b}\right) \quad (5)$$

$\beta$  が  $\frac{\rho db^2}{T}$  に等しいとすると、

$$\frac{1}{(\rho/b)} + \frac{\sin \phi}{(x/b)} = 2 + \beta \frac{z}{b} \quad (6)$$

微分すると、 $x$  と  $z$  の一般的微分式が得られる。この式の微分増を展開して Bashforth と Adams<sup>(7)</sup> は、 $\phi = 90^\circ$  の  $\beta$  と  $z/z$ 、並びに  $\beta \cdot \phi$  の種々の値に対する  $x/b$  の表を作った。Fig. 3 の  $x'$ ,  $z'$  を測定して、 $\beta$



と  $b$  を表より求め、表面張力を次の式で計算する。

$$T = \frac{\rho d b^2}{\beta} \quad (7)$$

$\beta, x'/b, z'/b, \theta$  より、接触角が決められる。滴の体積は次の式より計算される。

$$V = \frac{\pi b^2 (x')^2}{b} \left\{ \frac{z}{b} - \frac{2 \sin \theta}{x''} + \frac{\beta z'}{b^2} \right\} \quad (8)$$

密度は滴の重量と体積より計算される。

第二の計算法は *Dorsey*<sup>(8)</sup> により提案された。これは同じ基本原理に基づく。

滴の頂点と、滴に接して軸と  $45^\circ$  をなす直線と軸との交点の距離を求める。(Fig.3 の  $y$ )、ファクター  $f$  を決める。

$$f = \frac{y}{x''} - 0.4142 \quad (9)$$

次に表面張力は下の実験式より計算される。

$$T = \rho d (x'')^2 \left\{ \frac{0.520}{f} - 0.1227 + 0.0481 f \right\} \quad (10)$$

これらの式は  $\phi = 90^\circ$  のときの滴の直径  $x''$  を含む故、鈍角の接触角を有する滴に用いねばならぬ。接触角が鋭角のときは表面張力は  $\phi$  のいかなる測定値でも  $x, z$  を測定することにより決まる。接触角及び正確な接触点を推定する事により生じる誤差のため、鈍角の場合の測定と比べてこの方法ははるかに不正確である。

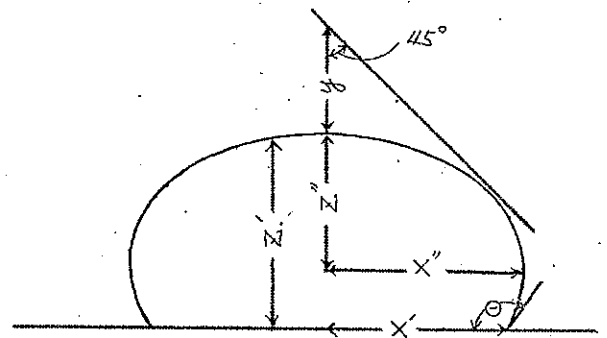


Fig.3 - Measurements of sessile drop for surface tension calculations.

表面張力はこの二法により計算され、接触角は測定され、計算される。得られた結果の一致は、滴の平衡、計算の正確さを検べるのに役立つ。

### 実験

装置は次の事項を満足するよう設計された。(a) 非汚染表面が研究されるよう、真空及び純ガスをを用いる事。(b)  $2000^\circ$  の温度に達する事。(c) 表面張力が決め得るところの *Sessile drop* を測定し得る事。

Fig. 4に炉を示す。

炉の加熱素子は0.050"のモリブデンよりなる125"×12"の水平susceptor円筒よりなる。

susceptorはPyrex炉管に直接

に置かれたモリブデン支持体により、その両端を支えられる。輻射遮蔽として働くsusceptorを取巻いている0.10"モリブデンのopen turnsがある。輻射遮蔽円板は端よりの過剰の熱損失を防ぐためsusceptor円筒中に入れられる。この円板にはそれぞれ4"の加熱部が装置の両端より観察されるよう直径1/2"の覗き孔がある。

全モリブデン装置はPyrex光学板を有する水冷Pyrex炉管の中に入れられ、その両端は、標準テーパーつぎ手でシールされている。シリコン高真空用グリースでガラスジョイントを封じる。

powerをwater-bath中に直接入れられた誘導コイルでsusceptorに供給する。高周波電動発動機よりコイルに10,000サイクルのpowerを供給する。炉管の一端にL&N光学高温計を試料に直接合せて設置する。susceptorの加熱部は第一輻射板の後にも及び、加熱部の中心では金属試料への加熱効率約0.99である。Pyrex光学板のため23°の温度補正が必要である。炉管の他端に、sessile dropの写真を得るための光学系を設置する。写真装置で約10倍の倍率が得られる。

光学系は、Zeiss Tessarの焦点距離8"の無収差対物レンズよりなる。対物距離は焦点距離の2倍である。像をHuggens ocularにより写真フィルム上に結ばせる。光学系は同一倍率が得られるよう固定焦点とする。(Fig. 5) 炉全体をゴム支持装置に置き、振動を防ぐ。更に炉装置と写真装置に炉のテーブルとは別にゴム当てをする。

真空或は純ガス雰囲気を用いるための用意をする。A. D. P. I Model

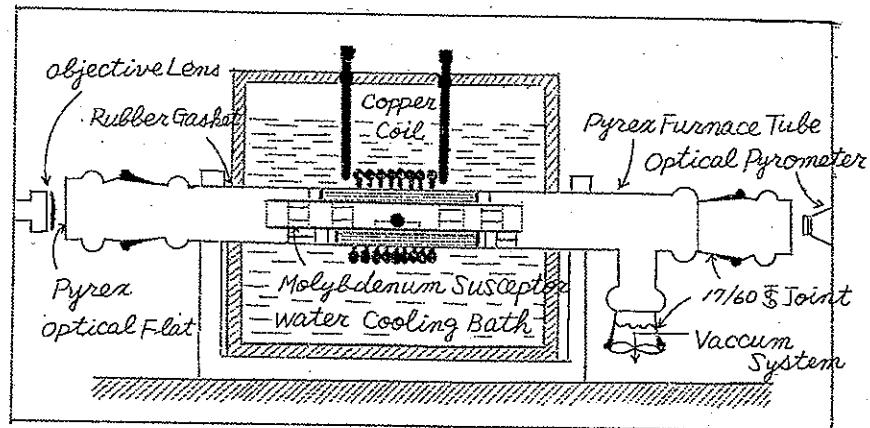


Fig. 4. - Induction furnace for sessile drop surface tension determination.

GW25 オイル拡散ポンプは *Cenco Megavac* 補助ポンプを備えつけて、約  $5 \times 10^{-6}$  mm の動作圧が得られる。炉管全体が水冷される故、このような低圧が得られるのである。

水冷にも石英より *Pyrex* を用いる。純ガス雰囲気は系の排気後、アルコールドライアイストラップ、加熱マグネシウム片、 $\text{CaSO}_4$   $\text{P}_2\text{O}_5$  により純化されたボンベガスを用いる事により得られる。水素、ヘリウム、窒素雰囲気が用いられる。

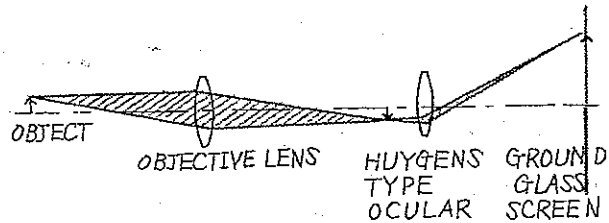


Fig. 5. - Optical system.

実験操作に於て、炉の温度は、精粗両調節で電動発電機の磁界電圧を制御することにより手動コントロールを行う。磁界電圧は、温度に対して *power* を目盛って直接測定される。安全のため、水の供給又は水圧が減少するとか、電動機や、発電機のベアリングの加熱を生じた場合等では *power* が止る制御回路が組合さっている。*pyrex* 管よりなる炉の温度限界は測定されなかつた。したがつて得られた最高温度は  $2050^\circ$  である。この温度で、電動発電機の出力はほゞ 3 kW である。

表面張力を計算するのに必要な資料を得るため、*Sessile drop* の諸元の正確な測定が必要である。これは写真法で行う。測定すべき試料をモリブデンのスタンドで支えられた耐火性 *plaque* に置く。耐火性 *plaque* は、種々の化学的純粋酸化物を稠密に圧縮し、焼いて作る。*plaque* を水平にして、炉の中へ注意して入れる。(Fig. 4) 炉の中で *plaque* を最後に水平にし、輻射遮蔽板を入れ、炉を閉める。排気後、もし必要なら、純ガス雰囲気入れ、加熱する。溶融し、*Sessile drop* を形成後、写真装置を調節して、平衡に達したのを確かめ、且つ時間による界面的変化の如き、いかなる影響も測定するために、時間的間隔をおいて写真をとる。

写真装置は固定焦点であり、得られる倍率は一定である。それ故 *standard calibration* が用い得る。全コースは 2 時間で完全に行える。密度測定のため固化 *Sessile drop* を秤量する。

温度が大抵  $1100^\circ$  より高い場合には、写真ネガは直接暗い背景に放射光より得られる。低温では、写真装置とは反対側の光源で影写真を得る。いずれの場合もネガは、ゴタツクフィルムに引伸す。この高コントラス

トフィルムは、滴のふちのはっきりした限界を与える。紙は善しく収縮して用いられない。加工によるフィルムでの大きさの変化は無視できる。 $x', x'', z', y, \theta$  の測定はフィルム拡大図で直接行う。最大直径 $x'$ の平面は $x''$ の上下で滴表面と接する $z$ 軸に平行な二等分線で測定する。これらの点を通る直線は $x''$ の平面で滴表面と接する。測定は有効数字4桁で行い、 $\pm 0.5\%$  以内で満足する。表面張力及び密度の値は先に論じた表及び式にて行う。得られる精度は滴の大きさ、密度、表面張力による。滴の形が小さいために球に近づくに従って、密度の低いか、或は表面張力が高ければ、精度は減少する。金属やイオン物質、その直径約0.8cmの滴では、精度は $\pm 5\%$ より良い。Bashforth, Adamsの方法では通常、偏差は2~3%以内である。Dorsey法では偏差は通常 $\pm 5\%$ 以内である。

双法ともに、平均値は等しい。

### 結 果

実験過程をしらべるため、水と熔融銀の表面張力を *Sessile drop* 法で測定した。水の表面張力は  $24^\circ$  で  $726 \text{ erg cm}^{-2}$  であった。一般に報告されている水の表面張力は  $24^\circ$  で  $72.1 \text{ erg cm}^{-2}$  である。

銀の表面張力は  $1025^\circ$  で  $920 \text{ erg cm}^{-2}$ ,  $975^\circ$  で  $940 \text{ erg cm}^{-2}$  であった。これらの値は Fig. 6 に示すごとく *capillary rise* 法<sup>(9)</sup> *maximum bubble pressure* 法<sup>(10)</sup> により得られたこれ迄の値とよく一致する。固化滴の測定より計算された表面張力の値は様々で温度をかけて熔融状態の滴になされたよりも50~70%低い。銀の形の平衡は高表面張力、低粘性物質に期待されるごとく、熔融後数分で完成する。

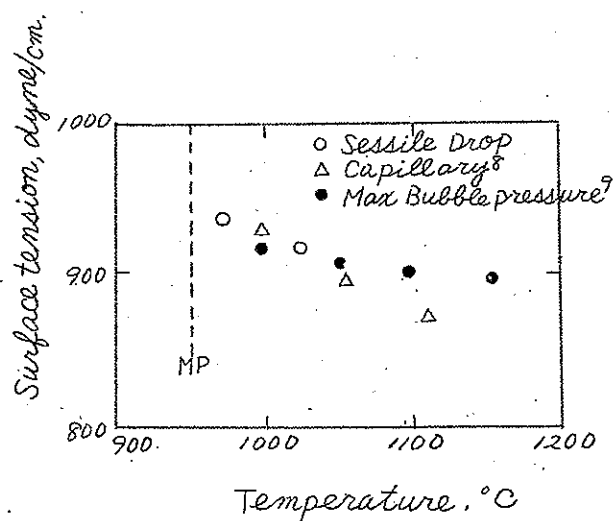


Fig. 6. - Surface tension of silver.

a) ニッケル

ニッケルの試料を種々の *plaque* 上で溶融し、Table 1 に示すように、真空、ヘリウム、水素中での表面張力の値を得た。MgO と TiO<sub>2</sub> の場合には、金属と *plaque* の間に多少の反応が生じた形跡が観察された。Ni-MgO系の界面で変色が観察された。チタニア *plaque* 上ではNiの融点は約50°低くなり、中性及び還元性ガス雰囲気中ではチタニアは低級酸化物に分解した事を示す特有の黒色に変化した。チタニアと接触したニッケルの表面張力の低い値は酸素溶在性に帰せられる。

酸素が作用していると考えられるチタニア *plaque* 上の著しい低い値は真空中で2200°に加熱して作った“黒い”ジルコニアの使用に關係する。この“黒い”ジルコニアは恐らく ZrO<sub>2</sub><sup>(1)</sup> 中の Zr の固溶体であり、酸素“getter”として働くものである。ヘリウム中で“黒い”ジルコニア上で得られた値は他の酸化物の場合よりも可成り高い。

いずれの場合も、観察では輝いた金属表面の外見上の差違はみとめられぬ。

Table I

Plaque material	SURFACE TENSION OF NICKEL AT 1470° (dyne/cm.)		
	vacuum	Atmospheres Hydrogen	Helium
ThO <sub>2</sub>	...	1540	1520
ZrO <sub>2</sub>	1730	1555	1500
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1760	1590	1505
BeO	1680	1595	1370
MgO	1600	1730	1625
TiO <sub>2</sub>	1165	1320	1110
ZrO <sub>2</sub> -Zr <sup>a</sup>	...	...	1615

<sup>a</sup> Prepared by heating ZrO<sub>2</sub> at 2200° in vacuo

もつとも確実と信じられるニッケルの表面張力値は真空中で1735 dyne cm<sup>-1</sup>、水素中で1570 dyne cm<sup>-1</sup>、ヘリウム中で1615 dyne cm<sup>-1</sup>である。

b) 鉄

試料の“armco”鉄と電気鉄を種々の *plaque* 上で溶融し、水素、ヘリウム雰囲気中で表面張力を測定した。Table II に得られた値をしめす。真空中ではすみやかに蒸発して、測定が不能であった。TiO<sub>2</sub> *plaque* では著しい反応が起り、表面張力の測定は不能であった。MgO *plaque* で

は界面で変色が生じた。

Table II

SURFACE TENSION OF IRON AT 1550° (dyne/cm.)

Iron	Plaque material	Atmosphere	
		Hydrogen	Helium
Armco	ZrO <sub>2</sub>	1395	1395
"	ThO <sub>2</sub>	1430	1320
"	BeO	1230	1280
"	MgO	..	1240
Electrolytic	ZrO <sub>2</sub>	..	1440
"	ZrO <sub>2</sub> ·Zr <sup>a</sup>	..	1560
" (+0.1% Ti)	ZrO <sub>2</sub> ·Zr <sup>a</sup>	..	1565
"	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1450	1440

<sup>a</sup> prepared by heating ZrO<sub>2</sub> at 2250° in vacuo.

armco 鉄で得られた表面張力の値はヘリウム中では電気鉄よりも低く (1285, 1440 dyne cm<sup>-1</sup>) 水素中ではわずかに低い (1420, 1450 dyne cm<sup>-1</sup>)。これは多分 armco 鉄の成分によるものであろう。水素中でほとんど等しい値を示したのは、雰囲気中へ不純物がいくらか移行したことによるのであろう。BeO, MgO と接触した場合には低い値が得られる。ニッケルと同様 "黒い" ジルコニア上では高い値が得られた。(1560 dyne cm<sup>-1</sup>) これは多分酸素の作用が小さいことによると思われる。

脱酸素剤として、0.1% の Ti を溶融した試料では 1565 dyne cm<sup>-1</sup> である。

最も確実と信じられる純鉄の表面張力は水素中で 1450 dyne cm<sup>-1</sup>、ヘリウム中で 1560 dyne cm<sup>-1</sup> である。

### c) 鉄、ニッケル合金

一連の armco 鉄とニッケルの混合物を作り、ヘリウム中で ZrO<sub>2</sub> plaque 上で溶融した。Fig. 7 に示すごとく実験誤差内で表面張力は成分と直線的に変化した。

### d) シリコン

シリコンを種々の plaque 上で溶融し、ジルコニア、チタニア、マグ

ネシア上では、最大精度を与える鈍角接触角になることを見出した。真空中では、蒸発が早く測定不能であった。Table IIIと Fig. 8 に水素及びヘリウム中で得られた結果をしめす。ヘリウム中では  $730 \pm 10 \text{ dyne cm}^{-1}$  の一様な値が得られ、溶融とほとんど同時に平衡に達した。水素雰囲気中では、表面張力の値は同一温度で、最初  $730 \text{ dyne cm}^{-1}$  より約15分後の  $860 \text{ dyne cm}^{-1}$  迄増加する。この増加は多分水素雰囲気中で溶融物の酸素活量が減少したためであろう。

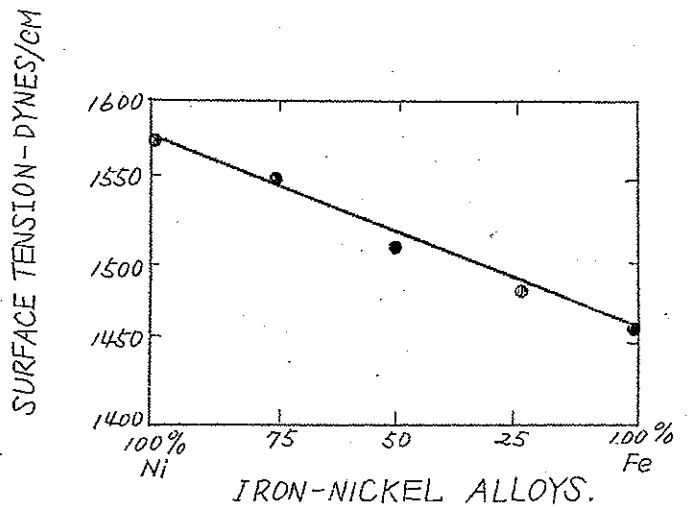


Fig. 7.- Surface tension of iron-nickel alloys.

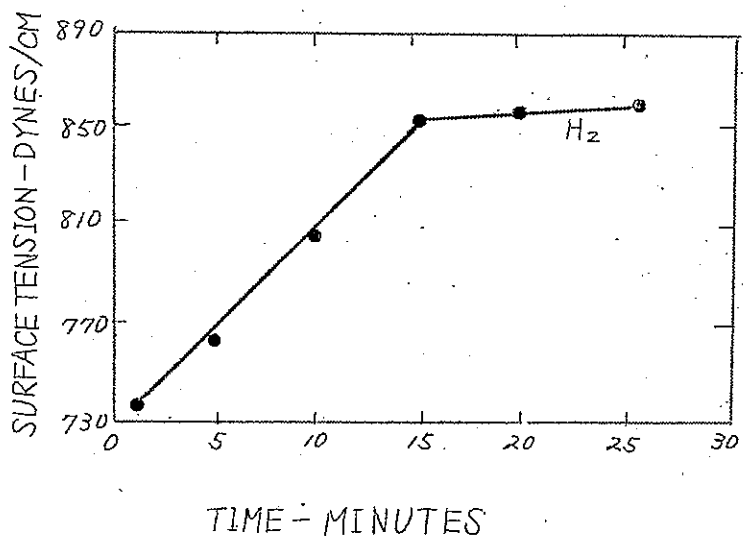


Fig. 8- Variation of surface tension of silicon with time after melting in a hydrogen atmosphere.

Table III

SURFACE TENSION OF SILICON AT $1450^\circ$		
plaque material	Atmosphere	Surface tension (dyne $\text{cm}^{-1}$ )
ZrO <sub>2</sub>	He	725
TiO <sub>2</sub>	He	730
MgO	He	740
MgO	H <sub>2</sub>	860

## 結果の論議

鉄のみがこれ迄に値が報告され、しかも、ここで表面張力が測定された。鉄の値は、これ迄の値より一般にはるかに高い。これは、これ迄の合金成分もしくは、方法の誤によるものであろう。

直接比較出来る値は電気鉄のみである。ヘリウム中で  $Al_2O_3$  上で  $1440 \text{ dyne cm}^{-1}$  という値は、アルゴン雰囲気中で電気鉄で報告された  $1370 \text{ dyne cm}^{-1}$  という値とよく一致する。<sup>(5)</sup> 電気鉄の *Solidified pendant drop* の測定より報告された  $830 \text{ dyne cm}^{-1}$  の値は明に低すぎる。<sup>(6)</sup> この研究で、*Solidified sessile drop* 法で得られた値は、液体滴の場合より 50~70% 低い。*Solidified pendant drop* で報告された低い値は、固化により滴の形が変えられたことによると信じられる。それ故、固化金属で表面張力を測定する事はかなり不十分である。

この研究結果の主な一つは、少量の不純物、合金成分が、これらの金属の表面張力に可成りの影響を与えることである。*armco* 鉄の値は、中性雰囲気中では電気鉄の値より著しく低い。又種々の *plaque* 物質と実験誤差と考えられる以上に平均値より偏った値を与える。低温に於ける他の金属、とりわけ水銀<sup>(12)</sup> の表面張力の測定もわずかの汚染により同様な大きな影響をこうむる。

注目すべき最大の効果は、定性的に観測された酸素含量の影響である。ヘリウム中で、 $TiO_2$  上で溶融されたニッケルは、酸素作用の小さい  $ZrO_2$   $Zr$  上で溶融されたニッケルよりも約  $500 \text{ dyne cm}^{-1}$  低い。シリコンの表面張力は水素中溶融状態で  $730 \text{ dyne cm}^{-1}$  より  $860 \text{ dyne cm}^{-1}$  の平衡値に達する迄増加する。最初の値は非還元性ガス雰囲気中での平衡値である。鉄、ニッケルの両方とも、ヘリウム中で、正規の酸化物 *plaque* 上で溶融するより、酸素作用性の小さい  $Zr-ZrO_2$  *plaque* 上で溶融した時の方が表面張力は可成り高い。これらの効果は、全試料が輝表面を有し、表面酸化を認めぬが、溶融金属の酸素含量に帰せられる。

雰囲気の影響も又、表面張力の値に重要な関係を有することがわかった。ニッケルは真空中で測定された唯一の金属であるが、真空中では  $1735 \text{ dyne cm}^{-1}$  ヘリウム中で  $1615$  水素中で  $1570 \text{ dyne cm}^{-1}$  であつた。鉄も又、ヘリウムより水素中の方が低い。これらの結果は予想されぬことではなかつた。もしも、以前の測定値が正確な条件で、行



われたものでなければ、これらの金属の表面張力に關する合金成分と雰囲気の影響が正確な表面張力を使用することを困難にする。

種々の状態並びに種々の物質と接触させて、実験誤差  $50 \text{ dyne cm}^{-1}$  以下でニッケルでは  $1100$  から  $1760 \text{ dyne cm}^{-1}$  の値を得た。

即ち、ほとんど2違ったフアクターが同じ外見の金属で得られた。

## 文 献

- (2) N.E. Dorsey, *Natl. Bur. Standards Sci. Papers* 21, NO. 540, 563 (1926)
- (3) J. J. Bikerman, "Surface Chemistry for Industrial Research" Academic Press, Inc., New York, N. Y., pp. 4-19.
- (4) F. Sauerwald, B. Schmidt and F. Pelka, *Z. anorg. Chem.*, 223 84 (1935)
- (5) G. Becker, F. Hardus and H. Kornfeld, *Arch. Eisenhütten W.*, 20 363 (1949)
- (6) J. K. Davis and F. E. Bartell, *Anal. Chem.*, 20, 1182 (1949)
- (7) F. Bashforth and S. C. Adams, "An Attempt to Test the Theories of Capillarity" Cambridge Univ. Press 1883.
- (8) N. E. Dorsey, *J. Wash. Acad. Sci.*, 18, 505 (1928).
- (9) E. E. Libman, *Univ. Ill. Eng. Expt. Sta. Bull.*, 187 (1928)
- (10) W. Krause, F. Sauerwald and M. Michalke, *Z. anorg. Chem.*, 181, 353 (1929)
- (11) D. Cubicciotti, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 2032 (1951)
- (12) C. Kemball, *Trans. Faraday Soc.*, 42, 526 (1946)

## 高温における表面張力 II

### 液体鉄の表面張力及び $Al_2O_3$ との界面エネルギー

#### に関する C, N, O, S の影響

F. A. HALDEN. W. D. KINGERY

J. phys. Chem. 59 557. (1955)

液体鉄の表面張力及び液体鉄と $Al_2O_3$ 間の界面エネルギーに対する C, N, O, S の影響を  $1570^\circ$  で測定した。純鉄の表面張力は  $1720 \text{ dynes/cm}^2$  であることがわかった。酸素と硫黄は 0.1% 以下の濃度で表面に単層をつくる。表面活量は  $S > O > N > C$  の順で減少する。

#### 結 言

すでに、少量の酸素が液体金属の表面張力を著しく下げることが定性的に観察した。<sup>(2)</sup> 同様に、硫黄は液体銅では表面活性であると報告され<sup>(3)</sup> 珪素は液体鉄と酸化アルミニウムとの界面で選択的に吸着されることが見いだされた。<sup>(4)</sup> 一般に、高温の液体金属の表面張力について報告された資料は、少量の不純物が除かれてない系に関するものである。

これ迄、液体鉄中の O, N, S の定量的影響に関する研究は見あたらず。炭素に関し報告された資料は一致せず。純鉄に関する資料は  $1580 \text{ dyne/cm}^2$ <sup>(2)</sup> から  $1380 \text{ dyne/cm}^2$ <sup>(5)</sup> 迄様々である。C が約 4~5% の場合の資料は  $1720$ <sup>(6)</sup>,  $1100$ <sup>(7)</sup> から  $600 \text{ dyne/cm}^2$ <sup>(8)</sup> 迄様々である。この研究では、液体鉄の表面張力及び $Al_2O_3$ と接触した時の界面エネルギーに対するこれらの物質の影響を測定した。

#### 実 験

前述の sessile drop 法<sup>(2)</sup> は表面張力と接触角の測定に用いられている。測定の不確かさにより計算される結果の不確かさは  $\pm 2\%$  である。実験的に得られた最大偏差は実験を行った成分では 1% から 3% である。

高純度真空溶融鉄 (Vacuum Metals Corporation Ferrovac E Ingot) をすべての成分を作る基礎金属として用いた。この試料は次の様な不純

物を有する。

0.0031% C; 0.0072 O; 0.00051 Ni; 0.005 S; < 0.003 Al; < 0.006 Co;

< 0.001 Cu, Mn; < 0.01 Ni, Pb; 0.01 Si; < 0.0005 Sn; < 0.003 Mo  
C, O, Sとの合金鉄は真空中で赤熱して排気後純ヘリウム中で溶融して作る。合金試料は支持体との反応を防ぐためアルミナの坩堝の形につくられた鉄鑄塊の中央に置かれる。合金添加物は、分光分析級炭素 (National Carbon Corporation), 酸化第二鉄 (Baker & Adamson reagent grade), 純ガス雰囲気中で、純鉄屑に硫黄蒸気 (Mallinckrodt ppt. sulfur) を通して、この研究室で作った硫化第一鉄である。出来上がった合金鑄塊より (一様な前進接触角になるのを確実にするため) 大体球形にし、試料 (2g) をとり、秤量し、アセトンにて洗滌し、 $Al_2O_3$  plaque 上にガラスングで置いた。plaque は水酸化アルミニウム (J. T. Baker, reagent grade) を仮焼し、圧縮して  $1850^\circ$  で焼いた。plaque 表面をこまかいダイヤモンドラップでみがき、洗滌し、乾燥し、いかなる汚染をも避けるため表面にふれる事なく用いた。炉中に置き、水平にした後、系を真空 ( $0.005\mu$ ) で  $1000^\circ$  に加熱し、その後 0.5 気圧のヘリウム中で測定を行う  $1570^\circ$  に加熱する。病院用のヘリウムを液体窒素寒冷トラップ、還元性ガスをすべて酸化するために  $400^\circ$  の  $Cu_2O$  酸化されたガスを除去するために  $600^\circ$  の Mg 片、 $1000^\circ$  のスポンジ Fe それから  $-200^\circ$  の活性炭を用いて純化した。

全流速が炉中で毎分 1 foot になる様に排気し、流量計中で純窒素とアルゴンを混合した系を用いて、鉄-窒素化合物を研究した。測定は、平衡に達するのを確実にするため窒素分圧を増減して行った。窒素活量は分圧と Sievert の法則より決められた。

$$a = 0.0393 \sqrt{PN_2} \quad (1)$$

少量の酸素と窒素の影響を考えて、表面張力測定前後の合金の O, S, N, C を分析した。Table I に成分と実験測定結果を示す。1例を除いて測定前後で変化せぬことがわかった。

Table I  
RESULTS FOR SURFACE TENSION AND CONTACT ANGLE  
MEASUREMENT

Composition %			Surface tension	Contact angle	Interface energy
Oxygen	Carbon	Sulfur	dyne cm <sup>-1</sup>	degree	erg cm <sup>-2</sup>
0.0006	0.027	0.005	1717	----	----
0.077	0.009	0.005	1632	147.5	2313
0.20	----	0.005	1541	121.7	1745
0.41	0.009	----	1362	110.2	1406
0.7 <sup>a</sup>	----	0.010	1151	109.0	1278
0.006	0.027	----	1717	104.5	1365
0.007	0.47	----	1701	106.2	1407
0.016	3.39	----	1708	111.6	1563
0.205	0.003	0.065	1281	127.4	1713
0.215	.004	0.36	976	133.7	1609
0.398	.004	2.00	707	100.8	1067
0.079	.004	1.70	707	119.8	1268

Nitrogen serie

Nitrogen %	Surface tension	Contact angle	Interface energy
0.0004	1731	136	2178
0.0176	1632	136	2110
0.0078	1683	136	2145
0.0278	1578	136	2070
0.0340	1568	136	2063
0.0393	1530	136	2036

a. 0.092 before testing 0.060 after testing

表面張力の計算値は直接密度に比例する故、1570°の液体鉄の密度の正しい値を測定するために十分注意をはらった。平均値は7.12g/ccで最大偏差は2%であった。少量の添加物は、多少減少が見られる高濃度の炭素の場合を除いて密度に影響を与えなかった。

界面エネルギーは次の式から計算され

$$\gamma_{LS} = \gamma_{SV} - \gamma_{LV} \cos \theta \quad (2)$$

$Al_2O_3$ との表面エネルギーは  $935 \text{ ergs/cm}^2$  となった。(4) この値の誤差即液体鉄の存在による変化は計算された値を一定量だけ変えるであろうが、曲線の傾斜を変えることはないでしょう。

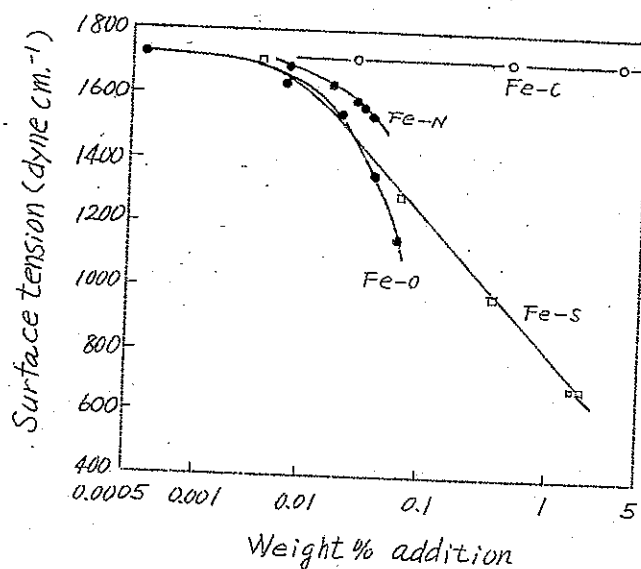


Fig. 1. — Effect of C, N, S. and O on the surface tension of liquid iron.

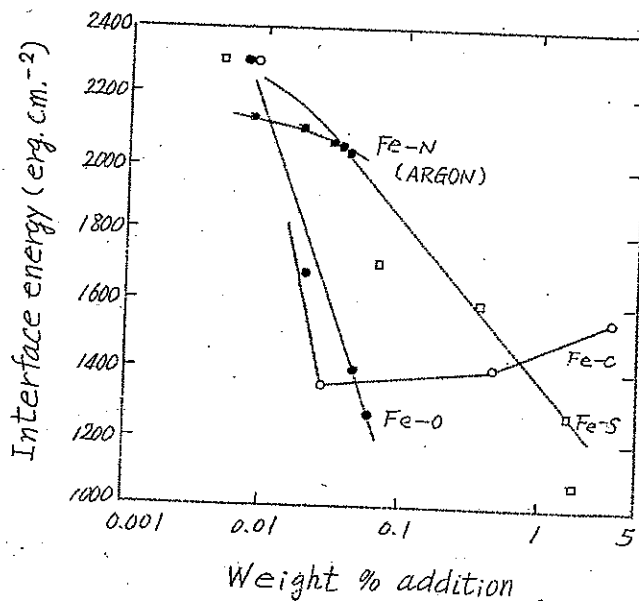


Fig- 2. — Effect of C, N, S. and O on the interfacial energy between liquid iron and  $Al_2O_3$ .

### 論 議

Fig 1, Fig 2 に添加物の重量%の対数の函数として表面張力、界面エネルギーをプロットする。この濃度では炭素を除いたすべての物質で活

量は本質的に濃度に等しい。活量係数は文献<sup>(9-12)</sup>にあるものを採用する。表面活性物質の過剰表面濃度は Gibbs の等温式より計算される。

$$\Gamma = \frac{-d\gamma}{RTd\ln a} = \frac{-d\gamma}{RTd\ln C} \quad (3)$$

過剰表面濃度は Fig 1 の曲線の傾斜より決定され Fig 3 にプロットする。酸素の過剰表面濃度は 0.04 % で  $21.8 \times 10^{-10} \text{ mole cm}^{-2}$  に達する迄急激に増加する。表面での酸素原子あたりの面積は  $7.62 \text{ \AA}^2$  である。これは FeO の最密充填での平面における 1 原子あたり  $8.12 \text{ \AA}^2$  であるのとよく一致する。<sup>(13)</sup> (Pauling<sup>(14)</sup> の  $O^{2-}$  の半径 1.40 より計算すると  $6.78 \text{ \AA}^2$  である)。

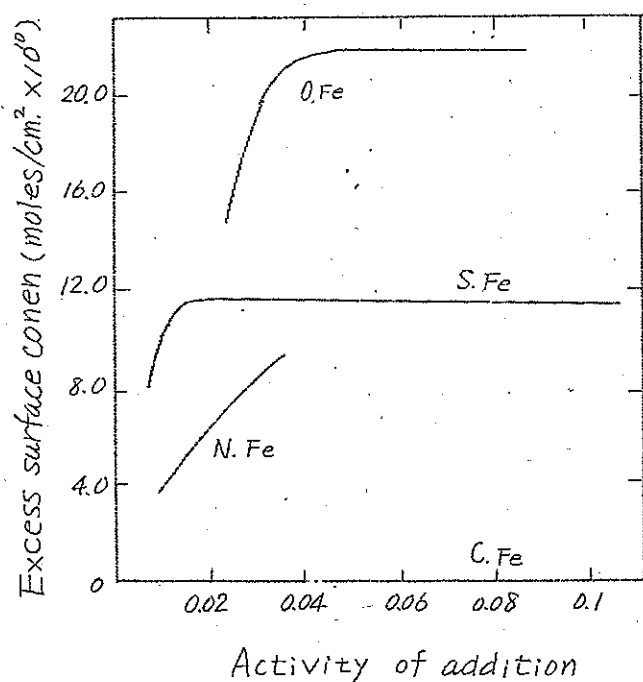


Fig. 3. — Excess surface concentration of additions to iron at 1570°

硫黄の過剰表面濃度は  $11.6 \times 10^{-10} \text{ mole cm}^{-2}$  に達する迄急激に増加する。この濃度は FeS の最密充填の平面で 1 原子あたり  $11.56 \text{ \AA}^2$  であるのより幾分大きい  $14.4 \text{ \AA}^2$  の面積に相当する。<sup>(13)</sup> (Pauling<sup>(14)</sup> の  $S^{2-}$  の半径 1.84 より計算すると  $10.49 \text{ \AA}^2$ ) 低濃度では、硫黄はイオンの大きさが大きいため酸素よりも表面活性が大きいようで、イオンは鉄のイオンポテンシャルにより大きく分極されている。しかしながら完全な表面掩蓋による濃度に従う表面張力の低下割合は、硫黄よりも酸素の方が大きい。窒素は表面張力に大きい影響を与えない。一気圧窒素では  $200 \text{ dyne cm}^{-1}$

だけ表面張力が下る。この濃度では過剰表面濃度は  $8.3 \times 10^{-10}$  mole  $cm^2$  であり、六角形密充填単層 ( $95 \times 10^{-10}$  mole  $cm^2$ ) と比べて小さい。炭素は  $1570^\circ$  では純鉄の表面張力に影響を与えぬ。

Fig 2 にしめした界面エネルギーの結果は酸素、硫黄、窒素の過剰表面濃度の値を与え、これは酸素の完全層が幾分低い濃度で形成されることを除けば表面吸着とよく一致する。硫黄の実験値はより分散するが、多分これは界面エネルギーに対する少量の酸素の増加効果によるものと思われる。一方炭素は表面エネルギーになんらの影響を及ぼさぬが、界面エネルギーを下げるのにかなり影響する。しかしながら炭素含量が 0.1% 以上に増加すれば、値も増加する。界面を観察すると着しい変色が見られ、炭素についてあり得る影響は  $Al_2O_3$  との反応である。X-線技術により表面の新しい相を検べるという試みは成功しなかった。炭素含量を増すと、酸素活量を減らし界面エネルギーがわずかに増えるようである。

少量の酸素窒素を加える際の、純鉄の表面張力並びに  $Al_2O_3$  との界面エネルギーに及ぼす影響は、表面で単層をばば形成する 0.1% 以下の量で着しい。窒素の影響はかなり小さく、炭素の影響はない。表面活量は  $S > O > N > C$  の順で減少し、これは原子の大きさ、分極能の減少順である。低濃度においては、添加物の重量パーセントあたり表面層に入った原子として測定された表面活量は分極に直線的に比例する。

ここで見い出された純鉄の  $1570^\circ$  の表面張力値  $1720$  dyne  $cm^{-1}$  はこれ迄報告された値より幾分大きい。この高い値は雰囲気及び不純物による表面汚染を減らしたことによる。少量添加の際の表面張力と濃度との曲線は、表面張力値  $1720$  dyne  $cm^{-1}$  が  $1570^\circ$  における純鉄の真の値と認めえることを示している。

#### 参 考 文 献

- (2) W. D. Kingery and M. Humenik, Jr., *This Journal* 57, 339 (1953)
- (3) C. F. Base and H. H. Kellogg, *J. Metals*, May, 643 (1953)
- (4) W. D. Kingery, *J. Am. Cer. Soc.*, 37, 42 (1954)
- (5) F. Becker, F. Harders and H. Kornfeld, *Arch.*

- Eisenhüttenwesen, 20 363 (1949)
- (6) J. Kevarian, Thesis, Metallurgy Department, M. I. T., 1954
  - (7) P. Kozakevitch, S. Chatel and M. Sage, Compt. rend., 256 2064 (1953)
  - (8) B. V. Stark and S. I. Filopov, Izvestia Akad. Nauk. S.S.S.R., Old Tekh. Nauk., No. 3. 413 (1949); Brutcher Translation No. 2476.
  - (9) J. Chipman, Faraday Soc. Discs., 4 44 (1948)
  - (10) C. W. Sherman, H. J. Elvander and J. Chipman, Trans. A. I. M. E., 188 334 (1950)
  - (11) C. W. Sherman and J. Chipman, J. Metals (June 1952); Trans. A. I. M. E.
  - (12) J. A. Kitchener, J. O'M. Bockris and A. Liberman, Faraday Soc. Discs., 4 49 (1948)
  - (13) R. G. Wyckoff, "Crystal Structures." Interscience Publishers Co., New York, N. Y., 1948
  - (14) L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond." Cornell Univ. Press. Ithaca, N. Y., 1945



# 熔融塩委員会記事

## 溶融塩委員会記

京都大学楽友会館において、委員51名出席のもとに第三回委員会が行われた。6月3日は午前10時30分より吉沢副委員長の開会の辞があり、引続き次の7件の演題につき研究報告討論会が行われた。

- (1) 「ソーダ硼酸塩融液の粘度」 京都大学 山手 有氏
- (2) 「溶融塩と金属の平衡」 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
- (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」 名古屋工業技術試験所○梶崎千代利氏  
桐原朝夫氏  
芝田 有氏
- (7) 「 $TiCl_4$  のアンモニヤ酢塩の電解」  
神戸大学 井上嘉亀氏

午後4時より引続き自由懇談会が行われた。こゝで今後の委員会の進め方についてアンケートをとり、これについて懇談し、各委員の希望要項を出来るだけ取入れて、委員会を進めてゆくよう決められた。終つて京園において懇親会が開かれた。前回より各委員間の親しさも増して和気あいあいと談笑し、楽しい一夜を過ぎた。

第2日目は10時より次の4件の研究報告討論会が行われた。

(8) 「金属カルシウム」 日本曹達 門田平八郎氏

○矢島考二氏

(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

午後は1時より島津製作所細川文男氏の“高温測定法について”という特別講演があり、続いて一同バスで島津製作所三茶工場に向い高温操作に必要な最近の器械の説明見学をうけ、午後5時河原町四茶で解散し、2日間に亘る第二回熔融塩委員会を終えた。

— ○ —

自由討論会席上次の如きアンケートを出して、希望項目に○印をつけたところ、次の( )の数字を得た。

### 各委員希望要項

1. 運営は全般的な委員会以外に専門グループに分けてやる。  
人数の少ない方が討議しやすい。(6)
2. 予算(会費)にとらわれず諸行事を行う。(6)
3. 研究面における学界と業界の実質的交流を促進。(15)
4. 一度に期待せずに徐々に進める方がよい。(12)
5. 個人会員は基礎的研究成果、業界会員は応用面の問題を分担、本会において合流する。(9)
6. 大阪、京都以外(例えば東京)で開催する。支部の設置。(6)
7. 分科会を設け“グループ”討論をする。(5)
8. 研究テーマを集約し共同研究を行い、政府に補助金を申請する。(9)

9. 金属ソーダに興味。(4)
10. 第一回委員会の席で出た意見希望に同意。(5)
11. 研究発表要旨はあらかじめ送付して頂きたい。(9)
12. 炭素製品に必要な特性に関し、文献または研究、実用試験の情報交換。(6)
13. 業界各委員との連繋のもとに積極的研究。(3)
14. Be 関係の研究に対し、情報を知りたい。(2)
15. グループ・ディスカッション方式の研究発表を併行する。(3)
16. メーカーで仲々実施困難な事情(例、設備、時間、人員等)がある場合に向題を提出して研究協力する。(6)
17. 抄録中の文献のうち、さらに詳細な紹介も欲しい。(9)
18. 第一回委員会のやり方は大変よい。この形式を続行する。(5)
19. 第一回委員会での希望意見に賛成。(4)
20. 専門グループに分かれ討議。これを幹事が全委員に報告する。(4)
21. 脱酸剤 Flux のグループを作つて欲しい。(4)
22. 研究報告は自席でやる。(10)
23. 業界で関心あるテーマについて座談会による討論と熔融塩の各種測定法、化学工学的問題に関する討議の両方を行う。(10)
24. 適当な見学会を行う。(11)
25. element の電解法の外に基礎、測定法の討議。(10)
26. 学術的発表のみでなく、生産に直結した問題を中心に討論する。(10)
27. パネル討論とし十分討議できるようにしてほしい。(1)
28. グループ・ディスカッションに分けてやる。測定法、理論等の最近の進歩の講義。(2)
29. 見学会では一つの電解槽について、現場でできるだけ詳細に討論する。(6)
30. 広い範囲で熔融塩関係工業の基礎になる研究を進める。(11)