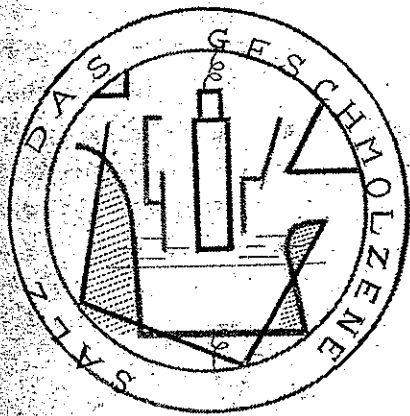


溶融塩



VOL.1 NO.4

1958

溶融塩委員会

Chemical Abstract 1958年 Vol.52

No.8 よりNo.14 までの抄録

—抄録目次—

| | |
|-------------------------|----|
| 1. 理論、物性、測定法 | 1 |
| 2. アルミニウム | 22 |
| 3. アルカリ、アルカリ土 | 29 |
| 4. Be, Ti, Zr, Hf | 36 |
| 5. B, Si, Nb, Ta, V, In | 56 |
| 6. RE, Th, U | 63 |
| 7. ハロゲン | 79 |
| 8. 耐火物、硝子, slag | 81 |
| 9. その他 | 85 |

〔註〕

(*) 印は長過ぎるか難訳のため抄訳したもの。

本抄録は Chemical Abstract 分類の項目から溶融塩に関係ある分をまとめたもの。(但し、No.3 までの分には 7. Analytical Chemistry を含む。)

参考のため Chemical Abstract の分類番号を次に示す。

1. Apparatus, Plant Equipment and Unit Operation.
2. General and physical chemistry.
3. Electronic phenomena and Spectra.
- 3A Nuclear phenomena.
4. Electrochemistry.
6. Inorg Chemistry.
9. Metallurgy and metallography (但し合金の状態図と金属加工を除く)
13. Chemical Industry and miscellaneous Industrial Products.
18. Acids, Alkali; Salts and Other Heavy Chemicals.

1. 理論、物性、測定法

溶融、凝固時の伝熱の実験的調査 (C.A. 5896)

A. G. Tkachev; *Bull. intern. froid, Annexe 1957-1*,
79-86 (英文)

自由伝導及び強制伝導の液体境膜熱伝導係数 h を測定して、相変化の影響を決定した。自由伝導の水では垂直円筒上で氷らしたとき h は氷らない水の場合よりかなり高かった。 $Nu = 0.12 (Gr \times Pr \times K)^{\frac{1}{4}} (Fo)^{\frac{1}{4}} \left(\frac{\Delta T_s}{\Delta T_e}\right)^{0.45}$ 茲に Nu : レイノルズ数, Gr : グラスホッフ数, Pr : プラントル数, Fo : フーリエ数 $= h \times \frac{\text{time}}{(\text{length})^2}$, $K = \lambda / (c_e \Delta T_e)$, λ = 融解熱, c_e : 液体比熱, ΔT_e : 液体境膜による温度降下, ΔT_s : 固体膜による温度降下。氷、グリセリンの円筒又は球では、自由伝導 h は相変化の場合より 40% 小である。 $Nu = 0.32 K/Fo$ 。強制伝導の場合は融解氷円筒で h は Pr 或いは他の因子によって支配される或る量だけ相変化のない場合より低い。

凍結氷円筒の強制伝導では h のより高い値をえている。

$$Nu = 0.00003 (Re)^{0.6} (K/Fo)$$

高温における Thomas-Fermi 式について (C.A. 5903)

Victor E. Erma; *Ann. physik 20*, 345-8 (1957)

高温におけるトーマスフェルミ電位の半収斂展開を誘導し誤差を評価した。得られた式の数値積分によって、高温における元素の状態式の計算が可能である。

溶融金属の電気抵抗. I. 測定方法と溶融純金属の電気抵抗 (C.A. 5907)

Albert Roll 外 1 名; *Z. Metallk. 48*, 272-80 (1957)

下記 13 種の純粋金属の溶融状態 1200°C までの電気抵抗を測定した。Cu, Ag, Au, Mg, Zn, Cd, Al, In, Th, Sn, Pb, Sb 及び Si。測定方法は溶融金属浴と電極の接触をさけ、例えば熱膨張、振動等の数種の補正を行った。結果は再現性あり誤差は約 ±1% であった。多

くの熔融金属は測定中A気中又は真空中におかれた。得られた結果は他の研究者と比較された。配位数変化に伴う融点における抵抗変化は多数のグラフで明瞭にされている。文献54。

熔融金属の電気抵抗 II. 熔融Cu-Sn, Ag-Sn 及びMg-Pb 合金の電気抵抗 (C.A. 5907)

Albert Roll 外1名; Z. Metallk. 48, 435-44 (1957)

熔融Cu-Sn, Ag-Sn, 及びMg-Pb 合金の電気抵抗を温度及び組成の函数として1200°C の温度まで測定した。金属間化合物の相が現われる濃度で極大点を生じ、又そこで温度係数が非常に小さくなる。又抵抗の極小点はAg-Sn系及びCu-Sn系でSn濃度36~50原子%の範囲に生じ、温度係数最小点又は金属間化合物(固体)の形成とは関係がない。

熔融金属の電気抵抗 III. 固溶体合金Ag-Au及びAu-Cuと共融系Ag-Cu, Sn-Zn 及びAl-Zn 系の電気抵抗 (C.A. 5907)

Albert Roll 外1名; Z. Metallk. 48, 495-502 (1957)

表題の系の抵抗と温度及び組成の依存性を接触によるむつかしさを除くため、渦流法により決定した。両系とも恒温抵抗のコースは濃度の函数としてAu-Ag系ではAu 60~80原子%で、Au-Cu系ではAu 60~68原子%で、Ag-Cu系では60~80原子%で極大点をもつ形をなしている。二種の合金群で抵抗に基本的な差異は認められなかった。5つの合金系全部に抵抗の異常性は認められなかった。いずれも抵抗の極大点、極小点が定まった濃度範囲に生じ、極小抵抗で二つに分れる二つの極大点をもつ抵抗曲線よりなっていた。Al-Zn, Sn-Zn 及びAg-Sn系では極大点が夫々価電子濃度が2.19, 2.38 で生じ極小点が2.28で生じた。平均からのずれは2%以下であった。

移行による核緩和に関する液体構造の効果 (C.A. 5914)

Joseph Seiden: Compt. rend. 245, 1614-17 (1957)

液体の核緩和は半径の函数としての分布函数 $g(r)$ によって影響を受け、 σ 1の分子から $r \sim r+dr$ の距離にある σ 2の分子の確率の比例因子で表わしてある。すなわち $4\pi g(r)r^2 dr$ 。補正した緩和時間は $g(r)$ を温度の函数として計算することにより導かれる。

自由体積理論の統計力学的基礎 (C.A. 5914)

L. A. Rott. ; *Zhur. Fiz. Khim.* 31, 1468-72 (1957)

構造空間の多種細胞に関する分配函数のシステムを誘導した。分配函数のこのような系列は附加確率よりなるから二重指標系列であった。一つの細胞の分子群の或る一定の構造に他の細胞の或る一定の構造の組が伴っている。全系に対しギブスの一般分布から出発して或る積分を微分方程式を導き、これから分配函数が導かれている。凝縮系特に凝縮互斯の研究に対する統計的な新計画が自由体積の一般理論の人工的な模型を必要としない分配函数の利用によって行われている。

液体の沸騰 (C.A. 5915)

E. I. Nesis ; *Zhur. Fiz.* 1954. abstr. No. 4856

液体の泡立ちを生ずる因子と沸騰過程における反応機構を議論した。これらの因子は二群に分れ一つはポテンシャル障壁の低下(表面張力の減少)の因子で他は泡をして前駆段階を超えせしめる因子である。

(1) 器底がわずかに液でぬれているとして、泡立ちは異相揺動によって万能であり、水平表面上に生ずる泡は全沸騰期間中沸騰の中心である。

(2) 器壁の穴は泡立ち形成の重要因子である。

濡れない場合には、これらの因子は沸騰の中心として役立つ。

融解のエントロピーと結晶構造の関係(硫酸アルカリ) (C.A. 5916)

Georges Petit 外1名 ; *Compt. rend.* 245, 1788-9 (1957)

Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 及び Cs_2SO_4 の融解エントロピーを決定した。融解エントロピーはイオン半径の減少と共に減少する。液体中で空孔を生ずるため、液体中の SO_4^{2-} の四面体の自由度は結晶中のそれより大きいことに帰因している。

大きな陽イオンを含む結晶中では回転及び振動がさらにさまたげられている。

固体中の拡散過程を連続的に観測する測定方法 (C.A. 5917)

W. Karger ; *Z. Physik. Chem.* 14, 88-105 (1958)

サンプル中での重力の中心の移動にもとづいて固体中の拡散を研究

する方法が記述されている。

サンプルと連結する熱天秤で重力の中心の移動を連続的に記録することによって拡散過程を観測出来る濃度に依存する拡散係数でも拡散時間の直線函数としての熱天秤のふれによって測定出来る。拡散係数はこの新方法によって、 $10^{-4} \sim 10^{-8}$ 平方根/秒の範囲で決定出来るがこの方法の原理を理論的に議論した。

等電点におけるイオン移動 (C.A. 5938)

Ferene Korosy 外1名; *Folyoirat* 60, 101-3 (1954)

等電点において分子から引出される陽、陰イオンの総計は等しい。もし陽イオンの易動性と分率が、陰イオンのそれと等しければ、分子の電場中での移動は止る。一般にこれらの2つの条件は同一でなく、移動の零点は等電点を示さない。またこの条件は別々の荷電したイオンの量が等しいとき一致する。

純熔融塩中の輸率、塩化鉛、臭化鉛、塩化タリウム、及び硝酸銀 (C.A. 5938)

Richard W. Laity 外1名; *J. Electrochem. Soc.* 105, 97-9 (1958)

著者の *moving-bubble* セルを使用して、4つの純熔融塩の輸率の測定をした。 $PbCl_2$ の流れの約 $\frac{3}{4}$, $AgNO_3$ の $\frac{1}{4}$ が陰イオンであり、温度が $100^\circ C$ に上昇しても、この数値の増加は3%程度で、温度の影響があるにしてもわづかである。また溶解 $PbCl_2$ のラジオ・トレーサーの実験で安定な錯アニオンはこの流れに少しもあづからない。この方法にての限界を議論した。

電子オッシログラフを用いた電極過程の研究 (C.A. 6017)

F. F. Faizullin 外2名; *Zhur. Fiz. Khim.* 31, 1640-2 (1957)

オッシログラフを用いて、陽極、陰極のカーブの観察並びに写真化を行った。

またこれは *kicking* の応用を改良したものであり、電流量と分極の時間の広い範囲に応用出来る。

イオン溶液としての溶融。SbBr₃とそれに溶解した物質の行動 (C.A. 6045)

Gorhart 外1名; Z. Elektrochem. 61, 1275-83 (1957)

次のような化合物がSbBr₃によくとける。KBr, RbBr, NH₄Br, Me₄NBr, TlBr, HgBr₂, BBr₃, AlBr₃, GaBr₃, SnBr₄, TiBr₄, PBr₃, PBr₅, AsBr₃, BiBr₃, SeBr₄, FeBr₃, SbCl₃, Sbl₃, SbN, Sb₂S₃, Sb₂Se₃, SbPS₄, Sb(O₃SC₆H₄Me-P)₃, Br₂, I₂, S, P (white), KF, NH₄F, KCl, NH₄Cl, Kl, Hgl₂, AsI₃, BiI₃, HgO, SeO₂, H₂S, P₂S₅, As₂S₃, HgBrClO₄, Me₄HClO₄, (Me₄N)₂SO₄, Me₄NO₃SC₆H₄Me-P, p-MeC₆H₄SO₃K, (p-Me-C₆H₄SO₃)₂Hg, NaOAc, KOAc, TlOAc, 中程度が僅かに溶解するものは次の物である。

ZnBr₂, InBr₃, TeBr₄, SbF₃, Sb₂O₃, Sb₂Te₃, Se (red), As₂O₃, Bi₂O₃.

次の化合物は分解してとける。

KOH, KCN, KCNO, KSCN, K₂S₂O₅, K₂CO₃, Hg(BF₄)₂, K₂SiF₆, (NH₄)₂SiF₆, Me₄NPF₆。とけないのはLiBr, NaBr, CuBr, AgBr, MgBr₂, CaBr₂, BaBr₂, CdBr₂, Hg₂Br₂, CuBr₂, NiBr₂, CoBr₂, Sb₂(SO₄)₃, SbPO₄, Te, P (red), NaF, CuF₂, AlF₃, NaCl, NaOH, MgO, CaO, ZnO, Al₂O₃, SiO₂, SnO₂, PbO, PbO₂, TiO₂, P₂O₅, Cr₂O₃, WO₃, NiO, CoO, ZnS, PbS, CdS, LiClO₄, NaClO₄, KClO₄, NH₄ClO₄, KClO₄, Na₂S₂O₅, Na₂SO₄, K₂SO₄, CuSO₄, CaSO₄, BaSO₄, HgSO₄, KSO₃F, KNO₃, LiNO₃, Ba(NO₃)₂, Pb(NO₃)₂, K₃PO₄, KBF₄, Pb(OAc)₂, K₃AlF₆, Ag塩はAgBrとなる。次の化合物は液体SbBr₃から結晶が出て来る。3KBr, 2SbBr₃, 3NH₄Br, 2SbBr₃, 3RbBr, 2SbBr₃, TlBr, SbBr₃, Me₄NBr, SbBr₃, KF, SbBr₃, SbN, SbBr₃, (Me₄N)₂SO₄, 2SbBr₃, p-MeC₆H₄SO₃NMe₄-SbBr₃, SbOBr, SbSBr, SbSeBr, SbTe₄Br, SbBr₃の比伝導度は100°で0.9~1.0×10⁻⁵Ω⁻¹cm⁻¹で+の温度係数を持っている。

SbBr₃の伝導度への種々の塩類の影響が報告されている。又溶融SbBr₃中のいくらかのファン・ホッフ係数εが求められた。

金属の表面張力の近似計算 (C.A. 6099)

S. N. Zadumkin; Proc. Acad. Sci. U.S.S.R., Phys. Chem. Sect. 112, 39-43 (1957)

C.A. 51, 16235C を見よ。

放射性同位元素による送風炉内容物の運動の研究 (C.A. 6102)

J. G. Polovchenko; *Stal'* 17, 1057-68 (1957)

炉の充填物の動きは Co^{60} を含んだグラファイト又は鋼製の入れ物——これは充填物のコークスとか、鉍石に対して1~1.5と4の比重を持っているのであるが——に入れ *stoke line* 40×60 又は 50×70 mm に置いて行った。注意深く炉の外から内に向って置き、又炉の6つの部分に置いた水冷パイプで固定した放射線計測器で連続的にこれらの下降状態を調べた。実験とその結果は一分毎に記録した。

炉の上部における充填物の下降割合は異っており、壁の近くでは下降が最も遅く、一方最大値は炉の軸に沿って壁から大体 600 mm のところであった。個々の粒は充填物の大きさによっており、炉の軸に沿って行く傾向がある。最も低い部分では——この部分から断面が最も大きいのであるから、最も速い下降の帯は炉に沿って動き、個々に急速に運動する片は壁に向って動いて行く。充填物の水平移動は、隣りの同心層の下降の異なる原因となり、1270~2500 mm に達する。鉍石はコークスより早く、熔融帯は羽口部へ速く落ちて来た鉍石より遅い。

熔融後充填物の鉍石部分は、コークスよりずっと速く動き、半分の時間で羽口に到達する。この時間は計算することが出来る。羽口部に着いたコークスの片はしばらく循環運動するしばしば酸化圈の外へ出たり還ったりするか、又は次の方へ過ぎて行く。

液体亜鉛アマルガム中の拡散 (C.A. 6108)

Harvey W. Schadler; Univ. Microfilms, Publ. No. 24401
136; Dissertation Abster. 18, 183 (1958)

文なし

融臭測定装置の新しい型 (C.A. 6855g)

H. J. Barber 外 2 名; *Chem. E. Ind. (London)*, 1958, 153-5.
金属塊の文献で、小さなガス焰によって加熱し、3ヶの毛細管を保持する。

溶融金属用粘度計 (C.A. 6857b)

W. B. Muir; *Can. Dept. Mines and Tech. Surveys, Mines Branch Rept. J. R-146/57*, 15pp. (Oct. 21, 1957).

約 500°C の融臭から低い溶融金属の相対粘度測定の出来る簡単な粘度計 (I) について記述している。(I) は真空ジャケットで温度調節用電気炉中に装入されている。

沈める物体は磁性で扱う。臭の向を落下する時間をガイガー管によって測定する。沈める物体のサイズと物質は測定される金属に関係する。

示差熱分析用熱電対の補正 (C.A. 6862e)

Edmund Kanclir; *Chem. zvesti 11*, 566-8 (1957)

半自動的装置における Pt/Rh 熱電対の補正について記述している。

熱電対法による焰中のガスの温度測定法 (C.A. 6862f)

K. P. Vlasov 外 1 名; *Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R., Otdel. Tekh. Nauk*, 1957, No. 8, 137-41.

熱電対により焰中の温度測定の困難を要約し、検討し、実験した。ガソリン-空気混合体の気流の燃焼について記述した。混流、温度、焰の外側、中心臭における測定法などの条件により時間的に周期的な変動を示す。焰の中心の温度の概算値はこれらの測定から計算する。測定は他の測定法によって得られるより 700°C において 150~200°C 高い位の焰温度を示す。

より高温は熱電対の接臭で化学的反應を起す。又、酸化反應では熱電対の触媒的效果を起す。

熱電対真空計 LT-2 による $10^{-3} \sim 10^{-2}$ mmHg の範囲の真空度の測定法 (C.A. 6862)

L. P. Khavkin ; *Pribory i Tekh. Eksperimenta* 1956, No. 3, 102-3.

通常 LT-2 熱電対真空計は、 $5 \times 10^{-1} \sim 10^{-3}$ mmHg の範囲を包含する。しかし実際的に 10^{-2} mmHg において、その感度は低く、不十分である。液体 N_2 の温度においてゆがすことによつて、その感度を 3~4 倍に増大することが可能である。

融点の決定用装置 (C.A. 6864C)

Société des usines chimiques Rhône-Poulenc ; *Brit.* 787, 709. Dec. 11. 1957.

試料を 2 mm 径の Pt 又は Pt 合金の皿に入れ、小さな金属管により支持された熱電対に接近するか、接する。

これを密閉された加熱部に置く。熱電対の温度は相対的な値を示すが、試料が溶融するとき読み取るか、時間の函数として記録する。

溶融 NaCl の自己拡散

Nernst-Einstein 式の応用試験 (C.A. 6878 d)

Alina Z. Borucka, J. O'M. Bockris ; *Proc. Roy. Soc. (London)* A 241, 554-67 (1957) Cf. C.A. 50, 12604g.

溶融 NaCl 中における Na^+ と Cl^- の自己拡散係数はトレーサーで測定した。その値を Nernst-Einstein の式に入れたとき、その測定よりも平衡恒数が約 40% 大きく出た。溶融塩中の自由容置は空間格子位置に対して相似の孔の大きさが存在する。この式による相違は二つの拡散機構の表現で解釈する。単一イオンの通常な空間拡散と正味でない充填における過程と一段に置き換る。

溶融硫酸リチウムの構造 (C.A. 6879 b)

J. Rierland, 外 1 名 ; *Z. Elektrochem.* 61, 1342 (1957). Cf. C.A. 48, 71898i

Reply. Ernst Kordes. *Ibid.*, 1343i Cf. C.A. 50, 16285a

Gryothheim and Urnes, C.A. 50, 16284h

論争について

均質系の融点の決定の近似法 (C.A. 6879g)

M. Kh. Karapet'yants; Zhur. Obshchei Khim. 27, 3379-86 (1957)

Cf. C.A. 50, 13589 h.

化合物の均一系における融点はその系のメンバの丁か半かの数の観測された *m.p.* の比較にもとづいて、近似点に決定できる。

お互いにこれらを図示すると直線になる。通常の方法はその事実にもとづいている。類似の一つのメンバの *m.p.* は、特別な恒数によってもう一つのメンバの *m.p.* に等しくなる。即ち、 $T_{odd} = k T_{even} + C$ 。

この方法を支持出来る多くのデータを示している。

雰囲気の影響をうける Zone-melting 法 (C.A. 6881g)

J. Van den Boomgaard; Philips. Research Rept. 10, 319-36

(1955)

溶質の一定の蒸気圧のもので、その元素の中の発溶質の zone-leveling 法に対して数学的表現を導入した。

この説は Pfann (C.A. 46, 7022g) と Reiss (J. Metals 6, 1053-59 (1954)) によって展開された zone-melting 法の数学的処置の揮発溶質の場合に適用した。溶質の結論は均一な cross section のバーに距離の函数として計算した。

実験により、説の比較を Ge 中に Se を導入することをなした。

溶融塩の伝導度 (C.A. 6898 i)

Pierre Camescasse.; J. Chim. phys. 54, 792-803 (1957)

700 或いは 1000° における伝導度と、イオン間隔をアルカリ金属、アルカリ土類と数種の稀土類ハロゲン化物、アルカリ金属炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩について表示した。伝導度は塩の anion と cation の間の Newton の引力の逆に比例する。

この法則に異論を観察し検討した。

溶融塩の物理化学的性質 IX. 混合塩の吸収スペクトル (C.A. 6924 d)

Kaoru Sakai; Nippon Kagaku Zasshi 78, 1108-12 (1957)

Cf. C.A. 52, 5121 e

7この系すなわち、 $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$, $\text{NaNO}_2\text{-KNO}_3$, $\text{PbCl}_2\text{-PbBr}_2$, $\text{CdBr}_2\text{-CdI}_2$, $\text{CdCl}_2\text{-CdI}_2$, $\text{PbCl}_2\text{-CdCl}_2$, $\text{ZnCl}_2\text{-ZnBr}_2$ の吸収スペクトルについて、熔融塩における研究でその結果、その系の構造について論じている。

アーク炉用記録計 (C.A. 6973 i)

W. Jaques; U.K. Atomic Energy Authority Ind. Group. I.
GR-R/CA-247 6pp. (1957)

アーク炉測定の日記録を可能にするために、通常の16日記録計を改良した。

種々な測定はアーク電流、アーク電圧、室の圧力、電極燃料比、温度増幅に入る水の入口、出口の温度などがある。

アーク電流、電圧は真空熱連絡に適用し、*junction*の出口を測定した。炉は純粋な希有金属、例えばNbに用いた。

熔融LiCl-KClの共融物の電極反応 (C.A. 6981 i)

Chai-Nsun Liu; Univ. Microfilms, Publ. No. 25242, 76pp;
Dissertation Abstr. 18, 420 (1958)

電極反応の力学における吸収被膜の影響 (C.A. 6981 i)

Wayne J. Subcasky; Univ. Microfilms, Publ. No. 25294,
168pp; Dissertation Abstr. 18, 422-3 (1958)

Wileyの融臭決定装置 (C.A. 7781)

Ralph A. Marmor and Robert L. Fierm. (Pillsbury, Mills
Inc. Minneapolis, Minn).

J. Am. Oil Chemists' Soc. 35 109-10 (1958)

機械で攪拌するWileyの融臭浴装置が記されている。

これは一度測定するだけでよいし、Am. Oil Chemists' Soc.
Official Method Cc 2-38の手動式よりも時間が短かくなる。

示差熱分析装置 (C.A. 7783)

Donald F. Arseneau (Xavier Junior Coll. Ydene Can)

J. Chem. Educ. 35, 130 (1958)

粘度測定法 (C.A. 7786)

P. A. Ivanov (Phs. Tech. Research Inst. Cartei)

: Zavodskaya. Lab. 23 457-60 (1957)

種々の電氣的粘度測定装置が記されている。

それらの測定範囲を *Poise* で表にして、それぞれの装置の最適の使用目的を述べている。

液体金属による酸化物の電導度とそのぬれ (C.A. 7813)

V. N. Fremenko and Yu. V. Naidich. ; *Ukrain. Khim. Zhur.* 23, 573-8 (1957).

液体表面の接線と液体金属や液体酸化物間の角を、 $MgO-NiO$ 混合物上の Sr , Cu , Ag の角や、 $Al_2O_3-Cr_2O_3$ 混合物上の Fe の角で、真空やアルゴンガス中で測定している。電気伝導度が増加するにつれてその角は減少し、*pure NiO* や、 Cr_2O_3 では最大となった。金属のぬれはそのような金属が最大である。つまり酸化物の電気伝導度の大きな程、金属ぬれは大きい。この結果は *hard alloys* をつくるときに役立つ。

$LiCl$ と KCl の 混合融塩物中の水の溶解度 (C.A. 7818)

Wm. J. Burkhand 外1名 (Iowa State Coll); *J. Am. Chem. Soc.* 79, 6361-3 (1957)

$LiCl$ と KCl の 融融混合物中の水の溶解度を 390° と 480° において、 $3 \sim 26$ mm の 圧力範囲で測定している。溶解度の関係は 390° で 14 mm と 480° で 18 mm までは直線上に乗る。ヘンリー法則定数の逆 $1/K$ at 480° は 50.0 , 53.6 , 60.0 , 68.6 mole % $LiCl$ 混合物に対してそれぞれ 14 , 11.8 , 11.3 , 10.8 micromole/mole $LiCl$ /mm である。 390° においては 50% , 60.0% $LiCl$ 混合物に対して $1/K$ の値はそれぞれ 30.0 と 30.5 で計算して得られる溶解熱は -8 , -11 , Kcal/mol である。

480° においては、水の溶解度は $LiCl$ の加水分解のために、 18 mm 以上からは急激に増加する。

390°においては、14 mm以上からはほんの少しの増加しか観察されなかった。混合物中におけるHClの溶解度に関する実験で、混合物中に $8 \times 10^{-4} N$ 以下の水酸基を見つけた。しかしこのOH⁻は水の溶解度には、無視できる影響しか持たない。

熔融LiCl が水を保有する異常な傾向について論じている。

NaHF₂ の蒸気圧-157°より269°CにおけるNaHF₂(S)→NaF(S)+HF(g) 反応の自由エネルギーとエンタルピー変化 (C.A. 7830)

Jack. Fischer (Argonne Natl. Lab. Lemont III): J. Am. Chem. Soc. 79 6363-4 (1957)

157°Cから269°CのNaHF₂の解離圧をNiとモネル系の装置を用いてHFの含量が13, 16, 21, 31モル%のNaFの混合物において測定している。実験データは2.1%の誤差範囲内で

$$\log P_{\text{mm}} = 9.475 - (3521/T) \text{ の方程式に一致した。}$$

$$\text{平均の } \Delta H^\circ = 16.1 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta F^\circ = 16.11 \times 10^3 - 30.17 T \text{ (157-269)}$$

UF₆-HF系のm.p.の決定 (C.A. 7833)

H. L. Bullard. 外1名; U. S. Atomic Energy Comm. GAT-213 14 pp (1957)

測定装置が記されている。少量のHFとUF₆の他の不純物を分析するためのサーミスターと自記記録計がついている。

溶液上のガス容積の変化に対する補正に、測定曲線を描いている。この方法の限界は±0.004 in wt % HFと±0.0070 wt. である。フロン114による誤差は±0.014 wt %である。

ClF₃-HF系 (C.A. 7833)

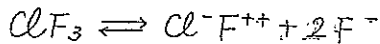
N. S. Nikolaeв. 外1名; Zhur. Neorg. Khim. 2 1587-90 (1957)

この系をPolythermal analysisの方法によって研究し、ClF₃にHFは無限に溶解することを認めている。

Phase diagram を cryoscopic data にもとづいて決定している。

これは単純な共融系で、共融混合物の組成は 44.0% ClF_3 , 56.0% HF で $m.p. -110.7^\circ$ である。

HF 中の ClF_3 の解離は次の方程式に従っておこるとしている。



$\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ 系の相平衡 (C.A. 7834)

Freil L. Katnak 外 1 名 (Pennsylvania State Univ.); *J. Electrochem. Soc.* 105, 125-33 (1958)

$\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ 系の相関係が、空气中で、 ZnO と $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ の固体状態の範囲にわたって冷却法によって求められている。

3つの熔融化合物、 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ が存在する。
Orthophosphate は 492° において、ゆるい可逆的な転移点を持ち、 $1060^\circ \pm 8^\circ$ で熔融する。Pyrophosphate は 132° で急激な可逆的な転移をおこし、 1017° で溶解する。

Metaphosphate における不可逆の転移は空气中で、 $600^\circ \sim 700^\circ$ の間でおこる。これは試料の熱し具合による。

Metaphosphate の恒温型は空气中で、高温型を熱しても得ることはできないが、Metaphosphate のガラスを、 550° で 6 時間保持すると高低温型の混合物を生ずる。

$\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ の融点は 872° 。 $\text{ZnO}-\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Zn}(\text{PO}_4)_2-\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7-\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ 間に単純な共融関係がある。

$\text{RbF}-\text{ZrF}_4$ 系の蒸気圧と誘導された熱力学的情報 (C.A. 7834)

S. Carter, 外 3 名; *J. Phys. Chem.* 62, 96-9 (1958)

ここに述べられた系は、熔融電解質中の 1 価と 4 価カチオンと一般アミノシとの間の相互作用によるラウールの法則からはずれたもので、35~100 モル% ZrF_4 の範囲の 5 つの化合物が研究されている。

この範囲において RbF は ZrF_4 に比べて不揮発性であり、それゆえおよその活動度を直接全圧測定より求めている。

圧力範囲は 10~250 mm まで変えて行っている。

ZrF_4 の融点 912° において γ_{ZrF_4} は組成の函数として

$$\log \gamma_{\text{ZrF}_4} = -N^2 R_b F (2.05 + 6.40 N R_b F) \quad \text{で与えられる。}$$

ここに N はモル分率である。

負へのずれは ZrF_4 の溶液の過剰のモル分率エントロピーに大きく関係している。このエントロピー効果は Zr イオン間に弗素橋をつくらない弗素化合物の置換による効果として定生的に説明されている。

熔融塩の電導度 (C.A. 7834)

V. A. Kochinashvili 外1名; Zhur. Priklad. Khim 30, 1755-9 (1957)

$BaCl_2$ の比伝導度が 1300° まで求められている。又、 $BaCl_2-CaCl_2$ の二成分系の比伝導度 χ が決定されている。

$BaCl_2$ の比伝導度 χ は $1000 \sim 1300^\circ$ の範囲においては 30% だけ温度によって増加する。

二成分系においては、 $LaCl_2$ の濃度減少とともに χ は減少する。

複塩生成と固溶体の三成分系の位置解析 (C.A. 7834)

A. G. Bergman 外1名; Zhur. Neorg. Khim 2, 1543-6 (1957) (cf. Kurnakov C.A. 30, 5861)

生成複塩と固溶体の三成分系の三角座表が議論されている。

Sodium-Ammonia-diborane系 (C.A. 7835)

Francis J. Koening. (St. Louis Univ.); Publ. No. 25126. 101. pp; Dissertation Abstr. 18, 386-7 (1958)

NaとKの弗化物、硫化物、炭酸塩3成分系の平衡状態図 (C.A. 7835)

A. G. Bergman 外1名 (State Univ. Rostov on-Don); Zhur. Neorg. Khim. 2 1609-19 (1957)

固溶体と複塩の形成の研究のため、Polythermal 法によって $Na/F, SO_4, CO_3, K/F, SO_4, CO_3$ 系を研究した。

$NdCl_3-CaCl_2-NaCl$ 系の平衡状態図 (C.A. 7835)

J. S. Morozov, 外2名; Zhur. Neorg. Khim 2, 1639-42 (1957)

結晶化を同時にともなう、熔融 $NdCl_3, CaCl_2, NaCl$ の反応が研究されている。熔融状態図を二成分系、 $NdCl_3-NaCl$ と $NdCl_3-CaCl_2$ で決定している。

鉄珪酸系における高温平衡 (C.A. 7835)

Arnif Nuan (Pennsylvania State Univ.); *Am. Ceram. Soc. Bull.* 37, 81-4 (1958)

酸化状態の変化のある酸化物系における相平衡を $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系の例で議論している。

2000°C までの黒鉛と炭素材質の熱伝達係数の測定法と測定値 (C.A. 7837)

Jadusz senkara; *Arch. Hutnictwa* 2, 305-24 (1957)
(English summary)

Carbon 材質の物理的性質、ことに熱伝達係数 λ を求める方法が書かれている。Van Rinsum's classical method を Acheson graphite (I) と3つの炭素電極の熱伝達係数 λ の決定に用いている。200°C から 2000°C までの温度変化 t に対して graphite (I) の λ (Kcal/m hr degree) の変化は、 $\lambda = 87.3 - 0.0694 t + 0.0000154 t^2$ で与えられる。他の試料に関しては温度との関係は、大体直線的で誤差は5%を出ない。

個々のカーブを外挿すると、炭素の黒鉛化のために、2500~3000°C ですべてのカーブが一致する。

アルカリ金属精製用の炉過、真空蒸溜装置 (C.A. 8631 &)

G. W. Karsley; *J. Appl. Chem. (London)* 8, 13-18 (1958)

高純度アルカリ金属の製造に用いる装置で、炉過装置と真空蒸溜装置が一つにまとめられている。Li, Na, K について操業した data が示されてある。

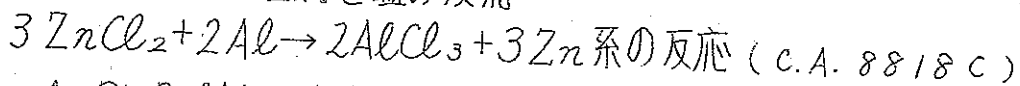
熔融 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ 中における陽イオンの輸率の測定 (C.A. 8693 C.)

V. I. Malkin 外2名; *Zhur. Fiz. Khim.* 31, 2485-7 (1957)
; cf. C.A. 50, 11775 C.

Na^{24} , K^{42} を用い、950°C における Na, K の輸率を決定した。

$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ 中における Na^+ , K^+ の易動度は非常に近似した値であった。

熔融状態における金属と塩の反応



A. P. Palkin 外1名; Zhur. Neorg. Khim. 2, 1620-8 (1957)

$ZnCl_2$ と Al との反応を *thermal analysis, thermography, microstructural analysis* および *spectral analysis* によって研究した。この反応で生成した Zn はスペクトル中に Al の線は検出されなかった。 $AlCl_3-ZrCl_2$ の状態図も示されている。

温度測定及び制御の最近の発達 (C.A. 9680)

J. Land; Met. Revs. 17 271-89 (1956)

28の文献についての紹介

迴転体粘性計 (C.A. 9685)

P. A. Statserdatov; U.S.S.R. 108-964, Dec. 25, 1957

凝縮系の反応 (C.A. 9726)

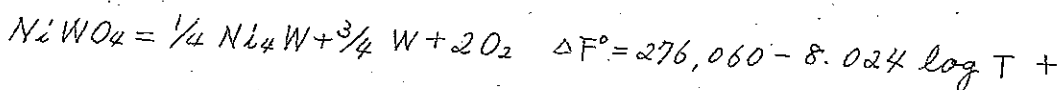
C. L. McCabe; Proc. Symposium High Temp, Berkeley 1956.

高温凝縮系での熱拡散により $\frac{1}{2}$ 吋 Fe を $622-750^\circ C$ の温度差に保つと一端に N が残る。 Ca, Mg, Al は酸化物系の還元剤であって、高压中性ガス中で用いると、還元を容易にすることができる。

希金属の熱力学 VII. タングステン酸ニッケルと水素との平衡 (C.A. 9726)

T. N. Rezhukhina 外2名; Zhur. Fiz. Khim. 31 2206-12 (1957)

$NiWO_4$ の水素還元は次の三段階で行われる。(1) $NiWO_4 + 1.333 H_2 = NiWO_{2.667} + 1.333 H_2O$; (2) $NiWO_{2.667} + 0.667 H_2 = NiWO_2 + 0.667 H_2O$; (3) $NiWO_2 + 2H_2 = \frac{1}{4} Ni_4W + \frac{3}{4} W + 2H_2O$ 全反応; (4) $NiWO_4 + 4H_2O = \frac{1}{4} Ni_4W + \frac{3}{4} W + 4H_2O$ $\log K = \frac{P_{H_2O}^4}{P_{H_2}^4}$
 $\Delta F^\circ = -RT \log K = 39,054 - 35,131 T$ $NiWO_4$ の分解反応については



$$0.0003T^2 - (1.632,000/T) - 62,363T$$

熔融塩に関する反応速度論的考察 (C.A. 9731)

E. R. Van Artsdalen ; Proc. Symposium High Temp., Berkeley, 1956, 133-5.

活性化エネルギーが、低温の反応においては重要な役割を演ずるが高温反応においては ΔE 項は重要にならない。衝突の大部分は活性化エネルギーより大きいエネルギーで発生するからである。分子衝突数と活性化エネルギー以外の因子が関係しないとする 2000°K あるいは以上では2分子反応ではあまり大きく変化しない活性化エネルギーが広い範囲で一定であるという実験結果は疑わしい。凝縮系では反応速度は拡散により左右せられる複合 *im* は種々の塩で高温で稀いときは、安定であることが多い。反応系における複塩の形成は、その反応速度を非常に変化し、腐蝕の速度を律するため用いられる。

瓦斯と凝縮系の間の相互反応 (C.A. 9732)

P. W. Gillas ; Proc. Symposium High Temp., Berkeley, 1956, 169-76

現在知られている瓦斯と凝縮系の相互作用について記している。分子流の範囲における *Knudsen* 及び *Langmuir* の技術について検討が加えられ、蒸発性物質の決定方法がまとめられている。

塩類と金属、溶液相の平衡 (C.A. 9739)

M. A. Bredig ; Proc. Symposium High Temp. Berkeley 1956. 111-15.

議論と集録。アルカリ金属とそのハライドが検討せられた。熱分析蒸気圧、磁気分析が塩と金属の *interaction* の決定に有効である。

ある種ハライドの溶融熱 (C.A. 9741)

M. Blane ; Compt. rend. 246, 570-1 (1958)

LiBr の 819°K における溶融熱は 3095 cal/mol . NaBr 1014°K 5520 cal/mol . KBr 1005°K で 5930 cal/mol . NaBr および KBr に対して結晶及び融体に対して *rotational energy* は同じで

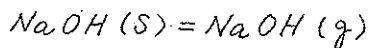
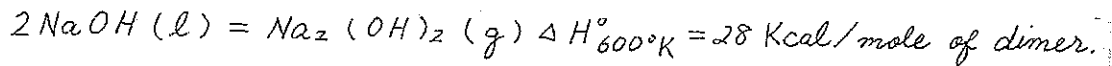
ある。

Q LiCl-KCl 共晶融体における溶融熱 溶融のエントロピーについて (C.A. 9741)

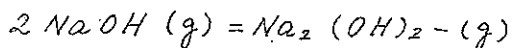
C. Solomons 外 3 名; *J. Phys. Chem.* 62, 248-50 (1958)
58 mole % の LiCl を含む LiCl-KCl の共晶溶液が用いられ、次の溶融熱、溶融エントロピー、および *Cryoscopic Const* が決定せられた。
3.20 Kcal/mole 5.1 cal/mole degree 13.7 degree/mole Kg.

苛性ソーダの蒸発におけるガス種類 (C.A. 9741)

R. C. Schoonmaker 外 1 名; *J. Chem. Phys.* 28, 454-7 (1958)
マススペクトルメーターで検討した結果、300~400°C における NaOH(l) の蒸発は、気相系の dimer となる。イオン電流の熱力学的取扱いから次の値をえている。



$$\Delta H_{298^\circ\text{K}}^\circ = 46.4 \text{ Kcal/mole}$$



$$\Delta H_{660^\circ\text{K}}^\circ = -54 \text{ Kcal/mole of dimer}$$

このデータを比較して *dimerization energy* の次の傾向がある。



希土類化合物の分光学的研究 I. 機器 (C.A. 9753)

P. Krumholz; *Spectrochim. Acta* 10, 269-73 (1958)

解析格子型分光分析器 3600-2500 Å が用いられる。

特殊な構造を有し、希土類元素化合物中の非常にせまい吸収の波長を正確測定できるように設計されている。

King 炉で励起した Pu の発光および吸収スペクトル (C.A. 9754)

L. Bovey; *Spectrochim. Acta* 10, 383-94 (1958)

1478 波長の Pu の King 炉では吸収および発光スペクトルが与えられている 2500°C で 2791.42-6887.60 Å 範囲の 3 m 解析格子型の二次のものである。これらスペクトル線の測定の問題が討議せられ。

エネルギーレベルを見出すために到達した結論が与えられている。

K, Tl の塩化物、臭化物の融解状態図 (C.A. 10703 a)

J. J. Il'yasov 外 1 名; Zhur. Neorg. Khim., 2, 1883-7 (1957)

reciprocal system K, Tl//Cl, Br に対する結晶析出面は、固溶体 K(Cl, Br) と TlBr の二つの部分より成立っている。この二つの面は共通の晶出曲線で交わる。この曲線はゆるい平らかな極小値を 420° のところにもっている。

ガラス化系の間の起電力の起源 (C.A. 10763 e)

E. Plumet; *Silicates Inds.* 22, 657-67 (1957); 23, 17-28 (1958) cf. C.A. 48, 9142b

濃淡電池および gas 電池 (酸化還元) を実験的に具現する方法について、一定の電極条件のもの使用、殊に分極作用の影響を除去する点に關し、詳述している。Pyrex glass を標準電解質として (Pt 電極) (Le Clerc 及び Psychès, C.A. 47, 4959c 参照) ガラス電解質として最も簡単な型の R_2O-SiO_2 系のアルカリオンを置換したときの影響について論じている。起電力は Li^+ より K^+ へは減じ、 K^+ より Cs^+ へは増大する。

K-Na 混合珪酸塩においては、 $3SiO_2$ ガラスでは 0.5 モル K_2O のところに明らかに極大がある。

アルカリ土珪酸塩ガラスでは、 R_2O を RO で置換するときの影響はアルカリ同志置換のときよりかなり少い。 $Na_2O \cdot xRO \cdot 6SiO_2$ 型のガラスでは起電力は Mg^{++} より Ba^{++} へと、すなわちイオン半径と分極が増大するにつれて減少する。変化されるイオン R が色々な原子価、すなわち Cu, Fe, Mn, B, Al, Cr, Sb, Ti, Mo, Nb を有するときは特にこみ入った現象を起こす。電極金属を変化させると、同じ金属の水溶液または珪酸塩に対する溶解のポテンシャルと類似の起電力が得られる。

(*)

高温金属中での音の速度 (C.A. 10833 f)

J. F. W. Bell; *Phil. Mag.*, (8), 2, 1113-20 (1957)

ほそい棒中での音の速さを或る場合には融点まで達する広い温度範

固にわたって pulse method で測った。Al, 青銅, Ni, Fe, Pb, 半田, Tl の data から歪のない状態のときには、物理的、構造上の変化を鋭敏に反映することがわかった。

液化の開始、キュリー点、その他の構造上の変化にともなう変化についてのべてある。

標本系: $\text{Na}_2\text{BeF}_4 - \text{Li}_2\text{BeF}_4$ および $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 - \text{Mg}_2\text{SiO}_4$ II (C.A. 11545e)

N. A. Jeropov 外1名; Zhur, Neorg. Khim. 2, 1855~63 (1957)

$\text{NaF} - \text{LiF} - \text{BeF}_2$ 3成分系の orthoberyllate の吸収断面に関する研究の結果より、 $\text{Na}_2\text{BeF}_4 - \text{Li}_2\text{BeF}_4$ 系の状態図がつけられた。熱分析およびX線分析の結果は2つの三元化合物、すなわち *merwinite* と同類の $\text{Na}_3\text{Li}(\text{BeF}_4)_2$ (I) と *monticellite* と同類の NaLiBeF_4 (II) の存在することを示した。310°に加熱すれば (I) は高温変態をし、340°で分解しつつ溶融する。(II) は変態はなく350°で溶融する。状態図では (I) と (II) の間 (63 mol % I : 37 mol % II) および II と Li_2BeF_4 の間 (40 mol % I : 60 mol % II) に共融点がある。 Na_2BeF_4 (95 mol % Na_2BeF_4 , 5 mol % Li_2BeF_4) に近い領域では次の固溶体が存在する。

$\gamma - \text{Na}_2\text{BeF}_4$ と $\delta - \text{Na}_3\text{Li}(\text{BeF}_4)_2$, $\alpha' - \text{Na}_2\text{BeF}_4$ と $\beta - \text{Na}_3\text{Li}(\text{BeF}_4)_2$ および $\alpha - \text{Na}_2\text{BeF}_4$ と Li_2BeF_4 。

弗化ベリリウム塩の $\text{Na}_2\text{BeF}_4 - \text{Li}_2\text{BeF}_4$ 系は、根本的には $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 - \text{Mg}_2\text{SiO}_4$ の同類珪酸塩系と近似したものである。

KCl-PbCl₂系の溶融塩における輸率とイオン易動度 (C.A. 11534a)

Richard A. Fleming; Univ. Microfilms (Ann Arbor, Mich)
L. C. Card No. Mic 58-1036, 82 pp.

ナシ

固溶体の premelting と生成 (C.A. 11506a)

A. R. Ubbelohde; Anal. Chim. Acta 17, 1~6 (1957)

簡単に云えば、予備溶融についての一般的な考察をしている——例

えは或る固体の特性の変化は、その融点に達した時に起るといふような、熱力学的な異変すなわち時には *premelting* といふ言葉で表わされる現象は不純物の存在という些細な因子によって起る。この現象は固溶体の生成するような特殊な場合の溶融体について正確に説明するという事は、特に困難である。

パンチカード機を用いて純度測定のための冷凍曲線及び溶融曲線の検討

(C.A. 11543g)

Hermann Kienitz ; *Anal. Chim. Acta* 17, 43~8 (1957)

一般に冷凍曲線や溶融曲線は双曲線である。最小二乗法による双曲線の計算は筆算の決定に利用されているが、これは非常に時間がかかる。そこでパンチカードを用いて電気計算機でこれを行えば大変容易に行うことができた。

無機物質の高温における熱容量 (C.A. 11547c)

Robert T. Grimley ; *Univ. Microfilm* (Ann Arbor, Mich),

L. C. Card No. Mic 58-806, 125 pp.

なし

溶融塩電解における金属霧の生成 (C.A. 11627d)

Bernt Berglund ; *Svensk Kem. Tidskr.* 70, 105~6 (1958)

文献50を挙げての総説

示差熱分析の新しい操作 (C.A. 11478e)

V. Siske 外1名 ; *Chem. zvesti* 12 185~9 (1958)

試料(約0.02g)を水平炉に挿入する。その炉は温度の上昇が常に時間と直線関係にあるように調節されているものである。

2. アルミニウム

高純度アルミニウムの再結晶とその低温における電気伝導度への影響
(C.A. 6107)

P. Albert 外2名; *Rev. mét* 54 931-41 (1957)

Al の再結晶はゾーン溶融で精製し、10 ppm 以下含まれている不純物は低温における電気伝導度とかX線回折とか低温における金相学的研究で調べられた。低温で97%圧延した後は金属は -48° で40時間後再結晶を始めた。

市販 Al 電解装置の電解液の物理化学的性質の研究 (C.A. 6017)

N. T. Novikov 外1名; *Sovetnye Metally* 30, No. 11 46-53 (1957)

氷晶石の比と処理期間をかいた市販用 Al 電解液の最初の結晶化温度、密度、粘度、電気伝導度等を示す図が描かれている。

その最大、最小の値は次のようである。温度 $910 \sim 75^{\circ}\text{C}$, 比重 $2.060 \sim 2.125$, 粘度 $2.50 \sim 3.65$ センテポイズ、電気伝導度 $1.55 \sim 2.25$ $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ 。このデータは市販用電解槽の動作の見地から論議された。

AlSb 合金を用いた帯溶融法と単結晶引上げ (C.A. 6023)

W. P. Allred 外2名; *J. Electrochem. Soc.* 105, 93-6 (1958)

高抵抗のAlSb銲塊は Al_2O_3 りつぼ中にて合金のZone精製法から得る。スペクトルによる分配係数の結果はAlSbの不純物は $\alpha/1$ かそれより小さい。

抵抗値とホール常数は、帯溶融した銲塊を標準に切った幾つかの単結晶を用いて測定した。AlSbの単結晶は溶融物から単結晶引上げ法にて生長させる。結晶の孔の易動度は $300 \sim 500 \text{ Sq. cm/V. sec}$ の桁であることがわかった。

Hall process の機構に關する文献の解説 (C.A. 6973 h)

John G. Stokes, jr. ; Trans. Met. Soc. A.I.M.E. 212, No. 1, 75-9 (1958)

氷晶石の融液から Al の電解と、これら融液の構造についての文献を批判的に鑑定した。d, f.p., その他の性質のデータを評論している。電解の理論は、これらのデータに照して実験した。観察に対してよく一致するような2説がある。

溶融氷晶石浴中における SiO_2 の動作 (C.A. 6975 i)

R. Monnier 外1名 ; Helv. Chim. Acta 40, 2041-5 (1957)

氷晶石 90, AlF_3 5, CaF_2 5, Al_2O_3 7.5, SiO_2 3% の混合を熔融し、陽極をかねた黒鉛坩堝中で、黒鉛または Ni 陰極で $980^\circ C$ で電解した。ガスの発生により、 SiF_4 : CO_2 比を測定し、 $3SiO_2 + 4AlF_3 \rightarrow 3SiF_4 + 2Al_2O_3$ の反応の割合を見出した。20 Amp. で1時間電解して、浴の SiO_2 含有は3% から2.75% に SiF_4 となって損失により低下した。電流の遮断後の非常に短時間の cathode-ray オッシログラフによって分極電圧を測定した。黒鉛電極で 980° における分解電圧は Al_2O_3 に対して 1.20 V, SiO_2 に対して 0.95 V で、Al と Mn の間に Si は存在する。

電解生成物は分析し、X-線解析で決定した。Si は Al あるいは Ni の合金中に、純 Si あるいは SiC として見出された。

Ni 電極で Ni-Si 合金が Si 25% 以上 (Al なしで) を含むものを得た。この事実は、氷晶石中の SiO_2 は解離して、 Si^{4+} と O^{2-} になると結論する。 Si^{4+} は Cathode に放電する。Al により Si^{4+} の還元も又行われるだろう。

溶融塩浴から金属 Al の製造用坩堝 (C.A. 6986 i)

Charles S. Thayer ; U.S. 2,824,057. Feb. 18, 1958.

陰極集合バーと陰極バスバーの配列構造について。

還元電流の必要条件から述べている。

二又自己焼成陽極とガス集合法 (C.A. 6986 f)

John Walker ; U.S. 2,822,328. Feb. 4, 1958.

Al 製造の電解方法において、炉は焼成 C のオ 2 次ライニングを取りまいてある加熱物質よりなる陰極さやである。この内部ライニングは還元法に用いる Al_2O_3 と、氷晶石融液をうけるために陰極中空を形成する。

電流集中バーは C ライニング中に埋める。その内部の端はさやを通して伸び、バスバー系に電気的に連結される。

陽極の外装はたがいによりボルト締めした経路をもっていて、極の下方への動きに対して盾のあいた長方形の箱である。

陽極外装の上部は塔状蒸気集合室をなす。

接触ボタンの列は陽極外装をつき通して陽極内部へ埋める。焼成によってこれらは固定し、つづいて陽極を形成する C ペーストの固化がおこる。完全な陽極の組立ては、上部構造チャンネルと陰極外装で垂直集中整列に付随する。

分配板は陽極外装の長い側面の間にさしはさむ。分配板はその下端にガス集め室に陽極を結合さす。陽極ガスと導管を通しての塔蒸気の回収の結果、陽極発生と塔蒸気ガスは将来処理されるべきで、バーナーで燃焼さすか、下含有値は回収されるべきかを定める。他の形態も述べ、ガスの集めと回収の助長法について述べている。

水酸化アルミニウム (C.A. 7632 C)

S. I. Savchuk 外 1 名; U.S.S.R. 108,321, Oct. 25, 1957
Addn. to U.S.S.R. 101,469.

$Al(OH)_3$ から活性 Al_2O_3 の製造において、最初の工程は、 $Al(OH)_3$ を H_2SO_4 に溶解し、 $Al(OH)_3$ の沈澱は $Al_2(SO_4)_3$ と $Na_2Al_2O_4$ 溶液を比重 1.05~1.25 (30-60°C において) pH=9~9.5 に希釈して生成を完了しめる。

Cryolite 溶融物への Almina の溶解速度 (C.A. 7819)

J. Mszazi; Kohászati. Lapok 11, 465-71 (1956). Hung. Tech. Abstr. 9, No. 4, Abst. No. 88 (1957)

新しい実験法で得た結果によると、溶解の割合はアルミナの結晶構造 (α, γ) によって決定的に影響されるものでない。坩堝中で生成した α アルミナは同じようにして生成した γ アルミナよりもかなり溶解し

にくくなる。しかし、一般アルミナよりずっとよく溶解する。酸電解質中のアルミナの溶解は、中性電解質中への溶解よりも悪い。粒状状態は、溶解度にかかなりの影響を持っている。

同一の組成、同一温度の電解質中の溶解度は、混合（攪拌）の程度に影響される。1600°Cで均熱し、仮焼した鋼玉球は、アルミナ中よりも *Cryolite* 中での方が早く溶解する。

試験結果より推定した関係を基礎にして、アルミナの溶解の特性に関して適当な *factor* を設けている。

クリオライト-アルミナ電解中の陽極効果のガス性質の影響 (C.A. 7907 d)

A. I. Belyaev 外 2 名; *J. appl. Chem. U.S.S.R.* 29, 1979-83 (1956) (English translation) See. C.A. 51, 7199e
なし

アルミニウム電解槽のコンクリートの腐蝕 (C.A. 7907 e)

Yu. V. Gaidarov: *Beton i Zhelezobeton* 1957 No. 2, 69-70
HF を含むアルミニウムプラントにおいて、空気は 0.004 mg/l まで溶けうる。これがコンクリートを腐蝕することに湿気の多い天候でははなはだしい。

コンクリートの立方体は 2% HF 溶液の場合には 24 時間にその強さが 30% 弱くなり、10% HF 溶液で 12 時間に 10% である。

岩学上の分析を行ってみると、その腐蝕はコンクリート中のセメント質の破壊によることがわかった。腐蝕した部分は 9.5% の HF を含んでいる。

AlH₃ を用いた Al のコーティング (C.A. 8029 e)

Robert B. Goodman; U.S. 2804397. Aug. 27. 1957.

布材、紙材、鋼材に真空中で Al コーティングする場合、AlH₃ を分解して行う方法である。AlH₃ はダイエチルエーテル溶液中で LiAlH₃ を AlCl₃ で処理し、LiCl をろべつしてつくられる。コーティングロールはコートされる物質上を連続的にすべるように AlH₃ 溶液中に一部ひたるようにする。AlH₃ をコートされたものを 75~250° で熱す

る。 AlH_3 は分解して Al 金属だけがコートされる。一方 H は連続的に蒸着し去る。

このようにして Al は紙、プラスチックにコートされる。

Al の電解についての予備実験 (C.A. 8790 d)

A. V. Maesele 外1名; *ATB Met*, 1, 63-9 (1957)

系子炉に用いる π -rod の保護の問題として、 Al の電解被覆の研究を行った。種々の電解液について研究したが、*Couch & Brenner* (C.A. 47, 1037g) のみが、実際的な面で興味あった。この鍍金浴は $AlCl_3$ (160g), $LiAlH_4$ (2g) を 500g の Et_2O に溶かしたもので、 25° , $0.7 \sim 2 A/cm^2$ の電流密度で操作し、厚い密着せる Al 被覆が得られた。

Al の電解製造用の炭素電極 (C.A. 8802 i)

Thomas W. A. Bailey; *Brit* 789227, Jan. 15, 1958.

ここに記載せる陽極を使用して熔融塩浴よりの Al の連続電解に成功した。prepared C block を接合し、必要に応じて電解浴中へ feed した。

Al の電解製造 (C.A. 8804 d)

Kiichi Ito; *Japan*. 2355 ('57), April 18.

Al_2O_3 , fluoride (cryolite, NaF or AlF_3) 及び H_3BO_3 , HBO_2 , borate, または metaborate を $790 \sim 880^\circ$ で熔融し、電解浴とする。例えば、 Al_2O_3 200g, borax 400g, および cryolite 400g を $820 \sim 50^\circ$ で黒鉛ルツボ中で熔融し、黒鉛ルツボを陽極とし、黒鉛を陰極に用い浴中に浸漬する。11~13.V. $0.8 A/cm^2$, 6時間電解して 58g の Al がルツボの底に析出した。

Super Pure Al の製造およびその性質 (C.A. 8875 C)

T. G. Pearson 外1名; *Met. Revs.* 2, 305-60 (1957)

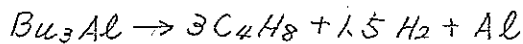
A review with 178 references.

純 Al (C.A. 8920 a)

Karl Ziegler ; Brit. 788,619, Jan 2, 1958.

($RR'CHCH_2$)₂AlX (R, R' は Me ; X は iso-Bu) を 200~300° で分解することによって純 Al を製造する。isobutylene と H の混合物に粗 Al を溶解し、少過または真空蒸溜によって triisobutyl-Al を不溶解性不純物から分離する。気相の分解生成物 (isobutylene と H) は回収し、最初の工程に再使用する。燃焼および損失を防ぐために、これらの操作は密閉容器中で行う。

triisobutyl-Al の電解は次式のようなのである。



塩化アルミニウム分解反応の反応速度 (C.A. 9730)

W. Hirschwald 外 1 名 ; Z. Erzbergbau u. Metallhüttenw. 11, 99-104 (1958)

Al とその塩化物系の反応速度が熱力学的に解析せられ、図示せられた。2Al + AlCl₃ → 3AlCl が 670 - 830°C の間で反応速度を測定せられた。反応速度は

$$i = (2.2 \times 10^8) e^{-23,500/RT} \cdot n \text{ (moles AlCl/cm}^2 \cdot \text{sec)}$$

n は ml 中の AlCl₃ の濃度である。

塩化金属の Al による還元 (C.A. 10704 b)

H. Balduin ; Monatsh. Chem., 88, 1038-47 (1957)

熱力学的数値を用いて塩化金属を Al で還元したとき AlCl₃ ができるときに 1000-1400° K の範囲で、AlCl ができるときについては 1500-2000° K の範囲にたいして、自由エンタルピーの変化を計算した。Na, Mg, Ca, Zn, La, Ce, Zr, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni および Ti の塩化物が含まれている。そしてこれらの結果について結論を述べている。TiCl₄ が遊離の金属まで段階的に還元されるときの平衡定数を計算した。

FおよびCl含有浴よりアルミナの電解 (C.A. 10763b)

A. Vajna ; *Met. ital.* 49, 124-26 (1957)

NaClの含有量を変えて $AlF_3-3NaF-NaCl$ 浴に対する Al_2O_3 の溶解度を $950\sim 1000^\circ C$ で測定した。浴の電導度、粘度及び密度も測定した。この測定結果は図によって示してある。この浴の利点は電導度が高いこと、密度が低いこと、表面張力が低いことにある。不利な点はNaCl含有浴に対するアルミナの溶解度が低いことである。

ナトリウム、アルミニウム、ピロリン酸塩 (C.A. 10788b)

H. Huber 外2名 ; *Angew. Chem.* 70, 133-4 (1958)

Na_3PO_4 , $AlPO_4$ および H_3PO_4 の計算量を $700-800^\circ$ に加熱して、化学量的な化合物 $NaAlP_2O_7$ の均質結晶を得た。この熔融物を 80° で $10\% NaOH$ で抽出して不純物を除くと特別に純粋なものが得られる。

X線粉末廻折像の値が与えられてある。

Al (C.A. 10854c)

Mike A. Miller 外2名 (to Aluminum Co. of America) ;

U.S. 2,829,961, Apr. 8, 1958.

1980° 以上で Al_2O_3 をCで熱的に還元する過程が以下の一連の反応式で示されている：
 $12Al_2O_3 + 36C \rightarrow 4Al_2O_3 + 4Al_4C_3 + 24CO \uparrow$;
 $4Al_2O_3 + 4Al_4C_3 \rightarrow 3Al_4O_4C + 3Al_4C_3$; および $3Al_4O_4C + 3Al_4C_3 \rightarrow 24Al + 12CO \uparrow$; まとめると $Al_2O_3 + 3C \rightarrow 2Al + 3CO \uparrow$ とすることができ。反応中間物は Al-oxycarbide, Al_4O_4C であり、 $4Al_2O_3$ と Al_4C_3 の74:26重量比のものからできる。

硫酸アルミニウムから Al_2O_3 を作ること (C.A. 11375c)

Robert W. Dingman 外2名 (to Godfrey S. Cabot, Inc) ;

U.S. 2,828,186, Mar. 25, 1958.

$770-1100^\circ$ に保たれている垂直円筒炉の上から $Al_2(SO_4)_3$ をスプレーすることによって細かく分れた Al_2O_3 を作る。 $Al_2(SO_4)_3$ が熱い部分を通過するにつれて Al_2O_3 になり、気体状の分解生成物とわかれてくる。

(C.A. 51, 8398h, 参照)

ボーキサイトおよび石膏からのアルミナと硫酸の同時製造 (C.A. 12337g)
St. Lupan 外1名; Rev. Chim (Bucharest) 7, 392~7 (1957)
局部的に採掘される鉱物よりの製造法に関する Pilot plant の説
明。

アルミナ (C.A. 12345g)

Société d'électrochimie d'électrometallurgie et des aciéries
électriques d'Ugine; Ger. 945,145, July 5 (1956)
U.S. 2,659,660 (C.A. 48, 4784f) 参照

3. アルカリ、アルカリ土

溶解した塊の生成と経験的溶解によるその試験 (C.A. 6098)

V. A. Sorokin 外1名; Sbornik Nauch. Trudov Met. Fak.
Donets. Ind. Inst. 4, 37-64, 1955.

Referat. Zhur., Met. 1956. Abstr. No. 9716.

焼成ドロマイトを添加して溶解した塊の焼成率に対する試験は5.5%
まで炭素の減ずることと75%までドロマイトを含めることで、生
成物は24%のCaOとMgOを含み、普通の塊と同じ程度の機械的強度を
持つことがわかった。

ドロマイトの添加は容融の過程に有用な効果を持っている。工場的
規模での溶解した塊の焼成試験は内容物の35重量%まで焼成ドロマ
イトを加えることで、平均6.9%焼成機械の容積が増加することを示
した。

真空度はドロマイトの添加で凝集して極くなるから、排出したガス
の温度は高くなる。

試験的に製錬した溶塊の試験は、普通の塊の製錬に比して60~35
トン送風炉の容量を大きく出せることを示し、又、コークスの消費は
少くてよいことを示した。

garnierite から Ni と Mg の回収 (C.A. 6985 号)

Jaro Kori ; Japan. 1503 ('57), Mar 3.

密肉炉中で還元気流中で還元剤で熔融 garnierite により Ni と Mg を回収する。例えば 1000 Kg garnierite, 還元剤として 300 Kg コークス, flux として 200 Kg CaO を密肉式ジロー型電気炉中に投入する。炉は約 1600°C に加熱し、炉中の圧力は 1.00 mm Hg. に保つ。蒸着 Mg (50 Kg) は冷却器に集められ、同時に Fe 68, Ni 18, Si 12, Cr 2% を含む合金が得られた。

純アルカリ金属を精確に秤量する方法 (C.A. 1958)

F. A. Lewis (Imp. Coll. London); Chem. and Ind (London) 1957. 1504-5.

KCl と アルカリ土金属の塩化物間の錯塩生成 (C.A. 7835)

L. N. Srivastata 外 1 名 (Lucknow Univ.)

Z. Physik. Chem. (Leipzig) 207 360-71 (1957)

C.f. C.A. 52. 152. g.

KCl - SrCl₂ - H₂O 系が研究されている。Viscosity, rheochor や 2 つの温度間の混合溶液の電気伝導度の差異等が測定され、SrCl₂ の濃度に対して突綴されている。カーブ上の不連続点から、次の 4 つの化合物の存在を指摘している。3KCl - 2SrCl₂, KCl - SrCl₂, 3KCl 4SrCl₂, 2KCl 3SrCl₂。イオン会合の Coordinate theory や Bjerrum's theory を基礎にして複塩の構造を説明する試みがなされている。

MgO - MgF₂ - SiO₂ 系の固体状反応 (C.A. 7836)

Takashi Fujii 外 1 名; Radex Rundschau. 445-69 (1957)

反応を 3 時間一定に 1200°C に保って行っている。次の二成分系が最初研究された。MgO - MgF₂, MgO - SiO₂, MgF₂ - SiO₂。三成分系においては複塩 norbergite = clinohumite の fluosilicates が容易に生成された。norbergite と chondrodite は急速に結晶化するが、Clinohumite は少しゆるやかである。そして humite は特別の条件のときだけしか観察されなかったが、humite は確実に認めることが

できた。X線により、多くの nonequilibria が固体状態の反応生成物中に見出された。

リチウムとカルシウムの硝酸塩と塩化物の不可逆系 (C.A. 7836)

M. V. Jokareva (State Pedagog. Inst. Voroshilovgrad);
Zhur. Neorg. Khim. 2, 1591-5 (1957)

$Li, Ca || NO_3, Cl$ 系の溶融を polythermal method で研究している。この系は、何ら複塩を生成しない単純な不可逆系である。交換反応への熱の効果は溶融図の特性に無関係である。

$Li, Ca || Cl, SO_4$ の系と比較して NO_3^- を SO_4^{--} でおきかえると、系の不可逆性が増加することがわかった。

アルカリ結晶の熱的性質 I. 2.8 から 270°K までの KCl, KBr, KI, NaI の熱含量 (C.A. 7837)

W. T. Berg (Natl. Research Lab. Ottawa); Proc. Roy. Soc. (London) A 242, 467-77 (1957)

使用した実験装置が詳細に記されている。観察された値と格子論によって得た値とを比較している。Debye temps を計算し実験値は理論値と一致している。

溶媒のない場合のリチウムとカドミウム塩の間の反応 (C.A. 7922a)

D. S. Lesnykh 外 2 名; J. Gen. Chem. U.S.S.R. 26 2977-81 (1956) (English Translation)

なし

アルカリ亜鉛酸塩を出発点とした金属亜鉛の製造 (C.A. 8017.g)

Wm. H. Schechter; U.S. 2823110. Feb. 11 (1958)

ZnO をアルカリ金属炭酸塩又は水酸化物と熱して $Na_2 ZnO_3$ のごとき Zincate をつくる。このとき CO_2 又は H_2O の発生をともなう。Zincate は H_2CO 又は水で 900° に熱せられて還元され Zn Vapor となって凝縮する。

アルカリ金属の水酸化物や炭酸塩の反応残渣は他バッチで ZnO の処理に使う。

この方法はH₂またはCH₄又はC₂H₆の如き気体によって直接ZnOが還元された時生ずるH₂OとCO₂でZn蒸気が再酸化される欠点がない。

Mg (C.A. 8922 d)

Yasushige Nishikawa ; Japan. 5504 ('56) July 10.

5% CaO, Ca(OH)₂またはCalcined dolomiteを水に分散させ、ferrosilicon (75~8% Si)の粉末と混合し、これを海水(I)と反応させる。(I)の中のMgCl₂はMg(OH)₂となり、Ca(OH)₂, ferrosiliconと共に沈澱し、人工dolomite(II)になる。(II)を600~800°で焙焼し酸化物とし、プレスしてbriguetにする。1250°, 0.1mmでbriguetを処理すると、MgOはSiで還元され、同時にMgの蒸餾がなされる。Mgの収率は90%である。

戦後日本のソーダ工業 (C.A. 10516)

Shiro Uemura ; 工業化学雑誌 59 1007-11 (1956)

熔融塩化物の電解におけるCaO-C電極の行爲 (C.A. 10769 e)

M. V. Smirnov 外2名 ; Zhur Priklad. Khim 31, 226-33 (1958) ; cf. C.A. 52 8793 e

コランダム坩堝でMo陰極から分離したCa+CおよびCaCO₃+C陽極の行爲を等モルのKCl+NaCl熔融電解浴について研究した。700°Cでinitial c. d., Daが0.1 amp/sq. cmのときCaCl₂の生成は理論的であって、陽極ガスは痕跡のCOを含む実際的には純CO₂であった。Daが高い値のときClは発生する。すなわちDa=2.4 amp/sq. cmのときは抑制期間2分の後に、又Da=1 amp/sq. cmのときは20分の後に発生する。

Daが0.3 amp/sq. cmのときはClは生成されず陽極には炭素のPorous Skeletonを残す(最初の直径、13mm) 約10分間の抑制時間の後は発生するCO₂ガスの容積は時間と共に増す。明らかに最初の段階では次の反応が起る.; $CaO + 0.5C + 2Cl^- - 2e \rightarrow CaCl_2 + 0.5CO_2$ (I) および $CaO + CO_2 \rightarrow CaCO_3$. CaCO₃が表面に集り、分極起電力が0.1~0.2V起る(CaCO₃+Cの平衡電圧は0.1~0.2VでCaO+Cのそれより貴)を以て $CaCO_3 + 0.5C + 2Cl^- - 2e \rightarrow CaCl_2 + 1.5CO_2$ (II) の

反応が起る。(I)と(II)の反応の時間的間隔は、電流の強さ i と陽極の組成および密度によって決定される。 $\text{CaO} + \text{C}$ 陽極の断面は外側の電解質の飽和した炭素の残骸と未反応の $\text{CaO} + \text{C}$ の芯とその間の CaCO_3 層より成り立っている。電解が開始されると直ちに $\text{CaCO}_3 + \text{C}$ の陽極から CO_2 が発生し始める。それで(II)反応にしたがって CO_2 と CaCl_2 の生成は理論的である。 $2 \times 10^{-4} \sim 0.05 \text{ amp/sq. cm}$ の範囲においては Cl 電極に対する $\text{CaO} + \text{C}$ 陽極の超電力 η は実際的には一定で実験式 $\eta = -1.96 + 0.02 \log i$ で示される平衡値に接近した値である。 0.5 amp/sq. cm 以上では分極は急速に増加し、これは吸収された Cl に原因する。明らかに i の低い値では Ca^{++} は溶解し、 i の高い値では塩素化は始まる。

黒鉛によるナトリウム Δ のLamellar化合物 (C.A. 10785 a)

R. C. Asher 外1名; *Nature* 181, 409-10 (1958)

He 気中で黒鉛によるナトリウム Δ のlamellar化合物が造られた。粉末黒鉛を連続攪拌しながら3% Naと共に 120° から 500° まで0.25~6時間加熱された。生成物は本質的にNa-黒鉛化合物で黒鉛によく似ているが深紫色である。化合物の生成の証明はX線廻折法により、廻折像の解析より C_{64}Na なる式のものと思われる。

減圧下で金属ナトリウム Δ の製造 (C.A. 10830 i)

Jadusz Szarowicz; *Chemik (Gliwice)* 11, 60-1 (1958)

通常の方法で作ったNaの精製工程をはぶくために、ポーランドのGliwiceにある、非鉄金属研究所で真空中でのNaの製造が研究された。製品は少量用いることが出来、蒸化学用に用いられる。原理は 1000° 以上の温度で 0.01 mm Hg の絶対圧力下で Na_2CO_3 を分解させることによるものである： $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2 + \text{O}_2 + 4\text{Na}$ 。分解は耐熱鋼で出来ているたて型のレトルトで行われる。レトルトの上部は反応温度に加熱されているが、下部はNaの凝集用に用いられる。 CO_2 と O_2 は真空ポンプで取除かれる。最良の結果は $1150 \sim 1200^\circ$ で7~8時間、原料を処理した時得られた。得られたNaはスペクトル分析でわかる程度の Cl を含む。収率 72%

アルカリ金属水酸化物の蒸発 (C.A. 11505g)

Leo H. Spinar ; Univ. microfilms (Ann Arbor, Mich) L.
C. Card No. Mic 58-829 148 pp.

なし

カルシウムおよびバリウムとそれらの熔融塩との平衡反応 (C.A. 11536b)

Hélène Ostertag ; Compt. rend. 246, 1052~55 (1958)

平衡反応 $\text{Ca} + \text{BaCl}_2 \rightleftharpoons \text{Ba} + \text{CaCl}_2$ について 1000° において研究された。遊離エネルギー $-\Delta F$ は $1233 \sim 1783^\circ\text{K}$ における熔融塩化物の生成エネルギーから算出されている。すなわち生成エネルギー $= +2520 - 24.44 T \log T + 84/T$ より $\log K_p = -(550.6/T) + 5.34/\log T - 18.1/T$; したがって 1273°K における平衡恒数 $K_p = (\text{Ba})(\text{CaCl}_2)/(\text{Ca})(\text{BaCl}_2) = 5.89 \times 10^{-3}$ となり、又 $\Delta F = +12.990 \text{ cal}$ となる。すなわち平衡は Ca と BaCl_2 の生成する方向へ強く偏っている。

一方 K_p の実測値の平均は 6.9×10^{-3} であるから、近似的にこの平衡は質量作用の法則にしたがうものである。 K_p を金属の組成に対応する函数としてプロットした時は K_p 及び ΔF はその相の組成と共に変化することがわかり、このことは相当高い混合熱の存在することを示すものである。

X線を照射した NaCl の電気伝導度 (C.A. 11577)

R. W. Christy 外1名 ; Phys. Rev. 109, 710~15 (1958)

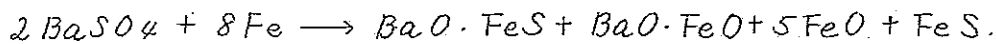
NaCl に大体 6×10^{16} F centers/cc のX線照射をして $150 \sim 200^\circ$ の温度における抵抗を測定した。また熱処理、X線照射、測定温度、予備的な光学的漂白および焼鈍効果などについての観察結果が報告されている。特にX線により過剰の陽イオン空孔が生成されることを認めている。

硫酸バリウムの金属鉄による還元 (C.A. 11641c)

D. Mirev 外1名 ; Compt. rend. acad. bulgare sci. 10, 209~12 (1957)

鉄鉱の加熱処理中における BaSO_4 の挙動は、Ba を 11% 程度含有する天然の Bulgarian limonite や hematite などの処理におい

て重要である。この反応について化学分析およびX線分析によって検討した処によれば、 $BaSO_4$ の還元反応は次のごとく進むことが明らかとなった。



アルカリ土金属製造用の反応器 (C.A. 11720g)

Harold G. Warrington 外1名; U.S. 2,829,878, Apr. 8 (1958)

減圧で熱分解によりアルカリ土金属を製造する反応器で、内面は *dross* のない遠心鑄造法による引延管でつくられ、側壁厚に対する外径比は12.0~13.0:1とされている。反応器の還元部は90~120寸の長さである。反応器の外径は製造するアルカリ土金属の種類によって多少違ってゐる。例えば Mg, Ba では12~14寸, Ca, Sr では12.5~16寸、壁の材質は40Ni-18Cr, 20Ni-25Cr 又は 17Ni-27Cr などの不銹鋼を用いている。

表面イオン化法によるアルカリハロゲン化物の蒸気圧 (C.A. 11505g)

Henry E. Bridgers; Univ Microfilms (Ann Arbor, Mich)
L. C. Card No. Mic 58-675, 82 pp.

なし

リチヤ輝石からのリチウムの回収の現状 (C.A. 12337h)

G. D. White; U.S. Atomic Energy Comm. ORNL-2450, 17 pp. (1958)

North Carolina, Quebec, South Dakota, および Maine より産出されるリチヤ輝石について化学的、熱的、光学的、X線分析などによって種々研究した。

このものの α - β の完全変態の最低温度は1000~1050°で、ガラス質の生成は約1175°の突である。酸処理した β -リチヤ輝石は元の β -リチヤ輝石と若干異なる構造をとる。 β -リチヤ輝石の塩基性残渣では Li の若干が再吸着され、Li の回収率は低下する。リチヤ輝石を $CaCO_3$ と煅焼する一般的な処理法では固体の Li 化合物は $LiAlO_2$ となり、加熱温度を調節することが非常に困難である。その理由は許容

温度範囲で狭いことと、珪酸塩の生成反応が発熱反応である為である。異なる地域より産出されるリチヤ輝石間で化学組成又は結晶構造より判断出来る程の大きな相違は認められない。唯認められる違いとしては、リチヤ輝石と不純物との間の結合度の函数程度のものである。

4. Be, Ti, Zr, He

溶練チタンとその他活性金属 (C.A. 6027)

Vsesoyuznyi 外6名; U.S.S.R 107.912 Oct. 25, 1957

広げ得る電極を使用した電弧炉で以って金属を溶かす。その電極は金属成分を適当に混じ分離した部分を圧縮して作る。それぞれの部分は、溶融過程に作られた液体金属の目方の0.5~0.8分から構成される。

焼結に依る粒の成長 (C.A. 6108)

Henry H. Hausner; Iron Steel Inst (London), Spec. Rept. 58 102-12 (1954)

再結晶と粒成長が固体金属と粉末をつめた物について述べられた。Zr, Be, Cr カーバイド及びFe焼結による粒の成長についての最近の仕事が一括されている。その結果、焼結による粒成長に対する条件の必要性は固体金属の粒成長の時より一層複雑な事項を含んでいると結論している。充填装置の影響とか多孔性の効果が述べられている。

オートクレーブでの金属熱還元によるZr-Zn合金の製造 (C.A. 6117)

C. Decroly 外1名; Rev. mét. 54 910-17 (1957)

ZrとZnの化合物の混合物が600°Cにオートクレーブを予熱することによりMgで還元させられた。オートクレーブの内部圧力は10kg/cm²で20~30% Znを含むZr合金が得られた。収率はZrとZnがそれぞれ95と80%である。

CでTiO₂の高温還元における平衡 II (C.A. 6901 丸)

U. S. Kutsev 外1名; Zhur. Fiz. Khim., 31, 1866-70 (1957)
cf. C.A. 51, 816 丸.

TiC_xO_y-C-CO系において、 x と y の間の関係を1880-2600°K
20-750 mm CO圧において調査した。

高温、低圧における平衡はCによりOのより大きな置換に対してお
きかえた。

圧力は高温における成分にほとんど影響しない。

量的組成TiCは2700°K, 950 mm 圧力下で生成する。

熔融塩電解によるチタニウム (C.A. 6985 i)

Morris A. Steinberg 外1名; U. S. 2,813,068, Nov. 12, 1957

純粋な光沢のない金属Tiは次の如く製造する: 15部のK₂TiF₆,
85部のNaClを電解槽中で熔融する。純粋なAのもとで、最初は陰
極で2V, 50 amp/dm²で30分間電解する。陰極と陽極の気泡は12
分の後に止まる。そこで、OとHの全ては除去したことを示す。電解
は、そこで6~7Vの範囲で、D_K=400~520 amp/dm²で続ける。全
金属は96%で回収される。99.9%の純度のものが得られる。電流
効率は86%

チタニウムの電解的製造 (C.A. 6985 g)

Sakae Takeuchi 外4名; Japan, 1504 ('57) Mar. 7.

CaF₂ 45, MgF₂ 50, TiO₂ 5%の組成の熔融塩を電解する。
5 amp/cm², 1000~1400°で不活性ガス中で陰極に金属Tiが析出し
た。収率95%以上である。

チタンカーバイトからチタンの電解抽出 (C.A. 6985 e)

Norton Grinding Wheel Co. Ltd; Brit. 786,460, Nov. 20,
1957.

TiCから電解的にTi塊を製造する。カーバイトはルチールからア
ーク炉中で直接に得られる。主成分は窒化物、Ti₂O₃, TiO, Ti₃O₂,
Ti₂Oを含む。cell中にカーバイト陽極は塩中に浸ける。m.p. < 1660°
D.P. > 1670° (CaF₂とMgF₂を重量で50%の共融塩) 不活性気流中

で用い、例えばA中で、融相中にて陰極にTiインゴットが生成する。

Ti と Zr の精製 (C.A. 6985C)

Eugene Wainer ; U.S. 2,821,506. Jan. 28, 1958

粗Ti 或いはZrと、1.5倍の石油系コークスと混合し、誘導電気炉で黒鉛坩堝中にて熔融する。かくして得た片は熔融塩電解の陽極となる。陰極はNi棒を用う。適当に処理した後、cell中に陽極を入れ、陰極と3in. 離し、2.0V電圧で電解を行う。

K_2TiF_6 と NaCl 浴の温度は約 780° で、 $DK=3.0 \text{ amp/cm}^2$ である。Ti 或いはZrの純粋物の結晶が陰極に析出する。

チタニウム (C.A. 6986e)

Lester D. Grady ; U.S. 2,821,468. Jan. 28, 1958.

Tiの電解生成物は電解槽の陰極上に析出物として得られる。陰極析出物はクラッシュヤで粉碎する。電解質は適当な水溶液で抽出する。そこで得られた無塩の物質はWiley-mill型の回転式切断機で細かくする。結晶は14~35メッシュの範囲で高純度のものが得られる。

気相脱塩素によるHfとZrの分離 (C.A. 7082)

J. W. Evans ; Trans. Met. Soc. AIME 212, No. 1 55~6 (1958)
実験でなく、熱力学的

Zr-U合金から金属の回収 (C.A. 7102f)

Roberta S. Shor 外1名 ; U.S. 2,820,692. Jan. 21, 1958.

U 2%以上を含むZr-基合金塊を2-10MHFを当量かあるいは約10%過剰のHFの使用により、完全に溶解せしめる。例えば燃料(16,300g)中に139gのUを含むものを79ℓの水と30ℓの27M HFに浸す。燃料元素は数時間後に溶解する。透明な液が得られ、UとZrの回収に用いられる。

チタニウム (C.A. 7102b)

Jonas Kamlet ; U.S. 2,823,991. Feb. 18, 1958.

熔融 K_2TiF_6 或いは $NaTiF_6$ を $850 \sim 80^\circ$ に保ちながら、アルゴ

ンガスのもとで、 K_2TiF_6 のモル当量に対して44~48の比で熔融Na
中に徐々に注ぐことによって金属チタンを得る。全部の弗化チタネツ
トを加えた後、温度を1100~1300°に15分間上昇し、反応混合物は
空気からAのもとで流し出し、冷却して固化さす。Ti片は塩から分
離する。Tiの収率は95%と報告している。

(f. C.A. 51, 7912 c)

無水弗化チタニウム (C.A. 7632 i)

Ralph B. Jackson 外1名; U.S. 2,816,816. Dec. 17, 1957

弗化チタネートは(I) 350-450°において金属弗化物の処理により
生成する。

過剰の TiF_4 蒸気で(I)の生成の存在において、

$TiF_4 + 2KF \rightarrow K_2TiF_6$. かくして50部のKFと50部の
 K_2TiF_6 の混合物は70部 TiF_4 ガスを含むNの気流中で410°にて
沸騰する(固体 TiF_4 は285°で昇華する)。

TiF_4 (55部) は (I) の収率約100% 吸収し、KFは残らない。

弗化ベリリウム (C.A. 7632 e)

Carl W. Schuenzfeier Jr.; U.S. 2,819,149. Jan. 7, 1958.

連続方法として構成弗化物の分離回収で $BeF_2 \cdot 2NH_4F$ の熱分解に
より BeF_2 の製造に対して記述している。

四塩化チタン①精製 (C.A. 7634 c)

Gerhard Barth-Wehrenalp; U.S. 2,819,148. Jan. 7, 1958.

110°において82部の固体 $POCl_3$ で処理された ferrophosphorus
の塩素化からの $TiCl_4-POCl_3$ の混合物(129部)は固体の $TiCl_4-$
 $POCl_3$ 化合物 (I) を生ずる。 $POCl_3$ は120°で沸騰によって分離され、
集められ、凝縮され、54部の $POCl_3$ が得られる。無水 $FeCl_3$ を (I)
の157部に120°において加え、温度を136°まで上昇させ、純 $TiCl_4$
60部を蒸餾する。残液に $(FeCl_3)_2 POCl_3$ の221部(重量)が残る。

四塩化チタン①精製 (C.A. 7634 a)

Joseph S. Dunn; U.S. 2,819,147. Jan. 7, 1958.

他の金属化合物を不純物として含有している $TiCl_4$ の精製において、活性硫化物にて処理する。すなわち Pechukas (U.S. 2,289,328, (C.A. 37,237³)) の方法に従う。アルカリ金属又はアルカリ土類水酸化物の 0.25~0.5 重量% で硫化物処理された $TiCl_4$ の処理によって進んだ収率が得られる。

攪拌しながら粗 $TiCl_4$ 1000g 中に 1 時間 H_2S を 24 ml/min で吹き込む。沈殿は濾過し、濾液は $\frac{1}{4} \text{ in. Berl saddle}$ を充填させた 4-ft. の柱中に分別する。収率 80% で $TiCl_4$ が得られる。濾過の前に CaO 2% を加え、5 hr. 攪拌する。この方法を数回繰返す。溜分 86% をうる。 H_2S , CaO で処理し、蒸溜する。しかし濾過を除くならば 90% である。

非水溶液基礎液中の Ti の陽極分極 (C.A. 7899e)

Morris Eisenberg 外 1 名 (Stanford Research Inst. Menlo Park Calif.) ; *J. Electrochem. Soc.* 105 162-9 (1958)

HF の非水溶液電解質中の Ti の陽極効果を体系的に研究している。溶媒にエタレングリコールやデオキサンやテトラヒドロフラン等を含ませている。

ニッケル電極を用い電流密度を $25 \sim 65^\circ C$ の範囲にわたって $0 \sim 100 \text{ mA/sq. cm}$ の範囲まで変えて行っている。陽極分極に対して電流密度を突絶すると限界電流密度のところ急激な分極がおこる。この値は浴組成と温度に關係する。限界電流密度は $6.5 \text{ mA} \sim 15 \text{ mA/cm}^2$ まで変化することが見出された。完全な非水溶液 (HF も H_2SO_4 も含む) において同様に陰極分極も測定されている。分極と電流密度の直接關係が見出され、そしてこれが Ti 陰極の溶解と H_2 発生過程にもとづくものであると説明されている。

6 つの溶液に対して $\frac{L}{r} \left(\frac{dE}{dT} \right)$ のパラメーターが計算され高電流密度における腐蝕の不一致性と比較されている。

このパラメーターは正常な陽極過程がおこりうる条件の範囲内でのみ電流分布の一致性に關して価値ある基準となりうることがわかった。

熔融アルカリ金属の塩化物系における $TiCl_4$ から Ti 金属の電解製造 (C.A. 7905i)

J. Burgess 外1名; *J. Appl. Chem (London)* 8 誌. 11.6-13
(1958)

TiCl₄を電解還元してTi 金属を得る研究。

組成の選択や電槽の設計、原料(TiCl₄, NaCl, KCl, A, H)と操作法の詳細が記されている。725~50°において実験を行っている。

金属の性質について特に強調している。電流効率や生成収量も研究され、結果を表にして議論している。(*)

チタンを含む金属塩中の酸素の状態 (C.A. 7910 f)

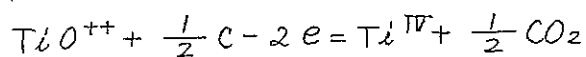
M. V. Smirnov 外2名; *Izvest Vostochn. Filialov. Akad. Nauk. S.S.S.R.* 1957. No. 3. 94-101.

TiO⁺⁺やTi₂O₃にOが作用して生じた不溶解性のTiO₂の懸濁液のTi^{IV}を含む *fluoride-chloride* 熔融物が電解される時には、これらを陰極的に還元して低約Ti 酸化物とし結晶にする。

これらの酸化物から+1.3~1.4 Vで金属チタンを得ることができる。そして2.2~2.3 Vではこれらの金属中に含まれたアルカリ金属を分離することができる。

その過程を少し改良するために、炭素陽極を使用し、電解を大変小さい電流密度でおこなう。この方法によってTi^{IV}の還元と同時に酸素を含んだカチオンは低約酸化物を生成する。

陽極に次の反応が起っている。



さらに種々のTi 酸化物の塩素化がおこる。そして陽極電圧は約0.4 Vとなる。これはCl 電極のポテンシヤルよりも負である。

Ti, Zr, Hf, Ta, V, Nb, Cr, Mo, W の電解製造 (C.A. 7913 f)

Horizons Titanium Corp.; *Britt.* 788.295 Dec. 23, 1957.

1000°以上の融点を持っている *Base metal* を *Britt* 7782/8 と同様にして適当な金属を *deposit* させたフィルムでおおう。違いは浴温が900-1000°までに増加したこと。陰極電流密度を25~200 アンペア/dm² に保持することだけである。

チタン金属 (C.A. 8017e)

Edward. G. McMakin 外2名; U.S. 2,804,386. Aug. 27, 1957.

Ti金属製造のKroll法における $TiCl_4$ をMgで還元するときの効率の改良が行われている。 $TiCl_4$ を液体Mg上に反応器の頂上から導入するこれまでの方法だと、未反応のMgが反応器の底にたまって60~70%のMgだけしか用いられていなかった。

$TiCl_4$ を最初加える向、反応器中心をNa冷却鋼管を通し、加えた $TiCl_4$ が底のMgまで到達して反応するようにみぞをつくった。

これによってMgの効率が85~95%に向上した。このTi金属は良質で、125 Brinellの硬度をもち、Fe含量は0.05%にすぎない。

チタニウム (C.A. 8020f)

Metallgesellschaft. A-G.; Ger. 919,266 Oct. 18, 1954

チタン金属よりも、より塩基性の金属でチタンの合金をつくり、金属チタンを $TiCl_4$ やチタン化合物の無水溶液より製造する。

原料としてTiの複塩を用いるのがよい。ことに適当なハロゲン複塩が $TiCl_4$ と $POCl_3$ から $AlBr_3$ を必要ならば加えて $TiCl_4$ を沸騰まで加熱しておいて $POCl_3$ を注いで作られた。NaやK、さらに良いのはHgの合金をつくりTi金属を蒸溜によって得た。

チタニウム塩の液体アンモニア溶液 (C.A. 8484g)

Tokashi Oshiba (Showa Electric Industry Co.); Japan 1711. (1957) Mar 15.

$TiCl_4$ を液体アンモニアにNaBr, KBr又はNaI, KI又はKCN, NaCNとともに溶解させると NH_3 溶液中のTiの濃度が増加する。

熔融 $BeCl_2-NaCl$ 系中の $BeCl_2$ の熱力学的諸性質

B. F. Markov. 外1名; Zhur. Fiz. Khim. 31, 2589-90 (1957)

$Be/BeCl_2(x_1) + NaCl(1-x_1)/Cl_2$ のe. m. f.を $BeCl_2$ のモル濃度の変化に対して測定した。 $BeCl_2$ のみの時のe. m. f.は1.986 V at 500° (by extrapolation)であった。 $BeCl_2 \cdot 2NaCl$ の 500° における生成エネルギーは75 Kcalである。

K_2TiF_6 溶融塩電解浴の調整 (C.A. 8791h)

Tomoyasu Natano 外 2 名; *Denki Kagaku* 25, 63-9 (1957)

K_2TiF_6 , $LiCl$ 及び KCl の混合溶融塩の電解による Ti の精錬に関連して、 $LiCl$ の精製法及び K_2TiF_6 の調整法について検討した。種々の割合の混合塩の $m.p.$ を電導度及び冷却曲線によって測定した。

溶融塩中における電解による Zr と Hf の分離 (C.A. 8791e)

H. Chauvin 外 2 名; *Métaux (Corrosion-Inds)* 32, 469-74 (1957)

$NaCl$ (65 wt %) + K_2ZrF_6 (35 wt %) の溶融塩を 850° で 200 A/dm^2 で電解すると、 Zr は陰極に析出し、 Hf の含有量は減少する。分離の度合は約 90% であった。

溶融塩電解による Zr 及び Zr 合金の製造 (C.A. 8796C)

Jean Lucien Andrieux 外 1 名; *Compt. rend.* 245, 1359-62 (1957)

アルカリまたはアルカリ土類の塩化物中に $ZrCl_4$ を溶解し、電解にて Zr を製造する。用いる電解浴の性質および組成について、系統的な研究がなされている。電解は陽極に黒鉛ルツボを、陰極に Mo 棒を用い、アルゴン気流中で行われた。 $CaCl_2$ と KCl (または $NaCl$) を含む浴のみが、粉末状 Zr よりもむしろ *spongy metal* を形成するのに適した。 $Zr-Be$ 合金は $ZrCl_4$ (or K_2ZrF_6) および $NaBeF_3$ と KCl (or $NaCl$) を含む浴を 850° で電解して得られた。合金の Be 含有量の max は 12.0% であった。結晶学的に研究分析した結果、 $ZrBe_2$ であろうと考えられた。 $NaCl$, $ZrCl_4$, $MnCl_2$ の混合浴を 800° で電解、 $ZrMn_2$ を含む $Zr-Mn$ 合金が得られた。 $NaCl$, K_2ZrF_6 , Na_3AlF_6 の混合浴を 850° で電解、 Zr_4Al_3 , $ZrAl$, Zr_2Al_3 等の結晶性 *compds* が得られた。 $Zr-U$ 合金 ($Zr: 18\sim 89\%$) は $NaCl$ - $ZrCl_4$ - UF_4 or $NaCl$ - K_2ZrF_6 - UF_4 を 800° で電解して得られた。 $Zr-Ti$ 合金は、 $NaCl$ - K_2ZrF_6 - K_2TiF_6 浴を 850° で電解すると得られる。この合金は α Zr , α Ti の固溶体または α , β の混合物の固溶体である。

Ti及びZrの精鍊 (C.A. 8802 g)

Takahashi Oshiba; Japan 6404 ('56), July 31.

$TiCl_4$ 70, $NaBr$ 650 および $Zn(CN)_2$ 20 g を含む *liq NH₃ soln* (1.9 l) を黒鉛陽極, Ti 陰極を用い、 $1.0 A/dm^2$ (2.5~3V) で電解した。陰極に Zn 36% を含む $Ti-Zn$ 合金が析出し、この合金を真空中で 800° 、5時間加熱して、 Ti 14g (収率 78%) を得た。また $ZnBr_2$ 100g, $Cd(CN)_2$ 20g を含む NH_3 soln.

(1 l) を -33° で同様に電解した。25~30% の Cd を含む $Zr-Cd$ 合金を得、これより Zr 21g (収率 58%) を得た。

非水溶液より Ti の電解析出 (C.A. 8803 a)

Foord Von Bichowsky; U.S. 2,820,745, Jan. 21, 1958.

混合塩 - 無水メタノール系電解浴からの Ti の電解析出がのべられている。陰極液には Ti の低級化合物の形成を妨げるために $(NH_4)_2S_2O_8$ が用いられる。実際には、 $CuCl_2$ 134g が $TiCl_4$ 189g に加えられている (-25°)。予冷された無水 $MeOH$ 1 l をこの混合塩に加えて溶解する。溶液は2分され、 $(NH_4)_2S_2O_8$ 20g を陰極液に加える。2極室の電解槽を用いて Ti の析出ができた。電流密度は $150 A/ft^2$ であった。(C.f. U.S. 2,820,748, Jan. 21, 1958)

非水溶液より Zr 及び Hf の電解析出 (C.A. 8803 b)

Foord Von Bichowsky; U.S. 2,820,748, Jan. 21, 1958.

U.S. 2,820,745 (C.A. 52, 8803 a) と同様方法にて行ふ。

熔融塩電解による Ti の製造 (C.A. 8803 d)

Mitsunao Takahashi 外 2名; Japan. 7553 ('55), Oct. 19.

$TiCl_3$ とアルカリハロゲン化物の混合浴を He または A 気流中で電解する。 $TiCl_4$, O_2 および H_2O 等の電解浴中の量を最少限に抑える。電解の進行は、時間、電流密度、温度を制御することによって左右される。 Ti を採取するために陰極を取り上げる時は、不活性ガスを吹きつけて、電析した Ti の脱剥を防ぐ。この操作によって析出した Ti の厚みを増すことが出来る。また *metallic impurities* の Ti

中への泳動を防ぎ得る。例えば、 LiCl 19, KCl 22, TiCl_3 3 parts の混合物を黒鉛ルツボ中で熔融した。温度は $500\sim 700^\circ$, 粘度は $0.08\sim 0.01$ poise, 表面張力 $150\sim 90$ dynes/cm, 電極電位 4V , 電解時間 5分、陰極に Mo , 陽極に黒鉛を用いた。電流密度は陰極 100A/dm^2 , 陽極 400A/dm^2 .

Ti ($>99.0\%$ pure) の収率は 87% であった。

Ti の電解製造 (C.A. 8804 b)

Jadao Tomonari; Japan. 1406 ('57), Feb. 27.

熔融塩浴は多孔性 Alumdum 隔膜は陰陽両極室にわかれ、陰極浴は NaCl 60, CaCl_2 40 および TiCl_2 10% よりなり、陽極室は NaCl 40, CaCl_2 60 および TiO_2 10% よりなっている。陽極には C 棒を陰極には stainless steel plate を用いる。陽極電流密度 10A/dm^2 , 陰極電流密度 50A/dm^2 で電解し、陰極には 35g の metallic Ti が析出し、陽極では TiCl_4 90g が気体として発生する。

Ti の電解製造 (C.A. 8804 c)

Sakae Takeuchi 外4名; Japan 2357 ('57), Apr. 18.

アルカリまたはアルカリ土類の熔融塩化物中にこれらの酸化物を添加し、これに TiO_2 を加えて電解浴とする。浴中で titamate が形成される。例えば、 CaCl_2 88~87, CaO 10, TiO_2 2~3% より熔融塩を、不活性気流中で $2.45\sim 2.60\text{V}$, $600\sim 800\text{A/dm}^2$, $1150\sim 1250^\circ$ で電解する。陰極に spongy metallic Ti が析出する。収率は 80% である。

BeO より BeF_2 の製造 (C.A. 8814 i)

K.R. Hyde 外2名; J. Inorg & Nuclear Chem. 6 14-18 (1958)

煅焼 BeO に HF を作用させて BeF_2 を製造する最適条件は 220° で最高収率 98.4% で、1時間以上加熱しても収率の増加は見られない。 x-ray 分析の結果、 $\text{BeF}_2\text{-BeO}$ の solid-soln は見られなかった。

無水 $TiCl_3$ の製造 (C.A. 8815 f)

Yoshiki Ogawa 外 2 名; *Nippon Kogyô Kaishi* 73, 565-8 (1957)

$TiCl_4$ の H, Al, Zn による還元を研究。H と $TiCl_4$ の混合物を 2 つの concentric silica pipes の間を通じた。外側の pipe は外部より加熱し、 900° にし、内部 pipe には水を通じて冷却した。 $TiCl_3$ は内部 pipe の表面に析出し、90% の収率であった。AlCl₃ と容量の Al 粉末を触媒として用いた時の収率は 60% で ($150 \sim 200^\circ$)。生成物中に Al 及び AlCl₃ が含まれていた。Zn 粉末による還元も同様な結果が得られた。

Be: 連続抽出法 (C.A. 8875 d)

Kenneth B. Higbie 外 1 名; *Chem. Eng. Progr.* 54, No. 4, 51-4 (1958)

鉍処理, Be-Cu 合金の製造等の総説

Ti 含有鉍石の濃縮 (C.A. 8919 d)

Yoshio Ishino; *Japan* 1718 ('57), Mar 15.

砂鉍 (TiO_2 36.3, FeO 48.2, SiO_2 2.86, CaO 0.20, MgO 2.10, Al_2O_3 5.66%) に Glauber's salt および anthracite を加え、 1100° , 3 時間加熱する。還元状態でこの操作を行う。生成物は水に浸し、アルカリを溶出する。slurry は ilmenite (TiO_2 51.0, FeO 41.5, SiO_2 0.60, Al_2O_3 2.347%) を 95% H_2SO_4 で分解抽出した溶液に加え、攪拌しつつ沸騰せしめる。 H_2S の発生が終ると、 TiO_2 が沈殿する。沈殿物の組成は TiO_2 87.5, FeO 0.38, SiO_2 0.19, CaO 0.06% である。

Ti の連続製造法 (C.A. 8924 a)

Norman Morash; U.S. 2826492, Mar. 11, 1958.

熔融塩中で $TiCl_4$ を Mg で還元。compact Ti metal を連続的に取り出す方法およびその装置についての記述。

sponge Ti 製造装置 (C.A. 8924 a)

Saburo Mitsui 外 2 名; Japan 2356 (1957) April 18.

Kroll 法の改良反応装置について記述されている

TBP 抽出による Zr と Hf の分離 (C.A. 9533 e)

R. P. Cox 外 2 名; Ind. Eng. Chem. 50, 141-3 (1958)

Zircon から low-Hf-content Zr の製造法をのべている。

ZrSiO₄ を熔融 NaOH で処理し、HCl or H₂SO₄ に溶解し、Zr(NO₃)₄

を抽出塔に入れる。60% (Vol) TBP-40% (Vol) heptane で抽出、

12 段行って、Hf の含量を 24000 p.p.m. から 100 p.p.m. に減少せ

しめた。

NaCl 融体中の金属チタニウムと二塩化チタニウムの間の平衡 (C.A.

9738)

K. Komarek 外 1 名; J. Electrochem. Soc. 105, 216-19

(1958)

Ti 坩堝中で NaCl 浴中の TiCl₂ の熱分析が 0~100 wt % TiCl₂

の範囲で行われた。TiCl₂ の融点は、約 1025°C である。平衡状態図

は 2 つの化合物と 1 つの共晶点をもつ。共晶点は 50 wt % TiCl₂ 605°

である。NaCl, TiCl₂ は 628°C で偏晶反応を生じ、2NaCl, TiCl₂

は固体状で 548°C で分解する。相律から導いた自由エネルギーの曲

線は NaCl-TiCl₂ の溶液は 800°C 以上の温度で最も安定である。2Na

+ Ti + Cl となり、このことは (TiCl₄)⁻ が存在するであろうこと

を示している。高温あるいは大きい Cation が存在する場合は、

複イオンが多分存在するであろう。

塩化マグネシウム浴中における金属チタニウムと二塩化チタニウム間の
平衡 (C.A. 9738)

K. Komarek 外 1 名; J. Electrochem Soc. 105, 210-15,

(1958)

TiCl₂ 及び TiCl₂·MgCl₂ の高温溶液上の蒸気を集める方法が考え

られた。TiCl₄ と TiCl₃ の Ti との反応は妨げられない。Cl 全量の

測定は、蒸気相の Ti の全濃度を決定するために用いられた。その結

果 $MgCl_2-TiCl_2$ 溶液の Raoult の法則からの強い変倚および $720^\circ \sim 800^\circ C$ における $MgCl_2$ 中の $TiCl_2$ の溶解性の僅少さが示された。このことは混合物の熱分析により確認せられた。 $MgCl_2-TiCl_2$ 系は、包晶反応型であって、包晶点は 0.3 重量% $TiCl_2$ $716^\circ C$ である。 $TiCl_2$ の融点は $1025^\circ C$ である。

Ti 等の熔融塩電解 (C.A. 9823)

竹内 榮 外 3 名; Japan 5854 (56) July 18.

Ti, Zr, V の *disproportionation* の自由エネルギーが表示せられる。これによると $TiCl_4$ 等のハライドは電流が低位ハライドの製造に利用せられるため、有効に電解出来ない。ZrF₃, $TiCl_3$ が良好な材料である。大電流が大粒をつくるに好ましい。 $NaCl, AlCl_3$ 中の $TiCl_2$ を Pt 陰極、黒鉛陽極で $0.25 A/dm^2$ で電解できる。スポンジチタニウムをうるには $TiCl_2$ を $NaCl-KCl$ 中で黒鉛坩堝中 Mo を陰極として $8 A/dm^2$ で $700^\circ C$ で電解する。

大量のチタニアを含んだ Al, Ca 系スラッグの構造と鉱物学的組成 (C.A. 9902)

V. S. Mal'tsev 外 1 名; Izvest. Vostochn. Filial. Akad. Nauk. S.S.S.R. 1957. No. 7. 54-9

TiO_2 8% までは *perovskite* の樹枝状の発達を顕著にし、これが他の結晶の成長を押える。*perovskite* の急速な成長は Ca_2SiO_4 の成長を押える。後者は *dusting* の性格がある。 TiO_2 4% 以上含むと層状となる。Al-Ca-Ti スラッグは平衡状態で結晶し、 SiO_2 が 10% 以上でない場合には Al-silicate は晶出せず、これらのスラッグを Na_2CO_3-NaOH で浸出すると Al_2O_3 がとけ出す (*)

Zr とその合金 (C.A. 9923)

C. Jyzack; Nuclear Eng. 3, 102-14 (1958)

原子炉の設計に有効な性質等について記載

チタニウム (C.A. 9931)

F. W. Garrett 外 1 名; U.S. 2826, 493, Mar 11, 1958

反応量の $\frac{1}{2}$ の Na をガス状の $TiCl_4$ と反応せしめ、残りを $NaCl$ - $TiCl_2$, 3 中に表面下より入れ、金属チタニウムにまで還元する。

難還元性金属 (C.A. 9931)

G. R. Findlay; U. S. 2,826, 491 Mar 11, 1958.

Ti の如き融点の高い金属を、 Na 蒸気とハライドを吹き込んで製造する。この場合金属浴の上に焰がくるごとくする。Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta 等に用いられる。

Hf-free ジルコニウム (C.A. 9932)

Commonwealth Scientific and Ind. Research Organization; Brit. 787,778 Dec. 18, 1957.

沃度法の温度調節で Hf-free ジルコニウムを製造する方法。(*)

Be 合金 (C.A. 9932)

J. Williams 外1名; Brit 788,239 Dec. 23, 1957

Mg 1~25% Be 合金が低温で Be 単体よりも稠密に形成せられる。Be 粉末は Mg 薄板内で $30t/時^2$ で加圧し、 $750^\circ C$ で30分 Ar 中で熟する。あるいはまた Be 粉末を $30t/時^2$ で加圧形成し、Mg 中に $750^\circ C$ で30分入れ、水冷後、Mg を酸洗除去して均一の合金をつくる。

四塩化チタニウム (C.A. 10521)

Riichi Onoda 外2名; Japan, 7873 (55) Oct. 28

Ti スラッグと Cl_2 を流動炉に入れて炉頂より四塩化チタニウムをうる。 SiO_2 管 (50mm 中, 1500mm 長さ) が炉に用いられ、 $800^\circ C$ に加熱し、 Cl_2 を底から $1Kg/hr$ で入れる。チタンスラッグ100 (TiO_2 76.2, FeO 50, SiO_2 6.7 Al_2O_3 44 MgO 5.7, MnO 1.3) に対してコークス50を反応炉頂より $900g/hr$ で加える。30時間反応はつぎ、 Cl_2 効率95%以上となる。

Ti, Zr および Hf の表面張力 (C.A. 10673e)

A. W. Peterson 外3名; J. Appl. Phys., 29 213-16 (1958)

Ti, Zr および Hf の融液の表面張力をそれぞれの融臭で、アルゴン気流中で液滴重量法で測定した。一様なたて方向の電場を誘導するコイルで試料棒の先端を加熱するのに用いた。得られた平均値は、それぞれ 1390 ± 40 , 1400 ± 40 および 1460 ± 40 dynes/cm であった。

四塩化チタンと Ta, Nb, Al の塩化物との反応 (C.A. 10701a)

J. S. Morozov 外1名; Zhur. Neorg. Khim., 2, 1915-21 (1957)

$TiCl_4 - TaCl_5$, $TiCl_4 - NbCl_5$ および $TiCl_4 - AlCl_3$ 系について溶解度分析と熱分析によって研究した。 $TiCl_4 - TaCl_5 - NbCl_5$, $TiCl_4 - NbCl_5 - AlCl_3$ および $TiCl_4 - TaCl_5 - AlCl_3$ 系は熱分析法で研究した。 $TaCl_5$ と $NbCl_5$ の $TiCl_4$ への溶解度は $18 \sim 110^\circ$ の温度範囲では同じくらいであった。 $NbOCl_3$ の低温での $TiCl_4$ への溶解度は数百分の1%にすぎない。 $TaCl_5$ と $NbCl_5$ の $TiCl_4$ への溶解度は $AlCl_3$ の存在で増大する。

粉末冶金用の Ti および Zr (C.A. 10771d)

Frank X. McCawley; U.S. 2,837,374. Mar. 18, 1958.

酸素含量も少く、粉末冶金用に適する Ti および Zr の粒子を電解沈着法によって作った。純 Ti あるいは Zr の細い陽極を Fe の陰極の棒状のものと環状に配置して、熔融 NaCl 浴 (5% の金属を塩化物として含み、0.5% の遊離 Na を含む) に浸して $800^\circ C$ で操作する。陽極金属 1 lb に対し 50 Amp で電解した後、沈着物を陰極からはずし、酸洗いをし、 $+60$ から -30 ヲツシュに碎く。

この粉末金属は緻密で 750° に加熱し、サイの形にして2吋の円形の棒に extruded したものは ultimate strength 150,000 lb/sq. in. yield strength 100,000 lb/sq. in. Elongation 30% であった。

四塩化チタニウムの製造

その機構の決定のための実験 (C.A. 10792 e)

Kenji Okasaki 外2名; Mem. Fac. Eng. Kyoto Univ. 19

291-300 (1957)

Ti 酸化物から $TiCl_4$ が製造された。C を加えまたは加えずして Cl ガスにより、又は Cl と CO の混合ガスにより、あるいは Cl_4 蒸気で TiO_2 又は低級酸化物を原料として種々実験を行った。結果によれば酸化物中の Ti 含量が大となるに従い、灼熱温度は一般に低くなる。但し Cl と CO の混合ガスによる塩素化の場合は例外である。

冶金及び合金を含めて Ti 製造の進歩について (C.A. 10838 b)

R. I. Jaffee; AGARD (Advisory Group Aeronaut. Research Dev.) Rept. No. 94, 90 pp. (1957)

文献 26 を含む概説

酸化ジルコニウム、酸化チタニウムの水素化カルシウムによる還元機構 (C.A. 10831 b)

G. A. Meerson 外 1 名; Soviet J. Atomic Energy, 2, 305-12. (1957); Atomnaya Energ., 2, 253-9

Zr および Ti の酸化物の還元反応の研究をもととして、安定な酸化物の CaH_2 による還元の研究を考えた。熱力学的計算と CaH_2 と酸化物の反応機構研究のために計画した実験によって CaH_2 の還元活性とこれが分解してできる Ca と原子状 H の還元活性を比較した。 CaH_2 の高い還元性が原子状 H によるものであるとの見解は間違っているようである。主要な還元力は CaH_2 の分解でできる Ca 金属によるものである。

1000° あるいはそれ以上においては金属カルシウムは液状のみならず gas としても、化学的に安定な酸化物と反応する。これによって急速な完全な還元に向都合な条件が生まれる。H で飽和した金属が加熱されるときにできる活性の H はこれらの金属にまじっている酸化物に附加的な還元をすることが或る程度までできる。

Zr (C.A. 10856 c)

Andrew T. McCord (to U. S. A. as represented by the Atomic Energy Commission); U.S. 2,829,948 Apr. 8, 1958.

baddleyite, Zirkite および Zircon のような Zr を含有する鉱

石を始めCで還元し(アーク炉で) Zr-Carbonitride を作る。これを塩素化して $ZrCl_4$ を作る。

Cl を通す前に Carbonitride に少量のCを加えてやると、まだ残っている ZrO_2 が還元されるために全体としての収率がよくなる。

Ti と Zr (C.A. 10855 d)

Gordon R. Findlay (to National Research Corp) ; U.S. 2,828,201 Mar. 25, 1958.

Ti と Zr がこれらの4ハロゲン化物から作られた。アルカリ金属やアルカリ土金属と共にTi や Zr の融点以上に加熱し、生成物を凝縮させる。

Ti を含む鉱物から Ti 化合物の抽出 (C.A. 10853 d)

Wm. L. W. Luddehens ; Brit. 789,499 Jan. 22, 1958.

粉末の石英のないイルメナイトに半量の K_3FeF_6 と $\frac{1}{2}$ 量の無水 Na_2CO_3 をよく混ぜる。この混合物は大気を通してながら 800° で2-3時間焙焼。微粉碎し、1:1 H_2SO_4 で抽出、 80° 、2-3時間。Ti の80%以上が抽出される。恐らくTi はKとの複塩化物として抽出されるものと思われる。

Na_2CO_3 は反応エネルギーを低下させる。

四塩化ジルコニウム (C.A. 11374 e)

John S. Broadley (to United Kingdom Atomic Energy Authority) ; Brit. 788,241 , Dec. , 23, 1957

Hf と Zr の分離にこれらの $POCl_3$ 複塩を用いる。適当に粉碎した鉱石は PCl_5 で処理して得られる $2POCl_3 \cdot 3ZrCl_4$ (I) と $2POCl_3 \cdot 3HfCl_4$ は処理した原石から取出す。複塩はここで分別蒸溜にかけて分離する。(I) はこのとき 800° で蒸気となってCで出来た多孔質材料を通過していく。冷却した生産物 ($ZrCl_4$, PCl_3 および CO) は受器を 75° に加熱して分離する。 PCl_3 を集めて塩素化して PCl_5 として再使用する。 $ZrCl_4$ があとに残る。

3 塩化チタン (C.A. 11374C)

Thomas R. Ingraham (to Minister of Mines and Technical Surveys, Canada) ; *Can.* 553,234, Feb. 11, (1958)

TiCl₄とHを25mmのPyrex管を減圧で通す。この管は22cmで他端は6.5mmにしぼられている。管には電極が入っていて、これを通して高電圧のOscillatory Sparkを作っている。TiCl₃の粉末ができる。操作は閉じた系で行われる。この系には電極のsetおよびTiCl₄を入れる装置の他に、加熱された部分があって、そこにTi金属屑がおかれている。このTiは電極のところで作られたHClを分解してHとTiCl₄を作り、上述のcycleをたもっている。

TiCl₄の蒸気圧 (C.A. 11504C)

Homer C. Weed, Jr. ; Univ. Microfilms (Ann Arbor, Mich)

L.C. Card No. Mic 58-581, 147 pp.

なし

ZrCl₄及びHfCl₄の蒸気圧 (C.A. 11505b)

A. A. Palko 外2名 ; *J. Phys. Chem.* 62, 319~22 (1958)

ZrCl₄は437°で又HfCl₄は434°で熔融する。次のような蒸気圧式が算出された。

$$\text{HfCl}_4 (476 \sim 681^\circ\text{K}), \log P_{\text{mm}} = -5197/T + 11.712$$

$$\text{ZrCl}_4 (480 \sim 689^\circ\text{K}), \log P_{\text{mm}} = -5400/T + 11.766$$

$$\text{ZrCl}_4 (710 \sim 741^\circ\text{K}), \log P_{\text{mm}} = -3427/T + 9.088$$

これらの曲線の傾斜から、ZrCl₄及びHfCl₄の各々について次の物理定数が算出された。

| | | |
|-----------|--------------------------|-------------------------------------|
| 昇華熱 | ZrCl ₄ = 24.7 | HfCl ₄ = 23.8 (Kcal/mol) |
| 蒸発熱 | 15.7 | —— (Kcal/mol) |
| 熔融熱 | 9.0 | —— (Kcal/mol) |
| 融点における蒸気圧 | 14,500 | 23,000 (mm) |

金属ハロゲン化物の生成熱, ZrCl₄ (C.A. 11548C)

P. Gross 外2名 ; *Trans. Faraday Soc.* 53, 1285~8 (1957)

ガラス製反応容器中で加圧の下に金属 Zr を 25° で塩素化して、その熱をカロリーメトリで測定した。Zr と液体 Cl₂ とから発生した生成熱は -225.89 Kcal/mol で、これから標準生成熱として -234.7 Kcal/mol なる値を得た。Cl₂ と ZrCl₄ との間における相互作用の熱は無視した。測定より生ずると思われる誤差 (熱容量の測定も含めて) すなわち、不純物に対する補正および Cl₂ の蒸発熱の不正確などによるものは、全体で 0.4 Kcal/mol を越えることはない。

三成分系: NaCl-KCl-TiCl₃ (C.A. 11546 &)

M. V. Kamenetskiĭ ; *Isvetnye Metally*, 31 No. 2, 39~45 (1958)

NaCl-TiCl₃, KCl-TiCl₃ 及び NaCl-KCl-TiCl₃ の各系について調べている。

KCl-TiCl₃ 系については、融点 760° の 3KCl·TiCl₃ なる安定な化合物および融点 676° の KCl 85.2, TiCl₃ 14.8 モル% の共融化合物のあることを確認し、更に外挿法によって融点 595° の KCl 66.4, TiCl₃ 33.6 モル% の組成のオノ共融点を決定している。

NaCl-TiCl₃ 系は共融性をもっていて、その共融点は NaCl 72.6, TiCl₃ 22.4 モル% の組成で融点は 540° である。NaCl-KCl-TiCl₃ 系では NaCl 40.0, KCl 48.0, TiCl₃ 12.0 モル% 附近の組成で最低融点 590° を示す。

この系では K₃TiCl₆ なる化合物の存在することを確認し、さらに Na₂TiCl₆ の存在する可能性を提示している。このような化合物が存在すれば、この系は Na₃TiCl₆-TiCl₃-K₃TiCl₆ なる三成分系にすることができ、また $NaCl + K_2TiCl_6 \rightleftharpoons Na_3TiCl_6 + 3KCl$ のごとき互変系とすることも出来るであろう。

密閉式電解槽でのチタンの製造 (C.A. 11634 e)

Ralph S. Nood; U.S. 2,830,940, Apr. 15, 1958.

Ti を 100 g/hr の割合で製造する二極式の操業で、TiCl₄ を 5200g/hr の添加速度にて電解槽の電解部にある浴へ添加する。電解浴はアルカリ金属の塩化物 (重量% で LiCl 40% と KCl 60% の混合物) で、その温度は 475~550° のものである。TiCl₄ 及び陽極 Cl₂ の上昇

によるガス泡は、電解部と静置部との間の電解質の循環を助長する。静置部では 300μ 以上の金属 Ti の粉末が分離して、パイプに集まり、一方微粉 Ti は循環する。電解槽は $525 \sim 550^\circ$ に保持され、 $TiCl_4$ を還元する電析金属が陰極から離れるように $6V$ で電解が行われる。反応熱で出る過剰の熱は溶融した電解浴塩で電極を絶縁するのに用いられる。

$TiCl_4$ のナトリウム-亜鉛合金による還元 (C.A. 11697C)

Walter Kaiser; Z. Metallk 49, 206~9 (1958)

Na アマルガムで $TiCl_4$ を還元して Ti を製造する方法を、 Zn で Hg の代用をすることによって改良しようとした。 $Ti-Zn$ 系の状態図は 420° 以上では Zn は完全に Ti に溶けることを示している。熱力学的計算では金属 Zn は $TiCl_4$ を金属 Ti までに還元することは出来ないことが明らかである。本研究は $TiCl_4 + 4Na(Zn) = 4NaCl + Ti(Zn)$ なる反応が使用可能であることを示した。この反応は $550 \sim 600^\circ$ にて進行した。低級塩化物の生成が観察された。得られた金属 Ti の鍍は Zn を含んでおり、灰色の Ti を含まない塩の層 (大部分 $NaCl$) で覆れていた。 Ti の収率は $10 \sim 50\%$ であった。この収率の低いことは $TiCl_4$ と還元剤とが十分に接触しなかったと説明される。各実験ごとに得られた金属鍍は真空中で $650^\circ C.$ に $2hr$ 加熱した。そして得られた物は塩類も Zn も含まない純 Ti であった。 Na アマルガム還元法に比して、 $ZnNa$ 還元法の種々の長所 (特に反応後の金属 Ti と $NaCl$ の分離) が強調されている。

バリリウムの製錬 (C.A. 11695d)

J. E. Newnham; Research (London) 11, 185~91 (1958)

総説 (文献 25)

ドロマイトからの酸化マグネシウム (C.A. 12345g)

Atto Kippe; Ger. 909,092, Apr. 12 (1954)

ドロマイトを HNO_3 に溶かし、この液を NH_3 で処理して $Mg(OH)_2$ 沈澱させる。沈澱を分離し、母液は焼成ドロマイトの処理に利用する。

$Mg(OH)_2$ はこれを焙焼して焼結マグネサイト用とする。即ち比重 1.23 の HNO_3 $3l$ を $20\% MgO$, $31.5\% CaO$ よりなるドロマイトの 1.05

Kg に少しづつ添加する。不溶性残渣を濾過して後、液を攪拌、冷却して 25% NH_3 の 1.2 l を加える。Mg(OH)₂ の沈澱から 164 g の純 MgO が得られる。25% NH_3 を 1.6 l を用いた時は MgO 200 g が得られた。

次に焼成した粉末のドロマイト 450g を濾液に添加し、さらに 6g の Fe_2O_3 を加える。約 15 分で Mg(OH)₂ が生成し、これを分離、乾燥後焼結して Fe_2O_3 3.67% を含む MgO 228g を得る。アンモニウム塩を含む濾液からは肥料としての $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ の溶液を得ることができると。

四塩化チタニウム (C.A. 12343e)

Prem Prakash Bhatnagar 外 1 名; *Indian* 58, 244, Feb. 19 (1958)

粉碎したイルメナイトを反応性のない粘結剤 (FeCl_3 、コロイド状チタン酸、デキストリン等) で固結とする。これを塩素化炉に入れ、600~1000°C に加熱して HCl を通ず。F は塩化物となって揮発して残渣は TiO_2 のみとなる。次に 700~1000°C で Cl_2 と CO の混合ガスにより、塩素化して TiCl_4 を得る。

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

Ge-Si 合金の Elastoresistance effects (C.A.

R. W. Keyes; *Phys. and Chem. Solids* 3, 102-6 (1957)

4% Si-Ge 合金の piezoresistance effect は 77~300°K で T^{-1} に比例関係がある。elastogalvanomagnetic effect から、その差の小部分において、この合金系の "intervalley scattering" によるものであることが実証された。

珪素の帯精製法 (C.A. 6025)

E. A. Taft 外 1 名; *J. Electrochem. Soc.* 105, 81-3 (1958)

薄い壁でがこった。フオート・ボートを用いた高純度の珪素の zone 精製法の操作が書かれている。データは市販珪素を Zone 精製法して得た珪素の電気抵抗値のより均一性と結晶の寿命の長い方に改良したことを示している。

珪素 (C.A. 6738)

Jorgen A. Kalflaath; Brit. 785,609 Oct. 30, 1957.

高純度珪素が重量で 75~97% Si と Fe:Al 比が 0.125:1, 2.5:1 の鉄珪素を HCl 水溶液に溶かすことにより得られた。他の溶解剤は HNO₃, H₂SO₄ 又はこれらと HCl の混合物である。

珪素 (C.A. 6738)

Carl M. Olson; U.S. 2,804,377 Aug. 27, 1957.

高純度 Si は SiCl₄ のガス還元で純粋にした Zn を使用して作られた不純物は Zn の bp 907-1100° 以上に保って Si 上に 0.1-10 秒間普通高純度 Zn (99.999%) をふれさせることにより、除いた通常の蒸留で純化した SiCl₄ を大体 1000°C にした熔融 SiO₂ Ring に蒸気を通してより純化した SiCl₄ はその後凝縮させ SiCl₄ 100 モルに対して H₂O 1 モルで処理した C, B, Cu, Ti, Al の Cl 又は ClO 化合物は除かれた。Zn と SiCl₄ の純粋蒸気トランジスターに使用するような超高純度 Si を作るため、ガス還元反応器に入れる。

SiCl₄ を通すと高純度 Si が 850~925°C で得られた。

U.S. 2805,133. 1957 9月3日

珪素 (C.A. 6738)

Masuo Kawakami; Japan 5508 ('56) July 10.

SiH₄ を高純度 Si 製造の為に分解した Si (99.99%) と Mg (99.92%) から作った Mg-Si 合金を空気を除いた水で作った 5% HCl で処理し、2 容量% H₂O を含んだ SiH₄ と H の混合物を作り、CaCl₂ で 0.001% に脱水した。SiCl₄ ガス (0.002 容量%) をこのガスに混じり、生成珪酸はガラスウールで取り出した。混合ガスは赤く加熱した石英パイプで分解した。析出 Si は 99.99999% 純度で、不純物としては少量の水素を含んでいるにすぎない。

珪素 (C.A. 6738)

Sylvania Electric products Inc ; Brit. 787,043. Nov. 27, 1957.

純粋な珪素が $900 \sim 1000^\circ$ どちらかという 950°C 以下で水素で SiI_4 を処理することにより作られた。水素は純化するために加熱銅片の上を通し、 CaCl_2 のような乾燥剤で乾燥した。この水素はそのまま大体 210° で溶融している塩を含んだ容器中で SiI_4 と混合する。混合物は大体 930° で鉛の孔に入れる前に、予め大体 800° に予熱する。その黒鉛の中で純粋な銀白色の Si から析出するのである。HI は液体窒素で、冷やしたトラップでガスを凝集させ、とり出す収率は Si 使用量の 96% であった。水素の代りに不活性ガスを使った時は、 Si は出来なかった。高い反応温度とか余り急激に反応物質を送り込むと余りいい結晶はできない。これらの行程は不純な Si を使って普通量やれば連続的に行えるかもしれない。というのは 750° で管の中でIを不純 Si に反応させ、揮発した SiI_4 をすでに述べた様に水素で処理すればよいから、純粋な Si は結晶は取り出せるグラファイト板の上に析出させた。行程に戻し、再び使うためにIはHI形から元へ戻せる。高純度にされた Si 生成物はトランジスターにとって普通純度の Si より一層よい半導体となる。

タンタルのソーダ塩、又はカリ塩の脱水 (C.A. 6996 d)

A. V. Lapitskiĭ 外1名 ; Zhur. Neorg. Khim. 2, 1516-21 (1957)

$\text{Na}_{14}\text{Ta}_{10}\text{O}_{32} \cdot 29\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ なる化合物の脱水について、MacBeen balance で連続的重量測定法によって研究した。高温測定法とX線解析を行った。

水の放出について結合性を見出した。水の大部分は $70\text{--}80^\circ$ で失う。残り(5~7 mol)はより強く結合し、高温においてのみ失う。加熱曲線は各々の塩に対して内部結合水の存在を示す。

その塩化物からのNb, Ta 金属 (C.A. 7100 b)

W. C. Heraeus G. m. b. H. ; Ger. 903,034, Feb. 1, 1954.
 300°C 以上において、 NbCl_5 をHあるいは金属例えば、Al, Fe,

Zn で還元して $NbCl_4$ を得る。 $NbCl$ の圧の減少によって、 $NbCl_4$ は固 $NbCl_3$ と気 $NbCl_5$ に転位する。 高温すなわち $800 \sim 1000^\circ$ で、 $NbCl_5$ は金属 Nb と $NbCl_5$ に分裂する。 金属 Nb を加熱すなわち 1400° に高真空下で余分の Cl を除く。 $NbCl_4$ の昇華により Ta 鉍から分離する。 それは $TaCl_5$ は $NbCl_5$ より還元しにくいし、又、 $NbCl_4$ より揮発する。 類似の方法で Ta は $TaCl_5$ を Al の還元によって得られる。 加熱により $TaCl_4$ の不均衡になる。

B. Br_3 (C.A. 7921 d)

Annaliese Pflugmacher and W. Diener; *Angew. Chem.* 69 777 (1957)

$B. Br_3$ に $5 \sim 15 \text{ mm Hg}$ で $15 \sim 25^\circ$ において無声放電を行うと Br を放出して $(BBr)_x$ という構造式をもった赤-赤かつ色の subbromide を生じる。

この物質はベンゼン・トルエン・ジオキサンに不溶性で融点も沸点もない。 直火で熱すると昇華し分離する。

アルゴン大気中で Ni または Hg 電極を使って輝光放電を行うと黒かつ色なポーラスな無定形の B に似た粉末を得る。 構造式は $BBr_{0.4} \sim BBr_{0.2}$ である。

Ta 及び Cb の抽出 (C.A. 8877 C)

Donald F. Taylor; *Chem. Eng. Progr.* 54; No. 4, 47-50 (1958)

原鉍の化学処理、 Cb から Ta の分離、 Ta および Cb の還元、 (C および Na に還元および K_2TaF_6 の電解) 等についての総説。

五塩化ニオブの分子構造 (C.A. 9763)

J. Gannit 外 1 名; *Spectrochim. Acta* 10, 52-6 (1957)

$NbCl_5$ の赤外およびラマンスペクトルが測定せられた。 スペクトルの解析が行われ、 又熱力学的に計算せられた。 同様のことが $NbCl_4$ 、 $NbCl$ に行われたが不成功に終わった。 (*)

TaからのNbの分離 (C.A. 9931)

H. Schäfer 外1名; U.S. 2,829,947, Apr. 8, 1958

含ボロン鉱石の再処理 (C.A. 10516)

J. E. Berlin; Khim. Nauka i Prom., 2, 726-33 (1957)
討論と文献

ニオブ酸カリの単結晶を成長せしめる方法 (C.A. 10677 a)

C. E. Miller; J. Appl. Phys., 29, 233-4 (1958)

ferroelectric 及び圧電気的な性質が面白いために、大きい、さすのない K-miobate の単結晶の成長について研究した。融液からこれらの結晶を成長せしめることは容易でない、というのは、融液に弱い還元が起るからで、これは深い灰青色と電導度の増加によって示される。書かれている方法の中には、 $K_2CO_3-Nb_2O_3$ 混合物を用い、 K_2CO_3 を余分に加えておいて融剤の作用をさせると云うものも含まれている。各方向それぞれだいたい一対の結晶が得られた。

TaCl₅-AlCl₃-CsCl 系の熱的ならびに *tensimetric* 研究 (C.A. 10702 a)

I. S. Morozov 外1名; Zhur. Neorg. Khim., 2, 1907-14 (1957)

Ta, Al および Cs の塩化物が融液から晶出するときの反応を研究した。TaCl₅ と CsCl は化合物 CsTaCl₆ (融点 540°) を作り、これは 294° で多形転移をする。AlCl₃ と CsCl は安定な化合物を作る。CsAlCl₄ は 377° でとけ 800° 以上で蒸発する。液相面を作り、CsCl, CsTaCl₆, CsAlCl₄, TaCl₅ および AlCl₃ の初晶領域を決定した。KNbCl₆, KTaCl₆, CsTaCl₆ および CsAlCl₄ の安定性 (熱的) を *tensimetric* な方法で決定した。KNbCl₆, KTaCl₆ および CsTaCl₆ の熱分解の際の ΔF を決定した。

弗素珪化物, SiF₆ の予備的調査 (C.A. 10784 a)

Carl F. Cline; Nature 181, 476-7 (1958)

元素の溶融によって SiF₆ の単結晶が作られた。ピクノメーターに

よって密度は 2.45 g/c.c と決定された。ラウエ廻転写真によって格子パラメーター $a=14.60$, $b=18.40$, $c=10.02 \text{ \AA}$ なる *Orthorhombic cell* であることがわかった。単一 cell は 42.7 モルである。

Slags からの V の製法の改良 (C.A. 10833 C)

Dr. J. Trajka 外 1 名; *Hutnické listy*, 4, 371-84 (1958)

V-sl原因の酸化焙焼物から V を取る収率におよぼすいろいろの条件と影響について研究した。V の収率を増大せしめると考えられる影響のうちには：焙焼原料をできるだけ細くすること、水で焙焼物を急冷して逆反応を防ぐこと、および焙焼添加物として NaCl を 8% くらい加えることがある。 Na_2CO_3 や Na_2SO_4 はこれより不適當のようである。 CaO の存在は各種の slag に負の影響をあたえた。

Euxenite concentrates ① 塩素化 (C.A. 10830 d)

A. W. Henderson 外 2 名; *Ind. Eng. Chem.* 50, 611-12 (1958)

euxenite のような多成分酸化物よりなる鉍物の構成元素 (Ta , Nb , Ti , U , Th および希土類) を三つの部分にわけけるために、euxenite と Cl と NaCl の混合物を 500° に加熱し、 Cl を通過させる。三つの部分とは、液状の TiCl_4 、固体状の Ta および Nb の塩化物、最後に U , Fe , Th および希土類の水溶性塩化物を含有している不揮発性の残渣である。

V, Mn, Mo, Cr. を磷酸酸性溶液よりイオン交換によって回収 (C.A. 10855 f)

Ray S. Hong 外 1 名 (to the U.S.A., as represented by the Atomic Energy Commission)

U.S. 2,830,874, Apr. 15, 1958.

それぞれ H_3PO_4 , U_3O_8 , V および Fe を 330, 0.105, 1.48 および 3.02 g/l 含む溶液と Ca, Mg, Al, F および SO_4 をそれぞれ 0.155, 0.2, 0.34, 1.13 および 1.22% 含む比重 1.207 の溶液を (電解的または化学的に) 酸化して Dowex 2 の如き quaternary ammonium

presulfated resin を通す。吸着された V は SO_2 などの還元溶離剤を含有する 2:1 H_2SO_4 で溶離せしめる。塩素化した *Dowex 1* も用いられる。これからは 1 M Na_2SO_4 が燐酸イオンを溶離する。V はそのあとで SO_2 溶液で溶離することができる。溶離剤を含んだ V には SO_2 を飽和せしめ、再び *strip* させ、多重塔で *strip* した溶離剤中の V の濃度を高めることができる。Mn, Mo および Cr も同様にして濃縮出来る。あるいはまた V, Mn, Mo および Cr の還元状態の陽イオンをスルホン化した *Dowex 50* の如き陽イオン交換樹脂に吸着させることもできる。上にのべた酸化剤で酸化状態の負イオンの形のものが同様にして濃縮できる。

B 元素の精製 (C.A. 10854 d)

Barax Consolidated Ltd; *Brit.* 789,403, Jan. 22, 1958

不純 B, KBF_4 および KHF_2 の混合物を微粉碎し、反応容器、さらには容器中に入れたボート中に満たす。容器は真空とし、数回不活性ガスを入れ、最後に真空にするか不活性ガスで満たす。急に必要温度まで 0.5 時間位で加熱する。生成物は冷後 20% HCl で完全に抽出して洗滌、乾燥する。89.1% B, 2.8% Mg, および 3.1% の他の不純物を含有するものから出発して 97% もの B を含み、1% Mg, 他の不純物 2.3% というものが得られる。 KBF_4 と KHF_2 はことに Mg の除去に有効である。一方 KF は他の不純物の除去にむいている。

Nb と Ta の濃縮と分離 (C.A. 11373 b)

W. C. Keraeus G. m. b. H (*Narald Schäfer* & *Christel Pietruch*, 発明者); *Ger.* 893,197, Oct. 15, (1953)

5 ハロゲン化物、ことに 5 塩化物の混合物を部分的に還元する。反応生成物は部分的昇華法で分離する。還元には Al または H を用いることが出来る。Nb Cl_5 の還元が完全に行われないうきの方が良好な結果をうる。このようにして純粋な Nb が得られる、還元剤が過剰にあると純粋な Ta が得られる。

ボロンの蒸発法 (C.A. 11480 d)

Akira Washizume; *J. Sci. Research Inst (Tokyo)* 51

211~14 (1957)

黒鉛坩堝にBを入れ、 2350°C に温度を調節して、直径8 cmのAl板上へ約 0.1 mg/cm^2 の厚さにBを蒸着している。

6. RE, Th, U

Th-ThO₂-ThF₄系 (C.A. 5951)

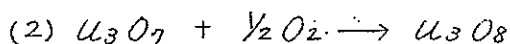
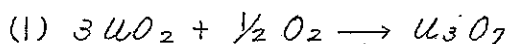
R. W. M. D'Eye ; *J. Chem. Soc.* 1958, 196-9

X線回析によってThO₂-ThF₂を研究した。ThF₄はThO₂中に25モル%溶け、ThF₄中にThO₂は全部とける。ThO₂+ThF₄→2ThOF₂の反応は不活性ガス中で900°Cにて進む。ThOF₂の単位核はあらかじめ予期したごとく六方晶系の代り、斜方であり、六方対称からの偏差は格子の側面の別々のところにOとF原子が分離して入るためだと思われる。適当なアニオンの分配でもって無秩序のThOF₂の製造の試みは成功してはいない。

UO₂の製法と閉じ込み (C.A. 6733)

E. A. Evans ; *U.S. Atomic Energy Comm.* HW-52729
35 pp. (1957)

UO₂粉末の生成法は、H₂O₂又はNH₄OHを使う沈澱、金属U又はウラン水素化物片の蒸気酸化、U₃O₈、UO₃の水和物又はUO₂(NO₃)₂の分解と、乾燥で得たUO₃球の還元、炭素アークによるUO₂の溶融、純粋なUO₂粉末の凝集、UO₃結晶の還元について述べてある。Thermogravimetric Analysisと示差熱分析D.T.A.が特にそのようにして生成された。UO₂粉末の特徴をみるために使われた。UO₂を空気中で熱するとき、D.T.A.曲線は次の理由により2つのピークを示す。



実験結果はUO₂は比較的低温では蒸気気圏で高い、二酸化物にすぐ変ることを示している。増加割合は%比の増加で2.15倍になるこ

とによって表面活性になるが、その活性さによって異なる。他の実験では TiO_2 と CeO_2 を加えることにより、変換物質の二酸化物が増加することを示している。 UO_2 核の製法と、種々の金属に UO_2 を閉じ込める方法が述べてある。

ZrO_2-UO_2 solid solution の生成に対するバッチ法 (C.A. 6733)

S. W. Nayler 外 6 名; U.S. Atomic Energy, Comm. LA-2138
1-17 (1957)

X線粉末線の出ない UO_2 を含んだ $4ZrO_2-UO_2$ の Solid Solution は $ZrO(NO_3)_2$ 0.17M と $UO_2(NO_3)_2$ 0.017M を混合した塩溶液に室温で攪拌しながらゆっくりと 25N NH_4OH を加え、伊通、乾燥、粉碎、ふるい分けし、4時間水素中で $900^\circ C$ に加熱して 2 Kg 作った。稀薄溶液より沈殿さすことは最終生成物に不溶性 UO_2 から出来るのを避けるのに必要である。

イルミナイトから、Fe の還元によって濃縮せられた TiO_2 の製法 (C.A. 6736)

Ferdinand A. A. Gregoire; U.S. 2,814,557, Nov. 26
1957.

イルミナイト鉱石は大体 $900-1000^\circ$ で Fe_2O_3 を還元して FeO にするため、Fe で処理し、その後、 $1100-1250^\circ$ で FeO を Fe に還元するため、C を加え、その後 Fe に対して 4.2% C を溶融鑄鉄を作るために加え、 $1100-1250^\circ$ で溶融タタン鉄スラグを作るため Na_2CO_3 を加えた。鉱物への 3 者の添加は鉱物組成に従って計算量加えるべきである。鉱物は最初 250~300 メッシュに碎く。炭素質物質例えば石炭とかコークスは炭素の供給になる。完全に混合するため、回転炉で約 1000° に 30 分加熱した後、約 1250° に 30 分保持する。鉱物は 54.22% TiO_2 24% FeO と 15.42% Fe_2O_3 を含み重量で系鉱 100 に対し 5.4 Fe 粉、9.8 C, 25 Na_2CO_3 が必要であり、スラグは 1128° で溶融し、 $Na_2Ti_3O_7$ となっており、その他に不純物と結合させるため、加えた 5% 余分の Na_2CO_3 がある。生成スラグはすぐ粉碎する。これは 73% TiO_2 と 0.8% Fe (Fe_2O_3 として) 含んでいる。これを熱い稀 H_2SO_4 で処理し、水洗、乾燥すると 95.4% TiO_2 と 4.2% 不純物 (主に SiO_2)

の物が得られる。

磷鉍石より①ウラン①分離 (C.A. 6737)

Masanao Nakagawa 外5名; Japan 608 (1957) Jan 30.

磷鉍石 (U_3O_8 0.023%) (1000g) を 800° に石英管中で加熱し、 40 l/hr. の塩素と 40 l/hr. の CO の混合物を通じて反応させる。揮発した UCl_4 (b.p. 618°), $FeCl_3$ (b.p. 319°), $TiCl_4$ (b.p. 136°) は凝縮するから、 UCl_4 を分離するために分別蒸溜する。

収率は95%である。

Thorium - Morin 系①蛍光について (C.A. 6928 d)

Robert G. Milkey 外1名; J. Am. Chem. Soc. 79, 5425-35 (1957)

紫外線照射のもとで yellow-green の蛍光をもつ安定な黄色の錯塩の形に Th イオンを Morin に作用さす。

蛍光の効力は、酸、アルコール、 Th , morin; 錯塩の濃度によって変る。時間、温度; 波長などについて実験し、最大蛍光の発生する条件を決定した。例えば Zr^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , La^{3+} の影響を論じた。光の吸収と蛍光の相互関係を一般式に発表し、3つの組成、 Th , morin; 錯塩の系に應用した。最大蛍光を与えるに必要な要素の濃度の計算をその式から出した。良好な計算上のデータを示した。

電磁気アイソトープ分離機で稀土類無水塩化物①製造 (C.A. 6993 d)

Bror Skytte Jensen; Nuclear Instr. 1, 323 (1957)

稀土類金属酸化物を HCl で塩化物に変える。坩堝に入れ、 NH_4Cl の過剰を含む試験管の内部にその塩を入れる。試験管を加熱したとき塩化物は NH_3 と HCl を含む雰囲気中で脱水される。過剰の NH_4Cl は昇華し、冷却する前に試験管に栓をする。無水塩化物は70~90%の収率で得た。

炭化ウラニウム①製造 (C.A. 6997 b)

R. Keiffer 外2名; Planseeber. Pulvermet. 5, 33-5 (1957);

U.K. Atomic Energy Authority Ind. Group. IGR L-T/C-

52, 7 pp (1957)

UCとZrCは真空下で $1700\sim 1800^\circ$ で UO_2 と ZrO_2 の炭化によって製造される。UCとZrCの連続的混合について、拡散を促進するために1% Coを加えたZrCを10, 20, 40, 60, 80, 90 mol%含む混合物について研究した。小さいシリンダ状試料を 1800° に加熱プレスによってつくる。附着の黒鉛を除いた後、試料をアルゴン雰囲気中でW管炉で 2000° に4時間加熱する。試料の粉末写真は格子間隔によって少し誘導されたことを示した。ZrCの90 mol%を含む試料は回折線が明瞭に出た。しかし他のものは満足すべき発展を見ない。ZrCでUCの連続的混合物は存在すると考える。同様なことからUC-TaC系も得られた。UCとPuCは類似し、殆んど格子間隔も等しいので、ZrC-PuC系においても起る。

カナダのウラニウム精錬 (C.A. 7053 C)

John L. Kearns; *Can. Chem. Processing* 41, No. 11, 58-68 (1957); 42, No. 1, 52 (1958)

溶媒抽出によって得た yellow ケーキの精製方法をのべ、 UF_4 への変化、金属の製造について論じている。

イリジウム鍍金と高温抵抗 (C.A. 7904 d)

James C. Withers 外1名 (Melpar, Inc. Falls Church, Va)

Tech. Proc. Am. Electroplaters' Soc. 44, 124-9 (1957)

最良の析出は $600^\circ C$ でNaCN 70%, KCN 30%の溶液のときにおこる。イリジウムの濃度はこの溶液の中に5.3-6.7 g/lまで交流電気分解によってイリジウム陽極をつかって増加せしめる。細かい粒子の附着した析出は銅土に $10 A/f^2$ の電流密度で約1 mil/hrの割合で附着する。

稀土類元素の化学 I. タングステン鉍からスカンジウムの分離

II. ピロリン酸スカンジウム (C.A. 7919 h)

Franzisek Petru, 外1名; *Collection Czechoslov. Chem. Commun.* 22, 1534-40, 1541-6 (1957)

アルカリ弗化物 - UF_4 熔融塩の平衡 I. $LiF-UF_4$ と $NaF-UF_4$ 系

(C.A. 7922 e)

C. J. Barton 外 2 名; *J. Am. Ceram. Soc.* 41, 63-9 (1958)

詳細な phase diagram が $LiF-UF_4$ と $NaF-UF_4$ 系について求められている。 $LiF-UF_4$ 系における熔融化合物は $4LiF \cdot UF_4$ 、 $7LiF_6UF_4$ と $LiF \cdot UF_4$ である。 $NaF-UF_4$ 系中の化合物は $3NaF \cdot UF_4$ 融点は 629° 、 $7NaF-6UF_4$ 、m.p. は 718° 、 $2NaF \cdot UF_4$ 、 $5NaF \cdot 3UF_4$ 、 NaF_2UF_4 である。

ウラニウムの精製 (C.A. 8017 e)

United Kingdom Atomic Energy Authority; Brit. 786883.
Nov. 27 1957.

U 金属はその粉末を空气中で $400 \sim 800^\circ$ に熱して酸化物にして、更に $1000 \sim 1200^\circ$ に熱して B を揮発させてしまう。U 金属を酸化物に変えると 1100° でその B 含量は $1/p.p.m \sim 0.1 \sim 0.15 p.p.m$ まで低下する。

Am, Cm, Cf の EDTA-complex のイオン交換及び解離恒数

(C.A. 8680 C)

J. Fuger; *J. Inorg & Nuclear Chem.*, 5, 332-8 (1958)

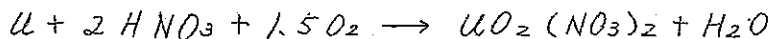
Dowex 50 X-12 を用い、 $0.001 M$ EDTA, pH 2~3.3 で処理せる場合の Separation factor は、 $Am-Cm = 2.05 \pm 0.05$

; $Cm-Cf = 5.5 \pm 0.1$ であった。Cf, Cm, Am の 1:1 complex の解離恒数はそれぞれ 19.09, 18.45, 18.16 であり、EDTA は actinide の分離に有用なことがわかった。

燃料元素 (U 及び Pu) の回収 (C.A. 8769 d)

K. Loren Lund; *Atomics and Nuclear Energy* 8, 333-5 (1957)

Al 被覆を機械的に取り除き、U の金属塊を $14.4 M HNO_3$ に溶解する。1 Batch 8 Kg U を 70° に加熱する。その水溶液の上層に酸素を $2.06 Kg / Kg U$ 吹きこむ。この時の反応は、



となる。I¹³¹はこの溶液から回収される。N及びNO₂を加えPuを+4の状態に変える。次にカラム法で20% TBPにてUおよびPuを抽出する。Na₂CO₃・H₂OおよびHNO₃で洗滌し、Mono-およびDi-butyl phosphatesを除去する。

U-233の初めて10 mg量の分離 (C.A. 8777 d)

French Hageman 外2名; U.S.A.E.C. TID-5223, 237-42 (1952) (Declassified Jan. 11, 1957)

中性子照射したThからmg量のU²³³を実験的装置にて成功したことについて記述している。Th(NO₃)₄ solnより溶媒抽出を遠隔操作にて行った。half life: 1.61×10^5 yrs.

Pu-Al 燃料棒の処理 (C.A. 8784 h)

D. E. McKenzie; Can. 552, 481, Jan. 28, 1958.

Pu-Al alloyのm.p.以上(800~1150°)に加熱し、Biを加え; Pu-Al fuel rodsからPu及びtrans Puを回収している。Puおよびtrans PuはBi相に移る。溶融物を270~660°に冷却し、Alを固化せしめる。2相に分れたら、溶融しているBi相を流し出す。これを固結させて、後は機械的に分離する。

UF₄ 使用によるUよりPuおよび核分裂生成物の分離 (C.A. 8784 i)

D. E. McKenzie; Can. 552, 480, Jan. 28, 1958.

中性子照射したUをUF₃ or UF₄と混合し、約1225°に不活性気流中で加熱する。Puおよびfission productはsalt phaseに抽出される。真空中で1300°に加熱し、弗化物を蒸溜し、U-metalを残す。UF₃は再び925°で再蒸溜して再び使用する。

溶融塩電解によるLaの製造およびその応用 (C.A. 8795 b)

Jadashi Kuroda; Denki Shikenjo Kenkyû Nôkoku No. 561, 103 pp (1957) (English summary) cf. C.A. 50 10356 a

モナズ石を硫酸分解し、Th, Ceを除去し、電解による分別沈澱等により、Laを精製した。無水塩化物の製造は、NH₄ClをLa₂O₃に

に添加し、加熱することによって塩素化している。LaCl₃-KCl 系の状態図を求め、電解には LaCl₃ · 2KCl を使用、添加剤として LiCl, NaCl, CaCl₂, BaCl₂ 等についても検討している。(*)

U⁴⁺ による Pu の還元 (C.A. 8817i)

Jan Rydberg; Acta Chem. Scand. 11 201-2 (1957)

Pu⁴⁺ 及び Pu⁶⁺ を Pu³⁺ に還元するのに、U⁴⁺ は Fe²⁺ と hydroxyl amin (or sulfamide) で還元するよりも優るとも劣らぬ能力を持っている。Pu⁴⁺, Pu⁶⁺ を含む Me iso-Bu ketone の M-HNO₃ 溶液を 0.7 M HNO₃, 3 M Ca(NO₃)₂ および還元試薬を含む水溶液と室温で 5 分間振る。0.05 M U⁴⁺ で還元して、92~80% の Pu³⁺ を得た。

Sc および V の陰イオン交換 (IV) Sc, Ti および V の分離 (C.A. 8817h)

Robert J. Wolter; J. Inorg. & Nuclear Chem. 6 58-62 (1958)

oxalate, citrate, fluoride, carbonate ions の低濃度における Sc(III) および V(IV) の微量の Dowex-1 への吸着について研究している。Sc, V および Ti の分離には oxalic-hydro-chloric acid を用いている。

Th 中の低濃度 U を diethyl ether 抽出する際の種々な硝酸塩の及ぼす影響 (C.A. 8818i)

Nilson L. Hellman 外 1 名; U.S. A. E. C. TID-5223, 175-96 (1952) (Declassified Jan. 11, 1957)

Th 中に 0.01% 以下の U が含まれている時、U を Th より Et₂O 抽出で分離する際に 10 種の無機硝酸塩を加えて、その及ぼす影響を研究している。pH=1.5 が抽出および精製の最適条件であることを見出した。

Hungary の国情に直するウラン鉱よりウランの製造法 (C.A. 8877e)

Gyula Almássy; Magyar Kém Lapja 12 23-7 (1957)

硫酸処理によって得られた uranyl ion の沈澱について旧来の方法を記述。原鉱が塩基性物質を多く含有するときは、直ちに soda-

U含有鉍石のSO₂浸漬 (C.A. 8924 b)

Arvid Thunæs 外3名; Can. 548,572, Nov. 12, 1957

鉍石からUを安価に抽出する目的でなされたものである。遊離のFeは磁氣的に取り除く。4% SO₂ soln 中で鉍石を粉碎し、空気を吹き込む。Fe⁺⁺⁺ または Mn 塩を加える。U⁴⁺ は U⁶⁺ になり phosphate, arsenates または fluoride の溶液を加えて沈澱させる。

溶媒抽出による Th-nitrate の精製 (C.A. 9531 i)

D. D. Foley 外1名; Ind. Eng. Chem. 50, 144 (1958)

mixer-settler を用い、30 vol % TBP-70 vol % hydrocarbon で Th を抽出精製するに必要な data を得るために使用した方法および容器について述べている。

溶媒抽出によるモナズ石より稀土類元素の分離 (C.A. 9533 f)

Julius Bochinski 外2名; Ind. Eng. Chem. 50, 157-60 (1958)

R(NO₃)₃-H₂O-tri Bu phosphate 系についての分離の操業条件を数学的に計算している。その例として Sm, Nd, Pr, Ce 及び La について行い、実験結果との一致を示している。

Uの溶媒抽出 (C.A. 9533 i)

Joe Dykstra 外2名; Ind. Eng. Chem. 50, 161-5 (1958)

直径 5 inch の mixer-agitated column 2本を用い、20% TBP-80% Varsol による UO₂(NO₃)₂ の抽出の基礎 data を求め、回転速度、column の高さ等を求めている。

UCl₄ の製造 (C.A. 9537 a)

United Kingdom Atomic Energy Authority; Brit. 785973, Nov. 6, 1957

UO₂ または UO₃ を CCl₄ 蒸気と 425~75°C で反応させて UCl₄ を製造する。生成ガス (CO, CO₂, COCl₂, Cl) は N で流し失させる。純 UCl₄ は溶融状態で得られる。

金属錯塩の抽出

T.B.P.と HNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液間のアクティナイドと fission product の分配 (C.A. 9722)

B. Hök - Bernström 外1名; *Acta. Chem. Scand.*, 11, 1173-82 (1957)

U (VI), Pu (VI), Pu (IV), Th (IV), Ru, Zr (IV), Nb (V), La (III), Sr (II) 及び Ca (II) の T.B.P. と HNO_3 溶液で $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ の種々の濃度のものについて 20°C における分配係数が求められた。(*)

4価の水酸化セリウムの溶解積 (C.A. 9722)

V. M. Jarayan 外1名; *Izvest. Akad. Nauk. Armyan. S.S.R., Ser. Khim. Nauk* 10, 189-93 (1957)

3.70×10^{-3} および 3.78×10^{-3} の Ce^{4+} の溶液を $0.128N$ NaOH で電圧滴定した結果、 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ の沈澱は p.H. 2.6 および 2 でそれぞれ発生する。 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ の溶解積は二つの方法で決定せられ、 4.18×10^{-51} 、 1.54×10^{-51} の値をえた。

溶液中と結晶中の Nd の吸収スペクトルの比較 (C.A. 9753)

P. Krumholz; *Spectrochim. Acta* 10, 274-80 (1958)

$\text{Nd}(\text{ClO}_4)$ の水溶液の吸収スペクトルがスペクトル帯の中 1 A で 3° で測定せられた。新しい帯および屈曲が報告せられた。これと $\text{Nd-bromate enneahydrate}$ 結晶のスペクトルとの間の類似性が報告せられた。

冶金における希土類元素の利用 (C.A. 9904)

M. Balley; *Ingénieur (Montreal)* 43, No 172, 16-23 (1957)

抄報

原子炉用金属 (C.A. 9905)

J. M. Simmons 外 ; U.S. A. E. C. TID 7546.

UO_2 の製造と性質、焼結性、熱伝導度、 ThO_2 - UO_2 UO_2 - PuO_2 系これらを用いた分散系原子炉燃料 Na による U, Th その他の腐蝕、中

中性子照射の問題 (*)

金属ウラニウムの製造 (C.A. 9908)

J. Malý 外4名; *Jaderna energie* 1, 9-19 (1958)

100gの硝酸ウラニル、50gの硝酸アンモンを150mlに含む溶液が200mlのエーテルで浸出せられ、90%の $UO_2(NO_3)_2$ が浸出せられる。これを三回100mlの水でストリップする。100-150g $UO_2(NO_3)_2$ を含む液を加熱し、10%アンモニアを加えて沈澱を乾燥し340°Cで4時間焼結して UO_2 にするかあるいは又 $UO_2(NO_3)_2$ 溶液をpH. 2にして煮沸して等量の3% H_2O_2 を加える。 $UO_4 \cdot 2H_2O$ を上記と同様に焼結して UO_3 にするかあるいは700°Cで熱して U_3O_8 とする過酸化水素による方法の方がB除去が容易である。 UO_2 は UF_4 に(a) 40% HFで60°C後乾燥500°Cで加熱かあるいは(b) NH_4HF_2 と反応して NH_4UF_5 をつくり8時間減圧下150°Cで加熱後500°Cまで上昇する。これに20-40%過剰のCaを加えAの雰囲気を選元する。

U-Mo, U-Nb合金の中性子照射 (C.A. 9923)

J. R. Murray 外1名; *Atomic Energy Research Estab. M/M* -182.

U-Mo合金(2, 4, 6重量% Mo) U-Nb合金(3, 6, 10重量% Nb)について検討せられた。(*)

水溶液からのU, Thの回収 (C.A. 9931)

G. D. Calkins; *U.S.* 2,823,976. Feb. 18. 1958.

炭酸塩溶液から H_2O_2 で沈澱せられる。例えば30% H_2O_2 100mlが10% Na_2CO_3 3650mg ThO_2 125mg U_3O_8 302mg 希土酸化物 63mgの P_2O_5 , 42mg TiO_2 , 21mg Fe_2O_3 を含む1080mlの水溶液に加えられる。過酸化物は全陽イオンと磷酸塩を完全におとすが7%のUが存在する。溶液中には93%の U_3O_8 0.5%以下の酸化トリウムを含む。その後の操作は液-液分離が行われる。

UO_2 粉末の性質と製造 (C.A. 10516)

C. D. Harrington 外1名; *Chem. Eng. Progr.* 54, No. 3, 65-

70 (1958)

UO_2 の工業的製造法、特に二つの方法を特筆する。さらに燃料体に
関連して、 UO_2 粉末の物理性質を述べた。

合成トリウム酸塩の生成と性質 (C.A. 10682 i)

L. H. Fuchs; *Am. Mineralogist*, 43, 367-8 (1958)

(C.A., 52, 10683a) を参照のこと。ThF₄ と KThF₆ の共融混
合物に ThO₂ と SiO₂ を適量加え、920°で 13 日間加熱してから、ゆ
っくり冷却することによって直径 1mm までの ThSiO₄ の Bipyrami-
dal な結晶が得られた。

ウラニウム(IV) 正磷酸塩の沈澱 (C.A. 10788 c)

Erik Strandell; *Acta Chem. Scand.* 11, 105-19 (1957)

低濃度の酸性溶液から U を U(IV) 正磷酸塩として沈澱させることは液
中の Al 塩の存在に大きく影響される。高濃度の Al イオンを持って
いる液からは沈澱させることは出来ない。UCl₄, AlCl₃, H₃PO₄ および
HCl より成る塩化物溶液においては U, Al および PO₄³⁻ の間の可溶性
複化合物の形成により沈澱は妨害される。

U(SO₄)₂, Al₂(SO₄)₃, H₃PO₄ および H₂SO₄ より成る硫酸塩溶液にお
いては、pH 付近のせまい pH 範囲でのみ沈澱が形成される。より高
い pH 値のところでは塩化物溶液の場合の様な同じ可溶性複化合物に
よって沈澱は妨害される。より低い pH 値のところでは U と硫酸塩と
の間の可溶性複化合物の生成によって沈澱は主に妨害される。

高温水による四弗化トリウムの加水分解 (C.A. 10784 g)

J. K. Dawson 外 2 名; *Atomic Energy Research Establ (Gt.
Brit.)* C/R 2380, 6 pp (1957)

ThF₄ の顕著な加水分解が 200° で ThO₂ および ThOF₂ の生成を伴って行
われる。加水分解しない ThF₄ は ThF₄ · 0.5 H₂O と分析される複塩を作
る。

Homogeneous aq. reactor のための blanket 物質として泥状
の形に用いる場合には ThF₄ は高温水に対し充分安定ではない事が結
論される。

トリウム化合物の精製 (C.A. 11374 b)

Robert Lind 外1名 (to United Kingdom Atomic Energy Authority) Brit. 789,894, Jan. 29, 1958.

不純な $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$ をきん蜜に活性炭と混ぜてブリケットとし 850° で塩素化してやる。 870° で分別蒸留して ThCl_4 をわけると、このように重量で90部の(10部の硫酸セリウムを含む) $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$ を20部の120-mesh/cmの粒度の活性炭とよく混ぜる。これをブリケットにして上記の如く処理すると最初の区分にはく0.5% Ceのものが得られる。

硝酸イットリウム(III)の結晶構造 (C.A. 11511 C)

Charles P. Kempter 外2名; J. Phys. Chem. 61, 1237~8 (1957)

Y金属は水素化されて YH_2 となり、そしてこれは YN となる。 YN の多結晶をX線回折、分光、および屈折などの方法で測定した。その結晶は O_h^5 -F. m $3m$ の space group に属し、単位 cell 当り4 YN となっている。格子定数は 23° で 4.877 \AA で比重は 23° で 5.89 g/cc と算出され、ピクノメーターによる実測値は 20° で 5.60 g/cc となっている。 YN の溶融点は1気圧のN気流中で 2670° 乃至それ以上である。

U^{233} , U^{235} , U^{238} , Pu^{239} の $0.030 \sim 3.0 \text{ m.e.v.}$ の中性子に対する核分裂断面積 (C.A. 11622 d)

W. D. Allen 外1名; Proc. Phys. Soc. (London) 70A, 573~85 (1957)

報告されている測定値は各領域を通じて約3%程度の変化があり、極端な場合には5%の低下が示されている。

U, Pu, Th の塩化物および核変生成成塩化物の製造とその特性 (C.A. 11622 a)

D. Bradley; Atomic Energy Research Establ (Gt. Brit) CE/R 2215, 48 pp (1957)

UCl_4 , UCl_3 , UCl_6 , PuCl_3 , ThCl_4 および一般的な核変生成成物の塩化物の製造法と、物理的、化学的特性の有効なデータが集録されている。

希土類の碳酸塩類の熱分解曲線 (C.A. 11641f)

Paul Caro 外1名; *J. recherches centre natl. recherche sci. Lab. Bellevue (Paris) No. 39* 107~118 (1957)

この研究は希土類金属の碳酸の熱分解についての一致しない種々のデータを明確にする為に次の3つの目的を満足するように十分明確な条件下に熱変化を進めることの出来る装置を使用して行っている。現性のある質量-温度曲線を得る為に必要な注意を明らかに

分解途中の中間生成物を確認する。

(3) その安定領域を詳細に知る。

その結果によれば、平衡曲線を確立するのは加熱速度が重要因子となることを知り、また2~3のよく水和したものは別として、代表的な中間生成物は一般型が $M_2O_3 \cdot CO_2$ なる型で示される塩基性の炭酸塩であることが明らかにされた。この炭酸塩の安定性はその金属の原子番号に逆比例する。Sc やその酸化の状態が3以上の元素では塩基性炭酸塩は生成せず、しかも分解は他の希土類金属よりも低温において進行する。この現象はCe(III)において最も顕著であり、そのことは分解がCe(IV)への酸化によって完了し、そのCe(III)の安定な固体塩が存在せず、直接二酸化物へ移行するという事実によって説明される。Scの塩基性は他のランタノイドと類似の塩基性炭酸塩を生成するには余り低く過るのである。

不均一磁場における希土類の分離 (C.A. 11642d)

Walter Noddack 外2名; *Z. Elektrochem* 62, 75~85 (1958)

常磁気感応性の大小によるSc, V, Laおよび希土類元素の相互分離は規則立った不均一磁場を作ることによって行うことが出来る。

モノ・ドデシル・リン酸抽出液からのウラニウムの抽出 (C.A. 11643d)

L. Selmi 外1名; *Chim. e ind (Milan)* 40, 193~7 (1958)

この文献は総説で同時に操作も解説している。U塩溶液からUをモノドデシルホスフェート(DDPA)を用いて抽出している。抽出物の純度はPHが0.6, 1.2, 1.7と上昇する程高くなり、収率も又高くなるが、最適の条件としては $pH=1.2$ で、それより塩基性の強い処では

エマルジンが生成する。このエマルジンの生成は溶剤に2%の2-エタールヘキシル・アルコールを加えることにより防止することができる。DDPAの濃度が高くなる程平衡は有機溶液側に移行し、0.1 M DDPA以上では収率は高くなるが生成物の純度は低下する。溶媒は循環使用できるが、1サイクル毎に収率が1%宛低下する。

リン酸塩鉱石からのウランおよびリン酸塩の回収 (C.A. 11719 f)

Robert F. McCullough; U.S. 2,830,872, Apr. 15 (1958)

微粉碎したリン酸塩鉱石を HNO_3 のような酸化剤と共に60~70%の H_2SO_4 で処理する。反応生成物は大部分が *monocalcium phosphate* である。酸化剤を使用すれば水溶液中のU含量を上昇する。水化と貯蔵は水溶性 P_2O_5 と U_3O_8 の量を大きくする。大部分が CaSO_4 である固体残渣は連続式の向流炉過機で分離する。Uは溶媒抽出法かイオン交換樹脂法で抽出分離する。還元した後、*n*-オクタールリン酸を用いて約95%までUを水溶液より分離する。この有機溶媒相は更にHFで処理して UF_4 をつくり、これを分別する。リン酸溶液は石灰で処理して弗化物を沈澱させる。この液を濃縮、乾固して有効 P_2O_5 分の高い生成物を得る。

ウラニウムの回収 (C.A. 11721 e)

David Kaufman 外1名; U.S. 2,830,871, Apr. 15 (1958)

低品位のU鉱及びUを H_2SO_4 で抽出したものを、アルカリで中和して得られたUの水酸化物の沈澱を取り去った後の尾鉱等より Na_2CO_3 を用いてUを回収する方法である。

多量の水和した SiO_2 およびFe, Alの水酸化物を含む。水酸化物をまず水で処理し、次にpH 9以上の Na_2CO_3 の水溶液にて数回抽出する。これによってUはその沈澱より選択的に抽出される。この抽出液は酸を加えて CO_2 を追い出した後、 NH_3 を添加してUを沈澱させるのである。

ウラン鉱物の抽出 (C.A. 11719 i)

Etat Francais 外1名; 特. 1,092,946, Apr. 28 (1955)

U鉱物を2~10%の Na_2CO_3 と72%の NaHCO_3 溶液で炭酸ウラニ-

ルソーダ溶液の沸点以下温度で加熱しつつ処理する。 U^{+4} の存在する時は $NaOCl$ のような酸化剤を添加する。

以下処理の実例を述べている。

マダガスカル産の原鉱で U 3.2%を含むオーチュナイトの50 kgを5% Na_2CO_3 溶液150 lと混合して、80~90°Cで3時間処理する。次にこれを濾過して濾液を $NaOH$ で0.5N $NaOH$ 溶液に相当する塩基度にし、沈澱は濾別し、乾燥して $Na_2U_2O_7$ 89.4%を含む生成物を得る。

又 Lachaux から産出される *chalcolite* 態の U 0.05% 内外を含む貧鉱や黄色酸化物（イエローケーキと思う）は、その20 kgを5% $NaHCO_3$ 溶液20 lにて40~45°で3日間、処理し、その溶液を HCl で中和した後、上記と同様に $NaOH$ で塩基性として *uranate* の沈澱を得る。他の方法では同鉱の20 kgを5% Na_2CO_3 溶液20 lで80°、3時間処理し、その濾液を更に1 l当り1 kgの原鉱を加えて同様に処理する。

4回の操作で1 l当り2 gの U を含む溶液を得る。この液には2.2 g/lの不純物が含まれる。この液に20 g $NaOH/l$ を加え87%の Na -*uranate*を含む沈澱を分離するが、それに含まれる不純物は主にアルミナである。

燐珪灰石鉱滓中のウラニウム分布 (C.A. 11693 g)

Edward Young 外1名; *Ind. Eng. Chem.* 50, 793~796 (1958)

P炉（乾式リン製造用炉と思われる。訳者註。）からの Ca 珪酸塩鉱滓中の U の分布について研究したものである。比重差によつて分離された鉱滓の30%は50%の U を含んでいた。この鉱滓の組成を研究し、 U の選択的濃縮の可能性を報告している。

7. ハロゲン

大容量長寿弗素セル (C.A. 6018)

S. P. Vavalides 外 3 名; *Ind. Eng. Chem.* 50, 178-80 (1958)

新しい 520 の陽極をもち、4000~6000A で動作する弗素セルの構造と動作の詳細が示されている。またこの型のセルの失敗となった大きな原因を、それを改良した努力とが記述されている。

浴は KHF_2 が 190~200°F で、電解液中の HF (99.95%) の濃度が 40~2%, 有効陽極面積 42 sq. ft. : 陽極電流密度 94~140 A/sq. ft. 寿命は 16,000,000 A/hr である。

25 ポンド/日 の弗素計画 (C.A. 6027)

Joe Dykstra 外 2 名; *Ind. Eng. Chem.* 50, 181-6 (1958)

補助の弗素は 195~215°F にて 5 つのセルの中で HF の電解によって製造される。(KF, 2HF を電解し、C の陽極、Fe 陰極) その頭部に集めたのち、陽極ガス ($\text{F} + 10\sim 12\% \text{HF}$) は前冷却器を通し、次に -70°C の凝縮器に入れ、そこで HF の一部分は凝縮する。流出するガスは NaF の丸球で純化する。産物の 97% の F は隔膜又は 45~75 lb/sq. in のピストンポンプで圧縮する。

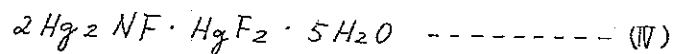
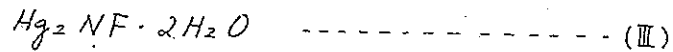
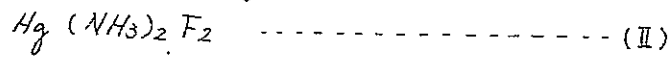
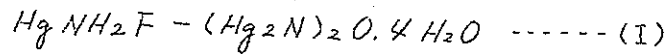
弗化物指示薬 (C.A. 7790)

Radu Mavrodineanu (Go Boyce Thompson Institute for plant Research, Inc); *U.S.* 2823, 984, Feb. 18, 1958.

大気又は工業用ガス中の弗素を定量するための指示薬が記されている。濾紙の如きものを 1.75g/l. $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ の水溶液に 5 分間浸し、Na-アリザリンスルホン酸塩のような染料 1g/l. の溶液に 10 分間浸す。その紙の約半分をセロファンのようなもので覆っておく。その指示薬のついた紙を 10 分間、目的のガス中にさらして 0.01N. HCl 中に 15 分間浸す。弗素イオンの量に比例して、さらされた部分が色があせる。覆われていた部分と比較する。

新しい水銀アンモニウム弗化物 (C.A. 7922g)

Giovanni D'Amore 外 1 名 (Univ. Messina); *Atti Soc. peloritana Sci. fis. mat. e nat.* 2 85-91 (1955-6)



を製造している。

N は *Augsti method* を改良して決定している。

(I) は NH_4F 25g と 25g の黄色 HgO を熱してとかして製造する。濃 NH_4OH 10ml を加えた後、 MeOH で処理し沈澱を濾別し MeOH で洗滌し、生石灰上で乾燥する。

(II) NH_3 を飽和させた無水 MeOH 中の NH_4F に溶解させて HgO をゆっくりとこの溶液に溶解させ、蒸発させた後沈澱を上記の如くして得る。

(III) 25g の製造したての HgO を 100g の NH_4F とモーター中で粉末にして出来た白いかたまりを 15% NH_4OH に溶解させ、その溶液を HF に抵抗のある容器に入れる。その溶液を 40% HF で過剰量に酸性にして MeOH で処理する。

白い沈澱を得るからこれを (I) と同様に処理する。

(IV) 30g の *millon's base* と 30ml の 20% HF を白金シリンダーに入れる。

白い生成物が得られるから、これを 4日放置し濾別する。

MeOH , Et_2O で洗滌し、暗所で空気乾燥をする。

日光の当る处では、その生成物は黄色くなる。生成したてのものは水、 H_2SO_4 、 HNO_3 、 HClO_4 には不溶であるが、 2NaCl には溶解する。

8. 耐火物, 硝子, slag

Metal Ceramic タングステン、カーバイド-コバルト合金の性質と製法 (C.A. 6102)

V. Ya. Tretyakov; *Technik (Berlin)* 12 733-5 (1957)

Wc-Co合金の硬度と抗張力間の不連続な対応性はCoの層の格子に痕のあることおよびわずかにある柔軟性がCoを入れた合金では外力の増加によって大体18%も失われるという仮定によって説明された。

Wc 94%, Co 6%の合金の粗製粒が純粋粒の温度による屈曲又は切断強度の変化は200°Cで最大である。これは又Wc 92% Co 8% (I) とWc 96% Co 4% (II)の合金に対する疲労試験の温度に対する依存性でも、この粒の大きさは同じ二つの合金を使った。

最大強度は再び二つの合金共200°Cで観察された。

IIは大体600°C以上でIより高い強度値を示した。純粋粒合金製作に対するソ連が発展させた新しい方法には、純粋粒は粗製粒、Wから高温還元を受けるとかいてある。両者を混合したWc粒を5~8mmボールをもった、ボール、ミルで壁と一緒に混合物を回し、いい割合に粉砕した。Hを使ってのWO₃の還元は900°Cで完成した。もっとも純粋粒の合金は強大な強度を持っている。

Metal-Ceramic 体 (C.A. 6105)

A. E. S. White 外3名; *Met. Abstr.* 22 880 (1955)

Iron Steel Inst (London) Spec. Rept. 58 311-14 (1954)

Metal-Ceramic結合を選択する色々の因子が議論してある。加圧と焼結、高温加圧、多孔質のCeramics骨格への透過は生成物に対して使用された。Al₂O₃, MgO, Mullite, Spinel, Zircon, Mg₂SiO₄を使って、Fe, Cr, Ni, Coと容積で50:50に混合した物の性質が比較された。その結果Cr-Al₂O₃を混合して1630°で焼いた物が1000°で使用する時一番よいことが解った。

高熔融金属のカーバイドを含んだ材料の再修理 (C.A. 7911d)

Deutsche Edelstahlwerke A-G; Ger. 912634. May 31. 1954.

スクラップ殊に炭化物や鑄造物等を酸たとえばHCl中で又はアルコール溶液中で4Vで電解する。スクラップは適当な容器で陽極として効く。Ni又はFe電極は陰極として効く。高熔融金属の炭化物たとえばW, Ti, Mo, Ta, Rb等の炭化物から金属酸化物を生成し、スクラップの表面に付着する。

完全に解離したのち、電解液からそれらを取り出して分別する。炭化物の炭素は酸化し、そして揮発させる。

酸化物スラグの電気伝導度 (C.A. 7982i)

Akira Adachi 外1名; Technol. Repts. Osaka Univ. 2. 121-6 (1957)

ion性oxide-CaO-SiO₂ (I)スラグの伝導度(K)は温度とion性のoxideとCaO-SiO₂の割合によって増加する。1400°において(I)のKは0.1~0.5 ohm⁻¹ cm⁻¹でion性oxide-CaO系(II)では10~40である。

伝導度は明らかにイオンによるもので、伝導化への活性化エネルギーは(I)系では28-43 Kcal/molで(II)系では14-16 Kcal/molである。

ガラスの希土類による吸収スペクトル (C.A. 10717g)

R. C. Vickery 外1名; Nature, 181, 39-40 (1958)

燐酸塩のときにはNd 576および522 mμの吸収帯で吸収の深さ(dissection)と位置が変化する。吸収のピークは長波長側へずれる。Prの480 mμの吸収帯は短波長側へずれる。440 mμのところのComplexも移動し、吸収の深さが変わる。これは(Ln(LPO₄)_x)₄⁺型の錯イオンの存在の証明となる。(Lnはlanthanideである。)

分解する化合物の結晶を作ること (C.A. 11369i)

Albrecht Fischer; Z. Naturforsch. 13a, 105~110 (1958)

管状グラファイト炉で40 KV-amp.の電力のものを用いて2500°C

150気圧まであげる装置について述べている。GaP, BP, CdS, ZnS および ZnSe の多結晶融液 (Polycryst. melts) が得られた。AlN, SiC, BN を溶解しようとしたが、熔融焓が高すぎるためにだめであった。

鋼板用下引き珪瑯釉への酸化鉄の溶解度 (C.A. 11379 d)

K. P. Azarov 外1名; Zhur. Priklad. Khim., 31 308-9 (1958)

珪瑯と Fe_2O_3 の混合物を 850° で 10 時間、および 950° で 4 時間加熱し、水中で急冷。 Fe_2O_3 の溶解度は屈折率と Fe_2O_3 含有率の関係を示す曲線がおれまがる点から求めた。溶解度は以下の順となった。

B のない珪瑯 < Ti を含有する珪瑯 < B を含有する珪瑯

BaO- B_2O_3 - SiO_2 系の液相不混合容積の型 (C.A. 11377 d)

Ernest M. Levin 外1名; J. Amer. Ceram. Soc., 41 175-9 (1958)

BaO- B_2O_3 - SiO_2 系の不混合容積範囲の型を 17 の組成のものを試料として実験的に決定した。三成分系の限界混合曲線は BaO- B_2O_3 二成分系の限界点 (1225° , 15 wt % BaO) から出発して殆んど直線的に、 SiO_2 が初晶である領域にある終点へと伸びている。終点 (1405° , 18 wt % BaO, 10.5 % B_2O_3 , 71.5 % SiO_2)

下引き釉 (珪瑯用) の性質におよぼす、 B_2O_3 少量添加の影響 (C.A. 11379 e)

G. I. Belyaev; Zhur. Priklad. Khim., 31 306-8 (1958)

SiO_2 59.4, Al_2O_3 2.5, Na_2O 22.5, CaF_2 13.0, Co_2O_3 0.6 および Fe_2O_3 2.0 % で 1150° に加熱したものに 0.25~2.5 % B_2O_3 を H_3BO_3 として加えると、粘性、表面張力を減じ、鋼の 850° における酸化をも減少せしめる。さらに鋼を酸化し、発泡する傾向をもへらす。これはぬれ (850° における) をよくし、流動性を増す。 B_2O_3 の含有量が増すにつれて掛ける珪瑯の厚さは減くなる。

珪酸塩融液の発泡と鋼板上でのエナメル発泡 (C.A. 11379 c)

K. P. Azarov ; *Kolloid. Zhur.*, 20, 118-20 (1958)
(C.A. 49, 5245 参照)

Bを含有せぬ珪瑯に15% Fe_2O_3 と2%のグラファイトを混ぜて、例えば750°に加熱するとBを含有する場合より大きい容積の多泡体を得られる。おそらくこれはBが表面張力ならびに粘度を低下させるためであると考えられる。さらに窓ガラスに Fe_2O_3 とグラファイトを混じたものも800°で泡を出した。

誘電透過性の高いガラスの製造とそれらの誘電特性に関する調査 (C.A. 11501 f)

G. I. Skanani 外1名 ; *Zhur. Tekh. Fiz.* 27, 1770-7 (1957); *Soviet Phys. Tech. Phys.* 2, 1645~51.

相当に誘電透過性のある急冷ガラスが製造された。その透過度 $\epsilon = 35$, 破壊電圧の高さ $E = 2 \times 10^6 \text{ V/cm}$ である。その組成は、 PbO 50.4, TiO_2 24, B_2O_3 12.6% および Li_2O , Na_2O , K_2O の幾らかを含んだものである。急冷したガラスは $\tan \delta = 0.004$ という程に誘電損失は少く、 ϵ も又同様でこれらは $-160^\circ \sim +240^\circ$ の広い温度範囲内で周波数と温度に関連性をもっている。X線分析の結果では急冷ガラス中では附加結晶性 (supplementary crystallinity) は ϵ の上昇と電気的強度の低下をもたらすということが明らかにされた。

珪酸塩中の陽イオンの可動性 (C.A. 11506 g)

V. I. Malkin ; *Uspekhi Khim* 27, 306~15 (1958)
総説 (文献 36)

Fe-Al-O系における固体、準固体および準分散相の平衡 (C.A. 11545 d)

L. M. Atlas 外1名 ; *J. Am. Ceram. Soc.* 41, 150~60 (1958)

Fe-Al-O系の状態図と、外に酸素の解離についての組成と温度の関係が測定されている。この系で観察された化合物は *wüstite*, *Fe spinel*, Fe_2O_3 , Al_2O_3 および $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ などである。状態図は1000°, 1250° および1350°におけるFe-Al-Oについて報告している。

熔融ガラス中の還元効果 (C.A. 12347c)

J. B. Peña ; *J. Soc. Glass. Technol* 41 337 T~346 T (1957)
なし

ガラス熔融炉用のジルコン耐火物 (C.A. 12350d)

Eduard Steinhoff ; *Glastech. Ber.* 30 425~34 (1957)

ジルコン耐火物のガラスに対する挙動を、異なる6種のガラスについて測定している。試験すべき材料でつくられた坩堝の中でガラスを熔融して、それによる坩堝の重量減を測定している。坩堝の分析結果と状態図より耐火物が独特の反応によって侵されるのを判断した。この場合、ジルコンと *grog* 耐火物とを比較している。

ジルコンはソーダ石灰ガラスとグリーンガラスによって著しく侵蝕されるが、珪酸硼素ガラスおよびオパールガラスには *grog* 耐火物より安定である。

9. その他

液体燃料反応パイプ中の温度移動の乱流拡散の影響 (C.A. 5996)

J. J. Thompson ; *Atomic Energy Research Estab*

理論 B_i を液体燃料反応用に利用した。円とうパイプ中の加熱された液体の乱流拡散を論じた。拡散係数が計算された。

するどい縁の移動と温度振動の抑制が拡散式の溶液に基因する移動函数から求められた。

重軽金属溶解用の誘導炉 (C.A. 6011)

Johannes Jostmann ; *Z. Metallk* 48, 641-6.

Review は色々の種類の誘導炉について、現在の傾向はより大きい装置に向い、誘導炉の代表的な応用は産業と冶金であることを記述している。

吸収マイクロ電極の電位における或るガスの影響 (C.A. 6013)

Jan. Kulawik 外1名; *Elektro chem. Warsaw* 1955, 139-55.

Kはマイクロ電極の電位に影響する或るガスの少量を決定し得る方法を記述した。このような少量の空気中の有毒ガス、又は有毒触媒中のガスの少量が決定された。このマイクロ電極は白金で作り、これは前に Kamieshi によって工夫されたものである。甘汞電極を電極の両方に使用した。静、動吸着は 50cc の容器の球状ガラス容器で行い、マイクロ電極は容器の底の部分に突出し、試料ガスの入口はマイクロ電極の反対の上部につくられ連続的に共試できる。

マイクロ電極の電位は CO , H_2S , C_2H_2 , H , I , Cl , Br , O のような酸性塩基酸化、還元性のガスの影響によって変る。

電解槽の電流分布 (C.A. 6013)

Hiroshi Yamaguchi; *Denki Shikenzō Kenkyū Hokoku*, No. 544, 105 pp.

電解槽中の電流分布の測定のため、模型電解槽を組み、 Mg の沈積に関して均一の電流を得るため、陰極の円形においた円い電槽がよい。陰極の電流密度は陽極の縁、横壁より大きい。電流密度分布が等化されると電極間の浴抵抗は高くなる。接触抵抗は接合物に金属を吹きつけることにより減少し得る。*Caustic-Chlorine* セルのような場合、電流分布の比 σ (標準偏差は平均電流で割る) によって表わせる。電流が均一でない場合の電極間の当量電位の低下は、電流が均一である場合の電圧の低下の $(1+\sigma^2)$ 倍大きい事実が数学的に推論された。 Cl ガス堆積の原因による電極間の実際の抵抗は理論計算値より大きい。これをさけるため、電極に溝、穴をつけることが推奨される。均一な電流分布、電流密度は浴の組立てにより、電極体の動揺は Zn , Cu 槽の電流効果を増すのに役立つ。

浴中の電解液の流通についてシュリーレン法にて観察された。

陽極酸化フィルム (C.A. 6014)

Lawrence Young; *Trans. Faraday Soc.* 53, 841-7 (1957)

Ta が陽極酸化した時の容量、粘着力が示されている。陽極フィルムは先在フィルムの外側に形成される。化学研磨を行った先在フィルム

△は陽極酸化フィルムと化学的に異なる。化学研磨（98% H_2SO_4 , 5, 70% HNO_3 · 2, 40% HF 1.5分）の電解研磨と異なるのは、陽極分極は外面の電気力よりむしろ浴中の酸化還元組織によって定められるからである。化学研磨からのフィルムは酸化物をつくる。電位に対し容量をプロットすると先在フィルムのF含量による値で電位軸と交叉する。化学研磨からの陽極フィルムの粘着性の少いのは、2つのフィルムの間が断絶した板となるからである。陽極化する前に沸とう水につけ F^- を除くと最後のフィルムはより均一に強く粘着するようになる。

溶融したCd-In合金の電着用の熔融塩 (C.A. 6016)

George L. Schmalbe 外1名; *J. Electrochem. Soc.* 105, 84-8 (1958)

溶融したCd-In合金の電着のための熔融浴が書かれている。とけた合金の楕円形のじゅずがトランジスターのコレクターとエミッターに導くための線にとりつけられている。

熔融金属の電着はすこぶる早く、その析出は円滑、密で空孔がない。熔融浴は重量%で6% $CdCl_2$, 56% $InCl$, 38% $ZnCl_2$ の組成で260°位で動作する。Wの陽極が用いられ、6Vの直流を使い、2mg楕円のじゅず状のとけ易いCd-In合金が浴の中に1.5mmの深さに沈めた0.5mmの線上に約4秒にて析出する。これらの条件の下で電流密度は40 amp/sq. cmの桁である。浴の構成、合金の鍍金の条件、鍍金の率などを記述している。

電極用の卑金属の硬ピッチ (C.A. 6024)

Z. Medricky 外1名; *Paliva* 37, 336-9 (1957)

連続的なlab-scale行程は加熱したピッチ(I)を通して空気を吹きつけて行う。

(I)はカラムを280~400°Cに加熱し、加熱ピッチは温度が200~40°に落ちるような熱交換器へ通じ、2ヶのタンクへ分けられる。2ヶのタンクの空気が1番目のタンクの底から2番目のタンクの上部を通って平坦な貯蔵の容器を通して来たピッチ(I)を通して流れる。この行程における重要な要素は空気の量と(I)が入って来る温度、タンクの温度、空気の吸く時間である。このようにした(I)の融点は120~30°Cで

比重は1.15~1.17、それを10%蒸発させると320°になり、30%-360°
40%で400°になる。その灰分は0.19%で、電極の予備の加工は水分
が2%以下、灰分0.35%以下、軟化臭が150°C以上が要求される。

電解槽における爆発性ガスの検出 (C.A. 6027)

Solvay; Belg. 509,023. June 1, 1952.

爆発性混合ガスは水を分解し得るNaを含む水銀を陰極とする電解
槽で生成する。そして陽極ガスと混合したとき爆発し得る水素を作る。
このような混合物は反応器の中の成分の周期的に起こる結合により検
出される。たとえば熱線放射や、産物の圧力を変えることによつてで
ある。もし産物がある限界を越えたら、警告装置に接続された2つの
電極間の電解液が押したり、引いたりすることにより警告を発するよ
うにする。

アークによる化学反応 (C.A. 6027)

C. Lorenz; Ger. 897,857 Nov. 23 1953

或る化学反応においては、高周波発生機の一つの電極のみにて反応
するようにして使用する。アークは自由にもえ、電極から固体の誘電
体によつて分離される。

焼成硬金属に鉄-ニッケル硬化剤でコバルトと換用 (C.A. 6099)

R. Kohlermann 外1名; Technik (Berlin) 12, 736-40 (1957)

FeとNiが焼成硬合金でCoと置換するという経験的な根拠から行
った。W double carbide (C型)の生成は粘結剤で避けねばならな
い。Fe, NiはCoよりDouble carbideを生成し易いからFeとNi
はC型作らずにでも粘結剤として使用出来る。Feを使用した焼成生成
物はCo生成物より硬く、脆い一方Niを使用して焼成したWはやわ
らかく、脆さが少い。FeとNi硬化剤を組み合わせると、Co硬化剤を
使用した硬合金と同じような性質を持った焼成生成物ができることが
わかった。

溶融錫への鉄の溶解度 (C.A. 6100)

J. A. Kavouskii 外1名; Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R., Otdel.

Jekh. Nauk 11 44-51 (1957)

FeとSnの極限溶解度は250~480°で $FeSn_2$ の存在する時、熔融石英板を透して、溶けたFe-Snを濾過することにより決定出来る。溶解度は、この温度範囲では0.002から0.055%増加した。濾過できなかった合金のすべての過剰Feは $FeSn_2$ の形である。濾過には合金中に含まれるCuとかPbは影響しない。半経験式からこれらの温度のFe含量計算のために作られた。

ゾーン精製法の助けによる亜鉛の工業的な精製 (C.A. 6101)

G. Scacciati 外1名; *met ital* 49 774-82 (1957)

純粋な電解亜鉛(純度99.998%)を鉛からゾーン熔融の方法で試みた。これは工業的規模に発展さすという考えのもとに行ったのである。最初、実験室規模で凝固の割合とか、鉛濃度とか凝固前の停止による温度勾配とか、熔融時の揺動、とけたゾーンの範囲といった物の函数としての純化の効率を研究した。研究はガラス又は石英のボートで水平熔融を行った。その結果、純化は平衡拡散係数 $K_0 \approx 0.02$ と $\delta = 10^{-2} cm$ で支配されていることがわかった。ここで δ といったのは鉛の凝固により生じた、凝固前の著しい濃度勾配による熔融物の層である、又いかにうまく熔融物の外へ鋳塊を引き出すかということも研究した。制御冷却がZn板の助けで使われた。結果は1クィンタル(220.40ポント)使用して使われた。鋳塊は $5 \times 15 \times 200 cm$ の大きさである。それは可能なかぎり大きくした。モルタン・ゾールで凝固させ $0.5 mm/min$ の割合で引き出した。凝固前の温度勾配は $5^\circ/cm$ である。加熱は反射法で進め、熔融物は振動させなかった。この条件下では鋳塊を引き出す割合が変化すると大きな遮害になるため改良した。これはうまく温度管裂(粘度が影響するため)することにより征服した。かくしてPbを50~70gから20~30kg/Londonに減少させて1kg亜鉛精製に対して800Kcalを使用した。然しこれはいくらか構造上の改良をすると大体220Kcal/kg度下げえるという希望を持っている。まだよりよい精製は多分モルタンゾーンを通すことをくり返すことにより得られるだろう。しかしエネルギー消費は著しく大きくなるだろう。

金属酸化物系より metal-Ceramics の用途 (C.A. 6105)

J. R. Baxter 外 1 名; Iron Steel Inst (London), Spec. Rept. 58 315-24 (1954) Met. Abstr. 22 880 (1955)

WC の強度は熔融コバルトによるカーバイド粒子のぬれに主として影響しているコバルトと密接な関係があり、そのことはまた冷却に対して強い結合を作ることにも関係している。類推により強い metal-Ceramics 系が得られるだろう。とけた二つの Ni と Co 合金による球の焼結 Al_2O_3 へのぬれは乾燥した水素気圏中で Al_2O_3 の上にとけた一滴をおとし、その接触角を測るという方法で行った。その結果 5~10% Ti を含んだ Ni 合金がわずかに強く結合することがわかった。

Ni-Ti と Ni-Zr 合金で結び合った Al_2O_3 の焼結物は屈曲強度が低いから純粋の Al_2O_3 に比較して、熱の急激な変化に対する抵抗性は増してくる。1500°での高温圧搾により、次のような性質を示す。すなわち有望な性質として、Ni 0.25% - Bi 合金で結びつけた Al_2O_3 はその製造条件によって金属相、非金属相のどちらでも作り得ることである。Ag-Cu₂O-Ag₂O₃ 系が又研究されている。一定の押したり引いたりする割合に対しては高い屈曲強度のものが 50%以上の Ag をもち、Cu₂O で掩った Al_2O_3 に対して得られた結合の柔軟性のなくなる欠かんは三軸方向よりの力がかかる時である。

参考 26 例

研磨剤とか高融点金属のアルカリ $K_3Fe(CN)_6$ 溶液での行動 (C.A. 6106)

Hans Jürgen Booss; Z. anorg. u. allgem. Chem. 292 232-41 (1957)

25-40°Cにおいては Mo, W, Mo₂C, WC はアルカリ $K_3Fe(CN)_6$ 溶液で溶解し、Cr, MoSi₂, WSi₂ はわずかに溶解し、Ta, Cr₂C₂ は不溶である。酸性にすると溶液は沈澱し、コロイド状の赤い WO₃ 又は MoO₃ と $K_4Fe(CN)_6$ の付加化合物が出る。WO₄²⁻ と Fe(CN)₆⁴⁻ 溶液を使ったの実験では、附加物は $M_4Fe(CN)_6 \cdot 2WO_3$ であることから解り、この反応の感度は W に対して 1:10⁵、Mo に対して 1:1.2×10⁵ である。比色法のデータは Mo, Cr, Mo₂C, WC の反応に対するエンタルピーとして -229.2 ± 2.3, -248.4 ± 3.3, -502.0 ± 4.6, -318.8

± 5.1 Kcal/mol で仮定した反応に従って計算した値とよく一致している。間接的方法で結合状態を調べ、Mo と W 中の C は $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ を使う沃素滴定法で決めた。その結果は燃焼分析の結果とよく一致した。W の場合は W_2C と WC の両者の存在を考えないといけない。

K_2CO_3 熔融に空気を吹込むことによるクロム鉄鉍の酸化 (C.A. 6733)
M. Z. Rashid 外 1 名 ; *Pakistan J. Sci. Research* 9, 85-8 (1957)

ニッケル反応容器を使用した時、殆んど定量的な変化が熔融物の上に空気を吹込むことによって得られた。 KNO_3 4, K_2CO_3 40 とクロム鉄 10g を使用した時、最も収率がよかった。900° で 26% が変化している。もし空気の流れを速くするなら、76.7% 酸化は半時間ででき、88% には 3 時間かかる。100% 酸化に近づけるためには KNO_3 をもっと多く加える。鉄の酸化は大体 20% である。

結合グラファイトに対する溶剤 (C.A. 6738)

E. A. Kolenko ; *U.S.S.R.* 102, 948 June 25, 1956

グラファイトとグラファイトを結び付けたリ、硬いハンダを戻った金属とグラファイトを結び付ける時、 MoO_3 の懸濁物から溶剤として使われた。

窯炉の廃熱利用法 (C.A. 6865 d)

Wellman Smith Owen Engineering Corp Ltd ; *Brit* 787, 010, Nov 27, 1957.

熱を 3ヶの同心管の交換装置中の廃ガスから回収する。外部は耐火物で、他の 2つは金属からなる。廃ガスからの熱は、外部管を通しての伝導と、オ 1 の環状面からオ 2 の管へ副射によって伝わる。冷たい空気はオ 2 の環状面を通過して下へオ 3 の環状面は内部管と中心の間を通過して上部へ伝わる。

アーク溶融炉 (C.A. 6987 i)

Eric Swainson ; *Brit.* 787, 264 Dec. 4, 1957.

アーク溶融炉は高融点活性金属と合金、たとえば Ti, Zr, Mo, Th

Hf, Ni, Ta, Cr とそれらの合金などの溶融に用いる。

Brit. 737,043 に述べた炉の改良と補足である。その要旨は炉の中に拡げられたスクラップは山のようにおかれ、スクラップと溶融中に析出する物質によっておおわれた炉との間にはけられた抵抗物質のさまによって取りかこまれる。

真空アーク溶解用消費電極 (C.A. 7058)

Helmut Gruber; *J. Metals* 10, 193-8 (1958)

高純度の新しい金属々、合金の要求は増加し、一般に真空溶解が重要となり、特別の消費電極法が増大した。真空溶解技術に重きをおく真空冶金の報告、炉のデザイン、装填、出荷、さし込む極の便宜、アークの調節、真空の考慮、問題点、真空ポンプ、安全性、将来の発展性、方法の選択、結果。

高温物質としての黒鉛 (C.A. 7569)

John E. Howe; *Trans. Met. Soc. AIME* 212, No. 1, 7-13 (1958)

黒鉛の高温物理的性質に論じ、これらの性質に依じた機構の今日の知識の見解において解釈する。

熱的、機械的性質についてのみ論ぜず、他の耐火物としても比較している。将来の研究を示し、カーバイド工業にも及んでいる。

オ一およびオ二硫化錫の高温熱含量 (C.A. 7837)

Raymond L. Orr 外1名 (U.S. Bur. of Mines, Berkeley, Calif.) *J. Phys. Chem.* 62 124-5 (1958)

次のエントロピー (熱含量) を決定している。

$$\text{SnS}(\alpha); H_T - H_{298.15} = 8.53T + 3.74 \times 10^{-3}T^2 - 0.90 \times 10^{-5}T^{-1} - 2.574. (298 - 875^\circ\text{K})$$

$$\text{SnS}(\beta); H_T - H_{298.15} = 9.78T + 1.87 \times 10^{-3}T^2 - 2180 (875 - 1153^\circ\text{K})$$

$$\text{SnS}_2(\text{C}); H_T - H_{298.15} = 15.51T + 2.10 \times 10^{-3}T^2 - 4811 (298 - 1000^\circ\text{K})$$

溶融金属の炉週 (C.A. 8017)

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm Roessler.

Ger. 921594. Dec. 23. 1954.

固体を含有しない金属熔融物を濾過することによって得ることができる。

適当な濾過すべき熔融物と濾液を入れる部屋を並べて設置し、濾過装置で分離する。そして濾過をうける部屋の熔融物の液面の高さを濾過器からの金属の出口が濾液の表面下に来るようにする。濾過器を通して流れる金属の流れは濾過すべき熔融物とろ液の液面の高さで加減する。濾過器の穴の大きさは、穴の直径が連続的にろ過を行いうる最小の直径よりも大きくする。この方法によって、金属熔融物、ことに酸化されやすいもの、例えばアルカリ金属、Zn, Al, Pb, Mg, Ag やそれらの合金を濾過することができる。最もよい結果が得られるのは Al とその合金である。

電弧溶接棒電極 (C.A. 8034 b)

Robert C. Shutt; U.S. 2824817 Feb. 25 1958.

新しい電弧溶接棒のつくり方についてその成分、つくり方が述べられている。(*)

絶縁コーティング材料 (C.A. 8421 a)

Loewe Opta A-G; Ger. 854828 Nov. 6. 1952

20% $Al(OH)_3$, $Mg(OH)_2$, $Be(OH)_2$ を結合剤として混合する場合 Al_2O_3 , MgO , BeO の絶縁化合物は熱線の強さを弱めず、又その絶縁度を低下することなく、一層強力な粘着性を保持するようになる。

これらは *electrophoresis* に応用され、又電子陰極線チューブに用いたら良いと云われている。

溶融カセイソーダ中のアルミニウムコーティングした鉄の腐蝕 (C.A. 8475 c)

Shigemato Ueda (Waseda Univ.); Rept. Castings Research Lab. No. 8 67-71 (1957)

(*)

アルカリ硫化物混合物の再還元とアルカリ水酸化物、炭酸塩の製造 (C.A. 8477a)

Fr. Yu. Mirbabaeva 外1名; *Izvest. Akad. Nauk. Azerbaidzhan. S.S.R.* 1957. No. 11 31-4 (Russian summary. 34-5)

N_2SO_4 と K_2SO_4 の混合物の還元及び高温炭素化が記されている。

2000°C以上的高温用真空炉 (C.A. 9675)

René Bernard; *Ann. univ. Lyon, Sci., Sect. B.* No. 10 73-7 (1957)

10^{-4} mmHg で 2000°C 以上の真空炉について記されている。加熱体は 2mm 直径の Mo 線を用い、耐火物は用いない 15 KW の変圧器が電源に用いられる。装置は二重になっている。

活性アルミナによる瓦斯の乾燥法 (C.A. 9677)

A. W. Miller 外1名; *Ind. Chemist* 34, 141-5 (1958)

活性アルミナで瓦斯を乾燥する際の固体充填物の抵抗、吸収熱、吸収容量について検討している。実験室的に半等温カラム、および小型等温カラムで実験を行い、工業的装置のデータと比較検討している。

MnO_2 - Mn_2O_3 - Mn_3O_4 系の組成の決定 (C.A. 9739)

Gy. Grasselly; *Acta Univ. Szegediensis, Acta Mineral-Petrog.* 8, 13-26 (1955)

MnO_2 - Mn_2O_3 - Mn_3O_4 系において、その組成は明瞭に MnO の組成から決定せられない。3つの酸化物の中で、 MnO_2 のみが 600-700°C に熱する際、酸素を放出して Mn_2O_3 となる。そこで MnO , O , ΔO を図示することにより、その組成を決定することができる。

大電極の製造 (C.A. 9814)

J. P. Forbath; *Chem. Eng.* 65, No. 7, 128-31 (1958)

45 吋以上の黒鉛および炭素電極の製造が記されている。

これに Columbia, Tenn., Plant of National Carbon Co の系統図が附されている。これらは $P. CaC_2$ および合金鉄の製造炉に用い

られる。

真空誘導電気炉 (C.A. 9814)

J. H. Moore ; Natl. Symposium Vacuum Technol. Chicago
1956. Trans. 202-8.

炉およびその操業法について一般的記述。

真空電弧炉の問題 (C.A. 9814)

H. Gruber ; Natl. Symposium Vacuum Technol. Chicago
1956. Trans. 182-9

(1)真空中での電弧の安定 (2)自溶電極 (3)真空系の計算 (4)事故の問題

真空電弧の実験装置 (C.A. 9814)

E. W. Johnson 外1名 ; Natl. Symposium Vacuum Technol.
Chicago 1956. Trans. 170-4.

20分以上連続可能の自溶電極の観察および、写真撮影が可能で、その間に電弧電流を50~3000 Aに及び電弧の長さが5吋、電極直径が2.25吋真空度が 1μ 以下である。溶解の容器はCuでできている。

真空電弧炉によるMoおよびNbの溶解鑄造 (C.A. 9815)

E. D. Sayre 外1名 ; Natl. Symposium Vacuum Technol.,
Chicago 1956. Trans. 75-81

Mo, Nbの溶解およびこれらの合金の溶解鑄造について詳細に記されている。(*)

酸化物を炭素還元して珪化モリブデンの製造 (C.A. 9831)

L. Y. Markovskii 外1名 ; Zhur. Neorg. Khim. 2, 1693-6
(1957)

$MoO_3 + 2SiO_2 + 7C = MoSi_2 + 7CO$ が検討せられ、さらに複雑であることが分った。反応系が化学量論的に混合すると Mo_5Si_3 が SiC , C と同時にえられる。又過剰の SiO_2 が $1900^\circ C$ の温度で用いられると、 $MoSi_2$ がえられる。この場合、0.3-0.4% C を含み、焼結し難く、

化学耐性がつよい。

有機溶剤による金属の抽出 (C.A. 9897)

T. Patzek; *Chemik* 11, 88-92 (1958)

原子炉に用いられる金属についての溶媒浸出について記されている。

製錬における酸素 (C.A. 9897)

N. P. Dier 外 2 名; *Priroda*, 47, No. 2, 87-9 (1958)

Ni, Cu その他の製錬に酸素が利用せられる。この経済性について種々論議せられている。

Chimkent 鉛製錬所における煙塵からの Tl をアマルガムで浸出する方法 (C.A. 9900)

M. T. Kozlonskii 外 3 名; *Isvetnyye Metally* 31, No. 1, 30-41 (1958)

この煙塵中には 0.073-0.097% の Tl を含み、水浸出で 78-9% の回収率がある。これを Zn で Cementation すると 93.2% 浸出せられる。このアマルガムは 2N $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1N NH_4OH 中で電解する。この場合アマルガムをつけた銅、 Al を電極に用い、c.d. 50 A/m² Zn は 0.89-0.79 V でつき、Cd は 0.56-0.40 V でつく。

このアマルガムは次に 1N NH_4OH (45 g/l Tl) で処理して鉛を除き 0.22-0.13 V で 1N の硫酸中で電解する。Tl はスポンジ状態になり洗滌後溶解する。65% が回収せられる。

○リチウムとその化合物 (C.A. 9908)

D. S. Laidler; *Roy. Inst. Chem. Lectures. Monographs Repts.* 6, 1-33

主要な鉱石、抽出法、金属の性質、合金及び化合物 68 文献

石炭燃焼ガスから Ga 化合物の分離 (C.A. 10520)

M. Inagaki; *Japan*, 5354 (1956) July 6.

石炭中の Ga は燃焼ガス中に入る。このガスから水アルカリ、酸で洗滌して抽出する。Ga はこれにタンニンを加えることにより沈澱す

る。たとえば 0.1% の Na_2CO_3 溶液で 500 吨の石炭からの 5,000,000 m^3 のガスを洗い、濾過後タンニンを加えると 200g の Ga, Ge, Fe の混合物がえられる。沈澱から Ge を分離した後 30g の Ga_2O_3 がえられる。 Na_2CO_3 の代りに水を用いるときは 25g の Ga_2O_3 が得られた。

二塩化ガリウムと二臭化ガリウムの熔融物の電気伝導 (C.A. 10667 d)

N. N. Greenwood 外 1 名; *J. Chem. Soc.*, 1680-6 (1958)

熔融 GaCl_2 と GaBr_2 の伝導度と粘性の温度による変化は、最近考えられた構造, $\text{Ga}^+(\text{Ga}^{\text{III}}\text{Cl}_4)^-$ 及び $\text{Ga}^+(\text{Ga}^{\text{IV}}\text{Br}_4)^-$ とよく一致している。密度と表面張力を研究した結果を示す表もついている。

熔融二臭化ガリウムのラマンスペクトルと構造 (C.A. 10667 d)

L. A. Woodward 外 ; *J. Chem. Soc.*, 1505-8 (1958)

180°におけるラマンスペクトル、熔融した塩の電導度および固体の反磁性から考えて、 $\text{Ga}(\text{I})$ -tetrabromogallate (III) すなわち $\text{Ga}^+(\text{GaBr}_4)^-$ 構造をもっていることがわかった。

液状セレンウムとテルリウムの帯磁率 (C.A. 10669 d)

G. Busch 外 1 名; *Helv. Phys. Acta.* 30, 224-7 (1957)

測定は 80~1290°K の範囲で行った。K を容積帯磁率とし χ を重量帯磁率とすると、 $\chi = K/\rho$ ρ : 密度。以下室温で得られた値を $-10^7\chi$ で示す。六方晶系 Se 2.80, ガラス状 Se 3.26, Te, 2.90。融点における $-10^7\chi$ の値は、固体、液体について、それぞれ Se, 12.53, 13.47; Te 15.20, 7.67。

液体 Se については、温度変化は $K = K_0 + Ce^{-U/KT}$, $K_0 = -13.56 \times 10^{-7}$, $C = 2.88 \times 10^{-5}$, $U = 24 \text{ e.v.}$ で与えられる。

Te については、温度曲線は凸型となる。980°K 以上では、この液体は常磁性で、 $K = +2.67 \times 10^{-7}$ (1286°K で) となる。

水和に適当な水素化アルミニウムの安定なエーテル溶液 (C.A. 11371 b)

Egon Wiberg (Egon Wiberg and Max Schmidt, 発明者)

Ger. 893,338, Oct. 15 (1953)

LiAlH_4 と当量のエーテルにとがした AlCl_3 を反応せしめる。Xをハロゲンとするとき、 AlX_3 の量に従って、 AlH_2X , AlHX_2 または $\text{AlX}_3 \cdot \text{AlH}_3$ が得られる(純すいかまたは混合物として)。LiClを介してエーテルにとがした方が LiAlH_4 よりも選択的還元に適している。

エーテル中での水素化アルミニウムリチウムの安定化 (C.A. 11371a)

Egon Wiberg (Egon Wiberg and Max Schmidt, 発明者);

Ger. 893,337, Oct. 15, 1953

溶液は LiH で飽和させる。 $\text{AlCl}_3 + 4\text{LiH} = \text{LiAlH}_4 + 3\text{LiCl}$ の反応は、 LiH の過剰で行うことができ、 LiCl の沈澱に LiH を含有させることができる。

水素化アルミニウム (C.A. 11371d)

Riedel - de Kläen A.-G. (Askan Wentwig, 発明者); Ger.

921,986 Jan. 7 (1955)

AlH_3 , $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ と $\text{X Mg}(\text{AlH}_4)$ (X=ハロゲン)がグニニヤ試薬を不活性溶媒中で hydrogenation Splitting を行わせ、反応生成物を AlCl_3 で処理して作られた。とけた $\text{X Mg}(\text{AlH}_4)$ は加熱すると、 $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ となる。以下の式が全体の反応を示している： $4\text{X MgR} + \text{AlX}_3 + 4\text{H}_2 = \text{X Mg}(\text{AlH}_4) + 3\text{MgX}_2 + 4\text{RH}$ ； $3\text{X MgR} + \text{AlX}_3 + 3\text{H}_2 = \text{AlH}_3 + 3\text{MgX}_2 + 3\text{RH}$ ； $2\text{X Mg}(\text{AlH}_4) = \text{Mg}(\text{AlH}_4)_2 + \text{MgX}_2$ 。水素化物は水和を行うまえにグニニヤ試薬に計算量の AlH_3 を直接加えると得られる。例えば EtMgCl の1モル Et_2O 溶液を 150° で70気圧の H の下で45分加熱すると白色の沈澱が得られる。収率97%。

50c.cの Et_2O に0.15モルの AlCl_3 をとがした溶液をゆっくりと強く攪拌しながら加えてゆく。 $(\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2)$ を前もって少量加えておくほうがよい)。最終の溶液は0.045モルの $\text{ClMg}(\text{AlH}_4)$ を含む。同様に PhMgBr の1モル Et_2O -溶液を100気圧の H の下で 180° に3分加熱する。88%の収率で微粉の沈澱ができる。

0.15モル(20g)の AlCl_3 を加えると $\text{BrMg}(\text{AlH}_4)$ を80%含有する溶液が得られる。

臭化リチウムを含む、水素化リチウムアルミニウムのエーテル溶液

(C.A. 11372i)

Hans-Heinrich-Hütte G. m. b. H (Egon Wiberg & Max Schmidt, 発明者); Ger. 893,789, Oct. 19 (1953)

$AlBr_3$ のエーテル溶液を LiH と反応せしめて $LiAlH_4$ と $LiBr$ を作る。この反応では LiH は粉末にしくなくてもよい。初期反応は不必要である。反応は量的におこるので LiH の過剰をさけることができる。収率は 97% までである。

Pt と Al_2O_3 を含有する混合触媒から Pt の回収 (C.A. 11321a)

W. G. Nixon (to Universal Oil Products Co.); U.S. 2,828,200

Mar. 25, 1958

廃触媒を $AlCl_3$ 気流中で $200 \sim 1600^\circ F$ に加熱することによって Pt を回収する。この方法は Pd, Au, Ag, Ir, Rh, Ru および Os の回収にも用いることができる。

流動層の乾燥塩類 (C.A. 11483i)

Yu Ya Kaganovich; Khim. Nauka i Prom., 2, 764~6 (1957)

装置は高さ 4.82 m, 直径 2.4 m の溶接した鋼製の筒である。内部は鋼板で 2 分され、上部は乾燥、下部は冷却部となっている。また直径 12.5 mm の孔のある厚さ 6 mm の 2 枚の Al 板がガスを乾燥部と冷却部へ分布させる。頂部の板の中央に乾燥した塩を排出する装置がつけられてある。乾燥部の高さは 1200 mm、湿っている塩は 2 つのスルースバルブを通して入れられる。塩を冷却する時は、空気の温度は 25° から 65° に上昇し、後のガスは乾燥用に利用される。この型式の効率 はドラム式のものよりも 7~10 倍高い。多い水分を持つ水和結晶もこの方法によって不可逆的に乾燥される。

金属-ガス系における熱的勾配の影響 (C.A. 11506f)

Geo G. Libowitz; J. Phys. Chem., 62, 296~8 (1958)

一定圧力で熱勾配のある状態において金属中にとけたガスの分布について考察したものである。濃度勾配を表わす式を導いている。その分布と圧力-組成図の型に及ぼす生成化合物の影響が検討されている。

輝度の高い電弧用電極 (C.A. 11634d)

Max Richtsteiger; Ger. 931,423. Aug. 8. (1955)

電極のマントルに周期律表の第1, 2, 3族及び希土類金属の酸化物、硝酸塩、ハロゲン化物又は珪酸塩などを使用する。極の心には発光性物質、特にCe, Zr, La, Th, Y化合物を用いる。これらが低温部に凝縮しないようにTiの硝酸塩または磁鉄鉱を加える。極心は高電気伝導性で熱伝導の悪い、たとえばカーボランダムとかシヤモット、黒鉛又はZrCなどで包む。更に効率を高くするために、高温で過酸化物をつくる。La, Th, Zrなどの酸化物を添加する。

溶融曲線の自動(半自動)測定装置 (C.A. 11478b)

W. M. Smit 外1名; Anal. Chim. Acta 17 161~72 (1957)

薄膜法によって加熱曲線を測定する装置の紹介である。曲線の自動記録は 0.2° の範囲について 0.001° の誤差内で行うことができる。その範囲が更に大きい場合は誤差も大きくなるが、装置はより広い範囲を正確に包含する為に手動で容易に 0.2° 毎に組み直すことができるようになっている。示めされている結果は 20° と 200° の間の温度に亘っているが、 0° 以下の低温にも使用することが可能である。

文献紹介

- 廉価な自記熱天秤 103

- 有機溶液より金属の電解析出について 111
 - Ⅱ 水素化物浴より Al の電解析出に関する研究

- 高温における表面張力Ⅲ 126
 - Al₂O₃ を含む液状ニッケルの表面張力と界面エネルギーに対するクロム、インジウム、スズ、チタンの影響

廉価な自記熱天秤

W. W. Wendlandt

(Department of Chemistry and Chemical Engineering,
Texas Technological College, Lubbock, Tex.)

Analytical Chem. 30. (No. 1. January 1958) 56頁

廉価な自記熱天秤の構造及び操作について記載せられている。この装置は0~102 mg 容量の *torsion balance* からなり、その零点が二つの硫化カドミウム光電池の間にくるように設計せられている。試料100 mg 採取したときの見掛けの精度は0.5%で、再現性は0.20%である。この装置の利点はまず安価であることで、人件費を除いて全熱天秤の費用が約\$400である。且つ、その精度及び再現性から更に高級なものと充分に対応出来る。

分析沈澱物の高温重量変化の測定の重要性は、1915年本多(11)により最初の熱天秤が試作せられて以来、急激に上昇してきた。Duval及びその協同研究者(5)の推進的な研究により、更に約1000種類の沈澱生成物の熱的安定性に対しての可なり多くの知識がえられるにいたった。

熱天秤の発展は、Duval (5)により輯録せられ、Chenemardの熱天秤(3, 5)は、はるかに一般的なものであったがGorden及びCampbell (8)は写真による記録を、自記記録計に改めている。この方面の関心が次第に増すにつれて多くの新しい熱天秤が発表せられてきた。手切のものとしては(2, 4, 9, 15, 17, 20, 21)があり、記録型式のものでは(1, 7, 10, 12-14, 16, 18, 19, 22)に記載せられている。

この報告では廉価な自記記録熱天秤について記しており、これは多くの分析沈澱物の熱分解の研究に充分に使用せられることが実証せられた。この熱天秤の主なる構成部分は、基本的には、手切式の巻機(21)と同様である。天秤の零点は、光のビームが二つの精度のいい光電池の間に落ちるように設計せられていて、重量—温度の曲線は、円筒ドラム上にペンで記録せられる。

装置について

天 秤

天秤の模型はオ1図に示される。天秤は "torsion wire" 型のもので Vereenigde Draadfabrieken, Nijmegen, Holland 製で最小目盛 0.2 mg 。実測の場合は 0.1 mg まで測定される。

記 録 計

記録用ドラムは径3吋、長さ10.5吋のアルミニウム製で、天秤の "torsion wire" の軸に接続せられ、ドラムの回転は、1 r.p.m. の可逆同期電動機による。しかしこの速度は早すぎるので、4対1の減速ギヤーが用いらる。

0.0.0 Leroy lettering pen からなる自記用ペンは巧妙に摺動架にとりつけられている。この記録架は、1 r.p.m. の同期電動機により摺動軸を通じて稼動する。電動機には "friction clutch" がついていて、ペン記録架を始末にはこぶことが出来る。

電 気 炉

炉は既に報告されたものと同様である(21)。素捲線として15呎の No. 22. ゲージの Ni-Cr 合金 V の抵抗線 (1.01 ohms/foot) が $\frac{1}{8}$ 吋径のコイルに捲かれる。これが次にアスベストを被膜した径2.5 cm、長さ25 cm の Vycor 硝子管に $\frac{1}{4}$ 吋の間隔で捲き、捲き終って後適当にアスベストで断熱する。

試料は径1 cm、高さ0.5 cm の白金皿に入れ、白金線で炉中に吊し、その上端を天秤の桿に接続する。

炉温の上昇は6 r.p.d. の同期電動機を附した Powerstadt により、電圧を漸増することにより行われる。電動機を動かす Powerstadt の電圧は他の Powerstadt で行う。炉の加熱速度は電動機を附した他の Powerstadt により行われる。60 V の input voltage で20 V から電動機附の Powerstadt を用いて、炉の温度上昇は、略々直線的に $5.4^\circ / \text{分}$ で行われる。

光 学 系

0.25 吋の平面鏡が天秤桿の "weight hook" にとりつけられている。50 W のランプからの光束が、この鏡の上にレンズと適当なスリットにより

集束をむすぶ。鏡からの反射光は天秤箱にとりつけたレンズによって、焦点を定められ、次に下方に反射し、他の二つの平面鏡により、二つの光電池に導かれる。光電池は光を遮断した箱に入れられ散乱光からの妨害を除く。

電気回路

電気回路はFig 2に示す。光電池の種々の型式が試みられたが、結晶硫化カドミウム系 (Clairex Type CL-2, $100 \mu a. at 100 V, at 2 foot$ Candle sensitivity) のものが最良の結果を示した。断電器回路はGroot及びTroutner (10)により記載せられた。

較正

炉の温度上昇は、自記ドラム上の水平のペンの走行に比例する。それ故ペンの走行距離を炉温に関して補正する必要がある。このことは較正せられた鉄-コンスタント熱電対を用いて、冷接点を用いてあるペン走行距離を測定すればよい。このようにして得られた加熱速度はFig 3に示される。この曲線は $265^{\circ}C$ までは、 $5.3^{\circ}/分$ で直線であり、この温度をこえると加熱曲線は $5.5^{\circ}/分$ において直線となる。それ故、平均上昇速度 $5.4^{\circ}/分$ が採用せられる。二回較正を行ったが1%以内で一致する。

重量の変化はドラムの回転として記録せられる。重量変化 mg に対して、 $2.40 mm$ であることが見出された。典型的な分解曲線をとる場合に炉の底部にアスピレーターを附し、空気を流動せしめた。空試験の結果室温から $850^{\circ}C$ までの上昇に対して大きな変化($0.1 mg$ 以下)は見られない。

熱天秤の操作

まず白金皿が清浄にせられ、次に5分間Mekerバーナーで灼熱する。冷却後、白金皿は白金線で吊し $50 mg$ の分銅をとり、炉を定位置に上昇する。皿が自由に振動出来るかを確認した後、バランス桿をゆるめ、光電池回路に電流を通ずる。自記ドラム電動機は指示針をバランスの目盛の $50.0 mg$ の所に正確に合わせる。うまく行えないときは天秤の零点補正ねじを調節して、合わせる。炉は次に下降せられ、 $50 mg$ の分銅をとり除き、試料の約 $90-100 mg$ を皿に入れる。炉を所定位置に上げ、光電池はビームが零点を指示する如くする。熱分解曲線は、炉回路に通電することにより開始せられる。若し試料が重量変化した場合は、それに対応する光電池が光束により活性化せられるから、記録ドラムを零点にもどす、光電池回路のポテンシオメーターを適当

に調節することにより、なだらかな曲線が記録せられる。

討 論

$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 磷酸水素二ナトリウム (*secondary*) の熱分解曲線はネ4図に示される。脱水は室温直上で生じ、曲線の屈曲点は、 105°C 7水加物に対応する。無水の磷酸水素二ナトリウム Na_2HPO_4 は $185\sim 325^\circ\text{C}$ でえられる。これは次に分解して、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ピロ磷酸ソーダとなり 375°C で始まる。分解温度は、定量的に既報の数値(6)に一致するが、重量のとり方、或いは加熱速度が明記されていないので、厳密な比較は困難である。

熱天秤の再現性はネ1表の数値に示される。感度は(感知しうる最小重量)は 0.05mg で $2.4\text{秒}/\text{mg}$ の "response time" である。記録せられる最大重量変化は 102mg である。

試料 100mg に対する見掛けの感度は約 0.50% で、同じ重量範囲における再現度は約 0.2mg 或いは 0.20% である。二回の試料採取による分解温度の再現性は約 1% である。

幾つかの市販品に優っている点はその安価な構造である。人件費を除いて全熱天秤は $\$400$ で出来る。その感度並びに再現性は更に高価な製品と充分に対応する。

感 謝

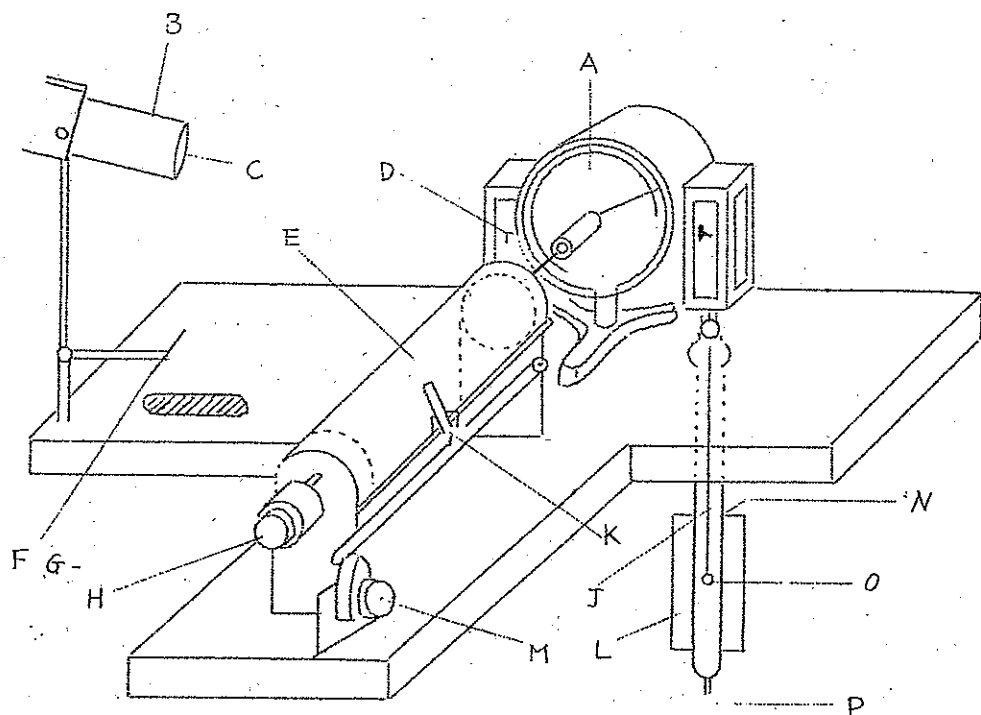
この熱天秤の組立てに御助力下さった Warner Kendall 及び David Hayes の両氏にお礼申し上げます。又 R. C. Wilhite 及び G. K. Estok の多くの御助言に対して深甚の謝意を捧げる。

(森山 訳)

引 用 文 献

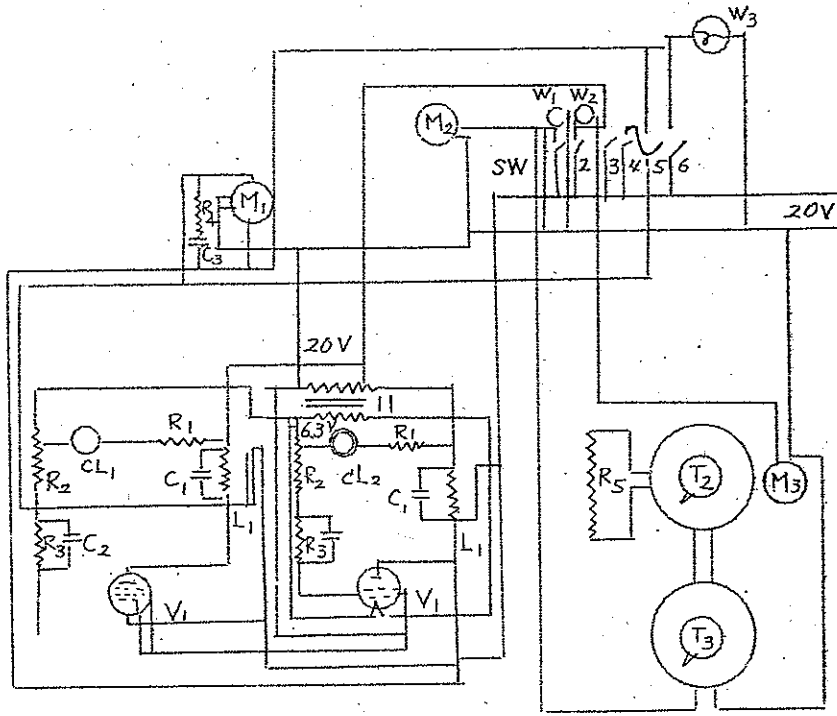
- (1) Brefort, J., Bull. soc. chim. France 1949, 524.
- (2) Buriel Martí, F., Barcia Goyanes, C., Anales real soc. españ. fis. y. quim., 47 B, 73 (1951)
- (3) Chevenard, P., Waché, X., de la Jullage, R., Bull. soc. chim France 11, 41 (1944)
- (4) Clark, G. L., Sparague, R. S., Anal. Chem. 24, 688 (1952)
- (5) Duval, C., "Inorganic Thermogravimetric Analysis"; Elsevier, Houston, Tex., 1953.
- (6) Ibid., p. 6.
- (7) Eyraud, C., Eyraud, J., Laboratoires (Paris) 12, 13 (1955).
- (8) Gordon, S., Campbell, C., Anal. Chem., 28, 124 (1956).
- (9) Gregg, S. J., Winsor, G. W., Analyst 70, 336 (1945).
- (10) Groot, C., Troutner, V. H., U. S. Atomic Energy Commission, H. W-41007 (Jan. 20. 1956).
- (11) Honda, K., Sci. Repts. Tohoku Imp. Univ. 4, 97 (1915).
- (12) Hyatt, E. P., Cutter, J. B., Wadsworth, M. E., Am. Ceram. Soc. Bull. 35, 180 (1956)
- (13) Jžekov, J. V., Trudy Krym. Filiala, Akad. Nauk. S. S. S. R. 4, 81 (1953).
- (14) Jouin, Y., Chimie & Ind. (Paris) 58, 24 (1957).
- (15) Kinjo, K., Swata, S.; J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. 72, 958 (1951).
- (16) Ibid., 74, 642 (1953).
- (17) Murthy, A. R. V., Bharadwaj, D. S., Mallya, R. M., Chem & Ind. (London) 1956, 300.
- (18) Orosco, E., Ministerio Trabalho ind. e. com., Inst. nacl. tech. (Rio de Janeiro) 1940.

- (19) Spinedi, P., *Ricerca Sci.* 23, 2009 (1953).
 (20) Wahl, K., Klemm, W., Wehrmeyer, G. W., *Z. anorg. allgem. Chem.* 285, 333 (1956).
 (21) Wendlandt, W. W., *Anal. Chem.* 27, 1277 (1955).
 (22) Zagorski, Z., *Przemysl Chem.* 31, 326 (1952)



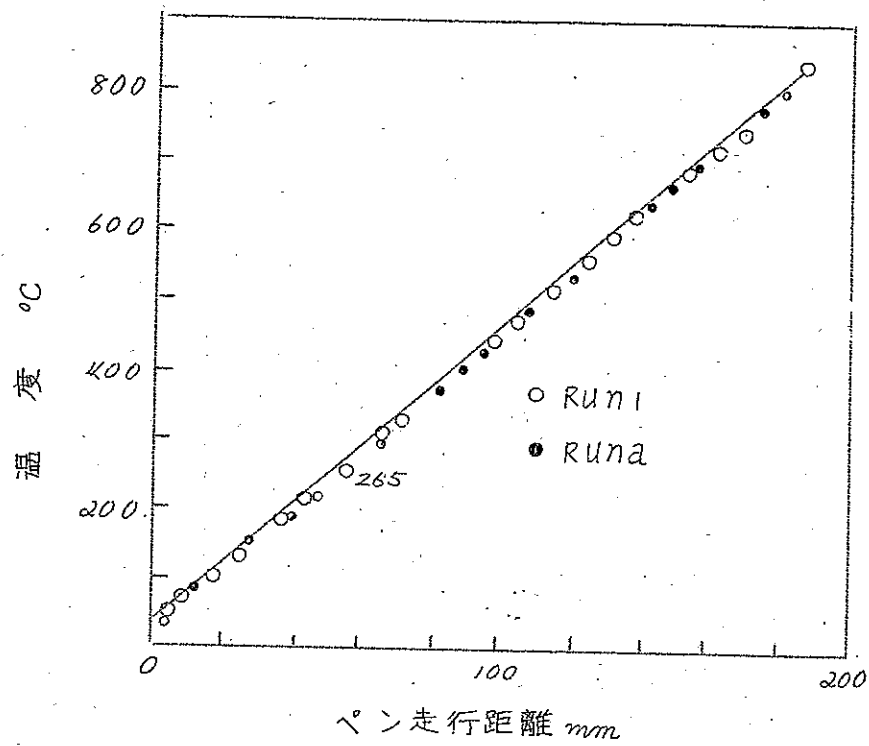
第1図 熱天秤

- A Torsion balance, 0-to 102-mg. Capacity.
 B 光源
 C スリット、焦点レンズ
 D 光束鏡
 E 記録ドラム
 F 反射鏡
 G 光電池
 H ドラム用モーター
 J 燃焼管接合部
 K ペン保持器
 L 炉
 M ペン可動モーター
 N 熱電対
 O 白金皿
 P 瓦斯放出部



第2图 电气回路

- | | |
|---|-----------------------------------|
| R ₁ 100 Kilo-ohm, 1/2 watt | M ₁ 1 r.p.m. 同期电动机 |
| R ₂ 500 Kilo-ohm potentiometer | M ₂ 1 r.p.h. " |
| R ₃ 1 megohm, 1/2 watt | M ₃ 6 r.p.d. " |
| R ₄ 750 ohms, 10 watt | SW ₁ SPST switch |
| R ₅ Furnace | SW ₂ SPST switch |
| C ₁ 8 mfd. condenser, 400 volt | SW ₃ SPST switch |
| C ₂ 500 mmfd. condenser | SW ₄ SPST switch |
| C ₃ 1-mfd. condenser, 400 volt | SW ₅ SPDT switch |
| Cl ₁ Miniature photocell (Cadmium sulfide) | SW ₆ SPST switch |
| V ₁ 2 D 21 tube | W ₁ Lamp (Pilot) |
| T ₁ Filament 变压器 6.3-V 3A | W ₂ " " " |
| T ₂ Powerstadt 0-135 V | W ₃ Lamp (光電池光源 50W) |
| T ₃ " " " | L ₁ 10 Kilo-ohm relay. |

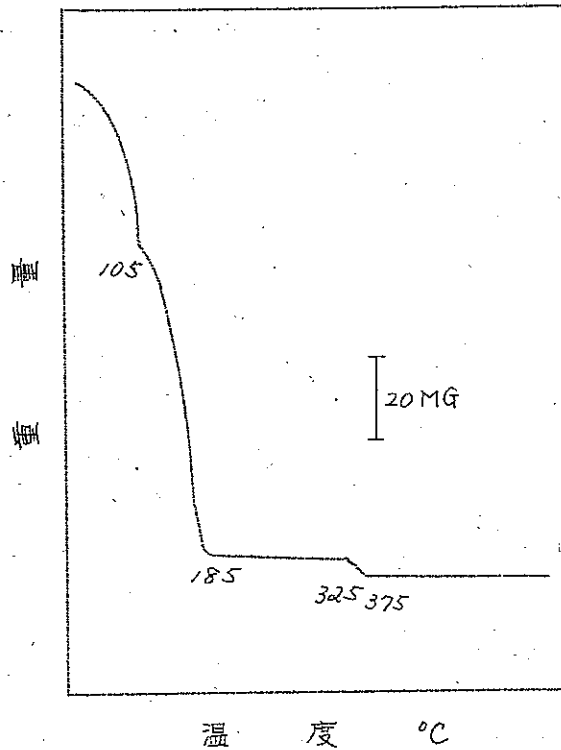


第3図 温度上昇曲線

第1表 磷酸水素二ナトリウムの熱分解

推定せられる $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ をもととして
 化合物としての%

| | 理論量 | 実験結果 | 差 |
|-----------------------------------|-------|------|------|
| Na_2HPO_4 | 39.64 | 39.5 | -0.1 |
| | | 39.5 | -0.1 |
| $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ | 37.13 | 37.3 | +0.2 |
| | | 37.2 | +0.1 |



第4図 磷酸水素ナトリウム(含 $12H_2O$)の分解

有機溶液より金属の電解析出について

II. 水素化物浴よりAlの電解析出に関する研究

JEAN H. CONNOR AND ABNER BRENNER
National Bureau of Standards,
Washington, D. C.

要 旨

Al 水素化物鍍金浴の安定性及び寿命について改良し、電鍍作業に適当な厚い析出を可能にする添加剤を見出した。他の金属に Al の粘着力を研究した。Al 鍍金を連続操作する型式の1つを述べた。

滑らかで延展性を持ち、密着性のある Al を析出させる方法が Couch, Brenner¹⁾ により報告されている。この金属は室温でエーテル性の水素化物浴より析出し、市販の Al 鍍金用として見込があることを示した。この浴は一次成分として水素化物を用いたことが、他の非水浴と異って

おり、普通のエチルエーテルを溶媒として用いた。鍍金液は2~3 Moleの $AlCl_3$ と0.5~1.0 MoleのLi-水素化物のエーテル性溶液から出来ている。Li-Al水素化物はLi-水素化物の代りに使用できるが、Na、Ca-水素化物は溶解が不十分である。

析出物の外観は、鍍金の条件や、水素化物の存在量によって左右される。水素化物の濃度の低い(0.25~0.4 Mole)時は、析出物は歪み、砕けやすく、色は黒い。水素化物の濃度がこれより低いときは、析出物は柱じない。水素化物は $AlCl_3$ と同様に浴中で空気的水分によって分解する。それ故鍍金は密閉容器の中で行った。Li-水素化物を2~3倍添加することによって、浴を再生させることができるが、これは実際には効果がなかった。

本報では、浴の組成や操作について改良した点を述べる。

浴の安定性について

予備実験

15ℓ容量の浴で、かなり大規模の電鍍を試みたところ、この浴はLi-水素化物を添加し再生しようとする努力にも拘らず、数週間を無駄に費したにすぎなかったので、改善の必要が明になった。しかるに6カ月間も密封された浴のSampleが今なお満足に鍍金されたことは驚くべきことであつた。それ故、浴の安定性や、操作寿命についての研究を行った。

最初は微量の水分でさえも浴の寿命に害を与えると考えられたが、しかし $AlCl_3$ 3.3 Mole 溶液についての実験で、1ℓ中に3.7gの水の存在が許容される事を発見し、しかも良い析出物が得られることが分つた。水は湿ったエーテルの型として加えた。

他の水素化物の添加、あるいは真空蒸溜等によって溶液の安定性を改善するために、いくつかの試みをしたが、成功しなかった。これらについては、ここでは討議しないが、実験の概要を第1表に示した。

Alの析出は、種々の他の非水溶液の電解でも得られるが(第2表)しかしAlの析出の状態や、溶液の安定性については、他のどの浴も水素化物浴のように満足なものはない。

浴の大気の影響を、 O_2 、 CO_2 や水分による分解の程度を測定して研究した。300 mlの浴に乾燥空気(炭酸ガスを除去)、純 CO_2 、及び水

TABLE I. Summary of experiments to improve
Stability of the $AlCl_3$ Lithium hydride bath

| Experiment | Purpose | Result |
|---|---|---|
| 1. Vacuum distillation of deteriorated bath | Remove impurities. Recover Plating Solution | Much residue containing Al left in distilling flask. Distillate consisting of $AlCl_3$ in ether yielded good deposits on electrolysis when hydride was added. |
| 2. Addition of Grignard reagents | | Too reactive with the bath. No improvement in deposit. |
| 3. Addition of dry liquid NH_3 | Precipitate impurities. | Insoluble precipitate formed. No deposit obtained. |
| 4. Addition of BCl_3 | Improve conductivity. | precipitate formed with $LiAlH_4$. No deposit obtained. |

を飽和した空気をそれぞれ流入して検討した。溶液の分解の割合は、水素化物の濃度の変化を観察して追究した。これらの浴は、3つの対照について比較した。：連続的に電解した浴と、電解しないで放置しておいた2つの浴を用い、後者の2つのうち1つは分析のため毎日大気に曝し、他は週に1回大気にあてた。この実験で、溶液に O_2 , CO_2 , 水分を多く含む空気を流入すると、有害な影響のあることを示した。またその浴は少時間で分解した。電解しないで放置しておいた浴の場合は溶液については1日数分大気に当てたものは2週間持続し、それに対して週に1回大気に当てたものは4週間も持続した。連続的に電解した浴は4日間持続した。そこで電解分解と自然分解の両者であることが明瞭となった。その各々の場合の影響は更に詳細な条件の下で研究した。

自然分解は密封した鍍金液の試料の発生した Gas の量を測定して観察した。溶液の 20ml 程度を Glass Tube 中に封じ発生する Gas を Buret 中の Hg 上で測定する (図1)

図2は Li-水素化物を含んでいる2種の溶液 (10g/l 濃度のものと 5g/l のもの) の分解の割合の関係を示す。水素化物濃度の高い溶液は、

TABLE II. Variations on bath composition

| Solution | Result |
|---|---|
| 1. $AlCl_3$ + butyllithium in ether | Fair deposit of Al. but Licode- posits at high concentra- tions of butyllithium |
| 2. $AlCl_3$ + lithium borohy- dride in ether | Yielded only black deposit on electrolysis |
| 3. Al alkyls: | |
| (a) Ethylaluminum bro- mide | Deposits Al on long electro- lysis |
| (b) Ethylaluminum bro- mide + ethylsodium | Deposit and Conductivity improved with addition of ethylsodium |
| 4. $AlCl_3$ or $AlBr_3$ in tolu- ene or benzene. Hg_2Cl_2 as Catalyst | Deposited only Hg |
| 5. Aluminum borohydride in ether | Deposit of Al obtained. Im- proved with addition of $AlCl_3$ and/or LiH |
| 6. Ethers : | $AlCl_3$ not sufficiently soluble or ether reacted with the bath |
| (containing $AlCl_3$ + hy- dride or added to work- ing bath) | |
| (a) Benzyl ethyl ether | |
| (b) Bis (2-ethylhexyl) ether | |
| (c) Benzyl ether | |
| (d) Ethylene glycol di- benzyl ether | |
| (e) Methyl benzyl ether | |
| (f) p-Diethoxybenzene | |
| (g) n-Methylmorpholine | |
| (h) Morpholine | |
| (i) Ethylene glycol di- methyl ether | |
| (j) Diethylene glycol di- methyl ether | |
| (k) Triethylene glycol di- methyl ether | |
| (l) Tetraethylene glycol dimethyl ether | |

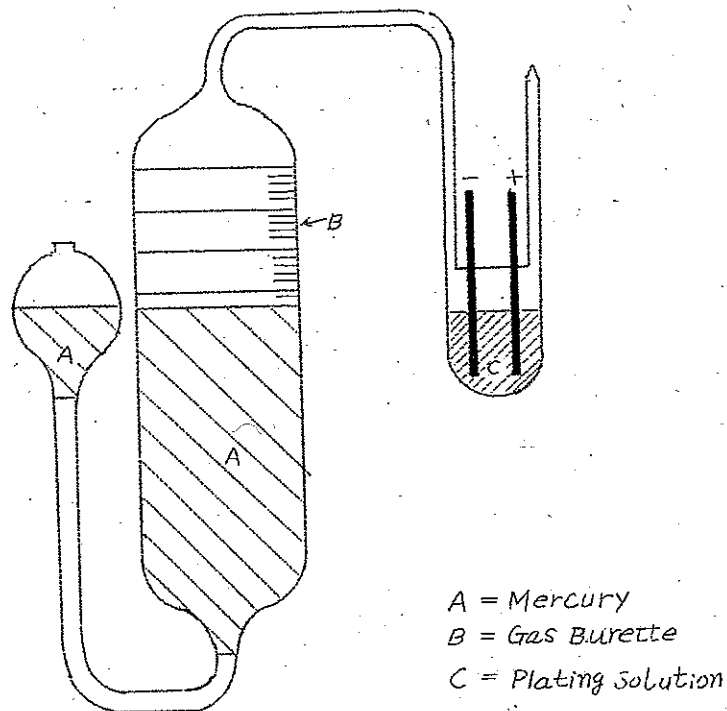


FIG. I. Apparatus for measuring volume of H_2 evolved by Plating solution on standing or by electrolysis

低濃度の溶液よりも多くの Gas を発生するが、自然分解の速度は浴の寿命を短くする第 1 の原因であるには、それ程早いものではないようである。この実験においてより速やかな分解速度の原因となるものは、

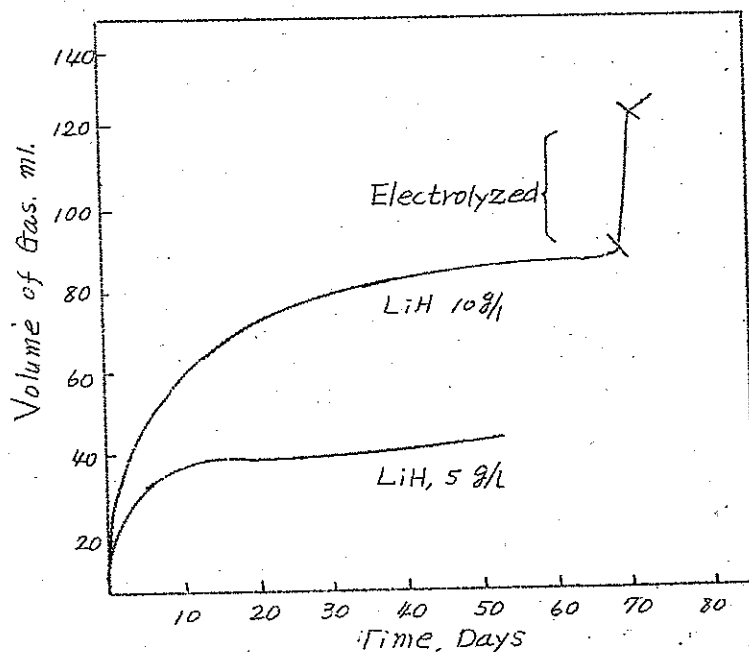


FIG. 2. Rate of H_2 evolution from 20 ml samples as measured by apparatus in Fig. 1

溶液を封入する際に一緒に混入する空気が、溶液と反応することにあると考えられる。

電解の影響について

図1の電極で溶液を電解した時発生する Gas 容量は 急激な増加によって分る如く、電解による分解速度は、より一層速やかである。15日電解を継続中に発生した Gas の容量は前述(図2)の40日間放置しておいた溶液よりの発生 Gas 容量よりも大きい。電解中に発生した Gas は水素であることを、質量分析により検出した。

電解の影響をさらに研究するために溶液を図3の U-Tube 中で電解し、各電極において発生した Gas の容量を測定した。陽極より発生した Gas 容量は、陰極のその 2/2 倍で、陽極における分解がより大きいことを示している。この観察は陽極の周りに隔膜を使用することによって、発生 Gas 量を少容量にし、浴の悪化を抑制し得ることを暗示した。

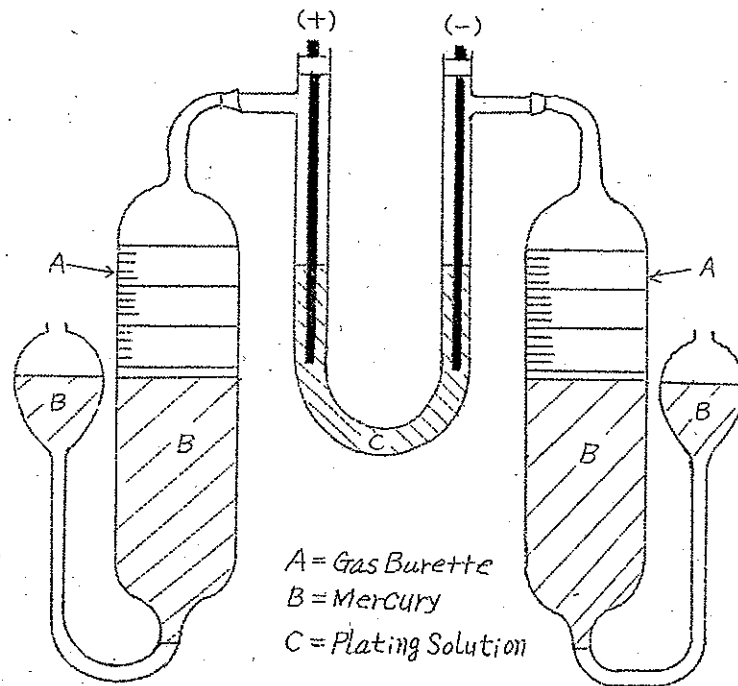


FIG. 3. Apparatus for measuring Volume of gas evolved at each electrode.

: Neoplene, Buthyl, Silicone および Natural rubber, Self-Valcaminizing rubber, polyethylene, Glas cloth のような物質は、析出に高い電圧を要したことより明白な如く、隔膜として多孔性が不十分であること

を見出した。Alandum thimbles は電気透過を止めるので、陽極の仕切りとしては満足なものではない。陽極を殆んど Cover しない時は、陽極電解液は、電解中に陰極室へ徐々に通過し、従って浴の電圧は上昇した。陽極電解液の容量の増加は、溶液面を上昇せしめ、陽極部分中に逆に Overflon する原因となる。普通の Cellulose pulp を用いて作られた Thimbles は、溶液に侵されず、また多孔性も十分に満足すべきものであった。それは使用する前に十分に乾燥しておかねばならない。500ml 浴の実験で約 1 週間連続電解後、陽極電解液の水素化物は殆んど無くなった。それに対して陰極電解液は水素化物の約 10% 程度の損失に過ぎなかった。隔膜を用いず同じような条件で操作した浴は、電解 1 週間後水素化物の損失は 30% 程度であった。そこで浴の電流効率を保持せんがために、水素化物の少量を陽極室に加えた。陽極液が粘性を増し、粘調になってきたとき(約 3 週間の連続電解)は、Siphone で外に出し、新しい鍍金液と入れ換えた。この方法は浴の寿命をかなり長くした。

浴の寿命に影響する主要な要因について

浴の寿命はここでは鍍金液から析出させ得る良質の Al の量を測定することによって求めた。F/l (soln) で表示できる。寿命試験中は最適の効率で操作し、浴を保存することに努力した。新しく調製した溶液は、100% の効率で操作されたが陽極の隔膜の使用は陰極の効率を 93~94% に減少した。効率 100% の場合の標準析出の割合は $2A/dm^2$ の電流密度で 1mil (0.025mm)/hr である。

浴の寿命に関する広汎な実験において、大気による悪影響は、密封した鍍金容器を使用し、容器を開いた時不活性気流が流入するようにして除去した。自然分解は浴の寿命の影響因子として重要ではないと考えられる。重要な要因は、(a) 浴の組成と (b) 操作条件である。

浴組成 — 浴の寿命は浴組成に影響される。要因は水素化物の形、溶媒の型および $AlCl_3$ の濃度である。Li-Al-水素化物の添加は Li-水素化物よりもよく、浴の寿命を倍加する。エチルエーテルは浴の寿命に関して数種の他の溶媒よりも優れていることが立証され、さらに混合エーテルの場合でも満足な析出を生じた。(第 3 表)

浴の寿命は溶液中の $AlCl_3$ の濃度に大体比例した。例えば 3 Mole

の浴の寿命は 1 Mole 浴の約 3 倍であった。第 3 表の 1, 2, 3 の各浴は $AlCl_3$ の濃度と浴寿命との間の関係を示している。実験は良き Al の析出量が、溶液中に $AlCl_3$ として存在する Al の量に等しいことを示している。この量は 1 l 浴に対して Al の約 80g で 3 Mole $AlCl_3$ 浴に 9 Faraday の通電を行ったときと同様である。浴中に大約 9 F の通電を行ったときは水素化物濃度が Normal であっても析出物は粗悪となる。そこで浴寿命を長びかせるために、この点においてさらに $AlCl_3$ を添加することができることを見出した。陽極では最初の Al の濃度が溶液中に保存されているから、浴の最初の $AlCl_3$ 含量が浴寿命に及ぼす影響は本質的なものではない。それは陰極で析出し得ない新しい Ionic species を形成するために、陽極において Al が溶解することによって明らかである。さらに浴の構造の変化の証拠として、陽極において溶液が粘稠となり、エーテルに完全に溶解しないという事実がある。

操作条件 — 浴の寿命は実際の操作条件の各要因の 1 つずつを変えて小規模の浴を連続的に電解し、 F/l の数値で決定した。第 3 表は電解の寿命試験の結果を示したものである。寿命試験の終りの基準は析出物の外観によって定めた。もしそれらが黒くなったり、歪んだりあるいは放置しておいて水分を吸収したり、腐蝕するなら、その浴はもはや使用できないと考えた。析出量の低下は徐々に起るので試験の終末点は明確でなく、個人誤差を伴った。従って短い寿命試験の再現性は 50% 位であった。1 Mole の $AlCl_3$ 浴は電導性が低く高い電流密度では操作することができないので、これらの浴は電流密度 $0.5A/dm^2$ で行った。1 Mole と 2 Mole の浴もまた少時日の操作で水素化物をさらに添加したとき 2 つの混合しない相を形成するために好ましくない傾向を示した。これらの理由のために次後の寿命試験および一般の鍍金用には 3 Mole を送った。溶液が高い濃度の時はさらに粘稠となり、水素化物の溶解度は減少する。第 3 表の実験 3 と 4 を比較すると、かなり大きな電極を用いて、高電流で行う場合には浴の寿命は長くなる。これはおそらく自然分解の起る時間が短くなるからであると思われる。Li-Al-水素化物は Li-水素化物の溶解に失敗した後といえども操業中の浴中に溶解した。実験 4 の浴に Li-Al-水素化物を加えることによって浴の寿命を 22 日または $7.7 F/l$ (soln) に延すことができた。

寿命試験の次の組は (第 3 表) 浴の寿命に關する陽極隔膜の影響を示

†.

TABLE III. Life tests on hydride Al plating baths

| No. | Conc. of $AlCl_3$ | C. D. amp/dm ² | Total bath life | | Remarks |
|--------------------------|---------------------------|------------------------------|-----------------|------------|--|
| | M | | Days | Faradays/l | |
| Baths with no diaphragms | | | | | |
| 1 | 1 | 0.5 | 6 | 0.7 | LiH used |
| 2 | 2 | 0.5 | 11 | 1.1 | LiH used |
| 3 | 3 | 0.5 | 18 | 2.3 | LiH used † |
| 4 | 3 | 0.5 | 10 | 4.1 | Amperage three times that of No. 3, by using larger electrodes |
| 4A | — | — | 22 | 7.7 | LiAlH ₄ added to Bath No. 4 |
| Baths with diaphragms | | | | | |
| 5 | 3 | 0.7-1.0 | 67 | 12.2 | LiAlH ₄ to rejuvenate. Alundum diaphragm. Electroosmosis occurred. |
| 6 | 3 | 1-2 | 59 | 17.0 | LiAlH ₄ throughout. Addition of solid AlCl ₃ . Alundum diaphragm. Electroosmosis occurred. |
| 7 | 3 | 2-3 | 60 | 30.0 | Paper diaphragm. LiAlH ₄ and AlCl ₃ additions. |
| Mixed-solvent baths* | | | | | |
| | Solvent _f | % by Vol | | | |
| 8 | Phenyl ether [‡] | 50 | 18 | 3.1 | Cathode effic: 60-70% |
| 9 | Anisole | 50 | 10 | 2.2 | |
| 10 | Toluene | 25 | 1 | 0.2 | |

* Diaphragm and LiAlH₄ used.

f Ethyl ether was used for remainder.

‡ This is the life of the plating solution described in previous publication (1).

実験7は前述の改善の極点を示し、浴の寿命をかなり長く延長せしめた。この浴は30 F/l, 60日持続した。ここで日数はあまり重要でない。例えば浴5は浴7よりも1週間も長く持続したが、12 F/l通じたに過ぎなかった。実験7にてLi-Al-水素化物が浴の寿命の持続する間中使用された。そして $AlCl_3$ は陽極電解液を新鮮な鍍金液と取り換えるときに加えられるか、または溶液に固体の $AlCl_3$ を加えることによって追加した。この浴よりの析出物の全重量は250g/l (鍍金液)で、陰極電流効率は93.5%に達した。予温された浴7はさらに引き続いて満足な析出物を与えたので浴の寿命を30 F/l以上に長くすることが可能であると考えられる。

12 l の鍍金浴は18ヵ月以上も断続的鍍金の操作に堪えた。紙の陽極隔膜を使用し、水素化物濃度を保持させるためLi-Al-水素化物を加えた。

Anisol, Phantole, または Phenyl ether をそれぞれ浴の溶媒としてのエチルエーテルと混合しよき電析の結果が報告されている。(1) 現在の研究において寿命試験はこれらの浴についても行った。第3表は混合された溶媒の浴は何れもエチルエーテルだけで造られた浴に匹敵する寿命をもたないことを示している。例えば Phenyl ether 浴(50%容量)(実験8)は良い析出を生ずるが、3.1 F/lの浴の寿命にすぎない。また電流効率も非常に低い。他の数種のエーテルは揮発性と可燃性のより低い溶液を調製する目的のためには価値があるが、エチルエーテル浴のように満足な析出は得られない。第2表に示したエーテルの大部分は、浴に加えたときあまりにも反応性が強い。

粘着力について

Al は汚れのない乾燥した地金の上に鍍金されたが、粘着力は十分でなく析出物は容易にはがれた。粘着力の検定法については後述する。あらゆる場合において粘着力の程度は析出物の厚さ約0.15 mm位のものについて機械的試験で判定した。

Al はTi, 2Sおよび24 S Al および電析Alと非常によく粘着した。これらの金属は清掃し輝いた面を得るために浴中で陽極で Etching し、次にそのまま陰極として用いる。このようにして鍍金したAlはすぐれた粘着力をもった。Alを鍍金中の電流の中断は、時には非粘着層

を形成する原因となるので、その時には注意して測定せねばならない。従って電流を中断したときは再び鍍金を続ける前に金属を浴中で陽極処理した。

もし他の金属が浴の陽極で *Etching* されるときは浴は分解しまさなく金属は有機物の重いスス (*Smut*) で覆われてしまう。

銅、真鍮、鋼、銀、クロム、亜鉛等に対しては粘着がよくできた。(鍍金方法の付記参照) *Schickner* (2) は鋼を清掃後、鍍金する前にオレイン酸のような脂肪酸のエステル性溶液に試料を浸しよい粘着ができたと報告している。数多の有機酸(必ずしも脂肪酸でなくてよい)は上述せる金属の粘着に利用できることが見出されている。*Salicylic*, *Benzoic*, *Pyrogallol*, *Phenylacetic* および *Heptafluoro butylic* は満足な結果を与えた。*Salicylic acid* はもっとも満足な結果を与えた。酸-エステル性溶液から試料を浴に移す場合にエステルを蒸発し、鍍金液と反応する *Acid-crystal* の *Conting* が残る。その結果浴中で起る発着作用のために、金属表面がさらに清掃されるのか否かは分らない。鋼については *Salicylic Acid* を用いた結果は最良のものであるとはいえない。鋼を *Quilon* (2-propanol 中の *Cr* の *Complex*) で処理したときは非常によい粘着を付けた。

Mg の鍍金については満足なものはなかった。*Mg* は電流なしで溶液より *Al* と置換する。電解により生じた析出物はうすくて水泥の生じたものであった。

添加剤について

析出物の結晶性を減少させ、厚い析出を与える添加剤は *Al* の電鍍には必要である。添加剤なしで析出物が 0.3 mm 以上になったものは瘤状のものとなる。

種々の官能基をもつ既述の多くの化合物のもつ平滑化の能力は通常の浴 50 ml にこれらを加え直径 0.5 cm の棒に生ずる析出物の厚さを比較することによって評価した。化合物の過半数は浴と激しく反応し、浴の寿命をかなり短くしたり、また析出物に関して有益な効果はなかった。もっとも見込のある化合物の大部分は *Amine*, *S* 化合物、*B* 化合物であった。もし少規模の浴で添加剤が満足な結果を与えたならば大きな浴を調整し、浴の寿命についての影響を測定したり、析出物の厚さ、外観を

より精密に試験した。Methyl borate は殆んど大部分の電鍍に用いられた。その浴液の濃度 $5 \sim 10 \text{ ml/l}$ でもつとも厚い滑らかな析出物を生じた。析出物は $1.5 \sim 2 \text{ mm}$ の厚さのものが得られた。Methyl borate を浴に加えた時に生成したコロイド状の大量の沈澱は鍍金には妨害しなかった。

応 用

Model strip plater は技術さえあれば Al 浴が実用に適するものであることを示す目的のために作られた。鍍金容器は3つの陽極をもち、Strip metal は中央の陽極の周囲を縦に通じている。容器の先端は Strip metal の出入のための2つのゴム製の縁のついた Slit がついている。このためエーテルの蒸発による損失、あるいは金属に付着して出ていく損失もなくなる。鍍金の順序は酸腐蝕 → 水洗 → 空気乾燥 → 鍍金 → 水洗 → 乾燥である。

析出アルミニウムの性質

微少構造、延性、硬度についての詳細は既に (1) に報告した。鍍金された析出物は白く、網状で延びやすく、延性に富んでいる。かなり厚い析出物 (約 0.25 mm) および電流密度 2 A/dm^2 よりも高いときに鍍金された析出物はより結晶性の外観を有している。Al の析出物の純度について定量的な試験は行わなかったが、分光分析の結果は Mn, Cr, Ag, Sn が Trace ($0.001 \sim 0.01\%$), Ti, Si, Mg, Cu が $0.01 \sim 0.1\%$ で、これらは陽極物質 2S Al および市販の AlCl_3 中の不純物と思われる。Li は存在しない。Methyl borate を含んでいる浴よりの析出物中に B の Trace ($0.01 \sim 0.1\%$) が発見された。しかし析出物の純度は 2S Al よりもよいようである。その理由は、 2S Al よりも長く沸騰した濃硝酸中で堪え得るからである。

電解析出した Al は陽極処理され、染色され得ることと思われる。また市販の Al に応用できる他の処理も、この電析 Al に採用しうることであろう。

結 論

電解に際して陽極に生じる分解は浴の廃損の主要なる原因である極微量の水および CO_2 の存在は、浴の分解が非常に徐々であるので許容される。次に示す事項は Al 鍍金浴を 2.3 F/l から 30 F/l に寿命を延すことができる。(a) Li-水素化物の利用よりも、むしろ Li-Al-水素化物を利用する。(b) 陽極隔膜として *Coarse paper* の使用。(c) 浴の電圧が増加し始めたとき、陽極液を新しい液にとりかえて $AlCl_3$ を添加し、また浴を再生させるために Li-Al-水素化物を加え失敗した時浴に固体の $AlCl_3$ を加えること。必要に応じて再生された浴より析出する Al の最大量は陽極の腐蝕によって Al の濃度が 3 Mole に保たれている時でさえ、その量は $AlCl_3$ 中に存在する Al の当量に等しい。この量は約 250 g/l (浴) である。陰極電流効率は約 90%、陽極電流効率は殆ど 100% であった。

Methyl borate の添加は、鍍金液の 5~10 ml/l で、厚い析出物を鍍金させるのに推せんする。銅、真鍮、銀、クロム、鋼およびチタンの粘着させる方法についても述べた。

原稿受理 Oct. 2, 1955.

本報は *Boston Meeting* (Oct. 3~7, 1954) の前に配布するために刊行せられた。この報文に関する討論は、*June 1957, Journal* 発行の *Distnssin Section* に発表される予定。

文 献

1. D. E. Caugh and A. Bremner, *This Journal*, 99, 234 (1952)
2. W. C. Schickner, *Steel*, 133, 125 (1953).
3. J. M. Sherfey, *Ind. Eng. Chem.*, 46, 435 (1954).
4. M. D. Banus, *Chem. Eng. News*, 32, 2424 (1954).

附 記

浴の調整および操作

鍍金液 (3 Mole $AlCl_3$, 0.4 Mole $Li-Al$ -水素化物) はエーテルの 5 Mole $AlCl_3$ 溶液と、エーテル中に $Li-Al$ -水素化物を含む溶液のそれぞれの貯蔵液を直接に鍍金容器中で合して調整した。この両液は大気から遮断しておくことと全く安定である。良好な析出物が得られる水素化物 ($LiAlH_4$) の濃度範囲は、約 0.13 ~ 0.4 Mole であつた。必要に応じて水素化物はもっと多く添加したので、最高濃度範囲は厳密なものではない。水素化物溶液はエーテルでうすめた $AlCl_3$ 溶液に徐々に加えた。水素化物の添加速度を早くするために $AlCl_3$ 溶液を冷却したが、その必要はない。ときとして、水素化物溶液を加えたときに層の分離が生じたが、これは溶液と徐々に反応し消失した。貯蔵液および浴を調整するとき大気との接触をさけるために液体は *pipet* でのるか *Siphone* を用いた。

浴は僅かの時間でも大気に曝すことをさけるために不活性気流中に保つた。例えば、陽極液等の取り換え等は不活性気流中で行う。

エーテル中に $AlCl_3$ の大量を溶かすには、次のような方法で行つた：
：エーテル (Al -chloride-etherate をむしろ好む) を $AlCl_3$ を湿らせるのに十分な量を加える。しかる後残りのエーテルを速に加える。混合物は時々攪拌し 2 ~ 3 日放置する。もし溶液を余りにもはげしく攪拌すると、発熱のため発泡作用を起し、非常に早く *overflow* する。 $AlCl_3$ は吸湿性であるので、不活性気流室に移す。この研究室で用いられた不活性室はすでに (3) においてのべた。

鍍金液の蒸気圧は純エーテルよりもかなり低い。従つて溶液の *Flammability* は予期したより小さかつた。電気の結線は *Spark* をさけるため浴よりはなした。また不活性気体とエーテルの圧力の調整用として *Hg Trop* を使用した。

鍍金液は流水中に流し処分した。この操作は発煙のため *Hood* の中で行つた。*Burret* の配置は溶液を流水溝の中に落ちこませるようにすると都合がよい。この方法は水と作用して自然発火を起す水素化物や水素化物のエーテル溶液には応用できない。特に注意することは、 $Li-Al$ -水素化物を取り扱うときである。⁽⁴⁾ このものは水を加える前に *Dioxane* と反応させて分解させた。

電流密度 $2A/dm^2$ における析出の割合は $0.025mm/hr$ であつた。

粘着力を生ぜしめる方法について

Al および Ti への粘着 — (A) 前処理: 2SAL — 10:8:82
(vol) HNO_3-HF-H_2O 中に浸漬; 24SAL — 10:8:82
(vol) HNO_3-HF-H_2O 浸漬、水洗、1:1 (vol) HNO_3 中に浸漬。

; Ti — 1:20:8 HNO_3 (conc) - HF (48%) - H_2O 中に浸漬。

(B) 水洗、乾燥、電流密度 $10\sim13A/dm^2$ で2分間浴で Anodic etching.

(C) Sample を陰極になるように電流を切替える。

(D) 電流密度 $5A/dm^2$ で1分間 Strike、後 $2A/dm^2$ で電解を行う。

Ti の Anodic etching は二浴槽で行うことにより、etching の時間を減少せしめ得る。

また、同時に鍍金浴の分解の度を少なくすることができる。

銅および真鍮への粘着力 — (A) 磨いて $HCl-HNO_3-H_2SO_4$,
1:38:78:10 (vol) に浸漬;

(B) 2% H_2O_2 を含む、5% H_2SO_4 中に浸漬;

(C) 水洗、乾燥;

(D) Salicylic acid (10% wt) のエーテル溶液中に10分間浸漬;

(E) 速かに浴の中に入れ鍍金する。

Cr への粘着 — (A) 6N の暖い HCl 中に灰色になるまで浸漬、水洗;

(B) Cobalt strike, 電流密度、 $5A/dm^2$ で大体2分間; (C)(D)(E); 銅の場合と同じ。

銀への粘着 — (A) 2~3分 hot NaOH 溶液 (12g NaOH + 12g $Na_2CO_3/500c.c.$) に浸漬、水洗;

(B) 約20秒間 dil HCl に浸漬; (C)(D)(E); 銅の場合と同様 (註、より慎重な cleaning の方法が必要と思われる。)

の粘着 —— (A) H_2SO_4 (約74% Vol) 中で *Anodic*
eq. 電流密度 $20A/dm^2$ 2分間;

水洗、乾燥;

(C) 10~15分 *Quilon* (エチルエーテルで50%にうすめる);

(D) 速かに浴中で鍍金 *Strike* は必要でない。

高温における表面張力 III

Al_2O_3 を含む液状ニッケルの表面張力と界面
エネルギーに対するクロム、インジウム、スズ、チタンの影響

By C. R. Kurkjian and W. D. Kingery
J. Phys. Chem. 60 961-3 (1956)

Sessile drop 法は $Ni(l)-Al_2O_3(s)$ 系に対して、ニッケル中にインジウムスズ、クロム、チタンの存在する稀薄溶液の表面張力、界面エネルギーを研究するのに用いられている。純粋の液体ニッケルの表面張力は $1725 \text{ dyne cm}^{-1}$ である。インジウムとスズは液-気界面に集り、表面張力を下げる。クロム、チタンは固-液界面に集り、界面エネルギーを下げる。固-気界面における吸着は金属-酸素結合形成の自由エネルギーに密接に関係している。

結 言

濡れを決定するとか、結合現象の研究とか、また多相系の平衡微細構造を決定するのに、表面エネルギー、界面エネルギーが重要なことはよく知られているが⁽¹⁾⁽²⁾、高温における定量的測定は少い。少量の酸素、硫黄が液状鉄に対して著しく界面活性であることは以前に報告している⁽³⁾。この報告では、低い表面張力をもち、大きい原子であり、表面活性であると思われるインジウム、スズそれからクロム、チタンを液状ニッケル中に入れた溶液の表面、界面エネルギーが報告されている。

液状ニッケルの表面張力について以前報告した結果は種々な雰囲気のもとで、また種々の支接物に接触している状態で、 $1505-1760 \text{ dyne}$

cm^{-1} である。⁽⁴⁾ 高い値は純粋のニッケルに対する値に非常に近いものであり、低い値は種々の微量の汚染物項によっているものである。ニッケル中に他の成分のある溶液に対するデータは文献にのっていない。

実 験

詳細について以前報告した *Sessile drop* 法が液体の表面張力 Al_2O_3 と接触している液体の接触角を同時に決定するのに用いられた。^{(4), (5)} 与えられた成分に対する測定値の最大の実験偏差は 1~3% である。界面エネルギーは液-固、固-気、気-液界面エネルギーと接触角の間の次に示す関係から計算した。 θ は 1475°C で Al_2O_3 の固体表面エネルギーに対して 930 erg cm^{-2} の値をとった。^{(1), (5)}

$$\gamma_{LS} = \gamma_{SV} - \gamma_{LV} \cos \theta$$

液状ニッケルの存在によって、この値の誤差あるいは変化は、報告されている界面エネルギーの絶対値を変化させるであろうが、もし少量の溶質の添加が固体表面エネルギーに影響しないなら、界面吸着の計算、曲線の傾斜に影響しないであろう。

真空中で溶融した高純度のニッケル (*Vacuum Metals Corporation*) が基礎物質として全ての混合物を作るのに用いた。ニッケルは次のような不純物をもっている。

C: 0.004% O: 0.0043% N: 0.000042% S: 0.0023%

Cu: 0.002% Fe: 0.025% Mg: 0.01% Si: 0.009%

混合物は高純度のスズ、インジウム、クロム、チタンの水素化物を種々加えたニッケルを真空中で溶融してつくった。これらの鑄塊から試料を一定の前進接触角へ保つように半球の底でつくった。 *Sessile drop* は煅焼された酸化アルミニウムから作られた Al_2O_3 板の上で溶融する。この酸化アルミニウムは *J. T. Baker* 製で真空中で 1830° で半融して磨いたものである。

インジウムニッケル、スズニッケルの混合物は、精製されたヘリウム雰囲気中で作った。クロムニッケル、チタンニッケルの混合物は純粋の乾燥水素中で熱せられ、真空中 (0.005μ) で溶融する。以前報告した雰囲気中⁽⁴⁾での偏差(ここで報告されているよりも低い表面張力を与えている。)は少量の不純物によるものであることを示しているから、液体表面張力は水素ヘリウム、真空中では差異は見られない。

金属表面張力に対する微量物の影響に立つては⁽³⁾、添加物質のみなら

ず酸素に対しても分析が行われている。実験の表面張力測定値、接触角 (1) 式から計算された界面エネルギー等を *table 1* に示す。

TABLE. I
SURFACE TENSION AND CONTACT ANGLE MEASUREMENTS AT
1475°

| Wt. % added Constituent | Wt. % Oxygen | Surface tension dyne cm ⁻¹ | Contact angle degree | Inter face energy erg cm ⁻² | |
|-------------------------------|-----------------|--|----------------------------|--|------|
| 0.05 | In | 0.0048 | 1510 | 136.7 | 2030 |
| 0.53 | In | .0044 | 1329 | 140.9 | 1960 |
| 0.90 | In | .0060 | 1277 | 141.8 | 1935 |
| 3.32 | In | .0037 | 1251 | 143.1 | 1930 |
| 0.007 | Sn | .005 | 1627 | 141.1 | 2196 |
| 0.047 | Sn | .005 | 1540 | 145.8 | 2202 |
| 0.56 | Sn | .003 | 1494 | 145.4 | 2160 |
| 1.86 | Sn | .002 | 1422 | 148.8 | 2136 |
| 0.027 | Cr | .006 | 1725 | 136.1 | 2171 |
| 0.14 | Cr | .007 | 1725 | 135.2 | 2156 |
| 0.89 | Cr | .0006 | 1725 | 135.2 | 2155 |
| 3.16 | Cr | .003 | 1725 | 118.2 | 1746 |
| 8.72 | Cr | .0075 | 1725 | 108.8 | 1485 |
| 0.004 | Ti | .002 | 1725 | 137.8 | 2205 |
| 0.015 | Ti | .001 | 1725 | 125.1 | 1920 |
| 0.025 | Ti | .001 | 1725 | 123.6 | 1885 |
| 0.051 | Ti | .001 | 1725 | 121.3 | 1450 |
| 0.87 | Ti | <.0001 | 1725 | 90.0 | 930 |

論 義

A. 液体表面張力

二成分系において、理想混合物の表面張力と成分の関係は次式により導かれる。

$$\gamma = \gamma_1 + \frac{RT}{e_1} \ln \frac{X_1^S}{X_1^b} = \gamma_2 + \frac{RT}{e_2} \ln \frac{X_2^S}{X_2^b} \quad (2)$$

ここに γ_1, γ_2 は純成分の表面張力、 e_1, e_2 は分子表面積、 X_1^S, X_2^b は表

面、バルクのマール分率である。⁽⁶⁾⁽⁷⁾⁽⁸⁾ もし溶液が理想的でなければ、二成分の相互影響を考慮して(2)式に付加項をつけねばならない。溶質の表面吸着は表面張力の低下と同様 Raoult 法則より正の偏差になる。⁽⁶⁾⁽⁷⁾⁽⁸⁾

Table 1 に示すごとく、クロムとチタンを少量添加してもニッケルの表面張力になんら顕著な影響をおよぼさない。このことは種々の実験的相互関係⁽²⁾⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾ ではチタン、クロムの表面張力がニッケルの表面張力と同じであることより予期される。

ニッケルの表面張力は少量のインジウム、スズを添加すると著しく低下する。これらの影響は(2)式より計算される。測定された密度(8.0%)と表面張力(1725 dyne/cm)が液状ニッケルに対してこれらの計算に用いた。ここでは表面積を(molar volume)^{2/3}に等しいとした。スズの密度は1475°Cで(6.18 g/cc)である。⁽¹¹⁾ すると 100×10^{-6} cm²/atom の表面積になる。インジウムに対する molar Volume 対温度の直線外挿法では表面積が1475°Cで 10×10^{-16} cm²/atom になる。低温からの表面張力の粗な外挿法では1475°Cでスズの表面張力が 400 dyne/cm, インジウムの表面張力が 150 dyne/cm になる。

Fig 1 に表面張力の測定値とともに実線で計算結果を示す。スズは理想溶液より負の方向の偏差を有する。⁽¹³⁾ したがって計算された表面活量より小さい表面活量が期待される。理想溶液よりのニッケル-インジウム溶液の偏差は知られていない。スズに対する偏差が理想状態からの偏差により計算すると、正の方向にはずることにより0.5%以上添加すると予期している大きさの表面張力を示す。より低濃度では理想溶液によって計算するより著しく低い表面張力を示す。そうして高濃度より反対方向に偏するから理想溶液からの偏差によって計算できない。われわれは低濃度に対するこれらの結果を十分説明できない。これは多分1部あるいは完全に0.005%存在する酸素のためであろう。大体これと同じだけの酸素がニッケル-クロム、ニッケル-チタン溶液中に存在する。しかしここではより低い活量をもつであろう。

純ニッケルの表面張力は1475°Cでこれらの結果から1725 dyne/cm と見せせる。この値は以前報告した純液状鉄に対する1570°Cでの1720 dyne/cm に近い⁽⁴⁾。

B. Al₂O₃ との界面エネルギー

実験した成分の界面エネルギーを添加物の重量パーセントの対数に対し

て図示したものを Fig 2 に示す。実験した成分域では、スズ、インジウムの添加は界面エネルギーにほとんど影響しない。これに対してチタン、クロムは著しく界面エネルギーにほとんど影響しない。これに対してチタン、クロムは著しく界面エネルギーを低下せしめる。過剰表面濃度は Gibbs の等温式から導かれる。また吸着したチタンの単分子層 ($12 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^2$)

$$\Gamma = - \frac{d\gamma}{RT d \ln a} \quad \text{----- (3)}$$

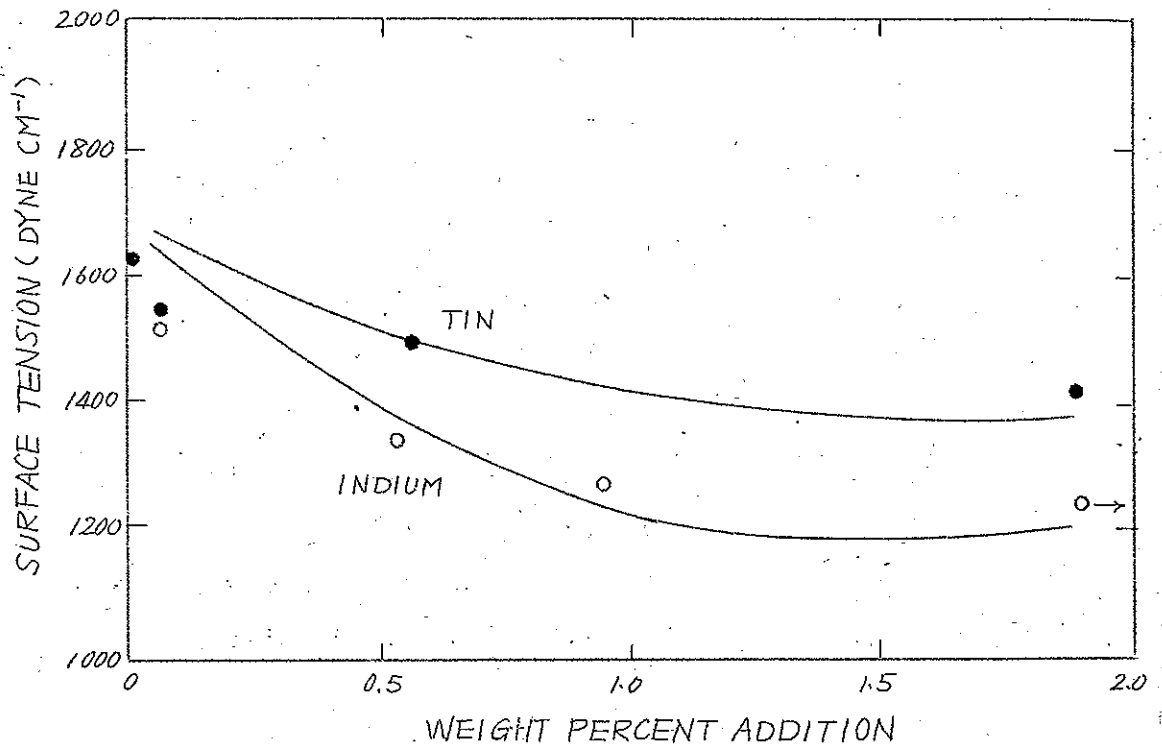


Fig 1- Effect of tin and indium on the surface tension of liquid nickel at 1475°

は約 0.01 重量パーセントの濃度であることを示している。吸着されたクロムの単分子層 ($13 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^2$) は約 1.0 重量パーセント・クロムで形成される。Al₂O₃では酸素原子の最ちよう密充填平面で ($15.3 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^2$) であり⁽¹⁴⁾、使われる表面は不規則に方向性があり、小さい微粒になっているので、これは表面の各々の酸素イオンに対して大体一つの過剰の金属原子に相当している。

Fig 2 の実線は Langmuir の吸着式に従って書かれている。⁽⁷⁾⁽⁸⁾ すなわち

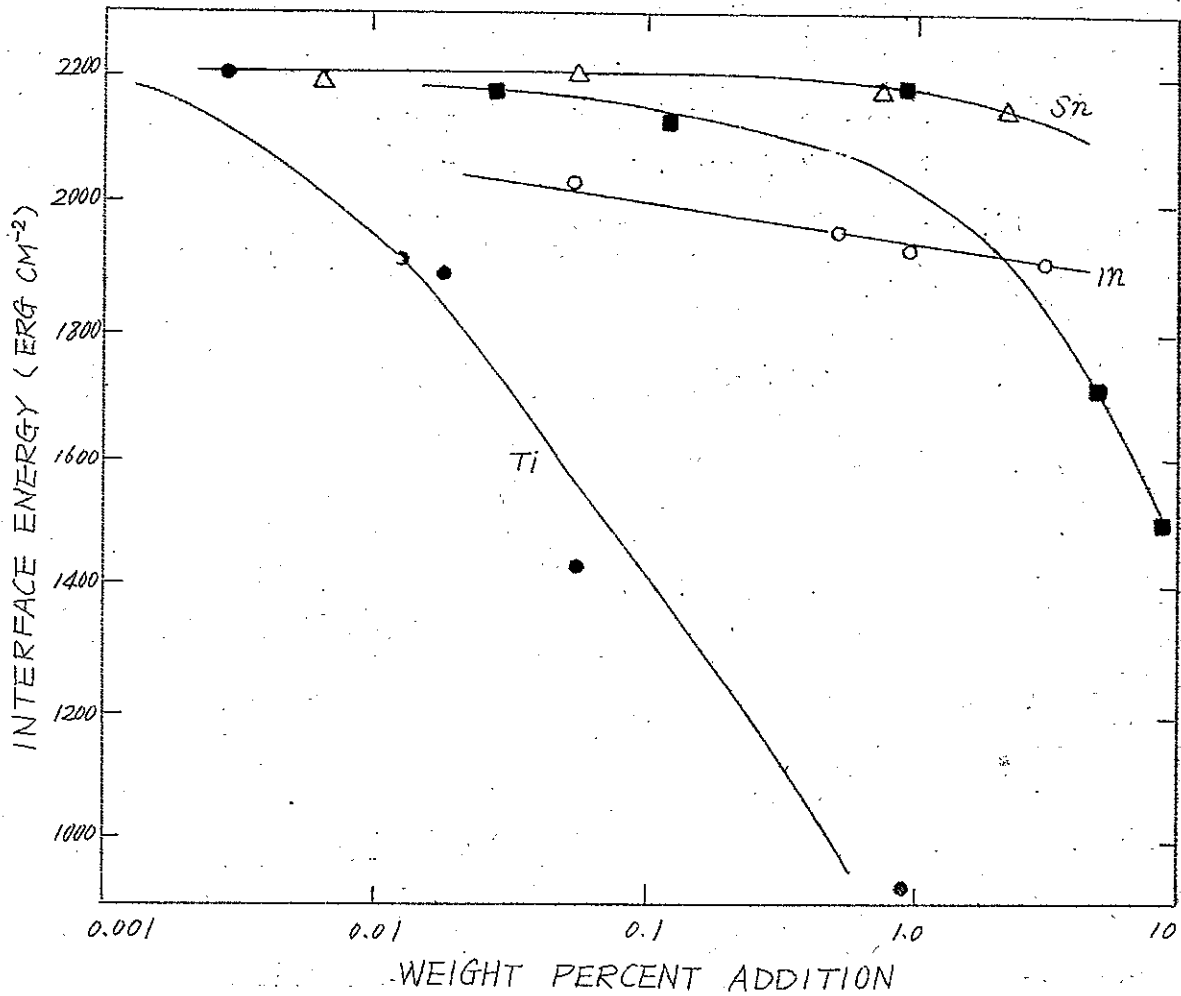


Fig. 2. Effect of Sn, Ti, In and Cr on the Ni(l)-Al₂O₃(s) interfacial energy at 1475°

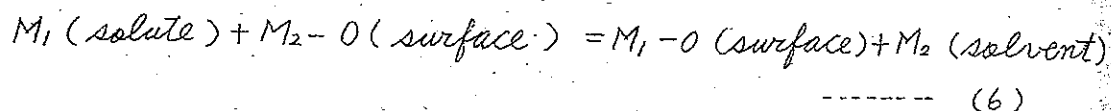
$$\Gamma = \sigma \frac{c}{c + c_0} \quad \text{----- (4)}$$

$$\gamma = \gamma_0 - \sigma k T l u \left(1 + \frac{c}{c_0} \right) \quad \text{----- (5)}$$

ここで σ , σ_0 は実験的に決定される定数である。これらの曲線は実験結果によく一致する。活量に関する知識なしで偏差に関する臆測は意味がない。

これらの結果と酸化物系上の金属の界面エネルギーの他の測定値⁽³⁾ (4)(5) は酸化物表面が大きい酸素の負のイオンによって支配され、酸化物表面と内部の金属との間に引力がないことを示す。界面において凝縮する傾向があるものはただ電氣的陽性の強い物質（例えばクロム、チタンのようなもの）である。界面層でのこの置換は化学的吸着過程であり、

次のように表示できる。



この過程に対する自由エネルギーの変化は酸化物生成の標準自由エネルギーに直接関係している。溶媒 ($Ni, Fe^{(5)}$) より安定な酸化物 ($Cr, Ti, Si^{(5)}$) を生成する物質は酸化物に吸着される。一方より安定でない酸化物 (In, Sn) を生成する溶質は界面吸着を示さない。本質的に完全な表面被覆を与える濃度 (1, 0.1, and 0.01 for Cr, Si and Ti) は酸化物の stability ($\Delta F_{TiO}^\circ = -117 \text{ Kcal/mol}$, $\Delta F_{\frac{1}{2} SiO_2}^\circ = -110$; $\Delta F_{\frac{1}{2} Cr_2O_3}^\circ = -96$) の増加とともに減少する。

文 献

- (1) C. S. Smith, *Trans. A. I. M. E., Tech Paper No. 2387* (1948)
- (2) A. Bondi, *Chem. Revs.*, 52 417 (1953)
- (3) F. A. Halden and W. D. Kingery, *J. Phys. Chem.*, 59 557 (1955).
- (4) W. D. Kingery and M. Humenik *J. Phys. Chem.*, 57 359 (1953).
- (5) W. D. Kingery, *J. Am. Cer. Soc.*, 37 42 (1954)
- (6) R. Defay and I. Prigogine, *Trans. Faraday. Soc.*, 46 199 (1950).
- (7) J. H. Hildebrand and R. L. Scott, "Solubility of Non-Electrolytes, Reinhold Publ. Corp., New York, N. Y., 1950.
- (8) E. A. Guggenheim, "Mixtures," Oxford Univ. Press Cambridge, 1952.
- (9) C. J. Leadbeater, "Selected Gov't. Res. Rept., Powder Metallurgy, Ministry of Supply, 1951
- (10) K. Huang and R. Wyllie, *Proc. Phys. Soc.*, A62 180 (1949).
- (11) A. L. Day and R. B. Sosman and J. C. Hestetter, *Am. J. Sci.*, 37 1 (1914).
- (12) R. N. Lyon, Ed., "Liquid Metals Handbook," Atomic Energy

Commission and Bureau of ships 1952

- (13) C. Wagner. "Thermodynamics of Alloys." Addison-Wesley press, Cambridge, Mass. 1952.
- (14) W. L. Bragg. "Atomic Structure of Minerals," Cornell Univ. Press, Ithaca, N. Y., 1937. P. 93.

研究報告討論会の要旨

- 最近の磁器製耐酸製品と耐蝕モルタル 日本碍子 伴野嘉彦 137
- ベリリウムの溶融塩電解 日本碍子 阿部光伸 147
- ニッケルのスラグ 住友金属 藤森正路 切貫久司 151
- 原子炉用金属ナトリウムの製造に関する研究.....
..... 昭和電工 桜井 秀 153
- 国内産含ウラン、トリウム鉱石の送鋳精錬.....
..... 大阪金属 宇梶六夫 156
- トリウムの製錬 新日本金属 柳田彦次 西村新一 187

最近の磁器製耐酸製品と耐蝕モルタル

日本 俣子 伴 野 嘉 彦

1. 緒 言

化学工業をはじめ各種工業の発達とともに、その使用構造材料に対する要求も複雑・高度となり、これに応じて、無機・有機・金属などの各分野に於ける新材料の発達もめざましいものがある。

化学工業に使用される陶磁器は比較的古くより安価で使用されている材料であるが、極めて機械的性質が劣るためとかく敬遠され勝ちであったが、良好な耐蝕性を有しているので、最近はその製造技術の進歩により、その機械的強度その他の物理的性質も著しく向上した。更に、特に優秀な性質を持つジルコン磁器、チタン磁器、ベリリア磁器等の特殊磁器が製造されるようになったので、耐酸機器においても従来の陶磁器にと、これら特殊磁器ならびに各種新材料との陶磁器を主体とした組合せにより、合理的・経済的な機器装置の製作が可能となりつつある。本文はこれら磁器製耐酸機器の概略を述べ、御使用の際の参考に供する。

2. 化学工業用耐酸陶磁器

1) 耐酸陶磁器の特性

一般に化学工業用材料として使用される陶磁器には、炆器、普通磁器及び特殊磁器があるが、炆器は機械的強度も低く、また耐蝕性もあまり良好でない。

普通磁器（長石質）は陶石、矽石、長石等を原料として、 1350°C 以上に焼成して製造し、珪酸アルミニウムを主成分としたもので、現在化学工業用磁器として最も広く使用されている。その特長は表に示すごとく、弗酸、濃アルカリを除くすべての酸に対し、耐蝕性の極めて優秀なことである。また硬度も大でかつ耐磨耗性も極めて良好である。したがってスラリー用ポンプ・メカニカルシール褶動環材質・繊維工業用ローラー・あるいはコック・バルブ弁座等に使用して良好な結果を得てい

表1 耐酸陶磁器の耐蝕性

(酸液での侵蝕減量 $mg/cm^2 \cdot hr$ で表わす)

| 試験液 | 濃度(%) | 温度(°C) | 普通磁器 (長石質) | 耐熱磁器 (コージライト系) | 炆器 |
|-----|-------|--------|---------------|-------------------|-------|
| 塩酸 | 30 | 90 | 0.0086 | 0.100 | 0.140 |
| | 20 | 110 | 0.0064 | 0.103 | — |
| 硝酸 | 70 | 114 | 0.0040 | 0.074 | 0.118 |
| | 40 | 90 | 0.0044 | 0.079 | 0.080 |
| 硫酸 | 96 | 90 | 0.0100 | 0.120 | 0.710 |
| | 60 | 110 | 0.0130 | 0.115 | 0.629 |

表2 化学工業用磁器の物理的性質

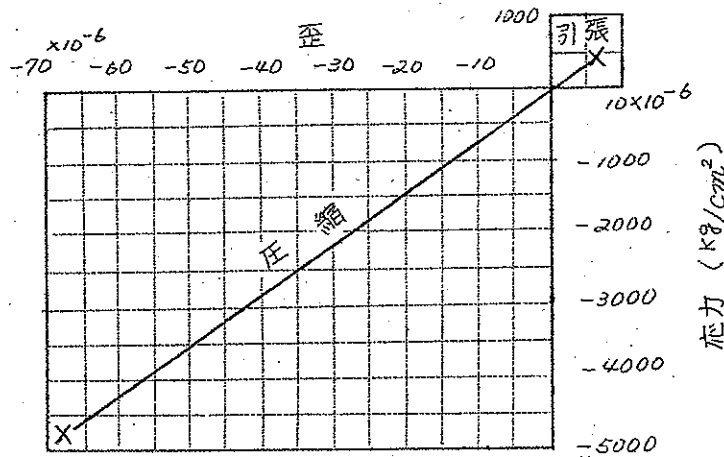
| | | 普通磁器 (長石質) | 耐熱磁器 (コージライト系) | 炆器 |
|--------|----------------------------|--------------------------|--------------------------|------------------------|
| 見掛比重 | | 2.3 | 2.2 | 2.1~2.3 |
| 吸水率 | % | 0 | 0 | 0.5~5 |
| 引張強度 | kg/mm^2 | 4.1~5.3 | 3.7~4.2 | 0.8~1.2 |
| 圧縮強度 | kg/mm^2 | 38~50 | 30~35 | 24~30 |
| 曲げ強度 | | | | |
| 無釉品 | kg/mm^2 | 7.5~10.3 | 6.3~10.3 | 2.5~4.0 |
| 施釉品 | kg/mm^2 | 8.5~12.2 | 8.5~10.5 | — |
| 弾性率 | kg/mm^2 | 6500~6900 | 6400~6800 | — |
| 硬度 | シヨアー | 97 | 87 | 45~75 |
| | モース | 7 | 7 | |
| 熱膨脹係数 | $1/°C$ | $3.8~5.4 \times 10^{-6}$ | $1.8~3.0 \times 10^{-6}$ | $4.5~6 \times 10^{-6}$ |
| 熱伝導率 | $Kcal/m \cdot hr \cdot °C$ | 0.9~1.3 | 0.9~1.3 | 0.8~0.9 |
| 比熱 | | 0.20~0.21 | 0.21~0.22 | 0.18~0.19 |
| 熱衝撃抵抗* | | | | |
| 無釉品 | °C | 135~185 | 190~230 | — |
| 施釉品 | °C | 160~190 | 230~270 | — |

* $20mm$ 径 $50mm$ 長さの試体を炉中に15分間保持後、水中に急冷した場合の破壊温度差

る。

一般に磁器は壊れやすいとの考えから過少評価せられる恐れがあるが、他の有機合成材料、炭素製品に比較してなんら遜色ない。その特性を充分認識して使用し、使用上の取扱上の過誤例えば片締・極部的過熱あるいは点検不足による過大な負荷のかかる恐れがなければ極めて強く長年月の使用に耐えるものである。

即ちその物理的特性は、才2表に示す様で、また引張及び圧縮の場合の応力歪線図は才1図に示すごとく破壊応力に達する迄直線的に変化し、



第1図 磁器応力歪線図

且引張応力に比し圧縮応力は普通4~10倍である。したがって磁器を使用する場合には、磁器に引張力の作用する構造は避け、なるべく圧縮力をうける構造とすることが必要である。

つぎに普通磁器は熱衝蕩(温度の急激な変化)

に対して比較的弱い。これは一般に熱伝導率が小さく、外部の温度変化により、磁器内部の温度が不均等になり、熱膨脹による過大な応力を発生し易いためである。たとえば、一樣な温度に加熱した磁器を急冷した場合には、表面は急速に冷却されて収縮せんとするが、内部は冷却収縮が遅いため、相対的に外部は引張られて伸び、内部は圧縮せられて縮むので外部に引張応力・内部に圧縮応力が発生する。また逆に冷却した磁器を急熱した場合には、外部に引張応力・内部に圧縮応力が作用する。しかるにこの様な場合には常に表面の応力が最大となり、且磁器は引張に弱く圧縮に強いため、その耐熱衝蕩性は急熱の場合より急冷の場合に小となる。また磁器の耐熱衝蕩性は、この熱膨脹係数(α)・弾性係数(E)・ポアソン比(ν)・熱伝導率(λ)・比熱(c)・密度(ρ)・引張強度(S_t)および形状によって異なるが、そのほか磁器表面とその周囲の流体との間の熱伝達係数(h)の影響をうける。即ち流体が水等の液体の場合には、一般に h が大で耐熱衝蕩性は次の関係で表わされる熱応力抵抗係数(thermal stress resistance factor) R の大きさで比較す

ることが出来る。

$$R = \frac{S_t \cdot (1 - \nu)}{E \cdot \alpha}$$

また流体が空気等の気体の場合には、一般に ν が小で耐熱衝撃性は次の関係で表わされる二次熱応力抵抗係数 (second thermal stress resistance factor) R の大きさを比較することが出来る。

$$R' = \frac{S_t \cdot (1 - \nu)}{E \cdot \alpha} \cdot \lambda = R \cdot \lambda$$

したがって、温度の急変(特に液体の場合の急冷)・局部的過熱を受ける使用方法や構造は避け、また他材料の組合せる場合には熱膨脹の差により発生する応力が過大になることを避ける必要がある。

最近急速に進歩しつつある特殊磁器は、従来の普通磁器に見られなかった良好な特性を有するものである。既に量産されているコージライト系磁器は $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ を主成分とするもので熱膨脹係数が極めて小で、耐熱衝撃性が大で耐熱性を要求される化学工業用材料のほか、電気抵抗体の支持物・バーナーのノズル・チップ等にも使用されている。また最近リチウムを含む磁気で、耐熱衝撃性の大きな膨脹係数が零または負のものも発見されている。

ジルコン磁器は $ZrSiO_4$ を主成分とするもので、機械的強度・耐摩耗性・耐熱衝撃性が良好であるので、ポンプインペラー、ボールミル玉石、サンドブラスト用ノズル等に使用されている。

高アルミナ磁器は Al_2O_3 を主成分とし、機械的強度、耐摩耗性、耐蝕性、耐熱衝撃性共に良好で、点火栓用のほか、繊維工業の糸道・ローラー用、セラミックバイト、理化学用品にも使用されているが、 $1800^\circ C$ 以上の高温で焼結する必要があるので、他の磁器のごとく大きい製品の量産は困難である。

高チタン磁器は TiO_2 を主成分とするもので、硬度が大で耐摩耗性が良好である。またこの磁器は導電性の磁器とすることも可能である。

ベリア磁器は BeO を主成分とし、熱伝導率が極めて大である上機械的強度も大であり、したがって耐熱衝撃性の大きな磁器であり、現在原子力発電・ロケット弾頭等の高温用材料への応用が研究されている。

3. 磁器製耐酸機器の種類と用途

前述の様に磁器は極めて優秀な化学工業用耐蝕材料であるから、他の各種耐蝕材料（カーバイト・ニッケル合金・ステンレス、チタン、弗素樹脂・塩化ビニール等）と各々その特長を生かした組合せにより各種の耐酸機器が製作されている。

磁器製耐酸渦巻ポンプ

口径25耗より150耗まで製作されているが、特に最近25耗50耗80耗のポンプに於ては、その回転数を従来の1800rpmより3600rpmとし、そのインペラーを機械的強度・耐熱衝撃性大なるジルコン磁器製とした高速ポンプが完成した。これ等ポンプは輸送する液の洩れを防ぐ軸封装置の構造により、摺動環を使用するメカニカルシール型と、従来普通のポンプの様にグランドパッキングを使用するグランド型とがある。メカニカルシール型軸封装置は液洩れの殆んどない優秀な装置で、将来特殊な使用条件（例えばスラリーを含む液を扱う場合）を除いてグランド型は漸次使用されなくなるであろう。

磁器製ポンプの用途は、塩素水、塩酸、硫酸、硝酸、繊維工業の漿液等各種酸液の輸送に使用されている。

また酸液の輸送には、此の外磁器ポンプとしてブランチャポンプ・ダイヤフラムポンプ・揚酸器・エヤリフト・エジクタ等も製作されている。

磁器製耐酸送風機

口径80耗より250耗まで製作され、輸送するガスの洩れを防ぐ軸封装置の構造で、グランドパッキングを使用するグランド型と、水封盤を用いて水でガス洩れを防ぐ水封型がある。これ等は塩素ガス、塩酸ガス等の腐蝕性ガスの輸送に使用される。

磁器製耐酸ナツシュ型ポンプ

塩素ガス、塩酸ガス等の圧送又は吸引に使用されるもので、シール液（媒液）を使用しこれをピストンの代りに作用させるので液封式圧縮機又は真空ポンプとも呼ばれている。媒液には普通硫酸、塩酸、水等が使用される。現在口径40耗、50耗、65耗の三種がある。

磁器製ローラーおよび糸道

磁器は耐蝕性、耐磨耗性が大であるので化学繊維の紡糸に使用すれば、面が非常に滑かで磨耗することなく、したがって糸が巻付かず、良好である。また糸とローラー・糸道との摩擦による帯電を防ぐためには前述のチタン磁器が良好である。

反応塔および充填物

一般化学工業に使用される反応塔吸収塔、乾燥塔直径 1000 耗まで一体で製作可能であり、それ以上の場合には後述の磁器レンガを耐蝕モルタルで施工して製作する。また充填物はラシヒリング・ベルサドル、等各種のものが製作されている。

磁器製バルブおよびコック

いずれも取扱い容易で耐蝕性良好でバルブは 7 kg/cm^2 、コックは 3 kg/cm^2 の水圧試験を行っている。

その他の耐酸機器

磁器製耐酸機器にはこのほかボールミル・ロール粉碎機・攪拌機・ロータリードライヤー等がある。

4. 磁器製耐酸機器設計上の注意

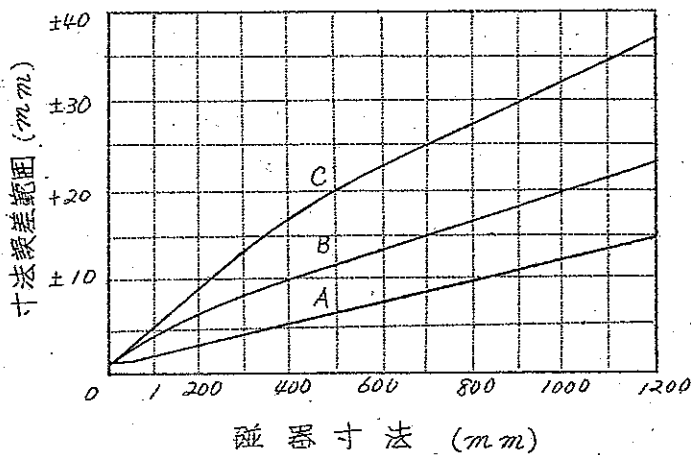
以上の磁器製品の設計にあたってはその特性を理解し且つ次の点に注意すべきである。

1) 磁器製品の形状および製作可能の大きさに注意すること。

磁器製品の肉厚はなるべく均一としその急変を避け、また角の部分はなるべく大きい丸味をつけないと製作が困難である。つぎに製作可能の大きさは、形状、仕様数量により製作法も異なる故、一般的にいえないが円筒状の製品では、およそ直径 1000 耗長さ 1300 耗・肉厚 10~30 耗位が基準で、特別の場合には直径 1300 耗、長さ 2500 耗・肉厚 5~80 耗でも製作可能である。

2) 磁器製品の寸法許容差は成る可く緩くすること。

一般に磁器は生素地乾燥で 5~7%、焼成で 10~12% の収縮を生じ、且つ焼成時に半熔融状態となる故、寸法に相当の誤差を生ずる。この誤



オ2図 磁器寸法の製作誤差

差の範囲はオ2図に示すごとく、普通の製品でB曲線形状の複雑な製品、寸法精度を要しない製品ではC曲線程度である。ただし形状が比較的簡単で寸法精度の必要なものはA曲線以下の誤差で製作が可能で、また特に精確を要する箇所は研磨仕上を行うことも可能である。

オ3表 特殊磁器の物理的特性

| | ジルコン磁器 | アルミナ磁器 | チタン磁器 | ベリア磁器 |
|----------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| 比重 | 3.0~3.8 | 3.7~3.9 | 3.5~4.0 | 2.9~3.0 |
| 引張強さ (kg/mm ²) | 7~9 | 3.5~14 | 3~8 | 10 |
| 圧縮強さ (") | 56~80 | 50~126 | 30~90 | 80 |
| 曲げ強さ (") | 13~17 | 20~32 | 9~15 | 15 |
| 弾性率 (") | 14000~20000 | 24000~30000 | 8000~13000 | 30,000 |
| モース硬度 | 8 | 9 | 8 | 9 |
| 熱膨脹係数 (1/°C) | 4~5 × 10 ⁻⁶ | 5~8 × 10 ⁻⁶ | 6~8 × 10 ⁻⁶ | 4~5 × 10 ⁻⁶ |
| 熱伝導率 (Kcal/mh.°C) | 3.9~4.3 | 15~26 | — | 100~200 |

5. 多孔質磁器

多孔質磁器はその組織中に多数の空隙・気孔を有し、その気孔を気体または液体を通過させることにより、多孔質磁器の内部または外部でこれ等通過流体の關係ある他の粉体又は流体との間に、分離、滲過、拡散、流動化等の作用を行わせる目的に使用する。これら多孔質磁器は化学的に不活性で耐酸性が良好である上、その使用目的に応じて種々の気孔率・気孔径のものが製作可能である。例えば撒気盤は一定範囲の粒径の硅砂、アラシダム粒子を媒溶剤で熔着したもので、下水処理（活性汚泥法）の場合の下水中への空気の吹込用、硫酸製造装置のミスド・ダストフィルターをはじめ化学工業用各種フィルター、セメント輸送用エヤースライダー

表4 多孔質磁器の性能

| | 散気盤用Ⅰ | 散気盤用Ⅱ | 散気盤用Ⅲ | 電解隔膜 |
|------------------------------|--------------------------|-------------|-------------|-------------------------|
| 嵩比重 | 1.5 ~ 1.7 | 1.5 ~ 1.7 | 1.5 ~ 1.7 | 1.75 ~ 1.85 |
| 見掛気孔率 % | 35 ~ 40 | 32 ~ 37 | 30 ~ 35 | 30 ~ 34 |
| 曲げ強度 kg/cm ² | 30 ~ 40 | 30 ~ 40 | 25 ~ 30 | 300 ~ 400 |
| 流体透過量 cc/cm ² min | 500 ~ 700 | 1000 ~ 1400 | 1500 ~ 2100 | 0.2 ~ 0.6 |
| (条件) | 空気圧力 50 mmHg 板厚 30 mm | " | " | 水圧力 100 mmHg 板厚 3 mm |

等に使用されている。

電解隔膜は珪石粒子と粘土を原料として焼成し多数の気孔をつくつたもので使用中両側の液の拡散が少く、また電気抵抗の少ないものがのぞましい。

6. 耐蝕モルタルとレンガ施工

一般に化学工業に使用する大型装置では、鋼板或はコンクリートを構造基材とし、これにアスファルト、ゴム、合成樹脂、鉛等をライニングし、このライニング材を腐蝕、熱、摩耗等の機械的破損より保護するために磁器製レンガで内張りする方法がとられている。これらレンガを接着するモルタルは充分な機械的強度、接着性、耐蝕性、耐熱性を有し、浸透性が全くないか少ないものが必要である。現在使用されている耐蝕モルタルには次のものがある。

無機質耐蝕モルタル

- 1) 水硬性セメント型 *Hydraulic Cement Type*
 市販の例；高炉セメント
 特長、余り耐蝕性は良好でない。
- 2) 水ガラス型 *Sodium Silicate Type Hochst acid-proof Cement*
 市販の例；NGK耐蝕モルタル・Vitrex・Duro Triplex
 特長、磁器粉末に硬化剤を加えた粉末を水ガラスと混練して使用する。強酸に対する耐蝕性大なるも水、アルカリに使用不可。
- 3) 硫黄型 *Sulphur Type*

表5 耐蝕モルタルの性能

| | 水ガラス型 (シリカ混入) | 硫黄型 (シリカ混入) | フラン型 (カーボン混入) | フェノール型 (カーボン混入) | ポリエステル型 (シリカ混入) | エポキシ型 (カーボン混入) |
|----------------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| 比重 | 1.9~2.2 | 2.0~2.2 | 1.4~1.6 | 1.4~2.0 | 1.4 | 1.4 |
| 引張強さ (kg/cm ²) | 20~40 | 40~50 | 50~100 | 50~90 | 80 | 50~90 |
| 圧縮強さ (") | 200~300 | 400~600 | 500~900 | 400~900 | 800 | 500~900 |
| 曲げ強さ (") | 25~45 | 100~150 | 200~300 | 200~300 | 200~300 | 200~300 |
| 吸水率 (%) | 5~15 | 0.3~0.5 | <0.2 | 0.2~0.7 | 0.2 | 0.3 |
| 熱膨脹係数 (1/°C) | 8~15×10 ⁻⁶ | 20~38×10 ⁻⁶ | 12~30×10 ⁻⁶ | 15~20×10 ⁻⁶ | 15~20×10 ⁻⁶ | 15~30×10 ⁻⁶ |
| 最高使用温度 (°C) | 400(800) | 90 | 190 | 180 | 100 | 100 |
| 耐蝕性 | | | | | | |
| 水・水蒸気 | × | ◎(常温) | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 塩酸 | ◎ | ◎(") | ◎ | ◎ | ◎(常温) | ◎ |
| 硝酸 | ◎ | ◎(") | × | × | ○(") | × |
| 硫酸 | ◎ | ◎(<50%) | ◎(<50%) | ◎(<50%) | ◎(<50%) | ◎(<50%) |
| 磷酸 85% | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ◎ |
| 酢酸 40% | × | (カーボン) | ◎ | ◎ | ◎(カーボン混入) | ◎ |
| クロム酸 5% | ◎ | ◎(常温) | × | △(常温) | ◎(常温) | × |
| 次亜塩素酸 10% | ◎ | ○(") | × | △(") | ◎(") | × |
| 苛性ソーダ | × | × | ◎ | × | × | ○ |
| 弱アルカリ | × | × | ◎ | × | △ | ◎ |
| ベンゾール | ◎ | × | ◎ | ◎ | △ | ○ |
| 四塩化炭素 | ◎ | × | ◎ | ◎ | △ | ○ |
| アルコール | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| アセトン | ◎ | × | ◎ | ◎ | × | ○ |

◎優 ○良 △可 ×不可

市販の例; NGK 弱酸モルタル、Vitrobond、Brimsto

特長、硫黄と磁器またはカーボン粉末の混合物に多硫化系合成ゴムを少量添加したもので、使用時加熱熔融して施工箇所に流込む。弱酸に好適。

有機無機混合型耐蝕モルタル

4) リサージグリセリン型 *Litharge glycerol type*

特長、酸化鉛（リサーチ）とグリセリンを混練して使用する。
有機質耐蝕モルタル

5) フラン樹脂型 *Furan Resin Type*

市販の例；NGクレジンモルタル *Licite*, *alkor 5E*, *Hoechst asplit FuR* フジノンF1003 ヒタフラン

特長、樹脂液とカーボン又は磁器粉末に硬化剤を加えたものを混練して使用する。樹脂型モルタル中最も広範囲の薬液に耐え、耐熱性も最大である。

6) フェノール樹脂型 *Phenol-Formaldehyde Resin Type*

市販の例；Korez・Carbo-Korez

特長、フラン型と大体似ているが使用範囲は狭い。

7) エポキシ樹脂型 *Epoxy Resin Type*

市販の例 *Epikote* アラルタイト

特長、接着強度大

8) ポリエステル樹脂型 *Polyester Resin Type*

市販の例；*Vitroplast* *Epolac G*

特長、強酸化性酸に比較的強い。

9) アスファルト型 *Bituminous Type*

市販の例；JM耐酸モルタル 三星耐酸モルタル

特長、安価 耐蝕性は他の有機モルタルよりやや劣る。

7. 結 言

以上は磁器製耐酸機器および耐蝕モルタルの概略の説明であるが、最近進歩しつつある特殊磁器及び弗素樹脂を始めとする各種合成樹脂との組合せにより、この分野は今後益々発展するものと考えられる。

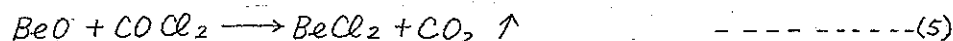
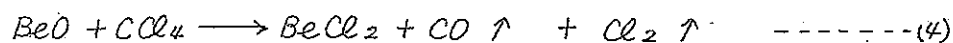
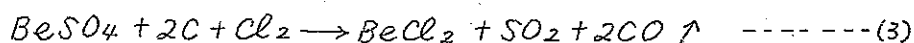
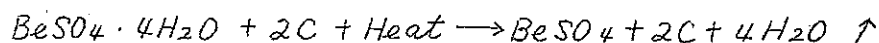
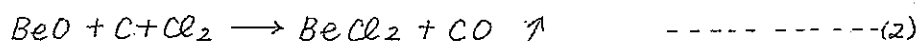
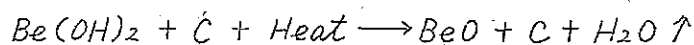
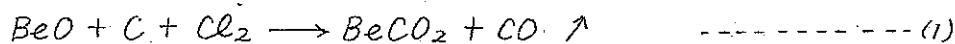
ベリリウムの熔融塩電解

日本碍子 阿部光伸

ベリリウムは非常に *activity* の高い金属であるために水溶液電解が難しく、現在迄には熔融塩による電解か、活性金属による還元が金属状としてベリリウムを得るための方法であつた。又熔融塩に於て電解するとしても $BeCl_2$ 自体電氣的に非伝導体であるためそれ自体の熔融塩電解は出来なかつた。更に $BeCl_2$ の沸点が約 $500^\circ C$ 附近であり、そのために $BeCl_2$ の損耗が多い様な方法では至濟的に引合はないので $NaCl$, $LiCl$, KCl 等を添加してこれ等の障害を除いているのが現状である。

§1. 塩化ベリリウムの製造

先ず電解原料の $BeCl_2$ を作らねばならない。これは無水のものが必要であつて普通次の様にして作る。



一般的には(1)式の反応を使うのが便利で吾々が実験的に使用したものもそれである。Fig 1 に実験用の塩化炉の概略を示す。反応は温度に依つて進行が左右されることが多い即ち一例を挙げると下記のようなのである。

| | |
|---------------------|-----------------|
| $425^\circ C$ (炉温度) | 32.25% (反応量、W%) |
| $650^\circ C$ | 36.27% (") |
| $815^\circ C$ | 86.6% (") |
| $980^\circ C$ | 99.14% (") |

石英管の内壁に附着した $BeCl_2$ は淡黄色の結晶或は綿状のもので非常

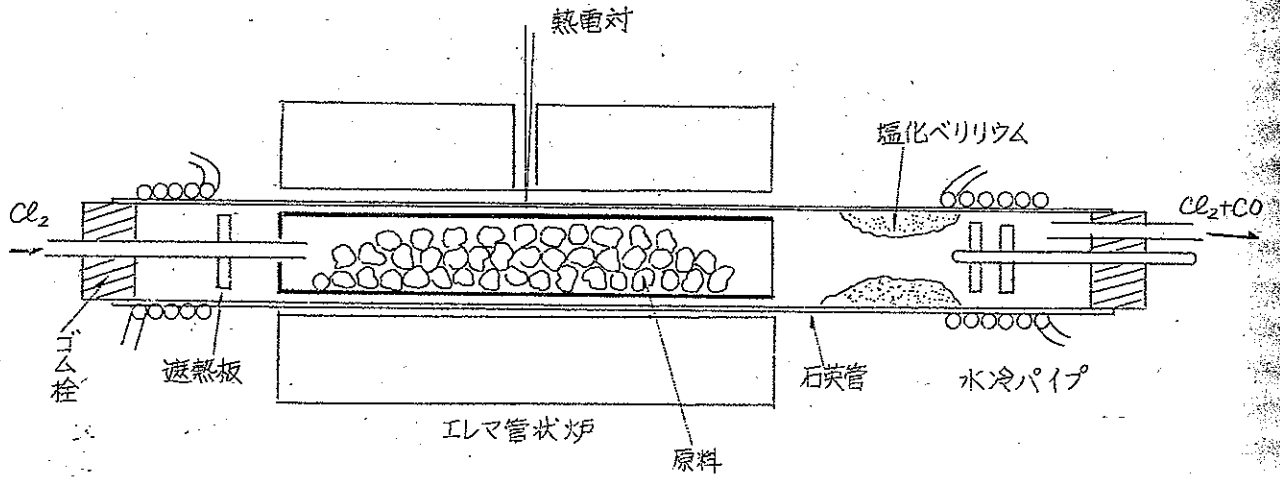


Fig 1 実験用塩化炉

に吸湿性に富み CaCl_2 の水分が逆に取られてしまう位のものを硝子容器に密栓した上パラフィン或はコンパウンドで目張りをした方がよい。又 BeCl_2 自体粘膜を刺戟する他健康上有害であるから Cl_2 の吸収も兼ねて石灰乳を通過させてから排気し又装置全体をドラフト中に收容するようにした方がよい。此のようにして得た BeCl_2 は蒸溜することによつて SiCl_4 、 Al_2Cl_6 と分離して精製することもできる。Fig 2 に SiCl_4 、 Al_2Cl_6

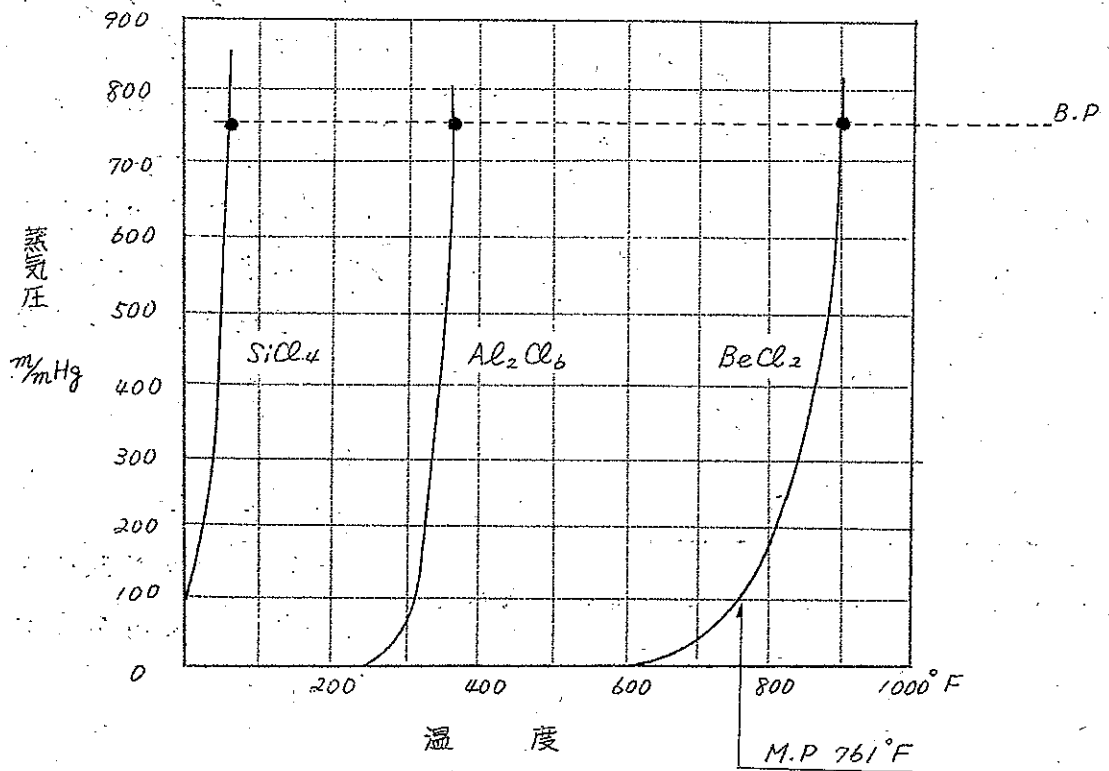
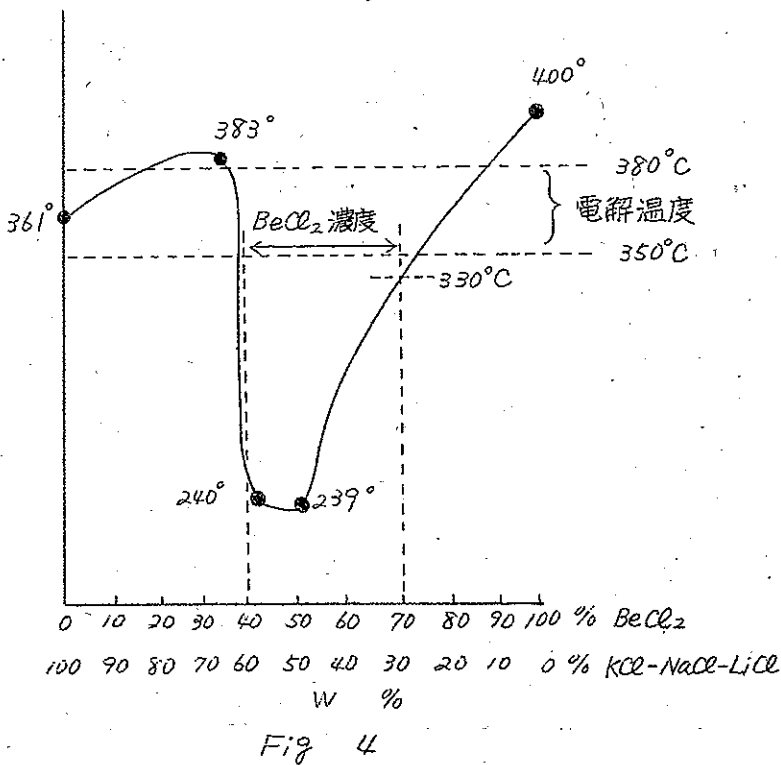
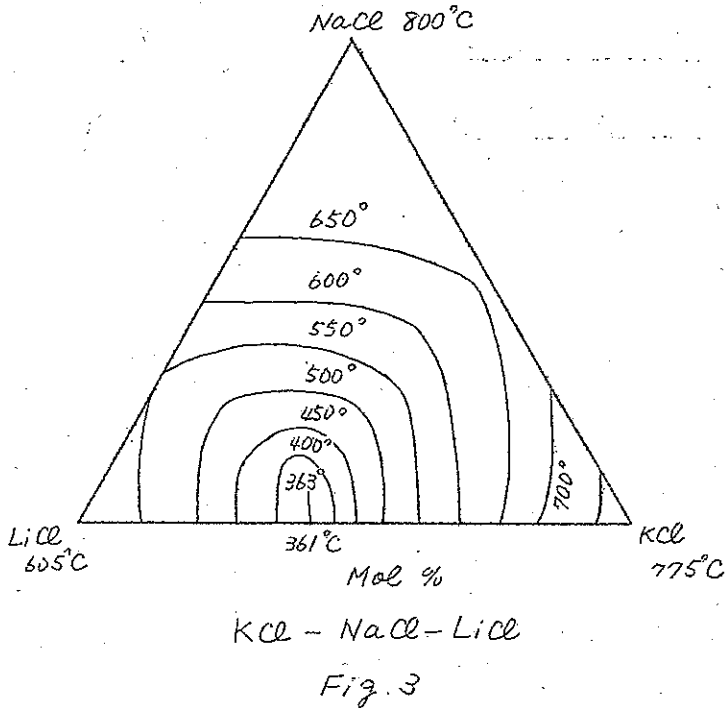


Fig 2

BeCl_2 の蒸気圧—温度の曲線を示す。

§2. 熔融塩浴組成

以上の様にして得られた BeCl_2 はそれ自体非電導性であるので、これに NaCl , KCl , LiCl 等を混ぜて電解浴を作る。Fig 3 は $\text{KCl}-\text{NaCl}-$



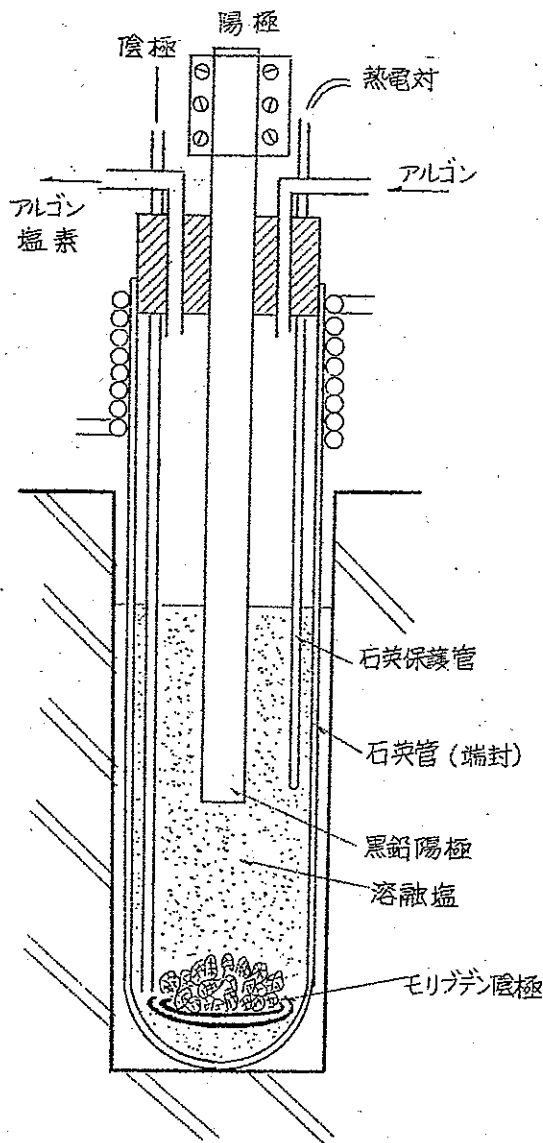
LiCl 三元系浴組成の M.P 曲線で融点の最も低いところで 361°C である。この Eutectic に BeCl_2 を加えていくと、Fig 4 のように更に融点が降下して同量程度 (BeCl_2 50%, Eutectic 50%) の時に 240°C 附近になる。この濃度を常に持続すれば理想的であるが、仲々困難で吾々は BeCl_2 70% ~ 40% のところで行うようにして好結果を得ている。

またこのへんの濃度で 350°C ~ 380°C の温度で電解する時浴の状態は非常にサラサラとした低粘度のもので取扱いが楽である。

§3. 電解

われわれが実験に使用した電解槽は頗る簡単なもので、Fig 5. に示すようなものである。

この中に BeCl_2 , KCl , NaCl , LiCl を混合したもの (前述 BeCl_2 70 ~ 40% Eutectic 30 ~ 60%) を入れ、 350°C ~ 380°C に加熱して溶融する。



実験用電解槽

Fig. 5

完全に融解したところで Mo 陰極およびグラファイト陽極と共に $Ar-Cr$ 熱電対をゴムキャップと共に装着する。 $BeCl_2$ の分解電圧は $2.1 \sim 2.3V$ 位と稱されているが浴抵抗その他回路抵抗を考慮に入れ $4 \sim 5V$ 位で電流密度を 250 ma/cm^2 位に稜んで電解する。 Be の析出量は $1AH$ 当り 0.165 gr である (理論量)。

電解は $5 \sim 10$ 時間位継続して行すが、電解に先だち $3 \sim 4V$ で予備電解を行い浴中の不純分を先づ取除いた方が純度の高いものが得られる。析出 (陰極・ Mo 線) した Be は陰極の上に鱗片状になって附着する。これは非常に剝離し易いので硝子棒或は竹べらで容易にかき落せるようなものである。析出金属の表面には塩が附着して温度が降下するにしたがい、白色の被膜を生ずるが水中にて洗えば溶解し除去される。これをさらにア

ルコールで洗滌して手早く乾燥する。得られた *Beryllium flake* 中に BeO その他の異物が混入する場合は 2 臭化エチレンで比重分離すると簡単に分離除去される。収率は連続的に電解を行っていないため多少低目で $50 \sim 60\%$ 位である。

ニッケルのスラグ

住友鋳山東京研究所 藤森正路

1. 研究対象として、Ni を取上げた理由は次の如し。

1-1 原鉱である *Garnierite* (以下ガ鉱と称す) は、次のような成分を持つ。

| | |
|-----------|-----------|
| SiO_2 | 37 ~ 50 % |
| MgO | 18 ~ 23 % |
| Fe | 11 ~ 13 % |
| Al_2O_3 | 2 ~ 3 % |
| Ni | 3 % |

付着水及び化合物 13 ~ 14 %

即ち、 SiO_2 、 MgO の品位高く且変動が大きいことが特徴である。炉操業を安定にするためには、*Blending* を行えば良いが、製錬所の立地条件上 *Blending* の設備を有しない。

従って、絶えず溶剤の調合計算を行って一定の *Slag* を作り、炉況を一定に保持する必要がある。

1-2 高 MgO の *Slag* であり、高炉、銅熔鉱炉 *Slag* と成分的に異なる。

2. *Slag* の備えるべき工業的條件

2-1 融点が高い

2-2 粘性が高い

2-3 成分が多少変動しても、操業上支障がない範囲で選ぶ。

2-4 熱損失、Ni-損失の点から *slag fall* が少い。

3. *Slag* の条件設定

3-1 融点降下

原鉱は、硅酸鉱のため、硫黄源を必要とする。融点の低下、及び瀬戸内海沿岸化纖工場副産物として安価である、との2点から、芒

硝を熔剤に添加した。例えば、3%添加すると *Slag* の融点は 100°C 降下する。融点降下に寄与しているものとして、*Coke* 中の *Ash* から来る Al_2O_3 が鉍中の Fe がある。

3-2 粘性

が鉍に珪石、石灰石、芒硝(3%)を添加して熔解試験を行って、*Slag* を作り、その粘度を測定した。 CaO が多い程粘性は低い。

3-3 原鉍の変動に対する対策

3-4 *Slag fall* を少なくする

熔錬における *Slag* としては、固相線と液相線が最も近接し、固相線と液相線が重った極小融点部ができるだけ広い範囲を有するものが、多少の成文的な変化に対しても、安定した *Slag* を生じ、最適なものといえる。この目的に合致するものを $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{MgO}$ の三元状態図上に求めると、*Diopside* ($\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$) を小丘として、その周りがある。

Diopside より CaO 及び SiO_2 に富む *Slag* が、 MgO に富む *Slag* と比べて *slag fall* が大きいことは明らかである。

例えば、状態図上 CuO 20, SiO_2 56, MgO 24 の点での *Slag fall* は 110 であるが、 CaO 35, SiO_2 51, MgO 14 のそれは 190 である。

Diopside, *Clinoenstatite* ($\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$) 両化合物間には、比較的広い低融点部分が存在するが、これはが鉍の MgO 変動に対して有利である。

4 検鏡試験結果

Ni-slag 中に現われる珪酸塩鉍物を、反射顕微鏡並びに偏光顕微鏡で調べた。

原子炉用金属ナトリウムの製造に関する研究

昭和電工株式会社東長原工場

桜井 秀

1. 試験研究の目的

金属ナトリウムは原子炉用冷却材としての利点をもっている。すなわち冷却材としてのナトリウムを加圧する必要がなく温度を高くすることができる。

したがって蒸気は高温高圧の加熱蒸気が得られ蒸気タービンの熱効率がよくなる。以上の利点が考えられるが、粗製金属ナトリウム中には不純物として原子炉冷却システムの構造材料の腐蝕を促進し或いは栓塞現象を生ずるもの（酸化物、カルシウム、シリコン等）又構造材料に滲炭と硫化を来たすもの（炭素、水素等）又熱中性子の吸収断面積が大で炉心から発する熱中性子を奪うもの（硼素等）放射化された不純物の半減期が長く取扱上危険を伴うもの（ ^{36}O 、 ^{14}C 、 ^{26}Al 、 ^{32}Si 等）が含まれているのでこれ等不純物を極力除去精製し高純度の金属ナトリウムにする必要があり、此の目的に対して炉過法と真空蒸溜法とを採用し、金属ナトリウム中の微量成分の分析法確立の研究と相俟って技術的精製条件を確立する。

2. 試験研究の実施概要

1) 炉過精製法

溶融ナトリウム中に不溶解性の形で懸濁している酸化物、*Casi* 及びその化合物等を除去精製するために Fig に示す如き装置を設計製作した原料ナトリウムをストレージタンク内で加熱溶融し、不純物を沈降分離した後窒素圧でステンレス金網（200, 300, 400[×]ツシ）を炉膜としたフィルターで 110°C で一次炉過を行い、次にステンレスウール（SWG 40[#]、45[#]、48[#]）を充填材とし充填密度を 0.3~0.5 kg/l としたコールドトラップで二次炉過を行った。

尚この装置の一部配管を模様替えして輸入機器（ケミポンプ電磁流量

計、プレッシャートランスミッター)を用いて NO.7 レシーバータンクとコールドトラップ間をケミポンプによつて溶融ナトリウムを強制循環して炉過を行った。

2) 真空蒸溜法

Figに示すごとき方法の装置を設計し、真空蒸溜試験を行った。一旦吸引炉過した溶融ナトリウムを原料槽に供給し蒸発面積 314cm^2 の蒸溜槽で蒸溜を行った。蒸溜温度は $300, 330, 350, 380, 400^\circ\text{C}$ の各温度で残溜ガス圧 $1 \times 10^{-4}\text{mmHg}$ $1 \times 10^{-2}\text{mmHg}$ について実験を行った。

蒸溜速度に影響を及ぼす因子として残溜ガス圧があるが、回転ポンプエゼクターポンプ、拡散ポンプの三つを使用した場合 ($1 \times 10^{-4}\text{mmHg}$) と回転ポンプのみを使用した場合 ($1 \times 10^{-2}\text{mmHg}$) とした場合の蒸溜速度の差、又蒸発面と凝縮面の間の距離による蒸溜速度の差等に就いての検討と、さらにナトリウム中に含有されるKを除くには如何なる操作を行うかを検討した。

3) 金属ナトリウム中の微量成分の工業分析法の確立

(1) 分析試料採取法の検討

- 1) アンプル管付サンプラー
- 2) 内部サンプラー
- 3) 外部サンプラー

(2) 微量成分の分析法

- 1) 酸素の定量法 : 水銀アマルガム法
- 2) KCa : 蛍光分析法
- 3) AL, CL, Fe, Mg, Si : 比色分析法

以上の方法を検討した。

3. 試験研究結果の概要

1) 炉過精製に於ける試験結果から次のことが確認された。

- (1) ナトリウム用特殊バルブとしてベローバルブは本研究の使用期間からは適当と認められた。
- (2) コールドトラップに関しては冷却効果の点で若干その構造と冷却方式を検討する必要がある。又コールドトラップ充填材は SWG 48#

充填密度は 0.5 kg/l で行えば十分な精製効果を得られる。

- (3) 装置の材料はステンレス鋼 (SUS7) で充分と考えられる。
- (4) 不活性ガスは Nak で精製した窒素ガスでよい。
- (5) ケミポンプは構造的には適当であるがメタルの材質を改良しないと工業的に用いることはできない。
- (6) 電磁流量計とプレツシャートランスミッターは充分使用出来る。
- (7) 試作品の精製純度は充分原子炉用冷却材として使用し得るものでありアメリカの Delta Chemical Company Reactor Grade Sodium との比較分析に於ても不純物の含有量は K を除いては低い値を示している。

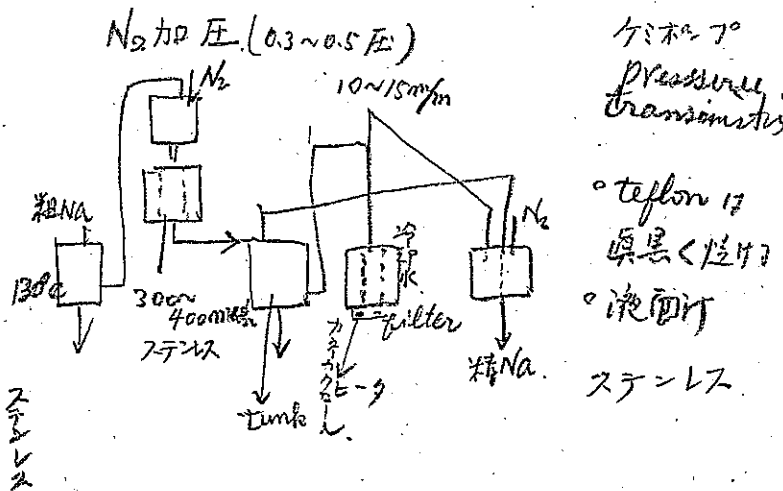
2) 真空蒸溜の試験結果からは

K を除いた他の成分は殆んど数 ppm であり高純度ナトリウムとして原子炉用に充分使用し得る。K の含有は原子炉用冷却材として有害のものではないが、他の目的のために K の精製まで行わんとすれば蒸溜に依る収率は極端に下廻ることになる。

真空蒸溜法は装置の工作上、及び操作上予過精製より複雑であり原子炉用冷却材としての金属ナトリウムの精製法としてはその必要性に乏しいと考えられる。

3) 本研究に依って確立した金属ナトリウムのサンプリング法及び微量成分の工業分析法は精製工程の品質管理と運転調整が迅速確実に実施し得ると共に製品純度の保証を行い得るものと考えられる。

1. Filter.



2. 真空蒸溜

ケミポンプ
Pressure transmitter

粗Na 精Na

冷卻水 filter

タンク

ステンレス

teflon 17 厚さ<lt;4mm

液面計

ステンレス

真空蒸溜
oil. 蒸溜ポンプ

| | O ₂ | Ca | Si | Al | Cl | Fe |
|------|----------------|----|----|----|----|----|
| 粗Na | 60 | 15 | 13 | 12 | 44 | 18 |
| 精Na | 12 | 3 | 2 | 3 | 15 | 5 |
| 原子炉用 | 10 | 4 | 3 | 5 | 7 | 10 |
| 原子炉用 | 10 | 2 | 1 | 5 | 50 | 5 |

国内産含ウラン、トリウム鉱の 選鉱精錬

大阪金属工業株式会社 宇梶六夫

核原料物質としてのウラン或はトリウムを含む原鉱石の選鉱精錬については現在まで各種の報文が上げられるが、これらの多くは諸外国における富裕鉱石に関するもので、これに対して低品位鉱の中、特に国内産低品位鉱を対象にした場合の研究報文については選鉱について若干の報文を見るのみで金属精錬まで一貫して行った場合については、まだ見当らないようである。

われわれは国内東北地方産出のペグマタイト系鉱石を使用し、これを処理し選鉱、溶出、分離精製、電解還元および溶解の各試験を経て含ウラン、トリウム原鉱石よりその金属鑄塊を得るまでの一貫した試験を実施したので報告する。これら一連の試験研究の中で特に苦心をしました特徴として上げられる点を列挙すれば、

- (1) 取り扱った鉱石が特定のものであるためにその鉱石に最も適した選鉱法を探し出すこと。
- (2) その結果得られた精鉱からウラン、トリウム分の溶出方法として特に弗素ガスまたは無水弗酸前処理法が有効であったこと。
- (3) 溶出液から pH を適当に選ぶことによりウラン、トリウム分を効果的に濃縮できること。
- (4) ウランとトリウムの分離には弗化物法が有効であること。
- (5) ウランおよびトリウムの精製にはイオン交換法よりは溶剤抽出法が良好な結果を得たこと。
- (6) 四弗化ウランの生成試験には無水弗酸法を採用したこと。
- (7) 溶解試験には非消耗電極型アーク溶解法を用いたこと等である。

第一章 含ウラン、トリウム鉱石の送鉱試験

1. 緒言

送鉱にあたってはその鉱石の特徴を生かして、もつとも適切な方法を行うことが他の化学処理の場合等に較べて特に必要であるのでこの研究には以下に示すような試験の外に一般に送鉱法として考えられる多くの方法について予備試験を行った。浮遊送鉱、磁気送鉱、放射能送鉱および重液送鉱がそれであるが、浮遊送鉱については適当な試案が発見できなかった。磁気送鉱では原鉱石を適当な粒度に粉碎したものについて行ったが、連続的な場合には原鉱石中に含まれる有効分が幾分磁性を帯びており、これに対して珪酸塩を主とする非磁性部分が原鉱成分の大半を占めるために鉄分を含む強磁性体とウラン、トリウムを含む有効分との分離は困難であった。放射能送鉱は常識的には有効な手段のように思われるが、実際にはウラン、トリウム分がそれぞれ自体で大きな塊状を形成しておることは殆んど考えられず、本試験で取扱ったような低品位鉱の場合には放射能の測定から有効分を含む微粒子が確認出来てもそれだけを如何にして取り出すかという点で不可能であった。また重液送鉱の有効性はウラン、トリウムが他に比べて極めて比重が大きいことから当然考えられ、炭化メチレン、ロールバッハ溶液および磁鉄鉱30%含有水について行ったが、その結果雲母状成分の外に、石英、長石等が相当分除去できることが解ったが、重液送鉱のためには粒度の揃っていることが必須の要件であり、一方原鉱中に含まれる有効分の過半は粉碎抵抗が非常に低く、従って重液送鉱には不適であり、その上炭化メチレンあるいはロールバッハ液では高価であり、又磁鉄鉱含有水では送鉱後さらに磁鉄鉱の分離が必要となって本送鉱法もまた有効な結果は得られなかった。但しこの方法の中に残された有効な要素は後に詳述するような組み合わせ送鉱の中に適用することにした。

2. 試験に使用した鉱石

2. 1. 産地と鉱石の種類

産地、福島県、水晶山地方

鉱石の種類、ペグマタイト系鉱床中より採掘された含ウラン、トリウム
 鉱。

2.2. 含有成分の分析結果

分析方法としては有効成分が極めて微量であるから、直接全成分の分析をすることは避けて、先ず原鉱石中の主成分の凡その割合を知り(第1表参照)その後原鉱石 50 Kg を採り適当に粉碎後、明らかに非有効成分と思われるものを手選により取り除き、残りの部分について元素分析を行った(第2表参照)。

第 1 表

| 組 成 | 成分比 | 各成分の主たる内容 |
|-----|------|---|
| 雲 母 | 60 % | (Na, Ca, Mg, Mn, Al, Fe又はRe) O ₂ Si ₂ O ₂ |
| 長 石 | 30 % | (Na又はK) Al ₂ Si ₃ O ₈ +Ca (AlSi ₃ O ₄) ₂ |
| 石 英 | 10 % | SiO ₂ |
| その他 | 1%以下 | U, Thを含む |

但し Re とは稀土類元素の略(主としてCl)

第 2 表

| 元 素 名 | 原鉱 50Kg → 0.1Kg 採取 | 原鉱 50Kg → 0.2Kg 採取 |
|--------------------------------------|--------------------|--------------------|
| (Nb又はTa) ₂ O ₅ | 34.4 % | 36.0 % |
| TiO ₂ | 0.4 " | 0.5 " |
| SiO ₂ | 5.6 " | 10.8 " |
| ZnO ₂ | 1.9 " | 1.1 " |
| U ₃ O ₈ | 14.0 " | 9.5 " |
| ThO ₂ , Re | 16.8 " | 15.4 " |
| Fe ₂ O ₃ | 16.3 " | 14.7 " |
| Al ₂ O ₃ | 0.9 " | 2.0 " |
| MgO | 1.3 " | 2.4 " |
| MnO | 3.7 " | 3.4 " |
| CaO | 2.5 " | 1.6 " |
| (Cu, Pb)O | 0.8 " | 0.3 " |
| P ₂ O ₅ | 0.4 " | 1.2 " |
| H ₂ O灼熱試量 | 1.3 " | 2.0 " |

第 3 表

| 鉱 物 名 | 組成比 |
|--------------|-----|
| Uraninite | 13% |
| Fergusonite | 33% |
| Columbite | 30% |
| Uranothorite | 24% |
| Autunite | |
| Thorianite | |
| etc. | |

また第3表は第2表の分析に用いた試料についての鉱物組成をその試料の顕微鏡写真の形状および第2表の分析結果より得たものである。

2.3. 外見上の性質

次項の第1次選鉱試験の基礎資料として必要なため

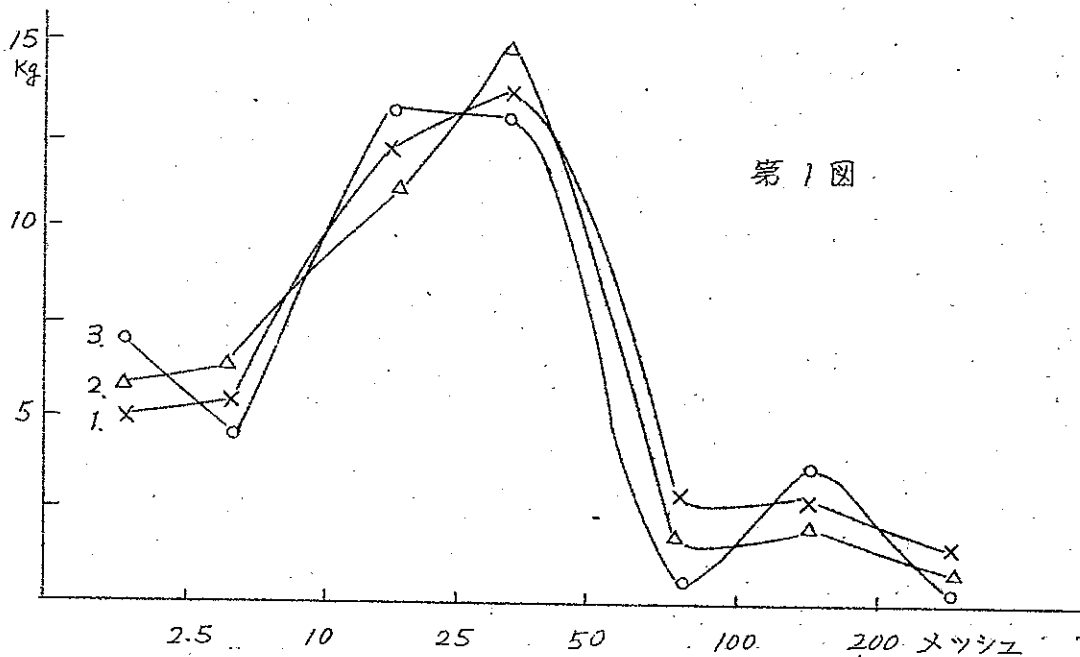
に調査したもので、その特徴を列挙すれば次のようである。

- (1) 大きい灰褐色塊状のものと雲母を主成分とした黒色鱗片状乃至は板状のものが大半を占める。
- (2) 上記の外に粉末状のものが含まれる。
- (3) 灰色の大きい塊状のもの塊自体の中には黄褐色状部分乃至は橙色状部分が微小範囲に分布する。前者は指圧で粉砕される程度であるが、後者は堅い結晶状で水に濡れると半透明に見える。

3. 第1次選鉱試験

3.1. 選鉱に必要な基礎的性質の検討

3.1.1. 粒度分布の測定



第 1 図

原鉱石そのままの粒度分布は特に意味がないので約 50 kg を任意にとりこれをボールミル (300φ×350 30 R. P. M.) 内にて約 3 分間粉碎したのものについて調べた。第 4 表および第 1 図に示す。

第 4 表

| 試料 | >2.5 ^{メッシュ} | 2.5~10 | 10~25 | 25~50 | 50~100 | 100~200 | 200> ^{メッシュ} |
|----|----------------------|--------|-------|-------|--------|---------|----------------------|
| 1 | 4.9 | 5.0 | 12 | 14 | 3.5 | 3.0 | 2.0 |
| 2 | 6.0 | 6.5 | 11 | 15 | 2.0 | 2.5 | 1.5 |
| 3 | 7.0 | 4.5 | 13 | 13 | 1.0 | 4.0 | 0.7 |

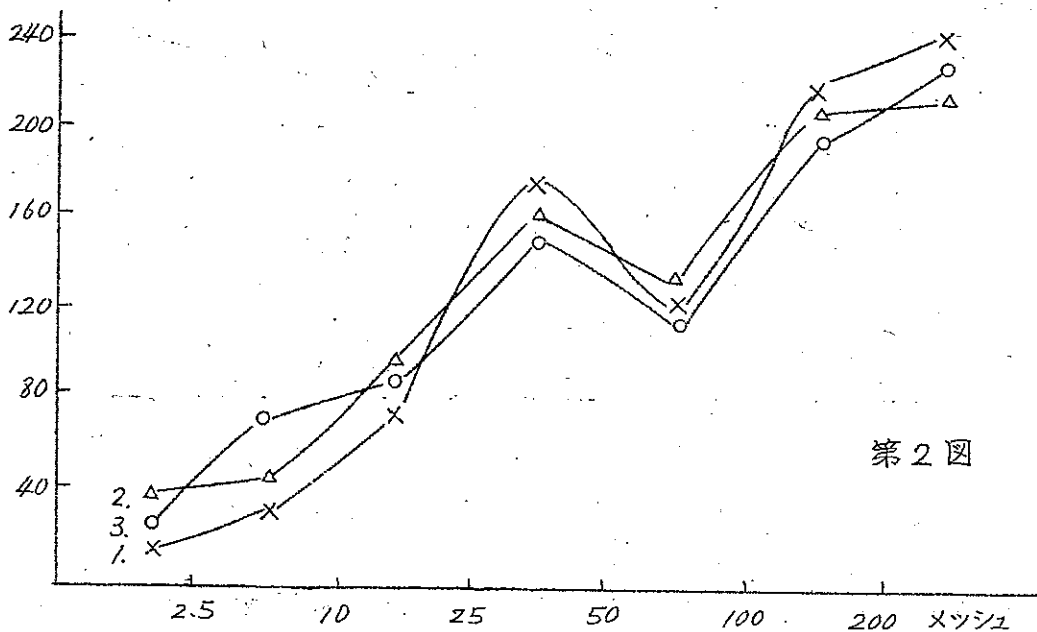
3. 1. 2. 粒度とカウントとの関係

試料としては粒度分布に測定した試料を用いた各粒度範囲に属する試料それぞれ 100g を取りこれを 500 cc 入ポリエチレン瓶に入れ、その上からカウンターチューブを密着して測定した。カウンターには神戸工業製 RM-3C 型を用い、タイムコンスタントは 50 秒とした。測定結果は第 5 表および第 2 図に示す。自然係数 40 カウント/分であった。それを含む。

第 5 表

| 試料 | >2.5 ^{メッシュ} | 2.5~10 | 10~25 | 25~50 | 50~100 | 100~200 | 200> ^{メッシュ} |
|----|----------------------|--------|-------|-------|--------|---------|----------------------|
| 1 | 15 | 30 | 70 | 175 | 125 | 215 | 250 |
| 2 | 35 | 45 | 100 | 160 | 130 | 210 | 220 |
| 3 | 25 | 70 | 90 | 150 | 110 | 200 | 230 |

カウント/分 自然係数 40



第 2 図

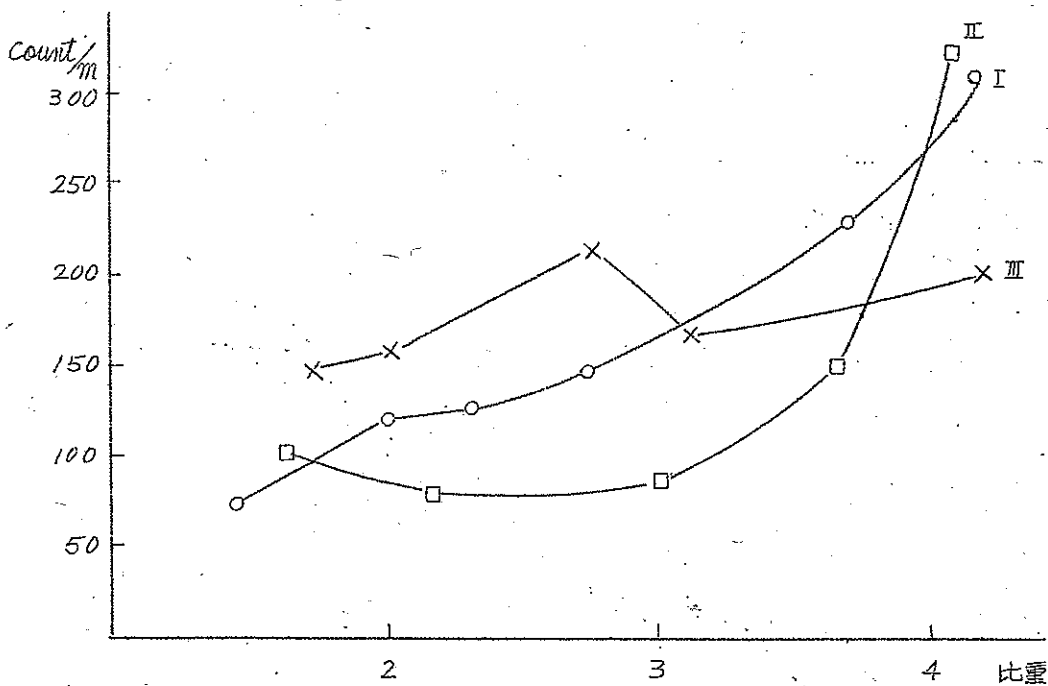
3.1.3. 比重とカウントとの関係

原鉱石約 50Kg を任意に取り粒度分布の測定に際して行ったと同様の粉砕を行ってから得られた粒状乃至は粉末状試料を比重の大きい部分より逐次小さい部分に至る凡その分布が得られる程度に乾式比重送鉱を行い、その中より適宜比重の大小の順に 5~6 ケ試料を取り、各試料はそれぞれ一部を比重の測定に残りは 3.1.2 節と同様な方法によりカウント数を測定した。比重測定法としては媒体として水を用い、通常の方法によった。

第 6 表

| 試料 | | 比重とカウントの関係 | | | | | |
|-----|-------|------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| I | 比重 | 1.4 | 2.0 | 2.3 | 2.7 | 3.7 | 4.2 |
| | カウント数 | 75 | 120 | 125 | 140 | 220 | 300 |
| II | 比重 | 1.6 | 2.2 | 3.0 | 3.7 | 4.1 | |
| | カウント数 | 100 | 80 | 90 | 140 | 310 | |
| III | 比重 | 1.7 | 2.0 | 2.7 | 3.1 | 4.2 | |
| | カウント数 | 150 | 155 | 210 | 160 | 200 | |

カウント数には自然係数 40/分を含む

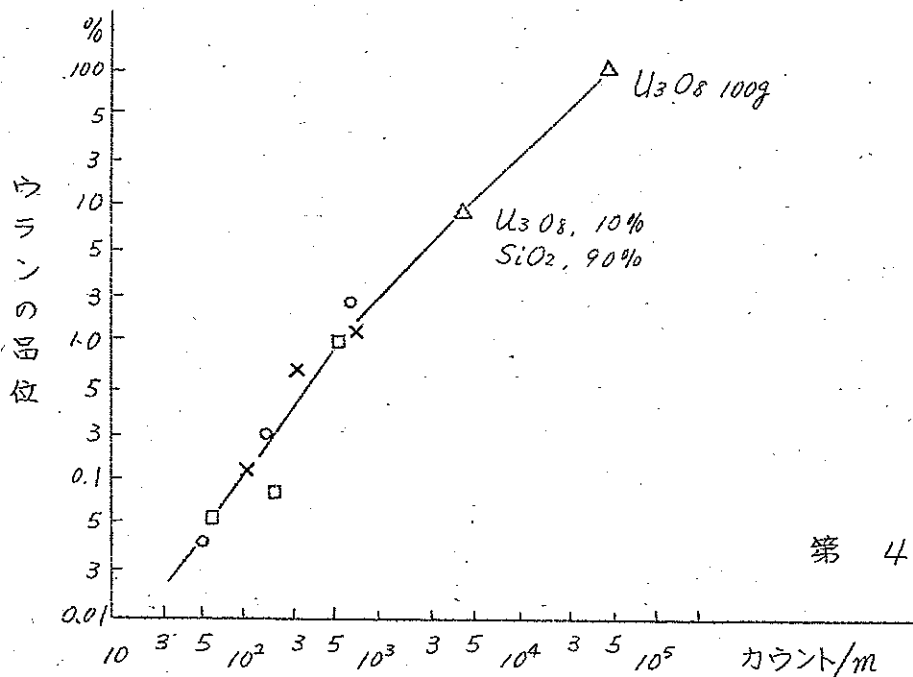


第 3 図

3.1.4. ウラン品位とカウントとの関係

原鉱石中のウラン品位が簡単にカウント数のみを測定することにより、

知ることができれば非常に便利である。この試験はその目的のために行ったものであるが、方法としては先ず試料としての原鉱石を10~50 μ m程度の粒度に揃えこれを3.1.2節と同様な方法にてカウント数を測定し、その分析値と比較した。実際には原鉱石中には放射性物質としてはウランの外にトリウム、ラジウム等があり、またカウントの測定も厳密には必ずしも同一条件を期待するのは困難であり、従ってこの方法の精度には多くを求めることは出来なかつたが、得られた結果を示せば第4図のようである。



第 4 図

3.1.5. 原鉱石の特徴、状態

以上のような基礎試験の結果、本試験で使用する鉱石の特徴として上げられるものを要約すれば凡そ次のようになる。

- (1) 鉄を含むセリウム分は黒色鱗片状でカウントは殆んどなく、比重は小さく且つ粉末状になり難い。
- (2) 二酸化珪素を主成分とする塊または砂の部分は灰色乃至灰褐色で有効分に比べて比較的軽くカウント数は低い。
- (3) 有効分は比重が大きく且つ黄褐色の粉砕抵抗の小さい部分と橙色乃至は黒褐色の堅い結晶状の部分とに分れる。

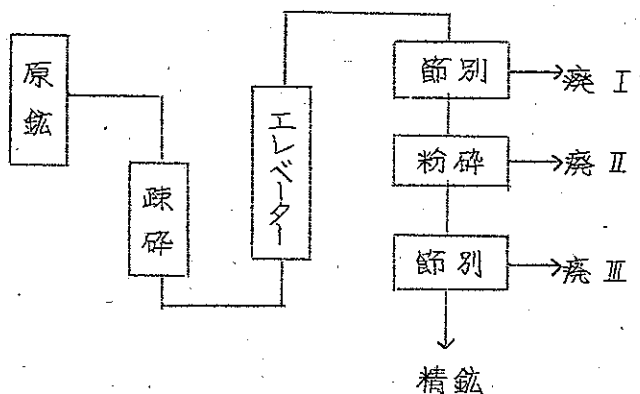
3.2. 選鉱試験

3.2.1. 選鉱の方針

始めに疎砕機を用いて選択粉碎を行い、粉碎抵抗の小さい有効分のみを節別分離した後、ボールミルにて粒度を揃える程度に微砕し節別、粒度を揃えてから比重選鉱を行った。この節別および比重選鉱により比重の大なる結晶状の有効分が取り出されることになる。

3.2.2. 選鉱に用いた装置

この選鉱に使用した装置を図示すれば次の通りである。



第 5 図

疎砕にはジョークラッシャー、3HPを用い、バスケットエレベーターで一度上げられた原鉱は先ず2.5メッシュの金網節を通った後ボールミルで粉碎され再び50メッシュの節で精鉱を分離した。

3.2.3. 選鉱結果

一回の試験の単位は原鉱約50kgとして行った。第7表に結果を示す。カウント数には自然係数40/分を含む。

第 7 表

| 実施例 No. | 廃 I | | 廃 II | | 廃 III | | 精 鉱 | | 回収 率 % |
|------------|-------|--------|------|--------|-------|--------|------|--------|-----------|
| | wt | カウント/分 | wt | カウント/分 | wt | カウント/分 | wt | カウント/分 | |
| 1 | 5.9kg | 48 | 5.4 | 50 | 28.6 | 110 | 10.0 | 160 | 100.0 |
| 2 | 0.7 | 52 | 9.0 | 54 | 25.5 | 130 | 11.4 | 100 | 93.2 |
| 3 | 6.5 | 45 | 4.2 | 58 | 27.1 | 85 | 11.2 | 130 | 98.0 |
| 4 | 9.3 | 53 | 7.8 | 65 | 23.6 | 70 | 7.1 | 170 | 95.6 |
| 5 | 10.0 | 50 | 4.0 | 51 | 27.3 | 120 | 8.0 | 150 | 98.6 |
| 6 | 2.0 | 48 | 0.5 | 42 | 32.0 | 95 | 13.0 | 140 | 95.0 |
| 7 | 9.9 | 52 | 6.3 | 40 | 23.6 | 100 | 6.6 | 180 | 92.7 |
| 8 | 2.1 | 45 | 0.3 | 56 | 37.9 | 69 | 9.0 | 120 | 98.6 |
| 9 | 7.0 | 48 | 5.4 | 60 | 26.4 | 120 | 7.9 | 110 | 93.4 |
| 10 | 4.5 | 45 | 0.2 | 49 | 32.1 | 75 | 10.7 | 95 | 95.0 |
| 11 | 3.1 | 48 | 0.4 | 50 | 32.5 | 90 | 10.0 | 100 | 92.0 |
| 12 | 10.0 | 53 | 3.9 | 57 | 26.6 | 120 | 8.6 | 130 | 98.4 |

3.2.4. 結果に対する考察

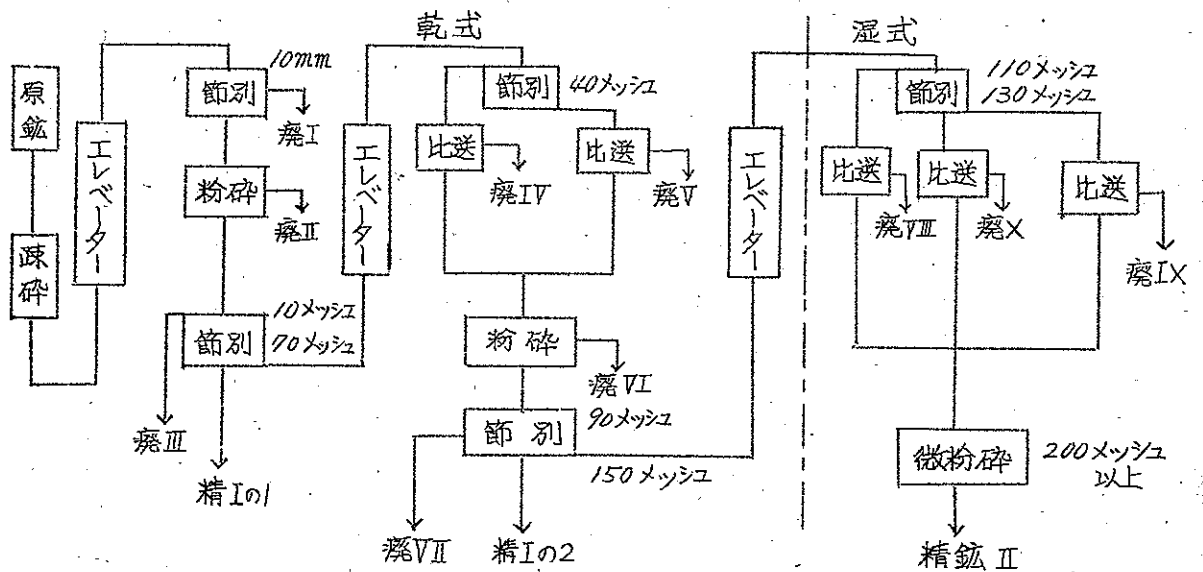
第7表参照すれば解るように有効分は廃Ⅲおよび精Ⅱの部分にあることが知れる。かつこの両者を観察した結果廃Ⅲには橙色乃至は黒色の結晶状の粒子が見出され、また精Ⅱは凡そ灰褐色の粉末を呈していることが解った。これらの事実は3.1.5節でも解れた如く有効分の中で橙色乃至は黒褐色で粉碎抵抗の大なる部分は廃Ⅲにまた粉碎抵抗の小さい有効部分は精Ⅱ中に含まれているものと考えられる。

4. 第二次送鉱試験

4.1. 送鉱の方針

第一次送鉱試験の結果より3.2.3および3.2.4節に述べた如く有効分は廃Ⅲおよび精Ⅱ中に含まれていることが解ったが、これらは何れも溶出試験に迫るためにはまだ十分精選されたものとは言えない。そこで第二次送鉱では一次送鉱で使用していた50メッシュ節をさらに細目の篩にかえ、また一方比重送鉱を廃Ⅲの部に用いた。

4.2. 送鉱工程



第 6 図

次に第6図のような方式装置を用いて原鉱 50kgを単位として行った実験結果を第8表に示す。第8表次頁に示す。

4.3. 送鉱結果

第 8 表

| 溶鉱 | 1 | 2 | 3 |
|------|-------|-------|--------|
| I. | 6.0kg | 4.3kg | 4.1 kg |
| II | ナシ | 0.3 | 0.4 |
| III | 11.2 | 13.7 | 13.0 |
| IV | 3.2 | 2.3 | 3.2 |
| V | 2.5 | 3.4 | 3.3 |
| VI | 0.6 | 0.5 | 0.2 |
| VII | 11.8 | 14.0 | 14.3 |
| VIII | 5.1 | 2.0 | 3.4 |
| IX | 2.8 | 3.3 | 2.6 |
| X | 2.2 | 1.7 | 0.9 |

| | 1 | | 2 | | 3 | |
|------------|--------|--------------|--------|--------------|--------|--------------|
| 原 鉱 | 0.028% | 100 % | 0.031% | 100 % | 0.030% | 100% |
| 精 鉱 I | 0.18% | 4.8kg 1.6 | 0.24% | 5.0kg 1.6 | 0.15% | 7.0kg 1.0 |
| 精 鉱 II | 2.0 | 0.2 | 1.1 | 0.28 | 0.9 | 0.26 |
| 合 計 精 鉱 | 0.24 | 6.6 | 0.28 | 6.88 | 0.18 | 8.25 |
| 収 率 | 56 % | | 63% | | 50 % | |

5. 送鉱試験に対する考察

第6図および第8表からも解るごとく送鉱の方法としては①始めに適当に疎砕した後粉碎抵抗の小さい有効分のみを節別回収し、②残りの部分に含まれる有効分は粉碎抵抗の大なる結晶性のものが大部分であるからなるべく粒度を揃えて乾式および湿式の比重送鉱を用いて重い部分のみを回収するのが、このような鉱石に対する最も有効な方法であると考えらる。

第二章 送鉱の結果得られた含ウラン、トリウム精鉱の
溶出試験

1. 緒 言

溶出試験に移る前に順序としては焙焼法が考えられるが、精鉱の取り扱量が多いために容器に難点があり実施できなかった。また溶出試験についても他の鉱石との比較は行わず、第1章の送鉱から得られた精鉱に対して溶出剤および溶出条件を変化させた場合について試験し、本試験で取り扱った鉱石に対する好適な溶出剤および溶出条件を知るのが目的であった。

2. 予備試験

硫酸、塩酸、硝酸の三者について行ったが何れも常温ではペグマタイト系鉱石のためか溶出し難くことに有効成分が不溶性の珪酸塩を形成しているものが多いためか、この影響は幾分加温しても同じであった。相当程度まで溶出させるのには90~100℃あるいはそれ以上で長時間攪拌しながら溶出させる必要がある、従ってHCl、HNO₃では蒸発が激しく効率よく溶出させることが困難であった。H₂SO₄を用いた場合でも、それのみでは充分とは言えず、他の強力な強化剤を同時に添加するかあるいは他の方法と合せ行う必要性が認められた。

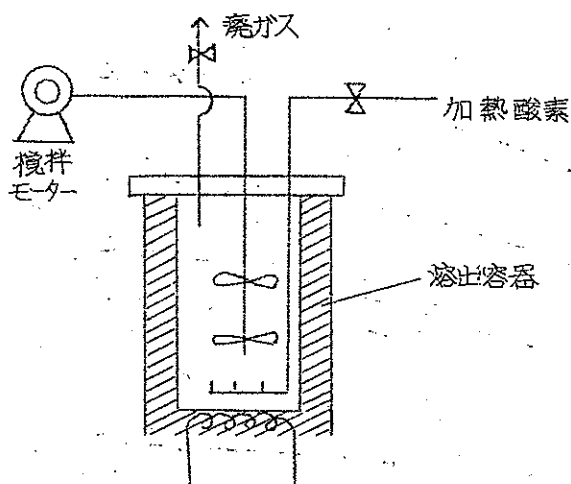
3. 硫酸溶出試験

3.1. 溶出条件の設定

硫酸の濃度、溶出温度、精鉱の粒度、溶出時間、添加酸化剤の種類、精鉱の種類(第6図参照)および弗素、弗酸による前処理の有無等を設定条件として検討した。

3.2. 溶出試験に使用した装置

溶出容器としては弗素樹脂コーティングした約10ℓ入れ鉄容器を用いた(第7図参照)。



第7図

3.3. 溶出時間と溶出率との関係

第8図参照、精鉱Iは約5kg、精鉱IIは約0.2kgを仕込み量として行った。精鉱の粒度は150メッシュ50%以上、溶出温度90℃、濃硫酸の添加量は1:1、KClO₃添加量は精鉱の10%wt

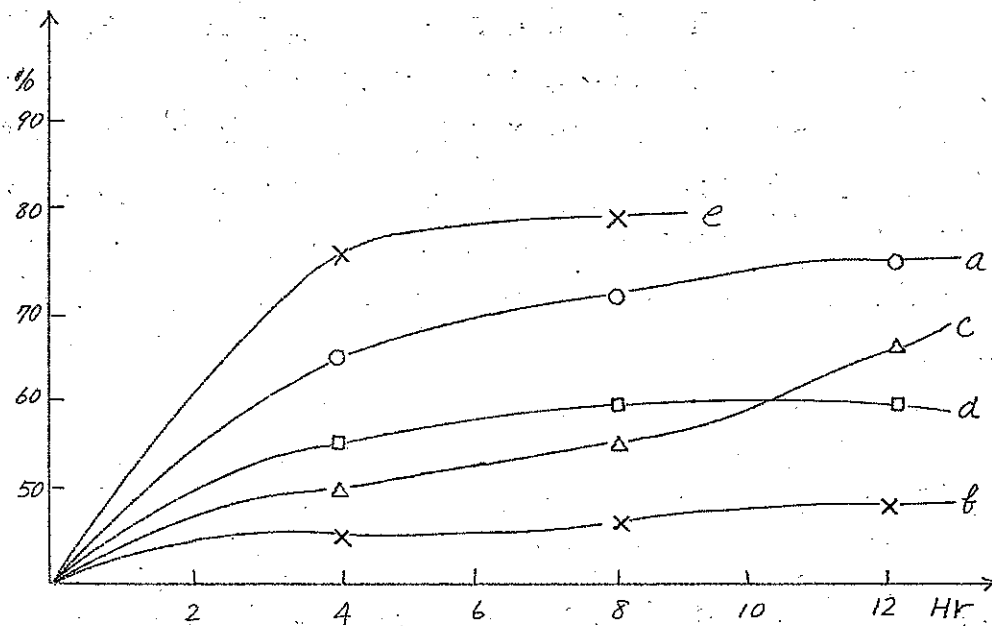
a: 精鉱I

b: 精鉱II + 酸化剤 (KClO₃)

c: 精鉱II + A.HF 前処理 (500℃ 3hr) + 酸化剤 (KClO₃)

d: 精鉍 II + F₂ 前処理 (200°C 3 hr) + 酸化剤 (KClO₃)

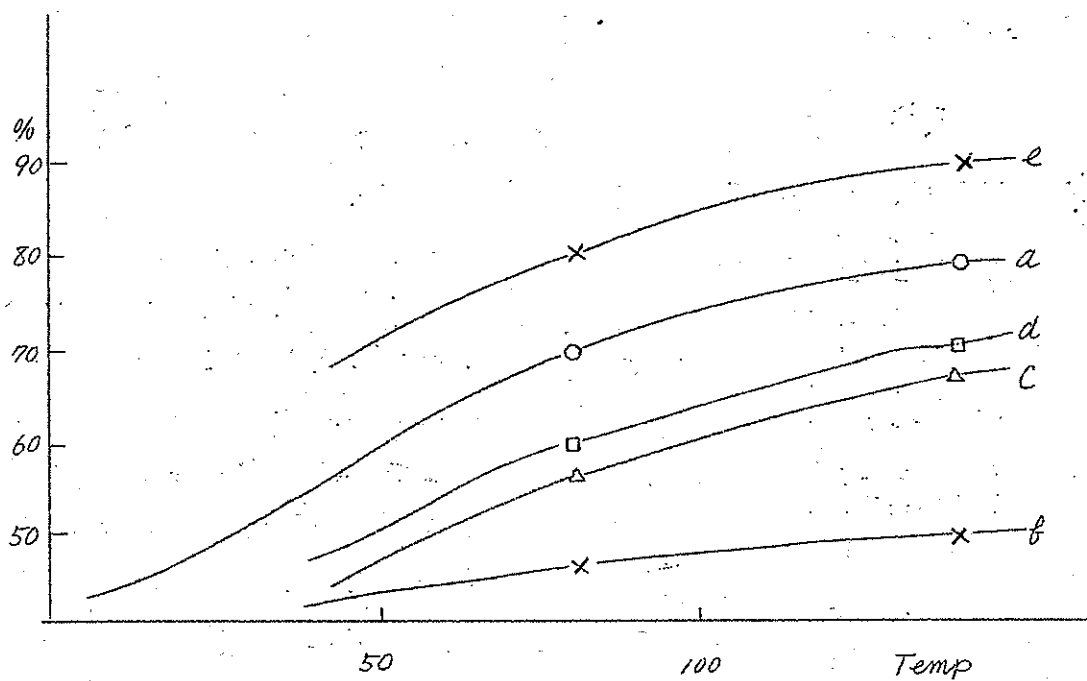
e: 精鉍 I + 酸化剤 (KClO₃)



第 8 図

3.4. 溶出温度と溶出率との関係

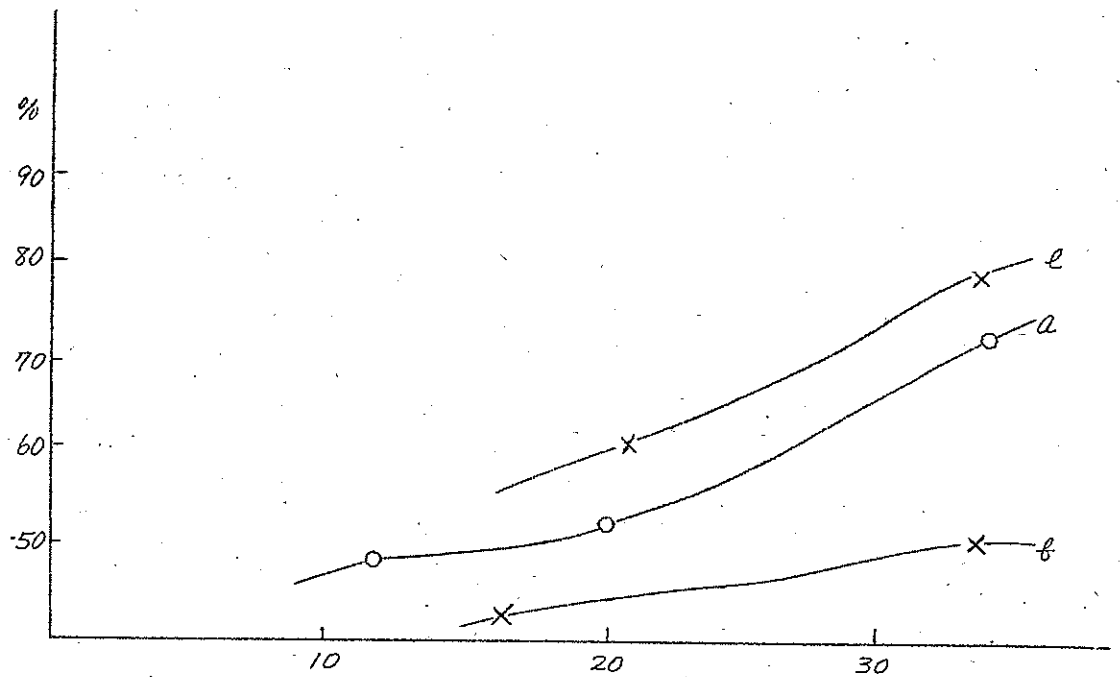
第 9 図参照、硫酸の濃度およびその添加量、溶出温度、精鉍の粒度および記号等は第 8 図に同じ。溶出時間は 6 hr.



第 9 図

3.5 硫酸濃度と溶出率との関係

第10図参照、溶出温度、精鉱の粒度および記号は第8図に同じ。溶出時間は第9図に同じ。硫酸添加量は 0.55l/ore/kg の割合。

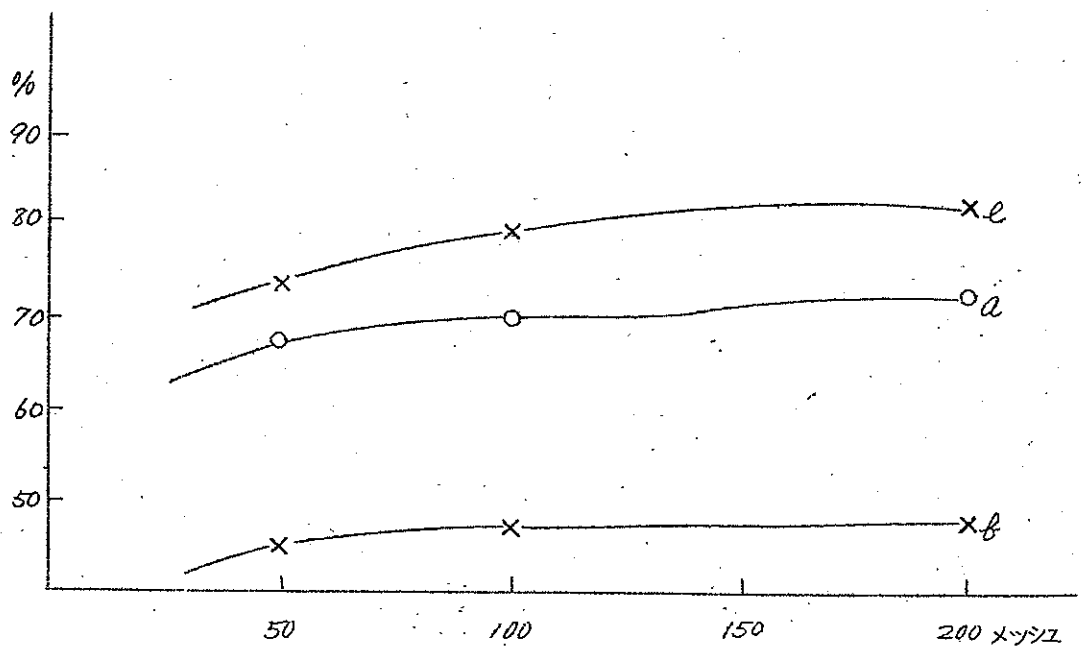


第 10 図

$N-H_2SO_4$
(0.55l/kg ore)

3.6 精鉱の粒度と溶出率との関係

第11図参照、精鉱粒度以外は第10図までの説明を参照のこと。



第 11 図

3.7. 酸抽出に対する考察

精鉱ⅠとⅡで抽出の難易に相当な差が認められたことは、両者に含まれる有効分の形態が前者では比較的酸化物のものが多いのに対して後者は珪酸塩を形成しているためと思われる。難溶出性の精鉱Ⅱ対策としては弗素または弗酸による前処理法が効果があった。その他溶出時間、溶出温度、硫酸濃度、精鉱の粒度等については、それぞれ第8, 9, 10 および 11 図を参照されたい。

4. アルカリ溶出試験

4.1. 抽出条件

一度酸で溶出されたものと直接精鉱を用いたとき、溶出温度および添加酸化剤の種類の変化による変化を検討した。

4.2. 使用した装置

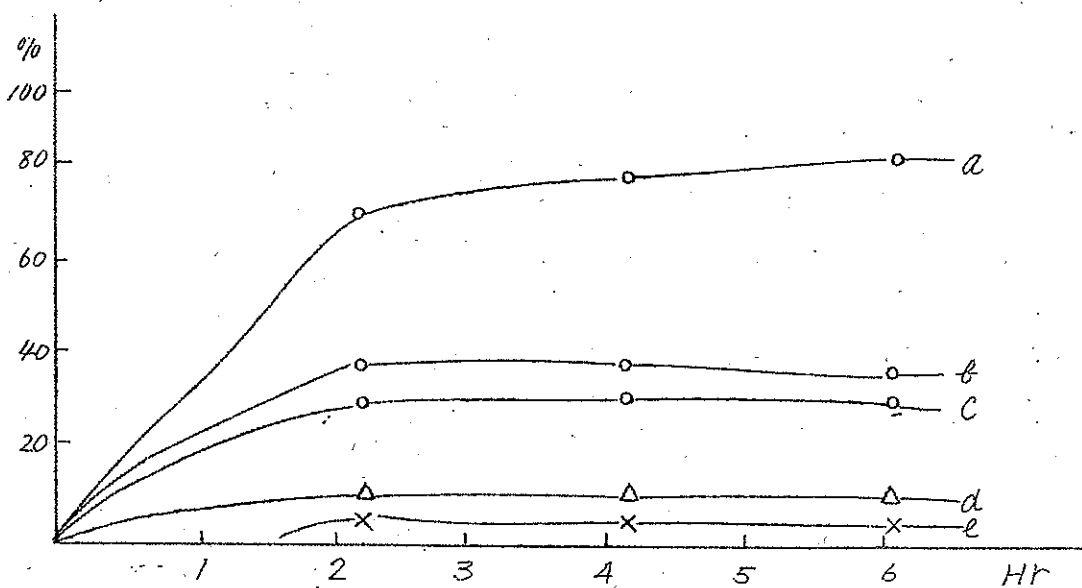
第7図参照

4.3. 溶出時間と溶出率との関係

溶出条件としては 150 メッシュ 50% 以上の精鉱 5 kg, Na_2CO_3 0.5 kg, NaHCO_3 0.25 kg, 酸化剤 KClO_3 0.35 kg, $\text{PH}=8.5\sim 9$ とした。第12図参照

a: 一度酸溶出された有効分の沈殿を用いたとき、溶出温度 90°C ,

b: " " " " 70°C



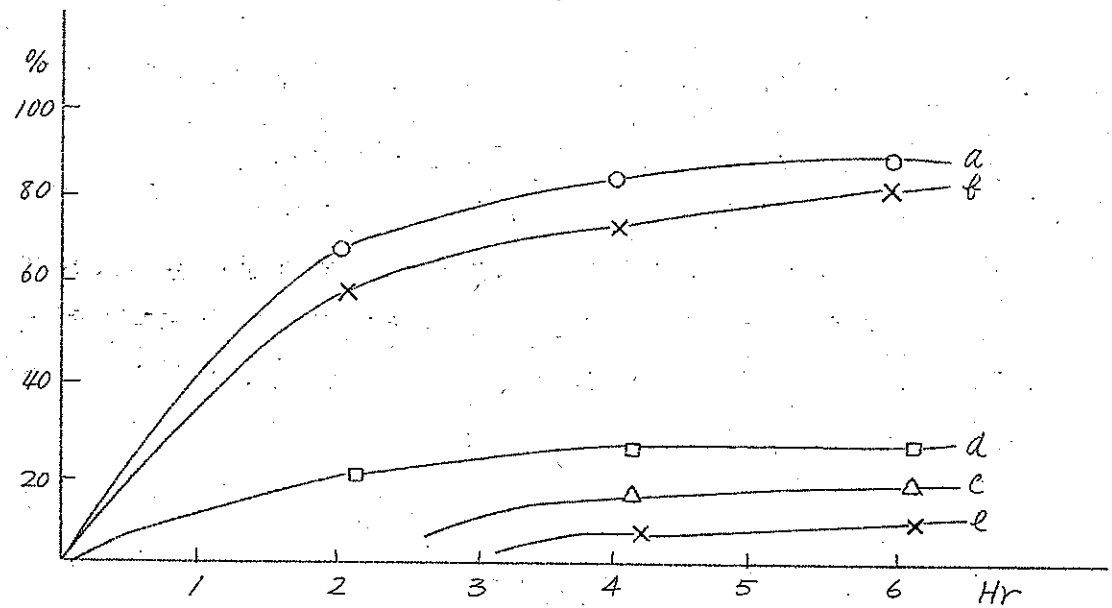
第 12 図

- c: 一度酸溶出された有効分の沈殿を用いたとき、溶出温度 50°C
- d: 精鉱 I を用いたとき、" 90°C
- e: 精鉱 II を用いたとき、" 90°C

4.4. 添加酸化剤の種類と溶出率との関係

溶出条件は 4.3 節と同じ第 13 図参照、一度酸溶出されたものについてのみ行った。

- a: $KClO_3$
- b: $KMnO_4$
- c: MnO_2
- d: O_2 (70~80°C 加熱)
- e: なし



第 13 図

4.5. アルカリ溶出に対する考察

本試験で取り扱っているような強力な酸処理によっても十分な収率を望めないような原鉱石の場合にはアルカリ溶出はほとんど不可能であると言える。従って若しアルカリ抽出を行うにしても始め他の手段により、溶出された後でなければ効果は少い。

第三章 溶出されたウラン、トリウム分離精製試験

1. 緒言

ウラン、トリウムおよび稀土類元素等の分離精製法については列挙するまでもなく、多数の研究論文があり、これらの全部について検討を進めるわけには行かず、本試験では酸溶出の結果得られた溶出液と該溶出液をさらにアルカリ溶出して得られた溶出液について好適な分離精製法を採す点に目標をおいて進めた。

2. pH の変化による含ウラン、トリウム分の分離濃縮

2.1. 単独成分の場合における沈澱生成と pH との関係

イオンの形からして UO_2^{++} 、 U^{+++} 、 Th^{+++} の三者の場合が存在する訳であるが、沈澱生成の順序としては、硝酸塩については微酸性の水溶液に $0.1N-NaOH$ を逐次加えていった場合には先ず Th^{+++} が沈澱を開始し、次に U^{+++} 、最後に UO_2^{++} が沈澱した。いま、これらイオンの沈澱生成の状態をまとめてみると、凡そ次のようになる。

- (1) Th^{+++} は $pH = 2 \sim 4$ の範囲
- (2) U^{+++} は $pH = 3 \sim 4$ の範囲
- (3) UO_2^{++} は $pH = 6 \sim 8$ の範囲

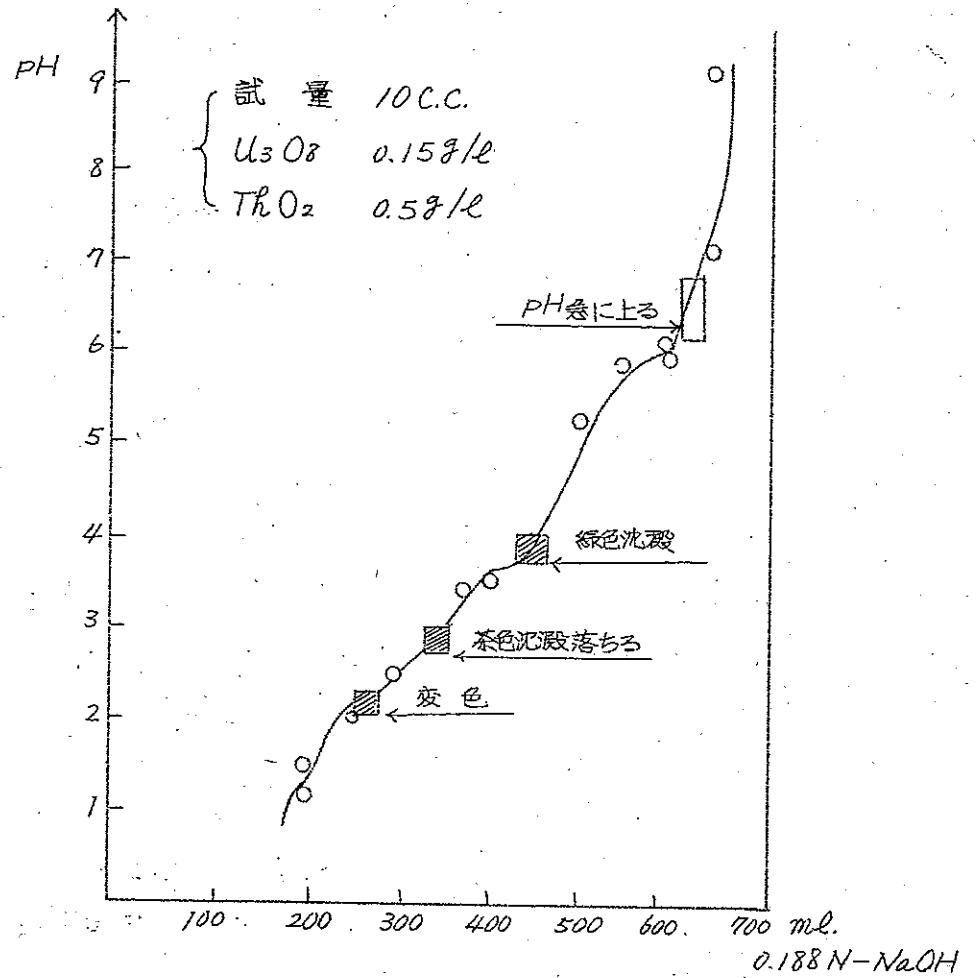
2.2. 精鉍からの酸溶出液における場合

2.2.1 pH の変化と沈澱生成の状況

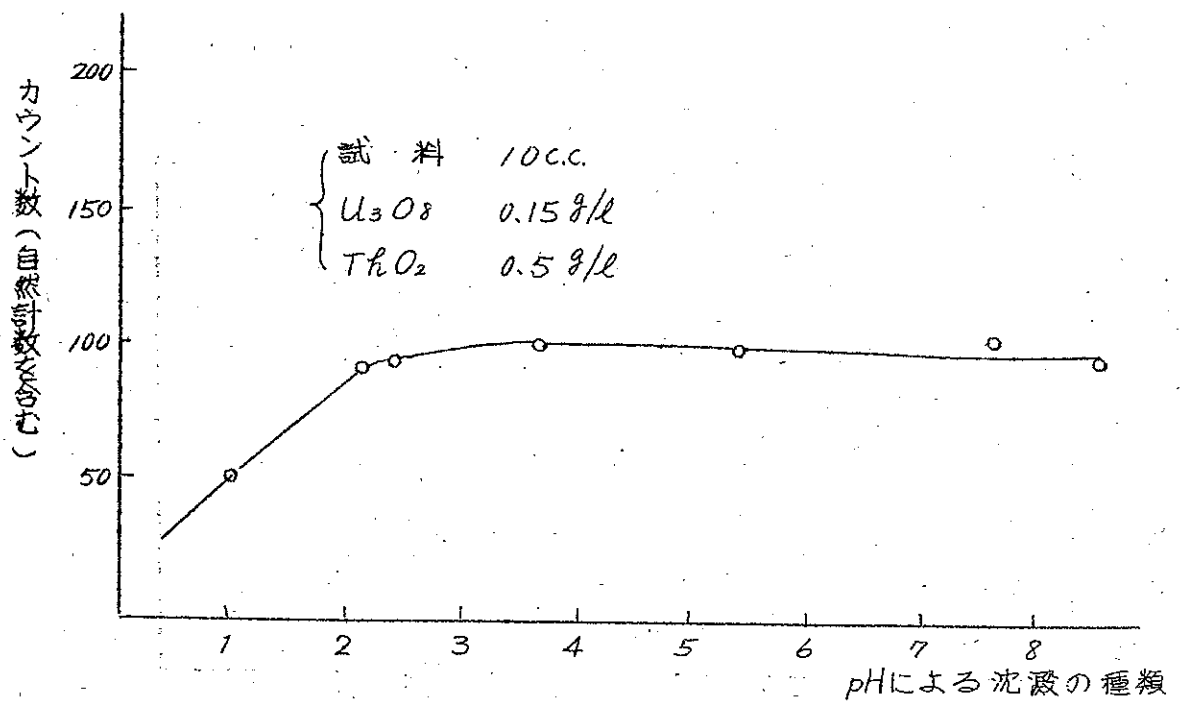
精鉍 I の硫酸溶出液を $100.C.$ ずつ多数用意し、これに $0.188N-NaOH$ をそれぞれ適当量ずつ加えた場合の沈澱生成の状況と、その時の pH を調べた。第 14 図参照。

2.2.2. 各 pH において生成した沈澱とそのカウント数との関係

前節で得られた沈澱を伊過乾燥後、第 1 章 3.1.2 節の方法に準じてカウントを測定した。結果は第 15 図参照。自然係数 40 カウント/分を含む。



第14図 硫酸抽出液に対する pH と P.P.T. の関係



第15図 硫酸抽出液に対する pH と P.P.T. との関係

2.3. pHの変化による試験に対する考察

第15図を参照すれば解るごとく、カウント数から考えれば有効成分は凡そ $pH = 4 \sim 5$ 付近では十分沈澱していることが言える。なお確認するために $pH = 4 \sim 5$ に至るまでに生じた沈澱を伊過後その溶液に、さらにアルカリを加えて生成した沈澱を乾燥後、カウントを測定した結果、その値は自然係数付近を示した。従ってこれらの結果を溶出液からさらに有効分を濃縮するのに利用した。

3. 前節の方法により濃縮された含ウラン、トリウム液からのウラントリウムの分離

3.1. 使用した試料

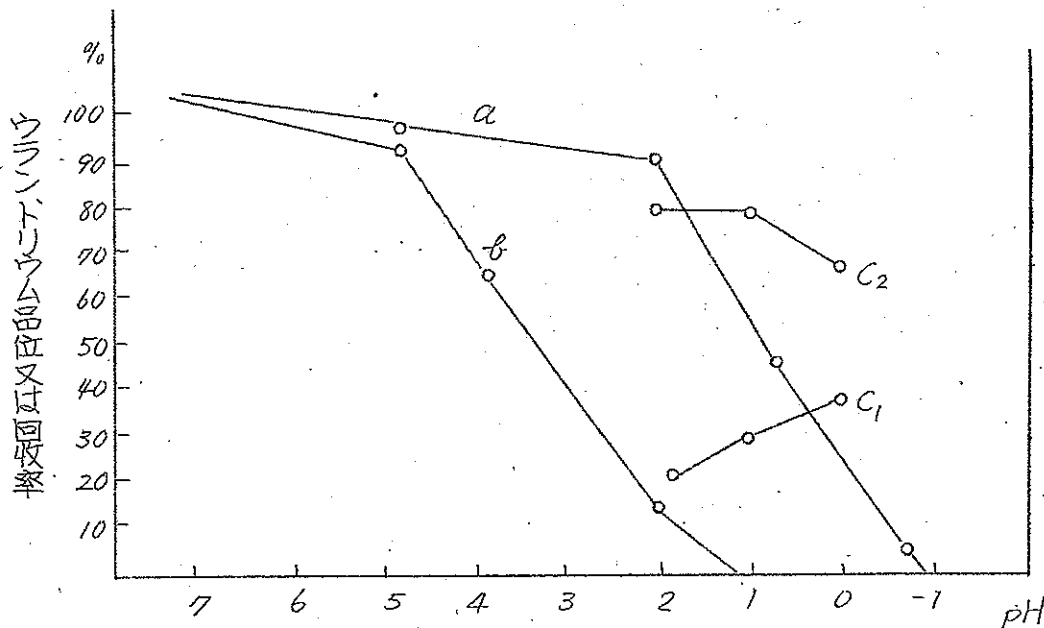
精鉱Iの硫酸抽出液 (U_3O_8 0.15 g/l, ThO_2 0.5 g/l) に前節の方法に従って $NaOH$ 液を加え、 $pH = 4 \sim 5$ までに生成した沈澱を硝酸に溶解したものを用いた。

3.2. 稀酸法によるウラン、トリウムの分離

3.2.1. 実験の方法

比較試験のために原鉱から得られた試料の外に硝酸トリウム、硝酸ウラン各1%溶液も使用した。測定の対象としては、稀酸による沈澱生成時における pH の値と、その際の沈澱として回収されたトリウムの回収率およびその沈澱中のトリウム品位である。

3.2.2. 結果、第16図および第9表参照。



第16図

第 9 表

- a. $Th(NO_3)_4$ 1% 水溶液、蓚酸当量
- b. $UO_2(NO_3)_2$ 1% 水溶液、蓚酸当量
- C. 硫酸抽出濃縮液 50ℓ 8% 蓚酸 12ℓ
- C₁. 生成沈澱の Th 品位
- C₂. 生成沈澱の Th 実収率

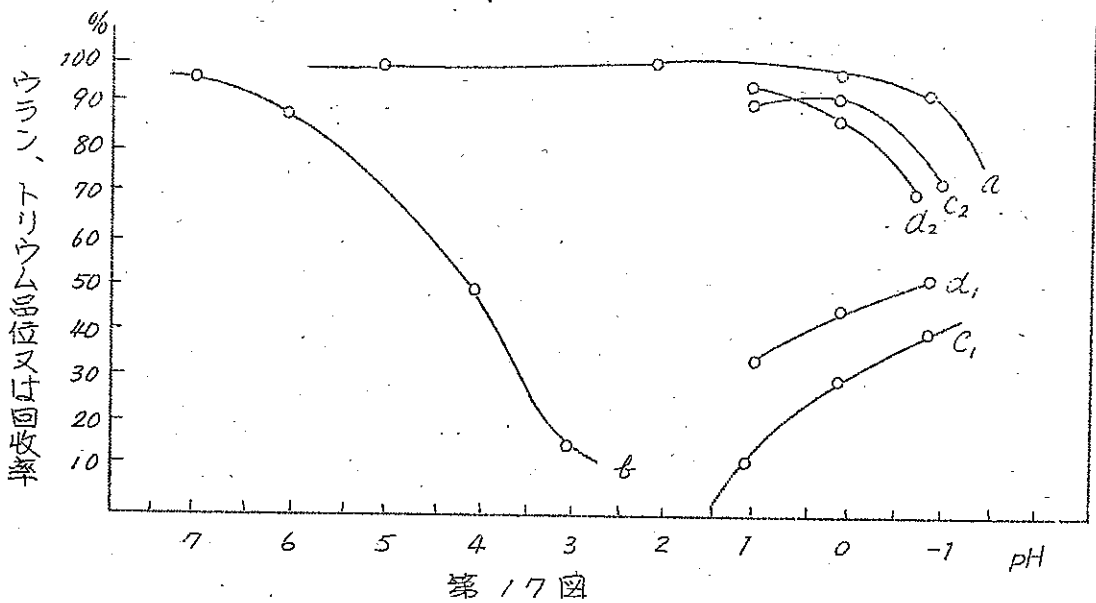
3.3 昇化カリ法によるウラン、トリウムの分離

3.3.1 実験の方法

沈澱剤としては蓚酸の代りに 4N-KF 単独または 4N-KF と 4N-HNO₃ 混合液の場合について 3.2 節と同様な試験をした。

3.3.2 結果

第 17 図および第 10 表参照。



第 10 表

- a. $Th(NO_3)_4$ 1% 4N-KF 当量
- b. $UO_2(NO_3)_2$ 1% 4N-KF 当量
- C. 硫酸抽出濃縮液 50ℓ 4N-KF 2ℓ
- C₁. 生成沈澱の Th 品位
- C₂. 生成沈澱の Th 実収率
- d. C に同じ、但し 4N-KF 1.5ℓ, 4N-HNO₃ 1.5ℓ
- d₁. C₁ に同じ。
- d₂. C₂ に同じ。

4. ウランおよびトリウムの精製試験

4.1. 用いた試料

試料としては 3.3. 節の KF法によって分離されたウランおよびトリウムを用いた。

4.2. 精製の方法

各種の方法が考えられるが、ここでは常法に従って有機溶剤による抽出法とイオン交換法について予備試験を行った。有機溶剤法では以下にのべる如き結果が得られたが、イオン交換法では共存する不純イオンの影響（主として稀土類元素）により十分な結果が得られず、このことはトリウムの場合には特に激しいことが認められた。

4.3. 溶剤抽出法によるウランを含む分離液からのウランの精製

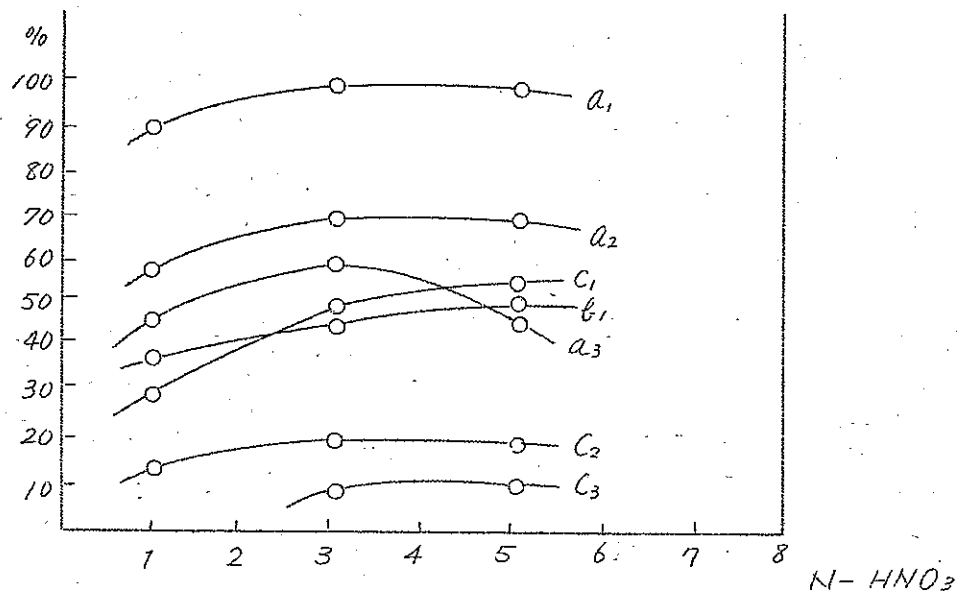
有機溶剤としてはエーテル、ヘキソールおよび T.B.P. ケロシン溶液を用い、試験液としては硝酸ウラニール 2% 溶液も併用して比較した。

第 18 図および第 11 表参照。

第 11 表

| | | |
|----------------|--|-----------|
| a. | $UO_2(NO_3)_2$ 2% | 0.1 l |
| | Ore Solvent | 50 Vol. % |
| | 3 回抽出 | |
| | 接触時間 | 凡そ 30 秒/回 |
| a ₁ | エーテル | |
| a ₂ | ヘキソン | |
| a ₃ | T.B.P. ケロシン 10% 溶液 | |
| b. | KF法により分離されたウラン溶液 | 5 l |
| | U_3O_8 0.2 g/l 含有 | |
| | Ore-Solvent | 50 Vol. % |
| | 他は a に同じ | |
| c. | アルカリ抽出液 | 3 l |
| | Org. solvent | 50 vol. % |
| C ₁ | } U_3O_8 1.6 g/l. | |
| C ₂ | | |
| C ₃ | | |
| | については a ₁ , a ₂ , 及び a ₃ に同じ。 | |

またトリウムについての精製試験は後述の盧の生成試験の項参照のこと。



第 18 図

第四章 分離精製されたウラン、トリウム溶液より還元に必要な各塩の生成試験

1. 緒言

還元に必要な塩の形としては塩化物、酸化物あるいはその他のハロゲン化物等があるが、ここでは今迄詳述した一連の製錬工程の中で考えた場合最も適したものとして UF_4 および $KThF_5$ または K_2ThF_6 の生成試験を行った。

2. 四弗化ウランの生成

2.1. 二酸化ウランの生成と温度との関係

用いた試料は、エーテル抽出により得られた精製ウラニール溶液にアンモニア水を加えて生成した重ウラン酸アンモンの沈澱を分別し、加熱分解して得られた U_3O_8 を用いた。還元剤には水素ガスを用い得られた UO_2 は X-線結晶解析および化学分析とを併用して確認した。また電気炉としては横型管状炉を用い、ウランの容器には耐熱鋼製ボートまた

は黒鉛ボートを用いて行った。

結果は化学分析の値よりみれば $\%u = 2.0$ となるのは $700 \sim 800^\circ\text{C}$ またはそれ以上の温度が必要であったが、結晶系より見た場合には、これより低温でも UO_2 の結晶系が認められた。なおこれらの詳細については現在も実験中である。

2.2. 弗素化に使用した無水弗酸の純度

2.2.1. 分析の方法

不純物としては、 H_2SiF_6 , SO_3 , H_2SO_4 , H_2O があるが、これらの中 H_2O を除いては通常の方法に従って行えばよいが、 H_2O については電導度測定法によって分析した。この電導度測定法は弗酸中の水分が少ない場合には水分の含有量と電導度との間に特定の関係があることを利用したものである。この詳細については、他の機会に報告したい。

2.2.2. 分析値の例

第 12 表

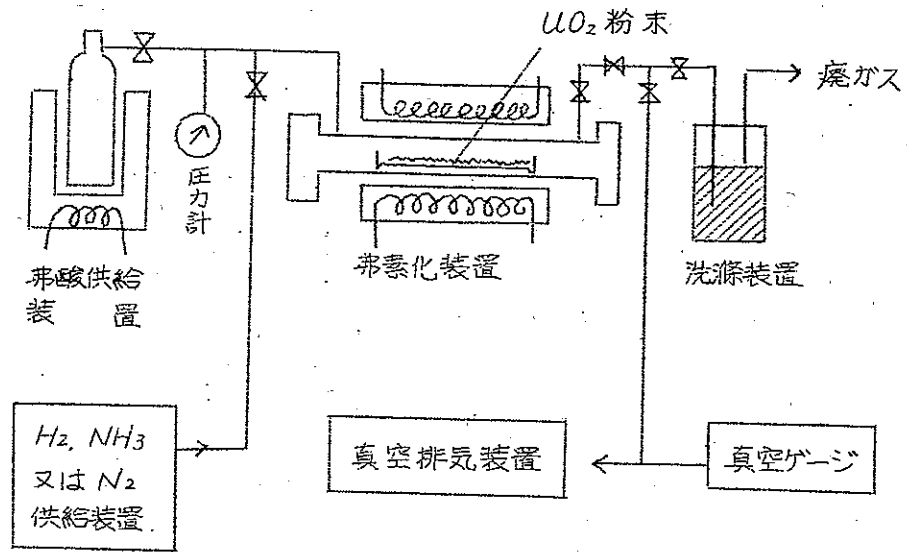
| | 1 | 2 | 3 |
|--------------------------|---------|---------|--------|
| HF | 99.25% | 99.26% | 98.90% |
| H_2SiF_6 | 0.16% | 0.21% | 0.16% |
| H_2SO_4 | tr | tr | tr |
| H_2SO_3 | 0.49% | 0.28% | 0.49% |
| H_2O | 0.44% | 0.42% | 0.36% |
| Total | 100.34% | 100.17% | 99.91% |

但し、これらの無水弗酸は当社製のものである。

2.3. 四弗化ウランの生成試験

2.3.1. 試験に使用した装置

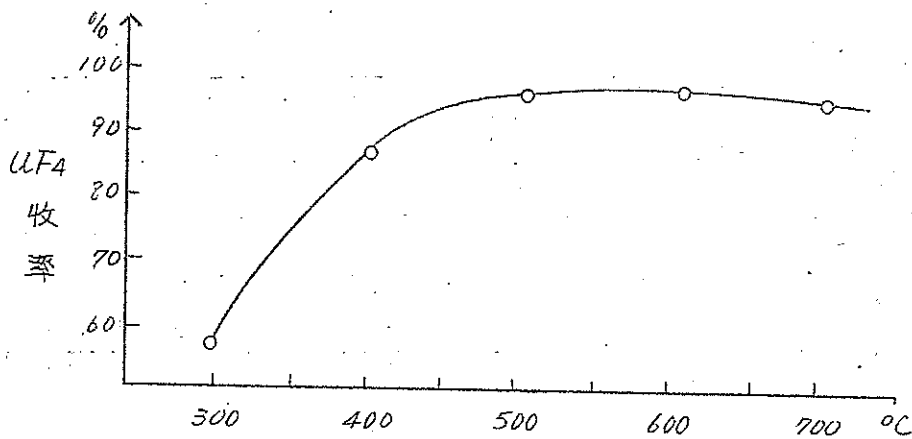
第 19 図参照。



第 19 図

2.3.2. 温度と収率との関係

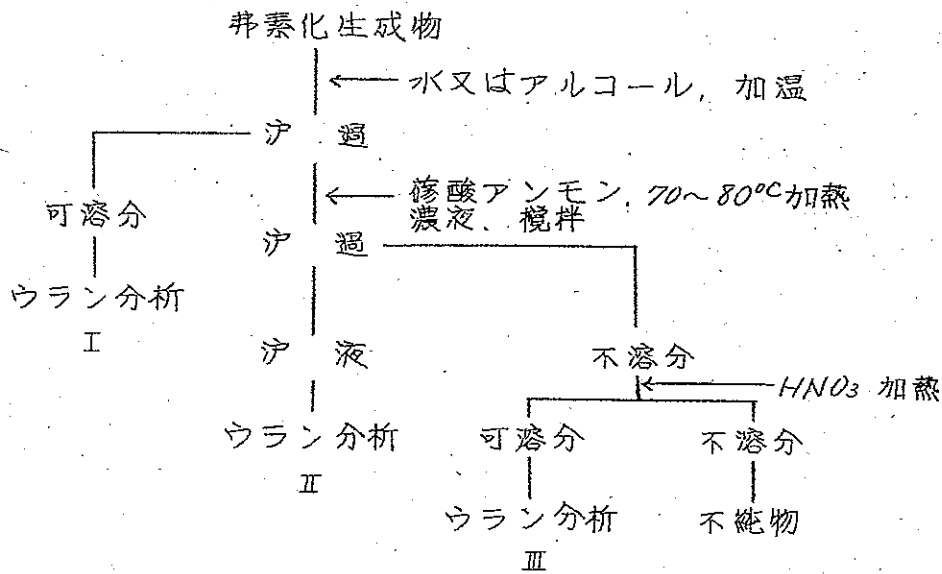
用いた二酸化ウランは 2.1 節で得られた $o/u = 2.0$ のものを用い、温度は 300~700°C の範囲に定めて行った。無水弗酸の流量は 100~500 g/hr, UO₂ は 20~30 g であった。第 20 図参照。



第 20 図

2.3.3. 生成四弗化ウランの分析

生成 UF₄ 中には不純物として未反応 UO₂, 副生した UO₂F₂, H₂O およびその他の不純物が考えられるが、その分析法としては UF₄ が稀酸アンモン濃液に可溶性であることを利用して次のような方式をとった。第 21 図に示す。



第 21 図

ウラン分析 I は、 UO_2F_2 として定量

“ II は、 UF_4 “

“ III は UO_2 “

第 21 図のようにして行った分析結果を第 13 表に示す。

第 13 表

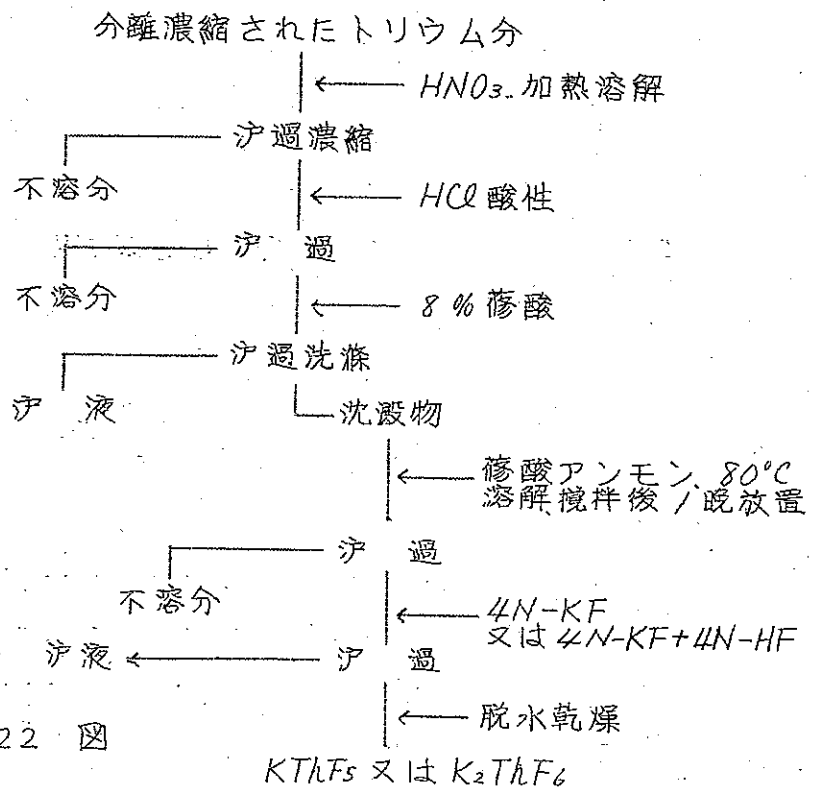
| 弗素化温度 | UO_2F_2 | UF_4 | UO_2 | Total |
|-------|-----------|--------|--------|---------|
| 300°C | 46.7% | 52.1% | 0.002% | 98.802% |
| 400°C | 17.0 | 82.4 | tr | 99.4 |
| 500°C | 6.37 | 92.3 | tr | 98.67 |
| 600°C | 2.75 | 95.8 | 0.12 | 98.67 |
| 700°C | 7.59 | 91.2 | 0.45 | 99.24 |

但し第 20 図は第 13 表を示したものである。

3. 弗化トリウム復塩の生成試験

3.1. 生成工程

弗化カリ法によりウランと分離されたトリウム分は蓚酸アンモン法により残されたセリウム等の稀土類および他の不純物を分離するとともに、引き続き蓚酸アンモン濃液に溶存した状態から KF 又は KF-HF 溶液を加えて弗化トリウム復塩の生成試験を行った。これらの工程を略記すれば、第 22 図の如し。



3.2. 試験結果

沈澱剤としての KF 又は $KF + HF$ 系による生成物の差異は特に認められなかったが加える沈澱剤の量により沈澱生成した塩の形が左右されるようである。

4. 考察

4.1. 四弗化ウランの場合

金属還元の場合の塩の純度としては UF_4 97% 以上、 UO_2F_2 1~2% 以下、 UO_2 1% 以下が望まれておるようであり、このような純度のものとしては第 13 表からも解る通り 600°C 付近が有効のように思われるが、なお原料としての UO_2 の生成法の差異が UF_4 への転化率に影響を与えることが考えられ、詳細については他の機会に報告したい。また弗素化剤として用いた無水弗酸については純度の点では別に難点はなかった。

4.2. トリウム復塩の場合

稀酸アンモンで溶出した場合、十分長時間放置して懸濁状に残った不溶分を沈降濾別してからトリウム沈澱の生成に移ることが大切である。生成したトリウム復塩は脱水乾燥すれば純度の点で電解還元には困難はな

かった。

第五章 ウラン、トリウムの溶融塩電解試験

1. 緒言

ウランおよびトリウム金属を得るための方法としては、第14表に示す如く、各種の方法が報告されている。

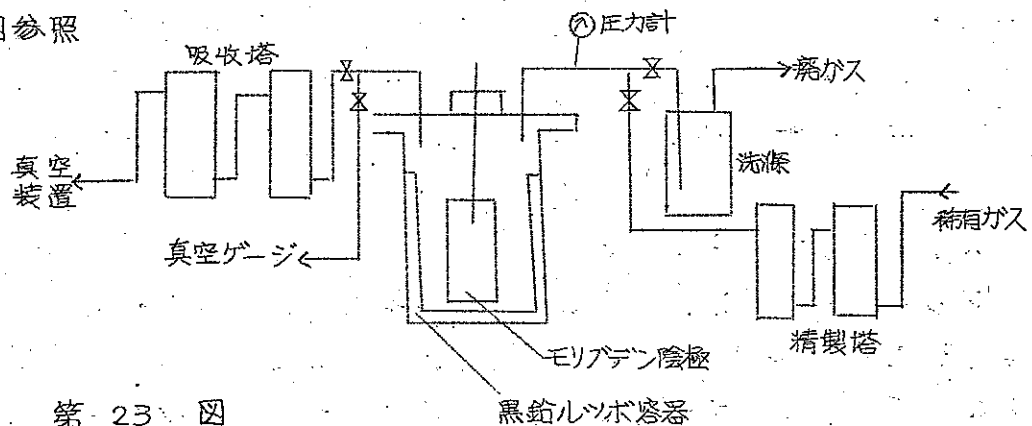
第 14 表

| | 電 解 法 | | 金 属 還 元 法 | |
|---------|--------------------|------------------|----------------------|------------|
| | 化合物の形 | 溶 融 塩 | 化合物の形 | 還元用金属 |
| ウ ラ ン | UCl_4 | $KCl+NaCl+LiCl$ | UO_2, UO_3, U_3O_8 | Ca, Mg, Na |
| | UF_4 | $CaCl_2+NaCl$ | UF_4 | Ca, Mg |
| | UF_4 | $NaCl+KCl$ | UCl_4 | Na, K, Ca |
| | KUF_5 | $CaCl_2+NaCl$ | KUF_5 | Ca, Mg+Ca |
| | UO_2+UF_4 | BaF_2+MgF_2 | | |
| ト リ ウ ム | $ThCl_4$ | $NaCl+KCl$ | ThO_2 | Ca |
| | $K_2ThF_6, KThF_5$ | $NaCl, NaCl+KCl$ | ThI_4 | 熱分解 |
| | ThF_4 | $NaCl+KCl$ | | |

本試験では前記の第4章までに得られたウランおよびトリウム塩の金属生成のための原料塩としての適否を知るために、特に特定の還元方式を選び、その際の金属収率の状況、および電流密度との関係を調べた。

2. 電解に使用した装置

第23図参照



第 23 図

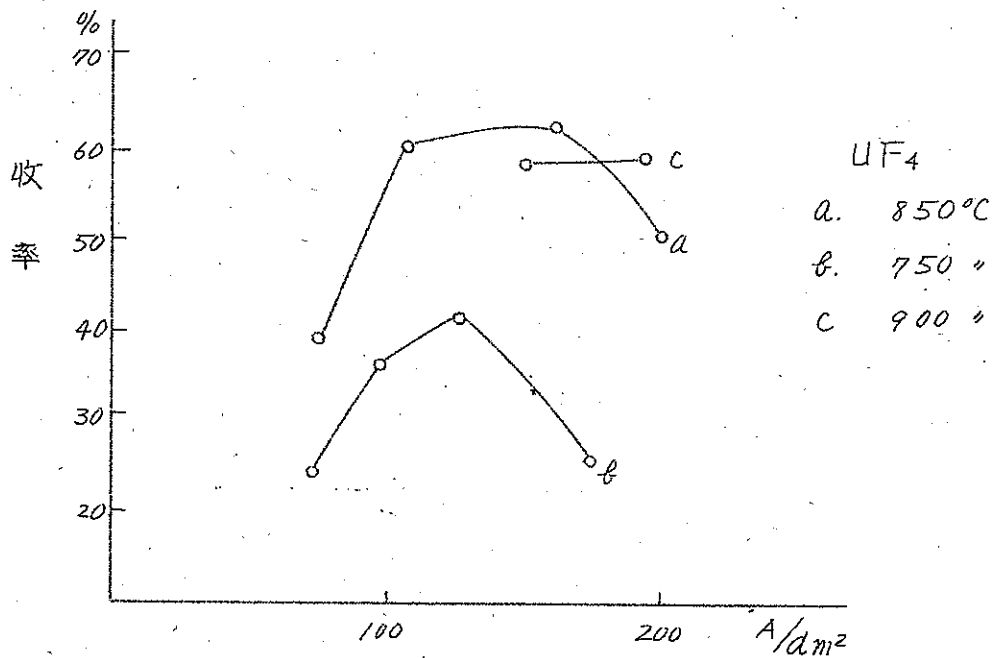
3. 四弗化ウランの熔融塩電解

3.1 実施例

浴組成としては $\text{CaCl}_2 - \text{NaCl}$ および $\text{NaCl} - \text{KCl}$ 系各 500 gr に UF_4 50gr を添加、電解温度は $750^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ 電圧 4~5V、電流密度 $50 \sim 200 \text{ A/dm}^2$ 、陰極モリブデン板、陽極黒鉛ルツボ、およびアルゴン気流中を行った。電流密度 ($50 \sim 200 \text{ A/dm}^2$) と金属収率 (30~70%) との関係は、次節の第24図参照のこと。 CaCl_2 、 NaCl および KCl は市販特級を十分脱水乾燥したものを、また UF_4 は、第4章 2.3 節で生成したものの中で特に UF_4 純度 95% 以上のものについて試験した。電解直前にはさらに残余の水分および空気を除くために、電解槽全体を凡そ 150°C 付近に保持して真空脱水アルゴン置換を数回繰り返した。

3.2. 電流密度と収率との関係

電解温度 750 、 850 および 900°C について行った結果は第24図参照。



第24図

4. トリウム復塩の熔融塩電解

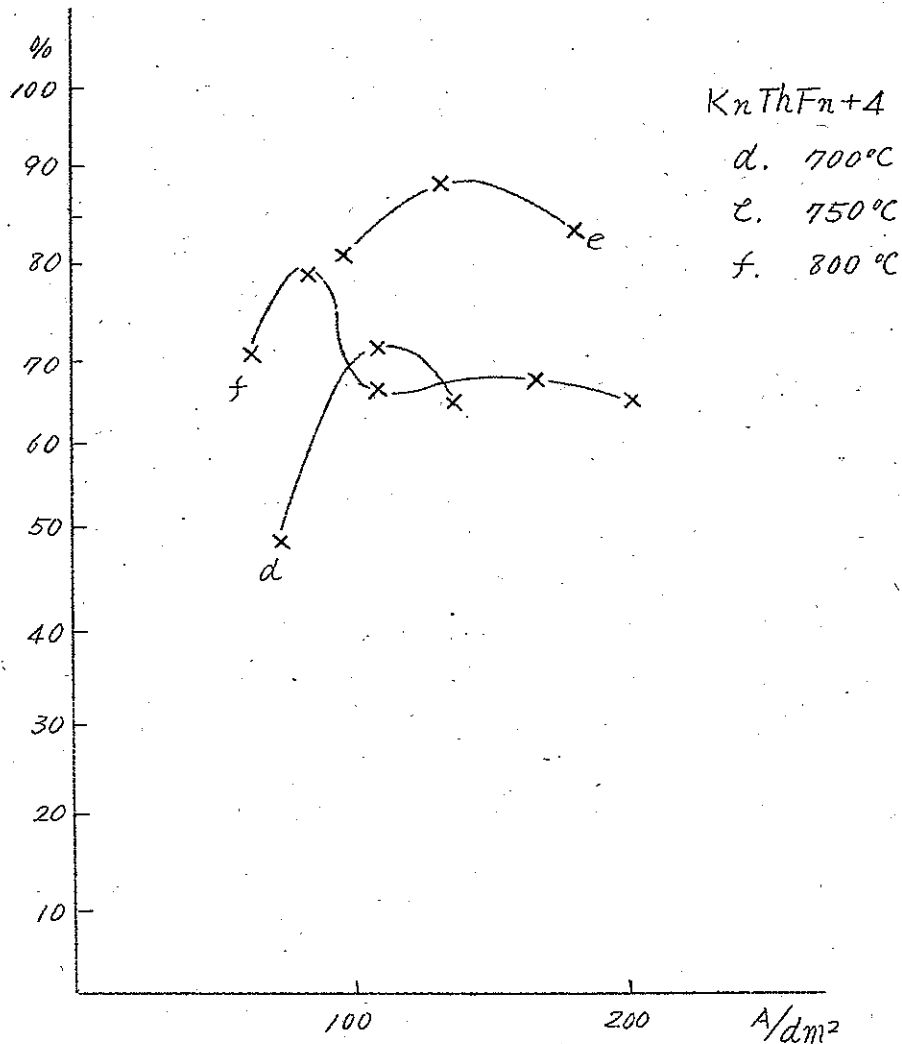
4.1. 実施例

浴組成としては $\text{NaCl} - \text{KCl}$ 3.5 kg $\text{K}_2\text{ThF}_6 + \text{KThF}_5$ 混合物 350gr、電解温度 $700 \sim 800^\circ\text{C}$ 、電圧 6~7V、電流密度 $50 \sim 200 \text{ A/dm}^2$ を行った。その他の電解条件および脱水の方法等については3.1節ウランの

場合と同じ。

4.2. 電流密度と収率との関係

電解温度 700, 750 および 800°C について行った。結果は第 25 図参照。



第 25 図

5. 考 察

電着の状況から見た場合にはウランに比べてトリウムは非常によく電極板に 10~15 mm 程度の厚みをもって両側に付着していた。これらの原因としては原料として用いた UF₄ 中に含まれる、UO₂F₂ および UO₂ 等の影響が考えられる。電着物の後処理法としてはアルコール洗滌を行い傾斜法により不純物を除き、さらにエーテル洗滌を行って後空気または

真空乾燥して精製したがその際にもウランは表面酸化を受けて金属性を失うのが認められたがトリウムはほとんど認められなかった。またトリウム復極の生成による影響はKF法およびKF-HF法との差異はあまり認められなかったが水酸化物の形成を防ぐ意味では後者の方法が優れているように思われる。なお電解試験についての詳細は研究中でもあり他の機会に報告したい。

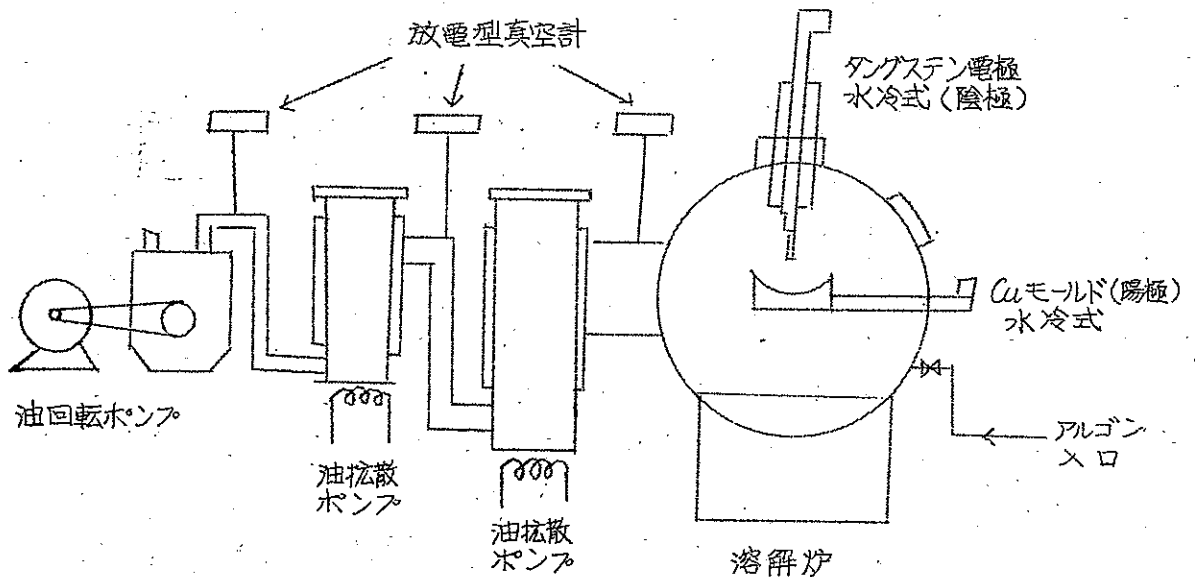
第六章 真空溶解試験

1. 緒言

真空溶解の方式としては抵抗加熱式、誘導加熱式およびアーク溶解式の三者に大別されるが、本報告では真空溶解が主目的ではないので、アーク溶解方式のみを実施した。これにも消耗電極型と非消耗電極型があるが、後者のみを行った。

2. 溶解に使用した装置

第26図参照。

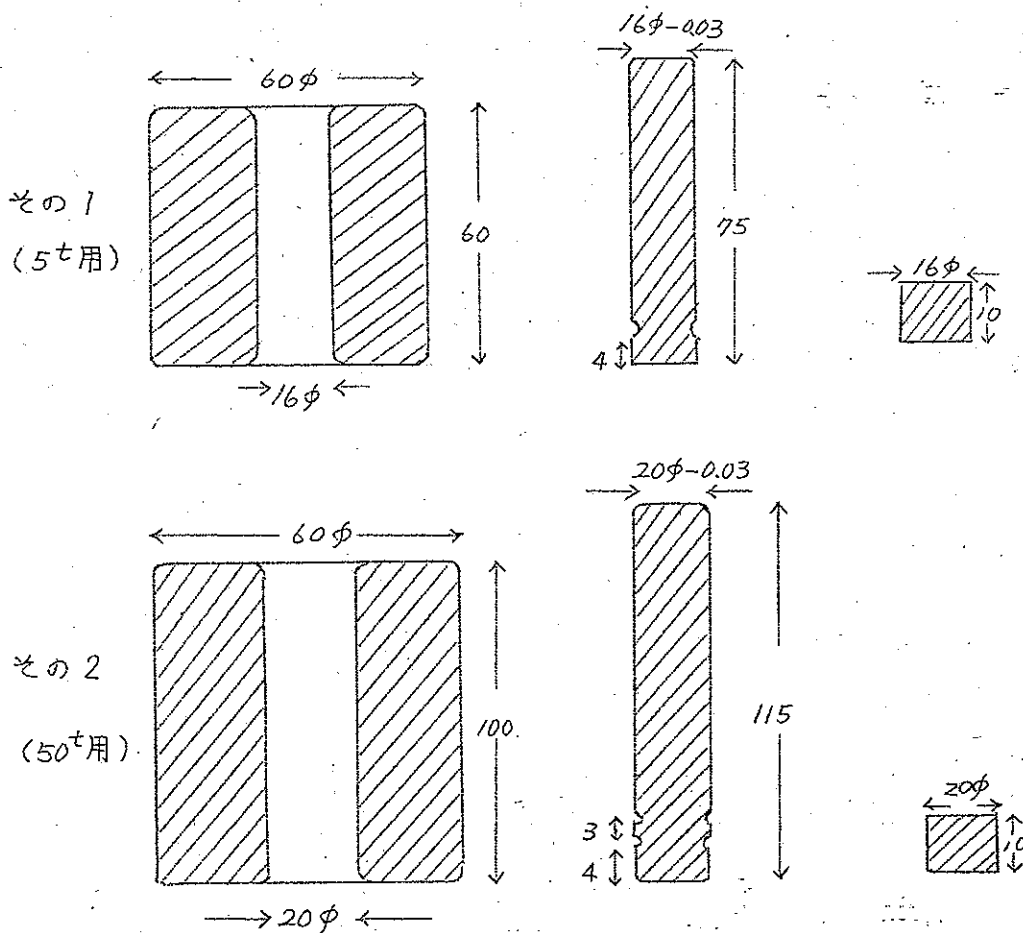


第26図

3. 溶解に必要なトリウムタブレットの製造

3.1. 試験の方法

電着トリウムは粉末乃至は粒状のためそのままでは溶解試験が出来ず適当なダイスを用いてプレス後溶解に適した固型物にする必要がある。使用したダイスについては第27図参照、ダイスの材質はNi-Cr-Mo鋼である。



第27図

3.2. プレスの順序

- (1) サンプルの粒度を揃えるために珪藻すりばちで粉砕する。
- (2) 要すればバイダーとして水またはエーテルを加える。添加量はサンプル5grに1滴程度
- (3) ダイスの内面を十分磨いてからサジでサンプルを入れる。終わってからサジで十分かきまぜ一様な詰め方に保つ。
- (4) ダイス棒は自重でサンプルを圧する程度で手で押し込まぬこと。
- (5) プレスは徐々に一様にかける。速度は凡そ3~5^t/min

- (6) 目標とする圧力の凡そ90%に達してから減圧して元に戻し、ダイスの上下を換える。
- (7) 再び加圧し、所定の圧力に達してから10秒以上その圧力に保つ。
- (8) 減圧後足をかまして加圧し、成型されたサンプルを押し出す。
- (9) 成型品は低温で真空乾燥して内部の水分またはエーテルを除く。
- (10) 成型に失敗したサンプルは再び十分粉碎後同じことを繰り返す。

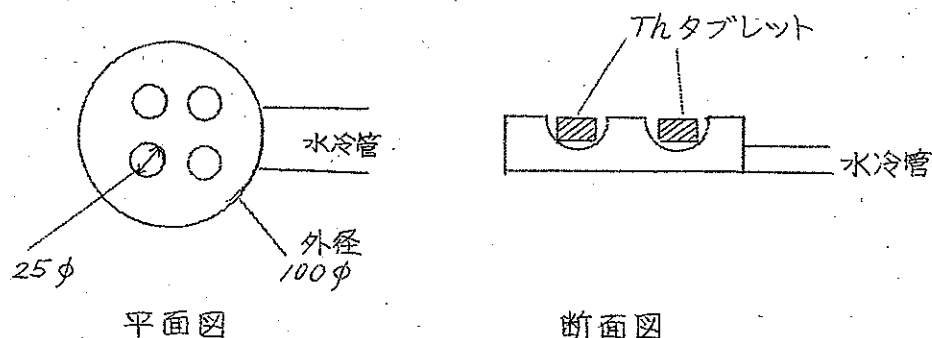
3.3. プレス試験結果

プレス機の圧力としては1.6t、3.3t および6.7t/cm² の三種について行って見たが、1.6tではバインダーが必要であり、3.3tでは大体溶解に必要な形の成型品は得ることが出来、6.7tまでかけて行う必要がなかった。ダイスの充填量は1回約5gトリウム粉末を用い、ダイスの種類による差は特に認められなかった。バインダーはエーテルより水の方が結果は良好であった。

4. 溶解試験

4.1. Cu モールドの形

タブレット型に成型されたトリウムは第28図に示すようなCuモールドに入れた。



第28図

4.2. 溶解結果

試料装入後、密閉して真空装置を運転 10^{-5} mmHg程度になってから数時間真空脱水後精製アルゴンで数回換気して溶解に移った。溶解開始時におけるアルゴン圧200 mmHg、溶解時における電流200~250A、電圧50~55V、溶解時間(放電時間)約30~60秒であった。なお電圧調整のため電流回路中に水抵抗を用いた。収率は一部酸化を受けた部分を除けばインゴットとして80%以上であった。

トリウムの製錬

新日本金属化学(株) 柳田彦次・西村新一

1. トリウムの用途

民間会社が対象とするものは現在あるいは近い将来需要があり、将来さらにその要求が増加する見通しが得られるものを送るのが普通で、この点に立ってトリウム製品の用途を展望すれば

- (1) 原子燃料 ----- ThO_2 , Th_3Bi_5 $Th-U$ 合金
- (2) 耐熱マグネシウム合金 ----- Z.T.I, HM21×A-78等
- (3) 特殊耐火物材料 ----- 白金溶融用ルツボ等
- (4) ガスマントル ----- 硝酸トリウム
- (5) 特殊光学ガラス添加剤 ----- 高屈折率、低分散能レンズ
- (6) 電子管材料 ----- 送信管陰極トリウム-タングステン線および棒
- (7) 触媒 ----- 石炭化学

等が挙げられる。(4)以下の需要は従来から徐々に開拓されてきたもので、この方面の需要は早急に進展するとは考えられないが、マグネシウム合金は耐熱合金として超音速飛行機、ロケット等の発展に伴って伸びまた原子炉の開発によってもトリウムの需要は将来相当量が期待し得る筈である。

II. 本邦のトリウム製錬の歴史と現状

本邦のトリウム工業は親産業である希土類工業より遅れること数年、太平洋戦争直後の電力不足に起因するガスマントルの需要に伴う硝酸トリウムの生産によってはじめられ、その後電力事情の回復とともにその国内需要は絶え、代って輸出用として断片的な受託生産に切換えられた。酸化トリウムは硝酸トリウムよりさらにおくれ、最初は耐火物その他の試験用として少量の需要に依りてきたが昭和31年にいたり原子燃料としてトリウムが着目され、この方面の試験用として純度99.9%の品位のものが必要が生じその生産も一躍数十倍に急拡大された。

原子炉用酸化トリウムの精製研究は本年度から原子力利用研究補助の

対象とされ、本格的な研究が開始された。

金属トリウムの製錬研究は昭和31年に原子力利用研究に指定され、その年末にはダクタイトの金属トリウムが試作されたが、いまだ生産は開始されていない。

トリウム製品は以上の如き経過を経て生産が進められてきたが、中間物である粗トリウム塩はモナズ製錬業者(約7社)において過去10年に亘りその大部分が備蓄されて現在に至った。過去三年間のモナズ石処理量とトリウム生産量を第1表に示す。

第1表 最近のモナズ鉱の使用量とトリウムの生産並びに貯蔵量(単位t)

| | 30年度 | 31年度 | 32年度 | 33年度 見込 |
|---------|------|------|------|------------|
| モナズ鉱使用料 | 280 | 280 | 300 | 300 |
| トリウム生産量 | 10 | 12 | 15 | 15 |
| トリウム出荷量 | 5 | 1 | 2 | ? |
| トリウム貯蔵量 | 5+α | 16+α | 29+α | ? |

αは30年度初めにおける在庫量

III. 製 錬

トリウムの原料鉱石はモナズ石と方トリウム石である。方トリウム石は産地が限られ、現在ではフランスがこれを使用しているに過ぎない。その他の諸国のトリウム製錬はもっぱらモナズ鉱によって行われている。

第2表 モナズ鉱の化学組成

| 産地 | ThO ₂ | (Ce ₂ O ₃) | (Y ₂ O ₃) | Fe ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | TiO ₂ | CaO | MgO | ZrO ₂ | SnO ₂ | P ₂ O ₅ | SiO ₂ | U ₃ O ₈ |
|-----|------------------|-----------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------|------|------------------|------------------|-------------------------------|------------------|-------------------------------|
| タイ | 6.71 | 52.59 | 2.75 | 2.11 | 0.82 | 1.93 | 0.65 | 0.41 | 0.54 | 4.72 | 21.07 | 5.31 | 0.26 |
| マレー | 7.71 | 53.35 | 3.27 | 2.26 | 1.41 | 1.17 | 0.94 | 0.24 | 0.46 | 2.29 | 21.09 | 5.56 | 0.32 |
| 韓国 | 6.29 | 53.92 | 2.75 | 1.42 | 1.29 | 1.00 | 2.06 | 0.79 | 0.31 | — | 26.83 | 4.43 | 0.54 |

トリウム製錬はモナズ鉱を原料とする限りにおいて次の工程すなわち、

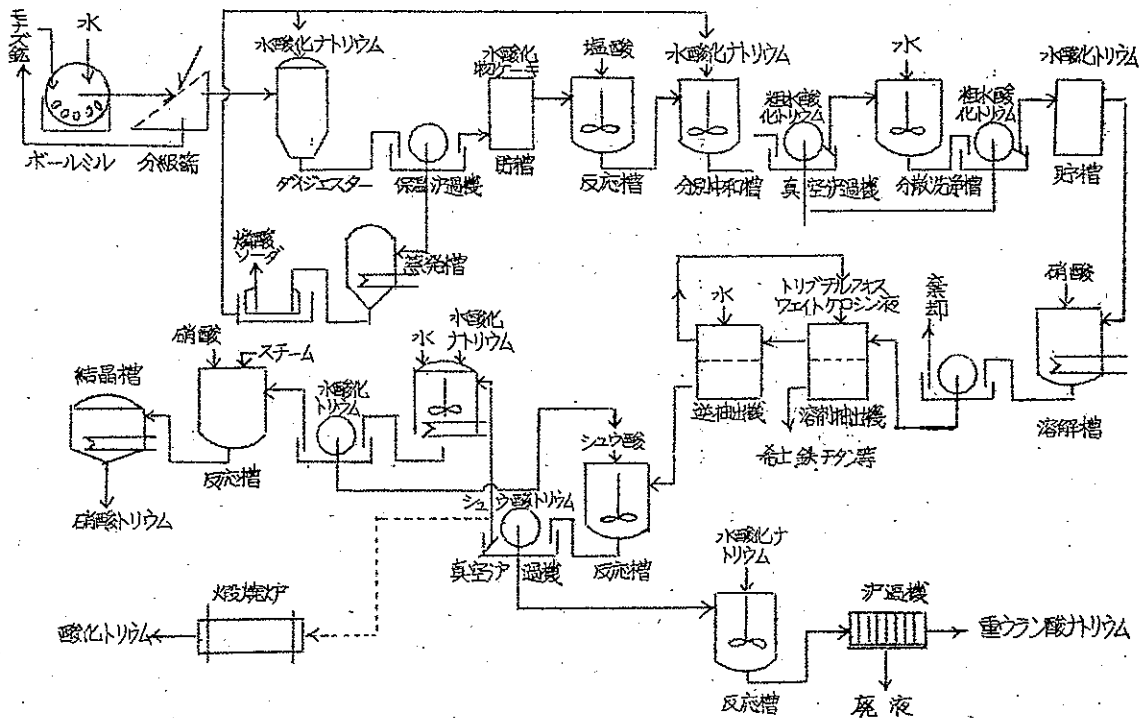
- (1) 鉱石の分解と粗トリウムケーキの製造
- (2) ガスマントル級硝酸トリウムおよびコマーシャル級酸化トリウムの製造
- (3) 原子炉用トリウム塩の製造

(4) 金属トリウムの製造

の四段の工程に区分せられる。各段の二乃至四の組合せによって各種の品位の製品が得られる。

(i) 鉱石の分解と粗トリウムケーキの製造

(a) アルカリ分解法 *Bearse* 等の研究によるものでトリウムを目的とした処理法として長所をもつ。第1図にアルカリ分解法のフローシートを示す。



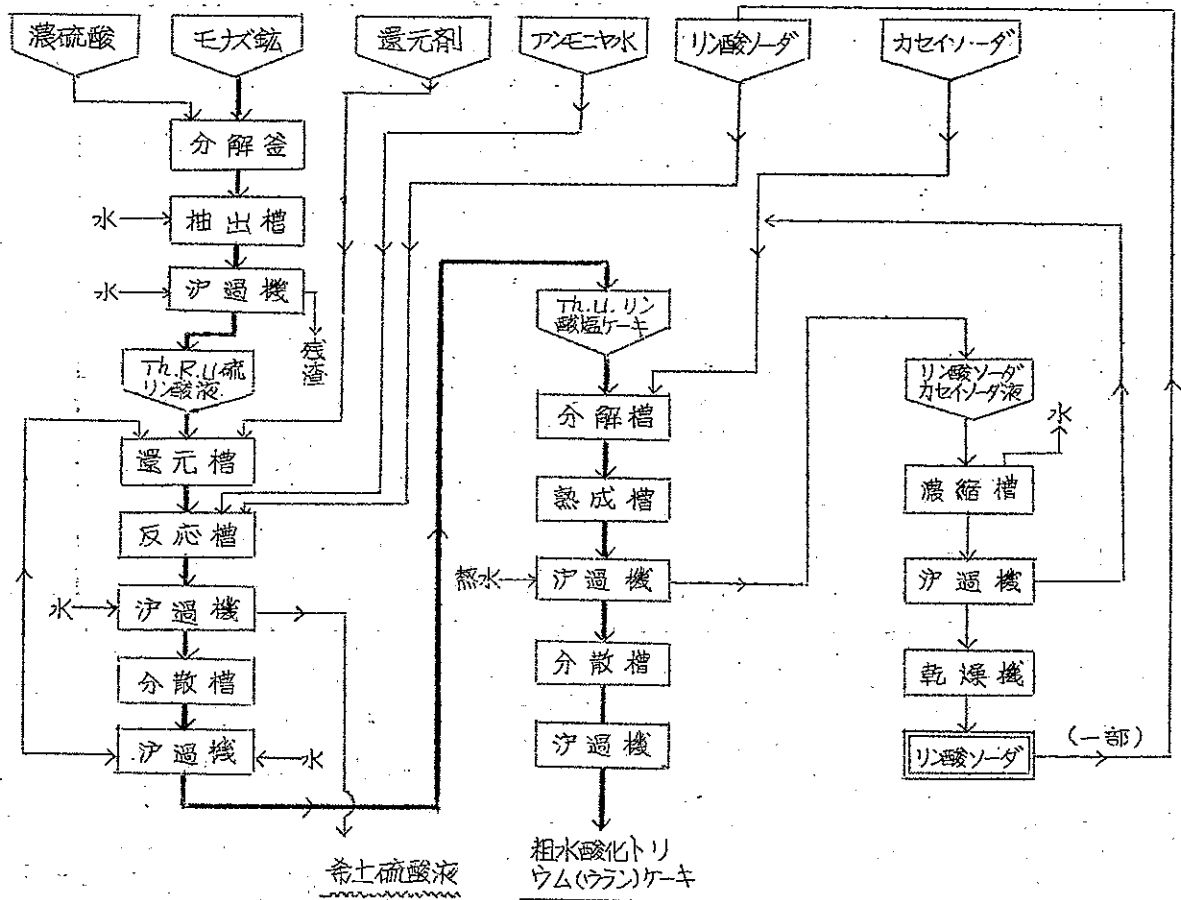
第1図 アルカリ分解法フローシート

(b) 硫酸分解法 モナズ鉱の硫酸分解法は過去半世紀に亘り工業的に実施されている方法で希土を目的とした鉱石の分解法として有利な点が多く長年の技術と既存設備の活用という点から将来も長く実施されると考えられ本邦のモナズ業者の殆んどはこれを採用している。トリウムと希土との大別には希土製品の種類と品位から次の諸法が行われている。

- (イ) リン酸トリウム — 弗化希土 (あるいはシュウ酸希土)
- (ロ) リン酸トリウム (ウラン) — 弗化希土 (あるいはシュウ酸希土)
- (ハ) 希土芒硝複塩 — リン酸トリウム
- (ニ) 希土芒硝複塩 — シュウ酸トリウム 等

例として(ロ)のリン酸トリウム (ウラン) — 弗化希土法の場合のトリ

ウム濃縮法について述べる。



第2図 硫酸分解法 フローシート

(C) 粗水酸化トリウムケーキ

第3表 粗水酸化トリウムケーキの組成並びに収量 (例)

| | ThO ₂ | R ₂ O ₃ | Cl ₂ O ₈ | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ | SiO ₂ | P ₂ O ₅ | 灼減 | H ₂ O | 備考 |
|-----|------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------------------|-------------------------------|-------|------------------|---------|
| (1) | 27.22 | 2.10 | 1.92 | 4.06 | 1.44 | 1.64 | 3.18 | 56.59 | | 硫酸分解法 |
| (2) | 7.80 | 1.11 | 0.34 | 1.60 | 3.88 | 1.84 | 0.30 | 4.54 | 78.24 | アルカリ分解法 |

Th 収率、硫酸法の場合、平均90%、アルカリ法の場合、平均95%
%

(ii) ガスマントル級硝酸トリウムおよびコマーシャル級酸化トリウムの製造

〔精錬〕 粗水酸化トリウムケーキより出発して希土ならびにウランその他を分離してトリウムを精製する方法の代表的な方法として

第4表 硝酸トリウム・酸化トリウムの組成(%)

| 成分 | マントル用硝酸トリウム | コマーシャル級酸化トリウム |
|--------------------------------|-------------|---------------|
| ThO ₂ | 46 ~ 47 | — |
| R ₂ O ₃ | 0.007 | 0.01 |
| CeO ₂ | 0.001 | 0.005 |
| P ₂ O ₅ | 0.05 | — |
| CaO | 0.02 | 0.04 |
| MgO | 0.10 | 0.04 |
| Fe ₂ O ₃ | 0.002 | 0.004 |
| S O ₃ | 0.6 | 1 > |
| Cl | 0.001 | — |
| SiO ₂ | 0.004 | 0.1 |

- (1) 硫酸トリウム析出法
- (2) TBP 抽出(希土、チタン、鉄等との分離) — 溶剤再抽出(ウランの分離) — 純トリウム溶液
- (3) TBP 抽出(") — イオン交換(") — 純トリウム溶液
- (4) TBP 抽出(") — シュウ酸トリウム沉殿 —— (第1図参照)

の各種の方法が実施あるいは研究されている。今後の興味ある方法として(3)のTBP抽出—イオン交換法について述べる。

TBP抽出—イオン交換法

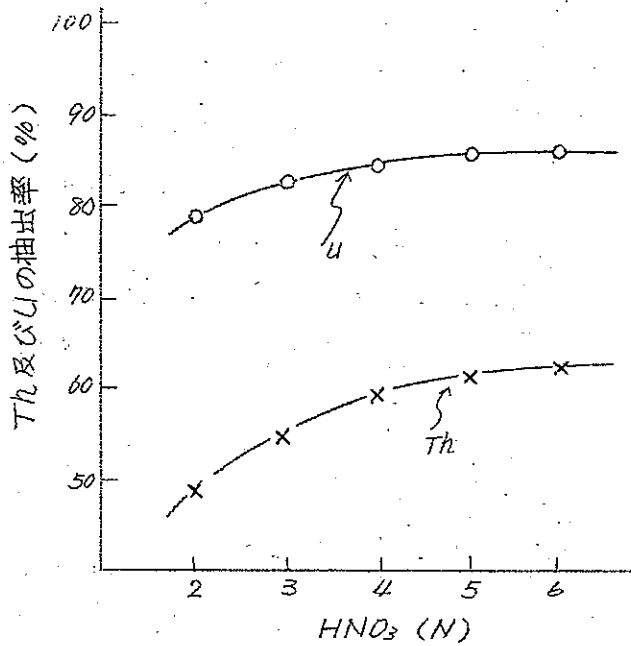
(a) TBP抽出法(Th, Uの抽出, 希土, Fe, Ti, P等との分離) 30% (容)
 TBB-ケロシン溶剤を用いて粗水酸化トリウム(ウラン)ケーキの硝酸溶液よりThおよびUを抽出する場合の抽出率に及ぼす因子 — 酸濃度、水溶液と溶剤との比(容), Th濃度 — について検討した結果を第3, 4, 5図に示す。

逆抽出水溶液中にアンモニア水を反応して得られた水酸化トリウムケーキの組成例を第5表に示す。

(b) イオン交換(Th と Uとの分離)

Amberlite IRA-400を用いたとき、UはNa₂CO₃溶液中から効果的に除去できる。

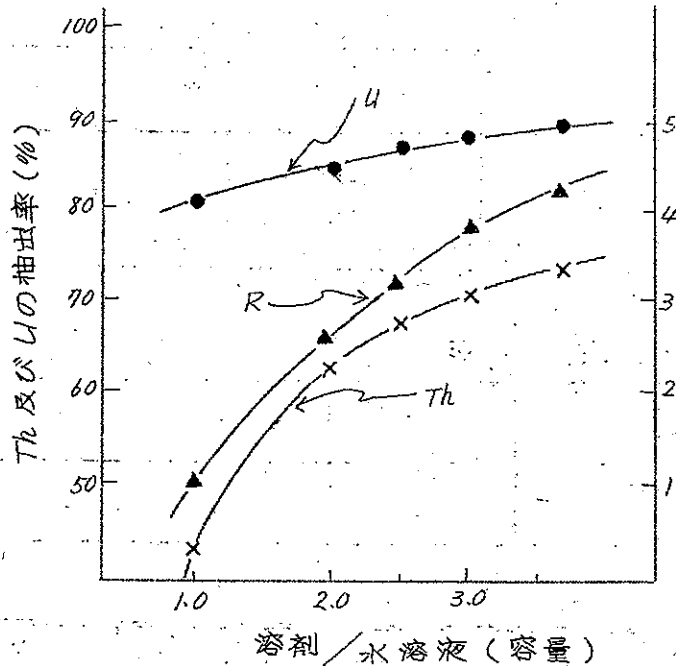
(1) Uは[UO₂(CO₃)₃]⁻⁴として吸着される。



条件

| | |
|-------------------------------|---------|
| U ₃ O ₈ | 12 g/l |
| ThO ₂ | 100 g/l |
| HNO ₃ | 変化量 |
| 溶剤/水溶液 (容) | 2.0 |

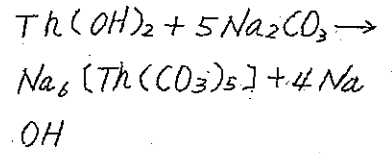
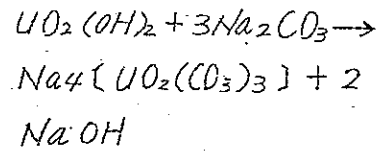
第3図 Th, Uの抽出率に及ぼす酸濃度の影響



第4図 Th, U及びRの抽出率に及ぼす水溶液と溶剤との容量比の影響

条件

| | |
|-------------------------------|---------|
| U ₃ O ₈ | 12 g/l |
| ThO ₂ | 100 g/l |
| R ₂ O ₃ | 10 g/l |
| HNO ₃ | 4.0N |



(ロ) U, Thを含むNa₂CO₃溶液についてはUのみがAmberite IRA-400によって保持される。

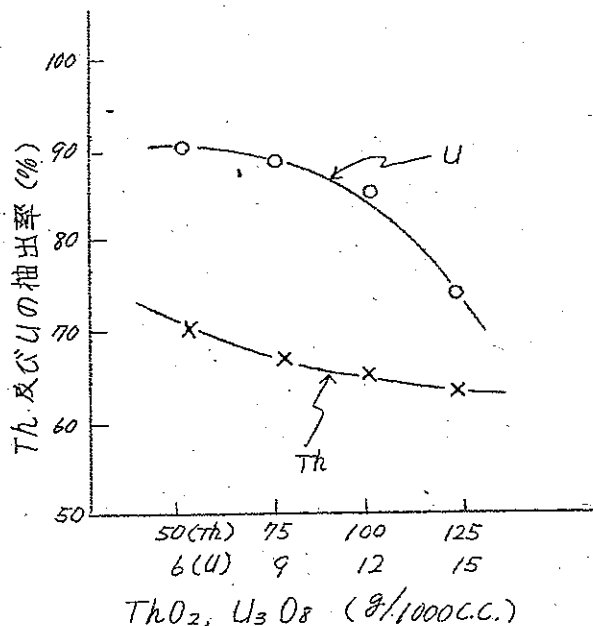
(イ) NO₃⁻, Cl⁻及びNH₄⁺はU交換を妨害する。

(ニ) Amberite IRA-400のUO₂⁺⁺の容量は1g当り2.3 meqで計算では最大容量155 mg UO₂となるが、実測値ではUO₂ 26.2 mgである。

(ホ) 炭酸塩は低いほど効果的でCO₃⁻が多くなると、樹脂のUO₂容量を減少させる。

〔実験〕水酸化トリウム(ウラン)をNa₂CO₃ 10%とNaHCO₃ 5%を含む溶液で浸出溶解した液500 ml (Th 11.7g/500 ml, U 0.161g/500 ml)を、

Na₂CO₃ 10%溶液で予備処理したAmberite IRA-400の四連続の15 gカラム(1×45 cm)を通過させた。流速は1



条件 { U_3O_8 変化量
 ThO_2 " "
 HNO_3 4.0N
 溶剤/水溶液(容) 2.5

第5図 Th, U の抽出率に及ぼす Th, U の濃度の影響

時間溶液約 180 ml を続けた。各カラムは先に 5% Na_2CO_3 で洗滌した後 2N- $NaCl$ 100ml 2N HCl 100ml, 水 50ml で溶離した。四基の各カラムからの全溶出液 (eluate) と最終の流出液とを分析した。その結果を第 8 表に示す。

【結果】

第 7 表の結果から Amberlite IRA-400 は U を選択的に除去することが知られ、トリウムは樹脂に殆ど吸着されない。樹脂 1 および 2 は U を飽和しているとみられ、飽和量は樹脂 1g 当り UO_2 4 mg である。

第 5 表 TBP 抽出を経た水酸化トリウムケーキの組成例 (%)

| 試料 | 成分 | ThO_2 | U_3O_8 | R_2O_3 | Fe_2O_3 | TiO_2 | 灼減 | H_2O |
|--------|----|---------|----------|----------|-----------|---------|-------|--------|
| 試料 (1) | | 6.92 | 0.90 | 0.008 | 0.008 | 0.005 | 12.46 | 80.35 |
| " (2) | | 6.62 | 0.60 | 0.010 | 0.007 | 0.004 | 11.58 | 81.23 |

第 6 表 Na_2CO_3 濃度と UO_2 漏出容量

| Na_2CO_3 濃度 (g/100 ml) | 5 | 10 | 15 | 20 |
|--------------------------|-----|-----|------|-----|
| 漏出容量 (UO_2 mg/樹脂g) | 9.7 | 9.7 | 6.85 | 5.6 |

第 7 表 分析値 (g)

| 溶液中の主要元素 | 原液 500 ml 中の総量 | 指定したカラムからの溶出液 | | | | 最終流出液 | 吸着 % |
|----------|----------------|---------------|--------|--------|--------|---------|------|
| | | 第一基 | 第二基 | 第三基 | 第四基 | | |
| Th | 11.700 | 0.164 | 0.171 | 0.119 | 0.176 | 10.900 | 6.85 |
| U | 0.161 | 0.0585 | 0.0592 | 0.0354 | 0.0097 | 0.00014 | 99.9 |

(iii) 原子炉用トリウム塩の製造

第8表 原子炉用酸化トリウムの純度

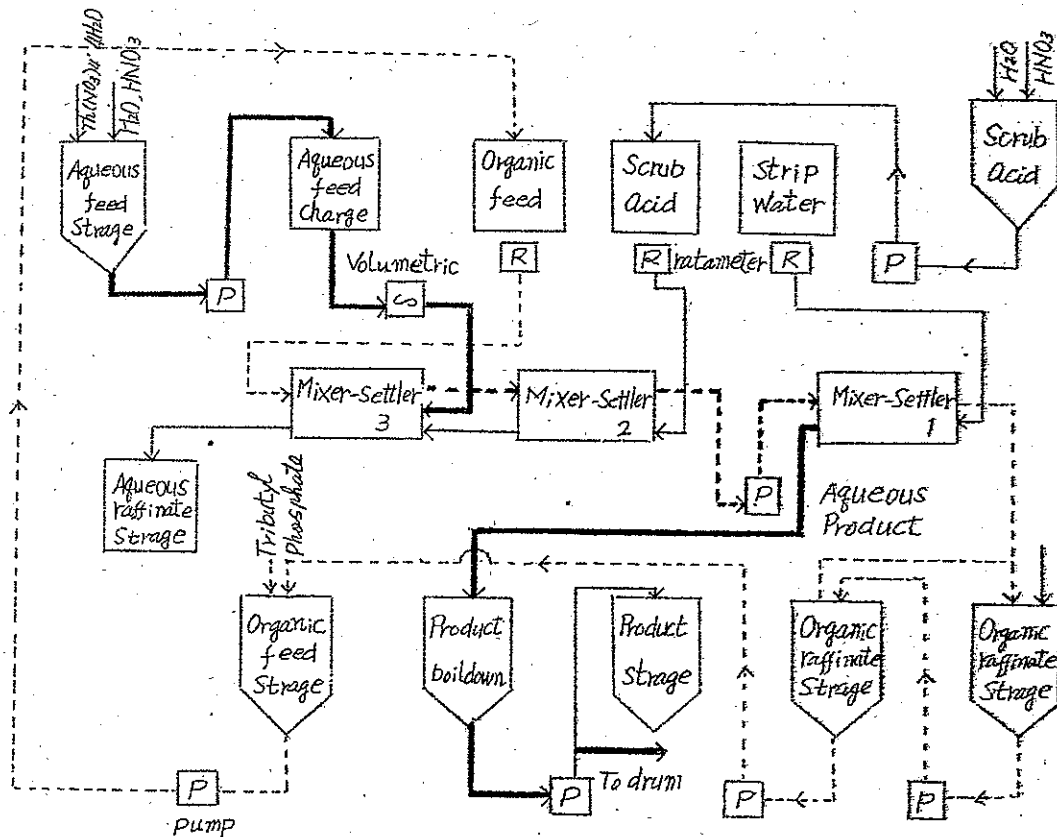
| Thorium Limited, London, England. | | Lindsay Chemical Co., Chicago, U. S. A. | |
|-----------------------------------|-----------|---|----------|
| 純度 | 99.9% max | 純度 | 99.9% |
| 不純分の分析値 (PPM) | | 不純分の分析値 (PPM) | |
| B | 0.1 max | 希土 | 10~20 |
| 希土 | 20 max | Sm | 1 |
| La 約 | 5 | Eu | 0.02 max |
| Ce " | 5 | Gd | 0.4 |
| Pr " | 1 | Dy | 0.4 max |
| Nd " | 4 | SO ₃ | 50 |
| Sm " | 0.5 | P ₂ O ₅ | 10 |
| Gd " | 0.25 | Fe+Ni+Cr | 25 |
| Y " | 0.2 | Fe | 2 |
| Er (より少) | 0.03 | CaO | 5 |
| Dy " | 0.2 | MgO | 5 |
| Ho " | 0.1 | Na+K+Li | 200 |
| Er " | 0.1 | SiO ₂ | 50 |
| Lu " | 0.1 | B | 0.1 |
| U 約 | 0.1 | U | 10 max |
| Fe " | 15 | 灼減 | 5000 |
| Na " | 150 | 平均粒度 | 1~4 μm |
| Ca " | 200 | | |
| Pb " | 10 | | |
| S " | 500 | | |
| Al (より少) | 5 | | |
| Mn " | 1 | | |
| 粒度 | 1 μm (近似) | | |

〔精練〕

原料：マントル級硝酸トリウム

方法 { (i) 溶剤抽出精製法
(ii) イオン交換法

(a) 溶剤抽出による硝酸トリウムの精製



第6図 Solvent-extraction pilot plant (米、オハイオ州 Fernald 工場)

(1) 10ヶの Mixer-Settler Stage を直列に有している3基の内部連続式 Mixer-Settler Unitにおいて互いに混和しない水溶液と有機溶剤（炭化水素中の30% (容) TBP）は向流で繰返して接触して分離する。Mixer-Settler 3において硝酸トリウムは硝酸液の液流中より有機抽出液流中に選択的に移動する。

(2) Mixer-Settler 2においては硝酸により Th を含んだ有機液流から不純物が残らず除去される。

(3) Mixer-Settler 1において精製された Th が水により有機液流よりストリップされ、水溶液流に入る。有機溶剤は回収されソーダ灰による化学処理で精製され再使用される。

(4) 逆抽出液は蒸発槽ついで結晶槽に移して硝酸トリウム結晶 ($Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$) を得る。酸化トリウムの場合はシュウ酸溶液でシュウ酸トリウムを泥殿分離し、煅焼して酸化トリウム (ThO_2) を得る。

(b) 陽イオン交換樹脂による精製 (微量の希土の分離)

本法の原理は希土および Th の EDTA 錯化合物の安定性が原子番号と

第9表 操業条件の一例

| | 流速 l/hr | Th | HNO_3 g/l |
|--------|-----------|------|---------------|
| 水溶液給液 | 5.93 | 435 | 96.4 |
| 有機液給液 | 64.16 | — | 39.1 |
| スクラフ酸液 | 2.57 | — | 95.1 |
| ストリップ水 | 34.07 | — | — |
| 有機抽出液 | 61.89 | 0.7 | 3.1 |
| 水溶液出液 | 7.61 | 0.4 | 97.7 |
| 逆抽出液 | 37.85 | 67.5 | 106.4 |

第10表 硝酸トリウム分析表 (pp.m.)

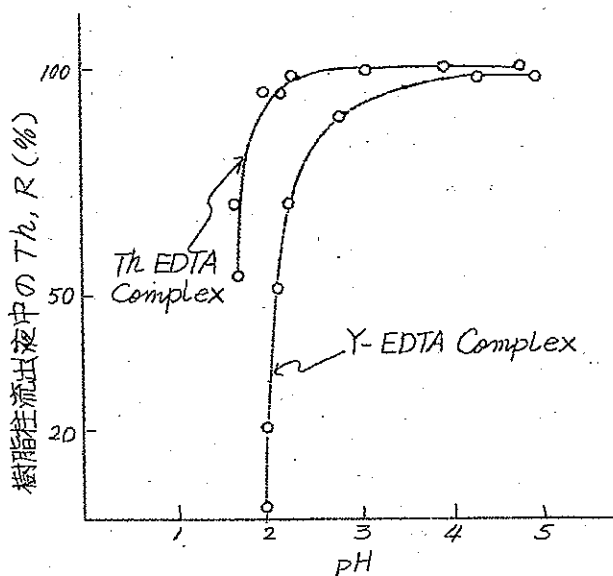
| 元素 | 原料 (*) | 製品 (**) |
|----|--------|--------------|
| B | 14 | 0.002 ~ 0.02 |
| Cd | < 0.2 | 0.002 ~ 0.02 |
| Co | < 2 | 0.02 ~ 0.2 |
| Mo | 120 | 0.02 ~ 0.2 |
| Ce | 45 | 0.02 ~ 0.2 |
| Nd | 35 | 0.002 ~ 0.02 |
| Sm | 4.5 | 0.002 ~ 0.02 |
| Gd | 5 | 0.002 ~ 0.02 |

* 分光分析 ** 中性子吸収法による分析

ともに増加し、Th は他の希土よりも強く錯化する性質を利用したもので pH が低くなるにつれて La-錯塩が解離し、つぎに Ce-錯塩、以下原子番号の順に解離し、最後に安定な Th 錯化合物が解離する。このように pH の調節で希土をイオン化し、Th を錯化してこれを陽イオン交換樹脂に通して希土のみを樹脂に吸着せしめ Th を流出液に集める (第7図参照)。

〔実験〕硝酸塩として ThO_2 1.5g 当量を含む溶液に EDTA をその 1.4 倍重量加え液の pH を 2.0~2.3 に調節し、容積を 70~80 ml とする。溶液の一部を持って液中の EDTA の必要量を調べて補給調整する。全容の 1/10 容の蟻酸を加えアンモニア水で pH を 2.1 に調節する。

樹脂柱は内径 2.2 mm の Column 中に高さ 30 cm まで Dowex-50



第7図 Th, Y-EDTA Complex
の安定度に及ぼす pH の影響

Dewex 50, 100 x 1500 mm Column を通過せしめて精製したトリウム製品の組成例を第11表に示す。

第11表 イオン交換精製を経た酸化トリウムの組成例 (新日本金属化学製)

| 成分 単位 | ThO ₂ | R ₂ O ₃ | P ₂ O ₅ | CaO | MgO | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ | Al ₂ O ₃ | 重金属 | SiO ₂ |
|----------|------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----|-----|--------------------------------|------------------|--------------------------------|-----|------------------|
| p.p.m. | (99.9%) | 50⇒ | 10 | 10 | nil | 20 | nil | nil | 25⇒ | 10 |

(iv) 金属トリウムの製法

金属トリウムの製造が成功したのは今のところ酸化物とハロゲン化物からの場合のみでつぎの諸法がある。

- (1) 酸化トリウムのカルシウム還元
- (2) 弗化トリウムの金属熱還元
- (3) 塩化トリウムの金属熱還元
- (4) 塩化トリウムのアマルガム還元
- (5) 沃化トリウムの熱分解
- (6) 熔融塩化物の電解還元

ここでは熔融塩化トリウムの電解還元法について略記する。塩化物浴中の KThF₅ は良い金属を製造することができるが、浴中に弗化物が生成するため連続することが出来ず、従って NaCl または KCl-NaCl 熔融塩中で ThCl₄ を還元することが望ましい。

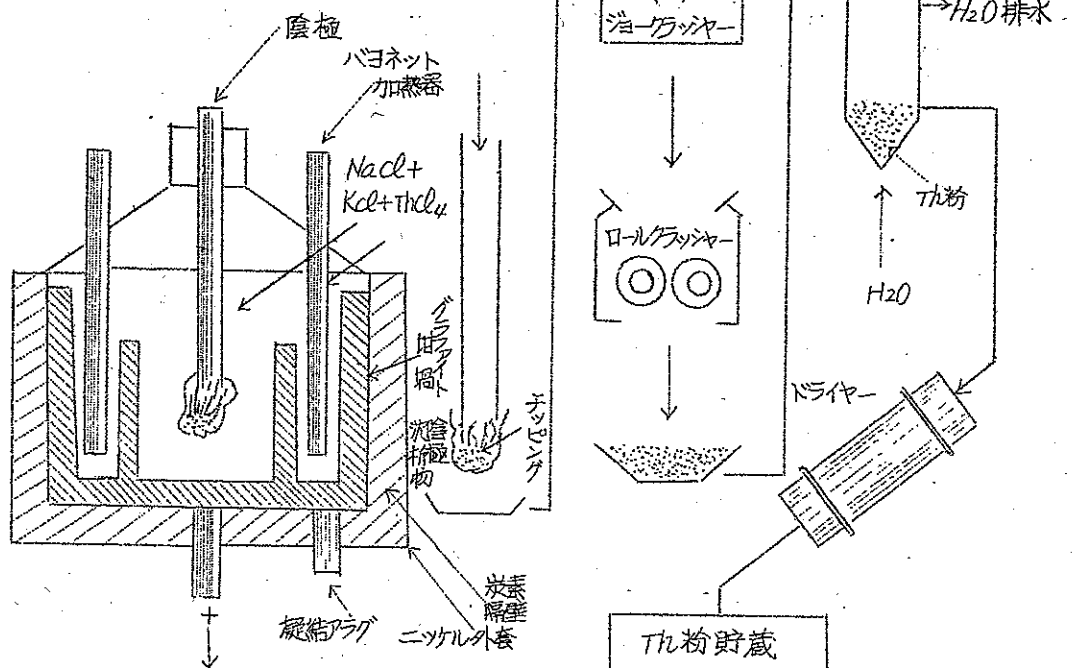
(20~30 ヶツシエ) をつめたものを用い最概 pH 2.1 の蟻酸アンモン緩衝液を通じ流出液が pH 2.1 を保つまで予備洗浄する。

つぎに Th 溶液を 2~3 ml / 分の速度で通過させた後、樹脂柱を蟻酸緩衝液の 50 ml くらいで水 350~400 ml で洗浄する。希土の大部分は Th の少量とともに樹脂に吸着して残留する。

マントル級硝酸トリウム 200g を含む試験液について

Horizons Incorporated の Atomic Energy Comission の方法

Horizons 電解法



第8図 Horizons 電解法による金属トリウム製造フローシート

電解槽原料は ThO_2 および $ThOCO_3$ を密に混合したものを KCl と $NaCl$ の等分子量混合物中に $750^\circ C$ で Cl_2 ガスによって塩素化し、 $ThCl_4$ 50% の電解槽原料を溶融 $NaCl$ によって 1:2 重量比にうすめて約 10% (重量) Th , 8% KCl , 82% の $NaCl$ を含む電解液とする。

電解槽は沉積物の付着を制御するための空気冷却チップを持った水冷陰極、内部装着のグラファイト-石英バヨネット抵抗型槽加熱器、ニッケル容器とグラファイト柑楯間の炭素絶縁、陰極部と陽極部の分離に固化した塩のシールを用いること、密閉雰囲気を破らずに陰極の拔出し、差込みを行う装置および電解槽原料の製造と電解槽への添加拔出しを併行させて半連続的電解が継続できるように工夫されている。

文献 略

(1958. 10. 25)

事記委員會融溶

溶融塩委員会記

才3回溶融塩委員会は8月28日より30日の3日間京都大学及び丸物百貨店で
行われた。28日29日は電気化学協会関西支部との共催で溶融塩に関する
ゼミナールが榮友会館で行われた。

30日は午前9時30分より12時迄京都大学工学研究所を訪れ、林所長の
あいさつに始まり次の装置を見学した。

1. 真空溶融装置
2. ガス分析装置
3. 重水製造装置
4. マス・スペクトル
5. ユニオンメルト溶接

午後一時より丸物百貨店に於て委員31名出席のもとに次の諸項の討論
及び懇談があった。

1. 電気化学ゼミナール溶融塩部の各項目の詳細な討論(吉沢委員司会)
2. 雑誌“溶融塩”に関する説明(渡辺委員)
3. 今後の運営について(石野委員)
4. 才4回委員会について

才3項“今後の運営”については渡辺委員から説明があり、その具体的
な諸項は才4回溶融塩委員会(名古屋)で検討することとし、ビールの
泡も消える午後6時閉会した。

溶融塩委員会懇談会の記録

丸物デパート6階宴会場

昭和33年8月30日

各講演に対する質問及び回答

1. 金属ナトリウム及び金属カルシウムの製造法

(a) Downs法について

保守管理、電力事情が問題になる。電力の豊富な時期にナトリウム
を作りだめることになる。

(b) Downs 法への切換について

食塩の精製、設備投資を考えると結局安くならない。経済的に向題になる。大規模な生産であればいいが、現在のような小規模では駄目である。食塩の価格も向題になる。外国では品位が良く、又安いので Downs 法が盛んになっているが、日本では品位が悪く高いので向題になる。

(c) Szechtman 法について

単なる idea で大した実験も行っていないようである。従って不審な点も多い。例えば高温での鉛の移動、陽極、不純物、Na の拡散装置、耐蝕材料が向題である。NaCl であるので高温になるのが欠点である。又 Pb 中に Na が入るのは表面のみであろう。温度が不均一であると Na が変析する。

NaCl が蒸発することも向題になる。

MgCl₂ の電解の時 Pb を電極にすると Pb が粘稠になる。又 Mg の品位が悪くなる。Pb 中に Mg は入りにくいし Ca は 1~2% しか入らない。Pb 中に Na, Ca, Mg が入ると過電圧が変化し、比重が異なるため拡散も向題になる。

(d) Ca の電解について

Fe-Ca, Si-Ca を原料として蒸溜により Ca を作ることはできないか。この方法では Mg と同じ価格で Ca ができる。

企業として電解法は過去のものである。

経験のみで電解を行っているので将来は蒸溜法でやるべきである。

2. アルミニウムの製造法

北川氏欠席のため十分な回答がえられなかった。

(a) 縦型がどうして出来たか。

(b) スパイフの抜く時が向題になる。

(c) 保温が向題である。

(d) Gross process, AlCl₃ よりの Al の製造

電力的にも有利であるから将来性のある向題である。

(e) AlCl₃ から作った Al の純度は電解によってえられた Al より純度はよくないだろう。

3. Ti, Zr, 及び Hf の製造

(a) ZrCl₄ の電解は興味がある。

(b) Ti はクロル法を安価にするため電解が行われたが、又還元法にな

る傾向がある。

電解法では出来たものを又クロル法をしないといけなくなる。

(c) Hf, Zr がアメリカから要求されているか。

Zr の Hf 含有量の高いものを輸入して Hf を作る計画があるが Hf だけでは企業的に成立しない。

(d) Ti を作る方法は接触還元法、熱分解法に進むと思われる。そして電解はけこみがなくなり、精製には電解がいいと思われる。

4. 希土類元素、トリウム、ウランの製造法

(a) 熔融塩のみでなく、還元法が多く用いられるようになってきた。

還元剤としては Mg, Ca, Na, La, Ce 等である。

(b) 希土類の用途

真空管の陰極材料、融媒

5. 弗素の製造

(a) 実験室用 cell としては高温 cell がいいと思われる。中温になると極とリードの接続が問題になる。Fig 3 に示すものを用いるのがいいようである。

(b) 高温では graphite, 低温では carbon が anode として用いられる。

(c) 浴成分として HF-KF 以外のものとして酸性弗化セシウムが用いられる報告がなされている。

6. 熔融塩又は熔融スラッグによる耐火物の侵蝕について

(a) slug 中の SiO_2 の activity を求めたい。

比較法が出来ればいいが高温のため材料装置に問題がある。

(b) 鉄鋼精錬の slug について東北大学が行っているが不審な点が多い。

(c) 塩化物電解の時、界面近くがおかされ易いがどうしてか。

酸化作用のため、対流が激しいためと思われる。

(d) サーマットを耐火物に使った例はないか。

サーマットは耐熱で耐蝕性ではない。

(e) graphite を用いる際 Al_2O_3 で coat したものは初めはいいがすぐだめになる。膨脹係数の関係であろうか。

(f) 塩化物に対して最もいい耐火物は、

熔融物はいいい。気孔率 2% ぐらいのものがなおいい。

(g) graphite に Si を高温蒸着して保護する方法も報告されている。

7. 分解電圧及び電析機構

- (a) Drossboch の手紙の紹介。活性点への電析密度が大きくなる。
- (b) Zr が fused 又は solid で出る場合 local center に出易い。lower oxide を含んだ所がこわれ易い。すべての center は平衡電位に達していない。H₂O がどうしても残るから問題になる。solid solution では O₂ があると metal fog が多くなる。

8. 液体模型及び高温化学平衡

9. 各種測定法について

(a) 表面張力

溶接棒では溶着金属上の slug によりつき方が変化する。これは、slug の表面張力の変化のためでないかと思われる。slug の電導度がよくなるとショートしてしまう。現在では溶接棒の slug は経験により決めていて一定しない。

(b) 粘度測定

slug の粘度は pt リボンに slug を落して測定している。粘度とは均一系にのみ多いわれるもので不均一系では粘弾性といわれる。振動粘度計 — 粉体の粘度測定に用いられる。

(c) 単極電位測定

熔融塩の標準電極としては種々問題があるが予稿に上げたものがいいようである。特に弗化物に対するものはガラスが用いられないので問題である。Al₂O₃ の管を用いるのも一つの方法である。又他の物に対するガラスでも Pb ガラス、Li ガラス、Na ガラスがいい。ソ連では Zr を graphite で含んだものを用いているようである。しかし metal をとるより gas をとった方がいいと思われる。電位をかく時は基準を必ず書くようにしないと比較にならない。基準になるためには monovalent, 純粋なもの、gas 電極である方がいい。イオン序列は温度により変化することも非常に大切なことである。

- オ4回熔融塩委員会の計画 名古屋 ^{試験所} } 見学
日本碍子

○ 熔融塩の本のことについての報告

○ 標準試料を出して各自測定してみてもどうか。

○ 測定してもらいたいものを送れば測定してもらえるようにしてはどうか。