

# 溶融塩

1959

Vol. 2 No. 1

溶融塩委員会

1/2  
=1/10

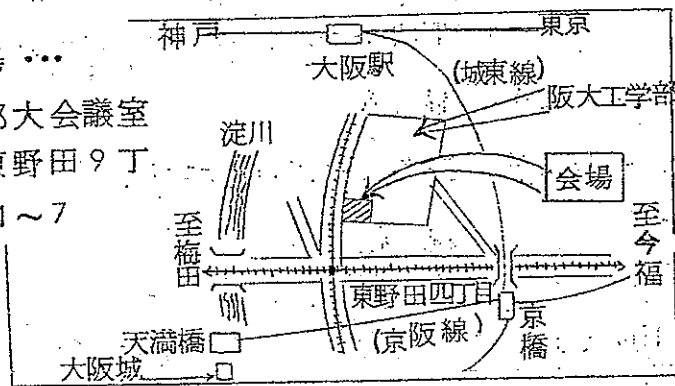
## 第 5 回 溶 融 塩 委 員 会 プ ロ グ ラ ム

才 5 回 溶 融 塩 委 員 会 を 次 の 要 項 で 開 催 致 し ま す 。  
 今 回 も 前 回 と 同 じ く 委 員 の 強 い 要 望 に 応 え 全 員 宿 泊 し ， 委 員 相 互 の 親 睦 を 一 層 深 め る 計 画 を 致 し ま し た 。

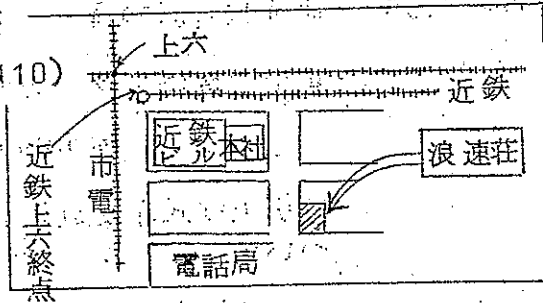
〔 期 日 〕 昭 和 3 4 年 2 月 2 0 日 ( 金 ) 2 1 日 ( 土 )

〔 会 場 〕 ○ 2 0 日 , 2 1 日 の 会 場 …

大 阪 大 学 工 学 部 大 会 議 室  
 ( 大 阪 市 都 島 区 東 野 田 9 丁 目 ) ( 堀 川 ) 6 3 5 1 ~ 7

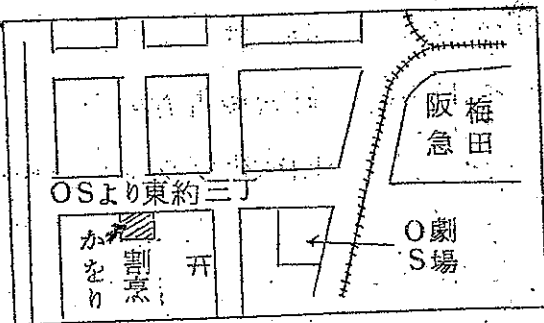


○ 2 0 日 の 宿 泊 所 … 浪 速 荘  
 ( 大 阪 市 天 王 寺 区 石 ヶ 辻 4 1 0 )  
 ( 7 7 ) 2 7 7 7



○ 見 学 先 … 三 菱 電 機 伊 丹 製 作 所 ( 尼 崎 市 南 清 水 中 野 )

○ 親 睦 会 会 場 … 割 烹 か お り  
 ( 大 阪 市 北 区 神 山 町 1 5 )  
 ( 3 6 ) 3 4 6 6



〔 会 費 〕 個 人 会 員 … 1 0 0 0 円 ( 親 睦 会 不 参 加 の 方 は 8 0 0 円 )

業 界 会 員 … 1 3 0 0 円 ( 親 睦 会 不 参 加 の 方 は 1 1 0 0 円 )

〔 申 込 締 切 日 〕 昭 和 3 4 年 2 月 1 4 日

2月20日(金)

- 9.30 ~ 開 会
- 9.30 ~ 10.00 総 会
- 10.00 ~ 10.50 研究報告討論会
- ・改良電解槽による有機化合物フッ素化の2,3の例  
小島林平氏 ○林禎一氏(名工試)
- 10.50 ~ 12.00 特別講演 三井三郎氏(大阪チタン)
- ・Ti工場の管理的立場から問題になった塩化物  
取扱上の2,3の経験について
- 12.30 ~ 13.00 昼 食
- 13.10 ~ 16.00 三菱電機伊丹工場見学
- 17.00 親 睦 会

2月21日(土)

- 9.00 ~ 12.00 研究報告討論会
- ・電弧溶接棒スラグとその電気伝導度  
前川重市氏 ○村上嗣郎氏(八幡溶接棒)
  - ・球引上げ式粘度測定装置の試作及び改良に  
ついて 功刀雅長氏 ○山手有氏(京大化研)
  - ・熔融珪酸塩の電気化学  
伊藤尚氏(九大,工)
- 12.00 ~ 13.00 昼 食
- 13.00 ~ 15.00 研究報告討論会
- ・四弗化ウランの金属還元について  
○西原清廉氏 松村嘉高氏(京大工)  
石田泰一氏(原子燃料公社)
  - ・金属チタニウム並に金属ジルコニウム中の  
酸素定量法(臭素法)について  
河根誠氏 ○高橋満直氏(帝国化工)
- 15.00 ~ 解 散

# Chemical Abstract 1958年 vol.52

## No.15よりNo19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	18
3. アルカリ、アルカリ土	22
4. Be, Ti, Zr, Hf	26
5. B, Si, Nb, Ta, V, In	37
6. RE, Th, U	41
7. ハロゲン	—
8. 耐火物、硝子、slag	54
9. その他	58

#### 〔註〕

(\*) 印は長す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

### 2000°迄電気伝導度が研究できる真空炉 (C.A. 12464)

W.E. Danforth 他一名; J. Franklin Inst. 265, 303-8 (1958)

かなり抵抗の大きいW線で加熱されている、真空炉の詳細が述べられている、伝導度測定回路に交流利得 (Pickup) がないようW線には直流を流すこともできる。

得られる圧力は  $5 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-6}$  mm. Hg. 高温帯は  $3 \text{ cm } \phi \times 12 \text{ cm}$   
2000° における操作では 75 v で 88 amp. の電流が入用である。

### 乱流の際の溶融硝酸 - , 亜硝酸塩系の伝熱系数 (C.A. 12469c)

E.P. Dudikova ; Trudy Moskov. Khim. - Tekhnol. Inst. im. D. I. Mendeleeva 1957, № 24. 448 ~ 51

実験室用の伝熱装置で 53%  $\text{KNO}_3$  , 40%  $\text{NaNO}_2$  , と 7%  $\text{NaNO}_3$  の溶融物について 148 回実験を行って、以下の式を呈出した。  $\text{Nu} = 0.024 \text{Re}^{0.8} \text{Pr}^{0.37}$  Re 数は  $8 \times 10^3$  から  $8 \times 10^4$  迄変化、Q は  $12.9 \times 10^4$  から  $11.8 \times 10^5$  Kcal/Sg.m.hr. まで、溶融塩の温度は 190 ~ 500° まで、 $\Delta t$  は 25 ~ 140° まで変化せしめた。

### 固体中における、気体・液体・固体の拡散文献集 (C.A. 12496i)

F.E. Jaumot ; U.S. Atomic Energy Comm. TID-3071, 314 PP.

(1958)

1890 ~ 1955 間の文献集

### 高温での熱伝導度の決定法 (C.A. 12538a)

C.L. Longmire ; Rev. Sci. Instr. 28, 904 ~ 6 (1957)

電気的に加熱された四角な (丸棒に非ず) 棒の中心の温度を測つて、熱伝導度を決定する。長並びに短面の温度差 (エネルギー放射による) は、熱伝導に関係しており、この方法の理論がのべられている。この方法は 2500° K 近い温度のグラファイトの伝導度の測

定に利用された。最も精度を出すためには、面の中心で測る温度差が  $100^{\circ}\text{K}$  の order であることが必要である。

### 溶融硼砂の存在におけるポーラログラフ的研究

銅とカドミウムのポーラログラフ (C.A. 12620 f)

Ya. K. Delimarskii 他一名; Doklady Akad. Nauk S. S. S. R. 116, 433-5 (1957)

C.A. 52, 6981e 参照 釉を施してない磁器のルツボに  $0.25\text{ mm}$  の pt-線 cathode と  $2.5\text{ Sq-cm}$  の pt-anode を加えて  $920^{\circ}$  で用いた。電極は短絡して分極を除いた。硼砂は  $1.34\text{ v}$  で分解、硼砂の中にとけた  $\text{CuO}$  と  $\text{CdO}$  の diffusion current は酸化物のモル濃度に直接に比例している。

ポーラログラフ波は Heyrovsky-Ilkovič の式で表された。

$$E = E_{0.5} - (2.3 RT/nF) \log(i/i_d - i)$$

$\text{CdO}$  の温度関係は  $760-875^{\circ}$  の範囲で決定した。

活性化エネルギーは  $31.27\text{ Kcal/mof}$  .

### 溶融塩電気伝導度測定装置 (C.A. 13326c)

U. N. Tsyss 外3名; Sbornik Nauch. Trudov Kazan, Gorno-Met. Inst. 11, 166-70 (1956)

溶融塩電導度測定の考案が記述してある。通常コールラウシュ橋の零点測定に用いる、ear phone の代りに可成り精度のよくなる電子管系を使用した。

此の考案で操作するように詳細な組立をのべ又零点用器具の配線図をのべてある。

### 同心円筒法を利用した廻転粘度計 (C.A. 13327b)

A. Macenauer ; Silika' ty 2, 69-78 (1958)

内部円筒の軸に取りつけた輪のリムから解きその重力による落下で回転を行う様な回転内部円筒をもつ廻転粘度計が組立てられている。溶融硝子についてのデータがあたへられている。

### 無機物質の融解 (C.A. 13338b)

Wintershall A. -G. 外1名; Ger. 868, 586, Feb. 26, 1953

無機物質の融解中に廻転炉内で表皮形成をさまたげるように加熱瓦斯の供給により温度を一時に上昇し又管壁の表皮輪をとかし後で引きおとす様に加熱焰を前方に動かすことにより融解は中断することなく進行せしめられる。

### 金属の単極電位値に対する法則 (C.A.13340g)

N.D.Biryukov ; Zhur. Neorg. Khim. 2, 2240-58 (1957)

金属の規準電位  $E_0$  はメンデレーフの週期律に従うことがのべられている。此の観点から電位不連続の機構として酸化物説がとられている。此の説によれば規準電位は金属酸化物又はその水和物をHで還元する際のエネルギーの函数  $\Delta F$  と考えられる。 $E_0$  は56種の金属について  $\Delta F$  と直線関係にある。此の直線関係から  $E_0$  の誘導をするには、金属の原子半径にむすびつけられる。大きな半径の金属では  $E_0$  が直線より上にあり小なる半径の金属では  $E_0$  が直線より下にある。

### 液体及び瓦斯状物質の粘度と熱伝導の或る特徴について (C.A.13348g)

I.I.Novikov ; Soviet J. atomic Energy 2, 573. (1957)

液体及び瓦斯態の研究によつて、瓦斯状の或る物質の粘性係数  $d$  と熱伝導は温度上昇につれ増加し、温度降下の場合には液態と気態ではつきりと反対になることが明になつた。液体と平衡にある飽和蒸気の粘性係数と熱伝導係数はかなりの正確さで次式に従う。

$$\left(\frac{1}{\lambda}\right) + \left(\frac{1}{\lambda''}\right) = \left(\frac{2}{\lambda}\right) + a(t_{cr} - t)$$
, 茲に  $\lambda'$ ,  $\lambda''$ ,  $\lambda$  は夫々気態の係数、液態の係数、臨界温度での係数を表わし、 $t_{cr}$  は臨界温度を表わす。

### 液体の粘度 | true exponents 及び Medium exponents

#### 間の温度、圧力依存関係について (C.A.13351a)

L. Andrussov ; Z. Physik. chem. (Leipzig) 208, 156-80 (1958)

理論。圧縮瓦斯についてすでに発展せしめられた「true exponents」法を液体の粘度に適用した。true pressure and temp. exponents と medium pressure and temp. exponents の計算は Hg, Ga, Sn, Pb, Et<sub>2</sub>O, Am<sub>2</sub>O, MeOH, iso-PrOH, H<sub>2</sub>O, iso-PrNH<sub>2</sub>, (NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 等について、discuss した。(\*)

### 溶融塩中の錯イオン (C.A.13381g)

F.R.Duke 他1名; J. Phys. Chem. 62, 417-19 (1958)

二価金属塩化物と溶剤としての $\text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3$  共融体との錯イオン形成恒数を決定した。その方法は塩化物イオン添加に伴い難溶金属クロム塩の溶解上昇を測定することよりなっている。 $K_n = (M \times \frac{2-n}{n}) / [(M \times \frac{3-n}{n-1}) (X^-)]$  (数に $X^-$ は $\text{Cl}^-$ か $\text{Br}^-$ のいずれかである。) の $250^\circ\text{C}$ ,  $275^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$ に於ける次の値が決定された。 $\text{PbCl}^+ 18, 8, 6$ ;  $\text{PbCl}_2 2, 3, 3$ ;  $\text{PbCl}_3^- 2, 1, 1$ ;  $\text{PbBr}^+ 18, 13, 11$ ;  $\text{PbBr}_2 5, 2, 2$ ;  $\text{PbBr}_3^- 1, 1, 2$ ;  $\text{CdX}^+ 20, -, 24$ ;  $\text{CdX}_2 5, -, 5$ .

### 溶融合金とslagの間の反応の動力学と機構 (C.A.13388g)

Carl Wagner; Z. Elektrochem. 62, 386-9 (1958);

金属とslagの間の反応には、相内部と相境界との間の輸送反応及び相境界を通しての輸送反応が関係している。

相境界反応に対して電気化学的機構を提出し此の提案の試験方法が概説されている。

### 合金固化の動力学 (C.A.13388h)

K.A. Jackson; Can. J. Phys. 36, 683-91 (1958)

前報で発展せしめた界面動力学の理論の諸項を用いて合金系がdiscussされている。非平衡式は非平衡にあつては熱力学式に還元される。数種の相図が検討された。系が非平衡にあれば界面濃度のかなりよい評価が相図よりあたえられる。

### 液体鉛-亜鉛溶液の熱力学的研究 (C.A.13395c)

F.D. Rosenthal 他2名; Trans. Met. Soc. AIME 212, 153-61 (1958)

$400^\circ \sim 650^\circ$ で電極電位法によつて、液体Pb-Zn合金の混合の活量、遊離エネルギー、熱及びエントロピーが得られた。ラウールの法則からの観測値のずれは広範囲の非混和域をもつ相図と一致する。 $900^\circ$ までの活量測定のために蒸気圧法が行はれ、熱力計算であたえられる非混和の最大量を示している。単一点及び共融点のデータは既報論文とかなりよく比較できる。

**MgF<sub>2</sub>-MO-SiO<sub>2</sub> 型の系の非混和液体の平衡 (C.A.13396h)**

Z. P. Ershova 他1名; Geokhimiya 1957, 214-21

MgF<sub>2</sub>-MO-SiO<sub>2</sub> 系の非混和液体の平衡について研究した。MgF<sub>2</sub>-MgO-SiO<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub>-SrO-SiO<sub>2</sub> 及び BaF<sub>2</sub>-BaO-SiO<sub>2</sub> (\*)

**Na 及び Tl の臭化物と塩化物の系の融解 (C.A.13397b)**

I. I. Il'yosov 外2名; Zhur. Neorg. Khim. 2, 2154-8 (1957)

可逆系 Na, Tl // Cl, Br の融解図を研究した。此の系は二系列の固溶体に対して、Na [Cl, Br] と Tl [Cl, Br] 結晶化の二つの面をつくる。この二面は同一結晶化曲線の二切断面となつている。又此の曲線は更に安定な diagonal TlBr-NaCl 系に相当する緩い maximum をもっている。

**Cd 及び Pb の塩化物, 沃化物系の融解 (C.A. 13397c)**

I. I. Il'yosov 外1名; Zhur. Neorg. Khim. 2, 2159-67 (1957)

CdI<sub>2</sub>-PbI<sub>2</sub> 系を研究し、連続する固溶体系とその minimum を 360° に観測した。陰イオン錯塩 PbCl<sub>2</sub>-PbI<sub>2</sub> を見つけたがこれは分解することなく融解し又 Cd, Pb // Cl, I の可逆系でその安定性をたもっている。

**Na と Pb の臭化物, 塩化物系の融解 (C.A.13397d)**

I. I. Il'yosov 外2名; Zhur. Neorg. Khim. 2, 2168-73 (1957)

Na, Pb // Cl, Br の四成分可逆系の融解図を研究し、その実験値を他の系でえられた値と比較した。

**Cd 及び Pb の塩化物, 臭化物可逆四成分系の融解 (C.A.13397e)**

I. I. Il'yosov 外2名; Zhur. Neorg. Khim. 2, 2174-7 (1957)

Cd, Pb // Cl, Br の可逆系の融解図を研究した。同一結晶化の曲線にそつて切断した Cd (Cl, Br)<sub>2</sub> 及び Pb (Cl, Br)<sub>2</sub> の固溶体について二つの結晶化の領域よりなつている。

Na, K の塩化物及びメタヴァナチン酸塩系の融解 (C.A. 13397f)

M. A. Zakhachenks ; Zhur. Neorg. Khim. 2, 2178-82 (1957)

K, Na // Cl, VO<sub>3</sub> 可逆系は可逆的で錯塩形成のないことを見出した。液体面は二種の結晶化域をもち面積の20.45%が (K, Na) VO<sub>3</sub> の固溶体領域で残部79.55%の面積は (K, Na) Cl 及びその分解生成物の固溶体域である。

K, Ba の硝酸塩及び亜硝酸塩の四成分系の融解 (C.A. 13397g)

P. I. Protsenko 外1名; Zhur. Neorg. Khim. 2, 2145-53 (1957)

K, Ba // NO<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> 非可逆系の液体面が決定された。結晶化の四つの領域よりなり、Ba(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> と KNO<sub>3</sub>, KNO<sub>2</sub>, Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の固溶体, KNO<sub>2</sub>, 2Ba(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> の化合物が結晶する。此の化合物の融点は317°でその結晶化の液体面の面積は8.51%である。

MgF<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 型系の非混和液体の平衡 (C.A. 13397h)

Z. P. Erohova.; Geokhimiya, 1957, 296-303.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を含むもつとも簡単な弗珪酸塩系に於ける非混和液体について研究した。2MgF<sub>2</sub> + SiO<sub>2</sub>  $\rightleftharpoons$  2MO + SiF<sub>4</sub> の反応が加熱によつておこる。MgF<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 及び BaF<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系<sup>(\*)</sup>

Na<sub>2</sub>F<sub>2</sub>-BaCl<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> 及び K<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-BaCl<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> 系に於ける融解 (C.A. 13398b)

N. A. Shul'ga 外1名; Zhur. Neorg. Khim. 2, 2136-44 (1957)

Na, Ca, Ba // F, Cl 系の不安定断面 Na<sub>2</sub>F<sub>2</sub>-BaCl<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> 及び K, Ca, Ba // F, Cl 系の安定な斜面 K<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-BaCl<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> について結晶化面を研究した最初のものは5領域よりなり、そのうち3領域は Na<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub> 及び CaF<sub>2</sub> 成分に属し、残りの2領域は BaF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub> · BaCl<sub>2</sub> のものでこの系では、複分解生成物をうる。オ二の系の結晶化面は4領域よりなり、うち3領域は K<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub> 及び BaCl<sub>2</sub> 成分に属し、残りの領域は K<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> · BaCl<sub>2</sub> の化合物に属する。

金属系に関する熱力学的研究 X, Zn-Cd-Bi 系に於ける混和限界の決定と状態図の決定 (C.A.13398h)

Mario Fiorani 外 1 名; *Ricerca Sci.* 27, 3614-28 (1957)

Zn-Cd-Bi 系(I)に於ける Zn の熱力学的性質を Cd/Bi 比が 6.3, 3, 1 及び 0.33 の処で起電力測定によつて決定した。此の結果混和限界を 450, 500°において定めた。

Cd 及び Bi に対するモル分率エンタルピー及びモル分率エントロピーを計算し状態図を完全につくり直した。(I)の相図を与えてある。

Na, K のクロム酸塩及びメタ硼酸塩の非可逆系 (C.A.13399b)

A. G. Bergman 外 1 名; *Zhur. Neorg. Khim.* 2, 2641-8 (1957)

(Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) - (CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, BO<sub>2</sub><sup>-</sup>) 系について研究した。(\*)

多成分系の凝固点研究に対する自記記録計を用いる精密方法

(C.A.13399f)

Robert H. Dettre 外 1 名; *J. Phys. Chem.* 62, 559-65 (1958)

多成分系の結晶と溶液相の平衡温度測定のため、冷却速度を調整する定微温器と温度を時間の函数として記録する自記記録計を用いる改良法を發展せしめた。此の方法で過冷のための調整することなしに真の平衡温度を測定出来る。(\*)

合金の溶解熱の Sommerfeld 模型 (C.A.13401a)

W. G. Henry; *Can. J. Phys.* 36, 611-24 (1958)

1価—1価合金及び1価—多価合金系の溶解熱を計算するために Sommerfeld の模型(金属の)と第二次の振動エネルギーまで近似して、自己無撞着の場の方法を用いた。

帯域論的研究で Ag-Au 系について試みている。(\*)

溶融 LiCl-KCl 混合物中に溶解した NiCl<sub>2</sub> の可視吸収スペクトル及び紫外吸収スペクトル (C.A.13417a)

Charles R. Boston 外 1 名; *J. Phys. Chem.* 62, 409-14 (1958)

360~550°C の範囲で 220~750m $\mu$  間の吸収スペクトルを調べた。一定温度では測定吸収光によりえられるどの吸収の濃度も全 Ni の濃度に比例した。溶媒となる塩の成分を

僅に変化すると、僅かながら測定しうる程度の変化がスペクトルに現われた。(\*)

400 ~ 600°C に於ける  $\text{AgCl} - (\text{LiCl}, \text{KCl})$  溶融系の熱力学的諸性質と  $\text{Ag}(\text{固体}) | \text{AgCl}(\text{液体})$  電極の単極電位 (C.A. 13475a)

M. Takahashi ; *Denki Kagaku* 25, 432-40 (1957)

$\text{Ag}(\text{固体}) | \text{AgCl}(\text{液体}, \text{Ni}), (\text{LiCl} + \text{KCl})(\text{液体}, \text{N}_2), \text{Cl}_2(1\text{気圧}) | \text{C}$  電池の起電力を種々の  $\text{N}_1, \text{N}_2$  (液体の  $\text{AgCl}$  及び  $(\text{LiCl} + \text{KCl})$  のモル分率が  $\text{N}_1, \text{N}_2$  で  $\text{LiCl} + \text{KCl}$  は  $\text{LiCl}$  43.9重量%の共融体と  $\text{KCl}$  の混合物) を変えて測定した。この測定から  $\text{AgCl} - (\text{LiCl} + \text{KCl})$  溶液は殆んど正規溶液であることが示された。 $\text{Ag}(\text{固体}) / \text{AgCl}(\text{液体})$  の電極電位は1気圧  $\text{Cl}_2$  電極に対して 400°C, 500°C 及び 600°C で夫々 0.928, 0.900, 0.871 volt であった。

溶融塩系の電極電位 IV.  $\text{AgCl} - \text{NaCl}$  系の熱力学的及び動力学的研究 (C.A. 13476g)

Kurt H. Stern ; *J. Phys. Chem.* 62, 385-90 (1958)

$\text{Ag} / \text{AgCl}, \text{NaCl} / \text{Cl}_2$  電池を純  $\text{AgCl}$  から純  $\text{NaCl}$  までの完全な全濃度域で 750-900 で研究した。 $\text{AgCl}$  のごく稀薄溶液では  $\text{Ag}$  は瞬間的に  $\text{NaCl}$  と反応する。二種塩溶液の熱力学的函数を与え又相応する臭化物系と比較した。

ガルバ電池は稀薄域では熱力学的データを与えないらしい。 $\text{Ag} + \text{NaCl} = \text{AgCl} + \text{Na}$  の反応を開放系及び密閉系で 270日半域期の  $\text{Ag}^{110}$  を用いて研究した。反応の速度は 850-1080° の数種の温度で測られた。

溶融塩のヴォルタ電池 I.  $\text{Ag} - \text{AgCl}$  系,  $\text{Co} - \text{CoCl}_2$  系 (C.A. 13476h)

S.N. Flengas 外1名 ; *Can. J. Chem.* 35, 1139-49 (1957)

$\text{Ag} - \text{AgCl}$  可逆標準電極(I)の高温溶融状態に於ける使用について研究した。 $\text{AgCl}$  を  $\text{KCl} - \text{NaCl}$  等モル混合溶融物中に溶融した溶液は  $\text{AgCl}$  の 0.001-0.060モル分率の濃度範囲で理想溶液であった。 $\text{Co} | \text{CoCl}_2$  (モル分率  $x$ ) ||  $\text{AgCl}$  (モル分率  $y$ ) |  $\text{Ag}$  の電池が 710° で測定された。 $\text{Co} + 2\text{AgCl} \rightarrow \text{CoCl}_2 + 2\text{Ag}$  の反応熱は  $22.8 \pm 1.3 \text{ kcal.}$  で 710° の標準単極電位は理論値の 0.193 volt より高く 0.324 volt で錯塩生成が考えられる。(\*)



溶融塩による電気化学的連鎖の起電力の温度関係 (C.A.14379e)

B. F. Markov ; Zhur. Fiz. Khim. 32, 476-7 (1958)

Cf. Suskii (C.A. 51, 8551c) .

塩浴の電気的性質 (C.A.13486c)

B. M. Strunskii ; Metiznoe Proizvodstvo. Sbornik 1955, 73  
-88

BaCl<sub>2</sub>, NaCl, KCl及びCaCl<sub>2</sub>の混合物よりなる融体の比電気抵抗 $\rho$ は加  
成性をもとにした計算値が実例より10%低い。又100時間までの浴の熟成で $\rho$ に殆ど影  
響がない。更に(I)前面のみをexposeしたものと(II)4面ともexposeしたものを  
比較すると、浴抵抗は(I)の方が(II)より1.4~1.5倍高い。これらについて検討する。<sup>(\*)</sup>

溶融金属及び合金中の稀薄溶液 (C.A.13577b)

C. B. Alcock 外1名; Acta-Met. 6, 385-95 (1958)

Sの活量係数を溶融Cu及びCuとAu, Si, Pt, Co, Fe及びNiの二元合金中  
で1100~1500°で測定した。その結果、元素の金属中でも合金中でも溶解硫黄の熱力学  
的性質は単に金属の電気化学的なポテンシャルや電子原子比にもとずいて説明することは出  
来ない。Sの活量係数に及ぼす合金元素の影響を測定する方法は合金の珠とH<sub>2</sub>及びH<sub>2</sub>S  
の調整した混合物との平衡状態にもたらすことにある。

懸垂球粘度計についての経験 (C.A.14115c)

M. Kostka 外1名; Silikaty 2, 65-8 (1958)

加熱要素を三調もち予定する温度が坩堝にそうてえられる様な加熱炉を用いて懸垂球粘度  
計について得た結果を検討した。球は白金線でつるし、Scaleの球がすべりおちるまで硝  
子浴融体に下げて置いた。球のガラス中の深度はマイクロメーターのスクリューで調整した。  
この測定に要する時間は同心円筒粘度計を普通に使用したときに要する時間とほぼ同じであ  
った。

微量の気圧測定のための自働補整方法 (C.A.14239h)

V. I. Bakhtin ; Pribory i Tekh. Ekspt. 1958, No 1, 88-93.

高精度かつ、広範囲にわたって圧力を測定するために用いられる新しい型の器具が説明されている。圧力の自動補整は磁気分野に用いられ、弾性あるゴム膜の変形に役立つ。補足の機械のコイルの中で発生する電流がガス圧の測定値である。

### Baranowski 装置にもとづく分離管の手段による非水電解質溶液中の Soret 率の測定 (C.A.14239i)

Alexander Andreeff 他1名; Prace Konf Elektrochem, Warsaw, 1955, 847-50 (Pub.1957) (in German).

Baranowski 装置のみが Soret 率測定についての再現性ある結果を与えるということ著者は知った。(cf. B. and Remichowicz, C.A. 49, 9344h) 精度は 10% 以内であった。MeOH 中のアルカリ金属の 0.05N 溶液は 45~7.0° の温度で決定された。計算された Soret 率は同量の水溶液における場合よりもずっと高かった。LiBr 液では 25, 30, 35° において、各々 Soret 率は -3.4, -2.9, -2.75 であった。LiI 液については 20° と 30° において、決定出来なかつた。なんとなれば分離が行われなかつたからである。NaBr 液では 20°, 25°, 30°, 35° において、Soret 率は 6.5, 3.7, 4.3, 4.2 であった。NaI 液では 20°, 25°, 30° において、2.06, 15.1, 12.8, 11.7 を示した。KBr 液では 20°, 25°, 30°, 35° において、13.1, 8.1, 8.8, 9.1 を示した。KI 液では 20°, 25°, 30°, 35° において、20.5, 19.5, 17.8, 17.6 を示した。Soret 率に関する全数は 1000 で割れねばならない。

### 長時間周期に関する熱工程測定用の熱容量測定装置 (C.A.14240g)

M. I. Voskoboinikov 他2名; Zhur. Fiz. Khim. 32, 460-4 (1958)

25~150° の間で主温度に ±0.1° の範囲に長期間保持測定するために設計された装置である。恒温槽とリレーよりなる装置である。この装置は P<sup>32</sup> と Sb<sup>122</sup> の同位元素の熱展開の測定に用いた。その結果 ±5% 範囲の値で得られた。

### 酸化物熱電対の発展 (C.A.14240i)

Wilhelm Anton Fischer 他1名; Arch. Eisenhüttenw. 29, 293-300 (1958)

空气中、アルゴン中で 300~1750° の間の測定は  $Pt \left/ \begin{matrix} t_1 \\ Cr_2O_3 \end{matrix} \right/ \left/ \begin{matrix} t_2 \\ Cr_2O_3 \end{matrix} \right/ + /mole\%$

$\text{TiO}_2/\text{Pt}$  の熱電対について報告されている。この熱電対の熱起電力は金属熱電対のそれより100倍も大きい再現性があり、可逆的で、連続的加熱にも繰返し使用にも耐える。1700°における起電力は264mv、1800°、2000°に対して、283,320mvの値を示した。

#### 熱電対の試験方法と熱電対の物質 (C.A.14241b)

William F. Roeser. 他1名; Natl. Bur. Standards. (U.S.), Circ. No. 90, 21PP. (1958).

正確度をより得るための注意について記述し、電対はPt-Pt/Rh, クロメル-アルメル; Fe-コンスタンタン, Cu-コンスタンタンなどについて、詳細に述べている。補正の方法、応用する温度、範囲、補正点、内挿法などが正確度を増す。

#### 熱電対による温度測定

##### I. 関係温度の影響と考慮 (C.A.14241b)

Walter Hunsinger.; Arch. tech. Messen. 266, 57-60 (1958)

熱電対で、温度の測定と、関係温度を示す指針について記述している。

#### ネオジウム酸化物の添加による酸化鉛(II)の電気伝導度

(C.A.14254e)

Horst Grunewald 他1名; Ann. Physik [7] 1, 198-200 (1958) cf. C.A. 51, 17280f; 52, 11586b

2mol%のネオジウム酸化物を含んだ酸化鉛(II)のタブレットを600°にシンターしたものの伝導度を200~500°の間について測定した。200°では伝導度は非常に少したがネオジウムの含有量の増加とともに増大した。300°, 400°, 500°における伝導度は、Ndの量の増加にしたがって減少した。

#### 簡単な熔融電解質の蒸気圧と蒸発熱 (C.A.14266i)

H. Bloom 他3名; J. Am. Chem. Soc. 80, 2044-6 (1958)

数種の熔融電解質の蒸気圧をb.p.法により、2~600mmの範囲で測定した。蒸気圧-温度(°K)式を次式により、 $\log P_{\text{mm}} = A - (B/T)$  AとBはNaBrに対して、

8.9567, 9686.7 (870-1130°), AgCl, 8.5974, 10,385.6 (1028-1260°); AgBr, 8.7141, 10,336.9 (967-1224°); ZnCl<sub>2</sub>, 9.5286, 6612.8 (470-690°); ZnBr<sub>2</sub>, 9.5473, 6192.9 (428-650°); CdBr<sub>2</sub>, 8.2523, 6011.3 (568-725°); CdI<sub>2</sub>, 8.8120, 6012.4 (500-655°); PbBr<sub>2</sub>, 8.8467, 6953.6 (563-860°)である。それぞれの化合物の b.p. (°K) は、1594, 1818, 1778, 995, 929, 1120, 1014, 1166 (±1-5) である。熱 (±0.1-0.6 Kcal/mole) とエントロピー (±0.1-0.4 e.u) は 4.43, 27.8; 47.5, 26.1; 47.4, 26.7; 30.2, 30.4; 28.3, 30.5, 27.5, 24.6; 27.5, 27.1; 31.8, 27.3 である。

AgCl は AgBr よりイオン化で、CdBr<sub>2</sub> > CdI<sub>2</sub>; ZnCl<sub>2</sub> > ZnBr<sub>2</sub> である。金属の全ては通常関連性のない液によつて配慮される。

## 相平衡の測定 II. 理想二元蒸気-液体系 (C.A.14267c)

Horst Schubert; J. Prakt. Chem. 6, 129-38 (1958)

理想二元蒸気-液体系に対する式;

$K_L = \alpha / [1 + (\alpha - 1) x'] = \alpha - (\alpha - 1) x''$  が導き出された。この  $x'$ ,  $x''$  は液体と気相における気化性組成のモル分率、 $\alpha = K_L / K_S$ ,  $K_L$  と  $K_S$  は気化しやすい組成と、気化しにくい組成の平衡恒数、この式は isothermal と isobaric の条件に適応する。Trouton's rule の使用によつて、式は純粋組成の b.p. から二相におけるモル分率を計算される。benzene-toluene 系に対する計算値は既報の資料および測定値などによく一致する。

## 液体金属の粘度と密度 (C.A.14268b)

Shashanka S. Mitra; Physica 24, 155-6 (1958) .cf. C.A. 49, 153241

多くの液状金属は温度 T の広範に関して、次式が与えられる。

$\eta = (A + B/T + CT)^3$  と  $(\eta/\rho)^{1/3} = a + b/T$  である。ここに  $\eta$  は粘度、 $\rho$  は密度、A, B, C, a, b は恒数。これらの式を Ca, Mg, Sn, In に対して応用した。

## 溶融塩の高温 X-線廻折研究

I. 溶融弗化物, リチウム弗化物, ナトリウム弗化物, カリウム弗化物の構造 (C.A.14269e)

G. Zarzycki; J. Phys. Radium 18, 65A-69A (1957)

液体弗化物のX-線廻折線のクウリー-解析は次のようなことを示した。

結晶(部分的規則格子)のオー層線の距離の列は液体状態に保持する。液体状態における結晶の強い減衰の対称心を有する。

溶融弗化物の構造は本質的に特質として空間がある。これは溶融により高い膨脹によつて認められる。これらの測定は、溶融塩中に“格子欠陥”の生成の直接証明となる。

#### 液体Bi-BiCl<sub>3</sub>液に関するBiCl<sub>3</sub>の蒸気圧 (C.A.14287i)

Daniel D. Cubicciotti 他2名; J. Phys. Chem. 62, 463-7 (1958)

発散方法を用いた。230~410°の温度範囲で純BiCl<sub>3</sub>から約0.4モル%Biまでの組成について行つた。全部の範囲においてBiCl<sub>3</sub>の蒸気が認められた。蒸気圧から計算されたBiCl<sub>3</sub>の活性度は、Raoult's lawから正にはずれることを反映する。Bi-BiCl<sub>3</sub>液中におけるBiCl<sub>3</sub>の相対的部分モルエントロピーとエンタルピーはBiの含有量の大きい場合には負でBiの低含有に対しては僅かに正である。

#### アルカリ溶融ハロゲン化物中のアルカリ金属溶液の電気伝導度

(C.A.14289i)

H. R. Bronstein 他1名; J. Am. Chem. Soc. 80, 2077-81 (1958)

溶融NaBr中に溶けたNa, 溶液NaCl中のNa, 溶融KCl中のK, 溶融KBr中のKの電気伝導度は人造サファイヤcell中で測定した。この四系の全ての比伝導度は金属の添加につれて連続的に増大する。Kの液は、820°におけるK-KClに対して、Kの当量伝導度の連続的増加は $2800 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2$ から上昇することを示した。K-KBrの760と870°に対して夫々 $6100$ と $6500 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2$ , 820°において、KClに19モル%Kに対して $38,000$ , 760°と870°においてKBr中に23と20モル%に対して夫々 $83,000$ と $71,000$ , 他方において、Na-NaBr液において当量伝導度は895°において、無限大稀釈において約 $12,000$ から約9モル%Naにおいて $7500 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2$ の最小値に減少する。同様な行動は、この系に対して805°において観察された。Na-NaCl液において当量伝導度は無限大稀釈において約 $6000 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2$ から減少する。Na系両方において、限界溶解度は最小到着点を保護する。2つの混合出来ぬ液相中に分離とNaClとNaBr系に対する凝固点降下は溶質溶解、多分Na<sub>2</sub>に対して示す。

高温において、これらの系はK系に対しても同様に行動するだらう。

ハロゲンイオンの原子番号の増加、無限大稀釈における金属の当量伝導度における増加は、anion増加の分極としてより大きな電子移動性に原因する。上記の系は $\text{Na-NH}_4(1)$ にも比較した。

弗化ナトリウム-弗化ベリリウム系の蒸気の蒸気圧と分子組成 (C.A. 14308h)  
Karl A. Seuse 他1名; J. Phys. Chem. 62, 453-7 (1958)

$\text{BeF}_2$  の  $802\sim 1025^\circ$  における蒸気圧の新しい研究は、前報の  $802\sim 968^\circ$  (C.A. 48, 6766a) の data によく一致する。50.1 Kcal/mole の蒸発熱が得られた。低温層における過剰発散蒸気圧の data は単なる発散方法による  $\text{BeF}_2$  の m. p 測定を邪魔した。熱分析は  $545^\circ$  の値を得た。 $\text{NaF-BeF}_2$  系の蒸気圧を  $509\sim 1061^\circ$  において測定した。 $\text{NaBeF}_3$  なる complex は多分気相中に  $\text{NaF}$  と  $\text{BeF}_2$  に附加状態で存在する。多分他の complex も考えられる。

いろいろな温度に対する組成と全圧の変化を図示している。

高温における固体の比熱 (C.A. 14312f)

J. N. Eastabrcok ; Phil. Mag. 2, 1415-20 (1957)

Debye 温度の十分上の温度における簡単な結晶の比熱の温度関係を、2-atom anharmonic oscillator の簡単な型を用いて検討した。

$C_v$  と Dulong and Petit value 間の差は  $C_p$  と  $C_v$  間の差と同程度である。これは実験により大体一致する。

Mg のニウトロンに対する Total cross section (C.A. 14366b)

V. M. Brajovie' 他2名; Bull. Inst. Nuclear Sci., "Boris Kidrich" 8, 145-9 (1958)

2.17~2.83 m. e. v. のエネルギー範囲におけるニウトロンに対する Mg の Total cross section を測定した。  $2.29 \pm 0.10$  と、  $2.68 \pm 0.10$  m. e. v. に共鳴帯がある。実験の空間配置を示した。ニウトロンのエネルギーは四角の分散式から決定した。

◎ 無機物質の融点の測定 (C.A. 15141e)

Rudolf Grewe ; Chemiker-Ztg. 81, 827 (1957)



500~1500°で融ける無機物質の融点は、次に述べる簡単な装置によつて、99~99.5%の精度で測定できる。2本のW電極を黒鉛ルツボ ( $\phi 18 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ ) の中に挿入する。porcelain または MgO 棒を上記の陰極の中空部に通し、物質の表面まで下ろす。そして、棒の先端を鋭敏な dial gage に連結し、体積の変化を測定できるようにする。斯くすることによつて、swelling, sintering, softening, melting 等の物理的変化を観察することができる。黒鉛ルツボの底部に孔をあけて、thermo-element を導入する。

#### 溶融塩の物理的性質及び組成について (C.A.15173h)

George J. Janz 他2名; Chem.Revs. 58, 461-508 (1958)

Review. 278 references.

#### 溶融塩用の石英電極 (C.A.15307a)

Yu.K. Delimarskii 他1名; Ukrain.Khim.Zhur. 24, 146-51 (1958)

(in Russian)

溶融塩中で使用する石英電極 (Sn-Na mixt で充填) の構造について記述。

#### 溶融 LiCl-KCl 系の分極の測定 (C.A.15308i)

H.A. Laitineu 他1名; J. Electro chem.Soc. 105, 433 (1958)

cf. C.A. 52, 3563f. 二、三の訂正と補正。

#### 理想分離操作の統一理論 (C.A.15971)

P. D. A. Mole ; Chem.Eng.Sci. 8, 236-43 (1958)

向流分離、液々抽出、吸収の一般理論が記されている。簡単な方程式が全操作の取扱いから導かれた。この式は蒸溜に用いた方法で解かれた。溶剤として aniline を用いた methylcyclohexane 及び heptane の液相分離の例が展開せられた。

#### マイクロ瓦量の塩素イオンの迅速自動定量 (C.A.15972)

J. H. Cannon ; J. Assoc. Offic. Agr. Chemists 41, 428-31

(1958)

0.01NのAgNO<sub>3</sub>で自働電位差滴定を2分で行う装置及び方法が記される。±2.3%の精度で5~18γCl/100 microliterが測定せられる。

#### 二元溶融塩系の表面張力 (C.A.15994)

J. L. Dahl 他1名; U. S. Atomic Energy Comm. ISC-927, 82 (1958)  
8つの純粋の溶融塩 (NaNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>, AgNO<sub>3</sub>, LiCl, NaCl, KCl, PbCl<sub>2</sub> 及び ZnCl<sub>2</sub>) 及び9つの二元混合物 (NaNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub>, AgNO<sub>3</sub>-NaNO<sub>3</sub>, AgNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub>, NaCl-KCl, PbCl<sub>2</sub>-LiCl, PbCl<sub>2</sub>-NaCl, PbCl<sub>2</sub>-KCl, PbCl<sub>2</sub>-PbCl, PbCl<sub>2</sub>-CsCl) が最大気泡法により測定せられ、温度と直線的な関係にあることが示された。アルカリ金属塩の表面張力は金属イオンの原子量が増すと減少する、これは静電場が小になるためである。AgNO<sub>3</sub>は、NaNO<sub>3</sub>よりも大きい表面張力を有する。これはその分極性によるものであらう。PbCl<sub>2</sub>の表面張力も大である。これは分子が存在しないことを示す。ZnCl<sub>2</sub>は最小である。NaNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub>, NaCl-KClはGuggenheim eqで計算した理想状態から負の偏倚を示す。AgNO<sub>3</sub>-NaNO<sub>3</sub>; AgNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub>の系の偏倚は金属イオンの分極性の差によるものである。PbCl<sub>2</sub>-KCl, PbCl<sub>2</sub>-PbCl, PbCl<sub>2</sub>-CsCl系では最小点が認められたがPbCl<sub>2</sub>-LiCl, PbCl<sub>2</sub>-NaClでは認められない。

#### アルカリ土金属ハロゲン化物の融体の表面張力 (C.A.15994)

R. B. Ellis 他2名; J. Phys. Chem. 62, 766 (1958)

$\gamma = a - bt$ ,  $\gamma$ は表面張力 dyne/cm  $t$ は温度 °Cの  $a, b$ , の値が次の温度範囲で決定せられた。BaBr<sub>2</sub> 865~1009° 205.2, 0.0617; SrCl<sub>2</sub>, 884~1034°, 217.3, 0.0553; SrBr<sub>2</sub> 657~1011°, 178.0, 0.0439; SrI<sub>2</sub> 577~987° 134.8, 0.0383; CaBr<sub>2</sub> 774~809° 153.1, 0.0459; CaI<sub>2</sub>, 795~1052° 98.7, 0.0174

#### 窒素の窒化物 (C.A.16000)

W. D. Forgang 他1名; Trans. Met. Soc. AIME 212, 343-8 (1958)

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の2つの変態 oxynitride Si<sub>2</sub>ON及び普通の窒化珪素の溶融物のX線データが示される。 $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の格子は以前の報文における程複雑でなく、hexagonal ( $a = 7.758, c = 5.623\text{\AA}$ )  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>及び溶融物 Si<sub>x</sub>Nも hexagonal の構造である。



$(\beta\text{-Si}_3\text{N}_4 \text{ } a=7.603, c=2.909\text{A} \quad \text{Si}_x\text{N} \text{ } a=4.534, c=4.556\text{A})$

Oxynitride は複雑であるが Orthorhombic ( $a=5.498, b=8.877, c=4.853\text{A}$ ) と考えられる。(※)

### 酸素表面と酸素の "interaction" (C.A.16002)

J. T. Lan ; Phys and Chem. Solids 4, 91-100 (1958)

脱ガスした Si 被膜上の酸素の吸収がベークした恒容系において圧力の変化を追跡して行われている。蒸着膜は焼結して化学吸着における発熱による面積の変化を防止する。1~2分で50%の酸素の速かな除去が生ずる。この後に24時間程度で測定出来るゆるやかな吸収が生ずる。この速度は  $dn/dt = ap^{1/2} \exp(-bn)$

$a, b$  は Const、 $p$  は酸素圧、 $n$  は  $t$  時間に吸収した酸素数、 $p^{1/2}$  に比例することは、この場合酸素分子の解離を意味する。Si 被膜の性質、酸化の機構が論議せられる。273~323°Kにおける遅い酸化の活性化エネルギーは  $\Delta E = 5.76 \times 10^8 + 1.0^{11} (n - n_m)$   
 $n_m$  は単原子層における酸素原子の数である。

### イオン交換膜の電気化学 (C.A.16008)

G. Schmid ; J. Chim. Phys. 55, 163-70 (1958)

イオン交換膜に関する講義が電気浸透現象に関して行われている。孔壁にイオンの二重層を考える Helmholtz の説は微細な孔に適用出来ない。Donnan の説は簡単な有用な方程式化に成功するが希薄溶液以外に用いられない。(※)

### NaF-ZrF<sub>4</sub>, UF<sub>4</sub>-ZrF<sub>4</sub>, NaF-ZrF<sub>4</sub>-UF<sub>4</sub> の平衡状態図 (C.A.16023)

C. J. Barton 他4名 ; J. Phys. Chem. 62, 665-76 (1958)

この平衡状態図が熱分析、示差熱分析、焼入法、顕微鏡等によりつくられた。UF<sub>4</sub> と、ZrF<sub>4</sub> は固溶体をつくり最低融点765°, 77% mole ZrF<sub>4</sub>, NaF-ZrF<sub>4</sub> は、3NaFZrF<sub>4</sub>, 7Naに6ZrF<sub>4</sub> の化合物と5NaF, 2ZrF<sub>4</sub>, 2NaFZrF<sub>4</sub>, 3NaF, 4ZrF<sub>4</sub> の化合物があり前者は融点を有するが後者は有しない。

更に subsolidus compd 3NaF, 2ZrF<sub>4</sub> がある。擬安定系としては NaF, ZrF<sub>4</sub> がある。(※)

溶融塩電池 III. Ag-AgCl, Cd-CdCl<sub>2</sub> (C.A. 16091)

S. N. Flengas 他 1 名; Can. J. Chem. 36, 780-8 (1958)

Ag-AgCl 電極が Cd-CdCl<sub>2</sub> 平衡の研究に用いられている。KCl-NaCl の等 mol の混合物が共通の溶剤として用いられた。実験は密蔽 SiO<sub>2</sub> 槽中で行われた。767°C 以下では Cd 或は Cd-Pb 合金の電極が用いられた。767°C 以上では Cd-Pb 合金である。e.m.f が Cd 濃度或は温度の函数として測定せられた。Cd 濃度  $2.309 \times 10^{-3}$   $8.348 \times 10^{-2}$  mole frac の CdCl<sub>2</sub> が  $E_{cell}$  0.625~0.472V 680°C 実験によると標準ポテンシャルは、計算値より大である。この差は Cd 複塩の生成が原因である。933~1025°K で e.m.f 0.52~0.48v である。Cd の合金中の活量は温度に関係なく、Cd の mole fraction が 0.8 以下に減じたとき 1 から正に偏倚する。

溶融 KNO<sub>3</sub>-AgNO<sub>3</sub> 混合物中のイオン易動度 (C.A. 16092)

F. R. Duke 他 1 名; J. Electrochem. Soc. 105, 476 (1958)

KNO<sub>3</sub>-AgNO<sub>3</sub> 中の 3 イオンの易動度が組成の函数として示される。NO<sub>3</sub> の易動度は組成に関係しない。陽イオンは、組成に関係する。

## 2. アルミニウム

電子回析によるアルミニウムおよび其合金の新研究法 (C.A. 12548b)

Jean Jacques Trillat; Congr. intern. aluminium, Paris 1, 283 (1954)

うすい金属試片を加熱する装置と、時間と温度とを函数とする電子回析像の変化を記録する装置を有する電子回析装置について述べられている。

CuAl<sub>2</sub>, CuAl, 非晶質 Sb, 結晶質 Sb, Al, r-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Zn, ZnO, Co および CoO の回析像が転載されている。拡散、転移、分解、酸化、硝化、炭化、水和の各反応の研究にこの方法を用いることについて述べてある。

### 水晶石-アルミナ融液の電解の際のC陰極の行動 (C.A. 12619f)

L. N. Antipin 他1名; Zhur. Fiz. Khim. 31, 2032-5 (1957)

C.A. 50, 16478e 参照 — 水晶石- $Al_2O_3$  融液中でのC-極の行動についての

初期の研究を同じような電解槽を用いてより正確に反復した。過程は3段階をへて起る。

(1) 電流密度 (c. d.)  $0-0.1 A/Sq. cm$ ; C-Oの化合物が電極表面に生成; (2)  $0.1-0.3 A/cm^2$  この過程がanodeの拡散側へ進行し, OイオンはCを透して拡散しC-lattice planeへゆく; (3) c. d.  $0.3 A/cm^2$  で過程は又C-表面で起り主として,  $CO_2$  を生ずる。(2)では拡散側の電位が上昇してanodeの線寸法が増大する。

### 炭素によるアルミナの還元 (C.A. 12637c)

Zh. L. Vert, 他3名; Doklady Akad. Nauk S. S. S. R. 116, 834-7

(1957)

二成分系  $1.7 mol Al_2O_3 + 6 mol. C$  と三成分系  $1.7 Al_2O_3 : 6 C : 1 TiO_2$  および  $1.7 Al_2O_3 : 6 C : 1.33 TiC$  におけるCによる $Al_2O_3$ の還元について研究した。1500~1900°で水平 Tammann 炉を用いた。所要の温度に1時間保ってCO気流中で冷却した。 $Al_2O_3$ の還元は1600°位から起り、Tiの存在は $Al_2O_3$ の還元には影響しない。いくつかの低アルミナ酸化物が遊離の酸化物として或は化合物として形成されるものと考えられる。X-rayの試験によると $\alpha-Al_2O_3$ はいくらか、スピネル型の面心立方格子へと1650°で移行する。そして高温になるとその割合が増す。 $\alpha-Al_2O_3$ に対する線は1750°で完全に消失。1750°以上ではさらに新しいAlNに似た六方晶系の新しい相がでて来る。スピネルと六方晶系の相は、水、冷、熱 $HCl$ 、 $H_2SO_4$ に抵抗する。六方晶系相の性質はAlFのものとは異っており、低級酸化物 $Al_2O$ の性質 (Beletskii 他1名、C.A. 46, 3891g) に似ている。1900°では得られた製品は顕微鏡的に不均一なもので中心部は黒く外殻はうすい灰色である。外殻は90%の六方晶系のものから成立っている。

### 五化アルミニウムの精製法 (C.A. 13202f)

I. Chicos; Rev. Chim. Bucharest. 7, 214-15 (1956)

市販 $AlCl_3$ の不純物 $FeCl_3$ の除去がFeまたは $FeCl_2$ に還元することによって行われた。これらのものは $AlCl_3$ よりずっと高い揮発性を有している。還元は常圧で

Al 粉末と加熱するか、密閉容器中で Al 又は Fe と加圧下で加熱するかにより行はれた。オ一の方法は高い揮発温度を有するのでオ2の方法が用いられた。500gr からの収率は 70~80%。Fe を還元剤として一回やると Fe 含量は 0.3% となった。

㊦ 溶融氷晶石-アルミナの電解に於ける陽極放電の機構と陽極過電圧 (C.A.13473g)

V. P. Mashovets 外1名; Zhur. Pirkhad. Khim. 31, 571-80 (1958)

氷晶石- $Al_2O_3$  溶融塩の陽極過電圧は二種の部分よりなり、一種は電流密度  $i$  と共に急速に変化する  $f(i)$  と  $i$  と共に除々に変化する  $\phi(i)$  よりなる。<sup>(\*)</sup>

本抄録の原文はかなりの長文で二種の部分についてかなり詳細な抄録を行つているので原文参照されたし。

㊧ 黒鉛電極電圧と溶融氷晶石中に含まれる酸素との関係 (C.A.14384h)

L. N. Antipin 他1名; Zhur. Fiz. Khim. 32, 640-3 (1958); cf. C.A. 52, 129i

C/ $Na_3AlF_6$  n% $Al_2O_3$ /C cell を用いて実験を行つた。C電極電圧と氷晶石中の  $Al_2O_3$  との間関係は非常に複雑で、電解質中へ溶解する金属の電圧によつて影響する。電極間の電解質抵抗と、 $n=1\%$  で cell は max に達する。2~10%  $Al_2O_3$  で著しく変化しない。

アルミニウム製造用電解質 (C.A.14393b)

Montecatini Societ' a generale per l'industria mineraria e clrinica; Ital. 530,482, July 9, 1955.

$AlF_3$  36-7,  $NaF$  47-8,  $CaCl_2$  15-17% を含む電解質は  $930^\circ$  において通常の浴 ( $AlF_3$  39-40,  $NaF$  47-57,  $CaF_2$  2-3% temp  $960^\circ$ ) より電気エネルギーとC陽極の低い消費量を与えた。

低品位鉱石からのアルミナ (C.A.14393c)

Pietro Guareschi; U.S. 2,833,707. May 6, 1958.

電解によつて、低品位鉱石から  $Al_2O_3$  を製造した。例えば、カオリン、クレーなどを 300-

400°に仮焼し、dil. H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> によって浸漬する。Feは過剰のNa<sub>4</sub> Fe (CN)<sub>6</sub> によって酸液から沈澱し、CuSO<sub>4</sub> は過剰のFe (CN)<sub>6</sub> を除去するために加える。  
(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> を加え、液は高い電流密度における電解によって、Al (OH)<sub>3</sub> の沈澱となる。

#### Al の線状結晶の抑制 (C.A.15178c)

K. T. Aust 他1名; Can. J. Phys. 36, 977-80 (1958)

Al の単一結晶が溶融中に線状に成長するのを抑制する技術について記述されている。  
固-液の接触面に注目し、凝固する方向を考察している。

#### Al 製造用電解槽 (C.A. 15312b)

Antonio Perelli ; Ital. 510237, Jan. 20, 1955.

AlF<sub>3</sub>, NaF, BaF<sub>2</sub>, or BaCl<sub>2</sub> or CaF<sub>2</sub> の溶融塩よりAlを製造する電解槽のmech. design の記述。

#### Al の電解炉 (C.A. 15312b)

Guiseppe De Varda ; Ital. 527,989, June 8, 1955.

1.3 Kw.hr. per Kg. Al に適した電解炉についての記述。

#### Bayer 法による Al 鉱の処理工程中に於ける S のバランス

(C.A. 15377d)

S. I. Kuznetsov 他1名; Trudy Ural. Politekh. Inst. im. S.M.

Kirova 58, 71-2 (1957)

Ural に於けるAl plant の Bayer 法の工程中のSの移動量について計算した。標準法を使用して行った。工程中に入ってくるSの76%はbauxite からくるもので、12.5%は煅焼部門から、9.8%は、red slurry の洗滌に用いる水からくるものであることがわかった。工程より出て行くSの74%はwaste red slurry 中へ、21.4%は生成水酸化物中へ1.3%はorg. cake 中へ、また1.7%waste white slurry 中へ出て行く。

### Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の製造 (C.A.15854a)

David H. Reeve ; U.S. 2,833,621, May 6, 1958.  
磷酸塩を含有する NH<sub>4</sub> alum の脱を行つて、metallurgical-grade Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を製造した。即ち C を混合し還元雰囲気中で煏焼した。脱水温度は 100~250°, 煏焼温度は 700~1400°, 5~10 lb/in<sup>2</sup> abs. の圧力で行つた。

### 水酸化アルミニウム沈降の条件 (C.A.16707)

A. A. Trapeznikov 他 1 名 ; Zhur. Fiz. Khim. 32, 725-6 (1958)

- 0.5N の KAlAlum に 0.5N の Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を加へ decant して、61° で乾燥する。
- 両者を混合して、pH. 4.5~9.0 に保ち、沈澱を同様に処理する。

## 3. アルカリ、アルカリ土

### アルカリ金属に対する装置 (C.A.12462c)

P. P. Pugachevich ; Zhur. Fiz. Khim. 31, 2140-2 (1957)

真空中でアルカリ金属を蒸溜し、アマルガムを作る全ガラス製の装置について書いてある。金属は操作の途中で水蒸気や潤滑剤と接触しない。

### 中性子で照射された弗化リチウム結晶の中央にリチウムの生成されている証左 (C.A.12548e)

Marianne Lambert 他 1 名 ; Compt. rend. 246, 1678-80 (1958)

中性子で照射された弗化リチウムの中に体心立方と面心立方の二つの結晶リチウムの存在が確認された。その LiF を Li の溶融点以上に加熱するとその特長ある回析像が消失することが証明された。

### 弗化リチウムの熱発光スペクトル

### (Thermoluminescence Spectra) (C.A.12568f)

A. K. Ghogh 他 1 名 ; Indian J. Phys. 32, 47-8 (1958)

試料を急速加熱した後 90°K で陰極線にあてた LiF<sub>4</sub> の熱発光スペクトルを記録した。140°K 附近での輝くピークは 435mμ で最大で、650°K 附近のピークは 597mμ で最大である。

光輝のスペクトル性質の差異は異なる温度に於ける different trap から電子が放出さ



れることに帰因する。

### K-Na合金中での電氣的拡散 (Electrical diffusion)

(C.A.12622e)

St. I. Darkin 他1名; Zhur. Fiz. Khim. 31, 2036-40 (1950)

Electrical diffusion とは直流を通したときに生ずる金属合金成分の移行に与えられた名である (C. A. 48, 3170c) K-Na合金は各成分を空气中で注意しながら溶融して、製造した。3.26-97.28%Na, m.p. 63.5-97.6°の合金はラセン状のガラス管に電極を附けたものに入れた。対流による組成の変化は、ラセンを100±0.5°の恒温浴に数日間漬すことによつて防いだ。elec diffusionによる局所的な濃度変化及びその組成変化による変化は、比電気伝導度の変化を、実験を中断することなく測定して求めた。Naは濃度が48%以下のところではanodeの方へ移行した。Naが増大するとKがanodeの方へ移行する。定常状態での分布はDarkin (上述) によつて作られた式で現される。

### 溶融状態における金属と塩類との混和性について

#### Ⅲ. K-カリウム塩系 (C.A.13394e)

J. W. Johnson 外1名; J. Phys. Chem. 62, 604-7 (1958)

金属と塩類との完全な混和性はKX-X系 (X=F, Cl, Br, 及びI) に存在する。夫々の塩の融点に+47, +18, -7及び+22°だけ接近した904, 790, 727及び717°C 或はそれ以上の温度で。詳細に混和性についてのべている。

#### 粗金属ナトリウム用濾過 (C.A.14245b)

Azienda Colori Nazionali Affini A.C.N.A.; Ital. 519, 644, Mar. 15, 1955.

Ca酸化物塩化物及び他の物質からNaを純化するためのfilter-press について記述している。100~50°においてこの装置は作動する。しかし、不活性液体或はガスの援はをうけない。Naは98~9%の純度で得られる。収率は90から95%の範囲である。

(非常に不純な(40~80%)物質に対して)

反応容器中においてナトリウムの電解 (C.A.14389f)

Wm. L. Jolly ; J. Phys. Chem. 62, 629-30 (1958)

約350°において、溶融NaNO<sub>3</sub>中に薄い壁のPyrex bulbを浸すことによつて除去反応容器中において、Naは電解された。電気伝導性ガラスの接触によつてglass中に封入されたW棒の方法によつてなされた生成されたNaの量は電解容器に直結されたIクロメータ一の方法により容易に決定された。

KOH+Na=NaOH+K 反応による金属カリウムとカリウム-ナトリウム合金 (C.A.14496i)

M. I. Klyashornyli ; Zhur. Priklad. Khim. 31, 684-9 (1958)

KOHとNaの反応は400-50°においてカウンターカレント柱で研究した柱は、直径200mmで、相反した半分づつに交互に穴のあいたNi板からなる、回転削り機は排出孔の方向に物質を動かす。Naは柱の底に導かれ、KOHに向つて上昇する。最初の比はKOH:Na=2.5で、理想的には3板で97-9%Kの金属をうるには十分である。実験的には工業用KOHで、98.5%KOHを含み30-2板(柱2mの高さをoverallする)がKOH35-40%を消費するために必要である。板の枚数の増加は実用的でない。KOH:Naのfeed ratioを2.5:2と25:3.07に増加する。K(97-98%K)の等量18番目の板から除去する。70%Kを含むK-Na合金は夫々65と90%にKOHの消費量を増加する。

塩化物の溶融においてMgOの塩素化 (C.A.14992i)

A. V. Serebryakova 他1名; Izvest. Vostochn. Filial. Akad. S.S.S.R. 1957. №12.45-53.

経済的なスケールで塩素化によつてMgCl<sub>2</sub>の製造法を見出した。塩素化率は600°から900°に温度の指数と共に増加する。塩素化率は投入コークス量に比例する。コークスは安全な還元剤で必然的にCOを用いる必要はない。

空気中のClの濃度は38%から100%に変わる。Clの導入率は0.5から1.3 l/hrに変わる。塩素化率は比例的に増加する。塩素化率は850°においてSiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgCl<sub>2</sub>による影響はない。(63-71%濃度範囲で)Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の存在は塩素化率を増加する。多分Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は触媒として助ける。表面活性化は塩素化によつて生ずる。



### 液態 Mg 及び Ca の粘度の測定 (C.A. 15172g)

M. F. Culpin ; Proc. Phys. Soc. (London) B70, 1079-86 (1957)

粘性係数を oscillating hollow sphere 法で測定。652~725° に於ける Mg ; 812~883° に於ける Ca についてのデータが示されている。

### K-Na 合金 (C.A. 15312c)

S. A. Zaretskii 他4名 ; U. S. S. R. 109670, Feb. 25, 1958.

K-Na 合金は、KCl-NaCl (添加剤として、NaF 等を用いる) の熔融浴より電解によつて得られる。 $K \text{ ion} / Na \text{ ion} > 1.5$ 。この合金は beat carrier としてよく、また K の回収に適している。

### 海水より Mg の採取 (C.A. 15855d)

Mario Giannattasio ; Ital. 524019, Apr. 20, 1955.

海水に計算量の  $Na_2CO_3$  を加え Mg を炭酸塩として沈澱せしめる。沈澱を分離後、650° で焼いて MgO とする。

### 海水より Mg の抽出 (C.A. 15855d)

Sabino Jannuzzi ; Ital. 528067, June 8, 1955.

海水に  $Na_2CO_3$  の飽和溶液を急速に混合し、沈澱を分離乾燥した。沈澱の組成は、 $3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$ 。

### マグネシウムの電解製造 (C.A. 16086)

G. Born ; Chem. Tech. (Berlin) 10, 137 (1958)

$MgCl_2$  6-18 ; KCl 10-25 ; NaCl 25-35 ;  $CaCl_2$  25-50 の電解浴からの Mg の製造が行はれた。電解温度は 730~50°C でこの点で電解浴は十分な条件、流動度、Mg との比重の差を有する。スラッジを形成し、浴を沸騰せしめ、電流効率を減少せしめる不純物は Fe, B 化合物、硫酸塩、C,  $SiO_2$ , MgO である。この塩の中で最低の電解電圧を有する  $MgCl_2$  は 750°C で 2.5V、電解は "multiple cell" で行われ、陽極、陰極間の距離は 8 cm、陽極は 7~8 黒鉛のブロックで  $10 \times 20 \times 150$  cm で  $H_3PO_4$  処理で酸化を防止する。陰極は鑄鉄製である。電解浴上の連結棒

は螢石、珪酸加里、マグネサイトで被覆せられる。陽極c.d.は $0.5 \sim 0.6 \text{ A/cm}^2$ 、陰極c.d.は $0.6 \sim 1.0 \text{ A/cm}^2$ 、浴c.d.は $0.6 \text{ A/cm}^2$ 、電流効率は85%、1Kg-Mgに対して17.0Kw-hr 1屯のMgをつくるに $\text{MgCl}_2$  4.2~4.7屯、NaCl, 0.25屯、 $\text{CaCl}_2$  0.30屯 KCl,  $\text{CaF}_2$

#### Spodumeneからの炭酸リチウムの浸出 (C.A.16709)

T. E. Dwyer ; U.S. 2840,345 June 24 1958.

$\beta$ -Spodumeneを80メッシュに粉碎して、算量の $\text{NH}_4 \text{HSO}_4$ と $550^\circ \text{F}$ で熱する。残った混合物は3倍量の $\text{NH}_4 \text{OH}$ で浸出する。液は $\text{NH}_4 \text{F}$ で処理してLiFは $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ と混じ $550^\circ$ で熱し $\text{Li}_2 \text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_3$ , HFとする。16% $\text{Li}_2 \text{SO}_4$  7%  $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ を含む $\text{Li}_2 \text{SO}_4$ 溶液は $\text{NH}_3$ と $\text{CO}_2$ で処理して、 $\text{Li}_2 \text{CO}_3$ を沈澱せしめる。

### 4. Be, Ti, Zr, He

#### チタニウム中の少量の酸素の伝導度分析 (C.A.12467g)

M. Codell他1名; Anal. Chem. 30, 524-6 (1958)

TiをBrとCで処理してから発生するCOをCuOで酸化して $\text{CO}_2$ とし、これを標準Ba(OH)<sub>2</sub>溶液へ吸収せしめる装置について、Leco伝導度法C一定量装置によって溶液の伝導度の変化を測定する。補正曲線と比較してTi中のOの量を知る。45分で、0.2grの試料を用いて分析ができる。標準偏差は大約0.015 (0.04~0.05%Oの範囲)である。

#### 酸化チタン単結晶の誘電損失 (C.A.12487h)

J. van Keymeulen ; Naturwissenschaften 45, 56 (1958)

じゆんすいな、dopeした、中性子を照射した $\text{TiO}_2$ の単結晶の誘電損失、 $\tan \delta$ を100と200Kc./sec.の範囲で測定した。Tan  $\delta$ は直流電伝のみによる、じゆんすい結晶に対する、slope 1の周波数の一次函数である。鉄を( $950^\circ$ で拡散せしめて) dopeした結晶はtan  $\delta$ が、約20Kcのところmaxがあつた。これは緩和現象として説明される。

双曲子の再配向の計算エネルギーは $0/3 e.V.$ である。中性子照射 $TiO_2$  結晶では4 K.c.のところに $\tan \delta$ のmaxがあり、温度が上昇するにつれて高振動数側へ移行する。

#### 4 第4属の4ハロゲン化物間の isomorphie relations.

E. H. Hall 他2名; J. Electrochem. Soc. 105, 275-8 (1958)

$TiF_4$  固体の蒸気圧を決定した。固体 $TiF_4$  の蒸発については以下の結果が得られた。 $\log P_{atm} = -5331.5/T - 2.567 \log T + 1.6631$ ;  $P = 1 atm. at 556.3^\circ K$ ;  $\Delta H_{298.2} = 2.287 \pm 0.28 Kcal$ ;  $\Delta H_{556.3} = 2.155 \pm 0.28 Kcal$ ;  $\Delta S_{298.2} = 41.92 \pm 0.40 e.u.$ ;  $\Delta S_{556.3} = 38.74 \pm 0.40 e.u.$ 以上のdataと熱的なdataを $TiF_4(g)$ のエントロピーの計算値 $S_{298.2} = 73.2 e.u.$ を組合せると $TiF_4(s)$ の標準エントロピーは $S_{298.2} = 31.3 \pm 0.40 e.u.$ となる。

#### 第4属の4ハロゲン化物間の isomorphie relations.

#### IV. $TiCl_4-SiCl_4$ 系と $SnCl_4-SiCl_4$ 系の固相平衡 (C.A. 12535e)

H. Sackmann 他2名; Z. anorg. u. allgem. Chem. 294, 120-8 (1958)

冷却曲線、加熱曲線、(示差法によつて得られた) から得た固相平衡図と分析dataによつて、 $TiCl_4-SiCl_4$ と $SnCl_4-SiCl_4$ の二成分系では混晶が生ずることが判つた。

#### Ti-電鍍の新しい過程 (C.A. 12618a)

C. W. Handova; Ind. Finishing 10, 119, 50 (1958)

Ni, Cu, Ag, Au, 夫々を析出せしめる鍍金過程についてのべてある。

各々の析出の因子並びはにげてなく (chip & peel) (Ti及びその合金上で) 電気伝導性を有する皮膜の有効性についてのべてある。

#### Zr, Hf, Ta, V, Ni, Cr, Mo, W の電氣的析出法

(C.A. 12626f)

Merle E. Sibert 他1名; U. S. 2,828,251, May. 25, 1958.

Brit. 788,295 (C.A. 52, 7913f) 参照

### Normal 硫酸チタン (C.A.12635c)

V. G. Chukhlantsev ; Zhur. Neorg. Khim. 2, 2014-17 (1957)

$TiCl_4$  と  $SO_3$  を  $SO_2 Cl_2$  中で反応せしめて無水硫酸チタンを作った。 $Ti(SO_4)_2$  の熱分解曲線はこの化合物が  $150^\circ$ 迄安定であることを示している。分解は2段に起る。先ず  $TiOSO_4$  ができて、 $430^\circ$ 迄安定、 $430^\circ$ 以上で  $TiO_2$  ができる。ピクノメーターによる比重は  $Ti(SO_4)_2$  ,  $2.47 \pm 0.16$  で  $TiOSO_4$  ,  $3.53 \pm 0.21$  .

### Naで還元したTiの性質についての予備的な報告 (C.A.12714f)

C. M. Brown 他2名; Trans. Am. Inst. Mining, Met., Petrol. Engrs. 1956, 26-32, discussion 32-4.

$TiCl_4$  のNa還元によるTi-スポンジは樹枝状結晶の集合よりなる。Brinellの硬度はH, Cl, 又はNaによつて影響されぬ。他の元素の影響は以下の式で与えられる。

$$BHN = 196\sqrt{N} + 158\sqrt{O} + 45\sqrt{C} + 20\sqrt{\%Fe} + 5.7(N \cdot 0.001 - 0.02, O \cdot 0.04 - 0.15, C \cdot 0.01 - 0.07 \text{ および } Fe \cdot 0.01 - 0.06\% \text{ を含むスポンジについて})$$

消耗電極、0.5気圧加熱での試験によると、スポンジの硬度が増大するにつれて、降伏強度と抗張力は直線的に増大する。高真空溶融 ( $5-50 \mu$ ) によつて展性と強靱さが改良される。Naで還元したTiスポンジはこのように冷間圧縮技術に適している。(※)

### Ti及Ti合金にHの溶解と除去 (C.A.12714i)

W. M. Albrecht 他1名; Trans. Met. Soc. AIME 212, 204-10 (1958)

HのTiとそのいくつかの合金への溶解度が  $600-1000^\circ$  で  $0.05-1.0 \mu H/g$  の圧力の下で試験された。溶解度は $\beta$ 相の増大につれて増加する。脱ガス速度に影響することが判明した因子には試料の大きさや、厚い表層の酸化物などがある。真空中で加熱してHを除去し不活性ガスを流してHを除くことを研究した。

最少の脱ガス時間を知らせる実際的な曲線が示されている。

### ◎ 塩化チタニウム ( $TiCl_4$ ) のNaによる還元 (C.A.12715a)

M. M. Wong 他1名; U. S. Bur. Mines, Rept. Invest. 5398, 29pp. (1958)

Naのm.p.  $97.5^\circ$  と  $200^\circ$  の間の温度でNaで  $TiCl_4$  を還元する低温還元装置について述べ

である。ボールミル及び広い表面積のNaによる反応装置を用いる還元法についてのべてある。二段反応装置中で $TiCl_4$ はとけたNaによつて $TiCl_2$ とNaClに $400^\circ\sim 750^\circ$ の温度範囲で還元される。低原子価のTiはこの融液中で、還元を完全にするためにNaを加えることによつて、Mg-還元に対応する位の炉温( $800^\circ-50^\circ$ )で高純度のTiに還元される。Tiの針状物はブリネル硬度で最低で61である。melted ボタンで最低で49のブリネル硬度を有する結晶が作られた。

### Mg-テルミット反応によつてZrを生産するときのZr-スポンジ生成の機構 (C.A.12716a)

F. G. Reshetnikov 他1名; Soviet J. Atomic Energy 2, 516-4 (1957) (英訳) Atomnaya Energy. 2, 459-62.

$800-50^\circ$ でMgによつて $ZrCl_4$ を還元してZr-スポンジを作る機構を非常にとけやすいが、揮発性の少いtracer (3%Al, 又はSn)をとけたMgに加えて研究した。とけた浴の水面より上の反应用ルツボ壁に生じたZr-スポンジの生長は、スポンジの表面で $ZrCl_4$ の蒸気が、すでに生じているスポンジの毛管作用で上昇してきたMg-融液によつて還元されることによつて起ることが判明した。

単位時間に還元される $ZrCl_4$ の量はルツボの周囲の長さに関係している。そこでZr-板の仕切壁をルツボ中において、これをとけたMg中に漬し、大きい反応表面を用意することが推賞される。

### $TiCl_4$ 中での $NbCl_5$ , $AlCl_3$ , $NaCl$ と $FeCl_3$ の合金と、 $FeCl_3$ の溶解度 (C.A.13398a)

I. S. Morozov 外1名; Zhur. Neorg. Khim. 2, 2129-35 (1957)

$TiCl_4-FeCl_3$ 系(I),  $TiCl_4-FeCl_3-AlCl_3$ 系(II)及び $TiCl_4-FeCl_3-NbCl_5$ 系(III)について熱解析によつて研究した。(I)では $204^\circ$ で0.5% $FeCl_3$ が $TiCl_4$ にとけ常温では此の溶解量は0.01%以下に減ずる。(II)及び(III)の $AlCl_3$ ,  $NbCl_5$ 存在下では $FeCl_3$ の溶解性は増加する。 $TiCl_4-FeCl_3-NaCl$ 系を研究した結果、NaClは、 $TiCl_4$ 中で溶液から $FeCl_3$ を塩析する。

### Ti 融解中の電弧炉内溶融物の浴容積の決定 (C.A. 13478h)

Alexej Nowikow 外1名; Z. Metalik. 49, 199-201 (1958)

浴深測定法は溶融過程中に添加したトレーサーの濃度決定にもとづく。この方法はTiについて験された。とけるべきTi電極にMnの量を添加した。溶解後、金属の各部から数種の試料をとって、固化したTiを分析してMn含有量を測定した。Mn濃度測定結果は曲線形で表わされる。曲線の傾斜と式から浴の深さが算出される。

### 溶融塩電解によるTi合金 (C.A. 13490h)

Tadao Tomonari; 日本特許公告8257 ('56) 9月24日

電解浴として $TiCl_2$ を使用すると金属光沢をもつ合金の様な沈積をうる。浴は不活性瓦斯中で $MgCl_2$  40%  $NaCl$  36%,  $KCl$  2.4%の混合物1Kgをとかすことによりつくられる。過剰のスポンジTiを加えて320g  $TiCl_4$ を通ずることにより $TiCl_2$  200gを浴中に溶解する。終りに15%  $K_2ZrF_6$ を添加する。Ti陰極とC陽極をもちいで $550^\circ C$  (陽極電流密度 $20 A/cm^2$ , 陰極電密 $30 A/cm^2$ )で1時間後7%Zrを含むスポンジTi 16gをあてる。有効電極面積 $1 cm^2$ 。  $K_2ZrF_6$  (4g)は電解中に少量づつ供給する。

### 溶融塩からの電析 (C.A. 13491a)

Shinichi Tokumoto; Japan 8353 ('56), Sept. 28.

Ti塩の電解でBa, Na及びMgハロゲン化物を含む浴が使用される。陰極に添加金属を電析するに充分な電流密度を加える。

沈析した添加物は容易にTiとおきかえられる。此の方法で均一な電析が行われる。

### Tiの電解製造用溶融塩浴 (C.A. 13491b)

Tadas Tomonari; Japan 3954 ('57) June 6.

30~40%  $MCl_3$  (M=Ce或は他の稀土類元素), 37~45%  $NaCl$ , 17~25%  $BaCl_2$  及び5~20%の $TiCl_2$  及び $TiCl_3$ の混合物 ( $TiCl_2$ と $TiCl_3$ の比は5:1以上) 或は5~20%の $K_2TiF_6$ よりなる溶融塩浴が用いられる。電解浴は $400^\circ$ 以下で電解することが出来る。



#### Tiの製造の化学と冶金 (C.A.13572h)

J. J. Gray 外1名; Roy. Inst. Chem. (London) Lectures, Monographs, and Repts. 1, 1-56 (1958)

Ti鉱石の総覧から始まりTiの冶金、その副原料、Tiの製造Casting Tiの物理、化学的性質等についてのべる。文献数99。<sup>(※)</sup>

#### チタニウムの化学装置 (C.A.14243c)

R. J. Watkins ; Ind. Chemist 34, 282-6 (1958)

化学装置におけるTiの現状と使用可能について検討している。Tiの機械的物理的性質を金属性質から見ている。PlatingしたTi陰極の使用は見込みがある。

#### $\text{SiCl}_4$ と $\text{TiCl}_4$ の臨界圧 (C.A.14266c)

Winfried Menzer ; Naturwissenschaften 45, 126 (1958)

臨界圧 (物理的圧) の実測値は、 $\text{SiCl}_4$   $37.1 \pm 0.1$ ,  $\text{TiCl}_4$   $45.7 \pm 0.1$ である。前者は、Herzog (C.A. 39, 2349)による計算値36.1の近似値によく一致する。

#### チタニウム, ジルコニウム, ハウニウムの原子熱 (C.A.14312e)

N. M. Wolcott ; Phil. Mag. 2, 1246-54 (1957)

1.2と20°Kの間の原子熱を測定した。電子比熱係数の値は夫々8.5, 7.25,  $6.3 \times 10^{-4}$  cal/mole degreeである。Debye  $\theta$ に相当する値は430°, 310°, 261°である。温度による $\theta$ の変化について研究した。同時にこの3元素に対するこの変化において、温度の適当な換算スケールを用いた。

#### アルカリ金属の溶融塩化物中での電解時におけるチタニウム低級酸化物の陽極の行動 (C.A.14379g)

L. E. Ivanovskii 他1名; Izvest. Uostoch. Filial. Akad. Nauk. S.S.S.R. 1957. №10, 68-74.

500°において、HcellにArのもとで、Ti-oxideのanodeで電解を行う。anodeとcathodeは石棉拡散で分離する。電解質はLiClとKClの共晶混合物である。PbCl<sub>2</sub>はアルカリ金属の析出を助けるためにcathode部に添加する。TiO電

極は  $3000 \text{ Kg/cm}^2$  の圧力下で、Ti と  $\text{TiO}_2$  の粉末の分子量の混合比で製造した。このようにして得た円筒状電極は  $1100^\circ$  真空中 ( $10^{-4} \text{ mmHg}$ ) で 20 hrs 保った。 $\text{Ti}_2\text{O}_3$  電極は3法によつて製造した(1)粉末のTi金属と $\text{TiO}_2$ を分子量比を混合して、 $3000 \text{ Kg/cm}^2$  で圧縮した。電極は  $10^{-4} \text{ mmHg}$  の圧で  $1100 \sim 1200^\circ$  で 18~2.0 hrs 保った。(2) $\text{TiO}_2$  とCの分子量比を  $3000 \text{ Kg/cm}^2$  で圧減し、Cが完全に除去されるまで真空中 ( $10^{-4} \text{ mm}$ ) で加熱する。(3)電極は $\text{TiO}_2$ をHで  $1300 \sim 1400^\circ$  で還元によつて得た $\text{Ti}_2\text{O}_3$ を圧縮して得られる。この電極のTi含有は計算値の $\pm 1.5\%$ の範囲内である。

電解生成物は  $D_K = 0.02 \sim 0.80 \text{ amp/cm}^2$  で行つた。 $500^\circ$  において、 $D_K \leq 0.1 \text{ amp/cm}^2$  でTiO陽極の電圧は  $0.45 \text{ V}$  で、 $\text{Ti}_2\text{O}_3$  陽極のそれよりも負である。陽極電圧の大きさによつて、di-, tri-, tetra-のTiイオンが電解質中へ行く。anodeの表面に $\text{TiO}_2$ が最終的に生成されるので、固相中にOは残る。Cathode densityの増加によつて、浴陽極の電圧は $\text{TiO}_2$ が表面層にもはや出来なくなるまで増加する。

#### $\text{BeCl}_2\text{-NaCl}$ 溶融組成の分解電圧の信頼性 (C.A. 14384 i)

I. N. Sheiko 他1名; Ukrain. Khim. Zhur. 23, 713-20 (1957)

$\text{BeCl}_2\text{-NaCl}$  溶融物の電解をした。分解電圧 (I) Pt 対照電極と陰極 (II) と陽極間の p.d.s を測定した。Be に対する親和率 (III) を計算した。Nernst の式から、ある程度の差で得られた。生成した Be の陽極生成物の低 Be 含有物について、又、陰極の高含有生成物について検討した。次の様な資料が得られた。 $\text{BeCl}_2$  モル分率温度は I, II, III についてそれぞれ  $0.25, 5.00, 2.14, -1.77, 0.00106; 0.35, 5.00, 2.03, -1.738, 0.00950; 0.45, 5.00, 2.00, -1.726, 0.06698; 0.51, 5.00, 1.93, -1.718, 0.4061; 0.65, 5.00, 1.92, -1.712, 0.6407; 0.80, 5.00, 1.92, -1.706, 0.8104$ , を得た。

#### $\text{K}_2\text{TiF}_6\text{-NaCl}$ 溶融物からの陰極分離生成物 (C.A. 14386 b)

Rudolf. Proft 他1名; Chem. Tech. (Berlin) 10, 41 (1958)

空气中で  $30\% \text{ K}_2\text{TiF}_6$  と  $70\% \text{ NaCl}$  (wt) を約  $800^\circ$  に溶融し、 $D_K = 1 \text{ amp/cm}^2$  で電解した。その結果短時間の後、陰極鉄板上に約  $5 \text{ mm}$  の長さの黒色針状結晶が分離した。結晶は  $D_K = 1 \text{ amp/cm}^2$  以下においても、又短時間の電解において容易に再生成された。長時間の電解において結晶は消失し黒色を帯びたTiの低級酸化物を生成した。Debye-Scherrer



の廻折によりこの生成結晶は rutile であることを認めた。その物質は  $Ti_nO_{2n-1}$   $n=4-10$  なる組成であることが判つた。

### チタニウムの電解的抽出 (C.A.14393h)

Eugene Wainer ; U.S. 2833,704, May 6, 1958.

TiC と Ti 硫化物を強制混合し、 $1500^\circ$  以上に加熱したとき、2成分は electrolytic cell の形になる。その物質は、C と S の少量を含む、Ti 90% を含有している。TiC 電極と Ti 硫化物電極を真空中でアーク炉で加熱する。

溶融装置は  $CS_2$  の蒸気を集め、ポンプによつて除去する。

### 弗化ベリリウムと塩基性弗化ベリリウムの加水分解 (C.A.14405c)

Apurba Kumar Sen Gupta ; Sci and Culture (calcutta) 23, 492-3 (1958)

$HF-Be(OH)_2$  と  $BeF_2-NaOH$  系における組成の生成は伝導度滴定から決定した。

$Be[Be(OH)F_3]$  の生成に対する証拠はない。(cf. C.A. 49, 15593 f).  $Na_2BeF_4$  は近似的な比、 $Be:NaOH=1:1$  において生成する。

### 金属ハロゲンの低原子価への転移 (C.A.14997d)

Eugene Wainer ; U.S. 2833,641, May 6, 1958.

V, Nb, Ta, Ti, Zr, Hf の低原子価ハロゲン化物は、夫々の高原子価ハロゲン化物と、低原子価硫化物との間の反応によつて製造される。例えば、 $SiO_2$  tube 中に 200-メッシュの Ti s 200g をポートにとり、真空中で水冷式加熱炉中に入れる。炉は seal し、真空にして  $550^\circ$  に熱す。TiCl<sub>4</sub> は 1 気圧の圧力で主反応炉中に蒸発さす。750 $^\circ$  に 4 時間、後冷却す。後、1N-HCl で mass を浸漬し、濾過すると TiCl<sub>3</sub> の水溶液が得られる。

TiCl<sub>3</sub> は真空中で加熱されると、金属と TiCl<sub>4</sub> に分解する。同様に炉は  $10^{-5}$  気圧に真空にされ、温度は  $900^\circ$  に上げ、後真空中で冷却される。金属のきれいな粉末は炉壁に析出する。TiCl<sub>2</sub>, ZrCl<sub>3</sub> および TiBr<sub>2</sub> と TiBr<sub>3</sub> の混合物についても同様である。

### 塩化チタニウムと他の低級ハロゲン化物 (C.A.14998h)

Horizons Titanium Corp ; Brit. 791,152, Feb. 26, 1958.

シタTiCの $\frac{1}{3}$  in 棒2本を直流源に連結し、電極の手動調節法にて気密にした3頸ガラスフラスコ中に入れる。フラスコはアルゴンで清浄にし、少しの空気を追い出してTiCl<sub>4</sub>を投入する。フラスコはTiCl<sub>4</sub>が蒸発するまで加熱する。TiC電極の間にアークが発生し、約5分間続ける。フラスコの壁に紫色の析出物が生成する。反応を止めた後、フラスコを残留TiCl<sub>4</sub>を除くまで加熱し、TiCl<sub>3</sub>が析出する。この方法は、U, Nb, Ta, Wの低級ハロゲン化物にも言える。

#### Ti の溶融塩電解製造 (C.A.15312e)

Tadao Tomonari ; Japan.8004 ('56), Sep. 15.

電解槽中でTiCl<sub>4</sub>をTiCl<sub>2</sub>に還元し、電解に移る。黒鉛陽極はalumina separator 中に保持される。最初はTiCl<sub>4</sub>をsponge Tiで還元し、生成したTiCl<sub>2</sub>を溶融し電解する。電解浴は、KCl, NaCl及びLiClの混合物を含む。浴中のTiCl<sub>2</sub>は10%の濃度で、500°より電解を始め、電流密度は30A/dm<sup>2</sup> (at Ti cathode)

#### Ti 電解用陽極 (C.A.15312f)

Tadao Tomonari ; Japan 8006 ('56), Sept. 15.

微粉末のTiOとTiCを50:50に混じ、これに粉状Cr (3wt%)を加えて、棒状に成型する。benzineを後の結合剤として用いる。1000°H気流中で処理する。この陽極は次の反応を行い良好な減極性を示した。 $TiO + TiC + 2Cl_2 \rightarrow 2TiCl_2 + CO$

#### Ti-scrap 及び low-grade Ti sponge の電解による精錬 (C.A.15312h)

Tadao Tomonari ; Japan.8007 ('56), Sep. 15.

Ti-scrapを陽極室に充填し、alkali or alkali earth のハロゲン化物の混合物をcarrierとして加える。

これにTiの塩化物または弗化物を20%加え、650°以下で、 $Ti^{3+} + Ti \rightarrow 2Ti^{2+}$  になるようにする。

#### Ti (C.A.15312h)

Mole Norton S.p.a ; Ital 505887, Dec. 18, 1954.

熔融塩電解によって比較的高純度のTiを製造した。金属中の含有不純物は、Li, K, Na, Mg, Ca, Alまたはそれらの化合物であると考えられる。

#### 電解浴用のTiの塩化物または弗化物の製造 (C.A.15312i)

Tadao Tomonari; Japan.8005 ('56).Sept.15.

TiCl<sub>4</sub> or TiF<sub>4</sub> とSiを700°以上で反応させて製造したTiCl<sub>3</sub> or TiF<sub>3</sub> を、fused carrier (MgCl<sub>2</sub> 50, KCl 20, NaCl 30 mole %) に吸収させ、15~20%の濃度に達せしめる。この濃度になると、熔融塩を取り出し、不活性気流中でTi<sup>2+</sup>に還元し、Ti(II)/Ti(III) > 9にする。これを固態の状態で保存し、Tiの電解槽の供給に用いる。

#### Zone meltingによるα-Tiの成長 (C.A.15384d)

F.J.Darnell; Trans.Met.Soc.AIME 212,356-7 (1958)

#### Zr 鉱石よりZrO<sub>2</sub>の抽出 (C.A.15856f)

Mole Norton S.p.A; Ital.495557, June 18, 1954.

ZrO<sub>2</sub> とHfO<sub>2</sub> を96%以上の純度で取得できる方法について述べている。ZrO<sub>2</sub> 粉末の大きさは加熱工程の温度、時間によって変化する。1~2 μのZrO<sub>2</sub> を得るには、325meshに粉砕された原鉱に0.1mole Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/1mole Zr 加える必要がある。この混合物をinduction furnaceで1550°・0.5時間加熱する。これを35%NaOHで洗滌する。この際NaOHはSiO<sub>2</sub> 1mole に対し1mole の割合で使用し、100°で16時間行う。ZrO<sub>2</sub> の分離は自重で沈降させ傾瀉して行う。ZrO<sub>2</sub> の純度は96.50%。もしZrO<sub>2</sub>を工業関係に用い、不透明であつてもよいならば、10.5%SiO<sub>2</sub>の存在は許容されるから、induction furnaceで加熱後、加圧下で35%NaOHと9時間、250°で処理すればよい。98.9%ZrO<sub>2</sub>を得るには、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を用いず、原鉱を2400°に加熱溶融する。これを35%NaOHで100°, 16時間処理すると25~50 μの粉末が得られる。Zr-compds.またはZr-metal製造用のZrO<sub>2</sub>をつくるには、原鉱にberax (0.17mole/mole %Zr)を加え1400~25°で20時間加熱、35%NaOHで250°, 9時間処理する。得られたZrO<sub>2</sub>の粒子は10~40 μの径のものであつた。

## Zr と Hf の分離 (C.A.15856h)

Russell B. Eaton ; Brit. 790345, Feb. 5, 1958.

Zr と Hf のハロゲン化物の混合物を加熱し、その蒸気を溶融せるアルカリハロゲン化物と接触させる。Zr と Hf の蒸気を Snyder floating-ball type の蒸溜筒 (12 section) の中央部に導入。粒状の NaCl を salt reservoir に詰め、Snyder column の頂部に封入し、受器を底部に連結する。salt reservoir を  $330^{\circ}$  に保つ時は、筒の上部と底部は  $330^{\circ}$  となり、受器は  $340^{\circ}$  に保つ。蒸発器を  $330^{\circ}$  にする。このような状態では、salt reservoir の底部は液態となつて筒に滴下する。筒の各 section が  $\text{NaCl} - \text{ZrCl}_4 - \text{HfCl}_4$  の混合物で濡れると、受器の温度を徐々に  $350 \sim 60^{\circ}$  に上昇せしめ、底部を  $340 \sim 50$  にする。筒の上部は  $330 \sim 40^{\circ}$  となる。また蒸発器の温度を  $380^{\circ}$  にする。4 時間後、加熱を中止し、筒の上部の section を空気で急冷し、液体を止める。筒の頂上部の試料は Hf を 4.4% (oxide basis) 含有し、受器中の試料は 2.1% の Hf を含有する。原試料の  $\text{ZrCl}_4 - \text{HfCl}_4$  中の Hf は 2.4% であった。

## 塩化チタニウム V. 塩基性チタニウム塩化物 (C.A.16107)

H. Schäfer 他 2 名; Z. anorg. u. allgem. Chem. 295, 268-80 (1958)

$\text{TiOCl}$  は、 $\text{TiCl}_3$  と  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  或は  $\text{SiO}_2$  又は  $\text{TiCl}_4$  と  $\text{TiO}_2$  混合物或は低位の酸化チタニウムを入れた石英管中の冷却端の結晶物質を  $\text{HCONMe}_2$  で浸出した後残る。又  $\text{TiCl}_3$  を  $\text{H}_2\text{O}$  と 4 日間  $\sim 600^{\circ}\text{C}$  で或は 1 週間  $650^{\circ}$  熱すると、 $\text{TiOCl}$  が出来る。X 線で見るとこの化合物は  $\text{FeOCl}$  と同形であつて、orthorhombic で  $a = 3.79$ ,  $b = 3.38$ ,  $c = 8.03 \text{ \AA}$  で  $d = 3.14$  生成エンタルピー  $-\Delta H_{298}$  は  $-182 \text{ Kcal/mole}$ ,  $S_{298} = 17.5 \pm 2 \text{ cal/degree}$ , 空気中で熱すると  $\text{TiO}_2$  と  $\text{TiCl}_4$  が生じ、真空中で熱すると  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_3$ , 低位酸化チタニウムを生ずる。 $\text{TiCl}_4$  を含む N 中で熱すると  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  と  $\text{TiCl}_3$  となる。(\*)

## 食塩とチタニウム金属の分離 (C.A.16170)

E. Davies ; U. S. 2,839,386, June 17, 1958.

才 1 段は 鈹酸で処理して、 $15 \sim 25\% \text{ NaCl}$ ,  $\text{Ti } 300 \text{ Kg/m}^2$  になる如くし、次に  $30 \sim 90$  分更に薄い酸で洗い次に水で洗滌する。(\*)

#### 四塩化チタニウム (C. A. 16709)

石野俊夫他3名; Japan. 8771 ('56) oct. 13.

100 partのイルメナイトに107part  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 24partのanthraciteを1100°Cで処理し1.0倍の水で処理し次に4~5%の硫酸で処理すると $\text{TiO}_2$  71.5%  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  7.0,  $\text{FeO}$  3.9,  $\text{V}_2\text{O}_5$  0.05,  $\text{Na}_2\text{O}$  10.4,  $\text{SiO}_2$  1.0%強熱減量8.4の沈澱物をうる。Feは硫化物の形で除去する。これを0.4部のアンスラサイトと共に650°Cで塩化すると $\text{TiCl}_4$  がえられる。この中には、 $\text{FeO}$  0.12  $\text{V}_2\text{O}_5$  0.05,  $\text{SiCl}_4$  0.80,  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  0.03%を含む。精製するとFe, V. tr, 0.10%  $\text{SiCl}_4$  0.01%  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  を含む。

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

#### 接素 p-n-p 溶融接合のトランジスター (C.A. 12568e)

Arthur L. Wannlund 他1名; IRE WESCON Conv. Rec. 1, Pt. 3, 3-5 (1957)

Siの鑄型を加熱した上に蒸発させたAlを用いてp-n-p Si fusion transistor を製造する方法について述べてある。温度を函数とする特性が述べられている。

#### ① 硼素の電解的製造 (C.A. 12628d)

Nelson p. Nies, 他4名; U. S. 2,832,730, Apr. 29, 1958.

Brit. 781,813 (C. A. 52, 138b)に同じ。

#### Bのルイス酸と水素化ソーダ、硼水素化物との反応 (C.A. 12639b)

Herbert C. Brown 他1名; J. Am. Chem. Soc., 80, 1552-8 (1958)

C. A. 52, 1830a 参照— チエチレングリコールジメチルエステル (I) を溶媒として、NaHは $\text{B}_2\text{H}_6$  と反応して $\text{NaBH}_4$  を生ずる。 $\text{B}_2\text{H}_6$  が多いと $\text{NaBH}_4$ 、 $\text{BH}_3$  (II) を生ず。NaHを (I) 中で余分の $\text{BF}_3$  で処理すると $6\text{NaH} + 8\text{BF}_3 \rightarrow 6\text{NaBF}_4 + \text{B}_2\text{H}_6$  によつて順調に $\text{B}_2\text{H}_6$  を生ず。しかしNaHが多いとIIとなる。Iの

中で  $\text{BF}_3$  の過剰が  $\text{NaBH}_4$  で処理されると  $\text{B}_2\text{H}_6$  が定量的に遊離して来る。しかし  $\text{NaBH}_4$  が過剰にあると  $6\text{NaBH}_4 \cdot \text{BH}_3 + 8\text{BF}_3 \rightarrow 6\text{NaBF}_4 + 7\text{B}_2\text{H}_6$  が起るまではごく僅かの  $\text{B}_2\text{H}_6$  ができるのみである。  $\text{BCl}_3$  は又当量まで使用できるが過剰に加えると  $\text{B}_2\text{H}_6$  と反応して chloroborane etherates を生じて  $\text{B}_2\text{H}_6$  の収量がへる。  $(\text{MeO})_2\text{BCl}$  は、I 中で  $\text{NaBH}_4$  と反応して  $\text{B}_2\text{H}_6$  と  $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$  を生ずる。  $\text{CH}_3\text{Cl}$  はかなり早く  $\text{CH}_4$  に、(I 中で  $\text{NaBH}_4$ ) 還元される。その式は  $\text{CH}_3\text{Cl} + 2\text{NaBH}_4 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{NaCl} + \text{NaBH}_4 \cdot \text{BH}_3$  .

### Ga, In, Tl のアミノ化合物の熱的安定性 (C.A.12645f)

A. P. Kochetkova 他1名; Zhur. Neorg. Khim. 2, 2043-8 (1957)

Ga, In, Tl の塩化物と  $\text{NH}_3$  とエチレンジアミンから生成される複化合物の系列が合成されて、その熱的安定性が加熱曲線から決定された。一般に、之等の化合物の安定性は  $\text{Ga} > \text{In} > \text{Tl}$  の順に減少してゆく。

### 陰イオン交換樹脂によりうすい V-溶液から V の回収 (C.A.12704f)

Seigo Kamiya; Kogyo Kagaku Zasshi 59, 1121-4 (1956)

陰イオン交換樹脂 (Ambelite IRA-410 と 411) を用いて、PH 6.8-7.2 の溶液から  $\text{VO}_3^-$  (20-8 meq./l.) を交換するのに用いた。交換速度は cross-linking の程度の少ないものの方が (IRA-411) ずつと早い。IRA-411 は又  $\text{VO}_3^-$  吸収のとき容積が収縮する。適当な条件は 10.0 cc IRA-411 (C1型) に 3.6-3.8 l の 20 meq/l.  $\text{VO}_3^-$  を 3.0 cc/min の早さで通す。脱着は 5N HCl で 2 cc/min の速度で行う。  $\text{VO}_3^-$  の一部は HCl によって 4価のイオンに変るらしい (恐らく  $\text{V}_6\text{O}_{17}^{4-}$  又は  $\text{H}_3\text{V}_8\text{O}_{16}^{4-}$ )

### 分別蒸溜法による Boron-10 の濃縮 (C.A.14232e)

Ryohei Nakane 他2名; Kagaku Kenkyūsho Hōkoku 33, 330-4 (1957)

$\text{BF}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OCH}_3$  の分別蒸溜法による Boron-10 の濃縮は直径 2.3 cm, 長さ 50 cm のガラス充填された柱の中で行なう。その柱は 1.6 mm の Dixon ステンレス鋼の充填された Cu-boiler に連結される。40 hrs の操作の後、 $\text{B}^{10}$  は円柱の底部に約 70% (モル) まで濃縮された。



### 気相低級硼素酸化物の分子量と蒸気圧 (C.A.14267e)

Milton D. Scheer.; J. Phys. Chem. 62, 490-3 (1958)

1294-1457°Kにおける、 $B(s)-B_2O_3(l)$ 混合物から蒸発するガスの圧力は、次式  
によって与えられる。 $\log Pa\text{tm} = 6.609 - (7.2400/4.575 \cdot T) - 1300 \sim$   
1500°Kの範囲において、 $B(s)$ と $B_2O_3(l)$ 間の反応によって発生する主なガス状低級  
酸化物は $B_2O_2(g)$ である。 $BO(g)$ は認められなかった。 $B(s)$ 、 $B_2O_3(l)$ と可能ならば  
 $(BO)_x$ 、 $B_2O_2(g)$ の間の平衡はこの実験において容易に成功しなかった。

### 可能な水素化硼素イオン (C.A.16106)

W. N. Lipscomb.; J. Phys. Chem. 62, (1958) 381.

安定なイオンとしては $B_{12}H_{12}^{2-}$ 、 $B_{10}H_{14}^{2-}$ 、 $B_{10}H_{12}^-$ 、 $B_6H_{11}^+$ 、 $B_3H_8^-$ 、 $B_4H_7^-$ 、  
 $B_6H_6^{2-}$ 、 $B_5H_{10}^-$ 、 $B_3H_6^+$  正、負のイオンが存在する事実から、これらのイオンの塩の  
相互反応により生成せられる純粋なイオン水素化物が推定される。

### monosilane の反応と製造 (C.A.16111)

H. Clasen.; Angew. Chem. 70, 179-80 (1958)

$SiH_4$  は $Mg_2Si$ と $NH_4Cl$ を室温で沸騰 $NH_3$ 中で反応せしめて製造せられる。  
 $Mg_2Si$ は $Mg$ と $Si$ 粉末を2:1で300~500°Cで $H_2$ で6時間加熱して製造せら  
れる。100gのParaffin oil中で20gの $Mg_2Si$ が100gの $NH_4Cl$ とオ  
ートクレーブ中で攪拌せられ、1g、 $NH_3$  500gが加えられる。僅かに熱すると $SiH_4$ と  
 $NH_3$ が発生する。大部分の $NH_3$ は-80°で凝縮せられ、残部は希薄な $HCl$ で $SiH_4$   
を洗って除去する。 $N$ 、 $C_2H_4$ 、 $H$ 等が用いられるときは真空系は必要としない。 $SiH_4$   
を $C_2H_4$ と180°で高压容器で熱すると $(C_2H_5)_2SiH_2$ が生成せられる。これは、  
ethyl silicone にまですることが出来る。

### 高純矽素 (C.A.16144)

S. E. Bradshaw.; Times Rev. Ind. 12, No. 137, 26-8 (1958)

現在行われている方法を集録する。



### V の脆性と靱性 (C.A.16152)

Univ. Microfilms .L.C. Card No. Mic58-2193.101.

### Pb-In の状態図 (C.A.16164)

S. Valentiner ; Z. Metallk. 49, 375 (1958)

Pb-In 状態図が最近の測定法でつくられた。

### Nb-Si 系合金の性質 (C.A.16165)

G. V. Samsonov ; Zhur. Neorg. Khim. 3, 868-78 (1958)

焼成温度、比重、相組成、融点、電気伝導度、1000°Cにおける空気中の酸化の速度が決定せられ、Si濃度との関係が表にせられている。Nb<sub>4</sub>Si, NbSiの合金の融点は2600±100, 2400±100°Cである。電気伝導度は、Nb<sub>4</sub>Si, NbSiで最小、Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>で最大である。Nb-Si合金は空気酸化に対して安定でない。90原子%合金の重量変化は2時間後に-0.161g/cm<sup>2</sup>である。顕微鏡組織についても与えられている。又結晶関係はNb cubic, α-FeIm3m, a=3.27; Nb<sub>4</sub>Si hexagonal e-Fe<sub>3</sub>N Cb<sub>3</sub> 2 a=3.59, c=4.46, α-Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> tetragonal, Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub> 14/mcm a=6.56, c=11.86; β-Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> tetragonal, Ni<sub>3</sub>P, 14/2m a=10.00, c=5.07; γ-Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> hexagonal Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>6</sub>/mcm, a=7.52, c=5.24; NbSi<sub>2</sub> hexagonal CrSi<sub>2</sub>Cb<sub>2</sub> 2, a=4.78, c=6.56 Si cubic diamond, Fd3m a=5.46

### Nb-W系の状態図 (C.A.16165)

V. S. Mikheev 他1名; Zhur, Neorg. Khim. 3, 861-6 (1958)

1.5-97.5重量%の範囲でNb-W系の状態図がえられ、硬度比電気伝導度が測定せられた。1800°Cで5時間熱処理した合金に対して、Vickers硬度は最大940, 最低200で20及40重量%のWに相当する。抵抗は比較的純粋なNbで0.01870, 10%重量Wで0.0330 ohm-cmである。

### Ti-Nb-Mo 三元状態図 (C.A.16166)

I. I. Kornilov 他1名; Zhur. Neorg. Khim. 3, 879-88 (1958)

Ti-Nb-Mo合金の焼鈍合金及び焼入合金について、変移点硬度、電気伝導度が決定せら

れた。格子常数が定められた。硬度及び抵抗は三元の固溶態範囲では平滑にます。(※)

## アルカリ、アルカリ土アルミン酸塩からのAlの浸出

(C.A.16169)

Société des ciments français ; Fr.57,406, Jan.28,1953.

液体或は溶液のハロゲンがアルミン酸塩に加えらる。CO<sub>2</sub>が一部或は全ハロゲンを再生する。ハロゲンは溶液中でアルミン酸塩に反応しAl塩を沈澱せしめる。

## Niobium (C.A.16170)

A.E. Williams 他2名; Brit,791,121.Feb.26,1958.

KNb弗化物がNaと混合せられ、不活性瓦斯中で熱せられ、反応を発生せしめる。生成物はNaのb.p以上に保持してNaを除去する。冷却後粉碎して、洗滌する。このようにして、出来たNbの粒度は5~66μである。

## 6. RE, Th, U.

### 金属イオンの加水分解

#### XVI. ウラニウム(IV)イオン、U<sup>4+</sup>の加水分解 (C.A.12369e)

Sirkka Hietanen ; Acta Chem.Scand. 10,1531-46 (1956)(英語)

C.A.51,17552d:52,11535e参照 — 3MNaClO<sub>4</sub> 中で25°でのU<sup>4+</sup>イオンの加水分解をPt-Pd酸化・還元電極(UO<sub>2</sub><sup>++</sup>を添加)又はガラス電極又は水素電極を用いる電導度滴定で研究した。U<sup>4+</sup>は等モル反応ではUOH<sup>+++</sup>と同時に多核の“core+links”錯塩をも生じた。Th<sup>4+</sup>及びU(OH)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の結晶構造に類似の鎖状のU(OH)<sub>n</sub>U<sup>4+n</sup>錯塩も生じているようだ。炭酸塩と共に強、又は逆の錯塩は生じてない。全体のU(IV)の量はオキシゲンで沈澱させて、灼熱し、U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>として秤量、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>イオン濃度はH<sup>+</sup>型Amberlite IR-120の筒の中をU<sup>4+</sup>を空気又は酸素で、UO<sub>2</sub><sup>++</sup>に酸化して後に、通してイオン交換させ、脱着したものをNaOH溶液で滴定する。U(IV)溶液中に1-2%のUO<sub>2</sub><sup>++</sup>の存在は不可避であり、水素電極電位を低下せしめる

ために、ガラス電極のデータの方がより信頼できる。

### $\text{PuO}_2$ と $\text{U}_3\text{O}_8$ の生成熱 (C.A. 12540e)

M. M. Popov 他1名; Soviet J. Atomic Energy 2, 439-43 (1957) (英訳):  
Atomnaya Energ. 2, 360-3 (1957)

$\text{PuO}_2$  と  $\text{U}_2\text{O}_3$  の生成熱を Pure Pu と Pure U を燃して (ポンプ熱量計中で) 測定した。 $\text{PuO}_2$  に対しては  $\Delta H_{298.16}^\circ = 252.4 \pm 1.1 \text{ Kcal./mole}$ 。 $\text{U}_3\text{O}_8$  に対しては、 $\Delta H_{298.16}^\circ = -856.5 \pm 3.1 \text{ Kcal./mole}$ 。

### ウラニウム核分裂の化学量論 (C.A. 12594e)

F. P. Vance ; U. S. Atomic Energy Comm. IDO-16432, 14pp  
(1958)

核分裂した  $\text{U}^{235}$  と生成された  $\text{U}^{236}$  との間の化学量論から燃焼と核分裂生成物と間の関係方程式が誘導されている。

### 不銹鋼核燃料元素からウラニウムの回収 (C.A. 12594g)

Leonard W. Niedrach 他3名; Ind. Eng. Chem. 50, 763-6 (1958)

鋼の中に  $\text{UO}_2$  が存在する場合又は存在しない場合の347不銹鋼の溶解用として4~7Mの  $\text{H}_2\text{SO}_4$  が適当な薬品である。

硫酸塩の存在は不利益ではあるが10% tributyl phosphate による溶媒抽出は満足に操業出来る。

### Th の溶融塩中への Anodic な溶解 (C.A. 12613f)

L. D. Yushina 外1名; Doklady Akad. Nauk S.S.S.R. 115, 949-52  
(1957)

$\text{HCl}$  の流れの下で、広い石英の試験管中へ  $\text{NaCl}$  と  $\text{KCl}$  を等モルでどかせておき金属 Th を anodically にとかした。圧力は  $0.1 \text{ mm}$  に減圧し、電解は一定温度で pure A 気流中で行はれた。Thanode は  $1 \text{ sq. cm}$  の全表面積である。結果によると Th は相当電流密度が高いときで、 $(10 \text{ amp./sq. cm.})$  Th<sup>++</sup> イオンのみの生成のもとにとけこむ、濃度・分極が少しある。反応は  $\text{ThCl}_4$  の電解とは異っており、低電流密度 ( $< 0.1 \text{ amp./sq. cm.}$ ) でも金属が

とけこんで、 $\text{Th}^{4+}$  イオンを生じ、大した分極はみとめられぬ。

#### U 金属に対する電鍍保護金属皮膜 (C.A.12624f)

Atomic Energy of Canada Ltd.; Brit. 788,838, Jan. 8, 1958.

U 金属上に金属保護皮膜又は外套を電気鍍金によつて、carboxylic acid と鍍金すべき金属の可溶性塩を含む水溶液中で作る。即ち酒石酸と  $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$  又は  $\text{Zn}(\text{AcO})_2$  を用いる。電流密度は  $50-115\text{A}/\text{ft}^2$  を用いるべきである。c. d < 50 だと粉末の密着性のないものとなる。澱粉の如きものがあると、膜の正常な生成がじやまされる。

#### $(\text{UO}_2)_2 \text{Fe}(\text{CN})_6$ の水溶液よりの沈澱条件 (C.A.12645g)

V. G. Sochevanov 他 2 名; Zhur. Neorg. Khim. 2, 2049-57 (1957)

$(\text{UO}_2)_2 \text{Fe}(\text{CN})_6$  は  $\text{MKNO}_3$  から pH 2~4 で  $50-60^\circ$  で沈澱させると最も良好。余分のシアン化鉄がないと沈澱は複塩  $\text{K}_4(\text{UO}_2)_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  に対応したのものとなる。  $\text{KNO}_3$  溶液中では、U は  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  によつて amperometric titration で定量できる。

#### Malargüe (Mendoza, Argentina) からの鉱石から U を吸収するのに磷酸塩の使用 (C.A.12705e)

M. F. Bühler 他 3 名; Ind. Y qui' m. (Buenos Aires) 18, 372-4, 393 (1957)

鉱石を  $\text{H}_2\text{SO}_4$  で抽出し、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  で複塩を作る、標準的方法を改良してこの方法で U といつしよに沈澱する不純物を除去するようにした。Malargüe の鉱石には Cu が多い。1%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  で始め抽出した後で、溶液中の Cu は金属 Fe の上に沈澱させる。U は  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  で uranous sulfate に還元する、そして  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  で沈澱させる。uranous phosphate の沈澱は濾過し二酸化ウランまで  $\text{NaOH}$  で分解する。100% 近い Cu が回収される。  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  による沈澱では 98% 以上の U を pH 2 以上で得ることができる。二酸化ウランへの転化の際には溶液中の U の 70% の収率である。

#### 熱サイクルの作用で U 中に生ずる気孔 (C.A.12715d)

A. A. Bochvar 他 1 名; Soviet. J. Atomic Energy 2, 637-43 (1957)

(英訳) *Afomnaya Energ.* 2, 520-4

高周波誘導によってUを32秒加熱し、18秒冷却して熱サイクルを行つた。一組の実験では抽出した金属棒が真空にした石英のアンプールにつめられた。熱サイクルは550~600°に加熱しては、流水に入れた。サイクルの回数と共にかなりの変形が起つた。それは金属の前の加工の方向に起つた。2000サイクルの後、長さは31%増加し直径は7.1%減少、密度は0.5%減少。Heを満したアンプールでは5000サイクルの後密度は8%減少。もう一組の実験では試料はHeを1.3気圧でつめた。石英アンプール中に入れられた、これは空中で冷却した。800°に加熱。この温度では金属は $\alpha, \beta, \gamma$ 相の転移を行つた。1000サイクルの後に気孔がふえて密度が1.32 g/ccにへつてかなり変形した。

### ウランウム鉱の処理、U-鉱の抽出とU-塩の沈澱 (C.A. 13203d) Jiri Beránek 他1名; *Jaderna energie* 4, 34-9 (1958)

この分野で一般的な方法のreview. 脈石と鉱石を分離し100meshに粉細して、酸かアルカリで抽出、酸処理の方が安く早くて収率が高い。けれどもアルカリ抽出の方が装置をいためず、pureなものが得られる。酸処理では $H_2SO_4$ が酸化剤 $MnO_2$ と共に用いられる。酸濃度、鉱物粒度、温度、抽出時間 $MnO_2$ の量が抽出されるUの量に及ぼす影響についてのべられている。 $Fe^{++}$ が酸化を仲介するのでFeの少い鉱石には加える必要がある。pH9で空気酸化によつて廃液から75%の収率で、 $MnO_2$ を回収する方法がのべられている。アルカリ法は炭酸塩の多い鉱石に対しては唯一の方法であるが、硫化物や硫酸塩を含有するものには不適當。

$Na_2CO_3$ か $Na_2CO_3$ と $NaHCO_3$ の混合物を用いて加圧下で酸素で100°で酸化する。引き合ふ様にするためには $Na_2CO_3$ は回収しなければならぬ。再抽出法共、こまかい不純物が懸濁しているために濾過は困難である。アルカリ抽出物濾液にNaOHをpH13まで加えてUを沈澱させる。ここでNa-diuranateがpptする。酸抽出物はオーに $Na_2CO_3$ を加えて他の金属の水酸化物を沈澱させて精製しなければならぬ。他の方法では、酸抽出物濾液はFe又はAl屑で還元しpH2.2まで $Na_3PO_4$ を加えてuranous phosphateを沈澱させる。これを濾別して、 $Na_2CO_3$ 溶液に、 $NaMnO_4$ を加えて酸化させながらとかす。

### 稀土類元素を含む多成分系 (C.A. 13374d)

N. N. Mironov 外1名; *Zhur. Neorg. Khim.* 2, 2202-7 (1957)

溶媒のpHを $NH_3$ で変化することにより多成分系からの水酸化物沈澱の生成を研究した。

塩—酸—水—アンモニア水系で此等の沈澱をつくるための活量積をTi, Fe, Al, Ce及びLaの水酸化物について計算した。膠質の生成はより塩基性の水酸化物と塩基性のより少ない水酸化物の共沈を説明している。CeとLaは $\text{PO}_4^{3-}$ を含まない溶液から $\text{NH}_3$ によつて塩基性分別沈澱によりTi, Fe及びAlから分離されうる。

#### 残渣から稀土類元素の抽出 (C.A.13374f)

N. N. Mironov 外1名; Zhur. Neorg. Khim. 2, 2208-11 (1957)

$\text{NH}_3$  による分別沈澱法は、燐灰石の処理中、才1回の中和の残渣から稀土類元素水酸化物の分離を行う基礎として用いられた。水酸化チタニウムは副産物(得率90%)として得られた。

#### 有機燐化合物によるU及びPu抽出 (C.A.13374h)

L. L. Burger; J. Phys. Chem. 62, 590-3 (1958)

有機の phosphates, phosphonates, phosphinates 及び phosphine oxide をU及びPu硝酸塩の溶剤として比較した。U(VI), Pu(IV)及びPu(VI)に対する分配係数は此等の化合物の中で溶媒強度に大きな差異のあることを示した。負電性基の導入によつて溶媒強度は大いに減少する。P-O伸縮振動は此等の化合物の溶媒強度と関係がある。 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  と有機燐化合物の固体錯塩を分離した。

#### 硝酸ウラニルの抽出平衡熱力学 (C.A.13375a)

A. M. Rozen; Soviet J. atomic Energy 2, 545-59 (1957)

水溶液相と有機相との間の硝酸塩の抽出平衡と硝酸ウラニルの非理想溶液挙動に及ぼす因子について験した。<sup>(\*)</sup>

#### U酸化物の電解還元によるU金属の製造 (C.A.13473c)

L. W. Niedrach 外1名; J. Electrochem. Soc. 105, 353-8 (1958)

熔融塩電解で酸化物の電解還元によつてUを製造する新連続法の背景的な業績について記述してある。

従来のU製造の電解法と異なり、今回の方法は金属の融点以上の温度で操作される。効率に及ぼす電流、塩浴組成及びその他の条件の影響と電解操作を検討した。50:50モル%



の  $BaF_2$  及び  $MgF_2$  の混合物で稀釈した 20 モル% の  $UF_4$  を含む電解浴が充分であった。此の浴で陽極電流密度  $3.6 A/cm^2$  では陽極効果を生ずることなく利用できる。U の種々の酸化物が用いられるが、 $UO_2$  がよいように見える。新法の利点を概説し、発展さすべき面を指示してある。

#### U の熱輸行安定性に及ぼす Mo, Si, Al, Ti, V, Nb の合金元素添加の影響 (C.A. 13585g)

S. T. zegler 外 1 名; Proc. Nuclear Eng. Sci. Conf. 2nd, Philadelphia 2, 138-48 (1957)

合金元素を少量添加することによって  $600^\circ$  で roll した棒の成長を除くことには効がないが、 $\beta$  相又は  $\gamma$  相から冷却した後の表面の粗さをさげることになる。少くとも 2% の Mo は表面の荒れを完全に除くために必要とされる。鑄造には 2 重量% の Mo と 0.6 重量% の Nb の供試品は根本的に縦方向の成長をなくし又熱輸行によつて表面の荒れを生じないことを示している。

#### 四塩化ウラニウムの製造 (C.A. 14404c)

E. R. Harrison ; Atomic Energy Research Estab. G.P./R 2409 7PP. (1958)

ion arc に用いるための 4~5 Kg スケールにおける  $UCl_4$  の製造の可能な方法について述べている。その方法は次のようである。 $UO_3$  と  $U_3O_8$  の両者をステンレス鋼の反応容器中の盆の上に採取し、 $670^\circ$  で H 中で  $UO_2$  に還元する、H を純粋な N で置換し、温度は  $500^\circ$  にする。 $CCl_4$  は約 50~75 cc の  $CCl_4$  がコンデンサー中に保たれるまで、逆流冷却器を通して迅速に加える。揮発性の  $UCl_5$  が  $CCl_4$  に溶解する間冷却器中に非凝集反応生成物は  $CCl_4$  を保つ。その後、反応層に返す。この系は或る程度自己調節である。逆流は 2.5 hrs 続く、しかし反応の最大は 10 hrs で完結する。

最後に温度を  $650^\circ$  に 2 hrs 上昇して反応を更に完成さす。反応容器を冷却し、 $UCl_4$  は廻転ポンプによつて、蒸溜装置に移す。

揮発性有機物は、最初の 5 hr. に冷却器に集められる。約  $500^\circ$  に加熱される。そこで、 $UCl_4$  は  $700^\circ$  で蒸溜される。収率は 97% 或はそれ以上である。



### 硫化アンモニウムによるウラニウムの工業的沈澱

(C.A. 14468c)

Vladimir G. Logomerac ; Glasnik Khém, Drushtva, Beograd, 21, 251-4 (1956)

$\text{NH}_4$  硫化物による溶液からウラニウムの沈澱は分析化学でよく知られている。これを応用し、十分に工業的に成立し、しかも低品位ウラン鉱にすら用いることが出来る。例えば、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中へ pH 3.5~4 になるまで  $\text{CaO}$  を加え、さらに  $\text{NaOH}$  又は  $\text{NH}_3$  で pH 5.6~5.8 にし、最後に  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  で沈澱をつくる。沈澱は定量的であるが、U の 15% が最初の処理で消失される。最初の溶液から U の回収は 83% である。

### モナズの $\text{NaOH}$ 分解の改良法 (C.A. 14994d)

G. A. Meerson 他 2 名; Soviet J. Atomic Energy 3, 1054-6 (1957), Atomic Energ. 3, 259-60.

モナズの 90~95% 含有する試料 (60~70% の化合稀土と  $\text{ThO}_2$  と 25~27% の  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) を 1~5  $\mu$  の粒子に粉碎した。2段階に行う。NaOH 溶液 (NaOH = 75% を原料に対して使う) によつて分解する。即ち、ボールミル中で 4 hr. 加熱する。得られた水酸化物は  $\text{HCl}$  に溶かす。(R.E.Th の抽出は 93.8%) 10 回の投入の不溶解残渣 (粒度 10~15  $\mu$ ) は合併される。才 2 段の処理として NaOH 処理を行う。

(NaOH を残渣の 150% 加う) 同様にボールミルで加熱する。実に完全に分解する。

(99.9% の抽出) 2 回の NaOH の処理を合せて NaOH 消費量はモナズの 75~80% である。

### active U の密度の測定 (C.A. 15152i)

G. R. Piercy ; Atomic Energy Can. Ltd., Chalk River Project, 46572, 11pp. (1958)

irradiated U の密度を測定。空中及び octyl alc. 中で遠隔秤量した。装置について記述されている。

### 希土類元素の acetylacetonates の溶解度

Olavi Erametsä 他 1 名; Suomen Kemistilehti 31B, 204-7

(1958) (in English)

R. E. の acetyl acetonates の種々の org. solvents 中の溶解度を測定。Gd と Dy の acetyl acetonate の研究に於ては、最初、marsh の方法で製造した。収率の 97.9 及び 97.0% であつた。

溶媒の溶解力は  $\text{CCl}_4 < \text{CHCl}_3 < \text{Me}_2\text{CO}$  and  $\text{BuOH} < \text{EtOH} < \text{MeOH}$  の順であつた。solvents の 1st Group について acetylacetonate の溶解度の順は、 $\text{La} < \text{Nd} < \text{Sm} < \text{Y}$  で、2nd Group solvents については、 $\text{La} < \text{Nd} < \text{Y} < \text{Sm}$  の順であつた。acetylacetonate (I) 中に於ける溶解度は、 $\text{La} < \text{Pr} < \text{Nd} < \text{Sm} < \text{Eu} < \text{Gd} < \text{Y} < \text{Dy}$  の順であつた。(I) 中の溶解度は温度の上昇と共に増加する。

#### 溶融 NaF 中の Ce の 螢光 (C.A. 15263a)

Natalija Belegišanin; Glasnik Khem. Drushtva, Beograd 21, 271-6 (1956)

溶融 NaF 中の Ce 化合物は 4300~6000 Å の範囲で螢光を示す。その最高は 470 m $\mu$  及び 517 m $\mu$  である。Ce の螢光は、Ce が他の R. E. Y, 及び Th と共存する時の定量に用いることができる。U が共存するときは、予め Ce と U を分離せねばならない。

#### 弗化物の揮発による Pu の分離 (C.A. 15305c)

Glenn T. Seaborg 他 1 名; U. S. 2,833,617, May 6, 1958.

核分裂生成物、irradiated U, Np から Pu を分離精製するのに、弗化物とし、分別揮発せしめた。irradiated U は HF で処理し (at 500°), lower fluoride に変え、Kr, Xe, Br, I, Nb, Zr, Sb, Tc, Ru 等を揮発せしめる。残渣を 140~315° で F で処理し、U 及び Np を volatile higher fluorides に変える。弗素化は、Pu の volatile higher fluorides が形成する 315~500° で続ける。Pu volatility は約 320° である。残渣中には Rb, Sr, Y, Ba, La, Ce, Cs が含まれている。この工程は、U or U-compds. を直接弗素化することによつて、短縮し得る。U と Pu の混合物を 250° で弗素化すると、U は UF<sub>6</sub> となつて揮発して了ふ。500° で弗素化すると、Pu も完全に揮発して了ふ。

溶融塩化物電解浴中の  $UO_2$  陽極 (C.A.15305f)

M. V. Smirnov 他1名; J. Gen. Chem. U. S. S. R. 27, 329-32 (1957)  
(English translation.)

See C.A. 51, 14446f.

イオン交換溶離液より電解による  $U$  の沈澱 (C.A.15313a)

Robert Kunin ; U. S. 2832727, Apr. 29, 1958.

$UO_2 (X)_2$  ( $X$ : acid radical) の形で存在する  $U$  を電解によつて沈澱させるのに、cationic or anionic permselective membrane を利用した。こうすることによつて容易に  $U$  を水酸化物として沈澱せしめ得るので、これを焼いて  $U_3O_8$  とすることができる。 $UO_2$ -salt, 鉍酸、金属塩、 $NH_4$  塩等を含む。

種々の溶離液を陰極液に用い、それぞれに相応する金属塩または  $NH_4$  塩の水溶液を陽極液として用いた。電解槽は anionic or cationic permselective membrane (Amberplex Al or Cl) で2室に割つた。

種々の化学薬品について行つた電解結果が示されている。 $U$  の収率は最低90%であつた。

炭酸塩浸出液より電解による  $U$  の沈澱 (C.A.15313c)

Robert Kunia ; U. S. 2832728, Apr. 29, 1958.

前特許 (U. S. 2832727, Apr. 29, 1958) と同様、anionic or cationic permselective membrane を使用。陰極液の  $UO_2^{2+}$  溶離液から電解によつて沈澱させるのに、この特許では  $Na_2CO_3 - NaHCO_3$  系溶液を利用して良き結果を得ている。

$Eu$  の製造及びその性質 (C.A.15391c)

F. H. Spedding 他2名; Trans. Met. Soc. AIME 212, 379-83 (1958)

$Eu_2O_3$  と La-metal を  $1200^\circ$ , 真空中で反応させて高純度の  $Eu$ -metal 70.4%を得た。次の様な諸性質が求められた。

m.p.  $826 \pm 10^\circ$ ; b.p. (calcd.)  $1489^\circ$ ; lattice const. at  $298^\circ K$ .

(body-centered-cubic lattice)  $4.5820 \pm 0.0004 A$ ; d. at  $298^\circ K$

(calcd.)  $5.245 g/cc$ ; 昇華熱 ( $298^\circ K$ )  $42,066 \pm 75 cal$ ;

この他種々の物理的、機械的諸性質も求められている。(※)

### Hg-Th 系 (C.A. 15393a)

R. F. Domagala 他2名; Trans. Met. Soc. AIME, 212, 393-5 (1958)

0~100%THのHg-Th系を~1000°について研究、少容量を用い密閉中で行った。ThのHg中への溶解度は300°で約5%で、温度の減少と共に急激に減少する。Hg<sub>3</sub>Th, HgThを認めた。これらはそれぞれ、hexagonal (nonideally closed packed), face-centered cubic であつた。HgThは400~500°で分解する。Hgのsolid Th中への溶解度は無視し得る。

### 燐鉱石中の希土類元素の分離 (C.A. 15850d)

Witold Mazgaj; Chem. Tech (Berlin) 9, 350-3 (1957)

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 39.0-39.5%, R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.8%を含む燐酸塩を49% HNO<sub>3</sub>に溶解させる。含有弗素はNaNO<sub>3</sub>を2倍量過剰に加えて沈澱させる。溶液を傾瀉してCaCO<sub>3</sub>で部分中和しR.E.を沈澱させる。沈澱は繰返して水洗する。これをとかし、蓆酸塩とし、焙焼する。生成物は93~5%のR<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有する。

### 二酸化マンガラムにおけるZr, Nb, Ru, CsからのUとPUの分離 (C.A. 16005)

D. Cvjeticanin 他1名; J. ENER, Ann, Rept. 1654, 5pp (1958)

100~140meshのMnO<sub>2</sub>を填めた2mlのカラムが0.1NのHNO<sub>3</sub>をeluantに用いてZr<sup>95</sup>, Nb<sup>95</sup>, Ru<sup>106</sup>, Cs<sup>137</sup>からUO<sub>2</sub><sup>++</sup>及びPuO<sub>2</sub><sup>++</sup>の分離に用いられた。UO<sub>2</sub><sup>++</sup>は完全にeluteせられ、他の元素は99.2%まで残つた。Zrに対して、100~140meshの容量は24±1mg. Zr/g MnO<sub>2</sub> .

### 二酸化ウランウムの熱的安定性 (C.A. 16015)

L. G. Wisnyl 他1名; U. S. Atomic Energy Comm. KAPL-1702, 20 pp (1957)

UO<sub>2</sub>の融点がH<sub>2</sub>, He, A中で光高温計により定められた。2760°±30°格子常数は各試料

共  $5.472 \pm 5A$  で低位塩への分解が生じてないことを示す。真空中での  $UO_2$  の熱分析は  $2500^\circ C$  まで安定相の存在を示す。

#### $UF_6 - CF_3$ 間の固液平衡 (C.A.16023)

W. S. Wendolkowski 他1名; J. Phys. Chem. 62, 750-2 (1958)

$UF_6 - ClF_3$  は  $-77.4^\circ C$  0.4 mole %  $UF_6$  で共晶点を有する。 $ClF_3$  の Enantiotropy は  $-83.1^\circ C$  で認められた。溶解度は Raonet の法則から正の偏倚を示す。

#### Pu 金属の比熱 (C.A.16025)

D. J. Dean 他2名; J. Inst. Metals 86, 464 (1958)

$-40^\circ \sim 550^\circ$  の間における、比熱と各相の変態熱が測定せられた。

#### T, B, P による硫酸溶液からの U の浸出の試み (C.A.16108)

V. Veereswarao; Bull. Inst. Nuclear Sci "Boris Kidrich" 8, 75-83 (1958)

NaCl を含有した硫酸溶液、NaCl を含有しない硫酸溶液と 30 容量% の T. B. P. Kerosen 溶液間の硫酸ウラニルの分配が検討せられた。又随伴する元素について、分配も又検討せられた。U の浸出の妨害となる Fe の除去に関する方法が推定された。

#### T, B, P による過塩素酸及び過塩素ウラニルの浸出 (C.A.16109)

V. B. Shevchenko 他2名; Zhur. Neorg. Khim. 3, 225-30 (1958)

$HClO_4$  の aq. sol と T. B. P. 間の分配が検討せられ、同時に過塩素ウラニルの aq. sol の性質に関し、又有機相の組成に関して検討せられた。有機溶媒は  $C_6H_6$ 、トルエン  $CCl_4$ 、isoamyl alc. isoamyl acetate, BuOAc, O-, m-, p-xylene. である。 $HClO_4$  と過塩素ウラニルの有機相への移行は、aq. 相の ionic strength, 有機相中の過塩素ウラニルの濃度及び有機相と性質である。過塩素ウラニルは溶液から  $HClO_4$ ,  $LiClO_4$ ,  $NaClO_4$  の存在において浸出せられる。これらの化合物の塩析能力は同様にます。

T, B, Pで硝酸ウランを浸出する際の希釈剤の影響  
(C.A.16111)

Z. I. Dizdar 他2名; Bull. Inst. Nuclear Sci. "Boris Kidrich"  
(Belgrade) 8, 59-66 (1958).

$U \leq 150g/l$ の希薄溶液についてのT, B, P浸出は希釈剤に左右せられる。最大の浸出は $CCl_4$ で希釈したときえられる。分配係数は、 $CCl_4$ , xylene, kerosine, hexane,  $Bu_2O$ ,  $Et_2O$ , iso- $Pr_2O$ の順に減ずる。濃い溶液ではこの差はなくなる。

A, E, C, 供給原料センターにおけるUインゴットの製造  
(C.A.16144)

B. J. Buntz ; Amer. Inst. Mining Met. Petrol. Engrs. Inst  
Metals Div, Spec. Rept. Ser. 4 17-29 (1957)

特別な粒度分布の $MgF_4$ でライニングした鉄容器で $UF_4$ が $Mg$ で還元再生せられる。 $UF_4$ と $Mg$ の約475lbが $1200 \sim 1400^\circ F$ で反応が発生するまで熱する。冷却の後大部分の $MgF_2$ スラッグが除去せられ温水浸出が行われる。次に硝酸で洗滌する。黒鉛ルツボが真空高周波溶解に用いられる。又黒鉛モールドに鑄造せられる。健康への注意も述べられている。

原子燃料用の二酸化ウラニウムの各種製造方法について  
(C.A.16144)

C. M. Henderson 他2名; Am. Inst. Mining Met. Petrol. Engrs. Inst  
Metals Div., Spec. Rept. Ser. 4. 123-30 (1957)

硝酸ウラニルが $UO_3$ にまで不銹鋼容器中で $500^\circ F$ で分解せられ、bed型の反応器で分解 $NH_3$ で $1400^\circ F$ で $UO_2$ にまで還元する。20種類のものの性質について記されている。

ウラニウムの冶金 (C.A.16144)

E. Svenke ; Progr. in Mineral Dressing, Trans, Intern. Mineral  
Dressing Congr. Stockholm 1957, 647-57.

イオン交換法が最も多く行われる。又将来20年についての発展が推論せられる。又製造原価について記されている。



### 酸化ウランの炭素還元 (C.A.16144)

R. M. Powers 他3名; U. S. Atomic Energy Comm. SCNC-241, 439 (1958)

$\text{UO}_2$  がCと2200°C真空中で還元せられた。このものはUとUCからなっている。炭化物は40°の水で分解して、 $\text{CH}_4$  と  $\text{C}_2\text{H}_2$  を含むガスと  $\text{UO}_2$  になった。 $\text{UO}_2 + 3\text{C} = \text{UC} + 2\text{CO}$  は1300°Cで急速に生ずる。遅い方は  $2\text{UC} + (\text{UO}_2) = 3\text{U} + 2\text{CO}$  .

$2\text{UO}_2 + 2\text{C} = \text{U} + 2\text{CO}$  2000°  $\Delta F \approx 17,200$  平衡圧は  $P_{\text{CO}} = 114$  mmHg  
還元について細かくのべられている。不純物はC 77, N 10, O 33, Fe 56. 4200 t/年の工場のコストが推定せられている。

### Al-Pu 燃料体の製造 (C.A.16152)

W. J. Bailey 他2名; U. S. A. E. C. HW-51855 32 (1958)

Al被覆、Zircaloy 被覆のものが製造せられた。PuAl<sub>4</sub> の内化合物が生ずるが均一度は物理試験に耐えうる。

### 溶液からUの回収 (C.A.16170)

R. R. Porter ; U. S. 2,841,465, July 1, 1958.

低品位浸出液を、金属Fe,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  で処理する。P. H. は1.0~3.0に調整せられる。UはFe表面に  $\text{CuU}(\text{PO}_4)_2$  の形で析出する。Zn, AlがUを  $6^+$  から  $4^+$  に還元するためにFeにかえられる。カオリン、ベントナイトがUのCarrierに用いられる。

### 炭酸浸出液からのUの回収 (C.A.16170)

H. F. Wilson ; U.S. 2,841,468, July 1, 1958.

強塩基性陰イオン交換樹脂に  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  はpH 10.8~11.8で吸着する。この高いpHではVは吸着せられない。低いpHではUより優先する。Uは重炭酸塩、塩化物硝酸塩イオンで溶離せられる。



## U 鉱石の "Agglomeration Leaching" (C.A. 16708)

J. W. Crosby ; Wash. State Inst. Technol., Bull. 241, 39 (1958)

10~11重量%の $H_2SO_4$ で回鉱にして、適當のカラムに入れて薄い硫酸で浸出する。0.07% $U_3O_8$ で80%の回収0.1% $U_3O_8$ で90%の回収となる。

## U 鉱石処理における溶媒浸出 (C.A. 16708)

J. B. Clemmer ; Progr. in mineral Dressing, Trans. Intern. Mineral Dressing Congr. 659-67.

U 鉱処理の溶媒浸出法が記される。各種の溶媒についての優先性が書かれている。

## 7. ハロゲン

## 8. 耐火物、硝子、slag

## 珪酸塩液体の粘性流と Discrete イオン説 (C.A. 12515e)

J. D. Mackenzie ; Trans. Faraday Soc. 53, 1488-93 (1957)

装置は液体 $B_2O_3$ のときに用いたものに本質的に類似している。(C.A. 51, 10158)

c) 粘性 ( $\eta$ ) を三成分珪酸塩融液系、 $Li_2O + Na_2O + SiO_2$ ,  $Na_2O + K_2O + SiO_2$

$Na_2O + CaO + SiO_2$  および  $Na_2O + BaO + SiO_2$  について測定した。900~

1400°CでPt製…… counterbalance 粘度計を用いて行った。 $\log \eta$  と  $1/T$  の

関係は一次的で粘性流の活性化エネルギーは36から43 Kcal/mol.の範囲で変化。液

状珪酸塩に対するイオン説を仮定し、(C.A. 50, 12580e) 多成分系の粘度を任意の温度

で計算できる式をこの仮定をもととして作った (広い組成範囲で利用できる)。

高温で揮発性酸化物を生ずる反応、気体状  $Al_2O_3, ZrO, ThO,$   
 $TaO, ZrO_2, ThO_2, TaO_2, UO_2, WO_3$  の自由エネルギー  
(C.A.12533g)

R. J. Ackermann 他 1名; U. S. Atomic Energy Comm., ANL-5824,  
24pp, (1958)

出版されている熱力学的 Data を調べると、耐火性物質、 $Al_2O_3, MgO, UO_2,$   
 $ThO_2, BeO, ZrO_2$  について  $1700^\circ C$  以上における、安定性とガス-固体系の蒸気  
圧について、およびこれら耐火物と Ta, W との反応については信頼性のある Data が少  
いことが判った。そこで effusion cell を用いる蒸発速度測定をよくガス抜いた、  
誘導加熱炉で行ったところ、これらの酸化物 ( $MO_a$ ) と Ta と W の反応生成物と同様に、  
cell の材質の C との反応生成物について知ることができた。

$NO_a$  (固) +  $[(a-b)/e] C$  (固)  $\rightarrow MO_b$  (気) -  $[(a+b)/C] CO_c$   
(気) の反応から自由エネルギーの近似式が得られた。

1 酸化物の安定性は 1VA から VA をへて VI A 属へと減少してゆく。2 酸化物も同様の  
傾向を有するが 3 酸化物 (VI A 属の) が最も安定である。46 文献。(※)

液状  $CaO-SiO_2-(FeO)_t$  系スラグと鉄融液の平衡

(C.A.12706g)

H. L. Bishop 他 2名; Trans. Met. Soc. AIME 212, 185-92 (1958)

CaO 及び 2-Ca-珪酸ルツボがとけた鉄と FeO と少量の S を含むスラグと平衡せし  
められた。金属中の酸素含有量、FeO の活量、スラグの脱硫値が  $1530 \sim 1700^\circ$  の範囲  
で決定された。スラグ中の MgO の影響、CaO の液状 FeO 中への溶解度の温度による変  
化、オ 2 鉄の含有量が決定された。珪酸鉄スラグが CaO 又は珪酸 2 石灰を飽和したときの  
 $1600^\circ$  の液相面での等温線も作られた。

鼓風炉渣の脱硫能 V. 液状  $SiO_2-CaO-FeO$  系スラグの  
 $1500^\circ$  における硫黄吸収能力 (C.A.12706h)

Traian Tr Negrescu; Acad. rep. populare Romine, Studii  
cercetari met. 2, 37-68 (1957)

C.A. 50, 13681d 参照。— 先の報告で FeO (I) の存在を考えないで、スラグに

よるS吸収の定量的な式を誘導した。 $\text{SiO}_2$  (Ia) -  $\text{CaO}$  (II) - I系の合成スラグ50を作り、Iの存在を考えた新しい式を導いた。この式も前のと変らぬ(即ち、IIのうちで $3\text{CaO} \cdot 5\text{SiO}_2$  (III) を形成しない部分にのみSは取込まれると云う点において)。 $\text{MgO}$  (IV) / Iaのモル比が0.8より少であれば、どのようなII-Ia系スラグ液においてもIVはIII中のIIを置換して $4\text{MgO} \cdot 5\text{SiO}_2$  (V) を作る。これはIa-IV系の主要な共晶化合物である、と云うのはIIのうちより多くの方がSとの結合に利用されるようになるからである。Iの附加はIVの附加と似た影響を与える。それは、 $3\text{FeO} \cdot 8\text{SiO}_2$  (VI) が生成するためである。これらの珪酸塩中で各種金属イオンが相互に置換する程度は陽イオンのイオン半径に関係している。即ちMgが最初に珪酸塩となりCaが最後である。V, VI,  $3\text{MnO} \cdot 10\text{SiO}_2$  及びIIIの生成に利用されぬ余分の陽イオンであればどれもSと結合することができる。Sとの化合物は温度によつて大そう変化する。例えば $1500^\circ$ でできる一つの化合物は $12.50\text{CaO} \cdot \text{S}$ で、恐らくは $2.5\text{FeO} \cdot \text{S}$ もできるであらう。26文献。

## 平炉スラグ(塩基性)の粘性についての実験

### I. 塩基性スラグの粘性と伝導度についての実験室での研究 (C.A. 12707b)

I. Tripsa; Acad. rep. populare Romine, <sup>A</sup> Studii cercetari <sup>V</sup> met. 2, 289-310 (1957)

塩基性平炉滓に一定量の $\text{Al}_2\text{O}_3$  (I),  $\text{SiO}_2$  (II)  $\text{CaO}$  (III),  $\text{MgO}$  (IV) を加えて $1300 \sim 1700^\circ$ のあいだで51試料について粘度と電気伝導度を測定した。Evstrop'ev (C.A. 46, 848b) が珪酸塩の粘度に対して与えた式が合うことが判つた。さらに電導度についても類似の式が書ける。さらに $\text{S} \cdot \text{K}^n$ が一定であることも判つた。これは温度によつて変化しない。これらの式はガラスに対して成立することは既に知られている。しかし、このようなスラグにもなぜ合うかを説明するためには、スラグのイオン説によらねばならぬ。

I, II, III, IV,  $\text{MnO}$  (V),  $\text{FeO}$  (VI),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (VII) Sと $\text{P}_2\text{O}_5$  (VIII)の組成が以下の範囲内であるとき、これらのもののslag中での%から $1600^\circ$ で粘度と電気伝導度を計算する経験式を作つた: II 18-25, III 28-40, V 9-16, I 5-11, VI 7-14, VII 0.6-3.5, IV 8-13, S 0.1-0.3およびVIII 1-3%。

粘度と電気伝導度の間には実験的關係があるので、粘度を知るのに電気伝導度を用いること

ができる。15文献。

鼓風炉滓の脱硫能 VI. 1425°で液状である $\text{SiO}_2\text{-CaO-MnO}$ 系スラグの硫黄吸収能 (C.A.12707e)

Traian Tr.Negrescu Acad rep.populare Romine, Studii cercetari met. 2,265-88 (1957)

C.A.50,13681d参照 — さきに $\text{CaO}$  (I),  $\text{SiO}_2$  (II),  $\text{MgO}$ , および $\text{FeO}$ を含むスラグによるSの吸収について作った式は $\text{MnO}$  (III)を含有する場合、およびさきの式の用いる範囲1500~650°よりも低い温度範囲へも拡張する必要がある。そこでI-II-III系について1425°で研究した。さきの対数表示は1425°~1650°で合う。 $3\text{Mn}^{++}$ が $10\text{SiO}_4^{--}$ にとりまかれているイオン群が存在するとする先の説に今度の物理化学的現象が一致していた。IIIのみが1425°で $14\text{Mn}^{++}$ と1つの $\text{S}^{--}$ よりなる群を作つて脱硫作用を呈した。(※)

電気炉用の ceramic heating element (C.A.15314c)

O.M.Z.Margulis 他1名; U.S.S.R. 110,221; Feb. 25, 1958.

$\text{Al}_2\text{O}_3$ で作られた棒または管、また $\text{V}_2\text{O}_5$ と $\text{Al}_2\text{O}_3$ のfritted mixtで被覆された棒や管を抵抗体に用いた。これらの抵抗体は空気中で1800°で用いることができる。

## 9. その他

### 核反応器としての黒鉛 (C.A.12593b)

H.W. Davidson ; Atomic Energy Rev. 1, 130~40 (1958)

反応器用黒鉛の製造とその性質について述べてある。石油コークスの塊状のものを1,000°Cに煅焼して后細粉し、石炭タールピッチと1:4の割合で混和する。その混合物を押出用ダイスで押し出し、その生成品を注意してコークスで包み Pit furnace に入れ注意して600~1,000°Cで焼成してヒビのない製品を造る。

最大の比重のものを得るために製品ブロックを加圧罐に入れ石炭タールで含浸させ、Acheson furnace で2,500~3,000°Cに焼成して黒鉛化する。

製品黒鉛の物理的性質例えば透過性、膨脹係数、弾性率、強度、熱伝導度に就て論議してある。最初の核分裂の中性子が黒鉛の内部構造に照射されると層表面からC原子が displacement を起こし、熱伝導度は減少し、電気抵抗、ヤング率、強度及び強靱性が増す。

### 電解による合金製造に対する液体陰極としてCdの使用 (C.A.13471c)

A. Sh.avaliani ; Trudy Inst. Metal. i Gorn. Dela, Akad. Nauk Gruzin. S.S.R. 7 183~94 (1956)

液体Cd陰極を用いる電解によつてCdとMn, Ca及びBa合金を製造するための諸条件を發展せしめた。(※)

### 温度調節真空炉 (C.A.13475d)

T. Tomonari 外3名; Denki Kagaku 25, 475~81 (1957)

高温電気化学測定熱測定用高真空炉を組立てた。炉内は長時間  $10^{-5}$  m.m Hg 及び、2400°に保ちうる。0.5時間以内に2400°以下の希望温度に又  $10^{-5}$  m.m Hg 以上の希望真空度に達せられる。温度は±2°以内に自働的に調整せられ±1°の精度で記録される。前述の加熱進度は自働的に±5°の精度で行われる。

### 放射性同位元素利用による鼓風炉製造の制御 (C.A.13574d)

V. A. Smolyak 外1名; Metal-lurg 3, №4 7-9 (1958)

放射性同位元素が炉中の charge した微粉の移動を研究する目的と炉床の slag のレベルを決定する目的で用いられた。微細物の動きを見るためにはアルコールビン酸 Fe と金属 Ta が又 slag のレベルをみるためには  $\text{Co}^{60}$  が用いられた。その用いる方法について述べてある。<sup>(\*)</sup>

### 耐火金属精製用の電子線法 (C.A.13578a)

Stanley H. Dayton ; Mining world 20, №8 40-3 (1958)

不純な Nb, Ta, Be, Mo, Zr, V 及び Ti 等の物質を高真空下で精製する電子線連続工程を發展せしめた。インゴットでも粉末でも薄片でもスポンジでもよいが金属を炉に入れ 0.1~0.01  $\mu$  の範囲の圧力下に電子線をあてると金属は融解して落下し水冷 Cu 坩堝中にたまる。不純物の C, O 及び U は CO、金属-酸化物、窒化物等になり蒸発する。

<sup>(\*)</sup>

### 亜鉛、錫及び鉛中での melt-immersion method 用 flux 溶融物の流動挙動 (C.A.13581b)

Joseph Hille 外1名; Arch. Eisen hüttenw. 29, 269-74 (1958)

融体粘度の重要性、粘度測定法及び各種溶融物の挙動とくにほとんどの融剤溶融物にも含まれる  $\text{ZnCl}_2$  の挙動について検討した。 $\text{ZnCl}_2$  は粘度の異常を示すが、水素化アルカリ又は  $\text{NH}_4\text{Cl}$  を添加することによりこの異常はとりのぞかれ粘度の強い減少を同時に伴う。 $\text{NH}_3$  含有系では  $\text{NH}_4\text{Cl}$  含量の外、アミン類の形成によつて粘度は左右される。酸化物は flux で均一溶液として吸収されない限り粘度を増加する。10種の相図は異なる flux の性質をしめしている。

### 金属融体へ金属の添加 (C.A.13597f)

Gesellschaft für Elektrometallurgie m.b.H.; Ger. 941, 488, Apr. 12, 1956.

融体の温度よりも低い沸点をもつような金属例えば Na のような金属を金属融体に添加するためには、融体によつて除々に加熱され戸口で供給されるような容器中に金属を置く。



次に容器から融体の中へ蒸気が入っていく様な方法で融体中に容器をおく。此の目的に長い梨形の容器を用いる。その容器は融体と同一かほぼ同一の物質よりなっている。

#### 示差熱分析用の装置 (C.A.14230h)

Antonin Blažek 他1名; Hutnické listy 6, 505-8 (1958)

示差熱分析の原理と実験値に対応すべき要件が示されている。電流計検流器の原理に基づいて簡単な装置を設計されたものが示差熱分析曲線の自動的 direct 記録について記述している。その装置を正しく動かすために重要な技術的要件も与えられている。

#### 液体アルゴンのためのポンプの新構造 (C.A.14233b)

N. I. Stolyarov 他1名; Kislorod 10, №1, 33-4 (1957)

単位時間に30Cu.m.の液体アルゴンを汲みあげるよう改良されたOポンプの説明。

#### 壁温の熱計圧器の感度におよぼす影響 (C.A.14238i)

M. Varicak ; J. Phys. radium 18, 70A-72A (1957)

壁温を低くすることによつて thermistor の真空計の感度を増加される可能性は理論的かつ実験的に研究されて来た。結果その計器の感度を増加させつつ、温度を下げることはその計器の感度を余りにも低下させて実験の役に立たないようにしてしまうことが分つた。

#### 圧力27,000バール、温度1400°の装置 (C.A.14243g)

Francis Birch 他2名; Ind. Eng. Chem. 49, 1965-6 (1957)

水圧型で内部密閉式の電気炉からなる装置である。それは高圧下での融点の測定に好適である。

#### 化学的応用工業における加熱方法 (C.A.14243h)

F. Barrett ; Ind. Chemist 34, 321-4 (1958)

高温用化学装置の加熱方式について適当な種々な型をコスト的資料で記述している。内部加熱式 oil (巡還) 式 (石炭又は石油の燃焼による) 加熱系と、電気直接又は間接加熱系について特に記述している。

#### 酸化に対する熱電対の保護 (C.A.14247e)

Alois Seidl ; U.S. 2,832,705, Apr. 29, 1958.

熱電対線をNa-Silicate (Sp. gr. 1.27~1.33) 中に浸漬することによつて酸化から



保護される。このNa-Silicateは少なくとも2価以上の重金属の塩を含み、被覆物が基礎金属の上に酸化物として結合するまで、約15~60分間非還元性雰囲気中で200°に加熱する。最後に高温に加熱して被覆物を完全に固着せしめる。その厚さは線と同じ量で十分である。この例としては、水ガラス (Sp. gr. 1.27) の10cc EtOHの8%水溶液7ccと1%Na<sub>3</sub>Co(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>水溶液5ccを混合したものを浸漬浴として用いた。

#### 高温における水素に対する金属の行動 (C.A.14270a)

Rolf Schäfer 他1名; J. Prakt. Chem. [4], 5, 233-41 (1958)  
Ge, Si, Sn, Po, Bi の1000~1100°, 1100~1200°, 1150~1300°, 750~950°, 800~1000°における蒸気圧はそれぞれH又はArを用いて置換法により決定した。H中に於けるGeとSiに対する異常に高い圧力は、不安定な揮発性水素化物の生成による。エントロピー変化は反応のエントタルピから計算した ( $\Delta H = 55.3$  と  $68$  Kcal 各々GeとSiの反応に対して) 水素化物はGeHとSiHであると推定した。

#### 起電力の測定による硝酸カリウムと、硝酸銀の溶融の研究

(C.A.14309a)

M. S. Zakhar'evskii 他1名; J. Gen. Chem. U.S.S.R. 26, 3275-80 (1956)

See. C.A. 51, 8521a.

#### 溶融状態により無機物の単結晶の合成 (C.A.15177a)

Ryo Kiyama 他2名; Kōgyō Kagaku Zasshi 59, 1248~52 (1956).

溶融状態より結晶体の合成についての総説。65 references.

#### Flame-fusionによるNiOの単一結晶の合成とその性質

(C.A.15177d)

Yoshihide Nakazumi ; Kōgyō Kagaku Zasshi 59, 1304-8 (1956)

Vernueilのtriple tube burnerを用いNiO粉末を1600~1700°で溶融、200°で結晶させて、NiOの単一結晶を得た。NiO粉末はNiSO<sub>4</sub>を900°で処理して製造した。最大の結晶は47mmの長さで最大径は17mm、重さ27g、 $d = 682$  Morse hardness=6.0(100)面で劈開し易く、rhombohedral twin (1つだけ

cubic), 格子定数は  $a = 4.168 \text{KX}$ ,  $\alpha = 90^\circ 3.6'$ , diamagnetic で1つだけが ferromagnetism (rhombohedral structure) であった。

エタノール中に於ける塩化物の conductance.

I. HCl, CsCl, MgCl<sub>2</sub> 及び LaCl<sub>3</sub> について (C.A. 15203c)  
A.M. El-Aggan 他2名; J. Chem. Soc., 1958, 2092~9.

anhyd. EtOH中に (at. 25) 於ける HCl, CsCl, MgCl<sub>2</sub> 及び LaCl<sub>3</sub> の希薄溶液の conductance を測定した。MgCl<sub>2</sub> については 20°C の値も測定、また、CsCl, MgCl<sub>2</sub> の conductance に及ぼす微量の水分の影響も求めた。HCl と CsCl は強電解質として行動する。(\*)

guar によるスライムの "Flocculation" (C.A. 15977)

L.E. Peterson 他1名; Ind. Eng. Chem. 50, 1013-16 (1958)

SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及びベントナイトスライムの無極 hydro-colloid による "Flocculation" に影響する因子に関して記載せられる。

Ba-Li 平衡系 (C.A. 16022)

D.V. Keller 他2名; J. Phys. Chem. 62, 732-4 (1958)

熱分析では液相線、固相線が決定せられた。BaLi<sub>4</sub> 相、及び 70wt % Ba で m. 143° の共晶点が見出された。固体の溶解度は見出されない。X線分析では BaLi<sub>4</sub> は Hexagonal で  $a_0 = 10.92 \text{A}$ ,  $c_0 = 8.94 \text{A}$

# 特別講演および研究報告討論会

## — 特別講演 —

- Ti 工場の管理的立場から向題になった塩化物取扱上の2,3の経験について ..... 大阪チタニウムKK 三井三郎 65

## — 研究報告 —

- 電解によるフッ素化 (第2報)  
新型電解槽による2,3の例 ..... 名工試 小島林平・林 禎一 74
- 金属チタニウム並びに金属ジルコニウム中の酸素定量法 (臭素法) について ..... 帝国化工KK 河根 誠・高橋満直 77
- 電弧溶接棒スラグとその電気伝導度 ..... 八幡溶接棒KK 前川宣市・村上嗣郎 85
- 四弗化ウランの金属還元について ..... 京大工 西原清泰・松村嘉高 89  
原子燃料公社 石田泰一
- 球引上げ式天秤型粘度測定装置の試作および改良 ..... 京大工 功刀雅長・山手 有 99
- 溶融珪酸塩の電気化学 ..... 九大工 ..... 伊藤 尚 108

Ti 工場の管理的立場から問題になった、  
塩化物取扱上の 2, 3 の経験に就いて

大阪チタニウム K. K. 三 井 三 郎

〔1〕 緒 言

1. Sponge Ti 工場は始めから終りまで塩化物を取扱っている。塩化物を取扱つて居る工場が隣接する工場の電気設備を破壊したとか、海岸地帯の工場のコットレルのガイシ破壊の主原因は海水中の塩分の作用である等はよく聞くところである。又鋼の酸洗で HCl の代りに  $H_2SO_4$  がつかわれるのは勿論経済的理由が主であろうが、一部の理由には塩化物による建屋と電気設備に対する悪影響と云う事もあるとさえ云われている。

2. 粉塵、排ガス、汚水等より来る労働衛生とか公害問題、さらに管理上身近にある建屋とか諸設備の腐蝕その他による事故と云うものは、研究室とか、小規模生産では殆んど問題にならないが、大量生産になると極端に問題が大きくなり工場管理上厄介千万のものとなる。この際これ等の対策は殆んど凡ての際に便益と云うものは生れずに、たゞ単なる出費としてのみ現れるので普通後手に廻らざるを得ないのが現状である。これに対し手当とか弁償その他の便宜的方法に依つて事なきを得んとする向きもないわけでないが、後述する様に害は想像以上に大きいのであり、“火は小さいうちに技術的に消せ。”と云う事はここでも亦同じである。

3. 銅製錬で出て来る  $SO_2$  gas と云う様なものは常に一定量の gas が出て来るものであるが、然し Cu を採取するのが主目的であれば一つの process で両兎を追う事は難しく従つて出て来る  $SO_2$  の濃度とか、その時間的变化は硫酸製造には不向なものとなり勝である。斯くてこれから  $H_2SO_4$  をつくるには他の process に依るよりは、はるかに大きい固定設備と量産が要求されるし又アナタまかせの原料で製造技術者は悩む。従つて化学工業は総合コンビナートの姿において始めて理想的生産となるとは云え、これが出来る事が亦文明の一つの Barometer でもある。

さらに我々が問題にする多くの粉塵とか悪ガスと云うものは理想の姿において無いもの或はあつてはならないものである様なものが多い。だから生産技術の前進とともにその濃度はぐんぐん減少して行く。例えば我々の塩化炉から出て行く遊離  $Cl_2$  とか  $TiCl_4$  と

云うものは数年前は10~20%もあつた。これ等を別な形で捕捉する事、捕捉して有用物質に転換する事にはいくつかの手もあるが、これ等の手はすべて濃度やその時間的变化との相関である。だからこれ等に対する過去に問題となつた対策は現在の如く殆んど遊離 $Cl_2$ や $TiCl_4$ の逸出する事のなくなつた条件の下では一切が無であり、過去においてやむを得ずして行つた数千万円の設備は全く単なる乱費となつてしまつたわけである。

さらに又粉塵と悪ガスと云うものは設備の一定の場所からだけ起るのではないし、又掃除とか事故と云う様に時間的にも不定なものとして起る。時空の限定は凡ゆる科学的対策の前提である。だからこれ等のものではそれを逸出させないと云う以外の凡ゆる対策は役立たないが、“掃除とか万一の事故に対する考慮の入つてない設計は素人の設計である”とさえ云れる様に、逸出させないと云う事そのものが既にその設備 process の操業の経験の結果においてのみ知り得られる様なものである。密ペイするだけで粉塵を止め様とする対策は多くの際に失敗する事も亦周知であらう。

斯くて粉塵とか排ガス、汚水処理と云う様なものは、たゞ単に便益を生まない出費の姿として資本に映るから対策が後手にまわると云うだけでなく、技術的意味において既に最も厄介なものであり、従つて資本特に小資本では解つて居つても手が出ないと云う技術的制約にその後手にまわらざるを得ない理由が内在する。

4. 周知の如く日本におけるTi工業は偶然的色彩の強い条件の下に発生し、時代の波に乗つて急激に発達した。我々は $Cl_2$ 、 $TiCl_4$ 、 $MgCl_2$ 、C、Pitoh等の排ガス、粉塵がもたらす労働衛生とか公害又は設備の破損等に就いて、若しその対策を誤つたならばTi工業そのものまでつぶしてしまうだろう事を最初から考え、四坂島の住友金属鉱山の経験等我々の集められた限りの事柄を参考としてその対策に乗り出したわけである。だが今から省みると、これ等の目的に対して莫大な費用を乱費してしまつたと云う様な感が強い。技術者の凡てはこの新規事業の斯る問題に全く素人であつて対策は常に後手となつて四周の工場に多大の迷惑をかけざるを得なかつたし、今でも猶万全でない事を残念に思うて居る。

5. 周知の如くKroll法でのTi工業は始めから終りまで最も厄介な塩化物を取扱つて居る。しかもTiは将来大工業となるべき運命をもつて居る。Tiの性質から考えて仮令Kroll法が化学工学的にヤボな方法で、将来変化するだろうと云われて居るとは云え、現在の $TiCl_4$ 工業の発達程度から考え又Kroll法が過去10年間につくつた工業実績の在り方から考え、将来ともTi工業は塩化物を多量に使用するであらう。だから

未だ未だ塩化物取扱上の上記の問題は残るであろう。さらに又 Ti 工業がつくつた、又将来つくるであろう塩化の進歩は他の工業にも作用するであろう。そこでも又上記の問題は発生する可能性がある。将来斯る問題は必ず科学的に予めの計画に従つて技術的な対策が打たれねばならぬわけであり、又人間は必ずこれを科学化するであろう。だがそのためには先ずその前提として経験の集積と批判が必要であろうし又斯る研究は総合の知識と多大の研究費を要するから国家的見地からの技術研究が不可欠であろうと思われる。

## (II) $TiCl_4$ 取扱上の 2, 3 の問題

1. 上記の問題に関連して  $TiCl_4$  を取扱うときに先ず第 1 に考えねばならぬ事は  $TiCl_4$  の工場内で使用される凡ゆる材料に対する Attack である。従つて凡ゆる材料を表面化して、それが使用される環境とともにそれに対する作用を考える事である。

2. 2 例をあげて鉄鋼の取扱上の経験を述べよう。

$TiCl_4$  は Cu とか Hg 等には直接 attack するが、鉄鋼に対しては一切作用しない。(ズクに対して発煙硫酸の attack と同じ様な作用があるらしく、その点注意を要するが、この問題は此处では省略する)。 $TiCl_4$  は加水分解の途中で Ti 酸 Rump をつくるが、このものの中に鉄鋼を入れておいても腐蝕はしない。この Rump にさらに水が加つたときは猛烈な発熱と同時に濃 HCl となつて強く attack する。これ等の事は常識であろう。だがこの事は次の事情のときは我々の想像以上のものとなつて来る。

(1) 1 つの Drum に  $TiCl_4$  を つめて、これを保管すると云う事は少しく注意すれば誰れにでも出来る。だが  $TiCl_4$  を 100 本とか 1000 本と云う様に Drum に つめて保管する事は殆んど不可能となる。それはその中の 1 本にでも小さな欠陥があり、 $TiCl_4$  がにじみ出る様な事があると  $TiCl_4$  の fume が地を這い凡ての Drum にひついて来る。次に雨が降るとすべての Drum が多少の差はあるが attack され、又孔のあくものが出て来る。Drum のヤブレと  $TiCl_4$  の fume のいたずらは完全に重畳する。ドラムの 100 本又は 1000 本にはその製造上、運搬取扱上、或は Seal の良否等から如何に嚴重に Check しても必ず 1 本や 2 本から  $TiCl_4$  は出て来る。 $TiCl_4$  は直接鉄鋼を犯すものではないから普通の Drum に入れ又入れざるを得ない。そして 1 本や 2 本なら誰れでも取扱い得る。だが数が多くなるとそれは殆んど不可能となる。この事は工場管理上は充分に注意すべき事であり、我々は多数の Drum を破損した経験をもつ。だから  $TiCl_4$  を Drum で貯蔵すると云う様な事は工場ではやつてはならない。



(2)  $TiCl_4$  の鉄鋼に対する attack の極端に出て来るものは輸送 pump の Ground 部分である。流体力学的条件が合理的でないとき Ground には正圧と負圧が発生しそれが廻転に伴い同一の場所に繰返される。即ち  $TiCl_4$  と水分が交互に出入りする。摩擦熱に  $TiCl_4$  の加水分解熱が加わり、しかも  $TiO_2$  の磨耗と濃 HCl の attack が重畳する。だから考えられる凡ゆる高級材料、ステライトでも一ぺんでやられてしまう。対策は流体力学的条件を満足させる以外にあり得なかつた。

以上の2例から建屋や設備に対する悪影響の退治がいかに難しいかがわかるであろう。その上上記の事は年代とともに又量産とともに重畳的難しさをもつて来る。そこで  $TiCl_4$  と云うものは HCN の如き猛毒物のそれと同じ様に完全に自動制御の下で生産出来る様にせねばならぬものであろう。

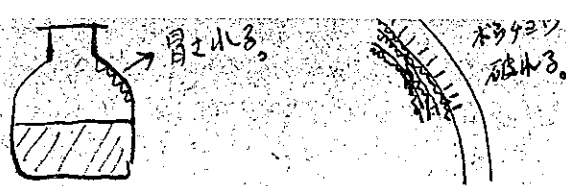
3.  $TiCl_4$  の油脂に対する作用。 $TiCl_4$  は周知の如く殆んど凡ての有機材料を attack する。完全に耐久力をもつものは我々の知るかぎりテフロン位である。Ti 工業では油脂は極く微量しか使用されない、だから一般に無関心になり易い。だが機械や Meter には油脂はつきものである。油は  $TiCl_4$  の極く微量でも固化する。このために差当り従業員のもつて居る時計が全部やられてしまう。塩化蒸溜反応等の人々の時計は2~3日で停つてしまう。だから彼等は朝来ればすぐ試薬瓶の中に入れて保管し試薬瓶を通して時計をながめて居る。時計は可成り気密に出来ている機械と考えられるだろう。だが時計は真空に Seal してあるわけではないから温度変化によつて呼吸する。この呼吸で入つて来る微量な  $TiCl_4$  にやられてしまうわけである。<sup>1)</sup>

個人の持物に対しては誰れでもすばらしく鋭敏である。多人数の集合体では誰れからともなしに必ず非常に速やかな時間内に斯る事が見出され、合理的対策が打たれる。実にすばらしい職場内の発明改善である。だが企業体内の同種性格の Meter に対してはどうであろうか？ やはり同じ形式の保管が必要である。現在我々は各 Meter を全部二重容器によつて保護して居る。 $TiCl_4$  は大気中では Mist であるから内外容器間に殆んどおちてしまう。この事は Meter 等を粉塵からの保護にも勿論使用出来る。

4.  $TiCl_4$ 、 $SiCl_4$  のガラスに対する Attack の例。

$TiCl_4$  は周知の如くガラスは殆んど Attack しない。だが次の如き Attack のある事は注意すべきである。即ちこれ等の液を試薬瓶の中に出し入れし且つ毎回洗滌しない際

1) 同様な事は  $TiCl_4$  のタンクや或は  $TiCl_4$  の入つた生産設備の長期の休止の際でも問題になる。気温に従つて呼吸する部分はすべて同様な理由で鉄鋼は Attack され孔あきをつくる。



には、試薬瓶の肩部附近の内部にこれ等の加水物が固着する様になる事はよく見かける事柄である。斯る固着物がついたガラス部分は非常に脆くなつて居るのでうつかりすると大ケガをする。この理由は多分これ等の固着物が繰返し Air,  $TiCl_4$  にさらされるとき次第に密度や強度を増し、そして膨張して来るので下部ガラスに猛烈な Tension をつくり、そして Micro Crack を発生させたものと考えられる。この理クツは少くとも我々の観察と試験の結果には矛盾してない。勿論ある程度化学的なものもあるだろうが、今はまだはつきりしない。<sup>2)</sup> 斯る破壊作用は延びりをもたない金属以外の材料には凡て起る可能性があるが、恐しい事はこれ等は我々の目のとどかぬところで起るからである。

### (III) $MgCl_2$ 取扱上の 2, 3 の問題

1.  $MgCl_2$  の工場設備に対する Attack はそれが建屋内で飛散したとき、鉄鋼の腐蝕をはやめると云う事やそれが電氣的絶縁を悪化する事等は今更のべる必要はあるまい。

2. 我々が  $MgCl_2$  で最も悩まされたのはコンクリートに対する Attack である。Chemical なものか物理的なものかははつきりしない。両者重畳して居る様に見られる。火に対する恐れのないものでコンクリート中に十分に浸透し且つ完全防水のものであればよい事は解つて居るが、まだ未解決である。

斯る Attack は勿論コンクリートばかりではなく、建屋のスレート、煙道内のレンガ等の凡てに起つて居る。休止設備を再稼働させようとしたとき見出された、この煙道の Attack は我々をぞつとさせた。2~3年放置しておいたならば設備は地下から崩壊する筈であつた。

3. 電気絶縁の害でも次の様な事は注意さるべきである。それは稼働中のトランス等は熱をもつて居るから絶縁は悪くはない。だが停電等で休止すれば附着せる  $MgCl_2$  は吸湿潮解しものすごい電気伝導をもつて来る。従つて次に Switch を入れるときは予め Test してからでないといふ危険を伴う事であり、事実我々はこの事によつて電気設備を破壊した経験をもつて居る。勿論  $MgCl_2$  にかぎらない、 $TiCl_4$  でも同様又それ以上に可能性をもつ。

2) 結晶の大きさ、時効と云うものは化学的性質と相関をもつ。だから Micro Crack が発生した部分は他の部分に対して Chemical の性質は變つて而るべきである。だがこれは Micro Crack 又は Stress の発生がもたらす二義的なものであり、一義的にやられる事は考えられない。

〔IV〕 粉塵；排 gas 退治における；これ等の空間的な取扱ひ方に就いて。

粉塵とか排ガスを退治するにはこれ等を例えばベンチュリースクラバーであるとか洗滌塔に入れて処理すればよい事は周知である。又これ等の設備とか Process と云うものは可成り科学的に取扱われている。だが粉塵とか排 gas をこれ等の設備にまで持込む事は案外なおざりにされて居る様に見ゆる。例えば重い冷いガスを引くのに依然として鍛冶場にある様な底の開いた煙突式なもので強烈な fan を使用して引張つて居るのを見かける事があるが、多くの際に非常に大きい fan を使用しても不充分である。煙の発生個所に吸引口を色々な角度からもつて行き、そして引張つて見て馬力数を決めるのが一番よい方法だと聞かされた事がある。サイロの様な瓶に粉体を Charge する、粉体の入つた量だけの air は粉塵を伴つて出ねばならない。この際この air をサイロの肩の部分から引いてやればビンの上に立つて charge をして居る作業者も粉塵に悩む事はないし又この際の fan は可成り小さいもので充分である。气流をつかつて大氣中にトンネルが出来ないだろうか？ 即ち一定方向に流れる air curtain で煙を包んで収塵装置内に送りこむと云う考え方である。周知の如く吸引で引張り得る距離は著しく小さいが、小さい力でも吹く際には煙は相当遠くまで飛ばす事が出来る。煙の発生して居る中心附近を目標けて一本の圧縮空気で煙を一定方向に向け、半円形の air curtain をその周囲にかける。これをこれ等の Total の air 量及び air 速度よりもすこしく大きな強い fan で引く、その過剰は煙のにげ方で決める。斯様に送り込みと吸引によつて大氣中に壁のないトンネルをつくつて煙をとると云う事は断片的なものとしては二三の場合に見かけるが、全体としてまとまつた報告とか研究に接してない。我々は斯る idea を利用して多くの悪ガスと粉塵退治に成功して居る。

〔V〕  $H_2S$  の工業的生産に就いての一つの失敗。

周知の如く  $TiCl_4$  は  $H_2S$  処理と蒸溜によつて精製する。我々は最初の頃には今の様に  $H_2S$  を市場から得る事は出来なかつたので自分で製造せねばならなかつた。化学工業で充分訓練を受けた人間は殆んど居らなかつたので、水素と硫黄から合成すると云う事は住友化学に教わり知つては云ても実行は出来なかつた。そこで最もありふれた  $H_2S$  の発生方法として  $FeS + HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2S$  なる反応でつくらんとした。この方法は学校の実験室で誰れでも取扱つて居る。だからこの方法で生産したからとて trouble が起るだろうとは夢にも思わなかつた。若い大胆な化学的知識に乏しい工員を使い、

そして量に追われて生産するのが工場である。ここで問題になるのは量の恐しさと日常作業としてつゞけると云う制約である。凡ゆる考えられる手は打つたつもりであるが、我々はこの方法での生産は人間の犠牲をつくらずには不可能だと云う結論に達した。すぐ後で  $\text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4$  の液液の反応に切り換えたが、この方法でやれば殆んど問題なしに生産出来た。化学工業特に毒ガス製造ははじめから Automation 的に行うべきであり、そのためには先ず原料と製品の物理的形態を流体に変えるべきだと云う原則を痛感した。

#### (VI) 環境測定に関する一知見

粉塵とか排 gas 退治の問題でもそれが合理的なものとなるためには合理的測定法が必要である。測定が合理的となるためにはその測定は粉塵、排 gas の発生の諸条件に相応すると云う事が先ず第1に要求せられる筈である。だが普通に行われて居る、これ等の測定は Batch 式であり場所的にも時刻的にも発生諸条件との関連は少い様に見受けられる。勿論測定を多くの場所で、多くの回数行えば環境測定は合理的になる筈であるが実際には行われ得ない。斯る測定はさらに厄介な問題がつかまとう。それは斯る測定が或る場合には作業者の操業の下手際とか不注意又は努力不足を close up する事となつたり、或は作業者の苦勞を全然評価しない様になる事があるからである。この事はマスクその対策用具の履行の問題にも直結する。

我々はこの欠点を除くために Test Case として次の様な測定法を実施して居るが、その成績と一般作業者からの評判もよいので全面的に実施にうつろうとして居る。それは粉塵とガスの最も多い作業場の位置及び作業者が最も長時間働いて居る位置のこれ等を全作業時間に亘つて連続的捕捉し、これ等の量を積分的に表示するものである。装置としては捕捉部分と一定速度で air を吸引する細工を施せる Drum カンだけである。人間が一日に呼吸する量とか吸引する速度と云うものは平均的には定まつて居る。ドラムに最初水を張つておきサイホンで一定速度で水を取り出せば、(これは捕捉部分と可成りはなれた適当な場所に Set 出来る) 捕捉装置は一定量の air を一定の速度で吸引する。これを人間の呼吸条件に合せる様にすればよいわけである。積分的測定だけでは操業その他の関係ははつきりせぬから、この装置を使用して各種の操業条件の際にあてはめその時間内の量の測定をする。そして積分的に測定された粉塵、ガスの量を最悪の条件の時間換算で表示する。最悪の条件と云うものは仮令定性的であつても“あの程度の煙”と云う表示が

出来る筈である。又捕捉装置の前面にマスクに使用される材料を Set すればマスクの効率も知られる。換気量と云うものは目には見えないけれども作業者の健康保持には大切である。上昇気流の air curtain につつまれた換気の著しく悪いところを発見し対策をした経験がある。

〔VII〕 保護具の使用させ方に対する一経験。

$TiCl_4$  が眼に入るとき、どんな事態を引起すかは一度経験すればすぐわかる。我々の際にはこの眼のケガは非常に多く、嘗つては会社の半数のケガを占めた程である。眼鏡をかけよと云う対策は始めから打出されたが、仲々実施されない。保護眼鏡が生産現場で誰れにでも実際に使用されるには色々の条件が必要であり従つて使用する作業員、管理者の色々の意見を聞いて、それに満足する様な眼鏡を市場から探す事が合理的であり、それ以外にはないと一般に考えられ易い。だから始めには我々も斯る方法で選んだ。各々の意見を聞いてそして最善の眼鏡を買つて与えたのだから、使用しないでケガをするのは各人の勝手であるし又使用してくれる筈であると。だが実際には斯る方法で選んでも実施はされない。

次の事柄は一般に無視され勝である。使用すべき事が社内的に定められた眼鏡をかけずして、ケガをした際の、ケガをした人間及びその上の位置にある管理者の人間の立場である。本人はかけてなくとも場合によりかけて居つたと云うだろう、云えない事情にあつて本人はかけなかつたと云つても上の人が労務等に云うときはかけて居つたと云うだろう。人情である。人のつながりは仕事をやる上に不可欠だから、簡単に規則通りには物事は外面的には出て来ない。

この一つの事柄はケガが余りにも偶然的である様に感じさせ、従つて眼鏡は凡ゆる条件の下でも完全な眼鏡と云う事になり結局重くらしい、不細工なものとなつてしまう。だから日常作業に使用されなくなるが、ケガの発生はいつ起るともかぎらない。対策は結局ゼロとなる。

スマートな、近眼鏡よりもすこし大きい程度の眼鏡でも  $TiCl_4$  のとびこみに対しては頻度において 99% を防ぐだろうし、又その量や強さも同様に防いでくれるだろう。 $TiCl_4$  のある程度以下ならすぐ洗眼すれば問題ないが、とび込めば少しでも痛いから誰れでも必ず用意さえあれば、洗眼を実行する。問題はスマートな作業するに殆んど支障のない、少しく大きめの普通の眼鏡を課長以下全員に何時でもかけさせなれさせる事であり、そのた



めにかけて居らねば罰する事である。人は人間進歩に対する罰の役割を過小評価してはいないだろうか？ 合理的な筋の通つた罰則は仕事をやる上に大切な事柄である。我々は少くとも結果において眼のケガを激減する事に成功した。

## 〔VIII〕 結 論

“固定資本充用上の節約は労働諸条件が大規模に充用されると云う事の結果である。この事こそは一面ではそのもとでのみ機械的及び化学的諸発明が商品の価格を高める事なしに充用される条件であつて、これは常に不可欠である。他面では大規模生産のばあいに初めて共同的生産消費から生ずる節約が可能となる。だが最後に、何処に如何にして節約すべきか、すでになされた諸発見を如何にして最も簡単に実施すべきか、理論の実施—生産過程への理論の応用—に当つて如何なる實際的摩擦を克服すべきか、等々は結合労働者の経験に依つてのみ初めて発見され指示される”と云う言葉がある。

周知の如く研究の面から見れば塩化物は非常に古くから取扱れ従つて科学的に最もよく取扱れ得る一コ物質である。だが塩化物が工業的に多量に取扱れ出したのはそんなに古い事ではないだろう。それは兎も角塩化物を多量に工業的に使用するときは思いがけぬところに大きな問題を生む。

Ti 工業10年の歴史は  $TiCl_4$  とか  $MgCl_2$  の如きその工業的取扱いの最も厄介な一つの塩化物との斗争であつたと云うのも過言ではあるまい。我々はこの斗争が如何に大切であり、Ti 生産の生命取りにまでなる事を初めから考えて最善の努力をして来たつもりであるが、結果的には四周の工場にも又資本に対しても多大の迷惑をかけてしまった。今我々はこれ等の工業的取扱に対しては可成り熟練をした。それはケガとか衛生環境等が大體一般企業並になつたと云う事で解つて戴けると思う。

どんなところにどんな理由で苦しみ失敗し、そしてそれに対して如何に action したかに就いての経験を断片的に述べて来た。これ等の我々の失敗のうちには確かに我々の知識不足だけだつたと云うものもあろう。然し生産現場には想像以上の制約がある。長い目で見れば役に立たなくなる事が解りきつて居る様なものでも、その場においては手を打たねばならない様な事もいくらでも起る。又量が増したときには、この量は有機的生産環境との相関から、飛躍的難しさや、全く変つた対策が要求されると云う事もある。斯様な事柄がこの我々の経験から少しでも解つて戴けるならば幸甚この上もない。厳しいお批判を切望する。



# 研 究 報 告

## 電解によるフッ素化 (第2報) 新型電解槽による2, 3の例

名古屋工業技術試験所 小島林平  
○林 禎一

第1報においては鉄製の電解ソウを用いて実験を行つたが、本報では次の諸点を改良して図2のようなニッケル製の電解ソウを試作した。

- 1) 無水フッ酸におかされにくいニッケルで電解ソウを製つた。
- 2) 浴温を調節しやすくするためソウ内部に冷却用銅蛇管をとりつけた。
- 3) 温度計装入管をつけた。
- 4) ソウの底にコックをつけ、そこから生成物を取り出せるようにした。

この新しい電解ソウを用い、カブロン酸 ( $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ )、カプリル酸 ( $\text{C}_8\text{H}_{16}(\text{COOH})_2$ )、アジピン酸 ( $\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{COOH})_2$ ) のフッ素化を行つた。

実験の操作は大体前報と同じであるが、浴の冷却には氷水をギヤーポンプにより銅蛇管に通した。また沸点の高い生成物は下端のコックを開いて取り出した。電極は図3に示すように厚さ0.5 mmのニッケル板を用い1.7 mmの距離で⊕ ⊖極を交互に配置 (各8枚) し、極面積は9.15 dm<sup>2</sup>である。

無水フッ酸1,000 ml にそれぞれカブロン酸38.4 g、カプリル酸35.7 g、アジピン酸58.0 g を溶解し174 Ah 電解した。浴温は電流の強さによつて若干異なるが、5~8℃であつた。

カルボン酸を電解フッ素化すると生成物の一つとして Perfluoroacid の Fluoride ができるが、それらの沸点は次のようである。

$\text{CF}_3 \cdot \text{COF}$	-5.9℃
$\text{CF}_3 \cdot \text{CF}_2 \cdot \text{COF}$	-2.8℃
$\text{CF}_3 \cdot \text{CF}_2 \cdot \text{CF}_2 \cdot \text{COF}$	5℃

これ以上炭素数の多い Fluoride の沸点は不明である。しかし炭素数の多い Fluoride の沸点を推定することができる。上記の3種の Fluoride はガス状となつて電解ソウから出るが、炭素が5ヶ以上の Fluoride はソウの下部にたまる。従つて前報と同じように吸収瓶に捕集したものを処理して得られるのは  $\text{CF}_3\text{COONa}$ ,

カプロン	3.0	43	20	13
アジピン	3.0	42	18	9
塩水3%	2.6	14	33	30
アジピタン	2.7	28	46	-
メチルエチルケン	2.7	87	13	-

C-数が多くなるとlower factorが多くなる。

$CF_3 \cdot CF_2COONa$ , および  $CF_3 \cdot CF_2 \cdot CF_2COONa$  の混合物である。またソウの底部から取り出したものは炭素数5以上の Perfluoroacid の混合物でK塩の形で採取した。

実験結果を次表に示す。

試料 カプロン酸

電解条件	吸収瓶からの Perfluoroacid の Na 塩	ソウ底より得た Perfluoroacid の K 塩
DA 3.0 A/dm <sup>2</sup> 直流のみ	2.9 (g)	0.25 (g)
最初の DA 3.0 A/dm <sup>2</sup> 切替え時間 5 sec : 5 sec	8.2	0.6
最初の DA 3.0 A/dm <sup>2</sup> 前半切替え時間 5 sec : 5 sec 後半直流のみ	8.4	0.7
最初の DA 2.7 A/dm <sup>2</sup> 切替え時間 8 sec : 8 sec	8.5	?
最初の DA 3.0 A/dm <sup>2</sup> 切替え時間 8 sec : 8 sec	6.0	?

○ K塩採集法  
 { 氷水の中へ入れ  
 炭酸水の中へ入れ  
 エーテル抽出  
 アルコール抽出  
 蒸発乾固  
 ガス状生成物

試料 カプリル酸

DA 3.0 A/dm <sup>2</sup>	3.3	0.5
最初の DA 3.0 A/dm <sup>2</sup> 切替え時間 6 sec : 6 sec	4.2	0.4
最初の DA 3.0 A/dm <sup>2</sup> 前半切替え時間 6 sec : 6 sec 後半直流のみ	8.3	0.5

試料 アジピン酸

DA 3.0 A/dm <sup>2</sup>	3.7	?
最初の DA 3.0 A/dm <sup>2</sup> 切替え時間 4 sec : 4 sec	5.3	?
最初の DA 3.0 A/dm <sup>2</sup> 前半切替え時間 4 sec : 4 sec 後半直流のみ	5.8	?

o anode, cathode  
o area 10<sup>1</sup>

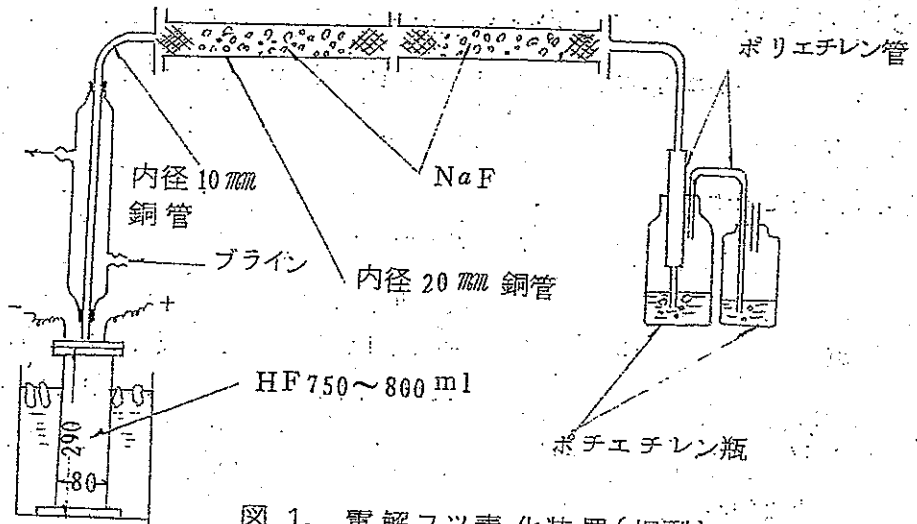


図1, 電解フッ素化装置(旧型)

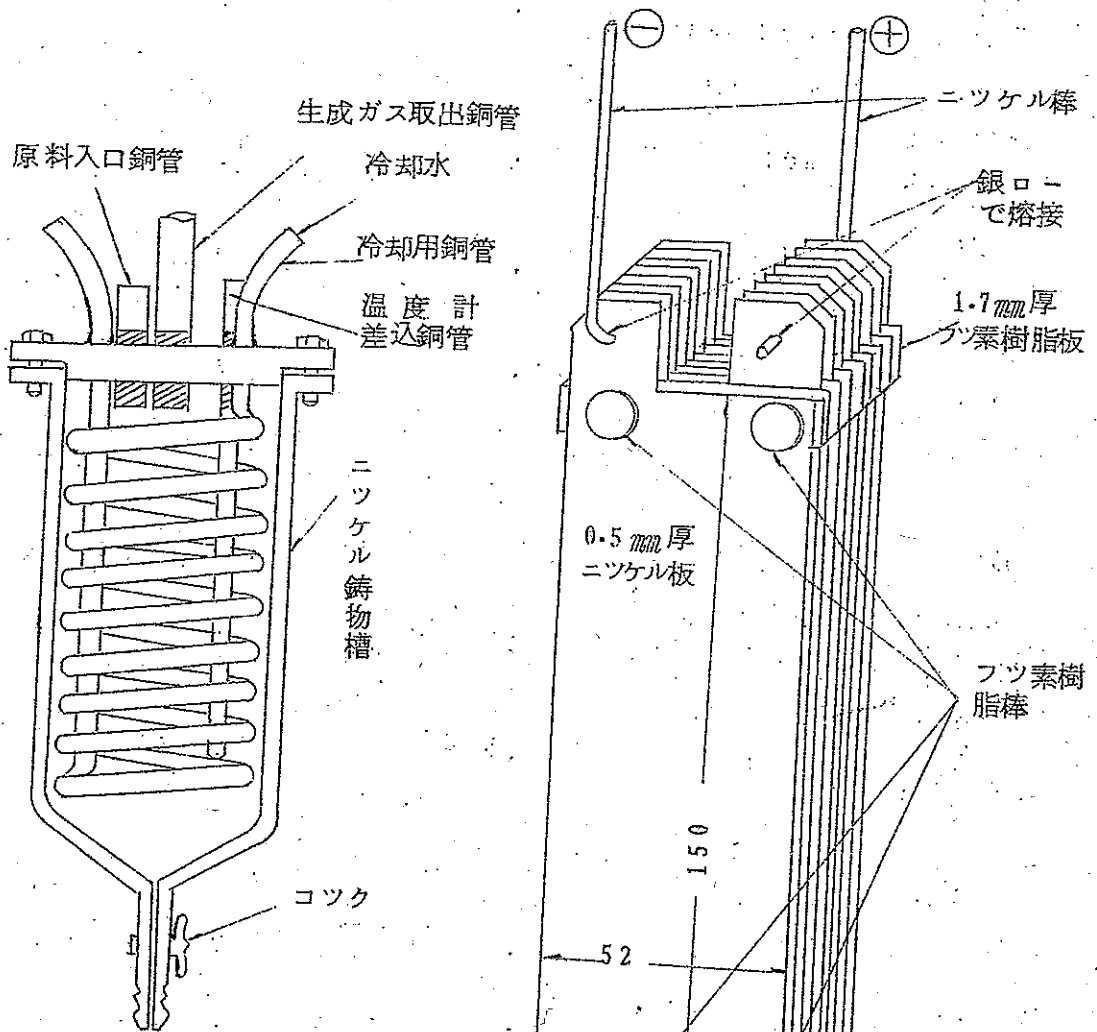


図2, 新型電解槽

図3, 新型電解槽用極板

# 金属チタニウム並に金属ジルコニウム 中の酸素定量法（臭素法）について

帝国化工株式会社 河根 誠 高橋 満直

## 1. 緒 言

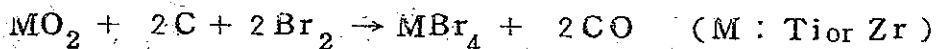
金属チタニウム、金属ジルコニウム及びこれ等の合金中の酸素はその機械的性質に及ぼす影響が大きく、これを正確に且迅速に定量することが必要である。酸素の金属チタニウム並に金属ジルコニウムに対する親和力は極めて大きく、これ等の金属の精錬及び加工の困難な原因の一つになつている。これ迄この酸素の定量法として真空溶融法<sup>1)~7)</sup> 塩素法<sup>2,8,9,10)</sup> 塩酸法<sup>2,11)</sup> 等があり、現在真空溶融法が標準とされているが、装置が高価であり、操作に非常な熟練を要し、その装置と方法が厳密に同一な場合丈再現性がある。而も Mn, Mg 等の揮発成分があると気化してルツボの冷い部分に凝縮し、発生した一酸化炭素とそこで再反応をおこし、定量は一層難しくなる。

筆者は金属チタニウムの精錬の研究のかたわら、金属チタニウム中の酸素の定量法について種々研究した結果、「マイクロ臭素法」<sup>12)</sup>の分析装置の試作に成功し、この装置で分析した結果、真空溶融法に比べ、装置が安価ですむ外、操作が簡便で分析精度、分析時間も同等或はそれ以上であり、又 Mn や Mg 等の揮発成分があつても分析可能である。この臭素法については M. Codell 等がマクロ分析法で Ti<sup>13)</sup>、Zr<sup>14)</sup>について発表している。吾国においてもこの臭素法について Ti 及び Ti 合金についてマイクロ法により神戸製鋼所<sup>15)</sup> 徳山曹達等で研究が行われ、Zr についてはマイクロ法で名古屋工業技術試験所<sup>16)</sup> 神戸製鋼所<sup>15)</sup> マクロ法で住友金属<sup>17)</sup> 等で行われそれぞれよい結果を得ている。

本報は現在迄に Ti 並に Zr につき臭素法で研究された結果を概略まとめ紹介したものである。詳しくはそれぞれの原報を参照せられたい。

## 2. 原 理

本法は



で表わされる反応を利用して Ti (Zr) 中の酸素を CO にし、更に  $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$  に

して秤量し、酸素を測定した。即ち、試料を灰分0.05%以下の純度の高いグラフアイト粉末と混合して透明石英ボート(或は金ボート)に入れ、精製したアルゴン(或はヘリウム)と臭素気流中で、温度 $825^{\circ}\text{C}$ (Zrの場合は $925^{\circ}\text{C}$ )のもとで処理すると究極において、酸素はグラフアイトと反応してCOになり、一方Ti(Zr)は $\text{Br}_2$ と反応して $\text{TiBr}_4$ ( $\text{ZrBr}_4$ )になる。尚過剰の $\text{Br}_2$ が存在する。 $\text{TiBr}_4$ ( $\text{ZrBr}_4$ )並に $\text{Br}_2$ の凝固点は夫々 $39^{\circ}\text{C}$ ( $357^{\circ}\text{C}$ )及び $-7.2^{\circ}\text{C}$ であるのでこれ等の物質はドライアイス—水浴( $0^{\circ}\text{C}$ )及びドライアイス—アルコール浴( $-70^{\circ}\text{C}$ )の冷却トラップを用いて除き、更に微量の臭素及びその化合物は粒状ソーダアスベスト及び $50^{\circ}\text{C}$ に加熱した銀網により取除く。一方COは $650^{\circ}\text{C}$ に加熱した酸化銅網により $\text{CO}_2$ に変え、之をソーダアスベストを入れた炭酸吸収管に捕集、秤量し酸素を測定した。尚酸化銅網の後に水素の酸化にもとづく水を除くためアンヒドロン水分吸収管を置いた。

### 3. 分析装置

(Fig. 1)に筆者の試作した分析装置の全形を示す。これは有機元素分析装置<sup>18~21)</sup>を応用してTi用につくったものである。この装置の詳細については原報<sup>12)</sup>を参照され度い。其後先に述べた如くこの装置につきTi並にTi合金<sup>15)</sup>につき、次でZr<sup>15, 16)</sup>につき検討されたが、臭素瓶の改良とZrの場合 $\text{TiBr}_4$ に比べ $\text{ZrBr}_4$ は凝固点が高い( $357^{\circ}\text{C}$ )ため反応管の出口がつまりやすいので太くされたことを除いては大きなネックはなく良い結果を得ている。尚臭素及び臭素化合物の接する部の磨合せは弗素樹脂グリースを用いた。

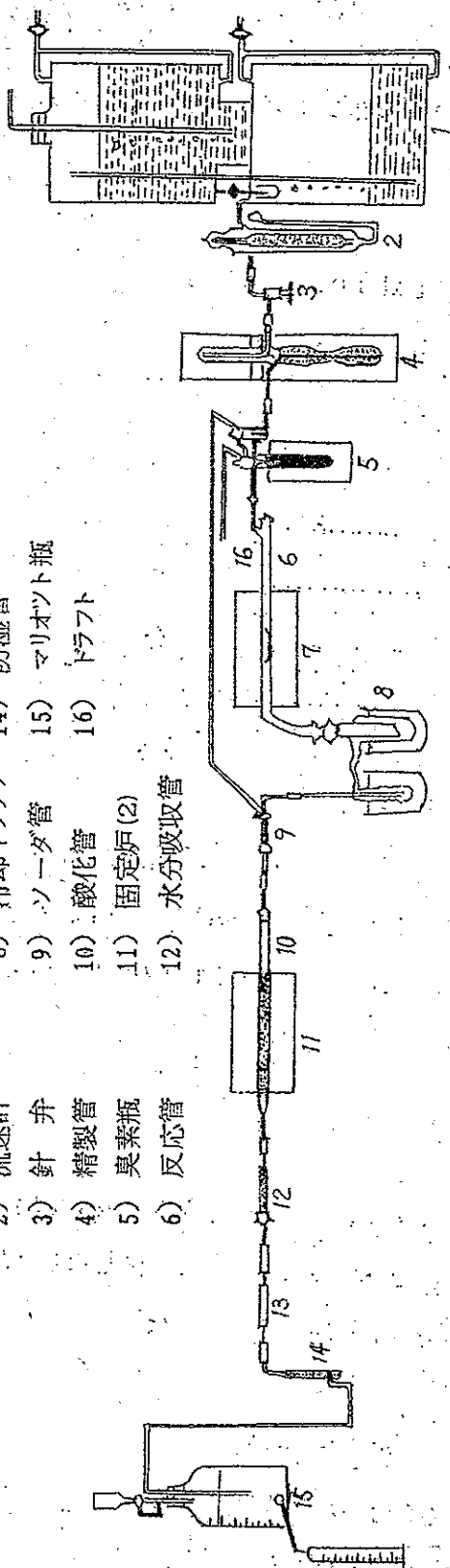
### 4. 分析操作

先ず炭酸吸収管を除いて、アルゴンを流し、精製管並に酸化管の加熱炉の温度を夫々 $550\sim 600^{\circ}\text{C}$ 、 $650\sim 720^{\circ}\text{C}$ に上昇させ、冷却トラップには夫々ドライアイス—水、ドライアイス—アルコールを入れる。

試料(0.5~)1.0 gを秤量し、グラフアイト粉末(0.4~)0.8 gと共に石英ボートに入れ、アルゴンを出しながら反応管の中央に入れる。反応管内をアルゴンで充分置換した後、反応管の温度を上昇させ、 $825^{\circ}\text{C}$ (Zrの場合 $925^{\circ}\text{C}$ )に達すると流速を $8\text{CC}/\text{min}$ に調節し、炭酸吸収管をとりつけ、アルゴンを10分通じた後、取りはずし秤量する。

次に秤量した炭酸吸収管をとりつけた後、コックを切りかえ、アルゴンを臭素の中に通

- 1) アルゴンガス溜め
- 2) 流速計
- 3) 針弁
- 4) 精製管
- 5) 臭素瓶
- 6) 反応管
- 7) 固定炉
- 8) 冷却トラップ
- 9) ソーダ管
- 10) 酸化管
- 11) 固定炉(2)
- 12) 水分吸収管
- 13) 炭酸吸収管
- 14) 防湿管
- 15) マリオンツト瓶
- 16) ドラフト



じると、反応管に臭素とアルゴンが導入され反応は急激に進み、 $TiBr_4$  ( $ZrBr_4$ ) は白い煙となつて過剰の臭素と共に出て来る。反応中臭素瓶は  $58 \pm 1^\circ C$  に、反応管迄の導入管は  $60 \sim 70^\circ C$  に保つ。60分で  $TiBr_4$  ( $ZrBr_4$ ) の白い煙は反応管の縦の部分になくなるので反応の終結を知る。

次にコックを切り換え臭素の通気をとめ、アルゴンで30分追出した後、炭酸吸収管を秤量する。ブランク値を差引いた重量増加は  $CO_2$  である。酸素%は下式で計算する。

$$\text{酸素 \%} = \frac{36.36(W-BT)}{M}$$

W :  $CO_2$  の重量 (g)

B : 1時間当りの  $CO_2$  の  
ブランク値 (g)

T : 反応時間 (時)

M : 試量の重量 (g)

尚最初分析を行う前に試料を入れないで臭素のみを通し炉の温度を上げ、Conditioning の操作を行う。

### 5. ブランク値

本法においてブランク値は分析精度上重大な影響をおよぼすもので、その値ができるだけ小さく、かつ一定であることが望ましい。ブランクの原因は検討された結果 12) 13) 15) 16) 主としてグラフ



タイトの純度，ポート，臭素の純度が影響をあたえている。即ちグラフアイトは灰分0.05%以下で-80~+150 meshes のものがよく，ポートは透明石英ポートより金ポートの方がブランク値は低い結果が出ている。臭素は市販の特級品を更に蒸溜精製する必要がある。ブランク値は以上のことに注意すれば 100~200  $\mu\text{g}/\text{hr}$  で一定する。

## 6. 分析所要時間

筆者の所で試料1gで1回の分析に要する時間を (Table. 1) に示す。

(Table. 1)

1) 試料挿入及び反応管上昇 並にアルゴン通気時間	30分
2) 炭酸吸収管の秤量時間	10分
3) 反応時間	60分
4) CO <sub>2</sub> 追出し時間	30分
5) 炭酸吸収管の秤量時間	10分
全所要時間	2時間20分

1回の分析が終れば続けて試料を挿入し分析を行う。又炭酸吸収管の秤量時間も実験場所により重量変化曲線を求めてきめる。筆者は1日数回の分析をつづけて行い，次の日に行う時は反応管と冷却トラップだけを新しくとり代えている。従つて1日の分析回数の多い所では臭素瓶と冷却トラップの容量を大きくする必要がある。

## 7. 分析結果

(Table. 2) ~ (Table. 5) に金属チタニウム，金属チタニウム合金，金属ジルコニウムにつき同一試料で真空溶融装置と本装置とで分析した比較値の一例を示したが，分析精度は真空溶融法に比べ損色なく操作は簡便である。尚本分析結果は

(Table. 2) : 当社で行つた分析例

(Table. 3) : 神戸製鋼所研究部で行つた分析例

(Table. 4) : 神戸製鋼所研究部で行つた分析例

(Table. 5) : 名古屋工業技術試験所で行つた分析例

である。

(Table. 2)

試料	N. R. C. 真空溶融 装置による酸素 (%)	マイクロ臭素法による 酸素 (%)
金属チタン丸棒 径 : 3 mm	0.152	0.156
	0.157	0.157
	0.178	0.166
	0.166	0.163
		0.160
		0.165
		0.153
		0.161
	0.159	
平均値	0.163	0.160
平均偏差		0.003
平均偏差%		1.9
金属チタン板 厚さ : 0.6 mm	0.062	0.067
	0.064	0.066
	0.066	0.062
		0.073
		0.074
		0.068
		0.067
		0.068
	0.059	
平均値	0.064	0.067
平均偏差		0.003
平均偏差%		4.5
スポンジチタン 20~40メッシュ	0.065	0.071
	0.068	0.068
	0.059	0.065
		0.071
		0.071
		0.072
		0.068
平均値	0.064	0.069
平均偏差		0.002
平均偏差%		2.9

( Table. 3 )

試料	NRC真空 溶融装置に よる酸素(%)	ミクロ臭素法			
		酸素%	平均値%	平均偏差	平均偏差%
5 Al-Ti	0.098	0.099 0.104 0.100	0.101	0.002	2.0
8 Mn-Ti	0.045	0.043 0.040 0.047	0.043	0.003	7.0
5Al-1Cu-Ti	0.079	0.087 0.081 0.081	0.083	0.003	3.5
3Al-5Cr-Ti	0.135	0.131 0.138 0.131	0.133	0.003	2.2
6Al-4V-Ti	0.114	0.116 0.106 0.125	0.117	0.006	5.1
1Fe-2Cr- 5Al-Ti	0.081	0.087 0.092 0.088	0.089	0.002	2.2
5Al-5Cr- 1Mo-Ti	0.112	0.110 0.107 0.114	0.110	0.002	1.8

(Table. 4)

試料	N.R.C.真空溶融装置 による酸素 (%)	マイクロ臭素法による 酸素 (%)
金属ジルコニウム板 3 mm	0.050	0.051
		0.059
		0.054
		0.052
		0.049
		0.054
		0.055
		0.061
		0.054
		0.054
平均値		0.054
平均偏差		0.002
平均偏差 %		3.7

(Table. 5)

試料	真空溶融法による 酸素 (%)	マイクロ臭素法による 酸素 (%)
金属ジルコニウム クリスタルバー	0.0208	0.0217
	0.0155	0.0208
	0.0233	0.0192
平均値	0.0199	0.0207
金属ジルコニウム クリスタルバー	0.034	0.035
	0.037	0.036
	0.033	0.038
平均値	0.035	0.036
金属ジルコニウム板	0.145	0.138
	0.138	0.134
	0.138	0.145
平均値	0.139	0.138
金属ジルコニウム板	0.164	0.189
	0.179	0.163
	0.166	0.164
平均値	0.170	0.170
平均値	0.170	0.167

## 8. 結 言

金属チタニウム，金属ジルコニウム及びこれ等の合金中の酸素の定量に臭素法を適用した結果，現在標準とされている真空溶融法に比し同程度の精度が得られ，装置の安価であること，分析操作の簡便なこと，Mn，Mg 等の揮発成分があつてもさしつかえないこと等の特徴がある。

最後に筆者がマイクロ臭素法の分析装置を試作して以来，本装置に対し神戸製鋼所研究部，徳山曹達研究部，名古屋工業技術試験所等各方面の方々が種々熱心に御検討下さいましたことに対し厚く御礼申上ます。

## 文 献

- 1) Albrecht, W. M., & Mallet, M. W.: Anal Chem 26 401 (1954).
- 2) Armour Research Foundation, Illinois Institute of Technology, Chicago. III. "Proceeding of Symposium on Analysis & Metallography of Titanium." June, 1951.
- 3) Derge, G.: J. Metals, 1 (No. 10), 31 (1949).
- 4) Sloman, H. A., Harvy, C. A., & Kubaschewski, O.: J. Inst Metals, 80 391 (1951-2).
- 5) Titanium Metals Corp. of America, New York, N. Y. "Handbook on Titanium metals" (1952).
- 6) Walter, D. I.: Anal. Chem., 22 297 (1950).
- 7) Yeaton, R. A.: Vacuum, 2, 115 (1952).
- 8) Corbett, J. A.: Analyst 76, 652 (1951).
- 9) Corbett, J. A.: Metallurgia 49 206 (1954).
- 10) Goto, H. Suzuki, S. & Onuma, A.: J Japan Inst. Metals 19 89 (1955).
- 11) Lilliendall, W. C., Wroughton, D. M., Gregory, E. D.: J. Electrochem. Soc., 93 235, 358 (1948).
- 12) Takahashi, M., Kawane, M. & Mitsui, T.: Mikrochimica, Acta, 647 (1957).

- Takahashi, M., Kawane, M. : Kagakuno Ryoiki 11 201 (1957).
- 13) Codell, M., Noriwitz, G. : Anal Chem 27 1083 (1955).
- 14) Codell, M., Noriwitz, G. : Anal Chem 28 2006 (1956).
- 15) Honma, S. : Reports of Kobe Steel Co., Ltd (1957).
- 16) Miyamoto, O. etc : Reports of the Government Industrial Research Institute, Nagoya 7 (No. 5) 322 (1958).
- 17) Otake, Y. : J Japan Inst. Metals 22 341 (1958).
- 18) Mitsui, T. : Kagakuno Ryoiki 5 687 (1951).
- 19) Mitsui, T. : Bull. Res. Inst. Food Science Kyoto University 17 13, 20 (1955).
- 20) Mitsui, T. : Bull. Res. Inst. Food Science Kyoto University 11 24 (1953).
- 21) Mitsui, T. : Bull. Res. Inst. Food Science Kyoto University 12 39 (1953).

## 電弧溶接棒スラグとその電気伝導度

八幡溶接棒株式会社 研究部

前川重市 村上嗣郎

### 1) 緒言

溶接とは金属同志の接着の一方法でありアーク熱により2種9金属を溶かし接着させる溶接をアーク溶接という。この接着の際充填すべき金属が溶接棒で、これは金属線の上へ被覆剤を塗布したものである。アーク溶接は普通の大気中で行われアークの部分は2,000~3,000℃の高温になるので大気ガス、すなわち酸素および窒素の悪影響を受ける。この大気ガスの悪影響から溶着金属を守るために、被覆剤が考え出された。一般に被覆剤の成分を大別すれば次の2つに分けられる。

- 1) 還元ガスにより溶着金属を保護するもの。



fluxのm.p. 1200~1400℃.

2) スラグにより溶着金属を保護するもの。

普通被覆剤はこの2者の組合せによりつくられたもので、成分の組合せにより各種のものがつくられ、また溶接棒を用いた時の効果が異なる。ここではこのスラグの諸性質に関してこれまで明らかになっている事項を紹介し、又われわれの行ったスラグの電気伝導度の実験について報告する。

2) 溶接棒スラグ。

表-1 スラグの組成 (主要成分) 単位 (重量百分率)

記号	分類	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	FeO	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	その他
1	ライム系	15	8	3	4		5	60	5
2	イルメナイト系(A)	29	16	14	24	5	2	6	4
3	イルメナイト系(B)	28	22	13	18	5	2	5	7
4	酸化鉄系	47		19	20	6	3		5
5	ライムチタニヤ系	20	34	7	11	8	4	12	4
6	高酸化チタン系	20	52	5	10	5		3	5

K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O

砂鉄 (砂) 70%

Viscosityの高低 flux.

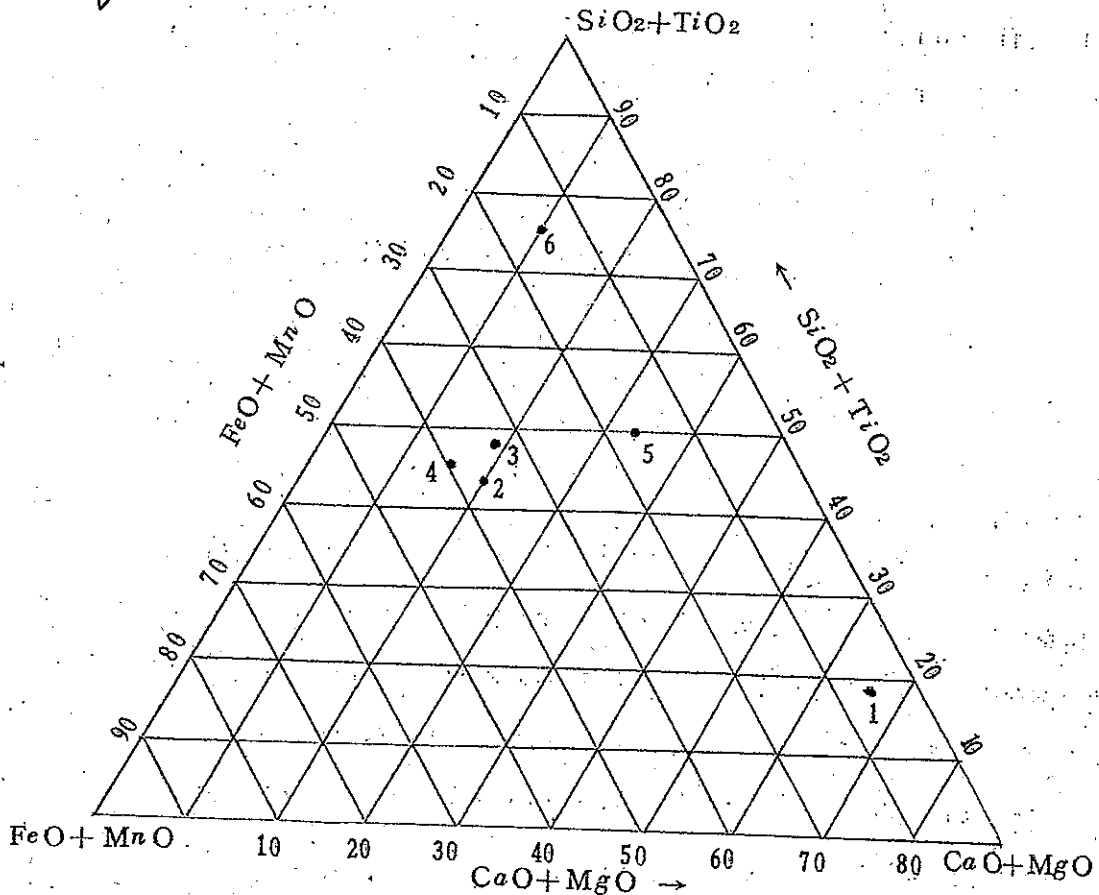


図-1 スラグの組成図

### 初晶析出の温度

試料約 10 g をルツボへ入れタンマン炉で約 1,400 °C に加熱溶解し，表測定温度迄除冷し，その温度で 20 分保つ。それから氷を入れた水槽中で急冷し，その組織を顕微鏡でしらべ初晶析出温度を求めた。その一例を表一 2 に示す。使用したルツボはライム系ではマグネシヤルツボを，その他のものではハイアルミナ・ルツボ (SSA) である。

表一 2

試料 2 (イルメナイト系・A)

1400°C より 健淬温度迄の 冷却時間 (min)	健淬温度 (°C)	保持時間 (min)	健淬後の組織
30	1,140	20	硝子のみ
30	1,125	20	〃
35	1,110	20	硝子と樹枝状結晶
35	1,090	20	〃

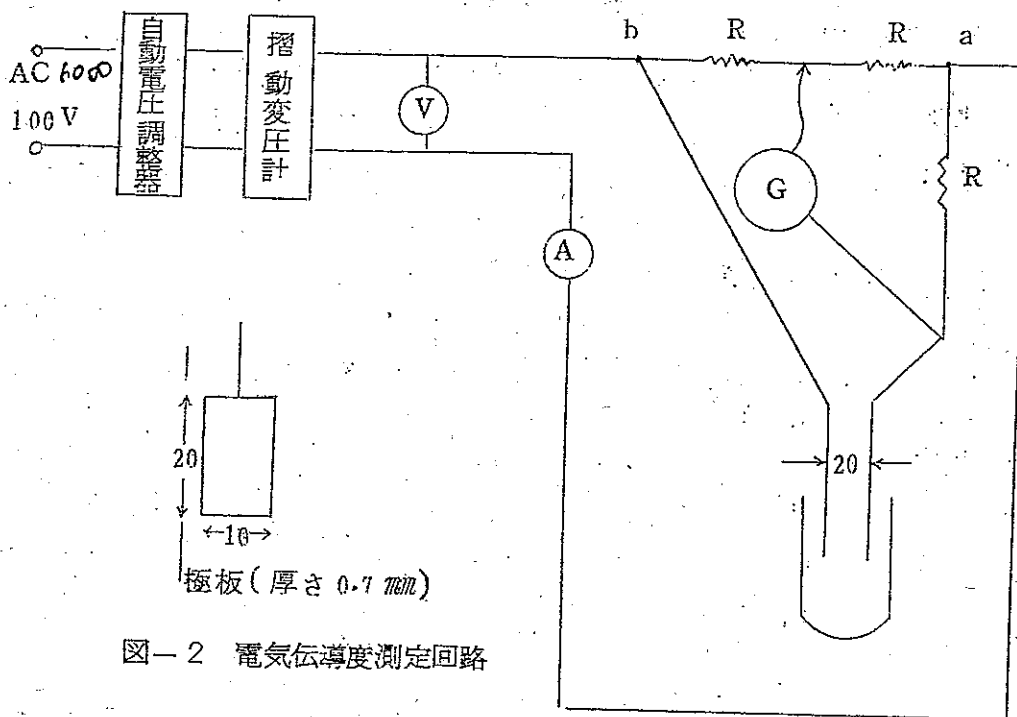
この方法で調査したスラグの初晶析出温度を表一 3 に示す。

表一 3 分類別スラグ初晶温度

試料分類	初晶析出温度
1 ライム系	1,170 ~ 1,185 °C
2 イルメナイト系(A)	1,110 ~ 1,125 °C
3 イルメナイト系(B)	1,215 ~ 1,230 °C
4 酸化鉄系	1,240 ~ 1,255 °C
5 ライムチタニヤ系	1,230 ~ 1,245 °C
6 高酸化チタン系	1,350 ~ 1,380 °C

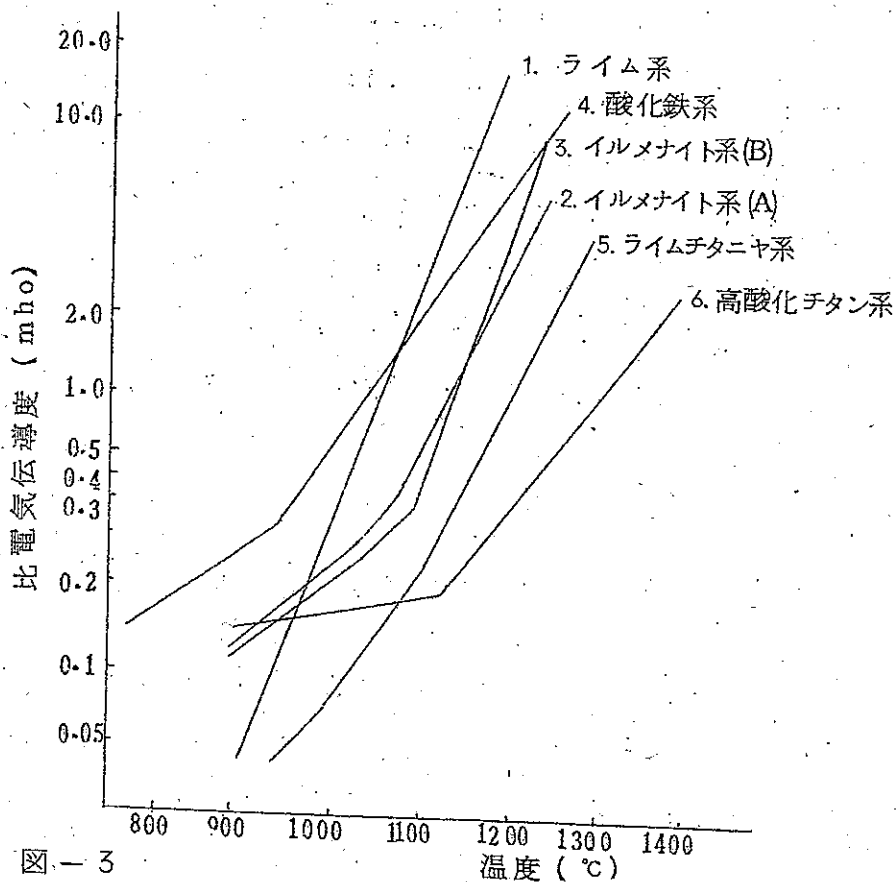
# 粘性

## 3) スラグの電気伝導度



ルツボはライム系についてはマグネシヤその他の試料についてはハイアルミナ (SSA) ルツボを用いた。

測定結果を図-3に示す。



## 四弗化ウランの金属還元について

京都大学工学部 西原清廉  
原子燃料公社 石田泰一  
京都大学工学部 松村嘉高

### 緒言

金属ウランは1814年に E. M. Peligot が四塩化ウランをカリウムで還元して以来、種々の方法で製造されている。これを分類すると

- i) 酸化ウランの炭素または金属による還元。
- ii) ウランのハロゲン塩の金属還元。
- iii) ウランのハロゲン塩の熔融塩電解。
- iv) ウランのハロゲン塩の熱分解。

となる。上記 ii) の内の四弗化ウランの金属還元法が工業的な金属ウランの製造法として用いられている。欧州においては金属カルシウム還元法が、米国においては金属マグネシウム還元法が行なわれている。四弗化ウランの金属還元において、金属ウランを塊状で得るためには、生成した塩類と金属ウランとが共に熔融状態になる必要がある。即ち反応熱が高く、生成塩類の融点が低く、且つ経費が少い事が望ましい。

よつて金属カルシウム還元法と金属マグネシウム還元法とを比較すると第1表の如くなり、何れも一長一短がある。

ついで弗化マグネシウムと弗化カルシウムとの二元系状態図を見ると、弗化マグネシウムに弗化カルシウムを加えても亦弗化カルシウムに弗化マグネシウムを加えても次第に融点が下がり、弗化マグネシウム52% (重量%)、945℃ に共晶点がある。よつてマグネシウムとカルシウムとの混合物で還元を行えば、マグネシウム又はカルシウム単独で行う場合より生成塩類の融点は低く、しかも還元の際の発熱量はマグネシウム単独で行う場合より大となるので金属ウランと生成塩類との分離が容易になり、塊状の金属ウランが収率良く得られることと考えられる。

これら四弗化ウランの金属還元については、我国ではなお未知な点が多いので本研究においては、四弗化ウラン一回100～1,000gの規模で金属カルシウム、金属マグネシウム又は両者の混合物で還元を行い、四弗化ウランの金属還元法における基礎的諸問題を解明

することとした。

第1表 金属カルシウム還元法と金属マグネシウム還元法との比較

	還元剤			価格比	反応生成物		
	還元剤	沸点 (°C)	使用量 (重量比)		生成物	融点(°C)	反応熱 (Ca/U 1mol)
金属Ca還元法	電解を再蒸溜したもの又は生石灰を金属還元したもの	1,170	1.6	10以上	CaF <sub>2</sub>	1,418	137
金属Mg還元法	ドロマイトの金属還元法 (Pidgeon法) で造られたもの	1,097	1	1	MgF <sub>2</sub>	1,263	84
比較	Mgの方が高純度のものが得られやすい	Caは常圧下で反応を行えるがMgは蒸気圧が高く、加圧せねばならぬ。	Mgの方が使用量が少ない			MgF <sub>2</sub> の方が融点が低く金属の分離が良い。	Caは自熱だけで反応が進むがMgは外熱を必要とする。

### 実験方法

#### 1. 四弗化ウランの製造

四弗化ウランの製造法としては

- i) 二酸化ウランに弗化水素ガスを直接作用させる。(HF法)
- ii) 酸化ウランにフレオンガスを作用させる。
- iii) 二酸化ウランに重弗化アンモンを作用させる。
- iv) 塩化ウラニール水溶液 (UO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) を電解還元して塩化ウラン水溶液 (UCl<sub>4</sub>) とし、これに弗化水素を加え四弗化ウランを沈澱させる。(湿式法)

等の方法があり、工業的にはHF法又は湿式法が用いられている。

実験室においては、酸化ウランのフレオンガスによる弗化法が最も簡便であるのでこの方法を採用した。

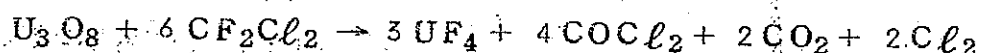
#### a) ウラン塩の精製

純粋な四弗化ウランを造るために先ず、重ウラン酸ソーダを硝酸に溶解後濾過して硝酸

ウラニール溶液とし、加熱乾固する。この乾固した硝酸ウラニールをエーテルで抽出することによりエーテルに難溶性の不純物を除去する。次にエーテル溶液から水で硝酸ウラニールを逆抽出した液にアンモニア水を加えて、重ウラン酸アンモンを沈澱し、濾過乾燥させる。この重ウラン酸アンモンを磁性ルツボに入れエレマ炉中で800°Cに8時間酸化焙焼し酸化ウランとする。この酸化ウランは大略  $U_3O_8$  である。

### b) 弗化

上記の酸化ウランをメノウの乳鉢で粉碎し、毎回250gをテックスガラス製ポートに入れる。このポートをテックスガラス製の反応管中に入れる。次にシリカゲルおよび五酸化燐で脱水したフレオン12ガスを、0.4 l/minの流速で400~450°Cに加熱した試料上に4~5.5時間通じて弗化すると次式の反応により四弗化ウランを生ずる。



酸化ウランの弗化反応終了後もフレオン12ガスを通じつつ冷却する。排ガスは金属アンチモン粉、苛性ソーダ溶液等で処理する。

使用したフレオン12ガスの分析は第2表に示す通りである。

第2表 フレオン12ガスの組成

純度：99.6%	水分：7 p.p.m.
酸：1 p.p.m.以下	蒸発残分：20 p.p.m.

生成した四弗化ウランは必要に応じ、450°Cで再弗化する。酸化ウランをフレオン12ガスで450°Cにて弗化した四弗化ウランは水に可溶性のものを0.298%含み充填密度は3.5~4.0 g/cc、深緑色を呈し金属還元に適当したものであった。

還元を使用した金属カルシウムおよび金属マグネシウムの分析結果を第3表に示す。

第3表 カルシウムとマグネシウムの分析結果

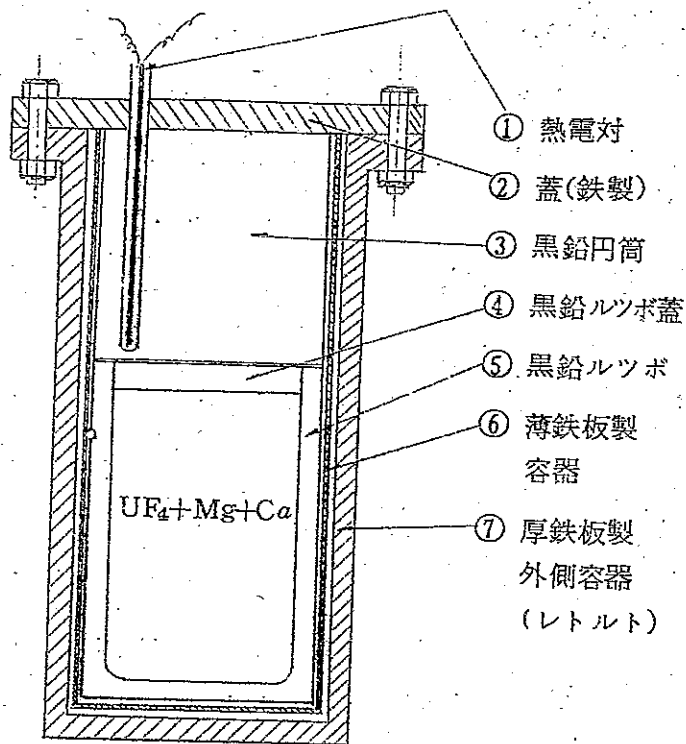
	Ca	N	Al	Mg	Zn	Fe	Si	Mn	Pb	B ppm
高純度Ca	99.36	0.021	0.016	0.14					tr	0.3
高純度Mg	tr	—	0.001		0.010	0.0006	0.002	0.001	tr	0.2

## II. 四弗化ウランの還元

還元反応容器を第1図に示す。

メノウの乳鉢で粉碎した四弗化ウランとマグネシウム粉およびカルシウム粒とをよく混





第1図 反応容器中における配置 (断面図)

合して第1図に示す黒鉛ルツボ内に加圧充填し黒鉛の蓋をし、第1図の如く配置し、鉄製の蓋をしてボルトでしめつける。予じめ所定温度に加熱しておいたエレマ炉の中に上記の反応容器(レトルト)を装入し下部を加熱すると6~10分後に反応が始まる。反応開始とともに黒鉛円極内に装入した熱電対の温度が急激に上昇する。保持した後、これを炉より取出し冷却する。充分冷却後、反応容器より

黒鉛ルツボを取出し縦に切断して金属ウランの生成状況の検討を行なった。

### 実験結果

#### I. Mg と Ca とを混合して還元した場合

一回の  $UF_4$  の使用量を 100g 内外として、この  $UF_4$  を 1モルとし、これに対し Mg と Ca とをそれぞれのモル比において 1) 2.2 : 0, 2) 1.7 : 0.5, 3) 1.2 : 1.0, 4) 0.7 : 1.5, 5) 0 : 2.2 の割合に混合し、反応容器装入時の炉温を 1,100℃ で還元を行なった場合の反応状態を第4表に示す。

第3表(1)の Mg 単独で還元反応を行なった場合には、生成した金属 U は粒状の形で  $MgF_2$  中に混在し塊状の金属 U は得られなかった。これは還元反応が完全に行なわれているにもかかわらず、発熱量の不足で  $MgF_2$  が溶融しなかったために金属 U と  $MgF_2$  とが十分に分離しなかったためと思われる。Mg と Ca とを混用すると、第3表(2)~(5)の如く一回の  $UF_4$  の使用量が 100g 内外でも発熱量が充分となるので塊状の金属 U が得られた。Mg と Ca との混合比 0.7 : 1.5(第3表4)の場合、金属 U の収率最も高く 90% 以上となり生成した溶滓との分離も良好であった。又 Ca のみの場合も塊状の金属

Uが得られた。

即ち一回の $UF_4$ の使用量が少ない時には、塊状金属を得るためにMgのみでなく、MgとCaとを混用する必要がある。

第4表  $UF_4$ のMg, Ca混合還元

番号	配 合					外熱炉 温(°C)	生成塊状金属	
	$UF_4$ (g)	Mg (g)	Ca (g)	$UF_4$ 1モルに対するモル比			重量 (g)	収率 (%)
				Mg	Ca			
1	120	20.5	0	2.2	0	—	塊状金属 得られず	
2	120	15.8	7.7	1.7	0.5	45.5	50.0	
3	120	11.2	15.3	1.2	1.0	65.5	72.0	
4	110	6.0	21.0	0.7	1.5	77.5	92.9	
5	110	0	30.8	0	2.2	59.0	70.8	

## II. Mgによる還元

$UF_4$ 一回の使用量を100~1,000gとし、Mgをこの $UF_4$ の還元に用する理論量の110%添加し、少量の $KClO_3$ を加えて、反応を行なわせた結果を第5表に示す。

第5表 Mgによる還元

番号	配 合				外熱 炉温(°C)	生成塊状金属	
	$UF_4$ (g)	Mg (g)	$KClO_3$ (g)	$KClO_3$ (モル比) $UF_4$		重量 (g)	収率 (%)
1	120	20.5	—	—	1,100	—	塊状金属 得られず
6	110	22.5	6.1	1/4	1,100	25.5	30.6
7	190	40.3	10.4	1/4	1,100	72.2	51.5
8	500	85.3	—	—	1,100	162.0	42.8
9	500	101.8	28.0	1/4	1,100	273.0	72.0
10	800	154.0	35.0	1/4	1,100	545.0	81.7
11	880	164.0	37.5	1/4	1,100	590.0	77.8
12	1,000	197.0	39.0	1/4	1,100	647.2	82.6

$UF_4$ の使用量が増加すると共に、塊状金属Uの収率は上昇した。これは全発熱量が増加するため金属Uの分離が良好となるためであると思われる。又 $KClO_3$ を加えた方が、加え

ぬ場合よりも金属Uの収率は著しく増加している。

従つて一回に $UF_4$ を800g以上使用し、これに $KClO_3$ を加えればMgのみによつて収率よく、しかも美麗な塊状の金属U塊が得られる。この時の外熱炉温は種々と実験の結果1,000℃内外が適当であつた。

#### 真空溶解鑄造

生成した金属Uを5%硝酸にて酸洗いし、アルコールで洗滌した後、高純度アルミナ坩堝に入れ、高周波加熱真空溶解炉中で、真空度 $1\sim 2 \times 10^{-4}$  mm Hgにて溶融した。最初800℃近傍でガス発生が多くなるため1.0分間脱ガスの後、更に温度を上昇させると溶融直後に再び急激にガスを発生する。溶融後1,200~1,250℃に20分保持して充分脱ガスの後600℃に予熱した黒鉛鑄型に鑄造したが流動性は非常によく、直径6 mm、長さ250 mmの棒に鑄造できた。又溶融に際しても溶滓を生ぜず、鑄造された金属U棒は内外とも美麗であつた。

#### 還元滓よりウランの回収

$UF_4$ のMg還元の際生ずる還元滓は $MgF_2$ を主体とし、その中に金属U微粒子、酸化ウラン等としてUが5~30%含まれている。

よつてこの還元滓中に含まれるUを回収する方法について次の

A) T. B. P. による溶媒抽出法

B) 磷酸アンモン法

C) アンモニア分別沈澱法

等について検討を行なつた。

#### I. 試料および試料の前処理

還元滓を4メッシュ以下に粉砕した後磁性ルツボに入れ800℃で3時間、酸化焙焼する。酸化焙焼後200メッシュ以下に粉砕する。

この還元滓を焙焼、粉砕したものを試料とした。試料の分析値を第6表に示す。

第6表 試料の組成

試料種別	U (%)	F (%)
A	30.15	14.25
B	18.58	19.27

## II. 還元滓の浸出

焙焼後粉碎した試料に、 $\text{NaClO}_3$ を含む濃塩酸又は濃硝酸を加え90℃で3時間浸出すると還元滓中のUの99%が浸出された。

### A) T. B. P. による溶媒抽出法

イ) 硝酸浸出液中のUをT. B. P. -ケロシン50%溶液で抽出する。抽出液の塩析剤として硝酸アルミニウム30gを用いる。洗滌液には硝酸ソーダ50g/l, 硝酸アルミニウム300g/lの混合溶液を用いた。

ロ) 洗滌後5%硫酸で逆抽出を行う。

ハ) 逆抽出液にアンモニア水を加えpH 1.1以上としてUを重ウラン酸アンモン $[(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7]$ として沈澱濾別する。次にこれを800℃で5時間焙焼し酸化ウランとして回収する。

試料AおよびBを硝酸で浸出した溶液から上記の方法によつてUの回収を行つた結果を第7表に示す。

第7表 T. B. P. 抽出法による回収

種別	試料		回収した酸化ウラン				ウラン回収率(%)
	重量(g)	Uの含有量(g)	収量(g)	分析結果			
				U(%)	U(g)	F(%)	
A	30.0	9.05	9.99	82.58	8.25	0.01	90.1
B	30.0	5.57	6.11	81.56	4.98	0.01	89.5

T. B. P. 抽出法では、Uの回収率は90%前後であつたが、不純物特にFの少ない高品位の酸化ウランが回収できた。

### B) 磷酸アンモン法 (U. A. P. 法)

イ) 浸出液に磷酸〔添加量  $\frac{\text{P}^{04}}{\text{U}} = 0.5$  (重量比)〕を加え、アンモニア水にてpH 1.5に調整し、Uを磷酸ウラニールアンモン $(\text{UO}_2\text{NH}_4\text{PO}_4)$ として沈澱濾別する。

ロ) この沈澱に5%苛性ソーダ水溶液〔添加量  $\frac{\text{NaOH}}{\text{U}} = 1.0$  (重量比)〕を加え重ウラン酸ソーダ $(\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7)$ としてUを沈澱回収する。

試料AおよびBを塩酸浸出した溶液から上記の方法によりUを回収した結果を第8表に示す。

第8表 磷酸アンモン法による回収

種別	試料		回収した重ウラン酸ソーダ					ウラン回収率 (%)
	重量 (g)	Uの含有量 (g)	収量 (g)	分析結果				
				U (%)	U (g)	F (%)	PO <sub>4</sub> (%)	
A	100.0	30.15	46.3	64.56	29.89	0.08	7.14	99.4
B	100.0	18.58	28.3	65.24	18.46	0.07	4.39	99.5

磷酸アンモン法では Uの回収率は99%以上で、重ウラン酸ソーダ中の弗素含有量は可成り低いがおおむね数%の磷酸塩が残留する。

この重ウラン酸ソーダを硝酸に溶解した溶液の T. B. P. 抽出法により精製を行なった結果を第9表に示す。

第9表 重ウラン酸ソーダの精製

種別	重ウラン酸ソーダ					精製酸化ウラン					ウラン回収率 (%)
	重量 (g)	分析結果				収量 (g)	分析結果				
		U (%)	U (g)	F (%)	PO <sub>4</sub> (%)		U (%)	U (g)	F (%)	PO <sub>4</sub> (%)	
A	5.0	64.56	3.23	0.08	7.14	3.82	83.80	3.20	0.008	0.12	99.2
B	5.0	65.24	3.26	0.07	4.39	3.85	84.25	3.24	0.007	0.04	99.0

Uの回収率は第8表に示した如く、U. A. P. 法において99%以上、しかも重ウラン酸ソーダの T. B. P. 処理による精製の際にも回収率は99%となつた。磷酸塩の含有量も少なく、かつ弗素の含有量も非常に低い。従つて還元液中のUは、塩酸浸出し、U. A. P. 法で重ウラン酸ソーダとし、これを T. B. P. 処理により精製すれば98%以上の総合収率で高純度の酸化ウランが得られることが明らかになつた。

C. アンモニア分別沈澱法

イ) 浸出液に塩化カルシウム水溶液 ( $\text{CaCl}_2 : 82\text{g/l}$ ) を添加し、アンモニア水で pH 4.0 に調整して弗化物の大部分を沈澱せしめ濾別する。

ロ) 濾液に再びアンモニア水を加え pH 6.2 に調整し U を重ウラン酸アンモン [ $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ ] として沈澱させる。次にこの沈澱を 800 °C で5時間酸化焙焼し、U を酸化ウランとして回収する。

ハ) (イ) で沈澱した弗化物および (ロ) の濾液中には若干の U が残留するので、これらを酸浸出にくりかえす。

試料AおよびBを塩酸で浸出した浸出液から上記の方法によりUを回収した結果を第10表に示す。

第10表 アンモニア沈澱法による回収

試料			回収した酸化ウラン				ウラン 回収率 (%)
種別	重量 (g)	Uの含有量 (g)	収量 (g)	分析結果			
				U (%)	U (g)	F (%)	
A	100.0	30.15	33.6	78.08	26.23	0.58	87.0
B	100.0	18.58	20.8	76.63	15.94	0.62	85.8

弗化物沈澱および最終濾液のくり返しを考慮に入れない場合にはUの回収率は低い、弗素含有量の比較的少ない酸化ウランが得られた。

この酸化ウランを硝酸に溶解した溶液からT.B.P.抽出法により精製した結果を第11表に示す。

第11表 T.B.P.による精製

酸化ウラン					精製酸化ウラン				ウラン 回収率 (%)
種別	重量 (g)	分析結果			収量 (g)	分析結果			
		U (%)	U (g)	F (%)		U (%)	U (g)	F (%)	
A	5.0	78.08	3.90	0.58	4.6	84.20	3.87	0.007	98.8
B	5.0	76.63	3.83	0.62	4.5	84.20	3.79	0.008	99.1

高品位の酸化ウランが回収出来た。しかしながら回収率は前記U.A.P.法に比較すると、余り良くない。

上記の還元滓の処理法の中本研究の範囲においては、U.A.P.法で回収した重ウラン酸ソーダをT.B.P.法で精製するのが収率ならびに純度の点において最も優秀である。



## 結 論

- 1) 小規模の $UF_4$ の金属還元においては発熱量が少ないため容器を外熱してもMgのみでは塊状の金属Uは得られず、MgにCa又は $KClO_3$ を添加する必要がある。
- 2)  $UF_4$ の一回の使用量が増すと金属Uの収率が増加する。一回に $UF_4$ を800g以上使用し、これに $KClO_3$ を加えればMgのみによつてもUの収率は80%以上となる。
- 3) 外熱炉温は1,000°C内外がこの程度の還元には必要である。
- 4) 生成した金属ウランは美麗であり、真空溶解鑄造することにより直径6mm,長さ250mmの棒に鑄造できた。
- 5) 還元滓中に残留するUは、還元滓を酸化焙焼後、酸浸出し、磷酸アンモン処理法にて重ウラン酸ソーダとし、これをT.B.P.にて精製すれば98%以上の全収率で高純度の酸化ウランが得られた。

## 球引上げ式天秤型粘度測定装置 の試作および改良

京都大学 功刀雅長 ○山手 有

### §1 はじめに

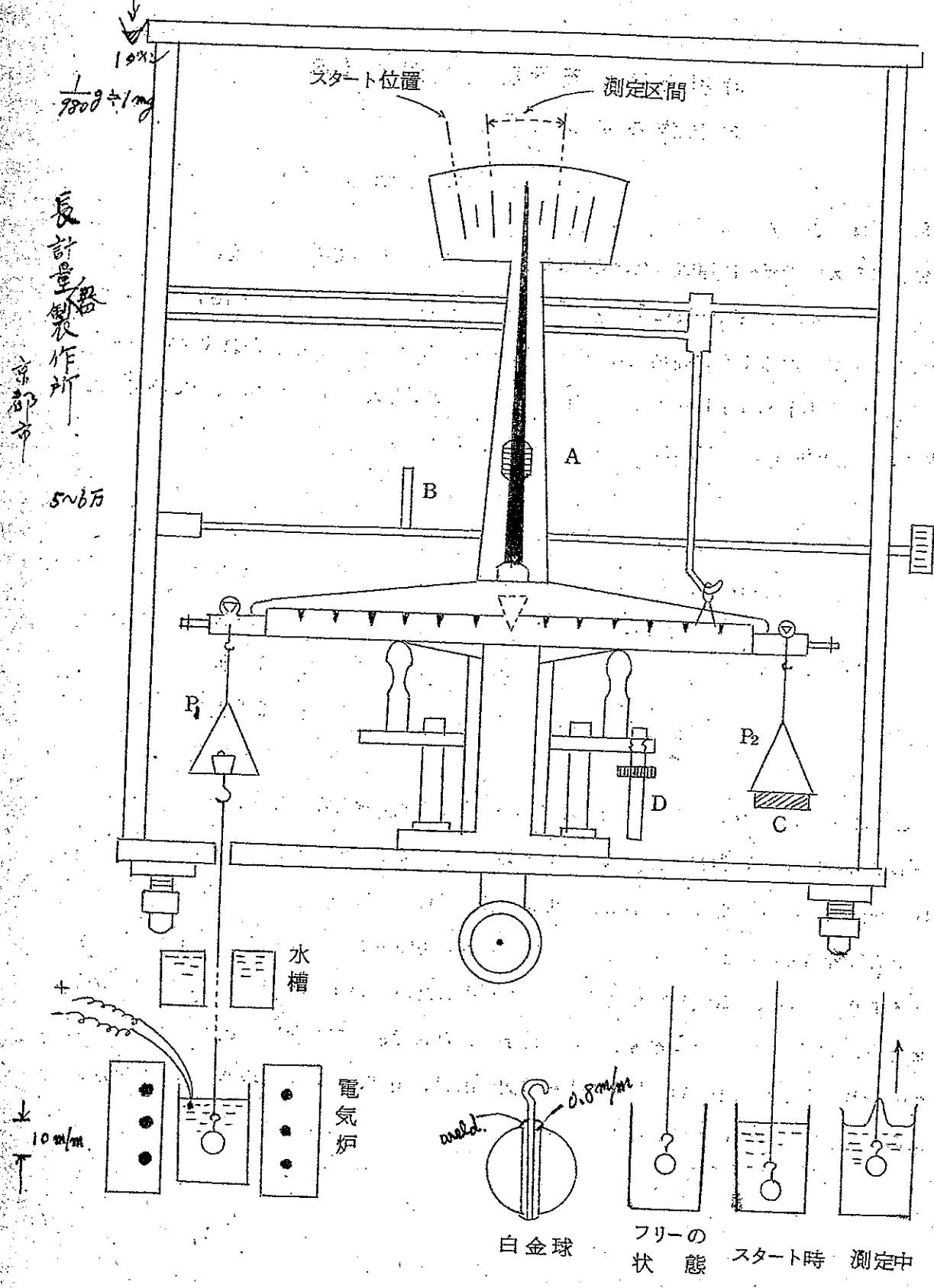
溶融ガラス中で天秤に連結した球体を運動させることによつてその粘度を測定する場合の測定可能な粘度範囲は一般に  $10^0 \sim 10^5$  ポアズといわれているが Endell<sup>(1)</sup> らの報告からも見られるように高粘性側に比べて低粘性側ではかなり再現性が良くないようである。すなわち Endell らはホウケイ酸ガラスの粘度を天秤型粘度計によつて測定した場合、その再現性について次のような数字を示している。

粘 度 範 囲	再 現 性
100000 ~ 200 ポアズ	± 5%
200 ~ 50 "	± 7%
50 ~ 20 "	± 10%
<del>50</del> 20 ~ <del>20</del> 10 "	± 20%

このように低粘性部分で再現性が不良である現因は種々考えられるが、普通に粘度計の一部に用いられる天秤は比重天秤、あるいは鉱山天秤などである場合が多く、この種の天秤の機構上の点が粘度測定、特に低粘度の測定を困難にしているように思われる。

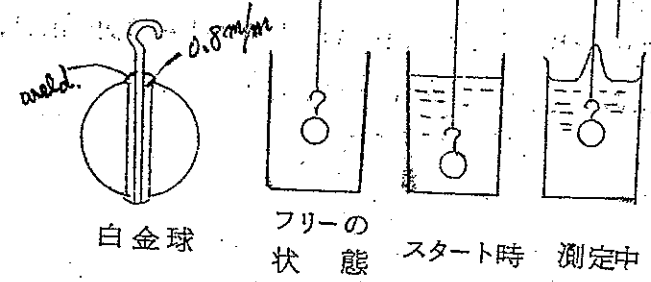
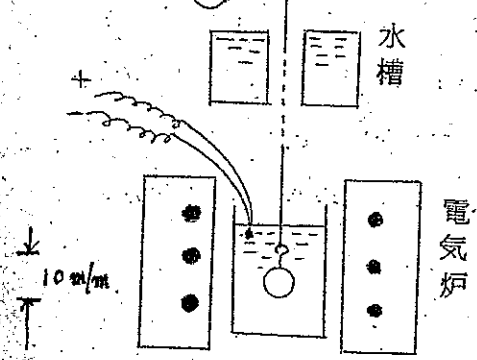
そこで著者らは溶融ガラスの粘度測定に従来から用いられている天秤型粘度計を溶融ガラスより粘度の低い鉱滓や溶融塩に対しても利用したいという意図のもとに、装置に改良を行い、測定操作に適当な考慮をほらつた上で、常温で数ポアズないし数十ポアズの粘度をもつヒマシ油を模型試料として大よその測定限界、精度、および再現性について検定したのでそれらの結果について報告する。

才 1 図  
粘 度 測 定 装 置 の 略 図



長計量製作所  
京都府

5~6万

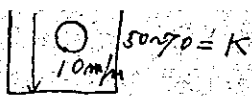


## § 2 測定装置および測定法

測定装置の概略を才 1 図に示す。図中 A は天秤の重心位置を調節するためのおもり、B はビーム押え、C は過剰おもり、D は指針のふれの範囲を調節するための支え棒である。本装置にはライダー装置をそなえているがこれは低粘度測定には是非共必要であつて、熔融ガラスのような高粘性の測定には不要である。さて本装置で粘度測定を行うには、まづ白金線で吊した白金球を一定温度の試料融液中に浸し、天秤の釣合を求める。この天秤では白金球を吊す前の状態、すなわち天秤だけについてみると皿  $P_2$  の方に約 10 g の過剰おもりがついており、釣合を得るためには  $P_1$  に  $P_2$  の過剰おもりに等しい荷重を加えることが必要であつて、白金球を吊した場合には、球の重さだけ皿  $P_1$  側の荷重を減ずることによつて釣合を求めるのであり、重さの異なつた白金球を用いた場合にも天秤の感度に変化しないようにした。

つぎに試料融液の粘度に応じて適当な荷重を皿  $P_2$  につけ、その重量によつて融液中の白金球を上昇させ、天秤の指針が目盛の一定区間を経過する時間を測定すれば良いのであり、この装置では 10 目盛が白金球の垂直運動距離 10 mm に相当するようにした。げんみつには白金球は垂直上昇しないわけであるが、天秤のドームの長さに対して球の運動距離が小さく、したがつて廻転角度が小さいので近似的に垂直運動を行うものとみなした。

指針の中央附近にとりつけた重心調節用のおもりは低粘度の測定にあつてもつとも重要な役割を果すものである。これが充分下にあれば普通の天秤と同じく指針は安定したふれを示すが、このおもりの位置をあげてゆくにつれて、重心位置もあがり、やがて重心と支点とが近づくにつれて天秤はしだいに不安定になり、重心と支点とが完全に一致した釣合の状態では、指針は角度を大きく変えないかぎりどの位置でも静止するか、または復元に長い時間を要するようになる。この位置以上におもりをあげると指針は常にどちらかの側に傾き釣合の状態が得られない。天秤を粘度計の一部に用いる場合には、上述のように重心と支点とが一致した状態になつてゐることが望ましいが完全な釣合の状態は容易に得られないので重心と支点とが一致した場合には指針はどちらかに傾いてしまうことになる。そこで実際には重心が支点よりわずかに下にあるというような位置に調節用おもりを置いて測定することになる。すなわちこのようにした天秤を用いることは摩擦のきわめて少い滑車を用いた場合と似かよつてくるのである。なお天秤と炉との距離があまり大きくない場合には高温の炉からの熱気が上昇気流となつて天秤の釣合に影響するように思われるので線の途中に水槽をもうけて、その影響を除く必要がある。



さてこの測定法の原理は無限の広がりをもつ液体中を球体が等速運動する場合の液体の粘度をあらわすStokesの式に基いているが、結局粘度式として次式が得られる。(2)

$$\eta = K \cdot W \cdot t \quad (1)$$

すなわち加えた荷重 $W$ (g)と白金球が単位距離を上昇するに要する時間 $t$ (sec)との積に白金球の直径や容器の寸法などによつてきまる常数 $K$ をかけ合せたものが粘度のCGS単位ポアズとして得られることになる。いま $W$ および $T$ の種々の値に対して得られる粘度の値を調べるとオ1表のようになる。すなわち $10^{-1} \sim 10^{-2}$ ポアズというような低粘度の測定に対しては非常

オ1表

粘度式 $\eta = K \cdot W \cdot t$ について種々の荷重と時間の組合せに対する粘度値の評価

W g T sec	0.0001	0.001	0.01	0.1	1	10
1	$10^{-2}$	$10^{-1}$	$10^0$	$10^1$	$10^2$	$10^3$
① 10	$10^{-1}$	$10^0$	$10^1$	$10^2$	$10^3$	$10^4$
100	$10^0$	$10^1$	$10^2$	$10^3$	$10^4$	$10^5$

(但し $K = 100$ , 粘度値の単位: ポアズ)

$10^1 \sim 10^3$  poise

つた事情を示すはずである。もちろんこの理想状態からのへだたりは充分粘度が高い場合にはあまり問題とならず、粘度式として(1)式をそのまま用いても良いのであるが低粘度性ではかなり大きく影響してくる。

まづ天秤を用いたために生ずる影響は天秤のedge部分における摩擦やビームの慣性率、空気の抵抗などあつて、これに対して次のような実験を行つた。すなわち白金球を空气中で吊して釣合を求め、次に微小荷重 $2\text{mg}$ ,  $5\text{mg}$ ,  $10\text{mg}$ などの荷重を皿 $P_2$  (1図)にのせて粘度測定の場合と同様に球が単位距離を運動するに要する時間を読み、荷重と時間の関係を求める。そして白金球を試料融液の中に浸して行う融液の粘度測定にあたり、指針がさきに定めた一定区間を経過するに要した時間から空气中に吊して行つた場合の、同じ荷重に対する時間を差し引くのである。すなわち粘度測定にあたり、たとえば $W_g$ の荷重で、 $t_1$ 秒かゝつたし、また空气中で同じ荷重 $W_g$ に対して $t_2$ 秒かゝつたと

に感度の良い天秤を用いなければならない。

さて上述の(1)式は液体

中を球が密度差によつて等速運動する理想状態であるのに対して実際には球には天秤に連絡する線がついており、密度差の代りに天秤を媒介した荷重を用いるのであつて、理想状態とはかなり異な

すれば実際に  $W_g$  の荷重で融液の粘性抵抗のために要する時間は  $t_1 - t_2$  となるのである。

この天秤の摩擦や慣性能率のために生ずる時間のおくれは天秤のビームや皿の部分その他の附属部分の重さによつてきまり、用いる天秤に固有なものである。オ 2 図に 2 種類のビームについて行つた荷重と時間の関係を示す。ビームが充分重く、したがつて摩擦や慣性能率が大きければ数  $m g$  の微小荷重に対しては指針は測定区間を移動することができず、低粘性の測定は不可能になる。そこで低粘性用のビームは非常に軽いものを用い、また edge 部分も摩擦をごく少くしなければならぬ。もちろんこのようなビームでは逆に重い荷重をかけることが出来ないのも高粘性の測定には不適當であることは当然である。要するに一種類のビームをもつて広範囲にわたる粘度測定を行うことは天秤型粘度計に関するかぎり不可能ということになる。なおこの荷重と時間との関係については簡単な運動方程式を解いて 次式を得た。すなわち荷重  $m g$  に対する所要時間を  $t$  秒とすれば、

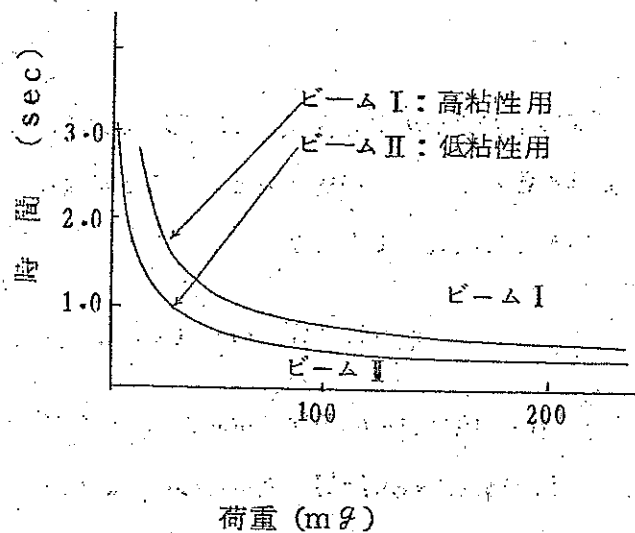
$$t = K_1 \sqrt{1 + \frac{K_2}{m}} \quad (2)$$

こゝに  $K_1$  , および  $K_2$  は常数である。この  $K_1$  は摩擦や慣性能率が存在するかぎり、荷重のいかんを問はず残る最小所要時間である。時計を用いての実測ではせいぜい荷重 200  $m g$  位までしか測定できないので小さい荷重で行つた実測値から  $K_1$  および  $K_2$  を求め、大きい荷重に対する時間  $t$  は、(2)式から求めればよいことになる。

次に白金球を吊すために用いた線の影響であるが、白金球を荷重によつて引上げる際、線に働く表面張力、線に附着して線と共に上つてくる融液の重量、および浮力の解消に伴う荷重変化などであつてこれらは皿  $P_2$  に加えた荷重  $W$  に対して負の荷重となつて作用する。これらの現象は線が太い程大きく作用するのであつて、もつとも簡単に判別できる浮

オ 2 図

Time lag による補正曲線  
(荷重—時間 曲線)





力の解消について線の太さとの関係を求めると表2表の如くなる。すなわち白線球がス

表 2 表

浮力の解消による荷重の変化量 (平均値)  
と線の直径との関係

線の直径 mm	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1	0.06
荷重の 変化量 mg	3.93	2.59	1.43	0.629	0.157	0.057

800°C.

(融液の密度: 2.00)

タートする位置を原点にと  
つて測定終了までに浮力の  
解消によつて皿P<sub>2</sub>の荷重K  
にどれだけの影響をおよぼ  
すかを見ようとするもので  
ある。結局この事情からだ  
けでも低粘性になる程細い  
線を用いなければならない  
ことがわかる。さて線の浮  
上に伴つて生ずる荷重変化

の量の平均値を $\omega$ であらわすと白金球を引上げるために実際に働く荷重は皿P<sub>2</sub>に加えた  
荷重をWとしてその差W- $\omega$ ということになる。したがつて粘度式(1)は、さきの時間の項  
とあわせて次式のようになる。

$$\eta = K (W - \omega) (t_1 - t_2) \quad (3)$$

この $\omega$ の値は色々の条件に左右されて一定でなく正確な値を求めることは困難であるが  
Wが充分大きければ無視できるにしても、低粘性測定の場合のように大きいWを用いるこ  
とができない場合にはかなり厄介な問題となつてくるようである。

以上述べたことから粘度式として(1)をそのまま用いると特別の事情のないかぎり真の粘  
度値よりも常に大きい値が出る傾向を示すのであつて、皿P<sub>2</sub>の方に加えた荷重が大きい  
程真の粘度値に近い値が得られるはずである。しかし荷重を極端に大きくすることはそれ  
だけ上昇速度が速くなり測定時間が非常に短くなり時計による読みではかえつて時間測  
定の誤差が大きくなる。そこで粘度の知られた液体について測定を行い適正荷重を  
求めるか、あるいは外捜法によつて粘度を求めるのが好ましい結果をあたえるようである。

なお、白金球には線を連絡するための鉤がついていてStokesの法則による理想状態  
とは異なつているのであるが、著者らの用いた直径8~10mmの白金球に比べて鉤の部分  
はかなり小さく、またこの部分は液中で常に同じ運動を繰返すにすぎないのでこの影響は  
無視することができるか、または常数Kの中に入り入れることができるものとみなした。

### § 3 測定結果

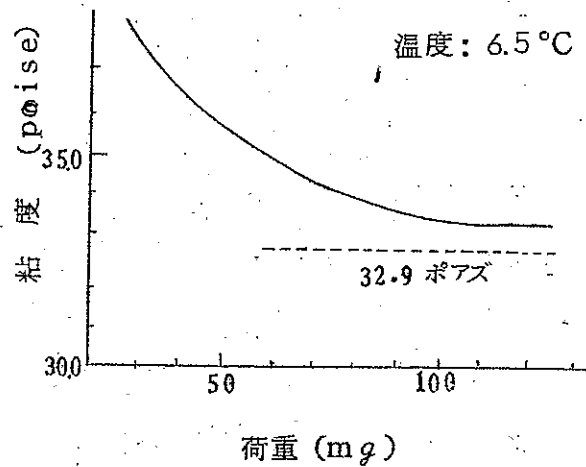
常温で  $10^0 \sim 10^1$  ポアズのオーダーの粘度をもつヒマシ油を試料として、測定に用いる荷重、白金球を吊すための線およびビームの影響を調べるとともに本装置の測定限界、精度および再現性の目安をつけるために、種々の条件の下で粘度測定を行った。

オ 3 図は温度  $6.5^\circ\text{C}$  のヒマシ油について測定荷重を変えて測定した場合の粘度値である。点線の位置で示す粘度値  $32.9$  ポアズは表<sup>(3)</sup> から求めた  $6.5^\circ\text{C}$  のヒマシ油の粘度である。図の曲線では荷重の大きくなるにしたがって一定値をとる傾向があるがなお幾分高い値を示している。この場合用いた白金線の直径は  $0.2 \text{ mm}$  であつて、この粘度値のへだたりは線の影響によるものと思われたので、つぎに大小の直径をもつ 2 種類の線を用いて同様の測定を行った。

オ 4 図で曲線 I は直径  $0.4 \text{ mm}$  という太い線を用い、曲線 II は、 $60 \mu$  の細線を用いて測定した結果である。予想されるように曲線 I はかなり高い粘度値を示すのに対して、細線を用いた曲線 II では荷重の違いによる測定値の偏りも少なく、真の粘度値ともほとんど一致している。なお曲

オ 3 図

一定温度のヒマシ油について異なつた測定荷重に対する粘度値



オ 4 図

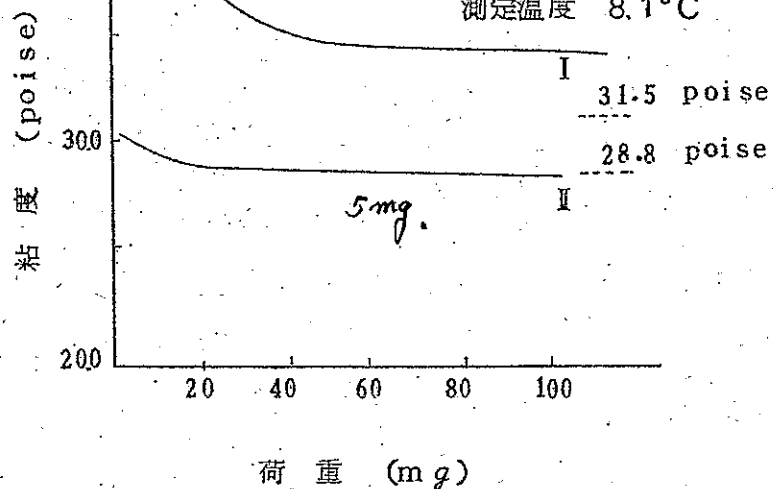
異なつた直径の白金線を用いた場合の測定荷重と粘度の関係

曲線 I : 白金線の直径  $0.4 \text{ mm}$

測定温度  $7.0^\circ\text{C}$

曲線 II : 白金線の直径  $0.06 \text{ mm}$

測定温度  $8.1^\circ\text{C}$



線IIの測定にはビームIIを使用したがこの程度の粘度に対して5mgの荷重による測定が可能であつた。すなわちビームの重量を軽くすることによつて、摩擦および慣性率を減ずればさらに低粘性の測定が可能と思われる。オ3表に実測値の詳細を示す。

オ3表

ヒマシ油の粘度の実測例

測定例 I

W mg	T sec				t	T-t	W. $\overline{T-t}$ g sec	$\eta$ poise
	1	2	3	aver				
20	40.0	40.1	40.1	40.07	1.87	38.2	0.764	38.4
30	25.5	25.7	25.7	25.63	1.50	24.13	0.724	36.4
50	15.1	15.2	15.1	15.13	1.20	13.93	0.697	35.0
70	10.8	10.8	10.8	10.8	0.9	9.9	0.693	34.8
100	7.6	7.5	7.6	7.57	0.7	6.87	0.687	34.7

測定例 II

W mg	T sec				t	T-t	W. $\overline{T-t}$ g sec	$\eta$ poise
	1	2	3	aver				
5	121.8	122.1	122.2	122.7	2.3	120.4	0.602	30.3
10	60.5	60.8	59.8	60.37	1.6	58.7	0.587	29.6
20	30.1	30.2	30.1	30.13	1.1	29.03	0.581	29.2
30	20.2	20.0	20.0	20.17	0.9	19.27	0.578	29.1
50	12.2	12.0	12.1	12.1	0.62	11.48	0.574	28.9
70	8.7	8.8	8.7	8.67	0.5	8.17	0.572	28.8
100	6.1	6.1	6.2	6.13	0.4	5.73	0.573	28.8

#### §4 むすび

充分実用性のある高温用粘度計として球引上げ式天秤型粘度計を試作したが、ヒマシ油による測定試験の結果、 $10^0 \sim 10^1$  ポアズ程度の粘度測定にはきわめて再現性が良く、精度も良好で数パーセント以内にとどめ得ることがわかった。なお天秤のビームを改良することにより、粘度測定範囲を $10^{-1}$  ポアズまで拡張できることがわかった。

#### 参 考 文 献

- 1) A.Tielsch, K.Endell ;  
Glastech. Ber., 12,84,1934.
- 2) 山 手 : 溶融塩 vol 1, No.2,107 (1958)
- 3) International Critical Table vol II,209.

## 溶融珪酸鉛の電気化学

九州大学 伊藤 尚

ケイ酸塩は、冶金学上にはスラッグとして金属の製錬、精製に重要であり、その溶融状態における性質を知る事は実際の操業にも関連して非常に興味ある問題である。ケイ酸塩のモデルとして $PbO-SiO_2$ 系を選んだのは、鉛製錬の際、鉛のカラミ逃げに関係あるばかりでなく、比較的融解点が低く、又 $PbO$  がかなり多い成分でも急冷する事によつて過冷状態のガラス状にする事が出来るためである。しかし他のケイ酸塩と同様、容器の侵蝕には実験上非常に困難を感じた。

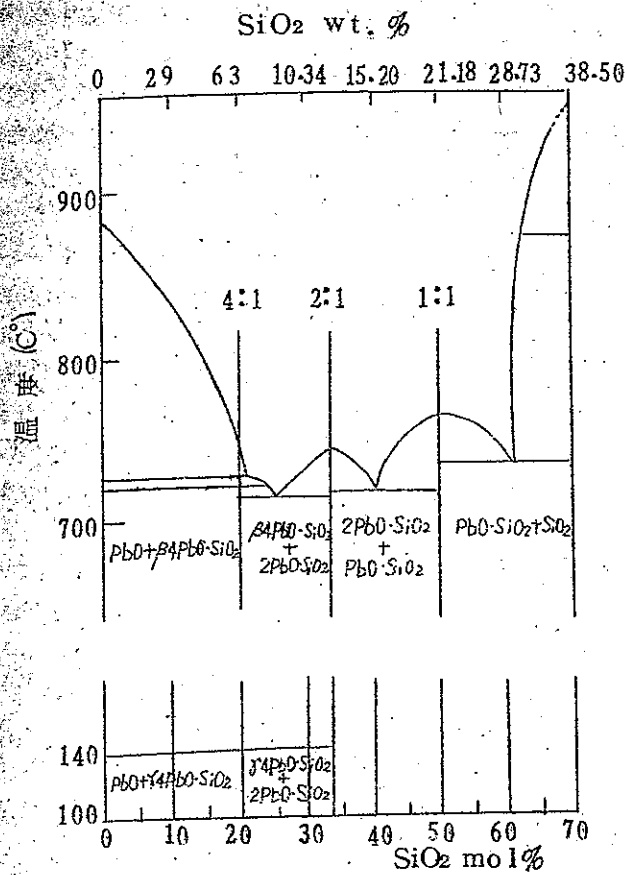
一般にケイ酸塩の研究方法として考えられるのは、固体および溶融状態の構造を知るために最も直接的なX線廻折による方法、それに成分による構造上の変化を知るために比重或は粘性の測定、又成分の活量を知るためのE, M, F, の測定、各成分のイオンの性質を調べるための電気伝導度の測定および電気分解、その他、金属とケイ酸塩の平衡状態の研究等が考えられる。溶融ケイ酸鉛につき以上の方法を用いて総合的な研究を行つてみた。

$PbO-SiO_2$ 系状態図は文献によれば第1図のようである。試料は、市販特級 $PbO$ と150 mesh 以下に砕いた石英とを各成分の割合に良く混じ、白金ルツボで融解し、 $1000^\circ C$  で2時間保持してから水中に注入、粉碎した物を用いた。

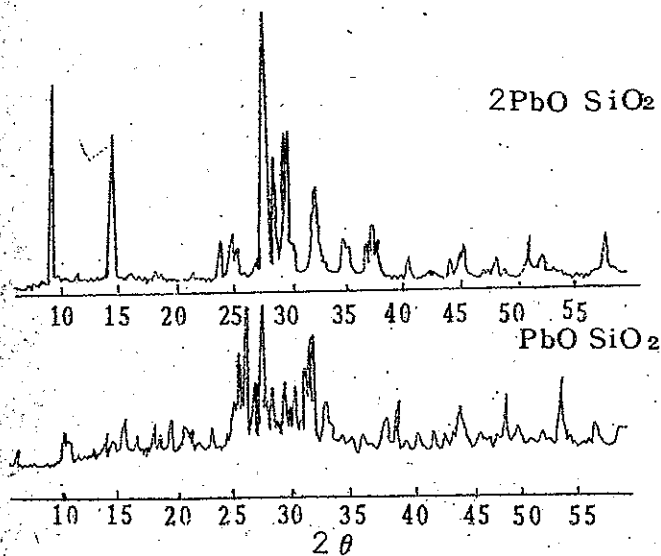
### I. ケイ酸鉛のX線廻折

結晶質試料は、溶融状態から除冷し、凝固点を過ぎて $650^\circ C$  のところで約24時間保持して完全に結晶化させ、又ガラス質試料は溶融試料を $1000^\circ C$  から水中に急冷して作った。結晶状 $PbO \cdot SiO_2$  および $2PbO \cdot SiO_2$  の記録図を第2図に示す。これで見るとこれらは $PbO$  の廻折線像とは異なる夫々特有な結晶状態を示し、また両者の中間の組成(記録図省略)では $PbO \cdot SiO_2$  と $2PbO \cdot SiO_2$  との混合物である事を示した。しかし本実験では、結晶状態のものより溶融状態、すなわちガラス質の方がより重要である。各組成についての廻折線を第3図に示した。

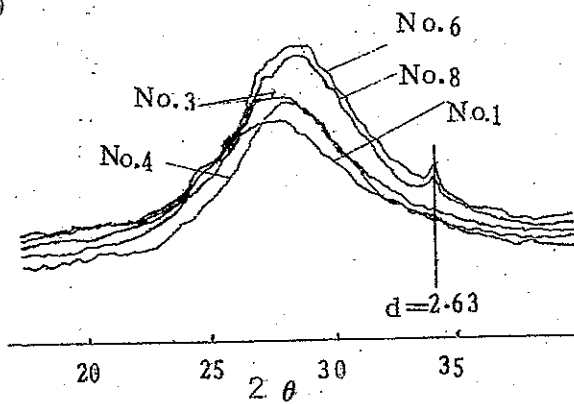
これらガラス質試料は溶融ケイ酸鉛の過冷状態と考えられるが、いずれの組成でも幾分近距離の規則性を有しており、 $PbO$  が多くなるにつれて規則性の範囲が広がっている



第1図 PbO-SiO<sub>2</sub>状態図  
急冷法。



第2図 結晶ケイ酸鉛のX線回折  
( $2PbO \cdot SiO_2$  および  $PbO \cdot SiO_2$  の例)



第3図 ガラス状ケイ酸鉛のX線回折

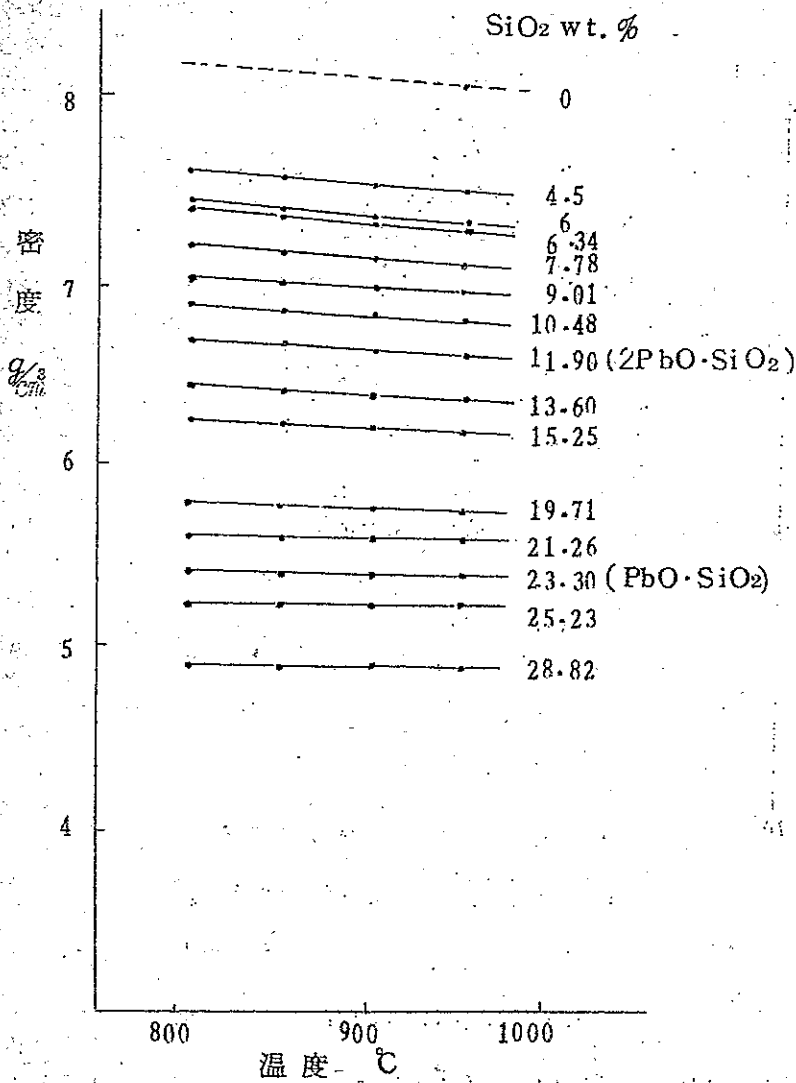
No. 1	55.55	SiO <sub>2</sub> mol %
No. 3	50.00	SiO <sub>2</sub> mol %
No. 4	40.00	SiO <sub>2</sub> mol %
No. 6	33.33	SiO <sub>2</sub> mol %
No. 8	28.56	SiO <sub>2</sub> mol %

事がわかる。とくにPbO 28% (モル) および 33.33% ではそれがいちじるしく、しかも各々がきわめてよく類似しており、結晶状の試料には見られない  $d=2.63$  の部分にかなり明かな廻折線が見られるのが興味がある。また同図でNo. 1とNo. 3もかなりよく似た線を示し、No. 4はそれらの中間で独特な傾向を有しているように思われる。

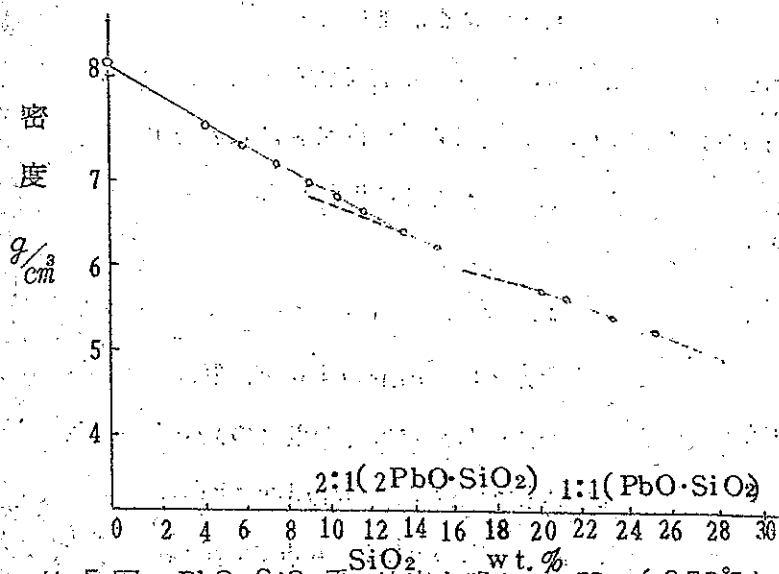
## II. 密度の測定

測定方法は、白金の錘りを、溶融ケイ酸鉛中につけてその重さの減少を熱天秤で測った。測定温度は800°, 850°, 900°, 950°Cの4点で、試料





第 4 図 PbO-SiO<sub>2</sub>系の密度と温度の関係



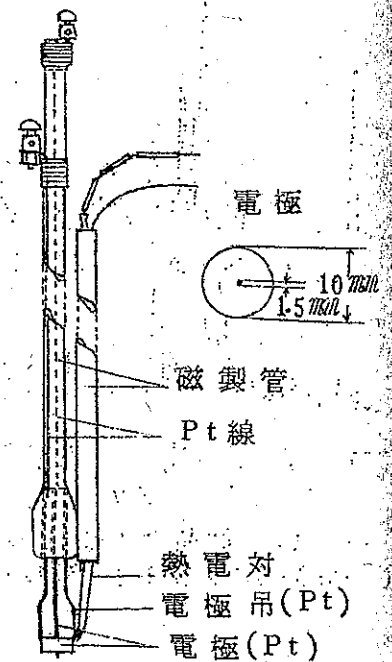
第 5 図 PbO-SiO<sub>2</sub>系の密度と組成との関係 (950°C)

全体が十分に均一の温度になる様、各温度に約 1 時間放置後測定した。なお、白金錘の体積は各温度で白金の体膨脹係数によつて補正した。

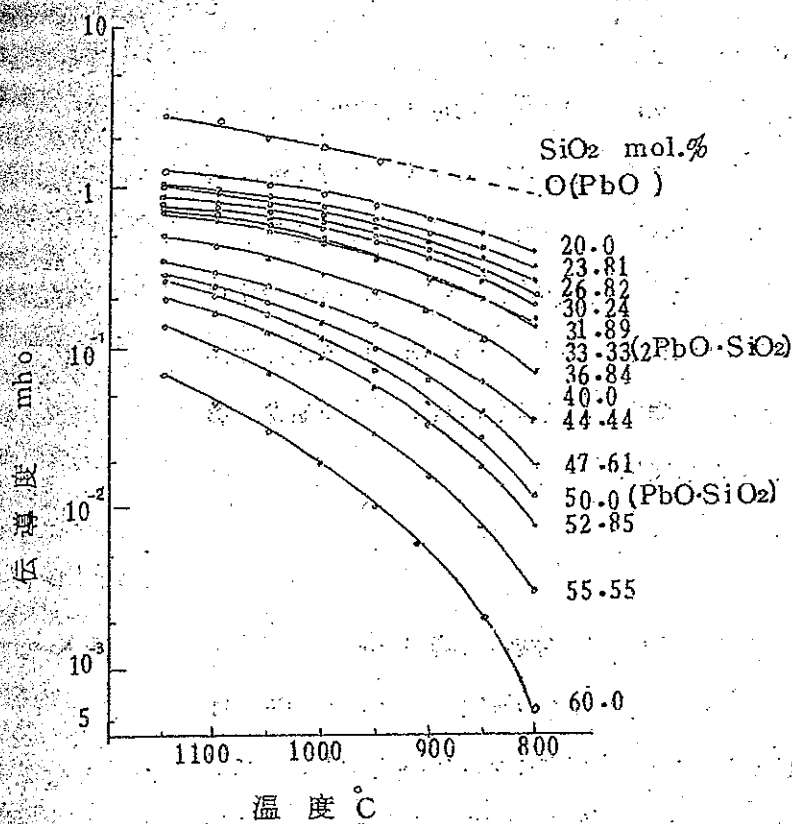
測定結果は第 4 図、第 5 図に示す。温度と密度との関係は直線的で、温度が上昇すると密度は小さくなるが、SiO<sub>2</sub>が多くなるとその変化は小さくなっている。又化合物の所で、直線にわづかの折点がみとめられる。

### II, 電気伝導度の測定

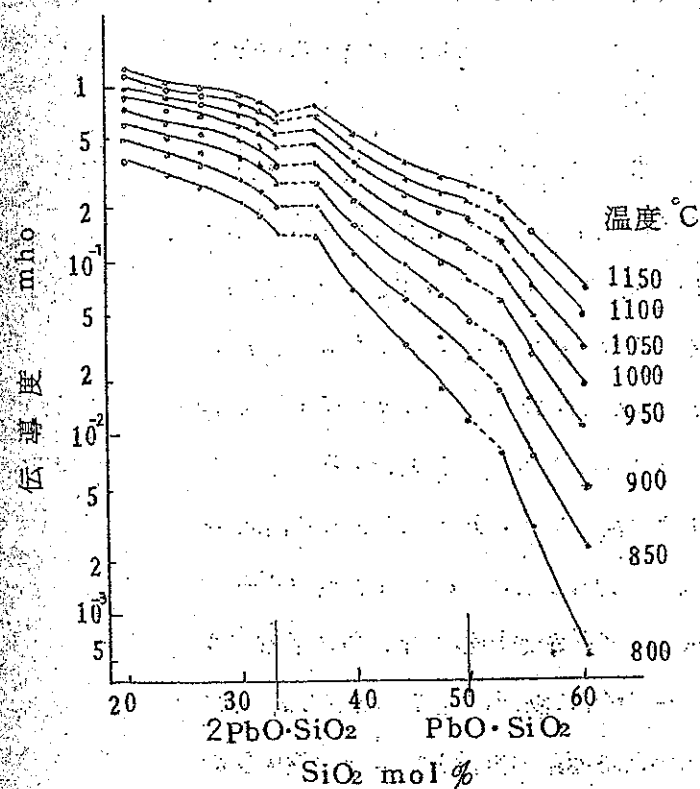
測定用電極は、第 6 図に示す様に、輪状の一極と、その



第 6 図 電極の構造



第7図 温度による電気伝導度の変化



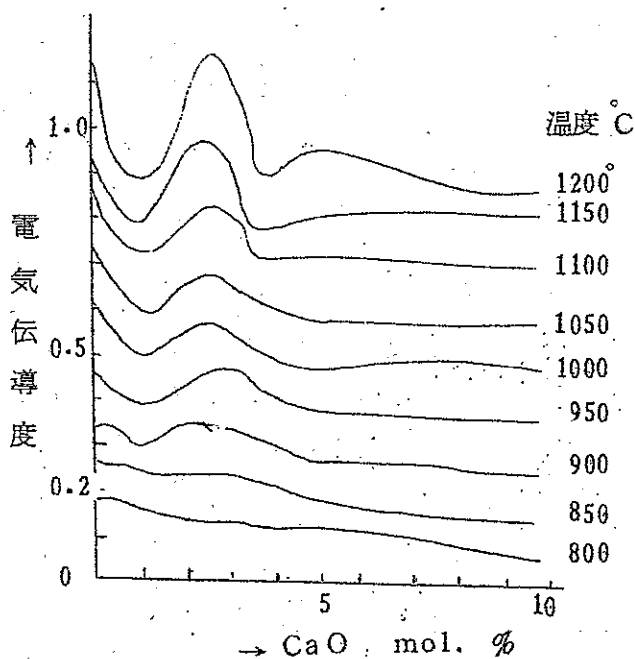
第8図 組成による電気伝導度の変化

中心に他の一極をおいた。材料はいずれも白金である。この電極を静かに下げていくと浴面に接した所で電流が通るのでそれより正しく5mm下げる。Pt-Pt·Rhの熱電対は、裸のまま浴に入れ電極のそばにおいた。伝導度測定は普通のKohl-ravshブリツヂによつた。発振はUZ42を用いる発信器を用いた。問題は周波数であり、周波数無限大における抵抗を外挿で求めるのが妥当であるが、試験の結果1500 cycleで7%程度の誤差を生ずることが分つた。周波数の大きい方が誤差が小さいので本実験では発振器の最大である8000 cycleを用いた。熔融塩の抵抗はかなり小さくて電極に用いる白金の抵抗は案外に大きくしかも温度と共にますので高温になると熔融塩の抵抗とかけあう様になる。したがつて

800°~1100°Cの白金電極部の抵抗を測定し、これを差引いて塩の抵抗とした。又伝導度測定容器の容器恒数は1規定KCl溶液を標準として求めた。

測定結果は第7図および第8図の様である。第7図は温度と比伝導度との関係で、温度が昇る程比伝導度が大きくなってイオン伝導であることを示して居り、SiO<sub>2</sub>が多い程、傾斜が大きい。第8図は組成と比伝導度との関係でPbOの多いほど伝導性がよくなる。PbO:SiO<sub>2</sub>=2:1および1:1の所で各温度とも折点を現している。第1図のPbO-SiO<sub>2</sub>状態図で見ると、ここでは2PbO·SiO<sub>2</sub>およびPbO·SiO<sub>2</sub>という化合物が生ずるが、熔融状態においてもなおこの影響は残つて居り、又温度が高くなる程組成の影響は減じて来、また折点の現れ方も小さくなる様である。

CaOを加えた場合の影響を第8'図に示した。



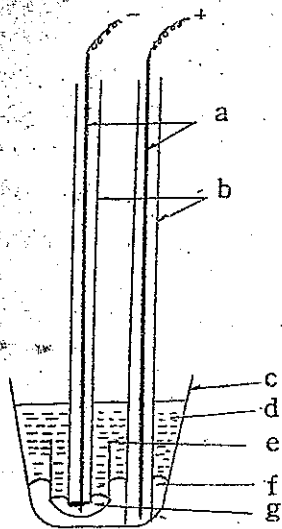
第8図 CaO添加の影響

#### IV. ケイ酸鉛の熔融電解

電気伝導度の測定の結果、ケイ酸鉛は熔融状態ではイオン伝導を示したので、実際に電解を行つて陰極に鉛の電着を得るかどうか、又成分、温度等が電流効率にどのような影響があるかを調べる実験を行つた。

ケイ酸鉛は強い塩基性で耐火物の腐食が甚だしく、又電極に電解で析出する鉛も白金その他大部分の金属と合金を作る。又ケイ酸鉛は炭素によつても還元されて鉛を析出し、鉄その他の金属によつても置換されて同様に鉛を沈澱する。従つて種々実験の結果、第9図のように熔融金属腐鉛を陰極とし、又この電極へのリード

線には鉛と合金しない鉄線を使用し、このリード線とケイ酸鉛が接触しない様に半融アルミナ製 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 95%以上) の管を用いる事にした。実際に陰極に電着した鉛の量を知り電流効率を計算するためには、電解前に秤量していた陰極鉛の重量を電解後の陰極鉛の総量から引いた値を、電解によつて析出した鉛の量とした。電解後、陰極鉛はケイ酸鉛お



- a: 鉄のリード線
- b: アルミナ管
- c: アルミナ坩堝
- d: 熔融ケイ酸鉛
- e: 陰極室
- f: 熔融鉛陽極
- g: 熔融鉛陰極

第9図 熔融ケイ酸鉛の電解槽

よび容器の破片等よりの分離を良くするために、  
 $PbCl_2 + KCl$  の浴中で再溶解し、流し出して  
 凝固後、温湯で附着している塩化物を溶かして秤  
 量する。

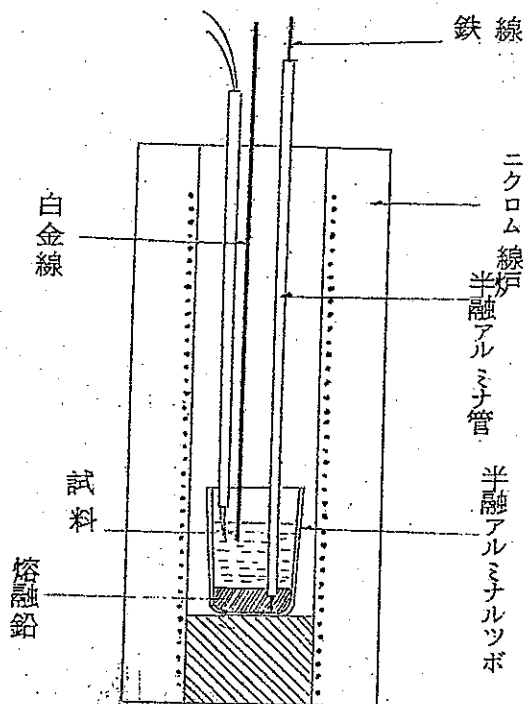
$2PbO \cdot SiO_2$  および  $PbO \cdot SiO_2$  の各試料につ  
 き、温度および陰極電流密度を変化せしめて電解を  
 行いそれぞれの電流効率を求めた。実験結果を第1  
 表に示す。これによると電解浴の組成、温度、電流  
 密度の変化は、上記実験の範囲内では電流効率には  
 とんど影響はなく、いずれも非常に良い値を示した。  
 可溶性陽極になつているので、陽極でケイ酸鉛が出  
 来、浴の組成は変化しない。ただ半融アルミナ製容  
 器或は保護管等より0.5~1.5%  $Al_2O_3$  ほど浴中  
 にはいるが、ただ希釈のみはたらいで電解には殆

第1表 熔融ケイ酸鉛の電気分解結果

成分	温度 ( $^{\circ}C$ )	電圧 (V)	電流 (A)	電流密度 ( $A/cm^2$ )	時間 (min)	陰極 増加量 (g)	電流 効率 (%)	g 当り 消費電力 (Wh)
$2PbO \cdot SiO_2$	850	3.4	0.3	0.81	50	0.9090	95.1	0.94
"	"	5.5	0.5	1.33	45	1.3765	96.0	1.50
"	"	6.8	0.75	2.00	30	1.3887	95.2	1.84
"	"	8.5	1.1	2.50	30	2.0644	97.1	2.26
"	920	2.1	0.3	0.51	45	0.8496	97.6	0.56
"	"	3.4	0.5	0.84	30	0.9296	96.9	0.91
"	"	5.0	0.75	1.27	30	1.4103	97.6	1.33
"	"	6.5	1.0	1.69	30	1.8758	97.6	1.73
$PbO \cdot SiO_2$	850	11.0	0.3	0.48	30	0.5518	95.4	2.99
"	"	17.5	0.5	0.80	30	0.9278	95.9	4.72
"	"	20.0	0.75	1.21	30	1.3888	96.8	5.40
"	"	22.0	1.0	1.55	30	1.8355	97.6	5.99
"	920	8.2	0.3	0.48	60	1.1285	97.9	2.18
"	"	12.0	0.5	0.79	40	1.2418	96.9	3.22
"	"	14.0	0.75	1.19	30	1.4036	96.9	3.74
"	"	18.0	1.0	1.59	30	1.8676	96.0	4.82

どえいきようはないと思われる。

陰極に使用した鉛は、電解前秤量後、溶融凝固、再び溶融してケイ酸鉛で覆れるようになるが、その間にわづかではあるがPbOに一部表面が酸化され、ケイ酸鉛中にはいつて陰極鉛の重量を減じて電流効率を真の値よりも下げる結果となる。この補正を行えば、表に示されている電流効率は殆んど100%近くなる。又陰極鉛中にSn, Sb, Cd, Znの不純物があると電解とは無関係にケイ酸鉛と反応して鉛と置換する。



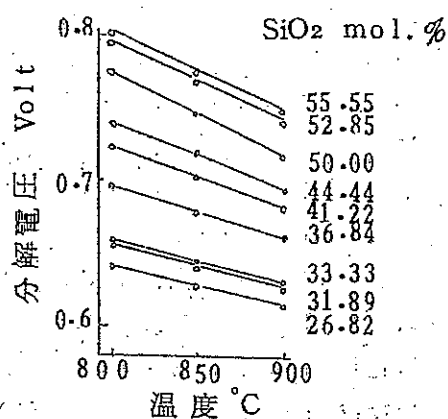
第10図 分解電圧測定用電極

V, 分解電圧および起電力の測定

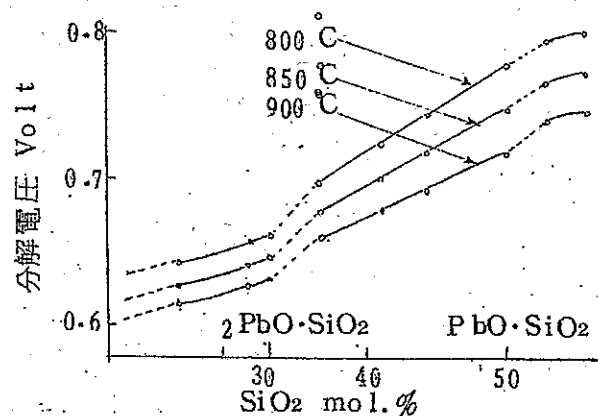
a, 分解電圧

容器は半融アルミナルツボを使用し、電極は第10図のように、陽極に白金線、陰極には金属鉛が析出するので溶融金属鉛を用い、電解の場合と同じく鉄線を半融アルミナ保護管で絶縁したものをリード線とした。温度は各成分とも、800°, 850°, 900°Cの3点で測定した。

第11図に、温度—分解電圧、第12図に分解電圧—組成 (SiO<sub>2</sub>



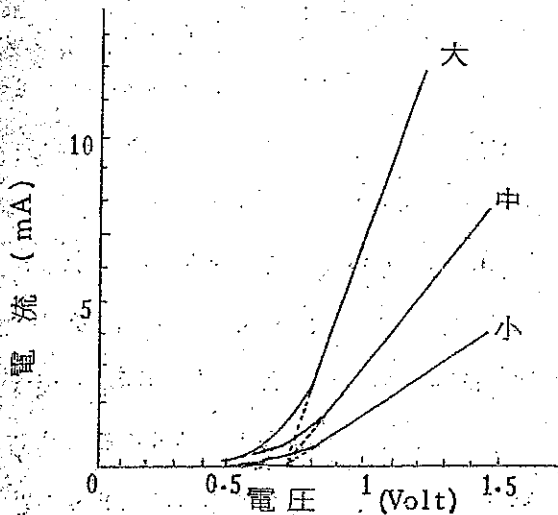
第11図 温度による分解電圧の変化



第12図 組成による分解電圧の変化

モル%)の測定結果を示した。すなわち、温度が上ると共に直線的に分解電圧は降下し、その下る割合はケイ酸鉛中のSiO<sub>2</sub>が少いほど小さい。またSiO<sub>2</sub>が少ない程、これと直線的に分解電圧は下るが、ただ2PbO·SiO<sub>2</sub>およびPbO·SiO<sub>2</sub>に相当する組成の所で、他の実験と同様に不連続点が現われている。

陽極の白金線がケイ酸鉛中に浸漬している長さが異れば、当然試料を流れる電流も異な

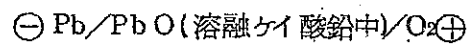


第13図 試料中にある陽極の長さによる変化

ってくるが、第13図でわかる様に分解電圧の値には変化がない。又、ルツボから溶け込むAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の影響をみると、同一組成の試料でAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を0.4~1.5% (wt)の間変化させても分解電圧には殆ど差は認められなかつたので測定中に溶けこむ程度のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は考慮の必要はないと思われる。溶け込むAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の量は、当然試料中のPbOが多いほど、又時間をかけるほど多くなる。

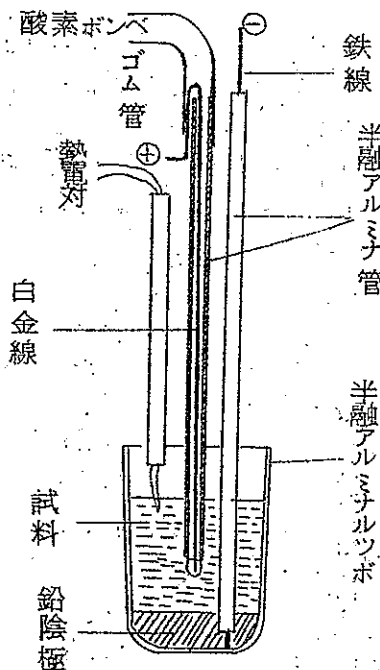
b, 起電力の測定

溶融ケイ酸鉛を電解すると陽極に酸素、陰極に鉛を析出する事から、次の様な電池を作ってその起電力を測定すると、PbOがSiO<sub>2</sub>にある濃度で溶解しているものの生成遊離エネルギーや活量が計算出来る。



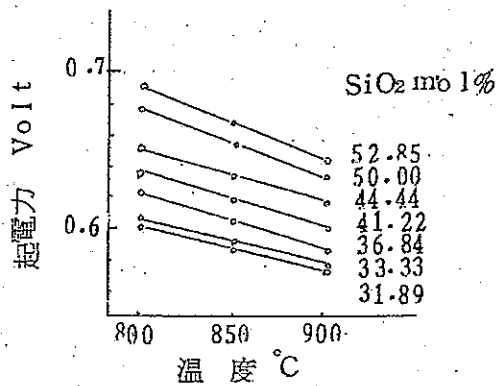
電池の構造を第14図に示す。陽極は白金線を半融アルミナ管で覆い、その中に酸素を吹き込み、溶融塩中で白金極に酸素が十分接触して酸素極として働くようにしたものである。

酸素を通すことによつてケイ酸鉛の

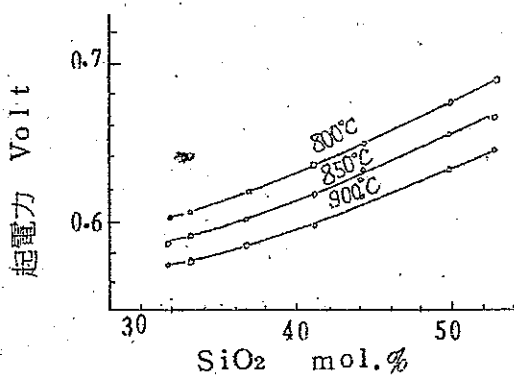


第14図 起電力測定用電池

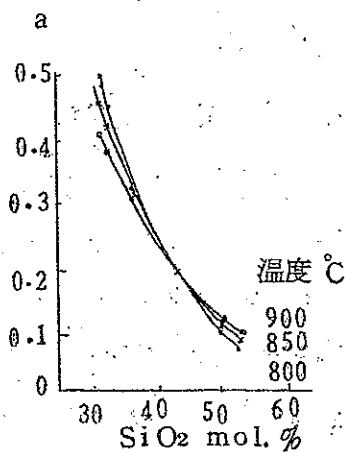




第15図 温度による起電力の変化



第16図 組成による起電力の変化

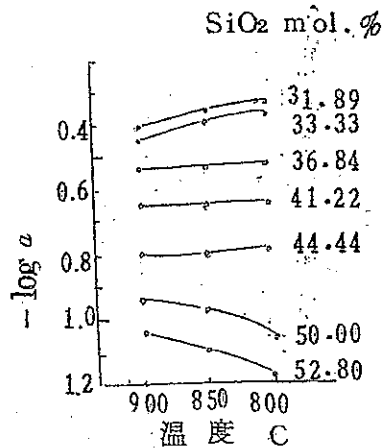


第17図 組成による活量 a の変化

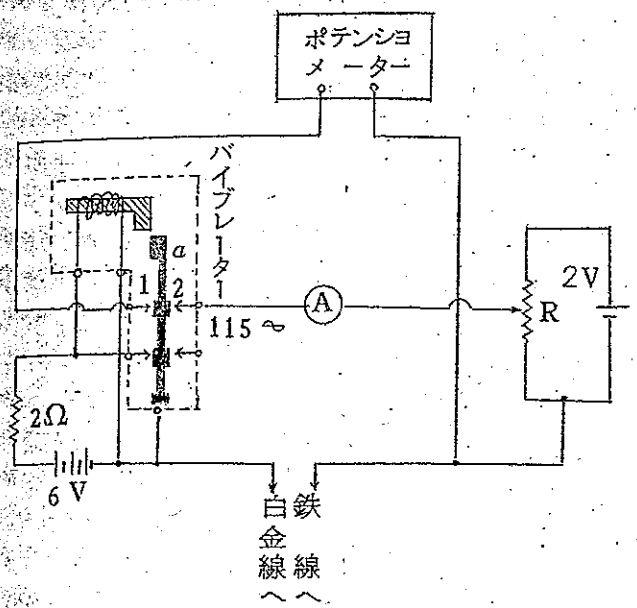
組成に変化はみとめられなかつた。

測定結果として、第15図に温度による起電力の変化を、第16図に組成による起電力の変化を示した。温度が高いほど、又 PbO が多いほど起電力は低くなり、温度とは直線的な関係にあることなど大体分解電圧の時と同様であるが、分解電圧よりも値が相当に低く、又化合物の所でも不連続部分が見られない点が異つている。

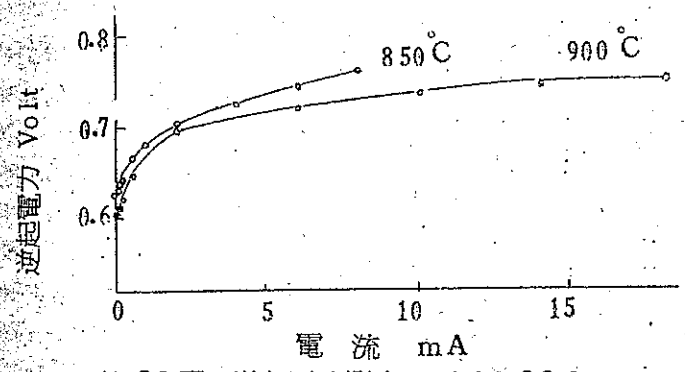
次にこの起電力よりケイ酸鉛中の PbO の活量  $a$  を計算してみると、第17図 (活量-組成)、第18図 (活量-温度) のようになる。起電力より活量を算出する場合には、測定の誤差が非常に大きくひびいてくるので、完全な酸素極として陽極が働くように電極をさらに改良して正確な測定を行わねばならない。又、電極に白金線および鉄線を使用しているのので、この間の熱起電力が発生するから、得られた電池の起電力の値から、この熱起電力を補正しな



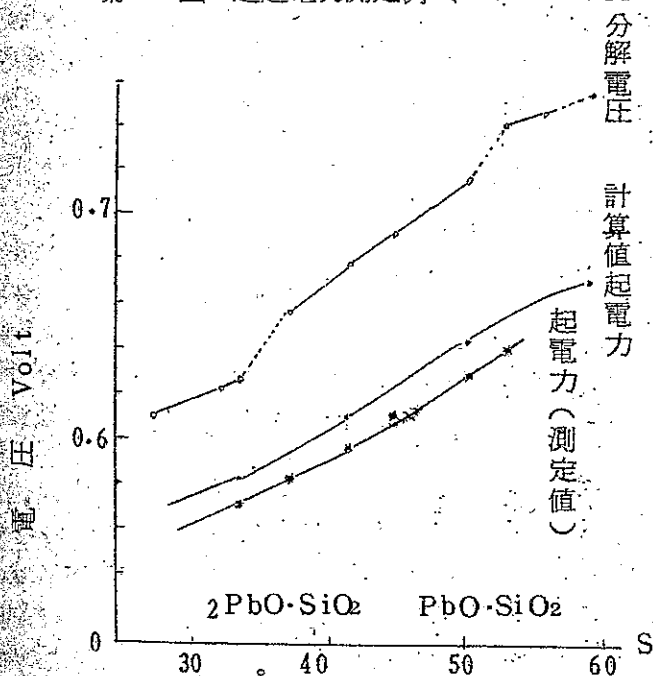
第18図 温度による活量の変化



第19図 逆起電力測定回路



第20図 逆起電力測定例 (41.22 SiO<sub>2</sub> mol%の時)



第21図 900°Cにおける分解電圧と起電力 (計算値, 測定値) の関係

なければならない。

C, 逆起電力の測定

115Ωのバイブレーダおよび電位差計を用いて第19図に示すような回路でフォーク・メソッドにより逆起電力を測定した。

一例としてSiO<sub>2</sub> 41.22 mol%の組成につき逆起電力の測定例を第20図に示す。この場合もやはりFe-Pt間の熱起電力の補正を行った。この図で電流を0まで外挿すれば、分極0の逆起電力、すなわち可逆的な起電力が求められる。この図で電流の小さい部分の彎曲部の逆起電力*E<sub>c</sub>*と電流*i*との実験式を求めると

$$900^{\circ}\text{C} \quad i = 50E_c^2 - 50E_c + 12.05$$

$$850^{\circ}\text{C} \quad i = 1111E_c^2 - 1386E_c + 428.5$$

となり、 $i=0$ とすると、900°Cでは $E_c=0.595\text{V}$ で、同じ条件で鉛酸素電池の起電力は0.598V。又850°Cでは $i=0$ で $E_c=0.621\text{V}$ 、電池の起電力は0.617Vで、いずれも極めて良く一致している。

第21図に、900°Cにおける分解電圧と起電力の実験

才2表 各組成、温度における分解電圧、起電力、活量の値

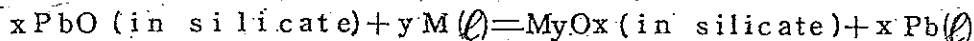
SiO <sub>2</sub> mol%	分解電圧 Volt			起電力 Volt			起電力より 計算した活量			Richardsonの 活量よりの外挿値		
	800°C	850°C	900°C	800°C	850°C	900°C	800°C	850°C	900°C	800°C	850°C	900°C
	55.55	0.802	0.773	0.746	—	—	—	—	—	—	0.048	0.056
52.85	0.796	0.766	0.740	0.690	0.667	0.643	0.0686	0.0813	0.0942	0.059	0.068	0.072
50.00	0.776	0.746	0.716	0.677	0.653	0.631	0.0918	0.109	0.118	0.075	0.084	0.091
44.44	0.742	0.712	0.692	0.649	0.633	0.615	0.167	0.162	0.164	0.117	0.128	0.138
41.22	0.723	0.702	0.680	0.634	0.617	0.598	0.233	0.228	0.230	0.148	0.160	0.170
36.84	0.696	0.677	0.658	0.621	0.604	0.585	0.309	0.299	0.299	0.203	0.220	0.232
33.33	0.658	0.642	0.628	0.604	0.588	0.574	0.441	0.410	0.369	0.265	0.280	0.293
31.89	0.655	0.639	0.624	0.601	0.585	0.570	0.470	0.442	0.400	0.293	0.308	0.325
26.82	0.641	0.625	0.611	—	—	—	—	—	—	0.420	0.434	0.451

値と、Richardson 氏による PbO の活量値より計算した値を比較してみた。

第 2 表に各組成、温度における分解電圧、起電力、活量の値を一括して掲げた。

## Ⅶ、鉛中の不純物と溶融ケイ酸鉛との平衡について

溶融ケイ酸鉛の電解の際に見られたように鉛中に含まれている金属 M は、ケイ酸鉛中の PbO と電解と関係なく反応して次式のような平衡状態に達する。

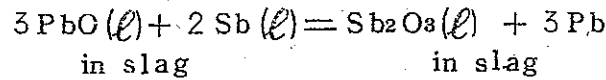


金属鉛のケイ酸鉛による精製の意味も含めて、鉛よりもわずかに酸化され易いアンチモン、酸化されにくい銅、および最も分離困難とされているビスマスについて、上記の反応式の実験を行つてみた。錫は含有量が多くなると (Pb 中 5% 以上) 融点の高いケイ酸錫が出来てクラスト状になるので実験を行わなかつたが、鉛中の濃度が低い場合に溶融ケイ酸鉛で平衡させると殆ど完全に鉛と置換して、鉛中にはスペクトル分析でも検出し得なかつた。

実験方法は半融アルミナ製タンマン管に、予め鉛中に Sb, Bi, Cu を含ませた一定 (重量の) 試料と、ケイ酸鉛を入れ、酸化されるのを防ぐために石英管の中に密閉して窒素ガスを通ずる。温度および反応時間をかえ、又早く平衡に達するように時々浴を攪拌した。実験結果を第 3 表 (アンチモン)、第 4 表 (銅)、第 5 表 (ビスマス) に示す。第 3 表において、アンダーラインしている個所は、ケイ酸鉛中に最初から  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  を入れたもので、他と比較して、スラッグ中の  $\text{Sb}^{+++}$  が高くなつている。反応式に対する平衡恒数 K の値は、スラッグ中の  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  の活量が不明の為に算出不可能なので、各成分のモル分率 X を取り K' の値を出した。又  $\text{PbO} - \text{SiO}_2$  系の PbO の活量が解つているので、このスラッグの場合に、一応 PbO の活量としてそのまま考えて、他は理想溶液と考えモル分率の値で K'' を計算してみた。又、最もかんたんに、スラッグ中の Sb と、鉛中の Sb の比、すなわち  $\text{Sb}^{+++}/\text{Sb}$  の値を出したが、大体において 10~15 位になつている。この実験で 800°C ~ 950°C では、温度の影響は殆どない事がわかる。第 4 表、第 5 表についても大体同じで、ただケイ酸鉛を置換してスラッグ中に行く割合が Sb に比して Cu, Bi, と小さくなる。すなわち  $\text{Cu}^+/\text{Cu}$ ,  $\text{Bi}^{+++}/\text{Bi}$  が小さい値を示す。容器からの  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が必ず多少はいつてくるので、スラッグ中の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の分析値も各試料につき表中に示した。

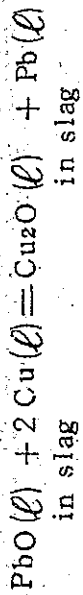
実際の粗鉛について、ケイ酸鉛による精製がどの程度行くか実験を行つてみたので、そ

才 3 表



$$K = \frac{a_{\text{Sb}_2\text{O}_3} \cdot a_{\text{Pb}}^3}{a_{\text{PbO}}^3 \cdot a_{\text{Sb}}^2}, \quad K' = \frac{X_{\text{Sb}_2\text{O}_3} \cdot X_{\text{Pb}}^3}{X_{\text{PbO}}^3 \cdot X_{\text{Sb}}^2}, \quad K'' = \frac{X_{\text{Sb}_2\text{O}_3} \cdot X_{\text{Pb}}}{a_{\text{PbO}} \cdot X_{\text{Sb}}}$$

温度	試料	Slag			Metal	K'	K''	Sb <sup>+++</sup> / Sb	備考
		Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	PbO (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Sb (%)				
800°C	Sb 6%	5.72	81.31	0.58	0.30	5.46×10 <sup>3</sup>	2.37×10 <sup>5</sup>	15.93	1 hr.
"	"	4.09	83.65	0.60	0.33	2.88×10 <sup>3</sup>	0.81×10 <sup>5</sup>	10.36	2 hrs
"	Sb 8.2%	6.05	80.54	0.72	0.45	2.69×10 <sup>3</sup>	1.37×10 <sup>5</sup>	12.11	3 hrs
"	Sb 9.1%	7.06	80.40	1.79	0.42	3.40×10 <sup>3</sup>	1.28×10 <sup>5</sup>	14.05	stir
"	{ Sb 1.4% Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 6%	6.16	82.19	1.07	0.30	<u>5.33×10<sup>3</sup></u>	<u>1.40×10<sup>5</sup></u>	<u>16.97</u>	stir
850°C	Sb 8.2%	6.05	80.50	0.78	0.45	2.69×10 <sup>3</sup>	1.37×10 <sup>5</sup>	12.11	1 hr.
"	"	6.66	80.53	0.82	0.36	4.49×10 <sup>3</sup>	1.56×10 <sup>5</sup>	15.47	2 hrs
"	"	6.27	78.57	1.29	0.36	4.97×10 <sup>3</sup>	3.21×10 <sup>5</sup>	14.55	3 hrs
"	"	6.30	78.96	1.37	0.27	8.45×10 <sup>3</sup>	4.85×10 <sup>5</sup>	19.51	4 hrs
"	Sb 9.1%	6.66	78.41	1.95	0.36	5.15×10 <sup>3</sup>	2.93×10 <sup>5</sup>	15.44	stir
"	{ Sb 1.4% Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 6%	6.28	80.46	1.76	0.25	<u>8.59×10<sup>3</sup></u>	<u>3.08×10<sup>5</sup></u>	<u>20.73</u>	stir
900°C	Sb 9.1%	7.39	78.18	1.40	0.54	2.54×10 <sup>3</sup>	1.20×10 <sup>5</sup>	11.42	1 hr.
"	"	7.49	78.41	1.03	0.66	1.67×10 <sup>3</sup>	0.757×10 <sup>5</sup>	9.50	2 hrs
"	"	6.96	76.56	2.08	0.61	2.13×10 <sup>3</sup>	1.59×10 <sup>5</sup>	9.52	3 hrs
"	"	7.35	74.12	2.19	0.58	2.95×10 <sup>3</sup>	3.91×10 <sup>5</sup>	10.58	4 hrs
"	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 8%	6.81	79.07	2.19	0.33	<u>5.87×10<sup>3</sup></u>	<u>2.28×10<sup>5</sup></u>	<u>17.24</u>	3 hrs
"	{ Sb 1.4% Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 6%	5.86	79.24	3.83	0.33	<u>5.01×10<sup>3</sup></u>	<u>2.15×10<sup>5</sup></u>	<u>14.83</u>	stir
"	Sb 6%	5.02	80.42	2.31	0.44	2.34×10 <sup>3</sup>	3.21×10 <sup>5</sup>	14.55	stir
950°C	Sb 9.1%	6.28	77.87	2.75	0.42	3.75×10 <sup>3</sup>	1.83×10 <sup>5</sup>	12.48	stir
"	{ Sb 1.4% Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 6%	5.77	77.61	4.30	0.38	<u>4.26×10<sup>3</sup></u>	<u>2.07×10<sup>5</sup></u>	<u>12.84</u>	stir

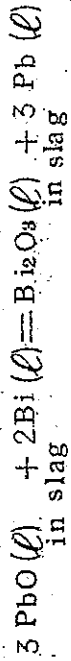


$$K = \frac{a_{\text{Cu}_2\text{O}} \cdot a_{\text{Pb}}}{a_{\text{PbO}} \cdot a_{\text{Cu}}^2} \quad K' = \frac{X_{\text{Cu}_2\text{O}} \cdot X_{\text{Pb}}}{X_{\text{PbO}} \cdot X_{\text{Cu}}^2}$$

温度	試料	Slag			Metal Cu (%)	K	Cu <sup>+</sup> / Cu (metal)	備考
		Cu <sub>2</sub> O (%)	PbO (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)				
800 °C	Cu 約 2.5 %	1.03	86.9	1.01	2.00	4.40	0.445	stir
"	{ Cu 0.5 % Cu <sub>2</sub> O 0.5 %	0.28	86.6	1.11	0.095	529	2.65	stir
850 °C	Cu 約 1 %	0.14	84.2	2.19	0.164	92.9	0.768	2 hrs
"	"	0.18	83.1	2.08	0.189	87.0	0.835	3 hrs
"	"	0.11	82.1	2.00	0.158	81.3	0.601	4 hrs
"	Cu 約 3 %	0.89	85.4	1.90	2.59	2.37	0.307	stir
"	{ Cu 0.5 % Cu <sub>2</sub> O 0.5 %	0.56	85.2	1.74	0.189	274	2.64	stir
900 °C	Cu 約 1 %	0.11	83.1	2.28	0.177	60.5	0.53	2 hrs
"	"	0.14	77.6	2.24	0.126	168	1.00	3 hrs
"	Cu 約 3 %	1.15	82.4	5.31	2.25	4.14	0.453	5 hrs
"	"	1.01	82.7	4.19	2.32	3.44	0.387	stir
"	Cu <sub>2</sub> O 1 %	0.49	83.4	2.57	0.164	327	2.69	stir
"	{ Cu 0.5 % Cu <sub>2</sub> O 0.5 %	0.33	84.3	2.72	0.126	357	2.30	stir
950 °C	Cu 1 %	0.27	84.7	3.40	0.334	42.2	0.719	stir
"	{ Cu 0.5 % Cu <sub>2</sub> O 0.5 %	0.56	83.9	3.46	0.323	93.8	1.545	stir



才 5 表



温度	試料	Slag			Metal	備考
		$\text{Bi}_2\text{O}_3$ (%)	$\text{PbO}$ (%)	$\text{Al}_2\text{O}_3$ (%)		
800 °C	Bi 1.2 %	0.008	88.93	1.50	1.18	0.0068 stir (4 hrs)
"	Bi 2.65 %	0.01	88.59	1.28	2.64	" (4.5 hrs)
850 °C	Bi 1.2 %	0.008	88.48	1.65	1.21	" (3.5 hrs)
"	Bi 2.65 %	0.02	87.85	1.98	2.62	" (3.5 hrs)
900 °C	Bi 1.2 %	0.03	87.11	3.11	1.16	" (3 hrs)
"	Bi 2.65 %	0.02	85.82	2.24	2.65	" (3 hrs)
950 °C	Bi 1.2 %	0.008	86.12	3.68	1.13	" (3 hrs)
"	Bi 2.65 %	0.05	86.41	3.64	2.63	" (3 hrs)

の一例を次に示す。900°Cで2時間、粗鉛800gに対して、2PbO·SiO<sub>2</sub> 100g加えて保持したもの。

	Cu	Sb	Sn	Bi	Cd	As	Fe	Zn	Pb
精製前	0.107	0.438	0.035	0.140	tr	0.029	0.005	0.001	98.74
精製後	0.088	0.029	0.001	0.050	tr	tr	0.001	0.001	99.29

鉛に対するケイ酸鉛の割合を大きくすれば、当然品位は上ると思われる。又、この場合、最も取れにくいBiがかなり少なくなっているのは面白い。

## Ⅵ. 結 論

以上の実験から、熔融ケイ酸鉛の性質について総合的に考えると、熔融状態ではイオン解離しており、しかも他の代表的なイオン結晶であるKCl等と電気伝導度は近い値を示し、電気分解して100%近い電流効率を得ると言う事は、酸化鉄を含むスラッグなどと異り、エレクトロンによる伝導は全然存在しない事を意味している。又熔融状態でも固体における結晶構造の影響は存在し、2PbO·SiO<sub>2</sub>およびPbO·SiO<sub>2</sub>の化合物を境としてその結合状態を異にし、たとえばO:Si ≥ 4の部分ではSiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>のような基イオン、4 > O:Si > 3の部分では他の形の基イオンで、どこかでOが共有され、さらにO:Si < 3になるとますますイオンの形が大きくなってくる。また電気伝導度を左右するのは当然易動度の大きい陽イオンであるが、空間の大部分を占める陰イオンの形状の影響もどの程度にかはあるものと思われる。

# 文献紹介

○  $2\text{Al} + \text{AlCl}_3 \rightarrow 3\text{AlCl}$  の反応速度

127

W. Hirshwald & O. Kuacke :

## 2Al + AlCl<sub>3</sub> → 3AlCl の反応速度

Erzmetall, 11 (march, 1958) 99~104

在来の研究 — 化学平衡 — 反応速度の測定 — 測定結果と討論 — 工業的な展望

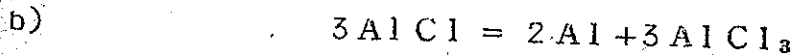
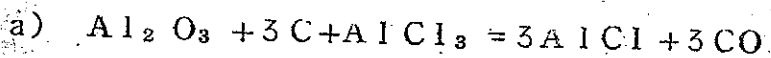
### 在来の研究

低位アルミニウム化合物については、1885~97年の間に Friedl, Poux 等により指通せられたものであつたが、1934~39年頃になつてはじめてこれら化合物は、Fowler, Miescher<sup>(6-12)</sup> 等により分光化学的に確認せられ、この分光化学の数値から低位ハロゲン化物の蒸気の比熱が計算せられた。低位アルミニウム塩化物のモル比熱に対して次の式が与えられた。

$$C_{p, AlCl} = +9.0 - 0.068 \times 10^{-6} T^2 \quad (298-2000^\circ K)$$

ほぼ同時代に低位アルミニウム塩に関する初期の工業的研究が発表せられた。これらの研究は乾式法による母合金からのAlの抽出と、低位塩化物からのAlの精製<sup>(15-17)</sup> からなつている。

精製の際の主反応は、 $2Al_l + AlCl_{3g} = 3AlCl_g$  で、高温での平衡は低位塩化物蒸気の発生の方向、低温では三塩化物蒸気の生成の方向になる。次の反応による所の礬土、炭素、三塩化物からのAlの回収の特許があり、<sup>(13-14)</sup> 中間工業試験が行われた。



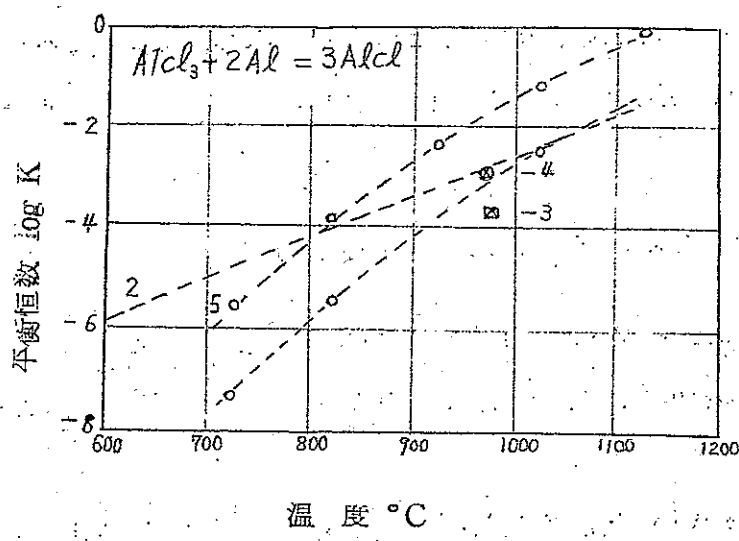
この場合、才1の反応は1000°C以上で生じ、低位塩化物に関する才2の分解反応は500~800°Cで生ずると報告せられている。

低位塩化物の理論的な研究は、Wilmore<sup>(15)</sup>, WeiB<sup>(18,25)</sup>, Klemmとその協力者<sup>(19-21)</sup> により行われ、この化合物が化学的に実証せられた。エンタルピー及びエントロピー数値については1948年以来、GroBとその協力者<sup>(2)</sup>, WeiB<sup>(25)</sup>, Cochran<sup>(26)</sup>,

Hoimgartner (27) により報告せられた。この研究のあるものは流動法で測定が行われ、溶融Al上をArで搬ばれたAlCl<sub>3</sub>の瓦斯が流され、生成ガスが分析せられる。或は又、Gross は次の反応等から低位塩化アルミニウムの熱力学的な数値をKnudsenの噴出法より報告した。この方法は塩化ナトリウム或は塩化加里が溶体アルミニウムと密蔵反応容器中、(30ml 内容、礬土或は黒鉛製) にいる。この容器は毛管の開孔部がある。これを750~1000 °Cで反応せしめる。この開孔部から噴出する低位塩化物と、Na或はKの蒸気は平衡圧を有しこれは噴出量から計算せられる。生成エンタルピー及び標準エントロピーに対しては次の式が与えられる。

$$H_{298} = -11.6 \text{ KCal}; \quad S_{298} = +5.418 \text{ Cal } 1^\circ\text{K}.$$

最後にFoster, Pussel & Gochran (23) 及びHeise & Wieland (24) は、 $2\text{Al} + \text{AlCl}_3 = 3\text{AlCl}$ の平衡を次の方法により検討した。Alと三塩化アルミニウムを熔融石英中に入れ、



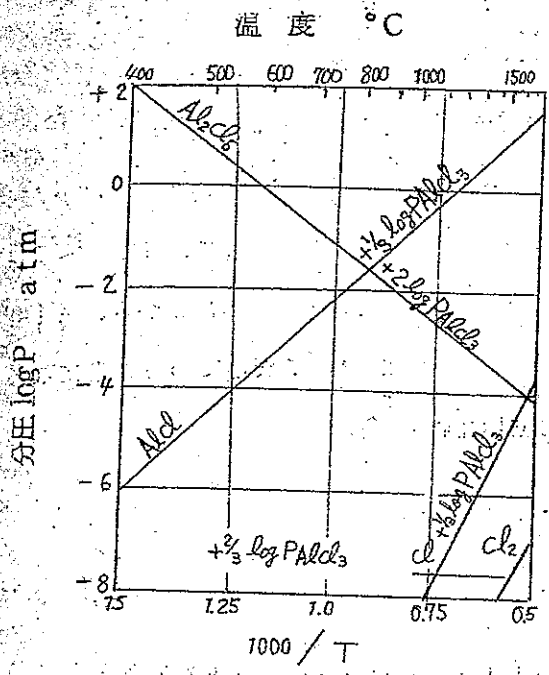
Alの低位塩化物の平衡濃度を、500から1100 °Cにおいて、“Extinktion-smessung”で測定した。平衡恒数に対する現在点の値はオ1図に総括せられる。

オ1図 低位塩化アルミニウムの生成反応の平衡恒数

1. Pussel 1951
2. Hoimgartner 1952
3. Gross 1950
4. Gross 1948
5. Foster 1950

### 化学平衡

溶融アルミニウムとその塩化物並に塩素間の化学的な平衡はオ2図に示され、更に温度と三塩化アルミニウムの分圧の関係も示されている。熱力学的数値としてはKubaschewski & Evan 著、metallurgical Thermochemistry (オ1版) (28) によつた。しか



オ2図 溶体A1と平衡にある分圧の温度とP<sub>A1Cl3</sub>との関係

オ2図から次のことがわかる。即ち常圧における工業的な経験と一致して、1000 °C以上においては気相中に低位の塩化アルミニウムが多く存在し、800 °C以下においてはAlCl<sub>3</sub>及びAl<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>がはるかに多くなる。低位塩化アルミニウムの平衡曲線は定量的に与えられる。その温度及び圧力の範囲においてアルミニウム及び三塩化アルミニウムから低位塩化アルミニウムの生成並に低位塩化物のアルミニウム及び三塩化アルミニウムの分解が存在する。更に500 °Cの温度においては平衡関係でAl<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>がAlCl<sub>3</sub>よりも勝つてくる。又図から分ることは、アルミニウムと塩化アルミニウムの平衡において痕跡の塩素が存在することである。即ち塩化アルミニウムのA1と塩素への解離が1500 °C以上の温度で生じてくる。この場合更に認められることは、原子塩素の濃度が分子の塩素より大であることであり、このことは、Berthelotの原理から、平衡系における塩素の希釈から説明せられる。

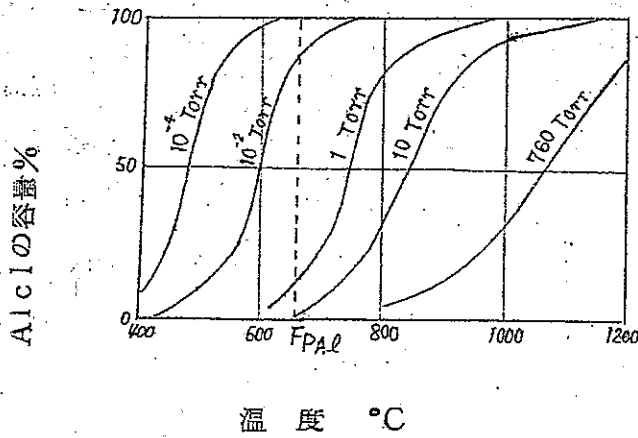
アルミニウム、塩素及びこれらの化合物間の反応は非常に圧力に左右せられる。圧力の影響を更知るためにオ2図には蒸気相中の低位アルミニウム塩化物の10<sup>-4</sup> ~ 760 Torrの間の全圧におけるものを温度の函数として示している。曲線は三次方程式として計算せられる。

$$P^3_{AlCl} + K \cdot P_{AlCl} - K \cdot P = 0$$

ここにおいて  $K = P^3_{AlCl} / P_{AlCl_3}$  で低位塩化物反応の平衡恒数である。この曲線

し1956年オ2版では数値の差異が見られる。ここでは熱力学的数値の解析は行わず、オ2図の結果に対して考察を加えるに止めたい。オ2図には平衡関係が大雑把に与えられており、吾々の目的を充すものと思われる。



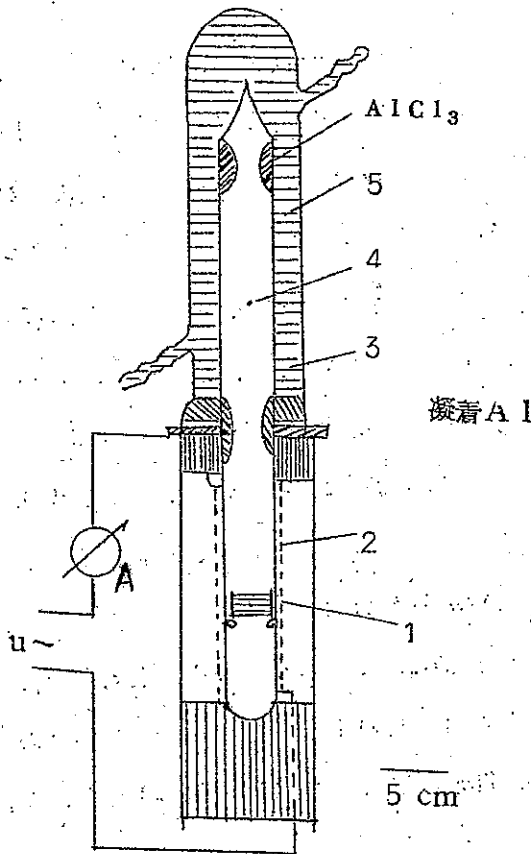


の上では蒸気相からAlの析出を生じこの曲線の下では、Alの低位塩としての蒸発が生ずる。オ3図は反応速度測定の際に基礎として役立つ。これは670°から830°Cの温度範囲、 $10^{-3}$ ~1 Torrの範囲で行われるから、AlCl<sub>3</sub>がつねに安定であることになる。

オ3図 溶体Al及び三塩化物と平衡にある低位塩化物の容積%と温度及び全圧との関係

### 反応速度の測定

反応速度の測定には次の装置が用いられる。この重要な部分のみをいうと高温部と低温部を有する密蔽せられ、排気せられた管から出来ている。管の冷却部分は50~100°Cに保たれ、



オ4図 反応速度測定装置

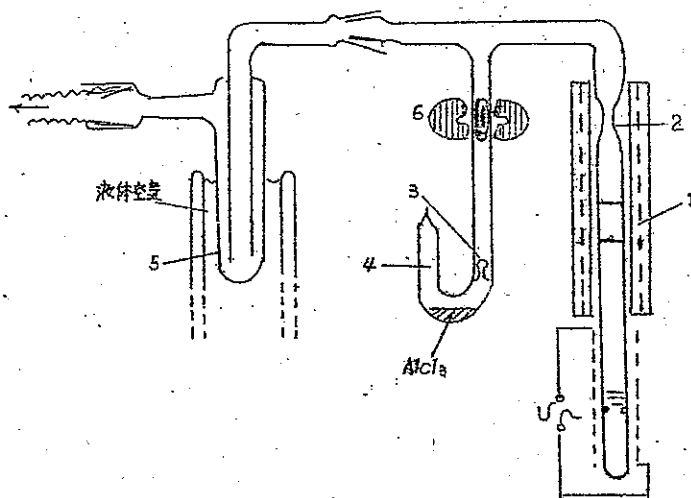
1. Al (アルミナ塔中)
2. 加熱線600~1000°C
3. 石英管
4. 石英とJenaer硝子の接着部
5. 水冷套50~100°C

固体の三塩化アルミニウムがあり、これは  $10^{-3} \sim 1$  Torr の  $Al_2Cl_6$  に相当する蒸気が管の高温部に達し、 $AlCl_3$  に分解して、熔融アルミニウムと  $670 \sim 830^\circ C$  の温度で反応して、蒸気相の低位塩化アルミニウムとなる。これは低温部にいたり、そこで再び  $Al$  と三塩化物に分れ、 $Al$  は管壁に沈殿する。はこばれた  $Al$  量は、その附着した坩堝部分を実験の前後に秤量し、反応速度を決定する。この反応速度の  $AlCl_3$  の分圧と反応温度の関係が求められたこの際、気体の拡散を十分に除去するために、瓦斯圧を故意に極めて低くしている。(32)

上部の硝子製の部分の中に、三塩化アルミニウムがあり、1回の研究毎に、切断して再び溶着する、管の石英部分に石英の坩堝があり、その上にジスターコールド坩堝がのり、その中に  $Al$  がある。反応管の熱い部分と冷い部分の温度は、石英上に直接捲いた  $Ni-Cr$  線及び水冷套により一定に保持せられる。この温度は温度調節器により一定にせられる。水冷套と電熱部分の間はアスベスト、パッキングで絶縁せられる。

実験の準備として、 $AlCl_3$

(merck 製、無水昇華点  $180^\circ C$  のもの) を 1 Torr に当る約  $100^\circ C$  で昇華を行い、溶対管中に保管する。この様に精製せられた三塩化物は次に真空で  $300^\circ C$ 、3時間加熱した反応管(オ5図)に昇華封入せられる。三塩化アルミニウムは非常に吸湿性であるので常に空気にふれない状態で操作せられねばならない。このことは既に屢々行われている次の方法による。反応管に試料管をつけ、こ



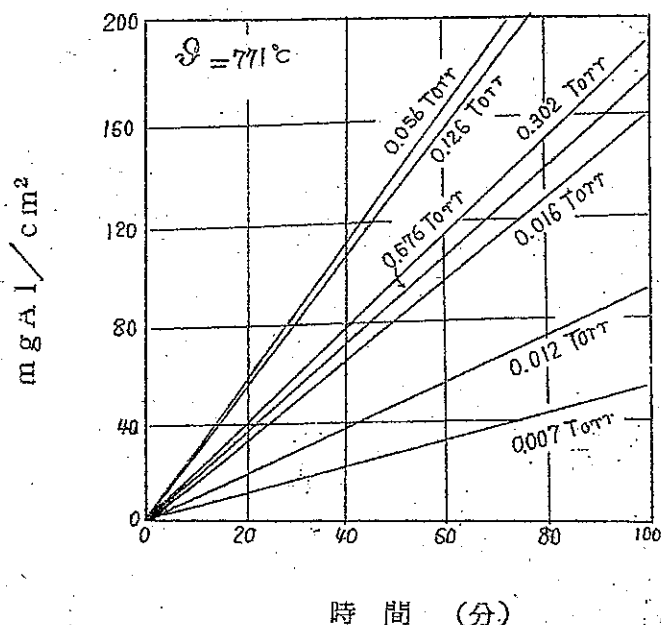
オ5図 反応管の準備

1.  $500^\circ C$  まで上昇可能な炉
2. 熔封箇所
3. 硝子気泡
4. 試料管
5. トラップ
6. 磁石

の中にある硝子気泡を磁力で可動する鉄ボールで打つ。この際、装置は排気せられ加熱せられている(オ5図)

アルミニウム (99.99%) は坩堝に入る形の固体として溶解せられる。この前に  $Al$  円筒の酸化被膜は無水の過塩素酸と無水醋酸の混合物で充分にとる。これにより溶解したとき金属表面が表われる。注意すべきであるのは、電解研磨後でも、常に表面に酸化被膜が残り、吾々

の実験条件において、固体アルミニウムと三塩化物間の反応が達成せられないということである。電解研磨したアルミニウムを溶解させる際に、反応速度は、その表面の状態に比例するもので、これより非常にうすい酸化被膜が溶体の縁にはるものと考えられる。



オ6図 反応温度771°Cでのアルミニウムの移行量の $AlCl_3$ の分圧と時間の関係

は約25の測定により771°CのAl温度、 $AlCl_3$ の種々の分圧で示される。オ6図にけると同様の4つの測定が670~830°Cの反応温度で行われた。

#### 測定結果及び討論

オ7図及びオ8図には反応速度と圧力及び温度の関係を示している。二つの曲線はオ6図で示されたそれぞれの測定から導かれたものである。オ7図は反応と圧力の関係をlog-logで表現しているが、反応速度  $[Mol Al/cm^2 sec]$  は圧力と共に直線的に上昇する。それについて、約0.03 Torrの圧力において遅滞が生じ最後に更に反応速度の減少が生ずる。

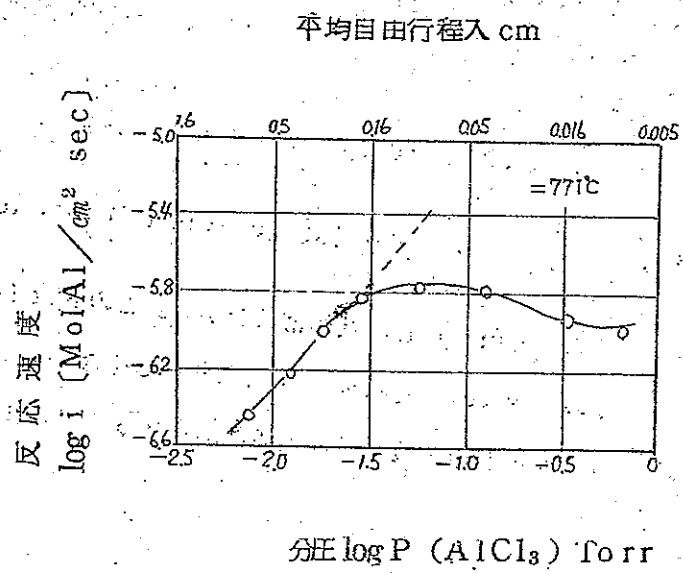
これらは次の原因によるものである。装置内の瓦斯圧が上昇するにつれて蒸気相中の拡散が著しく妨害され、更に反応速度の減少が認められる。これについては次のことが注意せらる可きであらう。即ち拡散律速の場合にAlと蒸気との平衡が支配してくることである。この場合には相境界における平衡圧 $P_{AlCl_3}$ は、反応方程式に従って $P_{AlCl_3}$ に比例するものであ

研究を行うために上記の前処理の後、まづAlをとかし次に装置の高温部分の温度を一定とする。その後反応管の上部の温度を、温度調節器で数秒で一定にし、三塩化アルミニウムの圧力を一定にする。回路をとちてから2~3秒で管の冷却部にAl鏡を発生し反応が開始せられる。反応時間は10~90分でこの際0.015~0.250gのAlが移行せられる。移行したAl量は実験時間に厳格に比例する。オ6図は移行したAl量が時間の函数として表わされる。この結果

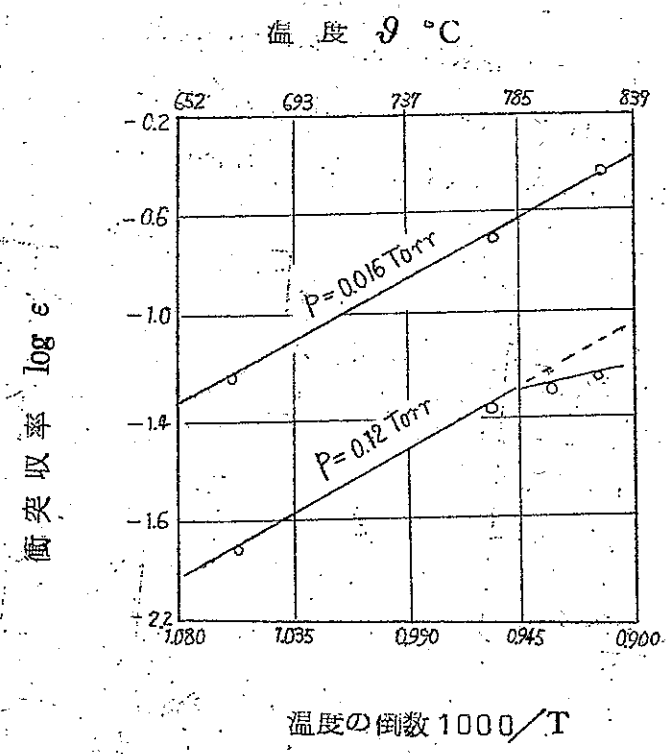
る。相界面において生じた  
 低位塩化アルミニウムの拡  
 散する速度はその分圧 $P_{AlCl_3}$   
 に比例し、又瓦斯中の拡散  
 係数に比例するものである。  
 これは全圧（実際上は $P_{AlCl_3}$   
 に等しい）に逆比例する。  
 即ち拡散の領域において移  
 動する速度は $P_{AlCl_3}^{-2/3}$  に比  
 例する。理論的に次のこと  
 が云える。低位塩化アルミ  
 ニウムの反応は圧力の低い  
 場合の方が速に進行する。  
 化学反応速度の例としては  
 低い圧力で測定せられたも  
 のが示される。

オ8図においては、二つ  
 の瓦斯圧 $P_{AlCl_3} = 0.12$  及  
 び $P_{AlCl_3} = 0.016$  Torr  
 に対する反応速度の温度関  
 係を示している。ここでは  
 反応速度は反応の衝突収率  
 $\epsilon$ により表わされる。衝突  
 収率はAl表面において、  
 $AlCl_3$  のどれだけの部  
 分が反応に与るかによるも  
 のである。この反応におけ

る衝突収率の高いことは奇異である。というのはこの反応は著しい吸熱反応であるからである。  
 同様な興味ある現象が四沃化チタン及びジルコンの分解の場合に観察せられる。これらの高い  
 反応速度に関する十分な説明は未だない。反応速度と温度の関係から見掛けの活性化エネルギー



オ7図 77.1°Cにおける反応速度と圧力の関係



オ8図 二つの $AlCl_3$  の分圧における衝突収率  $\epsilon$  と温度の関係

は、23500 Cal/molと計算せられる。

圧力及び温度を含めて反応速度に対して次の式が成立する。

$$i = 2.2 \times 10^8 \cdot e^{-\frac{23500}{RT}} \times n \text{ [Mole AlCl/cm}^2 \cdot \text{Aec]} .$$

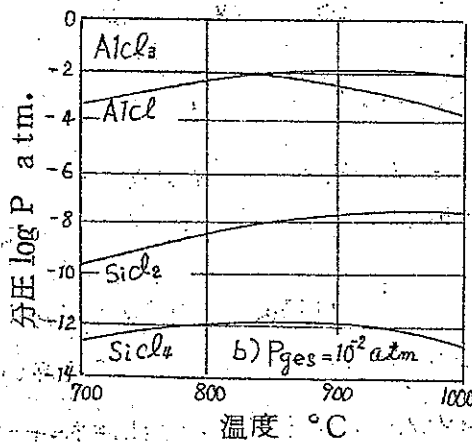
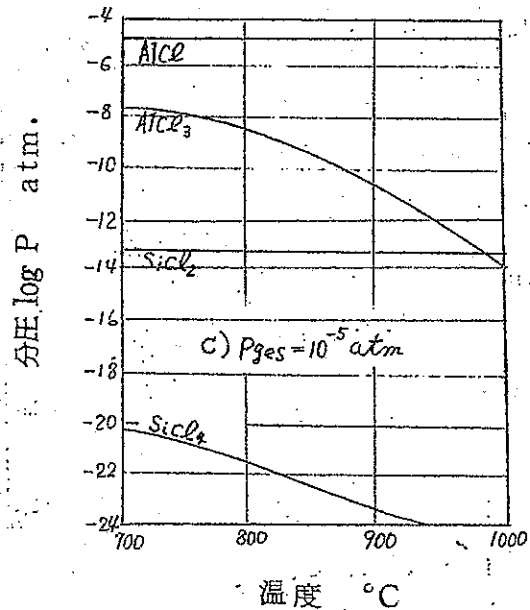
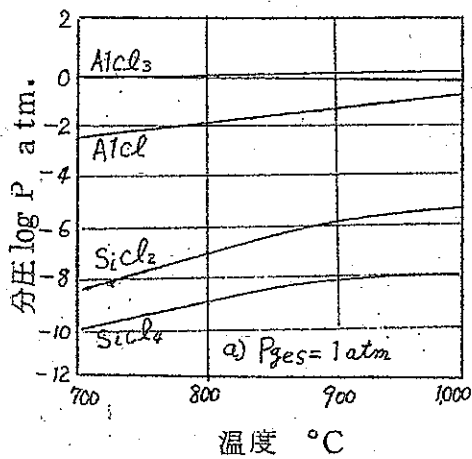
これにnは瓦斯密度 [AlCl<sub>3</sub> 分子数/cm<sup>3</sup>] Rは気体常数を示す。この式は1000°C以上では適用せられない。というのはこの場合は、衝突収率 > 1 となり正しくない。

以上の結果から反応の工業的な可能性を推定すると次の数字がえられる。アルミニウムの移行に対して、次の如く計算される。

$$7.25 \text{ Kg Al/m}^2 \cdot \text{日} .$$

反応温度は670°C, AlCl<sub>3</sub>の圧は約  $10^{-2}$  Torrである。同温度でのAlの蒸発は略々5.4,  $10^{-4}$  Kg Al/m<sup>2</sup> . 日 .

圧力を上昇する場合には瓦斯相中の攪乱及び対流に注意せられる。平衡状態及び相境界面での速度は、1200°C、1気圧AlCl<sub>3</sub>において約150 tAl/m<sup>2</sup> . 日 . となる。このことは平衡状態の瓦斯を速に反応層から除去する際に生ずる例えば溶融アルミニウムにより塩化アル



才9図 Al, Siと平衡における塩化物の分圧

ミニウム蒸気を除去する場合に行われる。

$AlCl$ の分解により析出せられる $Al$ は凝着面で蒸気が過飽和した後、微粉から小粒結晶でつき、規則的な界面を有する結晶形を示す。これは理論的に導かれる正六面体、或は斜方十二面体となる。このことはStranski (31) によるとオ1次、オ2次の近傍において発生するものである。

$Al$ と $Si$ の分離に関しては、オ9図に計算せられる。これには $Al$ 及び $Si$ 塩化物の分圧が $Al$ 、 $Si$ の存在の下で温度と圧力の関係で示される。オ9図からわかることは工業的に問題になる圧力、温度 ( $\sim 1000^{\circ}C$ ,  $0.1 \sim 1$  気圧) では $Al$ のみが塩化物型で移行せられる。この推論も又Gross (29) により到達せられた。曲線は原理的には次の式  $P_{ges} = \sum P_i$  から計算した。この際分圧 $P_i$ はつねに平衡恒数に支配せられる。

### 結 言

溶融アルミニウムと気相塩化物 $AlCl_3$ 及び $AlCl$ 間の平衡が熱力学数値から計算せられ、図示された。 $2Al + AlCl_3 \rightarrow 3AlCl$ の反応速度が $670 \sim 830^{\circ}C$ で $0.1$  Torr以下の圧力で測定せられた。反応速度に対しては次の関係式が見出された。

$$i = 2.2 \cdot 10^8 \cdot e^{-\frac{23,500}{RT}} n \text{ [Mole } AlCl/cm^2 \cdot \text{Aec] .}$$

$n$ は $AlCl_3$ の空間濃度  $Mol/cm^3$ 。

### 文 献

- (1) Friedl. Poux : Compt. rend. 100 (1885) 1191.
- (2) Hautefeuille u. Perry : Compt. rend. 100 (1885) 1220.
- (3) Nilsson u. Petterson ; Z. phys. Chem. 2 (1888) 670.
- (4) Hampe ; Chem. Ztg. 13 (1889) 162.
- (5) Blackmore ; J. Soc. Chem. Ind. 16 (1897) 218.
- (6) B. N. Bnaduri u. A. Fowler ; Proc. Roy. Soc. Ser. A, 145 (1934) 321.
- (7) E. Miescher ; Helv. Phys. Acta 7 (1934) 462.
- (8) P. C. Mananti ; Z. f. Physik 88 (1934) 550



- (9) W.Holst ; Z.-6.Physik 93 (1934) 55.
- (10) E.Miescher ; Helv.Phys.Acta 8 (1935) 279.
- (11) E.Miescher ; Helv.Phys.Acta 9 (1936) 693.
- (12) Rochester ; Phys.Rev.56 (1937) 305.
- (13) Franz,Pat.763124 ; DRP 604697 (40 a) ; Schweiz Pat  
175077 (76) ; DRP 607561 (40 a) (1933)
- (14) Schweiz,Pat.261162 (76) (1949)
- (15) US Pat,2184705 ; Franz Pat,866453 ; Schweiz Pat,228995  
(76) ; Brit Pat,534871 (1939)
- (16) Schweiz Pat,255157 (76) (1945)
- (17) US Pat,2470706 ; Schweiz Pat,255758 ; Brit Patent 582  
579 (1944~1949)
- (18) DRP 846016 (1942)
- (19) W.Klemm, E.Voss. u K.Geiersbeiger ; Z.anorg.Chem.251  
(1943) 233.
- (20) " 255 (1948) 287.
- (21) " 256 (1949) 15.
- (22) P.Gross, P.J.C.Kent, C.S.Campbell u D.L.Levi ; Disc.  
Farad.Soc. No.4 (1948) 206.
- (23) L.M.Foster, A.S.Russel u C.N.Cochran ; J.Amer.Chem.Soc.  
72 (1950) 2580.
- (24) M.Heise u K.Wieland ; Helv,Chim,Acta 34 (1951) 2182.
- (25) P.Weip ; Erzmetall 3 (1950) 241.
- (26) A.S.Russel, K.E.Martin u C.N.Gochran ; J.Amer.Chem.Soc.  
73 (1951) 1466.
- (27) R.Heimgartner ; Schweiz Arch.18 (1952) 241
- (28) O.Kubaschewski u E.L.Evans ; Metallurgical Thermochemi-  
stry, 1 ed, London, 1951 ; 2ed, London 1958.
- (29) P.Gross ; Proceedings of the Symposium on the Refining  
of Non-Ferrous Metals. Inst.Min.Met.London, 1950.

- (30) P.Weip ; Erzmetall 7 (1954) 190
- (31) O.Knacke u.I.N.Stranski : Ergebn.exakt.Natuiwiss.26  
(1952) 383.
- (32) J.Gerlach u.O.Knacke ; Erzmetall 8 (1955) :275.

(京大工，非鉄冶金研究室 森山訳)

# 事記委員會融溶

## 溶融塩委員会記

第四回溶融塩委員会は11月20日、21日、22日の3日間名古屋に於て委員34名出席のもとに開かれた。今回は委員相互の親睦を一層深める為全委員王山荘に宿泊した。

11月20日午後3時より実行委員会を開き、来年度の委員会の進め方、会費その他について相談した。出席者は下記の11名である。

有森 (京工芸大) 井上 (神戸大) 小川 (大工 奨) 門田 (日 曹)  
塩川 (阪 大) 田村 (阪 大) 林 (名工 試) 山下 (住友化学)  
柳田 (新日本金) 吉沢 (京 大) 渡辺 (京 大)

午後10時迄には委員の顔も出そろい、丹前着姿の委員達でなどやかな雰囲気がかもし出された。

11月21日午前7時起床全員で朝食をとり、8時30分より専用バスで王山荘を後にガイド嬢の名古屋説明に耳をかたむけるうち日本硝子株式会社に到着、同社研究所長のあいさつに引き続き工場見学が行われ、午前11時より次の議題について研究報告討論会が行われた。

- ・最近の磁器製耐酸製品と耐蝕モルタル 日本硝子 伴野嘉彦氏
- ・ベリリウムの溶融塩電解 日本硝子 阿部光伸氏 中村孝夫氏
- ・ニッケルのスラグ 住友金属 藤森正路氏 切貫久司氏
- ・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 秀氏
- ・国内産含ウラン トリウム鉱石の選鉱精錬 大阪金属 宇梶六夫氏
- ・トリウムの製錬 新日本金属 柳田彦次氏 西村新一氏

討論会を4時に終了し、専用バスで懇親会場名古屋館に向つた。午後5時より懇親会に先立ち来年度計画について吉沢委員より説明があり、来年度会計の内容については渡辺委員より詳細な説明があつた。又共通研究題目 溶融塩測定法 を石野委員長名で、文部省総合研究を来年度提出することに決定した。詳細は実行委員会で決定する。午後6時より8時30分迄団らんの1時を過し、三々五々名古屋市内を見物し午後10時迄に全員王山荘に帰舎した。

翌22日前日同様8時30分に王山荘を出発、9時に名古屋工業技術試験所に到着、所長よりあいさつ、スライドによる所内説明について12時次の個所の見学が行われた。

・弗素研究室 ・高放射能実験室 ・太陽炉 ・サーモラブ万能高温試験機

・自転車生産技術開放研究室 ・高分子材料物性研究室

午後は12時30分より梶崎千代利氏の特別講演「欧米より帰って」があつた。欧米諸外国の現在の研究状況に珍しい写真による同氏独特のユーモアある講演は今年最後の溶融塩委員会を飾るにふさわしいものであつた。

午後3時閉会

## 第 / 回溶融塩委員会出席者名簿

(アイウエオ順)

阿部光伸	日本硝子	小谷	荻野化学研究所
有森毅	京都工芸繊維大学	坂井渡	九州大学
石野俊夫	大阪大学	塩川二郎	大阪大学
石原英雄	近代化学工業	芝田有	名古屋工業技術試験所
市川敏郎	森田化学工業	平敬雄	日曹製鋼
稲並富士幸	三徳金属工業	蓼沼八郎	住友化学工業
井原将昌	京都工芸繊維大学	田村英雄	大阪大学
井本利一郎	東洋曹達工業	千葉喜美	金沢大学
江頭二三男	橋本化成工業	寺田豊	日本曹達
大坂太一郎	橋本化成工業	友成忠雄	横浜大学
小川吉克	大阪府立工業奨励館	林禎一	名古屋工業技術試験所
荻野寂	荻野化学研究所	原嘉彦	日本軽金属
梶崎千代利	名古屋工業技術試験所	原田謹次	東洋曹達工業
加藤	大阪金属工業	松尾考一郎	八幡熔接棒
門田平八郎	日本曹達	松尾直方	金曹工業会
河根誠	帝国化工	村井礼三	金曹工業会
切貫久司	住友金属鉱山	村上嗣郎	八幡熔接棒
桐原朝夫	名古屋工業技術試験所	森山徐一郎	京都大学
小島林平	名古屋工業技術試験所	矢島考二	日本曹達

柳田彦次	新日本金属化学	吉沢四郎	京都大学
山下栄一	住友化学工業	吉田直樹	日曹製鋼
吉岡一彦	日本曹達	渡辺信淳	京都大学

## 第2回溶融塩委員会出席者名簿

阿部光伸	日本硝子	小林正夫	本莊亜鉛工業所
荒井浩	日本カーボン	小森栄一	住友化学工業
有森毅	京都工芸繊維大学	近藤良夫	京都大学
池田八郎	住友化学工業	斉藤元	三徳金属工業
石原英雄	近代化学工業	阪口新	京都大学
市川敏郎	森田化学工業	塩川二郎	大阪大学
伊藤繁雄	鉄興社	芝田有	名古屋工業技術試験所
稲並富士幸	三徳金属工業	平敏雄	日曹製鋼
井上嘉亀	神戸大学	田口利一	昭和電工
井本利一郎	東洋曹達工業	田村英雄	大阪大学
上井勲	京都工芸繊維大学	中井次郎丸	大阪金属工業
大坂太一郎	橋本化成工業	中沢泰郎	京都工芸繊維大学
太田甲三	昭和電工	西原清廉	京都大学
小川吉克	大阪府立工業奨励館	端野朝康	京都大学
冲恒治	大興製作所	夫太文	京都大学
尾島正治	昭和電工	藤井幸一	日本曹達
梶崎千代利	名古屋工業技術試験所	布施綾雄	日本化学陶業
勝本顕	日本曹達	松尾幸一郎	八幡熔接棒
功刀雅長	京都大学	松村嘉高	京都大学
倉知三夫	京都大学	村上嗣郎	八幡熔接棒
栗田隆夫	近代化学工業	持田好晴	森田化学工業
古賀秀人	京都大学	森田真左樹	日本カーボン



森山 徐一郎	京大	山手 有	京都大学
八木 偵	新日本金属化学	吉沢 四郎	京都大学
矢嶋 孝二	日本曹達	吉田 直樹	日曹製鋼
柳田 彦次	新日本金属化学	渡辺 信淳	京都大学
山下 栄一	住友化学工業		

### 第3回溶融塩委員会出席者名簿

阿部 光伸	日本硝子	塩川 二郎	大阪大学
有森 毅	京都工芸繊維大学	関口 義夫	三徳金属工業
石野 俊夫	大阪大学	平 敏雄	日曹製鋼
市川 敏郎	森田化学工業	田村 英雄	大阪大学
井原 将昌	京都工芸繊維大学	槻橋 民普	日本曹達
井本 利一郎	東洋曹達工業	戸田 文雄	日本カーボン
大木	旭化成	中田 弘	鉄興社
大野 成之	森田化学工業	中山 一郎	日本曹達
正親町 栄彦	昭和電工	端野 朝康	京都大学
萩野 寂	萩野化学研究所	林	旭化成
小川 吉克	大阪府立工業奨励館	村上 嗣郎	八幡溶接棒
尾嶋 正治	昭和電工	柳田 彦次	新日本金属化学
門田 平八郎	日本曹達	山莊 州一	八幡溶接棒
切貫 久司	住友金属鉱山	山手 有	京都大学
小嶋 林平	名古屋工業技術試験所	吉沢 四郎	京都大学
小林 正夫	本荘亜鉛工業所	渡辺 信淳	京都大学
斉藤 元	三徳金属工業		

## 第4回溶融塩委員会出席者名簿

阿部光伸	日本硝子	平敏雄	日曹製鋼
阿部方朋	住友化学工業	谷岡健一	三徳金属工業
有森毅	京都工芸繊維大学	田村英雄	大阪大学
池田八郎	住友化学工業	寺田豊	日本曹達
石野俊夫	大阪大学	戸田文雄	日本カーボン
井上嘉亀	神戸大学	中田弘	鉄興社
井本利一郎	東洋曹達工業	西原清廉	京都大学
宇梶六夫	大阪金属工業	西村新一	新日本金属化学
梅田芳久	日本曹達	西村直一	日本曹達
小川吉克	大阪府立工業奨励館	花岡	昭和電工
萩野寂	萩野化学研究所	林禎一	名古屋工業技術試験所
尾島正治	昭和電工	林久夫	橋本化成工業
梶崎千代利	名古屋工業技術試験所	藤森正路	住友金属鉍山
門田平八郎	日本曹達	村上嗣郎	八幡溶接棒
切貫久司	住友金属鉍山	柳田彦次	新日本金属化学
小島林平	名古屋工業技術試験所	山下栄一	住友化学工業
椋井秀	昭和電工	吉沢四郎	京都大学
佐藤隆	鉄興社	吉田直樹	日曹製鋼
塩川二郎	大阪大学	渡辺信淳	京都大学