

# 溶融塩

京都市左京區吉田本町  
京都大学工学部工業化学教室  
渡辺信淳

1959

Vol. 2 No. 2

溶融塩委員会

# Chemical Abstract 1958年 Vol 52

## No.20 より No.22 までの抄録

### — 抄 録 目 次 —

1. 理論、物性、測定法	147
2. アルミニウム	157
3. アルカリ、アルカリ土	160
4. Be, Ti, Zr, He	165
5. B, Si, Nb, Ta, V, In	169
6. RE, Th, U	173
7. ハロゲン	177
8. 耐火物、硝子, Slag	179
9. その他	184

(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.

---

## 目 次

Chemical Abstract 1958 年 Vol.52

No20 ～ 22 までの抄録 ..... 147

関係外国雑誌目次 ..... 193

特別講演および研究報告討論会 ..... 205

文 献 紹 介 ..... 263

熔融塩委員会記および委員名鑑 ..... 309

---

## 1. 理論，物性，測定法

室温および高温における電気抵抗の測定装置ウラン・モリブデン合金の研究への最初の応用 (C.A. 16801)

J. Bellot 外2名; Metaux (Corrosion Inds.) 33, 243~52 (1958)

室温から1000°Cまでの抵抗を測定するための装置二種を設計した。

高温流体の圧力測定並びに示差圧測定装置 (C.A. 16804)

S. T. Naish 外1名; Atomic Energy Research Estab (Gt. Brit) R/R 2484, 4pp (1958)

溶融Biおよび他の流体の200~500°Cにおいて使用する英国の装置を紹介している。圧力の測定用として推奨しているものは、Moss型およびCheltenham自動調節型のものである。示差圧測定用としてはCheltenham圧力測定頭に用いられるものでNaishとMossによつて設計されたものである。

両性金属酸化物の水素および2~3の電解質の吸着 (C.A. 16832)

L. G. Maidanovskaya; Trudy Tomsk. Gosudarst. Univ., im. V. V. Kuibysheva 145, Ser. Khim., 5-ya Nauch. Konf., 1954, 43~50 (Pub., 1957)

種々報告されているデータによれば、 $\text{BeO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ などによるHの活性吸着が強い程、それら酸化物の表面エネルギーは大きい事が知られている。その吸着がはじまる温度は週期律の同じ族の亜族元素又は同じ原子価の元素などの酸化物の生成熱に比例する。 $\text{LiCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{RbCl}$ などの溶液からの $\text{SiO}_2$ ゲルによる陽イオンの吸着や、 $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ 溶液からの石英による陽イオン吸着は水和によるものである。吸着剤はこの活性吸着の温度範囲内においてしばしばHを吸着する。吸着力は $\text{Ba} > \text{Ca} > \text{K} > \text{Na}$



の順に並ぶ。

遷移系金属の炭化物，窒化物，硼化物および珪化物によつて生成する系に固溶体の連続系列の形成 (C. A. 16852)

R. B. Kotel'nikov ; Zhur. Neorg. Khim. 3 , 841~6 (1958)

Co, Cr, Fe, Hf, Mn, Mo, Nb, Ni, Ta, Ti, V, W, Zr, などの炭化物，窒化物，硼化物，珪化物より選んだ成分を含む，三成分系を三つの群に分けている。これらは固溶体の連続系列を形成し，部分的に混合し，また錯化合物を生成する。

カルシウム及び珪素の酸化物の炭素還元中における充填物の相転位と化学変化 (C. A. 17011)

L. V. Yumanova 外1名; Trudy Ural. Nauch-Issledovatel. Khim. Inst. №2, 166~76 (1954)

酸化物の還元を実験室で研究する方法として，炉に入れた材料充填物へ電極を挿入してそのものの炉過効果を測定する新しい方法を紹介している。これによつてCaOの還元に関する或る種の知見と反応機構が考えられた。CaC<sub>2</sub>は一般に炉の底部の高温部分で生成され，その部分は熔融状態にある。炉温が1800から1900に上昇するとカーバイドの生成は約10~30%多くなる。充填物の炭化層部にある過剰のCはCaC<sub>2</sub>の分解によつて遊離したものである。C及び元素状Caは上層へ拡散してCaやCの表面を包みさらにそれらの内部へ拡散してゆく。SiO<sub>2</sub>及びその分解生成物はガス状で還元される。45%FeSiをつくる為に十分なFeが添加された時は，充填物の上層の1100~1200°Cの部分でSiが濃縮されてFeの炭化が起る。

スラグ融体における拡散機構 (C. A. 17012)

E. S. Vorontsov 外1名; Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R., Otdel. Tekh. Nauk №. 2, 152~155 (1958)

S<sup>35</sup>, Ca<sup>45</sup>, Fe<sup>59</sup> 及びP<sup>32</sup> などの溶融スラグ (Ca 40~3; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 21; SiO<sub>2</sub> 3.5~8%) 中並びにCaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 固体中での拡散について研究された。その結晶イオン半径の小さい場合はその拡散係数が大きくなっている。Pの拡散は，

Stokes-Einstein の法則より大きく外れている。5価のPは電気的中性の粒子の様に即ち錯陰イオンと単一陽イオンの中間の或る程の形態でOと一結に拡散した。 $\text{Ca}^{++}$ の拡散係数は実験値はNernst-Einstein 型として電気伝導度より計算で求めた値と若干相違している。しかし $\text{Ca}^{++}$ の拡散と伝導の活性化エネルギーは非常に近似していて、 $\text{Ca}^{++}$ は独特の拡散をすることが認められた。CaとPの拡散粒子の形態の相異はそれらのOに対するcation bond の異なる比率によつて説明される。

#### Electro-viscosimeterによる溶融スラグの粘度測定 (C.A.17013)

L.M.Tsylev 外1名; Trudy Inst.Met.im.A.A.Baikova, № 1, 33~38 (1957)

内径10mmのMo筒とd-c モーターで回転する4mmの軸よりなる粘度計の詳細が述べられている。粘度は溶融スラグ中の円筒の沈みで測定され、スラグの温度は毎分5~6°の割合で下げられる。測定範囲は1~150 poises であるが、1~40 poises に最高感度をもっている。測定例として $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  の比が0.65~1.8の3種のスラグについて1200~1600 °Cにて測定した曲線が示めされている。

#### 非透明溶液の粘度測定器 (C.A.17817a)

A.I.andrievskii and N.N.Karalin.; Doklady L'vov Politekh.Inst.1.№1, 22~4 (1955)

Referat. Zhur.Khin.1956, Abstr.№ 39990.

#### 簡単な高周波発生装置 (C.A.17818i)

Erno Rungor.; Magyar Kem.Foljoirat 63 149~51 (1957)

酸-塩基反応と沈澱反応に特に適当な新しい高周波発生装置が記されている。その原理は適定される溶液の濃度変化に比例して、回路の波長整調が変化する。その変化を格子回路で測定する。

#### 新しい粘度測定 (C.A.17824c)

Jan.Wojtczak.; Bull.Soc.amis sci. et lettres Poznan. B14.283~93 (1953)

液体はベアリングの中に入れられ、そのベアリングの低部は不動であるが、上部はガ  
ルバーの可動コイルと連結されている。液体 (0.5cc) の層は、およそ 1mm の厚さであ  
る。一定電流をそのコイルに流して、フレがある角になつたのちに time inter-  
val を測定する。その time interval が多くの液体の粘度と比例することが  
発見された。

他の実験値と比較して、time interval が 0.02% まで測定された場合、平  
均誤差は ±0.5% である。

#### ネジリ粘度計 (C.A. 17830d)

B.Z.Votlokhin.; U.S.S.R. 110~669, may 27, 1958

高温—高圧における粘度測定に適当な粘度計である。等心円状に穴のあいた円筒がぶ  
らさがつているオートクレーブよりなつている。

#### 溶融ハロゲン化ナトリウム—ハロゲン化亜鉛混合物中への鉄 の溶解度 (C.A. 17902)

V.P.Kochergin.; Khim. i Khim. Tekhnol. 1958 № 2266~70.

溶融物への鉄の溶解度を 500°C で、時間変化に対して研究している。溶解速度は次  
の順に減少する。

$\text{ZnCl}_2 - \text{NaCl} > \text{ZnCl}_2 - \text{NaBr} > \text{ZnCl}_2 - \text{NaI} > \text{ZnCl}_2 -$   
 $\text{NaF} > \text{MgCl}_2 - \text{NaBr} > \text{MgCl}_2 - \text{NaI}.$

ハロゲン化ナトリウムの濃度が増加すると、コンプレックスアニオンの安定度が増加  
する。したがつて、溶解速度も、高温に於ける溶融物の成分の加水分解の度合も減少す  
る。ほんのわずかな水分を含有する化合物に、乾燥空気を 40 分間、0.5 l/分の速度  
で通して、水分を追い出した。その場合の鉄の溶解度は、 $\frac{1}{300}$  に減少した。

#### 溶融塩の輸率の測定 (C.A. 17910g)

Frederik R. Duke and James P. Cook.; Iowa State Coll.  
J. Sci. 33 81~3 (1958) Cf. C.A. 51 17384h

熔融ナトリウム・コバルト。 酸塩中の輸率の測定 (C.A. 17911)

V. I. MaIKin and V. V. Pokidyshev.; Izvest akad. Nauk. S.S.S.R. Otdel. Tekh. Nauk 1958 № 5, 129~31.

熔融  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CoO} \cdot 6\text{SiO}_2$  中の  $\text{Na}^+$  と  $\text{Co}^{++}$  の輸率が,  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CoO} \cdot 4\text{SiO}_2$  の値と比較されている。(ここでは, O:Si の比は同じであるが,  $\text{Na}_2\text{O}$  のモル濃度は, 前者の場合の  $\frac{1}{2}$  である。) ここで用いた方法は, M. and Shartsman (C.A. 50 3850) に記されている。

Zn-Au 系の  $\beta$ -phase の熱力学的性質の研究 (C.A. 17929a)

Janusz Terpilowski.; Zeszyty Nauk. Politech. Wroclaw. Chem. № 4, 13~23 (1958). (English summary).

$\text{Zn} | \text{LiCl} + \text{KCl}$  共融混合物  $+ \text{ZnCl}_2 | \text{Au-Zn}$  固体合金の起電力が測定されている。430~550°においては, 液体の亜鉛電極を用いて, 又 380~419°においては, 固体の亜鉛電極を用いている。合成組成 (Zn%) 500°における起電力  $E$  (mV) 温度係数  $dE/dT$  ( $\mu\text{V}$ ) とすると,

Zn%	E	$dE/dT$	亜鉛の融解熱は $1.79 \text{ Kcal/g}$ で Ölander の値と一致した。
43.8	239.3	-9.6	
45.1	235.1	-9.8	(C.A. 27 4175) 液体亜鉛から固体合金へ変化する
45.5	233.6	-9.9	ときの亜鉛のエントロピーや熱力学的ポテンシ
46.8	229.1	-10.2	ャルが直接計算された。
48.7	218.3	-10.9	
50.1	203.3	-12.5	組成変化に対する $dE/dT$ の変化は, Ölander
50.9	193.2	-13.6	が理論的に計算した値と, ほんのわずかしき違つてい
52.3	177.7	-14.6	なかつた。
53.6	168.0	-14.8	
54.6	160.2	-14.9	
54.8	158.7	-15.0	

MgO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 系の平衡状態図 (C.A. 17932d)

Franco. Massazza and Efigia Sirchia.; Chim. ind. (Milan) 40 460~7 (1958). Cf. C.A. 52 16024C.

MgO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> の平衡状態図が決定されている。二つの共融物が出る。

$\text{SiO}_2$  又は  $\text{TiO}_2$  の多い混合物は二つの液相を与える。一つは、冷却したときガラス状を与え、もう一つは、 $\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$ 、 $\text{MgO} \cdot 2\text{TiO}_2$  そして  $2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$  の混合物を与える。 $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$  と  $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$  も又形成される。試料の写真が与えられている。

#### KCl—PbCl— $\text{H}_2\text{O}$ 系の共晶の熱力学的研究 (C.A. 17932i)

A. P. Ratner and L. L. Makarov.; Zhur. Neorg. Khim. 3 46~50 (1958).

公配係数Dに関するRatner 方程式 (Trudy Dadiokhim. Inst. Akad. Nauk 2.67 (1933), C.A. 28 700<sup>2</sup>) に入るすべての熱力学的函数が、KCl—RbCl— $\text{H}_2\text{O}$  系に対して計算されている。

#### $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 系の伝導度 (C.A. 17933c)

K. A. Kostanyan.; Izvest. Akad. Nauk Armyan. S.S.R. Khim. Nauki 11 65~73 (1958).

$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  の27種のガラスの伝導度が700~1000°において求められている。電気伝導度の温度函数は次式に従う。 $\log K = A - (B/T)$ 。アルカリイオンが増加すれば比電気伝導度も増加する。係数Bは、酸化アルカリの含量が15~20モル%までは一定で、更に酸化アルカリの含量が増せば減少する。

これはホウ素の配位数が3から4に変化することによる。

#### 溶融中の半導体の性質変化 (C.A. 17973b)

A. I. Gubanov.; Soviet phys.-Tech. phys. 2 2335-40 (1957), (English translation).

半導体が熔融中又は配位数が一定のとき、無定形に移る際半導体の性質が変化することを理論的に説明しようとしている。

#### LiCl—KCl系中の金属イオンのポーラログラフィ (C.A. 18026g)

H. A. Laitinen, C. H. Liu, W. S. Ferguson.; Anal. Chem. 30

1266~70 (1958) .

450°におけるLiCl-KCl系に溶融している金属イオンをポーラログラフ的に白金照合電極とpt.W.又は黒鉛の示指電極を用いて研究している。

Cdは限界電流は濃度に比例し、半波電位は約-1.2V.である。CdをPt電極で還元することは可逆的で、白金電極と合金をつくらない。Bi(III)は-0.4VでBi金属に一度に還元される。Cr(II)又はCr(III)の金属の還元ははつきりした限界プラトーを示さない。電位を一定に保っている、それは時間と共に増加する。この現象はCr金属の析出にもとづく。Cr(III)の金属への還元は、2段におこなわれる。Cr(III)は-0.3Vよりももつと負の電位では酸化剤である。Crの析出は可逆的で合金をつくることなしに析出する。Cr(II)は2つの還元波を示す。低融点の化合物のポーラログラムは、金属還元による限界電流プラトーを示す。というのはこれらの金属は、450°では溶融しているので、dendrites 又はポーラスフィルムとして析出しないからである。Zn m.p. 419°は、そのm.p.以上では金属への還元の限界電流のプラトーを示す。m.p.以下では電流効果は増加する。Hg(I)は、熔融物中では不安定で、還元波はHg(II)波である。AlはW電極では-1.8Vで、Pt電極では-1.7Vである。AlはWとは合金をつくらないが、Ptとは合金をつくる。

#### 液体の密度の連続測定 (C.A. 19272h)

A. Linford ; Ind.Chemist 34, 481~8 (1958) .

#### 遠隔測定とその応用 (C.A. 19274b)

Boleslaw Milewski ; Chemik 11, 222~6 (1958) .

化学工場で用いられる数種の装置に関する総説。

#### 自記示差熱天秤 (C.A. 19276a)

A. Lambert ; Bull.soc.franç. Céram 28, 23~8 (1955) .

de Keyser (C.A. 48, 3069b) の熱天秤を改良し完全に自動化した装置を述べている。天秤の感度は0.1mg, 最大荷重は200g。重量変化はtriode管を組合せた回路のキャパシタンスの変化で示す。測定最高温度は1280°C, 温度の読みの精度は±2°C。\*



ストロボスコープ用円板を備えた回転粘度計 (C.A. 19283-i)

Karel Řeháček ; Chem.Průmysl 8,365~6 (1958)

Stroboscopic disk を備えたモーター駆動の攪拌棒が主体となり、この攪拌棒を空気中および液中で毎分200回転させるための電流を求めることによつて粘度測定を行う。粘度式は  $\eta = K \Delta I f$  , ( $\eta$ : 粘度,  $K$ : 常数,  $\Delta I$ : 空気の場合の電流と波の場合の電流との差,  $f$ : 壁面効果に対する補正係数) 5%以下の精度を得ることができる。

倍数比例の法則とイオン半径 (C.A. 19297-c)

A.F. Kapustinski ; Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 15,217~24 (1958)

Li から始まつて希ガス型イオンの半径 ( $\text{\AA}$ ) を次式で示している。

$r = 0.8 + 0.2 (m - \eta)$  , ただし  $m$  は最外殻電子の主量子数,  $\eta$  はイオンの電荷である。この式からかなり外れるものは Be のみである。倍数比例の法則もまた結晶組成の大きさ, 特に希ガス型構造をとるカチオンから明らかになることを示している。

高温 度 に お け る 表 面 張 力

IV. Fe-Se, Fe-Te 合金の表面張力 (C.A. 19314-a)

W.D. Kingery ; J. Phys. Chem. 62, 878~9 (1958)

Fe 融液の表面張力が Se や Te を加えることによつて減少すると云う事実から表面における濃度が示されるとして、計算を行い、Fe は吸着 Se の単一層で被われることを示している。表面張力の値から計算して、Fe に 0.1 重量% の Te を加えた場合の Te の表面濃度は 12% である。O, S, Se は表面張力を低下させる効果が大きいのでイオン化していると考えられるが、Te は本質的に金属溶液を形成するものと考えている。

液体の表面張力の計算式 (C.A. 19314-d)

L.D. Volyak ; Teploenergetika 5, № 7, 33~7 (1958)

液体の表面張力をその比容の函数として表わす式を示す。

$\sigma = A [v'^2 \exp(-kv') - v''^2 \exp(-kv'')] ]$  ただし  $v'$ ,  $v''$  は液相および気相の比容,  $A$  および  $k$  はそれぞれの物質に固有の常数である。簡単には  $\sigma = A v'^2 \exp(-kv')$



の式が用いられ、温度の広い範囲にわたって用いることができる。

#### 液体金属の表面張力に関する理論 (C.A.19314c)

P. S. Zyryanov.; Fiz. Metal. i Metalloved., Akad. Nauk S. S. S. R. 5, 545~7 (1957).

表面電気二重層の仮定に基づき金属の表面張力に関する Frenkel の計算を完成する試みを行っている。

金属イオンの表面熱振動を考慮に入れて、金属イオンが表面からの深さととも対数的に減少する量を有することを示す。

#### 溶液から結晶を生長させる場合の顕微鏡的研究用装置 (C.A.19320g)

M. I. Kozlovskii ; Kristallografia 3, 509~10 (1958).

#### 熔融 酸塩 ( $K_2O \cdot CaO \cdot 4SiO_2$ ) 中のカチオン輸率の測定 (C.A.19352f)

V. I. Malkin ; Zhur. Fiz. Khim. 32, 838~40 (1958).

同位元素  $K^{42}$  および  $Ca^{45}$  を用い Malkin らの方法 (C.A.50, 11775c) によつて  $K^+$  および  $Ca^{++}$  の輸率を測定する。 $K^+$  の輸率 (0.89) は  $Ca^{++}$  の輸率 (0.10) よりはるかに大きい。 $Na_2O \cdot CaO \cdot 4SiO_2$  中の  $Na^+$ ,  $Ca^{++}$  の輸率と  $Na_2O \cdot K_2O \cdot 4SiO_2$  中の  $Na^+$ ,  $K^+$  の輸率の比較からイオンの易動度に対してカチオンの相互作用の存在することが結論される。

#### 金属系の状態図の研究分野における成果と将来性 (C.A.19372g)

O. S. Jvanov ; Zhur. Neorg. Khim. 3, 585~600 (1958).

簡単な総説と一般的考察。

#### 多元系状態図の理論 (C.A.19372h)

J. J. Kornilov ; Zhur. Neorg. Khim. 3, 571~84 (1958).

多元金属系の物理化学的解析の進歩について総説し、その理論的および実用的関係を考察している。金属間の化学反応の特質を論じ、多元系では生成熱が極大値をとることを特長とするような化合物あるいは固溶体が最初に形成されることを熱力学的考察を基

礎にして示している。

#### 原子間引力を表わすものとしての状態図 (C.A. 19372 h-i)

N.V. Ageev ; Zhur. Neorg. Khim. 3, 557~61 (1958) .

週期律系における元素の位置に関係し, 化合物, 組成とともに変化する相, および固溶体を決定する原子間引力が状態図の構造や各相間の量的関係に及ぼす影響を論じている。

#### 二元系に対する融解状態図の計算 (C.A. 19372 j)

D.S. Kamenetskaya ; Zhur. Neorg. Khim. 3, 607~10 (1958)

融解状態図の計算に用いられる方法について総説し Au-Pt 系に基づき近似模型を用いた一例を示して, 計算結果を別に行つた実験データと比較している。

#### Mg を含む系の平衡図的研究法 (C.A. 19373 a)

M.S. Mirgalovskaya ; Zhur. Neorg. Khim. 3, 797~8 (1958) .

熱分析の利用できない Mg を含む系に対して平衡相図を決定するために用いることのできる等温凝結法を述べている。

#### 二元系混合物の安定性に関する理論 (C.A. 19373 b)

V. Ya. Yakovlev 他 1 名 ; Zhur. Neorg. Khim. 3, 936~8 (1958)

統計物理学に基づき, 分子間力に照して液相線, 固相線に関する理論を展開している。

#### 多成分不均一系合金に対する平衡状態図の一般理論 (C.A. 19375 i)

L.S. Palatnik 他 1 名 ; Zhur. Neorg. Khim. 3, 637~49 (1958)

不均一多成分合金の幾何学的ならびに解析的理論に関する諸問題, その平衡状態図およびその断面について論じ, この種の系の熱力学的諸問題に対して topoanalytical theory を適用した場合の結果を示している。

周期系の上位に位置する金属の塩基性および酸性酸化物 (C.A. 19387e)

S. A. Shchukarev; Zhur. Obshchei Khim. 28, 845~59 (1958)

塩化物および酸化物の生成熱を比較することにより金属酸化物の酸性ならびに塩基性についての熱力学的特性を示す試みを行っている。

硼砂を含む融液に関するポーラログラフ的研究

銅およびカドミウムのポーラログラフイ (C.A. 19606g)

Yu. K. Delimarskii 他1名; Proc. Acad. Sci. U.S.S.R., Sect. Phys. Chem. 116, 611~13 (1957).

C.A. 52, 12620f 参照。

## 2. アルミニウム

アルミニウム電解用連続陽極 (C.A. 16953)

Vereinigte Aluminium-Werke A.-G.; Ger. 946,924, Aug. 9 (1956)

炭素ブロックは自焼mastic で連結される。適当な温度分布を得るためには少くとも水平陽極の直径は1m以上であることが必要である。

電解炉からのガス洗滌 (C.A. 16954)

Elektrokemisk A/S.; Brit. 792,249, Mar. 26 (1958)

電解炉の陽極, たとえばAlのゼーダーベルグ陽極, から出るガスを600~1000°Cでコークス床を通過させることによつて, 塵埃, 揮発性タールまたは空気などを完全に除くことが出来る (Brit. 608,656). 空気は燃焼によつて温度を保ち, コークスは炭化水素を分解してOをCOとする。

アルミナの炭素還元 (C.A. 16968)

Zh. L. Vert 外3名; Proc. Acad. Sci. U.S.S.R., Sect. Chem.

Technol, 115-17, 75~8 (1957)

C.A. 52, 12637c (1958) 参照

$\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgF}_2$  と  $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{AlF}_3-\text{MgF}_2$  系の平衡状態図とその性質 (C.A. 17930h)

E. Vatslavik and A. I. Belyaev.; Zhur. Neorg. Khim. 3 1044~7 (1958) c.f. Trudy ministerstva Tsvetnykh metal i Zol'ta № 24 (1954).

80~100%の $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ を含む $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgF}_2$  (I) と  $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{AlF}_3-\text{MgF}_2$  (II) 系の熔度 $d$  (1000°にて測定), 電気伝導度 (at 1070°), Alの溶解度 (at 1010~1020°) に関する三角形状態図が示されている。系(I)においては三成分の共融点 (m.p. 909°) があり, その組成は,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  : 4.5wt%  $\text{MgF}_2$  : 15.5wt% である。

1時間に系の100g中に溶解するAlの量(R)は, その最大値が系(I)では,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  10wt%,  $\text{MgF}_2$  0%のときで, 1.3gであり,  $R_{\min}$  は $\text{Al}_2\text{O}_3$  0%,  $\text{MgF}_2$  15wt%のときで, 0.6~0.7gであつた。系(II)においては,  $R_{\min}$  は,  $\text{AlF}_3$  2wt%,  $\text{MgF}_2$  3wt%の組成のときで, 0.4~0.5gであつた。(I)と(II)の両系において $\text{MgF}_2$ の存在は $d$ , および接触角(カーボン表面)を増加させ, 凝固点と比伝導度を低下せしめる。

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}-\text{Na}_3\text{AlF}_6$  系の相律 (C.A. 17934d)

Etienne Bonnier; Congr. intern. aluminium Paris 1.39~43 (1954).

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}-\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{O}-\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{O}-\text{Na}_3\text{AlF}_6$  系が研究されている。

アルミニウム電解槽の陽極の上部にガス排出装置は不必要 (C.A. 18018)

I. P. Gupalo.; Tsvetnye Metally 31 № 4, 53~7 (1958).

カーボン陽極から発生する揮発性物質は底を通りぬけて逃散し, 陽極のトップからは

逃散しない。トップは流体カーボンで覆われる。それゆえ、発生ガスを取りのぞくために吸引ポンプは必要でない。

#### 熔融アルミナークリオライト系の電解中におけるナトリウムの析出 (C.A. 18018i)

L.N. Antipin.; Trudy Ural. Politekh. Inst. im. S.M. Ki-rova 58 73~5 (1957).

890°における $\text{NaF}-\text{AlF}_3$  (46%モル $\text{AlF}_3$ )系のオ二共融点の組成物の電解がされている。1.5 mm  $\phi$ のMo線が陰極として用いられ、黒鉛ルツボの壁が陽極である。陽極電流密度 $1\text{A}/\text{cm}^2$ で20分間電解した。その結果工業電解の条件では、Naの最初の電析を仮定することが出来ない。

アルミニウムは形成される。これは陰極で直接放電するのみならず、ある条件では、Naとの反応の結果形成されうる。

#### 珪酸粘土からアルミニウムの製造 (C.A. 18159h)

Stanley Tucker.; U.S. 2847279, Aug. 12, 1958.

珪酸粘土、即ちGeorgia Kaolin 又は低度ボーキサイト (鉄を含まない) の回収と金属アルミニウムの製造が記されている。

原料の粘土を、その最適温度600~800°で仮焼し、強酸溶液、最も良いのは、 $\text{HNO}_3$  溶液に懸濁させて、粘土より、FeとAlを溶解させる。不溶解の $\text{SiO}_2$ と $\text{TiO}_2$ を浮別し、その浮液、AlとFeの入った溶液に $\text{CaCl}_2$ を飽和させる。メチルイソブチルケトン又はメチルブチルケトンのような試薬を加えて、鉄と塩素との複塩を生成せしめ、除去して、アルミニウムを普通の方法で回収する。

#### クリオライトーアルミナ融液によるグラファイトの濡れに関するAlの影響 (C.A. 19601h)

L.N. Antipin 他2名; Zhur. Priklad. Khim. 31, 1103~5 (1958)

$\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Al}_2\text{O}_3$  融液のグラファイト上における濡れの角度 $\theta$ を1000°Cで測定し、 $\theta$ は $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量の複雑な函数であり融液中のAlの影響を受けることを示している。濡れの角度 $\theta$ と臨界電流密度との間に関係のあることを認めている。

### アルミニウム還元炉内の磁界の測定 (C.A.19603e)

J. H. Kent ; J. Electrochem. Soc. 105, 603~7 (1958)

50 Kiloamp 以上の容量をもつ Al 還元炉の操業は融浴中に伋く電磁力の影響を受ける。電磁力を生ずる磁界の測定は高温および融浴の侵蝕性のために困難なので、これに対処する測定技術を述べている。種々の導体を装備した 100 kiloamp 容量の炉に関して行つた測定結果を示し、conductor layout design が炉の磁界特性にどのように影響するかを示している。

### アルミニウム冶金に関する今後の進歩について (C.A.19800f)

## 3. アルカリ, アルカリ土

$\text{LiCl-KCl}$ ,  $\text{LiCl-BaCl}_2$  などの溶融系の分解電圧  
(C.A.16946)

A. A. Kolotii 外1名 ; J. Appl. Chem. U.S.S.R. 30, 429~34 (1957)

C.A. 51, 13616a (1957) 参照

### 電熱加熱によるマグネシウムの製造 (C.A.16952)

Knapsack-Griesheim A.-G.; Brit. 793,629, Apr. 23 (1958)

MgO を含む粗原料を金属で還元する場合の熱効率は、その還元剤を過剰に使用することによつて向上する。さらに又 MgO 含有物例えばドロマイトを  $150 \mu$  以下にして珪素鉄の様な還元性金属を  $50 \mu$  程度にするように、その反応物の粒度を調節することによつて更に有利にすることも出来る。還元金属の過剰使用量は、その物質の種類と純度によつて異なる。例えば MgO 38% を含む焼成ドロマイト 100 Kg に対して、Si 7.5% の珪素鉄では 26.5 Kg を使用すればよい。この混合物は適当に成形して真空の樋管をとおして、2本の黒鉛電極を備え、 $0.1 \sim 2.0 \text{ mm}$  の真空にした転炉へつめる。電流抵抗によつて約  $1400^\circ\text{C}$  に加熱し、Mg は昇華して捕集器へ集める。Mg の収率は殆ん



と理論量 (2.3Kg) に達し, 未反応の珪素鉄はフローテーションか又は残渣を完全に溶融するかして回収する。

### 重水素化リチウムおよび重水素化アルミニウム・リチウムの実験室的製造 (C.A. 16961)

A. F. I. Holding 外1名; J. Appl. Chem (London) 8, No. 5, 321~4 (1958)

Liの重水素化物は99.8%のD<sub>2</sub>OをMgで処理して得られた重水素中にて, リチウムを700°Cにて反応させることによつて製造され, 生成分の同位元素的並びに化学的純度が測定された。

重水素化アルミニウム・リチウムはWiberg, Schmidtの方法 (C.A. 46, 4408i) によつてつくられた。

### 還元雰囲気中の珪酸二石灰, ホルステライト, モンティセライトの挙動 (C.A. 17010)

E. Eipeltauer 外2名; Radex Rundschau, No. 2, 92~104 (1958)

固体の状態で次の如き反応が進行する;  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 3\text{C} \rightarrow 2\text{Ca} + \text{SiO} + 3\text{CO}$ ,  $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 + 3\text{C} \rightarrow 2\text{Mg} + \text{SiO} + 3\text{CO}$ ,  $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 + 3\text{C} \rightarrow \text{Ca} + \text{SiO} + \text{Mg} + 3\text{CO}$ . 溶融状態ではこれらの珪酸塩はCを浸らさないから反応は進行しない。Cと一緒に溶融する間にMgが精錬されることは粒界中にある鋳物が大きな反応速度を持つということによく説明出来ることが認められるであろう。

### 珪素による酸化リチウムの還元におけるリチウムの蒸気圧 (C.A. 17927)

W. Morris and L. M. Pidgeon.; Can. J. Chem. 36, 910~14 (1958).

Li<sub>2</sub>O—CaO—Si系のLiの蒸気圧が, 970~1025°Cにおいて求められている。

$$4 \log P = 43.1 - (6.69/T) \times 10^4$$



純カルシウム (C.A. 18129a)

W. J. McCreary.; J. Metals 10. 615~17 (1958)

純ウランの製造に必要な高純度の金属カルシウムが、分別蒸溜によつて得られた。装置の図が与えられている。分光分析でMgが1.p.p.m以下、純度99.95%以上のものが得られた。Mg含量は、他のいかなる方法よりも本法が最少である。

$\text{PbCl-MnCl}_2$ ,  $\text{CsCl-MnCl}_2$ ,  $\text{PbCl-SnCl}_2$ ,  $\text{CsCl-SnCl}_2$ ,  $\text{RbCl-SnCl}_2$  系の状態図 (C.A. 17932b)

B. F. Markov and R. V. Chernov.; Ukrain. Khim. Zhur. 24. 139~42 (1958), 143~5 (1958)

次のような化合物および共融混合物が報告されている。

$\text{RbCl-MnCl}_2$  系:  $\text{RbCl} \cdot \text{MnCl}_2$  m.p.  $552^\circ$  ·  $3\text{RbCl} \cdot 2\text{MnCl}_2$  ·

m.p.  $475^\circ$

$2\text{RbCl} \cdot \text{MnCl}_2$  · m.p.  $462^\circ$  · 共融物  $479^\circ$  · 30%

”  $446^\circ$  · 73%

$\text{CsCl-MnCl}_2$  系:  $\text{CsCl} \cdot \text{MnCl}_2$  m.  $593^\circ$

$2\text{CsCl} \cdot \text{MnCl}_2$  m.  $538^\circ$

$3\text{CsCl} \cdot \text{MnCl}_2$  m.  $511^\circ$

$\text{CsCl} \cdot 4\text{MnCl}_2$  · m.  $537^\circ$  共融物  $517^\circ$  · 31%

$526^\circ$  · 63.5%

$507^\circ$  · 73%

$499^\circ$  · 79.5%

$\text{RbCl-SnCl}_2$  系 ·  $\text{RbCl} \cdot 2\text{SnCl}_2$  m.  $231^\circ$  ·  $\text{PbCl} \cdot \text{SnCl}_2$  m.  $228^\circ$

$2\text{RbCl} \cdot \text{SnCl}_2$  · m.  $262^\circ$  共融物  $192^\circ$  · 17%

$203^\circ$  · 44.5%  $223^\circ$  · 51.5%

$\text{CsCl-SnCl}_2$  系 ·  $\text{CsCl} \cdot \text{SnCl}_2$  (I) · 赤色の化合物 · m.  $370^\circ$

$\text{CsCl} \cdot 2\text{SnCl}_2$  ·  $224^\circ$  · 共融点  $188^\circ$  · 17%

$337^\circ$  · 61.5%

$\text{MnCl}_2$  の安定度と化合物の数はKからCsまでは増加する。同様に、 $\text{SnCl}_2$  とNaからRbまでは同様な効果がある。

### $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-MgSiO}_3$ 系の粘度と電気伝導度 (C.A.17932h)

G. G. Nozadze.; Soobshchoniya Akad. Nauk Gruzin. S.S.R. 19597~604 (1957).

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-MgSiO}_3$ ;  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{MgSiO}_3\text{-MgO}$ .

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-MgSiO}_3\text{-SiO}_2$ 系の化合物の粘度, 比電導度が研究されている。 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-MgSiO}_3$ 系において $\text{MgSiO}_3$ が増加すると,  $\frac{\text{O}}{\text{Si}+\text{P}}$ のモル比が減少し, 珪酸塩および磷酸塩の複塩化が増加する。

$\text{MgSiO}_3$ の増加にともない, 粘度は少し増加して,  $\text{MgSiO}_3$ の量が重量で50%に達したとき粘度は最高になる。温度が低下すると, この粘度の変化は, もつとすどくなる。 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-MgSiO}_3\text{-MgO}$ 系のすべての熔融物は塩基性である。

$\frac{\text{O}}{\text{Si}+\text{P}}$ のモル比が高いときは,  $\text{O}^{2-}$ アニオンはなくて,  $\text{SO}_4^{4-}$ とか $\text{PO}_4^{3-}$ のコンプレックスアニオンの存在を可能にすることを示している。系が重量で22%のMgを含むとき, 粘度(等温)は最小である。そして等温比電導度はすどい最大値を持っている。 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-MgSiO}_3\text{-SiO}_2$ 系の熔融物は酸で,  $\text{SiO}_2$ の量の増加にともない  $\frac{\text{O}}{\text{Si}+\text{P}}$ のモル比は減少する。このグループの熔融物は高粘度と低い電気伝導度を持っている。

### カーバイトの熱分解による金属カルシウムの製造 (C.A.18047a)

Louis Hackspill and Nicole Platzner.; Compt. rend. 246 2969~72 (1958).

カルシウム金属が1600°における真空中の $\text{CaC}_2$ の直接の熱分解によつて造られる。ポーラ黒鉛ルツボを用いている。ふたの厚さは1~2mmでCa蒸気は通すがCは通さない。蒸発したカルシウムは冷却金属表面に凝縮する。使用前には炉とルツボをアルゴンガス中で2100°に加熱して脱ガスし, 冷却する。

### アルミニウムによるカルシウムカーバイドからのカルシウムの製造 (C.A.18129)

Pierre Vignial; Congr. intern. aluminium, Paris 1 107~9 (1954).

実験は  $10^{-3}$  mm Hg,  $1150 \sim 1250^\circ$  のもとで行なわれた。原料と反応生成物の分析は、化学的な方法、ラジオクリスタルグラフィとガス分析によった。

反応冷却媒および熱媒体としてのナトリウム又はナトリウム-カリウム合金 (C.A. 18147d)

T. Trncki, W. H. Bruggeman, F. E. Creveva.; Proc Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Geneva, 1955, 9 241~51.

マグネシウムの回収 (C.A. 18157e)

Farbenfabriken Bayer A.-G.; Brit. 792235, Mar. 19, 1958.

金属カルシウムは、その化合物又は鉱石から、アルカリ土属の水素化物、即ち  $\text{CaH}_2$ ,  $\text{SrH}_2$ ,  $\text{BaH}_2$  による  $700 \sim 1600^\circ\text{C}$  における還元によつて回収される。かくして  $400\%$  の  $\text{MgO}$  と  $690\%$  の  $\text{CaH}_2$  は、密閉垂直鉄製筒中で処理される。温度を  $850^\circ$  に上げて  $\text{Mg}$  を蒸発させる。

$30,000 \text{ kg/cm}^2$  までの加圧下における  $\text{K}$  の融点 (C.A. 19315b)

E. G. Ponyatovskii; Kristallografiya 3, 508 (1958)

$\text{K}$  の融点は 1 気圧の  $63^\circ$  から  $30,000 \text{ Kg/cm}^2$  の  $251^\circ\text{C}$  まで圧力とともに暫増する。圧力-温度曲線の傾斜は 1 気圧と  $30,000 \text{ Kg/cm}^2$  でそれぞれ  $0.016^\circ/\text{Kg/cm}^2$ ,  $0.003^\circ/\text{Kg/cm}^2$  である。この範囲の温度、圧力ではポリモルヒズムの転移は観察されなかつた。

結晶の接触融解 (C.A. 19378h)

P. A. Savintsev 外 1 名; Zhur. Obshchei Khim. 28, 1700~1 (1958).

Gluzman & Pubtsova の報告 (C.A. 51, 14400d) をはげしく批判したものである。Na および  $\text{K}$  の塩化物の結晶を接触させて加熱すると接触面で融液を生ずることを実験的に示している。ただし  $\text{KCl}-\text{NaCl}$  系ではこの固溶体が  $495^\circ\text{C}$  以下で分解するのでこの法則に従はない。一般に相互拡散を行う物質は温度が融点より充

分高い場合には接触部分で固溶体を形成する。その温度は粒子分布によつて決定される。

(米)

$K_2Cl_2-Na_2SO_4-Na_2CO_3$  および  $Na_2Cl_2-K_2SO_4-K_2CO_3$  三元系 (C.A. 19381e)

A. G. Bergman 他1名; Zhur. Neorg. Khim. 3, 393~402 (1958).

Na および K を含む簡単な塩の間におこる反応を決定するために  $NaCl$ ,  $K$ ,  $SO_4$ ,  $CO_3$  および  $KCl$ ,  $Na$ ,  $SO_4$ ,  $CO_3$  四元素について熱的方法による研究を行い,  $K_2Cl_2-Na_2SO_4-Na_2CO_3$  系には  $2Na_2SO_4$ ,  $K_2SO_4$  と云う化合物の存在することを確認している。(米)

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

チ タ ン (C.A. 17066)

Alfred Boecker; Brit. 795,419, May 21 (1958)

金属チタンをその酸化物から還元して製する方法であるが, この場合 O との親和力の強い金属の還元と同じ様に Al を還元剤として, かつ Ti の生成を保護する為の流動性の良好なスラグをつくるように適当量の CaO を加え, それらの粉末を混合して反応させる。最適のスラグ組成は  $5CaO-3Al_2O_3$  で, その融点は  $1380^\circ$ , 比重は 1.8 である。この時少量の  $CaF_2$  を加えてもよい。TiO<sub>2</sub> とスラグ生成物とは大体同量を用い, しかも粉末として混合する。後者には, TiO<sub>2</sub> と完全に反応するように還元剤を微粉碎して加えておく。乾燥した混合物を坩堝につめ誘導炉に入れて加熱すると約 0.5 時後に反応が起る。スラグの厚さは坩堝の底に出来る銀色の金属 Ti の結晶層の厚さの約 4 倍位となる。原料の適当な配合比は TiO<sub>2</sub> 1000, CaO 1000, Al 500 及び  $CaF_2$  20g である。反応は  $1100^\circ C$  内外で始まる。

チ タ ン (C.A. 17070)

James E. Booge.; U.S. 2843,477, July (1958)

液体の $\text{TiCl}_4$ と固体の $\text{Na}$ の0.005~5 $\mu$ 程度の微粒を反応しない状態でよく混合する。次にこの混合物を有害な不純物の入っていない密閉反応器に入れる。反応はこれを $\text{Na}$ の融点以上に加熱して、混合物の一部でもその温度に達して起る。生成する金属 $\text{Ti}$ は反応熱が $\text{Ti}$ の溶融に充分な程発生するから瘤塊又は鑄塊状の好ましい状態で得られる。

#### チ タ ン (C.A.17070)

James C. Smart ; Brit.792,300,Mar.26(1958) .

$\text{TiCl}_4$ と $\text{Na}$ も不活性ガス下で反応器に入れる。生成物は溶融 $\text{NaCl}$ と $\text{Ti}$ を含む混合物となる。これを放冷し反応器より取り出し、小片に破碎する。これを $\frac{1}{16}$ インチの篩板をつけたChristy & Norris ミルをとおし、100メッシュ以下のものを篩い分ける。この100メッシュ以下の粉末は大体73.3%の $\text{Ti}$ 金属を含む。これで85.3%の収率となる。特に $\text{Ti}$ の多い部分からは水抽出又は真空蒸留によつて高純度の $\text{Ti}$ が得られる。

#### チ タ ン (C.A.17070)

Jemes P. Quin ; Brit.791,783,Mar.12(1958)

$\text{TiCl}_4$ と $\text{Na}$ を固着しない特殊の $\text{Ti}$ -塩混合物となるような割合即ち $\text{TiCl}_4$ が0.3%過剰配合して流動床へ添加する。その反応炉の容積は連続的に反応生成物を電熱加熱した軟鉛容器へ取り出して常に一定に保たれる。受器は生成物で一杯となつたら750℃に加熱して、約6時間攪拌しつづける。総ての操作は $\text{Ar}$ 気流中にて行ふ。この処理によつて粉末状の $\text{Ti}$ も不活性化され、水抽出によつて $\text{Ti}$ の粉末を単離することが出来る。

#### 金属チタンからの酸素の分離 (C.A.17070)

Eugene Wainer ; U.S.2844,499,July 22(1958)

$\text{Ti}$ のスクラップを $\text{C}$ と共に弗化チタンアルカリの溶融浴中で加熱することにより、 $\text{Ti}$ より $\text{O}$ を除去することが出来る。 $\text{Ti}$ スクラップ500g,弗化チタンカリ700gとランプブラック25gを一緒に黒鉛ルツボに入れる。これを $\text{Ar}$ 中で攪拌しつつ950℃にて12時間保つ、しかる後溶融物を細孔をあけた黒鉛板で濾過する。この困体と溶

融塩は炉中で200℃まで放冷する。水とEtOHで洗滌すれば金属中には酸素が0.06%含まれる程度となる。原料のTiスラップと処理後のTiで試験用鉚を製り、その硬度を測定した結果、前者は240(B)、後者は140(B)であつた。塩の方は4部のNaClを添加してAr中で熔融塩電解してTi金属を回収した。

#### 金属表面へのチタンの電析 (C.A.18018b)

Merle E.Sibert.; Ind.Finishing 10. № 122,41~2,44,46,48,(1958)

金属上にTiを電析させる有望な方法が概説されている。薄いTi層をNaCl・K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>の熔融塩電解によつて、鋼に電析させる方法が概説されている。

#### 合金からチタンの電気精錬 (C.A.18018f)

J.R.Nettle,T.E.Hill,Jr.,D.H.Baker,Jr.U.S.Bur.Mines, Rept.Invest.№ 5410,11pp(1958)

この実験の目的は、種々の合金からTi分離の効率を決定することであつた。

この実験はTiはMo,Sn,Zrから完全に製練される。AlやCrからの製練はあまり成功しない。VとともにMnから製練することは比較的まずい。

#### 金属チタン (C.A.18034h)

Carl M.Olson.; U.S.2845386.July 29,1958.

金属酸化物を熔融塩還元剤で還元する。純粋なTiO<sub>2</sub> 1800gにCaCl<sub>2</sub> 25Kgをチャージして、850°で処理する。カーボンの酸化物の発生が止むまで8時間電解を行う。冷却してTi金属を水で抽出する。120°で乾燥する。その金属は99.5%のTiと0.10%のOを含んでいる。

#### チタンスポンジ (C.A.18163)

"Montecatini"Societa generale per l'industria mineraria et chimica.; Ital.524889,Apr.30 1955.

TiCl<sub>4</sub>をMg(又はアルカリ,アルカリ土金属)で真空又は不活性ガスの存在のもとで750~850°で還元すると、スポンジ状の金属チタンを得る。



チタン，ジルコン，ハフニウム (C.A. 18163f)

Arthur J. Smith.; Brit. 793887. Apr. 23. 1958.

チタン結晶 (C.A. 18168d)

Wayne H. Keller and Irwin S. Zonis.; U.S. 2846303. Aug. 5. 1958.

各種元素とTiとの反応 (C.A. 19297i)

I. I. Kornilov.; Zhur. Neorg. Khim. 3, 360~5 (1958)

Tiと各種元素との反応の理論的考察を行つて，元素を次の四種類に分類する。すなわち，

1. Tiと反応しないもの，
2. Tiとイオン結合，あるいは共有結合をなすもの，
3. Tiと金属化合物をつくるもの，
4. Tiと $\beta$ 型の連続固溶体をつくるもの，

チタンの薄層の構造 (C.A. 19318d)

Micea Oncescu; Acad. rep. populaire Romine, Inst. fiz. atomica si Inst. fiz., Sfudiu cercetari fiz. 9, 81~109 (1958)

C.A. 52, 6871c参照

Tiの薄層の固有抵抗 $\rho$ および抵抗Rを厚さと温度の函数として測定している。またTiの薄層を金属顕微鏡を用いて研究しその構造について論じ，薄層チタンと金属チタンにおける電子の平均自由行路の差を構造の不連続性によるものとしている。

$\text{Li}_2\text{TiF}_6$  の製造とその熱に対する安定性 (C.A. 19638b)

George J. Janz 他2名; J. Am. Chem. Soc. 80, 4126~8 (1958)

$\text{Li}_2\text{TiF}_6$  の製造およびその性質に関する研究を行つている。真空中で365°に加熱することにより殆んど $\text{Li}_2\text{TiF}_6$  を分解することなくHFおよび $\text{H}_2\text{O}$ を除くことができる。より高温では分解してLiFと $\text{TiF}_4$ を生ずる。湿気中で加熱すれ



は加水分解して $\text{LiF}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{HF}$ を生ずる。(※)

#### 弗化物の熱還元による金属ベリリウムの製造 (C.A.19783i)

L.J.Derham 他1名; Extr.Refining Rarer Metals, Proc. Symposwm, London 1956, 323~36 (1957刊行)

Beの水酸化物を $\text{NH}_4\text{NF}_2$ で処理し $\text{NH}_4$  fluoberyllate を晶出させる。晶出物を黒鉛レトルト中で $850^\circ\text{C}$ まで加熱し分解する。レトルトから昇華した $\text{NH}_4\text{F}$ は集積して反応系にもどす,  $\text{BeF}_2$ は黒鉛坩堝中で無水の溶融ガラスとして得られるので, これを粉碎し金属Mgと混じて黒鉛坩堝に入れ $900^\circ\text{C}$ で還元し, 更に $1283^\circ\text{C}$ 以上に加熱し, 冷却すればBe金属融液が分離される。技術的な諸問題について詳しく触れている。

#### 沃度法によるZrの精錬 (C.A.19785i)

G.I.Stepanova 他1名; Soviet J.Atomic Energy 3, 1177~81 (1957) 英訳

$\text{I}^-$ によるZr精錬法における filament temperature と flow および圧力と maximum flow との関係を数式的解析を用いて説明する。

#### 炭化チタン (C.A.20968c)

J.C.Redmond; Prod. Eng. 28, No. 18, 84~6 (1957)

炭化チタンの物理的および機械的性質をNiやCo本位の合金と比較している。すなわち炭化チタンの抗張力は $1600\sim 2000^\circ\text{F}$ の温度範囲でこれらの合金の1.5~2.5倍である。

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

#### 珪素—炭素系の溶解度と相構造 (C.A.16852)

I.S.Brokhin 外1名; Zhur. Neorg. Khim. 3, 847~53 (1958)

Si—C系のC:0~90%の範囲に亘る状態図を作った。データ—は表に示ゆされ

それをグラフにしている。C 0.6%の処に部分混合性の領域があり、その温度は1350°を極限としている。SiCの生成熱は1200~1400°Cにて+28 Kcal/moleである。試料には特に精製した高純度Siと、Si-C系ではC 22%まで含むものを示している。

チタン，ジルコニウム，ハフニウム，バナジウム，ニオブ，タンタル，クロム，モリブデンおよびタングステンの電解製造 (C.A. 16951)  
Norton Grinding Wheel Co. Ltd.; Brit. 792,716, Apr. 2, (1958)

週期表中のIV-B, V-B, VI-B族の各金属，特にTi, Zrの連続電解法による製法と装置を述べている。目的金属の炭化物を陽極とし，陰極は溶融塩浴中で回転していて，電析した金属は連続的に取り去られるようになっている。浴はアルカリまたはアルカリ土類などのハライト単独かその混合物が用いられる。浴組成としてKCl; LiCl = 4:6モル比の共融混合物（融点350°C）を挙げており，電解温度の最高は生成する金属の融点によつて規制されている。

### 75% 素鉄生成の熱力学 (C.A. 17008)

V.N. Krylov 外1名 ; Trudy Leningrad. Tekhnol. Inst. im. Lensovet, 43, 64~7 (1957)

1600~1900°Cの間における珪素鉄の生成は30~40分が必要である。最高のSi含有物を得るには1800°Cにて30分保つ必要のあることが知られた。SiO<sub>2</sub>の粒度は1700°Cまでにおいてのみ反応速度に影響を与える。その温度以上ではSiO<sub>2</sub>は溶融状態となる。

$M_{p.k} = f(t)$ の關係は  $K_{p.k} = e^{-0.00038t}$  の形となることが認められた。

### ニオブ，タンタルの採取と分離 (C.A. 17065)

Waldemar Schornstein 外1名 ; U.S. 2842,424, July 8 (1958)

TaおよびNbを含むスラグ，濃縮物，原鉱或いはこれらの混合物にCの様な還元剤を加えてClで処理するとNbのoxychlorideとTaCl<sub>5</sub>との混合物が得られる。TaCl<sub>5</sub>は無水の不活性溶媒で抽出して混合物から分離される。即ちNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を各々

3.5%含むものに糖炭を30%加えて団鉱とし、これを1000°CにてC1ガス中で塩素化する。この場合揮発性の塩化物は空冷受器中へ集められる。生成物(2.5部)は無水の状態で微粉碎しこれをSO<sub>2</sub>で抽出する。この場合SO<sub>2</sub>の蒸気圧に相当する圧力を加え全SO<sub>2</sub>中の30部は液体となつてゐるようにして3回抽出する。3回の抽出物は総て溶媒を蒸発して分離する。最初の抽出物中に抽出可能の物質の90%が含まれる。

(その組成はNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>及Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>として22.8%のNb, 77.2%のTaよりなる)。SO<sub>2</sub>に溶けない残渣は0.1mmの真空で揮発させる。その残渣(0.23部)は13%のNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 87%のTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>よりなつてゐる。昇華物は90.9%のNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>と9.1%のTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>よりなる。

参照 Fr. 973,896; U.S. 2,244,254; C.A. 42, 332g, 44, 527i, 45, 3318b.

#### 高純度珪素 (C.A. 17643)

Masuo Kawakami ; Japan. 5055 (1957) July 17.

粗珪素をHCl 70%, H<sub>2</sub> 15%, およびSiCl<sub>4</sub> 15%の混合ガスの十分乾燥したもので1000°Cにて3時間処理して、高純度珪素を得る。

#### Cs<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系における新しい化合物 (C.A. 17938e)

J. Krogh-moe.; Arkiv Kemi 12, 247~9 (1958)

7~26mol%のCs<sub>2</sub>OとB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の相律。5つの新しい結晶, Cs<sub>2</sub>O · 9B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
(1) tetragonal. a=8.74. c=15.72 Å. space group either P4<sub>1</sub>  
P4<sub>3</sub>, P4<sub>1</sub>22又はP4<sub>3</sub>22. Z=2. d.=2.47 Cs<sub>2</sub>O · 9B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (?)  
monoclinic. a=8.56. b=13.90. c=9.32 Å B=92°, Z=2. d=  
2.6で510°~570°Cで(I)に転位する。Cs<sub>2</sub>O · 5B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(II) monoclinic,  
a=5.66. b=9.59. c=6.79 Å. B=111°. space group. P2<sub>1</sub>, 又  
はP2<sub>1</sub>/m, Z=1. d.=3.0 g/cc Cs<sub>2</sub>O · 4B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pseud cubic.  
a=5.74 Å. Cs<sub>2</sub>O · 3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(III) orthorhombic. a=6.18. b=8.48  
c=9.17 Å. space group. P. Z<sub>1</sub>-Z<sub>1</sub> Z<sub>4</sub> Z=2. 計算による d.=3.39.  
融点はそれぞれ I=600°. II 680°. III 840° ± 1.5°.

**Bi-Pb 系の平衡状態図 (C.A. 17932a)**

Zdzislaw Wojtaszek ; Zeszyty Nauk. Uniw. Jagiel, Ser. Nauk Mat.-Przyrod. Mat, Fiz, Chem. №2 151~61 (1956)  
(English summary).

低温と0°における電気抵抗の測定法が, Bi-Pb系の相関係を求めるのに応用されている。

この平衡状態図は著者 (J. Stecki) のデータと一致している。

**B<sub>2</sub>F<sub>4</sub> (C.A. 18048)**

Arthur Finch and H. I. Schlesinger.; J. Am. Chem. Soc. 80 3573~4 (1958).

B<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> (I) と SbF<sub>3</sub> を標準の真空技術によつて混合する。B<sub>2</sub>F<sub>4</sub> (III) が78%収量で生成される。-80°で良い収量が得られる。融点は, -55.4, -56.2, -56.4°である。B<sub>2</sub>F<sub>4</sub> と6NaOHは4NaF・2NaBO<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>OとH<sub>2</sub>を与える。

**Indium antimonide 融液の金属結合力と原子の分布 (C.A. 19324d)**

H. Krebs 他2名; Angew. Chem. 70, 468~9 (1958)

固体のJnSbは閃亜鉛鉱型の格子を有するが溶融化合物の540°CにおけるX線分散では最短原子間距離3.17 ÅのNaCl類似の原子分布を示す。溶融により電子間のσ型共鳴結合系をP-量子状態に導き, 液体中に存在する原子価電子が減ずるために結合距離は増大する。したがつて金属状融液中で一定の等価結合型式が見られ, 溶融状態ではSnSbも同様の挙動を示す。

## G. RE, Th, U.

### ウランおよびプルトニウムなどの酸化物の還元 (C.A. 17067)

Rupert H. Myers ; Brit. 792951, April. 9 (1958)

$\text{UO}_2$  を 25~30% (重量) の Ca と混合して合金鋼 (Cr 25, Ni 20) の密閉容器に入れ, Ar 気流中にて 300~850° の温度で還元して金属 U を得る。容器は大気又は真空中に連結する。反応終了後 1200°C にて約 30 分加熱する。生成物は破碎し, 水と混和して CaO を  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  にする。溶液は 20% 酢酸で pH 5.8 に調節してよく混和する。溶液を分離した後湿っている U の細粒を水洗し更に乾燥するか或いは鉱油を塗る。pH 調節用の酢酸の代りに  $\text{HNO}_3$  を用いてもよい。表面を塗油した U は 0.5~1 t/in<sup>2</sup> の圧力で成形して 1000° で粉末冶金法にかけると, 油塗しない U は 30 t/in<sup>2</sup> の圧力で常温で圧縮する。Pu もこれと同様の方法で造られる。

### 原鉱からウランの採取 (C.A. 17067)

Commissariat à l'énergie atomique. ; Fr. 1050981, Jan. 12 (1954)

U の 0.01% もしくはそれ以下を含む原鉱を鉱酸で分解する。溶液中の U は  $\text{U}^{4+}$  に還元し, 磷酸塩として沈澱させる。例えば; U の 1.06 Kg を含む 1 ton の原鉱へ 5% の  $\text{H}_2\text{SO}_4$  を 3000 ℓ 加え, 2.4 時間攪拌する。傾瀉後 5 Kg の  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  を加える。さらに 15 分攪拌して  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  5 Kg を添加, 再び 15 分攪拌して濾過する。過剰の  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  は  $\text{H}_2\text{O}_2$  4.3 ℓ にて分解し液は  $\text{H}_2\text{SO}_4$  濃度 5% に調製する。この液は再び新しい原鉱の分解に使用する。U は  $\text{Na}_2\text{UO}_2$  の沈澱となつて分離される。

### 酸化ウランの還元 (C.A. 17067)

John H. Buddery ; Brit. 792953, Apr. 9 (1958)

前提の特許を改良して最初に 1 時間 1200°C に加熱することによつて大粒の金属が得られるようにしたもので; この方法は大規模の製増に適している。

## ウラン，プルトニウムなどの酸化物の還元 (C.A.17067)

Robert H. Myers ; Brit, 792952, Apr. 8 (1958)

空気に曝すと激しく酸化するような，自然反応によつて  $\text{UO}_2$  と  $\text{Mg}$  とを反応させる方法である。即ち  $\text{UO}_2$  へ  $\text{Mg}$  及び  $\text{MgCl}_2$  を添加すれば自然反応が進行する。反応後抽出剤として硫酸を用いて金属を分離する。

## セラミック燃料として用いる $\text{UO}_2$ の製造 III

### 2 ウラン酸アンモン還元に関する研究 (C.A. 17638)

A. R. Bancroft 外1名; Atomic Energy Can. Ltd., Chalk River Project No. 586, 24pp (1958)

$\text{UO}_2$  は2 ウラン酸アンモンを高温で水素還元することによつて製造することが出来る。10 g/cc 以上に密に固まつた  $\text{UO}_2$  を得るための条件として，最高温度に保つた時間，加熱速度，塊の大きさ，冷却時の雰囲気，およびその時間，ベッドの深さ，緑色の厚さならびに収縮率などの7種の要因について検討した。品質の悪い2 ウラン酸アンモンでは良質のものよりもはるかに強く還元条件によつて影響をうけることが認められた。次の如き条件において最も高い焼結度の  $\text{UO}_2$  が得られた：2 ウラン酸アンモンを1インチの深さのベッドで，水素気流中にて  $200^\circ/\text{hr}$  の加熱速度にて  $900^\circ\text{C}$  まで加熱し，この温度で約1時間保ち，しかる後室温または空気中で  $\text{UO}_2$  を取扱うことの出来る温度以下にまで冷却する。

## 酸化ウランの融点とスペクトル放射 (C.A. 16884)

Thomas C. Ehlert 外1名 ; J. Am. Ceramic Soc. 41, 330 (1958)

W線で支えた  $\text{UO}_2$  は真空中で  $2860 \pm 45^\circ$  にて溶融する。よく磨いた  $\text{UO}_2$  の表面のスペクトル放射は  $6500 \text{ \AA}$  にて，融点の  $100^\circ$  内で  $0.416 \pm 0.026$  である。 $1800^\circ$  と  $2100^\circ\text{C}$  の間では， $6500 \text{ \AA}$  でのスペクトルの放射は，固体の  $\text{UO}_2$  では  $0.40 \pm 0.02$ ，粉末では  $0.51 \pm 0.03$  である。粉末  $\text{UO}_2$  は  $2310^\circ\text{C}$  程度の温度で焼結することが出来る。

## U-O系の熱力学的，鹽気化学的研究 (C.A. 17934i)

S. Aronson and J. Belle.; J. Chem. Phys. 29 151~8 (1958)



U—O系の熱力学的研究が1150~1350°Kにおいてなされている。Fe, FeO | (ZrO<sub>2</sub> + CaO) | UO<sub>2+x</sub> Pt型の電池を用いてe.m.f.を得ている。ここにxは0.01~0.20まで変化する。UO<sub>2+x</sub>中にOの溶解するときのモル比定圧自由エネルギー、エントロピーやエンタルピーが計算されている。モル比自由エネルギーは一定組成では温度と直接関係があり、モル比エントロピーはO含量の増加とともに負の方向に増加する。

#### 燃料としてのUO<sub>2</sub>—CeO<sub>2</sub>の性質 (C.A. 17995b)

G.L. Ploetz, A.T. Muccigrosso, C.W. Krytyniak.; U.S. Atomic Energycomm. KAPL. -1918 24.pp (1958)

UO<sub>2</sub>—CeO<sub>2</sub>系の研究がされている。

#### ウラン鉱石から六弗化ウランの製造および、弗化物揮発法による濃縮 (C.A. 18121)

Earl W. Mautz and Charles J. Fetner.; U.S. Atomic Energy Comm. NLCO-743 19pp. (1958).

#### 金属ウランの製造と性質 (C.A. 18131f)

Rezö Hantos. Kohászati Lapok 91 27~33 (1958)

#### 六弗化ウラン (C.A. 19043)

United Kingdom Atomic Energy Authority.; Brit. 794023 Apr. 30. 1958.

UO<sub>3</sub>を約300°に熱し、無水弗酸を通すとUO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>となる。温度を350°に上げて弗素ガスを通すとUF<sub>6</sub>になる。収量は94%以上。

#### ウラニウムと水素の反応 (C.A. 19366d)

W.M. Albrecht 他1名; J. Electrochem. Soc. 105, 610~11 (1958)

UH<sub>3</sub>の半成速度と水素圧との関係を調べ、これに対する説明を行つている。



### ThCl<sub>4</sub> の溶融塩電解による金属トリウム製造 (C. A. 19604e)

Tadashi Kuroda 他1名; Denki Shikenshō Iho 21, 721~6. (1957)

ThO<sub>2</sub> とCとを混合加熱しClガスを通して無水ThCl<sub>4</sub>を製造する実験を行つてゐる。最適塩素化温度は950~1000℃。塩素化率は約85%である。約1Kgの, ThCl<sub>4</sub>の最適電解条件は電解電流8~10 amp, 融浴中のThCl<sub>4</sub>の濃度20~40重量%である。

### 希土類元素群のM<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S型Oxysulfides (C. A. 19637e)

Jean Flahant 他2名; Bull. Soc. Chim. France 1958, 990~4.

LaからYbにおよぶ10ヶの希土類元素について一般式M<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Sで示されるOxysulfideを調製し, そのうちの8ヶの化合物について述べてゐる。これらはすべてCe<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S類似の同じ結晶構造をもち, 融点は2000℃以上である。化学的性質は原子番号の順に漸次変化する。CeのOxysulfideは酸に容易に侵されるが, Yの化合物は侵されにくく, Ytの化合物は王水にのみ侵される。空气中で不安定なCe<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S以外は600°以上で原子状酸素により酸化される。高温でAlを作用させると酸素が除かれてMs型のsubsulfide化合物を生ずる。

### Sodium polyurante の化学 (C. A. 19637h)

Jaromir Malý 他1名; J. Inorg. & Nuclear Chem. 7, 119~28 (1958)

NaOHとuranyl nitrate 溶液の電位差滴定を行うことによつてNa:U化比の異なつたpolyuranteの得られることを示している。

実験式の一例は(UO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>。吸収スペクトルおよびpHの変化することから滴定中にpolymerizationやuranylイオンの加水分解のおこることを示し, 種々のpolyuranteを固体としてとりだし, 結晶学的研究を行つてゐる。

### アルカリ金属を含む金属融液の熱力学的諸性質 (C. A. 19796i)

A. F. Alalyshev 他2名; Uspekhi Khim. 27, 921~37 (1958)

1956年の総説(79の引用文献を含む)。

Na, K—Pb; Na, K, Cs—Hg; Na, K—Tl; Na—Sn; Na—Cd,  
Na—Znの各種合金融液を含む。

#### 四弗化ウラニウムのMg還元に影響を及ぼす諸因子 (C.A. 19801g)

J. Harper 他1名; Extr. Refining Rarer Metals, Proc.  
Symposium, London 1956, 143~62 (1957刊行)

実験室的規模で $UF_4$ からMg還元により金属ウラン(5Kgまで)を得ている。初期温度, 加熱速度, 炉内雰囲気,  $UO_2$  又は $UF_3$ などの不純物の添加などの諸因子について研究している。また製造過程中に起ると考えられる副反応に対しても考察を行っている。

#### イオン交換および電解による $UF_4$ の製造 (C.A. 20929h)

I. R. Higgins 他2名; Ind. Eng. Chem. 50, 285~92 (1958)

## 7. ハ ロ ゲ ン

#### 酸化した亜鉛鉱から弗素の分離 (C.A. 17067)

Lirio Cambi. Ital. 496, 390, July 12, (1954)

菱亜鉛鉱を亜硫酸又は亜硫酸ガスと共に或いはそれらのガスを発生する物質と共に,  $500 \sim 900^\circ C$ にて焙焼する。但し $SiO_2$ や珪酸塩がある場合は除く。含有されているFは $SiF_4$ として揮発し, 水に吸収させて弗化珪素酸とする。例えばトン当り,  $150 \sim 200 g$ のFを含む菱亜鉛鉱( $Zn 36 \sim 40$ ,  $SiO_2 7$  (珪酸亜鉛として)  $Ca 5\%$ )を $10 \sim 20\%$ の浮選した方亜鉛鉱と混合して炉に入れ $800 \sim 900^\circ C$ に加熱する。F含量はこの様にして焼鉱トン当り $5 \sim 10 g$ に減少する。若しこれをより低い温度で行えば, Fは殆んど揮散しないが, 焼鉱は水,  $ZnSO_4$ の希い溶液又は硫酸( $< 10 g/l$ )で容易に滲出されるようになる。

$H_2O-HBr$ 系 (C.A. 17932g)

Guy Vuillard.; Compt. rend. 246 3252~5 (1958)

熱分析によつて種々の $H_2O-HBr$ 混合物が研究されている。

電解アルミニウム製造に於ける弗素の回収 (C.A. 18019b)

Imre Molnar.; Kohászati Lapok 90 300~11 (1957)

Cryolite は拡散によつて陰極から空气中に失なわれる。スラグ1t当りに、テレビン油とヒマワリ油各々1400gを用いて、Denver SubA電槽で浮遊させて、90%収量1%以下のカーボン含量のcryolite を再生する。ガスは $Na_2CO_3$  (40~50g/l) で処理して、 $NaF-Na_2SO_4$  を含む溶液に通す。

Determination of fluorine in alkali fluoride.

III. Determination of fluorine in sodium fluoride with E.D.T.A. reagent. (C.A. 18073f)

Kiyoshi Sato and yasuki Osumi.; Osaka Kogyô Gijutsu Shikenjo Kihô 7 232~6 (1956)

E.D.T.A. 試薬による弗化ナトリウム中の弗素の定量 (C.A. 18073f)

Kiyoshi Sato. Yasuaki osumi.; Osaka Kôgyô Gijutsu Shikenjo Kihô 7 232~6 (1956)

$KMnO_4$  を用いる代りに、0.1N.E.D.T.A. 試薬を用いて、0.25N  $Ca(OAc)_2$  法で、弗素イオンを定量した。

遊離アルカリや $CO_3^{--}$ や $Cl^-$ ,  $Fe^{+++}$  等は何らの妨害を示さなかつたが、 $SO_4^{--}$   $PO_4^{--}$  等ある程度妨害する。 $CaF_2$  を沈澱させるために、試料溶液をpH 4.0~4.5 に調節し、2時間放置する。99.86%。

クリオライトおよび弗化アルミニウム中の弗素の定量 (C.A. 18073c)

János Bogнар and Lajos Nagy.; Kohászati Lapok 91 96~8

(1958)

電圧滴定を用いた硝酸銀定量法が記されている。精度は $\pm 0.1\%$ 以内であつた。

0.25gの試料1gの石英粉末と4gの $\text{KNa}(\text{CO}_3)_2$ を白金ルツボを用いて $700^\circ$ 以下で熔融する。炭酸ガスの発生が終れば、(15~30分)冷却し、300mlビーカー中で、100mlの熱水に、懸濁させる。2時間放置し、250mlのフラスコ中へ、その懸濁物をろ過し、マークのところまで水を満す。その試料溶液の50 mlを100 mlに希釈し、メチルオレンジを指示薬として、1N HClで滴定する。その後 $70^\circ\text{C}$ に熱し、攪拌しながら、1%の $\text{PbCl}_2$ 溶液100mlを加え、 $70^\circ\text{C}$ に熱する。沈澱を含有したこの溶液を0.2N NaOHで黄色が現われるまで中和する。24時間放置し、沈澱を、G-3のガラスフィルターで集め、3回標準 $\text{PbCl}_2$ 溶液で洗う。後2回50%のエタノールで洗つて、200mlビーカー中の25% $\text{HNO}_3$  10mlに溶解させ、0.1N  $\text{AgNO}_3$  溶液で電圧滴定する。

#### 弗素元素のマイクロ分析 (C.A. 18073b)

E.A. Peregud and B.S. Boikina.; J. Anal. Chem. U.S.S.R. 12  
531~3 (1957) (English translation) See C.A. 52  
1852e.

#### 8. 耐火物，硝子，slag.

##### $\text{MgO-MnO-SiO}_2$ 三成分系 (C.A. 16853)

Frederick P. Glasser; Univ. Microfilms (Ann Arbor, Mich.)  
L.C. Card No. Mic 58~2260, 106pp.; Dissertation Abstr.  
19, 52 (1958).

##### $\text{CaO-SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 及びこれらの系のスラグの粘度測定 (C.A. 17008)

Johann Schleier; Neue Hütte 3, 282~293 (1958)

溶融スラグの粘度測定の為に回転円筒式の粘度計を設計した。装置は種々の液体及び溶融硼酸などを用いて10~1000 poise の範囲について補正した。なおその測定値はMargules の式  $mtK/hg/cm \cdot sec$  に基づいたもので、ここで  $m$  は質量、 $t$  は遅れの時間、 $h$  は孔の深さ、 $K$  は装置恒数を示すものである。1300°, 1400° および 1500° にて  $CaO-SiO_2-Al_2O_3$  系のスラグについて測定した粘度は、低  $Si$  高  $Ca$  スラグでは凝固時間短く、 $SiO_2$  および  $Al_2O_3$  の多いスラグは凝固に相当長い時間を要す。 $MgO$  は  $CaO$  と近似して粘度に影響を与えることが知られた。調製したスラグと天然のスラグ例えば  $St$ ,  $Egidien$ ,  $Poland$  および  $Korea$  産の  $Ni$  鉍などを比較しまだ代表的な粘度の値を報告している。それによれば代表的な天然スラグの 1500° における粘度は 2000 poise 内外である。

#### 珪酸二石灰、フォルステライトおよびモンティセライトなどの還元性雰囲気における挙動 (C.A. 17010)

E. Eipeltauer 外2名; Radex Rundschau (1958), No. 2, 92~104.

固体状態においては次の如き反応が進行する。 $2CaO \cdot SiO_2 + 3C \rightarrow 2Ca + SiO_2 + 3CO$ ,  $2MgO \cdot SiO_2 + 3C \rightarrow 2Mg + SiO + 3CO$ ,  $CaO \cdot MgO \cdot SiO_2 + 3C \rightarrow Ca + SiO + Mg + 3CO$ . しかし溶融状態ではこれらの珪酸塩は  $C$  を濡らさないからしたがってこれらの反応は起らない。炭素と共に溶融中に magnesite が精製されることは、粒界の反応速度が大きいことで説明されることが明らかであろう。実際に行なわれている溶融法における最高の精製効果は、不純物としての  $CaSiO_4$  の挙動を考えればよい。

#### 溶融スラグの electrocapillary 運動 (C.A. 17011)

V. V. Khlynov 外1名; Doklady Akad. Nauk S.S.S.R. 120, 134~6 (1958)

金属を製造する際に極く小さな金属の粒が出来ることによつて起る金属の損耗を説明するのに著者等は溶融したスラグ—金属の2相系における電氣的毛細管現象の可能性を考えた。溶融したスラグ中に漬つている溶融金属に静電荷電の存在することは、既に著者の1人の Esin によつてしばしば認められたものである。(C.A. 46, 6906c;

51,977d) .CaO 52 , Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 41 , SiO<sub>2</sub> 7%の組成を持つていて1370 ~ 1500°Cで溶融しているスラグ中でのCu , Ni , Mn , Ag及びNi<sub>3</sub>S<sub>2</sub>の小粒の表面置換を, 溶融MgOで作った特種の装置で, 電流はD.Cを0.5~5 Amp, 電位差Eを5~6 volt/cmの範囲に変化させて観察した。金属は陰極に転位し, Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>は一般には陽極となった。小粒は直径 $2r = 0.5 \sim 3 \mu$ の顕微鏡で連続的に観察した。金属の固体及びMgO粒子は全然転位現象を示さなかつた。転位は電氣的毛細管効果とよく似ていて, 接触部において典型的な二重層の生成するような二つの液相の存在を必要とする。この相の境界における平衡は $M \rightarrow M^{++} + 2e$ の型で示される。

Ni—Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>系中のS含有量の変化は非常に特徴のある影響を与えることが知られた。Sの量が26~0.4%という広い範囲において, 小粒の陽極への移動性及び転位方向は殆んど影響されないが, Niの表面張力(1756 ergs/cm<sup>2</sup>)はNi<sub>3</sub>S<sub>2</sub>によつて可なり低下した。(σ=452 erg/cm<sup>2</sup>)。しかし0.15%のSでは移動性はゼロで転位方向はもしS含有量がそれ以下に下がれば陰極方向へ変化する。炉雰囲気中の水素はNi, Cu, Agなどの小粒の転位に特有の反応をする。即ちスラグ表面の酸化物が還元されるに従つて小粒の二重層はその電気毛細管効果に変化し, 転位速度はNiではゼロにまで下り, Cu-Agでは $M^{++} + 2e \rightarrow M$ の様に逆転さえする。Oの存在する場合はその反応は $O(\text{金属中}) + 2e \rightarrow O^{--}(\text{スラグ中})$ で小粒の表面へ陽電荷を与える。液相の粘度 $\eta$ ,  $\eta'$ 及びスラグの比電導度Kなどを含むUに関する, Frumkin, Levichの式(C.A. 40, 3325<sup>8</sup>)を利用して, 二重層の比電荷重を $\epsilon$ , 容量をCとすれば転位速度 $v = U/Er$  (cm/sec) は $\epsilon/2\eta$ として算出され, 小粒に関する実験結果と可なり良く一致する。

#### スラグ融体における拡散機構 (C.A. 17012)

E.S.Vorontsov 外1名; Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R.,  
Otdel. Tekh. Nauk, № 2, 152~155 (1958)

(1)にあり。

#### 還元条件の下におけるSiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO系のスラグの溶融性と粘度 (C.A. 17013)

E.B.Dmitrovskii 外1名; Trudy Inst.im.A.A.Baïkova № 1.



8~20 (1957)

$\text{SiO}_2$  15~35,  $\text{TiO}_2$  20~55,  $\text{CaO}$  15~40,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  10,  $\text{MgO}$  0~6% を含み, 黒鉛ルツボ中で溶融してつくられたスラグについて, その融点と粘度を測定した。その結果(1) $\text{SiO}_2$  15~20,  $\text{CaO}$  35~40,  $\text{TiO}_2$  35~40%, (2) $\text{SiO}_2$  30~35,  $\text{TiO}_2$  40~45%, (3) $\text{TiO}_2$  50~55% の3つの高融点領域を発見した。最低粘度は  $\text{SiO}_2$  22.5~7.5,  $\text{CaO}$  25~30,  $\text{TiO}_2$  37.5~42.5% を含むスラグに認められた。

#### Electro-viscosimeterによる溶融スラグの粘度測定 (C.A. 17013)

L.M.Tsylev 外1名; Tsudy Inst. Met. im. AA.Baikova, №1. 33~8 (1957)

(1)にあり。

#### 燐酸塩スラグの電気化学 (C.A. 18011e)

O.A.Esin. B.M.Lepinskikh.; Izvest. Akad. Nauk. S.S. S.R.Otdel. Tekh. Nauk. 1958 №1135~9.

19.5~28.5モル%の $\text{P}_2\text{O}_5$  を含む, Fe-Pスラグの比伝導度および, 陰極-陽極分極が780~1200°において研究されている。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の濃度が高くなる程比伝導度は増加する。

FeOをCaOでおきかえると, 逆の影響があらわれる。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , FeOと $\text{P}_2\text{O}_5$  を含むスラグをFe-Pの電極で電解する可能性が, 実験的に示された。7.86%のPと92%のFeからなる電極で, 39.7% $\text{P}_2\text{O}_5$ , 5.7%FeO, 3.2% $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の実験的な分極カーブが得られた。

#### 溶融アルカリ珪酸塩における水の溶解度 (C.A. 20959)

C.R.Kurkjian 他1名; J.Soc. Glass Technol. 42, 130T~44T (1958)

C.A. 52, 8489 e参照

アルカリ含量を変えた場合の $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ および $\text{Li}_2\text{O}$ 珪酸塩における水の溶解度はアルカリ酸化物25~30モル%で極小値を示すことを認め, この現象に対して,

構造論的な説明を行っている。(米)

#### $\gamma$ 線輻射の吸収による耐火物の密度の決定 (C.A.20965i)

A.N.Lyulichev 他1名; Ogneupory 23,319~24 (1958)

C.A.50,4674i 参照

$\text{Co}^{60}$ ,  $\text{Cs}^{137}$ ,  $\text{Ce}^{144}$  によつて行われる  $\gamma$  輻射の吸収の函数として耐火物の密度を求める方法および装置を述べる。厚さ 6.5~18.0 cm の 20 種の耐火物の密度を求め hydrostatic な方法による結果と比較して良く一致した結果を得ている。この方法の利点は供試耐火物を破壊することなく用いることができることである。

#### $\text{CaO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系の平衡状態図に関する研究 (CA.20966c)

F.P.Glasser 他1名; J.Am.Ceram.Soc. 41,358~67 (1958)

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  および  $\text{CaO}$  を含む炉材耐火物の重要性が増加したために行われた研究であつて、この三元系では subsolidus temp. で  $\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  (garnet, uvarovite) を生じ、 $1370^\circ$  で  $\alpha\text{-CaSiO}_3$  と  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  に分解することを示し、高温型の  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  から低温型の  $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  への転移に対する  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の抑制作用について論じている。(米)

#### マグネサイト耐火物の熱伝導度 (C.A.20966g)

V.V.Pustovalov; Ogneupory 23,326~8 (1958)

C.A.50,5257a 参照

$\text{MgO}$  および  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を百分率組成で 70 および 11, 69.5 および 15.9, 92.4 および 0.6 づつ含む,  $\text{MgO}$  耐火物の熱伝導度は  $500\sim1300^\circ\text{C}$  の範囲でそれぞれ 2.65~2.25, 4.21~3.86, 6.9~5.3 Kcal/m.hr.deg. であり, 見かけ気孔率は 19.3, 9.8, 9.8% であつた。

#### ガラスによる耐火物の侵蝕 (C.A.20966h)

N.V.Solomin 他1名; Trudy Vsesoyuz. Nauch-Issledovatel.

Inst Stekla 1956, No.36, 43~50.

石英および8種の耐火物の組成, 密度, 見かけ気孔率を詳しく述べている。これらの

耐火物は主として $\text{Al}_2\text{O}_3$  からなり，副成分として $\text{SiO}_2$ ， $\text{ZrO}_2$ ，微量成分として $\text{TiO}_2$ ， $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ， $\text{MgO}$ ， $\text{CaO}$ ， $\text{Na}_2\text{O}$ を含む。さらに実験装置について詳しく論じ，3種のガラスによる上記の耐火物および石英の侵蝕速度を示す。実験温度は $1400^\circ\text{C}$ 附近。ガラスによる侵蝕に対しては石英がもつとも耐蝕性があることを示し，耐火物のガラスに対する耐蝕性を増加させる方法について論じている。

#### アルミナおよびマグネシヤを焼結する場合の構造欠陥の役割 (C.A., 20967c)

John T. Jones 他2名; J. Am. Ceram. Soc. 41, 353~7 (1958)

$\text{Al}_2\text{O}_3$  あるいは $\text{MgO}$ に $\text{TiO}_2$ ， $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ， $\text{FeO}$ ， $\text{MnO}$ ， $\text{TiO}_2$  あるいは $\text{ZrO}_2$  を少量添加すればO，NあるいはH雰囲気中で比較的低温で焼結できる。かさ比重の測定から格子欠陥により拡散が促進されることを観察している。

緊密化過程は焼結雰囲気に関係しており，このことから還元および酸化雰囲気は格子空孔の数を変えうることを示される。

#### 9. そ の 他

#### 帯溶融に用いる電磁攪拌 (C.A. 16806)

I. Braun 外3名; Phil. Mag. [8], 3, 208~9 (1958)

装置は回転電磁場式のもので，結晶界面の消散作用をすると述べている。これを使用した場合の精製Alの再結晶時間は，不純物の偏析効果によつて延長され，非常に有効である。

#### レニウム-モリブデン，レニウム-タングステン熱電対の 4000°Fにおける補正 (C.A. 16808)

J. C. Lachman. ; U.S. Atomic Energy Comm. APEX-365, 16pp (1958)

水素気流，真空ならびに不活性ガス中における Re-Mo, Re-W 熱電対の作動を試験するための実験が行なわれた。非常によい感度と e.m.f. 差が認められた。Re-Mo に対しては 3400°F, Re-W は 4000°F までの補正が行なわれた。Re-W では共融系が生成する 5000°F がその極限温度であらうと思われる。

#### 溶融テルルの蒸気圧 (C.A. 16822)

Robert E Machol 外1名; J. Am. Chem. Soc. 80, 2950~2952  
(1958)

溶融 Te の蒸気圧を  $\text{SiO}_2$  のボルドン計で測定し，その三重点から 855°C までの蒸気圧は  $\log P_{mm} = -10.663.14/T + 6.473140 - 18.61687 \log T + 0.00341783T$  で表わされると述べている。

これらの係数の大きいことは Te 蒸気の vander Waals 常数が非常に大きいものに違いないことを示すものである。外挿した沸点は 994° で蒸発熱は，33.8—0.009t (°C) Kcal/mole である。

#### 溶融塩電解による遷移金属の燐化物の製造 (C.A. 16947)

Perry N. Yocom.; Univ. Microfilms (Ann Arbor, Mich.)  
L.C. Card № Mic 58-1751, 117pp.; Dissertation Abstr. 18  
1974 (1858).

#### マグネシウム及びその合金などのガス溶接用フラックス

(C.A. 17059)

L. V. Biryukova.; Svarochnoe Proizvodstvo, № 3, 10~11  
(1957)

塩化物(I)，弗化物(II)及び(I)(II)の混合物よりなる flux 並びに後者へさらに硼化物，炭酸塩，硫酸塩，有機物質等を添加した物などを試験している。全混合物の融点は 600° に近いものである。(I) 単独のものは Mg の溶接には適当な flux ではないが，これに少量のアルカリ，アルカリ土—硼化物を混合したものは良好である。最良の結果はアルカリ金属の弗化物によつて得られ，NaF は最も適した性質を示す。(I) 及び(II) 以外の塩では殆んど好ましい結果が得られていない。

#### 還元状態におけるスラグー金属系でのクロムの挙動 (C. A. 17061)

C. W. McCoy 外1名; Trans. Met. Soc. AIME, 212, 226~35 (1958)

$\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  スラグからのCrOのCが飽和したFeによる還元は, その反応速度が  $0.001 \text{ g Cr/min.cm}^2$  (%Cr) である一次反応として進行し, しかもそのスラグの組成並びにFeの融点以上では温度にも殆んど無関係である。平衡状態におけるスラグー金属間の分配比 (%Cr) / [%Cr] はCaOとSiO<sub>2</sub>の比が, 0.6以上のスラグでは0.04以下である。

#### 金属粉末の還元 (C. A. 17063)

Società Finanziaria Siderurgica "Finisider" Società per azioni.; Ital. 524426, Apr. 26 (1955), Ital. 525586, May 6 (1955)

サイクロン型の流動法による金属粉末のガス還元装置について述べている。

#### 金属酸化物の還元 (C. A. 17064)

Société d'électrochimie, d'électrometallurgie et des aciéries électriques d'Ugine.; Brit. 795,162. May 21, (1958)

アルカリ金属又はアルカリ土類金属をそれらの塩化物或いは弗化物溶融塩中に溶かしておいて, これにTi, Zr, V, Mo, W, Cr, Mn, Si, Feなどの酸化物を添加して還元させる方法である。一例としてCaを溶かしたCaCl<sub>2</sub>浴でTiO<sub>2</sub>を還元した結果が述べられているが, CaCl<sub>2</sub> 250とKCl 20の混合塩にCa 80を溶かし950~1000°CでTiO<sub>2</sub> 50を添加して98%純度の粉末Ti 24%が得られている。反応はA気流中で行なっている。(米)

#### Cd-Tl系 (C. A. 17933g)

Boguslaw Sliwa and Zdzislaw Wojtaszek.; Zeszyty Nauk. Uniw. Jagiel. Ser. Nauk Mat.—Przyrod, Mat, Fiz, Chem № 3, 89~96 (1957) (English summary).

25Cd-Tlの示差熱分析が報告されている。Hubicki (C. A. 43 3335f)

の抵抗装置が用いられている。平衡状態図が与えられている。 $Tl(\beta) \rightleftharpoons Tl(\alpha)$  への転位温度は  $234^{\circ} \sim 165^{\circ}$  である。そしてそれは、9.7% Tl 含量に相当する Cd と Tl の Soly curve の交点である。

かくして室温においては  $\alpha$  Tl のみが存在する。これは Tl 91% を含んだ試料の X 線図によつて確定された。

#### 種々の共融混合物の性質 (C.A. 17933h)

F. Gaibullaev and A.R. Regel.; Soviet Phys.—Tech. Phys. 27 1850~7 (1957) (English translation): Zhur. Tekh. Fiz. 27 1996~2005.

Au-Sn, Pb-Te, Cu-Te, Ge-Te, Sn-Te, Cu-Sb, Bi-Te, Pb-Sn, Bi-Cd, Cd-Zn, Cd-Sn, Bi-Sn, Bi-Pb, Sn-Zn, Cd-Pb, Pb-Sb, Ag-Sb, Ag-Sn 系の共融混合物の電気伝導度が室温から  $1200^{\circ}$  に渡つて測定されている。

Pb-Sn, Bi-Cd, Cd-Zn, Cd-Sn, Bi-Sn, Bi-Pb 以外のすべての系においては、明確な特異点が観察されている。これより、疑似共融構造から、均一構造へのするどい転移があるものと結論された。疑似共融構造は、おそらく、融点よりも数百度高温で存在するのだろう。

#### $Cr_2O_3 - V_2O_5$ , $Al_2O_3 - V_2O_5$ 系 (C.A. 17934a)

Aurelio Burdese.; Ann. Chim. 48 510~16 (1958). cf. C.A. 51 17555f.

$500 \sim 600^{\circ}$  で H 又は CO による  $V_2O_5 - Cr_2O_3$  又は  $V_2O_5 - Al_2O_3$  混合物の還元は 2 段階におこなわれる。

$V_2O_5$  が  $VO_2$  に還元され、その後  $V_2O_3$  に還元される。還元物質を X 線と顕微鏡で調べ、混合結晶  $(AlV)_2O_3$  と  $(CrV)_2O_3$  が発見されている。 $Al_2O_3$  と  $V_2O_3$  はほんの一部が混合するだけである。この系の最小融点は  $640^{\circ}$  ( $V_2O_5 - V_6O_{13} - CrVO_4$  の共融点) と  $620^{\circ}$  ( $V_2O_5 - V_6O_{13} - AlVO_4$ ) である。

#### $La_2O_3 - SnO_2 - TiO_2$ 系の固溶体 (C.A. 17934d)

N.N. Padurow and C. Schusterius.; Ber. deut. Keram. Ges.



31 391~5 (1954).

$\text{La}_2(\text{Sn}, \text{Ti})_2\text{O}_7$  は, 27モル%までの $\text{La}_2\text{O}_3$  又は13.3モル%までの,  
( $\text{SnTi})\text{O}_2$  と(固溶体)を形成する。これらは $1550^\circ$ まで仮焼し, 冷却した混  
合物をPebye-ScherrerのX線分析によつて求めた。

### ゲルマニウム結晶中の鉄とスズの不純物の分離と溶解度

(C.A. 17973 g)

V.M. Vasilevska and E.G. Miselynk.; Ukrain. Fiz. Zhur.  
3 71~7 (1958)

引上げ法によつて溶融物から結晶を造るとき, ゲルマニウム中に混入結合するFeと  
Snの分離と溶解度について研究されている。FeとSnの分離係数が, 結晶中の不純  
物( $C_s$ )の定量と, 溶融物中の不純物( $C_2$ )の定量によつて定められている。得ら  
れた値は各々 $K_0 = 1.0 \times 10^{-5}$  と  $K_0 = 1.5 \times 10^{-2}$  である。FeとSnの分離係  
数は最初各々 $2.5 \times 10^{15}$  と  $2 \times 10^{18}$  ccである。

### Zone fusing による indium-antimonide の製造

(C.A. 17974 g)

K. I. Vinogradova, V. V. Galavanov; Soviet phys. Tech.  
phys. 2 1832~9 (1957) (English translation) (Zhur. Tekh.  
Fiz 27 1976~84)

純度の割合が, 抵抗の測定, キャリアの濃度測定, キャリアの易動度測定によつて求  
められている。最小不純物濃度は $2.5 \times 10^{13}$  ccである。最高carrier mobili-  
tyは $4 \times 10^5$  sq. cm./V sec at  $77^\circ\text{K}$ であり, 室温では約 $10^5$  であつた。

### インジウムの精製と indium-antimonide の製造 (C.A. 17975 d)

V. M. Sergeeva and E. L. Shtrum.; Soviet phys-Tech phys.  
2 2506~10 (1957) (English translation) (Zhur. Tekh. Fiz.  
27 2698~701.)

Indiumは分別蒸溜により, 精製され, 電解して, Inb's製造に用いられた。

液体窒素温度において In Sb の carrier 濃度は  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  以下で電子移動度は  $67000 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$  であった。

#### 単一結晶を得るための浮遊ルツボ法 (C.A. 17976h)

W.F. Leverton.; J. Appl. phys. 29 1241~4 (1958)

単一結晶を得る浮遊ルツボ法 (floating crucible method) が記されている。この方法は Czochralski 法の単なる改良であるが、一定の抵抗を持ったゲルマニウムの大きな結晶を得ることが出来る。又シリコンの結晶についても議論されている。

#### 螢光材料 (C.A. 17984g)

Peter W. Ramby.; Brit. 792598, Apr. 2 (1958)

オ－活性体として Ce をオ－二活性体として Mn を持つて燐灰石の格子構造をしたアルカリ土族のハロゲン化物、燐酸塩の螢光材が研究されている。

$\text{CaHPO}_4$  44 .  $\text{CaF}_2$  33 .  $(\text{NH}_4)_2 \text{HPO}_4$  23 .  $\text{CeO}_2$  5.4 .  $\text{MnCO}_3$  4.8 g が混合され、 $1120 \sim 50^\circ$  にケイ酸ルツボの中で、約半時間熱せられる。この製品は 2537 Å の紫外線を照射すると明るい黄色ーピンク色の光を発する。

組成を色々変化したり、0.6 g の  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  を加えたり、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、や  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  や  $\text{SrCO}_3$  や  $\text{SrF}_2$  を加えたりして色々異なる光を発する螢光体がつくられている。

#### 半導体精製 (C.A. 17984i)

Telefunken G.m.b.H.; Brit. 793607., Apr. 16. 1958.

分離係数が 1 に近い不純物を含む原料から segregation によつて純粋な材料が製造される。微量の S . P . Se の不純物を含んでいるゲルマニウムは  $\text{GeCl}_4$  + 微量の不純物の塩化物となし、不純物の塩化物は segregation constant が 1 でないから、segregation によつてそれらは分離される。精製された  $\text{GeCl}_4$  は水で処理して  $\text{GeO}_2$  となり水素で還元して Ge とする。

### 液体燃料（溶融塩法）の実験（C.A.17996c）

J.K.Higgins.; Atomic Energy Research Estab.M/M194  
6pp (1958)

溶融Na (10.3%) K (10.1%) Mg (13.6%) の塩化物の共融混合物と、少量の希土類Ce (100.p.p.m by wt) とU (1000.p.p.m.by.wt) を含んでいる液体Bi溶液との反応が液体金属燃料から、希土元素をのぞくための一つの方法をみいだす試みとして研究されている。反応は450°で行なわれ、反応容器はシリカピーターで $1 \times 10^{-5}$  mmの圧力である。

塩中のCeの濃度は、理論的平衡の値にまで達しなかった。

### CuS, ZnS, FeSの溶融物の陽極分極（C.A.18027e）

V.N.Kovylna and D.M.Chizhikov.; Trudy Inst. Met.  
im.A.A.Baikova 1957. №1.70~7.

Cu<sub>2</sub>S, PbS, ZnS, FeSの陽極, Cu<sub>2</sub>S-PbS-ZnSの三成物系, 四成分系が, つくられている, 溶液の電圧が, 50~700アンペア/m<sup>2</sup>の電流密度に対して, (1)100H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2)H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 100とZn60 (3)H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10, Zn70, Fe50 g/lの溶液において求められている。溶液の温度は20, 35~50°である。

### NiF<sub>2</sub>の蒸気圧（C.A.19315e）

Milton Farber 他2名; J.Phys. Chem.62,883~4 (1958)

California 工学研究所のJet Propulsion 研究室で行われた1026~1104°KでのKnudsen 噴散研究およびWisconsin 大学で行われた1233°と1349°Kでの流れの研究を示す。蒸気圧の式は $\log P_{\text{NiF}_2} = -13.100/T + 6.8$ であり1026~1349°Kでの昇華熱は60Kcal/mol, 沸点は1950°Kより少し高く, 沸点での $\Delta S_{\text{vap}}$ は31e.u.以下である。

### KBF<sub>4</sub>を主体とする溶融混合物におけるNi, CoおよびFeの酸化物の電解（C.A.19603h）

Mme.S.Aleonard ; Bull.Soc.Chim.France 1958,827~9.

KF および  $\text{KBF}_4$  の熔融混合物中に溶解させた  $\text{NiO}$  ,  $\text{CoO}$  および  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を電解することにより微結晶状の金属が単一相として析出する。次いでBの析出により金属の硼化物を生ずる。このことから、これらの金属の硼化物を得る可能性のあることを示す。

#### 塩と金属との融液反応による金属および合金の製造 (C.A.197799f)

A.P. Palkin.; Zhur. Neorg. Khim. 3, 911~14 (1958)

金属塩を他の金属と反応させて金属の置換を行うことにより金属合金、およびそれらの化合物を製造する方法について述べる。

# 關係外國雜誌目次

Z. Metallkunde	No. 1.2	195
J. Electrochemical	No. 1.2.3	197
Z. Electrochemical	No. 1.	202

Z. Metallkunde

JANUAR 1959

INHALT

Zum Erscheinen des 50. Bandes der „Zeitschrift für Metallkunde“	1
Statistische Mechanik und Metallkunde Von Clarence Zener in Pittsburgh	..... 3
Karbidphasen des Niobs Von Georg Brauer und Richard Lesser in Freiburg i.Br.	..... 8
Einfluss der Wärmebehandlung auf einige Eigenschaften von korrosionsbeständigen Nickel-Molybdän.-Legierungen .. Von Karl Bungardt und Hans-Hermann Weigand in Krefeld	11
Gesinterte hochschmelzende Wolframlegierungen Von Richard Kieffer, Karl Sedlatschek und Horst Braun in Rentte	..... 18
Abhängigkeit der intermediären Gefügeänderung bei der Rekristallisation einer Bronze von der Vorbehandlung Von Heinz Borchers und Alfred Schäfer in München	24
Zur Bildung innerer Oxydationszonen bei Silber-Indium- Legierungen Von Isolde Dietrich und Lisl Koch	..... 31
Vorrichtung zum Schweißen dünner Thermoelemente Von Hangsgeorg Specht in Stuttgart	..... 36
Elektronenmikroskopie an Metалldünnschnitten mit Plamantmesser Von Ludwig Reiwer in Münster/Westfalen	..... 37
Keimbildung in wittleren Konzentrationsbereich eines binären Systems mit Mischungslücke Von Hans H. Stadelmaier und Leo J. Hütter in Raleigh, USA	..... 41
Das System Lithium-Silizium Von Horst Böhm in Frankfurt/Main	..... 44



Das Ziehen von Germanium-Einkristallen aus dem „schwimmenden Tiegel“ ..... 46  
Von Jan Goorissen in Eindhoven und Frithjot Karstensen in Hamburg

Die Erzeugung von Sperrschichten in Aluminiumantimonien nach dem Legierungsverfahren ..... 51  
Von Hans-Joachim Henkel in Erlangen

Gesellschaftsnachrichten ..... 53

FEBRUAR 1959

### INHALT

Beitrag zur elektrischen Leitfähigkeit reinen Kupfers und ihre Beeinflussung durch Beimengungen ..... 57  
Von Ernst Günter Hess und Franz Pawlek in Berlin

Aushärtung von abgeschrecktem  $\beta$ -Messing zwischen 200 und 300° ..... 70  
Von Erhard Hornbogen in Clausthal

Rekristallisationsuntersuchungen an einer sechsprozentigen Zinnbronze ..... 75  
Von Heinz Borchers und Hans Jordan in München

Ausscheidungs- und Auflösungsvorgänge im System Kupfer/Eisen ..... 81  
Von Volker Schumacher in Altenai W

Die diskontinuierliche Ausscheidung in Kupfer-Indium-Legierungen ..... 87  
Von Horst Böhm in Frankfurt/M.

Kolorimetrische Untersuchung der Ordnungsvorgänge in  $\alpha$ -Messing- und Neusilber-Legierungen ..... 94  
Von Albrecht Kussmann und Heinrich Wollenberger in Berlin

Elektronenmikroskopische Oberflächenabdrücke von elektrolytisch niedergeschlagenen Metallschichten  
I. Kupferschichten mit eingebauten organischen Fremdstoffen ..... 101  
Von Ludwig Reimer und Manfred Anst in Münster i.W.

Prägen von Bestecken und ähnlichen Werkstücken aus Messing,  
Neusilber und Chromnickelstahl auf Hydraulik- ,  
Kniehebel- und Spindelpressen sowie Fallhämmern .... 106  
Von Ernst Fr. Scheven in Geislingen

Probleme der Qualitätsbestimmung von Kupferdraht ..... 112  
Von Karl Robert Vassel in Budapest

Gesellschaftsnachrichten ..... 118

Journal of the Electrochemical Society

JANUARY 1959 Vol. 106. No. 1

CONTENTS

The Flade Potential of Iron Passivated by Various Inorganic  
Corrosion Inhibitors. H. H. Uhling and P. F. King ... 1

Some Observations on the Mechanism of Inhibition.  
A. C. Makrides ..... 7

Oxidation of Titanium, Zirconium, and Hafnium.  
G. R. Wallwork and A. E. Jenkins ..... 10

The Electrical Resistance of Oxide Films on Zirconium in  
Relation to Corrosion. R. D. Misch and F. H. Gunzel, Jr.  
..... 15

The Structure of Electro-Deposited Nickel.  
B. C. Banerjee and A. Goswami ..... 20

The System  $\text{ZnO} \cdot \text{CdO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ , Phase Relationships, and Fluores-  
cence. D. E. Harrison and F. A. Hummel ..... 24

Activation of ZnS and (Zn,Cd) S Phosphors by Gold and Other  
Elements. S. T. Henderson, P. W. Ranby, and M. B.  
Halstead ..... 27

Particle Size Effects and the Distribution of Barriers in  
Electroluminescent Zinc Sulfide Phosphors. P. Goldberg 34

A Method for the Purification of Selenium. S. Nielsen and  
R. J. Heritage ..... 39

Electrodeposition of High-Purity Chromium. F. E. Block, P. C. Good, and G. Asai	..... 43
Some Effects of Pressure on Consumable Electrode Arc Melting. J. W. Suiter	..... 47
Tungsten Zone Melting by Electron Bombardment. R. G. Carlson	..... 49
Vapor Pressure of Niobium. R. Speiser, P. Blackburn, and H. L. Johnston	..... 52
The Occurrence of Impurities in Rock Salt, Solar Salt, and Purified Sodium Chloride. A. Bloomberg and K. Ladenburg	..... 54
The Oxygen Electrode, I. Isotopic Investigation of Electrode Mechanisms. M. O. Davies, M. Clark, E. Yeager, and F. Hovorka	..... 56
Technical Notes	
Magnesium-Bismuth Oxide Dry Cells. C. K. Morehouse and R. Glicksman	..... 61
Corrosion Product and Inhibitor Films on Aluminum. H. W. McCune	..... 63
Additives and Grain Refinement. D. A. Vermilyea	..... 66
Measurement of Carbon-Metal Contact Resistances. H. L. Foltz and M. R. Hertz	..... 67
Technical Review	
Electrodeposition of Powders for Powder Metallurgy. C. L. Mantell	..... 70
Brief Communication	
On the Hydrogen Evolution Reaction. R. J. Brodd	..... 74

CONTENTS

Zinc-Mercuric Dioxysulfate Dry Cell. S. Ruben	..... 77
The Potential of the Manganese Dioxide Electrode and the Surface Composition of the Oxide. A. Kozawa	..... 79
Anodic Dissolution of Magnesium Alloys in Aqueous Salt Solutions. R. Glicksman	..... 83
Electrolytic Transition of $\text{Ag}_2\text{O}$ to $\text{AgO}$ in Alkaline Solutions. T. P. Dirkse and G. J. Werkema	..... 88
Strain Electrometry and Corrosion; IV. Film Properties and Strain Potential. J. C. Giddings, A. G. Funk, C. J. Christensen, and H. Eyring	..... 91
Oriented Dioxide Films on Uranium. J. T. Waber, J. A. O'Rourke, and R. Kleinberg	..... 96
Kinetics of the Uranium-Steam Reaction. B. E. Hopkinson	..102
Tarnishing Reactions of Silver in Iodine Atmospheres. D. M. Smyth and M. Cutler	..... 107
Potential Studies on Passivity to Corrosion Induced by Pretreatment Processes for Metals, I. Aluminum. K. S. Rajagopalan	..... 113
Mechanism of Electrodeposition of Nickel from Liquid Ammonia Solutions of Spin-Free Nickel (II) Complexes. G. W. Watt and D. A. Hazlehurst	..... 117
Electrodeposition of Molybdenum. T. T. Campbell	..... 119
Microfurnace for Thermal Microscopy and Studies at High Temperatures. W. A. Lambertson and G. Lewis	..... 124
Zirconium Coating of Uranium by the Iodide Process. W. L. Robb	..... 126
Transport Numbers and Ionic Mobilities in the System Potassium Chloride-Lead Chloride. F. R. Duke and R. A. Fleming	..... 130

Galvanic Behavior in Fused Electrolytes. I. The Nominal System Mg/LiCl-KCl/Ni. S. M. Selis, G. R. B. Elliott, and L. P. McGinnis ..... 134

Enhanced Surface Reactions, III. Adsorption of Gases on Prepared Ruthenium Surfaces. M. J. D. Low and H. A. Taylor ..... 138

#### Technical Notes

Electrolytic Preparation of Titanium from Fused Salts, II. Design of Laboratory Cells. M. B. Alpert, J. A. Hamilton, F. J. Schultz, and W. F. Sullivan ..... 142

Process for Electrolytic Extraction of Titanium Metal from Titanium Carbide Anodes. G. Ervin, Jr., H. F. G. Ueltz, and M. E. Washburn ..... 144

Comparison of the Life of Linings in Rotating and Stationary Phosphorus Furnaces. M. M. Striplin, Jr., J. M. Potts, and E. C. Marks ..... 146

#### Technical Feature

Electrolysis of Organic Solvents with Reference to the Electrodeposition of Metals. A. Brenner ..... 148

#### Brief Communication

Composition and Properties of Saturated Solutions of ZnO in KOH. T. P. Dirkse ..... 154

MARCH 1959 Vol. 106, No. 3

#### CONTENTS

Ammonia Vapor Activated Batteries. H. S. Gleason, J. M. Freund, L. J. Minnick, and W. F. Meyers ..... 157

General and Intergranular Corrosion of Austenitic Stainless Steels in Acids. Effect of Cations in the Acids and the Influence of Heat Treatment and Grain Size of the Steel. M. A. Streicher ..... 161

The Diffusion of Oxygen in Alpha and Beta Zircaloy 2 and Zircaloy 3 at High Temperatures. M. W. Mallett, W. M. Albrecht, and P. R. Wilson ..... 181



Reaction of Aluminum and Carbon Tetrachloride, I. J. D. Minford, M. H. Brown, and R. H. Brown	..... 185
Reaction of Aluminum and Carbon Tetrachloride, II. R. H. Brown, E. H. Cook, M. H. Brown, and J. D. Minford	.. 192
Copper-Activated Calcium Orthophosphate and Related Phos- phors. Y. Uehara, Y. Kobuke, and I. Masuda	..... 200
Crystal Growth of Electrodeposited Zinc. An Electron Diffrac- tion and Electron Microscopic Study. R. Sato	..... 206
Changes in Trapping Levels of Zinc Sulfide Phosphors Resulting from Positive Ion Bombardment. W. T. Allen and C. H. Bachman	..... 211
Influence of Firing Conditions, Composition, and Screening Media on the Zeta Potentials of ZnS Phosphors as Related to Adherence to Glass Surfaces. B. Levy	..... 218
Associated Donor-Acceptor Luminescent Centers in Zinc Sulfide Phosphors. E. F. Apple and F. E. Williams	..... 224
Effect of Various Etches on Recombination Centers at Germanium Surfaces. G. Wallis and S. Wang	..... 231
Principles and Applications of the Iodide Process. A. C. Loonam	..... 238
Techniques and Results of Zone Refining Some Metals. J. H. Wernick, D. Dorsi, and J. J. Byrnes	.... 245
Effects of Electrolytes and of Gelatin on the Half-Wave Poten- tials of Carbon Tetrachloride, Dibromoacetate, and p- Dinitrobenzene. L. E. I. Hummelstedt and L. B. Rogers	..... 248
Kinetics of the Cathodic Reduction of Anions: Germanium Oxides. M. Green and P.H. Robinson	..... 253
The Electrical Conductivity of Sweat, II. The Interionic Attraction Factor and the Conductivity of Undiluted Sweat in the Study of Cystic Fibrosis. A. J. deBethune, T. S. Licht, M. Stern, and H. Shwachman	..... 261
The System LiF-LiCl, LiF-NaCl, LiF-KCl. H. M. Haendler, P. S. Sennett, and C. M. Wheeler, Jr.	..... 264



## Technical Notes

Study of Magnetic Oxides by Cathode Rays. S. Yamaguchi... 268

The Mechanism of Blackening of Nickel Anodes. T. C. Franklin  
and J. Goodwyn ..... 269

ZnS Phosphors with P, As, Sb Coactivators. E. F. Apple .. 271

## Brief Communication

Titanium Coatings on Molybdenum Wire. R. L. Bronners .... 272

Z. Elektrochem. Band 63, Nr. 1

## Inhalt der Nummer 1

Georg-Maria Schwab zum 60. Geburtstag. Von I. N. Stranski  
..... 1

Scheinbare und wahre Aktivierungswärmen beim katalytischen Zerfall der Ameisensäure an Platin. Von  
J. Block und J. Vogl ..... 3

Die Bestimmung von Ionisierungsenergien aus den Spektren  
von Elektronenübergangskomplexen. Von G. Briegleb und  
J. Czekalla ..... 6

Pyroelektrischer Vorlesungsversuch mit flüssiger Luft. Von  
K. Clusius ..... 12

Verschiebt die Katalyse das Trennrohrgleichgewicht? Von  
G. Dickel ..... 14

Über das Verhalten photographischer Schichten bei Einwirkung  
von Wasserstoffperoxyd-Dampf. Von J. Eggert und  
Y. Yücelen ..... 18

Organic Solids and Heterogeneous Catalysis. Electron Transfer  
in  $\alpha\alpha'$ -Diphenyl- $\beta$ -picryl-hydrazyl. Von D. D. Eley und  
H. Inokuchi ..... 29

Über die Oxydation von festen Hydroxyverbindungen des  
Eisens in wässrigen Lösungen. Von W. Feitknecht ..... 34

Über die kontinuierlichen Sonolumineszenzspektren wässriger  
Lösungen. Von P. Günther, E. Heim und H. U. Borgstedt .. 43

Reaktionsversuche in Pulvergemischen aus verschiedenen Glassorten SrO, CaO und MgO. Von J. A. Hedvall	..... 47
Graphische Hilfsmittel für die Laboratoriumsdestillation. Von W. Jost und G. Schneider	..... 51
Weitere Beiträge zur Kenntnis der Alkalimetallcuprate (III). Von W. Klemm, G. Wehrmeyer und H. Bade	..... 56
Über die chromatographische Trennung der bei der elektrolyti- schen Reduktion wässriger Chromsäurelösungen auftreten- den Chrom (III)-Komplexe mit Hilfe eines Kationenaus- tauschers. Von C. A. Knorr, G. Münster und H. Feigl	. 59
Mehrfachphotometrierung, ein Verfahren zur genauen Vermessung von Röntgen-Kleinwinkelaufnahmen. Von O. Kratky, L. Kahovec und H. Werner	..... 64
Geschwindigkeit der spontanen Aufteilung von Flüssigkeits- zylindern in kleine Kugeln. Von W. Kuhn, H. Majer und F. Burkhardt	..... 70
Über zweifache Elektroden. Von F. Lange und H. Göhr	..... 74
Alkalifluorid-Alkaliuranat-Mischkristalle als Beispiele für „partiell-isomorphe“ Mischbarkeit. Von A. Neuhaus und K. Recker	..... 89
Über eine Weiterentwicklung der differentiellen Umlauf- apparatur von Schwab und einige Messungen zur Dehydrie- rung sechsgliedriger Ringe. Von H. Noller und E. Hantke	..... 97
Oxydation Catalytique de l'Acide Sulfhydrique au Contact de Masses Adsorbantes. Von M. Prettre und R. Sion	...100
On the Reaction between Aluminium Triethyl or Triphenyl and Chromium Acetylacetonate. Von G. Sartori und G. Costa	..... 105
Zwischenmolekulare Kräfte, Temperatur- und Druckabhängig- keit der Diffusion von Gasen. Von Kl. Schäfer	..... 111
Über Rydbergserien bei Farbstoffen (III). Anisotropiemessungen und Klassifizierung der Elektronenbanden bei einfachsten Cyaninen. Von G. Scheibe, J. Kern und F. Dörr	..... 117

Zur Kinetik der Reduktion von höheren zu niederen Metall-  
oxyden. I. Die Reduktion von Vanadin (IV) oxyd zu  
Vanadin (III)oxyd mit Wasserstoff. Von O. Schmitz-  
Du Mont und G. Woitas ..... 122

Adsorption and Catalysis on Cobaltous Oxide. Von F. S.  
Stone, R. Rudham und R. L. Gale ..... 129

Die thermische Zersetzung von Hexamethylentetramin. III.  
Das Reaktionssystem „ungesättigter Dampf“. Von  
I. N. Stranski, G. Klipping und H.-G. Maenning ..... 135

Zur dynamischen Oberflächenspannung polarer Flüssigkeiten.  
Von B. Stuke ..... 140

Zündzonen heterogener Reaktionen in gasdurchströmten Körner-  
schichten. Von E. Wicke und D. Vortmeyer ..... 145

# 特別講演および研究報告討論会

## — 特 別 講 演 —

- 電解操作の特徴と溶融塩 ..... 京大名誉教授 ..... 岡田 辰三 207

## — 研 究 報 告 —

- 弗化物複塩によるチタン、ジルコニウムの溶融塩電解 ..... 阪大工 ..... 田村 英雄 216

- 最近の特殊炭素製品について ..... 日本カーボンKK ..... 戸田 文雄 230

- Ta, Nbの抽出分離について ..... 京大工 ..... 西村山治, 森山徐一郎, 久島玄三雄 236

- 希元素の溶融塩ポータログラフィー .....  
..... 京大工研 ..... 吉沢四郎, 端野朝康, 一瀬光之尉 243

## 電解操作の特徴と 溶融塩

京 都 大 学 名 譽 教 授   岡 田 辰 三

電解操作も化学反応操作の一つで、その目的とする製品は他の反応操作で得られる場合が多い。

食塩からアルカリを造る場合もその一つの例である。アンモニア・ソーダ法は現段階において最も安くアルカリを造る方法であり、電解法は塩素を最も安く造る方法である。さらに溶融塩を電解して塩素、金属ソーダ又は苛性ソーダと水素、進んでソーダ灰までも製造し得る。

又、水素を造る場合、水を電気分解しても造れるが大量かつ安価な水素を造るのに石炭を原料として一旦製鉄に使用した後のガス、石油の熱分解、或は天然ガスの分解等、次々と考えられている。

そこで電気化学操作を利用している電気化学工業では、よくこの反応操作の特徴を認識して欠点を深く掘り下げて研究し、他の反応操作にすぐれる長所は益々發揮させるような工夫をするとともに更に進んで電解操作の特徴を高度にもりたてる研究が必要である。言葉を変えると電解反応を利用する場合には、その欠点を出来るだけ避けて操作せねばならぬ。

### 電解操作の長短

すべて操作にはそれぞれ長短がある。しかもその長所は時代の進展と共にうすれ行き他の反応操作が採用される。

電解操作にもやはり幾つかの長短があり、これを十分把握して新しい進展を期待せねばならない。そこでまずこの操作の欠点を列挙すれば次の通りである。

- (1) 電極を必要とし、また単位槽当りの生産容量が小さい。従つて、多量生産に際しては、多数の電解槽を必要とする。
- (2) 電解反応は電極面の反応であるから不均一系の反応が支配的である。従つて種々の反応速度の遅れと不均一性が表われている。
- (3) 一つの電解槽内で、酸化と還元が同時に行われている。
- (4) 電解操作のためには、直流電源を必要とし、電気エネルギーの使用制限又は附加価値の問題がある。

また長所としては、

- (5) 純な製品を得易いこと。
  - (6) 操作工程が簡単で従業員が少ない。
  - (7) 陰極と陽極とで別個の仕事をさせることが出来る。
  - (8) 電力をエネルギーとして又原料としても使用し調節が容易である。
- (3)と(7)とに挙げるように陰極と陽極と正反対の仕事をすることが場合によつては長所となり、短所ともなることを示している。
- (4)と(8)の直流電源の問題は電解操作の採否を決定する大きな因子である。

#### 電解槽の容量

電解操作では直流電源を必要とするが、交流機器の構造上低電圧、大電流が得られ難く、従つて小さい電解槽を数多く直列に連結している。

また電解槽には一対の電極を必要とするが、電極の性質からの制限もあつて大きな電解槽を造り難い欠点がある。

生産量が多くなり、多くの電解槽を設備しなければならぬと、その管理に費用が嵩む。食塩水電解操作を例にとつて説明すると水銀法と隔膜法とがある。水銀法は大容量の電解槽が造り易い特徴がある。所が生産量の少くない時代は盛に両法の優劣が論議されていて、しかも隔膜法の電解槽が比較的多く採用されていた。最近水銀法が優位を占めることになった。隔膜法では隔膜のため電流密度を上昇せしめるに限度があり、 $10\sim 15\text{ A/dm}^2$ 程度であるが、水銀法では $40\text{ A/dm}^2$ に向上した。まだまだ技術的操作の進歩で上げ得るだけの特性をそなえている。元来水銀法の電解槽は水銀を必要とし、設備費は隔膜法に比して高いのであるが、今 $100\text{ t/day}$ 程度に生産量が多くなると、その設備費において水銀法と隔膜法とが同額になるとの報告もある。(1)

又現在仏国のTavauxの電解ソーダ工場は、 $250\text{ t/day}$ の工場であるが、設備は $180\text{ KA}$ の電解槽48槽、工員3人3交替ということを報じている。(1) 水銀電解槽は日本では最高 $50\text{ KA}$ で、 $10\sim 30\text{ KA}$ の電解槽が多く、生産量も $50\text{ t/day}$ 以下の工場が多い。仏国のこの工場はさすがに大工場であるが、ともかくこれだけの基礎薬品である塩素と苛性ソーダの需要があるのである。従つて漸時大容量の電解槽に進歩したものと思う。

今仮りに塩素の需要が増加して $1,000\text{ t/day}$ の規模になつたと仮定する。この量はアンモニア・ソーダ法における一工場のソーダ灰生産量である。このためには $180\text{ KA}$



の電解槽のものでも200槽を設備せねばならぬ。

日本でも10KAの電解槽より操作し得ないとすれば、3600槽の設備をせねばならぬ。

一工場で管理不可能となり、生産費はかさみ、その結論としては塩素、苛性ソーダの生産には電気化学操作は不適當で他の複分解法が優位をしめることになる。

熔融塩電解では熔融金属が陰極となり、電解液は高温熔融物であるから、電解槽の容量を大にすればする程熱的に有利である。電解槽の構造を研究して大容量の電解槽を造らねばならぬ。

水溶液電解では連続的電解操作のために、進んで電解槽の寿命の点からも電解液の精製には重点を置くが、この事は熔融塩電解槽においてもより高度に考えねばならぬ。高温反応でしかも濃度が高く、腐蝕と不純物の集積が大であるから炉の寿命も短くなる。

この電解槽の容量を大にし、しかも電解槽の寿命を高めるには次の諸点を考慮すべきである。

#### 電解槽内の電流分布

電解槽の容量を増すためには第一に考えるべきは槽内の電流分布である。熔融塩電解操作では電導度が大であるため水溶液電解に比して電流分布の不均一は起り難いが大容量電解槽に起る一つの現象として電磁力の問題がある。<sup>(2)</sup> 例えばアルミニウム電解槽では氷晶石と金属アルミニウムとの間に乱れが生ずる。又陰陽両極間の距離が変つて電解操作を困難にする。電磁力の影響を考えるには(a)

磁力線の分布の測定、(b)熔融塩とアルミニウム層中における電流分布の測定、(c)磁力線と電流の組合せによつて起る電磁力の二つの熔融層に作用する形を知ることが必要である。

磁力線の分布に最も影響を与えるものは陽極母線の電流である。電流の供給する仕方と陽極附近の鉄の部分すなわち陽極を支えている鉄金具の配置である。図1はこれを示す。

図1のaは全電流を一つの陽極端から供給し、bは $\frac{1}{2}$ を両端から供給している。後者の方が磁界の生起は少くなる。陽極支持の鉄

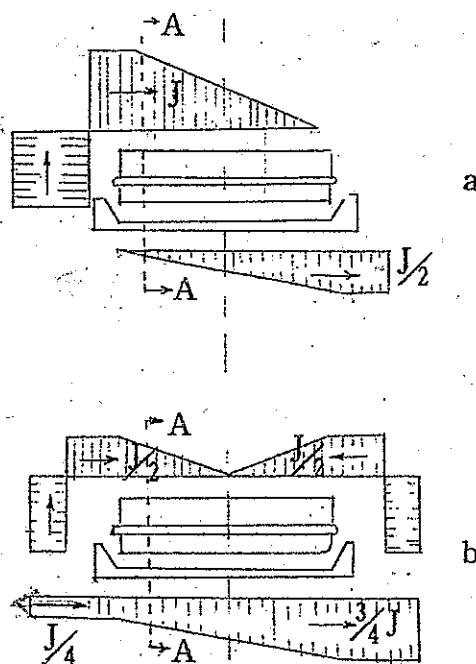


図 1

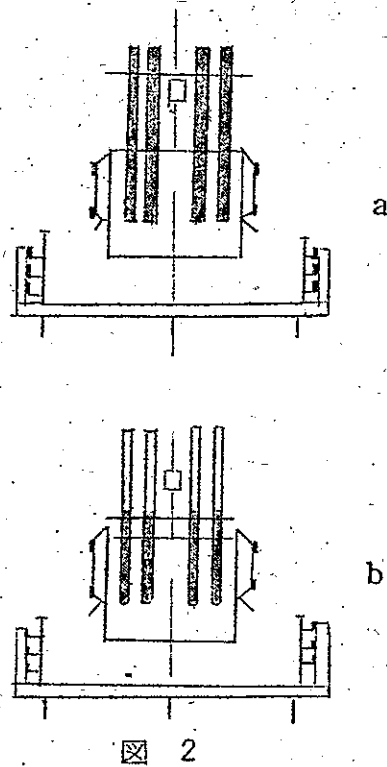


図 2

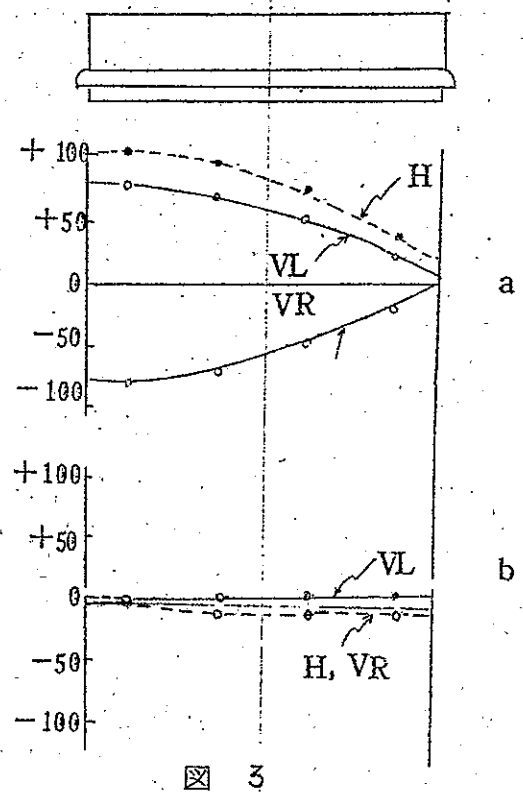


図 3

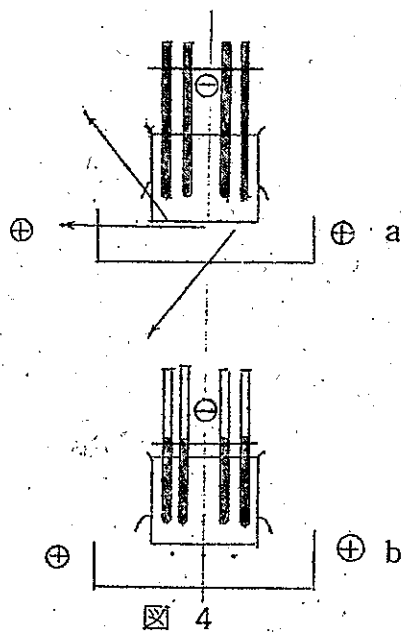


図 4

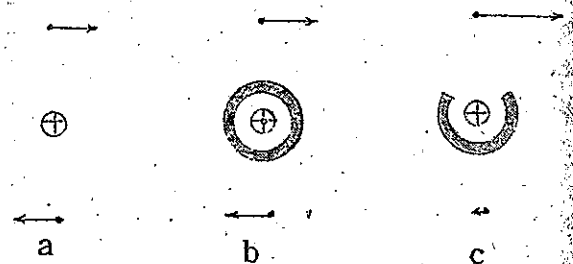


図 5

金具の配置が種々あるがその内最も極端な場合の二つの例を図2に挙げてある。aは磁力線の方からは最も悪くbがよい。図3と4はモデル炉における図1-a, 図2-aを組合せた場合と図1-bと図2-bとを組合せた時の磁界の模様である。

図3では陽極を3つの長さの方向に切った時の磁力線の密度を示す。Hは陽極の中心部の切口における磁力線の水平部分の変化でありVLとVRは垂直部分の変化である。図1

のA Aの切口が図4に示す。a bの差は矢で磁力線の大きさを示してある。

強電流の流れている周囲の鉄部の影響は図5で示される。電流が紙の面に垂直に流れその導体が鉄で包まれている場合に矢で上下箇所の磁力線を示す。a, bでは変りがないが, cでは鉄部に欠けた部があるため欠部の方の磁力線は大となる。強電流が流れる時は全磁力線を小さくする事は不可能であるのみならず, 鉄部の設計によつて磁力線は片側に偏せしめる。図2で見られるように磁気回路が出来るので陽極の下部に磁束密度が増加する。所が垂直棒の間の空気部を短絡することと垂直棒の上部を非磁気体のもので造れば陽極の下の磁束密度は減少する。

次に電流の流れを調べるとアルミニウム電解炉で電流は陽極から氷晶石の層とアルミニウムの層を通つて炉床の黒鉛板に至る。次に鉄の集電母線に入り陰極母線に行き次の炉の陽極に連結される。この内アルミニウム層は電圧降下が少くて大電流が流れる。炉の水平方向においてはアルミニウム層は集電母線と平行にあり, 又陰極母線とも平行にある。そこでアルミニウムは炉の長さの方向にも又水平の方向にも電流を流している。

これに反して氷晶石の層は抵抗が大であるから水平部は少ない。この様に二つの層の電流の方向は図6~7に示される。

電磁力は一箇所を流れる電流と磁束との組合せで図8で示される。

このモデル炉では溶融氷晶石層では単に水平の力が生れる。それは電流の方向が全く垂直ばかりであるからである。金属の層では垂直と水面の両方の力が生れる。

所が水平の力はその作用が力の方に集積されるから問題が起る。

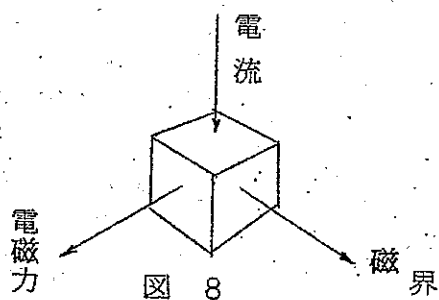


図 8

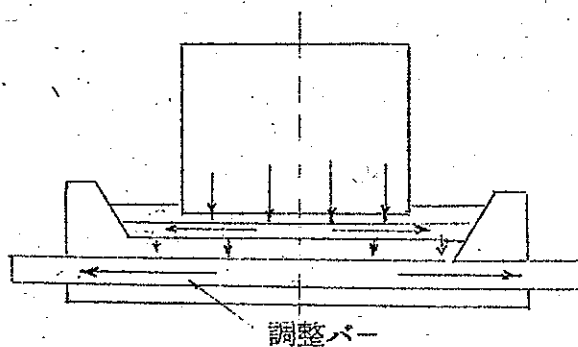


図 6

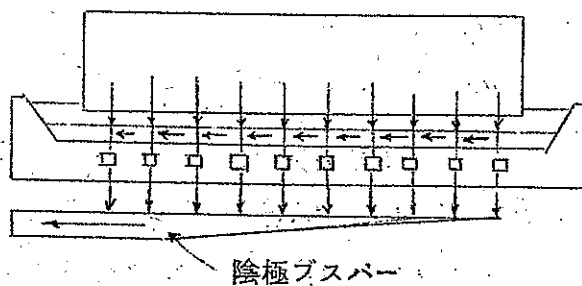


図 7

図3 a, 図4 aの磁界の強い部分を持つ炉を設計したとすると, アルミニウム層の電流分布が均一であつても図9 aのような状態がアルミニウム層で起る。氷晶石の層では非常に小さな電磁力しか生じないから図9 bで示される程度である。図3 bと4 bのように磁界がもつと弱い。よい設計の炉では氷晶層では図9 bよりも少ない。

要するにこの電磁力を下げるには電流密度を下げる事, 磁束密度を下げるか又は両者を少なくすることが必要である。出来るならば第一に電流密度をなるべく少なくするよう設計すべきである。溶解氷晶石中を通過する垂直

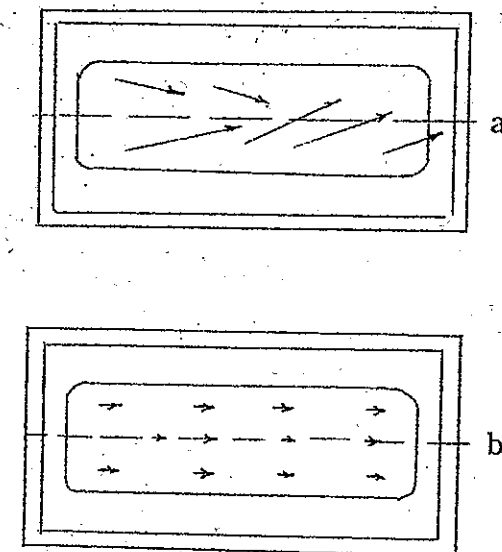
の電流は電解電流であるから, その密度は又他の点から考えるべきである。アルミニウム層中を水平に流れる電流は炉の設計で左右される。この電流は集電鉄母線, 及び銅の陰極母線に平行でこの電流密度即ち断面積が問題となる。一般的にはアルミニウム層の水平電流を少なくするには鉄, 銅母線を十分太く造つてその電圧降下を少なくすればよい。

又アルミニウム層を厚くすればそこに出来る電磁力は少くなる。アルミニウムが一部固化すると水平に流れる電流が増す。又陽極に両側から電流を入れること, 又鉄で磁束密度を下げる方向をとらすこと等が注意すべき点である。

#### 熱収支, 隔膜

熱の収支は電圧に非常に深い関係がある。不可逆な電極反応と槽の抵抗は全部熱となる。水溶液電解では電解液が大量に槽外に野を運び出す場合が多い。熔融塩では電解液の代りに生成物が高温で取りだされる。

又電流による加熱を用いているから熱収支は重要である。電解と加熱との二つの仕事をさしている。電気炉の例であるがCaOとCとから1瓦分子の $\text{CaC}_2$ を造るには108K Calが必要であり, これは電気エネルギーに直して0.125K·W·Hである。1 tの純カーバイドを作るには1950K·W·Hを必要とする。そこで今工業原料から85%  $\text{CaC}_2$ を1 t造る場合の熱収支を計算すると, 理論上2530K·W·Hとなる。実際独乙で動いている炉では27000K·W·H程度の炉では85%の $\text{CaC}_2$  1 tの製造に2820K·W·Hを



要しているから  $2530\text{K}\cdot\text{W}\cdot\text{H}$  に近づいている。電熱炉ではこのような計算で適当な容量まで大きくしないと熱損失は大となる一例である。熱収支はこのような条件を見つけるのに工業上必要なことと思う。

次に隔膜であるが、電解操作においては隔膜はなるべく省略する方が常道である。電流効率その他の因子で隔膜を使用せねばならぬ場合がある。熔融塩電解では腐蝕が甚しいから、普通は熔融塩を固化した壁で拡散を防ぐ方法でとっている。苛性ソーダの熔融塩電解で金属ソーダを造る槽にこの例がある。

#### 電極面の不均一反応について

電気化学操作の第2の欠点は、この反応が電極上においてのみ起る反応で、電解液としては不均一な反応系となる。生成物が電極表面に析出する場合、或は電解液中で融解している場合でも不均一な反応系の様相を示す。熔融塩電解反応では水溶液電解と異り電極面に生ずる濃度過電圧、活性化過電圧は小であるが、他方陽極からガスが発生する反応では陽極効果の現象があり高い過電圧を示す。又高温での陰極析出物の再溶解のために起る金属霧の現象があり、この二つが熔融塩電解操作における欠点である。猶、高融点の金属を析出する場合、浴温度がその融点以下であれば金属粉末の生成のみでこの金属霧の現象が甚しい。この点からも熔融塩電解では単塩の電解浴よりも複塩の電解浴が使用される。

#### 酸化還元反応が行われること

電解反応は一つの装置内で酸化と還元とを同時に行っている。金属の製錬では電析と陽極的溶解とが同時に行なわれ、両方とも利用しているから利点とも考えられるが、ここにも欠点を生じている。銅の精錬の如く銅イオンが貴であるから、電解液が或る程度ニッケル、砒素等で汚されても純銅の析出が得られるが、ニッケル製錬では陽極の粗ニッケル極板は隔膜で包み常に不純物を除去し、別にニッケル塩を補給している。特別に純な鉄を電解的に造るためには不溶性陽極又は電解鉄を陽極とするのである。しかもこの電解液は常に清浄にする必要がある。

食塩水電解に例をとると陰極は常にアルカリ性となり、陽極は酸性となる。この両極の生成物を反応せしめると次亜塩素酸塩、塩素酸塩が生成する。これらの生成物を目的物とする場合には、なるべく両極生成物の均一反応を要求し、電流に対して電解液は多く使用する。すなわち電流強度を小さくする。所が硫酸アンモニウム溶液を電解して過硫酸アンモニウムを造る場合は過硫酸が加水分解してカロー酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_5$ ) になる複反応があり、この酸が生成されると、陽極酸化の電位が低下して酸化効率が悪くなる。この複反応を少



くするために電解液に対する電流を多くする。又食塩水を電解して陰極に苛性ソーダ，陽極に塩素ガスを得るためには両極生成物を完全に分離せねばならぬ。この目的で隔膜を使用する方法と陰極に水銀を使用して生成アルカリを電解槽から早く持ち出す方法をとっている。

隔膜の使用は前述のように，その材質の寿命，電気抵抗と液の透過性の低下等の問題で電解槽の構造上好ましいものでない。水銀法では水銀を使用する電解槽が考えられ，工業的な条件を常温で液体である水銀が陰極金属としてよく満足するから特に最近この方法が槽の容量増大の目的と共に広く採用され隔膜法は少なくなつて行く。

隔膜法での今一つの欠点は，隔膜を使用しても水溶液では陰極生成物のOHが陽極に向つて移動して効率を下げる。水銀法は陰極で合金を作つて槽外に取り出す方策をとつたものである。熔融塩を電解して金属ソーダを造るとき，陰極に鉛を使用してナトリウムを鉛に合金せしめ600℃程度で食塩を電解する方法もあるが，食塩の精製脱水，合金の後処理等の問題もあり，水溶液電解より困難である。

熔融塩電解で先述の特に電流密度の問題は主として浴温度のために左右される。

カルシウムの場合接触電極の方法で金属カルシウムを熔融さす目的で物分的に電流密度を上げている例がある。

#### 電力問題と直流電源

電気化学操作は電気をエネルギーとして使用すると共に考え方では原料と見做してもよい。水電解では石炭，石油・天然ガスの代りをする。電解酸化，電解還元では皆電気を原料として使用していると考えてよい。過酸化水素の電気化学的製造法では直流電源と電極電解槽が特別のものをを用いる外電力が原料と考えられる。

ところが戦前は世界的にも安価であつた日本の電力は戦後需要の増大のためと施設の改良のため，電力料金が戦前より高くなり，又使用制限をせねばならぬ状態である。これのためには電解設備を改良し，先に述べた電解槽の容量の巾の広い使用方式の出来るよう技術的向上を期すべきである。

今日漸時変流効率のよい低電圧の交流機器が出来て来たので，電解槽の数を少くして容量を増すことは容易になつた。かくして電気化学操作に電力を最も有効に使用して一部に伝えられる附加価値の小さい電気化学工業を差控えるべきであるとの議論を解消すべきである。

電気化学操作は次に述べるこの操作の特徴を生かして，この操作でなくてはならぬ工業



は益々その技術的研究の向上を計り、盛大にするのが我国に荷せられた責務と考える。そこで駄足とは思うが、この点に触れてみよう。

#### 純度と反応操作の性質

金、銀、銅、亜鉛、鉛、アルミニウム、マグネシウム、アルカリ金属と工業的の生産量で99%以上の純度で造り出すことの出来るのは電気化学操作の特徴である。金属のみならず苛性アルカリ、或は酸化還元生成物等はその純度が高い。今後純度の高い製品が益々多く要求されるので電気化学操作の特徴を活かして、電解液を更に純にして、その長所を助長すべきである。

次に反応操作が他の反応操作に比して操作工程が簡単であり、調節、集中的操作等その機構に特質がある。

#### 結 言

電気化学操作は前述の如く一つの反応操作であり、他の反応操作と比較して優位な場合、或はこの反応操作でなくては目的の製品は得られない場合に用いられる。電気化学操作を用うる電気化学工業ではその性質上三つの特徴を持っている。

食塩電解又は水素、酸素の製造、金属製錬工業の如く他の操作と競争しつつ稼動しているもの、塩素酸、過塩素酸、純金属の製錬、熔融塩電解、高温電炉工業等の電気化学独特の工業があり、次には電気エネルギーが全く原料と考えられる電気化学工業がある。過酸化水素、又は酸化、還元反応を電解的に行っている一連の工業がある。これらの工業において注意すべきは、電気化学操作の既述の特徴をよく吟味して、その短を除き長を伸ばすよう工夫をこらし、独創的な操作の改良が生れることを望む次第である。

#### 文 献

- (1) H. A. Sommers: Chem. Eng. Prog., 53, 409:506 (1957)
- ② O. Chr. Bockman: J. Electrochem. Soc., 105, 417 (1958)

# 弗化物複塩によるチタン， ジルコニウムの熔融塩電解

阪大工 田村 英雄

## I 緒 言

金属チタン及びジルコニウムの製造に，熔融塩電解法を利用しようとする試みは，相当多くの人によつて行われ，それに用いる電解質の形も塩化物，弗化物，複弗化物，低級酸化物等と種々のものが研究されて来た。

ここに報告する研究も弗化物複塩を電解質としたもので，大体TiもZrも同様の電解炉にて行われたが，電解条件ならびに結果には，両者の間に相当の差が認められたので，これらを比較しながら以下説明する。

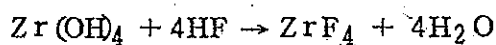
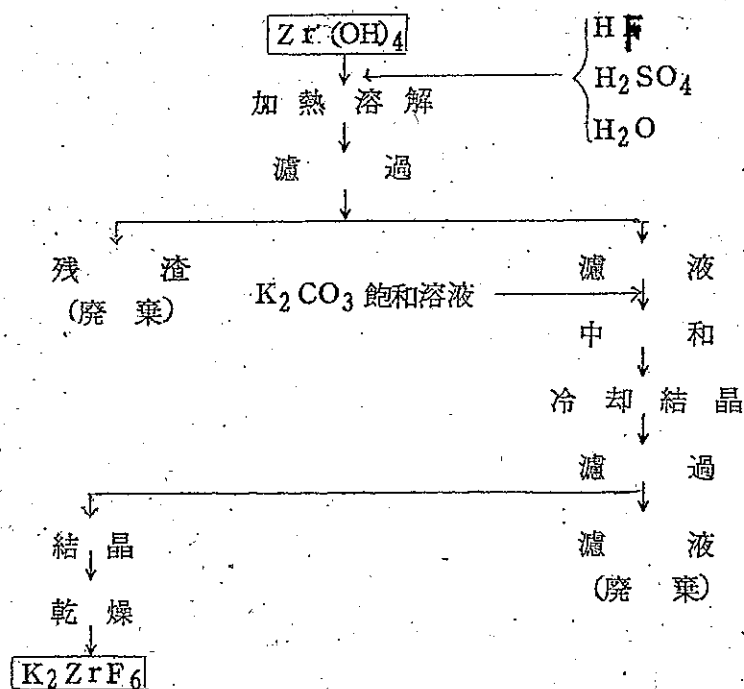


Fig 1  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$ の製造工程図

## II 電解質の調製

### (A) $\text{K}_2\text{ZrF}_6$

原料としては某社製の  $\text{ZrO}_2$  及び  $\text{Zr(OH)}_4$  を用い，これを Fig 1. の如き工程によ

Table 1 使用材料の分析値

ZrO<sub>2</sub>の分析値

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>
0.04	0.02	0.60	98.70

Zr(OH)<sub>4</sub>の分析値

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	灼熱	K <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub>
0.04	0.03	0.04	25.20	96.53

## 弗化水素酸の分析値

HF	46.0 %	重金属	0.0005 %
H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	0.25	Fe	0.0005
Cl	0.003	不揮発性物	0.003
SO <sub>4</sub>	0.005	SO <sub>3</sub>	0.007

Table 2 K<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>の純度

成分名	粗結晶	精製物
Zr	28.06 %	31.86 %
Ti	0.01	0
Fe	0.15	0.03
Si	0.71	0.11
K	25.99	27.51
F	35.90	38.58
SO <sub>4</sub>	1.22	0
K <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub>	87.22	99.04
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.21	0.04
K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	5.57	0.86
K <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub>	0.05	0
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.21	0

→ 1回の再結晶

つて処理してK<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>を得た。使用した原料の純度の1例をTable 1に示す。なお得られたK<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>は純度が不十分なため、これを再結晶法によつて精製した。その時の分析

値の1例をTable 2に示す。

(b)  $K_2TiF_6$

市販の $K_2TiF_6$ 及びFig 1と同様の工程によつて調製したものをを用いた。Table 3にその分析値の1例を示す。

Table 3  $K_2TiF_6$  の純度

成 分	理論量 (%)	粗結晶 (%)	精製物 (%)
K	32.57	32.57	32.46
Ti	19.95	20.81	19.80
F	47.48	46.31	47.43
Fe	—	0.005	—
Si	—	0.025	0.015
水分	—	0.28	0.09

一般に $K_2TiF_6$ の合成としては次の如きものが考えられる。

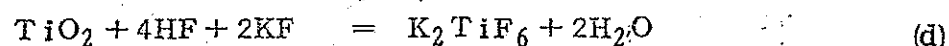
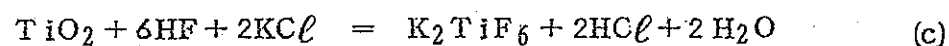
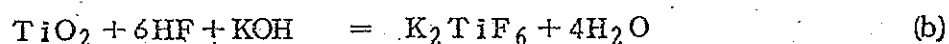
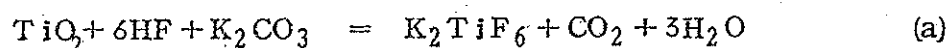


Fig 2は (a) 式の反応を利用したものであるが、これとは別に後に述べぬ電解溶に $KCl$ が混合されることより、特に(c)式による合成法について詳細検討した。

Table 4はHFの濃度変化による $K_2TiF_6$ の収率の変化を示す。

Table 4 HF濃度変化に依る収率変化

	HF添加量	HF濃度	HFの理論 量に対する割合	KClの 添加量	$K_2TiF_6$	収 率
1	0.0 gr	0.63 <sup>g</sup> / <sub>100<sup>cc</sup></sub>	79.34 %	6.8gr	6.1gr	69.29 %
2	0.8	0.86	108.32	6.8	7.7	80.84
3	1.6	1.08	136.02	6.8	8.0	83.99
4	2.4	1.31	146.99	6.8	7.8	81.76

$KCl$  理論量 5.98gr 添加量 13.8%過剰

$K_2TiF_6$  理論生成量 9.54gr

Table 5は $KCl$ の添加量による $K_2TiF_6$ の収率の変化を示す。

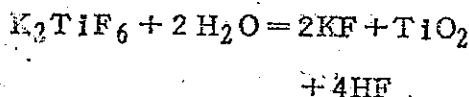
Table 5 KCl量変化に依る収率変化

	KCl添加量	KCl過剰率	K <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub>	収率
1	6.0gr	0 %	7.8gr	81.84 %
2	6.5	8.0	8.0	83.87
3	7.0	16.7	8.1	84.99
4	7.5	25.0	8.3	87.01
5	8.0	33.3	8.5	89.19
6	8.5	40.0	8.8	92.34

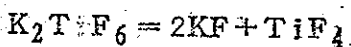
Table 6 K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>の高濃に於ける減少率

	1	2	3	4
平衡時間	2	2	4	4
150℃	0 %	0.009 %	0.027 %	0 %
250℃	0.01	0.019	0.13	0.061
350℃	0.12	0.13	0.44	0.224
450℃	0.86	0.51	1.20	2.40
550℃	10.71	6.40	8.80	7.33

次にK<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>の加熱による変化を  
討した結果は、Table 6及びFig 2  
の如くなり、300~450℃で



の加水分解が起り、600~700℃以上  
では、



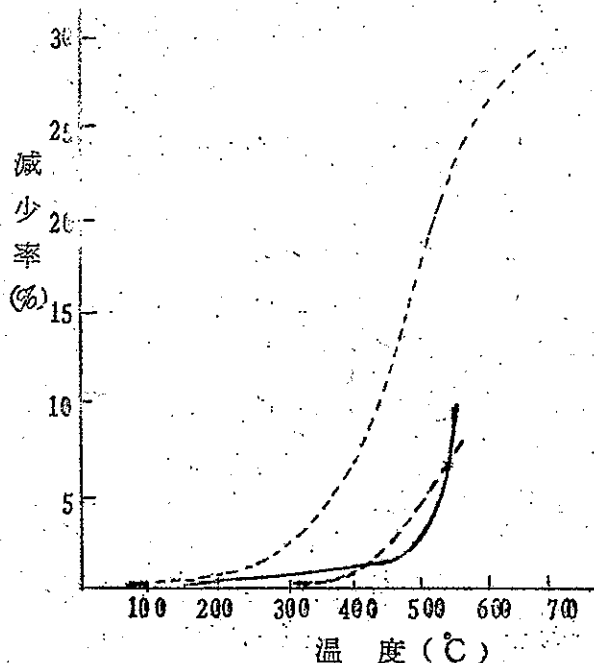
なる熱分解反応が起る事を認めた。

### III 溶融塩電解

#### (A) 開放型電解槽の場合

Fig 3の如き電解槽を用いて、予備  
実験として電解を行った。

結果の1例をTable 7, 8, 9,

Fig 2. K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>の加熱変化

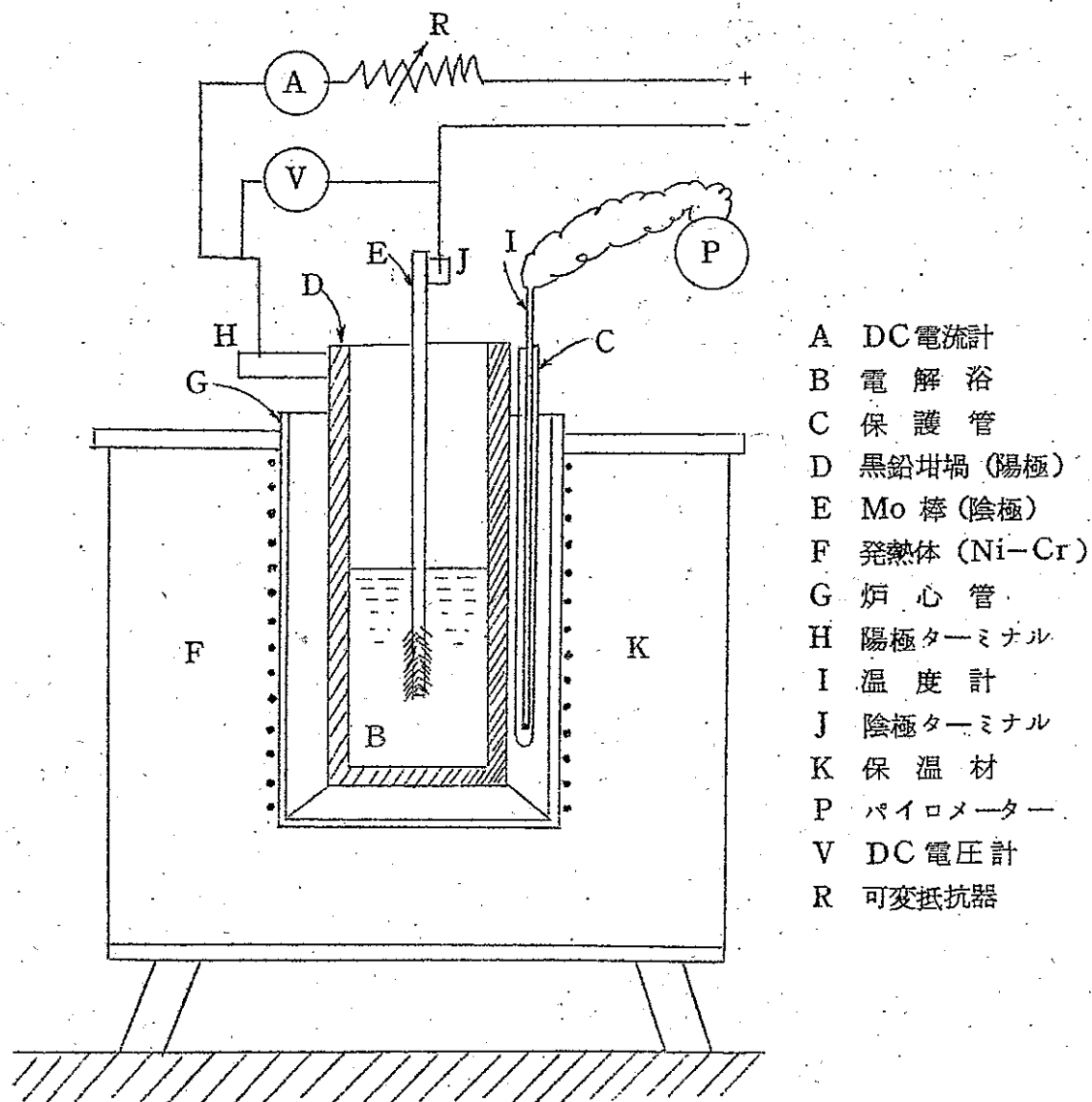


Fig 3. 開放型電解装置

10に示す。

#### (B) 密閉型電解槽の場合

さらに Fig 4 の如き密閉電解槽を，Fig 5 の如く組立てて，電解を行つた。

その結果をTable 11, 12, 13に示す。

#### IV 分解電圧の算出並びに反応機構の考察

##### (A) 分解電圧

各電解反応を次の如く考えて，その場合の遊離エネルギーの変化を求め， $E = \frac{-\Delta F}{nF}$ により分解電圧を算出した。(25℃について)

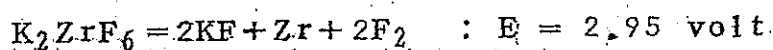




Table 7 開放型槽による $K_2ZrF_6$ の電解条件

No.	電解浴組成			電解時間 (min)	電解温度 (°C)	電流 (Amp)	電流密度 (Amp/dm <sup>2</sup> )	電圧
	$K_2ZrF_6$ (g)	KHF <sub>2</sub> (g)	<del>KHF<sub>2</sub></del> $K_2ZrF_6$ (モル比)					
2	25			25	830~875	3.7	240	5.0 ~7.5
3	50			90	872~940	3.75	190	2.12~3.00
4	40			30	870~925	4.20	250	3.5 ~3.9
5	30	8.3	1	70	955~962	4.05	180	2.95~5.0
6	25	13.8	2	50	858~948	4.25	260	3.7 ~6.9
7	"	20.7	3	95	841~854	4.25	190	3.7 ~4.2
8	20	22.1	4	260	806~865	4.25	180	2.7 ~5.1
9	"	27.6	5	185	841~861	4.3	170	3.81~4.18
10	15	24.8	6	100	828~869	4.3	270	4.9 ~7.02
11	"	29.0	7	135	850~863	4.3	210	4.2 ~8.0
12	"	33.1	8	115	788~878	4.3	170	3.7 ~9.0
15	140			135	832~857	0.345	3.9	1.8 ~2.0
16	120			75	843~860	4.5	779	4.6 ~5.8

Table 8 開放槽による $K_2ZrF_6$ の電解結果

No.	析出物量 (g)	析出物分析値 (%)				金属Zr量 (g)	金属Zr 生成率(%)	析出物の 状 態
		Zr	ZrC	遊離C	ZrO <sub>2</sub>			
2	0.7	7.71	0.63	91.15	0.63	0.054	0.73	黑色微粉
3	1.6	31.76	2.97	57.57	3.89	0.51	3.43	灰黑色粉末
4	0.3	23.21	2.48	71.43	1.29	0.07	0.59	灰黑色粉末
5	0.3	77.30	1.33	6.27	14.27	0.23	2.60	"
6	0.4	64.23	3.56	2.51	27.81	0.26	3.50	"
7	1.7	36.61	4.00	0.72	56.58	0.62	8.34	塊状
8	1.6	72.69	3.92	3.61	18.46	1.16	19.55	黑色粉末
9	0.9	78.18	2.00	5.24	12.68	0.70	11.84	"
10	3.5	45.62	1.53	1.32	49.37	1.60	35.89	灰黑色粉末
11	0.3	69.88	2.21	3.53	21.66	0.21	4.71	"
12	0.4	75.78	2.91	3.95	15.96	0.30	6.80	黑色粉末
15	<0.01					0.30	<0.02	"
16	1.1	92.51	2.16	3.63	1.11	1.02	2.86	灰黑色粉末

Table 9 開放型槽による $K_2TiF_6$ の電解条件

No.	$K_2TiF_6$ (g)	モ ル 比			電解時間 (min)	電解温度 ( $^{\circ}C$ )	電 流 (Amp)	電 圧 (Volt)	電流密度 (Amp/dm <sup>2</sup> )	電気量 A.H
		$K_2TiF_6$	NaCl	KCl						
1	40	1	10	0	20	847~860	3.70~3.96	2.97~5	108.6	1.03
2	12	1	10	0	120	840~868	4.10~4.22	1.89~3.81	79.1	8.30
3	12	1	0	10	120	844~870	3.97~4.09	2.30~3.09	75.3	8.08
4	25	1	1	1	120	842~872	3.82~4.12	2.27~2.68	106.1	7.84
6	12	1	5	5	120	838~867	4.09~4.50	2.15~2.39	93.9	8.50
19	6	1	10	10	120	840~872	3.87~4.16	2.16~3.45	78.3	8.02
21	6	1	10	10	60	841~870	4.05~4.12	2.27~3.57	100.7	4.06
23	6	1	15	15	60	849~860	4.06~4.19	2.31~3.35	76.8	4.12
34	6	1	15	15	60	849~853	3.93~4.03	2.51~3.37	55.6	3.98
35	4	1	20	20	40	842~853	3.87~3.96	3.01~3.84	72.6	2.59
36	3	1	20	20	30	842~851	3.73~4.01	2.74~3.39	55.4	1.90
31	3	1	30	30	40	853~873	3.95~4.09	2.86~3.31	73.5	2.69
32	3	1	30	30	40	845~859	3.91~4.0	3.13~3.69	59.9	2.67

Table 10 開放型槽による $K_2TiF_6$ の電解結果

No.	析出物 (g)	金属Ti含量 (%)	金属Ti生成量 (g)	金属Ti収率 (%)	電流効率 (%)	析出物の状態
1	0.106					灰白色粉末
2	0.080					灰色粉末
3	0.121					灰色粉末
4	0.022					灰紫色粉末
6	0.105					灰色粉末
19	0.638	59.32	0.378	31.58	9.25	銀灰色微粒
21	0.334	91.75	0.306	25.56	18.41	銀灰色粉末
23	0.194	86.95	0.169	14.12	8.61	銀灰色粉末
24	0.063					銀黑色粉末
35	0.296	96.68	0.286	35.85	25.67	銀灰色粉末
36	0.192	97.55	0.187	31.22	23.31	銀灰色粉末
31	0.318	95.37	0.303	50.58	26.46	銀黑色粉末
32	0.201	68.57	0.138	41.59	9.02	銀黑色粉末

1) 電解装置

(i) 炉の構造

炉はステンレス製

炭素部分

ゴム部分

ニクロム線

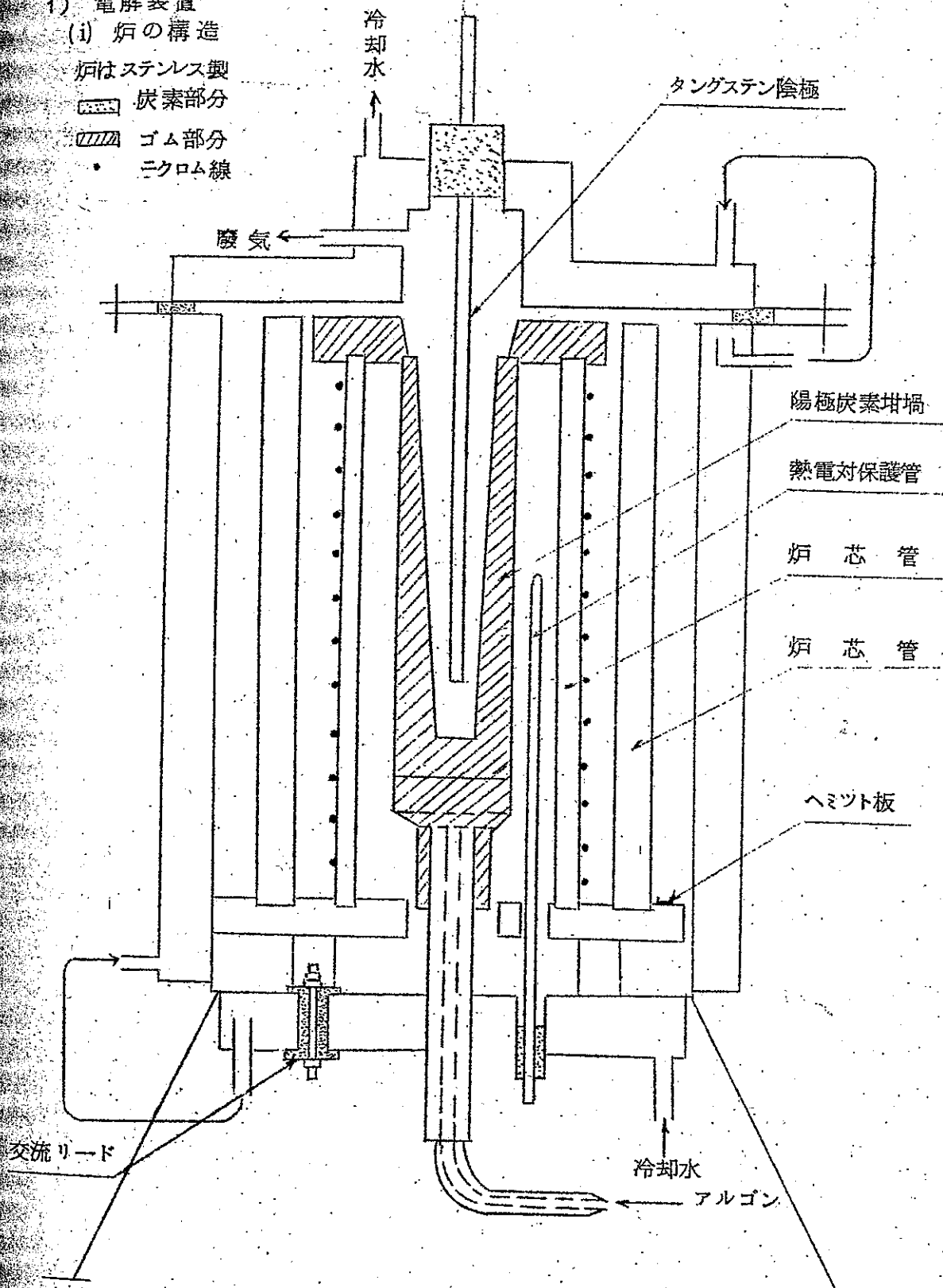


Fig. 4 密閉式電解槽

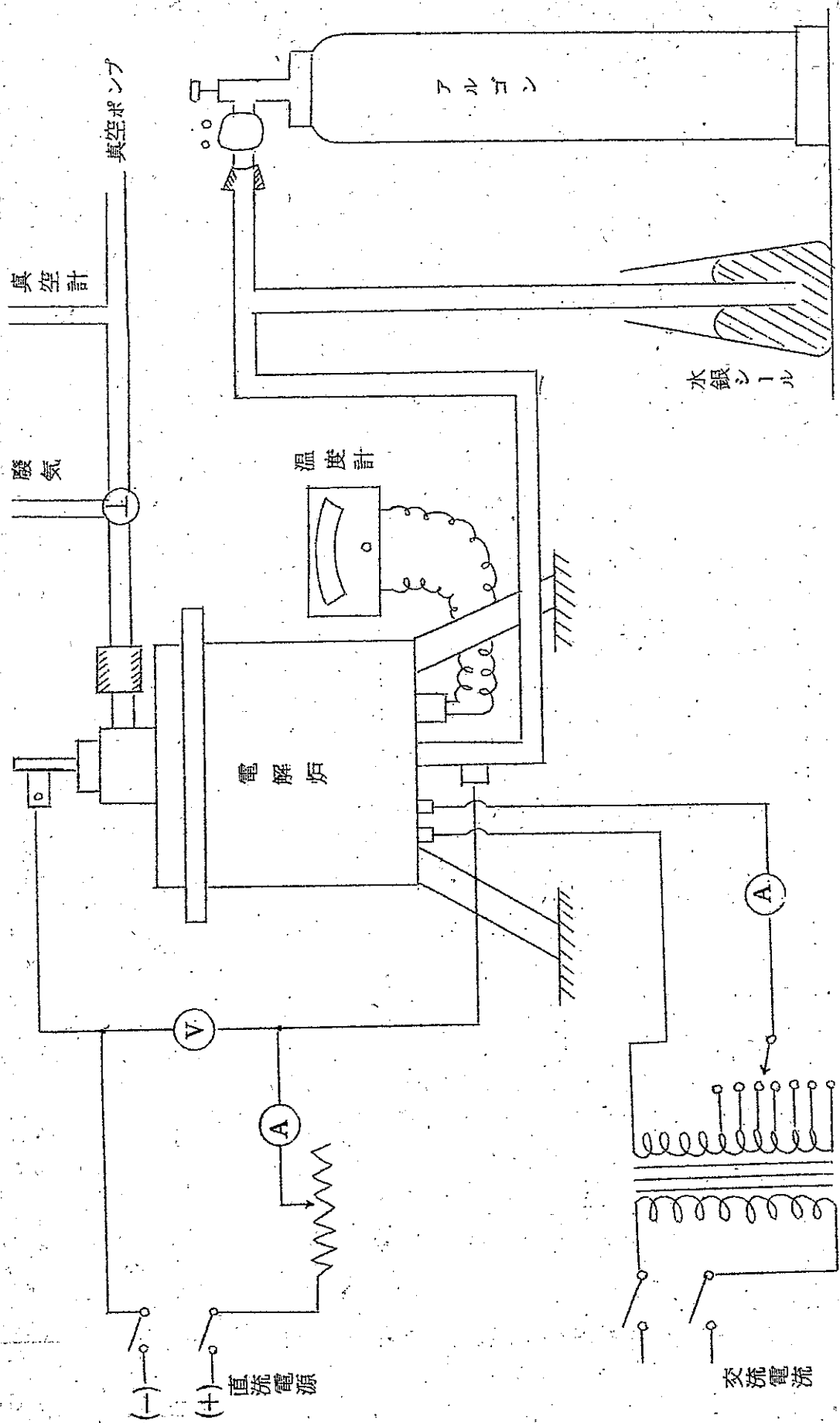


Fig. 5 全装置組立図

Table 11 電 解 条 件

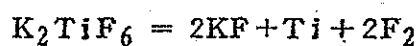
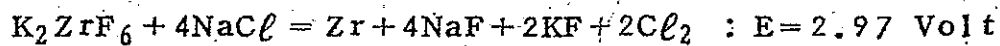
実験 No.	電 解 浴 組 成			アルゴン充填の条件		電 解 温 度 (°C)	電 圧 (Volt)	陰極電流 密 度 (Amp/cm <sup>2</sup> )	電解時間 (hr)
	K <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub> (g)	NaCl (g)	K <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub> (重量%)	温度(°C)	真空度 (mm Hg)				
1	24	56	30	720	0.19	800~810	3.44	115	4.53
2	"	"	"	770	0.20	845~850	3.20	115	5.00
3	"	"	"	710	0.17	850~855	3.11	115	3.33
4	"	"	"	745	0.19	800~810	3.47	114	3.67
5	"	"	"	745	0.25	775~785	3.71	133	2.43
6	"	"	"	750	0.18	815~820	3.50	133	3.00
7	"	"	"	755	0.19	815~820	3.55	126	3.00
8	"	"	"	755	9.0	795~805	3.81	176	2.50
9	32	48	40	730	12.0	795~810	3.46	105	1.50
10	40	40	50	770	6.0	795~805	3.58	124	1.50
11	16	64	20	785	4.0	795~805	3.64	130	1.83
12	48	32	60	750	4.0	795~805	3.64	113	1.75

Table 12 電 解 結 果

実験 No.	電 気 量 (Amp-hr)	析出物量 (g)	析出物中 Zr 量(g)	金属 Zr 生成量(g)	Zr 生成率 (%)	電流効率 (%)	析出物の 状 態
1	18.165	5.743	96.99	5.570	72.11	36.03	灰黒・微粒
2	20.200	5.099	87.35	4.454	57.66	25.91	灰・粉末
3	13.487	3.658	95.97	3.498	48.28	30.48	" "
4	14.717	6.295	99.97	6.294	81.48	50.25	銀灰・微粒
5	9.696	1.494	88.57	1.323	17.13	16.03	灰黒・微粒
6	12.030	2.922	91.69	2.679	34.68	26.17	" "
7	12.210	2.352	97.76	2.299	27.76	22.12	灰・微粒
8	15.250	4.714	85.16	4.016	51.99	30.94	灰黒・微粒
9	6.090	2.442	82.17	2.007	20.01	38.72	灰・微粒
10	6.090	3.013	93.84	2.827	21.96	54.54	銀灰・微粒
11	7.155	2.580	77.90	2.010	39.03	28.23	灰黒・粉
12	6.773	4.168	97.70	4.072	26.36	60.56	灰・微粒

Table 13 密閉槽による $K_2TiF_6$ の電解

No.	$K_2TiF_6$ (モル%)	浴温 (°C)	電解時間 (min)	電流 (Amp)	電圧 (Volt)	電流量 (A.H)	電流密度 ( $\frac{A}{cm^2}$ )	析出物量 (g)	金属含有率 (%)	電流効率 (%)	金属Ti収率 (%)	析出物の状態
1	4.0	820	45	3.40~3.62	1.84~2.05	2.61	110	0.57	84.4	48.9	30.34	粉灰黒
2	4.0	830	50	3.45~3.61	2.05~2.40	3.00	120	0.42	89.6	31.3	38.75	粉 黒
3	6.0	870	30	4.50~5.00	1.48~2.40	2.30	230	0.16				粉灰紫
6	3.0	860	50	3.40~3.60	2.75~2.82	2.72	110	0.38	92.8	29.1	38.24	粉 黒
9	4.5	860	50	3.46~3.54	2.05~2.34	3.17	112	0.16				粉 黒
10	3.5	870	60	3.45~3.50	2.42~2.83	3.50	140	0.47	98.7	29.0	31.84	粉銀灰
11	4.0	870	60	3.40~3.52	2.30~2.89	3.50	125	0.53	99.7	33.9	36.26	樹銀白
12	4.0	870	60	3.40~3.46	2.40~2.74	3.48	122	0.49	98.8	31.1	33.22	樹 白
13	4.0	820	55	3.40~3.60	2.50~2.72	3.17	110	0.45	87.7	26.0	27.71	樹 黒
14	4.0	910	50	3.45~3.60	2.30~2.88	3.06	120	0.32	86.0	18.1	18.81	樹黒灰
15	4.0	910	50	3.45~3.64	2.30~2.92	3.10	122	0.30	85.4	18.5	17.58	樹黒灰



$$E = \begin{cases} 2.61 \text{ Volt} \\ 3.11 \end{cases}$$

Tiについては簡単な方法で分解電圧を測定した結果は, Fig 6に示す如く850°C : 1.95 volt, 750°C : 2.40 voltとなった。

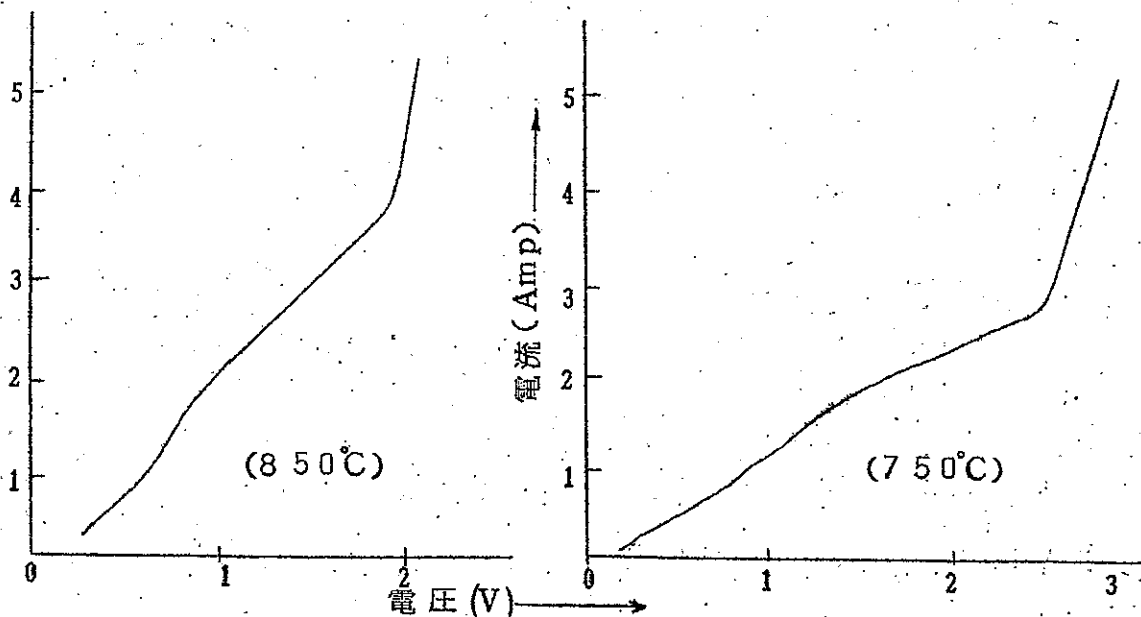
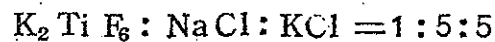


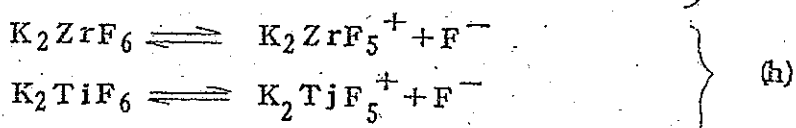
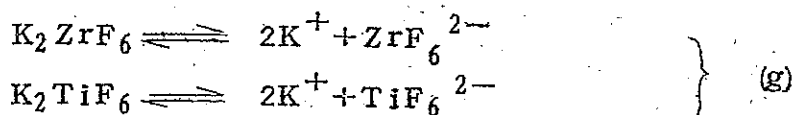
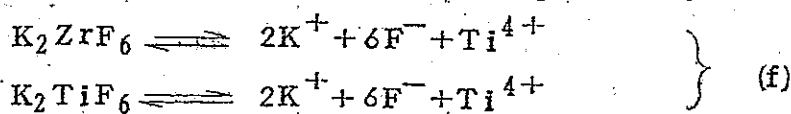
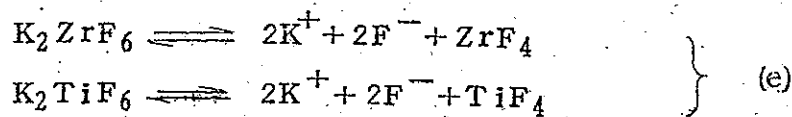
Fig. 6  $K_2TiF_6$  の分解電圧



## (B) 反応機構の考察

### (i) 溶融弗化物複塩のイオン解離

$K_2ZrF_6$  及び  $K_2TiF_6$  の溶融状態におけるイオン解離反応としては、一応次の各式が考えられる。



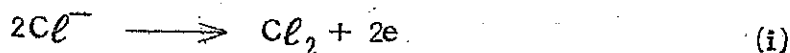
これらの内(e)式は  $ZrF_4$ ,  $TiF_4$  の蒸気圧より考えて、このような解離が行われることは考えられない。また複塩単独の電解結果よりは(f)式が考えられず、結局問題となるのは(g)(h)の両式である。

### (ロ) 陽極の反応

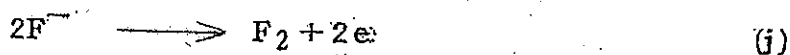
複塩の単純浴を用いて電解した場合、陽極よりは弗素ガスが発生し、これに  $NaCl$  または  $NaCl + KCl$  を添加した混合浴では大部分が  $Cl_2$  で、少量の  $F_2$  も含まれることが認められた。

従つて単独塩では(g)(h)式の内(h)式の  $F^-$  が陽極で放電すると考えるのが妥当のようと思われる。

しかし塩化物との混合塩では、



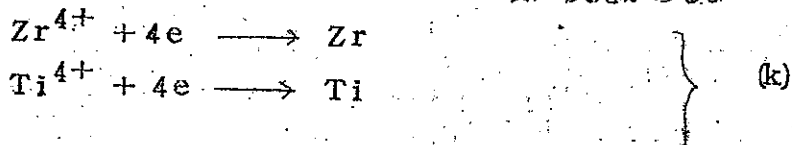
なる反応が次に示す(j)式の

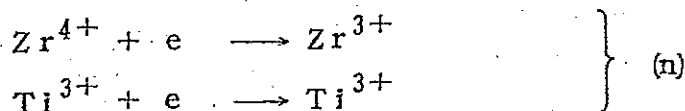
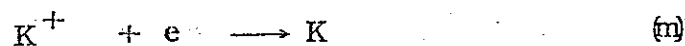
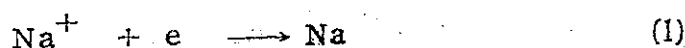


反応より優先することより、塩化物の電解が主として行われることを知る。

### (ハ) 陰極の反応

陰極の放電反応として仮定出来るものには次の如き反応がある。

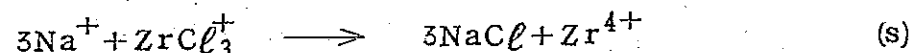
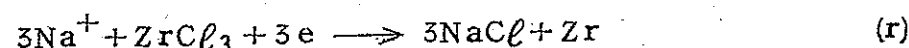
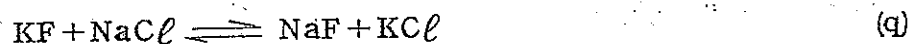
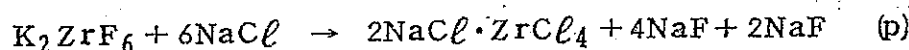
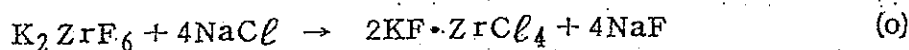




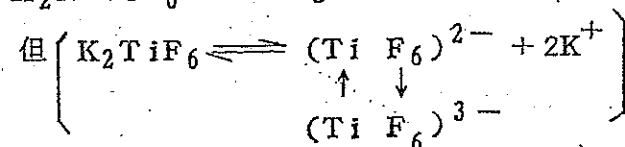
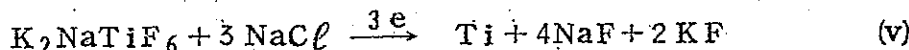
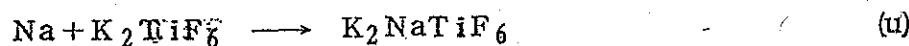
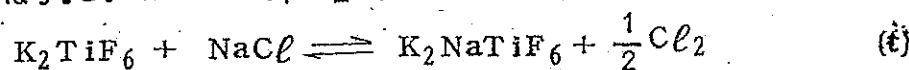
(h) 式が進行するとすれば、先の (f) 式が成立することになって不合理である。(n) 式及びこれに続く還元が行われるならば、特に Ti の場合には  $\text{Ti}^{3+}$  の生成による浴の変化が認められる筈である。しかし実際には浴の変色は殆んど認められず、僅かに陰極の近傍に  $\text{Ti}^{3+}$  の生成していることが認められたに過ぎない。

結局考えられるのは (l) 又は (m) という事になる。

これに関して Zr では M. A. Steinberg<sup>1)</sup> によつて次の如き反応を提案されている。



Ti では J. G. Wurm<sup>2)</sup> 外 2 名の入々によつて、



要するに Zr は (o)(p) 何れかによつて塩化物複塩となり、これが (r)(s) によつて金属に還元されると考え、Ti は NaCl の電解によつて生ずる Na によつて (t) の如く  $\text{Ti}^{3+}$  に還元され、さらに第二段の還元で (v) 式により金属となると云われている。

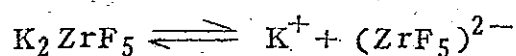
本実験の結果は、この J. G. Wurm 等の考えに大体近いものの様に考え、特に複塩の単独浴では、Zr は金属の析出を認めるも、Ti ではそれが認められなかつた事より

$\text{K}_2\text{ZrF}_6$  では、



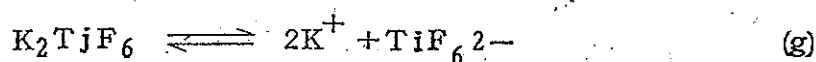
の解離をしていて、この  $\text{K}_2\text{ZrF}_5^+$  が陰極で放電して  $\text{K}_2\text{ZrF}_5$  に還元され、これが再

び解離して、



の如くなり、この $\text{K}^+$ が電解されて $\text{K}$ となり、さらに $\text{Zr}^{+3}$ を接触還元するものと推定した。

$\text{K}_2\text{TiF}_6$ では、



の解離の為に複塩単独乃至高濃度混合塩の電解が好結果を与えない、 $\text{NaCl}$ が相当量添加されれば $\text{NaCl}$ の電解によつて $\text{Na}$ と $\text{Cl}_2$ が生成し、 $\text{Cl}_2$ はガスとなつて揮散し、 $\text{Na}$ は $\text{TiF}_6^{2-}$ に作用し、陰極で放電して $\text{Ti}$ を析出するものとする。

この場合 $\text{K}_2\text{ZrF}_6$ と $\text{K}_2\text{TiF}_6$ の解離反応の相異は、如何なる理由によるかという点はお未解決である。

#### 文 献

- 1) M.A. Steinberg, M.E. Sibert, & E. Wainer: J. Electrochem. Soc. 101, 63 (1954)
- 2) J. G. Wurm, L. Gravel, & R. J. A. Potvin: J. Electrochem. Soc., 104, 301 (1957)

# 最近の特殊炭素製品について

日本カーボン株式会社

戸田 文雄

## 緒言

此処に発表申上げることが純然たる研究発表ではないが最近注目されている二、三の特殊炭素製品（黒鉛製品も）について簡単に御披露することにしよう。尚本会の溶融塩関係でも各種装置や機器に部品や材料として御使用になつていたのでその際多少御参考になれば幸甚とも考える次第である。

## 1. 最近の炭素製品

炭素製品（及び黒鉛製品）は総ての工業の基礎材料として又各種の機器や装置の主要部品として実に広く賞用されている。これは今更此処に詳細を申述べる必要はないと思う。尚最近すばらしい躍進をしている合成化学工業、石油化学工業や電子工学、原子力工学の諸分野に於ても炭素はその幾多の特異な性質が強く認識され、その特性をフルに活用した広い用途が急速に開発されつつあるのも当然である。元来炭素（黒鉛）は金属と非金属両者の特性の幾つかを兼備している。又その諸特性値は原料の選択と製造方法如何で相当の広範囲にわたらせることが出来るのも一大特色と言える。例えば高密度黒鉛とポラスカーボンでは等しい純度で見掛比重は2：1である。次に炭素（黒鉛）の主要特性を御説明してから特殊炭素製品の幾つかを御紹介する。

### 1.1 電気的特性

炭素及び黒鉛は電気の良い導体である。比抵抗値を他の金属に比較すれば第1表となる。

第1表 1) 電気抵抗表

物質名	比抵抗値 ( $M\Omega cm$ )	比重
黒鉛製品	600~1000	1.5~2.0
炭素製品	2000~6000	1.1~1.6
銅	1.69	8.92
銀	1.62	10.5
鉄	10.0	7.86
アルミニウム	2.62	2.7

註：但し黒鉛・炭素製品の比重は見掛比重

然し興味深いことは電気抵抗の

変化の温度係数は小さく、500℃迄は常温の抵抗の80%位に減じ、500~1200℃で常温のそれと等しくなり、1200℃以上では多少高くなる。尚黒鉛と他の材料（金属粉末、合成樹脂、鉱物等）を適宜配合して自由な抵抗値の抵抗体を造り

得る。

### 1・2 熱的特性

黒鉛は熱伝導率が比較的大きく，熱膨脹が小で熱衝撃に強い。その特性を第2表に示す。

第2表<sub>2)</sub> 熱的特性表

物質名	熱伝導率 (Cal/cm sec °C)	線膨脹係数 (1/°C)
黒鉛製品	0.24~0.4	$2.5 \sim 3 \times 10^{-6}$
炭素製品	0.01~0.015	3.5~4 "
銅	0.92	17 "
鉄	0.16	12 "
銀	1.0	19 "
硝子	—	5~10 "
磁器	—	1.6~5.5 "
耐火煉瓦	0.0008	—

### 1・3 化学的特性

黒鉛は化学的に安定であり，酸，アルカリに対し優れた耐蝕性を示す。然し酸化，層間化合物の生成，高温に於て炭化物を造る等を注意すれば化学工業の構造材料として最適である。

### 1・4 機械的特性

第3表<sub>3)</sub> 機械的特性表

	炭素質製品	黒鉛質製品
見掛比重	1.52 (1.06)	1.60 (1.06)
抗張力 Kg/cm <sup>2</sup>	67	62
抗圧力 Kg/cm <sup>2</sup>	353	318
抗折力 Kg/cm <sup>2</sup>	194 (80)	207 (50)
弾性率 Kg/cm <sup>2</sup>	1300	950
気孔率	27 (50)	25 (50)

註：( ) 内は同質のポラス材料の1例

両製品とも粉末原料から製造されるので機械的強度は金属に比べれば弱い。一般に脆いので機器として肉薄なもの，余り複雑な構造には無理である。又耐磨耗性で自己潤滑性がある。磨擦係数はそれぞれ0.3，0.4以下で小さい。回転，摺動部分に使用されて相手も自己も磨耗を少く出来る。材料として比較的軽量である。自由な形状のものが造れ，加

工も容易である。最近加工機の進歩したものを使用して $0.025\text{mm}$  といった極精密な仕上げをしたと伝えられている。

### 1.5 その他の特性

耐火性である。一般に黒鉛質は $550^\circ\text{C}$ ，炭素質は $450^\circ\text{C}$ から除々に酸化するが，真空又は不活性ガス気圏又は外部を水冷して製品の表面温度を酸化開始温度以下に保持すれば安全である。又酸化されてもガス状で揮散するから他の物質を汚染しない特色がある。

以上で炭素及び黒鉛製品の主な特性を取上げたが，最近炭素及び黒鉛が他の金属，合成樹脂類，その他の材料と原料で均質に混合されて製品となり，又両製品特有な空隙に充填され又被覆されたりして双方の持つ特性の長短を相補つたものが造られている。電氣的・機械的性質，化学的耐蝕性が増大して活用されている。最近の話題の不浸透炭素及び黒鉛はその主なものである。

## 2. 特殊炭素（黒鉛）製品

### 2.1 高純度黒鉛製品

最近高真空中，高温度で使用する炭素製品の需要が多い。高純度で高密度例えば見掛比重 $1.6\sim 1.8$ ，純炭素分 $99.9\%$ の如きものはその製造法は相当複雑である。電機用刷子に類似した製造法を採用している。高密度にするには一次焼成を終つた半製品にコーラルール，タールピッチを減，加圧で含浸させる。この操作を $2\sim 3$ 回繰返すことによつて見掛比重 $1.8$ 級のものを製造出来る。機械強度も増加して原子炉用黒鉛にも最適なものも得られる。然し水銀整流機や真空管陽極の材料はガス放出が容易なる如く見掛比重は低い $1.4\sim 1.5$ 級のものが歓迎されている。次に特性表を示せば

第4表 高純度黒鉛特性表（除原子炉用） 4)

	管用陽極機	加工機
	上	
真比重	$2.16\sim 2.19$	$2.20$
見掛比重	$1.42\sim 1.50$	$1.70$
比抵抗 $\times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$	$110\sim 90$	$100$
抗折力 $\text{Kg}/\text{cm}^2$	$180\sim 210$	$300$
抗圧力 "	$350\sim 390$	$500$
灰分 %	$< 0.05$	$< 0.2$



### 2・1・1 管用陽極材

水銀整流機や真空管の陽極としてMoと競合して使用される。高純度黒鉛は高い熱放射性をもつので大電力管に好適である。金属より融点も高いので安定した動作をする。

### 2・1・2 るつば、ポート、モールド型用材

銅合金、焼結合金、Wの焼結用ホットプレスモールド及びTi、U、Ge等の精錬用るつば並びにポートには上述の加工材級のものが最適である。又この加工機は最近金属の放電加工用電極材料として相当の需要がある。尚最近流行の真空蒸着用るつば材としても歓迎されている。

### 2・1・3 カーボン治具

最近の電子工学界にトランジスタの活躍は実に目覚しく、日本のトランジスタ工業は先進国欧米を圧倒する勢である。このトランジスタ製作には高純度黒鉛製のアロイ治具とステム治具が使われている。高純度殊にBの極少な黒鉛でその加工精度は直径0.6mmのもので許容差は $1/100 \sim 2/100 \text{ mm}$ といった極精密なものである。これは第4表の加工材を更にCl、Fガスで特殊な高温洗滌処理している。

### 2・2 分光分析用黒鉛製品

これには棒、円板と粉末とがある。黒鉛中の不純分は0が望まれる訳であるが、分析目的によつて次の数種がある。第5表に示せば。

第5表 5) 分光分析棒の含有元素

分類	含有元素	Al	Ca	B	Cu	Fe	Mg	Mn	Si	Ti	V	Cr	Na
最純級		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
特級		—	—	—	±	—	±	—	±	—	—	—	—
普通級		±	—	±	+	±	+	—	+	±	±	—	<

註：記号解説

含有量	第5表記号	NCC相当記号
完全に○	—	×
○	±	×
極微量	+	0
可なり含有	±	.1
多量	卅	2

で最純級は普通の炭素原料を使用せず，特殊な炭化水素を熱分解した炭素を原料としている。

### 2・3 パッキングリング及びシールリング材

艦船用蒸気タービン用パッキング，水車用パッキング，圧縮機用パッキング等の回転軸封（Rotary Seal）と往復動軸封（Reciprocating S.）等最近需要が急増している。尚機械が小型化，自動化していくシール材料は設計上高速，高圧，高温に耐えねばならぬ。高純度黒鉛は此目的に適した唯一のものと言える。使用例としては各種ポンプ，オートクレーブ，乾燥機，ガスタービン，蒸気タービン，圧縮機，抄紙機ディスク等がある。蒸気タービン用パッキングの規格には第6表の例がある。

第6表 カarbonパッキング規格表

特 性 値	常 態	500℃1時間後 (蒸気又は不活性ガス中)
灰 分	0.3以下	
見掛比重	1.7以上	
有 孔 率	20%以下	
硬度 ショア	50以上	50以上
抗折力 $Kg/cm^2$	350以上	350以上
抗圧力 "	800以上	800以上
弾性率 $Kg/mm^2$	1,000以下	
衝撃値シャルピー $Kg/cm$	1.5以上	
加熱後変化 $g/m^2/hr$		3以下
蒸 気 試 験	100℃の蒸気又は水中に10時間放置して 異状なきこと	

又蒸気以外の使用に対しては高純度黒鉛と他の物質を組合わせて特色を発揮させているが次にその1例を示す。

第7表 シール材代表特性 6)

特 性 値 \ 種 別	L	LM	LA	LC
見掛比重	1.87	2.10	1.92	1.48
抗折力 *	650	350	680	1300
抗圧力 *	1340	750	1320	2700
抗張力 *	250	160	260	550
硬度 (ショア)	50	55	52	65
耐熱度 °C	150	300	180	150

註：\* ( $\text{Kg}/\text{cm}^2$ )

L 万能型 黒鉛と合成樹脂      LA 耐熱性附与  
LM 黒鉛と金属      LC 黒鉛に繊維質含有

上記のものの外最近大型機器用として次のHC材がある。

第8表 特別シール材代表特性 7)

	H C	H C N
見掛比重	1.70 ~ 1.80	1.78 ~ 1.82
表面硬度 (ショア)	65 ~ 75	75 ~ 90
抗折力 *	230 ~ 270	400 ~ 450
	350 ~ 400	500 ~ 600
抗压力 *	1200 ~ 1600	2000 ~ 2400
熱膨脹係数 $1/^\circ\text{C}$	$5 \times 10^{-6}$	—

## 2・4 発熱体

電気抵抗炉用発熱体として1500℃以上は黒鉛管でなければならない。タンマン炉用黒鉛材料の1例を第9表に示す。

第9表 炉別寸法表 8)

炉容量KW	発熱体寸法 mm	るつぼ寸法 mm
10	40×30×180	22×10×110
15	60×50×240	40×30×150
20	70×60×240	50×40×150
30	80×70×250	60×70×170
45	120×100×350	90×76×300

1・1の電気的特性に述べた如く電気抵抗は温度によつて変化するので1200℃迄は炭素質，1200℃以上は純黒鉛質を使用すべきである。

尚抵抗値を一定にするために管にスリットを刻み又スパイラル状加工をするのが普通である。黒鉛は熱膨脹係数は $2.5 \times 10^{-6}$ 級で小さく，熱衝撃に強く，高純度なので不純分のガス化蒸発もなく研究用，試験用電気炉に最適なものである。

## 2・5 耐高熱・強化不浸透炭素製品

不浸透炭素製品が最近化学工業全分野に活躍しているのは実に驚くべきものがある。然し炭素又は黒鉛素材に合成樹脂を含浸したものであるので強度と使用温度の制限がある。この現在の強度と使用温度制限が向上進歩すればその用途は更に何倍かに拡大する。不浸透黒

鉛（又は炭素）は炭素材料の製造上不可避なバインダー逸出の空隙を合成樹脂で充填したものであるから合成樹脂の耐熱温度が使用制限温度となる。従つて充填物質に合成樹脂よりもつと都合良いものが得られればいいのである。これには炭素又は黒鉛それ自体が一番適切であるが、炭素又は黒鉛粉末で直接含浸充填することは殆ど不可能であろう。我々はこの代りに有機物の重合体又は $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}$ 等の如き熱分解して炭素分を残溜するようなもので目的を達した。これ等の方法で不浸透化したものは従来のものよりも遙かに高温で利用できるわけであるが、機器、装置に組立てる場合、必ずという程接着剤を使用する。接着剤も大体が合成樹脂を基本物質としているのでこの方で制限をうけて何にもならない。然し研究の結果、現在は特殊樹脂に炭素又は黒鉛を配合した接着剤で $320^\circ\text{C}$ まで安全限度を伸展させた。将来樹脂の選択と組合方法、接着方法の改良で制限温度は上昇させ得る見透しを得ている。又現在熱交換器で接合を純機械的方法でして圧力 $1\text{Kg}/\text{cm}^2$ 程度の熔融金属（ $600^\circ\text{C}$ ）では連続数百時間の運転の成功をみている。

次に筆者の研究所で成功した $320^\circ\text{C}$ 耐熱品と従来品の特長比較表をお見せする。

第10表 耐高熱不浸透黒鉛物理的特性表 9)

	320℃品	従来の不浸透黒鉛
見掛比重	1.87	1.85
抗張力*		200
抗圧力*	1.010	9.00
抗折力*	360	450
熱膨脹率 $1/^\circ\text{C}$	$1.9 \times 10^{-6}$ ( $200 \sim 300^\circ\text{C}$ )	$4.4 \times 10^{-6}$
使用温度限界℃	320	170

尚最近 $1000^\circ\text{C}$ の反応ガスの冷却用として $500 \times 600 \times 1500\text{mm}$ のユニットを組合せた立方体式熱交換器を完成した。

不浸透黒鉛管でも外周を適当な化学薬品に対する耐蝕性材料で緊密に被覆してやると破壊強度を40%位も増加させ得る。これは原子炉用U精錬プラント等に使用しているがプラント全体の強度を強めることが出来る。

## 2・6 原子炉用黒鉛

これは高純度黒鉛中で品質は最高峯である。国産でも主要メーカーで品質的には欧米の先進国に少しも劣らぬものが出来ており、あとは量産化だけが問題になつている。

製造法，特性等に就ては既に詳細な報文が多数あるので説明は省略するが，普通の炭素製品と同様の方法で製造する。たゞ原料に灰分の少い，殊に硼素の含有の皆無に近いものを選び工程中の汚染を注意しなければならない。

素材の形状は  $100\text{mm}$ ， $230\text{mm}$  平方の角柱又は平均質炉集合体用として  $75\sim 100\text{mm}$  丸柱状に製造する。然し最終の加工は極精密に仕上がることが必要であつて， $2.5/100\text{mm}$  以下程度である。最近の報文によれば製品の異方向性を少なくするために球状粒子が得易い石油コークスを使用した例がある。又配合粒度は  $20\text{ml}$  と  $200\text{ml}$  下の二種を選んだのも報じられている。黒鉛の温度は所謂 G B F 炉で  $2500^\circ\text{C}$  以下が良いとされているが， $2900^\circ\text{C}$  なる報文もある。

最近筆者の研究所で完成した原子炉用黒鉛は見掛比重  $1.72$ ，灰分  $1.0\text{ ppm}$ ，硼素は原研で  $0.08$ ，大阪工試で  $0.04\text{ ppm}$  と測定結果が出てモデレーター材としても十分なものであつたのを御披露しておく。従つて原子炉用黒鉛に関しては主原料（B 含有量の  $1\text{ ppm}$  以下）を輸入するだけで事足りるのは御同慶である。

## 2・7 その他の特殊炭素製品

### 2・7・1 カーボンスライダー及びホイール

電鉄，トロリーバス，グレーンの集電体

### 2・7・2 カーボンパイル

回路電流制御用，列車電燈回路電圧調整用

### 2・7・3 メタリックカーボン

電気接点，摩擦板，集電板の材料

### 2・7・4 ポーラスカーボン

フィルター，デイフューザー用材料

## 参 考 文 献

- 1), 2) C. L. Mantell: Industrial Carbon
- 3) 石川敏功: レスボン プラスチック誌 (29年5月)
- 4), 5) 日本カーボン: 実測値 (33年)

- 6) 日本カーボン：ニカシール型録A 1103
- 7) 日本カーボン：試作品実測値（33年）
- 8) 日本カーボン：小物製品パンフレット（34年・3月）
- 9) 井上良彦：化学工業（33年10月）

## Ta, Nb の抽出分離について

京都大学工学部 西村山治 森山徐一郎 久島亥三雄

最近金属タンタルは電子工業化学工業に於て、又金属ニオブは航空工業原子力工業に於て夫々その有する優秀な特性が認められて需要が増大しつつある。

ニオブとタンタルは1801年に Hatchett によつて始めて Connecticut mineral 中に発見されて以来 Ta と Nb はその化学的挙動の類似性のため分離が困難で多くの方法が鉍石の疎解と分離のために考えられて来た。

Nb と Ta の抽出分離は二つの段階を含んでいる。第一段階は鉍石の疎解法で第二段階は Nb と Ta の分離法である。

### 鉍石の疎解法：

過去に於て多くの方法が鉍石の疎解並びに随伴不純物の化学的分離のために試みられて来たが、ある方法はある不純物を除去するによく、他の方法は他の不純物を除くによいという状態でどの方法も時間がかかり煩雑であり、処理される鉍石の特殊性によつて方法は左右された。

鉍石の溶融段階を含むものとしては、重硫酸塩又は焦性硫酸塩等の酸性融剤で処理する方法及び苛性アルカリ炭酸アルカリ過酸化ソーダ等のアルカリ融剤で疎解する方法がある。Hopkins は前者は貧鉍並びに複雑な鉍石に適し後者は富鉍に適するとした。

溶融段階を含まない方法として、Fink と Jenness は螢石、濃硫酸、砒酸、蒸気を使用する浸出法を行つた。Fowler は 600~800℃で鉍石を焙焼し 200~400℃で濃硫酸と硫酸加里で抽出した。

Jenness は鉍石を塩化し各塩化物の蒸発温度まで温度を上げることによつて鉍石から Nb, Ta を得た。Cavelliez は CaO の如き塩基性物質と鉍石を 800~1200℃で空气中で焙焼することによつて Nb は Ta から分離されると報告している。この焙焼法



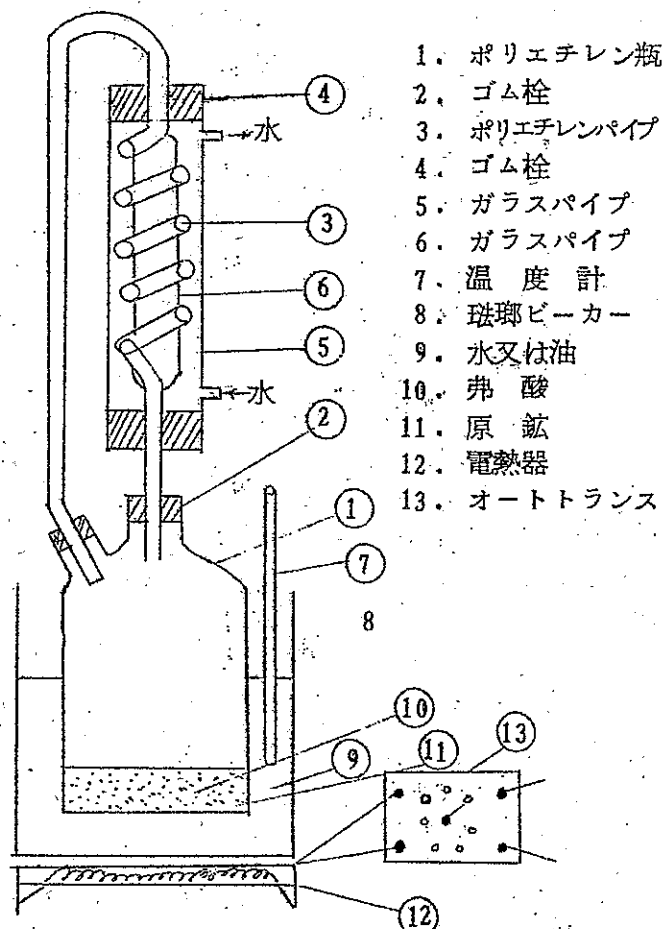
からの残渣は数時間800~1050℃で塩素ふん囲気中で加熱すると、70~80%のNbは蒸発しTaの全ては残存する。Iowa大学では240~300℃にて濃硫酸による鉍石の直接疎解を行つた。同大学は70%弗酸に鉍石の直接疎解をも実施した。<sup>70%弗酸</sup>原鉍重量比1.1にて疎解温度100℃で疎解時間12時間で99%の疎解率を得ている。

本研究に於ては第1図の様なポリエチレン製環流装置を用い、コロンバイト原鉍の市販5.5%弗酸による直接疎解を試みた。原鉍の疎解率に影響を与える因子として

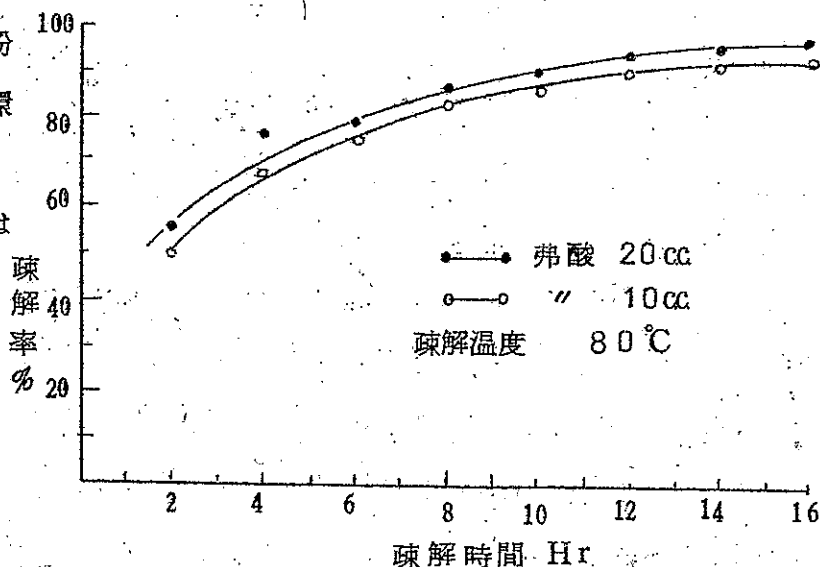
- 1 疎解時間
- 2 疎解温度
- 3 原鉍/弗酸比
- 4 粒度
- 5 攪拌度
- 6 硝酸、硫酸等添加

等を考へて実験を行つた。結果は第2図~第7図に示されている。実験結果から市販

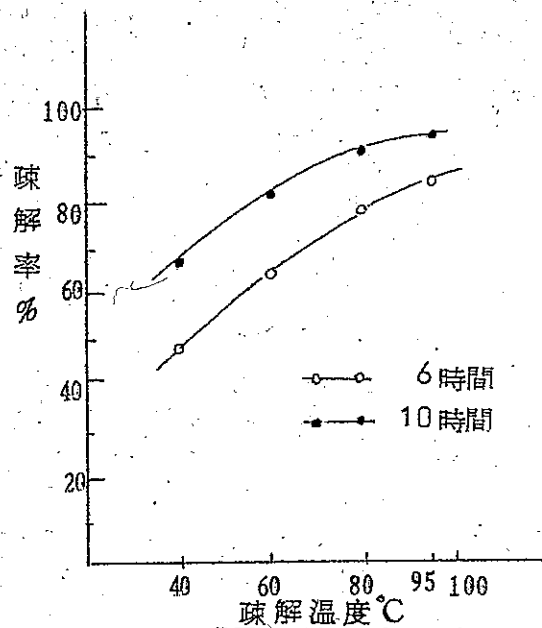
5.5%弗酸をコロンバイト原液の2~4倍量用いることによつて-200メッシュに粉碎した原鉍をポリエチレン環流装置を用いて、疎解温度80~100℃で完全疎解は可能である。



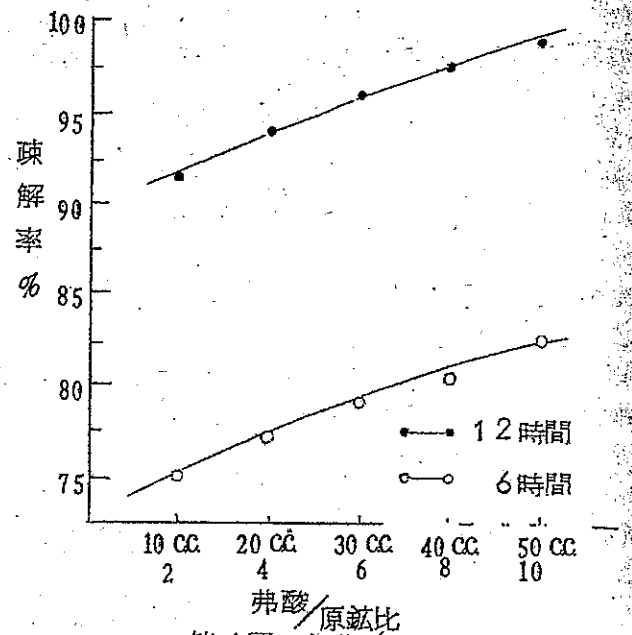
第1図 ポリエチレン環流装置



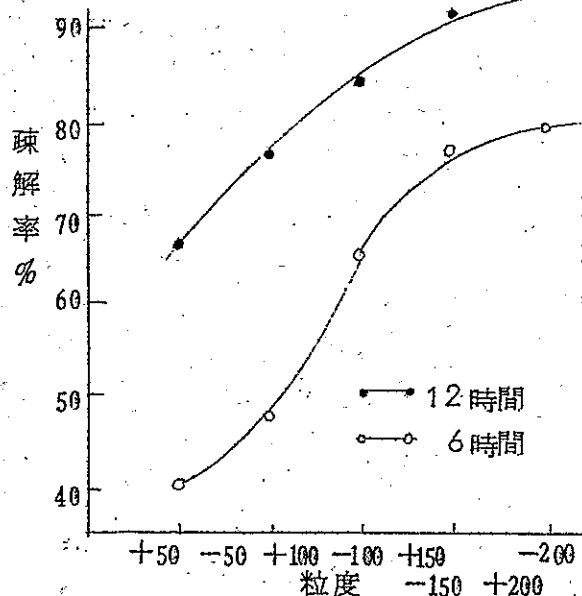
第2図 疎解時間—疎解率



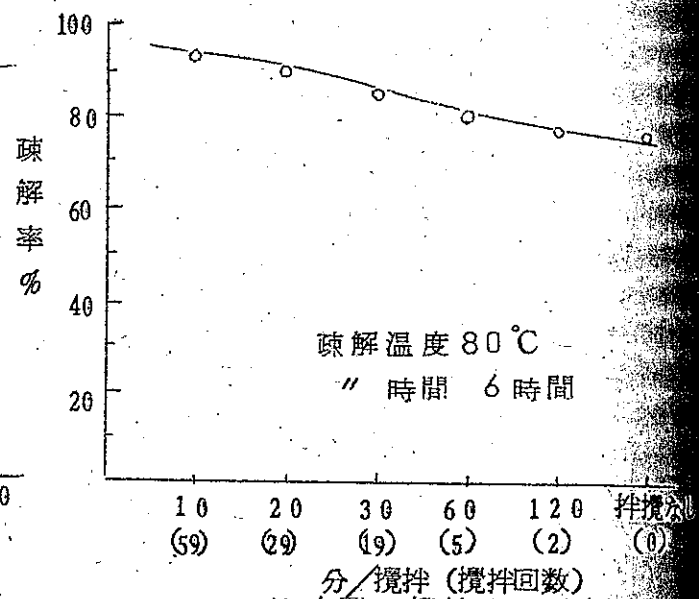
第 3 図 疎解温度—疎解率



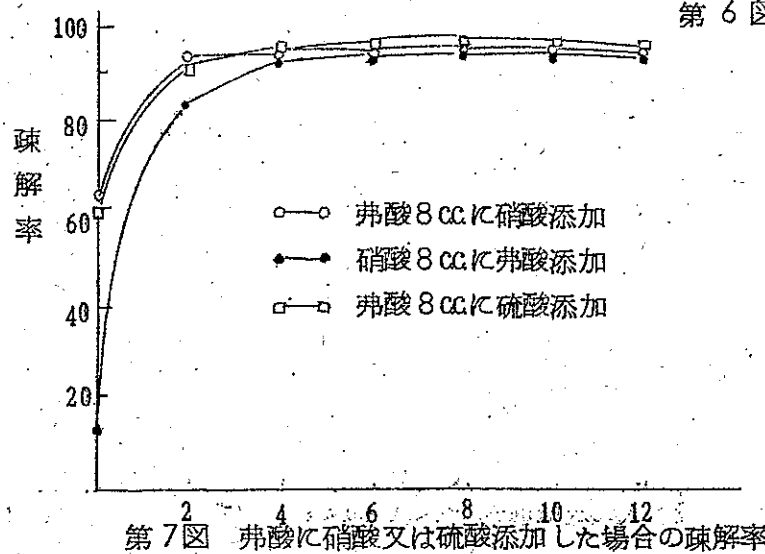
第 4 図 弗酸/原鉱比—疎解率



第 5 図 粒度—疎解率



第 6 図 攪拌度—疎解率



第 7 図 弗酸に硝酸又は硫酸添加した場合の疎解率

## Ta と Nb の分離法：

Ta と Nb の分離のために多くの方法が報告されて来たが，一般に従来の方法は純粋な Ta と Nb の化合物を大量生産にて低コストで造るには不適當であつて来た。現在工業的分離法としては次の三方法が考えられる。

1. 分別結晶法
2. 液-液溶媒抽出法
3. 分別蒸溜法

(1) 法は最近まで商業的に実施されて来た分離法で 1866 年に Marignac によつて発見された方法を根幹とする。Nb 酸と Ta 酸を最小量の弗酸にとかし，この溶液を 弗化加里で飽和した後加熱蒸発させて冷却すると  $K_2TaF_7$  が晶化する。更に蒸発して冷却すると  $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$  を生ずる。

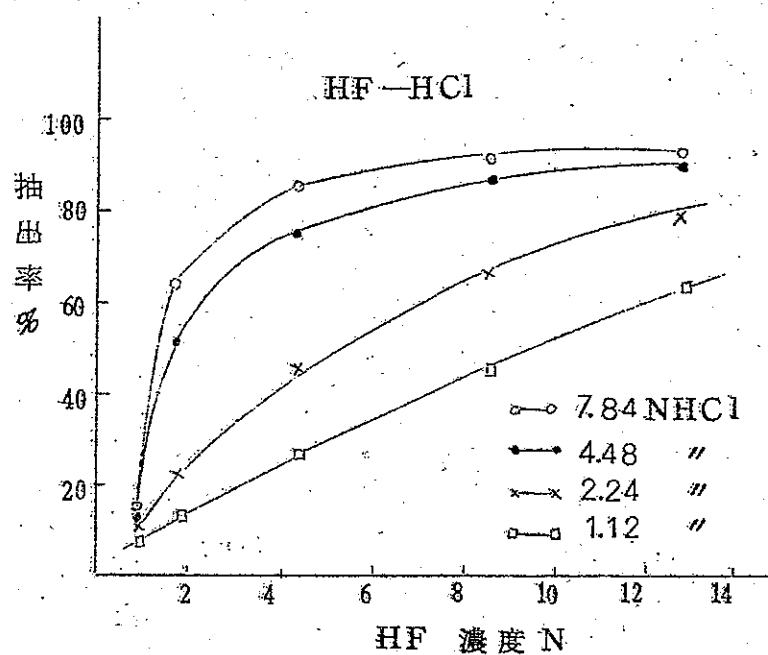
(2) 法は最新の Nb，Ta の分離の工業的分離法の様である。有機溶剤としては各種実験されたが工業的にはヘキソンを使用している様で，水溶液相は弗酸又は弗酸-鉍酸系である。

(3) 法は英国原子力公社で実施されている方法で Nb と Ta の塩化物の分別蒸溜によつて両元素を分離している。

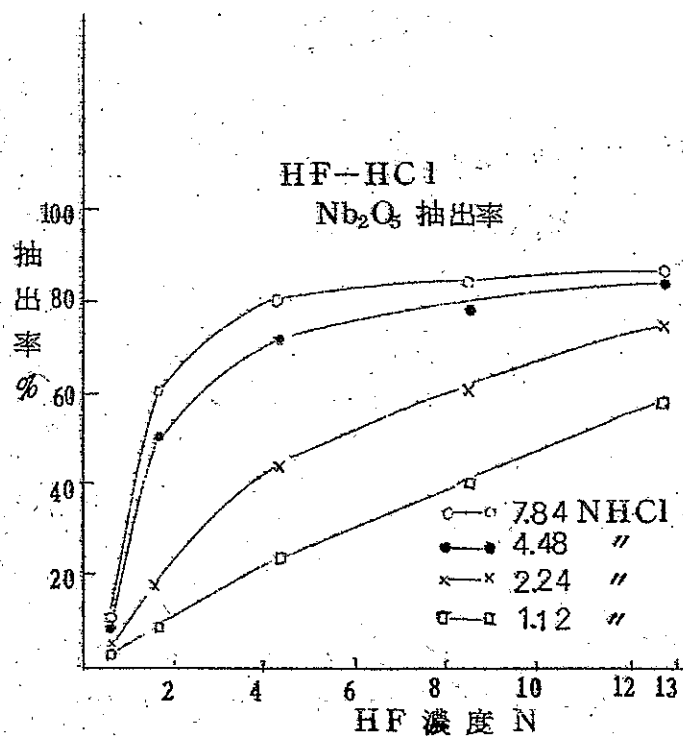
従来実施されて来た Nb と Ta の分離法は次の様に大別出来る。

1. 分別結晶法
2. 分別沈澱法 (タンニン法)
3. 分別蒸溜法
4. クロマトグラフィー法 (セルローズ，アルミナによる撰別吸着法)
5. イオン交換樹脂法
6. 液-液抽出法

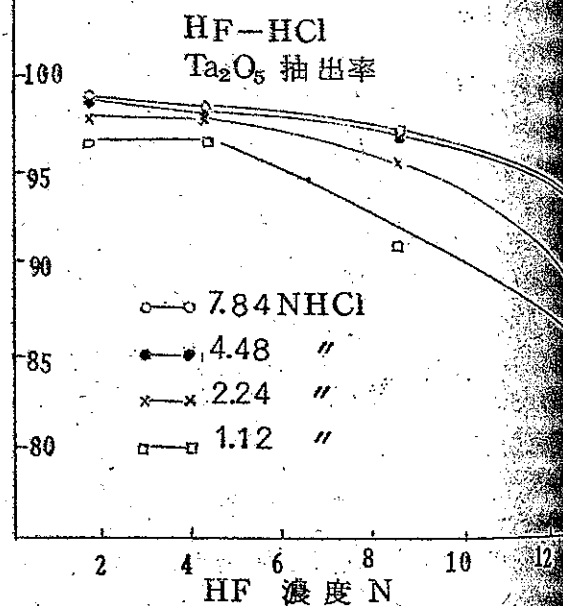
本研究に於ては有機溶媒としてヘキソン (メチルイソブチルケトン) を使用し，水溶液相としては弗酸，弗酸-硝酸，弗酸-塩酸系を用い，酸濃度，水溶液量に対する溶媒量，酸化物濃度等を変化した場合に於ける Nb，Ta の共抽出率，Nb 抽出率，Ta 抽出率に就いて基礎実験を行いつつある。その結果の一部は第 8 ～ 第 10 図に示されている。水溶液の組成によつて Ta Nb の共抽出率には優劣があるが，Nb と Ta の分離に関しては大差はない様である。



第8圖  $\text{Nb}_2\text{O}_5$   $\text{Ta}_2\text{O}_5$  共抽出率



第9圖  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  抽出率



第10圖  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  抽出率

# 希元素の溶融塩ポーラログラフィー

京都大学工学研究所 ○吉 沢 四 郎  
端 野 朝 康  
一 瀬 光之尉

最近原子力や特殊分野の工業の発達に従つて溶融塩におけるランタニドやアクチニド元素の単極電位の測定、その電析機構や溶融塩中でのイオン形の解明等の理論的な基礎研究が必要視されはじめている。我々はこの第一歩として、適当と認めた溶融支持塩中でこれらの単離された元素の基礎的ポーラログラフィーを試みている。ここに得られた結果の一部を報告した。

## (1) 照合電極の設定

従来の溶融塩ポーラログラフィーの最大の困難は微量分極電極の電位が信用出来ない点にある。信頼出来る照合電極が得にくいため、この電位は常に対極の電位との差として測定された。その上、系は一般に高温で多くの副反応が促進される結果、自然電極となつてゐる対極の電位はかなり不安定なことが予想されるのである。従つて我々はポーラログラフィーに用いて便利な照合電極の研究からはじめた。次の理由により溶融塩系には信頼出来る照合電極が少く、かつその設定が困難である。第1に浴組成や温度範囲が広いため、水溶液における水素電極の如くすべての場合の基準となり得る一つの基準電極を作ることが出来ない。夫々具体的な条件に応じていちいちこれを考慮する必要がある。第2に反応が活潑であるため微量の不純物の影響も強く現われ、かつ熱対流等によつて機械的に反応が促進される結果、安定で再現性にとむ電位を示す平衡系現出が技術的に困難な場合が多い。Ag は高温で酸化を受けず原子価的にも単純で、AgCl も蒸気圧は充分低く化学的に安定でかつ入手精製ともに容易であるから  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  系は照合電極として適した平衡系の一つであることが予想出来る。第3に連液は技術的にアスベスト隔膜やピンホールによらなければならないが高温で熱対流や拡散が激しいため電極液および外液の相互の汚染が著しい。外液の汚染はポーラログラフィーにとつて致命的である。第4にこれらの連液部分は一度固化すると多くの場合破壊を受け、しかもその製造は面倒な場合が多いため、ポーラログラフィー用としては不適當である。液間電位差も不安定で再現されにくい欠点もある。

最近 Bockris 等<sup>1)</sup> はソーダガラス膜を隔膜とし、かつ希薄な電極液を用いて液間

起電力の無視し得る型の照合ガラス電極を発表している。この型は外液の汚染が完全に防がれており、製造も容易なことからポーログラフ用照合電極として本質的に適したものと我々は考え、次の如き電極を組んでその製造法および特性を研究した。

(1)  $\text{Ag}/\text{AgCl}(\text{Solid})-\text{KCl}(1\%)-\text{NaNO}_3-\text{KNO}_3$

$(-\text{LiNO}_3)(\text{eut. mix})//\text{glass} //$

(2)  $\text{Ag}/\text{AgCl}(1\%)-\text{KCl}-\text{LiCl}(\text{eut. mix})//\text{glass} //$

(3)  $\text{Ag}/\text{AgCl}(1\%)-\text{AgCl}_3-\text{NaCl}-\text{KCl}(\text{eut. mix.})$

$//\text{glass} //$

(1)は $\text{AgCl}$ が熔融硝酸塩に極めて難溶なことを利用しており、水溶液の場合の塩化銀電極と同型のものである。

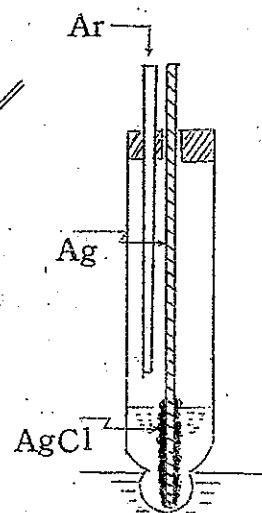
(試薬および浴の調整法) 薬品は $\text{LiCl}$ 、 $\text{AlCl}_3$ 以外はすべて特級を使用した。 $\text{LiCl}$ は炭酸塩法によつて精製し、 $\text{AlCl}_3$ は高純度アルミと混合して3回昇華することにより精製した。各々の共融混合物は真空、精製 $\text{Ar}$ あるいは精製 $\text{HCl}$ ガス充鎮を一定の順で施し熔融せしめた。

(測定法) 電位の測定はいずれも $\text{Ar}$ 雰囲気で行つた。電位は比例増巾器を通してレコーダーで或はGメーターを用いた精密級ポテンシオメーターで測定した。 $\text{LiCl}-\text{KCl}$ 系の実験装置を第2図に示した。温度は $\pm 3^\circ\text{C}$ 以内に保つた。 $\text{NaNO}_3-\text{KNO}_3$ 系の装置は〔Ⅱ〕に記載した。温度は $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 以内に保つた。

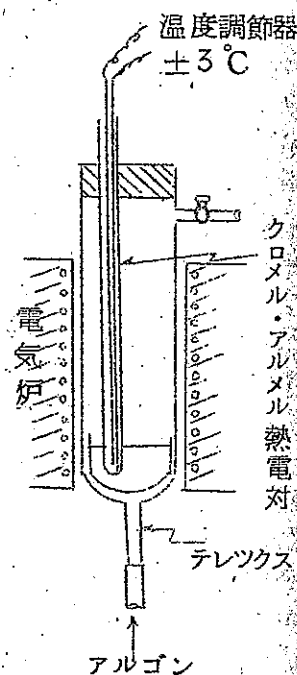
(銀電極の調整法)

(i) 硝酸塩浴用塩化銀電極、水溶液におけるBounemay<sup>2)</sup>の方法を参考にし、独自の処法で調整した。直径 $1\text{mm}$ <sup>φ</sup>、長さ $3.5\text{cm}$ の銀線、または厚さ $0.4\text{mm}$ 、巾 $5\sim 7\text{mm}$ 、長さ $6\text{cm}$ の銀板に白金線を熔接したものを、先端より $5\text{cm}$ までを細かい研磨紙で磨き、 $1\text{N NaOH}$ 水溶液中で陽極酸化して $\text{AgOH}$ を生成せしめた。(交流;  $20\text{mA}$ ,  $24\text{hr}$ )

充洗滌後 $100^\circ\text{C}$ で乾燥した( $\text{Ag}_2\text{O}$ の生成)。これを $450^\circ\text{C}$ まで除熱( $3\text{hr}$ )し、再び除冷( $3\text{hr}$ )した。これによつ



第1図 硝酸塩浴中の照合ガラス電極



第2図 塩化物浴の装置



て $\text{As}_2\text{O}$ は酸素を放つて多孔質の $\text{Ag}$ になる。これをさらに $1\text{N HCl}$ 溶液中で陽極酸化した。(5~10 mA)銀線に対する $\text{Ag Cl}$ の附着を良好ならしめるために、 $\text{Ag OH}$ 生成電解電流密度は大とし、 $\text{Ag Cl}$ 生成電解電流密度は小とした。

また電流効率が100%として多孔質の $\text{Ag}$ の約10~20%の塩化を行つた。洗滌後蒸留水中に一日放置し、 $100^\circ\text{C}$ で乾燥、 $\text{P}_2\text{O}_5$ デシケーター中で日光を避けて保存した。以上の操作によつて得られた電極は $\text{Ag Cl}$ が $\text{Ag}$ に充分強固に附着しているが、強い力を与えると抜け落ちることがある。

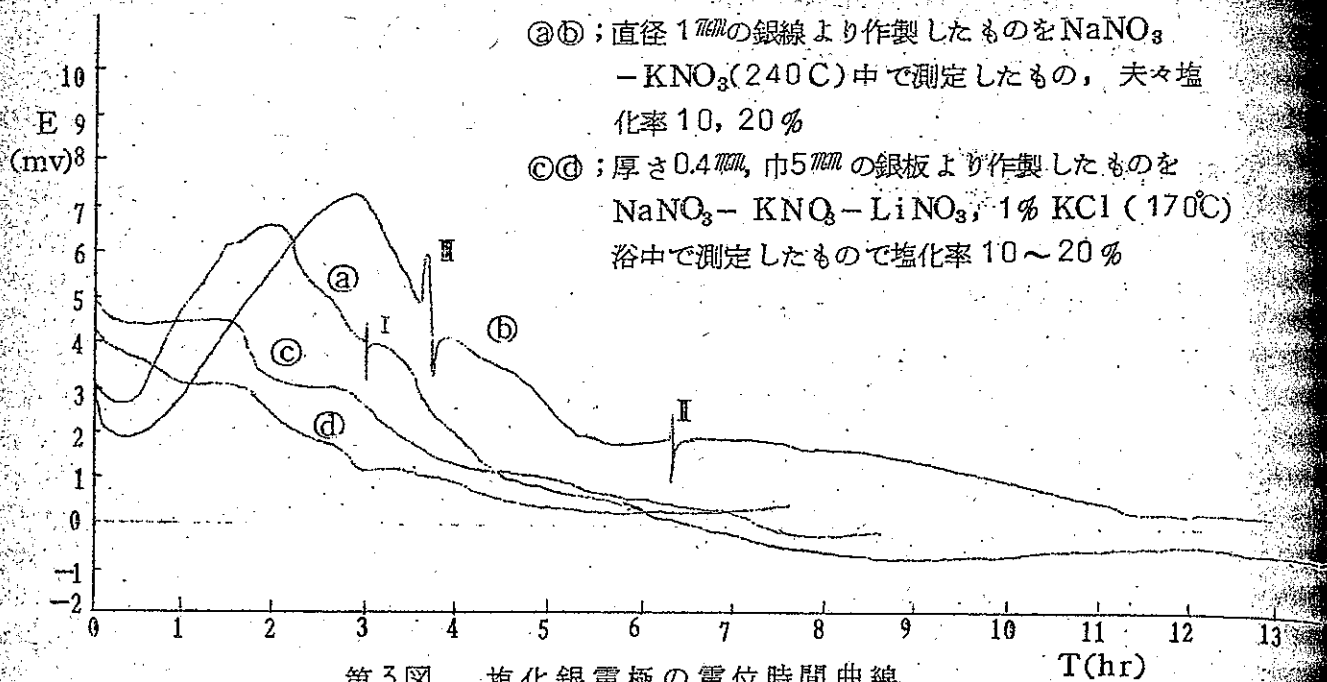
(ii) 塩化物浴中の銀電極 直径 $1\text{mm}$ の銀線の先端を細い研磨紙で磨き、 $400^\circ\text{C}$ 、3 hr 焼鈍した後、硝酸および蒸留水で洗滌してから乾燥保存した。

(電流を流さない場合の電位特性) ガラス膜の、溶融塩における連液法としての可能性は高温によつてガラスが電気の良導体となるためではない。本質的に重要なことは、ガラス/溶融塩相の間の電位差が安定かつ再現性にとむことである。高温に於てガラス膜の抵抗は極めて低くなるが、( $\text{LiCl-KCl}$ 浴中 $390^\circ\text{C}$ で数秒)これは測定上の困難を減ずるのみである。この項では通電しない場合の上記の照合電極の各接触層 電極/溶融塩 電極液/ガラス/溶融塩 に発生する電位の下記の諸特性を製造条件の函数として調べた。その結果を第3図~第8図および第1表に記した。

(i) 両相が接してから電位が定常値に達するに要する時間、その安定性および定常値の再現性。ガラス膜の不発電位差。

(ii) 電位の平衡性。

(i)-①硝酸塩中の塩化銀電極 まず溶融塩電極液に15~17 hr 浸漬して熟成した塩化銀電極は一定の値を示すことを確認した。よつてこの電極を基準として新しく調整された電極電位の変動をしらべた。第3図は時間に対する電位変化を塩化率、電極形状をパラメーターとして示した。一般に新しい塩化銀電極は正の電位を示し、一定値に達するには予想外に長時間を要す。後述の分極特性やその機械的強度を考慮して、直径 $1\text{mm}$ の銀線を15~20%塩化した電極が最も適当と結論される。このようにして調整した塩化銀電極はすくなくとも使用する前に8~10 hr 同じ組成の浴塩中で熟成する必要がある、これを行わない場合は6~7 mVの誤差が生じる。第3図においてI, IIで示した個所は、平衡に達する前に電極を浴より取り出し、デシケーター中で保存した後、再び浴に浸漬した結果を示し、電位は速かに(4~5 min. 以内)もとの非平衡電位を再現することを示す。このことからこの電極の熟成は数回に分けて行うことができ、また一度安定した電極は十



第3図 塩化銀電極の電位時間曲線

数回使用出来ることがわかった。同一電極液に時間を隔てて浸漬した新しい塩化銀電極はほぼ相似た曲線を示す。これらの現象から平衡に至る過程はAgClの電極液への拡散と云うより、むしろ溶液内のKClが多孔質のAgCl層内へ拡散が内容となつてゐるものと考えられる。図中Ⅰの部分は電極の先端を3cm浸漬して熟成している途中で、急に深く浸漬せしめ、次にその半分ぐらい引き上げたことを示す。電位は最初2mv上昇し、次に1mv降下する。電極液に漬らない部分は熟成がおくれていることを示す。充分深く浸漬して熟成を行う注意が肝要である。系にO<sub>2</sub>が多量に存在すると電位はわずかに降下する。水分が存在しても同様の傾向が認められる。電極液に予めArを通し、かつAr雰囲気測定することが望ましい。以上の研究より得られた最適条件で調整された電極電位の再現

第1表 塩化銀電極の電位の再現性

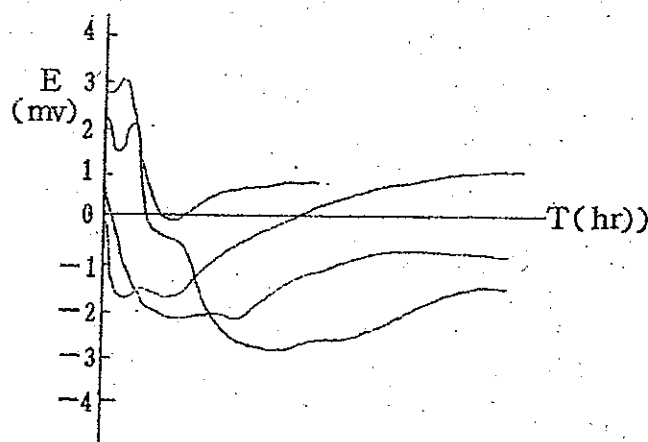
製作番号 電極番号	1	2	3
1	+0.32	-0.31	+0.27
2	-0.41	+1.15	-0.97
3	+3.54	+0.53	+0.05
4	+0.70	-0.66	+0.80
5		-0.02	

性を測定した結果、第1表に示す如く±1mvの再現性が認められた。

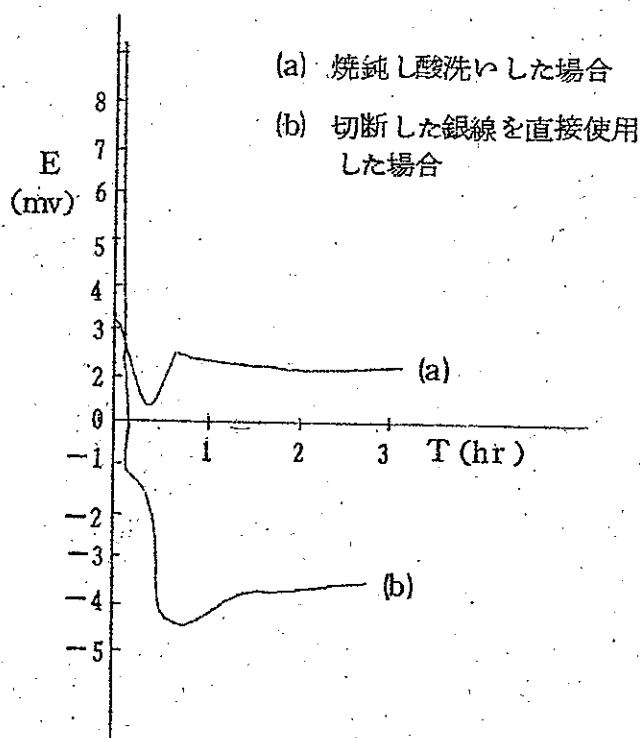
(i)-⑥ 塩化物浴中の銀電極 第4, 5図は焼鈍と酸洗を行つた後AgCl(1%)LiCl-KCl, AgCl(1%)-AlCl<sub>3</sub>-NaCl-KCl中に約5~6hr浸漬して定常値に

達した銀電極に対する新しい電極の電位変動を示す。前者は比較的速やかに (3~4 hr) に平衡に達するが再現性は  $\pm 15 \sim 2 \text{ mv}$  でわずかに劣る。浴の乾燥が不充分であれば銀線の消耗は著しく、激しい場合は  $480^\circ\text{C}$  8 hr で直径  $1.5 \text{ mm}$  の銀線は半分以下の太さに変化する。この場合浴中に金属が細粉となつて分散しており、さらに銀線の浴表面に接する部分に銀の微小結晶がもり上つて析出する。おそらく酸素の存在によつて形成せられた局部電池によるものと考えられる。浴の乾燥に注意すれば防がれる。後者は極めて速やかに (1~2 hr) 平衡に達するが再現性は更に悪い。この場合は予め焼鈍が必要でこれをしないと電位は負に移行する傾向がある。

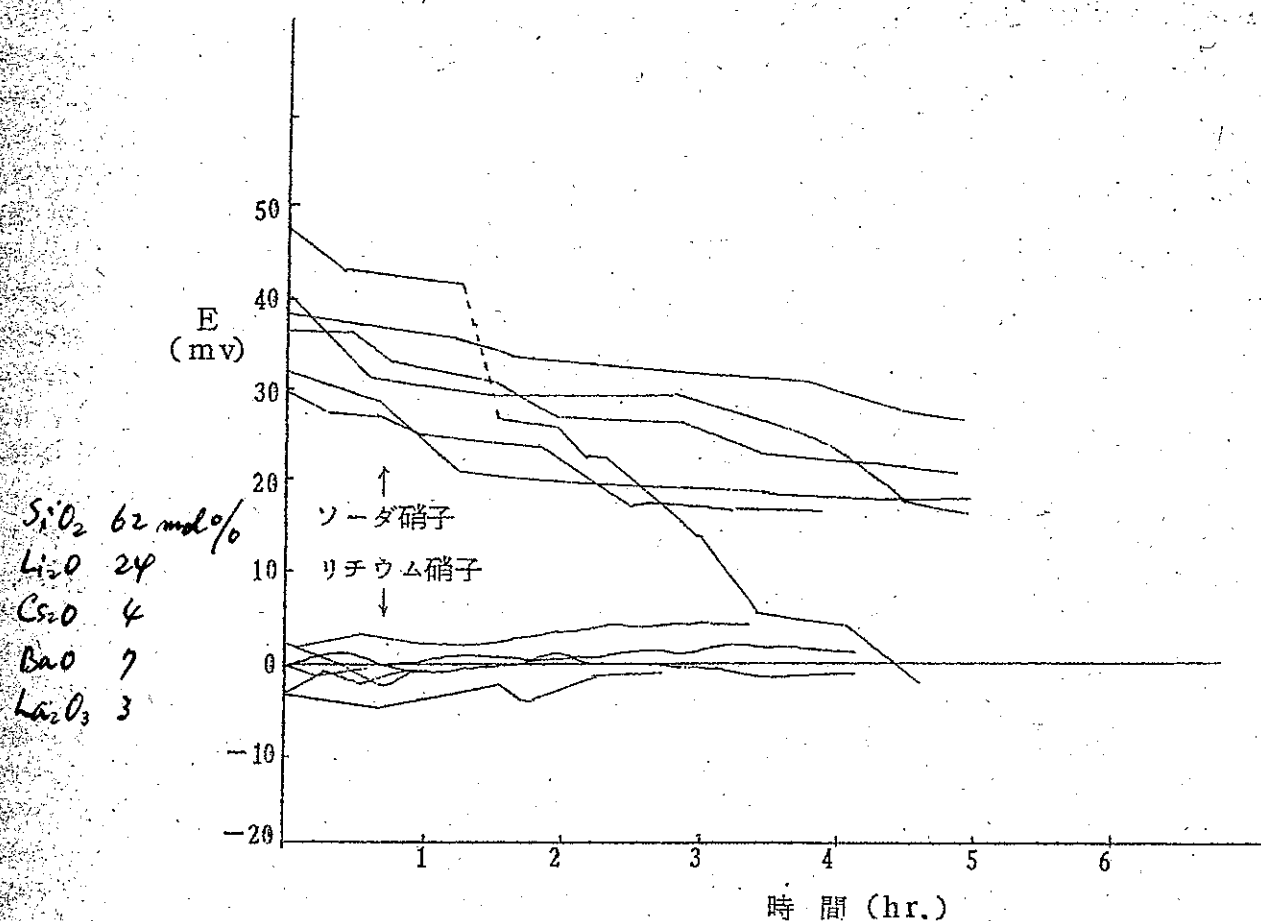
(i)-③ 浴融塩中のガラスの電位 硝酸塩をナトリウムガラス電極の内部に入れて平衡に到達せしめてから、同じ硝酸塩浴中に浸漬せしめたときの時間変化を第6図に示した。なお内外の指示電極としては既に設定した塩化銀電極を用いた。電位が安定するのに 5 hr 以上を要し、定常に達したときの不発電位差は  $20 \pm 10 \text{ mv}$  と非



第4図 銀電極の 1% AgCl, LiCl-KCl 浴中の電位時間曲線 ( $370^\circ\text{C}$ )



第5図 銀電極の 1% AgCl,  $\text{AlCl}_3$ -KCl-NaCl 浴中の電位時間曲線 ( $110^\circ\text{C}$ )

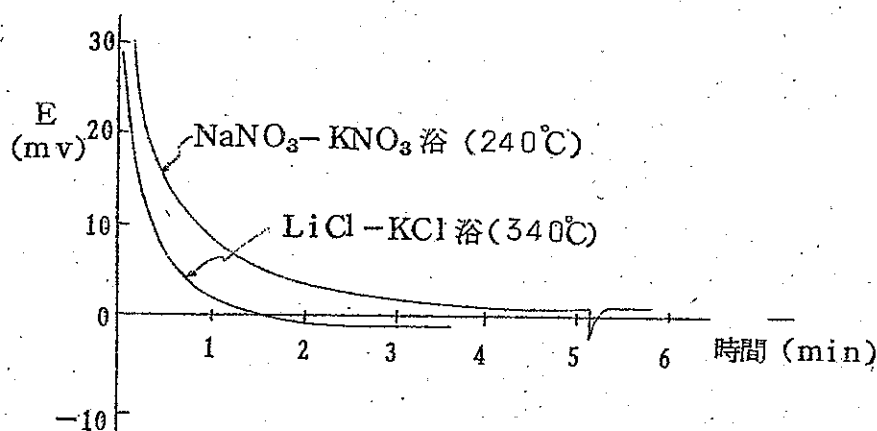


第 6 図 溶融塩中のガラス膜の電位変化

常に大きな値を示した。この曲線は浴塩によつてガラス膜が強く浸されていく事を示すと考えられる。すなわちガラス膜のイオン吸着層が非常に不安定であることを意味している。平衡到達時間を短縮するために、ガラス膜に交流を通じたり浴温を上昇せしめたりしたが著しい効果を上げ得なかつた。又平衡後の不発電位差の低減をはかつて、弗酸処理や焼鈍除冷を行つたが効果は大してなく後者によればむしろ平衡到達時間が延長された。直流を通す事は著しく不発電位差を低減せしむる (図中……は内より外へ D. C. 0.2mA, 15min)。

以上の結果ナトリウムガラスを連液とする試みを断念した。水溶液に於てリチウムガラスはナトリウムガラスに比較して不発電位差やアルカリ誤差が少ないがこれは前者のシリカの網目構造が  $\text{Li}^+$  により引き締められているからである。この点に注目して、水溶液に於てアルカリ誤差の非常に少ない従つて構造の強固なりチウムガラス ( $\text{Li}_2\text{O}-\text{Cs}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{La}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系の自家製ガラス) を使用してみた。電位の定常値到達時間は予想通り短かく、不発電位差は小さく安定で再現性もよく  $0 \pm 3\text{mv}$  であつた。結果を 4 図

に示す。LiCl-KCl 浴、NaNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub> 浴の いずれに対してもその差は殆んど認められなかつた。なおガラスが溶融塩に接した瞬間の“分”単位の電位変化はアルカリカチオンの拡散或は吸着がガラス、塩の両相で一応の平衡に達する過程を示し、“時間”単位の続く変化は拡散層のガラス内部への拡浸の過程を示すものと考えられ、したがつてこの場合の電位発生機構の解明には前者すなわち第7図が重要な意味を持つと考えられる。



第7図 浴に対して示すリチウムガラスの電位の平衡到達速度

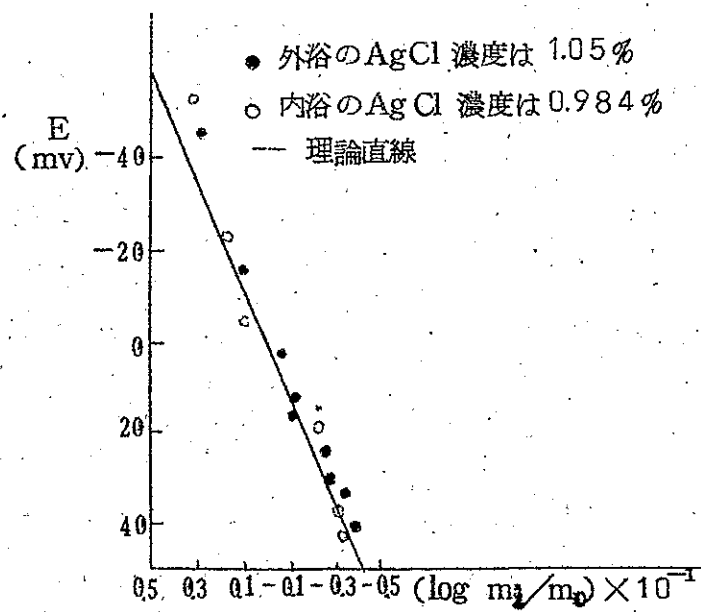
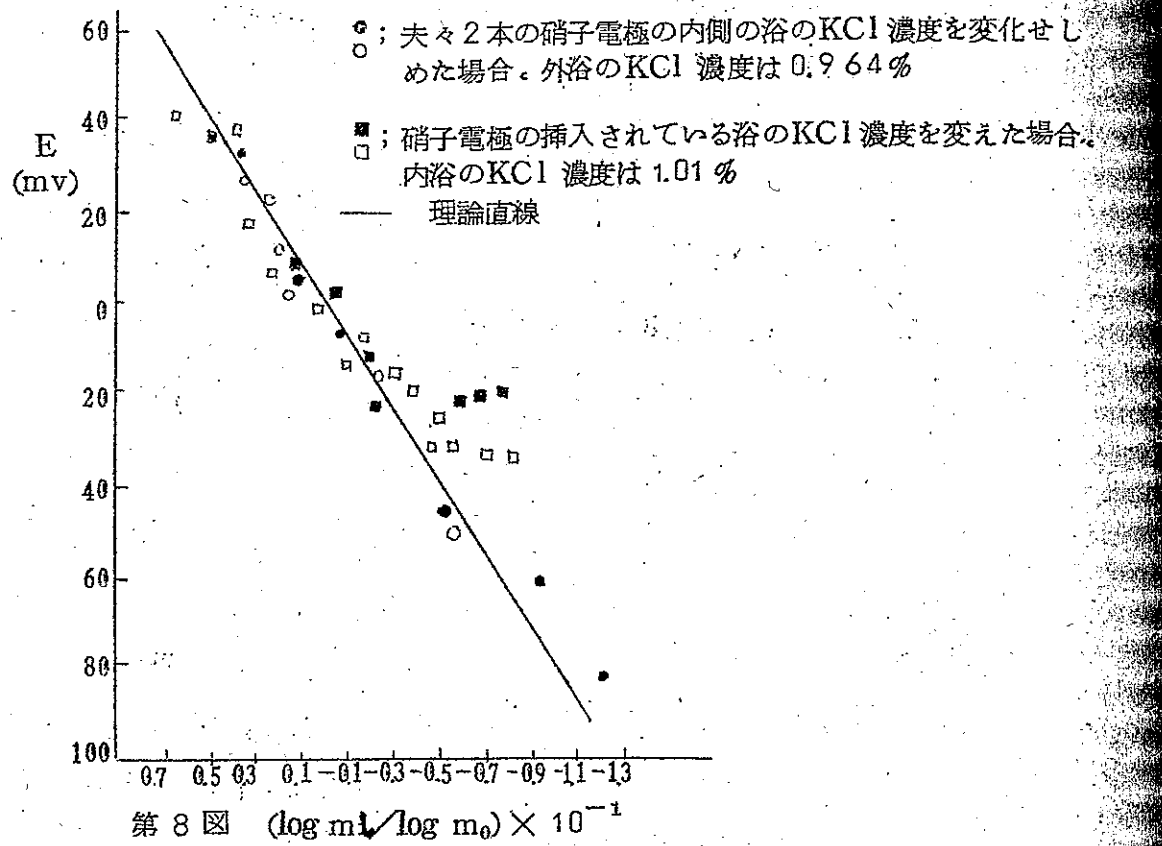
なおリチウムガラスは硝酸塩浴では、腐蝕や固化による破壊を受け難く十数回使用に耐える。LiCl-KCl 浴に於ても充分浴が乾燥しておれば3~4回使用出来る。

(ii)-④ 電極電位の平衡性 硝酸塩浴においてはAgClの溶解度がきわめて小さいので水溶液の場合と同様Cl濃度によつて直接電位を規定することができる。8図はガラス膜の内外のKCl濃度をかえてこの濃淡電池の起電力を測定したものである。その結果LiNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub>-NaNO<sub>3</sub>(170°C)浴においてはKClが4~5%で飽和に達し、これ以上KClを加えても電位は変化しない。濃度が低いと電位は不安定で再現性がなく、高すぎると温度の微小変動に対するKClの相変化速度がおくれる欠点がある。したがつてKCl濃度は1%が適当と考えられる。この範囲では図に示す如く活量係数は1と見做してよい。塩化物浴におけるAgCl濃度に関する実験結果は9図に示した如く、同様の結果を得、硝酸塩浴と同様AgClの最適濃度として1%がよい。高すぎると不明の液間電位差が発生する事が考えられる。

(ii)-⑤ ガラス電位の平衡性 溶融塩中のアルカリ金属イオン濃度に対するリチウムガラスの応答について測定した。10図Aはガラス電極をNaNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub>浴(240°C)に漬けておき、LiNO<sub>3</sub>を加えて行つた時の電位変化を示す。BはNaNO<sub>3</sub>浴(315°C)に

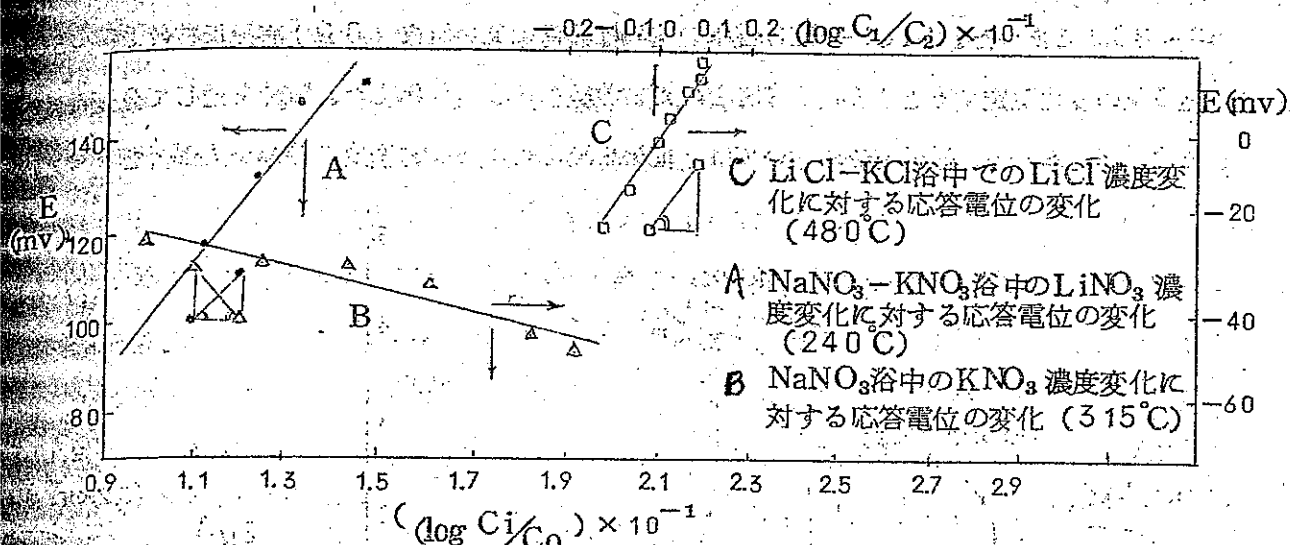


LiNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub>-NaNO<sub>3</sub> 浴 (170°C) における  
濃淡電池の起電力



第9図 LiCl-KCl 浴の濃淡電池の起電力





第 10 図 リチウム硝子が浴中のアルカリカチオンの濃度変化に  
対して示す応答電位の変化

$\text{KNO}_3$ を加えて行つた場合の応答を示す。電位の測定に用いた外側の照合電極はピンホール連液としているため拡散電位差の生じるおそれがあるが、アルカリイオンの相互の輸率は差がないから殆んど無視して差支えないと考えた。リチウムガラスの電位は浴中の  $\text{Li}^+$ 濃度が増加するとともに増加しNernst 式の直線にはほぼ一致する。 $(\text{K}^+)$ の増加に対してはガラスの電位は若干減少する。これは  $\text{Na}^+$ に対して応答があるためである。結局この実験によりリチウムガラスの浴に対して示す電位は、 $\text{Li}^+$ 活量によりNernst 式に従つて規定される平衡電位であることが確認された。ただしイオン半径の近い  $\text{Na}^+$  に対しても若干の応答が認められるが  $\text{K}^+$  には殆んど影響されないものと考えられる。

$\text{LiCl}-\text{KCl}$ 浴 ( $48.0^\circ\text{C}$ ) について測定した結果も 8 図に示したが、同様 ( $\text{Li}^+$ ) に規定される平衡電位であることが認められた。この時の外部の照合電極の連液にはアスベストを使用した。

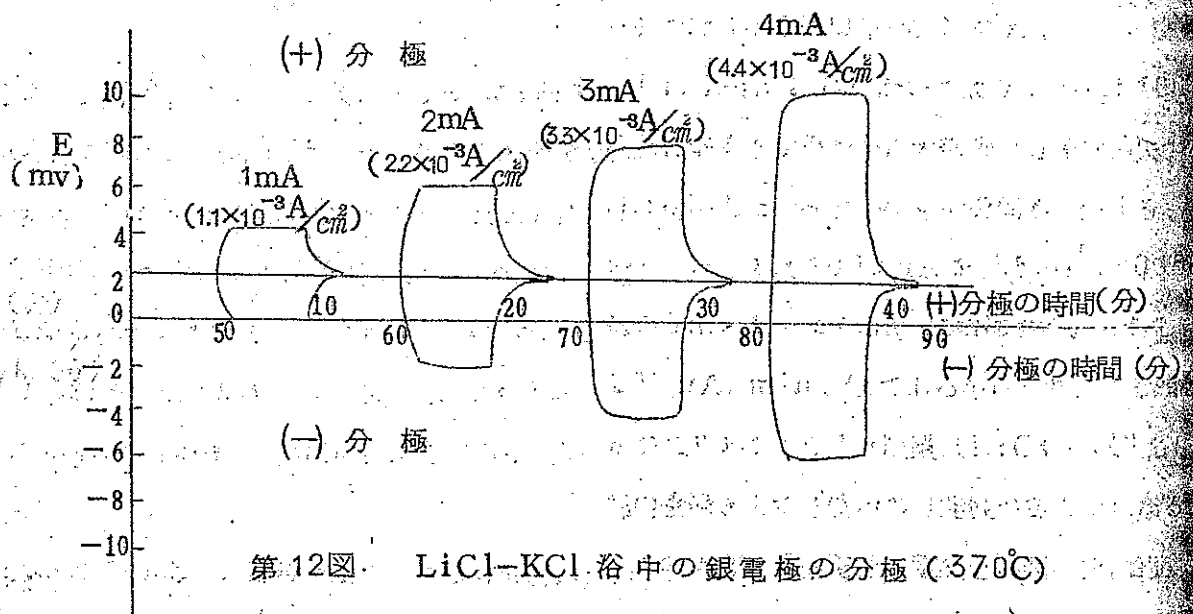
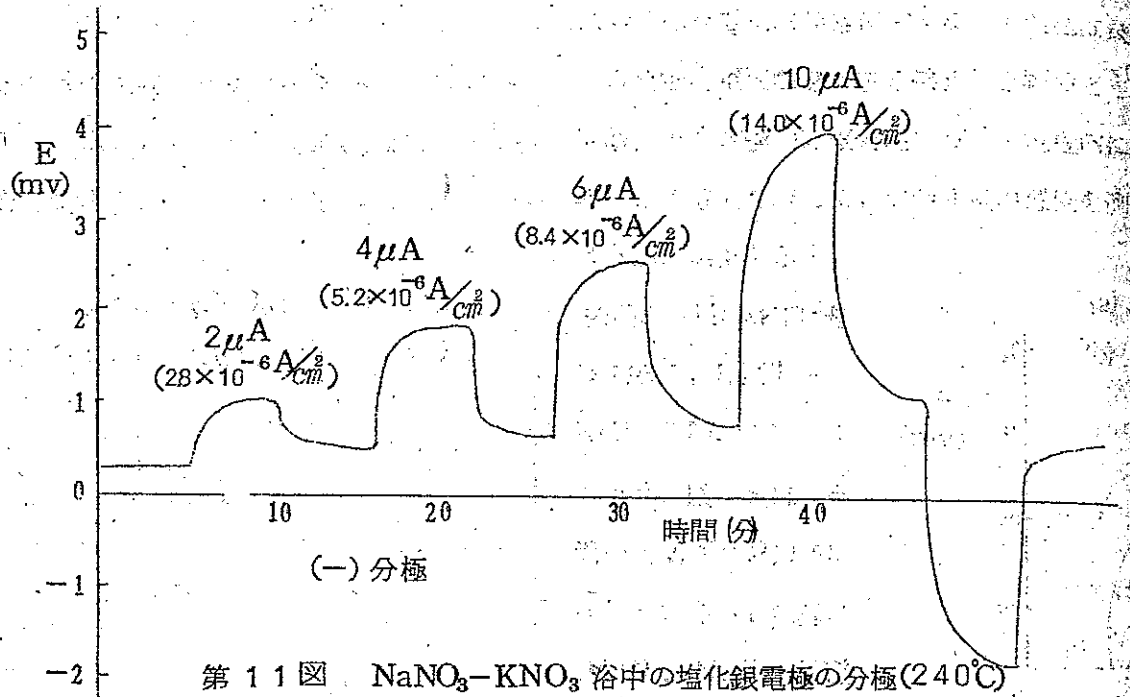
結局リチウムガラスの隔膜はリチウム活量のきまつたリチウム合金の膜 (或は  $\text{Li}^+$  のみの透過を許す選択透過性隔膜) を浴に漬けたと同様の結果を与えるから、浴中に他のカチオンが少量添加されたとしても絶対多量のアルカリカチオンの活量に大きな変化がないかぎり電極液と外液との間に大きな電位差を生じることはない。ただしガラスを良く透過することが知られている  $\text{Ag}^+$  等が多量に存在するときは注意せねばならない。

#### (電極の分極特性)

電極およびガラス膜の分極特性について調べた結果を 11~13 図に示した。

④ 電極の分極特性、 $240^\circ\text{C}$  硝酸塩浴中に漬けた塩化銀の交流 ( $1000\text{C}/\text{sec}$  抵抗

は  $1.0 \Omega$  ) 直流抵抗は  $50 \sim 80 \Omega$  であつた。LiCl-KCl 浴中のものは非常に低い値を示した。電流を通じて分極電位の変化測定すると 11, 12 図を得た。曲線の形より抵抗と濃度の分極が大部分をなすと考えられる。硝酸塩浴においては、電流を流した場合定常



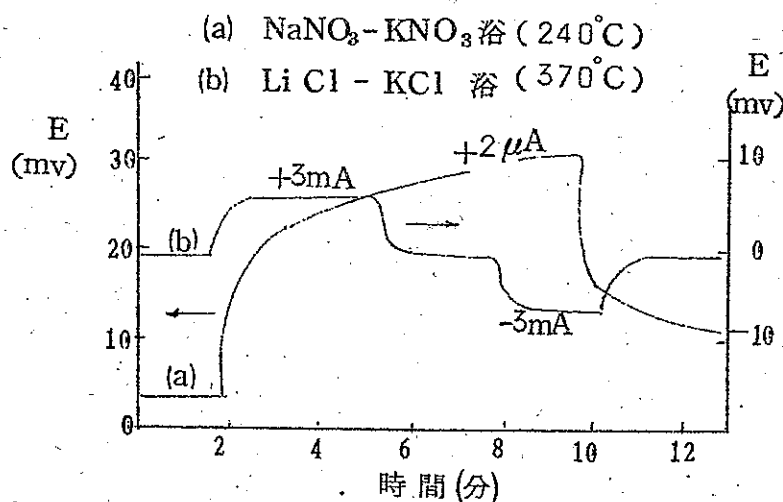
値に達する時間が長く、また電流を切断した場合も回復するのに長時間を要する。(たとえば  $10\text{ mA}$ 、 $5\text{ min.}$  通電後  $20\text{ min.}$  後になお  $0.3\text{ mv}$  の分極が残る) これは電極表面の固体塩化銀内の拡散抵抗が大きいためで当然の事と考えられる。 $\text{LiCl-KCl}$  浴ではこの拡散抵抗は非常にすくなく可逆性は良好である。

電流密度電流曲線に書き換えると両者ともほぼ直線となり、原点に対して対称となる。

④ ガラス膜の分極特性 ガラス電極内に2本、外に2本の銀電極を設置し、内外の1組の間に電流を流して、他の1組の電位を測定することによりガラス膜の分極を調べた。13図に結果を示す。

電解液の  $iR$  降下は無

視し得る、 $\text{LiCl-KCl}$  (370°C) 浴中のガラス膜の抵抗は高温のため  $10\ \Omega$  以下に下つてゐるが、低温の  $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-KCl}$  浴 (100°C) では  $1000\text{ K}\Omega$  以上、 $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$  浴 (240°C) では  $10\text{ K}\Omega$  以下であつた。



第13図 溶融塩浴中のリチウム硝子膜の分極

$\text{LiCl-KCl}$  浴においてはガラス膜は  $100\ \mu\text{A}$  に対して速かに  $6.5\text{ mv}$  に分極し、電流を切るとすみやかに大部分の分極は消失するが、長時間たつても消失しない通電量にほぼ比例した大きさの少量の分極が残溜する。(不発電位差に変化をきたしたと考えてよい) たとえば  $1000\ \mu\text{A}$  を  $1.5\text{ hr}$  ( $90000\ \mu\text{A}\cdot\text{min.}$ ) 通じると不発電位差は最初の  $3\text{ mv}$  から  $37\text{ mv}$  に増加する。しかしポーログラフイーの普通の電解電流量は  $200\ \mu\text{A}\cdot\text{min.}$  位であるからこれによる残溜分極はわずか  $0.07\text{ mv}$  にすぎず、したがつてリチウムガラス隔膜は  $\text{LiCl-KCl}$  浴に於て直接、非分極性対極となした照合電極の連続としても使用の可能性がある事になる。

この場合も分極電位と電流との間に比例的関係があり、正負分極に対する対称性が認められた。

$\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$  浴におけるリチウムガラスの分極は図に示す如く、電流切断後の回

復がきわめて遅く、かつ不充分であつた。これは浴中に $\text{Li}^+$ が欠除しているためガラス内に他のアルカリ金属イオンの濃度分極が生じたためと考えられる。たとえば $2\mu\text{A}$ で $30\text{ mV}$ の分極がみられる。したがつて先の塩化銀電極の分極特性をも考慮すると、 $\text{NaNO}_3$ — $\text{KNO}_3$ 浴中の本照合電極の電流容量はかなり小さい事がわかり、電位測定の際は零示器も増巾して使う必要がある。他の照合電極も増巾しないで直接レコーダーに接続して電位を測定することはさけるべきである。

### (結 論)

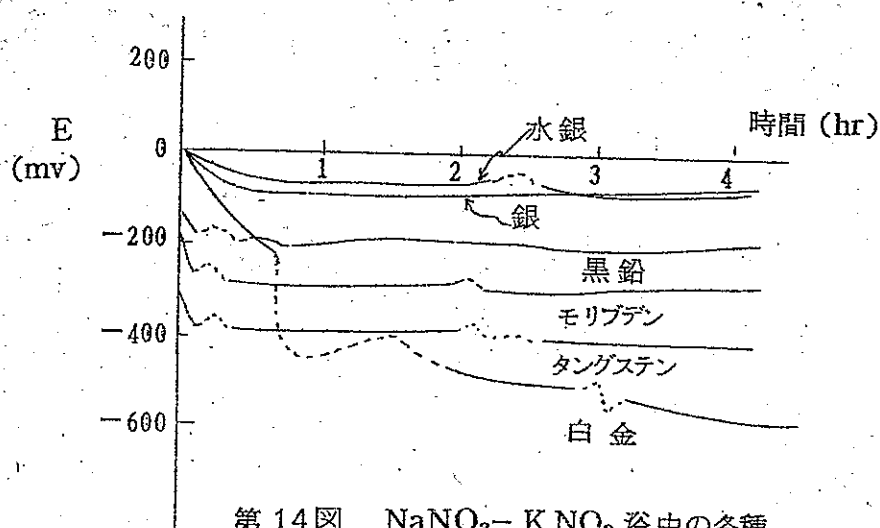
低温ハロゲン塩化物、硝酸塩よりなる溶融塩に対する照合電極として塩化銀電極が最も合目的な物理化学的性質をもっているものとして選ばれた。その製造法に注意することにより、きわめて安定な、再現性のある電位を示す。照合電極の連液としてガラス電極を採用し、その特性を考察した。その結果リチウムガラスが最も優れた特性を持つているが、リチウム塩を含まない浴に使用するとき、温度の低い溶融塩に使用するときには上述の如くその電流容量が小さい事に注意すべきである。

### (I) ポーログラフイーの対極の選択

すでに設定した照合電極を用うれば対極電位の再生誤差や電解途中の電位変化をつねにチェックすることが出来るのであるが、それにしても対極としてこれらの値が小さい事が望ましい。入手出来た $\text{Ag}$ ,  $\text{Hs}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{W}$ , および黒鉛の大面積の電極 ( $5\sim 7\text{ cm}^2$ ) の各浴中で示す自然電極電位の経時変化、到達した定常値の再現性および一定電解電流量に対する分極電位を上述の照合電極を基準として測定した。その結果硝酸塩浴中では $\text{Ag}$ , 塩化物浴中では $\text{Mo}$  が対極として良好な特性を示す事を知つた。結果を12, 13, 14 図および2表に示した。分極量を測定する際は、通電のため第3の微小白金電極を使用し照合電極はルツギンチツプ型の外套でおおつてみた。 $\text{W}$ は熱濃苛性ソーダ溶液で又 $\text{Mo}$ は王水で予め洗滌した。 $\text{Pt}$ は $\text{Ar}$ で充分洗われている状態で、又黒鉛は真空にした後 $\text{Ar}$ で充分含浸された状態で夫々浴に挿入し、以つてこれらが酸素電極になることをさけた。

#### ② 硝酸塩浴中の対極の電位

$\text{Mo}$  および $\text{W}$ : これらの金属を浴に挿入すると電極の表面から直ちに泡がきわめて多量に発生する。表面が黒褐色不溶性の酸化物被膜におおわれるとともに泡の発生はおとろえ $30\sim 50$ 分で停止し、下り続けていた電位は定常値に達する。14図に示す。なおその間電極を動かすと電位は若干上る(図中……で示す)。 $\text{Mo}$ の酸化被膜ははがれやすい。

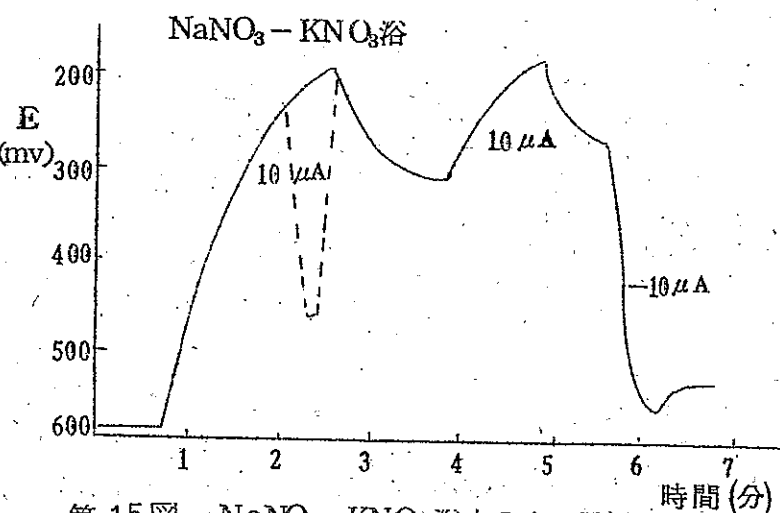


第 14 図  $\text{NaNO}_3$ — $\text{KNO}_3$  浴中の各種  
対極の電位変化

浴にはアルカリ酸化物と思われる白色のモロモロしたものが少量発生する。浴の分解は電極金属による接触的分解と思われる。Wを予め $\text{Na}_2\text{S O}_4$  水溶液中で陽極酸化して用うれば浴は分解されない。又これら金属対極の分極は2表の如くかなり大である。build up, decay の電位変化の形や、電極を振動すれば大部分消失することから濃度分極である。負の分極量の方が正のそれより大である。対極として硝酸塩浴中では一般に不適當と認めた。

Pt : 図に示す如く電位はたえず下つて安定しない。2表や15図に示す如く分極量も桁ちがいに大で、電流切断後の回復も極めて不良である。異つた値に回復し、振動しても元の値にもどらない。

アノード部で白金が可溶性の塩となつて溶出し、カソード部では浴の熱分解によつて生じた微量の $\text{O}_2$ の溶出か或は白金の活性中心上へのアルカリの析出が起つているものと考えられる。いずれにしても対極としてはきわめて不適當である。従来



第 15 図  $\text{NaNO}_3$ — $\text{KNO}_3$  浴中の白金電極の分極



第2表 各種対極の特性

	安定性*	再現性 E (mv)	分極量( $\frac{mv}{\mu A/cm^2}$ )	分極の* 回復	振盪**
NaNO <sub>3</sub> -KNO <sub>3</sub> 浴					
Mo	3	-300 ± 50	+1.2 -6.0	3	↑
W	3	-400 ± 40	+1.2 -4.0	3	↑
Ag	5	-150 ± 10	+0.2 -2.0	5	↑↓
Hg	3	-100 ± 20	+4.0 -10.0	4	↑
Pt	1	-400 ± 200	+160. -80.	1	↓
C		-600			↑
LiCl-KCl 浴					
Pt	4	+550 ± 30	+0.0 -0.0	5	
Ag	3	-220	+0.0 -0.0	5	
Mo	5	+150 ± 10	+0.0 -0.0	5	
W	4	-80	+0.0 -0.0	5	
C	3	-200			

\* 最優秀を5として大体の評価の値を示した。

\*\* 電極を振動せしめた場合の電位の上昇↑ および 降下↓

硝酸塩浴中で白金電極がその電位変動を考慮せずに使用されてきたがこれは不可である。

Hg: かなり安定であるが極めて徐々に電位は下り続ける(3 hr で30mv位)。  
対極として最終的には沸点で制約され又高温ではpirozalの生成の可能性も考えられるので望ましくない。

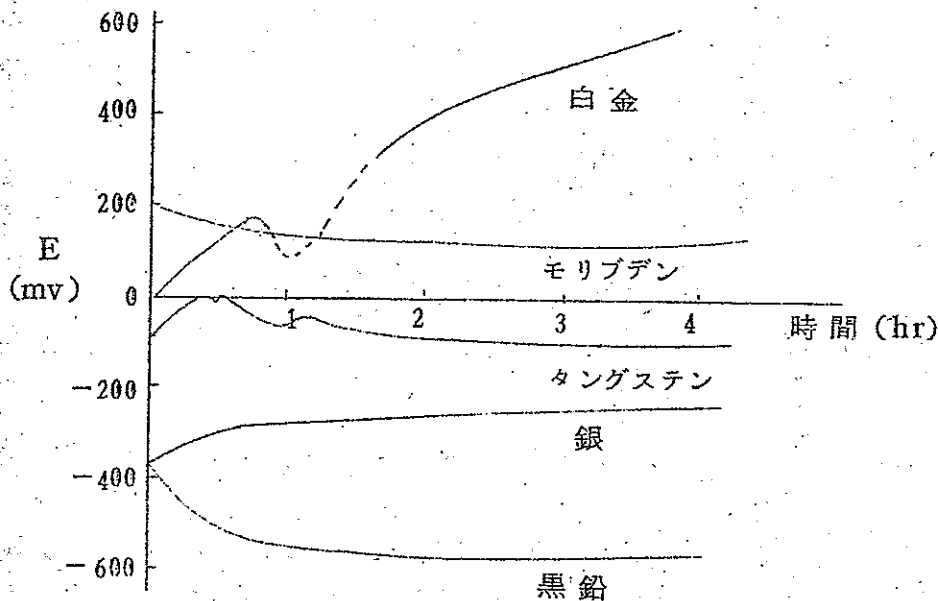
C: 黒鉛は浴とのなじみが不良で抵抗が大になる欠点がある。

Ag: 図に示された如くAgは極めてすみやかに定常値に達し、かつその値の再現性もよい。分極も他に比して小さく対極として最適と認めた。なお負側の分極は正側に比較してかなり大であり、低感度でアノードイックのポーログラムを取るさいは電解電流量の変化に従って分極を起し、したがって補正が必要となる。カソードイックの通常の電解電



流量のポーログラムでは分極は無視出来る（表面積  $5 \sim 7 \text{ cm}^2$ ）。

⑤ 塩化物浴中の対極の電位 この浴では対極の分極はきわめて小さく、いずれの電極の分極も  $100 \mu\text{A}$  に対して  $\text{mv}$  のオーダーである。Mo が特に安定性再現性のすぐれた



第 16 図  $\text{LiCl-KCl}$  浴中の各種対極の電位変化

対極であることがわかった。pt を  $3 \sim 4 \text{ hr}$  放置すればやはり安定に使用出来る。

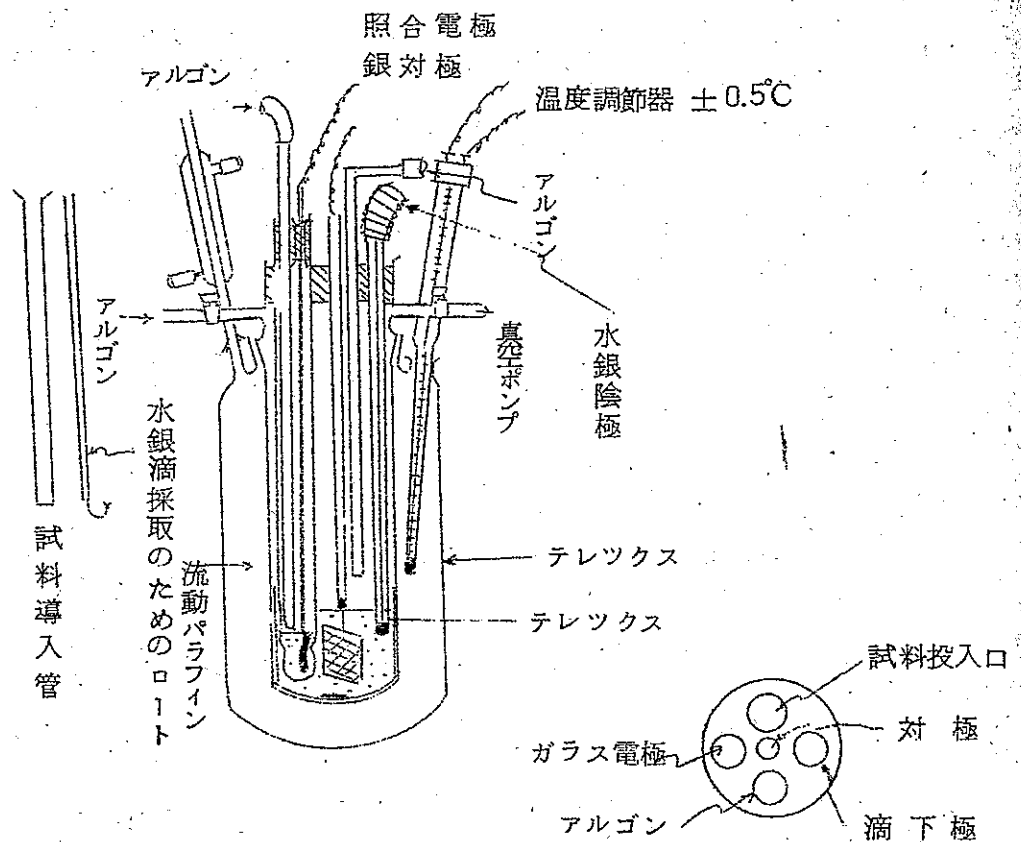
Ag もかなり安定であるが金属霧となつて溶ける場合がある。

しかしなおこれらの安定な対極も浴条件の変化に対してはかなり敏感であり、溶質を投入した際にも若干変化するのでポーログラムを取る際は照合電極に対する電位をたえず連続記録する必要がある。

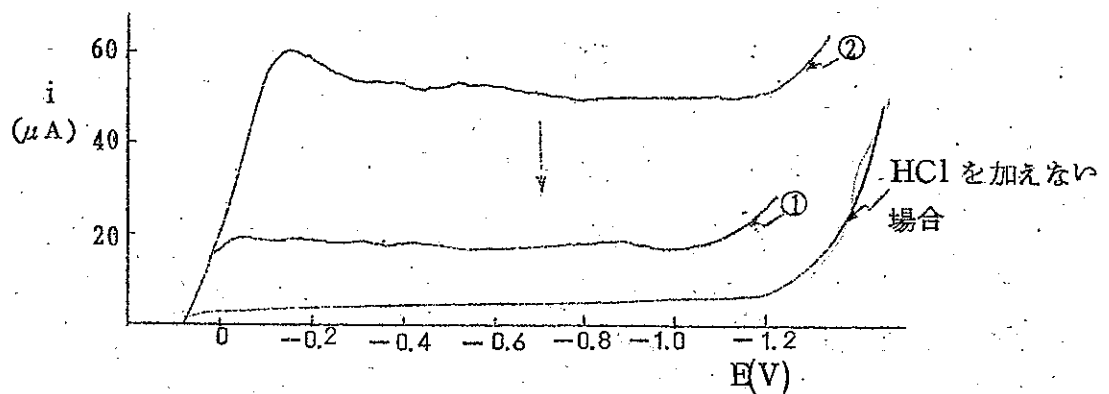
### 〔Ⅲ〕 支持塩のポーログラフイー的挙動

支持塩のみのポーログラムを取ることによつてそのポーログラフイー的挙動を明らかにするとともに支持塩に対する吸湿の影響を検討した。水銀滴下極を用いて  $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$  浴および  $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-KCl}$  浴について測定した結果を第 18 ~ 21 図に示した。装置は第 17 図に示した。浴温は  $\pm 0.5^\circ\text{C}$  の範囲で一定に保つた。負分極のポーログラムの終点はアルカリ或はアルミの析出である。硝酸塩の場合水銀上に気泡は発生せず硝酸根の還元は考えられない。又陽分極波はいずれの浴においても水銀の溶出である。硝酸塩の場合のこの陽分極波は 20 図に示す如く、加えた  $\text{KCl}$  濃度に比例する拡散電流

$$\frac{RT}{nF} \log \frac{i}{i_2 - i}$$



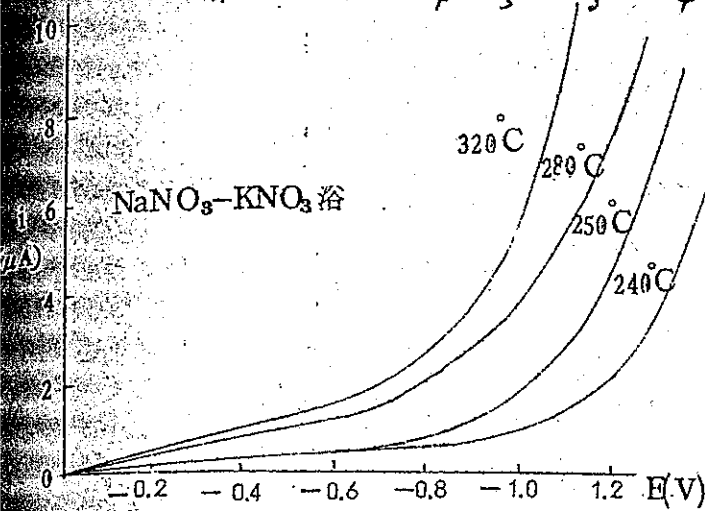
第 17 図 硝酸塩支持塩のポーログラフ装置



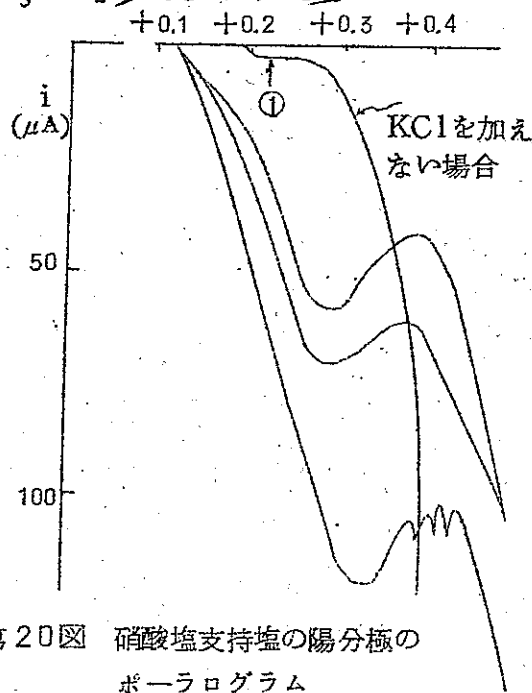
第 18 図 硝酸塩支持塩のポーログラムに対する  
HCl の影響

$\text{NaNu}_3\text{-ANu}_3$  (240°C) 中の Hg 滴下電極による土類の半波電位 (Ag-AgCl 基準)  
 $-E_{1/2}$

	Pr	La	Nd	Ce	Sm	Gd	Ho	Er	Yb
第1波の $E_{1/2}$	0.77	0.76	0.68	0.64	0.63	0.61	0.62	0.61	0.52
第2波の $E_{1/2}$	0.87	0.82	0.82	0.82	0.82	0.81	0.81	—	—
第1波の $n$	4	5	3	4	3	3	3	3	3

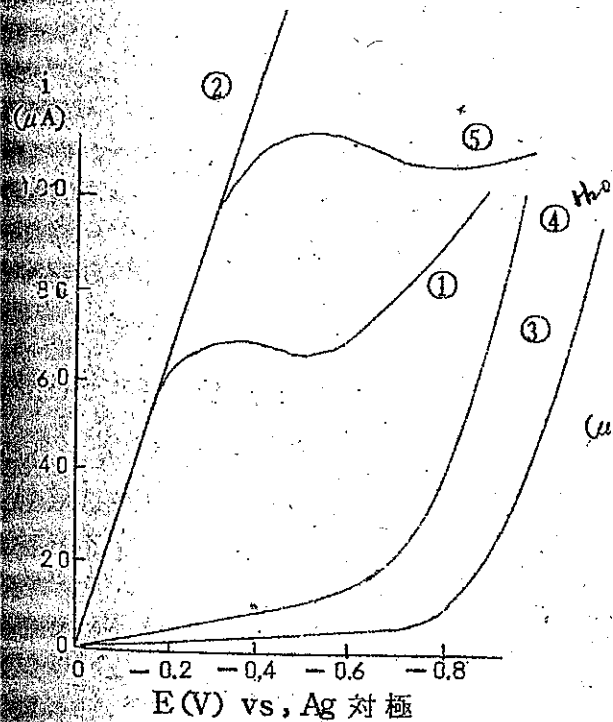


第19図 硝酸塩支持塩のポーラログラムに対する温度の影響

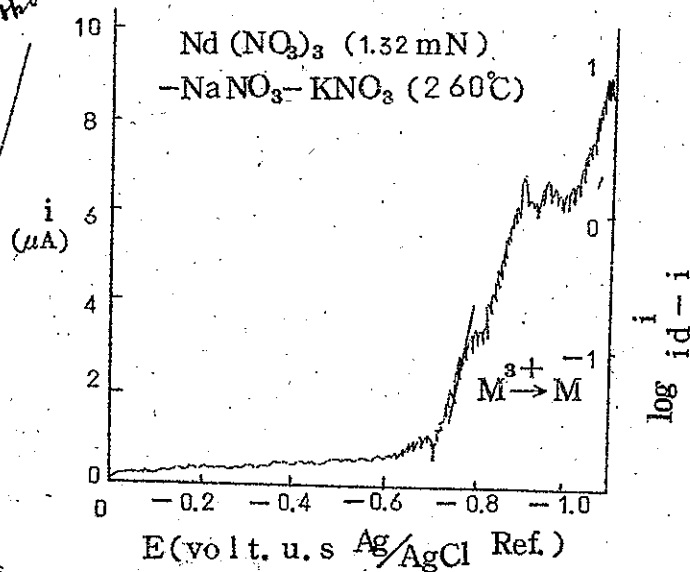


第20図 硝酸塩支持塩の陽分極のポーラログラム

③  
 La  
 Ce  
 Pr  
 Nd  
 Sm  
 Gd  
 Ho  
 Er  
 Yb

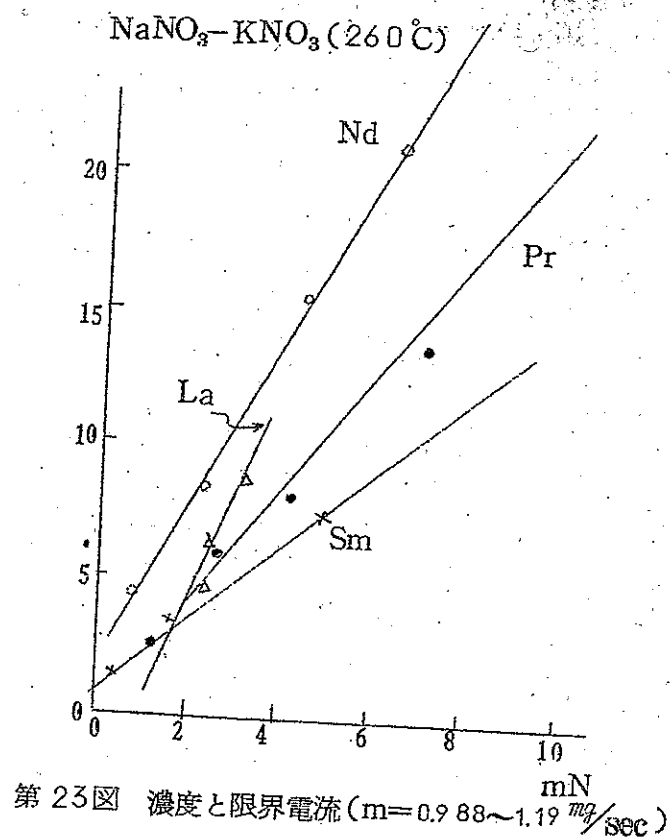


第21図  $\text{AlCl}_3\text{-KCl-NaCl}$  支持塩のポーラログラムに対する  $\text{H}_2\text{O}$  および  $\text{HCl}$  の影響



第22図 Nd の還元波

を示すから、たとえば浴の熱分解による窒素の低級酸化物の酸化等は考えられない。高感度で取った場合、波高には再現性がないが  $n$  は正確に 1 を示す陽極波が 20 図①の如く認められるが、これは上述の原因による酸化波と考えられる。なお硝酸塩の場合照合電極に対して  $\pm 0.17$  Volt 附近に滴下による振動の反転する所がある。又温度の影響を 19 図に示したが融点に近い出来るだけ低温で測定を行うことが望ましい。乾燥に注



第 23 図 濃度と限界電流 ( $m=0.988 \sim 1.19 \text{ mg/sec}$ )

意し最良に調整せられた支持塩で得られる使用可能のスペンは  $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$  (260°C) で  $+0.2 \text{ V} \sim 1.2 \text{ V}$  (対照合電極) であり  $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-KCl}$  (100°C) では  $0 \text{ V} \sim 0.8$  或は  $0.9 \text{ V}$  (対水銀対極) である。

浴中の水分の影響： $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-KCl}$  の脱水は容易でなく通常の操作によれば 21 図①の如き挙動を示し、浴はかなり強く赤褐色に着色している (ただし透明)。加水分解を防ぎつつ脱水を行う目的で冷却乾燥した  $\text{HCl}$  ガス雰囲気中で溶融せしめるときわめて透明に溶融するにかかわらず最初から 21 図②の如き水素の還元波を示す。 $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-KCl}$  支持塩の欠点は最後に系を真空にしてこの  $\text{HCl}$  を抜いてしまう事の出来ない点にある。系を真空にすると浴は激しく沸騰し  $\text{AlCl}_3$  が一語に揮発してくる。この浴に対しては積極的な脱水の手段を講ずる事ができない。黒鉛電極により電解電圧  $0.7 \text{ V}$  で予備電解を行つたが電解電流は 3 hr に  $0.3 \text{ mA}$  から  $0.26 \text{ mA}$  まで下るのみで大した効果は上げ得ず、長時間電解を続ければ浴は揮発し、かつ汚れてくる。ここで興味があるのは  $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$  浴および  $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-KCl}$  浴に与える  $\text{H}_2\text{O}$  および  $\text{HCl}$  の影響の相違である。充分乾燥した  $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$  浴に水分を加えてもその前後のポーログラムには殆んど影響が認められないのに反して、充分乾燥した  $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-KCl}$

KCl のポーログラム③ は水分を加えた事により④ になる。すなわち  $-0.6\text{V}$  附近に波が発生する。これに反して HCl ガスは両浴に対して極めて相似た、すなわち  $0\text{V}$  附近から直ちに現われる波を与える。18 図①② および 21 図⑤である。これらの波は浴を放置しておけば HCl ガスが徐々に揮発し去るとともにこの波高は減じていく (18 図)。なお  $\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3$  に  $\text{LiNO}_3$  を加えた場合は、水分に対する挙動は  $\text{AlCl}_3\text{--NaCl--KCl}$  のそれに似ていることから水分によるこれらの波は Li 或は Al に関係しており、これらの加水分解の結果出来た  $\text{OH}^-$  が還元 ( $\text{OH}^- + e \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2 + \text{O}^{2-}$ ) されることが考えられる。Li のない場合は  $\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3$  浴に加えられた水分子は電解されない状態にあると見做してよい。又 HCl を加えた場合は Li や Al のあるなしにかかわらず  $0\text{V}$  附近から直ちに水素の還元が起るものと考えられる。

#### (結 論)

$\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3$  支持塩浴では若し溶質塩が水分により劣化されたり、接触的な波を与えないなら浴の脱水に特に苦心する必要はない。この点から融点は若干上るが  $\text{LiNO}_3\text{--KNO}_3\text{--NaNO}_3$  浴より優れている。

これに反して  $\text{AlCl}_3\text{--NaCl--KCl}$  支持塩浴は完全に脱水する必要がある。 $\text{LiCl--KCl}$  系と異なり HCl を吹き込んで加水分解を防ぎつつ脱水することが出来ないで、浴の調整の際は大気にふれぬよう真空、乾燥 Ar 充填を極めて注意深く行つて溶融せしめる必要がある。

#### 〔Ⅱ〕 若干のランタニド元素の硝酸塩支持塩におけるポーログラフィー

Er, Sm, Nd, Pr, Ce および La について水銀滴下電極を用いて銀対極で硝酸塩支持塩中で予備的なポーログラフィーを行つたがその結果を簡単に記した。波形、半波電位 (塩化銀電極基準)、還元電子数および濃度と波高の関係を 22, 23 図および 3 表に示した。比較のため、水溶液におけるこれら元素の  $\text{R}^{3+}/\text{R}^{++}$  の単極電位を 4 表に示した。一般に次の様な事実が認められる。

- (1) いずれの元素も 2 段波を与える。
- (2) 第 2 の波はほぼ直線的に上昇し極大を持つ。多価カチオンにより消去を試みたが果さなかつた。
- (3) 第 1 段と第 2 段の波高の間には特定の関係はないようであるが大体 1:2 から 1:3 の間にある。なお夫々の元素についてはこの比は濃度の変化によつても大して変化

第 3 表

	Er	Sm	Ce	Nd	La	Pr
第 1 波の $E_{1/2}^{(1)}$ (volt)	-0.613	-0.627	-0.639	-0.671	-0.763	-0.774
第 1 波の還元電子数	1	3	4	3	5?	4
* 第 2 波の $E_{1/2}^{(2)}$ (volt)		-0.820	-0.791	-0.820	-0.817	-0.865
$E_{1/2}^{(2)} - E_{1/2}^{(1)}$		0.193	0.152	0.149	0.054	0.091

\* 極大波であるためその概略値を取った。

第 4 表  $R/R^{++}$  の水浴液中の単極電位 (volt)

Er	Sm	Nd	Pr	Ce	La
-2.30	-2.41	-2.44	-2.47	-2.48	-2.52

しないようである。

(4) Er の波形は不明瞭で第 1 波は極めてゆるやかに上昇し、第 2 波との弁別に困難を感じる。第 1 波の  $n$  は 1 に近い。

Sm の波はかなり明瞭に出ており第 1 波の  $n$  は 3 である。a, Nd, Pr の第 1 波の  $n$  は夫々 4, 3, 4 と算出し得る。

La は第 1 波と第 2 波が接近して急勾配のかなり不規則な波を示し、 $n$  は約 5 と算出し得る。

(5)  $\text{NaNO}_3$ - $\text{KNO}_3$  に  $\text{LiNO}_3$  を加えたら元系浴に於ては極く微量の Nd 等によりアルカリ析出波の近傍に、予想されるより 100~200 倍も大なる波高を持つ極大波を得ることがある。

これら事実の解明は更に今後の研究にまたなければならない。

#### ( 文 献 )

- 1) J. O. Backris, G. J. Hills, D. D. Inman and L. Young, J. Sci. Inet., 33 438 (1956)。
- 2) A. Bonnemay, Compt, rend., 246 1774 (1955)。



# 文 献 紹 介

- 熔融電解の際の煙霧の生成 ..... 265
- 熔融状態における塩と金属との反応 ..... 280
- ナトリウム、カリウムの弗化物、硫酸塩、炭酸塩三成分系の状態図 ..... 291
- 鋳化合物、固溶体の三成分系のトポロジーの問題について ..... 303

## 溶融電解のさいの煙霧の生成

Bernt Berglund

Svensk Kemisk Tidskrift 70

P. 105~116 (1958)

要旨 溶融塩中の金属霧は3種の異なる方法で生成する。すなわち溶融の電解のとき、金属をその塩と加熱するとき、溶融金属塩に還元剤を加えるときである。煙霧が生成することは溶融塩の電解のときの電流効率を下げる重要な原因となる。この損失は陽極および溶融面で煙霧が酸化することによつて起る。煙霧生成と金属の蒸気圧の間にはある種の関係が観察された。隔膜を用いるとか、ある種の塩を加えると煙霧の生成を相当程度減らし、それに応じて電流効率を増すことができる。大抵の場合、金属霧は陽極金属の分子状溶液であつて、膠質溶液や亜化合物ではなかつた。アルミニウムの場合、3種の学説が提出された。煙霧は(1)アルミニウムの分子状溶液、(2)ナトリウムガスの泡、又は(3)アルミニウムの亜化合物からできているというのである。

### 本文

#### 金属霧の発見

文献中に最初に煙霧の生成が表われたのは1893年である。Lorenzが塩化カドミウムの電解のさい発見したのであるが、陽極にうすい茶褐色の雲が生成して、スメルト中に拡がり、これを茶色にしたという<sup>1)</sup>。そして、同時にカドミウムの収率は驚くべきほど低かつたという。

Lorenz とかれの協力者は1898~1899年に亜鉛、鉛、蒼鉛および銀の塩の電解のときも煙霧の生成がみられることを認めた<sup>2), 3), 4), 5), 6), 7), 8), 9)</sup>。したがつて煙霧生成現象は特別の場合にのみ現われるのではなく、多くの溶融電解法のさい認められるのである。煙霧生成の原因を探究するため、Lorenz はくわしい研究を行つた。

#### 金属霧の生成

1900年に研究は大いに発展した。Lorenz が煙霧の生成は電解が進行しているか否かには無関係であることを示した。以前は金属霧は電流の作用に関係があるとされていた。しかしLorenz は簡単な実験を試みた。かれは溶融し難いガラス管で鉛と塩化鉛を加熱

した。ここで初めは溶けた金属の上面にきれいなスメルトが得られた。しかし温度を高めるとスメルト中の金属から褐色の雲がたちのぼつてき始めた。雲は塩化鉛の熔融電解のさいのものと同一性質をもつように見え、温度を上昇すると、さらに密度が濃く、暗い雲となり、ついにはスメルト全体が黒褐色で不透明になる。ゆつくりと冷却すると、煙霧は金属に吸いとられるように消え、溶融点のすぐ上の温度になると再びきれいなスメルトになる。

ついでLorenz、HevesyおよびWolfは金属霧を第3の方法で得ることができた。塩化鉛のスメルトにシアン化カリのような還元剤を加えると、きれいなスメルトが金属霧でにぐるのを認めた。このスメルトに塩素のような酸化剤を通ずると、再びスメルトはきれいになる。

#### 電流効率

熔融電解法での電流効率はしばしば非常に低い。このため始めは熔融電解のときはFaradayの法則が成立しないのではないかと疑われていた。しかしこの疑いは根きよのないものであることが分つた。<sup>7), 10), 12)</sup> 電流効率が低いのは副反応によつて製品が損失するためとされた。電解のさい、この副反応をさける——すなわち、電極を陶製の隔膜で覆うようにすれば、實際上理論的電流効率を保ち、Faraday恒数が温度に無関係であることを示すことが可能となる。

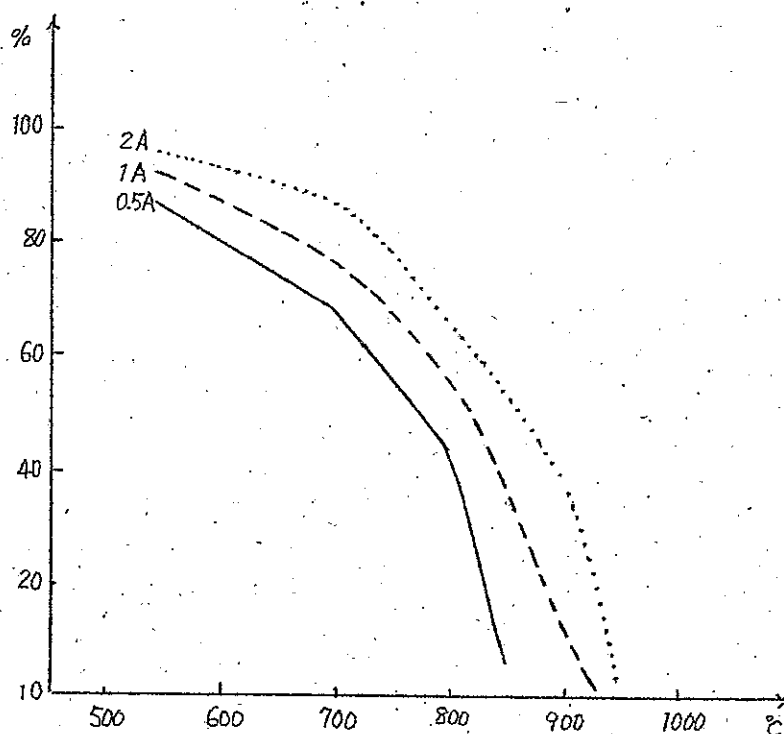
熔融電解のさい、電流効率を低下さす原因は機械的損失、非常な高温での金属のガス化、電極における化学的二次反応、電解生成物を混合さす原因となる熱的対流および金属霧の生成である。これらの原因のうち、最後のものを除けば、他はさして重要でなく、その大部分は構造を適当にし、操業温度や、スメルトの成分を適当に選べば避けられる。

煙霧の生成は強い障害をまねく。電流効率の損失は単に陰極で生ずる金属霧によるばかりでなく、それ以上にこの金属霧が陽極に拡散していつて、表面につき、ここで反応することによるのである。<sup>13)</sup> 陽極で金属霧は電解質から発生するガスと反応し、電極表面でそれによつて酸化される。したがつて、陰極から陽極への拡散が問題であり、人が以前に考えていたのとは逆である。前は陽極に生成したガス（ハロゲンか、酸素）が気泡となつて陰極に拡散し、スメルト金属と反応すると考えたのである。しかし、高温でのスメルト中のガスの溶解度は非常に少ないので、陽極からの拡散の流れは全く無視し得るという事実から、この理論はくつがえされた。さらに金属霧の反応性はスメルト金属よりずっと大きいのである。

金属霧の性質についてはこれ以上ふれないで、煙霧の生成および電流効率に及ぼす色々の要素について以下概観しよう。

#### 温度の影響

さきに引用した Lorenz の文献にも明らかなごとく、金属霧は温度が上昇するにつれて濃く、暗くなる。<sup>10)</sup> 電流効率も温度上昇と共に急に低下する。<sup>7), 14)</sup> Helfenstein は種々の鉛化合物の電解の際の電流効率を測定した。塩化鉛に関するかれのデータを第一図に示す。



第1図 塩化鉛電解のさいの温度の函数としての電流効率

高温で金属霧が増加するのは金属の溶解度が増加するためと思われる。さらに温度上昇と共に電流効率が低下するのは、金属霧の拡散および反応速度が増加するためである。これらが増加すると大量の金属霧が陽極で反応し、表面を覆うようになるのである。

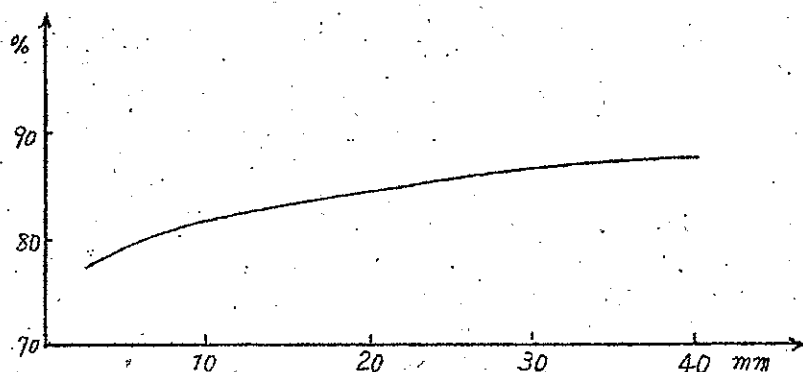
#### 電流密度の影響

第1図にも明らかなごとく、電流密度が増すと、電流効率が増す。<sup>6), 7), 12), 14)</sup> すなわち煙霧の生成は電流密度に無関係で、陰極で分離された金属の量が電力に比例し、損失が一定なら、勿論、電流効率は電流密度と共に増加するであろう。

#### 電極間の距離の影響

陰極と陽極の距離が増加すると、電流効率は増加するが、これは延びた部分だけ金属霧

が陽極へ拡散し、陽極生成物と反応するのが少なくなることによる。<sup>6), 7)</sup> 第2図に塩化鉛の電解の場合の電流効率と電極間の距離の関係を示した。



第2図 塩化鉛の電解のさいの電極の距離の函数としての電流効率

#### 電解質の深さの影響

Lorenz と Helfenstein の研究で、金属の損失は電解質の深さによることが分つた。<sup>6), 7)</sup> しかしこれは陽極および陰極室によつて異なる意味をもっている。陽極室では電解質の深さが浅い方が電流効率がよく、金属損失は陰極室の電解室の深さが減ると増加する。第1表および第2表に研究結果を示した。

第1表 塩化鉛の電解のさいの陽極上の電解質の深さをかえたときの電流効率

電解質の深さ mm	温度 °C	電極間の距離 mm	電流効率 %
5	600	20	85.9
55	600	20	83.0

第2表 鉛と塩化鉛を加熱したときの塩化鉛の深さによる鉛の損失

深さ mm	時間 min	温度 °C	損失 g
10	40	650	0.0523
30	40	650	0.0225

陽極上の電解質の深さが増すにつれて、発生する気泡が金属霧と出遇い、反応する可能性が増してくる。したがつて電流効率は低下するのであろう。陰極室での電極の深さが減ると損失が増加するというのは金属霧が表面で酸化されるのが多くなるということに帰することができるであろう。同じ原因で空気との接触面が大きいことも電流効率を下げる。

### 隔膜の影響

隔膜を用いると金属霧による電流効率の低下を防ぐことができる。Helfenstein はケースに入れた電極を用いて実験し、Faraday の法則が熔融電解法の場合にもあてまることを示した。<sup>7)</sup> 塩化鉛を 520℃ で電解するとき、かれは次のような効率を得た。

陽極をケースに入れた場合	97.95 %
陰極をケースに入れた場合	99.46 %
両極をケースに入れた場合	99.98 %

このことから、電流効率の点からは陽極より、陰極をケースに入れる方がききめがあることは明らかである。前述のごとく、電流効率の低下は陰極からの拡散によることが証明される。

### 添加物の影響

Appelberg と Grünauer は 1903 年にアルカリのハロゲン化物のような、ある種の添加物が煙霧の生成を低減するのに効果があると結論した。塩化鉛の電解のさい、当量の塩化カリを加えておくと、700℃ 以下では金属霧の生成がみられない。しかし、この温度で陰極から少しいすい雲が湧いてくるが、鉛のスメルトから損失とならず、陽極にも達しない。

金属霧が減少すると共に電流効率がよくなる。一例として Lorenz が 650℃ で塩化カドミウムを電解したときの結果を示すと、1モルの塩化カドミウムに 2モルの塩化カリウムを加えると電流効率は 0 から 72% に増加する。塩添加の影響は塩の量と共に増加する。さらにその効果は添加する塩の分子量に比例して増すと Lorenz はいつている。<sup>13)</sup> 第 3 図にナトリウム、カリウムおよびバリウムの塩化物を加えたときの効果を示した。

しかし上述のごとく、すべての添加物が同じ効果を示すわけではない。塩化鉛の電解のさい、3価の塩化鉄は電流効果を下げ<sup>15)</sup> 0.1% の 3価の塩化鉄を加えると電流効率は 96% から 76% に低下する。

煙霧生成が低下する原因については、金属霧の性質をどう解釈するかによつて、色々と考えられている。次のような種々の説が提出されている。

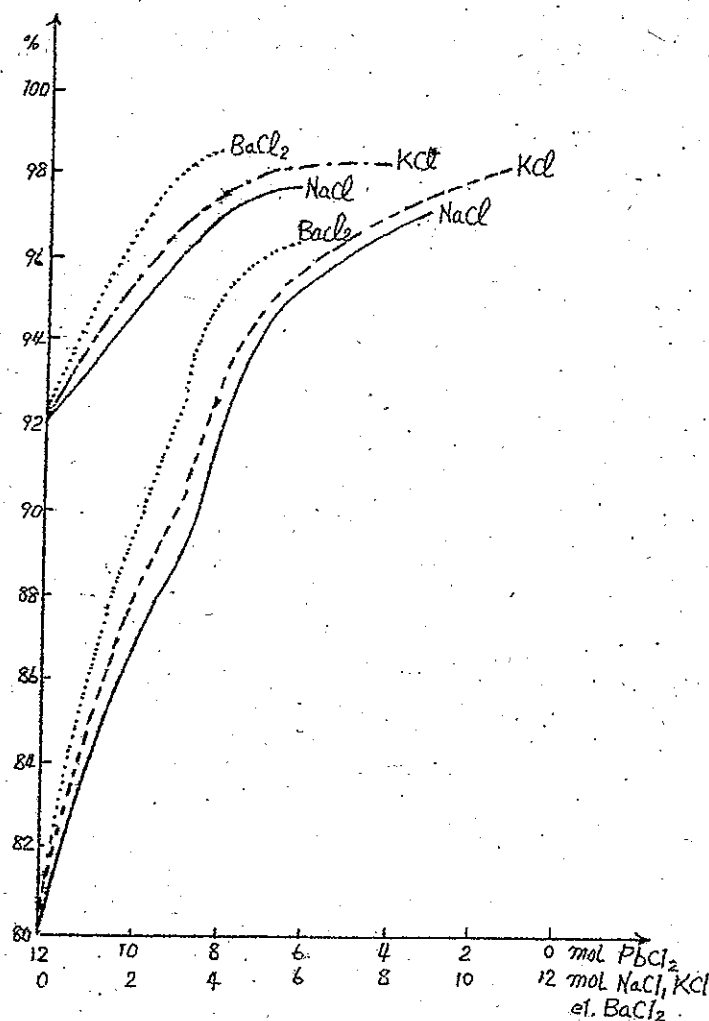
1) 塩の添加量が増すと、スメルト中の鉛の溶解度が減る。<sup>15), 16)</sup>

2) 電解質を添加すると、コロイド状霧が沈澱してくる。<sup>17)</sup>

3) 電解質塩と添加塩が複塩をつくる。例

$\text{NaCl}(\text{PbCl}_2)_2$  このため  $\text{PbCl}_2 \cdot \text{Pb}$  の形で鉛と結合する塩化鉛の能力が減少す





第3図 塩化鉛電解のさいの添加塩の量の函数としての電流効率

る。<sup>18), 19)</sup>

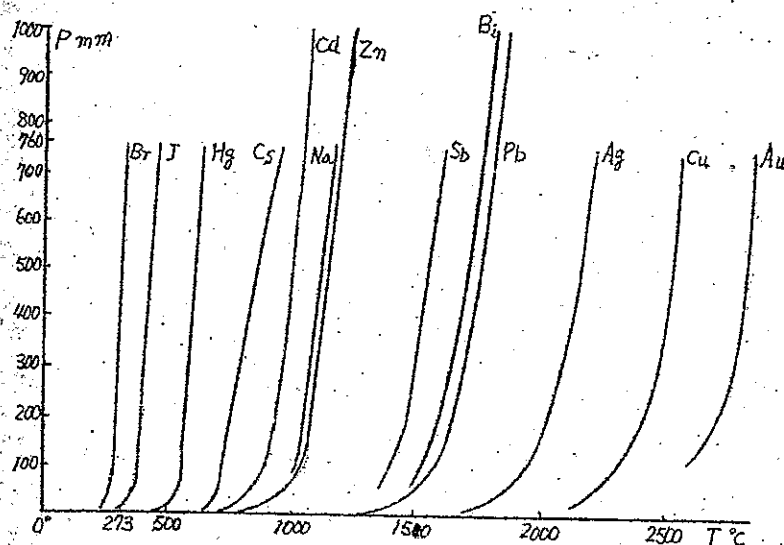
4) 煙霧の生成は溶けた金属とスメルトの間の表面張力に関係する。塩添加量が増すと表面張力が増加する。<sup>20), 21)</sup>

塩を添加すると煙霧の生成が直接減少する他、電解質の熔融点が低下するため、電流効率もよくなり、そのさい継続的に煙霧の生成が少なく、より低い温度で電解を行うことができる。塩を添加すれば、さらに電解質の比重をかえるので、析出する金属も容易に分離される。また、ある種の添加物は一部の親水性スメルトで加水分解させることもできる。

#### 金属の蒸気圧の影響

種々の金属について煙霧の生成を研究してみると、金属霧と金属の蒸気圧の間に明瞭な関係があることがわかる。<sup>5), 7), 9), 17)</sup> ある温度での蒸気圧が高くなればなるほど、煙霧は生成し易くなる。

第4図にカドミウムが比較的低い沸点約767℃をもっていることを示した。塩化カドミウムが約565℃で溶けると、カドミウムの蒸気圧が相当あるので、この温度で電解が行われる。



第4図 絶対温度の函数としての金属の蒸気圧

上述のごとく、塩化カドミウムの電解のさいの電流効率の損失は大きい。一方銀の沸点は高く1930℃である。塩化銀の電解のさいの金属霧は非常に高温でのみ表われる。

#### 金属霧の本質

金属霧の本質は長い間、絶好の研究対象となっていた。より精密な測定装置が使えるようになったので、色々のことが判り、以前の仮定を破棄することができるようになった。金属霧の性質については大体、3種の学説に分けられる。すなわち、煙霧は金属の亜化合物、コロイド溶液又は真溶液からのいずれかからなるというのである。

#### 亜化合物

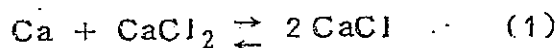
最初に金属霧が発見されたときから、これは亜化合物、すなわち結合している金属が正常より低い価をもっているような化合物からなるという意見があつた。<sup>1)</sup> この亜化合物は金属と正常の金属化合物が平衡に達したというべきもので、この平衡は高温で亜化合物の方にうつるという。

亜化合物の存在に関する実験的な研究はまことに否定的である。Stockem はカルシウム正常の塩化カルシウムを加熱して、1価の固体塩化カルシウムを製造するのに成功したと考えた。<sup>22) 23)</sup> Wohler と Rodewald は同様な方法で純粋なカルシウムと理

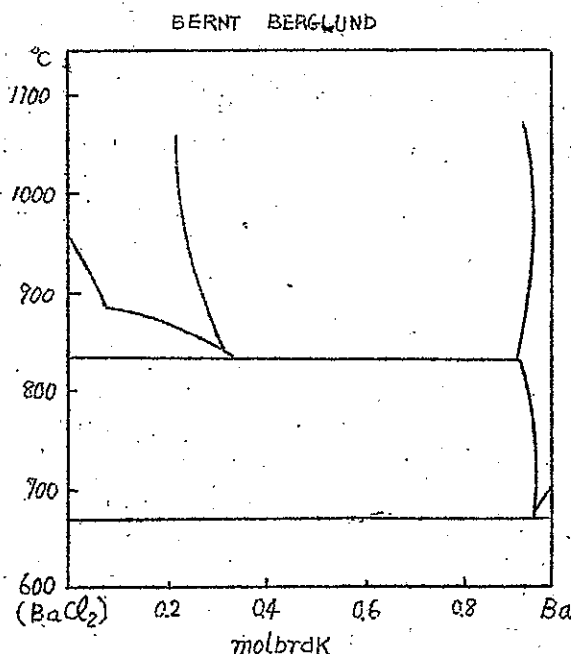
論的な組成の弗化物，塩化物，沢化物からカルシウムの亜ハロゲン化物を製造した。<sup>24)</sup>

Guntz および Benoit は純粋およびそうでない形のバリウムとストロンチウムの亜ハロゲン化物，亜硫化物および亜酸化物を製造したと思つた。<sup>25)</sup> Drossbach も 1938 年にアルカリ土類金属の金属霧を亜化合物からつくつたといつている。<sup>16)</sup>

亜塩化カルシウムの生成に対する平衡は次のように書かれる。



Rice は熱力学的データから固体間のこの反応の  $\Delta H$  を計算して + 114 Kcal とした。<sup>26)</sup> + の値が高いのでどんな温度でもこの反応は行われまいであろうと考えた。同様の関係がバリウムおよびストロンチウムについても得られた。Cubiciotti も Holliman と Wiberg に同じく，アルカリ土類金属の固体の亜ハロゲン化物の存在を否定した。<sup>27), 28), 29)</sup> Cubiciotti は金属とそのハロゲン化物系の状態図を研究した。もし固体の亜ハロゲン化物が存在するなら，相律図に根本的变化を与えることになる。コロイド溶液は真溶液とは違つて，塩の溶融点を変えないであろう。したがつてこれらの状態図から直接，これら金属霧の性質についての 3 つの解釈に判決を下すことが可能であろう。



第5図 バリウム-塩化バリウム系の状態図

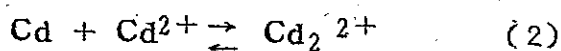
バリウム-塩化バリウムに関する状態図は第5図に示した。これから Cubiciotti

は煙霧は真溶液であると結論を下した。

アルカリ金属についても、一部の研究者は亜化合物説を主張した。<sup>17)</sup>しかし、これらの金属の金属霧はその金属の真溶液をなしていることは多くの学者が一致してみとめている。塩化ナトリウム中のナトリウムに対しては亜塩化物が生成しないことを明確に示すことができる。<sup>23).30)</sup>

カドミウム-塩化カドミウム系は亜塩化物生成という大問題の対象であつた。morse と Gones はカドミウムと塩化カドミウムの溶融のとき、 $Cd_4Cl_7$  の組織の固体を得たが、これは1モルの  $CdCl_2$  と3モルの  $CdCl_2$  の混合物であるように思われた。しかし、この説は後者の解釈を与えることになつた。Aten と V. Hevsky および Lowenstein は顕微鏡的研究によつて、この固体のスメルト中には亜塩化物は存在しないことを示すことができた。<sup>32) 33)</sup> 後者はさらに溶けた塩に金属がくつつく能力は陽イオンの大きさが小さくなるにつれて減少することも結論した。大きな陽イオンをもつ水銀-塩化水銀に対しては衆知のように溶融のさいカロメル ( $Hg_2Cl_2$ ) が得られる。

溶融塩中にはカドミウムの亜化合物は存在しないことは Hollens および Speneer によつて示された。<sup>34)</sup> かれらは製造温度では塩化カドミウム中のカドミウムの溶解度はモル当り0.158原子であると結論した。このことは  $Cd + CdCl_2$  の成分の混合物中のカドミウム量と一致する。この混合物は結局のところ、上述の“化合物  $Cd_4Cl_7$ ”と同様の組成となる。Farquharson および Heymann は塩化カドミウムとカドミウムのスメルトの磁氣的性質を調べた。このスメルトが反磁性的であるとき、 $CdCl$  は存在しない。しかしその結果的勿論、カドミウムの分子状溶液でない双分子状亜化合物  $Cd_2Cl_2$  の生成はみられない。Farquharson および Heymann は後者の代りにこれらを  $Cd_nCdCl$  で表わすのが最もよいとした。Griothheim も双分子状亜塩化合物  $Cd_2Cl_2$  が見出されるといつている。<sup>36)</sup> かれは塩化カドミウム中のカドミウムによる融点降下を測定した。この研究の結果、カドミウムは次のような反応で溶けるといふ。



しかし Griothheim はこの金属の真溶液の可能性については言及しようとしなかつた。

しかし塩化蒼鉛の電解のさい Drossbach によれば亜塩化物がある種の役割を演ずるようである。<sup>16)</sup> 陰極で分離した金属はたちちに溶液に入る。一寸たてばその温度によつて、固体の1価の塩化蒼鉛でも流動性のある金属様の相でも分離される。金属蒼鉛はこの相か

ら冷却によつて得られる。しかし塩化蒼鉛の電解のさいの金属霧は蒼鉛を3価の塩化蒼鉛に溶融することによつて得られるようである。

#### コロイド溶液

煙霧の生成を研究するさい、早くから金属霧の特性的な色について注目していた。鉛では黒褐色の煙霧となり、亜鉛は青味を帯びたものに、カドミウムは美しい赤褐色の、ナトリウムは暗赤色の、銀は黒い煙霧をつくる。<sup>10)</sup> Lorenz はコロイド金属で色付するガラスメルトから類推して、金属はスメルト中にコロイドの形——粒径は $10^{-5}$  cm以上——で溶けていると考え、<sup>12)</sup> 煙霧をもパイロゾルと呼んだ。

この解釈がさして確かな証明がないのかかわらず、多くの追隨者を得たのは金属霧の研究とコロイド溶液の研究が同時期に行われたことによる。Lorenz がかれの本「溶融塩の電解Ⅱ」を出したのと、Zsigmondyが「コロイド認識のために」を出したのは同じ1905年であつたのは興味のあることである。<sup>12), 37)</sup> 双方の著作の中で著者達は金属霧とコロイド溶液の間に大きな類似があることを示している。塩を添加すると金属霧が消失することは、パイロゾルが電解質を加えたとき沈殿するのと同様の方法でパイロゾルが凝集するのだとLorenzはいつた。<sup>17)</sup> しかしこの両者の現象の間には相当なへだたりがある。前者の場合は分散剤は非常に電導性のある電解質であるのに対し、パイロゾルに対する水は電導性が悪いのである。

Lorenz とEitel が限外顕微鏡で、固まつたスメルトの性質を研究した。1915年にパイロゾルの考え方は新しい速度を得た。<sup>38), 39), 40)</sup> かれらは鉛、銀およびナトリウムのコロイド溶液をそれぞれの金属と共に溶融するまで加熱した。スメルトが硬化したのち、かれらは限外顕微鏡で明瞭に金属のコロイド部分を見た。しかしさらに研究したところ、溶けた金属の性質はスメルト中と、固まつたスメルト中では同じではないということが分つた。ということを附加えるべきであろう。このため、金属霧のコロイド的性質のこの証明も価値を失つた。

#### 真溶液

Auerbach は金属霧はスメルト中で金属が真溶液になつてできているという証明を与えた最初の人である。<sup>41)</sup> かれは塩化鉛中の鉛の、塩化カドミウム中のカドミウムの溶液についてTyndall現象を研究して、散乱光は極性がなかつたと結論した。しかしLorenz は真溶液であつて、コロイド溶液ではないという問題について結論を出そうとはしなかつた。

金属霧の研究の一つの方法として、多くの研究者が金属のその塩のスメルト中への溶解



度を測定した。11).33).42) しかし、この研究は金属霧の本質についてなんらの知見も与えなかった。その代り、たとえば、鉛のハロゲン化物のスメルトへの鉛の溶解度は温度と共に増加するが、アルカリ金属のその水酸化物への溶解度は温度と共に減少することが分った。第4表にその結果を示した。

温度が上昇すると電流効率が低下することはアルカリ金属の電解のときは金属の溶解度が増すからではなくて、拡散速度が急激に増すからである。

第4表 塩スメル中の金属の溶解度

温 度	NaOH中のNa%	PbCl <sub>2</sub> 中のPb%
480	25.3	
550		1.54
610	9.9	3.74
670	9.5	7.46
760	7.9	
800	6.9	

金属霧は真溶液であるという仮定のもとに塩添加の効果を明らかにしようとした。コロイドの凝集と類推するのは前に述べたごとく賛成し難い。たとえば鉛は塩化カリのスメルト中では溶けないから塩化鉛中の鉛の溶解度は塩化カリの含有量が増加するにつれて減少するという。簡単な説明を与えている。<sup>16)</sup> 塩化カリを加えていつたときの塩化鉛中の鉛の溶解度を第5表に示した。

第5表 610°CにおけるPbCl<sub>2</sub>-KCl スメルト中の鉛の溶解度

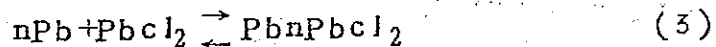
スメルト中の成分

mol PbCl <sub>2</sub>	mol KCl	溶解度%
10	0	3.74
9	1	2.27
8	2	1.51
7	3	0.64
6	4	0.06

他の研究者が実験で、金属霧が溶媒和した金属原子から成ることを明らかにした。<sup>11) 33) 35) 43)</sup> しかし、かれらはこの溶液を分子状で真の溶液としてみようとしたが、そのとき溶媒とに強い結合がなかつた。塩化鉛中の鉛の溶解のさい、次のような反応が起つ



ていると思われる。

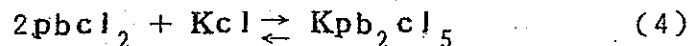


Eitel および Lange は次に示すような方法でこの反応が起っていることを示した<sup>43)</sup> かれらは鉛を塩化鉛にとかすときの重量損失を測定して、鉛の全損失量を計算した。かれらは非常に精密な容量法で同じスメルト中の金属鉛の濃度も測定した。その結果を第6表に示したが、溶けた鉛のごく僅かの部分のみが、未結合の金属として存在することが明らかである。

第6表 塩化鉛中の鉛の溶解度

温 度 °C	全鉛損失量 $\text{g/cm}^3$	金属として溶けた $\text{g/cm}^3$
509	$5.8 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-7}$
750	$1.55 \times 10^{-3}$	$1.5 \times 10^{-5}$

金属霧をつくらうとするには、鉛の陽イオンがなければならない。塩化カリを加えると塩化鉛との複塩をつくり、ここでは鉛は陰イオンとなる。



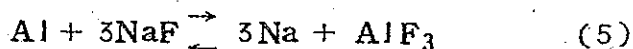
したがって金属霧の生成している塩化鉛スメルトに塩化カリウムを加えると、反応(3)の平衡は左方にうつり、金属鉛は沈澱し、煙霧は消えるであろう。

金属霧の研究で最大の障害はスメルトの温度が高く、その性質が活性に富むということである。しかし Eitel および Lange は限外顕微鏡を組立てるのに成功し、これを用いてスメルトを1000°Cまで研究することが可能となつた。この研究で金属霧がコロイドではないことを示すことができた。Tyndall 光線を研究することによつてもまた、真溶液についての問題であるべきだという点に到達した。かれらはさらに Volmer による熱力学的な計算からスメルト中の粒子が分子級の大きさであることを示すことができた。<sup>44)</sup>これが真溶液であることに関する絶対的な証明は Heymann と協同研究者によつてもたらされたが、これは金属がその塩のスメルトに溶けないような金属とそれに相応する金属塩の間の金属の分配平衡を研究したものである。<sup>45), 46), 47)</sup>こゝでかれらは Nernst の分配則と Henry の法則が成立し、金属の一部は他の金属中に原子状に溶けてゆくことはずつと前から知られていたもので、この実験で、それらもその塩のスメルト中と同様に溶けるのだということを示した。さらにかれらは平衡濃度は金属の過剰分に無関係であることを示した。

### アルミニウム の電解のさいの煙霧の生成

アルミニウムの電解のさいも金属霧の本質について多くの学説があり、どれが正しいかを決定するのは難しい。

Pearson および Waddington は煙霧は金属ナトリウムの気泡であると考えた。<sup>48)</sup> かれらは煙霧の生成は弗化ナトリウムの含量が増すと共に増加し、スメルト中の弗化アルミの濃度が増加するとほとんど認められないと結論した。アルミニウムの溶解のさい、ナトリウムは次のような方法で生成する。

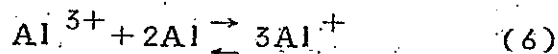


この説は次のような研究で力づけられた。一つは金属霧があり、一つはない二種の氷晶石のスメルトにおいて、石墨ポットを鉛のスメルトで還元させた。ある時間たつて鉛によって占められたナトリウムの量を分析した。

すると煙霧の生成していた氷晶石スメルト中に沈んでいた鉛スメルト中の方に多くのナトリウムが含有されていたことを示した。

しかし、Griothelm はこれらの研究から同じ結論をひき出そうとはしなかつた。多くの他の研究者のように、かれは煙霧は金属アルミから成ると思つた。<sup>49)</sup> <sup>50)</sup> Pruvot は固まつたスメルトがアルカリ性で反応せず、そのため、金属ナトリウムが生成するのだと結論した。塩酸を加えると水素が発生し、これは金属アルミが存在する証拠になろう。

煙霧が1価のアルミニウムイオンから成るという考えも提出された。<sup>49)</sup> これは次のような方法で生成するのであろう。



この反応が起るということはたしかに確信づけられるであろう。平衡が温度に強く関係しているので、セル中の温度差のために微細なアルミ粉が生成し、そのため反応(6)もスメルト中の金属アルミの存在を説明し得る。<sup>50)</sup>

結局、金属霧が1価の弗化アルミから成る分離した相であろうということが問題であつた。Griothelm は何故、この化合物の溶解度が氷晶石のスメルト中では小さいかを理解するのが困難であると主張している。

アルミニウムの煙霧の本質についてはそれ以上の研究がないのでこれについて云々するのはまだ困難である。しかし、他の金属で最も普通であると思われる状態、すなわち金属の真溶液であるということに反対するものはない。

# 文 献

1. Lorenz, R., Z. anorg. Chem. 10, 78 (1895)
2. Czepinski, V., Z. anorg. Chem. 19, 208 (1899)
3. Schultze, H., Z. anorg. Chem. 20, 333 (1899)
4. Welber, O., Z. anorg. Chem. 21, 305 (1899)
5. Lorenz, R., Z. anorg. Chem. 22, 241 (1899)
6. Lorenz, R., Z. anorg. Chem. 23, 97 (1900)
7. Helbenstein, A., Z. anorg. Chem. 23, 255 (1900)
8. Lorenz, R., Z. anorg. Chem. 24, 222 (1900)
9. Lorenz, R., Z. anorg. Chem. 25, 436 (1900)
10. Lorenz, R., Z. Elektrochem. 7, 277 (1900)
11. Lorenz, R., V. Heuesy, G. and Wolff, E., Z. phys. Chem. 76, 732 (1911)
12. Lorenz, R., Die Elektrolyse geschmolzener Salze, Bd. I, Halle 1905,
13. Lorenz, R., Z. Elektrochem. 13, 582 (1907)
14. Grunauer, S., Z. anorg. Chem. 39, 389 (1904)
15. Appelberg, A., Z. anorg. Chem. 36, 36 (1903)
16. Drossbach, P., Elektrochemie geschmolzener Salze Berlin 1938.
17. Lorenz, R. and Eitel, W., Pyrosole. Leipzig, 1926.
18. Lorenz, R. and Ruckstuhl, W., Z. anorg. Chem. 51, 71 (1906)
19. Lorenz, R. and Ruckstuhl, W., Z. anorg. Chem. 52, 41 (1907)
20. Lorenz, R. and V. Heuesy, G., Z. phys. Chem. 74, 443 (1910)
21. Lorenz, R. and Liebmann, A. Z. phys. Chem. 83, 459 (1913)
22. Borchers, W. and Stockem, L., Z. Elektrochem. 8, 757 (1902)
23. Stockem, L., Metallurgie 1, 20 (1904)
24. Wohler, L. and Rodewald, G., Z. anorg. Chem. 61, 54 (1909)
25. Gunz, A. and Benoit, F., Bull. Soc. Chem. France 35, 709 (1924. 1)
26. Rice, O. K., Electronic Structure and chemical binding, P. 245. New York London 1940.

27. Cubicciotti, D. and Thurmond, C., J. Am. chem. Soc. 71,  
2149 (1949)
28. Cubicciotti, D., J. Metals 5, 1106 (1953; 2)
29. Holleman, A. F. and Wiberg, E., anorganische chemie, P.  
418. Berlin, 1956.
30. Lorenz, R. and Winzer, R., Z. anorg. allg. Chem. 183,  
(1929)
31. Morse, H. N. and Jones, H. C., Am. Chem. J. 12, 488 (1890)
32. Aten, A. H. W., Z. phys. Chem. 73, 578 (1910)
33. V. Heuesy, G. and Lowenstein, E., Z. anorg. allg. Chem.  
187, 266 (1930)
34. Hollens, W. R. A. and Spencer, J. F., Z. Chem. Soc. P. 1062  
(1934; 2)
35. Farquharson, J. and Heymann, E., J. trans. Faraday Soc.  
31, 1004 (1935; 2)
36. Griothelm, K., Gronwald, F. and Krogh-Moe, J., J. Am.  
Chem. Soc. 77, 5824 (1955)
37. Zsigmondy, R., Zur Erkenntnis der Kolloide, Jena, 1905.
38. Lorenz, R. and Eitel, W., Z. anorg. Chem. 91, 46 (1915)
39. Lorenz, R. and Eitel, W., Z. anorg. Chem. 91, 57 (1915)
40. Lorenz, R. and Eitel, W., Z. anorg. Chem. 91, 61 (1915)
41. Auerbach, G., Z. anorg. Chem. 28, 1 (1901)
42. V. Heuesy, G., Z. Elektrochem. 15, 529 (1909)
43. Eitel, W. and Lauge, B., Z. anorg. allg. Chem. 171, 1168  
(1928)
44. Volmer, M., Z. phys. Chem. 125, 151 (1927)
45. Heymann, E. and Friedlauder, E., Z. phys. Chem. 148, A  
177 (1930)
46. Heymann, E. and Weber, H. P., Trans. Faraday Soc. 34,  
1492 (1938; 2)
47. Heymann, E., Martin, R. and Nulcahy, N., J. phys. Chem.  
47, 473 (1943)
48. Pearson, T. G. and Waddington, J., Disc. Faraday Soc. 1,  
307 (1947)
49. Griothelm, K., Contribution to the theory of the  
aluminium electrolyss, P. 80 Trondheim, 1956
50. Pruvot, E., Alluminio 22, 699 (1953)

# 溶融状態における塩と金属との反応



А. П. Палкин, О. К. Белоусов

Журнал Неорганической химии

Том 11 (1957) вып 7

純金属をうることは現在の重要課題の一つである。この研究においては,  $\text{ZnCl}_2$  を  $\text{Al}$  で置換する実験についてのべることにする。

この  $\text{Al}$  にて置換するということは H. H. Бекетовым<sup>1, 2)</sup> によりはじめて行われたのであるが, 彼は  $\text{Zn} + 2\text{AlCl}_3 \rightarrow 3\text{ZnCl}_2 + 2\text{Al}$  という方向には進行せず, 逆の方向, 即ち塩化亜鉛の  $\text{Zn}$  が  $\text{Al}$  によつて置換されることを示した。研究は熱分析を基にして行つた。

従来  $\text{MeX} + \text{Me}' \rightarrow \text{MeX}' + \text{Me}$ <sup>(3-7)</sup> の研究を参照し, 又  $3\text{ZnCl}_2 + 2\text{Al} \rightarrow 2\text{AlCl}_3 + 3\text{Zn}$  の反応を物理化学的に分析し, 四元状態図を作成する。この四辺は

塩の系として  $\text{ZnCl}_2 - \text{AlCl}_3$

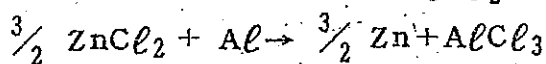
金属系として  $\text{Zn} - \text{Al}$

塩-金属系として а)  $\text{AlCl}_3 - \text{Al}$

б)  $\text{ZnCl}_2 - \text{Zn}$

対角線として а)  $\text{Al} - \text{ZnCl}_2$

б)  $\text{Zn} - \text{AlCl}_3$



この最後の反応は可逆反応をしめしている。

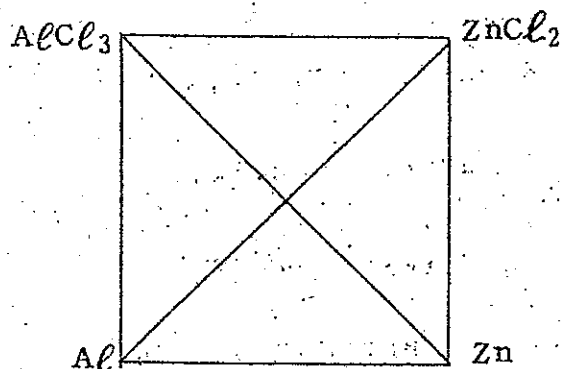


Рис. 1.  $\text{Al}, \text{Zn}, \text{Al}^{3+}, \text{Zn}^{2+}$  及  $\text{Cl}$  系の  
四元図



## 二元系 $\text{ZnCl}_2 - \text{AlCl}_3$

文献<sup>8,9)</sup>によると塩化亜鉛は塩化アルミニウムと反応して  $4\text{AlCl}_3 \cdot 3\text{ZnCl}_2$  をつくるといわれている。

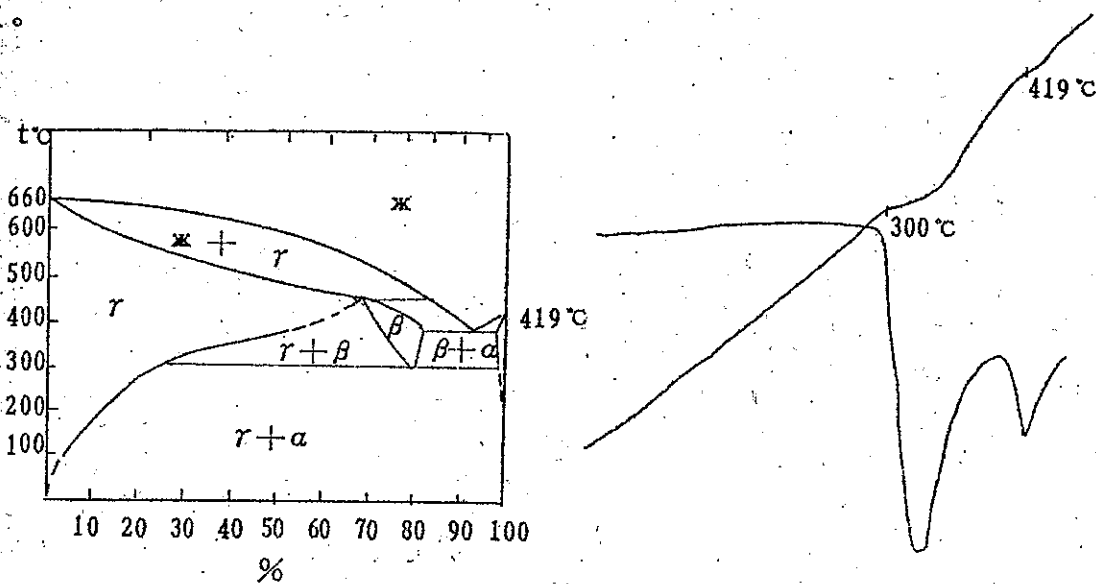
この  $4\text{AlCl}_3 \cdot 3\text{ZnCl}_2$  はこの組成に相当する塩を溶かすとえられるのであるが、200℃ になるとこの  $4\text{AlCl}_3 \cdot 3\text{ZnCl}_2$  がとけ、400℃ にて分解しこの際  $\text{AlCl}_3$  は昇華する。

又  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{ZnCl}_2$  は吸湿性があるので、この研究は非常に困難であり、しかも  $\text{AlCl}_3$  は揮発しやすく、極めて容易に加水分解をしてしまう。

したがって、 $\text{Al}-\text{ZnCl}_2$  の断面より間接的に液相線をしることにした。これに関し  $\text{Al}$  50% まで行い、その塩類の層について間接に  $\text{ZnCl}_2 - \text{AlCl}_3$  をしることにした。

## 二元系 $\text{Zn}-\text{Al}$ 系

これについては多くの研究<sup>10,11)</sup>があり、puc. 2. に Hansen の状態図をのせておく。



Puc. 2.  $\text{Al}-\text{Zn}$  状態図

Puc. 3. 20eq%  $\text{Zn} + 80\text{eq}\% \text{ZnCl}_2$

## $\text{Zn}-\text{ZnCl}_2$

文献<sup>13,14)</sup>によると  $\text{Zn}$  は  $\text{ZnCl}_2$  に事実上はとけず  $\text{Zn}$  と  $\text{ZnCl}_2$  が共存しているとときには  $\text{Zn}$  も  $\text{ZnCl}_2$  も別個に (独立して) 存在していると考えてよい。われわれが行った puc. 3 の熱分析 ( $\text{Zn}$  20%,  $\text{ZnCl}_2$  80%) によつてもこのことが確認された。

## 二元素 $\text{Al}-\text{AlCl}_3$

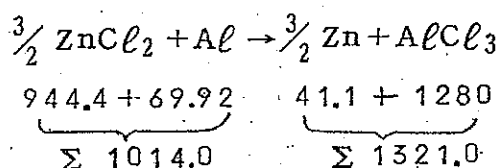
( $x\text{Al} + y\text{AlCl}_3$ ) は 400℃ までは  $\text{AlCl}_3$  に  $\text{Al}$  はとけぬと Степанова はのべ



ている。約500℃になると $AlCl_3$ 蒸気が大であるので容器を破損さす。又従来の研究<sup>13)</sup>を検討すればアルカリ金属とアルカリ土類金属はそれら塩化物にとけるが他の族の金属は殆んど溶けない。(Cdは例外)

われわれの予備実験をみても $Al$ は熔融状態の $AlCl_3$ に事実上とけない。

$3ZnCl_2 + 2Al \rightarrow 2AlCl_3 + 3Zn$ の置換反応のエネルギーを計算してみる。即ちエネルギー計算をもとにして格子の結晶エネルギーは次のようになる。



$$307.1 \text{ KCal} / \text{lg} - eq6 = 102.4 \text{ KCal}$$

実験によると、この反応は $Zn$ を置換する方向にだけ進行する。

$Zn$ は $ZnCl_2$ にとけず、 $Al$ も $AlCl_3$ にとけず、又H.H. Бекетова<sup>2)</sup>も述べているように熔融状態では $AlCl_3$ と $Zn$ は反応しないのであるから、puc1の四元の各面の中、 $Zn-AlCl_3$ は安定であり、これより $Zn-AlCl_3$ 、 $Al$ 及び $Al-AlCl_3$ 、 $ZnCl_2$ も安定である。

多く研究<sup>3~7)</sup>の結論から、われわれは $3ZnCl_2 + 2Al \rightarrow 2AlCl_3 + 3Zn$ のエネルギーをしらべるためには $Al + ZnCl_2$ 及び $AlCl_3 - Zn$ の二元の相互関係を十分に研究することが必要であると思う。

#### (実 験)

##### 原料

$Zn$ 、 $Al$ は電解によるもので、純度は99.99% (融点419°),  $Al$  99.98 (m. p. 660℃)

$ZnCl_2$  (16)の方法で318~320℃でつくり、 $AlCl_3$ も Штокгаузена, Гаттермана (16)の方法で190℃でつくった。

##### $Al - ZnCl_2$

( $xAl + yZnCl_2$ )の混合物を加熱するとはげしい置換反応が進行する。この際、この反応は $ZnCl_2$ のm. p. (318℃)より余程低い160~180℃で進行する。

はじめのうちは、この反応は除々に進むが、 $ZnCl_2$ がとけると熱を放出しつつ、又瓦斯状の $AlCl_3$ を発生しつつ反応は進行する。この際、混合物は沸騰し、反応容器も通常

さけてしまう。(1回の実験ではほぼ可能)

H. G. Купцова は

$Al - 25\% + ZnCl_2 \quad 75\%$

$Al - 45\% + ZnCl_2 \quad 55\%$

$Al - 70\% + ZnCl_2 \quad 30\%$

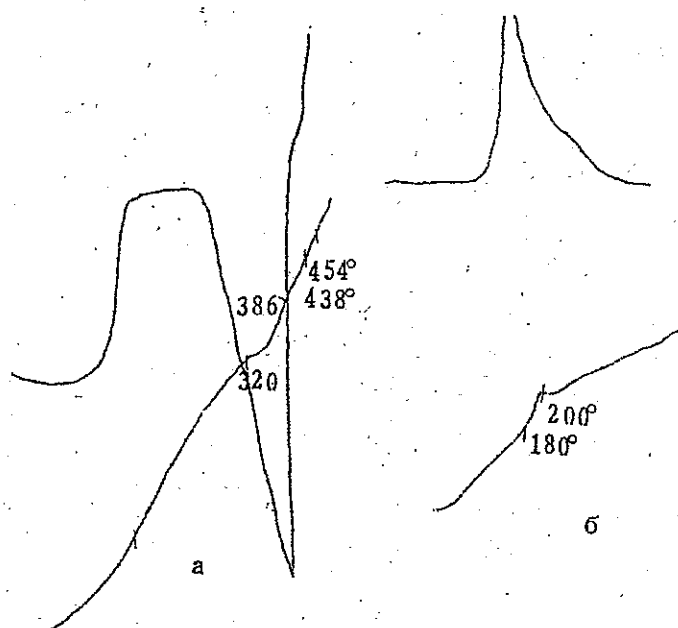


рис 4. 25% eq  $Al \rightarrow 75\%$  eq  $ZnCl_2$

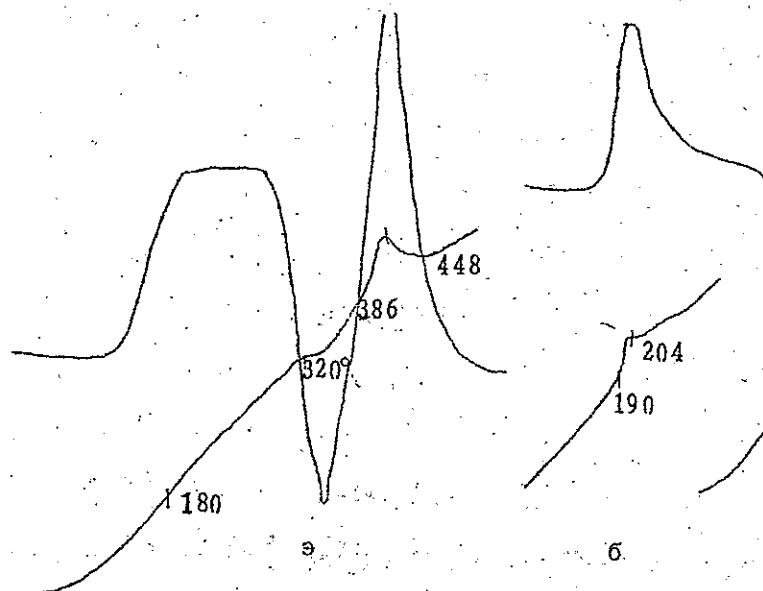


Рис 5. 45% eq.  $Al + 55\%$  eq  $ZnCl_2$

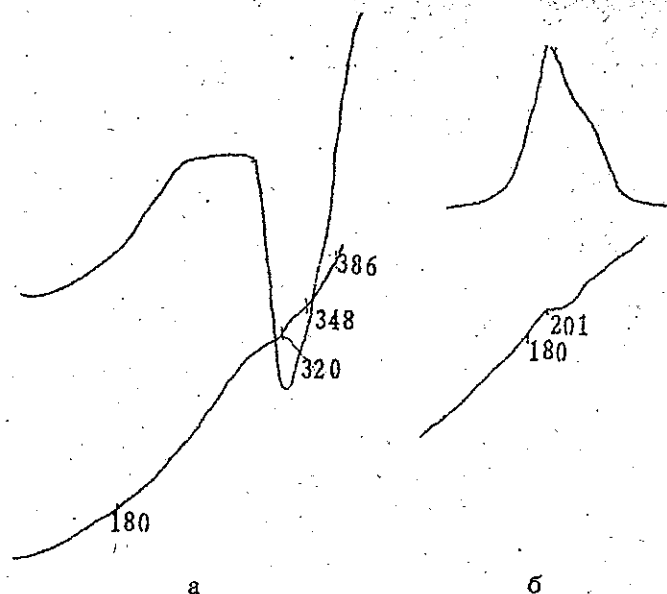


Рис. 6. 70% eq. Al + 30% eq. ZnCl<sub>2</sub>

この実験は Стеланова の容器で行っている。

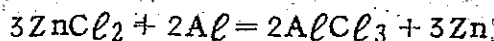
反応は 180~190℃ではじまり、発熱が 318℃まで著しく (ZnCl<sub>2</sub> の m. p.) 386—438—464℃においては、Zn 置換の発熱効果のために吸熱効果はあらわれない。

同様にあと二つの熱分析を рис 5. 6. に示す。рис 6 のような場合には、反応は極めて激しく進み、рис. 4. のときと同様に、第二の発熱効果 (Zn の置換) は最初の部分のみしか記録されていないが、これは反応容器の破損のために中止したからである。

рис 5 においては反応容器の耐久度がよくて、第 2 の発熱効果がはつきりと記されている。これ以外に第 1 の発熱効果は、示差、全熱分析曲線にあらわれ、後者においても不充分乍らふくらみがみられる。このことは高温自記計のドラムの回転速度の慢であることを示している。

190℃において固相で反応が進行するかどうかを更に精度よく検討するために、この反応物質 (混合物) について 320℃ (ZnCl<sub>2</sub> の m. p.) までの曲線を求めた、この場合高温計のドラムの回転速度を半分以下にした。反応容器を冷却して 320℃で 反応を中止させた。

温度曲線 (рис 4~6) において 190℃で発熱がおこるのが明白である。アルミニウムと塩化亜鉛との相互作用は固態ではじまり塩化亜鉛の溶融直前まで進行する。この後は殆んど進行しないというわれわれの結論を確証している。反応容器は一般に破損する。



の反応の際には金属と塩の2相があらわれる。相互に溶解度のない場合には塩の層は二元系  $\text{ZnCl}_2 - \text{AlCl}_3$  であり、金属相は  $\text{Zn}-\text{Al}$  系である。

われわれは  $\text{Al}-\text{ZnCl}_2$  二元素の liquidus の研究の計画を行い、 $\text{Al}-\text{ZnCl}_2$  の8個の組成の試料をつくり、Степановの容器で置換反応を進行せしめた。塩の層に熱電対の一端を入れ、結晶開始の温度をきめる。

$\text{Al}$  50% eq. までに Liquidus は maximum があり、これは文献にあらわれている  $4\text{AlCl}_3 \cdot 3\text{ZnCl}_2$  に相当する。

60%  $\text{Al}$  のところで  $\text{AlCl}_3$  の結晶温度を生じる。これは  $\text{Al}$  50% においても同じである。このことは過剰の  $\text{Al}$  は塩層の結晶温度には影響を及ぼさない。即ち塩層に  $\text{Al}$  はとけぬことを示している。

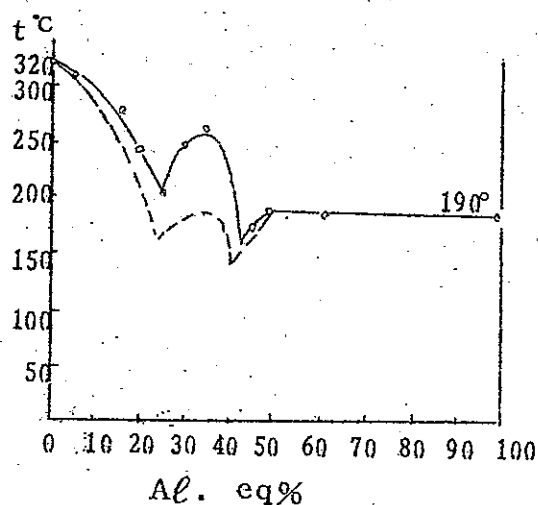


Рис. 7.  $\text{Al}-\text{ZnCl}_2$  の液相線

Таблица 1

混合物 №.	$\text{Al}$ eq%	塩の mp. °C
1	5	308
2	15	284
3	20	244
4	30	248
5	35	252
6	45	185
7	50	190
8	60	190

Таблица 2

混合物 №.	% $\text{Al}$ kb	$\text{Al}$ gr	$\text{ZnCl}_2$ gr	金属類の重量 Zn gr	$\text{Al}$ の 有 無	反応程度
1	10	0.0764	5.3542	0.2763	なし	99.5
2	25	0.2634	5.9402	0.9529	発見されず	99.4
3	35	0.3361	5.0014	1.2247	"	99.9
4	45	0.5881	5.4410	2.1354	—	99.6
5	50	0.6337	4.8136	2.2548	—	99.08
6	70	1.8845	4.5012	2.1254	あり	98.4

更に組成の異つた ( $x\text{Al} + y\text{ZnCl}_2$ ) で Степанова の容器を用いて、この置換

反応を出来るだけ反応の完結に近づけてみた。

容器の金属粒から塩をとり除き、清浄にして秤量し、Al について定量分析を行つた。

これから反応は事実上、Zn置換の方向に一方的に進むということが出来る。15、25及び35% Al組成のものの反応後のZnについて、Alの有無を分光分析した。比較のために鉄のスペクトルも撮影した。(Puc. 8. 略す)

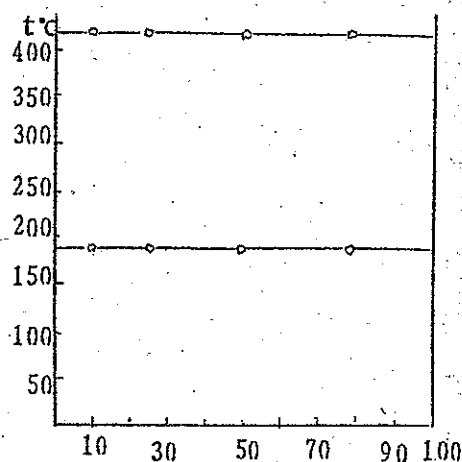
### AlCl<sub>3</sub> - Zn 断面

この系の四つの組成について熱分析を行つた。(Таб. 3 Puc. 9.)

Таблица 3

混合物 番号	Zn eg%	塩 層 m.p.	金属層の m.p.
1	10	190	419
2	25	190	419
3	50	190	419
4	80	190	419

純亜鉛の融点(419°)、塩化アルミニウムの融点(190°)が存在していることからZnとAlCl<sub>3</sub>とは相互作用がないことが判り、筆者等のAlCl<sub>3</sub>とZnが互に全く溶解度をもつておらぬという推定を証明する。従つてAlCl<sub>3</sub> - Znは安定といつてよい。



Puc. 9. Zn - AlCl<sub>3</sub> の  
安定平衡図

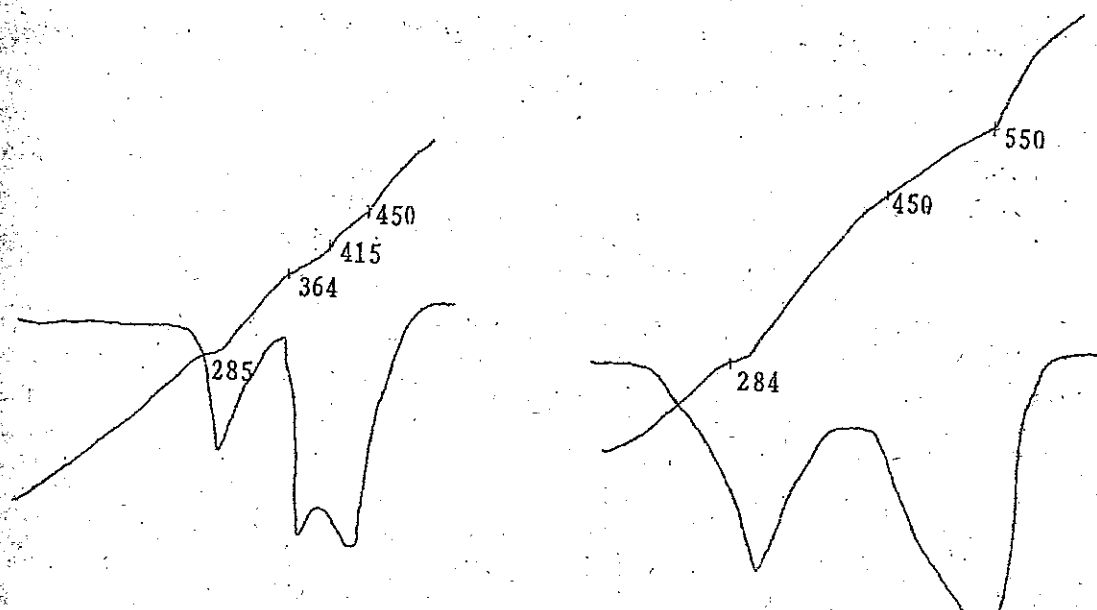
### 顕微鏡組織

不安定系のAl - ZnCl<sub>2</sub>の結果を確認するために、反応生成物中の金属部分について顕微鏡検査を行つた。その組成はZnCl<sub>2</sub> + 25, 35, 60及び80% Alである。反応は普通のようにСтепановаの容器で500°C (Puc. 10) まで行つた。

金属粒 (Puc. 10 a и б) は均一な組織を示しており、結晶粒の大きさが異なるのは冷却速度の差のためと考えられる。純亜鉛の特徴である双晶の生成がみられる。Puc. 10 bはZnの樹脂状晶を示しており、80% eq. Alの場合にはAl地金中に組成の一樣な固溶体組織の生成がおこる。

最後の二つの試料については補足の意味で熱分析を行つた。(Puc. 11, 12) 温度効果はZn - Al系とよく一致している。

このことはAlが50%以内であれば $Al + ZnCl_2$ の反応は純Znを生成する方向に進み、Alが50%以上であればZnとAlとの合金をつくる方向に進行する。



Puc. 11. 60 eq% Al + 40 eq% ZnCl<sub>2</sub>.      Puc. 12. 80 eq% Al + 20 eq% ZnCl<sub>2</sub>

#### 結果の考察

Al-ZnCl<sub>2</sub>系に特に注目して研究を行つた。 $\frac{3}{2} ZnCl_2 + Al \rightarrow AlCl_3 + \frac{3}{2} Zn$ の平衡反応について左右の結晶格子の結晶エネルギーを簡単に計算したところ $AlCl_3 + \frac{3}{2} Zn$ の方がまさっている。( + 307 Kcal )

48% Al以下であれば、この反応は一方的に純Zn生成の方向に進むことを知つた。反応生成物である金属粒を分光分析したところ、Alのないことを確認した。たゞ反応系のAlが50%以上あるときには純ZnではなくAlとZn合金を生成する。

塩層と金属層の二相にはつきり分れ、この塩層を熱分析したところ(0~50 Al)、35% Alのところに $4AlCl_3 \cdot 3ZnCl_2$ に相当する新しい相を生ずる。

このことから $AlCl_3$ -Zn系においては相互作用のないことと関連して、この塩層、金属層間にも相互作用はなく、Zn置換反応の非可逆性を示している。この塩層の $AlCl_3$ を連続的に増加して行き、反応系のAlが50%以上になつたとき、Znの塩化はなくなるが、結晶温度の曲線は $AlCl_3$ の融点190を一定(水平)である。



金属部分においても殆んど完全に逆の性質を示す。50% eq. AlまではZnは419°でとけるが, Al 50% eq. %をこえると, はじめの組成に応じた合金をつくる。(Puc 11, 12)

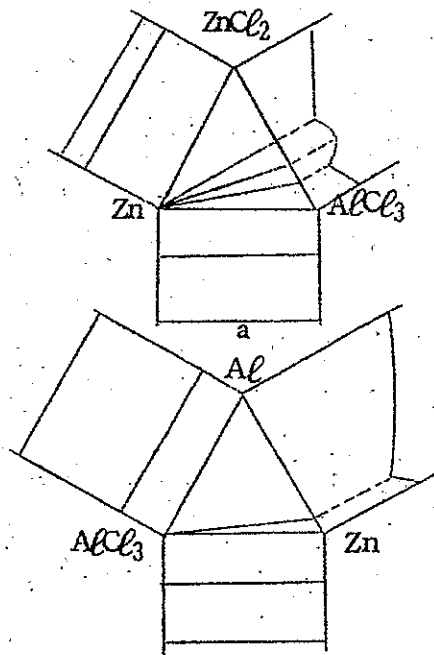
従つて $\text{ZnCl}_2$ とAlとの間においては $3\text{ZnCl}_2 + 2\text{Al} \rightarrow 2\text{AlCl}_3 + 3\text{Zn}$ の方向にのみ進む非可逆反応をし置換型の非可逆の極端な型といえよう。

対角線(四元)  $\text{AlCl}_3 - \text{Zn}$ 系は安定であり, 溶融状態, 固態においても互に溶解度を全くもっていない。

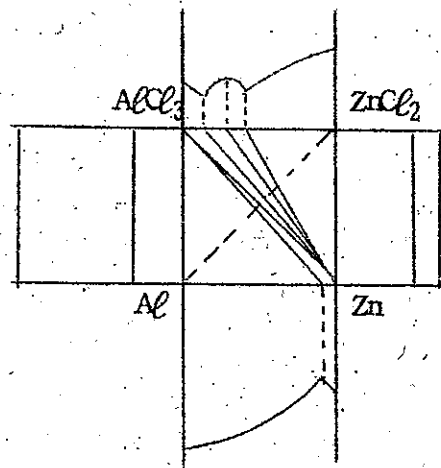
四元の中の安定な二元系から, これを二つの三元, 即ち $\text{AlCl}_3 - \text{Zn} - \text{Al}$ 及び $\text{AlCl}_3 - \text{Zn} - \text{ZnCl}_2$ に分けることが出来る。

更に, 全体として研究した二, 三元状態図を Puc. 7.  $\text{Al} - \text{ZnCl}_2$  の液相線総括すると, Puc 15のようになる。

Puc 13.  $\text{AlCl}_3 - \text{ZnCl}_2$



Puc. 14.  $\text{Zn} - \text{ZnCl}_2 - \text{AlCl}_3$



Puc. 15.  $\text{Al}, \text{Zn}, \text{Al}^{3+}, \text{Zn}^{2+}, 11\text{Cl}^-$

## 結 論

1. 熱分析, 顕微鏡組織, 分光分析を行つて  $\text{ZnCl}_2$  と  $\text{Al}$  との相互反応を研究した。
2.  $3\text{ZnCl}_2 + 2\text{Al} \rightarrow 2\text{AlCl}_3 + 3\text{Zn}$  の置換反応は一方向にしか進まない。
3. えられた  $\text{Zn}$  を分光分析したところ,  $\text{Al}$  に相当する線はない。
4. この反応は極端な非可逆置換反応である。
5. 塩の層の液相線から間接的に  $\text{AlCl}_3 - \text{ZnCl}_2$  をつくる。
6. 実験データをまとめて二つの三元,  $\text{AlCl}_3 - \text{Zn} - \text{Al}$ ;  $\text{AlCl}_3 - \text{Zn} - \text{ZnCl}_2$  をつくつた。
7.  $3\text{ZnCl}_2 + 2\text{Al} \rightarrow 2\text{AlCl}_3 + 3\text{Zn}$  の綜合状態図を Рис. 15 に示す。

## 文 献

1. А. И. Бедяев. Николай Николаевич Бекетов. — выдающийся русский физико химик и металлург, М., 1953.
2. Н. Н. Бекетов. Избранные произведения по физической химии. (Ред. Н. А. Измайлов) Изд-во ХГУ им. А. М. Горького, Харьков, 1955.
3. А. П. Палкин, И. М. Карайчендов. Тр. ВГУ, 11, хим. отд., вып. 1, (1939).
4. А. П. Палкин. Тр. ВГУ вып. 1. (1953).
5. А. П. Палкин, В. Т. Редченко. Журн. неорг. хим., 1, вып. 1. (1956)
6. Е. И. Влагина, А. П. Палкин. Журн. неорг. хим. 1, Вып. 5, (1956)
7. А. П. Палкин, Г. П. Чепурко. Журн. неорг. хим., 1, Вып. 8 (1956)
8. I. Kendall, E. Crittenden, H. Miller, J. Amer. Chem. Soc., 45, 963 (1923)
9. Gmelins Handbuch der Anorg. Chem. Aluminium, Berlin 1934.
10. В. И. Михеева. Сплавы Магния с алюминием и цинком.

Изд-во АН СССР 1946.

11. W. Rosenhain, S. Archbutt. Phil. Trans. Roy. Soc.,  
London A211 A315 (1911).
12. T. Schmid, G. Wasserman. Metallwirtschaft, 11, 386 (1932).
13. M. Hansen, Fer Aufbau der Zweistofflegierungen, 1936.
14. П. Ф. Антипин, Н. А. Белозерский и др. Сб. Электрохимия  
растопленных солей, ОНТИ, 1937.
15. Г. Г. Уразов, М. А. Соколова. ЖОХ, 14, 1-2 (1944)
16. Ю. В. Карякин. Чистые химические реактивы  
Госхимиздат, М., 1947.

(京大工. 非鉄冶金研究室 森山)

A. Г. БЕРГМАН, В. Б. РУБЛЕВА

ナトリウム，カリウムの弗化物，硫酸  
塩，炭酸塩三成分系の状態図

固溶体の理論によつてリチウムを除くアルカリ金属の硫酸塩と炭酸塩との間の連続固溶体系の構造は大きな興味を示す。リチウムの硫酸塩と炭酸塩の間には共晶点を有する制限ある固溶体ができる。イオン半径  $\text{SO}_4^{2-} - 2.95 \text{ \AA}$   $\text{CO}_3^{2-} - 2.57 \text{ \AA}$  と割に大きな差がある場合，又あるアルオン基の組成でカチオンのイオン半径が例えば  $\text{K}^+$  ( $r = 1.33 \text{ \AA}$ ) の様に十分太き場合液相線に最小値を持たない。ナトリウム，カリウムの炭酸塩，硫酸塩化合物の固溶体の相当する弗化物との系に於いての研究は興味がある。

実 験

攪拌棒をつけた白金るつぼ中で Visual poli thermal 法で研究した；熱電対  $\text{AuPd} \parallel \text{Pt}$ , Rh, 鏡目盛のあるミリアンメーター。融点： $\text{NaF} - 995^\circ$ ,  $\text{NF} - 856^\circ$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 884^\circ$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4 - 1069^\circ$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - 851^\circ$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3 - 891^\circ$ , すべて当量%で表してある。省略の為表の中には実験データの全部を含んでない。

$\text{Na} \parallel \text{F}, \text{SO}_4, \text{CO}_3$  系

$\text{Na}_2\text{F}_2 - \text{Na}_2\text{SO}_4$  系は既に研究されている [1]。784° で等量で溶解した  $\text{NaF} \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$  なる化合物構造が吾々には認められた。共晶点：746° 17.5%  $\text{Na}_2\text{F}_2$  と 779° 44%  $\text{Na}_2\text{F}_2$

$\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3$  系は既に研究されていた [1, 2]。吾々は繰り返した。この系では 820° 37.5%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の時浅い最小値を有する連続固溶体ができる。

$\text{Na}_2\text{F}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3$  系 [1, 3] を吾々は繰り返した。共晶点は 690° 25%  $\text{Na}_2\text{F}_2$  に相当する。 $\text{Na} \parallel \text{F}, \text{SO}_4, \text{CO}_3$  系を研究する為に 16 断面を研究した。それらの方向が図 2 に示してあり実験値は図 1 ~ 図 3 表および図 3 ~ 図 4 に示した。断面の特性は図 4 表に与えた。

表 1

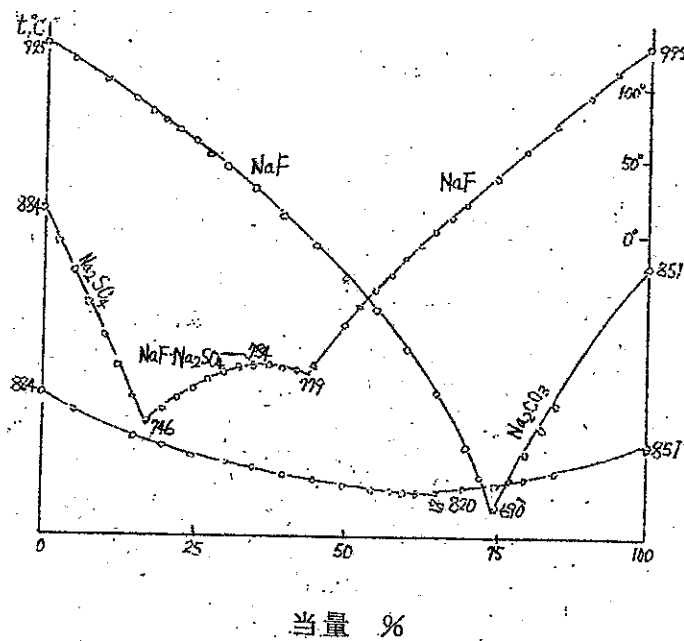
側 系											
$\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{F}_2$				$\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{F}_2$		$\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3$		断面 I		断面 II	
%NaF	t°C	%NaF	t°C	%NaF	t°C	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	t°C	% $\text{Na}_2\text{CO}_3$	t°C	% $\text{Na}_2\text{SO}_3$	t°C
0	884	40	783	0	851	0	884	0	784	0	759
5	845	42.5	781	15	760	15	856	110	761	10	760
10	802	45	785	20	727	25	845	20	736	20	761
15	762	50	812	22.5	710	80	832	30	708	30	763
17.5	747	55	833	25	690	55	822	35	692	40	765
20	754	60	856	27.5	712	60	820	37.5	684	50	768
25	767	70	891	41	796	65	820	42.5	679	52.5	769
30	779	80	927	60	883	70	822	45	686	55	771
35	784	90	963	75	932	80	830	47.5	692	57.5	773
37.5	784	100	995	85	959	100	851	50	698	60	776
								55	711	65	782
								60	724	70	792

表 2

断面 III		断面 IV		断面 V		断面 VI		断面 IX		断面 XI	
%NaF	t°C	%NaF	t°C	%NaF	t°C	%NaF	t°C	%NaF	t°C	% $\left[ \begin{smallmatrix} 15\% \text{Na}_2\text{F}_2 \\ 85\% \text{Na}_2\text{SO}_4 \end{smallmatrix} \right]$	t°C
0	856	0	836	0	820	0	820	0	820	0	759
5	812	5	800	10	738	5	776	5	778	20	732
10	772	10	763	15	705	10	742	10	742	30	719
15	732	15	727	17	690	15	707	15	709	35	713
17.5	733	17.5	716	19	677	17	695	17.5	691	40	710
25	756	20	723	20	666	19	671	20	677	42.5	710
35	764	25	734	23	670	20	672	22.5	663	45	710
37.5	763	32.5	740	25	676	21	666	25	675	47.5	711
40	771	35	747	27.5	698	22	660	27.5	700	50	713
45	806	45	812	35	760	23	664	30	720	65	730
50	832	50	839	45	816	24	669	35	756	80	746
60	877	60	884	60	884	25	674	50	837	100	759
70	912										

表3

断面 XIV				断面 XV			
%Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		%Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		%Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		%Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
0	709	27.5	683	0	776	40	687
5	698	30	686	15	730	45	694
10	681	35	694	25	699	52.5	704
15	671	40	703	30	683	55	713
17.5	673	45	714	32.5	675	60	731
20	675	50	726	35	680	70	767

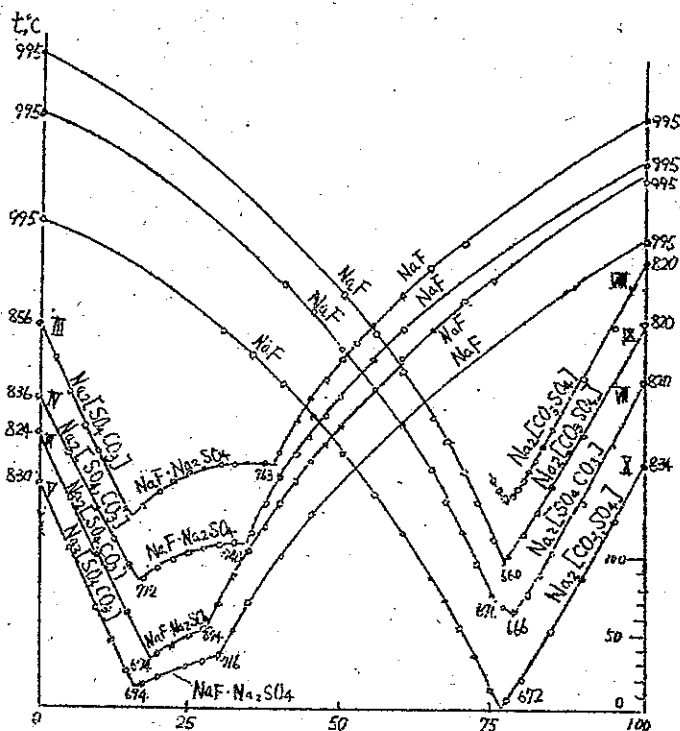
図1 Na || F, SO<sub>4</sub>, CO<sub>3</sub> 系の側面系



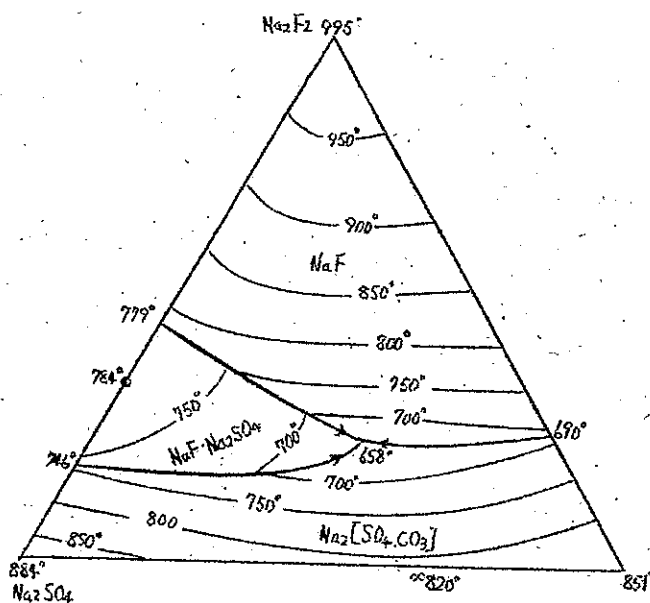


$\text{Na}_2\text{CO}_3$  , 23%  $\text{Na}_2\text{F}_2$  に集まる。

$\text{K} \parallel \text{F}, \text{SO}_4\text{CO}_3$  系の側面  $\text{K}_2\text{F}_2 - \text{K}_2\text{SO}_4$  ,  
 [1, 4] ,  $\text{K}_2\text{F}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3$  [1, 5; 6, 7] ,  $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{CO}_3$  [1] は既に研究され  
 吾々は繰返した[オ5表, オ7図]  
 $\text{K}_2\text{F}_2 - \text{K}_2\text{SO}_4$  ,  $\text{K}_2\text{F}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3$  の2面には当量  
 溶解化合物  $\text{KF} \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  (871°) , と  $\text{KF} \cdot \text{K}_2\text{CO}_3$  (688°) が形成さ  
 れる。共晶点は29.5%  
 $\text{K}_2\text{SO}_4$  776° , 72.5%  
 $\text{K}_2\text{SO}_4$  865° , 57.5%  
 $\text{K}_2\text{CO}_3$  678° , 6.8%  
 $\text{K}_2\text{CO}_3$  686° に相  
 当する。



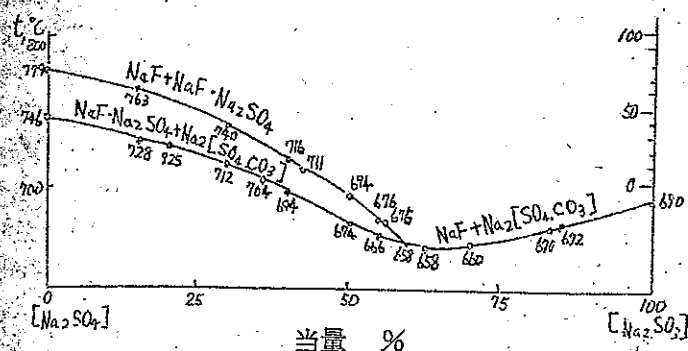
オ4図  $\text{Na} \parallel \text{F}, \text{SO}_4\text{CO}_3$  系の内部断面



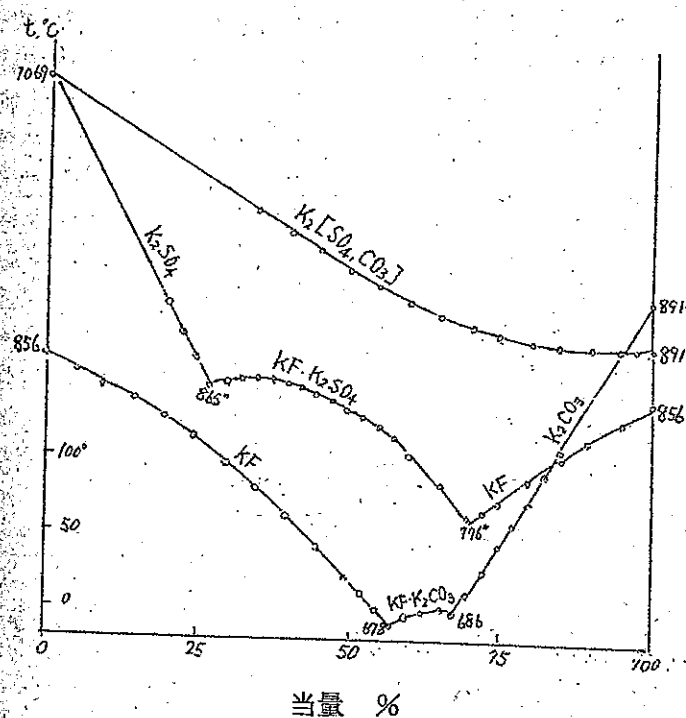
オ5図 三角座標上への  $\text{Na} \parallel \text{F}, \text{SO}_4, \text{CO}_3$  系の投影図

表 4

断面番号	成分の出発混合物	出発混合物の融点	晶出曲線系とその切断					
			I	I, II系の切断		II	II, III系の切断	
				追加成分	t°C		追加成分	t°C
I	33.5%Na <sub>2</sub> F <sub>2</sub> + 66.5%Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	784	NaF·Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	40.5	674	Na <sub>2</sub> [SO <sub>4</sub> , CO <sub>3</sub> ]		
II	15% Na <sub>2</sub> F <sub>2</sub> + 85% Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	759	Na <sub>2</sub> [SO <sub>4</sub> , CO <sub>3</sub> ]					
III	15% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 85%Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	856	Na <sub>2</sub> [SO <sub>4</sub> , CO <sub>3</sub> ]	16	728	NaF·Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	39	763
IV	30% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 70%Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	836	Na <sub>2</sub> [SO <sub>4</sub> , CO <sub>3</sub> ]	16.5	712	NaF·Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	34	740
V	40% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 60%Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	830	Na <sub>2</sub> [SO <sub>4</sub> , CO <sub>3</sub> ]	16.5	694	NaF·Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	30	716
VI	50% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 50%Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	824	Na <sub>2</sub> [SO <sub>4</sub> , CO <sub>3</sub> ]	19.5	674	NaF·Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	27.5	694
VII	55% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 45%Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	820	Na <sub>2</sub> [SO <sub>4</sub> , CO <sub>3</sub> ]	21	666	NaF·Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	25	676
VIII	62.5%Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 37.5%Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	820	Na <sub>2</sub> [CO <sub>3</sub> , SO <sub>4</sub> ]	22.5	658	NaF		
IX	70% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 30%Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	820	Na <sub>2</sub> [CO <sub>3</sub> , SO <sub>4</sub> ]	23	660	NaF		
X	85% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 15%Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	834	Na <sub>2</sub> [CO <sub>3</sub> , SO <sub>4</sub> ]	23.5	672	NaF		
XI	15% Na <sub>2</sub> F <sub>2</sub> + 85% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	759	15%Na <sub>2</sub> F <sub>2</sub>					
XII	20% Na <sub>2</sub> F <sub>2</sub> + 80% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	721	85%Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>					
XIII	25% Na <sub>2</sub> F <sub>2</sub> + 75% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	690	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>					
XIV	27% Na <sub>2</sub> F <sub>2</sub> + 73% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	709	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	12.5	670	Na <sub>2</sub> [SO <sub>4</sub> , CO <sub>3</sub> ]		
XV	37% Na <sub>2</sub> F <sub>2</sub> + 63% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	776	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	32.5	675	NaF·Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	54	704
XVI	50% Na <sub>2</sub> F <sub>2</sub> + 50% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	842	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	40.5	711	NaF·Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	67	725



オ6図 Na || F, SO<sub>4</sub>, CO<sub>3</sub> 系の共晶  
曲線の投影



オ7図 K || F, SO<sub>4</sub>, CO<sub>3</sub> 系の測面図

%からなる。

例系K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>—K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>に於いても, KF·K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>—KF·K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の二重の性質の安定した帯状断面に於いても連続固溶体は最小点がなく明かに完全固溶体を示す事に注意を要する。成分とその錯化合物の固溶体, 錯化合物とK<sub>2</sub>F<sub>2</sub>の固溶体等の様に傾いた共晶線には最小点がない。

14断面を研究し(オ8図, オ5, オ6表), その方面がオ9図に示してある。オ7表は与えられた状態と傾いた断面の切断点の温度を示す。実験データ—は三角状態図(オ10図)に晶出等温平面投影図で示した。K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>—K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(オ11図)では傾いた共晶投影図ができた。

化合物KF·K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>とKF·CO<sub>3</sub>は等モルであることは, 化合物KF·K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>点を出発して化合物KF·K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>点に終るオIV断面の傾いた液化線図が示している。

K<sub>2</sub>F<sub>2</sub>—K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>—K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>系は帯状型状態図である。

系の平面図は3つの領域: 三角形の全面積に対してKF—18%, KF·K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>とKF·K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の固溶体—38%, K<sub>2</sub>[SO<sub>4</sub>, CO<sub>3</sub>]固溶体44%

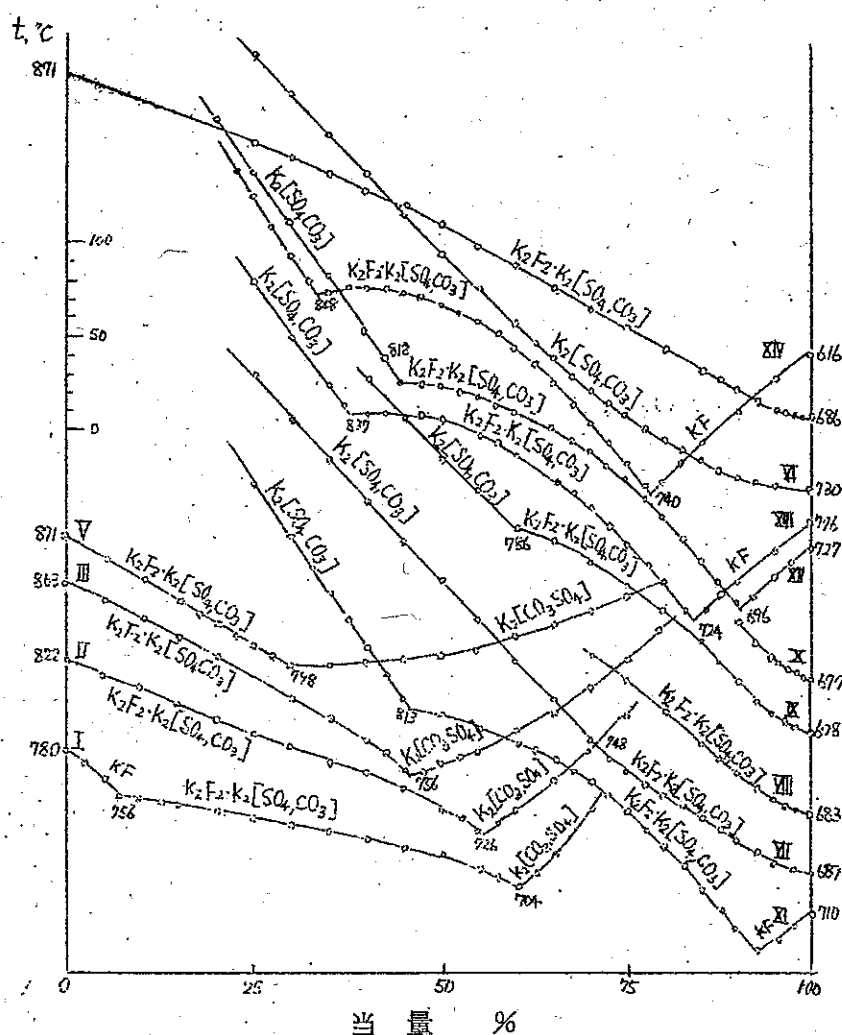
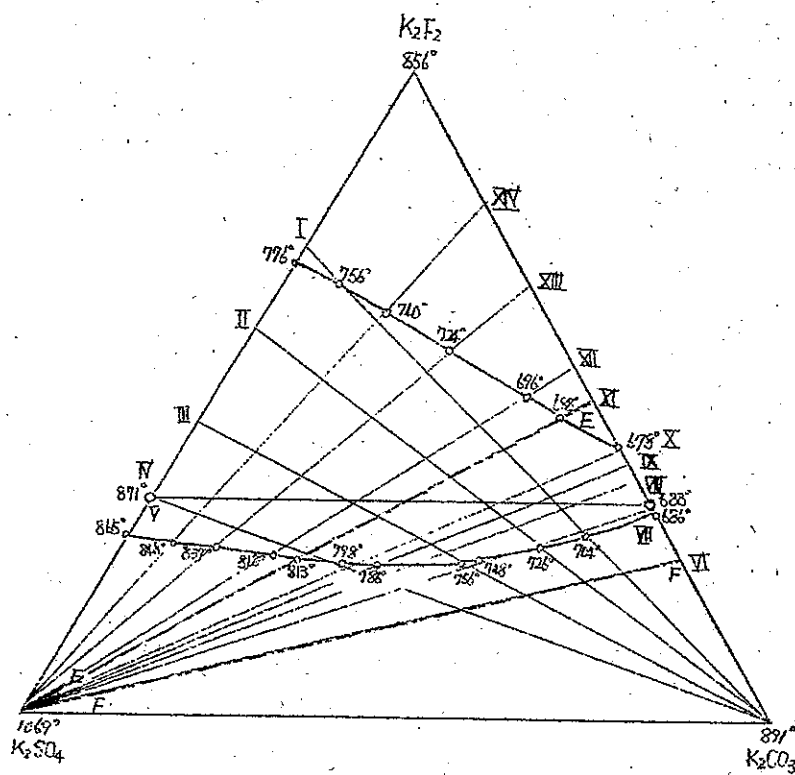


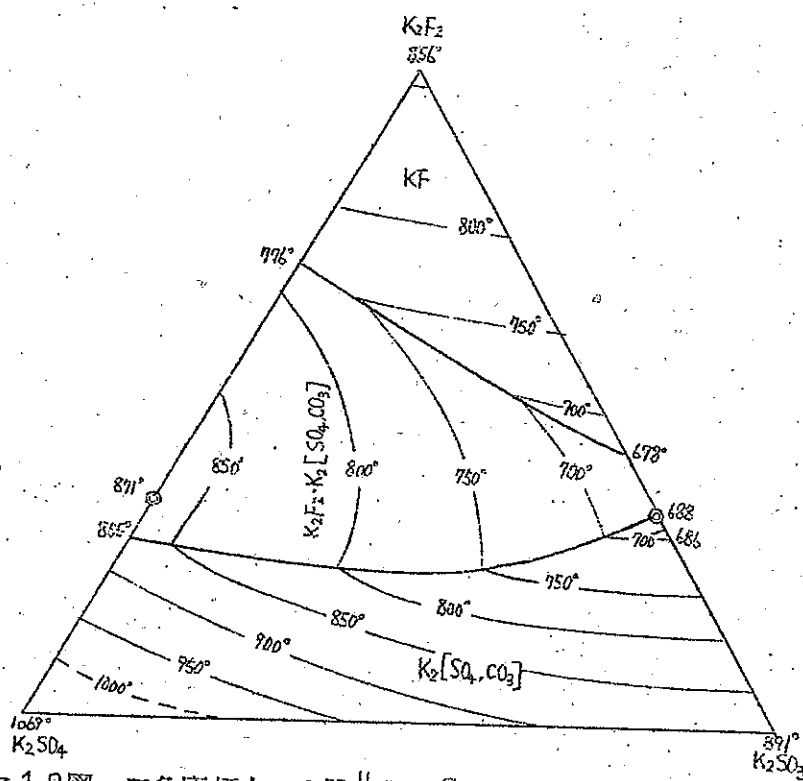
表 8 図 K || F, SO<sub>4</sub>, CO<sub>3</sub> 系の内部断面

表 5

測				系				断面 I				断面 II				断面 V			
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -K <sub>2</sub> F <sub>2</sub>		K <sub>2</sub> F <sub>2</sub> -K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> t°C		%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> t°C		%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> t°C		%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> t°C		%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> t°C		%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> t°C		%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> t°C	
20	804	20	816	0	891	0	780	0	822	0	871	0	822	0	871	0	871	0	871
27.5	783	35	770	5	892	5	764	10	807	10	846	10	807	10	846	10	846	10	846
30	780	50	709	10	893	7.5	756	20	790	20	823	20	790	20	823	20	823	20	823
35	803	55	688	15	895	10	754	30	775	25	811	25	775	25	811	25	811	25	811
45	840	57.5	687	50	897	20	746	40	760	27.5	805	27.5	760	27.5	805	27.5	805	27.5	805
60	867	60	683	25	901	35	735	50	741	30	798	30	741	30	798	30	798	30	798
62.5	869	62.5	686	30	906	50	721	52.5	736	35	800	35	736	35	800	35	800	35	800
65	871	65	688	35	914	55	715	55	730	45	802	45	730	45	802	45	802	45	802
67.5	870	67.5	687	40	923	57.5	710	57.5	732	50	804	50	732	50	804	50	804	50	804
72.5	865	70	699	50	944	60	705	60	740	55	806	55	740	55	806	55	806	55	806
75	883	75	731	55	955	62.5	712	70	773	60	812	60	773	60	812	60	812	60	812
80	918	85	794	65	980	70	746	80	791	75	835	75	791	75	835	75	835	75	835



オ 9 図  $K \parallel F, SO_4, CO_3$  系の内部断面の投影



オ 1 0 図 三角座標上への  $K \parallel F, SO_4, CO_3$  系の投影図



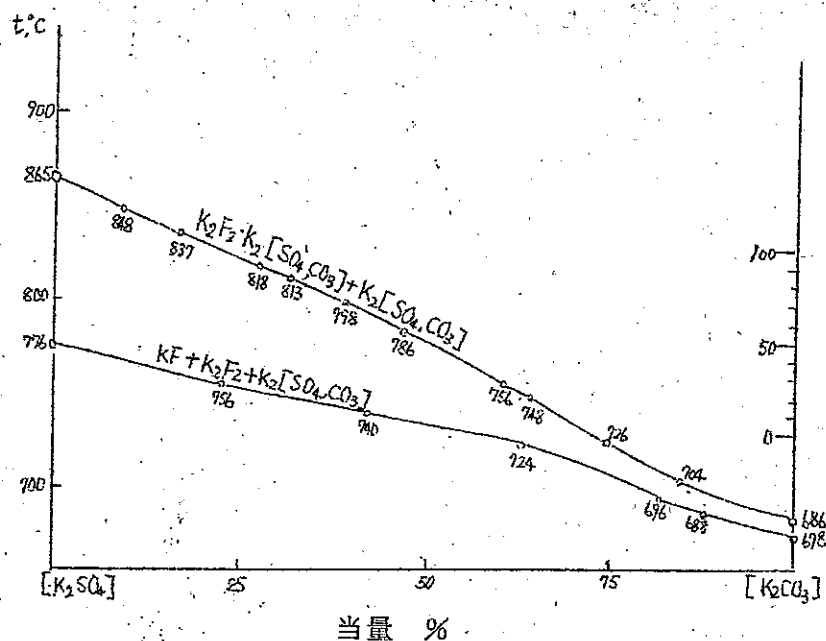


表 11 図 K || F,  $SO_4$ ,  $CO_3$  系共晶曲線の投影

表 6

断面 VI		断面 VII		断面 VIII		断面 XI		断面 XII		断面 XIII	
% $K_2SO_4$	t°C	% $K_2SO_4$	t°C	% $K_2SO_4$	t°C	% $K_2SO_4$	t°C	% $K_2SO_4$	t°C	% $K_2SO_4$	t°C
0	730	0	687	0	683	0	710	0	727	0	778
5	732	25	688	25	685	25	703	5	711	10	745
10	736	5	692	4	687	5	695	7.5	701	15	730
15	745	10	702	5	689	7.5	689	10	698	17.5	731
17.5	745	15	716	7.5	694	10	700	12.5	710	22.5	754
20	756	20	728	10	703	25	764	20	744	30	785
25	769	25	742	12.5	712	35	792	35	792	40	816
30	783	27.5	748	15	720	45	807	52.5	816	50	834
35	799	45	822	25	754	55	824	57.5	830	60	837
60	899	60	887	30	766	60	852	65	875	62.5	840
75	913	75	954			75	940	80	959	75	909

断面番号	成分の出発混合物	出発混合物の融点	追加成分	I	I, II系の切断		II	II, III系の切断	
					追加成分	t°C		追加成分	t°C
I	27.5% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 72.5% K <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	780	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	KF	7.5	756	K <sub>2</sub> F <sub>2</sub> · K <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> , CO <sub>3</sub> )	60	704 K <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> , SO <sub>4</sub> )
II	40% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 60% K <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	822	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> F <sub>2</sub> · K <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> , CO <sub>3</sub> )	55.5	726	K <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> , SO <sub>4</sub> )		
III	55% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 45% K <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	863	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> F <sub>2</sub> · K <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> , CO <sub>3</sub> )	46	756	K <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> , SO <sub>4</sub> )		
IV	66.5% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 33.5% K <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	871	KF · K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> F <sub>2</sub> · K <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> , CO <sub>3</sub> )					
V	66.5% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 33.5% K <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	871	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> F <sub>2</sub> · K <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> , CO <sub>3</sub> )	30	798	K <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> , SO <sub>4</sub> )		
VI	25% K <sub>2</sub> F <sub>2</sub> + 75% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	730	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> F <sub>2</sub> · K <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> , CO <sub>3</sub> )					
VII	33.5% K <sub>2</sub> F <sub>2</sub> + 66.5% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	687	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> F <sub>2</sub> · K <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> , CO <sub>3</sub> )	27.5	748	K <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> , CO <sub>3</sub> )		
VIII	37.5% K <sub>2</sub> F <sub>2</sub> + 62.5% F <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	683	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> F <sub>2</sub> · K <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> , CO <sub>3</sub> )					
IX	40% K <sub>2</sub> F <sub>2</sub> + 60% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	686	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> F <sub>2</sub> · K <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> , CO <sub>3</sub> )	40	786	K <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> , CO <sub>3</sub> )		
X	42.5% K <sub>2</sub> F <sub>2</sub> + 57.5% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	677	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> F <sub>2</sub> · K <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> , CO <sub>3</sub> )					
XI	50% K <sub>2</sub> F <sub>2</sub> + 50% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	710	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	KF	6.5	688	K <sub>2</sub> F <sub>2</sub> · K <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> , CO <sub>3</sub> )	53.5	813 K <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> , CO <sub>3</sub> )
XII	55% K <sub>2</sub> F <sub>2</sub> + 45% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	727	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	KF	9.5	696	K <sub>2</sub> F <sub>2</sub> · K <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> , CO <sub>3</sub> )	55	818 K <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> , CO <sub>3</sub> )
XIII	67.5% K <sub>2</sub> F <sub>2</sub> + 32.5% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	778	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	KF	16	724	K <sub>2</sub> F <sub>2</sub> · K <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> , CO <sub>3</sub> )	61.5	837 K <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> , CO <sub>3</sub> )
XIV	80% K <sub>2</sub> F <sub>2</sub> + 20% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	816	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	KF	21.5	740	K <sub>2</sub> F <sub>2</sub> · K <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> , CO <sub>3</sub> )	67	848 K <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> , CO <sub>3</sub> )

2つの三成分系の研究から一般のカチオンの硫酸塩，炭酸塩間の固溶体を形成する能力と錯化合物を形成する能力とを評価する可能性が与えられる。

リチウムの硫酸塩と炭酸塩間のリチウム系では共晶点を有する不完全固溶体を形成する。 $\text{Li}_2\text{F}_2 - \text{Li}_2\text{CO}_3$ ， $\text{Li}_2\text{F}_2 - \text{Li}_2\text{SO}_4$  系には化合物はない。アルカリ金属のイオン半径が増大するに従って硫酸塩，炭酸塩間に固溶体を形成する可能性が増大し，錯化合物形成の可能性が増す。実際炭酸塩よりも硫酸塩と錯結合し易い。

$\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3$  系の固溶体には可なり深い最小点 ( $884-820-851^\circ$ ) がある；相当するカリウムの系では最小点がない。

弗化物と炭酸塩との間の錯化合物は  $\text{K}_2\text{F}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3$  系にのみ現れる ( $688^\circ$ ) 相当する硫酸塩系に於ける  $871^\circ$  より低い。 $\text{Li}_2\text{F}_2 - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Li}_2\text{CO}_3$  3成分系では3つの側面の共晶点より始まる傾いた共晶線を形成する三重共晶点がある。相当するナトリウムの系では三重共晶点はあるが，錯化合物  $\text{NaF} \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ ， $\text{NaF}$ ，連続固溶体  $\text{Na}[\text{SO}_4, \text{CO}_3]$  を形成する。最後にカリウム塩系では三重共晶点がなく  $\text{K}_2\text{SO}_4$  と  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ，それらとカリウムの弗化物だけが最小点のない連続固溶体を形成する。この際系内部の傾いた共晶線には最小値がない。ルビジウムやセシウムの相当する系はカリウムの系と同じ状態図型を有すると推察しなければならない。

低温溶融塩に関して一融剤（例えば硝酸塩）のもとで低温度でのナトリウムの硫酸塩，炭酸塩との固溶体の晶出面の研究の目的で固溶体の完全性を研究することは興味深い。

## 文 献

1. Техническая энциклопедия. Справ. физ., -хим. и технологич. величин, 6, М., 1931.
2. Н.Н. Волков, Л.ф. Волкова. Изв. физ., -хим. н.-и. ин-та при Иркутском гос. ун-те им. А.А. Жданова, вып. 1, 65 (1953).
3. Н.Н. Волков, Т.ф. Шваб. То же, стр. 60.
4. В.А. Гладущенко, А.Г. Бергман. ЖОХ, 26, 339 (1956).
5. Н.Н. Волков, А.Г. Бергман. ДАН СССР, 35, №2, 50 (1942).
6. Н.Н. Волков, А.Г. Бергман. ДАН СССР, 27, №9, 967 (1940).
7. Н.Н. Волков, Т.ф. Шваб. Изв. физ., -хим. н.-и. ин-та при Иркутском гос. ун-те им. А.А. Жданова, II, вып. 1, 55 (1953).

А. Г. БЕРГМАЙ, Е. К. АКОПОВ

## 錯化合物，固溶体の三成分系の トポロギーの問題について

三成分系のトポロギーの一般問題は，錯化合物の場合は Н. С. Курнаковъим [1-3] により研究されているが固溶体についてはない。

最近，錯化合物，固溶体の三成分系状態図が多数研究されたが，それらはトポロギーの観点からは典型的なもので文献中に類似の実例がない。それは三角図の性質によつて化合物や固溶体が構成される三成分系状態図の一定のトポロギー群を表はす型や亜型に分類する事ができる。即ち：1) 2つの二成分系中に1つの等量溶融化合物が存在するが3つの二成分系には連続固溶体か制限ある固溶体との共融混合物が存在するか，2) 示された二成分系の中の1つに当量の外に不当量溶融化合物も形成される様な状態図。この論文では示された三成分系の三角状態図を研究し一部は文献に述べられた具体的例を説明した。

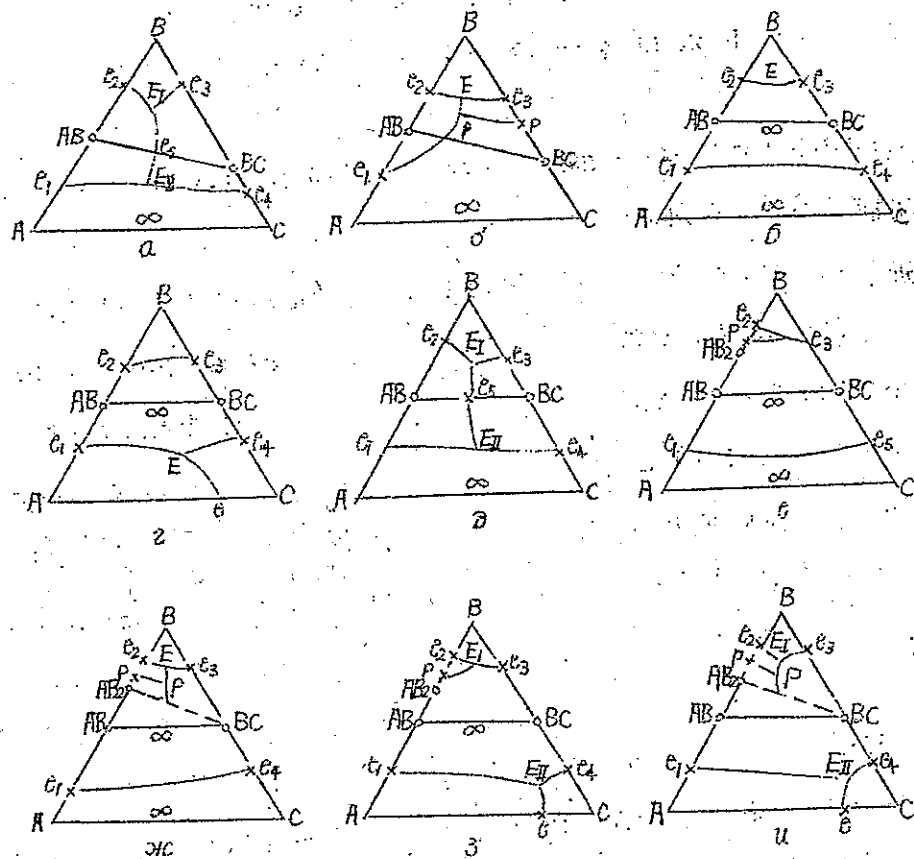
三成分系の2つの二成分系に於て1つの当量溶融化合物が形成されるが  
3つの二成分系では連続固溶体か共融混合物が形成される場合。

1. 化合物を形成する三成分系の2つの二成分系に於て類似の組成がないならばそれらの間に連続固溶体を形成する事ができない (1 a 図)。この場合三角形は2部分に分けられる；化合物 (A B—B C) の極を結合して真直に三角形を切断する。この切断で転移共晶点  $e_5$  がある。三角形の2つの切断部分に三重共晶点  $E_1$ ， $E_2$  点があり， $E_2$  点では平衡相の1つが A と C との連続固溶体である。

若し1つの二成分系では化合物が等量であるが他の二成分系では不等量だが類似の組成でない場合 1 g に示した様な型である事がわかる。この場合三角形の上部の相に1つの共晶点と三角形の内の不正梯形部に1つの三重転位点がある。例えば П. И. Проценко と В. В. Рублевой [4] が研究した Cs, Tl, Cd,  $\text{NO}_3$  系がこれである。

2. もつと一般的な場合が 1 b 図に示してある。ここでは2つの化合物が類似の組成であり連続固溶体群を形成する。2つの類似の化合物組成の極を結合して直線的に三角形を2つの部分に分ける。上半分にはこれらの化合物と成分 B との固溶体の共存する傾いた晶出面がある。下半分梯形部には成分 A, C と化合物 A B, B C の2群の固溶体が共存する

傾いた晶出面が存在する。この場合三成分系に三重共晶点が存在しない。この型を説明する実験例が多数ある。例えば  $K, Rb, Mg, \text{F}(5), K, Rb, Th, \text{F}(6), K, Rb, Cd, NO_3 [7]$ 。



オ 1 図 固溶体が存在する場合 2 つの領域に錯化合物を形成する三成分系の三角図

- $e, e_1, e_2, e_3, e_4$  — 側系の二成分共晶点
- $e_5$  — 二成分転位共晶点
- $p$  — 二成分転位点
- $E_1$  と  $E_{II}$  — 三成分共晶点
- 連続固溶体を示す。

3. オ 3 型 (1 図) は 2 つの成分 A と C が不完全固溶体あるいはその様なものさえない共晶系の場合に起る。2 つの成分 A と C はオ 3 成分 B と類似組成の化合物を形成し連続固溶体ができる。この場合三角形の下部に三重共晶点 E ができる。



4. 原理的にづつと稀だが 1 図に示した様な場合が起こる。ここでは成分 A と C が連続固溶体を形成するが、それらの成分 B との化合物はたとえ類似の組成であつても結晶格子の構造の相違の為に連続固溶体を形成しない。化合物の極を結んで三角形を切断すると転移共晶点  $e_s$  が現れ、三角形の 2 つの部分に三重共晶点  $E_I$ ,  $E_{II}$  が生じる。オ 1 図に示されたトポロギ一型は研究されている当型式と異なる。研究された 4 型式 (a, b, c, d) のすべてに於て 2 つの二成分系の化合物の点を結んで三角形を切断し、三角形と梯形 — の 2 部分に三成分系を分ける事を強調する。

三成分系の 1 つの二成分系に於て 1 つづつ等量, 不等量溶融化合物が, オ 2 の二成分系には 1 つの等量化合物が, オ 3 の二成分系には連続固溶体か共融混合物がある場合。

三成分系 A B C の二成分系の 1 つ A—B に於て不当量なオ 2 化合物の追加が形成される様な研究された複雑な型の三成分系のトポロギ一は興味がある。

1. 1 e 図を見よう。転移点 P の出現を条件とする等量化合物 A B と不等量化合物 A B<sub>2</sub> がある。三角形 A B—B—B C の部分に特に興味がある。若し両方の化合物 A B, B C の固溶体が安定であるならば不等量化合物の安定性次オで転移点\* が三重共晶点 が得られ、ここでは 3 相—B, A B<sub>2</sub>, 固溶体 (A B, B C) が平衡して存在するであろう。示された領域では、3 相 B, A B<sub>2</sub>, A B は B C と連続固溶体の形で、それ自身の間で本質的には 1 つの 2 成分系に一致する; A B<sub>2</sub> 相も又多成分成分 C の固溶体若干量を含む不完全固溶体を含んでいる。恐らく化合物 B<sub>2</sub> C が遊離した状態では存在しない形であろう。

A B<sub>2</sub>—B C 切断による三成分 A B—B—B C の補足的三角座標の問題は興味がある。この様な状態で三角座標を 2 つの相に区分できたとしても三重点がこれらの相の 1 つに相当しないだろう。従つて研究している三重点は A B<sub>2</sub> が絶える点即ち分解する点である事はづつと確からしい。従つて示している型にはオ 2 の三角座標をつくる切断 A B<sub>2</sub>—B C は存在しない。

2. この型 (1 ж 図) では前のとは異つて化合物 A B, B C 連続固溶体の分解が起こる。その結果系の内部に三重転移点と三重共晶点ができ、A B—A B<sub>2</sub>—B C, A B<sub>2</sub>—B—B C の 2 つの三成分系で三角形の補足的な上半分 A B—B—B C ができている。これらの相の

\* あるいは A B<sub>2</sub> 化合物が絶える即ち分解する三重点



最初のP点が相当し、後の相にE点が相当する。

3, 4. (1z, 1u) 系の下部分 (梯形A—AB—BC—C) に於て成分AとCとの不完全固溶体が存在しその結果三重共晶点E<sub>II</sub>が生じる点で前の型 (1e, 1ж) と異なる。

1z に示した型の典型的な例は吾々が研究した三成分系Li, K, Tl/SO<sub>4</sub> [8] に現れる。

**結論** 与えられた簡単な報文で研究している問題は以前に分析されてないトポロギーの若干の領域を補足する。三成分系の前述の型に於いて2つの成分間にも、これらの成分とある成分との化合物間にも錯化合物構造、固溶体構造の様な一連の要素の相互影響が現れる。若し2成分間の構造の差が一連の連続固溶体を形成できない程大きいならば、2つの塩が3成分と類似した組成を形成すればこれらの2塩の連続固溶体形成の可能性や蓋然性も既に結果として導く事になる (1r 図)。形成された化合物固溶体の結晶化学的相互関係が本質的な役割を演ずる。

液状でも固状でも特有の成分からできる三成分系状態図を正しく予知する事は差当り可能でない。引用したトポロギー分析とその具体的な例による説明で今後結晶化学的相互関係、錯化合物や固溶体のエネルギー観のより詳しい研究をすれば既に得られた状態図より一つと具体的な創造を与え、前以て三成分系の構造の目星をつける事ができよう。

この論文は三成分系の化合物や固溶体の構造の相互関係を若干のより簡単な場合についてのみ研究した。

## 結 論

1. 種々の段階の安定度の固溶体組成が存在する場合三成分系の2つの二成分系に錯化合物組成を有する三成分系のトポロギー分析を行つた。

2. 1つの二成分系に連続固溶体が存在する場合、2つの二成分系各々に化合物を有する三成分系のトポロギーを研究した。

3. 等量溶融化合物を有する三成分系の二成分系の1つに不等量化合物を加えた構造のトポロギーのより複雑な場合を研究した。

文 献

1. Н.С.Курнаков. Введение В физико-химический анализ. Изд.АН СССР, М-Л., 1940.
2. Н.С.Курнаков. Успехи хим. 5, 161 (1936).
3. В.Я.Аносов, С.А.Погодин. Основные начала физико-химического анализа. Изд.АН СССР, 1947.
4. П.И.Проценко, В.В.Рублева. ЖОХ, 24, 238 (1954).
5. Е.П.Дергунов, А.Г.Бергман. ЖФХ, 22, 625 (1948).
6. Е.П.Дергунов, А.Г.Бергман. ДАН СССР, 60, 391 (1948).
7. П.И.Проценко, Н.П.Поповская, ЖОХ, 23, 1246 (1953).
8. Е.К.Акопов, А.Г.Бергман. Журн.неорг.хим. 2, 193 (1957).

# 熔融塩委員会記および委員名簿

## 溶 融 塩 委 員 会 記

第5回溶融塩委員会は第2年初頭の総会をかねて、昭和34年2月19日、20日、21日の3日間に亘つて、大阪大学工学部において委員43名出席のもとに開催された。今回も先の名古屋における委員会と同様に、全委員同じ宿舎に宿泊して日夜を共にして、いよいよその親交が深められた。利用した宿舎は公立学校共済組合の宿泊施設「浪速荘」である。

2月19日は午後3時より浪速荘において実行委員会を開き本年度の役員並び事業予定原案の協議と今回の委員会運営のための具体的な打合せを行つた。出席者は次の10名である。

阿部光伸、有森毅、門田平八郎、森山徐一郎、小川吉克、塩川二郎、田村英雄、戸田文雄、渡辺信淳、吉沢四郎

実行委員会終了後は既に到着した委員も加わつて夕食を共にし、発足1年の本委員会の発展ぶりを回顧しての思い出話から、本年度開催地として予定された富山地方、神戸地方の風物談、果てはスキー、ゴルフの珍談等々などやかな会談に夜のふけるのも忘れて大笑の1夜を過す。

2月20日、会場準備のため8時半宿舎を出て大阪大学工学部にむかう。会場整備の間もなく特別講演の三井氏と各委員が出席会場受付は毎回の如く大変な混雑となる。午前9時30分定刻に開会、第2年度総会よりはじめられた。

石野委員長挨拶

一年間の成果を喜び、今後ますます充実せる会の運営によつて本委員会の発展を期す。特に本年度は溶融塩に関連せる“各種恒数の集成”と文部省科学研究助成金の総合研究の結成による“溶融塩物性の測定法の研究”を強力に推進したい。

昭和33年度事業報告、会計報告

渡辺委員より本委員会の設立準備委員会を含めての前年度事業報告と会計報告が行われ全委員これを承認した。前年度会計の概略は収入：316,960円、支出：329,175円、差引：-12,215円（但し30,000円の会費未納分は含まず）

役員の選任

吉沢委員は本年度役員を紹介、全委員これを承認した。役員は下記の通りである。

委員長（石野俊夫）副委員長（柳田彦次、吉沢四郎）抄録委員（有森毅、森山徐一郎

小川吉克、塩川二郎、田村英雄、渡辺信淳、吉沢四郎) 実行委員 (阿部光伸、有森毅、井上嘉亀、石野俊夫、梶崎千代利、門田平八郎、北川二郎、前川重市、松尾吉郎、森山徐一郎、中井次郎丸、小川吉克、塩川二郎、田村英雄、戸田文雄、渡辺信淳、柳田彦次、吉沢四郎)

委員長は本年度よりの新入委員6名を紹介した。新入委員は下記の通りである。

足立彰、泉谷徹郎、功刀雅長、久島亥三雄、桑義彦(代) 沖貫一

渡辺委員より本年度委員会開催の予定地並びにその予定期日の紹介説明があつた。

第5回委員会 於大阪 2月20, 21日

第6回委員会 京都 5月15, 16日

第7回委員会 富山 8月28, 29日

第8回委員会 神戸 11月20, 21日

具体的な他の事業としては、日本化学会主催の腐食防食討論会における合同会議、溶融塩物性の測定法に関する総合研究、ソ連その他の報文の紹介などの計画が報告された。

最後に本委員会会議のスケジュールの詳細が説明されて、総会を終了した。午前10時から次の議題により、研究報告討論と特別講演が行われた。

- 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)
- 特別講演, 三井三郎氏(大阪チタニウム)

チタン工場の管理的立場から問題になつた塩化物取扱上の2, 3の経験について

討論では“電解槽材質の耐食性”“生成フッ化物の収率ならびに純度”その他が盛んに検討された。三井氏は非常に困難な新規事業を育て上げられた豊富な経験より、現場の運営と管理に関する盲点を指摘され、技術者並びに管理、経営者が如何なる態度で、これら进行处理すべきかを具体的な例に沿つて説明され、氏の精細な思想と白熱的語調に酔つたように、全委員等しく傾聴し、演後チタン工業進展の形態その他について活発な質疑応答が行われた。午前の予定が若干延引されたので、昼食は全員揃つて会場にてとる。午後は工場見学で、1時に全員専用バスにて尼崎市の三菱電機伊丹製作所に向う。車は大阪駅を経て阪神国道に出る。車中美しいガイド嬢の難波の古事の物語に耳を傾け、ツギハギの凸凹道に車の雑踏する今日の大阪を眺める。

三菱電機株式会社では整流器課長ならびに現場技師より整流器と変圧器の説明を聞き、二班に分れて見学を行う。開閉器工場では耳を聳するばかりの開路音に驚かされ、板金工場の弧光に目を聳める。最後にテレビの組立現場では流れ作業のコンベヤーに並ぶ受像器

の壮観さと、その前に配置されている50名以上の女工の配線作用の手際と配線の複雑さに目をみはる。化学工場では見られない製品の流りに非常な興味を覚える。見学会を午後4時30分終了して、再び全員バスにて親睦会会場に向う。親睦会は宿泊所の門限10時を気にしながら、5つのテーブルに別れてすき焼の鍋をつまき興の進むほどに思われ余技も披露されて、なごやかさは一入であつた。翌21日は午前8時専用バスにて全員揃つて会場に臨む。午前9時より次の議題について研究報告討論会が行われた。

- 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 伊藤尙氏（九大・工）
- 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）
- 金属チタン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  
河根誠氏 高橋満直氏（帝国化工）

講演は何れも40分～60分間で、さらに各講演ともに10分～20分間熱心な討論が行われ、講演者も貴重な示唆を受ける場合などもあり、非常な成果を得て午後3時30分盛会裏に第5回委員会を終了した。〔以上〕

## 第5回熔融塩委員会出席者名簿（イロハ順）

1 伊藤 尙	九 州 大 学	⑫ 小川 吉克	大阪府立工業 奨励 館
2 泉谷 徹郎	大阪工業技術試験所	13 沖	大 興 製 作 所
3 今井 重和	八 幡 溶 接 棒	14 萩野 寂	萩野化学研究所
4 池田 八郎	住友化学工業	15 尾島 正治	昭 和 電 工
5 石野 俊夫	大 阪 大 学	⑬ 渡辺 信淳	京 都 大 学
6 林 忠夫	大阪府立大学	17 梶崎千代利	名古屋工業技術試験所
7 林 禎一	名古屋工業技術試験所	⑭ 門田平八郎	日 本 曹 達
8 西原 清廉	京 都 大 学	19 吉野 晴方	橋 本 化 成 工 業
9 堀川 邦男	日 本 曹 達	⑮ 吉沢 四郎	京 都 大 学
⑩ 戸田 文雄	日 本 カ ー ボ ン	21 高橋 満直	帝 国 化 工
11 正親町栄彦	昭 和 電 工	⑯ 田村 英雄	大 阪 大 学



23 丹野 裕	鉄 興 社	35 小島 林平	名古屋工業技術試験所
✓24 中井次郎丸	大阪金属工業	36 江頭二三男	橋本化成工業
25 中尾 俊	日本曹達	37 阿部方朋	住友化学工業
26 村上嗣郎	八幡熔接棒	③⑧ 阿部光伸	日本碍子
27 栗田隆夫	近代化学工業	✓③⑨ 有森 毅	京都工芸繊維大学
28 功刀雅長	京都大学	40 斉藤 元	三徳金属工業
✓29 矢田信也	住友化学工業	41 切貫久司	住友金属鉱山
30 柳田彦次	新日本金属化学	④② 塩川二郎	大阪大学
31 山手 有	京都大学	④③ 森山徐一郎	京都大学
✓32 八木 偵	新日本金属化学		
✓33 藤井 竜	東洋曹達工業	✓印	懇親会欠席
34 藤井幸一	日本曹達	○印	実行委員会出席

## 第5回実行委員会 2月19日午後2時より7時迄 (於浪速荘)

1. 第5回委員会の件
2. 本年度委員会開催の件

### 第6回委員会

- 日時 5月15日(金) 16日(土)
- 場所 京都
- 研究発表 5～6件 吉沢委員, 日本カーボン他は未発表の方に依頼3件
- 特別講演 1件 岡田辰三先生に依頼
- 5月14日午後4～7時実行委員会を開く
- (次回準備の為に日曹製鋼の平委員にも出席していたゞく)

### 第7回委員会

- 日時 8月21日(金) 22日(土)前後
- 場所 富山
- 研究発表 なし
- 特別講演 学界一横山盛彰氏 業界一市川直雄(平氏に依頼)
- 工場見学 2ヶ所(中田, 戸田, 平各委員に依頼)

実行委員会を行わない

第8回委員会

- 日時 11月20日(金) 21日(土)
- 場所 神戸
- 会場 有馬温泉(ダンロップの寮)
- 見学 台湾製糖 ダンロップ
- 特別講演 遠藤所長(ダンロップ)..... 井上先生に依頼

3. 溶融塩の雑誌の件

- 実行委員会の決定事項記載
- 自由懇談会の内容を記載(実行委員の方にして戴く)
- 全体の目録
- 頁数を1巻毎に通し頁とする
- 事務用として片面だけ印刷したものを残しておく

うすい紙2部(リコピーをとる為)

- 非売品と印刷

4. 腐蝕防食討論会の協力の件

- 日時 10月29日(木) 30日(金)

溶融塩委員会との合同討論

Ⅰ かんしよくとその対策

Ⅱ 溶融物質による腐蝕防食

座長を田村委員にやっていた

} について本委員も参加する。

5. 新入委員の件

業界会員 大興製作所

個人会員 桑義彦(府立大) 足立彰(阪大)

# 個人會員 (A B C 順)

氏 名	勤 務	先	職 名
森 毅	京都工芸繊維大学工芸学部窯業科 京都市左京区松ヶ崎御所海道町	京都 (7) 4141~3	教 授
足 立 彰	大阪大学工学部冶金学教室 大阪市都島区東野田九丁目	大阪(堀川) 6351~7	教 授
榎 一	名古屋工業技術試験所 名古屋市北区平手町 1丁目	名古屋(4)代表 8581	主任研究員
上 嘉 亀	神戸大学工学部工業化学科 神戸市長田区水笠通 1丁目 1	神戸(湊川) 8135~ 6	教 授
野 俊 夫	大阪大学工学部応用化学科 大阪市都島区東野田九丁目	大阪(堀川) 6351~7	教 授
藤 尚	九州大学工学部冶金学教室 福岡市箱崎町	福岡 (3) 0434	教 授
崎 千代利	名古屋工業技術試験所 名古屋市北区平手町	名古屋(4)代表 8581	第 4 部 長
同 原 朝 夫	同 上 "		主任研究員 4部1課 第5研究室長
小 島 林 平	同 上 "		課 長
山 徐 一 郎	京都大学工学部冶金学教室 京都市左京区吉田本町	京都(7) 4111 (学内) 578	助 教 授
西 原 清 廉	同 上 "		教 授
小 川 吉 克	大阪府立工業奨励館 大阪市西区江ノ子島上ノ町	大阪(44) 4755~9	技 師

氏 名	勤 務 先	職 名
岡 田 辰 三	京都市中京区衣棚通丸太町下ル	
功 刀 雅 長	京都大学工学部 京都市左京区吉田本町	教 授
桑 義 彦	大阪府立大学工学部 堺市百舌鳥東之町	助 教 授
坂 井 渡	九州大学工学部応用化学教室 福岡市箱崎町	教 授
佐々木 熊 三	名古屋大学工学部応用化学教室 名古屋市千種区不老町	教 授
塩 川 二 朗	大阪大学工学部応用化学教室 大阪市都島区東野田9丁目	講 師
芝 田 有	名古屋工業技術試験所 名古屋市北区平手町一丁目	主任研究員
泉 谷 徹 郎	大阪工業技術試験所 大阪府池田市才田	通 産 技 官
杉 野 喜 一 郎	東京工業大学 東京都目黒区大岡山1	教 授
田 村 英 雄	大阪大学工学部応用化学教室 大阪市都島区東野田9丁目	助 教 授
千 葉 喜 美	金沢大学工学部 金沢市上野本町	教 授
友 成 忠 雄	横浜国立大学工学部 横浜市南区大岡町	教 授
上 井 勲	京都工芸繊維大学工芸学部窯業料 京都市左京区松ヶ崎御所海道町	教 授

氏 名	勤 務 先	職 名
辺 信 淳	京都大学部工業化学教室 京都市左京区吉田本町	京都(7)4221(学内) 4111 509 助 教 授
山 手 有	京都大学化学研究所 京都市左京区吉田本町	助 手
山 盛 彰	金沢大学工学部 金沢市上野本町	金沢(3)4266~8 教 授
沢 四 郎	京都大学工学部工業化学教室 京都市左京区吉田本町	京都(7)4221(学内) 4111 512 教 授

## 業 界 会 員 ( A B C 順 )

会 社 名 及 所 在 地 (代表者名)	委 員	
	氏 名	職 名
株式会社 大興製作所 京都市下京区西塩小路石井町壱番地	沖 貫 一	
日本化成工業株式会社 堺市小林寺町西4丁24	江 頭 二 三 男	常務取締役 生産部長
株式会社本荘亜鉛工業所 大阪市福島区大開町1丁目71	(本 荘 一 郎 ) 小 林 正 夫	研究課長
近代科学工業株式会社 大阪市東淀川区北大道町1丁目134	(今 来 正 次 ) 石 原 英 雄	研究第2課長
田化学工業株式会社 大阪府布施市長堂3丁目41	( 深 谷 猶 一 ) 市 川 敏 郎	試験課長
本 碍 子 名古屋瑞穂区堀田通2ノ1	阿 部 光 伸	第1研究係長
本カーバイド工業株式会社 富山県魚津市本新751	( 高 橋 益 雄 ) 山 下 泰 治	

会 社 名 及 所 在 地 (代表者名)	委 員	
	氏 名	職 名
日本軽金属株式会社 (安田幾久男) 東京都中央区銀座西7-2 (57)5661	北 川 二 郎	企 画 室
日本曹達株式会社 (戸田忠良) 新潟県中頸城郡中郷村藤沢950-中郷51.61	門 田 平 八 郎	製造第二部長
日曹製鋼株式会社 (平 敏 雄) 富山市岩瀬字赤田町1 富山9246	平 敏 雄	工 場 長
八幡熔接棒株式会社 京都府福知山市笹尾 福知山(代)3131	前 川 重 市	取締役工場長
萩野化学研究所 (萩野 寂) 兵庫県氷上郡市島町上牧 市島7615	萩 野 寂	所 長
大阪金属工業株式会社 (岡村一夫) 大阪府三島区三島町一津屋 大阪(38)1331~8	中 井 次 郎 丸	化学部長兼
三徳金属工業株式会社 (本多俊三) 神戸市東灘区本庄町深江稻荷筋2の17 芦屋2105~6	稲 並 富 士 幸	取締役工場長
新日本金属化学株式会社 (柳田彦次) 京都市右京区梅津中倉町11 京都(86)527.710	柳 田 彦 次	取締役社長
昭和電工株式会社 (別府滋樹) 東京都港区芝宮本町34 東京(43)7101.7201 7301	川 井 浩	企画部調査課
住友化学工業株式会社 大阪市東区北浜5丁目22 大阪(23)6781	黒 田 緑 郎	技術部次長 第一技術課長
住友金属鉱山株式会社 (中 俊 一) 東京都武蔵野市関前409 武蔵野3837.4048	切 貫 久 司	研 究 員
帝国化工株式会社 大阪市東区今橋2丁目21 大阪(23)7661~9	河 根 誠	取締 役 技 術 部
東洋曹達工業株式会社 (原田 巽) 山口県南陽町富田 徳山2300~2304	井 本 利 一 郎	第二製造部長



会 社 名 及 所 在 地 (代表者名)	委 員	
	氏 名	職 名
日本カーボン株式会社 東京都中央区西八丁堀 2ノ2 東京(55)9111~5	戸 田 文 雄	生 産 部 長
鉄 興 社 東京都中央区京橋 3ノ4 18 東京(28) 751	中 田 弘	
電気化学協会 東京都千代田区有楽町 1丁目3番地	小 柳 津 政 雄	