

溶融鹽

1959

Vol. 2 No. 3

溶融鹽委員會

C.C.

Ceramicom

セラミコン [熔射被膜用棒]



3Φ × 500 mm

I. 種類

A. 1	アルミナ	> 97%	高純度
A. 2	"	> 70%	緻密性
Z	ジルコニア	> 90%	断熱性

II. 特徴 [粉末品を使用する熔射に比して]

- 1 熔射技術が簡単である。
- 2 耐熱性、耐磨耗性が大きく附着力が優れている。
- 3 完全に熔融した物質を熔射し得る。
- 4 熔射被膜のポロシティーが小さい。
- 5 高純度のものを熔射できる。
- 6 圧縮空気を使用するので被溶射物の温度が低くてすむ。

III. 用途

- 1 高温における耐酸化、耐溶融性を必要とするもの。
(ジェットエンジン部品、黒鉛製品、耐火煉瓦等)
- 2 耐磨耗性を必要とするもの。
(メカニカルシール、ピストン、ポンプシャフト)
- 3 電気絶縁を必要とするもの。
(アルメリ、クロメリ線、ニクロム線等)

日本化学陶業株式会社

営業所 大阪市東区高麗橋二丁目52

目**次**

○ Chemical Abstract 1959年 Vol. 53 NO. 1 より NO. 4までの抄録	323
○ 関係外国雑誌目次	383
○ 特別講演および研究報告討論会	397
○ 文献紹介	425
○ 溶融塩委員会記	445

リチウム化合物と金属

リチウム金属・リチウムハイドライド

炭酸リチウム・水酸化リチウム

弗化リチウム・塩化リチウム

臭化リチウム

H

Li

B

LITHIUM

SALTS & METALS

K¹⁹
Cu²⁹

T₁
Ge³²

Y³⁰
In⁴⁹

Ba⁵⁶
Hg⁸⁰



株式会社

本荘亜鉛工業所

本社 大阪市福島区大森田町1の71 電話大阪(46)3551~5

溶融塩委員会要項

1. 本会は"溶融塩委員会"と称する。
2. 本会は溶融塩に関心ある者の集りで、相互の知識を交流し、同部門の向上、進歩を目的とする。
3. 本会はその目的を達成するために次の事業を行う。
 - その1 研究会(研究報告と討論等を含む)
 - その2 文献紹介並に資料の配布
 - その3 講演会及びその他の集会
 - その4 見学会
 - その5 その他本会の発展に役立つと思われる諸事業
4. 本会の会員は個人会員(大学官公立研究機関の研究員)と業界会員とより成り、後者は原則として各事業所単位とする。
5. 個人会員は本会委員として又業界会員は各事業所毎に委員一名を選出し本会事業に参画するものとする。尚その事業に、委員は委員外の関係者と共に出席する事が出来る。
6. 業界会員は年額一萬八千円、別に入会金三千円を、又個人会員は年額二千円、別に入会金五百円を夫々納付するものとする。但し分納もできる。
7. 本会には次の役員を置く。

委員長 1名

副委員長 1~2名

実行委員 若干名

Chemical Abstract 1959年 Vol. 53

No. 1 より No. 4 までの抄録

— 抄 録 目 次 —

1. 理論、物性、測定法	325
2. アルミニウム	333
3. アルカリ、アルカリ土	338
4. Be, Ti, Zr, He,	344
5. B, Si, Nb, Ta, V, In	355
6. RE, Th, U	359
7. ハロゲン	376
8. 耐火物、硝子、slag	376
9. その他	378

〔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。

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.

石英ガラス

石英(透明・不透明)ガラス=特性及用途

特 性:

- 1 溶融点 1750°C
- 2 耐酸性最も優秀、温度に關係なく耐える
- 3 紫外線透過大、赤外線透過良好

用 途:

熱天秤用スプリング、光学用角槽、アリズム、レンズ、窓窓用板
蒸電対保護管、水銀灯、赤外線ランプ、投込ヒーター
透明石英タンクスチレン電球、電気絶縁体、合成塩酸装置
石英ウール、理化学実験器具各種

テレックス(超硬質ガラス)普通ガラス及石英ガラス加工一式
チタン磁器特性及用途

特 性:

- 1 衝撃強度 8.89 cm Kg/cm²
- 2 延張係数 6.60×10^{-5} (室温 800°C)
- 3 耐酸性、耐アルカリ性大

用 途:

小型電気用炉体、熱板、発熱用ボビン、ルツボ針金用糸道
ガイドローラー、ノッズル、紡績用糸道絶縁用碍子
高周波絶縁物、耐酸アルカリ容器

天然マイカ (印度産)

株式
会社

大興製作所

京都市下京区塩小路石井町壱番地

電 話 下(5) 1119 番

1. 理論，物性，測定法

液態の特徴的な構造 (C.A. 17c) (1959)

Henry Eyring 外2名; Proc.Natl.Acad.Sci.U.S. 44, 683-8
(1958)

正常の液体は3箇の特徴的な構造をもつものと仮定される。(1)固体類似の自由度をもつ分子(2)瓦斯同様の自由度をもつ分子(3)構造上の歪にもとづく弾性エネルギーを蓄積することによつて空席に移りうる分子。此の模型の分配函数は液体に特徴的な2箇の新しいパラメーターを含んでゐる。即ち液体なるために加つた分子当りの余分の席と此等の席を占有するに要する歪エネルギーがこれである。前者は $n(V - V_s)/V_s$ で表され、 V_s は融点に於ける固体の容積で V は液体の容積である。臨界的な諸性質は n にのみ依存し Ar では $n = 6$, Nl , Kr では $n = 6$ 又は 10 , Xe では $n = 6$ と計算される。

液体の分子間相互作用Ⅲ. 壓縮率，表面張力，粘度と非会合液体の分子間相互作用によるポテンシャルエネルギーとの関係 (C.A. 17e) (1959)

Dušan Papoušek ; Chem. Listy 52, 901-8 (1958) cf.C.A.
52, 1932g.

非会合液体の圧縮率及び表面張力と分子間相互作用のポテンシャルエネルギーとの間の実験式が見出され、液体の実効容積と関係づけられた。又非会合液体の流動度と分子間相互作用のポテンシャルエネルギーとの間の近似式が見出され、液体の自由流動容積と関係づけられた。

粘度計の撰述 (C.A. 29i) (1959)

G.Vallet ; Cahier groupe franc études rheol 1, ra
1, 29-32 (1955)

粘度計の目的は構造を確かめ、特殊条件下の流動の型を決定するにある。オーネの場合

としては稀薄ニュートン型溶液が用いられ、其二の場合は高粘度溶液が用いられる。
粘度計の要求が検討されている。

各種の溶融塩化物の熱力学的諸性質 (C.A. 40g)

B.F. Markov 外2名; J. Polymer Sci. 31, 263-8 (1958)

研究された系は次の通りである。

$\text{BeCl}_2 - \text{NaCl}$, $\text{MgCl}_2 - \text{LiCl}$, $\text{MgCl}_2 - \text{NaCl}$, $\text{MgCl}_2 - \text{KCl}$, $\text{MgCl}_2 - \text{RbCl}$, $\text{PbCl}_2 - \text{LiCl}$, $\text{PbCl}_2 - \text{NaCl}$, $\text{PbCl}_2 - \text{KCl}$, $\text{PbCl}_2 - \text{RbCl}$,

溶融電解質中に生成した錯塩又は会合物の安定性は熱力学函数から定性的に定められる。
これらは LiCl , NaCl , KCl 及び RbCl の順で増加する。

溶融塩中硫黄の溶液 (C.A. 41b) (1959)

Jacob Greenberg 外1名, J. Chem. Phys. 29, 461 (1958).

400°で共融する溶融 $\text{LiCl}-\text{KCl}$ を含む減圧下の樽に S を加えると、青色の溶液をうる。同様な結果を $\text{LiBr}-\text{KBr}$ 混合物の場合にもうる。又約 400°に KS CN を加熱すると恐らく熱分解の結果遊離した S にもとづくと思われる青色溶液を得た。この色は二原子分子の硫黄が三重基底状態にあるために生ずるものであろう。

水素電極反応の緩除放電機構に於ける同位元素分離係数 (C.A. 95e) (1959)

Tominaga Keii 外1名; J. Research Inst. Catalysis, Hokkaido Univ. 5, 105-14 (1957)

Hg, Ni 及び Ag 電極について緩除放電機構から説導し, Parsons & Bockris 及び Repetschi & Delahay のポテンシャル函数にもとづいて計算して分離係数 S に対して 12~13 の値を見出した。H^{*} の臨界コンプレックスの振動数が減少すると S 値がまし振動数で S は 17 という最高値をとる。S の観測値又は 6~7 の実験値に応ずるには振動数は 1650 or 1150 cm^{-1} であることを緩除放電機構は要求している。

金属とスラグの間に行われるイオン交換の動力学 (C.A. 151a) (1959)

Yu.P.Nikitin 外1名; Doklady akad Nauk S.S.S.R. 122, 106
—8 (1958)

放射性同位元素の追跡によつて CaO 31%, SiO_2 54%, Al_2O_3 15% 中
の Fe^{2+} の 1500°C に於ける拡散係数, Na_2O 15% B_2O_3 85% 中の Ag^+ の拡
散係数 (840°C, 940°C) を測定活性化熱をもとめた。又イオン交換電流をしらべ
た。この様な方法で金属と slag の間のイオン交換の動力学を取扱つている。(*)

石灰—シリカ溶融物の粘度と電気伝導度 (C.A. 156i)

Yu.I.Kiryushkin.; Sbornik Nauch Trudov Zhdanovsk.
Met. Inst. 1955 №3, 59—73.

$\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 二成分系の合成鉱滓に於ける粘度と電気伝導度が研究されている。
回転円筒の原理に従つて操作する回転電気粘度計によつて粘度を測定した。電気伝導度
は、黒鉛坩堝との中心で沈下せしめた深さの異なる二種の W 電極の間で鉱滓の電気抵抗
を測定して決定した。計算式は $x = (K_2 - K_1) / (R_1 - R_2)$, K_1 , K_2 は補
正によつて決定した容量抵抗である。(*)

鉄上鉱滓生成に於ける鉄と酸素の拡散の役割 (C.A. 157c)

V.I.Tikhomirov 外1名; Uchenye Zapiski Leningrad Gosu-
darst Univ in A.A.Zhdanova №227. Ser. Khim Nauk №17,
143—50 (1957).

Ni , Cu , Ag 又は Au のような不活性物質で覆つての Fe , FeO , マグネタイト
の高温 (960—980°) 酸化に関する実験データから FeO 層の発達は、湿潤空気
又は乾燥空気の中で Fe の拡散によつておこり、このことは文献と一致する。マグネタ
イト層の成長の約 78% は O_2 の拡散より生じ、約 22% だけが Fe の拡散による。
slag のヘマタイト層は殆んど例外なく内層への O_2 の拡散によつて発達している。

純粹コバルト — その性質 (C.A. 160b)

F.G.Morral ; J.Metals 10, 662—4 (1958)

Co は 3 回捲 pancake 型垂直コイル誘導電熱をもちいて, zone melting 精

製を行つた。純度は 99.95 から 99.98 % にました。精製前後に分光分析を行う。この精製 Co の結晶格子恒数は文献と比較しうる値であつた。又 X 線、密度、高温の硬度の data も現在の研究では種々の原料からえられた Co の試料でえられた data と比較しうる値であつた。

液体鉛の酸化 (C.A. 160 i)

T. F. Archbold 外 1 名; Trans. AIME 212, 658-9 (1958)

純粋液体鉛の酸化速度を 450~643° の範囲で 静電 Pb 浴の干渉色の形成速度を測定することによつて測つた。色薄膜の厚さは 0~2000 Å の範囲であつた。Data は 図であらわした。酸化速度は実験結果抛物線であつた。

液体 Cd-Cu 合金の粘度と電気抵抗 (C.A. 168 c)

D. K. Belashcenko.; Zhur. Fiz. Khim. 32, 825-30 (1958)

0~5.5 原子% Cu 含有の Cd-Cu 合金の 550, 600 及び 650° に於ける動粘性係数と 600 及び 650° における比電導度が水素気流中で測定された。粘性流の活性化熱と電導度の活性化熱は最高 3.5~4.5% Cu 附近で同様な組成の合金の δ 相を溶融する間に γ 相のわずかな破壊がおこなわれるためによる。

Fe-W 合金中の W の電気拡散 (C.A. 169 b)

I. N. Frantsevich, 外 4 名; Dopovidi Akad. Nauk. Ukr. R.S.R. 1958 № 7 736-9

Fe 中に固溶体となつて存在する W の移動を放射性同位元素 W¹⁸⁵ の助けによつて研究した。(*)

自記式高温膨脹計 (C.A. 773)

R. J. Beals 他 1 名; Am. Ceramic Soc. Bull. 37, 486-8 (1958)

1300 °C までの耐火物の自記膨脹計について記されている。

自記示差熱天秤 (C.A. 773)

P. L. Waters; Coke and Gas 30. 341-3 (1958)

“tortion”型の熱天秤の応用が検討せられた。示差熱分析曲線が CaC_2O_4 , Na_2HPo_4 , 漂粉, 石炭粉, パイライト, カオリン, 壓型炉及びコークス炉からのベンゾール除去物について測定せられた。

金属の熱伝導測定用装置 (C.A. 775)

K. H. Bode 他1名; Z. angew. Phys. 10, 470-9 (1958)

円筒型 ($50 \text{ mm} \phi$ 70 mm 高さ) の定常熱伝導測定装置について記載せられる。この装置では径が大であるので、線や棒で測定するよりも多量の入力を与えることが出来る。補助加熱によって、熱損失を最小に止めることができる。円筒中の温度の範囲は功妙な限界を知る方法で測定せられる。Alの20~80°C Zn-Cu合金 Cr-Ni合金の熱伝導が測定せられた。

自動記録熱天秤 (C.A. 1867 a)

P. D. Kalinin 他1名; Zhur. Fiz. Khim. 32, 1658-60 (1958)

熱処理したときの試料の重量変化を自動的に記録する天秤、鎖補償法にもとづき、photoelement と reversing motor をそなえている。

高圧の正確な測定と圧力平衡の正確な補正 (C.A. 1867 d)

R.S. Dadson; Proc. Conf. Thermodynamic and Transport Properties Fluids, London 1957, 37-42 (Pub. 1958)

National Physics Laboratory における最近の発表について議論している。

グローバー塩の (cryoscopic measurements) 水点測定による (Cryoscopic Analysis) 氷点降下分析法 (C.A. 1897 i)

Ernst Kordes 他1名; Z. Elektrochem. 62, 914-26 (1958)

C.A. 52, 17905f 参照。氷点降下分析法 (Cryoscopic Analysis) と氷点法滴定 (Cryoscopic Titration) を用いて、溶融 Na_2SO_4 , $10\text{H}_2\text{O}$ 中における各種の電解質間の反応を研究した。行つた系は: CrO_3 (又は H_2CrO_7) とその Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , および NH_4^+ 塩; Ca_2O_3 と NaOH , Na_2CO_3 , Na_2SiO_3 などである。

KOH および K_2CO_3 の反応：アントラニール酸ソーダと $CuSO_4$, $CuSO_4$ と $NaOH$, $Zn(CN)_2$, $NiSO_4$, および $Hg(CN)_2$ と KCN の反応 , $CuSO_4 \cdot 2(NH_4)_2SO_4$ と $NaOH$ の反応。

氷点法滴定によつて溶質間の反応の性質を決めることができた。溶液中で化合物ができるることは滴定曲線につよいまがりが生ずることにより発見できる。若し反応が起つたことが判れば、滴定曲線は計算できる。

二成分塩類融液の電気伝導度の温度と相平衡図に対する関係 (C.A. 1908a)

B.F. Markov 他1名; Zhur. Fiz. Khim. 32, 1333-9 (1958)

Markov, C.A. 50, 2264d. 参照。溶融二成分系塩の電気伝導度の温度による変化は相平衡図の型の差に従つて変つてゐる。連続固溶体系の伝導度は ($NaCl - KCl$, $KBr - NaBr$, $NaI - KI$, $NaCl - NaBr$, $NaBr - AgBr$, $AgBr - AgI$) その結晶温度附近の範囲では Frenkel の近似式 $x = A - (B/D)$ に正確に従う。(Frenkel, The Kinetic Theory of Liquids, 1954 p. 390)

この Semilog の式は共晶融液に用いるとその成分の融点より上でのみ成立する。低融点成分の融点と共晶点の間では伝導度は他の法則に従つて変化し、Bの値は温度と共に変化する。

式からの最初の外れは低い融点の方の成分の m.p. に大体一致する。($PbCl_2 - CdCl$, $KCl - LiCl$, $NaCl - RbCl$, $NaCl - CsCl$, $PbCl_2 - AgCl$, $KCl - AgCl$, $NaCl - CaCl_2$, $AgCl - AgI$, $Cd(NO_3)_2 - NaNO_3$) 連続固溶体系と共晶系の中間的性格のものでは、semilog 式からの外れは僅かである。($KCl - KI$, $KCl - CsCl$, $KBr - KI$, $KNO_3 - NaNO_3$) 共晶系融点の特異な温度特性はより低い溶融点をもつ成分の m.p. から始まる構造の変化、または疑共晶構造の出現によつて説明される。

溶融塩の化学電池 IV. $Tl/TlCl$ ($KCl - NaCl$) , $Cu/CuCl$ ($KCl - NaCl$) , $Cu/CuCl_2$ ($KCl - NaCl$) , $Cr/CrCl_2$ ($KCl - NaCl$) , $Cr/CrCl - (KCl - NaCl)$ 系の電極電位 . $Pt/CuCl$, $CuCl_2(KCl - NaCl)$, $Pt/CrCl_2$, $CrCl_3(KCl - NaCl)$ 系の酸化還元電位

(C.A. 1957i)

S.N. Flengas 他1名; Can. J. Chem. 36, 1103-15 (1958)

Ag/AgClを基準にして、特別に作ったSiO₂の容器(図あり)でKClとNaClの等分子比混合物融液中で電位を測定した。Tl-Ag, Cu-Ag, Cr-Ag電池の起電力を、いろいろのイオン濃度のものについて各種の温度で測定した。Tl/TlCl, Cu/CuCl₂, Cu/CuCl₂, Cr/CrCl₂ と Cr/CrCl₃ の標準電極電位は夫々 0.650 v. (680°) 0.250, -0.175, 0.755, および 0.423 (700°) であつた。標準自由エネルギー(電池の)から平衡恒数を計算した反応性は以上の温度変化から求めた。Cr, Cr⁺⁺ と Cu, Cu⁺ に対しては反応熱は -4246 と -6.10 Kcal./mole. 酸化還元電位は Cu⁺/Cu⁺⁺ と Cr⁺⁺/Cr⁺⁺⁺ について Pt 基準電位に対して測定した。標準酸化還元電位は 700° で 0.600 で 0.240 v. である。各種温度で測定を行つた結果、反応熱は Cu⁺⁺, Cu⁺ と Cr⁺⁺⁺, Cr⁺⁺ について夫々 -9.15 と +11.84 Kcal./mole であつた。

電気炉の温度を調節するための自動的非接触法 (C.A. 1959c)

S.F. Pyatkin and P.G. Yantsev.; Steklo i Keram. 15, № 10, 35-6 (1958)

ガラス用の炉に用いた非常に高感度の装置の配線図が示されている。

溶融酸化物の拡散係数の測定 (C.A. 53, 2722b)

Yu.P. Nikitin 他2名; Zhur. Fiz. Khim. 32, 1420 (1958)

対流現象は液態中の拡散を測定するのに大きな妨害をなす。ことに、高温ではその影響が大である。従つて、拡散の測定には、異なつた原理に基く方法を併用して、信頼すべき情報を得る必要がある。1500° に於ける CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系試料についての拡散の測定には、radioactive tracers を用いる方法 (C.A. 51, 9640g) と、交流による電柱の分極を利用する方法とを利用した。CaO 30, Al₂O₃ 15, SiO₂ 55% 中の Fe の拡散係数を 2 方法で求めた結果、2.4 ~ 3.1 × 10⁻⁶ であり、CaO 43, Al₂O₃ 2, SiO₂ 35% 中の Fe のそれは 2.1 ~ 5.0 × 10⁻⁶ cm²/sec であつた。

溶融塩電池の起電力測定用の可逆塩素電極 (C.A.53, 2879a)

Seymour Senderoff 他1名; Rev. Sci. Instr. 29, 151-2
(1958), c.f. C.A.50, 13631e.

溶融塩用の改良可逆塩素電極で920°Cまでの起電力の測定を行つた。電極はポーラスな黒鉛シリンダーからなり、液と接触するようになつてゐる。Cl₂-gas はシリンドラを透して電解質中に通じ電池の頂部から出るAg/AgCl/graphiteについて530~920°の温度範囲で測定したところ、温度とe.m.f.との間には直接関係が見出された。得られた結果は、600°C以下では前報と満足な一致をみたが、高温では計算値より低い値を示した。Hamer, et al. (C.A.50, 6224d)によつて報告せられている値は、900°Cでは15mv.も高いことがわかつた。平衡は2時間以内に達する。高温で測定したe.m.f.の値が与えられている。

1020°Cに於ける水晶石中の溶存酸化物の分解電圧 (C.A.53, 2880h)

Pierre Mergaut; Ann. phys. (Paris) [13], 5, 179-229 (1958)

Greenland 産の水晶石16.0%中に0.25グラム当量の酸化物を溶解させ、電流-電圧曲線の直線部を外挿して分解電圧を求めた。温度は1020°Cに保つ様に努めたがガスの発生の為に温度測定は正確ではない。黒鉛ルツボを陽極に用い、黒鉛棒を陰極に用いた。(*)

溶融塩用電解槽 (C.A.53, 2895b)

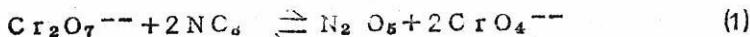
Robert H. Coleman, 他2名; U.S. 2,856,343, Oct. 14, 1958.

アスペストの様な加圧成形できる耐熱材料の層を槽壁に用い、黒鉛陽極の底板の縁を黒鉛粉末でつめる。底及び壁を改良した電解槽は電解浴の損失を防ぐ。この槽は、アルカリ金属の製造に有用である。

溶融塩中の酸-塩基反応 (C.A.53, 2913b)

Frederick R. Duke 他1名; J.A.C.S., 80, 5061-3 (1958)

$2\text{Cr}_2\text{O}_7^{4-} + 4\text{NO}_3^- \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2 + 4\text{CrO}_4^{4-}$ の反応は、KNO₃-NaNO₃ eutectic 中で250°で測定可能な速さで進行する。Kineticな研究の結果、この反応の機構は2段階よりなることがわかる。



(1)の平衡は、速度の遅い(2)によつて律速される。(1)式の平衡の存在は、chromate ionを沈没させるmetal ionを加え、反応速度に及ぼす影響を観察することによつて立証された。 Pb^{++} は Cl^- とcomplexを形成することはよく知られているが、 Pb^{++} と Cl^- を加え、反応速度に及ぼす影響をみるとことによつても、平衡の存在することを確認した。

金属の固態と溶融態との界面の性質 (C.A. 53,2990a)

J.E.Hilliard 他1名; Acta Met., 6, 772-80 (1958)

solid-liquidの界面で拡散が生ずるものと仮定して、金属粒の周囲の異常性及びsolid-liquidの界面エネルギーをCu及びAgについて説明している。

2. アルミニウム

アルミナ電解に於ける連続炭素電極の使用 (C.A. 103e) (1959)

Vereinigte Aluminium-Werke A.G.; Ger. 950,816, Oct. 18, 1956.

仮焼ブロック電極で Al_2O_3 を電解するに当り、電導線の寿命は二組の導線を交番に使用することによつて増加する。新しい炭素のブロックを加える毎に、他の組に電流を切替えて、今まで使用していた導線は外す。この方法で長い垂直のチャンネルをつくらないでよくなる。

溶融塩電解によるAlの製造 (C.A. 103f) (1959)

"Montecatini" Società generale per l'industria mineraria e chimica 他1名; Ital. 536,690 Dec. 7, 1955.

伊太利特許 527,989を改良して、仕事量、エネルギー量、施設より来るコストを低下し低品位 Al_2O_3 利用を行つた。

電槽を通じて更に効果的に電解混合物を循環させるような炉を請求範囲とした。

純粹アルミニウム (C.A. 103g) (1959)

Antonio Pirelli; Ital. 544,061, June 4, 1956.

K, Na, Al, Ba及びCaの弗化物及び(或は)塩化物と溶解した Al_2O_3 を含

有する電解質を750~900°で電解して不純Alを製する。代表例としては電解質は, AlF₃ 45, NaF 25, BaF₂ 25及びAl₂O₃ 5%よりなる混合物である。生成物は次いで更に低温で電解して陰極に固体の純Alを電析する。不純Alは精製前にCu又はZnと合金にして電解温度で液体になるようにする。操作の更に精しいデティル特にCuを再循環するデティルがのべてある。

アルミニウム製造用電解炉 (C.A. 106c) (1959)

"Montecatini" Societa generale per l'industria mineraria e chimica 外1名; Ital. 534,011, Jan. 5, 1957.

抄録なし。

99,999% 純度Alの生産, 性状及び応用可能面について (C.A. 151b) (1959)

Hans Schmidt 外3名; Z.Erzbergbau u. Metallhüttenw. 11, 427-32 (1958)

精製電槽中の黒鉛電極の不利, 金属アタッチメントのある電槽の発展, 99,999% Al生産に対するこれらの適性について論議した。純Al中のSi, Cu及びFe決定に対するcolorimetric 法がのべてある。純Alの機械的性質は低い。その他の諸性質をのべ次いで、純Alの応用可能面としては電子管, レーダー装置, ラジオ, 管球, ワンチスター, 反射鏡があげられている。^(*)

アルミニ酸塩の電解-Al及びその合金製造の新しい方法 (C.A. 916)

E. Bonnier; Congr. intern. aluminium, Paris I, 159-65 (1954)

電解条件, 浴組成, 陰極材料, 電解温度, 電流, 時間, 電圧等が検討せられている。

Al電解理論の現状 (C.A. 916)

A. Vajna; Congr. intern. aluminium Pašis I 123-30 (1954)

最近のヨーロッパ, アメリカにおける電解の研究が集録せられ総説されている。

Al の電解の熱力学及び実験 (C.A.916)

M. V. Lancker ; Congr, intern, aluminium Paris I, 137-42
(1954)

溶融塩(Cryolite と Al 酸化物) のイオン性質が晶出現象の熱力学から又結晶学的に説明せられた。X線的にこれが確かめられた。

Sainte-Claire Deville から現在にいたる Al 電解浴の発達 (C.A.916)

A.V. Zeerleder; Congr, intern, aluminium Paris I, 115-21 (1954)

Héroult-Hallprocess にはじまり, Söderberg 槽を通して現在にいたる Al 電解の歴史。

Al 電解槽における熱損失の補償及び電流効率の制御に関する電位差方式について (C.A.917)

L.Ferrand; Congr, intern, aluminium Paris I, 143-50
(1954)

電解ポテンシャル E_h 热力学的電圧, E_e 工業的な電流密度における, 実効的な電解電圧が計算せられた。 E_e/E_h は電流効率を与える。 E_h は内部エネルギーの熱力学的函数から求められ, E_e は電流密度からの電圧損失, 陰極陽極のギャップ, 陰極電圧降下に対する端子電圧の補正から求められる。

氷晶石 Al 浴の電解における陽極効果の Al への影響 (C.A.917)

A.I. Belyaev 他1名; Zhur, Priklad, Khim, 31, 1361-6 (1958)

氷晶石アルミニナ浴の電解浴中の陽極効果の溶融アルミニウムへの影響が種々な NaF : AlF_3 組成の浴中で C 陽極への臨界電流密度 I_{cr} を測定することにより行われた。最初の 1 分で最大点を通り, I_{cr} は t の函数となる。 I_{cr} の極大値は Al_2O_3 のないときより, あるときの方が高い。最大 I_{cr} 並に最終の I_{cr} は浴 $\text{NaF}/\text{AlF}_3 > 2$ のアルカリ性の場合は酸性の場合より高い。 I_{cr} 対 t 曲線の極大は酸性電解浴では, C - Al 間での AlF 或は $\text{Na}_2^+ \text{F}^-$ の生成により, アルカリ電解浴では, $\text{C} - \text{Na}_2^+$ により, 陽極における CO_2

と任位塩類の反応は極大点を消失せしめる。

鉱石からアルミナのアルミニ酸ソーダとしての回収 (C.A. 377)

H.F.Scandrett 他1名; U.S.2,852,343

含アルミ鉱石或は又1水化物或は3水化物としての Al_2O_3 を含む鉱石の処理において、 Al_2O_3 回収の効率と苛性ソーダの使用の経済が達成せられた。(*)

アルミニウム鉱石からの塩化アルミニウム (C.A. 1655)

Vereinigte Aluminium-Werke A-G.; Ger, 933,688, Sept, 29, 1955

鉱石は900~1500°CでC1或は塩素化合物と加熱せられるその瓦斯分圧は5~80mmに保たれる。例えばボーキサイトが木炭、コークス、ピッチ等と団鉱し、瓦斯抜きした後、密蔽炉中で1400°Cに加熱せられる。圧は1~2mmまで減じ、塩素を45~50mmで通す。出来た AlCl_4 は $\text{Al} 20.05$, $\text{Si} 0.04$ $\text{Fe} 0.006$ % 残C1である。

残渣は $\text{Al} 11.05$, $\text{Si} 12.88$, $\text{Fe} 7.023$, $\text{Ti} 10.70$, 残C.Oその他である。

Alの陽極被膜の調節 (C.A. 1953i)

A.Prati; Alluminio 27, 165-72 (1958)

C.A. 48, 11597c, 49, 10095d, 51, 7198i, and Ruff, C.A. 48, 3876c. 参照

Alの陽極被膜の厚さ、気孔、侵食、磨耗抵抗を調節する種々の方法について、および同じ皮膜を着色したときの、光に対する耐久性についてのべられている。各々を調節するときの極限値が指さされている。

Alの電解的製造に用いる浴の迅速分析：塩基性浴 (C.A. 1957g)

Marcel Armand.; Congr. intern. aluminium, Paris, 1954
1, 195-7 (Pub. 1955)

先に報告した4相の“酸性”浴に対する方法 (C.A. 48, 5715d) を5相の“塩基性”浴に拡張した (水晶石, NaF , アルミナ, アルミニ酸ソーダ, CaF_2)。

アルミナの電解 (C.A.1964d)

"Montecatini" Societa generale per l'industria mineraria e chimica and Giuseppe de Varda. ; Brit. 800,092.
Aug. 20, 1958

アルミナの製造において、陽極と陰極の間に炭素質の隔壁を入れて作られた多重室を用いて、930~80°の炉温で一つの室あたり3.3V。以下の電圧降下で、平均の電流密度0.5 am/sq.cmで操業する。

隔壁は中間の両極電極としての役割をする。

難分解性のボーキサイトの処理法 (C.A.53, 2058d)

Georg Bihler 外1名; Ger. (East) 12,364, Nov. 15, 1956 (Cl. 12m, 5)

珪酸除去の前処理では分解が困難な珪酸質ボーキサイトを、高濃度例えは4.8° Beの分解液を用いてバイヤー法の加圧罐で200°C以上で6~10 Atmの下で分解する。実施例として、Al₂O₃ 65%を有し、850~950°Cでか焼したボーキサイト100Kgを600~50Kgの48° Beの分解液(400~40ℓ)で攪拌しながら8~10 Atmで190~210°Cで3~4 hrs 加圧罐処理する。Al₂O₃の回収率は95%である。

高純度Al製造に於ける陽極溶融浴の攪拌 (C.A.53, 2895c)

I.A. Vokhrin ; U.S.S.R. 113,395, Aug. 20, 1958.

電解槽における攪拌器の配置について記載されている。

ボーキサイトからAlを製造する際の副産物としてのGa

(C.A.53, 2982a)

Masaru Inagaki 他2名; Tanken 9, 270~4 (1958)

Oxineによる比色法によつて数種の試料中に含まれるGaの量を定量した。

Bauxite: 70~80 ppm.; red mud: 120; white mud: 70; Bayer 法による Al₂O₃ 製造工程の廃液: 71~96。

3. アルカリ・アルカリ土

アルカリ金属 (C.A. 103d)(1959)

V.S. Ioffe; U.S.S.R. 111,865. June 25, 1958

アルカリ金属は溶融金属の陰極を使用してえられている。陰極として使用する金属からアルカリ金属を分離するには、真空蒸溜が効果的である。電解槽と直結した蒸溜壺中で陰極で得られる合金は週期的に蒸溜壺中に送られ或る量のアルカリ金属が追い出されてから壺中の真空中度をさげアルカリ金属が充分追い出した残りの合金は再び電解槽に返す。

珪化カルシウム (C.A. 105 h)(1959)

Wacker-Chemie G.m.b.H.; Ger. 950,329, Oct. 4, 1956

CaC_2 , SiO_2 及び C から珪化カルシウムを電熱生成するに当り、スラグ中の高融点炭火物の蓄積を使用する CaC_2 の 10% に相当する CaO を添加することにより阻止する。

亜鉛蒸発過程の基礎研究 II (C.A. 151f)

Tsuyoshi Amamura 外1名; Nippon Kogyo Kaishi 74, 253-6
(1958)

CO_2 気流中で CaCO_3 を添加するか又は添加せずして木炭粉末で Cu , slag 中の亜鉛, アルミニウム酸亜鉛, ZnS の還元を研究した。

ZnAlO_2 の還元は CaCO_3 の存在下 1050°C で 30% 以上はすすまないが、 ZnS の還元は CaCO_3 の添加なき場合 20% のものが CaCO_3 の添加によって、90% も著しく促進される。亜鉛フェライトの形成が、 ZnO と Fe の酸化物と一緒に加熱するときに CaCO_3 を豊富に混ざることにより存在するが、もし亜鉛フェライトが 70% つくられると CaCO_3 で分解される。

カルシウム及びアルミニウルーサリコン合金 (C.A.159i)

Jean L.Andrieux 外1名 ; Brit. 794,327, apr.30,1958.

CaとAl₂Si合金を同時に製造する方法で17%CaのAl-Ca合金と30%CaのCa-Si合金を64:36の比で0.1~1.0μで不活性瓦斯気流中1300~1400°に加熱することによりなる。出発合金の割合によつてCa中のSi又はAlの量を変ずる。代表的なCa凝縮物は0.53%Siと1.1%Alを含む、Caの生成率は84~96%。Al-Si合金の組成は、原料によつて異り、Ca含量は1~5%である。

カルシウム (C.A.160a)

Pechiney-Compagnie de produits chimiques et électro-métallurgiques. ; Brit.797,854.July 9,1958

市販CaC₂を1400~1700°真空中で加熱して分解する。CaOとCaC₂の沈析物は1100~1200°で分別凝縮でつくられるので、生成Ca金属は凝縮しうる。

アルカリ金属 (C.A.178a)

Roy M.Adams 外1名; U.S.2,852,363, Sept. 16,1958

K, Cs及びRbはそれらの金属の酸化物とZnの反応によつてえられる。Kでは次の式が成立する。2KOH+Zn → K₂O·ZnO+H₂ 及びK₂O·ZnO+Zn → 2K+2ZnO 金属は沸点より高い温度で反応混合物を蒸溜してえられる。Kを生成するには常圧で約800°Cの温度をかけねばならぬ。かくて0.78モルのKOHと1.02g原子のZnを電気炉中パイレックス管に入れ、管をトルエンでみたしたtrapにつなぎ次にHgのbubblerにつなぐ。Nをたえずflowohしながら850°2時間加熱した。Kはトルエンtrap中にえられる。

純CaCl₂,NaCl,KClの溶融塩電解における陰極の反応

(C.A.916)

L.Suskić ; Zhur. Fiz. Khim. 32, 1393-403 (1958)

CaCl₂,NaCl,KCl電解が検討せられ、薄いFe小陰極のポーラリゼーシ

ヨンを測定することにより如何なるイオンが存在するかが実測せられた。電解浴が溶融カルシウムを含む場合には、Caが析出してきた。Ca陰極が用いられると、Caイオンは形成せられない。これは、化学的な溶解度によるもので電気化学的なものでないことを示している。金属で飽和しないNaCl, KClが電解せられる場合に二つの電極反応が認められた。これは任位塩の存在を示す。Na, Kのイオンは Na_2^+ 及び K_2^+ であり、 Na_2^+ は2つの異ったポテンシャルで気相或は液相中に発生しこれはポーラリゼーションの曲線の屈曲点から明かである。気相系における Na_2^+ の発生は、電解中、電極附近の過熱により、助長せられる。

鉄陰極で $NaCl$, $CaCl_2$ 混合物の電解における陰極反応機構 (C.A.917)

L.Suskiî ; Zhur. Fiz. Khim. 32, 1784-95 (1958)

陰極における分離イオンの放電の電気化学的機構が種々の組成を用いて検討せられた。電解中の陰極電圧の変化が commutator 法により陰極ポテンシャル、陽極ポテンシャルを定電流密度で測定して検討せられた。電流密度の増加につれて、陰極において次の反応が認められた。 $Ca^+ + e \rightarrow Ca$; $2Na^+ + e \rightarrow Na_2^+$; $Na_2^+ + e \rightarrow 2Na$ (gas); $Na_2^+ + e \rightarrow 2Na$ (lg), $Ca^{++} + 2e \rightarrow Ca$. Ca^+ 及び Na^+ の活量の金属をとかしていない槽及び一度電解された槽における陰極ポーラリゼーションの比較は任位塩類の生成に関する先の結論の正しいことを示している。Naは20~80 mol.% $CaCl_2$ の全濃度でその組成に関係ないポテンシャルで瓦斯相或は液相から析出せられた。ポーラリゼーション曲線からNaに対する限界電流が超過せられた後陰極上にCaが析出する可能性を示している。この場合は少くとも金属が飽和していない場合である。

アルカリ金属の硫酸溶液からの炭酸リチウムの沈澱条件 (C.A.956)

V.E.Plyushchev 他1名; Nanch, Doklady Vysshei Shkoly, Khim i Khim, Technol 1958 № 1 9-11

$Li_2SO_4 - Li_2CO_3 - H_2O$ 系が 0, 25, 50, 75° で測定せられた。

各温度では同様で共晶点で二つに分れている。共晶点は Li_2CO_3 及び $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ で飽和している。平衡系は三元系で複塩が存在しない。固体 $Li_2CO_3 \cdot Li_2$

$\text{SO}_4\text{H}_2\text{O}$ の基本的な溶解度は Li_2CO_3 , Li_2SO_4 の溶解度及び液体の溶解度に
対して、次の如くなる。 $0^\circ 0.05, 26.41, 73.54$; $25^\circ 0.05, 25.59$,
 74.36 $50^\circ 0.04, 24.75, 75.21$; $75^\circ 0.04, 24.21, 75.75$, Li_2
 CO_3 の溶解度は Li_2SO_4 の濃度が増大すると減少する。

マグネシウム及びカルシウムの連続製造装置 (C.A. 1077)

R. Matsuura ; JaPan 6052 ('58) Aug. 8.

マグネシウム蒸気の凝着スリーブ (C.A. 1079)

L.M. Pidgeon ; U.S. 2,837,328, June 3, 1958

電熱加熱による Fe-Si 還元法の炉が記載せられる。Mg 蒸気は底からコンデンサー
内にスリーブに流れる。

耐磨耗性の Dust bree の塩化カリ粒 (C.A. 1656)

Verkaufsgemeinschaft Deutscher Kaliwerke G.m.b.H. ;

Ger. 933,567, Sept. 29, 1955

KCl 溶液を急速に冷却し、先の Patent で行った処理をし核になる結晶を投入し
且表面活性剤を添加する。表面活性剤は $3 \sim 20 \text{ mg}/\text{l}$ を Pb 塩で“classification”
せる後加える。系統図が記されている。

ハロゲン化アルカリ揮発の際の重合気体分子 (C.A. 1877g)

Joseph Berkowitz 外 1 名; J. Chem. Phys. 29, 653-7 (1958)

夫々の凝縮相と平衡にあるハロゲン化アルカリの分子種を電子衝撃によつて作られた
イオンを質量分析計を用いて決定した。Dimer, trimer, 或場合には tetramer
が見られた、ハロゲン化リチウムの場合には monomer より Dimer の方が多かつた。
得られた結果は初期の分子線選択装置による実験結果 (Miller and Kusch, C.
A. 51, 4082d) とよく一致し、最近の赤外スペクトル (Klemperer and Rice
C.A. 51, 10236; R. and K.C.A. 52 878d) の研究とは一致しなかつた。イオ
ン化効率 (ionization efficiency) 曲線の異常なことについても議論された。

アルカリ金属溶融塩（硫酸塩，炭酸塩）混合物の可逆反応
(C.A. 1909h)

L.F. Volkova : Izvest. Sibir. Otdel. Akad. Nauk S.S.
S.R. 1958, №3. 60-4

C.A. 49, 11382g 参照，可逆四成分系， M_1^+ , $M_2^+ \nparallel SO_4^{2-}$, CO_3^{2-} (M_1^+ と M_2^+ は Li, Na, K, Rb) についての既存のデーターを一イオンとナイオノンの半径の合計の差Zをもとにして集めて分類，そして Cs, $M_2^+ \nparallel SO_4^{2-}$, CO_3^{2-} 系について起りそうな，成分図に拡張して用いた。これらの系はすべて固溶体が広い範囲で生成する特長がある。周期率表に従つて分類したら，系は Z と平行関係がはつきり認められる。Li を含む 4 成分系の double compounds の結晶の出る範囲は Z とともに増大する。 $M_2^+ = Na, K, Rb$ 系においては，夫々これらの面積が，5.77, 1.422, 2.253% であり，対応する。Z の値は 0.64, 0.76, 0.82 Å ($M_2^+ = Cs$ の系の Z は 0.88)。一方 Li-Na, Na-K, K-Rb, Rb-Cs 系ではこれらの結晶範囲は Z が 0.64 から 0.83, 1.02, および 1.14 Å と増加するにつれて減少した。そして最後の三つの系では全結晶範囲が固溶体によつて占められてしまった。(*)

銀およびナトリウムの塩化物並に硝酸塩の層理 (Stratification) をもつた不可逆，互変，特異系 (C.A. 1910a)

M.A. Zakharchenko 外 1 名; Nauch. Trudy Novocherkassk.

Politekh. Inst. im. S. Ordzhonikidze 27, 3-17 (1956)

Ag, Na \nparallel Cl, NO_3^- 系を 800° まで研究，液相面は 5 つの分野にわかかれている。

1.9% $AgNO_3$, 0.68% $AgNO_3 \cdot AgCl$, 8.87% $NaNO_3$, 38.48%

$AgCl$ 50% (Ag, Na) - Cl 固溶体，安定な組 (atable pair) ($AgCl$ と $NaNO_3$) の成分が液相に不完全にとけるために $AgCl$ と固溶体の範囲で層状になる。(*)

無機化合物の昇華熱，V. アルカリ金属弗化物 (C.A. 1910d)

A.C.P. Pugh 外 1 名; Trans. Faraday Soc. 54, 671-8 (1958)

C.A. 50, 12625i 参照。アルカリ金属 F と KCl の蒸気圧が 10^{-4} から 10^{-2} mmHg の範囲で，ねじり糸流出装置 (C.A. 50, 6171d) で測定された。単分子

種がCsFとRbFで認められた、LiFとNaFと、やゝ程度は軽いが、KFも、
 10^{-4} から 10^{-2} の圧力範囲においてすら二分子種になる傾向が大であつた。
LiFが二分子種になる傾向が最も大であつた。

昇華の潜熱 $\Delta_{\text{H}_{298}}$ (MX)は: LiF 6.3, NaF 6.7.3_s, KF 5.7.8,
RbF 5.4.9, CsF 4.9.1, KC1 5.2.8_s, KCa1/mole であつた。

アルカリおよびアルカリ土金属亜鉛素酸塩の不均等化 (C.A.1974g)

Giorgio Renato Levi 外1名; Gazz. chim. ital. 86, 447-50
(1956)

塩化物は肉厚のガラス管の中に入れ, Carius 炉中で加熱。できる塩化物はAgClとして定量, 亜塩素酸塩はヨード滴定で定量不均質化%はいろいろの亜塩素酸塩について, 乾いた状態および溶液において以下の如くであつた。: NaClO₂ 99.97; KC1O₂ 98.96, CsClO₂ 98.96; RbClO₂ 95.92.
Ba(ClO₂)₂ 94.93; Ca(ClO₂)₂ 92.93; Sr(ClO₂)₂ 93.90;
LiClO₂ 85.85;

反応温度はいつも180-210°の間に保つたが, ただBa(ClO₂)₂の場合のみは温度は200°より上昇させなかつた, 210°で97% BaCl₁ができるからである。

マグネシウムの帯溶融 (C.A.53, 2031h)

A.S. Yue 外1名; Trans. AIME 212, 881-4 (1958)

溶融帯からの蒸発を防ぎながら帯溶融によるMgの精製について研究が行われた。有効な精製を行うためには帶走行の速度を少くとも 0.3 in/hr 以下として溶融帯を6回 pass することが必要である。Niが最も速やかに除かれ, それよりも遅い速度で除かれるものはCu, Si, Zn, Pbである。Mnを除く多くの不純物は共融物を作り帶精製装入物の掉尾に集まる。Mnはその装入物の頭に移動する。

金属Mgの電解製造 (C.A.53, 2895g)

Hachiro Tadenuma 他2名; Japan. 9052 ('57), Oct. 24.

MgCl₂・6H₂OからMgを電解製造する際, 浴中にCl₂を吹込むとMgCl₂の分解が抑制できる。この方法は, Mgの製造に水加物を用いて, 無水塩化物と同様の

結果を得ることができる。

Li の Data-sheet (C.A. 53, 2993f)

J. F. Ellis ; U.K. Atomic Energy Authority. Ind. Group.
R&DB (CA)

TN-154 (Declassified Reprint). 6pp. (1958)

4. Be, Ti, Zr, He

溶融塩電解によるBeの連続生産 (C.A. 103h)(1959)

Simon J. Morana; U.S. 2,843,544 July 15, 1958

BeCl₂ 40~70% (53~55%が好ましい), 残部NaClよりなる電解浴の電解によるBeの生産をのべる。精細がやゝ丁寧にのべてある。(*)

Tiの連続生産 (C.A. 104e)(1959)

Tama Takubo ; Japan. 8051 ('57), Sept. 24

MgCl₂ 25, NaCl 60及びCaCl₂ 15%よりなる電解浴を入れる。

TiCl₄ とMg (電解槽より生ずる) を供給してTiを生ずる。生成Tiの純度99.8%, ブリネル硬度100.*

Ti, Zr及びHfの理論表面張力 (C.A. 162i)

Dan McSachlan, Jr. J.Appl.Phys. 29, 1134 (1958)

Ti, Zr, Hfの表面張力の測定及び推定値が比較されている。

結晶Ti又はZrの連続生産装置 (C.A. 179i)

Sakae Takeuchi ; Japan 8153 ('57), Sept. 25

真空電気炉で頂上に冷却カラムを底に凝縮室をもつTiCl₄ (又はZnCl₄) とMgをバスケットに供給してTi又はZrはTi又はZrのリボン上に析出する。反応終了後バスケットを冷却カラム中にあげ底部は真空を保つためにbaffleで密閉され

る。MgCl₂は真空をみだすことなしに凝縮室から引き出される。

Ti と Zr (C.A. 180a)

Kozo Nishida 外2名; Japan. 8154 (157) Sept. 25

金属TiとZrを溶融塩浴（アルカリ金属或はアルカリ土類金属の一種或はそれ以上の塩化物よりなる）を添加することによつて，純粋のTi又はZrの粉末金属をうる。例えばTiCl₄の少量を含むTiCl₃結晶2部と99.3%Tiの不純スポンジ0.8部をNaClとKClの溶融塩8部に加え，Ar気流中で900°に29時間加熱して，99.8%純度の金属Tiを52%の生成率でうる。

Ti, Zr 及びそれらの合金 (C.A. 180f)

Richard A. Kieffer 外1名; U.S. 2,848,315, Aug. 19, 1958

Ti又はZrの酸化物でC又はSiの様なもので還元される酸化物を電極に形成する。此等の電極は少くとも3000°に真空中で電弧を維持するのに用いられる。自消耗電極の酸化物は高純度のTi又はZrに還元される。この工程は少くとも99%の純度のTi又はZrの合金で5~50%のMo, W, Ni, Cr, Al, Fe又はMnを含有する合金の生産に適している。

Ti (C.A. 180b)

Wayne H. Keller 外1名; U.S. 2,848,319, Aug 19, 1958

溶融還元剤を溶融塩中にとかしたTiの低級ハロゲン化物の溶融浴の上表面に供給するときにTi結晶の高収率がえられる。^(*)

Zr を含む鉱滓結合剤 (C.A. 185i)

A.D.anikins 外5名; U.S.S.R. 112,373. June 25, 1958.

Mg基本合金に添加するためのZr含有結合剤としては，K fluozirconate 66, LiCl 26及び80%のfluoriteを溶融することによつてえられる。この融剤約80%と，20%Mgとを溶融する。

三臭化チタニウムのX線による検討 (C.A.804)

R.F.Rolsten 他1名; J.Phys. Chem. 62, 1024 (1958)

TiBr₃ は TiBr₄ と Ti を 550°C で反応させてえた。この構造は Ca₂—R₃ X 線による比重は 4.24 rhombohedral cell は $a_0 = 7.26 \text{ \AA}$ $\alpha = 52^\circ 48'$ である。

チタニウムの陽極の挙動 (C.A.902)

B.Rivolta ; Met.ital., 50, 255-62 (1958)

25°, 50°, 65° で 0.5N H₃BO₃, KOH, Na₂S, HClO₄, H₂SO₄ 中で陽極処理した Ti 片に形成せられる passive layer が電子解析金属顕微鏡で測定せられた。その結果が表に示され、種々の写真が示されている。

チタニウムの陽極ポーラリゼーション (C.A.902)

J.B.Cotton ; Chem & Ind 1958, 492-3

24 A/ ft^2 海水中で陽極電流を通じたものは激しい腐蝕を生ずる。一方 Pt の小片をつけたものは腐蝕をうけない Al, Cu, 不銹鋼 Ti に白金線を熔接したもの 4 時間海水中に同じ条件でつけたところ Ti—Pt レス外は腐蝕をうけた。Ti に 5×10^{-6} 時 Pt を被覆したものは $100 \text{ A}/\text{ft}^2$ の電流密度で 250 時間たえた。一方 被覆のないものは 30 分でくずれた。

Ti の耐蝕性 (C.A.1070)

J.B.Cotton 他1名; Chem & Ind (London) 1958 640-6

11 文献についての紹介

チタン鉱石の精錬 (C.A.1079)

P.J. Ensio ; U.S. 2,853,375 Sept. 23. 1958.

Fe を還元するに充分な炭素とまぜて精錬を行う。92.5% の FeTi 酸化物 (41.6% Fe, 36.7% TiO₂, 0.04% S) が炭素分と混じ 1650°C で電気炉で 精錬すると, 0.7% Fe 85% TiO₂ のものがえられ, その 50% は Ti₂O₃ である。鉄は 1.07% S である。

流動法によるチタニウム鉱石から鉄の除去 (C.A.1079)

J. M. Daubenspeck 他1名; U.S. 2,852,362. Sept. 16, 1958

先づ鉱石中のFeを ferrous の形に還元して、次に鉄とのみ反応する量の炭素を加えて塩化する600~900°C、出来れば700~800°Cで処理すると FeCl_3 が揮発し、 TiO_2 のみが残る。5~10% Feのルテイル、或はTiスラッグが最良の材料である。鉱石の粒度は20~200 meshで Fe_2O_3 を2%以上含まない。(*)

TiとZr (C.A.1079)

Takashi Oshiba ; Japan 5509 ('58) July 26

50% TiCl_4 400% NaBr , 1立の液体 NH_3 が13kgのNaアマルガム(0.3% Na) 80°で1時間反応せられ攪拌、済過する。 NH_3 で Ti粉末を洗い、1100°C真空中で加熱すると 99.8% 純度の Ti薄板がえられる。 ZnCl_4 についても同様である。

チタニウム (C.A.1079)

Société de brevets & études et de recherches métallurgiques "Soberti" ; Fr, 1,094,987, May 25, 1955

Mgによる塩化物の還元でこの際、熔体を移動することにより附着を防止する。金属と TiCl_4 蒸気は異つたオリフィスから流入せられる。金属を回収して後、塩化物は一部再循環せられる。(*)

金属チタニウムから酸素の除去 (C.A.1079)

Horizons Titanium Corp ; Brit 797,934 July 9, 1958

リーダ法の場合のTiとNaClの分離 (C.A.1079)

E. Davies ; Brit, 795,116, May 14, 1958

高純度のジルコニウム (C.A.1080)

H. Ishizuka ; Japan 5810 ('58) July 31

ZrCl_4 90, HfCl_4 2, FeCl_3 0.5, AlCl_3 0.1, ZrSiO_2 3

及びC 2%がNHCl, 0.1N NH₄CNSと90°で溶解せられ2.3NHCl, 2.3N NH₄CNSを含むヘキソンと20時間溶解せる。残液はか焼しZnO₂から1000KgのZrをうる。同時に54KgのHfSO₄がえられる。

ジルコニウム (C.A.1080)

Hiroshi Ishizuka ; Japan 6453 ('58) Ang 13.

1200KgZrCl₄と288KgMgが850°で50時間加熱し冷却して930°で真空処理する。

Ti 及び Zr の化学処理 (C.A.1089)

G.F.Otto ; U.S.2,856,275, Oct 14, 1958

HNO₃—HF溶液にCl或はH₂O₂を加えた溶液でPittingを防止し, 研磨を行う。1lの20%HNO₃—2%HF溶液にNaCl, NaClO₃(1—1)の50grを加える。室温60秒で45.60~1505mgの減量で研磨せられる。

Trioxodizirconium hydroxyhalides (C.A.1656)

W.V.Bluementhal ; U.S.2,837,400. June 3, 1958

新しいZnのハロゲン化物は, Zr₂O₃(OH)X, YH₂Oの実験式を有している。これは氷状の固体で一般的のハライドよりもはるかに弱酸性である。これはローション, 薬品, 繊維用薬品に対して有効である。619g ZrOCl₂·8H₂Oが水にとかされて1000mℓとし, 1lの95gr Na₂CO₃溶液に加え, 沈殿を生ぜしめ, 更にp.H.が4.0になるまで加える。沈殿は汎過し, 水洗し, 35.6%HClにとかし, 乾燥するとZr₂O₃(OH)Cl·YH₂Oがえられる。この他Zr₂O₃(OH)Br·YH₂O, Zr₂O₃(OH)I·YH₂Oも同様にえられる。

ジルコニウムの文献, 刊行物 7771 の補足 (C.A.1872g)

Eleanor Abshire U.S.Bur. Mines, Inform. Circ. 7830, 216 pp. (1958)

C.A.51, 7780g参照, 844の報告と62の特許のアブストラクト。

溶融チタン酸塩の性質を研究するための起電力法

(C.A. 1907 i)

V.I.Musikhin 外1名; Zhur. Fiz. Khim. 32, 1372-7 (1958)

1200°と1470°で $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2$, $\text{MnO}-\text{TiO}_2$ 系溶液を以下の濃淡電池の起電力差を決定することによって研究した。 $\text{Fe}, \text{Ti}/\text{Na}_2\text{O}$, $\text{TiO}_2/\text{MgO}/\text{Na}_2\text{O}$, $\text{TiO}_2/\text{Fe}, \text{Ti}$, および $\text{Cu}, \text{Mn}/\text{MnO}$, $\text{TiO}_2/\text{MgO}/\text{MnO}$, $\text{TiO}_2/\text{Cu}, \text{Mn}$. この際 Esin と Lepsinskikh (C.A. 48, 13577 i) の方法を用いた。混合物の性質は理想溶液とはずつと異つたものであつた。屈曲点によつてコングルエントにとける次の化合物の存在を示している。 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{TiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{TiO}_2$, および $2\text{MnO} \cdot \text{TiO}_2$.

放電(電弧)による低原子価チタンハロゲン化物の製造

(C.A. 1964 h)

Shinichi Tokumoto, 外6名; U.S. 2,854,392. Sept. 30, 1958

TiCl_4 から TiCl_3 と TiCl_2 を製造する方法の装置が述べられている。主要な部分は: 固定電極と周期的に接触する運動する電極を有している電解浴, 直流源, 電極表面を引つかく手段, よりなる。このような装置で 470 gr. の TiCl_4 が 60°で 2 時間で 97 gr. の $\text{TiCl}_3 + \text{MgCl}_2$ になつた (2 個の Mg 電極を用い 20-30 V. の電位で電極が接触するときの電流が 50 Amp. である)。運動する電極は接触時に 30 mm の距離になつて, 600 回/分で往復運動する。

チタン含有鉱石より鉄, チタニウム, バナジウムおよびリンの回収法 (C.A. 53, 2059 d)

Mikio Mukaiyama; Japan, 8151 ('57), Sept. 25

$\text{Fe} 56.2, \text{TiO}_2 11.08, \text{MgO} 2, \text{SiO}_2 1.08, \text{V}_2\text{O}_5 0.46, \text{CaO} 0.4, \text{Al}_2\text{O}_3 0.36, \text{P} 0.108\%$ を有する砂鉄 100 Kg に対し 25% の Na_2CO_3 および 22% のコークス屑を入れ電気炉で溶融して, $\text{C} 3.9, \text{Si} 0.07, \text{Ti} 0.05, \text{V} 0.03, \text{P} 0.018\%$ 残りは Fe なる銑鉄と, $\text{TiO}_2 37.6, \text{FeO} 3.07, \text{V}_2\text{O}_5 1.67, \text{P}_2\text{O}_5 0.33\%$ なる slag を 28.3% 得る。Slag は先づ 30°C で水で抽出し P_2O_5 をとかし, 後に 5% H_2SO_4 で処理して V_2O_5 を抽出し, 其後に 50

%H₂SO₄ で処理して Ti (SO₄)₂ として Ti を回収する。NaCO₃ 又は NaOH を加える量は鉱石中の TiO₂, V₂O₅ P₂O₅ の全量に対し 1~1.8 倍とする。

Titanium dichloride (C.A.53, 2556e)

Badische Anilin & Soda-Fabrik. Akt-Ges ; Ger. 949, 344, Sept. 20, 1956 (Cl. 12 i, 39)

石英製容器の内に KCl + NaCl (1:1) 400 g を 800°C でとかした melt の中に 35~40 l/hr. の速度で乾燥した H と TiCl₄ 蒸気の混合物 (1:1) を導入する。4 時間で 164 g の TiCl₄ を導入した。容量の重量増加は 102% で、これは完全に TiCl₂ に還元したことと相当する。混合物の b.p. は 84° 下り 540° となつた。色は緑から紫に変り、反応物を水と混ぜると気体発生を伴う。

Zirconium四塩化物 (C.A.53, 2557e)

Marvin L. Bromberg ; U.S. 2,852,446 Sept. 16, 1958

分別蒸溜又は真空蒸溜によって HfCl₄ < 0.01% の ZrCl₄ を得る。蒸溜帶の hot end の温度を最高 455~520° として分別蒸溜の絶対圧力を次式で示される値の 97~103% として行う。

$$\log P = -3406/T + 9.0421 \quad P = \text{絶対圧力 (mHg)}$$

$$T = \text{絶対温度 (°K)}$$

ZrO₂-MgO 溶融中の結晶 (C.A.53, 2729e)

N. Köppen ; Ber. deut. keram. Ges. 35, 313~6 (1958)

ZrO₂ に 2~3% の MgO を加えたものの溶融物を顕微鏡及び X 線で研究した結果、その大部分は cubic crystal であり、他に monoclinic ZrO₂ が存在していた。

HfCl₄-NaCl 系の相平衡図 (C.A.53, 2759i)

A.S. Roy 他 2 名 ; Trans. AIME 212, 817~18 (1958) ; cf. C.A. 51, 6303b

HfCl₄-NaCl の相平衡間を 0~22% HfCl₄ の範囲について求めた。こ

の範囲の化合物の溶融物は 1 atm. 以下の蒸気圧をもち、融点は 548°~800° の間にあつた。共融物は 27 mol.% $HfCl_4$ であつた。用いた $HfCl_4$ は 4% の $ZrCl_4$ を含有していた。

TiCより金属 Ti の電解抽出 (C.A.53,2892h)

Mole Norton S.p.a.; Ital. 544,957, June 21, 1956

TiCより金属 Ti を得る電解槽について記してある。電解法は CaF_2 , MgF_2 及び SrF_2 との混合溶融物よりなる。詳細な構図が附記してある。また次に示す諸塩類を単独に、また混合して電解法として用い得る。融点と沸點が与えられている。

$BaCl_2$ 962, 1560; BaF_2 1280, 1400;
 $CaCl_2$ 772, 1925; CaF_2 1330, 2500;
 LiF 870, 1670; $MgCl_2$ 712, 1412; MgF_2 1396, 2260
; KCl 790, 1500; KF 880, 1500; RbF 760, 1410;
 $NaCl$ 800, 1413; NaF 992, 1705; SrF_2 1190, 2460

Ti-nitride の電解による Ti の製造 (C.A.53,2893b)

Horizons Ti Corp.; Brit 795,416, May 21, 1958

K_2TiF_6 と $NaCl$ or KCl の溶融浴に Ti-nitride を添加して電解する。陰極の還元生成物は 金属 Ti である。例えば、84% $NaCl$, 16% K_2TiF_6 (wt.%) よりなる溶融塩浴を黒鉛ルツボ (陽極をも兼用) でつくる。溶融物は 850° で 3 時間保ち、30 gr. の Ti-nitride の粉末を加える。steel 製のコーン形の陰極を用い、Ar 気流中で、発生する N_2 を追い出して電解を行う。電解は、3.0 V. で 124A.H 行う。60~70 amp.d.c. (cathod c.d. 133~45 amp./sq. cm). 外部加熱にて所定の温度に保つ、析出物は精製し、乾燥後、真空溶融する。得られた金属 Ti は 20% で、Brinell 硬度 155, 収率 86%。

金属 Ti の電解製造 (C.A.53,2896a)

Shinzo Sato; Japan. 9202 ('57), Oct. 30

TiF_3 , $TiCl_3$, $TiBr_3$, TiI_3 等の Ti-halide を少量のトルエンを含むエタノールに浴かし、室温で電解すると、Ti の純金属が得られる。C を陽極

に、Cuを陰極に用いる。

金属 Ti の電解製造 (C.A.53, 2896b)

Sakae Takeuchi 他4名; Japan. 8903 ('57), Oct. 9

電解浴を改良した、例えば、NaCl 30, KCl 30, K₂TiF₆ 32, K₂TiO₃ (原料) 8%を黒鉛ルツボ中で1000°で溶融、2V 250 amp./sq.dmで電解した。黒鉛棒を陽極、W棒を陰極に用いた。陰極に析出したTiの純金属の收率は90%, TiはH₂O, 2~5% HCl, 及びアセトンで洗滌し、真空中で乾燥させた。

Be の化学 IV. Be の有機塩類 (C.A.53, 2908d)

Sarju Prasad 他1名; J. Indian Chem. Soc., 35, 261~3 (1958); c.f. C.A. 52, 6045g

dodecanoic, myristic, palmitic, stearic, malic, citric, benzoic, solicylic 及び phthalic acids の normal salts について述べている。

Be の化学 V. Be の Phenoxides (C.A.53, 2908d)

Sarju Prasad 他1名; J. Indian Chem. Soc., 35, 263~6 (1958)

1-naphthol, 2-naphshol, o-cresol, m-cresol, catechol, resorcinol, hydroquinone, 及び pyrogallol の phenoxides を製造し、これらについて述べている。粘度測定の結果、次の系に於ては、complex の生成は認められなかつた。

BeCl₂-catechol-EtOH, BeCl₂-2-naphthol-EtOH,
BeCl₂-pyrogallol-ZtOH

CO-CI₂ 混合ガスによる TiCl₄ の製造 (C.A.53, 2909b)

Genichi Nakazawa 他1名; Nippon Kōgyō Kaishi 74, 183~8 (1958)

TiO₂+2Cl₂+2CO=TiCl₄+2CO₂ の塩素化反応を、高Ti含有残

渣(I), Ti-slag, anatase, rutile について研究した。試料の Ti-oxide を 0.5 % とり, CO と Cl₂ (流速は共に 100 cc/min.) の混合ガス中で 200°/hr. で加熱反応させしめた。Rutile は, anatase よりも高い温度で反応し始める。一定温度における反応速度を (I), slag, cryst. Ti oxide について求めたところそれぞれ 650, 550, 及び 400 °C で最大となつた。しかし, (I) については, 750 °以上では反応速度は次第に上昇し (a min. at 700~50°), slag については, 700 °C 以上で同様のことがわかつた (a min. at 700°)。この様な最高反応速度は, 試料中に含まれる Fe が触媒の役をなし, CO が分解して生ずる C のために塩素化が促進されるものと考えられる。還元ガス中に N を添加すると塩素化は低下する。これは N の存在のため, Fe が優先的に塩素化されるためである。(I) の塩素化後の残渣には rutile のみが含まれている。

Ti-chloride の還元 (C.A.53, 2913d)

V. Gutmann 外 1 名; Monatsh. 89, 331~41 (1958)

Na 電極で放電させて TiCl₄ と H₂ の混合物を還元させることによつて微粉末の金属 Ti を得ることができる。還元に際して, Na は H₂ の還元より一層強力作用する。この工程は放電中の H₂ 還元による TiCl₂ の製造と, これを 300°, Na で還元して微粉の結晶金属 Ti を得ると云う 2 段階に分けられる。massive Ti を得るには, TiCl₂ を NaCl - KCl 溶融体中にとかし, 800° で還元することによつて得られる。TiCl₂ の種々の溶媒に対する大略の溶解度が示されている。(*)

Be (C.A.53, 2991e)

R. Syre; Metal (Corrosion-Inds.) 33, 406~19 (1958)

金属 Be の総説。製造法, 機械的性質, 高温に於ける性質, 加工性, 毒性等について。

TiO₂ 含有物からの Ti の連続抽出 (C.A.53, 3014a)

Farbenfabriken Bayer Akt.-Ges.; Ger. 955, 495, Jan. 3, 1957 (C.I.12 i, 39)

ケーキの生成をさけるために珪藻土を加えて粒状の反応を試みた。79.2% の TiO₂ を含む Na titanate slag (1000 parts) に 520 parts の珪藻土及び

96% H₂SO₄ 2080 parts を加えドラム中で粒状にする。220~30°で4時間処理し、反応生成物を5000 parts の水で50°Cで抽出すると Ti (96~100%) が溶解してくる。珪藻土の作用のため済過によつて完全に清澄な溶液が得られる。

Ti (C.A. 53, 3018a)

Frederic V. Schossberger; U.S. 2,857,264~5, Oct. 21, 1958

Alkali chlorotitanates を alkali or alk. earth metals で還元して Ti を製造した。例えば、339 g の無水 K₂TiCl₆ を不活性気流中で 101 g Na と混合し、タンドン状に固めた。これを炉の中に入れ、Al 中で 4 時間 500°C に加熱する。生成した Ti 粉末は、水で浸出することにより、KCl 及び NaCl と分離できる。同様にして、340 g の乾燥 K₂TiCl₆ を 53 g の Mg 粉末で還元し、反応生成物を HCl で浸出した。

Zr 及び Hf の精製 (C.A. 53, 3018b)

Commissariat à l'énergie atomique ; Brit. 800,426, Aug. 27, 1958.

U.S. 2,757,081 (C.A. 50, 16647i) 参照

TiCl₄ 中の FeCl₃ 除去用トラップ (C.A. 53, 3620b)

E.C. Perkins 他 2 名; U.S. Bur. Mines, Rept. 5428, 4 pp. (1958)

TiCl₄ は工業的には C の存在下で titaniferous materials を塩素化して製造する。TiCl₄ gas が凝縮する前に、FeCl₃ 及びその他の不純物の塩化物を除去するためのトラップを改良した。トラップは、焙焼した無水岩塩をスクリーンで支えて充填したカラムからなっている。温ガスはスクリーンの右側から吹込まれる。入つてくるガスは最低 300° に加熱され、塩化物の固化を防いでいる。岩塩の入つているカラムは TiCl₄ が自由に通過できるよう 200°C に加熱されている。トラップの中では FeCl₃ ガスと NaCl が反応して溶融混合物ができる、この混合物は 160° 以上では液態で、スクリーンの下の加熱室へ流下する。必要に応じて、所要量の NaCl をカラムの頂部に補給する。

イルメナイトの鉄還による TiO_2 の製造 (C.A. 53, 3625c)

Société des Blancs de Zinc de la Méditerranée, Eugène
Chabaury, Pierre Gindre & Cie, ; Brit. 802, 336, Oct. 1,
1958

U.S. 2,814,557 (C.A. 52, 6736i) 参照

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

炭化硼素 (C.A. 105h) (1959)

Mole Norton S p A ; Ital. 540, 379, Mar. 3, 1956

当量より B 6.5% 過剰までの割合の B 酸化物とコークスの混合物を請求範囲とする。

主に Al_2O_3 よりなる底をもつてゐるような電気炉が記述されている。

タンタル, ニオブ及びベリリウム (C.A. 154a)

G.L. Miller.; Metal Ind. 22, 507-9 (1958)

Ta, Nb 及び製法とその性質の Review があたえられている。

クロムとニオブ (C.A. 178c)

Wayne H. Keller 他1名; U.S. 2,848,320 aug. 19, 1958

Cr 又は Nb のハロゲン化物を溶融塩中にとかし, 溶融還元金属の添加によつて金属に還元する。(*)

ニオブ, タンタルのハロゲン化物 (C.A. 954)

A. Cowley 他2名; J.Chem. Soc. 1958. 3133-7

Et_2O : $NbCl_5$ 及び Ta と Br を含む同様な化合物が形成せられた。これらの化合物は分析及び蒸気圧の測定により決定せられた。塩化物の場合の融点は Nb 83°, Ta 80°。臭化物では Nb 71° 分解, Ta 77° 分解, TaI_4 は Et_2O と化合物をつくらない。 Et_2O 中のハロゲン化物の溶解度は -6° ~ 25°C の範囲で測定せられ,

$\theta / 100\% Et_2O$ で示すと $NbCl_5$ 18.32 (20°) $NbBr_5$ 4.34 (20.9°)
 $TaCl_5$ 26.61 (20.5°) $TaBr_5$ 10.09 (21.4°) TaI_5 3.27 (20.0°)
解析格子は複雑で熱分解により ethylhalide と metal oxytrihalide に
分解する。oxytrihalide は高温で五酸化物と五ハロゲン化物に分離する。

Tantalo-columbite の価値の増加 (C.A. 1012)

T. Oniga ; Bol. INT (Inst. nacl, tecnol) (Rio de Janeiro)
5 № 12, 10~14 (1954)

Djalmaite は現在ブラジルにおいて、Uの資源として用いられその輸出が多くな
つている。これは Ta の資源として 100 倍も価値を有するから Ta 含有鉱物として取
引きせられる可きであろう。National Department of Mineral Pro-
duction はその生産を調制し、原鉱を買つけ精鉱として販売するであろう。

Nb の性質とその応用 (C.A. 1022)

S. Stolarz ; Wiadomosci. Hutnicze 14, 282-4 (1958)
鉱石焼結物からの Nb 製造の技術とその性質及びその応用が記されている。

V 中の炭素及び炭素の拡散 (C.A. 1041)

R.W. Powers 他 1 名 ; Acta Met. 6, 643-6 (1958)

V 中には C は O より僅かに早く拡散する。これら浸入型の不純物の拡散係数が温度の
函数として求められた。

酸化モリブデン (C.A. 1066)

S. Fujishiro ; Funtai oyobi Funmatsuyakin 4, 18-24
(1956)

18 文献について記されている。

水素化硼素の天然および人造ゼオライト中の拡散 (C.A. 1889d)

H.C. Beachell and John Andrew, Jr. ; J.chim. phys. 55,
280-4 (1958)

B_2H_6 , B_5H_9 , $B_{10}H_{14}$ の chabazite, mordenite, および 4-, 5-, 13-A (Linde molecular sieves) 中での拡散を研究した。以下の値が得られた [(標準条件における気体のcc) / (吸収剤のg.数)], 20°C. 10cmの最終平衡圧の下では, B_2H_6 は mordenite に 0.1, 4-Amol.sieve に 0.3, chabazite に 28.5, 5-A, mol.sieve に 34.0, 13-A, mol.sieve に 46.4; B_5H_9 は 最終平衡圧 6.6cm で, 4-Amol.sieve と chabazite で 0, 5-Amol.sieve 1.2, 13-Amol.sieve で 36.4;

$B_{10}H_{14}$ は 最終平衡圧 0.01cm で, 13-Amol.sieve に 18.6 で他のものは 0。吸着は物理的なものであり, 水素化物の分子の寸法と吸着剤の穴の大きさをもとにして得られた結果を説明することができる。

半導体用シリコンの製造と純度向上 (C.A. 1927 i)

David K. Hartman; Semiconductor Prod. 1, No. 6, 35-40
(Nov./Dec. 1958)

review である。“半導体用純度の Si”を $SiCl_4$ の Zn による還元(1)と石英上で SiI_4 を分解することにより製増することについて論じている。Zone meltingによる技術的な過程{(1)のための}を, Si から出発する場合について述べる。次のものの Si 中での分布係数が与えられている。B, Al, Ga, In, P, As, Sb, Sn, Cu, Au, and, Ta.(1)の鉄塊 (Zone melting したもの) の上部と下部の分析表 (parts/billion で示す事がある)。

Au, As, Cu, Sb, Fe, In, Bi, Co, Zn, Sc, Zr, Ga, Ag, Cd, Mo, Ca, Pt, Hg, Ni, Cr, Sn, Mn, Al, Mg, V, B, Pb, Ta, Na. についての分析結果が与えられている。

高純度インジウム (C.A. 1964 e)

Rare Metals Foundation.: Brit. 800, 153, Aug. 20, 1958

$InCl_3$ 溶液を電解して作った In アマルガムを次の電解に使用して少くとも 99.99% 純度の In が陰極で得られる。Na, Ca, CuTl と Hg の痕跡が最終製品中に存在した。しかししてオ1の操作で, KI を加えて Tl の含有量をへらすことができる。一方最後の操作で電解質に KI を加えることによつて Cu のない In を得る。

MeOHやEtOHのような有機の溶剤は電解質溶液中に加えることができる。

そしてHOAcはInCl₃の加水分解を防ぐのに用いられる。両方の操作における電流密度は約3amp./sq.dm.電圧は3.2V。

Induction-lamp のターゲット用Taの純度向上(C.A.1965f)

Laurie H. Sabine and Selwyn L.Willey ; U.S. 2,856,269

Oct. 14, 1958

Ta₂CをBelljar中でCH₄ 50%とAr・Ne, Heなどの不活性気体5%のふんい気中で、1200mbarの圧力で3000~3700°Kで加熱して高純度の金属炭化物ターゲットを得る。

窒化ボロンの挿入化合物(Intercalation comp)の存否 (C.A. 1975c)

W.Rudorff外1名; Z.Naturforsch. 13b, 459 (1958)

Croft (C.A. 50, 16212c)はBNとハロゲン化金属(FeCl₃, AlCl₃, CuCl, およびAsCl₃)との間に挿入化合物ができると報告している。R-, S-両氏はBNの類似の挿入化合物をFeCl₃, CoCl₂, CoBr₂, NiCl₂, AlBr₃ K, Br, およびN₂O₄について、分析やX線的方法を用いて、見出すことができなかつた。この不一致の説明としてC-氏がBNを使用してなかつたのではないかと云う点が考えられる。と云うのは彼はBNが“黒くてびかびかしている”と云つてゐるからである。

BCl₃とNH₃から沈殿させたもの、又はNH₄Clと硼砂の混合物を1500°に急に加熱するときに得られるものは、BN 99%の純度で白色である。

純粹な硼素の結晶(C.A.2548f)

David R.Stern外1名; J.Electrochem. Soc. 105, 676-82 (1958)

BCl₃を気相でHによって還元、流動系で電気的に加熱したフィラメント上で反応せしめて、高純度Bの一つの製法として考へた。実験は実験室規模とbench-scaleの流動反応装置とで行つた。変成率は反応物のモル比、滞留時間、沈着物の量、沈着温度によって変化する。塊状の結晶B沈着物は、分析で99.6% (直接の化学分析) であ

つた。Bの純度はフィラメントの拡散とBC₁₃の純度によつて決るようである。

Ti-のフィラメントは最も満足すべきものであつた、と云うのはTiによる混入物は300°で塩素化すれば除去することができるからである。X線回折の研究によると、Tiは硼化物であるより、むしろ固溶体として存在していることが判る。

砂鉄の芒硝処理廃液よりアルカリ及びVの回収 (C.A. 53, 3620d)

Yozo Takimoto 他1名; Kōgyō Kagaku Zasshi 60, 145-7

日本産砂鉄は、TiO₂ 29.84, FeO 50.44, V₂O₅ 0.18, SiO₂ 4.80 %含んでいる。FeO:Na₂SO₄:C=1:1:5の割合に調合し1100°Cで2時間焙焼し、水抽出すると、水溶液中に、原鉱中のVの10%，理論生成Na₂Sの30%が存在する。抽出液にCO₂を吹込むと液中の80%のVが硫化物として沈殿する。水抽出の際の残渣を希酸で処理すると、原鉱中のVの50~60%が溶出してくる。酸抽出液を約pH=6.0に調節することによつて、鉄の沈殿を抑えつつ、Vを沈殿せしめた。

6. RE, Th, U.

希土類分離にC-300合成樹脂の使用 (C.A. 110f) (1959)

E.Lazzarini 外2名; Energia nucleare (Milan) 5, 199-202 (1958) (in English)

ポリスチレン-デヴィニルベンゼン型不活性、鋼目列の合成樹脂が、Tm, Eu及びTbの合成混合物分離に効果的であることを示した。pH 3.3のクエン酸-ケエン酸アンモニウム溶液を7.5~8.5にし抽出して行う。分離は放射能検出によつて行つた。

ammonium nitrilotriacetate を使用するイオン交換でやゝ多量の希土類鉱物の迅速分離 (C.A. 110g) (1959)

Leopold Wolf 外1名; Chem. Tech. 10, 290-6 (1958)

希土類(T)の錯塩形成剤としてのdiammonium nitrilotriacetateの有効なことはZn⁺のカラムを用いて研究された。その結果もし eluant の流速を0.5

cc/min . 以下に落さなければ充分純粋な型で(I)のかなりの量をうることが判つた。
elution の機構を検討し錯塩形成について理論的な考察を行つた。

イオン交換によるウラニル硫酸塩から硝酸塩えの転化

(C.A. 111b) (1959)

D.Dolar 外1名; "J. Stefan" Inst Repts. 4, 139-42
(1957)

ウラニル硫酸塩から硝酸塩えの転化にイオン交換カラムを用いることの適性をのべてある。Loading と elution の曲線をあたへ、陽イオン交換カラムだけがこの目的に適することを示してある。

ウラニウムの溶融と精製 (C.A. 181b)

Frank H. Spedding 外1名; U.S. 2,852,364 Sept. 16, 1958

高融点の不純錫でとりまかれた純Uのインゴットは、moldの上に支えた黒鉛上で加熱することにより精製される。インゴット溶融物の内部がとけると錫は裂ける。錫は黒鉛支持台上にのこり、純溶融Uはmold中に流れこむ。

四弗化トリウムの蒸気圧 (C.A. 797)

A.J. Darnell 外1名; J.Phys. Chem. 62, 1143-5 (1958)

固体の蒸気圧測定にはKnudsen の噴出法が用いられた。又液体の測定には凝縮的方法が用いられた。固体 ($1055-1297^\circ\text{K}$) の蒸気圧は $\log P \text{ atm} = -16.860/T + 9.105$ で与えられ、液体 ($1427-1595^\circ\text{K}$) の蒸気圧は $\log P \text{ atm} = -15.270/T + 7.940$ で与えられる。昇華熱は $\Delta H_{1176} = 77.1$, $\Delta H_{1516} = 69.9 \text{ Kcal/mole}$ である。他の計算により $b.p. = 1953^\circ\text{K}$, $\Delta H_{1953} (\text{vap.}) = 61.6 \text{ Kcal/mole}$ $\Delta S = 31.5 \text{ cal/degree mole}$ である。

U 塩溶液における水銀陰極の電気化学的機構について (C.A. 901)

G.S. Tzurikov 外2名; Zhur. Fiz. Khim. 32, 1490-8 (1958)

U水溶液のHg滴下電極における電気化学反応の反応速度及び機構が検討せられた。又

$\text{UO}_2^{++} + e \rightleftharpoons \text{UO}_2^+$ 及び $\text{UO}_2^{++} + e \rightleftharpoons \text{UO}^+$ が弱い交流電流によりポーラライズされた。Hg電極で検討せられた。Uの酸性溶液におけるこの速度及び性質に最も影響を及ぼすものはU(V)のdisproportionationである。

$\text{U(VI)} \rightarrow \text{U(V)}$, $\text{U(IV)} \rightarrow \text{U(III)}$ は可逆である。 $\text{U(V)} \rightarrow \text{U(IV)}$ は 1 θ—原子が UO_2^+ により失われる時、大なる活性化エネルギーを必要とする。これはポーラログラフィにより可逆的な電極反応から証明せられる。 $\text{UO}_2^{++} + e \rightleftharpoons \text{UO}_2^+$ 及び $\text{UO}^{++} + e \rightleftharpoons \text{UO}^+$ の反応の測定は、5—10 ma/sq.cmの“exchange current”で可逆である。

Thの冶金 溶融塩電解によるZn-Th合金の製造 (C.A. 916)

Y.Ogawa 外3名; Nippon Kōgyō Kaishi 74, 311-15

NaCl-KCl-TiF_4 の溶融塩でZn陰極、黒鉛坩堝で800°Cで電解する。陰極のTh含有量が15—20%になると粘稠になり、蒸溜によりThをうる。

溶融点電解によるUの製造 (C.A. 917)

C.Marzano; Plating 45, 941-4 (1958)

400~25°Cにおいて、 LiCl , KCl の共晶混合物中の UF_4 , UCl_3 浴から析出せられる。この際酸化を防止するためにArが用いられる。陰極電流密度は60% Uは陰極として用い連続操作を可能ならしめる。再溶解してLi, Kを除去した後不純物は70 ppmである。Moが陰極材料として適している。析出物は微細な或は粗い樹枝状結晶片である。

希土類金属の硼化物

V.S.Neshpor 他1名; Zhur. Piz. Khim. 32, 1328-32 (1958)

新しい DyB_6 , HoB_6 , LuB_6 , DyB_4 , HoB_4 , LuB_4 及び ErB_4 が純酸化物と B_4C を 1400—1600°Cに真空中で 1~2 時間加熱して得られた。製品はX線で検討せられた。又 GdB_6 , ErB_6 , GdB_4 の存在で確められた。6硼化物は CaB_6 型の立方晶型格子を形成する。一方 4硼化物は UB_4 の正方晶型の格子をつくる。M-M, M-B, B-BのBond lengthが決定せられた。(*)

炭化ランタンの製造 (C.A. 953)

M.S.Koval'chenko 他2名; Zhur. Priklad. Khim., 31, 1427-9
(1958)

La₂C₂ を含まない La C₆ をうるための最適条件が記されている。La₂O₃ と炭素との回転が 900~2000°C で加熱せられる。La C₂ は 1700° で形成せられ、1850°C で最大となる。La C₆ は 1650°C 以下で製造せられねばならない。

硫酸中の UO₂ の溶解速度 (C.A. 1012)

T.L.Mackay 他1名; Trans. AIME 212, 597-603 (1958)

焼結 UO₂ が 270°C で圧力で浸出せられた。この反応速度は H⁺ イオンの濃度の函数であり酸素の分圧に比例する。溶解は時間と直線的な関係にある。UO₂ は H₂O を吸収し、弱酸として作用する。浸出工程においてその分解と酸素との反応が重要となる。そのエンタルピー及びエントロピーは +23 Kcal/mole + 24 e.u. で活性化エネルギーは 18 Kcal/mole。

米阿における U 精鉱の最終処理 (C.A. 1012)

P.Holz; Can. Mining J. 79, 91~3 (1958)

Johannesburg 近傍の Calcined Product Ltd は、南アの金鉱製錬から発生する副産物の biltercake を受け入れている。これを短いリボン状に押し出し、これをか焼して UO₂, U₃O₈ の混合物をつくる。1屯のか焼物をつくるには、4~5屯のスラリーが必要である。スラリーは不銹鋼製或はゴム引きのタンクトレラーにうける。HNO₃ は Orangebree State U Producer に戻される。1956 には 4400 屯のか焼物がつくられた。現在は 6000 屁屯である。

硫酸法においてモナズ石からの磷酸の回収 (C.A. 1013)

H. Mase; 工業化学雑誌 59, 1388-91 (1956)

朝鮮産モナズ石が H₂SO₄ で 200~20°C 45 分処理せられ、磷酸で沈殿を行うと、汎液には、10.6% の P₂O₅ を含んで居る。これを容量 $\frac{1}{2}$ まですると磷酸が回収出来る。液は次に NH₄OH で中和し、(NH₄)₂SO₄ と煮沸し (NH₄)₂SO₄ と NH₄H₂PO₄ が冷却により 86% の収率でえられる。

Th 及び R.E. の定量沈澱法とその鉱石からの浸出への応用

(C.A. 1022)

Z. Hagiwara ; 工業化学雑誌 59 1378-83 (1956)

$\text{Et}_2\text{C}_2\text{O}_4$ により溶液からの Th, La, Ce, Pr, Na, Sm, Y, Gd, Er, Yb の定量的沈澱が各 pH で検討せられ適當な条件では 95-100% の回収率が見出された。モナズ石が 60% HClO_4 或は $\text{HClO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$ で煮沸溶解し $\text{Et}_2\text{C}_2\text{O}_4$ で沈澱を行う。 $\text{HClO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$ 混液では Th, 及び R.E. の 81% の収率がえられる。

U 鉱処理における装置と制御 (C.A. 1022)

C.M. Marquardt ; Min. Eng. 10, 967-71 (1958)

Homestake-New Mexico Partners Mill の系統図について説明が加えられている。

Ti-U の拡散係数と Kirkendall 効果 (C.A. 1065)

Y. Adda 他 1名; Compt. rend. 247, 80-3 (1958)

950° ~ 1075°C で U-Ti 拡散対の濃度と拡散の曲線がえられた。これから拡散係数がえられた。又 Kirkendall 効果が検討せられた。

炭化ウラン, 炭化ジルコン, 炭化タンタル, 炭化ニオブの凝二元系 (C.A. 1066)

L.D. Brownlee; J. Inst. Metals 87, pt. 2, 58-61 (1958)

UC-2rc, TaC, NbC の凝二元素が検討せられた。発見性の UC 処理の方法が見出された。モル分率と融点の曲線が測定せられた。完全固溶体が広い範囲に存在しモル分率と格子定数の間は Vegard の法則によく一致する。

インピーダンス測定による Zr とその合金の腐蝕膜の測定

(C.A. 1070)

J.N. Wanklyn 他 1名; J. Electrochem. Soc. 105, 647-54 (1958)

電解質について発生するインピーダンスの測定によつて，325°Cの蒸気及び水にさらされる場合のZnと合金の被膜が研究せられた。被膜の保護性質の下降は，キャパシティの変化をもたらし，これにより測定せられる。インピーダンス，周波数，電解条件は複雑で全部は説明出来ない。

R.E. の炭酸塩或は炭酸フリ化物複塩を含む鉱石からのR.E. フリ化物の製造 (C.A. 1656)

Ishio Sugimoto ; Japan 7515 ('57) Sept. 13

21KgのR.E.の鉱石 (R.E. 67.25, CeO₃ 33, F 4.78%) が粉碎せられ7KgのNH₄HF₂と混じ，密閉黒鉛坩堝中で10時間600~800°C及び800~1400°Cに加熱してR.E.のフリ化物を形成させる。全R.E.は72.49CeO₂ 35.25F 24.42或はR.E. 85.17CeO₂ 41.70F 24.42%のものをうる。收率は，97~9%，95~7%である。坩堝は炭酸により酸化を防ぐ。製品はアーケ用電極に適している。

蔵酸イツトリウムの溶解度 (C.A. 1895f)

A.M. Feibusch, Keith Rowley, and Louis Gordon; Anal. Chem. 30, 1610-12 (1958)

Crouthamel and Martin (C.A. 44, 5256b, 45, 4595i) の方法を用いて蔵酸-Yの溶解積と，蔵酸ウラン錯塩の解離恒数を求めた。溶解積は 5.34×10^{-29} 。解離恒数は Y(C₂O₄)⁺, K₁ ≈ 3×10^{-7} : Y(C₂O₄)₂⁻, K₂ ≈ 8×10^{-11} : Y(C₂O₄)₃³⁻, K₃ ≈ 3.4×10^{-12} 。

稀元素の化学 . V. 酸化スカンチウムの触媒性 (C.A. 1906i)

Josef Pasek, 外2名; Chem. listy 52, 405-9 (1958)

C.A. 52, 19641d, 19665b 参照。20gr の無水ScCl₃ を1300ml. のH₂Oにとかして，熱溶液にpH 8で，0.1M NH₄OHを加えて沈澱させ，沈澱を沪過して，800ml. の0.5NHNO₃ にとかして，NH₄OHで沈澱させ，90°で乾燥し420°で2時間焼いて作ったSc₂O₃ は100.2sq.m/gの表面積をもち，脱水，脱水素触媒として使用された。Iso-PrOHは380~440°で59%脱水

し、40.9%脱水素した。EtOHは74.3%脱水し25.5%脱水素、そしてAcOHはMe₂COを400°以上で定量的に分離した。Sc₂O₃をうすいNaOHで洗うと脱水能は低下、脱水素性は向上、これに対し、うすいH₂SO₄で洗うと脱水素をおさえ脱水を殆んど排除する。

ウラニウム-窒素-炭素系 (C.A. 1908 h)

Alfred E. Austin 外1名; U.S. Atomic Energy Comm. BMI
1272, 18 pp (1958)

真空および1気圧N₂中で1800°においてU-N-C三成分系を研究した。UNとUCは完全に固溶。N₂はUC₂とU₂C₃と固溶せず、CはU₂N₃と固溶せず。1800°で二相系U(C.N)とUC₂と3相系U(CN), UC₂, C, が真空中で存在、N₂1気圧では窒化ウランは炭化ウランよりも1800°までは安定である。しかし2000°ではUC₂+U(CN)がより安定となる。N₂1気圧でU₂N₃が1550°まで安定な相で、U(N, C)固溶体は1800°で安定である。

塩化トリウムのナトリウム、アマルガム還元による金属トリウムの製造 metalllex 法 (C.A. 53, 1940 e)

O.C. Dean 外1名; Nuclear Sci and Eng. 4, 509-21 (1958)

3.5 lb/hr.の速度で無水ThCl₄を連続的にNaHg₄で還元して金属トリウムが製せられた。NaOHの電解で作ったNaHg₄の過剰を用いてThCl₄が強力に攪拌された。反応生成物なるHg中のThHg₃の泥状物はdil. HCl及びH₂Oで洗滌した。次にこれをfilter pressしてThHg₃の固体濃縮物を作った。この濃縮物中のHgは真空蒸発によってHgを除去して理論的に0.8の比重に近いトリウム金属を得たこの金属は直接 extrusion によって棒に成型し又は電弧溶融して後に extrusion によって棒を作った。

希元素の化学における電解 (C.A. 1952 i)

S.I. Sklyarenko.; Khim. Nauka i prom. 3, 455-63 (1958)

78の文献を紹介しての議論。

Pt-電極上で4価のウラニウム塩の電気化学的酸化

(C.A. 1960d)

K.I.Rozental 外1名; Zhru. Fiz. Khim. 32, 1341-7 (1958)

$\text{UO}_4^{++} + \text{N}\cdot\text{HCl}_4$ 溶液中での UO_4^{++} の酸化を Pt-回転電極を用いて、(一) 極ポーラログラフ (anodic) で研究した。 NHClO_4 中での I-E 曲線では U^{++} イオンに対する一極酸化波は $E_{1/2} = 1.05 \text{ V.}$ において、 $10^{-2} \sim 10^{-4} \text{ M}$ 溶液濃度の範囲で UO_4^{++} の濃度と i_d の間に正比例の関係があつた。E の増加速度はこの過程のポーラログラフの性質に影響するが、これは明らかに時間による Pt 電極表面条件の変化に基くものである。一極電位の増加速度の低いとき (おそい分極), Pt-O結合は増大し UO_4^{++} の酸化速度がおそくなる。ポーラログラフによる試験は UO_4^{++} の酸化は H_2O_2 による方が電解によるよりも早いことを示した。 HNO_2 の存在下では、一つの波しかなく, limiting current は2成分の酸化電流の和に等しかつた。 HNO_3 の存在で UO_4^{++} はいくらか+電位側より酸化された。しかし、 UO_4^{++} 濃度と i_d の間には直線的関係がなかつた。これは UO_4^{++} と HNO_3 の相互作用によつて HNO_2 が出来てこれが UO_4^{++} と同じ電位範囲で陰極的に酸化されるためであつた。酸性度を 0.1 N まで低下させると結果の再現性がより良好となる。Th⁴⁺ イオンの存在するときの面白いが、よく理解されていない効果が見られた。これによつて $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ の UO_4^{++} 濃度のものの定量が、0.5 M Th⁴⁺ (NO_3^-)₄ を NHNO_3 にとかした溶液によつて行はれた。

アクチナイドの化学的性質の相似性 (C.A. 1971b)

E.S.Makarov.; Zhur. Neorg. Khim. 5, 1079-88 (1958)

Holser, C.A. 50, 9089c 参照。総説である。アクチニド actinides, (アクチニド) lanthanides, (ランタンド) や Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, と Ag, Be, Hg, Zn, B, Al, Ga, C, Si, Ge, Sn, Pb, N, P, As, Sb, Bi, O, S, Se, Te, F, Cl, Br, Mn, Re, Fe, Co, Ni, Os, Ir, Pt, H, D, との間の同一構造の二成分化合物の数グループの表を与えてゐる。

文献 17.

無水汎化リチウムの製造 (C.A. 1971f)

I.V.Tananaev, S.M.Petushkova, and G.V.Shpineva.; Zhr. Neorg. Khim. 3, 1071-4

Taylor and Grant, C.A. 49, 8021g. 参照, 純度のLiIを LiI₂。 3H₂Oを 400° で 1~1.5 時間 0.01 mm の圧力で部分的に脱水し (1% H₂O迄)。さらに 800~50° で 0.01 mm の圧力で完全に脱水してから昇華せしめることによつて製造した。製造に用いた真空容器の記述と図がある。

中性子を照射したUから UCl₃ 又は MgCl₂ によって Pu の抽出を行うこと (C.A. 1975a)

D.E.Mckenzie, 外2名; Can. J. Chem. 36, 1233-40 (1958)

1150~1250° すべての相が溶融している状態で中性子を照射したUから UCl₃ 又は, MgCl₂ によって Pu を抽出することを実験した。成立している平衡反応 UCl₃ + Pu ⇌ PuCl₃ + U に対して, 実験データーから, 標準自由エネルギーの計算ができた。これらの熱力学データを用いて, MgCl₂ を用いる実験における Pu の抽出を知ることができる。連続的に生成する UCl₃ と Pu (中性子照射U中の) の間には急速な平衡成立が仮定された。実験データはこの仮定を証明した。U金属と MgCl₂ との反応の初速は反応相からの Mg 金属の distn. によって制御される。

UF₆ - 3NaF 複塩の生成と分解 (C.A. 1976 h)

G.I.Cathers, 外2名; Ind. Eng. Chem. 50, 1709-10 (1958)

試薬(I), 大結晶(II), ペレット化した (III) NaF を UF₆ 気体と 760 mmHg 100° で 5 分間反応せしめた。g.U/g.NaF 比を決定した。(I)は(II)または(III)よりも多くの UF₆ を吸収した: (I), 1.9~2.4; (II) 0.064~1.5; (III) 0.61~2.1 UF₆ NaF の上の UF₆ の分圧は次式に従う。P = 10.88 - (5.09 × 10³/T) UF₆ + 3NaF ⇌ UF₆.3NaF のエンタルピーの変化は -23.2 K cal/mole. この反応は 200° 以下で可逆で, 大気圧下での分解温度は 363° である。UF₆.NaF は恐らく 200° と 450° との間で分解して UF₆.3NaF (固) ⇌ UF₆.3NaF (固) + $\frac{1}{2}$ F₂ (気) となり, 450° 以上では UF₆.NaF ⇌ UF₄.NaF + $\frac{1}{2}$ F₂ となるであろう。

⑥ 弗化ウランと弗化リーダの粉末、ペレット、およびペレット
粉碎物との反応の機構 (C.A. 1977 a)

F.E.Massoth 外1名; U.S.Atomic Energy Comm. GAT-230.
40pp. (1958)

UF_6 と NaF の反応で $UF_6 \cdot 3NaF$ の型の附加化合物ができる。反応の速度は定圧で重量変化法で試験した。24~68°の温度範囲で定常状態で試験した。 UF_6 と NaF 粉末の反応は抛物線型の反応速度式に従う。これに反してペレット粉碎物との反応は始めのうち \log の反応速度式に従い、次に抛物線型の反応速度式に従う。両材料共に反応は完了する。ペレットを用いる時には約 0.4 mole 分率までは \log 反応速度式に従い、それ以上は殆ど反応は進行しない。これは物理的な閉塞作用に基くものと考えた。気固反応の機構の物理的なモデルを作った。このモデルにおける 5つの主要な段階は：表面反応、複塩への吸着、複塩膜の生成、複塩を通しての内部拡散、境界層での反応である。

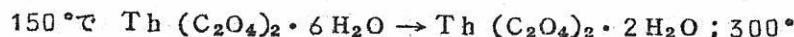
トリウムおよび酸化トリウムの粉末 (C.A. vol.53, 2029e)

Sukeji Kachi ; Funtai oyabi Funmatsuyakin 5, 37-40
(1958)

トリウムおよび酸化トリウムの粉末度並に化学的性質を研究した。粉末は 50% $NaCl-KCl$ 混合物中にとかした $KThF_5$ の電解によつて作られた。粉末の大きさは電流密度を増すと減る。各粉末は単結晶でその結晶成長の方向は面心構造の [111] の面である。粉末は粘度高く、Cu よりも高い圧縮度を有し、3 tons/sq.cm で圧縮したものは 1,200 °C で 2 時間で容易に焼結する。

電解法は純金属を得るのは不適当なことがわかつた。それは残留する塩を分離することがむしろ難しいからである。

$Th(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ のか焼の研究にはエマナチオンの測定法が有効適切である。脱水および分解は明らかに次のようである。



エマナチオンと温度との関係は ThO_2 の粒度分布を決定するのに有効な方法である。

帶精製したゲルマニウム中のガリウムの制限された析出の決定 (C.A. 53, 2033e)

L.W.Davis ; Trans AIME 212, 799~801 (1958)

帶精製法で得たGeインゴット中のacceptorの不純物元素、ガリウムの最終分布に関し測定が行われた。その測定結果は著者が以前呈出した最終分布に関する理論的考察と一致した。但しこの場合分布係数として $k=0.18$ が用いられる。

ウラニウム (C.A. 53, 2060d)

United Kingdom Atomic Energy Authority ; Brit, 798,518, July 23, 1958

比重の差で純ウラニウムを得るためによく乾燥され熱的に制御された系の中でUF₄と共にMgが用いられる。粉末度の調整が極めて必要である。UF₄の粉末度の分布は
 $>75\% <60\text{ mesh}$, $>60\% <80\text{ mesh}$, $>50\% <100\text{ mesh}$, $>40\% <200\text{ mesh}$ が望ましい。Mgのそれは95%以上が $<10\text{ mesh}$ で, 15%以上が $<20\text{ mesh}$ であることが必要である。反応開始には40 mesh程度のMgの微粉が少量あることが望ましい。

Brit. 796,589 参照。

ウラニウムの溶媒抽出 (C.A. 53, 2557b)

James C. Warf ; U.S.2,848,300, Aug. 19, 1958

水に混らないリン酸アルキル例えばtri-Bu phosphateを含む酸性溶液で抽出してウラニウム塩を回収する。Naphthaとかエーテルのような稀釈剤はリン酸アルキルの粘度および比重を下げ、相の分離を容易にする。適当な塩析剤を水の相に加えることによつて分離能率が改良される。これらにはHNO₃, HClおよび週期律I群, II群の金属塩(硝酸塩, 塩酸塩)が含まれる。3N HNO₃を含むUO₂(NO₃)₂の溶液が85%のhexoneと15%のtri-Bu phosphateの混合液と逆流的に接触される。有機溶媒で抽出された相を3N HNO₃で洗い後H₂Oで洗うと最初の装入溶液に存在するUの99.9%が抽出される。

水溶液よりウラニウムの回収 (C.A. 53, 2557c)

Esso Research and Engineering Co. Brit. 799,627, Aug.
13, 1958

ウラニウムの水溶液にやゝ過剰のアルカリ又はアルカリ土類の dialkyl dithiophosphate (各アルキル群に1~6C分子) (I)を存在するすべての金属イオンと結合するように加える。U dialkyl dithiophosphate は水とまざらないエーテルで抽出して除く。水溶液に Fe, Co, Ni, Mn, Sb, Hg, Cu, Ag, Cd, In, Pb, Sn, Cr, Vがあると、これらは(I)と水に不溶解の complex を作る。これらのものはウラニウム化合物をエーテルで抽出する以前に非極性化合物例えば hexane で抽出するとか、済過操作によつて除く。

かくして 2% UO₂ (OAc)₂ 50cc に 5% Kdi-iso-Pr dithiophosphate 10cc を加える。溶液は 20cc hexane で抽出し、水の層は Et₂O で抽出する。

酸化ウラニウムの塩素化 (C.A. 53, 2557e)

Sam Rosenfeld ; U.S. 2,852,337, Sept. 16, 1958

酸化ウラニウムを CCl₄ で処理し UC₁₄ を造る場合に酸化物の厚さを 0.1~0.5 cm にして皿の上に酸化ウラニウムを撒いて造る方法である。

原子力エネルギーと耐火物 (C.A. 2563c)

R.Caillat ; Silicates inds. 22, 429-34 (1958)

ウランの転移点 688°C 以下における特殊な性質として熱サイクルを繰返したときに起こる、ウラン棒の容積と形の変化について論ぜられてある。さらに加圧下におけるウランと冷却水との反応も厄介である。C一氏は UO₂ 又は UC の如き耐火物燃料がパイアルに用いられたときの利点について示している。(ことに BeO 耐火物が screens と冷却要素の建造に用いられたときの。) (*)

ウラン金属を溶融するための耐火材に用いる弗化カルシウム (C.A. 2563g)

C.Ficai 外 1名; Ceramica (Milan) 13, No. 10, 45-50 (1958)

還元用ルツボでの UF_4 と Ca 金属（アルゴン気流）の張発熱反応によつて高い操業温度になり（ 1800° ） CaF_2 がスラグとして得られる。ルツボ材質としての CaF_2 は純度の高いことと安価な点で優れている。天然の螢石と分光分析で Si, Mg, Mn, Al, Fe, Pb, Cu を不純物として少量含有していることが判明している。沈澱 CaF_2 の焼結の際に起る問題を研究した。乾いた N, H, O および空気中で 1350° まで加熱するとき、および乾いた SiO_2 を 10% 加えても熱分解は起らないことが判明した。天然の螢石の熱天秤試験では $900^\circ C$ まで重量減がなかつた。これに対して沈澱 CaF_2 は、 $CaF_2 \cdot 6HF \cdot 2H_2O$ の分解によつて 320° 附近で H_2O （と HF を）発生した。同じ分解は熱膨張曲線においても小さい肩として示された、純粋な CaF_2 では 850° までずつと直線である。この温度以上では或程度収縮する（Alliron & Murray, C.A. 48, 9294g) 2000 kg/sq.cm で圧縮した（天然螢石の粉末も）ものを $900 \sim 1000^\circ$ で 2 時間焼成する実験を行つた。か焼した物も 800° まで直線的な膨張を示した。 950° で焼結したら d が最大になつた。天然物に SiO_2 が少しあると二次反応が起つてクスピダイン、 $3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot CaF_2$ が表面層附近に生成することが、X線によつて示された。クスピダインは湿氣で水和して、 $Ca(OH)_2$ が生成して、容積の膨張が起り塊の表面に亀裂を生ずる。乾燥気中では、この加水分解は見られず、塊の容積は安定である。 CaF_2 ルツボは HCl で洗つた、天然の弗化物粉末で作られた。85% の微粉末 (20μ 以下) と 2~3mm の直径の CaF_2 焼塊 (1000° で予備焼成) を用いた。可塑性のない混合物に 4% のグリセリンを加えて可塑性とし、 $650 kg/sq.cm$ で加圧成型した。（特別にわれる型を用いて、各部分の密度が均一となるようにじた。）生の Body は 950° に 12 時間掛つて加熱した。1ℓ 容積までのルツボは満足すべき熱衝撃抵抗を溶融金属に対してもつてゐる（試験は 900° の m.p. の青銅で、6 回繰返して行つた。）

金属 Tb の磁性 (C.A. 53, 2719g)

W.C.Thoburn 他 2 名; Phys. Rev. 112, 56-8 (1958)

金属 Tb の $4 \sim 375^\circ K$ におけるを測定。 (*)

ThF_4 の蒸気圧 (C.A. 53, 2721c)

A.J.Darnell; U.S.Atomic Energy Comm. NAA-SR-2710,

14 pp. (1958)

ThF_4 の固態の蒸気圧を Kundsen effusion method で測定 (1055~1297 °K) , 液体の蒸気圧は Rodebush 及び Dixon の方法 (C.A. 20, 853) で測定 (1437~1595 °K) した。その結果は

$$\log P (\text{atm.}) = - (16,860/T) + 9.105$$

$$\log P (\text{atm.}) = - (15,270/T) + 7.940$$

で示される。実験で求めた昇華のエンタルピーは 7.71 ± 0.9 (1176°K) ; 蒸発エンタルピーは $69.9 \pm 1.5 \text{ Kcal/mole}$ (1516°K) であった。 1953°K における蒸発エンタルピー及びエントロピーの計算値は、それぞれ、 6.16 Kcal/mole 及び $3.15 \text{ cal/degree/mole}$ である。質量分析器で研究の結果、 $900^{\circ}\text{~}1200^{\circ}$ の間では、蒸気中に ThF_2^+ , ThF^+ 及 Th^+ が存在していることがわかつた。 ThF_4 は monomer として蒸発していることを確認した。

UC 及び ThC の固溶体 (C.A. 53, 2723c)

Vittorio Cirilli 多1名; Ricerca Aci. 28, 1431~4 (1958)

U 及び Th の monocarbides は dioxides を 1900° 真空中で C で還元して作つた。UC と ThC は 固溶体の complete series を形成する。格子定数 a_0 は UC の 4.96 \AA から ThC の 5.31 \AA まで直線的に増加する。

希土類元素のカーバイドの結晶構造 (C.A. 53, 2729c)

F.H. Spedding 他2名; J.A.C.S., 80, 4499~503 (1958)

R.E-C 系の研究の結果, LaC_2 , CeC_2 , PrC_2 , NdC_2 , SmC_2 及び CeC_3 が存在することがわかつた。他の R.E. については, tetragonal CaC_2 -type の dicarbides が存在するを認めた。これらの格子常数は, Yb C_2 を除くと, HoC_2 と ErC_2 の間は規則的に減少する body-centered cubic Pu_2C_3 -type の構造は, La から Ho に至るすべての R.E. に存在する, 格子常数は予期したように規則的に減少する。R₈C なる新しい R.E. carbide を見出した。これは, C の数が不足している点を除けば, face-centered-cubic NaCl -type の構造をもつ。この化合物は広い範囲の組成で存在しているらしい。Yについて云えば, $\text{YC}_{0.25}$ から $\text{YC}_{0.40}$ の間に変化をもつている。そして, この化

合物は Sm~Lu に至る R.E.-C 系に存在し、格子常数は規則的に減少を示す。X線研究の結果、La, Ce, Pr, 及び Nd-C 系では、このような lower carbide の存在は認められなかつた。

アミンによる UO_2SO_4 の抽出 (C.A. 53, 2748c)

Ch. Boirie ; Bull. soc. chim. France 1958, 1088~93

長鎖アミンによる UO_2SO_4 の抽出を研究。CCl₄ 溶液中における数種のアミンとの化合物の形を決定した。Dedecylamine について amin sulfate と UO_2SO_4 との平衡を研究し、解離恒数を $0.3 \pm 0.1 \times 10^{-21}$ と決定した。

PrCl_3 融光スペクトル及び Pr^{+++} の準位 (C.A. 53, 2772e)

G.H. Dieke 他 1 名; J. Chem. Phys. 29, 741~5 (1958)

PrCl_3 は $^3\text{P}_0, ^3\text{P}_1$ 及び ^1D 準位から低準位の Pr^{+++} ($^3\text{H}, ^3\text{F}, ^1\text{G}$) への間に強い蛍光を示す。^(*)

U 便覧 (C.A. 53, 2825b)

E.L. Francis ; U.K. Atomic Energy Authority Iod. Group IGR-R/R-287, 49 pp. (1958)

U の毒性の機構 (C.A. 53, 2845e)

H.C. Hodge ; Proc. Intern. Conf. Peacefull Uses Atomic Energy, Geneva, 1955 13, 229~32 (Pub. 1956)

溶融 NaF-glass 中に微量の U を含有し、これに紫外線を照射して発光する蛍光を測定して $0.5 \times 10^{-9} \text{ g}$ の低濃度まで U を分析した。織物、骨、腎臓中の U の分布と機構を研究するのに Hoffman procedure を用いた。

Th の化学及び冶金の分野に於ける研究と進歩

I. 金属 Th 製造用の電解槽 (C.A. 53, 2874c)

Charles E. Fischer 他 1 名; U.S. Atomic Energy Comm. SRO - 11, 135 pp. (1956)

cf.C.A.52, 927d

Th の化学及び冶金の分野に於ける研究と進歩

II. 溶融塩電解法による金属 Th の製造 (C.A.53, 2874d)

Loshar Abraham 他2名; U.S.A.E.C., S.R.O-12, 248pp
(1956)

Th C₁₄ の溶融塩電解法により、パイロットプラント操作で金属 Th を製造。

純 Sc₂O₃ の製造 (C.A.53, 2910i)

F. H. Spedding 他4名; J.Electrochem. Soc., 105, 683-6
(1958)

Sc を純粋に分離する方法について、最新のイオン交換法等をも含めて総説している。 (*)

E u B₆ 及び L a B₄ (C.A.53, 2912e)

Edward J. Felten 他2名; J.A.C.S., 80, 3479 (1958); cf.C.A.50, 10586h

E u B₆ 及び L a B₄ の製造法をのべ、これらについて結晶構造を求めている。 (*)

E.D.T.A. を用いてイオン交換法で希土類元素を分離する際の Cu の利用 (C.A.53, 2915c)

Jean Loriers 他1名; Compt. rend. 247, 468-71 (1958)

希土類元素の E.D.T.A. complex は Cu⁺⁺ で飽和した樹脂上で選択的に吸着される。カラム中の Cu⁺⁺ の ring によって、E.D.T.A. complex は効果的に分離される。 E.D.T.A. の Cu 塩の溶液は溶離剤として利用できる。 99~99.9% 純度の Y₂O₃ を大量に得る方法が記されている。 Er, Dy, 及び Gd は 90~95% の純度で分離された。

蔔酸トリウムの蔔酸アンモニウムとの錯化合物 (C.A.53, 2917g)

K.N.N.Kurup 他2名; Proc. Indian Acad. Sci. 47A, 378-8 (1958)

$H_2O - Th (C_2O_4)_2 - (NH_4)_2C_2O_4$ 系について電気抵抗, pH, 及び比粘度等を調べて研究した。その結果, $Th (C_2O_4)_2 - (NH_4)_2C_2O_4$ のモル比 1:8 及び 1:4 の 2 つの complex の存在を見出した。

貧鉱からの U の製造 (C.A.53,2983a)

Philip Rabone ; Atomic Energy Rev. 1, 223-30 (1958)

南阿の金鉱から U を製造する方法について述べている。

磷酸塩鉱より U の回収 (C.A.53,3015a)

Ronald E. Stedman ; Brit. 798,189, July 16, 1958

C.A.51,11976i で記述した方法に於て, 還元剤として Na formaldehydesulfoxylate を使用している。

U 含有鉱石より U 及び希土類元素の回収 (C.A.53,3015a)

Isamu Tsubaki ; Japan. 8402 ('57), Sept. 30

磷酸塩鉱石を H_2SO_4 で処理し, または U 含有鉱石を H_3PO_4 で処理して得た抽出液に Ti, Zn, または Sn 塩の水溶液を混合して膠質状液にし, これを汎過し, H_2SO_4 で処理して U, V, Cr, Th 及び希土類元素を含有する溶液を得る。^(*)

U の気相精製室 (C.A.53,3015d)

Gerhard Derge 他 1 名; Brit. 797,509, July 2, 1958

1470° またはそれ以上の温度で I_2 と反応させて UI_4 をつくり, この蒸気を 10^{-3} mmHg の反応器中で処理して U の精製を行つている。H (5cc/min) と I_2 蒸気を上記の圧力で通過させる。5 時間で, 25% の不純 U が蒸発し, スペクトル分析で純粋な U 8.29% が不純 U の塊りの 3 in 上の decompr. zone (1470°) に析出する。

7. ハロゲン

四塩化物から耐熱性金属の生成 (C.A. 180c)

Milo P. Hnilicka, Jr ; U.S. 2,847,205, Aug. 12, 1958

耐熱性金属例えばTiの四塩化物を還元して、例えばNa又はMgの様なアルカリ金属又はアルカリ土類金属を用いて、溶融塩中で二塩化物にする還元の装置が記載されている。^(*)

弗聚化合物 (C.A. 53,2895e)

Kenneth J. Radimer; U.S. 2,841,544, July 1, 1958

C電極で用い、溶融弗化物浴中でchloro-compdsの電解を行うと、chlorofluorocarbonsが得られる。Na₃AlF₆の溶融浴中にC₂HCl₃を飽和したHeを通じ、5.5 amp., 72V.で電解すると、CF₃Cl 60%, CF₂Cl₂ 6.4%, C₂F₂Cl₂ 0.7%, C₂F₆ 2.2%を含む生成物を得る。陰極ではAlが72%の収率で得られる。

8. 耐火物、硝子、slag.

電気伝導性スラグ (C.A. 1966c)

D.A. Dudko, G.S. Tyagunbelous, and I.N. Rublevskii ;
U.S.S.R. 112,813, Aug. 15, 1958

融剤はTiO₂ 30~40, SiO₂ 6~8, CaO 12~15, 融石30~5%より作られる。

新しい耐火材料—密化アルミの性質 (C.A. 2963e)

M.Rey.; Silicates inds. 22, 453-5 (1958)

純粋のAINは青い六方晶形でブスタイル型の結晶，d . 3.25，硬度5.5。f . p .
2230° 工業的に作られたものは：灰色，d . 3.20：硬度5。レンガは比重2.5に
すぎぬ。気孔率20%これには副反応 $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C} + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{AlN} + 3\text{CO}$ による不純物 $\text{Al}_5\text{C}_3\text{N}$ と Al_2OC が含まれている。(Brit.13,579) レンガはかなり熱衝撃(1750°)に耐え，荷重軟化特性を良好(1620-1740°) 1500°迄の電気伝導度は非常に低く，絶縁体として使用できる。特に大切な点は金属(Al, Fe, Si)融液に対して化学的に不活性であり，又濡れない。ガラスとスラグは，1600°以上でAINレンガを侵す。パイレックスガラスは1700°以上で侵す。2000°以上でAINは分解する。レンガはAINに，700°以上でNふんい気中で反応してAINとなるAlを結合剤として加えて工業的に生産される。AIN原料はレンガ製品が通気性を持たぬようAlと粒体学的に適当であるように混合しておかねばならぬ。窒素化はNとNH₃混合物を用いると最もうまく行える。

metal-slag系の平衡についての新しい研究法(C.A. 2986a)

V.F.Surov 他2名; Problemy Metalloved i Fiz Metal Inst Metaloved i Fiz Metal., Sbornik Trudov 1955. №4, 616-20; Reterat Zhur., Met 1957, Abstr № 7519

metal-slag系に於ける各元素の分配平衡の研究についての新しい方法を述べている。この方法は，研究中におこるslag組成の変化及びmetalとslag間の温度差の影響を除いている。radioisotopeを含有する薄いslagの膜を用いて，平衡に達するまでの分配を求める。この方法によつて，種々の組成のFeとSの間ににおけるSとPとの分配を研究し得られた結果を示している。

9. その他

電解槽 (C.A. 103c)(1959)

Mole Norton S.p.a.; Ital. 542,178, apr 16, 1956

炭化物から Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W 及び特に B を用いるために有効な電解槽が記載されている。

溶融塩電解装置 (C.A. 105f)(1959)

Farbenfabriken Bayer A.G.; Ger. 950,328, Oct. 4, 1956

電解槽と連結する無導電室を、電解槽の二平行列の間又は、円型配置の電解槽群の中に設けて $MgCl_2$ の電解のような場合には反応温度に保つて電解前の含水塩の脱水に周囲の電槽の熱を利用する。Ti の電解生成の場合には中央室は金属をあつめたり、一次的に電析するアルカリ土類による Ti のハロゲン化物の還元に役立つ。

電気シャフト炉 (C.A. 106c)(1959)

B.G.Sokolov 外4名; U.S.S.R. 111,618 June 25, 1958

電炉はカスケード式に配置してあつて炉を開放せずに溶融、再溶融を行うことが出来再溶融期間中の金属の酸化をさけうる。

安定な金属電極系 (C.A. 106e)(1959)

VEB Filmfabrik Agfa Wolfen; Ger. 947,759 Aug. 23, 1956

電極系は例えば Sb 又は Bi のような金属棒からなり又かニの電極としては Ag-AgCl 系を使ってある。此等の電極は気密に鋳込まれ、電極の両端は平滑平面となつている。

多孔性金属薄膜陰極 (C.A. 106g)(1959)

A.V.Morozov 外4名; U.S.S.R. 111,620 July 2, 1958

陰極は、BaやCaのタンクステン酸塩、トリウム酸塩、ヴァナジン酸塩、チタン酸塩の一様な金属、及び還元剤としてのAl、Ti、Zr或はW、Siの炭化物炭素の混合物を圧搾して出来ており、不活性瓦斯又は還元性瓦斯中で焼結されている。

海綿鉄生産の新法 (C.A. 152c)

Martin Wiberg ; Jern kontorets Ann 142, 289-355 (1958)

Hoganas, Wiberg, Stelling, Tanner, Jensen, Scortacci, Gallusser, Hydrocarbon Research, U.S. Steelcorp, Esso, Little, "R.N", Madasas, Ovriga, Monterra, Cavanagh, Echeverria, 及び Aspegren の諸法を検討した。そして天然ガス、油+酸素、又は天然ガス+石炭+酸素を石炭や電気エネルギーの代りに用いることの出来るように Wiberg の方法を更新する提案がなされている。^(*)

冶金研究及び冶金工業に於ける放射性同位元素の利用

(C.A. 158f)

A. Kotrn ; Met. Revs. 3, 1610, 143-201 (1958)

16の文献を含むReview.

化学工業の工程のスピードアップ (C.A. 609g)

Stanislaw Bretsznajder ; Przemyst Chem. 37, 385-91

化学プラントの出量増加の因子(化学操作中の)をreview してある。これらの因子は高温、高圧、適当な触媒、薬品の高程度の拡散、液体の乱流、其他 28 文献。

液々抽出に関する装置 (C.A. 785)

T. E. Hicks 他2名 (U.S.A.E.C.) ; U.S. 2,852,349 Sept. 16, 1958

液々浸出のパレスカラムについて記載せられる。

Mo-Re系 (C.A. 1064)

A. G. Knapton ; J. Inst Metals 87 Pt. 2, 62-4 (1958)

X線と融点の測定の結果(1)ReはMoに非常にとけ2440°Cで43at%, 26at%, 900°Cである。(2)Re中のMoの固溶限界は2500°C 15at%, 900°C 8at%, (3)2つの金属間化合物が生ずる(4)α相が2400°で52~71at%の広い範囲で均一相を有する。且Re固溶体から包晶反応を72at%Reで2520°Cで生ずる。1800~50°, 76.5at%Reでx相を生じ, 1200°C 76~80%Reからも生ずる。

加熱によって再生できるイオン性水素化物の化学電池 (C.A. 1954g)

R.E.Shearer 外1名; J.Electrochem. Soc. 105, 693 (1958)

固体Ca電極をCaFe-CaCl₂の644°の共晶物の中に入れて作ったCaH₂電池で(反応はH₂+Ca ⇌ Ca⁺⁺+2H⁻)開回路電圧は0.56v.でCaとHの回復は1000°Cまで加熱したら得られた。消耗したHの89%は電気化学的にCaと反応した。

LiH-電池の開回路電圧は電解質の組成によつて異なり, LiF-LiBr共晶物では0.3v, LiF-LiCl共晶物では0.6v.であつた。(共に550°以上)

溶融浴の鉱石の電解によるWの製造 (C.A. 53, 2882c)

M.J.Barbier-Andrieux 他1名; Colloq.nationaux centre natl recherche sci. (Paris), 11, Chim.Hautes Temp. Paris 1954, 193~201 (Pub. 1955)

NaCl-boraxの溶融浴に直接W-含有鉱石を溶解させ, これを電解して純W金属を得る試みを行つた。前報で既述した原理 (C.A. 23, 4893, 24, 512)と同様の方法によつた。最良の結果は, NaClをboraxの4~5倍量(mol.濃度)用いた浴の時に得られた。この浴は800°で電解でき, また析出物の溶解による損失をなくした。浴中には, Fe, Mo及びSn-oxideの存在をできるだけ微量にする必要がある。SiO₂及びCaOは析出Wを汚損しない。かかる条件は工業的には困難であるが, 未処理の原鉱の代りに適当な方法で精製したWO₃を用いればよい。

アマルガム法の非鉄金属及び希有金属の冶金への応用 (C.A. 53, 2888g)

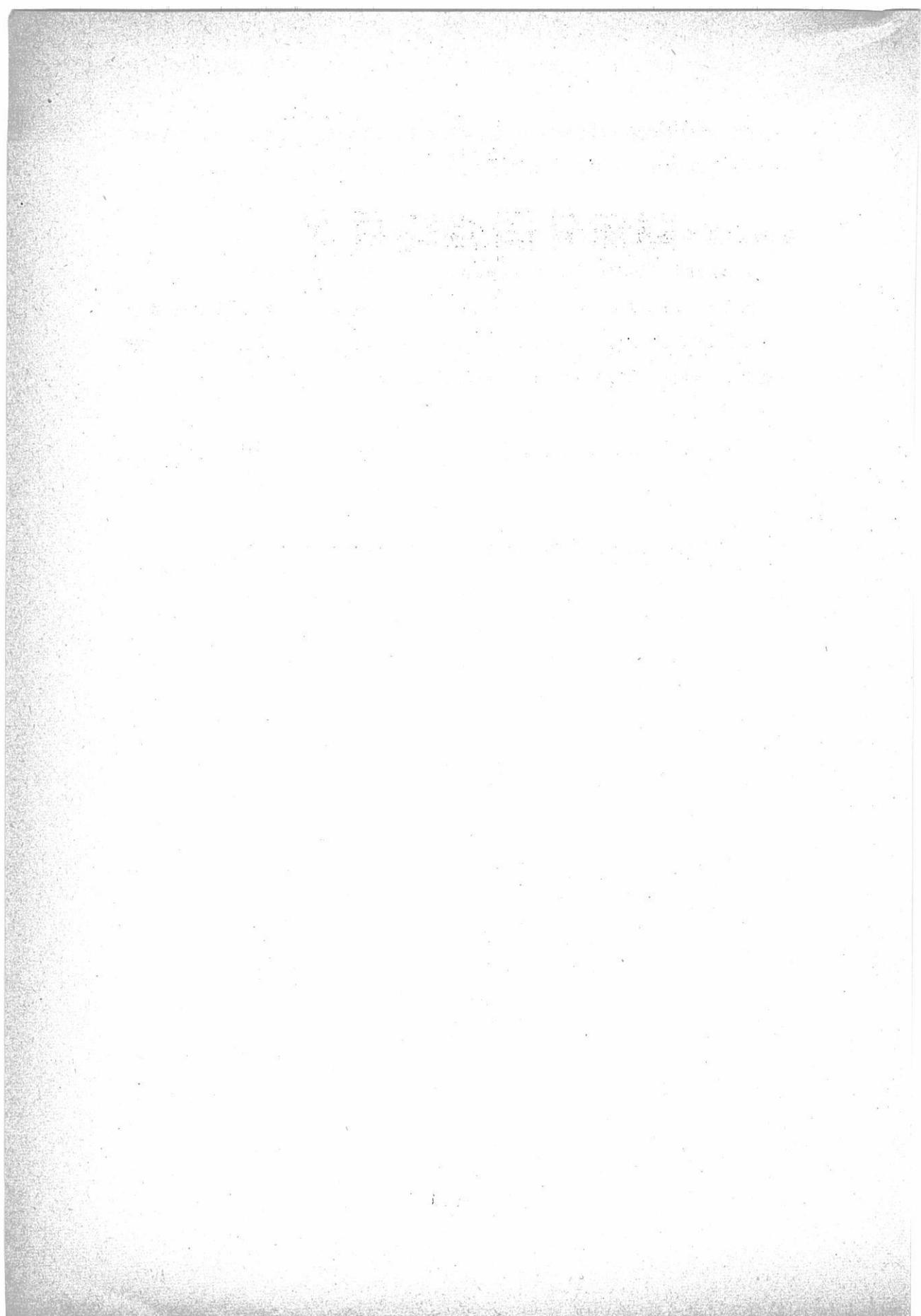
P.P.Tsyb.; Tsvetnye Metally 31, 68, 40-5 (1958)

非鉄金属及び希有金属の抽出，分離，精製にHg陰極を使用することについて述べて
いる。この方法によるTl，Inの製造を記している 18 references.

溶融塩浴中の電解研磨 (C.A. 53 2890c)

Shinichi Tokumoto : Japan. 9060 ('57), Oct. 24

例へば，LiCl 26%，KCl 30.6%，MgCl₂ 22%，浴にTiCl₃を加
え，550°C，d.c. 1080ma. a.c.d. 2.17 amp/cm²でTiを陽極として研
磨すると光沢のある表面が得られる。陰極にW棒を使用している。



關係外國雜誌目次

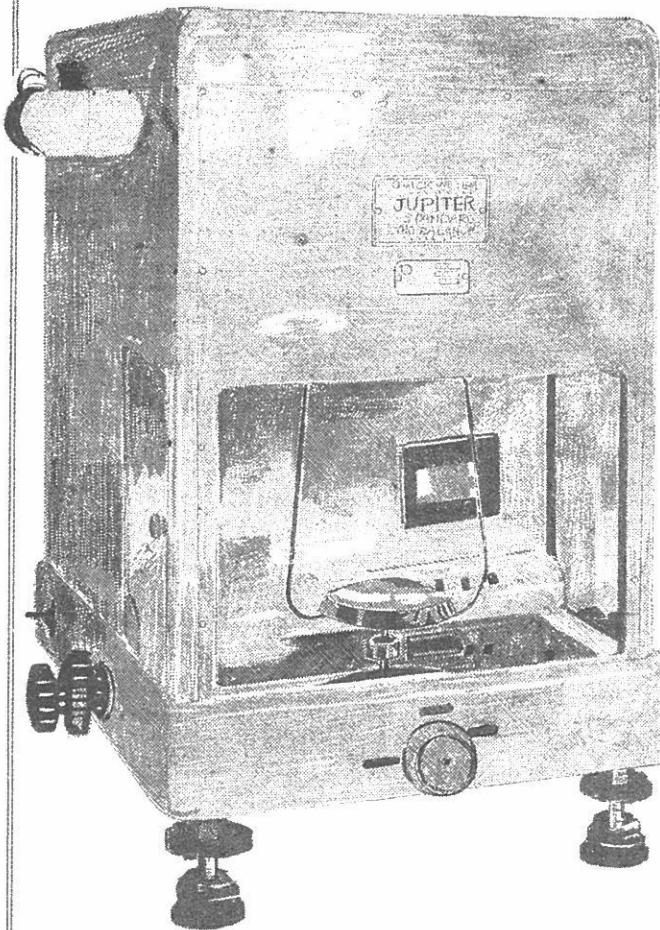
Z. Metallkunde. No. 3.4. 385

J. Electrochemical. No. 4.5.6. 388

Z. Electrochemical. No. 2.3.4. 392

既に数百台の納入実績をもつ

直示天秤ジュピター



等ひ型・不等ひ型

- 杠量 200g, 100g, 20g.
感量 0.1mg, 0.1mg, 0.01mg
- 鮮明で正確な広範囲の投影
目盛 (120本)
- 左右測面に集中された使い
安い分銅加除ダイアル
- 前面に集中表示される現写
装置及び投影目盛窓
- 耐久性の大きいサファイア
刃先使用
- 固体、液体比重測定装置付
属

— 其の他 営業種目 —

自動化学天秤ジュピターオートマット・天秤型高温粘度計

投影化学天秤DP-1型・微量天秤UDP-2R型

株式会社 長計量器製作所

京都市上京区西洞院通上長者町下ル

電話 (44) 4463 (45) 4401

Z. Metallkunde

MÄRZ 1959 INHALT:

The constitution of silver-rich silver-arsenic alloys ...	123
By G. A. Eade and W. Hume-Rothery in Oxford	
Die Entstehung von inneren Spannungen bei Vorgängen in Metallen 126
Von Ulrich Dehlinger in Stuttgart	
Über den zweiten Siedepunkt in den Systemen Silber-Phosphor und Gold-Phosphor ..	130
Von Rudolf Vogel, Raymund Dobbener und Ortut Strathmann in Göttingen	
Sekundäre Beugungerscheinungen von Röntgenstrahlen an verformten Metallen 136
Von Horst Fricke und Volkmar Gerold in Stuttgart	
Zum Aufbau der Systeme Gold-Indium, Gold-Zinn, Gold-Indium-Zinn und Gold-Zinn-Antimon 146
Von Konrad Schubert, Hans Breimer und Rudolf Gohle in Stuttgart	
Ein Zählbetragumsetzer für Röntgenbeugungsuntersuchungen	154
Von Ulrich Wolfstieg in Bochum	
Messung der magnetischen Induktion eines dünnen Eisenfilmo durch Elektronenbeugung	157
Von Shigeto Yamaguchi in Tokio	
Der elektrische Widerstand von metallischen Schmelzen.	
IV. Der elektrische Widerstand geschmolzener Gold-Zinn, Gold-Blei- und Silber-Blei-Legierungen 159
Von Albert Roll und Ernst Uhl in Stuttgart	
Zur Theorie der Bildung s-förmiger Knickbänder auf plastisch verformten Metallkristallen.	
I. Wachstum von Knickbändern und Verankerung von Versetzungen 165
Von Hartwig Miller in Göttingen	
Gasbeheizte Durchlauföfen für Rohre 177
Von Heinrich Sebastian in Menden	

Verfolgung von Sintervorgängen an Mischungen mit wenigstens einer magnetischen Komponente nach der Wechselfeldmethode	179
Von Fritz Fraunberger und Annemarie Külb in München		
Gesellschaftsnachrichten	182
Bücherschau	185

Z. Metallkunde

APRIL 1959 INHALT:

Herstellung und Eigenschaften von Nickelaluminid-Sinterwerkstoffen	187
Von Erich Fitzer und Peter Gerasimoff in Heitingen		
Zum Phasenaufbau des Systems Nickel-Kupfer-Germanium	196
Von Walter Burkhardt und Konrad Schubert in Stuttgart		
Über terräre Karbide der T-Metalle Nickel, Kobalt, Eisen und Mangan mit Germanium und Indium	199
Von Leo J. Hütter und Hans H. Stadelmaier in Raleigh		
Die Anwendung des magneto-mechanischen Effekts für Legierungen mit hoher Dämpfung und Festigkeit	203
Von Alexander Cochardt in Pittsburgh		
Untersuchungen über die Plastizität von Einkristallen der Legierungsreihe Nickel-Kobalt	207
Von Joachim Meissner in Stuttgart		
Zur Deutung des K-Zustandes	217
Von Horst Guido Müller und Peter Muth in Dresden		
Pendel- oder Breitfräsmaschine für das Abfräsen der Guss- und Walzhaut von Platinen aus Nichteisen-Metallen	224
Von Karl Schiffer und Walter-Ostlender in Lammerdorf		
Dampfdruckmessungen an flüssigen Zink-Zinn-und Magnesium-Blei-Legierungen	229
Von Erich Scheil und Friedrich Wolf in Stuttgart		

Photometrische Nickelbestimmung mit Natriumdimethylglyoxim
in Kobalt und seinen Salzen 234
Von Walter Nielsch in Mannheim

Gesellschaftsnachrichten 236

Z. Metallkunde

MAI 1959 INHALT:

Festkörperreibung als physikalisch-chemisches Problem

I. Einfluss von gegenseitiger Löslichkeit und Härte der
Reibungspartner in der Nähe des Minimums der Stribeck-
Kurve 240
Von Adolf Knappwost und Gerhard Rust in Tübingen

Beitrag zum Aufbau des Systems Vanadin-Bor 258
Von Hans Nowotny in Wien, Friedrich Benesovsky und
Richard Kieffer in Reutte/Tirol

Untersuchungen in System Tantal-Sauerstoff

I. Über den Mechanismus der Sauerstoffaufnahme bei hohen
Temperaturen 248
Von Erich Gebhardt und Hans-Dieter Seghezzi Seghezzi
in Stuttgart

Fliessgrenzenerscheinungen in Zirkonium-Zinn-Legierungen 269
Von Lothar Bangert in Hanau/Main

Martensit in Titanlegierungen 261
Von Ulrich Zwicker in Frankfurt/Main

Einfluss der Legierungselemente Eisen und Silizium auf Textur-
und Zipfelverhalten von Reinaluminium 278
Von Wolfgang Bunk und Paul Esslinger in Wuppertal

Röntgenologische Untersuchung über die Diffusion im System
Zinn-Quecksilber 288
Von Fritz Günther und Günter Jehmlich in Freiberg/Sa.

Über das System Silizium-Phosphor 274
Von Bill Giessen und Rudolf Vogel in Göttingen

Leistung und Bauart neuzeitlicher Niederfrequenz-Induktions-Rinnenofen Von Johann Peter Rohn in Köln 294
Aufbau und Wirkungsweise statischer Frequenzverdreibacher für das Erwärmen und Schmelzen von Metallen Von Gerhard W. Seulen in Remscheid 299
Gesellschaftsnachrichten 307
 J. Electrochem. Soc. Vol. 106. No. 4. 1959	
Batteries with Solid Ion Exchange Electrolytes, I. Secondary Cells Employing Metal Electrodes. W. T. Grubb 275
Controlled Potential Reactions of Cadmium and Silver in Alkaline Solution. G. T. Croft 278
The Stability and Solubility of AgO in Alkaline Solutions. T. P. Dirkse and B. Wiers 284
Investigation of the Electrochemical characteristics of Organic Compounds, III. Nitroalkanes. R. Glicksman and C. K. Morehouse 288
Oxidation Studies on the Iron-chromium-Aluminum Heater alloys. E. A. Gulbransen and K. F. Andrew 294
Deposition of New Chromium-Iron Alloy Plate of Banded Structure. L. D. McGraw, J. A. Gurklis, C. L. Faust, and J. E. Bride 302
Electroplating on Certain Transition Metals (Groups IV, V, VI,). E. B. Saubestre 305
A Radioisotopes Study of Leveling in Bright Nickel Electroplating Baths. S. E. Beacom and B. J. Riley 309
Determination of Crystal Orientation by High Intensity Reflectograms. G. H. Schwuttke 315
Water-Stabilized Arc Tests on Nonmetallic Materials. M. Dank, R. A. Nelson, W. R. Sheridan, and W. H. Sutton 317

An Investigation of the Compound Silicon Boride (SiB ₆). C. F. Cline 322
The Electrolytic Preparation of p-Methoxyphenyl-acetonitrile. S. Wawzonek and J. D. Fredrickson 325
The Electrochemistry of Nickel, I. Codeposition of Nickel and Hydrogen from Simple Aqueous Solutions. J. Yeager, J. P. Cels, E. Yeager, and F. Hovorka 328
Streaming Potentials of Corundum in Aqueous Organic Electro- lyte Solutions. D. W. Fuerstenau and H. J. Modi	... 336
Capacities of Solid Metal-Solution Interfaces. J. J. McMullen and N. Hackerman 341
Preparation and Properties of Improved Protamine Collodion Matrix Membranes of Extreme Ionic Selectivity. M. Lewis and K. Sollner 347
Electrochemical Kinetics of the Anodic Formation of Oxide Films. P. van Rysselberghe and H. A. Johansen 355

TECHNICAL NOTES

Electrochemical Aspects of Stress Corrosion. D. K. Priest 358
Evaluation of the Homogeneity of Germanium Single Crystals by photovoltaic Scanning. J. Oroshnik and A. Many 360

J. Electrochem. Soc. Vol. 106. No. 5. 1959

TECHNICAL PAPERS

The Anodic Oxides of Lead. J. Burbank 369
Evidence for a Logarithmic Oxidation Process for Stainless Steel in Aqueous Systems. M. Stern 376
Role of Thiourea in the Electrodeposition of Copper. B. Ke, J. J. Hoekstra, B. C. Sison, Jr., and D. Trivich	... 382
The Source of the Nitrogen Impurity in Electrodeposited Chromium. N. Ryan and E. J. Lumley 388

Electroplating on Thorium. J. G. Beach and G. R. Schaer	392
The Effect of Magnesium Salts on Nickel Plating Baths. A. Geneidy, W. A. Koehler, and W. Machu 394
Color Centers in Cadmium Fluoride. M. Rubenstein and E. Banks 404
The Luminescent Center in Self-Activated ZnS Phosphors. J. S. Prener and D. J. Weil 409
A Double Diffused Silicon High-Frequency Switching Transistor Produced by Oxide Masking Techniques. J. F. Aschner, C. A. Bittmann, W. F. J. Hare, and J. J. Kleimack 415
Equilibrium Reduction of Tungsten Oxides by Hydrogen. R. C. Griffis 418
Polarographic Behavior of Nitro and Nitrosoguanidine. G. C. Whitnack and E. St. Clair Gantz 422
Electrodeposition of Adherent Titanium Coatings on Induction Heated Cathodes in Fused Salts. B. J. Fortin, J. G. Wurm, L. Gravel, and R. J. A. Potvin 428
Electrodeposition Behavior of Trace Amounts of Copper. R. C. DeGeiso and L. B. Rogers 433
Mechanisms of Hydrogen Producing Reactions on Palladium, VI. Atomic Hydrogen Overvoltage on an Pd-H Bielectrode. S. Schuldiner 440
TECHNICAL NOTES	
Molybdenum Plating Inside of Large Bore Tubes. P. L. Raymond 444
Effects of Impurities on the Crystallographic Modifications of Calcium Metal. J. F. Smith and B. T. Bernstein 448
The Synthesis of Some Pyridyl Glycols by Electrolytic Reduction. M. J. Allen and H. Cohen 451

TECHNICAL PAPERS

A New Separator for the Aluminum Dry Cell. N. C. Cahoon and M. P. Korver	469
On the Internal Resistance of Dry Cells. A New Pulse Method. R. J. Brodd	471
Iodine-Activated Solid Electrolyte Cell for Use at High Temperature. J. L. Weininger	475
Studies of the Structure of Anodic Oxide Films on Alumi- num, I. D. J. Stirland and R. W. Bicknell	481
Aqueous Uranium Corrosion at 100 °C. J. B. Schroeder, D. A. Vaughan, and C. M. Schwartz	486
Measuring Equipment for Polarization Studies in Distilled Water. J. E. Draley, W. E. Ruther, F. E. Deboer, and C. A. Youngdahl	490
Electroplating of Nickel from the Pyrophosphate Bath. S. K. Panikkar and T. L. Rama Char	494
Phase Equilibria and Fluorescence in the System $Zn(PO_3)_2^-$ $Mg(PO_3)_2$. J. F. Sarver and F. A. Hummel	500
Chemical Etching of Silicon, I. The System HF, HNO_3 , and H_2O . H. Robbins and B. Schwartz	505
Preparation of Crystals of InAs, InP, GaAs, and GaP by a Vapor Phase Reaction. G. R. Antell and D. Effer	...	509
Oxide Nucleation and the Substructure of Iron. E. A. Gulbransen and K. F. Andrew	511
The Separation of Hydrogen and Deuterium by the Reaction of Iron with Water. H. A. Smith, C. O. Thomas, and J. C. Posey	516
The Role of the Electrokinetic Potential in Some Surface Tension Phenomena. L. B. Robinson	520

Z. ELEKTROCHEM. Band 63, Nr. 2 1959

- Einladung zur 58. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für physikalische Chemie e. V. vom 7. bis 10. Mai 1959 in Darmstadt 153
- Über die Elektronenbeanspruchung bei der Chemisorption des Benzols an Nickel bei tiefen Temperaturen. Von R. Suhrmann, G. Wedler und G. Kruger 155
- Die Kinetik der Reaktionen des Dichlormonoxys mit NO_2 und mit N_2O_5 in der Lösungsphase. Von H. Martin und W. Meise 162
- Über die Kinetik der Elektrodenprozesse bei der Carbonyl- und Nitrogruppenreduktion an Quecksilberkathoden.
I. Die Unterdrückung der Sekundärreduktion im alkalischen pH-Bereich. Von B. Kastening und L. Holleck 166
- Über die Kinetik der Elektrodenprozesse bei der Carbonyl- und Nitrogruppenreduktion an Quecksilberkathoden.
II. Die Wirkung von Inhibitoren auf die p-Nitranilin-Reduktion. Von L. Holleck und B. Kastening 177
- Der Kinetische Isotopie-Effekt bei der Zersetzung von Deutero-Ameisensauren an Silberkatalysatoren. Von J. Block und H. Kral 182
- Geometrische Faktoren bei der katalytischen Abspaltung von HCl aus Chlorkohlenwasserstoffen. Von H. Noller und K. Ostermeier 191
- Beeinflussung der katalytischen Eigenschaften des Platins durch adsorbierte Gase. Von L. Riekert 198
- Der Zerfallsmechanismus des Wüstits Fe_{1-x}O unterhalb 570 °C. Von A. Hoffmann 207
- Polarisation der Wasserstoffelektrode, speziell der Pt/ H_2 -Elektrode, in schwach sauren und schwach alkalischen Lösungen. Von K. Nagel und F. Dendler 213
- Untersuchung der Phasengrenzimpedanz an Platin-, Iridium- und Eisenelektroden bei anodischer Belastung. Von K. Franke, C. A. Knorr und M. Breiter 226

Neuere Ergebnisse bei der elektrolytischen Chrom-(VI)-Reduktion aus wässrigen Chromsaureelösungen mit und ohne Fremdionenzusatz an Goldelektroden. Von H. Feigl und C. A. Knorr 239
Elektrochemische Untersuchung des Gleichgewichtes $\text{Fe} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{FeO} + \text{CO}$. Von H. Peters und G. Mann 244
Über den Zusammenhang zwischen Abscheidungsbedingungen und Wachstumsform bei der Elektrokristallisation von Kupfer. Von H. Seiter und H. Fischer 249
Zur Natur der Passivschichten auf dünnen Nickelfilmen. Von H. Pfisterer, A. Politycki und E. Fuchs 257
Zur Struktur der elektrochemischen Doppelschicht. Von H. Brodowsky und H. Strehlow 262
Über die elektrische Leitfähigkeit von oxyden. Von W. Noddack und H. Walch 269
Über polarographische Untersuchungen in nicht-wässrigen Lösungsmitteln. Von G. Schober und V. Gutmann 274
Über ein weiteres Verfahren zur magnetischen Teilchen-grossenbestimmung im Angstrom-Bereich. Von A. Knappwost 278
Über die kristallographische Orientierung von Salzdendriten. Von M. Hille, H. Rau und J. Schlipf 283
Untersuchungen mit Leitisotopen über die Ionenaustauscher-eigenschaften anorganischer Zinn- und Zirkonium-verbindungen. Von E. Merz 288
Zur thermischen Polymerisation von Styrol. Von F. Patat und K. Kirchner 292
Thermodynamische Eigenschaften und Molekuldimensionen-inmakromolekularen Lösungen. Von G. V. Schulz und H. Craubner 301
Zum Lösungsmittleinfluss bei der Bildung von Polystyrol-peroxyd. Von R. Kerber 296

Schmelzen und Kristallisieren einiger Hochpolymerer nach röntgenographischen Messungen. Von H. G. Kilian und E. Jenckel	308
Die thermodynamischen Funktionen des Systems Wasser-Butylglykol. Von U. Onken	321
Zur Systematik der Mischungswärmen der B-Metalle. Beiträge zur Energetik metallischer Systeme. IX. Von F. E. Wittig	327
Z. ELEKTROCHEM. Band 63, Nr. 3 1959		
58. Hauptversammlung der DBG : Programm	345
Das Polarographische Verhalten der Indolenine, Indoleniniumsalze und der sogenannten "Fischer-Basen" Von F. Ender + , E. Moisar, Kl. Schäfer und H.-J. Teuber	349
Lepidoide IV. Farbstoffadsorption und Bildung definierter lepidoider Farbstoffsilikate. Von H. Kautsky und H. Saukel	355
Über das Gleichstromverhalten hochpolymerer Stoffe. Von H. U. Herwig und E. Jenckel	360
Über die Schwingungsstructur von Bandensystemen in Adsorptionsspektren organischer ungesättigter und aromatischer Verbindungen und ihre Beziehungen zum Molekelbau. Von E. Merkel	373
Untersuchung der Polarisationserscheinungen an Elektroden aus glattem Platin mit Hilfe von Ladekurven. Von J. Giner	386
Der Einfluss von Stearinsäure-Deckschichten auf die Voltaspannung von Gold. Von G. Rädlein und M. Honrath	397
Die Markierung von Gitterfehlern im Inneren von grossen Silberchloridkristallen durch Print-out-Silber. Von P. Suptitz	400

- Dissoziationskonstanten in Acetonitril aus acidimetrischen Titrationen an der Glaselektrode. Von E. Römberg und K. Cruse 404
- Über den osmotischen Druck von Polyelektrolytlösungen mit Zusatzsalz. Von H. Inagaki und M. Hirami 419
- Zum Mechanismus der Inhibitionswirkung organischer Verbindungen im System Eisen/Säure, I. Von H. Fischer, E. Schaaf und G. Thoresen 427
- Über die Kette: Pt, H_2 (1 atm)/HCl, $Hg_2Cl_2(s)$ /Hg in organischen Lösungsmitteln und ihren Gemischen mit Wasser. II. Pt, H_2 (1 atm)/HCl(m), Dioxan(x), H_2O (100-x), $Hg_2Cl_2(s)$ /Hg. Von K. Schwabe und W. Schwenke 441
- Über die Kette. Pt, H_2 (1 atm)/HCl, $Hg_2Cl_2(s)$ /Hg in organischen Lösungsmitteln und ihren Gemischen mit Wasser. III. Pt, H_2 (1 atm)/HCl(m), Glykol(x), H_2O (100-x), $Hg_2Cl_2(s)$ /Hg. Von K. Schwabe und R. Hertzsch 445

Z. ELEKTROCHEM. Band 63, Nr. 4 1959

- Der Wärmeübergang in Quarzpulver-Gasmischungen, eine Methode zur Bestimmung des Wärmeleitvermögens von Gasen bei höheren Temperaturen. Von K.J. Schäfer und K.-H. Grundler 449
- Les équilibres électrochimiques de différentes variétés de bioxyde de manganèse. II. Equilibres en présence d'ions pernanganiques. III. Equilibre en présence d'ions ammonium. Von J. P. Gabano und J. P. Brenet 453
- Ein Drucksprung-Verfahren zur Messung der Geschwindigkeit von Ionenreaktionen. Von H. Strehlow und M. Becker 457
- Wasserabspaltung aus Äthanol und Wasserstoffaustausch von Äthylen an sauren Katalysatoren. Von G.-M. Schwab, O. Jenkner und W. Leitenberger 461
- Ein Hochtemperaturkalorimeter zur genauen Messung von Reaktionswärmern gasförmiger Substanzen. Von F. E. Wittig und W. Schmatz 470

Eine verbesserte mechanische Unterbrechermethode zur Potentialmessung an stromdurchflossenen Elektroden, Von K. Schwabe und G. Le Petit	480
Die dynamischen Kenngrößen potentiostatischer Regalschaltungen. Von F. G. Will	484
Das Elektrodenverhalten von Eisen in perchlorsauren Lösungen von Phenylthioharnstoff. Von H. Kaesche ...	492
Zum Mechanismus der anodischen Auflösung von Germanium in alkalischer Lösung. Von F. Beck und H. Gerischer ..	500
Über die Wechselwirkung von Elektrolytlösungen und Al_2O_3 . 5. Mitt.: Die Abhängigkeit der Elektrolytadsorption vom Verhältnis Adsorbens:Lösung. Von F. Umland und C. Engel	510
Zur Kenntnis der Abscheidung von Thorium durch Elektrolyse geschmolzener Salze. Von P. Dressbach und F. Neumayr	516
Solvations- und Diffusionsgeschwindigkeit bei derkomplexen Auflösung von Salzen. Von W. Jaenicke und M. Haase	521
Elektrische Momente von Phosphinen und Aminen. Von G. Klages und R. Langpape	533
Assoziationszustand gelöster metallorganischer Verbindungen der II., III. und IV. Gruppe des Periodischen Systems der Elemente. Von W. Strohmeier, K. Humpfner, K. Miltengerger und F. Seifert	537
Buchbesprechungen	540

特別講演および研究報告討論会

— 特 別 講 演 —

- 葦草について 富山大学教授・中沖太七郎 399

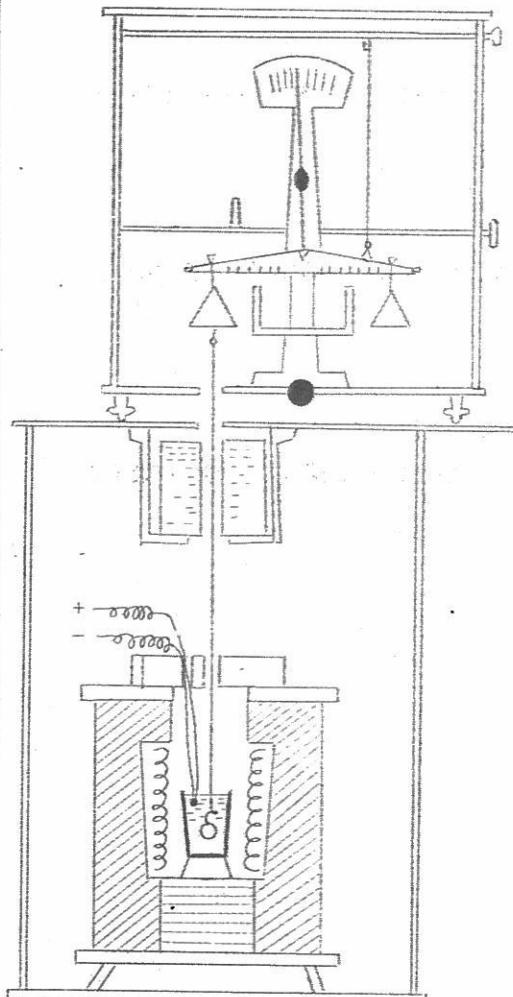
— 研 究 報 告 —

- SD, SM及 SEについて 鉄興社中央研究所 福田昌雄・丹野 舟 403

- 砂鉄製錬に於いて副産物としてバナジウムを回収する研究
..... 日曹製鋼KK岩瀬工場 平 敏雄 408

京大・功刀・山手両先生の御指導による

高温用粘度測定装置



装置の略図

型式：天秤型白金球引上げ式

測定範囲： $10^{\circ} \sim 10^5$ poise

精度： $10^{\circ} \sim 10^2$ poise の間で
2%以内

$10^2 \sim 10^5$ poise の間で
5%以内

測定温度： 1500°C まで

標準附属品：天秤・白金球・白金線、
測定架台

特別附属品：電気炉、電圧調整器、
パイロメーター
各種坩埚

その他：融液の比重測定可能

株式会社
中川製作所

京都市左京区吉田近衛町 26
TEL 京都(7) 2238

特 别 講 演

薬草について

富山大学教授 中 沖 太 七 郎

吾々人間にとつて最も大きな幸福は何かと質問された場合、その答は必ずしも一様ではない。或人は巨万の富を貯え栄華に暮らすことが最大の幸福であるというかも知れないし、また或人は伪かずして寝て暮したいというかも知れん。しかしこれ等が果して眞の幸福であるかどうか。

巨万の富は簡単には得られるものではない。三百万円の宝くじがあたらぬ限り頑健な体力と明敏な頭脳の傍きが必要であり、また寝て暮らすこと云い換れば徒衣、徒食は病人のような生活であつて決して幸福とは考えられない。もう少し根本的に考えるとソソナ上滑りな答はでない筈で私は人生に於ける最大の幸福は先づ健康であると考える。

健康なればこそ巨万の富を貯えることが出来、また巨万の富を得なくとも永く生命を維持し人間に生れて來た意義が全うし得ることができると信ずるからである。

薬は不健康体を健康体に導くためにまたは健康を維持するために不可欠のものであることは今更申すまでもない。人生のある処かならず薬のあることは歴史に照らして明かでまた当然といわなければならない。ここではごく簡単に薬の由来、薬に関する一般概念をお話し最後に身近に存在する薬草、或は趣味と実益を兼ねた薬草について説明申上げたいと思う。

薬用植物と生薬：薬用植物俗に薬草と称するは医療に供し或は医療に供する薬品の原料となる植物をさしているので植物の全部或はその一部を採集し乾燥し又は簡単な人工を加えて製したものを生薬という。しかし厳密にいえば生薬は植物ばかりがその原料となるのではなくして広く自然界すなわち動物界、鉱物界からも得られる天然物で医薬として利用されるものはすべてこれに含まれるのである。

例えば、ガマから醸酢、ウシから牛黃、ジャコウシカから麝香の如き また、石膏、芒硝の如きで前者は動物界から後者は鉱物界から得られる。しかし今日生薬として取扱う多くのものは、植物界から得られるものである。

薬草の歴史は甚だ遠く支那の神農、西洋のヒポクラーテス、アリストテル氏等が薬草

発見の始祖で3000～5000年以前にさかのぼる。我が国では大國主命がその始祖で、因幡の鬼に「ガマ」の穂でくるまれと教えたという伝説がある。「ガマ」は薬用植物であり「ガマの穂」……実は花粉であるが……は生薬である。

薬用植物及び生薬類の最も特異とするのは他の植物等に見出すことのできない特異成分を含有することである。特異成分は特別な生理作用をあらわす成分で、またこれを有効成分ともいつている。有効成分は必ずしも一植物の各部に一様に含まれるものでなく、根、皮、葉、花、果実等に局限される場合が多くまた各部に含有されるとしてもその含量に相違がある。従つて薬用植物のすべての部分が使用されるのでなく自ら使用部分に差異を生ずる。例えば、ジキタリスの有効成分は葉に最も多く、モルヒンはケシの乳液に限り含有されるし、サントニンはミブヨモギ、シナ花の蕾に多く含まれる。この故に薬用植物のすべての部分が使用されるのでなく、自ら使用部が限定される。

薬用植物の数は世界を通じて民間薬を含めて約1000種であるが、本邦市場で取扱われる生薬の種類は約300種、この中本邦で生産されるもの約200種で他はすべて輸入に仰いでいる。尚200種のうち約50種は栽培品で他は野生のものを採用し調製したものである。

薬用植物の成分：和漢生薬が数百年、数千年に亘り治療的威力を發揮しているのは、それ等がある特殊成分を含有するからであることは前述の通りで、作用の程度はその成分の多少に比例する。従つて薬用植物の価値は特殊成分含有量の多寡に關係あること論をまたない。しかし中には今日の科学をもつても明瞭を欠くもの、事実上分離困難なるものも少くはない。これ等はできるだけ早急に究明されねばならない。それは薬用植物又は生薬の品質を判定する標準となるばかりでなく、栽培上また調製上の重要な指針となるからである。特殊成分は大体次のようなものである。

アルカロイド（植物塩基）——分子中に窒素を含有して塩基性の性質を有し酸と結合して塩を作る物質の一群で一般に苦味強く小量で生理作用の激烈なものが多い。従つてアルカロイド含有植物の多くは有毒植物でありまた薬用植物でもある。例えば阿片（ケシ乳液）中のMorphin, Codein, キナ皮中のQuinin, ハシリドコロ（ロート根）のAtropin Hyoscyanin, ヒガンバナの鱗莖中のLycorin, コカ葉のCocainの如きである。

配糖体（糖原質）——糖と結合している総ての有機成分で多くは苦味を有し中には劇しい作用を呈するものもあるが一般にその作用程度はアルカロイドに劣る。例えばシキタリス、スズラン、キヨウチクトウの有効成分の如き、またリンドウ、センブリ等の成分もこ

れに属する。配糖体を含有する植物体中には同時にこれを分解する酵素が含まれ、これが作用を受けると全然無効の物質となるが故に配糖体含有植物の取扱には特に注意が肝要である。所が例外としてむしろ配糖体の分解物を必要とする場合もある。例えば甘茶の如きまた杏仁、桃仁の如きである。

サポニン(石鹼素) — も配糖体の一種で植物又は生薬の一部をとり水を加えて強く振とうする時石鹼水のような持続性の泡沫を生ずる。サイカチ、エゴの果実、キキョウ、チクセツニンジンの如きで、それぞれ特有なサポニンを含有する。

その他植物色素、鞣酸類も配糖体に属する。植物の有する色彩は実に多種多様で大昔から優秀な染料として用いられたものも少くないが、ただに染料として価値あるばかりでなく中には生理的に重要な役割を果しているものも少くはない。すなわちビタミンA、B₂、等は人類の栄養素として重要な地位を占めている。その他毛細管強化作用、或は制癌作用、放射線保護作用等、科学の進歩と共に新しい利用効果が発見されつつある状態にある。

精油： — 植物体の芳香を有する部分に含有される。これに水蒸気を通じて蒸溜し溜出する蒸気を冷却すると水と油の二層に分れる。この油層が精油でいわば芳香成分である。例えば ハツカからハツカ油 クスノキから樟脑油の如きで 薄荷脑、樟脑はそれぞれの油から結晶として析出した一成分である。また 松脂、杉脂、コパール、コロホニウムの如きは精油の成分が空気中で酸化してできたものと考えられる。

脂肪及脂肪油： — 主として種子に含有せられ普通、圧搾して製するがまた溶媒を使用して抽出する場合もある。一般に特別な生理的作用はないが稀れに下剤として或は癪病の特效薬といわれるものもある。

その他、デン粉、粘液質の如き炭水化物は栄養剤として或食品に加工され、また粘液として各種のカタル性疾患に応用され、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸の如きは清涼剤として用いられ、共に特殊成分として取扱つている。

薬用植物及生薬類の価値： — 薬用植物及び生薬類はそれぞれ特異成分を含有し特別な生理作用をあらわすがその作用は比較的緩和で副作用を伴うこと殆んど稀である。一方化学薬品は単純で作用は顕著であるがそれだけ副作用を伴うことが多い。最近の化学の進歩は統々と新成分を分離抽出する処から敢て草根木皮に依存する必要はないのではないかとの見界もあるがこれとて α 成化学薬品と同様その作用は強烈で従つて副作用を伴うのである。

薬用植物及び生薬類は有効成分の外に副成分があつて却つて無用、無効のものもあるが、之等の存在はむしろ溶解作用を助け且つ緩和に作用する原因ともなり互に提携して一大勢

力を發揮するもので所謂各成分の綜合作用といい得るのである。殊に幾つかの異つた有効成分を含む生薬類の混合服用は更にその効力を倍加するといわれこれを相乗作用といつてゐる。例えば 阿片 はモルヒンを主成分としその他25種の副アルカロイ並に他の副成分を含有する。両者の毒力を比較すると、1:20、即ち阿片の極量0.15に対し塩酸モルヒネの極量は0.03である。また、ロート根、マンダラ葉はヒヨスチアミン、アトロピンを主成分とし他に数種の副成分を含有する。その毒力の比は1:100, 1:50である。すなわちロート根の極量0.1、マンダラ葉の極量0.2に対し硫酸アトロピンの極量は0.001である。

斯くのように毒力に対して著しい差があるばかりではなく效能に於ても可なり特異性のあることを見出すのである。例えばモルヒンは阿片の效能を代表する主成分で各種の疼痛を麻痺しこれによる不眠に対し催眠の効をあらわしまた呼吸鎮静、鎮咳の効があるが、止瀉の効は阿片の方が著しく優れている。故に最近市販される薬品類また投薬を見ても单一成分よりむしろ多数薬品の混合品又は多数薬品の投与によつてその綜合威力を發揮させるよう心掛けている。これによるときはよく前述のような欠陥を補うことができるからである。例えば、アルカロイド生薬よりはその総アルカロイドを抽し、また配酵体生薬はその全体を利用するようにされている。

薬局方薬品に チンキ、エキスがある。チンキはアルコールで生薬の有効成分を悉く抽出したものであり、エキスは適当な溶媒で抽出し、更に濃縮して製したもので、これ等をガレヌス製剤という。ギリシャのClaudius Galenus の案出したもので約1280年以前に行われ今日に到つたもので、最も効果的且つ合理的といわねばならない。

以上は丁度、合成酒と釀造酒との相違に比較することができ、またデン粉と米、タン白質、脂肪と魚肉類とに比較することができ单味成分と副成分との相違はこれを以つて見ても如何に無味乾燥であるかを知ることができる。更に漢方は多般の成分を有する生薬の、多数を適当に配合したものでその妙味推して知ることができる。

趣味と実益を兼ねた薬草：次の10数種類の薬草について解説したいと思う。

鎮痛薬	けし、とりかぶと	健胃薬	りんどう、くらら、せんぶり、さんしよう
鎮静薬	ばたん、しやくやく	瀉下薬	あさがお、のいばら
強心薬	ふくじゆそう、おもと、すず らん、きょうちくとう、シキ	利尿薬	にんどう、こけもも
	タリス	驅虫薬	ざくろ
鎮咳 祛痰薬	あんず、ききよう、なんてん もも、ひがんばな	その他	くちなし、あまちや、さほんそ う等
			以 上

研 究 報 告

SD, SM及SEに就て

(株) 鉄興社中央研究所 梶田昌雄
工務部技術課 丹野裕

SDとは Sodium dispersions 即ち金属ナトリウム分散体の略称。

SM及びSEとは Sodium methylate 及 ethylate 即ちナトリウムメトオキシド或はエトオキシドの略称である。

之等のものは既に充分御承知の方も多いかと思うが、当社で量産化されて丁度一ヶ年になるので製法、性質、応用等に就て概要の報告を行うものである。

1. SD

SDとは金属ナトリウムを金属ナトリウムに対し不活性なる分散媒体中で微細紛化し分散させたサスペンションのことをいい、製品としては上記金属ナトリウム及分散媒体のほかにこのサスペンションを出来るだけ細かい状態に於て安定に保つために少量の分散剤 (Dispersion agent) と安定剤 (Stabilizer) が含まれているものである。

SDは1930年代Dupont の Hansley 等によつて研究されたのに始まるが、本邦に於ては1951年鉄興社と川上研究所との共同研究の形で発足し今日に至つたものである。

1) 製 法

実験室に於ては高速で能率の良い攪拌機、還流冷却器、温度計などを取付けた三ツロフラスコ中に表面の新鮮な金属ナトリウム及充分に脱水した媒体を入れる。還流冷却器は銅製のものがよく、予め絶対に水が漏れないように確認しておく。次にフラスコ内の空間を N_2 で置換し油浴中でフラスコを加熱する。金属ナトリウムが溶融して液温が 105°C 附近になつたら油浴の火を消し、7,000～15,000 RPMで約5分間攪拌しさらに分散剤、安定剤を徐々に滴下しながら5分間攪拌する。放冷後液温が室温近くなつてから取出すが、SDは製造後なるべく速やかに使用するのが良く、出来ればSDを作つた容器中で、之を

用いる反応を行うのが最も安全な方法である。

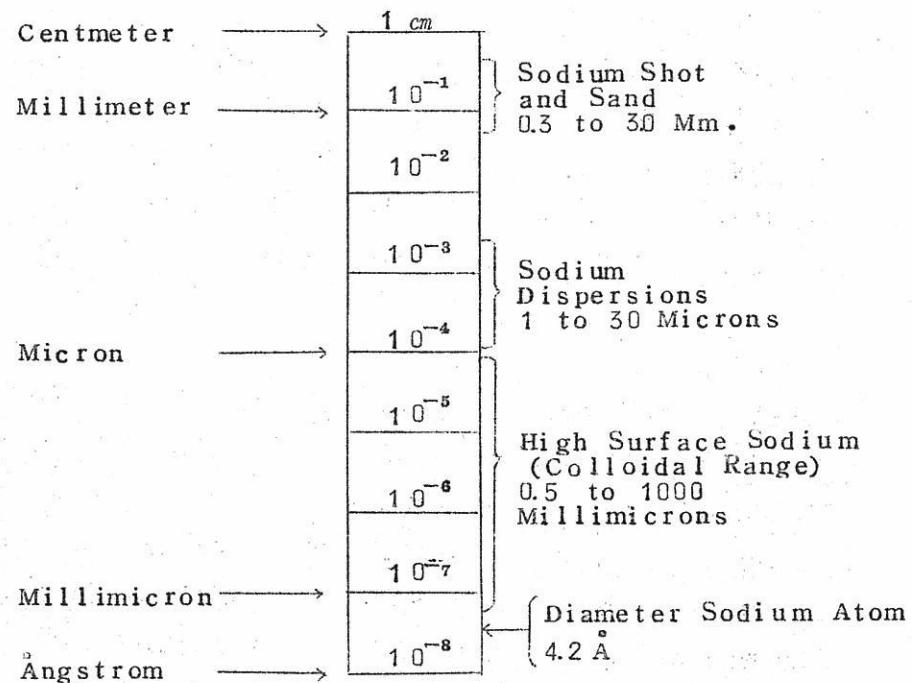
SDの分散媒体は、使用目的によつて選択されるが、トルエン、キシレン、鉱油、ナフタレン、スクアラン等ナトリウムと反応しないものであつて、B.P. 100°C 以上のものが望ましい。濃度は使用の目的に応じ60%までつくりうるが、40%位が最もつくりやすく且つ取扱にも便利である。

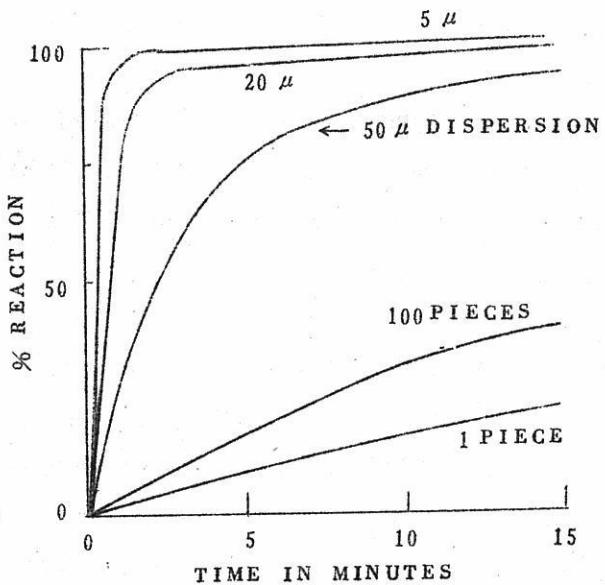
工業的には上記と同様高速攪拌装置を用いる方法と高圧ポンプのノズルからアトマイズする方法とがあるが、何れにしても不活性媒体中で水力学的切断をナトリウムに与えることが必要であり、これと共に大きな発熱をバランスさせる方法、安全取扱方法等に於て化学工学的問題に解決の重点がある。

当社は此の点に関して日本特許214,217を所有している。

2) 一般的性質

SDの特性は、一言に要約すればSDの持つ“巨大なナトリウムの表面積”に基いたものと言えよう。即ち一般に固体の反応速度はその固体表面積の大小に比例すると考えられるから、SDの場合も当然塊状や針金状にくらべて非常にすぐれた反応性を示し、反応時





SDの粒径(μ)	直径上の原子数	一ヶの粒子中の原子数	表面上にある原子数	総原子数に対する表面上の原子の%	
1,000.0	242×10^5	7.41×10^{18}	1.81×10^{13}	0.00024	Sodium Sand
100.0	242×10^4	7.41×10^{15}	1.81×10^{11}	0.0024	
10.0	24,200	7.41×10^{12}	1.81×10^9	0.024	Sodium
1.0	2,420	7.41×10^9	1.81×10^7	0.24	Dis-
0.1	242	7.41×10^6	1.81×10^5	242	per-
0.01	24.2	7.41×10^3	1.81×10^3	242	son
0.001	2.42	7.41×10^0	1.8	100	

間の短縮，收量の増加，反応温度の低下，副反応の防止，ナトリウム使用量の節約等がもたらされる。

SD中のナトリウムは写真に示す如く球状をなしており，SDの粘度は媒体の種類，濃度，安定剤の量等によって固体，ペースト，液状等種々あるが，一般に媒体自身の粘度よりも稍々大である。また粒子の安定性は長時間の放置によつて幾分沈降を示すが，振盪又は攪拌によつてもとに復する。しかし長期放置すると凝集する傾向をまぬがれないからな

るべく早期に使用するのが望ましい。

3) 応用

SDは通常の金属ナトリウムを用いる反応の大部分に応用して優れた成果をあげ得るほか、SD特有の用途が漸次ひらかれて来つつある。本邦に於ては価格により制扼される面が多いと思われるが、*Organo-sodium-compounds*に関する研究はSDの使用によつて飛躍的發展をとげたと云つてよいであろう。

著者等が経験し且市販品として応用されている1, 2の例をあげると (*Na-alcoxide*に就いては後に項を改めて紹介するが) アセト酢酸エステルの製造実験に於て反応時間の短縮と収量の増加を著しくもたらし、劣化絶縁油の再生復元に威力を発揮して新油と全く変らぬものとなし得、しかも常法に比して再生損失も著しく少ない。之等に就ては著者等は单なる経験に止つたがスクアランの精製に於て特に大きな効果をあげた。即ち、動物性炭化水素中の微量不純物であるアルコール類、グリセライド類、遊離脂肪酸、ケトン、アルデヒド類、オキシ酸、パーオキサイド類及び或種の窒素化合物の完全除去は従来極めて困難とされていた。これは川上研究所の特許となつているが、相較肝油の主成分たるスクアレン ($C_{30} H_{50}$) 又はその水素化物たるスクアラン ($C_{30} H_{62}$) はSD処理により極めて純度高いものとなし得る。以前「スコビオール」なる商品名を以てフランスから相当量の輸入(化粧品原料として)を見ていた処のスクアランはこの特許の方法によりフランス製よりも遙かに純度高いものとなり、価格の点に於ても全く輸入を阻止するようになつた。例えば粗製スクアランは0.5% (*Na*として) を加え 150°C にて2時間処理した後蒸溜すると次表の如き結果を示す。

	A.V.	S.V.	OH-V	曇点
未処理スクアラン	0.22	5.77	2.07	15°C
精製スクアラン	0.02	0.39	0.53	-10°C

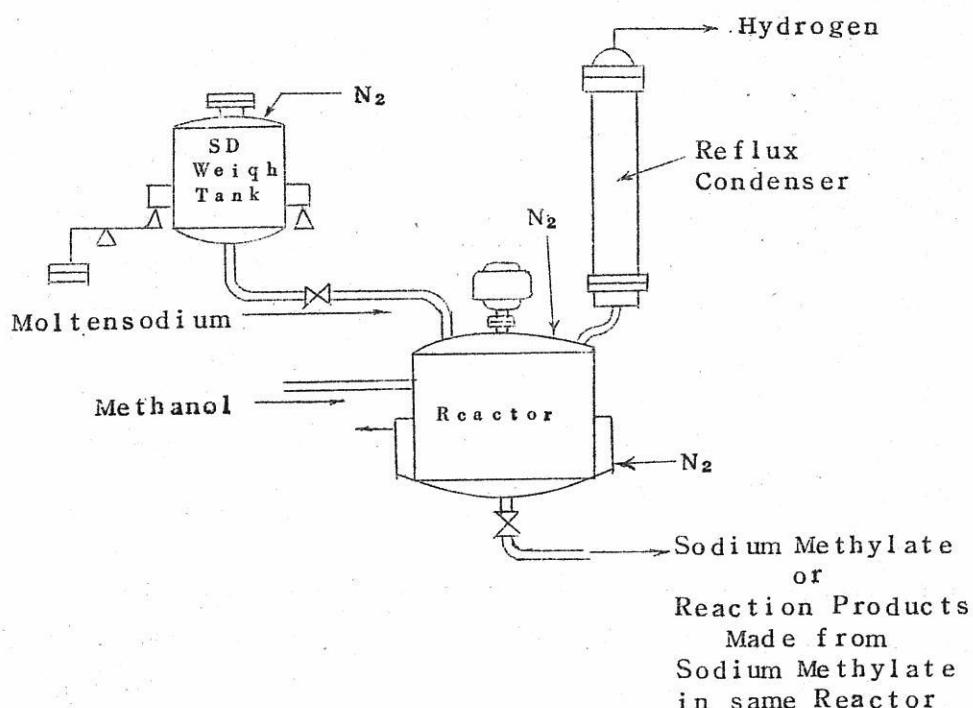
2. SM (SE)

従来から、ナトリウムアルコレイトは大抵の場合アルコールの過剰量の状態に於てつくられ且つ使用されていた。また電解槽のナトリウムアマルガムをアルコールで溶解することによつて低廉にもつくり得る。併し之等溶液よりアルコールを除去して之を用いる合成反応に悪影響なき純品のアルコレイトを得ることは極めて困難であつた。これがSDの出現によつて計算量のアルコールと反応せしめることを得て解決され國産化されたのである。

1) 製 法

実験室的には還流冷却器をつけた三ツロフラスコにトルエン又はキシレン媒体のSDを入れ、攪拌しつつほど理論量のメタノールを滴下すると簡単にSMのサスペンションが得られる。これから汎過又は蒸溜によつて媒体を除去した後真空乾燥すれば良い。

SEの場合、或は、工場生産も之に準ずるが装置図略図は次の通りである。



2) 一般的性質

白色の吸湿性大なる結晶性微粉末にして

純度: $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ 95%以上

無機アルカリ (NaOH , Na_2CO_3) 3%以下

其他(メタノール等) 2%以下

安定性: 空気を遮断して保管すれば安定

融点(分解点): 空気中では 125°C 以上, 窒素中では 150°C 以上, 真空中では 200°C 以上

見掛け比重: 0.4

溶解度：ベンゼン及トルエンには不溶，水には反応して苛性ソーダとメタノールとなつて溶ける。

メタノールに対しては，

	0°C	10°C	20°C
CH ₃ ONa (%)	28	31	33

メタノール溶液の沸点 (748 mm/Hg に於て) :

CH ₃ ONa (%)	5	10	15	20	25	30
B.P. (°C)	68.8	71.1	75.5	81.3	87.3	92.7

メタノール溶液の比重：

CH ₃ ONa (%)	5	10	15	20	25	30
15°C	0.830	0.863	0.895	0.925	0.955	0.982
20°C	0.820	0.852	0.884	0.914	0.944	0.971

3) 分析方法

SM中の不純物を苛性ソーダ，炭酸ソーダ，その他（メタノール，ベンゼン等）と考えカールフイッシャー試薬によつて苛性ソーダ，炭酸ソーダの如き無機アルカリを分析し，全アルカリからこれを差し引いた値でSMの純度とする。

4) S.M の応用

医薬，香料，染料，界面活性剤等の合成に於て広い応用をもち，製造作業に於ける著者等の経験によると，エステル交換反応中油脂のアルコール分解にSMを使用すると短時間に急速に反応が容易に行われ殆んど計算量のメチルエステルとグリセリンが得られる。

砂鉄製錬に於いて副産物として バナジュームを回収する方法

日曹製鋼株式会社岩瀬工場 平 敏雄

緒 言

本邦は特殊鋼用とし又化学工業用として触媒に不可欠のV原料に乏しく殆んどが鉱石として又V₂O₅として輸入され，之を原料としてFe-V又はV₂O₅が生産されている。幸に本邦各地には含V砂鉄鉱床が散在し其の埋蔵量は莫大なものがあり又価額も比較的

低廉で之を適当な選鉱法により高品位のものとして鉄資源の原料とするのみならず其の製錬過程で何等かの方法で副産物として之を回収する事が当然考えられるのである。

砂鉄中のV含有量は V_2O_5 として平均0.3%程度と云う僅少なもので現在輸入されている鉱石又はV精鉱と比べると問題にならぬ貧鉱である。

戦時中日本及び満州にこの微量成分を直接砂鉄から又はチタン鉄鉱より採取する工場、設備があつて価額を無視した戦時生産であつて平時に於いては到底直接Vを目的とした採取方法は存在し得ないのである。

併し之を砂鉄利用工業の副産物として回収する場合は自ら事情が異り採算の取れる事業となることは当然考えられるのである。

本研究は国内資源として豊富低廉な砂鉄を原料とし高級銑鉄、純鉄、並に特殊鋼用ペースメタル等を電気炉で製錬するに當り其の製錬過程中に於いてV津を副産物として回収し V_2O_5 を抽出し之より経済的に又品質的にも優秀なFe-Vを製造する方法に就いて報告するものである。

1. V鉱石と含V鉄鉱石よりVの回収

Vは所謂遷移元素でNb, Ta, Pa等と酷似し鉄鉱の合金元素或は化学工業に於ける触媒等広範囲の用途を有する。

即ちVを添加せる鋼はVの脱酸作用、脱窒作用と共にFerriteに及ぼす合金元素として其の結晶粒度を改善し強靱性、硬度、耐磨耗性を増加するので工具鋼、高速度鋼、ダイス鋼等に使用しエンジン、自動車部品、兵器等には不可欠のものである。更に V_2O_5 は触媒にも使われ特に接触硫酸、無水フタル酸、無水マレン酸等の製造には不可欠の酸化用触媒で最近の需要量も増加の一途を辿つて居る。

V鉱石としては経済的に使用し得る富鉱は存在少く普通金属の酸化鉱、硫化鉱中に賦存し然も量的に極めて微々たるものであるが鉱石としては其の数50種類に及んでいる。

現今工業的規模で製錬されているV鉱石をtable 1 で示す。

又鉄鉱石にも0.05~0.3%程度のVを往々にして含有しスカンデナビヤ半島の含V鉄鉱石、中共に数千万噸の埋蔵量に及ぶ含チタン鉄鉱及び本邦の砂鉄鉱床等はその代表的な例である。

Fritzsche (1851) 及 Riley (1864) の方法は含V鉄鉱を酸で溶解Vを回収する方法⁽¹⁾である。

Table 1

バナジウム鉱石

パトロナイト鉱	Patronite	V S ₄	
モットラマイド鉱	Mottlomite	2 [Cu, Pb] (OH) VO ₄	
デスクロイツアイド鉱	Descloizite	4 (Pb, Zn) O V ₂ O ₅ H ₂ O	V ₂ O ₅ 20~22%
キュプロデス クロイツアイド鉱	Cuprodes- cloizite	(Pb, Cu, Zn) (PbOH) VO ₄	
カルノタイト鉱	Carnotite	K ₂ O · 2VO ₃ V ₂ O ₅ 3 H ₂ O	V ₂ O ₅ 19~22%
ロスコーライト 鉱	Roscolite	H ₈ K ₂ (Mg, Fe)(Al, V) ₄ (SiO ₂) ₂	V ₂ O ₅ 21~29%
ウラニヴァナシフェ ラス 砂鉄	urani-vanadi- ferous standstones	Roscoliteと土状バナジウ ム酸化物の混合物	
バナシナイト (褐鉛鉱)	Vanadinite	Pb ₅ Cl (VO ₄) ₃	V ₂ O ₅ 8~12%

1882年Le Creusat 製鋼工場で大規模にトーマス鋼津をHClで処理するV回収法が実施されたという。斯くの如き低品位の含V銑又は含V津の直接処理はその経済的成立が困難であり何れも失敗に終つてゐるが之等は現在大きな思索を与えている。

Le Creusat 工場の方法はオ一次大戦中Vの不足を補う為Dillinger 製錬所で経済性を無視して再び実施されている。⁽²⁾

オ一次大戦後V回収法は種々検討されW.L.Goodwin 及 Wop, Finth⁽³⁾ 或はRv, Seth⁽⁴⁾ により研究がされ、独乙では更にRöchling 社の Völklingen 製鋼工場等での実験が実施された。⁽⁵⁾

之等の方法は何れも含V銑をトーマス 炉で製錬し鋼津中のVを酸化移行せしめ該鋼津よりVを抽出する方法である。

鋼津中のV含有量を増加せしめる方法も種々実験⁽⁶⁾ され、更にL. Blum⁽⁷⁾ 等の実験もあり何れも高V銑の製造に使用されている。^(8, 2)

含V津からのV抽出法に関しては多くの研究がある。^(9~14) 又磁鐵鉱からV-Crの抽出⁽¹¹⁾ に就いても研究された。之等はアルカリ酸化焙焼してV₂O₅アルカリとして抽出する方法と酸処理によりV₂O₅として抽出する方法に大別し得る。

吾国に於ても砂鉄中のVの回収が工業化⁽¹⁵⁾ された事があり、又満鉄に於いてもチタ

ン鉱鉄よりVの回収が計画されたが斯くの如き微量のVを含む砂鉄の直接焙焼抽出法は著しく多量の熔剤を必要とし処理量が増大し戦時中の如き特殊事業に依存せざる限り経済的成立は到底困難であつた。

文 献

- (1) G . Fester, Die chemische Technologie des Vanadins
Stuttgart (1914)
- (2) A.Harr; Stahl u. Eisen 59 (1939) S 1145
- (3) D . R . P . 399950 Nov. (1919)
- (4) Metall u. Erg 22 (1925) 219/22
Stahl u. Eisen 47 (1927) 839/41
- (5) H . Zieler; Stahl u. Eisen 58 (1938) 749/56
- (6) J . H . Dixon; Amer patent 152/607 Zum (1922)
D . P . T . 45007 (1935)
- (7) Stahl u. Eisen 35 (1915) 14/18
- (8) H . Zieler; Stahl u. Eisen 58 (1938) 749/56
- (9) I . M . Krasnokotski; J .chem, Ind . 12 (1935) 281
- (10) H . Zieler; Stahl u. Eisen 55 (1935) 58 (1938)
- (11) S .S .Caled J .S .Breitenstein; J of Metals Dec (1951)
- (12) Gmelins; Handbuch der amarg. chem. Bd III Abt 273
- (13) R .P .Fischer; Trans, AIME , Ircond Steel Dev . 172
(1940)
- (14) O . E . Danford d S .T .Kiehe; J .A .C .S .62 (1940)
- (15) 上野健二郎; 特許 116071号

2. 砂鉄製錬法（含バナジウム鉄の製造）

A 砂鉄製錬の歴史

B 砂鉄製錬電気炉の構造

電気炉略図を Fig 1. Fig 2 で示す。

Fig. 2

3,000 KVA 砂鉄鍛用電気炉構造並デメンションの図

Fig. 4

3,000 KVA 砂鉄鍛用電気炉構造の図

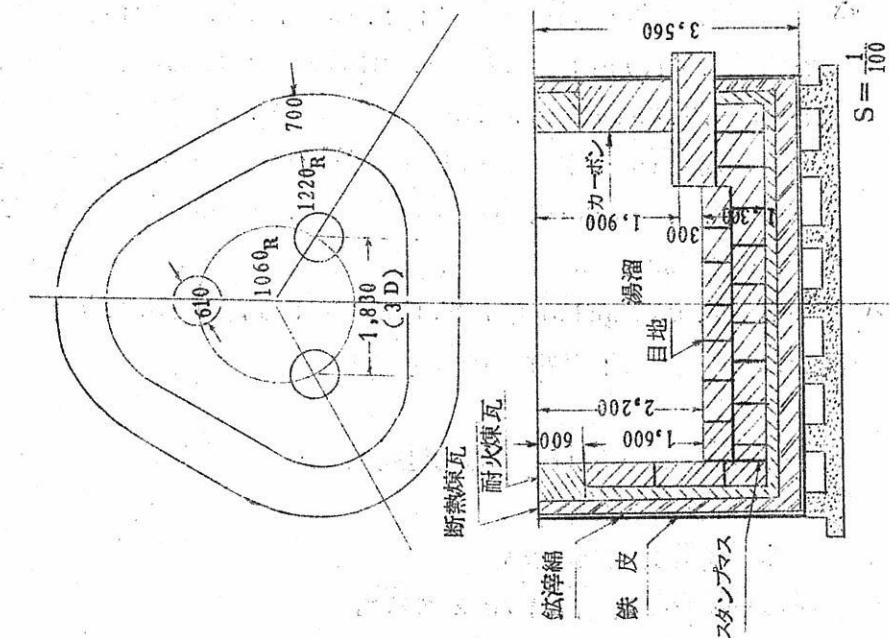


Fig. 4
3,000 KVA 砂鉄鍛用電気炉構造の図

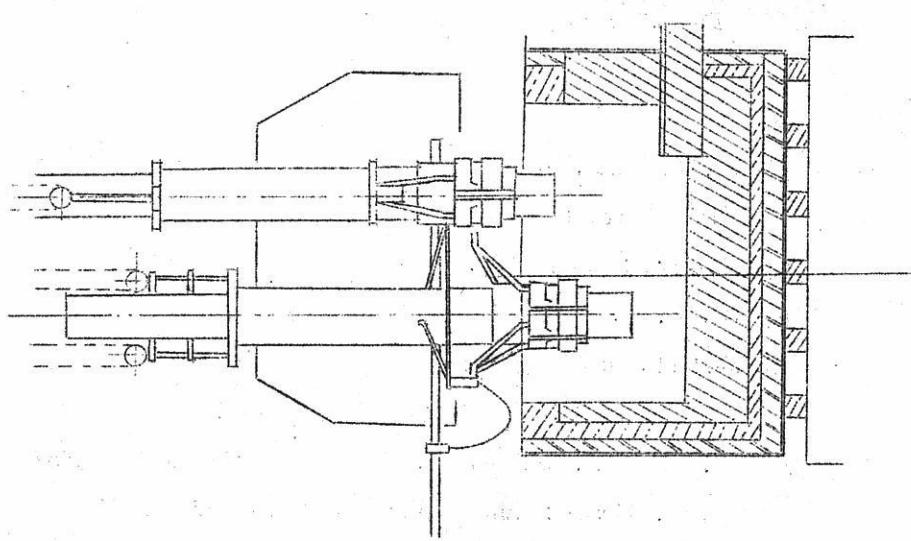


Fig. 4
3,000 KVA 砂鉄鍛用電気炉構造の図

砂鉄製錬用 3,000 KVA 電気炉の代表的ディメンションを挙げれば次の如し。

変 壓 器	3,000 KVA (3相)
実 負 荷	D = 2,500~2,700 KW
二 次 電 壓	99 V
二 次 電 流	I = 16,300~17,500A
力 率	90%
電 極 直 径	D = 610 mm
有効炉床面積	S = 16.3 m ²
単位炉床当負荷	P/S = 153~165 KW/m ²
有効炉内深さ	H = 3D = 1.830~1.900 mm
湯 溜 深 さ	300 mm
有効炉内容積	M = 31 m ³
単位炉内容積 当 負 荷	P/M = 80.5~87 KW/m ³

C 原料砂鉄の分類と成分

砂鉄鉱床は火成岩中に介在する含チタン磁鐵鉱粒が母岩の風化崩壊により流出し、流水の陶汰作用を受けて河川、盆地海浜等に集積したものである。砂鉄は花崗岩・石英粗面岩の如き酸性母岩に胚胎した酸性砂鉄と安山岩・内緑岩・斑勵岩等の塩基性母岩より招来された塩基性砂鉄に大別される。一般に酸性砂鉄は0.2~0.4%のTiO₂を含有するに過ぎずP, Cr等の元素が極めて少いが塩基性砂鉄は含チタン磁鐵鉱を主成分とし、TiO₂含有量は5~20%V₂O₅含有量も0.1~0.5%の範囲で随伴する元素が最も多い。

日本の砂鉄鉱床の大部分は塩基性砂鉄である。国内産砂鉄の代表的のものをtable 2で示す。

D 砂鉄製錬法(含バナジューム鉄)

電気炉に於ける製錬反応に就いては鉱滓中のTiO₂が特異な挙動を起すもので従来の製錬試験を経めると次の事が云える。

鉱滓のTiO₂, CaO/SiO₂, [Si]が増加すると[S]が低下し即ち鉱滓の脱硫能が増加する。又鉱滓中のTiO₂が70%以上となるとCaO/SiO₂=0.8~1.2の低塩基度でも著しく脱硫が行はれる。然もSiO₂の還元が阻止されてSi=0.1~0.4%の低硅素鉄が得られる。之はCaO-SiO₂-N₂O₃系製錬法に見られない現象

Table 2

国内砂鉄化学成分表

产地名	T Fe	Fe O	Fe ₂ O ₃	Si O ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Ni O	Ti O ₂	V ₂ O ₅	P	S	Mn O	Cu	Cr ₂ O ₃
三沢青森	53.34	30.53	42.31	9.90	3.69	0.13	4.54	0.0028	10.20	0.21	0.144	0.041	0.55	0.012	0.044
" "	50.77	27.40	42.16	8.50	2.95	0.78	4.30		10.44	0.43	0.170	0.046	0.45		0.05
野牛八雲	60.04	32.68	49.50	3.95	2.03	0.15	1.31	0.0025	8.70	0.23	0.042	0.016	0.57	0.007	0.042
北海道	53.30	31.25		8.95	3.08	0.16	3.62	0.0039	9.50	0.23	0.139	0.037	0.49	0.009	0.058
" "	53.08	31.98		9.40	3.03	0.17	3.96	0.0043	9.20	0.24	0.137	0.038	0.47	0.009	0.058
別	50.54	32.33	36.33	12.25	3.01	0.30	3.78	0.003	8.90	0.369	0.153	0.036	0.66	0.007	0.041
" "	53.60	31.05	41.92	9.15	2.36	0.23	3.69	0.0039	9.00	0.22	0.136	0.041	0.53	0.005	0.033
鶴	53.39	30.89	42.71	9.15	2.51	0.16	3.84	0.003	9.00	0.24	0.128		0.47	0.010	0.04
" "	53.39	31.25	42.32	8.80	2.41	0.10	4.44	0.003	8.90	0.25	0.138		0.48	0.010	0.05
中の沢	50.03	33.41	34.93	12.35	2.43	0.007	4.60	0.002	8.90	0.369	0.374	0.029	0.684	0.007	0.046
和田浦	42.98	31.62	36.33	12.60	2.9	0.007	3.94	0.003	8.90	0.384	0.359	0.039	0.664	0.007	0.050
千葉	53.88	31.25	42.33	9.60	3.07	0.25	3.77	0.003	7.30	0.30	0.147	0.052	0.64	0.008	0.042
" "	58.25	30.26	49.69	2.50	1.16	0.84	5.31		8.40	0.09	0.103	0.055	0.61		0.03
飯岡	56.38	30.60	47.00	6.20	3.81	0.73	4.51		6.91	0.77	0.060	0.045	0.41		0.05
西山	58.05	30.39	46.97	3.88	3.10		2.35		13.04	0.32	0.025	0.017	0.52		0.04
新潟	59.10	30.16	46.63	3.60	3.20		2.70		11.10	0.50	0.035	0.020	0.49		0.04

象である。

鉱滓中の CaO/SiO_2 が 1.2 以上 TiO_2 が 35% 以上になると次第に TiC が生成し鉱滓の流動性が低下し炉底に固体物を生成し出鉄作業が困難となる。還元剤の適量は理論上の 110~115% が良好な結果が得られる。

操業記録の一例を table 3 で示す。

Table 3

操業記録例

使用電気炉 3,000 KVA 3相ゼーダーベルグ電気炉 (Fig. 1, 2)

結線方式 $\Delta - \Delta$, 実負荷, 2,700^{KW}, 變圧器端子電圧 115^V

原料配合

砂 鉄	1.000	T . F e 55%
粉コーカス	173	F . C 84%
無煙炭	75	F . C 84%
石灰石	218	$\text{CaO} 54.7\% \text{ SiO}_2 0.25$

出 鉄 6 時間 1回 (1回出鉄量 5,500~6,000 ton)
(1回出滓量 4,000~4,500 ton)

出鉄温度 1,350°C

鉄成分

C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	V
4.21	0.32	0.25	0.253	0.036	0.008	0.03	0.009	0.33

鉱滓成分

SiO_2	CaO	FeO	MnO	S	TiO_2	V_2O_5
29.10	28.74	2.51	1.05	0.267	19.7	0.102

鉱滓比 0.75

鉄成分
原単位 (1
ヶ月平均値)

砂 鉄	1,936 kg	石灰石	420 kg
粉コーカス	336 kg	ペースト	18 kg
無煙炭	141 kg	電 力	2,690 kWh

砂鉄製錬過程に於けるVの挙動に就いては通常の塩基度で正常な砂鉄製錬の場合はVの80%以上が還元され銑鉄中に入る。

又標準塩基度に於ける(FeO)と[V]の関係は試験操業58Tapの分析値から相関総計により次の如き関係式を得た。

$$[V] = -0.0281(FeO) + 0.410$$

濃度はすべて重量%で表し相関係数 $r = -0.85$ で高度の相関を示し砂鉄製錬に於けるVの回収には重要な因子である。

Fig 3 でその関係を示す。

3. 高V滓の製造

砂鉄製錬に於いてVを回収する方法は高V滓を製造することが基礎である。砂鉄銑の持つ特殊性を生かし之を原料として高級銑鐵特殊鋼用低炭素銑及び純鐵等を製造するに當り之等製品に影響なく其の製造過程中に含有されるVを酸素吹精で酸化溼化し副産物として高V滓を得る方法を採用した。

A 酸素吹精中に於ける鉱滓中の(V)の変化

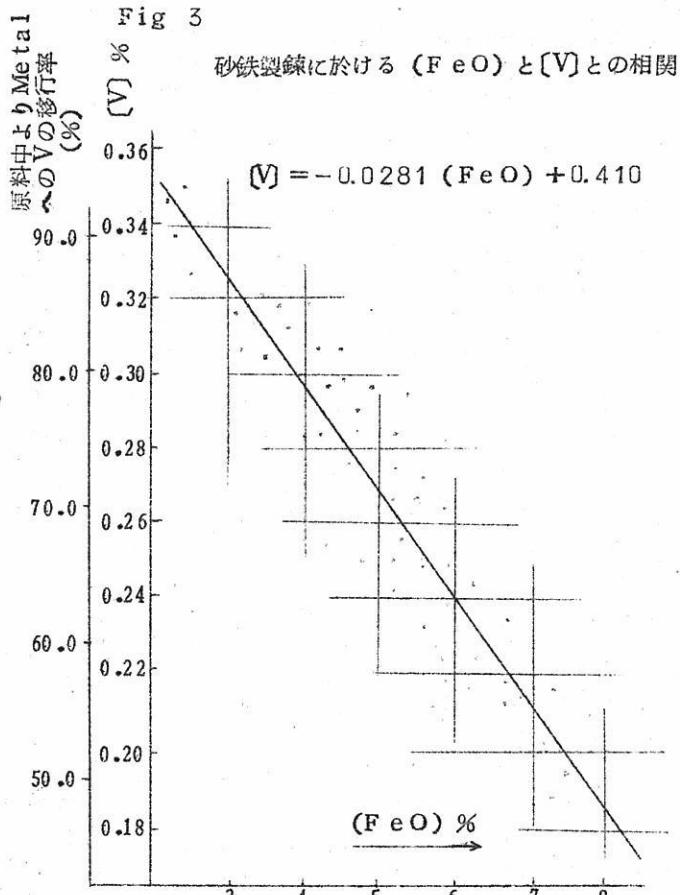
使用電気炉 5吨エル一式密閉電気炉

製造品目 純鐵 C < 0.2

製造番号 A532

装入材料 熔銑 2,800Kg

返屑 600Kg



装入熔鉄の成分

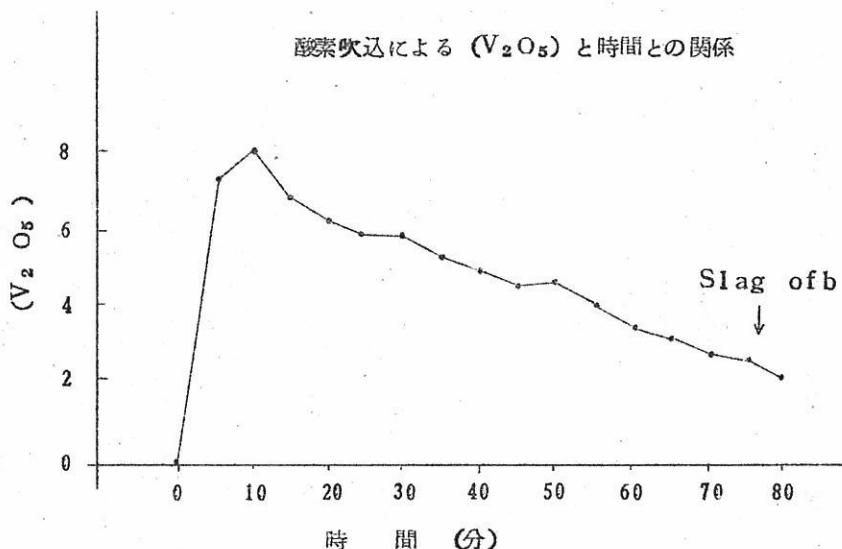
C	Si	Mn	P	S	V
4.57	0.05	0.22	0.297	0.039	0.35

投入造滓材 砂 鉄 50 kg
生石灰 50 kg
萤 石 10 kg

酸素吹込条件 ランス径 16 mm O₂ 圧力 3 kg/cm² (純度 92 %)

上記材料装入後造滓材を投入通電して熔解後 O₂ を吹込み 5 分毎に試料を採取した。其の結果を Fig. 4 に示す。

Fig. 4



尚同様な方法で回収された鉱滓の組成並に V 回収率を Table 4 で示す。

B BM 製造に於ける V slag 回収

純鉄製造法と同様な方法で B · M 製造に当り得たデーターを纏め解析すると、

- (イ) O₂ ガス吹込時間
- (ロ) 装入鉄鉱石当回収鉱滓量
- (ハ) 鉱滓中の V 濃度

の三つの変数が得られるが(イ)を一定とすれば(ロ), (ハ)の相関(ロ)を一定とすれば(イ), (ハ)の相関が

Table 4

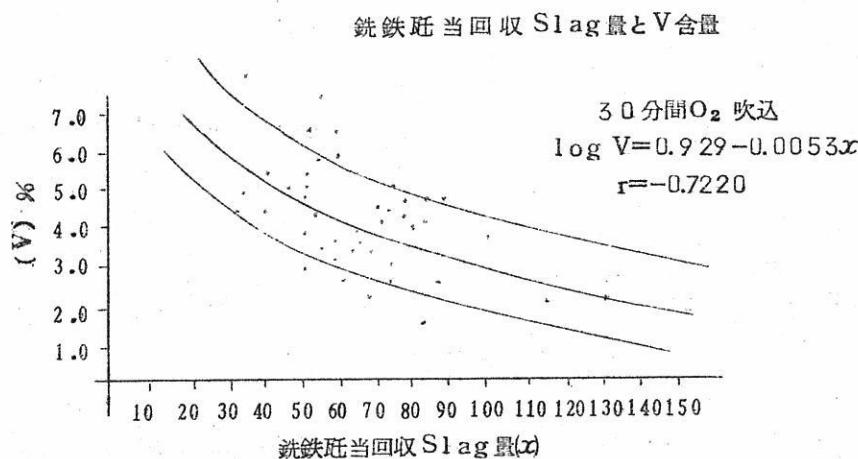
回収 Slag の組成並に V 回収率

熔解 kg	熔銑			回収 Slag 組成				回収 Slag		酸素吹込条件				
	量 kg	V %	V kg	V	FeO	SiO ₂	CaO	CaO/SiO ₂	量	V量	回収率	ラムス径	圧力	時間
C 367	2,400	0.32	7.67	2.88	41.71	12.05	22.01	1.83	17.5	5.04	65.7	1.5	2	2.3
C 368	2,100	0.32	6.72	2.56	33.41	11.02	30.14	2.81	22.0	5.63	83.9	"	2	1.7
C 369	2,880	0.36	10.35	4.03	46.68	8.74	23.94	2.74	14.0	5.65	54.5	"	1	1.5
C 370	2,700	0.32	8.64	4.79	22.91	15.65	21.31	1.36	13.0	6.24	72.2	"	2	1.6
C 371	2,660	0.32	8.56	6.88	29.82	10.90	25.06	2.30	12.7	8.27	96.5	"	1	1.9
C 372	2,300	0.34	7.88	3.50	36.03	12.10	23.50	1.94	18.0	6.31	79.9	"	1.5	1.9
C 373	2,700	0.32	8.04	4.95	31.45	9.05	30.94	3.42	16.0	7.77	82.8	"	1	2.1
C 377	2,820	0.39	11.17	5.04	29.82	13.61	21.03	1.55	15.5	7.82	69.9	"	1	1.5
A 582	3,600	0.32	11.51	4.22	16.90	11.35	38.02	3.36	21.4	9.02	78.4	"	1.5	1.8

得られる。

O₂ ガス吹込時間30分一定とした場合の装入銑鉄班当回収鉱滓と鉱滓中のV濃度の相関図をFig 5で示す。

Fig 5



之に依れば常時V 6%以上の鉱滓を得る為には前掲の条件で鉱滓の量を銑鉄班当30班以下にせねばならぬ。

装入銑鉄班当回収鉱滓量 50 ~ 70班の場合のデーターを集めO₂ 吹込時間と鉱滓中のV濃度の相関図をFig 6で示す。

之に依れば高V滓を得るには30分以上のO₂ 吹込が必要である。

更に銑鉄中の[V]と投入造滓材並に炉床ライニングの浸蝕による鉱滓中の(V)の変化についてデーターを検討して之等を基準に置き同じ条件で操業せる記録30 Tapを統計的に考察した結果次の回帰方式を得た。

x_1 鉱滓中のV濃度%

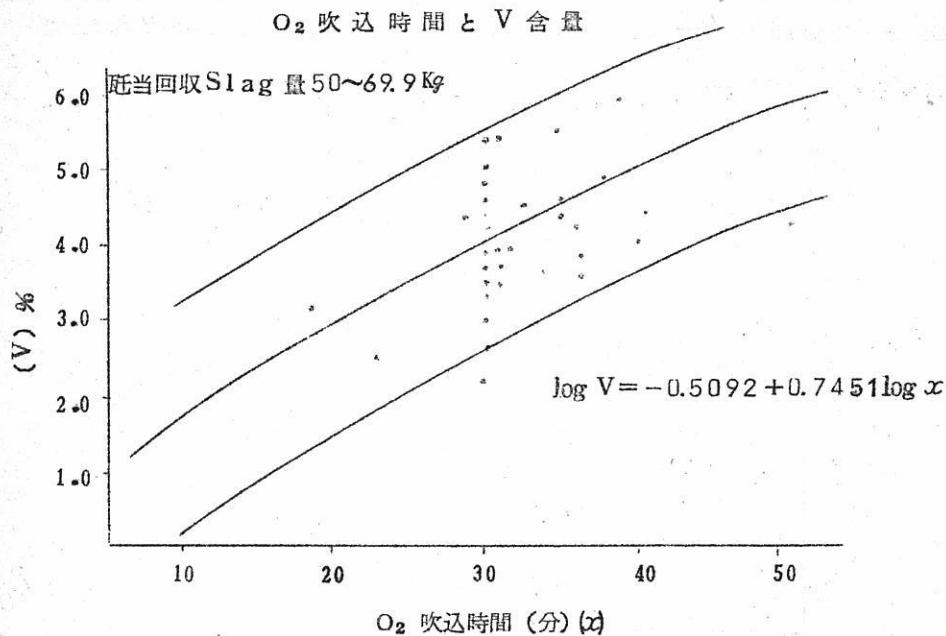
x_2 熔銑中のV量(班)

x_3 使用造滓材の量(回収鉱滓量を採用)班/銑鉄班

$$x_1 = 0.2122 x_2 - 0.0210 x_3 + 2.487 \dots \dots \dots (1)$$

$$\text{重相関係数 } r_{123} = 0.7056$$

Fig 6



従つて上式によれば回収鉱滓のV濃度を高める為には湯中のVを高くして造滓材の量を少くする事が必要である。

又V回収率に就いては

x_1 V回収率 (%)

x_2 熔銑中のV量 (匁)

x_3 使用造滓材の量 (回収鉱滓量を採用) 匁 / 鋼鐵匁

$$x_1 = 0.9039x_2 + 0.8234x_3 + 1.7843 \dots \dots \dots (2)$$

$$\gamma_{1+2+3} = 0.78$$

従つてV回収率は湯中のV量が多く使用造滓材の量の多い方が利用である。

上記(1), (2)式の重相関式を書換えると

$$(V) \% = 0.2122 \times (\text{熔銑中のV量}) \text{ 匁} - 0.021 \times (\text{使用造滓材量}) \text{ 匁} + 2.487 \dots \dots \dots (3)$$

$$\text{V回収率} = 0.9039 \times (\text{熔銑中のV量}) \text{ 匁} + 0.8234 \times (\text{使用造滓材量}) \text{ 匁} + 1.7843 \dots \dots \dots (4)$$

以上を要約するとV濃度に最も影響のあるものは熔銑中のV量であり回収率に最も大き

な影響のあるものは鉱滓量である鉱滓の量が多い時はV濃度を低くするが回収率は良くな
る。即ち通常熔銑の(V)は0.5%であり5tの熔銑を使用するとして2.5tのV量とな
りV回収率80%として使用造漬材量を算出すると6.6tとなり之を(3)式に代入すると6.4
%となり回収率80%以上を要求すればV濃度は6.4%以下となる。又(3)式より(V)%
を7%以上にする為には造漬材使用量を計算すると37.5t以下にせねばならず此の場合
のV回収率は54.7%以下となる。

4. 高V漬よりV₂O₅の製造

バナジウム回収系統図をFig. 7

V₂O₅ 製造設備系統図を Fig. 8

回収されたV₂O₅ の化学成分表をtable 5 で示す。

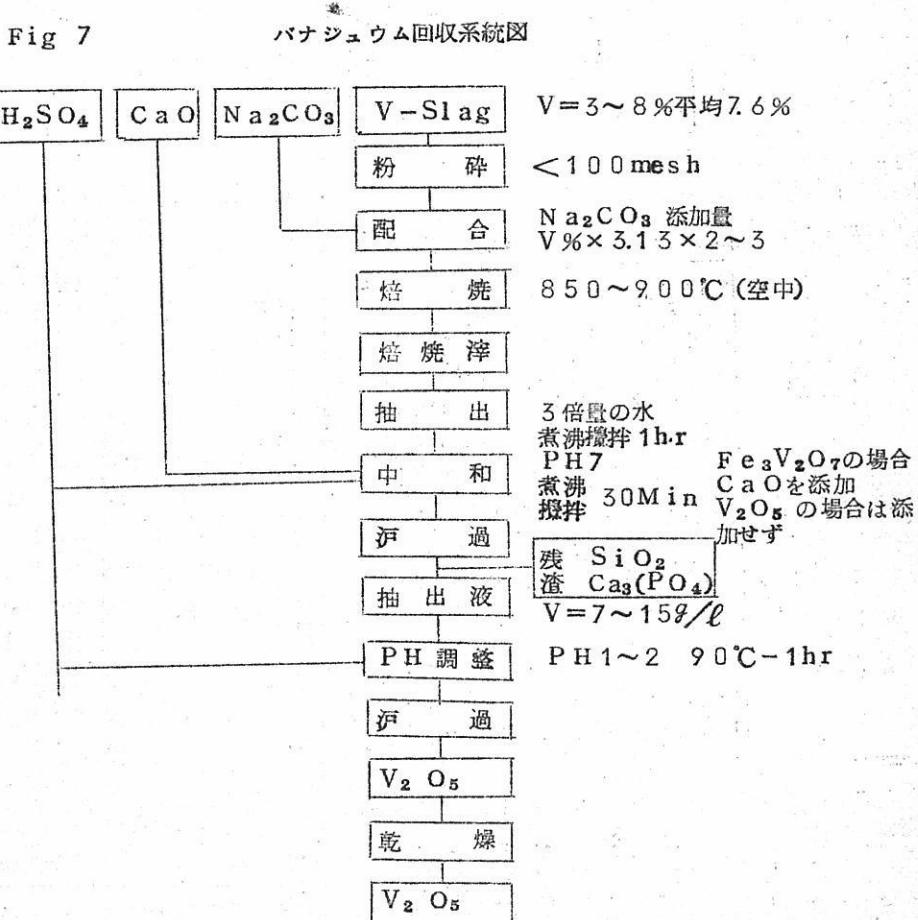


Fig. 8

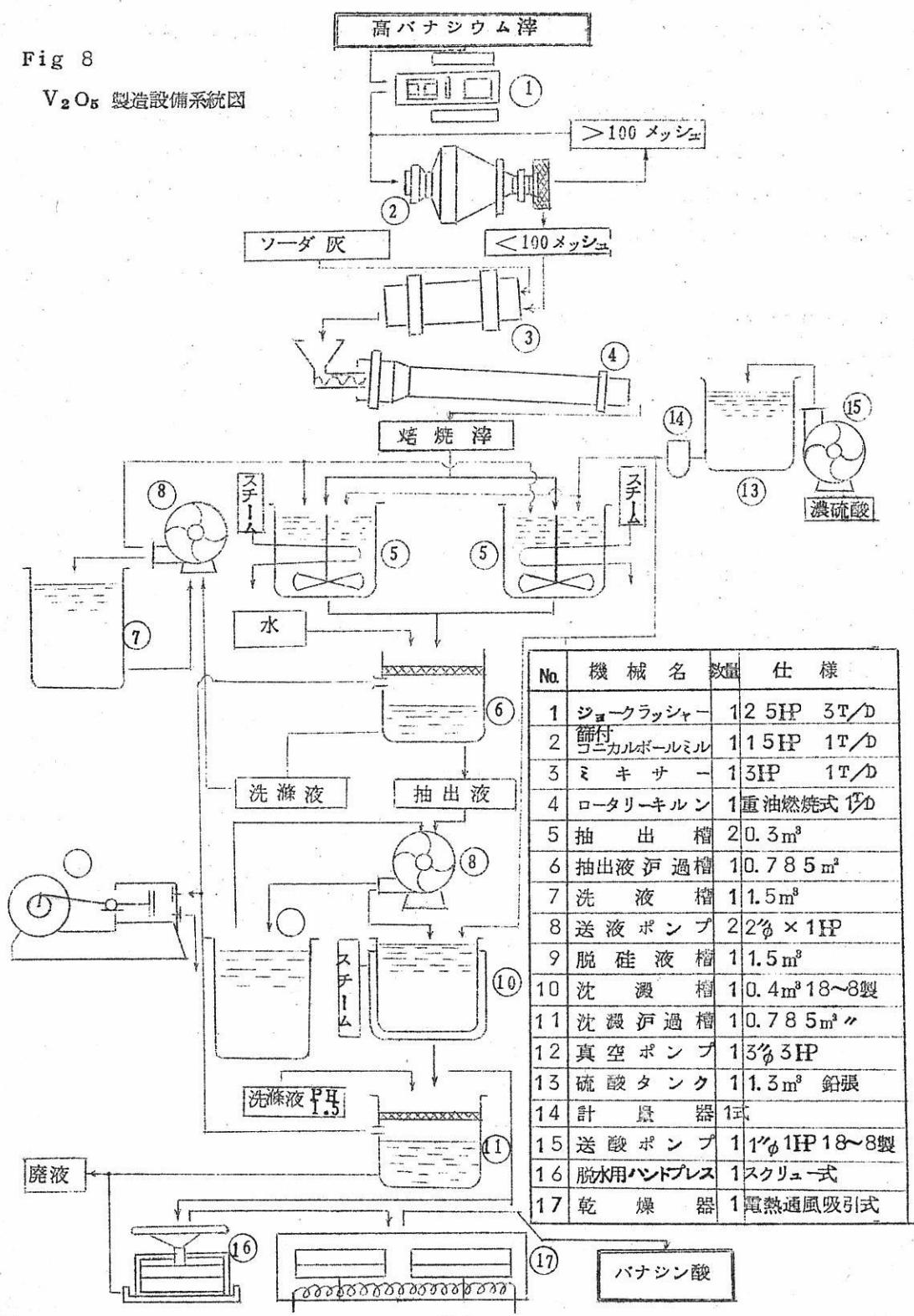
V₂O₅ 製造設備系統図

Table 5

V₂O₅ の 化 学 成 分

成 分 製 造 区 分	V ₂ O ₅	S i O ₂	N a ₂ O	P	S	Ig .Loss
著 者 製	89.75	0.23	8.56	0.016	0.042	0.34
	88.13	0.05	8.92	0.020	0.065	1.41
輸 入 品	87.51	0.04	9.56	0.031	0.048	0.48
	89.07	0.54	8.50	0.011	0.030	0.04
A 社	88.1	0.38	不 明	0.008	0.02	0.02
	86.3	0.42	〃	0.004	0.29	1.30
B 社	98.3	0.32	〃	0.004	0.01	0.03
	97.2	0.42	〃	0.006	0.01	0.04

5. V₂O₅ を原料として Fe-V の製造V₂O₅ の還元実験を table 6, 7 で示す。

Table 6

改善後 の 還元操業記録

チャ- シNa	配 配 合					Fe-V組成 %					Fe-V 製品 Kg	歩留 %
	V ₂ O ₅	V	Fe	A l	CaF ₂	C	S i	S	A l	V		
367	61.6	30.2	22.5			0.09	0.73	0.031	0.88	54.0	49.0	83.5
368	61.0	30.0	〃			0.06	0.72	0.048	1.16	〃	46.5	83.6
369	62.9	30.3	〃			0.07	0.76	0.081	0.54	52.5	54.3	94.5
370	61.9	30.0	〃			0.08	0.60	0.052	0.65	52.4	52.2	91.6
371	64.2	30.8	〃			0.06	0.65	0.030	0.98	53.5	53.2	92.5
372	64.4	30.9	〃			0.08	0.93	0.035	0.62	51.0	57.0	93.5
373	〃	31.3	〃			0.13	1.26	0.032	1.26	55.31	53.5	〃
374	61.1	29.6	〃			0.15	1.43	0.043	〃	52.04	49.7	87.6
375	62.8	30.3	〃			0.13	1.65	0.034	1.59	55.12	49.0	89.1
376	61.9	30.0	〃			0.08	0.85	0.035	0.52	50.92	49.5	84.0

Table 7

400 Kg 還元炉の操業記録

チヤーシ No	製品 重量						Fe - V 組成					V歩留 %	鉱滓中の V %	
	V ₂ O ₅ Kg	アルミ 粒 Kg	純鉄 Kg	萤石 Kg	地金屑 Kg	C	Si	Mn	P	S	Al	V		
128	4095		176	50	476.9	0.08	0.74	0.08	0.030	0.046	1.21	51.70	9.23	50.66
129	508		176	50	445.4	0.07	0.56	0.10	0.016	0.021	0.38	54.39	91.2	54.66
130	508		176	50	421.5	0.09	0.61	0.07	0.023	0.032	1.37	51.30	80.7	56.05
131	4087		176	50	452.9	0.10	1.04	0.10	0.028	0.054	0.65	54.94	92.6	52.98
132	508		176	50	434.8	0.08	0.43	0.08	0.019	0.022	1.11	55.05	87.7	54.72
133	508		176	50	446.1	0.10	0.43	0.09	0.022	0.020	0.93	54.52	90.8	53.59
134	4077		176	50	386.1	0.08	0.49	0.08	0.020	0.059	0.98	50.68	72.8	ボンバ中に原料が残り追加投入す
135	381		132	38	429.5	0.10	0.47	0.07	0.022	0.030	0.58	53.46	114.1	平均歩留 90.5
136	508		176	50	455.0	0.07	0.51	0.06	0.020	0.096	0.72	52.65	88.4	52.98
137	5088		176	50	474.0	0.04	0.49	0.09	0.009	0.126	0.07	50.63	90.4	50.88
138	508		176	50	447.3	0.07	0.49	0.07	0.020	0.029	0.55	52.36	89.0	53.5
139	508		176	50	441.2	0.12	0.51	0.10	0.024	0.020	0.95	52.36	86.9	54.08
140	508		176	50	449.1	0.10	0.64	0.09	0.027	0.027	0.54	52.07	89.4	53.29
141	508		176	62	461.8	0.07	0.61	0.09	0.027	0.030	0.48	54.05	92.0	53.22
142	508		176	62	439.4	0.06	0.51	0.08	0.023	0.023	0.66	53.56	89.2	55.46

文 献 紹 介

○ 溶融状態に於ける塩の電導度 427

○ 液状のカリウム-水銀、カリウム-鉛合金中のカリウムの活量について 434

○ 溶融塩化物中の重金属酸化物の挙動 440



営業品目

ジルコニウム製品

酸化ジルコニウム
オキシ塩化ジルコニウム
酢酸ジルコニール
珪ジルコニウム酸ナトリウム
塙基性炭酸ジルコニウム
ジルコックス(登録商品名)
(白色顔料)
ノリコン(登録商品名)
(防水剤)
テトラックス(登録商品名)
(陶磁器用乳浊剤)

希土類元素製品

弗化希土
塩化希土
酸化希土
硫酸オニセリウム
硝酸セリウム
酸化セリウム
酸化ラフタン
レグザライト(登録商品名)
(製鋼用添加剤)
セリコ(登録商品名)
(レンズ研磨剤)

トリウム・ウラン製品

硝酸トリウム
酸化トリウム
硫酸トリウム
重ウラン酸ナトリウム
重ウラン酸アンモニウム
硝酸ウラニール
酸化ウラン

新日本金属化学株式会社

本社及び工場

京都市右京区梅津中倉町11番地
電話 京都(86)527·710

東京出張所

東京都千代田区丸ノ内3・12(仲3号館)2
電話 千代田(27)8930

普通型 搅拌型
搅拌型 搅拌型
大阪府立基準局検査証付
ホートクレーブ
可搬型
豎型 側面型
あらゆる液体の搅拌には!
乾燥に、研究に、
滅菌に! 分布度の精度を誇る
調節度

佐竹式搅拌機



佐竹化学機械工業株式会社

本社 大阪市東区京橋2・29 電話東(94)2916~2918

出張所 東京都台東区二長町208 電話下谷(83)3310·6190

工場 大阪府守口市東光町2・32 電話城東(33)394·3991

溶融状態に於ける塩の電導度 カチナシイリ・バルザコフスキー

有色金属（鉄鋼以外の金属）及び黑色金属（鉄鉱）からの製品の熱加工の際広く用いられる塩浴用電気炉の中で、 200°C から 1300°C までの温度範囲に於いて溶融塩自体は熱せられた抵抗の役をする。^[1-3]

炉の合理的な管理及び設計の為には使用される溶融塩の電導度を正確に知ることが必須である。しかし乍ら塩浴用電気炉中で作動媒体として利用される多くの溶融塩及びその混合物の比電導度のデーターは文献にはない。かように、 $750\sim950^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で使用される塩化バリウム—塩化カルシウム系は研究されていない。

この論文では塩化バリウム（ 1300°C まで）及び $700\sim1100^{\circ}\text{C}$ の温度範囲に於ける塩化バリウム—塩化カルシウム2成分系のデータが比電導度によつて与えられている。

実験部

溶融塩の電導度測定法

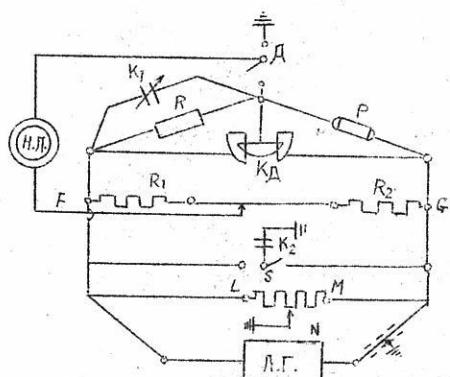


図1 図 測定ブリッヂ回路

S—摺動子の左右どちらかの側に抵抗測定器LMに並列にコンデンサー K_2 を連結するためのスイッチ。

R—MC III B型プラグ式無誘導抵抗マガジン。誤差の大きさは±0.5%を越えない。

P—電導度測定槽

K_1 — 100 MM 中から 1 MK 中までの容量マガジン。

K_2 —容量 450 cm までのディフェレンシャルコンデンサー。

R_1, R_2 —針金式抵抗測定器の長さを増すための 10 m の補助コイル。

LM—アースした補助ブリッヂ抵抗測定器。

K_2 —容量 500 MM 中までの可変コンデンサー

我々は溶融塩の比電導度決定の為に第1図にその概略を描いたような簡単な交流4肩ブリッヂ^[4-7]を改良したものを利用した。ブリッヂへの電源補給は音周波のランプ発電機(Δ.Γ.)により行はれ、周波数の変化は20から20,000サイクルまでである。

示零器(H.P.)としては増巾係数の大きい入力増巾器を持つている。Ω-4型の電子線オシログラフを使つた。それ故我々は更にランプ増巾器を入れないでそれを回路に連結した。

Ω-4型のオシログラフは実用上任意の周波数の電流を使うことが出来、以前の研究者に普通に使はれていた電話器よりもはるかに完全且鋭敏である。オシログラフを使用すると、周波数が測定結果に及ぼす影響を解析することが可能になる。そのほか、オシログラフのスクリーン上で、測定槽の分極容量、連結導線と地面との容量関係、外部の電磁場及び静电場等の影響下にある測定用対角線ブリッヂの電圧の正弦波の歪を明瞭に見ることが出来、ブリッヂを正確に平衡にするのを著しく助けた。

連結導線中の電圧降下を最小にするために、全ての連絡は直径2mmの銅の導線で行はれ、導線の量は出来る限り減らした。

ブリッヂの各部分間の静電的相互作用及び外部の場の影響を除く為に、ブリッヂの全ての部分を遮蔽した。

測定槽の分極容量を補償する目的で抵抗Rのマガジンに並列に可変容量K₁を連絡した。使用される円板状の白金電極の分極の影響を小さくする為予め白金黒の層で覆い、灼熱した後、ザラザラの表面を持つようにした。

我々の使用した電導度測定用の漏斗状の槽は第2図に描かれているが、それは透明な石英ガラスから造られている。槽は内径約1.2mmの毛管を持つている。槽定数は304cm⁻¹であつた。槽と毛管は測定後は白く墨つてしまふが、その際槽の破壊は大したことない、なんとなれば、実験後調べた槽定数は非常に僅かしか変わらないからである。

測定槽は溶融塩と共に試験管に入れられる。温度の測定は溶融塩と共に試験管中に入れられた白金・白金ロデウム熱電対により行はれる。熱電対の起電力は実験室用ポテンシオメーターⅠⅡ型により決定され、±0.5%の正確さで温度を測定出来る。

塩を溶融し、それを溶融状態に保つために大きい容量をもつた電気炉を使う。それを使うと比較的容易に1300°Cになる。

炉内の温度は可変抵抗器の助けで電流の強さを変化させて制御し、ほんの3~5分間その温度に保つ。槽中の溶融物は速やかに炉の温度を受取り3~5分間という時間は溶融物

の肩内を一定温度に保ち、測定を行うのに十分余裕がある。

測定を行うに際してブリッヂを平衡させるには次の順序で行う。

1.) 大きさが測定槽の抵抗に近いマガジン R の抵抗を選び出し、示零器がブリッヂの平衡を保つような抵抗測定器 F G の滑動子の位置を見出す。併しの際最小になる抵抗測定器の滑動子の位置は 4~5 cm の範囲を持つている。

2.) 更に最小になる位置をはつきりと知る為抵抗 R のマガジンに並列に容量 K₁ の容量マガジンを入れる。この際容量の大きさは最小になる抵抗測定器の滑動子の位置が高々 1 cm の範囲

第2図 溶融塩の電導度測定槽
寸法は mm

にあるように選ぶ。ディフェレンシャル・コンデンサー K_△ は或いは測定槽側に或いは抵抗 R のマガジン側に連結出来、これによりブリッヂの平衡条件を著しく改良した。

3.) 更にアースした小ブリッヂを連絡してブリッヂの平衡を改良した。示零器の端子を大地のポテンシャルにする為に示零器の一つの端子をスイッチ D を倒すことにより、土地と連絡し、抵抗測定器 L M 上で滑動子 N を動かしブリッヂの平衡を見つける。

ブリッヂの平衡はコンデンサー K₂ を入れることにより改良される。この場合ブリッヂの平衡は最も明瞭になることが分る。なんとなればこの条件下ではブリッヂには全くオーム抵抗だけあるからである。

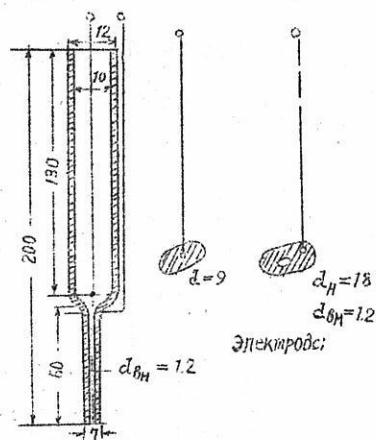
4.) 補助ブリッヂ上で平衡に到達させた後、主ブリッヂに切換える。そしてその上で、最終的に平衡に達せしめる。

求める抵抗 R_x は次の式により計算する：

$$R_x = R_M \cdot \ell_1 / \ell_2$$

ここに R_M はマガジンの抵抗、 ℓ_1 と ℓ_2 は対応する抵抗測定器の肩の長さである。測定は 3 つの異なる R_M に於て行はれ、あとで平均する。求むる溶融物の比電導度 x は $x = C R_x$ の式により決められる。ここに C は標準数、R_x は溶融物の抵抗で測定ブリッヂの平衡条件から得られる。

標準数 C = 1/S は実験の初めに標準 KCl 溶液を使って決められる。計算でそれを見つ



つけるのは不可能である。なんとなれば不規則な形をもつ我々の槽に対して比 $1/S$ を正確に計算することは可能とは思われないからである。

槽定数の決定に際して周波数は 500 から 20,000 サイクルまで変化させた。槽の分極容量の補償の為にマガシンの抵抗と並列に種々の容量 C_1 を連結した。測定結果は $\text{オ}1$ 表に挙げてある。

$\text{オ}1$ 表 槽定数の容量、マガシンに並列に連結した抵抗及び周波数への依存性

標準 K C 1 溶液の濃度 (gKCl / 1000gH ₂ O)	抵抗 R_1 (Ω) 容量 C_1 (MMΦ) 槽定数 C (cm ⁻¹)	周波数 (1000 サイクル単位)				
		0.5	1	2	5	20
		3130	3130	3130	3120	3100
76.6276 (於 18°C)	R_1	3000	2800	2700	2500	2200
	C_1	306	306	306	305	303
	c					
76.6276 (於 25°C)	R_1	2750	2750	2750	2730	2660
	C_1	3400	3200	3000	2700	2400
	c	305	305	305	304.6	302
7.4789 (於 18°C)	R_1	27350	27350	27350	27300	27100
	C_1	2500	2400	2300	2100	1800
	c	305.5	305.5	305.5	304	302.5

$\text{オ}1$ 表のデータに基づき、槽定数は平均して 304 cm^{-1} を採用した。

$\text{オ}1$ 表のデータから測定結果に及ぼす周波数の影響について次の結論を下すことが出来る：1.) 500～2000 サイクルの範囲では周波数の変化は実際上ブリッジの平衡と槽定数に影響を与えない。2.) 周波数 5000 サイクルではブリッジの平衡への影響が顕著になり、槽定数は 0.5 % 变る。3.) 周波数 20000 サイクルでは槽定数はもう 1.5 % 变り、その変化は感じられる大きさになる。

溶融塩についての測定は周波数 1000 サイクルで行はれた。

電極間の溶融物の性質に依存するブリッジの平衡を到達させる為に色々の大きさの容量が必要である。その容量は測定槽の分極容量の補償の為に抵抗マガシンと並列に連結される。KC1 水溶液及び溶融塩の研究の結果我々は次のことを確かめた：1.) 補償容量 C_1 の大きさは測定抵抗の性質及び大きさに依存する。例えば塩化カリ溶液の電導度測定に際して（ $\text{オ}1$ 表） C_1 の大きさは 3400～1800 MMΦ になる。そして水溶液の濃度が増加す

るに従つて、 C_1 の大きさも又増加する；石英槽中で溶融塩の電導度を測定する際には、 $0.52 \pm 0.62 \text{ MK}\phi$ になる；2)周波数が減少するに従つて補償容量の大きさは増加する（ $\vartheta 1$ 表）；3) 補償容量 C_1 の大きさは測定槽の構成に依存する：もし毛管を備えた石英槽中の操作に際して小さい容量 ($0.52 \pm 0.62 \text{ MK}\phi$) を連結するのが適當ならば、白金槽中の測定に際しては、我々の一人が示したように^[8] かなり大きい容量 $10 \pm 15 \text{ MK}\phi$ のオーダーが必要である。

$\text{CaCl}_2 - \text{BaCl}_2$ 系の電導度

表2表

塩化バリウムの比電導度

温度 (°C)	比電導度 σ ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)
1000	2.042
1050	2.208
1100	2.347
1150	2.432
1200	2.574
1250	2.631
1300	2.752

は実際に確かめられている。

我々は $700^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$ の範囲に於ける $\text{BaCl}_2 \sim \text{CaCl}_2$ 2成分系の電導度を研究した。（表3表）

表3図に表わされている我々の研究した系に於ける比電導度等温線は純成分の混合量の直線的変化に対して大きい勾配をもち、しかもこの勾配は比電導度が減る方向に向いていることを明らかにしている。比電導度の温度への依存性は直線的ではなく、温度の上昇と共に電導度の増加は遅れてくる。かような依存性は一般に塩化物の塩に特長的なものである。^[9]

文献にある BaCl_2 の電導度のデーターは 1100°C までであるが、塩浴は 1300°C まで操作される。これに關係して我々は純粋の BaCl_2 の 1300°C までの電導度を研究した。我々の実験のデーターは表2表に挙げてある。表2表のデーターから明らかなように温度を 1000°C から 1300°C に上げると BaCl_2 の比電導度は約30% 増加している。その為温度が 1000°C から 1300°C まで上ると塩浴用電気炉中の電流が著しく増すことになり、これ

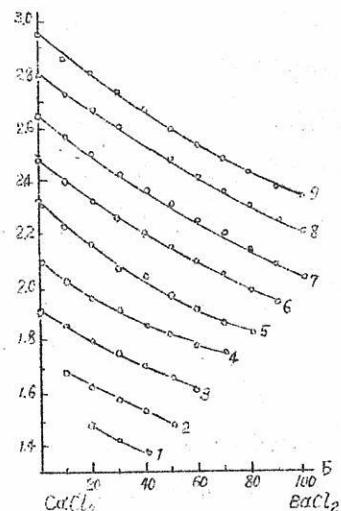


表3図 塩化カルシウム、塩化バリウム系の比電導度等温線

A - 比電導度 ($\Omega^{-1}, \text{cm}^{-1}$)
B - 成分比 (モル%)
温度 (°C) : 1 - 700, 2 - ...

表3 塩化バリウム・塩化カルシウム系の比電導度

CaCl ₂ の比 (モル%)	比電導度 ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) , 於 温 度 (°C)								
	700	750	800	850	900	950	1000	1050	1100
0	-	-	-	-	-	-	2.04	2.21	2.35
10	-	-	-	-	-	1.96	2.09	2.27	2.39
20	-	-	-	-	1.82	2.01	2.14	2.31	2.44
30	-	-	-	1.76	1.87	2.05	2.21	2.35	2.51
40	-	-	1.62	1.79	1.93	2.1	2.27	2.42	2.56
50	-	1.49	1.65	1.82	1.98	2.17	2.32	2.49	2.60
60	1.39	1.53	1.71	1.87	2.05	2.22	2.38	2.54	2.66
70	1.43	1.58	1.76	1.92	2.08	2.27	2.44	2.61	2.74
80	1.49	1.63	1.80	1.98	2.15	2.33	2.51	2.67	2.81
90	-	1.69	1.84	2.02	2.23	2.39	2.57	2.72	2.86
100	-	-	1.91	2.10	2.32	2.48	2.65	2.79	2.94

塩浴用電気炉の作動電流は溶融塩の電導度に直線的依存性がある。我々は溶融媒体として、塩化バリウムを用い、C-45型の炉を使用して特別に実験を行つたところ、温度が1000°Cから1300°Cまで上ると炉の作動電流は3200Aから4500Aに増加することが明らかになつた。

電流の強さは、1.4倍に増加することが分り、これは温度が1000°Cから1300°Cに上った際のBaCl₂の電導度の増加に近い値である。

$$2.752 / 2.042 = 1.347$$

文 献

1. А.И.Самоходский и И.Н.Логунцов. Технология термической обработки. Машгиз (1950).
2. Техническая документация и каталоги треста «Электропечь» М. (1949).
3. Афонекий и Крошкин, Сообщ. центр. инст. металлов, 16 (1934).

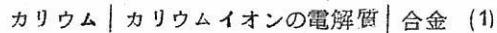
4. К. В. Карандеев. Методы электрических измерений.
Госэнергонздат (1952).
5. К. В. Карандеев. Мостовые методы измерений. Гостехиздат
УССР (1953).
6. А. М. Турчин. Электрические измерения нелектрических
величин. Госэнергонздат (1951).
7. В. А. Волохова и И. Н. Ошер. Мосты постоянного и перемен-
ного тока (1951).
8. В. П. Барзаковский, Тр. Гос. инст. прикладной химии,
33 (1939).
9. И. Ф. Антипов, А. Ф. Алабышев, Б. П. Артамонов, В. П. Барзако-
вский и Н. А. Белозерский. Электрохимия расплавленных
солей.ОНТИ (1937).

А . Г . М о р а ч е б с к и й

液状のカリウム水銀，カリウム一鉛合金 中のカリウムの活量について

この実験の目的は液状でのカリウム一鉛合金中のカリウムの活量を決定するにあつた。

カリウムの活量は次の電池の起電力の測定より計算された：



ナトリウム合金の研究〔1—3〕の場合と同様電解質中でカリウムの酸化物を適当に含むガラスを用いた。吾々より先に Въерк と XауФФеが水銀合金中のカリウムの活量測定の際電解質中でガラスを用いた。カリウム一鉛系を研究する前に吾々は又結果の再現性と種々のガラスの有用性をチェックする目的で水銀合金中のカリウムの活量を研究した。十分な自由エネルギーの積分値を正確に計算する為に Въерк や XауФФе が研究していない合金の水銀に富んだ領域まで測定を拡げる事は興味があつた。

カリウム活量は次の等式で電池の起電力の測定より計算した：

$$\lg a_k = - \frac{5040E}{T}$$

カリウムの分子自由エネルギーは次の等式より計算できる：

$$\Delta \bar{F}_k = 4.576 T \lg a_k.$$

適当に過剰なカリウムの分子自由エネルギー $\Delta \bar{F}_k^2$ は次に等しい：

$$\Delta \bar{F}_k^2 = \Delta \bar{F}_k - RT \ln N_k = 4.576 T \lg \frac{a_k}{N_k} = 4.576 \lg r_k.$$

過剰な自由エネルギーの積分をする為に次のギプス—シュゲムの等式を用いた。：

$$\Delta F^x = (1 - N_k) \int_0^{N_k} \frac{\Delta \bar{F}_k^2}{(1 - N_k)^2} dN_k$$

実験方法 測定部の構造は吾々のナトリウム合金の測定の場合〔3〕と同じであつた；それは原理的には XауФФе の研究室で用いられたと同様な構造であつた〔1—4〕。実験はアルゴン気流中で行つた。カリウム合金の研究の場合はナトリウム合金の為に用いた

測定方法を若干変えた。電池：合金I | ガラス | 合金IIの起電力を測定した。即ち両電極は各々の合金を用いた。この方法では電解質中に純粋なカリウムでなくカリウムに乏しい合金Iを用いた。電池：カリウム | ガラス | 合金 | の起電力の測定は最初の電池の測定より得られたのとよく一致した計算値が得られた。この様な測定法は純粋なカリウムの量を最小限にする事ができた。吾々がナトリウム一鉛系で既に研究した合金を用いる特別実験は変えた方法で行つた場合も測定の精度は充分である事を示した。カリウムの少い合金（カリウム一水銀とカリウム一鉛）を電解質中で用いる為に前以てパラフィンの下に合金成分を充分に用意した。K-HgとK-Pb系の研究の場合真空蒸溜したカリウムを用いた；水銀は Кальбайм 商会の「分析用」を用いた；「粒状、純粋」印の鉛を電解質中で溶融塩を用いて電気化学的精製を行つた〔5〕。カリウム酸化物の精製の為に毛管を通して薄いガラス製のアンプルに入れてアルプルを熔接した。密封したアンプルにカリウムを入れてアルゴン気流中で希望する組成の合金を後で化学分析する事なく準備する事ができた。

予備実験の結果 500° までカリウム合金を研究する場合、電解質中に N_o 23 (7.4% K₂O) ガラスを用いるのが最も目的に適つて居り、 500° 以上では 3G-8 (3.8% K₂O) ガラスを用いるのがよい事が解つた。これらのガラスを用いて吾々は Въерк や XayФe [4] と異なつてナトリウム合金と比べて起電力の一定値への到達の比較的緩慢さが認められなかつた。

温度測定はクロメル—アロメル熱電対を用いポテンシオメーター II-IIに結合して行つた。光電温度調節器は実験中士 0.5° の範囲で温度を一定に保つ事ができた。電池の起電力は士 1.0 mvまで正確に測定した。起電力の測定の為にポテンショメーター II-TBと鏡付ガルバノメーター M-21を用いた。実験の内で特に述べるより高い変動を除いてカリウム合金の実験はナトリウム合金〔3〕と同様に行つた。

実験結果と考察

カリウム一水銀系。電池 K | ガラス | K+Hg の起電力 温度 280° * で測定した。この温度でどの組成の合金も液状になつた。実験結果、従つてこれらの測定直より計算したカリ

* より高い温度では合金の組成が變る位 カリウムに乏しい合金上の水銀蒸気圧が著しく增加した。

ウムの活量と部分分子過剰自由エネルギーを下に示す：

N_k	B (mv)	a_k	$\Delta \bar{F}_k^{\ddagger}$
0.761	9.4	0.821	80
0.746	10.6	0.801	80
0.614	19.3	0.667	90
0.521	36	0.470	-115
0.467	59	0.290	-524
0.423	95	0.135	-1250
0.364	168	0.029	-2760
0.358	173	0.027	-2850
0.342	192	0.018	-3240
0.318	233	0.008	-4110
0.308	243	0.006	-4305
0.281	296	0.002	-5440
0.163	542	$1.2 \cdot 10^{-6}$	-10500
0.094	723	$2.6 \cdot 10^{-7}$	-14080

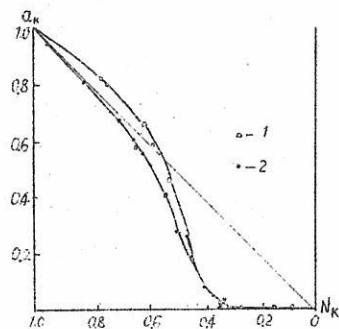
オ 4 図に 280° の吾々のデーターと 325° での Въерк と Хауффе のデーターを等温活量線で描いてある。部分分子過剰自由エネルギーの曲線は一致したがオ 2 図に示してある。カリウムの原子比が 0.5 より小さい合金に対しては吾々のデーターは，Въерк, Хауффе のデーターと満足できる位一致している。カリウムに富んだ範囲に於いては吾々は Рауля の法則から僅か正の偏りが測定された。Редер と Мокалия [6] はカリウムのアマルガム上の蒸気相を種々の方法で研究して，温度 $200 \sim 275^{\circ}$

で Рауля の法則から正の偏りを有する範囲の存在を述べている。 $300 \sim 350^{\circ}$ で Редеру と Моравицуも一致して Рауля の法則からの負の偏りのみを観測している。

合金のカリウムが多い範囲の正の偏りの存在を Педдер や Баррат [7] が蒸気圧法でカリウムの活量を決定する際に指摘している。カリウム一水銀系に於けるカリウムの活量等温線の正負偏りの特性は，この系では等量溶融化合物 KHg_2 が状態図で最も安定しているのだが，活量等温図と化合物系に形成されている組成との間の結合を一般に考慮した Альбышевым と Лантратовым [8] の発展に一致すると言える。オ 3 図より明らかな様に完全に過剰な自由エネルギーの曲線は KHg_2 なる化合物に相当する組成の時に明瞭に極大値を示す。これは吾々の実験結果が系の状態図と全く一致する事を示す。 KHg_2 に相当する組成では溶融合金の電導度等温線にも極大点がある [9]；この組成の近傍で水銀とのカリウムの液状合金の粘性等温線上に極大点がある [10]。

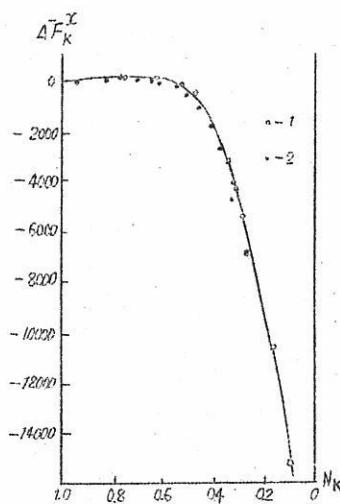
カリウム一鉛系。特に高温度で溶融する組成に関して起る大きな実験上の困難の為カリウム一鉛系の状態図は全く不完全にしか研究されてない。Синта [11] の説では系に於て大体カリウム 36 % から 74 % 分子の間で液状で分層する領域がある。Иенеке [12] は系に於て多分 K_2Pb なる組成の高融点化合物ができる事を確めている。他の化合

物 KP b₄, KP.b₂, 恐らく KP.b₆ 不当量に溶解する。Иенскeの意見では分層領域の存在は非常に疑はしい。



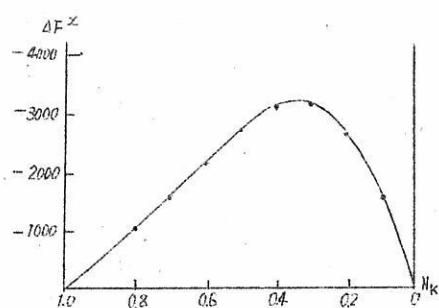
第1図 水銀との合金中のカリウムの活量

1—著者のデーター (280°)
2—ВъеркとХауффеのデーター (325°)

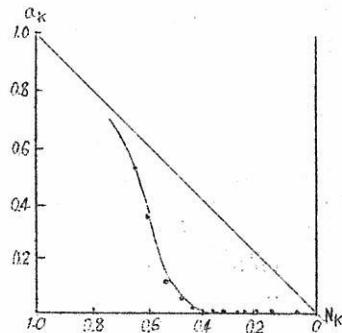


第2図 カリウムの水銀との合金の過剰な部分分子自由エネルギー

1—著者のデーター
2—ВъеркとХауффеのデーター



第3図 カリウム—水銀系の過剰自由エネルギーの積分値

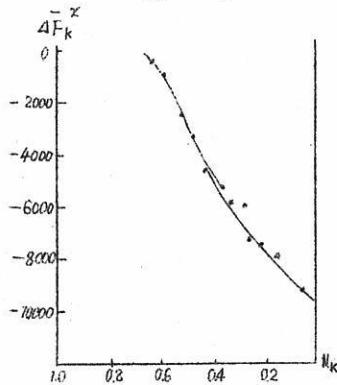


第4図 鉛との合金中のカリウムの活量

吾々は575°で起電力の測定を行つた。この温度では吾々が研究しているすべての組成の合金は流動性を示した。起電力測定の結果とそれから計算した活量、カリウムの部分分子自由エネルギーを次に示す。

N_k	B (m v)	a_k	$\Delta \bar{F}_k^X$
0.761	9.4	0.821	80
0.746	10.6	0.801	80
0.614	19.3	0.667	90
0.521	36	0.470	-115
0.467	59	0.290	-524
0.423	95	0.135	-1250
0.364	168	0.029	-2760
0.358	173	0.027	-2850
0.342	192	0.018	-3240
0.318	233	0.008	-4110
0.308	243	0.006	-4305
0.281	296	0.002	-5440
0.163	542	$1.2 \cdot 10^{-5}$	-10500
0.094	723	$2.6 \cdot 10^{-7}$	-14080

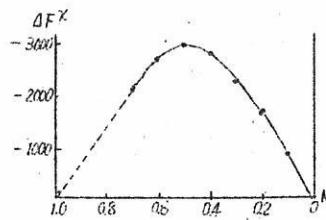
表 1



オ5図 カリウムの鉛との合金の過剰な部分分子自由エネルギー

575°に於けるカリウムの活量等温線をオ4図に示す。オ5図にカリウムの部分分子過剰自由エネルギー曲線を描いた。引用了した高い実験値とオ4, オ5図に描いた曲線は系の研究（最後の方法で575°に於ける）に於て可溶性の切れ目がない事を表わす。可溶性に切れ目があるならば分層の全領域に於てカリウムの活量に従つて電池の起電力が一定の値を続けたであろう。

オ6図に過剰自由エネルギーの積分曲線を示した。この曲線の形から判断するとカリウム一鉛系の最大溶解度合金は明かにKPbである。組成によつて化合物KPbに相等する結晶が溶融物から析出する可能性が示されている事を述べる必要がある[13]。



オ6図 カリウム一鉛系の過剰自由エネルギーの積分値

最後にA.Ф.Алабьищев教授の御援助に感謝します。

結論

280°における水銀との合金中のカリウムの活量と575°に於ける鉛との合金中のカリウムの活量を決めた。電解質中にガラスを使用したアマルガム型の濃淡電池の起電力の測定より活量を計算した。文献中のデーターに反してカリウム一鉛系に於て液状で分層

の領域が存在しない事が認められた。

文 献

1. K.Hauffe,Z.Elektroch.,46, 348 (1949).
2. K.Hauffe,A.L.Vierk,Z.Elektroch.,53, 151 (1949).
3. А.Ф.Алабышев,А.Г.Морачевский,ДАН СССР,111,369 (1956).
4. A.L.Vierk,K.Hauffe,Z.Elektroch.,54,383 (1950).
5. А.Ф.Алабышев,Е.М.Гельман,Цвет.мет.,2, 37 (1946).
6. A.Roeder,W.Morawietz,Z.Elektroch.,60,431 (1956).
7. I.Pedder,S.Barrat,J.Chem.Soc.(London),537 (1933).
8. А.Ф.Алабышев,М.Ф.Ландратов,ЖПХ,XXVII,851 (1954).
9. K.Bornemann,P.Muller,Metallurgie,7, 396 (1952).
10. I.Degenkolbe,F.Saulwald,Z.allg.anorg.Ch.,270,314 (1952).
11. D.P.Smith,Z.allg.anorg.Ch.,56, 133 (1907).
12. E.Janecke,Kurzgefasstes Handbuch aller Legierungen, Heidelberg (1949).
13. S.C.Pyk,ам.пат.2561636 (1951);
Ch.A.,47,8629a (1953);
Official Gazette, 648,1121 (1951).

О.А.ЕСИН, С.Е.ЛЮМЕИС

溶融塩化物中の重金属酸化物の挙動

カリウム、ナトリウムの塩化物溶融物中の重金属酸化物の溶解の可能性はН.Ф.Успенским, Л.Л.ЧермакомとС.Е.Люмкисом [1], С.Л.Пальгувьевым, М.В.Смирновым и С.Е.Карпачевым [2]に強調されている。イオンの相互に作用するエネルギーの溶融物中の特性に及ぼす影響が酸化物の溶融塩中では特に明瞭に現れるという様な現象について吾々は目的にかなつた詳細な研究を行つた。

酸化物の可溶性

カリウム、ナトリウムの塩化物の当モル溶融混合物が入つた磁製ルツボ中に一定量の重金属を低級酸化物か炭酸塩の形で直接入れた。800°で溶融物が流動性を維持する酸化物の比を定めた。より高い温度は融剤成分の烈しい揮発性の為に研究しなかつた。

ニッケル、コバルト、銅、鉄の低級酸化物を加えると溶融物の分層を生じる事が分つた。下層は重金属に富み(約20~25%), 上層では終りの濃度が0.05~0.15%を構成した。どの場合も層間の界面は明瞭であつたがそれらの化学組成は高さで変りがない。

ニッケルやコバルトの低級酸化物と石英との混合物を溶融物に入れた場合同様の現象が認められた。重金属の硅酸塩(正確には $x\text{M}\text{eO} ; y\text{SiO}_2$)が下層に濃縮されたが上層は微量の MeO と SiO_2 が含まれていた。

酸化物を少量(溶融物100grに0.3~1g)加えた場合、富んだ層に於ける重金属の濃度は、2~3%小さかつた。各々離れた酸化物の分配が2層間になされた。これで溶融物中の金属の割合を調節する事ができた。

下層の酸化物の濃度を高めるとこの層の量を増大する結果となつた。従つて酸化物を連続的に加えて行くと上層は漸次減少した。結局重金属20~25%の比で同質の溶融物が得られた。

それらをづつと高めると溶融物の粘性が極度に高まり固相が出る結果となつた。

ニッケルの酸化物に富んだ溶融層は明るい緑色に着色*した。コバルトの酸化では暗

* 色は溶融物の凝固したものについて判断した。

い緑色(殆んど青色)に、銅の酸化物では褐色に、鉄の酸化物では黒色に着色した。

上層は可なり弱いが下層と同じ色に着色した。

酸化物の溶融塩は又重金属塩化物の溶融物に Na_2O か K_2O を(水酸化物 MeOH の形で)加えて得る事ができた。この場合分層によつて相の1つに濃縮される様なイオン団 $\text{Me}_{11}^{2+}-\text{O}^2$ が形成される。これは不溶性沈澱を生じる塩水溶液のアルカリ滴定をひき出させる。

重金属の酸化物に富んだ溶融物を通して間断なく流通さす場合を除いて、重金属は陰極に紛末の形で析出した。

引用した論拠は酸化物に富んだ層は機械的な混合でなく溶液を考えている事を物語ついている。逆の場合相間の鋭い境界、均一性、富んだ相の出現量の変り易さ、同じく化学組成電解現象等の説明が難しかつただろう。

融剤のカチオン(Na^+ , K^+)や溶融する物質(Me_{11}^{2+})とアニオン Cl^- や O^{2-} との色々な結合の安定性が起り、溶融物の微少不均一性の結果溶融塩の分層が生じる。実際酸素の2荷電イオンの重金属カチオンとの相互作用エネルギーが他の部分に於けるより可なり大きい。溶融の結果強く引離されたイオン団 $\text{Me}_{11}^{2+}-\text{O}^{2+}$ が形成され、それが微少不均一性の結果となり結局それが巨大不均一性に移り即ち分層が起る。

少量の酸化物(Me_{11}^{2+} , O^{2-} イオン)を含む層では、重金属は当然優先的に $\text{O}^{2-}-\text{Me}_{11}^{2+}-\text{Cl}^-$ 型の非対称イオン団を形成する筈である。富んだ層に関しては、その中

には恐らく酸素に富んだ対称イオン会合: $\text{O}^{2-}-\text{Me}_{11}^{2+}-\text{O}^{2-}$ が

存在しよう。これは Me_{11}^{2+} カチオンの特性を顯はしている。これが Cl^- アニオンよりも酸素イオンとより強く結合する条件として貧しい層より富んだ層に移る際に活量係数の減少がある。

溶融物中で重金属の酸化物の比が高くなる程 O^{2-} イオンによつて Cl^- イオンが代られる事が確である。従つて富んだ層の Me_{11}^{2+}

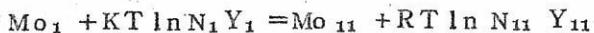
800°に於ける溶融物中のニッケル、コバルトの低級酸化物の分配

ニッケル %			コバルト %		
富層	貧層	$\frac{Y_{11}}{Y_1}$	富層	貧層	$\frac{Y_{11}}{Y_1}$
2.0	0.06	0.030	3.1	0.07	0.020
2.0	0.06	0.030	4.0	0.07	0.017
5.3	0.07	0.013	5.9	0.08	0.014
8.6	0.06	0.007	8.2	0.09	0.011
9.5	0.08	0.008	9.9	0.11	0.011
12.3	0.07	0.006	11.1	0.11	0.010
15.5	0.09	0.006	15.0	0.13	0.009
18.3	0.10	0.006	17.9	0.16	0.009
19.6	0.11	0.005	18.9	0.17	0.009
20.5	0.10	0.005	21.1	0.15	0.007

カチオンの活量係数は濃度の増加と共に減少するであろう事は当然期待できる。

この増大は実験で確認され次から明かである：

酸化物の分配の平衡の為に次の関係がある：



ここで M_{O_1} — 化学的ポテンシャル； N_i — モル分率； Y_i — 酸化物の活量係数。

重金属の個々の酸化物の標準状態を探ると $M_{O_1} = M_{O_{11}}$ が得られる、これから

$$\frac{Y_1}{Y_{11}} = \frac{N_1}{N_{11}}$$

明かに選ばれた標準で活量係数の比はモル分率の比に等しい。

金属の平衡濃度決定の実験結果を表に示してある。

予期していた様に富んだ層の重金属の活量係数は貧しい層に於けるよりかなり小さかつたがその比は不定であった。酸化物の含有量を 2~3 から 20% まで増加すると、それは可なり減少する。特にニッケルでは 0.03 より 0.005 に、コバルトでは 0.02 より 0.007 に減少する。

相間の酸化物の分配に対する溶融物組成の影響

融剤即ちアルカリ金属の塩化物をアルカリ土類の塩化物に加える場合、結合エネルギー従つて溶融物中の酸化物の特性が変化すると期待すべきである。アルカリ土類金属の荷電はカリウム、ナトリウムイオンよりも大きいので結合エネルギーは非対称イオン団 $M_{e_1}^+ - O^{2-} - M_{e_{11}}^{2+}$ に於て近接すべきである。アルカリ土類金属のカチオンは酸素イオンを自分の方に引付けて孤立したイオン団 $M_{e_{11}}^{2+} - O^{2-}$ にする事ができる。この場合可なりの程度分相を生じる原因が避けられる。2価のイオンが大きな半径を有するバリウムにアルカリ金属を加えると質的変化を起さないことを一致して実験が示した。溶融バリウム塩化物に重金属の酸化物を加えた場合直ちに分相が認められた。だが活量係数の比はこの場合 1 価金属の塩化物の溶融物に比べて大体 2 倍小さい。カチオンの半径を減小して溶融カチオンと O^{2-} との結合エネルギーを更に増大すると分層が消滅した。この様にカルシウムの塩化物の溶融物中ではニッケルやコバルトの酸化物は完全に均一な溶液* を形成した。

コバルトの酸化物の為に分層の消滅で暗い緑より黒色に溶液の色の変化を伴つた事は注

* バリウムとカルシウムの塩化物の実験は 1000° で実施した。

意する価値がある。イオン結合の特性と強さによつて溶液の色が生じる事が確かである。

[4]。

先の注意に加えて酸化物の分配係数の表現から溶融物中で酸素と重金属のイオンの比

$$\frac{[M e_{11}^{2+}]^2 [O^{2-}]^{-}}{[M e_{11}^{2+}]^2 [O^{2-}]^2} = K$$

の間に依存性がある事が結論として出る。

実際に塩化物溶融物中に酸素イオンを ($N a_2 O$ の形で) 入れる時重金属は貧しい層より富んだ層への移行が生じた (同名イオンの効果)。分層の際酸素イオン (活量) 濃度を高める時 $M e_{11}^{2+} O^{2-}$ の積が一定になつた。

過剰の O^{2-} イオンは当然重金属カチオンの融剤との結合強度に影響を与える筈である。この事については特に貧しい層で着色が強く起る事で分る。アルカリ性をづつと増した場合重金属のこの層への比率は着色が全く消える程低くなつた。

結論

1. カリウム、ナトリウム、バリウムの塩化物溶融物中に溶かした重金属低級酸化物の特性を研究した。これ等の系に於ては微小不均一性の形で分層が観察され、塩素や酸素イオンと融剤のカチオン ($N a^+$, K^+ , $B a^{2+}$) や溶融した物質 ($M e_{11}^{2+}$) との結合に種々の安定性を示す事を確めた。

2. イオン半径が小さいカルシウムにバリウムを加えると分層の消滅が起る事を示した。溶融物のカチオンの静電特性の変化でコバルトの低級酸化物の溶融物の色に変化を伴う事を特に述べる。

3. 平衡層の重金属の活量係数の比は富んだ層に於てその濃度が増加すると減少する事を発見した。これは対称イオン団 $O^{2-}-M e^{2+}-O^{2-}$ に非対称イオン団 $C l^- - M e_{11}^{2+}-O^{2-}$ を加える場合融剤と重金属カチオンとの結合力が強くなる事で説明される。

文 献

1. Н.Ф.Успенский, С.Е.Люмкис. Центральный ин-т информации Министерства цветной металлургии СССР. Спецвыпуск, 1952.
2. С.Ф.Пальгуев, М.В.Смирнов, С.В.Карпачев. ЖПХ, 26, 50 (1953).
3. О.А.Есин. ЖФХ, 22, 617 (1948).
4. Б.В.Некрасов. Курс общей химии. ОНТИ, 1954.

溶融塩委員会記

学位論文
講義テキスト

印刷は

北斗プリント社

京都市上京区堀川通今出川下ル TEL(44)6546

第2巻 溶融高分子 第3号

昭和34年8月15日 印刷
昭和34年8月20日 発行

編集兼
発行者 京都大学工学部工業化学生教室内
溶融高分子委員会

渡辺信淳
北斗プリント社

京都市上京区堀川通今出川下ル

(44)6546

発行所 京都大学工学部工業化学生教室内
溶融高分子委員会

溶融塩委員会記

第6回溶融塩委員会は昭和34年5月15日、16日の両日、京都大学において開催された。出席委員40名。また第1日の委員会終了後、実行委員会を開き、次回以後の事業運営について協議した。

第1日（昭和34・5・15）於京大工学部会議室

10時10分 開会の辞 石野委員長

10時10分～11時10分

弗化物複塩によるTi, Zrの溶融塩電解

阪大工 田村英雄

11時10分～12時10分

Nb, Taの抽出分離について

京大工 西村山治、森山徐一郎、久島亥三雄

12時10分～1時10分 凱食

1時10分～2時20分

希元素の溶融塩ポーラログラフィー

京大・工研 吉沢四郎、端野朝康、一瀬光之尉

2時20分～2時30分

渡辺委員から明日の委員会の予定を説明。また、本日の実行委員会が有志の参加を要望。

2時30分～3時45分

最近の特殊炭素製品

日本カーボンKK 戸田文雄

3時45分～4時

自由討論会

東工大杉野委員より国際電熱工学会議について説明あり。

研究報告は何れも内容豊富で、予定時間60分が短く感ぜられ、各講演後熱心な討論が行われ、盛会裏に第1日を終了した。

4時半より楽友会館において別記のごとく第6回実行委員会が開かれた。

第2日 (昭和・34・5・16) 於京大工・工化第1講義室

10時10~12時

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

岡田先生は30余年にわたる研究に基く卓越せる識見を以て、演題のみならず、広く電気化学全般についての諸問題にも言及され、全委員等しく傾聴、得るところ大であつた。

講演後、前日の実行委員会での決定事項について渡辺委員から報告あり。また、溶融塩恒数表作製について全委員の協力を要請。

1時 比叡山回遊に出発。 参加者25名。

今回の工場見学は交渉先が何れも都合悪く、比叡山回遊をもつて風食会、親睦会を兼ねた。気にした午前中の小雨も止み、各自弁当、ビール、シユース等を持つて観光バスに乗車。ドライブウェイにさしかかる頃から青空も見え、陽光もこぼれ、ガイド嬢の美声につれて右に左に、ビワ湖、京都市街を眺望。途中、根本中堂にて下車して拝観、案内の僧侶に正座させられ、叡山仏教の真髓について説教される。全委員暗く冷い板間にキチンと座つて、狐につままれたように拝聴? していた図は傑作。中堂前の石階段前にて記念撮影。四明ヶ嶽頂上にて自由行動(一時間)。ビール、シユースをもつて三々五々それぞれ漫歩。高山植物園、回転展望閣等々に遊ぶ。あるいは子供用のゲームに打ち興じて童心に帰る。

4時 バスに集合。下山。

叡山はドライブウェイの通行料2600円をはじめとして拝観料、入園料、入場料等々随所で料金を徴収、商魂のたくましさに一驚。帰途、ガイド嬢の「帰りの1300円分を充分に楽しむように」との言葉も、4時過からガスがかかり眺望もきかず、車中のあちこちで居眠りをする者もでる仕末。京都市内に入る頃には雨。

往路、雨にも降られず展望に恵れたのは、全委員の日頃の精進の良さのたまもの。

半日の清遊を楽しみ、第6回委員会をなごやかに終了した。

実行委員会

昭和34年5月15日午后4時30分~7時

於京大 楽友会館

(1) 本年度委員会開催の件

第7回委員会

- ・日時 昭和34年8月21日(金)、22日(土)
- ・場所 富山
- ・特別講演 (横山氏(金沢大)、又は市川氏(日曹製鋼)、又は富山氏(日本カーバイド)
- ・研究発表 (2件程度)
- ・工場見学 (日本カーボン、広貫堂、昭和電工、興國人絹パルプ、日本カーバイトのうち2社)
- ・講演会場 (富山大学)
- ・宿泊 (宇奈月)

富山地区の地元工場(日曹、日曹製鋼、日本カーボン、昭和電工、鉄興社、日本カーバイド)にお世話を頼うことにして、詳細なスケジュールの計画を一任した。実行委員会で候補に上つたものを()内に附記した。

6月末にスケジュール決定。7月初め案内状発送。7月20日申込み切の予定。

第8回委員会

- ・日時 昭和34年11月20日(金)、21日(土)

第1日 12時30分集合

- 1時~4時 研究発表
- 4時~5時半 特別講演
- 6時~ 懇親会

第2日 工場見学

- ・会場 有馬温泉(日本ダンロップ)
- ・特別講演 日本ダンロップ 遠藤氏
- ・工場見学 六甲ドライブウェイ

台糖

三星調査

神戸大 井上委員にお世話を頼ることに決定。

(2) 溶融塩恒数表作成の件

担当者を次のとくに決定し、全委員の御協力を要望する。

単極電流	吉沢四郎（京大）
分解電圧	田村英雄（阪大）
電気および熱伝導度	井上嘉亀（神大）
粘度	山手有（京大）
密度	塩川二朗（阪大）
表面張力	渡辺信淳（京大）
蒸気圧	小川吉克（府立大）
相互溶解度	
状態図	
融点	

(3) 総合研究について。

"溶融塩の物性測定法"についての総合研究を文部省に提出したが、選にもれ研究費の交付を得ることができなかつた。来年度も同じ題目、主旨で申請の予定。

(田村委員より報告)

(4) 腐蝕防蝕討論会の協力の件

- ・日時 昭和34年10月29日、30日
- ・場所 須磨 藤田ガーデン

溶融塩関係としては

乾蝕とその対策

溶融物質による腐蝕防蝕

まとまつた論文の発表という固苦しい考え方でなく、問題を提供するという気軽な気持で投稿、本討論会に協力して頂くよう、吉沢委員から説明、要請。

(5) 新入委員の件

田村委員より入会希望者として佐野氏（阪大、工）を紹介。実行委員会にて入会を承認。

実行委員会出席者（16名）

阿部（日本碍子）	門田（日曹）
有森（京工芸大）	小島（名工試）
井上（神大）	松尾（代）（住友化学）

森 山	(京大)	田 村	(阪大)
中 井(代)	(大阪金属)	戸 田	(日本カーボン)
中 田	(鉄興社)	渡 辺	(京大)
小 川	(府立獎)	吉 田	(日曹製鋼)
塩 川	(阪大)	吉 沢	(京大)

第6回溶融塩委員会出席者名簿 (ABC順)

阿 部 光 伸	日本碍子	西 村 山 治	京都大学
有 森 肇	京都織維大学	西 村 新 一	新日本金属工業
福 島 直 久	近代化学工業	中 井 次郎丸(代)	大阪金属
花 岡 暉 夫	昭和電工	中 田 弘	鉄興社
林 祐 一	名古屋工業技術試験所	岡 田 辰 三	京都大学名誉教授
本 多 俊 三	三徳金属工業	小 川 吉 克	大阪府立工業奨励館
市 川 敏 郎	森田化学工業	萩 野 寂	萩野化学工業
一 瀬 光之尉	京都大学	沖 恒 治	大興製作所
今 井 重 和	八幡溶接棒	塩 川 二 郎	大阪大学
井 上 嘉 亀	神戸大学	杉 野 喜一郎	東京工業大学
門 田 平八郎	日本曹達	武 内 定	日本曹達
桐 原 朝 夫	名古屋工業技術試験所	田 村 英 雄	大阪大学
小 島 林 平	" "	戸 田 文 雄	日本カーボン
功 刀 雅 長	京都大学	上 井 熟	京都工芸織維大学
久 島 亥三雄	"	渡 辺 信 淳	京都大学
松 尾 吉 郎(代)	住友化学工業	山 崎 晃	東洋曹達
松 川 孝四郎	日本曹達	山 手 有	京都大学
森 山 徐一郎	京都大学	吉 沢 四 郎	"
西 原 清 廉	"	吉 田 直 樹	日曹製鋼

委 員 会 便 り

富山地方の第七回委員会は富山地方の委員会の方々（日本カーバイト、日本カーボン、日本曹達、日曹製鋼、昭和電工、鉄興社）の絶大な御援助により特に日曹製鋼の平、吉田の両氏は、御多忙の中を委員会々場、懇親会、宿舎、黒部軌道乗車券等について細いお世話を戴いた。

六月末事務局より阪大塩川委員と京大渡辺委員が富山へ行き、会場その他について打合せをし、最終決定を行つた。

委員会入会の件（私案）

現在業界会員は各社毎に入会し、各事業所単位という要項は種々の事情により難しい現状です。しかし事業所を多くもつ会社の中には不便を感じているところも多く、中には入会希望の工場もありましたので次の如き案はいかゞでしようか。

業界会員 会費年	一事業所入会の場合	各工場毎又は本社毎	18,000
	二事業所入会の場合	" "	12,000
	三事業所入会の場合	" "	10,000
	四事業所入会の場合	" "	9,000
	五事業所入会の場合	" "	8,400

新 入 委 員 紹 介

古川 和男	東北大学金属研究所	助手
高橋 武彦	名古屋大学工学部	教授
古川 武雄	東京大学工学部	嘱託
久松 敬弘	東京大学工学部	助教授



エ レ マ

特長・用途

発熱体

最高使用温度 1,600°C

発熱容量大（ニクロム線の10倍）

抵抗体

無誘導高抵抗（5～100,000 Ω）

コットレル收塵

水銀整流器 充電抵抗

ノズル

超頑強、耐摩耗大（鋳物の数十倍）

サンドプラスト、ロケット

高級耐火物
ダイヤライト

A(溶解アルミニウム)

耐火度 SK 38 以上

熱衝強度、化学的強度大

炉用内張煉瓦、ソルバス用内張煉瓦

C(炭化珪素質)

耐火度 SK 40 以上

耐スボーリング性大

熱伝導大（シャモットの10倍）

マツフル、炉床板

電 气 炉

エ レ マ 炉

発熱体エレマ

熱効率高

温度調節簡単（500～1500°C）

ニクロム炉

発熱体ニクロム

低温用各種炉（～1000°C）

ガス雰囲気炉

単体並変成ガスによる各種炉

保護ガス発生機

光輝焼入、焼鈍、渗炭、窒化及び鍍

付用調整雰囲気各種発生装置



東海高熱工業株式会社

本 社 東京都千代田区神田旭町2 (25-5131)

営 業 所 大阪市東区南本町2の18 大阪営業所 (26-2465)
(名古屋) (福岡) (広島) (富山) (仙台) 7513工 場 京都市南区唐橋聖田町40 京都工場 (5-5362)
(名古屋) 9922

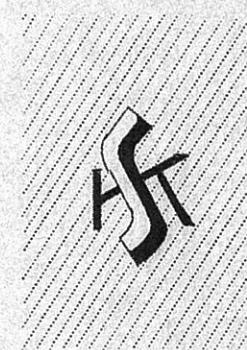
千野の電位差計 自動温度調節計



- 型式 175
- 対時昇降機構付
- 昇降速度(標準)
 $5^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ (18段階)
- 温度範囲 $0^{\circ}\sim 1600^{\circ}\text{C}$
- 電気炉、加熱炉、熔融炉、コークス炉等
各種炉、温度調節に好適
- 梯形波プログラム制御可能

営業品目

電子管式自動平衡温度計
熱電・抵抗各種温度計
工業用計器盤
硝子電極pHメーター
アイソトーフ应用計測器
ゴム・塗料・アラスチックス試験機
ロータメーター・瓦斯熱量計
低温度恒温槽・恒温恒湿槽



株式会社 北濱製作所

代表取締役 青井捨三
大阪市東区北浜三丁目39・電大阪②4701(代)097
出張所 新居浜市敷島通6丁目 電話3980