

# 溶融塩



1959

Vol. 2 No. 4

溶融塩委員会

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

<sup>1</sup>H

<sup>3</sup>Li

<sup>5</sup>B

LITHIUM

SALTS & METALS

<sup>19</sup>K  
<sup>29</sup>Cu

Ti  
<sup>32</sup>Ge

<sup>30</sup>Y  
<sup>49</sup>In

<sup>56</sup>Ba  
<sup>80</sup>Hg



株式会社

本莊亜鉛工業所

本社 大阪市福島区大南田町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  |

THE UNIVERSITY OF CHICAGO  
DEPARTMENT OF CHEMISTRY  
RESEARCH REPORT NO. 1000  
BY  
J. H. GOLDSTEIN AND  
R. A. FESHBACH  
PUBLISHED BY THE UNIVERSITY OF CHICAGO PRESS  
CHICAGO, ILLINOIS, U.S.A.  
1955

# Chemical Abstract 1959年 Vol. 53

## No.5より No.7までの抄録

### — 抄 録 目 次 —

|                         |     |
|-------------------------|-----|
| 1. 理論、物性、測定法            | 455 |
| 2. アルミニウム               | 475 |
| 3. アルカリ、アルカリ土           | 478 |
| 4. Be, Ti, Zr, He       | 481 |
| 5. B, Si, Nb, Ta, V, In | 486 |
| 6. Re, Th, U            | 488 |
| 7. ハロゲン                 | 490 |
| 8. 耐火物、硝子、slag          | 491 |
| 9. その他                  | 495 |

(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.
- 3<sub>A</sub> 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 融点  $1750^{\circ}\text{C}$
- 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、プリズム、レンズ、窓用板  
蒸電対保護管、水銀灯、赤外線ランプ、投込ヒーター  
透明石英タンクステン電球、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

テラックス（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  $8.89 \text{ Cm Kg/cm}^2$
- 2 膨脹係数  $6.60 \times 10^{-5}$ （室温  $800^{\circ}\text{C}$ ）
- 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

天然マイカー（印度産）

株式  
会社

## 大興製作所

京都市下京区塩小路石井町老番地

電話 下(5) 1119番

## 1. 理論，物性，測定法

### 示差熱分析装置 (C.A. 3785b)

F. W. Wilburn ; J. Sci. Instr. 35, 403-7 (1958)

高感度の自動示差熱分析装置について詳細に述べている。加熱速度は  $6 \sim 20^\circ/\text{min}$  に自由に選択調節しうる。温度差は  $0.1^\circ$  まで検知出来る。

### 簡単な自動高温熱分析装置 (C.A. 3786g)

S. L. Lloyd 他1名; J. Sci. Instr. 35, 252-4 (1958)

高真空分析装置は  $1000^\circ\text{C}$  において、 $10^{-5}$  mm Hg 以上の良好な排気の部屋を備えている。加熱は Mo により、示差方法により熱分析を行う。固体相の変化は試料で 0.3g まで測定できる。20~80g の試料が坩堝に入る。設備によつては、 $1550^\circ\text{C}$  以上の温度において分析しうる。

### 高温における有機液体の粘度測定装置 (C.A. 3790c)

W. G. Burns 他2名; J. Sci. Instr. 35, 291-3 (1958)

$400^\circ$  以上の温度における有機液体の粘度を決定した。装置は、O が除外され、通常の B. p 以上で測定できるようにした、密閉ガラス毛细管粘度計である。粘度計は溶融塩混合物の入った溶接タンクの中に入れられ、特別なぞき窓から観察する。例えば、p-terphenyl と  $\text{NaNO}_3$  を用いたとき、p-terphenyl の光輝の影響について行つた。

### 工業的設備において、ガスの流れの温度の測定

#### II. $1100^\circ\text{C}$ 以上の温度用吸引温度計

P. G. Atkinson 他1名; Gas Council (Gt. Brit), Research Commun. GC57, 30pp. (1958) cf. C.A. 52, 2375e.

小さくて携帯用で、水冷式の金属吸引熱温度計について述べている。実験室で約  $1600^\circ\text{C}$  以上に目盛する。しかし、約  $1800^\circ\text{C}$  以上のガスの流れの温度測定に用い

た。温度計は小さい器械で水冷は全く適当であつた。

#### 温度測定において、熱電対の接点の相互拡散による誤差 (C.A.3793b)

A. J. Mortlock; J. Sci. Instr. 35, 283-4 (1958)

Pt/Pt-13%Rh熱電対を $10^\circ/\text{cm}$ の勾配に $1500^\circ$ で100日間熱処理をしたものは通常の操作範囲において全温度においての約 $1.3^\circ$ の誤差がある。これは、簡単に熱電対のアーチを平行に通常の方法で行つた結果である。もし同じ熱電対を同じ型で同じように設置するならば誤差は非常に小さいであろう。

#### 新しい多点式温度記録計 (C.A.3793d)

Anon; Fluid Handling №103, 239 (1958)

新しい多点式温度記録計は有用である。500点までいくらかでも測定できて、永久的な記録計で過程の鑑定とそのときの時刻が記録できる。この装置の最高温度範囲は、使用熱電対の形によるが、 $800^\circ \sim 1000^\circ$ の間を取扱いうる。

#### 溶融塩の分子構造 (C.A.3815f)

E. Darmois; Colloq. nationaux centre natl recherche Sci. (Paris), №11, Chim. Hautes Temp. Paris 1954, 213-15 (Pub. 1955)

元素の溶融エントロピーは約 $3\text{cal/degree}$ である。しかし2~3イオンの塩はこの値の2~3倍である。もしこの値が実際であるとすると、その塩は完全解離である。Haase (C.A. 47.8477e)によつて展開された比率において、溶融水晶石の水点測定の研究は、Particle  $\gamma$ の数に関して、溶媒中で表われなかつた。粉末石英に関して $\gamma = 1$ を示した。Mg(AlO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>に対してそれは3であるが、ZrSiO<sub>4</sub>の場合は4である。この化合物はSiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>とZr<sup>4+</sup>の代りにSiO<sub>2</sub>, Zr<sup>4+</sup>, 2O<sup>2-</sup>に解離する。理想溶液の条件に近いと考え、混合物中の物質間の関係は僅少で、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-AgNO<sub>3</sub>混合物に対するDoucet (C.A. 48, 7396b)によつて発見された共晶関係であると同じである。

#### AgClとNaClの溶融塩と固溶体の熱力学的性質 (C.A.3818h)

M. B. Panish 他3名; J. Phys. Chem. 62, 1325-31 (1958)



Ag | AgCl, NaCl | Cl<sub>2</sub> 形の galvanic cell の研究により, 300 から 900° の AgCl と NaCl の固体 と溶液に関する親和力, 自由エネルギー, 熱, エントロピーの資料を得た, その溶液に対して Raoult's law から少し+の偏差を観察した。準安定固溶体の形で非混合的な傾向は電解質が固体である時見出した。上位の臨界溶液温度は 400 と 500° の間である。

#### 元素の溶融の標準エントロピーの概算法 (C.A.3819c)

Hiroshi Sawamura; Suiyokwai Shi 13, 417-22 (1958)

同じ格子型の異つた金属元素に対して, m.p.におけるエントロピー変化は m.p.に直線的に変化することを見出した。異つた格子型の金属に対する直線は互に平行である。

m.p.における金属のエントロピー変化の全ての報文, 資料の考えから, m.p.における同じ格子型の金属の m.p.におけるエントロピー変化は m.p.に直線関係であり, 次式の如く表わせることを見出した。:  $14.370 (\Delta S^{\circ}_T) - 3 (T^{\circ}K) = 23.316$  (body-centered-cubic lattice),  $14.370 (\Delta S^{\circ}_T) - 3 (T^{\circ}K) = 27.633$  (face-centered-cubic lattice),  $14.370 (\Delta S^{\circ}_T) - 3 (T^{\circ}K) = 31.945$  (hexagonal close-packed lattice) 単位は cal/°K mol. この関係は 52 の異つた金属に対して正当である。しかし, Cr, Mn, Al, Pd, Be は異常を示した。上式に示した 3 線は同じ面で互に平行である。

Cr, Mo, W, V, Ti, Zr に関する m.p.におけるエントロピー変化はまだ測定されないか, 疑問がある。これらの金属の m.p. 附近の自由エネルギー変化の温度関係も又, 式に示した。

#### 高温度強等方性効果に対する $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と BeO の結晶形の熱膨脹の測定

David J. Klein; U.S. At. Energy Comm. NAA-SR-2542, 24 pp (1958)

MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BeO の結晶膨脹を 20~1750° 間について研究した。最少限度の誤差範囲内で, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と BeO の c/a の比は恒数である。これは, これら Hexagonal lattice に対して等方性熱膨脹であることを示している。

MgO は装置と方法のチェックの為に用いた。



791~1138°間のKCl-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶融塩系に関する密度,  
表面張力と相互関係 (C.A. 3861a)

Richard W. Neithamer; Univ. Microfilms (Ann Arbor,  
Mich). Publ. No. 22,702, 174pp.; Dissertation Abstr. 19,  
224 (1958)

(記述なし)

エタノール中でPt, Steel, Al, Cu, 真鍮電極の分極 (C.A. 3935h)

Stefan Minc 他1名; Roczniki Chem. 32, 897-903 (1958)

96% EtOH, 1%の尿素を含む96% EtOH Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> の飽和96% Et  
OH, 100% EtOH, 溶存Oを追い出した96% EtOH中のPt, Steel, Al  
の陽極分極, Pt, Steel, Cu 真鍮の陰極分極の研究の結果次の如く得た。陰極過  
程は一次的に溶解Oの還元を負う, Al, Steel 電極上の陽極過程は金属の酸化で  
ある。後者は尿素により緩衝される。

溶解OはNa<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> により活性を失う。Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 或はN気流の方法によりOの  
除去はPt上で陽極過程を助成する。100% EtOH中のAlの酸化率は相当減少さ  
れる。

溶融PbCl<sub>2</sub>, SnCl<sub>2</sub>, AgCl 中の臨界電流密度における温度の影響  
(C.A. 3940b)

Wbdim Rafalski; Roczniki Chem. 32, 905-11 (1958)

PbCl<sub>2</sub> 或はSnCl<sub>2</sub> における臨界電流密度は最初増加し, 温度の上昇に従つ  
て減少する。AgClにおいては0.8 amp/cm<sup>2</sup> に減少するのに750° 以上で約恒  
数となる。適当な解釈をしている。

ガスの展開において溶融塩の電解における過電圧の影響

I. 塩素の展開 (C.A. 3940c)

Roberto Piontelli 他2名; Ricerca Sci, 28, 160-72 (1958)  
; cf. C.A. 49, 12993f.

陽極過電圧はAg照合電極で, PbCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub> とKCl (或

はNaCl)の混合塩中で記録式オシログラフにより測定した。陽極は黒鉛或は分光用炭素である。現われた過電圧は $AlCl_3 + KCl$ を除いて純粋な抵抗である。それは濃度過電圧である。高電流密度においてCl泡は陽極効果が現われるまで、抵抗を増す。実際は陽極と電解質の間の接触を破つている。

#### 消費電極アーク溶融における圧力の影響 (C.A.3942e)

J. W. Suiter; J. Electrochem. Soc. 106, 47-9 (1959)

⊖と⊕の極性の溶融Ti電極と⊖極性のsteel電極の間に消費されるエネルギーの単位当りに溶融金属の重量について消費電極アーク炉中の圧力の影響を調べた。アークの長さが十分に短かかったら、Aの圧力が650から $1 \times 10^{-2}$  mm Hgに減少するとともに消費エネルギー当りの溶融金属の重量は連続的に増加する。

#### アーク炉において、冷却水の排出の自動調節 (C.A.3942f)

P. F. Sabaneev. 他2名; Sbornik Predlozhenii po Ekon. Elek. i Teplovoi Energii, Premir. na 6-m Vsesoyuz. Konkurse 1955, 9-13; Referat. Zhur., Khim. 1956, sbstr. №57021.

アーク炉(電極, 支持, 経済, 熔, 投入窓のドアその他)の各部分の冷却水の排出の自動調節の設計を述べている。排水の温度と直接作用の温度調節器を $40-50^{\circ}$ に調節する。操作は調節バルブで側管の設備によつて保証する。

冷却水の排出の自動調節によつて、排出温度を $50^{\circ}$ 以上にしないことにより、冷却部の操作の安全を保護する。エコノマイザーの内壁に生成するスケールを減少し、冷却系の過失による炉の休業を少なくし、炉の冷却に用いる排水量を減少する。自動調節器の原価は1月で償却できる。

#### TiとMg熱還元における濡れ現象 (C.A.4061d)

G. V. Forsblom 他1名; Tsvetnye Metally 31, №4, 43-7 (1958)

$650-850^{\circ}$ における液体MgによるsteelおよびTiの濡れについても光学的に研究した。Ar気流中の液体Mgは金属と濡れない。しかし、 $MgCl_2$ の存在では両金属特にTiに濡れる。液体 $MgCl_2$ はsteel, Ti両者に濡れる。

Ar気流中にTiCl<sub>4</sub>の導入はTiCl<sub>4</sub>のMgによる反応により生成するTi膜により濡れる。温度の上昇により濡れは向上する。

#### 熱伝導度測定用Bockの装置の恒数の計算と誤差の推定 (C.A.4830f)

V. Barbu; *Metrol. apl. (Bucharest)*, 5, 64-71 (1958)

沸騰している物質や断熱物質の熱伝導度を測定する装置の詳細な構造と操作法を述べている。装置はhot plate式で、安定した一元の熱束が試料を流れるようにされている。装置恒数の算出や誤差の外挿の方法が多くの例によつて説明されている。

#### 鉄族金属の表面張力 (C.A.4849h)

V. N. Eremenko 外3名; *Tzvest. Akad. Nauk. S.S.S.R., Otdel. Tekh. Nauk* №7, 144-146 (1958)

金属の表面張力を、(a)  $10^{-4} \sim 10^{-5}$  mmの真空又はHe, H<sub>2</sub>の気流中でMo箔上の熔融金属滴を顕微鏡で測定する方法、及び(b)熔融金属の予め測定して一定深さとした層をとおして気泡を通過させるに要するガス圧を測定する方法で測定した。両法による数値は、Niでは1650, 1470  $\text{ダイン/cm}$ , 1470°, 1520°, Coでは1590, 1800  $\text{ダイン/cm}$ , 1520°, Feでは1400, 1610  $\text{ダイン/cm}$ , 1650°である。

#### 硫酸塩融体の表面粘度測定法 (C.A.4850e)

S. I. Popel 外2名; *Izvest. Sibir. Otdel. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, №5, 66-73 (1958)

表面粘度及び容積粘度を溶融物中に吊した振動円板の濡れから算出している。その装置並びに操作の詳細も説明されている。FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びFeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaOなどの溶融物はSiO<sub>2</sub>を添加することによつてその表面粘度が上昇する。またFeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>溶融物もAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>かMgOを添加することによつてその表面粘度が高くなる。特にMgOの影響は大きい。一方Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は容積粘度より表面粘度の方が低い。表面粘度は流動温度に近づくと共に明確に上昇する。

#### 結晶の接触面の溶融温度 (C.A.4850h)

P. A. Savintsev 外1名; *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, 119

936-7 (1958)

共融物又は連続固容体を形成するようなアルカリハライドの結晶を混合して、マッフル炉中で加熱した場合、その成分の融点以下において、結晶の接触面に液相が現われて来る。この結晶を別々にその液層を生成した温度にまで加熱した後これらを接触させた場合は、その結晶を液層が生成する温度にまで持つて来る以前には、固相拡散が存在しないと推定されることより、結晶の溶融は相互に接触してからのみはじまる。

#### 金属結晶の生長中における転位礎体の生成 (C.A.4852d)

J. Washburn 他1名; Acta Met., 6, 665-673 (1958)

LiFが他の物より腐蝕法による転位線の示顔が容易な理由から、実験にはLiFを使用した。転位線は溶融金属へ少量のCa, 又はMgを添加することによつてより明らかに示され、その結果顕微鏡用の照明で転位礎体は3次的に観察された。種々の大きさの単結晶が[100]方向に生長していた。転位が生長してゆくその起源を実験的に明らかにするために、転位の網状組織について検討した。生長してゆく結晶面或いはその附近における新しい転位曲線の生成に関する2~3の機構を考察した。網状組織の分布の様子も観察し、その生長が生長速度や固体の温度勾配に無関係であることは応力が転位の生長を支配しているとする仮定によく一致するものと容認した。

#### 弗化アルカリ-四弗化ウラン溶融系の相平衡 II

##### KF-UF<sub>4</sub>系及びRbF-UF<sub>4</sub>系 (C.A.4877e)

R. E. Thoma 外3名; J. Am. Ceram. Soc., 51, 538-44 (1958)

UF<sub>4</sub>を含む弗化アルカリの混合物は溶融塩型の原子炉や核燃料の再処理などにおいて可成重要な問題である。次の如く4種の化合物がKF-UF<sub>4</sub>系において確認された: 3KF-UF<sub>4</sub> m.p. 957°, 7KF·6UF<sub>4</sub> m.p. 789°, 2KF·UF<sub>4</sub> は755°で3KF·UF<sub>4</sub>と液相となり, KF·2UF<sub>4</sub>は765°でUF<sub>4</sub>と液相となる。共融物はUF<sub>4</sub> 15.0モリ% 735°, UF<sub>4</sub> 38.5%, 740°及びUF<sub>4</sub> 54.5%, 735°において発見された。冷却した場合2KF·UF<sub>4</sub>は608°で3KF·UF<sub>4</sub>及び7KF·6UF<sub>4</sub>に分解した。他の研究者(Zachariasen, C.A., 42, 7190 b)によつて発見されたKF·3UF<sub>4</sub>は認められなかつた。またしばしば報告されているKF·6UF<sub>4</sub>は溶融の際に原子状となつたものの混合物としてのみ認められた。次



に  $\text{RbF} - \text{UF}_4$  系では7種の化合物が発見された。  $3\text{RbF} \cdot \text{UF}_4$  及び  $\text{RbF} \cdot \text{UF}_4$  の二つは各々  $995^\circ$  ,  $735^\circ$  において溶融する。他の5種の化合物は不整溶融をするもので、  $2\text{RbF} \cdot \text{UF}_4$  は  $818^\circ$  で  $3\text{RbF} \cdot \text{UF}_4$  と液相、  $7\text{RbF} \cdot 6\text{UF}_4$  は  $693^\circ$  で  $\text{RbF} \cdot \text{UF}_4$  と液相、  $2\text{RbF} \cdot 3\text{UF}_4$  は  $722^\circ$  で  $\text{RbF} \cdot 3\text{UF}_4$  と液相、  $\text{RbF} \cdot 6\text{UF}_4$  は  $832^\circ$  で  $\text{UF}_4$  と液相になる。共融物は  $10.0\%$   $\text{UF}_4$  で、  $710^\circ$  ,  $43.5\%$   $\text{UF}_4$  で  $675^\circ$  ,  $55.0\%$   $\text{UF}_4$  で  $714^\circ$  の各融点のものが認められた。

### $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3$ 系の相転移 (C.A.4878a)

A. N. Khlapova ; Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., 119, 1167 ~ 1169 (1958)

$\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3$  の溶融物を熱分析、X線回折及び結晶光学的な検討した。試料は調製後1~5日放置したもの、空気の接触をさけて1~2ヶ月放置のもの、及び実験室で大気中で1年間放置したものなどを用いた。多形成分であるために冷却中での相転位は全然認められなかった。 $\delta$ 固溶体は  $600^\circ$  付近において連続した $\gamma$ 固溶体へ変化し、更に  $400^\circ$  付近において冷却曲線に2つの極大点を示しながら分解した。その点は  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を  $13.0 \sim 75.0\%$  含む、種々の化合物の $\gamma$ 相をなす処の  $2\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3$  及び  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{CO}_3$  を生成する点に相当するものである。 $130^\circ$  においては $\epsilon$ 相の  $9\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$  が認められ、成分は相互溶解することはなかった。 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  の多い領域においては $\alpha'$ 及び $\beta'$ 相が  $265^\circ$  (?)における $\alpha\text{Na}_2\text{CO}_3$  及び $\beta\text{Na}_2\text{CO}_3$  などの変形体から生成された。 $\alpha$  ,  $\beta$  ,  $\epsilon$  ,  $\gamma'$  ,  $\alpha''$  の各相及びその複塩は湿分のない状態では非常に安定であるが、水と接触すると準安定系となり、thenardite (T相) , 斜方berkeite ( $\gamma$ 相) 及び完全に  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  の過飽和系より生成される  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\chi$ 相) の三成分系へ転化する。

### 酸化マグネシウム-酸化ゲルマニウム系 (C.A.4878d)

C. R. Robbins 外1名; Am. J. Sci., 257, 63~70 (1959)

$\text{MgO} - \text{GeO}_2$  系の状態図を  $700 \sim 2000^\circ$  の範囲に亘つて求めた。固相については光学的特性とX線による恒数などが求められた。即ち  $\text{MgGeO}_3$  は clinoens-

tatite(I)及びenstatite(III)型,  $Mg_2GeO_4$  は forsterite (olivine) (III) 及び spinel (IV) 型,  $GeO$  は石英及びルチル型,  $Mg_4GeO_6$  は六方晶系 (V),  $MgO$  は periclase (NaCl) 型などが知られた。また液相と固相の非混合領域も求められた。(I)は  $1700 \pm 20^\circ$  にて均整溶融をし, (II)は  $1555 \pm 5^\circ$  以上で転位し, (III)は  $1855 \pm 30^\circ$  にて均整溶融, (IV)は  $825^\circ$  で IIIへ変体する。(V)の格子常数は  $a = 1.733$ ,  $c = 1.448 \text{ \AA}$ , (I)は 52の格子が求められ, 3.34, 2.90, 2.53, 2.23及び  $1.595 \text{ \AA}$ において最も強く, かつ最長の格子長は 6.46及び  $4.74 \text{ \AA}$ である。(II)のこれに相当する値は 3.37と 2.99及び 6.46と  $4.70 \text{ \AA}$ である。(III)では 3.91, 2.55と 2.49及び 5.15と  $4.92 \text{ \AA}$ である。(V)では 2.52及び 5.92と  $5.11 \text{ \AA}$ である。

#### NaOH- $Na_2CO_3$ -NaCl 系の電気伝導度 (C.A.4880a)

A. F. Alabyshev 外2名; Zhur. Priklad. Khim., 31, 1749~52 (1958)

NaOH- $Na_2CO_3$ -NaCl系の電導度  $\eta$  を  $320 \sim 500^\circ$  において測定した。NaOHは温度の上昇により直線的に増大し, NaOH-NaCl及びNaOH- $Na_2CO_3$ 系の  $\eta$  は温度  $t$  に対して直線的な函数とはならない。NaOH-NaClを添加すると  $Na_2CO_3$ を同量添加した場合よりも強くNaOHの  $\eta$  を低下させる。0.3 (重量) %の  $Na_2CO_3$  を含む純NaOHの  $\eta$  は Arndt 等の測定値 (C. A., 21, 1734) よりも若干高くなっている。他のデータはこれとよく一致している。

#### 溶融塩の吸収スペクトル (C.A.4895c)

Jacob Greenberg 外1名; J. Chem. Phys., 29, 1029~1032 (1958)

アルカリハライドの共融物中のアルカリハライド及ハロゲンガスの吸収スペクトルに就いて述べている。ハライドのスペクトルは陰イオンからの電荷の転移によるものと解釈されている。

ハロゲンは3価のハライドイオンを構成してこれらの溶媒に溶ける。

#### $1000^\circ$ 以下の溶融塩における電極反応に関する研究法 (C.A.4959f)

G. H. Hills 外1名

Proc. Intern. Comm. Electrochem. Thermodynam. and Kinet., 8th Meeting, 90~106 (1958)

総説 (引用文献96)

### 溶融塩におけるAg/AgCl電極 (C.A.4966h)

M. Bonnemay 外1名; Proc. Intern. Comm. Electrochem. Thermodynam. and Kinet., 8th Meeting, 190~194 (1958)

1mVの範囲内にて再現性のあるAg/AgCl電極を, AgOHペーストを450°にて還元するか, 或いはAgを電解塩素するなどして作った。これは照合電極としてのあらゆる要求を満足する。甘汞電極に対照した測定値は, 電解質が水溶液でも150°までの溶融物でも, 温度に対して直線的に変化する電位差を示した。この電極は850°まで再現性を持ち且可逆的である。

### 弗化カルシウムの電気伝導度 (C.A.53,5784c)

Tryggve Baak; J. Chem. Phys. 29, 1195 (1958)

CaF<sub>2</sub>の電気伝導度は, 600°からm.p.まで温度の単純な函数と考えられる。それ故current-transporting unitsはこの温度範囲では同じである。結晶CaF<sub>2</sub>は多くて非Frenkel欠陥(anti-Frenkel defects)の理論数の4.5%に調和することが出来る。1418から1600°までの溶融状態での電気伝導度は次のように現わされる。

$$\sigma = 4.47 \times 10^9 \exp. \{-3.54 \times 10^3 / T\}.$$

液状ではこれと違った機構の伝導が存在する。

### 三成分系BaTiO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>-BaSnO<sub>3</sub>における固溶体の誘電性

(C.A.53,5786i)

S. V. Bogdanov 他3名; Izvest Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Fig. 22, 1500~3 (1958)

(100-m) BaTiO<sub>3</sub> + mPbTiO<sub>3</sub> + nBaSnO<sub>3</sub> (m=5, 10, 15, 20, 25; n=2.5, 5, 10及び15mol%)を含んだ試料が作られた。そのキュー-



リ一点は  $T_c = [120 + am - bn]$  ( $a \approx 3.8, b \approx 5.4$ ) で与えられる。誘電恒数の温度関係が示されている。全ての試料の自然分極, 残存分極及び抗磁力が表に示されている。分極する試料は全てピエゾ効果を示す。固溶体で  $PbTiO_3$  が低濃度の時は,  $PbTiO_3$  及び  $BaSnO_3$  が影響を与える。高温では化合物  $PbSnO_3$  が生成される。

誘電履歴環線 (dielectric hysteresis loop) の特性に対するポリクリスタル  $BaTiO_3$  及び  $BaTiO_3 - PbTiO_3$  の固溶体への  $Fe_2O_3, SrO, SnO_2, ZnO_2$  及び  $BaSnO_3$  添加の影響 (C.A. 53, 5787a)

G. M. Kovalenko 他2名; *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Fig. 22*, 1508~11 (1958)

0, 5, 10, 15, 20, 25, 30%  $PbTiO_3$  及び  $Fe_2O_3, SrO, SnO_2$  及び  $ZrO_2$  添加物3%までを含む混合物を  $1550^\circ$  でつくった。自然分極, 残存分極 ( $P_0$ ) 抗磁力及び  $P_0/P_{max}$  が表に示されている。その添加物は  $P_0/P_{max}$  に影響を及ぼす。そして2, 3のものは抗磁力を減少させる。この影響は置換による格子のゆるみ, 新しい化合物の生成, 結晶の生長の増進による不純物の作用に帰せられる。

ニオブ酸ナトリウムを持つ若干の固溶体の anti ferroelectric と ferroelectric 性質 (C.A. 53, 5792e)

N. N. Krainik; *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Fiz 22*, 1492~6 (1958)

固溶体系  $NaNbO_3 - LiNbO_3, NaNbO_3 - CaNb_2O_6, NaNbO_3 - CaTiO_3$  は  $1050^\circ$  ( $NaNbO_3, 3$  時間),  $800^\circ$  ( $LiNbO_3, 1$  時間),  $1280^\circ$  ( $CaNb_2O_6, 2$  時間)  $1360^\circ$  ( $CaTiO_3, 2$  時間) でつくった。最初の2系は  $1370 \sim 1250^\circ$ , 第3番目は  $1310 \sim 1370^\circ$  で1時間焼いた。第2成分の量はそれぞれ  $0.5 - 15, 2.5 - 30, 2.5 - 20$  mol% であつた。それらの相変化は, 種々の電場と種々の温度における誘電恒数の測定によつて決定された。 $NaNbO_3$  を含む2つのグループの固溶体がある。 $KNbO_3, PbNb_2O_6$  及び  $LiNbO_3$  を含む固溶体では, その第2成分が増加すると擬正方晶系及び斜取晶系の相があらわれる。 $NaTaO_3, CaNb_2O_6$  及び  $CaTiO_3$  を含む固溶体では, その

第2成分が増加すると新しい ferroelectric phase が現われる。

正誤表：高温ガス粘度 I. 一酸化窒素及び酸素 (C.A.53, 5795b)

C. J. G. Raw 他1名: J.Chem. Phys. 29, 1185 (1958)

$N_2O$ の粘度係数 ( $10^7 \eta$ ) に  $411.6^\circ$  で,  $3.129$ でなく,むしろ  $30149/cm \cdot sec$ である。

溶融金属の蒸気構造 (C.A.53, 5796h)

G. M. Martynkevich; Vestnik Moskov. Univ. Ser. Mot., Mekh., Astron., Fiz., Khim. 13, No. 2 151~7 (1958)

液状では比較的簡単な構造を持ち, かなり広い温度範囲で低い蒸気圧を持つ Cu, In 及び Bi 蒸気の質量スペクトルが研究された。その結果は次の順に与えられている。: イオンの原子数, 坩堝温度 ( $^\circ K$ ), イオン容器内圧力 (mm. Hg) 及び  $I(x_2^+)/I(x^+)$  (一原子イオンの電流に対する二原子イオンの電流の比)

Cu: 1, 2 及び 3, 1440-1500,  $< 10^{-4}$ ,  $(8-10) \times 10^{-4}$ ; In: 1 及び 2, 1270,  $< 10^{-4}$ ,  $2.6 \times 10^{-3}$ ; Bi: 1 及び 2, 893,  $< 10^{-5}$ , 0.2

研究された蒸気圧は  $10^{-4}$  mmHg を越えない。この圧力で, 平均自由径路は約  $30-40$  cm である。すなわち, イオン化容器の長さより大きい。凝縮分子 (二原子物) 数は蒸発分子数に等しくなければならない。それ故二次過程のみを基礎にして蒸気中に二原子物が存在することを証明することは不可能である。

もし二次過程が実際の役割をしていないなら, 電子衝突による解離分子の百分率は大きくなく, また  $G_2/G$ , ( $G_2$  及び  $G_1$  は二原子物及び原子の揮発速度) は  $I(x_2^+)/I(x^+)$  の値と同じオーダーでなければならない。これは解離及び揮発エネルギーの知られている物質に対する関係  $G_2/G_1 = A \exp(\Delta E/kT)$  を証明することを可能にする。  $I(x_2^+)/I(x^+)$  及び  $\exp(\Delta E/hT)$  の値が与えられた。;

Cu:  $(8-10) \times 10^{-4}$ ,  $2 \times 10^{-5}$ ; Ag:  $(5-8) \times 10^{-4}$ ,  $5.37 \times 10^{-5}$ ; Au:  $(4-7) \times 10^{-4}$ ,  $8.14 \times 10^{-5}$ , Pb:  $3 \times 10^{-5}$ ,  $3.4 \times 10^{-10}$ ; Bi: 0.2,  $1.17 \times 10^{-2}$  たゞ8原子より少ない原子を含んだ複合物のみが蒸気中で観

察されたという事実が液体中にはそれより多くの粒子を持つ複合物が存在しないという証明にはならない。重要な事実として, 解離エネルギーが少なければ, それに相当する

複合物の蒸発も少ないことが観察された。全く弱い結合エネルギーを持つ物質に対して複合物が観察される温度範囲は非常に狭い。

#### 溶誘金属の熱伝導度及び電気伝導度の測定 (C.A.53,5801b)

R. W. Powell 他1名; Proc. Conf. Thermodynamic and Transport Properties Fluids, London 1957, 182-7 (Pub. 1958)

Pb-Bi及びPb-Bi共融物の熱伝導度及び電気抵抗が更めて、それらのm.p.から約500-600°まで測定された。使用された装置は固相金属の熱伝導度の測定に普通用いられるものを改良した。又測定された熱伝導度の点は初期の研究者によつて得られた結果と一致し、それらが比較検討された。電気抵抗測定値も又、その抵抗値から得られるLorenz函数に対して50°間隔に計算された値と共にプロットされた。溶融金属の熱伝導度を決定する理論的Lorenz函数を使用すると誤差は1.5%以内で多く、の金属に対してはこの値の半分以内であつた。1949年以後の溶融状態の熱伝導度の利用し得るデータの訂正グラフが与えられている。(Pb及びBiは正確でない)そして参考文献が示されている。

#### 液体NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>とLiNO<sub>3</sub>の密度と電気伝導度 (C.A.53,5801e)

Wlodzimierz 他1名; Ann. Univ. Mariae Curie-Sklodowska Lublin-Polonia Sect. AA, 11, 29-37 (1958)

乾燥NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, LiNO<sub>3</sub>は液体NH<sub>3</sub>に金属Naを加えてそれから液体NH<sub>3</sub>中にNaのアンモニア塩を含んでいる洗滌液を通して乾燥してある気体状NH<sub>3</sub>で飽和し、無水の液体NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> (I)としLiNO<sub>3</sub> (NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> (II)になつている。

(I)の密度は-2.5°, 1.000; -2.0°, 1.008; -1.5°, 1.015; -1.0°, 1.020; -5°, 1.031; 0°, 1.059; 5°, 1.086; 10°, 1.128; 15°, 1.156; 20°, 1.178; g/ml

(II)の密度は6°, 1.038; 10°, 1.061; 14°, 1.071; 18°, 1.085; 22°, 1.100; 26°, 1.115; 30°, 1.123; 38°, 1.158; 46°, 1.181; 54°, 1.215; 62°, 1.250; 70°, 1.275 g/cm<sup>3</sup>

密度と電導度は温度により直線的に変化する。しかし(I)(II)で夫々-5°, 20°の前後

で異なつた傾斜を示す。分子容のプロットではこれらの転位点を示さない。

#### 液体と固体混合物における分離と臨界点 (C.A.53, 5802g)

A. Münster 他1名; Z. Electrochem 62, 1075-82 (1958)

二成分系液体混合物の分離についての最近の研究は、臨界点の近傍での分離曲線は Van-Laar-Guggenheim cubic formula により表わせる。しかし臨界点のすぐ近傍では曲線はより水平になる。固溶体の分離曲線は異なっている。Cubic formula は応用できず、水平部分が表われない。しかし臨界乳光が固溶体にも液体混合物のように現われる。したがつて分離の臨界点の性質が両者とも同じようである。理論的に考察されている。

#### バリウムと鉛のチタン酸塩と鉄酸塩の固溶体の性質 (C.A.53 5802i)

O. I. Prokopalo 他1名; Izvest. Akad. nauk S.S.S.R., Ser. Fiz. 22, 1488-91 (1958)

固溶体  $Ba(Ti, Fe)O_3$ ,  $Pb(Ti, Fe)O_3$  が研究されている。 $BaFeO_3$  は  $O_2$  中で  $BaCO_3$ ,  $Fe_2O_3$  の混合物を熱してえた。900°C で立方晶系の変形が生じ、1100°C で正方晶系が、1100°C 以上では六方晶系が形成される。固溶体は立方晶系  $BaTiO_3$ ,  $BaFeO_3$ , (1)立方晶系  $BaTiO_3$ —六方晶系  $BaFeO_3$ (2)正方晶系  $BaTiO_3$ —六方晶形, (3) $BaFeO_3$  のような色々な変形をする。(1)では  $BaFeO_3$  が3%以上になると六方晶形に(2)では0.5%  $BaFeO_3$  で六方晶系に, (3)では半融温度1380°で溶液が形成されない。しかし, 1500°で六方晶系の拡大範囲が存在する。これらの考察はX線廻折と透電恒数のデータより行つた。 $Pb(Ti, Fe)O_3$  系では正方晶系的性質がFeイオンによりTiイオンが60%置換されるまで漸次減少する。

#### (Ba, So) (Ti, Sn) $O_3$ 系における固溶体系列の非直線性質 (C.A. 53 5803b)

A. I. Medovoï; Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Fiz. 22, 1512-15 (1958)

誘電率  $\epsilon$  と  $\tan \delta$  が温度の函数として測定された。これらの測定値から転移温度が導かれた。SrTiO<sub>3</sub> 60%では立方晶系から擬斜方晶系への一つの転移があるのみである。 $\epsilon$ の極大は鋭く、 $\epsilon_{\max}$ はこれらの混合物ではより高い。 $\epsilon$ はある電場で極大になる。電場の値は温度による。非直線性質が全部の化合物群においてよく似ている。

#### ゲルマニウムとシリコンの固溶体における吸熱と正に過剰なエントロピー (C.A.53 5803c)

R. A. Oriani 他1名; Phys. and Chem. Solids 6, 97-8 (1958)

固体中の不順物の分布係数に対する熱力学的方程式が導かれている。

#### 弗化リチウム結晶の結晶成長と臨界性質のための新しい方法 (C.A.53 5805d)

Kuniya Fukuda 他2名;  $\hat{O}y\hat{o}$  Busturi 27 535-40 (1958)

乾燥窒素の中でLiFの大きい単結晶を生成させるためにガラス窓のある真空炉を作った。不純なLiFは2.8  $\mu$ , 約200 m  $\mu$ (A), 250~300 m  $\mu$ で吸収がある。重金属不純物によるA吸収の励起により蛍光が見られる。スペクトルは結晶がMg, Pb, traceのFe, Al, Cu, Caを含むことを示す。LiCl, NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>からえられる結晶は非常に純粋である。炉のデザイン操作、応用が述べられている。

#### LiCl-KCl共融混合物中の電極電位—ハロゲン, 鉄, ヴアナジウム電極の挙動 (C.A.5916h (1959))

Tohn. W. Pankey; Univ. Microfilms. L.C. Card No. Mic 58-5474 90pp.

#### リング法による表面張力の測定 (C.A.53 5817f)

Ferenc Bukovszky; Magger Fiz. Folyóirat 4 161-6 (1956)

適当な大きさの材料のリングを下げて溶液の表面に接触させる。表面からリングを離すに必要な垂直力が測定される。適当な条件のもとで、この単純な方法で満足な結果が



得られる。

### 溶融硝酸アルカリにおける錯金属ハロゲン化物 (C.A.53,5824i)

Marlowe L. Iverson 他1名; U.S. At. Energy Comm. ISC-943  
75 pp. (1957)

溶融 $\text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3$  共融物における無機塩の溶解度の関係と溶融アルカリ硝酸塩中での重クロム酸からクロム酸の沈澱の割合が化学的方法により研究している。水溶液に存在するような錯イオンが会合効果により示された。 $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ をもつ $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Ba}^{++}$ の錯イオンは発見されなかつた。 $250^\circ$ ,  $300^\circ$ での溶解度データより計算した安定度は夫々 $\text{PbCl}^+ 18.6$ ;  $\text{PbCl}_2 2.28$ ;  $\text{PbCl}_3^- 2.1$ ;  $\text{PbBr}^+ 18.11$ ;  $\text{PbBr}_2 5.2$ ;  $\text{PbBr}_3^- 1.2$ ;  $\text{CdX}^+ 20.24$ ;  $\text{CdX}_2 5.5$ . 次の機構が速度論から提案されている。 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--} + \text{NO}_3^- = 2\text{CrO}_4^{--} + \text{NO}_2^+$  又は交互に $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--} + 2\text{NO}_3^- = 2\text{CrO}_4^{--} + \text{N}_2\text{O}_5$

### 溶融硝酸銀の凝固点測定 (C.A.53,5826i)

Mario Rolla 他1名; Ann. Chim (Rome) 48 723-37 (1958)

溶融 $\text{AgNO}_3$  の f. p. を精密に測定する装置を記述している。 $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{TlNO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{KClO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{HgCl}_2$  の分子凝固恒数の測定値は  $25.74 \pm 0.28$  で溶融潜熱は  $3044 \pm 33 \text{ cal/mol}$  ( $481.8^\circ\text{K}$ ) であつた。溶質濃度による m. p. の変化はほぼ理想的であつた。 $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{KClO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$  では2ヶ所で降下点があり  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{HgCl}_2$  は3ヶ所の降下点がある。他の化合物は1ヶ所の分子降下点を有する。即ち2つの溶質と  $\text{AgNO}_3$  は溶融状態で完全にイオン化していることを表わす。

### 溶融硝酸カリウム中の硝酸鉛溶液の熱力学的研究 (C.A.53,5827c)

Yves Doucet 他1名; Compt. rend, 244 1166-9 (1957)

c f, CA, 52 19408a,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  を mol 分率で  $0.005 \sim 0.216$  含む。溶液の f. p. を測定する。これらの結果と純物質の有用な資料より、ラウールの法測よりかなり負に偏位すると計算され、又平均活量係数で表わされている。過剰ギブスの自由エネルギー、エンタルピー、エントロピーが計算され、グラフに表す。

### 溶融KCl-PbCl<sub>2</sub>中の輸率とイオン易動度 (C.A.53 5827 i)

F. R. DuKe 他1名; U. S. At. Energy Comm, ISC-944 79  
(1957)

溶融KCl-PbCl<sub>2</sub>系のイオン輸率と易動度を測定す; 予備テストによれば, Hittorf 型の輸率槽の陽極, 陰極室を分ける膜の性質は多孔度が十分低い限り, 結果に影響しない。電流密度, 総ファラデー数を変えても試験範囲では影響はなかつた。PbCl<sub>2</sub>とKClの陽イオンの輸率はそれぞれ0.24 (525°), 0.78 (850°)である。各々の混合物では equivalent fraction に対し図示すると,  $t_-$ は正に $t_+$ ,  $t_{++}$ は負に偏位する。KClにPbCl<sub>2</sub>を少量添加した場合に却る総当量電導度の最初の急激な低下はPb<sup>++</sup>とCl<sup>-</sup>間の錯化合物よりもK<sup>+</sup>のイオン電導度の低下によるとされた。純PbCl<sub>2</sub>中の $t_-$ の実験値はDuke, Laity (C. A. 49 12930b)に一致するが, 純KClの $t_+$ はSundheimの結果 (C. A. 51 3243g)と合わないこの系のPの値はAziz, We tmore C. A. 47 4174 d) PbCl<sub>2</sub>の equivalent fraction でLiCl-PbCl<sub>2</sub>系の計算値 (Klemn, mouse, C. A. 51 12606b)と近似的に合う。

### 溶融塩中の輸率測定用膜について (C.A.53 5828 e)

George Harrington 他1名; J. Phys. Chem. 62 1454-5 (1958)

cf. CA. 51 3243g 5種類の膜につきPbBr<sub>2</sub>・AgCl<sub>2</sub> 或はAgNO<sub>3</sub>の静圧1cmの下で漏れ速度, 電気抵抗を測定した。Ag-溶融塩-多孔膜よりなる半電池を天秤よりつるし, 溶融塩にひたす。漏れは重量変化により検出した。PyrexUF, VycorUF, 磁器, アランダムで作られた膜は全て漏れを生じた。Cornig glass No. 7930 は漏れはなかつたがPbCl<sub>2</sub>, AgClとそれぞれ550°, 510°で反応する徴がありインピーダンスが大きい。いずれの場合も少量の電流が流れることにより, 漏れ速度が可成り増加する。

### 液状カリウム-水銀及びカリウム-鉛合金中のカリウムの活量の測定 (C.A.53 5830 e)

A. G. Morachevskii; J. Appl. Chem. U. S. S. R 30 1307-11  
(1957)



C.A. 52 1736f 参照

溶融ボウ硝中のゲルマン酸塩とスズ酸塩の加水分解機構と分子盤 (C.A. 53 5832h)

Günther Krüger 他1名; Z. Physik. Chem. 209 190-205 (1958)

溶融ボウ硝中のNaOHのe.m.fを測定し、検定曲線を描いた。この曲線とNa:Ge, Na:Snの比が2以上のゲルマン酸塩とスズ酸塩溶液のe.m.fの測定値より“遊離のNaOH”含量を測定した。 $(\text{H}_3\text{GeO}_4)^-$ ,  $(\text{H}_2\text{GeO}_4)^{--}$ イオンはゲルマン酸塩溶液中で濃度により平衡を保つ。同様にして水中の $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{GeO}_4)$ を測定し、ゲルマン酸の第二解離定数は $4.87 \times 10^{-13}$ とされた。したがってゲルマン酸は $\text{H}_2\text{O}$ 中よりも溶融ボウ硝中の方が2~3倍強い。転化点の降下が溶融ボウ硝中のゲルマン酸イオンで生じゲルマン酸イオンは低濃度では単独の形で存在し、又より高い濃度でもこの状態で存在すると結論出来る。Na:Sn=2のスズ酸塩は溶融ボウ硝中で加水分解しない。これらの溶液では $(\text{Sn}(\text{OH})_6^-)$ としてのみ存在する。これはより高濃度でもcondenseしない。相当珪酸ゲルマン酸、スズ酸塩の挙動についても討論す。

溶融塩中の陽イオンの性質に対する溶媒の効果 (C.A. 53 5833e)

O.A. Esin 他1名; Zhur. Fiz. Khim. 32 1165~7 (1958)

塩化物塩の陽イオンに関する溶媒効果を調べるため、金属-溶融塩系のe.m.fに関する文献の資料を検討した。工業目的には溶融物中の陽イオンの熱力学的諸性質に撰択的に依り溶媒を求めることが重要である。この資料によればNi, Co, Cu, Feの塩化物に対し、アルカリ金属の塩化物は最も強力な撰択効果を有する。

ピコリン酸の融点近傍に於ける脱カルボキシ反応速度 (C.A. 53 5838e)

A. Bylicki; Bull. acad. polon. Sci., Ser. sci. Chem., geol. et geograph. 6 633-639 639-43 (1958)

I. ピコリン酸(I)の脱カルボキシ反応速度を発生 $\text{CO}_2(\pm 0.2 \text{ ml})$ を測定して求めた。(cf. Walton, Z. physik. Chem. 47 187 (1904)) 固体Iは加熱し続

けると、 $m.p.$  が  $138^\circ$  から  $135.5^\circ$  に下るけれども測定可能な分解を示さなかつた。液体 I の分解は 1 次の反応式に従う。分解恒数は  $127.6^\circ$ ,  $135.5^\circ$ ,  $140.8^\circ$ ,  $150.0^\circ$  でそれぞれ  $7.9$ ,  $21.6$ ,  $40.6$ ,  $122 \times 10^{-7}$  であつた。活性化エネルギーの範囲は  $39.00 \sim 40.100 \text{ cal/mol}$   $m.p.$  より低い濃度での値は分解の遅いニコチン酸と I の混合物を用いて行つた。

II.  $235.5^\circ$  ( $m.p.$ ),  $244.0$ ,  $250.0$ ,  $258.0^\circ$  の一次分解速度恒数はそれぞれ  $14.22$ ,  $22.1$ ,  $36.3$ ,  $55.3 \times 10^{-6}$  であつた。活性化エネルギーは  $33.1 \sim 35.9 \text{ Kcal/mol}$  であり、従つて  $m.p.$  及びより高温の固体-液体平衡はニコチン酸を使用しても高い正確度をもつて測定出来なかつた。

#### 混合 UC-ThC 系 (C. A. 53 5847c)

H. Nowothy 他 3 名; Planseeber. Pulvermet 5 102-3 (1957)

UC-ThC の混合カーバイドを次の方法でつくつた。Ar 雰囲気中で  $UO_2$  と  $ThO_2$  の混合物を  $1900^\circ$  で C にて還元。Ar 雰囲気中で  $U(C, O)$  と ThC の混合物を  $1900^\circ$  で温圧。製品を X 線で調べた。UC-UO-ThC-ThO 系は完全に混合しているらしい。

#### BeCl<sub>2</sub>-BeF<sub>2</sub> 系の熱分析 (C. A. 53 5847g)

O. N. Kuvyrkin 他 2 名; Nauch. Doklady Vysshei Shkoly, Khim. i Khim. Tekhnol. 1958 660-3

BeCl<sub>2</sub> と BeF<sub>2</sub> の熱分析によると  $306^\circ$  で共融をなす。BeCl<sub>2</sub> と BeF<sub>2</sub> の液相曲線は BeF<sub>2</sub> 7.25 mol% に相当する点で交叉する。O. N. Kuvyrkin らの未発表の結果によると、 $25^\circ$  で弱い発熱が見られるが、これは  $\alpha'$ -BeCl<sub>2</sub>  $\rightarrow$   $\beta'$ -BeCl<sub>2</sub> のモノトロピー転化に相当し、 $345^\circ$  の発熱は  $\beta'$ -BeCl<sub>2</sub>  $\rightarrow$   $\beta$ -BeCl<sub>2</sub> モノトロピー転化に相当する。 $\beta$ -BeCl<sub>2</sub>  $\rightarrow$   $\alpha$ -BeCl<sub>2</sub> のエナンチオトロピーは  $405^\circ$  で大きな発熱をとる。これは一般に (BeF<sub>2</sub> 35% 迄の) 合金の示差熱曲線で溶融とともに大変はつきりと表われる。BeF<sub>2</sub> の  $m.p.$  は  $421^\circ$  である。BeF<sub>2</sub> の液相曲線に相当する熱効果は BeCl<sub>2</sub> より明かでない。BeCl<sub>2</sub> と BeF<sub>2</sub> を含む混合物では BeF<sub>2</sub> が増加するに従つて減少する。液相曲線以上の熱曲線では約 1 気圧で BeCl<sub>2</sub> + BeF<sub>2</sub> の沸点に明らかに相当する効果がはつきり表

れる。BeCl<sub>2</sub> と BeF<sub>2</sub> (30 mol%) の混合物を 320° に 8 時間保つと焼結する。得られた製品の X 線写真では β-BeCl<sub>2</sub> の反射とガラス状共融合金のハローのみが表れる。純物質で行つても β-BeCl<sub>2</sub> の線は変らぬから、BeCl<sub>2</sub> を多く含んだ場合固溶体を形成しないと思われる。

### PbO-BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>系 (C.A. 5851 f)

M. L. Sholokhovich and V. I. Varicheva.; Izvest. Akad. Nauk. S.S.S. Ser. Fiz. 22, 1449-52 (1958)

(50% PbO + 50% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) - PbTiO<sub>3</sub> - Ba(BO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - BaTiO<sub>3</sub> 系において 24 ヶの cross-section が研究されている。状態図の大きな領域に亘つて (Ba, Pb)TiO<sub>3</sub> の isomorphous な混合物の生成があつた。しかし、単結晶は高温で BaTiO<sub>3</sub> と PbTiO<sub>3</sub> の高濃度のときだけしか得られなかつた。低温では PbTiO<sub>3</sub> か又は未知の組成の A 相が現われた。852° において (Ba, Pb)TiO<sub>3</sub> と A 相が共存し、白金るつぽで 1350° から 950° に冷却することによつて結晶が得られた。

5つの結晶が上げられている。

(Ba<sub>0.92</sub> Pb<sub>0.08</sub>)TiO<sub>3</sub> (キューリー点 152°)

(Ba<sub>0.64</sub> Pb<sub>0.36</sub>)TiO<sub>3</sub> (253°)

(Ba<sub>0.50</sub> Pb<sub>0.50</sub>)TiO<sub>3</sub> (313°)

(Ba<sub>0.44</sub> Pb<sub>0.56</sub>)TiO<sub>3</sub> (322°)

(Ba<sub>0.25</sub> Pb<sub>0.75</sub>)TiO<sub>3</sub> (401°)

### 鎖構造の比熱の理論を基礎にした Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> の熱容量 (C.A. 5852 i)

V. V. Tarasov.; J. Am. Chem. Soc. 80 5052-5 (1958)

Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 無水物の結晶の熱容量が T によつて (C. A. 44 4742 f) 提唱された鎖構造の熱容量の理論値を基礎にして分析されている。Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 結晶の熱容量は n (B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>)<sup>-</sup> と Na<sup>+</sup> カチオンの鎖状高分子の寄与の和としてあつかわれている。

アルカリハロゲン化物の固溶体の生成熱の組成に対する影響 (C.A. 5854h) (1959)

M. S. Ivankina; Izvest. Zysshikh Ucheb. Zavedenii. Fiz.

3 165-7 (1958)

KCl-RbCl, KCl-KBr, NaCl-NaBr, NaCl-KClの固溶体の生成熱が示差熱量計で測定されている。これらの固溶体の生成は熱の吸収を伴う。それらの組成に関係する固溶体の生成熱は両方が50%のところでは最高になる。生成熱が大きい程、格子が不完全であり、したがって、その化合物は不安定である。

溶融塩研究のための照合電極 (C.A. 5916i)

David B. Marsland.; Univ. Microfilms. L. C. Card Micro  
58-5591 146 pp.

## 2. アルミニウム

溶融Alとその合金の濾過 (C.A. 4099e)

Kenneth J. Brondyke 他1名; U. S. 2,863,558, Dec. 9, 1958.

3-14メッシュのクロム酸、コランダム、フォルステライト、MgOスピネル、ペリクレス、Sic、シリコンの粒子或は錠剤の $Al_2O_3$ の6-36 in を流してAlとその合金の溶融物を濾過する。この濾過は微粒の浮遊状の酸化物を除き、低圧下で固化した後密度は増大する。濾過ベッド深さ8 in が良好で、洗淨損失からベッドを守るために0.25-0.75 inの粒子の層を除いては3-8メッシュである。ベッドは1200-1500°に予熱し、湿分を除いて、使用中は1200-1400° Fに保つ。スタートには、加熱された粒子を溶融Al中に注ぎ軽く充填する。ベッドは8 inの深さで、濾過は200 lb 金属/h/in<sup>2</sup>。

NaOH溶液によるボーキサイトの処理 (C.A. 4676h)

Verseinite Al-Werke Akt.-Ges.; Ger. 954,327, Dic.  
13, 1956.

Brit. 757,826 (C.A.51,8399b) 参照

#### 溶融 $Al_2O_3$ の溶解 (C.A.4677b)

A. A. Novoselova 他2名; U. S. S. R. 113,752, Aug. 20, 1958.

$H_3PO_4$  と  $H_2SO_4$  の混合物或は  $H_3PO_4$  と  $HCl$  の混合物を溶融  $Al_2O_3$  の溶解に用いた。これらの溶解剤のどちらの使用も, loss が少なく操作が迅速で, 溶解している不純物の量を減少する。

#### アルミニウムの粘度と温度との関係 (C.A.4849i)

Y. M. Glazov 外1名; Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Tekh. Nauk, 167, 141~143 (1958)

溶融アルミニウムの粘度を660~950°において振動円筒の原理 (Chistyakov, et al, Zavodskaya Lab., 22, 167 (1956); C.A.52, 17823 c) によるもの及び比重よりの結果で求めた。そして運動学的粘性係数と動的粘性係数とを図に示した。粘度曲線は750~900°では規則的であり, 融点の近くでは偏差なく,  $\eta = A + B/T$  なる式で示される。Eyring の式で算出された, 粘性流動活性化の遊離エネルギー変化は直線的である。

いづれの結果も溶融アルミニウムは非多形変態であることを示している。

#### アルミニウム及びスズの帯溶融法による精製 (C.A.5066b)

Neng-Kuon Chen 他1名; Chin Shu Hsüeh Pao, 2, 163~171 (1957)

帯溶融法でAl及びSnの精製をするのに, 簡単な巻線型の炉を使用した。この場合のAlやSnの収率や応力硬化係数は純度の上昇と共に低下した。またAl及びSnの初期匍匐及び匍匐率を定荷重微小匍匐試験でしらべたところ, 純度の上昇と共にこれらも上昇することが認められた。

#### 溶融アルミニウムの脱水素 (C.A.5070i)

Asutosh Pal 外1名; Trans. Am. Foundrymen's Soc., 66,



301~304 (1958)

溶融アルミニウム中に含まれる水素の相当量は、 $Mg_2OCl_2$  をコランダムとを混合して重くしたブリケットで処理することによつて除去される。その分解生成物はアルミニウムに対して特に有害な添加物とはならない。このブリケットで処理した金属が多孔性となるのは収縮によるもので、それは適当な添加によつて非常に小さくすることができる。

#### Al 356 中のナトリウムの影響 (C. A. 5071e)

R. A. Zuech ; Iron Age, 183, №5, 88~89 (1959)

溶融 Al 356 へ少量の Na を添加すると、Si の結晶は非常に小さくなり、共融物となつて細く分散する。Na の過剰は流動性を悪くし、多孔性を増す。Na は 0.004% を通してはならない。

#### 揮発性金属ハライドによるマグネシウムの処理 (C. A. 5098g)

Douglas S. Chisholm 外 1 名 ; U. S. 2861, 791, Nov, 25, (1958)

容器中の溶融マグネシウムで  $TiCl_4$  又は  $ZrCl_4$  を還元することより想像される障碍は、粉末の導火線を用いることによつて取り除かれた。可動炉上の Mg を  $TiCl_4$  蒸気をつまつた反応室へ入れる。そしてその一端のみから燃焼させて他の端へ進行させる。Ti の粉末は生成することなく、スポンジ中 Mg を包含しない。これを可動炉より削り取る。これらの装置について記述されている。

#### 溶融氷晶石-アルミナ電池起電力 (C. A. 5916i)

V. P. Mashovets and A. A. Revazyan. ; J. Appl. Chem. U. S. S. R. 30 1069-74 (1957) (English translation)  
See. C. A. 51 17524b.

#### アルミニウム製造における炭素陽極の保護 (C. A. 53, 5926c)

Werner Helling, Hans Lay ; Ger. 957, 790 Feb, 7, 1957

浴面よりちよつと上の仮焼された陽極の部分は空気中の酸素によつてかなり犯される傾向にある。陽極間のすき間を粉末  $Al_2O_3$  と  $Na_2CO_3$  の混合物を満す事によ

つてこれはかなり抑えられる。

### 3. アルカリ, アルカリ土

#### Mg-24 における一次励起レベルの寿命 (C.A.3921c)

D. G. Alkhazov 他4名; Zhur. Eksptl. i Teoret. Fiz. 35. 1058-8 (1958)

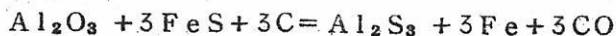
15.9と18.1-m.e.v.エネルギーの $N^{+++}$ と $O^{+++}$ イオンと, 25.6と3.6-m.e.v.エネルギーの $N^{4+}$ イオンでMgを叩いた。spin 0 の基礎状態から spin 2 の一次励起の状態への転移の確率E2の測定から寿命 $\epsilon = (1.5 \pm 0.4) \times 10^{-12}$ sec.

#### マグネシウム (C.A.4095i)

Soberma, Société de brevets; Fr. 1,078,674, Nov.22. 1954.

Feと $Al_2S_3$ により真空中2000°で還元によりMgをうる。次式の如くドロマイトの還元である。

$Al_2S_3 + 3Fe + 3(MgO \cdot CaO) = Al_2O_3 \cdot 3CaO + 3FeS + 3Mg$   
 $Al_2O_3$ とパイライトから次式のごとく還元剤を製造する。



#### 高密度の無水 $CaCl_2$ (C.A.4671i)

Charles A. Graves; U.S. 2,857,244, Oct. 21. 1958.

$CaCl_2$ の水溶液は, 5~25 lb/in<sup>2</sup> gageの圧のもとで,  $CaCl_2 \cdot H_2O$ が脱水される温度以下約200°において少なくとも蒸発する。

液相は $CaCl_2$ 液中に $CaCl_2 \cdot H_2O$ の濁りを生成しはじめるまでその温度に保持される。この濁りが過剰圧力のもとで凝固するまで冷却する。例えば, 濁を含む液のb.p.は周りの冷却温度以上に遷する。



### アルカリ弗化物 (C. A. 4672c)

Yasusachi Miyahara; Japan. 8181 ('58) Sep. 15.

純 $\text{CaF}_2$  (98.53% $\text{CaF}_2$ , 1.06% $\text{SiO}_2$ ,  $\text{FeO}_3$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  trace を含む) と  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (or  $\text{TiO}_2$ ) をモル比 1 : 1.10 : 0.80 : 0.02 の混合物を Pt 坩堝中に入れる。700-800° に熱すると 91.5% の収率で  $\text{NaF}$  をうる。

### 鉍石からアルカリの抽出 (C. A. 4676h)

Diamond Alkali Co; Ger. 954, 328, Dec. 12, 1956.

Brit. 748, 610 (C. A. 50, 13383a) 参照

### 弗化アルカリ蒸気の分子構造 (C. A. 4847a)

M. Eisenstadt.; J. Chem. Phys., 29, 797~804 (1958)

各種弗化アルカリが気相中で種々の重合物をなしていること及びそれらの解離恒数を Miller と Kusch の方法で測定した。LiF, NaF, KF, RbF, CsF でのその dimer の解離恒数は 58.9, 54.3, 47.6, 42.0, 37.8, Kcal/mol である。LiF の trimer も発見されそれは 38.3 Kcal/mol の解離エネルギーを持つことが知られた。塩が蒸気圧  $10^{-2}$  mm を示す温度でその蒸気と平衡状態にある時には, LiF から CsF へ順次に dimer の量は低くなっている。monomer と dimer の昇華熱は, LiF では 61.6, 62.2; NaF では 63.6, 71.1; KF では 55.9, 62.3; RbF では 50.8, 57.6; CsF では 44.6, 49.7 である。

### 高温におけるアルカリ金属の水酸化物のガスの吸収スペクトル (C. A. 4902c)

L. H. Spinar 外 1 名; Spectrochim. Acta 12, 244~246 (1958)

1000° までの温度における水酸化物蒸気に関する研究に, 改良型のパーキン-エルマー-81 型単純光線記録式赤外線吸収装置を用いた。NaOH, KOH 及び RbOH ではこれと平衡しているガスの特性的吸収が,  $[\text{MOH}]_x$  (ガス) の如きガスイオンモデルを基礎として予想されるのとよく一致する波長の処へ現われた。さらに LiOH,

NaOH及KOHなどの蒸気については可視部及び紫外部に於いても測定されたが、吸収は全然みられなかった。NaOH (ガス) 平衡状態にあるNa (ガス) は850° 以上においてははじめて検出された。

#### 塩化カリウムの変形電位 (C.A. 4917d)

Susumu Kawamura ; Phys. and Chem. Solids, 5, 256~263 (1958)

KCl中のcondense electronの最低位状態におけるエネルギーを種々の格子常数に就いてcellular法によつて算出した。正規の格子常数についてはそのエネルギーは8.81 e.v.程度の高さであり、それは交換及び重畳補正によつて-3.63 e.v.にまで下げられた。これらの値から直接求められた変形電位は単位膨脹当り5.4 e.v.である。転移線の周囲のトラップの状態や、音響現象による電子の分散などについても考察している。

#### 熔融塩電解槽 (C.A. 4977a)

John Renner 外3名; U.S., 2,865,833, Dec. 23, (1958)

熔融塩を電解してアルカリ金属を製造する、例えばNaCl熔融物からNaを得るのに適当な改良型電解槽について述べている。

#### 多価金属チタン、ニオブ、タンタル及びバナジウムの電極を備えた熔融塩浴 (C.A. 4977b)

Stuart S. Carlton ; U.S. 2,868,704 (Jan. 13, (1959)

Brit. 791,153 (C.A. 52, 16094b) 参照

#### アルカリ金属及びアルカリ土類の塩化物 (C.A. 4978e)

N.V. Koninklyke Nederlandsche Zoutindustrie ; Ger. 963,505, May, 9, (1957)

Brit. 764,019 (C.A., 51, 7913g) 参照

溶融水酸化ナトリウムの電解による鉛-ナトリウム合金の製造 (C.A.5917a)

Al. Turassy and M. Fruchter.; Rev. Chim (Bucharest) 9  
203-6 (1958 (English summary))

NaOH (30%以下)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  の溶融混合物を  $350-70^\circ$  で Ni 陽極と、溶融 Pb 陰極を用いて電解すると Pb-Na 合金が得られる。連続的な装置で 5% Na 合金が約  $80 \text{ A/cm}^2$  で得られ電力消費は  $12.5 \text{ Kw/Kg Na}$  である。

溶融塩電解によるナトリウム製造用電解槽 (C.A.5928a) (1959)

Richard D.S. Glascoine.; U.S. 2861938 Nov. 25, 1958.

$\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$  の電解によつてつくられた液体 Na 金属から望ましくない Ca を取除く方法が記されている。

マグネシウムの電熱製造法 (C.A.5928h) (1959)

Otto. Bretschneider and Wilhelm Moschel; U.S. 2847295  
Aug. 12 (1958)

See Brit 793629 (C.A. 52 16952h)

#### 4. Be, Ti, Zr, Hf

有機試薬による Ti, Zr ハロゲン化物の錯塩 (C.A.3969d)

H.G. Emeléus 他1名; J. Chem. Soc. 1958., 4245-50.

$\text{TiF}_4, \text{TiCl}_4, \text{TiBr}_4, \text{TiI}_4, \text{ZrCl}_4, \text{ZrBr}_4$  と種々な有機試薬の錯塩を製造した。TiI<sub>4</sub> のものが容易に生成した。それぞれの条件のもとで選んだ試薬で得た錯塩に対して分解圧は  $80 \sim 130^\circ$  で  $\text{F} > \text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$  の順である。Zr は Ti よりも高い。これら錯塩の真の生成熱を測定することはむつかしい。試薬は、ピリジン、 $\text{MeCN}, \text{EtCN}, \text{PhCN}, \text{MeNH}_2, \text{EtNH}_2, \text{PhNH}_2, \text{AcH}, \text{B}_2\text{H}_6, \text{Et}_2\text{CO}, \text{MeNO}_2, \text{PhNO}_2, \text{PhOH}, 2\text{-naphthol}, \text{piperidine}$ 、 $\text{TiF}_4$  は  $\text{CX}_4$  (X=ハロゲン) の二重交換反応をする。

### Zrの酸化におけるCの影響 (C.A. 4062h)

G. Chauvin, 他3名; Rev. Mét. 55, 939-52 (1958)

Cの含有量の異つたZrの高温酸化抵抗について研究した。白点は沈積したカーバイドの酸化により発達する。Cの均一な分散は700~900°の間で酸化抵抗を増加する。押し出し組織において増加し、浸食の方向を観察できる。Cの含有とカーバイドの生成は酸化中Zr箔の二次的变化に関係する。

### 噴霧溶融アルカリ金属或はMgによる金属ハロゲン化物蒸気の還元 (C.A. 4093a)

Deutsche Gold-und Silber Scheidenanstalt vorm Roessler.; Brit. 802, 376, Oct. 1. 1958.

金属ハロゲンの還元において、例えば、 $TiCl_4$ をMgにより、或はアルカリ金属による場合、例えば密閉反応器中でのNaのように、反応物での入口の詰りはノズルから蒸気としてハロゲンを導入する事により回避する。液体の噴霧として導入される還元金属のノズルは他のノズルで囲む。Arの圧で噴霧されるが、反応器の圧は20mmHg以上にはいけない。中心のノズルと外側のもの間にArの導入用の環状のカラーをつける。周囲のノズルは軸に対して傾斜させてある。反応によつて生成した金属は環状の形の表面に液状となつて析出する。

それは金属のm.p.附近の温度に保たれていて、管の形に金属が固化し連続的に降下する。

### ベリリウム (C.A. 4093g)

Leslie J. Derham; Brit. 802, 470. Oct. 8, 1958.

$BeF_2$ とMgをよく混合し錠剤にしたものを溶融アルカリ金属或はアルカリ土類弗化物或は塩化物( $CaCl_2$ をのぞいて)中に投入する。混合物を含んだ容器は密閉し、Beのm.p.以上の温度に加熱する。

### ベリリウム (C.A. 4093h)

Ryosaku Matsuura 他1名; Japan 9656 ('58), Nov. 6.

$BeO$ 粉と $CaC$ のモル当量の混合物を1200°, 8 hr 真空( $10^{-6}$  mmHg)中

で加熱する。そこで更に $1300^{\circ}$ に加熱しスラグを除き、94%純度のBeを83%収率でうる。

### Ti の精製 (C.A.4097e)

Koemon Funaki 他2名; Japan 9853 ('58), Nov. 15.

Ar気流中でNa (80g) を $830^{\circ}$ に加熱し、 $TiCl_4$  165gで処理し、 $850^{\circ}$ に1hr 保ち、冷却する。NaClとTiの混合物 (117g) を $20^{\circ}$ の水で処理し、36.3g Tiを得た。 $500^{\circ}$ で真空中 ( $2 \times 10^{-5}$  mm Hg) で2hr 加熱し、純度99.8%のものを得た。

### Ti (C.A.4098b)

Edward J. Dunn.; U.S. 2,855,331., Oct. 7, 1958.

ガスの汚れのない窒素気の分解炉の中で $TiI_4$ の熱分解によつてTiをうる。炉の壁は $TiI_4$ の分解点以下に保ち、金属微粒子を入れ、Ti金属が析出する表面は約 $1200^{\circ}$ に誘電加熱する。

傾斜している炉は熱分解によつてTiの連続製造によく、金属の除去や炉の操作に邪魔にならないガスを含む。

### Zr (C.A.4098g)

National Lead Co.; Brit. 803,356, Oct. 22, 1958. Addn. to Brit 758,763.

$ZrCl_4$ の蒸気をHeと共にNaとMgを含む溶融NaClと $MgCl_2$ 浴の入っている密閉狭い反応槽の中に吹き込む。Zr金属粒が生成し、反応槽の底部にsalt bathを通つて徐々に下方に沈積される。微密なものが生成し、底から適当な導入ロツトに開ける。Zr ingotをつくるために消費電極として用いる。

塩浴は1部の $MgCl_2$ に対し1.3~3.5部のNaClが良好で $650\sim 800^{\circ}$ に保つ。溶融Naと固体Mg棒は反応槽の上部に入れる。Mgの1部に対してNaの2~5部が良好であるが、反応に必要な量のNa+Mgの量に約5~12%Mgを過剰に加える。Zrは $30\sim 45\mu$ の粒子で容易に固められる形のものである。



塩の組成 (C.A. 4674b)

Christian E. Rick ; U.S. 2,856,335, Oct. 14, 1958.

800~900° で蒸気の状態 で重量比 1 : 6.8 の Na と  $TiCl_4$  を処理する過程を述べている。 $TiCl_2 \cdot 6 - 1.2 NaCl$  が生成し、捕集された。

$TiCl_4$  (C.A. 4674d)

Frederic U. Schossberger ; U.S. 2,857,242, Oct. 21, 1958.

$K_2TiCl_6$  の分解によつて  $TiCl_4$  を製造する。酸性 Ti 溶液の 100 g Ti を 1 ℓ 中に含むものを -20° に冷却し、HCl で飽和する。固体の KCl を加えて、 $K_2TiCl_6$  を ppt さす。湿つた ppt の 864 部を AcOEt 135g/ℓ・HCl の 225 部で洗う。濾過ケーキは 14 mmHg の真空処理により部分的に乾燥する。この化合物は更に HCl 気流中で、220° 以上で 2.5 hr 乾燥する。乾燥化合物の分解は 425° で、TiCl と KCl をうる。

ジルコニウムの大型結晶の製造とジルコニウム水素化物沈殿の面方向の測定 (C.A. 4852c)

J. P. Langeron 外 1 名 ; Rev. Mét., 55, 901~906 (1958)

$\alpha$ -ジルコニウムの大きな結晶を、その  $\beta$  相を徐々に冷却し更に 820° にて 50 時間保つことによつて得ている。試料中に含まれている水素は { 1010 } 面に平行な lamellas 型にジルコニウム水素化物を沈積する。

難溶性酸化物からの多価金属の電解製造 (C.A. 4977c)

Harvey L. Slatin ; U.S. 2,861,030, Nov. 18, (1958)

Ger. 960,093, Mar. 14, (1957) (Cl. 12ℓ. 12) 参照。

ジルコニウム-水素系 : 熱含量研究からの若干の熱力学的性質 (C.A. 5852f)

Thomas B. Douglas. ; J. Am. Chem. Soc. 80 5040-6 (1958) cf. C.A. 53 3864h.

Zrと24.5, 35.7, 41.2, 50.0, 51.7%のHを含んだ5つの水素化合物の相対的な熱含量が0°から900°の滴下法で測定された。共融点近くでのみかなりのヒステレシスが観察された。 $ZrHx + [1 - (\frac{x}{2})] H_2(g)$ 系の平衡点が得られた。これは他の方法による結果と良く一致した。 $ZrHx' + ((x'' - x')/2) H_2(g) \rightarrow ZrHx''$ の水素化熱が計算された。

チタン又はジルコニウムの製造におけるアルカリ金属ハロゲン化物浴からの酸素の除去 (C.A. 5925g)

Frank X. Mccawley. U.S. 2858258 Oct. 28. 1958.

TiO<sub>2</sub>又はZrO<sub>2</sub>を陽極のNaCl溶融物へ1%程度加えると陰極において析出するTi, Zr金属は全く酸素を含まない。もし、1%のZrO<sub>2</sub>を含む1:1のMgCl<sub>2</sub>とNaCl溶融浴で不純なZr陽極を用いて電解すると、析出したZrは0.02%の酸素含量のものが得られる。Ti, Zr, 陽極は不純なものである。

金属酸化物の溶融塩浴中での塩素化と電気分解 (C.A. 53 5926a)

Menaheem Merlub-Sobel; U.S. 2,870,073, Jan. 20, 1959.

金属は浴中に分散された金属酸化物を塩素化する事によつて生成した塩化金属を含む溶融塩浴を電解する事によつて生成される。Cl<sub>2</sub>は800°Cの溶融食塩の中を通しアルカリ性炭酸ジルコニウム10部と1部のランプブラックの混合物を少しづつ加える。反応終了後、生成物は100 amp./dm<sup>2</sup>の電流密度で750°C 2.3VでAr原子中で電気分解される。塩素化と電気分解は、HCl, COCl<sub>2</sub>, SOCl<sub>2</sub>又はCO-Cl混合物で行われる。V, Nb, Ta, Zr, Hf, Cr, Mo, Wの塩化物は今述べた様な行程で生成される。

電解によるチタニウムの製造 (C.A. 53 5926d)

Harvey L. Slatin; U.S. 2,864,749, Dec. 16, 1958.

金属チタニウムは溶融アルカリ金属又はアルカリ土類のハロゲン化物中のTiCl<sub>2</sub>又はTiCl<sub>3</sub>を電解する事によつて得られる。この溶質は溶融電解物中に浸っているTiを通してTiCl<sub>4</sub>をバブルさせる事によつて得られる。大結晶の金属チタンが2.4V. 1.5A, 28%TiCl<sub>3</sub>で710~850°Cにおいて得られた。

#### 四ハロゲン化チタンの電解製造 (C.A.5926f) (1959)

Walter Juda and Mary C. Cretella.; U.S.2870071, Jan. 20. (1959)

TiC電極は電解でCl<sub>2</sub>ガスを発生し、陽極自身からTiCl<sub>4</sub>が発生する。陽極はTi鉱石又はTiスラグと炭素との反応で造られる。これをシリンダー状に加圧し、大気に接しないように密閉した熔融NaCl浴中の陽極位置におき、Niを陰極として用いる。これを0.23A/cm<sup>2</sup>, 5.5~7.3V, 765~900°で電解する。発生したTiCl<sub>4</sub>を冷却したトラップで集める。

LiCl-KCINaI, NaCl-MgCl<sub>2</sub>, NaCl-CaCl<sub>2</sub>, NaCl-KCl-MgCl<sub>2</sub>が浴として用いられている。

四塩化硅素もこの方法でつくられる。

#### ハロゲン化物還元による金属の製造 (C.A.53 6034c)

Deutsche Gold- and Silber-Scheidanstalt vorm Roessler.; Brit. 800,689, Aug. 27, 1958.

IVa及びVIa族の金属特にTi及びZrはそのハロゲン化物(通常塩化物)を高温でアルカリ金属又はアルカリ土金属水素化物(通常CaH<sub>2</sub>)で還元して製造される。その反応温度は生成されるアルカリハロゲン化物のm.p.より高いので、そのハロゲン化物はその金属から完全に分離することが出来る。

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

#### 引き抜き技術による**硅素**単結晶塊の製造(C.A.3786e)

E. Billig 他4名 ; J.Sci. Instr. 35, 360-5 (1958)

引き抜き技術により**硅素**の単結晶の製造用実験炉の構造と操作について述べている。製造中Ingotの生長面の緻密な観察ができるように設計している。高純度**硅素**の品質の評価法を見出し、また算出した分配曲線との比較によつて、実測抵抗と、不純物の影響する濃度について指示しうることを見出した。

### 溶融塩化物浴から ductil Cr の析出 (C.A.4058d)

R. S. Dean 他1名; Nature 182, 746-7 (1958)

溶融塩化物浴から析出するCrのhexagonalの結晶は通常のCrに対して測定するとき電極電圧-温度の曲線において折れを示す。

電圧は格子中のOの位置を反映する。Oを含んでいて、低い電極電圧によつて、常に ductil 性と関係ある。

hexagonal から cubic に転位の機構により、また新しい格子中の不純物の分散により特別に ductil 性は決る。

### 多価金属のTi, Nb, Ta及びVなどの電極を用いた溶融塩浴 (C. A. 4977b)

Stuart S. Carlton; U.S.2,868,704, Jan. 13, (1959)

Brit., 791,153 (C.A.52,16094b) 参照。

### 高純度シリコン (C. A. 5614c)

W. C. Heraeus G.m.b.H.; Ger. 950,848, Oct. 18 (1956)

$\text{SiI}_4$  を  $1000\sim 1400^\circ$  にて処理して、Siを精製する。 $\text{SiO}_2$ , SiC又は黒鉛の反応室中でSiをIと共に加熱する。Siは昇華し、低温部へ非常に高い純度のものとなつて析出する。例えば、 $\text{SiI}_4$  が生成し更にSiと結合してdi-iodideとなる。これは低温で分解してSi及び $\text{SiI}_4$ となる。 $\text{SiI}_4$ は輸送ガスによつて循環する。 $\text{SiI}_4$ の分圧は65mmHg以上に上げられる。Siは予備精製は、これを $\text{SiO}_2$ と真空中で反応させてSiOを生成させることによつて達せられる。これは凝縮し、分解してSiと $\text{SiO}_2$ になる。このものは予め分離することなしに $\text{SiI}_4$ で処理することが出来る。

### 炭化ケイ素の結晶化における不純物の効果 (C. A. 53 5804h)

N. E. Filonenko 他1名; Abrazivy 1955, № 13, 3-20

Beferat. Zhur., Khim 1956.

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ , CaO不純物の効果が研究されている。原料は石英砂と石油クークスで、 $1650\sim 2200^\circ\text{C}$ で5~6時間処理する。試料は顕微鏡的、化学的に研究している。

- (1) 炉に装入された物質中の不純物はカーバイト生成の終了点 ( $>2000^{\circ}$ ) 高温では効果を生じない。しかしカーバイト生成の初期 ( $<1800^{\circ}$ ) では影響する。
- (2)  $\text{SiO}_2$  と化合物を生成しない不純物 (例えば  $\text{Fe}$ ) は害がなく、触媒として働く。
- (3)  $\text{SiC}(\text{CaO})$  の調合物中で  $\text{SiO}_2$  と反応する不純物は  $\text{SiC}$  形成に逆方向に影響する。非常に害のある不純物は  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  である。 $\text{CaO}$  が  $\text{SiO}_2$  とのみ共存する場合、共融物 (m.p.  $1170^{\circ}$ ) が形成される。
- (4)  $>3\%$  の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  はカーバイト形成を妨害し、共融物 (m.p.  $1595^{\circ}$ ) が形成される。 $>1750^{\circ}$  で第3変態  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiC}$  が形成される。
- (5) 炉の装入物中にフリーの  $\text{CaO}$  が存在すると  $\text{SiC}$  の生成を低下させる。 $1.5\%$   $\text{CaO}$  では  $\text{SiC}$  の生成は  $15\%$ ,  $3\%$   $\text{CaO}$  では  $45\%$  下げられる。

## 6. RE, Th, U.

### 四弗化ウランの電解製造 (C.A. 3949c)

Arthur L. Allen, 他2名; U.S. 2, 859, 156. Nov. 4, 1958.

$90-100^{\circ}$  で,  $\text{Hg}$  陰極,  $\text{Pt}$  陽極の間で  $\text{HF}$  中にウラニール弗化物の液の電解中に,  $\text{UF}_4 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}(\text{I})$  が生成する。この水和物は  $3.5^{\circ}$  において, (2.5モルの水を含む) 得られたものよりも密度が大きい。Cell は連続操作が出来る。(I)の脱水は6価の  $\text{U}$  或は  $\text{UO}_2$  の生成をさせずに遂行出来る。その結果生成物は美しい高純度の  $\text{UF}_4$  が得られる。

### モナズ砂の硫酸液から $\text{Th}(\text{U})$ の抽出としてアミンの使用

(C.A. 4054 i)

D. J. Crouse 外1名; U.S. At. Energy Comm. ORNL-1859. 30 pp. (1955)

$\text{Th} \cdot \text{U}$  の回収の長鎖アミンの使用と, モナズ硫酸液から稀土類の回収について述べている。数種の方法は適用されアミンの選択溶解の実験操作法, ストリップなどについて



#### ウラニウムの溶媒抽出 (C.A. 4091d)

Richard H. Bailes 他 1 名; U.S. 2,859,092, Nov. 4, 1958.

U は酸性磷酸溶液から回収される。例えば、磷酸形の鉱石の過程から出発して、alkyl phosphoric, alkyl phosphonic 或は alkyl phosphitic acid で溶媒抽出する。U は非水層から HF により沈殿として回収する。濃磷酸で再抽出し、濃 HCl で再び抽出するか、或は、NH<sub>3</sub> で直接沈殿さす。

#### ウラニウム弗化物 (C.A. 4674f)

Commissariat a l'énergie atomique; Fr. 1,107,592, Jan. 3, 1956.

UO<sub>2</sub> を例えば、100 kg/cm<sup>2</sup> の圧のもとで、6×3mm のような錠剤 (レンズ状の) に固塊する。これを管状の装置に上部から入れ、所定の温度で下から入れる HF と接触さす。膨脹はしない。UF<sub>4</sub> は連続或は非連続的に下部に降りてくる。円錐反応管は高さ 1.20 m, 上部の直径 90 mm, 下部の直径 150 mm で、生成量は 12-15 kg UF<sub>4</sub>/hr である。

#### 塩素ガスによる希土類金属酸化物の塩素化の熱力学 (C.A. 4873d)

I. S. Morozov 外 1 名; Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., 119, 523-525 (1958)

$4MCl_3$  (固体) +  $3O_2 = 2M_2O_3$  (固体) +  $6Cl_2$  (ガス) (M=Ce, La, Nd, Sm) なる反応の平衡を (塩化物) + O<sub>2</sub> 及び (酸化物) + Cl<sub>2</sub> の両側から研究している。このガス平衡の組成は平衡成立後のガス試料の分析によつて、静的に研究された。(酸化物) + Cl の反応に関する研究では、塩化物を実験温度より 50~80° 高い温度で酸素気流中で加熱した後これを急冷した。平衡は 3~5 日で成立している。種々の異なる温度について平衡定数及び遊離エネルギー変化を計算している。即ち  $Sc_2O_3$  生成反応の分子熱は +24,580;  $La_2O_3$  は +25,230;  $Nd_2O_3$  は 25,700;  $Sm_2O_3$  は +25,520 cal となつた。

### チオニールクロライドによる脱水法での無水の無機塩化物の製造

(C. A. 4997d)

J. H. Freeman 外1名; J. Inorg. & Nuclear Chem., 7,  
224~7 (1958)

無水の $\text{LaCl}_3$ ,  $\text{CeCl}_3$ ,  $\text{NdCl}_3$ ,  $\text{PrCl}_3$ ,  $\text{SmCl}_3$ ,  $\text{GdCl}_3$ ,  
 $\text{DyCl}_3$ ,  $\text{ErCl}_3$ ,  $\text{MgCl}_3$ ,  $\text{CuCl}_2$  及び  $\text{ThCl}_4$  を  $\text{SOCl}_2$  による  
脱水法で製造した。 $\text{PuCl}_3$  及び  $\text{FeCl}_3$  は  $\text{SOCl}_2$  と反応してSを遊離する。  
この方法は非常に簡単であり、得られる無水物には酸化物と酸塩化物も含まれていない。  
しかも特にその酸化物が酸性及び両性でなく、 $\text{SOCl}_2$  によつて酸化されないような  
元素に対して有効である。

### 希土類の元素及び化合物の分離 (C. A. 53 5778g)

Kurt Peters; Austrian 202, 113, Feb. 10, 1959.

分別沈殿又は分別結晶によつて分離困難な元素を純粋な形で分離生成する過程で、分  
別物を沈殿又は結晶化する因子例えば反応成分の濃度、pH値、温度その他が徐々に変わり、  
又強く反応物質を攪拌することによつて変わるので、各分離段階の最適限界値 (thres-  
hold value) が得られる。かくして得られた分別物は反応混合物から、分離され、  
残りの溶液又は溶融物は次の分離段階の最適状態を得るため、同様な方法で処理される。  
この方法は特に希土類元素の分離に用いられる。

## 7. ハ ロ ゲ ン

### 弗素化学の粗原料 (C. A. 53 5991i)

Jan. Kaspar; Chem. listy 53, 1-5 (1959)

螢石及び弗素含有原料の簡単な世界的概観。

### 3. 耐火物，硝子，slag

#### シリカーガラスにおける電気伝導度の中立的な説明

(C.A. 3804h)

O.V. Mazurin 他1名; Soviet Phys., Tech. Phys. 2, 243~54 (1957); zhur. Tekh. Fiz. 27, 275~88.

$3\text{SiO}_2 - \text{Li}_2\text{O}$ ,  $7\text{SiO}_2\text{Na}_2\text{O}$ ,  $6\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O}$  ガラスの電気伝導度は  $300^\circ - 150^\circ - 20^\circ$  で指示する。 $\text{SiO}_2$  と  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  の一対の酸化物を含む56種のガラス電気伝導度も又高温において表示する。 $\text{SiO}_2$  ガラスにおける中和効果は異つた大きさのアルカリイオン間の相互反応によるものであると説明できる。

#### $\text{BeO}-\text{TiO}_2$ , $\text{BeO}-\text{ZrO}_2$ , $\text{ZrO}_2-\text{TiO}_2$ 系の研究

(C.A. 3861g)

Antonio Cocco; Ann Chim. (Rome) 48, 587-99 (1958)

$\text{BeCO}_3$  の  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  の二成分混合物を  $1200\sim 1700^\circ$  に加熱し、反射顕微鏡と X-ray 回折によつて実験した。 $\text{BeO}-\text{TiO}_2$  系は共晶(約15% BeO)を生成するが、中間化合物はない。 $\text{BeO}$  と  $\text{TiO}_2$  の共晶における溶解度は非常に少ないか、殆んどない。 $\text{ZrO}_2 - \text{BeO}$  系において液相、共晶はない。 $\text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$  系は詳細に実験した。 $\text{ZrO}_2$  64%以上について行つた。1:1 HF でエッチングし、顕微鏡でみた、 $\text{ZrO}_2$  は  $\text{TiO}_2$  に22-3%以上溶解する。 $\text{ZrTiO}_4$  の化合物が出現する。単斜晶系の  $\text{ZrO}_2$  は  $\text{TiO}_2$  の固溶体となり、 $\text{ZrTiO}_4$  と  $\text{ZrO}_2$  の形である。

#### 鉄鉱石のシンター (C.A. 4050b)

Kazu o Miyakawa ; Suiyokwai Shi 13, 541-4 (1958)

精鉱 pyrite 溶滓粉末のシンターについて研究した。少量の green pellet (semipellet) と平炉スラグの混合物をシンター性を改良する。

### Mo に対酸化性被膜 (C.A. 4103d)

James H. Moore 他1名; U.S. 2,857,297, Oct 21, 1958.

Al-Si合金の被膜を金属噴霧によりMo表面に応用する。この被膜は表面張力の大きい膜を生成し、軽く酸化さす。Coating は真空中で2000°FでMo表面とAl-Siの間にMo-Silicideの生成に適当な時間加熱する。この処理によつて酸化条件のもとでMoに合致した急熱と急冷を行つても保護出来る表面の生成物が出来る。

### 黒鉛 (C.A. 4610h)

W.G.O' Driscoll 他1名; Nuclear. Eng. 3, 479-85 (1958)

物理的, 機械的, 原子的性質についてのべ, 17図, 13表, 40の引用文献を示している。

### ガラスの二次変態と二次生成 (C.A. 4851a)

David Turnbull 外1名; J. Chem. Phys., 29, 1049~54 (1958)

動力学的な考察によつて或る種の純度の高い液体が結晶する際の欠陥について説明している重要な係数は, (1)固相と液相界面における表面張力と溶融熱との比 $\alpha$ , (2)溶融のエントロピーのRに対する比 $\beta$ , (3)核生成に対する動力学的障壁 $\Delta G^*$ , (4)最初の結晶の生長に対する動力学的障壁 $\Delta G''$ などである。結晶の核となる他の物質がない場合は, 明瞭な結晶の発生は,  $\alpha\beta \frac{1}{3} \geq 0.9$ ,  $\Delta G^* \geq 0$  又は,  $\Delta G^* \text{ or } \Delta G'' \geq 30$  ( $\Delta H \cdot 5/\beta$ ) =  $30RT_m$ なる条件においては起らないであろう。二次晶出でない場合は, その結晶中へ入つた分子はそれが液中にあるのと同様な挙動をする。この様な場合では $\Delta G^*$ ,  $\Delta G''$ などは液体の流れに関する活性化エネルギーの $\Delta G_f$ と同様な意味を持つ(以下二次結晶に関して詳細な考察をしている)。(\*)

### 100~900°におけるコランダムの熱容量 (C.A. 4881b)

K.Z. Gomelskii; Zhur. Kiz Khim., 32, 1859~1862 (1958)

合成コランダムの100~900°における含熱量と熱容量を断熱套のついた大型カロリメーターで測定し, 熱容量8,000~2,000ジュール/度なる値を得ている (Rodina and G., C.A., 51, 833g), その結晶はFurukawa等の結果と非常

によく一致し、(C. A., 51, 2374a) コランダムを高温熱容量測定の基準として使用出来ることを確認した。

#### Lonot スラグの電熱溶融 (C. A. 4967e)

M. M. Lakernik 外1名; Tsvetnye Metally, 31, №9, 28~31 (1958)

Altai 地方の古い溶融炉からの廃棄スラグで、Cu 1.9%, Pb 2.8%, Zn 3.6%, Ag 115g/ton, Au 2.4g/ton を含むものを、半工業的規模の電気炉中で、7%の pyrrhotite と 1.5% コークスを添加して溶融した。溶融生成物中での金属の分布は次の如くである。Cuはスラグへ19.6%, マットへ81.0%, Pbはスラグへ5.4%, マットへ35.9%, 煙灰へ23.6%。Znはスラグへ45.5%, マットへ7.61%, 煙灰へ23.6%, Ag及びAuはマットへ大体95%が集つた。マットはCu 18~19, Pb 10~11, Zn 2.5~3, S 2~4%の組成をしていて、処理した廃棄スラグの約10% (重要) を占めた。煙灰はダスト室より回収したものでPb 25~30%, Zn 45~49%を含んでいた。この溶融作業に消費されたエネルギーはスラグ1 ton 当り740Kw.htであつた。

#### 製鋼スラグの酸化性 . IV. 1550~1650° の開放ルツボ中における $SiO_2 - CaO - MgO - FeO - Fe_2O_3$ 融体の金属イオンを含まない状態での平衡 (C. A. 5063h)

Traian Negrescu 他1名; Bul. inst. politeh. Bucuresti, 19, №1~2, 1~30 (1957)

MgOを含まないスラグを観察して、CaOが35.9%以下のスラグでは $3CaO \cdot 5SiO_2$  (I)なる化合物が存在し、35.9%以上では他の化合物の生成に利用される：従つてそのものは脱硫剤として作用するなどの事を発見した。しかしながらFeOを添加すれば(I)からさらにCaOを取り去ることが出来、これは $3FeO \cdot 8SiO_2$  (II)の様な化合物をつくるのに用いることも出来る。その外 $5FeO \cdot 7Fe_2O_3$  (III),  $4MgO \cdot 5SiO_2$  (IV)などの生成、脱硫作用その他を論じている。(\*)



#### 融液スラグ中でのカルシウムの拡散 (C. A. 5064b)

Tuneo Saito 他1名; Sci. Repts. Research Insts.,  
Tōhoku Univ., A-10, 306~314 (1958)

熔融スラグ ( $\text{CaO-SiO}_2$ ,  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO-SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  
及び  $\text{CaO-SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ 系) 中での Ca の自己拡散係数を 1350~  
1600° の温度範囲内で半無限量媒体法によつて測定した。その拡散係数は  $10^{-6}$ ~  
 $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$  のオーダーで、塩基性の  $\text{CaO-SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  スラグ中でのそ  
れは  $D = 7.9 e^{-(2.87 \times 10^4)/T}$  なる式で示される。 $\text{CaO-SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  の拡  
散係数に対する  $\text{Al}_2\text{O}_3$  分子の影響は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  が 20% までは比較的僅かである。  
これらのスラグへ  $\text{MgO}$  の 5% を添加すると、その拡散係数は少し高くなる。その拡散  
係数の組成による変化は比電導度及び粘性係数の逆数の変化に対応する。

#### 高温実験用 piezoceramic の製造 (C. A. 53 5784d)

I. S. Bes 他2名; Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Fiz.  
22, 1520-3 (1958)

$(\text{Ba}, \text{Ca}) \text{TiO}_3$ ,  $(\text{Ba}, \text{Pb}) \text{TiO}_3$  及び  $(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Pb}) \text{TiO}_3$   
の(a)固溶体,  $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr}) \text{O}_3$  の(b)の固溶体及び(c)  $\text{PbNb}_2\text{O}_6$  とその固溶体  
が研究された。タイプ(a)の固溶体は 95-200° の温度で使用出来る。 $\text{PbNb}_2\text{O}_6$   
の焼結を熱分析で研究された。温度に対する容積及び重量の変化を純粋な  $\text{PbO}$  と  $\text{Nb}_2$   
 $\text{O}_5$ , 及び  $\text{PbNb}_2\text{O}_6$  に比較して示されている。得られた試料はシリコンオイルなし,  
200°C, 12 k.v./cm で分極した。誘電係数  $\epsilon$  のピークは 57° での最初の加熱  
で観察された。しかもその試料はこの温度以上では paraelec になつた。280° で  
 $\epsilon = 1250$ , 圧電気係数  $d_{31} = 1.30 \times 10^{-6}$  c.g.s.e. 単位を有する ( $\text{Pb}0.6 \cdot \text{B}$   
 $\text{Ba}0.4$ )  $\text{Nb}_2\text{O}_6$  の組成の試料で最もよい結果が得られた。

#### 金属板上における熔融ガラスの濡れ過程 (C. A. 53 5817e)

Kimio Semba; Yogyo Kyokai Shi 66, 213~18 (1958)

Au, Pt 板上の  $\text{Pb-SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$  ガラスの熔融物の濡れ  
過程が 550-1200° で sessile-drop 法で研究されている。接触角/時間の曲線  
から、濡れ過程の活性化エネルギーが計算されている。推定値は 40-60 Kcal/mol

である。これは溶融ガラスの粘性より求めた値と同じオーダーである。

## 9. 其 の 他

### 放射性と毒性金属の真空蒸発装置 (C. A. 3785 i)

M. C. Inman 他1名; J. Sci. Instr. 35, 226-7 (1958)

放射性と毒性金属の蒸発の安全な装置について述べている。この装置によつて、それ以後は、部屋の汚染という難問題を解消した。その装置は、使用した後、スクラップにしやすい金属箔と同じような、ガラス板の使用によつて成功した。

### 溶融塩による侵食に耐える合金 (C. A. 4102 c)

Peter R. Marsh ; U. S. 2, 864, 694. Dec. 16, 1958

溶融した中性塩を入れた容器の使用命数、その合金の組成は、Ni 32-8, Cr. 14-20, Mn 1-2, Si 1-2, Cu 0.1-1.5, Nb 1-3, C 1.5% 以上残り Fe + 不純物で、約 100hr から、600~800hr に増加した。それは、0.05~0.2% の N (0.1~0.15% が最も良い) と 0.01~0.1% の Se をこの組成に含めたためである。N は高窒素フェロクロムとして Se は FeSe として、両方も溶融中の後期に加えた。Ta は 0.5% Nb の代りに使用できる。

### 固体粒子の連続溶融 (C. A. 4837 g)

René Planiol ; U. S. 2, 850, 372, Sept. 2, (1958)

非常に細く粉碎された固体物質を、輸送気体で高温帯へ運んで連続的に溶融する。溶融がはじまるとその粒子はガスの流れから脱離する。この溶融体は連続的又は非連続的に取り出すことが出来る。粉末冶金に用いる金属粉末の溶融への応用及び金属酸化物の還元への応用などが述べられている。

### 四塩化ゲルマニウムと酸化カルシウムとの反応 (C. A. 4999 h)

V. I. Evaokimov. ; Zhur. Neorg. Khim., 3, 1232~1236

(1958)

Thomas and Southwood, C.A. 25, 5662, 参照。

恒温槽中へセットした1本の管に入れた液状 $\text{GeCl}_4$ の蒸気と、 $700^\circ$ 以上に一定の速度で加熱される他の管の内の $\text{CaO}$ と反応させる。この場合の $\text{CaO}$ と液体 $\text{GeCl}_4$ 及び恒温槽の温度は自動的に記録されるようにしてある。 $\text{GeCl}_4$ の蒸気と $\text{CaO}$ との反応の開始は液体 $\text{GeCl}_4$ の温度の降下によって示された。それは反応によって $\text{GeCl}_4$ が消費されて再蒸発が起るためである。反応は $395, 595$ 及び $650^\circ$ で開始された。この装置の中で $420, 600$ 及び $660^\circ$ にて数日間 $\text{CaO}$ を $\text{GeCl}_4$ 蒸気で処理した場合は、 $\text{Ca}_2\text{GeO}_4$ ,  $\text{CaGeO}_3$ 及び $\text{CaGe}_2\text{O}_5$ が各々生成された。

#### 溶融金属の熱力学的類似性と粘度 (C.A. 5065c)

A.N. Solov'ev; Soviet J. Atomic Energy, 3, 1443~1445 (1957)

$\text{FeSi} + 2\text{FeO} = 2\text{Fe} + \text{SiO}_2$ なる平衡に関する熱力学的な計算と $\text{FeO}$ の溶融金属部と塩基性スラグ部との分布について検討している。また熱力学の活量の使用を批判している。

#### 種々な金属の溶融弗化物への溶解 (C.A. 5069h)

R.E. Leuze 他2名; U.S. At. Energy Comm. ORNL-1877 Rev., 13pp (1955)

溶融塩中における各種の金属及び合金の溶解速度 $k$  (mils/hr)を、 $\text{HF}$ を吹きこむ方法によつて研究した。mol %で表わした塩浴の組成は、 $\text{ZrF}_4 : 44.5, \text{KF} : 48.5, \text{NaF} : 7.0$ で、その温度は $675^\circ$ ,  $\text{HF}$ の流速は $50 \text{ ml/min}$ である。塩浴は $\text{N}_2$ 又は $\text{Ar}$ の雰囲気中で覆つた。数種の物質(合計20個)を検討したが、それらの各々の貫入速度 (mils/hr)は、 $\text{Ni} 0.001$ ; モネル $0.02$ ; 不銹鋼(304型) $4.0$ ;  $\text{Th} 14$ ;  $\text{U} 17$ ;  $\text{Zr} 22 \sim 35$ ;  $98\% \text{U} - 5\% \text{Zr}$ 合金 $50$ であつた。次の如き $k$ を支配する因子もまた研究した。塩浴組成の変化は $10-1$ の割合で $k$ を変化させた。温度に対する $k$ の関係は $475^\circ \sim 675^\circ$ の温度範囲内では、大体 $0.05 \text{ mil/hr/degree}$ 程度である。 $\text{HF}$ の流速が大きくなれば $k$ もまた大きくなつた。試料金属の精錬の歴史及び不純物の存在もやはり $k$ の値に影響を及ぼした。

ハライドの還元による金属の製造 (C.A.5098b)

Alfred Boettcher 他1名; U.S.2,870,007, Jan. 20, (1959)  
Brit.741,630 (C.A., 50, 9991d) 参照

溶融物からの単結晶の実験用生成装置 (C.A.53, 5766d)

Jaroslav Trnka; Chem. listy 53, 33-4 (1959)

その装置は溶融物を入れる坩堝を備えた回転炉から成り、溶融物を定常的に冷却する工夫がなされる。

溶融塩からの金属の電解製造 (C.A.5727i) (1959)

Kenneth F. Griffith.; U.S.2 862863, Dec. 2. (1958)

多孔質の陰極を使つて、重い液体金属を使用せずに電解槽の底に生成した軽い液体の金属を集めることが記されている。多孔質の陰極に生成した軽い金属はコレクターに集められる。ハロゲンはセルの上部から出て行く。

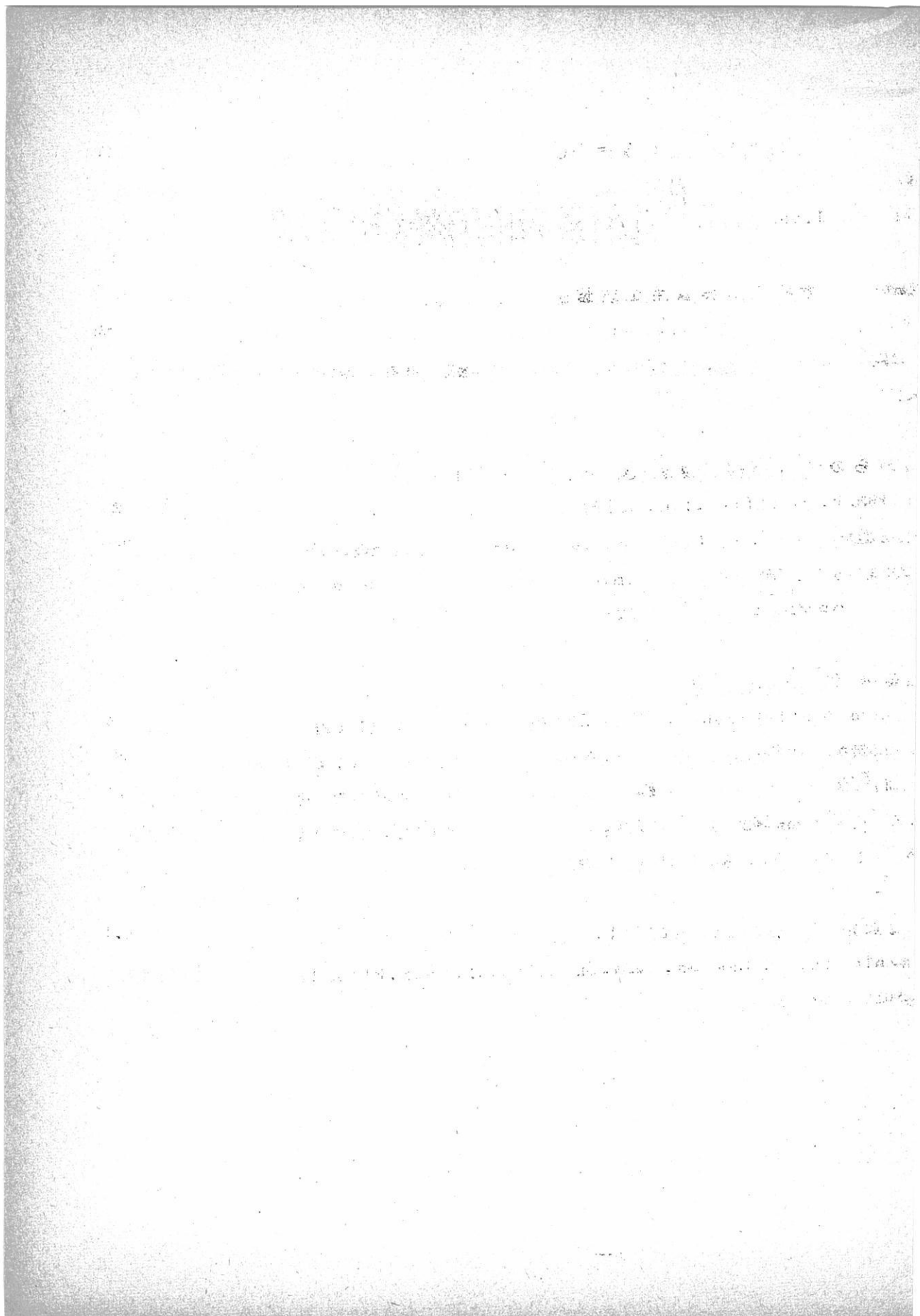
溶融塩電解 (C.A.5928a)

Menahem Merlub-Sobel. U.S. 2870072, Jan. 20 (1959)

電解用の無水の塩化物製造法, Al, Be, 希土類, Cr, Hf, Mo, Zr, Ta, Ti (III), Th, W, U, 又はVの酸素化物はCとアルカリ金属ハロゲン化物で焼結され、この焼結物は黒鉛陽極の穴の中に入れ、Cl<sub>2</sub>を陽極の中に通すと、生成物は溶融塩浴中に拡散する。それからこの同じセルで電解を行う。

鋼溶融電弧炉 (C.A.5928f) (1959)

A.P.Klokin. A.D.Moroz. N.N.Skvortsov.; U.S.S.R113512  
Aug. 20, (1958)





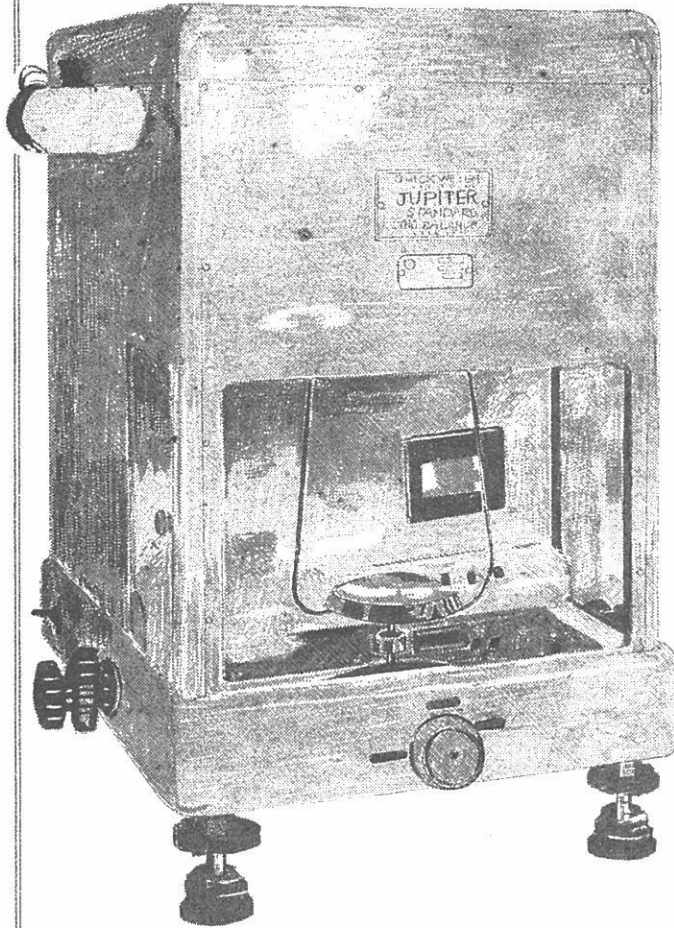
# 關係外国雜誌目次

Z. Metallkunde NO. 6, 7, 8, ..... 501

J. Electrochem NO. 7, 8, ..... 506

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

● 秤量 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)

● 左右側面に集中された使い  
安い分銅加除ダイヤル

● 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ツト・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

JUNI 1959      INHALT:

|   |          |
|---|----------|
| Das Zustandbild Indium-Kadmium<br>Von Theo Heumann und Bruno Predel in Münster              | .... 309 |
| Untersuchungen über die Rektristallisation von Zink   |          |
| I. Primäre Rektristallisation   | .... 315 |
| II. Sekundäre Rektristallisation  | .... 324 |
| Von Heinz Borchers und Rainer Schwärzwalder in München                                      |          |
| Wachstumskinetik von Zinnkristallen<br>Von Ilias Anastasiadis, Berlin und Athen             | .... 328 |
| Die Vorbereitung von Zinn und Zinnlegierungen für<br>metallographische                      |          |
| Untersuchungen<br>Von B.L. Eyre in London und Bernhard Keysselitz in<br>Düsseldorf          | .... 338 |
| Die Walz- und Rektristallisations textur von Hafnium<br>Von Herbert Müller in Wien          | .... 346 |
| Zur Theorie der Bildung s-förmiger Knickbänder auf plastisch<br>verformten Metallkristallen |          |
| II. Versetzungsordnung, Stabilität und Entwicklungs-<br>verlauf des Knickbandes             | .... 351 |
| Von Hartwig Müller in Göttingen   |          |
| Gesellschaftsnachrichten  | .... 363 |
| Bücherschan   | .... 366 |

Z. Metallkunde

JULI 1959      INHALT:

|  |          |
|--|----------|
| Franz Sauerwald 65 Jahre alt<br>Von Werner Köster in Stuttgart | .... 367 |
|--|----------|

- Atomverteilung in festen amorphen Stoffen mit Flüssigkeitsstruktur und in einatomigen Metallschmelzen .... 369  
 Von Hans Richter und Siegfried Steeb in Stuttgart
- Über die Eigenschaften metallischer Schmelzen  
 XVI. Die innere Reibung eutektischer Aluminiumlegierungen .... 379  
 Von Erich Gebhardt und Karl Detering in Stuttgart
- Dampfdruckmessungen an flüssigen Kadmium-Antimon-Legierungen .... 386  
 Von Erich Scheil und Hans Baach in Stuttgart
- Das spezifische Volumen fester und flüssiger Antimon-Wismut-Legierungen Von Erich Pelzel in Stolberg .... 392
- Thermodynamische Aktivitäten flüssiger Indium-Kadmium-Legierungen und Bildungsenthalpie der intermetallischen Phase In Cd<sub>3</sub> .... 396  
 Von Theo Heumann und Bruno Predel in Münster
- Über die Aushärtung von Aluminium-Silber-Legierungen  
 XI. Einfluss einer Kaltverformung auf den elektrischen Widerstand kaltausgehärteter Proben .... 403  
 Von Werner Köster und Hans-Peter Rave in Stuttgart
- Keimbildung bei der Ausscheidung von CuAl<sub>2</sub> .... 407  
 Von Ulrich Dehlinger und Hans Pfeleiderer in Stuttgart
- Beitrag zur Frage der Umordnungsvorgänge in Kupferlegierungen auf Grund von Thermospannungsmessungen .... 410  
 Von Otto Dahl und Eberhard Starke in Berlin
- Ergänzung zum Dreistoffsystem Antimon-Kupfer-Magnesium .. 412  
 Von Raymond Dobbener und Rudolf Vogel in Göttingen
- Beitrag zum Aufbau der Systeme Niob-Bor und Tantal-Bor .. 417  
 Von Hans Nowotny in Wien, Friedrich Benesovsky und Richard Kieffer in Reutte
- Der Einfluss von Alterungsercheinungen auf die Kennwerte von Metallpulvern .... 424  
 Von Martin Clasing in Hanau

Palladium-Rhodium-Legierungen und Allotropieverhältnisse bei  
Rhodium ..... 428  
Von Ernst Raub, Hans Beeskow und Dorothea Menzel in  
Schwabisch Gmünd

Imaginäre Chemische Verbindungen "in festen und geschmolzenen  
eutektischen System ..... 431  
Von Anton Hrbek in Prag

Beitrag zur Korngrenzenwanderung bei Aluminium ..... 434  
Von Martin May und Friedrich Erdmann-Jesnitzer in  
Freiberg  
Gesellschaftsnachrichten ..... 438

### Z. Metallkunde

AUGUST 1959      INHALT:

Verfahrenstechnik der Nichteisenmetall-Halbzeugindustrie..441

Über messingartige Phasen mit A 3-verwandter Struktur ... 442  
Von Walter Burkhardt und Konrad Schubert in Stuttgart

Einfluss der Textur auf das Einzelprofil einer Röntgeninter-  
ferenz ..... 453  
Von Manfred von Heimendahl und Hermann Weyerer in  
Braunschweig

Gewinnung von Eisenpulver durch Schwelen von Eisenamalgam.460  
Von Gerhard Jangg, Gotthard Csizi und Hans Hohn in  
Wien

Der Einfluss von Zusätzen auf die Aushärtung von Kupfer-  
Beryllium-Legierungen ..... 466  
Von Hans Thomas und Ursula Wilke-Dörfurt in Hanau

Anwendung eines Magnetfeldes schwacher Inhomogenität zur  
quantitativen Bestimmung geringer ferromagnetischer  
Beimengungen bei Suszeptibilitätsmessungen ..... 472  
Von Dieter Gerstenberg in Marburg

Ein Apparat zur schnellen Ausführung von Korngrößenbestimmungen  
und Gefügeanalysen an feinkörnigen Präparaten ..... 478  
Von H. F. Fischmeister und M. E. Möller in Stockholm



|  |          |
|--|----------|
| Die Beeinflussung des Angriffs von Salpetersäure auf<br>Kupfer-Einkristalle durch Chlorionen<br>Von Eginhart Biedermann in Frankfurt | .... 481 |
| Karbonitride des Niobs<br>Von Georg Brauer und Richard Lesser in Freiburg  | .... 487 |
| Gesellschaftsnachrichten   | .... 492 |

JULY 1959 VOL. 106. No. 7

CONTENTS

Editorial

|                        |           |
|------------------------|-----------|
| The Numbers Get Larger | .... 156C |
|------------------------|-----------|

Technical Papers

|  |          |
|--|----------|
| A New Experimental Technique for the Study of Films Produced<br>at Electrochemical Interfaces. B. D. Cahan and P.<br>Ruetschi  | .... 543 |
| Oxygen Overvoltage and Electrode Potentials of Alpha- and<br>Beta-PbO <sub>2</sub> . P. Ruetschi, R. T. Angstadt, and B. D.<br>Cahn  | .... 547 |
| On an Ion-Exchange Property of Manganese Dioxide. A.<br>Kozawa   | .... 552 |
| The Significance of the Flade Potential. M. J. Pryor   | ... 557  |
| Potential Studies on Passivity to Corrosion Induced by<br>Pretreatment Processes, II. Comparative Study of<br>Chromate Treatment and Chromate Inhibition. K. S.<br>Rajagopalan and K. Balakrishnan | .... 562 |
| Anodic Behavior of Aluminum at Low Potentials. J. V.<br>Petrocelli   | .... 566 |
| Kinetic Studies on Corrosion Systems, I. Polyelectrodes under<br>Activation Control. F. A. Posey   | .... 571 |

- Kinetic Studies on Corrosion Systems. II. The Reduction of Cupric Ion on Passive Stainless Steel Electrodes. F. A. Posey, G. H. Cartledge, and R. P. Yaffe ..... 582
- Effects of Chloride on the Orientation of Nickel Deposits. B. C. Banerjee and A. Goswami ..... 590
- On the Jet Etching of N-Type Si. P. F. Schmidt and D. A. Keiper ..... 592
- Uniform Resistivity p-Type Silicon by Zone Leveling. E. D. Kolb and M. Tanenbaum ..... 597
- Simple Method of Determining Crystal Perfection. H. K. Herglotz ..... 600
- The Anodic Oxidation of Zinc and a Method of Altering the Characteristics of the Anodic Films. H. Fry and M. Whitaker ..... 606
- A Study of the Silver (I) Oxide-Silver (II) Oxide Electrode. J. F. Bank and A. B. Garrett ..... 612
- The Temperature Coefficients of Electrode Potentials. The Isothermal and Thermal Coefficients--The Standard Ionic Entropy of Electrochemical Transport of the Hydrogen Ion. A. J. deBethune, T. S. Licht, and N. Swendeman ..... 616
- Transport Numbers in Pure Fused Salts. The Alkali Metal Chlorides. F. R. Duke and A. L. Bowman ..... 626
- Technical Notes
- Glow Discharge Spectra of Copper and Indium above Aqueous Solutions. D. E. Couch and A. Brenner ..... 628
- Determination of Activities in Multicomponent Metallic Solutions. R. Speiser and G. St. Pierre ..... 629
- Formation of Hydride Films on Ti, Zr, Hf, Th Dissolving in Hydrofluoric Acid. W. J. James and M. E. Straumanis..631
- Some Morphological Studies of Silver Crystals Electrodeposited from LiCl-KCl Eutectic Melt Containing AgCl. L. Yang, C-y. Chien, and R. G. Hudson ..... 632

CONTENTS

Editorial

NSF Will Help ..... 185C

Technical Papers

The Silver/Silver Chloride/Chlorine Solid Electrolyte Cell.  
D. M. Smyth. .... 635

Surface to Volume Considerations in the Palladium-Hydrogen-  
Acid System. J. P. Hoare ..... 640

The Growth of Barrier Oxide Films on Aluminum. W. J. Bernard  
and J. W. Cook ..... 643

Kinetics of the Dissolution of Copper in Oxygen-Containing  
Solutions of Various Chelating Agents. J. Halpern, H.  
Milants, and D. R. Wiles. .... 647

Electrodeposition of Amorphous Selenium. A. K. Graham, H. L.  
Pinkerton, and H. J. Boyd ..... 651

Electroclad Aluminum on Uranium. J. G. Beach and C. L.  
Faust ..... 654

Electrolytic Iron Powder from a Caustic Soda Solution. J. A.  
M. LeCuc, R. E. Loftfield, and L. E. Vaaler ..... 659

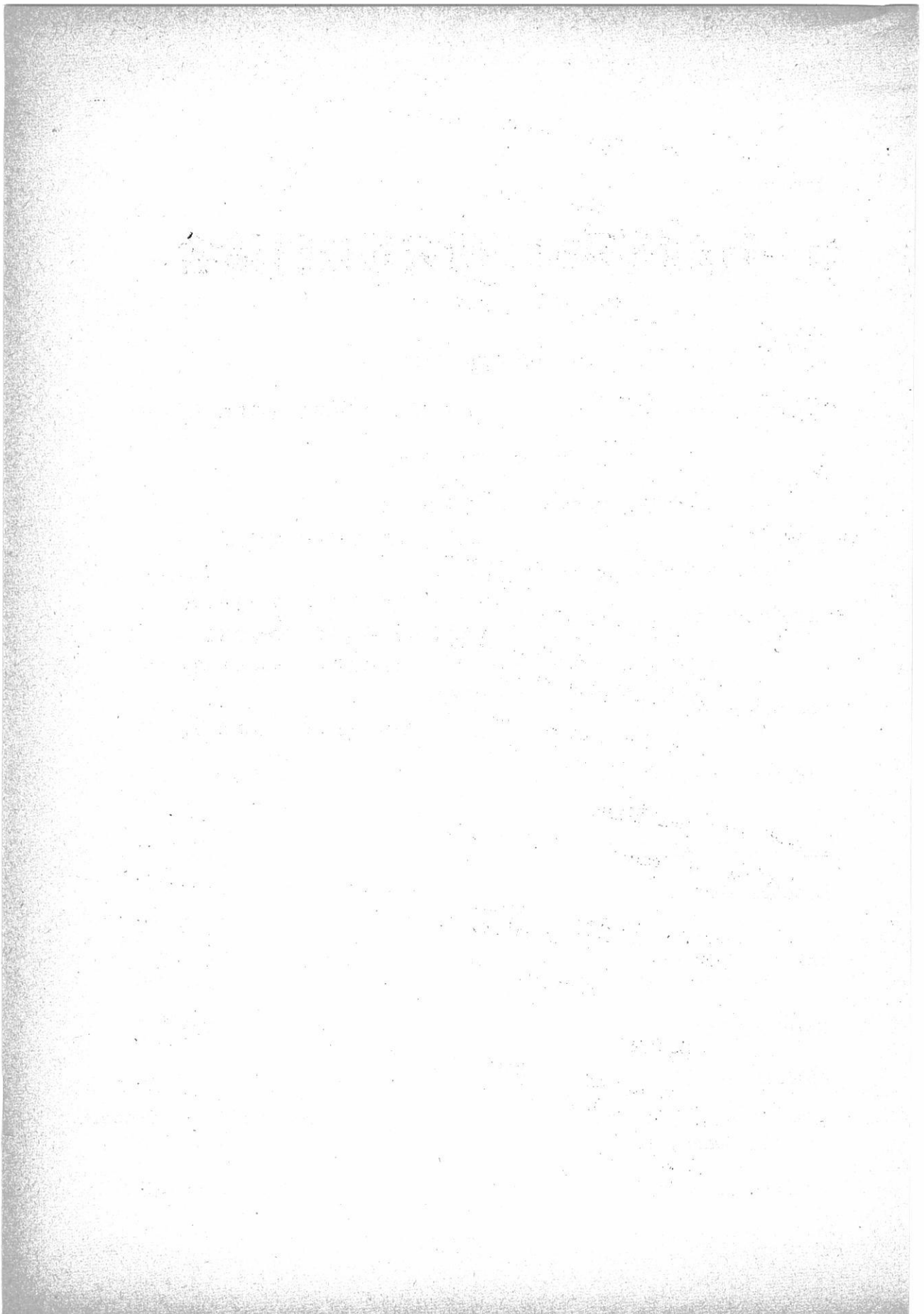
Electric Field Enhancement of Cathodoluminescence (Cathodo-  
electroluminescence). P. M. Jaffe ..... 667

Influence of Hydrogen on the Red ZnS-Cu Fluorescence. W. van  
Gool and A. P. D. M. Cleiren ..... 672

The Fluorescence of Binary and Ternary Germanates of Group II  
Elements. H. Koelmans and C. M. C. Verhagen ..... 677

Thermoluminescence and Shallow Traps in ZnS:Cu:Co. B. Goldstein  
and J. J. Dropkin ..... 682

|   |                |
|---|----------------|
| Arrays of Inorganic Semiconducting Compounds. A. J. Cornish   | .... 685       |
| Glycerol Baths for the Electrodeposition of Molten Indium or Indium-Cadmium Alloy. A. J. Certa, T. J. Manns, G. L. Schnable, and H. S. Segal            | .... 690       |
| Potential Measurements during Jet Etching of P-Type Ge and P-Type Si. P. F. Schmidt and M. Blomgren   | .... 694       |
| Junction Delineation on Silicon in Electrochemical Displacement Plating Solutions. D. R. Turner   | .... 701       |
| Diffusion of Radioactive Antimony in Silicon. J. J. Rohan, N. E. Pickering, and J. Kennedy  | .... 705       |
| The Relation of Gas Composition to Current Efficiency in an Aluminum Reduction Cell. T. R. Beck   | .... 710       |
| Electromotive Force Series of Metals in Fused Salts and Activities of Metal Chlorides in 1:1 Molar KCL-NaCL Solutions. S. N. Flengas and T. R. Ingraham | .... 714       |
| The Oxygen-Evolution Reaction at Gold Anodes, I. Accuracy of Overpotential Measurements. S. Barnartt  | .... 722       |
| Electrokinetic Measurements on Stainless Steel Capillaries. B. Levy and A. R. Fritsch   | .... 730       |
| <u>Brief Communications</u>   |                |
| Electron Diffraction of Zinc Silicate Phosphor. S. Yamaguchi  | .... 735       |
| Influence of Crystallographic Orientation on the Pitting of Iron in Distilled Water. J. Kruger  | .... 736       |
| Columbus Meeting Program  | .... 189C-213C |
| <u>Feature Section</u>  |                |
| A Short Survey of the Status of the Society-Presidential Address. S. Swann, Jr.   | .... 214C      |
| Current Affairs   | .... 216C-233C |





# 特別講演および研究報告討論会

## — 特 別 講 演 —

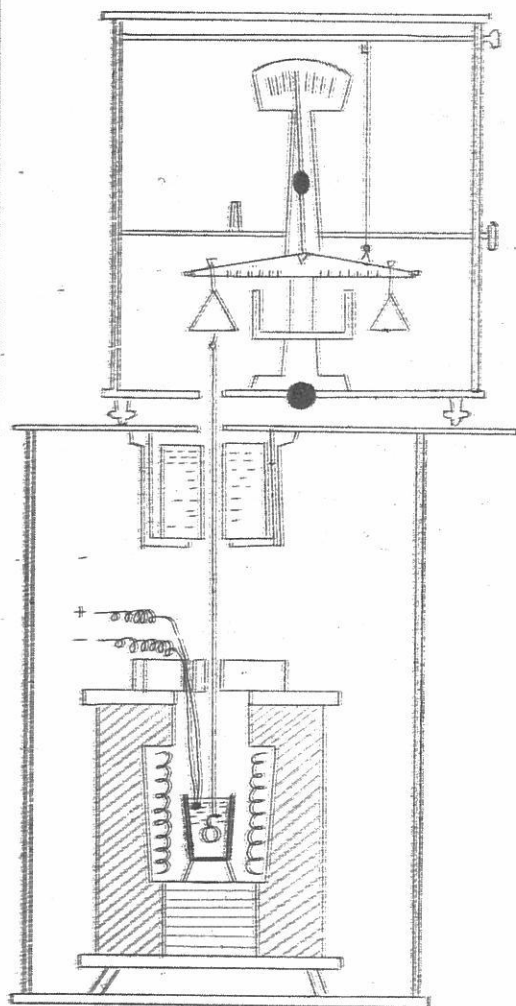
- ゴムの利用 ..... 日本ダンロップ研究部長・遠藤英磨 511

## — 研 究 報 告 —

- 熔融塩電解法によるネオジウムの製造について  
..... 大阪大学工学部・石野俊夫・塩川二朗 537
- 熔融珪酸塩の表面張力と密度について  
..... 大阪大学工学部・足立 彰・荻野和己 548
- $UO_3 - U_3O_8$  系,  $U_3O_8 - UO_2$ 系および  $UF_4 - UO_2F_2$ 系のX線回折線図  
の応用 ..... 大阪金属工業KK・宇梶六夫 560
- 中温領域熔融塩電解によるフッ素の製造  
..... 京都大学工学部・渡辺信淳 565

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： $10^0 \sim 10^5$  poise

精度： $10^0 \sim 10^2$  poise の向で  
2%以内

$10^2 \sim 10^5$  poise の向で  
5%以内

測定温度：1500°C まで

標準付属品：天秤・白金球・白金線・  
測定架台

特別付属品：電気炉・電圧調整器・  
パイロメーター  
各種坩堝

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 別 講 演

### 「ゴムの利用」

日本ダンロップ護謨株式会社

研究部長工学博士 遠藤英磨

- I. 総 論
  - 1. ゴム工業の歴史
  - 2. ゴム工業の現状
- II. 原 料
  - 1. 天然ゴム
  - 2. 合成ゴム
- III. 配合と混合法
  - 1. ゴム配合剤
  - 2. 配合剤の種類
  - 3. 混合法
- IV. 未加硫ゴムの試験
  - 1. 原料ゴムの試験
  - 2. 可塑性試験
- V. 加硫ゴムの試験
- VI. ゴム製品
  - 1. 自動車タイヤ
  - 2. 航空機タイヤ
  - 3. 自転車タイヤ

#### I. 総 論

##### 1. ゴム工業の歴史

今から400年前、1525年コロンブスのオ2回目の渡航に依り、ゴムが欧州に持ち帰られて、その特性が色々と研究され、1839年にチャールス・グツドイヤーが加硫法を発見してから生ゴムの日常製品への使用が次々に増加し、1905年に35万トン、1920年以后自動車工業の発達によるタイヤの需要により消費量は急激に増大し、1941年には100万トンにも達し、逐次輸送通信、工業用品、衛生、スポーツ方面の需要が増えて、現在の近代工業へと発達して来たのであります。その間1862年にウィリアムが天然ゴムを熱分解してイソプレンを分離し、1884年チルデンはイソプレンの構造を決

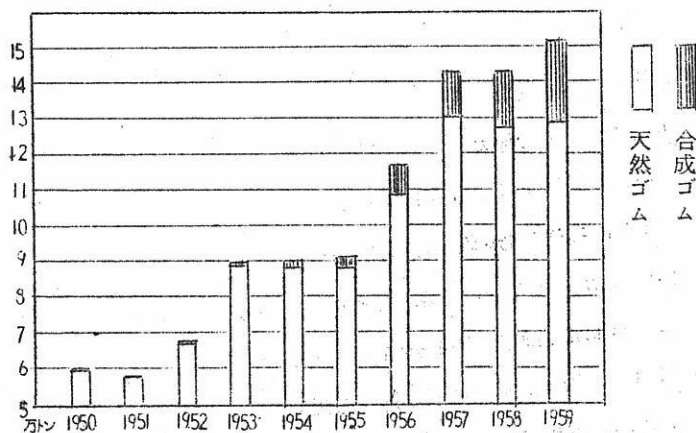
定し、逆に熱を加えてイソプレンを重合せしめて、ゴム状のものを得ることが出来ました  
 が、単に構造を決定したにとどまりました。1908～1914年には、英独仏の化学者  
 が競って合成ゴムの研究を行い、イソプレン以外にも共軛二重結合を有する諸物質は凡て  
 重合により弾性体を生成することを明らかにしました。

1935年にはドイツが合成ゴム「ブナ」の成巧を発表し、次連ではアルコールの熱分  
 解によって生成したブタジエンを使つて合成ゴムを作り、1932年にポリブタジエンゴ  
 ムとして発表しました。その後二次世界大戦中、米国政府が開発したSBRの工業化が  
 あり、グッドリイチ、グッドイヤ、ユーエスラバーの民間産業が起り、日本でも日本ゼオ  
 ンの合成ゴムの生産開始、国策会社日本合成ゴムのSBRの生産準備が行われています。

## 2. ゴム工業の現状

1958年6月末ハンブルグで開かれた第14回国際ゴム研究会では、同年の世界新ゴ  
 ム消費量を従来の最高を記録した前年の314万5千トンとほぼ同量の315万トンと推  
 定、天然ゴム生産量192万トンとしている。

天然ゴムの主生産地はマラヤ、インドネシア、タイでマラヤは豊産種の計画的植樹によ  
 りコスト切下げを行い合成ゴムとの競争に対処せんとし、1950年以来世界一の天然  
 ゴム生産国として君臨しているインドネシアを再び追い抜かんとしています。一方合成  
 ゴムの面を見ると合成ゴムの消費は各国とも、年を追って伸びつつあります。昨年の新ゴム  
 に対する比率は、米国が前年の63.2%から63.9%へ、米国を除く諸国が前年の19.7



第一図 わが国新ゴム消費量の推移

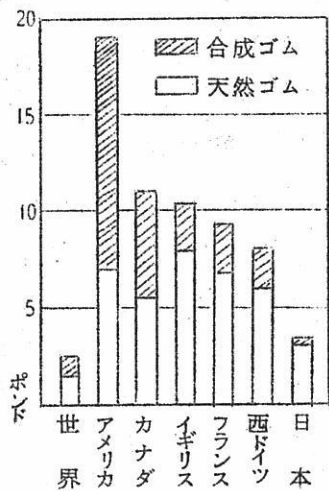
年から2.1%へとその伸長は着実であります。元来合成ゴムは天然ゴムの代表品として天然ゴムの価格の高騰して来た際にその使用量が増加していたが、近年は代用品としてではなく、むしろ用途によつては天然ゴムより遙かに性質が優れ、天然ゴムの価格に係らず着実な増加を示しております。こうした合成ゴムの需要増加に対して昨年は前年に続いて、イギリス、ドイツ、フランス、イタリア等の主要消費国が同じく合成ゴムの生産に乗り出しました。この為米国以外の自由諸国の合成ゴム生産高は一躍225万5千トンに伸びると見られ、従つて米国の生産能力167万トンにこれを加えると天然ゴムの生産とはほぼ匹敵することになります。今年の日本のゴムの消費量は15万トンを越すものと推定され、これは世界の五指に数えられ、フランス、ドイツに比すものであります。更にこのうち、

(単位：ロングトン) 天然ゴムの消費量

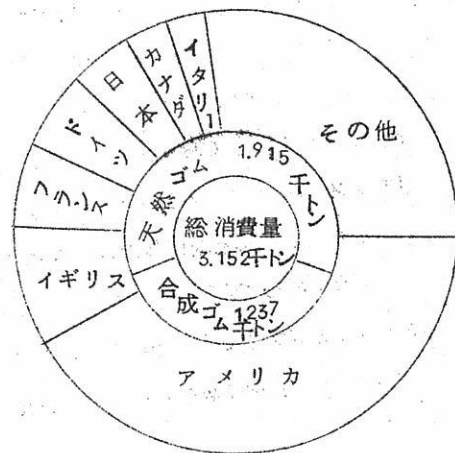
| 年 別   | 国 別     |         |         |         |
|-------|---------|---------|---------|---------|
|       | アメリカ    | イギリス    | フランス    | ドイツ     |
| 1954年 | 596,285 | 238,919 | 127,004 | 129,993 |
| 1955年 | 634,800 | 246,350 | 134,375 | 147,630 |
| 1956年 | 562,088 | 192,820 | 134,648 | 134,000 |
| 1957年 | 538,761 | 181,619 | 135,185 | 136,000 |
| 1958年 | 482,000 | 182,000 | 134,000 | 126,000 |

| 消 費 量   |        |         | 総 計       |
|---------|--------|---------|-----------|
| 日 本     | カナダ    | そ の 他   |           |
| 88,942  | 41,576 | 552,281 | 1,775,000 |
| 87,820  | 44,322 | 584,703 | 1,880,000 |
| 108,920 | 43,050 | 726,974 | 1,902,500 |
| 130,345 | 40,838 | 724,752 | 1,887,500 |
| 130,000 | 38,000 | 823,000 | 1,915,000 |





第二図 主要国 1人当りゴム消費量



第三図 1958年国別新ゴム消費量

(単位:ロングトン) 第二表 新ゴムの生産量

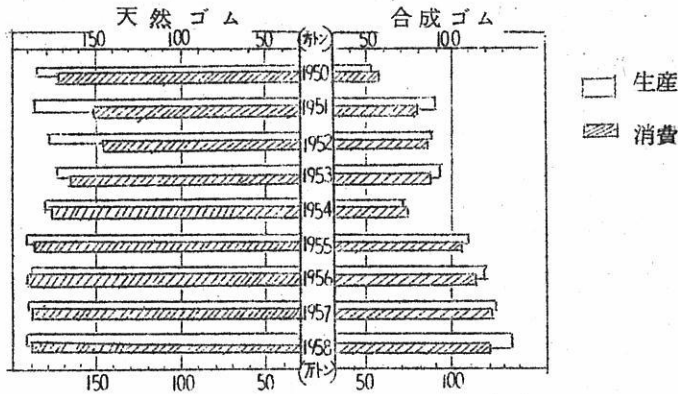
| 区分<br>年別 | 天 然 ゴ ム |         |         |         | 計         |
|----------|---------|---------|---------|---------|-----------|
|          | マラヤ     | インドネシア  | タイ      | その他     |           |
| 1954年    | 586,480 | 744,368 | 116,701 | 362,451 | 1,810,000 |
| 1955年    | 638,748 | 737,088 | 130,181 | 411,483 | 1,917,500 |
| 1956年    | 625,972 | 686,667 | 133,554 | 441,307 | 1,887,500 |
| 1957年    | 638,706 | 684,515 | 132,964 | 446,315 | 1,902,500 |
| 1958年    | 654,000 | 680,000 | 133,000 | 453,000 | 1,920,000 |

| 合 成 ゴ ム   |         |        |           | 総 計       |
|-----------|---------|--------|-----------|-----------|
| アメリカ      | カナダ     | ドイツ    | 計         |           |
| 622,852   | 86,581  | 6,955  | 716,388   | 2,526,388 |
| 970,468   | 103,896 | 10,902 | 1,085,266 | 3,002,766 |
| 1,079,574 | 120,701 | 10,706 | 1,210,981 | 3,098,481 |
| 1,118,173 | 132,141 | 11,602 | 1,261,916 | 3,164,416 |
| 1,150,000 | 135,000 | 32,500 | 1,317,500 | 3,280,000 |

表三

(単位：ロングトン) 合成ゴムの消費量

| 年別    | 国別消費量   |        |        |        |        |        |         | 総計        |
|-------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|-----------|
|       | アメリカ    | イギリス   | フランス   | ドイツ    | 日本     | カナダ    | その他     |           |
| 1954年 | 636,727 | 8,693  | 14,437 | 16,999 | 2,267  | 30,080 | 30,797  | 740,000   |
| 1955年 | 894,899 | 20,454 | 19,419 | 25,393 | 4,170  | 40,206 | 57,959  | 1,062,500 |
| 1956年 | 874,394 | 39,525 | 31,618 | 36,000 | 9,970  | 48,408 | 93,585  | 1,132,500 |
| 1957年 | 925,879 | 57,402 | 49,925 | 47,000 | 12,990 | 47,541 | 116,763 | 1,257,500 |
| 1958年 | 853,000 | 70,000 | 63,000 | 63,000 | 17,000 | 49,000 | 122,000 | 1,237,000 |



第四図 世界新ゴム生産・消費量

第四表 合成ゴム消費の対新ゴム比率

| 年別    | アメリカ  | イギリス | フランス | ドイツ  | 日本   | カナダ   | 米国外<br>の世界 | 世界    |
|-------|-------|------|------|------|------|-------|------------|-------|
| 1950年 | 4.28% | 1.2% | 6.7% | 4.1% | 0.2% | 3.29% | 4.0%       | 25.2% |
| 1951年 | 6.26  | 1.6  | 6.7  | 5.4  | 0.5  | 3.73  | 4.8        | 35.4  |
| 1952年 | 6.40  | 2.4  | 8.5  | 9.5  | 1.2  | 5.01  | 7.1        | 37.8  |
| 1953年 | 58.6  | 2.2  | 10.1 | 9.8  | 1.9  | 4.82  | 7.4        | 34.9  |
| 1954年 | 51.6  | 3.5  | 10.2 | 11.6 | 2.3  | 4.19  | 8.1        | 29.5  |
| 1955年 | 58.5  | 7.7  | 12.6 | 14.7 | 4.7  | 5.00  | 11.9       | 36.4  |
| 1956年 | 60.9  | 17.0 | 19.0 | 21.2 | 7.5  | 5.29  | 16.1       | 37.5  |
| 1957年 | 63.2  | 24.0 | 27.0 | 25.7 | 9.0  | 5.38  | 19.7       | 40.0  |
| 1958年 | 63.9  | 27.7 | 31.9 | 33.3 | 11.2 | 5.63  | 21.1       | 39.2  |

合成ゴムが、2万4千トン使用されると見込まれています。米国を除いた世界の主要国でも、既に30%の合成ゴムが消費されています。

## Ⅱ. 原 料

### 1. 天 然 ゴ ム

天然ゴムは周知の如くアジア、アメリカ、アフリカの赤道附近土20°の熱帯地域に生育するゴムの樹から採るものであります。しかし現在の天然ゴムの生産の殆んどはマラヤ、インドネシアなど、東南アジアにおいて行なわれております。ゴムの樹と云われるものも220種以上もあると云われておりますが、現在の天然ゴムの殆んどは、ヘビア種であります。生ゴムの製造は、ゴム樹を切付けて滲出ラテツキスを凝固して行われます。ラテツキスは30%~38%の固形分をもち、この固形分の大部分はイソプレン重合体の炭化水素であります。

ラテツクス分析表 (%)

|       |             |
|-------|-------------|
| 水 分   | 70.0 ~ 60.0 |
| 樹 脂 分 | 1.2 ~ 1.6   |
| 蛋 白 質 | 1.4 ~ 2.0   |
| ゴ ム 分 | 27.0 ~ 35.0 |
| 灰 分   | 0.2 ~ 0.7   |

樹脂分、蛋白質はゴムの腐敗、カビの発生等の原因になることもありますが、この反面加硫を助ける作用も持っております。ラテツクスの凝固剤としては現在のところ蟻酸を用いております。天然ゴムは仕上法から大別してクレープゴムとスモークトシートの二つに分けることが出来ます。クレープゴムと云うのは、生ゴム工場に集められたラテツクスを篩分けした後、水で稀釈し、カビの発生を防止するため重亜硫酸ソーダで処理を行い、次いで凝固させます。

凝固ゴムはクレープロールで洗滌してクレープ状とし乾燥器に入れて常温で10~12日間乾燥して完成します。

スモークトシートは約15%に稀釈したラテツクスを凝固槽に入れて凝固剤を添加し、シーティングマシンで洗滌圧延し、同時にシート面を凸凹にして、乾燥を容易にしてそれから40~50°Cの燻煙室に入れ9~10日間燻して仕上げます。

## 2. 合成ゴム

ただ一口に合成ゴムといつても色々種類があり、それぞれ性質や用途も多少ちがっております。次に代表的なものに就いて述べてみます。

### a) SBR (エスビーアール)

米国の元GRSに属するもので、スタイレンブタジエンラバーであります。

現在の所、最も発達し、生産量も大きく米国では合成ゴム消費高の85%を占めております。合成ゴムの中で性質が最も良く天然ゴムに類似して居り、単独で或いは天然ゴムと混ぜて、タイヤ、ハキモノ底、ホース等に使用されております。SBRは、耐摩耗性、耐熱性高温での対老化性では、天然ゴムと同等以上の性質をもつて居ります。その反面、弾性とか引張り強度の点では、天然ゴムに劣ります。SBRの製法の概略は次の通りです。まず一定量のブタジエン、スタイレン、水、乳化剤、調整剤などの原材料を重合器に仕込み、別の口から触媒を入れます。乳化剤としては脂肪酸石鹼や変性ロジン酸石鹼を用いますがその量と種類は、重合速度丈でなくゴムの性質をも左右する大切なものです。重合器で所定の転化率に達すると重合停止剤を加えて反応を止め、粗ラテックスをブローダウンタンクに落します。粗ラテックスには未重合モノマーを含んでいますから、ブタジエン及スタイレンを分離回収致します。

粗ラテックスは、次ぎに大型タンクに移して老化防止剤、乳化油等を加え、次いで塩水を加えてゴム粒子をスラリー状に凝集させ、さらに凝固剤として希硫酸を加えて、粗いゴム粒に固めます。そしてこれを水洗、濾過、乾燥したものがSBRドライラバーです。

SBRは結合スタイレンの量、重合温度、乳化剤の種類、老化防止剤の種類、凝固剤の種類、その他カーボン、油等の添加によつて、種々のタイプに分類されます。

(才五表参照)このうちSBR 1500が最も普遍的で。

オクタジエン・スチレン系合成ゴム  
表五 分類

SBK の分類

(A) 高温重合 —— 混合物無し(1000系列)

| 名称   | 結合スチレン% | 乳化剤 | 重停止剤     | 反応温度 | 安定剤  | 炭固剤 | 平均1.1.1.2.5<br>△粘1度 | (備考) 触媒 | 旧名称                          | 特質     |
|------|---------|-----|----------|------|------|-----|---------------------|---------|------------------------------|--------|
| 1000 | 23.5    | 脂肪酸 | ハイドロキノロン | 122  | 汚染性  | 塩—酸 | 48                  |         | X-671; X-630; GR-S; GR-S-20  |        |
| 1001 | 23.5    | 脂肪酸 | ハイドロキノロン | 122  | 微汚染性 | 塩—酸 | 48                  |         | X-631; GR-S-50; X-694        |        |
| 1002 | 23.5    | 樹脂酸 | ハイドロキノロン | 125  | 汚染性  | 塩—酸 | 54                  |         | X-650; X-641; X-655; GR-S-10 |        |
| 1003 | 23.5    | 樹脂酸 | ハイドロキノロン | 125  | 微汚染性 | 塩—酸 | 54                  |         | GR-S-18; X-274               |        |
| 1004 | 23.5    | 脂肪酸 | ハイドロキノロン | 122  | 汚染性  | 明礬  | 50                  |         | GR-SAC; GR-S-20 AC; X-12     |        |
| 1005 | 23.5    | 樹脂酸 | ハイドロキノロン | 125  | 汚染性  | 明礬  | 60                  |         | GR-S-10 AC                   |        |
| 1006 | 23.5    | 脂肪酸 | カーバメート   | 122  | 非汚染性 | 塩—酸 | 50                  |         | GR-S-26; GR-S-25; GR-S-21    |        |
| 1007 | 23.5    | 脂肪酸 | ハイドロキノロン | 122  | 汚染性  | 膠—酸 | 50                  |         | GR-S-65                      |        |
| 1008 | 23.5    | 脂肪酸 | ハイドロキノロン | 125  | 汚染性  | 塩—酸 | *125                |         | GR-S-60                      | クロスリンク |
| 1009 | 23.5    | 脂肪酸 | ハイドロキノロン | 125  | 非汚染性 | 塩—酸 | *125                |         | X-704; GR-S-62; X-640; X-675 | クロスリンク |
| 1010 | 23.5    | 脂肪酸 | ハイドロキノロン | 122  | 非汚染性 | 明礬  | 30                  |         | X-685; X-644; GR-S-30 AC     |        |
| 1011 | 23.5    | 樹脂酸 | カーバメート   | 125  | 非汚染性 | 塩—酸 | 54                  |         | X-645                        |        |
| 1012 | 23.5    | 脂肪酸 | ハイドロキノロン | 122  | 非汚染性 | 塩—酸 | 105                 |         | GR-S-86; GR-S-86 SP; X-567   |        |
| 1013 | 45      | 脂肪酸 | ハイドロキノロン | 122  | 非汚染性 | 明礬  | 45                  |         | GR-S-40 AC                   |        |
| 1014 | 46      | 樹脂酸 | 無し       | 150  | 微汚染性 | 塩—酸 | 65                  |         | X-491                        |        |
| 1015 | 3       | 樹脂酸 | ハイドロキノロン | 125  | 汚染性  | 塩—酸 | 55                  |         | X-489                        |        |



|      |      |     |         |     |      |      |      |                  |               |
|------|------|-----|---------|-----|------|------|------|------------------|---------------|
| 1016 | 23.5 | 脂肪酸 | ハイドロキノン | 122 | 汚染性  | 膠一酸  | 50   | GR-S-65 SP       | 特別仕上          |
| 1017 | 23.5 | 脂肪酸 | ハイドロキノン | 125 | 汚染性  | 膠一酸  | *125 | GR-S-60 SP       | 特別仕上 ; クロスリンク |
| 1018 | 23.5 | 脂肪酸 | ハイドロキノン | 125 | 非汚染性 | 膠一酸  | *125 | GR-S-61SP; X-702 | クロスリンク ; 特別仕上 |
| 1019 | 23.5 | 脂肪酸 | ハイドロキノン | 122 | 非汚染性 | 膠一酸  | 50   | GR-S-66SP; X-703 | 特別仕上          |
| 1020 | 23.5 | 脂肪酸 | ハイドロキノン | 125 | 非汚染性 | 膠一酸  | *70  | X-549 SP         | クロスリンク ; 特別仕上 |
| 1021 | 46   | 脂肪酸 | ハイドロキノン | 125 | 汚染性  | 酸一明礬 | 90   | X-278 SP         | 特別仕上          |
| 1022 | 23.5 | 樹脂酸 | ハイドロキノン | 125 | 非汚染性 | 膠一酸  | 80   | X-674SP; X-496SP | 特別仕上          |
| 1023 | 13   | 脂肪酸 | ハイドロキノン | 122 | 汚染性  | 膠一酸  | 50   | X-627 SP         | 特別仕上          |

\* RFC試験処方による配合物(40部EPC)の粘度

(B) 高温重合 フラツク入り(1100系列)

| 名称   | カーボンブラック       | 安定剤                             | 旧名称 |
|------|----------------|---------------------------------|-----|
| 1100 | 50部 EPC        | 汚染性 Black I; Black II; Black IV |     |
| 1103 | 50部 Philblak A | 汚染性 X-579                       |     |
| 1104 | 50部 Philblak A | 微汚染性 X-419                      |     |

(備考) 結合スチレン — 23.5%

触媒 — 過硫酸塩

乳化剤 — 脂肪酸

重合停止剤 — ハイドロキノン

反応温度 — 122°F

転化率 — 72%

— ニー— 粘度 ML-4-37

(注) 汚染性安定剤 — PBNA, BLE; 微汚染性安定剤 — Stalite;

非汚染性安定剤 — Wing stay S, Polygard

乳化剤は いずれも脂肪酸または樹脂酸の石鹼である。

(C) 低温重合——混合物無し (1500系列)

| 名称   | 結<br>合<br>ス<br>チ<br>% | 乳<br>化<br>剂 | 反<br>応<br>温<br>度 | 安<br>定<br>剂 | 凝<br>固<br>剂 | 平<br>均<br>粘<br>度 | 旧<br>名<br>称                      | 特<br>質 |
|------|-----------------------|-------------|------------------|-------------|-------------|------------------|----------------------------------|--------|
| 1500 | 23.5                  | 樹脂酸         | 41               | 汚染性         | 塩-酸         | 52               | GR-S-100; GR-S-101; X-647; X-670 |        |
| 1501 | 23.5                  | 樹脂酸         | 41               | 微汚染性        | 塩-酸         | 52               | X-637                            |        |
| 1502 | 23.5                  | 50/50樹脂/脂肪酸 | 41               | 非汚染性        | 塩-酸         | 52               | X-625                            |        |
| 1503 | 23.5                  | 脂肪酸         | 41               | 非汚染性        | 膠-酸         | 55               | X-620SP; X-565SP                 | 特別仕上   |
| 1504 | 12                    | 脂肪酸         | 41               | 非汚染性        | 膠-酸         | 52               | X-697SP; X-601SP                 | 特別仕上   |
| 1505 | 8                     | 樹脂酸         | 41               | 汚染性         | 塩-酸         | 40               | X-600                            |        |
| 1506 | 23.5                  | 50/50樹脂/脂肪酸 | 43               | 非汚染性        | 明礬          | 25               |                                  |        |
| 1507 | 23.5                  | 50/50樹脂/脂肪酸 | 43               | 非汚染性        | 塩-酸         | 55               |                                  |        |

[備考] 重合停止剤——カーバメント

(D) 低温重合——ブラツク入り (1600系列)

| 名称   | 乳<br>化<br>剂 | 平<br>均<br>粘<br>度 | 旧<br>名<br>称                |
|------|-------------|------------------|----------------------------|
| 1600 | 樹脂酸         | 72               | X-580; X-581; X-582        |
| 1601 | 50/50樹脂/脂肪酸 | 68               | X-598; X-607; X-608; X-656 |
| 1602 | 50/50樹脂/脂肪酸 | 85               |                            |
| 1605 | 脂肪酸         | 62               |                            |

[備考]

カーボンブラツク——50部H AF

結合スチレン——23.5%

活性化剤——鉄

重合停止剤——カーバメント

反応温度——41° F

安定剤——汚染性

凝固剤——塩-酸

(E) 低温重合——油入り(1700系列)

| 名称   | 油の種類  | 油量部  | 乳化剤          | 安定剤  | 平均粘度 | 旧名称                        |
|------|-------|------|--------------|------|------|----------------------------|
| 1703 | ナフテン系 | 25   | 50/50 樹脂/脂肪酸 | 非汚染性 | 60   | X-693; X-745               |
| 1704 | 芳香族系  | 25   | 樹脂           | 微汚染性 | 60   | X-713; X-743; X-744        |
| 1705 | 芳香族系  | 25   | 50/50 樹脂/脂肪酸 | 汚染性  | 60   | X-654; X-739; X-740        |
| 1706 | 高芳香族系 | 25   | 50/50 樹脂/脂肪酸 | 汚染性  | 60   | X-700; X-741; X-742; X-715 |
| 1707 | ナフテン系 | 37.5 | 樹脂           | 非汚染性 | 55   | X-722; X-735               |
| 1708 | ナフテン系 | 37.5 | 脂肪酸          | 非汚染性 | 60   | X-718; X                   |
| 1709 | 芳香族系  | 37.5 | 樹脂           | 汚染性  | 55   | X-724; X-725               |
| 1710 | 芳香族系  | 37.5 | 50/50 樹脂/脂肪酸 | 汚染性  | 55   | X-706; X-736; X-716; X-737 |
| 1711 | 高芳香族系 | 37.5 | 樹脂           | 汚染性  | 55   | X-727; X-729; X-731        |
| 1712 | 高芳香族系 | 37.5 | 50/50 樹脂/脂肪酸 | 汚染性  | 55   | X-726; X-728; X-730        |
| 1773 | ナフテン系 | 25   | 50/50 樹脂/脂肪酸 | 非汚染性 | 60   |                            |
| 1778 | ナフテン系 | 37.5 | 50/50 樹脂/脂肪酸 | 非汚染性 | 55   |                            |

(備考) 重合停止剤——カーバメント; 反応温度——41°F; 結合スチレン——23.5%;  
1708は膠—酸硬化

(注) ナフテン系…Circosol 2XH; 芳香族系…Shell SPX-97, Sundex 5 3; 高芳香族系…Calif lux II,  
Dutrex 20, Philrich 5

(F) 低温重合—油・ブラックス入り (1800系列)

| 名称   | 油量の種類     | ブの種類<br>ツク量 | 結ン<br>合スチ% | 乳<br>化<br>剂  | 安<br>定<br>剂 | 旧<br>名<br>称 |
|------|-----------|-------------|------------|--------------|-------------|-------------|
| 1801 | ナフテン系 25  | HAF 50      | 23.5       | 50/50 樹脂/脂肪酸 | 汚染性         | X-746       |
| 1803 | 高芳香族系 25  | HAF 50      | 23.5       | 50/50 樹脂/脂肪酸 | 汚染性         |             |
| 1806 | 高芳香族系 25  | ISAF 50     | 23.5       | 50/50 樹脂/脂肪酸 | 汚染性         |             |
| 1812 | 芳香族系 37.5 | ISAF 50     | 23.5       | 50/50 樹脂/脂肪酸 | 汚染性         |             |

(備考) 配合物のムニ—粘度 ML-4—55~75

(G) 高温重合ラテックス (2000系列)

| 名称   | 結ン<br>合スチ%                 | 反<br>応<br>温<br>度 | 転<br>化<br>率<br>% | △度(ポ<br>リマー)<br>ニ<br>ニ<br>ニ<br>粗 | 固<br>形<br>分<br>% | pH    | 粒<br>子<br>径<br>Å | 旧<br>名<br>称      | 特<br>質                      |
|------|----------------------------|------------------|------------------|----------------------------------|------------------|-------|------------------|------------------|-----------------------------|
| 2000 | 46                         | 150              | 90               | 75                               | 39.0~42.0        | 10.7  | 1100             | III型, IV型        |                             |
| 2001 | 46                         | 150              | 90               | 28                               | 37.0~39.0        | 11.22 | 1000             | X-581            |                             |
| 2002 | 46                         | 140              | 95               | 60                               | 47.0~50.0        | 9.99  | 1450             | X-446            |                             |
| 2003 | 30                         | 150              | 98               | 71                               | 59.0 最低          | 9.8   | 2500             | V型               | 脂肪酸安定<br>脂肪酸                |
| 2004 | ポ<br>リ<br>タ<br>タ<br>江<br>ン | 150              | 92               | 55                               | 55.0 最低          | 10.0  |                  | X-653            |                             |
| 2005 | 43                         | 150              | 95               | 55                               | 60.0~63.0        | 10.2  | 2300             | VI型              |                             |
| 2006 | 23.5                       | 122              | 72               | 50                               | 26.0~28.0        | 8.9   | 700              | X-695, I型, X-593 | 停止剂:ハイドロ<br>キノン,ホルマリン<br>添加 |
| 2076 | 23.5                       | 122              | 72               | 50                               | 26.0~28.0        | 9.0   | 700              |                  |                             |

(備考) 乳化剂—樹脂酸(2006及び2076は樹脂酸); 石鹼重合停止剂—2006及び2076以外には無し。

(H) 低温重合ラテックス (2100 系列)

| 名称   | 結核<br>合<br>スチ<br>チ% | 乳<br>化<br>劑  | 反<br>應<br>温<br>度 | 転<br>化<br>率<br>% | 4<br>粘<br>り<br>1<br>度<br>マ<br>ニ<br>へ<br>1<br>ポ<br>シ | 固<br>形<br>分<br>% | 旧<br>名<br>称 |
|------|---------------------|--------------|------------------|------------------|---|------------------|-------------|
| 2100 | 25                  | 65/53 樹脂/脂肪酸 | 50               | 60               | 85 ML-4   | 47.0 ~ 49.       | X-547       |
| 2101 | 25                  | 脂肪酸          | 41               | 60               | 79 MS-4   | 23.0 ~ 25.       | X-617       |
| 2102 | 14                  | 脂肪酸          | 50               | 60               | 81 MS-4   | 60.0 ~ 最低        | X-667       |
| 2103 | 25                  | 脂肪酸          | 50               | 70               | 161 ML-4  | 58.0 ~ 最低        | X-710       |
| 2104 | ポリブタジエン             | 脂肪酸          | 50               | 60               | 4   | 58.0 ~ 最低        |             |
| 2105 | 25                  | 樹脂/脂肪酸       | 50               | 60               | 140 ML-4  | 60.0 ~ 63.       |             |
| 2106 | 25                  | 樹脂/脂肪酸       | 50               | 60               | 149 ML-4  | 47.0 ~ 50.       |             |
| 2107 | 44                  | 樹脂/脂肪酸       | 50               | 60               | 140 ML-4  | 60.0 ~ 63.       |             |
| 2108 | 23.5                | 脂肪酸          | 43               | 60               |   | 38.0 ~ 41.       |             |
| 2109 | 40                  | 脂肪酸          | 50               | 60               |   | 38.0 ~ 41.       |             |

(I) ポリサナー・ブタジエン・スチレンゴム

高温重合……Polysar S, Polysar S-20, Polysar S-50, Polysar S-25, Polysar S-65, Polysar S  
 高温重合ラテックス……Polysar S ラテックス I 型, Polysar S ラテックス II 型

(注) GR-S の旧名称に対応せる Polysar S はほぼその同等物である。

低温重合……Polysar Krylene, Polysar Krynol (油入り)

Polysar Krynol NS (比較的汚染性, 油入り) Polysar SS-250 (ハイスチレンレンジンの章参照)



#### b) C.R (シーアール)

SBRに次いで多いのが、CRクロロプレンラバーです。米国では消費合成ゴムの5%程度を占めて居ります。有名なネオプレンはデュポン社の独占製品であります。性質は比重が重く、接着がむづかしいので、自動車タイヤ等には向きませんが、耐候性、耐燃性、耐油性に優れて居りますから、電線電纜を主とし又印刷用ゴム等の工業用品にも使用されます。

#### c) NBR (エヌビーアール)

ニトリルブタジエンラバーで米国合成ゴム消費高の約3%を占めています。接着性加工性に難がありますが、耐油性に優れておりますのでホースベルト印刷用ゴム等に使われます。

#### d) IIR (アイアアール)

イソプレン、イソブチレン、ラバー

天然ゴムより粘着性を持ち、耐老化性、耐屈曲性、耐洩気性がよいので、チューブ用として発展が期待されております。

#### e) 其の他

この他ハイバロン(クロロスルホン化ポリエチレン)、チオユール(多硫化ゴム)シリコンゴム、弗化ゴム等があり、各々天然ゴムより数段優れた長所を備えておりますが、反面未だ生産コストが高く特殊用途にしか使われて居りません。

#### f) 合成天然ゴム

以上の如く合成ゴムの種類は多いのですがいずれも天然ゴムとは分子構造も成分も全然ちがったものです。それ故乗用車のタイヤには使えても、トラックやバスのタイヤには使えぬという様な大きな弱点をもつて居ります。然し最近の研究では、合成天然ゴムの製造にも見通しが明るくなつてきております。

天然ゴムと同じ成分のイソプレンを原料にしてこれと同じ分子構造をもつ合成ゴムの製造は1954年末のグツドリイチケミカル社の発表を皮切りに、ファイアストーンタイヤゴム社、グツドイヤー社が相いついで、成功して居ります。工業化には原料イソプレンの原価高が問題ですが、いずれは場の目をみることと思われれます。

## III. 配合と混合

### 1. ゴム配合剤

ゴム配合剤は最終加硫物の性質を支配する決定的な因子であるばかりでなく、加硫迄の

第 六 表  
各種配合に用いられる原料ならびに配合剤の主なもの

| 目 的              | 原 料 ゴ ム   | 配 合 剤   |
|------------------|---|---|
| 耐摩耗性 (黒色)        | 天然ゴム, 再生ゴム, SBR                                     | Carbon black(EPC, HAF)  |
| 耐摩耗性 (淡色)        | 天然ゴム, クロロスルフォ<br>ン化ポリエチレン, SBR                      | 亜鉛華, クマロン樹脂, phenol resin,<br>珪酸カルシウム, 無水珪酸, 高スチレン共重合<br>物綿粉, 炭酸マグネシウム                                |
| 耐 油 性            | 珪素ゴム, 多硫化物系合成<br>ゴム, ニトリルゴム                         | thermal black, 炭酸マグネシウム,<br>膠, Vista <sup>1)</sup> サブ石  |
| 耐 熱 性            | クロロプレンゴム, ニト<br>リルゴム                                | carbon black, クレー, 亜鉛華, 無硫<br>黄加硫剤  |
| 耐酸, 耐アルカ<br>リ性   | ニトリルゴム多硫化物系合<br>成ゴム, 珪素ゴム, IIR, クロ<br>ロスルフォニ化ポリエチレン | vistanex <sup>2)</sup> , wax, carbon black<br>黒鉛, クレー, (lime リトポンは不可)                                 |
| 耐 亀 裂 性          | クロロプレンゴム (低温重合)<br>天然ゴム, クロロスルフォ<br>ン化ポリエチレン, IIR   | 亀裂防止剤, パラフィン, 脂肪酸処理炭酸カ<br>ルシウム  |
| 耐 水 性            | ニトリルゴム, 脱蛋白ゴ<br>ム, IIR, SBR                         | リサーチ, リトポン, カタルポ, 各種ゴム<br>可溶性樹脂   |
| 耐オゾン, 日光,<br>老化性 | クロロプレンゴム, ニトリルゴ<br>ム, IIR, クロロスルフォ<br>ン化ポリエチレン      | carbon black, リサーチ, エステル<br>系可塑剤, 老化防止 (促進剤の選択)   |
| 電気絶縁性<br>誘 電 性   | SBR, 天然ゴム<br>ニトリルゴム, クロロプ<br>レンゴム, 再生ゴム             | リサーチ, carbon black, (多硫黄配合とする)<br>アスファルト, サブ, carbon black<br>(acethylene)                            |
| 引張強さを高め<br>る     | 天然ゴム, クロロスルフ<br>オン化ポリエチレン                           | carbon black, (EPC: 30~40<br>PHR) <sup>3)</sup> , 高スチレン共重合物   |
| 伸びを上げる           | クロロプレンゴム, 天然<br>ゴム, IIR                             | 脂肪酸処理炭酸カルシウム, 松脂, (容積ゴ<br>ム%を高くする)  |
| モジュラスを高<br>くす    | 天然ゴム, ニトリルゴム  | グアニジン系-アミン系促進剤の併用, 炭マ<br>グ, 消石灰   |
| 永久歪を小さくす<br>る    | 天然ゴム  | (軟化剤を少量に止め容積ゴム%を高くする)   |
| 硬さを上げる           | 天然ゴム, クロロプレン<br>ゴム (高温重合)                           | 高スチレン共重合物, フェノール系樹脂, 低比<br>重補強剤, ビニル系樹脂, 綿粉, パフ粉 <sup>4)</sup> , エ<br>ボ粉, 環化ゴム, carbon black, 炭マ<br>グ |
| モジュラスを<br>低くする   | 天然ゴム, IIR   | M.B.T.S 及び Tuad 系促進剤, 低硫黄, サ<br>ブ, スピンドル油   |
| 触感を良くする          | 天然ゴム  | サブ, 脂肪酸処理炭酸カルシウム, wax, パラフ<br>イン (ゴム%を高くする), ミネラルラバー  |
| 接着を良くする          | 天然ゴム, etc.  | クマロン樹脂, フェノール樹脂, 洋チャン,<br>膠, 珪酸カルシウム (糊)  |

色々な工程も規製してしまう重要なものであります。加硫ゴムには引張強さ、伸び、硬さ、耐摩性、耐寒性、耐酸、耐アルカリ性、耐油性、耐水性、電気絶縁性、等の性質を使用目的に応じて与えることが出来ます。

これらの諸性質を与えるためには、配合剤個々の特性を十分知って配合を建てることが肝要であります。

## 2. 配合剤の種類

1. 天然ゴム (ヘビア ブラヂルエンシス、ガツタパチャ等)
2. 合成ゴム (S.B.R. N.B.R. I.I.R CR. Thiokol. R, Silicon, R等)
3. 再生ゴム (中性リクレエム, 油性リクレエム等)
4. 加硫剤 (Sulphur, Selenium, Tellurium, 無機有機の硫黄化合物,  
5. ZnO, MgO, P-Quinondioxime etc )  
加硫助剤 (ZnO, PbO, Stearic Acid, 等)
6. 加硫促進剤 (有機促進剤: MBT, TT, 等) (無機促進剤: PbO, MgO, ZnO, 等)
7. 老化防止剤 (熱老化: Aldehyde. Amine 類, 第二級 Amine 類  
酸化; 第二級 Amine 類等)  
機械的疲労 第二級 Amine 類等 光学的老化: Wax 類等)
8. 嚼解剤 (O, O' - Dibenzamido-diphenyldisulfide 等)
9. 軟化剤及び可塑剤 (植物油, 鉱物油, 合成樹脂等)
10. 焼け防止剤 (N-Nitroso Diphenylamine 等)
11. 分散剤 (Steavie Acide, 脂肪酸石鹼類等)
12. 粘着剤 (Resin 類等)
13. 補強剤 (Carbon, black, ZnO 等)
14. 充填剤 (CaCO<sub>3</sub>, Clay 等)
15. 着色剤 (TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CdS, Ultramarine Blue etc )
16. 硬化剤 (high styveneresin, 膠等)
17. 耐油剤 (膠等)
18. 耐熱剤 (磷酸塩, 硼酸塩, 尿素, Mg CO<sub>3</sub> 等)
19. 防霉剤 (Penta chlorophenol 等)
20. 発泡剤 (Diazoaminobenzene 等)

21. その他

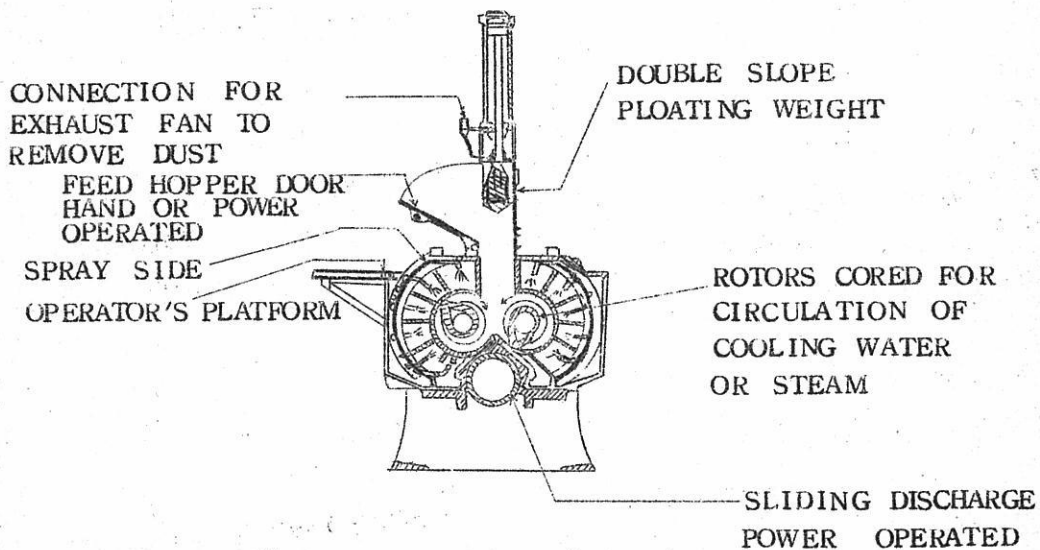
配合の一例 (自動車タイヤトレッド)

|              |       |
|--------------|-------|
| Rubber       | 60 部  |
| Steavic Acid | 1     |
| Zinc Oxide   | 3     |
| Robo D       | 1     |
| Carbon black | 30    |
| Pine Tar     | 2.5   |
| Sulphur      | 2     |
| Santocure    | 0.5   |
|              | 100 部 |

3. 混合法

配合処方箋通りのゴムと薬品が秤量されたら均一になる様に混合しなければなりません。

現在この混合法には、二通りあり即ちバンバリーミキサー法とオープンロール法です。



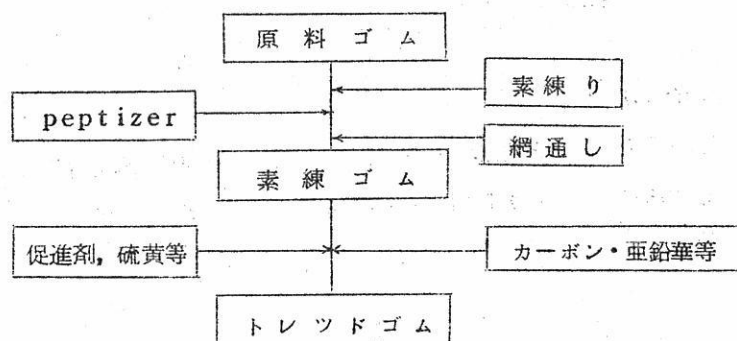
第五図 バンバリーミキサー

バンバリーミキサーは密閉式で1916年アメリカで最初に使用され、今日ではオープンロールに代って素練、混合作業を高効率で行っています。現在最も普及しているのが、

11号型で1度に150から200キロの素練り混合が出来ます。その利点を列挙すれば次のようになります。

- a. 均一な配合が出来ます。
- b. 原料ゴム，配合剤の飛散がないので経済的且衛生的であります。
- c. 操作が簡単であります。
- d. 自動的に内部の温度が記録出来ます。
- e. 一度に大量のゴムが処理出来，単位重量当りの練上量，面積が小さいこと等であります。これに反してオープンミキシングの方は，次第にパンバリーミキサーに取って代えられつつあります。

次に具体的に自動車タイヤトレッドの生地が出来上るまでを簡単に説明することにします。



先づ決められた量の生ゴムをPeptizerと共にパンバリーに投入し，5分から10分間素練を行い続いて素練されたゴムは金網を通過させて木片・小石等の夾雑物を取り除かれます。素練ゴムは所定の配合剤とパンバリーミキサーで約10分間混合されトレッドゴムとなります。

#### IV. 未加硫ゴムの試験

##### 1) 原料ゴムの試験

生ゴムにしろ合成ゴムにしろ工場で使用されるゴムの品質が一定かどうか試験しなければなりません

天然ゴム；木片，金属片，小石等をロット毎に肉眼か金網を通して生ゴムの品質を検査します。



合成ゴム；加硫のスピード試験をロット毎に行います。

## 2) 可塑性試験

ゴムに外力を加えて取り去るとその変形の一部はもとに戻りますが、他の一部は元に戻りません。この戻らない性質を可塑性といい、この性質がある故に加工、成形が出来るのであります。この可塑性を測るには次の三種の可塑性計があります。

### a) 圧縮型可塑性計

これは試験片を二つの平行平板の間に挟んで荷重を加えて一定時間後の変形及び除重後の変形の回復等を測定します。

(例 Williams 可塑性計)

### b) 押出式可塑性計

これは一定荷重をかけて小孔よりゴムを押し出し一定時間に押し出される量又は一定量が押し出される時間にて測定します。

(例 Griffiths 可塑性計)

### c) 剪断式可塑性計

これはMooney に依つて考案され、世界で最も広く使用されているもので測定するゴムの入った密閉された容器の中で円盤を回転させ、その抵抗を定量出来る仕組みになっています。(例 Mooney 可塑性計)

## V. 加硫ゴムの試験

ここでは物理的及び機械的試験だけを取り上げて見ます。

1. 引張試験 (Schopper 試験機)
2. 圧縮試験
3. 硬さ試験 (JIS 硬度計)
4. 反撥弾性試験 (Dunlop tripsometer)
5. 摩耗試験 (Duport 摩耗試験機)
6. 引張試験 (Schopper)
7. 剝離試験
8. 動的疲労試験
9. 低温試験
10. 老化試験

11. 比重測定法
12. 加硫判定試験
13. タイヤの走行試験
14. タイヤのプランジャー試験
15. その他

## Ⅵ. ゴム製品

ゴム製品はかなり古くから私達の身近にいろいろな形で使用されていて、水枕とか、ゴム紐類は家庭でも馴染み深いものであります。けれども何といつても現在のゴム工業を支えているものは、自動車のタイヤ・チューブの生産であつて、そのために使用される新ゴムの量は天然・合成ゴム共で年間5万トンに達し、全体のゴム消費量の30%以上を占めているのであります。そこで先ず自動車タイヤ、チューブよりゴム製品の解説をして行き度いと思ひます。

### 1. 自動車タイヤ・チューブ

1.1 種類、用途、空気圧等によつて分けると次の如くであります。

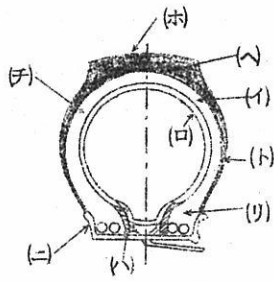
- (1) 自動二輪車用タイヤ
- (2) 乗用車用低圧タイヤ
- (3) 乗用車用超低圧タイヤ
- (4) 小型トラックタイヤ
- (5) トラック及びバス用タイヤ
- (6) トラックならびにバス用高圧タイヤ
- (7) 特殊用途タイヤ、農業用、建設機械用、フォークリフトなど

1.2 呼称 チューブはタイヤと同一サイズ名が用いられます。タイヤの側面には、夫々製造会社名 (Dunlop) 、タイヤ名 (例えば Road, Track, Motor) などの他にサイズ、プライ数が表示されています。

例 34×7, 12 PLY RATING; タイヤ外径、公称34 inch, タイヤ巾公称7 inch 12プライに相当する強さ、

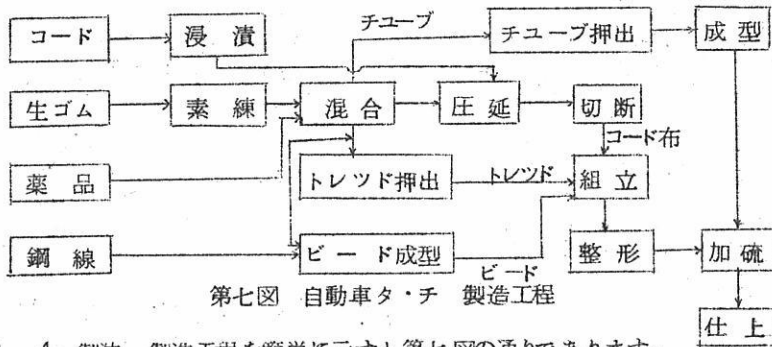
例 8.50-20: リム径公称20インチ, タイヤ巾公称8.5インチの意味

1.3 自動車タイヤの構造 自動車タイヤ、チューブ、フラップ及びリムを組合せると第六図に示される如くであります。



- (イ) タイヤ, (ロ) チューブ, (ハ) フラツプ
- (ニ) リム, (ホ) トレツト部, (ケ) クツション部, (ト) サイドウォール部, (チ) カーカス部
- (リ) ビード部

第 六 図



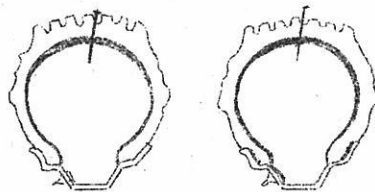
第七図 自動車タ・チ 製造工程

1.4 製法 製造工程を簡単に示すと、第七図の通りであります。

1.5 経済的使用法 タイヤの使用にあたって次の諸点に留意すれば、その寿命を一層延ばすことができます。

- (イ) 用途に適したタイヤを選ぶこと。
- (ロ) 規定の空気圧を守ること。
- (ハ) タイヤ摩耗を均一にするため回転方向取付位置を適当に変えること。

1.6 チューブレスタイヤ 数年前ニューマチツクタイヤの一つの理想であるチューブのないタイヤが発売されていますが、これはタイヤの内部及びリム接着部に気密性優秀な特殊ラバーを裏打ちしたものでパンクし難く、修理も簡単、気密性に富んでいるなどの特徴を有しています。(第八図)



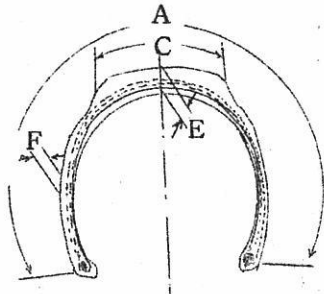
第 八 図

2. 航空機タイヤチューブ構造製造共に自動車タイヤ・チューブと大体同じであります  
が、使用状態が異なるのでその為の配慮がなされています。

- (イ) 軽量 (ロ)耐衝撃性 (ハ) 耐摩耗性 (ニ) 耐寒性 (ホ) 電気伝導性
- (ヘ) 方向回転安定性

3. 自転車タイヤチューブ

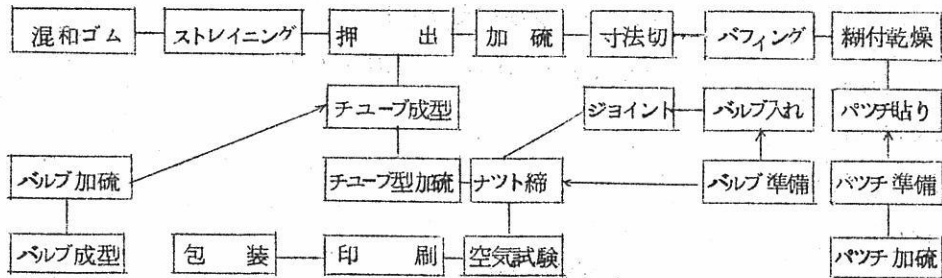
3.1 種類、呼称及構造、構造によつて分けると引掛式と針金式とに分けられ、  
その構造は第九図の如くであります。



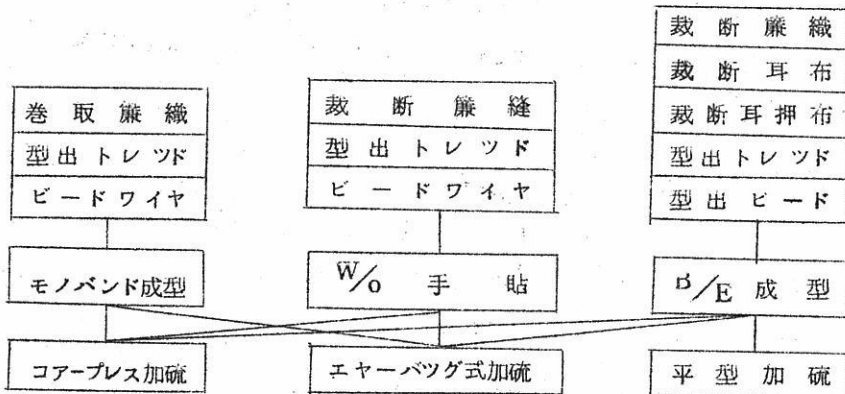
第九図

サイズ：例 26×1-3/8  
 リム径公称 26インチ  
 タイヤ高さ公称 1-3/8インチ

3.2 自転車タイヤ・チューブの製法



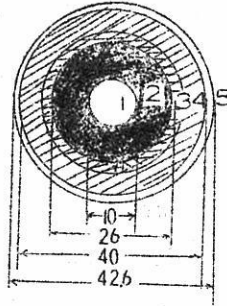
第十図 自転車チューブの製法



第十一図 自転車タイヤの製法

4. スポーツ用品 数多いゴム製スポーツ用品のうち、ゴルフボール及びテニスボールについて説明します。

4.1 ゴルフボールの構造種類及び製法



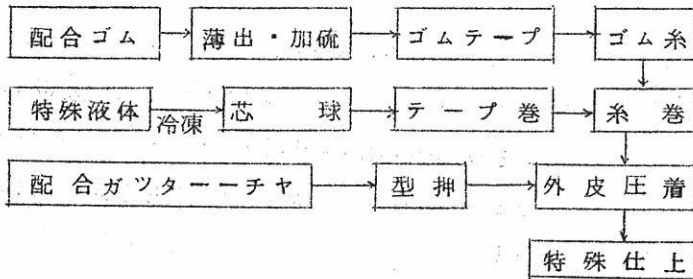
第十二図

第七表 ゴルフボールの規格

(JIS. Z 6904)

| サイズ  | 重量(g)     | 外径 (mm)  | はねかえり    |
|------|-----------|----------|----------|
| 米サイズ | 4.5.4±0.6 | 42.6±0.2 | 70/120以上 |
| 英サイズ | 4.5.4±0.6 | 41.1±0.2 | 70/120以上 |

液体又は固体を芯球(イ)とし、それを薄いゴム袋(ロ)で覆ったものに伸張したゴムテープ(ハ)及び糸ゴム(ニ)を巻きつけ、その上を強靱な外皮例えばガツターパーチャ、(ホ)で被覆保護し特殊加工を施して製品とします。構造規格並に製法は夫々第十二図、第七表、第十三図に於ける通りです。



第十三図 ゴルフボールの製造工程



#### 4.2 テニスボールの構造及び製法

適当な内圧を持った中空ボールを芯球とし、その上にダンベル型に打抜かれたメルトニッククロスを2枚張り合わせ加硫しマークを焼付け、包装、加圧罐詰し製品とします。規格を第八表にあげました。

第 八 表

テニスボール規格の一部

(JIS S 7002)

| 重量(g)      | 外径(mm)   | 反バツ試験             |
|------------|----------|-------------------|
| 57.6 ± 0.9 | 65 ± 1.5 | (1.40 ± 10) / 254 |

#### 5. 工業用品その他

5.1 ライニング ゴムの金属、木材、コンクリート等に対する強固な接着力、耐薬品性、電気絶縁性、それに軟質ゴムの耐摩耗性、音響伝達の防止効果等を利用し、化学工業、鉱山、機械工業等に於て、Corrosion, erosion, cavitation, Contamination を防ぐ目的で、ゴムライニングとして多く使用されています。この分野にても合成ゴムが進出しつつあります。

ゴムライニングの一種にダンロップのセムテックスというものがあります。これは水の代わりにラテックスを混入したもので、通気通水性なく、耐油、耐薬品性に富み、鉄板との接着力強く、継目を無くすることが出来るので、主として船舶関係に使用されている床張材料であります。

5.2 その他 工場等によく見られるベルト、ホース類も重要なゴム製品であります。その他にも家庭においてはフォームラバー、ガス管、糸ゴムなど、ゴム被覆電線、防振ゴムなどとして電気、交通関係、その他衛生器具、印刷用オフセットフランケット、各種ゴムロール、モミスリエボナイトというように、ゴム製品は我々の生活の中に深く浸透し、生活を豊かにしているのであります。

特殊用途に用いられる合成ゴムの性質

|                                     | シリコンラバー<br>(Silicone rubber)  | アクリルラバー<br>(Polyacrylic rubber)   | ポリエチレンラバー<br>(Chlorosulfonated polyethylene)   |
|-------------------------------------|---|---|--|
| 加硫体の特性                              | ①広い温度範囲<br>( $-20^{\circ}\text{C}$ ~ $260^{\circ}\text{C}$ )<br>で弾性を有す。<br>②酸化に抵抗性強い。<br>③薬品に犯されない。<br>④耐水性良好<br>⑤電気的性質良好<br>⑥使用限界温度 $-280^{\circ}\text{C}$<br>⑦耐オゾン性優秀 | ①高温 ( $170^{\circ}\text{C}$ ) に<br>耐える。<br>②常温高温で耐酸化<br>性<br>③高温 高压の潤滑油<br>に耐える。<br>④耐屈曲亀裂<br>⑤耐日光耐オゾン性<br>⑥ガス通気性良好 | ①耐オゾン性<br>②耐摩耗性 ③耐寒性<br>④耐熱性 ( $130^{\circ}\text{C}$ 連続<br>$160^{\circ}\text{C}$ 断続可)<br>使用限界温度 $-200^{\circ}\text{C}$<br>⑤耐化学薬品性<br>50% Chromic acid<br>$93^{\circ}\text{C}$ 7日 Volchange<br>3%<br>⑥耐油性<br>⑦吸水性が良い。 |
| 引張強さ<br>( $\text{kg}/\text{cm}^2$ ) | 50~100  | 15~70   | 70~180   |
| 伸び<br>(%)                           | 100~300   | 100~300   | 100~300  |
| 硬さ<br>(度)                           | 40~70   | 40~90   | 40~90  |
|                                     | 高温及び低温に於ける<br>弾性体としての工業材<br>料ガスケット、パッキ<br>ング可撓線 ケーブル<br>の被覆ベルト、電気材<br>料   | オイルシール<br>グロメツ<br>ローリング<br>ガスケット<br>ダイヤフラム<br>ホース<br>ベルト  | 工業用品ロール<br>履物<br>保護皮膜<br>マット、パット<br>電線ケーブルの被覆<br>接着剤   |

各種ゴム識別分析方法

| 物質名            | 試薬(バーチフィールド試薬 I) |                      |
|----------------|------------------|----------------------|
|                | 乾溜直後の色           | メチールアルコール<br>稀釈加熱後の色 |
| ブランク           | 淡黄               | 淡黄                   |
| ポリ塩化ビニール       | 黄                | 黄                    |
| ネオプレン GN       | 黄                | 淡黄緑                  |
| ネオプレン ILS      | } 橙赤             | 赤                    |
| ネオプレンペルブナン混合物  |                  |                      |
| ペルブナン          | 橙赤               | 赤                    |
| S. B. R.       | 黄緑               | 緑                    |
| 50 SBR-50 天然ゴム | オリーブ緑            | 緑青                   |
| 天然ゴム           | 褐                | 黄青                   |
| ブチルゴム          | 黄                | 淡青                   |
| ポリ酢酸ビニル        | 黄                | 淡黄緑                  |

溶融塩電解法によるネオジウムの  
製造について

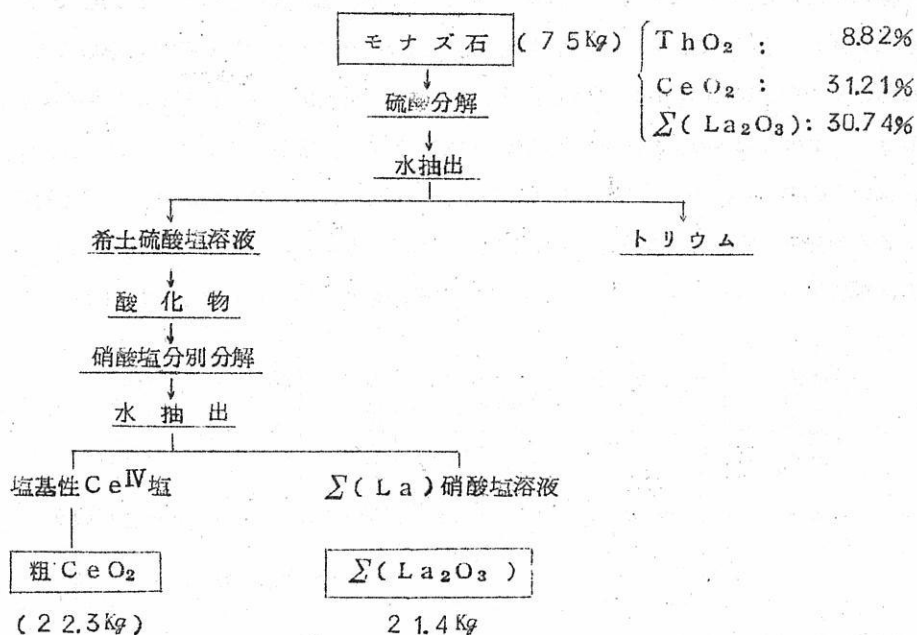
大阪大学工学部応用化学教室 石 野 俊 夫  
塩 川 二 朗

希土類元素含有鉱石から各希土類元素を純粋に抽出分離し、それぞれの純金属を製造する研究の一つとして、本研究がなされた。

希土類元素の中、セリウム復元素に重点をおき、モナズ石を原鉱とし、硫酸分解によって希土類元素を抽出、各元素を分離精製した。ランタン、セリウムは純粋塩を分離し、それぞれの塩化物について溶融塩電解を行い、高純度の金属を得た。これらについては既に報告<sup>1)</sup>したので、本報では、ネオジウムについての結果をのべる。

[1] ネオジウム塩の分離精製

モナズ石より抽出した $\Sigma(La_2O_3)$  2.1.4 kgを原料とし、硝酸マグネシウム複塩の分別結晶法によってネオジウム塩の分離精製を行った。第1図はモナズ石の処理系統図<sup>2)</sup>



第1図 モナズ石処理系統図

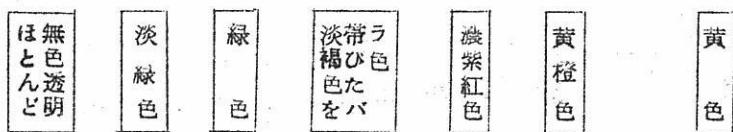
を示し、得られた $\sum(La_2O_3)$ の組成を第1表に示した。

$\sum(La_2O_3)$  2.14 kgを濃硝酸59.5 lに溶解せしめ、余剰の酸を酸化マグネシウムで中和した。これに適当量の水を加えて冷却せしめ、複塩 $2R(NO_3)_3 \cdot 3Mg(NO_3)_2 \cdot 24H_2O$ の結晶を析出せしめた。容器の都合上、試料を4等分し、それぞれについて、はじめの間は分別部を結晶と母液に分け、結晶には溶媒を加え、母液はそのまゝ濃縮し、結晶と母液の2部分に分けた。すなわち、一操作で分別部数を2倍にした。(常法では1分別部数増すだけである)。この操作を5回繰返して分別部数が32個になったとき、それぞれの対応する分別部を一つにまとめ、一系列とした。その後は隣合う結晶と母液とを合せ、常法のように分別結晶を行った。約60の分別部を得るまでは、結晶の晶出割合を加減して、各分別部の結晶ができるだけ等しくなるようにした。

第1表  $\sum(La_2O_3)$ の組成

|                |       |
|----------------|-------|
| $La_2O_3$      | 23.4% |
| $CeO_2$        | 1.2%  |
| $Pr_6O_{11}$   | 13.1% |
| $Nd_2O_3$      | 57.5% |
| $Sm_2O_3$      | 3.1%  |
| $\sum(Y_2O_3)$ | 1.7%  |

上記のような分別法はあまり好ましい方法ではなく、頭部、尾部の濃度差は少なく、分離の進行がおそいので、分別結晶の初期においては、晶出割合を小さくし、尾部分別部にあるLa, Pr等の溶解度の小さい難溶性成分をできるだけ早く頭部に集めるように努めた。約50回の操作によつて、漸く頭部の第1分別部が緑色を帯びるようになり、La, Prの頭部への移動が認められた。分別回数が増加とともに、Na(紫紅色)は頭部から尾部へと移り、その特有の色調が顕著になつてきた。分別回数150回を過ぎたころの各分別部の色調の変化を示すと次のようになり、La, Pr, Na, Smとその溶解度の小さいものから大きいものへと順次分離されていることがよくわかる。

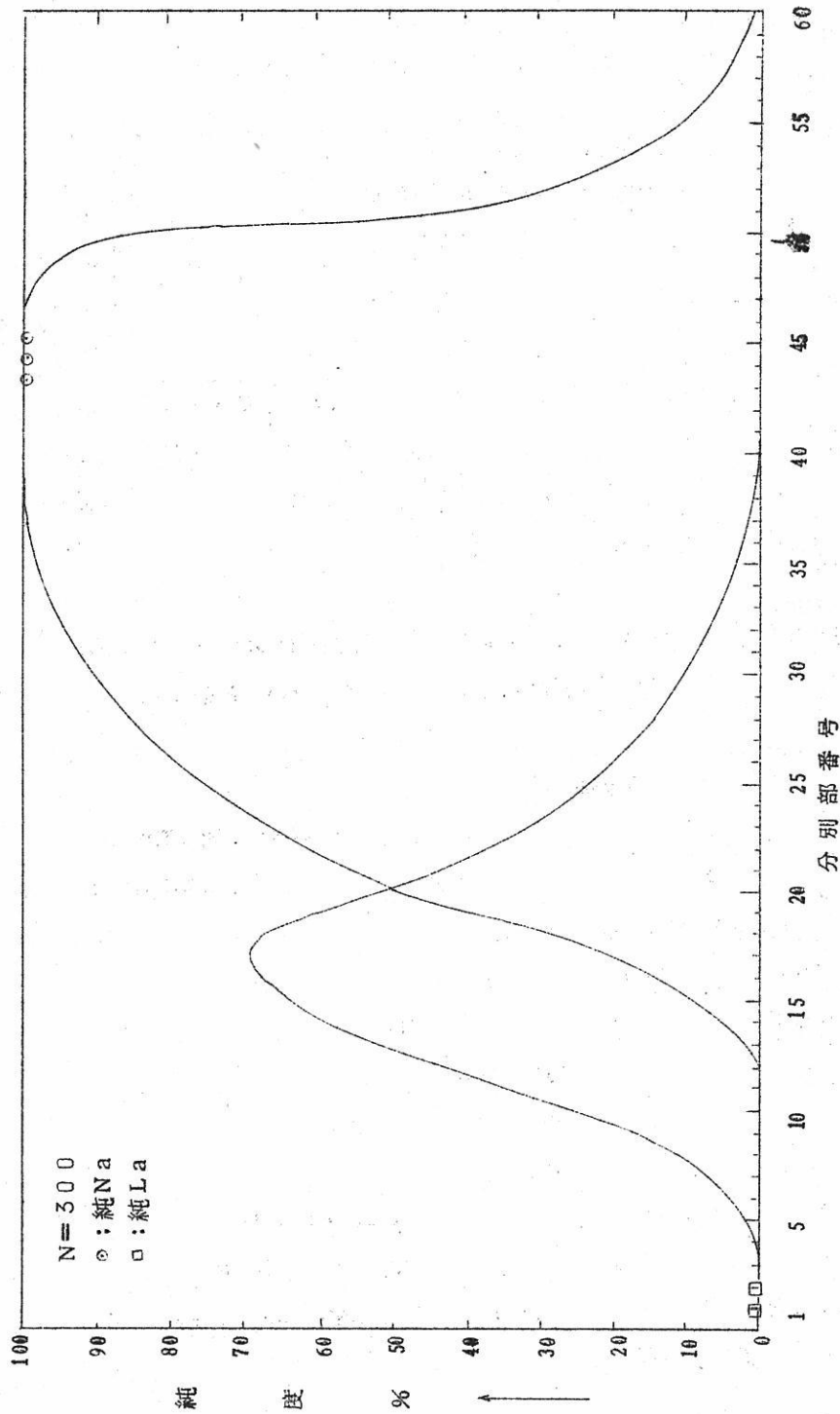


(La) (La-Pr) (Pr-Na) (Nd) (Nd-Sm) (Sm- $\sum(Y)$ )

頭部分別部 ←————→ 尾部分別部

分別回数300回で純粋なLaとNaが得られた。このときの各分別部における希土の





第 四 図 硝酸マグネシウム複塩の分別結晶法におけるPr, Ndの純度分布  
 (分別回数 N=300)

純度分布をPr, Ndについて示したのが第2図である。頭部にはLaが、尾部にはSm及び $\Sigma(Y)$ が濃縮されている。

分別結晶を500回繰返して行つた結果、第2表に示すような各希土酸化物を得た。

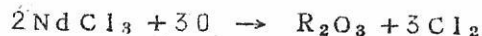
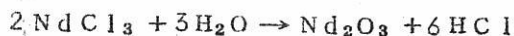
第2表 硝酸Mg複塩の分別結晶法によつて得られた  
各希土類元素の純度及び取得量

|                                | 純 度  | 取得量   |
|--------------------------------|--|-------|
| La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 100%   | 1kg   |
| Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 100%   | 1.5kg |
| (La-Pr)系Oxide                  | La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 79.2%, Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> 19.3%, CeO <sub>2</sub> 1.5% | 50kg  |
| (Pr-Nd) "                      | Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> 26.5%, Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 73.5%                        | 2.5"  |
| (Pr-Nd) "                      | " 1.8%, " 98.2%  | 6.8"  |
| (Sm-Y族) "                      | Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 42.3%, $\Sigma(Y_2O_3)$ 57.7%                                       | 0.7"  |

かくして得られた純Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用い、金属ネオツウムの製造を行つた。(純Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の分析は大型分光写真器にて定性分析を行い、他の希土の存在しないことを確認した。

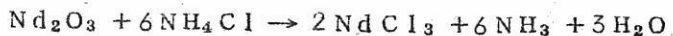
## 〔II〕 無水塩化ネオツウムの製造。

溶融塩電解は無水NdCl<sub>3</sub>浴を用いて行つた。無水塩化物の製造は、脱水工程において水分、空気中の酸素によつて容易に分解し、酸塩化物、酸化物を生じ、電解に種々な障害を与えるので、注意深い操作が要求される。



無水塩化物の製造について、次の3法について比較検討した。

### 1) NH<sub>4</sub>ClによるNd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の塩素化



理論量の2~3倍のNH<sub>4</sub>Clを添加混合し、350℃で30~60分反応せしめると、ほとんど完全に塩素化された。余剰のNH<sub>4</sub>Clを分解後、急激に温度を上昇せしめると透明なNdCl<sub>3</sub>の溶融液が得られた。

2)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  添加による脱水

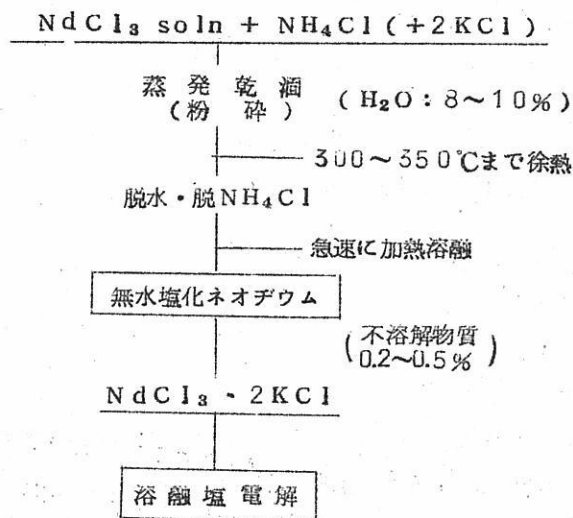
$\text{NdCl}_3$  溶液に  $\text{NH}_4\text{Cl}$  を加え蒸発乾涸すると水分 10~15% を含有する固有物が得られた。これを粉碎し、300~350°C で脱水、脱  $\text{NH}_4\text{Cl}$  を行い、残存する水分を除去した。 $\text{NH}_4\text{Cl}$  の白煙の消失する少し前から温度を急激に上げ、 $\text{NdCl}_3$  を溶融し、透明液を得た。不溶解物質：0.4~0.8%

3)  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$  等の溶融浴中へ投入して脱水。

上記の固形物 ( $\text{NdCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$ ) を  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$  等の溶融浴中へ投入し、脱  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 脱水と同時に  $\text{NaCl}_3$  の溶融を行った。不溶解物質：0.5~1.3%

以上3方法の中、1) は少量の試料については極めて良好な結果が得られたが、大量処理には不適當である。3) の方法によるときは、 $\text{KCl}$ ,  $\text{NdCl}$  等と  $\text{NdCl}_3$  の混合が均一になり難く、その度合の大きい場合程、不溶解物質の量が多かつた。これら3法を比較した結果、2) の方法を採用して、無水塩化物の製造を行った。

第3図は無水塩化ネオジウムの製造工程図を示したものである。



第3図 無水塩化ネオジウムの製造

実際には、 $\text{NdCl}_3$  溶液に  $\text{NH}_4\text{Cl}$  を添加するとき、電解浴に相当する量の  $2\text{KCl}$  (また  $2\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ 、 $\text{NaCl}$  等) をも加えて蒸発乾涸した。こうすることによつて

蒸発乾燥の操作が楽になり、多量の水分を除去することができた。これを粉碎し、脱水、脱 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、溶融の工程を行うのであるが、この操作は電解槽の黒鉛ルツボ中で行い、溶融と同時に、直ちに電解ができるようにした。不溶解物質は0.2~0.5%で、2 lの場合より良好な結果が得られた。

#### 〔Ⅲ〕 無水塩化ネオツウムの融点

上記の精製Nd塩を用いて無水 $\text{NdCl}_3$ の融点を測定した。無水物の製造には〔Ⅱ〕-2)の方法を採用し、密閉炉でアルゴン気流中で行った。測定結果を第3表に示した。

第3表 無水塩化ネオツウムの融点

#### $\text{NdCl}_3$ 分析値

|      | Nd    | $\text{Nd}_2\text{O}_3$ | $\text{Cl}_2$ | 不溶解物  |
|------|-------|-------------------------|---------------|-------|
| 理論値% | 57.56 | 67.14                   | 42.44         | —     |
| 実測値% | —     | 67.35                   | 42.38         | trace |

#### $\text{NdCl}_3$ の融点

785°C

#### 文献値

785°C C. C. A. Matignon

784°C F. Bourion

761~776°C Voigt, Bilty

#### 〔Ⅳ〕 溶融塩電解

La, Ceの電解は密閉炉型<sup>1)</sup>にて行つたが、Ndのときは高温を要する<sup>3~5)</sup>ので、エレマ炉を用い、第4図に示すような開放型電解装置によつて金属の製造を行つた。電解中、電解槽には覆をし、外気との接触をできるだけ少なくするようにした。

陰極にはW棒を用い、陽極は電解槽の黒鉛ルツボを兼用した。アルミナルツボは生成金属の受器として沈められたものである。黒鉛ルツボは鉄容器中に納め、両者のすき間には黒鉛末を充填し、鉄容器の上部の腕を電源と結んだ。

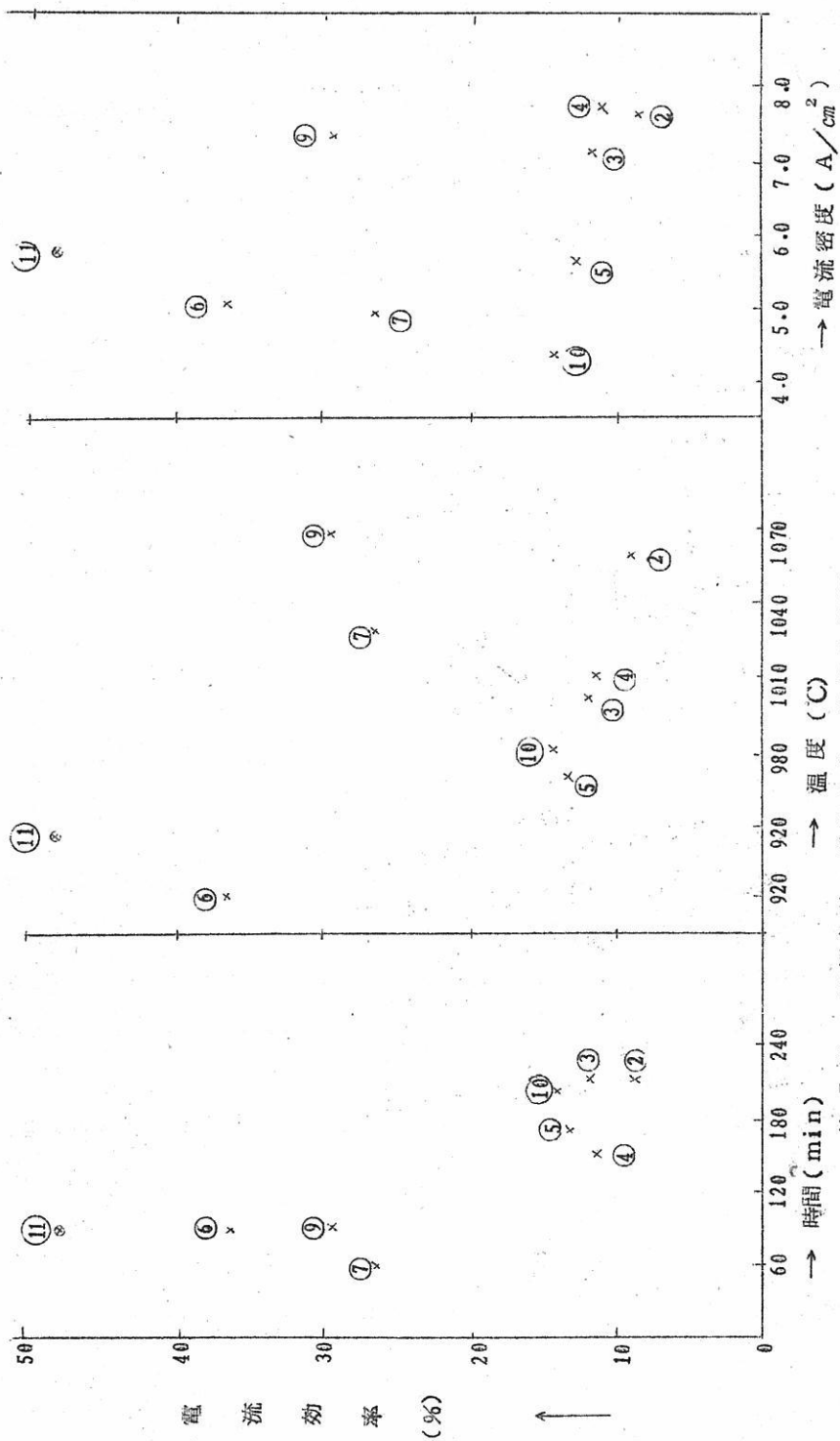




第 5 表 Nd の 溶 融 塩 電 解 結 果

| 実<br>験<br>番<br>号 | 組 成               |      |      |                               | 電解時間<br>min | 温 度<br>C      | 電 圧<br>V | 平均電流<br>A | 平 均<br>電流密度<br>A/cm <sup>2</sup> | ア<br>ン<br>ペ<br>ア<br>時<br>Ah | 収 量<br>g | 収 率<br>% | 電流<br>効<br>率<br>% | 考<br>備 |
|------------------|-------------------|------|------|-------------------------------|-------------|---------------|----------|-----------|----------------------------------|-----------------------------|----------|----------|-------------------|--------|
|                  | NdCl <sub>3</sub> | KCl  | NaCl | KF,<br>又は<br>CaF <sub>2</sub> |             |               |          |           |                                  |                             |          |          |                   |        |
| 1                | 180               | 108  |      |                               | 180         | 1030<br>~1090 | 298      | 12.8      | 7.33                             | 38.29                       | (4.1)*   |          |                   |        |
| 2                | 180               | 107  |      |                               | 210         | 1030<br>~1090 | 356      | 132       | 7.57                             | 46.30                       | 7.4      | 7.2      | 89                | S      |
| 3                | 180               | 109  | 85   |                               | 210         | 990<br>~1020  | 323      | 122.5     | 7.07                             | 42.86                       | 9.3      | 9.0      | 12.1              | S      |
| 4                | 180               | 109  | 85   |                               | 150         | 990<br>~1025  | 337      | 135       | 7.70                             | 33.66                       | 7.0      | 6.8      | 11.6              | S      |
| 5                | 180               | 107  | 84   | 13                            | 170         | 950<br>~990   | 347      | 98.5      | 5.63                             | 27.91                       | 6.5      | 6.3      | 13.0              | S      |
| 6                | 180               | 53.5 | 42   |                               | 90          | 910<br>~930   | 336      | 8.7       | 4.97                             | 13.02                       | 8.5      | 8.3      | 36.5              | S, m   |
| 7                | 106               | 61.5 |      | 12.5                          | 60          | 1010<br>~1050 | 349      | 8.6       | 4.93                             | 8.61                        | 4.1      | 6.7      | 26.6              | S, m   |
| 8                | 106               | 61.5 | 54.4 |                               | 40          | 1015<br>~1050 | 335      | 9.3       | 5.31                             | 6.19                        | (2.4)*   |          |                   |        |
| 9                | 150               | 90   |      |                               | 90          | 1040<br>~1090 | 447      | 127       | 7.28                             | 19.10                       | 10.1     | 11.7     | 29.5              | S, m   |
| 10               | 150               | 90   | 7.5  | 15                            | 200         | 950<br>~1015  | 364      | 7.6       | 4.36                             | 24.14                       | 6.2      | 7.2      | 14.3              | S      |
| 11               | 180               | 90   |      |                               | 90          | 930<br>~960   | 301      | 9.9       | 5.67                             | 14.85                       | 12.8     | 12.4     | 48.1              | m      |

\* 得られた金属は一部樹枝状, 他は粉状で点在, 採取量不正確の為, ( )にて大略の値を示した。  
S: スポンジ状金属; m: 塊状金属; S, m: 一部塊状, 他はスポンジ状金属。



第 5 図 電解条件の電流効率に及ぼす影響

電解温度、電流密度等を種々変えて検討した結果、第5表が得られた。この中No 11は密閉炉型電解装置<sup>1)</sup>で行ったものである。

第5図は電解条件の電流効率に及ぼす影響をまとめたものであるが、電解結果は非常にバラツキ、これから結論を導くことは困難である。

La, Ceについての溶融塩電解結果を参考のために示すと第6表のようである。

第6表 La, Ceの溶融塩電解結果

|                         | La                               | Ce                                 |
|-------------------------|----------------------------------|------------------------------------|
| 電解温度 °C                 | 900~950                          | 800~850                            |
| 電解電圧 V                  | 3.2~4.6                          | 3.2~4.5                            |
| 電解電流 A                  | 5.7~6.0                          | 6.3~6.7                            |
| 陰極電流密度 $\frac{A}{cm^2}$ | 3.6~5.3                          | 1.9~2.7                            |
| 電流効率 %                  | 70~80                            | 71~85                              |
| 最適条件                    | 920~950°C<br>4 A/cm <sup>2</sup> | 810~830°C<br>2.5 A/cm <sup>2</sup> |

これと、第5表を比較すると、Naの電解結果は非常に悪く、しかも得られる金属はスポンジ状が大部分である。この原因には電解条件、電解槽、電極等種々の因子が考えられるが、その究明のために、No 11の実験を行った。その結果、密閉炉型ではかなり満足な効率を得られた。この点から、電解槽及びその周辺に問題点があると考えられる。従つて、今後の方針として、かゝる点に主眼をおき、実験を進める。

金属の純度測定は、実験番号6, 7, 9で得られた塊状のものを集め、これを再溶融したのについて行った。不純物としてFe, Alが認められた。

$$Fe = 0.03\%$$

$$Al = 0.05\%$$

この金属について比重を求めたところ、第7表に示すような結果が得られた。

第7表 金属ネオツウムの比重

| 比重    | 6.948(25°C)           |
|-------|-----------------------|
| 文献値   |                       |
| 6.96  | W. Muthmann, L. Weiss |
| 7.05  | H. C. Kremers         |
| 6.991 | L. L. Quill           |
| 7.00  | W. Klemm, H. Bommer   |

文献

- 1) 石野, 塩川: 浴融塩, 1
- 2) 石野, 塩川: 工化, 53, 144, 187(昭. 25); 54, 10(昭. 25)
- 3) H. C. Kremers: Trans. Am. Electrochem. Soc., 47, 365 (1925)
- 4) F. Trombe: Compt. rend., 196, 704(1933); Trans. Am. Electrochem. Soc., 66, 57(1934)
- 5) P. Drossbach: Z. Elektrochem., 44, 124(1938)

## 溶融珪酸塩の表面張力と密度について

大阪大学工学部冶金学教室 足立 彰  
萩野 和己

### I 緒言

近年溶融スラッグの性状のために種々の物性に関する研究が行われている。製鉄、製鋼作業の過程においてもスラッグの泡立ちやスラッグによる耐火物の侵蝕等スラッグの表面張力と関連性のある現象がみられる。これらの現象を正確に把握するためには珪酸塩の表面張力に関する知識が必要である。そのため著者らは比較的測定容易な $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系に $\text{CaO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  および $\text{Na}_2\text{S}$ を添加して表面張力密度の測定を行い若干の結果をえたのでここに報告する。

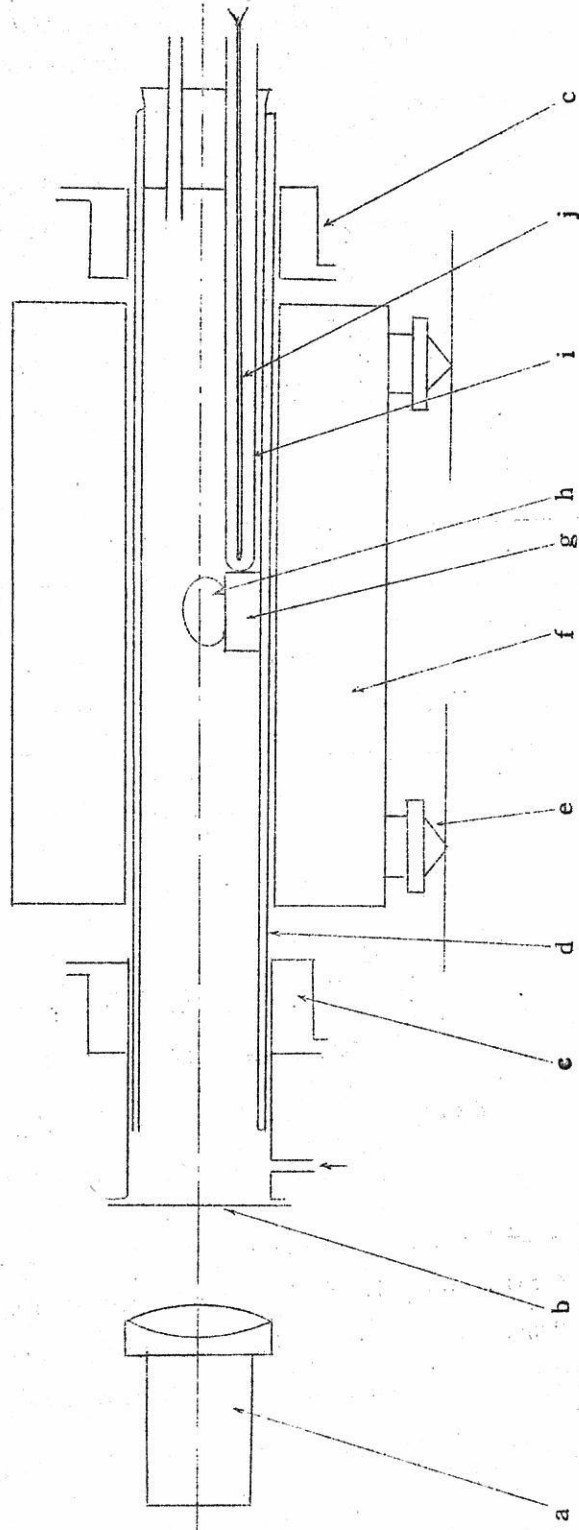
### II 実験方法

珪酸塩の表面張力の測定に適する方法には次のものが考えられる。(1) sessile drop 法<sup>1)</sup>(2) dipping cylinder 法<sup>2)</sup>, (3) maximum bubble pressure 法<sup>3)</sup>。

本実験においては(1)の sessile drop 法を用いた。これは装置が簡単で雰囲気調整が容易でかつ表面張力の計算に必要な珪酸塩の密度が同時に測定可能であるためである。測定装置の概略を第1図に示す。

横型エレマ炉(f)内の反応管(d)の中央部にはエメリーペーパーで表面仕上げされた黒鉛台(g)がおかれ、その上には重量既知の回転対称形に近い珪酸塩試料(h)の0.2~0.6gがおかれる。黒鉛台は炉の上下微動装置(e)によつて水平に保たれる。黒鉛台の表面粗さが珪酸塩の液滴の形状に影響することも考えられたが種々の粗さの台を用いて表面張力を測定した結果第1表の如く、表面粗さがエメリー紙0/2番より滑らかであれば表面張力の値はほぼ一定であることがわかつた。測定の際は黒鉛台は6/0番で表面仕上げされた。また珪酸塩の重量も0.1~0.6gの範囲では表面張力の値に変化を与えなかつた。その結果を第2図に示す。測定は、一定温度に保持して行われるのであるが、そのときの保持時間と表面張力の関係は第3図の如くであつて15分以上では一定値を示すことが知られる。

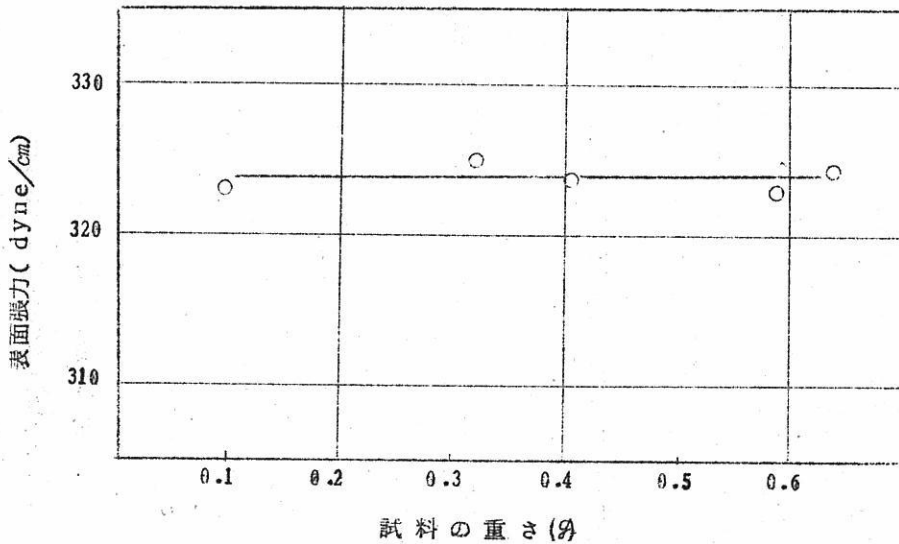




第1図 実験装置 a. 望遠写真機 b. c. 水冷フランジ d. 反応管 e. 上下微動装置 f. エレマ炉 g. 黒鉛台 h. 溶融珪酸塩 i. 保護管 j. 熱電対 (pt-pt·Rh)

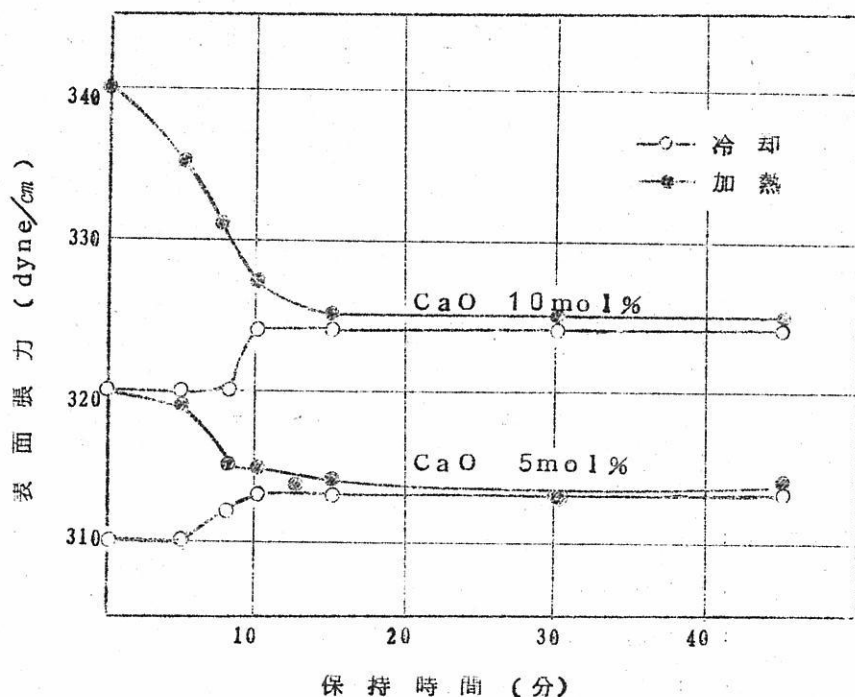
第1表 溶融珪酸塩 ( $\text{Na}_2\text{O}$ , 400 mol%,  $\text{SiO}_2$ , 50.4 mol%,  $\text{CaO}$  9.6 mol%) の表面張力と黒鉛台の粗さとの関係 ( $1200^\circ\text{C}$ )

| 黒鉛台の粗さ<br>(エメリー紙の番号) | 表面張力<br>(dyne/cm) |
|----------------------|-------------------|
| 3                    | 320               |
| 2/0                  | 323.8             |
| 4/0                  | 323.0             |
| 6/0                  | 323.8             |



第2図 表面張力への試料重量の影響

測定は清浄化された窒素ガスを毎分30ccの速さで通じつつ行われた。まず $1350^\circ\text{C}$ に昇温後徐々に温度を下げ、 $1300$ ,  $1200$ ,  $1100^\circ\text{C}$ にそれぞれ15分間保持して後に試料の形を望遠写真機(a)によつて撮影しその形状より表面張力密度を算出した。温度は、 $P_t \sim P_t \cdot R_h$ 熱電対(j)によつて測定した。



第3図 1200°Cにおける表面張力と保持時間の関係

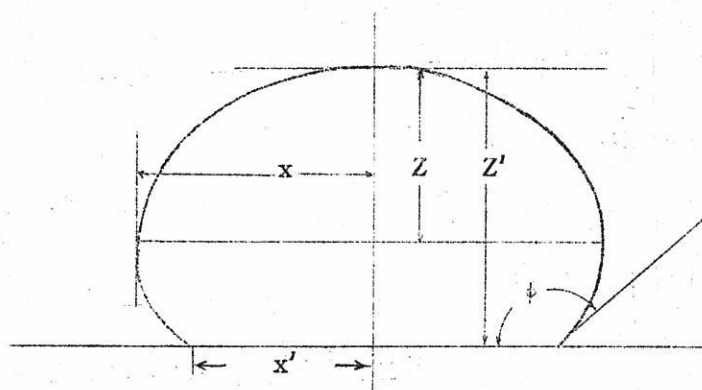
試料は珪酸( $\text{SiO}_2$  99.1%), アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 99%) マグネシヤ( $\text{MgO}$  98.0%) および  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MnO}$  として化学用純炭酸塩を用いた。珪酸塩への硫黄の影響をみるために  $\text{Na}_2\text{S}$  を添加した。試料は  $\text{Na}_2\text{O}$  44.5mol%,  $\text{SiO}_2$  55.5mol% を基本系としてこれに  $\text{CaO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$  を 5, 10, 15mol% 加えてクリプトル炉中で高アルミナのつぼで溶解し約 1400°C において気泡のなくなるまで保持してのち金属板上に流出冷却してのち使用した。

### III 計算式

望遠写真機によつてフィルムに写された珪酸塩の形状は印画紙上に拡大され計算に必要な寸法が測定され(1)(2)式によつて表面張力が算出される。すなわち第4図の如く水平面上におかれた液滴の形状より表面張力を計算するには Adam, Bashforth<sup>4)</sup> の式を用いた。

$$\gamma = g b_2 d / \beta \quad (1)$$

$$V = \frac{\pi (b \cdot x')^2}{\beta} \left\{ \frac{2}{b} - \frac{2 \sin \phi}{x} + \frac{\beta Z'}{b^2} \right\} \quad (2)$$



第4図 静滴のスケッチ

こゝに  $r$  : 表面張力  $\text{dyne/cm}$

$g$  : 重力加速度  $\text{cm/sec}^2$

$d$  : 溶融珪酸塩の密度  $\rho/\text{cm}^3$

$b \cdot \beta$  : 滴の形状で定まる常数

$V$  : 滴の体積  $\text{cm}^3$

$\phi$  : 接触角

$x', Z'$  : 滴の底部, 半径と高さ  $\text{cm}$

#### IV 結果および考察

本実験における  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  基本系の測定結果を他の測定者<sup>5)6)</sup>の値と比較したものが第2表である。一般に珪酸塩の表面張力の測定値は各測定者によつてかなり相違がある。

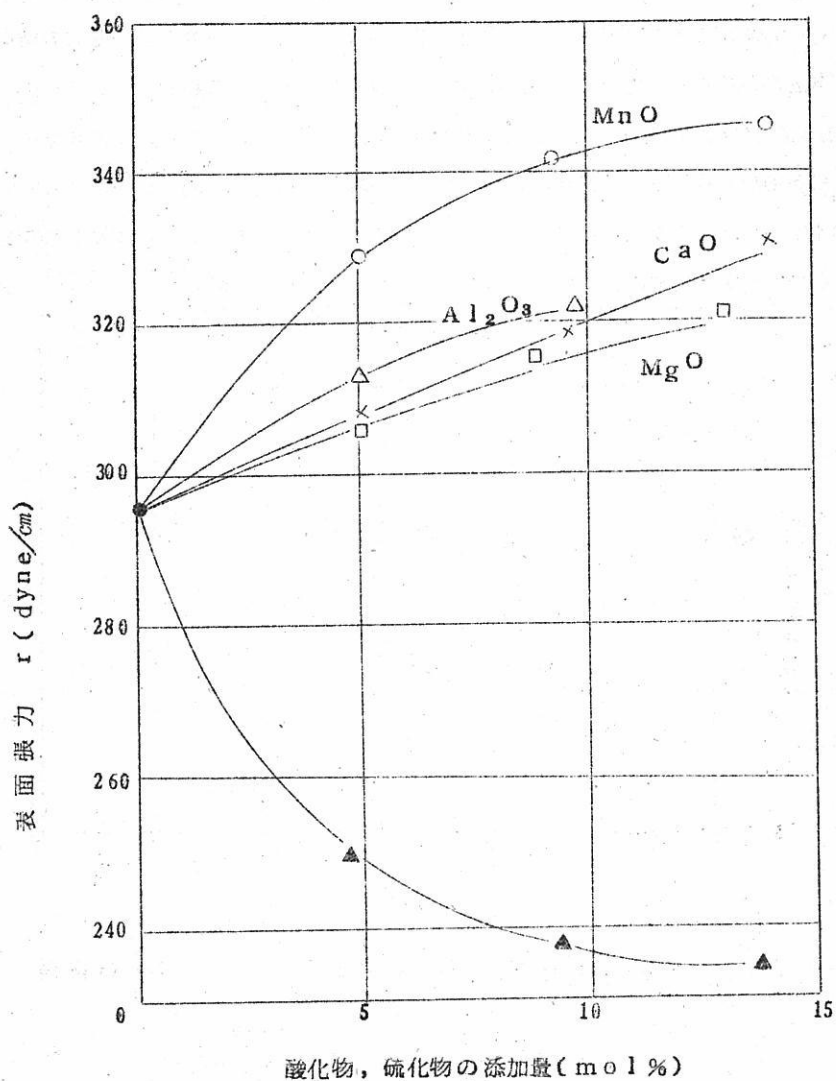
第2表 種々な方法によつて得られた珪酸ソーダの表面張力の値の比較 (1300°C)

| 化 学 成 分                             |                              | 表面張力<br>( $\text{dyne/cm}$ ) | 測定方法                | 雰囲気 | 文献番号  |
|-------------------------------------|------------------------------|------------------------------|---------------------|-----|-------|
| $\text{Na}_2\text{O}(\text{mol}\%)$ | $\text{SiO}_2(\text{mol}\%)$ |                              |                     |     |       |
| 44.6                                | 55.4                         | 303                          | dipping<br>cylinder | 空 気 | (5)   |
| 44.6                                | 55.4                         | 285                          | dipping<br>cylinder | 空 気 | (6)   |
| 44.5                                | 55.5                         | 296                          | sessile<br>drop     | 窒 素 | 著者の測定 |

り  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  系においても約10%の差がみられる。これは雰囲気や測定方法の相違に起因するものである。

1. 組成による表面張力の変化

$\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  基本系に  $\text{MnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  の各酸化物および,  $\text{Na}_2\text{S}$  を加えた場合,  $1300^\circ\text{C}$  における測定結果を総合すると第5図の如くなる。

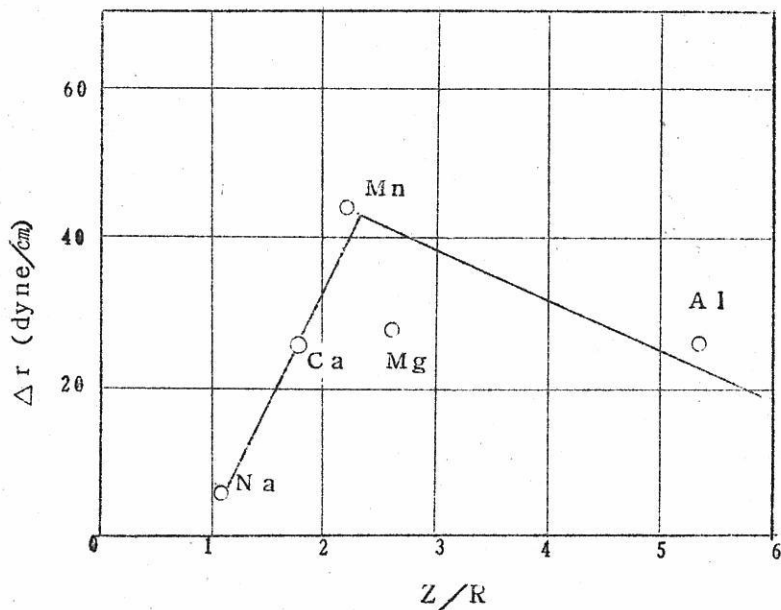


第5図 珪酸ソーダの表面張力への酸化物、硫化物の影響



第5図より酸化物が加えられた場合、表面張力は増加し  $\text{Na}_2\text{S}$  を加えた場合には急激に減少を示した。各酸化物の添加による表面張力の増加の度合は酸化物の種類によつて異なり、その影響は  $\text{MnO} > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{CaO} > \text{MgO}$  の順となつている。

溶融珪酸塩は現在までの多くの研究によつてイオン性溶液であることは明らかである。そのため溶融珪酸塩の表面張力はイオン間の相互作用に依存すると考えられる。この相互作用の強さを示すパラメーターとして陽イオン、酸素間引力を考える。Dietsel<sup>7)</sup> は以前に一定組成のガラスに任意の酸化物を単位重量%添加した場合の表面張力の増加  $F$  と  $Z/R$  との関係を示している。 $Z/R$  は陽イオン、酸素間引力の類似のパラメーターである。ここに  $Z$  は陽イオンのイオン価であり、 $R$  はイオン半径である。我々もこの  $Z/R$  を用いて基本系に各種酸化物が添加された場合の表面張力の増加量  $\Delta r$  との関係を図示すると第6図の如くである。図より酸化物添加による表面張力の増加量  $\Delta r$  は  $Z/R$  の大きさの順 ( $\text{Mn} > \text{Ca} > \text{Na}$ ) は規則性をもつて増加するのがわかる。それは  $\text{Mn}^{++} > \text{Ca}^{++} > \text{Na}^+$



第6図 表面張力の増加量  $\Delta r$  と  $Z/R$  との関係

$Z$  : 陽イオンの原子価

$R$  : 陽イオンのイオン半径

の順に静電極性の強さが大となるため表面張力が増大するのである。ところが  $\text{MgO}$ 、

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が添加されるときはAl, MgのZ/Rが大きいにかかわらず表面張力の増加は小さい。これはZ/Rの大きいためにAl<sup>3+</sup>は周りにO<sup>2-</sup>を配位し錯イオン形成するためと考えられる。Mg<sup>2+</sup>について錯イオン形成の可能性が強いことが推察される。

Lyon<sup>8)</sup> は酸化物の表面張力因子を計算しているが、最近Bonni, Derge<sup>9)</sup> によつてさらに正確な値が出されている。そのデータを用いて(3)式によつて、成分割合が知れると表面張力を計算することができる。

$$r = M_1 F_1 + M_2 F_2 + M_3 F_3 + \dots + M_i F_i \quad (3)$$

r : 表面張力 dyne/cm

M<sub>i</sub> : i 番目の成分のmol%

F<sub>i</sub> : i 番目の成分の表面

この式を用いてBonni, Dergeのデータを代入して本実験の珪酸塩の1300℃における表面張力を計算したものが第3表の計算値の欄である。実測値の欄と比較すると、MnOを含む係を除いてかなり良好な一致が見られる。

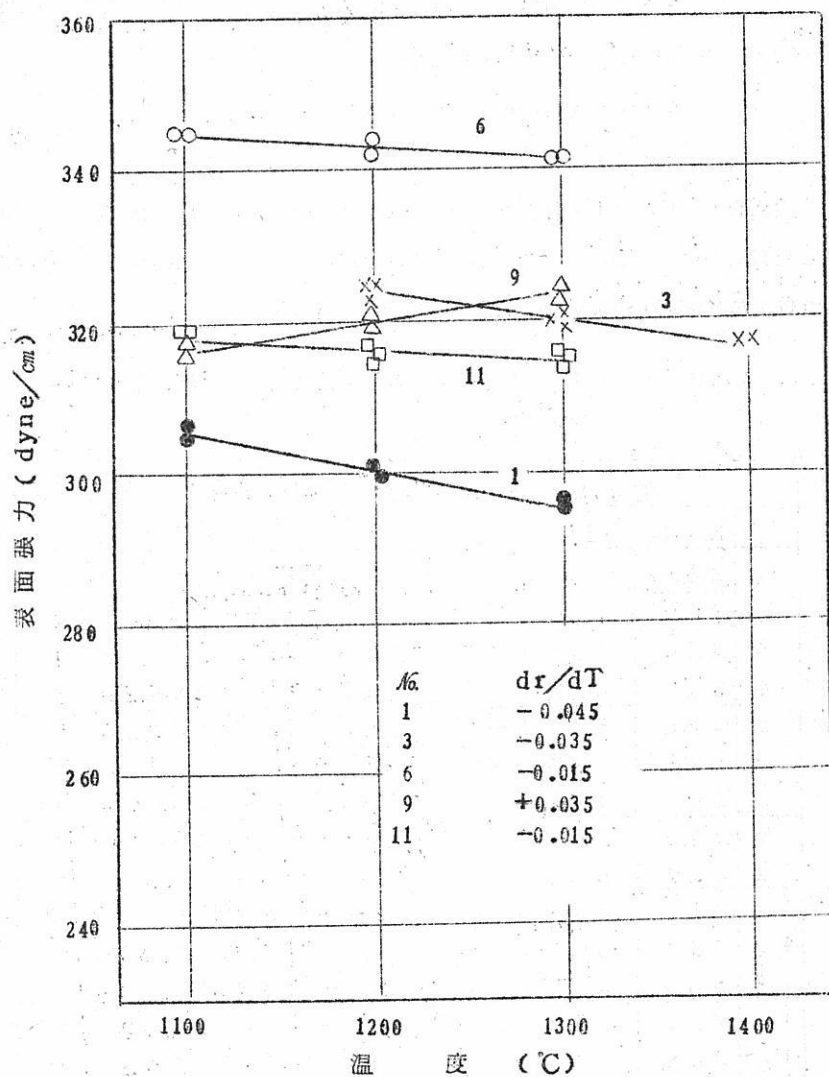
第3表 1300℃における溶融珪酸塩の表面張力と密度の値

|    | 化学成分 (mol%)       |                  |                                    | 表面張力(dyne/cm) |     | 密度    |
|----|-------------------|------------------|------------------------------------|---------------|-----|-------|
|    | Na <sub>2</sub> O | SiO <sub>2</sub> |                                    | 計算値           | 測定値 |       |
| 1  | 44.5              | 55.5             | —                                  | 298           | 296 | 2.20  |
| 2  | 41.9              | 53.0             | CaO 5.1                            | 310           | 310 | 2.28  |
| 3  | 40.0              | 50.4             | " 9.6                              | 327           | 319 | 2.33  |
| 4  | 38.0              | 47.8             | " 14.2                             | 333           | 330 | 2.44  |
| 5  | 42.0              | 53.0             | MnO 5.0                            | 314           | 328 | 2.415 |
| 6  | 40.2              | 50.6             | " 9.2                              | 329           | 341 | 2.48  |
| 7  | 38.1              | 47.9             | " 14.0                             | 357           | 345 | 2.495 |
| 8  | 42.0              | 53.1             | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 4.9 | 313           | 312 | 2.37  |
| 9  | 39.9              | 50.5             | " 9.6                              | 330           | 324 | 2.445 |
| 10 | 41.9              | 52.9             | MgO 5.2                            | 307           | 306 | 2.32  |
| 11 | 40.4              | 50.8             | " 8.8                              | 315           | 315 | 2.35  |
| 12 | 38.3              | 48.4             | " 13.3                             | 326           | 320 | 2.43  |
| 13 | 42.1              | 53.2             | Na <sub>2</sub> S 4.7              |               | 250 | 2.215 |
| 14 | 40.6              | 51.1             | " 8.3                              |               | 238 | 2.22  |
| 15 | 38.2              | 48.3             | " 13.5                             |               | 236 | 2.25  |

$\text{Na}_2\text{S}$ を加えた場合表面張力は急激に減少する。これは硫黄の表面活性作用の結果と考えられる。<sup>10)</sup>

## 2. 温度による表面張力の変化

珪酸塩の表面張力の温度による変化の一例を第7図に示す。図より表面張力は  $\text{Al}_2\text{O}_3$

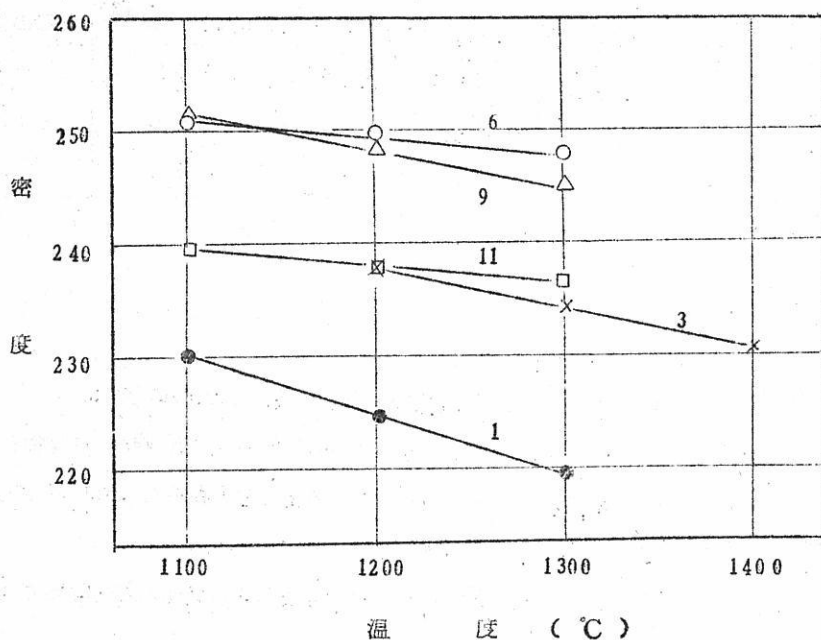


第7図 温度による表面張力の変化  
直線に記された番号は第3表に示した珪酸塩成分を有することを示す。

を含む系を除いて温度の上昇と共に減少する。 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  基本系の温度係数は  $-0.05 \text{ dyne/cm}^\circ\text{C}$  であつて, Shartsis, Spinner<sup>6)</sup> の値  $-0.05 \text{ dyne/cm}^\circ\text{C}$  とよく一致している。 $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{CaO}$  が加えられた場合温度係数は添加量, 酸化物の種類によつて異なるが,  $-0.0015 \sim -0.05 \text{ dyne/cm}^\circ\text{C}$  の間にあつた。しかし  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を含む系で  $+0.035 \sim +0.058 \text{ dyne/cm}^\circ\text{C}$  を示し係数は正であつた。

一般に液体の表面張力は温度の上昇と共に減少するのが普通である。基本系及び  $\text{MnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  を含む系においては普通の液体と違わないが  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を含む系においては明らかに異常性を示す。この異常性は二元系珪酸塩においてもしばしば見うけられている<sup>5)</sup> これは珪酸塩溶液中に存在する珪酸イオンの重合に起因するもので, 温度の上昇と共にこの重合度が減少する結果, 小さくなつた珪酸イオンと陽イオン間の静電引力の増加によつて表面張力が増大すると考えられる。

### 3. 密度の測定



第8図 温度による珪酸塩の密度の変化  
直線に記された番号は第3表に示した珪酸塩成分を有することを示す

本実験の測定法においては表面張力の測定と同時に溶融状態での密度の測定が可能である。1300°Cにおける各珪酸塩の密度の値を第3表に示す。さらに基本系に酸化物が10 mol%添加された場合の密度と温度との関係を第8図に示す。酸化物の添加によつて密度は増大しその割合は $MnO > Al_2O_3 > MgO > CaO$ の順であつた。また温度の上昇と共に密度は減少を示した。本実験の測定法による測定値を他の測定者<sup>11)12)13)</sup>の値と比較したものが第4表である。これより本測定法においてえられた値は他の測定値とよく一致している。この方法において特に従来の方法によつて測定困難な凝固点近傍の粘性の大きい時には有利と思われる。

第4表 1300°Cにおいて種々な方法によつて得られた $Na_2O-SiO_2$ 珪酸塩の密度の値の比較

| 化学成分 (mol%) |         | 密 度                 |                         |                        |       |
|-------------|---------|---------------------|-------------------------|------------------------|-------|
| $Na_2O$     | $SiO_2$ | Esin <sup>11)</sup> | Shartsis <sup>12)</sup> | Bockris <sup>13)</sup> | 著者の測定 |
| 29.3        | 70.7    | 2.18                | 2.20                    | 2.23                   | —     |
| 44.5        | 55.5    | (2.17)              | (2.195)                 | 2.22                   | 2.20  |
| 49.1        | 50.9    | 2.16                | 2.19                    | 2.21                   | —     |

#### V 総 括

静滴法によつて溶融珪酸塩の表面張力および密度を測定して次の結果をえた。

(1)  $Na_2O$  (44.5 mol%)  $SiO_2$  (55.5 mol%) 系珪酸塩に酸化物 ( $CaO$ ,  $MnO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ) を加えると表面張力は増大し、その割合は $MnO$ が最大で以下 $Al_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ の順であつた。

(2)  $Na_2S$ の添加によつて珪酸塩に硫黄を含有せしめた場合表面張力は急激に減少した。

(3) 各珪酸塩の表面張力の温度係数は負であつたが $Al_2O_3$ を含む系では正となり、この系においては会合性液体の挙動を示す。



(4) 溶融珪酸塩の密度は温度上昇と共に減少を示す。

文 献

- 1) B.S.Ellefson, N.W.Taylor ; J.Amer. Ceram. Soc. 21, (1938).193.
- 2) C.L.Babcock.; J.Amer, Ceram, Soc.,23, (1940).12.
- 3) R.M.Williams, H.E.Simpson; J.Amer, Ceram.Soc.34(1951)280
- 4) F.Bashforth, J.C.Adams ; An attempt to test theories of Cappilarity(1883)
- 5) T.B.King ; J.Soc.Glass. Tech.35(1951)241.
- 6) L.Shartsis. S.Spinner ; J.Besearch NBS .46(1951) 385.
- 7) Physical. Chcmistry of melt (1953).p35.
- 8) F.C.Lyon ; J.Amer. Ceram. Soc.,27(1944)186
- 9) R.E.Boni, G.Derge, J.Metals,7.(1956),53.
- 10) R.E.Boni, G.Derge : J.Metals, 7 (1956),59.
- 11) O.A.Esin ; Zhur. Prikl. Khim., 29 (1956),261.
- 12) L.Shartsis ; S.Spinner ; J.Amer, Ceram. Soc.35 (1952).155.
- 13) J.O.M. Bockris ; Trans. Faraday Soc. 52 (1956) No 3 299.

# UO<sub>3</sub>-U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>系, U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-UO<sub>2</sub>系および UF<sub>4</sub>-UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>系のX線回折線図の応用

大阪金属工業KK 淀川製作所  
宇 梶 六 夫

## I. 結 言

ウラン精錬途上においては各種のウラン酸化物、弗化物またはこれらの混合物が生成し、反応経過の解析には相当多数のこれら物質の組成を何等かの手段でしらべる必要がある。通常その方法としては化学分析が最も多く用いられ、X線的な手段は主としてその回折線図からの物質の固定、または解析に用いられている様である。

この研究ではX線回折線図の強度比からこれら混合物の組成比を知る目的で、実験から得られた代表的な回折線図を示すUO<sub>3</sub>, U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, UO<sub>2</sub>, UF<sub>4</sub> およびUO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>を原料として、これらを適当量ずつ混合したときの回折線の強度の変化から組成比を知る手段を試みたので報告する。

## II. 実 験 方 法

実際にもつとも問題になるのはUO<sub>3</sub>-U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-UO<sub>2</sub>およびUF<sub>4</sub>-UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>の組み合わせの場合であって、他の系統については殆んど必要でない。そこでこれら3組の混合物について代表的な回折線を選び検討した。X線回折図の測定には粉末X線回折装置(理学電機製, D-3F)を使用し、反射法で行った。測定条件は対陰極にCuを使用し、X線管の電圧は60KV, 電子電流60mAでNiフィルターを使用しCuKβ線を除き、CuKα線で実験した。ゴニオメーターの回転速度は毎分2°~1/4°に適宜とり入射X線の開き角は1°, ガイガー管のスリット幅は0.1mmである。

## III. 結 果

### 1. 各原料の回折線

UO<sub>3</sub>(重ウラン酸アンモニウムの熱分解物), U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, UO<sub>2</sub>, UF<sub>4</sub>(UO<sub>2</sub>に無水弗酸を作用)およびUO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>(UO<sub>3</sub>に無水弗酸を作用)のX線回折結果をそれぞれ表1, 2, 3, 4および5表に示す。

| $2\theta^\circ$ | $a(\text{\AA})$ | $I/I_0$ | $2\theta^\circ$ | $d(\text{\AA})$ | $I/I_0$ |
|-----------------|-----------------|---------|-----------------|-----------------|---------|
| 12.4            | 7.14            | 21      | 45.2            | 2.01            | 8       |
| 17.4            | 5.10            | 8       | 46.7            | 1.95            | 35      |
| 18.5            | 4.80            | 34      | 47.4            | 1.92            | 33      |
| 24.0            | 3.71            | 14      | 48.0            | 1.90            | 18      |
| 24.8            | 3.59            | 16      | 51.0            | 1.80            | 10      |
| 26.1            | 3.41            | 56      | 55.6            | 1.71            | 17      |
| 29.0            | 3.08            | 70      | 55.0            | 1.67            | 9       |
| 29.5            | 3.03            | 100     | 58.2            | 1.59            | 8       |
| 36.4            | 2.47            | 36      | 60.2            | 1.54            | 10      |
| 41.5            | 2.18            | 6       | 61.2            | 1.51            | 10      |
| 43.6            | 2.08            | 7       |                 |                 |         |

表1 表  $UO_3$  (ADU から) の回折線

| hkl | $2\theta^\circ$ | $d(\text{\AA})$ |         | $I/I_0$ |                       |
|-----|-----------------|-----------------|---------|---------|-----------------------|
|     |                 | 当実験             | A.S.T.M | 当実験     | A.S.T.M <sup>1)</sup> |
| 001 | 21.4            | 4.15            | 4.15    | 95      | 100                   |
| 110 | 26.0            | 3.43            | 3.43    | 100     | 100                   |
| 200 | 26.5            | 3.37            | 3.36    | 53      | 50                    |
| 111 | 34.0            | 2.64            | 2.64    | 70      | 90                    |
| 201 | 34.4            | 2.61            | 2.61    | 39      | 40                    |
| 002 | 43.7            | 2.07            | 2.07    | 19      | 40                    |
| 020 | 45.5            | 1.99            | 1.99    | 13      | 20                    |
| 310 | 46.5            | 1.95            | 1.95    | 25      | 40                    |

表2 表  $U_3O_8$  の回折線

| h k l | $2\theta^\circ$ | d(Å) |         | $I/I_0$ |         |
|-------|-----------------|------|---------|---------|---------|
|       |                 | 当実験  | A.S.T.M | 当実験     | A.S.T.M |
| 1 1 1 | 28.4            | 3.14 | 3.16    | 100     | 100     |
| 2 0 0 | 32.8            | 2.74 | 2.74    | 45      | 48      |
| 2 2 0 | 47.1            | 1.93 | 1.93    | 54      | 49      |
| 3 1 1 | 55.8            | 1.65 | 1.65    | 49      | 47      |
| 2 2-2 | 58.4            | 1.58 | 1.58    | 10      | 13      |
| 4 0 0 | 68.6            | 1.37 | 1.37    | 8       | 9       |
| 3 3 1 | 75.8            | 1.25 | 1.26    | 17      | 18      |
| 4 2 0 | 78.1            | 1.22 | 1.22    | 12      | 15      |

表 3 表  $UO_2$  の回折線

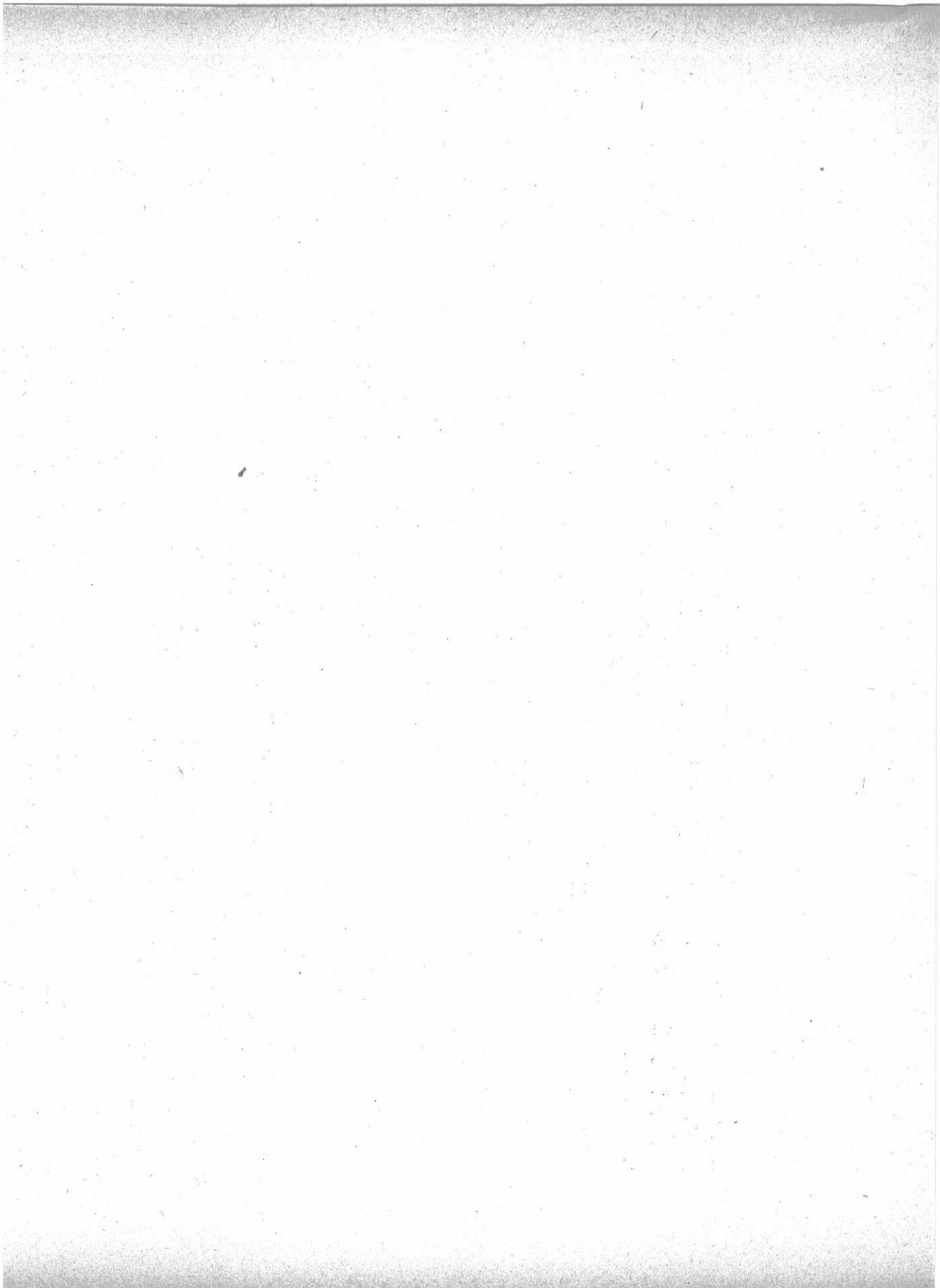
| $2\theta^\circ$ | d(Å) |                 |                 | $I/I_0$ |                 |                 |
|-----------------|------|-----------------|-----------------|---------|-----------------|-----------------|
|                 | 当実験  | A.S.T.M.<br>(1) | A.S.T.M.<br>(2) | 当実験     | A.S.T.M.<br>(1) | A.S.T.M.<br>(2) |
| 17.0            | 5.22 | 5.16            | 5.22            | 100     | 100             | 75              |
| 25.2            | 3.55 | 3.51            | 3.53            | 38      | 59              | 50              |
| 27.1            | 3.29 | 3.21            | 3.29            | 27      | 26              | 26              |
| 33.8            | 2.65 | 2.65            | 2.65            | 9       | 12              | TRD             |
| 34.5            | 2.60 | 2.60            | 2.60            | 14      | 22              | 10              |
| 37.9            | 2.37 | 2.38            | —               | 7       | 5               | —               |
| 43.1            | 2.10 | 2.10            | 2.09            | 16      | 58              | 100             |
| 46.8            | 1.94 | 1.95            | 1.94            | 16      | 53              | 100             |
| 47.7            | 1.91 | 1.90            | —               | 16      | 6               | —               |
| 50.4            | 1.81 | 1.80            | 1.80            | 3       | 17              | 25              |
| 51.5            | 1.77 | 1.78            | 1.77            | 3       | 12              | 15              |
| 52.6            | 1.74 | 1.74            | 1.74            | 3       | 7               | 15              |
| 56.1            | 1.64 | 1.64            | 1.63            | 7       | 28              | 75              |

表 5 表  $UO_2F_2$  の回折線

| 2 $\theta$ (°)     |                       |       | d (Å) |         |      | I/I <sub>0</sub> |         |     |
|--------------------|-----------------------|-------|-------|---------|------|------------------|---------|-----|
| Dunn <sup>2)</sup> | Shankar <sup>3)</sup> | 当実験   | Dunn  | Shankar | 当実験  | Dunn             | Shankar | 当実験 |
|                    |                       | 1 1.8 |       |         | 7.50 |                  |         | 13  |
|                    |                       | 1 3.4 |       |         | 6.61 |                  |         | 13  |
| 2 1.5              | 2 1.3                 | 2 1.0 | 4 1.3 | 4.17    | 4.22 | 75               | 60      | 8   |
| 2 2.9              | 2 2.7                 | 2 2.5 | 3.88  | 3.91    | 3.95 | 40               | 30      | 57  |
| 2 4.2              | 2 4.2                 | 2 3.9 | 3.67  | 3.69    | 3.72 | 100              | 80      | 100 |
| 2 5.5              | 2 5.4                 | 2 5.0 | 3.50  | 3.53    | 3.55 | 40               | 10      | 45  |
| 2 6.8              | 2 6.7                 | 2 6.4 | 3.32  | 3.34    | 3.38 | 20               | 5       | 27  |
| 2 7.4              | 2 7.35                | 2 7.0 | 3.25  | 3.26    | 3.30 | 50               | 40      | 47  |
|                    |                       | 2 7.2 |       |         | 3.28 |                  |         | 53  |
| 3 2.3              | 3 2.55                | 3 2.0 | 2.77  | 2.75    | 2.80 | 10               | 2       | 8   |
| 3 3.5              | 3 3.3                 | 3 3.2 | 2.67  | 2.69    | 2.69 | 25               | 10      | 20  |
|                    |                       | 3 3.5 |       |         | 2.67 |                  |         | 18  |
| 3 4.0              |                       |       | 2.64  |         |      | 15               |         |     |
| 3 5.1              | 3 5.2                 | 3 4.7 | 2.56  | 2.55    | 2.58 | 12               | 2       | 8   |
| 3 6.7              |                       | 3 6.2 | 2.45  |         | 2.48 | 15               |         | 12  |
| 3 7.0              |                       | 3 6.6 | 2.43  |         | 2.46 | 12               |         | 8   |
| 3 9.3              | 3 9.3                 | 3 8.9 | 2.29  | 2.29    | 2.32 | 10               | 2       | 5   |
| 4 1.4              |                       | 4 1.2 | 2.18  |         | 2.19 | 10               |         | 5   |
| 4 3.1              | 4 3.0                 | 4 2.6 | 2.10  | 2.10    | 2.12 | 36               | 6       | 14  |
| 4 4.0              | 4 3.7                 | 4 3.5 | 2.06  | 2.07    | 2.09 | 70               | 10      | 36  |
|                    |                       | 4 3.7 |       |         | 2.07 |                  |         | 43  |
| 4 5.1              | 4 4.85                | 4 4.7 | 2.01  | 2.02    | 2.03 | 15               | 100     | 10  |
|                    |                       | 4 5.2 |       |         | 2.00 |                  |         | 22  |
| 4 5.6              | 4 5.6                 | 4 5.7 | 1.99  | 1.99    | 1.99 | 35               | 25      | 18  |
| 4 6.1              |                       |       | 1.97  |         |      | 35               |         |     |
|                    | 4 6.6                 | 4 6.6 |       | 1.95    | 1.95 |                  | 5       | 30  |
| 4 7.1              |                       | 4 7.2 | 1.93  |         | 1.93 | 1.00             |         | 15  |
| 4 7.6              |                       | 4 7.7 | 1.91  |         | 1.91 | 35               |         | 13  |
| 4 8.1              |                       | 4 8.2 | 1.89  |         | 1.89 | 25               |         | 16  |
| 4 8.7              |                       | 4 9.3 | 1.87  | 1.85    | 1.85 | 60               | 40      | 8   |
| 4 9.5              |                       | 1.84  | 12    |         |      |                  |         |     |

オ 4 表 UF<sub>4</sub> の回折線

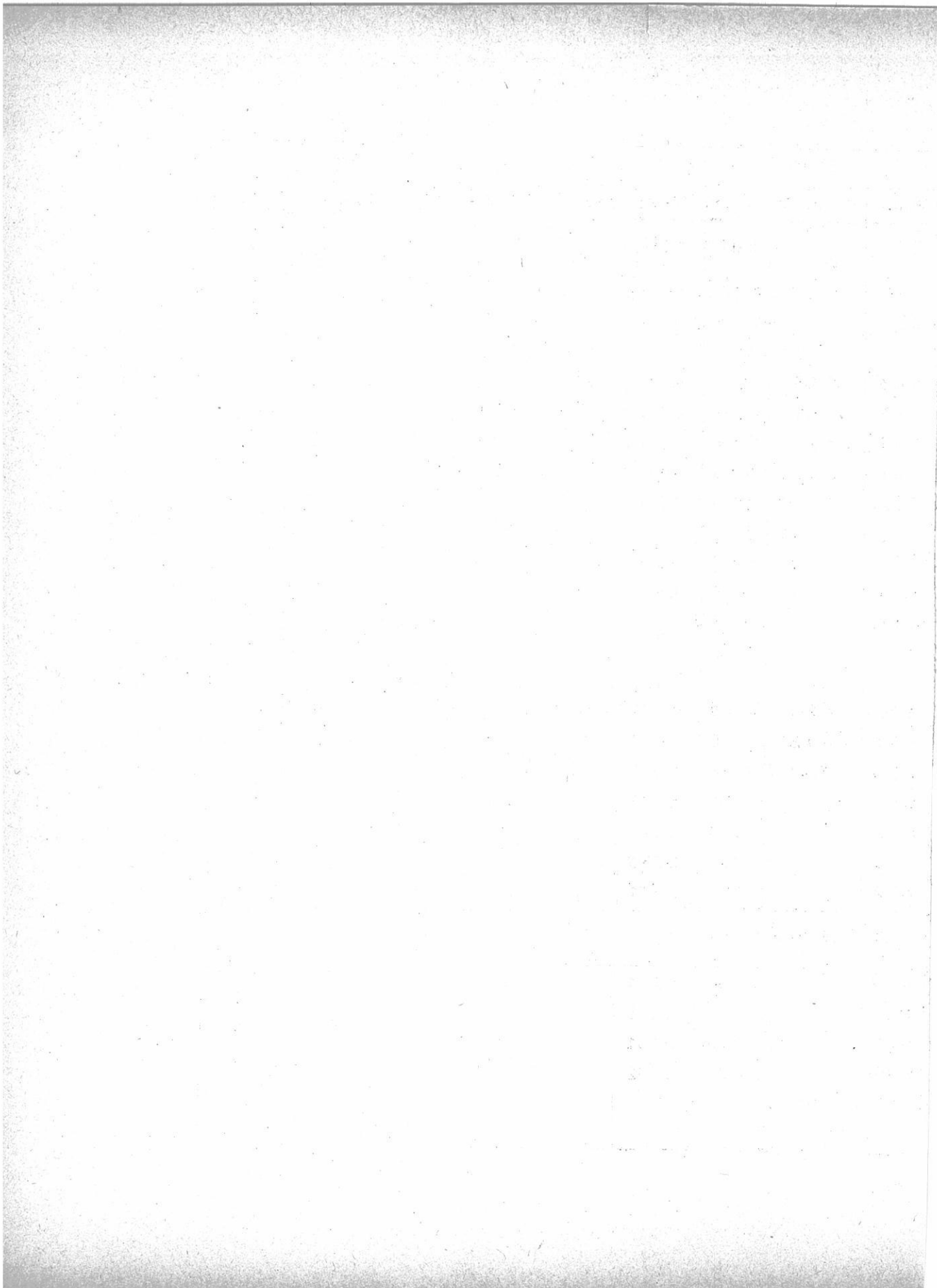




| 2θ (°)            |                   |      | d (Å) |              |       | I/I <sub>0</sub> |         |     |
|-------------------|-------------------|------|-------|--------------|-------|------------------|---------|-----|
| Dunn              | Shankar           | 当実験  | Dunn  | Shankar      | 当実験   | Dunn             | Shanker | 当実験 |
| 50.4              | 50.1<br>50.7      | 50.0 | 1.81  | 1.83<br>1.80 | 1.82  | 12               | 5<br>3  | 7   |
| 51.3              | 51.3              | 51.0 | 1.78  | 1.78         | 1.79  | 20               | 2       | 9   |
| 52.9              |                   | 52.8 | 1.73  |              | 1.73  | 20               |         | 9   |
|                   | 53.2 <sub>5</sub> | 53.7 |       | 1.72         | 1.71  |                  | 10      | 9   |
| 54.3              | 54.3              |      | 1.69  | 1.69         |       | 25               | 10      |     |
| 56.1              | 56.1              | 56.2 | 1.64  | 1.64         | 1.64  | 40               | 30      | 17  |
| 56.5              | 56.8              | 56.7 | 1.63  | 1.62         | 1.62  | 30               | 30      | 9   |
| 57.6              | 57.6              | 57.3 | 1.60  | 1.60         | 1.61  | 35               | 1       | 9   |
| 58.4              |                   | 58.3 | 1.58  |              | 1.58  | 8                |         | 4   |
|                   |                   | 59.3 |       |              | 1.56  |                  |         | 6   |
| 59.7              |                   | 59.8 | 1.55  |              | 1.55  | 20               |         | 9   |
| 60.1              | 60.5              |      | 1.54  | 1.53         |       | 35               | 10      |     |
| 61.4              |                   | 61.4 | 1.51  |              | 1.51  | 15               |         | 7   |
|                   |                   | 61.7 |       |              | 1.50  |                  |         | 7   |
| 62.1              |                   |      | 1.495 |              |       | 12               |         |     |
| 62.6 <sub>5</sub> | 62.8              | 62.3 | 1.483 | 1.48         | 1.49  | 50               | 30      | 14  |
| 64.4              | 64.2              | 64.2 | 1.447 | 1.45         | 1.45  | 35               | 10      | 8   |
| 65.6              | 65.2              | 65.6 | 1.423 | 1.43         | 1.42  | 70               | 10      | 17  |
| 66.9              |                   | 66.7 | 1.398 |              | 1.40  | 50               |         | 14  |
| 68.4              |                   | 68.3 | 1.372 |              | 1.37  | 35               |         | 9   |
| 69.3              |                   | 69.2 | 1.356 |              | 1.357 | 20               |         | 5   |
| 70.2              |                   | 70.0 | 1.341 |              | 1.344 | 60               |         | 14  |

以下強い line のみ

|      |  |      |       |  |       |    |  |   |
|------|--|------|-------|--|-------|----|--|---|
| 75.4 |  | 75.2 | 1.261 |  | 1.263 | 60 |  | 8 |
| 79.9 |  | 79.4 | 1.203 |  | 1.207 | 50 |  | 9 |
| 85.9 |  | 86.0 | 1.131 |  | 1.130 | 40 |  | 9 |
| 90.9 |  | 90.8 | 1.082 |  | 1.083 | 50 |  | 9 |



2. 回折線の強度と組成比との関係

結果はオ1, 2および3図に示す。

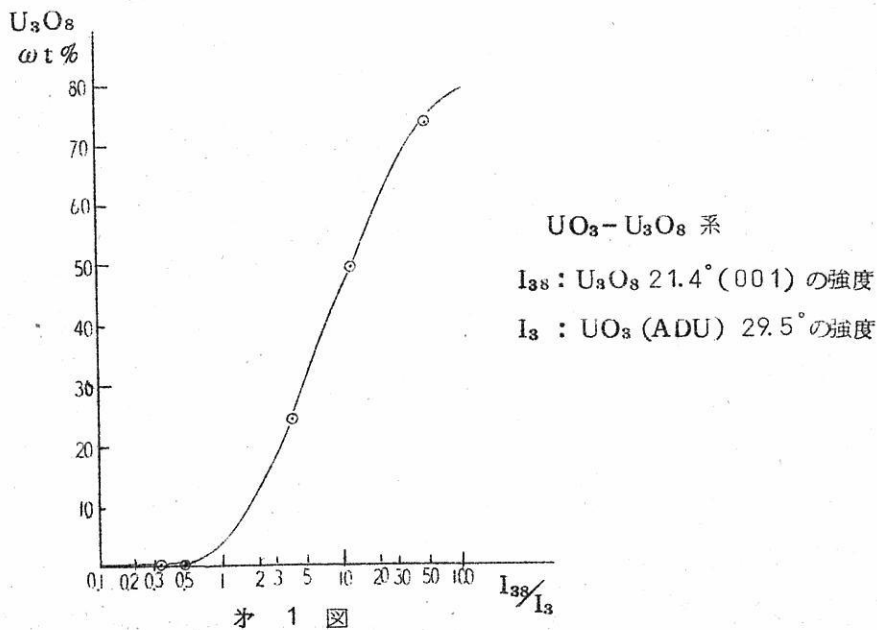
IV, 考察および総括

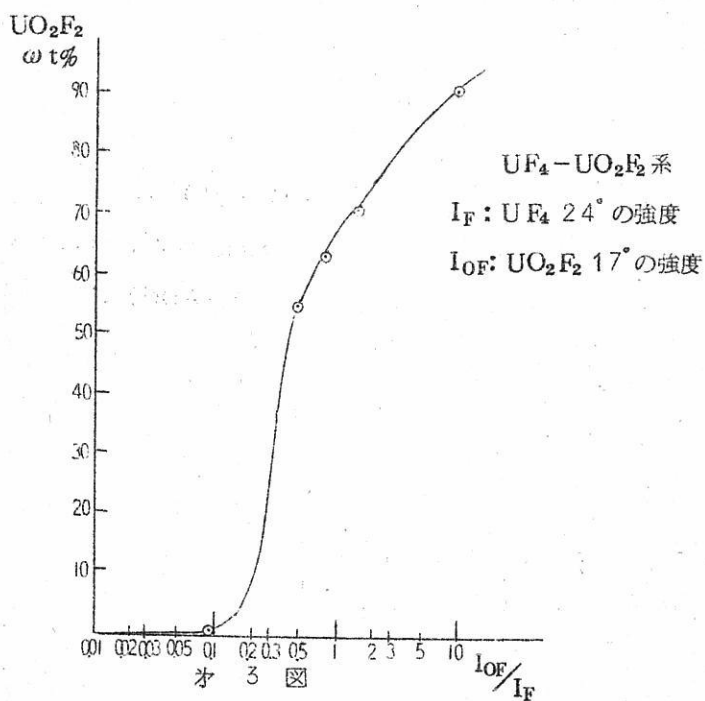
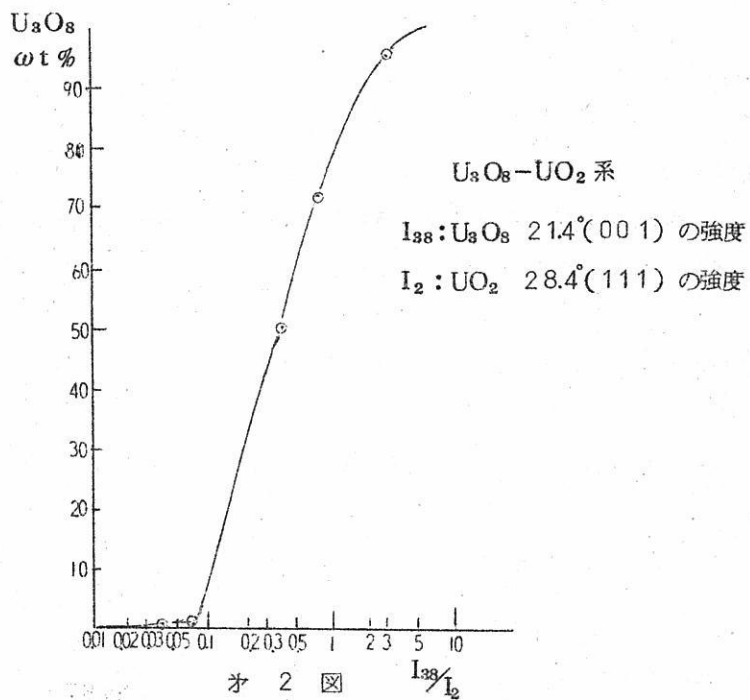
オ1, 2および3図から解るように,  $U_3O_8$  または  $UO_2F_2$  が 1~90 % 程度含まれる場合には, 組成比と強度比との間に関係があるように思われるが, 実際の場合における精度についてはなお検討の余地が残されている。しかしながら次のことだけは結論できると思われる。

- (1)  $UO_3$  (ADU から) -  $U_3O_8$  系では  $I_{38}$  が殆んどない場合にはまず  $U_3O_8$  も含まれていない。
- (2)  $U_3O_8$  -  $UO_2$  系では  $I_{38}$  が小さいからと言って  $U_3O_8$  も少いと言うには危険性がある。
- (3)  $UF_4$  -  $UO_2F_2$  系の  $I_{OF}$  についてもオ(2)項と同様のことが言える。

参 照 文 献

- 1) A.S.T.M. card (1957)
- 2) H.W. Dunn, ORNL-2092 (1956)
- 3) J. Shankar et al, Anal. Chem., 29 1374 (1957)







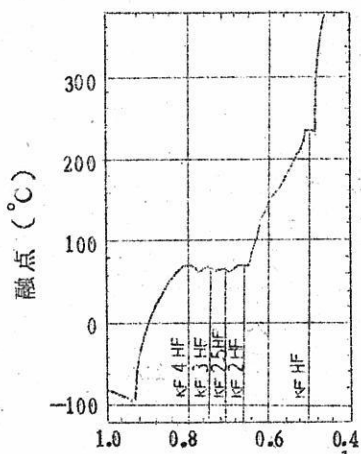
## 中温領域熔融塩電解によるフッ素の製造

京大工 渡 辺 信 淳

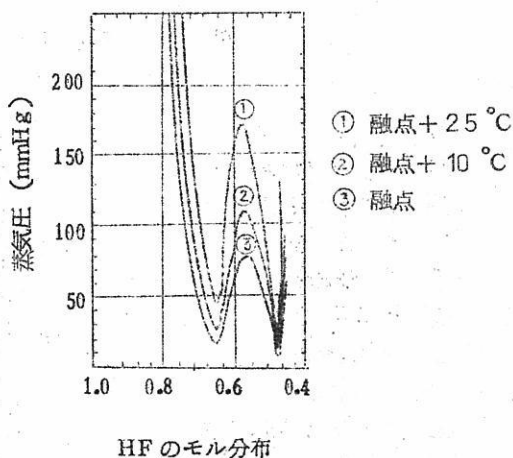
### 1. 緒 言

1886年H. Moissan<sup>1)</sup> はフッ化カリと無水フッ酸の混合物を白金製U字管の電解槽で電解してはじめてフッ素を製造した。その後Argo. W. L., Mathers. F. C., Humiston. B, Anderson. C. O<sup>2)</sup>らによつて,  $\text{KF} \cdot \text{HF}$  の組成物を電解浴として, 約 $250^\circ\text{C}$  で電解する高温法, ついてRuff, Lebeau, Damiens<sup>3)</sup>らによつて $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$  を電解浴とする $100^\circ\text{C}$  前後で操作する中温法が発達し, 第二次大戦中は原子力工業と相まつて中・高温法がアメリカおよびドイツにおいて比較的大規模に採用された。

電解に用いるフッ化カリと無水フッ酸の混合物の融点は第1図<sup>4)</sup>に示す如く, その融点からも, 高温, 中温, 低温の三領域が存在する。無水フッ酸の濃度と $\text{KF}-\text{HF}$ 混合物の蒸気圧を第2図<sup>5)</sup>に示す。 $\text{KF} \cdot \text{HF}$  および $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$  の分子化合物の生成する点で蒸



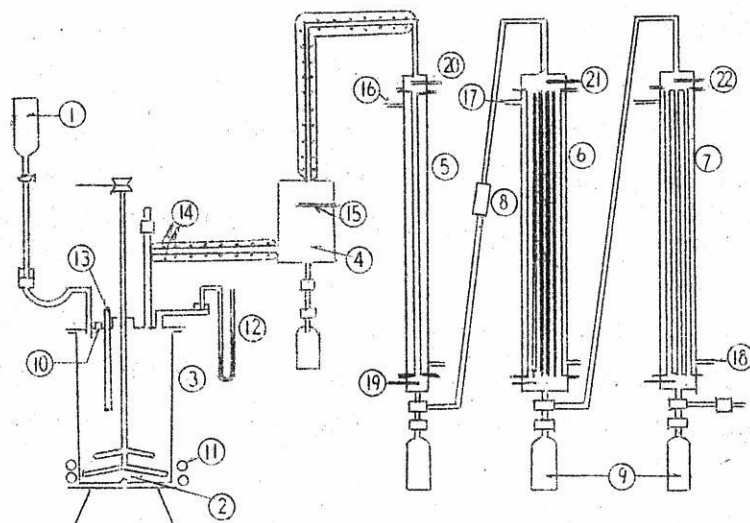
HFのモル分率  
KF-HF系の融点  
第 1 図



KF-HF系の蒸気圧

第 2 図

気圧が最小となり、これらの電解浴を用いるのが合理的と考えられる。KF・3HF 以上のフッ酸濃度のものは比較的低温（50℃以下）でも液状であるが、HFの蒸気圧、材質腐食の点で問題がある。一方KF・HFでは融点が高く（250℃）、温度調節、とくに浴組成の保持困難なる欠点を有する。また材質的にも銅やマグネシウム合金を必要とし腐食量も大きい。KF・2HFは浴組成が電解中変化しても、融点の変化が少なく、蒸気圧も低く、とくに電解槽材質に鉄を使用できる利点がある。電解浴の再生は乾燥した無水フッ酸を吹き込むことによつて行なわれ、工業的連続操業に最も適していると考えられる。



第3図 無水弗酸製造装置

- |                 |              |
|-----------------|--------------|
| ① 98%濃硫酸        | ⑫ 圧力計        |
| ② 原料フッ化カルシウム    | ⑬ 温度計        |
| ③ フッ酸発生器        | ⑭ ヒーター       |
| ④ 除塵室           | ⑮ 温度計        |
| ⑤ 第一凝縮器         | ⑯ 約50℃温水     |
| ⑥ 第二凝縮器         | ⑰ 約15℃冷却水    |
| ⑦ 第三凝縮器         | ⑱ -60℃~8℃冷却水 |
| ⑧ 流量計           | ⑲ } 温度計      |
| ⑨ 無水フッ酸補収容器     |              |
| ⑩ 原料フッ化カルシウム投入口 | ⑳ } 温度計      |
| ⑪ 加熱用バーナー       | ㉑ } 温度計      |
|                 | ㉒ } 温度計      |

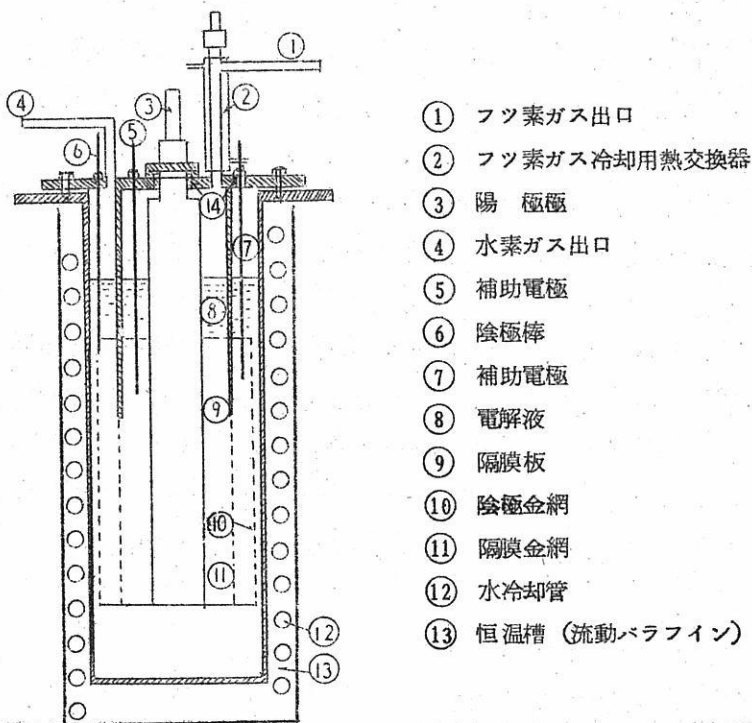
フッ素ガスは、ウラン濃縮のための六フッ化ウランの製造、原子炉用黒鉛の製造、ロケット燃料、フッ素化剤（高次フッ化物、フッ化ハロゲン、フッ化酸素、フッ化硫黄等）の製造に用途がみい出されている。

われわれは、100A容量のKF $\cdot$ 1.8HF $\sim$ KF $\cdot$ 2, 2HFを電解浴とする中温用フッ素電解槽と原料の無水フッ化水素製造装置を試作し、これにより実験を行なった。

## 2. 実験装置および実験方法

### (a) 原料無水フッ酸の製造

無水フッ酸の製造および精製法としては、吸収-蒸留法<sup>7)8)9)</sup>、冷却凝縮法<sup>10)11)</sup>、およびFremy塩の熱分解法<sup>12)13)</sup>などがある。無水フッ酸は沸点が19.6 $\sim$ 19.9 $^{\circ}$ Cで、比較的液化しやすいので、冷却凝縮法を採用した。この製造装置を第3図に示す。原料はフッ化カルシウムおよび98%濃硫酸を使用した。螢石の一定量をバッチ式回転レトルトに入れ、濃硫酸を一定流量で滴下する。常温ではつぎの副反応  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF} \rightleftharpoons \text{HSO}_3\text{F} + \text{H}_2\text{O}$  により酸の20%が消フツされるので、高温で反応させた。発生した



第4図 フッ素ガス電解槽

ガスは銅網を充填した除塵室を通り、ダスト粉末、硫酸、珪フッ酸塩、水分等が除去され第一段凝縮器で残りの不純物(共沸混合物等)を除去、第二段で予備冷却、第三凝縮器で98%以上の無水フッ酸をえた。分析法はHowshow Co.の分析法<sup>14)</sup>によつた。

#### (b) 電解槽および電解浴調製

第4図に電解槽の構造を示す。陽極は種々の黒鉛化度のカーボン棒 $6\text{ cm}\phi \times 50\text{ cm}$ のものを使用し、陰極は鉄網、電解槽は全鉄製で $\phi$ は20 cm、深さ56 cmのものを使用(容量25kg)。恒温槽は容量18ℓ鉄製、流動パラフィンを熱媒体とし、蛇管冷却管を用いて水で冷却し恒温を保つた。バツキングとしてはすべてテフロンを用い、パイプは鉄および銅、コックはモネル合金を用いた。圧力計は陽極室内および陰極室内の圧力を計り両発生ガスの混合爆発を防止するもので、フッ素ガスのみは一度窒素に置換して、その窒素の圧力を計ることにより求めた。陽極、陰極の照合電極(補助電極)として、銀棒、鉛棒などをテフロンでシールドして用いた。これらの電極の安定性は二本の電極の電位差を比較して差がなければ安定なものとして用いた。

電解浴の調製は市販のKF・HF(酸性フッ化カリ)20kgを少量づつ電解槽に入れ、その中に銅パイプを挿入して、これをポリエチレンパイプを無水フッ酸ポンプと連結し、無水フッ酸ポンプを約 $30^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ に加熱してHF蒸気をKF・HFに吸収させる。このとき多量の溶解熱を発生して熔融し、液体になる。順次酸性フッ化カリと無水フッ酸を加えて、丁度KF:HF=1:2, 1~2, 2の組成になるようにする。

つぎにこの電解浴中の水分の除去をせねばならない。市販の酸性フッ化カリにはわずかではあるが水分を含んでいるし、無水フッ酸といえども水を含有する。しかもこの調製した電解液はかなりの吸湿性がある。しかしこの水分を除去しようとして、加熱乾燥すればフッ酸が蒸発し、脱水が比較的困難である。また電解浴中に微量の水分が存在すれば、低電流密度でも、陽極効果がおこり、電圧は30V以上にもなり電流が流れなくなる。かつ水分を含んだまま電解を行うと、陽極がひどく侵される。このため、あらかじめ完全に脱水する必要があるが、これにはもちろん原料中の水分をできるだけ少くするとともに、低電流密度つまりフッ素の発生電位以下の電圧で電解脱水する。

### 3. 実験結果および考察

#### (a) 原料無水フッ酸の製造

無水フッ酸発生装置の加熱温度、硫酸の滴下速度、各凝縮器の冷却水温度等を変化さ



| 硫酸滴下<br>後の時間<br>min<br>(5cc/min) | 凝縮器上下のガス温度 (°C)          |      |          |      |          |     | 弗 驗 発<br>生 器 の<br>反 応 温 度<br>(°C) | 発 生 が<br>温 度<br>(°C) | 反 応 器<br>の 圧 力<br>(mmHg) | 不 完 全 凝 縮<br>に よ る ガ ス<br>も れ 気 泡 数<br>気 泡 数 / min |
|----------------------------------|--------------------------|------|----------|------|----------|-----|-----------------------------------|----------------------|--------------------------|--|
|                                  | Comd. 1.                 |      | Comd. 2. |      | Comd. 3. |     |                                   |                      |                          |  |
|                                  | 上                        | 下    | 上        | 下    | 上        | 下   |                                   |                      |                          |  |
| 0                                | 29.0                     | 38.0 | 11.2     | 12.0 | 9.5      | 9.0 | 120                               | 44                   | 35                       | 14   |
| 10                               | 37.0                     | 39.0 | 11.2     | 11.9 | 9.5      | 9.0 |                                   | 50                   | 80                       | 20   |
| 20                               | 54.2                     | 46.1 | 29.0     | 19.0 | 9.7      | 9.0 |                                   | 56                   | 50                       | 31   |
| 30                               | 57.0                     | 52.0 | 32.8     | 24.0 | 14.2     | 9.0 |                                   | 65                   | 35                       | 10   |
| 40                               | 55.0                     | 49.9 | 33.2     | 26.2 | 20.8     | 9.0 |                                   | 83                   | 80                       | 0  |
| 50                               | 56.0                     | 52.8 | 33.2     | 27.0 | 24.8     | 9.3 |                                   | 90                   | 75                       | 0  |
| 60                               | 56.0                     | 53.0 | 30.9     | 25.0 | 24.8     | 9.7 | 180                               | 108                  | 77                       | 0  |
| 70                               | 51.0                     | 49.0 | 26.1     | 23.0 | 20.0     | 9.7 |                                   | 113                  | 75                       | 0  |
| 80                               | 46.0                     | 42.8 | 22.0     | 20.0 | 17.2     | 9.7 |                                   | 113                  | 55                       | 0  |
| 90                               | 50.0                     | 42.7 | 19.0     | 18.0 | 16.9     | 9.5 |                                   | 116                  | 10                       | 0  |
| 100                              | 44.0                     | 42.0 | 18.0     | 17.0 | 11.2     | 9.2 |                                   | 121                  | 5                        | 26   |
| 110                              | 42.0                     | 41.8 | 16.0     | 16.0 | 10.9     | 9.0 |                                   | 118                  | 3                        | 30   |
| 120                              | 45.0                     | 44.8 | 15.0     | 15.0 | 10.5     | 9.0 |                                   | 110                  | 3                        | 43   |
| 冷却水温                             | 約 42°C                   |      | 空冷 11°C  |      | 約 8°C    |     | 塵埃分離室                             |                      |                          |  |
| H F 純度                           | 63.2%                    |      | 97.2%    |      | 99.0%    |     | 53.7%                             |                      |                          |  |
| H F 収量                           | 55g                      |      | 27g      |      | 163g     |     | 21g                               |                      |                          |  |
| 原 料                              | 螢石(局方) 600g 98%濃硫酸 650cc |      |          |      |          |     |                                   |                      |                          |  |
| 全 収 量                            | 87.5%                    |      |          |      |          |     |                                   |                      |                          |  |

弗 驗 製 造 装 置 運 転 結 果

第 1 表

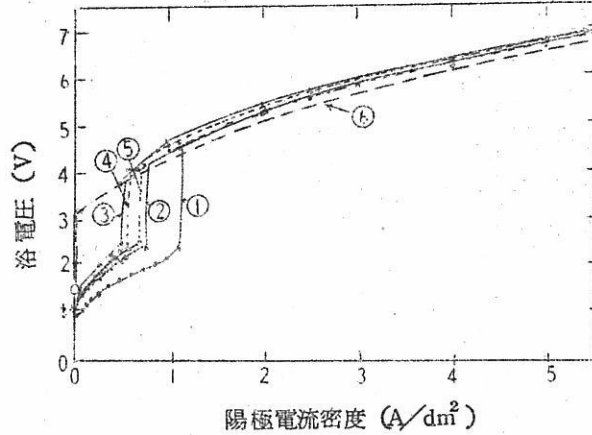
せ、この装置の最上の操作条件を求めた。その結果の一例を第1表に示す。設計の都合で温度計の取り付け場所が悪く、真のガス温を示したかどうかは疑問であるが、この装置で充分、最大200g/hの生産能力があつた。冷却水も-80°Cから18°Cまで変化させて実験してみたが、この装置では9°Cでほとんど完全に凝縮させることができた。最後のトラップのみはできるだけフツ驗の蒸気圧を低くするために、できうる限り低温が望ましい。収量は原料フツ化カルシウムに対して求めた。

(b) 電 解 脱 水

調製したての浴に水分の存在するときの電流-電圧曲線を第5図に示す。図中の①は調



電解脱水  
水の存在するときの電流電圧曲線



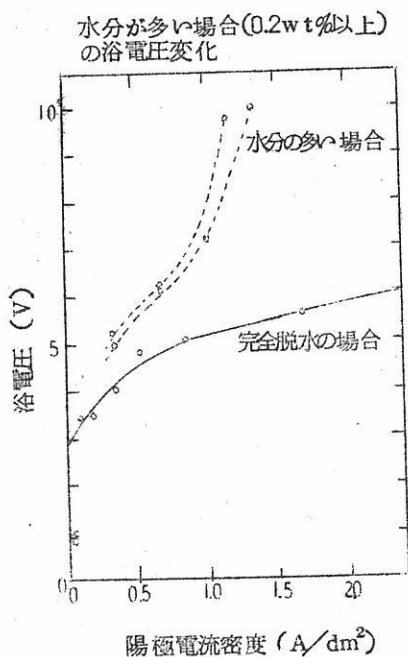
第 5 図

- ① 電解液調製直後
- ② 2ファラデー通電後12時間放置
- ③ 4ファラデー通電後10時間放置
- ④ 更に24時間放置
- ⑤ ④の浴に水5cc(0.002wt%)を加えた場合
- ⑥ Ni陽極

製当時の水分を含むときの電流—電圧曲線で②は約2ファラデーの電気量(0.5~0.7 A/dm<sup>2</sup>つまり1~3Aで24時間)を通じて電解脱水を行つた後の浴に対する1—V曲線である。③は更に2ファラデー通電した後の浴に対するI—V曲線であるが、この浴を一日電解せずに放置しておく(もちろん密閉してある)やはり空気中の水分を吸収し、そのI—V曲線は④の如くなる。しかしここまで脱水を行つておくと、後の電解には、あまり影響しない。⑤は③④の状態に5cc(0.002wt%)の水を加えてみたものである。その日その日の湿度によつてどれ程水分を湿吸しているのかはつきりしないが、後50ccの水を含んでいるとしても、約0.02%の水含量になる。しかしこの条件は他の諸外国の電解浴の水分0.05%以下<sup>15)</sup>より少ない値である。面白いのはこのI—V曲線の折点の電圧がどの曲線もほぼ等しく浴電圧が約2.4V附近になると急に電圧が上昇し更に約3.8~4.2Vで一定電圧となつて安定する。これは恐らく、約2.4V附近がフッ素の最小分解電圧であり、この2.4V近くなると酸素と同時にフッ素が発生し、フッ素の高い過電圧のため電圧は急に上昇し、電極がフッ素で完全に飽和されたときはじめて定常的な電位を示すようになると思われる。

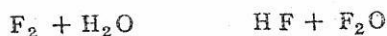
水分が0.1%以上電解浴に含まれる場合、すなわち原料無水フッ酸中に多量の水分が含

まれていた場合には、炭素電極で電解脱水すると、極めて低い電流密度でも電圧が上昇し電解不可能となる。第6図にこれを示す。この場合には、水分の影響を受けないニッケル電極を用いて電解する。ニッケル極では陽極効果を示さない。それゆえニッケル陽極で数日間電解を行いほとんど脱水すると、炭素電極に交代する。



第 6 図

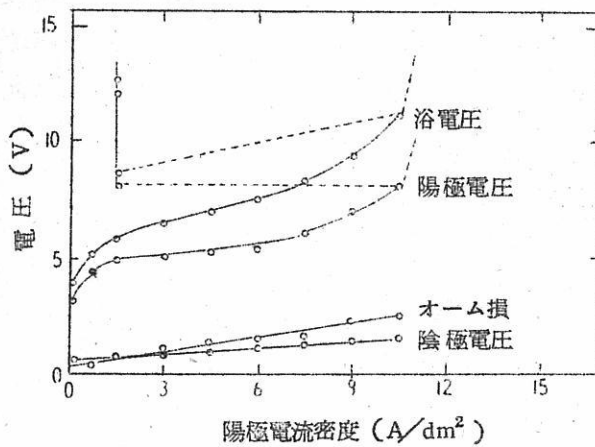
第5図の⑥の曲線から考えるとフッ酸浴中ではニッケルの酸素過電圧が高く、水のOH<sup>-</sup>が分解される前にF<sup>-</sup>が放電してフッ素を発生すると考えられる。これは発生したフッ素ガスと電解浴中の水分との化学的反応である。



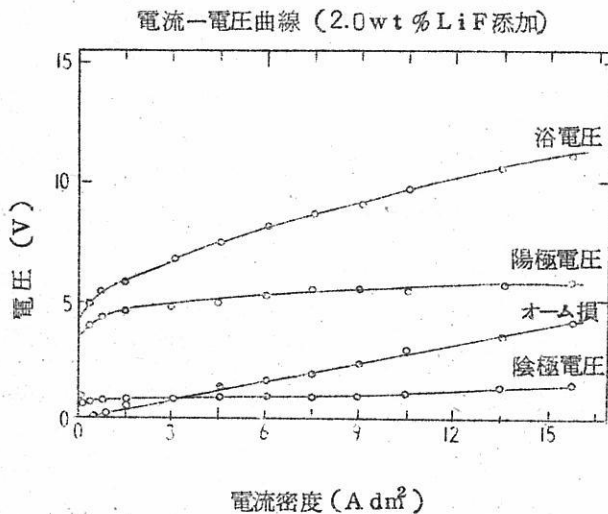
すなわち、浴中の水分は酸化フッ素などの気体となつて除去される。この考え方を適用しフッ酸中の水分を完全に除去するため、フッ素ガスをフッ酸中にバブルさせて除去する特許もある。<sup>16)</sup>しかし炭素電極の場合にのみ水分が多いと何故陽極効果が極めて低い電流密度においてさえ起るかということは未だわからない。

(c) 電流—電圧曲線

フッ素電解の電流密度—電圧曲線は第7図および第8図に示す如くである。ここに陽極電圧というのは、陽極と銀補助電極との間の電位差をポテンシオメーターで測定したもの



第 7 図  
電流電圧曲線 (at 100°C)

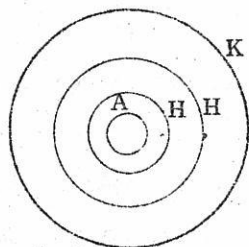


第 8 図

で絶対値ではない。つまり補助電極として他の鉛等を使用すれば又この電位は変ってくる。陰極電圧はもう一本の陰極の近くの銀補助電極との間の電位差を同じようにポテンシオメーターで測定したものである。オーム損は浴電圧よりこれら陽極・陰極電圧の和を差し引いた値である。第7図は電解浴として、

電流—電圧曲線 (2.0wt% LiF添加)

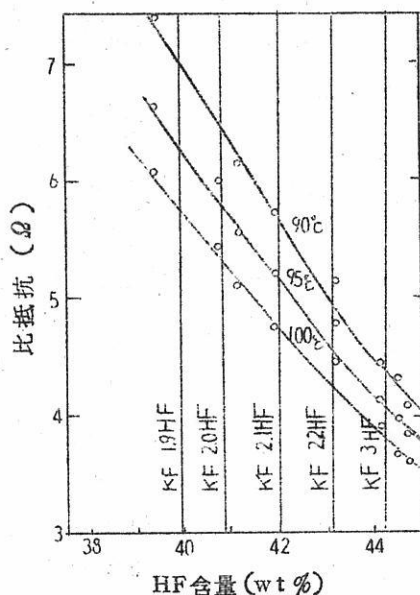
KF·2HF だけで、添加剤などを加えず、電解3週間後のものである。このときは、約  $11\text{A}/\text{dm}^2$  において陽極効果が出た。第8図は約2wt%のフッ化リチウムを添加した場合で陽極効果は起らなかったときのものである。高電流密度ではオーム損が無視でき



第 9 図

A : 陽 極  
H : 補助電極  
K : 陰 極

電解浴の比抵抗



第 10 図

$$\text{液抵抗 } R = \int_{r_1}^{r_2} \frac{\sigma d\gamma}{2\pi\gamma h} = \frac{\sigma}{2\pi h} \ln \frac{r_2}{r_1}$$

ここに  $\sigma$  は比抵抗,  $h$  は電極の深さ, 表から今  $\sigma = 5.5 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$   $h = 40 \text{ cm}$   
 $r_1 = 4.5 \text{ cm}$   $r_2 = 7.0 \text{ cm}$  とすると  $R = 0.011 \Omega$  となる。

第7図および第8図の勾配から計算した液抵抗  $R$  は  $0.033 \sim 0.035 \Omega$  となり, 理論値の約3倍である。これは隔膜の影響, 気泡の分散による抵抗などのためであろう。

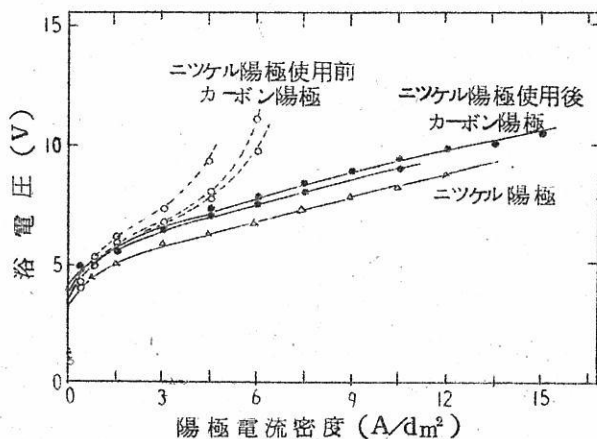
#### (d) 陽極効果

ほぼ完全に脱水されたと考えられる電解液を電解すると, 約  $3.5 \sim 11 \text{ A/dm}^2$  の電流密度で電解中突然電圧が上昇し, 電流が低下して陽極効果が起り, 電解継続不可能となる。

(第7図) このとき, 電流を切断し, しばらく放置して, 新ためて低電流密度で電解し, 徐々に電流を上げて行くと, この現象は一時おきないが, しばらく電解していると陽極効果が起る。外国においてはこのとき, 一瞬電圧を  $50 \text{ V}$  以上にすると陽極火花を出して, 通常の電圧にもどるとか<sup>17) 18)</sup>, 陽極効果の発生したとき, 炭素電極をニッケル陽極に代えて, しばらく電解し, 後炭素電極を用いると通常の電圧で操業できるとのべている。<sup>19) 20)</sup>

またHashow. Co., その他米国では電解液にフッ化リチウムを添加することが一般に行われている。<sup>21)22)23)</sup> フッ化リチウムに限らず、フッ化アルミニウム、フッ化ソーダなども用いられたが、フッ化リチウムが最も良かったと報告している。<sup>24)</sup> しかしこの添加剤の問題は英国の電解槽では全く不用で、何の効果もないと云う議論<sup>25)</sup>があり、又ドイツにおいては、陽極効果自体があまり起らないようである。陽極効果の原因にしても、黒鉛または炭素と発生ガスの固体化合物の皮膜ができ、これが絶縁性であるために陽極効果を生じるとか、<sup>26)</sup> 発生気体が陽極を覆ってしまうためであるという議論もある。この発生ガスの陽極から離れる機構とか、陽極の「ぬれ」による考察などがなされている。<sup>27)</sup> われわれも、陽極効果は「ぬれ」によつて大いに原因するという観点からつぎの実験を行った。

まずニッケル陽極の効果についての実験結果を第11図に示す。△-△はニッケル棒を使用したときの浴電圧で炭素陽極のときより約1V低い。しかもニッケル陽極では陽極効果はおこらない。しかしニッケル陽極は電解中に陽極的に溶解して消耗した。(電流効率中の20~30%はこのニッケルの陽極的溶解に使用されるものと思われる。)ニッケルを用いて5時間、平均電流密度3.5 A/dm<sup>2</sup>で電解したのち、また炭素電極に取り代えて電解した。その結果が図中の一である。この場合15 A/dm<sup>2</sup>以上にしても陽極効果は発生せず、確かにニッケル陽極を使用すれば、陽極効果は防がれることは事実である。

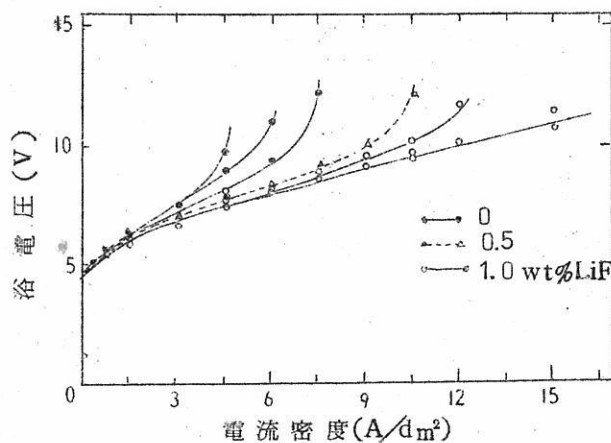


ニッケル陽極使用の効果

オ 1 1 図



### LiF 添加と浴電圧



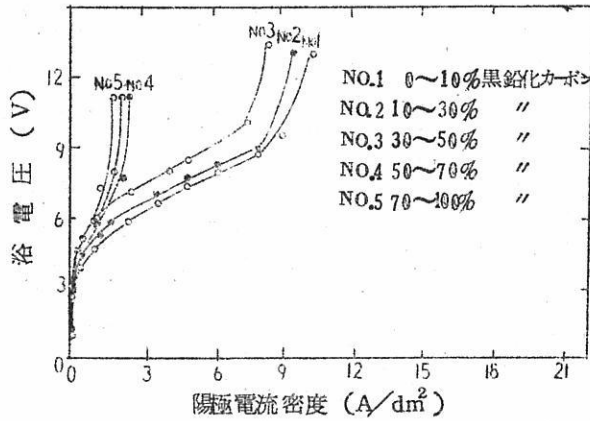
オ 1 2 図

しかしこの効果は永続せず1週間で無効となる。第12図は陽極効果防止にフッ化リチウムを添加した結果である。フッ化リチウムを添加した直後はあまりその効果はあらわれないが、約1~2日後から効果があらわれた。0.5~2.0 wt% のフッ化リチウムを加えて行つたがフッ化リチウムの添加量は0.5 wt% 以上ではあまり多く加えてもそれ以上の効果は見られない。ニッケル陽極使用の場合と異つてその効果はかなり永続性がある。このニッケル陽極使用の効果がどこに原因するか、フッ化リチウムの添加の効果の原因はどうかということになる。フッ化ニッケルもフッ化リチウムも数パーセントのオーダーまでは電解浴に解けずコロイド状態となつて浴中に浮遊している。このコロイドが陽極効果抑制に作用するのか、逆に極くわずかに溶解したフッ化物がこれに作用するのか明確でない。またニッケル陽極を使用した場合の効果は、ニッケル陽極を使用することによつて、何んらかの影響があるのか、陽極的に溶解したニッケルがフッ化物となつて作用するのか分らない。もし陽極的に溶解したフッ化ニッケルの作用によるのであれば、粉末のフッ化ニッケルを直接フッ化リチウムの場合のように浴に添加するだけで良い訳である。ここで考えられることは、これらの添加剤の界面化学的現象である。これに関しては今尚検討中である。

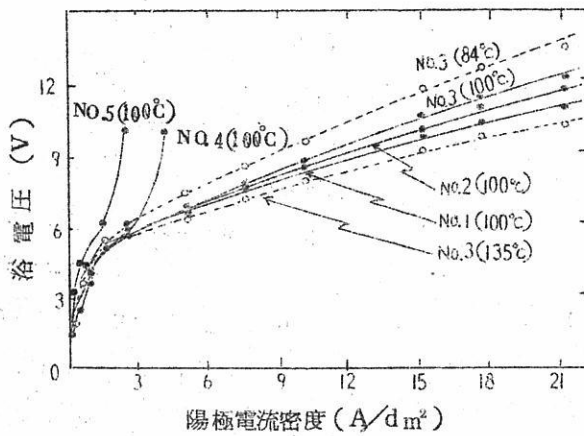
#### (e) 陽極材質と陽極効果

高温法においては陽極材質はすべて黒鉛が使用されているが、中温法においては、黒鉛は電解中崩壊するので使用されえない。しかしこれにも種々の議論があつて、電解液組成が  $KF \cdot 3HF$  においても充分使用できたと発表された例もある。<sup>28)</sup> われわれは黒鉛化度の

黒鉛化度と浴電圧 (100°C)  
 電解液調製後 2 週間



第 13 図

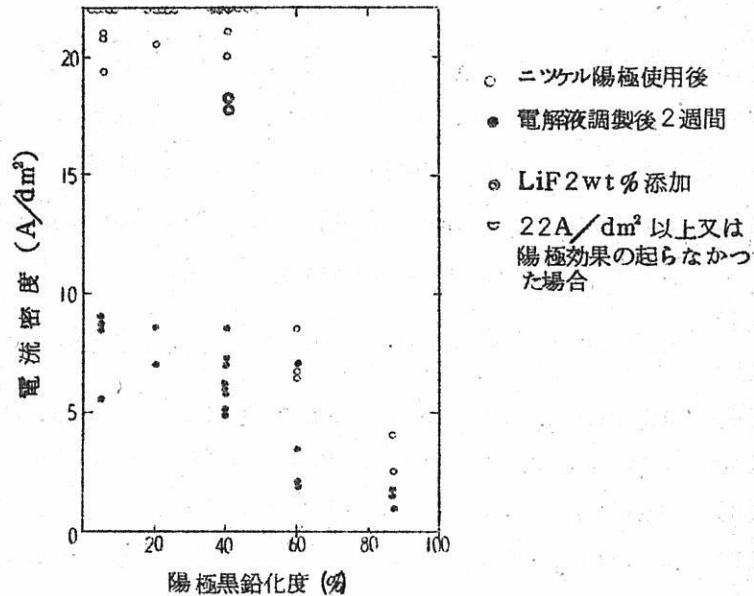


黒鉛化度と浴電圧  
 (ニッケル陽極使  
 用後 1 週間)

オ 14 図

異なる陽極を使用し、ある結論が得られた。第 13 図にその結果を示す。調製したままの電解液ではいかなる黒鉛化度のものでも、陽極効果を生じるが、黒鉛化度の大きいものは一層陽極効果を生じやすい。とくに黒鉛化度が 50% を過ぎると急に陽極効果を生じやすくなる。第 14 図はニッケル陽極を使用して、その後炭素電極を代えて電解を行った結果である。黒鉛化度 40% 位までは、炭素電極と同じでその差がないようであるが、黒鉛化度が 50% 過ぎればいぢるしく陽極効果が起りやすくなる。温度が陽極効果発生に関係するか調べてみたが、低温で液抵抗が高くなるだけでその影響はみられない。(点線の曲線)。またこれらの総合した結果を第 15 図に示す。黒鉛化度 50% までは、炭素電極

陽極の黒鉛化度と陽極効果の  
起る限界電流密度との関係



オ 15 図

と差はなく、炭素としての性質を示すが、50%を過ぎると黒鉛の性質を示す。ニッケル陽極は、常にフッ素ガスの発生時においても浴に完全に濡れる。よつて黒鉛化度によつて、陽極効果発生がいちぢるしく異なる原因として、濡れの問題が考えられる。炭素は電解浴による濡れが黒鉛に比べてずっと大きく、もちろんフッ素気流中では炭素も電解浴に濡れ難いが、黒鉛は更にその傾向が強い。炭素は酸素気流中では浴にぬれるが、黒鉛は全くぬれない。これについては更に検討中である。

#### 4. 結 言

以上100A中温用フッ素電解槽によるフッ素電解に関する結果である。電解を円滑に行うにあつて、

- (1) 水分を完全に除去すること。
- (2) 陽極効果をさけるためには少量の添加物、例えばフッ化リチウムなどを加えた方がよいこと。
- (3) 陽極材質はできるだけ黒鉛化度が小さいことがよいこと。
- (4) 両極より発生するガス圧力を適当に調節して、ガスの混合による爆発を防ぐこと。

## 参 考 文 献

- (1) H. Moissan : Compt. rend. 102 1543 (1986)
- (2) Argo. Mathers ; Humiston and Anderson :  
Trans. Electrochem. Soc. 35 335. (1919)
- (3) Ruff. O. Dre chemie des Fluors. Springer. Berlin. 1920  
Lebeau, and Damiens. Compt. rend. 181 917. (1925)
- (4) Cady. J. Amer. Chem. Soc. 56 1431. (1934)
- (5)
- (6) da Rosa. A. V. J. Amer. Rocket. Soc. 1945. No. 614615.
- (7) I. G. Farbenind. A. G. B. P. 357438 Dec 10. 1930.
- (8) Bohm. F. D. R. P. 640647 Jan. 1937.
- (9) Carnell. P. H. U. S. P. 2498789. Feb. 1950.  
その他多くの文献あり。
- (10) Bishop. H. B. U. S. P. 2088048. July 1937.
- (11) Lopker, E. B. and Peirce. J. E. U. S. P. 2507605, May. 1950.
- (12) Fredenhagen. K and Cadenbach G. Z. phys. Chem  
A146 245. (1930)
- (13) Fredenhagen. K and Cadenbaeh. G. ibid 178 289. (1929)
- (14) Harry F. Flisek. Sampling and Analysis 22p.  
The Harshaw. chemical Co.
- (15) Gall, J. F. and Miller. H. C. Ind. Eng. Chem.  
39 259. (1947)
- (16) Henglein, F. A. and Stauf, W. D. R. P. 556246 May. 1930.  
I. G. Farbenind. A. G. B. P. 36342424-9-1930.
- (17) Dykstra. J. Ind. Eng. Chem. 47 883. (1955)
- (18) Vavalides. Ind. Eng. Chem. 50 178. (1958)
- (19) R. C. Downing 他, Ind. Eng. Chem. 39 262. (1947)
- (20) Downing, R. C. Benning, A. F 他, ibid. 39 259. (1947)
- (21) W. C. Schumb. R. C. Young 他, Ind. Eng. Chem. 39 244. (1947)

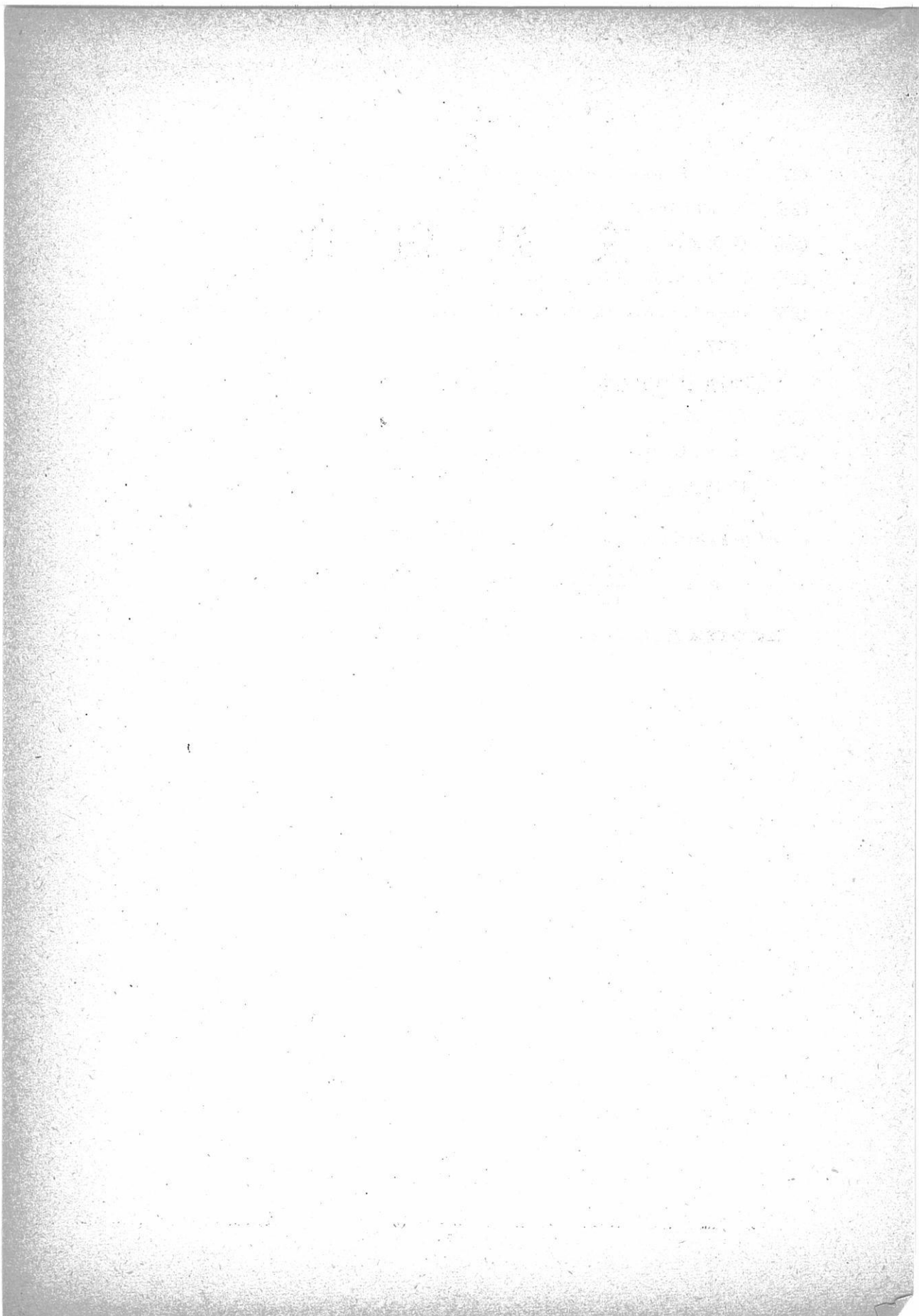
- (22) John. Pinkston. Jr. *ibid.* 39 255. (1947)
- (23) Vavalides. *ibid.* 50 178. (1958)
- (24) (21) に同じ。
- (25) Cady. A. J. *Chem. and. Ind.* 1949 247.
- (26) Rudorff. W. and G. *Ber.* 1947. 80 417. 2. *anorg. Chem.*  
1947. 254 319.  
*ibid* 1948. 256 125.
- (27) (25) に同じ。
- (28) Cady. G. H. and. Corlson. C. A. *Ind. Eng. Chem.*  
1942 34 443.

\* 純黒鉛と純炭素の回折角の間に入つて来る回折角のずれから

$$P = \left( \frac{0.7709}{\sin \theta} - 3.354 / 0.086 \right) \frac{1}{2}$$

に従つて求めたものである。





# 文献紹介

○ 溶融酸化物の電気化学 ..... 583



## 営業品目

| ジルコニウム製品                   | 希土類元素製品                   | トリウム・ウラン製品  |
|----------------------------|---------------------------|-------------|
| 酸化ジルコニウム                   | 弗化希土                      | 硝酸トリウム      |
| オキシ塩化ジルコニウム                | 塩化希土                      | 酸化トリウム      |
| 酢酸ジルコニール                   | 酸希土                       | 砒酸トリウム      |
| 珪ジルコニウム酸ナトリウム              | 硫酸セリウム                    | 重ウラン酸ナトリウム  |
| 塩基性炭酸ジルコニウム                | 硝酸セリウム                    | 重ウラン酸アンモニウム |
| ジルコックス(登録商品名)<br>(白色媒剤)    | 酸化セリウム                    | 硝酸ウラニール     |
| ノリコン(登録商品名)<br>(防水剤)       | 酸化ランタン                    | 酸化ウラン       |
| テトラックス(登録商品名)<br>(陶磁器用乳濁剤) | レグザライト(登録商品名)<br>(製鋼用添加剤) |             |
|                            | セリコ(登録商品名)<br>(レンズ研磨剤)    |             |

## 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  
攪拌型  
振盪型  
大阪労働基準局缶体検査証付

オートクレーブ

可搬型

縦型 側面型

あらゆる液体の攪拌には!

乾燥に  
滅菌に! 研究に!  
調節度 分布度の精密を誇る  
電気定温乾燥機

## 佐竹式攪拌機



## 佐竹化学機械工業株式会社

本社 大阪市東区京橋2ノ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ノ32 電話城東(33)394・3991

## 溶融酸化物の電気化学

### 【 概 観 】

O. A. Esin (キロフ名ウラル工科大学, スヴェルドロフク)

「物理科学」誌 30巻 №1 3/19 1956

冶金工業における溶融スラグ(珪酸塩, アルミ珪酸塩, フェライト, チタン酸塩その他)の実験的電気化学の基礎が確立されたのは比較的古い, 広く研究されるようになったのは最近の10年間である。

本論文では主として以前発表された論文(例えば[1-6]参照)に含まれなかつた溶融スラグの電気化学にかんする実験データを検討するが, 集積された資料の系統化のみならず, 研究を要する諸問題の指摘をも試みんとするものである。

#### 伝導(性)の本質について

溶融金属とスラグとの相互作用理論において重大な意義を有するのは溶融塩化物の伝導(性)の本質にかんする問題であるが, これは常にイオン伝導であるか, あるいは稀には混成伝導または純粋な電子伝導と言うべきか?

周知のごとく[4], 溶融スラグの(比)電導率の大きさは典型的な溶融電解質のそれに近似し, 温度係数は正数である。(註1)

---

\* (註1) Fisher と Ende [7, 8] によると溶融 $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ の電導の温度係数は負数であるが, N. V. Zaimskih [9]の研究によると正数である。この問題は更に実験研究を要する。

---

しかしながらこれらのデータから, 溶融スラグが電解質あるいは半導体であるか否かを一義的に決定しうるものではない。それは電解質あるいは半導体は類似の性質をもっているからである。

Bockris, Ignatowicz, Kitchener, Tomlinson [10], および N. V. Zaimskih は,  $\text{FeO}$ あるいは $\text{MnO}$ の多いスラグでは金属の場合と同じく, 融点

での電導率の跳躍が小さいことに注目している。彼等はこの特殊性をFeOおよびMnOの電子(註2)伝導にもとづくもととしている。

\* (註2) Kazumi Mori と Iukis Matsushita [13] は反対に, FeO-SiO<sub>2</sub> 系では電子電導は固溶態の場合のみ可能で, 溶融状態ではイオン電導としている。

しかし, 跳躍的でなくゆるやかな電導率の変化は, 例えばFeO-SiO<sub>2</sub>, FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の二成分系でFeOの豊富なスラグの粘性が小さくて, 融解温度がある間隔(融解点ではなく)を持つなど他の原因によることもある。更に金属鉄の酸化実験によると, Fe<sup>+2</sup>イオンは固体スラグの内部で相当の易動性を持つことがわかり[11], この固体スラグにはイオン電導成分があるものと考えられる。それ故, 電導率の僅少な飛躍はこれらの原因によるもので, 溶融体の半導性によるものではないと考えられないことはない。

ファラデーの法則の適用性如何を研究することによつて溶融スラグの伝導(性)の本質を究明せんとする試みがなされた。例えば, Bockris, Kitchener および Davies [12] は, 溶融MeO-SiO<sub>2</sub> に直流を通じたさいCOおよびCO<sub>2</sub>の形で炭素陽極に分離される酸素の量を測定した。Li<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>, PbO-SiO<sub>2</sub> およびCaO-SiO<sub>2</sub> の場合電流による酸素の収率は100%に近かつた。CaO-SiO<sub>2</sub> 系で, SiO<sub>2</sub>の%の増大に伴い, 酸素の収率がこれ以上にあがるのは炭素陽極とシリカとの二次的化学反应によつて生じたものである。電流による収率が溶融MnO-SiO<sub>2</sub> では72-82%まで, FeO-SiO<sub>2</sub> では15-80%までに低下するのは著者の考えでは, 鉄およびマンガンの二価イオンの酸化による三価イオンになるものである。

FeO-SiO<sub>2</sub> およびMnO-SiO<sub>2</sub> 系に炭素陽極を用いることは, この系では, COが副次的還元プロセスの結果分離されることがあるため適切ではない。しかしこの系では混成伝導が最も多く許容されるものである。例えば, Fischer と vom Ende [7] は鉄の電極間で溶融FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の電気分解を用い, 金属の溶解をも沈澱をも見出すことができず, この溶融スラグは半導体であるという結論に達した。

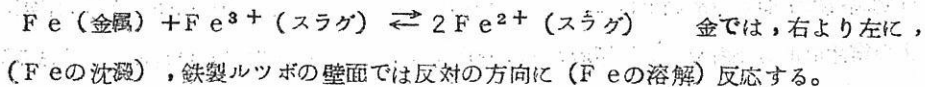
Simnade と Derge [14] は1400°Cの溶融FeO-SiO<sub>2</sub>内で陽極溶解するさいの鉄の電流による収率を決定した。彼等はFischer や Vom Ende には反対に, スラグFeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の場合には電流の利用度は10%であり, SiO<sub>2</sub>, 10%までこの状態は持続し, その後電流利用度は増大し, SiO<sub>2</sub>, 34%の場合には80-90%



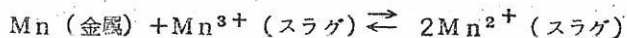
に達することを発見した。イオン電導分は電流による収率の値と平行して変化するものと著者達は考えている。それ故、彼等の意見では、熔融FeO—Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は電子電導が優勢の混成導体で、Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>は電解質である。

しかしながら、このような結論は根拠不十分である。というのは、熔融FeO—Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub>の電流による収率が小さいことは鉄のイオンの過電荷に帰せしめうるからである。事実P. M. Surygin [15] が示したごとく、金の陰極上にスラグFeO—Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>から鉄を電着せしめる場合の電流による収率は、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の濃度を6%まで引下げると30%まで引上げうる。もし陰極のFe<sup>3+</sup>イオンの含量ばかりでなく、スラゲーガスの界面から陰極への対流拡散をも制限すると電流の利用度は80%まで増大する。これは熔融物にSiO<sub>2</sub>、CaOおよびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加し熔融物の粘性を増すことによつて達せられた。

過電荷プロセスの本質的役割はP. M. Surygin [16] によつて発見された極めて興味ある現象によつても確認される。もし熔融FeO—Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>あるいはFeO—SiO<sub>2</sub>を満たした鉄製ルツボの底に敷かれたマグネサイトの上に金の液滴を入れると、これは比較的すみやかにFeに富んだ合金に変化する。これは恐らく次の反応に起因するものである。



G. A. Toporiscevと協力して行つたわれわれの実験によると、マンガン鉄滓の電解においても過電荷のプロセスは重大な意義を有している。マンガンの電着速度は次の反応による溶解速度よりも低いため、



弱酸化性雰囲気の場合でさえ、Mnから陰極上に金属マンガンを生成することはできない。しかるに銀の陰極を用いて、すなわち金属内のマンガンの濃度を引下げ、その溶解を遅らせれば、Mn<sup>3+</sup>の含量の少ないスラグについては電流利用度を70—90%までに行なうことができる。

かくして熔融スラグの電解にかんする既存のデータは、電子が金属より熔融物にイオン放電なしに直接移動するというよりも、むしろFaradayの法則によることを示している。しかし、M. S. Kosman およびN. N. Sozina [17] が強調しているごとく、Faradayの法則の正当性は伝導性の本質の同意義的指標とはなりえない。例え

ば、電子伝導性を有する固体 $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{S}$ 内では銀の陰極電着および陽極溶解を、100%の電流による収率をもつて行いうる。それ故伝導性の性質にかんするより確実なデータは通電粒子自体の移動。例えばイオンの移動を研究することにより得られる。

Bockris, Kitchener および Davies [12] は熔融 $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  および $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  ( $\text{Me}_2\text{O}$  30%) のカチオン移動数を測定し0.8—1.0であることを確めた。このことは上記珪酸塩の伝導性のイオンの性質を証明するものである。しかし遺憾ながらこの測定の精度はあまり高くない。移動数の計算に必要な電解質の組成の変化( $\text{K}_2\text{O}$ が31.31より30.06%まで) および重量変化(20—25gあたり0.5g) は比較的にかさかたした。

A. K. Kirijanov と協力してカルシウムの放射性同位元素を用いて行つたわれわれの実験では、電解槽の中央部における、 $\text{Ca}^{2+}$ イオンの移動をより正確に追及しえた。この実験において判断された熔融 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  および $\text{CaO}-\text{SiO}_2$  内のカルシウムの移動数は同じく1に近かつた(註3)。スラグ内の $\text{MgO}$ の溶解にさいして

---

\* (註3) 最近V. I. Malkin およびL. A. Svarcman [18] は熔融 $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$  の $\text{Ca}^{2+}$ の移動数の測定において同様の結果を得た。

---

は移動数は予期の通り減少した。Simnad, Derge およびGeorge [19] は陽極上の電流による収率および陽極液の組成を研究し、57%の熔融 $\text{FeO}$ および42%の熔融 $\text{SiO}_2$  中で鉄の移動数は1であることを発見した。(註4)

---

\* (註4) Bãã [20] はこの結論を2 $\text{FeO}$ ,  $\text{SiO}_2$  の組成について移動境界法によつて確認した。このほか彼は $\text{CO}^{2+}$ の移動数は2.5 $\text{CoO}$ ,  $\text{SiO}_2$  の1より3 $\text{CoO}$ ,  $\text{SiO}_2$  のゼロまで下がることを見出し、ここではイオン伝導性より電子伝導性に連続的に移行するという結論を下した。

---

以上のことは、鉄およびマンガンの酸化物を多量に含有しない熔融スラグはイオン伝導で、多くの場合単にカチオン伝導性のみであると考えられる根拠を与える。

$\text{FeO}$ および $\text{MnO}$ の豊富な熔融物間の移動数の測定の実施は極めて望ましいことではあるがこれが実現は特にこれらスラグの粘性が低いため困難である。

#### 熔融物の組織 (structure) について

起電力、例えば高炉におけるごとく、スラグを電解質とする一次電池が存在することは

比較的以前から観察されていた。〔21, 22〕。最近転炉の溶融スラグ〔23〕および金属〔24〕の組成を直接制御するためにこの電池を用い得ることの原則的に可能なことが明らかにされた。

起電力と溶融スラグおよび金属の組成との関係の研究により理想溶融からの電解液の偏差が決定できる。この偏差の性質および大きさは溶融物の組織に関して一定の知識を与えてくれる〔3〕。

例えばDidtschenko およびKochow〔25〕は移動を持つ concentration circuits の起電力を測定し、溶融珪酸塩内における酸素イオンの活動度はカチオンの電荷、半径および分極率に左右されることを発見した。遺憾ながら拡散ポテンシャルは彼等の得た実験結果にある不確定性をもたらしている。B. M. Lepinchy〔23〕の論文には、 $1450 \sim 1480^\circ\text{C}$  の場合の溶融スラグ  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  の成分の活動率  $\gamma$  の値が引用されている。これは移動のない concentration circuit の研究において発見したものである。実験によると（オ1回I参照） $\gamma_{\text{SiO}_2}$  の特に著しい変化は  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  および  $\text{CaSiO}_3$  に合致した組成の附近にみられる。これと同様に結論はChang およびDerge〔26〕の研究データにもみられ、このデータによると起電力の等温線には化合物  $\text{CaSiO}_3$  に相応する溶融物の組成附近に屈曲が見出されている。（註5）

\*（註5） Sakagami〔27〕もメタ珪酸塩の付近で起電力曲線の経過が変化するのを見出した。

これらの事実は原子配列がオルトおよびメタ珪酸カルシウムの格子にいくらか類似したマイクロ組織が溶融物内に存在することを物語るものである。SiOの活動度の極度の変化は次のことで説明される。もし $\text{Al}_2\text{O}_3$ の存在をしばらく念頭におかぬと、溶融 $\text{CaO}-\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ 内の酸素原子はCaかまたはSiと隣接して存在する。すなわちその周辺には対称構造 $\text{Ca}-\text{O}-\text{Ca}$ および非対称構造 $\text{Ca}-\text{O}-\text{Si}$ がある〔28, 29〕。これらの相互関係は可変軸で、加うるにCaOの%が低減するに従って対称構造の分量は減少する。

$\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ の組成が達成されると主として $\text{Ca}-\text{O}-\text{Si}$ の組合わせが残る。溶融物は原子配列においてオルト珪酸塩の組織に相応した最も秩序あるものになる。SiOの%が更に増大すると酸素は $\text{Ca}-\text{O}-\text{Si}$ および $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ の位置にあるようになり、

加うるにこれらの組合せはカルシウムのオルトおよびメタ珪酸塩の組織の《混合物》に相応するようになる。このため原子の秩序化の程度が $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ の組成の場合に比較して再び低下する。

$\text{SiO}_2$ の%がさらにその後増大すると $\text{Ca-O-Si}$ の構成成分が低下し、 $\text{Ca-O-Si}$ と $\text{Si-O-Si}$ との構成間の関係、および空間におけるこれら再構成の相互配列は遂に $\text{CaSiO}_4$ の組織に相応しなくなる。この場合溶融物の原子の秩序化は再び最大となる。 $\text{SiO}_2$ の一層の増大、すなわち $\text{CaSiO}_3-\text{SiO}_2$ 系への移行は《組成》組合せ、いわゆる濃度秩序化現象を再びおこさせる。

$\text{SiO}_2$ の活動度係数の最大変化が秩序(次数?)の両相対的マクシマムに相応する。このことは $\text{A}_2\text{B}$ および $\text{AB}$ の《化合物》を形成する $\text{A-B}$ 合金の秩序化の程度の濃度変化と全く類似する。ここでは秩序化のマクシマムは同じくこれら《化合物》の組成に相応する二つの場合にも達せられる[30]。

電場の作用下に溶融 $\text{CaO-SiO}_2$ でカルシウムが移動するという事実は、 $\text{Ca-O-Si}$ の構成における $\text{Ca}$ と $\text{O}$ との間の結合はもつぱら異極結合であること、すなわち両原子は $\text{Ca}^{2+}$ および $^-\text{O-Si}$ の電荷をもっていることを示すものである。カルシウムの移動数が1に近いことから $\text{Ca}^{2+}$ と $\text{O-Si}$ との結合の強度が低いものと考えられ、また溶融物に比較的大きな、可動性の低い珪酸(珪素・酸素)アニオン $\text{SiO}_4^{4-}$ および $(\text{SiO}_3^{2-})_n$ が存在するものと認められる。

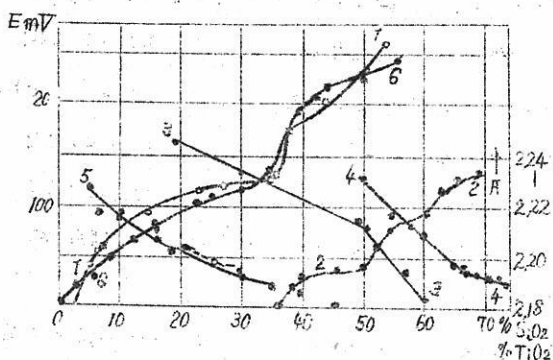
次の観測は以上述べたことを補うものである。HofmanとMarinček[31]は $1400^\circ\text{C}$ の温度で溶融 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ の導電率( $n$ )の等温線上に、 $\text{CaSiO}_3$ の組成に相応し、かつ $\text{SiO}_2$ の含量が50mol%まで増大するに伴い( $n$ )が緩慢に減退することを示す屈曲を見出した。同様の曲線(組成の軸に向つて湾曲)ではあるが屈曲のはなはだしくない曲線を溶融 $\text{CaO-SiO}_2$ について得た(温度はより高く $1550\sim 1700^\circ\text{C}$ )[10]。従つてこの二つの実験では、 $\text{Ca}^{2+}$ イオンの濃度の低下に起因した導電率の減退にもかかわらず各カチオンの運動は何ものかによつて緩和されたことが確認された。

このようなカチオンの運動の緩和は活性化エネルギー( $E$ )の低下によるか、活性化エントロピーの増大 $\Delta S$ ( $n = A \exp \{ -E/RT \} = K \exp \{ \Delta S/R \}$ )

$\exp \{ -E / RT \}$  の結果により可能である。曲線の湾曲性を明らかにするため行つた Bockris および協力者 [10] の計算によると、活性化エントロピーの変化が重大な意義をもっている。活性化エントロピーは  $\text{CaSiO}_3$  に近い組成のときマクシマムに達する。もし転移状態においてエントロピーの値  $S_2$  がほとんど同じであるとすると、マクシマム  $\Delta S$  は初期の状態における  $S_1$  の値が最少であることを示す。言いかえると  $\text{CaSiO}_3$  の組成の付近で粒子の秩序化は最も大きい。

溶融物に秩序度 (次数?) (degree of order) の相対的マクシマムが二つ存在することは  $\text{CaO}-\text{SiO}_2$  系の融解性ダイアグラムによつても認められる。このダイアグラムによると珪酸塩  $\text{CaSi}_2\text{O}_5$  は不適応 (incongruent) に融解する。すなわちこれは溶融状態では不安定である。  $\text{CaSiO}_5$  の組織に特有の  $\text{Ca}-\text{O}-\text{Si}$  および  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  構成の空間中における相互配列は、溶融物内では強固なものではなく、  $\text{CaSiO}_3$  および  $\text{SiO}_2$  に近い組織の  $\ll$ 混合物  $\gg$  に分解する。言いかえるとアニオン  $(\text{Si}_2\text{O}_5^{2-})_m$  はカチオン  $\text{Ca}^{2+}$  の存在下で液体中でイオン  $(\text{SiO}_3^{2-})_n$  および複雑な可変組成の基 (group)  $(\text{SiO}_2^{x-})_y$  に解離する。

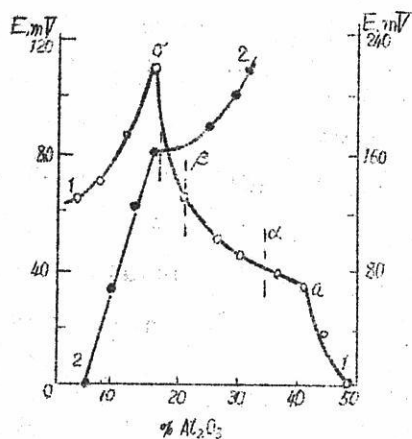
逆に  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  系の融解性ダイアグラムより出発すると、アニオン  $(\text{Si}_2\text{O}_5^{2-})_m$  はカチオン  $\text{Na}^+$  存在下には溶融物内で安定であることが期待される。B. M. Lepinskij [32] は起電力法を用いて、  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  および  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  の組成に相応する二つの屈折を等温線に見出し、前述のことを確認した (オ1, 2図) K. S. Evstropév および N. A. Toropov [33] のデータによるとこれらの点には密度曲線3および電導度曲線にそれぞれ相応する屈折および屈折がある。このほか、粘性の方程式



オ1図 溶融物 ( $\text{SiO}_2$  あるいは  $\text{TiO}_2$  の重量%) 組成と起電力  $E$  との関係

- 1)  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$
- 2)  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$
- 3) 溶融  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  の密度  $d$
- 4) 溶融  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  の粘度温度曲線における係数  $A$
- 5)  $\text{FeO}-\text{SiO}_2$
- 6)  $\text{FeO}-\text{TiO}_2$





オ2図 150° の場合のアルミナの含量 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 重量%) と起電力Eとの関係

- 1) CaO 4.0%, MgO 9%, SiO<sub>2</sub> と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の含量は不定
  - 2) SiO<sub>2</sub> 3.6~3.8%, MgO 1.4%, CaO と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の含量は不定
- 左側縦軸は1, 右側は2をあらわす。

低いということが考えられ、オルト珪酸鉄の成分からの形成エネルギーが、オルト珪酸カルシウムのそれに比較して著しく低いこともまた上に述べたことを示すものである [34]。

それ故、熔融 FeO—SiO<sub>2</sub> の濃度の無秩序は、はなはだしいもの、すなわち等温線には特にはつきりとした黒点が現われないものと期待される。事実、B. M. Lepin-skih [32] のデータによると、起電力曲線は広範囲にわたりなだらかである (オ1図5)。N. V. Zaimskih [9] も電導度等温線で同じことを発見した。事実、Fischer および Ende [8] はここで若干の屈曲を確認した。しかしこれは Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> の化合物ではなく、共融混合物の組成に相応するものである。最後に化学平衡の研究によると [35] 熔融 FeO—SiO<sub>2</sub> の酸化鉄の活動度がそのモル分率から大してばらついていない。

かくして構成 Fe—O—Si は熔融物内に Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> および FeSiO<sub>3</sub> の組織に相応する秩序が顕著な濃度では生じないほど不安定である。それ故、熔融物は Fe<sup>2+</sup>、O<sup>2-</sup>

$$1/n \eta = A + \frac{B}{T^2}$$

の A および B の係数と組成との関係をあらわす曲線にも Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> に相応する組成の付近に屈曲がある。この事実は熔融 Na<sub>2</sub>O—SiO<sub>2</sub> に (Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>2-</sup>)<sub>m</sub> の組成に相応する秩序化が存在することを物語るものである。

他方、FeO—SiO<sub>2</sub> 系の状態図によるとアニオン (SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)<sub>n</sub> および (Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>2-</sup>)<sub>m</sub> はカチオン Fe<sup>2+</sup> の存在下では全く不安定である。このほか Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> の液相線上にあるマクシマムの傾斜は極めて僅かである。以上のことから、Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> の組成に相応する構成 Fe—O—Si は CaO—SiO<sub>2</sub> 系とは反対に、Fe—O—Fe および Si—O—Si の組合せより安定度が

イオンと複雑な珪素・酸素 complex  $(Si_{2+x}^{2-x}O_y^-)$  との総合としてみられる。

われわれが S. I. Popel' と協力して行った測定結果は上述のことを補足確認するものである。熔融  $FeO-SiO_2$  の比容は直線法則にもとづき組成とともに変化することが確かめられた。このことは溶液の理想性を示すものではなく構成  $Fe-O-Si$  の隸属的な役割を示すものである。このほか、 $SiO_2$  の添加は  $Fe^{3+}$  の存在では、 $FeO$  の表面張力を  $Fe_2O_3$  よりも強力に低下せしめることが実証された。換言すると非対称的組合せ  $Fe^{2+}-O-Fe^{3+}$  では  $Fe^{2+}$  と  $O^{2-}$  とのイオン結合は、後者の分極性が一方的であるため対称的組合せ  $Fe^{2+}-O-Fe^{2+}$  の場合より強度は低く、これはアニオン  $Fe_x^{3+}O_y^{2-}$  を表面層へ部分的に駆出せしめる。 $Fe-O-Si$  の組合せでは  $Fe$  と  $O$  との結合はまだ弱く、アニオン  $(SiO_{2+x}^{2-x})_y^-$  は  $Fe^{3+}O_y^{2-}$  より毛管活性的である。

チタン酸鉄の挙動は異なる。 $FeO-TiO_2$  系の融解性ダイアグラムは  $Fe_2TiO_4$  および  $FeTiO_3$  の強さが高いことを示している。B. M. Lepinskih [32] が  $1460^\circ C$  の温度で得た起電力等温線によると、オルトおよびメタチタン酸塩に相応する組成付近には二つの屈折がある。(オ1図6) かくしてここでは、 $CaO-SiO_2$  系と同様に、溶融物の原子の秩序化程度はマクシマムに達し、構成  $Fe-O-Ti$  および  $Ti-O-Ti$  の空間配列が  $Fe_2TiO_4$  および  $FeTiO_3$  の組織に相応する。

以上述べたことは、酸化溶融物中の含酸素の複雑なアニオンの安定度に及ぼす中心、 $(Si^{4+}, Ti^{4+}, Fe^{3+})$  および外部 ( $Na^+, Ca^{2+}, Fe^{2+}$ ) カチオンの影響を例証するものである。それぞれの構成中の原子の結合力が前に指摘したごとく異なるというのは実験データより割出したもので、更に理論的に説明するを要する。

アルミナについての concentration circuit の研究 [36] においては起電力等温線上に三つの特異な屈折が明らかにされた。(オ2図) このうちのオ1の屈折(a) は等温線の任意の点としての三つの成分を通過して表わされた組成に相応するものでなく、二成分すなわち  $Ca_2SiO_4$  および  $Ca_5Al_6O_{14}$  (すなわち  $5CaO \cdot 3Al_2O_3$ ) を経て表わされる組成に相応する。

オ3の屈折(b)もこれと同じく二つの化合物、 $CaSiO_3$  および  $Ca_2Al_2SiO_7$  (すなわち  $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ ) だけに相応する。(註6)

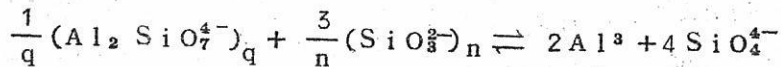
\* (註6) 曲線1のaより6までには  $\alpha$  および  $\beta$  の点に相応したスラグ (このスラグの組成も二つの化合物に帰する) があるが、何等特別な点もない。これが説明は文献[36]を参照。

オ1の場合には酸素の含量は相当に大で、論点となるのはたゞ構成  $\text{Ca-O-Al}$  ,  $\text{Al-O-Al}$  および  $\text{Ca-O-Si}$  についてのみである。これらの相互の空間配列はこの組成では  $\text{Ca}_5 \text{Al}_6 \text{O}_{14}$  および  $\text{Ca}_2 \text{SiO}_{14}$  組織に近い。

この場合に濃度無秩序が最小に達し等温線に屈曲が現われる。

熔融スラグ  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  における電気移動は主としてカルシウム・カチオンによつて行われるため、それと  $\text{Ca-O-Al}$  の組合せにおける酸素との結合は大体において異極結合でなければならない。このことは溶融物にアニオン ( $\text{Al}_3\text{O}_7^-$ )<sub>p</sub> の存在を物語るものである。これと同じような考えより出発して、等温線上のオ3の屈曲(b)は酸性スラグに複雑なアニオン ( $\text{Al}_2\text{SiO}_7^{4-}$ )<sub>q</sub> の存在を示すものと考えられる。

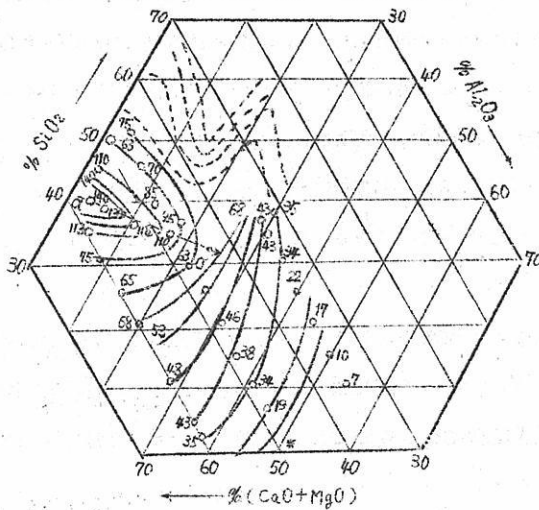
反対にオ2の屈曲(b)に相応する組成は融解性ダイアグラムに示された任意の二つの化合物の相互溶液には帰しない。この組成は恐らくアルミナの両性の性質を反映するもので、例えば次に示すように、もつばら四配位アニオンより六配位(カチオン)へのアルミニウムの転移点である。



他の確率の低いものとならんで同様仮設が Changa および Derge によつて立てられた。しかしながら、彼等の得た屈曲は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の挙動をたゞ間接に反映するだけである。というのはこの場合の起電力はアルミナではなくシリカの活動度の直接的開数 (function) であるからである。

$\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  の三元素ダイアグラムではこれらの屈曲はより酸性のスラグの領域にある (オ3図 a b) が、これは B. M. Lepinskih [36] が用いた溶融物に  $\text{MgO}$  が存在したからである。 $\text{Mg}^{2+}$  は  $\text{Ca}^{2+}$  より強く、イオン  $\text{O}^{2-}$  と結合して complex アニオンを << 不安定にする >>。 $\text{MgO}$  存在下で必要な安定度を保証するにはより塩基性のスラグを要する。 $\text{Al}^{3+}$  の配位に及ぼす  $\text{Mg}^{2+}$  のイオンのこのような影響は、硝子において Appen [37] により観察された。

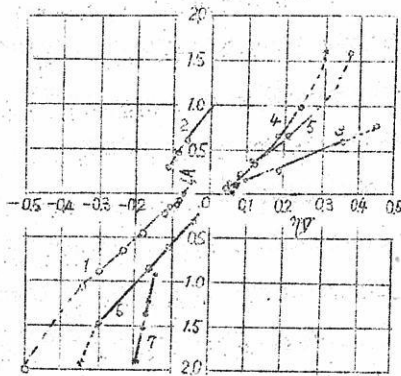
分極。以上述べたことは酸化溶融物に顕著な秩序が存在することを示すもので、特に酸化溶融物には恐らく相当複雑な基 (group)、つまり多原子 (多価? polyatomic) アニオンが存在する。このことを確証して興味あるのは、L. K. Govrilov [38] がフェロシリコンの電極を用い  $1500\sim 1600^\circ\text{C}$  の温度でスラグ  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$



オ3図 起電力等値線 標準状態として、溶融物の含量はCaO 40.2%, MgO 8.4%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 50.5%, SiO<sub>2</sub> 0.9%をとつた。点線であらわした曲線はChangとDergeの得たもの。

—SiO<sub>2</sub> において分極を研究して得た結果である。

珪素・酸素複雑なアニオン (SiO<sub>2</sub> 5~20%) を含有しない溶融物には陰極および陽極分極は事実上存在しないことが明らかにされた。反対に多価錯化合物 (polyatomic complexes) が存在すると思われる (SiO<sub>2</sub> 30~35%) 電解質においてはこの分極は大きな値になる。(オ4図) 見出された分極は恐らく電場における複雑なアニオンの緩慢な配向および変形にもとづくものである (註7)



オ4図 SiO<sub>2</sub> 55%, CaO 35%, MgO 10% を含有する溶融物の分極曲線

- 1) 1480 °C での陰極における分極
- 2, 4) 1500 °C での陽極における分極
- 3) 1400 °C での陽極における分極
- 5) 1480 °C での陽極における分極

6) 1500 °C での陰極における分極

7) 1620 °C での陰極における分極

\* (註7) しかし分極は電極に二価珪素が集積することによつて起るという可能性は除かれていない。



重合体鎖および互に結合された珪素・酸素四面体よりなる表面は「真直になり」電場に向つて垂直に位置すると考えられる。この場合アニオンおよびカチオンよりなる両極性層が形成され、その電気モーメントは外の場に向い、分極出現の原因となる（条件づける）。複雑なアニオンの寸法が大きいとその「非転回性」の原因となる、すなわち分極の成長および減退を緩慢にする原因となる。溶融物を凝固点以下まで冷却すると、電流切断後も相当時間分極がみられるほど複雑なアニオンの解配向 (desorientation) を緩慢にする。

ここで興味あることは水溶液内の長い鎖状リン酸アニオンは電導度の異方性出現の原因となる（条件づける）ことである [39]。この異方性は溶液流に対して垂直の方向よりも溶液流に沿つて顕著にみられる。溶融酸化物のためにはこのような測定が望ましいことは疑ない。

粒子間結合 原子配列に秩序性が存在することは、当然溶融酸化物に分子が存在するという疑問を起させる。もしすべての原子間結合が純イオン結合だとすると、その溶液が理想溶液と著しく異なるということはないだろう。

銀のハロゲン化物を研究した Hildebrand および Salstrom [40] はずっと以前にこのことに注目した。Bloom とその協力者 [41] は最近このことを他の溶融塩で確認し、安定な化合物が形成されない系の分子容および電導度が事実上直線的に変化することを指摘した。

溶融酸化物に関しては純静電的な描写（原文一絵）が不足していることを著者は 1948 年に強調した [28]。この論文では、配位数が同じ場合には組成との関係は、非対称状態  $Me i^{2+} - O^{2-} - Me j^{2+}$  における  $O^{2-}$  とのカチオンの相互作用エネルギーが、対称状態  $Me i^{2+} - O^{2-} - Me i^{2+}$  のそれとどの位相違するかによつてきまるということを指摘した（[28]、618頁）。更に、溶融  $MeO$ 、 $FeO$  における組成変化の影響は実験では薄弱で、寸法および分極性のとくに異なるカチオン ( $Fe^{2+}$  および  $Ca^{2+}$ ) の場合のみ弱く現われるが、たゞし  $SiO_2$  を加えると、これらあらゆるカチオン対について極めてはつきり現われることを指摘した。上に述べた諸原因（仮に純静電的原因と名付け得る）とならんで、ここでは恐らく  $Me^{2+}$  および  $Fe^{2+}$  と隣接する  $SiO_4^{4-}$  の安定度が本質的役割を演ずるはずである（[28] 620頁）。

V. A. Kozuevov [29] は自分で導出した混和エネルギーの式を用いて、純イオン溶融物と理想液とのバラツキが顕著でないことを示した。共通のアニオンを持つ二成分系



例えばCaO—FeOでは混和エネルギー決定のための式は次のようになる。

$$Q_{12} = N (E_{12} - \epsilon_{11}) + N (\epsilon_{21} - \epsilon_{22})。$$

ここで、 $\epsilon_{11}$  および  $\epsilon_{12}$  は、 $Ca^{2+}-O^{2-}-Ca^{2+}$  および  $Ca^{2+}-O^{2-}-Fe^{2+}$  の組合せにおけるイオン $Ca^{2+}$ のポテンシャル・エネルギー、 $\epsilon_{22}$  および  $\epsilon_{21}$  は $Fe^{2+}-O^{2+}-Fe^{2+}$  および $Fe^{2+}-O^{2-}-Ca^{2+}$ の状態におけるイオン $Fe^{2+}$ のポテンシャル・エネルギーである。もしイオンを硬球としてみると、その電荷間の距離は上記の全組合せとも同じである。換言すると、この場合配向数が不変だと  $\epsilon_{11} = \epsilon_{12}$ ,  $\epsilon_{22} = \epsilon_{21}$  および混和熱 $Q_{12}$  は零となり、溶解物は理想液の法則に従う。

上記のことはイオンが密につまづている場合のみ正しい。しかし、例えば、NaCl のとき曲線的なイオン格子の原子でさえ、溶解後は隣接物に対して対称位置を占めない。このことは、線型モデル $Na^+-Cl^--Na^+$ では、 $Cl^-$ アニオンが $Na^+Cl^--Na^+$ のナトリウム・カチオン中のある一つに一時接近し、他のナトリウム・カチオンの相手には、自由容積の $\llcorner$  エレメント $\lrcorner$  になることを示している。酸化物の格子が融解する際にも同様の現象がおこることは確かである（〔4〕 36頁註）。しかしながら、カチオンおよびアニオンのこの種の連結（combination）は組成の一定でないイオン会合が示すほどの分子の形を示さない。例えば、B.F.Markov およびU.K.Delimariskij〔42〕は、溶解塩化物におけるこれらの濃度の計算を試みた。標準分子形成のためには原子間に同極結合を優勢にする必要がある。このような結合が存在すると、等温線に特殊な点、すなわち化合物の組成附近に極値（extramum）、屈折の現象をまねく〔41〕。

結晶化学より明らかなごとく格子内のNaOおよびK—Oの結合は、ほとんど純イオン結合である。Ca—O、Mg—OおよびFe—Oの原子間には共有結合のエレメントが存在するが、共有結合は $Fe^3-O$ 、Al—Oおよび特にSi—Oの連結では著しく強化される。

このような異極および同極結合間の相互関係は、融点をあまり超えない温度の場合には液体内でも保たれると考えられる。この場合はつまり共有結合があらわれると、 $Si_xO_y^{2-} Al_xO^{2-}g$ 、 $Fe_x^3O^{2-}g$  その他の型の十分安定な分子アニオンが出現するようになる。

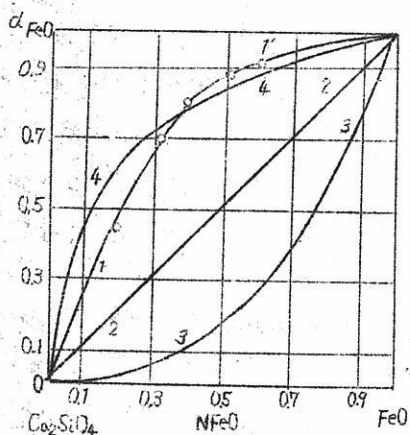
異極結合が弱いと $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Ca^{2+}$ その他の $\llcorner$  遊離 $\lrcorner$  イオンを生ずる原因となる（条件づける）。これらのイオンはより頻繁にある複雑なアニオンから他のアニオンに $\llcorner$  転々とし $\lrcorner$ 、おのずから電導度および液体の流動性を決める。

分子間および、分子内相互作用エネルギーが著しく異なる分子液体とは反対に、酸化溶融物の結合は配向性を有し、これは融点が高く表面張力が大きい場合には顕著にあらわれる。

かくして、溶融酸化物における秩序性は大体において複雑な多原子（多価？ polyatomic）アニオンの形成に帰する〔43〕。このアニオンは熱運動の作用下でとくに珪素・酸素鎖に屈曲を受け、小規模ではあるがその局部的切断を受ける。これらアニオンの充電された場所附近には、切断の容易なカチオンが存在し、これらカチオンは熱運動によつて液体の自由容積かまたは他の平衡状態に向け移動する。

しかし上に述べたことは既存の秩序性の型を究め尽くしたものではない。強酸性スラグでは互に結合した四面体  $\text{SiO}_4$  の濃度が平均をはるかに超すマイクロ領域が出現するほど、 $\text{Si-O-Si}$  結合の孤立化が進行する。これらの sibotaksic 基 (group)  $\text{SixOy}^{2-}$  は、電荷と  $\langle\langle$  半径  $\rangle\rangle$  との比が小さいので、 $\text{Me}_2\text{O}$  の含有率が少ない独立相に比較的容易に分離される。

強塩基性スラグでは  $\text{Me-O-Si}$  結合強度の差が sibotaksic 基の形成上重大な役割を果す。種々の方法〔44〕、特に起電力法〔45〕によつて測定した  $\text{FeO-Ca}_2\text{SiO}_4$  系の酸化ホウ鉄の活動度は、 $\text{Me}^{2+}$  および  $\text{Fe}^{2+}$  カチオンの分布が均等であるという前提で算出されたものとは非常に大きなずれがある（オ5図1, 4, 3）。もし、



オ5図  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4\text{-FeO}$  系溶融物の酸化ホウ鉄 ( $\text{AFeO}$ ) の活動度

1. 4) 起電力法〔43〕および化学平衡法〔44〕によつて実験的に見出された  $\text{AFeO}$ 。
2. 3)  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4\text{-FeO}$  の理想溶液および  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{O}^{2-}$  の完全イオン溶液に応じた曲線

$\text{FeO}$  および  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  の化合物の式に正しく相応するイオン会合の形成を許容すれば、このずれは小さくなる。しかしこの場合にも実際の活動度は計算したものよりもずっと大きいことには変りない（オ5図, 1.4.2）。このことは溶融物の秩序性がまだ高

いこと、つまり溶融物中に二つの型の多価（多原子？）sibotaksic 基（group）、すなわち $Fe^{2+}$ および $O^{2-}$ の多い基（group）または $Ca^{2+}$ および $SiO_4$ の多い基が存在することを示す。〔14〕

構成 $Me-O-Me$ 、 $Me-O-Si$ および $Si-O-Si$ 内の $Me-O$ および $Si-O$ の結合強度の差に基礎をおく、強塩基性スラグの定置理論はV. A. Kozuev [29]によつて発展された。

## 二重電気層の構造について

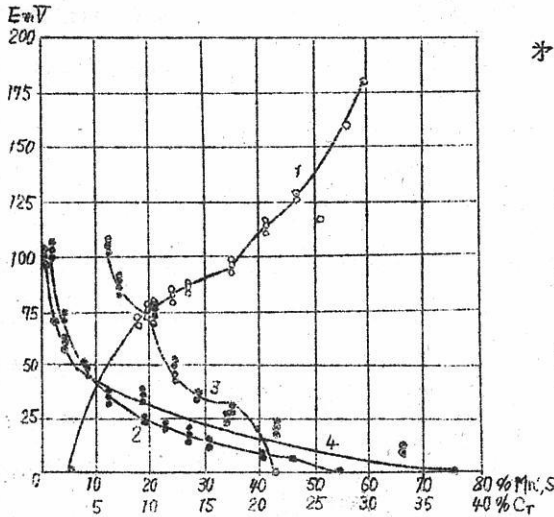
電位の跳躍が存在することは、酸化物相の組成に伴い、電位の値が変化することのみでなく、金属相の組成に伴つてそれが変化することによつても認められる。移動のない concentration circuit の研究と同時にアマルガム型 circuit の研究を行つた。circuit では合金元素の濃度のいろいろ異つた電極が同一スラグと接触されている。L. K. Gabrilov および N. A. Vatolin [3] がさきに著述したもの（註8）のほか N. A. Vatolin は $Fe-Cr-C$ 、 $Fe-Cr-Si$ 、 $Fe-Mn-C$ 、 $Mn-Si-C$ および $Fe-S-C$ 系について研究した〔47—49〕。

\*（註8）三本木と大谷（〔46〕より引用）はGabrilov [3] と同じく、 $Fe-Si$ 合金のためのアマルガム circuit の起電力を測定し、 $Si\ 50\ atm.\%$ の場合の曲線上に屈曲を見出した。

この場合融解性ダイヤグラムによると起電力等温線上の屈曲は、溶融金属相に $(Fe, Cr)Si$ 、 $(Fe, Cr)Si_2$ 、 $Mn_2Si$ および $MnSi$ の組織に相応した原子の配列に秩序性が存在することを示している（オ6図、1.3）。オ7図の等温線の水平な線（branch）は $Fe-S-C$ の分層領域に相応している。 $Fe-Mn-C$ および $Fe-Cr-C$ （オ6図、2.4）系では理想溶液からの相当のバラツキが見出された。これはマンガンがクロムまたは鉄によつて濃縮されたsibotaksic 基が溶融物内に存在することを示すものである。

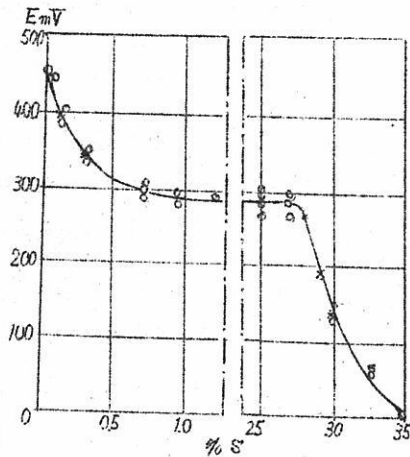
このように、溶融金属—スラグの境界にポテンシャル、つまり二重電気層が存在することは疑の余地がない。IV. P. Nikitin と S. I. Popai が $Fe-C$ および $Fe-P$ の合金で〔3〕、またIV. P. Nikitin が $Mn-C$ 、 $Cu-S$ および $Ni-S$ で得た電気毛管曲線の陰極分派線（branch）は、二重電気層の構造を解明するため重大な

意義を有している(オ8図)。金属相はここではあらゆる場合陰に電荷される。更に彼は、熔融スラグ内で合金の液滴が形成されるさい生ずる電荷電流の量と方向を研究し独立法によつて金属の電荷の正負(原文一符号)の値とを確認した。

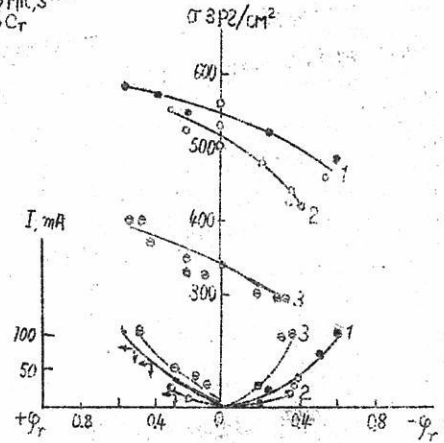


オ6図 起電力と濃度との関係

- 1) 1460°Cにおける熔融 Fe-Si-C内のSi,
- 2) 1460°Cにおける熔融 Fe-Cr-C内のCr,
- 3) 1450°Cにおける熔融 Mn-Si-C内のSi,
- 4) 1450°Cにおける熔融 Fe-Mn-C内のMn.



オ7図 1250°Cにおける炭素を濃縮した熔融合金Fe-S-Cの硫黄含量と起電力との関係



オ8図 電気毛管曲線( $\sigma, \phi$ )

- 1) 合金Mn-C(C6.8%)およびスラグ: CaO 2.5%, SiO<sub>2</sub> 6.3%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.2% 温度1500°C
- 2) Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>およびNaO 14.6%, CaO 8.8%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5.6%, SiO<sub>2</sub> 71.5%のスラグ, 温度1350°C
- 3) Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>と同じスラグと温度でのCu<sub>2</sub>S

下に(?)分極電流Iの値



恐らくここでは、二重層の形式はカチオンの若干量が金属相より酸化物相へ移行することによつておこる。ここで当然問題となるのは、この過剰陽電荷はどんなふうに溶融物内に配置されるか？である。この電荷の全部ではないが、相当の部分のみがスラグのオ一原子層に存在していると考へられる。さもなくば、オ二層が上記のごとき過剰のアニオン電荷を含み、オ三層が再び最初のカチオン電荷を含有する等々を許容しなくてはならず、そうなれば電解質が場に対して完全に配向されることになつてしまう。このようなことは起りえないと考へなければならぬ。

液体中における自由容積の存在およびイオン電子殻の変形性から、過剰陽電荷が層から層へ逐次陰電荷によつて消され、完全に消滅する。この結果二重層のこの被覆 (facing) は、溶融物内のイオンの濃度が非常に高いにもかかわらず拡散する。このことを確認するのは溶融電解質および特に溶融酸化物内における電気泳動あるいは電気透過の可能性を確立する実験である。

電気毛管曲線の陽極分派線 (branch) が実際には非現実的であることは、恐らく、Fe, Mn, Ni および Cu の溶解においては陽極に顕著な分極がないことによるものである。反対に陰極分派線 (branch) が実際には非現実的であることは、恐らく Fe, Mn, Ni および Cu の溶解においては陽極に顕著な分極がないことによるものである。反対に陰極分派線 (branch) がはつきり現われる原因は、Si および Al の沈澱にさいしては顕著な分極が存在するからである [24, 38]。Ca および Na 分離のポテンシャルの値が大きいこともまたこれを助成する。

二重層の金属被覆 (facing) の陰電荷はカチオンの吸着を容易にしアニオンの吸着を困難にするが、これは相間の張力の値に及ばず反対電荷のイオンの影響力の差で現われる。S. I. Popel' [50], Iu. P. Nikitin および著者は上述のことを、スラグ  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  と接触する合金  $\text{Fe}-\text{C}-\text{Mn}$  の場合について研究し、 $\text{SiO}_2$  の代替が  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  および  $\text{SiO}_2$  におよぼす影響は稀弱なことを見出した。スラグの O, Si および Al の原子と金属の Fe, Mn, および C, 原子とが接近している場合に期待される作用力は比較的大きいにもかかわらず、表面層における珪素・酸素アニオンの濃度が低いことによりこれらの作用は目立つて弱化する。

反対に、他のカチオンの代りにあるカチオンを導入すると、例えば合金  $\text{Fe}-\text{C}$  および  $\text{Fe}-\text{P}$  の場合  $\text{CaO}$  を  $\text{Na}_2\text{O}$  に替えるか、あるいは合金  $\text{Mn}-\text{C}$  の場合  $\text{CaO}$  を  $\text{MnO}$  に代替すると、金属に近い層に  $\text{Na}^+$  および  $\text{Mn}^{2+}$  のイオンが集積するため相間張力を



著るしく低下せしめる。(註9)

---

\* (註9) スラグ  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  に  $\text{Na}_2\text{O}$  を加えると、合金  $\text{Fe}-\text{Si}$  の相間張力が低下することは、その後 Mori, Katumi および Fujimura Masahito [52] によつて発見された。

---

マンガン・カチオンが著るしく作用するのは、カチオンの集積によつて相境界における両相の組成が接近するからである。表面積にはアニオンもいくらか存在するため、これらイオンを金属との共通のものに代替すると、例えば  $\text{CaC}_2$  を導入すると、これまた相間張力を低下せしめる [53]。

カチオン  $\text{Na}^+$  が  $\text{Ca}^{2+}$  イオンよりも C および P 原子と強く結合しているということでは、 $\text{NaO}$  の効果的作用を説明することはできまい。明らかに二重層形成にさいして鉄のイオンは、 $\text{Na}_2\text{O}$  を含有するスラグに多量に移動する。 $\text{Fe}-\text{C}$  および  $\text{Fe}-\text{P}$  の場合の電気毛管曲線の傾向を対比すると [51] このことがわかる。 $\text{Na}_2\text{O}$  存在下での金属の電荷密度は  $\text{CaO}$  の場合より大きく、このため二重層間に  $\text{Na}^+$  カチオンの強力な集積を引起す。以上述べた法則性は概略的なものに過ぎず、この方面における今後の研究は極めて望ましいことである。

#### 金属とスラグとの相互作用の動力学について

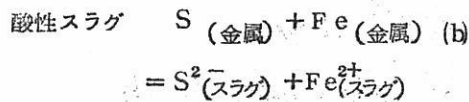
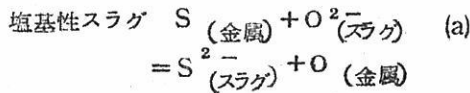
鉄とスラグとの相互作用の電気化学的性質は、これらの相互の反応が水溶液内における腐蝕プロセスに類似していることを示している。周知のごとくこの反応は短絡された microelement の偽らきということに帰するが、ここでは界面上のほとんど同一点で陽極プロセス(金属よりのイオンの出現)および陰極プロセス(他のイオンの放電)がおこる。

脱硫の動力学 Chong および Goldman [55] が研究した脱硫反応の動力学的特性の解釈と同じような解釈が、われわれおよび Ohnev [54] によつてなされた。しかしながら Derge Phibrook および Goldman [56] 等が銑鉄よりスラグに硫黄と鉄が同時に移行しついで鉄は遂に金属内に沈澱するという事を見出したようであるがそれ以来これらの内の若干のデータには次第に疑が抱かれるようになった。

銑鉄の炭素含量が大ききことに関連してプロセスが複雑化したためわれわれは Šihov [57] と協力して、約  $1600^\circ\text{C}$  の温度で技術的(工業用?)純鉄(technical

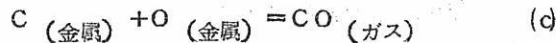
pure iron) の脱硫実験を行わねばならなかつた。放射性同位元素  $S^{35}$  および  $Fe^{59}$  を金属に導入したため、酸性スラグへは事実上等量 (equivalent) の硫黄と鉄が同時に移行することが明らかにされた (オ9図の 1.2) 反対に、塩基性スラグの硫黄含量が著しく増大しても、同スラグ中の鉄の濃度の顕著な増大は伴わない (オ9図 3.4)。

かくして、塩基性および酸性スラグ間の鉄の脱硫はそれぞれ次の方程式で行われると考えられる。

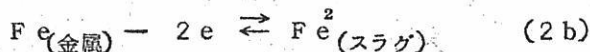
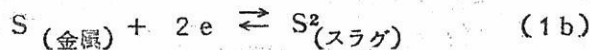


銑鉄の炭素含量が高いと鉄のイオンが多量にスラグに移行することはできないため、銑鉄が溶融状態の場合反応(b)がおこることは疑わしいことを指摘しておく。

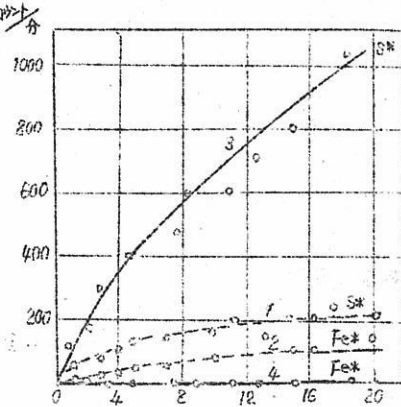
Derge Phildrook および Goldman [56] の実験では、例えば溶解度を超えた量の硫化鉄を銑鉄に導入して生じた誤が許容されたいが、これがスラグに偶然それ (訳註—鉄イオン?) を出現させる原因となつたのである。[58]。彼等の見解に反し、あまり酸性でないスラグによる脱硫においては多分反応(a)がおこり、この反応は次の反応によつて補足される。



低炭素鉄 (C 0.5%) および酸性スラグの場合の実験は (オ10図) 分数次反応 ( $n = 0.75$ ) を示している(b)。このことは現代電気化学腐蝕理論において取上げられているのと同じ規則より出発して解釈される [59]。反応(b)を

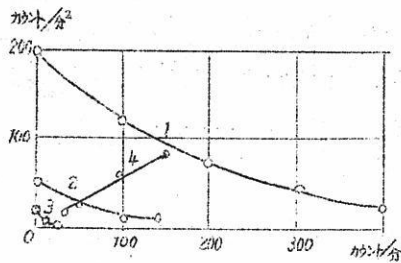


の二つの電気化学的段階に分け、逆方向の反応速度が小さいことを考慮して次の式が得ら



オ9図 溶融酸化物内の硫黄と鉄の濃度の時間に応じた変化

- 1.2) 酸性スラグ
- 3.4) 塩基性スラグ



オ10図 酸性スラッグのS含量と、溶融鉄より酸性スラッグへの硫黄の移動との関係

- 1) 金属内のS含量 0.1%
- 2) S 0.05%
- 3) S 0.01%
- 4) スラッグより金属への硫黄の逆移動。

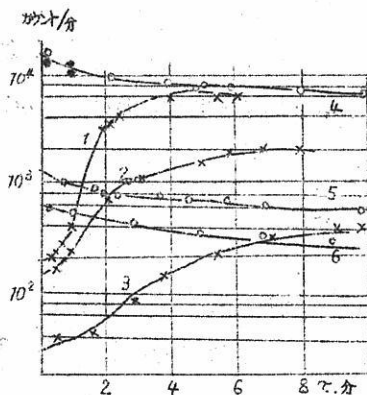
れる [57]。

$$\begin{aligned}
 V &= V(1b) = V(2b) \\
 &= K_1[S] \exp \{-\alpha_1 \phi^2 F/RT\} \\
 &= \{ \beta_2 \phi^2 F/RT \}
 \end{aligned}$$

ここで $\phi$ —相境界における電気ポテンシャルの跳躍,  $F$ —Faraday の定数,  $[S]$ —金属内の硫黄の濃度,  $\alpha_1, \beta_2$ , —正数。 $\phi$ の値を除き, 分数次の反応速度につき, 次の未知式が得られる。

$$V = K_3 [S] \beta_2 / (\alpha_1 + \beta_2)$$

脱燐の動力学 低炭素鉄よりスラッグへのおよびこれと反対の放射性燐 $P^{32}$ の移動の動力学にかんするV.N.Sihorの実験によると, この複雑な反応は逐次反応である。事実, 反応生成物の濃度と時間との関係の曲線には屈曲がある(オ11図, 1.2.3)。一方出発物質の動力学的曲線には(4.5.6)屈曲はない。従つて制限段階(limiting stage)は中間化合物の分解期である。

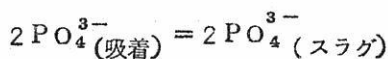


オ11図 1500°Cでのスラッグ(FeO 66.7%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 16.2%, CaO 10%, MgO 5%)内の時間に伴う燐(P)の濃度の変化。金属よりスラッグへの燐の移動。

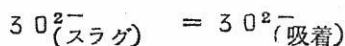
- 1) P 0.05%
- 2) P 0.015%
- 3) P 0.004%
- 4.5.6) 逆移動の場合

プロセスの速度は金属—スラグの境界で経過すべきであるが、放射性燐はそれぞれの相におけるその存在形式にはかかわりなく測定装置によつて記録された。

制限段階の速度は燐について二次反応式に従うから、普通は分数次反応である電気化学的段階でないことは明らかである。恐らく制限段階は界面からスラグへの  $\text{PO}_4^{3-}$  アニオンの脱着プロセス、すなわち



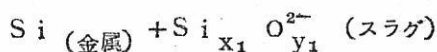
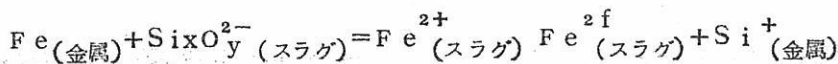
および、相応量の酸素アニオンの吸着プロセス、



の結合したものである。

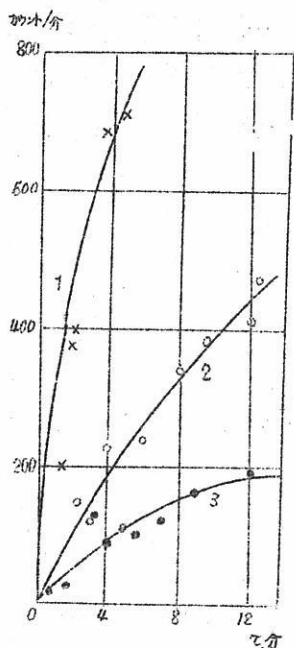
#### 珪素還元プロセスの動力学

V.N.Sihov は放射性同位元素  $\text{F}^{59}$  によつて溶融金属鉄と酸性スラグ ( $\text{MeO—SiO}_2$ ) との相互作用。



の初速は  $\text{BaO}$  から  $\text{CaO}$  へおよび  $\text{CaO}$  から  $\text{MgO}$  に移すと増大することを発見した (才12図)。もし、構造  $\text{Me—O—Si}$  の  $\text{O}$  および  $\text{Si}$  の原子の結合強度が  $\text{Ba}$  より、 $\text{Ca}$  および  $\text{Mg}$  に向つて低下することを考慮すれば、この興味ある事実は容易にわかる。 $\text{O—Si}$  の結合が弱化するするとスラグより金属への珪素の拡散および移動は容易となる。金属と溶融酸化物との相互作用の動力学については更に一層の研究が望ましい。





オ12図 1580°Cでの鉄によるシリカの還元速度に及ぼすスラグの組成の影響

- 1  $\text{SiO}_2$  66.4%,  $\text{MgO}$  3.2%,
- 2  $\text{SiO}_2$  64.2%,  $\text{CaO}$  34.6%;
- 3  $\text{SiO}_2$  5.9%,  $\text{BaO}$  37.7%,

#### 未解決の諸問題

以上述べたことを総括すると、現在までにすでに溶融酸化物の電気化学の基礎が築かれたと言える。イオンの伝導性、起電力、分極、電解、電気毛管現象その他ほとんどすべての重要な電気化学的現象の存在が実験により見出されている。

種々の、原子価をもつ元素の酸化物が特に豊富な一連の溶融物においては、電子伝導がどれだけの歩合であるか、明らかにされていないのもその一例である ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等)。これらの溶融物が電解質であるか、半導体であるか、あるいはまた混成導体であるか否か、現存のデータでは一義的に解決しえない。

溶融酸化物の研究にあたって起電力法が比較的広く利用されているにもかかわらず、未だにこれらについてまとまったものが出来ていない。

これら溶融物の定量理論は正則 (regular) 溶液理論の付録の域をいまだ脱せず、いわゆる塩基性 (酸性でない) 酸化物の優勢な狭い範囲の組成の考察にとどまっている。多くの溶融物の原子配列の秩序性は、溶融物に複雑なアニオンが存在することを反映し、かつ種々の方法によつて (特に起電力法により) 実験的に明らかにされているが、今のとこ



ら定量溶液理論によつては把握されていない。

実験で確認されたそれぞれの組合せにおける原子結合エネルギー量の差異も、更に理論的に明らかにする必要がある。溶融酸化物に分子が存在するという問題も未解決である。より正確にいうと、イオン結合と共有結合はいかなる原子の組合せにおいて優勢であるか不明である。等極結合の存在は単に複雑なアニオンの形成をまねくだけである、という仮定がどの程度正当であるかを確かめねばならない。

溶融酸化物における二重電気層の構造にかんする問題を理論的、実験的に研究しなければならない。この場合 diffuse な被覆は可能であるか、また電気泳動および電気浸透が実現するかどうかを究明することが望ましい。二重層の容量および零電荷のポテンシャルの測定を必要とする。

高温の場合分極が存在することは電極プロセスの動力学および金属と溶融物の相互作用の動力学の研究を可能にする。しかし、ここでの法則性にかんした問題は今のところ研究されていない。

純拡散制動の確率は類似した溶融物の1個のイオンあるいは同時に数イオンの拡散係数を直接測定することによつて確かめなければならない。

遅緩放電の存在は交換電流の値による方法をも含む種々の方法によつて確かめねばならない。

溶融酸化物の意義重大なるにかんがみ（冶金、珪酸塩工業、地質学等）この部門の研究を盛んにし、以上掲げた諸問題および他の重要な諸問題の解決が望まれる。

#### 文 献

1. O.A.Esin, 溶融スラグの電解液の本質, ウラル工業大学技術院発行, 1946.
2. A.M.Samarin, L.A.Svarcman, 「化学の進歩」誌21, 337, 1952.
3. O.A.Esin, 冶金の諸問題, ソ連科学アカデミー発行, M. 1953. 64p.
4. O.A.Esin キロフ名ウラル工科大学労作集, №49. スウエルドロフスタ, 冶金出版所 1954, 4p.
5. I.I.Naryskin, 全ソ冶金科学技術協会労作集 1, 24, 1954, モスクワ冶金出版所.
6. J.Niederborn, Metallurgia, 4, 29, 1953.

7. W.Fischer, U.G.Vom.Ende, Archiv Eisenhüttenwesen  
№7~8, 217, 1950.
8. V.Fisen, G.Ende, 現代冶金の諸問題, №6, 11, 1952.
9. N.V.Zaimskih, O.A.Esin, キロフ名, ウラル工科大学 労作集 №49 スウエル  
ドロフスク, 1954, 104.P.
10. J.Bockris, J.Ignatowicz, S.Kitchener, J.Tomlinson  
Discuss, Farad, Soc., №4, 265, 1948.
11. V.I.Arharov, 高温下における金属の酸化, 冶金出版所 1945.
12. J.Bockris, J.Kitchener, A.Paries, Trans, Farad, Soc,  
48, 536, 1952.
13. Kazumi Mori, Matsushita, Testu-to-Hagane 38, 283,  
365, 444, 531, 1952.
14. M.Simnad, G.Derge, Tourn, Chem, Phys, 21, 933, 1953.
15. O.A.Esin, P.M.Šurygin, DAN, 94, 1145, 1954.
16. P.M.Surygin, O.A.Esin, DAN, 95, 1043, 1954.
17. M.S.Kosman, N.N.Sozina, Ž E T F, 17, 341, 1947.
18. V.I.Malkin, L.A.Švarcman, DAN, 102, 961, 1955.
19. M.Simnad, G.Derge, J.George, Tourn, of Metals 6, 1386  
1954.
20. T.Baa, Acta Chem, Seand, 8, 166, 1954.
21. W.Ruff, Stahl, U.Eisen, 47, 1953. 1927.
22. W.Fischer U. R.Schäfer, Archiv Eisenhüttenwesen 24.  
105, 1953.
23. O.A.Esin, B.M.Lepinskih, ソ連化学アカデミー報告 工学部, №2 60,  
1954.
24. L.K.Gavrilov, 学位論文, ソ連科学アカデミーウラル支部, スウエルドロフ  
スク, 1955.
25. R.Didtschenko, E,Rochow, Journ.Amer.Chem,Soc, 76, 3291  
1954.
26. L.Change, G Derge, Metals Technology, №10. 1946.

27. T.Sakagami, Journ, Iron a, steel Inst, 39, 587, 1953.
28. O.A.Esin 「物理化学」誌 22, 617, 1948.
29. V.A Kožuevov 「物理化学」誌 23 . 484. 1949.
30. Ja, S. Umanski, B.N. Finkel'stein, M.E. Blanter, 金相学の物理的基礎, 冶金出版所, M, 1949, 128~129P.
31. H. Hofman, u, B. Marinček, Archiv Eisenküttenwesen 25, 523, 1954.
32. O.A.Esin, B.M. Lepinski, DAN, 95, 135, 1954.
33. K.S. Evstropov, N.A. Toropov, 珪素の化学とシリケートの物理化学, 工業建設出版所, モスクワ, 1950.
34. O. Kubaschewski a. E. Evans, Metallurgical Thermochemistry, London. 1951.
35. H. Bell. A. Murad, a, P. Carter, Sourn, of metals, 4, 718, 1952.
36. O.A.Esin, B.M. Lepinski, DAN, 91, 1187, 1953.
37. A.A. Appen 「応用化学」誌 26, 9, 1953.
38. O.A.Esin, L.K. Gavrilor, 「物理化学」誌 129, 635, 1955.
39. K. Bonhoeffer, Angew, Chem, 67, 1, 1955.
40. J. Hildebrand a. E. Salstrom, Journ, Amer Chem, Soc, 54, 4257, 1932.
41. H. Bloom. J. Knaggs, J. Mollog, a. D. Welch. Trans, Farad, Soc, 49. 1458, 1953.
42. B.F. Markov, Iu. K. Delimarski, ウクライナ化学誌 19, 255, 1953.
43. O.A.Esin, ソ連科学アカデミー報告 工学部, №6, 561, 1948.
44. E. Turkdogan and J. Pearson, Journ, Iron and steel Inst, 173, 217, 1953.
45. O.A.Esin, B.M. Lepinski, V.I. Musihin, ソ連科学アカデミー報告 工学部, №12, 120, 1954.
46. A. Schneider, W. Meyer, Jungnick, Angewchem, 67, 306,

- 1955.
47. O.A.Esin, N.A.Vatolin, ソ連科学アカデミー報告, 工学部, Ⅷ8. 1137, 1953.
  48. O.A.Esin, N.A.Vatolin, 「応用化学」誌27. 1252, 1954.
  49. N.A.Vatolin, O.A.Esin, 「一般化学」誌24, 795, 1954.
  50. S.I.Popel', O.A.Esin, P.V.Gel'd, DAN, 75, 227, 1950.
  51. Iu.P.Nikitin, O.A.Esin, S.I.Popel', PAN, 87, 813, 1952.
  52. Mory Kazumi and Fudsimura Macohito, Journ Iron and steel Inst, (Japan) 40, 274, 1954.
  53. S.I.Popel', O.A.Esin Iu.P.Nikitin キロフ名ウクライナ工科大学労作集, Ⅷ49, スウエルドロクスク, 冶金出版所, 82P.
  54. O.A.Esin, A.I.Okunев, ソ連科学アカデミー報告, 工学部 Ⅷ10, 1472, 1952.
  55. L.Chang. a. K.Goldman, Metals Tschology, 15, 1948.
  56. G.Derge, W.Philfrook a.K.Goldman, Journ, of metals, 118, 1111, 1950.
  57. O.A.Esin, V.N.Sihov, DAN, 102, 583, 1955.
  58. I.L.Korkija, O.A.Esin, V.V.Mihailov, DAN, 101, 1065 1955.
  59. A.N.Frunkin, V.S.Bagochij, Z.A.Iofa, B.N.Kabanov, 電極プロセスの動力学, モスクワ国立大学出版所 1952, 292P.
  60. O.A.Esin, V.N.Sihor, DAN, 102, 327, 1955.

(備 考)

文献中の略語DANはソ連科学アカデミー報告集, ZETFは実験物理学・理論物理学誌をさす。

# 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 溶融塩 第4号

昭和34年11月10日 印刷  
昭和34年11月13日 発行

編集兼  
発行者

京都大学工学部工業化学教室内  
溶融塩委員会  
渡辺信淳

印刷所

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教室内  
溶融塩委員会

## 溶融塩委員会記

才7回溶融塩委員会は昭和34年8月21日、22日の両日にわたり、富山地区にて開催された。すなわち、富山大学薬学部で研究報告討論会を、宇奈月にて懇親会を行い、また工場見学をも行い、盛会裏に終始した。

### 才7回溶融塩委員会出席者名簿

|             |              |
|-------------|--------------|
| 有森 毅(工芸繊維大) | 福田昌雄(鉄興社)    |
| 古川武雄(東京大学)  | 深井 (日曹達)     |
| 藤井良彦(京都大学)  | 伊藤繁雄(鉄興社)    |
| 林 禎一(名工試)   | 池田八郎(住友化学)   |
| 石野俊夫(大阪大学)  | 蒲田慎吾(日本硝子)   |
| 井上嘉亀(神戸大学)  | 門田平八郎(日曹達)   |
| 梶崎千代利(名工試)  | 村上嗣郎(八幡熔接棒)  |
| 小島林平(名工試)   | 中島正明(鉄興社)    |
| 功刀雅長(京都大学)  | 沖 恒治(大興製作所)  |
| 西原清廉(京都大学)  | 尾島正治(昭和電工)   |
| 岡田秀彌(大阪府立大) | 荻野 寂(荻野化学)   |
| 塩川二郎(大阪大学)  | 佐藤 隆(鉄興社)    |
| 田村英雄(大阪大学)  | 丹野 豁(鉄興社)    |
| 山手 有(京都大学)  | 高石 昭(日本カーボン) |
| 吉沢四郎(京都大学)  | 平 敏雄(日曹製鋼)   |
| 渡辺信淳(京都大学)  | 吉田直樹(日曹製鋼)   |

才1日(昭34.8.21)

開会の辞(8.40) 石野委員長

研究報告討論会

○砂鉄製錬において副産物としてバナジウムを回収する方法。(8.40~9.35)

日曹製鋼株式会社岩瀬工場 平 敏雄

○ソジューム・ディスペーション、ソジューム・メチレート及びソジューム・エチレート  
に就て。(9.40～10.15)

鐵興社中央研究所  
工務部技術課

福田昌雄  
丹野 裕

#### 特別講演

○薬草について。(10.30～11.40)

富山大学教授

中沖 太七郎

研究報告。平氏は広範な基礎実験の研究結果の報告をし、又福田氏は新製品の製造法、特性、応用等についての紹介で、内容豊富で活潑な討論がなされた。

特別講演は、土地柄富山大学薬学部の最長老中沖教授にお願いし、薬草についての講演をうかがった。中沖教授はわが国でも数少ない薬草研究者として三十有余年この道に励まれた権威者であり、各委員は熱心に拝聴、薬草について認識を新たにすると共に、興味をも喚起された。

#### 工場見学

昼食は富山名物の“鱒ずし”。舌鼓を打つ。12時半、観光バスにて工場見学に出発。見学先は次の2社。

興国人絹パルプ株式会社

株式会社広貫堂

記念写真撮映

見学后、地鉄にて宇奈月に向う。5時半頃宿舎、黒部荘に到着き、くつろぐ。

#### 懇親会(出席者:32名)

黒部荘大広間にて7時より開催。入浴後のゆかた姿で、文字通り胸襟を開き、なごやかな雰囲気ひたつた。興が乗るにつれて各委員の自慢ののどや特技が披露され、大いに親睦の実をあげた。

9時過散会。三々五々街を散歩、温泉街の情緒を楽しんだ。

オ2日(昭34.8.22)

#### 関西電力黒部発電所見学

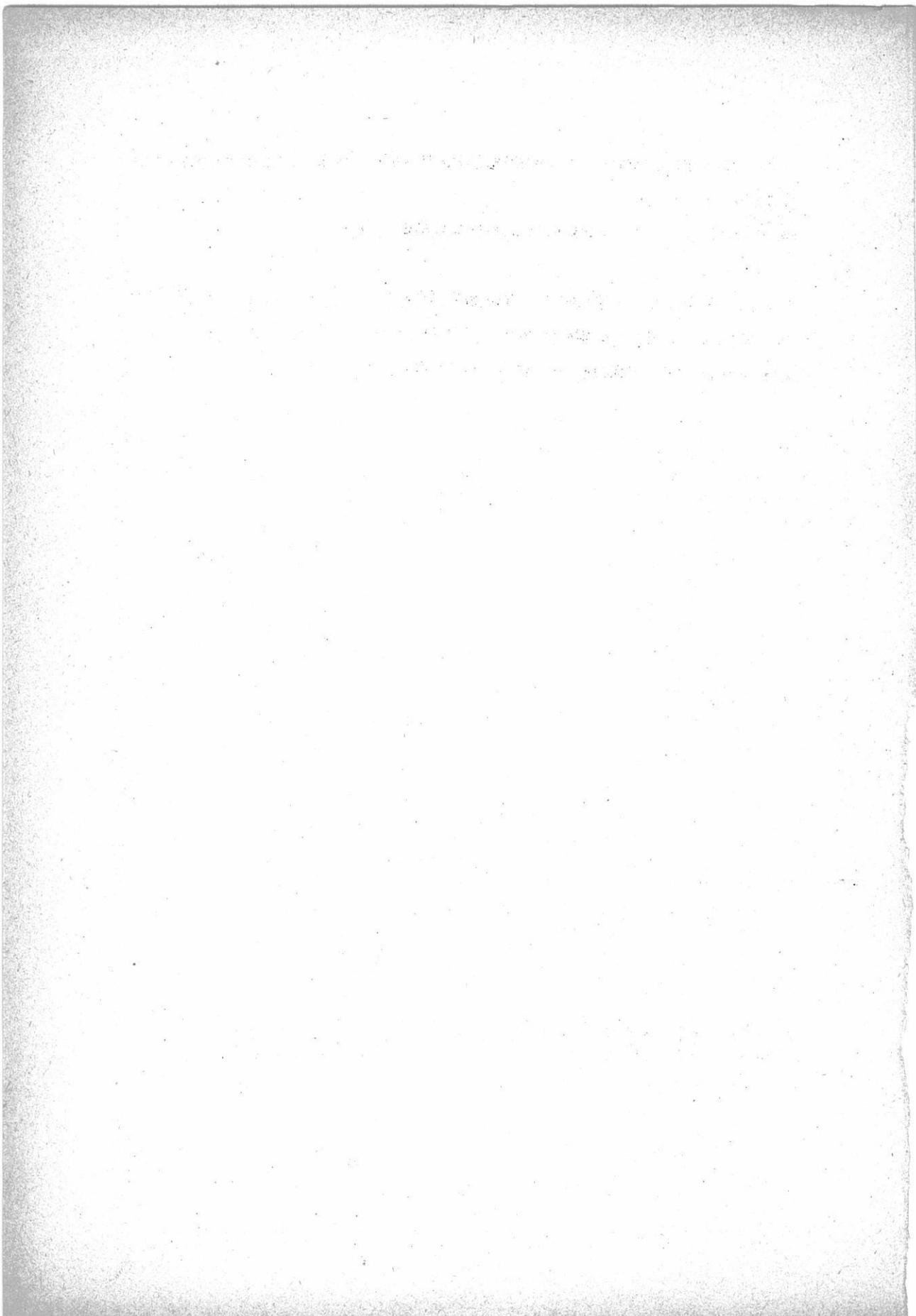
7時38分、黒部軌道にて出発。途中、黒部峡谷の雄大な自然美をほしいままにする。鐘釣温泉にて途中下車。小憩。川のほとりの露天風呂は先日の風水害のため埋まり、巖の下に一ヶ所だけ温泉湧出。皆それぞれに記念写真を撮る。いささか撮影大会の感あり。

11時、榎平に到着。関西電力黒部発電所を見学。昼食后、帰途につく。雨降り出す。

12時59分 宇奈月に帰着。

黒部荘にて解散。かくて、2日間にわたる委員会の幕を閉じた。

終りに、今回の委員会は、富山地方の委員の方々（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、とくに日曹製鋼の平、吉田両氏には種々の運営について御高配頂き、御世話になつたことを附記し、感謝の意を表します。







### 特徴・用途

**エレマ**

|     |
|-----|
| 発熱体 |
| 抵抗体 |
| ノズル |

{最高使用温度 1600°C  
 {発熱容量大 (ニクロム線の10倍)  
 {無誘導高抵抗 (5~100,000Ω)  
 {コットレル収塵  
 {水銀整流器、充電抵抗  
 {超硬質、耐磨耗大 (鑄物の数十倍)  
 {サンドブラスト、ロケット

**高級耐火物  
タルマイト**

**A(電融アルミナ質)**

耐火度 SK 38 以上  
 熱向強度大、化学的強度大  
 炉用内張煉瓦、ソルトバス用内張煉瓦

**高級耐火物  
ダイヤライト**

**C(炭化珪素質)**

耐火度 SK 40 以上  
 耐スポーリング性大  
 熱伝導大 (シヤモットの10倍)  
 マップル炉床板

**電気炉**

|         |
|---------|
| エレマ炉    |
| ニクロム炉   |
| ガス発熱気炉  |
| 保護ガス発生炉 |

発熱体エレマ、熱効率高  
 温度調節簡単 (500~1500°C)  
 発熱体ニクロム  
 低温用各種炉 (~1000°C)  
 単体並びに変成ガスによる各種炉  
 光輝焼入、焼鈍、烧结、窒化及び焼付用  
 調整発熱気各種発生装置



## 東海高熱工業株式会社

本社 東京都千代田区神田旭町2 (電(25)5131代)

営業所 大阪市東区南本町2-18 (明治屋ビル) 大阪営業所 (電(26)2465,7513)

名古屋、福岡、広島、東北、仙台

工場 京都市南区唐橋経由町40 (京都工場(電(5)5362, 9922))

名古屋

千野の電位差計

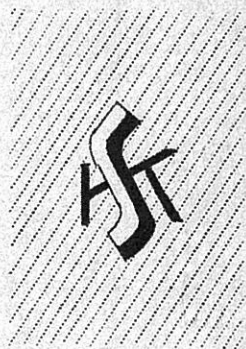
# 自動温度調節計



- 型式 175
- 対時昇降機備付  
昇降速度(標準)  
5°C ~ 400°C/nr (18段階)
- 温度範囲 0° ~ 1600°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  
アイソトープ応用計測器  
ゴム・塗料・プラスチック試験機  
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