

溶融塩

1960. 2 Vol. 3 No. 1

溶融塩委員会

C.C

Ceramicon

セラミコン [熔射被膜用棒]



3φ × 500^m/m

I. 種類

A 1 アルミナ > 97% 高純度

A 2 " > 70% 微密性

Z ジルコニア > 90% 断熱性

II. 特徴 [粉末呑を使用する熔射に比して]

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

III. 用途

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

日本化学陶業株式会社

営業所 大阪市東区高麗橋二丁目 52

目 次

○ Chemical Abstract 1959年 Vol.53	
No.8より No.11までの抄録	1
○ 関係外国雑誌目次	67
○ 特別講演および研究報告討論	81
○ 文 献 紹 介	223
○ 溶融塩委員会記	249



営業品目

ジルコニウム製品

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

希土類元素製品

弗化希土
塩化希土
酸化希土
硫酸第二セリウム
硝酸セリウム
酸化セリウム
酸化ランタン
レグザライト(登録商品名)
(製鋼用添加剤)
セリコ(登録商品名)
(レンズ研磨剤)

トリウム・ウラン製品

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

新日本金属化学株式会社

本社及び工場 京都市右京区梅津中倉町11番地
電話 京都(86) 527-710

東京出張所 東京都千代田区丸の内3/12(仲3号館)2
電話 千代田(27) 8930

普通型 振盪型
搅拌型 搅拌型
大阪労基標準局検査証付
オートクレーブ 可搬型
側面型 竪型
あらゆる液体の搅拌には

佐竹式搅拌機



佐竹化学機械工業株式会社

本社 大阪市東区京橋2/29 電話東(94) 2916~2918
出張所 東京都台東区二長町208 電話下谷(83) 3310·6190
工場 大阪府守口市東光町2/32 電話城東(33) 394·3991

第9回溶融塩委員会プログラム

(期日) 昭和35年2月16日(火), 17日(水)

(会場) 大阪大学工学部大会議室

(大阪市都島区東野田9丁目 TEL(堀川) 6351~7)

(申込締切日) 昭和35年2月6日(定員45名)

2月16日(火)

総会 9:00~9:20

研究報告討論会

9:30~10:10 ○ウラン炭化物の製造に関する研究

大阪大学工学部 佐野忠雄氏

○井本正介氏

10:20~11:00 ○主として比表面積から見た U_3O_8 の反応活性について

大阪金属株式会社 宇梶六夫氏

11:10~11:50 ○塩化物溶融塩による硫化鉱電解

東京大学工学部 古川武雄氏

12:00~13:00 昼食

13:00~13:40 ○ SiO_2-TiO_2-KF 系および $B_2O_3-CdO-La_2O_3$ 系ガラスの表面張力

大阪工業技術試験所 ○泉谷徹郎氏

小川博司氏

橋本公作氏

13:50~14:30 ○炭化カルシウムの生成基礎反応

神戸大学工学部 井上嘉亀氏

特別講演

14:40~15:40 ○欧洲の電熱工業の一端に接して

横浜国立大学教授工博 友成忠雄氏

16:00よりバスにて西宮(ニッカーカクテル・ホール)

16:30~18:00 懇親会(カクテルパーティ)

2月17日(水)

研究報告討論会

9.30～10.10 ○主として結晶構造から見た U_3O_8 の反応活性について

大阪金属株式会社 宇 梶 六 夫 氏

特別講演

10.20～11.10 ○真空アーケ炉について

株式会社 日本電子光学研究所 坂締役 高 橋 勘次郎 氏

11.10～12.00 ○電子溶解炉について

株式会社 日本電子光学研究所 真空機械部次長 富 田 恒 男 氏

12.00～13.00 昼 食

13.00よりバスにて堺市へ

工場見学(2工場の予定)

解散(工場見学記念撮影)

参 加 費

(懇親会、工場見
学費などを含む) 学会会員 500
業界会員 1,000

(案 内)

阪大工学部会議室

{ 国鉄城東線京橋下車 10分(徒歩)
京阪京橋下車 9分(徒歩)
大阪市電、市バス 東野田四丁目 3分(徒歩)

宿 舎

今回はお世話しないが公立学校宿舎浪速荘に溶融塩委員会何某と記し、直接御申込み下さい。(事務局は宿泊の予定)。

2食付宿泊費 500円程度

浪速荘…大阪市天王寺区石ヶ辻 110 TEL(77) 2777

カクテルパーティ(好きな種類を好きなだけ飲んで下さい)

Chemical Abstract 1959年 VOL.53

NO.8 より NO.11までの抄録

抄 録 目 次

1. 理論，物性，測定法	1
2. アルミニウム	16
3. アルカリ，アルカリ土	23
4. Be, Ti, Zr, He,	29
5. B, Si, Nb, Ta, V, In	38
6. RE, Th, U	43
7. ヘロゲン	55
8. 耐火物，硝子，Slag	57
9. その他	60

[註]

(*) 印は長すぎるか難訳のため抄訳したもの。

本抄録は Chemical Abstract 分類の項目から溶融塩に関係ある分をまとめたもの。

参考のため Chemical Abstract の分類番号を次に示す。

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

石英ガラス

石英(透明・不透明)ガラス=特性及用途

特性:

- 1 溶融点 1750°C
- 2 耐酸性最も優秀、温度に関係なく耐える
- 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
熱電対保護管、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

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

特性:

- 1 衝撃強度 8.8 kg/cm^2
- 2 膨張係数 6.60×10^{-5} (室温 800°C)
- 3 耐酸性、耐アルカリ性大

用途:

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

天然マイカ (印度産)

株式
会社

大興製作所

京都市下京区塙小路石井町壱番地

電話 下 (5) 1119 番

1. 理論，物性，測定法

紫外領域における全太陽輻射測定用のカドミウム電池 (C.A.6697)

R. Pastiels; Proc. Intern. Photobiol. Congr., Istt,
Amsterdam 1954, 271~2

石英ガラスで覆つた半球形の電池について述べる。陰極は平板であつて半球から光線を受ける。一方陽極は金属環であつて、陰極平面内におかれる。

融点の精密測定 (C.A.6697)

Louis Condal Bosch ; Afinidad 35, 117~20 (1958)

"WEKA" 精密融点測定装置を用いて加熱および冷却曲線を決定した。これらの曲線に加えて、計算図表により、近似融点を知ることが出来る場合予定の加熱速度を得るために必要とされる可変抵抗装置（または電圧装置）が示される。通常は近似融点より 25°C 低い点で加熱速度を $4\sim 5^{\circ}/\text{min}$ に下げる。近似融点が未知の場合には $20^{\circ}/\text{min}$ の加熱速度を用い、慣用の方法により正確な融点決定を行う。この計算図表によれば加熱温度範囲を広げすことなく正確な測定を行うことができる。

境界面の自動制御 (C.A.6697)

O. A. Zlobin 外3名; Khim i Tekhnol. Topliu i Masel 4, №1, 20~4 (1959)

液一液、液一気などの二相間境界面を一定に保つ電子工学的装置を図によつて示す。

金属の単結晶を成長させる簡単な方法 (C.A.6700)

A. Ascoli 外1名; Energia nucleare 5, 591~5 (1958)

金属から単結晶を成長させるのに分光学的高純度の黒鉛坩堝を用いた新しい装置について述べる。

粉末鉱物の放出スペクトル分析用アークランプ (C.A. 6701)

N.N. Semenov ; Steklo, Inform, Byull. Inst. Stekla

10, №3, 16~20 (1957)

C.A. 52, 5682g 参照

磁化率測定の新方法 (C.A. 6702)

C. Hilsum 外1名; Nature 182, 1082 (1958)

起磁力源として永久磁石をそなえた磁気的Wheatstone Bridge を磁化率測定に用いる。

金属類似化合物からなる固溶体の磁化率 (C.A. 6714)

G.V. Samsonov 外2名; Dopovidi Akad. Nauk Ukr. R.S.R.

1959, 838~40

NbC-ZrC, TaC-NbC, TaB₂-ZnB₂ およびTiC-TiNの磁化率を、二成分の中の一方の磁化率を単位にとるという相対法によつて調べた。これらの合金について磁化率と濃度の関係を説明する試みを行つた。

Fe₄N の磁気的構造 (C.A. 6714)

B.C. Frazer ; Phys. Rev. 112, 751~4 (1958)

Fe₄Nの中性子廻折法による研究によつて、既にあたえられている構造模型と一致した磁気的構造が示される。

頂点および面心に位置する Fe原子に対して強磁性的磁気能率はそれぞれ2および3磁子であつて、この相違は体心にある N原子と面心にある Fe原子との相互作用によつて生ずる。

凝聚系の統計理論 (C.A. 6718)

L.A. Rott ; Zhur. Fiz. Khim. 32, 1425~8 (1958)

C.A. 52, 5914f 参照

既知の partial distribution function から凝聚系の configurational Integral を計算することができた。

液体の粘度一温度関係についての理論と実際的応用

(C.A. 6719)

Béla Marschálik 外1名; Bányszati Kutató Intézet

Kozleme'nyei 2, 87~96 (1957)

C.A. 52, 15994f 参照

中性子回折による $\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$ の磁気的構造と空孔分布

(C.A. 6749)

G.A. Ferguson; Phys. Rev. 112, 1130~1 (1958)

中性子回折図から $\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$ は八面体格子点に空孔を有する正方欠陥スピネル構造をとることが示される。

溶融塩におけるヴォルタ電池

Sn/SnCl_2 ($\text{KCl}-\text{NaCl}$) , Fe/FeCl_2 ($\text{KCl}-\text{NaCl}$) ,

Mn/MnCl_2 ($\text{KCl}-\text{NaCl}$) (C.A. 6829)

S.N. Flengas 外1名; Can. J. Chem. 36, 1662~7 (1958)

C.A. 53, 1958a 参照

Sn/SnCl_2 , Fe/FeCl_2 , Mn/MnCl_2 の標準電極電位は Ag/AgCl 電極に対して 700° , $\text{KCl}-\text{NaCl}$ 中でそれぞれ 0.370 , 0.520 , 1.215V である。

取扱つた濃度範囲ではネルンストの式に従う結果を得た。温度による起電力変化から

Sn/Sn^{++} , Fe/Fe^{++} , Mn/Mn^{++} の反応熱が計算されたがこれらの値はそれぞれ -23.4 ± 1.0 , -27.8 ± 1.4 , $-61.8 \pm 1.5\text{ Kcal/mole}$ であった。

溶融塩電解液における電池的挙動

I $\text{Mg}/\text{LiCl}-\text{KCl}/\text{Ni}$ 系 (C.A. 6829)

S.M. Selis 外2名; J. Electrochem. Soc. 106, 134~7 (1959)

吸湿性の溶融塩電解液を含む浴の電池的作用には、強酸化剤が存在しなければ活性物質として OH^- が関係する。他成分を加えない場合には2種の反応が考えられ、それぞれの反応は温度に依存する。低温 ($390\sim440^\circ$) では OH^- は還元されて、Hと O^{--} イオンになり、高温 ($445\sim535^\circ$) では $\text{Ni}^{+2}\text{OH}^-$ が作用して生じた NiO が陰極

で還元される。いづれの温度範囲でも陽極で MgOを得た。高温では Mg および Ni 電極は Mg, Ni および O⁻イオンの添加に関してネルンストの法則に従う。^{*}

イオン特性。イオンの化学的性質を推測する新しい方法

(C.A. 7695 b) ('59)

Olavi Erämetsä; Acta polytech. Scand. №249, 22 (1918)

英文。イオン特性 IK という新しい考へ方がイオンの挙動に従つてイオンを分類する。
 $IK = \left[V^2 + V (Z - V) K_V e^{-d} e^{-\frac{r_i}{r_0}} \right] / r_i$, ここで V =通常のイオン電荷, r_i =イオン半径, $r_0 = 0.53 \text{ \AA}$, $K_V = \sin^2 \left(\frac{V}{4} \right) \left(\frac{\pi}{2} \right)$, d =電子の表面密度= $N(e) / \left[4 \pi \left(\frac{r_i}{r_0} \right)^2 \right]$ $N(e)$ =対応する不活性瓦斯の電子数。IKと r_i を座標としてイオンの周期的系列をつくる。(*)

高温に於ける溶融金属一固体窯業品系の表面張力と接触角

(C.A. 7704 a) ('59)

B.C. Allen 外1名; Trans. AIME 215, 30~7 (1959)

純溶融金属 Fe, Co, Cu, Ni 及び Sn と Fe-C, Co-C 及び Ni-C 合金の表面張力とその温度依存性が測られた。此等すべての液体に対して表面張力の温度係数は負である。Sn 及び Sn-Ti 合金の Al₂O₃, Si₃N₄, MoSi₃ 及び Si C に対する表面張力と濡れの特性が Ti 含有 Ni 合金の Al₂O₃ に対する挙動と同様に広範囲の温度でもとめられた。(*)

液体の自己拡散係数と粘度 (C.A. 7704 d) ('59)

James C.M. Li; J. Chem. Phys. 29, 1421 (1958) c.f.C.
A. 49, 9993 b.

前論文の式に対する数箇の訂正がなされた。

溶融金属中の音の伝播、鉛と錫の粘度 (C.A. 7704 f) ('59)

R.B. Gordon; Acta Met. 7, №1, 1~7 (1959)

溶融 Pb, Sn, Na 及び Hg 中の音速を測定するのに Sperry Reflectoscope を用いた。融点まで温度をさげ更に下まで下げるとき音速は直線的で凝固前駆現象微候はあらわれなかつた。超音波のデータは Frenkel による液態の単純空孔模

型に充分適合している。空孔模型は、固態金属の空隙機構に類似の機構で液態金属中の拡散を述べている。Eyring-Hirschfelder の自由容積理論は液態金属には適用されない。文献 12。

瓦斯、蒸気及び液体の粘度の温度、圧依存関係の解析的表示
(C.A. 7704h) ('59)

Czechoslov. J. Phys. 8, 450~6 (1958) (in German)

液体の粘度は温度、圧力及び化学的性質の函数として与えられる。この函数より与えられた相應する古典解はMaxwell, Andrade, 及び Sutherland の法則を包含している。提示された式は状態方程式から通常予期されるような精度に達している。此の解は拡散とか熱伝導とかの他の輸送現象を解くのに新しい近似を許している。

塩化鉛とアルカリ金属塩化物の二元混合物の表面張力

(C.A. 7728g) ('59)

June Lomnes Dahl 外1名; J. Phys. Chem. 62, 1498~1501
(1958)

塩類中に浸漬した毛細管の端に泡沢をつくり生成せしめ泡沢を生成するに要する極大圧力の測定から表面張力を求めた。PbCl₂-LiCl系の恒温式は直線的で、PbCl₂-NaCl系は理想的な直線からずれ、PbCl₂-KCl, PbCl₂-CsCl系では50モル%附近で極小値を示した。NaCl-PbCl₂ 及び LiCl-PbCl₂両系溶融物は無色でKCl, PbCl₂, CsClとアルカリ金属の大きさが大きくなるにつれ黄色のつよさがありました。

溶融硝酸アンモニウム及びそれに或種の塩を溶解した溶液の粘度 (C.A. 7728i) ('59)

Toshiaki Shirai 外1名; Sci. Papers Coll. Gen. Educ. Univ. Tokyo 8, 61~7 (1958)

改良オストワルド粘度計を用いてNH₄NO₃ 及びNO₃⁻ 塩の粘度を160~180°Cの温度範囲で測定した。log ηの $\frac{1}{T}$ に対する勾配から粘性流の活性化エネルギーが次の如く求められた。NH₄NO₃ 4.6 Kcal/mole; NH₄NO₃ 溶液中でLiNO₃ 48,

NaNO_3 4.7と4.9, KNO_3 3.9と3.7, AgNO_3 4.1, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 5.0, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 4.2 Kcal/mol。その溶液の濃度は夫々 5.7, 2.4と 4.7, 2.1と 4.0, 2.4, 2.6, 1.2 mole % であつた。

醋酸亜鉛三水和物の溶融したもの及びその濃厚溶液の粘度と密度 (C.A. 7729 b) (59)

G. L. Kobus; Trudy Odessk. Gidrometeorol. Inst.
1956, №8, 29~35

溶融醋酸亜鉛三水和物及び此のものを 16.721~89.386% 含む溶液の密度 d と粘度 Η が 20~90° の範囲で測定された。d の温度と濃度の関係は直線的で、粘度の濃度恒温線は化学反応中の二つの混合物のものに類似である。Η の温度との関係は指数函数法則に従わない。溶液の Η 及び d についての何らの異常性も過冷域に移行するためにはたつてみどめられない。

塩化カリ一塩化鉛の系に於ける輸率とイオン易動度 (C.A. 7729 g) (59)

Frederick R. Duke 外1名; J. Electro-Chem Soc. 106, 130~3 (1959)

$\text{KC1}-\text{PbCl}_2$ 溶融系のイオン輸率とイオン易動度が決定された。陽イオンの輸率は 525° PbCl_2 で 0.24, 850° KC1 で 0.62 であつた。どの混合物でも当量分率に対して黙綴すると t_- は positive に t_+ 及び t_{++} は negative の方に直線からはずれてくる。純 KC1 に PbCl_2 を少量添加すると純 KC1 のときより全当量電導度が最初、急激に低下するのは前報で想定したように Pb^{++} と Cl^- 間の錯化よりも K^+ のイオン電導の低下に起因するものである。 K^+ と Pb^{++} の比イオン易動度が従来の文献の平均から計算した $\text{LiCl}-\text{PbCl}_2$ 系の Li^+ と Pb^{++} の比イオン易動度と比較された。

純粹溶融塩の輸率決定に対する移動境界法 (C.A. 7730 b)

(59)

Frederick R. Duke 外1名; J. Phys. Chem. 62, 1593~

4 (1958)

研究すべき塩と次に示す指示塩の境界を目で観測する方法がのがべてある。此の方法の主な利点は可逆金属電極に対する要求の移行という点にある。PbCl₂中のPb⁺⁺のt⁺は550°で0.24であつた。

熱力学的解析 XIII 鉛一カドミウム溶融物中における活量，分離及び蒸発平衡 (C.A. 7746c) (56)

Eberhard Schürmann ; Arch. Erzen hüttenw. 30, 41~9 (1959)

前報の図式及び熱量測定値を検討することにより一つの理論が誘導される。此の理論を適用することにより此の溶融物中のPb及びCdの行動は分離の傾向従つて過冷溶融物をCd側の液相線のわずか下の温度で2相に分れしむる傾向に大いに左右されるという結果が導かれる。蒸発平衡ではCdはPbよりも105倍蒸気圧が大きいのでPb—Cd溶融物(1.7原子% Cd 900°外圧1気圧)から実際上0.04原子%のPbを含む実際純粋のCdが蒸発するのがわかる。此の理論の適用例が示される。文献17。

非水系の物理化学的解析

SnCl₄—C₂H₅OH 系の密度，粘度，及び電気伝導度I (C.A. 7747d) (59)

S. V. Rogov ; Trudy Leningrad. Inzhner-Ekon. Inst., Khim. i Khim. Proizvodstva 1957, №20, 140-8

SnCl₄の濃度1.15～24.9モル% 30, 40及び50°において系が研究された。比容，粘度の温度係数，電気伝導度が出された。此のデータからこの系は電解質であるところのSnCl₄, 4EtOHの様な錯塩をつくることが出来るということが決定された。文献18。

無機化合物のエントロピー (C.A. 7748a)

N. N. Prozin ; Trudy Vsesoyuz. Inst. Sodovoi Prom. 9, 132~4 (1956) ; Referat, Zhur., Khim. 1957, abst. Nr. 29868

1価及び2価金属の或種の硫化物のエントロピーが次式に従つて計算された。

S = k + k₁, N, こゝにSはエントロピー, k及びk₁は恒数, Nは一分子中の中性子

の数である。

二元液体溶液の熱伝導の統計力学的理論 (C.A. 7748d) ('59)

Richard J. Beauman ; J. Chem. Phys. 29, 1278~86 (1958)

溶液熱伝導の統計力学的理論は单一構成空間中の平均の力として非可逆過程の熱力学に適した直線表示の分子対空間への一般化から考えられる。平衡正規溶液理論の単純化した仮定を一般表示に入れると、混合物の熱伝導度はその組成となる純物質の熱伝導、自己拡散係数、モル分率及び分子容の項でもとめられる。数値計算は実験と半定量的な一致をあたえる。

ゲルマニウム硝子のラマンスペクトル (C.A. 7761g) ('59)

Ya. S. Bobovich 外1名; Optika i Spektroskopiya 5, 210~13 (1958)

粘稠な GeO_2 ; Na_2O , 2GeO_2 及び $2\text{Na}_2\text{O}, \text{GeO}_2, 2\text{SiO}_2$ のラマンスペクトルは SiO_2 及び GeO_2 の構造上の類似性を示している。直接計算で、 Ge とシリカ硝子間に存在する構造上的一致を実証した。

溶融酸化ゲルマニウムの紫外及び赤外吸収

(C.A. 7771i)

A. J. Cohen 外1名; Phys. and Chem. Solids. 7, 3056 (1958)

溶融 GeO_2 に対して強い吸収帯が 2445\AA で報告され Ge (II) に帰せられる。長時間放置か紫外線照射でこの吸収帯は消え 2200\AA 以下の吸収が増加する。長波長の吸収の消失発生が X 線照射で研究された。六方晶系 GeO_2 のエネルギー gap として公表された値は誤であると信ぜられる。赤外吸収スペクトルは OH^- 拡張振動にもとづく 2.86μ の弱い帯と, $6.94, 7.3$ (shoulder) の帶と $9.35, 12.66, 15.55$ (吸収端) である。

塩化鉛含有溶融物中の硫化鉛の溶融電解の電気化学的基礎 数値 (C.A. 7824h) ('59)

Helmut Winterhager ; Forschungenber. Wirtschafts-

Ministeriums Nordhein-Westfalen, № 134, 42 pp. (1955)

PbS-PbCl₂ 相図が冷却曲線で PbSO~30% の範囲で決定された。PbS の割合をえた溶融物の分解電圧が 520, 550, 及び 580° で熱力学的データの計算電密と電圧曲線, Pb/PbS/S 電池の起電力測定で決定した。PbCl₂-PbS-NaCl 三成分系の冷却曲線が 6.5% NaCl 及び O~14% PbS でとられた。溶融物の電気伝導度が測定され, 実際の電解が行われ, 経済性が検討された^(*)

KCl-LiCl-FeCl₂·4H₂O の溶融系から鉄の生成

(C.A. 7825a) ('59)

Saul Zulkiewicz ; Compt. rend. 247, 1604-6 (1958)

KCl, LiCl, FeCl₂·4H₂O と少量% の Fe⁺⁺⁺ の溶融混合物の電解によつて, 純鉄 (99.997%) がつくられた。これは硝子管の底部に鋼鉄の陰極, 管の中心にグラファイト棒の陽極を配し, 150~225° の範囲で操作して得られた。Fe は小さな Cubic の結晶 (<2mm) をして陰極に電析しその得量は電極に加えた電圧に比例する。

Ni 及び Co も同様な方法でつくられた。

電気溶融炉から生ずる鉱滓の粘度及び電気伝導度に対する鉱滓要素の影響

(C.A. 7825i) ('59)

V. V. Vershinina ; Trudy Altaisk Gorno-Met. Issledovatel. Inst. Akad. Nauk Kazakh. S.S.R. 6, 165~73 (1958)

ZnO 24.88~14.83, FeO 27~31.48, SiO₂ 34.2~25.4, CaO 14.4~11.15 Al₂O₃ 8.17~4.71% を含み酸度 1.5~1.0 の鉱滓の粘度及び電気伝導度が測定され検討されている。

凝聚物の冶金学的性質に及ぼす物理的構造の影響

(C.A. 7894b) ('59)

G. A. Chilingarov 外 1 名 ; Proizvodstvo i Obrabotka Stali i Splavov, Moskov. Inst. Stali im. I. V. Stalina, Sbor-

nik 38, 5~44 (1958)

凝聚物にある空孔の構造と特性が研究され、此等の性質が凝聚物の他の性状に対する関係とくにその還元性との関係が確立された。多数の物理的構造及び化学組成をもつ凝聚物の例が研究室の条件でつくられた。^[*]

或る種の金属性液体合金の構造 (C.A. 7927i) ('59)

O. S. Sashko 外1名; Ukrains. Fiz. Zhur. 3, 375~84 (1958)

溶融 Bi-Sn, Bi-Pb, Sn-Zn 及び Al-Ag の X 線回折が解析された。

純金属と特長のある原子の一つの型よりなる準共融構造がみとめられる場合とそうでない場合があり、又この準共融構造が温度とどの様な関係にあるかがのべられている。^[*]

或る種二元系の液体合金の粘度と電気的性質 (C.A. 7928b) ('59)

D. K. Belashchenko 外1名; Proizvodstvo i Obrabotka Stali i Splavov, Moskov. Inst. Stali im I.V. Stalina, Sbornik 38, 135~72 (1958)

液体合金を研究するに当つて X 線回折法の不利な点を補うため他の構造敏感な特性が考察された。Sn, Pb, Tl, Cd, Fe, Ni, Sb-Sn, Cd-Sb, Bi-Tl, 及び Pb-Tl の液体の粘度と電気伝導度が 1700° に至るまで決定された。電子結合をもつ系の液体合金の性状には電子濃度の著しい影響がある。^[*]

γ 線を用いた溶融金属レベルの測定器 (C.A. 8721f)

A. P. Dixon.; U.K. At. Energy Authority Ind., Group Hdq. R&DB TN-206

不銹鋼タンク中の溶融金属冷却体の表面位置をタンクの反対側に置かれた γ 線源と、計測器とによつて、測定する方法が記されている。計測器は自動的に表面位置の変化を追うことが可能である。又遠隔操作が用いられる。測定系、レートメーターアルゴリズム、増幅系、部分の表、及び写真が記載せられている。

100~600° の範囲における輻射による温度の測定 (C.A. 8729i)

G. G. Strizhov.; Issledovaniya v Oblasiti Teplovykh Iz-

merenii i. Priborov. Leningrad, Sbornik 1957 298~310

100~600°の範囲を輻射高温計様式で試料を迴転させてその表面温度を測定している。装置は“reversible sighting”で、輻射光の受器等は、光軸には無関係になつてゐる。反射面は球形の鏡で外面に被覆せられてゐる。受器は3.5μまでの波長領域の PbS 半導体である。信号波は、低周波増幅機で増幅せられる。輻射のエネルギーは、反射面で吸収せられ、半導体上に落ち、これにより後者の抵抗を変化せしめる。電流の変化は真空管電圧計により記録せられる。装置は、試料表面から一定距離に置かれた、且同じ emissiuity のもので誤正せられる。(*)

二元溶融塩混合物の熱力学的性質

AgBr—AgCl (C.A. 8788 b)

I.G. Murgulescu 他1名; Rev. Chem., Acad. rep. populaire Roumaine 3 47~54 (1958)

固体 Ag と気相 Br₂ から 500°C における液相 AgBr の生成の ΔF° (-18.092 Kcal/mole), ΔH (-23224 Kcal/mole), ΔS (-664 cal/degree mole) が固体の銀電極に対して、AgBr 溶体中で黒鉛一瓦斯 Br₂ , 電極の起電力を測ることにより決定せられた。AgBr—AgCl 溶液の測定は, dE/dT から AgBr 0.2 ~ 1.0 のモル分率で ΔF , ΔH , ΔS を与えている。

AgCl + KCl 及び AgCl + PbCl₂ 混合物の融点曲線から活量の測定 (C.A. 8788 d)

I.G. Murgulescu 他1名; Rev. Chem., Acad. rep. populaire Roumaine 3 55~67 (1958)

AgCl + KCl 及び AgCl + PbCl₂ 溶液の e.m.f. が Ag 黒鉛, 塩素電極で測定せられた。m.p. 図も又決定せられた。共晶点は AgCl / KCl 315°, AgCl / PbCl₂ 291° 活量及び活量係数が計算せられ、前のデータと比較された。

AgCl + KCl の活量の電池からの測定 (C.A. 8788 e)

I.G. Murgulescu 他1名; Rev. Chem., Acad. rep. populaire Roumaine 3 69~76 (1958)

$\text{AgCl} + \text{KCl}$ 中に Ag 電極があり、内部に Ag/AgCl の Cell がある石英の電池で AgCl 0.1 ~ 0.9 モル分率の範囲で 500 ~ 800 °C の間で測定が行われ、活量及び活量係数が計算せられた。

$\text{AgBr} + \text{KBr}$, $\text{PbCl}_2 + \text{LiCl}$, $\text{PbCl}_2 + \text{NaCl}$, $\text{PbCl}_2 + \text{CaCl}_2$ の融点曲線からの活量の測定 (C.A. 8788 f)

S. Sternberg ; Rev. Chim., Acad. rep. populaire Roumaine 3 77 ~ 86 (1958)

Pb と黒鉛 Cl_2 電極と PbCl_2 , LiCl , NaCl , CaCl_2 の電池の e.m.f. が各種の温度で又 PbCl_2 のモル分率において測定せられ、活量及び活量係数が計算せられ、m.p. 図の如きものと比較せられた。

LiF-LiCl , LiF-NaCl , LiF-KCl 系 (C.A. 8788 g)

R.M. Haendler 他 2 名; J. Electrochem. Soc. 106, 264 ~ 8 (1959)

上記の系の液一固相状態図が、0 ~ 100 mole % LiF の範囲で測定せられ、これらのデーターから $T_{\text{cale}} = T_m \{ (1+x^2 \Delta F^\circ / L) \times [1 - (2RT_m \ln(1-x)) / L] \}$ が検討せられた。活量が上記のデーターから $\alpha_{M_1 A_1} = (1-X)_{M_1} (1-X)_{A_1} \exp(X_{M_2} X_{A_2} \Delta F^\circ / RT)$ 反応系と生成系の格子エネルギーが余り差のないときは、活量はこれから計算せられる。

Calcia-titania の相平衡 (C.A. 8789 c)

R.S. Roth ; J. Research Natl. Bur. Standards 61 437 ~ 40 (1958)

CaO-TiO_2 系で $\text{Ca}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ が安定系として存在することが示された。標準正方晶形であつて、C 軸 = 1.9505 Å, $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 2.7147 Å, $\text{Ca}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ $\text{Ca}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ は 1755 ° ではなく溶解し $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ は 1740 ° でとける。 $\text{CaO}-\text{TiO}_2$ 系が示されている。

V_2O_5 - Fe_2O_3 , V_2O_5 - CuO , V_2O_5 - CaO - Fe_2O_3 系の粘性と比重 (C.A. 8789e)

V. L. Zyazev 他1名; Izvest. Stoib. Otdel. Akad. Nauk S.S.R. 1958 №10, 13~20

上記系の粘性と比重が測定せられた。粘性流動への活性化エネルギーは、電気伝導によるものから、余り変化しない。粘性と活性化エネルギーの曲線から、 $2V_2O_5 \cdot Fe_2O_3$, $4V_2O_5 \cdot 3CuO$, $V_2O_5 \cdot 2CuO$ の組成のものがあることが示される。

V_2O_5 - CaO - Fe_2O_3 中 Fe_2O_3 を V_2O_5 で 8~10% 置換したものは、粘性と比重を非常に増加するが、粘性流動への活性化エネルギーには余り影響しない。

熱天秤測定の改良法 (C.A. 8792c)

L.G. Berg 他4名; Trudy Pervogo Soveshchaniya po Termografii, Karan, 1953 42~7

試料の微量を用いる改良型熱天秤について記載せられている。0.1g 或は以下の少量の試料が真空或は高圧、急速上昇で検討出来る。Autodelave は、100atm, 1000°Cまでの測定が可能である。試料及び各種鉱石の熱変化曲線が温度の函数として、且又 800~1000°C/min, 3~6°C/min の範囲でえられた。比較の結果、温度の変化はあまりないが還元曲線は数分から 2~3 時間の範囲で一般的に異なる。これは岩石の熱変化の検討に有効である。

変態熱の自記測定 (C.A. 8792g)

L.G. Berg; Trudy Pervogo Soveshchaniya po Termografii, Kazan, 1953. 59~66

熱伝導の同じ状態では熱測定に及ぼす効果を補正する方法を、変態熱の測定の場合に提呈している。(*)

飽和蒸気圧の測定に放射性同位元素の応用 (C.A. 8837b)

A.N. Nesmeyanov; Intern. J. Appl. Radiation and Isotopes 4, 16~29 (1958)

Cd—Ba合金の製造の際の電流効率に及ぼす電解条件について (C.A. 8883 i)

R. I. Agladze 他1名; Trudy Gruzin. Politekh. Inst., 1955
M5 135~46

BaとCdCl₂とBaCl₂の37—75%の溶融塩の電解によるBa—Cd合金の製造の可能性が示されている。

溶融硼酸塩中のポーラログラフによる検討

III Fe, Co, Ni (C.A. 8886-i)

Yu. K. Delimarski 他1名; Ukrain. Khim. Zhm. 24, 435~9
(1958)

Na₂B₄Oの中820でCoO, Fe₂O₃, NiOはポーラログラフ的に定量出来る。(*)

沃度法の原理と応用 (C.A. 8988 c)

A. C. Loonam; J. Electrochem. Soc. 106 238~44 (1959)

沃化物蒸気相からその元素を析出する熱力学的な因子は、これらの沃化物の低い生成熱と又適当な温度での解離である。元素の蒸気圧と低位沃化物の安定度から分解の生ずる温度及び圧力の範囲が定まる。一定温度における析出の低い限界は析出元素の蒸気圧により決定せられ、上限は、低位の沃化物の安定度により決定せられる。非常に低い圧力の場合には、析出は1st order の不均一反応で表面をたたく沃化物のモルは析出に加わる。圧力が増加するにつれて、析出の速度はおち、時には0次となる。その速度は飽和表面から蒸発する沃度の原子により支配せられる。圧力が高くなると、析出反応は、拡散律速になる。析出物の性格に影響する因子、不純物の除去、合金相の析出が論議されている。

電弧炉の冶金学的反応に及ぼす、電気誘導攪拌の影響

(C.A. 9861 h)

Karl G. Soeith,; Stahl u. Eisen 78, 215~19; discussion
219~20 (1958)

30t-電弧炉でTestが行はれた。酸化段階においては、誘導コイルからの影響は

決定できなかつた。この作用は、それよりも強力な脱炭作用による搅拌によつて覆はれてしまつた。非常にC含有率の低い場合に(<0.05%)搅拌用コイルの作用が再び明らかとなつた。即ち、C含有量が同じ場合に、搅拌用コイルを用いないときの溶融物に比較して、OとFeの含有量が低くなつた(スラグ中で)。清澄期においては浴とスラグの反応は、搅拌コイルの使用によつて加速された。SとOの含有量が低くなるばかりでなく、清澄時間の短縮が得られた。その他の利点として、搅拌コイルはスラグの分離を容易にし、改善し、溶液中の温度差を平均化すると共に、附加される合金用元素の溶解を促進する。

ゲルマニウム結晶の成長現象(C.A. 9763g)

H.Zielasek ; Z.Naturforsch. 13a, 1097~8 (1958)

Ge一結晶が融液から生成した場合にその上に発達する条線を電子顕微鏡によつて研究した。ゆつくり結晶したときの条線の巾は 10^{-5} から 10^{-3} cm位の値である。 $1 \times 10^{-3}\%$ 以上のSbを含有するGe一結晶中には<111>方向にそつた、配列してない部分が見られた。

高温における炭素による炭化ジルコニアム及び炭化バナジウムの還元反応の平衡(C.A. 9803h)

V.I.Zhelankin 外2名; Zhur. Neorg. Khim. 3, 1237~40 (1958)

Oxygen carbideの相化合物と温度との相關性を決定するために, $ZrCxOy-C$ -CO系及び $VCxOy-C$ -CO系の多種平衡を, $1900\sim2500^{\circ}C$ でCO圧力が一定($760mm$)の下で研究した。

熱力学的平衡の条件から期待されるように、生成化合物は完全に温度と圧力とに関係をもつ。炭化ジルコニアムの中の結合Cの量は温度が 1900° から 2500° に上昇するに従つて7.5%から8.9%に増加する。炭化バナジウムに於ける増加量は温度が 1900° から 2300° に上昇するに従い、16.7%から17.6%に増加する。Oの濃度は温度の上昇と共に減少し、完全にOのない炭化物はZrでは 2300° , Vでは 2250° で得られる。

炭化ジルコニアムの lattice period は温度が上昇と共に上昇するが、 VC の

それは一定に残る。

2. アルミニウム

アルミニウム浴の電流強度増加に対する電解液相成の役割

(C.A. 6832)

A.I. Belyalv ; Tsvetnye Metally 31, №10, 61~6 (1958)

Al浴の生産能を決定する電流強度は次式で示される。

$$I = Q / (0.861U_{nt} - 1.8707\eta)$$

ただしQは浴からの熱損, U_{nt} は加熱電圧, η は電流効率である。クリオライトに LiF, NaCl, NaF, BeF₂, MgF₂, CaF₂, BaCl₂, BaF₂, AlF₃などの塩を加えた混合塩系の融点, 密度, 電導度, ねれの角, 界面張力をグラフによつて示す。これらの混合塩系の各々について添加塩のQ, U_{nt} , η に及ぼす影響について論じ, MgF₂ がもつとも好結果をあたえることを示す。

弗化硅酸ナトリウムとAlの反応 (C.A. 7530)

Werner Schmidt ; U.S.2, 857, 252, Oct. 21, 1958.

Na₂SiF₆とAlの反応によりNa₃AlF₆.Na, およびSiF₄を得る。人造クリオライトと目されるNa, Alの復弗化物は弗化硅酸塩をAl融液中に投入することによつて製造される。

黒鉛るつば中で103.5KgのAlを溶融し900°に加熱する。つぎに3.7KgのNa₂SiF₆粉末を融液中に吹きいれ, 湿気および空気を除く。この間15分を要す。復弗化物の外に12.5%のSiを含むAl-Si合金100Kgが得られる。

真空管陰極用αアルミナ (C.A. 7534)

Eyesült Izzolámpa és Villamosság R.T.; Brit.802, 731, Oct. 8, 1958

真空管陰極被覆用のAl₂O₃は電気の不導体でなければならないがNa₂Oが含まれ

ていると電導度を増す。しかし Na_2O の 5 倍以上の SiO_2 が存在すると電導度が低下するので Al_2O_3 のつなぎとして硬質ガラスを用いるのが適当である。 $\text{Al}_2\text{O}_3 1\text{kg}$ を 1450° で 3 日間加熱して得られた $\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3$ を磁製ボールミル中で 474 cc の濃 HC 1 および 4.75% の粉末ガラスを加えて粉碎し、これを HNO_3 で処理し、沪過洗滌すると、 $\text{Al}_2\text{O}_3 99.505, \text{SiO}_2 0.330, \text{Na}_2\text{O} 0.050, \text{B}_2\text{O}_3 0.005, \text{MgO} 0.021, \text{P}_2\text{O}_5 0.023, \text{CaO} 0.041, \text{BaO} 0.025\%$ の粉末を得る。これを $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 18\text{H}_2\text{O}$ の 1% 水溶液で処理し、炉過後 600° に加熱すると陰極被ふく用に適した製品が得られる。*

炭素電極一水晶石溶融物一溶解アルミニウム系の電気伝導度に及ぼす CaF_2 及び MgF_2 の影響 (C.A. 7824d) ('59)

L.N. Antipin 外 1 名; Tsvetvye Metally 31, № 12, 56~60 (1958)

水晶石浴の電気伝導度を $\text{CaF}_2 7\sim8\%$ 添加で増加し、更にそれ以上添加で減少せしめる。 NaF/AlF_3 の分子比 2.5 以下で MgF_2 の添加は電導度を直線的に減少した。分子比が 2.5 以上では $\text{MgF}_2 5\sim6\%$ で電導度曲線に極大を生じた。その系に Al を入れると電導度は直線的に減少する。

アルミニウム製造用還元電解槽 (C.A. 7831i) ('59)

Charles S. Thayer; U.S. 2,874,110. Feb. 17, 1959

高電密 Al 還元槽中での電磁搅拌又は金属 pile up 制御する方法がのべられている。又 collectorbar の位置やその装置の用途がのべてある。(*)

アルミニウム電解用の炉 (C.A. 7835h) ('59)

Aluminium Industrie Akt. ges.; Ger. 950,759, Oct. 18, 1956.

Swiss 314,711 (C.A. 51, 14452e) をみよ。

低級ハロゲン化物の蒸溜によるアルミニウムの精製 (C.A. 7895d) ('59)

A. I. Belyaev 外1名; Izvest. Vysshikh Ucheb. Zavedenii, Tsvetnaya Met. 1958, №1, 116~19.

此の工程は高温で Al とハロゲン化物 (AlF_3 , $AlCl_3$, $AlBr_3$) の反応で低原子価の蒸発性の化物 (AlF , $AlCl$, $AlBr$) をつくり、より低温で分解により純 Al と通常原子価のハロゲン化物を生成することにもとづいている。 $AlF_3(g) + 2 Al(e) \rightarrow 3 AlF(g) \rightarrow 2 Al(e) + AlF_3(s)$; $AlCl_3(g) + 2 Al(e) \rightarrow 3 AlCl(g) \rightarrow 2 Al(e) + AlCl_3(s)$ 原料 Al 中に Cu, Ti, Mn, Mg, Zn 又は Ca の存在は Si や Fe の化合物は蒸発しないがこれらの化合物は蒸発するのでさけねばならぬ。此の方法で 99.8% Al から 99.999% Al がえられる。更に純度をあげるには数回蒸溜をくりかへすことである。

アルミニウム電解製造における陰極反応の機構 (C.A. 8886a).

G. Montanelli; J. four. élec. 1958, 215~16.

概説に 14 文献が附されている。

アルミニウムの精製 (C.A. 9017e)

P. Röntgen; Ger, 947, 116, Aug, 9, 1956.

Fe, Si 及び少量の TiC を含む不純の Al には Zn を加え、晶出することにより精製せられる, m.p. 附近では粗地金に加えられ, 650~750°Cにおいて析出した 30~50% のものは, Fe, Si を多く含む。

これらと残つた金属分と分け, 750~850°Cまで熱することにより溶解する。この温度で固体である部分からは蒸溜により Zn 及び Fe-Si をうる。残渣の溶体は 450~550°C で Al の多い溶体と, 固体に分れる。液体部分から Zn を蒸溜することによつて, <0.1% Fe, <0.1% Si 及び殆んど Ti, C を含まない Al がえられる。

酸化カルシウムと酸化アルミニウムの固相反応の熱力学的研究

(C.A. 9804f)

V. I. Babushkin 他1名; Zhur. Priklad. Khim. 32, 46~50 (1959.)

CaO と Al_2O_3 間に起る可能性のある 10 種の反応式を考えて、入手しうるデーター

ターに基いて、熱含量および遊離エネルギー、 ΔF を計算した。その結果によると、反応の最初の産物は $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ で、これはすぐに分解して $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ と $3\text{CaOAl}_2\text{O}_3$ を形成する (Al_2O_3 が多いか CaO が多いかによって) $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha-\text{Al}_2\text{O}_3$ 転移域 (900°) では ΔF は急激に減少し $\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3$ の生成が可能となる。0.5% CaF_2 の存在下で $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ が分解して $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ と CaO が生成するのは CaF_2 があると前者の安定性が増大することに基づくものである。

アルミニューム浴の電解質成分としての MgF_2

(C.A. 9849c)

A. I. Belyaev 外2名; *Tsvetnye Metally* 30, №5, 70~4 (1957)

; *Referat. Zhur., Khim.* 1958, Abstr. №1959,

MgF_2 と CaF_2 を含む電解質のとけやすさを知るために、偽二成分系 ($2.5\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3 + 5\% \text{wt. CaF}_2 + 5\% \text{wt. MgF}_2$)— Al_2O_3 融液の結晶始開温度を決定し、またマグネサイトの煅焼温度がその熔解速度に及ぼす影響も実験した。苛性マグネサイトが最も早かつた。 $>600\sim700^\circ$ の煅焼温度ではマグネサイト結晶の成長が起り、熔解速度がおそくなる。工業的な Al 浴の実験においては $4\sim4.5\%$ MgF_2 と $3\sim3.5\%$ CaF_2 を電解質に添加したときに、電流を基礎とした収率は 0.4% 増しで、電力を基礎とすると $0.6\%/\text{kw}\cdot\text{hr}$ 増平均電圧は 0.03V 以下、他の技術的な指標が改善された。

金属間化合物砒化アルミの製造とその二、三の性質

(C.A. 9871c)

V. N. Vertoprakh 他1名; *Izvest. Vysshikh Ucheb. Zavodov. Fiz.* 1958, №5, 133~4

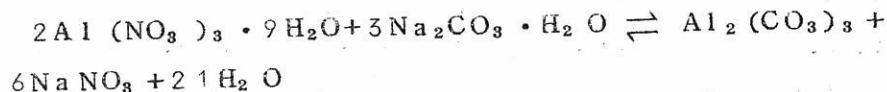
非常に純度の高い Al と As を精製グラファイト坩堝に入れて石英のアンプールに封じて 10^{-5}mmHg にする。内容物を徐々に加熱して $1100\sim50^\circ$ とし $10\sim12$ 時間保つ。多結晶質産物の m.p. は 1700° 以上である。単一結晶は W の単一結晶保持台の上で得られる。両方の試料の電気伝導度は約 10^{-4} ohm cm. 、時間と共に増大2日で 10^{-2} ohm cm. これは恐らく湿空中での粒子間げきの酸化に基くのであろう。伝導は P-型

である。熱伝導度は 10^{-8} cal/cm/sec. degree. 微少硬度は均一ではない。
 $300\sim700$ kg/mm²。色々な点から試料は均一でないと考えられる。化合物は水と容易に化合もする。そして湿空中で疎開して粉末となる。そして不安定な揮発性産物を生ずる。

炭酸アルミニウムの製造 (C.A. 9873d)

D. Trandafelov ; Zhr. Priklad. Khim. 32, 258~62 (1959)

炭酸アルミニウムを製造するために結晶水の中で沈澱操作が行われた。即ち次式のようにイオン移動反応が結晶水和物の吸着層の中で進行する。



反応は 0°C 附近で研究された。反応生成物は冰片を含んだ水でくりかえし decant し、最後は冷水で洗い、涙過し、P₂O₅ 上で乾燥した。生成物は Al₂O₃ 18%, CO₂ 5.84%, H₂O 7.616% で大体 (Al₂O₃)₄ (CO₂)₃ の式に近づく。 (NH₄)₂ CO₃ による同様な反応はより猛烈で、より冷い温度が要求された。生成物は Al₂O₃ 21.50%, CO₂ 13.40%, H₂O 6.510% で、大体 Al₂(CO₃)₃ - 2 Al(OH)₃ に近づく。生成物は 125°C で分解し、炭酸ガスを発生する。

アルミン酸ソーダの加水分解 (C.A. 9880b)

Taichi Sato ; J. Appl. Chem. (London) 9, 50~8 (1959)

アルミン酸ソーダ溶液に、グルコース、砂糖および澱粉の共存の下にヒドロキシアルミニウムを種として入れたときに得られる沈澱の沈降容積と見掛け比重が研究された。沈降容積は澱粉のときとは対称的に、グルコースと砂糖の場合には小さくなる。グルコースまたは砂糖は Al⁺⁺⁺ または Al(OH)₃ と結合し澱粉は化学吸着されているものと仮定された。

石灰共存の場合にアルカリ溶液でのアルミナフェリンの抽出 (C.A. 10677a)

V.D. Ponomarev 他1名; Izvest. Vysshikh Ucheb. Zavedenii,

Tsvetnaya Met. 1958, №2, 93~100.

ネフェリン濃縮物 ($K_2Na_6Al_8Si_{19}O_{34}$) と石灰を高温で焼結することは、
ネフェリンのアルカリ分解の唯一つの方法ではない。オートクレーブ中に石灰共存のも
とにアルカリ溶液と共に挿入することによってアルミナが取出せる。ネフェリン濃縮物
(Kol'skii 地方の) 处理の最適条件は: パルプ中の CaO と SiO_2 モル重量が
等しいこと, Na_2O と Al_2O_3 のモル比が 9.0, 溶液中の Na_2O 濃度が $400g/\ell$,
圧力 30 気圧, 時間 10 分である。この条件では, Al_2O_3 の溶液中への移行は 92~94
% である。ネフェリンのアルカリはパルプ中に残る。これを取出すにはさらに作業が入用
用である。

稀薄カセイソーダ溶液を用いるバイヤー法アルミナ製造の際 の必要熱量の計算 (C.A. 10677c)

Mihály Mária ssy 他1名; Kohászati Lapok 91, 529~34
(1958)

$NaOH$ 溶液の濃度を $200g/\ell$ に低下させると, 初期の必要熱量が増大することが判明した。160~80g/ ℓ においては顕著な減少が見られる。Iskaszentgyörgy (Hungary) 産のボーキサイト試料で Al_2O_3 52.64, SiO_2 3.84, Fe_2O_3 19.62, Ig. loss 22.33, hydrargyllite 29.0, böhmite 2.120 % のものについて, $NaOH$ 濃度 260~160g/ ℓ 間で必要熱量が決定された。1回 100ml. を用いる, 実験室の回転オートクレーブで 200° で 3 時間 (うち 1 時間の温度上昇と 1 時間の実験) の処理をやり, 最終, 排出, 最初の液体の $NaOH$ 比は夫々 1.7, 3.9, 4.2 モル比であった。 Na_2O の收支は各濃度に対して計算した。各溶液の比重は次式から計算できる。 $D = D_{NaOH} + 0.09A + 0.00425Na_2O$, D_{NaOH} は同一 Na_2O 濃度を有する $NaOH$ 溶液の比重で, A は液の Al_2O_3 %, Na_2O は溶液の全 Na % である。40 気圧の水蒸気で熱含量がはじめ 770 Kcal で排出のとき 205 Kcal のものに換算して入用な蒸気量を全部の濃度の場合について計算した。使用すみの液の $NaOH$ 含有量を回復するのに必要な余分の水蒸気もまた計算した。これらのデータに基いて各種濃度の場合の熱収支を計算した。

アルミナ製造の際の赤泥の示差熱分析による研究 (C.A. 10677e)

József Uveges 他1名; Kohászati Lapok 91, 459~66 (1958)

バイヤー法によつてアルミナを作つた。多種類のハンガリーボーキサイトから得られた赤泥について示差熱分析 (D.T.A.) 曲線を作つた。ボーキサイトが主として hydrargillite(I)のみから成立つているときは、処理することが困難である (理論値の >5%) ときには赤泥中に bohmite が含まれていることが判明した。I の少量のみを含有するときは、これは殆んど変化せずに残ることが判つた。処理しやすいボーキサイトは (>5% 理論収率) は赤泥中に主として natrolite を含んでいる。 Natrolite は示差熱分析曲線に約 200° のところに 2 重の吸熱分解ピークを示す。ボーキサイト中のカオリナイトは全部分解している。これは 950° における代表的ピークの消失によつて証明される。

アルミニ酸カルシウムslag よりアルミナ採取 (C.A. 10686g)

Jean C. Séailles; U.S. 2,859,100, Nov. 4, 1958

Ca-Aluminate slag を 3~18.3% Na₂O/ℓ を含む Na₂CO₃ 液で抽出し、珪酸含量の少いアルミナを製する方法が提案された。加えた Na₂O はアルカリの形で、その Na₂O : Al₂O₃ モル比は 1~1.6 になるようにし、全 Ca を CaCO₃ として沈殿さすには不足する CO₂ を含むようにする。そこで溶解するアルミニ酸カルシウムが珪酸の多量の溶出を防ぐ。アルミナはアルミニ酸ソーダ液から公知の方法で回収する。Slag は Al₂O₃ 29.00, SiO₂ 7.35, CaO 4.635% を含む。2.45% Na₂CO₃ を含む 1 ℓ 溶液に 6.9% の粉末スラッグ及び 2.8% Na₂O を NaOH の形で加える。1.5 時間攪拌の後、抽出液は 1 ℓ 中に Al₂O₃ 18.700, Na₂O 16.700, SiO₂ 0.006, CaO 0.133% を含む。

Ca を除去した後アルミナを沈殿さす。アルミナの回収率は 9.5~6% で、乾燥状態で 0.040% SiO₂, 0.040% CaO を含む純アルミナ水和物を得る。

アルミナ (C.A. 10686i)

Friedrich W.Wrigge 外2名; Brit. 799, 243, Aug. 6, 1958

NaAlO₂ 溶液から CO₂ によつて沈殿される Al(OH)₃ の最初の部分には不純物例えは Fe, Ti, Si の大部分が一緒に沈殿される。

其處で階段的沈殿法が非常に純粹な Al(OH)_3 を作る。同様な効果が市販の Al(OH)_3 或は沈殿 Al_2O_3 による接木作用の沈殿法によつて成し遂げられる。1ℓ 中 Al_2O_3 120, Na_2O 140, TiO_2 0.002, Fe_2O_3 0.010% を含む溶液 100 Cu.m. に 300 Kg の済過した湿つた Al(OH)_3 が加えられる。

沈殿すべき Al_2O_3 の 7% に相当する 40 Kg の Al(OH)_3 が沈殿した時、沈殿を溶液から済別したものには Fe_2O_3 が 0.0012% / ℓ 含まれ Ti は検出出来なかつた。かくして継続的に沈殿した Al_2O_3 には Fe_2O_3 と TiO_2 合計 < 0.001% で普通な方法で沈殿したものは 0.045%，特別に済過した液からのものは 0.02% に比較すればよい。

接木用 Al(OH)_3 は何回も再使用が出来、 Al_2O_3 の損失なく使用出来る。

3. アルカリ、アルカリ土

共融組成附近における NaOH-NaBr-NaT 系混合物の平衡相図 (C.A. 6744)

Shinzo Okada 外 3 名; Kogyo Kagaku Zassi 60, 377~9
(1957)

C.A. 48, 8008g 参照。

共融組成附近の NaOH-NaT , NaOH-NaBr , NaOH-NaBr-NaT 系の平衡相図を示す。相図の決定には冷却曲線法および熱分析法を用いた。結果を既報のデータと比較して論ずる。

LiH の電解 (C.A. 6831)

M.A. Weinberger 外 2 名; Can. J. Chem. 36, 1455~60 (1958)

LiH の電解に際し, Scavenger 隅極として Li と合金をつくる陰極を用いて Li を析出させることにより H_2 の電解収率を増すことができる。Pb は Scavenger として不充分であつた。これは Pb が存在すれば LiH の熱分解が過度に起るた

めである。Al-Li陰極(最初のLi含量15mole%)でも熱分解はおこるが作業温度では分解速度は低下する。最適作業条件は浴温670~689°, 浴電流1~2amp, 沸圧580~740mmHg, 電解時間1.0分, 電流効率60~75%であつた。^{*}

Al₄C₃によるMgO, CaOの還元熱力学(C.A.6948)

M. V. Darbinyan 外1名; Izvest. Akad. Nauk Armyan. S.S. R., Khim. Nauki. 11, №5 301~6 (1958)

焼結マグネサイト, ドロマイトおよびCaOをAl₄C₃で還元した場合の熱力学的数値を計算した。

Al₄C₃の還元能をAl, CaC₂およびSiと比較した結果, Al₄C₃はCaC₂およびSiよりすぐれていることがわかつた。

アルカリおよびアルカリ土類金属の水化物(C.A.7526)

Farben-fabriken Bayer Akt-Ges.; Ger. 953,523, Dec. 6 1956

Ger. 944,487の補足。

上記特許に述べたCaH₂の製法をSrH₂, BaH₂, MgH₂, LiH, NaH, KHに応用する。金属カーバイドをアルゴン雰囲気中で粉碎し650°の水素気流中オートクレーブ内で処理する。圧力はSrH₂, BaH₂には100~120気圧, LiHには250気圧, NaHには500気圧である。得られたSrH₂, BaH₂の純度は約6.0%, LiH, NaHはそれぞれ88.70%である。

Li₃N (C.A.7529)

Hung-Kei H. Lam 外1名; U.S. 2,866,685 Dec. 30, 1958

不活性媒体たとえば粉末状のFe, LiClまたはLi₃N中に重量比1:1の割合でLiを分散させ, 混合物を窒素気流中で400°常圧で15分溶融する。冷却すれば焼結Li₃N(純度95%)を得る。

1954 及び 1955 年度夏期 Cyprus で行われた海水の太陽熱による蒸発実験 (C.A. 8725i)

R. Fitzmaurice 他1名 ; Trans. Conf. Use Solar Energy
Tucson 1955, 3, 109~18 (Pub. 1958)

硝子製窓を有する二種の太陽熱用蒸発窓を用いた実験の詳細が述べられている。更に硝子の代りにアクリル系樹脂を用いた一連の実験も記載せられる。

NaCl 溶液の蒸発 (C.A. 8737c)

Bayerisch Berg-, Hütten- und Salzwerke Akt.-Ges.; Ger.
963, 871, May 16 1957

蒸発装置からなるプラント及びこれらの制御装置について記載せられる。

NaOH-NaBr-NaI 系溶融塩の密度及び電気伝導度 (C.A. 8884d)

岡田他3名; 工業化学雑誌 60. 670~5 (1957)

NaOH 69-86, NaBr 9-23, NaI 3-15 mole % の比重が 230~310°C の間で Ni の浮力を用いて測定せられた。又 Na アマルガム (0.03~0.42%) の比重が ピクノメーターにより 30~100° で測定せられた。NaOH, NaOH-NaBr, NaOH-NaI 及び NaOH-NaBr-NaI の各成分の電気伝導度が 250~400°C で アルミナ U 型管で測定せられた。結果は 図示せられ、Na アマルガムの電解の点から議論せられた。

NaOH, NaBr, NaI 溶融塩中の Na の溶解度 (C.A. 8884f)

岡田他3名; 工業化学雑誌 60. 677~80 (1957)

NaOH 0.0~80.0, NaBr 4.8~16.0, NaO 6.1~19.2 mole % 溶融塩の表面張力が 最大気泡法で測定せられ、NaOH 76, NaBr 11, NaO 13 mole %において 123~5 dyne/cm で測定範囲では 温度に関係しない。表面張力は NaI の成分の増加と共に増大する。溶融塩と Na との表面張力は 高温においては 低いので Na は 溶融塩中に拡散する。電解浴中の 塩中で Na の濃度は、240~260°C の温度において高い。280~300°C では、水素ガスが発生する。これは Na と NaOH が反応して Na₂O を形成するためである。電解浴中への Hg の拡散についても 250~

300°Cで測定せられた。

高温における溶融アルカリ塩及びナトリウム・アマルガム中の二三の材料の溶解度 (C.A. 8884 b)

岡田他2名; 工業化学雑誌 60, 675~6 (1957)

NaOH 53, NaBr 28, NaI 19%の250°Cの混合浴中でFe, Ni不鏽鋼, 種々のガラス, 焼成アルミナ, 陶磁気について測定せられた。焼成アルミナ, 銀, Niは良好な低い溶解度を示した。Naアマルガム中で焼成アルミナ, Ag, Niの溶解度が比較せられたが, 溶融塩の場合よりもはるかに低い, アマルガムによる腐蝕の問題は, 電解槽を改良することにより克服出来る。

ナトリウム (C.A. 8896 a)

J.M.Wood; U.S. 2, 876, 181 Mar 3, 1959

Li-Naの塩化物の電解によりNaが製造せられる。Liハロゲン化物の濃度は, 30~95 mole % (70~80% optimum)である。Liの低い所では析出物は滴下し冷却が必要であり, Liの高い濃度ではLiが析出が多くなる。金属は, 容器を傾瀉して精製する。更に精製するためには蒸溜を行うか, 或は, NaCl浴を通して, 溶融金属を流すと99.9%以上の製品えられる。

高純度のCa, Sr, Mgの炭酸塩 (C.A. 8903 i)

I.I. Angelov他1名; Trudy Vsesoyuz.Nauch-Issledovatel. Inst. Khim. Reaktivov 1956, №21, 93~5

アルカリ土の炭酸塩をうるためにFeその他の重金属は, Ca, Mg, Srの硝酸塩の20%の溶融からpH. 4.5~5で $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ で沈殿せしめ沈殿物は, 2日の後汎過する。汎液は, 沈殿剤を沸騰して分解せしめる。Sを除去して後, 微量の鉄及び重金属の除去が行われる。HNO₃で酸化し, Fe⁺⁺はBr水でFe⁺⁺⁺し残つたBr₂は煮沸して除去する。溶液は冷却し25% NH₃を加えpH 7.6にする。 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液を加えると5% Ca, Sr, 7% Mgが炭酸塩の形で沈殿する沈殿に不純物を吸着せしめる。溶液は80°Cで20~30分加熱し2~3時間沈降せしめ, Fe-freeの汎液は(汎紙で汎過する。汎液は $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ で沈殿せしめ, 1×10^{-8} %以下のFeを

含む H_2O で洗い NO_3^- の反応がない所まで行い、 $100\sim110^\circ C$ で乾燥する。えられた炭酸塩は $4\times10^{-6}\%$ Fe, $<1\times10^{-5}\%$ の重金属及び Mn を含む。

X線回折による溶融塩の研究. II. 塩化物 LiCl, NaCl, KCl, BaCl₂ および弗化物 CaF₂ の液相における構造。溶融ハロゲン化物の構造に対する一般的考察 (C.A. 9760 h)

Georges Zarzycki ; J. phys. radium 19, 13A-19A (1958)

Cf. C.A. 52, 14269 e. 溶融塩の X線解析像からフーリエ変換を行ない、動径分布函数歩による解析を行つた。^(*)

NaOH-Na₂CO₃-NaCl 系の組成図 (C.A. 9803 f)

M.F. Lantratov 他1名; Zhur. Priklad. Khim. 32, 65~70 (1959)

NaCl 又は Na₂CO₃ が 60% に達する NaOH との混合物に於ける NaOH の初晶温度を Visual-polythermal method によって測定した。

NaCl-NaOH 系の融点図は Skarpa の結果 (C.A. 10, 1477) と一致した。

NaOH-Na₂CO₃ 系の共融は Na₂CO₃ 17.6% で融点は 291.8° 。

三元系では次に示す三元点が存在する。

Na₂CO₃ 15, NaCl 6.8, NaOH 7.2%, 融点 282° ;

Na₂CO₃ 14.8, NaCl 10, NaOH 7.5.2%, 融点 298° ;

Na₂CO₃ 14.8, NaCl 20, NaOH 6.5.2%, $\approx 318^\circ$;

Na₂CO₃ 15.0, NaCl 6.8, NaOH 7.8.2%, $\approx 282^\circ$.

NaOH を一定にしての NaOH-Na₂CO₃ 系に NaCl を加えると系の融点が下る。

NaCl-CaCl₂ および NaCl-CaCl₂-BaCl₂ 鹼液中に於ける NaCl の分解電圧 (C.A. 9854 i)

K.Ya. Grachev 外1名; Zhur. Priklad. Khim. 32, 214~16 (1959)

Na//電解質, C₁//C電池の起電力, Eを電解質として NaCl₄₂ + CaCl₂ 5.8 および NaCl₃₂ + CaCl₂ 42 + BaCl₂ 26 w%のものについて 620~700°で測定した。E対温度 t の曲線は両電池共
 $E = 3.43 - 0.78 \times 10^{-3} (t - 650) \pm 0.01 \text{ V}$; $dE/dt = 0.78 \times 10^{-3} \text{ V}/\text{°}$
で表される直線関係に一致した。

水酸化塩化マグネシウムの生成と熱的性質 (C.A. 9875d)

Bruno Kassner; Tonind. Zt. u. Keram. Rundschau 82, 290~1 (1958)

水溶液では MgCl₂ · 3Mg(OH)₂ · 8H₂O が 20°で生じ、温度が上昇するにつれて 130°までの間に段階的にその水和水を失つてゆく。さらに加熱すると 1 モルの H₂O は 200°C まで化学的に結合したまゝであるが、260°で消える Mg(OH)₂ の分解によつて H₂O が発生する。最後には MgO だけが残る。これらのデーターおよび示差熱分析によつて 1 モルの H₂O が他の H₂O とは異つた様式で結合しており、そのため > 280°において MgCl₂ と MgO の混合は起らないことが判明した。そこで Mg の最高配位数 6 において次の構造となる: [MgCl₂(OH)₃H₂O](Mg(OH)₃ · 3H₂O)

Mg(OH)₂ と I との反応の比濁滴定による研究

(C.A. 9877g)

A.S. Babenko; Ukrain. Khim. Zhur. 24, 661~7 (1958)

(ロシア語)

Mg(OH)₂ を I の存在の下に沈殿せしめると, 2Mg(OH)₂ · I₂ となる。この化合物の 500 m μ における吸収を利用して 5~20 r/mℓ の濃度における Mg の NaOH による比濁滴定が、若し Mg : I₂ および I₂ : KI 比が 1:0.5 と 1:100 であれば、行える。全溶液 50 mℓ について C₃H₅(OH)₃ 10% のものを 10 mℓ だけ加えてコロイドを安定化する。そして初期の実験では一定のイオン強度を得るために KNO₃ が加えられた。

CsのCO₂との反応 (C.A.9878g)

Ralph Setton ; Bull. soc. Chim. France 1958, 1400~4

CsはCO₂と化合して、化合物Cs₂CO₂を形成する。これはCsのcesio-formateであると考えられる。加熱するとこの化合物は、分解してCs₂C₂O₄となつて2原子のCsを遊離する。Cs₂CO₂はHOH中で加水分解してCsOHとCs-formateになる。

カルシウムカーバイトによるマグネサイトの還元によるマグネシウムの製造 (C.A.9951f)

A. I. Belyaev他1名; Sbornik Nauch. Trudov Moskow. Inst. Tsvet. Metal. i Zolota 1954, №24, 172~83; Peferat. Zhur. Met. 1957, Abstr. №14318.

好条件は次のようである。CaC₂の化学当量を加え、ブリケット作成の圧力は200kg/sq.cm. 反応温度1,100~1,200°Cで真空中度は0.1mmHg.

蝕媒として加えるCaF₂及びMgF₂は2%.

煅焼マグネサイトをCaF₂の存在で1,200°Cで2時間処理しMgの生成率90%程度である。

4. Be, Ti, Zr, He

TiC陽極から金属Tiの電解抽出法 (C.A.6833)

G. Ervin ; J. Electrochem. Soc. 106, 144~6 (1959)

溶融塩電解液中でTiC陽極から粉末チタンを製造することができる。得られた金属は粉末冶金を含む多くの利用目的に、また最高純度の金属を製造するための電解精錬用材料に適した純度を有している。

TiO₂のCによる還元によつて金属様炭化物が得られ、これを用いて電解的に金属が得られる。

溶融塩電解液からBeを電析する場合の陽極反応 (C.A. 6833)

M.V. Smironov 外1名; Zhur. Fiz. Khim. 32, 2174~81

(1958)

C.A. 51, 7903a参照

400, 500, 600° の各温度で Mo陰極の分極を測定した。電解液は 0.1, 1.9, 7.2 1% の BeCl₂ 融液または 5.9% の K₂BeF₄ を含む LiCl+KCl 共融混合物融液であり、電流密度は 10⁻³ amp/cm²。10⁻³ amp/cm² 以下では陰極反応は陰極分極に伴う Li⁺ や K⁺ イオンの還元反応であつた。Beの電析電位は Li⁺ や K⁺ の電位よりも、濃度、温度によつて 1.2 ~ 1.4 V 高かつた。^{*}

溶融塩電解による Ti の製造

II 実験室用電解槽の設計 (C.A. 6833)

M.B. Alpert 外3名; J. Electrochem. Soc. 106, 142~4

(1959)

C.A. 51, 17525 参照

単一隔膜槽、二重隔膜槽およびチタン床導入槽の 3 種の電解槽について述べる。

溶融電解によるチタンの製造 (C.A. 6975)

Kurt Schwabe; Ger. (East) 14,571, Apr. 3, 1958

TiC を陽極として用い、電解によつて Ti が得られる。

電解液はアルカリまたはアルカリ土類金属塩化物の混合融液である。陽極は TiO₂ と炭素粉末を高圧で成型加熱し、ついで水素気流中で還元してつくる。後処理は TiCl₄ または有機物たとえばベンゼン中で行う。電解収率は約 75%。

ベリリウム单結晶上の酸化ベリリウムの構造と成長

(C.A. 7705d) (59)

V.D. Scott; Acta Cryst. 12, 136~42 (1959)

広範囲の温度内で空気中 Be 单結晶の加熱によつて、形成される BeO 薄膜の構造及び成長の本質が電子回折及び電子顕微鏡によつて詳細に研究された。^(*)

溶質としてハロゲン化物及びアルカリチタニウム弗化物を含む $\text{LiCl}-\text{KCl}$ 共融物の電気伝導 (C.A. 7729c)

George J. Janz 外3名; J.phys. Chem. 62, 1479~82 (1958)

$\text{LiCl}-\text{KCl}$ 共融混合物及び NaCl , LiF , NaF , KF , Li_2TiF_6 , K_2TiF_6 の溶液の $350\sim400^\circ$ における電気伝導が溶質の稀薄濃度域で報告された。塩化物共融物に弗化物を添加するときに全比電導度の低下が認められた。塩化物溶融物にアルカリチタニウム弗化物を添加することによる全電導度の減少は前報の水点降低の結果に照して、アルカリ弗化物と TiF_4 の生成を伴う第一次の分解に起因している。 TiF_4 は恐らく $(\text{TiF}_4\text{Cl}_2)^{2-}$ 又は類似の複塩として存在するであろう。

$\text{NaCl}-\text{ZrCl}_4$ 及び $\text{NaCl}-\text{KCl}$ (1:1分子比) - ZrCl_4 系溶融物の電気伝導 (C.A. 7747b)

L. J. Howell 外1名; Trans. AIME 215, 143~5 (1959)

本報のデータは C.A. 51, 6303b にあたえられた蒸気圧と相図の補遺である。 ZrCl_4 含量の多い低温溶融物は通常の電解を許すに充分なほど高い電気伝導度 ($0.3\sim0.5 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) をもつている。

溶融塩中のチタニウム塩化物の挙動 (C.A. 7748f) ('59)

S. F. Belov 外1名; Tsvetnye Metally 31, №11, 37~42 (1958)

TiCl_2 と TiCl_3 の熱力学的数値(計算値)は次の通りである。

比熱 C_p TiCl_2 $16.34 + 0.328T \times 10^{-2}$ ($298\sim1273^\circ\text{K}$)

TiCl_3 $19.52 + 1.02T \times 10^{-2}$ cal/mol.ok ($298\sim723^\circ\text{K}$)

生成熱 $\Delta H = 123 \text{ Kcal/mol} (\text{TiCl}_2) - 170 \text{ Kcal/mol} (\text{TiCl}_3)$

エントロピー S_{298} $23.8 \text{ cal/mole degree} (\text{TiCl}_2), 30.6 (\text{TiCl}_3)$

Ti , TiCl_2 , TiCl_3 , TiCl_4 を含む多くの不均一系で恒温恒圧ボテンシャルの温度による変化の計算が表示されている。又この反応が討論されている。主反応は $3 \text{ TiCl}_2(\text{liq}) = 2 \text{ TiCl}_3(\text{liq}) + \text{Ti}(\text{sol.})$ で分散した T をつくる。他の反応は起こるかもしれないがその割合はいちじるしく少い。

冷型電弧溶融用空冷坩堝 (C.A. 7825 b) ('59)

M. M. Kirk 他2名; U.S. Bur. Mines, Rept. Invest. 5443,
23 pp. (1959)

Zr 及び類似金属溶融用冷却電弧炉の強制空気冷却が熱伝達の見地から実際的であつた。水冷時の爆発はこの技術でなくされるが坩堝の材質について検討が加えられた。(*)

第四属金属 (C.A. 7954 b) ('59)

Robert M. McKinney; U.S. 2,839,384, June 17, 1958.

Ti, Zr 又は Hf をその塩類を含むことなしに又壁にくつつくことなしにつくる方法として、その四塩化物を、alkali 又は alkali earth metal で還元する方法を詳細に報じている。(*)

海綿状 Ti の純化 (C.A. 7954 e) ('59)

Minoru Saito 他1名; Japan 754 ('58), Feb. 12

0.13% Cl 及び 0.05% Mg を含む海綿 Ti (1kg) ($\frac{3}{4}$ -5 mesh) が 10^{-4} mmHg 800° で 真空炉でえられた。次いで H_2 を炉内に導入することにより圧力は 10^{-2} mm に仕上げられる。20分後、炉は再び 10^{-4} mmHg に減圧され 950° に加熱されて、0.04% Cl 及び 0.025% Mg を含む Ti を生成する。

チタニウム (C.A. 7954 f) ('59)

Koemon Funaki 他2名; Japan 10,457 ('57) Dec. 14

TiCl₄ を金属 Na で還元するにあたり、(生成する NaCl の m.p. 以下の温度で) 生成した Ti が反応容器の材質からくる不純物で汚れることは容器を Ni でつくる O 又は Ni で内張することによつて減少する。例えば 16.5% の精製 TiCl₄ と 80% の金属 Na (> 9.998% 純度) は Ni 反応器 Ar 気中で 830° で反応して、Fe 0.008% 以下 Si 0.002% 以下 Ca, Mn, Mg を分光学的痕跡を含む Ti 33.7% をうる。

液体アンモニア 中でハロゲン化物分解による Ti 又は Zr の製造 (C.A. 7954 g) ('59)

Takashi Oshiba; Japan 1104 ('58) Feb. 21.

Ti 或は Zr の低級ハロゲン化物は液体アンモニア中で分解して Ti 又は Zr を生ずる。例えば 30% TiCl₂ と 500g の NaBr を 1kg の液体アンモニアに溶解し、80°で不活性瓦斯を含む鋼製パイプ中に導入し金属 Ti が壁上に沈着する。TiCl₃ を含む液体アンモニアを Na アマルガムで処理すると TiCl₃ は TiCl₂ に還元され再び循環する。液体アンモニアが無色になると NH₃ を蒸発する。Ti は 850~1000°で 3 時間真空に加熱すると 99.5% 純度の Ti 12% をあたえる。

Ti の溶融塩電解 (C.A. 8895 h)

T. Tomonari ; Japan. 901(58), Feb. 15

NaCl, KCl, K₂TiF₆ (50:50:10) で 750~800°C で Si, Ti-Cu 肘極, Ti 陰極で、溶融塩により Ti を生成する。

弗化ベリリウム, 弗素ベリリウム酸塩 (C.A. 8903 h)

A. V. Novoselova ; Uspekhi Khim. 28, 33~43 (1959)

弗化ベリリウムの化学の概説及び 1957 年の 72 の文献

コロイド状酸化チタンの熱化学 (C.A. 8907 b)

W. F. Sullivan 他 1 名; J. Am. Ceram. Soc. 42 127~33 (1959)

Ti (SO₄)₂ 溶液から製造せられた水和, TiO₂ は微小の Anatase 結晶の膠集したものである。この表面層或は毛管中に H₂O 及び SO₃ が存在する如くである。加熱すると H₂O は約 150°C で SO₃ は 650°C で失われる。結晶及び粒子の成長は 600°C ではじまり, anatase から rutile への移行は 700~950° で生ずる。

含チタニウムスラッグの利用 (C.A. 9015 f)

A. J. Johnson ; U.S. 2,876,074 Mar. 3. 1959

低位の原子価の状態を酸化して, Ti⁴⁺ にした後, 低位の鉱石からの高チタンスラッグは m.p. 直下の温度で TiO₂ の結晶を成長せしめる。1300~1600°C の温度は推奨せられる。結晶の成長には少くとも 12 時間, 屢々 48 時間以上を必要とする。処理せられたスラッグは 100~300 mesh に粉碎し, 磁選, 静電分離, 比重選鉱で分ける。

イルメナイト及び含チタン磁鉄鉱から鉄及び酸化チタン培塙
(C.A. 9018d)

M.H.A.Tikkanen ; Brit. 805,438 Dec. 3. 1958

磨鉱が含P, 含S原料と混合せられFeのP, S含有量は, 0.3~5.0%になる如くする。該炭と混じて1450°まで熱しFe分の90%を還元する。焼鉱は酸化のない状態で<325meshまで粉碎しFeは磁選機でとり出される。45%TiO₂, 40%Feを含む鉱石は3%のapatiteと混じ磨碎する。該炭と混じHöganas sponge iron法と同様に1250°Cで“sagger”中で焼く, 焼成物は<325meshに粉碎して, 粉末は磁選機にかける。TiO₂精鉱は, TiO₂ 82.3, 全Fe 8.2金属鉄1.0 P 0.1 1%を含む。Fe精鉱は, TiO₂ 2.6, 全Fe 88.2, 金属鉄86.4 P 0.9 1%を含む。^(*)

イルメナイト及び含チタン鉄鉱の製錬(C.A. 9018g)

M.J.Udy他1名; U.S. 2,878,114, Mar. 17. 1959

イルメナイト及び含チタン鉄鉱石が珪石と製錬せられて, 金属鉄とTi硅酸塩スラッゲがえられる。0.5~1.5部の珪石が1450°Cに熱して後TiO₂一部に対して加えられる。これらのスラッゲは装入物中の炭素質還元剤の存在において粘性と操業性を保持せられる。このスラッゲは60%H₂SO₄に容易にとける。Al₂O₃を含む低品位鉱石においてTiを2価の状態に還元する条件を調整することが出来る。このスラッゲは装入物中のTiO₂に対して100%塩化せられうる。

チタニウム(C.A. 9018h)

T.A.Ferraro ; U.S. 2,874,040 Feb. 17. 1959

1000°KでTiCl₄を還元すると, 瓦斯状のTiCl₃とHClがえられる。これを精溜するとTiCl₃の液体がえられる。これを500~750°Kで加熱すると, TiCl₄とTiCl₂がえられる。更にこれを2000°K以上で熱するとTiCl₃とTiに分れる。HCl以外は操業上用いられるが或は元にもどすことが出来る。これはこの方法を効率よく行い且経済的にする。

酸化チタンの還元(C.A. 9018i)

Farbenfabriken Bayer Akt.-Ges.; Brit. 807,889, Jan,

21, 1959

TiO_2 を 1000° で CaH_2 , Ca , Al の混合物から発生する水素で低位酸化物まで還元する。Hの発生が終了した後 Ca 蒸気を低位酸化物と反応して $0.2\% O$, $0.015\% N$ を含む粉末金属をうる。

融液から金属 Ti の電解的な分離 (C.A. 9854 f)

Paul Ehrich 他1名; Z. anorg. u. allgem. Chem. 298, 176 ~92 (1958)

Ti は溶融 $NaCl$ 又は KCl 中にとかした $TiCl_2$ から電解的に沈殿せしめられた。Ti陽極と, Ti又はFeの陰極, およびAr 気流を用いた。攪拌, 電流密度, 温度, $TiCl_2$ 濃度の沈殿に及ぼす影響が試験された。非常に純粋で, 大きい Ti 結晶が大きな陽極を用いることにより, 電極を接近して配置して, Ti 濃度 $1.5 \sim 3.5\%$ で 850° 近い温度において得られた。

分極電圧と輸率の測定から融液中には Anodic な Ti 一複塩が存在することを示している。

2板のTi一板の間に封入された $KCl-TiCl_2$ 熔液中に温度分布を与えると, 高温側の (960°) 板が侵蝕されて, 低温側 (855°) に樹枝状の金属 Ti 結晶が生じて $2mm$ の長さにも達する。両沈着物の成長模様は六方晶形の a 一軸方向で成長速度が最も早いことを示している。

Be のオキシ塩 (C.A. 9871 g)

K.N. Semenenko; Vestnik Moskow. Univ., Ser. Mat., Mekh., Astron., Fiz., Khim. 13, № 151~63 (1958)

Be-オキシ塩の製法 [$Be_4O(RCOO)_6$] とその構造について論ぜられている。これらの化合物の少數のものの, 物理的化学的性質を表の形で与えられている。55文献。

$TiBr_4$ のアミノ誘導体 (C.A. 9877 f)

Sarju Prasad 他1名; J. Indian Chem. Soc. 35, 415~18 (1958)

C. A. 52, 6041 e 参照。アミン溶液に $TiBr_4$ の稀薄溶液 (Et_2O に対する) を加えると 1 モルの臭化物に 4 つ以下のアミンのついた沈殿ができる。カッコ内は誘導体の色と m. p. : プロピルアニリン (108° , 褐灰色), プチルアニリン (97° 白灰) イソアミルアニリン (144° , よがれた白), デベンデルアミン (-, 白), デニ-(p-トリル) アミン ($182-3^\circ$, 灰白), デプロピルアミン (300° , 白), N, N'-デメチル-p-フェニレンデアミン (-, くらい灰), N, N-デメチル-O-トルイデン (86° , ピンク灰), N, N-デエチル-O-トルイデン (90° , 灰白), N, N-デメチル-p-トルイデン (78° , 黄), N, N-デエチル-p-トルイデン (156° , きたない白色), トリエチルアミン ($309-10^\circ$, きたない白) テーピコリン (212° , 白), トリベンデルアミン (214° , 白), p, p'-ビスマスメチルアミノベンゾフェノン (-, 橙黄)

B. イオンの水酸化カルボキシル酸との錯塩の生成 (C. A. 9880 i)

I. D. Varma 他 1 名; J. Indian Chem. Soc. 35, 381-90 (1958)

C. A. 19, 617; 24, 2353; 27, 3893 参照。K-サリシレートによる Be 一塩の電気滴定および K-サリシレートを含有する Be-溶液の KOH による電導滴定は $[Be(C_7H_5O_3)_2]^+$, $Be(C_7H_4O_3)_2$, および $[Be(C_7H_4O_3)_2]^{--}$ の生成に対応している。Be $[Be(C_7H_4O_3)_2]$ と $K_2[Be(C_7H_4O_3)_2]$ の他の製法が述べられてある。サリシル酸はグリコール酸, らく酸, マンデル酸よりも Be に対するより良好なキレート剤である。

チタニウムとサブハライドの不平均化によるチタニウムの製造と沈殿 (C. A. 9989 d)

Thomas R. Ingraham; Can. 562, 205, Aug. 19, 1958

550~750°C で 12.5mmHg より 1 気圧までの圧力下で $TiCl_4$ と Tスクラップとの反応により溶融塩バスの中に $TiCl_2$ 及び $TiCl_3$ を作る。其後同じバスの内でサブハライドを 800~900°C で不平均化し, $TiCl_4$ を蒸気として発生させ, 純 Ti を溶融塩の表面上又は塩の内につけた金属の上に結晶の層として形成せしめる。その金属は溶融塩による腐蝕に耐えるもので鉄でなくて Ni がよい。適当な溶融塩は NaCl-KCl 或は LiCl-KCl 共融物で, $TiCl_2$ 40%, $TiCl_3$ 18% 迄溶解し得るもの。

$TiCl_3$ より $TiCl_2$ の方が高割合の方がよろしく、 $TiCl_4$ の圧力は低く例えば 1.25 mmHg のものが得られる。

イルメナイトの処理 (C.A. 9989f)

Wm. H. Daiger ; U.S. 2,875,107, Feb. 24, 1959

硫酸塩溶液より不溶解物の沈降を妨げる有機物の不純物を除去する目的で鉱石を 0.01% ~ 2.0% NaOH で予備洗練する事により、国内産のイルメナイトから TiO_2 を硫酸塩とする操作の能率が上る。鉱石の粒度は 200~30 mesh で、乾燥其他の操作の前に 1~30 分間、0.05~5% NaOH で 50~60% 泥状にして処理することが望ましい。この処理は静電分離又は磁力分離の後に行うことも出来る。鉱石を塩素化する場合にはこの方法は塩素消費量を 50% 近くまで減少させことが出来る。

Trail Ridge, Fla. からのイルメナイトの処理に於いては 0.1% NaOH 液で 60% 泥漿としてスクラッパーの中で 3 分間 3 回連続攪拌する。その後泥漿を 30% に稀釀し、残渣を洗練し、乾燥しそれを静電的に又は磁選で 60~80% TiO_2 選鉱物を得る。この選鉱物は 325 mesh 以下 90% 迄に細粉し H_2SO_4 に溶解する。溶解液は $CuSO_4$ 及び FeS で清澄させ沈降法で上澄液に TiO_2 の 90% を取る。

この NaOH 処理をしない場合には、上澄液に TiO_2 の 85% で、沈降槽の容積は 70% 大きく、又、underflow mud の容積は 1.55 倍大きい。

4 塩化チタン (C.A. 10682i)

Goro Higashihara 他 1 名; Japan. 1467 ('58) Mar. 5

Cl - 気流による Ti の塩素化の際にグラファイトまたはグラファイト含有炭素物質 (>30%) を還元剤として利用した。例えば、100部の Ti - スラグ (TiO_2 82.2, FeO 3.1, SiO_2 6.5, MgO 4.5, CaO 0.2, および MnO 1%) に 40 部の粉末グラファイト (100~250 メッシュ) を混じて炉の頂上から 1000°/hr の割合で供給し、底から 900°/hr の割合で導入される Cl によって流動化塩素化される。この操作は >10 時間、>95% の塩素化の割合で続行された。

ハロゲン化金属の凝聚，ことに塩化チタンと塩化鉄の分離
のために (C.A. 10683a)

Philip B. Kraus ; Brit. 803,432, Oct. 22, 1958

通常液状に凝聚せずに，固相として凝聚する性質の金属ハロゲン化物を含有する気体の流れを，凝聚管壁に固体を附着させずに，導入してやる液体によつて凝聚器から運び出す方法で処理する。このようにして，イルメナイトを石炭と結合剤と共にブリケットにして，900°で炉に入れる。Cl₂を炉を通して TiCl₄ 31.7, FeCl₃ 9.3 CO₂ 39.3, CO 9.8, Cl 9.9%を含有する気体にする。この気体混合物は凝聚器に入れられる。操作中，TiCl₄は凝聚器の頂上にあるために入れて管の内部表面を膜状にして流下せしめ，この管はさやと管の外壁の間に水を通して，冷却する。気体流中の TiCl₄ の約 75%は凝聚し管壁を流下するものに加わる。FeCl₃ は実質的に全部凝聚し，落下する膜と一緒に取去される。TiCl₄ 中に FeCl₃ の少し入つた泥漿は取出されて，TiCl₄ を回収するために蒸溜される。第1の凝聚器を出る TiCl₄ の残渣を含んでいる気体は第2の凝聚器に入れられて，ここで TiCl₄ を凝聚せしめて回収する。

S, Si, Nb, Ta, V, In,

硼化鉄の新しい相 (C.A. 6741)

Robert Fruchart ; Compt. rend. 247, 1464-6 (1958)

1200°以上で硼化鉄の新しい相 α -FeB (I) が存在する。これは 750°以下で存在する斜方型の相 β -FeB (II) と同じキュリー点 (309°) をもつが X線図は異なる。750°以上に加熱することにより I は II に不可逆的に変化する。この変化は 1200°以上で迅速かつ完全に起る。 α - β 転位はいくつかの B 原子が Fe 原子と交換されることによつて行われるものと考えられる。MnB も同じ現象を示す。

窒化硼素 (C.A. 7527)

Jonas Kamlet ; U.S. 2,865,715, Dec. 23, 1958

NH₃ の存在の下で B₂O₃ または Na₂B₄O₇ を過剰の NaNH₂ と溶融することによ

り窒化硼素が得られる。混合物を H_2O に溶解し BN を沪別する。

三硫化硼素 (C.A. 7527)

P.E. Snyder ; U.S. 2,866,687 Dec, 30, 1958

H_2S または S と不活性ガスの混合物を固体 B, FeB₂ または CaB₂ の流動床中に 400~700° で通すことにより好収率で B₂S₃ を製造することができる。高純度の製品を得るために H_2S を用いる方が収率が良い。

液体カリウムとインヂウムの粘度 (C.A. 7704e) ('59)

G.I. Goryaga 他 1 名; Naueh. Doklady Vyshei Shkly, Fiz-Mat. Nauki 1958, № 1, 180-3.

Ga と In の粘度が融点から夫々 800°, 700° まで温度の函数として測定された。此の温度範囲で粘度は約 $\frac{1}{2}$ 減少する。 $(0.002 \text{sq.cm/sec.} \text{ から } 0.001 \text{sq.cm/sec.} \text{ まで})$ 。測定は金属表面の酸化を防ぐために 10^{-4}mmHg の減圧下に行われた。結果の精度は約 ± 5%。この結果は従来の値と比較しうる。

高級酸化物の低級酸化物への還元の動力学

I 酸化ヴァナジウム (IV) を水素にて酸化ヴァナジウム(III) へ還元 (C.A. 7737a) ('59)

Otto Schmitz-Dumont 他 1 名; Z. Elektrochem. 63, 122~9 (1959).

VO_2 を乾燥水素及び湿润水素で 650~790° においての還元が動力学的に研究され WO_3 , TiO_2 及び Cr_2O_3 の影響が決定された。この反応は速度最大の誘導期をもち従つて核発生と核生長が律速段階であると推測される。 H_2O を H_2 に混合すると 700~750° で速度を増加する。 WO_3 と TiO_2 は誘導期と反応速度に影響を与える。 Cr_2O_3 は誘導期に影響をあたえないが反応速度に影響をあたえる。 (*)

タンタル抽出の電解的方法 (C.A. 7824e) ('59)

Yu. I. Ostroushko 他 3 名; Tsvetnye Metally 31, № 12, 38~44 (1958)

$\text{NaCl} + \text{KCl}$ 67-70, K_2TaF_7 25~30, 及び Ta_2O_5 3~3.5 %を含む共融混合物の電解によつて Ta はつくられる。電圧は標準 3~4 V, 育極効果のため 12 V に上昇する。25~30 % Ta の上下で電流効率と電流密度, 不純物の影響が述べられている。

多価金属 Ti, Nb, Ta 及び V の電析用溶融塩浴 (C.A. 7835) (59)

John T. Burwell 他 1 名; U.S. 2,876,180. Mar. 3, 1959

Brit. 791,151 (C.A. 52, 16094a) を参照せよ。

固体炭素による金属炭化物還元開始の温度 (C.A. 7894 f) ('59)

V. P. Elyutin 他 2 名; Preizvodstvo i Obrabotka Stali i Splavov, Moskov. Inst. Stali im I.V. Stalina, Sbornik 38, 79~87 (1958)

C^{14} を用いて決定された還元開始温度は次の通りである。

V_2O_5 435°, MoO_3 475°, Fe_2O_3 485°, Nb_2O_5 675°, WO_3 783° 及び TiO_2 935°.

C による酸化物還元開始と融点との関係が決定された。炭化物を生成する酸化物に対しては此の関係は $T_1 = 0.46 T_2 + 250$ で T_1 (°K) は考へている温度, T_2 (°K) は酸化物の融点である。

NbCl_5 , TaCl_5 とアルカリ塩化物との P-T-x 状態図

(C.A. 8787c)

K. Huber 他 4 名; Helv. Chem. Acta 41, 2411~24 (1958)

LiCl , NaCl , KCl , RbCl と NbCl_5 , TaCl_5 の T-x, p-T 状態図及び CsCl との T-x 状態図は次の如くである。

MCl_5 側に miscibility gap があり (LiCl は例外) Nb より Ta の方が化合物を形成し易い。化合物の分解度は, $Kx = [2\rho / (1-\rho)]^2 / [2 + (2\rho / (1-\rho))] \{1 - (2\rho / 1-\rho)\}$ ここで $P / P_0 = \rho$. P_0 は純 MCl_5 の蒸気圧, P は化合物中の MCl_5 の蒸気圧。

硼素及び硼素化合物の化学 (C.A. 8903h)

W. E. Bost; U.S. Af. Energy. Comm. TID. 3523, 25 (1959)

硅素の有機化合物 (C.A. 8906g)

S. N. Borisov.; Uspekhi Khim. 28, 63~95 (1959)

週期律の各種の属を含む有機硅素化合物の化学が詳細に記載せられる。1958年までの文献150を含む。

溶融塩中での五塩化タンタルの塩化物イオンによる錯化合物の形成 (C.A. 8911d)

C. M. Cook; T. Am. Chem. Soc. 81, 535~8 (1959)

NaFeCl₄ 塩中のTaCl₅, NaCl 溶中のTaCl₃ の蒸気圧が 300°, 400°Cで測定せられ, TaCl₅, NaCl の濃度により次の式に従つて変化することが見出された。 $TaCl_5 + Cl^- \rightleftharpoons TaCl_6^-$ 平衡恒数 $K = X_{TaCl_6^-} / a_{TaCl_5} X_{Cl^-}$ において, Xはモル分率, aは活量 Cl^- は NaFeCl₄ の結合をしていない NaCl $\log K = 2.4 \pm 0.3$ 300°, 1.7 ± 0.3 400°

鉄鉱石からVの回収 (C.A. 9019f)

Aktiebolaget Höganäsmetoder; Ger. 948,739 Sept 6, 1956

鉱石が粉碎せられ Na_2CO_3 と混ぜられ団鉱にせられ 1100~1300°Cで焼結する。これを温水浸出すると 97%のVが溶出する。

高純硅素 (C.A. 9594c)

Bell Telephone Co.; Belg. 565,604. Sept, 12, 1958

BH_3AsH_3 , PH_3 が Silane から活性炭層を通過せしめることにより除去せられる。これは二つの温度 -78°, 及び室温に保持せられる。

砒化インヂウムの製造 (C.A. 9871e)

Roy H. Harada 他1名; J. Appl. Phys. 30, 121 (1959)

かなり簡単な方法で精製された As₂ を用いて、今まで作られたものの中では一番純な n-型の InAs を作るのに用いられた。最純 AsCl₃ を二回蒸溜して H₂ で 850° にて還元する。As の蒸気は 300° で凝縮する、そして結晶性の沈殿物を生ず。この物質はさらに Ar または He 中で熱傾斜技術によって昇華によって精製される。InAs のインゴットは精製した As と真空中で焼いた In から作られ、10 回またはそれ以上 zone-refine する。合成と zone refining は同一の容器で行はれた。この装置は分解化合物の処理に、従来の技術を用いる。

タンゲステン酸バナジウムの或系列 (C.A. 9873 h)

Francoise Chauveau 他 1 名; Compt. rend. 248, 238~41
(1959)

Na₂WO₄ の溶液への NaVO₃ の作用の研究によると、bichromate 系列のタンゲステン酸バナジウムは存在せず、2 つのパラ・タンゲステン、イオンの存在を確認した。

Rosenheim-Pieck (C.A. 11,562) の方法によつて作った紫色の NH₄ 塩、3 V₂O₅ · 14 WO₃ · 5 (NH₄)₂O · 37 H₂O の化合物の存在を確認した。このものは poly tungstate 或は poly vanadate よりもむしろ metatungstate の性質を示している。

これに相応する酸はメタ・タンゲステン酸のように強酸であるが、これは強酸の中では他のタンゲステン酸バナジウム塩のように分解する。NaOH による電導滴定によると次の 3 点に曲線の変点がある。第一は NaOH/V で 0.6 当量で黄赤色のイオンを作りパラ・タンゲスティンイオンを形成する。第二は 0.5 当量 NaOH で pyroranadate 及び Na₂WO₄ に進む転移に相当し、第三の最後の点は NH₃ の転位に相当し分析結果がこれを確認する。

S., RE., Th., U

金属性ブルトニウムの電気抵抗と熱伝導度 (C.A. 6711)

T. A. Sandenaw 他1名; Phys. and Chem. Solids 6, 81~8
(1958)

純Puの電気抵抗 (ρ) と熱伝導度を広い温度範囲にわたって測定し、その結果から6種の同系体が見出され、 $\alpha - \beta$ 転移熱が決定された。なおWiedemann-Franz比に対する照合としてLorenz数 (L) を計算することができた。Lは自由電子模型から予期される値より大きく、 ρ は他の大部分の金属の値よりも大であった。

固溶体 $\text{ThO}_2 - \text{PuO}_2$ および $\text{CeO}_2 - \text{PuO}_2$ (C.A. 6720)

Robert N.R. Mulford 他1名; J. Phys. Chem. 62, 1466~7
(1958)

酸化物の混合試料はすべて粉末像から萤石構造の単一相であることが示された。85% CeO_2 を含む試料は唯一の例外であつた。格子パラメーターは純 ThO_2 にたいする 5.598 Å から純 PuO_2 にたいする 5.3960 Å まで、純 CeO_2 にたいする 5.4112 Å から純 PuO_2 にたいする 5.3960 Å までともに直線的に変化する。

弗化アルカリー四塩化ウラニウムの溶融塩系における平衡相図

III NaF-LiF-UF_4 系 (C.A. 6744)

R.E. Thoma 他4名; J. Am. Ceram. Soc. 42, 21~6 (1959)

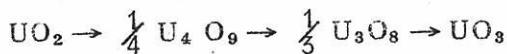
NaF-LiF-UF_4 系の平衡相図を示す。三成分系化合物は存在せず、共融物組成と共融温度は次の通り。

$\text{NaF} 60, \text{LiF} 21, \text{UF}_4$ 19480°; $\text{NaF} 35, \text{LiF} 37, \text{UF}_4 28$
480°; $\text{NaF} 24.3, \text{LiF} 43.5, \text{UF}_4 32.2$ 445°; $\text{NaF} 24.5, \text{LiF} 29,$
 $\text{UF}_4 46.5$ 602°.*

酸化ウランの酸化熱 (C.A. 6746)

Aurelio Burdese 他1名; Ricerca Sci. 28, 1634~8 (1958)

ウラン酸化物の酸化熱 ΔH (Kcal/g.atom U) は次の各酸化段階に従つて、それぞれ 12.6, 14.9 および 7.6 である。



$UO_2 (NO_3)_2$ を 800°C で重量一定になるまで加熱することにより $U_3 O_8$ を得る。

これを 500°C で還元することにより $U_4 O_9$ が得られ、700°C で乾燥水系で処理することにより UO_2 が得られる。*

塩化物法によるウラニウム回収 (C.A. 6975)

Wm. R. Hantley; U.S. 2867,501, Jan. 6, 1959

Chattanooga shale (0.0065% U, 9.5% Al_2O_3 , 4.4% Fを含む) を 4 mesh 以下に粉碎し 450~600°で水蒸気または燃焼ガスにおいて蒸溜し、shale の有機物を除去し、600~1000°で N 気流中において塩素化し、U の 85% Fe の 100%, Al の 90% を揮発させる。塩化物蒸気を沪過して固体分を除き 100~300°に冷却する。この場合 Ti, Si および S の塩化物はなお氣体で存在するのでこれらを液体部分と分離する。この液体部分を 600~1000°で蒸発させ、同温度に保つた塊状 Al_2O_3 床中を通過させ Al_2O_3 上に U を定量的に析出させる。析出 U は慣用の方法で回収する。

UF_6 から揮発性不純物の除去 (C.A. 6956)

Whitney H. Mears 他4名; Ind. Eng. Chem. 50, 1771~3 (1958)

70°における UF_6 中の VOF_3 , VF_5 , MoF_6 , WF_6 , VO_2F_2 および SbF_5 の溶解度を表記し、粗 UF_6 の蒸留法について述べる。

UF_4 の製造 (C.A. 6956)

Carl W. Kuhlman 他1名; Ind. Eng. Chem. 50, 1774~6 (1958)

UO_3 の結晶構造が UF_4 に変化する場合の効率に影響する。

UCl₅ (C.A.7531)

U.S.Atomic Energy Commission ; Brit. 800,731, Sep.

3, 1958.

520~550°で塩素処理を行うことにより UCl₄ を UCl₅ または UCl₄ , UCl₆ に変える方法について述べる。

UO₂ , UOC₁などの不純物が存在する場合には Cl₁とCCl₄の混合物を用いることにより UCl₅ の収率を増すことができる。

たとえば 500g の UCl₄ (純度 94.5%) を 545°で 7 時間塩素処理を行えば UCl₅ (純度 90%) を得る。

ウラニウム上に配位した二酸化物 (C.A.7705g) ('59)

J.T.Waber 他2名; J.Electro chem. Soc. 106, 96~102
(1959)

H₂O蒸気による酸化中の U 上 UO₂ 成長習癖が詳細な X線回折の研究と pole figure の手段によつて解析された。(*)

ウラニウム一水蒸系の反応 (C.A.7738b) ('59)

B.E.Hopkinson; J.Electro chem. Soc. 106, 102~6
(1959)

合金としてない U が 160 ~ 1400°, 1 気圧で過熱蒸気と反応する速度が熱電的方法で決定された。880°までは約 300°と 750°で極大速度をもつ直線速度則に従つている。880°以上では最初の 60 ~ 120 分間では抛物線則が成立しその後は腐蝕が linear に行われる。初めの期間に生ずる酸化物は F の金属を保護し従つて linear な速度は 200°のときと同じ程度におそい。X線回折の結果、全温度で UO₂ が約生成していることが示された。

電解ウラニウムへの新期待 (C.A.7825b) ('59)

L.W.Niedrach 他2名; Nucleonics 16, No.1, 64~5 (1958)

U₃O₈ , UO₃ 又は UO₂ の電解還元用 Hall 型電槽の電気化学と経済性が検討された。二本の reactor 級黒鉛陽極とかなり純度の高い黒鉛陰極が 20 mole%

のUF₄ の入つた等モルのMg F₂ 及びBa F₂ 溶中で1200°で1日1000kg Uをつくるのに約50Aの電流を通してもらひられた。

金属錯塩の陰イオン交換

— 酸酸ウラニル系 (C.A. 8765c)

Y. Marcus.; Proc. UN Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy 2nd. Geneva 1958 3 465~71

磷酸ウラニル溶液の陰イオン交換が検討せられた。Dowex-1 磷酸形樹脂とH₃PO₄ 及びK₃PO₄ - Na H₂PO₄との平衡関係が検討せられた。溶液中及び樹脂上の磷酸の活量が計算せられた。

TBP浸出の熱力学 (C.A. 8773c)

A. M. Rozen 他1名; At. Energy Research Estab. Libl Trans 792 18 (1958)

炭酸リーダー重炭酸リーダ溶液へのUO₂ の溶解速度 (C.A. 8781f)

W. E. Schortman 他1名; Proc. UN Intern. Conf. Peaceful Use At. Energy 2nd Geneva 1958, 3 333~41

鉱石からのUの浸出の基本データーとして, Na₂CO₃ - Na HCO₃ 溶液におけるUO₂ 溶解の反応速度が決定せられた。表面積の影響, 酸素分圧, 温度, 薬品の濃度を含む速度式が実験的に求められた。その機構が考えられ, 又実験式が出された。これらから重炭酸ソーダの生成の活性化エネルギーが求められ, これはUO₃ の炭酸溶液に対する活性化エネルギーと一致する。これはU mole 当り 14 Kcal である。第2の反応は拡散よりも化学的な反応である。UO₂ (CO₃)₂²⁻ 生成の速度恒数は, 酸化段階の100 倍である。

UO₂-U₄O₉ の範囲における酸化ウラニウムの密度 (C.A. 8788b)

J. S. Clayton 他1名; U.S. At. Energy Comm. WAPD-BT-10, 96~100 (1958)

PWR Core I からUO₂ 試料がU₄O₉ に酸化せられ, 200°, 300°, 700°

で均一化せられた。dは酸化の度合に従い直線的に上昇し、 β 立方格子の U_4O_9 は $UO_{2.10}$ 以下の組成では表われなかつた。

ウラニウムの精製 (C.A. 8889 h)

Blumenthal ; Nuclear Sci, Eng. 2, 407~26 (1957)

Urania 埠塙中で抵抗炉或は誘導加熱炉で真空溶融するか "liquation" することによりU中の炭素量を1195°Cで225~250 ppm, 1138°Cにおいて170 ppmに酸素, 硝素は<10 ppm以下に出来る。Fe, Siは変化しない。Ta, Ti Zrを添加すると, Cを幾分下げることが出来るが不純物として残る。適当な条件で Urania 埠塙中で真空溶解を行うと全不純物を130~200 ppmに保つことが出来る。

希土類元素 (C.A. 8905 h)

D. E. Riabchikov ; Ko Hsüeh T'ung Pao 1958, 641~9

85文献を含む概説

蔵酸希土の熱分解について (C.A. 8907 a)

W.W. Wendlandt ; Anal, Chem, 31, 408~10 (1959)

Tb, Dy, Tm, Yb, Luの水和蔵酸塩の熱分解が熱天秤で研究せられた。Tb, Dy蔵酸塩は10水化物として, Tm, Ybのは5水化物として, Luは6水化物として沈殿する。水和の水は45~60°CでTm, Yb, Luでは2水化物まで放散する。酸化物は715~45°で行われる。分解温度が全蔵酸塩に対して, 輯録せられている。

分離のUをうる新しい方法 (C.A. 8907 d)

A. A. Grinberg 他4名; Trudy Radievogo Inst. im. V.G. Khlopin 8, 166~9 (1958)

含水塩5.0 g/l以下の硝酸ウラニル溶液に対して, HNO_3 と蔵酸溶液(10%理論量より過剰)及び理論量より過剰の rongalite の溶液を加える。 $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ の沈殿がえられる。HFを加えると弗化物がえられる。

ピッチブレンドの浸出及び水素による沈殿 (C.A. 8993 i)

J.C. Balaceau他3名; Proc. UN Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, 2nd, Geneva 1958 3 363~77

低品位の仏蘭西産ピッチブレンドから酸素加圧炭酸塩浸出を行いUを水素還元で回収する。実験的に諸条件が決定せられた。Sagnes のU鉱はピッチブレンド, autunite, uranocirite, gummite で随伴鉱石としては pyrite, marcasite, fluorite U_3O_8 の含有量は0.126%である。鉱石200g Na_2CO_3 40%, $NaHCO_3$ 40% 1ℓを含むスラリーは100°Cで1.5kg/in² の酸素圧で抽出する。1, 2, 3, 4時間で91, 94, 96, 100%が抽出される。Separan が用いられる。還元は120°で6~7 atm の水素圧でNiを0.3~1%/ℓ 添加して行われる。

強酸性溶液からのUの分離 (C.A. 9015 g)

Comptoir des phosphates de l'Afrique du nord ; Fr. 1, 104, 263, Nov. 17, 1955

含U鉱鉱石は H_2SO_4 - H_3PO_4 溶液に溶解せられる。Uを6価以下の状態にして後, $BaSO_4$ の沈殿が行われ, 傾写と, 洗滌により分離せられる。 P_2O_5 650, U 260, SO_3 40%/ℓ の H_3PO_4 溶液1000ℓ が20kg, $Na_2S_2O_4$ で処理して後5~10分攪拌し220%/ℓ BaO を含んだ $BaCl_2$ 溶液136ℓを加え, 混合物は30分攪拌する。Uは酸性溶液から済過により分離する。Uの95%の回収が $BaSO_4$ 沈殿量を調節することによりえられる。

低品位鉱からのUの回収 (C.A. 9015 h)

P. Galvanek ; U.S. 2,875,023 Feb. 24 1959

1屯の磨鉱が130lb の H_2SO_4 , 300lb の H_2O と処理せられ, 乾燥したる後, 351b の NH_4NO_3 , 300lb の H_2O で処理して, Uを硝酸塩とし, T.B. P. Kerosene 溶液で浸出を行う。

RIP法によるUの回収 (C.A. 9015 i)

U.K. A. E. A.; Brit. 807,094, Jan. 7, 1959

イオン交換樹脂とパルプを接触することによりUが回収せられる。次にパルプは篩を

通して除く。篩は樹脂より 2 メッシュだけ細いものが用いられる。

ウラニウムの浸出 (C.A. 9019a)

A. Thnnaes 他3名; Can. 565,623 No v. 4, 1958

炭酸塩を含まない NaOH 又は KOH で煮沸して, U の沈殿物から 95% As, 85% P を除くことが出来る。U を含む沈殿物は, 次に炉過し, H₂O で洗い次の処理の前に H₂O 及び希い苛性ソーダで洗う。

フロリダ焼成塩岩石上の粘土から U の回収 (C.A. 9019d)

W. R. Bowen; U.S. 2,873,166 Feb. 10, 1959

0.007 ~ 0.3% の U を含む粘土 \rightarrow 30 ~ 40% solid として, 30% 硫酸で 15 ~ 60 分浸出せられた。溶液は沪過せられ, 70° で処理せられ, (NH₄)₂SO₄ を Al₂O₃ に対して 1.8 = 1 を用いて処理する。5° で冷却し沈殿を除き, Fe で U を還元する。沪液は 1 ~ 10% mono- 或は diester octyl 又は hexylallic 酸 5 ~ 20% で処理し 4 倍の U を浸出する。有機相は 10 ~ 30% H₂SO₄ 15 ~ 25% HF で処理して UF₄ を沈殿せしめる。

固相におけるウラニウム一二オブ系合金 (C.A. 9762a)

P. C. L. Pfeil, 他2名; J. Inst. Metals 87, 204-8 (1959)

Nb と γ -U の間には 950° 以上で連続的に固溶相が出現する。Diffusion couple 法によると, U の拡散係数は 850° で $10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$. 位となる。組成一格子パラメータ曲線を外挿すると γ -U の値は 3.51 Å となる。混合領域の輪 ($r_1 + r_2$) が偏晶部分 (13.3 ± 1 原子% Nb と 68 ± 2 原子%) の間に 650° ± 5° において見られる。極大点が 5.0 原子% のところで 950 ± 10° で見られる。この輪の原因としては歪エネルギーが考えられる。

包晶点 (667 ± 5°) において, Nb の β -U に対する溶解度は約 0.8 原子% で, α -U に対するそれは 1.6 原子% である。 β -U に対する最大溶解量は 710 ~ 730° において 1.5 ~ 2.0 原子% に増大する。文獻 23.

過ウラン酸ソーダのX線回折的研究 (C.A. 9772d)

V.V. Kurbatov. ; Trudy Radievogo Inst. im. V.G. Khlopinia 8, 122~6 (1958)

22種の非晶質または、微結晶質の過ウラン酸ソーダの粉末、白色、黄色、橙色又は赤褐色をしたものと試験した。 $\text{Na}_4\text{UO}_8 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ とこの加水分解一又は熱分解生成物は異った構造を有している。過ウラン酸塩には5つの型のものがある：(I) 9.5% Uを含有し、 $[\text{Na}]/[\text{U}]$ と $[\text{O}]/[\text{U}]$ の比が1に近いものでX線回折図に3~2本の線を示すもの；(II) $[\text{Na}]/[\text{U}] = 1.0$ で $[\text{O}]/[\text{U}] \approx 1.25$ 2~5本のかなりぼけた線を出すもの；(III) 実験式が $\text{Na}_7\text{HU}_4\text{O}_{22} \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ で最高6~6本の線を出すもの；(IV) 実験式が $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot 30.2\text{H}_2\text{O}$ で最高で7~8本の線を出すもの、および(V) X線回折図には19のぼけた線がでて、ウラン酸塩に過ウラン酸塩を添加した場合の回折図に似ているものである。過ウラン酸の構造は、過ウラン酸塩の構造とは異なっていた。

強度と面積距離の表が附加されている。

過ウラン酸ソーダアルカリ性溶液から得られる、数種類の沈殿のX線回折的研究 (C.A. 9772f)

V.V. Kurbatov. ; Trudy Radievogo Inst. im. V.G. Khlopinia 8, 117~21 (1958)

3個の橙色と3個の黒緑色の試料から Cu のKの線を用いて研究された。試料1は、 $\text{Na}_4\text{UO}_8 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ の熱分解によって沈殿せしめられたもので、70.3%のUを含有し $[\text{Na}]/[\text{U}] = 1.09$ である。X線フィルムには38の鋭い線がある。試料2のフィルム、(この試料は1と似た方法で調製されたものであるが37本の鋭い線と数本のもつとぼけた線を示した。この物質に対する可能な式としては $4\text{Na}_2\text{O} \cdot 7\text{UO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ が考えられる。試料3は $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 溶液にアルカリを加えて沈殿せしめたウラン酸塩で66.2%のウランを含有し、 $[\text{Na}]/[\text{U}] = 1.26$ である。フィルムには37本の線があり、可能な式の一つとして $\text{Na}_9\text{HU}_7\text{O}_{16} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ が考えられる。試料4, 5, 6はウラノウラン酸ソーダで40~50%の2価のUを含み $[\text{Na}]/[\text{U}] = 0.83$ で41本の線がある。5と6のフィルムは数本のぼけた線を有している。

ラジオメーター 沈降計による 5~5.1μ の範囲のトリアの粒径の決定 (C.A. 9780d)

P. Connor 他2名; J. Appl. Chem. (London) 8, 716~23 (1958)

トリアをカルゴン溶液に分散させてから Th^{233} ができるように数秒間中性子を照射する。活性化された分散相を一部抽出して、これを蔗糖水溶液の表面において、いろいろの時間遠心分離してから、トリアの沈降した量を、管の底からヨー線のカウントで決定した。方法は簡単で早い。もつと手間の掛る方法で得られた結果と比較すると良好な一致であった。 Si^{31} もまたこの方法で分析できる適当なものである。 SiO_2 の大きさの分布が与えられている。

硝酸ウラニールの diethyl ether に対する溶解度の決定

(C.A. 9786g)

V.M. Vdovenko; Trudy Radievogo Inst. im. V.G. Khlopin 8, 8~16 (1958)

真空乾燥器で六水和物から作った $\text{VO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の乾燥エーテルに対する溶解度を温度との関係において決定し、又飽和エーテル溶液と平衡にある固相の組成を決定した。(*)

水で飽和したエーテル溶液中の水とウラニール酸ソーダとの関係 (C.A. 9787b)

V.M. Vdovenko 他1名; Trudy Badievogo Inst. im. V.G. Khlopin 8 30-7 (1958)

インデゴ染料を利用してエーテル中の水の溶解度を調べる方法を述べてある。ウラニール酸ソーダの溶解量の増大とともに、水の量が増大しウラニール酸ソーダ 1 mol. 当りの水のモル数は減少してゆく。 H_2O でエーテルに対する $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ の飽和溶液においてこの塩は4水塩となっている。15°での $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{Et}_2\text{O}$ 系についての図が示されている。

有機溶媒による硝酸ウラニールの抽出 (C.A. 9789g)

A. Cacciari 他3名; Energia nucleare 3, 176~81 (1956)

メチルイソブチルケトンで $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ を抽出する際における塩析作用と HNO_3 の存在の影響が研究された。 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ の抽出も同様にして試験された。硫酸塩、磷酸塩、塩化物の効果が研究された。グラフによつて、研究された場合についての分配係数の変化を示した。

硝酸ウラニールのエーテル溶液の電気伝導度 (C.A. 9791e)

V.M. Vdovenko 他2名; Trudy Radievogo Inst. im. V.G. Khlopin. 8, 38~46 (1958)

いろいろな水和硝酸ウラニールのエーテル溶液の電気伝導度の変化を濃度と温度を変化させて調べた。20°における H_2O の飽和エーテルの比伝導度は 8×10^{-9} ムオーム/cm であった; 6水和硝酸ウラニール 40% エーテル溶液の比伝導度は 6×10^{-4} ムオーム/cm。或硝酸ウラニールのそれは 20° で 7×10^{-2} ムオーム/cm であった。硝酸ウラニールのエーテル溶液の電気伝導度は水和物の水の量と共に増大する。

35% $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ において、モル伝導度は突然変化する。そして 6 水塩と 3 水塩のところに最大があつて、それ以後うすめると次第に少々なつてくる。2 水塩では極大は見当らなかつた。電気を導くのは硝酸ウラニルと水とエーテルの安定な錯化合物である。

アルカリおよび水溶液中の $\text{Na}_4\text{UO}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の 80~99° での熱分解および加水分解の過程 (C.A. 9793a)

A.P. Ratner 他3名; Trudy Radievogo Inst. im. V.G. Khlopin. 8 99~109 (1958)

過酸化物の分解曲線および比色法によつて、高温における Na_4UO_8 の分解はアルカリ溶液と水溶液で異つてゐることが判る。 Na_4UO_8 の水溶液中では 80~99° で $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [I] に対応する鎖塩を作り、82近くに吸収を持つてゐる。これは U の濃度と温度には今の実験条件の範囲内では無関係であつた。

Na_4UO_8 のアルカリ溶液中では 80~99° で $\frac{\text{U}}{\text{U}}$ 比 2.0 から 1.0 の錯塩が最初にできた。吸収係数は 257 の近くであつた。そして「本当に結合していた」過酸化物が分解するとき に 色のうすい $\frac{\text{U}}{\text{U}} < 1$ の錯塩ができる。 $\frac{[\text{U}]}{[\text{U}]} < 1$ の過ウラン酸塩の透明な熱アルカリ溶液中で生成されるものは多核錯塩の混合物である。そして吸収係数は 257 から 150 である。研究された中で最も安定なものは I である。

イツトリウムの硼化物の製法と二三の性質 (C.A. 9871i)

G. A. Kudintseva 他3名; Fiz. Metal i Metalloved. 6, 272-5(1958)

六 化イットリウム(YB₆)は $Y_2O_3 + 3B_4C = 2YB_6 + 3CO$ 式に従つて行はれる。前に発展させられた真空熱過程(Meerson, C. A. 49, 6757c 参照)によつて製造される。この化合物は 42.11% Bを含んでいることが判明(理論値, 42.19%)。X線回折データーがえられている。単位Cell の立方体の辺は = 4.128Å。他の性質は: X線による密度 3.633, ピクノメーターによる密度 $3.64 \pm 0.04 g/cm^3$ 焼結試料の微少硬度は $3264 \pm 21 kg/sq. mm$ (50g. 荷重); m. p. $\sim 2300^\circ$; Cuに対する熱起電力は Cuに対して, $-0.0046 mV./\text{度}$ 。emission consts. は以下の如くであることが判明した: 仕事函数 $2.22 \pm 0.05 e.v.$, emission coeff. は 1500° で 0.7 である。

一価陽イオンのウラニルプロピオネート (C. A. 9872i)

Adolfo Ferrari 他2名; Ann. Chim. (Rome) 48, 1230-1 (1958)

C. A. 52, 116399 参照

$UO_2(EtCOO)_2$ と金属プロピオネートとを計算比率に混合することによつて, $RbUO_2(EtCOO)_3$, $CsUO_2(EtCOO)_3$, と $TlUO_2(EtCOO)_3$ が作られた, すべて立方晶形に結晶する, 夫々 $a = 11.70 \pm 0.06$, 11.67 ± 0.02 および $11.66 \pm 0.05 \text{ \AA}$. で $Z = 4$. である。

沸化ソーダの沸化物および水素沸化物との反応 (C. A. 9878g)

R. E. Worthington; U.K. At. Energy Authority, Ind.

Group Hdq. IGR-R/CA 200, 12pp. (1957)

NaF は UF_6 と反応して $80 \sim 130^\circ$ で $Na_3UF_9(I)$ を生ずるであろう。 $150^\circ < 1 \mu Hg$ における I の分解によつて Na_3UF_7 と F_2 を生ずる。 $190^\circ < 1 \mu Hg$ における I の分解で Na_3UF_7 , UF_6 , F_2 および NaF ができる。分解によつて全體の UF_6 は決してでてこない。 UF_6 と HF の混合物と NaF が反応すると I と NaF HF の混合物ができる。生産物の比率は反応混合物中における UF_6 と HF の比によつて変る。反応速度の研究から NaF と UF_6 または HF との反応速度は大体等しいことが判明した。HF は I の UF_6 と置換せぬであろう。

クレゾチン酸とウラニルイオンの複塩形成, 電圧滴定, 比色分析, 電導度滴定 (C. A. 9882f)

S. C. Tripathi ; J. Indian Chem. Soc. 35, 119~24
(1958)

UO_2^{++} と O-cresotic acid (I)との複塩形成の研究に一変系の方法が用いられた。 $\text{UO}_2(\text{NO}_2)_3$ と(I)とのモル比が 1:1, 1:2, 1:3 の混合物で標準 NaOH の色々の量のものが加えられ、全容積を一定に保ち、その溶液を 32°C で電圧滴定法、電導度滴定法 (Singh 及び P., C. A. 51, 13635f) 及び比色法 (440~50 及び 500~560mμ) で研究した。

以上の3方法の滴定曲線から pH 4.5において UO_2^{++} -(I)のモル比 1:1 を含む赤色の複塩形成が認められた。

天然水よりウラニウムの抽出 (C. A. 9961d)

B. N. Laskorin 他2名; Proc. UN Inter. Conf. Peaceful Uses At. Energy, 2nd, Geneva, 1958, 3, 211~15

2.0~67.0 mg. U/cu.m. H_2O の天然水から 0.2~1.0 g U/cm.m. H_2O を含む或種の礦山から又は油天井から出る水から U の工業的抽出法について研究が行われた。

天然水は pH 8 以上で U は普通 CO_3^{--} の複塩における陰イオンの形で存在する。多数の天然又は合成吸着剤又は合成樹脂について試験された。必要な量は法外に大きい。

石油にとかした有機化合物のうすい溶液による抽出が試みられた。試験した方法の中最も注目すべき方法は CuSO_4 及び $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ のような塩の溶液と U を共沈する方法である。この方法は工業的方法として発展した。その詳細な系統図が記せられている。
(*)

日本産鉱石よりウラニウムを回収する方法 (C. A. 9961i)

Shiro Yamagata 他1名; Proc. UN Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy 2nd, Geneva, 1958, 3, 287~95

人形峰よりの選鉱を鉱石 1 ton 当り H_2SO_4 40 kg でパルプ濃度 50% で 24 時間必要な温度に加熱して抽出しウラニウムの回収率 90% 以上を得た。pH 1 の時溶液の組成は 1 立中 U_3O_8 0.94, Fe 1.53, Si 0.47, Mn 1.30, Al 1.12, Ca 1.45, MgO 0.78% である。清澄液は Fe^{+++} を Fe^{++} に還元するために電解還元操作で得られた U^{4+} を含む液で処理された。処理した液は石油中に 0.1 M から (2-ethyl-

hexyl) phosphoric acid + 3% ut/vol. Bu_3PO_4 を含む溶媒による抽出操作に移された。有機物の相は Na_2CO_3 によってとり除かれた。炭酸ウラニール溶液は酸性にして電解還元を行う。

Uranous 溶液は有機溶媒に接触させ、Uを有機物の相の方に移し、そこでHFを加え UF_4 を沈澱さす。生成物の組成は次の如くである。

UO_2F_2 0.4%， UO_2 <0.05%；以下の元素は p.p.m. 単位。

Na 10-1， Ca 5-0.5， Mg 20-5， Al <0.5， B <0.1， Si 30-3，
 P <50， Cu <3， Fe 10-1， Ni <1， Mn >1， Pb 10-1， Ti 無。
 Zn <2。

四塩化ウラニウム (C.A. 10683d)

Vincent P.Calkins ; U.S. 2,864,666, Dec. 16, 1958

溶融点の低い無機塩化物例えば $AlCl_3$, BCl_3 或は $NaAlCl_4$ を本質的に無水状態で接触させることによつて UF_4 及び（或は） UO_2 を UCl_4 に変化さす。

其處で 27% の UF_4 及び 40% の無水 $AlCl_3$ を 50cc のポンベ型の反応器に入れ冷凍し、真空にして後封する。反応器を油浴の中に入れて 215-30°C にして $AlCl_3$ が溶融する迄加熱する。透明な暗緑色の溶液が得られ、冷却し出来た固体を分別蒸溜にかける。残留 $AlCl_3$ は約 200°C で揮発し、 UCl_4 は約 650°C で昇華する。 AlF_3 は不揮発残渣として残る。

7. ハロゲン

RbF-ZrF₄, LiF-ZrF₄ 系の蒸気圧と蒸気の分子組成 (C.A. 6742)

Karl A. Sense 他1名; J.Phys. Chem. 62, 1411~18 (1958)

$RbF-ZrF_4$, $LiF-ZrF_4$ 系の蒸気圧をそれぞれ 690~1060°, 670~1060° の範囲で測定した。

RbF の蒸気圧は 798~1059° で $\log P (mm) = 6.3 - 1.7, 722/T - 15.66$

$\log P$, $589 \sim 798^\circ$ で $\log P (\text{mm}) = 10.263 - 11,266/T$ であたえられ, Li F の蒸気圧は $850 \sim 1060^\circ$ で $\log P (\text{mm}) = 8.797 - 11,409/T$ であたえられる。二成分系の気相中には RbZrF_6 , LiZr_2F_6 が存在する。^{*}

GaCl_3 と GaBr_3 の附加化合物のイオン的性質と熱化学

(C.A. 6742)

Wm. L. Groenveld 他1名; J.Inorg. & Nuclear Chem.
8, 241~4 (1958)

総説 (12の引用文献を含む)

単体沸葉の製造 (C.A. 7524)

K. Matiasovsky 他1名; Chem. listy 53, 138~42 (1959)

総説 (24の引用文献を含む)

人造沸化物 (C.A. 9768e)

I. V. Stepanov; Rost Kristallov, Akad. Nauk S.S.S.R., Inst. Krist., Doklady Pervogo Soveshchaniya, Moscow, 1956, 181~90, (Pub. 1958) (English translation).

Stockbarger 装置で $2 \sim 5 \times 10^4 \text{ mmHg}$ 附近の真空中で光学用 CaF_2 を成長せしめた。排気した空間はできるだけ狭くした。脱気の難しい材質は何も用いなかつた。高温に保つ必要のない部分は全部水冷した一气体の発生を防止するためである。構造材質は W, Ta, Mo, Fe, および Ni であり Pt は用いなかつた。坩堝は Mo 製である。坩堝の移動は sylphon (金属製のふいご) を用いた。最良の原料は天然萤石を精製したもので 0.25% PbF_2 を含むもので、これに対して、試薬級の CaF_2 は悪い結果を与えた。坩堝を下げる早さは 10 mm/hr. である。徐冷は 1100° で行はれた。最高の結晶は 60mm 直径である。

人造 CaF_2 は構造欠陥のために、短波長部で天然物よりおとつている。3 倍の稀元素を ($10^{-2} \%$) 加えるとこの欠点が改良される。単結晶の BaF_2 は類似の方式で成長せしめられた。これには長波長赤外部に制限がある。

赤外および紫外外部のスペクトルに対して非常に透過性の大きいLiFとNaFの単結晶の成長 (C.A. 9768g)

M. A. Vasil'eva.; Rost Kristallov, Akad. Nauk S.S.R.

R. Inst. Krist., Koklady Pervogo Soveshchaniya, Nowcow,
1956, 242-8 (1957年刊行); Growth of Crystals, Repts.

1st Conf., Moscow, 1956 191-6 (Pub. 1958) (English translation)

LiFの単結晶が Stepanov と Feofilov によって改良された Stockbarger の装置によつて高真空中で、中級純度の原料を用いて成長せしめられた。純粹な人造黒鉛で作る坩堝を用いた。真空中で作つた結晶は全般的な透過が10%程増大し、 $2.7\text{ }\mu$ のところの水の吸収帶が見られない。

3. 耐火物，硝子，slag

酸化物融液の表面張力とその温度係数 (C.A. 6719)

W. D. Kingery; J. Am. Ceram. Soc. 42, 6-10 (1959)

酸化物融液の表面張力を測定した。酸化物の種類、温度、表面張力 (dyne/cm) は次の通り。

Al_2O_3 , $2050 \pm 15^\circ$, 690; P_2O_5 , 100° , 60; B_2O_3 , 1000° , 83;
 GeO_2 , 1150° , 250; SiO_2 , $1800 \pm 50^\circ$, 307;

B_2O_3 , GeO_2 , SiO_2 の表面張力は温度の増加とともに増加する。この異常性は液体中の解離に起因する。

$\text{Cs}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスの二三の性質 (C.A. 6720)

M. A. Bezborodov 他1名; Doklady Akad. Nauk Beloruss
S.S.R. 2, 110~12 (1958)

$\text{Cs}_2\text{O} 5\sim30$, $\text{PbO} 5\sim50$, $\text{B}_2\text{O}_3 45\sim85$ モル%を含む44種のガラスについて調べた。これらのガラスの線膨脹係数は $138\sim288 \times 10^{-7}$, 軟化温度は

120~250°, 熔点の最高は800°であつた。

ガラスの全電気溶融の方法とその理由 (C.A. 6834)

Allen J. Erickson Ceram. Ind. 71, 63, 116, 117, 151
(1958)

側壁を通るMo電極から炉にエネルギーを供給し, 厚さ1.2~1.8吋の原料塊を用いて操業することができる。約30 ton/day の原料を仕込んで30日間操業をつづけた。アンバーガラスでは常用の炉にくらべて Sの必要量は10%であり, フリントガラスではSeの必要量は一般の場合の15%であつた。製造されたガラスは均一であり, 石ややけを含まなかつた。エネルギーの消費量は1000 Kwhr/ton であり, 電気溶融による経費の増加も好収率によつて相殺される。

鉱滓ガラスの物理化学的性質 (C.A. 7538)

L. A. Zhunina 他1名; Shornik Nauch. Babot Beloruss.
Politekh. Inst. im I.V. Stalina, Khim-Tekhnol. Fak.
1956, 655, 81-7

SiO₂ 52.56, Al₂O₃ + TiO₂ 5.35, Fe₂O₃ 13.92, CaO 21.16,
MgO 2.16, Na₂O + K₂O 3.62 撥発分 0.15% を含むスラグをガラス製造に用いた。上記のスラグに種々の割合でNa₂Oを添加した場合, 添加Na₂Oの原料を異にした場合, およびNa₂O + SiO₂を添加した場合に得られるガラスの性質を調べた。スラグガラスは低温溶融が可能であり, 磁製坩堝を侵蝕せず, 硬質ガラスに属し, 建築用材に適する。

一般にスラグガラスの特性は軟化点670°, 屈折率1.578~1.598, 熔融温度650°以下である。^{*}

溶融ガラスの電気伝導度 (C.A. 7538)

K. A. Konstantyan 他1名; Izvest. Akad. Nauk Armyan. S.S.
R., Khim. Nauki 11, 50.5, 317-19 (1958)

C.A. 52, 16712 h 参照

珪酸塩ガラス (SiO₂ 69.5, B₂O₃ 2.3, CaO 7.3, MgO 4.3, BaO 1.6,

Na_2O 16.5 %) および硼酸塩 (B_2O_3 80, Na_2O 20%) の 1200° , 900° における電気抵抗を測定した。

電流密度 $0.01 \sim 2 \text{ amp/cm}^2$ で両種のガラスの抵抗は実用的な意味では変化せず オームの法則に従う。^{*}

軟化領域以下の温度における硼酸鉛ガラス電気伝導度

(C.A. 7539)

G.Kh.Kudashev; Uchenye Zapiski Kazan. Goudarst.

Pedagoj. Inst. 1955, №10, 225-8

$\text{PbO} 0.20 \sim 3.63 \text{ mole \%}$ を含む B-Pb ガラスの電気伝導度を軟化温度以下で調べた。比電導度と絶対温度の関係は $\log \sigma = a - b/T$ で示される。a, b は組成によつてきまる常数である。 $\log \sigma$ と PbO 含量との関係はある濃度の所で不連続性を示す。PbO の一定濃度まで b が一定であるという点でガラスは B-アルカリガラスと異なり、また PbO のある濃度以上で b が大きくなるという点で B-Ba, B-Zn ガラスと異なる。b の増加は硼酸塩イオンの溶媒和の度合の増加と B-Pb ガラス中の荷電の異なるイオン間の静電結合力の増加によるものである。

黒鉛炭素の電気抵抗に及ぼす "binder-pitch" の影響

(C.A. 8885d)

Y. Takeuchi 他1名; Tōkai Denkyoku Gihō 19 №2 1~6

(1958)

petroleum CoKe 及び pitch Coke の電気抵抗は見掛けの比重に関係するだけでなく binder pitch の種類及び黒鉛化に関係がある。これは binder の電気伝導度と binder-Coke と fieter-coke の間の接触抵抗の差によるものと考えられる。

溶融スラグ中の表面および内部拡散の研究 (C.A. 9945i)

E.S. Vorontsov 他1名; Nauch. Doklady Vysshei Shkoly,

Met. 1958, №2, 16~23;

C.A. 52, 17012e 参照。スラグ中で表面拡散の起ることを証明した。そし

て30%CaOと70% Fe_2O_3 を含む固体状のスラグ中で、このCaとPイオンが、測定可能の速度で拡散することが見出された。Pが恐らく複雑な陰イオンと5価の陽イオンの中間的な姿で拡散するのに対して、Caは主として簡単な陽イオンとして移動していく。拡散の特性 $\log D = \frac{1}{T}$ は活性化エネルギーが常数でないので曲った線となる。

溶融金属とスラグ間の反応 (C.A. 9946i)

O.A. Esin ; Fiz.-Khim. Osnovy Domen. Protsessa i Sovremen. Praktika Proizvodstva Chuguna. Sbornik 1956, 187-210, discussion 349-400; Referat. Zhur., Met. 1957, Abstr. №14141 :

C.A. 51, 16232i 参照。Sの平衡分配、塩基性酸化物、 FeO , SiO_2 , Al_2O_3 , CaF_2 の影響、Mnの影響、溶融鉄中でのSの活性、および液状鉄の脱硫機構 (Chang と Gold'man, Derzh, Fil'bruk, Gold'man, Gol'dman, Gravim と Shvartsman の仕事の批判)について電気化学的学説の見地から試験した。モルによる方が利用できることを述べ、電気化学的な考え方の利点について示している。低-C鉄および鉄からSが塩基性、中性および酸性であるスラグにさえも移行することは酸素イオンと荷電を交換することによって起る、この際低-C鉄の酸性スラグによる脱硫は Fe と S の joint conversion によって起る。

④. 其の他

同位元素の工業的応用 (C.A. 6702)

H. Gruber ; Radek Rundschau 1957, 868-81

総説 (46の引用文献を含む)

無水硝酸銅の蒸気圧と蒸気状態における分子量 (C.A. 6718)

C.C. Addison 他1名; I. Chem. Soc. 1958, 3099-3106

N_2O_4 と EtOAcとの混合物と金属銅の反応によつて $Cu(NO_3)_2$ 生る。

無水 $Cu(NO_3)_2$ は真空中で加熱することにより昇華し凝縮すれば濃緑青色の結晶となる。蒸気が不安定になるという温度 (226°) まで蒸気圧を測定した。昇華熱は
*
 15.6 Kcal/mol 。蒸気状態の分子量測定から単量体であることが示される。

溶融塩における金属の陽極溶解

II. ベリリウム (C.A. 6833)

M. V. Smirnov 他1名; Zhir. Fiz. Khim. 32, 2165~72
(1958)

C.A. 51, 1750 g 参照。

金属の陽極溶解機構を調べるために、純度 99.84% の Be を陽極とし、共融混合物 $KCl-LiCl$ 中で温度 $400\sim800^\circ$ 、電流密度 $10^{-3}\sim5 \text{ amp/cm}^2$ として电解の陽極効率および分極について研究した。温度 500° 、電流密度 10^{-3} amp/cm^2 で Be の約 $\frac{1}{3}$ が Be^{++} イオンとなる。電流密度を異にした場合および Cl^- イオンを F^- イオンと交換した場合の陽極電圧について論ずる。^{*}

陰極用活性酸化バリウム被覆 (C.A. 6844)

Telefunken G.m.b.H.; Brit. 805,880, Dec. 17, 1958

電導性をあたえるために電子放射装置に用いられる BaO は元素状 Ba を発生する。

空気中で安定、かつ真空中で加熱した場合 Ba を発生する。合金が BaO_2 と Ni, CO または Ni-W 粉末とを混合し、これを水素中で約 800° に加熱することによって得られる。Ni, CO などの金属が存在すれば $Ba(OH)_2$ を生ずることなく合金をつくることができる。

$Ba(OH)_2$ の製造 (C.A. 7521)

V.M. Kakahadze 他1名; Trudy Gruzin Politekh. Inst.
1953, №28, 3-15

$BaCO_3$ と SiO_2 に 1~2% の Mg スライムまたは Fe_2O_3 を添加し、 1100° に加熱して $Ba(OH)_2$ を製造する方法の利点について述べる。すなわち副産物を生ずることなく、沈殿 $BaSiO_3$ は珪酸塩の製造に利用できる。この方法による Ba

(OH)₂ の収率は 9.0 ~ 9.2 % であつて、予想される他のすべての方法は実用的でない。^{*}

ニッケル含有鉄粒の電弧溶融鋼 (C.A. 8725c) ('59)

A.M. Levin 他 1 名; Trudy Sibir. Met. Inst. im. S. Ordzonikidze 1957, № 4, 142 ~ 157

Fe 8.25 ~ 8.68 %, Ni 0.99 ~ 1.06 %, CrO₁₉ - 0.38 % の粒 6.0 ~ 6.5 % を含む装入物を 塩基性電弧炉で二回の実験で溶融した。 (その他含有物 C 1.65 ~ 1.86, Si 0.09 ~ 0.12, P 0.17 ~ 0.22, 不溶解物 10.0 ~ 13.9 %) S.P., O, N, H 及び非金属混入物の影響がのべてある。 (*)

フェロクロム合金及びシリコクロム合金の製造に於ける電炉 滓の粘度 (C.A. 7825e) ('59)

G.I. Lyudogovskii 他 1 名; Vestnik acad. Nauk. Kazakh. S.S.R. 14, № 12, 43 ~ 54 (1958)

表題の鉱滓と SiO₂ - Al₂O₃ - MgO の合成溶融物の比較研究の結果 鉱滓及び溶融物の粘度は SiO₂ 38 ~ 46 % (原子%) で極小をもつことが判つた。

重電極の電気鉱滓溶融剤に及ぼす flux の組成の影響

(C.A. 7825f) ('59)

Yu.V. Latash 他 1 名; Ovtomat Svarka 11, № 12, 17 ~ 27 (1958)

Flux の組成は電気鉱滓溶融過程の重要な因子の一つである。 Al₂O₃ 含量を増加すると 鉱滓の電導度を減少し、 鉱滓浴の温度と過程の生産性を増し電力消費を減少する。 鉱滓量の少い電導低電流密度で安定な過程が達成された。 最良の結果は 40 ~ 45 % Al₂O₃ を含む CaF₂ - Al₂O₃ 混合物についてえられた。

電気炉による鉱溶融の特徴 (C.A. 7825g) ('59)

I.P. Sychev 他 1 名; Tsvetuye Metally 31, № 12, 28 ~ 30 (1958)

Pb の電気溶融が検討された。 最良操作条件は 炉出口で 1200 ~ 50° 壁近くで 1000

~100°, 電極近くで1300~50°である。尚炉の条件, 溶条件が検討されている^(*)。

鉄鉱の直接還元に関する新電気的方法 (C.A.7825h) ('59)

A.de sy :; Rev, met, 55, 1161~70 (1958)

増熱帶及び還元帶に対応して双室線振動誘導炉中で反応がおきる。この方法の経済性原料及び150キロワットパイロットプラントに対するデータが検討された。

炭化カルシウムの溶融に使用される電気炉 (C.A.7829a)

('59)

B.V. Ivanov 他1名; Dopovide Akad. Nauk Ukr. R.S.R.
1958, 1328~31

Ca-C₂の溶融に使用される電炉の底に用いたシャモット質耐火煉瓦の顯微鏡, X線及び化学的研究の結果 Ferrous cordienite (Fe₂Al₄Si₅O₁₈) が生成していることを明らかにした。此の cordierite の物性とその生成の原因がのべられている。
^(*)

高振動誘導真空炉中の金属の溶融 (C.A.7835g) ('59)

Koichi Hiruma 他2名; Japan 10,153 ('57) Dec. 6

金属又は合金を純黒鉛の端をもつた磁製堵塞性に入れ 10⁻¹ ~ 10mmHg になるよう脱酸剤を入れ (黒鉛から生ずる CO の脱酸効果をますために) 炉中で溶融する方法。

炭素飽和液体鉄を用いて溶融珪酸塩から贵金属の分離

(C.A.7895c) ('59)

L.N. Sheludyakov 他1名; Izvest. Akad. Nauk Kazakh. S.S.R., Ser. Khim. 1958, №1, 29~37 in Russian.

Irtysh Cu溶融プラントによる溶融珪酸塩から Cu, Pb, Zn 及び Fe の分離が C 飽和液体鉄で密着させることにより行われた。1200~1400° 30 分で Cu の 60~97%, Pb の 77~96%, Zn の 30~97% 及び Fe の 8~33% が分離されうる。密着の結果として, Cu 4~10% を含む鉄と Pb 及び Zn の酸化物を含む昇華物がえられた。鉄中に Cu の含量が増加するにつれ, Pb, Zn 及び Fe の

抽出量をます。

放射性同位元素による Se の飽和蒸気圧 (C.A. 8750 i)

A. A. Kuliev 他1名; Doklady Akad. Nauk Azerbaidzhan.

S.S.R. 14. 831-4 (1958)

Knudsen 法による Se の飽和蒸気圧の測定方法が記載せられている。蒸気圧は 86~200° の温度において測定せられた。実験結果から, P と $\frac{1}{T}$ の関係が測定せられた。計算せられた昇華熱は 22 Kcal/mole である。

Rb [Iq.] の密度の測定 (C.A. 8751 c)

S. Cohen; Nuclear Sci. Eng. 2, 530-31 (1957)

39°(m.p.) から 400°Cまでの液体 Rb の密度が浮力を測定してはかられた。次の式は 63.8° まで 1.5% の精度で当てはまる。 $\rho (\text{g/cm}^3) = 1.52 - 0.00054 (T - 39)$

金属硫酸塩の熱安定性 (C.A. 8792 b)

A. G. Ostroff 他1名; J. Inorg & Nuclear Chem. 9, 45~50 (1958)

MnSO₄, FeSO₄, CoSO₄, NiSO₄, CuSO₄, ZnSO₄, CdSO₄, PbSO₄, MgSO₄, CaSO₄, SnSO₄ の熱分解が自記熱天秤方式により及び熱分析により測定せられ、それぞれ 755, 537, 708, 675, 598, 646, 816, 803, 895, 1149, 1574° の値がえられた。又 Cu₂SO₅ 及び Zn₃Sn₂O₉ の中間生成物が認められた。

Pu の三氟化物の生成自由エネルギーの実験による推定

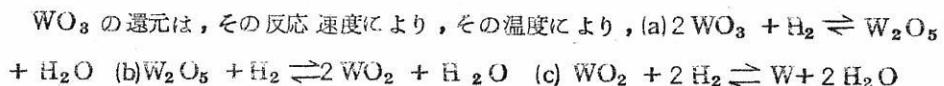
(C.A. 8793 a)

A. G. Buyers 他1名; Nuclear Sci Eng. 2 (1957) 679-86
1573°KにおけるPuF₃の生成自由エネルギーが $\frac{1}{3}$ Pu(l) + $\frac{1}{4}$ UF₄(l) \rightleftharpoons $\frac{1}{3}$ PuF₃(l) + $\frac{1}{4}$ U(l), $\frac{1}{3}$ Pu(l) + $\frac{1}{3}$ UF₃(s) \rightleftharpoons $\frac{1}{3}$ PuF₃(l) + $\frac{1}{3}$ U(l) の平衡恒数の決定と UF₄ の生成自由エネルギーの測定

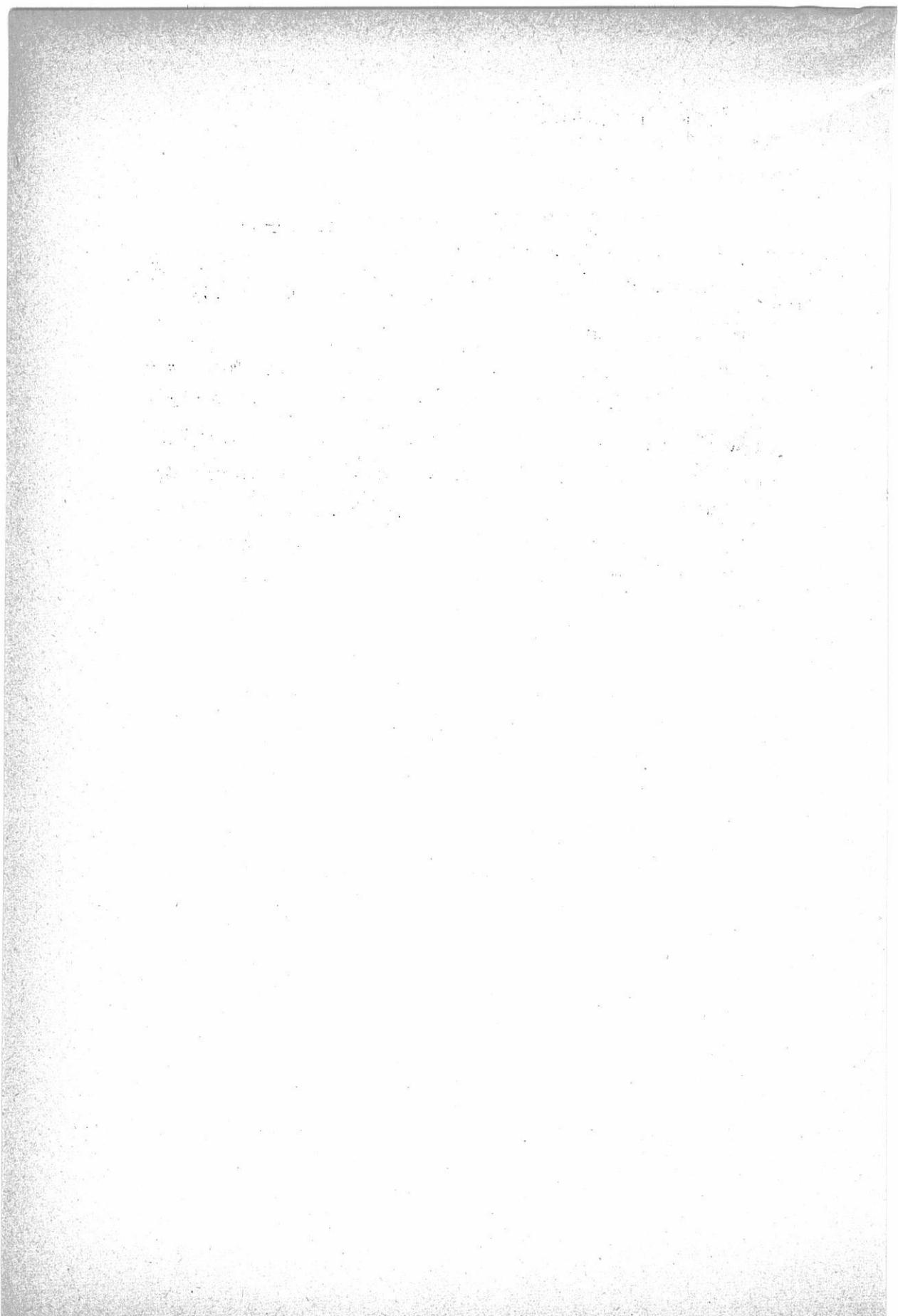
から 93 ± 1.5 Kcal と求められた。これは 1500°K における 94 Kcal の値と充分に比較しうる。

自國産【Czech】タンクステン 粒から、適当な粒子の金属タンクステンの製造 (C.A. 8987i)

D. Friedl; Pokroky Práškové met., Sborník konf., Brno
1953 196~204 (1954)



W_2O_5 , WO_2 の結晶は種々の反応速度で成長する。それ故 WO_2 の還元において温度を調節すると、最終の W 粒子が調製出来る。1 ~ 5 μ の W 粒子をうるためには (a) で 600 ~ 800, (b) で 700 ~ 900, (c) 900°C に保つ。 WO_3 , W_2O_5 , WO_2 を別々に製造すると 0.2 ~ 0.6, 0.5 ~ 0.6 μ のせまい範囲で調整せられた W 粒をつくりうる。



關 係 外 國 雜 誌 目 次

J. Electrochm.	No. 9, 10, 11	69
Z. Elektrochmical.	No. 5, 6, 7	73
Z. Metallkunde.	No. 7, 8	78

1
H

3
Li

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

5
B

LITHIUM

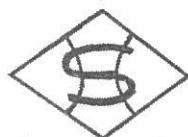
SALTS & METALS

¹⁹
K
*Cu*²⁹

Ti
³²
Ge

³⁰
Y
*In*⁴⁹

⁵⁶
Ba
⁸⁰
Hg



株式会社

本荘亜鉛工業所

本社 大阪市福島区大開田町1の71 電話大阪(46)3551~5

EDITORIAL

National Goals 238C

TECHNICAL PAPERS

- Titanium and Zirconium as Primary Cell Anodes. M. A. Thompson, A. B. Scott, D. Chittick, and P. M. Gruzensky 737
- Investigation of the Electrochemical Characteristics of Organic Compounds, IV Quinone Compounds. R. Glicksman and C. K. Morehouse 741
- The Cathodic Reduction of Manganese Dioxide in Alkaline Electrolyte. N. C. Cahoon and M. P. Korver 745
- High-Temperature Reaction Rates of Several Metals with Hydrogen Chloride and Water Vapor. M. Farber 751
- The Electrochemical Behavior and Passivity of Titanium. M. Stern and H. Wissenberg 755
- The influence of Noble Metal Alloy Additions on the Electrochemical and Corrosion Behavior of Titanium. M. Stern and H. Wissenberg 759
- High-Temperature Sulfiding of Iron Alloys in Hydrogen Sulfide-Hydrogen Mixtures. E. W. Haycock 764
- Transitions from Parabolic to Linear Kinetics in Scaling of Metals. E. W. Haycock 771
- The Effect of Halides on the Capacity and Resistance of the Magnesium Electrode in Aqueous Solutions. G. R. Hoey and M. Cohen 776
- Use of Nickel-Aluminum Alloy Coatings for the Protection of Molybdenum from Oxidation. W. Beck 783
- Electroplating Metal Contacts on Germanium and Silicon. D. R. Turner 786

On the Research and Development of Electron Emitting Substances for Gas Discharges. D. M. Speros	791
The Calcium Silicate Mn + Pb Phosphor Phase Relationships and Preparation. D. E. Harrison and M. V. Hoffman	800
The Dielectric Behavior of Solids Embedded in a Homogeneous Medium. B. R. Eichbaum	804
Growth of Whiskers by Reduction of Halogenides. H. Wiedersich	810
Electrolytic Production of Boron. G. T. Miller	815
Overvoltage and Catalysis. P. Rüetschi	819
On the Conductivity of Dispersions. R. E. De La Rue and C. W. Tobias	827
Effect of Gas Evolution on Current Distribution and Ohmic Resistance in Electrolyzers. C. W. Tobias	833
TECHNICAL NOTE	
Preparation and Properties of ZnS-Type Crystals from the Melt. A. G. Fischer	838
TECHNICAL REVIEW	
The Manganese Dioxide Electrode. W. C. Vosburgh	839
BRIEF COMMUNICATION	
Investigations on the Silver-Zinc Alkaline Storage Battery by the Aid of Radioactive Isotopes. T. Z. Palagyi ..	846
CURRENT AFFAIRS	2440-2590
J. Electrochem. Soc. Vol. 106. No. 10 (1959)	
EDITORIAL	
Report from Alaska	2640

TECHNICAL PAPERS

- The Oxide Films Formed on Copper Single Crystal Surfaces
in Pure Water. I. Nature of the Films Formed at Room Temperature. J. Kruger 847
- An Electron Microscopic Study of the Formation of Oxide
on Copper Single Crystals Immersed in an Aqueous
Solution of Copper Sulfate. G. T. Miller, Jr.,
and K. R. Lawless 854
- Influence of Silicon on the High-Temperature Oxidation
of Copper and Iron. J. W. Evans and S. K.
Chatterji 860
- Translucent Phosphor Coatings in High-Pressure Mercury-
Vapor Lamps. C. H. Haake 866
- The Use of Organo-Substituted Hydrolyzable Silanes on
Silicon Devices. B. Schwartz 871
- Arc Decomposition of Rhodonite. V. Harris, J. D.
Holmgren, S. Korman, and C. Sheer 874
- On the Measurement of the Temperatures of Unenclosed
Objects by Radiation Methods. A. G. Emslie and
H. H. Blau, Jr. 877
- The Behavior of Rhenium in Electron Tube Environments.
G. B. Gaines, C. T. Sims, and R. I. Jaffee 881
- Oxides on the Silver Electrode. C. P. Wales and J.
Burbank 885
- Hydrogen Overvoltage on Bright Platinum, III. Effect of
Hydrogen Pressure. S. Schuldiner 891
- A Porcelain Reference Electrode Conductive to Sodium
Ions for Use in Molten Salt Systems. R. J. Labrie
and V. A. Lamb 895
- Gaivanic Behavior in Fused Electrolytes, II. Discharge
of the System Mg/LiCl-KCl-K₂CrO₆/Ni. S. M. Selis
and L. P. Mc-Ginnis 900

TECHNICAL NOTES

- The Diffusion of Corrosion Hydrogen in Aluminum Alloys.
W. E. Tragert 903

- On the Crystallization of Simple Rhombohedral Boron from
Platinum, F. H. Horn 905

TECHNICAL REVIEW

- Report of the Chlor-Alkali Committee of the Industrial
Electrolytic Division for the Year 1958. C. A.
Kampel and N. J. Ehlers 906

BRIEF COMMUNICATION

- Action of Alkali on Caustic Cell Stimes. S. Wawzonek and
P. D. Klimstra 910

CURRENT AFFAIRS 270C-277C

J. Electrochem. Soc. Vol. 106. No. 11. (1959)

EDITIONAL

- Science in the Newspapers 282C

TECHNICAL PAPERS

- The Anodic Oxidation of Cadmium, II. Electrical Properties of the Film. P. E. Lake and E. J. Casey.. 913

- The Oxidation of the Silver Electrode in Alkaline Solutions. T. P. Dirkse 920

- Effect of Sodium Pyrophosphate on Polarization and Corrosion of Tin. I. A. Ammar and S. Riad 926

- Thin Film Formation on Zirconium. R. E. Meyer 930

- The Oxidation of Iron-Nickel Alloys, III. Kinetics of Oxidation of Three Commercial Alloys. R. T. Foley and C. J. Guare 936

Oxidation Studies on the Nickel-Chromium and Nickel-Chromium-Aluminum Heater Alloys. E. A. Gulbransen and K. F. Andrew	941
The Action of Nickel and Cobalt in Electroluminescent Zinc Sulfide Phosphors. P. Goldberg	948
Optical Properties of Tin- and Lead-Activated Calcium Metasilicate Phosphors. R. W. Mooney	955
Phase Equilibria and Manganese-Activated Fluorescence in the System $Zn_3(PO_4)_2-Mg_2(PO_4)_2$. J. F. Sarver, F. L. Katnack, and F. A. Hummel	960
Cadmium Sulfide Photoconductive Sintered Layers. M. J. B. Thomas and E. J. Zdanuk	964
The Nature of Alumina in Quenched Cyrolite-Alumina Melts. P. A. Foster, Jr.	971
A Study of the Iodide Niobium Process. R. F. Rolsten..	975	
Reactions in the Niobium-Hydrogen System. W. M. Albrecht, W. D. Goode, and M. W. Mallett	981
Some Investigations of the Ag/AgCl in LiCl-KCl Eutectic Reference Electrode. L. Yang and R. G. Hudson....	986	
The Oxygen-Evolution Reaction at Gold Anodes, II. Overpotential Measurements and Reaction Mechanism in Sulfuric Acid Solutions. S. Barnartt	991
TECHNICAL NOTE		
The Formation of Carbides at the Interface of Liquid Germanium and Graphite. A. Epstein and I. G. Geib..	995	
CURRENT AFFAIRS	 287C-297C

Z. ELECTROCHEM. Band 63, Nr. 5 1959

Untersuchung der Phasengrenzfläche Halbleiter/Elektrolyt am System Selen/Schwefelsäure. Von H. Gobrecht, R. Kuhnkes und A. Tausend	541
--	-------	-----

Ferrimagnetismus der Mischkristalle von Mn ₄ N mit Chrom, Eisen und Nickel. Von R. Juza, K. Deneke und H. Puff...	551
Beitrag zur Einwirkung mittelschneller Elektronen auf einige Metalloxyde. Von C. v. Koch und O. Glemser 557
Effects de faibles reductions cathodiques de ν -MnO ₂ sur leur dissociation thermique. Von K. Traore und J. P. Brenet 563
Das Verhalten binärer flüssiger Mischphasen. 1. Mitteilung: Über die Volumenänderung beim Mischen in Systemen aus Tetrachloriden. Von H. Sackmanu und H. Arnold 565
Fluorwasserstoff III. Spezifische Wärme und Assoziation im Gas bei niedrigem Druck. Von E. U. Franck und F. Meyer 571
Ein Beitrag zur Theorie der polarographischen Ströme, die durch Adsorption eines elektroinaktiven Stoffes beeinflußt sind. Von J. Weber, J. Koutecky und J. Koryta 583
Katalytische Erscheinungen bei der chronopotentiometrischen Reduktion des Komplexes (Ni(CN) ₄).-- Von G. Sartori, C. Furlani und G. Morpurgo 588
Entwicklung eines vollelektronischen Potentiostaten und Anwendung dieses Regelgerätes auf einige Probleme der elektrochemischen Reduktion von Nitroso-Verbindungen. Von R. Schindler, H. Will und L. Holleck 596
Struktur und Eigenschaften der Assoziate von 4(5)-Methyl-imidazol. Von H. Zimmermann 601
Infrarotspektroskopische Untersuchung der Assoziate von 4(5)-Methyl-imidazol. Von H. Zimmermann 608
Spektroskopische Untersuchungen an Nitrosoverbindungen. 3. Mitteilung: Die Dissoziationsenergie der Nigrosodimeren. Von V. v. Keussler und W. Lüttke..	614

Fluoreszenzspektren, Reflexionsspektren und Fluoreszenz- abklingzeiten von kristallinen Molekülverbindungen. II. Von J. Czekalla, A. Schmillen und K. J. Mager..	623
Kryoskopische Analyse der Reaktionen zwischen den Komponenten der Fehlingschen Lösung in Glaubersalz- schmelze. Von E. Kordes und F. Langenhoff	626
Buchbesprechungen	636
Nachrichtenteil	642

Z. ELEKTROCHEM. Band 63, Nr. 6 1959

Versuch zur Anregung des ClO ₂ -Zerfalls im heißen N ₂ - Strahl und die Dissoziationsenergie des Stickstoffs. Von H. Martin, H. Harnisch und M. Pohl	645
Eine Temperatursprungmethode zur Untersuchung chemischer Relaxation. Von G. Czerlinski und M. Eigen	652
Die Kinetik der Reaktion Eisen (III)-sulfat (fest I)-- Eisen (III)-hydroxyd (fest II) Von K. H. Lieser... .	661
Die Einwirkung von Halogenionen auf passives Eisen. Von K. G. Weil und D. Menzel	669
Deckschicht-Elektroden. Von H. Göht und E. Lange	673
Die elektrolytische Leitfähigkeit gelöster metallorganischer Verbindungen als Funktion der Elektronenakzeptor- stärke des Metalles und der Elektronendonatorstärke und Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels. Von W. Strohmeier und F. Seifert	683
Einschwingvorgänge bei potentiostatischen Regelschal- tungen Von F. G. Will	689
Polarographische und photosensibilisierte Reduktion von Chinonen und o-Diketonen. 1. Mitteilung Der Re- duktionstmechanismus des Campherchinons. Von A. Anhalt und H. Berg	694

Anomalien des Kollektivparamagnetismus und magnetische Anisotropie. Von A. Knappwost und G. Rust	701
Über die Struktur des Geschmolzenen Kryoliths. Von J. Brynestad, K. Grjotheim und S. Urnes	707
Fluoreszenz- und Absorptionsspektren von Molekülverbindungen in glasigen Lösungen bei tiefen Temperaturen. Von J. Czckalla, G. Briegleb und W. Herre	712
Phosphoreszenzspektren und -abklingzeiten atomatischer Kohlenwasserstoffe und ihrer Donator-Akzeptor-Komplexe. Von J. Czekalla, G. Briegleb, W. Herre und H. J. Vahlensiek	715
Zur Kinetik der photographischen Entwicklung mit Hydrochinon, Metol und p-Phenyldiamin. Von W. Jaenicke und F. Sutter	722

Z. ELEKTROCHEM. Band 63, Nr. 7 1959

Berichtsheft über die Diskussionstagung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für physikalische Chemie e. V. in Bad Homburg		
Reaktionen zwischen Metallen und Gasen		
Beobachtungen über den Einfluß der Oberflächendiffusion beim Wachstum von Kaliumkristallen im übersättigten Dampf Von W. Dittmar und K. Neumann	737
Diskussionsbeiträge	741
The Dipole Moment and Nature of the Chemisorption Bond Von R. Culver, J. Pritchard und F. C. Tompkins	741
Diskussionsbeiträge	745
Die elektronische Wechselwirkung als Vorstufe chemischer Reaktionen zwischen Metallen und chemisorbierten Gasen. Von R. Suhrmann und G. Wedler	748

Diskussionsbeiträge	756
Über das Verhalten von Stickstoff gegenüber flüssigem Eisen und über die Entkohlungsreaktion Von L. von Bogdandy. R. Schmolke und I. N. Strauski	758
Diskussionsbeiträge	764
Entkohlung und Entstickung von Eisen Silicium-Legierungen. Von J. D. Fast und H. A. C. M. Bruning...	765
Diskussionsbeiträge	770
Reaktionstypen bei der Oxydation von Legierungen. Von C. Wagner	772
Diskussionsbeiträge	782
The Role of Spinel Oxides in the Oxidation of Iron and Its Alloys Von C. E. Birchenall	790
Diskussionsbeiträge	792
Parabolic Rate Constants and Diffusion Mechanisms in Oxides and Sulfides. Von W. I. Moore	794
Diskussionsbeiträge	798
Observations récentes sur le processus d'oxydation du cuivre par germination. Von J. Bénard und F. Grönlund, J. Oudar, M. Duret	799
Diskussionsbeiträge	804
Über die Oxydation metallischer Hartstoffe. Von A. Münster	807
Diskussionsbeiträge	818
Störungslinien und Störungsbänder in innerlich oxydierten Kupfer-und Silberlegierungen. Von J. L. Meijering	824
Beitrag zur inneren Oxydation von Nickel-Legierungen Von W. M. Schwarzkopf	830
Diskussionsbeiträge	832

Untersuchungen über den Mechanismus der Oxydation von Reineisen und niedrig legierten Stählen. Von H.-I. Engell	835
Diskussionsbeiträge	845
Nachrichtenteil	860

Z. für Metallkunde Band 50. Sep. 1959.

INHALT.

HEFT. 9		Seite
Strangkressen Von Kurt Laue in Frankfurt	495
Die Bewertung innerer Spannungen für die Praxis Von Edouard Houdrement und Herbert Scholl in Essen	503
Karbonitride des Tantals Von Georg Brauer und Richard Lesser in Freiburg	512
Beobachtungen über die Struktur der Oberfläche von Titan- kristallen, die aus der Schmelze gewachsen sind Von Franz Bollenrath in Aachen	515
Untersuchungen im System Tantal-Sauerstoff II. Reaktionen und Gleichgewichte zwischen Mischkristall und Oxydphasen Von Erich Gebhardt und Hans-Dieter Seghezzi in Stuttgart	521
Die experimentelle Bestimmung der Spannungszustände in der Klebschicht überlappter Metallklebverbindungen Von Alexander Matting und Karl Friedrich Hahn in Hannover	528
Zum Aufbau der Systeme Kobalt-Gallium, Palladium-Gallium, Palladium-Zinn und verwandter Legierungen Von Konrad Schubert, Hans Leo Lukas, Hans-Georg Meissner und Suraj Bhan in Stuttgart	534

Die Mischreibung als physikalisch-chemisches Festkörperproblem Einfluss der Metallplastizität auf die kinetik der Mischreibung	540
Von Adolf Knappwost und Eberhard Burkard in Tübingen		
Zur Frage der Oberflächenspannung in den Antiphasengrenzen geordneter Legierungen von Typ AuCu ₃	545
Von Hans-Joachim Bunge in Berlin		
Über das Kriechen Kubisch flächenzentrierter Metall- Einkristalle	548
Von Michael Michelitsch in stuttgart		

Z. für Metallkunde Band. 50. Okt. 1959

INHALT

HEFT 10

Ein moderner Rollenherdofen zum Blankglühen von kupfer- rohren	565
Von Johann Arens in Lammersdorf.		
Röntgenographische Untersuchung der kaltaushärtung von Aluminium-Magnesium-Kupfer-und Aluminium-Magnesium-Zink- Legierungen	568
Von Volkmar Gerold und Herbert Haberkorn in Stuttgart		
Kationeneinfluss bei der interkristallinen korrosion und Spannungskorrosion von Aluminiumlegierungen	574
Von Friedrich-Carl Althof in Rostock und Horald Spindler in Dresden		
Über die entektoide Kristallisation	582
Von Erich Scheil und Amir Huschang Paksad in Stuttgart		
Das Zweistoffsystem Aluminium-Molybdan	588
Von Franz sperner in stuttgart		
Das Dreistoffsystem Aluminium-Molybdän-Vanadin	592
Von Franz Sperner in Stuttgart		

Über den Aufbau des System Silber-kupfer-Zinn	597
Von Erich Gebhardt und Günter Petzow in Stuttgart	
Elektronenmikroskopische Untersuchung der Ausscheidungen in einer Aluminium-Silber-Legierung mit der Dünnschnitt- methode	606
Von Ludwig Reimer in Münster	
Die Bildungswärmen in System Aluminium-Silber bei 470°	
XIII. Beiträge zur Energetik metallischer Systeme..	610
Von Franz Eherhard Wittig und Werner Schilling in München	
Über die kinetik der Reaktion von festem und flüssigem Aluminium mit Eisen	617
Von Theo Heumann und Siegfried Dittrich in Münster	
Über den Aufbau der Legienmgsschichten bei der Reaktion von Eisen-Kohlenstoff-Legierungen mit flüssigen Aluminium	625
Von Leo J. Hütter, Hans H. Stadelmaier, Anna C. Fraker und Ronald G. Hardy in Raleigh	

特別講演および研究報告討論会

特別講演

- 欧州の電熱工業の一端に接して 横浜国立大学工学部・友成忠雄 83

研究報告

- 塩化物溶融塩による硫化鉱電解 東京大学工学部・古川武雄 93

- ウラン炭化物の製造に関する研究 大阪大学工学部・佐野忠雄 102

○ 井本正介

高田義彦

- 炭化カルシウムの生成基礎反応 神戸大学工学部・井上嘉龍 117

- $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{KF}$ 系及び $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{CdO} - \text{La}_2\text{O}_3$ 系ガラスの表面張力

..... 大阪工業技術試験所 ○ 泉谷徹郎 133

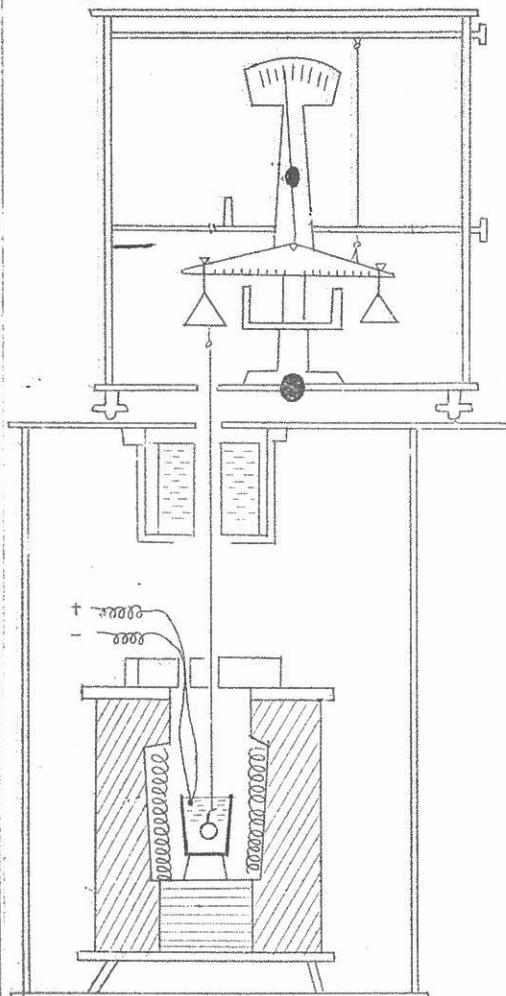
小川博司

橋本公作

- 八三酸化ウランの反応活性に関する研究 大阪金属工業株式会社・宇梶六夫 143

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： $10 \sim 10^5$ poise

精 度： $10 \sim 10^2$ poise の間で
2 %以内

$10^2 \sim 10^5$ poise の間で
5 %以内

測定温度：1500 °C まで

標準附属品：天秤、白金球、白金線
測定架台

特別附属品：電気炉、電圧調整器

パイロメーター

各種坩埚

その他：融液の比重測定可能

株式会社

中川製作所

京都市左京区吉田近衛町26

TEL 京都(7)2238

特別講演

歐州の電熱工業の一端に接して

横浜国立大学教授

工博 友成忠雄

近代文明の源である欧洲を訪れるることは多年の希望であつたがやつとそれが実現した。往きは南方コースを取つたので過去の大戦の戦場の上を飛び感概深いものがあつた。経由地の各地の空港と空からだけしか眺められなかつたので詳しい事は判らぬがアジアの大部分は荒廃した未開の地一過去には揮かしい文化の歴史を持つているが一と云う感じは覆うべくもない。しかしカイロは古い歴史の上に今新しく立ち上がらんとする雰囲気が感じられた。早朝のカイロ空港から波静かな地中海を越えて、イタリー半島上空に来ると一段と文明の程度の差が感じられる。午前九時ローマ空港着、ここから欧洲の旅が初まつた。

今度の旅行の目的はオ一に北イタリーのストレザで5月25日から29日に至る5日間開催されたオ四回国際電熱会議で日本電熱委の一代表として参加（且つ論文を発表すること、オ二は世界に於て冶金電炉の二大双壁であるドイツのDemag Elektrometallurgie GM. BH とノルエーElektrokemiska/S の両社を訪れ夫々の会社の建設にかかる代表的工場を両社技師の案内で視察することであつた。勿論その他の会社、大学研究所等をも出来る限り見学した。約2ヶ月の旅行で且つ充分でない語学を便つての一人旅であつたので、詳細且つ確実な報告は不可能であるが、私なりの感じを述べて御参考に供し度いと思う。

(1) オ四回国際電熱会議について

この会議 (L'union Internationale D'Electrothermie(略UIE)の本部はパリにあつて、前回のオ三回国議に於てその基礎が確立した様である。日本電熱委もこの国際会議の一下部機構として今度の会議より加入したのであつた。今回は仲々の盛会で参加者六百数十名、論文数約180、参加国、米、ソを含む17個国であつた。会議用語は英・仏・独・伊であるが仏独語が多く用いられた。会議は総会と部会に分れ、論文発表討論は各部会で行われた。総会とオ十部会以外は同時通訳でなかつたので可成時間がかつた。各部会には議長、副議長、レポーター、書記等の役員があり議長が会議の進

行を司り、レポーターが各論文を紹介し、著者が補足説明をなし、質問に答える。尙部会数は10で、(1)電熱一般、(2)電気製鋼、電気製鉄、(3)熔解、鋳造、(4)熱処理キカイ、(5)ガラス、陶磁器、(6)木材・プラスチック、繊維、(7)食品、化学製品・薬品、(8)電気化学、電気冶金、(9)電熱負荷と電力供給、(10)研究等である。私の担当は才8部門で、この部で論文2を発表した。尙才2部門も関係深い内容が多いのでこれにも出席した。

イ) 才8部門では論文数17で、我国より5つの論文が提出され、数の上では才1位であつた。発表された論文の中で注目すべきものを紹介すると次の如くである。

a) カーバイドに関するもの

炉構造に関するものではM. Morkrumerが電流分布に簡単な仮定を置き炉内抵抗を計算しました電極直径と電力容量との関係、及び電極間距離と負荷及び電力密度との関係等の関係式を誘導した。ついでH. Weimerが廻転炉床炉のモデル炉で炉床廻転につれ炉内チャージが如何なる運動をするかを観察し、電極直徑と電炉直徑との関係及び電極に作用する力等の重要な事項について説明している。Elkem社のK. Lorckは新しい半密閉炉、Fe-Si炉での炉床廻転のメリット及びチャージの予備還元等種々興味ある事項を報告した。L. Di Stasiは新しいSoderberg電極を提案した。また私は日本のカーバイド工業の発展について概論をなし、特に藤山常一氏の功績を紹介し、日本のカーバイド工業の特質及びその動向を論した。

b) 黒鉛化炉については

中路氏及び植田両氏の報文があり、特に中路氏は黒鉛化炉の炉内温度を熱抵抗、熱容量及時定数より推察する式を提出した。

c) マグネシウムの製法について

Knapsach Crisheim A/GのDr. Ritterはドロマイトとフェロシリコンの反応によるMgの連続製法炉について述べた。これは炭素抵抗体よりの輻射熱を炉の中央上部より散布された反応物質にあたえ反応を起しめ、Mg蒸気は冷却室にて凝固採取するのである。実際操業の数値はなく、また図もアイディアを示す程度のものである。

d) フェロマンガン製造に関するもの

L. Calzavara等はフェロマンガン製造の際のMnの合金及びスラグ中の分布及びMnOのスラグ中の活量の計算の仕方を述べている。

e) 真空冶金に関するもの

E. Bunnier は状態図より成分元素の活量の計算法を述べ、Ca或はMnをシリコマンガン、Al-Ca・フェロマンガン或はシリコマンガンの様な合金より抽出する方法の工業的意義を明らかにし、著者はこの方法で得たCaはアルミ還元で得たCaとその純度が同じ程度であると云ひ、またフェロマンガン或はシリコマンガンより抽出したMnは電解マンガンより高純度であると云つている。

f) アルミ工業に関するもの

Z. Blazevie (ユーゴー) はアルミナの粒度及び $\alpha\beta$ 変態の熔融水晶石えの溶解速度について報告している。

g) 私はまた我々の研究室で試作、その同型が現在二三の会社で実用されている

3000°C迄の高温で正確な各種測定のできる実験用電炉の構造の詳細を報告した。

口) 第二部会に於て発表されたものの中数論文を紹介する。尙この部では24の論文が提出され、製鋼用アーク炉の電気的問題6、電極の自動調整装置5、電気製鋼全般4、電気炉6等である。

先ず製鋼用アーク炉での電気的問題として、アーク炉回路の電気特性の実例、アークのオツシログシフ等の報告が主で内容的に興味があつたのは、Schwabe の研究報告中、アークの Ignition delay、アーク炉による Flicker の問題、中空電極の効用等であつた。

電極に就いてはイタリーの Terni 製鋼工場で電極の破損及び消耗の実績を、色々の角度から整理して、寸法精度、ニップルの形状寸法ホルダー、締付方法、比抵抗、酸素の使用、炉扉の数等に影響を与える要素別に比較した図表を報告した。

自動電極調整関係では水圧式と電動式との比較、直流増幅変電機式、磁増幅器式の解説があり、大型炉では水圧式を可とする者もある。

誘導カクハンでは Hanunarlund は誘導カクハン装置のメーカーとして10年間の使用実績を取りまとめて報告し、溶鋼の均質性、鋼とスラグとの反応速度の増加、不純物の減少等の効果を実例で強調した。

電気銑炉関係では Eikem の Collin が原料の予備処理の仕方——例えば "lime Sinter" の如きの進歩及び予備還元炉と直結する新方式を紹介した。

Demag Walde は全密閉炉のエネルギーバランス、ガス利用を報告、また細粒鉱石を使用する方法として Lubatti 法 Wenzel 法を簡単に述べている。Marinceck

は電気銑炉の電気的特性，還元特性，熱平衡，原料の電導度等製作特性についての理論的考察をなしている。

また南米Venezuelaにて建設中の33000KVA(20000KW)電気銑炉九基日差1800t(銑)の鉄鋼一貫作業工場の概要について報告された。

ハ) 工場見学

会議中には26日午后Istituto Sperimentale Dei Metalli Leggeri(モンテカティーニの研究所)及びInnocanli Factoryの見学があり私は前者の組に参加した。尙前者はNovaraにあり後者はMilanoにある自動車工場である。前者では表面処理，腐蝕試験法，金属の各種検査法，機械試験法及熔解装置の部間の見学が許可された。また私は単独で後日再び同研究所を訪れ，Montecatiniの副社長で且研究所の所長のDr Fauserに会い，ついで硫酸合成，天然ガス分解のパイロットプランントその他を約半日見学した。

27日にはS.P.A Acciaierie Ferriere Lombardie Falk Milanにある(製鋼及加工工場)見学班Motta(Societe Per L'Industria Dolciaria e Alimentare)(Milanoの製菓工場)及びD.Lazzaroni & C. Saronno(Saronnoにあるピスケット工場)の見学班及びSocieta Ceramica Italiana(Lavenoにある陶磁器工場)見学班があつたが講演を聞く必要と何れにも参加しなかつた。

29日にはEIATのTurin(自動車工場)工場及びS.P.A. Acciaierie e Ferriere Piemontesiの工場見学があつた。

29日前には閉会式があり，午後にはMaggiarei湖のモータボートでの周遊があり，之に参加した30日午前Stresaをバスで出発，途中Verona, Padovaを経て，Veniceに夕方つき，31日は近くの島(Murano)に行き有名なガラス細工工場を見学し，ついでVeniceに帰りSt.Marc o寺院その他を見，6月1日にはSocieta Alluminio Veneto Per Azioni(SAVA)のアルミ工場を見学した。この工場はアルミニナ及電解を一貫して行う工場だがアルミニナ10万ton(50%)アルミニウム25000tsを製造する。電解工場では古い形式のプロフク式陽極の電解炉，旧型ゼ式電解炉及び最新式ゼ式電解炉が併用されている。特に既に歴史的な電槽と思っていたものが現実にAlをつくっているのには驚いた。

午後またPadova Veronaを経てMilanoに来り解散した。

(2) Demag Metallurgie G.m.bH 式の密閉電炉について

Demag 式のカーバイド電炉は現在日本では日本カーバイド工業株式会社魚津工場 (26000 KVA) 及新日本窒素株式会社水俣工場 (42000 KVA) 各一台が稼動している。しかし種々の関係で詳細に之れる見ることは許されない事情であり、且つまた重要な要務を以っていたので Demag では技術者を一人つけて Demag 式の炉が稼動している工場を案内してくれた。先ず最初に Suddeutsche Kalksticksf off Werke A.G (Trorathay (SKW)) の工場を見た。この工場は電力の関係でカーバイド工場が 2-30 Km 離れた所にある。カーバイド工場には 20000 KVA 開放型固定炉 (丸型) 一基 25000 KVA 開放型固定炉 (長方形型) 一基及 43500 KVA の密閉式回転炉床炉一基があり、尚この他に FeSi Fear 用電炉及び Lubatti 式試験電炉 (500 KVA) がある。石灰石は自社鉱山から運び (約 100 Km) その品位は CaCO_3 86% 以上 Al_2O_3 1.5% 以下のものである。還元材はコークス、無煙炭を 50% づつ混合して用いている。コークスの F, C は 90% 前後、附着水分 2-3% で特に乾燥はしていない。他の炉のことは省略して 43500 KVA の Demag と SKW の協力による密閉電炉のことを記そう。入力 35000 KW 電炉負荷 30000 KW で 2 次側は△結線で、変圧器は三方に配置されている。電極は 1.5 m 直径で電極周りのシーリングは Demag の技術による。操業電圧 200 V 電流 11 万 amp で炉殻は逆円錐形で (テーパー 9) 丈夫なフレームがある。タップは人力で日本に於けるのと大して相違はない。唯冷却容器は日本のと異なり深い長方形のもので (幅はせまい) 縦に 3 つ或は 4 つに割れる。炉ガスは 8.6% CO 10% H₂ 残量 CO₂ 及び N₂ であつて燃料として用いている。カーバイドは 3001 標準製品で電力消費開放型 3000 KWH/t 密閉型 2300 KWH/t であると云う。石灰窒素工場は本社事務所のある所にあり (旧工場) 独特の Rotary Kiln 式 (100 t/day) もの一基稼動し粒状ものをつくつている。しかし大部分は旧式の Frank & Caro 式の窑化戸で、その容量は 10 t のものが大部分で少数 1-2 t 程度ものを保つていた。石灰窒素の N 合量は 2.5% 前後のこと。

次に Demag 式の電気鉄炉を見るため München より再び Roma IC 飛び自動車で Terni 会社に行つた。この会社はアペニン山脈の山腹にあり、大きな製鋼加工工場で電気銑及 Fe-Si は自家消費のためである。電炉としては 6000 KVA 密閉型回転炉床式 (Elkem 式) 一基、及び 15000 KVA 密閉型回転炉床式 (Demag 式) 一基があり、前者は Fe-Si 用後者は電気銑用である。尚この工場は完成後約一年とのことで新し

い工場であつた。Demag式電気鉄炉について記すると電極経1.1m 電極心間距離3.2m 電炉内経上部で9.00m炉床はドロマイドライニングである。炉床廻転数は48時間に一回の割である。負荷は12800-13000KW(100%)で電極炉底間100V電流50000amp 力率90% (Condenser) である尙ブスバーの代りに水冷導管でトシスより電炉中心に電流を導き、そこからフレキソソブルで各電極周囲の銅パイプにつながる。原料投原シートは13本と上部のパンカーより分配給鉱される。

原料はMagnetiteをPyrite Cindrを50% (Wt) づつ混合しLurgiのDL焼結炉にて焼結している。焼結鉱の分析一例は次の如くである。

Fe ₂ O ₃	T.Fe	Al ₂ O ₃	SiO ₂	S	SO ₄	Cao	P ₂ O ₅
84.03	58.77	0.70	78.9	2.28	1.05	1.96	Tr

焼結礦
還元材はF.C 90% 径10-30mm/m の塊状コークスを使用し、造渣材としてセメントスラグと石灰石を用いている。製品は普通銑で

C	Si	Mn	P	S	Ti
3.6	0.93	1.06	0.15	0.3	0.20

スラグ成分一例は

Cao	Mg _o	Al ₂ O ₃	SiO ₂
34.38	16.50	16.50	27.70

で可成強い塩基性スラグである。

炉ガスはCO 75.5 CO₂ 12.5 O₂ 1 H₂ 7.7 CH₄ 4.5で600Nm³/t 発とし、これを水洗後平炉工場の燃料として用いている。電力原単位は2300-2500Kw/t で [Si] 1%増につき70 KwH/t と云つていた。

(3) Elkem式密閉電炉について

Elkem式密閉電炉は現在電気化工業KK青梅にて30000KVA、大牟田工場にて20000KVAが各一台稼動している(カーバイド用)がDemagの炉の場合同様日本では見られない。Demag社の場合と同様 Elkem 社の技師の案内にて Elkem 式電炉の稼動してゐる工場を見てきました。先ず最初に Elkem 社の最新式シールをした20000KW の電気銑炉がノルエーの西海岸ほぼ中央にあるBremanger Smeltnork(Svelgen 所在)にて飛行機船で美しい景色をながめながら、しかし仲々つらい旅行をして夜中の2時頃ついた。この頃の北欧は夜中でも相当明るく、大体の景色が見物出来る程度である。一

寸休憩して工場を見学した。

この工場では8000KWの開放式迴転炉床炉(Fe-Si用)一基20000KW密閉式迴転炉床炉一基(電気銑用)があつたが密閉電炉のことを記そう。

電気銑の原料は微粉状のMagnetiteでその分析成分の一例は次の如くである。

T.Fe	S	V	P	SiO ₂	MgO
65	0.6	0.5	0.017	3-4	1.-1.2
	Ni	Cr	Cu		
	0.017	tr	0.005		

この礦石に少量の石灰或はドロマイト、珪石、コークス等を混合して焼結炉で焼結する。

焼結礦は5m以上の中のサイズのものを使つてゐる。スラグのCaO/SiO₂は1.8-2.0(wt)で他にMgO約10%を含む強塩基のものである。コークスはton当たり340Kg(F.C)を配合する。製品は普通銑で

C	Si	Mn	P	S
4.2-4.8	0.5-0.7	0.2-0.3	0.02	0.01
CU	V	Ni	Cr	Ti
0.01-0.012	0.5-0.7	0.02-0.03	0.025	0.3-0.5

礦滓量400kg/t、電力原単位は2100KWH/t電極消費は20kg/tであると云う。

尙電炉は電極経1.5m、電柱心間距離3.6m炉内経9mで円錐型の全溶接、アルミニウムを塗り外側水冷している。操業電圧は電極炉底間80-90V線電流74000~87000amp位である。またこの電炉にはElkemの従来のシールをした一電極と新しいSubmerged typeのシールをした2つの電極が同じ電炉に取りつけられていたが、新しい方式の方からは少しもガスのリークはないが旧式のものからは可成多くのガスリークしていた。

次に西海岸を逆コースで南下しBergenに来て、ここからバス及フェリーポート等でOddaまで行きカーバイド工場を見た。Oddaは矢張りフィヨルドの一番奥で川水が流れ込んでいる所で途中の景色は仲々美しい。Odda Smeltverkは歴史の古い工場で25サイクルの電源を使用している。発電所は直ぐ裏山の高い所にある湖水の水をフィヨルドに落し約10万KWの発電をしている。これをアルミ工場、Zn工場カーバイド工

場及一般市民用としている。

この工場では開放型固定式 15000 KVA 及密閉型廻転炉床式電炉 15000 KVA 各一台でカーバイドをつくつている。石灰石は直ぐ近くの礦山より索道で運搬されている。

この石灰石は大理石の様に結晶粒が大きく、焼くとボロボロになると云う。尙石灰石の焼成にはコークス炉と重油炉が用いられ、前者では 1-5" 後者では 5-9" のサイズの礦石を焼けている。前者の場合焼残 CaCO_3 は 3-5% で日本の場合と同様であるが、後者の場合は普通 12-15% も残ると云う。コークスは乾量にて F.C. 88%, 99% 灰分, 1.4% V.M., P.O. 0.015% S, Tr. これに無煙炭を少量配合し、F.C. 85% 位にしている。

電炉は電極経 1.2 m, 心間距離 2.8 m, 電炉廻転は ± 60° の間を 20-30 時間に 1 回の割合で振動している。見学時は高立方のものをつくつていたので電力消費が甚しく大きかつた。これは焼残の多い生石灰を使つていることも原因する。炉ガスは CO 87 H_2 7-8 CO_2 2 CH_4 1% で $400 \text{ m}^3 / 300 \text{ t}$ カーバイドの割合で発生し、そのガスをコークス乾燥用及 ボイラー燃料に使用している。

石灰窒素は全部 Frank Caro 式で炉の容量 1.8 t の小型のものであつた。石灰窒素の製造法では日本の N 式或は D 式は特に優秀であると認めていた。このカーバイドの 40% を石灰窒素にし、その石灰窒素の 80% を Dicyan diamid としている。残りの 20% は除草剤として用いていること。

(4) その他の工場研究所或は大学について

この他 Basle にある CIBA 社 (6月5日), パリの Pechiney 本社 (6月8日) 及び L's aluminum の技術研究所 (6月9日) St Germain の IRSID Institute De Reserches De La Siderurgie (6月10日) を見学した。L'Aluminuim 社では Al を導電材料 (現在仏国では生産 (Al 142000t/year) の 25% がこの方面につかわれている) への使用量を増すため、木建築材料としての需要を増すために各種の熔接法及び各種加工法を中心で研究していた。IRSID の St germain には船久保氏がいて案内してくれ非常に助かつた。ここでは基礎的研究が多く冶金的な研究は僅かで物理化学部門で各種原料の反応速度を測つていた位である。冶金部長が非常な好意で Metz のパイロットプラント見学の許可を取つて與れたが、手紙の行き違いで実現しなかつたので来年は必ず行つて來たいと思つてゐる。Max Plank Institut für Eisenforschung (Düsseldorf 6月22日) を訪ね冶金電炉及耐火物と

熔鋼スラグとの反応を研究している室を案内された。熔解設備としてはさほど驚く程のものはなかつた。フランクフルトにある Lurgi Gesellschaft を訪ね礦石のシンタリングのパイロットプラントを詳細に視察した。こゝにはこの他種々のパイロットプラントが沢山あつたが時間の関係で見られなかつた。大学としては Müncheu の Technisch Hochschule in Knorr Drossbach Goldschmit 等の教授を訪ね、殊に Drossbach と Knorr の両教授とは予定を変更して来られ、種々電気化学的問題について話をした。殊に Drossbach 教授の所には来年暫く滞在の予定で今から楽しみにしている。Trondheim の工科大学は目下大増築中で大学の敷地内に大きな研究室教室がどんどん建ちつつある。工科方面の教育はこゝの大学が唯一だとの事で学生増員のためと施設充実のための増築で、既に建つてゐる化学関係、化学工学関係、冶金関係の建物は仲々堂々たるものであつた。またその中の研究機械器具も新しいものばかりで充実されていた。この大学では Rose nquist 教授 Motzfeld, Förand, 等を 2 日間に亘り訪ね各研究室で種々面白い話をし、また夜は自宅によばれて夜中まで数人の先生達と懇談した。尚この他 Zurich の工科大学、パリの Conservatoire Art et Matrier 及びストックホルムの工科大学等を訪ねたが、何れも堂々たるもので、また新しく電子工学、原子力関係方面の研究施設が充実されつゝあつた。

(5) 感 想

今度は僅かに二ヶ月足らずに六ヶ国の 25 の都市を訪問し、且つ種々の要務を帯びた仕事並びに見物をしたので、正確な話は出来ないが思いつくまゝに感想をのべて見度いと思う。

戦争の破壊の跡は Düsseldorf の一部と Berlin で見られた位で、どこの都市も美しい屋並、美しい街路樹、清潔な道で日本の都市が非常に見おとりする。殊に歴史的な堂々たる建造物に接するとはろばると来て良かつたと思つた。欧洲は雨が非常に少く旅行中雨で困つたことは一度もなかつた。また火事也非常に少いのか、消防自動車の出動に出会つたのは唯一度しかなかつた。飛行機で空から欧洲大陸を飛んだが広々とした耕地が美しく耕され且つその間に多くの森がある。欧洲は人口が密な筈だが空から見た所は日本の場合と全く異なり人家密度は非常に少い。日本の様に強い暴風雨、地震等にも合はず（少いら

しい) 近代文明が育つには充分の条件があつた様に考えられる。あの様に堂々たる街路樹は日本では特別の場合を除き育たないであろうし、建物も日本の場合、地質地震等のため基礎工事に非常に金がかかるが彼等の建てゝいる所を見ると余程の高層建築でない限りレンガを積んで行う丈である。

しかし博物館に入つて彼等の先人が科学を築いた跡を見ると矢張り東洋人と西洋人の物の考え方処理の仕方に大きな相違があつた様に思われる。彼等は自然の原理を発見した場合それを徹底的に活用している。日本の場合の様に輸入した科学でなく彼等の科学には太い根がある事がよく判つた。

我々は明治開化より急速に西洋文明を取り入れ今日の隆盛を築いたが、まだ我々の頭の中に東洋的な思考の仕方が残つているのではないかと思う。科学の原理を信じてどこ迄もそれを進めて行く勇気と努力にかけている。会社の経営者も手取り早く外国の特許を買つてもうけることばかり考えて、日本の工業の基礎をつちかう努力をしない。歐州の一流会社の若い技師でさえ自分達の技術を世界につかわせるのだと云う誇りを持つている。またそれに相当する努力をしている。彼等はそうしなければ生きて行けないことを知つている。

我国は資源はなく人口のみ多い現状なのに世の指導階級の人々はどうしたら将来も栄えて行けると思っているのだろうか? 一国の文化の水準は三年や五年でどうにもなるものではない。隣国の中ソやソビエトが飛躍的に進展していることも知つている筈だ。東洋諸国も未開発の現状から急速に立ち上らんとしている。且つ彼等は我々より資源を持つている。将来の日本を繁栄さす道は工業水準をオ一流にすること以外にない。そのためには大学研究所の充実一般人の科学思想の普及等科学の地盤を強くする以外に手はないであろう。

研究報告

塩化物熔融塩による硫化鉱溶解

古川武雄

I 緒言

一般に硫化鉱物を電解して金属とすることが出来れば理想的だが、今迄は比較的此の研究が等閑視されて居つたものを実現せんものと種々研究して拾数年前に発案した。而し当時は事情により実施に至らなかつた。然るに最近の進歩は之を進むるに有利な状勢になつて來たので、一昨年来東北大学で又今春からは東大工学部で、これを工業化するために実験を行つた。その結果、硫化鉱の内硫化鉛及硫化亜鉛に對しては大体完了し、目下硫化銅及硫化鉄につき研究中で有望の見込である。

鉛鉱及亜鉛鉱の場合、本法は鉱石から一次的に市販用鉛及亜鉛が得られ、其の採收率は100%に近く、共存する諸金属も副産され、従来法と比較して企業費3乃至5分の1、操業費2分の1以下の見込で、實に冶金界の革命とも云うべき問題である。

II 硫化鉛鉱の場合

1) 本法の概要

鉄板製タイル張りの炉に陶製隔膜を距てて陰陽両極の黒鉛板を置き、塩化鉛を600°C位に熔解して充たし陽極室に硫化鉛鉱を粉懸の儘装入し電流を通すと、陰極には鉛が電析して流れ落ち下方に溜り、陽極からは塩素は少しも出さずに代りに硫黄が揮発して飛び出すから、これは密閉して昇華回収する。

鉱石中の共存金属は鉛と亜鉛の金部と他の一部は塩化物とかつて隨時陽極室から汲出される。此れは先ず揮発し易いAs Sb Bi 及 Zn 等の塩化物を攪拌揮発させて除去し、次いで鉛を入れて攪拌し置換によりAuAgCuを落してから真空蒸留装置にかけて純度高い塩化鉛を揮発昇華させて前の電解の際の陰極浴とするのである。浴は電解の電力で充分600°Cを保たれる。

2) 本法と従来法との比較

従来の鉛鉱製錬法には電気炉による鉄屑置換法もあるが余り思わしくなく、一般に焙鉱炉法が採用されてる。次にその比較を示す。

	焙 鉱 炉 法	本 法
脱 硫 烧	硫化鉛は焙焼しても硫酸鉛にはなり易いが中々酸化鉛にはならない。為に硅酸鉱や石灰石を加えて一度焼きをなし、固まつた塊を粉碎して二度焼きをやつて脱硫している。この際温度は 1000°C 以上で硫化鉛の揮発が甚だしく $10\sim15\%$ が煙に行く。	必要なし
還元焙鉱炉	前記の焼鉱をコークスで還元焙焼し鉛と銻及銻にする。この時鉛は煙や銻銻中に逃げるものもある。 亜鉛は銻として捨てるに難儀をする程で買鉱条件にもペナルティーを置く程である。	必要なし 亜鉛は殆全部製品となる
産 出 鉛	炉から出た粗鉛は其の中に Au Ag の外 Bi As Sb が入り品位 97% 位でパークス法やハリス法でも精製するが、Bi は取れぬので一般に弗化硅素酸で厄介な電解を行ふ。	一次的に 99.9% 以上の市販品が出る。 Bi は入つて來ない。必要に応じてハリス法で再精製する。
煙 の 問 題	大量の煙と亜硫酸が出るので煙道や煙突が要るのみならず、煙害問題を処理する要がある。場合によつては硫酸設備も要る。 又煙中の大量の鉛を回収するためコットレルがバックハウスを要する。 且この煙灰の処理は厄介である。	煙が出ないから何も要らない。

鉱石電解炉	不要	特種の電解槽が要る。
真空蒸溜装置	不要	特種のものが要る。
副資材	コークス、石灰石、螢石其他が要る。	少しの加熱燃料と塩素が必要。
電力	電解精製迄に製品1丁当たり500～600 KWHを使う。	1000 KWH以下ですむ。
技能工	炉や電解に技能工が沢山要る。	少数の技能工ですむ。
従業員	多人数を要する。	3分の1位でよい。
鉛の採取率	90%以下	100%に近い。
共含物	Cu や Zn ではペナルティーを作つてゐる程だ。	Zn も回収する。
企業費	大である。	3乃至5分の1で出来る。
規模	最低 500 T/m 位。	30～50 T/m 也可。
操業費	大	2分の1以下
工場設備場所	煙害問題の起らぬ所を要す。	何処でもやれる。

3) 本法の理論と特徴

一般に金属の硫化物はその懸分解するのとこれを酸化物にしてから還元するのでは、例えば鉛の場合



でも分る様に、後者は2倍半のエネルギーを要する。だから硫化鉛を直接分解出来れば有利な事は明らかである。

本法は塩化鉛を600°C位に熔かして隔膜を距てて陽極室に硫化鉛を入れ、次の反応を電解により行うのである。



この際 $PbCl_2$ は一旦分解されても一方で再生するから結局 PbS が分解した事になり $PbCl_2$ は相殺して反応に与からぬ様な結果になるのである。

この事が本法の第一特徴で、即ち可燃性陽極電解法とも云うべき電力節約方法なのである。

る。この際注意すべき事は、電解により生じた発生期の塩素は実は直ちに硫化鉛に作用するのみにあらずして、先ず硫黄と化合して塩化硫黄となり、この塩化硫黄が硫化鉛に作用することである。この物はあらゆる物に恐るべき化合力を有しこの事が本法を他の種々なる金属に応用し得るに至る大切な現象である。

次に才二の特徴は、生じた硫黄を亜硫酸とすることなく、密閉してその揮発点440°C以上にて昇華回収することである。

才三の特徴は、陽極室に出来た陽極浴から揮発し易い塩化物を除き、塩化されている。AuAgCuをPbで置換し最後に真空蒸留で純粋に近い塩化鉛を作る事である。

才四の特徴は、前記の塩化鉛は鉱石電解槽の陰極室に装入される。この際に陽極室に生じた不純な陽極浴が陰極室へ流れ込まない様にするため隔膜の密度を適度に保つ事も大切だが、常に電解当量以上に余分の塩化鉛を補給して陰極浴の液面が陽極浴の液面より高くなる様にして隔膜を通して絶えず純粋な塩化鉛が陽極室の方へ流れる様にする事である。斯くすることにより、一次的に純粋に近い鉛を電解析出させ直ちに市販品とすることが出来るのである。

才五の特徴は、本法で塩化される金属は鉛と亜鉛が先で銅や鉄は後から塩化される傾向があるので、作業に当たり温度その他に留意して成可く鉛と亜鉛は100%塩化させ銅や鉄は出来るだけ少なく塩化させる様にする。そして揮発し易い塩化亜鉛を先ず昇華回収しこれを電解することにより亜鉛と塩素とし何れも製品化することである。

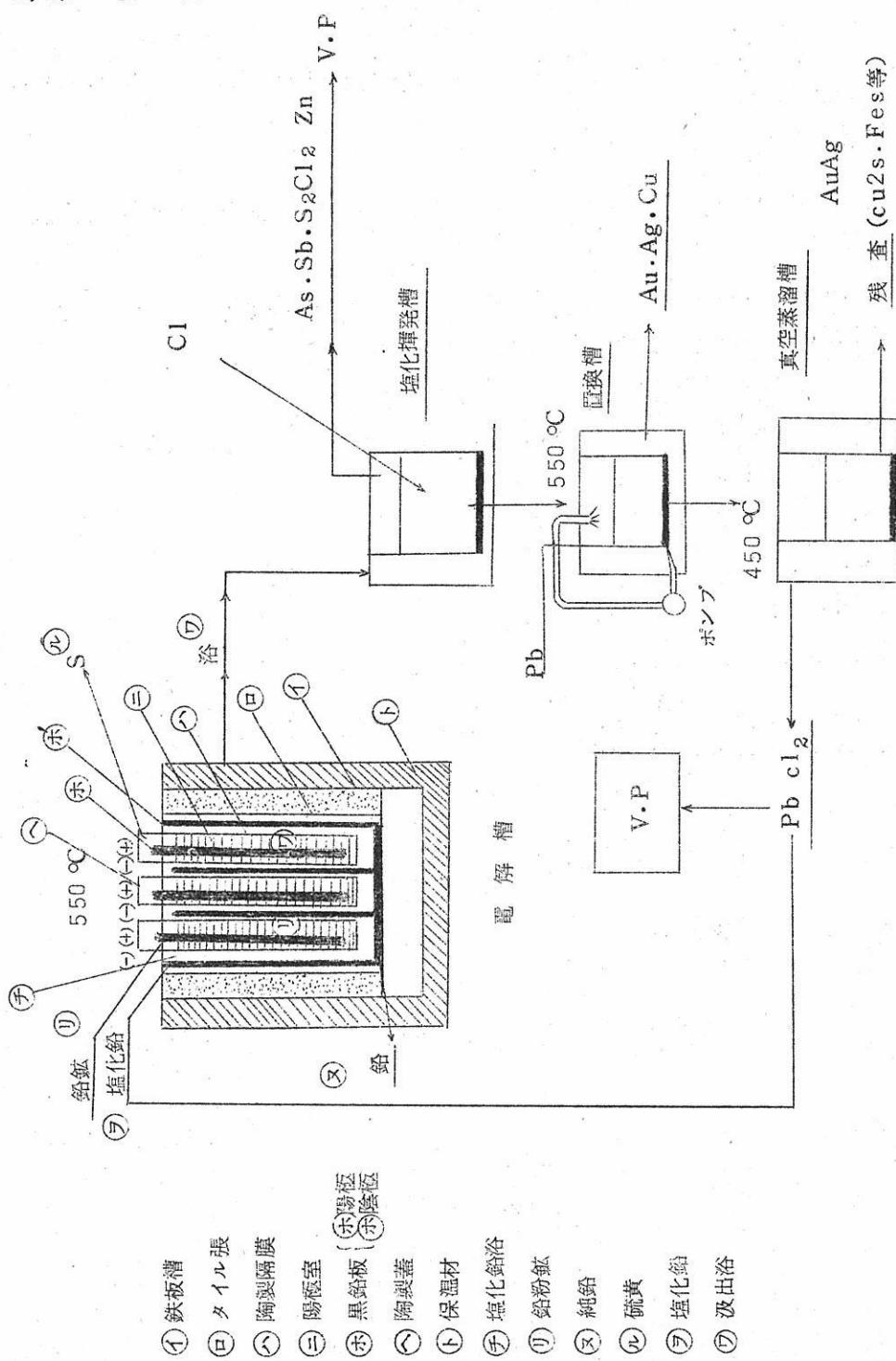
才六の特徴は、従来法ではビスマスはメタル中に入り、これを除く方法として厄介な弗化硅素酸電解法を採用する必要のあることを余儀なくされているが、本法では一部を塩化して揮発させ、他は鉛鍍中に入れて鉛に入らぬ様にすることである。

才七の特徴は、小規模の企業で簡単にやれることである。

4) 電解条件

浴組成	PbCl ₂ + NaCl
温度	500°C ±
電圧	2 ~ 3V
電流密度	1000 A/m ² ~ 2000A/m ²
電流能率	98~99%
電力消費	700KWH/T鉛
鉛採取率	99%
鉛の品位	99.9%

5) 溶液 図



III 硫化亜鉛鉱の場合

本法は前記の鉛鉱の方法を殆ど適用したもので系統図も鉛を亜鉛と換えるだけである。

以下異なる点につき述べることにする。

1) 本法の概要

鉛鉱の代りに亜鉛鉱を使つた塩化物の熔融塩電解で電解槽の温度は 530°C 位、蒸留では鉛の時より少し低温である。

最も異なる点は ZnCl_2 が極めて吸湿性があるので必ず常に無水状態で取扱はねばならぬ事と、電解に当つては無水でやる事である。

2) 本法と従来法との比較

従来の亜鉛製煉は何れも先ず焙焼して ZnO として後

- A) 硫酸で浸出淨液して浸式電解による法
- B) レトルト式に外部加熱で還元蒸留する法
- C) 電力で内部加熱還元蒸留する法

等がある。これを本法と比較すると次の様になる。

	A	B	C	本 法
脱 硫 焙 烧	ZnS を ZnO にする、この際 SO_2 の所理が必要。	同	同	要らない
浸 出	硫酸で浸出淨液する。			
電 解	湿式で電解する。			鉱石を直接電解する。 $T = 530^{\circ}\text{C}$
還 元		多量のコークス $T = 1,400^{\circ}\text{C}$	同	

燃 料		多量の石炭が要る。	同	保温に少量の燃料が要る。
亜 鉛 実 収	90%以下	同	同	97%以上
滓 の 問 題	滓量も多く其中 IC Zn が 20% 位ありその処理 が問題である。	同	同	極めて少なく Zn は殆無い。
電 力	3800KWH/T		3600KWH/T	3700KWH/T
副 資 材	種々のものが要る。	同	同	殆要らない。
煙 道 煙 突	要る。	同	同	要らない。
製 品 品 位	99.99%	98.5%	98.5%	99.9%
技 能 工	沢山要る。	同	同	少しだよい。
従 業 員	多数要る	同	同	少しだすむ
企 業 費	大	大	大	5分の1位でよい。
操 業 費	大	大	大	2分の1位ですむ。
工場 の 規 模	大を要する。	同	同	小規模でもやれる。
工場の設置場所	条件が六ヶ敷い	同	同	何処でもよい。

3) 本法の特徴

才一，ZnS を Zn と S に分解するエネルギーのみだから電力が少なくて可熔性陽極法である。

才二，S が単体として回収される。

才三，陽極室に出来た塩化物は槽外で揮発性のものは揮発で除き，AuAgCuPbは Zn で置換して取り，最後に真空蒸留法で ZnCl₂ を純粋に近い形で作る。

才四，前記の ZnCl₂ を陰極室に電解当量以上に補給して純亜鉛を電着させ直ちに市販品が得られる。

オ五、本法で電解される硫化金属はPbとZnが先でCuやFeは後から塩化されるから作業をよく行ふとZnとPbは100%塩化させ後者は硫化物として鉱中に残す。

オ六、本法の重要な特徴は終始乾式のみで作業するのでZnCl₂が無水の状態であることで、これは極めて大切な事である。

4) 系統図

鉛の場合と殆同じなので鉛の処で見られたい。

5) 電解条件

浴組成	ZnCl ₂ + NaCl
温度	500°C ±
電圧	3.5V
電流密度	1,000 1,500 A/m ²
電流能率	95%
電力	3,400 KWH/T Zn
亜鉛採取	97%
亜鉛品位	99.9%

IV 鉛亜鉛鉱に伴ふ金銀銅の問題

硫化鉛及亜鉛鉱には何れも可成りの金銀及銅を伴ふが本法では塩化される分は10~20%で、これはPb又はZnで置換され金属として回収されるが残りの大部分は鉱中に残り、銅の乾式製錬にかけて処理するのである。其鉱の量は極めて少量なので実収もよく従来法に比し優つて居る。

V 結言

以上は鉛及亜鉛について述べたが本法はこの外硫化銅鉱硫化ニッケル鉱及硫酸化鉄やモリブデン、アンチモン鉱及其鉱状物等にも適用し得る見込であり、銅と鉄に対しては目下実験中だが、有望の結果が得られつつある。結局硫化鉱の冶金は本法の如く塩化物として電

解されたり、分離されたりして、それで真空蒸留を加えた処の製鍊が今後最も優れた方法として從來法を変革する事と信ずる。

尙本法は今後、幾多の改良が予想される處で、これに關聯せる経験深き諸賢の御批判と御指導を切に念願する次第である。

終りに本法研究に對し特別の御配慮を願つた同和鉱業大久保常務及廉江氏並に御指導を賜つた東北大学竹内栄教授と東京大学吾妻教授、久松助教授の各位及実験に協力下さつた石沢・水庭両君に對し深甚なる感謝の意を表するものである。

附 記

筆者の発明特許

165537	168446	170929
174761	170606	
昭和33年願	19813	
昭和34年願	4548	34022 34023

ウラン炭化物の製造に関する研究

大阪大学工学部原子核工学教室

佐野忠雄

○井本正介

高田義彦

I 緒 言

原子炉用セラミック燃料としては現在 UO_2 が広く使われているが炭化物の UC は UO_2 に劣らないすぐれた性質（オ1表）をもつており最近注目されだした。^{1) 2) 6)}

オ 1 表 1)

UCの性質		
結 晶 構 造	NaCl 型	$a=4.951 \text{ \AA}$
融 点	～2250 °C	
理 论 密 度	13.63	
熱膨脹係数	$\beta = 10.4 \times 10^{-6} / \text{deg}$	(20-1000 °C)
熱伝導度	60 °C	$0.080 \pm 0.002 \text{ cal/cm.sec.deg}$
	115 °C	0.074 ± 0.002
	195 °C	0.061 ± 0.002
	265 °C	0.050 ± 0.003
電 气 抵 抗	$\rho = (1.00 \pm 0.04) \times 10^{-4} \text{ ohm.cm}$	

このような UC の製造には今迄次のような方法が行われてきた。（オ2表）しかしこれらの方法の多くは高温を必要とし、また UC_2 , UO_2 などが混合しやすい欠点がある。

われわれはできるだけ低温で純粋な UC をつくるために水素化法⁴⁾ によつて粉末にしたウランとプロパンガスとを反応させた。プロパンは熱分解によつて極めて活性な free

radical を生じ、これがウランと反応するのである。

オ 2 表

1. 熔融ウランと石墨粉とを反応させる ³⁾	1800-1900 °C
2. ウラン屑と純炭素とを反応させる ³⁾	1200-1600 °C
3. ウラン粉末と石墨粉とを焼結・反応させる ²⁾	900-1000 °C
4. ウラン粉末とメタンとを反応させる ⁵⁾	625- 900 °C
5. ウラン棒と一酸化炭素とを反応させる ³⁾	1200 °C
6. 酸化ウランと石墨とを反応させる ³⁾	1800 °C

II 実験方法

1. ウラン及びプロパンの純度

オ 3 表の通りである。

オ 3 表

ウランの分析値

C	500 ppm	Mg	10 ppm
Fe	100 ‰	Si	100 ‰
Ni	50 ‰	B	0.1 ‰
Mn	10 ‰	Cu	5 ‰

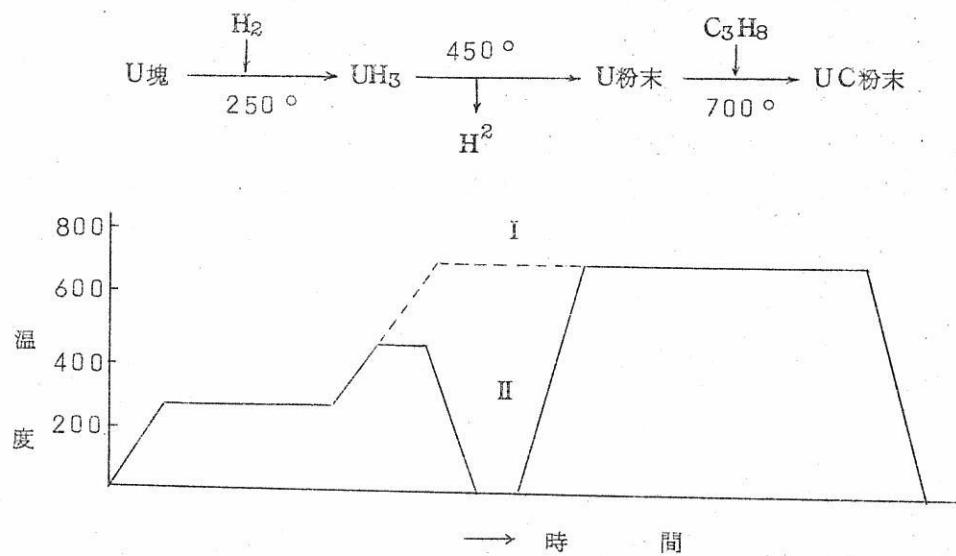
プロパンの純度

98%， 蒸気圧 13.3 kg/mm² (10.0 °F) 水分 70 mg/kg

2. 製造方法

約 1 g のウラン塊を直径 1" のインゴットから切り出し 1:1 の硝酸で洗滌、乾燥し、これを石英ポートにのせ、石英反応管中で約 2 時間、300 mmHg 程度の水素中、250 °C で水素を吸収させた。これによりウラン塊はほとんど UH₃ に近い組成となつて微粉化す

る。次に温度を 450°C にあげると約10分間で UH_3 は分解して水素を放出する。このものをそのまま炉冷すれば冷却中に再び 250°C 附近で水素を吸収し、 UH_3 を生ずる。最後にこれを 500°C 迄あげて水素を放出させ、真空にひいて所定の温度とし、プロパンガスを一定量だけ導きいれて反応をおこさせる。以上を模式図的にかくとオ1図の如くなる。この方法ではウランはその場所で水素以外の他のガスの汚染を受けずにウラン炭化物に合成される。

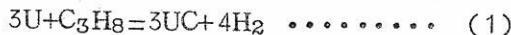


オ1図 UCの製造方法

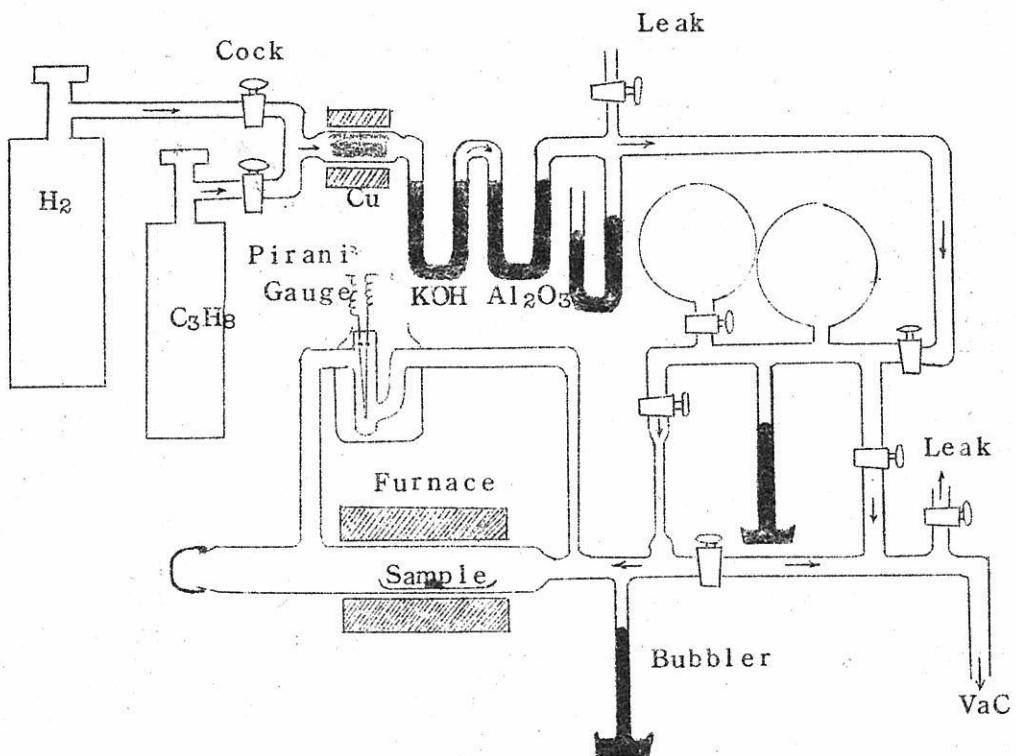
3. 実験装置

前述の製造方法を実察に移すため、及び反応の進行をしらべるためにオ2図の如き実験装置を用いた。

ウランとプロパンとからUCが生ずる反応は一般には



と考えられるからこの反応が進むと閉じた系では圧力が増加する。また水素の熱伝導度はプロパンの熱伝導度に比べて10倍以上も大きいため反応管中のガスの熱伝導度はかなり変化する。われわれは反応の進行を見るために系のガス圧の変化を水銀圧力計により、またガスの成分変化を熱伝導度の変化を利用したピラニゲージによつて測定した。ピラニゲ



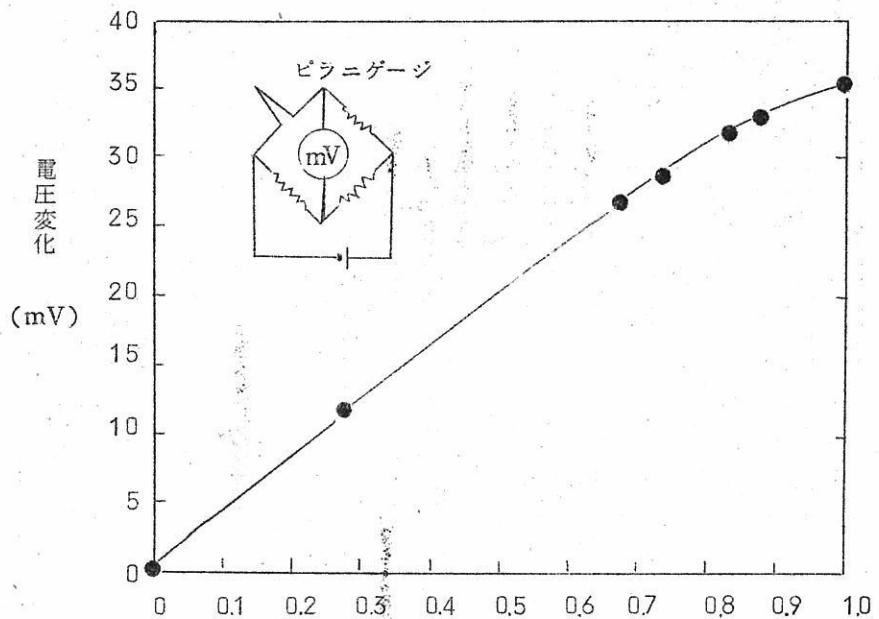
第2図 実験装置

ージの主要部分はガス管中に直径0.06mmのWフィラメントをはつたもので、これを
ブリッヂ型に抵抗配置し、その電位差をMVメーターでよんだ。系内のガスがプロパンの
みの場合の電位差を零に調節したときの水素-プロパン混合ガスのゲージ電位差は第3図
の通りである。

III UC生成反応と熱分解反応

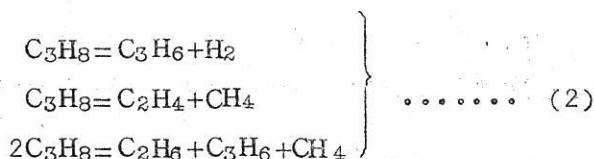
1. 実験結果

プロパンは約500°C以上で熱分解⁸⁾をおこし、その安定な熱分解生成物は約20種類にのぼるといわれている。そのため反応容器中にウランがなく、単にプロパンを高温反応炉中に導きいれるだけで



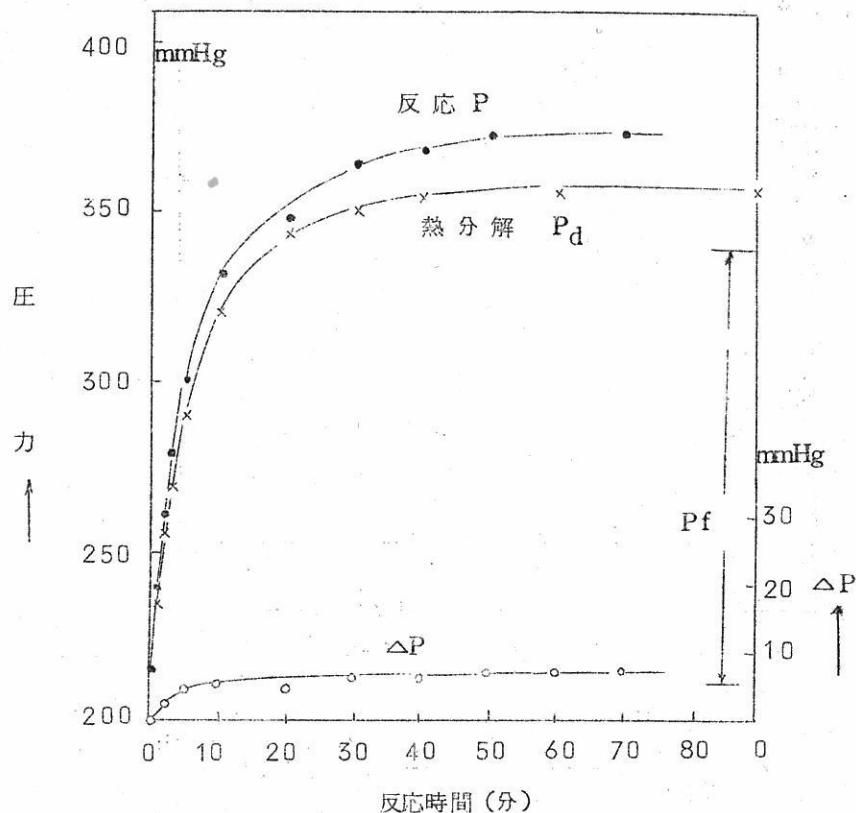
$$q = \frac{P_{H_2}}{P_{C_3H_8} + P_{H_2}}$$

図3 図 ゲージ電圧とガス成分との関係



などの反応が起り、圧力増加とピラニゲージのゲージ電圧を増加せしめる。700°Cにおける単純なプロパンの熱分解反応とUC生成反応について、圧力変化とゲージ電圧とを測定、比較した結果をそれぞれ図4及び図5に示した。これによれば圧力変化とゲージ電圧変化との両者とも、熱分解反応とUC生成反応との間には大きな差はないがしかし後者の方が速やかな変化をしているのがみられる。このことはUC生成反応の際の圧力増加が単純にUC生成のみに伴う圧力増加と熱分解のみによる圧力増加との和でないことを示している。すなわち前者のみ(反応(1)による)に伴う圧力増加を P_f 、後者による圧力増加(反応(2)による)を P_d としたとき、測定して得られる圧力増加 P は

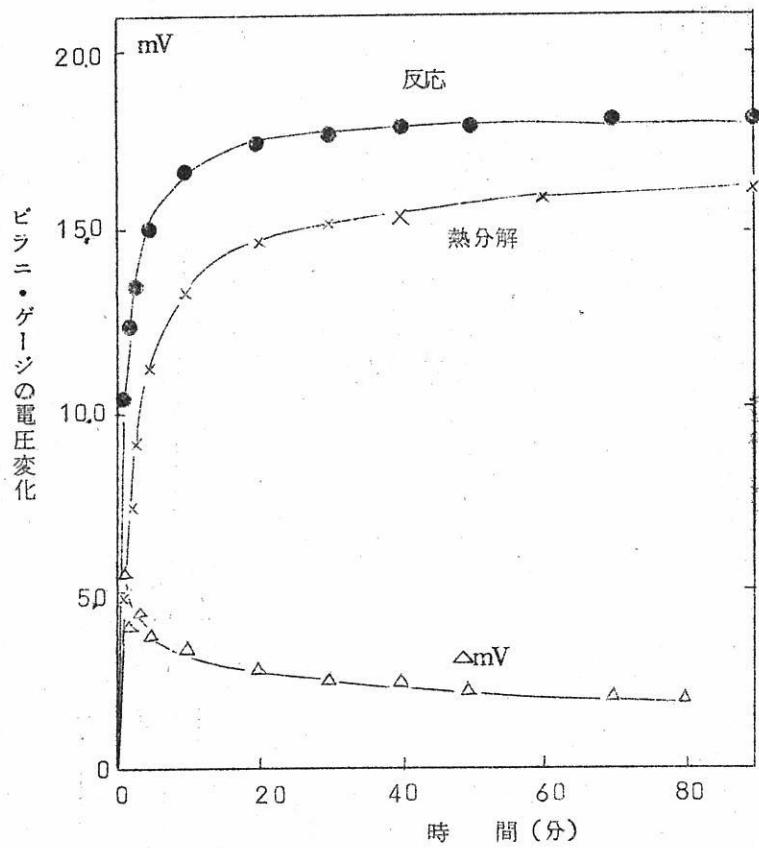
$P < P_f + P_d$
 であり、
 $P > P_d$
 であることを示している。



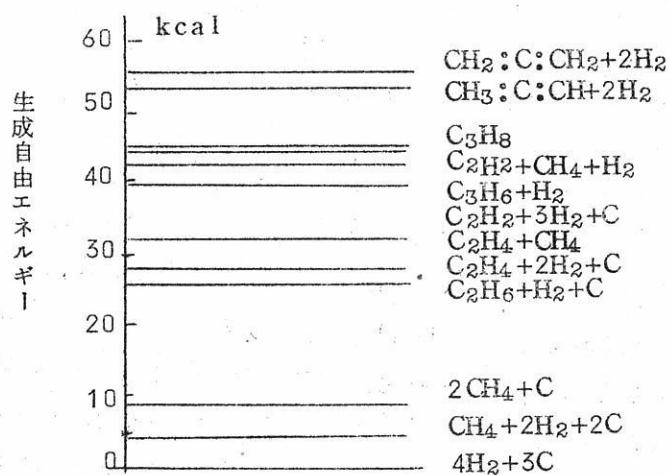
第4図 UC生成反応と熱分解反応(圧力増加)

2. 考察

上記の実験結果は熱分解反応がUC生成反応と無関係なものでなく、またUC生成反応が熱分解反応と独立して起るものでないことを示している。すなわち、熱分解によつて生じた生成物(多くはfree radicalの状態で)がウランと反応してウラン炭化物をつくるのである。次にプロパンの安定な熱分解生成物は主としてメタン、エチレン、プロピレン、水素、及び僅かのエタン、炭素などであるがこれらの低炭素化合物は第6図に示されるように最終的に安定なものではない。しかし分解の活性化エネルギーが高いため、



第5図 UC生成反応と熱分解反応(ゲージ電圧変化)



第6図 炭化水素の自由エネルギー

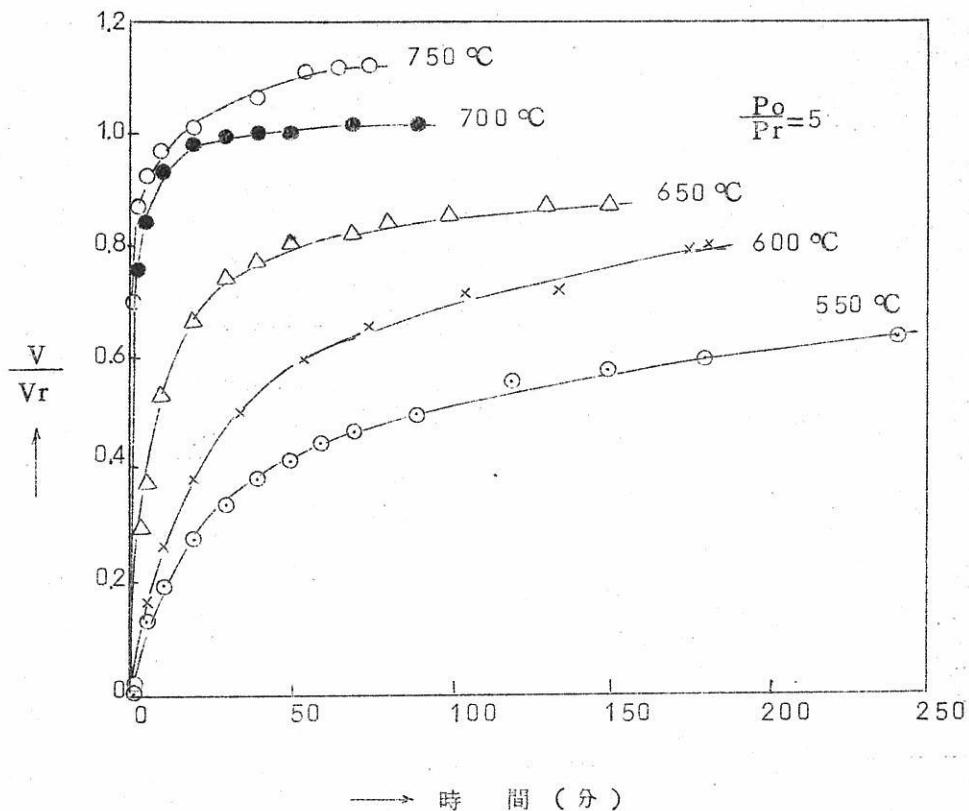
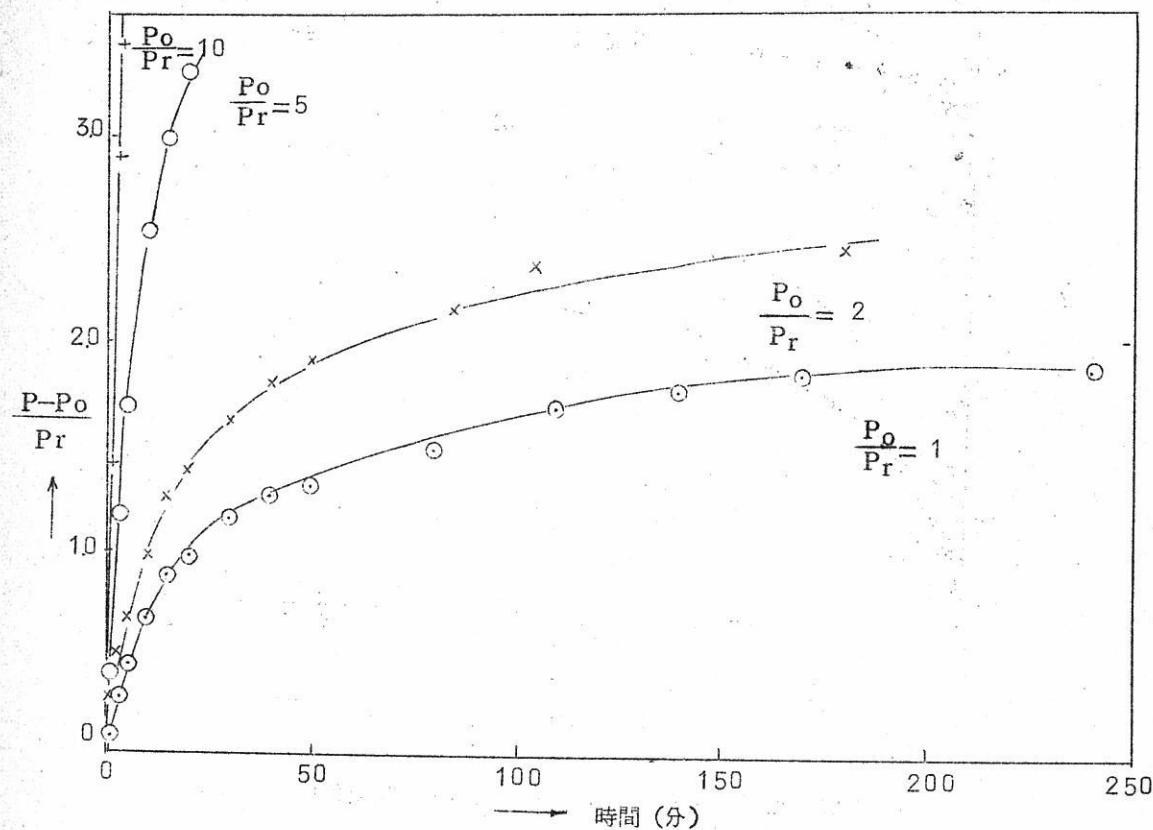


図10 Po/Pr=5の場合のUC生成反応(ゲージ電圧変化)

致した。更にUCの格子常数を(531)回折線($\theta \approx 66^\circ$)によつて求めたのが表4である。この値の平均値は 4.949\AA であつて現在UCについて最も確かな値とされている 4.951\AA ^{1) 7)}に極めて近い。UCは酸素や窒素を固溶し、これによつて格子常数が減ずるものであるから、大きな格子常数のUCが得られたことは酸素や窒素をほとんど含まないことを意味する。

3・ウラン粉末の作り方の差異の影響

ウラン粉末を作るのに水素化処理を1回行うのと2回行うのとではUC生成反応速度が異なる。前者は模式図的には図Iであらわされ、後者は同図IIであらわされる。これを 700°C , $\text{Po/Pr}=5$ で比較したのが図12であつて水素化処理を2回行つた方が反応が速いことを示している。これはUH₃を2回通つたウラン粉末の方がその集



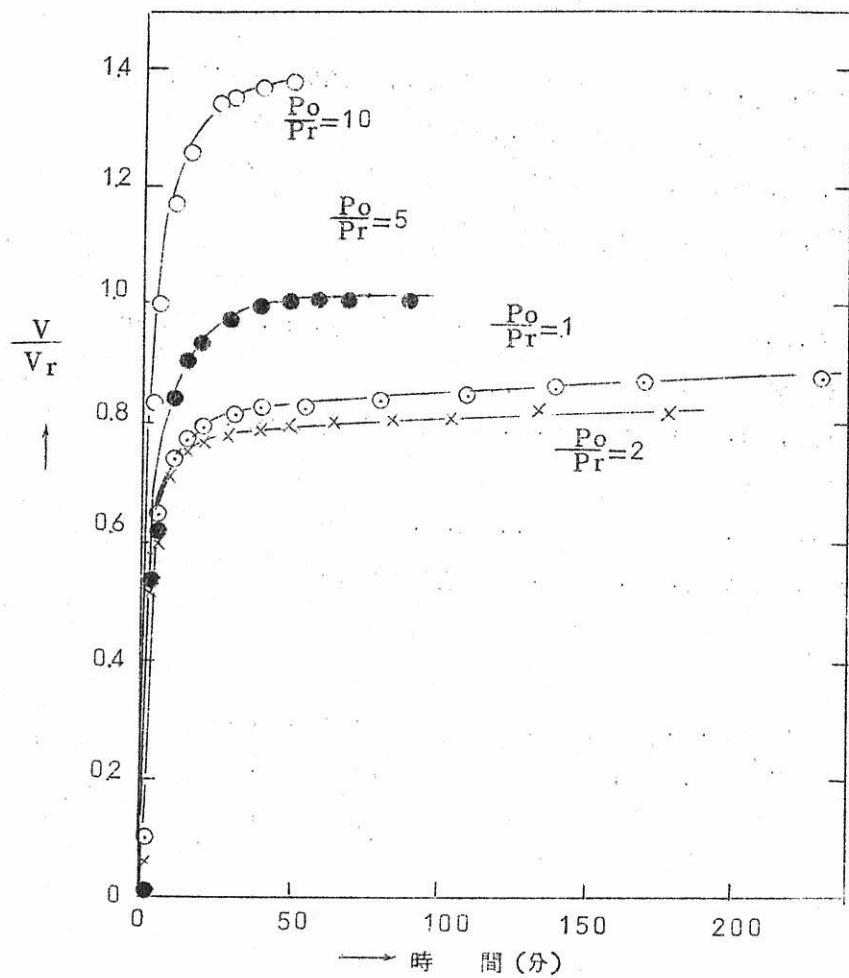
オ7図 700 °CにおけるUC生成反応(圧力増加)

の如きかなり安定な分子となつて反応にはあまりあずからない。また反応容器の低温部分は高温部分に比べてかなりの容積を占めるため低温部分のプロパンがすべてウランと接触することは事実上不可能で、このため理論量以上のプロパンを必要とするのである。

2・反応温度の影響

反応温度のUC生成反応速度に及ぼす影響をしらべるため $P_0/P_r=2$, 及び $P_0/P_r=5$ の場合について 550 °, 600 °, 650 °, 700 °, 750 °C の各温度でウランとプロパンとを反応させた。 $P_0/P_r=5$ の場合の結果をオ9図, オ10図に示す。

$P_0/P_r=2$ 及び $P_0/P_r=5$ のいずれの場合にも温度が高くなるほど反応は速く進んでいる。粉末法によるX線回析の結果 $P_0/P_r=2$ の場合には 700 °C でもまだ少量のウランが未反応のまゝ残つていたがこれに対応して $(P - P_0)/P_r$ は 3 に達せず,



第8図 700 °CにおけるUC生成反応(ゲージ電圧)

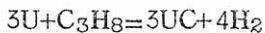
V/V_r も 1.0 に達しなかつた。しかし $Po/Pr=5$ の場合には粉末法によるX線回析の結果によれば 550 °C では UC の回析線以外に U の線が少しみられたが、600 °、650 ° と反応温度が上るにつれて U の線はうすくなり、700 °、750 ° のものでは全然認められなかつた。 $Po/Pr=2$ 、700 ° で生成させた UC の回析図を第11図に示す。前述したようにこれのはまだ少量の U が残つているが UC_2 、 UO_2 などは認められない。また 750 °C、 $Po/Pr=2$ で生成させた UC について炭酸ガス吸収法で炭素分析を行つた結果、C % は 4.74 % であつて理論的 UC の C %、4.78 % に誤差範囲内で一

参考文献

- (1) A.Böttcher, G.Schneider : A/CONF., 15/P/964 ('58)
- (2) J.Dubuisson et al : A/CONF., 15/P/1162 ('58)
- (3) J.S.Katz, E.Rabinowitch : "The Chemistry of Uranium", Part 1, 215-226 (1951)
- (4) ibid., 183 (1951)
- (5) L.Litz, A.B.Garrett & F.C.Croxton : J.Am.Chem.Soc 70 1718 ('48)
- (6) A.Böttcher, R.Schulten u.G.Wirths : A/CONF., 15/P/1005 ('58)
- (7) R.E.Rundle, N.C.Baenziger., A.S.Wilson & R.A.McDonald : J.Am.Chem.Soc 70 99 ('48)
- (8) 例えば
O.A.Hougen & K.M.Watson : "Chemical Process Principles" 843, 861, ('57) sixth printing.

ある程度以上はほとんど分解が進まない。しかしもしウランが存在するとUCをつくることによる自由エネルギーの放出は大きく、反応は一挙に進んで水素と炭素（この炭素はウランと化合した炭素を意味する）とに分解する所までゆく。これは必然的に圧力増加とゲージ電圧の変化とを大きくし、 $P - P_d$ という結果をもたらす。

いま最初に加えたプロパンの圧力を P_0 、全ウランと反応するに必要なプロパンの量を圧力になおして P_r 、とすると



なる式にしたがつて反応が完了するとプロパンの圧力は $P_0 - P_r$ 、水素の圧力は $4P_r$ となる。

したがつて全圧力は $P = P_0 + 3P_r$ である。それ故 $(P - P_0) / P_r$ なる量をとるとこの値は反応完了時には 3 となる。その際過剰のプロパンは熱分解するからこれによつても圧力は増加し、一般に反応完了時の $(P - P_0) / P_r$ は 3 を越える筈であり、その値はプロパンの熱分解の程度としかたとによつてかわり一概にはいえないが、少くともこの値が 3 を越えていることが反応が完了しているための必要条件である。

ピラニゲージ電圧の場合も同様に考えると単純な UC 反応の完了時には
 $q = \frac{PH_2}{PC_3H_8 + PH_2}$ の値は $4/3 + (P_0/P_r)$ となる。この際、熱分解が伴つているとこの値は熱分解の際のみの q の値に近づく。しかしオ 5 図にみられるように UC 生成反応と熱分解反応との間では q の値に大きな相違がないから $q = 4/3 + (P_0/P_r)$ という値は反応の完了を示す目安となる。したがつて以後のデータではこの値に相当するゲージ電圧を V_r とし、測定ゲージ電圧 V を V_r で割つた V/V_r を求めた。

IV UC 生成反応と反応条件

1. プロパンの量の影響

P_0/P_r をかえた場合、UC 生成速度がどうなるかをみた結果がオ 7 図及びオ 8 図である。反応温度はいずれも 700 °C である。これらの図に示されるように P_0/P_r が小さい場合は長時間後でも $(P - P_0) / P_r$ は 3 に達せず、UC の収量は小さかつた。しかし逆に P_0/P_r が大きい場合には反応は極めて速やかに起り、X 線回析の結果でも残留ウランは認められなかつた。この理由は次のように考えられる。すなわち反応の初期においてはプロパンの活性な熱分解生成物は主としてウランと反応するが、一部はメタン、エチレン

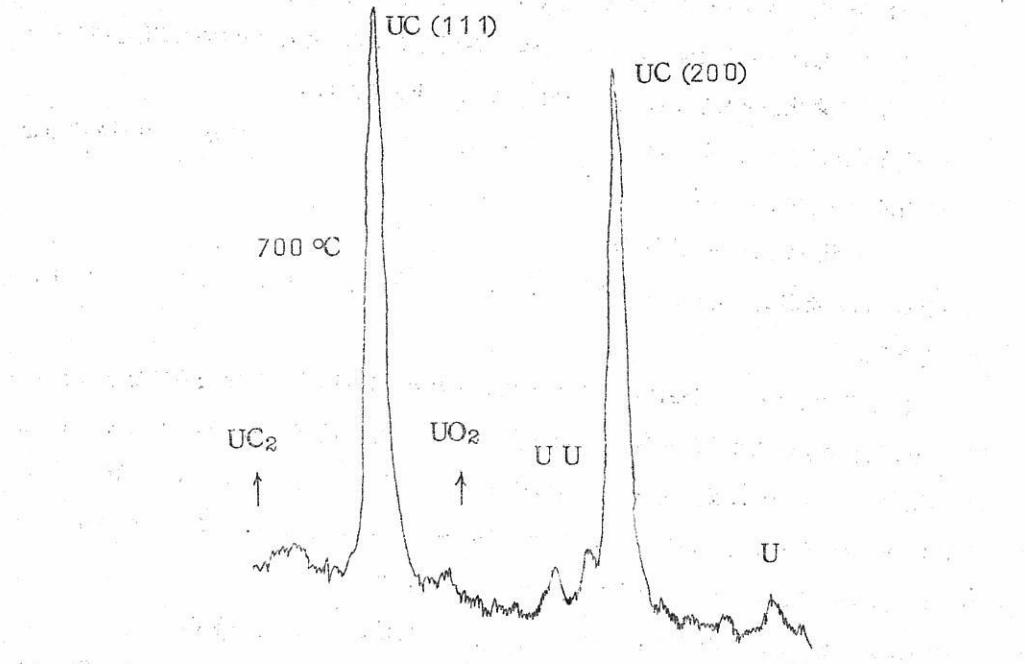


図11 UCのX線回折図

合がより疎であるためである。

UH_3 粉末又はUC粉末をプラスチックで固め、これをミクロトームで約 $20\text{ m}\mu$ の厚さに切つたものを透過法によつて電子顕微鏡で観察した。これによれば UH_3 の粉末は極めて微細で $1/10\text{ }\mu$ 以下であつたがUCの粉末はこれより大きく μ 程度のものが多かつた。また表面には凸凹が多かつた。

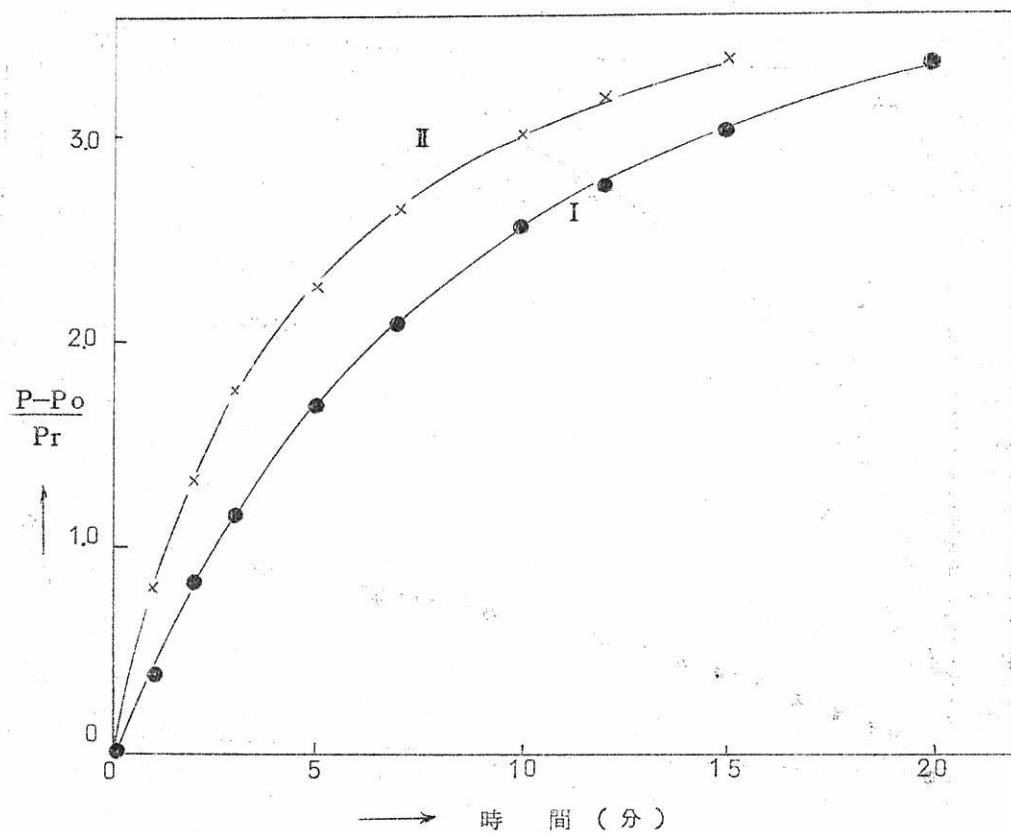


図1.2 図 ウシン粉末の作り方の影響

V 総括

われわれは水素化法によつて微粉としたウシンとプロパンガスとを約700°Cで反応させ、純粹かつ微細なUCを得た。この生成反応はプロパンの熱分解による活性なfree radicalがウランと反応するため起つたものと考えられる。生成反応速度に及ぼす各種の条件の影響を検討し、理論量の数倍のプロパンが反応完了に必要なことを知つた。

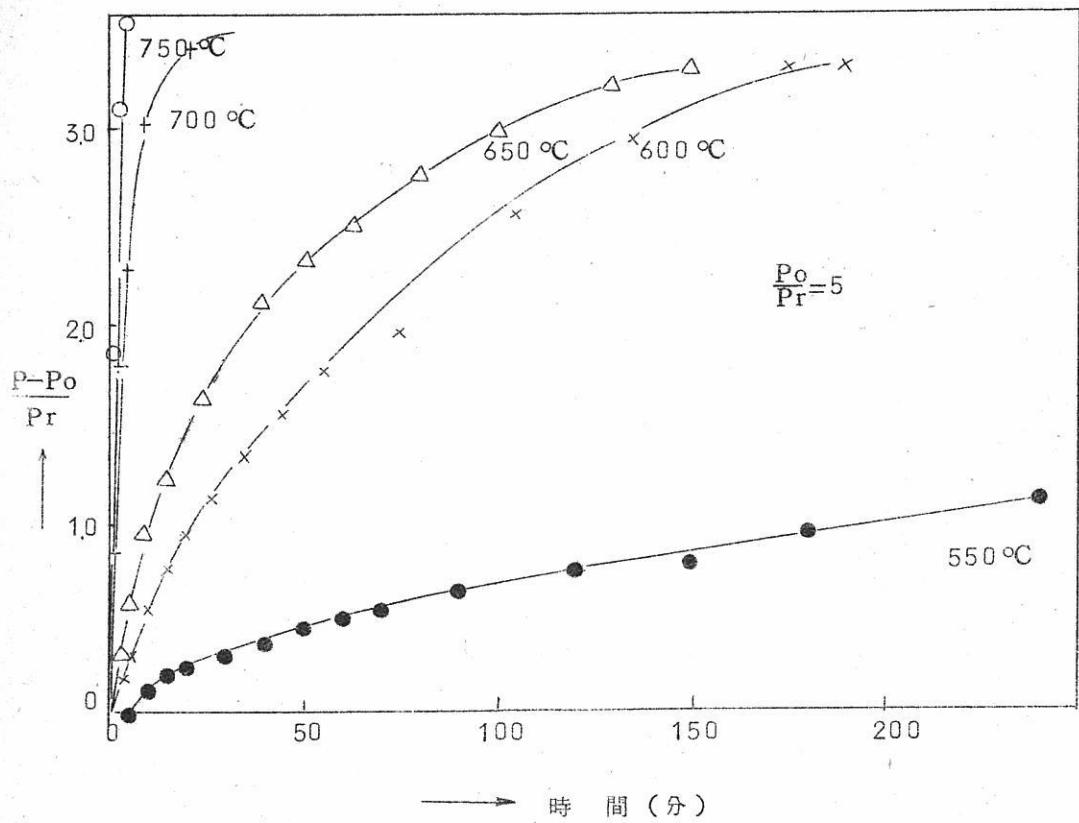


図9 Po/Pr=5 の場合のUC生成反応（圧力増加）

表4 表

UCの格子常数 (531) 回折線

550 °	Po/Pr = 5	4.947 Å
600 °		4.945
650 °		4.952
700 °		4.956
750 °		4.947
平均		4.949 Å

炭化カルシウムの生成基礎反応

神戸大学 井 上 嘉 亀

緒 言

炭化カルシウムについては長年月に涉り、かなり多数の研究発表が行われ、尙今後も続けられるであろう。筆者も昭和15年より約10年間その研究に従事したが、当時と比べると、其の後は新しい部面の研究もあり、詳細な研究が行われて来ている。従つて興味だけで現在その研究から遠ざかっている筆者が今更討論するもおこがましい。しかし融解状態での研究は全く少ないので、よく研究された部分は綜説しつつ、問題の多くて研究の少い溶融状態については問題となる点を述べてみようと思う。

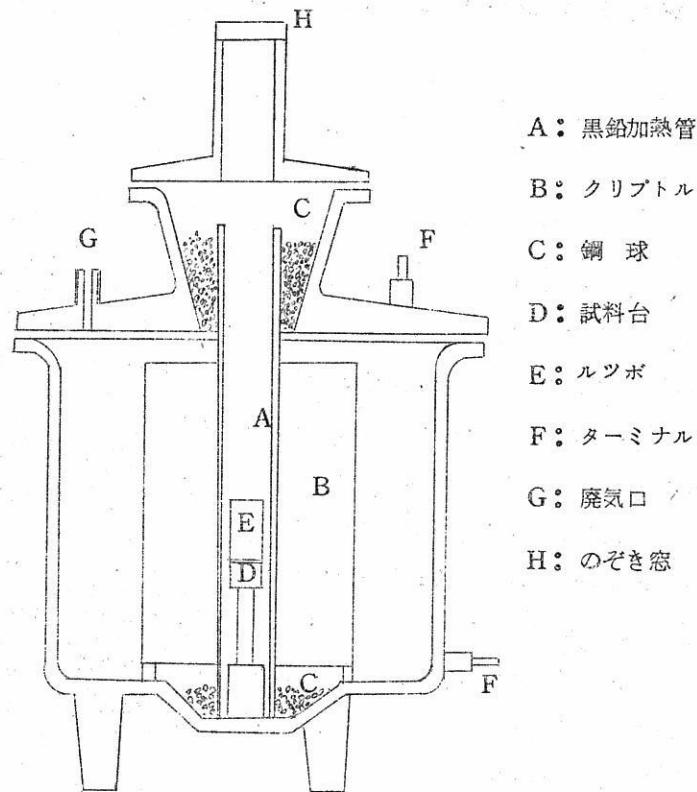
炭化カルシウムの生成反応は $\text{CaO} + \text{C} = \text{Ca} + \text{CO}$ の反応と $\text{Ca} + 2\text{C} \rightleftharpoons \text{CaC}_2$ の反応の二段よりなつている。此の各段の研究と純粋カーバイドの製法、物理恒数のうち、生成熱についてのべ（他の物理恒数も勿論重要であるが、ここには筆者のとり扱つたものに限つた）、次に此等をもとにした或は関係のあると考えるべき熱力学的計算の綜説をし、次に溶融状態の問題点にふれることとする。

第一部 液点以下の反応について

(1) CaC_2 生成反応の段階

CaC_2 の生成温度については Hansen (1), Rudolphi (2), Tiede & Birnbräuer (3), Borchers & Rothmund (4), Lampen (5), Ruff & Förster (6), 等の人々が報告している。二段反応として明になつてからの生成温度の報告は各段の反応の所でのべる。これらの報告は微粉試料を真空電気炉内で反応せしめた実験から、塊状試料を工業炉で反応せしめた実験まであつて、結果も 1200°C から 1810°C まで大きくばらついている。亀山、太田、井上 (23) は此等の実験を検討する目的で第1図に示す様な真空電気炉（この炉は亀山、井上の実験にも向坊、山中の実験にも用ひられている）を使用し、温度、時間、炉内圧を変えて実験し、 1300°C 以上で CaC_2 が生成すること、粉末から塊になるほど、充填の仕方の悪いほど生成温度の高く

なることを知つた。



オ 1 図

又減圧度大なるとき Ca 蒸気の出でいることをスペクトル的に認め，Ca, CaC₂ の生成の考察から CaC₂ 生成反応は $\text{CaO} + \text{C} \rightarrow \text{CO} + \text{Ca}$, $\text{Ca} + 2\text{C} \rightleftharpoons \text{CaC}_2$ の二段反応より成ることを認めた。

青野武雄 (22) は工業炉の分解実験から CaO と C の相互拡散状態の存在を報告し，井上 (25) もこれを認めた。これらの実験から，CaC₂ の生成反応は CaO と C の相互拡散状態より Ca + CO を生ずる一段反応と $\text{Ca} + 2\text{C} \rightleftharpoons \text{CaC}_2$ の二段反応よりなることが明らかになつた。

(2) CaO と C より Ca と CO を生ずる第一段反応

この反応の第一着手として亀山直人指導下、故佐々木宗雄と井上はオ1図真空電気炉の頂部のぞき窓上に硝子円筒をとりつけ、spring balance を内部に入れて、重量変化を測定し、この変化は $p = m (2\pi RT/M)^{1/2}$ なる蒸発式に従うとして井上(25)が報じた。ここに p は平衡圧、 m は平方センチ毎秒当りの蒸発瓦数、 M は $\text{Ca} + \text{CO} = 68.09$ この蒸発式は真空管内炭素 filament 上の実験でたしかめたいと思いながら果していない。その後、向坊隆、山中義雄(27)は CaO 、炭材の種類、成型圧力、その他詳細に研究し発表を行つている。即ち CaO と C とを 900°C に加熱すると CaO 粒子の表面に C が侵入し、表面より約 0.2 mm まで拡散すること、 CaO と C の反応は 1200°C 以上で認められることを報じた。又 1400°C 以下の温度で CaC_2 の生成しないように 2m.m.Hg の圧の下で spring balance を用いて重量変化を調べ、反応速度 v は有効接触面 s に比例した $v = ks$ となる。 k の温度変化から CaO 、炭材種による活性化エネルギーの差をもとめ、石灰は塩焼のものが $88.4 \sim 96.5\text{ kcal}$ で素焼のもの $110.6 \sim 119.5\text{ kcal}$ よりかなり低いことを認めた。炭材もその種類により $110 \sim 142.8\text{ kcal}$ の間に差を生じている。 1400°C までの炭材の反応のしやすさと 1550°C 以上の温度での反応のしやすさとはその順序がことなること又 1550°C 以上の反応の易難の順序はピッチコーカス、コーカス、無煙炭、木炭の順序で黒鉛化の易難の順序と同一であることを報じた。又成型の際、圧力を大にすると接触面積を増大して反応度は大になると報じている。これらの報文の外尙多くの研究を行い、このオ一段の反応は随分と明かになつて来た。

(3) 純粋炭化カルシウムの製法

CaC_2 の熱分解、その他物理恒数の試料としては純粋な CaC_2 の製造が必要である。最初の試みは A. Moissan (8) によつて行われた。 $\text{CaC}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ を加熱分解して白色の純粋な（純粋なという意味は CaO 以外の不純物をもたないということである） CaC_2 を得たと報じたが、この方法は分解に充分注意しないと炭素の遊離があるので、その後、Hackspill と Botolfsen (9), Botolfsen (10) がこの方法を繰り返して白色の純粋 CaC_2 は得られなかつたと報じ又 Ruff と Fössler (6) も H. H. Franck 及びその協同研究者 (11) もこの方法について否定的な報告を行つている。H. H. Franck とその協同研究者は CaCN_2 の熱分解又は $\text{CaCN}_2 + \text{C}$ の反応により純粋な試料を得たことを報じ、Ruff 及び Förster は工業カーバイドを

水素気流中で加熱し， $\text{CaC}_2 + 2\text{CaO} = 3\text{Ca(蒸気)} + 2\text{CO}$ なる反応を行わせて，9.4% 程度に CaC_2 を得たことを報じているが，残りの 6% の不純物中には CaO 以外の金属酸化物も入つていて， CaC_2-CaO 系の純粋のものとは考えられない。しかしこの方法の重要な点は $\text{CaC}_2 + 2\text{CaO} = 3\text{Ca} + 2\text{CO}$ の反応を行わせる点にある。此等の方法と異なる方法で CaC_2 を得ようと試みたのは D.R. Rosse l (13) であつて，ピツチコーカスを完全に乾溜して揮発分を除いたものと生石灰から純度の高いものを得たと報じている。又 A. Moissan (8) は金属 Ca，水素化 Ca，窒化カルシウムを非晶質炭素と加熱して白色の CaC_2 を得たとも報じている。

龜山，井上 (23) はこれらの諸方法を再検討した。オーネの $\text{CaC}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ の加熱分解法は確に Moissan の報告の様に白色の CaC_2 を得られるが，得た CaC_2 は低温分解物であるため，反応性にとみ，取扱いに特別の注意を要し不便である。 H.H. Franck 及び協同研究者より始められた CaCN_2 又は $\text{CaCN}_2 + \text{C}$ の反応で純 CaC_2 を得る方法は分解温度低すぎず容易に純 CaC_2 がえられ，小型横型の炉でも得られて取扱いが便利であることは井上，金治 (25) が報告した。 CaO と C の反応からも適当条件下では白色の CaC を得られるが均質なものは得難い。又 $\text{Ca} + 2\text{C} = \text{CaC}_2$ の反応によつてもかなりの純度のものは得られるが，やはり均質最良品はえにくく。

これらの諸点を加味して一番取扱いやすく，均質で且容易にえられる方法は CaCN_2 の熱分解又は $\text{CaCN}_2 + \text{C}$ の反応でえられるものである。

(4) $\text{Ca} + 2\text{C} \rightleftharpoons \text{CaC}_2$ の第2段反応

(4-1) CaC_2 の分解反応

Dekay Thompson (14) は石灰と炭素から CaC_2 の生成反応を真空電気炉をもちいて研究中，1475 °C より CaC_2 の分解がおこると述べ，Tiede 及び Birnbräuer (3) は陰極線加熱の真空電気炉で Ca の蒸発を認めた。 Ruff と Förster (6) も 92-94% の CaC_2 をアルゴン気流中で加熱，蒸気張力は 2500 °C で 760 m.m.Hg，2025 °C で 12 m.m.Hg，補外して 1825 °C で 1 m.m.Hg と推定し，蒸気の大部分は Ca であるが，若干の CaC_2 をも含有し，高温ほどその含有量を増し，2500 °C では約 4.5% に増すことを報じた。 Lorenz (17) は CaC_2 の分解圧を測定したが，1600 °C で約 200 m.m.Hg，というような高い Ca 蒸気圧で此の測定値は高すぎるようと思われる。又 Krass 及び Yee (16) も 0.01-0.0005 m.m.Hg の高度の真空で加熱し，60-70%

の CaC_2 を用いると分解のおこることを予測している。因に彼等は $\text{CaO} + \text{C} = \text{Ca} + \text{CO}$ の反応が 1200°C で起ることを述べている。H.H.Franck 及びその協同研究者(11)は CaC_2 の結晶について研究中、真空中では CaC_2 の反応は 1250°C で認められると報じている。此等の実験はいずれも(H.H.Franckらを除き)、工業カーバイドを使用しているので問題がある。亀山、太田、井上(23)は才1図の真空炉に spring balance を附して減圧下に重量減少をもとめた 2m.m.Hg 程度の圧で CaC_2 は 1300°C より顕著に分解して Ca 蒸気を発散して C を残留し、 1500°C に至ると甚しくなる。又低級炭化カルシウムは存在しない事を明にした。向坊隆、山中義雄(27)も亀山、太田、井上と同じく純粋 CaC_2 と工業カーバイドを試料として熱分解を調べ、カーバイドの分解は試料外部の露出した表面より起り、未分解部分と分解部分の境界が明瞭なことを記述し、 CaC_2 の分解は $2\sim 3\text{m.mHg}$ の減圧下では合成品及び工場製品とともに $1130\sim 1150^{\circ}\text{C}$ より分解が認められることを述べている。 $1150\sim 1500^{\circ}\text{C}$ の範囲の分解から合成品の活性化エネルギーは $71.5, 73.2\text{ kcal}$ 、工業製品で $56.8, 58.3\text{ kcal}$ であつた。この差については別に考察することを述べているが、合成品、工場製品では不純物含有量を異にする外、状態が全く異なることは注意を要する。これより前、井上(25)はこの分解にも蒸発速度式をもちいて後述の亀山、浦口の熱力学的計算値との一致を調べているが、これらの機構的な問題は尙検討を要する問題であろう。

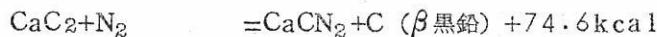
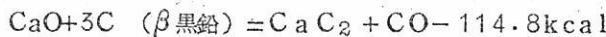
(4-2) $\text{Ca} + 2\text{C} \rightarrow \text{CaC}_2$ の生成反応

これは(3)で述べたように、A.Moissan、亀山、井上が純粋 CaC_2 をうる目的で研究した外にはあまり研究がなかつたが、最近塩谷繁雄(28)は更に詳細な報告を出している。又これより前、青野武雄(22)は工業電炉底に置いた木材が化石の形でカーバイド化している事を報じ、井上(25)も又木炭と Ca 蒸気の反応で木炭の軟質部から先に CaC_2 の生ずることを認めた。

塩谷繁雄は χ を反応進行率とすると、 $\chi^2 = kt +$ 一定の形で結果があらわされること、この速度式は表面の CaC_2 を通じての Ca の拡散から説明されることを述べ、前式の k から、黒鉛に対する反応速度定数 $k_g = 1.55 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 、砂糖炭に対する速度定数 $k_a = 0.77 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 、で黒鉛の方が約2倍反応速度が大きい。これは黒鉛の場合、層間に Ca が入りやすいが、無定形炭素はこの無定形部分が Ca 突破に抵抗をあたえるものであろうと考えている。

(5) CaC_2 の生成熱その他

CaC_2 の物性に関する研究は日本では最近、向坊隆、山中義雄等の電気伝導度、密度等についての研究が出はじめこれより活発になるものと考へられるが、従来は生成熱に関する研究以外は殆どその研究は外国のものが知られる程度であつた。比熱、結晶構造、相伝移、密度、電気伝導度等の測定は多くは外国で行われている。こゝでは $[\text{Ca}] + 2 [\text{C}] = [\text{CaC}_2] + Q \text{ kcal}$ であらわされる生成熱 Q の測定にのみついて述べる。この測定は De Forcrand (18), Guntz 及び Bassett (19), Ruff 及び Josephy (7) Roth (12), Franck 及び Hochwald (11), Franck (11), C. Aall (21) 等により行われ、De Forcrand の -7.25 kcal を別とすると、他の研究者の測定値は 11.3 kcal より 16.8 kcal に涉る範囲で一致は大体良好である。たゞこれらの研究者はいずれも工業カーバイドを試料としているので、亀山、井上 (23) は純粋 CaC_2 をもつて、ポンプカロリメーターを使用燃焼熱を測定し、 $\text{CaC}_2 + \frac{5}{2}\text{O} = \text{CaO} + 2\text{CO}_2 + 330.1 \text{ kcal}$ の値をえ、これより $\text{Ca}(\alpha) + 2\text{C}(\beta \text{ 黒鉛}) = \text{CaC}_2 + 10.6 \text{ kcal}$ の値をえた。この値は前記数氏の値より多少低い値ではあるが、純粋な試料を用いた点で確実性が多いと考へる。亀山、井上の値を用いると尙他の反応の応熱が次の如くなる。



尙從来からの測定者の値と比較すると次の表 1 表をうる。

表 1 表 CaC_2 の生成熱

測定者 Forcrand Aall Roth Ruff, Josephy

測定値 (kcal) -7.25 16.8 15.0 14.1

Guntz, Bassett Franck Franck, Hochwald 亀山, 井上

13.75 13.5 11.3 ± 2 10.6

生成熱以外の物理恒数はその物性を考へる上からも重要であるが、例へば亀山直人著、電気化学の理論及び応用下巻とか、青野武雄著カーバイド製造法、電気化学便覧等を参照されたい。紙面の関係上割愛する。

(6) 石灰と炭素を生成する基礎反応の熱力学的計算

前述の二段反応であること、亀山、井上の生成熱値、Kelley の比熱値等を使用し、これに確からしい推定を行つて石灰と炭素から CaC_2 の生成する基礎反応について熱力学的計算を行い、反応のすすむ進み方を考察したのは亀山直人、浦口勇三 (24) 及び浦口勇三 (26) の報文である。井上 (25) もこれに多少の補正を加えることを提案した。いずれにしても浦口及び亀山、浦口の報告は実測値とかなりよい一致を有し、カーバイド製造理論の指針として大きな役割を果しているが、これについては詳しくは触れない。工業物理化学特輯第5集を参照して頂きたい。

(7) 固相反応による CaC_2 の生成及び以上のまとめ

CaC_2 が二段反応よりなることから、これを素反応に別けて研究し、その素反応を組合せて CaC_2 の生成反応を研究する報告は前記亀山、井上 (23) を井上 (25)、亀山、浦口 (24) 及び浦口 (26)、向坊と山中 (27) の報告がある。此等の報告では尚精密な測定及び研究の余地があるが、一応の製造理論が組立つた。とくに向坊及び山中の一段反応、繁谷の二段反応の研究によつて素反応の研究は大いに進んだ。従つて固相反応に関する研究はかなりの進展をみせている。今後更に CaC_2 の物理恒数の測定の進展により、更に精密な理論として発展してゆくものと考へられる。又固相反応を利用する工業が発展してもよいと思う。

第二部 CaC_2-CaO 系の融解状態と溶融後の反応

前述のごとく、固相反応としての CaC_2 の生成反応の基礎研究はかなりの進展をみせてゐるが、溶融状態及び液相状態での反応については測定の困難のため、物理恒数の測定は少く又不確で、電気伝導度、粘度、密度、比熱、熔融状態での結合状態等については多少の測定はあつても信頼性に乏しい。

これは融点附近及び液相状態での結合や反応が複雑で支配因子の多いことに加えて、蒸気の逸散、 CaC_2 の分解等の測定上の困難がつきまとつてある。

前記亀山、浦口の理論、それに対する井上の補正等で出された理論は現在工業炉内の反応の説明に用いられている。例えば渡辺忠作 (31) の報文は実際の工業炉について前記の研究を用いて詳細に考察している。

亀山、井上 (23) は CaC_2-CaO 系の融点図から、 $m\text{CaC}_2 \cdot n\text{CaO}$ の存在を考え、こ

れが説明のもとになつてゐるが、他の物理恒数の測定値との関係はどのようであるか、この点が才二部の目的である。従つて亀山、井上の融点の測定について要約して再録し（討論用として）、他の物理恒数測定値と比較して問題点を明にしよう。

(1) CaC_2 - CaO 系の融点

A. Moissan (8) は CaC_2 の融点は白金の融点或は石英の軟化点より高いと述べ、Lampen (5) は 1700°C 位で一部溶融、 1800°C で完全に溶融するとしたが、いずれも試料の分析成分が知られず、定性的なものである。

測定らしい測定はまず O. Ruf f 及び E. Forster (6) によつて行われ、 CaC_2 62% 位のところに約 1630°C の共融点があり、補外して CaC_2 100% は 2300°C であるとした。又 Schlumberger (20) は顕微鏡検査の結果、 CaC_2 60% 位のところに共融体のあることを述べている。これらはいずれも工業カーバイドで不純物の含有量も多く、亀山、井上 (23) の工業カーバイドの融点の実験からあまり確な事とは考へにくい。C. Aall (21) はかなりの純度の CaC_2 と CaO の系について $5\text{m.m} \times 30\text{m.m}$ 長の角棒をつくつて、黒鉛板の支えの間に水平に橋渡しし、水素気流中で崩れ落ちる点を測定した。その結果 CaC_2 、 CaO の分子間化合物の生成をみとめ、純 CaC_2 は補外して、 2300°C の融点をもつとした。又 CaC_2 、 CaO の CaC_2 及び CaO よりの生成熱は -37.4 kcal とした。亀山、井上 (23) は純粋 CaC_2 - CaO 系について次の要領で測定し、 $m\text{CaC}_2 \cdot n\text{CaO}$ の分子間化合物の生成を報じた。

実験方法及び実験結果

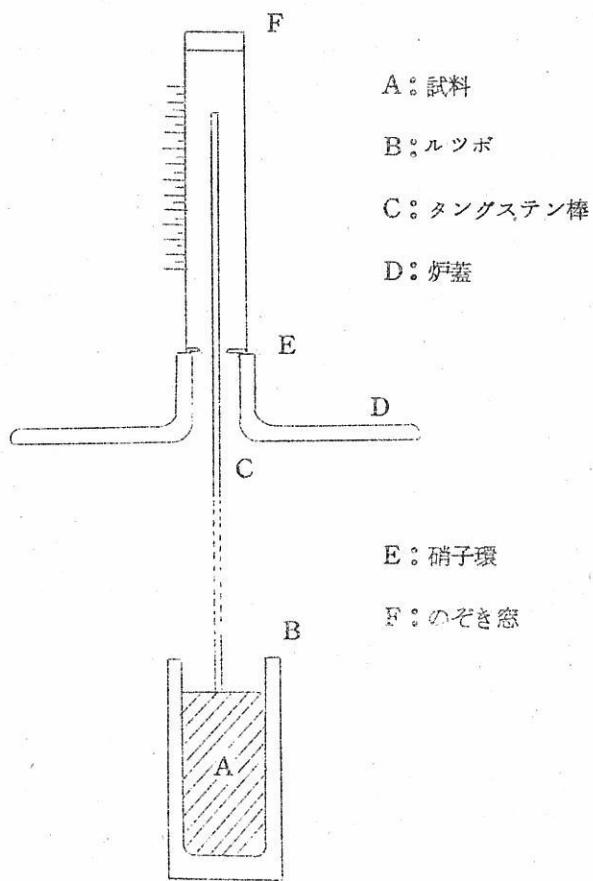
才1図の真空電気炉の上に才2図の様な硝子円筒をとりつけ、試料を黒鉛製のルツボの中に入れ、タンクステン棒を垂直に立て、沈下する時の温度をもつて融点とした。

試料は CaCN_2 の分解又は $\text{CaCN}_2 + \text{C}$ の反応によつて得られた純粋 CaC_2 - CaO 系のもので、粉末の集まつた塊状をなしてゐるものであつた。

温度は黒鉛推渦の壁の温度を光学高温計を用いて読み、上部の窓硝子による光の吸収をしらべるために同質硝子を更に一枚重ねて温度降下を読みその補正を行つた。又黒鉛の輻射係数は 0.95 とした。結局才2表の補正を行つた。

加熱中試料より雲霧の生ずる時には温度の測定は不正確であつてその値は採用しなかつた。雲霧の出るときは出ないときと比して約 $100 - 200^{\circ}\text{C}$ 低い値を与えた。

CaC_2 75% 以上の CaC_2 量のものは分解が甚だしく、正確な測定が困難であるため測定



才 2 図

才 2 表 温 度 补 正

観測温度 (°C)	1000-1200	1300-1500	1600-1700
加える補正值 (°C)	10	20	30
1800	1900	2000	2100
40	50	60	70

を断念した。CaC₂の含量が多くないときでも加熱速度が余り除々であると分解する量が多くて不正確である。CaO 含量が多く、CaC₂10%以下のものになると、反応結果が

$\text{CaC}_2 + 2\text{CaO} = 3\text{Ca} + 2\text{CO}$ の式であらわされる反応のため、 CaO の含量が多い方の融点にずれ、不確であるため、その方の測定も断念した。1200°C以上の加熱は加熱時間が15~20分間で済む様に急に加熱した。此の場合は CaC_2 の分解による C の生成は殆ど認められない程度であった。一般に CaC_2 の分解は CaC_2 の含量の多いものが盛で $\text{CaC}_2 + 2\text{CaO} = 3\text{Ca} + 2\text{CO}$ の反応は CaO の含量の多いところが盛の様に見受けられた。

融解附近で温度上昇がやゝ緩やかになり、融解後は上昇が急になることが観察されたが、これは融解潜熱から当然期待されるところである。融解後は雲霧が急速にまし、短時間の後正確な読みは困難になつた。

分析値は測定前のもので測定後の分析は次の理由で不正確であるので採用しなかつた。
融解後は前述のごとく CaC_2 の分解又は $\text{CaC}_2 + 2\text{CaO} = 3\text{Ca} + 2\text{CO}$ の反応が盛であるから測定後の分析値は CaC_2 、 2CaO のところを境にして、 CaC_2 の含量が多くなるか、少くなるかになつて測定前の値とは一致しなかつた。唯、この不一致の著るしい場合は試料に CaCN_2 の僅少量の存在が疑われる所以その値は採用しなかつた。

軟化点については次の如く解釈した。

観測中最初は僅乍ら棒の頂上は上る。これはタンクステン棒の熱膨張によるものと考へられることは、その線膨脹係数を 5×10^{-6} とし、常温より 1000°Cまで加熱せられる 50 cm 棒の膨脹は $2.5\text{m} \cdot \text{m}$ となり測定値とほど一致するからである。膨脹の後、僅乍ら棒の頂上は沈んでゆき、やがて極めて急激に大きな沈下がある。この急激な沈下で試料を貫き、強固に附着しない場合は CaCN_2 の残存が疑われる所以採用しなかつた。

タンクステン棒の大きさと形がまた大切であるが棒の直径 $2\text{m} \cdot \text{m}$ 又は $3\text{m} \cdot \text{m}$ 位で先端切り端しの場合が正しい値をあたえるというか、沈下の様子が円滑であつた。

比較のためにジンテル・コルンドルツボ(京大 沢井研究室製) (2010°C), 市販アルミナルツボ(1960°C)の軟化点を調べた。純アルミナの融点は 2050°Cであると言われている。市販のアルミナルツボは分析の結果、 $\text{CaO}, \text{MgO}, \text{SiO}_2$ 合計 3% 強で当然低いが、ジンテル・コルンドは極めて純粹と思われる。従つて純アルミナの 2050°C より低いのは融点以下で軟化するか、読みの補正に原因するか、ジンテル・コルンドが黒鉛ルツボ又は加熱体の黒鉛より来る炭素と反応して軟化が融点以下であるか、いずれかの理由によるものと考へられるが、その理由は明にしえなかつた。

かかる方法で得られた測定結果は次のオ 4 表及びオ 3 図図示のとおりであつた。

才 3 表 軟化と観測の例

才1例 CaC_2 41.3%, CaO 58.7%

時 間	温 度	目 盛	目盛の変化
分 秒	°C	m.m	mm/分
25-0	800	-3(膨脹)	
45-0	1400	0	
56-0	1700	4.5	
57-30	1750	6.0	{ 1
58-30	1840	7	
60-30	1860	9	{ 5.4
60-50	1870	27	

才2例 CaC_2 38.1%, CaO 61.9%

時 間	温 度	目 盛	目盛の変化
分 秒	°C	m.m	mm/分
30-0	1150	-2(膨脹)	
45-0	1660	2	
51-30	1900	7.2	{ 1
53-0	1920	10	2
53-10	1940	25	12

結果をまとめると次の様になる。

1. 温度の絶対値については20°C位の誤差はあるが、融点の相互の関係は正確と思う。

2. 全体として1850°C以下の低い値はない。

3. CaC_2-CaO 系の融点図には多数の山や谷がある。

化 合 物	$3\text{CaC}_2 \cdot 2\text{CaO}$ (又は $5\text{CaC}_2 \cdot 3\text{CaO}$)	$\text{CaC}_2 \cdot \text{CaO}$	$2\text{CaC}_2 \cdot 3\text{CaO}$	$\text{CaC}_2 \cdot 2\text{CaO}$
CaC ₂ 含量%	63.2 (65.6)	53.5	43.3	36.4
融点(°C) 約	2080	2080	1930	2010

第4表 CaC₂-CaO 系の軟化点

成 分	軟化点	成 分	軟化点	成 分	軟化点
CaC ₂ %	°C	CaC ₂ %	°C	CaC ₂ %	°C
74.4	2030	50.8	2030	36.6	1990
73.9	2020	48.5	2030	35.4	2010
71.2	1940	47.2	2000	34.4	1960
70.2	1930	46.8	1900	35.6	1940
69.5	1930	45.8	1880	35.3	1930
68.4	1990	45.5	1880	32.0	1960
68.1	2020	44.2	1910	30.7	1920
61.7	2040	43.6	1920	30.1	1930
60.0	2000	43.3	1930	29.4	1900
59.8	1970	41.3	1920	29.2	1910
59.3	1950	39.7	1880	27.1	1900
58.3	1950	39.1	1880	26.5	1870
58.1	1980	38.1	1990	25.1	1880
56.8	2010	37.5	1950	13.5	2040
55.9	2000	36.7	2030	11.0	2110

此の実験のつゝきは亀山直人，井野司郎，井上嘉亜（²³）が実験したが，報告は全く同様であり，多少高目の温度を出している。

此の融点図から井上（²⁵）はCaC₂の融点は2270°C，融解のエントロピーは5.1，融解熱は12.88 kcal/molの値を推定した。

(2) 溶融後の結合状態と溶融状態での反応について

融解後の状態については冷却後，常温の物性から推定するのと常温から1000°C附近までの実験から推定するものと，融点或は溶融後の物性から研究するものとが考えられる。mCaC₂·nCaOの存在については亀山，井上及び井上の報告以外に見あたらぬが，CaC₂·CaOについては早くから論議がある。

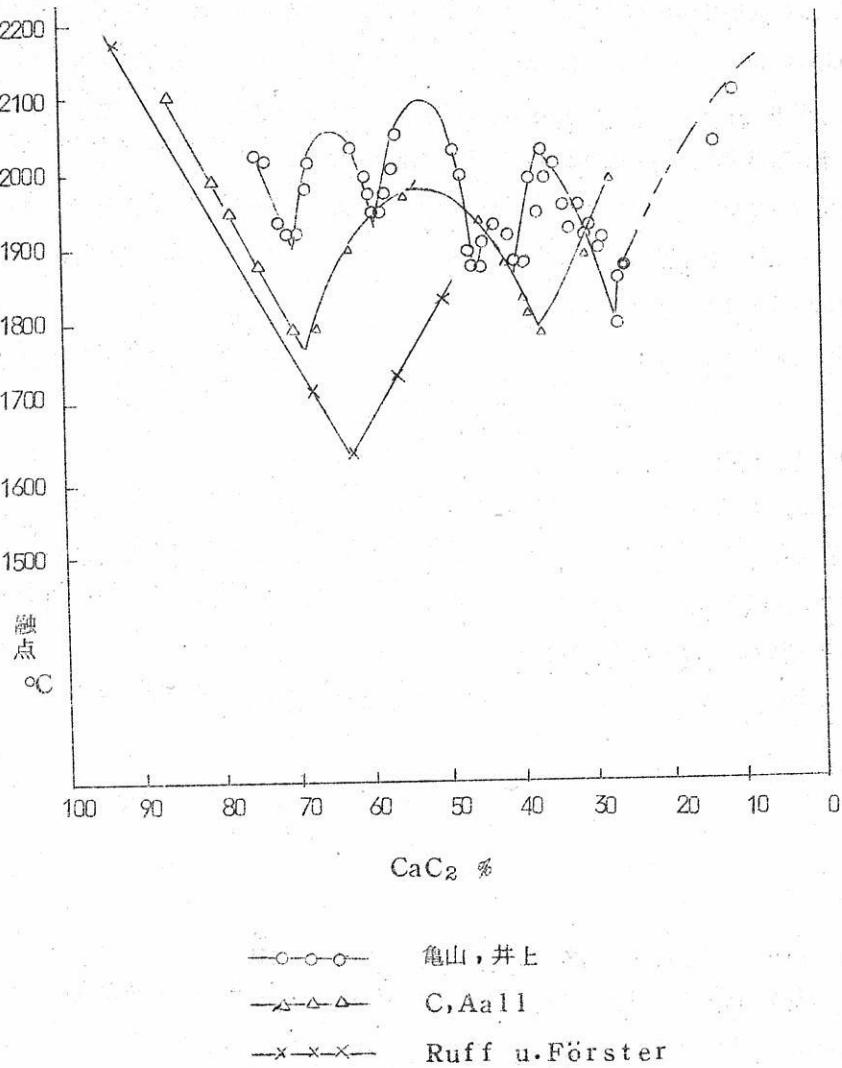


図 3 図 CaC₂-CaO 系の融点

常温附近の物性から論議するものとしては、Schlumberger⁽²⁰⁾がCaC₂70%附近で電導度に急激な変化のあることより、CaC₂.CaO の存在を肯定し、C. Aa 11⁽²¹⁾は勿論自身提案したので、電導度、密度から主張している。これに対し、向坊、山中は密度からは分子間化合物の存在は明らかでないと述べている。1000°Cまでの所では、GeId⁽³⁰⁾は膨脹係数からCaC₂.CaO の存在を否定し、Bredigは600°C附近までの高温X線カメラでCaC₂ I, II, III, IV, の転移は調べているが、

$\text{CaC}_2 \cdot \text{CaO}$ について考へていない。C. Aa11 は融点の外、融体の密度その他からも $\text{CaC}_2 \cdot \text{CaO}$ の存在を主張し、 $\text{CaC}_2 \cdot \text{CaO}$ の生成熱は -37.4 kcal/mol としている。又亀山、井上及び井上は $m\text{CaC}_2 \cdot h\text{CaO}$ の存在を融点測定から認めている。

以上が現状であるが、このような分子間化合物が如何なる状態のとき存在するか、即ち融点附近及び溶融状態で存在する（井上⁽²⁵⁾はこれを推定している）か或は常温までこの状態をもちこむかどうか、又從つてX線分析や密度にあらわれ、一或は C. Aa11 の言う様に -37.4 kcal/mol といつた大きな生成熱をもつ結合であるか、水和物或は熔媒和程度のよわい結合であるかどうか、融点測定の場合に多相混合となつて複雑な山や谷を生ずる可能性があるかどうか等、同じこの融点図の山や谷の解釈についても、溶融後の状態或は物性が更に明にされない限り、明にはならない。

前に述べたように、溶融後の CaC_2 の物性測定には多くの困難が伴うので伸々進展しがたいが、今後多数の研究の出ることを期待する。溶融後の反応は物論溶融後の状態が判らなければ明にならないが、Ruff 及び Forster や井上が報告したよう $\text{CaC}_2 + 2\text{CaO} = 3\text{Ca} + 2\text{CO}$ の反応が結果的にみて行われていることは確である。

今後溶融状態の $\text{CaC}_2 - \text{CaO}$ 系の研究が盛になることを期待して筆を描く。

以上

文 献

- (1) Hansen : Electro Chem. & Met. Ind. 7, 427 (1909)
- (2) Rudolphi : Z. anorg. u. allg. Chem. 54, 856 (1907)
- (3) Tiede & Birnbräuer : ibid. 87, 129 (1914)
- (4) Borchers & Rothmund : Z. Elektro Chem. (1902)
- (5) Lampen : J. Am. chem. Soc. 28, 2846 (1906)
- (6) Ruff & Förster : Z. anorg. u. allg. chem. 131, 32, 339
342 (1923)
- (7) Ruff & Josephy : ibid. 153, 17 (1926)
- (8) A. Moissan : Compt. Rend. 127, 917 (1899), 138, 243 (1904)
Bull. Soc. chim. 21, 921 (1899) etc.

- (9) Hackspill & Botolfsen : Compt Rend. 173, 151 (1921)
- (10) Botolfsen : Ann. Chim. 18, 5 (1922)
- (11) H.H.Franck & Mitarbeiter : Z.anorg.u.allg.chem
232, 61, 84 (1937)
 Landolt "Tabellen" 5Aufl. Erg I 821
 ibid Erg III 2762
- (12) Roth ibid Erg I 821
- (13) D.R.RosseI : U.A.P. 1, 271, 209
- (14) Dekay Thompson : Metal.Chem.Eng. 8, 324 (1910)
- (15) Briner & Kuhne : Compt.Rend. 156, 621 (1913)
 J.Chim.phys. 12, 439 (1914)
- (16) Krass & yee : J.Am.chem.Soc. 46, 1360 (1924)
- (17) Lorenz : Z.anorg.U.allg.Chem. 173, 283
- (18) De Forcrand : Compt.Rend. 120, 682 (1895)
- (19) Guntz & Bassett : J.Chim.phys. 4, 1 (1906)
- (20) Schlumberger : Z.angew.chem. 39. 213 (1926)
- (21) C.Aall : Contribution a l'etude du carbure de
 Calcium industriel (1940), Compt.Rend.
201, 451 (1935). etc.
- (22) 青野武雄 : カーバイド製造法 (昭和25年東洋経済新報社)
 工化 62, 349 (1941)
- (23) 亀山直人, 井上嘉龟其他 : 工化 44, 825, 929, 933 (1941), 45
 656 (1942), 46, 1.5 (1943), 47, 95, 860
 (1944)
- (24) 亀山直人, 浦口勇三 : 工化 45, 1147 (1943), 47, 860 (1945),
48, 57 (1946), 53, 101, 143 (1950)
- (25) 井上嘉龟其他 : 工化 52, 14, 135 (1949), 56, 524 (1953)
 工業物理化学特輯第5集
- (26) 浦口勇三 : 工業物理化学特輯第5集

- (27) 向坊隆, 山中義雄 : 工化 56, 73, 232, 313, 920 (1953), 57, 191
(1954), 58, 643 (1955),
日本化学会34年7月年会講演
- (28) 塩 谷 繁 雄 : 工化 61, 414 (1958)
- (29) M.A.Bredig : J.phyo.Chem. 46, 801 (1942)
- (30) P.V.Geld, F.S.Marson, N.N.Serebrenikov : Doklady
Akad.Nauk (U.S.S.R) 68, 123 (1949)
- (31) 渡辺忠作 : 電化 昭和33年10月号「カーバイド特輯号」

SiO_2 — TiO_2 —KF 系 及び B_2O_3 —CdO—La₂O₃系
系ガラスの表面張力

大工試 ○泉谷徹郎 小川博司
橋本公作

1 緒 言

この実験は光学ガラスの脈理と均質部分の表面張力を推定するために行つたものである。というのは脈理の消失の難易は Silverman¹⁾ や Marwedel²⁾によれば主に表面張力の大小によつて決定され、脈理の表面張力が均質部分に比し大きい場合は消失し難いと云われているからである。 SiO_2 — TiO_2 —KF 系 ガラスの脈理は弗化物がとんで KF → K₂O になつてゐると考えられ、又 B_2O_3 —CdO—La₂O₃ 系ガラスの脈理は B_2O_3 poor になつてゐると考えられる。そこで弗化物 poor 或は B_2O_3 poor の組成のガラス融液の表面張力が元のガラスに比し、どうなつてゐるかを知ろうとしたわけである。

なおガラスの表面張力は一般にガラス融液の構造を知る上からも興味ある性質で、その温度系数はわずかに負か或は正といふ異常性を示す、即ち Eötvös の式
 $\sigma (m/\rho)^{\frac{2}{3}} = K (T_c - T)$ において K が異常に小さく、分子の会合状態の存在を暗示している。その他、ガラスの表面張力は失透、泡切れ、脈理と密接な関係を有し、ガラス製造上でも重要な性質である。

2 実 験 方 法

ガラスの表面張力測定法には種々の方法があるが、高温度におけるガラス融液についての測定方法として L. Shartsis³⁾ によってなされた熱天秤を用いてのつり環法 (Dipping Cylinder Method) あるいは Jaeger⁴⁾ によってなされた最大泡圧法等が知られている。そして前者による値は後者のそれより僅かに低いといわれてゐるが、ここでは Dipping Cylinder Method によつて測定した。

(i) 装置と操作

Fig. 1 は熱天秤による表面張力の測定装置を示したものである。調節スタンドに取付

けられた電気炉は自由に上下移動ができるようになつており、その中に置かれた白金3つぼ中の試料融液の表面に熱天秤の一つの腕からつるされた白金肉薄円筒の最下部が接し、白金円筒の引きが熱天秤により測定される。測定に用いられた円筒の上部はFig. 2に示すように2本の白金線が十字形に交わり、その接合点において白金線と結ばれ、熱天秤の腕に連結する。なお温度調節は電子管式温度調節器を用い $\pm 3^{\circ}\text{C}$ 以内に保つた。

さて、試料内器の白金ロデウム3つぼ(約70cc)にガラス試料を適當量入れ、炉中の耐火板上に設置する。そして熱天秤により白金線でつるされた円筒の重量を測定する。(Fig. 2A)。

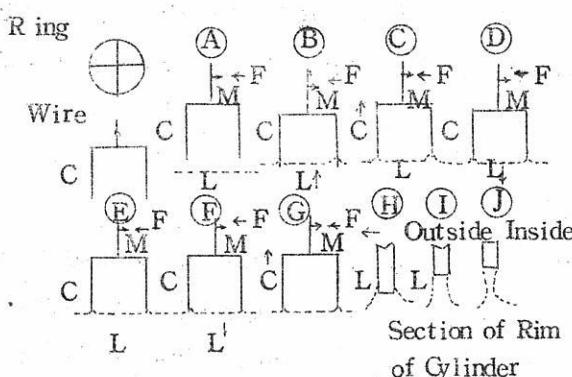


Fig 2. Various stage in surface tension measurement: C, cylinder; F, fixed index; L, liquid level; M, movable index.

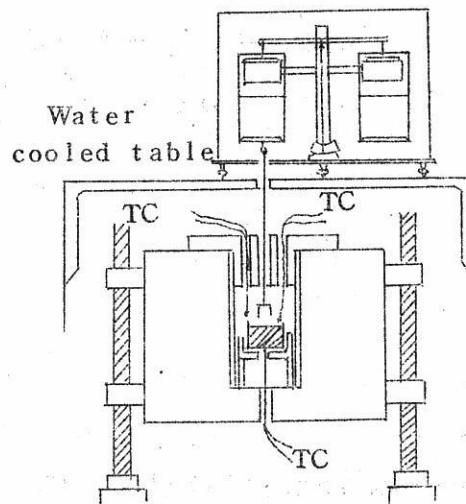


Fig 1. Schematic diagram of Surface tension apparatus.

次に調節スタンドにより試料の液面をつるされた円筒に近づける。(この際ガラス試料では表面張力の引きが大きく、天秤ビームにStopperをつけておく必要がある)充分接近すると、液の表面張力により強く引張られる。(B)そこで天秤ビームが傾くが、そのbalanceが平衡になるまで分銅を加え、その

点の重量を記録する。次に液面を下げ、この操作を円筒と液面とが離れる瞬間まで続けるFig. 2 の (A) から (G) までの状態は表面張力測定の個々の過程を示している。

(C) 状態における重量と (A) 状態における重量の差は液の表面張力により引起された力を示しているが、この値は真の値より低すぎる値である、(C) の時の値と同筒が液面を離れる瞬間の最大の値との差はガラスの種類によつて異なる。(B) 状態の時の白金円筒との接触における一般的な形は (H) に示すが、この時円筒に付着している液の接触角は零ではない。この方法では接触角が零であることが必要であり、その時の値が真の値である。(J) は円筒と液面とが離れる瞬間の液の附着状態を示す。精度はガラス試料の場合、小数以下 1 けた目が ± 0.5 の範囲で信用できると考えられる。

(ii) 計 算

Dipping-Cylinder method は上述のように白金内薄円筒の底縁が融液との接触において、円筒を引く力から求められるのであるが、今補正項を考えない、仮の表面張力を σ とすれば、円筒底縁の内外二つの円周を考え、

$$\sigma = F / 4 \pi R \quad (\text{dyne/cm}) \quad (1)$$

F は円筒に及ぼす最大の力である。所が実際の測定において、円筒にはいくらかの有限の厚さがあり、補正係数を考慮しなければならない。この補正項には、その温度における液の密度が含まれている。Verschaffelt⁵⁾ によれば、補正された表面張力の値 σ' は

$$\sigma' = F / 4\pi R \left[1 - \left\{ 2.8284 + 0.6095 \sqrt{\frac{h}{R}} \right\} \frac{\delta}{\sqrt{hR}} + \left\{ 3 + 2.585 \sqrt{\frac{h}{R}} + 0.371 \frac{h}{R} \frac{\delta^2}{hR} \right\} \dots \dots \right] \quad (2)$$

ただし $F = gW_{\max}$ 。 W_{\max} は円筒に及ぼす最大の引き (gr)、 $h = \frac{F}{\pi R^2 \rho} = \frac{W_{\max}}{\pi R^2 \rho}$ 。
2 ρ は円筒の厚さ、R は円筒半径、 ρ は融液の密度、g は重力の加速度である。 (2) 式における補正項だけを別に考えると、補正係数 V は

$$V = 1 - \frac{2.8284 \delta}{\sqrt{hR}} - \frac{0.6095 \delta}{R} + \frac{3 \delta^2}{hR} + \frac{2.585 \delta^2}{R \sqrt{hR}} + \frac{0.371 \delta^2}{R^2} \dots \dots \quad (3)$$

ここで円筒の寸法 R、 δ は既知のものであり、V は $\frac{1}{h}$ 又は $(\rho/W_{\max})^{1/2}$ についての二次式である。そこで補正項の R、 δ がきまり融液の密度 ρ が求められれば、 (ρ/W_{\max}) を横軸として任意に決め、V を縦軸として二次函数の補正曲線を描ける。(Fig. 3)。この補正曲線を利用すれば V が容易に得られ、結局表面張力 σ' は次式で求められる。

$$\sigma = \frac{FV}{4\pi R} = \frac{g \cdot W_{max}}{4\pi R} \times V \quad (2)$$

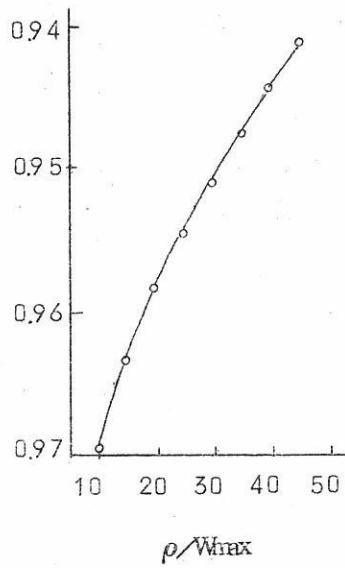


Fig. 3 Verschaffelt correction
vs. ρ/W_{max}

Fig. 3 は用いた白金円筒の
 $2\delta = 0.013\text{ cm}$ (遊動顕微鏡を用
いた), $R = 0.6125\text{ cm}$ の測定値
に基づいて得た補正曲線である。

Table. 1 は予備実験として普通
の液体について測定しその既知の値と
比較したものである。

(iii) 密度測定法

W. Hanlein⁶⁾により使用された
溶融塩 (NaCl 等) を浮力液として
用ひる方法は, $\text{BaO}_3-\text{CaO}-\text{La}_2\text{O}_3$
系ガラスが NaCl と反応するのでこれ
を避け, ここではガラス融液中に白金
のおもりを浸し, その浮力と, 常温に
おける水中につけられた時の浮力から
計算する方法をとつた。

Table 1. Comparison of measured value and known
value on surface tension

Liquid	σ dyne/cm	$\sigma \cdot 1$ dyne/cm	known value
Distilled water	73.1 (29°C)	70.3	72 (25°C)
Ethyl alcohol	22.9 (29°C)	21.6	22 (30°C)
〃	23.7 (18°C)	22.3	23.0 (15°C)

密度を ρ とすると

$$\rho = \frac{P - P_s}{\text{白金のおもりの水中における浮力}} \times \rho_t$$

ここで P は白金のおもりと白金線の空気中の重さ, P_s はガラス融液中の重さ, ρ_t は蒸溜水の常温 t °Cにおける密度である。装置は表面張力の場合と同じ熱天秤を利用し、約 90 CC の白金ロジウム 3 つぼと、高さ 2 cm, 直径 0.4 cm の白金のおもりを使用した精度は小数以下 3 けた目が ± 0.002 の範囲で信用できると考えられる。

3 実験結果

$\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-KF}$ 系ガラスはエレマ炉により白金るっぽ中で 1350 °C で 150 g を 40 分で溶融し、 $\text{BaO-CaO-La}_2\text{O}_3$ 系ガラスは 1250 °C で 200 g を 25 分間で熔融し試料とした。

(A) $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-KF}$ 系ガラスの表面張力

1) 表面張力と時間との

関係

試料を入後 80 分で 1100 °C まで温度をあげ、以後一定温度に保持した結果を Fig. 4 に示す。

STK 1 のフッ化物を含むガラスは最初の 30 分間に相当に変化し表面張力は増大するが、その後の変化はゆるやかとなる。STK 4 の酸化物ガラスではかかる変化は見られない。そこで以後の測定は 80 分で所定の温度に達し、30 分後に測定した。

2) 表面張力と温度との関係

Table 2 に示したように両者のガラスとも負の温度係数を有し、フッ化物を含むガラスの方が負の温度勾配は急である。

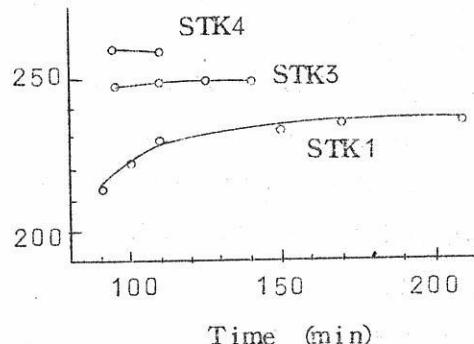


Fig. 4 Increase of surface tension with duration of treatment at 1100 °C for STK-1 and STK-4 glasses.

Table 2. Variation of surface tension of glass
STK1 and STK4 with temperature

glassno	SiO ₂	TiO ₂	KF	K ₂ O	1100	1200	1300 °C	$\frac{\Delta\sigma}{\Delta t}$
SKT1	55	20	25		σ 230	217	194	-0.18
					σ' 222	210	187	
					ρ 2317	2294	2280	
STK4	55	20	-	25	σ 259	245	241	-0.08
					σ' 251	237	233	
					ρ 2378	2358	2344	

3) 組成との関係

a) フッ化物の影響

Table 3. および Fig. 5. に示した
ように KF の減少と共に 1100 °C における
表面張力および比重は増大している。
一方常温では KF の減少と共に比重は減じ
ていることが注目される。

b) SiO₂ 及び Al₂O₃ の影響

Table 4. で STK1 のガラスト STK5, 8 の 1100 °C の表面張力を比較してみると、
SiO₂ の増加による表面張力の増加
よりも Al₂O₃ による影響の方が大である
ことが認められる。

以上から、フッ化物が揮発して酸化物に
変つた場合でもるつぼから SiO₂, Al₂O₃ がガラス中に入つてきて脈裡となつた場合で
も表面張力は増大することが分る。

(B) B₂O₃–CdO–La₂O₃ 系ガラスの表面張力

1) 表面張力と時間との関係

BCL 1, 2, 6 について 60 分で 100 °C まであげ、その後の時間による変化を

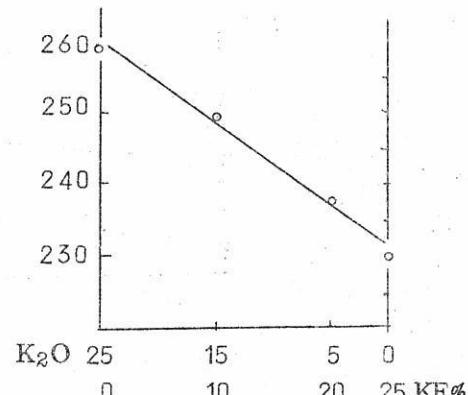


Fig. 5 Effect of Fluoride on
the surface tension
at 1100 °C

Fig.6 に示す。この系のガラスは時間によりさほど変化していない (2-3 dyne) そしてその変化は略々直線的である。

Table 3. Effect of fluoride on the surface tension at 1100 °C

Glass no	SiO ₂	TiO ₂	KF	K ₂ O	σ	σ'	ρ_{1100}	ρ
STK 1	55	20	25		230	222	2.317	2.630
2		20	5		238	230	2.336	2.597
3		10	15		250	241	2.363	2.581
4			25		259	251	2.378	2.569

Table 4. Effect of Al₂O₃ on the surface tension at 1100 °C

glass No	SiO ₂	TiO ₂	KF	Al ₂ O ₃	σ	σ'	ρ_{1100}	ρ
STK 1	55	20	25	-	230	222	2.317	2.630
STK 5	58	20	22	-	242	233	2.309	2.578
8	55	20	22	3	246	237	2.302	2.572

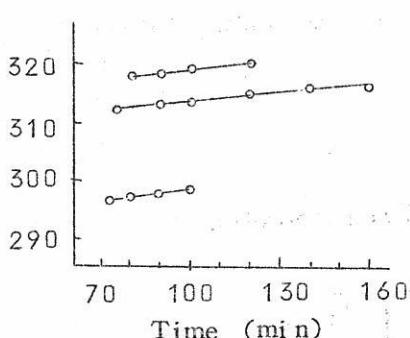


Fig.6. Increase of surface tension with duration of treatment at 1100 °C for barate glasses.

2) 表面張力と温度との関係

この系のガラスの温度係数を得るために 1050 °, 1100 °, 1200 °Cについて個々の試料で、それぞれ同一時間保つて測定したが、はつきりした関係が得られなかつたので、BCL-3 の試料について上昇あるいは下降して連続的に測定してみた。その結果は Fig.7 (a), (b) に示す。

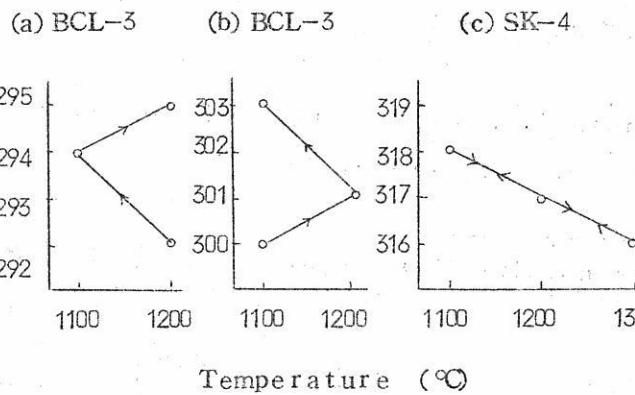


Fig. 7. Variation of surface tension of borate glass and SK-4 with temperature.

図は温度を上昇しても σ は増大し、また下降しても σ は増大し、はつきりした関係を示していない。むしろ図は温度の上昇、下降に關係なく時間と共に増大していると見なされる。したがつてこれらの結果は揮発によるものと推察される。そこで揮発成分の少ないSK-4のガラスについて同じような実験を試みたが、Fig. 7 (c) に示すように再現性のある結果が得られた。ゆえに Fig. 7 (a), (b) の結果は揮発によるものと考えてよい。すなわち、この系のガラスの表面張力の温度係数は非常に小さく、そのため揮発の影響により複雑な結果を与えたものと考えられるが、Fig. 7 (a), (b) の図から、わずかに負の温度係数をもつているように思われる。

3) 組成との関係

a) B_2O_3 の影響

Table 5. Effect of B_2O_3 on the surface tension at 1100 °C

	B_2O_3	CdO	La_2O_3	σ	σ'	ρ_{1100}
BCL-4	1	1	0.29	327	314	4.681
2	1.1	1	0.29	313	300	4.489
5	1.2	1	0.29	289	278	4.398

Fig 8.およびTable 5. から明か
なように B_2O_3 の減少と共に表面張力は
このモル範囲において大体直線的に増大し
ている。

又 CdO , La_2O_3 の増加と共に表面張力
は増す結果を得た。

著者らの実験によれば、この系のガラス
は B_2O_3 , CdO , 特に B_2O_3 が最も揮発
し、したがつて脈裡の組成は B_2O_3 が減じ
 La_2O_3 に富んだガラスと考へられる。し
たがつてこの系の脈裡は、上の実験から均
質部より大きな表面張力を有すると考えら
れる。

b) KI, TeO_2 の影響

KI, TeO_2 をホウ酸ガラスに添加すると、白金るっぽをぬらさないようになる。
その効果は TeO_2 の方が著しい。そこでぬれと表面張力の関係を見るために次の実験
を行つた。

BCL_2 のガラスに KI を各々 10%, 20% 添加したものについて測定した。

Table 6. より明かなように KI の添加により表面張力の著しい減少が見られる。

Table 6. Effect of KI on surface tension of
borate glass at 1100 °C

glass No	B_2O_3	CdO	La_2O_3 (mol)	KI wt%	σ
BCL 2	1.1	1	0.29	-	313
7	1.1	1	〃	1.0	282
8	1.1	1	〃	2.0	273

また BCL_2 ガラスについて TeO_2 をそれぞれ 0.5, 1.0% 添加したガラスについて
測定した。 TeO_2 の添加により表面張力は減少の傾向にある。

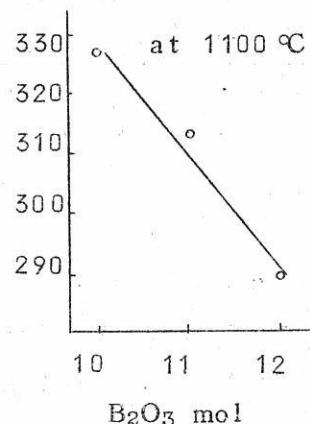


Fig 8. Effect of B_2O_3 on
the surface tension
at 1100 °C

Table 7. Effect of TeO_2 on surface tension of borate glass at 1100 °C

glass No	B_2O_3	CdO	La_2O_3 (mol)	TeO_2 wt%	σ
BCL 2	1.1	1	0.29	—	313
BCL 9	〃	〃	〃	0.5	307
10	〃	〃	〃	1.0	289

普通のつぼをぬらさないガラスの表面張力は大きいと考えられるが、逆な結果が出ている。測定法に問題があるのかも知れないしこの点については他の方法で測定し比較検討してみることが必要であるが、実験結果はそれが必ずしも液の表面張力によつてのみ決定されるものでないことを示すようにも思われる。

4 結 論

- (1) $\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{KF}$ 系ガラスの脈裡はフッ化物の少ない組成から成り、その表面張力は均質部分のそれより大で、したがつて消失し難い。
- (2) $\text{B}_2\text{O}_3-\text{CdO}-\text{La}_2\text{O}_3$ 系ガラスの脈裡は B_2O_3 の少ない、 La_2O_3 の多い組成と考えられ、その表面張力は均質部分のそれより大で、したがつて消失し難い。

参 考 文 献

- 1) W.B. Silverman: I. Am Cer. Soc. 25, 168 (1942)
- 2) H. Jacobsen-Marwedel: Glastechn. Ber. 29, 233 (1956)
- 3) L. Shartsis: J Research Nat. Bureau Standards, 38, 241 (1947); J Am Ceram. Soc. 31, 23 (1948)
- 4) F.M. Jaeger: J Am Ceram Soc 23, 14 (1940)
- 5) F.C. Champion & N. Davy: Properties of matter (1937)
- 6) W. Hanlein: Glastechn. Ber. 10, 126 (1932)

八三酸化ウランの反応活性に関する研究

(第3報)

八三酸化ウランの反応活性について

大阪金属工業株式会社 宇 梶 六 夫

On the Reactivity of Uranouranic oxide prepared by thermal decomposition of Uranyl nitrate (U NH), Ammonium diuranate (ADU) and Uranium peroxide (UPO), (On the Reactivity of Uranouranic oxide, 2nd Report) by Rokuo Ukazi

This 2nd report concerns the comparative study in reactivity of uranouranic oxide obtained from U NH, ADU and UPo, which are almost identical in the kinds and the amounts of chemical impurities.

The rates of reduction by hydrogen, hydrofluorination by hydrogenfluoride, fluorination by fluorine and oxidation by oxygen were measured. In all these reactions, uranouranic oxide (U_3O_8 II) obtained from UPo was the most reactive, uranouranic oxide (U_3O_8 I) obtained from ADU was next and uranouranic oxide (U_3O_8 III) obtained from U NH was the most unreactive among the three, especially in the reduction accompanied by hydrogen. In the following studies, therefore, I shall take, as the measure of reactivity of uranouranic oxide, the rate of reduction by hydrogen which is convenient to determine.

緒 言

八三酸化ウランの結晶系については Katz⁽¹⁾ および Grønvold⁽²⁾ が斜方晶系であることを報告しているが、ASTMカード⁽³⁾にはこの外に六方晶系のカードもある。また結晶系からみた八三酸化ウランと二酸化ウラン間の変移については、多くの研究^{(4)~(7)}がなされているが、八三酸化ウランの化学的な反応活性に関しては Bruce 等⁽⁸⁾ が製造法の相異により相當に異なることを単に述べているに過ぎない。

著者は第1報⁽⁹⁾ にのべた硝酸ウラニル、重ウラン酸アンモニウムおよび過酸化ウランから、第1報でのべた方法に従つて造つた3種の八三酸化ウラン（それぞれ U_3O_8 I, II, III とする）について、その反応活性の相異を水素還元反応、フッ素化反応および酸化反応（いずれも常圧）の速度から調べたのでその結果を報告する。

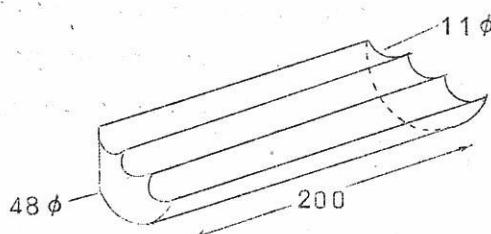
I. 実 験

1. 試 料

上記3種の U_3O_8 はすべて 600°C 2時間空気中で熱分解によつて造つたもので、窒素その他の不純物の混入をできるだけ少ないと目としたものである (U_3O_8 : 99.9% 以上, Fe: 0.001, Ni: 0.001, Si: 0.002, Th: 0.005, N₂ < 0.01 wt %)。結晶系はすべて斜方晶系であり、また $\%_{\text{u}}$ モル比もすべて 2.67 ± 0.01 である。

2. 水素還元反応速度の測定

水素はパラジウム触媒 (250°C) およびモレキュラーシーブ (No. 4 A) を通した後、さらに液体酸素トラップを通して精製したが、その露点は約 -70°C であつた。加熱には自動調節付横型管状炉を使用し、反応管はモネルメタル製 $900 \times 50\phi$ (内径 3.75 mm 単位)、試料ポートは第1図のような磁製三子型を用い、これに上記3種 U_3O_8 を盛り、こ



第1図 試料ポート

れを反応管内に入れて、所定の温度および水素流量で所定時間同時に還元を行ない、3種試料をなるべく同一条件で反応させるようにした。反応後水素気流中で冷却し、空気中に取り出し後でのべる方法で $\%_{\text{U}}$ モル比を決めた。

また別に熱天秤（応用理化工業K.K製、ORK-B型）により一定還元温度で、還元による重量減を時間的に追跡した。

3. フッ素化反応速度の測定

フッ化水素（大阪金属工業K.K製）はHF 99%以上 (H_2SiF_6 : 0.4%以下, H_2O : 0.5%以下, H_2SO_4 および H_2SO_3 微量) のものを用い、フッ素（大阪金属工業K.K製）は F_2 : 98% (不純物は主としてHF) のものを使用した。装置は水素還元の場合と同じものを用い、試料ポートはモネルメタルまたは銅製の三子型を用い、これに前記3種の U_3O_8 を盛り、反応管内に入れ、後述するような所定の条件でフッ素化した。反応後はアルゴン気流中で冷却し、空気中に取り出し後述するような方法で未反応 U_3O_8 および UF_4 , UO_2F_2 を分析し活性度をしらべた。

4. 酸化反応速度の測定

酸素気流中、熱天秤（前出）によつて重量変化を追跡した。酸素は市販品 (O_2 : 99.9%以上) をそのまま使用し、流量は天秤に振動をあたえない範囲に大きく（大体 0.5 l/min ）して行なつた。

5. 4価と6価のウランの分離定量

水素還元過程では $\%_{\text{U}}$ モル比が $\frac{8}{3} \sim 2.0$ 間に変わるので、 UO_2 の生成率を知るためにこれを分析定量する必要がある。著者は Rodden⁽¹⁰⁾ の重量法 (UO_x を空気中加熱して U_3O_8 として秤量する) の他に、次のような分離定量法も併用して検討した。

すなわち、Lundell等⁽¹¹⁾ の方法を改良して、試料ウラン酸化物約0.5 gr を10~15 mlの稀フッ酸で処理し、小塊を碎き充分かく拌してから dil H_2SO_4 15 mlを加えると、 U^{IV} から不溶性 UF_4 が析出し、 U^{VI} から可溶性の UO_2F_2 が溶液に移る。ここで Lundell 法による濾別の煩をさけて、そのまま硼酸冷饱和液 100~150 ml 中に移し、 UF_4 が溶解するまで充分かく拌してから KMnO_4 標準溶液で $\text{U}^{IV} \rightarrow \text{U}^{VI}$ まで滴定する。滴定の終つた溶液を硫酸の白煙のできるまで加熱濃縮して硫酸塩としてから、 Hg-Zn で還元し (U^{IV} まで) KMnO_4 標準液で全ウラン量を求める。この方法によれば予備試験の結果 $\%_{\text{U}}$ モル比で精度±0.01が得られた。

6. フッ素の分析

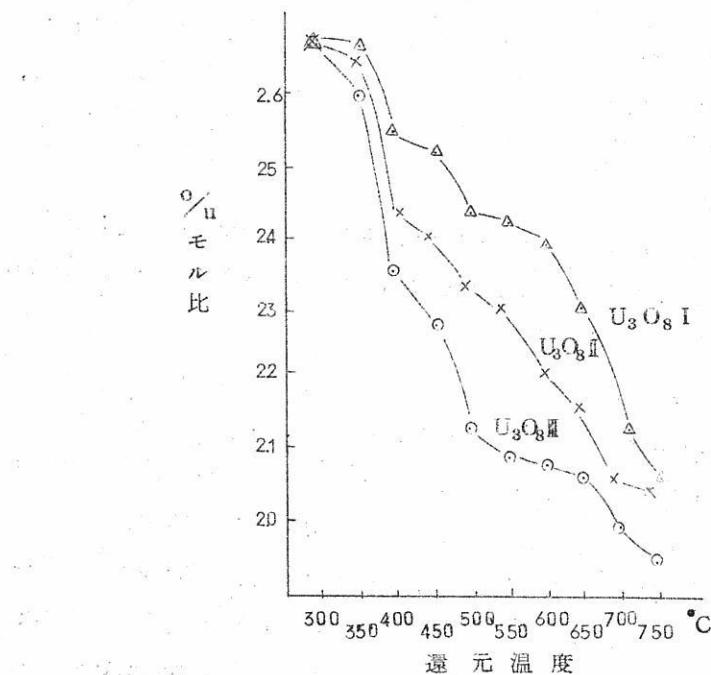
Rodden (前出 p. 227) および Treadwell 等⁽¹²⁾ の溶液法をとり、指示薬にアリザリン S を用い、硝酸トリウム標準液で ThF_4 の析出し終る（微紅色を呈する）まで滴定した。

II. 結 果

1. 水素還元における反応活性の比較

(1) 一定時間における還元度に及ぼす温度の影響

試料は約 5 gr を用い、反応温度を $300^{\circ}\sim 750^{\circ}\text{C}$ (50° 間隔) にとつて試験した。その結果を第 2 図に示す。



第 2 図 一定時間における還元度に
およぼす温度の影響

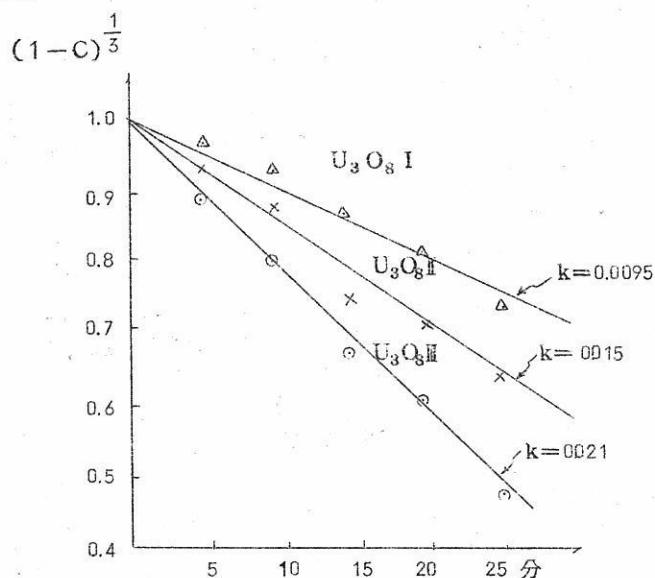
還元時間 30 分

水素流量 $2\ell/\text{min}$ 常圧

(2) 一定温度における還元の時間的進行

前節(1)の結果から比較に適当な温度として、 500°C をとつた。試料は白金ルツボの底面に薄くひろげた。重量は見かけ比重によつて異なるが大体 0.25 gr 前後を使用し、

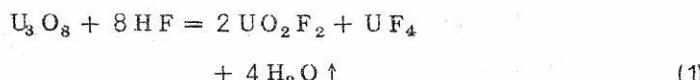
熱天秤を用いて水素還元による重量減を時間的に追跡し、その減量曲線から時間による UO_2 の生成率 C (UO_2 モル比)の増加を求めた。結果は第3図に示す。この減量曲線から求めた $\%_{\text{U}}$ モル比と化学分析からの $\%_{\text{U}}$ モル比とを比較したら、±0.01の範囲で一致した。



第3図 一定温度における還元の時間的進行

2. フッ化水素によるフッ素化における反応活性の比較

この反応では次式の起ることが考えられる。⁽¹⁾

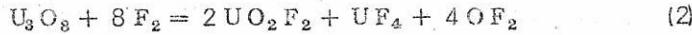


従つて、まず反応後の固体残渣中からエチルアルコールにより UO_2F_2 を抽出してこれを定量する方法をとつた、結果は第1表に示す。⁽¹⁾

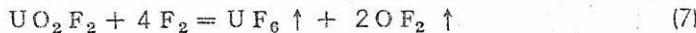
第1表 フッ化水素によるフッ素化生成物中に残つた U_3O_8 の量
反応温度 500 °C, 反応時間 10分, フッ化水素の流量 3ℓ/min 常圧

	$\text{U}_3\text{O}_8 \text{wt\%}$	$\text{UF}_4 \text{wt\%}$	$\text{UO}_2\text{F}_2 \text{wt\%}$
$\text{U}_3\text{O}_8 \text{I}$	26.5	30.5	44.3
$\text{U}_3\text{O}_8 \text{II}$	2.0	33.2	63.1
$\text{U}_3\text{O}_8 \text{III}$	1.2	38.4	60.2

3, フッ素によるフッ素化における反応活性の比較
低温では主として次の反応が起るといわれている。^{(1),(8)}

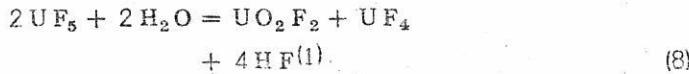


高温ではこの外に次の反応が予想されている。^{(1),(8)}



従つて反応後の残サには未反応 U_3O_8 の他に, UF_4 , UO_2F_2 および UF_5 などがある。

残サの分析には UF_5 だけが次式により



加水分解を受けて HF を生ずるので, 反応残サをまず水に溶かし, ただちに HF を中和滴定して(8)式より UF_5 の量を知つてから, 前述の方法に従つて UO_2F_2 , UF_4 および U_3O_8 をさし引き分析した。結果は第2表に示す。

第2表 フッ素によるフッ素化生成物中に残つた U_3O_8 の量

試料	U_3O_8 wt%	UF_5 wt%	UO_2F_2 wt%	UF_4 wt%	UF_6 wt%
U_3O_8 I	2.3	17.5	54.3	24.3	—
U_3O_8 II	1.0	18.8	58.4	20.1	—
U_3O_8 III	—	16.3	59.5	16.1	2.0

反応温度 $200^\circ C$, 反応時間 10分,

フッ素の流量 $0.5 \ell/min$ 常圧

4, 酸素による酸化における反応活性の比較

$500^\circ \sim 750^\circ C$ で UO_3 の収率から調べたが, U_3O_8 III を除き酸化反応の進行が遅く定量的な比較が困難であつた。

Ⅲ. 考察および総括

水素還元(第2, 3図), フッ化水素によるフッ素化(第1表)およびフッ素によるフッ素化(第2表)の結果から明らかのように, どの反応の場合でも U_3O_8 III がもつとも反応活性に富むことがわかる。

これらの反応のうち, フッ素化では(1), (2)式に示すようにどの場合も UF_4 が生成し, これが sintering を起こし易く⁽¹³⁾, 未反応 U_3O_8 粒子の表面を被い, その結果 U_3O_8

* この他に U_2F_9 などの生成が考えられるが, この研究にはとくに問題はない。

粒子面への反応気体の拡散を困難にすることが予想されるので、反応の進行は単純ではない。酸化反応では量的な比較が困難である。

一方水素還元では UO_2 (比重 10.97⁽¹⁾) が U_3O_8 (比重 8.39⁽¹⁾) より比重が大きいこと、および sintering を起こし難い事実 (第 11 報でのべる) とから、 U_3O_8 粒子の周囲に生成した UO_2 層はおそらく収縮して裂け目を生じ、その結果反応気体の U_3O_8 面への拡散を困難にすることはないものと思われる。この推定の正しいことは、熱天秤による測定結果 (第 3 図) から速度式 $(1-C)^{\frac{1}{3}} = 1 - kt$ ($C : \text{UO}_2$ モル %, $k : \text{反応速度定数}$, $t : \text{反応時間 min}$) が大体成立する事実からわかる。

以上のことから、 U_3O_8 の反応活性の比較には以後熱天秤による水素還元の速度定数 k を用いることにした。

終りに本論文の執事にあたり終始懇切なご指導をいただいた京都大学教授佐々木申二先生に深く感謝します。また本研究に関する化学分析にご指導ご協力をいただいた理化学研究所主任研究員島誠博士に感謝します。さらに本研究の発表を許可された大阪金屬工業株式会社、研究にあたりご指示をいただいた同淀川製作所所長専務岡村一夫博士および同化学部次長久保内良彦博士に感謝します。またこの研究に協力された同研究課の和田裕之、前田信幸両氏の労にお礼申し上げます。

参考文献

- (1) J.J.Katz, E.Rabinowitch : "Chem. of uranium", NNES, 250, 269, 271, 294, 396 (1951), McGraw Hill, New York.
- (2) F.Grønvold : Nature 162 70 (1948)
- (3) ASTM card (1957)
- (4) K.B.Alberman, T.S.Anderson : J.Chem.Soc., 303 (1949)
- (5) F.Grønvold : J.Inorg.and Nuclear Chem., 1 357 (1955)
- (6) J.Belle, L.T.Jones : u-oxide Data VII, WAPD-PWR-PMM-904, Dec. 3, (1956)
- (7) G.T.Seaborg, J.J.Katz : "Chem. of Actinide Elements", NNES, 138 (1957), McGraw Hill, New York.
- (8) F.R.Bruce, et al : "Process Chem", 123, 137 (1958), Pergamon, New York etc.

- (9) 第1報, 硝酸ウラニル, 重ウラン酸アンモニウムおよび過酸化ウランの熱分解について: 日本原子力学会誌, 1 405 (1959) No.7
- (10) C.J.Rodden : "Anal. Chem. of Manhattan Project", VIII-1, 46 (1950), McGraw Hill, New York.
- (11) G.E.F. Lundell, H.B.Knowles : J.A.C.S., 47 2642 (1925)
- (12) F.P.Treadwell, W.T.Hall : "Anal. Chem.", (1942), John Wiley and Sons
- (13) A.R. Eberle, et al : A-1018, 2c (1942) Nov., 15.
- (14) O.R. Kreimeyer, et al : A-2912, 3 19 (1946)
N.H. Furman, et al : ibid, 3 27 (1946)
- (15) L.M. Ferris : I.E.C., 51 200 (1959) Feb.
- (16) R.E.Rundell, N.C.Baenziger : Report cc-1980, 23 (1944), Nov.

八三酸化ウランの反応活性に関する研究

(第3報)

八三酸化ウランの純度と化学反応活性について

大阪金属工業株式会社 宇槻六夫

The Influence of Impurities on the Reactivity of
Uranouranic oxide (On the Reactivity of Uranouranic
oxide, 3rd Report) by Rokuo Ukazi.

In this report, the influence of the chemical impurities of the uranouranic oxide, prepared by thermal decomposition of uranyl nitrate, ammonium diuranate and uranium peroxide were studied.

The results were as follows:

- (1) If the residual nitrogen content was under 0.05 wt %, the chemical reactivity of the three uranouranic oxide did not depend upon the nitrogen.
- (2) The maximum content of Cu, Fe, Ni, Si, Cr and Th without addition were the range of 0.001 to 0.005 wt %. In these range, the impurities did not effected on the chemical reactivity.

緒言

通常ウラン製錬に用いられている高純度八三酸化ウランには銅, 鉄, ニッケル, ケイ素, クローム, トリウム, バナジウムなどの不純物のうち数種が $(1 \sim 5) \times 10^{-3}$ wt %, 銀, ホウ素, カドミウム, マンガン, モリブデンなどの不純物のうち数種が $(0.1 \sim 1) \times 10^{-4}$ wt % 含まれている。この他に窒素が 0.01 wt % 以下含まれている場合もある。以上の不純物が八三酸化ウランの反応活性にどんな影響をあたえるかはまだ明らかに

されていないが、ただ Vaughan 等⁽¹⁾ が三酸化ウランの水和反応に対する含有窒素の影響をしらべ、その反応活性が窒素の量とともに増加することを明らかにしているくらいのものである。

著者は第2報⁽²⁾において硝酸ウラニル (U NH)，重ウラン酸アンモニウム (ADU) および過酸化ウラン (UPO) から造った八三酸化ウラン (それぞれ U_3O_8 I, II, III) の間に反応活性があることをのべたが、本報では八三酸化ウランの内に含まれる不純物に注目し、その含有率の異なる多数の U_3O_8 を調整し、これらの試料について反応活性相異の原因を検討した結果を報告する。

I. 実験

1. 不純物含有率の異なる各種試料 (U_3O_8) の調整

(1) 窒素含有率の大きい試料

とくに窒素の影響を見る目的で、次のような試料を調整した。すなわち、Mallinckrodt Chemical Works (MCW) 社製の特級UNH (鉄: 1.4×10^{-3} , ニッケル: 1.7×10^{-3} , ケイ素: 2×10^{-3} , トリウム: 5×10^{-3} wt %) と、このUNHから第1報⁽³⁾でのべた方法に従つて造ったADUおよびUPOに、濃硝酸またはアンモニア水 (28%) (いずれも市販特級品) を少量 (1g の原料に 0.3cc 位) 添加してから熱分解して造った八三酸化ウラン 6種を調整した (熱分解温度 600°C , 2時間, 空気中), (試料No. 1 ~ 6, 第1表参照)。

(2) 热分解の雰囲気を変えて造った試料

前項と同じUNH, ADUおよびUPOを使用し、空気中、真空中 (約 1×10^{-1} atm Hg) およびアルゴン気流中で熱分解して造った八三酸化ウラン 9種を用いた (試料No. 7 ~ 15, 第1表参照)。

(3) MCW社製の試料

MCW社がUNH, ADUおよびUPOから造った3種の八三酸化ウランで、微量不純物としてホウ素 0.1 ppm, マンガン 5 ppm, モリブデン 1 ppm, 銀 1 ppm を含むと言つているものである (試料No. 16 ~ 18, 第1表参照)。

(4) 原物質 (窒素以外) の微量を添加した試料

原料UNH内に含まれる不純物のうちで、比較的含有量の多い (約 1×10^{-3} wt %以上) 鉄、ニッケル、ケイ素およびトリウムの活性への影響をしらべるため、市販の鉄、ニ

ツケルおよびトリウムの特級硝酸塩を次にのべるような方法で U NH, ADU および UPO の調整時に添加してから熱分解して造った。すなわち、まず U NH ではその 5 g を水 10 ml に溶かし、これに前記硝酸塩を数 mg 添加溶解させてから、その溶液を蒸発濃縮して後、熱分解して試料 (U_3O_8) を得た。ADU および UPO では沈澱剤 (NH_4OH または H_2O_2) の添加前に、UNH の場合と同様にして前記硝酸塩を加えてから、蒸発濃縮さらに熱分解して造った (試料 No. 19~30, 37~42)。

次にケイ素含有量の多い試料を作るには適当な可溶性のケイ素化合物がないので、次にのべるような方法で精製した微粉末 (約 0.1μ 以下) の無水ケイ酸を前記硝酸塩と同様な操作で添加して造った (試料 NO. 31~36)。精製無水ケイ酸は市販の特級無水ケイ酸に高温 (約 400°C) でフッ化水素を作り、生成した四フッ化ケイ素ガスを捕集した後、加水分解してできた沈殿をよく洗浄してから、濾過乾燥して造った。

2. 不純物の分析

数種の比色法を用いて、ケイ素、トリウム、およびバナジウムを分析した。すなわち、ケイ素はモリブデン酸アンモニウムを用いて、ケイモリブデン酸を得、これをアミルアルコールで抽出しモリブデン青の吸光度を測定した。⁽⁴⁾ トリウムは一度稀フッ酸で大部分のウランを除いてから、parasonic 酸でトリウムを沈殿させ、アンモニアを加えて吸光度を測定した。⁽⁴⁾ バナジウムはクペロン溶液を加えてウラン (6 倍にしておく) と分離してから、沈殿したバナジウム分をクロロフォルムで抽出し、オキシン法で吸光度を測定した。

他方ポーラログラフで銅、鉄、ニッケル、カドミウムおよびクロームを分析したが、その検出感度は約 $1 \times 10^{-3} \text{ wt } \%$ であった。

$1 \times 10^{-3} \text{ wt } \%$ 以下の微量不純物 (ホウ素、マンガン、モリブデン、銀) は分光分析法により定性するに止め、その量的な活性への影響をしらべるには MCW 社製の U_3O_8 によることとした。この製品には微量不純物の含有率が明示されている。(第 1 表参照)

窒素の分析はキエルタール法によって行なつた。

3. 不純物含有率の異なる八三酸化ウランの化学反応活性の測定

装置および方法は第 2 報⁽²⁾ に従い、 500°C における水素還元による重量減を熱天秤を用いて測定し、それから求めた速度定数 k によって行なつた。

II. 結 果

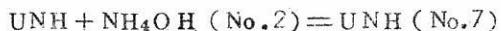
結果は第1表に示す。

III. 考察および総括

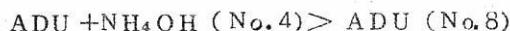
第1表のうち試料No. 1～6およびNo. 19～42はMCW社製のUNHを原料にして著者が造った U_3O_8 であり、No. 7～15は同じくMCW社製であるが輸入時期を異にするUNHから造ったものである。以下反応活性にあたえる不純物の影響について、第1表を中心検討してみる。

1. 窒素の影響

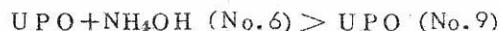
試料No. 1～6が示すように一般に HNO_3 よりも NH_4OH を添加した場合の方がkは大きい。すなわち、これらの結果を HNO_3 または NH_4OH を加えることなく空気中で熱分解した場合（No. 7～9）と比較して、反応活性の順位であらわすと次のようになる。



$$> UNH + HNO_3 \text{ (No. 1)} \quad (1)$$

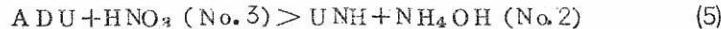


$$> ADU + HNO_3 \text{ (No. 3)} \quad (2)$$



$$> UPO + HNO_3 \text{ (No. 5)} \quad (3)$$

ただし、 $UNH + NH_4OH$ とは UNH に微量の NH_4OH を添加し熱分解して造った U_3O_8 のことである（以下同じ）。さらにまた次のことも言える。



以上の結果から、不純物として U_3O_8 中に含まれる窒素が水素還元の反応活性に影響をあたえていることは明らかである。しかし、この窒素の影響もおよそ0.5 wt%以上含まれている場合に、はじめて明瞭になつてくるのであって、0.01 wt%以下では U_3O_8 I, II, III間の活性の差を説明できるようなものではない。なお、窒素の影響をより量的に知るには、さらにいろいろの窒素含有率をもつた U_3O_8 を調整し、それについて反応活性の差をしらべてみる必要がある。

2. 热分解の雰囲気による影響

第1表 不純物の種類およびその

試料不純物 No.	Cu	Fe	Ni	Si	Cr	Th	V	B	Cd
1	<0.001	0.002	0.001	0.002	<0.001	0.005	<0.001	—	<0.00
2	<0.001	0.001	0.001	0.002	<0.001	0.005	<0.001	—	<0.00
3	<0.001	0.002	0.001	0.002	<0.001	0.005	<0.001	—	<0.00
4	<0.001	0.001	0.001	0.003	<0.001	0.005	<0.001	—	<0.00
5	<0.001	0.001	0.001	0.002	<0.001	0.004	<0.001	—	<0.00
6	<0.001	0.001	0.001	0.002	<0.001	0.005	<0.001	—	<0.00
7	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.005	0.003	—	<0.00
8	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.005	0.003	—	<0.00
9	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.005	0.003	—	<0.00
10	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.005	0.003	—	<0.00
11	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.005	0.003	—	<0.00
12	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.004	0.003	—	<0.00
13	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.005	0.003	—	<0.00
14	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.005	0.003	—	<0.00
15	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.005	0.003	—	<0.00
16	0.001	0.001	0.001	0.002	0.004	0.005	0.003	0.00001	—
17	0.001	0.001	0.001	0.002	0.004	0.005	0.003	0.00001	—
18	0.001	0.001	0.001	0.002	0.004	0.005	0.003	0.00001	—
19	<0.001	0.021	0.002	0.002	0.001	0.005	<0.001	—	<0.00
20	<0.001	0.087	0.003	0.002	0.001	0.005	<0.001	tr	<0.00
21	<0.001	0.033	0.002	0.002	<0.001	0.005	<0.001	tr	<0.00
22	<0.001	0.058	0.002	0.002	<0.001	0.005	<0.001	tr	<0.00
23	<0.001	0.007	0.001	0.002	<0.001	0.005	<0.001	tr	<0.00
24	<0.001	0.039	0.002	0.002	<0.001	0.005	<0.001	tr	<0.00
25	0.001	0.002	0.050	0.002	<0.001	0.005	<0.001	—	<0.00
26	0.001	0.003	0.077	0.002	<0.001	0.005	<0.001	—	<0.00
27	0.001	0.002	0.003	0.002	<0.001	0.005	<0.001	—	<0.00
28	0.002	0.003	0.035	0.002	<0.001	0.005	<0.001	—	<0.00
29	0.002	0.002	0.022	0.002	<0.001	0.005	<0.001	—	<0.00
30	0.002	0.002	0.040	0.002	<0.001	0.005	<0.001	—	<0.00
31	<0.001	0.001	0.001	0.016	<0.001	0.005	<0.001	—	<0.00
32	<0.001	0.001	0.001	0.036	<0.001	0.005	<0.001	—	<0.00
33	<0.001	0.001	0.001	0.029	<0.001	0.005	<0.001	—	<0.00
34	<0.001	0.001	0.001	0.050	<0.001	0.005	<0.001	tr	<0.00
35	<0.001	0.001	0.001	0.008	<0.001	0.005	<0.001	—	<0.00
36	<0.001	0.001	0.001	0.130	<0.001	0.005	<0.001	tr	<0.00
37	<0.001	0.001	0.001	0.005	<0.001	0.027	<0.001	—	<0.00
38	<0.001	0.001	0.001	0.009	<0.001	0.046	<0.001	—	<0.00
39	<0.001	0.001	0.001	0.007	<0.001	0.035	<0.001	—	<0.00
40	<0.001	0.001	0.001	0.012	<0.001	0.068	<0.001	—	<0.00
41	<0.001	0.001	0.001	0.001	<0.001	0.010	<0.001	—	<0.00
42	<0.001	0.001	0.001	0.010	<0.001	0.060	<0.001	—	<0.00

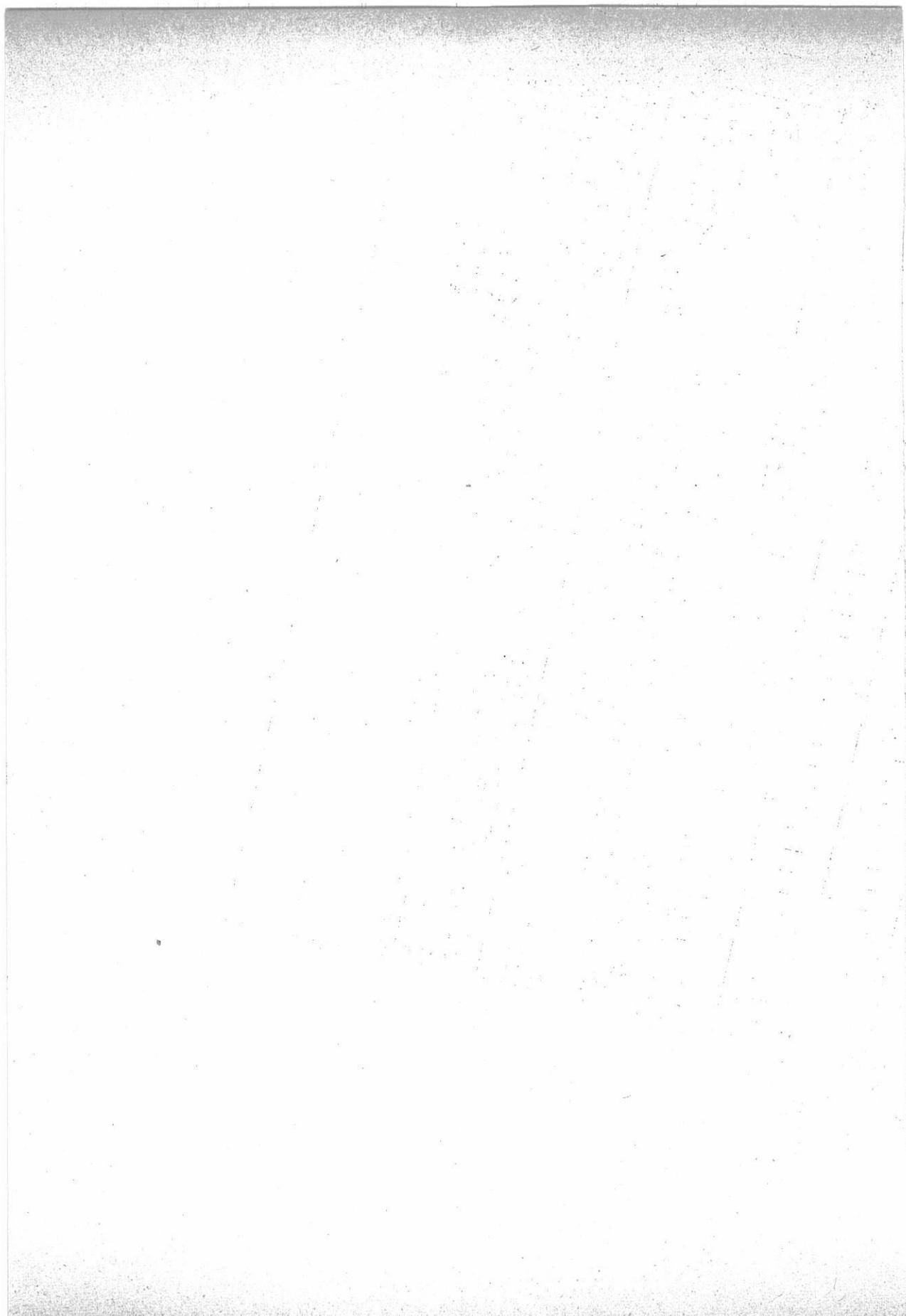
tr : 分光分析でみとめたも

— : なし (分光分析によら)



と反応活性との関係

Mn	Mo	Ag	N	$k \text{ (min)}^{-1}$	Note
—	—	—	0.27	0.0085	UNH+HNO ₃
—	—	—	0.21	0.0091	UNH+NH ₄ OH
—	—	—	0.20	0.014	ADU+HNO ₃
—	—	—	0.18	0.022	ADU+NH ₄ OH
—	—	—	0.10	0.019	UPO+HNO ₃
—	—	—	0.07	0.028	UPO+NH ₄ OH
—	—	—	<0.01	0.010	UNH in air
—	—	—	<0.01	0.015	ADU in air
—	—	—	<0.01	0.023	UPO in air
—	—	—	<0.01	0.096	UNH in vacume
—	—	—	<0.01	0.014	ADU in vacume
—	—	—	<0.01	0.026	UPO in vacume
—	—	—	<0.01	0.0098	UNH in Ar
—	—	—	<0.01	0.016	ADU in Ar
—	—	—	<0.01	0.022	UPO in Ar
0.0005	0.0001	0.0001	—	0.009	MCW from UNH
0.0005	0.0001	0.0001	—	0.011	MCW from ADU
0.0005	0.0001	0.0001	—	0.020	MCW from UPO
—	—	—	<0.01	0.010	UNH+Fe
—	—	—	<0.01	0.012	UNH+Fe
—	—	—	0.03	0.016	ADU+Fe
—	—	—	<0.01	0.018	ADU+Fe
—	—	—	<0.01	0.023	UPO+Fe
—	—	—	<0.01	0.024	UPO+Fe
—	—	—	<0.01	0.0096	UNH+Ni
—	—	—	<0.01	0.0097	UNH+Ni
—	—	—	<0.01	0.014	ADU+Ni
—	—	—	<0.01	0.017	ADU+Ni
—	—	—	<0.01	0.022	UPO+Ni
—	—	—	<0.01	0.023	UPO+Ni
—	—	—	<0.01	0.088	UNH+Si
—	—	—	<0.01	0.080	UNH+Si
—	—	—	<0.01	0.012	ADU+Si
—	—	—	<0.01	0.012	ADU+Si
—	—	—	<0.01	0.019	UPO+Si
—	—	—	<0.01	0.020	UPO+Si
—	—	—	<0.01	0.010	UNH+Th
—	—	—	<0.01	0.009	UNH+Th
—	—	—	<0.01	0.016	ADU+Th
—	—	—	<0.01	0.015	ADU+Th
—	—	—	<0.01	0.020	UPO+Th
—	—	—	<0.01	0.021	UPO+Th



空気、真空およびアルゴンの場合についてしらべた（No. 7～15）が、不純物の含有量には殆んど変化がなかった。また k は UPO からの U_3O_8 がもつとも大きく、UNH からの U_3O_8 がもつとも小さく、雰囲気による差はとくにみとめられなかつた。

3. MCW社製 U_3O_8 の影響

すべて約 800°C で熱分解して造った U_3O_8 であり、 k の大きさの順位は前項 2 の場合と同じであるが、 U_3O_8 II が幾分 U_3O_8 I に近い値を示している。また全般に k が小さいのは、高温熱分解によるものと思われる。

4. 添加した他の不純物の影響

鉄を添加した場合（No. 19～24）は全般に k が幾分大きいが、 U_3O_8 I, II, III の反応活性の順位を変えるようなものではない。ニッケル、ケイ素およびトリウムの場合（No. 25～42）はとくにこれらによる影響は見出せなかつた。

以上のことから、 U_3O_8 I, II, III 間の反応活性に差のある原因是、含有不純物の種類や量によるものではないものと考えられる。おそらく出発物質種が異なるので、結果物たる U_3O_8 の性状にも差異をあたえていることに因るのではないかろうか。これらの点についてはなお後報で検討したい。

終りに本稿の執筆にあたり、終始懇切なご指導とご討論をいただいた京都大学教授佐々木申二先生に深く感謝します。また比色、ポーラログラフおよび分光分析にご指導ご協力を下された理化学研究所主任研究員島誠博士に感謝します。さらに本研究の発表を許可された大阪金属工業株式会社、研究にあたりご指示をいただいた同淀川製作所長岡村一夫博士に感謝します。

参考文献

- (1) D.A. Vaughan, et al : BMI - 1205, July 9, (1957)
- (2) 第2報、八三酸化ウランの反応活性について
- (3) 第1報、硝酸ウラニル、重ウラン酸アンモニウムおよび過酸化ウランの熱分解について：日本原子力学会誌，1 405 (1959) No. 7
- (4) C.J. Rodden: Anal. Chem. of Manhattan Project , NNES, 188, 221, 464 (1950), McGraw Hill, New York.

八三酸化ウランの反応活性に関する研究

(第4報)

反応活性から見た三酸化ヒュランと八三酸化ウランについて

大阪金属工業株式会社 宇 梶 六 夫

On the Relation to the Chemical Reactivity between
Uranic oxide and Uranouranic oxide (On the Reactivity
of Uranouranic oxide, 4th Report) by Rokuo Ukazi.

It was previously reported in 1st report that the
intermediate compounds (uranic oxide) were formed by
the thermal decomposition of uranyl nitrate (UNH),
ammonium diuranate (AEU) and uranium peroxide (UPO)
and that the uranic oxide (UO_3I) obtained from UNH
was of monoclinic, the uranic oxide (UO_3II) obtained
from ADU was a new crystal and the uranic oxide
(UO_3III) obtained from UPO was amorphous.

This 4th report concerns the comparative study on
the reactivity of UO_3I , II and III . The rate of hydration
in air, thermal decomposition in air, reduction by
hydrogen, hydrofluorination by hydrogenfluoride and
fluorination by fluorine were measured.

In all these reactions, it was found that UO_3III was
the most reactive, UO_3II was next and UO_3I was the most
stable. These results corresponded with the chemical
reactivity of uranouranic oxide in 2nd report.

緒 言

三酸化ウランの反応活性については Vaughan 等⁽¹⁾ が水和反応性に対する含有不純物窒素の影響を報告し、また Katz 等⁽²⁾ は無定形三酸化ウランよりも硝酸ウラニルから造つた三酸化ウラン (Mallinckrodt Chemical Works oxide 使用、結晶系不明) の方が熱分解に対して安定であること、また同じく Katz 等および Kuhlmann 等⁽³⁾ は硝酸ウラニルからの三酸化ウランについて水素還元の造り方による難易の差をしらべている。さらにまた Katz 等は三酸化ウランの種類によりフッ素化反応の活性が異なることを単に述べている。

著者は第2報⁽⁴⁾ すでに硝酸ウラニル (UNH)，重ウラン酸アンモニウム (ADU) やび過酸化ウラン (UPO) から造つた八三酸化ウランの間に反応活性の差があること、また第三報⁽⁵⁾ でその差の原因が必ずしも不純物の影響によるものではないことを述べた。そこで著者は UNH, ADU やび UPO の熱分解過程に注目し、これら3種の八三酸化ウランがいずれも三酸化ウランを通じて得られていること⁽⁶⁾ から種々の反応について三酸化ウランの反応活性をしらべ、前記八三酸化ウランの反応活性と比較したので、それについて報告する。

I. 実験

1. 試料および記号

原料は MCW 社製特級 UNH を使用し、これを脱水乾燥後 400°C 2 時間、空気中で熱分解して造つた单斜晶系⁽⁷⁾ の三酸化ウラン (UO_3I と略) と、この UNH から第1報⁽⁶⁾ に従つて造つた ADU を乾燥後 400°C 2 時間同様に熱分解して造つた三酸化ウラン (X 線回折図は未知の型⁽⁶⁾, UO_3II) と、また同じく第1報に従つて得た UPO を同様にして熱分解して造つた無定形三酸化ウラン (UO_3III) とを用いた。

これらの UO_3I , II やび III はいずれも UO_3 として 98% 以上で、微量の吸蔵水 (約 1%) のほかに鉄: 0.001, ニツケル: 0.001, ケイ素: 0.002, トリウム: 0.005 やび窒素: 0.01 wt % 以下程度含んでいる。

2. 水和反応速度の測定

UO_3I , II やび III からその水和物を造るには、水を添加して適当に乾燥すればよいのであるが、反応速度の差をしらべるには反応が早すぎるために適切でない。そこで著者

はこれらの UO_3 を実験室内に放置し、空気中の水蒸気により進行する水和反応速の差をしらべた。その際炭酸ガスの吸収は従来問題にされていない。またその際の化学組成の変化は Rodden⁽⁸⁾ の方法により、また結晶系の変化は X-線回折装置（理学電機製、D-3F）により分析または測定した。

3. 熱分解反応速度の測定

UO_3 I, II および III から八三酸化ウランになるまでの途中重量減を熱天秤（応用理化工業製、ORK-B型）で時間的に追跡し、一方この結果を利用してさらに X-線回折試料高温装置により高溫下における結晶系の変化を温度的に追跡し、両者を比較した。これらの結果から UO_3 が U_3O_8 になりはじめる温度（熱分解開始温度）と U_3O_8 だけになつてしまふ温度（熱分解終了温度）とから UO_3 I, II および III の反応活性を比較した。

4. 水素還元反応速度の測定

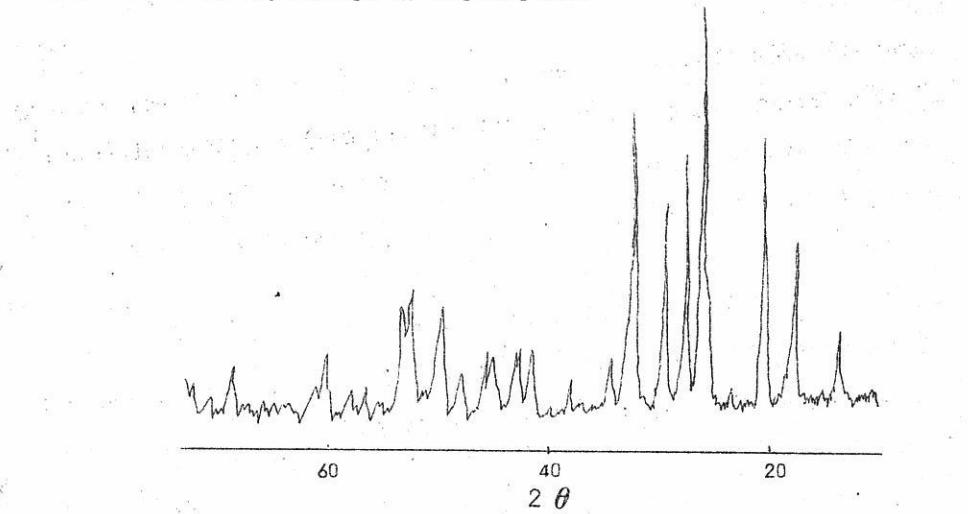
すべて第2報⁽⁴⁾に準じ、フツ化水素およびフツ素によるフツ素化を乾式法により行なつた。またこれらの反応生成物の分析も第2報で行なつた方法に従つた。

II. 結 果

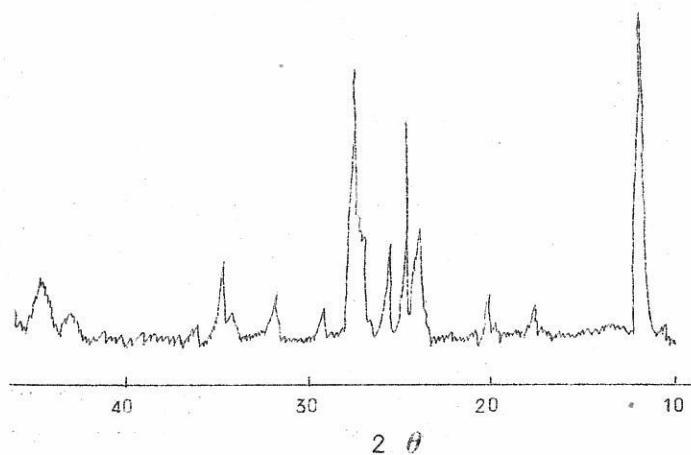
1. 水和反応による活性の比較

(1) X-線回折図の変化から見た反応経過

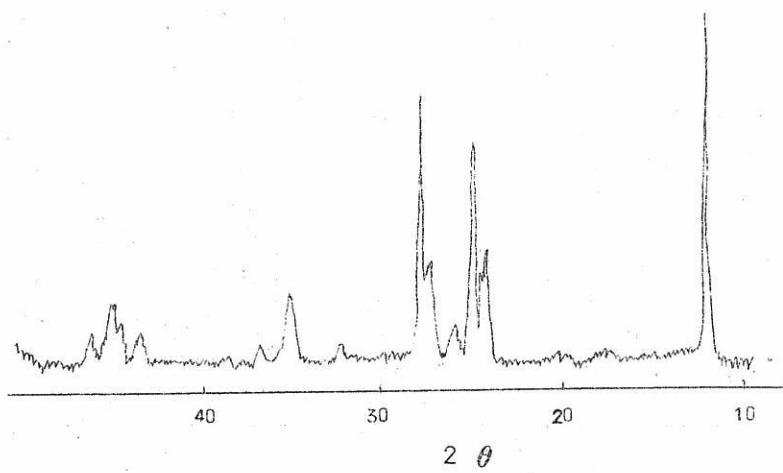
UO_3 I の場合は第1~4図に、 UO_3 II の場合は第5~10図に、また UO_3 III の場合は第11~14図にそれぞれ示すような変化をした。



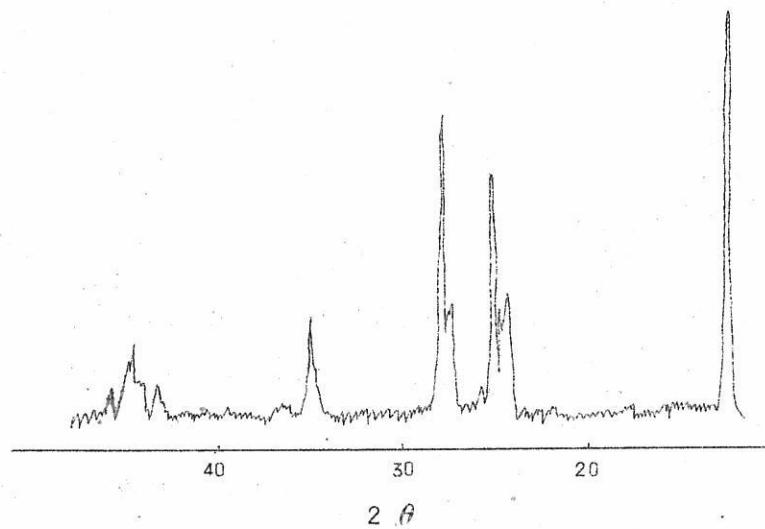
第1図 UO_3 I の X-線回折結果



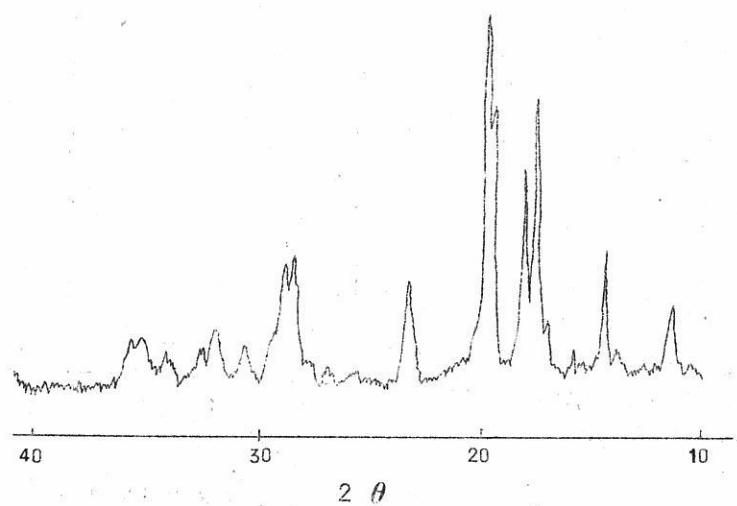
第2図 同じく空気中 10日後



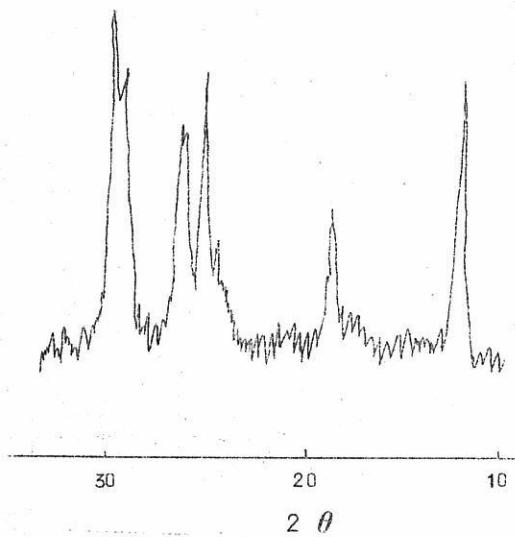
第3図 同じく空気中 19日後



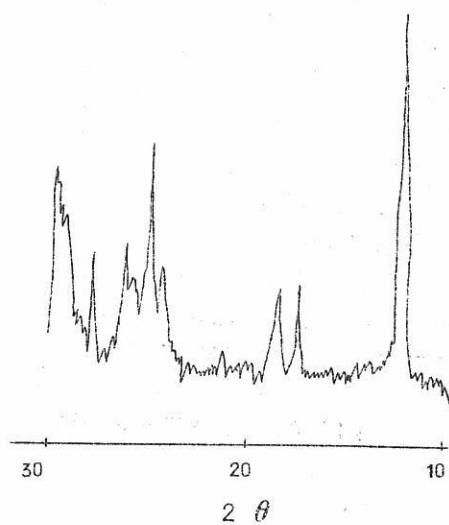
第4図 同じく空気中29日後



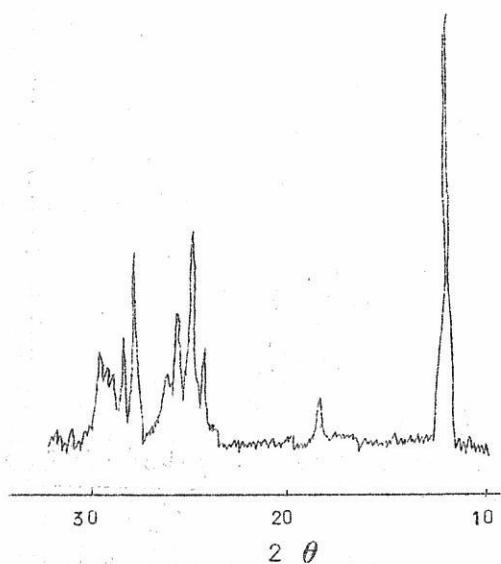
第5図 UO_3II のX一線回折結果



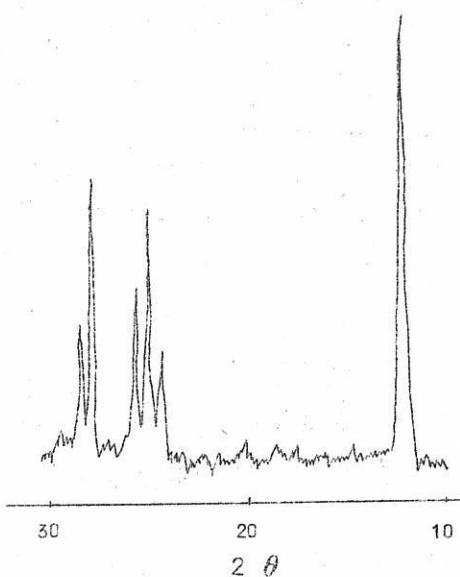
第6図 同じく空気中10日後



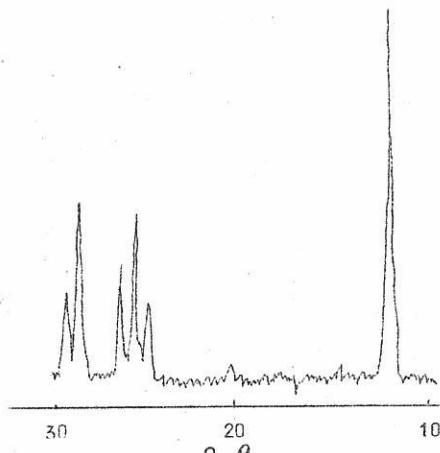
第7図 同じく空気中17日後



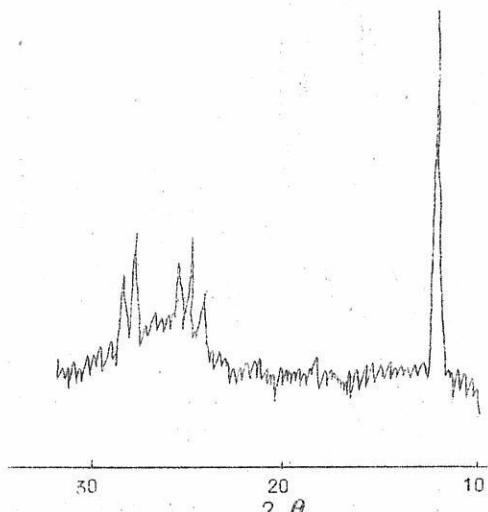
第8図 同じく空気中21日後



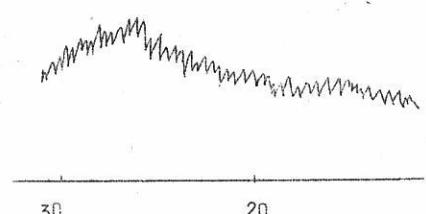
第9図 同じく空気中23日後



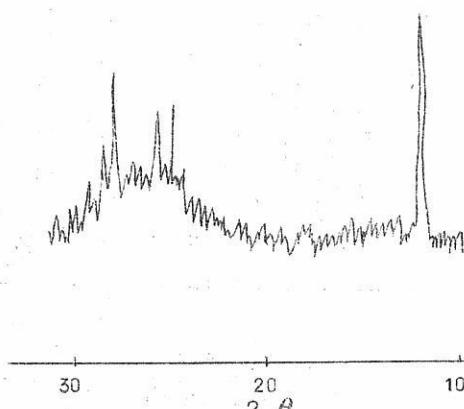
第10図 同じく空気中25日後



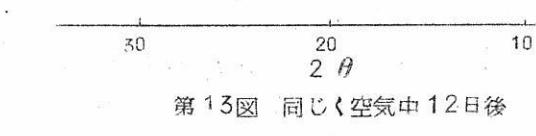
第13図 同じく空気中12日後



第11図 UO_3II のX-線回折結果



第12図 同じく空気中6日後



第14図 同じく空気中14日後

すなわち、 UO_3I および II では最初の回折線から次第に変化して最後は同一の回折線に落ちついた。途中は両回折線共存。 UO_3II では最初は回折線がなく、そこへ回折線が次第に現れ最後の回折線に落ちついた。この最後の回折線は UO_3I , II および III とも同一で、このものの化学分析結果は $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と推定される。ただし、ここで $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (結晶系は第1報⁽⁶⁾でのべたもので $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ とは異なる) の生成する可能性もあるが、 $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の生成した場合についてのみ比較した。

(2) 水和物 ($\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) の結晶系

前項(1)でのべた UO_3I , II および III からできた共通の水和物の X- 線回折図から、面間隔 $d(\text{\AA})$ と強度 I/I_0 をしらべた。その結果は ASTM カード⁽⁹⁾ にある唯一の水和物 $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ にも、また Dunn⁽¹⁰⁾ の $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ にも、また無水 UO_3 に水を作用して造った Dawson 等⁽¹¹⁾ の $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ にも一応一致するようである。しかし Katz 等⁽¹²⁾ の示した数種の一水和物にも、また 2 種の二水和物 (α , β) にも一致しなかつた。第1表参照

(3) 水和反応の速度

UO_3I , II および III を実験室内に放置して、X- 線回折図で変化をたどりながら、第1表に示すような水和物になるまでの時間を測った。その結果は第1～14 図に示すように UO_3III が最も早く (14 日), 次に UO_3II (25 日), UO_3I (29 日) の順序で変化を完了した。

2. 热分解反応による活性の比較

UO_3I , II および III について熱分解の開始および終了温度を比較した。結果は第2表に示す。すなわち、热分解の活性は $\text{UO}_3\text{III} > \text{II} > \text{I}$ の順である。

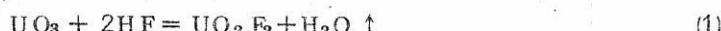
3. 水素還元による活性の比較

UO_3I , II および III について $300^\circ \sim 750^\circ\text{C}$ (50°C 間隔) で下記条件で水素還元した場合の O/U モル比と温度との関係をしらべた。第15図参照

すなわち、水素還元の活性も $\text{UO}_3\text{III} > \text{II} > \text{I}$ の順である。

4. フッ素化反応による活性の比較

フッ素化水素が UO_3 と反応するときは次式に従つて進むと言われている。⁽²⁾



フッ素とは高温 (約 250°C 以上) では次の反応を起して UF_6 が生成すると言われている。^{(2), (12)}



第1表 水和物

ASTM ($\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)		Dunn		Dawson		当実験		
d(Å)	I/I_0	d(Å)	I/I_0	$2\theta(^{\circ})$	I	$2\theta(^{\circ})$	d(Å)	I/I_0
7.38	100	7.47	25	9.2	VVW	10.2	8.72	3
				10.2	VVW	10.8	8.19	5
				12.1	S	12.05	7.35	100
		7.24	100	13.6	VVW	13.7	6.46	5
				14.3	VVW	14.6	6.07	4
				14.4	VVW			
		5.08	50	15.1	VVW			
				17.6	VVW	17.6	5.04	5
					VVW	18.2	4.87	4
4.49	50	4.43	3	19.2	VVW			
				19.9	VVW	19.9	4.46	5
		4.04	2		VVW	22.05	4.03	3
					VVW	23.8	3.74	4
		3.73	50	3.75	S	24.2	3.68	24
					MV	24.8	3.59	48
		3.64	75	3.65	MS	25.5	3.49	36
				40	MS	26.7	3.34	5
		3.55	50	3.57	VVW	26.7	3.31	6
				35	VVW	26.95	3.31	
3.45	25	3.45	25	25.4	S	27.7	3.22	54
					MV	27.7	3.22	
		3.36	25	3.38	MS	28.25	3.14	32
				2	MS			
		3.30	5	26.7	VVW	26.7	3.34	
					VVW	26.95	3.31	
		3.25	100	3.20	S	27.7	3.22	
				50	MV	27.7	3.22	
3.20	75	3.15	20	28.1	MS	28.25	3.14	32
					MS			
		3.05	2		VVW	30.1	2.97	4
					VVW	30.1	2.97	
		2.99	3		VVW	30.5	2.92	
					VVW	30.5	2.92	
		2.95	2	30.3	VW	30.9	2.89	6
				30.3	VW	30.9	2.89	
		2.92	2	30.5	VW	31.5	2.84	
				30.5	VW	31.5	2.84	
		2.87	10	30.9	W			
				30.9	W			
		2.83	8	31.5	VVW			
				31.5	VVW			
		2.79	3		VVW			
					VVW			
		2.75	2	32.8	VVW			
				32.8	VVW			
		2.60	3	34.0	VVW			
				34.0	VVW			
				34.7	VVW	34.65	2.59	5

(注) (1) A.S.T.M. の $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ はこの $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ に近似するので併記した。

(2) Katz and Rabinowitch: Chem. of Uranium P. 286

の X 線 回 折 結 果

ASTM ($\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)		Dunn		Dawson		当 実 験		
d (Å)	$\frac{I}{I_0}$	d (Å)	$\frac{I}{I_0}$	$2\theta(^{\circ})$	J	$2\theta(^{\circ})$	d (Å)	$\frac{I}{I_0}$
2.58	25	2.55	35	35.0	M	35.0	2.56	17
		2.52	15	35.5	MW	35.45	2.54	10
		2.48	6			36.6	2.46	4
		2.44	10					
		2.38	3					
		2.30	8	39.	W	39.0	2.31	4
		2.26	2	39.8	VVW	40.4	2.23	3
				40.4	VVW	41.0	2.20	2
		2.21	6	41.4	VW			
		2.18	2					
		2.14	10	42.0	W+	41.95	2.15	5
		2.11	4			42.7	2.12	2
				43.3	W+	43.3	2.09	4
		2.06	8	43.8	W+	43.75	2.07	6
		2.03	12	44.5	M-	44.5	2.04	13
2.03	25	2.01	15	44.9	W	44.9	2.02	10
				45.2	W	45.15	2.01	8
1.99	25	1.95	20	46.3	M+	46.25	1.96	12
		1.91	3	47.4	VVW	47.3	1.92	4
				48.1	VVW	48.1	1.89	3
				48.6	VVW	48.6	1.87	2
		1.85	2	49.7	VW	49.55	1.84	3
		1.83	4					
		1.81	6			50.3	1.81	3
1.80	25	1.78	20			51.3	1.78	10
		1.75	10			52.4	1.75	5
1.76	25	1.72	3					
		1.70	8			53.95	1.70	4
		1.68	6					
		1.63	10			56.5	1.63	4
		1.61	10			57.1	1.61	6

の $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ form α 及び β は、本表のものとは別である。

第2表 热分解における活性の比較

	热分解開始温度 ($\text{UO}_3 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8$)	热分解終了温度 (U_3O_8)
UO_3I	570 °C	600 °C
UO_3II	550	580
UO_3III	500	540



ただし、 OF_2 ではなく O_2 が生成するとも言われている。⁽¹²⁾

以上のことから $\text{UO}_3\text{I}, \text{II}$ および III の反応活性は、反応後の固体残査中の UO_3 および UO_2F_2 の量（分析法は第2報⁽⁴⁾ 参照）で比較した。フッ化水素による結果を第3表に、フッ素による結果を第4表にそれぞれ示す。

第3表 フッ素化反応における活性の比較
(フッ化水素による場合)

試料	未反応 UO_3 (wt%)	UO_2F_2 (wt%)
UO_3I	54.2	44.3
UO_3II	19.3	80.3
UO_3III	14.7	83.1

反応温度 200 °C

反応時間 1 分

フッ化水素の流量 3ℓ/min. 常圧

第4表 フッ素化反応における活性の比較
(フッ素による場合)

試料	未反応 UO_3 (wt%)	UO_2F_2 (wt%)
UO_3I	31.5	67.2
UO_3II	10.3	89.0
UO_3III	7.4	90.1

反応温度 200 °C

反応時間 1 分

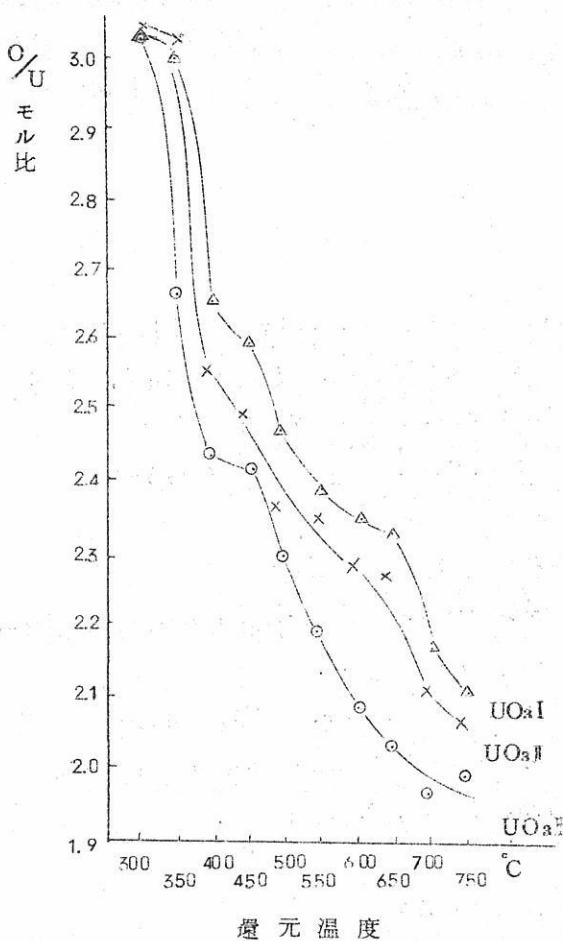
フッ素の流量 0.5ℓ/min. 常圧

四 考察および総括

以上の結果からどの反応の場合でも、反応活性は UO_3I がもつとも高く、次いで UO_3II 、 UO_3III の順で低下していくことがわかる。これらの結果は第2報⁽⁴⁾で明らかにした $\text{U}_3\text{O}_8\text{I}$ 、 II および III の反応活性とよく対応している。

また第1報⁽⁵⁾でも述べたように、著者の UO_3II のあたえる X-線回折図は未知のものであり、その同定が X-線回折図からは不可能であるが、この未知の X-線回折図は珍らしいものではなく、著者は 100 ケを越える ADU 試料の約 400 °C 熱分解生成物について、すべて同じ X-線回折結果（第5図参照）をえている。もつとも回折線の巾に多少の差はあるけれども。

この試料 (UO_3II) の化学分析結果⁽⁶⁾および熱天秤による



第15図 水素還元における活性の比較
水素の流量 $2\text{L}/\text{min.}$ 常圧
還元時間 30分

減量曲線⁽⁶⁾は UO_3 に相当している。さらにまた UO_3II から生成した水和物は UO_3I および III から生成する水和物とほぼ同じ水和物であることが、X-線回折図からも化学分析からも（第1表および第1～14図参照）証明されている。以上のことから著者の UO_3II は 1種の無水三酸化ウランであろう。

終りに本研究を行なうにあたり、懇切なご指導とご討論を賜わった京都大学教授佐々木申二先生に深く感謝します。また X-線回折についてご教示をいただいた大阪大学助教授

桜井帰一先生に感謝します。さらに本研究の発表を許可された大阪金属工業株式会社、研究にあたりご指示をいただいた同淀川製作所所長専務岡村一夫博士に感謝します。またこの実験に協力された同研究課の南史一、石井忠二郎両氏の労にお礼申し上げます。

参 考 文 献

- (1) D. A. Vaughan, et al: BMI-1205, July 9, (1957)
- (2) J. J. Katz, E. Rabinowitch: "Chem. of Uranium," 304, 310, 566 (1951), McGraw Hill, New York
- (3) C. W. Kuhlman, et al: I.E.C., 50 1774 (1958)
- (4) 第2報、八三酸化ウランの反応活性について
- (5) 第3報、八三酸化ウランの純度と化学反応活性について
- (6) 第1報、硝酸ウラニル、重ウラン酸アンモニウムおよび過酸化ウランの熱分解について: 日本原子力学会誌, 1 405 (1959) No.7
- (7) J. K. Dawson, et al: J. Chem. Soc., 3531 (1956)
- (8) C. J. Rodden: "Anal. Chem. of Manhattan Project", NNES, 280 (1950), McGraw Hill, New York.
- (9) ASTM card (1957)
- (10) H. W. Dunn: ORNL-2092 (1956)
- (11) J. J. Katz, E. Rabinowitch: "Chem. of Uranium", NNES, 286 (1951)
- (12) F. R. Bruce, et al: "Process Chem.", 137 (1958), Pergamon, London etc.

八三酸化ウランの反応活性に関する研究

(第5報)

八三酸化ウランの加熱処理と比表面積の変化について

大阪金属工業株式会社 宇 梶 六 夫

On the Surface Area Change of Uranouranic oxide by Heat Treatment (On the Reactivity of Uranouranic oxide, 5 th Report)

by Rokuo Ukazi

This paper presents the results of studies on the socalled sintering character of uranouranic oxide in relation to the specific surface area change due to heat treatment in the temperature range from 700 °C to 1200 °C.

The specific surface area was defined by the Poiseuille area and the Knudsen area which were deduced from the Knudsen flow at the steady state and the transient state.

The samples used in this study are uranouranic oxides prepared by thermal decomposition of uranyl nitrate (UO_2NO_3), ammonium diuranate (ADU) and uranium peroxide (UPO).

The results were as follows :

- (1) General conclusion was that the specific surface area decreased at an appreciable rate above the vicinity of 650 °C., and these decrease became negligible above the vicinity of 900 °C.
- (2) On the specific gravity, U_3O_8 I obtained from UO_2NO_3

was 7.7, U_3O_8 II obtained from ADU was 8.3 and U_3O_8 III obtained from UPO was 8.4.

(3) On the surface area of pseudo blind pores (by subtraction of the steady state from the transient state Knudsen area), there was no remarkable difference between U_3O_8 II and III, but the surface area of U_3O_8 I was larger than U_3O_8 II and III.

緒 言

八三酸化ウランはウラン化合物のうちでもっとも重要なものの一つであり、その性質については多くの研究がなされ、最近では Katz 等⁽¹⁾の報告もあるが、そのいわゆる焼結性についてはまだ明らかにされていないようである。ウラン製錬工程のうちで、(1)ウラン化合物を熱分解して八三酸化ウランを製造する場合、(2)八三酸化ウランを還元して二酸化ウランを製造する場合、(3)その他八三酸化ウランを通じて製錬工程の場合などいずれも熱処理を受けた場合の八三酸化ウラン粒子の焼結性が問題になる。

著者はこれらの点に留意し、八三酸化ウランの反応活性の差をさらに究明する目的で、硝酸ウラニル (UNH)、重ウラン酸アンモニウム (ADU) および過酸化ウラン (UPO) から造つた3種の八三酸化ウラン (それぞれ U_3O_8 I, II および III⁽²⁾) を種々の温度で熱処理した場合の比表面積の変化をまずしらべたので報告する。

I. 実験

1. 試 料

上記3種の U_3O_8 はいずれも 600°C 、2時間空气中で熱分解して造つた。その純度、 $\%_{\text{u}}$ モル比および結晶系はすべて第2報⁽²⁾で用いたものと同じである。

2. 热処理の方法

熱処理の際には、次のような理由から圧縮しない状態で行なつた。すなわち、著者の研究の目的は U_3O_8 焼結体の製造にあるのではなく、 U_3O_8 固体粒子と気体間の反応における U_3O_8 粒子の反応活性をしらべる点にある。従つてこのような粉末の熱処理過程の研究には、圧縮の影響のない状態で処理することがより本質的である⁽⁴⁾と思われる。

以上の理由から試料粉末は圧縮することなく、そのまま磁製ポート（形状は第2報⁽²⁾ 参照）に、試料約5 gr づつ薄くひろげて入れ、電気炉内で700°～1200°Cで各2時間づつ空気中加熱処理してから室温まで冷却し、後のべるような方法でその比表面積を測定した。

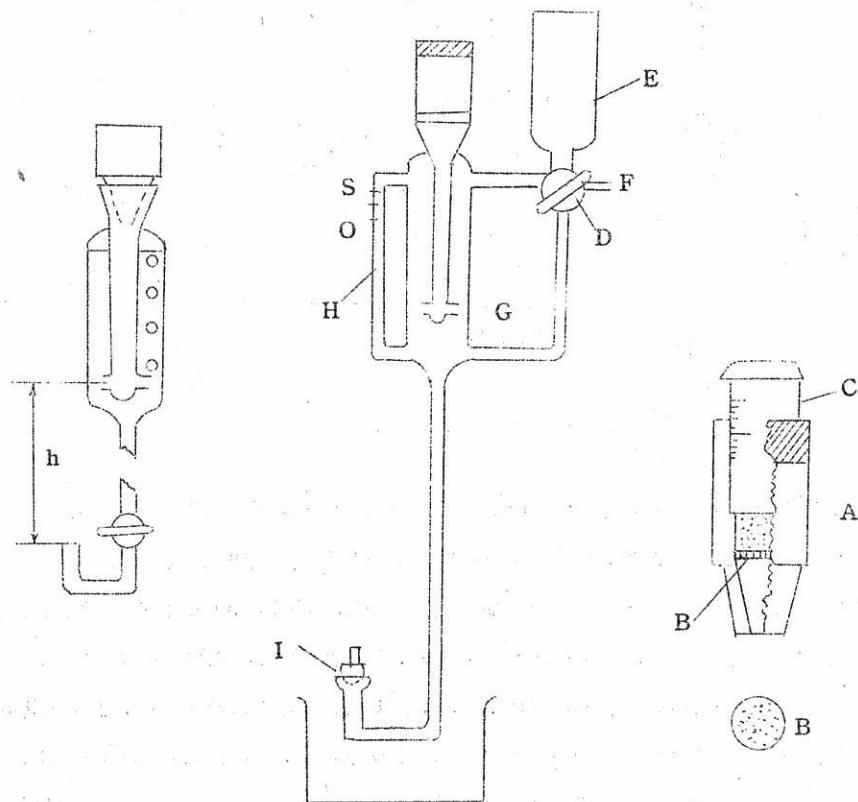
また別に温度一定にした場合の、比表面積の時間的変化もしらべた。

3. 比表面積の測定法

著者は U_3O_8 粒子表面の形態の検討も併せ行なう目的で、考察でのべるような理由から比表面積を測定するために次の3方法を用いた。すなわち、(1) Poiseuille flow area法 (PFA)、(2) Knudsen flow area法 (定常流, KsFA) および(3) Knudsen flow area法 (非定常流, KtFA) である。

(1) PFA測定法

恒圧通気式比表面積測定装置（島津製作所製、第1図参照）を使用し、通過気体は空気で、Carman等⁽⁵⁾に従いPFA (m^2/g_r)を測定した。

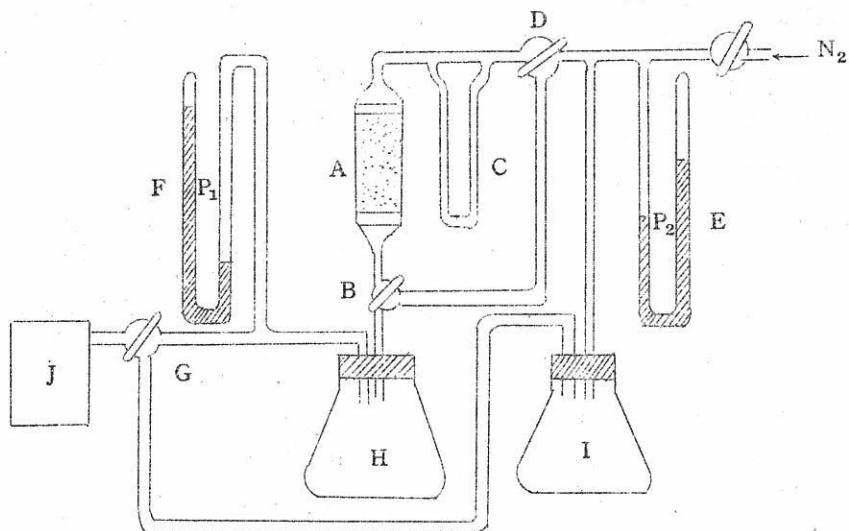


第1図 PFA測定装置

すなわち、第1図のAは断面積 2 cm^2 の試料筒で、板B上に濾紙(東洋濾紙5A)を1枚おきその上に試料を入れ、さらに濾紙1枚をのせてプランジャーCで圧縮する。Aを本体に接続し四方栓Dを開いて貯水ビンEから水を標線Sまで入れる。そのとき装置内の空気はFより排出される。下の流出口の栓Iを開き測管Hの液面がOからHを通過するに要した時間を測定し、通過空気の容積を液面の変化から知る。このときの圧力差はG、I間の高さ(h)に等しい。この高さは10~60cmに任意にとれる。

以上のようにして測定した通過空気の容積、その通過時間およびそのときの圧力差などをCarman等の式に代入して、KsFAを求めた。

(2) KsFA測定法



第2図 KsFA測定装置

Kraus等⁽⁶⁾に従い第2図の装置を用いて、充填層の透過速度と充填層内の平均圧力との関係をグラフに求め、そのグラフの切片からKsFA($\text{m}^2/\text{g}\cdot\text{r}$)を求めた。

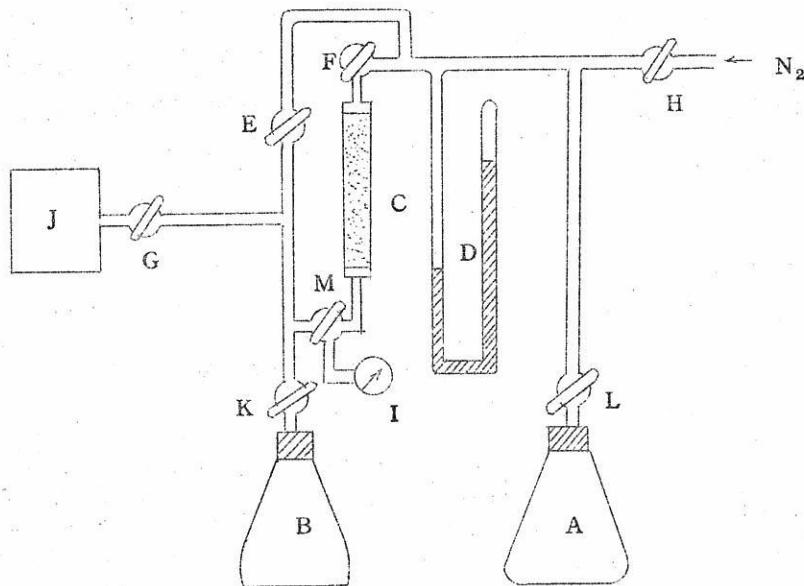
すなわち、第2図のAは断面積 2 cm^2 の試料筒で上下に濾紙(東洋濾紙5A)をはさんで、板Bが附属している。B、DおよびGは三方コツク、Cは真空用油の入った流量計で前以て補正したもの、EおよびFは水銀圧力計、HおよびIは約4ℓ入れのガス溜、Jは真空ポンプである。通過気体には窒素を用い、まずBを閉じDを開き、Jにより試料筒側を減圧(P_2)にし、次にGの方向を変えてH側を減圧(P_1 , $P_1 > P_2$)にする。Bを開き定常に

達してから(約数秒後)の流速(透過速度)を読み、また同時にEおよびFからそのときの P_1 , P_2 を読む。またこの際の平均圧力は $(P_1 + P_2)/2$ であらわす。

以上のようにして求めた充填層内の窒素の透過速度と平均圧力との関係を、種々の平均圧力についてグラフにとり、その切片から K_{tFA} を求めた。

(3) K_{tFA} 測定法

Kraus等⁽⁷⁾に従い次に述べるような方法でtime lagを求め、 K_{tFA} ($m^2/g\cdot hr$)を得た。通過気体は窒素である。



第3図 K_{tFA} 測定装置

すなわち、第3図のA, Bはいずれも約4ℓ入れガス溜、Cは断面積2cm²の試料筒、Dは水銀圧力計、E.G.H.K.およびLは2方コツク、FおよびMは3方コツク、Iは電離型真空計、Jは拡散ポンプである。測定にあたつてはまずHを閉じ、他のコツクを全部開いて装置全体を $10^{-3} mmHg$ 程度にJにより真空にする。その時のIの読みを始めの圧力とする。次にE; FおよびGを閉じHを開いて所望の圧力($10^{-1} \sim 10^{-2} mmHg$)になるまで窒素をAに送る。このようにしてからFを開けば窒素ガスはCを通りBに拡散する。そのときの圧力の時間的な変化をIで読み、Kraus等に従つてtime lagを求め、 K_{tFA} を得る。

Kraus 等によれば KtFA の測定には、通過気体の平均自由行路が粒子の孔よりも大きくなるような減圧下で行なう必要があるが、窒素ガスの平均自由行路は圧力 1 mm Hg すでに約 $7 \mu^{(8)}$ となることから、著者の場合はこの条件を満足しているものと言える。またこの方法によれば、予備試験の結果 BET 法⁽⁹⁾ による値と約±5% の範囲で一致した。

4・見かけ比重の測定法

ピクノメーターを用い、粉末に関する常法により測定した。測定用媒体には一度加熱して内部の気泡を除いた水を用いた。試料粉末は減圧下 (約 10^{-1} mm Hg) で充分に吸収ガスを除いてから、空气中に取り出すことなくそのままこれに上記水を入れて測定した。

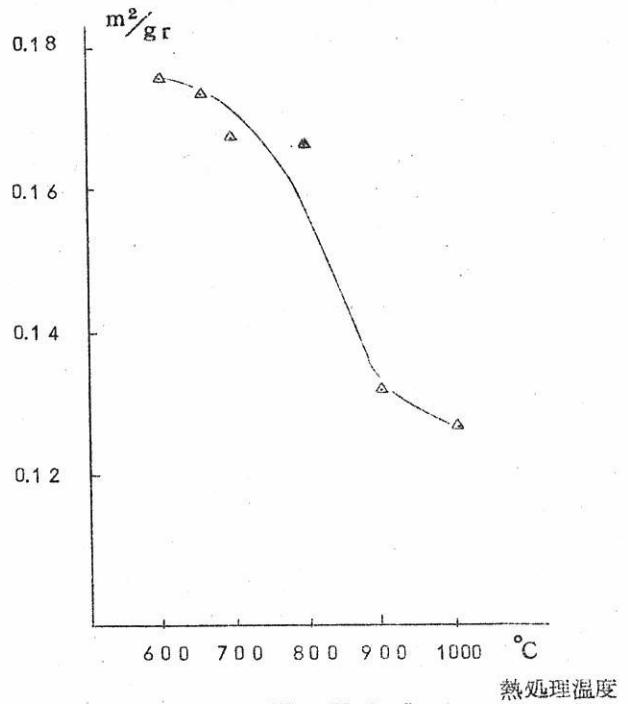
この方法は通常真比重の測定法として用いられているものであるが、著者の U_3O_8 粒子はその内部に水の浸透できないような閉孔および細孔の存在が予想されるので、必ずしも真の比重が測定されるとは限らない。そこで一応見かけ比重として考えた。

II. 結 果

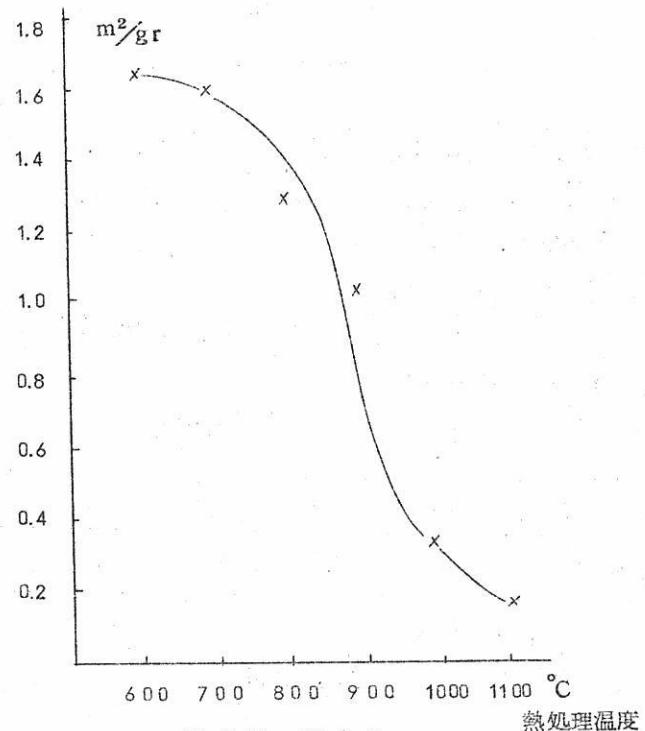
1. 各種測定法による比表面積の比較

第 1 表 各種測定法による比表面積の比較

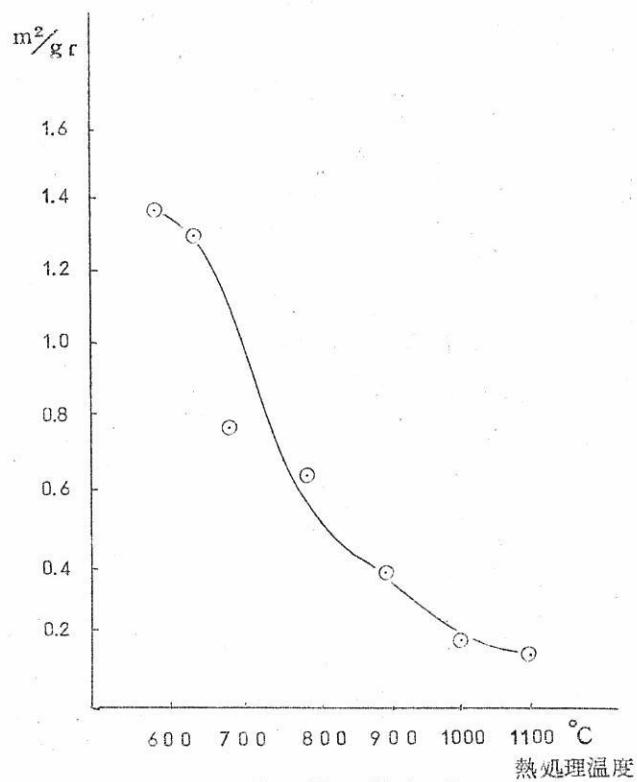
試 料	処理温度	P FA m ² /gr	KsFA m ² /gr	$\frac{KsFA - PFA}{PFA} \times 100$	KtFA m ² /gr	$\frac{KtFA - KsFA}{KsFA} \times 100$
U_3O_8 I	600 °C	0.16	0.22	+ 3.7	0.38	+ 7.3
	" 700	0.17	0.21	2.3	0.28	3.3
	" 800	0.17	0.19	1.2	0.25	3.1
	" 900	0.13	0.15	1.5	0.21	4.0
U_3O_8 II	600	1.58	1.97	2.6	2.05	4.0
	" 700	1.65	1.84	1.1	1.91	3.8
	" 800	1.29	1.43	1.1	1.55	8.4
	" 900	1.01	1.18	1.7	1.21	2.5
U_3O_8 III	600	1.38	1.63	1.8	1.72	5.5
	" 700	1.04	1.32	2.7	1.40	6.0
	" 800	0.63	0.83	3.2	0.88	6.0
	" 900	0.39	0.48	2.3	0.50	4.2



第4図 U_3O_8 I



第5図 U_3O_8 II



第6図 U_3O_8 II

各種温度で熱処理した U_3O_8 I, II および III の試料について、粒子表面の形態を検討する目的で、PFA, KsFA および KtFA を測定した。その結果を第1表に示す。そのうち、PFA の分を第4, 5 および 6 図に示す。

2. 热処理時間による比表面積の変化

600 °C. 2 時間熱分解生成物 U_3O_8 II を空気中さらに同温度に 4 時間加熱をつづけた。この場合の PFA の変化の有様を第2表に示す。

第2表 热処理による比表面積の時間的変化

熱処理時間 hr	未処理	1	2	3	4
比表面積 m^2/gr	1.25	1.19	1.17	1.19	1.17

試料 U_3O_8 II

熱処理温度 600 °C, 空気中

3. 热処理による見かけ比重の変化

U_3O_8 I, II および IIIについて行なつた結果を第3表に示す。

第3表 热処理による見かけ比重の変化

試料	600	700	800	900	1000	1100	1200
U_3O_8 I	7.85	7.81	7.76	7.72	7.75	7.75	--
U_3O_8 II	—	8.32	8.34	8.29	—	—	—
U_3O_8 III	8.45	8.50	—	8.44	—	—	8.44

熱処理時間2時間, U_3O_8 のX-線密度 8.39 g/cm^3

平均値 U_3O_8 I, 7.74 U_3O_8 II, 8.32 U_3O_8 III, 8.45

III. 考察および総括

1. 热処理による比表面積の変化

以上の結果から明らかのように, U_3O_8 I, II および III のいずれも 650°C . 前後までは比表面積の減少する割合は小さいが, 650°C . 以上ではそれが大きくなるのがみとめられた(第4, 5および6図)。この原因にはいわゆる焼結現象が考えられる。

900°C 以上では, 比表面積の減少する割合が再びゆるやかになる。この原因としては, Katz等^[1](p. 303) および Billitz等^[10]は U_3O_8 が約 900°C でその分解圧が空気中の酸素の分圧と等しくなるとのべている。従つて, 著者の場合おそらく 900°C 以上では U_3O_8 がさらに熱分解を起し, 焼結しにくい低級酸化物に移り始めることに因るのではないだろうか。

未処理試料(600°C 2時間熱分解したままのもの)と 1000°C または 1100°C 処理をしたものとの比表面積の差は U_3O_8 I で 27%, U_3O_8 II で 90%, U_3O_8 III で 90%, U_3O_8 III で 88% である。ただし, 未処理のものの比表面積を基準とする。

比表面積(KtFA)の測定結果より求めた粒子の大きさは, 未処理の場合 U_3O_8 I が $1 \sim 3 \mu$, U_3O_8 II および III が $0.3 \sim 0.5 \mu$ である。特に焼結の進んだものでは, U_3O_8 I は $5 \sim 6 \mu$, U_3O_8 II または III は 1μ 前後のものもある。

2. 比重と粒子形態

Lea^[11], Rechukas^[12], Carman および 水渡^[13]等のPFA法では, ガスの流れは孔の中心方向でのみ起り, 孔壁では零で, 測定粒子は球状粒子とみなされる。従つてこの方法では粒子を球と仮定した場合の表面積が測定されるに過ぎず, 表面の微細な起伏は測

定にかからないと言われている。⁽⁷⁾ しかし、測定粒子が大きく（ 1μ 以上）、かつ粒子表面が平滑である場合には、相当な確度で測定することができ便利な方法である。

また Kraus⁽⁶⁾、Ridgen⁽¹⁴⁾および Arnell⁽¹⁵⁾等の KtFA 法では、通過気体分子と孔壁との衝突により測定されるために、気孔層の全内部表面積がわかり、相当確度の高い値を求めることができる。しかし、それでも BET 法⁽⁹⁾などの吸着法で測定できる偽閉孔は測定されないと言われている。⁽⁷⁾

以上の 2 法はいずれも定常流における測定法であるが、これらに対して Kraus 等⁽⁷⁾の KtFA 法では、前記偽閉孔の表面積まで測定可能となり、BET 法などと同程度の確度を望むことができると言われている。⁽⁷⁾

以上のべた 3 法の比較から、著者は Kraus 等⁽⁷⁾にならつて KtFA と KsFA の差で偽閉孔の表面積を定義し、 U_3O_8 I、II および III 粒子について比較してみた。その結果第 1 表から偽閉孔の表面積は、 U_3O_8 I では大きく、 U_3O_8 II および III では小さい。もしこれらの偽閉孔に比重の測定に使用した媒体（水）が浸透しないならば、 U_3O_8 I の比重は U_3O_8 II および III に比して小さいはずである。事実第 3 表はそうなつている。しかし、比表面積の測定に用いた窒素の入れない閉孔は KtFA と KsFA の差には現れないが、比重を低下させることを考えておく必要がある。ここでいう閉孔にはいうまでもなく約 4.6 Å（窒素分子の直径⁽¹⁶⁾）以下の開孔も含まれる。

終りに本研究を行なうにあたり、終始懇切なご指導とご討論を賜わつた京都大学教授佐々木申二先生に深く感謝します。また比表面積（PFA）の測定にあたつて、ご指導ご協力をいただいた京都大学化学研究所教授水渡英二先生および同研究所荒川正文氏に感謝します。さらに本研究の発表を許可された大阪金属工業株式会社、研究にあたりご指示をいただいた同淀川製作所所長岡村一夫博士に感謝します。また実験に協力された同研究課三崎進氏の労にお礼申し上げます。

参考文献

- (1) J. J. Katz, E. Rabinowitch : "Chem. of Uranium", (1951), NNES, McGraw Hill, New York.
- (2) 第 2 報、八三酸化ウランの反応活性について
- (3) 第 1 報、硝酸ウラニル、重ウラン酸アンモニウムおよび過酸化ウランの熱分解について

て：日本原子力学会誌，1 405 (1959) No. 7

- (4) 小川和彦：“粉体科学序説”，工業物理学講座，J. 特殊編一9，84 (1957)，
日刊工業新聞社
- (5) P.C. Carman, et al : J.Soc.Chem. Ind., 69 134 (1950)
- (6) G.Kraus, et al : J.Phys.Chem., 57 330 (1953)
- (7) ibid : 334 (1953)
- (8) 理化学辞典：1331 (1950)，丸善，からの計算値
- (9) S.Brunauer, P.H. Emmett, E.Teller : J.A.C.S.,
60 309 (1938)
- (10) W.Biltz, H.Muller : Z.anorg.u.allgem. Chem., 163
279 (1927)
- (11) F.M.Lea, et al : J.Soc. Chem. Ind., 58 278 (1939)
- (12) A.Pechukas, et al : I.E.C., 18 370 (1946)
- (13) 水渡英二，荒川正文：工化誌，59 307 (1956)
- (14) P.T.Ridgen : J. Soc. Chem. Ind., 66 130 (1947)
- (15) J.C.Arnell : Can. J.Research, 24A 103 (1946)
ibid : 25A 191 (1947)
- (16) R.T.Davis, et al : J.Phys.Chem., 51 1232 (1947)

八三酸化ウランの反応活性に関する研究

(第6報)

八三酸化ウランの反応活性に対する熱処理温度の影響について

大阪金属工業株式会社 宇槻六夫

On the Effect of Heat Treatment to the Reactivity
of Uranouranic oxide (On the Reactivity of Uranouranic
oxide, 6 th Report) by Rokuo Ukazi

It was previously reported in 2nd report that urano-
uranic oxide (U_3O_8 II) obtained from uranium peroxide
was the most reactive and uranouranic oxide (U_3O_8 I)
obtained from uranyl nitrate was the most unreactive.
In this report it is studied how these relation of the
reactivity among U_3O_8 I, II and III changes by heat treatment
in the temperature range from 700°C to 900°C.

The results were as follows :

- (1) When the temperature of heat treatment was under the vicinity of 650°C., the relation of the reactivity among U_3O_8 I, II and III corresponded with the result in 2nd report.
- (2) When the temperature of heat treatment was in the range from 650° to 850°C., the reactivity of U_3O_8 II decreased at the most appreciable rate, but the reactivity of U_3O_8 III decreased at the least rate.
- (3) When the temperature of heat treatment was above 850°C., the difference of the reactivity between U_3O_8 I and II became negligible.

緒 言

著者はすでに硝酸ウラニル (UNH) , 重ウラン酸アンモニウム (ADU) および過酸化ウラン (UPO) から熱分解して造つた3種の八三酸化ウラン (それぞれ U_3O_8 I, II および III) の反応活性が互に異なることを報告⁽¹⁾し, またその原因が不純物の種類や量に もとづくものでないことを報告⁽²⁾した。そこで著者はこのような反応活性の差が U_3O_8 の 粒子形態などに関連しているものと予想し, まずこれら3種の U_3O_8 を種々の高温下 ($700^{\circ}\sim 900^{\circ}C$) で熱処理したときの比表面積の減少について実験し, 第5報⁽³⁾に報 告した。本報告ではさらに進んで熱処理による反応活性の変化をしらべた結果を報告する。 このような研究はまだ発表されていないようである。

I. 実 験

1. 試 料

UNH, ADU および UPo から第2報⁽¹⁾に従つて $600^{\circ}C$ 2時間空気中で熱分解し て造つた八三酸化ウラン, およびこれらをさらに $700^{\circ}\sim 900^{\circ}C$ で 2 時間空気中で熱 処理したものを使用した。

このようにして造つた各試料は, いずれも第3報でのべたような純度を有し, その $\%_{u}$ モル比は 2.67 (± 0.01) であり, またその結晶系は斜方晶であつた。

2. 热処理による反応活性の変化

U_3O_8 I, II および III が熱処理によつて受ける反応活性の変化の度を比較するために, 次の 2 通りの実験を行なつた。

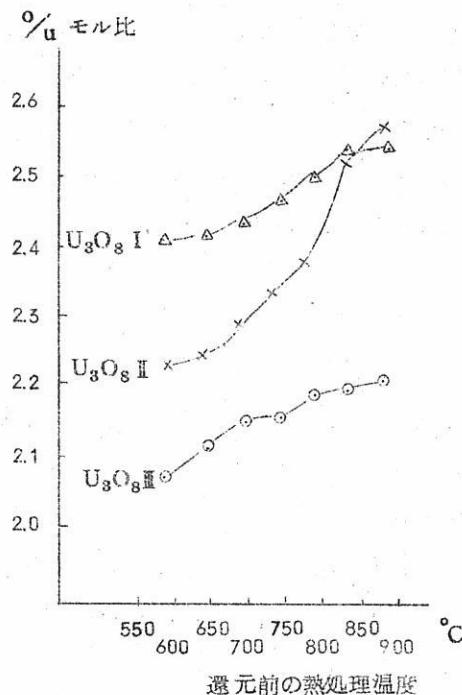
その第1は, 橫型管状炉に同一温度前処理の U_3O_8 I, II および III を並べ, 還元温度 ($500^{\circ}C$) および還元時間 (30分) を一定にとり, 第2報に従つて水素還元し, 反 応の進行を反応残サの $\%_{u}$ モル比でしらべた。その際, 反応残サの分析には Rodden⁽⁴⁾ の分析法の他に 4 倍と 6 倍のウラン分離分析法⁽¹⁾を併用して $\%_{u}$ モル比を求めた。

第2の実験は, 热天秤 (応用理化工業製, ORK-B型) を用い, 水素還元温度 $500^{\circ}C$ における減量時間曲線から, UO_2 の生成率を求め, 第2報に従つて速度定数 k を求めて反応活性の目安とした。

II. 結 果

1. 热処理温度と水素還元による活性の比較

700 ° ~ 900 °C (50 °間隔) で熱処理した U_3O_8 I, II および III について、前処理温度と $\%_{\text{H}_2}$ モル比との関係を第1図に示す。



第1図 热処理温度と反応活性との関係

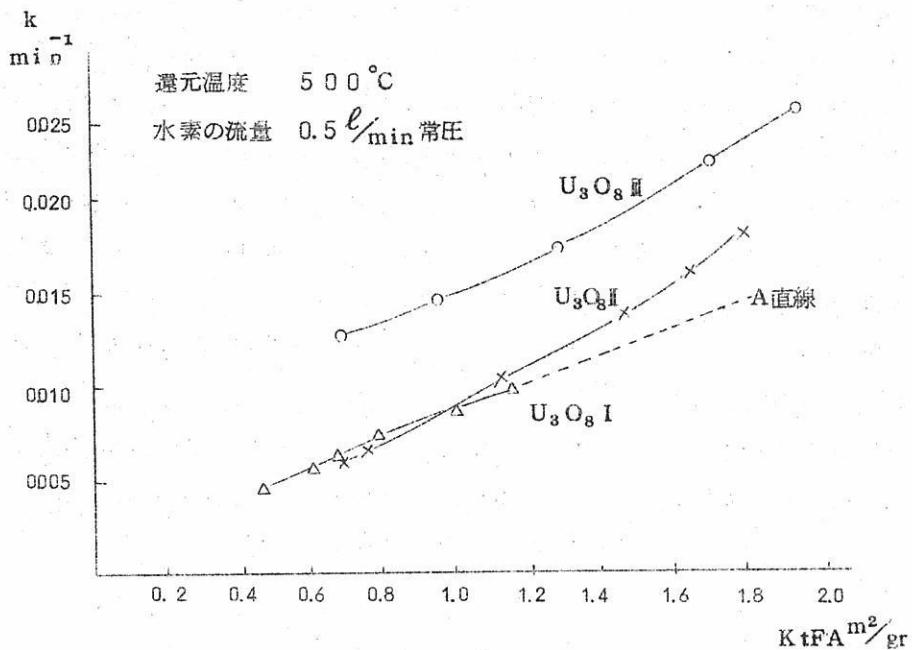
還元温度 500 °C

水素の流量 2ℓ/min

還元時間 30分

2. 热処理によつて減少した比表面積と反応活性の関係

減量時間曲線から還元反応の速度定数 k を求めて、この k と還元前の比表面積 ($K \cdot F A^{3(5)}$) とを第2図に示す。



第2図 熱処理によつて減少した比表面積と反応活性との関係

III. 考察および総括

一定時間加熱前処理の場合（第1図参照），反応活性は前処理温度が約650°Cまで U_3O_8 I, II および III の3者ともほど平行しており，反応活性の順位は第2報の結果と同一である。しかし，650°C以上になると， U_3O_8 II の反応活性が他にくらべて大きく低下し，850°C以上では U_3O_8 I と同じ程度にまで低下する。

500°Cにおける還元速度定数kは（第2図参照）， U_3O_8 I, II および III のいずれも加熱前処理により起つた比表面積の減少とともに低下している。この事実は比表面積が U_3O_8 の反応活性を左右する因子になつてゐることを示しているが，なおこの点について次に考察する。

もし比表面積だけで反応活性が支配されるならば，第2図で曲線は原点を通る直線になるはずである。 U_3O_8 I では大体その通りである。 U_3O_8 II では比表面積の小さいところでは原点を通る直線（かりにA直線とする）であるが，比表面積の大きくなるにつれて上方に曲つている。この上昇は反応活性が表面積だけによるものではなく，比表面積の増加と

ともに増加するある活性因子にもよるものであることを示唆している。いいかえれば熱処理前にあたつたこの因子は熱処理の進むにつれて減少して、比表面積の低下とともに次第に消滅するものと考えられる。 U_3O_8 II の場合、表面だけによるものが A 直線で示されるものとすれば、所定の比表面積における A 直線と U_3O_8 III (曲線) との差は上述の活性因子によるものであり、この因子は U_3O_8 II の場合と同様に比表面積の増加とともに多少であるが増大している。しかし熱処理によるこの因子の減少は U_3O_8 II の場合よりもはるかに小さく、多少減少するが、比表面積の小さいところでも相当に残っているものと考えられる。

終りに本研究を行なうにあたり、終始懇切なご指導とご討論を賜わつた京都大学教授佐々木申二先生に深く感謝します。また本研究の発表を許可された大阪金属工業株式会社、研究にあたりご指示をいただいた同淀川製作所所長専務岡村一夫博士に感謝します。

参考文献

- (1) 第2報、八三酸化ウランの反応活性について
- (2) 第3報、八三酸化ウランの純度と化学反応活性について
- (3) 第5報、八三酸化ウランの加熱処理と比表面積の変化について
- (4) C. J. Rodden : "Anal. Chem. of Manhattan Project", NNES, 46 (1950), McGraw Hill, New York.
- (5) G. Kraus, et al : J. Phys. Chem., 57 334 (1953)

八三酸化ウランの反応活性に関する研究

(第7報)

八三酸化ウランの粒子形態について

大阪金属工業株式会社

宇 楠 六 夫

On the Surface Structure of Uranouranic oxide (On
the Reactivity of Uranouranic oxide, 7th Report)
by Rokuo Ukazi

This paper presents the study on the surface structure
of uranouranic oxide particles by the electron microscope
using penetrating method and replica technique.
Uranouranic oxide used in this study is prepared by
thermal decomposition of uranyl nitrate, ammonium
diuranate and uranium peroxide.

The results are as follows:

- (1) Particles of U_3O_8 I obtained from uranyl nitrate
grow from about 1 to 2μ without heat treatment, and
sometimes grow to about 10μ by the treatment of 900°C
and 2 hours in air.
- (2) Between U_3O_8 II obtained from ammonium diuranate and
 U_3O_8 III obtained from uranium peroxide, there are no
remarkable difference on the surface structure and the
particles grow from 0.3 to 0.4μ without heat treatment.
But, by the treatment of 900°C , and 2 hours in air,
some of these particles grow to the vicinity of 1μ .
- (3) The relation among the particle diameter

calculated from the specific surface area, the specific gravity and the pseudo blind pore's area presented in 5 th report is also discussed with the results by repara method in this report.

緒 言

すでに述べたように、硝酸ウラニル、重ウラン酸アンモニウムおよび過酸化ウランから造つた八三酸化ウラン (U_3O_8 I, II および III) の反応活性相異の原因のうちで、不純物については問題にならないことをオ 3 報 (1) で確かめた。次に比表面積についてはオ 6 報 (2) で検討した結果、 U_3O_8 I では反応活性を左右する主要な因子となつてゐるが、 U_3O_8 II および III ではその反応活性を左右する因子が、比表面積以外にもあることを明らかにした。

本報では、著者は電子顕微鏡による透過法およびレプリカ法を用い、 U_3O_8 I, II および III 粒子形態の熱処理による変化の過程をしらべた。その結果について報告する。

I 実験および結果

1. 試 料

未処理のものおよびこれらを $600^{\circ}-900^{\circ}\text{C}$ 、数時間空気中熱処理（いずれもオ 5 報 (3) でのべた主旨により圧縮しないで処理）した U_3O_8 I, II および III を用いた。これらの試料の純度、 o/u モル比および結晶系はオ 5 報で用いたものと同じである。

2. 電子顕微鏡による観察

試料粉末をフォルムバール薄膜上にふりかけ、透過法で観察した。写真 1-8 参照。

またレプリカ法による場合は、まずスライドガラス上に薄いメチルメタクリレート膜を作り、これに試料粉末をふりかけ、真空中で炭素蒸着を行ない、ベンゼンクロロホルム混液で樹膜を溶かし去つた後、濃硝酸中に 1-2 昼夜放置して試料粒子を溶かし去つた。このようにして残つた炭素膜を水洗乾燥して、クロームのシャドウイングを行なつた。

写真 9-20 参照。

3. 粒子の大きさの比較

レプリカ像から測定した平均粒径と、5 報で測定した比表面積から計算した平均粒径とを、各処理条件の U_3O_8 について比較してみた。オ 1 表参照。

オ 1 表 粒子の大きさの比較

試 料	処 理 条 件	比表面積からの粒径	レブリカからの粒径
U_3O_8 I	未 处 理	0.9 μ	1.1 μ
"	700 °C 2時間	2.8	2.9
"	800 °C "	3.1	3.0
"	900 °C "	3.7	4.4
U_3O_8 II	未 处 理	0.4	0.3
"	700 °C 2時間	0.4	0.5
"	800 °C "	0.6	0.8
"	900 °C "	1.2	1.0
U_3O_8 III	未 处 理	0.3	0.2
"	700 °C 2時間	0.4	0.4
"	800 °C "	0.6	0.5
"	900 °C "	0.9	0.9

たゞし、レブリカ像から求める場合は測定に便利なように、倍率10,000に拡大した写真を用いた。

II 考察および総括

1・粒子の大きさ

未処理の状態では、 U_3O_8 I の粒子は大きく 1-2 μ のものが多く、 U_3O_8 II および III の粒子は 0.3-0.4 μ のものが多い。900 °C, 2時間熱処理によつて、 U_3O_8 I の粒子は 10 μ 近くに成長するものがあり、 U_3O_8 II および III では 1 μ に達するものができる。以上すべて電子顕微鏡的粒径は比表面積から算出した粒径にはゞ等しく（オ 1 表）粒子面の比較的平滑であるという観察結果とも一致している。

2・比重と粒子形態

オ 5 報で報告した見かけ比重の測定で、 U_3O_8 I が 7.7, U_3O_8 II が 8.3 および U_3O_8 III が 8.4 を得たのに対し、成書にてている X-線密度は 8.39⁽⁴⁾ である。この事は比重測定用媒体（水）の浸透しなかつた空隙が、 U_3O_8 I 粒子にあることが推定

される。以下この空隙を中心にして考察する。

$U_3 O_8$ II および III 粒子では測定した比重が X-線密度に近いので、水の入れないようを閉孔が殆んどなく、また水は Kraus 等⁽⁵⁾ のいう偽閉孔もぬらして入つたものと思う。

$U_3 O_8$ I 粒子は測定した比重が X-線密度よりも少さい。しかるに他方ガ 5 報の結果から偽閉孔も多いので、比重が小さいのはこの偽閉孔によるように一応は考えられる。しかし、このような偽閉孔は $U_3 O_8$ II および III 粒子の場合と同様に考えられるから、水はその中にに入ることができるであろう。従つて $U_3 O_8$ I の比重の小さいのは、水の入れないような閉孔（完全な閉孔も含む）が多いためでなければならぬ。また $U_3 O_8$ I は偽閉孔が発達しているので、定めし比表面積も大きいように思われるが、事実比表面積は小さく、粒子は大きい。このことは多くの粒子が比表面積は減少しつつ融合し合つて、偽閉孔や閉孔を形成したと仮定すれば説明することができる。

終りに本研究を行うにあたり、終始懇切なご指導とご指論を賜わつた京都大学教授佐々木申二先生に深く感謝します。また電子顕微鏡の撮影にあたり、ご協力いたゞいた京都大学化学研究所荒川正文氏、大阪府立工業奨励館加藤南夫氏および明石製作所に感謝します。さらに本研究の発表を許可された大阪金属工業株式会社、研究にあたりご指示をいたゞいた同淀川製作所所長岡村一夫博士に感謝します。また実験に協力してくれた同研究課三崎進氏の勞にお礼申し上げます。なおまた、電子顕微鏡の撮影にあたりご協力してくれた松下電子工業 KK 小笛稔氏にもお礼申し上げます。

参 考 文 献

- (1) オ 3 報、八三酸化ウランの純度と化学反応活性について
- (2) オ 6 報、八三酸化ウランの反応活性に対する、熱処理温度の影響について
- (3) オ 5 報、八三酸化ウランの加熱処理と比表面積の変化について
- (4) J. J. Katz, E. Rabinowitch: "Chem. of Uranium", NNES, 273 (1951), McGraw Hill, New York.
- (5) G. Kraus, J. W. Ross: J. phys. Chem., 57 334 (1953)

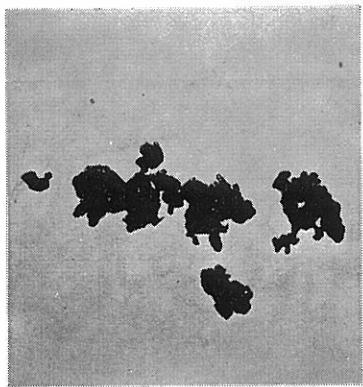


写真 1 U_3O_8 I 未処理

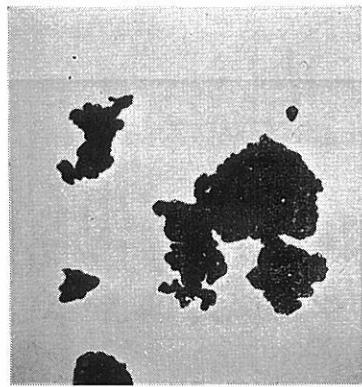


写真 2 U_3O_8 I 800°C2時間

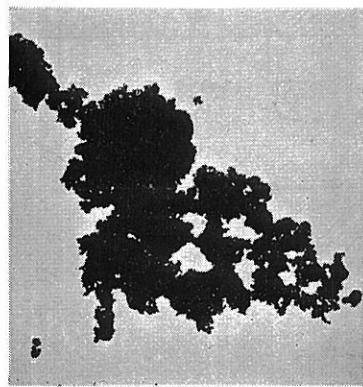


写真 3 U_3O_8 II 未処理

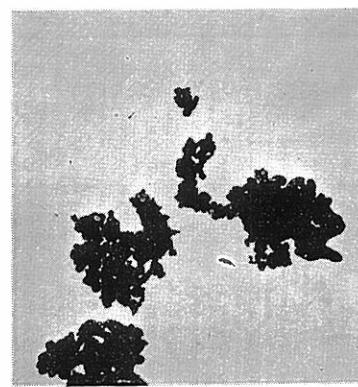


写真 4 U_3O_8 II 800°C 時間

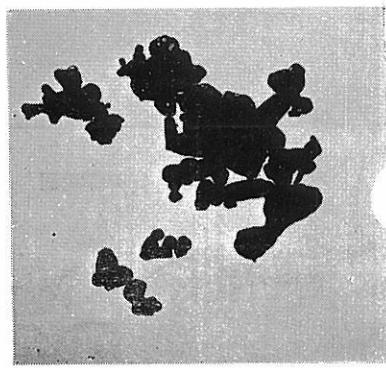


写真 5 U_3O_8 II 900°C2時間

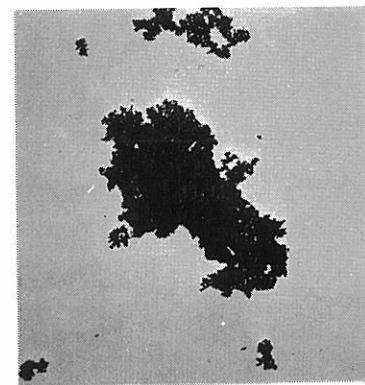


写真 6 U_3O_8 III 未処理

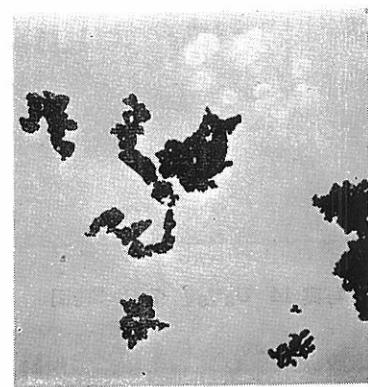


写真 7 U_3O_8 III 800°C2時間

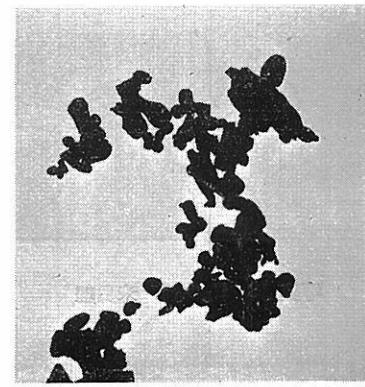


写真 8 U_3O_8 III 900°C2時間

いずれも倍率2500

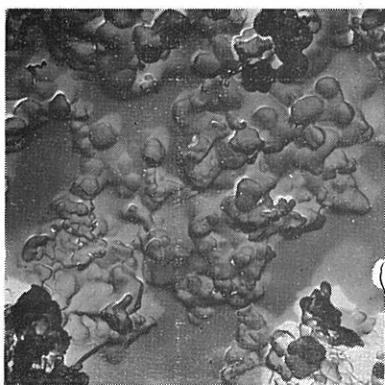


写真 9 U₃O₈I 未処理



写真 10 U₃O₈I 700°C2時間

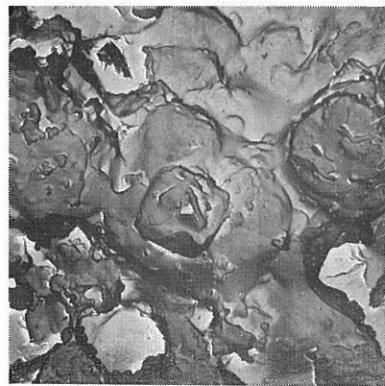


写真 11 U₃O₈I 800°C2時間

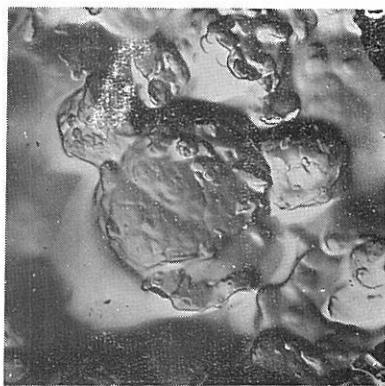


写真 12 U₃O₈I 900°C2時間

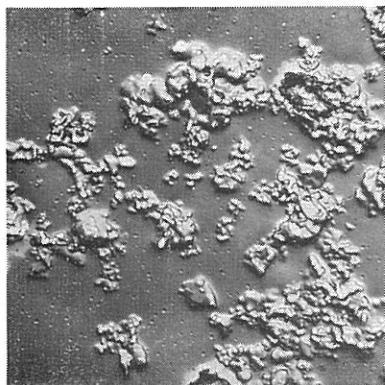


写真 13 U₃O₈II 未処理

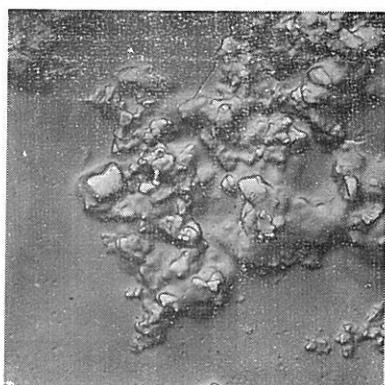


写真 14 U₃O₈II 700°C2時間

いずれも倍率2500

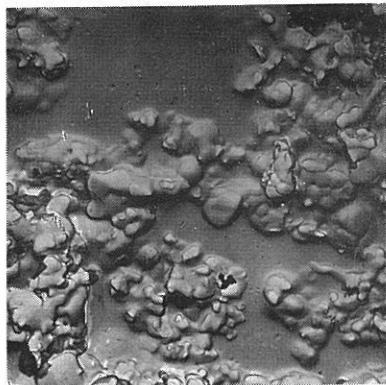


写真 15 U_3O_8 II 800°C 2時間

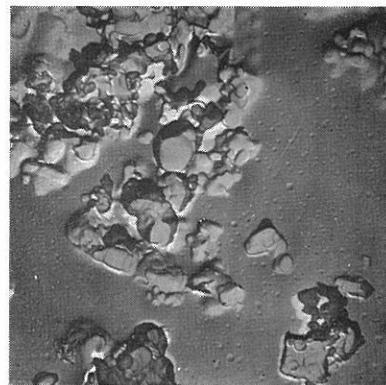


写真 16 U_3O_8 II 900°C 2時間

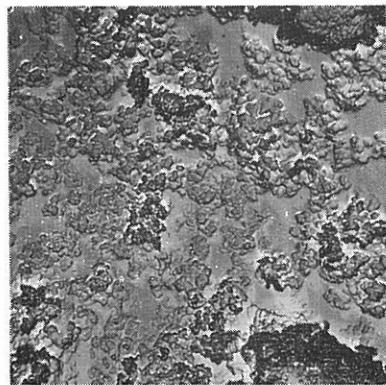


写真 17 U_3O_8 III 未處理

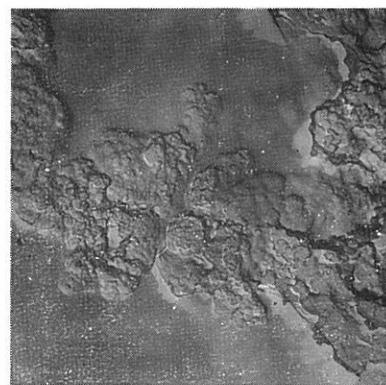


写真 18 U_3O_8 III 700°C 2時間

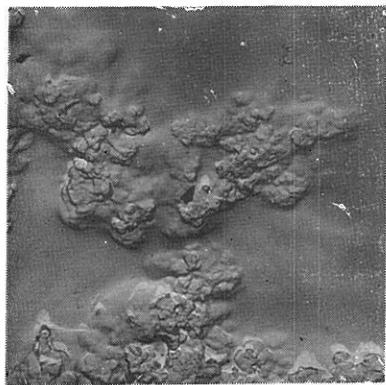


写真 19 U_3O_8 III 800°C 2時間

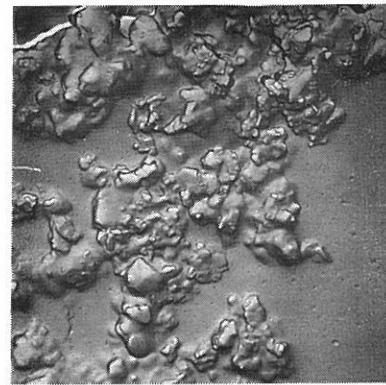
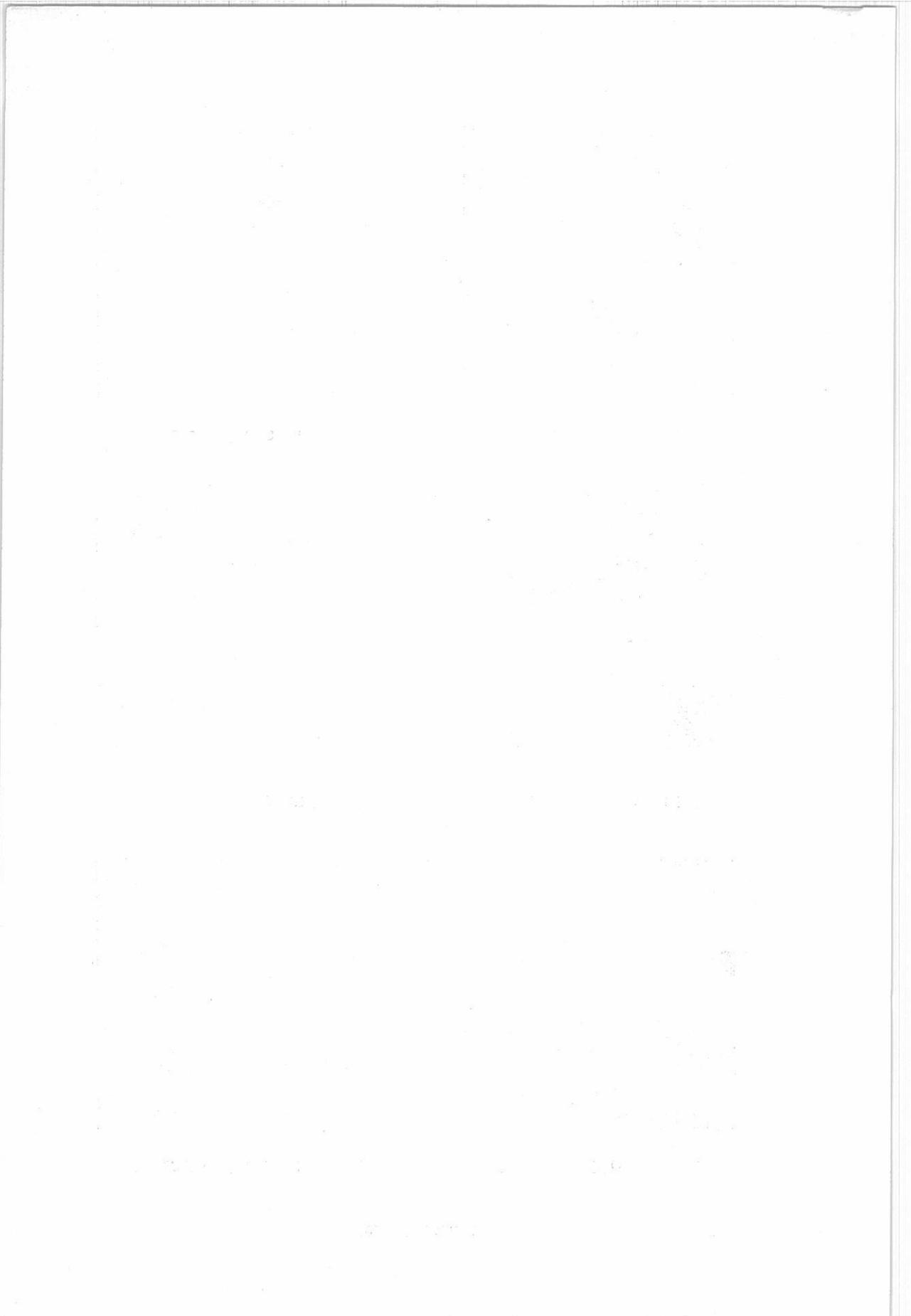


写真 20 U_3O_8 III 900°C 2時間

いずれも倍率2500



八三酸化ウランの反応活性に関する研究

(第8報)

八三酸化ウラン粉末のX—線的研究

大阪金属工業株式会社

宇 梶 六 夫

Studies on the Curstal Structure of Uranouranic oxide by X-ray Diffraction Method (On the Reactivity of Uranouranic oxide, 8th Report) by Rokuo Ukazi
The relation between the particle structure and the chemical reactivity of uranouranic oxide was studied by X-ray diffractometer.

- (1) On U_3O_8 I obtained from uranyl nitrate, the line broadening of X-ray diffractions almost was not observed in any faces.
- (2) On U_3O_8 II obtained from ammonium diurannte, the line broadening was observed especially in (201) line. This broadening decreased with the heat treatment and disappeared above the vicinity of 850°C.
- (3) On U_3O_8 III obtained from uranium peroxide, the line broadening was observed especially in (201) and (020) lines. This broadening scarcely decreased with the heat treatment.
- (4) The degree of the line broadening, above mentioned, generally corresponded to the decrease of the reactivity per unit surface area by heat treatment.

緒 言

硝酸ウラニル (UNH)、重ウラン酸アンモニウム (ADU) および過酸化ウラン (UPO) から造つた八三酸化ウラン (U_3O_8 I, II, および III) の間に、反応活性の相異があることはすでに述べた通りである。すなわち、その相異の原因は才6報⁽¹⁾ で明らかにしたように不純物によるものではなく、また才6報⁽²⁾ でのべたようにその原因は比表面積だけによるものではなく、それ以外にもあることは明らかである。以上のことからその原因には、 U_3O_8 粒子の内部構造も関係していることが予想される。

著者はこうした観点から、粉末X-線回折法により U_3O_8 I, II および III 粒子の構造について、検討したので報告する。

I 実験装置および方法

粉末X-線回折装置（理学電機製、D-3F）を使用し反射法で行なつた。測定条件は対陰極に銅を使用し、X-線管の電圧は30KV、電子電流は15mAでニッケルフィルターを用い、 $Cu\ K\beta$ 線を除き $Cu\ K\alpha$ 線で実験した。ゴニオメーターの回転速度は毎分 $2^{\circ} - \frac{1}{4}^{\circ}$ にてとり、入射X-線の開き角は 1° 、ガイガーパンのスリット巾は0.1mmである。

試料は才1報⁽³⁾ に従い、 600°C 、2時間空気中で熱分解した U_3O_8 I, II および III とさらにこれらを空気中 $700^{\circ}\text{C} - 900^{\circ}\text{C}$ 、で2時間熱処理したもの用いた。これら試料の純度、O/Uモル比および結晶系はすべて前報までに用いたものと同じである。

II 結果と考察

1・格子面間隔の比較

未処理 U_3O_8 I, II および III の場合を才1表に示す。その結果はASTMカードに3者ともに一致している。

2・各指数面の回折強度の比較

同じく未処理 U_3O_8 I, II および III の場合を才2表に示す。この結果から、3者間に多少の相異はあるけれども、回折強度の傾向はASTMカードには一致している。

3・回折線の巾の比較

オ1表 格子面間隔の比較

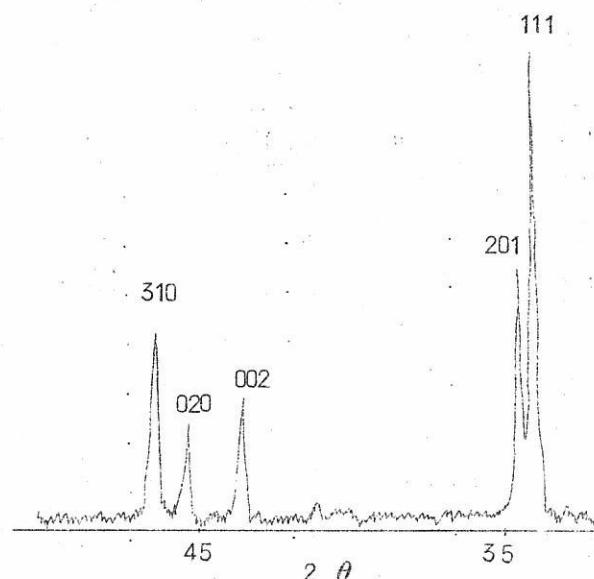
h k l	d (A)			
	U ₃ O ₈ I	U ₃ O ₈ II	U ₃ O ₈ III	ASTM
0 0 1	4 . 1 5	4 . 1 5	4 . 1 5	4 . 1 5
1 1 0	3 . 4 3	3 . 4 3	3 . 4 3	3 . 4 3
2 0 0	3 . 3 7	3 . 3 7	3 . 3 4	3 . 3 6
1 1 1	2 . 6 4	2 . 6 4	2 . 6 4	2 . 6 4
2 0 1	2 . 6 1	2 . 6 1	2 . 6 1	2 . 6 1
0 0 2	2 . 0 7	2 . 0 7	2 . 0 7	2 . 0 7
0 2 0	1 . 9 9	1 . 9 9	1 . 9 9	1 . 9 9
3 1 0	1 . 9 5	1 . 9 5	1 . 9 5	1 . 9 5

オ2表 各指數面の回折強度の比較

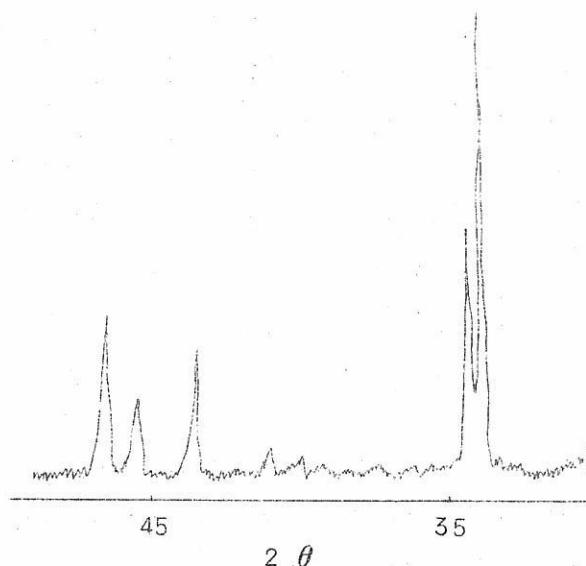
h k l	I / I ₀			
	U ₃ O ₈ I	U ₃ O ₈ II	U ₃ O ₈ III	ASTM
0 0 1	9 5	1 0 0	1 0 0	1 0 0
1 1 0	1 0 0	9 4	7 7	1 0 0
2 0 0	5 3	4 0	3 2	5 0
1 1 1	7 0	6 8	4 8	9 0
2 0 1	3 9	3 5	2 6	4 0
0 0 2	1 9	2 0	2 0	4 0
0 2 0	1 3	1 2	1 0	2 0
3 1 0	2 3	1 9	1 8	4 0

U₃O₈I, II および III 粉末の回折線の実際の様子をオ1~6図に示す。その結果から明らかのように、U₃O₈I, II および III 間には回折線の巾の広がりや近隣した2線の分離の程度に差がみとめられ、おのおの特異性を示している。

すなわち、U₃O₈Iは未処理のもの(オ1図)でも、熱処理したもの(オ2図)でもほど同様に回折線がsharpで、よく分離している。U₃O₈IIは未処理のもの(オ3図)



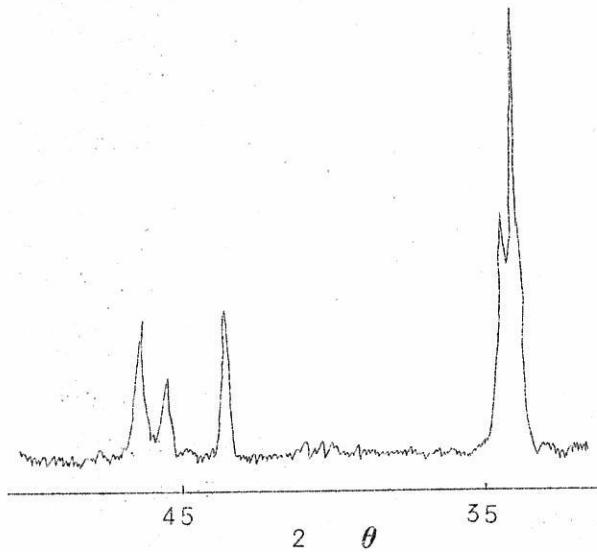
オ1図, U_3O_8 I・未処理



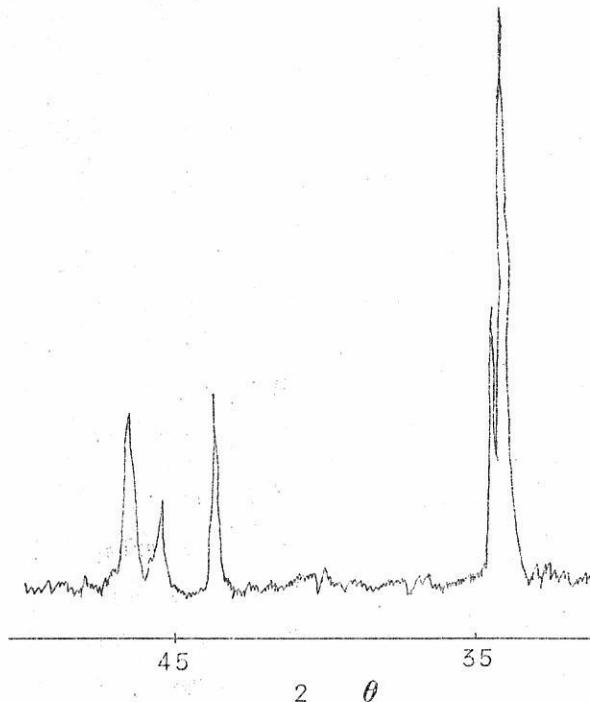
オ2図, U_3O_8 I, 800°C 2時間

では(201)線の分離が悪いが、熱処理すればよくないてくる(オ4図)。一方 U_3O_8 IIIは未処理のもの(オ5図)では(201)線の分離が悪く、また(020)線も拡がりを示す。さらにこの傾向は熱処理しても残り(オ6図)、ほとんどsharpにならない。

いま未処理 U_3O_8 I, II, III粉末について、各指数面の回折線の拡がり β を比較してみると、オ7図の通りである。この場合 β は、観測されたままでの回折線の巾Bから標準とした石英の回折線の巾bを引き計算して求めた。

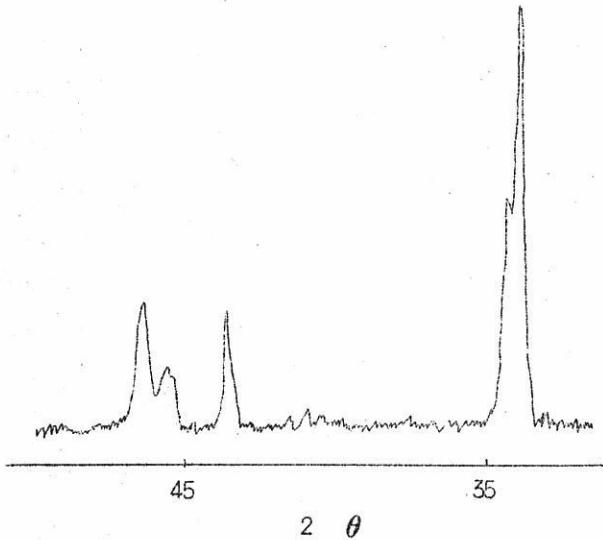


才3図 U_3O_8 II 未処理

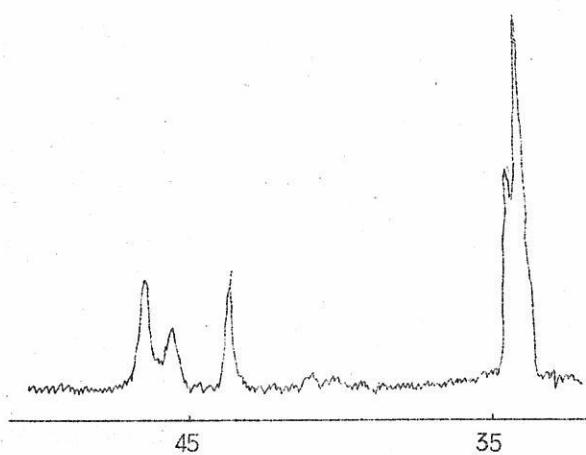


才4図 U_3O_8 II 800°C , 2時間

上記のようにX-線回折において、回折線の巾が拡がる原因には通常次の3つの場合が考えられる。
すなわち、才1はいわゆる“instrumental broadening”であり、才2は試料を形成する結晶粒子の大きさおよび形状であり、才3は結晶内部の不整である。これらの場合、うち、才1の原因是著者の場合補正しているので、問題にならない。才2の原因是比表面積や電子顕微鏡で観察した1ケの粒子が単結晶である場合にはほとんど問題ではない。なぜなら、才7報(4)でも詳しく述べたように、著者が比表面積の測定値および電子顕微鏡の観測結果から求めた1ケの粒子はもつとも小さい場合で、 $0.2 - 0.3 \mu$ で



オ5図 U_3O_8 III 未処理



オ6図 U_3O_8 III 800°C , 2時間

であるのに對し、成書⑤、⑥では結晶子は約 0.1μ 以下ではじめて回折線の巾に著しい影響をあたえることを示しているから。しかし、上記1ヶの粒子が多くのX-線的可干渉領域よりなるうるようね多結晶管の場合には、粒子が大きても回折線の拡がる可能性がある。次にオ3の原因は、前記1ヶの粒子が単結晶であつても、また多結晶質であつても、回折線の拡がる可能性がある。

以上要約すれば、回折線の拡がりの原因は上記粒子が単結晶であればおそらく結晶内部の不整によるものであり、一方多結晶質であればその可干涉領域の大きさ(形)あるいは結晶内部の不整のいづれか、またはその両者による

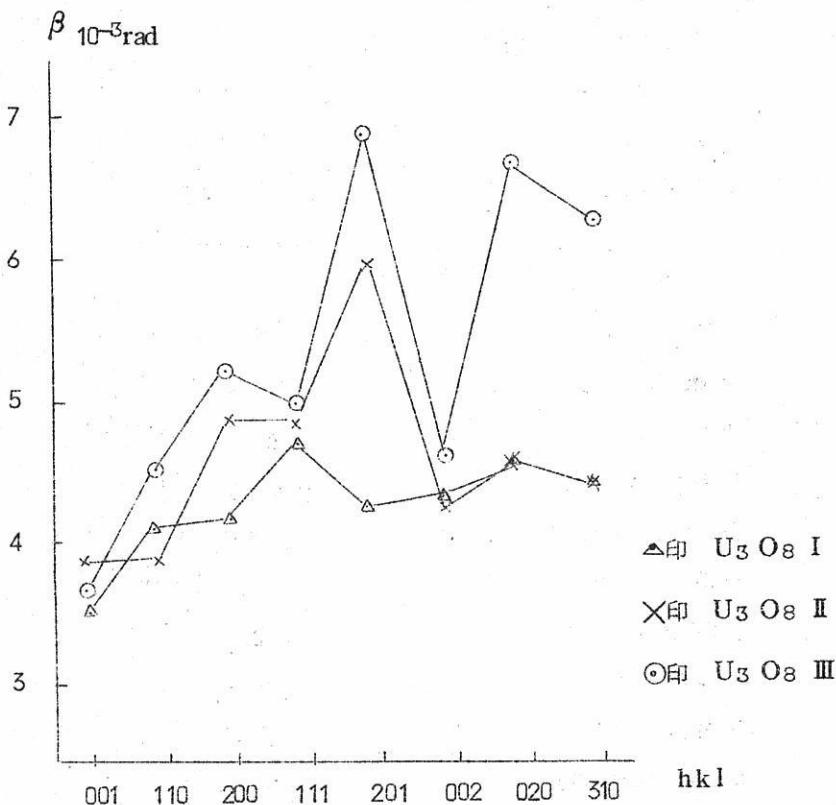


図7 図 各指指数面による回折線の拡がり

ものと結論される。そしてU₃O₈I粒子内には、このような拡がりの原因となるものがもつとも少ない。またU₃O₈IIとIII粒子ではその拡がり方の相異と熱処理による影響の差から考えて、両者の拡がりの原因はおそらく、両者間で粒子構造の異なる特異性によるものではなかろうかと考えられる。

4. 回折線の拡がり β と反応活性との関係

回折線の拡がり β が反応活性にあたえる影響をしらべる目的で、単位表面積あたりの反応活性(k/s)と $\beta_{201\text{z}}$ の関係を検討した。各熱処理温度についてその結果を示したのが図8である。この結果から β の大きさは、各試料のk/sの大きさとは平行している。次に熱処理の影響をみると、U₃O₈Iでは β に変化が少なく、k/sにも変化がない。U₃O₈IIでは最初 β が減じU₃O₈Iに近づくとともに、k/sも減少してU₃O₈Iに近づく。U₃O₈IIIでは熱処理によつて β は殆んど減少せず、k/sもまたその高値

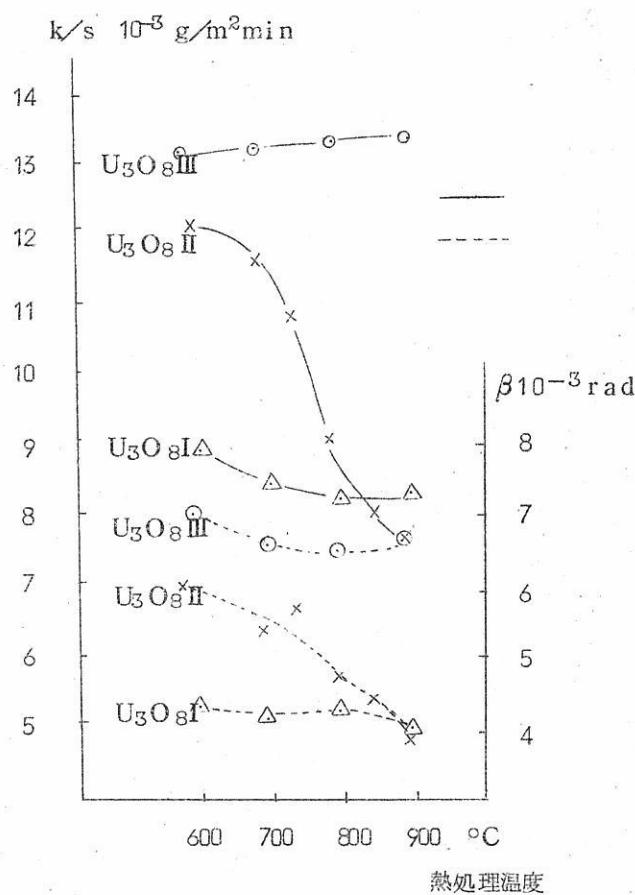
を保つ。これらの結果は回折線の拡がりが反応活性と重要な関連をもつことを明示している。

III 総 括
 U_3O_8 I, II および III 粉末を X-線的に検討した結果, U_3O_8 I は回折線の拡がりが最も少なく, U_3O_8 II と III はその拡がりがみてられ, とくにこの二者間に拡がり方の相異があつた。このような 3 者間の拡がりの相異は各試料の粒子構造の異なる特異性に起因するものでなかろうか。

また上記回折線の拡がりの程度と単位表面積あたりの反応活性との, 热処理による変化の具合は

ほど平行しており, 粒子構造の特異性が反応活性相異の重要な原因であるといえる。なお第 6 報で反応活性に関する上記因子を比表面積との差として論じたことを訂正する。

終りに本研究を行なうにあたり, 終始懇切なご指導とご討論をいたいた京都大学教授佐々木申二先生に深く感謝します。また回折線の拡がりと粒子構造との関係についてご教示, ご討論をいたいた大阪大学助教授桜井帰一先生に感謝します。さらに本研究の発表を許可された大阪金属工業株式会社, 研究にあたりご指示をいたいた同淀川製作所所長岡村一夫博士に感謝します。また実験に協力してくれた同研究課の三崎進, 石井忠二郎両



第 8 図 回折線の拡がり β と単位表面積あたりの反応活性 k/s との関係

氏の勞にお礼申し上げます。

参考文献

- (1) オ3報, 八三酸化ウランの純度と化学反応活性について
- (2) オ6報, 八三酸化ウランの反応活性に対する熱処理温度の影響について
- (3) オ1報, 硝酸ウニル, 重ウラン酸アンモニウムおよび過酸化ウランの熱分解について: 日本原子力学会誌, 1 405 (1959) No.7
- (4) オ7報, 八三酸化ウランの粒子形態について
- (5) G. L. Clark: "Applied X-ray" 642 (1955), McGraw Hill.
- (6) H. S. Peiser, et al: "X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials" 409 (1955), Institute of Phys., London.

八三酸化ウランの反応活性に関する研究

(第9報)

八三酸化ウランの生成条件と化学反応活性との関係について

大阪金属工業株式会社

宇 梶 六 夫

Study on the Reactivity of Uranouranic oxide prepared by Various Conditions (On the Reactivity of Uranouranic oxide, 9th Report) by Rokuo Ukazi

In this report, precipitating condition of ammonium diuranate (ADU) and uranium peroxide (UPO), various temperature of thermal decomposition, heating velocity to the temperature and the heating time were discussed as various conditions.

The results were as follows:

- (1) The precipitating conditions (uranyl ion concentration, addition speed of precipitant, stirring condition, etc.) effected on specific surface area of ADU, U_3O_8 II (from ADU), UPO and U_3O_8 III (from UPO), but had little effect on the line broadening of X-ray diffraction.
- (2) Chemical reactivity change by thermal decomposition temperatures generally corresponded to the changes by the temperatures of hydrogen reduction (in 2nd report) and heat treatment (in 6th and 9th report).
- (3) The high chemical reactivity of U_3O_8 I prepared by rapid heating velocity was due to formation of amorphous UO_3 I at the intermediate process of the

thermal decomposition. The low chemical reactivity of U_3O_8 III prepared by very slow heating velocity was also due to formation of crystalline UO_3 III which was probably monoclinic.

緒 言

硝酸ウラニル（UNH），重ウラン酸アンモニウム（ADU）および過酸化ウラン（UPO）から造つた八三酸化ウラン（ U_3O_8 I, II および III）の間には，化学反応活性に差があり，その差が不純物によるものではなく，またその差が結晶系から見た三酸化ウランの反応活性の差と関連性を有し，さらにその差が U_3O_8 I, II および III の比表面積や粒子構造の特異性の相異によってどんな影響を受けるかについては，すでに述べた通りである。⁽¹⁾

上記 U_3O_8 I, II および III はそれぞれUNH, ADUおよびUPOをいずれも 600 °C, (昇温速度 2 – 3 °/min., 第1報), 2時間空气中熱分解して造つたものであるが，注意すべきことは熱処理によつて反応活性に変化がみとめられたことである。この事実は生成条件を変えることによつて， U_3O_8 I, II および III の反応活性が変わることを予想させる。

著者はこうした観点から， U_3O_8 I, II および III の生成条件を次のように種々変えて，反応活性の変化を検討した。すなわち，その条件は原料物質の生成条件，その熱分解の温度，その温度に達するまでの昇温速度，熱分解の時間，そのふん囲気およびその際の添加物などである。これらの条件のうち，ふん囲気および添加物による場合については第3報すでに報告したので，本報ではその他の上記条件について検討した結果をのべる。なお，UNH, ADUおよびUPO以外の原料を用いた場合については第10報でのべたい。

I. 実験および結果

1. 原料物質の生成条件による反応活性の変化

UNHはMallinckrodt Chemical Works 社製の特級品をそのまま用いたので，ADUおよびUPOの沈澱条件についてしらべた。この場合の条件にはUNH溶液の濃度，沈澱剤 (NH_4OH または H_2O_2) の濃度およびその添加速度，温度，カクハン

表 1 ADU の場合

No	沈 濁 条 件				比表面積 m^2/gr			$\beta \cdot 10^{-3} rad$	$k \text{ min}^{-1}$
	UNH濃度	NH ₄ OH濃度	添加速度	温度	カクハソ	ADU	U ₃ O ₈ II		
1	2 %	14 %	早 <	30℃	ほとんどしない	2・20	1・06	5・9	0・0126
2	5	“	“	“	“	1・31	0・89	5・8	0・0107
3	10	“	“	“	“	1・40	0・70	5・8	0・0102
4	15	“	“	“	“	1・14	0・63	5・7	0・0089
5	10	“	“	“	“	1・32	0・74	5・9	0・0103
6	“	28	“	“	“	1・31	0・72	5・8	0・0101
7	“	14	12cc/35分	“	“	1・19	0・65	5・9	0・0092
8	“	“	12cc/40分	早 <	“	2・32	1・31	5・7	0・0157
9	“	“	“	“	弱	1・33	0・71	5・9	0・0102
10	“	“	“	“	強	2・10	0・98	5・6	0・0118

の状態などを選んだ。

こうして得られた沈澱はすべて約60℃、
で減圧乾燥し、さら
に600℃。(昇
温速度約120%/hr.)

2時間空气中熱分解
して造つた。以上の
ようにして造つた

U₃O₈ II および
III 粉末について、
その比表面積、X-
線回折線の拡がりお
よび水素還元の速度
をしらべた。以下そ
の結果についてのべ
る。

(1) ADUの場合

結果は表1に示
す。すなわち、UNH
の濃度が低いほど大
きい比表面積のADU
およびU₃O₈ II
粉末が得られ、(No
1, 2, 3および4)
沈殿剤(NH₄OH)
の濃度の相異はそれ
ほど比表面積に大き
な影響をあたえない。
(No 5および6)。

才2表 UPOの場合

No	UNHの濃度	H ₂ O ₂ の濃度	沈殿条件	件数	カクハシ	UPO	U ₃ O ₈ III	$\beta \cdot 10^{-3}$ rad	$\kappa \text{ min}^{-1}$	
1	2%	14%	早	<	30°C	ほとんどしない	1.90	1.26	6.8	0.0189
2	5	"	"	"	"	"	1.20	0.87	6.9	0.0148
3	10	"	"	"	"	"	1.07	0.78	6.6	0.0142
4	15	"	"	"	"	"	0.82	0.60	6.8	0.0136
5	10	"	"	"	"	"	1.12	0.83	6.5	0.0145
6	"	28	"	"	"	"	1.10	0.82	6.7	0.0143
7	"	14	8cc/2分	"	"	"	1.07	0.80	7.0	0.0141
8	"	"	8cc/15分	"	"	"	1.13	0.82	6.8	0.0143
9	"	"	早	<	50	"	2.01	1.42	6.9	0.0221
10	"	"	"	"	70	"	1.42	1.04	6.8	0.0176
11	"	"	"	"	90	"	2.23	1.62	6.5	0.0263
12	"	"	"	"	30	弱	1.44	1.07	6.8	0.0180
13	"	"	"	"	"	強	1.83	1.33	6.7	0.0207

沈殿剤の添加速度はおそい方が比表面積の大きいものが生成し(No.7および8)、よくカクハシした方が同じく比表面積の大きいものが得られた(No.9および10)。しかしそれの沈殿条件はどの場合でも U_3O_8 II の回折線の拡がりに影響をあたえるようなものではなかつた。

(2) UPOの場合

結果はオ2表に示す。大体ADUの場合と同様な結果が得られた。

2. 热分解の温度による反応活性の変化

試料は2%UNH溶液に NH_4OH または H_3O_8 14%溶液を加え、ガラス棒でゆっくりカクハシしながら、沈殿させて造つたADUおよびUPOと、別に用意したUNH(MCW製)の3者を600°C., 800°C., および900°C. (いずれも昇温速度約120°/hr.)で2時間熱分解して造つた U_3O_8 I, II およびIIIを用いた。これらの U_3O_8 について水素還元の速度定数(k)および回折線の拡がり(β)を測定した。結果をオ3表に示す。

オ3表 热分解温度をかえた場合

試料 温度 β , k	600°C		800°C		900°C	
	$k \text{ min}^{-1}$	$\beta \times 10^{-3} \text{ rad}$	$k \text{ min}^{-1}$	$\beta \times 10^{-3} \text{ rad}$	$k \text{ min}^{-1}$	$\beta \times 10^{-3} \text{ rad}$
U_3O_8 I	0.0083	4.3	0.0056	4.2	0.0049	4.1
U_3O_8 II	0.0180	5.9	0.0110	4.5	0.0051	3.9
U_3O_8 III	0.0235	7.0 (6.7)	0.0162	6.9 (6.6)	0.0150	6.3 (6.0)

() 内は0.20, 他は2.01の β を示す。

3. 热分解時間による反応活性の変化

試料は前項2と同じものを用い、熱分解の温度を600°C., および800°C. (昇温速度、約120°/hr.)にとり、2.6および10時間その温度に保つた場合の β およびkの変化をしらべた結果はオ4表に示す。

4. 昇温速度による反応活性の変化

原料UNH, ADUおよびUPOはいずれも前項2と同様なものを用い、熱分解温度はすべて600°C., 2時間にとり、その温度に達するまでの昇温速度を500°/hr.,

表 4 熱分解の時間をかえた場合

熱分解 温度	β 時間 k	2 hr		6 hr		10 hr	
		$\beta \cdot 10^{-3}$ rad	$k \text{ min}^{-1}$	$\beta \cdot 10^{-3}$ rad	$k \text{ min}^{-1}$	$\beta \cdot 10^{-3}$ rad	$k \text{ min}^{-1}$
600 °C	U ₃ O ₈ I	0.0102	4.0	0.0097	3.9	0.0094	3.9
	U ₃ O ₈ II	0.0158	5.9	0.0152	5.7	0.0135	5.0
	U ₃ O ₈ III	0.0208	6.8 (6.7)	0.0206	6.7 (6.4)	0.0201	6.5 (6.3)
800 °C	U ₃ O ₈ II	0.0110	4.6	0.0098	4.0	0.0093	3.9
	U ₃ O ₈ III	0.0170	6.2 (6.0)	0.0154	5.7 (5.6)	0.0137	5.4 (5.2)

() 内は0.20、他は2.01の β を示す。

120 °/hr, 50 °/hr やおよび
20 °/hr でとつた。このようにし
て造つた試料について、回折線の拡
がりおよび単位表面積あたりの反応
活性の変化をしらべた。その結果は
表 1 図に示す。

III 考察および総括

1. ADU やおよび UPO の生成条件
による反応活性の変化について
表 1 やおよび 2 表の結果から、低濃
度の UNH 溶液に少しづつ沈殿剤を
加え、よくカクハシすれば比表面積
の大きい ADU または UPO が得ら
れ、従つて比表面積の大きい U₃O₈ II
やおよび III 粉末が生成し、その結果
反応活性もそれに応じて大きくなつ
ていることがわかる。しかし、これ
らの条件はすべて U₃O₈ の回折線
の拡がりに影響をあたえるようも
のではない。

2. 熱分解の温度および時間による 反応活性の変化

熱分解の温度および時間を種々変
えた場合の反応活性の変化は、一定

温度で熱分解して造つた U₃O₈ の熱処理温度を変えた場合（表 6 やおよび 8 報）と、関連
していることが想像できる。

すなわち、U₃O₈ II の反応活性は熱分解温度を上げても（表 3 表）、熱処理温度を
上げても（表 6 報）大きく低下し、この結果は 表 8 報でも詳しく検討したように、主と
して β の大きな減少に起因していると言える。

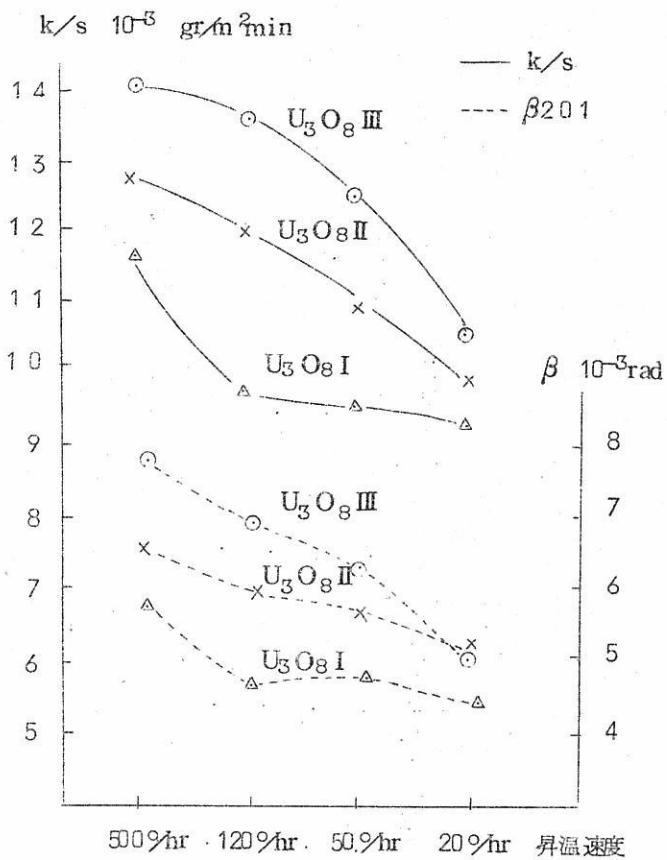
一方 U_3O_8 III は、熱処理温度を上げても β が U_3O_8 II にくらべて減少しがたいことが特徴である（才8報）が、同様のことが熱分解温度を上げた場合でも言える。しかし、とくに高温で長時間（才4表）熱分解するとはじめて β の減少が明瞭になり、反応活性も低下していく。

またさらに U_3O_8 II の場合熱分解の時間をかえると、 k と β との間に大体比例関係がみとめられる。（才4表）。このことは加熱処理時間を変えても比表面積にそれほど変化のなかつたこと（才5報）に関連して、 β が k を支配する主な因子の一つであることを示すものである。

3. 昇温速度による反応活性の変化

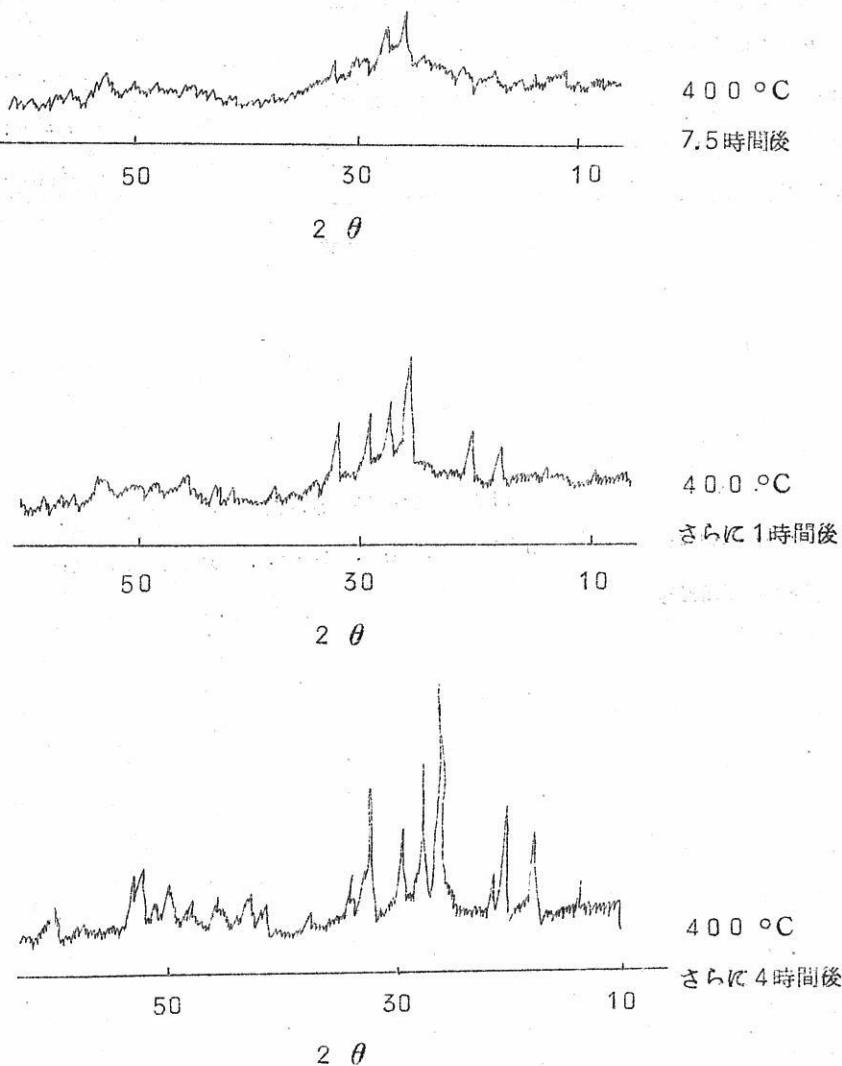
才1図で明らかなように、特に急激に昇温した場合には U_3O_8 I でも β が増大し、反応活性 (k) も高くなる。また昇温速度をとくにおそくした場合には、 U_3O_8 III でも β が減少し反応活性 (k) も低下するのがみとめられる。以下これらの点について考察する。

Vaughan 等⁽²⁾によれば UNH を熱分解して UO_3 を造る場合、その結晶水に充分溶解させながら熱分解すると結晶した UO_3 (結晶系不明) ができ、溶解させることなく急激に熱分解した場合には無定形 UO_3 ができるなどを述べている。著者はこの点に着目し、 UNH を 450°C まで急激に昇温し熱分解して造つた UO_3 について、その結晶系をしらべたが、無定形に近いものであつ



才1図 昇温速度をかえた場合

た。以上の事実とオ1報でのべた UO_3 の結晶系との関連性からして、 U_3O_8 Iの反応活性の増大は、熱分解過程で無定形 UO_3 Iが形成されることによるものと結論できる。



オ2図 無定形 UO_3 III - 単斜晶 UO_3 III の変化

次に著者は UPO から 350°C , 热分解して造つた無定形 UO_3 について X-線回折

試料高温装置（理学電機製，D-3 F）を用いて、300-500°C間における結晶系の変化を追跡してみた。結果は第2図の通りである。すなわち、無定形UO₃は350°-450°Cで長時間（約8時間以上）放置しておくと、U₃O₈になる以前に単斜晶（3）のUO₃になる。従つて昇温速度をとくにおそくした場合にできたU₃O₈IIIの反応活性の低下は、その熱分解過程ではじめにできた無定形UO₃IIIが次第に結晶化して、単斜晶UO₃IIIになることによるものであろう。

終りに本研究を行なうにあたり、ご指導ご討論をいたゞいた京都大学教授佐々木申二先生に深く感謝します。また本研究の発表を許可された大阪金属工業株式会社、研究にあたりご指示をいたゞいた同淀川製作所所長岡村一夫博士に感謝します。さらに実験に協力してくれた同研究課の和田裕之氏の勞にお礼申し上げます。

参考文献

- (1) 第1-8報
- (2) D.A. Vaughan, et al: EMI-1205, (1957) July 9.
- (3) J.K. Dawson, et al: J. Chem. Soc., 3531 (1956)

八三酸化ウランの反応活性に関する研究

(第10報)

他のウラン化合物（硝酸ウラニル，重ウラン酸アンモニウム，過酸化ウラン以外）から造つた八三酸化ウランの反応活性について

大阪金属工業株式会社

宇 梶 六 夫

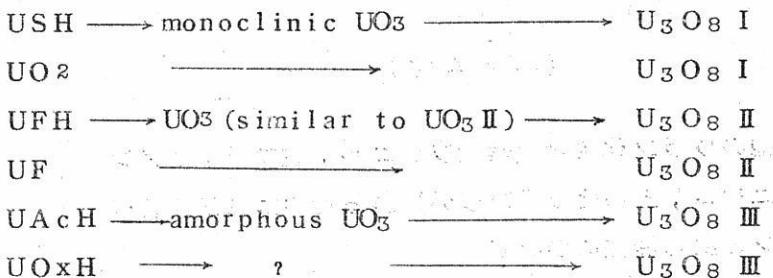
On the Reactivity of Uranouranic oxide prepared from Other Uranium Compounds except Uranyl nitrate, Ammonium diuranate and Uranium peroxide (On the Reactivity of Uranouranic oxide, 10the Report)

by Rokuo Ukazi

It was previously reported that uranouranic oxide could be classified in three groups from the chemical reactivity. To confirm these results, this 10th report is studied on the reactivity of uranouranic oxide prepared from uranyl sulphate (USH), uranous oxide (UO_2), uranyl fluoride hydrate (UFH), anhydrous uranyl fluoride (UF), uranyl acetate (UAcH) and uranyl oxalate (UOxH). UFH is prepared by hydration of uranium hexafluoride and UF is prepared by hydrofluorination of uranic oxide.

The results are as follows:

(1) Process of the thermal decomposition in air is as follows;



Where UO_3 I is prepared by the thermal decomposition of ammonium diuranate.

(2) On U_3O_8 I' and I'' powder, the broadening of x-ray reflections is observed at the least and the reactivity is also the lowest. On U_3O_8 II' and II'' powder, the broadening is observed especially in (201) line and the reactivity is higher than I' and I''. On U_3O_8 III' and III'' powder, the broadening is observed especially in (201) and (020) lines and the reactivity is the highest.

才8報(1)までの結果を総括すれば、次のように言うことができる。 U_3O_8 Iは熱分解過程で单斜晶系の UO_3 を通り(才1報⁽²⁾)、回折線の拡がりはもつとも小さく(才8報)、反応活性ももつと低く(才2報⁽³⁾)、その比表面積が反応活性を支配する主要な因子であると言える(才6報⁽⁴⁾)。 U_3O_8 IIは熱分解過程で未知の結晶系をもつた UO_3 を通り(才1報)、回折線にも拡がりがみとめられ、この拡がりは熱処理温度の上昇とともに、単位表面積あたりの反応活性の低下とほど平行して減少を示すようになる(才6報)。次に U_3O_8 IIIは熱分解過程で無定形 UO_3 を通り(才1報)、回折線は特徴のある拡がりを示し(才8報)、反応活性はもつと高く(才2報)、熱処理温度を上げても U_3O_8 IIほどには低下しない(才6, 8報)。従つて以上のことをから反応活性から見た場合、 U_3O_8 はおよそ3種のグループに分けることができるようと思われる。

著者はこうした観点にたつて、硝酸ウシニル、重ウラン酸アンモニウムおよび過酸化ウ

ラン以外のウラン化合物6種をえらび、それから造つた U_3O_8 についてオ8報までにのべた方法に従い、熱分解過程、反応活性および回折線の拡がりに注目して検討した。それについて報告する。

I 実験

1. 出発原料

硫酸ウラニル (U SH)、フッ化ウラニル水和物 (UFH)、無水フッ化ウラニル (UF)、サク酸ウラニル (UAcH)、シユウ酸ウラニル (UO_xH) および二酸化ウランの6種を用いた。

U SH, UAcH および UO_xH は市販品（特級程度）を使用した。

UFHは四フッ化ウラン（フッ化水素気流中で UO_2 から造つたものを）を、350 °C でフッ素気流中フッ素化して得た六フッ化ウランを水蒸気で室温加水分解して造つたものを使用した。

UFは硝酸ウラニルの 450 °C、空气中熱分解で造つた UO_3 を、300 °C、フッ化水素気流中でフッ素化して得たものを使用した。

二酸化ウランは硝酸ウラニルから UF の場合と同様にして造つた UO_3 を、水素気流中で 700 °C、1 時間還元して得たものを使用した。

2. 热分解または酸化過程の比較

熱天秤（応用理化工業製、ORK-B型）および X-線回折装置（理学電機製、D-3F）を併用して、出発原料6種の U_3O_8 になるまでの空气中熱分解または酸化の過程を減量曲線と結晶系の変化とから追跡して検討した。

3. 反応活性の比較

すべて前項2の熱分解により造つた6種の U_3O_8 について、水素還元の反応速度で比較した。

4. 結晶構造の比較

前記6種の U_3O_8 、およびこれらをさらに 850 °C で 2 時間空气中熱処理したものについて、回折線の拡がりの合をオ8報に従つて求めて比較した。

II 結果

1. 出発原料の組成と結晶系

表1表 原料の組成と結晶系

原 料	略記号	予想される組成	結 晶 系
硫酸ウラニル	USH	$\text{UO}_2 \text{SO}_4 \cdot 3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Dunn (5) とは [△] 一致
二酸化ウラン		UO_2	面心立方晶
フツ化ウラニル水和物	UFH	$\text{UO}_2\text{F}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	表2表に示す
無水フツ化ウラニル	UF	UO_2F_2	ASTMカードに近い*
サク酸ウラニル	UAeH	$\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	斜方晶 (6) に近い
シユウ酸ウラニル	UOxH	$\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Dunn (5) とは [△] 一致

* ASTMカード(1957)の(1), (2)を指す

表2表 UFHのX-線回折結果

2θ	d (Å)	I/I ₀	2θ	d (Å)	I/I ₀
13.2	6.76	76	27.0	3.30	12
14.5	6.11	59	28.8	3.10	42
16.7	5.31	55	29.2	3.06	33
21.9	4.06	38	29.6	3.02	27
22.1	4.02	73	34.8	2.58	17
22.9	3.89	59	42.0	2.15	24
23.4	3.80	100	42.8	2.11	18
25.0	3.56	41	43.7	2.07	15
25.8	3.45	13	45.5	1.99	12
26.3	3.39	11	47.1	1.93	32

表1, 2報に従つて分析し, またX-線回折法により結晶系をしらべた。結果は表1, 2表に示す。この結果から, UFHについては今のところフツ化ウラニル水和物のX-線回折結果が知られていないようであるが, 著者の場合1種の水和物であろうと思われる。

2. 各原料の熱分解過程の比較

UO₃に相当する段階の結晶系に注目してしらべた。結果は表3表に示す。

表3表 各原料の熱分解過程の比較

原 料	UO_3 に相当する部分の存在温度	同左結晶系	U_3O_8 だけになら温度	略 記 号
USH	450 ~ 550 °C	单 斜 晶 ⁽²⁾	610 °C	$\text{U}_3\text{O}_8 \text{ I}'$
CO_2	UO_3 に相当する部分なし		700	$\text{U}_3\text{O}_8 \text{ I}''$
UFH	550 ~ 575 °C	$\text{UO}_3 \text{ II}'$ (2) に近い	700	$\text{U}_3\text{O}_8 \text{ II}'$
UF	UO_3 に相当する部分なし		720	$\text{U}_3\text{O}_8 \text{ II}''$
UAcH	250 ~ 300 °C	無 定 形	570	$\text{U}_3\text{O}_8 \text{ III}'$
UOxH	UO_3 に相当する部分殆んどなし		580	$\text{U}_3\text{O}_8 \text{ III}''$

3. U_3O_8 の反応活性の比較

500 °Cにおける水素還元の反応速度定数 k を熱天秤の減量曲線から求めた。結果は表4表の通りである。

表4表 水素還元速度の比較

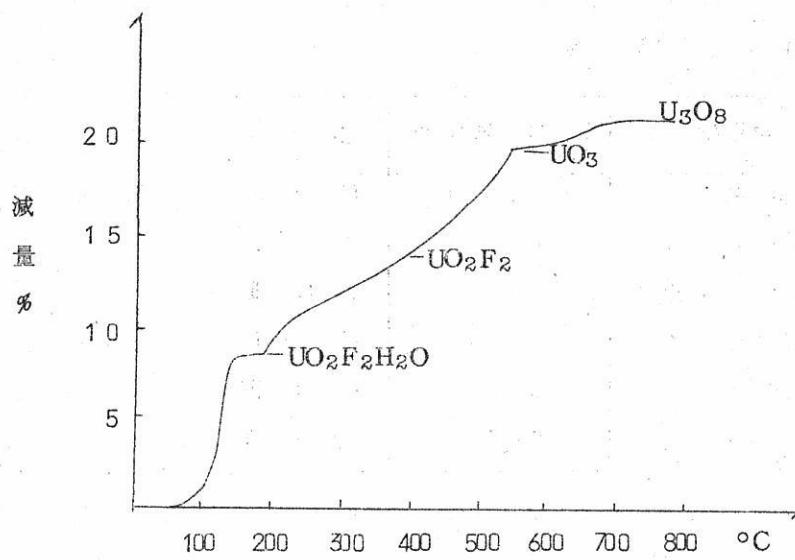
試 料	$\text{U}_3\text{O}_8 \text{ I}'$	$\text{U}_3\text{O}_8 \text{ I}''$	$\text{U}_3\text{O}_8 \text{ II}'$	$\text{U}_3\text{O}_8 \text{ II}''$	$\text{U}_3\text{O}_8 \text{ III}'$	$\text{U}_3\text{O}_8 \text{ III}''$
$k \text{ min}^{-1}$	0.010	0.009	0.014	0.013	0.021	0.022

4. 結晶構造の比較

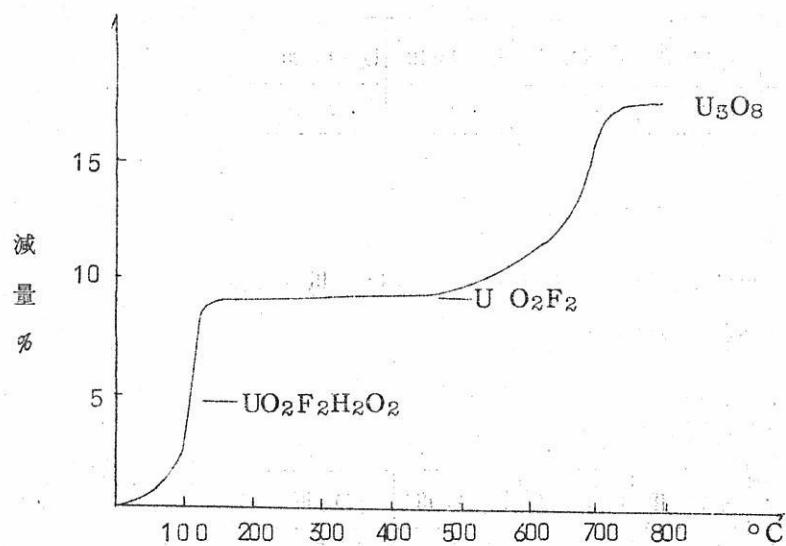
(201) 面の回折線の拡がり β を比較した結果を表5表に示す。 $\text{U}_3\text{O}_8 \text{ III}'$ および III'' では(020)面にも拡がりがみとめられた。

表5表 回折線の拡がり (10^{-3} rad) の比較

処理条件	$\text{U}_3\text{O}_8 \text{ I}'$	$\text{U}_3\text{O}_8 \text{ I}''$	$\text{U}_3\text{O}_8 \text{ II}'$	$\text{U}_3\text{O}_8 \text{ II}''$	$\text{U}_3\text{O}_8 \text{ III}'$	$\text{U}_3\text{O}_8 \text{ III}''$
未 处 理	4.3	4.1	5.2	5.1	7.2	7.0
850 °C, 2時間	4.1	4.2	4.0	3.9	7.1	6.8



才1図 UFHの減量曲線



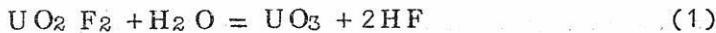
才2図 UFの減量曲線

III 考察および総括

1. 熱分解過程について

UO_2 が UFH に相当する段階を経ることなく U_3O_8 になつたことは、当然の結果であると思われる。

次に UFH が UO_3 の段階を通りながら、一方 UF が通らなかつた点について考察してみる。 UO_2F_2 と水分とは高温下で次式に従つて UO_3 と HF になると言われている。⁽⁷⁾



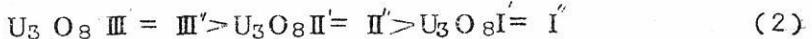
著者の UFH の場合は含有水分が (1) 式のような働きをして UO_3 が生成したものであろう。UF の場合は比較的安定であり、また吸蔵水がないとは言えないが、少くともその働きが UFH の場合とは相当異なり、加熱とともに単に脱水除去されてしまつたのではないか。事実このことは著者の行なつた熱天秤による減量曲線からも推論できる。

オ 1・2 図参照。

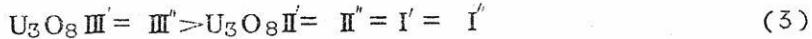
2. 前駆物質 (UO_3) の結晶系、 U_3O_8 の反応活性およびその回折線の拡がりの相異

から見た U_3O_8 の種類について

反応活性の順位はオ 4 表から次式のようになる。



また回折線の拡がりの程度はオ 5 表から、未処理 U_3O_8 では (2) 式と同じ順位になるが、一方 850°C で熱処理すると次式のようになる。



さらにまた、 UO_3 の結晶系(オ 3 表)と、 U_3O_8 の反応活性との関係は、单斜晶系 $\text{UO}_3\text{ II}$ 型または無定形 UO_3 ($\text{UO}_3\text{ I}$, II および III に相当) を通つて造られた $\text{U}_3\text{O}_8\text{ I}'$, II' および III' は、それぞれ $\text{U}_3\text{O}_8\text{ I}$, II および III に対応する反応活性を示す。

以上の結果を総括すると、反応活性の相異から見た場合 U_3O_8 はおよそ 3 種のグループに分けられるということができる。

終りに本研究を行なうにあたり、ご指導ご討論を賜わつた京都大学教授佐々木申二先生に感謝します。また化学分析その他でご指導ご協力いたいた理化研究所主任研究員島誠博士、この研究の発表を許可された大阪金属工業株式会社、研究を行なうにあたりご指示をいたいた同淀川製作所長岡村一夫博士に感謝します。さらに実験に協力してくれた同研究課南史一、三崎進両氏の勞にお礼申し上げます。

参考文献

- (1) 第8報，八三酸化ウラン粉末のX線的研究
- (2) 第1報 硝酸ウラニル，重ウラン酸アモニウムおよび過酸化ウランの熱分解について：日本原子力学会誌，1 405 (1959) No. 7
- (3) 第2報 八三酸化ウランの反応活性について
- (4) 第6報 八三酸化ウランの反応活性に対する，熱処理温度の影響について
- (5) H.W. Dunn: ORNL-2092 (1956)
- (6) 無機化学全書： XV II-1，ウラン， 184 (1953) 丸善
- (7) J.J.Katz, E.Rabinowitch: Chem. of Uranium, NNES 570 (1951), McGraw Hill, New York.

八三酸化ウランの反応活性に関する研究

(第 11 報)

八三酸化ウランの反応活性のそれから造つた他のウラン化合物にあたえる影響について

大阪金属工業株式会社

宇 梶 六 夫

On the Reactivity Effect to Other Uranium Compounds
preparaed from Uranouranic oxide (On the Rerctvity
of Uranouranic oxide, 11th Report)

by Rokuo Ukazi

In this reort uranous oxides obtained from uranouranic oxides (U_3O_8 I, II and III) were used for the study of the reactivity. The rates of hydrofluorination by hydrogenfluoride and oxidation by air were measured in this study.

The results were as follows:

- (1) Uranous oxide (UO_2 III) obtained from U_3O_8 III was the most reactive, uranous oxide (UO_2 I) obtained from U_3O_8 I was the most unreactive.
- (2) The broadening of X-ray reflection was observed in UO_2 II and III especially in (311) and (331) lines. The degree of this broadening corresponded with the reactivity of UO_2 I, II and III.
- (3) On the socalled sintering character of UO_2 , the specific surface area decreased negligibly under the

uicinity of 1200°C, and began to decrease appreciably above the same temperature.

緒

言

二酸化ウランの化学反応活性については，Mellor,(1) Katz,(2) および Vaughan(3) 等により UO_2 の再酸化が検討され，また Anderson(4) はその酸化機構を解析している。Grønvold(5) および Alberman(6) は $\text{UO}_2 - \text{U}_3\text{O}_8$ 間を結晶系の上から 3つのグループに分け， $\text{O}/\text{U}=2.0-2.2$ の範囲を cubic UO_2 としている。Henderson(7) および U.S.P(8) は UO_2 焼結体製造の見地から，その活性について述べる。しかし，製造法の異なる UO_2 の化学反応活性の比較については Bruce(9) および Kuhlman(10) 等が硝酸ウラニルから種々の条件で造つた UO_2 について比較しているにすぎない。

著者は才 10 報(11)までにのべたように，八三酸化ウランが化学反応活性の差からおよそ 3種のグループに分けることができ，その原因是主として比表面積および粒子構造の特異性の差にあることを明らかにした。ではこのような八三酸化ウランから他のウラン化合物を造つた場合，反応活性はどのように変化して行くのであろうか。

著者はこの点を検討するため，さきに造つた 3種の八三酸化ウラン（ U_3O_8 I, II および III）を水素還元して得た 3種の二酸化ウラン（ UO_2 I, II および III）について，反応活性の相異をしらべたので報告する。

I 実験

1・試 料

U_3O_8 I, II および III をそれぞれ 600 °C, 2 時間水素還元して造つた UO_2 I, II および III を使用した。こうして造つた UO_2 は 96U モル比 2.0-2.1 で，結晶系はすべて面心立方である。

2・比表面積の測定

すべて非定常流における Knudsen flow area(12) を測定した。測定法は才 5 報(13) 参照。

3・反応活性の比較

(1) フッ化水素によるフッ素化による比較

表1表 UO₂I, IIおよびIIIのO/Uモル比と結晶系

試料	UO ₂ I	UO ₂ II	UO ₂ III
O/Uモル比	2.02	2.03	2.05
結晶系	面心立方	同左	同左

表2表 UO₂I, II, およびIIIのX-線回析結果

h k l	2θ(°)			d (Å)			I/I ₀			ASTM	
	UO ₂ I	UO ₂ II	UO ₂ III	UO ₂ I	UO ₂ II	UO ₂ III	ASTM	UO ₂ I	UO ₂ II	UO ₂ III	
111	28.4	28.4	28.4	3.14	3.14	3.14	3.16	1.00	1.00	1.00	1.00
200	32.8	32.8	32.8	2.74	2.74	2.73	2.74	4.5	4.2	4.5	4.8
220	47.1	47.1	47.0	1.93	1.93	1.93	1.93	5.4	5.1	5.1	4.9
311	55.8	55.7	55.7	1.65	1.65	1.65	1.65	4.9	4.7	4.6	4.7
222	58.4	58.4	58.4	1.58	1.58	1.58	1.58	1.0	1.1	9	1.3
400	68.6	68.6	68.6	1.37	1.37	1.37	1.37	8	8	7	9
331	75.8	75.8	75.8	1.25	1.25	1.25	1.25	1.7	1.5	1.6	1.8
420	78.1	78.2	78.1	1.22	1.22	1.22	1.22	1.2	1.2	9	1.5

試料UO₂I, II および III 各5 g r 内外を黒鉛ボートに入れ、横型管状炉内でフツ素化した。反応管は50φ×900 mm モネルメタル製である。フツ化水素は約3 kg入りのポンベを30 °C の恒温槽に浸し気化させ、次いで80 °Cに保つた内容積約2立のアキュムレーターを通して、最後に流量計（ロータ式、ダイフロン製）を通して反応管に導いた。フツ素化温度は350 °C–600 °C にてとり、反応時間1時間、フツ化水素の流量は約3立/min である。フツ化水素の純度はHF 99%以上で他の不純物は才2報⁽¹⁴⁾でのべたものと同じである。反応終了後はアルゴン気流中で室温まで冷却して、固体残渣を取り出し、UF₆, UO₂F₂ および未反応UO₂を才2報に従つて分析した。その結果から反応活性を比較した。

(2) 空気酸化による比較
UO₂I, II および III を実験室内空气中に室温で放置し、O₂モル比の時間的な

変化を測定し、活性度を比較した。

4・結晶構造の検討

UO_2 I, II および III の X-線回析図から回析線の拡がり（測定法は才 8 輯参照）を測定し、その拡がりの程度と反応活性との関係をしらべた。

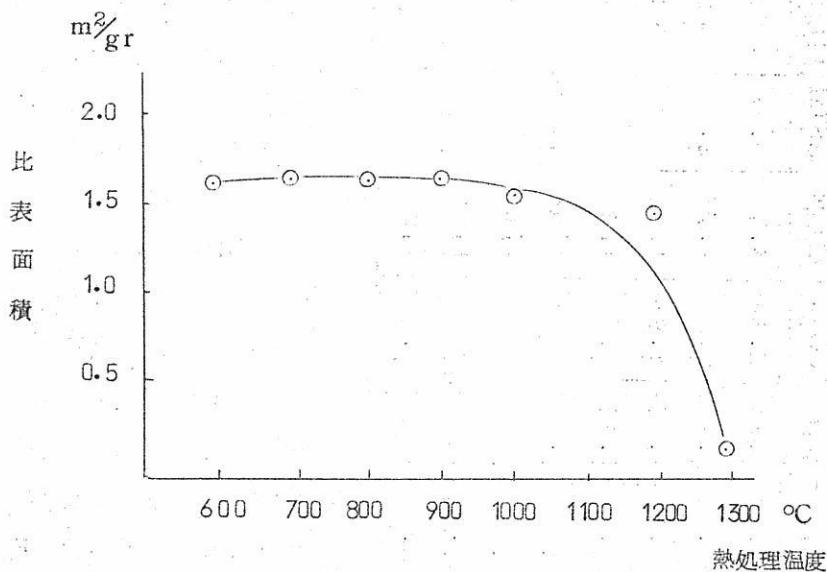
II 結果および考察

1・試料 UO_2

使用した UO_2 I, II および III の組成および X-線回析結果は才 1 および 2 表の通りである。

2・熱処理温度による比表面積の変化

UO_2 III 粉末についてしらべた結果は才 1 図の通りである。



才 1 図 UO_2 III の熱処理による比表面積の変化
熱処理時間、各 2 時間

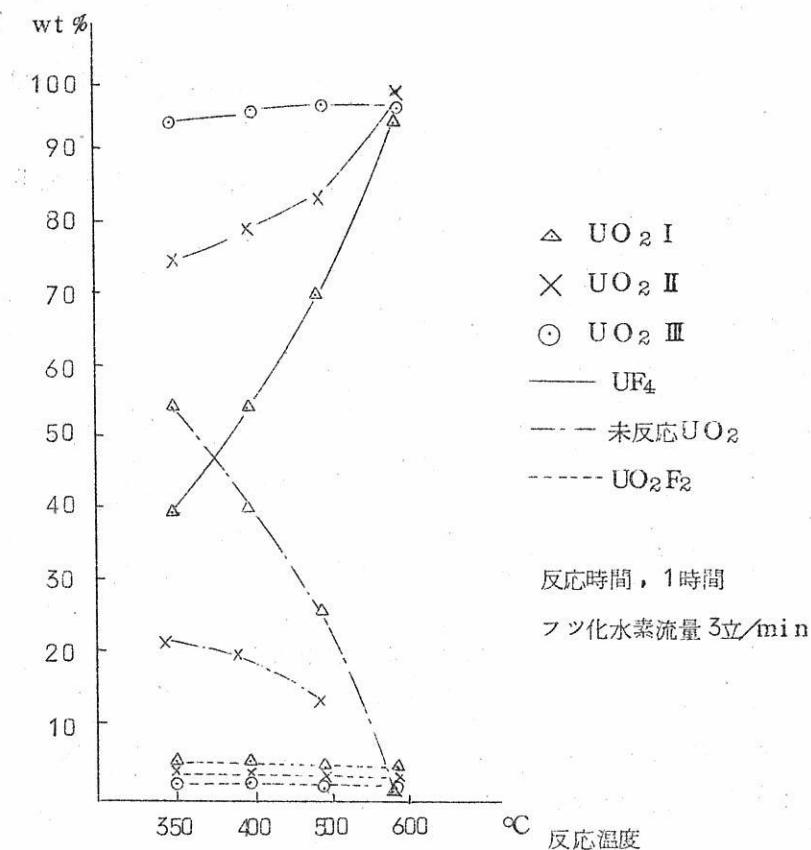
この結果から UO_2 は約 1200 $^\circ\text{C}$ 以下では、その比表面積はほとんど減少しない。

このことは UO_2 粉末が U_3O_8 粉末の場合（才 5 輯参照）とくらべて焼結しがたく、
 U_3O_8 の反応活性の目安に水素還元の速度を用いた理由にもなつている。
(才 2 輯参照)。

3. 反応活性の比較結果

(1) フッ化水素によるフッ素化の場合

結果は第2図の通りである。この結果から反応活性の順位は $\text{UO}_2 \text{ III} > \text{II} > \text{I}$ となつてゐることは明らかである。



第2図 フッ素化反応における反応活性の比較

(2) 空気中における酸化の場合

$\text{UO}_2 \text{ III}$ が最も早く、約2時間ですでに $\text{O}/\text{U}=2.2$ まで酸化されたが、その後はほとんど変化がなかつた。

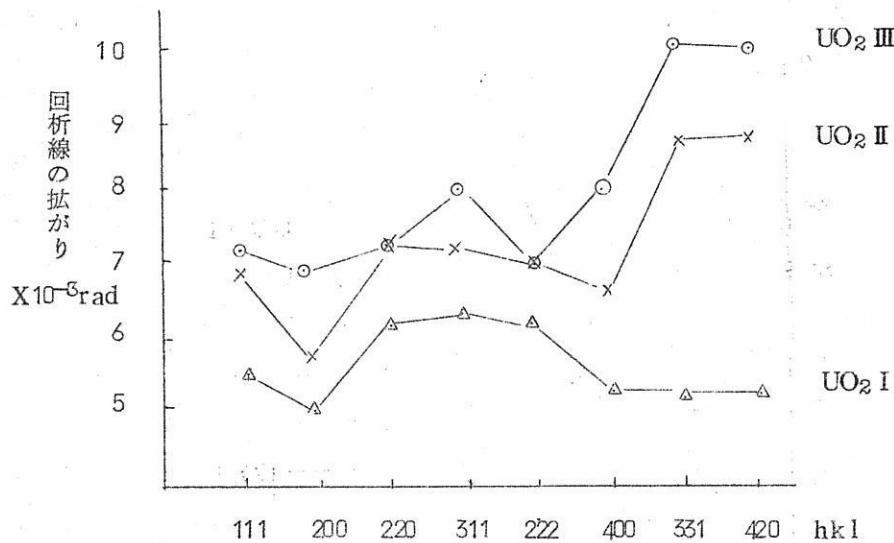
$\text{UO}_2 \text{ II}$ および I は $\text{UO}_2 \text{ III}$ よりもおそく、とくに $\text{UO}_2 \text{ I}$ は最もとおそく、7-10時間をすぎても $\text{O}/\text{U}=2.2$ に達しなかつた。

X-線回析による結晶系の変化は、 $\text{UO}_2 \text{ I}, \text{II}$ および III のいずれにもみとめられな

かつた。

4・結晶構造の検討結果

UO_2 I, II および III の X-線回析図から、回析線の拡がりを各 $h k l$ について求めた。その結果はオ 3 図の通りである。この結果から UO_2 II および III は (311)



オ 3 図 各 $h k l$ による回析線の拡がり

および (331) 面に拡がりがみとめられ、その程度は UO_2 III の方が大きい。また UO_2 I でも (311) 面に幾分拡がりがみとめられる。

III 総括

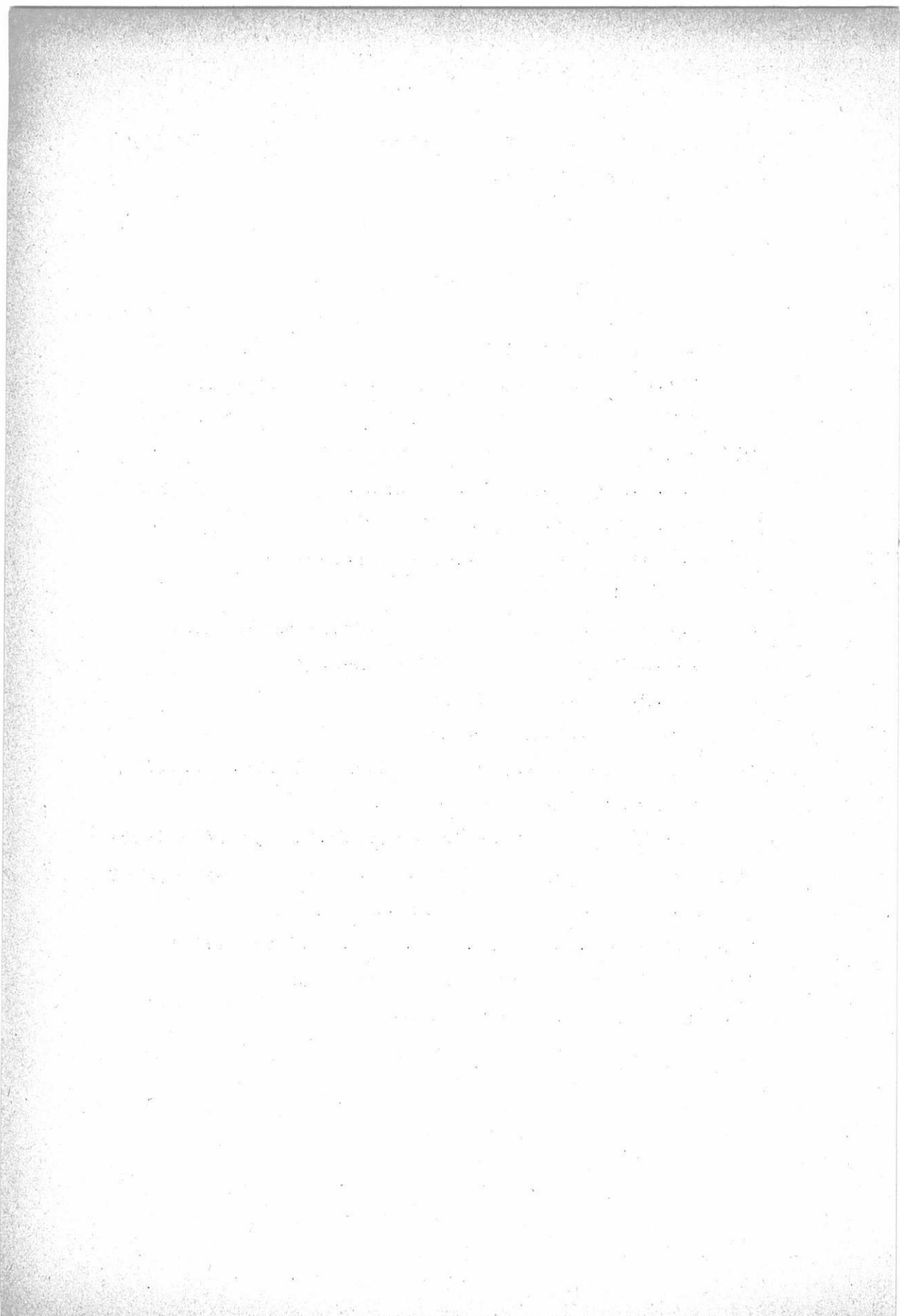
以上のことと総括すると、(1) UO_2 III は反応活性がもつとも大きく、 UO_2 I はもつとも小さい。この結果は U_3O_8 の反応活性をその前駆物質 UO_3 の活性が決定していることと考え合わせて興味あることである。(2) UO_2 I, II および III の回析線の拡がりの程度は、それらの反応活性の相異の順位と対応している。(3) UO_2 粉末は U_3O_8 粉末にくらべて焼結しがたい。これらのことことが明らかになつた。

終りに本研究を行なうにあたり、ご指導ご討論をいたゞいた京都大学教授佐々木申二先生に深く感謝します。またこの研究の発表を許可された大阪金属工業株式会社、研究にあ

たりご指示をいたいた同淀川製作所所長岡村一夫博士に感謝します。さらに実験に協力してくれた同研究課和田裕之氏の勞にお礼申し上げます。

参考文献

- (1) Mellor, 12, 42 (1932)
- (2) J.J.Katz, E.Rabinowitch: "Chem. of Uranium," NNES, 250, 252, 308 (1951), McGraw Hill, New York
- (3) D.A.Vaughan, et al: BMI-1205, (1957)
- (4) M.J.S.Anderson: Bull.Soc.Chim.Erance, 781 (1953)
- (5) F.Grønvold: J.Inory.Nuclear Chem., 1, 357 (1955)
- (6) K.B.Alberman, J.S.Anderson: J.Chem.Soc., 303 (1949)
- (7) C.M.Henderson, R.B.Wrinkle:Uraniumoxide Data VIII ,WAPD-PWR-PMM-904 (1956) Dec., 3
- (8) U.S.P., 2,733,123 (1956)
U.S.P., 2,807,519 (1957)
- (9) F.R.Bruce, et al: "Process Chem.", 2, 108, 119, 129 (1958), Pergamon, London ect.
- (10) C.W.Kuhlman, B.A.Swinehart: I.E.C., 50, 1774 (1958)
- (11) オ10報,他のウラン化合物(硝酸ウシニル,重ウラン酸アンモニウム,過酸化ウラン以外)から造つた八三酸化ウランの反応活性について
- (12) G.Kraus, J.W.Ross: J.Phys.Chem., 57, 334 (1953)
- (13) オ5報 八三酸化ウランの加熱処理と比表面積の変化について
- (14) オ2報 八三酸化ウランの反応活性について

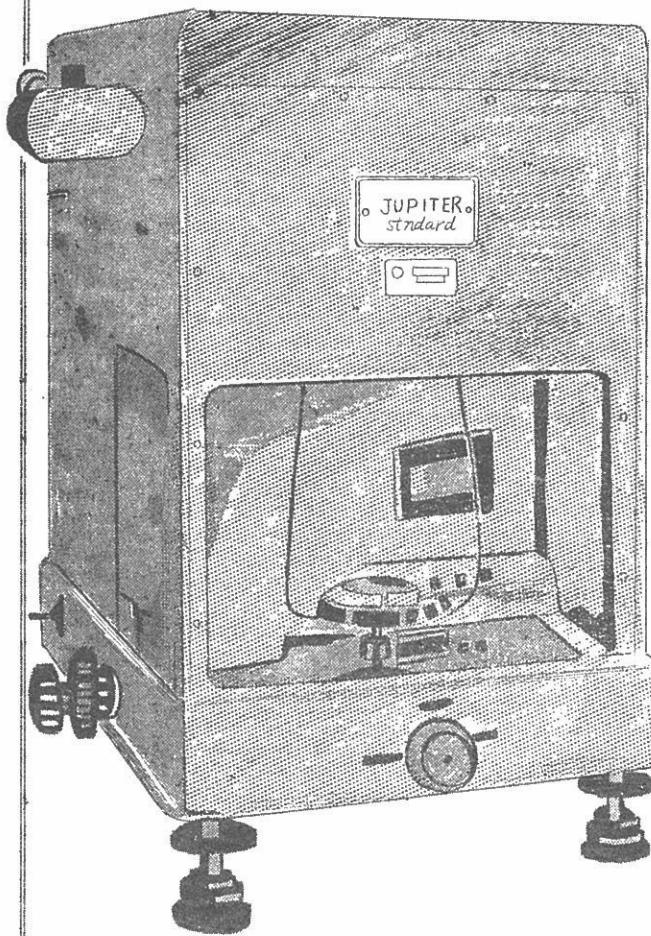


文 献 紹 介

- 溶融氷晶石中の酸素の含有量に関する炭素比較電極のボテンシャルの変動について 225
- 溶融塩との化学電池の起電力の温度変化について 230
- 氷晶石アルミナ溶融塩電解に於ける陽極過電圧と陽極放電機構 234

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, 0.01mg,
- 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アル
- 前面に集中表示される現
写装置及び投影目盛窓
- 耐久性の大きいサファイ
ア刃先使用
- 固体、液体比重測定装置
付属

— 其の他營業種目 —

自動化学天秤ジュピターオートマット・天秤型高温粘度計

投影化学天秤DTP-1型・微量天秤UDP-2 R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

溶融水晶石中の酸素の含有量に関する炭素
比較電極のポテンシャルの変動について

L.N. Antipin : Zhur. Fiz. Khim. 32 640-3 (1958)

Л.Н. Антипин и Н.Г. Тюрин

最近酸素を含んだ溶融塩中の比較電極として、カーボン電極が普及している。その様な電極のポテンシャルは、カーボン上に溶媒和している酸素により定まるという仮定はO. A. Есиным, Л.К. Гавриловым и В.М. Лещинских [1]により述べられた。これらの記述は研究 [2-4] に於て水晶石アルミナ溶融塩に移され、結局 [5] に於て気相中の酸素の分圧に関するカーボン電極のポテンシャルの変動は次の式に従う事を示している。

$$E = 2.3 \frac{RT}{nF} \lg \frac{P_{O_2}^0}{P_{O_2}} \quad (1)$$

水晶石アルミナ溶融塩の研究では、ポテンシャルの値にアルミナの濃度の修正を持込む必要が屢々生じた。この様な場合修正は次の式で行えると思う：

$$B = 2.3 \frac{RT}{nF} \lg \frac{c_{Al_2O_3}}{c_{Al_2O_3 H a c}} \quad (2)$$

アルミナを含む水晶石中でのカーボン電極に生じる若干の現象の複雑な性質 [6] は示された目的の為に(2)式を通用する可能性を疑う理由を与えた。

現在の研究でこれを解明する為カーボン電極のポテンシャルの Al_2O_3 含有量による変動を考える問題を取上げた。

実験の部

ポテンシャルの測定は 2 方法で行つた。その中の 1 つは Fig. 1 に描いた電解槽を使用した。中央部 4 はアルミナの含有量の高い (16%) 電解液を満した。6 の部分は実験毎に 0 から 16% (1% 每) に變えた。隔膜 5 は既に推奨されている [7] 溶融マグネシアを用いた。中央の電極 2 と右端の間のポテンシャルの差の測定は 2 電極を用いてポテンショメーター — ЛЛТВ-1 により行つた。拡散、隔膜のポテンシャルの値は前の様に [7] 測

定では顧慮しなかつた。

オ2の方法では既に陽極効果の研究〔8〕で使用した同じ装置を基礎に利用した。電解槽はできるだけ簡単に陰極としてのグラファイトの容器と陽極としてのカーボン電極とからなつていた。各アルミナ濃度での測定は新しい陽極で行つた。

陽極の最初のポテンシャル E_1 は電流を止めて陰極に対して測定した。そこで電流を通じ陽極効果が現れる以前に直接槽の締ネジの処でオ2回の測定を行つた。^{*}陽極効果が生じるポテンシャルの値を測定する為電圧Vのみならず各 Al_2O_3 濃度での陽陰極間の抵抗Rを測定した。

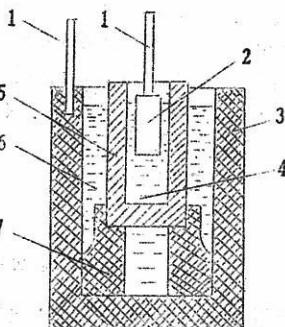
吾々に興味あるカーボン電極のポテンシャルは次式で定められた。

$$E_a = (V - IR) - E_1 \quad (3)$$

その様な方法を行う理由は Al_2O_3 の含有量を増すと陽極効果のポテンシャルがわづか変化するという仮定に基いている。既に知られている様に

〔8〕この瞬間に弗素の放電が始まるが種々の組成の電解液中のその濃度を測定する事により無視してよい。従つて(3)式により決定した値は弗素の放電ポテンシャルに対する酸素電極のポテンシャルを表はす。

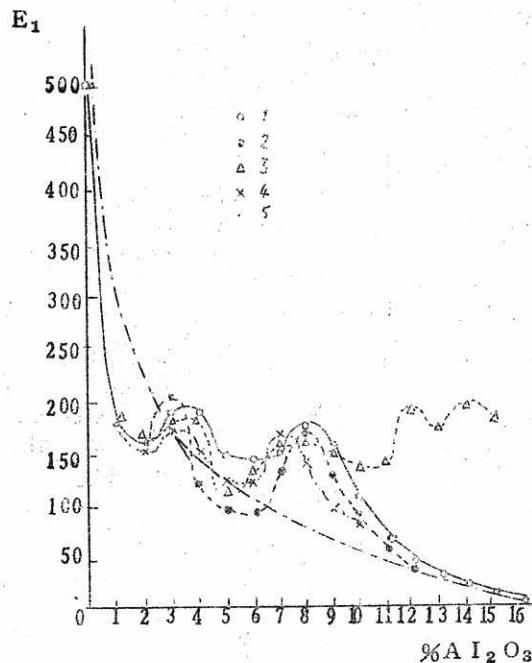
アルミニウム浴中で電解液は常に金属と接触しているから起電力測定上アルミニウムの存在の興味ある影響が観察された。この理由で6の部分に充分なアルミニウムの存在の下で特別の実験を行つた。



オ1図 $C | \text{Na}_3\text{AlF}_6 + 1.6\% \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_3\text{AlF}_6 + n\% \text{Al}_2\text{O}_3 | C$ 系中のポテンシャル差測定の為の装置の図。

1 — ニクロム線；2 — グラファイト電極；3 — グラファイトるっぽ；4 — $\text{Na}_3\text{AlF} + 1.6\% \text{Al}_2\text{O}_3$ 溶融物；5 — マグネシヤ溶融物の隔膜；6 — $\text{Na}_3\text{AlF} + n\% \text{Al}_2\text{O}_3$ 溶融物；7 — グラファイト台。

* るっぽの面積が大きい為の陰極の分極は計算に入れなかつた。



オ2図 水晶石溶融物中のアルミナの含有量に対するカーボン(酸素)電極のポテンシャルの関係。

1 — Al_2O_3 添加直後；2 — 測定前10分間持続後；
3 — 6の部分(オ1図)に充分なアルミニウムを入れた場合；4 — 弗素放電のポテンシャルに対して；5 — (2)式により計算した場合。

結果の考察

オ2図には異つた条件で述べた方法での電解液中のアルミナの濃度とカーボン電極のポテンシャル変化との関係曲線を示した。

曲線1, 2, 3はオ1図に描いた電解槽で得られた。それらの間の差は、曲線1は入れたアルミナを溶融して後直ぐに測定したが、曲線2は各測定前に10分間置いた所にある。曲線3は金属の存在の下で得られた。

関係4は弗素の放電ポテンシャルに関するオ2の方法を用い、縦座標が著しい高い傾向を示した。曲線1, 2, 3とそれを充分比較する為530mV下に移した。

オ2図に明かな様に曲線1, 2, 4は複雑な性質にも拘らずそれらの間でよく一致している。例外はアルミニウムの存在の下で測定した曲線である。それが他と一致するのは唯 Al_2O_3 9%迄である。これは電解液中に溶融している金属の、カーボン電極のポテンシャルへの強い影響を証明する。

全曲線の特性は明らかにアルミナの水晶石溶融物との複雑な相互作用を物語つている。(2)式で計算した曲線5と実験値とを比較すると陽極のポテンシャルの値に濃度補正をする為に(2)式を適用する事はできない事が解つた。この理由から注意深く比較カーボン電極

を適用しアルミナ含有量(大きい方が望ましい)を変えないで隔膜なしで電解槽中で使用すべきである。しかしここでも又既に[7]述べられた様なマグネサイトの隔膜の存在では特に注意する事よく、水晶石アルミナ溶融塩の研究の為に比較カーボン電極を適用できる。

槽抵抗の測定の際それは明らかにアルミナの濃度に従属する事が明らかになつた(图3)

アルミナの含有量1%では十分高い最高点が観察され、これは陽極効果を受けて電極上に特に強く現れる。Al₂O₃含有量2%以上では抵抗は非常に小さい。

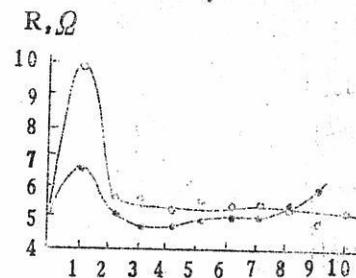


图3 槽 C | Na₃AlF + n% Al₂O₃ | 的抵抗のアルミナの濃度に対する変化。
1 — 新しい陽極の場合;
2 — 陽極効果を受けた陽極の場合。

結論

1. 2つの独立の方法でカーボン電極のポテンシャルの水晶石中のアルミナの含有量との複雑な関係を定め電解液中に溶融している金属のポテンシャルに及ぼす影響を確認した。
2. C | Na₃AlF + n% Al₂O₃ | C系の電極間の抵抗は Al₂O₃ 1%で最高値をとる事を示した。Al₂O₃ 2~10%の間では僅かに変動する。

Политехнический институт

им. С.М.Кирова

Свердловск

受付

1956年9月28日

文 献

1. О.А.Есин, Л.К.Гаврилов, Б.М.Лепинских, ДАН, 88, 713, 1953.
2. С.И.Ремпель, Н.А.Анишев и Л.П.Ходак, ДАН, 97, 859, 1954.
3. Л.Н.Антипов, ДАН, 99, 1019, 1954.
4. Л.Н.Антипов, Журн. физ. химии, 30, 1425, 1956.
5. Л.Н.Антипов, А.Н.Хуляков, ДАН, 100, 93, 1955.
6. Л.Н.Антипов, С.Ф.Важенин, Н.Г.Тюрина, Сб. Тр. Уральск. политехн. ин-та, 58, 256, 1956.

7. Л.Н.Антипов, Журн. физ. химии, 30, 1767, 1956.
8. Л.Н.Антипов, Н.Г.Тюрин, Журн. физ.химии, 31, 1103,
1957.

溶融塩との化学電池の起電力の
温度変化について*

B . F . Markov ; Zhur . Fig . Khim . 32 476-7

Б . Ф . Марков

溶融塩、塩化鉛、塩素からなる化学電池の起電力を研究して、Л . Сускин [1] は起電力の温度係数が変り易い事を明瞭に観察した。即ち 500° で $\frac{d(\text{起電力})}{dT} = 0.4 \cdot 10^{-3} \text{ V degree}^{-1}$ の時 700° で $\frac{d(\text{起電力})}{dT} = 0.7 \cdot 10^{-3} \text{ V degree}^{-1}$ **
である。

これらの結果とは反対に Pb | PbCl₂ | Cl₂ 電池の起電力を測定した大多数の研究者は [2, 3] , 測定誤差の範囲内に於て起電力は温度に関して直線的な変動を得ている。Л . Сускин はこの電池の起電力の温度係数の不变性を認めたこれらの著者の測定結果は、彼の研究室で生じた様に温度係数測定に不可欠の電極の広がりの過剰で説明できるので当然にならないと考えた。

その様な結論に関連して吾々は Л . Сускин が結論の誤りを発見した様な型の化学電池の起電力の温度変化の問題について目的に適つた研究を探した。

化学反応の恒圧恒温のポテンシャル、エンタルピー、エントロピー間の関係は周知の通り一般の熱力学法則により

$$\Delta Z = \Delta H - T \Delta S$$

ガルバニ電池中に生じる化学変化については次の形に書ける（ギプスヘルムホルツの式）

$$-nFE = \Delta H - TnF - \frac{dE}{dT}$$

これらの式を比較すると次の様になる。

$$\Delta S = S_{MeX_2} - S_{Me} - S_{X_2} = nF \frac{dE}{dT}$$

明かに起電力の温度係数の不变性は調べている温度範囲での反応エントロピーが変わらない

* Л . Сускин [1] の論文に関連して

** Л . Сускин のある図の曲線より吾々には確である。

場合に生じるだろう。これを調べる為には、化学反応成分の比熱と温度との関係の与えられた値をこの目的の為に利用すれば足りる。

便覧より吾々が用いた数値によると [4] :

$$C_{p, PbCl_2(L)} = 27.2 \text{ cal deg}^{-1} \text{ g-mol}^{-1}$$

$$C_{p, Pb(L)} = 6.8 \text{ cal deg}^{-1} \text{ g-mol}^{-1}$$

$$C_p \cdot Cl_2 = 8.77 + 0.25 \cdot 10^{-3} T - 0.603 \cdot 10^{-3} T^2 \text{ cal deg}^{-1} \text{ g-mol}^{-1}$$

773~973°Kの温度範囲で因積分する事によつて成分のエントロピーの次の変化を考える。

$$(S_{Cl_2})_{973} - (S_{Cl_2})_{773} = 2.05 \quad \text{エントロピー単位}$$

$$(S_{Pb})_{973} - (S_{Pb})_{773} = 1.56 \quad \text{エントロピー単位}$$

$$(S_{PbCl_2}) - (S_{PbCl_2})_{773} = 6.27 \quad \text{エントロピー単位}$$

反応全体で

$$(\Delta S)_{973} - (\Delta S)_{773} = 6.27 - 2.05 - 1.56 = 2.66 \text{ エントロピー単位}$$

従つて

$$\begin{aligned} \left(\frac{d(\text{起電力})}{dT} \right)_{973} - \left(\frac{d(\text{起電力})}{dT} \right)_{773} &= \frac{(\Delta S)_{973} - (\Delta S)_{773}}{0.239 \text{ nF}} \\ &= \frac{2.66}{2.23060} = 0.058 \cdot 10^{-3} \text{ V deg}^{-1} \end{aligned}$$

この反応のエントロピー変化は $\Delta S = S_{PbCl_2} - S_{Pb} - S_{Cl_2} < 0$ で起電力の温度係数は常に負になる。しかし 773~973°K の温度範囲ではエントロピー変化は反対の符号をとる: $(\Delta S)_{973} - (\Delta S)_{773} > 0$ 従つて起電力の温度係数の負の値の絶対値の減少が起るだろう。吾々の場合 0.058 V deg^{-1} この理由から起電力—温度曲線はその凸部が温度軸の方を向き L. Сускии の研究室で起つた様に逆にならない。

この様に L. Сускии の実験結果は熱力学的計算に矛盾する。*

起電力の温度係数が温度と共に変化するのは多分塩の顕著な揮発性の為に塩素分圧の低

* 液体の $Pb, PbCl_2$ の比熱は 5~10% の正確さで一定である事に注意せねばならない。
しかしこれは計算の全体の結果には顕著に頗れない。

下が生じる為であろう。例えば Лоренц и Вельде [5] は $Zn | ZnCl_2 | Cl_2$ 電池により $\frac{d(\text{起電力})}{dT}$ の変り易い事を明かにした。特に起電力の著しい低下が $680^\circ C$ 以上で起つた。この著者達はこの事実を説明しなかつた。П.Ф.Антипина等の論文 [6] に於てこの場合の法則よりの例外がどの様であるかを研究している。 $ZnCl_2$ の与えられた蒸気圧で種々の温度に於けるこの電池中の塩素の分圧を計算すると [7] ,

$$\Delta \text{起電力} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P}{P_0}$$

(ここで $P = 760 \text{ mm}$, p — 塩素の分圧) により, 起電力減少が生じるならば起電力測定値に修正をすると起電力の温度に対する直線的変化が得られる。 $PbCl_2$ の蒸気圧は 725° で 40 mm , 684° で 20 mm , 648° で 10 mmHg を示した。計算から解る様に起電力の低下は 725° で 0.0023 V 684° で 0.0011 V , 648° で 0.0005 V になる。

従つて 650° 以下では $PbCl_2$ の蒸気圧を補正する必要はない。

理論の要求と Л.Сускин の研究の実験値との不一致を説明するのは困難である。電極の拡があり, 生成物の混合を妨げる電極の役割に関しては, 金属とハロゲンが逆に塩に結合する単なるゾーンの割合を遂行すると言はねばならない。

可逆電池を設ける事により, 吾々の者では次の条件を果す事ができる。: 電解液の陰極側ゾーンは金属で, 陽極側ゾーンはハロゲンで飽和している。中間ゾーンが隔膜中に限定されるか電解液の大部分に及ぶかどうかに電池の可逆性による意味はないだろう。

Л.Сускин [1] が観測した文献の値とは異り, 溶融状態の化学電池 $Pb | PbCl_2 | Cl_2$ の起電力の温度係数の変り易さは温度範囲 $773 \sim 973^\circ K$ に於ける $Pb + Cl_2 = PbCl_2$ の反応エントロピー変化の熱力学的計算からは認められない。

$PbCl_2$ 蒸気圧を補正すれば起電力 — 温度の直線的変動よりわづかに偏るだけである。

文 献

1. Л. Сускин, Журн. физ. химии, 30, 1855, 1956.
 2. М.Ф.Ландратов, А.Ф.Алабышев, Журн.прикл.химии, 26, 263, 1953.
 3. Б.Ф.Марков, Ю.К.Делимарский и И.Д.Панченко, Журн.физ. химии, 28, 1954.
- «Теоретические константы неорганических веществ», Изд -

во АН СССР, Москва, 1949.

5. R.Lorenz, H.Velde, Zs.anorg. Chem., 183, 81, 1929.
6. П.Ф.Антипин, А.Ф.Алабышев, Б.П.Артамонов, В.П.Барзаковский, Н.А.Белозерский, Электрохимия расплавленных солей, ч. 1, ОНТИ, М.-Л., 1937.
7. Д.Р.Стэлл, Таблицы давления паров индивидуальных веществ, ИИД, Москва, 1949.

水晶石アルミナ溶融塩電解に於ける 陽極過電圧と陽極放電機構

V.P.Mashovets; Zhur. Pirkland. Khim. 31, 571~80 (1958)

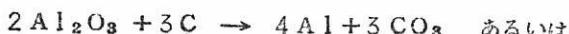
В.П. Мажовец и А.А. Ревазян

全ソ聯アルミニウムマグネシウム研究所

水晶石アルミナ溶融塩電解の際の陽極反応機構について種々の観点より論じた。

ポテンシャル境界過程により、酸素を含むアニオンのカーボン上への直接放電が起り、その際不活性物質上で遊離酸素と CO , CO_2 なる化合物が全く化学反応により生じると予想される。この場合アルミナの分解電圧は $2.12 \sim 2.17 \text{ V}$ になるべきだが、行つた電解で観測される逆起電力 $1.6 \sim 1.85 \text{ V}$ はカーボンと結合する際の酸素の分圧の低下により説明されねばならない。

他方、 CO_2 か CO を生成する陽極反応に於てカーボンの直接の関与を認める事ができる：



分解圧は夫々 1.10 か 0.95 V になるが、実測される高い逆起電力は過電圧により説明されねばならない。

Фрумкина と共同者の報告 [1] の中に、水溶液中のカーボン電極のポテンシャルは CxO 型の中間カーボン酸化物に結合している酸素によって定まるとして述べている。この記述はカーボン燃焼の現代の理論に全く適応している [2]。Ремпель と Ходак [3] はその様な酸化物の長引く分解により水晶石アルミナ溶融塩電解の際の陽極過電圧を説明した。

既に予備実験の際水晶石アルミナ溶融塩中の陽極効果は：電流密度測定の際急速に変化する非惰性の $f(i)$ と非常に緩慢に変化する惰性の $\phi(i)$ の 2 つの場合からなる事を発表した。

第 1 図は陰極の分極が無視できるという条件で陽極電流密度を 0.1 より 0.7 A/cm^2 に高めその後再び 0.1 A/cm^2 に低下させた場合の電解電圧の変化を示す。

a b 部分で電圧を高めそれに等しく c d 部分で低めたがこれはオーム抵抗にうち充て電圧を著しく越えている。しかし b c や d e 部分では新しい電流効果に相当する一定値まで

陽極ポテンシャルが徐々に変化する。

オッショグラフ法で吾々は過電圧の非惰性部は0.0005秒以下という実際一瞬間で変化する事を確めた。

最近Хоопин [4] も又2つの分極値(0.001秒以下の)急速減少と緩慢減少を明かにした。しかし吾々と同様にオッショグラフ法ではこれらの2つの値を量的に分ける事ができなかつた。

10分かけた緩慢な電圧変化の後ポテンシャルを決定すると氷晶石アルミニナ溶融塩にカーボン陽極を用いた分解電圧の変化の文献に見られる非再現性がよく説明される。これで普通のI-V曲線作図法を探る事を吾々に余儀なくさせた。

電流 I_1 (陽極電流密度 i_1) の時、長引かせた電解を行えば極間に次の電圧が定まる。

$$U_1 = E_0 + f(i) + \varphi(i_1) - \eta_k + I_1 r \quad (1)$$

ここで E_0 — 可逆分解電圧, $f(i_1)$, $\varphi(i_1)$ 非惰性, 惰性陽極過電圧, η_k — 陰極過電圧として r — 槽のオーム抵抗である。続いて電流を I'_1 (陽極電流密度 $j'_1 \geq i_1$) に変化し即座に(5~10秒)新しい電圧 U'_1 を測定すると次の値を得るであろう。

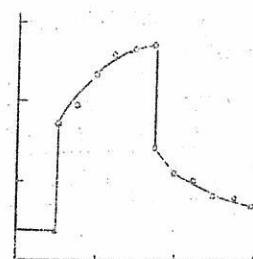
$$U'_1 = E_0 + f(j'_1) + \varphi(i_1) - \eta'_k + I'_1 r \quad (2)$$

この際惰性過電圧 $\varphi(i_1)$ はまだ変化する間がなかつた。この様な方法で電流 I_1 の場合の長引いた電解を行い短時間に I'_1 , I''_1 , I'''_1 等に変え毎回 I_1 にそれを再び戻すと, U'_1 , U''_1 , U'''_1 等が得られ, これらの値に對して E_0 , $\varphi(i_1)$ は不変であろう。 U_1 を $I_1 = 0$ まで図上で外挿すると次の値になる。

$$U_1^0 = E_0 + \varphi(i_1) = \pi_1 \quad (3)$$

これでアルミニウムが一定の分極に欠けているとしても, 長引く電解の電流密度 i_1 に相当する状態まで表面が酸化物 $C \times O$ で飽和している磨いてないグラファイト電極の殆ど一定のポテンシャルがアルミニウム電極に対し如何に測定されるかを調べる事ができる。

同様に別の電流密度 i_2 , i_3 等で長引いた電解を行い短時間にそれを j'_2 , j'_3 ……



第1図 陽極電流密度を 0.1 より $0.7 A/cm^2$ に高めその後元に戻した時の電解電圧の変化。
A—電圧(in V)
B—時間(in min)

表 1 表

長引いた電解の種々の電流密度の時の陽極電流密度 j に瞬間に
的に変化した場合の電解電圧 U

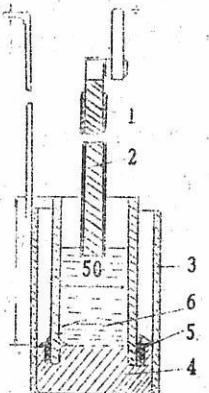
実験番号	極間距離 (in cm)	i (in A/cm²)	種々の j (A/cm²) の場合の電圧 U (in V)					
			0.1	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
3	5.5	0.1	1.55	1.85	2.44	2.75	3.65	—
4	3.0	0.1	1.35	1.45	1.62	1.71	1.98	2.16
8	0.3	0.5	1.62	1.70	1.90	2.10	2.32	2.56
9	6.0	0.5	1.72	1.94	2.45	2.91	3.33	3.73
10	7.7	0.8	1.75	1.90	2.26	2.65	3.05	3.45
11	3.0	0.8	1.68	1.80	2.05	2.30	2.53	2.78
13*	3.0	0.8	1.23	1.35	1.60	1.87	2.15	—

* 水素で飽和した陽極

j_3^t, j_3^p に変化し π_2, π_3 等の一連の値を得る。 π_1, π_2, π_3 等の値を $i = 0$ まで外挿して $\pi_0 = U_0^0 = E_0$ を得る。

若し可逆分解電圧 E_0 が知られているならば(3)式より長引いた電解の種々の電流密度 i の場合の過電圧の惰性部 $\varphi(i), \varphi(i)_2, \varphi(i)_3 \dots \dots \dots$ が解る。

電解槽(オ2図)はシンターコルンド製筒および下より侵入したグラファイトの栓よりなり総目はカーボンの塊で強化し、仮焼した。槽を電流取入口として役立つスチール製容器中に挿入した。径11mmのグラファイトの陽極は唯陽極の端のみが丸く堅くシンターコルンド製筒に挿入する。これで十分均一な陽極電流密度が確保された。陽極は微動ネジによつて希望する極間距離に置いた。槽の中には陰極の役をするアルミニウムを入れた。陰極の面積は陽極の2.0.6倍でこれで知られている様に非常に小さい陰極の分極を無視した〔56〕。電解液はアルミナで飽和した水晶石。温度は980~



オ2図 分解電圧測定の
為の電解槽

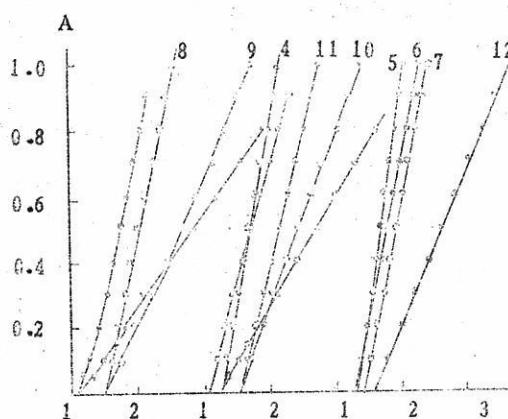
1—シンターコルンド
製筒, 2—グラファイ
ト陽極, 3—スチール
製容器, 4—グラファ
イト製栓, 5—カーボ
ン塊による強化, 6—
陰極アルミニウム

990°。

オ 1表に長引いた電解の種々の電流密度 i の場合の実験の抜粋値を載せた；短時間に電流密度を j まで変化した場合に測定した電圧 U を引用する。

全実験結果は3図に示してある(曲線群は直ならない様に U 軸に沿つて移してある)。

実験の大部分の曲線は直線的でそれを $j = 0$ に外挿する。得られた U^0 の値をオ 2 表に対照した。同一の i の U^0 値は実験の各組でよく一致している。この様な方法で長引いた電解の電流密度 i_x の場合陽極は吸着した中間酸化物 $C_x O$ のある組成で、ある一定の状態一定の準静的ポテンシャル $\pi_x = U_x^0$ を得る。極間距離を 0.3cm 増加してさえ陽極電圧を歪めないことは興味がある。<<金属霧>>の陽極への<<減極的>>影響の欠如についての Ремпеля, Ходака [7] の説を実証し、水晶石溶融塩中の電池の起電力測定の時の吾々の観測と一致している



オ 3 図 長引いた電解の種々の電流密度 i の際瞬間に電流密度を j に低下した場合の槽電圧 U

[8]。

得られた電圧 U_x^0 は電解の際に
Ложкиным [9] が測定した後
程引用する表中の逆起電力の値と見
事に一致している。

U_x^0 を $i_x = 0$ に外挿すると(オ
4 図)理論分解圧 E_0 に適応させて
 $U_0^0 = 1.11\text{V}$ になる。長引いた電
解の種々の電流効率 i_x の時の過電
圧の惰性部分 $\varphi(i_x)$ は差 $U_x^0 -$
 U_0^0 として見出される(オ 2 表)。
過電圧のこの部分は陽極に於て

中間酸化物 $C_x O$ の緩慢な分解により条件付けられると仮定して吾々はこれらの酸化物
従つて正しくその為に過電圧部 $\varphi(i)$ を、陽極を水素により飽和させて除こうと試みた。この
為陽極軸に沿つて直径 3mm の孔を穿けて実験中そこを通じて乾いた水素を吹かせた。そ
の様な実験の中の 1 つの結果(オ 13)をオ 1 表に引用した。長引いた電解の電流密度 i
とは無関係に $j - U$ 曲線を $j = 0$ に外挿した時常に不变値 $U_0^0 = 1.12\text{V}$ が得られ熱力学
的分解圧とよく一致する事が判明した。

同じ電流密度同じ電極間距離で行つたオ 1 表中の実験 11 と 13 を比較すると水素で飽

和させた場合 $0.43 \sim 0.45$ V 電圧が降下し、 $i = 0.8 \text{ A/cm}^2$ の時の過電圧 $\varphi(i)$ に相当する事が解る。この様な方法で水素により飽和すると完全に酸化物 $C_x O$ を分解し過電圧 $\varphi(i)$ を取去る。

そこで過電圧を惰性部 $\varphi(i)$ と非惰性部 $f(i)$ に分ける電流で陽極のポテンシャルの真の測定を行つた。電解槽は(第5図)内径 11mm で下方よりグラファイトの栓をしたシンターコルンド製筒よりなつてゐた。その上部は拡張したグラファイトの附加物で補強し継目はカーボンの封泥で密にし槽はクリプトル炉で焼いた。

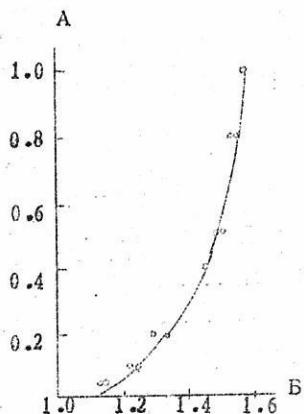
グラファイトの陽極はシンターコルンド製筒の中に密に嵌込み下の筒の上端まで $2 \sim 3$ mm の距離で補強する。下部の筒の中に陰極のアルミニウムを入れたら電流はグラファイト

表 2 表

長引いた電解の種々の電流密度に於ける分解電圧の外挿値 U_x^0
と非惰性過電圧 $\varphi(i)$

実験番号	i_x 長引いた電解 の電流密度 (in A/cm^2)	電極間 距 離 (in cm)	U_x^0 外挿値 (in V)	$\varphi(i) = U_x^0 - U_0^0$ (in V)	Ложкину [9] による逆起電力 (in V)
1	0.05	2.7	1.15	0.04	1.10
2	0.05	7.2	1.14	0.03	1.10
3	0.1	5.5	1.23	0.12	1.24
4	0.1	3.0	1.25	0.14	1.24
5	0.2	2.5	1.34	0.23	1.34
6	0.2	3.7	1.30	0.19	1.34
7	0.4	2.0	1.46	0.35	1.46
8	0.5	0.3	1.52	0.41	1.49
9	0.5	6.0	1.50	0.39	1.49
10	0.8	7.7	1.56	0.45	1.565*
11	0.8	3.0	1.54	0.43	1.565*
12	0.0	5.5	1.59	0.48	1.59 *

の栓を通してそれに導入した。その様な機構で電極上の電流密度を等しく保てた。上部の拡張した附加物中に比較電極の役をするアルミニウムを入れたシンターコルンド製ルツボを入れた。



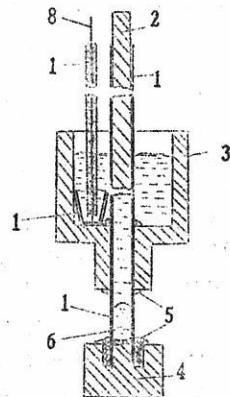
第4図 オ3図で外挿した電圧値 U_x^0 と
分解電圧 U_0^0 までの外挿
A—電流密度 i (in A/cm^2)
B—電圧 U (in V)

そのポテンシャルはモリブデン線で取出した。陽極の中および陽極の表面から下の筒の上端までの電解液中の電圧の低下を補正した。後の補正是 $\Delta = i l p$; 電解液の比抵抗 $p = 0.5 \Omega/cm$ をとり、陽極から筒の上端までの間隙の巾を $0.2 cm$ とすると $\Delta = 0.1 i$ を得る。ここで i は電流密度である。

新しい陽極を用いた実験は電流密度 $0.7 \sim 0.8 A/cm^2$ で $30 \sim 40$ 分間の電解から始めた。電流を断ち一定の陽極電圧 $\pi_0 = 1.11 V$ になる迄待つた。ここで陽極が不変状態になつた。そこで電流を継ぎ電流密度 $0.1 A/cm^2$ で即座にポテンシャル $1.31 V$ を測定した。その後 $20 \sim 25$ 分間でこれが増加し $1.49 V$ で落着いた; 電流密度を $0.2 A/cm^2$ に増加しポテンシャル $1.62 V$ を記録した。これはその後 $1.73 V$ まで次第に増加した。

オ2番目の同様な実験では $\pi_0 = 1.11 V$; 電流密度 $0.2 A/cm^2$ で電流を入れ最初の瞬間にポテンシャルは $1.46 V$ になりその後 $1.73 V$ に増加した; 電流密度を $0.3 A/cm^2$ まで上げた; 初めのポテンシャルは $1.90 V$ でその後 $1.96 V$ になつた。

これらの数値より引算により過電圧の非惰性部の増加 $\Delta f(i)$, 惰性部の増加 $\Delta \varphi(i)$ を得るが増加の合計によりオ3表に示した様に各電流密度の真の過電圧 $f(i)$ と $\varphi(i)$ が得られる。



第5図

1—シンターコルンド製筒,
2—グラファイト附加物, 4
—グラファイト製栓, 5—カ
ーボンの封泥, 6—陰極アル
ミニウム, 7—シンターコル
ンド製るっぽ中のアルミニウ
ム—比較電極, 8—モリブデ
ン線。

オ 3 表

過電圧 $f(i)$ と $\varphi(i)$ の 計 算

実験 I				実験 II			
増加	$\Delta i_{0.0-0.1}$	$\Delta i_{0.1-0.2}$	Σ	増加	$\Delta i_{0.0-0.1}$	$\Delta i_{0.2-0.3}$	Σ
$\Delta f(i) \dots\dots$	0.20	0.15	0.35	$\Delta f(i) \dots\dots$	0.35	0.17	0.52
$\Delta \varphi(i) \dots\dots$	0.18	0.11	0.29	$\Delta \varphi(i) \dots\dots$	0.27	0.06	0.33
$\Sigma \dots\dots$	0.38	0.24	0.62	$\Sigma \dots\dots$	0.62	0.23	0.85

電流密度がづつと高い時の決定的過電圧 $f(i)$ と $\varphi(i)$ についてはグラファイトに水素を通じない時と通じた時の陽極のポテンシャルを測定する。ポテンシャルの差が過電圧 $\varphi(i)$ を表はし水素を通じた時の陽極のポテンシャルから 1.1 V を差引くと過電圧の非惰性 $f(i)$ のみを与える。

結果をオ 4 表に引用した。こゝに比較の為オ 3 表の結果を繰返し集めた。後の 2 方法を比較するとオ 4 表の $\varphi(i)$ の値も $j-U$ 曲線の方法(オ 2 表)により得たのとよく一致している。

過電圧の惰性部はオ 6 図より明かな様に次式で表はす事ができる。

$$\varphi(i) = 0.50 + 0.37 \lg i \quad (4)$$

オ 4 表

2 方法で測定した過電圧の非惰性部 $f(i)$ と 惰性部 $\varphi(i)$

電 流 密 度 (in A/cm ²)	陽極ポテンシャル		過 電 圧		オ 3 表よりの過電圧	
	グラファイト	H ₂ を通じた グラファイト	$f(i)$	$\varphi(i)$	$f(i)$	$\varphi(i)$
0.1	1.49	1.36	0.25	0.13	0.20	0.18
0.2	1.73	1.46	0.35	0.27	0.34	0.28
0.3	1.96	1.66	0.55	0.30	0.52	0.33
0.5	2.25	1.85	0.74	0.40	-	-
0.7	2.55	2.10	0.99	0.45	-	-
0.8	2.67	2.20	1.09	0.47	-	-
0.9	2.79	2.29	1.18	0.50	-	-

この式に吾々は再び戻つた。

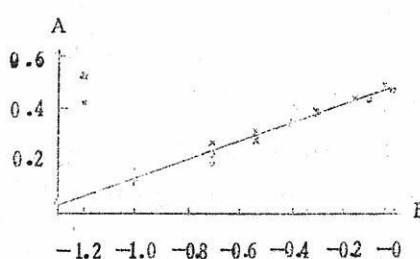
過電圧の非惰性部は次の実験式に相当する。

$$f(i) = 1.3 i^{0.8} \quad (5)$$

これは7図より明かである。対数目盛で明瞭に表はれている。5式の理論的取扱いは面倒である。

水晶石アルミナ溶融塩中の電池の起電力についての吾々の測定〔8〕は電極反応にカーボンが直接関与する事を認めざるを得ない。正しく電解時に酸素を含むイオンの放電は電気的に活性な物質としてのカーボンの存在の下に起る。

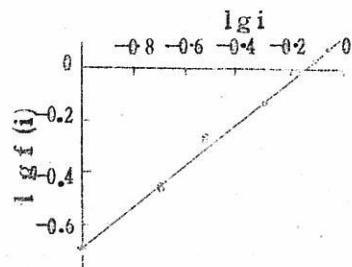
非常に電流密度が低い場合の放電は単に炭酸ガスを生成しグラファイトの表面のできるだけ活性な部分で行はれる。この反応の酸素を含むイオンの組成に応じて次の式で表す事



オ6図 電流密度の対数に対する過電圧の
惰性部 $\varphi(i)$

A—過電圧の惰性部 $\varphi(i)$ (in V)

B— $\lg i$ の値実験点：1—オ2表
による，2—オ4表による，4式の
直線。



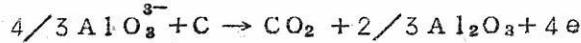
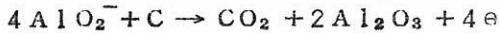
オ7図 対数座標による過電圧の
非惰性部。

オ4表による点，5式か

$$\lg f(i) = 0.114 + 0.8$$

$\lg i$ による直線

ができる。



この場合の陽極ポテンシャルは可逆的な1.11Vに近い。

電流密度を増加した場合過電圧の2相が生じる。その1つ非惰性 $f(i)$ を吾々は電気2重相の流動部の反応に帰す。水晶石とアルミナの分離の性質がどの様であつても溶融塩中の沸素を含んだアニオンの濃度は酸素を含んだものより大きい。又その活性は明かに大きい。

従つて電流密度に於ける重要な役割はそれに関係している。しかし陽極の放電は酸素を含むアニオンによつて行はれる結果陽極に於ける2重層の陰極的スクリーンは主として弗素を含むイオンが行う。放電の際酸素を含むイオンは弗素を含むイオンのスクリーンを貫いて現れ出る必要がある。この為それらは当然補足的活性エネルギーを得る必要がある。これは過電圧 $f(i)$ によつてそれらに加えられる。2重層の形式や変化は実際瞬間に起るから過電圧のこの部分は非惰性的である。最近それは濃度分極と同一視するを要しない事が示されている。

オ 2 の過電圧の惰性部 $\phi(i)$ はカーボンのできるだけ活性な部分で最初に形成される炭酸ガスがこの部分に吸着し遮断する事によつて生じる。CO₂ の分離が遅れると電流密度を増す事によつて放電は活性のより小さい結晶部に移る。こゝで初期生成物として中間酸化物を形成する。



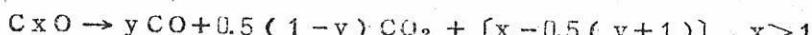
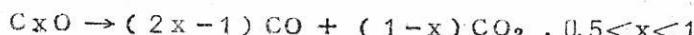
グラフィット上で溶媒和してこれらの酸化物はそこを不活性にし放電は全く活性の低い部分に及び全く不安定な酸化物を形成する。この様にして過電圧 $\phi(i)$ が増す。

4式は活性と結びつける過程で意味がある。 $\phi(i)$

$$\phi(i) = a + \frac{3}{2} \cdot \frac{RT}{F} \ln i = 0.50 + 0.37i$$

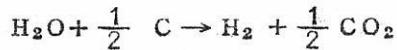
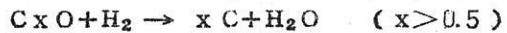
係数の分母の $\frac{2}{3}$ なる分数原子価は明かに酸化物 CxO の中間的な性質により説明される。

これらの酸化物は分解して更に CO₂ を分離しもつと低級酸化物 CyO (y > x) を形成する。これが吸着の形でくつづいている。この様に初期ガス生成によつて CO₂ が現れる事があり得る。分解は次の反応で進むと考えられる。



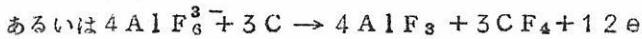
溶媒和錯化合物の分解は緩慢であるから過電圧 $\phi(i)$ は惰性的で電流を断つて後迄長く存続される。これで殆ど一定の陽極ポテンシャルとして $\pi_x = \pi_0 + \phi(i)$ を調べてよい。陽極の表面の状態は以前の長引いた電解の電流密度 i_x に相当し溶媒和酸化物 CxO の組成と耐久性によつて定まる。

過剰なポテンシャル $\phi(i)$ は濃度分極に帰す事ができない。濃度分極では水素を通す事により消す事ができなかつたから。水素は一見触媒的に活性炭素を遊離して中間酸化物を分解する：



その様な活性化したカーボン上に過電圧 $\phi(i)$ なしに直接 CO_2 を形成して放電が進行する。この過電圧は正しくそこで消滅する。過電圧の非惰性部 $f(i)$ は2重層の流動部と結合して水素を通す事によつては除けない。

吸着した中間酸化物は陽極を不活性化し、ある電流密度で弗素を含むイオンの放電に充分なポテンシャルに達する。その時に放電が起る。 $4F^- + C \rightarrow CF_4 + 4e$



陽極効果で陽極ガス中に20%以上の4弗化炭素が現れる[10]。 CF_4 の生成は陽極不活性の原因でなく結果である。

水晶石アルミナ溶融塩のこれまでの電解の理論では、カーボンのイオンは溶液中でも溶融塩中でも知られていないから陽極反応中の電気的活性物としてのカーボンが関与する可能性については研究してなかつた。

電気化学作用にカーボンの直接の関与を採用している提案した機構はしかしカーボンの遊離イオンの存在についての仮定を必要としない。

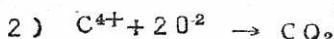
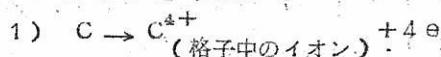
カーボンは珪素やゲルマニウムと同様に低温に於ける電子と孔の混合伝導により特徴づけられる。半導体として研究する必要がある[11]。4価以上の電子を有する磷や砒素等のV族よりの混合物は電子の供給者となりグラファイトに電子伝導性を与える事ができる。原子価電子を少量混ぜると(アルミニウム、マグネシウム、鉄)電子の受領者となる事ができ、低温ではカーボンのイオンはグラファイトの格子中には存在しないでグラファイトは不活性な非溶解性陽極として挙動する。

700~800°で電子の半導体中では原子価が満ちたゾーンから伝導性ゾーンに變る事ができる；半導体は固有の電子伝導性を得る。この際若干のカーボン原子はイオンになり結晶格子の束の中でその位置を保持する。その様なイオンが電気化学作用に関与する為にグラファイトの格子から溶融塩中に出る事を必要としない。

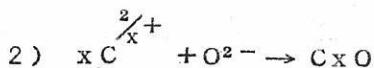
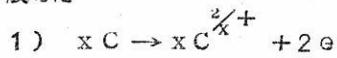
陽極反応を要約すると



(あるいはアニオン AlO_2^- , AlO_3^{3-} が関係して)段階的に進む



あるいはもつと一般的に



この後は中間酸化物の全く化学的な分解を伴う。

この様にして酸素を含むイオンの放電は正しくイオン化したカーボンが存在するグラファイトの表面の活性部で起る。カーボンのイオン化は結晶格子の最も不完全な破れたゾーンに先づ最初に起る。

結論

1. 水晶石アルミナ溶融塩の電解の際のグラファイト陽極上の過電圧は惰性部 $\phi(i)$ と非惰性部 $f(i)$ の 2 つの値よりなる。
2. I-V 曲線の構造を変形する方法によりアルミナの熱力学的分解電圧と過電圧の惰性部 $\phi(i)$ を決定する。過電圧の惰性部は陽極に水素を通すと除かれる事を示した。
3. 陽極に水素を通したり通さなかつたりして陽極のポテンシャルの真の測定により過電圧の非惰性部 $f(i)$ が定まる。
4. 双方の値 — $f(i)$ と $\phi(i)$ は電流は電流密度の函数として表される。過電圧の非惰性部は電気的 2 重層の流動部の形成過程により説明され一方惰性部は炭素の中間酸化物 $C_x O$ の陽極の表面への吸着と分解の遅れで説明される。
5. グラファイトの結晶格子中のカーボンイオンが電気化学作用へ関与する高温に於けるグラファイト上への酸素を含むアニオンの放電機構を提案した。

文献

1. А.Н.Фрумкин, ШФХ, 5, 240(1934); С.Д.Левина, А.Н.Фрумкин, А.Лунев, ЖФХ, 7, 664(1936); Е.М.Кучинский, Р.Х.Бурштейн, А.Н.Фрумкин, ЖФХ, 14, 441(1940); А.Н.Фрумкин, Усп.хим., 18, 9(1949); Б.П.Бруне, А.Н.Фрумкин, ЖФХ, 1,

- 219(1930); С.Д.Левина, Усп.хим., 9, 196(1940).
2. О.А.Есин и П.Е.Гельд. Физическая химия пирометаллургических процессов, 1, Металлургиздат, 167(1950); А.С.Предводителев, Л.Н.Хитрин, О.А.Цуханова, Х.И. колодцев, М.К.Гродзовский. Горение углерода. Изд. АН СССР(1949).
3. С.и.Ремпель, Л.П.Ходак, ДАН СССР, 75, 833(1950).
4. W.E.Naupin, J.Electroch. Soc., 103, 174(1956).
5. R.Piontelli, G.Montanelli, Aluminio, 22 [6], 672(1953).
6. B.Feinleib, B.Porter, J.Electroch, Soc, 103, 231(1956).
7. С.И.Ремпель, Л.П.Ходак, Цветн.мет., 2, 37(1951).
8. В.П.Машовец, А.А.Ревазян, ЖПХ, XXX, 7, 1006(1957).
9. Г.А.Абрамов, М.М.Бетюков, И.П.Гупало, А.А.Костюков, Л.Н.Ложкин. Теоретические основы электрометаллургии алюминия. Металлургиздат, 273(1953).
10. В.П.Машовец, Е.Д.Захаров, ЖПХ, XXIX, 1512(1956).
11. А.Ф.Иоффе. Полупроводники в современной физике. Изд. АН СССР(1955).

記 會 員 培 訓 溶

学位論文
講義テキスト

印刷は…

北斗プリント社

京都市左京区川端今出川下ル TEL(7) 0231

溶融塩委員会記

第8回溶融塩委員会は昭和34年11月13日、14日の両日、有馬、神戸にて開催された。第1日は有馬楓荘（ダンロップ寮）にて次の如く研究報告討論会、特別講演、懇親会を、第2日は六甲山を経て神戸に入り、三星調査株式会社、台糖株式会社、台糖ファイザーブラジル株式会社の工場見学を行ない、秋の委員会を有意義に終了した。

第1日（昭和34. 11. 13）

開会の辞（13.10） 石野 委員長

研究報告討論会

○溶融塩電解法による金属ネオジウムの製造について（13.10～13.50）

大阪大学工学部応用化学教室 石野 俊夫
塩川 二朗

○中温領域溶融塩電解によるフッ素の製造（13.50～14.30）

京都大学工学部工業化学教室 渡辺 信淳

○ $\text{UO}_3-\text{U}_3\text{O}_8$ 系、 $\text{U}_3\text{O}_8-\text{UO}_2$ 系および $\text{UF}_4-\text{UO}_2\text{F}_2$ 系の

X線回折線図の応用（14.30～15.05）

大阪金属工業K.K. 淀川製作所 宇梶 六夫

○溶融珪酸塩の表面張力と密度について（15.05～15.40）

大阪大学工学部冶金学教室 足立 彰
荻野 和己

○休憩（15.40～16.00）

特別講演

○ゴムの利用（16.00～16.40）

日本ダンロップ謹製株式会社

研究部長工学博士 遠藤 英磨

研究報告討論会は終始熱心な討論が行なわれ、委員会の雰囲気が盛り上った。

特別講演はゴム工業の歴史、天然ゴムおよび合成ゴムの利用等、ゴルフの球から自動車、航空機のタイヤ、ライニング等々の広範にわたるもので、遠藤博士独特のユーモアたっぷりの座談的論風に、全委員は常に微笑をたたえつつ、得るところ多かつた。

休憩時間中に、石野委員長より次の六氏の新入委員の紹介があつた。

佐野忠雄氏(阪大工)

吉川和男氏(東北大金研)

荻野和己氏(阪大工)

岡田稚年氏(東大工)

向井正夫氏(東工大)

藤田栄一氏(住友金属鉱山)

また、渡辺委員から12日の実行委員会の経過報告があつた。

懇親会(出席者: 41名)

楓莊にて7時より開催。丹前姿にくつろぎ、9時近くまでなごやかに座がはさんだ。

解散後、温泉に散策に、あるいはそれぞれの好みの場所に、または美酒の盃を重ね、温泉街の夜を満喫した。

参加委員多数のため、一部の委員は神鋼くろがわ荘に分宿した。

第2日(昭和34.11.14)

工場見学

9時: 有馬バスターミナルに集合。観光バスに乗車。工場見学に出発。(参加者: 36名)

途中、六甲山に廻り秋晴れのドライブを楽しむ。十国展望台にて小憩。回転展望閣にて眺望をほしいままにする。林、山手両委員はフエミニストぶりを發揮、紅三点に見送られて展望台を後にする。ケーブル展望台にて下車。神戸、大阪をはじめ大阪湾一帯の活況を見る。その後は有料道路に入り快適のドライブ。神戸に入り、三星調帶KKに11.30分着。風食後、次の3工場を見学。

三星調帶株式会社(12.00~14.20)

台糖株式会社

(14.30~16.30)

台糖ファイザー株式会社

暮るるに早い秋の夕陽の中、両日にわたる第8回委員会の行事も終り、解散した。

実 行 委 員 会

昭和 54年 11月 12日 午后6時～8時

於 有馬，楓莊

(1) 役員選出の件

委 員 長	石 野 俊 夫 (阪大)	
副 委 員 長	吉 沢 四 郎 (京大)	
	柳 田 彦 次 (新日本金属)	
抄録委員長	吉 沢 四 郎 (京大)	
事 務 局	渡 辺 信 淳 (京大)	
抄 録 委 員	(長) 吉 沢 四 郎 (京大)	有 森 究 (京工大)
	井 上 嘉 亀 (神戸大)	森 山 徐 一 郎 (京大)
	小 川 吉 克 (大工撰)	山 手 有 (京大)
	渡 辺 信 淳 (京大)	塩 川 二 朗 (阪大)
実 行 委 員	(長) 石 野 俊 夫 (阪大)	吉 沢 四 郎 (京大)
	梶 崎 千代利 (名工試)	友 成 忠 雄 (横浜国立大)
	杉 野 嘉一郎 (東工大)	井 上 嘉 亀 (神戸大)
	功 刀 雅 長 (京大)	田 村 英 雄 (阪大)
	渡 辺 信 淳 (京大)	
	柳 田 彦 次 (新日本金属)	阿 部 光 伸 (日本硝子)
	戸 田 文 雄 (日本カーボン)	江 頭 二 三 男 (幡本化成)
	黒 田 緑 郎 (住友化学)	正 親 町 栄 彦 (昭和電工)
	西 田 広 三 (日本軽金属)	中 田 弘 (鉄興社)
	前 川 重 市 (八幡熔接棒)	

(2) 入会希望者

旭化成株式会社	(Mg)
株式会社中山製鋼所	(熔接棒)
富士鋼業株式会社	(熔接棒)
早 川 昌 保	(埼玉大学)
黒 田 正	(東京電気試験所)

(3) 要領改正の件

6条、業界会員は次の年額と別に入会金3,000円を納付するものとする。

一事業所入会の場合	18,000
二事業所入会の場合 各事業所毎	12,000,-
三事業所入会の場合 各事業所毎	10,000,-
四事業所入会の場合 各事業所毎	9,000,-
五事業所入会の場合 各事業所毎	8,400,-

但し、入会金は会社単位とする。

個人会員は年額2,000円、別に入会金500円を夫々納付するものとする。

但し分納もできる。

7条、「抄録委員若干名」
を追加。

(4) 昭和35年度事業の件

第9回 大阪 (昭35.2.19~20を予定)

第10回 京都

第11回 東京

第12回 京都

○溶融塩恒数表作成 昭和35年度も継続

○溶融塩物性測定法の確立 昨年度同様

総合研究として文部省科学研究費申請予定

第8回溶融塩委員会出席者名簿

古川和男 (東北大学)	梶崎千代利 (名工試)
古川武雄 (東京大学)	桐原朝夫 (名工試)
林禎一 (名工志)	森山徐一郎 (京都大学)
石野俊夫 (大阪大学)	向正夫 (東京工大)
泉谷徹郎 (大工試)	岡田雅年 (東京大学)
井上嘉亀 (神戸大学)	小川吉克 (大工獎)

荻野和己	(大阪大学)	門田平八郎	(日本曹達)
佐野忠雄	(大阪大学)	栗田隆夫	(近代化学)
塩川二朗	(大阪大学)	西崎幸藏	(日本カーバイド)
杉野喜一郎	(東京工大)	正親町栄彦	(昭和電工)
田村英雄	(大阪大学)	荻野寂	(荻野化学)
友成忠雄	(横浜国立大学)	大沢	(日本曹達)
山手有	(京都大学)	戸田文雄	(日本カーボン)
吉沢四郎	(京都大学)	宇梶六夫	(大阪金剛)
渡辺信淳	(京都大学)	山下栄一	(住友化学)
		山崎晃	(東洋曹達)
阿部光伸	(日本硝子)	柳田彦次	(新日本金属)
江頭二三男	(橋本化成)	矢島孝二	(日本曹達)
江本敏	(昭和電工)	吉田直樹	(日曹製鋼)
藤田栄一	(住友金属鉱山)	吉野晴方	(橋本化成)
市川敏郎	(森田化学)		

第3卷 溶融塩 第1号

昭和35年2月10日印刷

昭和35年2月15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
京都市左京区川端今出川下ル
北斗プリント社

発行所
京都大学工学部工業化学教室内
溶融塩委員会



特徴・用途

エ レ マ	発熱体	{ 最高使用温度 1600°C 発熱容量大 (ニクロム線の10倍) }
	抵抗体	
	ノズル	
高級耐火物 ダルマイト	A(電融アルミニウム)	耐火度 SK38以上 熱間強度大、化学的強度大 炉用内張煉瓦、ソルトバス用内張 煉瓦
	C(炭化珪素質)	耐火度 SK40以上 耐スポーリング性大 熱伝導大 (シャモットの10倍) マップル炉床板
電 気 炉	エレマ炉	発熱体エレマ、熱効率高 温度調節簡単 (500~1500°C)
	ニクロム炉	発熱体ニクロム 低温用各種炉 (~1000°C)
	ガス雰囲気炉	単体並びに変性ガスによる各種炉 光輝焼入、焼鈍、滲炭、窒化及び 鏡付用
	保護ガス発生炉	調整雰囲気各種発生装置



東海高熱工業株式会社

本 社 東京都千代田区神田旭町2(電25-5131)

営業所 大阪市東区南本町2の18 (明治屋ビル) 大阪営業所 (電26.2465)
(名古屋) (福岡) (広島) (東北) (仙台)
7513

工 場 京都市南区唐橋聖田町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

15

○ 型式 175

○ 対時昇降機構付

昇降速度（標準）

5°C～400°C/hr (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、プラスチックス試験機

ロータメーター・瓦斯熱量計

低温恒温槽・恒温恒湿槽



株式会社 北濱製作所

代表取締役 青井捨三

大阪市東区北浜二丁目39 電大坂(23)4701(代)1097
出張所 新居浜市敷島通6丁目 電話 3980