

溶融塩

1960

Vol. 3 No. 2

溶融塩委員会



Ceramicon

セラミコン [熔射被膜用棒]



3φ × 500 $\frac{m}{m}$

I. 種類

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

II. 特徴 [粉末品を使用する熔射に比して]

- 1 熔射技術が簡単である。
- 2 耐熱性、耐磨耗性が大きく附着力が優れている。
- 3 完全に熔融した物質を熔射し得る。
- 4 熔射被膜の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



第9回溶融塩委員会 於ニツカウキスキー株式会社



目 次

- Chemical Abstract 1959年 Vol.53
No.12より No.15までの抄録..... 255
 - 関係外国雑誌目次..... 317
 - 特別講演および研究報告討論..... 337
溶融塩の粘度測定法に関するパネル討論会..... 407
 - 文献紹介・講義資料..... 423
 - 溶融塩委員会記..... 471
-

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、窺窓用板
熱電対保護管、水銀灯、赤外線ランプ、投込ヒーター
透明石英タングステン電球、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 $8.8 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$
- 2 膨脹係数 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、ノズル、紡績用糸道絶縁用碍子
高周液絶縁物、耐酸アルカリ容器

天然マイカー（印度産）

株式
会社

大興製作所

京都市下京区塩小路石井町老番地

電話 下(5)1119番

第 10 回 溶融塩委員会 プログラム

〔期 日〕 昭和 35 年 5 月 19 日 (木), 20 日 (金), 21 日 (土)
〔会 場〕 京都市左京区吉田中大夫路町 京園 (電話 7-1223 番) (略図参照)
〔申込締切〕 会場が狭いので申込順 45 名をもって締切らせて載きます。

5 月 19 日 (木) 16.00 - 18.00 実行委員会 (別紙)

5 月 20 日 (金)

9.00 - 9.20 委員会報告事項説明

9.30 - 10.10 相平衡について (二元及び三元合金溶液の活量)

(京大工) 久島 玄三雄氏 ○森山 徐一郎氏
幸塚 善作氏

10.20 - 11.00 溶融塩電解における金属の析出と過電圧について

(名工試) 桐原 朝夫氏

11.10 - 11.50 講義資料 溶融塩電池 (京大工) 吉沢 四郎氏

12.00 - 13.00 昼 食

13.10 - 13.50 二成分系混合融液の密度

(京大工) 功刀 雅長氏 ○山手 有氏
竹内 昌三氏

14.00 - 15.00 特別講演 ガラスよもやま話

京都大学名誉教授 工学博士 沢井 郁太郎氏

15.10 - 17.00 溶融塩の粘度測定法に関するパネル討論会

司会 (京大工) 功刀 雅長氏

1. 各種測定法の概説 (10分) (京大工) 功刀 雅長氏
2. 廻転式粘度測定 (10分) (大工試) 泉谷 徹郎氏
3. 引上法粘度測定 (10分) (京大工) 山手 有氏
4. 減衰法粘度測定 (10分) (京大工) 西原 清廉氏
5. 流下法による粘度測定 (10分) (京大工) 渡辺 信淳氏

17.20 - 19.00 懇 親 会 (参加者全員出席)

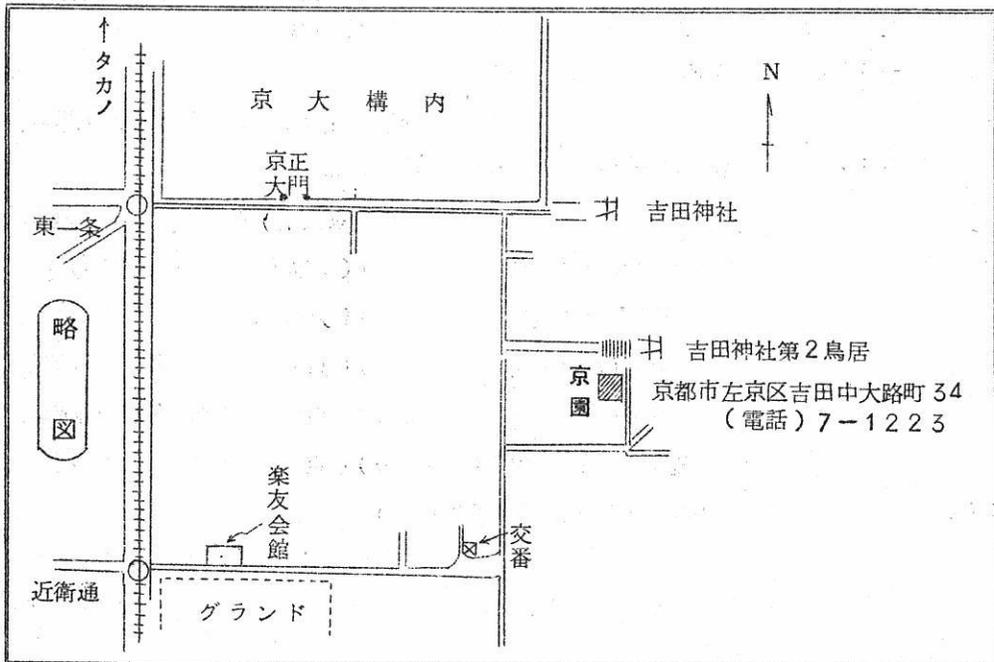
5月21日(土)

- 9.00 — 9.40 モナズ石の乾式処理によるトリウム，ウランの分離
(阪大工) 田村英雄氏
- 9.50 — 10.30 希土類の熔融塩電解における浴組成の影響(第1報)
(三徳金) 関口義夫氏
- 10.40 — 11.20 デルコン($ZrO_2 \cdot SiO_2$ の耐火物について)
(京工芸繊維大) 上井勲氏
- 11.30 — 12.20 — 昼 食 —
- 12.30 バス出発(京園)
- 13.00 — 14.30 工場見学 日本電池株式会社 記念写真
- 15.00 — 16.30 工場見学 第一工業製薬株式会社(京都市下京区千本七条下る)
工場よりバスで京都駅
京都駅 解散(17.00の予定)

(参加費) 学界： 500 業界： 800

(申込) 別用紙に記入

(宿舎) 委員会としては宿舎のお世話を致しません。



Chemical Abstract 1959年 VOL.53

NO.12よりNO.15までの抄録

抄 録 目 次

1. 理論, 物性, 測定法.....	255
2. アルミニウム.....	272
3. アルカリ, アルカリ土.....	278
4. Be, Ti, Zr, He	284
5. B, Si, Nb, Ta, V, In	294
6. RE, Th, U	296
7. ハロゲン.....	306
8. 耐火物, 硝子, Slag	307
9. その他.....	312

〔註〕

(*) 印は長すぎるか難訳のため抄訳したもの。

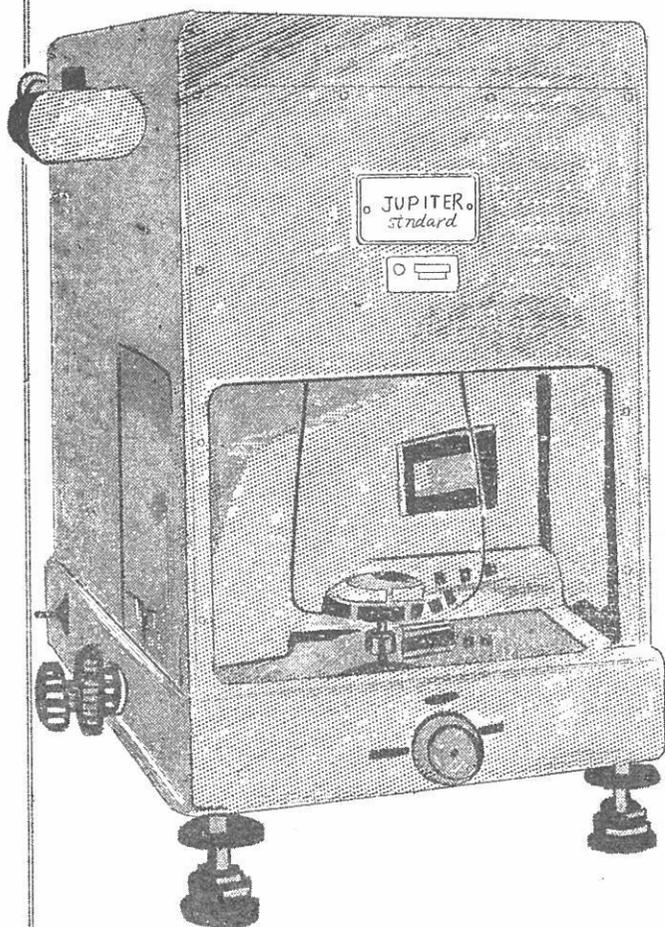
本抄録は Chemical Abstract 分類の項目から溶融塩に関係ある分を
まとめたもの。

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 Neuclear 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.

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やすい分銅加除ダイヤル
- 前面に集中表示される現写装置及び投影目盛窓
- 耐久性の大きいサファイア刃先使用
- 固体、液体比重測定装置付属

— 其他営業種目 —

自動化学天秤ジュピターオートマツト・天秤型高温粘度計

投影化学天秤DP-1型・微量天秤UDP-2R型

株式
会社

長計量器製作所

京都市上京区西洞院通上長者町下ル

電話 (44) 4463 (45) 4401

1. 理論, 物性, 測定法

LiCl-KCl 共融物中におけるハロゲン, 鉄, ヴァナジウムの電位 (C. A. 53, 1056b)

H. A. Laitinen 他1名; J. Am. Chem. Soc., 81, 1053~8 (1959)

LiCl-KCl 共融物 (450°) 中に於ける Cl, Br, I, Fe, 及び V 系の電極電位が測定された。Pt (II) 溶液に接触する Pt 箔を基準電極として用いた。ハロゲン電極は, 問題とするハロゲン化合物の共融浴中の黒鉛指示電極の周りにハロゲンの蒸気を流入して作製した。Fe (II) 及び V (II) イオンはそれぞれの金属を陽極溶解して作った。金属塊は 2 価イオンの種々の濃度における電位測定の指示電極として用いた。Fe (III) 及び V (III) の溶液は, それぞれの 2 価イオンの共融溶液を黒鉛棒を用いて陽極酸化して得た。黒鉛棒における電位は, 3 価イオンと 2 価イオンの種々の比について測定された。標準電位は, モル濃度, 重量モル濃度及びモル分率に対して与えられている。

金属-溶融塩系における electrocapillary (C. A. 53, 11059a)

I. I. Naryshkin; Trudy Leningrad. Politekh. Inst. im. M. I. Kalinina, Elektromet. Tsvetnykh Metal. 1957, № 188, 106~9.

高温における electrocapillary 現象の研究用装置が記述されている。そして, KCl-LiCl の共融混合物浴と接触する Sn 及び Cd についての electrocapillary curve が求められている。

cryolite-Al₂O₃ 溶融物の電解工程における F と Na の物質収支 (C. A. 53, 11059d)

G. A. Abramov 他1名; Trudy Leningrad. Politekh. Inst. im. M. I. Kalinina, Elektromet. Tsvetnykh Metal. 1957, № 188, 67~78

計算法が提示されており, 且つ 2Al 製錬所における F と Na の物質収支が示されて

いる。研究室においても、また現場においても、陽極ガスは、 CO_2 、 CO 及び O を吸収した残りのガスを含有しており、このガスの量は、陽極効果の開始とともに急激に増加する。このガスの比重を測定した結果、 CF_4 及び N を含有していることがわかった。

保護雰囲気下の真空中における溶融金属の物理化学的原理

(C. A. 53, 11138d)

B. G. Chernov 他1名; Nauch. Doklady Vysshei Shkoly, Met.: 1958, 462, 43~9

金属中の不純物の含有量は、普通の炉で溶解中、(1)金属から周囲の相へ不純物が除去される。(2)共存する相から金属中への不純物の移動という矛盾した2つのプロセスによって支配される。従って、融解過程中で完全に不純物を除去するためには、周囲の相から金属へのガスの移動を規定する条件や因子を排除する必要がある。金属の純度に影響を与える種々の因子を決定するために、各種の条件の下に、真空中の溶解がなされた。その結果、中性雰囲気真空炉では、溶融体から成分金属の損失を消去することができ、従って、優秀な化学的規格の金属の製造が容易であり、また適当な真空下での溶融金属の処理は、ガス(N_2 及び O_2)含有量を抑制しながら、金属の製造が可能であることがわかった。

電子自記録式示差電位差計 (C. A. 53, 11899e)

Crgril Solomons 他1名; Anal. Chem, 31, 623 (1959)

溶融塩中の溶液の物理化学的性質の探究は正確な測定が必要である。 $0-600^\circ$ の範囲における小さな温度変化を自動的に記録する。その装置は非常に安定で、内部開放図線を実用的に操作され、正確な null-balance 電位差計である。全体の部分品は市販品である。適当な熱電対を用い装置は $200-400^\circ$ の範囲で溶融塩の冷却曲線の記録は 0.01° である。無機塩の融解熱の研究における熱量測定において正確に 0.005° で温度上昇した。

1550° における純鉄、コバルト、ニッケル液の表面張力

(C. A. 53, 11924h)

P. P. Kozakevitch 他1名; Phys. Chem. Steelmaking. Proc.

Dedham, Mass., 1956, 27~34 (Pub, 1958)

Sessile-drop 法により表面張力を測定した。

圧力の調節により (O_2 の圧力は 10^{-15} 気圧以下) 純耐化物を使用し, drop の中に O の溶解を 0.01% 以下に保持する。1550° における表面張力は Fe 1835, Co 1936, Ni 0.001 dynes/cm である。

sessile-drop 法による表面張力測定の正確さにおける drop の大きさの影響 (C. A. 53, 11924i)

Edward B. Dismukes ; J. Phys. Chem. 63, 312~14 (1959)

sessile-drop 法は適当な条件においてすら重大な誤差となる固有な問題がある。誤差の支配的な原因は h の測定, 最大の直径から頂点までの距離の測定にある。大きな drop は h において最大の正確さを得ることが判り, 表面張力における最も正確性を得た。

溶融 KCl, NaCl, LiCl, BaCl₂ 液中における PbCl₂, CdCl₂, ZnCl₂ の熱力学的性質 (C. A. 53, 11957g)

A. F. Alobyshev, 他1名; Trudy Leningrad. Politekh. Inst. im M. I. Kalinina, Elektromet. Tsvetnykh Metal. 1957, 46188, 93~105

溶融 LiCl, NaCl, KCl, BaCl 中に溶けている PbCl₂, CdCl₂, BaCl₂ について熱力学的資料を計算した。液組成間に起る反応によつて熱力学的性質を決定した。昇圧-昇温過剰部分電位 (ΔZ_{ex}) の負の偏差は溶液中に錯イオンの形成による。即ち Pb^{++} , Cd^{++} , Zn^{++} イオンは錯塩をつくる。

理想から溶液の性質の偏差は, 錯イオン形成試薬の半径の減少によつて増大する。これは錯イオンの安定化に比例する。これらの偏差は温度の低下によつてまた増大する。

耐化性酸化物と溶融ガラス間の起電力

Masayoshi Ihara ; Yogyo Kyokai Shi 67, 21-7 (1959)

Pt | solid oxide | molten glass | Pt cell の 1000° における, e. m. f. を測定した。ガラスとして, 珪酸ソーダ, 珪酸カリ, 市販窓ガラス, 鉛ガ

ラス、硼珪酸ガラスを用いた。酸化物としてカオリン、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 CaO 、 MgO 、 BaO 、 ZnO を用いた。陽イオンのそれぞれの電荷を酸化物の陽イオンの半径の比に対して、e. m. f. を図示したとき、 ZnO を除いて直線を得た。

$\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3$ 系における不均質平衡 (C. A. 53, 11970c)

Arnold Reisman; J. Am. Chem. Soc., 81, 807~11 (1959)

$\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3$ 系について、室温からそれぞれの組成の融点まで示差熱分析によつて研究した。最低融解組成は Na_2CO_3 55~58 mole % において、 $710 \pm 2^\circ$ にて形成する。X-線測定(室温にて)は Na_2CO_3 30~45 mole %の範囲で相互固溶体をつくることを示した。

$\text{TlCl} - \text{CdCl}_2$ 系の融解図 (C. A. 53, 11970i)

I. P. Palyura 他1名; Zhur. Neorg. Khim., 4, 238 (1959)

系の融解図は可視熱量図式によつて得た。共晶点の組成(306°)は TlCl と化学的化合物 $\text{TlCl} - \text{CdCl}_2$ からなり、 CdCl_2 22%である。

$\text{PbO} - \text{GeO}_2$ 系 (C. A. 53, 11971a)

E. I. Speranskaya; Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R., Otdel. Khim. Nauk 1959, 163~2

$\text{PbO} - \text{GeO}_2$ 系の状態図は組成-温度の熱分析の結果詳細に示された。下記のような化合物を得た。 $\text{Pb}_6 - \text{GeO}_8$ は 740° において相当しない。 Pb_3GeO_5 は 738° に相当し、 $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ は最高 738° 、 PbGeO_3 は 795° に相当し、 PbGe_3O_7 は 850° に相当しない。共晶は、40% PbO で 736° 、60% PbO で 732° 、69.5% PbO で 712° 、80% PbO で 726° である。

1価、2価金属の塩化物、硫酸塩の融液中の成層

(C. A. 53, 11975a)

D. S. Lesnykh 他1名; Uchenye Zapiski Rostov-na-Donu Univ., 20, Trudy Khim. Fak., 6, 19~31 (1954); Referot. Zhur., Khim. 1957. Abstr. 6 14695.

不可逆—交換系 $\text{Li, Pb} \parallel \text{ClSO}_4$ 対角線部分系 $\text{Li, Cd} \parallel \text{Cl, SO}_4$;
 $\text{Li, Ag} \parallel \text{Cl, SO}_4$; $\text{LiCa} \parallel \text{Cl, SO}_4$; $\text{Li, Sr} \parallel \text{Cl, SO}_4$ の液
相図について可視熱的方法によつて研究した。得た資料を基にして、文献の資料をも同
様に用いて、結論を出した。溶融状態に起る成層は主として8ヶ電子或いは2ヶ電子を
含む陽イオン系が上層で、同様に18或は18+2ヶの電子を含む表面筒状のイオン
である。このような交換性系においては、18或は18+2電子の上層電子構造をもつ
金属塩化物の形成又は8(2)電子をもつ表面電子層の陽イオンの金属硫酸塩の形成に対し
ての置換は明確に移行する。。

溶融状態における非成層は簡単な表面電子構造に関係ある陽イオンの塩化物—硫酸塩
系において観察できる。

溶融塩電解により固体として得られる陰極析出金属の結晶構 造解説に水溶液中の電析理論の応用 (C.A.53-12056c)

René Winand ; ATB Met. 1, №6, 159~68 (1958)

水溶液における電析理論の評論と溶融塩の電解中の種々の現象に応用を検討した。Ti
について実験し、詳細に述べた。Zr, Th, U, Be, No, Wなどの金属について
行なつた。析出は稀れにちみつで、樹状突起のもの、或は結晶形、粉末、大きな粒状で
ある。これは種々の factor に負う 低濃度、陰極の周辺の金属イオン、錯塩の生成
による、高濃度によるなどである。アルカリ或はアルカリ土類金属の陰極に共晶析出の
影響と、結晶の方位などを検討した。電解温度における金属の反応は水素化物・酸化物
の生成をひき起す。

電弧炉における電極消耗の分布 (C.A.53-12064c)

J. Ravenscroft 他1名; Ind. Carbon and Graphite, Papers
Conf., London 1957, 378~87 (pub. 1958)

実験炉にて周期的に溶解するのに直径4"の黒鉛電極を用い、その側面と底面の損消
を測定した。(1)電極電流に従つて、電極損失は増大した。(2)炉に与える電圧に対して入
力に従つて損失率は増す。(3)出力を与へ、炉の電圧の増大に従つて損失率は減少する。
(4)炉電圧の増加に従つて、全電極消耗は減少する。

1200-1800° の温度における酸化物と固体電池における電氣的測定

(C. A. 53-12067d)

W. A. Fischer ; Phys, Chem, Steelmaking, Proc., Dedham, Mass. 1956, 79~83 (Pub. 1958)

固体 Al_2O_3 と, FeO と MgO の種々な量を含む固体 Al_2O_3 の間の電気化学的電位を決定した。二価と三価の陽イオンの拡散により観測は説明される。

溶融金属の表面張力の性質 (C. A. 53-12116a)

A. Kh. Breger ; *Gidrodinamika Rasplavlenn. Metal.*, Akad. Nauk S.S.S.R., Inst. Mashinoved., Trudy 1-go Soveshchaniya 1955, 63~75 (Pub. 1958) ; c. f. C. A. 41, 359e, 679pe; 43 457e.

理論的な検討。54の文献。

金属の粘度の測定方法と、粘度に及ぼす不純物の影響

(C. A. 53-12116d)

G. I. Goryaga ; *Gidrodinamika Rasplavlenn. Metal.*, Akad. Nauk S.S.S.R., Inst. Mashinoved., Trudy 1-go Soveshchaniya 1955, 56~62 (pub. 1958)

溶融 Sn, Pb, Bi, Zn, Cd, Sb, 8Bi-Sn, 2Br-Pb 合金の粘度 η は Shvidkovskii (C. A. 48, 9088g) に述べられた回転波動粘度計によつて測定し, 1.5~2% 以内であつた。Sn, Bi の η -温度曲線は注意すべき履歴効果を示した。曲線の加熱部分は冷却部分より 5~15% 上である。しかし, 金属の純度にしたがつて η は増し, 温度の上昇において減少する。二部分の分岐点は結晶の点において接近する。過冷却状態の金属においてのみ履歴効果を示す。不純物の影響は, 低温度において最も大きいと言える。他研究者の実験結果における相違を説明する。

溶融金属の粘度 (C. A. 53-12116f)

E. G. Shvidkovskii ; *Gidrodinamika Rasplavlenn. Metal.*, Akad. Nauk S.S.S.R., Inst. Mashinoved., Trudy 1-go

Soveshchaniya 1955, 45~55 (pub. 1958); c. f. C. A. 48, 11275f

構造, 粘度と構造の関係, 流れにおける粘度の法則, 熔融金属の熱交換方式について検討している。粒子の二群からなる液体を仮定し, 原子或は原子の集合体は統計上, 乱れた結晶構造の状態に相当する中心の周りを振動し, 粒子は無秩序に動く。蒸発によって形成された凝集物は Honing (C. A. 47, 9084b) によって観察され, 液状における準結晶の破片だと提議している。液体における熱伝導は, 固体, 気体の場合と同じである。過冷却部における不純物の影響は, 二液の粘度に対するレイノルド数の比に等しく, 真直な管における熱伝導は薄板状と, 錠剤状の流れについて検討した。

融解熱の測定と金属の転移点の新しい測定法 (C. A. 53-12121g)

A. I. Lazarev; Issledovan. v Oblasti Teplovykh Izmerenii Sbornik 1956, 21~31; Referat. Zhur., Khim. 1957 Abstr. №22276

融解熱の決定法と, 金属の臨界点の決定, 金属の真の熱容量の決定L. について述べている。(Sbornik Rabot Leningrad. Inst. Tochnoi Mekh. i Optiki 1954, №12, 32~45)。計算は固体熱量計と試料の加熱曲線にそって行った。計算式を導き出した。鋼の転移点の熱はC 0.83%で14.53 cal/g. Pbの融解熱は6.0 cal/g である。

微分示差熱分析の簡単な方法 (C. A. 12757)

Eli S. Freeman 外1名; Anal. Chem. 31, 624~5 (1959)

示差熱分析装置の簡単な改変により, 示差熱曲線の一次微係数の点綴を行うことができる。

振動型粘度計の理論

IV 肉厚円板 (C. A. 12758)

Alfonso G. Azketitia 外1名; Z. angew. Math. u. Phys. 10, 15~34 (1959)

C. A. 53, 3789 参照

流体によって振動円板に作用する粘圧抵抗力を測定した。境界層の厚さは円板の厚さと

半径にくらべて小さいものと仮定したが肉厚円板を用いた場合の外挿値は肉薄円板（境界層の厚さが円板の厚さに比べて大きく、半径に比べて小さい円板）について導かれた外挿値とよく一致した。

振動型粘度計を用いて導かれた粘度式は充分正確であつて、粘度の絶対値を求めるのにこの種の粘度計を利用し得る可能性がある。

百分率—モル分率換算用の計算尺 (C. A. 12759)

C. R. Masson ; Anal. Chem. 31, 1122-4 (1959)

チタン製造用マグネシウム還元反応の自動制御機構の改良

(C. A. 12759)

A. G. Askad'ev 外3名; Tsnetnye Metal 32, №1, 53~62 (1959)

$TiCl_4$ の還元によるチタン製造装置内の温度分布を調べ、この反応の自動制御機構を改良した。

高温での金属顕微鏡的研究における吸着ポンプの利用 (C. A. 12761)

ya. E. Geguzin 外1名; Pribory i Tekh. Eksp. 1958, №6, 117~118

金属顕微鏡の試料室を減圧するのに冷却活性炭による分子吸着を応用する方法について述べる。

吸引速度は減圧を受ける空間内の圧力が大きい程大になる。

半導体の熱伝導度に関する実験的研究 (C. A. 12770)

Y. Kanai 外1名; Phys and Chem. Solids 8, 338~9 (1956)

Bi_2Te_3 , $PbTe$, $InSb$ の熱伝導度について記す。(温度: $100\sim 600^\circ K$)

2, 3の報告例に云われているような熱伝導度についての異常性は認められなかった。

$LiCl$ の蒸気圧測定 (C. A. 12774)

A. N. Nesmeyanov 外1名; Zhur. Neorg. Khim. 4, 231~3 (1959)

既報の測定法および装置 (C. A. 52, 860 および 6745) により 808~89°K にわたって LiCl の蒸気圧測定を行った。

蒸気圧を示す式は次のようである。

$$\log P = -\frac{10,230}{T} + 9.110$$

昇華熱の計算値は 46.810 Kcal/mole である。870° K で蒸気中には 2.7% の単量体, 6.8% の二量体が含まれる。

溶融 ZnBr₂ 中の Zn の自己拡散 (C.A. 12779)

L. E. Wallin 外 1 名; Z. Naturforsch. 14a, 262~4 (1959)

毛管法による自己拡散係数 D^+ を 400~650°C にわたって測定した。

$$D^+ = 7.9 \times 10^{-3} \exp(-16,060/RT) \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$$

溶融塩の構造 (C. A. 12779)

Mrs. G. Watelle-Marion; J. Chim. Phys. 56, 302~17 (1959)

202 の引用文献を含む総説。

溶融体の粘度 (C. A. 12780)

G. Bieler Ind. Ceram. 46, 505, 43~9 (1959)

39 の引用文献を含む総説。

ガラス, 釉薬, 珪瑯, スラッグの粘度に関する理論的, 実験的考察を行う。

無定形および液状セレンにおける原子分布 (C. A. 12780)

H. Richter 外 1 名; Naturwissenschaften 44, 31 (1957)

C. A. 47, 11863; 50, 54e 参照

液体セレン (270°C) と無定形セレン (室温) の動径原子分布曲線 ($4\pi r^2 \rho(r)$: r) を示す。

溶融塩混合物の熱力学的性質 (C. A. 12815)

T. Forland ; Norg. Tek. Vitenskapsakad., Ser. 2, № 4, 55 (1957)

溶融混合物に関する簡単な構造模型を基礎にして溶融塩混合物の性質, 特に熱力学的諸性質を述べる。

300—1080°Kの範囲におけるゲルマニウムの熱伝導度 (C. A. 12852)

B. Abeles ; Phys. and Chem. Solids 8, 340~3 (1959)

n型Geの4種の試料について熱伝導, および電子伝導は温度の函数であると報告している。

800°K以上でKの値が $\frac{1}{T}$ の法則から偏倚を示すことが認められた。これらの現象は ambipolar 拡散の理論と大体一致している。

クリオライト-アルミナ融液中の炭素陽極の電解酸化の性質とその電気伝導度に及ぼす影響 (C. A. 12881)

L. N. Antipin 外2名; Izvest. Vysshikh Uchch. Zavedenii, Tovetnaya Met. 1958 № 5 62~8

陽極-電解液系および陽極-電解液-融液中の金属系の電気伝導度に対する陽極電流密度の関係は直線ではなく, 多くの屈曲点のあることが見出された。陽極電流密度の函数としての系の電気伝導度に変化の存在することは酸素による炭素陽極の分極の結果である。*

溶融塩電解槽 (C. A. 12895)

Sverre E. Bergh 外1名; U. S. 2, 887, 448, May 19, 1959

“Downs”電解槽における陰極Pbの封入改良法について述べる。

電解法および電解装置 (C. A. 12896)

Frank A. Howard ; U. S. 2, 879, 213, Mar. 24, 1959.

腐蝕性のあるアルカリ金属弗化物を含む溶融塩浴から金属, 特にIV-A, V-A族の金属を電解的に回収する装置を明らかにする。装置は蒸気の逸出を許す程度のわずかな

自由表面を残して、ほとんど完全に蔽閉されており、析出金属を取り出す場合にも電解槽を開放することなく行い得るような方法を用いている。

コランダム溶融用電気炉 (C. A. 12896)

M. M. Kacherginski ; U. S. S. R. 113, 871, Aug. 20, 1958

電気炉中に3ヶの可動電極と3ヶの固定電極を収める。

固定電極の下端は液中に浸し、上端は可動電極と平行に接続する。

酸化物陰極の電導性の増強 (C. A. 12896)

Siemens & Halske Akt-Ges.; Ger. 956, 256, Jan. 17, 1957

Ni, Wなどの重金属をアルカリ土類金属の酸化物あるいは炭酸塩陰極上に凝着させる。

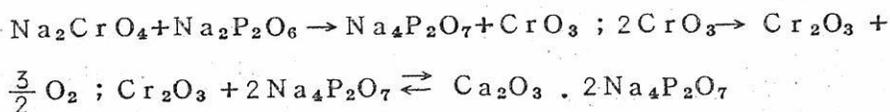
Ni, Wは150~250°CでNi(CO)₄, W(CO)₆を加熱することによって析出する。有機金属化合物を用いることもできる。

メタリン酸塩によるクロム酸ナトリウムの熱分解 (C. A. 12912)

Remziye Salih Hisar ; Bull, Soc, Chim, France, 158~61 (1959)

Na₂CrO₄とNa₂P₂O₆との反応に関する研究を行う。

300°以上で主反応は下記の二次反応によって複雑なものとなる。



加熱生成成分を水に溶かせば不溶性残渣を残す。この残渣の色および量は加熱時間と温度に関係し、Cr₂O₃とNa₄P₂O₇との反応生成物よりなると考えられる。

溶融水酸化アルカリとNi, Cu, Feおよび不銹鋼との反応 (C. A. 13018)

E. I. Gurovich ; Zhur. Priklad. Khim. 32, 817~22 (1959)

C. A. 48, 13590, 51, 1805 参照

250~600°におけるLiOH, NaOH, KOHによるNi, Cu, armco Fe, Kh 18 N9T鋼の侵蝕を重量減法によつて調べた。侵蝕力はイオン半径の大きい順に(Li<Na<K)増加する。

固体触媒の物理的性質 (C. A. 53 13681a)(1959)

1. 触媒の電気伝導度の測定装置

M. Spinzi and A. Suceaveanu.; Acad. rep. populare Romîne, Studii cercetari chim. 6 555~64 (1958)

固体触媒の電気伝導度の装置が記されている。この装置は反応室によつて区切られた二つのピストンからなり、この反応室の中に触媒と反応気体の如きものを入れる。室の圧力はピストンを動かして調節する。この装置を抵抗測定回路に連結し、既知の抵抗よりこの抵抗を測定する。

金属及び合金の電気抵抗並びに融点の測定装置 (C. A. 53 13682i)

N. A. Kiselev.; Trudy. Inst. Met. im. A. A. Baïkava 1958 №3. 268

500~3410°Cにおける金属と合金の真空中の抵抗、融点の測定装置が記されている。サンプルの金属を長さ6~8cm, 直径5~8cmに成形して、これに電流を流す。純粋な金属を用いて測定した誤差は1500°C以下ではそのM. Pは±5°C, それ以上の温度では±10°Cであった。

金属が融解しはじめると液相の生成のために電気抵抗が急に増加する。Zr, Th, Tiの5%アルミ合金の電気抵抗と温度との関係が調べられた。又この装置は、固相の間の転位や三成分系の研究にも用いうる。

溶融塩の研究のための高温遠心分離器; LiFとLi₂BeF₄の分離不能の点 (C. A. 13685a)

Layton. J. Wittenberg.; J. Am. Ceramic Soc. 42 209 (1959)

溶融塩系における液相と固相の分離のために高温において用いられる遠心分離器

が記されている。

$\text{LiF}-\text{BeF}_2$ の二成分系における LiF と Li_2BeF_4 の化合物の間の分離不能の点は $66.7 \pm 0.8 \text{ mol } \% \text{ LiF}$, $456 \pm 2^\circ$ であった。

発煙性又は反応性試料の示差熱分析用試料保持体 (C. A. 13690)

J. L. Fitch and B. G. Hurd. ; Am. Mineralogist 44 431
(1959)

示差熱分析における反応性物質による損害をさけるために詳細なる記述が与えられている。

焰の温度の光学的方法による瞬間測定 (C. A. 13690b)

A. Moutet, C. V'eret. and L. Nadaud. ; Recherche a'eronaut. (Paris) 68 9~19 (1959)

爆弾及び爆薬の焰の温度測定のための装置が記されている。

Baur-Brunner 法による蒸気圧の測定。亜鉛，セレン，テルルの蒸気圧 (C. A. 13713i)

G. Gattow and Armin Schneider. ; Angew. Chem. 71 189
(1959)

種々の圧力をもつ不活性ガス中での物質の b. p. を測定することによる Baur-Brunner 法は Zn, Se, Te の蒸気圧測定用として応用できる。Zn に対して $550^\circ \sim 650^\circ$ の範囲では $\log P_{(\text{Zn})} = - (6.079 \times 10^3 / T) + 8.011$ が与えられ、Se, Te に対しては $\log P_{(\text{Se})} = - (5.510 \times 10^3 / T) + 8.668$ ($400^\circ \sim 550^\circ \text{C}$), $\log P_{(\text{Te})} = - (6.196 \times 10^3 / T) + 7.977$ ($550 \sim 750^\circ$), $L_e = 28.3 \pm 0.5 \text{ Kcal/mol}$.

Zn-Sn並びにMg-Pb合金の蒸気圧測定 (C. A. 13714a)

Erich. Scheil and Friedrich Wolf. ; Z. Metallk 50 229~33 (1959)

蒸気圧が Jellineck (C. A. 27 4456) の方法によつて測定されている。純粋

な金属又はそれらの合金を石英ボートに入れ所定の温度にまで上げ、純 H_2 ガスを通じる。この H_2 ガスは金属蒸気で飽和された後、冷部において冷却する。凝縮した金属の量を秤量分析する。この結果蒸気圧は圧力のlogに対して $1000/T$ でプロットされている。これはすでに報告されている文献 (C. A. 36 4448⁷, 4449⁷) と良く一致した。又 $700 \sim 800^\circ$ における合金の蒸気圧も求められ熱力学的に説明されている。

Zn-Sn 合金中の Zn の活量は理想溶液として計算した場合よりも高き活量を与える。

Mg-Pb 合金中の Mg の活量は逆に小さい。これらの合金は化合物をつくる傾向があり Mg_2Pb が実際に固相中にみいだされた。

Liquid Sulfides-Silicate の接触領域における電気二重層の構造 (C. A. 13731a)

Yu. P. Nikitin, O. A. Esin, and V. V. Khlynov.; Nauch. Doklady Vysshei. Shkoly, Khim. i Khim. Teknol, 1959
No. 1 40

$1350 \sim 1400^\circ C$ における融解ガラスと硫化銅及び硫化ニッケルの表面上の電荷 E の値が電気毛管法によつて測定されている。硫化物及びスラグの組成 (in %) , と E は $7.3.5 Ni, 2.6.5 S; 14.6 Na_2O, 8.3 CaO, 5.6 Al_2O_3, 7.1.5 SiO_2; 1.5 \times 10^{-6}$ 。以下大変な長文につき略。

液体内部と液体表面の表面張力の変化 (C. A. 13739e)

A. B. Bestul.; J. Am. Ceramic Soc. 42, 236 (1959)

無機融解物へ金属イオンを添加することによつて生じる表面張力の変化は液本体 (body) における濃度と表面におけるイオン濃度との違いによつて表面張力を議論している。

硝酸ナトリウムと硝酸カリウムの熔融混合物における当量電導度 (C. A. 13741f)

Yves Doucet and Michel Bizouard; Compt. rend 248
1328 (1959)

溶融塩の電導度研究の装置を製作した。この装置の温度制御は 340°C において 0.1°C である。温度は Pt/Pt-Rh で測定。e. m. f. を測定、 $\text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3$ 系は $A_{\text{KNO}_3} = 35.15$, $A_{\text{NaNO}_3} = 51.6$ を示した。混合物の電導度はモル分率の一次函数であつた。

溶融弗化物の電気伝導度の測定 (C. A. 13741i)

N. D. Greene ; U. S. at. Energy Comn. CF-54-8-64 22 pp (1954) (Declassified Sept. 26, 1958) ; Nuclear Sci. Abstr. 13. Abstr. No. 533 (1959)

溶融弗化物の電気伝導度が $1000 \sim 1700^{\circ}\text{F}$ において測定されている。装置も簡単に述べられている。誤差は $\pm 10\%$ 以内であつた。

起電力測定による二成分系の熱力学的性質の研究

IV. 銅-アンチモン系 (C. A. 13756c)

A. A. Vecher and Ya, I. Gerasimova, Zhur. Fiz. Khim. 32 2835 (1958). cf. C. A. 52 3495e.

Cu-Sb 系の熱力学的性質がその起電力と起電力の温度係数を測定することによって研究されている。可逆電池 $\text{Cu} \parallel \text{KCl} + \text{LiCl} + \text{CuCl} (\text{fused}) \parallel \text{Cu-Sb}$ 合金、温度は $370 \sim 610^{\circ}\text{C}$ で純粋の銅及び合金の組成を色々変えて測定した。

Cu_2Sb の 775° における熱力学的性質は $\Delta H = -1.1 \pm 0.2 \text{ Kcal/g-atom}$; $\Delta Z = -1.81 \pm 0.02 \text{ Kcal/g-atom}$; $\Delta S = +1.0 \pm 0.25 \text{ cal/degree g-atom}$. ここで Z は Gibbs's potential である。

珪酸塩系における固体反応の熱力学的研究 (C. A. 13757c)

O. P. Mchedlov-Petrosyan and V. I. Baubushkin. ; Silikat Tech 9 209 (1958)

$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, $\text{CaO} - \text{SiO}_2$, $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系の基礎反応が、 ΔF (298°) ΔH (298°) 及び T の函数である Cp の諸データより論議されている。

T に対する ΔF の完全なグラフが与えられている。 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系においては 1000° までの温度では mullite が生成しやすく、それ以上の温度では, Silli-

manite が生成しやすい。これは Budnikov と Mchedlov-Petrosyan のこれまでの決論とよく一致する。この反応で、もし metakaolinite を用いるならば、mullite が生成されやすい。sillimanite の生成は Al_2O_3 がわずかに過剰のときにのみ起り、大過剰では再び mullite を生成する。分解生成物のオーダーが低くければ低い程、sillimanite の生成が容易である。エントロピー変化、比熱変化はここでは議論されていない。最も安定な珪酸塩は、 $2CaO, SiO_2$ であり、 $3CaOSiO_2$ は気相又は液相が存在するときのみか、あるいは $cryst\ soln$ の生成によつてのみ生成されるものである。 $CaO-Al_2O_3$ 系において、最も生成しやすい化合物は $12CaO \cdot Al_2O_3$ である。

塩化リチウム及びアルカリ又はアルカリ土金属の硫酸塩の混合溶融物中への鉄の溶解 (C. A. 13757g)

V. P. Kochergin and N. E. Bogatyreva.; Nauch Doklady. Vysshei Shkoly, Khim i Khim Tekhnol. 1959 461, 206.

次の溶融混合物中への Fe の溶解度は $LiCl-MgSO_4$, $LiCl-CaSO_4$, $LiCl-Na_2SO_4$, $LiCl-K_2SO_4$ の順に減少する。1時間後の溶解速度はほぼ一定になる。このことは Fe の溶解は溶液中への Fe の拡散が律速であるということを示している。550~750°Cにおいて、上記の溶融物中への Fe の溶解度は温度に関係し、混合物組成の影響は塩化物だけの場合よりも、硫酸塩が入つて来るとより複雑になる。塩化物-硫酸塩混合物中への Fe の溶解中の X線回析は $3Fe + SO_4^{--} = Fe_3O_4 + S^{--}$ の反応が起つていることを示している。 $LiCl-Na_2SO_4$ 及び $LiCl-K_2SO_4$ 溶融物を 3~4時間 700°Cにおいて高真空にして H_2O 分子と Hイオンを取り除いた後は、Fe の溶解度は減少したが、塩化物だけの場合のようにはいかなかった。これは SO_4^{--} の存在の爲で、これは酸化性を有しているためである。空気中の Oのみならず、 H_2O 分子、Hイオン、 CO_2 等も酸化剤であり得る。このことは $LiCl-Na_2SO_4$ 及び $LiCl-K_2SO_4$ に乾燥空気を 2.5~3時間通した後の Fe の溶解度の測定によつて確められた。

ハロゲン化鉛の融解熱及び標準エントロピー (C. A. 13761 i)

Madeleine Blanc and Georges Petit.; Compt. rend. 248
1305 (1959)

ハロゲン化鉛の融解熱, M. P., 溶解エントロピーの $\frac{1}{3}$, は次のようである。

PbF ₂	, 4.16	, 1091,	1.27
PbCl ₂	, 5.70	, 768,	2.51
PbBr ₂	, 4.96	, 640,	2.58
PbI ₂	, 3.87	, 680,	1.88

これらは K cal/mole, 及び °C で表わされている。

NaCl-KCl 共融混合物中の鉛の拡散係数 (C. A. 13840 i)

Richard B. Stein.; J. Electrochem. Soc. 106 528 (1959)

溶融 NaCl-KCl 共融混合物は理想的な挙動をなす。溶融物は完全にイオン化し、溶媒和を起らない。放電した金属イオンの拡散係数はオシシログラフィックポーラログラフイヤーによつて直接測定され得る。

溶融電解質中の Pb⁺⁺ のポーラログラフィック還元はこの目的のために特別に設計したポーラログラフで行つた。還元用電解槽は 0.5mm の白金線の微小電極と Ag | AgCl 電極とからなる。701° における D は $(2.4 \pm 0.3) \times 10^5$ cm²/sec. 746° では 3.1 ± 0.4 , 777°, 3.8 ± 0.5 , 807°, 4.4 ± 0.6 であつた。

酸化物並びに弗化物の生成自由エネルギー (C. A. 13762 g)

J. M. Cisar.; U.S. At. Energy Comm. CF-54-9-91 16pp
; Nuclcar Sci. Abstr. 13 Abstr. No 532 (1959)

公開されている文献のデータを用いて数個の簡単な弗化物及び酸化物の生成の自由エネルギーを求め、酸化物から弗化物をつくる際の自由エネルギーを計算した。その値を表にし、グラフに表わした。

三酸化タングステン及び二酸化タングステンの生成熱 (C. A. 13762 f)

Alla D. Mah ; J. Am. Chem. Soc. 81 1582 (1959)

WO₃ 及び WO₂ の標準生成熱を求めるために Combustion calorimetry

が用いられた。これらから求めた結果は

WO_3 , $-201.46 \pm 0.20 \text{ Kcal/mol}$.

WO_2 , $-144.94 \pm 0.21 \text{ Kcal/mol}$.

2. アルミニウム

低原子価のアルミニウム弗化物の蒸気圧と組成 (C. A. 53 11926a)

A. Yu. Baimakov ; Trudy Leningrad. Politekh. Inst. im. M. I. Kalinina, Elektromet. Tsvetnykh Metal, 1957, №188 156~61

$\text{AlF}_3 + 2\text{Al} \rightleftharpoons 3\text{AlF}$ の反応によつて得た AlF の蒸気圧を動力学的方法によつて決定した。 AlF の組成は急冷と分割昇華を集めて得た AlF のガス相の急速蒸留によつて確めた。

$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 平衡図 (C. A. 53-11970b)

G. Trömel ; Phys. Chem. Steelmaking, Proc., Dedham, Mass. 1956, 77~8 (Pub, 1958)

Bowen and Greig (C. A. 18, 2587) の図から少しはずれた鋭い液相線である。ムライトは過剰の SiO_2 を溶解する。

$\text{NaF} - \text{AlF}_3 - \text{MgF}_2$ の三成分系の状態図の研究

(C. A. 53-11973g)

A. A. Kostyukov 他1名; Trudy Leningrad. Politekh. Inst. im. M. I. Kalinina, Elektromet. Tsvetnykh Metal, 1957, №188, 58~66.

熱分析と光学的方法により, $\text{NaF} - \text{MgF}_2$, $\text{MgF}_2 - \text{AlF}_3$, $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{NaMgF}_3$, $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{MgF}_2$, $\text{NaMgF}_3 - \text{AlF}_3$ の構造図を研究した。 $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{MgF}_3$ と $\text{NaMgF}_3 - \text{AlF}_3$ 系は二成分でない。構造図

はもとの組成間の交換の生成の第一次結晶の分晶であることを示している。NaF—AlF₃—MgF₂ 三成分は第二次にNa₃AlF₆—NaMgF₃ が第二次系中に分離する。第三次のNaF—Na₃AlF₆—NaMgF₃ とNa₃AlF₆ + 3MgF₂ ⇌ 3NaMgF₃ + AlF₃ の第三次反応, Na₃AlF₆ · MgF₂ とNaMgF₃ · AlF₃ がNa₃AlF₆ + 3MgF₂ ⇌ 3NaMgF₃ + AlF₃ の交換反応に従って準安定な斜方形の結晶が出る。可逆的一交換的系の級に属す。

氷晶石—アルミナ融液の導電率におけるMgF₂, Li₃AlF₆の添加の影響 (C. A. 53-11975f)

G. A. Abramov 他2名; Trudy Leningrad. Politekh. Inst. im. M. I. Kalinina, Elektromet. Tsvetnykh Metal. 1957, №188, 40~4.

Na₃AlF₆—Li₃AlF₆; MgF₂ 30%以上を含むNa₃AlF₆—MgF₂系の比電導度をm. p. 以上において測定した。Li₃AlF₆によるNa₃AlF₆の部分的置換は電導度を増大する。しかし、Li₃AlF₆の原価が低いときにのみ正当である。

Na₃AlF₆にMgF₂の添加はCaF₂の添加を行ったと同様に電導度を減少する。

氷晶石—弗化アルミ—弗化カルシウム—アルミナの四元系の構造図 (C. A. 53-11975g)

G. A. Abramov 他2名; Trudy Leningrad. Politekh. Inst. im. M. I. Kalinina, Elektromet. Tsvetnykh Metal. 1957, №188, 45~57

Na₃AlF₆ · AlF₃—CaF₂—Al₂O₃の四成分系の横の項の5NaF · 3AlF₃—CaF₂—Al₂O₃ (A)の構造図を熱分析と光学的方法によって研究した。横の項Aの液相の表面は三分野から成り立つ。即ち氷晶石, CaF₂, Al₂O₃である。二部分中に四成分系に横の項Aから四面体を分裂する。平面Aによつて、区別される四面体の氷晶石の部分が溶融し、固体全部が完全に溶融する四元共融点は685°である。5NaF · 3AlF₃—Al₂O₃—CaF₂ · AlF₃の四元共晶点は665°である。四元共融点に相当する組成はNa₃AlF₆ · 34.5, AlF₃ 45.9, CaF₂ 13.9,

Al_2O_3 5.7 mol %である。

Dneprovsk アルミニウム製造の電解槽における電流密度の増大
(C. A. 53-12061e)

A. M. Epshtein.; *Tsvetnye Metally* 30, №5, 34~9 (1957)
; Referat. Zhur., Khim. 1958, Abstr., №1954.

D_a を 0.89 から 1.055 amp/cm² に増大すると電流効率は 85.06% から 88.04% に増加し、これによつて全体の工程の収率は 21.8% 増加する。Al の出荷は、1槽 1日 で 270.7 Kg から 343.3 Kg に増加する。 D_a の増加は内張の安定、一定温度、電解質の水準、両極間距離を最適 (4.3~4.5 cm) に保持することなどに注意する必要がある。

氷晶石-アルミナ溶融の電解中に起る過程 (C. A. 53-12061f)

V. M. Gus'kov.; *Tsvetnye Metally* 30, №5, 29-34 (1957)
; Referat. Zhur., Khim. 1958, Abstr., №1953.

氷晶石-アルミナ融液の副化合物と異つたイオンの存在 (Na^+ , Al^{+++} , F^- , AlO^+ , AlF_2^+ , F^- , AlF_0^- その他) について検討した。氷晶石 $\mu < 3$ での電解質で低 D_K で Al^{+++} の放電により Al^+ と金属 Al を生ずると仮定した。氷晶石 $\mu > 3$ で、高 D で Na^+ の放電が同時に起つた。 CaF_2 , MgF_2 , LiF の添加は電流効率を増大するが、同時に電解質中への Al_2O_3 の溶解度は減少する。

溶融氷晶石-アルミナ混合物の電解における電流効率に関する陽極と陰極における電流密度の影響 (C. A. 53-12061g)

Ioan Niederkorn.; *Acad. rep. populare Romîne, Studii cercetari met.* 3, 319~44 (1958)

氷晶石- Al_2O_3 浴の電流効率を電流密度の函数として描くなら、完全な曲線が得られた。先に Rotiuyam (C. A. 53, 949i) によつて発見されたことの確認と理由を電流効率の低下について発見した。曲線にもとづいて、陰極過程における事柄を決定することが出来る。 Al^{IV} は Al^{I} の段階を形成して析出すべきである。金属 Al は氷晶石- Al_2O_3 浴によつて処理され、 Al^{I} を生成し、 Al^{VI} より多い電位においてイオンの放

電をする。この全系統における最大の電氣的負の過程は金属Naの生成に原因する。陽極と陰極の電流効率と完全に電解槽を気密にして、陽極の生成ガスの組成を決定した。黒鉛陽極は酸化され、第一次酸化生成物は純CO₂で黒鉛陽極と作用されない。陽極ガス中のCOは電解質中の金属によつてCO₂の還元によつて生成する。ここに陽極のガス組成と電流効率との間に直接な関係がある。文献26。

ゾーンメルトによるAlの再結晶 (C.A. 53-12116h)

O. Dimitrov 他1名; Rev. met. 56, 267~71 (1959)

低温におけるAlのゾーンメルト再結晶について、X-線解析、電気伝導等測定、金相学的方法により研究した。-60°における電解研磨と陽極酸化過程について検討した。-38~-52°の間における再結晶効果の色彩結晶を示した。

溶融、鑄造の工程におけるガスによるAlとの反応および鑄造物の焼入れ (C.A. 53-12116i)

A. Ya. Radin.; Gidrodinawika Rasplavlen. Metal., Akad. Nauk S.S.S.R., Inst. Mashinoved., Trudy 1-go Soveshchaniya 1955, 237~57 (pub. 1958).

931~1200°KにおけるAlとCH₄, CO, CO₂, H₂O, O, Nとの反応の遊離エネルギーと平衡恒数の熱力学的計算は、Al鑄造の欠点は、AlとAl-カーバイド、硫化物、窒化物が溶融と量産工程中の水と作用して生ずることを示している。これらの反応の阻止の手段を説明している。

アルミニウム製造用電気炉 (C.A. 12896)

"Montecatini" Societ'a generale Rer l'industria mineraria e chimica; Ital, 569, 104, Nov. 14, 1957.

多投式電気炉における連続電解槽の最終槽から第一槽に溶融電解液を移動させる装置について述べる。

灰長石を原料とするアルミナ製造実験工場の操業 (C.A. 13450)

H. W. St. Clair 他6名; U.S. Bur. Mines. Bull, 46577, 127

(1959)

珪酸アルミニウム鉱から Al_2O_3 を製造する可能性を調べるために行われた実験プラントの操業について述べる。

アルミニウムの電解析出 (C.A. 13845 e)

Karl Ziegler.; Brit 813446 May 13 1959. See. U.S. 2849349. (B.A. 52 19619d)

ナ シ

溶融塩からのアルミニウムの電解析出 (C.A. 13845 d)

United States Steel Corp.; Ger. 1,006,689. Apr. 18 1957, See U.S. 2762764. (C.A. 51 894d)

ナ シ

鉱石及びスクラツプからの鉄、チタンの酸化物及びアルミナの回収 (C.A. 13847 f)

Marvin J. Udy.; U.S. 2830892 Apr. 15 1958.

Ilmenite, bauxite, redmud を電弧炉中の溶融スラグに加え、コークスで鉄と TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 のスラグを製造する。このスラグを熱い60%硫酸中に溶解させ、 SiO_2 を浮別し、 $Al_2(SO_4)_3$ 結晶を冷却して生成せしめ、浮液に $TiSO_4$ を残す。

このようにして53%Fe, 6.6% TiO_2 , 15% Al_2O_3 を含む赤泥50ポンドとコークス7ポンドから2%の炭素を含んだ鉄が理論値の90%, 4.2% Al_2O_3 , 1.5% TiO_2 , 4%Feのスラグが回収された。このスラグを粉碎し、その100%に対して200% 60%の熱濃硫酸を加え290°で乾固するまで加熱する。これを更に800cc 60%の H_2SO_4 に投入して沸点近くまで加熱する。 $TiO_2(SO_4)_3$ を $Ti_2(SO_4)_3$ に、又 Fe_2O_3 をFeに還元するためにAlを加える。浮別した後、その溶液を25°Cに冷却して $Al_2(SO_4)_3$ を結晶化させる。後の溶液には $Ti_2(SO_4)_3$ を結晶化させる。後の溶液には $Ti_2(SO_4)_3$ の硫酸溶液が残る。 $Al_2(SO_4)_3$ を1000°に加熱して Al_2O_3 にする。収量は90%。更にこの際発生する SO_2 及び

SO_3 は H_2SO_4 として回収する。一方 $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ の方も溶液を蒸発濃縮して結晶を生成せしめ、浮別する。これに水を加えて $\text{Ti}(\text{OH})_3$ にして後仮焼して TiO_2 とする。収量は理論値の 93%。

アルミニウム電解用電気炉の炭素電極の保護 (C.A. 13848h)

Aktieselskabet Ardal og Sunndal Verk ; Norw 92060
July 14, 1958.

炭素電極の原料にあるホウ素化合物を添加する。 H_3BO_3 やアルカリ金属又は NH_4 のホウ酸塩が適当である。ホウ素化合物は V の崩壊作用を食い止める。例えば、0.03% 以上の V が炭素中に存在すれば、1% のホウ素化合物を原料に添加すると良い。余り過剰のホウ素化合物添加は大きな意義がない。

アルミニウム電解におけるダストロスの回避 (C.A. 13849a)

Aktiesel Skapet Norsk Aluminium Co ; Norw. 91847
June 9, 1958.

浴への弗化物の補給路を適当な材質例えば純アルミニウムで包み、不純物の混入をさける。

アルミニウム工業用電気炉におけるガス捕集装置 (C.A. 13850b)

Elektrokemisk A/S ; Norw. 92474 Sept 22, 1958.
混合ガスは CO 55~70, CO_2 30~40, H_2 , H_2O を含んでいる。

Bayer 法における高純度アルミナ水和物の製造 (C.A. 14433f)

S' andor Dunay, Andr' as Héjja, and József Üveges.;
Fémipari Kutató Intézet Közleményei 1956 77.

ソックレス抽出器で抽出濃縮してアルミナ水和物中の不純物を定量した。これには 80~100% のアルミナ水和物が不純物の検定に必要であつた。この方法で、 V_2O_5 は水和水から完全に水洗されてしまっていること、 P_2O_5 , SiO_2 , Na_2O は不完全で、 Fe_2O_3 , TiO_2 は全く水洗されて取り除かれないことが分つた。このため、

可溶性の不純を除去するため、アルミナプラントに double rinsing を用い、水に浮遊している不純物 (75~80% Fe_2O_3 , 12% SiO_2 及び 12% TiO_2) と不溶性の Na_2FeO_4 を分別した。浮層は 3% H_2O_2 で処理した。合成コランダムフィルターを使用した。

弗化アルミニウム (C. A. 14436)

Edwin. M. Glocker ; U.S. 2842426. July 8, 1958.

純弗化アルミニウムをボーキサイトに HF 又は H_2SiF_6 を作用させて得る方法。

Al_2O_3 をわずか過剰に (5~15%) 用いるのが良い。生成した $\alpha\text{-AlF}_3$ は可溶性であるが、 $\beta\text{-AlF}_3$ は比較的不溶性である。まず、 Al_2O_3 58, SiO_2 13, TiO_2 2.5, Fe_2O_3 1.7% のボーキサイトを 200 メッシュに粉碎し、 H_2SiF_6 (2.256%) で 140°F に加熱する。

スラリーも同期的に定量する。 Al_2O_3 , F , SiO_2 の濃度が時間の函数としてグラフに与えられている。溶液を蒸発させ、 AlF_3 の種を加え、冷却して Al_2O_3 35, F 38, SiO_2 0.050, TiO_2 0.015, Fe_2O_3 0.020% の弗化アルミを得る。回収率は F 90.3%, Al_2O_3 は 95%。

3. アルカリ, アルカリ土

液態 CaC_2 の電導度 (C. A. 53, 10882d)

R. A. Chuguryan ; Izvest. Akad. Nauk Armyan. S.S.R., Ser. Tekh. Nauk 11, №5, 74~7 (1958) (in Russian)

CaC_2 の融解液の比抵抗は 1900° で $0.075\sim 0.078 \text{ ohm}\cdot\text{cm}$; 1700° で $0.36\sim 0.47 \text{ ohm}\cdot\text{cm}$ である。抵抗の温度に対する変化は $\rho = \alpha e^{-\beta t}$ で示される。そして $1700\sim 1900^\circ$ 間における α , β の値はそれぞれ $0.69\sim 0.79$ 及び $0.4\sim 0.45$ の値を示す。

Mgの電解製造 (C. A. 53, 11069 a)

Lloyd G. Dean 他2名; U. S. 2, 880, 151, Mar. 31, 1959

溶融Mgよりも比重の小さい溶融混合浴を電解浴として用い高純度のMg及びClを製造した。塩浴はKClとMgCl₂よりなる。改良点は0.5~4.0 mole H₂O/mole of MgCl₂の含水MgCl₂を電解浴に加え、電解浴中のMgCl₂組成を5~30% (wt. %)とし、電解温度における溶融Mgの比重より $\geq 0.034g/cc$ 小さくなる様に保つたことである。

アルカリ金属の精製 (C. A. 53, 11166 g)

Edward F. Batutis 他1名; U. S. 2, 879, 157, Mar. 24, 1959.

アルカリ金属—Na, K, またはNa—K合金—の温液態から溶解不能物を除去するのに、これらの液態を循環させ、一部分を冷表面をもつ場合と接触させ、静止または淀んだ部分から不純物を分離する。即ち、不純物は淀んだアルカリ金属の部分に拡散し、循環している金属は精製される。

蒸溜によるアルカリ土類金属—特にCaの精製 (C. A. 53, 11166 h)

Deutsche Gold-und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler.; Brit. 807, 493, Jan. 14, 1959

真空蒸溜法によつてアルカリ土類金属Ca, Sr, Ba またMgからMn, N₂を除去し、精製する方法が記述されている。蒸気圧の低い金属Al, Cu, Sn, Pb, Ni またはCoはアルカリ土類金属とliquid alloyを作りm. p.を低くする。そして、この合金はアルカリ土類金属の表面を包む。アルカリ土類金属のm. p.と合金のm. p.の中間の温度で、アルカリ土類金属は蒸発し、Mn及びN₂は、合金中に残留する。アルカリ土類に対し上記の金属を1~5% (wt) 用いてcoating alloyを作るとよい。薄片または粉末のアルカリ土類に応用する。Alをcoatingに用いる場合、粗Ca 20Kgに対し、Al 0.5Kgを用い、750~800°, 10⁻²~10⁻³ mmで蒸溜する。Mgに対しては、これより250°低くてよく、10⁻¹~10⁻² mmで蒸溜する。かかる方法で精製されたCaまたはMgは、nuclear reactor用のUまたはThの還元製造用に十分用い得る。

三硫化アンチモンと硫化鉛の共存融液における三硫化アンチモンの蒸気圧 (C. A. 53-11925h)

V. D. Ponomarev 他1名; Izvest. Akad. Nauk Kazakk. S. S. R., Ser. Gornogo Dela, i Stroimaterial. Met. 1956, № 6, 48~52 (in Russian); Referat. Zhur., Khim. 1957, Abstr. №11159.

jet 法により, 重量比で Sb_2S_3 14.5~79.9%の組成範囲において750~925°の間における熔融 PbS 中の Sb_2S_3 の蒸気圧(P)を測定した。融液上の Sb_2S_3 のPは温度の上昇と共に増大する。この系における Sb_2S_3 のPと温度の関係は $\log P - \frac{1}{T}$ で, 異った組成の融液に対して近似的に直線となる。融液から Sb_2S_3 の蒸発熱を測定した。調査された温度範囲で25.200 cal/moleと同じである。融液中の Sb_2S_3 の量の減少によりそのPは規則的に減少する。(Paoult's law からあまり離れていない場合)

アルカリハロゲン化物中の1価の不純物の混入の影響

(C. A. 53-11930g)

A. K. Das Gupta 他1名; Naturwissenschaften 45, 567~8 (1958) (in English)

溶融点以下の温度で1価のトレーサーの不純物が蒸発する。 $NaCl$ と KCl 中に混入された Rb^{86} と Cs^{137} で蒸発比はその温度(500~700°)の指数で上昇する。イオン大きさにより, ($CsCl-NaCl \rightarrow RbCl-NaCl \rightarrow CsCl-KCl > RbCl-NaCl$) 最初の濃度によって, 最大蒸発(拡散係数値を与える)に対する濃度は主な不純物のイオンの大きさの増大差によって減少する。結晶の量は加熱している間一定である。1価のアニオン例えば KCl 中の L^- はこの性質をもつ。これは overlap force 不純物の優先拡散, quantum ratio theory の考えで説明出来る。

$Bi-BiCl_3$ 系 (C. A. 53-11971e)

S. J. Yosim 他3名; J. Phys. Chem. 63, 230~3 (1959)

相平衡の研究である。Bi 51mole %で780°の温度にて混合しやすい間隙を

閉じた。2液層において、温度の上昇にしたがつて；金属中の溶解は増加し、 BiCl_3 中にBiの溶解は 320° において、4.5%から約 550° において2.8%に減少する。液一固層間の結果を報告し、初期の研究者と対照した。

$\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{NaF}$ 三成分系 (C.A. 53-11973g)

G. A. Abramov 他1名; Trudy Leningrad. Politekh. Inst. im. M. I. Kalinina, Elektromet. Tsvetnykh Metal. 1957, №188, 79~89.

$\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{NaF}$ の3成分系の構造図を再調査した。 $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{NaF}$ の3成分系は単一共晶系で、3ヶの共晶点の組成は $\text{NaCl} 40.7(32.7)$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 37.6(54.8)$ 、 $\text{NaF} 2.1(12.5)$ mol% (wt%) で温度は 581° である。 $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaCl}-\text{NaF}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{NaF}$ 系の構造図における既出の報文の実験を行ない最も正確であることを確めた。

弗化マグネシウム (C.A. 53-12606c)

Raymond J. Anderson ; U.S. 2,877,095, Mar. 10, 1959.

沝過しやすく、洗条可能で実質的な、しかもClの少ない MgF_2 を製造するには MgCl_2 と CaF_2 を反応させる改良法について述べている。2.5ガロンの鋼鉄製反応釜は蒸気ジャケットで攪拌装置を設け、982gの螢石($\text{CaF}_2 96.02$, $\text{SiO}_2 1.43$, $\text{FeO} 0.07\%$ 残部方解石)と35% MgCl_2 液を5000g入れ、 178° で3hr加熱する。液相に混合物を保持するに十分な圧力を加える。反応後、混合物を取り出し、2倍の水で稀釈し、12hr. 放置後、液を傾斜し、沝過し、ケーキを洗滌し、乾燥する。 $\text{MgF}_2 98.4$ 、 $\text{CaF}_2 1.5\%$ 、Cl 0.05%である。

MgSO_3 の熱分解 (C.A. 12806)

A. N. Ketov 外1名; Zhur. Neorg. Khim. 4, 272~6 (1959)

MgSO_3 の熱分解速度および分解生成物の固相、気相における組成を、温度、気体還元剤の種類、気体中の酸素濃度および試料中に種々の添加物(Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , SiO_2 , ボーキサイト)を加えた場合に関して、決定した。実験結果は分解生成物の組成を予測する基礎資料をあたえ、したがって望ましい結果を得るに必要な反応条件を

求めることができる。

$\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ 系 (C.A. 12814)

L. F. Valkova ; *Izvest. Sibir. Otdel. Akad. Nauk.*
S. S. S. R. №7, 33~5 (1958)

実視観察法によるデーターから $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ 系の平衡相図を求めた。液相温度における表面には次の4種の結晶相が認められた。： Li_2CO_3 ， $\text{Li}_2\text{CO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3$ ， $\text{Li}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ ，および Na_2CO_3 と K_2CO_3 の固溶体。この系には 390° の三元共融点(組成27% Li_2CO_3 ，28% Na_2CO_3 ，45% K_2CO_3)と2ヶの転位点(468° :組成49.5% Li_2CO_3 ，44.5% Na_2CO_3 ，6.0% K_2CO_3 ， 394° :組成39% Li_2CO_3 ，20.9% Na_2CO_3 ，33.1% K_2CO_3)がある。

アルカリ金属塩の小規模製造 (C.A. 13450)

D. E. Garrett ; *Inj. Eng. Chem.* 51, 119~20 (1959)

市場開拓に必要な，化学薬品の小規模製造に関する諸問題について述べる。

液体陰極上におけるAl-Ca合金の電解製造 (C.A. 13838c)

I. M. Frantsevich. I. N. Podorvan. ; *Nauk. Zapiski Kiiv. Univ.* 13 №13 107 (1956) Referat. Zhur. Met. 1957
Abstr. № 21234.

CaCl_2 と NaCl の共融混合物をAl-Caの共融点(616°)以上の温度で電解することにより液体Al上に，Al-Ca合金をつくる可能性が示された。

電流効率，温度，電流密度の関係が求められ，最高電流効率は $780\sim 800^\circ\text{C}$ ，電流密度 $0.6\sim 0.7\text{A}/\text{cm}^2$ においてであった。25%のCa含量の合金製造はこの方法では不可能であった。

カーライトの電解におけるマグネシウム還元電流効率に対する硫黄含有化合物の影響 (C.A. 13839b)

S. A. Pushkareva. ; *Zhur. Priklad Khim.* 32 1056 (1959)

$\text{MgCl}_2 + \text{KCl} + 2\% \text{CaF}_2$ の $70 \pm 5^\circ$ の電解における Mg 還元電流効率が、 MgSO_4 、 CSO_4 、 MgS 、 CS の濃度の函数として研究された。陽極は黒鉛、陰極は鉄を使用し、磁気の管で、両室を分離した。27~30% MgCl_2 を含む電解浴を MgSO_4 や MgS を加える前に 30 分間 0.1 A/cm^2 の電流密度で電解した。電流効率は CS より CSO_4 によつて急速に減少した。電解液の青色は MgSO_4 又は MgS が S 元素を生じたときに生成されることが示された。何故なら融解 Mg 金属が存在するときには、 SO_3^{--} 、 SO_4^{--} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ は存在しなかつたからである。S の生成は次の反応、

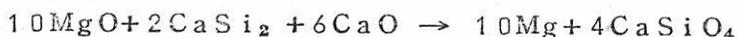
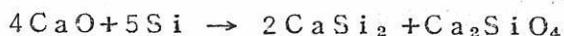


によるのであり、このことは 700° における自由エネルギーが $267,169 \text{ Kcal/mole}$ であることから証明される。

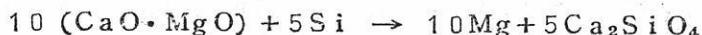
マグネシウム回収の熱化学及び熱力学的研究 (C. A. 13925e)

J. F. Cordes, H. Kribbe and H. Runge.; Z. Erzbegbau u. Metallhüttenw. 12 103, 164, 224, (1959)

Fe-Si とドロマイトの反応を電子顕微鏡を用いて研究している。まず最初の反応は CaSi_2 の生成で、これは 600°C 以上で検出された。850~1550° の温度範囲に亘つて反応機構を研究し、 MgCl_2 と CaSi_2 の混合物から Mg を分離する実験も行なわれた。 CaSi_2 の生成はドロマイト還元初期反応であり、X線によつて中間化合物 CaSi_2 や SaSi の存在が証明されている。反応は



したがつて Total reaction としては



MgCl_2 と CaC_2 の $900 \sim 1000^\circ$ における反応は、 $1400 \sim 1500^\circ$ におけるドロマイトのシリコテルミット反応において得られるような速度で進行する。この二つの場合とも、全反応速度は反応混合物の表面積対体積の割合に大きく左右される。

MgCl_2 と CaC_2 の反応は $\text{MgCl}_2 + \text{CaC}_2 \rightarrow \text{Mg} + \text{CaCl}_2 + 2\text{C}$ で約 $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ である。41 の文献が上げられている。

アマルガムによりアルカリ金属の抽出 (C. A. 13966)

Solvay and Cie; Ger. 956995 Feb. 28, 1957. see. U.S. 2750281

4. Be, Ti, Zr, He

TiCl₄を供給物質とする溶融塩化物浴からのTiの電析 (C. A. 53, 11043h)

W. R. Opie 他1名; Trans. AIME 215, 253~6 (1959)

TiCl₄を供給物質とする溶融塩化物浴中におけるTiの電析についての種々の問題が総説的にのべられている。Alundumの隔膜を用いたポテンシャル測定可能の電解槽について討論されている。主として従来の隔膜式電解槽について力説し、さらに隔膜を用いた電解槽への発展に導いた実験についてものべている。

Ti含有スラッグの陰極分極 (C. A. 53, 11056h)

V. I. Musikhin 他1名; Zhur. Fiz. Khim. 32, 2410~14 (1956)

少量のTiO₂を含有するCaO-MgO-Al₂O₃-B₂O₃ slag 融解液中でのTiイオンの還元の際しての陰極分極を, Esin & Gavrilov 法 (C. A. 49, 10098b) により, Cu-Ti, Fe-P-Ti及びW極を用いて1375~1400について測定している。完全なまたは部分的なTiの析出の際しての分極は, 融解液中でのイオンの拡散によって起つた。

TiおよびZrのそれらの合金からの電解抽出 (C. A. 53, 11068e)

Sobertiz Société de brevets d'exploitations et de recherches métallurgiques Austrian 202,787, Apr. 10, 1959.

アルカリ金属またはアルカリ土類金属のハロゲン化物浴にTiまたはZrの塩化物または低級塩化物を添加した溶融塩を電解精錬することによって, TiまたはZrの合金からTiまたはZrを得ることができる。原料合金としては, 最小TiまたはZrを70%, 酸化物+窒化物≤8%を含有する合金を使用した。若し合金中にZrまたは

Tiとともに陰極で沈殿する物質が存在するときは、陰極で析出するZrまたはTiがあまり不純とならない中に、電解中周期的に新鮮な合金を添加する。

Ti, Zrの連続電解精錬の装置 (C.A.53, 11069b)

Noboru Ishimoto 他2名; Japan. 2252 ('58), Apr. 5

水平廻転半球電解槽を陽極とし、垂直方向に廻転可能の球状陰極をもち、両極間に廻転半球体の網をもつ密閉系装置である。熔融塩浴 (例えばKCl, NaCl, MgCl₂ 及びTiCl₂) を電解槽中に入れる。この時の条件は600~700°C, 10⁻³mmHg, とし, Arを0.1~0.2Kg/cm²の割合でこの系に導入する。不純Tiスポンジ (-2 mesh) を網と槽の間に供給し、槽及び網またはその何れか一方を廻転し、純Tiが均一に球状陰極に析出するようにする。陰極はゆつくりと、または時々廻転し、スクラップで析出Tiを集める。

Tiの電解精錬 (C.A.53, 11069c)

Stuart S. Carlton 他1名; U.S. 2,880,149, Mar. 31, 1959

不純Tiを熔融塩中で電解精製し、精製Tiを陰極に析出せしめる。固体の不純Tiは熔融塩中に浸し、陽極と電気的に接触せしめる。Ti scrap を1200~1400°Cで加熱し, Si 0.01, Mn 0.25, Mg 0.03, Al 0.005, Mo < 0.001, V < 0.001, Cu 0.001, Zr < 0.05, Ni 0.002, Sn < 0.001, Ca < 0.005, Cr 0.002% (atm. conty) となるように合成する。生成物は silvery-gold fraction と blue-to-violet fraction の2つに分けられ、何れも NaCl-N₂TiF₆ (84:16) 熔融塩中で1900°で電解された。電解条件は 1.5~2.18V, 35~40 amp./cm² of anode area.

sponge Ti 製造装置 (C.A.53, 11171g)

Hisashi Yanagi 他1名; Japan. 2104 ('58), Mar. 28.

Kroll法による sponge Ti の製造の改良法が提案されている。

Ti (C.A.53, 11171b)

Shintaro Kawaguchi ; Japan. 2105 ('58), Mar. 28.

$TiCl_4$ を hydrogenated aromatic compd (例えば decalin または cyclohexane 等) と少量の塩基性化合物 (例えば aniline, pyridine, または ethylamine) で還元することによって金属 Ti を得ている。一例をあげると, decalin 40 部と $TiCl_4$ 5 部の混合物を密閉容器に入れ, これに aniline と pyridine の混合溶液 10 部を滴下する。反応生成物を加熱し, tetralin, naphthalene 及び過剰の $TiCl_4$ を蒸溜除去する。残留物は温水で洗い完全に Cl^- を除く。その後真空中で加熱乾燥すると, 金属 Ti 粉 1.2 部が得られる。

TiI_4 から Ti を連続製造する方法 (C. A. 53, 11171i)

Tama Takubo ; Japan, 2254 ('58), Apr. 5.

反応炉で粗 sponge Ti と I とから作った TiI_4 を蒸発させ, 上部に取付けた密閉容器に入れる。この容器は高周波加熱が行われ TiI_4 は熱分解して, 器壁に金属 Ti を析出する。分解した I は反応炉に戻され, 操作が繰返される。適量の Ti が析出した時に加熱を止め, 次の反応器 (低温) へ I を導き入れ, その製造によって以上の反応を繰返す。

Ti 及び Zr の結晶 (C. A. 53, 11172a)

Sakae Takeuchi 他 4 名; Japan, 2256 ('58), Apr. 5.

Mg (または Na) 蒸気と $TiCl_4$ 蒸気を別々に真空反応塔に吹き込む。この塔は Ti ribbon または scrap を充填した Ti basket が入れられてあり, basket は $900\sim 1100^\circ C$ に保たれ, 導入蒸気がここで反応し, 生じた Ti は ribbon の上に析出する。生成した $MgCl_2$ (または $NaCl$) は凝縮器に導かれる。 $TiCl_4$ 及び Mg をそれぞれ 2.5 ml/min , 12.5 g/min の割合に導入するときは, 6 時間で, 50 g の Ti ribbon 上に 3.3 kg の Ti 結晶が生成する。 $ZrCl_4$ も亦 Zr 結晶を得るのに用いられる。

塩溶液中に $TiCl_4$ の溶解における陽イオン, 陰イオンの性質の効果 (C. A. 53, 11974a)

L. A. Tsiovkina 他 1 名; Zhur. Neorg. Khim. 4, 158~62

(1959)

LiCl , KCl , CsCl , NaCl-KCl 溶融中に $650\sim 800^\circ$ で TiCl_4 の溶解度を測定した。 NaCl-KCl の分子当量中に NaF の 10, 15, 20% (重量) を含む塩を用いた。溶解度は LiCl から CsCl の順に陽イオンの差で増大する。 F-Cl の混合融液は安定な錯陰イオンを形成する。

チタン群金属の析出 (C.A. 53, 12070h)

Wm. W. Gullett ; U.S. 2, 874, 454, Feb. 24, 1959.

チタン群即ち, Ti , Zr , Hf , Th がアルカリ金属, アルカリ土類金属, チタン群金属, Cl を含む溶融塩の電解により析出する。この溶融塩電解によつて析出する物質は三部の構造より成り立つ。(1)鉄陰極上に連続的な気孔のない板状(2)多少の美しい結晶と不純物の混合層(3)繊維状物質の層。析出物の説明は例によつてしている。例えば, 153g TiCl_3 を 952g NaCl に溶解し, 850° で, Ar 気流中で行い, 30g の金属 Na を加える。 $\frac{3}{4}$ " 鉄棒を陰極として用いる。粉末の Ti を入れた Fe のバスケットを陽極とする。陰-陽極間は 3" で陰極に 5000 amp/ft^2 で 10 分間に 0.003 " の厚さの板を得る。板状のものは, 連続的で吸着性がよく, 気孔のないものである。きれいな結晶の $\frac{1}{10}$ " 層によつてとりまかれている。

陰極析出金属の剝離 (C.A. 53, 12071c)

Tadao Tomonari ; Japan 2752 ('58) Apr. 17.

Ti , Zr , U , Th , Cr , Al のような金属の陰極析出物は遠心力を利用した金属分離室と電解槽との間を気密に連絡した円筒を通して電解質から分別する。これらの操作は不活性ガス中で行う。

チタニウム, ジルコニウムの電解製造装置 (C.A. 53, 12071f)

Noboru Ishimoto 他2名; Japan 3601 ('58) May 12.

半球状膜で回転円筒形陰極と円錐形底面の陽極をもつ電解槽から成り立つ。溶融塩浴は KCl , NaCl , MgCl_2 , TiCl_2 で, 不純なスポンジ Ti が膜と底の間隙に圧入されている。陰極の Ti 析出物は回転陰極により, 継続的にスクラップとして集められる。

鑄造と溶融粉末から製造されたベリリウム半製品の比較

(C.A.53, 12117a)

R. Syre. 他2名; Rev. mét. 56, 359~70 (1959)

鑄造, 溶融 Be 部分について, 金相学的 X-線, 電子解析によつて研究した。電解によつて金属の製造と, Mg 還元による製造品を 20~900° における機械的性質を検討した。電解 Be は Fe, Si, Al が 100~400 ppm, C 250~300 ppm, Cl 1000~1500 ppm, O 1000~2000 ppm を含む。

チタニウムの新しい製造法 (C.A.53, 12119a)

F. Schossberger; Ind. Eng. Chim. 51, 669~70 (1959)

H₂SO₄ - 一ルメナイト溶液に HCl と固体 KCl を加え 0° において K₂TiCl₆ を沈澱さす。湿つた塩を HCl 気流中で加水分解の起らないように 65~200° で乾燥する。X-線解析は Cubic K₂TiCl₆ (a = 9.81 Å は 0.002 Å) で K₂PtCl₆ と同じであることが分つた。space group は Fm3m である。K₂TiCl₆ は TiCl₄, Ti, TiO₂ を製造するのに用いる。TiCl₄ は 300~500° で乾燥物の分解によつて得られる。粉末 Ti は 500~850° で Mg 還元によつて得られる。KCl は K₂TiCl₆ 0.9 モル以上を含む水溶液から沈澱する。KCl を溶液から分離するには, 8 hrs 沸騰すると加水分解される。加水分解は X-線解析により認められた。X-線解析により ルチルの存在を認められた。選択した線の中は針状結晶の性質を示す。

垂直ゾーン精製法によるジルコニウムの純化 (C.A.53, 12119c)

Jean Paul Langeron 他3名; Compt. rend. 248, 35~40 (1959)

9 mm 直径の Zr 棒を垂直に固定し, 真空中 (5×10^{-6} mm Hg) か Ar 気流中でゾーン精製する。溶融層の巾は 8~10 mm で, 加熱は移動二重誘導コイル (6 cm/hr の移動により行う。Zr は最初 Fe 880×10^{-6} と Ni 19×10^{-6} を含む。

コイルを 10 回通すと, 8×10^{-6} と 1×10^{-6} に純化される。純化された金属の金相学的実験は, 不純物が少なく, 非常に展性を増す。冷展性により, 95% の展性を示しうる。

三塩化チタニウムの連続製造法 (C.A. 53, 12601f)

A. M. Vladimirov 他4名; Khim. Nauka i Prom. 4, 132~3
(1959)

10~15 g/hr. の割合で $TiCl_3$ を連続的に製造する装置について述べている。ボイラーと受器から成り立ち、過剰の液が受器からボイラーに流れ込むように受器を接続する。蒸気は150~160°に加熱された管を通って上昇し、820~840°に加熱された直径30~35mmの石英管中に入る。

$TiCl_3$ は生成し、未反応の $TiCl_4$ は氷冷却器中で凝縮し、受器に流れ込み、 $TiCl_3$ は結晶する。生成した HCl は洩出する。週期的に結晶 $TiCl_3$ は回収され、更に $TiCl_3$ を加える。紫色の粉末は98% $TiCl_3$ である。 $TiCl_4$ の過剰は殆んどガスとなり、 $TiCl_4/H=10-20$ で、 $TiCl_3$ の製造を妨げる。

チタニウムとジルコニウムのハロゲン化物の精製

(C.A. 53, 12607g)

Raymond J. Wigginton 他1名; Brit. 810, 822, Mar. 25,
1959.

V-不純物は、Nと金属Cu, Na, or Znの流動ベットを通った揮発性不純物の混合物を通過させることによりTi or Zrの四価ハロゲン化物から除去される。

高周波加熱陰極被覆用チタンの溶融塩電析 (C.A. 12889)

B. J. Fortin 他2名; J. Electrochem Soc. 106, 428~33
(1959)

鋼鉄陰極に被覆するチタンを電析する新しい電解法について述べる。高周波加熱陰極と、Ti陽極により、溶融アルカリハライド浴を用いて行う。浴組成は、Li, K, あるいはNaの沃化物、臭化物、塩化物、弗化物の共融混合物であつて、KI-KFよりなる塩浴がもつともすぐれた結果を示す。

チタンの鍍金 (C.A. 12894)

Leo Goldenberg; U.S. 2, 881, 119, Apr. 7, 1959

電解液として、 $MgCl_2$ 融液 (温度880°), 陽極にチタン, 陰極に鋼鉄その他の

金属を用いて固着性の良好な鍍金を行うことができる。電流密度：1~23 amp/dm²，
電圧：1.1~4.0 V。

熔融塩電解によるBeの連続製造 (C.A. 12896)

Beryllium Corp.; Brit. 812,702, Apr. 29, 1959.

米国特許2,843,544 参照 (C.A. 53, 103i)

電子回折によるチタンおよび酸化チタンの研究 (C.A. 12993)

Shigeo Oketani 外1名; Nippon Kinzouk Gakkai shi 19, 160~
4 (1955)

蒸着法によりTiフィルムをつくる場合には α Tiが得られる。この格子常数は残存気体の影響によつて変化する。 α Ti中にはTiOが混在するが、これはTiグッターを用いることにより著しく減少せしめることができる。

α Tiのフィルムは真空中500°Cで数分加熱することによりTiOに変わるが空気中またはCO中ではTiO₂になる。Ti₂O₃は観察されなかつた。

α Tiおよび酸化物の結晶構造を詳しく調べ、 α Tiは緊密六方格子をとるが、 α -Tiの回折像には体心立方格子をとるAgまたはNiフィルムに見られるような異常性が示された。

液体還元剤によるTiCl₄還元装置 (C.A. 13029)

Kh L. Strelets 他2名; U.S.S.R. 109,880, Feb. 25, 1958.

レトルト内部に反応室を置き、レトルト壁と反応室の間に液体還元剤を満たす。液体還元剤は適時、反応室内に加圧送入する。

TiCl₄ (C.A. 13525)

Ken Sugiura; Japan. 2784('58), Apr. 17.

TiスラグとClからTiCl₄を連続的に製造する場合に、炉内の低温部分でFeCl₃蒸気からFeCl₂が凝縮生成するのを防ぐ方法について述べる。すなわち、原料量を調節して反応室における未反応Clの生成を防ぎ、低温領域に0.01~5%Clを導入する。

ベリリウムの電解析出 (C.A.13835e)

I. A. Menzies, D. L. Hill and L. W. Owen ; Nature 183 816 (1959) c. f. C. A. 51 48486.

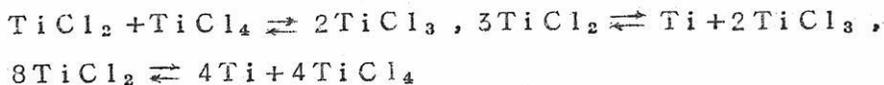
ピペリジン, ピロール, アニリン, エチレンジアミン又は液体アンモニアに溶解させた BeCl_2 の溶液から黒色ないしは灰色の不純な Be が析出した。光たぐのある金属 Be の析出は Et_2O 中の $\text{BeCl}_2 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ 2.5M を 250°C で $1\text{A}/\text{dm}^2$ で電解したときに得られた。薄片の高純度の Be は LiCl と KCl 又は NaCl の共融混合物に BeCl_2 をとかし, これを電解したときに得られ, 溶融塩電解では最も高い電流効率を得た。

溶融アルカリ金属塩化物における金属チタンと塩化チタンの反応

(C.A.13839f)

M. V. Kamenestskii.; Nauch Doklady Vysshei Shkoly, Met. 1958 № 2.104.

$\text{NeCl}-\text{KCl}$ の等モル混合物及び KCl 中の平衡反応, $2\text{TiCl}_3 \rightleftharpoons \text{TiCl}_2 + \text{TiCl}_4$ は $700\sim 800^\circ$ において左の方へ進行する。第2の平衡反応 $2\text{TiCl}_3 + \text{Ti} \rightleftharpoons 3\text{TiCl}_2$ は $675\sim 900^\circ$ において TiCl_2 の生成する方向へ進行する。 TiCl_2 はしたがって次の3つの反応により分解する。



溶融物中へ Ti を陽極的に溶解させる試みは, $0.35\text{A}/\text{cm}^2$ の電流密度では TiCl_3 の2倍の TiCl_2 を生じることを示した。

チタン及びジルコンの如き反応活性な金属製造用電解槽の電極の連結法並びにシーリング装置 (C.A.13847e)

Elmer D. Dilling. (for Titanium Metals Corp of America) ; U.S. 2871178 Jan. 27 1959.

低融点の合金例えば 52% Bi , 42% Pb , 8% Cd , (91.5°C) を用いて, 電極に流し込み固化させる方法。

電解チタニウム (C.A.13847h)

Frank C. Benner and Earl E. Chadsey Jr. ; U.S.2880156.
Mar. 31 1959.

出発材料は $TiCl_4$ が適している。これを酸化物を含まないアルカリ又はアルカリ土金属のハロゲン化物の共融混合物の熔融浴中へ蒸気として導入する。共融混合物は例えば40.4% $LiCl$, 53.2% KCl , 6.4% $NaCl$ などである。 $TiCl_4$ を Ti 陰極又はインコネルのような不活性な金属の陰極に導入する。 $TiCl_4$ の蒸気圧は浴の蒸気圧以上に保持する。炭素棒又は炭素板の陽極より Cl ガスが発生するが、これが $TiCl_4$ を混じわるのをさける。ガラス又はアラシム等を浸透させた多孔性の炭素板を隔膜にし、これで陰極近傍の $TiCl_4$ 濃度が最大になるように電極間にこの隔膜を挿入する。

Ti 粉末を陰極より取り除き、真空中で仮焼する。電解槽の壁は鉄製である。

珪石分の多いジルコニウム鉱石とコークスからの二酸化ジルコンの製造 (C.A.13848a)

Deutsche Norton G.m.b.H.; Ger. 958382 Feb 21 1957.

ジルコニウム鉱石とコークスの混合物を電気炉の電極間に連続的にチャージする。 SiO_2 は SiO と Si に還元されこれは直ちに除去される。コークスは SiC の生成をさけるため、理論量よりも少なく99%にとどめる。電圧は80~160V。

チタンスラグ中の酸化チタンの研究 (C.A.13929a)

M. S. Model ; Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R. 124 887
(1959)

工業的につくられるチタンスラグは主に $SiO_2 - Al_2O_3 - TiO_2 - FeO - MgO - CaO$ 系である。溶融物は還元気流中で取り出され、 TiO_2 が低級酸化物Anosovite Ti_3O_5 に還元される。第二の変態 Ti_3O_5 も TiO_2 を直接還元したとき、又は CaO を含む TiO_2 を還元するときのみみだされる。更に $Ti_6O_{11} = Ti_2O_3 \cdot 4TiO_2$ なる化合物があり、これはrutileと固晶を生じる。しかし $Mg-Ti$ スラグ中では Ti_6O_{11} は全然みられず、これはrutile + anosoviteを生成する。従って Ti スラグの還元による低級酸化物はは2つのグループが存在する訳

で、その1つは(1)rutile と反応して、 $\rightarrow \text{Ti}_6\text{O}_{11} \rightarrow \text{Ti}_3\text{O}_5 \rightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{TiO}$ 。その2は(2)rutile $\rightarrow \text{Ti}_3\text{O}_5 \rightarrow \text{anosovite} \rightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{TiO}$ 。(1)はTi-Caスラグにおいて、(2)はMgO、FeOやAl₂O₃を含むスラグ中でおこる。

スラグよりチタンの抽出 (C.A.13929c)

I. Ya. Fedoseev and E. G. Pimenova.; Trudy Vornonezh. Univ. 40 39(1956) Referat Zhur. Met 1957 Abstr № 21194.

スラグよりTiの抽出実験が行なわれた。Al₂O₃ 46.1, TiO₂ 34.0, CaO 13.0, Fe₂O₃ 4.3, SiO₂ 2.6%のスラグを用い、これを粉末にして500~100メッシュ以下にする。混合物のTiO₂及びFe₂O₃が完全に還元されるに必要な理論量のAlを加えて還元する。

粗チタンスポンジの精製 (C.A.13969f)

Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelstofaktieselskab. Norw. 91109 Mar 3. 1958.

TiCl₄をMgで還元して得た如き粗チタンをアルカリ金属又はアルカリ土金属と共に溶融して還元する。反応を遠心分離器中で起させることによって不純物や種々の反応物を容易に分離することができる。Na, NaCl, Ti及びTiCl₄の密度は0.97, 2.165, 4.5, 1.73で、融点は97.5, 801, 1660及び-30°である。又沸点は880, 約1450, ?, 136°である。それゆえNaを用いるときは、Tiが最も重くて、固体の温度範囲で行うことができる。

チタンの連続製造法 (C.A.13969i)

Charles L. Schmidt and Carl K. Stoddard.; U.S. 2882143 Apr. 14, 1959.

Ti金属をMgCl₂の溶融塩浴中でTiCl₄のMg還元によって製造する。浴中に生成したTi金属を周期的に固まらせて反応器の底より取り出す。装置が記されている。

三塩化チタンの製造 (C.A. 14438)

V. S. Etlis A. I. Kirillov ; U.S.S.R. 115998 Nov. 22 1958

TiCl₃ が TiCl₄ と金属 Sb との反応によつて得られた。この過程で生じた SbCl₃ は Kerosine で処理して Ti 化合物から除去される。

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

ガラス質 BO₂ の X 線による研究 (C.A. 53, 10890c)

J. Despujols ; J. Phys. radium 19, 612~14 (1958)

B-O 及び O-O の平均距離が、それぞれ 1.37 及び 2.37 Å であることが決定された。また B の triangular coördination も確認された。

BCl₃ の分離 (C.A. 53, 11779b)

T. M. Cromwell 他 1 名 ; U. S. 2877864, Mar. 17, 1959.

CO, CO₂, COCl 及び HCl との混合ガス中の BCl₃ は、有機溶媒例えば塩素または弗化 benzene, biphenyl, または alipatic hydrocarbon (2-12C atoms) と接触させることによつて、選択的に吸収される。240g BCl₃/hr (25°) のガスを 2300g/hr の trichlorobenzene と接触させると、11~16wt % の BCl₃ を含む溶液が得られる。純 BCl₃ は 0.1mm で蒸溜することによつて回収される。

非活性物質で内張りされたルツボ中での活性金属—特に Si を製造 (C.A. 53, 11781e)

Philip R. Celmer 他 1 名 ; U.S. 2,872,299, Feb. 3, 1959.

比較的 m. p. が高く且つ活性な金属を熔融状態で保つ方法がのべられている。高 m. p. のルツボは、熔融する目的物と反応を起さずまた密度の高い物質によつて厚く内張されている。Si 熔融の場合については SrCl₂ または BaCl₂ で内張される。内張する物質は、Si の m. p. よりその m. p. は低く、b. p. は高いことが必要である。金

属を溶融し鑄造する時，または結晶を成長させる場合，内張はそれらと接触し溶融する。少量の溶融物は，表面張力の関係から溶融した内張物質の上に保持され，ルツボと接触を起さない。大量の溶融物を取扱う場合には，ルツボを回転することによつてこれを中心に集め，周囲に密度の高い内張の溶融物で保護し，ルツボ壁との接触を起さないようにする。例えばSiについては，非反応性物質で内張されたルツボ中で溶融または鑄造された結果，反応性物質及びルツボによる不純物の汚染はなかつた。固化したSiに附属した SrCl_2 または BaCl_2 は， H_2O で処理することによつて容易に除去される。

高温におけるエンタルピー測定に対する断熱熱量計1200~1550°CにおけるSiの熱容量 (C.A.53, 11905f)

M.Olette ; Phys Chem Steelmaking, Proc Dedham, Mass. 1956, 18-26(pub. 1958)

熱量計について述べている。99.99%のエンタルピーは1200~1550°において求めた。固体に対して

$$H_t - H_{25} = 6.53t - 6.52; \quad \text{液体Siに対して}$$

$$H_t - H_{25} = 6.12t + 12.024$$

融解熱は $12.095 \pm 100 \text{ cal.}$ ，m.p は $1412 \pm 2^\circ$ である。

高純度シリコン (C.A.13526)

Ignace J. Krchma 他1名; U.S.2,883,269, Apr. 21, 1959

高抵抗かつ半導体としての寿命の長い純シリコンが940~1010°で純 SiCl_4 蒸気と純ZnあるいはCd蒸気との反応によつて製造される。反応室は溶融シリカより成り大小二室にわかれており，予備反応の行われる小室で痕跡程度の不純物を含む固体シリカの5~25%が析出し，主反応室で，高純度のSiが析出する。予備反応室で析出するSiの割合は原料投入速度により調節される。

6. RE, Th, U.

質量分析器による Dy, Sm, Tm, Yb の昇華熱の研究 (C.A. 53, 10935e)

W. R. Savage 他2名; J. Chem. Phys. 30, 221~7(1959);
cf. C.A. 51, 4119e

Knudsen-type effusion cell から原子のフラックスを, 質量分析器を用いて研究している。昇華熱は clausius-clapeyron の方程式により求められている。蒸発熱について次のような値が得られた。Dy, 69.3 Kcal./mole (1215°K); Sm, 48.7 Kcal./mole(811°K); Tm, 56.2 Kcal./mole(937°K); Yb, 39.5 Kcal./mole(667°K)

Thorium data manual (C.A. 53, 11005a)

E. L. Francis; U.K. At. Energy Authority Jnd. Group
I.G.R.-R/R-303, 20pp. (1958)

Pr¹⁴⁴ から Ce¹⁴⁴ の分離 (C.A. 53, 11005b)

Arthur Bradley 他1名; J. Chem. Educ. 36, 136~8(1959)

希土類元素金属のホウ化物 (C.A. 53, 11074a)

G. V. Samsonov; Uspekhi Khim. 28, 189~217(1959)
総説。1959年の文献72をまとめたもの。

希土類元素の炭化物 I (C.A. 53, 11074c)

R. C. Vickery 他2名; J. Chem. Soc., 1959, 498~503

Ar の低圧気流中で M₂ O₃ と C を反応させ Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er 及び Yb のカーバイドを製造した。反応温度は 1650°~1900° で希土類元素によって温度を変え, La から Yb に至るにつれて高くし, Y が

最高であつた。反応速度は10~20mmの圧に調節することによつて抑制した。MC₂の形成は金属に対しても進行した。カーバイドの格子間に希土金属の interstitial compds. が存在したが、高温真空中で金属は蒸発する。粉末X線回折試験の結果、Scを除き、他の全ては tetragonal の構造をもつ結晶であることが分つたが、face-centered か body-centered tetragonal かは決定されなかつた。ScはScCのみを形成し、その結晶は hexagonal であつた。2価のSmは格子常数の規則的減少から偏りはなかつたが、Ybは偏りを生じた。

II 磁気化学 *ibid.* 503~5

カーバイドについての magnetic moment は Ce 2.19; Pr 3.15, Nd 3.53, Sm 2.85, Gd 7.59, Tb 9.57, Dy 10.53, Ho 10.47, Er 8.75, Yb 3.69 であつた。Curie-Weiss const. も求められている。60~500°Kに於ける温度-受磁率曲線が示されている。受磁率は遊離の3価イオンと金属の値が一致している。SmとYbは最大の偏差を示すが、これは2価の状態で存在するものと考えられる。Gdの強磁性への転移はカーバイドについては認められなかつた。

III X線吸収 *ibid.* 505~10.

カーバイドのK帯の吸収端は Sc 2.795, Y 0.718, La 0.307, Ce 0.301, Pr 0.286, Nd 0.280, Sm 0.263, Gd 0.244, Tb 0.235, Dy 0.231, Ho 0.219, Er 0.214, Yb 0.197 Å である。カーバイドと金属のK端の差は 0.01 Å (La) から 0.00 Å (Sc, Sm, Ho, Er) の範囲であつた。SmとYbの2価のカーバイドの存在が確認された。同様に (Ce, Pr, Tb) の4価の化合物についても金属の吸収曲線との関係が示されている。

Be, Al, Zr 及び U から希土類元素及び UX₁ の除去

(C. A. 53, 11083g)

B. C. Purkayastha 他1名; J. Indian Chem. Soc., 35 499~502 (1958); cf. C. A. 52, 2627h

U, Be, Al 及び Zr から希土類元素及び Th (UX₁) を除去する試みとして、HOAC 試薬中で固体 Ca C₂O₄ · H₂O と振盪する方法を行つた。Be 試料は、Fetrace を除去するために ether による thiocyanate complex の抽出

を行い、Beは水酸化物として沈澱させ、HClにとかし、沈澱が生ずるまで中和した。Be(OH)₂はglacial HOAcにとかし、HOAcについて3Nの溶液とした。ZrCl₂はHClにとかした。部分的に水酸化物として沈澱した。HOAc 3Nとし、沈澱がとけるまで数日間放置した。Al及びU試料は過剰の鉍酸を中和し、HOAcについて3Nとした。carrier-free Y⁹¹ またはEu¹⁵⁴ を含む溶液は固体CaC₂O₄ · H₂Oと1時間振り、遠心分離機で固一液は分離された。固体CaC₂O₄ · H₂Oを水洗し、HClにとかし、liquid counterでactivityを測定した。溶液は更にCaC₂O₄ · H₂Oで処理され、以上と同じ操作がactivityのなくなるまで繰返された。1 p. p. m.に汚染除去するのに、2回位の操作の繰返して容易に達せられた。汚染除去に関しては、汚染物の多寡、清浄剤の量変化について研究された。UからThの除去についての定性的なdataが表示されている。また、CaC₂O₄の溶液への移動及びUとCaとの分離についても示されている。かゝる実験にはCa⁴⁵が用いられた。C₂O₄²⁻イオンはHNO₃で分解され、CO₂-free NH₃によるUの連続沈澱によつてUからCaを分離した。

種々の有機溶媒による燐酸溶液からUの抽出 (C.A. 53, 11084g)

Shinzo Okada 他2名; Dai-1-kai genshiryoku Symposium
Hōbunshū 1957, 511~15.

リン酸中のUを種々の有機溶媒で抽出するとき、その収率は、HNO₃溶液中の場合程よくはない。しかし、Uに対し20倍のNH₄NCSを添加することによつて改良することができた。多分UとNCs⁻のcomplexが生成するためであると思われる。これは有機溶媒で容易に抽出できる。長時間の抽出及び高温における抽出はUの抽出率を低下せしめる。かゝる影響はリン酸の濃度が高い程顕著である。Fe⁺⁺⁺はUの分離を妨害するが、リン酸の高濃度ではその作用は減少する。11種の有機溶媒について試験されたが tributyl phosphat e, mesityl oxide 及び methyl ethyl keton については80%以上の収率が得られた。

Thの抽出 (C.A. 53, 11084i)

J. H. Buddery 他2名; Chem. & Ind. (London) 1959, 235~44

3価の希土類元素イオンの錯化合物の化学 I. La, Ce, Nd
及び Gd の 醋酸塩系 (C.A. 53, 11088h)

Arthur Sonesson ; Acta Chem. Scand. 12, 165~81(1958)
(in English)

$2M-ClO_4^-$ 溶液中(20°)で電位測定によつて求められた La^{+++} , Ce^{+++} , Nd^{+++} 及び Gd^{+++} の醋酸塩の錯塩の complexity const. の値は, La~Nd については予期したようにイオン半径の減少とともに増大したが, Gd は, Nd よりも小さい値を示した。第1, 第2, 第3及び第4の complexity const. は次のようである。

La^{+++} については, 36 ± 1 , 300 ± 30 , 950 ± 200 及び約 900, Ce^{+++} については 48 ± 1 , 490 ± 50 , 1350 ± 250 及び約 1500, Nd^{+++} については 80 ± 3 , 1020 ± 100 , 2900 ± 500 及び約 3500, Gd^{+++} については, 69 ± 2 , 1320 ± 150 , 5200 ± 100 及び約 500。

人形峠のウラン鉱の酸抽出 (C.A. 53, 11136h)

Tsuyoshi Amanuma 他1名; Suiyokwai Shi 13, 677~80(1958)

ウラン鉱(-200メッシュ)は種々の条件で硫酸浸出が行われた。浸出時間, 硫酸濃度, 銅葉濃度, 攪拌, 酸化剤等について研究された。ウラン含有量は Seim, et al. (C.A. 51, 7233d) の方法によつて分析された。60% H_2SO_4 で2時間でUの90%が抽出された。10% H_2SO_4 で24時間の時も同様の結果が得られた。攪拌することによつて, 5% H_2SO_4 , 24時間でUの90%が抽出された。MnO₂ の添加は大した効果がなかつた。Al₂O₃ 及びFe₂O₃ の浸出についても, Uの漂白と関連して研究された。

ウラン鉱の物理的方法による濃縮 (C.A. 53, 11136h)

Josef Kortus 他1名; Jaderná energie 5, 45~50(1959)

ウラン鉱をより一層有効に利用し, 且つ, 貧鉱をも経済的に使用するために, 次の様な物理的方法が用いられている。1. 径4cmより大きい原鉱に対し, G. M. counter

による自動的 radiometric classification により選鉱を行い、不純物は棄却する。2. 1~40mmの粉碎鉱については、水または重い懸濁液（例えば、微粉末金属、arsenopyrite、または、blast furnace dust）を用い、比重選鉱を行う。3. 炭酸塩から硫化物を分離した微細鉱を浮遊選鉱することによつて、酸抽出をより一層経済的ならしめる。浮遊剤としては、fatty acid, higher amines, isoöctyl phosphates, hexametaphosphate 及び油をスルフォン化した際の残渣等がよい。4. ボールミルによる選別的粉碎。この際に水を用いることもあり、用いない時もある。実際の製造工程の例が示されている。

原鉱より U の回収 (C.A.53, 11164b)

Frank W. Mequiston, Jr.; Brit. 809,327, Feb. 25, 1959
低品位ウラン鉱(after complex initial prepn.)をDowex 1 とともに2時間浸漬する。その後イオン交換樹脂は、篩で分けられる。分析の結果、原鉱中の14.4%は固体残渣中に、7.3%は水溶液または鉱漿中に残り、78%は陰イオン交換樹脂によつて吸着される。

陰イオン交換樹脂による Th の回収 (C.A.53, 11164c)

Hiroshi Shimizu 他1名; Japan 2106('58), Mar. 28
Thを錯陰イオンの型にし、陰イオン交換樹脂に吸着させ、酸、塩類またはそれらの混合物の水溶液で溶出させる。例えば、 $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$ を H_2SO_4 で処理し、Amberlite IRA-400(CI型)を充填したカラムを通過させ、その後、10% NH_4Cl 水溶液で溶出させる。

原鉱より U の回収 (C.A.53, 11164d)

Genichiro Makishima; Japan. 2107('58), Mar. 28
例えば、smaraskite(10.4% UO_2 含有)(200mesh)100gと木炭(200 mesh)100gの混合物を電気炉で400~900°Cに加熱し、Cl gasを通じ、鉱石中のU及び他の含有金属を塩化物とし、昇華せしめて回収する。昇華物は1ℓの水で抽出し、濾過して沈澱を除く。濾液には20%の硝酸溶液40mℓを加え、Th及び希土類元素を沈澱せしめ、濾別する。濾液に粉末 CaCO_3 40gと粉末 Al_2O_3 5gを攪拌しつ

加え、Uを沈澱させる。沈澱物に30% $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液100mℓを加え溶解させ、濾過する。濾液は蒸溜して $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ を回収し、その後蒸発乾涸し、焙焼し、 UO_2 (純度79.7%) 9.5gを得る。

原鉱よりU及びThの回収 (C.A. 53, 11164f)

Isamu Tsubaki ; Japan. 2108('58), Mar. 28

モナズ石(1kg)と燐鉍石(3.6kg)を濃硫酸(3kg)で400°C, 1時間処理し、水抽出後、NaOHを加えてpH=3に調節する。生じたCe及びThの燐酸塩は濾過し、常法によってThを回収する。濾液には20%NaOHを加えてFe及びUを沈澱せしめ、これを濾別後10% H_2SO_4 に溶かし、 Na_2CO_3 で処理してFeだけを沈澱させる。Uは濾液から、 NH_3 で沈澱させる。

ハロゲン化物からUの製造 (C.A. 53, 11172b)

Wm. H. Cooke 他1名; Brit. 804,065, Nov. 5, 1958.

U-halide 例えば UF_4 をアルカリ、アルカリ土類金属またはMg(またはそれらの合金)と共にMgOを内張した容器中で反応せしめる。内張はMgO, binder(例えば MgCl_2)と水でねったペイストを内部に塗り、乾燥後徐々に加熱し、赤熱するに至らしめて行く。c.f. C.A. 53, 11172c(Brit. 804063)

U (C.A. 53, 11172c)

Wm. H. Cooke 他1名; Brit. 804,063, Nov. 5, 1958.

無水 UF_4 (942部重量)をfire-clay crucibleに入れ、270部の過剰のCa-Mg合金(43%Ca)を加えて水素気流中で融解還元する。十分に混合された反応体は少量宛連続的に加えられ、反応体全部が投入されるまで溶融状態を保つようにする。赤熱状態の反応生成物(固化している)は密閉容器中でAr気流中で冷却される。生成物は96.4%U, 3% UO_2 , 0.25%Fe, $\leq 0.1\%$ Al, Mg及びCa, 0.02% SiO_2 を含んでいる。Caの削屑をCa-Mg合金の代りに用いてもよい。

Brit 804,064, 操作は水素及びアルゴンの導入口に備えた単一容器で行った。冷却期間中はHはArによって置き代えられる。しかし、Ar気流はU-meltに皮膜ができるまでの間保たれるにすぎない。

Excer 法の発展 IV. 塩化物系 (C.A. 53, 11137b)

I. R. Higgins 他2名; U.S. At. Energy Comm. ORNL-2490
51pp. (1958); cf. C.A. 53, 6553g.

陰イオン交換樹脂による塩化物系からのUの回収についてのExcer flowsheetが示されている。濃縮ウラン鉱をHClで分解し、陰イオン交換樹脂で精製し、電解還元によつて UCl_4 に還元し、HFを加え、水加 UF_4 として沈澱させる。水加 UF_4 は濾過、乾燥、粒状とし、流動床乾燥機で $450^\circ C$ で脱水する。陰イオン交換樹脂の工程において、 $F e^{+++}$, V, Mo以外全ての不純物が除去され、この時のdecontamination factorは 10^3 より大である。これら残存不純物は、 UF_4 の沈澱過程において除去され、そのdecontamination factorは 10^3 である。最終の脱水物はステンレスから入ってくる不純物を僅かに含むのみで、これは脱水工程において混入するものと考えられる。斯くして得た UF_4 の3Kgのバッチをmallinckrodtによつてポンペ還元を行い、金属を得た。第1, 第2のバッチでは生成 UF_4 を直接還元しO及び14%の収率であつた。第3のバッチではボールミルで24時間粉碎し、76%の収率を得た。29 references.

Uの溶解炉 (C.A. 53, 11137h)

Heimo Hardung-Hardung; Vakuum-Tech. 7, 135-7 (1958)

合金材料金属の装入、溶融物のサンプリング、スラッグの除去等が真空経路をもつ一つの装置で行われるようになっていゝる。溶融物のCの吸収をさけるために融解性度及び時間を調節する必要がある。急なガスの発生にも対処できるように大容量のポンプ(8000ℓ/min)を用いて真空度を保つ。炉及びスイッチ盤は台上に設置され、ポンプ及び発電機は床におき、振動の伝わるのを防いでいゝる。発電機は140Kwの大容量のものである。生産高は、金属の冷却速度によつて規制される。

U (C.A. 53, 11172e)

United Kingdom Atomic Energy Authority; Brit. 805,
192, Dec. 3, 1958.

$\frac{1}{4} \sim \frac{1}{2}$ in. 巾, $\frac{1}{48} \sim \frac{1}{60}$ 厚さのCa片をUの製造に用いた。これらのCa片をボールミルで粉碎すると、その空間は UF_4 の占める容積に比敵し、均一な混合物を得ること

ができる。

cf. C.A. 53, 2060d, 11172f (Brit. 806031)

U (C.A. 53, 11172f)

Thomas Wathern ; Brit 806,031, Dec. 17, 1958

Ca-lined autoclave (酸素圧 400 lb/sq. in) 中で UF_4 を Mg で還元することによって、 UF_4 中の U 52% を塊状金属として回収することができる (cf. Brit. 805,191). UF_4 及び O_2 と反応するに十分な Mg が用いられる。酸素圧 500 lb/sq. in. のときには、65% の収率で塊状金属が得られた。Ar 気流中では、U は大きい塊状としてでなく、ビーズ状の小球として得られた。U-tetrahalides とアルカリ土類金属の使用が特許の対称として請求されている。

U (C.A. 53, 11182g)

Eric W. Colbeck ; Brit. 806,001, Dec. 17, 1958.

Cu, Fe, Si, Sn 及び Ca を含有する U (99.66%) を ThO_2 ルツボ中で溶融し、 1700° 2時間保つ、圧は 10^{-5} mm. 得られる金属の純度は 99.90% U で、Fe を除き他の不純物の含有量は減少する。この U は、僅かに周縁にヒビが入る程度で、0.075~0.020 in. の厚さに冷間圧延することができる。

Excer Process の発展 V. 硫酸塩のイオン交換系における U の回収、精製及び Fe による還元 (C.A. 53, 111775c)

R. R. Holcomb & I. R. Higgins ; U. S. At. Energy Commission ORNL-2554, 41pp. (1959) cf. C.A. 53, 1137b.

原鉱の硫酸処理溶液から UF_4 を製造する ion-exchange flowsheet が提示されている。U は、陰イオン交換樹脂に吸着され、 $2MH_2SO_4$ で溶出され、Fe 粉で還元され、再び陰イオン交換樹脂に吸着され、 $2MH_2SO_4$ で溶離される。次いで陽イオン交換樹脂に吸着され、 $6MHCl$ で溶出、HF で沈澱せられる。これらの操作は 2-in.-diam. の Higgins の連続式 solid-liquid contactor を使用して行われている。

organic fluorine から UF_6 の分離 (C.A.53, 11779c)

Willard F. Libby ; U.S.2, 855, 271, Oct. 7, 1958.

C_7F_{16} を含有する UF_6 のように, perfluoro org. compd で汚染された金属弗化物は, 不活性気流中で $600^\circ C$ で熱分解することによって分離できる。金属弗化物は熱に安定で残留し, 一方, 熱分解生成物は通常の方法で分離される。即ち真空中で $-70^\circ C$ で固化回収する。

ウラニウムとトリウムの分離 (C.A.53, 11939i)

S. V. Suryanarayana 他1名; J. Sci. Ind. Research (India) 17B, 310~12 (1958)

錯化剤を用いずに U と Th の完全分離は Amberlite IR-120 イオン交換樹脂を用いることによって実施した。溶出は U に対しては $1.70N-HCl$, Th に対しては $1.1M-(NH_4)_2CO_3$ によつた。

六弗化ウラン—三弗化塩素—弗化水素の三成分系の固—液,
液—液平衡 (C. A. 11973d)

G. P. Rutledge 他1名; J. Phys. Chem. 63, 166-9 (1959) cf. C. A. 48, 3127f.

$-100 \sim 100^\circ$ の範囲について全組成に関して測定した。三共晶点は -9.1° で UF_6 0.0~0.2%, ClF_3 19.5%, HF 80.5% の組成である。

固 UF_6 を飽和混合しうる最低の温度は 5.3° で, その組成は UF_6 4.9%, ClF_3 13%, HF 38% である。百分率は formula % で示す。

溶融塩と弗化物中に溶解することにより使用燃料からウラニウムの回収 (C.A.53, 12039c)

G. I. Cathers ; Nuclear Sci Eng. 2, 768~77 (1957)

使用後の燃料から乾式法により U の回収は, $600 \sim 700^\circ$ で弗化物で溶解する。即ち, 直接弗素化により生成し, UF_6 は昇華により得られる。 UF_6 は NaF の吸着吸収段階により精製する。 10^6 の factor の純度である。系統図は Pilot plant の操作まで明白にした。

ガス流から六弗化ウランの定量的回収法 (C.A.53 12601h)

S. H. Smiley 他3名; Ind. Eng. Chem. 51, 191~6(1959)

サイズと組成の非常に異なっているガス流からUF₆を回収する方法について論説している。

数種の方法を討論し、冷トラップの取り付け、液凝縮、不活性溶媒中への吸収、固体吸着剤を論じている。参考文献39。

無水LaCl₃の放射性指示薬法による蒸気圧測定 (C.A.12780)

A. N. Nesmeyanov 他1名; Zhur. Neorg. Khim. 4, 230~1
(1959)

放射性指示薬と既報の装置を用いて、Knudsen 法により842~1101°Kの温度範囲でLaCl₃の蒸気圧を測定した。蒸気圧の式は次式で示される。

$$\log P = - (15284/T) + 11.9163$$

昇華熱の計算値は69.93 Kcal/mole。蒸発熱は59.6 Kcal/mole。

ウランの性質の安定化 (C.A.13034)

Norman P. Allen 他1名; Brit. 811,841, Apr. 15, 1956

0.1%の不純物を含むウランの不規則な物理的性質は、0.1% Al, Si, P, Sn, Pb, Bi, Cd, Zn, 熱中性子捕捉断面の小さい元素を単独または組合せてウランに混じて合金をつくることにより安定化される*。

塩化ウラン (C.A.13525)

Milton J. Arnoff ; U.S. 2,887,356, May 19, 1959.

英国特許799,344参照(C.A.53, 2556i)

熔融ウラニウム塩の電解 (C.A.13838f)

R. Lind and W. G. O'Driscoll.; U.K. At. Energy Authority,

Ind. Group Hdq. R & DB(C) TN39 9, pp(1953)

(Declassified 1958)

NaClとCaCl₂又はKF熔融混合物中のUF₄の電解還元が研究された。

UF₄ の還元は二段階を経る。つまり最初の生成物はNa, Ca, Kである。金属Uは溶融塩中に挿入されたMo陰極上に粉末状に析出する。これはArガス中で行なわれたが、溶融物中へCの含量が増して来た。結論としてUの製造法としては余り良くないと云っている。

溶融塩電解によりトリウムの製造 (C. A. 13839d)

P. Drossbach and F. Neumayr. ; Z. Electrochem. 63 516 (1959)

750°CにおけるKCl-NaCl又はSrCl₂-NaClとKThCl₅又はThCl₄との混合物及び、830~850°におけるNaCl又はKClとKThCl₅又はThCl₄との混合物の電解によりThの電析が研究されている。

KClは不適當であることが分り、分極曲線及び単極電位が時間の函数として表わされている。Th | KThF₅ ; KCl, NaCl | Cl₂ と Th | ThCl₄ · KCl · NaCl | Cl₂ の測定がなされた。

7. ハロゲン

臭化モリブデン (C. A. 12906)

Catherine Durand 他2名; Compt rend 248, 979~81(1959)

99.9%純度の粉末Moを650~700°でBr処理することにより、オレンジ色の不揮発性粉末Mo₃Br₆を生ずる。これは冷却後も空气中で安定である。高温ではMoの25~30%がMoBr₃に変わり、MoBr₃は蒸発しやすく、反応管の低温部分に凝縮する。

希土類元素の含水弗化物の熱分解 (C. A. 12913)

Wesley W. Wendlandt ; Science 129, 842(1959)

La, Nd, Sm, Gd, Dy, ErおよびYの含水弗化物の熱分解を熱天秤を用いて調べた。

脱水最低温度は314~405°の範囲であつた。弗化物よりオキシ弗化物への転化は600~690°の範囲で始まる。

8. 耐火物，硝子，slag.

Oxides slags — 現在の知識 (C.A. 53, 11138a)

F. D. Richardson ; Phys. Chem. Steelmaking, Proc.,
Dedham, Mass., 1956, 55~62 (Pub. 1958)

概観—14文献

CaO-Al₂O₃-SiO₂ slag (1600°) 中におけるSiO₂の activity (C.A. 53, 11138a)

F. C. Langenberg 他2名; Phys. Chem. Steelmaking, Proc.,
Dedham, Mass., 1956, 65~7 (Pub. 1958)

Cを飽和したFeとCaO-Al₂O₃-SiO₂ slag (CaO/Al₂O₃ = 0.96) 間におけるSiO₂の分配を求め、slag中のSiO₂のactivityの計算に用いた。

slag 中におけるCaF₂の挙動 (C.A. 53, 11138b)

T. Baak ; Phys. Chem. Steelmaking, Proc., Dedham,
Mass., 1956, 84~6 (Pub. 1958)

CaO-CaF₂-SiO₂系の液態表面が示されている。その結果、H₂Oを含むslagからHFが失われることが見られ、これは、basic steelmaking slagにCaF₂を添加すると、slag及び金属中のH含有量が減少する可能性を示している。

SiO₂-FeO-CaO系におけるslagの熱容量及び融解温度 (C.A. 53, 11138c)

V. P. Vladimirov 他1名; Vestnik Akad. Nauk Kazakh, S.S.

R. 15, №2, 100~6 (1959) (in Russian)

m. p. が 1250°C 以下を示す三成分系平衡図の範囲は, K の様な組成によつて示される。 SiO_2 30~60, FeO 15~60, CaO 8~30%。融解温度以下では, 混合物の熱容量は各酸化物の加成性で示される。 1250° における三成分系の熱容量は $340\sim 400 \text{ cal/g}$ の間をとり, CaO の含有量によつて変化する。融解等温線は 1070° , 1100° , 1150° , 1200° 及び 1250° について求められている。

モデルによる slag-metal の混合効果の研究

(C. A. 53, 11146g)

C. E. A. Shanahan; Phys. Chem. Steelmaking, Proc.,
Dedham, Mass. 1956, 165~72 (Pub. 1958)

混合実験は Hg と希酸及び ZnCl_2 水溶液と hexane についてなされている。
 Hg は 0.2% Na を含有していた。種々の混合型式による反応速度が決定された。

平炉における slag catcher から slag の除去

(C. A. 53, 11172b)

Erich Lohmeyer; Ger. 960, 100, Mar. 14, 1957 (Cl. 18b,
1406)

CaO または MgO と H_2O との反応によつて生ずる圧力を利用して slag は粉碎される。 H_2O を流入する水路を備えた oxide bed がのべられている。

融解金属及び slag 中のガスの分析装置 (C. A. 53, 11172i)

O. D. Zorin; U. S. S. R. 114, 648, Aug. 31, 1958

装置はガス分析装置を備えた chill mold (チル鑄型) 形式のもので, 外部に水冷ジャケットが備えてある。chill は取はずし可能で, 各構成部はネジで連絡される。

$1200\sim 1500^{\circ}$ の温度範囲における炭化珪素の酸化 (C. A. 53, 11966e)

Robert F. Adamsky; J. Phys. Chem. 63, 305~7 (1959)

主に 200μ の大きさの粒状試料 SiC の酸化率を O の気流中で測定した。最初の酸

化率は脱ガス処理により左右される。低圧，高脱ガス温度に対してより高く出る。標準として 1300° ， 1.5×10^{-3} mm 16時間の前処理を行なった。活性化エネルギー66 Kcal/mole を計算した。酸化は $8^2 = k_t + C$ の式に従う。酸化率調節の手段は大部分が $SiC-SiO_2$ の内部へのOの拡散或はCOの外部への拡散である。

真空溶解炉 (C. A. 53, 11907 d)

Chikara Hayashi ; Japan. 3002 ('58) Apr. 23

坩堝の壁の外面は耐熱金属の枠で包み，この枠は熱膨脹係数が坩堝と同じものを用いて，クラックの生じないようにする。ZrO₂ 坩堝に対してMo枠を用いる。

炭素電極製造における炭素原料粒子の形状 (C. A. 53, 12066a)

E. H. Amstein 他1名 ; Ind. Carbon and Graphite, Papers Conf., London 1957, 125~31 (pub. 1958)

全体を粉碎し，一定量の平均した角状のものを用いることにより，粒度調整の影響と，気孔率は原料に角状を用いることにより減少できる。粒度分布と粒子の形状は気孔率に及ぼす二大要素である。角状はこの応用において良好な形状である。

大口径管の内壁へのモリブデン内張り (C. A. 53, 12067e)

Paul L. Raymond ; J. Electrochem. Soc., 106, 444~8 (1959)

加熱管の中へ，H, ArとMoCl₅の混合物を通じると，管の内面にち密なMo鍍金が生じる。その技術について述べている。蒸気の濃度と流速の条件により最良の析出が得られる。広い加熱帯は外面ガムバーナーで，狭い加熱帯をつくり，誘導コイルを併用してつくる。完全に還元を行い，ち密な析出物をうるために蒸気流のH₂は過剰に用いる。析出のために表面は化学的にきれいで，表面と物質に適当で良好な結合剤を必要とする。

Harwell 式実験的黑鉛プラント (C. A. 53, 12067h)

M. S. T. Rice 他1名 ; Ind. Carbon and Graphite, Papers Conf., London 1958, 111~24 (pub. 1958)

設計は，原料約250lbのバッチ方式で完全黒鉛をうるようにした。

粉碎，混合，押し出し，飽和，黒鉛化，気圧，焼成などについても必要な事項を述べている。

ガラス状 GeO_2 えの○の拡散 (C.A.12844)

Uitorio Garino-Canina ; Compt. rend. 248, 1319-22 (1959)

GeO_2 ガラスにおける 2450\AA での吸収帯は酸素の拡散によるものであつた。 1200°C に加熱すればこの吸収帯は消滅してゆく。 FiCl_2 の法則から酸素の拡散係数の計算値は 450°C で $3.5\sim 3.8 \times 10^{-12} \text{cm}^2/\text{sec}$ である。

CaF_2 スラグの顕微鏡試験 (C.A.12986)

D. I. Dagg ; U.K. At. Energy Authority Ind. Group Hdq. ; R & DB(S) TN-2049, 10(1952)

CaF_2 スラグの顕微鏡試験により CaF_2 マリトックス中に独立したウラン鉄含有物と UO_2 と CaF_2 の固溶体の存在することが示された。スラグの螢光はウラン含量とスラグ中に存在するウランの決状に関係する。含有物中には HNO_3 ; H_2SO_4 によつて侵蝕されるものがあるが CaF_2 よりなる粒子は影響を受けない。このことからウランの回収率に限度のあることが説明される。

Thomas スラグの結晶に関する研究 (C.A.12986)

G. Trömel 他1名 ; Arch. Eisenhüttenw. 30, 205~9(1959)

Thomas スラグを緩徐に冷却する場合，3種の異なつた磷酸塩からなる結晶を生ずることが化学的，光学のおよびX線の試験によつて示された。すなわち，S-相，磷酸カルシウムおよびアパタイトの3種を生ずる。さらに lime ferrite ， 酸化物相 (CaO , MgO , FeO , MnO からなる結晶を生じ，これに対する結晶学的，物理的および光学的データを示す。

時間の函数としてのガラスの粘度変化 (C.A.13529)

Micheline Prod'homme ; Compt. rend. 248, 1325~8(1959)

硼珪酸クラウンガラスB-1463の粘度変化を $500\sim 600^\circ\text{C}$ で200時間にわたつて

べた。 粘度の時間的変化はガラスの初期状態に関係する。

ガラス溶融反応 II. ガラス構造と溶融履歴のガラスの性質に及ぼす影響 (C.A. 13530)

C. L. Mikinnis 他1名 ; J. Am. Ceramic Soc. 42, 250~3
(1959)

C. A. 53, 12612参照

低温溶融を行ったガラスの粘度曲線は予め高温で溶融した同じガラスの粘度曲線を上廻っている。ただし1400°以上の温度では2本の粘度曲線は合致する。ガラス繊維の抗張力は溶融最高温度の高い程大になる。

三酸タングステンの結晶及び耐化物における電気伝導度.

(C. A. 13790f)

S. Sawada and G. C. Danielson ; Phys. Rev. 113 803(1959)

WO₃の比抵抗が1000°Cにおいて測定された。Hall coeff のオーダー及び大きさを室温で調べた。WO₃の単結晶は不純物半導体の如きふる舞をする。

アルミナ工業におけるCa-Alスラグの用途 (C.A. 13929g)

Dénes Bartók and András Héjja ; Fémipari Kutató
Intézet Közleményei 1956 96.

9. そ の 他

真空溶解炉 (C.A. 53, 11043f)

Hellstein Kjeallesdal ; Tidsskr. Kjemi, Bergvesen Met.,
18, 125~30 (1958); cf. C.A. 53, 9957g..

抵抗炉, 誘導炉, アーク炉についての総説(文献29)

熔融 $PbCl_2$ の電解中における金属の損失と電解液の循環との関係
(C.A. 53, 11059b)

A. I. Bukhbinder; Trudy Leningrad. Politekh. Inst. im.
M. I. Kalinina, Elektromet. Tsvetnykh Metal. 1957, №188,
144~55.

垂直電極を用いて熔融 $PbCl_2$ の電解中における金属の損失を研究した。この金属の損失は、陽極ガス発生による電解浴の循環と陽極と電解浴との接触時間によって左右される。即ち、損失は循環速度の2乗に比例する。そして循環速度は、陽極ガスの発生率によって決定される。電解浴流の陰極との接触時間は電解槽の構造によって決定され、若し邪魔壁があれば、その位置の高さによって決定される。

Ge の電解製造 (C.A. 53, 11067e)

Isao Seo ; Japan. 2258('58), Apr. 5.

Ge含有鉍から得た GeO_2 (120部)は150部のHF水溶液と反応して GeF_4 となる。不純物は珪酸塩として除去する。 GeF_4 (148部)と84部のNaFを加熱蒸発せしめ、 $GeF_4 \cdot 2NaF(I)$ を作る。I(232部)は電解槽中で1000°で融解され、表面は GeO_2 層で覆い、900~1100°, 60~70 amp/cm², 6~7 Vで電解する。電解槽を陰極に、純粋なCを陽極に用いた。純度>99%のGe72部が陰極に析出した。陽極で生成したFは表面層の GeO_2 と反応して GeF_4 を作り、これは、電解によって生じたNaFと反応してIを生成する。 GeO_2 を添加すること

によつて、連続操作できる。

耐火金属の溶融塩電解による製造 (C.A. 53, 11069e)

Frank A. Howard ; U.S. 2,880,150, Mar. 31, 1959.

Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W及びUのような金属を製造する方法及び装置がのべられている。

電弧炉中のスラツグの除去および溶融鉄の攪拌についての装置 (C.A. 53, 11070f)

Deutsche Edelstahlwerke Akt-Ges. ; Ger. 957,394, Jan. 31, 1957(CI., 18b, 2103)

UO₂と共に加熱することにより金属酸化物を金属に還元する方法 (C.A. 53, 11165b)

Peter Best ; Brit 809,693, Mar. 4, 1959

Fe, Ni, Cr, MoまたはNbの粉末酸化物と粉末UO₂とを詰合せ、減圧または不活性気流中で加熱すると—例えば、Ar気流中で1500°C数時間—UO₂の境界に金属が還元される。もし酸化物を混合すると、U-oxideのcermetと他の金属が生ずる。また、もし、2種の酸化物が層をなして詰合され、加熱されると、金属は層の間に生じ、一方のまたは両方の酸化物の層と結合する。粉末CrO₃の層を粉末UO₂の層の間に詰合せ、20 tons/rq.in. で加圧成形し、これを1500°C, 1mmで2時間加熱すると、Cr metalの層が20μの厚さで境界面にできる。これは両酸化物の層に結合している。

metal sponge から副生塩の除去 (C.A. 53, 11165d)

Charles H. Winter, Jr. 他1名; Brit. 810,086, Mar. 11, 1959.

耐火金属の製造、例えばTi及びZrのように塩化物をアルカリ金属またはアルカリ土類金属で還元して、sponge formで製造する場合、反応生成物の混合物を3 zonesをもつ長い塔に通過させることによつて、副生塩を除去することができる。

1st zone では、物質はHeまたはArで清掃され、2nd. では1400~1700°に加熱され塩類が蒸発される。3rd. では容器から物質が出る前に冷却される。中央のゾーンは黒鉛で内張りされ、誘電加熱されている。容器中の圧力は本質的には大気圧である。不活性ガスは第1清掃ゾーンのみでなく、最後の冷却ゾーンにも導入され、物質を容器より出す際、空気が容器中へ流入してくるのを防ぐのを防いでいる。第3のゾーンは側壁に水冷装置を備えている。全処理時間は7.5~10時間である。容器は、 $\phi 22 \text{ in.} \times 56 \text{ ft.}$ で最高操業温度1500°Cで、Arは30 cu. ft/hr. で両端ゾーンに流入される。約2倍量のMgCl₂を含むTi sponge 120 lb/hr が0.02%Mg, 0.08%Clに純化される。また、同量のMgCl₂を混合するZr sponge 210 lb/hr. が、0.01%Mg, 0.05Clに純化される。

c. f. U. S. 2, 876, 094, Mar. 3, 1959.

metal sponge から副生塩の除去 (C. A. 53, 11165f)

Wm. E. Lusby, Jr.; U. S. 2, 876, 094, Mar. 3, 1959.

耐火金属の sponge と副生塩の混合物を金属還元剤例えばNaまたはMg, とともに棒状に圧縮成型し、これを高い密閉室と垂直に下降させる。塔(密閉室)はArまたはHeのような不活性ガス雰囲気中で、約0.5 lb/sq. in. の圧力である。棒はその下端を誘電加熱し、塩のm. p. 以上にする。金属の溶融滴は棒の下端から塔の底に落ち、冷却され、固体として集められる。塩は蒸気として除去され、または、液態として凝縮される。得られた金属は球状で、容易にdil. HNO₃で洗滌し、清掃される。塔の内壁はSiO₂で内張され、700~900°Cに保たれ、塩の凝縮を防いでいる。

融解による鉍石の分解 (C. A. 53, 11165h)

Centre national de la recherche scientifique; Fr.
1114460, Apr. 12, 1956.

鉍石に反応試薬を混合し、原鉍及びこれらの混合物を十分に融解する温度で加熱し、鉍石を融解分解する。加熱は、太陽熱、強力な電弧放射またはgraphite radiatorを用いる。装置は、容器壁が侵されて反応生成物を汚損しない様な容器(cf. Fr. 955, 590, 1, 010, 525; 1, 060, 576)を用いる。かゝる反応では、分解は早く、試薬もより少量ですみ、鉍石を粉碎する必要もなく、また、密な混合物とする必要もない。

アルゴンの精製 (C. A. 53, 12610c)

Wolcott Dennis ; U.S. 2,874,030, Feb. 17, 1959

Oを反応さすに必要なHを過剰に含んだ圧縮粗製ガスを最初に混合さすことにより, Arは0.10%以下, N1%以下に純化させる。次いで, そのガスを5%PdのAl₂O₃触媒の反応器を通す。生じた水は凝縮により除去し, 乾燥する。残りのNとHは蒸溜精製カラムで除く。

溶融塩鍍金 (C. A. 13036)

Geo. L. Schnable ; U.S. 2,873,214, Feb. 10, 1959

簡単な化学的置換法によりZn, Cd, Mnおよびこれらの合金にBi, In, Sn, Pb, Tl, のような耐蝕性のある, 鐵附の容易な低溶融被覆物で鍍金する。得られた鍍金面は平滑均一かつ堅牢である。*

腐蝕抑制剤 (C. A. 13036)

Société de produits chimiques industriels et organiques, prochinor ; Brit 806,410, Dec. 23, 1958

フランス特許 1,112,514 参照(C. A. 53, 7962)

高温において用いる沃素活性固体電解質電池 (C. A. 13828)

Joseph. L. Weininger ; J. Electrochem. Soc. 106 475 (1959)

電解質として固体のAgIを持ったTa(I₂)AgI/Ag電池が150~550°で研究された。この温度範囲において, この電池は次の利点を有している。電解質中に入ったAgが完全に回収できる。開路電圧は0.67V, 18maまでの電流が取り出せ, 10ma-hrsの寿命。最も小さい電池の大きさは0.15cm diam, 0.5cm in length.

溶融スラグからのクロムの電解析出。クロムの原子価とその酸化物の溶解度。 (C. A. 13838h)

O. A. Esin and I. N. Zakharov. ; Izvest. Sibir. Otdel.

Akad. Nauk. S. S. S. R. 1958 № 11. 3~8; cf. C. A. 52
13575a.

スラグとして CaO 37.5, B_2O_3 10, Al_2O_3 46.5, MgO 6% とし, これに種々の量の Cr_2O_3 をまぜて電解浴とした。電極は Cu と 10% Cr で薄い MgO のセパレータを用いた。一方の section に過剰の Cr_2O_3 を加え, 他方の section には, 両側の section の e. m. f. が 0 になるように Cr_2O_3 を加えた。 Cr_2O_3 の溶解度は 1430° で 2.6%, 1460° で 3.1% であった。 Cr_2O_3 の濃度と e. m. f. の変化を求めた直線から, Cr の原子価は 4.3 であることを算出した。分極曲線中のより低い屈曲点は Cu-Cr 陰極上に B が析出されるためで, これがスラグ中にゆつくりと拡散して行くためである。 1520° で収量は理論値の 90% であった。

電気炉用連続電極として用いるカーボンブロックの結合法 (C. A. 13848 f)

Vereinigte Aluminium-Werke Akt Ges.; Ger. 957966
Feb. 14. 1957.

ブロックは二つ又はそれ以上の部分よりなる interlayer によつて結合される。 Interlayer は室温では固体であり, 金属スクリーンに固定されている。かくして, 何ら電極表面は汚染されない。

電気溶融炉の操作法 (C. A. 13848 g)

Elektrokemisk A/S.; Norw. 92972 Dec 1, 1958

密閉式還元炉にこの方法を応用している。両電極より発生するガスを集め, その温度を測定する。もしこの温度がある標準温度よりも高ければ, 冷却し, 低くければ加熱する, 自動制御をとり入れている。

酸化アルミニウム製造副産物としてのガリウムの回収 (C. A. 13930 h)

K. Bielfeldt and M. Laspeyres.; Z. Erzbergbau u. Metallhüttenw. 12 173 (1959)

ガリウムは何ら特徴のある金属でないが, 主として Zn 及び Al と共に存在している。 Ga の回収として最も簡単な方法は粘土から Al を製造する際, アルミン酸ナトリウム浴から Hg 陰極上に Ga を電析させる方法である。

關係外國雜誌目次

J. Electrochem. Vol. 106, No. 12, Vol. 107, No. 1, 2, 319

Z. Elektrochem. Band. 63, No. 8, 9, 10 324

Z. Metallkunde. Band. 50, No. 9, 10 331



営業品目

ジルコニウム製品

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

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
 砒酸トリウム
 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 京都市右京区栴津中倉町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ノ12(仲3号館ノ2)
 電話 千代田(27)8930

普通型 振盪型
 攪拌型
 大阪労働基準局出体検査証付

オートクレーブ

可搬型
 縦型 側面型
 あらゆる液体の攪拌には

乾燥に！ 研究に！
 滅菌に！ 分布度の精密を誇る
 調節度、分布度の精密を誇る

電気定温乾燥機

佐竹式攪拌機



佐竹化学機械工業株式会社

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

Journal of the
Electrochemical Society

December 1959

Vol. 106. No.12

Contents

Editorial

The Training of a Teacher 3030

Technical Papers

A study of the Zinc-Noble Metal Couple in Alkaline Solutions. T. P. Dirkse and E. G. Vrieland 997

The Anodic Dissolution and Electrolytic Polishing of Metals. J. K. Higgins 999

An Investigation of Chemical Variables Affecting the Formation of Films on Copper in Aqueous Solution. W. H. Davenport, V. F. Nole, and W. D. Robertson 1005

The Formation of Porous Oxides on Metals. D. W. Aylmore, S. J. Gregg, and W. B. Jepson 1010

Galvanic Relationships between Aluminum Alloys and Magnesium Alloys. M. R. Bothwell
I. Galvanic Couples 1014
II. Aluminum Claddings on Magnesium 1019

Electrical Conduction in Liquid Dielectrics under Pulse Conditions. K. A. Macfadyen and G. C. Helliwell 1022

Luminescence of Copper-Activated Calcium and Strontium Orthophosphates. W. L. Wanmaker and C. Bakker 1027

Copper and Tin-Activated Halophosphate Phosphors. B. E. Hunt and A. H. McKeag 1032

Electrical Properties of High-Purity Silicon Made from Silicon Tetraiodide. L. V. McCarty 1036

Rare Earth Compound Semiconductors. J. F. Miller, F. J. Reid, and R. C. Himes	1043
Diffusion of Cerium and Zirconium in Molten Uranium. T. Smith	1046
Diffusion-Exchange of Exchange Ions and Nonexchange Electrolyte in Ion-Exchange Membrane Systems. M. A. Peterson and H. P. Gregor	1051

Technical Notes

A Method for Evaluating Battery Grade Manganese Dioxide. F. Kornfeil	1062
A Study of Stripping Anodized Coatings from an Aluminum Alloy. W. Beck, J. Danovich, and S. J. Ketcham..		1063
The Gudden-Pohl Effect of Zn: Cu. Y. Kotera and K. Naraoka	1066
Diffusion of Oxygen in Hafnium. J. P. Pemsler	1067

Technical Feature

The Fuel Cell and the Carnot Cycle. H. A. Liebhafsky..		1068
--------------------------------------------------------	--	------

<u>Discussion Section</u>	..	1072-1084
---------------------------	----	-----------

<u>Current Affairs</u>	..	3070-3170
------------------------	----	-----------

Journal of the Electrochemical Society

January 1960

Vol. 107. No.1

Contents

Editorial

The Preparation of a Manuscript	4C
---------------------------------	-------	----

Technical Papers

Wave-Length Dependence of the Quantum Efficiency and Absorption of Powder Phosphors. Y. Uehara, I. Masuda, and Y. Kobuke 1
Microscopic Observations on Electroluminescent Phosphors. A. Kremheller 8
Hydrothermal Preparation of Two-Component Solid Solutions from II-VI Compounds. A. Kremheller, A. K. Levine, and G. Gashurov.....	12
Tin-Activated Alkaline-Earth Pyrophosphate Phosphors. R. C. Ropp and R. W. Mooney 15
Voltage Dependence and Particle Size Distribution of Electroluminescent Phosphors. W. Lehmann 20
Gallium-Arsenide Diffused Diodes. J. Lowen and R. H. Rediker 26
Purification of SiCl_4 by Absorption Techniques. H. C. Theuerer 29
Purification of Tantalum Obtained by Vacuum Arc Melting. M. L. Torti 33
Heat Transfer Rates of an Argon Plasma Jet. C. S. Stokes, W. W. Knipe, and L. A. Streng 35
The Preparation of a New Crystalline Modification of Boron, and Notes on the Synthesis of Boron Triiodide. L. V. McCarty and D. R. Carpenter 38
Electrolytic Reduction of Thorium Oxide L. H. Meyer 43
Mass Transfer at the Streaming (Jet) Mercury Electrode; Theoretical Calculation of Limiting Currents. K. Asada, F. Hine, S. Yoshizawa, and S. Okada....	48
On the Parabolic Rate Law W. B. Jepson 53

Technical Notes

Magnetism of the Electrodeposited Films as Revealed by
Electron Diffraction
S. Yamaguchi 55

Polarography in Formamide, I. Some Transition Metal Ions,
Zinc and Cadmium Ions.
G. H. Brown and H. -s. Hsiung 57

Technical Review

Fabrication, Properties, and Applications of Some Metallic
Silicides
R. D. Grinthal 59

Brief Communication

Nodule Growth on Al₂O₃ Coatings.
R. J. Jaccodine 62

Feature Section

Some Practical Aspects of Copper Refining in a Multiple
System Tank House.
M. A. Mosher 7C

Current Affairs .. 13C-24C

Journal of the
Electrochemical Society

February 1960

Vol. 107. No.2

Contents

Editorial

Chemical Industry Runs the Show 28C

Technical Papers

The Reaction of Germanium with Aqueous Solutions, II. Dissolution Kinetics in Electrolytes and the Role of Specific Adsorption. W. W. Harvey and H. C. Gatos	65
Corrosion Mechanisms in the Reaction of Steel with Water and Oxygenated Solutions at Room Temperature and 316°C. M. B. Strauss and M. C. Bloom.	73
Corrosion of Nickel Coated Mild Steel. B. C. Banerjee..	80
The Kinetics of the Corrosion of Low-Hafnium Zirconium in Aqueous Sulfuric Acid Solutions. T. Smith	82
The Relationship between Brightness and Structure in Electroplated Nickel. R. Weil and R. Paguin	87
The Adhesion of Electrodeposited Nickel to Chromium at Elevated Temperatures. W. E. Reid, Jr. and F. Ogburn.	91
Temperature and Space-Charge Effects in Liquid Hydrocarbons. R. Coelho and M. Bono	94
Silicon Nitride Thin Film Dielectric. C. R. Barnes and C. R. Geesner	98
Tin-Activated Calcium Orthosilicate Phosphors. R. W. Mooney	100
Luminescent Properties of Silver-Activated Magnesium Borate Phosphors. Y. Uehara, Y. Kobuke, and I. Masuda.....	104
Chemical Etching of Silicon, II. The System HF, HNO ₃ , H ₂ O, and HC ₂ H ₃ O. H. Robbins and B. Schwartz	108
High-Purity Silicon from an Iodide Process Pilot Plant. C. S. Herrick and J. G. Kriebel	111
The Preparation and Properties of Aluminum Antimonide. W. P. Allred, W. L. Mefferd, and R. K. Willardson	117
A Phase Equilibrium Study of the System Na ₂ WO ₄ -Na ₂ CO ₃ -H ₂ O. R. L. Pilloton and G. E. Crawley, Jr.	122
Production of Thorium Powder by Calcium Reduction of Thorium Oxide. N. Fuhrman, R. B. Holden, and C. I. Whitman	127

Batteries with Solid Ion-Exchange Membrane Electrolytes, II.
Low-Temperature Hydrogen-Oxygen Fuel Cells. W. T.
Grubb and L. W. Niedrach 131

The Influence of Cations on the Differential Capacity of the
Dropping Mercury Electrode in Solutions of Electrolytes
in Methanol and Ethanol. S. Minc and J. Jastrzebska 135

Chloride Content of the Diffusion Layer at a Silver Anode.
P. A. Krasley 139

Technical Notes

Oxidation Rates of K and Rb between -79°C and -20°C . J. V.
.Cathcart and G. P. Smith 141

The A-C Resistance of a Polarized Stainless Steel Wire Cath-
ode. G. M. Schmid and N. Hackerman 142

Brief Communication

Measurement of the Segregation Coefficients of Impurity Ele-
ments in Aluminum Antimonide. D. Hazelby and J. L. Par-
mee 144

Current Affairs .. 310-420

Index (Vol. 106, 1959) i-xi

Z. ELEKTROCHEMIE. Band 63, Nr. 8 1959

Inhalt der Nummer 8

Berichtsheft über die 58. Hauptversammlung der
Deutschen Bunsen-Gesellschaft für physikalische Chemie e.V.
vom 7. bis 10. Mai 1959 in Darmstadt

Bericht über die 58. Hauptversammlung der DBG vom 7. bis
10. Mai 1959 in Darmstadt 861

Einführungsvorträge:

Makroskopische Eigenschaften und atomare Struktur der Festkörper. Von Kl. Schäfer 863

Brillouin-Zonen, Energiebänder und physikalische Eigenschaften der Festkörper (Kurzfassung). Von G. Busch 876

Probleme der Herstellung von Festkörpern hohen Reinheitsgrades, insbesondere in der Halbleitertechnik. Von G. Iwantscheff 876

Kurzvorträge zum Hauptthema:

Über die Abbaugeschwindigkeit von nadelförmigen Kaliumkristallen im untersättigten Dampf (Kurzfassung). Von W. Dittmar und K. Neumann 883

Bildung und Wachstum von Silberkeimen an Halogensilbermikrokristallen. Von E. Klein und R. Matejc 883

Röntgenographische Bestimmung der Elektronenverteilung in Kristallen. VII. Die Elektronendichten im Diamantgitter und im Gitter des Siliciums. Von S. Göttlicher und E. Wölfel 891

Temperaturabhängigkeit der Struktur der Atome im Festkörper. Von R. Hosemann und G. Voigtlaender-Tetzner 902

Analyse der Realstruktur von Einkristallen. Von H. Barth 908

Einige experimentelle Ergebnisse der Untersuchung von organischen Molekeln mit diffuser Röntgenstreuung in Kristallen. Von W. Hoppe 912

Bleibende Längenänderung eines metallischen Leiters als Folge einer Wechselstromelektrolyse. Von H. Wever 921

Über Leitfähigkeitsmessungen im System ZrO_2 - MgO . Von E. Kauer, O. E. Klinger und A. Rabenau 927

Vanadinspinelle als Valenzhalbleiter. Von B. Reuter, J. Jaskowsky und E. Riedel 937

Untersuchung der Phasengrenzfläche Halbleiter/Elektrolyt am System Selen/Schwefelsäure (Kurzfassung). . Von H. Gobrecht, R. Kuhnkieß und A. Tausend	943
Redoxvorgänge an Germanium-Elektroden. Von F. Beck und H. Gerischer	943
Schmelzen und Kristallisieren des 1,4-1,6-Polyurethans nach röntgenographischen Untersuchungen. Von H. G. Kilian und E. Jenckel	951
Beobachtungen bei der Diffusion im System Gold-Silber (Kurzfassung). Von V. Ruth	964
Messung der Druckabhängigkeit des Kirkendall-Effektes am System In-Tl (Kurzfassung). Von D. Heitkamp und K. Wagener	964
Zur Abbildung reiner Metalloberflächen mit Feldionenmikroskopen bei atomarer Auflösung (Kurzfassung) Von M. Drechsler	964
Die Teilchengrößenfunktion der Magnetisierung kollektivparamagnetischer Co-Cumuli in sich entmischenden Cu-Co-Mischkristallen. Von A. Knappwost.	965
Untersuchung zur Temperaturlöschung anorganischer Kristallphosphore (Kurzfassung). Von H. Witzmann und J. Buhrow	969
Über elektrolytisch erzeugbare Farbzentren im Rauchquarz (Kurzfassung). Von J. Lietz	969
Ferroelectric Properties of Mixed Crystals of Triglycine Sulfate/Selenate. Von E. Fatuzzo und R. Nitsche...		970
Zum Problem der Energieübertragung bei der photographischen Sensibilisierung. Von W. Noddack und H. Meier	971
Farbe und Konstitution bei anorganischen Feststoffen. III. Die Lichtabsorption des dreiwertigen Chroms. Von O. Schmitz-Du Mont und D. Reinon	978
Zur Frage der Koexistenz von Gläsern mit anderen Phasen (Kurzfassung). Von G. Rehage	987

- Zusatzgrößen in binären flüssigen Mischphasen aus Tetra-
chloriden (Kurzfassung). Von H. Sackmann 987
- Bestimmung der Erstarrungsenthalpien von Metallen und
Legierungen durch Differential-Thermoanalyse. Von Th.
Heumann und B. Predel 988
- Die Bildungswärmen im System Silber-Zink bei -475°C .
Beiträge zur Energetik metallischer Systeme. XII. Von
F. E. Wittig und F. Huber 994
- Sn und die Schwefelschmelze. Von P. W. Schenk und U.
Thümmeler 1002
- Kurzvorträge aus anderen Gebieten
der physikalischen Chemie:
- Über Beobachtungen beim Pressen und Sintern feinkristalliner
Metallpulver mit A 1-Struktur (Kurzbericht). Von K.
Krogmann und K. Heinle 1006
- Über die Dauerstandfestigkeit von Polyvinylchlorid und
Polyamid und ihre Abhängigkeit von der Struktur
(Kurzbericht). Von M. J. Krahnstöver und F.
Sauerwald 1006
- Vorausberechnung von Gleichgewichtsdaten eines ternären
Systems mit stark nichtideal und ideal mischbaren
Komponenten (Kurzbericht). Von H. Schuberth 1006
- Untersuchung des Einflusses von Ionenstärke und Lösungsmittel
auf die Geschwindigkeitskonstante chemischer Reaktionen
in Lösungen (Kurzbericht). Von J. Barthel 1006
- Radiogaschromatische Untersuchung von Szilard-Chalmers-
Reaktionen in n-Propylbromid (Kurzbericht). Von W.
Herr, F. Schmidt und G. Stöcklin 1006
- Über die Assoziation der Carbonsäuren und ihrer Salze
(Kurzbericht). Von H. Dunken und G. Rudakoff 1007
- Gleichgewichtsmessungen bei Überdruck (Kurzbericht). Von
G. Wilhelm 1007

- Über den Zusammenhang zwischen der Struktur von Seifen und ihrer Gelierung mit Kohlenwasserstoffen (Kurzbericht).
Von H. Dunken and O. Henning 1007
- Entzündung von Kohlenwasserstoff-Luftgemischen durch adiabatische Kompression (Kurzbericht). Von A. Martinengo und H. Gg. Wagnet 1007
- Über die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten (Kurzbericht). Von E. Krucke und H. Ley 1007
- Untersuchungen an Edelmetallelektroden mit der potentiostatischen Dreieckmethode (Kurzbericht). Von F. G. Will und C. A. Knorr 1008
- Über den Zusammenhang zwischen Polarisationswiderstand und Längswiderstand wasserstoffhaltiger Palladiumdrähte (Kurzbericht). Von C. A. Knorr und D. Roemer 1008
- Zur Stromverteilung in porösen Elektroden (Kurzbericht).
Von J. Euler 1008
- Über die Reduktion von Sauerstoff an kombinierten Nickel-Cadmium-Kathoden. Beitrag zur Theorie des gasdicht verschlossenen alkalischen Akkumulators (Kurzbericht). Von H. Tuphorn und F. Peters 1008
- Der Mechanismus der Oxydation lackierter Stahlbleche durch feuchte Luft (Filigrankorrosion) (Kurzbericht).
Von H. Kaesche 1008
- Die Kristall- und Molekülstruktur des Lactons der Methyl(cis α, β)-Muconsäure und des 2,3-Diphenylbutans (Mesoform) (Kurzbericht). Von G. F. Bonsema, H. Jaggi und W. Nowacki 1009
- Berechnung von Wellenfunktionen einfacher linearer Moleküle (Kurzbericht). Von S. Prager und L. J. Garfield 1009
- Magnetische Kernresonanzmessungen an weichgemachten Polystyrolen (Kurzbericht). Von R. Kosfeld und E. Jenckel 1009

- Molekülphysikalische Untersuchungen an Derivaten des Isobutans (Kurzbericht). Von W. Zeil, H. Heel, H. Pfortner und A. Schmitt 1009
- Spektroskopische Untersuchungen an primären aliphatischen Aminen (Kurzbericht). Von H. Wolff und D. Staschewski 1010
- Intensitätsstarke Lichtquellen für das Schumann-Ultraviolett (Kurzbericht). Von F. J. Comes und E. W. Schlag 1010
- Über die Bestimmung zwischenmolekularer Kräfte aus Ultraschallgeschwindigkeitsmessungen in Flüssigkeiten (Kurzbericht). Von K. Altenburg 1010
- Die Struktur des Hydrogenselenitions (Kurzbericht). Von R. Paetzold 1010
- Infrarotuntersuchungen an isotopen Stickstoffverbindungen (Kurzbericht). Von W. Lüttke und R. Kübler.... 1010
- Absorptions- und Phosphoreszenzspektren der Diazanaphthaline (Kurzbericht). Von F. Dörr und R. Millet 1010
- Die Abhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften sorbierter Molekeln von der Vorbehandlung (Kurzbericht). Von G. Ebert und G. Langhammer 1011
- Die Reaktionszone in Gasdetonationen (Kurzbericht). Von Th. Just und H. Gg. Wagner 1011
- Die Untersuchung protolytischer Reaktionen mit der Blitzlichtmethode (Kurzbericht). Von K. Breitschwerdt und A. Weller 1011
- Die Kinetik der Auflösung des wasserfreien Eisen (III)-Sulfats in Eisen (II)-ionenhaltigen Lösungen (Kurzbericht). Von K. H. Lieser 1011
- Reaktionskinetische Untersuchungen am System Wasser-Kohlendioxyd (Kurzbericht). Von B. Ilchner 1011
- Über die Folgereaktionen bei der Oxydation von p-Amino-N dialkylanilinen (Kurzbericht). Von J. Eggers 1011

- Über die thermische cis-trans-Umlagerung des p-Hydroxybenzyliden-lepidin-chlormethylats (Kurzbericht).
 1. Von D. Schulte-Frohlinde 1012
- Untersuchung des Einflusses sterischer Effekte auf die Reaktivität mit Hilfe der sterischen Verteilungsfunktion (Kurzbericht). Von F. Becker 1012
- Der Zerfall von Ameisensäure an Metallkatalysatoren (Kurzbericht). Von J. Fahrenfort, L. L. van Reijen und W. M. H. Sachtler 1012
- Die Veränderung der katalytischen Aktivität und elektrischen Leitfähigkeit des MgO-Cr₂O₃-Mischoxyds während der Spinellbildung (Kurzbericht). Von Z. G. Szabó und F. Solymosi 1012
- Metallartige Hydride als Wasserstoffüberträger (Kurzbericht). Von E. Wicke und A. Küssner 1013
- Über die experimentelle Unterscheidung energetisch verschiedener Adsorptionszentren am Beispiel des Systems Platin-Kalium (Kurzbericht). Von H. Moesta...1013
- Diffusionseffekte bei der Katalyse mit Ionenaustauscher (Kurzbericht). Von H. Noller, A. Hässler und M. Zimmer 1013
- Die Anwendbarkeit des Tauchplattenverfahrens zur Untersuchung der Kinetik von Benetzungsvorgängen (Kurzbericht). Von L. Richter und C. Volke 1013
- Eigenschaften überkritischer Mischungen von Kohlendioxyd und Wasser (Kurzbericht). Von E. U. Franck und K. Todheide 1013
- Diffusionsbedingte Strömung (Kurzbericht). Von V. Freise 1013
- Über einen Versuch zur Bestimmung der Porengrößenverteilung in einem Kationenaustauscher (Kurzbericht). Von H. Schurig und R. Schlögl 1013
- Deuterium-Austausch in flüssig-flüssig Extraktionskolonnen (Kurzbericht). Von R. Haul, D. Blennemann, A. Ginsberg, H. Ihle und E. Rose 1014

Kathodische Autokatalyse bei der elektrolytischen Reduktion von Salpetersäure zu salpetriger Säure (Kurzbericht). Von J. Delfs und G. Schmid 1014

Zur elektrolytischen Trennung der Wasserstoffisotope:
I. Über die Abhängigkeit des Deuterium-Trennfaktors von der Polarisierung der Kathode (Kurzbericht). Von W. Vielstich, H. Schuchardt und M. von Stackelberg 1014

Mechanismus der Elektrokristallisation von Cadmium und Zinn (Kurzbericht). Von W. Lorenz und W. Schimmrich 1014

Untersuchungen über die Kristallisationsgeschwindigkeit von Hydrargillit in Aluminatlösungen (mit Hochfrequenz) (Kurzbericht). Von K. Cruse 1014

Schichtenbildung auf geschabten Metallelektroden (Kurzbericht). Von R. W. Ohse 1014

Über die Oxydschicht elektrolytisch dargestellter dünner Eisenfilme (Kurzbericht). Von A. Politycki und E. Fuchs 1015

Elektrochemische Potentialmessungen vor zweiphasigen Metalloberflächen (Kurzbericht). Von Ch. Elschner-Gensch 1015

Leitfähigkeitsmessungen in Phosphoroxychlorid (Kurzbericht). Von M. Baaz und V. Gutmann 1015

Zur Kenntnis des Anodeneffektes III (Kurzbericht). Von P. Drossbach und P. Krahl 1015

Buchbesprechungen 1015

Z. Für Metallkunde Band. 50. Nov. 1959

INHALT

HEFT 11	Seite
Neues Indirekt-Strangpressverfahren für Metalldraht mit Hilfe seiner modernen, auch für das direkte Pressverfahren eingerichteten ölhydraulischen Strangpresse und einer automatischen Haspelanlage Von Ernst Petsch in Duisburg 629

Untersuchungen zur oberen Streckgrenze an Einkristallen aus Zink und Alpha-Messing Von Manfred Erers in Stuttgart 638
Die Diffusion einiger Metalle in flüssigem Blei Von Erich Pelzel in Stolberg (Rhld) 649
Untersuchungen über die Diffusion in den Systemen Uran-Zirkon und Uran-Nickel Von Norbert Müller in Stuttgart 652
The Equilibrium Diagram of the system silver-Gallium II. The Region from 20 to 33 at. -% Ga By W. Hume-Rothery and K. W. Andrews in Oxford 661
Die Zustandsbilder Gallium-Blei und Gallium-Thallium.... Von Erich Gebhardt und Günter Petzow in Stuttgart	668

Z. für Metallkunde Band. 50. Dez. 1959

INHALT

	seite
HEFT 12	
Konstitution von Zirkonium-Palladium-Legierungen Von Kurt Anderko in Frankfurt 681
Die Beeinflussung der Heisswasserkorrosion der zirkoniums durch Palladium Von Hans-Walter Scheicher in Frankfurt 687
Über die Wirkung von stickstoff in titanlegierungen.... Von Franz sperner und Johann Meixner in Stuttgart	691
Über den Aufbau des Systems silber-kadmium-zinn Von Erich Gebhardt und Günter Petzow in stuttgart 696
Modell des Dreistoffsystems silber-Kupfer-Kadmium Von Günter Petzow und Erich Gebhardt in stuttgart 704
Eine Versuchsanordnung und Beispiele zur kontinuierlichen Strukturanalyses mit Röntgenstrahlen Von Hans Warlimont in stuttgart 708
Ätzfiguren in stark verformtem Kupfer und α -Messing.... Von Guido Bassi in Pretorid	716

Messung des Magnetfeldgefälles an der Grenzfläche eines magnetischen Körpers. Von Shigeto Yamaguchi in Tokio 721
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------

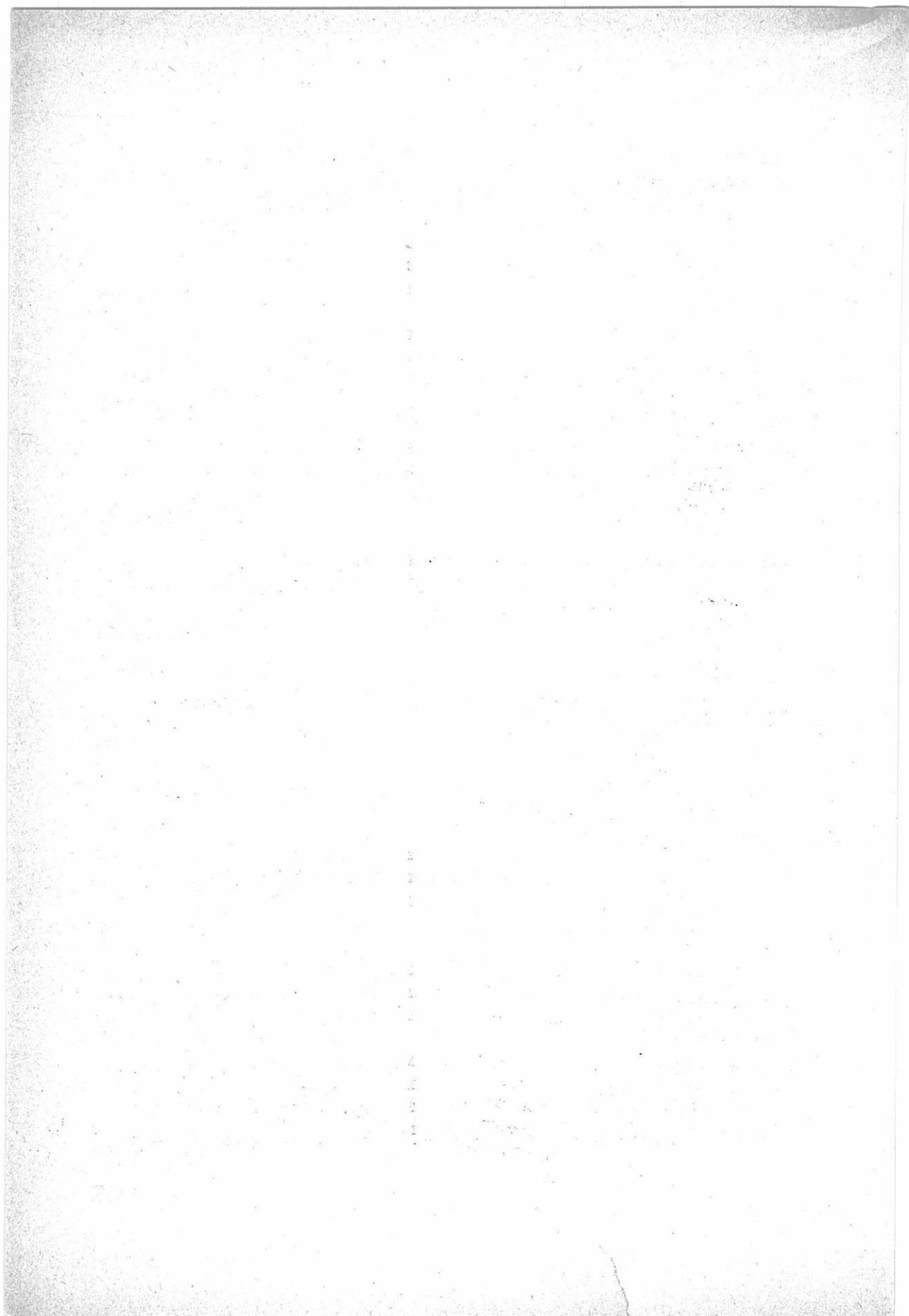
Z. ELEKTROCHEM. Band 63, Nr. 9/10 1959

Inhalt der Nummer 9/10

Adolph G. Smekal 1895-1959. Von J. Goubeau 1017
Einladung zur 59. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft vom 26. bis 29. Mai 1960 in Bonn 1019
Thermodynamische Untersuchungen an flüssigen Misch- systemen von Aceton und n-Pentan sowie von Aceton und n-Hexan. Von W. Rall und Kl. Schäfer 1019
Untersuchungen des Flüssigkeitgemisches Aceton/n- Heptan in den Grenzgebieten der Konzentration. Von H. Plüddemann und Kl. Schäfer 1024
Ionen- und Elektronenleitung in Silberbromid und Ab- weichungen von der idealen stöchiometrischen Zu- sammensetzung. Von C. Wagner 1027
Ein Beitrag zum elektrischen Leitungsmechanismus von Schmelzen metallorganischer Komplexverbindungen und deren Lösungen mit assoziierenden Lösungs- mitteln. Von H. Cordes und H. Röttger 1030
Geschmolzenes Antimon (III)-bromid als ionisierendes Lösungsmittel und das Verhalten darin gelöster Sub- stanzen III. Von G. Jander und J. Weis 1037
Wasserstoff-Überspannung an Blei-Einkristallen. Von Isabel Martin Tordesillas und Luisa Peraldo Bicelli	1049
Untersuchungen über die Wasserstoffaufnahme und -abgabe des Raney-Nickels. Von M. Pilkuhn und A. Winsel 1056
Schabversuche an einer rotierenden Silberelektrode in alkalischer Lösung und Messung der Niveauladung bei intermittiert galvanostatischer Belastung. Von R. W. Ohse 1063

- Zur Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der
Bildungs- und Alterungsgeschwindigkeit der Ober-
fläche. Von W. Göring 1069
- Zur Deutung der Relaxation der Oberflächenspannung.
Von W. Göring 1077
- Zur Theorie der Verbrennungsgeschwindigkeit. Re-
aktionen zwischen ungleichen Teilen, Kohlenwasser-
stoffverbrennung. Von K. Weiss 1081
- Über den Einfluss der Bindungselektronen auf die Intensi-
täten der Röntgenreflexe des Diamanten. Von R.
Brill 1088
- Röntgenographische Strukturuntersuchung des 1,3-Di-
(p-brombenzal)-cyclopenten-(4)-on-(2). Von K.
A. Becker, K. Plieth und P. Stock 1092
- Über die chemische Verschiebung der Protonenresonanzen
des Wassers in Elektrolytlösungen. Von H. G.
Hertz und W. Spalthoff 1096
- Dielektrische Untersuchungen zum Relaxationsverhal-
ten verdünnter Lösungen im Mikrowellenbereich.
Von W. Zeil, H. Fischer, W. Metzger, K. Wagner und
J. Haase 1110
- Über das Infrarotspektrum organischer Verbindungen
gespreitet in dünnen Schichten auf Oberflächen von
Ionengittern. 3. Mitteilung. Von G. Karagounis und
O. Peter 1120
- Weitere spektroskopische Ergebnisse zur Tieffarbigkeit
9-substituierter Acridine. Von V. Zanker und
A. Reichel 1133
- Schwingungsspektren homologer und stellungsisomerer
n-Alkanderivate. 1. Mitteilung: Infrarot- und raman-
spektroskopische Untersuchungen an homologen n-
Alkansulfochloriden. Von G. Geiseler und K. O.
Bindernagel 1140
- Absorptions- und Phosphoreszenzspektren der Mono-
und der Diazanaphthaline (- -Phosphoreszenz nach
n- -Absorption bei den Diazanaphthalinen). Von
R. Müller und F. Dörr 1150

- Elektronenspektren einiger Molekülkomplexe im gesamten Quarz-UV. Von J. Czekalla 1157
- Polarographische Untersuchungen über die Kinetik der Entladung von Komplex-Metallionen, insbesondere von Hydroxo- und Ammin-Komplexen des Zinks. Von H. Matsuda und Y. Ayabe 1164
- Isomorphiebeziehungen zwischen kristallin-flüssigen Phasen. 4. Mitteilung: Mischbarkeit in binären Systemen mit mehreren smektischen Phasen. Von H. Arnold und H. Sackmann 1171
- Die Änderung der katalytischen Aktivität und der elektrischen Leitfähigkeit des $MgO-Cr_2O_3$ -Mischoxyds während der Spinellbildung. Von Z. G. Szabó und F. Solymosi 1177
- Die autokatalytische Natur der kathodischen Reduktion von Salpetersäure zu salpetriger Säure. I. Zur Deutung stationärer Strom-Spannungskurven. Von G. Schmid 1183
- Entgegnung auf die vorstehende Arbeit von G. Schmid über "Die autokatalytische Natur der kathodischen Reduktion von Salpetersäure in salpetriger Säure". Von K. J. Vetter 1189
- Antwort auf die vorstehende Entgegnung von K. J. Vetter. Von G. Schmid 1191
- Die autokatalytische Natur der kathodischen Reduktion von Salpetersäure zu salpetriger Säure. II. Der galvanostatische Einschaltvorgang. Von G. Schmid und J. Delfs 1192
- Corrigenda Organic Solids and Heterogeneous Catalysis. Von D. D. Eley und H. Inokuchi (Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 63, 29-34 (1959)).... 1197
- Berichtigung zu der Arbeit Phosphoreszenzspektren und -abklingzeiten aromatischer Kohlenwasserstoffe und ihrer Donator-Akzeptor-Komplexe (Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 63, 715 (1959)). Von J. Czekalla 1197
- Buchbesprechungen 1197



特別講演および研究報告討論会

— 特別講演 —

- ガラスよもやま話 京都大学名誉教授 沢井 郁太郎 339

— 研究報告 —

- 熔融塩電解における金属析出と過電圧…………… 名古屋工業試験所 桐原 朝夫 340
- シルコン($ZrSiO_4$)耐火物について…………… 京都工芸繊維大学・上井 勲 357
中沢 泰朗
- 相平衡について($ZnCl_2 + Cd \rightleftharpoons CdCl_2 + Zn$)
京都大学工学部・久島 玄三雄・森山 徐一郎 369
○幸塚 善作・藤村 侯夫
- 二成分系混合融液の密度…………… 京都大学工学部・功刀 雅長・山手 有 381
竹内 昌三
- 乾式処理法によるモナズ石からのトリウム,ウランの分離について
大阪大学工学部・田村 英雄 394
- 稀土類塩化物の熔融塩電解における浴組成の影響
三徳金属工業株式会社・関口 義夫 405

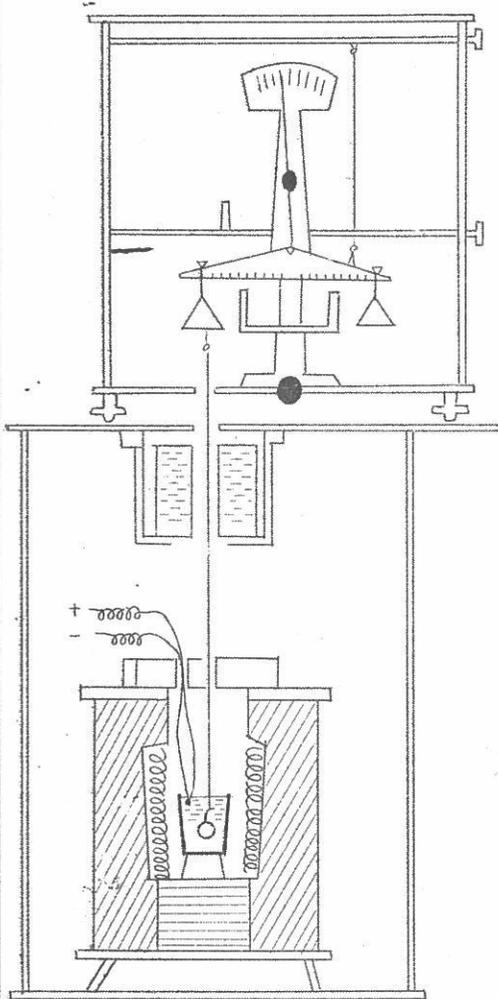
— 熔融塩の粘度測定法に関するパネル討論会 —

司会(京大工) 功刀 雅長

1. 粘度の測定法の概説…………… (京大工) 功刀 雅長 407
2. 廻転式粘度測定…………… (大工試) 泉谷 徹郎 408
3. 引上法精度測定…………… (京大工) 山手 有 413
4. 振動減衰法粘度測定…………… (京大工) 西原 清廉 414
5. 流下式粘度測定装置…………… (京大工) 渡辺 信淳 420

京大・刃刀・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の向で
2%以内
 $10^2 \sim 10^5$ poiseの向で
5%以内

測定温度： 1500°C まで

標準附属品：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
各種坩堝

その他：融液の比重測定可能

株式会社

中川製作所

京都市左京区吉田近衛町26

TEL 京都(7)2238

特 別 講 演

ガラスよもやま話

京都大学名誉教授 沢 井 郁 太 郎

近世のガラス製造技術の基礎は16世紀頃のベネチアによつてきずかれ、いわゆるベネチアン・ガラスとして名声を博したが、ガラス工業の量的発展は他の産業と同じように20世紀に入つてからである。とくに1950年代になつてから、各種化学機械、自動成形機の飛躍的な発達、製造技術の進歩などによつて品質は向上し、しかも $3\sim 4\text{ ft}^2/\text{ton}/\text{day}$ のような高熔融能力を示すに至つている。さらに新しいガラスもつぎつぎと現れており、珪酸を含有しない新種光学ガラス、印画紙の代りをする感光性ガラス、ガラスから変じて陶磁器となつたパイロセラムなどは学術的にも興味深い、珍しいガラスである。

研究報告

熔融塩電解における金属析出と過電圧*

名工試 桐 原 朝 夫

I. 緒 言

熔融塩電解は古くから行われているが、新金属の製錬等の応用面の発展に伴って最近ようやくその理論的な解明が活潑になっている⁽¹⁾。しかし金属析出の問題についてはDrossbach⁽²⁾により種々こゝろみられているが、まだ実験事実に対する基本的な解明もなされていない。そこで簡単なイオンよりなるAgClからの銀の析出について過電圧と電流密度の基本的な関係を明らかにしたので御報告します。

水溶液電解と熔融塩電解の違いの主な点は

- (1) ハライド熔融塩のような単純なものでは溶液が単純なイオンから構成されている。
- (2) その上温度も高いのでイオンの易動度が大きい。
- (3) 液中でのイオンの拡散、泳動は大きく、また対流も大である。
- (4) 従って一般の電解濃度においては陰極への析出イオンの補給は充分行われると考えられる。すなわち定常的な電解反応においては拡散が支配的とは考えられず電極反応が支配的と考える。

以上の観的に立つてAgCl-KCl浴からの銀の析出について過電圧と電流密度の関係について検討した。

II. 実 験

2.1 実験方法

浴塩AgCl-KCl(70-30モル%)は最純品を用い雰囲気はアルゴンとし、加熱脱水を行いまた吸湿を防いだ。また一部の実験にはパイレツクスガラスフィルターにより熔融状態で濾過精製したものを使用した。

* 本稿は熔融塩委員会講演のためのプリントで公開ではないことを御諒承下さい。

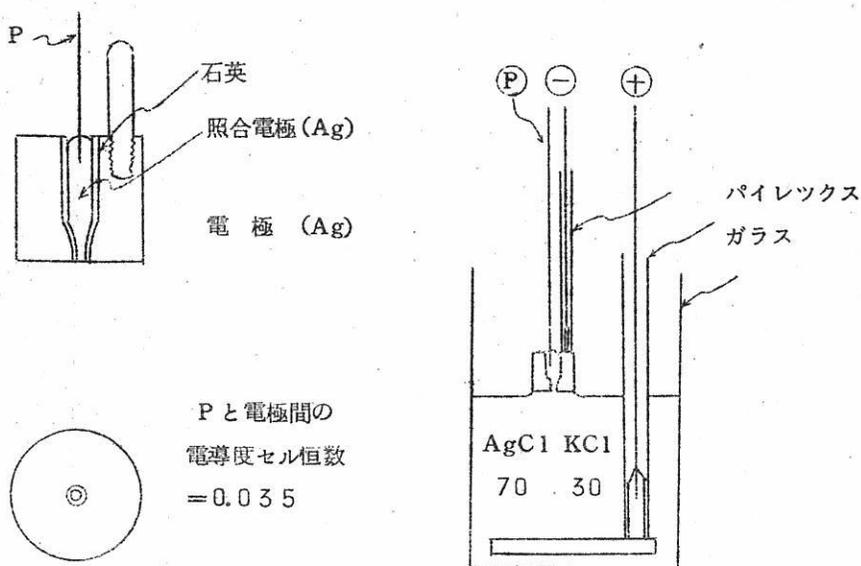


図 1. A. 埋め込み式照合電極
L. NANIS

B. 過電圧測定のための電極配置

測定に使用した電極および電極の配置を図 1 に示す。過電圧測定に用いた電極は L. NANIS⁽³⁾ の考案したもので、図 1 A に示すような埋め込み型の照合電極 (P) を有し、鑄造して作製した。この場合照合電極が電極面に固定されているから、(1)電極面における過電圧に近い値の測定ができる。(2)照合電極と電極間の IR 電圧の補正が容易である。という利点がある。

測定に際しては図 1 B の配置により主としてこの極を陰極として照合電極 (P) と陰極間の電位 E_{pc} を測定し、この間の IR による電位を補正し過電圧 η_{pc} を求めた。

また図 1 B と同様の配置で電極の極性を逆にし、P 極付きの陽極と対極 (陰極) との間で電解し、陽極中の P 極と陰極との間の電位 E_{pAc} の測定を行った。

電極はいずれも KCN 溶液中で電解研磨後水洗、アルコール洗滌後使用した。極面積は P 極付電極は約 1cm^2 、対極約 6cm^2 で照合電極部の直径は約 1mm とした。

P 極と電極間の電導度セル恒数 K は 100, 1000 サイクルにおいて測定し 0.035 程度であった。 η_{pc} を求める場合のオーミック電位の補正は浴塩の交流抵抗 \bar{R} を用いて、 KIR として補正した。(実際電解時には後述する相当の濃度分極が存在するから電解時の交流抵抗によって補正するのが正しい。)

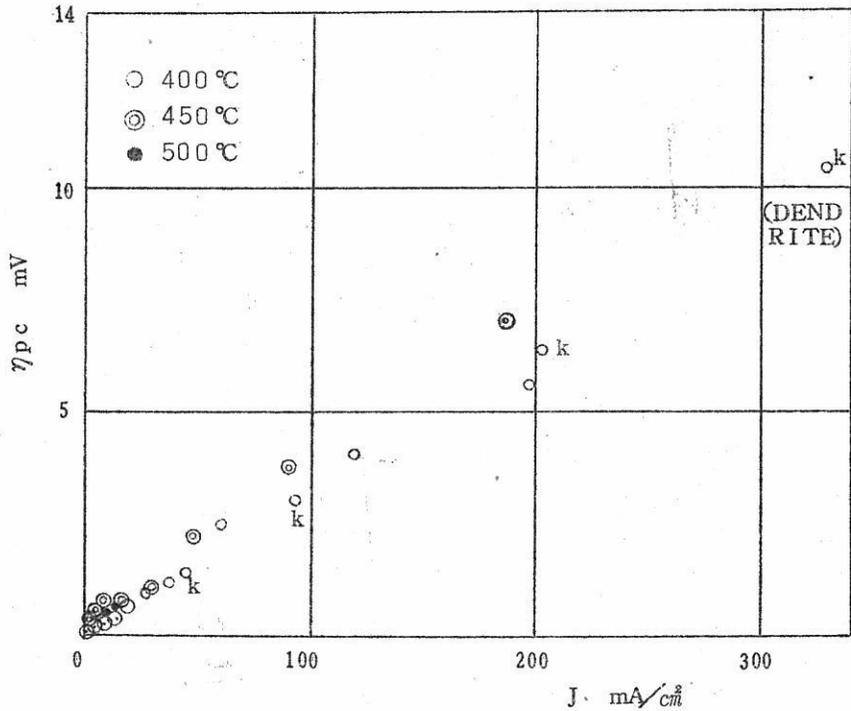


図2. AgCl-KCl 70-30系からの銀析出における電流密度と過電圧 η_{pc}
(kを付した値は浴塩を濾別精した場合)

電解電源には全波整流のセレン整流器を用い、電位の測定はノーズリースラップ社製電位差記録計を用いた。電解槽はパイレックス管を用い、バイコール管にニクロム線を巻いた炉で加熱し、電解槽と加熱炉の間をエアーバスとし恒温に保つた。浴塩の測温には鉄コンスタンタン熱電対を用いた。この装置は電解槽および炉が透明であるから浴塩の状態、電析状態が容易に観察できる。

2.2 測定結果

400, 450, 500°Cにおける陰極電流密度と η_{pc} の値は図2に示すように殆んど直線に近い曲線を示している。450°Cの低電流密度の部分に異状が認められるが、これは次節に述べる結果から不純物による異状と考えられる。

また400°Cの陰極電流密度と E_{pAc} との測定結果も同様な直線に近い曲線となる。

Ⅱ. 考察ならびに結果

3. 1 電極反応が律速な場合の過電圧と電流密度

I項で述べたように溶融塩電解の場合は電析イオンの電極への補給は一般に十分であるから、電極反応が電解の律速と考えられる。従つて析出金属と同一の金属を陽極とする電解の場合、定常状態において陰極電流密度 J 、陰極過電圧 η_c の間には次の理論式⁽⁴⁾がなりたつなければならない。

$$J = \bar{i} - \bar{i} = J_0 \left(e^{-A\eta_c E/nRT} - e^{(1-A)\eta_c E/nRT} \right) \quad (1)$$

η_c : オーミックの過電圧を除いた過電圧, J_0 : 交換電流, n は析出金属イオンの電荷, 過電圧係数 A は, $A < 1$ また交換電流は

$$J_0 = J_0^0 e^{\Delta G^{++} E/nRT}$$

ΔG^{++} : 金属析出の活性化自由エネルギー, J_0^0 : 恒数平均が金属イオンの関数。

以下 AgCl-KCl (70-30 モル比) 系浴における銀の電解析出に対する前項

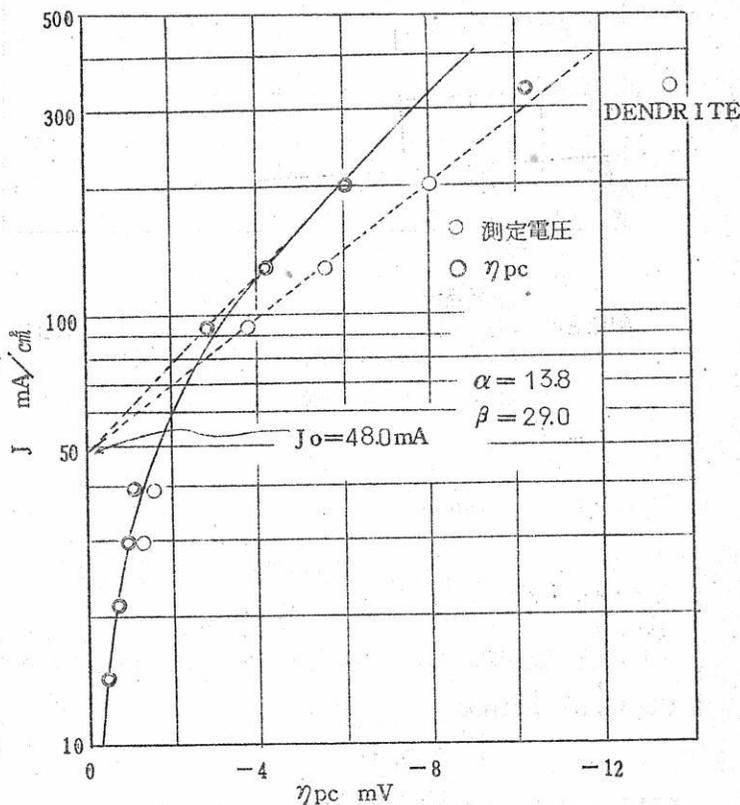


図3. AgCl-KCl 70-30系よりの銀析出における測定過電圧 η_{pc} と電流密度との関係 (400°C)

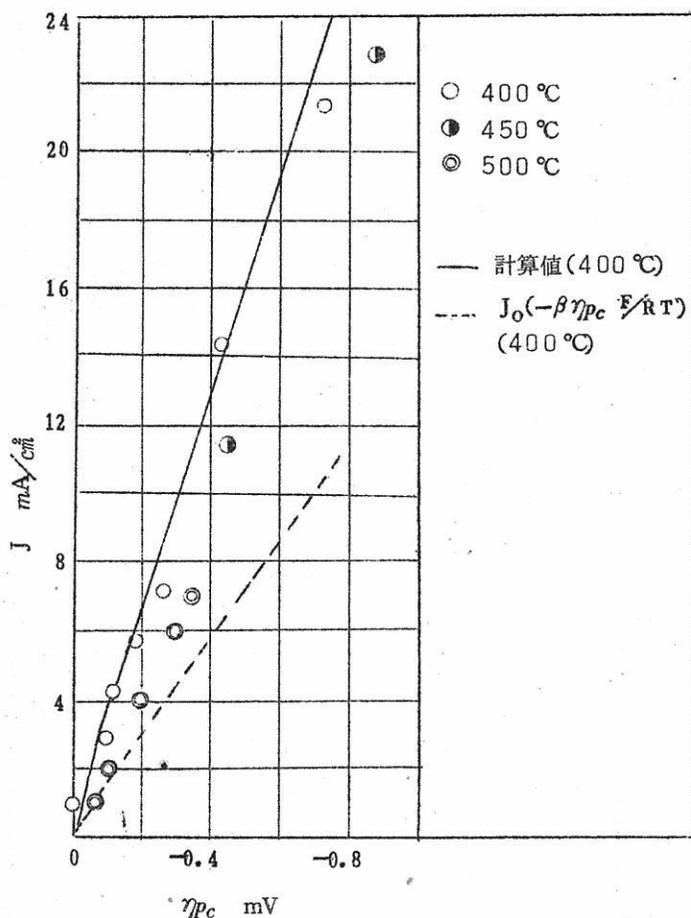


図4. AgCl/KCl系の陰極過電圧と電流密度
実測値と計算値の比較

$$\begin{aligned}
 J &= \overleftarrow{i} - \overrightarrow{i} \\
 &= J_0 \left(e^{-\alpha \eta_{pc} F/RT} - e^{-\beta \eta_{pc} F/RT} \right) \quad (3)
 \end{aligned}$$

J: 陰極電流密度, J_0 : 交換電流, η_{pc} : 埋め込み照合電極Pに対する陰極過電圧(負), α, β は係数で

$$\alpha + \beta \geq 1$$

を考え, この関係がなりたっているかどうかを検討した。

図3の値について(3)式の関係を検討するにあたり, まず(3)式について見ると, (3)式

の測定結果について
(1)の関係について検討する。

3.2 $\ln J$ と η_{pc}

400°C における測定結果を電流密度の対数と η_{pc} のグラフとして示すと図3のようになる。測定値中デンドライトの生成を認めたものを除くと電流密度 90 mA/cm^2 以上の値は直線的な関係を示している。

そこで α, β なるパラメーターを導入し, 電流密度と η_{pc} の間に(1)式と同型の次の関係

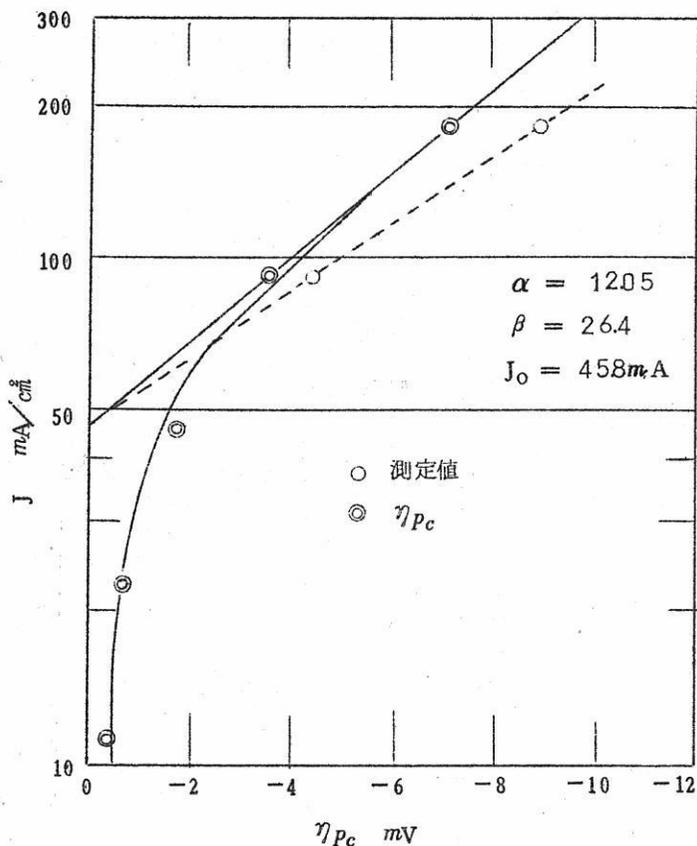


図5. 450°CにおけるAgCl-KCl 70-30系からの銀析出過電圧 η_{pc} と電流密度

表1. AgCl-KCl 70-30系より銀析出にともなう交換電流および過電圧係数

温度°C	α	β	$\alpha+\beta$	A	1-A	$J_0 \text{ mA/cm}^2$
400	13.8	29.6				
		28.4				
	平均	29.0	42.8	0.322	0.678	48.0
450	12.0	25.9				
		26.9				
	平均	26.4	38.4	0.314	0.686	45.8
500						算定値 43.9

析出活性化エネルギー = -957 cal/当量

の $\alpha\eta_{pc} E/RT, \beta\eta_{pc} E/RT$ が共に0に近づいた場合を考えると(3)は

$$J = J_0(1 - e^{\beta\eta_{pc} E/RT})$$

$$= J_0(-\beta\eta_{pc} E/RT)$$

となる。

また η_{pc} は負であるから

$|\eta_{pc}|$ が増大すれば、

$e^{\beta\eta_{pc} E/RT} \ll 1$ になり

たつようになり、(3)式は

$$J = J_0 e^{-\alpha\eta_{pc} E/RT}$$

となる。従つて上式の対数

をとると

$$\ln J = \ln J_0$$

$$- \alpha\eta_{pc} E/RT$$

$$\log J = \log J_0$$

$$- \alpha\eta_{pc} E/2303RT \quad (5)$$

となり、TAFELの式と同型

となる。

そこで図3の直線部分に

おいて上式がなりたつとし

て J_0, α を求める。この場

合測定値が少ないので図のよ

うに測定電圧と電流密度の

対数のグラフを図上にとり、

この直線部と前述の $\log J$

$-\eta_{pc}$ の直線部との交点が

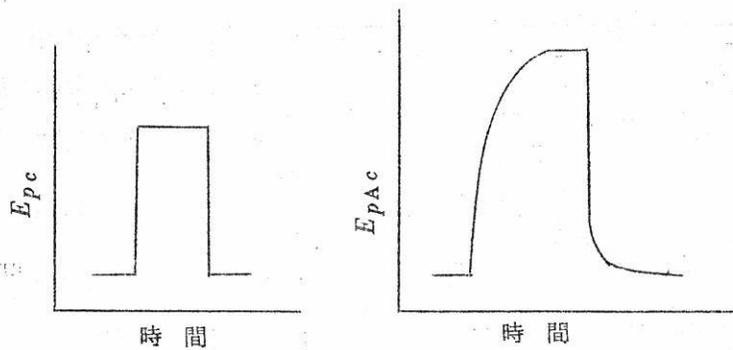


図6. 過電圧測定にあらわれた濃度過電圧

らまず交換電流 J_0 を求めた。ついで $\log J - \eta_{pc}$ の直線の勾配から α を求めた。以上の結果 40.0°C において、 $J_0 = 48.0 \text{ mA/cm}^2$ 、 $\alpha = 13.8$ なる値を得た。

β の値は後述するように (4) 式によつて求まらないので $5.0 \sim 10 \text{ mA/cm}^2$ の中間の電流密度の測定値に対して、前記 J_0 、 α の値を用いて (3) 式によつて β を計算し求めると、 $\beta = 29.0$ なる平均値を得た。

以上の J_0 、 α 、 β の値を用いて (3) 式により求めた η_{pc} に対する電流密度の計算値は図3の実線で示したような曲線となり測定値とよく一致している。さらに 1 mV 以下の η_{pc} に対する計算値と実測の比較を図4に示す。この部分においても相当よい結果を示している。

こゝで先に述べた (4) 式による計算値を図に示すと図4の点線のごとくな

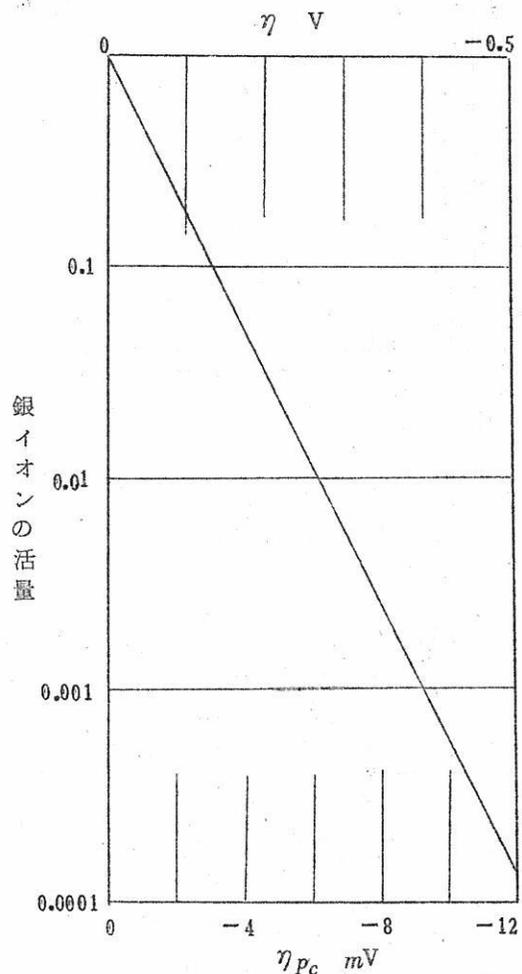


図7. 40.0°C における AgCl-KCl 70-30 系の陰極過電圧と Ag イオンの活量

る。 β の値が大きいため0.01mVでもすでに(4)式の直線からはずれる。一見これらの測定値は直線に近い関係を示しているが、この勾配から β を求めるのは誤りである。

以上の400°Cにおける実験結果と実験式(3)との比較から見て図1に示した450°Cの6mA/cm²以下の値は微量の不純物金属イオンによる異状と考えられ、これを除くと図4に示すような結果となる。400°, 450°, 500°Cの結果を比較して見ると温度の上昇と共に同一 η_{pc} に対する電流密度は減少する。

450°Cの測定結果について上述の異状値を除き400°Cの場合と同様 $\log J - \eta_{pc}$ のグラフを求めると図5のようになり、同様な操作で J_0 , α , β を求めると、 $J_0 = 45.8 \text{ mA/cm}^2$, $\alpha = 12.05$, $\beta = 26.4$ と得られ、計算値は太い実線で示した曲線となり測定値と相当よい一置を示している。

上述の考察により η_{pc} と J の間には(3)式の関係が成立することが明らかとなった。

3.3 理論式と実験式との関係

ここで電極反応が律則とする(1)式と実験式(3)とを比較してみると

$$A\eta = \alpha\eta_{pc}$$

$$(1-A)\eta_c = \beta\eta_{pc}$$

となり従つて

$$\eta_c = (\alpha + \beta)\eta_{pc} \quad (6)$$

$$A = \frac{\alpha}{\alpha + \beta}, \quad 1 - A = \frac{\beta}{\alpha + \beta} \quad (7)$$

となり、 α , β , η_{pc} の値を用いて理論式(1)の過電圧 η_c , および、 A , $1 - A$ の値が求められる。表1に400°, 450°Cにおける A , $1 - A$ および α , β , $\alpha + \beta$, J_0 の値を示す。

3.4 過電圧 η_c と η_{pc}

過電圧 η_c は濃度分極に対する過電圧 η_{conc-c} と電析に対する過電圧 η_{EC} とに大きく分けられるから、

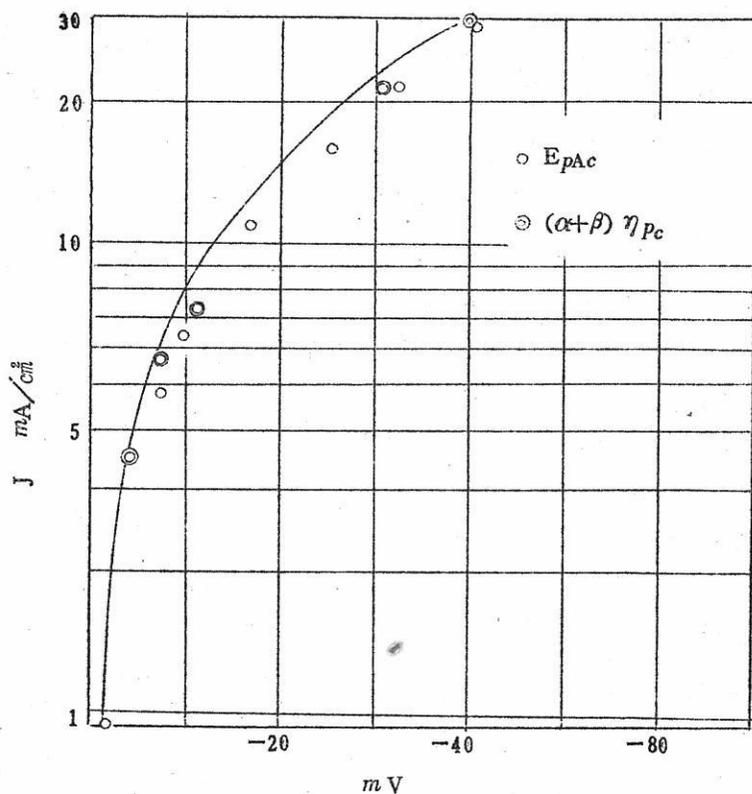


図8. AgCl KCl 70-30系よりの銀析出の過電圧 η と η_{pC} の関係 (400°C)

表2. E_{pAc} , と η_c との関係 400°C

電流 I mA	$E_{pAc} - \eta_c$ mV	$(E_{pAc} - \eta_c) / I$ 実測値	$\eta_{conc} - A / I - R$ 計算値*
21.5	-1.7	-0.079	0.47
28.0	-2.1	-0.075	0.38
50.0	-2.6	-0.052	0.44
53.0	-2.0	-0.038	0.45
76.0	-3.1	-0.041	0.44
97.0	-3.4	-0.035	0.41
131.0	-2.0	-0.015	0.39

* 陽極電流密度 / 陰極電流密度 = 6.36

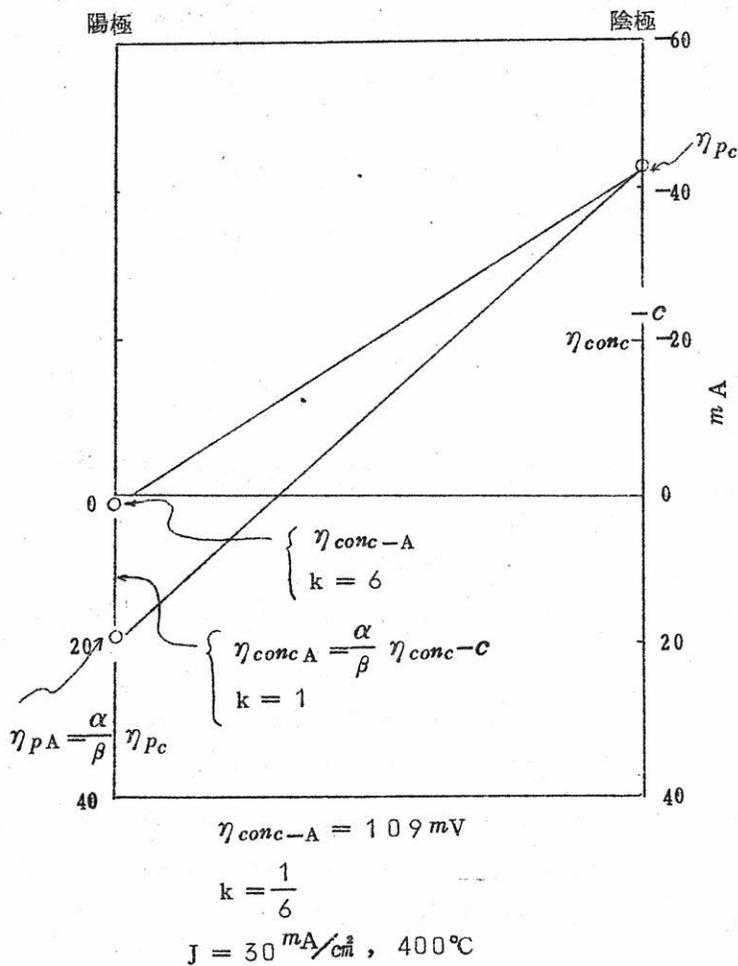


図9. AgCl-KCl系よりの銀の析出における過電圧の関係

$\eta_c = \eta_{conc-c} + \eta_{Ec}$
 一方測定した η_{Pc} を考
 えて見ると、これは主と
 して電極における過電圧
 であり、 η_{Pc} に含まれる
 濃度過電圧は全体の濃度
 過電圧にくらべて非常に
 小さいと推定される。そ
 れは図6に示すように
 η_{Pc} の実測の際記録紙上
 の立ち上がりおよび電流
 切断後の復帰は直線であ
 るのに対し、P極のある
 電極を陽極とし対極を陰
 極とした場合P極と陰極
 間の過電圧 E_{PA-C} は図
 のような曲線となり、前
 述のような過電圧をあた
 える濃度分極が存在する
 ことを示しているからで
 ある。

従つて $\eta_{Pc} = \eta_{Ec} + \alpha\eta_{conc-c}$ ($\eta_{conc-c} \gg \alpha\eta_{conc-c}$)

(9)

$\approx \eta_{Ec}$

と考えられ、(6) (8) (9) 式から濃度過電圧は

$$\eta_{conc-c} = (\alpha + \beta - 1) \eta_{Pc} \quad (10)$$

となる。

陰極のAg イオンの活量を標準とし ($a_{Agc} = 1$) , 浴中の最低のAg イオンの活量 a_{Ag} と η_{pc} の関係を示すと定義により

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln a_{Ag} \quad [n=1]$$

となり, 従つて(10) 式とより

$$\ln a_{Ag} = \frac{F}{RT} (\alpha + \beta - 1) \eta_{pc}$$

となる。これを図示すると図7となる。図には過電圧 η_c と η_{pc} に対する活量の関係を示した。

陰極におけるAg イオンの活量 a_{Agc} は 1 としてきたが実際は変化する。陰極のAg イオン濃度が AgCl-KCl (70-30モル)系における浴の平均濃度の場合のAg イオンの濃度は0.35イオン/イオンとなり, AgClなる組成となつたとするとその時のAg イオン濃度は0.5イオン/イオン, かりにAg イオンばかりになつた状態と濃度は1イオン/イオンとなる。それぞれの場合についての活量をイオン間のインタラクシオンを無視して理想溶液とし, 平均濃度の場合の活量を1として計算してみると1, 1.46, 2.86となる。すなわち浴の平均濃度の活量1に対し陰極のAg イオンの活量は増大しても同じ10°のオーダーである。図7は陰極のAg イオン濃度を活量1として示したものであるが図が示すように濃度過電圧により最低濃度の活量は 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} , となることを示しておりこれは浴中のAg イオンの濃度の低下が生成していることを意味する。

3.5 E_{PA-c} の実測値と $(\alpha + \beta) \eta_{pc}$ の関係

3.3, 3.4項において η_{pc} と陰極過電圧 η_c , 濃度過電圧 η_{conc-c} について述べたが, E_{PA-c} の実測値について以上の関係が成り立っているかを確かめる。すなわちP極付の電極を陽極とし対極を陰極としてその間の過電圧 E_{PAc} (オーミックの過電圧を含む) と η_{pc} の関係を求め, 実測値について検討する。

陰極の金属イオンの折出過電圧 $\eta_{Ec} \approx \eta_{pc}$ (負), 陽極の金属イオンの溶出過電圧を $\eta_{EA} \approx \eta_{PA}$ (正), 陰極陽極に対する濃度過電圧をそれぞれ η_{conc-c} (負), η_{conc-A}

(正)とすると

$$\begin{aligned}
 E_{pAc} &= \eta_{pA-c} + IR \\
 &= \eta_{Ec} + (\eta_{conc-c} - \eta_{conc-A}) + IR \quad (11)
 \end{aligned}$$

となる。

陽極においても η_{pc} と同様な過電圧 η_{pA} が存在し、(3)式と同様な関係がなりたつと考えられるから、 η_{pA} に対して

$$\begin{aligned}
 J_A &= \vec{i} - \overleftarrow{i} \\
 &= J_0 (e^{\beta \eta_{pA} E/RT} - e^{-\alpha \eta_{pA} E/RT}) \quad (3)'
 \end{aligned}$$

J_A : 陽極電流密度, その他は(3)式と同様

が成り立ち、(10)式と同様の関係が得られる。

$$\eta_{conc-A} = (\alpha + \beta - 1) \eta_{pA}$$

(3)'より陰陽極の電流密度が同一な場合には η_{pc} と η_{pA} の関係は

$$\left. \begin{aligned}
 \eta_{pA} &= \frac{\alpha}{\beta} \eta_{pc} \\
 (10)(10)' \text{ とより } \eta_{conc-A} &= \frac{\alpha}{\beta} \eta_{conc-c}
 \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

となるから(11)式は

$$\begin{aligned}
 E_{pA-c} &= (\alpha + \beta) \eta_{pc} - (\alpha + \beta - 1) \eta_{pA} + IR \\
 &= \eta_c - (\alpha + \beta - 1) \eta_{pA} + IR \quad (13)
 \end{aligned}$$

同一電流密度の場合

$$E_{pA-c} = \eta_c + \frac{\alpha}{\beta} \eta_{conc-c} + IR$$

となる。

そこで400°Cにおける E_{pA-c} と計算値 η_c および η_{pc} の実測より求めた $(\alpha + \beta)\eta_{pc}$ の図8に示す値について(13) の関係を検討する。 E_{pA-c} の測定の場合陽極電流密度は陰極電流密度の6.36倍で陽極過電圧は無視できない。しかるに図では(13) 式の $-(\alpha + \beta - 1)\eta_{pA}$ と IR とがキャンセルしているように見える。

そこでさらに(13)式について数値的に検討してみよう。

(13)式は

$$\frac{E_{pAc} - \eta_c}{I} = \frac{-(\alpha + \beta - 1)\eta_{pA}}{I} + R \quad (14)$$

となり、この左辺を実測から求め、右辺を計算から求めて比較した。その数値を表2に示す。

右辺第1項は(3)'式の η_{pA} と J の関係から予想されるように η_{pA} に較べて I の方が増大するから電流の増加と共に増加する。一方 R の値はほぼ一定である。従つて電流の増加と共に上式の値は一定値ではなく増加することが予想せられる。表2の実測値 $(E_{pA-c} - \eta_c)/I$ は増加しているが一方 $R = 0.5$ オーム(実測)とした計算値は一けた大きな値を示し一置しない。

この原因として(1) E_{pAc} の実測においてP極と陽極との間大部分の η_{conc-A} が存在するため E_{pA-c} の測定にはわずかしきかきかない。(2) 濃度分極のため非電解時の交流抵抗と電解時の直流抵抗が異なる。この2つが考えられる。

表2の実測値(14式の左辺)と計算値(14式の右辺, $R = 0.5$ オーム)との差がほぼ一定値をあたえている点から(1)が主因と考える。すなわち $R = 0.88$ オームとすると表に示すように53.0 mA以外の値は測定の誤差範囲で実測値と計算値が一置している。

3.6 浴内の濃度分極に対する過電圧

これ迄述べた結論として、浴内の電気的中性を0とすると浴全体には陰極過電圧 $\eta_c = (\alpha + \beta)\eta_{pc}$ (負)および陽極過電圧 $\eta_A = (\alpha + \beta)\eta_{Ac}$ が存在することが明らかになつた。これ迄に述べた諸種の過電圧の関係を簡単に図で示すと図9のようになる。これはAgCl-KCl(70-30)系において温度400°Cとし、陰極電流密度 J が3.0 mAの場合について求めた。また k は陽極面積と陰極面積の比を示す。これ迄の η_{pc} の測定は $k \approx 6$ なる条件で行つており、この図から η_A は殆んど問題にならぬことが分る。しかし

E_{PA-c} の測定の場合は $k = \sqrt{6.36}$ で、図の $k = \sqrt{6}$ と同程度の η_A が存在する。

濃度過電圧による浴中の Ag イオン濃度は 3.4 項に述べた如きものであつて、

$\eta_{conc-A} = \frac{\alpha}{\beta} \eta_{conc-C}$ であるから電位の 0 における Ag イオンの濃度は一般には平均濃度とことなるものである。

また温度による濃度過電圧の変化は表 1 の $\alpha + \beta$ の値が示すように温度の上昇と共に濃度過電圧は減少する。

3.8 析出の活性化自由エネルギー

400, 450°C において得られた交換電流は 3.1 項の (2) 式に示すように \sqrt{T} に対して直線関係を持つから常法により活性化自由エネルギーが求まる。この場合 Ag イオンのエントロピーの変化が伴なうと考えて活性化エネルギーのみとしてでなく活性化自由エネルギーとして求めるのが妥当である。 $\Delta G^{++} = -957 \text{ cal/当量}$ となる。この値が負の値となるのは次のように説明できる。浴塩中では Ag イオンはある程度規則的な配列をしているが、析出に際して Ag イオンと Cl イオン間のボンドが切れて ΔE は正の値をとるが、Ag イオンは不規則な配列となるため ΔS が増加し、 ΔE にくらべて $T\Delta S$ が大きいとすれば ΔG は負の値となる。

3.9 析出状態と電流密度、過電圧との関係

以上の結果 AgCl-KCl (70-30 モル比) からの銀の析出において (1) の基本的な関係が成り立つことが明らかにされ、400°, 450°C については恒数も決定せられたので実際の銀の電析状態について定性的な説明を述べる。

写真 1 は銀棒 (ϕ 2.54 mm) を陰極、陽極とし平行に AgCl-KCl 浴に挿入、電解した場合の析出の写真および電解条件を示す。電極 Z, K, S, の電流密度はそれぞれ 0.49 mA/cm^2 , 4.9 mA/cm^2 , 49 mA/cm^2 であつて、大体同じ程度の当量、電解したものである。

水溶液の常識では i の大きい低電流密度において平滑な電析をうるのであるが、この場合低い電流密度の Z (0.49 mA/cm^2) の方が K (4.9 mA/cm^2) よりも電析面は平滑でなく上部にはデンドライトさえ析出している。また S では下部の方にデンドライトが大きく発達し Z と逆の傾向を示している。

この場合いずれの極も上部から同様に熱電導によつて熱をうばわれており、極の温度勾



写真 1

AgCl-KCl (70-30) からの銀の析出状態

Z	39.0°C	1 mA	29645 分	0.49 mA/cm ²
K	"	10 mA	162.0 分	4.9 mA/cm ²
S	"	100 mA	16.2 分	

配は上部がやゝ低く下部がやゝ高くなつており、その温度差はいずれの極もほぼ等しいと考えられる。電解中それぞれの場合の過電圧および平均電流密度はほぼ一定に保たれているが、以下に述べるようにこの同一温度勾配に対し各平均電流密度において上部と下部との局部電流密度の大小およびその差がことなるためこのような電析状態の差をあたえる。

Z程度の低電流密度では低温部の方の局部電流密度が高く高温部の局部電流密度の方が低いため上部と下部との析出の差を生ずる。これは図4の測定値からも予想せられるが、この範囲では温度差に対して(1)式の第1項の差は殆んどなくしかも第2項に対して無視でき、また第2項にも大差がなく交換電流の差がきいているような範囲である。

Sの場合は局部電流がZの場合と逆で高温の方が大きく低温の方が小さくなっている。この電流密度範囲では(1)式の第2項が主としてきいていることによる。すなわち低温部の方が(1)式の第1項はまた交換電流も大きい、第1項にくらべて第2項が低温の場合の方が大きいため、第1項と第2項の差し引きとして得られる電流密度は高温の方が大となる。Kは丁度この中間の場合で温度差による局部電流密度に大差のない範囲である。この実験では行っていないが 100 mA/cm^2 以上の(1)式の第1項の主としてきく範囲では、低温部の方が極部電流密度が大となる。またSと同様 $50 \sim 100 \text{ mA/cm}^2$ の間に温度差による析出の差の少ない範囲が存在する。

IV. む す び

以上述べた如くAgCl-KCl(70-30モル比)浴からの銀の析出について埋め込み式照合電極を有する電極を用いて電流密度と過電圧を測定し、

(1) 電極反応が律則であるという観点から電流密度と過電圧についての基本的な理論式(1)がなり立っていることを示し、熔融塩電解における基本的な関係を明らかにした。

(2) 電極過電圧(η_{pc})と電流密度との関係(3)式を得、過電圧 $\eta_c = (\alpha + \beta) \eta_{pc}$ なる関係がなりたつていていることを示した。

(3) $400, 450^\circ\text{C}$ における交換電流 α, β , 過電圧係数A, $1-A$ を求め、また析出の活性化自由エネルギーとして -957 cal を得た。

(4) 熔融塩の場合には陽イオンの易動度が大きく、主として陽イオンの泳動による分極がおこり、これに対する濃度過電圧 $(\alpha + \beta - 1) \eta_{pc}$ が存在することを示し、なお浴中の銀イオンの活量を推定した。また陰極過電圧と陽極過電圧の関係を示した。

(5) 実際の銀の電析状態と電流密度の関係について理論式に基いて定性的に説明した。

最後に本研究の実験に対し多大の援助を得たコロンビア大学 L. Nanis 氏に深く感謝すると共に、本研究の機会をあたえられたH. H. Kellogg教授に深謝いたします。

文 献

- (1) たとえば「電気化学の進歩」(1957~1959)電気化学協会 p94, (1960)
- (2) P. Drossbach, Z. f. Elektrochem. 42 67(1936), 56, 23, 31, 599, 58 66
- (3) L. Nanis, "The Deposition of Solid Metal by Fused Salt Electrolysis" Research Proposal for the Doctor Degree, School of Mines Columbia Univ. (1957)
- (4) たとえば P. Delahay "New Instrumental Methods in Electrochemistry" Interscience Publishers, Inc., New York (1954) p32

ジルコン (ZrSiO₄) 耐火物について

京都工芸繊維大学 〇上 井 勲

〃 中 沢 泰 朗

ジルコン (Zircon) は印度, オーストラリア, ブラジル, ノールウエイ, 米国などから主としてジルコン砂として産出するもので正方晶系に属し硬度7~8, 比重4.0~4.7, 灰色, 黄色, 赤褐など種々の色調をもつた鉱物である。

ジルコンを耐火物として使用しようとする試みは古く1930年頃からであるが, 最近高温工業の急速な発展に伴ない再び注目され実用化の研究が行われている。

その特徴は, (1)融点が高い (2)熱膨脹が小さい (3)熱衝撃に強い (4)熔融金属に対し Wetting の抵抗が大きい (5)酸性, 中性の熔融塩に対する耐蝕性が特に大きく, 弱塩基の熔融塩にも或程度の耐蝕性をもつ (6)原料が比較的安価に容易に入手出来る。などである。

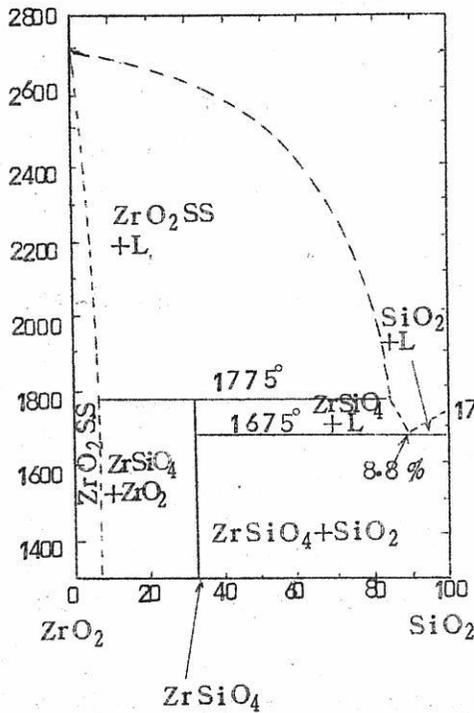
ジルコン耐火物の難点の一つは酸性耐火物であるため塩基性熔融物に対する耐食性が劣ることである。この改良策としてKraner⁽¹⁾ はマグネシア又はクロムの添加を提案している。今一つの欠点としてジルコン砂を生のまま用いて大形の耐火物に成焼することは困難であるとされ従来電弧炉で予め熔融したものを粉碎して用いた。この不便と不経剤を除くためにKomstock⁽²⁾ は Sinter 程度で作った焼粉 (grog) を用いる研究を行い良結果を得たと報じている。

ジルコンの融点については古く2420°~2550°Cの間種々の測定値が発表されたが1938年George⁽³⁾ がジルコンは高温で分解するらしい事を見出して以来ジルコンは一定の融点をもつた congruent compound ではなく熔融以前の低い温度で分解し



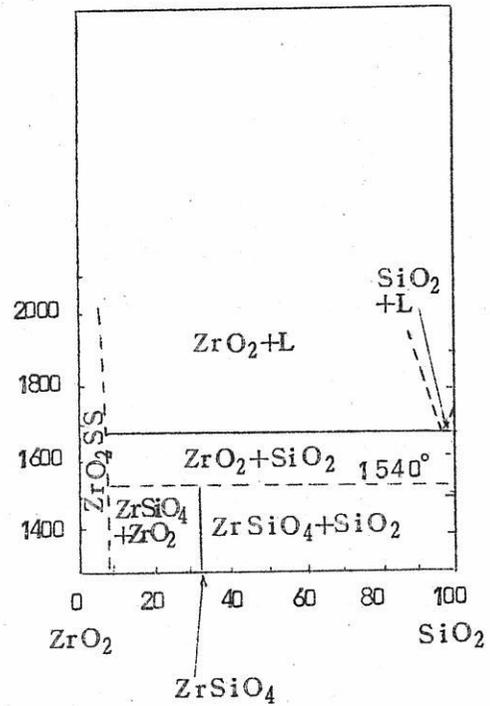
となる incongruent compound なることが判明した。しかしこの分解温度についても種々の異説があつてこれも問題の一つである。例えばSearle⁽⁴⁾によればジルコンの融点は2550°Cでこの温度又はすぐ下の温度で分解するとし, Geller⁽⁵⁾は分解

温度として1775°Cを与え又Curtis⁽⁶⁾は1540°Cを与え、それぞれ才1図および才2図のような状態図を作成した。



R.F.Geller and S.M.Lang

才 1 図



C.E.Curtis and H.G.Sowman

才 2 図

解離した ZrO_2 と SiO_2 が再結合して再び $ZrSiO_4$ になることも確認されているがこの温度についても $1050^\circ C \sim 1800^\circ C$ の間の種々の温度が報告されている。 ZrO_2 と SiO_2 からジルコンを合成することも可能であるがこの点についても未解明の点が多い。

筆者らは以上の諸点を考慮の上欠点の改善に前進する目的を以てジルコン耐火物の研究を行っているが、ジルコンに塩基性成分である MgO を添加した場合と中性成分の Al_2O_3 を添加した場合の2-3の実験結果について報告したい。

I $ZrSiO_4 - MgO$ 系

ジルコンにマグネシアを配合した耐火物については Chesters⁽⁷⁾, Cornstock⁽⁸⁾ などの研究がある。Chesterは50-50配合物が最良であるとしCornstockは20-80配合物で1480°Cに焼いたものを最良と報告している。

マグネシア配合の結果耐火度はジルコン単味の煉瓦より低くなるが塩基性熔融塩に強いものが出来る。熱膨張係数はマグネシアの増加に比例して増加するが熱衝撃には強いと報告している。

試 料

試料として用いたジルコンは下のような分析値のものである。

SiO ₂	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
32.70	66.74	0.09	0.03	0.08

マグネシアとしては特級試薬の炭酸マグネシウムを使用した。

配合及び耐火度

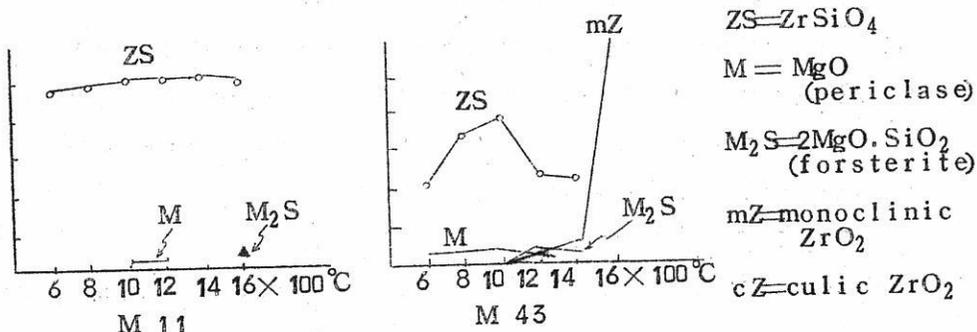
オ1表のような配合の混合物をつくり先ずこれらの耐火度を測定した。

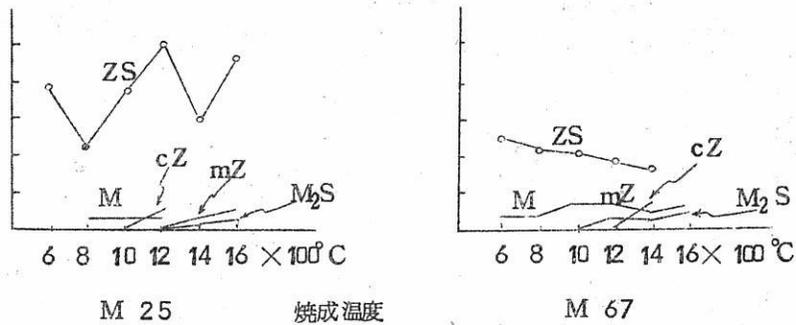
オ1表 ZrSiO₄-MgO 系配合のmol% 組成と耐火度

記号	ZrO ₂	SiO ₂	MgO	耐火度 (SK)	
M ₀	50	50	0	40↑	(1920°C以上)
M ₁₁	44.5	44.5	11.0	32	(1710°C)
M ₂₅	37.5	37.5	25.0	31	(1690°C)
M ₄₃	28.6	28.6	42.8	33	(1730°C)
M ₆₇	16.7	16.7	66.7	35	(1770°C)

X線試験による鉱物構成の観察

試料はいずれも200メッシュ通過の微粉末としボールミルで充分混合し1 ton/cm²の圧で成形し10mm×10mm×5mmの形にして600~1600°Cの温度で3hずつ焼成したものを微粉砕しX線試験を行なった。出現する鉱物はジルコン、ペリクレーズのほかに単斜ジルコニア、等軸ジルコニア、フォルステライトであつてこれらの主要ピークの回折線強度を比較要約するとオ3図のようになる





ZrSiO₄-MgO 系
X線回折線強度の要約

才 3 図

MgO 11%組成のものは添加したMgCO₃は分解して先ずMgO (periclase)となり、1600°Cの加熱でジルコンの1部が解離して生成したSiO₂とMgOが結合して2MgO·SiO₂ (forsterite)になる。

MgO 25%の組成のものは1200°C焼結物は添加したMgOはペリクレスのほかに少量の等軸ジルコニアを作る作用をしている即ちこの温度でジルコンの1部が解離し出来たZrO₂にMgOが固溶したと考えられる、1400°C、1600°Cに温を上げるとMgOはSiO₂に喰われフォルステライトになる。

MgO 43%の組成のものは1200°Cでジルコンの解離がはじまり1600°Cでジルコンはほとんど全部消失し単斜ジルコニアとフォルステライトになる。

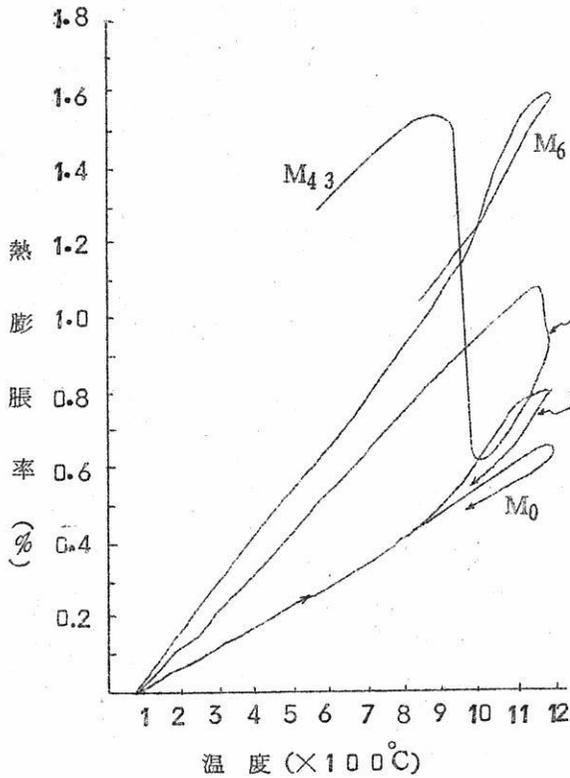
MgOが更に増加して67%になると1600°C焼結物はフォルステライト、ペリクレス並に等軸ジルコニアの構成物となる。

以上のX線観察により判明したことは、

- (1) MgOの添加量に比例してジルコンの分解を促進する。
- (2) MgOはジルコンの分解によって出来たZrO₂とSiO₂のうち先づSiO₂に結合してフォルステライトを形成しMgOの量が少ない場合にはZrO₂は安定化されないで単斜ジルコニアとなり、SiO₂を全部フォルステライトにしてなお余ったMgOがZrO₂の安定化に働く。

熱膨脹収縮

上のようにして作った試片につき熱膨脹収縮を測定した結果を才4図に示した。

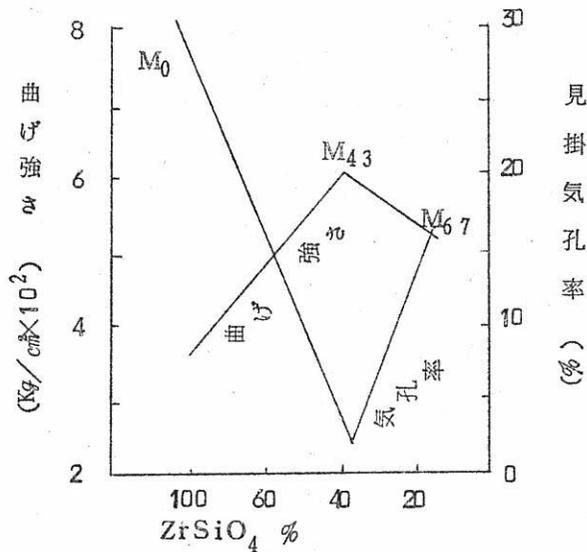


ZrSiO₄-MgO系
熱膨脹収縮曲線
才 4 図

MgOを11%添加したM11は900°Cをこえる温度では膨脹はやや増しているが、M₄₃ではX線でも示されるようにほとんど全部が単斜ジルコニアに解離しているので膨脹回線も未安定ジルコニアの特徴を示し1000°C附近の急激な収縮及び膨脹を示し、耐火物としては不適當であることがわかる。M₆₇は安定化はされているが膨脹率は甚だ大きく1200°Cでジルコン単味の場合の膨脹の約2.4倍でありジルコンの特徴を失っていることが判る。

次に焼結の模様を見るためM₀, M₄₃, M₆₇の試片について曲げ強さ及び見掛気孔率を測定した結果を才5図に示した。

M₀即ちジルコン単味のもはこの温度でも気孔率30%を越え曲げ強さも低くまだ十分に焼結されていないが、M₄₃は焼結完全であることがわかる。然しこのものは前述のように単斜ジルコニアとフォルステライトからなり、耐火物として用いることは危険である。



ZrSiO₄-MgO (1600°C, 3h 焼成)
 曲げ強さ及見掛気孔率

才 5 図

II ZrSiO₄ - Al₂O₃系

ZrO₂-Al₂O₃-SiO₂系の状態図はまだ作られていないがこの3成分系については比較的研究が多く ZrO₂ 35%, SiO₂ 13%, Al₂O₃ 52%附近の組成をもつた鑄造耐火物は ZAC, Zirconite, Bacorなどの商品名の下に製造されている。

ジルコンに Al₂O₃ を添加した焼結物について2~3の実験結果を以下に記す。

試料として用いたジルコンは前と同じものでアルミナは特級試薬を使用した。

配合及び耐火度を測定した結果を才2表に示した。

才2表 ZrSiO₄-Al₂O₃系配合物のmol %と耐火度

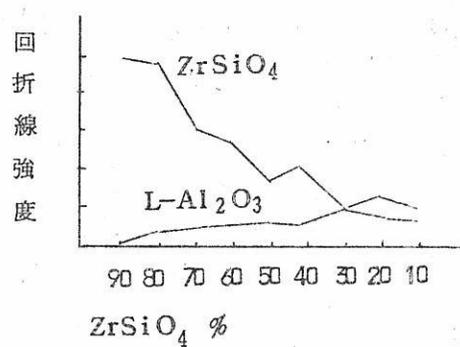
記号	ZrO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	耐火度 (SK)
A ₁₀	45	45	10	36 (1790°C)
A ₂₀	40	40	20	33 (1730°C)
A ₃₀	35	35	30	33 (1730°C)
A ₄₀	30	30	40	33 (1730°C)
A ₅₀	25	25	50	34 (1750°C)

記号	ZrO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	耐火度 (SK)
A ₆₀	20	20	60	34 (1750°C)
A ₇₀	15	15	70	37 (1825°C)
A ₈₀	10	10	80	40↑ (1920°C)
A ₉₀	5	5	90	40↑ (1920°C)

X線による鉱物組成の観察

この系で考えられることは解離した ZrO₂ 或は SiO₂ と Al₂O₃ との結合である。SiO₂ と Al₂O₃ の間には mullite (3Al₂O₃ · 2SiO₂) が存在するが、ZrO₂ と Al₂O₃ の間の化合物は古く 3ZrO₂ · 2SiO₂ 或は 3ZrO₂ · Al₂O₃ など提唱されたことがあるがその後確認されていない。

各配合物の 1500°C, 2h 焼成物 X線試験を行つた結果はオ7図に示すようにジルコンとコランダムとのピークが混合量



に比例して表われるだけである。

熱膨脹収縮

熱膨脹収縮曲線も至つて単純で膨脹率はアルミナの増加に比例して大となりコランダムとの膨脹率に近づく、オ7図にこの結果を示した。

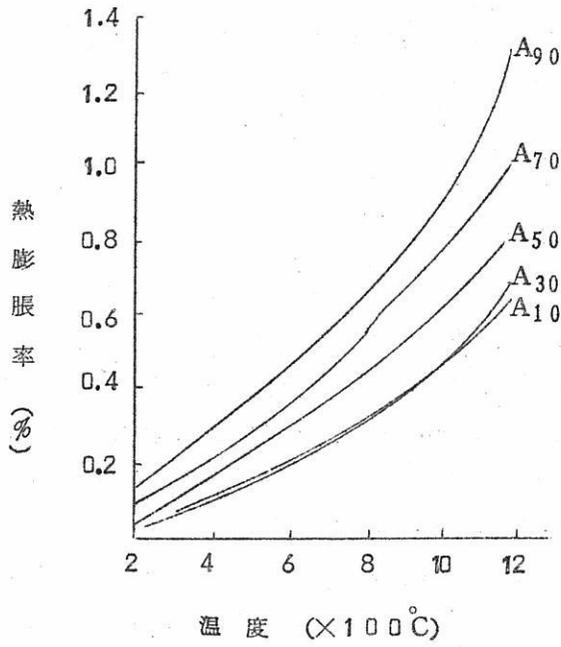
ZrSiO₄-Al₂O₃系

(1500°C, 2h 焼成)

X線回折線強度の要約

オ6図

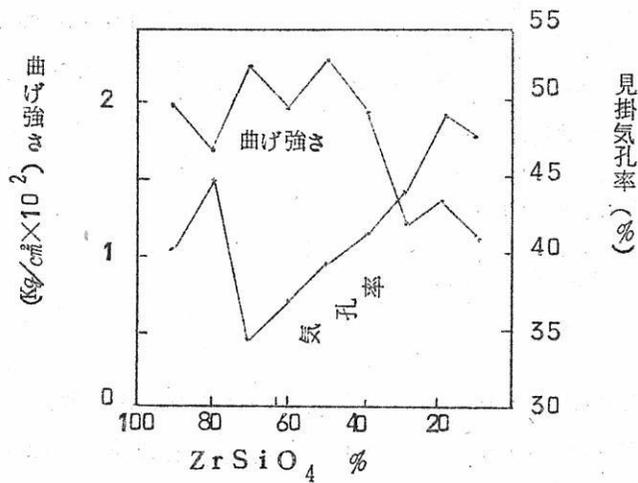
オ8図に曲げ強さと見掛気孔率を示した、1500°Cでは充分な焼結は得られない。1550°Cに加熱すると、5%以上の Al₂O₃ を含むものは単斜ジルコニア及び 3Al₂O₃ · 2SiO₂ (mullite) が出て来る。熱膨脹収縮曲線も不規則になつてジルコンが分解し Al₂O₃ と SiO₂ が結合することを示す。



ZrSiO₄-Al₂O₃系 (1500°C 2h 焼成)

熱膨脹収縮曲線

才 7 図



ZrSiO₄-Al₂O₃ (1500°C 2h 焼成)

曲げ強さ及見掛気孔率

才 8 図

III, 少量の添加剤によるジルコンの焼結

10%以下の添加剤を用いジルコンが解離し始めると称されている1550°Cとそれ以前の1450°Cをえらんで焼結の実験を行った。

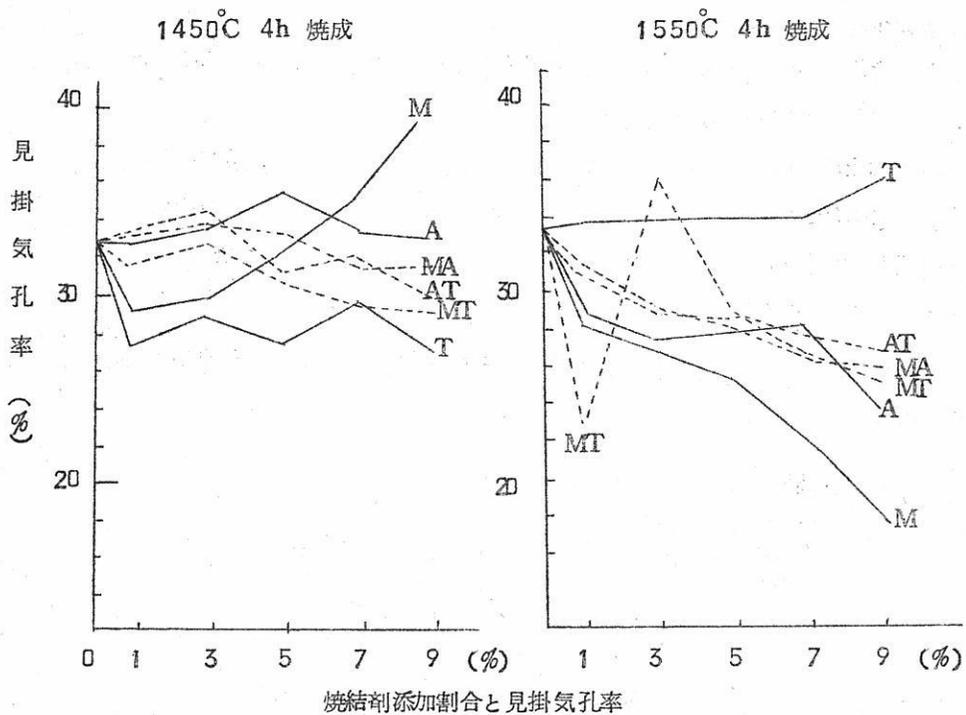
添加物としては上述のMgO, Al₂O₃のほか酸性酸化物のTiO₂を用い、これ等単独及び等モル混合物をそれぞれ1, 3, 5, 7, 9% (重量)の割合に添加した、試料の粒度は何れも150mesh 通過の微粉である、これ等の混合物を上述のように成形し1450°C及び1550°Cに4h 焼成した。

X線試験の結果ジルコン以外に現われるピークはオ3表に示すようであるが何れも比較的弱いものである。

オ3表 混合焼結体のジルコン以外に現れる鉱物

	1450°C 4h					1550°C 4h				
	1	3	5	7	9	1	3	5	7	9
T	R	R	R	R	R	R ZT	R ZT	R ZT	R ZT	R
A	C	C	C	C	C	A ₃ S ₂ mZ				
M	M ₂ S mZ	M ₂ S mZ	M ₂ S mZ	M ₂ S mZ	M ₂ S mZ	M ₂ S mZ	M ₂ S mZ	M ₂ S mZ	M ₂ S mZ	M ₂ S mZ
A T	A ₃ S ₂	A ₃ S ₂	R A ₃ S ₂ ZT	R A ₃ S ₂ ZT	A ₃ S ₂	ZT	ZT	A ₃ S ₂ ZT	A ₃ S ₂ ZT	A ₃ S ₂ ZT
M. A			mZ	mZ		mZ	mZ	mZ	mZ	mZ
M T			MT	MT ZT						MT ZT

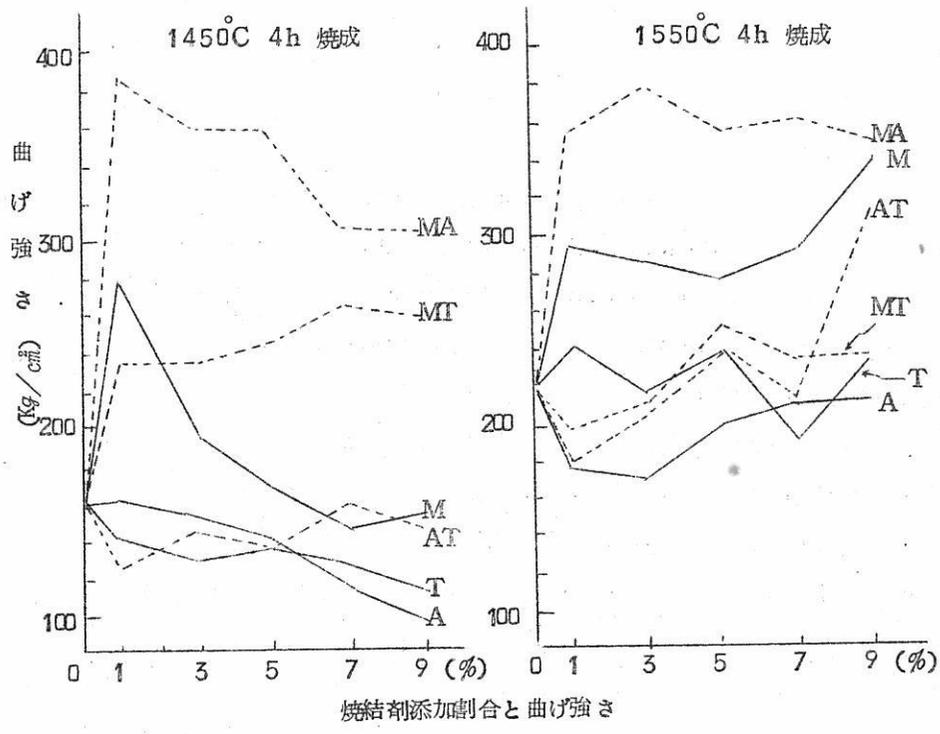
T TiO₂, A Al₂O₃, M MgO
 R Rutile, C α-Al₂O₃, ZT ZrTiO₄
 A₃S₂ 3Al₂O₃ · 2SiO₂, M₂S 2MgO · SiO₂
 mZ monoclinic Zirconia MT MgTiO₃



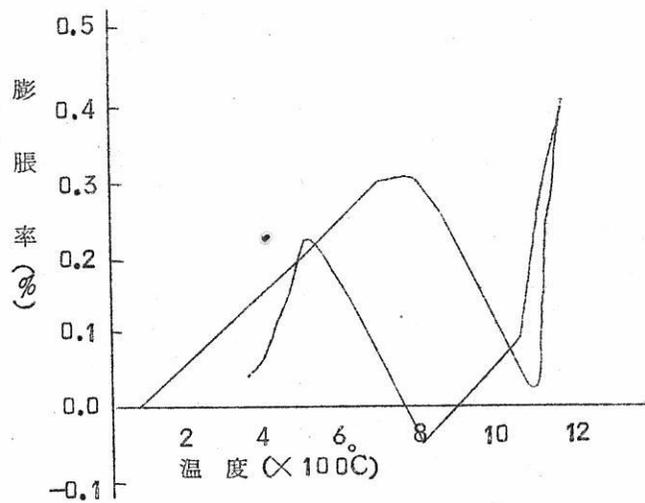
オ 9 図

オ 9 図は上述の 6 種の焼結剤を 9% 以下の種々の割合に添加して 1450°C 及び 1550°C に 4 h 焼成したものについて見掛気孔率を測定した結果で、オ 10 図は同じ試片について曲げ強さをしらべた結果を示したもので多少の差はあるが、この程度では焼結不十分である。

オ 3 表を見るに TiO_2 を含むものは単斜ジルコニアが出ていない。この種のものについて更に高温焼成を試みたが TiO_2 2% Al_2O_3 2% のもので 1600°C 3 h 焼成で気孔率殆んど 0 のものを得た。曲げ強さは平均 1130 Kg/cm^2 で圧縮強さは 4 ton/cm^2 で甚だ大であった、然し X 線試験の結果はジルコンの約 $\frac{1}{2}$ が分解して単斜ジルコニアに変り熱膨脹も不規則な曲線を示している。(オ 11 図)



焼結剤添加割合と曲げ強さ
才 10 図



AT4 試料 1600°C 3h
焼成物熱膨脹収縮曲線
才 11 図

文 献

- (1) H.M. Kraner: Chem. Met. Eng, 37 (9) 589 (1930)
- (2) G.F. Komstock: J. Am. Cer. Soc., 16 (1) 12 (1933)
- (3) H. George: J. four elec., 47 127 (1938)
- (4) A.B. Searle: Refractory Materials (1953)
- (5) R.F. Geller: J. Am. Cer. Soc., 32 157 (1949)
- (6) C.E. Curtis: J. Am. Cer. Soc., 36 190 (1953)
- (7) J.H. Chester: Trans. Cer. Soc., 29 309 (1930)
- (8) G.F. Cornstock: J. Am. Cer. Soc., 16 28 (1933)
- (9) W. Wartenberg: Z. anorg. u. allg. Chem., 176 349 (1928)

相平衡について ($\text{ZnCl}_2 + \text{Cd} \rightleftharpoons \text{CdCl}_2 + \text{Zn}$)

京都大学工学部非鉄冶金研究室

藤村 侯夫 ○幸塚 善作

森山 徐一郎 久島 亥三雄

I. 緒 言

既に本誌第1巻(No.2)において田村博士¹⁾の $\text{CdCl}_2 + \text{Pb} \rightleftharpoons \text{Cd} + \text{PbCl}_2$ の平衡に関する発表があつたが、筆者等は同発表に基礎的並に技術的興味を感じ、 $\text{ZnCl}_2 + \text{Cd} \rightleftharpoons \text{CdCl}_2 + \text{Zn}$ なる反応の580°Cにおける平衡について実験を行つた。

この実験を行うにあたり田村博士の御懇篤な御指導、御鞭撻をえられたことについて最初に先づ御礼申上げたい。この反応の平衡については既にKörber²⁾等により理想的な質量作用の法則と分配律のみでは処理し得ないことが認められている。金属、塩両系中の成分の活量概念を平衡関係に導入すべきであるが、従来の研究では塩化物系を理想溶液と仮定して平衡関係を考察している。本研究では次の三項目に分けて、それぞれ実験を行つた。

(1) 平衡実験 (2) 溶融Zn-Cd系合金中の成分の活量決定

(3) 溶融 ZnCl_2 - CdCl_2 系溶液中の成分の活量決定

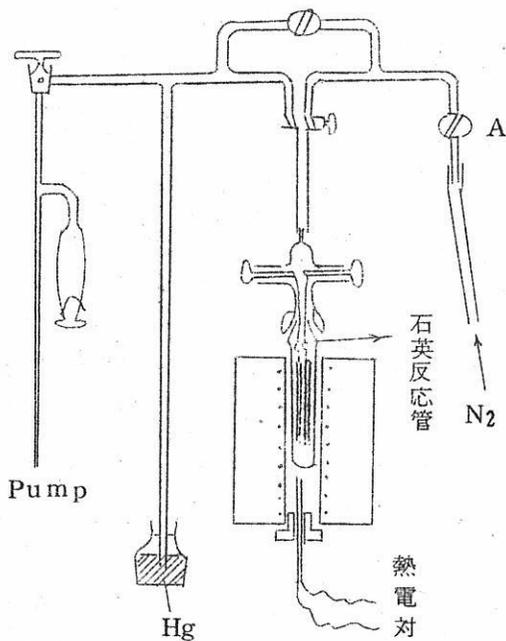
以下それぞれの実験方法、結果を報告し、最後に総括的に平衡関係について考察する。

II 平衡実験

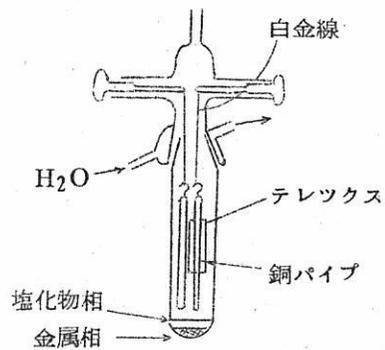
(A) 実験試料：金属はZn, Cd共に99.99%以上の純度のもので塩化物は試薬特級の ZnCl_2 をHCl気流中で溶融したものをを用いた。

(B) 装置及び操作：実験操作上特に留意すべきことは酸化を防止することと試料の採取法である。本研究ではKörber²⁾の装置及び操作を参照した。第1図の石英反応管中に試料を入れ系内を N_2 ガスで置換してから、580°C \pm 2°Cの温度に保持する。平衡到達後試料はテレット管中に吸上げる。平衡到達時間は予備実験により8時間で充分であることを確めた。金属、塩化物系中のZn, Cdの分析はポーログラフによつて定量した。

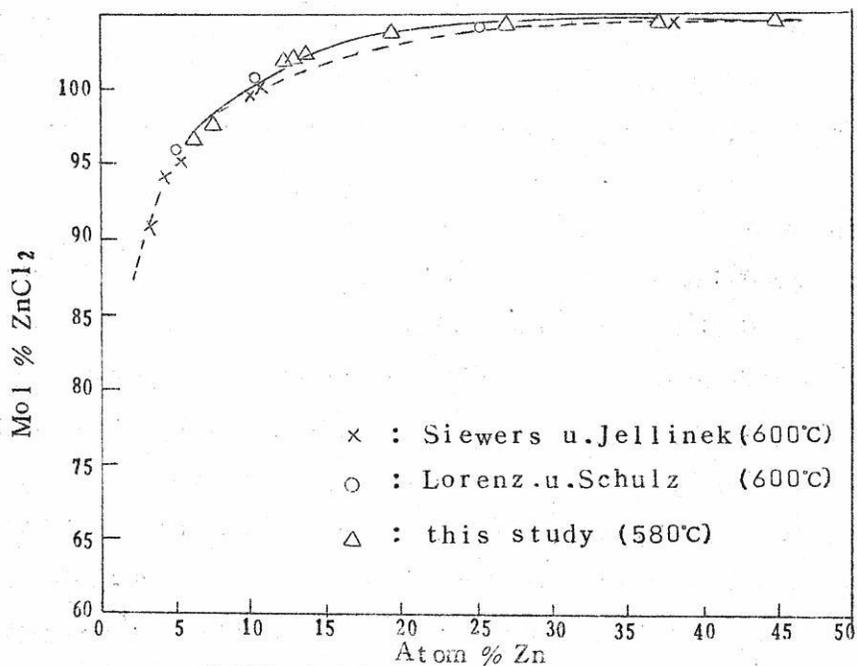
(C) 実験結果及考察：実験結果は第2図にSiewers, Jellinek³⁾、及びLorenz, Schulz⁴⁾の結果と共に示すが、殆んど従来の結果と大きな差異は認められない。



第1.a図 平衡反応実験装置



第1.b図 (反応管)

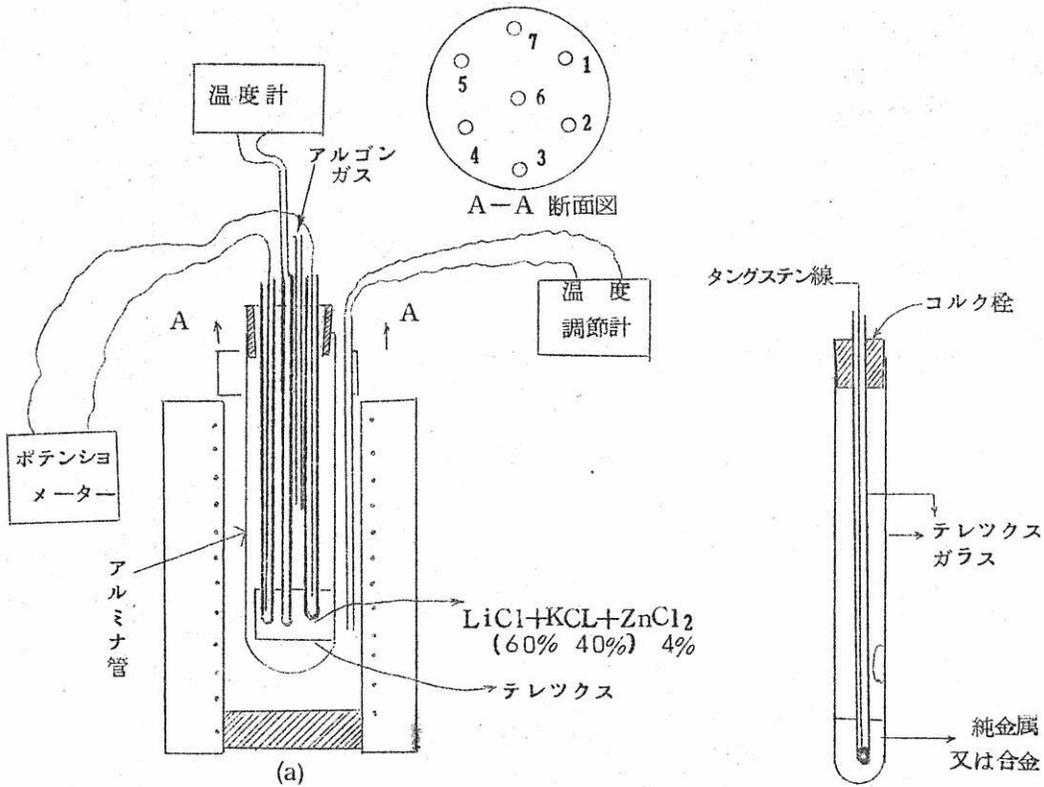


第2図 平衡状態における
Atom% ZnとMol% ZnCl₂の関係

III 合金溶液中の成分の活量決定実験

活量を決定する方法としては大別すれば蒸気圧の測定、起電力測定、及び平衡状態図より計算する方法が挙げられるが、上記目的に対しては起電力測定が最良と考えられるので先に Taylor⁵⁾ が実験した方法に従い 580 °C における Zn-Cd 合金溶液中の Zn の活量を求めた。

(A) 実験装置及び方法：第3図に示す様な装置により、 $Zn(l)$ $ZnCl_2$ in $KCl-LiCl(l)$ $Zn-Cd$ alloy(l)なる電池の電位差をポテンシオメーターで測定し次式より Zn の活量を算出した。



第3.a図 起電力測定装置

第3.b図 テレックス管内部の図

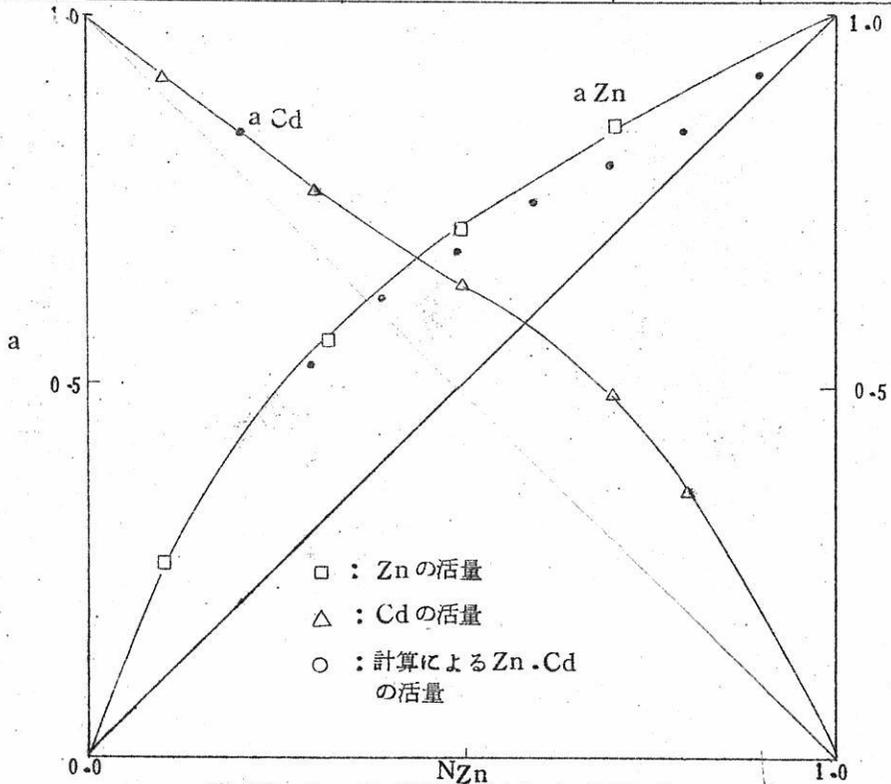
$$\ln A_{Zn} = - nFE / RT$$

金属試料及び $ZnCl_2$ は平衡実験と同様ののものであり、 $LiCl$ 及び KCl は共に試薬特級品を使用した。温度調節は $\pm 1^\circ C$ に保持されアルゴンガスをごく少量流し乍ら $450^\circ C \sim 600^\circ C$ の温度範囲で次に示す4種の合金について測定した。一定温度に0.5~3時間保持することにより $\pm 0.1 mV$ の誤差範囲で電位差を測定した。合金溶液のモル分率は測定前後に於て殆んど変化しないものと考え、始めの配合比率をもととした。

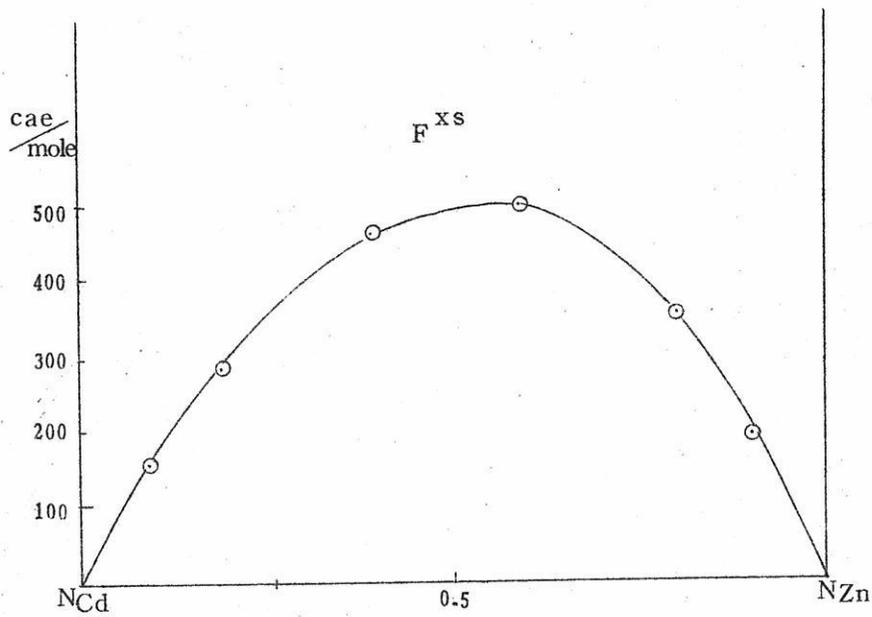
(B) 実験結果 第2表に測定及び計算結果を示し、更に Durken, Gurry⁶⁾ の Gibbs-Duhem 改良式より Cd の活量を算出し、 Zn の活量と共に第4図に示す。

第 1 表

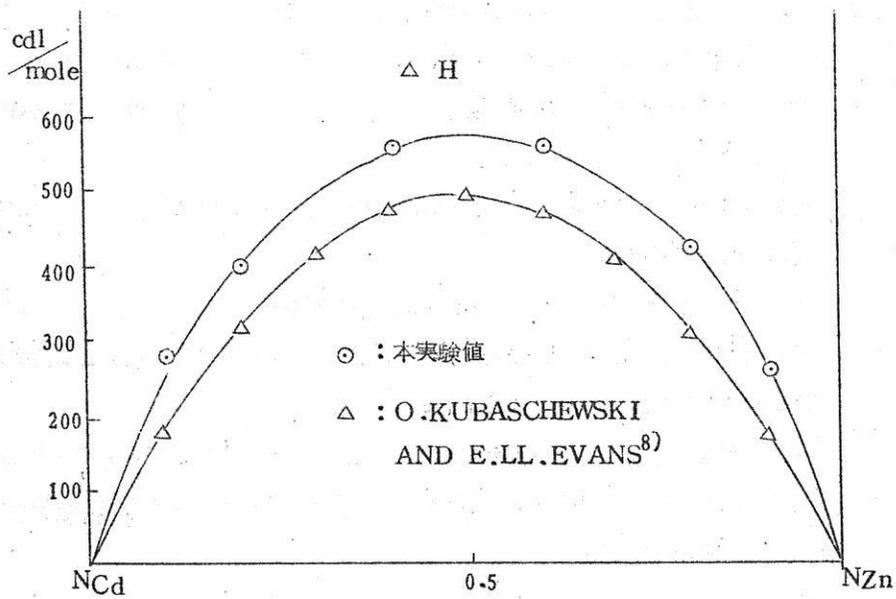
試料番号	1	2	3	4
N_{Zn}	0.106	0.325	0.500	0.710
E. 電位差 (Volt) (at $580^\circ C$)	0.04946	0.02130	0.01275	0.00614
a_{Zn}	0.260	0.560	0.706	0.846
$\frac{dE (Volt)}{dT}$	$\frac{0.0090}{100}$	$\frac{0.0053}{100}$	$\frac{0.0026}{100}$	$\frac{0.00130}{100}$



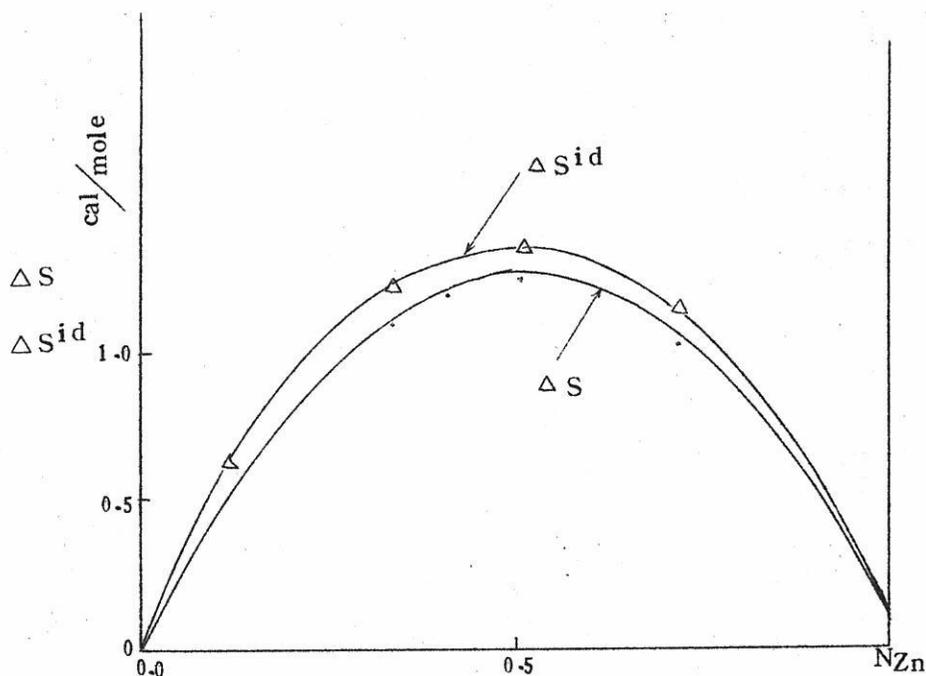
第4図 Zn-Cd系活量曲線 (at $580^\circ C$)



第5図 Zn—Cd系合金溶液 (580°C) における
exccss 自由エネルギー曲線



第6図 Zn—Cd系合金溶液 (580°C) における
エンタルピー変化



第7図 Zn-Cd系合金溶液 (580°C) のエントロピー変化

この結果はTaylor⁵⁾の測定値及び流動法にて筆者等の求めた値とは大体一致するが平衡状態図から計算した値とは、Znの濃厚溶液でやゝ差異が認められる。

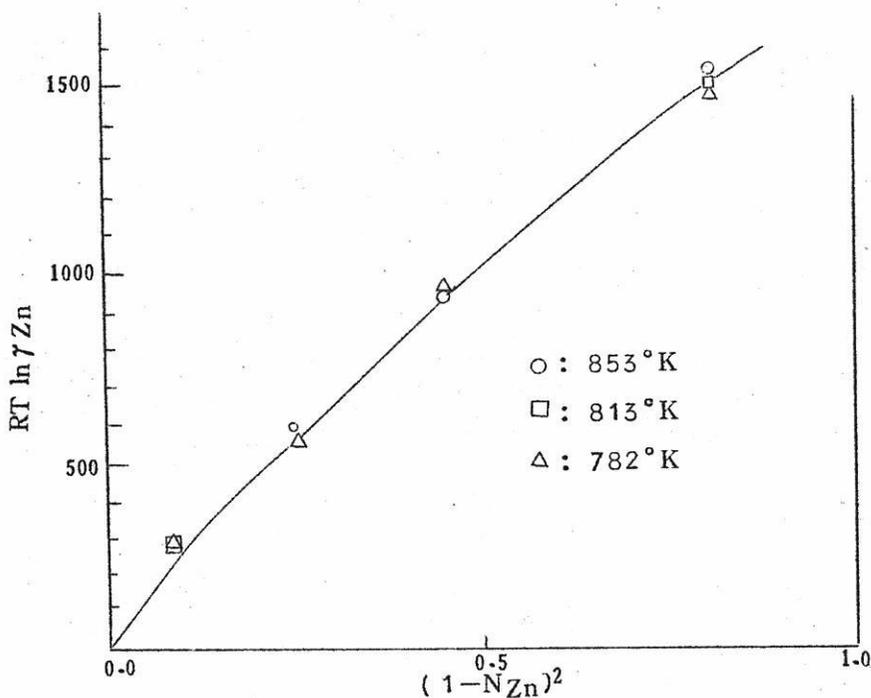
(C) 上記合金溶液の熱力学的性質について：上の実験結果より各種熱力学的数値を求め、第5図～第7図に図示する。

以上の結果によればこの二元合金溶液はregular solutionに近い性質を示すものと考えられる。

更にregular solutionの重要な特性である。

$RT \log \gamma_{Zn} \propto (1 - N_{Zn})^2$ なる関係を第8図に示す。温度による差異は殆んど認められないが直線関係は必ずしも満たされていない。

平衡状態図からZnの活量を求めた場合実験値と一致しない原因も、かゝる点に起因すると考えられる。更に厳密なる溶液論的検討はより正確なる多くの実験結果に従つて判定すべきものとする。



第8図 各温度における \bar{F}_{Zn}^{Xs} 曲線

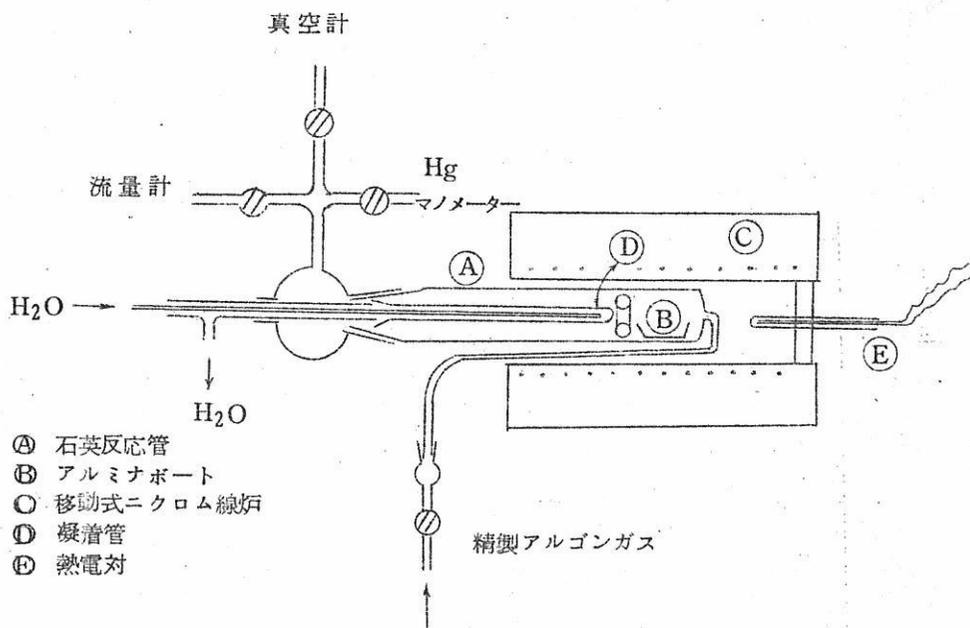
IV. 塩化物溶液中の成分の活量決定実験

先に Sauerwald 等⁹⁾ は $Pb | PbCl_2 | PbCl_2 - CdCl_2 | Pb$ なる電池を用いて塩化物の活量を求めているが、本研究では $ZnCl_2$ の蒸気圧が高いためこの方法によらず筆者等が先に合金溶液について行つた気体流動法⁷⁾ によつて、580°C における $ZnCl_2 - CdCl_2$ 中の $ZnCl_2$ の蒸気圧を測定した。

(A) 実験装置及び方法：試料は $ZnCl_2$, $CdCl_2$ 共に試薬特級品を HCl 気流中で適当配合量溶融したものをを用いた。

実験装置の概略は第9図に示す。操作法としては、先づ測温は反応管Aの外部で行われ $\pm 2^\circ C$ に保たれるが予め反応管内試料直上の温度との関係をしらべて補正している。

試料挿入后系内をアルゴンガスで置換后、一定流速でガスを流してから、1~2時間一定温度に保持する。その時間内に流れたアルゴンガス量は流量計で測定し、蒸発した $ZnCl_2$, $CdCl_2$ は凝着管Dに附着するからそれを溶解し、ポーログラフにより定量する。又全圧は水銀マンノメーターで測定し Dalton の法測に従つて、 $ZnCl_2$ の蒸気圧を算出する。

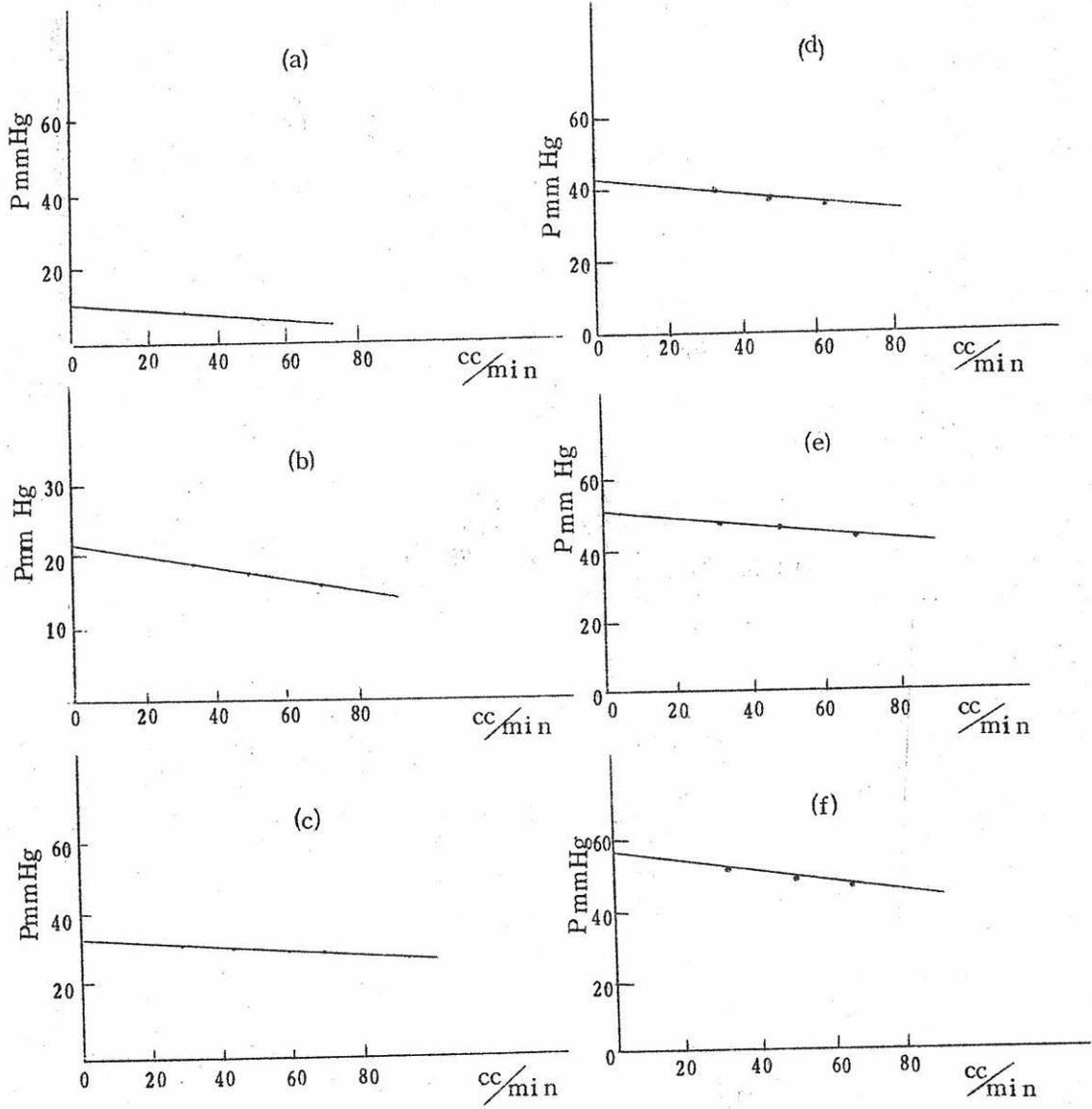


第9図 流動法実験装置

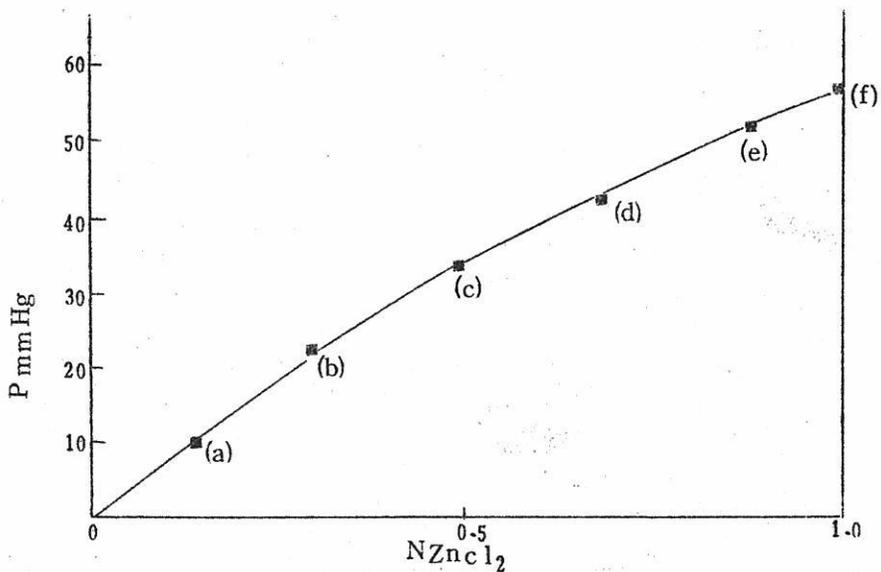
同一試料につき， $40^{\circ}\text{C}/\text{min} \sim 100\text{cc}/\text{min}$ 内の数種のアルゴンガス流速について ZnCl_2 の見掛上の蒸気圧を求め，流速0の場合の値を外挿的に求めることによつて平衡蒸気圧を決定した。

(B) 実験結果：第10図に実験結果を示し，更にそれを第11図に ZnCl_2 の蒸気圧曲線として示す。

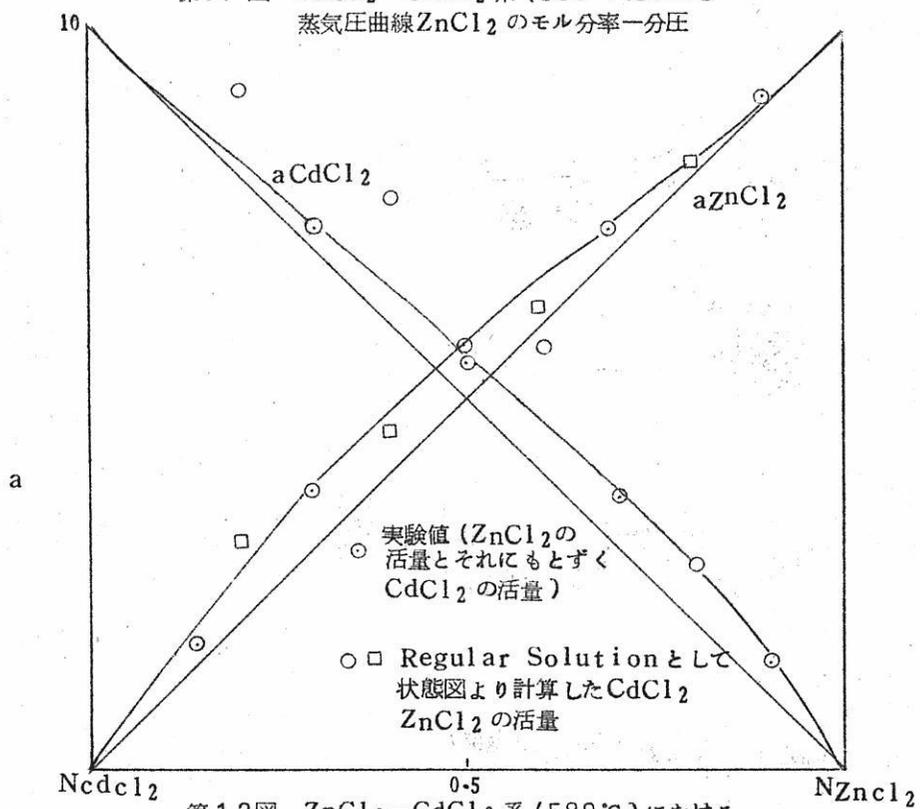
以上の結果より ZnCl_2 の活量を計算し，更に Gibbs-Duhem の改良式に従い CdCl_2 の活量を求めた。それを第12図に示す。又 Herrmann¹⁰⁾ の求めた ZnCl_2 - CdCl_2 の平衡状態図から CdCl_2 の活量を求め，更に ZnCl_2 の活量を Gibbs-Duhem の改良式から計算した結果を第12図に併記する。実験結果との大きな差異は regular solution からの偏倚によるものか，状態図の不正確さによるものか，又は図式積分の誤差に起因するものか簡単には判定し得ない。



第10図 流速 (cc/min) - 分圧 (mmHg)



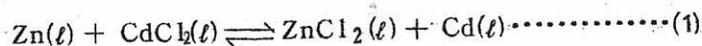
第11図 ZnCl₂-CdCl₂系 (580°) における
蒸気圧曲線 ZnCl₂ のモル分率-分圧



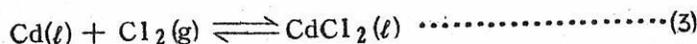
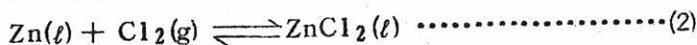
第12図 ZnCl₂-CdCl₂系 (580°C) における
ZnCl₂, CdCl₂ のモル分率活量曲線

V. 総括

本研究では580°Cにおける



なる反応の平衡について考察するものであるが、この反応は次の(2)(3)の二つの反応に分けて考えることが出来る。



上の二つの反応の標準自由エネルギー変化 ΔF° は次式で与えられている。¹¹⁾

$$\Delta F_2^\circ = -101130 - 18,72T \log T + 0.56 \cdot 10^{-3} T^2 + 90.70T$$

$$\Delta F_3^\circ = -94510 - 22,09T \log T + 0.28 \cdot 10^{-3} T^2 + 101.98T$$

故に本研究で考える所の(1)なる反応については次式が得られる。 ΔF_1

$$\Delta F_1^\circ = \Delta F_2^\circ - \Delta F_3^\circ = -6620 + 3.37T \log T + 0.28 \cdot 10^{-3} T^2 - 11.28T.$$

上式より本実験温度580°C (853°K)における ΔF_1° の値は-7612.77と計算され、

$\ln K = \frac{-\Delta F_1}{RT}$ なる関係より平衡恒数は89.28となる。この値を次に示す実験結果と比較する。

第2表に本研究の実験結果を総括的に示す。平衡恒数の値は一定温度で当然一定値を示すべきであるが相当の差異があり、又89.28なる値とも一致しない。この原因について検討すると、先づ平衡実験結果は幾つかの測定結果が大体一致することから充分信頼し得るものと判定する。次に活量の値であるが a_{ZnCl_2} 及び a_{Cd} 、 a_{Zn} は本実験値の範囲ではさして大きな誤差はないものと考えられるが、 a_{CdCl_2} は塩溶液中の非常に稀薄な成分の活量を示すわけであり第12図の活量曲線から決定することは大きな誤差を生ずる。

しかし乍ら従来のLorenz、及びJellinekの様に塩化物系溶液を理想溶液と見做して平衡恒数を計算することも、 a_{CdCl_2} の値の誤差から非常に不正確な値を示すことになる。結局上記平衡を更に厳密に検討するには尙今後の実験により合金及び塩溶液のHenry恒数を正確に求めることが要求されるわけである。気体流動法ではこの要求を満足し得ず別の活量決定法を案出しなければならず、かなり難しい問題であろう。

第 2 表

実験番号		1	2	3	4	5	6	7	8	9
金属相	NZn	0.450	0.374	0.254	0.194	0.136	0.129	0.128	0.08	0.06
	aZn	0.67	0.604	0.48	0.43	0.31	0.296	0.295	0.24	0.155
	NCd	0.550	0.626	0.746	0.806	0.874	0.871	0.872	0.92	0.94
	aCd	0.67	0.72	0.795	0.84	0.888	0.885	0.885	0.924	0.941
塩化物相	NZnCl ₂	0.992	0.990	0.991	0.986	0.973	0.966	0.969	0.922	0.915
	aZnCl ₂	0.992	0.99	0.991	0.987	0.974	0.968	0.971	0.932	0.925
	NCdCl ₂	0.008	0.01	0.009	0.014	0.027	0.034	0.031	0.078	0.085
	aCdCl ₂	0.010	0.017	0.011	0.027	0.04	0.055	0.05	0.12	0.135
K=	$\frac{aCd \cdot aZnCl_2}{aZn \cdot aCdCl_2}$	99.2	70	149	71.3	69.6	52.6	58.4	29.8	41.6

文 献

- (1) 田村 : 本誌 I. 162 117 (1958)
- (2) F. Korber u. W. Oelsen : Z. Elektro chem. 38 557 (1932)
- (3) K. Jellinek et al : Z. Elektro chem. 40 876 (1934)
- (4) R. Lorenz u. Schulz : Z. anorg. allg. chem. 170 324 (1928)
- (5) N. W. Taylor : J. Amer. chem. Soc. 45 2865 (1923)
- (6) L. S. Durken, R. W. Gurry : Physical chemistry of Metals. (1955)
- (7) 幸塚, 森山, 久島 : 電気化学誌に投稿中
- (8) O. Kubaschewski, E. L. L. Evans : Metallurgical Thermochemistry (1956)
- (9) L. Holub, F. Neubert, and F. Sanerwald : Z. Phys. chem. A174 161 (1935)
- (10) G. Herrmann : Z. anorg. chem. 71 280 (1911)
- (11) R. Fichte : Die thermodynamischen Eigenschaften der Metallchloride (1953)

二成分系混合融液の密度

京大工 功 刀 雅 長 ○山 手 有
竹 内 昌 三

§ 1 緒 言

単一物質からなる融液の物理的性質に関する測定データを記載した文献は少なくないが、多成分系混合融液についての基礎データを見出すことはかならずしも容易ではない。にもかゝらず実際工業上に用いられる熔融塩、ガラス融液などは大部分後者に属するのであって、このような多成分系混合融液の物理的性質に関する統一的な基礎データを得ることは実用上きわめて有益であると思われる。たとえば、製品の物理的性質が重要な役割を果すようなガラス工業ではガラスを構成する成分酸化物の各々が製品の性質や製造過程に対してどのような寄与を示すかについて重大な関心が寄せられ、種々の研究が行われている¹⁾。

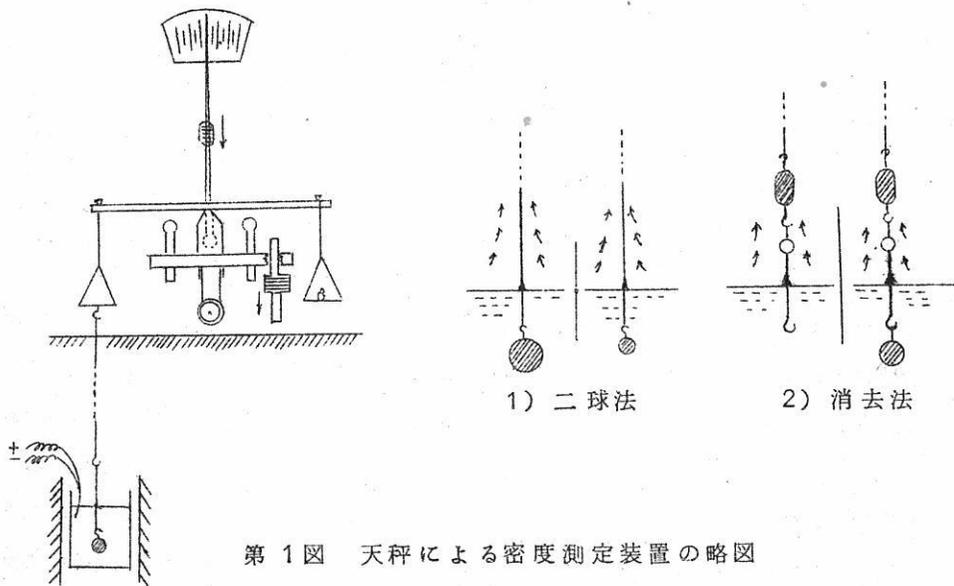
著者らはこの種の問題に対して多少とも理論的な裏付けを行いたいという考えのもとに、すなわち、融液混合物の物理的性質をある程度予測し得るような結果を見出すという意図のもとに、まず二成分系混合融液について、構造と直接的な関係のある密度を測定することにより、密度と組成との間の一般的な関係を求めようとした。

さて、熔融塩、熔融ガラスなど高温で熔融状態にある物質の密度を測定するには、これらの融液によつて侵蝕されない材料でつくつた浮子を試料融液中に浸し、浮子の受ける浮力からその融液の密度を算出する方法が実用的に簡単であり、従来からも広く用いられている²⁾。著者らもこの種の測定法にもとづき、既報³⁾の粘度測定用天秤に白金製浮子を吊した装置、および細いピアノ線をまいてつくつたバネ秤りに同じく浮子を吊した装置を用いて、アルカリハライド混合融液や硼酸塩融液の密度測定を行い、一応の結論を得たので、測定操作および測定結果について報告する。

§ 2 測定装置および測定操作

a) 平秤による融液の密度測定

第1図に天秤を用いた密度測定装置の略図を示す。この装置によつて密度測定を行なう



第 1 図 天秤による密度測定装置の略図

には、粘度測定の場合と異なり、図に示すように、天秤の指針の中央附近にある重心調節子を適当な位置に下げて、天秤の安定度を良好に保つとともに、指針を不必要に大きく振れさせないように、止め棒を調節する。

密度測定に際しては、まず太さ $0.1 \sim 0.3 \text{ mm}$ の白金線に直径約 10 mm (体積約 0.5 cm^3) の白金球を吊し、これを天秤に連絡して空気中における釣合を求め、白金線の太さの大小は測定を行なう温度や試料融液の侵蝕性によつて決定しなければならないことは勿論である。

つぎに白金球を密度既知の液体(たとえば水)、および一定温度の試料融液中に浸した場合のそれぞれの釣合を求める。

空気中での釣合を基準にして、標準液体および試料融液中での釣合を得るために天秤に加えた荷重をそれぞれ $W_{H_2O t^\circ C}$ および $W_{melt T^\circ C}$ とすると、標準液体として用いた水の $t^\circ C$ における密度を $D_{H_2O t^\circ C}$ として、

$$V = W_{H_2O t^\circ C} / D_{H_2O t^\circ C} \quad (1)$$

は線を含めて液中に浸っている白金球の $t^\circ C$ における体積であり、したがって、

$$D_{\text{melt } T^{\circ}\text{C}} = \frac{W_{\text{melt } T^{\circ}\text{C}}}{V\{1+\alpha(T-t)\}} \quad (2)$$

は $T^{\circ}\text{C}$ における融液の密度である。ただし α は白金の体膨脹係数であつて、 $0\sim 1000^{\circ}\text{C}$ の平均値として、 $3.059 \times 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{cm}^3/^{\circ}\text{C}$ を用いた。

以上の手つづきによる密度の算出はきわめて理想的な場合のことであつて、一般には融液面で白金球吊下げ用の白金線に働く表面張力の影響が天秤の釣合に関係し、また蒸気圧の高い融液では蒸発物が線上に附着析出することによつて天秤の釣合をみだし、その他、高温の炉から発生する上昇気流の影響も考えられるのであつて、このような測定によつて得られた値をそのまま上式にあてはめることはかならずしも正確な密度値を示さないはずである。たとえば水を参考液体として太さの異なつた白金線につき表面張力の影響によると考えられる天秤の釣合における荷重変化を調べてみると第1表に示すように直径 0.1mm ではほとんど表面張力の影響を無視することができるとしても 0.3mm 直径以上の線ではすでに小数点以下2桁目に影響してくることがわかる。さらにこゝで取扱う融液の表面張力は水に比べて2~3倍あるいはそれ以上の値を有し、ますます大きい影響を及ぼすことは明らかである。その上高温の融液中では 0.1mm 程度の太さの白金線は比較的容易に切断され、常用は不可能であつた。

第1表 線の直径と表面張力の影響との関係

測定 I

直 径 cm	0.04	0.03	0.02	0.01
計 算 値 gr	0.5209	0.5196	0.5178	0.5173
実 測 値 gr	0.514	0.515	0.515	0.517
釣合荷重の差 gr	0.0069	0.0046	0.0028	0.0013

測定 II

直 径 cm	0.04	0.03	0.02	0.01
計 算 値 gr	0.5201	0.5193	0.5177	0.5173
実 測 値 gr	0.513	0.515	0.516	0.517
釣合荷重の差 gr	0.0071	0.0043	0.0017	0.0003

すなわち上述のような測定法では測定妨げとなるこれらの因子は不可避であり、またこれらの影響をそれぞれ定量的に求めて測定値の補正を行うことは、はなごつな上に、それらの正確な値を求めることも容易ではないので、つぎに述べるような二種の簡便法により、密度測定に影響を及ぼすと考えられる諸因子を取り除く試みを行った。すなわち 1) 二球法と 2) 消去法である。

1) 二球法

簡単のために表面張力の影響だけについて考える。測定温度 $T^{\circ}\text{C}$ における融液の表面張力を S_T 、白金球を吊すために用いた白金線の直径を $2r$ 、線と融液との接触角を α とすると、釣合の式は次のようになる。すなわち、白金球を天秤に連絡して空気中における釣合を求め、そのまま球を融液中に浸した場合、ふたたび天秤の釣合を得るために用いた荷重を W 、白金球のその温度における体積を V_T 、融液の密度を D_T とすると

$$W = V_T D_T - 2\pi r S_T \cos \alpha \quad (3)$$

つぎに同一の線に異なつた寸法の白金球を吊した場合、同一温度での釣合の式は、白金球の体積、釣合のために必要な荷重をそれぞれ V_T' 、 W_T' とし、釣合の式は前と同様に、

$$W' = V_T' D_T - 2\pi r S_T \cos \alpha \quad (4)$$

(3)、(4)両式を辺々相引くことにより、融液の密度は次式から得られる。

$$D_T = \frac{W - W'}{V_T - V_T'} \quad (5)$$

すなわち、このように白金球の体積以外のすべての条件を共通にするという手づきで二度の測定を行うことにより、表面張力の影響を消去することができるのであつて、同時に線上に附着する析出物その他の影響をも消去し得ることになる。これはすでに mackenzie⁴⁾ もガラス融液の密度測定に際して行つてゐる方法である。

2) 消去法

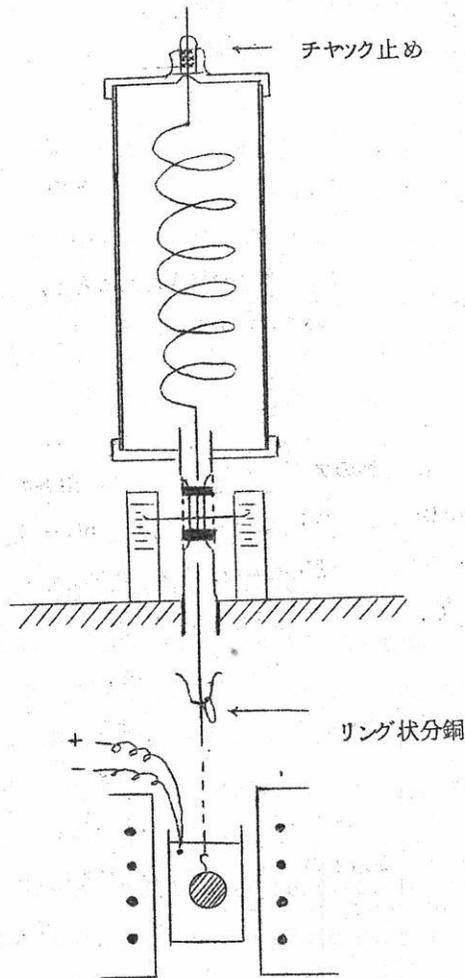
この方法は比較的直径の大きい白金線の尖端を鉤状に曲げて、第1図に示すように適当なおもりを経て融液中に吊し天秤の釣合を求める。つぎに重量および体積の知られた白金球を白金線の下端の鉤に吊して融液中に浸しふたたび釣合を求める。前後の釣合における荷重差は白金球の融液中における重さを示すことになるので、白金球の体積、空気中の重

量、および融液中の重量をそれぞれ V_T , W_{air} , W_{melt} とすれば融液の密度 D_T は、

$$D_T = \frac{W_{air} - W_{melt}}{V_T} \quad (6)$$

b) バネ秤りによる融液の密度測定

著者らは天秤型の密度測定装置に用いた白金球の重量、すなわち約 10g の荷重に対して弾性限界内ののびを示し、かつ感度の良いバネ秤りを試作した。第 2 図に装置の略図を示す。まずバネの下端にある指針が白金球を吊したのち、ガラス板に刻んだ標線と合致す



第 2 図 バネ秤りによる密度測定装置の略図

るようにバネ全体を上下する。つぎに白金球を融液中に吊し、ふたたび指針が標線と合致するまで、線の途中に設けたフックにリング状分銅をかけ、この分銅の重量から密度の算出を行うのであつて、その手つづきは天秤型の場合と同様であり、また二球法や消去法もそのまま用いることができる。

なお、この種の目的に用いられるバネの材料には石英ガラス、磷青銅、ピアノ線などが変えられるが、単位荷重に対するのびの大きさ、堅牢性、入手の容易さなどを考慮に入れて、著者らはピアノ線を用いた。

試作したバネの寸法は次の通りである。

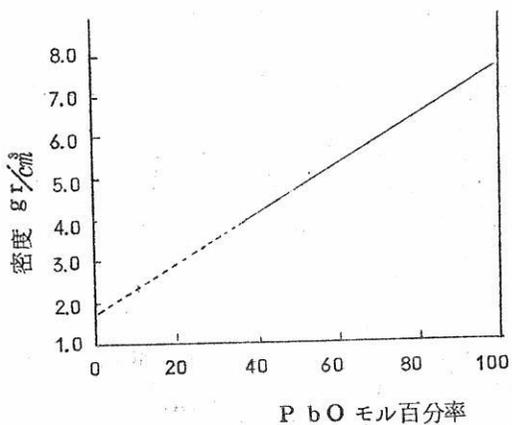
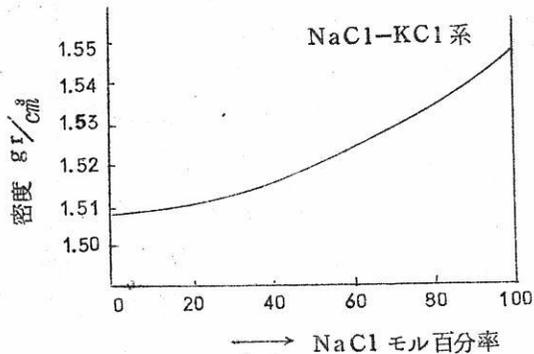
線の直径	0.5 mm
バネの直径	33 mm
まき数	30

上記のバネに重量約10gの白金球および附属品を吊した場合のバネの全長は約50cmであり、この程度の荷重に対しては充分弾性限界内ののびを示し、のびの割合は60mm/gであつた。したがつて10mgの荷重変化に対して0.6mmののびを示すことになり、約1ccの中空白金球を用いた場合、密度2附近の融液の密度測定には有効数字3桁の密度値を求めることができる。なお線の太さやバネ直径を適当に変え、またまき数を増すことにより、のびの割合の増加を、したがつて測定精度の増加を期待することができる。

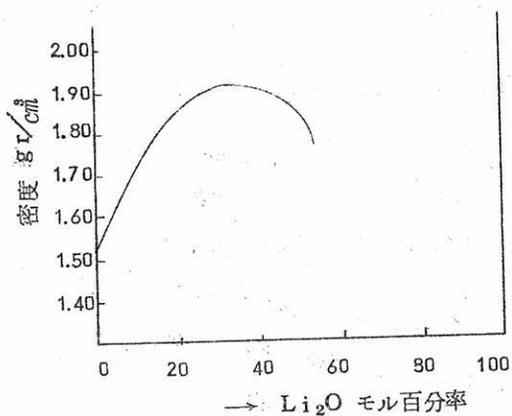
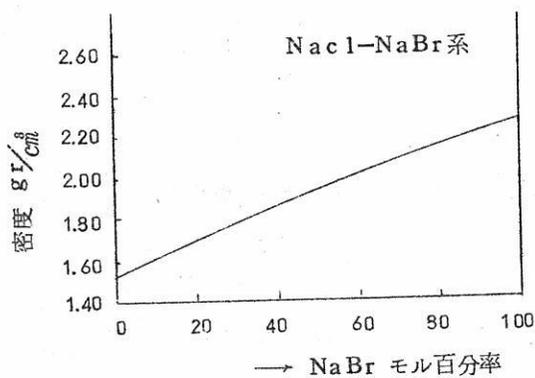
§ 3 実 験 結 果

密度測定に供した試料は3種のアルカリハライド系混合熔融塩、 $KCl-NaCl$, $LiCl-KBr$, $NaCl-NaBr$, および $Li_2O-B_2O_3$, $PbO-B_2O_3$, $LiF-B_2O_3$, $NaF-B_2O_3$, $KF-B_2O_3$ 系の硼酸塩融液である。密度測定を行つた温度範囲は熔融塩系では600~1000°C, 硼酸塩系では800~1150°Cである。第3図に熔融塩系, 第4図に $Li_2O-B_2O_3$ 系, 第5図に $PbO-B_2O_3$ 系, 第6~8図に3種のアルカリ弗化物-硼酸系の密度と組成の関係を示す。熔融塩系およびアルカリ弗化物-硼酸系融液ではいずれも全組成域にわたつて均一融液が得られたが、著者らの行つた温度範囲では $Li_2O-B_2O_3$ 系については Li_2O-60 mol %以上の高濃度部分で、また $PbO-B_2O_3$ 系については $PbO-30$ mol %以下の低濃度部分でいずれも均一相が得られなかつた。

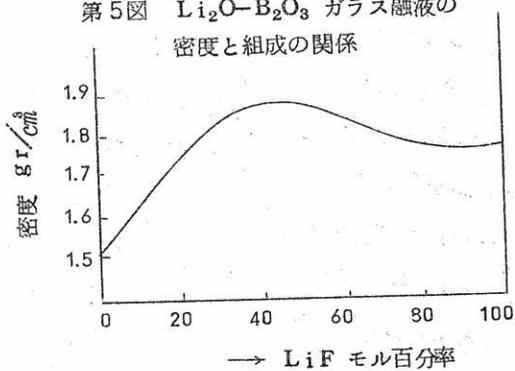
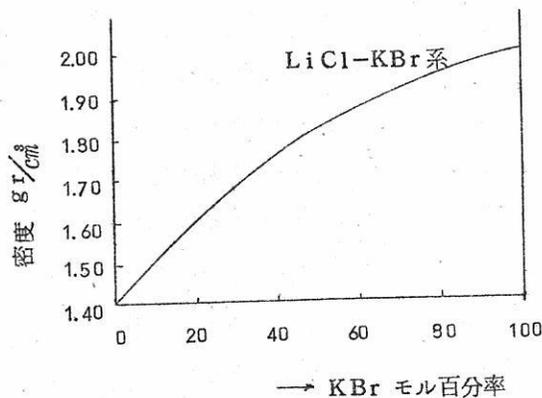
なおこれらのガラス融液の粘度は測定温度範囲ではかなり低く、密度測定のためにはならなかつた。



第4図 PbO-B₂O₃ ガラス融液の
密度と組成の関係

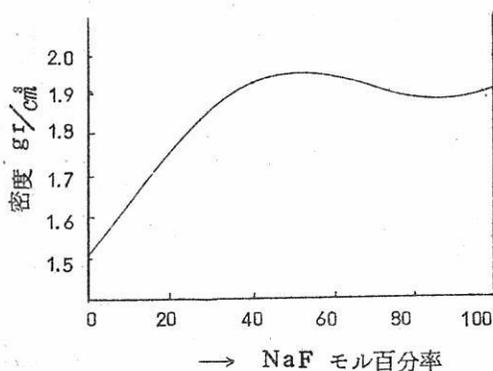


第5図 Li₂O-B₂O₃ ガラス融液の
密度と組成の関係

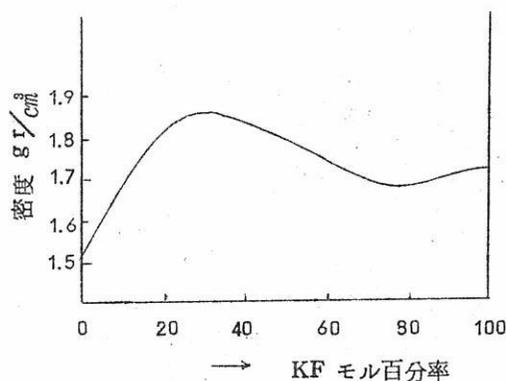


第6図 LiF-B₂O₃ 系融液の
密度と組成の関係

第3図 混合溶融塩の密度と組成の関係



第7図 NaF-B₂O₃系融液の
密度と組成の関係



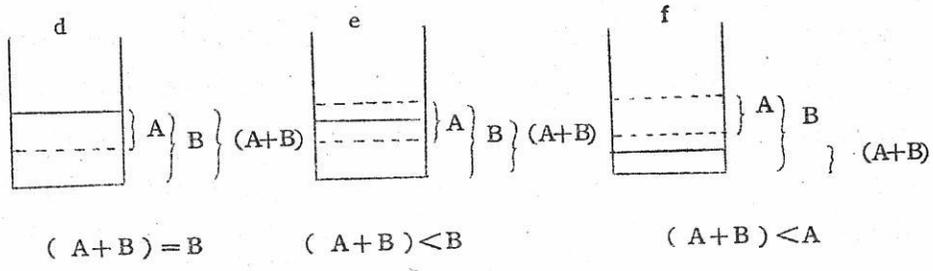
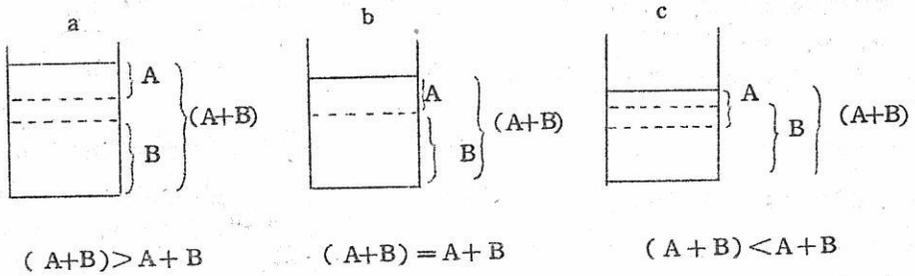
第8図 KF-B₂O₃系融液の
密度と組成の関係

§4 実験結果の考察

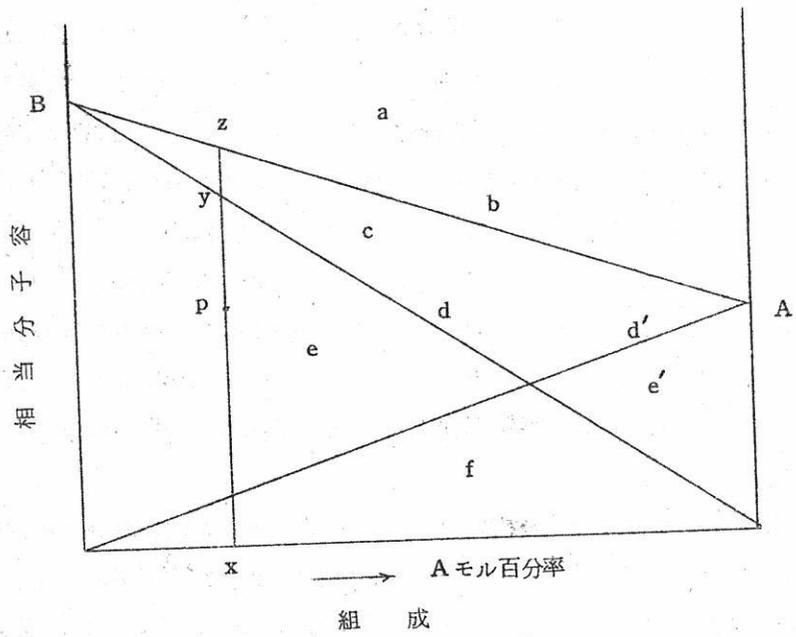
密度測定を行つた上記の試料融液中、3種の溶融塩系はイオン性融液であり、硼酸塩系はいずれもガラス融液である。図に示されるように3種のアルカリハライド混合融液系およびPbO-B₂O₃系では密度-組成の関係を示す曲線はなだらかであるのに対して、アルカリイオンを含む硼酸塩系ではそれぞれある組成の所で極値が認められるのであつて、B₂O₃高濃度部分におけるB₂O₃とアルカリ酸化物または弗化物との置換による密度増加率の極めて大きいことが示される。すなわち、このような現象については、硼酸塩融液の構造はある程度開孔的であつて加えられたアルカリイオンはその空隙の中に収容されると考えると密度増加は一応説明されるのであるが、この模様をさらに明確にするために、多成分系混合物について考えられる相当分子量の概念を導入し、この相当分子量と密度の比である相当分子容と組成の関係を求めた。第9図に二成分系融液混合物に関して予想される容積関係の模型的表示と相当分子容と組成との一般的関係図を示す。以下にこの模型的表示について説明する。まず分子量M_AおよびM_Bそれぞれの密度D_A、D_Bなる二成分を考える。いまA成分のxモルとB成分のyモルとからなる混合物についてx+y=1としてxM_A+yM_Bなる量をあたえ、これをこの混合物の相当分子量とする。すなわち、混合物の相当分子量をM_xA+yBとすると

$$M_{xA} + yB = xM_A + yM_B \quad (7)$$

(I)



(II)



第9図 二成分系融液の混合状態を示す容積関係の模式的表示(I)と
相当分子容—組成の一般的関係図(II)

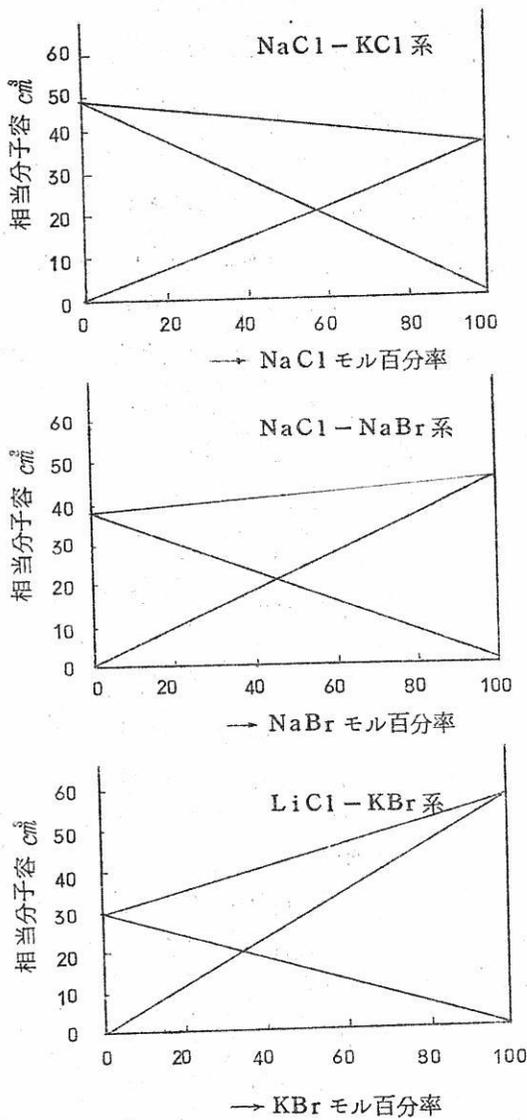
混合物の密度を D_{xA+yB} とすれば、相当分子容 V_{xA+yB} は次式で示される。

$$V_{xA+yB} = \frac{M_{xA+yB}}{D_{xA+yB}} \quad (8)$$

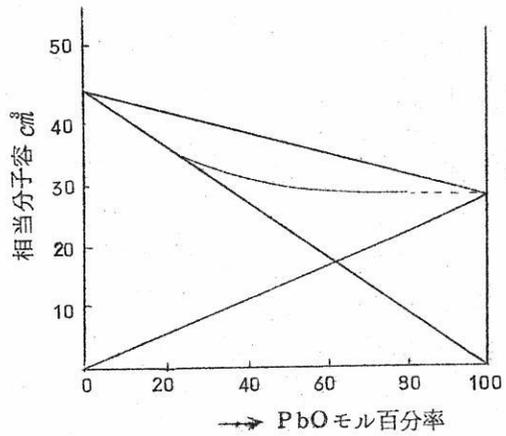
つぎに A, B 二成分を一定の割合で混合した場合に得られる混合物の容積については、第 9 図 I に示す 6 種類の場合を考えることができる。図の a では混合物の相当分子容 V_{xA+yB} が単独成分のとははずの容積 $V_{xA} (= xM_A/D_A)$ と $V_{yB} (yM_B/D_B)$ との和よりも大きく、b では等しく、c では小さい場合を示している。さらに d, d' では混合物の相当分子容が A 成分または B 成分のみの分子容に等しく、e, e' では A 成分または B 成分のみの分子容よりも小さく、f ではこれらのいずれも小さい場合を示している。第 9 図 I の関係図中の a ~ f の記号は I の同じ記号に対応する。たとえば図の e の部分について詳しく説明すると、A 成分 x モルと B 成分の y モルからなる混合物の相当分子容が e で示される範囲内の点 P で表わされるとすれば P は直線 d より下にあつて、このことは A 成分 x モルのとははずの容積が消滅しているばかりでなく、B 成分のとははずの容積をさらに下廻ることになり、構造の緊密化が生じていると考えられる。

さて上記の実験結果をこの関係から観察してみることにする。第 10 図に 3 種の溶融塩系、第 11 図に $Li_2O-B_2O_3$ 系、第 12 図に $PbO-B_2O_3$ 系、そして第 13 ~ 15 図に 3 種のアルカリ弗化物-硼酸塩系融液の相当分子容と組成の関係を示す。3 種の溶融塩系では各成分のイオン種の組合せを変えたものであるが、これらはすべて、容積と組成との関係にほぼ完全な加成性が認められる。これは前述の関係図における領域 b に相当する。すなわち各成分のとはずの容積の和がそのまま混合融液の容積となつている。このような性質をもつ混合融液の場合には、ある温度における各成分の密度が知られているならばこれらの成分を一定の割合で加えて得られる混合融液のその温度における分子容、あるいは密度は計算により、または図から求めることができる。また逆に密度の測定から比較的容易に組成を算出することができる。

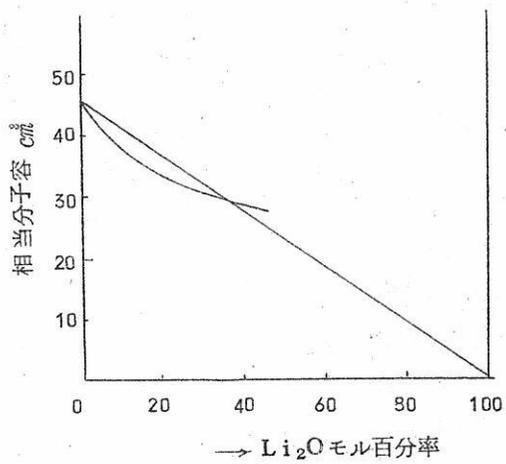
つぎに硼酸塩融液系ではいずれの場合にもこのような容積に関する加成性が認められず、容積の収縮化がおこつており、 $Li_2O-B_2O_3$ 系の Li_2O 低濃度部分では B_2O_3 単味の占めるはずの容積以下にまで収縮しており、これは前述の関係図における e の領域に属している。このようにアルカリハライド混合融液のようなイオン性融液と溶融状態においてもなお方向性結合を有すると思われる硼酸塩融液とでは容積と組成との関係できわめて明瞭な差のあることが知られたのであつて、方向性結合を基礎にして組立てられていると考え



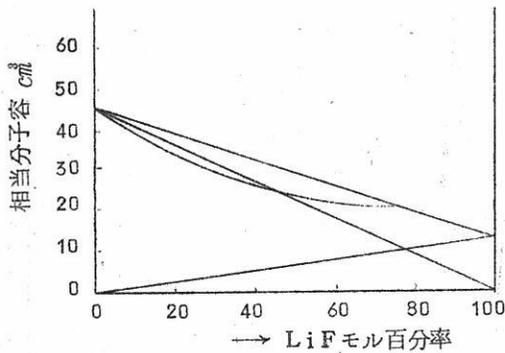
第10図 混合溶融塩の相当分子容と組成の関係



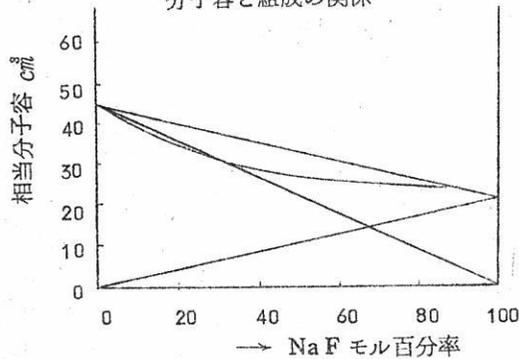
第11図 PbO-B₂O₃ ガラス融液の相当分子容と組成の関係



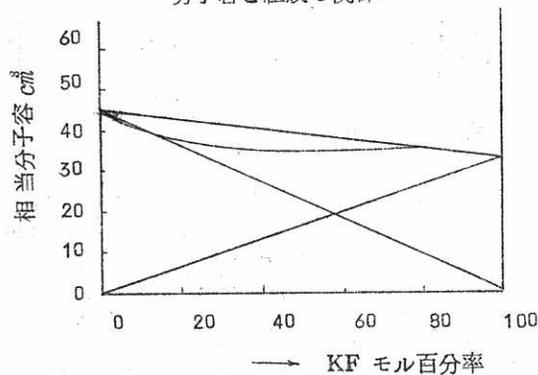
第12図 Li₂O-B₂O₃ ガラス融液の相当分子容と組成の関係



第13図 LiF-B₂O₃系融液の相当分子容と組成の関係



第14図 NaF-B₂O₃系融液の相当分子容と組成の関係



第15図 KF-B₂O₃系融液の相当分子容と組成の関係

られる硼酸塩融液では硼素イオンを中心とする酸素多面体間にかんりの空隙が存在し、加えられたアルカリイオンはこの空隙の中に収容されるとともに酸素多面体間の空隙を緊密化することになる。またPbO-B₂O₃系における鉛イオンのようにイオン半径が大きく、ガラス構成イオンともなり得るような場合には容積の収縮化はそれ程激しくないのは当然であつて、実験結果の示す通りである。

以上2種の硼酸塩融液系ではともに相互不溶解性のために均一融液相を生じない領域があつたので、この点を補うとともにイオン種の違いによる構造緊密化の様相を調べる目的で測定を行つた3種のアルカリ弗化物-硼酸系融液について考察を行う。これらはLi₂O-B₂O₃系と同様の収縮過程を示すがアルカリ弗化物の高濃度部分ではかなり加成性を満足するような傾向を示している。これはアルカリイオンによつて分断された硼酸網目構造がそれ自体の構造を形成することができなくなり、一般のイオン性融液に類似の混合状態を示すためと考えられる。またイオン種の違いについてはイオン半径

の最も小さいLiイオンを含むLiF-B₂O₃系が最もはげしい収縮化を示し、NaF-B₂O₃系、KF-B₂O₃系の順に収縮化の度合は減じている。したがって、収縮化の機構はイオンの空間的なディメンジョンと直接的な関係があるとともに、容積減少の状態から、ある程度陰陽両イオンの相互作用が寄与していると考えられる。

著者らはさらに多価イオンを含む化合物の混合融液について同種の測定を実施中であつて、これらの実験結果から総合的な考察を行うならば、無機系混合融液の構造について、かなり立入った解釈を行うことができるものと思われる。

参 考 文 献

- 1) G. W. Morey, Properties of glass (1954)
- 2) A. L. Day, R. B. Sosman, J. C. Hostetter, *am. J. sci.*, 37 (1914)
- 3) 沢井, 功刀, 山手, 材料試験 8 615 (1959)
- 4) J. D. Mackenzie, *Rev. Sci. Inst.* 27 297 (1956)

乾式処理法によるモナズ石からの トリウム，ウランの分離について

阪大工 田 村 英 雄

序

モナズ石はベグマタイト鉱床中に見られる鉱石で、多くはそれが風化して濃縮された残留鉱物の砂鉱として採取されている。このものゝ構造は複雑であるが一般には $(Ce, Y) PO_4 \cdot ThO_2 \cdot SiO_2$ なる型で代表され、現在希土類及びトリウムの工業用原鉱として重用されている。上記の構造より明らかな如く、このものは25%内外のリン酸を含み、更に0.1~0.3%のウラン酸化物を含む場合も多い。

本研究はこの貴重な原鉱であるモナズ石の完全利用を目的とし、同時に核燃料元素のウラン、トリウムのより効果的な製錬法を検討するために着手したものである。

即ち、まず乾式リン製造法に準じて、リンを分離し、次に還元状態にある処理済鉱を塩素化して、各塩化物の蒸気圧の差を利用して昇華、蒸留法にて希土類、トリウム及びウランの塩化物を分離しようとするのが、本研究の骨子である。

I 原鉱の組成並びに分析法

試料のモナズ砂鉱はマレー産のもので、これを微粉碎して総て150メッシュ通過のものを用いた。

第1表に試料原鉱の化学組成を示す。

第1表 モナズ石の組成

R_2O_3	51.76	Al_2O_3	1.62
P_2O_5	24.89	MgO	0.91 ₂
SiO_2	9.71	UO_2	0.357
ThO_2	7.05	TiO_2	0.090
Fe_2O_3	2.34	ZrO_2	0.043
CaO	1.24	$Nb_2O_5+Ta_2O_5$	<0.001

原鉱並びに処理物の分析法は次の如くである。

(イ) 原鉱の完全分析

一般分析は加藤虎郎¹⁾の方法に準じて行ない、特にウランは塩酸溶解—硫化水素処理—炭酸ソーダとアンモニア水による中和(ウランの溶出)—脱炭酸—中和—焙焼(700°C)²⁾の重量法とポーラログラフ法⁴⁾を用いた。

(ロ) トリウム、希土類の定量³⁾

何れも試料を硫酸分解し、その溶液を酒石酸処理、稀酸アンモン処理でトリウムと希土類酸化物含量を求め、さらにトリウムはヘキサミン法にて単離定量した。

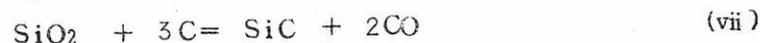
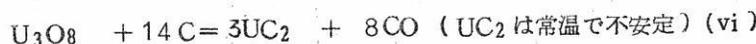
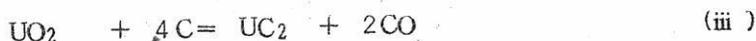
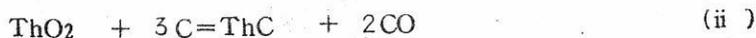
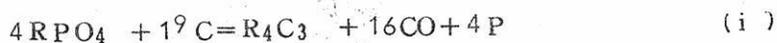
(ハ) リンの定量

ピロリン酸マグネシウム法に準じて行なつた。

II 炭素還元による脱リン

A. 概論

モナズ石へ充分な量の炭素を添加してこれを高温処理した場合に、次の如き種々の反応が進行することが考えられる。



この外にも複雑な反応が併行する筈であるが、一応これら式を基とし原鉱中の主成分である。(i),(ii),(iii)または(vi),(vii),(x)などを総合して、還元に必要な炭素量を求めた。

その計算値はモナズ石 100 g 当り炭素 43 g である。

B. 実験装置及び操作

加熱炉にはエレマ炉 (2.4 KVA) 及び間接型電弧炉 (30V, 80A) を使用した。

試料容器は黒鉛坩堝を使用した。

操作：モナズ石と還元炭をよく混合した物を黒鉛坩堝に入れ、これを炉中に入れて加熱、目標温度に達した後適当時間その温度に保つ。終了後放冷し、反応物重量を秤量し、試料を採取してリンの残留量を求め、反応率を算出した。

電弧炉では混合原料を少量宛充填しては電弧を照射して反応させ、再び添加して照射を繰り返した。

C. 実験結果

(イ) 予備実験：モナズ石の50%相当の還元炭 (固定炭素89.80%, 揮発物5.46%, 灰分0.31%, 水分4.43% で添加量は固定炭素を基準として計算した) を混合した試料を用い、900°~ 1300°Cにて反応を行なわせた。加熱時間は1~8時間。その結果、1200°C以下では殆んど反応が進まなかつたので、以後エレマ炉中1300°Cにて処理した。

第 2 表 エレマ炉による脱リン結果

実験番号	原鉱 (g)	炭素 (g)	炭素原鉱 (%)	反応時間 (hr)	反応生成物の外観	反応生成物 (g)	P ₂ O ₅ 含有量 (%)	P ₂ O ₅ 除去率 (%)
1	80	15	19	6.5	粉塊 2 相	73.5	13.06	51.8
2	80	"	"	7.5	"	69.0	16.54	33.5
3	50	10	20	5.0	"	49.1	24.10	12.1
4	50	"	"	5.5	"	48.8	24.20	12.2
5	40	10	25	5.5	"	35.3	16.85	49.8
6	40	"	"	6.0	"	36.6	17.77	39.7
7	30	10	33	5.0	"	28.0	21.89	31.0
8	40	15	37.5	4.0	"	38.5	11.59	53.3
9	40	"	"	5.0	"	39.6	6.86	71.3
10	50	19	38	5.5	"	47.5	7.50	69.5
11	50	20	40	7.5	"	44.7	4.54	83.8
12	20	10	50	5.5	"	16.9	11.00	65.6
13	40	21	52.5	5.0	"	35.6	10.23	58.4
14	40	"	"	7.5	"	35.5	14.00	41.5
15	30	18	60	6.5	塊	24.6	10.09	69.2
16	10	7	70	9.5	"	9.5	16.20	43.0
17	25	25	100	4.5	粉塊 2 相	22.5	11.29	59.2
18	25	"	100	4.5	"	21.0	10.90	63.2

(ロ) 1300℃処理：試料の還元炭配合率及び加熱時間を種々組み合わせて行なった結果を第2表に示す。

(ハ) 電弧炉処理：その結果を第3表に示す。

第3表 間接型アーク炉による脱リン結果

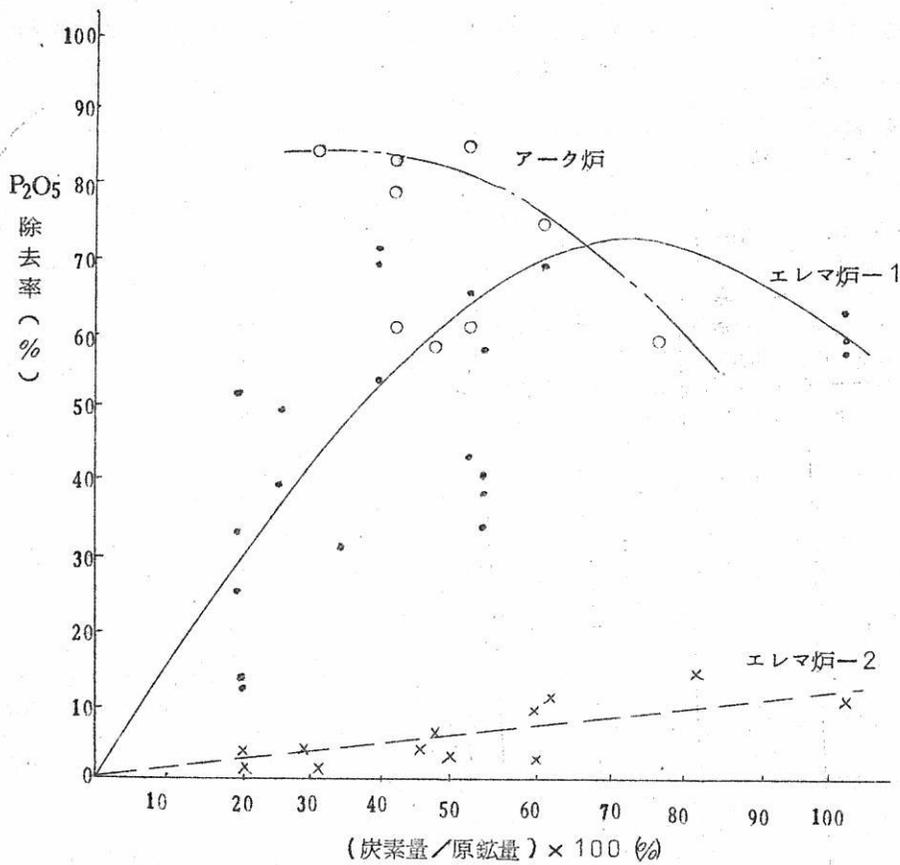
実験番号	原鉱 (g)	炭素 (g)	炭素原鉱 (%)	反応生成物の外観	反応生成物 (g)	P ₂ O ₅ 含有量 (%)	P ₂ O ₅ 除去率 (%)	
1	20	6	30	融塊	12.4	8.12	81.4	
2	"	8	40	"	16.3	6.68	79.8	
3	"	10	50	"	19.4	4.12	85.9	
4	"	12	60	"	15.4	8.98	74.4	
5	"	15	75	"	17.5	12.67	58.9	
6	100	46	46	黒色粉末	84.0	11.59	56.9	混合原料をアルギン酸ソーダで小塊とした
7	200	100	50	半融	—	10.70	60.2	全上
8	57	23	40	融塊	36.8	10.56	60.7	全上
6-2	40	20	50	半融	44.0	7.95		全上 No.6の反応物を再処理
7-2	42	17	40	半融	48.2	8.26		全上 No.7の反応物を再処理
7-3	47	9	20	半融	51.4			全上 No.7-2の反応物を再処理

(ニ) 結果の総括

これらの結果を総括して図示したものが第1図である。

これによれば、1300℃附近の加熱温度では必ずしも十分でなく、やはりアーク炉加熱が好ましいことが知られる。

炭素の混合量は原鉱の50%内外が適当であることが推定される。



第 1 図 加熱処理における炭素配合率と P_2O_5 除去率

III 塩素化によるウランの分離

A. 概論

モナズ石中の各成分が塩素化された場合、これらの塩化物の融点及び沸点を比較すれば第4表の通りである。

この沸点の差を利用して、ウラン、トリウム及び希土類を各塩化物として分離せんとするものである。

第 4 表 各種塩化物の融点，沸点

塩化物	融 点	沸 点
AlCl ₃	190 (°C)	183 (°C)
CaCl ₂	770	>1600
FeCl ₂	677	(1023)
FeCl ₃	301	319
MgCl ₂	708	
P Cl ₃	-111.8	76
POCl ₃	1.3	108
UCl ₄	567	618
ThCl ₄	820	(720) 1100
ZrCl ₄		(300)
SiCl ₄	-70	57.57
TaCl ₅	221	241.6
NbCl ₅	194	240.5
CeCl ₃	794~812	900

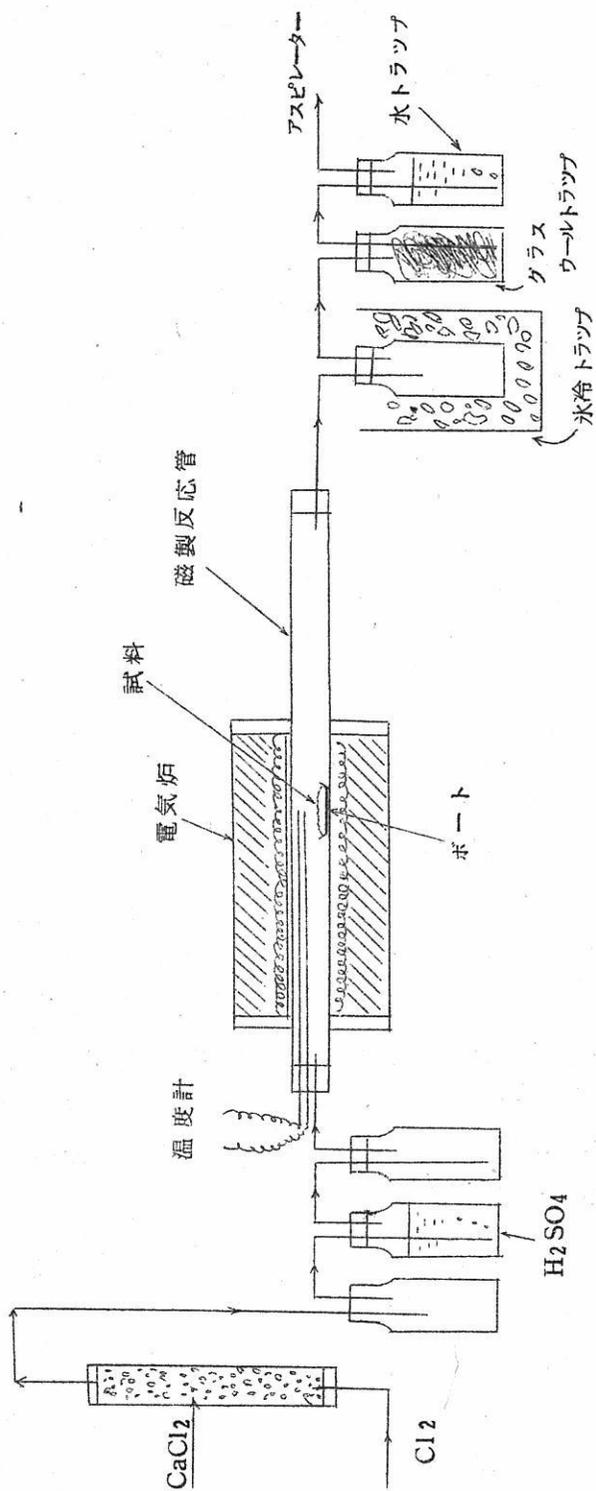
この沸点の差を利用して、ウラン、トリウム及び希土類を各塩化物として分離せんとするものである。

B. 実験装置及び操作

装置は第2図の如きもので、特にトラップに留意して、蒸発昇華物の捕集に注意した。

操作：前記還元処理によつて得られた反応物を小型ボートに入れ、装置を組み立てた後塩素を通じつつ温度を上昇させる。目的の温度に達したら所定時間その温度に保つて塩素を通じておく。反応後は塩素を少量流しつゝ放冷する。

冷後トラップ毎並びに反応管内、ボート内の各反応物を別々に集め、これを水溶成分について分析してウラン、トリウム、希土類の分布並びに収率を求めた。



第 2 図 塩 素 化 装 置

C. 実験結果

第5表は塩素化の条件を、第6表1, 2, 3にウラン, トリウム, 希土類の各場所への分布を示す。

第5表 塩素化の条件

実験 番号	試料		配合炭素 (g)	反応温度 (°C)	反応時間 (hr)
	P ₂ O ₅ 含量(%)	採取量(g)			
1	24.89	2	0	950	2
2	"	1	1	"	2
3	4.47	1	1	900	2
4	7.87	1	1	950	2
5	24.10	5	5	850~980	3
6	21.89	5	5	850~900	2.5
7	10.09	5	5	"	1.5
8	4.12	5	0	"	2.5
9	8.98	5	1	840~870	1.5
10	10.70	5	5	850	1.5
11	"	"	"	"	3
12	7.95	"	5	"	2.5
13	"	"	0	"	2.5
14	"	"	5	"	3
15	"	"	0	"	3
16	"	"	0	950	2
17	"	"	0	"	3

第6-1表 ウランの分布

No.	ボート	反応管	氷冷トラップ	水トラップ
1	57.8	8.5	33.8	—
2	23.5	40.1	36.2	—
3	64.5	30.1	5.4	—
4	32.7	43.1	24.2	—
5	15.0	68.9	16.1	—
6	18.5	46.4	35.1	—
7	—	100.	—	—
8	—	—	—	100
9	—	65.1	34.9	—
10	—	18.8	28.8	52.5
11	18.4	17.0	28.8	37.3
12	0	0	8.6	79.7
13	8.6	79.1	6.5	5.8
14	3.0	4.4	64.4	25.1
15	11.4	5.7	57.5	25.5
16	2.9	2.9	12.8	81.4
17	25.0	29.2	—	45.8

第6-2表 トリウムの分布

No.	ボート	反応管	氷冷トラップ	水トラップ
1	84.0	16.0	—	—
2	96.7	3.3	—	—
3	94.9	5.1	—	—
4	97.0	3.0	—	—
5	—	57.6	23.8	18.6
6	—	90.3	9.7	0.
7	—	61.0	2.0	36.7
8	—	66.7	14.6	18.7
9	—	41.2	42.7	16.1
10	40.8	51.2	5.2	2.8
11	72.3	7.7	6.4	15.9
12	64.5	1.5	2.0	32.3
13	47.6	39.5	1.1	6.1
14	98.4	0.3	0.6	0.7
15	84.7	14.4	0.3	0.7
16	—	65.3	18.9	15.8
17	81.9	16.9	5.0	7.4

第6-3表 希土類の分布

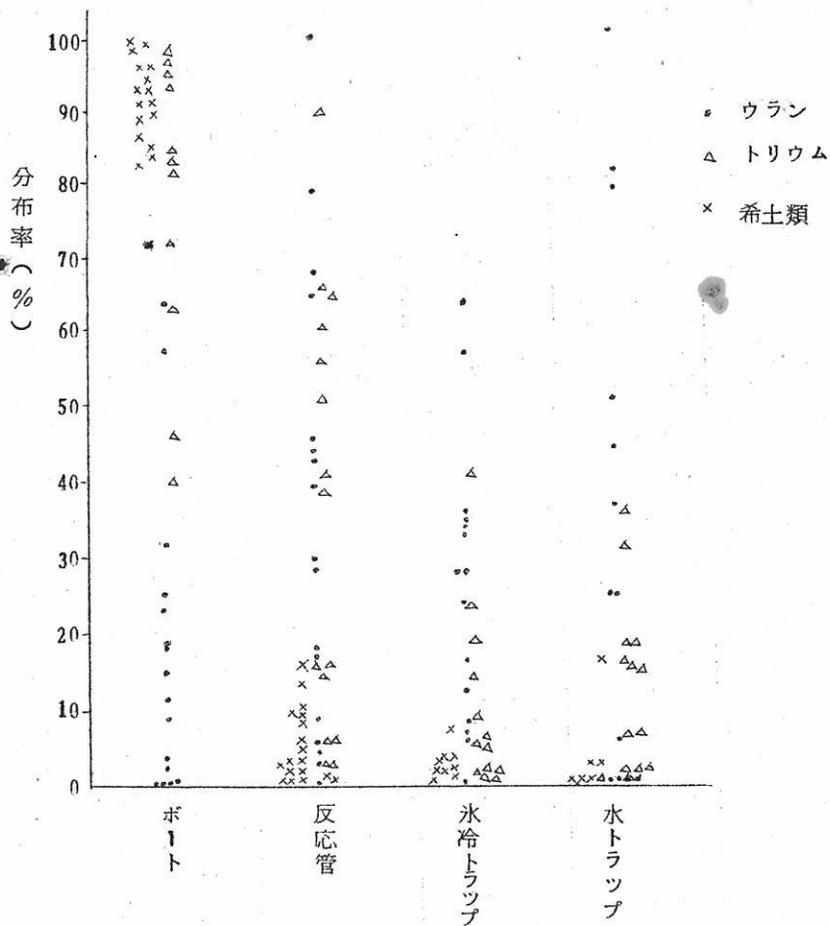
№	ボート	反応管	氷冷トラップ	水トラップ
1	83.6	16.4	—	—
2	96.4	3.6	—	—
3	91.5	8.5	—	—
4	90.3	9.7	—	—
5	85.4	13.7	0.8	0.2
6	91.0	8.6	0.4	—
7	89.1	10.0	0.6	0.3
8	93.9	4.1	—	2.0
9	86.4	5.4	7.5	0.7
10	99.0	0.1	0.3	0.6
11	93.9	3.4	3.9	0
12	97.4	0	0.1	2.4
13	73.5	2.4	7.4	16.1
14	92.0	3.7	1.1	2.6
15	98.3	0.4	0.8	0.5
16	94.4	2.8	2.2	—
17	99.0	—	0.6	0.4

以上の結果を総括して図示すれば第3図の如くである。

各データは非常にばらつきが大きく、正確な考察は不可能であるが、傾向の大略は判断することが出来る。

即ち、ウランは反応管の低温部から、それに続く氷冷トラップに捕集され、トリウム、希土類は殆んど昇華せず反応ボート中に残留している。

比較的を整っている実験について、収率を示せば、第7表の如くである。

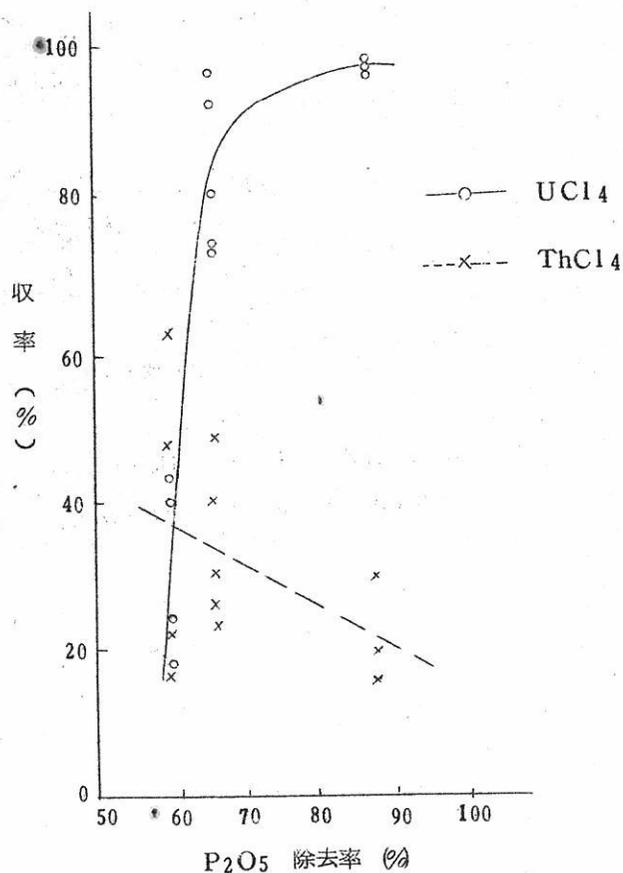


第3図 Tl, Th, R の分布

第7表 反応収率

No.	収率 (%)			No.	収率 (%)		
	ウラン	トリウム	希土類		ウラン	トリウム	希土類
5	66.0	31.3	52.4	12	79.6	47.2	89.9
6	28.6	19.9	60.2	13	97.2	28.6	71.9
7	15.1	32.2	68.7	14	95.9	24.9	100
8	3.4	39.2	81.3	15	91.8	22.7	100
9	35.1	42.2	41.0	16	73.9	2.6	100
10	42.1	20.8	82.1	17	38.5	14.1	80.6
11	25.3	14.7	87.4				

これを P_2O_5 の除去率と対応させれば第4図の如くである。



第4図 P_2O_5 除去率と UCl_4 , $ThCl_4$ 収率

また塩素化の時間では、反応時間2.5時間以上で、 UCl_4 の収率は90%以上に達する。
 塩素化工程におけるウラン、トリウム、希土類の相互分離効果は、850℃の塩素化にて UCl_4 が100%近い収率で、他の物より有効に分離されるが、トリウム、希土は、950℃までの塩素化では、殆んど単離することが出来ない。

IV 総 括

モナズ石中に含まれる希土類、トリウム、リン、ウラン等を有効に分離する目的で、炭

素還元処理並びに塩素化を行い、その反応率、分離効果その他について検討した。その結果

(1) 脱リンのための炭素還元は、少くとも 1300 °C 以上の高温が必要である。還元炭はモナズ石の 50% 程度 (重量%) を配合するのが適当で、これにより 85% までリンを遊離させることが出来た。

(2) 塩素化は各塩化物の沸点を考慮して、840~950 °C にて行なつた。この際還元炭を再び配合する必要がある場合と、還元処理生成物そのままを使用しても、塩素化反応率の余り変化しない場合とがある。これは還元処理の不十分な場合が前者で、十分還元されて炭化物含量の高い場合が後者であることを認めた。

UCl₄ は 850 °C の塩素化で、100% 近い収率で他の成分より有効に分離されるが、希土類、トリウムは 950 °C でも分離は不十分である。

塩素化の反応率はリンの除去率と密接な関係にあり、UCl₄ の収率は除去率の高い程高く、ThCl₄ はその逆となり、後者の結果は若干疑問に思われ、さらに詳細なる検討が必要である。

(以上)

文 献

- 1) 加藤虎郎 : 標準定量分析法
- 2) 椿 勇 : J. Analyst, 4, 7 (1955)
- 3) 中井敏夫 : 金属, 25, 685 (1955)
- 4) Harris. et al : J. Am. Chem. Soc, 69, 446 (1947)

稀土類塩化物の溶融電解に於る浴組成の影響

三徳金属工業株式会社 関 口 義 夫

稀土類セリウム族金属の工業的規模製造には一般に塩化物の溶融電解法が採用されているが稀土類塩化物単味では電解取得が困難であるので安定な他の塩化物を添加し共融して電解する。その際溶融塩の状態、溶融塩中の各種イオンの活量、各種金属の単極電位、可逆電池起電力、溶融塩の蒸気圧、電導度、輸率、溶融塩—金属の相互溶解度、溶融塩及び金属の密度、界面張力、粘度等々の諸因子が金属取得能率に大きな影響を与えるが今回は浴組成を変化した時の得失について二、三述べる。

稀土類元素は諸性質が略類似しているが、原子量等相違するので収率計算等に不便を来

(文 献)

	分解 電 圧	比電導度 $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$	融点 °C	密 度 g/cm^3	金 属 元 素		
					融点 °C	沸点	密 度
Li Cl	(900°C) 3.184volt	$7.59+10^{-3}$ (t-780)	613	(900°C) 1.375	186	1336°C	
K Cl	(900°C) 3.200	$2.19+2.1 \times 10^{-3}$ (t-800)	771	(900°C) 1.450	63.5	760	0.826 $-0.000222(t-62.4)$
Na Cl	(900°C) 3.107	$3.66+2.2 \times 10^{-3}$ (t-850)	801	(900°C) 1.500	97.7	880	0.9885 $-0.00026(t-96.5)$
Ca Cl ₂	(900°C) 3.044	$1.99+3.5 \times 10^{-3}$ (t-795)	777	(850°C) 2.03	851	1170	
Ba Cl ₂	(900°C) 3.44	$1.71+3.0 \times 10^{-3}$ (t-900)	963	(960°C) 3.144	710	1140	
La Cl ₃	(916°C) 1.40	$1.14+3.3 \times 10^{-3}$ (t-868)	860	3.155 $-0.005(t-860)$	826		
Ce Cl ₃	(882°C) 1.83		840		720		
Pr Cl ₃	(925°C) 1.10	$0.90+3.7 \times 10^{-3}$ (t-824)	785		932		
Nd Cl ₃	(908°C) 1.35	$0.69+2.8 \times 10^{-3}$ (t-775)	780		840		

すので比較的容易に分離され大量に得られるランタンを用いて一連の実験を行つた。

1. 先づ使用し得る添加塩を決定するため分解電圧を測定した。結果として単味 90°C 2.63 Volt を得た。添加塩との混合浴中で多少高くなり、例えば $\text{LaCl}_3\text{-KCl}$ では同一温度で 2.76 Volt を得た。この値より大きな分解電圧を持つ塩は添加可能で次に他の常数と共に列記する。

2. LaCl_3 及び金属ランタンの融点測定

熱分析により測定し LaCl_3 860°C 。金属ランタン 845°C であつた。

3. 添加塩と LaCl_3 との平衡状態図

$\text{RCl}_3\text{-NaCl-CaCl}_2$, $\text{RCl}_3\text{-NaCl-BaCl}_2$ $\text{RCl}_3\text{-CaCl}_2\text{-BaCl}_2$, $\text{CeCl}_3\text{-NaCl-KCl}$ の諸系については報告されているが LaCl_3 の系についても必要であるので KCl , NaCl , CaCl_2 との混合の各二元系について測定し、 NaCl , CaCl_2 との各系については単なる共晶、 KCl とは $2\text{LaCl}_3\cdot\text{KCl}$ 及び $\text{LaCl}_3\cdot 2\text{KCl}$ なる二つの化合物を生ずることを明かにした。

4. 浴中への金属ランタンの溶解減少率

添加塩の種類及び濃度を種々に変化して減少を測定し LiCl , KCl , NaCl , CaCl_2 , BaCl_2 の順に溶解抑制能力が減退する事を確認した。

5. 電 解

LiCl , KCl , NaCl , CaCl_2 及び BaCl_2 を LaCl_3 に添加し電解して濃度の影響を観察した。その結果、最高電流効率は

LaCl-KCl では 91.7 %	$\text{LaCl}_3\text{-NaCl}$ 77.7 %
$\text{LaCl}_3\text{-KCl-NaCl}$ 86.9 %	$\text{LaCl}_3\text{-LiCl}$ 84.8 %
$\text{LaCl}_3\text{-LiCl-KCl}$ 93.2 %	$\text{LaCl}_3\text{-CaCl}_2$ 74.2 %
$\text{LaCl}_3\text{-CaCl}_2\text{-KCl}$ 83.0 %	$\text{LaCl}_3\text{-BaCl}_2$ 64.0 %

であつた。又同一添加塩の濃度変化による電流効率への影響は或濃度で電流効率は最大となり、その前後で低下する。これ等の理由を上記の塩の性質等から考察した。

6. CaCl_2 単味に La_2O_3 を添加した電解

低収率ながら金属ランタンを得た。これは CaCl_2 が酸化物を溶解するため、工業的規模では伴い易い ROCl R_2O_3 をも電解する事を示し、金属収率上大きな利益となる。

7. 工業的規模電解

$\text{RCl}_3\text{-CaCl}_2$ 系を使用して 500 A の電解を行い RCl_3 濃度約 5 % まで継続し電流効率約 50 % と云う結果を得た。

1. 粘度の測定法の概説

京大工 功 刀 雅 長

参考文献

J.O.M.Bockris, J.L.White and J.D.Mackenzie;

Physico-chemical Measurements at High Temperatures,

313 ~ 333 (1959)

(1) 同心円筒廻転法

a. 内筒廻転法

Rait and Hay, J.tech.Coll.Glag., 4, 252 (1938)

b. るつぼの廻転

Bockris and Lowe, J.sci.Instrum., 30, 403 (1953)

Bockris, Mackenzie and Kitchener, Trans. Faraday Soc.,

51, 1734 (1955), J.sci.Instrum., 35, 10 (1958)

(2) 振動法

Stott, Proc.Soc., Lond., 45, 530 (1933)

Yao and Kondic, J.Inst.Met., 81, 17 (1952)

Towers and Kay, Trans. Brit.ceram.Soc., 49, 341 (1950)

Barfield and Kitchener, J.Iron St.Inst., 180, 324

(1955)

(3) 毛細管法

Bloom, Harrap and Heymann, Proc.Roy.Soc., A194, 237

(1948)

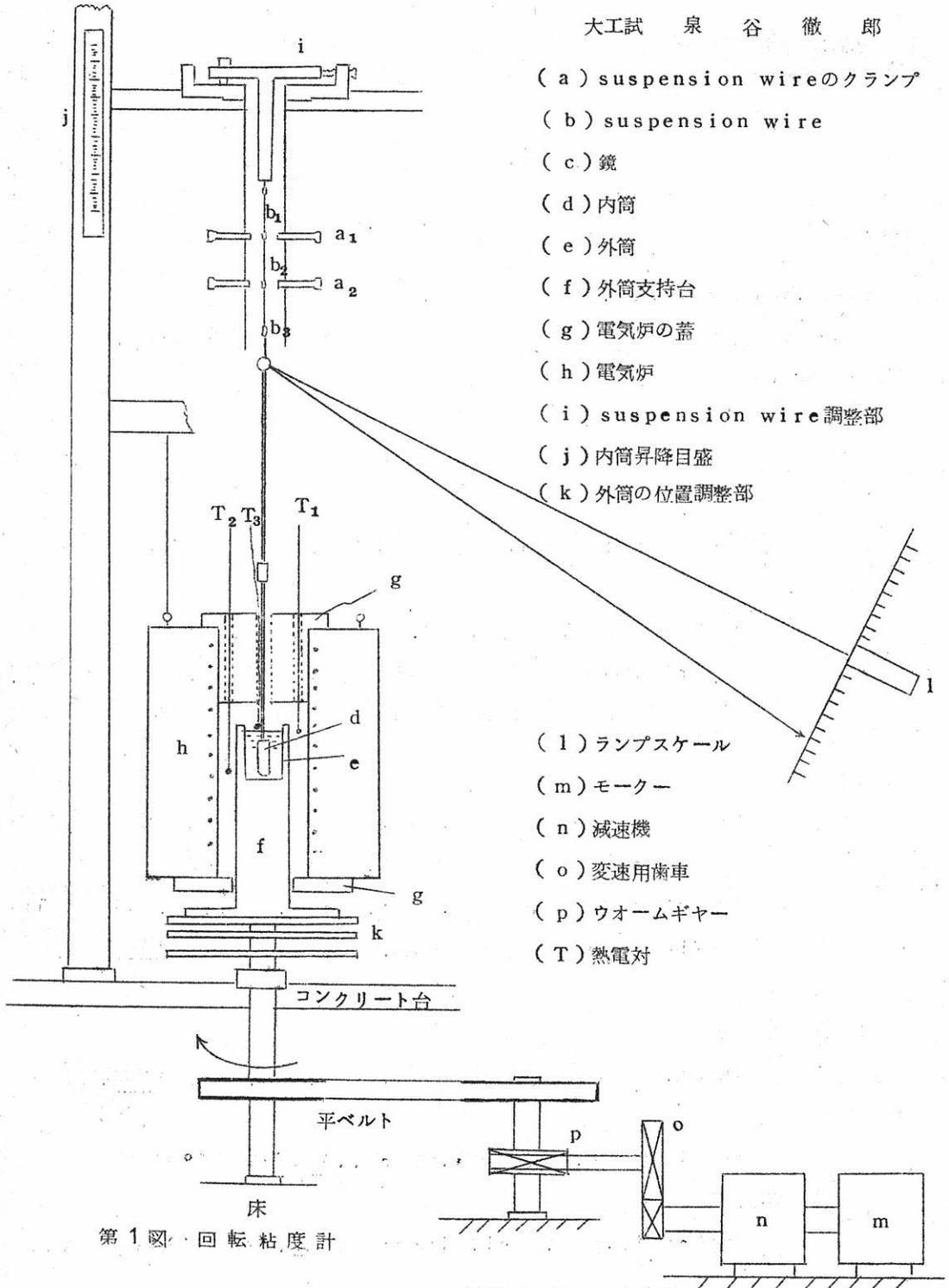
Spells, Proc.phys.Soc., Lond., 48, 299 (1936)

(4) 球引上げ法

Mackenzie, Rev. sci. Instrum., 27, 297 (1956)

2. 廻転式粘度測定

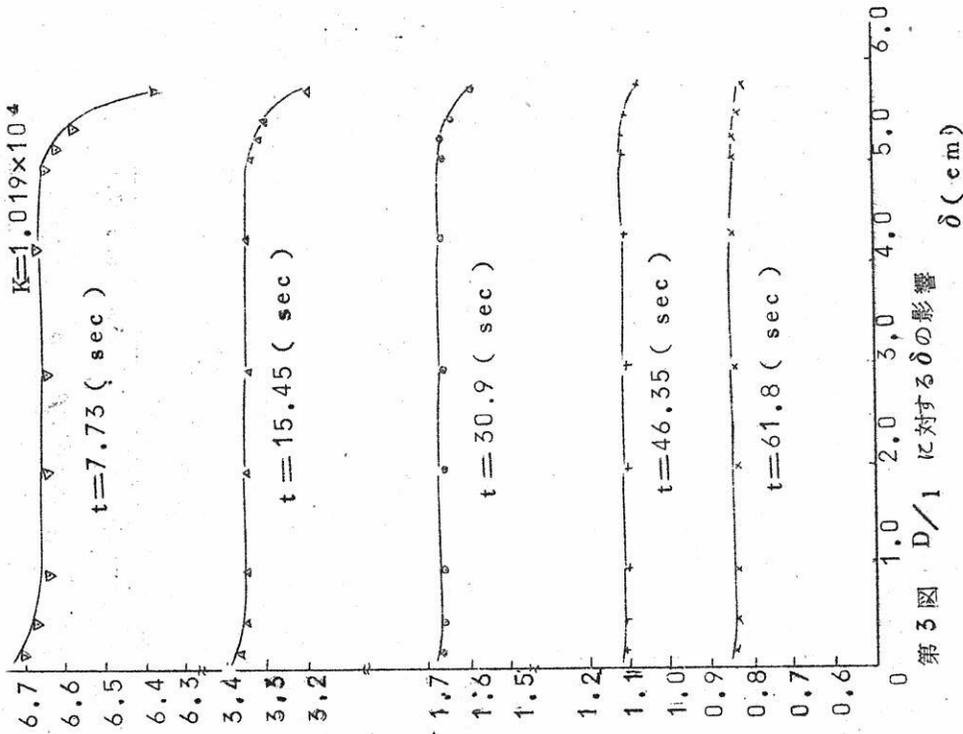
大工試 泉 谷 徹 郎



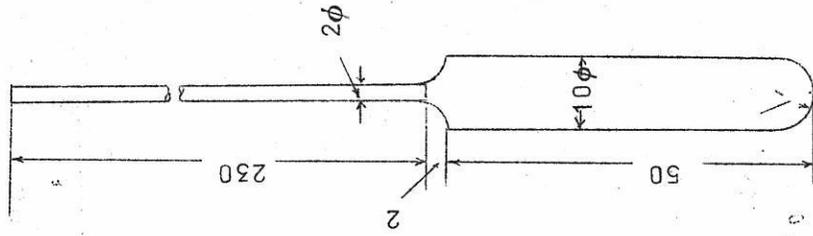
第1図 回転粘度計

シリコン油 $\eta = 112$ ポアズ

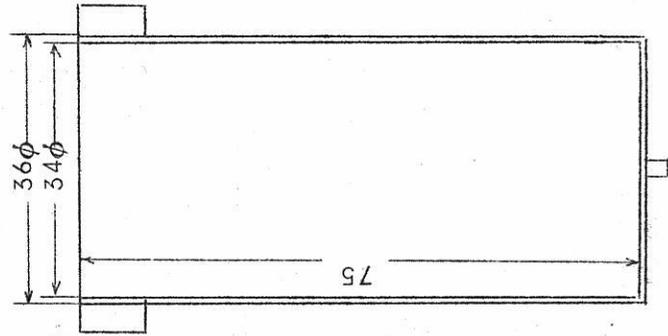
$K = 1.019 \times 10^4$



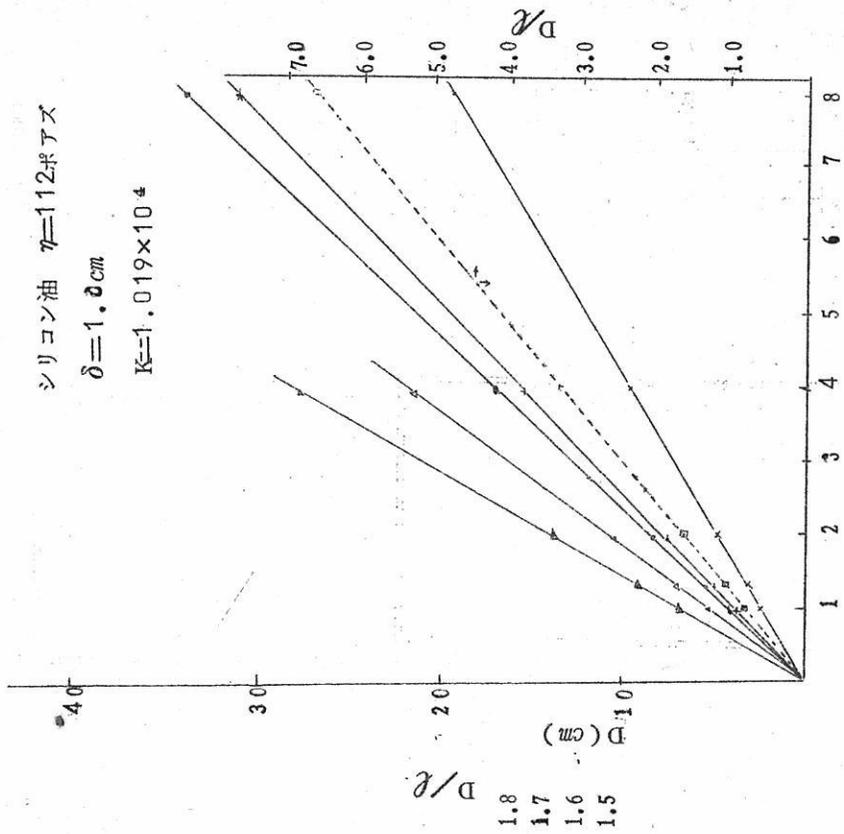
第3図 $D/1$ に対する δ の影響



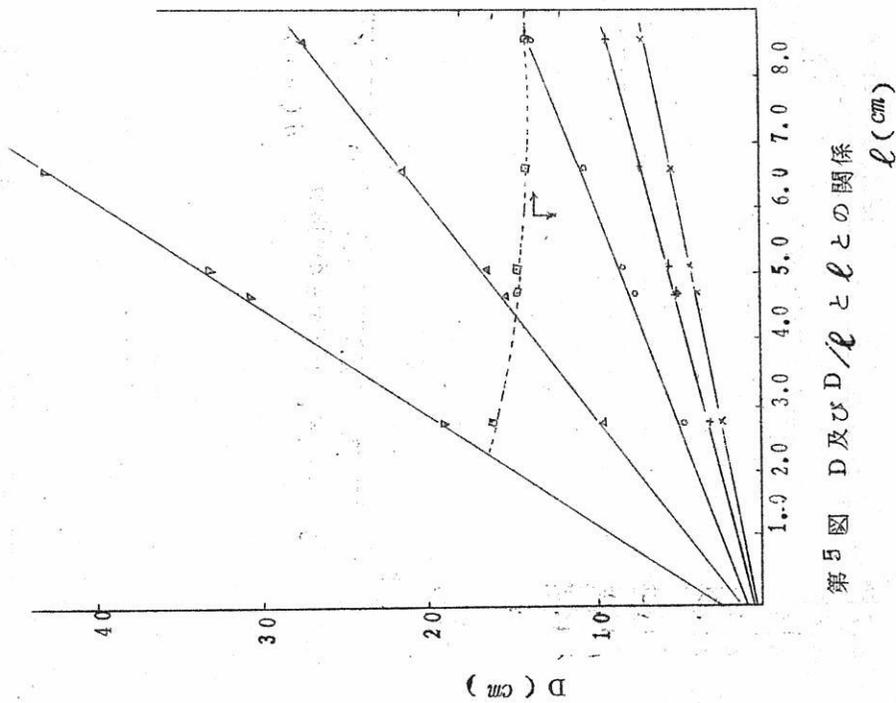
単位 mm



第2図 内筒及び外筒



第4図 D及び D/l とNの関係
 N (r.p.m.)

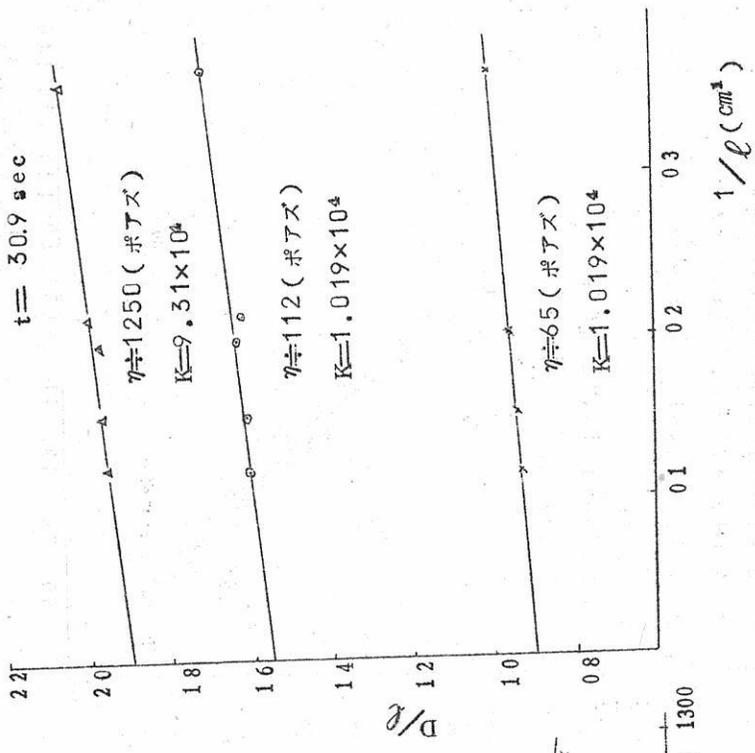


第5図 D及び D/l と l との関係
 l (cm)

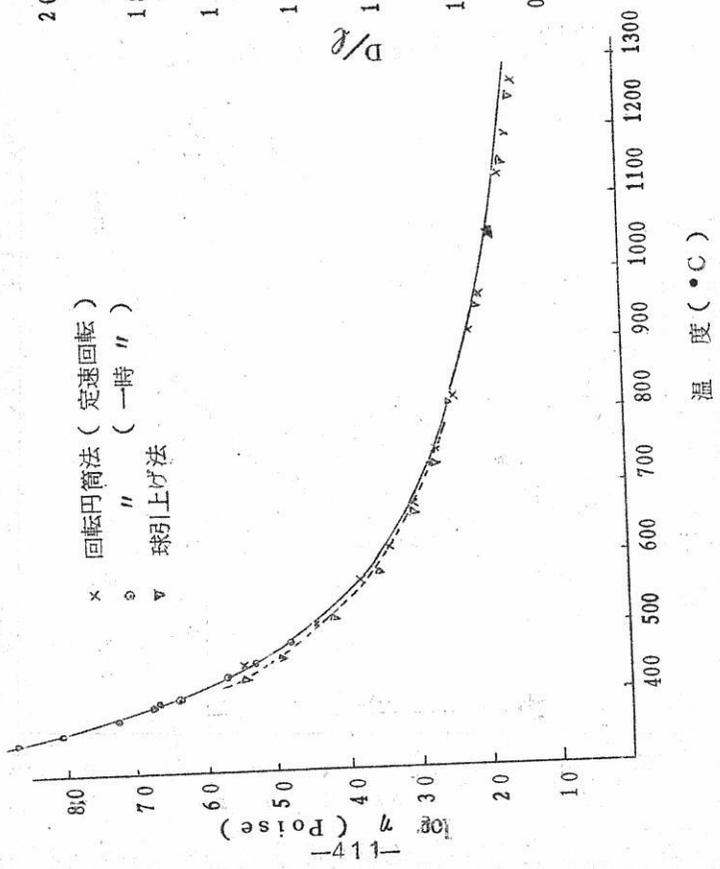
シリコン油

$\delta = 1.0$

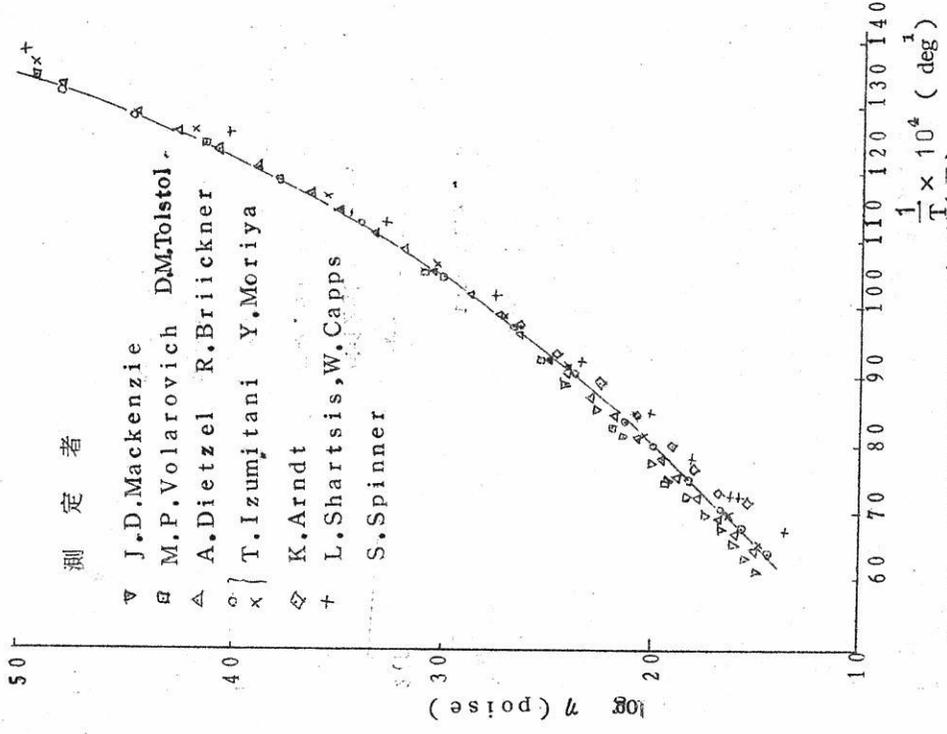
$t = 30.9 \text{ sec}$



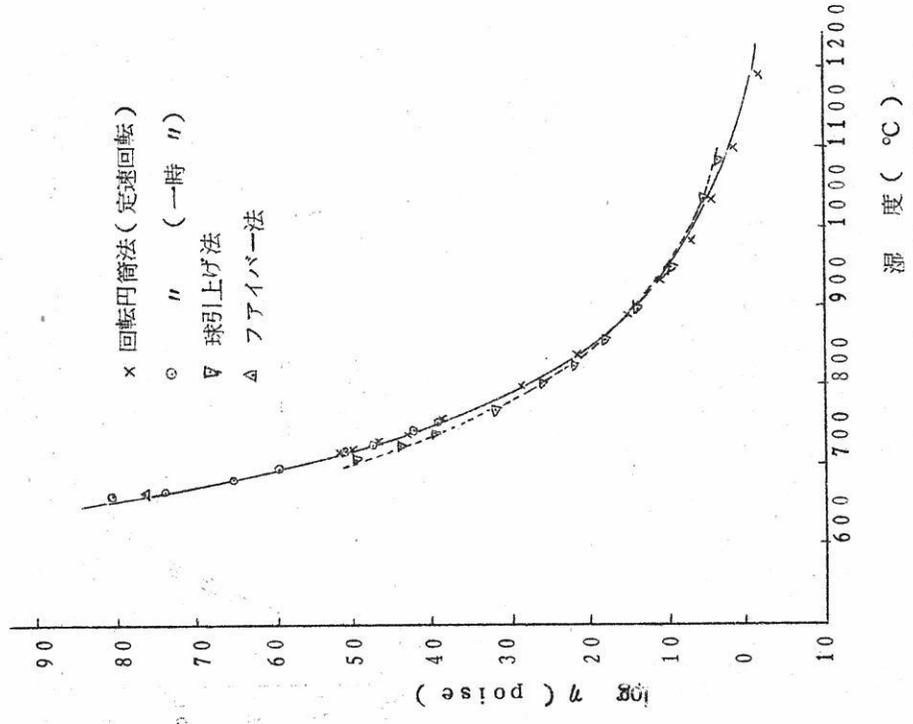
第6図 D/l と $1/l$ の関係



第7図 ホウ酸単成分ガスの粘度曲線 (I)



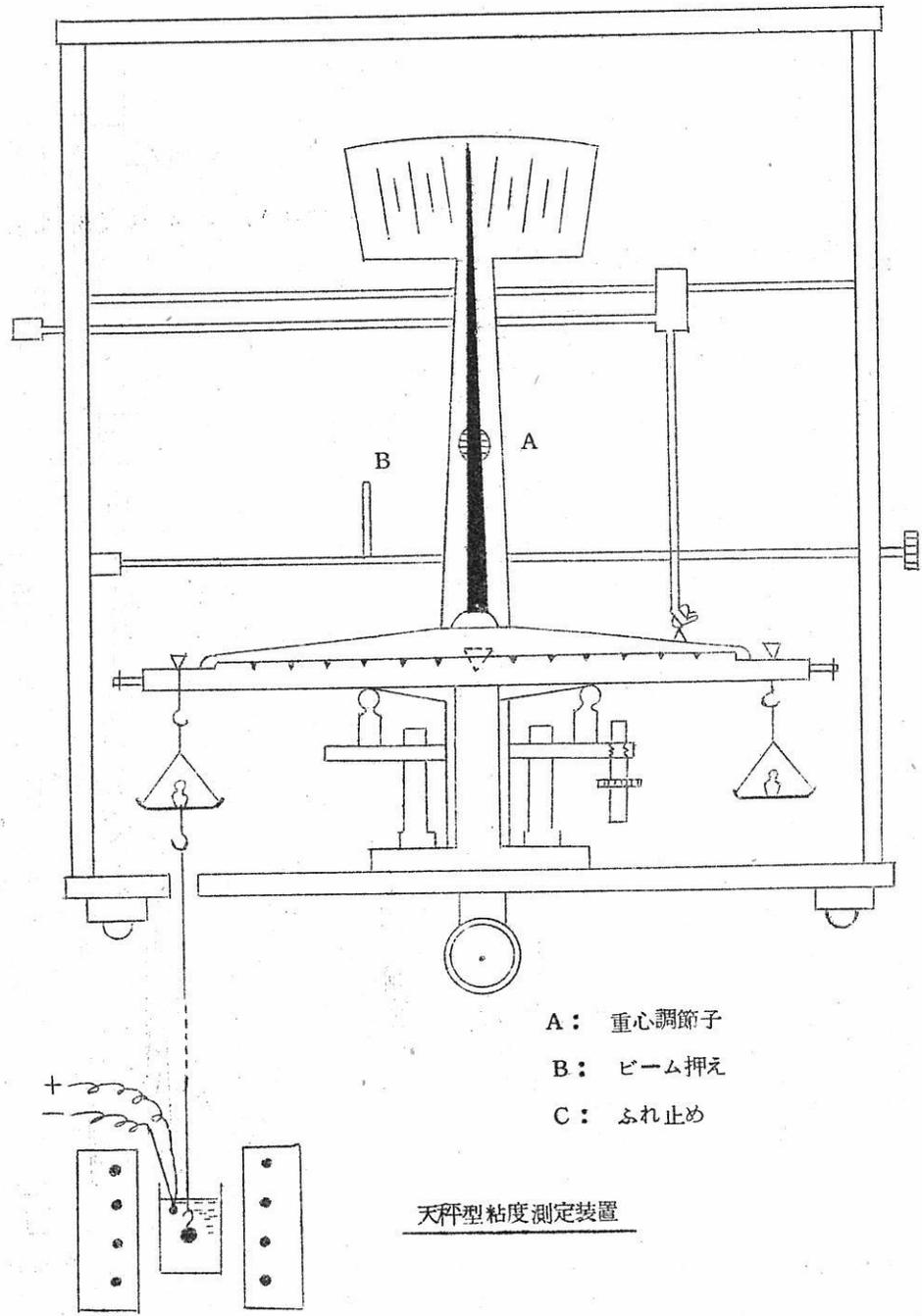
第8図 ホウ酸単成分ガラスの粘度曲線(II)



第9図 新種光学ガラス(BCL8)の粘度曲線

3. 引上法精度測定

京大工 山 手 有

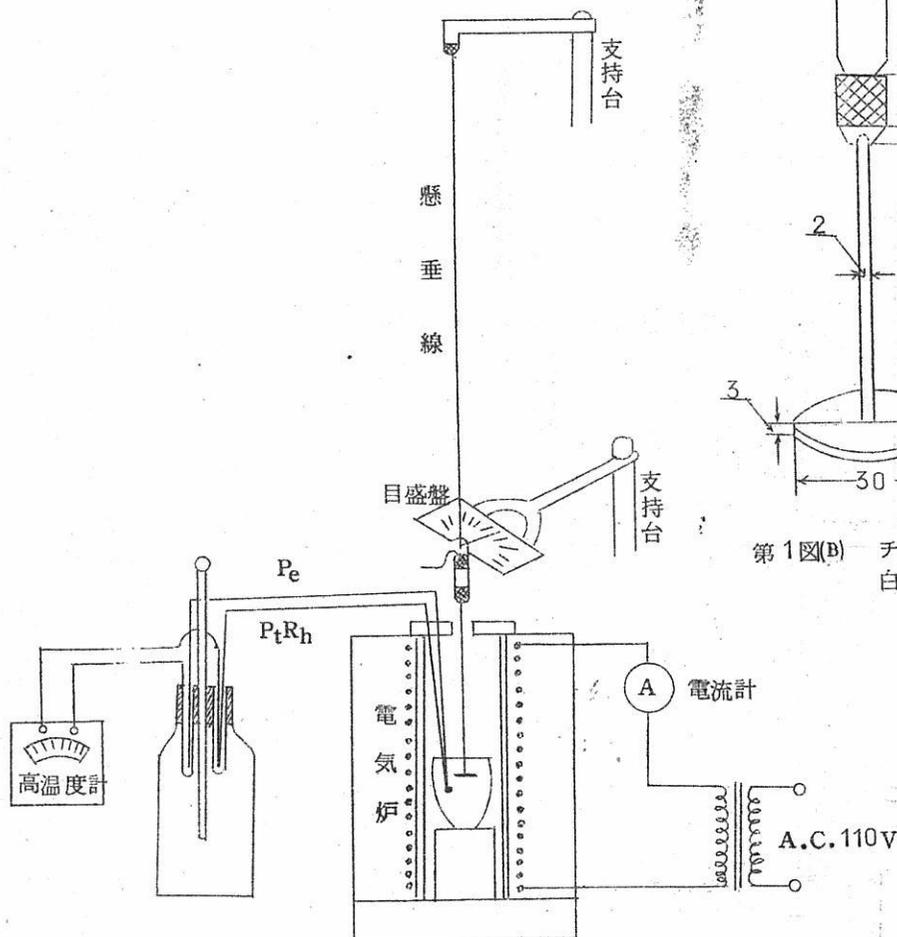


4. 振動減衰法粘度測定

(京大工) 西 尾 清 廉

(1) 装 置

装置の概略を第1図(A)及び第1図(B)に示す。



第1図(B) チャック及び白金円板

第1図(A) 振動法による粘性測定装置略図

装置は加熱溶融装置・測温装置、回転振動装置、振動減衰測定装置の四つの部分からなる。
電気炉で溶融した塩浴中に、白金円板を長さ約1 m、径0.2 mmの懸垂線（モネルメタン・ニツケルタツキ真鍮線等溶融塩の蒸気に対する耐食性の大きいものを用いる）で吊るす。

長柄付き白金円板の寸法を第1図（B）に示す。

白金円板の長柄と懸垂線とをチャックで接続し懸垂する。またチャックに回転ハンドルと振動振巾測定用の指針を付ける。

振動減衰測定用目盛盤は、 10° 間隔に目盛をつけ、中央に径3 mmの穴をあけ、その中央に懸垂線が来るようにする。なお測温にはPt-PtRh熱電対を用いる。

測定に際して、白金円板の回転振動が、浴面の表面張力の影響を受けないように、浴面下約1 cmの深さに白金円板が来るようにし、且つ溶融用白金皿の壁面の影響を避けるために、白金皿の口径は、円板の直径の約2倍とする。

（2）測定法

粘度既知の液体を白金皿に入れ、懸垂線及び円板が静止の状態にあるとき、指針が目盛盤上で 0° を示すか否かを確認した後、円板を回転振動させ、指針が再び 0° に戻ることに、及び振動の減衰状態を検定する。

つぎに白金皿に溶融塩浴を所定温度に保ち、回転ハンドルで白金円板に 90° の回転を与え一旦静止させた後、回転ハンドルを静かに放し、白金円板を回転振動させる。振動が減衰し、指針が 10° 目盛内に入るまでの振動回数を求める。（左右をそれぞれ1回として計算する）
振動数（ n ）、塩の密度（ ρ ）、指針の振動角（ θ_i ）、対数減衰率（ λ ）、粘性係数（ η ）の間に次の関係がある。（O. E. Meyerの理論式⁽¹⁾より誘導）

$$\begin{cases} \lambda = x_1 (\eta \cdot \rho)^{\frac{1}{2}} + x_2 (\eta \cdot \rho) + x_3 (\eta \cdot \rho)^{\frac{3}{2}} \\ \lambda = \ln \theta_i - \ln \theta_{i+1} = \text{const.} \\ (i = 1, 2, 3, \dots, n-1) \end{cases}$$

従つて

$$\frac{1}{n-1} (\ln \theta_i - \ln \theta_n) = x_1 (\eta \cdot \rho)^{\frac{1}{2}} + x_2 (\eta \cdot \rho) + x_3 (\eta \cdot \rho)^{\frac{3}{2}}$$

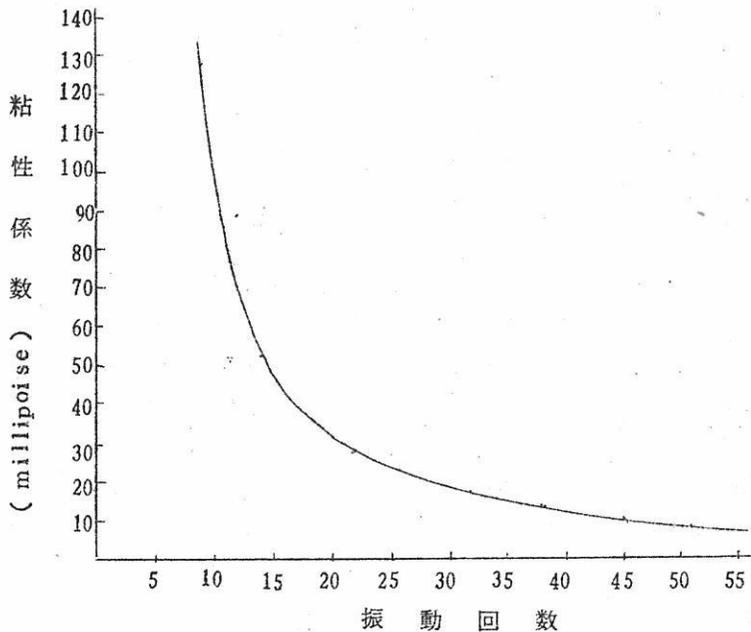
但し、 x_1 、 x_2 、 x_3 は装置による定数、 $\theta_i = 90^\circ$ 、 $\theta_n = 10^\circ$ である。

上式に従い振動数より粘性係数を求めることが出来る。

(3) 測定 の 限 界(上限)

第2図には蒸溜水の粘性係数をCritical Table⁽²⁾より引用し、振動回数を本装置により測定したものを図示した。

この図から判るように、振動数が少なくなると、1振動差当りの粘性の変化が著しく大きくなり、測定精度が極端に悪くなる。従つて測定に当つては、振動数が少なくとも10~15回以上でなければならない。

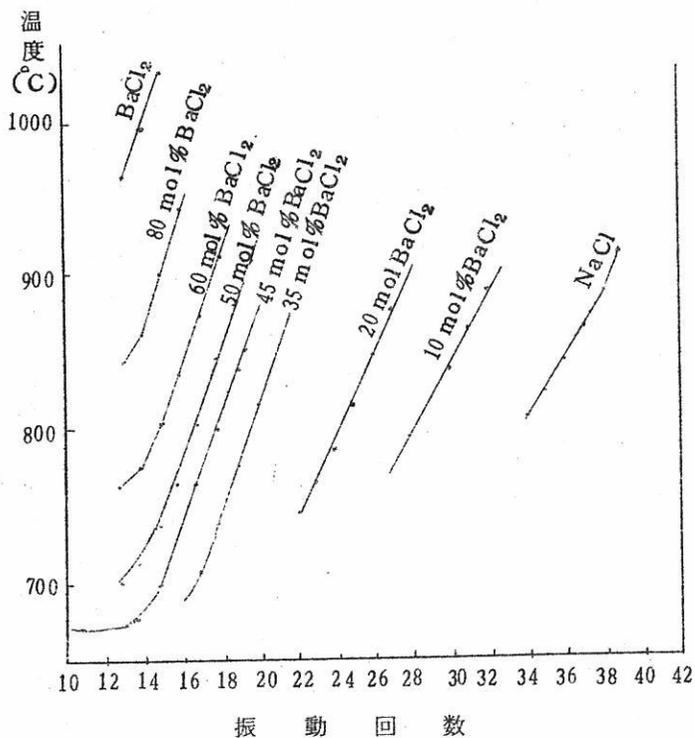


第2図 振動回数-粘性係数曲線(蒸溜水)

(4) 測定 結果

とりあえず、振動回数をもつて粘度の大小を示すものとして、二、三の例を図示する。

第3図にBaCl₂-NaCl系の各組成について、温度の変化に伴う振動回数の変化を図示する。



第3図 BaCl₂-NaCl系 温度-振動回数

図から判るように、温度降下に伴つて振動回数は直線的に減少し、塩浴の初晶点近くなると急激に振動数は減少する。

第4図には、組成の変化に伴う振動回数の変化を、一定温度で測定した場合及び各組成の初晶点より一定温度上の温度で測定した場合の結果を示す。

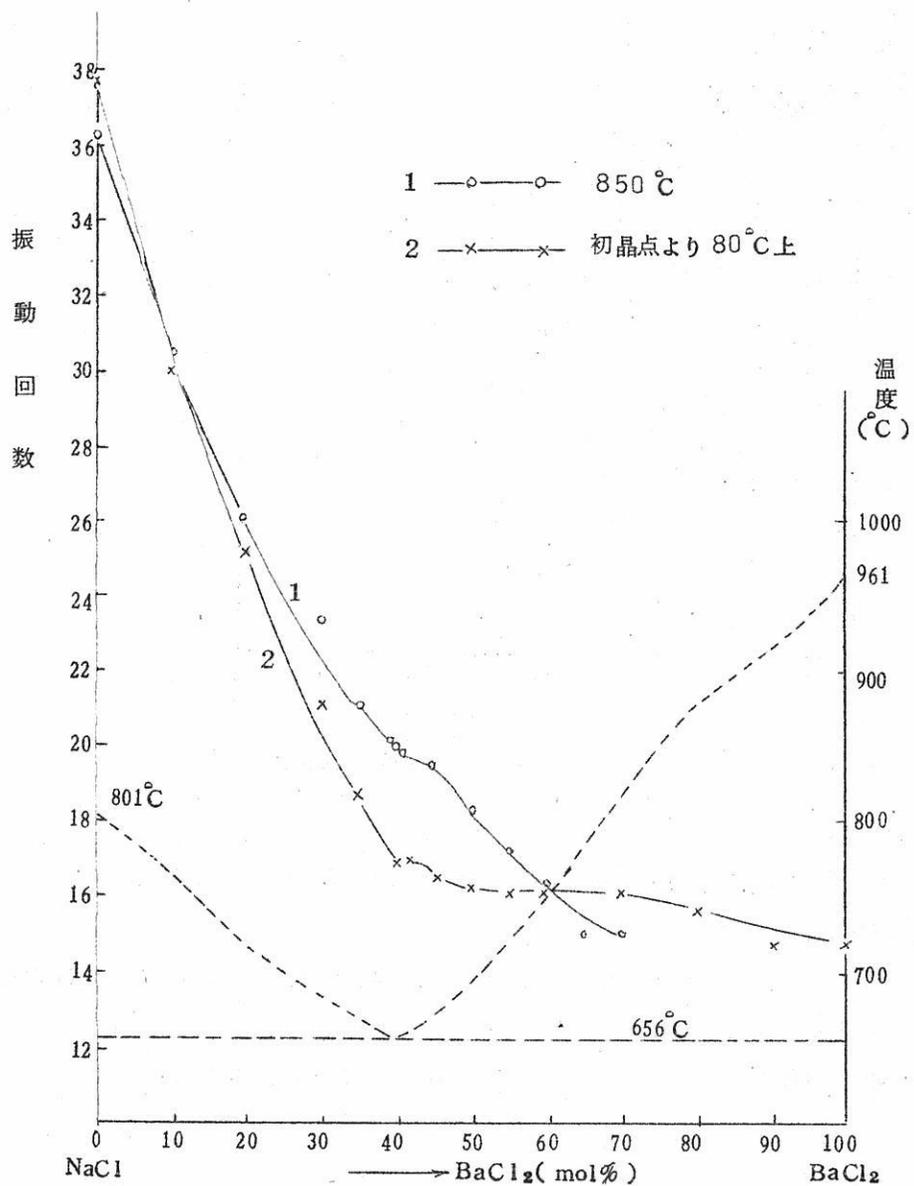
第5図には粘性の比較的相似したNaCl-KCl系についての測定結果を示す。

(5) 結 び

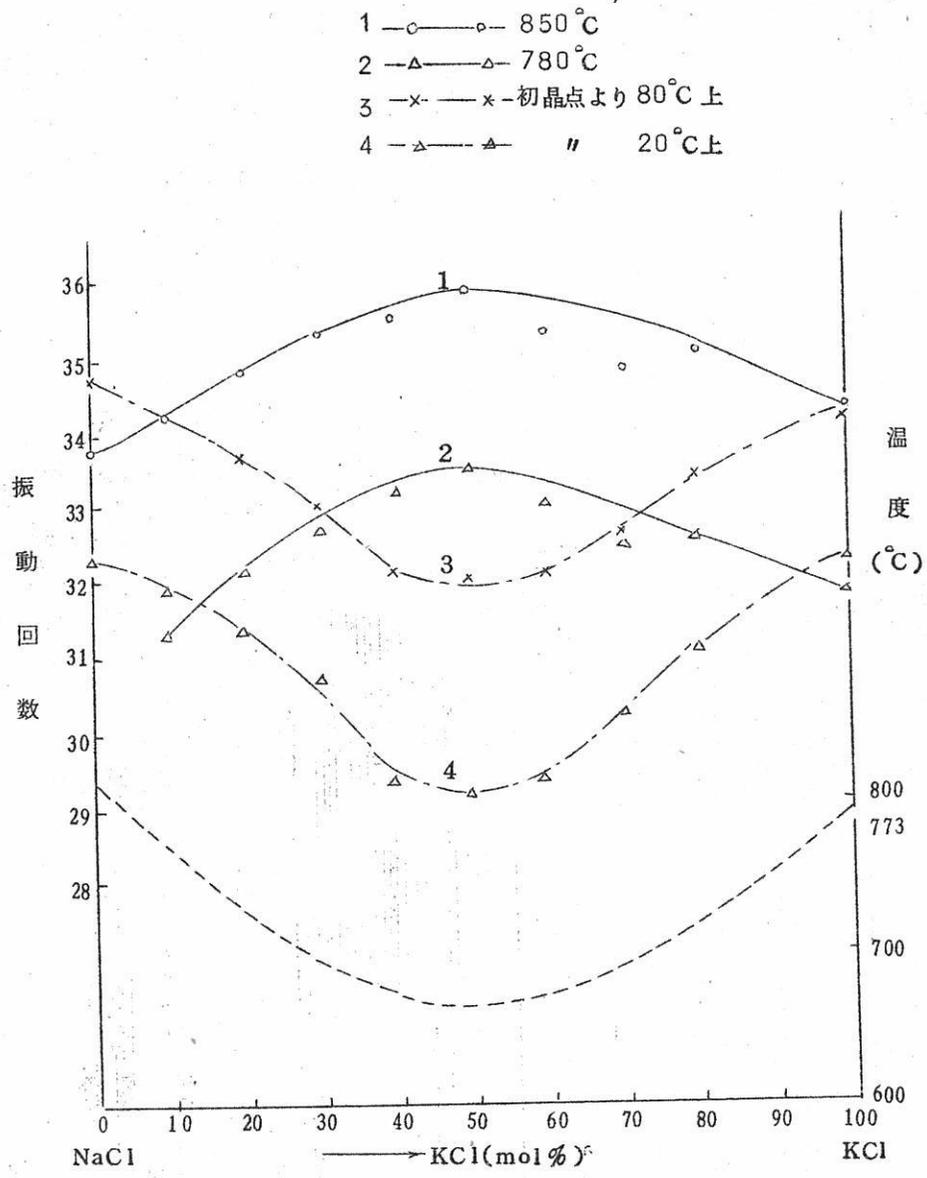
粘度は組成と測定温度との変化に伴つて変化する。初晶温度と測定温度との差が大きいときならびに、測定温度が高いときに、粘度は小さくなる。

文 献

- (1) O. E. Meyer: Ann. der Physik u. Chemie, 43(1891) 1
- (2) International Critical Tables, Vol. 5, P10



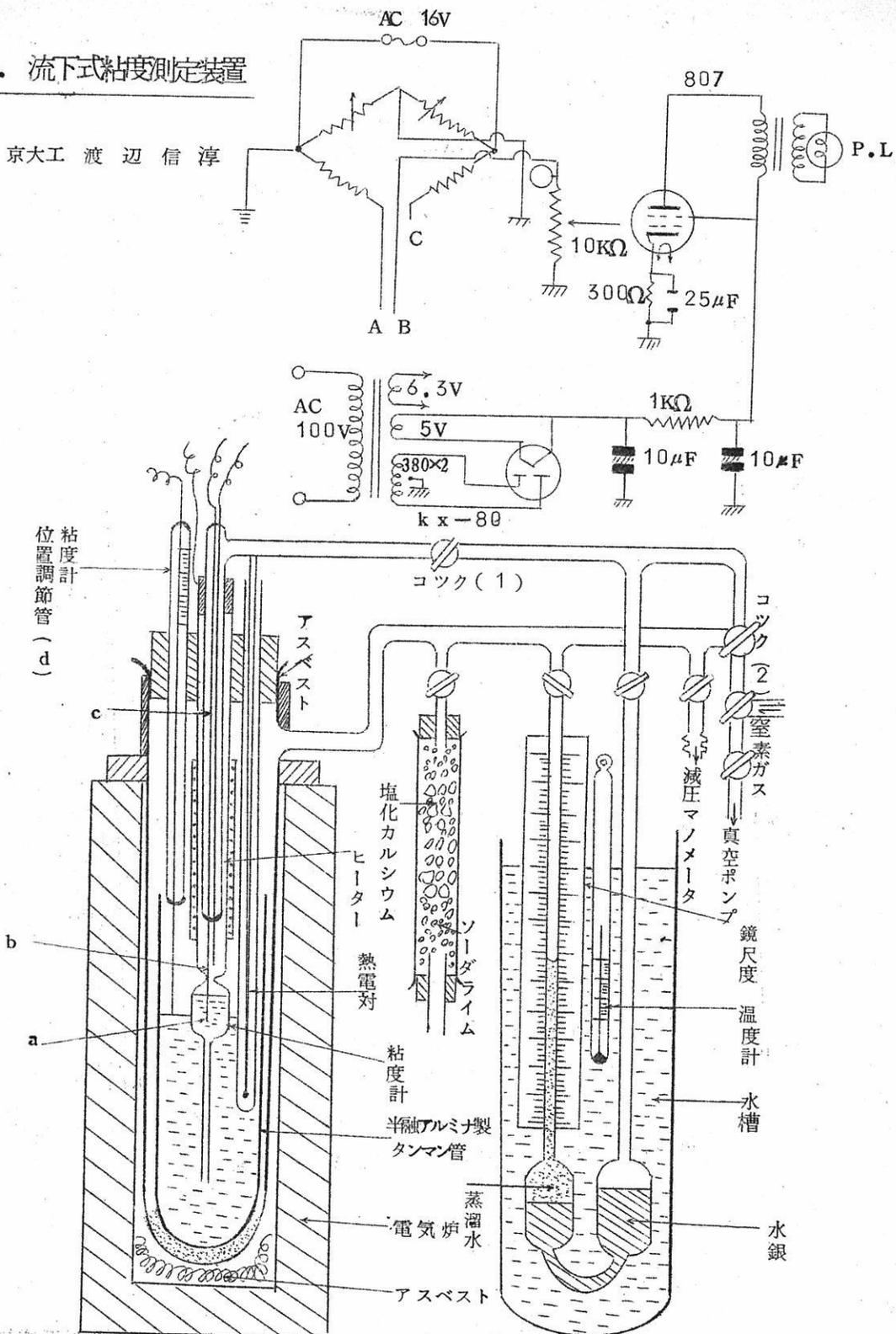
第 4 図 BaCl₂-NaCl 系 振動回数-組成曲線

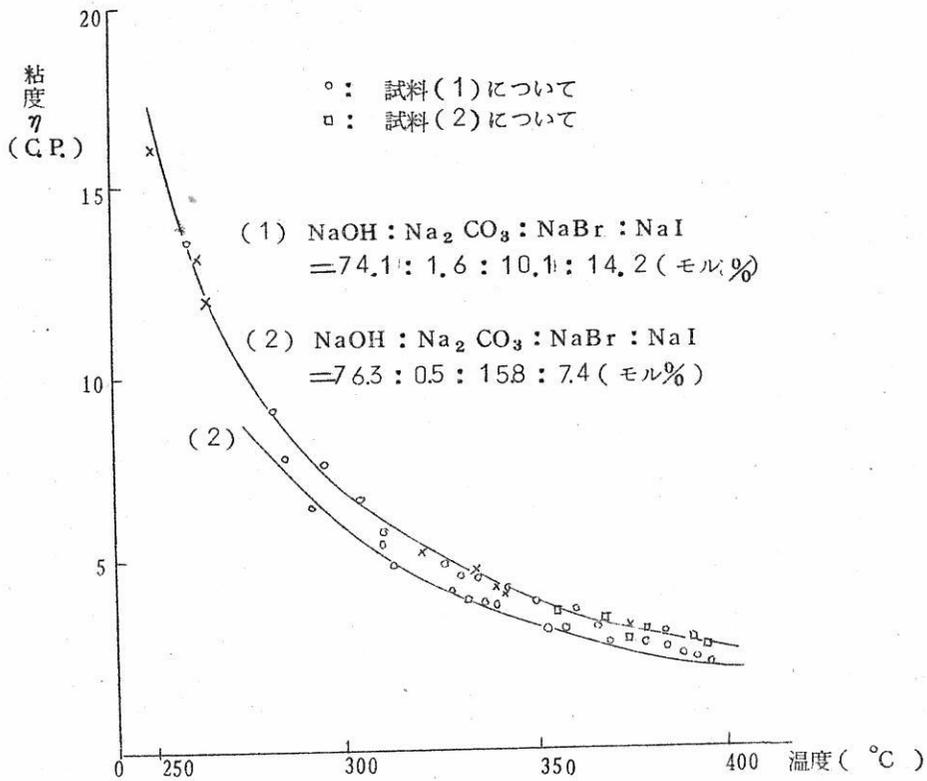


第 5 図 NaCl-KCl 系 振動回数—組成曲線

5. 流下式粘度測定装置

京大工 渡辺 信淳



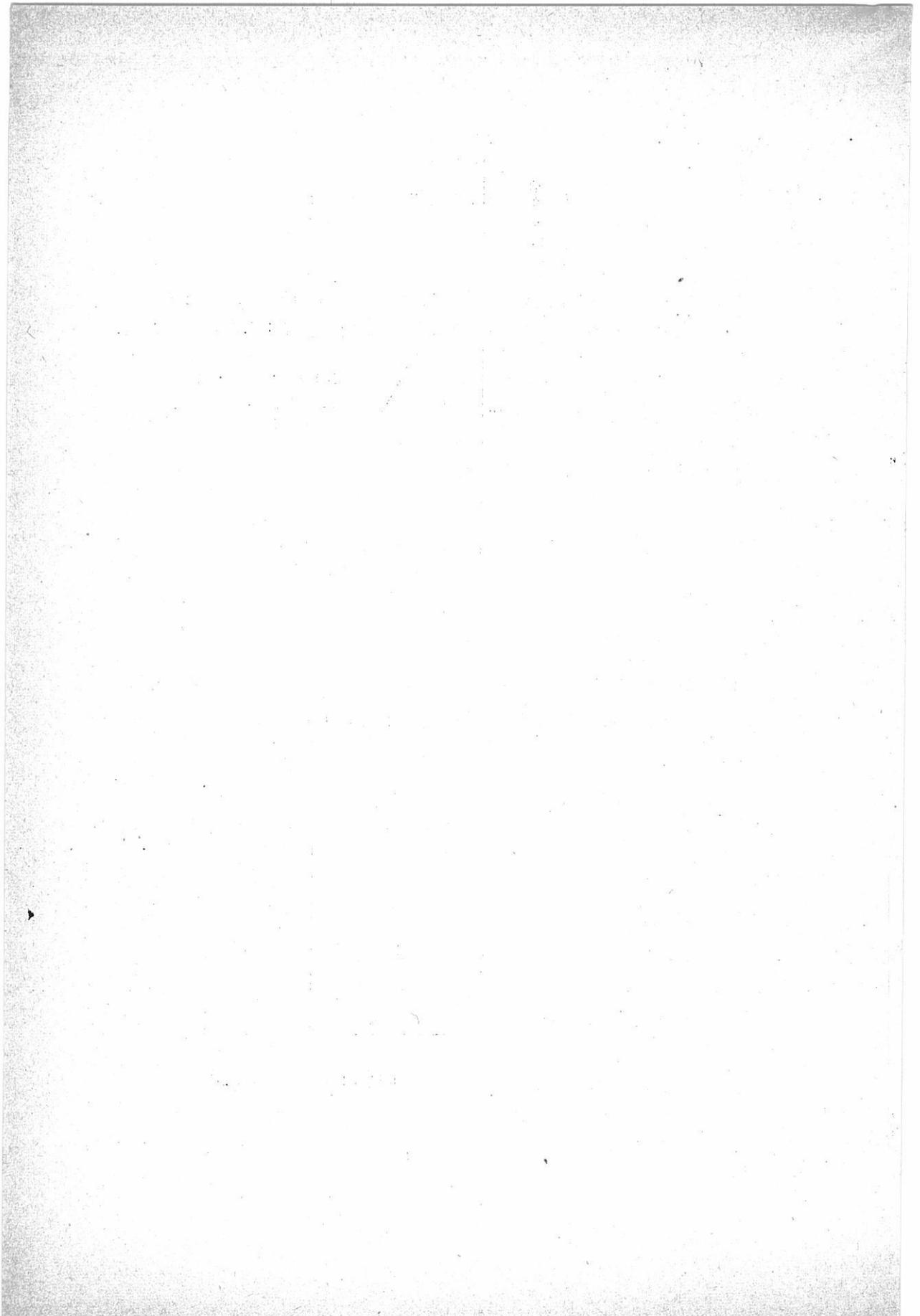


NaOH-NaBr-NaI 系の粘度と温度との関係

溶融硝酸カリウム

温度 (°C)	Pt	η (C. P.)	η (C. P.)
366	299	2495	2499
387	260	2229	2473
404	246	2052	2056
405	245	2042	2048
408	241	2013	2014

粘度は Dantuma の測定値 *



文 献 紹 介

- Ca, Na 及び K の純溶融塩化物の電解の際の陰極過程の研究…………… 425
- 鉄陰極による溶融塩 NaCl - CaCl₂ 電解の陰極反応機構 …………… 440

講 義 資 料

- 溶 融 塩 電 池…………… 京都大学工学部 吉 沢 四 郎 455

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

¹
H

³
Li

⁵
B

LITHIUM

SALTS & METALS

¹⁹
K

²⁹
Cu

Ti

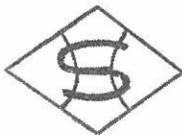
³²
Ge

³⁰
Y

⁴⁹
In

⁵⁶
Ba

⁸⁰
Hg



株 式 会 社

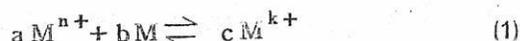
本 莊 亜 鉛 工 業 所

本 社 大 阪 市 福 島 区 大 南 田 町 1 の 7 1 電 話 大 阪 (46) 3551~5

Ca, Na及びKの純溶融塩化物の電解の際の陰極過程の研究

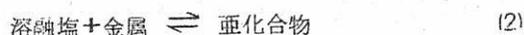
L. Suski : J. Physik. Chem.
USSR, 32, 1393~1403, 1958.

溶融塩のイオン構造に関する多くの仕事の中で、種々の人々が溶融塩中では不完全酸化イオンが存在する可能性を指摘した [1~8]。このイオンの濃度は完全酸化イオンの濃度に比べて小さく、安定性が小さい特性があると考えられた。他の多くの仮説に於いては、溶融 CaCl_2 中には亜化合物 CaCl (即ち Ca^+ イオン [1~4]) が存在し、他のアルカリ土類金属の塩化物中では同様な亜化合物 (Ba^+ イオン及び Sr^+ イオン [1~4]) が存在し、溶融氷晶石浴中には亜弗化物 AlF と Na_2F (Al^+ イオン及び Na_2^+ イオン) が存在する [5~7] という考えが提出された。又 Bi-BiCl_3 及び Bi-BiBr_3 の溶融系に於いては BiCl 及び BiBr なる化合物が見出された [8]。大多数の研究者は、不完全酸化イオンの存在を、例えばこの塩の電解により生ずる金属の溶融塩中の現象に結びつけている。提案された平衡状態は次の式で書かれ、



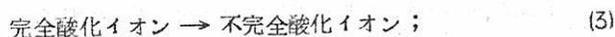
ここに $n > k$ である。

この提案によれば、電解の始めは析出した金属の溶融物中への溶解を併い、しかも化学反応によつて不完全酸化イオンが得られる [5]。電解が進むにつれて、このような状態は平衡状態が確立されない限り存在し続け：



その後陰極は溶融物からの金属の析出過程に対応した可逆電位を得る。

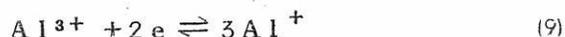
又若干の人は次のような金属イオンの2段階の還元の可能性を仮定している：



かような方法でL. N. アンチピンは溶融氷晶石中の陰分極曲線の4つの曲り目の存在を説明している [7]。彼はAlとNaの2つの金属の析出は2段階の過程であつて、次の4つの電極反応に対応すると主張する：



陰分極曲線上の4つの曲り目はこれらの反応に対応している。しかしこの曲り目の点は浴が金属で飽和していない時のみ観察される。反対の場合には次の平衡状態の確立の為に、



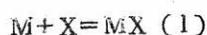
各金属に対する分極曲線上の2つの曲り目は1つの点に一致し、しかも次の全反応に対応するたつた2つの平面が観察され得る。



この2つのメカニズムとは独立に我々は、不完全酸化イオンが存在するかどうかという問題を、金属が熔融塩中に溶けるかどうかという問題に結びつけないことは不可能であるという考えを正しいと考える。

最近まで広く普及し且つ支配的な説でもあるかのような溶液のコロイド的特性(ビロカレ)についてのローレンツの説は、氷点法による研究の結果少くともアルカリ土類金属及びその誘導体に関しては重大な疑問が持たれた。この観点からCa-CaCl₂, Ba-BaCl₂, Sr-SrCl₂の系が研究された[3, 4]。研究の結果、金属は熔融塩中に溶け、しかも溶媒中で原子状小片に関連した特殊性をもつた真の溶液が得られることが明らかになった。しかし乍ら、Cubiottiとその協力者は氷点法による研究によつて、熔融金属が塩と反応するかどうか(この際不完全酸化イオンが得られる)、或いは熔融金属は溶液中に原子状又は分子状の小片として残っているかどうかを証明することが出来なかつた。

かように、熔融塩中に於ける金属の溶液の性質及び不完全酸化イオンが生成されるかどうかという問題は、これが熔融塩中で起る多くの電気冶金的過程の研究にとつて特に当面のしかも重大な問題であるにも拘らず、今まで解明されていない。これらの塩特に軽い金属のハロゲン化物中での分解電位を研究した多くの人々によつて得られた測定結果は、予知された説即ち与えられた温度に於いて起る次の反応の化学ポテンシャルの変化から計算したものよりも著しく低いことを示した[2]。



(13)

溶融塩の電解に際ししばしば遭遇するこの減極効果はアルカリ土類金属の塩化物なかんずく $CaCl_2$ の場合に特に著しい。Camrbi 及び Devoto [9] それから Devoto 及び Jeny [1] はこの化合物の分解電位を研究して、得られた結果は減極の為に起る著しい誤差を伴っており、熱力学的に計算されたデータとは一致しないことを見出した。Devoto と Jeny は亜化合物 $CaCl$ の存在の可能性を指摘し、それをこの減極の原因と見做した。アルカリ土類金属の他のハロゲン化物に於いても同様な現象に遭遇することが出来る。しかし彼等の採った測定方法では、 Ca^{2+} イオン (又は他の2価イオン) の2つの可能な放電段階が陰極で起る可能性は示されなかつた。それ故亜化合物及び不完全酸化イオンの存在はただ仮説的且つ定性的に示されたのみである。

浴中への金属の著しい溶解能及び明確な陰極減極効果は又アルカリ金属のハロゲン化物特に Na と K の塩化物の電解の際に観察される [9~11]。多くの人々 [5] により提案され、L. N. アンチピン [7] により実験的にも確かめられた溶融 NaF 中に於ける Na_2^+ イオンの存在に関する仮定はここでも使用され、実験的検証に於いて必要となり得るだろう。

緒文献に於いて $CaCl_2$, $NaCl$ 及び KCl の溶融塩の分解電位の理論的及び実験的な値に多く遭遇することが出来る。これらの値を表にまとめた。しかしこの表からは、不完全酸化イオンの存在及びこの塩の電解の際起る電極過程のメカニズムについては何も分らない。

800°Cに於けるいろいろの著者の
測定或いは計算によるM (MC1)
Cl₂型電池の起電力

起電力 V			著者
CaCl ₂	NaCl	KCl	
3.32	3.22		[12]
3.24	3.18	3.37	[9]
	3.25		[9]
—	3.24	3.37	[10]
—	3.06	—	[13]
—	2.62	2.80	[9]
—	—	3.23	[2]
—	—	3.29	[14]

この論文は $CaCl_2$, $NaCl$, KCl の純粋な塩の溶融浴中に不完全酸化イオンが存在するかどうかを調べる為の測定結果を含み、これらの塩の電解時に於ける陰極過程のメカニズムを研究する。

実 験 の 部

全反応：



の個々の段階に対応する分解電位（又は陰極析出電位）の決定には、小さい表面をもつた電極（微小電極）が必要で、それによつて電極反応の個々の段階の限界電流を得、ポーラログラフ的研究の際の挙動と同様に正確に次の段階に移ることが出来る。それ故まだ電解生成物に覆はれていない新しい電極を使つて、非常に小さい電流密度に於いて $I - E_K$ の依存性（ I —電流密度， E_K —陰極電位）を研究せねばならない。

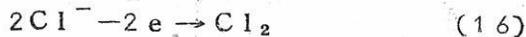
このような方法は測定的に析出する金属によつて微小電極が完全に飽和されることを保証しないのは明らかで、それ故純粋塩中の可逆電位の式は

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{1}{a_M} \quad (15)$$

ここに E_0 —標準電位， a_M —電極上に於ける金属の活量で， a_M は 1 より小さい値をとり得る。これに關係して全反応に対応する可逆電位に到達することは出来ない。

分極の起電力は種々の電流密度に於いて，commutator 法により測定された。常に電解生成物で覆はれていない新しい微小鉄電極が使用された。測定は予備電解を受けていない電解質中（即ち熔融金属を含まない電解質中）及び予備電解によつて種々の程度に金属で飽和した電解質中で行われた。

微小電極の表面に比べて陽極表面は非常に大きい；それ故陽極電流密度は非常に小さい。かような陽極を使用するおかげで陽極は分極せずに与えられた温度に於ける塩素電極の可逆電位に等しい一定電位に於いて唯一つの陽極反応：



が起ると考えることが出来る。（この仮定の正当性は次の論文〔15〕に於て間接的方法で調べられた。） $E = f(i)$ の依存性を表わすこの曲線のおかげで，陰分極の当量曲線 $E_K = f(i)$ 及び陰極の分極電位が塩素電極に対して測定される。この電極は若干の研究者によつて照合電極として認められ〔16，17〕，その電位は任意の温度に於いて零に等しいと考えられた。

上に指摘された研究の他に，又 $Ca(S)(CaCl_2(l))Cl_2$ 及び $Na(l)(NaCl(l))Cl_2$ の可逆電池の起電力が次のようにして測定された：電極は種々の電流密度に於

いて電解生成物で飽和され、電解を行う電流を遮断した後それらの電池から得られる起電力が測定された(《遮断法》—その適用性は他の仕事 [1.8~2.0] に於いて証明された)。この方法の正確さを調べる為に又、対応した浴中にCa又はNaを導入して得られるCa又はNaの電極が使用された。

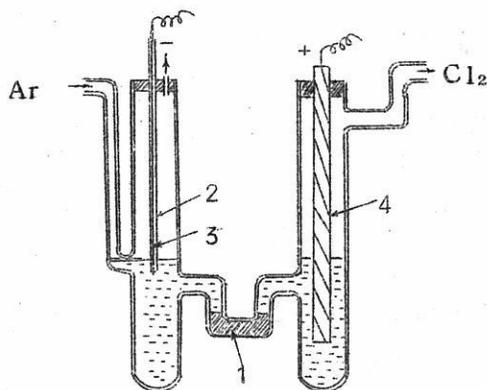
電解槽としては《スーパーマックス》ガラス製の装置が使用された。その外観は第1図に示してある。

Lorenz と Winzer [2.1] はそのようなガラスは塩化物の研究に於いて800°Cで使用し得ることを証明した。陽極室及び陰極室は多孔質のガラス隔膜で互に分けられ、陽極及び陰極の生成物が拡散して再結合する可能性を除去するようになっている [2.0]。陽極としては分光学的に純粋なカーボン棒が使用され、陰極としては直径1mm、覆はれていない部分の長さ10mmの鉄線が用いられた。線の残りの部分は陶器製の保護管で溶融浴から絶縁された。陰極室はアルゴンを充填させ、塩の表面での陰極生成物の酸化の可能性を除去するようにしてある。

電解槽は電気抵抗炉に入れられた。炉の温度は±5°の正確さで一定に保たれ、電解槽の外壁にあるPt-Rh熱電対により測定された。

分極の起電力はDrossbach [2.2] 及びGrube [2.3] の機械的 commutator 及び電子管示

零器を持った補償回路で測定され、電圧を±5mVの正確さで測定することが出来る。機械的 commutator の使用のおかげで分極起電力を分極電流遮断後約 10^{-4} secで測定することが出来る。Drossbach [2.4] の研究によれば短時間後に測定された起電力の値は充分な正確さで電解中に於ける両電極の電位差に対応していると考えることが出来る。



第1図 電解槽の図

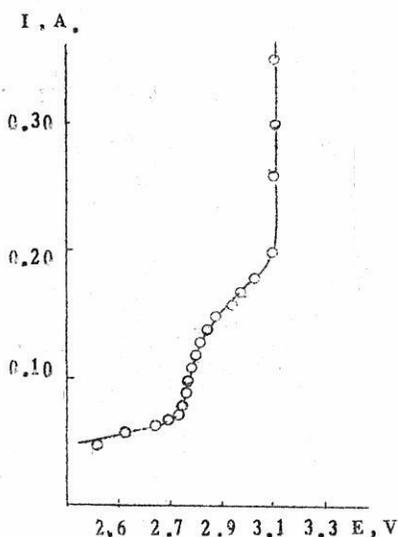
1. — 多孔質ガラス製隔膜
2. — 陶器保護管
3. — 微小鉄電極
4. — カーボン陽極

研究に際しては分析用純の試薬が使はれた。

測定結果。CaCl₂ の電解に於ける陰分極

第2図は種々の電流密度に於いて電解生成物によつて飽和した電極の方法によるCa(s) (電解質) Cl₂ 可逆電池の起電力の測定結果及び電流遮断後のこの電池の起電力の測定結果を表わしている。曲線上明らかに2つの平面が見られ、そのどちらもCa(s) (CaCl₂) Cl₂ 電池の起電力の値に対応しない。

かような電池の起電力はKelley [25, 26] のデータに基づいてFichte [12] により行われた熱力学的計算によると3.32Vに等しい。測定結果として得られる曲線上の2つの平面はこの値よりも小さい電位に於いて現われる。第1の平面は2.78±0.02



第2図 種々の電流密度に於ける遮断法によるCa(s) | 電解質 | Cl₂ 電池の起電力。

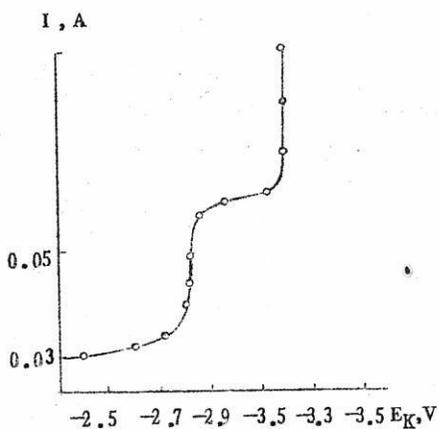
Vの電位に対応し多くの測定に於いて相当良い再現性がある。第2の平面に対応する電位は±0.1Vの範囲で変動し、その平均値は3.10Vである。陰極は第1の電位ですでに金属Caにより覆われている。溶融金属を含まない浴中でCaで覆われていない陰極の分極電位をcommutator法で測定するには、得られた結果のばらつきはかなり大きく、陰極電位の電流密度への依存性の曲線では特長的な停止は存在しない。電位は速やかに増加して、-3.2, -3.5Vの範囲にある値即ちCa/Ca²⁺の可逆電極電位に近い値に到達する。

予備電解を受け従つて溶融Caを含む浴中の覆われていないCaによる陰極電位の測定結果として第3図に描かれたような分極曲線が得られた。

曲線上2つの明確な平面が見られ第1のものは遮断法により得られた値に非常によく対応し、第2のものは約-3.2Vで可逆電位の値に近い。

これらの結果に基づいて次の結論を下すことが出来る。

commutatorによる研究は、電解中の陰極電位を決定する電極過程は(陰極が金属で飽和されないという条件で)、還元であることを示している。

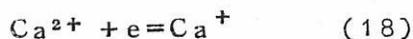


第3図 予備電解後の溶融
CaCl₂ 中に於ける微
小鉄電極の分極曲線 (浴
は溶融金属を含む)



この証拠としては、溶解金属を含まない電解質の場合に得られた分極曲線上の-2.8Vの領域に曲り目が存在しない事実がある。

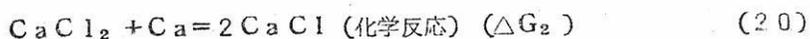
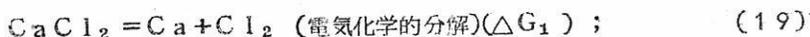
もしも第1の還元段階が次のように進むとすると、



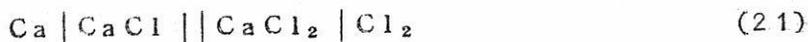
この条件で得られた曲線上にこの過程の段階に対応する停止が観察されねばならない。

陰極過程の結果として析出する金属は溶融塩中に溶解し、溶融塩と化学反応を起し、恐らくCa⁺ (若干の人 [1, 2] の仮定による) の形の不完全酸化イオンが形成される。Ca (電解質) Cl₂ 電池の起電力の測定結果として得

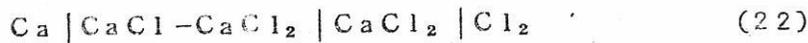
られる明確で且つ反復して観察される2.78Vという値がこのことを証明している。この電位の値では微小陰極はCaで覆われているのを肉眼で観察することが出来る。この測定に於いて得られる起電力の値は、恐らく次の2つの反応に対する熱力学的ポテンシャル変化の差と同等である：



恐らくDrossbach [2] によつてその存在を予言された次の電池の起電力であろう：



しかしここではむしろ次の電池の形成が起るとも考えられる。



溶解金属を含む電解質中で行われたcommutatorによる研究は、金属と電解質との反応によつて生成するCa⁺イオンは陰極で還元され得ることを示した。この還元が起る電位は次の反応の熱力学的ポテンシャル変化に対応している：



さらに次の式が成立つ：



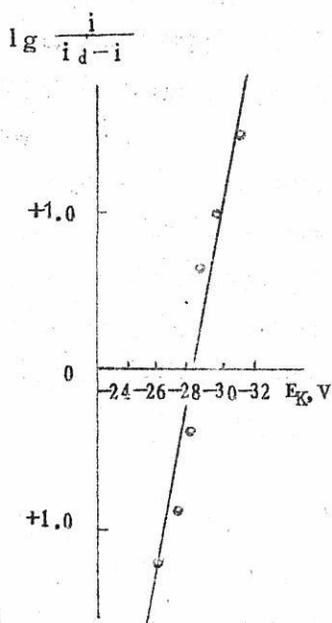
この電位には分極曲線上の第2の停止-2.78Vが対応する(第3図)。

反応(23)は小電流密度の時のみ陰極電位を決定する。この反応に対応するこの領域の分極曲線は、拡散分極の式としてかなり良く書き表わされる(第4図)。

$$E = \text{const} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i}{i_d - i} \quad (25)$$

ここに i_d - Ca^+ イオンの限界電流である。

この方程式が適用し得ることは、 CaCl_2 中に小濃度の Ca^+ イオンがあると考えれば解り易い。



第4図 溶解Caを含む
 Ca_2C_2 に対する分極
曲線上の第1の停止に
対する
 $E = f\left(\lg \frac{i}{i_d - i}\right)$
の依存性

(25) 式中の係数 n は第4図の diagram から分り、1.16に等しい。これはこの領域の分極曲線上の電極反応は略1電子の性格をもっていることを示し、反応の経過は(23)式で書かれることを確かめている。

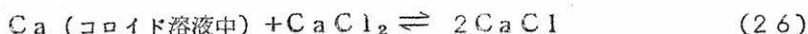
この反応の限界電流を越えた後は、Caは(17)式によつて析出し始める。この過程の起る電位の値は平衡の値よりも偏しており通例より正の値をとる。この偏差の原因を正確に決定し書き記すことは困難である。

かように溶融 CaCl_2 の電解の際はCaは2つの電極反応(17)と(22)の結果としてのみ析出し得る(第2の経路は金属で若干飽和した電解質に於いてのみ可能である)。しかし乍ら、実験データは(18)式による電気化学的還元即ち溶融水晶石浴中での Al^{3+} の還元に対してアンチピン[7]が提出した考えによる Ca^+ イオンの生成の可能性を指示していない。この論文に記された結果に基いて、不完

全酸化イオンは溶融 CaCl_2 中では金属と溶融物との化学反応によつてのみ生成され得ると考えることが出来る。

この事情は専ら Ca^+ イオンの生成反応が遅いことに帰することが出来る。電極反応によるこのイオンの生成は kinetic な見地からは不可能である。この論文で使用された測定方法は、 Ca^+ イオンの生成の kinetics に関するデータを得る可能性を与えない。電極反応 (18) の可能性に対立する唯一の論拠は、予備電解を受けない電解質中で得られた分極線上で対応する停止がないことである。

上に述べられた提案に対立する事実としては、肉眼による観察によると、金属で飽和した溶融物の陰極部分は、純粋の溶融塩に対してよい透過性を示す隔膜を通過しない事実がある。この観察は金属霧のコロイド的の性格に関する仮定を支持するものである。この事実は系中に次の平衡状態が成立すると考えなければ、 Ca^+ イオン生成の仮説と両立することは出来ない：



金属霧に対して透過しない程度の隔膜の多孔度を考えても、予想され得る小片の大きさを判断することは不可能である。なぜなら、コロイドは隔膜の孔中で凝結することが出来、そのためその通過能が著しく減少するからである。

溶融 NaCl 及び KCl の電解の際の陰分極

800°C に於いて <<遮断>>法により行われた $\text{Na(l)} \mid \text{NaCl(l)} \mid \text{Cl}_2$ 電池の起電力の測定結果として $3.21 \pm 0.1 \text{ V}$ という再現性の良い値が得られた。これは電流密度が広範囲に変化しても電解が行われる電流密度には依存しない値である。この値は溶融浴中に金属 Na 及び塩素電極を入れて構成された電池の場合得られる。

測定の結果得られる値は Fichte [12] のデータにより行われた理論的計算 (3.22 V) とよく一致する (表を見よ)。

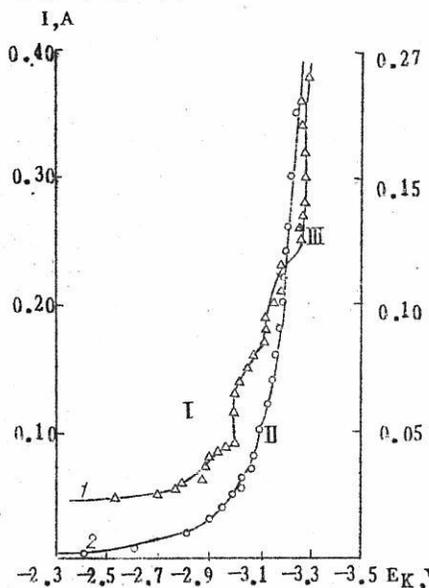
第5図 (曲線1) には、溶解金属を含まない NaCl 中の陰分極電位を commutator によつて測定した結果が描かれている。曲線上には3つの曲り目があり、 -2.87 、 -3.00 及び -3.27 V の電位に於ける3つの電極過程に対応している。最後の停止は次の電極過程に基いて容易に説明され得る。



なぜなら、これは Na 析出の平衡電位に殆んど正確に一致する電位の値だからである。

第2の曲り目 (電位 -3.00 V) の特性を説明するためには Fichte [12] の意見を利用することが出来る。彼の意見によると、800°C に於いて Na の飽和蒸気圧はすでにか

なり大きくて (Naの沸点, 914°C), 金属の一部は電解的に蒸気の形で析出し得る。蒸気の形に於けるNa析出の平衡電位は液体Na析出の電位よりも少し負であるが, その蒸気圧が非常に小さい場合〔(15)式で(a_M(1))〕は, この電位により正の側に移り得る。蒸気の形に於けるNaの析出は電極近傍の層中の電解質の過熱(ジュール熱の結果と



第5図 NaCl中に於ける
微小鉄陰極の分極曲線
1. — 溶融Naを含まない電解質, 縦軸は右側
2. — 予備電解(30分, 電流0.15A)を受けた電解質, 縦軸は左側

して)を促進して800°C以上になる。かように析出電位-3.00Vは蒸気の形に於けるNaの析出に, -3.27Vという電位は微小陰極上の液体Naの析出に帰することが出来る。しかし乍ら電位-3.00Vに於ける曲り目は蒸気状Naの析出の結果であるという仮定の仮想的性格を強調することは必要である。この仮定はただこの曲り目の性質を説明する試みであるにすぎない。

第5図の曲線2は予め電解生成物で覆われていなく, 予備電解の結果Naで飽和した浴中に浸けられた陰極の分極を示している。この曲線上では電位の停止は消失し, 塩の分解電位の到達に対応する点を決定することは困難である。

第6図には溶融KClの研究の際得られた陰分極曲線が描かれている。図には2つの曲り目が見られる。曲線2は非常に少量の溶解金属を含む浴中での分極を示している。第1の停止はこれをI'(曲線1)の値と比較すると, より

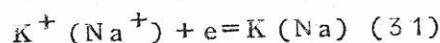
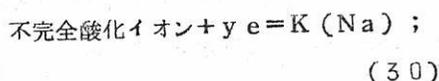
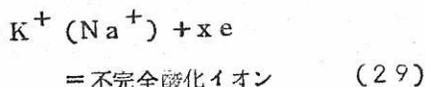
負の電位の方向に移動している。2つの曲線上の停止II及びII'に対する電位の値は事実上互に相違はなく, 恐らく次の基本的な陰極過程に対応しているものと思われる。



-3.23Vという値は, 引用された文献に於けるこの反応の平衡電位とは相当著しく相異なる(表を見よ)。しかしこれは勿論800°Cに於いてKは蒸気の形で析出する(沸点770°C)ことによる。この反応の平衡電位の値を求めるためには, 電極に於けるK蒸気の活量が1にならないようになる時まで電解を行わねばならない。

上述の結果に基いて次の結論を下すことが出来る。

熔融CaCl及びKClの陰分極曲線は電極反応が2段階から成ることを示している。次の電極反応が可能である：



熔融金属を含まない浴中での分極曲線上の第1の停止の存在は、電極過程(29)の可能性を証明している。曲線上第2の停止に対応した(或いはNaClの場合第3の停止)電位に於いては残りの2つの過程(30)及び(31)が起り得る。

この2つの反応に対応する陰極電位の差は浴が金属で飽和されるにつれて減少し、次の平衡状態が成立すると零になる：



2つの反応(29)及び(30)に対する化学ポテンシャルの変化の差はその時零になる。

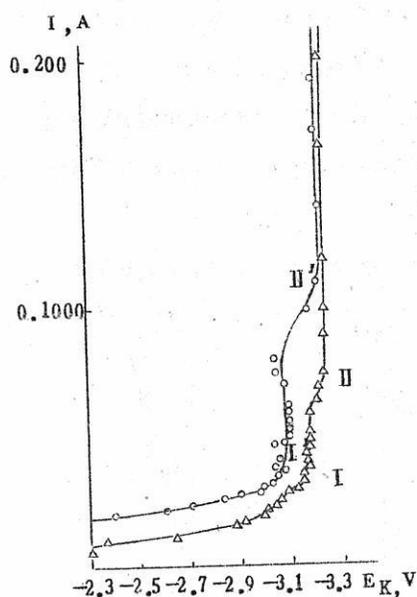
上述の観察は、NaFの電解の際得られたL. N. アンチピン [7] のデータと極めて正確に一致する。

電解時に現われる不完全酸化イオンの性質の説明には大きな困難がある。Na₂F又はNa₂Cl型の化合物生成の可能性を予知した以前の他の人々の仮定に基いて、L. N. アンチピンは、Na₂⁺イオンは電極反応(6)或いは次の化学反応によって現われると考えている。



L. N. アンチピンの唯一の論拠は次の式で書かれる分極曲線(Naで飽和した熔融NaF中で得られる)の考察である。

$$E = \text{const.} + \frac{RT}{nF} \ln i \quad (34)$$



第6図 KC1中に於ける微小鉄陰極の分極曲線
1. — 溶解Kを含まない電解質
2. — 電解質は電解を受ける(5分、電流0.10 A)

L. N. アンチピンの曲線の第1の領域に対してnの値は約0.5である。

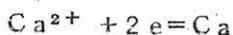
我々が得た第5図の分極曲線2 (NaClはNaで飽和) はこの式で書かれ (第7図を見よ) 第1の領域に対するnの値は0.4, 第2の領域のそれは0.98に等しい。L. N. アンチピンの解釈によると, これは溶融塩化物中に於ける Na_2^+ イオンの生成の可能性を示している。陰極近傍の空間を Na_2^+ イオンで飽和させた後(8)式による陰極放電が始まり, この放電が起ると電位は増加し得る。

著者は行われた仕事に対する関心及び数多くの貴重な注意に対して, M. スミヤロフスキー教授に深い感謝の意を表す。

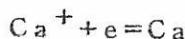
結 論

1. CaCl_2 , NaCl 及び KCl の純溶融塩中に於ける電池の可逆起電力及び分極曲線の研究に基いて, 陰極反応に関与する不完全酸化イオンがその中で形成される可能性が確認された。

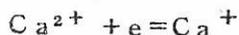
2. 溶融 CaCl_2 の電解の際起る次のような電極過程が明らかにされた。



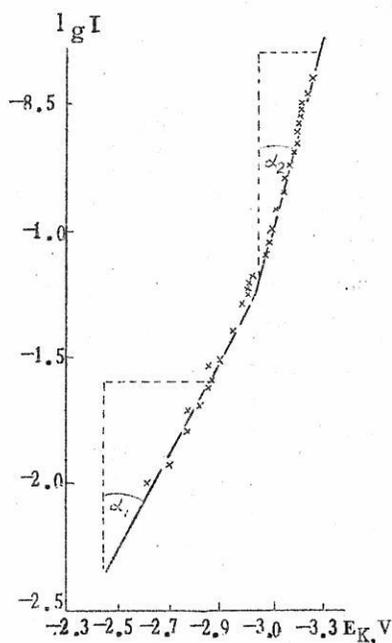
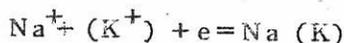
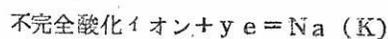
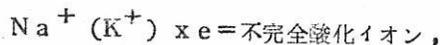
及び



Ca^+ イオンは溶融塩との中にとけている金属との反応により形成される。次のような電極反応の可能性は確認されなかつた。

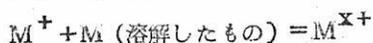


3. NaCl と KCl の電解の際, 溶融物が金属で飽和していないという条件において2つの電極反応が起ることが示された。分極曲線に基いてこの過程は次の陰極反応であると考えることが出来る:



第7図 第5図の分極曲線に対する $E_K = f(\lg i)$ の依存性

この反応が起る際の電位の差は次の平衡が成立つ時零になる。



溶融 Na F の電解の場合に得られた分極曲線を解析する方法を採用して、溶融 Na Cl 及び KCl 中の不完全酸化イオンは Na_2^{+} 及び K_2^{+} イオンであるという結論に導くことが出来る。

分極曲線の曲り目に基いて、Na は 2 つの異なる電位に於いて気相及び液相で析出し得ると結論することが出来る。蒸気状 Na の析出は回路を通る電流による陰極近傍の層中の電解質の過熱の原因となることは殆んど確実である。

ポーランド、クラコフ

鉦山・冶金アカデミー

1957. 2. 27. 受理

文 献

1. G. Devoto, G. Jeny, Gazz. chim. ital., 61, 305, 1938.
2. P. Drossbach, Elektrochemie geschmolzener Salze, Berlin, 1938.
3. D. D. Cubicciotti, C. D. Thurmond, J. Amer. Chem. Soc., 71, 2149, 1949.
4. E. D. Eastman, D. D. Cubicciotti, C. D. Thurmond, Natl. Nuclear Energy Ser., Div. W, 19 B. Chem. and Met. of Misc. Materials, G-12, 1950.
5. В. А. Пазухин, Усп. химии, 21, 313, 1952.
6. J. P. McGeer, J. Chem. Educ. 東29, 534, 1952.
7. Л. Н. Антипин, Ж. физ. химии. 29, 1668, 1955.
8. Г. Г. Уразов, М. А. Соколова, Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 24, 151, 1954.
9. L. Cambi, G. Devoto, Gazz. Chem. ital., 57, 836, 1927.

10. B. Neuman, H. Richter, Z. Elektrochem., 31, 296, 1925
11. R. C. Kirk, W. E. Bradt, Trans. Electrochem. Soc., 69, 14, 1936; 70, 10, 1936.
12. R. Fichte, Die thermodynamische Eigenschaften der Metallchloride, Berlin, 1953.
13. И. П. Твердовский, В. С. Молчанов, Ж. физ. химии, 9, 239, 1937.
14. Х. Л. Стрелец, А. Ю. Таиц, Б. С. Гуляницкий, Metallurgiya magniya, ГНТИ, Москва, 1950.
15. Л. Суский, Ж. физ. химии, (принята для печати в №8, 1958).
16. Б. П. Артамонов, ГИПХ, Сборник работ по электрохимии расплавленных солей, вып. 33, 1940.
17. С. И. Ремпелл и Н. Озеряная, Ж. физ. химии, 25, 1181, 1951.
18. Б. Ф. Марков, Ю. К. Делимарский и И. П. Панченко, Ж. физ. химии, 28, 1987, 1954.
19. Б. Ф. Марков, Ю. К. Делимарский и И. П. Панченко, Ж. физ. химии, 29, 51, 1955.
20. Л. Суский, Ж. физ. химии, 30, 1855, 1956.
21. R. Lorenz, R. Winzer, Z. anorgan. u. allgem. Chem., 181, 193, 1929.
22. P. Drossbach, Z. Elektrochem., 40, 606, 1934.
23. G. Grube, P. Hantelman, Z. Elektrochem., 48, 399, 1942.
24. P. Drossbach, Z. Elektrochem., 57, 548, 1953.
25. K. K. Kelley, Bull. Bur. Min., 383, 1935.
26. K. K. Kelley, Bull. Bur. Min., 393, 1936.

概 要 (英文)

この研究の目的は溶融塩中に於ける亜化合物生成の仮説を調べることにある。亜化合物は金属とその溶融塩との反応の結果として生成される。この見地から, Ca, Na及びK

の純熔融塩化物中に浸した微小鉄電極の分極曲線が研究された。

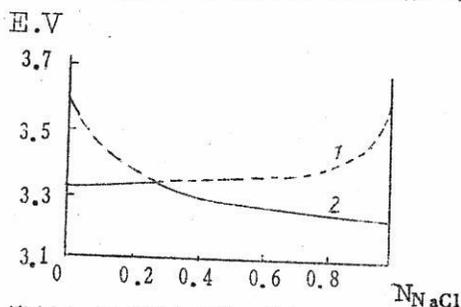
溶解金属を含まない(予備電解を受けない)塩から得られた曲線と、予備電解中に溶解した金属を含む塩から得られた曲線とを比較した。

$\text{Ca}|\text{CaCl}_2/\text{Cl}_2$ 及び $\text{Na}|\text{NaCl}/\text{Cl}_2$ の電池の起電力も測定された。得られた結果は熔融 CaCl_2 中では Ca^+ イオンが生成していることを示した。これは最近発表された氷晶石浴 [7] での実験結果と一致している。分極曲線から、この温度に於いては若干量の Na はガス相で析出することが分る。

鉄陰極による熔融塩 $\text{NaCl} - \text{CaCl}_2$ 電解の陰極反応機構

Л. Суский.

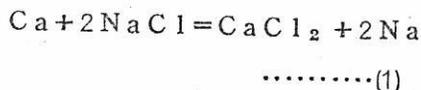
金属ナトリウムは工業的には通常組成：60モル% NaCl — 40モル% CaCl_2 の熔融混合物 $\text{NaCl} - \text{CaCl}_2$ の電解によって得られる。電解は鉄陰極を用いて行はれる。反応の結果不純物の形（1.5%）でカルシウムを含む金属ナトリウムが得られる。その様な製品は多量の CaCl_2 を含む混合物の電解の際に得られる。純粋な CaCl_2 と NaCl 同様にそれらの混合物の解離電圧の理論的な計算に基づけば陰極で混合物中の CaCl_2 が63モル%より大きい場合当然金属カルシウムが包含されるがナトリウムは Ca^{2+} イオンの限界電流を超過後はじめて現れねばならない事が予期できる筈である。第1図は



第1図 混合物中の NaCl のモル分率 — N_{NaCl} の熔融状態でナトリウムとカルシウムが全く混合しないと仮定して 800° に於ける $\text{CaCl}_2 - \text{NaCl}$ 理想混合物の理論分解電圧：1 — CaCl_2 ，2 — NaCl

CaCl_2 と NaCl の解離電圧の理論値の混合物中の双方の塩の量比に対する関係を示す。この種の関係は液体ナトリウム、カルシウムが全く混合せず、 NaCl と CaCl_2 の完全混合物の場合にのみ生じる筈である。

しかし工場に於いての冶金でナトリウムを得る実験ではこれらの熔融塩電解の際カルシウムは一般に殆ど電解中に現れない事が解っている。Лоренц, Винцер は $\text{Ca}-\text{Na}$ 系を研究し [1]，熔融塩中の次の平衡を当て嵌めた。



$\text{Ca}-\text{Na}$ 系の状態図によると 800°C で 1.5~82原子% Ca の範囲で混和性の欠如が見出されている。この欠如の領域では $\text{Ca}-\text{Na}$ 合金は二相からなっている： Ca の Na 中への飽和溶液と Na の Ca 中への飽和溶液でこの際これら二相の量的な比率は連続的に

変る。

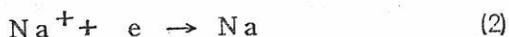
Доренц, Винцер [2] により予知された平衡の実験的研究結果は冶金工程の結果と根本的な一致が認められる。Доренц, Винцер は種々の二塩濃度比をとってCa-Na合金の組成%を研究し16モル%CaCl₂から98.5モル%CaCl₂の範囲の濃度では合金中のNaとCaの量比が実際不変で凡そ1at.%Ca:99at.%Naに等しい事を見出した。Доренц, Винцер が与えたこれらの結果の解釈はその後 Еллинеком [3] により相律の理由より批判を受けたが双方の金属相の総組成%が不変である事は疑い得ない様に思はれる。まして不変性が溶融混合物CaCl₂-NaClの工業的電解の実地より認められている事に疑をさしはさみ得ない様に思はれる。

色々な著者の研究 [4-8] によるとCaCl₂とNaCl双方の塩は溶融状態で互に反応を始めない。混合物の若干の物理化学的特性を失う事についてその中に4NaCl-CaCl₂なる組成の化合物の形成により説明している研究者もある [9, 10] しかしこれを充分確認する事はまづできないだろう。溶融混合物中のナトリウム-カルシウム電極のポテンシャルの値を理論的に予知する事は困難である。それはカルシウムとナトリウムが浴の中に溶けて副化合物を形成するからでこれについては既に過去の研究 [11] で述べた。従つて溶融混合物CaCl₂-NaCl系は Доренц, Винцер が平衡研究で予知した数より多い成分の数からなる。

塩の相は次のイオンから成立しうる: Cl⁻, Ca²⁺, Ca⁺, Na⁺, Na₂⁺ と溶融塩中への2金属の(コロイド状か真の)溶液。これらの成分を全部考慮してこの系の平衡組成を決定する事は理論的な方法では不可能である。従つてCaCl₂-NaCl系の種々の量組成で個々のイオンが分離するポテンシャルを決定する為に実験を設定すべきである。

結局金属ナトリウムを与える電極反応機構も研究すべきである。こゝに可能な2つの場合を選ぶ。

1. 溶融浴よりのナトリウムの析出は唯直接反応過程により起る:



しかし Доренц, Винцер により確定された平衡条件は次の反応によるカルシウムの析出の可能性が除かれている。



実際反応は平衡状態で即座に起る。

2. 双方の電極反応は陰極で不可逆反応として起り得るが系は Доренц, Винцер

により決定された平衡状態に二次化学反応により達している。陰極不可逆反応は勿論対応した大きな陰極分極に結びつく。

$\text{CaCl}_2 - \text{NaCl}$ 浴よりナトリウムの陰極への析出機構の研究は熔融塩電解時の陰極反応の一般機構やこの電解時に陰極上で二次反応を通る可能性と結びつく問題の広い範囲に關係する。この問題は熔融氷晶石浴よりのアルミニウム析出反応で特に詳細に研究した。この問題に關する詳細は参考文献に示されている [12-14]。

実 験 部

個々のイオンの陰極上の放電の電気化学的過程の順序は(前の研究 [11] に於ける様に) \llcorner свежеро \gg 鉄陰極ポテンシャルの電流密度に對する關係を決定する事により研究した。測定は種々の量組成の $\text{NaCl} - \text{CaCl}_2$ 混合物で予め電解する事なしに行つた [11]。

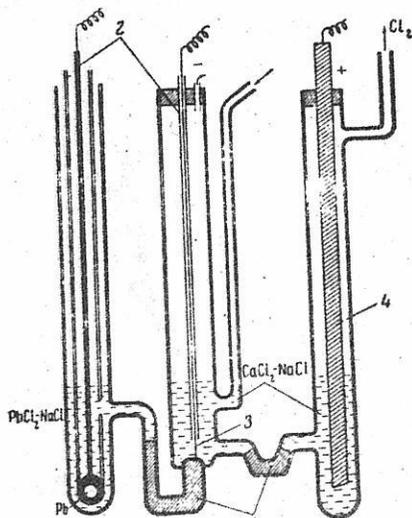
陰極ポテンシャルの定電流密度で電解した時間に對する關係も測定した。どちらの場合も陽極に對する陰極ポテンシャルは断接法で測定した。陽極ポテンシャルは可逆塩素電極のポテンシャルに等しくとつた。この方法は既に先の報文 [11] に記載した。

この研究では用いた方法の正確さの点検と時間の経過で陽極ポテンシャルが不変であると思はれた仮定の正しさを確認する目的で補足的な測定を行つた。比較電極として単電極 $\text{Pb}/\text{PbCl}_2 - \text{NaCl}$ 50モル% (液体), 塩素電極に對する比較単電極のポテンシャルは既に詳細に研究された [15]。比較電極と研究している電極との間の部分のポテンシャル IR の低下に結びつく補正值は, 電解装置の構造に適つた為この研究では省略した。

比較電極に對する陰極ポテンシャルの測定の際 \llcorner Супремакс \gg ガラス製管を用いた (第2図)。鉄陰極は標準単電極と槽の間の電氣的接觸を確保するサイフォン電解液管の孔の中に入れた。電解時陰極と陽極との間の部分の溝で生じる電圧の誤差はこの陰極ポテンシャルの測定では關係しないと仮定してよかつた。

サイフォン電解液管の内部に塩で飽和した多孔質のガラス製の丈夫な隔膜を置いた。この隔膜の為に Pb^{2+} イオンが電解槽の陰極部分に滲透する事ができなかった。

$\text{CaCl}_2 - \text{NaCl}$ 混合物は報告 [11] で示した試薬より塩の相当量を溶合する事により調整した。混合物の熔融後ガス状 HCl 気流中で乾燥した。



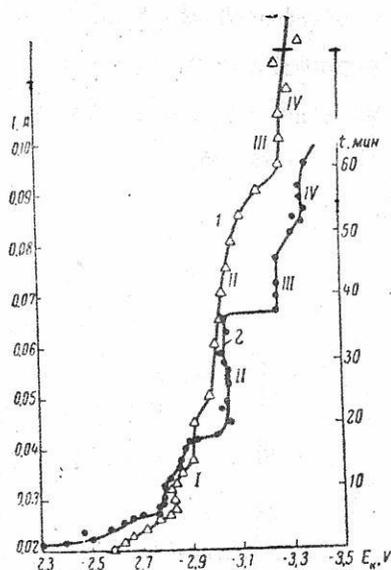
第2図 比較電極に対する陰極ポテンシャル測定用電解槽：1—多孔質硝子製隔膜；2—陶製保護管；3—鉄製微小陰極；4—カーボン陽極

第3図に800°Cに於ける組成40モル% NaCl 60モル% CaCl₂の混合物のポテンシャル—時間、ポテンシャル—電流密度曲線を示す。曲線上には種々のポテンシャルに相当する4つの停止が見られる。これらのポテンシャルの値はよく再現される。

比較電極に対し測定された陰極分極曲線は断接法で得られた結果とよく一致する。第4図には両方法で得られた50モル% NaCl—50モル% CaCl₂混合物の分極曲線が示してある。図で3つのポテンシャル停止の等しいことが明かである。

種々の方法で得られた結果を比較すると先の報告〔11〕と同様にこの報告で行はれた

測定結果 予め電解をかけた溶融槽中の鉄陰極分極は組成20モル% NaCl, 30モル% NaCl, 40モル% NaCl, 50モル% NaCl, 60モル% NaCl, 70モル% NaCl, 80モル% NaCl (残りはCaCl)の混合物で800°で測定した。各々の混合で得られた分極曲線上に種々の電解反応に相当する停止がある。定電流でポテンシャルの時間に対する関係を描いた曲線上の停止がI—E_K分極曲線上の停止に相当する。

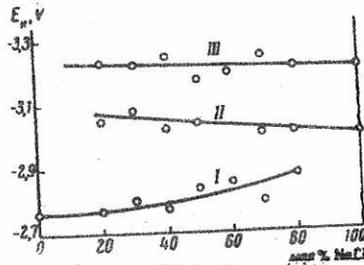


第3図 電解液組成：40モル% NaCl—60モル% CaCl₂。電解液は800°で予備電解を行った。1—定電流0.10 Aの時の時間に対するマイクロ陰極のポテンシャルの関係；2—電流密度に対する陰極ポテンシャルの関係

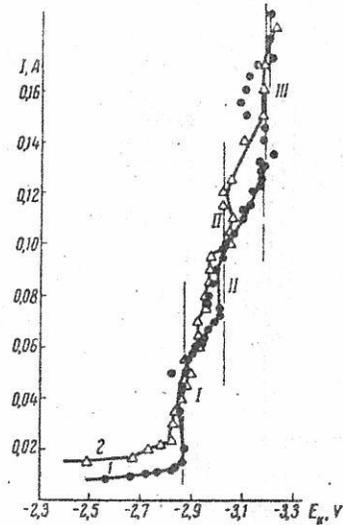
断接法の正確さが証明される。一方では比較電極を用い他方では断接法による結果は、分極曲線上の停止は種々の陰極反応に相当しその際陽極では只一つの反応が起る事が証明される。これは先の報告〔11〕で述べた断接法採用の根拠にした仮定を証明する。

混合物の成分の別の量関係について第1の停止(±0.02V)に相当するポテンシャル値が再現される。ある曲線上ではこの停止が2部分からなる。これは一方のポテンシャルがもう一方のポテンシャルと極めて僅かに異なる場合に相当する2つの電極反応を示す。

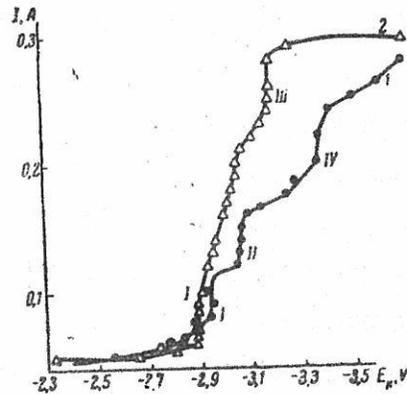
第2の停止は、僅少なポテンシャル値が混合物の量組成に依存する事を示す。曲線のこの部分の中等度のポテンシャル値は-3.00V(純粋なNaCl)と-3.05V(20モル%NaCl)の間をとる。



第5図 NaCl:CaCl₂混合物に対する分極曲線上の3つの停止ポテンシャルの関係。800°Cで熔融塩の予備電解を行った。



第4図 (予備電解後) 800°Cに於ける50モル%NaCl-50モル%CaCl₂混合物中の陰極分極曲線の比較: 1-比較電極に対する測定; 2-断接法による測定



第6図 組成50モル%NaCl-50モル%CaCl₂混合物の800°Cに於ける陰極分極曲線: 1-予備電解をしない電解液の場合; 2-長引いた予備電解(1A/hr)をかけて金属を飽和させた電解液の場合。

第3の停止ポテンシャルは -3.22 ± 0.03 Vに等しく混合物の量組成に関係しない。

第4の停止に相当する陰極ポテンシャルの測定の際には $-3.3 - 3.5$ Vと結果が大きくばらついて得られる。

第5図には混合物の量組成に関する個々の陰極反応が示すポテンシャル値を引用した。計算の場合には(純粋な塩に対して)報告 [11] よりの値を利用した。

第6図曲線1は組成50モル%NaCl-50モル%CaCl₂で予備電解しない電解液の電極の分極を描いている。この曲線と第4図の曲線を比較すると熔融金属の存在しない場合は第1の停止は自己の<<二重の>>性質を失い -2.93 Vの値に移る事を示す。この際第2の停止ポテンシャル値は変化しない(-3.05 V)。第3の停止はこの曲線では現れない。第4の停止ポテンシャルは -3.35 Vに相当する。

この電解液で得られる分極曲線で電流(1 A/hr)による長引いた予備加工の後には只一つの解離電圧 2.86 Vを示す。大きな電流密度では陰極ポテンシャルは増加するが特徴的な曲線上の停止は現れない(第6図曲線2)。

結果の考察 測定結果が示す根拠より分極曲線上の停止や停止に相当する陰極反応について次の解釈が可能である。

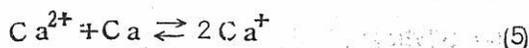
第1の停止のポテンシャル値は還元反応 $\text{Ca}^+ + e \rightarrow \text{Ca}$ を示す [11]。電極反応の次の段階では多分 $2\text{Na}^+ + e \rightarrow \text{Na}_2^+$ が起こる。これらの2反応は互に接近したポテンシャルで起るから後の反応は Ca^+ イオンの限界電流を超える事なく起る。この結果分極曲線上では両反応に対して共通の波形が得られる。研究している熔融金属を含まない混合物の場合に描かれる曲線はこの様な解釈がよい事を物語っている。同様な曲線上で $\text{Ca}^+ + e \rightarrow \text{Ca}$ [11] 反応に相当する波が出現せず若干大きなポテンシャルで $2\text{Na}^+ + e \rightarrow \text{Na}_2$ の波のみが得られた(第6図曲線1)。

こゝで行った測定で $2\text{Na}^+ + e \rightarrow \text{Na}_2^+$ 反応ポテンシャルのより正確な決定ができる。予備電解をかけた熔融塩の研究で描いた分極曲線の助により次の方法で理論的に決定する事ができる。

この混合物中のCa/Ca⁺電極の可逆ポテンシャルは次の式で表せる。

$$E_{\text{Ca}^+ \rightarrow \text{Ca}} = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ca}^+}}{a_{\text{Ca}}} \quad (4)$$

Лоренц Виннерの結果と一致してこの式中の a_{Ca} はナトリウム中のカルシウム(約1 at.%)の一定不変の活量と考える事ができる。若し先の報告[13]に述べた吾々の記述に従つて Ca^{2+} イオンが専ら次の化学反応により得られるならば



平衡状態で次の様を書く事ができる。

$$\frac{(a_{Ca^+})^2}{a_{Ca^{2+}} a_{Ca^*}} = K \quad (6)$$

こゝで K は平衡恒数、 a_{Ca^*} は塩に溶けたカルシウムの活量を指す。これより

$$a_{Ca^+} = \sqrt{K a_{Ca^{2+}} a_{Ca^*}} \quad (7)$$

(4)式に得られた値を入れると次式が得られる。

$$E_{Ca^{2+} \rightarrow Ca} = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{\sqrt{K a_{Ca^{2+}} a_{Ca^*}}}{a_{Ca}} \quad (8)$$

$a_{Ca} = \text{const}$ (Лоренцаの結果と一致)、 a_{Ca^+} も予備電解の電気量一定の時は変わらないから吾々は(8)式を次の形に書き直す事ができる。

$$\begin{aligned} E_{Ca^{2+} \rightarrow Ca} &= \text{const}' + \frac{RT}{F} \ln \sqrt{a_{Ca^{2+}}} = \text{const}' + \frac{RT}{2F} \ln a_{Ca^{2+}} \\ &= \text{const}' + \frac{2.3 RT}{2F} \lg a_{Ca^{2+}} \quad (9) \end{aligned}$$

得られた式は Ca^{2+} イオンよりカルシウムの折出ポテンシャルと Ca^{2+} イオンの活量とを結合している。800°Cに於ける係数 $\frac{2.3 RT}{2F}$ は0.106に等しい。

同様な方法で $2Na^+ + e \rightarrow Na_2^+$ 反応のポテンシャルを Na^+ イオンの活量と結合する事ができる。:

$$E_{2Na^+ \rightarrow Na_2^+} = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{Na^+})^2}{a_{Na_2^+}} \quad (10)$$

Na_2^+ イオンは主として次式によりできるという事を探り入れると



次の様に書直せる

$$\frac{a_{\text{Na}_2^+}}{a_{\text{Na}} \cdot a_{\text{Na}^+}} = K \quad (12)$$

$$\text{これより } a_{\text{Na}_2^+} = K a_{\text{Na}}^* \cdot a_{\text{Na}^+} \quad (13)$$

この結果を(12)式に入れると次式が得られる

$$E_{2\text{Na}^+ \rightarrow \text{Na}_2^+} = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Na}_2^+}}{K a_{\text{Na}}^*} \quad (14)$$

カルシウムの場合と同様 a_{Na}^* を常数と仮定すると次の様になる。

$$E_{2\text{Na}^+ \rightarrow \text{Na}_2^+} = \text{const}'' + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Na}^+} = \text{const}'' + \frac{2.3RT}{F} \lg a_{\text{Na}^+} \quad (15)$$

(15)式は $2\text{Na}^+ + e \rightarrow \text{Na}_2^+$ 理論的還元ポテンシャルの、混合物中の Na^+ イオンの活量に対する関係を表す。800°Cに於ける係数の値は

$$\frac{2.3RT}{F} = 0.213$$

塩化物溶融塩中の Ca^{2+} , Na^+ イオンの活量に関する資料はない。 $\text{CaCl}_2 - \text{NaCl}$ 系の状態図の活量係数 f_{CaCl_2} , f_{NaCl} を決定して両塩の活量を計算する事ができる。

ルイスの仮定 [16] に従ってイオンの活量は塩の活量と次式で結合される

$$a_{\text{CaCl}_2} = a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{Cl}^-}^2 \quad (16)$$

$$a_{\text{NaCl}} = a_{\text{Na}^+} a_{\text{Cl}^-} ;$$

従って

$$a_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{a_{\text{CaCl}_2}}{a_{\text{Cl}^-}^2}$$

$$a_{\text{Na}^+} = \frac{a_{\text{NaCl}}}{a_{\text{Cl}^-}} \quad (17)$$

塩混合物中のアニオンの活量はアニオンのイオン分率と金属イオンのイオン分率と函数関係で結ばれる。

$$a_{X^-} = F(N_{X^-}, N_{M^+}) \quad (18)$$

N_{X^-} — アニオン X^- のイオン分率, N_{M^+} — カチオン M^+ のイオン分率

イオン分率とはこゝでは M. H. Темкин (17) と同様与えられたイオンのグラムイオン量の与えられた混合物中の同じ記号の全イオンの総グラムイオン量に対する比率と定義する。

アニオン活量の全微分は次式で表される

$$d a_{X^-} = \left(\frac{\partial a_{X^-}}{\partial N_{X^-}} \right)_{N_{M^+}} d N_{X^-} + \left(\frac{\partial a_{X^-}}{\partial N_{M^+}} \right)_{N_{X^-}} d N_{M^+} \quad (19)$$

若しアニオン活量はそのイオン分率によるがカチオンの濃度範囲が比較的大きくないならば

$$\left(\frac{\partial a_{X^-}}{\partial N_{X^-}} \right)_{N_{M^+}} \gg \left(\frac{\partial a_{X^-}}{\partial N_{M^+}} \right)_{N_{X^-}} \quad (20)$$

従つて

$$d a_{X^-} \approx \left(\frac{\partial a_{X^-}}{\partial N_{X^-}} \right)_{N_{M^+}} d N_{X^-} \quad (21)$$

(21)式に於て $\left(\frac{\partial a_{X^-}}{\partial N_{X^-}} \right)_{N_{M^+}}$ はアニオン活量係数である, 即ち NaCl—CaCl₂ 混合物では

$$d a_{Cl^-} \approx f_{Cl^-} d N_{Cl^-} \quad (22)$$

吾々が利用した混合物 NaCl—CaCl₂ に於ては塩素イオンのイオン分率は常に単位量(1のこと)であつた。従つて(21)を引用して吾々は次の様に書き換える事ができる。

$$d a_{Cl^-} \approx 0 \quad (23)$$

$$a_{Cl^-} \approx K_1 \quad (24)$$

こゝで K_1 は常数

(17) より次の様になる

$$a_{Ca^{2+}} \approx \frac{a_{CaCl_2}}{K_2} \quad (25)$$

こゝで K_2 は常数

同様な方法で次の様に表す事ができる

$$a_{Na^+} \approx \frac{a_{NaCl}}{K_3} \quad (26)$$

こゝに K_3 は常数

引用した実験値は種々の混合物中の塩素イオンの活量の不平均(20)とそれから結論として生じる不変性についての仮定の正当性を証明する。断接法により決められる個々の反応のポテンシャル($CaCl_2 - NaCl$ 混合物中で塩に関して異つた量で構成される塩素電極に関するポテンシャル)と比較電極で決定し不変組成の $PbCl_2 - NaCl$ 混合物で構成される塩素電極に関するポテンシャルとが等しい事がこれで証明される。

(25)(26)の關係を用いて(9)(15)式を次の様に書き直す事ができる。

$$E_{Ca^{2+} \rightarrow Ca} = K_1 + \frac{RT}{2F} \ln a_{CaCl_2} = K_1 + \frac{2.3RT}{2F} \lg a_{CaCl_2} \quad (27)$$

$$E_{2Na^+ \rightarrow Na_2} = K_{11} + \frac{RT}{F} \ln a_{NaCl} = K_{11} + \frac{2.3RT}{F} \lg a_{NaCl} \quad (28)$$

(27)(28)の關係は与えられたモル分率で測定し $CaCl_2$ と $NaCl$ の活量係数を導入したポテンシャル値を利用して実験の方法をチェックする事ができる。

活量係数の計算の様に Шоляха [5], Мэнге [9] の実験結果を利用する事ができた。計算は成分よりモル分率の函数として一つの係数を表現させる Крупковскогоの方法により行つた[18]。この方法は Гильдебрандаの仮定 [19, 20] を採用して、即ち $NaCl - CaCl_2$ 混合物を正規混合物と考えて利用する事ができる。

$$T \ln f_T = T_a \ln f_{T_a} \quad (29)$$

こゝで T — 与えられた組成で液相が成分の1つの結晶と平衡になる温度, T_a — 活量係数を計算する温度, f_T と f_{T_a} — 相当する活量係数

混合物中の塩化ナトリウムの活量係数の $300^\circ C$ に於けるそのモル分率に対する次の關係が明らかになつた。

$$\lg f_{NaCl} = -0.589(1 - N_{NaCl})^{2.09} \quad (30)$$

こゝに f_{NaCl} — 800°Cに於けるNaClの活量係数; N_{NaCl} — 混合物中のNaClのモル分率

表 1

N_{NaCl}	$\lg f_{\text{NaCl}}$	$\lg a_{\text{NaCl}}$
0.2	-0.3694	-1.0684
0.3	-0.2795	-0.8024
0.4	-0.2025	-0.6004
0.5	-0.1384	-0.4394
0.6	-0.0868	-0.3086
0.7	-0.0475	-0.2024
0.8	-0.0204	-0.1173

表1には研究に際して比較した相当する混合物の活量係数の対数と活量の対数が集めてある。こゝでは N_{NaCl} — CaCl_2 との混合物中のNaClのモル分率, f_{NaCl} — (30)式で表される活量係数, a_{NaCl} — 混合物中の相当する活量。

ギブス—ジュゲムの式を積分して Крупковскогоの方法により((30)式に基いて) CaCl_2 との混合物中のNaClのモル分率に対する $\lg f_{\text{CaCl}_2}$ の関係を決定することができる。この関係は次の式により表される。

$$\lg f_{\text{CaCl}_2} = -0.589[(1-N_{\text{NaCl}})^{2.09} - 1.917(1-N_{\text{NaCl}})^{1.19} + 0.9175] \quad (31)$$

ここで f_{CaCl_2} — 800°Cに於けるNaClとの混合物中の CaCl_2 の活量係数, N_{NaCl} — NaClのモル分率。

混合物中の CaCl_2 のモル分率に対する $\lg f_{\text{CaCl}_2}$ の関係は ШолыхとМэнгэの測定結果に基いて直接法で決定する事ができた。それは次式で表される。

$$\lg f_{\text{CaCl}_2} = -0.542(1-N_{\text{CaCl}_2})^{1.855} \quad (32)$$

ここに N_{CaCl_2} — 混合物中の CaCl_2 のモル分率, (31), (32)式により計算した。 CaCl_2 の異つた濃度で測定した活量の値が表2に示してある。(31)式で計算した値は(32)式で計算した値とよく一致する。

N_{CaCl_2} — NaClとの混合物中の CaCl_2 のモル分率, f_{CaCl_2} — (31), (32)式で計算した活量係数, a_{CaCl_2} — (31), (32)よりの係数に基いて計算した混合物中の CaCl_2 の相当する活量。

(31)式の助により得られた f_{CaCl_2} の対数值はより正確に計算する必要がある。従つてそれらは Шолыхや Мэнгэにより行はれた個々の測定の大きな値に基いて計算した。

表1, 2に与えられた値を基礎に反応 $\text{Ca}^+ + e \rightarrow \text{Ca}$, $2\text{Na}^+ + e \rightarrow 2\text{Na}_2^+$

表 2

N_{CaCl_2}	lgf_{CaCl_2}		lga_{CaCl_2}	
	PO (31)	PO (32)	PO (31)	PO (32)
0.2	-0.3653	-0.3583	-1.0643	-1.0573
0.3	-0.2841	-0.2796	-0.8070	-0.8025
0.4	-0.2111	-0.2102	-0.6090	-0.6081
0.5	-0.1482	-0.1498	-0.4442	-0.4508
0.6	-0.0985	-0.0991	-0.3203	-0.3209
0.7	-0.0542	-0.0584	+0.2091	-0.2130
0.8	-0.0240	-0.0274	-0.1209	-0.1243

の実験で得られた値の $CaCl_2$, $NaCl$ 活量に対する関係を定める事ができる。これらの関係は次式で表される。

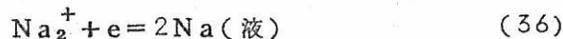
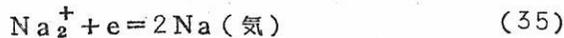
$$E_{Ca^+ \rightarrow Ca} = \text{const}' + 0.1005 \lg a_{CaCl_2} \quad (33)$$

$$E_{2Na^+ \rightarrow Na_2^+} = \text{const}'' + 0.234 \lg a_{NaCl} \quad (34)$$

経験式で得られた(0.1005, 0.234 に相当する)角係数(27), (28)の理論的關係を基礎に計算した(0.106, 0.213 に相当する)値とよく一致する。この一致は2つの陰極反応の上に述べた機構を証明し、計算の際に行つた仮定を正しいと認める事ができる。

第2停止は《新鮮な》浴中に於ても、溶融金属の若干を含む浴中に於ても分極曲線上に現れる。これらの停止に相当するポテンシャル値は $CaCl_2$ の濃度の増大方向に -3.00 より -3.08 V まで移動する(5, 8図, 曲線2) 20モル% $NaCl$ — 80モル% $CaCl_2$ 混合物の場合に描かれる曲線上ではこの停止は還元 $2Na^+ \rightarrow Na_2^+$ の波に一致する。

第3の停止は浴中に溶融金属が若干含有された際の曲線でポテンシャル—時間曲線上に現れる。この停止に相当するポテンシャルは -3.22 ± 0.03 V に等しく塩混合物の量組成に関係しない。第2第3停止のポテンシャル値を顧慮して吾々は双方の反応をナトリウムの遊離に帰すべきである [11]



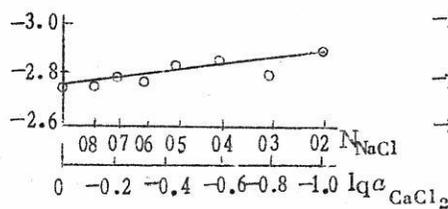
両反応は金属で覆れた電極上で起る。Lorenz と Виннер が研究した平衡状態での電極のポテンシャルは塩の相の量組成に関係しない。これは実験的に明かにされた遊離ポテンシャルの混合物量組成への無関係を証明する。

第4の停止のポテンシャルの平均値を顧慮して吾々はそれを次の反応に帰すべきである。



残念乍らこの反応のポテンシャルの混合物組成に対する関係の研究に成功しなかつた。

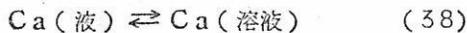
$\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Ca}$ 還元反応は Na^+ イオンの限界電流を超える電流密度で起る。陰極へのカルシウムの遊離は塩相 — 金属系の平衡を破るから [2], カルシウムは浴から金属ナトリウムを押し出し乍ら再び浴と反応する事が当然期待される。



第7図 実験的に定められた関係

$$E_{\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Ca}} = f(\lg a_{\text{CaCl}_2})$$

しかしカルシウムは只



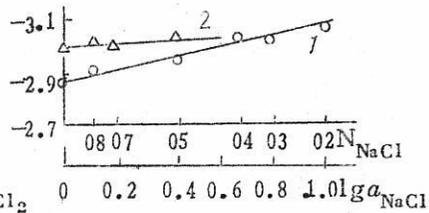
の平衡が [5] まだ落着かないとか、カルシウムが低塩化物 CaCl を形成して浴中に溶解できる時のみ遊離する。長引いた電解 (1A/hr) の結果金属に富んだ 50 モル% NaCl 50 モル% CaCl_2 溶融塩に描いた分極曲線上ではカルシウムの遊離に相当する停止は仮令 Na^+ イオンの限界電流に達しても明かにする事はできない (第6図曲線1)

実験結果のあらゆる場合に於て $\text{CaCl}_2 \rightarrow \text{NaCl}$ 溶融混合物の電解反応に於てカルシウムの遊離の可能性を示す。

反応の結果冶金上の事実で知られている殆んど純粋なナトリウムが得られる事はカルシウムの遊離の可能性を除くものではない。それは溶融塩との二次反応の結果後に平衡が達せられるという力学上の原因で陰極に遊離する事ができる。

著者はこの仕事を行うに際して関心と多数の価値ある助言に対して M. Смяловскому 教授に感謝します。

著者は又活量計数の問題についての助言に対して A. Круцковский 教授と B.



第8図 1.—実験的に定められた関係

$$E_{2\text{Na}^{+} \rightarrow \text{Na}_2^{+}} = f(\lg a_{\text{NaCl}})$$

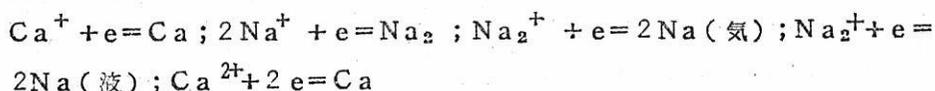


ポテンシャルは $2\text{Na}^+ + e \rightarrow \text{Na}_2^+$ 反応ポテンシャルと出会う。

Птака助教授に感謝します。

結 論

1. NaCl—CaCl₂ 溶融混合物の電解の際陰極電流密度を増大するに従って順次次の反応が起る。



2. 溶融金属を含まない浴中の陰極分極と長引いた電解をかけた浴中の分極との比較、同様に $\text{Ca}^{+} + e = \text{Ca}$, $2\text{Na}^{+} + e = \text{Na}_2$ 反応ポテンシャルの、混合物の両成分の活量との関係の研究は、低級化合物の形成機構に言及している報告 [11] の結論と一致する結論に導く。

3. 気体および液体の両相でナトリウムは(20モル% CaCl₂より80モル% CaCl₂までの)濃度の領域に於て混合物の量組成には関係ないポテンシャルで析出する。

4. 分極曲線は浴が金属に富んでいない条件で少くとも Na^{+} イオンの限界電流を超えて後 $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Ca}$ 反応の結果カルシウムの陰極上への遊離の可能性を示す。

鉱山冶金アカデミー 1957年11月27日受理

Краков, Польша

文 献

1. B.Lorenz, R.Winzer, Z.anorgan. und allgem. Chem. 179 218, 1929
2. R.Lorenz, R.Winzer, Z.anorgan. und allgem. Chem. 181 193, 1929
3. K.Jellinek, Lehrbuch der physikalischen Chemie, Stuttgart, 1933, T.VI, Smp. 602
4. F.E.E.Laplough, Proc. Cambridge Philos.Soc., 16, 193, 1911
5. K.Schulich, Neues. Jahr. Min. Geolog., Beil., Bd. 43,

- 251, 1920
6. G.Sato, T.Amano, Kinzokuno Kenkyu, 11 305, 1934.
Chem. Abstr. 28 5744^s, 1934
 7. А.Г.Бергман, С.П.Павленко, Докл. АН СССР, 27, 972, 1940;
Chem. Abstr., 35, 2403⁴, 1941
 8. З.П.Дергунов, А.Г.Бергман, Докл. АН СССР, 75, 815, 1950
 9. O.Menge, Z.anorgan. Chem., 72, 162, 1911
 10. G.Fuseya, K.Ouchi, J.Electrochem. Soc. Japan, 17 254
1949 В.Е.Conway, Electrochemical Data, Elsevier P.C.,
London, 1952 に引用されている。
 11. Л.Суский, Журн. физ. химии, 32, 1393, 1958
 12. R.Piontelli, J.Chim. Phys., 49, C29, 1952
 13. E.Bonnier, Bull. Soc.Chim., 21, 1, 1954
 14. L.Suski, Wiadomosci Chemiczne, 10, 141, 1956
 15. Л.Суский, Журн. физ. химии, 30, 1855, 1956
 16. G.N.Lewis, M.Randall, Thermodynamics and the Free
Energy of Chemical Substances, New York London,
1923
 17. М.И.Темкин, Журн. физ. химии, 20, 105, 1946
 18. A.Krupkowski, Bull. Acad. Polon. Sci. et Lettres,
Comission Sci Techn. 1, 15, 1950
 19. J.H.Hildebrand, Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A., 13,
267, 1927
 20. J.H.Hildebrand, J. Amer. Chem. Soc., 51, 66, 1929

溶 融 塩 電 池

京都大学工学部 吉 沢 四 郎

1. 緒 言

現在の実用電池の多くは常温で用いるために電解液として水溶液を用いている。この場合高電流密度で電流をとり出そうとすると、その電圧が低くなり、そこに一定の制限が生ずる。

この電位降下は次の部分からなっている。

(I) 電極と活物質との間の接触抵抗による電位降下 (例えば乾電池の炭素棒と二酸化マンガンとの間、二酸化マンガンとカーボンブラックとの間)

(II) 電極内の電位降下

(III) 電極の過電圧による電位降下

(IV) 電解液中での電位降下

(I)、(II) については従来の電池で種々技術的な改良が加えられてきた。例えば焼結式アルカリ蓄電池の出現など。(III) については電極の表面積をふやすことで何とか下げることが出来るが、過電圧の原因は反応物質の拡散の遅れ、電極反応の抵抗などであり、これを本質的に改めることは水溶液では仲々難しいことである。また (IV) の因子についても電解液の組成によつてはそんなに大きく改善は望めない。つまり水溶液を用い、常温に終始する以上は一定の限界がある。特に高性能の特殊電池の要求、あるいは燃料電池の開発に伴つてこの問題の飛躍的な解決が望まれるようになった。熔融塩を用いることにより高温領域が利用出来るので、過電圧の低下が可能になる⁽¹⁾。特に燃料電池の実現を妨げていた大きな障害がとれる。さらに熔融塩の高電導度により (IV) の因子も克服することが出来る。これに加えて、常温では固体であるがために保存中の自己放電が少くなるのも利点の一つとなつてくるのである。

このようにして、電池の新しい発展の方向として、最近熔融塩電池が登場し将来の各方面への応用が期待されている。現在までに研究されている熔融塩電池の範疇に入るものに次の4種がある。

- | | | |
|------------------------------------------------------------------------------------|---|--------|
| <ol style="list-style-type: none"> 1. 高温固体燃料電池 2. 高温気体燃料電池 | } | 高温燃料電池 |
| <ol style="list-style-type: none"> 3. 消極剤-金属系熔融塩電池 | | |

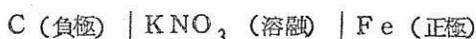
4. 再生型熔融塩電池

2. 高温燃料電池

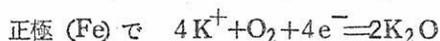
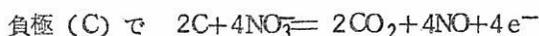
1) 固体燃料電池

歴史的には最初に考案されたもので、炭素質固体燃料を直接使用するもので、次のようなものがある。

Becquerel, Jablochhoff の電池⁽²⁾: -



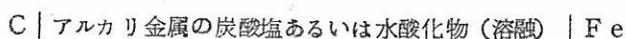
酸化剤を直接炭素電極に接触させたために、炭素と硝酸カリとの間の化学反応が大きく失敗している。反応は恐らく



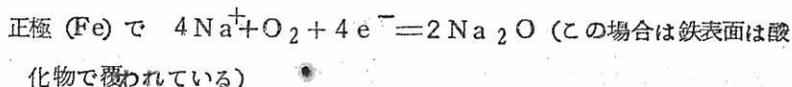
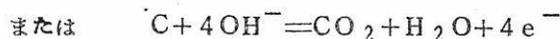
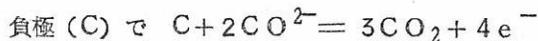
と推定される。

Fabingi, Farkas の電池⁽³⁾: -

小さな白金容器の内側に $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Pt}_2\text{O}_{11}$ の組成をもつ化合物を被覆する (これは白金をカセイソーダ中で加熱すると生ずる)。電解質として、カセイソーダを用い、小さなガスジェットで加熱し、相手極 (負極) はガスカーボンからなる。回路をとじると起電力はすぐに定常値になって、生成した炭酸ソーダが炭素極表面に結晶して出てくる。これと同型のものに Jacques の電池がある⁽⁴⁾⁽⁵⁾。これは、



の型で、直径 8 cm、長さ 50 cm の電池で 1 v、150 A を得たと云うが実用化したとは聞いていない。これらの電池では次の電極反応が起っているものとみられる。



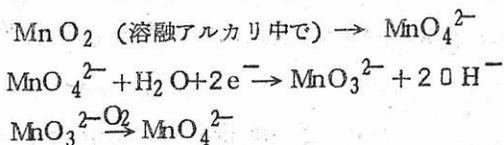
と推定される。

また Taitelbaum⁽⁶⁾ は

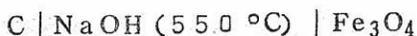


について研究している。二酸化マンガンは鉄表面に安定な酸化膜を形成し、また酸素

の還元される反応に対して触媒とし役立つものと考えられる。即ち



Fischer, Lepsius の電池⁽⁷⁾: -



開路電圧 0.8 V

この他、Baur, Petersen, Füllmann⁽⁸⁾ は各種の金属酸化物と炭素を電極とする電池の起電力を溶融硼砂を用いて 700 ~ 1300 °C で測定し、起電力は酸化物の解離圧の函数になることを見出している。

また上記の電池の範疇には入らないが、30気圧下 200 °C でオートクレーブを用いアルカリ水溶液を電解液として褐炭の粉末を懸濁させ、鉄を電極として一方を酸素電極として働くようにした電池がある⁽⁹⁾。一種の固体燃料電池あるが、分極が大きく使えなかつた。

また溶融塩の代りに固体電解質 (各種金属酸化物、炭酸ソーダなど) を用いたものも固体燃料電池として研究されているが、溶融塩電池に比べると電流を大きく引き出すことが難しい⁽¹⁰⁾ (11)

一般に固体燃料を用いる電池は反応抵抗が大きく、どうしても分極が大きくなり、電流を取り出すと電圧の低下が大きい。この点は溶融塩を用いて作動温度を高くしても、仲々解決が難しく、現在は殆んど研究されていない。

2) 気体燃料電池

水素、一酸化炭素などのようなガス状活物質を使用するものでは分極が比較的小さく、連続使用が可能なので、現在ではこの型のものが有望とみられ、研究が盛んである。H₂ - O₂ 系の燃料電池は低温でも割合に分極が少いので水溶液が用いられるが、原料燃料より水素を得るまでにかなりのエネルギーが奪われるので効率がよくない。エネルギーの点からみると、石炭ガス、天然ガス等を直接燃料とし、酸素電極には空気をそのまま使用出来るようにしたものが経済的である。しかしこの種電池では両極の分極が大きいため、いきおい高温でそれを低減しようとするのが試みられるようになった。

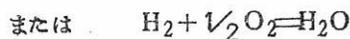
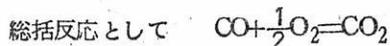
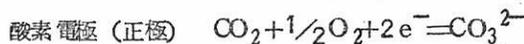
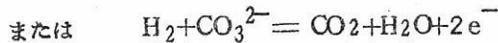
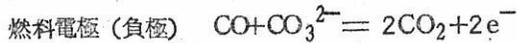
例えば Taitelbaum⁽⁶⁾ は

C | 気体あるいは固体燃料 | NaOH (370~390 °C) | MnO₂ | Fe

を研究している。気体燃料としては、一酸化炭素、水素、石油系などが、固体燃料としては鋸屑（前出）（これも乾溜されて出て来る気体が有効に作用するのだろう）を用いている。

このように熔融塩が用いられるようになったが、困った問題として熔融塩によって電極がぬれるために、ガス-電極の接触が悪く、電極反応の抵抗が大きくなる欠点が出ることに気付いたのである。そこで対策としてとられたのは、酸化物の多孔質焼結体（matrix）に塩を含浸させたものを熔融塩に代えて使う方法である。作動温度ではmatrixの孔の中で、塩は粘度の高い溶融体となつて存在し、電導をつかさどるが、溶融体はその中に保持されて電極をぬらすことがなく、ガスとの接触を良好な状態に保つわけである。またこのmatrixは両極のガスの混合を防ぐ隔膜としても役立つ。

この場合の電極の反応は次のようなものである。



この型の電池として最初にあらわれたのは、Dautyan の電池で、⁽¹²⁾ ⁽¹³⁾

負極：粒状鉄からなり、これに水性ガスを通ずる

電解質：Monazite-WO₃-CeO₂系matrixに溶融炭酸ソーダを含浸させたもの

正極：粒状マグネタイトからなり、これに空気を送る。

作動温度：700°C

開路電圧：1.0 V

閉路電圧：20 mA/m²で0.79 V

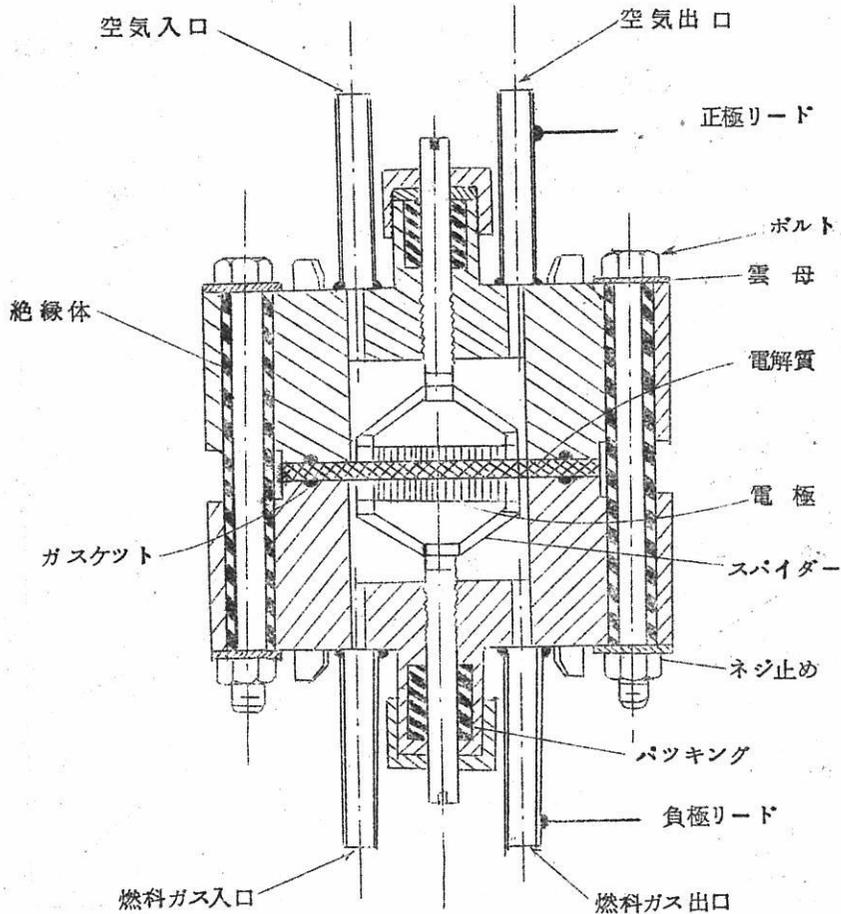
エネルギー効率：80%

また最近イギリスの Sondes Place 研究所では、炭酸ソーダの代りに Na₂CO₃-LiCO₃ 系の混合塩を用いて、作動温度を 500°C まで下げることが出来たとのことである。この電池では 0.75 V、20 mA/m² が得られている。

またこれを改良した Ketelaar (または Broers) の電池があるが、⁽¹⁴⁾ 70%

の有孔率をもつたマグネシアのmatrixに、ナトリウム・カリウム・リチウムの炭酸塩を混合して含浸させている。特に共融混合物の場合により結果を得ている。

さらにGorin・Recht (1) (15) (16) (17) は、各種燃料電池を批判的に綜説し、高温気体燃料電池の有利なことを述べ、次の電池(才1図参照)について実験よい結果を示している。



才1図 Gorinのを使用した実験用燃料電池

電解質：有孔率28%のマグネシアmatrixに $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-LiCO}_3$ 系の等モル混合物を含浸させたもの

作動温度：600~800°C

電極：

正極（酸素電極）としては

(I) 1~2%リチウムを添加した焼結酸化ニッケル | 空気

(II) 銀網 | 空気

を用いる。両極共に $10.8 \text{ A/dm}^2 (100 \text{ A/ft}^2)$ まで使用出来る。

負極としては

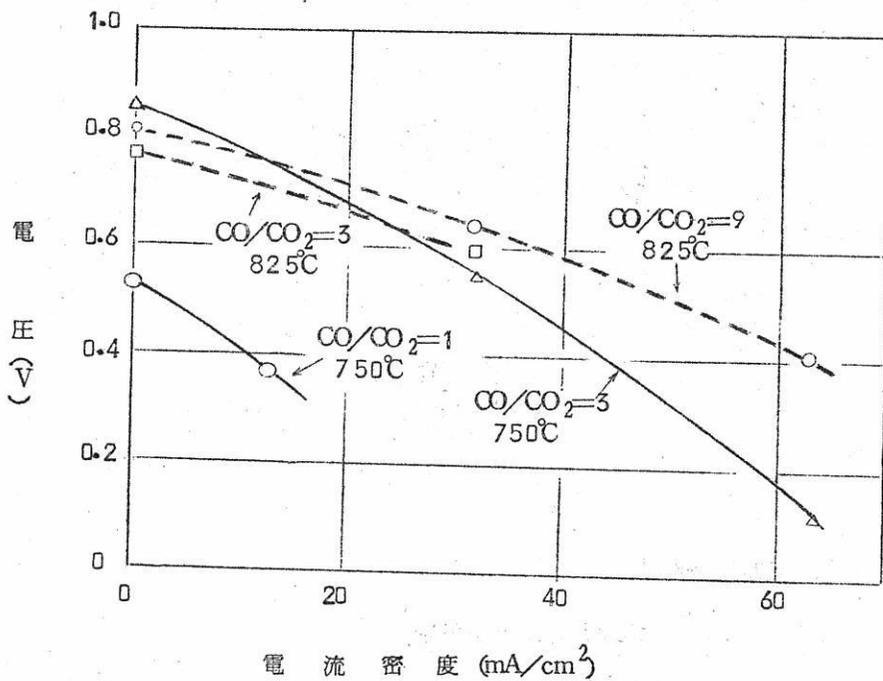
(I) 水素の場合

多孔性ニッケル, ニッケル網, リチウムを微量添加した MnO_2 , 多孔質の酸化鉄で活性化した不銹鋼

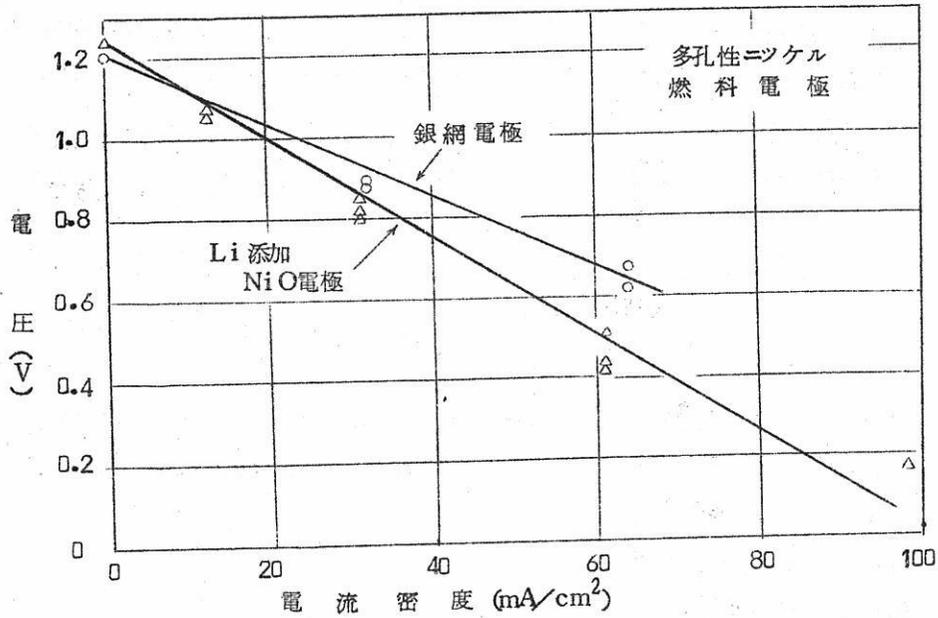
(II) CO-CO_2 混合ガスの場合

鉄粉で活性化した多孔性不銹鋼, 多孔性ニッケル, ニッケル網

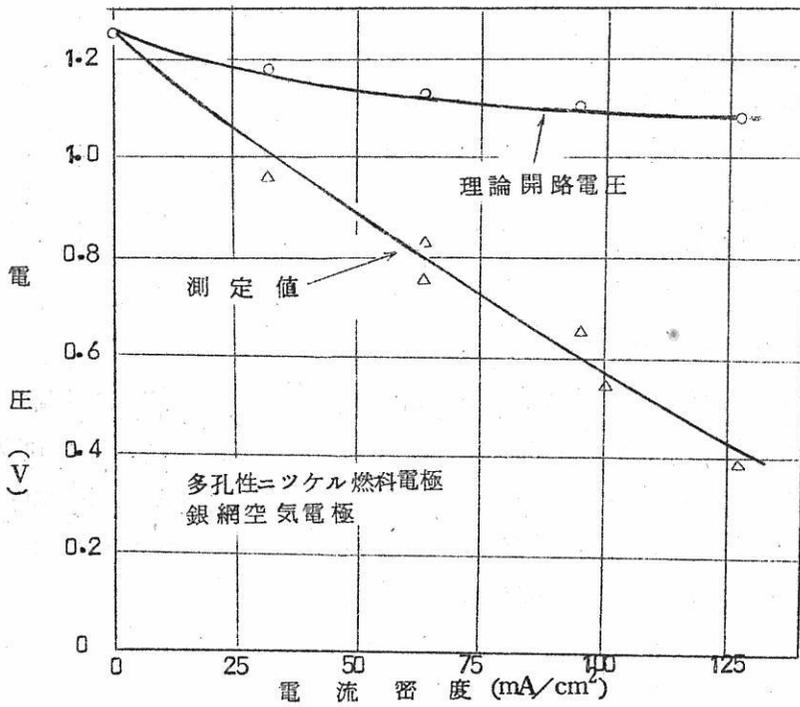
これらを組合せて得られている結果の二、三の例を才2図~才4図に示した。



才2図 ニッケル電極, CO-CO_2 燃料ガスでの作動特性



才3図 水素燃料ガス, 700 °Cでの作動特性



才4図 水素燃料ガス, 750 °Cでの作動特性

酸化ニッケル電極では金属導体との間の接触抵抗が大きく、これを改善するために、
“Double porosity nickel oxide electrode”が用いられてこの
欠点を排除できるようになった。これはガス側の有孔率が大きく、電解質側のそれは
小さい電極のことで、ふつうは有孔率の異なる電極を貼り合わせて使用しているよう
である。(18) (19)

さらに、このような電池を積層型にしたものも研究されている。(20)

3. 消極剤—金属系熔融塩電池

これは従来の電解質水溶液を用い、酸化物あるいは酸化剤(消極剤)からなる電極と
金属電極の組合せからなる多くの一次電池と同じ型で、水溶液の代りに熔融塩を用いよ
うとするものである。この場合に得られる利点としては

- (I) 熔融塩の高電導度のために電圧降下が少ない。
- (II) 水がないので容積が小さくてすむ。
- (III) 常温では電解質は固体であるので、自己放電が少なく、保存性がよい。
- (IV) 高温が使用出来るので分極が少ない。

結局小型で、高電流密度で放電出来てしかも保存性がよいと云うわけである。

Gyuris の電池。(21)

熔融ナトリウム | 熔融 NaNO_3 (450°C) | MnO_2 | C

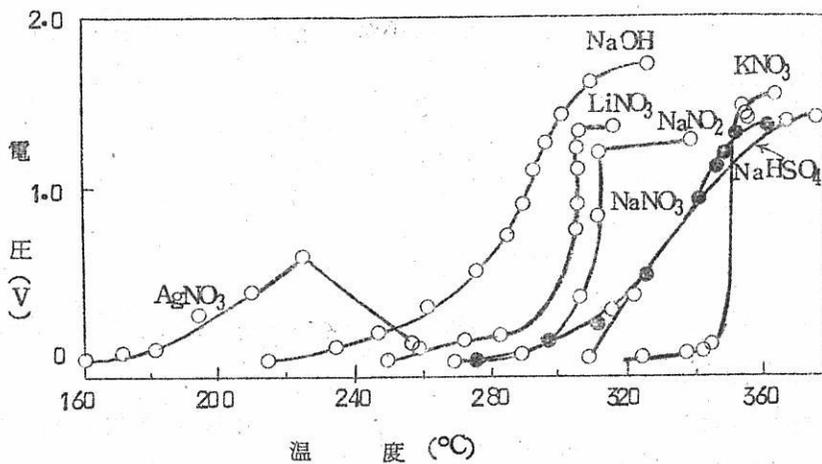
詳細は明らかでない。

Hamer, Schrod t の電池。(22)

Hamer, Schrod t は

Mg | 固体あるいは熔融電解質 | MnO_2 | C

について研究している。広い温度範囲で使え、注水型よりも活性化時間が短い小型電
池を得ようとして研究したものである。電解質として、 NaOH , KOH , LiNO_3 , NaNO_3 ,
 KNO_3 , NaNO_2 , NaHSO_4 などについて実験しているが、苛性ソーダを熔融状態で使
うと内部抵抗が非常に小さいことを認めている。例えば 100 ohm の抵抗を入れて測定
した結果を図示すると才5図のようである。



才 5 図

この他、この電池の研究は保存性電池ということを目標に多くの研究がなされたが、現在では100 Whinなどのものが得られるようになってきている。二酸化マンガンを消極剤として用いる電池では電圧が低いが、これをもつと高めるように種々の工夫がなされている。

Goodrich (23) の1952年にまとめているところによれば、負極としてはふつうマグネシウムあるいはカルシウムおよびLi-Ca合金、電解質としてはアルカリ金属アルカリ土金属の塩化物、臭化物、硝酸塩、正極は銅、ニッケル、銀、鉄などをクロム酸塩、タングステン酸化物 (WO_3)、モリブデン酸化物 (MoO_3) などの消極剤で被覆し使用するのがよい。

電解質の吸湿をさけるためにシールドをよくしなければならない。吸湿がおこると負極の腐蝕がはげしい。内部熱源には気、液、固体各種の燃料、外部熱源としては気体燃料が用いられる。

ふつう開路電圧は3.0 Vで、 $1.6 A/dm^2$ で10%低下、 $7.8 A/dm^2$ で20%低下の程度である。一例をあげると、カルシウム極(負)にニッケルリードを溶接し、ニッケル極(正)には、80% WO_3 +20% $PbCrO_4$ をとかして被覆したものを用い、グラスファイバーの布を支持体としてこれに熔融塩例えば55% KCl -45% $LiCl$ 混合塩を含浸させたものを使っている。

このようなものを直径5.0 cmにして、これをニッケルのカンの中に0.025~0.05 cmの

厚さの層状に入れる。この中には5枚の正極と6枚の負極が入り、カン内面を被覆して正極とする。都合で7枚の正極と6枚の負極からなる。この特性を示すと

開路電圧	2.8 V
作動電圧	1.8 V (±10%) (0.18ohm の抵抗を入れて)
寿命	5分間 (40°C)
大きさ	径5.10 cm, 高さ0.90 cm
重さ	38 gr

$C.D. = 4.6A/dm^2$ で $4.89W \cdot min/cm^3$ 即ち $2.37W \cdot min/g$ なるエネルギーが得られると云われる。

この型の電池に用いられる 熔融塩に要求される性質として McKee⁽²⁴⁾によれば

- (I) 電解質は熔融状態では良電導体で75°Cまでは電導性をもたない。
- (II) 比較的低温でとけること
- (III) 熱的に安定なこと
- (IV) 構成材料を侵さないこと

アルカリ金属のハロゲン化合物がこの条件をよく充しているように考えられる。また融点を下げるために種々の組合せが試みられたが、特に優れたものは、LiCl (61mol%, 47wt%) - KCl 系 (共融混合物, m, p, 352°C) および LiBr - KBr 共融混合物 (m, p, 320°C) である。前者は500°Cで比電導度は $2.1 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, 後者は $1.9 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ で、0.1N HCl 水溶液の約50倍の電導度である。LiCl - KCl 系共融混合物を用いて種々の金属の電位を比較すると、負極としてカルシウム、マグネシウムが優れている。また消極剤として種々の化合物を用いてその電圧を測つた結果を才1表に示す。

表1 CaまたはMg | LiCl-KCl | 消極剤-Ni
系の電流密度 $1.7A/dm^2$ に於ける電圧

Ca	NaZnCrO ₄	3.28
Ca	ZnCrO ₄	3.28
Ca	Basic ZnCrO ₄	3.09
Ca	CaCrO ₄ -PbCrO ₄	3.05
Ca	CaCrO ₄ -NaZnCrO ₄	2.95
Ca	CaCrO ₄	2.80
Mg	Basic ZnCrO ₄	2.23
Mg	CaCrO ₄ -PbCrO ₄	2.20
Mg	CaCrO ₄ -NaZnCrO ₄	2.19
Ca	Fe ₂ O ₃	2.03
Mg	CaCrO ₄	1.96
Ca	SrCrO ₄	2.62
Ca	BaCrO ₄	2.52
Ca	WO ₃	2.48
Mg	NaZnCrO ₄	2.46
Mg	ZnCrO ₄	2.39
Ca	PbSO ₄	2.30
Mg	SrCrO ₄	1.84
Mg	WO ₃	1.72
Mg	PbSO ₄	1.57
Mg	Bi ₂ O ₅	1.50
Mg	Fe ₂ O ₃	1.25

さらに表2表に

Ca | LiCl-KCl 共融混合物 | 消極剤-Ni

の電圧、寿命を示した。マグネシウムの場合は、電圧として0.8~0.9V低い。結局、結論として高電圧、大電流密度、広い温度範囲(400~900°C)が大きな特徴と云えよう。

才2表 種々の電流密度における

Ca|LiCl-KCl|消極剤-Ni系の電圧と寿命

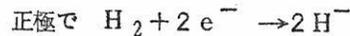
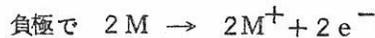
消極剤	0.25A (1.7A/dm ²)			0.75A (5.1A/dm ²)			1.25A (8.5A/dm ²)		
	電圧	寿命		電圧	寿命		電圧	寿命	
		Max	Min		Max	Min		Max	Min
NaZnCrO ₄	3.28	5.0	5.0	3.7	2.25	2.25	3.07	1.5	1.25
CaCrO ₄	2.80	17.0	14.75	2.58	5.75	5.5	2.49	2.5	2.0
WO ₃	2.40	9.25	6.5	2.43	3.75	3.5	2.38	1.75	1.75
Fe ₂ O ₃	2.03	17.5	17.25	1.90	4.25	3.5	1.81	3.0	2.75

2.50A (17.2A/dm ²)			5.0A (34.4A/dm ²)		
電圧	寿命		電圧	寿命	
	Max	Min		Max	Min
2.84	1.0	1.0	2.39	0.25	0.25
2.22	2.25	2.0	2.28	0.25	0.25
2.27	0.75	0.75	2.23	0.25	0.25
1.53	1.0	1.0	5Aは取り出せない		

電圧: Volt, 寿命: 分

4. 再生型熔融塩電池

例えば熔融塩中にアルカリ金属あるいはアルカリ土金属を負極とし、水素電極を正極とすると、



なる電極反応が起る。即ち、水素化物が熔融塩中に出来、これが次第に蓄積すると電圧は次第に低下するが、これを高温にすると



となり金属を再生でき、再び新しい電池として使用出来る。(25)

現在は循環物質としては水素化物のみが問題になつて居り、カルシウム、リチウムの水素化物が最も有望であるとされている。

$\text{Li} | \text{LiCl-LiF}$ 共融混合物 (570°C) $| \text{H}_2$
で開路電圧 0.72 V , 0.35 A ($4.5\text{ A}/\text{dm}^2$) では最初は 0.3 V の電圧を示すが、分極を起し $2.6\text{ A}/\text{dm}^2$ に電流がおちる。再生温度は 1000°C である。

この電池の効率をカルノーサイクルから理論的に計算すると、⁽²⁶⁾ 4.68% であるが、分極その他熱損失のため実際は 12% 程度である。

このような電池の寿命を仮に 1 年とすると、 1.4 W, hr/g のエネルギーが取り出せることになる。また R, E, Shearer ⁽²⁷⁾ によれば

$\text{Ca} | \text{CaCl}_2\text{-CaF}$ 共融混合物 (644°C) $| \text{H}_2$
で開路電圧は 0.56 V であり、再生温度は 1000°C である。

さらに Li , H_2 両極の組合せでは電解質の種類により開路電圧が異り、

LiBr-LiF 共融混合物では 0.3 V (550°C)

LiCl-LiF 共融混合物では 0.6 V (550°C)

また Jackson ⁽²⁸⁾ もこの種の電池の紹介をしている。

要するにこの型の電池は、高温でこの水素化物を分解して活物質を再生し、電力を得ようとするもので、熱を電力に変換すると云う点で意味がある。エネルギーの回収方法として将来たのしめるものである。

以上溶融塩電池の各種について綜説したが、この電池はまだ研究され始めてから日も浅く将来の発展が期待されるものである。溶融塩の特徴をよく生かした新しい電池としてここに紹介する次才である。

文 献

- (1) E. Gorin, H. L. Recht, Chem. Eng. Prog. 55, 51 (1959 Aug)
- (2) P. Jablockhoff, Compt. rend, 85, 1052 (1887)
- (3) Fabingi, Farkas, Electrician, 21, 169 (1888)
- (4) W. W. Jacques, ibid, 36, 768 (1896)
- (5) W. W. Jacques, Z. Elektrochem, 4, 129 (1897)
- (6) I. Taitelbaum, ibid, 10, 286 (1910)
- (7) F. Fischer, R. Lepsius, Ber, 45, 2316 (1912)
- (8) E. Baur, A. Patersen, G. Fülleman,
Z. Elektrochem, 22, 409 (1916)

- (9) F. Fischer, W. Krönig,
Ges. Abhandl. Kenntnis Koble, 7, 213 (1922)
- (10) E. Baur, Z. Elektrochem, 43, 725, 727 (1937)
- (11) H. Spengler, Angew. Chem, 22, 689 (1956)
- (12) D. K. Davtyan, Bull. Akad. Sci. USSR, Dept. Sci. Techn.,
1, 107 (1946)
- (13) D. K. Davtyan, *ibid*, 2, 215 (1946)
- (14) J. F. Straatman, British Chem. Eng, 4, 286 (1959May)
- (15) E. Gorin, H. L. Recht, Proceedings of the 10th Annual
Battery Research and Development Conference,
53 (1956)
- (16) H. L. Recht, Proceedings of the 12th Annual Battery
Research and Development Conference, 14 (1958)
- (17) E. Gorin, H. L. Recht, Mech. Eng, 81, 63 (1959May)
- (18) K. I. Rapp, Proceedings of the 12th Annual Battery
Research and Development Conference, 8 (1958)
- (19) H. A. Liebafsky, D. L. Douglas, Mech. Eng, 81, 64 (1959Aug)
- (20) H. Hunger, Proceedings of the 13th Annual Power and
Source Conference, 105 (1959)
- (21) U. S. P. 2, 081, 926 (1937)
- (22) W. J. Hamer, J. P. Schrod, J. A. C. S., 71, 2347 (1949)
- (23) B. Goodrich, R. C. Evans, J. Electrochem. Soc., 99, 207c
(1952)
- (24) E. McKee, Proceedings of the 10th Annual Battery
Research and Development Conference, 26 (1956)
- (25) R. C. Werner, Proceedings of the 13th Annual Power
and Sources Conference, 122 (1959)
- (26) H. A. Liebafsky, J. Electrochem. Soc., 106, 1068 (1959)
- (27) R. E. Shearer, *ibid*, 106, 693 (1959)

(28) C.B. Jackson, Proceedings of the 12th Annual
Battery Research and Development Conference,
107 (1958)

燃料電池全般に関する綜説的文献としては

(11) , (15) , (20) の他

E, K, Rideal, U, R, Evans, Trans. Faraday Soc., 17, 466 (1922)

E. Baur, J. Tobler, Z. Elektrochem., 39, 169 (1935)

P, V, Danckwerts, Industrial Chemist, 28, 99 (1952)

E, Rideal, Z. Elektrochem, 62, 325 (1958)

E, Yeager, Proceedings of the 12th Annual Battery

Research and Development Conference, 2 (1958)

W, N, Carson, *ibid*, 106 (1958)

I, G, Gurevich, Inzhener-Fiz. Zhur., 1, 75 (1958)

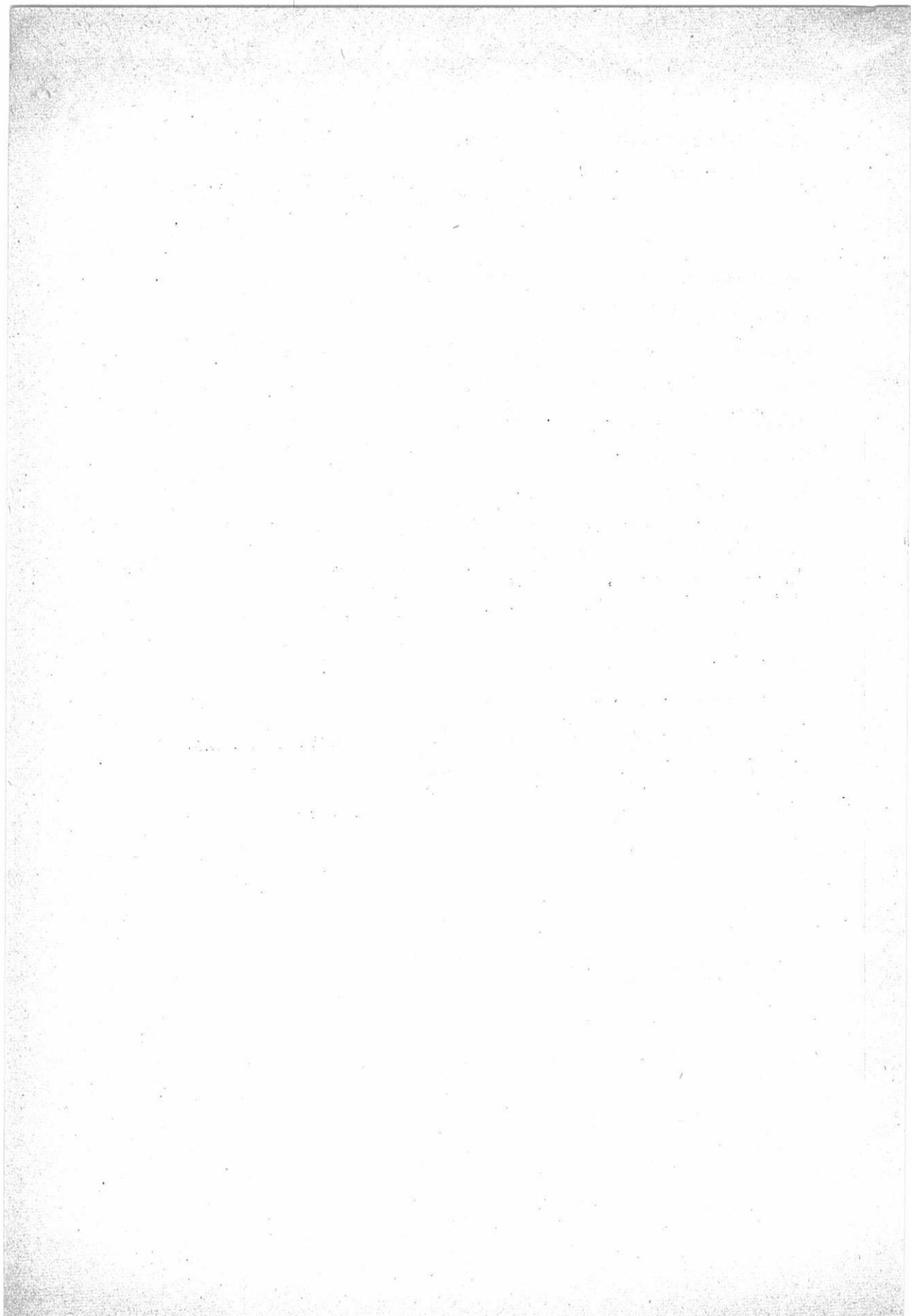
小林, 電化, 26, 68 (1958)

小沢, 化学と工業, 12, 348 (1959)

燃料電池全般について熱力学的な考察を加えている文献としては, (19) , (26)

全般に亘る討論の記録としては

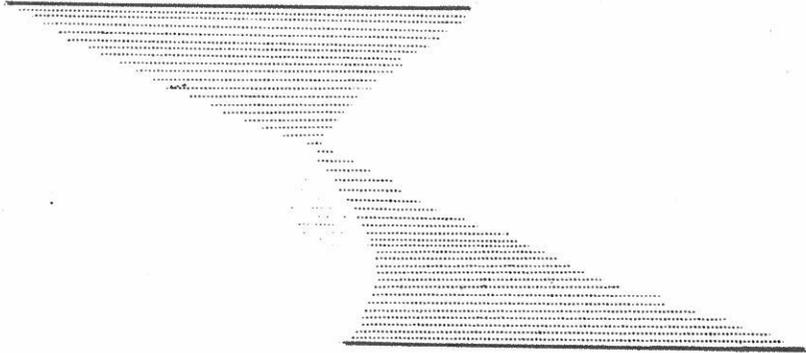
R, Roberts, J. Electrochem. Soc 105, 428 (1958)



溶融塩委員会記

学位論文
講義テキスト

印刷は...



北斗プリント社

京都市左京区川端今出川下ル TEL (7) 0231

溶融塩委員会記

第9回溶融塩委員会は昭和35年2月16日、17日の両日にわたり、大阪に於て開催された。数名の新入委員を含めて参加委員数も50余名に達し、本年度のへき頭を飾るにふさわしい盛会であつた。

第1日(昭和35年2月16日:大阪大学工学部大会議室)

総会(9.00~9.30)

石野委員長の挨拶にひきつゞき、渡辺委員より昭和34年度事業・会計報告および昭和35年度事業計画の発表が行われた。

本委員会に於て承認紹介を受けた新入委員は次の通りである。

西明太氏(京大工研教授)

旭化成工業株式会社

富士鋼業株式会社

株式会社中山製鋼所溶接棒工場

研究討論会

○ウラン炭化物の製造に関する研究(9.30~10.10)

大阪大学工学部 佐野忠雄

○井本正介

○主として比表面積から見た U_3O_8 の反応活性について(10.20~11.00)

大阪金属株式会社 宇梶六夫

○塩化物溶融塩による硫化鉛電解(11.10~11.50)

東京大学工学部 古川武雄

昼食(12.00~13.00)

休憩時間中を利用して本委員会の名称に関し意見の交換が行われた。現行の“溶融塩”の字句について多少疑義があるとする向きもあり、又電気化学編集委員会の意向もあつて渡辺委員の提案により“溶融塩”および“融解塩”の二案に対する賛否の採決が行われたが、音声学的にも幾分優ると考えられる“溶融塩”の方に文字通り絶対多数(融解塩支持者皆無)で軍配が上り、従前通り“溶融塩委員会”がそのまま据置かれた。

○ SiC_2-TiO_2-KF 系および $B_2O_3-CdO-La_2O_3$ 系ガラスの表面張力
(13.00~13.40)

大阪工業技術試験所 ○泉 谷 徹 郎

小 川 博 司

橋 本 公 作

○炭化カルシウムの生成基礎反応(13.50~14.30)

神戸大学工学部 井 上 嘉 亀

○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

工場見学(懇親会を兼ねる)

15時、近鉄観光バスにて西宮に向う。40分間の阪神国道ドライブを経て、ニツカウイスキー株式会社西宮工場(西宮市津門)に到着。工場正面玄関にて恒例の記念撮影(東洋ソーダ井本委員撮影、溶融塩3巻2号挿入)を行つた後、一隅に洋酒スタンドをしつらえた大ホールに案内され、ウイスキー原酒の製造をテーマにした天然色映画を観賞する。ついで工場見学(調合工程、瓶詰工程など)を行う。飲料を取扱う上に、殊の外ムードを重んずる業種だけに余裕のある諸設備は清潔そのものであつた。

17時、ふたゝびホールにもどり懇親会を兼ねたカクテルパーティーを催す。工場長の御好意により参加委員一同洋酒の醍醐味を心ゆくまで満喫し、7時半散開。帰社に際し記念品として高級ウイスキー1瓶づつを頂戴する。今回の工場見学にあたり、何かと御世話いただいた西宮工場長および大西技師に対し、委員一同と共に深甚なる感謝の意を表する次第である。

特 別 講 演

○ 歐洲の電熱工業の一端に接して(9.30~10.20)

横浜国立大学教授 工博 友 成 忠 雄

○ 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

特別講演(真空アーク炉について)を御願ひしていた株式会社日本電子光学研究所取締役高橋勘次郎氏は急病のため、同氏の講演は中止となり、同社富田恒男氏が代講された。

2月17日(水)午後1時より

工場見学:堺市遠里小野町 日本化学陶業KK.

堺市北花田町 阪大・産研・放射線研究所

雨上りの少しぬかるんだ道を近鉄観光バスに総勢40人、乗り込んで、阪大工を出発、大阪の東（もともと大阪の中心でしたが）側を大阪城 — 上六 — 天王寺 — 大和川と抜けて、おりおの橋の坂を降りた所で、左折、日本化学陶業に入る。化学磁器の出来上るまでの工程を興味深く見学、約1時間で終り、大型バスで細い道をカーブするのに少々手間どつたが、東方向に進み、阪大産研につく。浅田先生、御多忙で桐山教授に御説明、案内をして頂く。ホット・ラボの活用など有意義な見学であつた。

帰路、堺 — 天王寺 — 上六 — 天満橋 — 大阪駅とネオンの輝く頃解散となつた。

第9回溶融塩委員会出席者名簿（ABC順）

阿部光伸	(日本碍子)	吉田才次郎	(富士興業)
阿部方朋	(住友化学)	足立彰	(阪大工)
藤田栄一	(住友金属鉱山)	古川武雄	(東大工)
本多俊三	(三徳金属)	林忠夫	(大阪府立大)
花岡輝夫	(昭和電工)	林禎一	(名工試)
市川敏郎	(森田化学)	井上嘉亀	(神戸大工)
井本利一郎	(東洋曹達)	泉谷徹郎	(大工試)
神保幹夫	(橋本化成)	井本正介	(阪大工)
貴田勝造	(日本碍子)	石野俊夫	(阪大工)
楠正	(鉄興社)	桐原朝夫	(名工試)
粟田隆夫	(近代化学)	小島林平	(名工試)
宮尾信昭	(富士鋼業)	功刀雅長	(京大工)
西脇英司	(日本曹達)	古加	(京大工)
岡田寛	(八幡溶接棒)	森山徐一郎	(京大工)
萩野寂	(萩野化学)	向正夫	(東京工大)
沖恒治	(大興製作所)	小川吉克	(大工試)
大町良治	(三徳金属)	佐野忠雄	(阪大工)
大脇広二	(新日本金属)	塩川二郎	(阪大工)
平敏雄	(日曹製鋼)	杉野喜一郎	(東京工大)
田川博章	(日本カーバイド)	田村英雄	(阪大工)
戸田文雄	(日本カーボン)	上井勲	(京工織大)
宇梶六夫	(大阪金属)	渡辺信淳	(京大工)
柳田彦次	(新日本金属)	山手有	(京大工)
山田易宏	(鉄興社)	吉沢四郎	(京大工)
吉田直樹	(日曹製鋼)		

才3巻 溶融塩 才2号

昭和35年5月15日 印刷
昭和35年5月20日 発行 (非売品)

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
(7)0231

発行所

京都大学工学部工業化学教室内
溶融塩委員会

(7) 4111・4221(学内606)



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	{ 無誘導高抵抗 (5~100,000 Ω) コットレル収塵 水銀整流器、充電抵抗 超硬質、耐磨耗大 (鋳物の数十倍) サンドブラスト、ロケット
	ノズル	
高級耐火物 ダルマイト	A(電融アルミナ質)	耐火度 SK 38 以上 熱衝撃強度大、化学的強度大 炉用内張煉瓦、ソルトバス用内張煉瓦
高級耐火物 ダイヤライト	C(炭化珪素質)	耐火度 SK 40 以上 耐スケーリング性大 熱伝導大 (シャモットの10倍) マツプル炉床板
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 鍍付用
	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代)

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



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

営業品目

電子管式自動平衡温度計
熱電・抵抗各種温度計
工業用計器盤
硝子電極PHメーター
アイトープ応用計測器
ゴム、塗料、プラスチック試験機
ロータメーター・瓦斯熱量計
低温度恒温槽・恒温恒湿槽



株式 北濱製作所
会社

代表取締役 青井 捨三

大阪市東区北浜三丁目39 電大阪(23)4701(代)1097
出張所 新居浜市敷島通6丁目 電話 3980