

溶融塩

1960. 7 Vol. 3 No. 3

溶融塩委員会



Ceramicon

セラミコン [熔射被膜用棒]



3φ × 500 ^m/_m

I. 種類

A 1	アルミナ	> 97%	高純度
A 2	"	> 70%	微細性
Z	ジルコニヤ	> 90%	耐熱性

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ィーが小さい。
- 5 高純度のものを熔射できる。
- 6 圧縮空気を使用するので被熔射物の温度が低くて済む。

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)

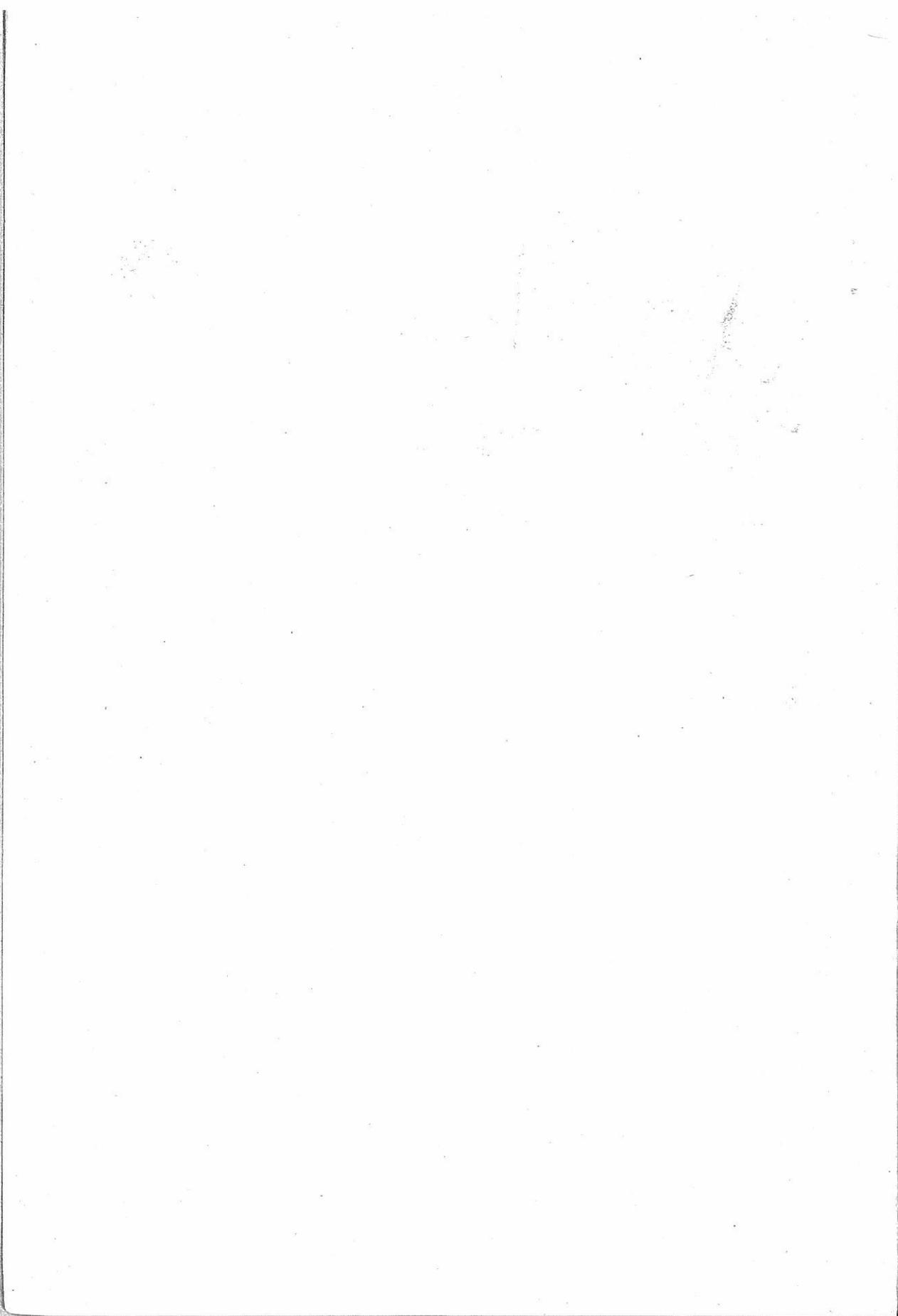
日本化学陶業株式会社

営業所 大阪市東区高麗橋二丁目52



第10回溶融塩委員会

於 日本電池株式会社



目 次

- Chemical Abstract 1959年 Vol.53
No.16よりNo.20までの抄録 475
- 関係外国雑誌目次 551
- 特別講演および研究報告討論会 573
- 文献紹介・講義資料 629
- 溶融塩委員会記 677



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

新日本金属化学株式会社

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

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

普通型 振盪型
 攪拌型
 大阪労働基準局団体検査証付

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

第11回溶融塩委員会プログラム

〔期 日〕 昭和35年7月28日(木), 29日(金), 30日(土)
 〔会 場〕 東京都および箱根(別記)
 〔申込締切〕 宿舎および予約などの都合により先着順 48名
 但し7月9日限り。申込方法参照のこと。

7月28日(木) 日本曹達株式会社本社会議室(図参照)

9.00 - 9.40	四弗化ウランの複塩について	東京工業大学 向 正夫氏
10.00 - 10.40	溶融塩の構造 —X線構造解析を中心として—	東北大学金研 古川和男氏
11.00 - 11.40	溶融塩電解によるボロンの製造について	昭和電工株式会社 矢野友三郎氏
11.50 - 12.50	昼 食 (会食)	
13.00 - 13.40	合成高分子炭素の耐高熱性の不透過炭素製品の製法と用途	日本カーボン株式会社 石川敏功氏
14.00 - 15.00	特別講演 最近の工業計器の進歩	北辰電機株式会社 技術管理室長 遠山武氏
15.00 - 16.00	特別講演 題未定	石川一郎氏

7月29日(金) 金属材料研究所見学

集合場所 国電山手線恵比寿駅前広場(図参照)

集合時間 午前 9時30分

一同バスにて金材研に向う。

特別講演 研究所内容説明 所長 橋本宇一氏

昼食は同所で会食(記念写真)

午後2時バスにて新宿駅に行き、小田急、特急指定列車で箱根、強羅、静雲荘に向う。

午後4時半到着の予定

16.30 - 18.00 入浴, その他

18.00 - 20.00 懇 親 会

一 同 宿 泊

7月30日(土)

7.00 朝 食

8.00 - 12.00 パネル討論会

“テーマ” 新金属の開発と今後の問題

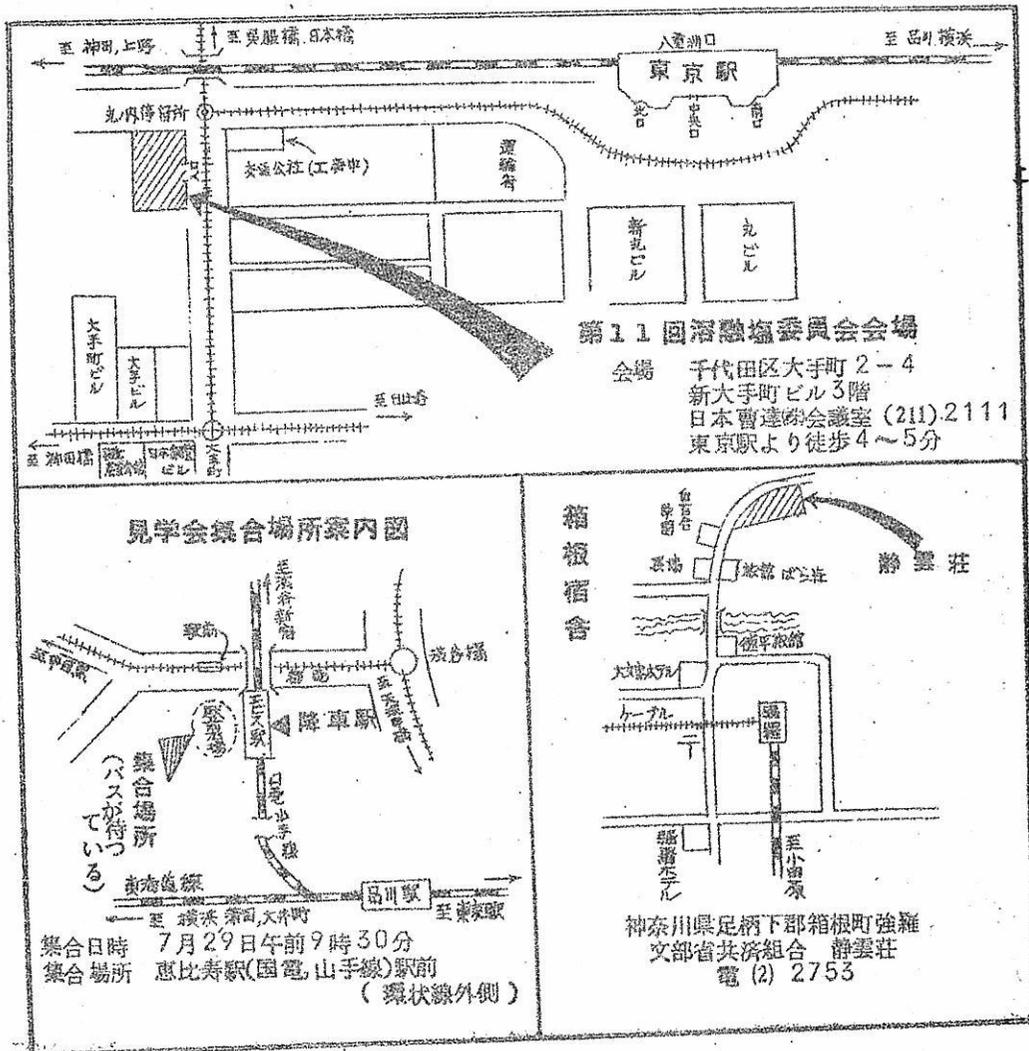
司会 新日本金属 柳田彦次氏

12.00 解 散

申 込 方 法

- 〔参加費〕 学界：¥500 業界：¥1,000
 委員会中の箱根の宿泊費、懇親会費、電車賃、バス代、昼食費その他を含む。
 3日間連続出席しない場合も同額。
- 〔申込〕 同封の申込用紙に参加費を添えてお申込み下さい。参加費同封なきときは、
 7月9日以降定員に達しない場合にのみ受け付けます。今回に限り不参加の場合
 の参加費は払戻し致しません。
- 〔参加証〕 事務局より第11回委員会案内書類を添えてお送り致します。
- 〔宿舎〕 東京の宿舎のみお世話を致しません。

7月30日箱根静雲荘宿泊希望の方は、事務局又は直接静雲荘に御申込み下さい。
 (1泊2食付 520円)



Chemical Abstract 1959年 Vol.53

NO.16よりNO.20までの抄録

抄 録 目 次

1. 理論, 物性, 測定法.....	477
2. アルミニウム.....	488
3. アルカリ, アルカリ土.....	494
4. Be, Ti, Zr, He,	500
5. B, Si, Nb, Ta, V, In	513
6. RE, Th, U	519
7. ハロゲン	543
8. 耐火物, 硝子, Slag	544
9. そ の 他.....	545

〔註〕

(*)印は長すぎるか難訳のため抄訳したもの。

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

参考のためChemical Abstract. の分類番号を次に示す。

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

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

¹H

³Li

⁵B

LITHIUM

SALTS & METALS

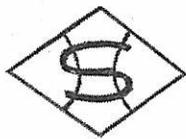
¹⁹K
²⁹Cu

Ti
³²Ge

³⁰Y

⁴⁹In

⁵⁶Ba
⁸⁰Hg



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 | 電 話 大 阪 (46) 3551~5

1. 物理，物性，測定法

溶融金属の温度測定に際しての熱電対の装着法 (C.A.14611f)

Karl Schmidt Metallschmelzwerk G.m.b.H.; Ger. 964,183,
May, 16(1957)

天然黒鉛の坩堝で鑄造する場合は，熱電対はその接点が坩堝の底及び内壁に密着し，しかも極く薄い黒鉛屑で溶融した金属と隔離されるように，坩堝の壁の内へ設置する。こうすることによって熱損失は殆んど無視出来るか少くとも正確に計ることが出来る。

ストロンチウム，バリウム及びそれらの溶融塩の間の平衡反応 (C.A. 14652c)

Hélène Feschotte-Ostertag ; Compt. rend., 248, 1530
~3(1959)

$\text{Sr} + \text{BaCl}_2 \rightleftharpoons \text{Ba} + \text{SrCl}_2$ なる反応をC.S.P.などを含まない鋼製の密閉容器中にて1000°Cに加熱して観察した。固化後の塩相と金属相との分離は塩相へ最終的に分散した金属を多く得るために完全には行なっていない。

結果は金属相の組成に対して K_p をプロットして，混合熱及び分解熱により K_p が若干変化することを指適している。この K_p の平均値は0.10であり，これに対して計算値は0.155となっている。

KCl-KPO₃ 二成分系 (C.A.14665h)

I.Ya. Fedoseev.; Trudy Voronezh. Univ., 32, 109~11
(1953)

従来の文献と比較して，新しくKCl-KPO₃系において680°Cの融点を持つKCl·KPO₃なる化合物の存在を確認している。

KCl-K₂SO₄-KPO₃ 三元溶融系 (C.A. 14665h)

I. Ya. Fedoseev ; Trudy Voronezh. Univ., 32, 99~107(1
(1953)

$KPO_3 - K_2SO_4$ 二元系は $660^\circ C$ に共融点のあることを調べ、更に $KCl - KPO_3 - K_2SO_3$ 系について研究したが $KCl \cdot KPO_3$ なる化合物の生成は認められなかった。

$NaCl - KCl - TiCl_3$ 三成分系 (C. A. 14667g)

M. V. Kamenetskiĭ.; Nauk-Tekh. Inform. Byull. Leningrad. Politekh. Inst (1957) №3, 3~12; Referat. Zhur., Met. (1958) Abster. №219.

$NaCl - TiCl_3$, $KCl - TiCl_3$ などの二成分系について研究され、 $KCl - TiCl_3$ 系では $3KCl \cdot TiCl_3$ なる組成で融点が $760^\circ C$ の安定な化合物の存在することが認められた。この系ではまた研究された組成領域内において、 KCl 85.2, $TiCl_3$ 14.8 なる組成の処で融点が $676^\circ C$ の共融点のあることも知られた。また第二の共融点は外挿法によつて求められ、その組成は KCl 66.4, $TiCl_3$ 14.8%, 融点は $595^\circ C$ である。 $NaCl - TiCl_3$ 系では $NaCl$ 77.6, $TiCl_3$ 22.4% の処に融点 540° の共融点がある。次に $NaCl - KCl - TiCl_3$ の三成分系ではその最低融点組成は $NaCl$ 40, KCl 48, $TiCl_3$ 12% で、温度は大体 $590^\circ C$ である。 $3KCl \cdot TiCl_3$ なる化合物の存在は実証されたが、 $3NaCl \cdot TiCl_3$ なる化合物は多分存在するであろうと推定されている。

Al_2O_3 の熱力学に関する批評 (C. A. 14667i)

T. S. Gordon.; Am. Rocket Soc. (ARS) J., 29, 455 (1959)

$6000^\circ K$ における AlO 及び $AlCl$ の熱力学函数を表に示している。 $AlCl$, $AlCl_2$ 及び $AlCl_3$ などの相当量を $2500 \sim 3500^\circ K$ においてハロゲン系中に発見しており、しかも一般に AlO , Al_2O 及び AlH の過剰が存在することも認めている。但し AlN はその燃焼生成物として検出判定はしていない。

真空下純 Fe 及び Fe 合金を溶融，成型するための研究室的装置 (C. A. 15656)

M. Olette 他1名; *Publs. inst. recherches sidérurgie Ser. A.* 162 15, 177~87(1959)

2~3日間水素処理することによりカーボニル鉄又は電解鉄から1サイクルの操作で2Kg迄の99.97%純鉄がつくられ、次いで高周波炉で真空溶解される。坩堝はCaOで安定化されたCaO, BeO又はZrO₂のものでなければならぬ。

液相存在下，焼結期間中の高密度化

I. 理 論 (C. A. 15683)

W. D. Kingery; *J. appl. Phys.* 30, 301~6(1959)

液相存在下焼結期間中の高密度化に導く駆動力と物質移動現象が解析され、再整列過程、溶液-沈澱過程、及び最終凝集過程中の高密度化速度に対する関係が決定された。此等の諸関係は時間、粒子の大きさ、高密度化の存度依存性にもとづいて、液相存在下の焼結機構を実験的に決定せしめる。その上此等の諸関係は性状に関する資料が利用しうる様な或る簡単な系については高密度化速度を直接に計算せしめうる。

液相存在下の焼結期間中の高密度化

II. 実 験 (C. A. 15683)

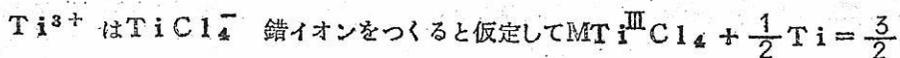
W. D. Kingery 他1名; *J. appl. Phys.* 30, 307~10(1959)

高密度化速度の実験的測定及びFe-Cu系焼結期間中に惹起される顕微鏡変化(Fe-Cu系は球状粒成長の典型的例であるが)は此の系で液相焼結中の高密度化速度が粒子間の液相を通じての拡散によつて制御されていることを示している。時間、粒子の大きさ及び温度に対する焼結速度の依存性は理論的予見と一致している。焼結速度の理論的な定量結果もまた実験測定結果とよく一致する。

溶融塩中での錯イオン生成を含む非比例平衡の熱力学的取扱について (C. A. 15719)

K. Grjotheim 他1名; *Trans. AIME* 215, 403~7(1959)

Ti金属, TiCl₂ 及びTiCl₃ 間の溶融金属塩物溶媒中での平衡は、溶解Ti及び溶媒の型による影響をうける。



Ti^{II}Cl₂ + MCl の反応であらわされる。此の反応について熱力学的な取扱を行っている。^(*)

Re-Mo 系の相図 (C. A. 15737)

E. M. Savitskii 他 2 名; Jhur. Neorg. Khim. 4, 424~434 (1959)

Re-Mo 系の相図を、融点、比伝導度、硬度及び顕微鏡並びに X 線解析の様な物理化学的な解析のデータから組立てた。液体 + $\beta \rightleftharpoons \sigma$ が 2570°, $a + \beta \rightleftharpoons \chi$ が 1850° でおこるような相図となる。^(*)

溶融塩に銀、ハロゲン化銀照合電極の利用 (C. A. 15818)

A. A. Kolotil; Ukrain. Khim. Jhur. 24, № 6, 712~17 (1958)

次の電池の電位が報告されている。

(a) Ag/AgX - NaX - CaX₂ (X=Cl 又は Br) / コランダム隔膜 / NaCl - CaCl₂ / 硝子 / Sn - Na

(b) Ag/AgX / コランダム / AgX / NaX - CaX₂ / Ag

(c) Ag / 50mole % AgX - NaX / 硝子 / 30.8 重量% Na (錫中)^(*)

電極での電力バランスと空気中で自由に燃焼している低電流電弧の特性について (C. A. 15818)

W. Rieder; Z. Physik 146, 629~43 (1956)

空気中で自由に燃焼している低電流電弧についてボルト-アンペア測定値及び電弧極での熱量測定値にもとづいて、電弧特性、電極の電力バランス及び Cu, Ag, W の電極近傍に於けるプラズマ領域に関する定量的な記述がなされている。^(*)

高温電弧の放電機構 (C. A. 15819)

G. Busz-Peuckert 他 1 名; Z. Physik 146, 655~63 (1956)

高温 Ar 電弧の機構が初期の測定や実験から知られている既知電弧と不一致の基本的

な諸点にもとずいて解釈されている。(*)

熔融 NaCl-KCl 混合物に溶解した重金属塩化物のポーラログラフ的研究 (C.A.15821)

Yu. K. Delimarskii 他1名; Depovidi Akad. Nauk Ukr. R. S. R. 1959. №1, 55~8

NaCl-KCl混合物中で研究された重金属塩化物はCuCl, CuCl₂, AgCl, ZnCl₂, CdCl₂, TlCl, PbCl₂, CoCl₂及びNiCl₂であった。これらの塩については拡散電流の強さは溶解塩化物のモル分率に比例していた。(*)

MgO-SiO₂系の起電力の測定 (C.A.15823)

V. I. Minenko 他1名; Izvest. Vysskikh Ucheb. Zavedenii, Chernaya Met. 2, №3, 5~8 (1959)

Pt | MgO_{0.1} + SiO₂ || SiO₂ + MgO_{0.2} | Pt · 濃淡電池の起電力Eが Fischer 及び Schäfer の方法で1450°で測定された。

62% MgO + 38% SiO₂の混合物がMgOより標準として使用されるのはMgOがEが高くかつ結果の再現性が少いからである。

E対MgO濃度曲線は4MgO · SiO₂, 2MgO · SiO₂及びMgO · SiO₂に対応する組成ですどく折れた段階面をしめしている。Mg + MgSiO₃ = Mg₂SiO₄ 反応の自由エネルギーは7140cal/molで与えられる。

450°~510°でBi, Bi₂O₃, ZnCl₂/ZnCl₂/ZnCl₂, Zn電池についての実験 (C.A.15823)

Reuben E. Wood.; J. Phys. Chem. 63, 525~6 (1959)

電池の測定電位は温度変化についても通電後についても再現性があった。此の電池の可逆電位Eは450°で0.6727voltで $dE/dT = -0.00055 \text{ V/degree}$ であった。少くとも450°~510°では、此の電池のどちらの極も主に熔融ZnCl₂からなる電解質をもつ電池の信頼性のある照合電極として役に立つ。

真空技術

1959, June 真空技術国際会議報告 (C.A.16610c)

K. G. Günther ; Chem. Ing. Tech. 31, 379~87(1959)

真空測定機, 真空操作器具の展望記事。

高温用 graphitic/graphite 熱電対 (C.A.16612b)

A. R. Ubbelohde 他2名; Chem & Ind(London) 1959, 595-6

800°~2400°Cまで測定可能の熱電対が記されている。水冷真鍮黒鉛接部を有する黒鉛からなっている。熱起電力の極限值は, 化学的な不純物, 黒鉛の欠陥を除去することにより達せられる。極限值は $-3\mu\text{v}/20^\circ\text{C}$ で天然黒鉛, pyrolytic, 黒鉛でのa軸でえられる。

高温化学の基礎的研究

II. W|MO 合金熱電対 (C.A.16612d)

友成他3名; Bull. Fac. Eng. Yokohama Natl. Univ. 8, 93~105(1959)

W-MO(50wt%)の熱電対が2300°Cまで充分に使用せられる。5°C以内の精度である。2400°Cから出発して, CaC_2 の冷却曲線の直接の記録がえられた。

液体の粘性の決定 (C.A.16615e)

I. Z. Sultanov ; U.S.S.R. 115, 806 Nov. 22, 1958.

液体とこれをいれる固体の間の境界に沿って超音波で粘性を測定する。発信され又帰ったエネルギーが音波源と受信器において測定せられる。

表面張力と粘性の温度変化 (C.A.16629e)

M. Azeem他1名; Scientist. Pakistan 2, Nos. 3~4, 19~21 (1957)

温度Tと表面張力 γ 粘性 η が数種の液体に対して検査せられた。methyl formate に対する γ 対Tの曲線は, いくつかの“kinks”を示し, この間の関係は $\sqrt{\gamma} + B = C e^{kT}$ で表わされる。 η 対 $1/\sqrt{P}$ (Pは H_2O の蒸気圧)も又“kinks”を示

す。

ハロゲン化アルカリ中のイオンの自己拡散 (C.A.16648b)

J. Benard 他1名; Radioisotopes Sci, Research, Proc, Intern. Conf., 1957, 1, 577~97

陽イオン及び陰イオンの種々の自己拡散の挙動が高いポーラリゼーションから説明せられる。KF, KCl, KBr, KI及びNaCl, KCl, CsClの単結晶においては, CsCl以外は温度がどうあろうと陰イオンより陽イオンの拡散速度が大である。陽イオンの自己拡散の活性化エネルギーは, 陰イオンのそれより少い。各々の系列で種々のイオンのイオン半径の増加は, 拡散の活性化エネルギーを減少する。多結晶においては, 一定温度組成においてCationの拡散の速度は, 多結晶の結晶粒に関係せず単結晶に対するものと等しい, anionの拡散速度は単結晶から多結晶に増加する。一定の結晶粒においては, anion diffusionの速度は, KCl-KI, CsCl-NaClに増加する。

溶鉄とH₂-H₂S中のSの平衡 (C.A.16663c)

A. Adachi 他1名; Technol. Repts. Osaka Univ. 8, 385~94(1958)

炭素坩堝抵抗炉とgas-bubbling techniqueで1550-1750°における, 溶鉄とH₂-H₂S中のSの平衡がS濃度5%まで検討せられた。H₂(g) + S = H₂S(g)
 $\log K_s = -3200/T - 0.862\Delta F^\circ = 14640 + 3.94 T$ 平衡恒数は1600°以下ではChipmanの値に一致するが1600°C以上では可なり差を生ずる。溶鉄中の活量係数はその濃度の上昇につれて減少する。これは次の式で表わされる。

$$\log f_s = (233/T - 0.153) [\%_s]$$

鉄, コバルト, ニッケルの硫酸塩の熱分解に及ぼす雰囲気の影響

(C.A.16663e)

A. Boullé 他1名; Compt. rend. 248 2211~13(1959)

硫酸塩類の分解が熱天秤により大気圧の変化, 真空, CO, CO₂, N₂, O₂ 雰囲気中で行われた。真空, 中性気流中においては, Niの化合物は, Fe, COの化合物

より早い。CO₂はNi, COの分解に影響がある。O₂はFe化合物の分解温度を140°C COを50° 下降するがNiには影響がない。

Li, Na, Kの水酸化物とBa, Srの硝酸塩の二元系

(C.A.16675D)

G. G. Drogenov ; Trudy Irkutsk. Gornomet. Inst. 1956
11, 127~33

(LiOH)₂ - Ba(NO₃)₂ (NaOH)₂ - Ba(NO₃)₂

(KOH)₂ - Ba(NO₃)₂ (LiOH)₂ - Sr(NO₃)₂ (NaOH)₂ -
Sr(NO₃)₂ (KOH)₂ - Sr(NO₃)₂ が熱分析で検討せられ、OHイオン
が錯塩を形成に役立つことが分る。

AgClを含むLiCl-KCl共晶からの電着銀の研究

(C.A.16758a)

L. Yang 他2名; J. Electrochem. Soc. 106, 632~4(1959)

AgClを含むLiCl-KCl共晶液からの500°Cにおける電着が報告せられてい
る。C.d.に関係なく又AgCl(3~14wt%)に関係なく電着物は常にデン
ダイライトである。(*)

酸化銀(I) - 酸化銀(II) 電極 (C.A.16758g)

J. F. Bonk 他1名; J. Electrochem. Soc. 106, 612~15(1959)

Ag(c), Ag₂O(c)/NaOH(1M)/AgO(c), Ag₂(c)Ptは25°で0.262V。
Ag₂O, AgO電柱の標準電位は-0.604Vである。電池の温度係数は+2.20×10⁻⁴
V/deg. 自由エネルギー-エンタルピー-エントロピーは-6049cal, -4537cal,
5.07cal/deg, AgOの熱力学データとして3463cal-2769, 1381cal/
deg. 自由エネルギー-生成エンタルピー-エントロピーにえられる。

TiCl₃の飽和蒸気圧及び気相における会合 (C.A.53, 18578c)

H. Schäfer 他1名; Angew. Chem, 69, 479(1957)

気体TiCl₃(I)(890-950°K)の分子量測定の結果は、かなりの量がTi₂Cl₆

として存在することを示している。Iの飽和蒸気圧は次の様である。 $\log (P_{\text{Ti}_2\text{O}_6} + P_{\text{Ti}_2\text{O}_3})^{\text{mm}} = 13.74 - (10.97 \times 10^3 / T) (890 \sim 950^\circ \text{K})$ 。

液態 UF_6 の密度の測定 (C.A. 53, 18578i)

H. F. Priest 他1名; U.S. Atomic Energy Comm., TID-5290, Book 2, 763~7 (1958)

密度は $3.67 \pm 0.05 \text{ g/cc}$ と決定された。密度測定装置の図が示されている。セルの目盛測定は 27.5° で H_2O 及び Hg で行われた。

数種 U 化合物の密度の決定 (C.A. 53, 18579a)

H. F. Priest 他1名; U.S.A.E.C., TID-5290, Book 2, 734~5 (1958)

UO_3 , UO_2 及び UF_4 の充填密度及び絶対密度を決定した。また UF_6 については、前者のみを求めた。分析値、絶対密度 (25°C)、及び充填密度 (27.5°) を示すと、それぞれ次のようである。

UO_3 , 99.8, 7.54, 3.95; UO_2 , 99.34, 10.28, 4.96, UF_4 (湿式で測定) 98.8, 6.01, 1.899; UF_4 (乾式で測定) 99.1, 6.43, 2.997; UF_6 , 99.9, —, 2.193.

AgCl 及び LiCl の熔融液及び固溶体の熱力学的性質

(C.A. 53, 18580h)

M. B. Panish 他3名; J. Phys. Chem., 63, 668~71 (1959)

Ag/AgCl , LiCl/Cl_2 型の galvanic cell によって、 AgCl 及び LiCl の $300 \sim 900^\circ$ における固溶体及び熔融液について、Free-energy その他熱力学的諸性質を得た。熔融液については、Raoult's law からのかなりの正の偏差を認めた。固溶体中の AgCl の活量に及ぼす組成の影響から、電解質は、metastable であることが暗示された。

B_2Cl_8 の結晶構造及び分子構造 (C.A. 53, 18586e)

R. A. Jacobson; Univ. Microfilms (Ann. Arbor, Mich),

L. C. Card No. Mic 59-2356, 653pp.; Dissertat
Abstr. 20, 114(1959)

溶融 Carbides, Silicides 及び Borides の結晶化学
(C.A. 53, 18586e)

H. Nowotny 他3名; Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 18, 35
~44(1959)(in German)

UC及びUCをTiC, ZrC, VC, NbC, TaC, Cy_3C_2 , Mo_2C , WC,
ThCとの混合物はUCと混晶を作る。miscibility gap は UC-TiC,
及びUC-VC系に起る。UCと Cr_3C_2 , Mo_2C 及びWCとの間には double
carbide が形成される。これらは D_{2h}^{16} 対称で, 格子定数 a, b, c (kX units)
は次のような値をとる。

Cr-U-C, 5.42, 3.22, 10.6; Mo-U-C, 5.61, 3.23, 10.9;
W-U-C, 5.62, 3.24, 10.9.

Tiは Mn_5Si_3 型のhexagonal symmetry のsilicide を形成す
るが, V, Nb, Ta, Cr, Mo, Wは W_5Si_3 型のtetragonal symme-
try D_{2d}^{11} のsilicides を形成する。これらのSilicides はZr, Hfと
同様, Cとternary phase(Mn_5Si_3 型hexagonal symmetry). 同
様にZr, V, Nb, Ta, CrはBと Mn_5Si_3 型を形成する。 V_3B_2 , Ta_3B_2 ,
 Nb_3B_2 は U_3Si_2 型構造をもつ。

$TiCl_4-NbCl_5$ 系及び $TiCl_4-TaCl_5$ 系 (C.A. 53, 18612d)

L. A. Niselson 他1名; Zhur. Neorg. Khim. 3, 2150~5
(1958); cf. Morozov 他1名. C.A. 52, 10701a.

$TiCl_4-NbCl_5$ 及び $TiCl_4-TaCl_5$ 系の相図が, 熱分析法及び
visual-synthetic method で決定された。data は表にまとめられ, 且
つ図示されている。 $NbCl_5$ 及び $TaCl_5$ の融解熱はそれぞれ9.95及び9.15
Kcal./mole であった。

溶融系における電極電位 (C.A. 53, 18693a)

K. H. Stern ; J. Phys. Chem., 63, 741~2 (1959); cf. C.A. 50, 13631e 52, 13476g.

- (1) $\text{Cl}_2/\text{AgCl}; \text{NaCl}/\text{Cl}_2$, (2) $\text{Cl}_2/\text{NaCl}; \text{KCl}/\text{Cl}_2$,
(3) $\text{Cl}_2/\text{AgCl}; \text{KCl}/\text{Cl}_2$ のセルについて研究した。全て Zero potential であつた。AgCl を 1 室または 2 室に添加したが、何れの場合も potential は 0 であつた。

金属一塩化物電池の平衡電極電位及び $\text{LiCl}-\text{KCl}$ 共融浴中における金属塩化物の活量 (C. A. 53, 1864a)

L. Yang 他 1 名; Trans. AIME 215, 589~601 (1959)

種々の濃度の金属塩化物を含む $\text{LiCl}-\text{KCl}$ 共融浴中における 12 の金属一塩化物電池の平衡電極電位を $760\sim 860^\circ \text{K}$ において測定した。その結果、 $\text{LiCl}-\text{KCl}$ 共融混合物中におけるこれらの金属塩化物の電解の順位は温度及び濃度の函数として表わされることがわかつた。これらの金属塩化物の活量及び活量係数は既知の標準電極電位を用い、実測電位を Nernst の方程式から求めた。 AgCl は正に、 PbCl_2 , CdCl_2 , ZnCl_2 , MgCl_2 , BeCl_2 は負に Raoult's の法測から偏ることを認めた。温度、金属塩化物の濃度、及び溶質金属イオンの大きさによる活量係数の変化は、溶質金属イオンと Cl イオンとの間で形成される錯イオンの安定度による影響を基として論ぜられている。64 references.

溶融塩中における遷移金属錯塩の分光学的研究

(C. A. 53, 18723f)

G. Harrington ; Univ. Microfilms (Ann Arbor, Mich.)

L. C. Card No. Mic 59-2445, 132pp.; Dissertation Abstr. 20, 114 (1959).

2. アルミニウム

真空中における無機化合物の蒸着法による薄膜の製造

(C. A. 14624i)

Albert Ross; *Vakuum-Tech.*, 8, 1~11 (1959)

真空蒸着法に関する詳細を纏めてある。装置、条件及び均一薄膜の生成などを論じ更に2~3の例も挙げてある。Al, Ag, Cr, SiO, Si₂O₃, TiO₂, MgF₂, Na₃AlF₆, ThF₄, Ce₂O₃, ZnS, CrOなどの膜の特性を表に示している。

結晶光学的方法によるアルミニウム電解浴のモル比の測定

(C. A. 14780c)

Ervin Becker 外2名; *Fémipari Kutato Intézet Közleményei*, 133~8 (1956)

試料は陽極効果の起る以上に採取したのを用い、十分完全に結晶するようにこれを徐々に冷却し、固化後粒状に粉碎して、偏光顕微鏡によって観察した。モル比は構造要素とそれらの相互関係から算出した。測定に際して石英版をスライドと分析器の間へ挿入すればその測定結果は非常に正確である。

アルミニウム製造における放射性同位元素の利用 (C. A. 14780e)

Daniel Vodros ; *Kohaszati Lapok*, 92, 160~3 (1959)

既知量の放射性Fe⁵⁹及びAu¹⁹⁸(Al合金とする)を電解槽中の溶融Alの未知量中へ添加する。分散が完全に行き亘った後溶融物中のAl含量を $m = m_0(S_0/S)$ の式によって求める。こゝで m_0 は添加物の重量、 S_0 及び S は放射性物質を添加する前後の比活性度である。実際の結果によれば添加物は、攪拌しなくとも、25~30分で完全に分散していた。その活性度が1.5mcの放射性物質を100,000の割合で添加した。

試料はガイガーミュラー計数器の球の外側にはまるような中空の円筒に鑄造する。任

意の時間にタンク中の溶融Alの量を測定するには、その時間迄に流がされた電流量を知らなければならない。しかしこの方法によれば非常に正確にその量を知ることが出来る。

陽極取換法によるアルミニウムの溶融塩電解 (C.A. 14790d)

"Montecatini" Societa generale per l'industria mineraria e chimica and Guiseppe de Varda.; Brit. 802, 959, Oct. 15(1959)

イタリア特許529,218(C.A. 53, 929e) 参照

アルミニウム電槽のパラメーターを測定する方法 (C.A. 15819)

A. G. Arkad'ev 他2名; Tsvetnye Metal. 32, № 4, 49~56 (1959)

工業的なAl電槽で陽極、陰極の電圧降下、電極間層での電圧降下を測定するため又Al電解質の比電気伝導度を測定するため、或は更に工業Al電槽の電気抵抗や極間距離を自動的に調整制御するための方法及び装置が記述されている。(*)

電解Al炉の(黒鉛)陰極の仕事 (C.A. 15820)

PálszakáI 他1名; Fémipari Kutató Intézet Közleményei № 2, 72~82(1958)

黒鉛陰極の仕事に属するハンガリヤAlプラントの記録がのせてある。(*)

Al製造用陽極 (C.A. 15825)

Pechiney Compagnie de produits chimiques et électrométallurgiques; Fr. 1,114,557, Apr. 13, 1956

よく判った特性の石炭タール又は石油タールと5.5mm以上又は0.16mm以下の粒子を残んど含まない連続した粒径組成の炭素粉末とを用いてAl製造用の改良電極が製造されている。(*)

ヒドラルジライトのペーマイトへの再結晶 (C.A. 53,17618g)

S. I. Kuznetsov 他2名; Nauch. Doklady Vysshei Shkloy, Met. 1958, №4, 87~93.

ヒドラルジライトのペーマイトへの再結晶を、水溶液およびアルミン酸塩溶液(いろいろの濃度の)中で210°で研究して、純粋な Al_2O_3 を得る過程を改良しようとした。変態は30分で完了した。 H_2O からの場合には再結晶水酸化物は始めのものと粒径の差が殆んどなかった。しかしアルミン酸塩溶液から再結晶させたときには、粒子の大きさが減少した。ペーマイトが飽和していないアルミン酸塩溶液から再結晶せしめるときに粒子の大きさが最も減少した。ペーマイト結晶の大きさは有機物を加えると大きくなる、これは結晶速度を僅かばかりおくらせる。Caを加えても変化はない、そしてCaは結晶速度にも作用しない。有機物とCaの附加によつてペーマイト中に夫々 $Na_2C_2O_4$ と $Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ ができる。電子顕微鏡によつて再結晶過程のあとを調べることができた。そして過程の説明が加えられている。

氷晶石 = アルミナ融液の性質 (C. A. 53, 17657d)

V. A. Pazukhin; Izvest. Vysshikh Uched. Zavedenii, Tsvetnaya Met. 1958, №3, 71~8

(C. A. 53, 17657 参照) 溶融氷晶石中にとけてんでいる Al_2O_3 の本質についていろいろの見方が示されている(分子, イオン, 錯化合物等) 実験値, ことに Al_2O_3/Na_3AlF_6 融液の粘性の温度による変化と組成による変化から融液がイオン(AlO_2^- , Na^+ , F^-)からなり、一般的な結晶学の法則に従つてイオンの割合と構造が変化することが推定される。

アルミニウム浴のエネルギー収支 (C. A. 53, 17719b)

L. P. Khodak, 他2名; Trudy Ural. Politekh. Inst. im. S. M. Kirova 58, 88~9(1957)

アルミニウム鉍とC系を電解するときにおこる熱およびエネルギーの変化について論じている。入るエネルギーを式: $Q_{elec} = 0.864 \times I V_{av}$ Kcal/hr. I = 浴に加える電流, $V_{av} = V_0 + \Delta E_{av} + \Delta V_{a.e.}$, V_0 = 浴の始めの電圧, ΔE_{av} = 始めから、陽極効果が現れるまでの逆起電力の上昇, $\Delta V_{a.e.}$ = 陽極効果による電圧の上昇 = $(V_{a.e.} - V_0) \times t_{a.e.} / (n + t_{a.e.})$, $V_{a.e.}$ = 陽極効果中の浴の

電圧, $t_{a.e.}$ = 陽極効果の長さ (hr.), n = 通常の作業時間 (Al-鉢の挿入から陽極効果の得るまでの時間, hr.) で計算したときのエネルギー, 物質収支の計算例が示されている。

Al-還元電池の電流効率と気体組成との関係

(C. A. 53, 17724h)

T. R. Beck ; J. Electrochem. Soc. 106, 710~13 (1959)

10,000-アンペアのAl還元浴での実験では, 従来使用されている電流効率(CE)と浴のCO₂含有率の関係式は簡略化しすぎていることが判った。修正した式, %CE = $g [50 + \frac{1}{2} (\%CO_2)] - Z$, の方がよりよく合う。新しい項, g と Z はそれぞれ: (a) 100%より少い始めのCO₂%とCO₂とCとの反応, (b) CO₂によらない陰極生成物の損失および酸化による効率低下。実験によると g は1よりやや大きく陽極焼結温度によって変化する, Z は3.5%よりやや大。

融剤とAlとの反応 (C. A. 53, 17747c)

A. Ya. Radin ; Nauch. Doklady Vysshei Shkoly, Met. 1958, 164, 34~9.

Al, Na, Kの弗化物と融液状Alとの反応性はKとNaの塩化物との反応性よりも大きい。AlとAl, Na, K, CaとMgの弗化物およびNa, Al, CaとMgの塩化物との反応の表がある。ΔG°の値と分圧の値が色々な温度について与えられている。AlとNaFとの反応でAlF₃ができる。これはAlと反応してAlFを生ずる。AlとCaF₂およびMgF₂の反応は似ている, 亜塩化物も同様に生成する。MgClがAlと最も反応性大である。

アルミノ炭酸ソーダの生成, 組成, および性質の研究

(C. A. 53, 18412b)

M. N. Smirnov.; Zhur. Priklad. Khim. 32, 1192~8 (1959)

Al₂O₃とNa₂Oを含む溶液にCO₂を通すときに生成する, Na₂O·Al₂O₃·2CO₂·nH₂O(I)の量は20°の28.0%から90°の100%へと増大する, 80°までは $n=5$ で90°では $n=2$ である。NaHCO₃が溶液中に存在すれば(I)の収率が最大

となる温度が低下する。90°では溶液中の Al_2O_3 の割合が減少するにつれて(I)の生成が増大する。

これはまた気体中の CO_2 の濃度と共に増大し、攪拌の強さが増すにつれて減少するようになる。

純粋な、活性化した酸化アルミニウム (C.A. 53, 18417d)

K. A. Musatov. ; U.S.S.R. 116,607, Jan. 19, 1959.

$Al(OH)_3$ の沈澱をpH8.9~9.2で母液から分離する。沈澱中の陽イオンはpH6~7で洗滌する、一方陰イオンはpH9.6で除去する。純粋な水酸化物は繊維状の有機充填剤とし混合して煅焼して酸化物とする。できるアルミナは機械的には強くて、トンネル型の穴を有している。

高反応性の非晶質アルミナ (C.A. 53, 18417e)

Pechiney-Compagnie de produits chimiques et électrométallurgiques. ; Fr. addn. 65,166, Jan. 27, 1956.

Fr. 1,077,116(A.C.53, 4616g)に対する第2回目の補遺。

$Al(OH)_3$ を減圧下で分解させて H_2O 蒸気の除去を容易とし、製品の H_2O 蒸気との接触を少くして製造した通常の活性を持った非晶質アルミナ。この特許では260°で溶融アルミナを、その融液のうえに暖い気体を通して H_2O を除去することによって、熱分解させる。製品は非常に反応性に富んだアルミナで： $Al_2O_3 \cdot 0.68 H_2O$ の組成を有している。この物質の物理的性質のなかには100grのアルミナを用いて0.5mmで24hrs.に13.0ccの H_2O を吸収することや、0.1mmで24hrs.で100grのアルミナで9.4ccの C_2H_{12} を吸収することも含まれている。

明礬石の気体による還元で Al_2O_3 とSと硫酸カリへの変成 (C.A. 53, 18417e)

G. B. Labutin. ; U.S.S.R. 108,947, Feb. 25, 1958.

原料明礬石を550°で焙焼し、焙焼した礬石を気体状の還元剤と580°で処理する。

アルミナ (C.A. 53, 18417g)

Kenneth K. Kearby ; U.S. 2,893,837, July 7, 1959.

アルミン酸アルカリを無水の気体状酸性物質または無水酸と接触せしめて、乾燥した固体の Al_2O_3 を製造する。水和したゲルの過剰の操作をはぶくことができる。例えば無水 HCl -gas をアルミン酸 Na の粒状物の固定層4個を通す(各々280gr.であり、4~8mesh, 29.1% Na_2O , 40.6% Al_2O_3 26.1%灼熱減量), 固定層は直列に配置しておく。60分後に層を冷却して、アルミン酸塩を取出し、混合してまた層へ返して、熱の発生が起らなくなるまで処理する。粒状物を洗って(Cl イオンがなくなるまで) $400^\circ F$ で乾燥し $1200^\circ F$ で3時間煏焼する。約270gを粉碎し28gの MoO_3 と混合して $1400^\circ F$ で6時間煏焼すると、見掛比重0.69となる。この触媒は固定層ハイドロフォーミング装置に入れてナフサから製造したガソリンのオクタン価を少しばかり改良する。アルミナを作るのに CO_2 , H_2S , および SO_2 も使用された。

Alの電析についての研究 (C. A. 53, 18681d)

A. V. Maesele 他2名; ATB. Met. 1, 99~104 (1957) (in English)

Uの被覆用としてのAlの電析を研究した。研究は Couch & Brenner (C. A. 47, 10376g) の方法, Blue & Mather (J. Electrochem. Soc. 64, 528~34) (1936) の方法, Hurley & Wier (C. A. 45, 6088a) の方法について検討し、この中、C. & Bの方法が最も有望であった。そして、U上のAl電析の密着度は完全であった。Alの電析は、oleic acidの膜の上に第2の層が析出するときには電流を中断することにより、その後再び継続することが出来る。数種の析出物による自己腐蝕と、浴のthrowing powerの弱いことの2つの欠点をもつ。

Al電解浴としての溶融 $Na_3AlF_6 - AlF_3 - Al_2O_3 - LiF$ 及び $Na_3AlF_6 - AlF_3 - Al_2O_3 - BeF_2$ の物理化学的性質

(C. A. 53, 18688b)

I. An Chu 他1名; Izvest. Vysshikh Ucheb. Zavedenii, Tsvetnaya Met. 2, 162, 69~79 (1959)

$Na_3AlF_6 - AlF_3 - Al_2O_3$ 系に LiF または BeF_2 を加えるとそれぞれ次のような変化が起る。m. p.: 低下, 低下; 密度: 低下, 低下; 溶融塩は陽極をぬ

らす。ヌレが改良される；電気伝導度：増加，減少。LiF, BeF₂ の影響が同じ様な性質については，常にLiFの方が大きい影響を与える。実際の操業ではLiFよりBeF₂の方が添加剤として優れており，生成するAlは高純度のものである。これは，溶融塩中で，BeF₂ またはLiFが関与することにより起る反応のためであると考えられる。またBeF₂ はLiFよりも液態Alと溶融塩との境界の内面張力を増加させる。従つてBeF₂ を含有する溶融塩中には金属の分散が困難となり，有利な結果となる。LiFの存在下では $2\text{Li}^+ + \text{Al} \rightarrow \text{Al}^+ + \text{Li}_2^+$ の反応が起る可能性もあり，このことは，Alの損失を意味する。

Al 電解中における cryolites の蒸発損失

(C.A. 53, 18689b)

G. Findeis ; Aluminium Ranshofen Mitt. (Salzburg)

Spec. Issue 4, 42~5 (Dec, 1956); Chem Zevtr. 129, 1415 (1958)

6曲線と基いて実験結果が報告されており，それは，過剰のAlF₃の増加とともにcryoliteの揮発度が上昇することを示している。NaFが過剰に存在する時は，揮発度は減少する，実験装置が示されているが，cryolite-fluoride混合物の蒸発損失は水分を排除した条件下で決定できるようになっている。実験は800°，975°，1025°で行つた。蒸発損失は白熱期間に比例した。

3. アルカリ，アルカリ土

金属カルシウムの結晶構造の変化に及ぼす不純物の影響 (C.A. 14629f)

J. F. Smith 外1名; J. Electrochem. Soc., 106 448~51 (1959)

高純度Caには2種の同質異晶体のあることが知られている。面心立方体 (f. c. c.) は常温~464°Cに存在し，体心立方体 (b. c. c.) は464° ~融点の間に存在する。N, H, Cの様な不純物は六方最密充填 (h. c. p.) と低対称相をもたらす。示差分析

では f. c. c. と h. c. p. との転移は $342^{\circ}\sim 347^{\circ}$, h. c. p. と b. c. c. は $607^{\circ}\sim 612^{\circ}\text{C}$ にて行なわれることが認められた。低対称相は $300^{\circ}\sim 345^{\circ}\text{C}$ の間で安定である。N, C などは低対称相をつくり易く, H は Ca 中へ h. c. p. 相をつくる。

核技術におけるナトリウム (C. A. 14736b)

W. Mialki; Metall, 13, 174~8(1959)

原子炉の冷媒としての有用性より液体金属の特性を論じている。Na はその蒸気圧の低いこと (883°C で 1 気圧) 並びに有利な熱伝導性とそれによる優秀な熱交換性より特に好適なものと云える。

この Na を炉に使用する場合には特に酸素含有量を非常に小さくしておくことが大切である。酸素が 0.005% あつても鉄及び鉄合金を相当に腐蝕するものである。

マグネシウムの還元用の実験回転炉 (C. A. 14780b)

Andor Szulyovszky 他 1 名; Fémipari Kutató Intézet
Közleményei, 347~61(1956)

実験用パイロットプラントに炭素電極で加熱する回転炉を使用した。ブリケットをまず予め 600°C に加熱し, これを $1100\sim 1200^{\circ}$ の温度となる還元部へ設置した。

15~25 分排気して $0.5\sim 2.5\text{mm Hg}$ の真空にする。Mg のガスは $450\sim 500^{\circ}\text{C}$ に保たれた凝縮部へ凝縮する。1 回の充填物を還元するのに 3.5~4 時間かゝった。得られた金属 Mg の純度は 99.5% である。数時間作業を続けると炭素は黒鉛化されその比抵抗は 24 から $17\text{ ohm}/\text{mm}^2 \cdot \text{m}$ まで低下した。

マグネシウム電解槽 (C. A. 14788d)

Keisuke Fujii 他 1 名; Japan. 4708(1958) June 17.

多室形の電解槽で, 浮き上った電析マグネシウムを各隔室へ動き易くするためにそれぞれの陽極室と線渠で結線してある。このようにすることによって, マグネシウムは只一つの陽極室からのみ生成され, その引き出しが容易となる。

硝酸ソーダの熱分解 (C. A. 14806f)

L. Osipov 他 1 名; Latvijas PSR Zinātņu Akad. Vēstis.

467, 83~90 (1954)

NaNO_3 及び他の酸化物と NaNO_3 の混合物について $600\sim 1000^\circ\text{C}$ に亘って、その熱分解を行ない、 N 酸化物の収率を確認した。まず方法及び装置を説明している。発生する HNO_3 の収率は加熱の形式によって変化する。無水 NaNO_3 は 1000°C で 19.6% の HNO_3 を発生し、水蒸気の存在はその収率を 80% にも上昇する。 Al 、 Si 、 Ti 、 Mn 、 Fe 、 Co などの酸化物の添加は HNO_3 の収率を或る程度上昇するが、 Zn 、 Ni 、 Mg などの酸化物は収率を下げる。 HNO_3 の収率の最高は Fe_2O_3 (98.6%) 及び MnO_2 (97.6% を加えた時である。 NaNO_3 と MnO_2 を混合して 800°C に加熱すればアルカリも最高収率で得られる。

アンモニアと遷移元素のハライドとの反応 VI

アンモニアと塩化タングステン (VI) との反応 (C.A. 14807 i)

G. W. A. Towles 他 1 名; J. Chem. Soc., 2275~9 (1959)

WCl_6 を液態 NH_3 と反応させて、種々のアンモニア塩の合成や加アンモニア分解によるアンモニア塩基性塩化物その他の化合物の生成について研究している。

WCl_6 を CCl_4 に溶かし、これに NH_3 を吹き込んで $\text{WCl}_5(\text{NH}_3)$ 、 $\text{WCl}_4(\text{NH}_3)_2$ などが合成され、更にその生成物の熱分解についても考察している。(*)

Mg 電解製造に重要な諸系の相図

II. 三成分系 $\text{MgCl}_2 - \text{CaCl}_2 - \text{NaCl}$ (C.A. 15738)

K. Mati ošovsky; Chem. yvesti 13, 78~97.

$\text{MgCl}_2 - \text{CaCl}_2 - \text{NaCl}$ 三成分系の相図がつけられた。 CaCl_2 、 NaCl 、 MgCl_2 、 Na_2MgCl_4 及び NaMgCl_3 の初期結析出をともしう相図よりなる。(*)

Mg の電解製造に重要な諸系の相図 I. 二成分系 $\text{MgCl}_2 - \text{NaCl}$ 、 $\text{CaCl}_2 - \text{NaCl}$ 及び $\text{MgCl}_2 - \text{CaCl}_2$ (C.A. 15738)

K. Matiasovsky; Chem. zvesti 13, 69~77 (1959)

二成分系 $\text{MgCl}_2 - \text{NaCl}$ 、 $\text{CaCl}_2 - \text{NaCl}$ 及び $\text{MgCl}_2 - \text{CaCl}_2$ の相図で特性点の正確な組成と温度を熱解析及び示差熱解析で決定した。 $\text{CaCl}_2 -$

NaCl系は単純な共融系であり、 $MgCl_2 - CaCl_2$ 系では $CaCl_2$ 濃度の高い領域で、 $CaCl_2$ 中での $MgCl_2$ の固溶体が形成される。飽和の正確な限度は液化のために熱解析及び示差熱解析では決定されえない。

Mg電解槽の操作の自動化と連続制御 (C.A. 15820)

V. V. Krivoiuchenbo ; Tsvetnye. Metal 32, №3 ; 37~44
(1959)

抄録なし

Mgの電解製造 (C.A. 15827)

Edward J. Williams 他2名 ; U. S. 2, 888, 389. May 26, 1959.

Mgの電解製造の際にLiClは溶融Mgよりも密度小さな電解質をつくるために $MgCl_2$ に加えることが出来る。Mgは電解質の下であつめられ、従つて電解中に空気と接触することがさげられる。又陽極のClは過剰汚染なしにあつめられる。

真空中金属Mgの熱生成 (C.A. 15913)

M. V. Darkiyan ; Izvest. Akad. Nauk. Armyan. S.S.R.,
Khim. Nauki 12, №1, 25~36 (1959)

蛇紋岩, その他のMg鉱石から CaC_2 及びAlによつて加熱還元し真空中でMgを生成する方法の理論及び実験データが^(*)あてられている。

ソーダ製造用溶融塩電解槽 (C.A. 16770i)

F. E. Smith ; U. S. 2, 893, 940 July 7, 1959.

Downs型槽の構造上の改良が記されている。

金属ソーダの製造に対する電解浴 (C.A. 16771)

Y. M. Verblyunskii 外2名 ; U. S. S. R. 73, 556 Nov. 22,
1958.

NaOHが溶融せられ煨焼したソーダが溶体中に溶解せられる。400°Cをこえない程度に加熱せられ、395~400°で脱水せられ340°まで徐々に温度を下げる。

LiOH-LiCl および LiOH-NaOH 系の状態図

(C.A. 53, 17651a)

N. A. Reshetnikov 他1名; Zhur. Neorg. Khim. 3, 1433-8 (1958)

LiOH-LiCl および LiOH-NaOH の二つの系を調べた。示差熱分析による。両方とも二成分化合物を生じた。第1の系では $3\text{LiOH} \cdot 2\text{LiCl}$ と $\text{LiOH} \cdot \text{LiCl}$ の2つの化合物あり、固相中にも一つの化合物 $\text{LiOH} \cdot 2\text{LiCl}$ が生成したようであるが確認できなかつた。第2の系では2つの化合物、 $\text{NaOH} \cdot 3\text{LiOH}$ と $\text{LiOH} \cdot \text{NaOH}$ が生成した。

金属を溶融塩にとかした系列の起電力と 1:1 モル KCl-NaCl 溶液中での塩化金属の活量 (C.A. 53, 17723e)

S. N. Flengas 他1名; J. Electrochem. soc. 106, 714-21 (1959)

溶融した KCl-NaCl 1:1 モル溶液中での金属-金属塩化物の電位を Ag/AgCl 基準電極に対して測定した。各種温度で各種金属の起電力がこの特殊な溶媒に対して測定された。 Cl_2 電極を使用する実験によつて KCl-NaCl 溶媒に対する AgCl の溶解は理想溶液であることが判明した。他の塩化物の場合の理想溶液からの外れは融液中で化合物を形成することが原因である。この溶媒中で研究した塩類には3種類の形の挙動が見られた。理想溶液とこれから正及び負の方へ外れるものである。融液中で錯化合物ができることについて理論的な面を討論している。

マグネシウム (C.A. 53, 17864d)

Soberma, Société de brevets, d'études et de recherches pour le magnésium (Pierre L. Camescasse, inventor.); Fr. addn. 65,510, Feb. 28, 1956.

ドロマイト及び(または) MgO から高温で、真空中で回収するのに還元と凝縮器による Mg 結晶の収集を用いることができる。このときの反応は: $\text{Al}_2\text{S}_3 + 3\text{Fe} + 3(\text{MgO} \cdot \text{CaO}) = \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO} + 3\text{FeS} + 3\text{Mg} \cdot \text{フェロシリコン}$ を用いたら反応は: $\text{Al}_2\text{S}_3 + 3\text{Fe} + \text{Si} + 5\text{MgO} \cdot \text{CaO} = \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 +$

$5\text{CaO}+5\text{Mg}+3\text{FeS}$ 。例えば Al_2S_3 150, フェロシリコン(15%Si) 200, 煅焼ドロマイト480, マグネシア(90%MgO) 56, 螢石44kgを含有する原料をペレット化し, 1300° に0.005~0.01mm で加熱すると, 100kgの結晶ができる(80%の収率)。

マグネシウム塩のかん水から純粋水酸化マグネシウムの製造 (C. A. 53, 18415e)

Arthur W. Vettel 他1名; U.S. 2,893,840, July 7, 1959.

MgCl_2 の濃厚水溶液に $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の結晶種を入れて100メッシュの乾燥した 1250° で焼いてあるドロマイト(58%CaOと41%MgO)を加えて攪拌する。underflow は不純物として除去し, Overflow は $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を含有する泥漿として取出す。この過程で2層動かすと<1%CaOのごく純粋な $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が得られる。濾過器にたまる平均の速度は, 5日間の連続操業で水酸化物1300 g/sq. ft/min. の割合である。

真空高温法によるNa, Kの製造 (C. A. 53, 19319g)

N. M. Zuev 他2名; Zhur. Priklad. Khim. 32, 1373~7(1959)

Na及びKの真空高温法について, 小規模及び大規模のバッチ実験が研究された。粉末試料を $\phi(30\sim75)\times(30\sim40)$ のブリケットとし, 垂直容器に装填する。先づ常圧で 780° まで加熱する。次に急速に0.5mmまで真空にし, $800\sim950^\circ$ に上昇せしめる。最良温度はNa: $800\sim50^\circ$; K: $900\sim50^\circ$ であった。ブリケットはNaClまたはKClを基体とし, これにCaO, Na, K, Ca or Alの弗化物を含有する。還元剤にはSi, AlまたはこれらとFe-Siとの混合物を用いる。操業は10時間を要し, この中2時間は充填に, また2時間は炉からの要出しに費される。かかるバッチの収率はN: 84~5%; K: 62.0%であった。

珪酸塩鉱石からLi塩の回収 (C. A. 53, 19325g)

Metalgesellschaft Akt-Ges; Ger. 958470, Feb. 21, 1957(Cl. 121, 16).

Li silicate 例えばpetalite を $>1100^\circ$ で加熱し半融せしめ, これを鉱酸で抽出する。一例として, petalite($\text{Li}_2\text{O}43.0, \text{Al}_2\text{O}_3 17.97, \text{SiO}_2$

75.0, Fe_2O_3 0.35, CaO 0.18, K_2O 0.30, Na_2O 0.10, 灼減 0.64%)
を最高1220°で処理, 20% H_2SO_4 でペースト状にし, ロータリキルで300°に
加熱 H_2O で抽出することによって, Li_2SO_4 を収率96.9%で得た。*)

Langbenite から K_2SO_4 の回収 (C.A. 53, 19326g)

Wm. B. Dancy ; U.S. 2, 895, 794, July 21, 1959.

langbenite と KCl から K_2SO_4 を製造する方法の改良法として, 液から K
塩の回収を行った。

(c. f. C.A. 37, 1233^b; 48, 13182d)*)。

4. Be, Ti, Zr, Hf.

TiCl_4 - Si_2OCl_6 及び TiCl_4 - VOCl_3 系の氷結曲線

(C.A. 14665b)

Hiromi Nishida 他1名; *Kogyô Kagaku Zasshi*, 60, 1434~
5(1957)

冷却法によって TiCl_4 中に不純物として含まれる Si_2OCl_6 及び VOCl_3 を
除くために TiCl_4 - Si_2OCl_6 , TiCl_4 - VOCl_3 系の氷結曲線を求めた。
それらの共融点は-50°Cにて Si_2OCl_6 42mol, -95°Cにて VOCl_3 71
mol%にあることを認めた。

ルチルーカシテライト系の混合性 (C.A. 14665c)

N. N. Padurow ; *Naturwissenschaften*, 43, 395~6(1956)

既に先に解見された(C.A. 51, 17379f, 30, 2439₂) TiO_2 - SnO_2
系について, 更に900~1450°Cに亘るX線解析を行ない, 1350°C以上において完全
に混合されることを認め, その状態図を発表している。

K_2TiF_6 の物理的及び化学的特性 (C.A. 14670h)

V. G. Ponomarev 他 2 名; *Izvest. Vysshikh Ucheb. Zavedenii. Tsvetnaya Met.* №6, 78~83 (1958)

K_2TiF_6 は四つの変態を持っているが、 $20^{\circ}\sim 1060^{\circ}C$ の温度範囲においては安全な化合物である。その融点は $820\pm 5^{\circ}C$ で比重は $d = d_r = 2.057 - 0.00055(t_c - 870)$ で示される。但し、 d_r 本測定温度 (t_c) 内での K_2TiF_6 の比重を示す。電気伝導度は温度によつて $2.079\text{ ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ($920^{\circ}C$) から $2.463\text{ ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ($1000^{\circ}C$) と変化する。本測定内では K_2TiF_6 の K_2TiF_4 への分解は認められなかつた。 K_2TiF_6 塩の KF 及び TiF_4 への分解は無視出来る程度のものである。この塩の分解による TiO_2 の生成は $900^{\circ}C$ までの加熱では確認されなかつた。その時の重量減は僅かに 0.07% にすぎない。

四塩化チタンの還元 (C. A. 14790a)

Richard B. Head; *Australian*, 209, 985, Aug. 22 (1957)

$TiCl_4$ と H (又は Ar) との混合蒸気をアルカリハライドの溶融物の表面と電極との間の電弧へ吹きつける。 $TiCl_3$ が生成してその溶融塩中へ溶け込み、これはそのまま電解法による Ti 製造用の浴として利用される。

炭火石灰により四塩化チタンの還元 (C. A. 14866c)

Jay J. Scheldorf; *Univ. Microfilms (Ann Arbor, Mich)* L. C. Card No. Mic 59-839, 72 pp.

(説明なし)

ジルコニウム連続製造用の Ram 反応槽 (C. A. 14876g)

W. W. Dunham Jr 他 1 名; *J. Metals*, 11 438~40 (1959)

$ZrCl_4$ を加熱して非凝縮性ガスを除去し、次にこれを昇華させ第 2 室のコイル上へ緻密な $ZrCl_4$ を捕集する。この受器は予め秤量しておいて、重量変化によつてその捕集速度を調節する。同様の装置を併置して、一方で $ZrCl_4$ を昇華させて ram 反応室へ送る間に他方では $ZrCl_4$ を精製するようにする。反応槽は 6 吋直径の垂直型の管で、これをガス焔で加熱する。管は溶融した塩で満たされる。 $ZnCl_4$

の蒸気は連続的に円筒に沿って流下するようにしておく。

溶融したNaと棒状MgはZrCl₄を金属Zrに還元するために定期的に添加される。時々槌をおとして、Zrを底部よりとり出し易い緻密な形にする。その比容積は335 lb/ft²程度がよい。Zrはその組成が91%Zr, 3%Mg, 6%(NaCl + MgCl₂)の如き状態で得た収率はZrCl₄の90%以上となる。Zr粉末の粒度は30μ以下である。空隙は溶融した塩と残留Mgの混合体でつめられている。引き出されたものは切断され真空アーク炉用の電極となるように成型する。電極は消耗したら更に継ぎ足して長くする。このようにして得られるZr鑄塊はMg 100 ppm以下の純度で、Kroll法による物より優秀であり、靱性は熱分解法による物に匹敵する。この方法はスクラップの回収にも応用出来る。また反応槽へ適当な合金成分を添加すればZircaloy-2の様なZr合金を製することも可能である。

二塩化物の不整化反応による延性金属チタン (C. A. 14906a)

Richard H. Singleton ; U.S., 2,889,221, June 2(1959).

TiCl₃を700~800°Cに加熱することによって、固体TiCl₂とTiCl₄蒸気に分解する不整化反応を利用すれば、更にこのTiCl₂が1200~1400°Cにて部分的に焼結されたTi粉末とTiCl₃又はTiCl₄蒸気となる不整化反応を起して、良好な熱効率の蒸気にHを混合して、200°C以上に加熱した処へ流し混合割合TiCl₄の蒸気にHを混合して、1200°C以上に加熱した処へ流し(混合割合TiCl₄ > 2 > 2モル/H₂ 1モル)、200~400°Cに冷却すればTiCl₃が受器へ集められる。TiCl₃粉末は予め小片状にしておく。不整化反応槽は傾斜した密閉管で、Mo又はWで作られ、Cの様な抵抗体で外部より加熱し、内部にはスクリー型の補給装置をつけ、内容物を低部へ常に送り込み、こゝでバルブからTiを時々取り出すようになっていゝる。Arガスは室内を上方へ送り込まれる。粉末又は小片状のTiCl₃は反応槽の頂部より添加され、この部分は800°Cに加熱されていて、TiCl₄は蒸発して大気圧と等しい圧力となる。こうしてTiCl₄は外部へ取り出され、冷却凝縮して原料製造工程へまわされる。TiCl₂はスクラッパーで移動され、1200°C以上に加熱されている低部の分解室へ送られる。反応後のTi、TiCl₃などを含むTiCl₂はこの温度で部分的に溶融するから、常に攪拌しつゞけておく。TiCl₃やTiCl₄の蒸気はこの温度では1気圧以上の圧力となるが、Arガスの流れで上方の室へ送られ、Ti

Cl_2 はここで凝縮し、再び 800°C で不整化反応を起こし、 TiCl_2 となる。焼結した Ti 粉末は新しく送りこまれる Ar で 200°C 程度にまで冷却された縦方向のパイプ（水冷）を通って高温室から出て行く。このパイプは更に先の方で2個のバルブで閉止されている。

四塩化チタンの金属への還元におけるマグネシウムの有効な使用法 (C. A. 14906d)

Elbert C. Smith 他1名; U.S. 2,889,220, June 2(1959)

密閉した反応槽中で TiCl_4 蒸気を溶融 Mg を反応させて靱性 Ti を製造する Kroll 法で、 Mg の利用率は反応槽中の圧力が上昇するまで槽の上部から TiCl_4 を添加することによって80%以上にまで上昇される。その後は溶融 Mg の下にある溶融した塩溜りをとおして、底部から TiCl_4 を送入することによって完全に反応を進行させる。この溶融塩溜りの厚さは少くとも数インチとなるように反応槽は設計されていて、塩は Mg の融点以下で溶融するように NaCl 又は KCl と MgCl_2 の50%混合塩が使用される。一般に60~80%の TiCl_4 を Mg の上部より常法で添加し、それ以後95~98%までを、 Ti スポンジの表皮の下に溜っている Mg と直接反応するように塩溜り中へ差し込まれている管を通して圧入する。反応槽は他の一般法と同様に He , Ar などを充填し、反応温度は 1000°C 以下に保たれる。

一例として、 Mg の2241b を入れた場合の data を紹介している。反応は 800°C で開始され上方より6931b の TiCl_4 を4時間で添加して、温度は 900°C に保管されている。次に下方の管より1431b の TiCl_4 が1.75時間で添加される。このポンプの能力は 20 lb/in^2 で TiCl_4 の添加率は95.7%で止める。

得られた Ti スポンジ中には、4.7%の Mg が含まれ、これを HCl で処理して、溶融鑄造された Ti はプリンネル硬度125で、この場合の Mg の利用率は95%以上に達している。

Ti 電解精製：陰極研究と深浴電析 (C. A. 15818)

D. H. Baber, Jr. 他1名; U.S. Bur. Mines, Rept. Invest.

№5481, 11pp(1959)

規格外海綿Tiと粉碎スクラップから超純Tiの再生には、溶融塩電解精製技術が用いられる。此の報告は、電析のための陰極浸漬の深さをますことによりさらに大量をうる様な実験を記してある。第一の試験は陰極浸漬を8吋まで許すように最深14吋で12吋程の電槽中で行われた。この深さの制限は電槽底で陰極析出物と陽極Tiスクラップが接触しないようにするために必要である。此の電槽の容量は頂上入口を16×32吋直方形にひろげる本の附加陰極とり出し部分をもうけることで大きくすることが出来る。

【バイヤー法によるAl製造にもとづく】赤泥から溶融鋳滓をつくり利用すること (C. A. 15819)

Antal aradi ; Fe'mipari Kutató Intézet Közleményei
№ 2, 48~63(1958)

赤泥からTiO₂製造用の溶融鋳滓を豊富にするための既発表の方法を総括した。
(26文献)又之等の方法を比較して最適方法をしらべてある。(*)

溶融塩電解によつてえられる粗製Ti (C. A. 15828)

Sakae Takeuchi 他3名; Japan, 6212('58)Aug.9.

電析塊の方法をまし、携行する塩類量を減少する目的で溶融塩電解でTiをCu, Ni, Fe, Si, Pb等を共電析する。例えば30%CaF₂と70%MgF₂を黒鉛坩堝にとかしTiO₂とCu(10~30%Cu-Ti)を1050-1300°, 陰極電流密度100~900 A/dm²で電解浴中で電解する。坩堝とMoが陽極及び陰極として使用される。塊状合金により運ばれる塩類はたゞの0.05~0.5%であつた。純粋Tiはこの合金から便宜な方法で分離できる。

金属Ti (C. A. 15829)

Jchiio Egami; Japan 5506('58), July 26.

Japan 5503 で使用した電槽で隔膜をとりさり、陽極の上部を絶縁物で覆つて生成したMgを電氣的に接触することをさける。陽極で生成したTiCl₄は陰極で析出したMgと浴表面で反応して海綿Tiを生ずる。生成MgCl₂は浴中に溶融される。

金属Ti (C.A.15829)

Ichiro Egami ; Japan 5507('58)

隔膜型電槽で $TiCl_4$ は濃厚になり浴水準上にもうけた容器中にあつめる。 $TiCl_4$ の量が定値に達すると液体 $TiCl_4$ が導管を通して陰極室に導入される。導管中で液体 $TiCl_4$ は蒸発し、(加熱により)析出したMgと反応して海绵Tiをつくる。

溶融塩電解によるTiの精製 (C.A.15829)

Sakae Takeuchi 他3名; Japan 6213('58)Aug.9.

Tiの溶融塩電解に溶融Ti合金を陽極として使用する。記載された合金はTiとBi, Cd, Fe, Ni, Pb, Sb, Si, Sn及びZnの二成分系と, Ni-Ti(60~80%)とBi, Cd, Fe, Pb, Si及びSnの三成分系, Fe-Ti(80~60%)をBi, Cd, Ni, Sb, Si及びSnの三成分系, Si-Ti(95~90%)とBi, Fe, Ni, Sb及び錫の三成分系である。例えば溶融Ti3%Ni合金をKF50, KCl40及び K_2TiF_6 10%の溶融混合物を含む電槽底におき, 980~1050° 直流を加えて陰極上にTi結晶を析出する。

塩化物-弗化物溶融塩浴 (C.A.15829)

Pechiney-Compagnie de produits chimiques et électrometallurgiques ; Brit. 813,457, May 13, 1959.

Al精製用の浴組成, 又Ti及びZr精製用浴組成ものべてある。10部の AlF_3 を3部の $NH_4F \cdot HF$ とまぜ, たえず攪拌しながら400~500°に加熱しスパッタリングを生じないように操作初期に注意) 反応終期はbubblingの終息で示される。次いで温 AlF_3 をAl容器に冷却のためそぐ。その後 $BaCl_2$ とNaClと混合。Ti及びZrについても類似の方法をとり, Oを含まない浴組成のものをつくる。(*)

Beの塩素化による $BeCl_2$ の生成 (C.A.15837)

L.A.Frisanova 他1名; Sbornik Nauch Trudov Moskov. Inst Tsvetnykh Metal. i zolota i Vsoyuz. Nauch.

Inz.—Tekh. Obs. Tszetnoi Absti. №2593

Beの塩素化とBeCl₂のBe, Al, Fe及びSi塩化物の混合物からの分離(蒸溜及び再蒸溜)が行われた。炭素を含む物質の存在下でBeの塩素による直接塩素化が1200~1300°で行われることを明らかにし,その条件を詳細にのべた。原鉱はBeO 11.5, Al₂O₃ 18.0, SiO₂ 60.0, Fe₂O₃ 4.1%を含む。真空蒸溜の前にBeCl₂はFeCl₃ 0.6及びAlCl₃ 1.59%を含む。蒸溜後はFeCl₃ 0.12%及びAlCl₃ 0.086%を含んでいる。

溶融塩電解によるMg及びTiCl₄の製造 (C. A. 15829)

Ichiro Egami; Japan 5503('58) July 26.

85%のTiO₂と15%のピッチ, タール, ピッチ油, 黒鉛, コークス, 木炭の一種或は多種を用いてこねた混合物を煅焼して作った。陽極とFe陰極をMgCl₂とNaClを6:5の比に入れた溶融塩浴を含む電槽に用いて700°で電解する。直流200A, 6~7ボルトを加えて陰極でMg, 陽極でTiCl₄をつくり, TiCl₄は開口底をもつ絶縁隔膜によって分割された陽極室から導管によってとり出す。Mgの純度99.5%, TiCl₄の純度99.6%電流効率75%である。

高純度のZr金属 (C. A. 15940)

Hiroshi Ishizuka; Japan 1951('59) Apr. 9.

珪酸Zr原鉱を還元剤存在下に1000°塩素と共に加熱, 4000Kgの粗ZrCl₄を水5000ℓ, HCl 2500ℓに溶解90~100°で攪拌し濾過する。濾液は冷却するとZrOCl₂·8H₂O(I)をあたえる。(I)を水にとかし, NH₄CNS, NH₄OH及びiso-BuCOMeで処理しえたZr(OH)₂を300°に乾燥1000°で焼いてZrO₂(II)をうる。(II)をカーボン黒と混合して高純度のZrを還元してうる。

炭化チタン—炭化ハフニウム, 炭化ジルコニウム—炭化ハフニウム (C. A. 16673)

H. Nowotny 他3名; Monatsh 90, 86~8(1959)

炭化物は酸化物の炭化でつくられた。両系とも固溶相が存在する。ZnC—HfCに対しては, 混合炭化物の格子の拡りが考えられる。Hf hydride とCとから作った。

HfCは酸化物よりのHfCは格子常数が大である。

Zr-H系のダイヤトメトリー (C. A. 16673c)

L. Espasno 他 2名; Compt. rend, 248, 2003~5(1959)

精度のいいダイヤトメーターを用いて, $\alpha\delta$, $\alpha+\delta$ 相が見出された。熱膨脹係数の変化が認められた。 δ 相の d は α 相のそれより小であり, δ 相の膨脹係数は α 相のそれより大である。

溶体陰極での溶体中の塩化チタンの電解 (C. A. 16760e)

A. I. Ivanov 他 2名; Trudy Vsesoyuz Nauch-Issledovatel
Alymino-Magn Inst. 1957 40 380-7

$TiCl_3$ 或は $TiCl_4$ をMg浴からAg気流中でTiを溶体陰極(Zn, Cd, Pb, Al, Sn, Zn-Mg或は50%Pb-Mg合金)にとけ込ます方法が700°Cで陶器製容器中で行われた。最良の結果は, $KCl(40\%)-NaCl(40\%)-MgCl_2(20\%)$, $NaCl(44\%)-CaCl_2(36\%)-BaCl_2(20\%)$ で陰極電流密度20~300 amp/sq. dm. 極間距離60~90mmである。析出した粉末は97%のTiを含んでいる。

TiはAlと合金をつくるが他の陰極とは殆んど合金をつくらない。(2.5%Zn) 650~750°の間で温度の影響は少い。750°C以上になると電流効率は下降し, 蒸発による損失は増大する。電流の収率と原料の消費は $TiCl_3$ 浴に対して40~60%, $TiCl_4$ 浴に対して20~30%である。

チタニウム (C. A. 16771b)

C. H. Winter (E. I. du Pont); U. S. 2, 890, 112, June 9, 1959.

$TiCl_4$ がKroll法で2段還元せられる。第1段がNa次がCa-Mg合金である。この方法は二段還元で金属をうることで溶融三元副産物は520°CでDowns cell 中で電解すると二金属相がえられる。上部はNa層, 下部の重い相はCa-Mg合金で容易に分離出来る。下部合金は16%Ca, 84-Mgで1.5の比重を有しTiの低位塩化物の第2次還元に適している。

塩化ジルコニウムのMg還元速度 (C. A. 16867e)

F. G. Reshetnikov 他1名; Soviet J. At. Energy 4, 459~63(1958)

MgCl₂ + KClのレベルをCo⁶⁸で測定する。Mg法の速度はreaction crucibleの温度760~850°Cで上昇し、vaporizerの温度460~490°と共に更に急激に上昇する。Mg法の速度を決定する因子としてはvaporizerの温度、昇華の速度ZnCl₄の圧である。

塩素ガスで酸化ジルコニアを塩素化するときの熱力学

(C. A. 53, 17654d)

B. D. Vasilenko 他1名; Zhur. Neorg. Khim. 3, 1497~504 (1958)

Cl₂でZrO₂を塩素化する過程を熱力学的に解析した。高温(1000~1500)においても反応は一寸しか起らぬ。平衡においてZrCl₄の蒸気相中の濃度は小さい、そして温度が1500°まで上昇するあいだに僅かに増大する(0.2から2.7 vol.%へ)。500~1000°でZrO₂とCの混合物はClが10⁻⁷ vol.%で全圧が1気圧のときでさえも、Cl₂との間に平衡が成立しない。700°以下における支配的反応は： $\frac{1}{2} ZrO_2 + \frac{1}{2} C + Cl_2 \rightleftharpoons \frac{1}{2} ZrCl_4 + \frac{1}{2} CO_2$ 、そして700°以上で支配的反応は $\frac{1}{2} ZrO_2 + C + Cl_2 \rightleftharpoons \frac{1}{2} ZrCl_4 + CO$ 。

チタニウムの電解法による製造 (C. A. 53, 17732h)

Iral B. Johns; U.S. 2, 893, 935, July 7, 1959.

465g尿KFと772g-NaClの混合物をグラファイトールツボに入れて、密閉電槽中に入れる。真空槽を引いてから、Arを流し、750°に加熱する。塩類混合物が溶融すると、190gのTiCl₄をグラファイト管を通して溶液に加える。グラファイトールツボを陽極とし、Ni棒を陰極として、6Vの直流を加えて100Amp.が槽中を流れるようにする。陽極からClが出てくる。陰極に粒状の金属チタンが附着して生成する。一般にTiCl₄をアルカリ金属、アルカリ金属ハロゲン化物で少くとも10原子%Clと0.6原子%Fを含んでいる塩の混合物の浴へ気相を通して加えてやる。とけているTiの濃度は0.1~6.0原子%でF:Ti原子比を>6:1になるように維持する。

溶融塩電解によるTi (C. A. 53, 17733g)

Earl W. Andrews ; U.S. 2, 892, 764, June 30, 1959.

本法の装置はU.S. 2, 848, 397 (C.A. 52, 19623i) に記述されている、陰極にTi金属を析出せしめるために、Ti亜塩化物を含有する溶融塩浴を電解する過程に用いる装置を次のように改良した。即ち不透過性の陰極で2つの部分に、(浴の上部のみならず浴の上のふんい気から槽の天井までを)わけた。この两部分は陰極の底近くにある小さい穴のみで、液の内部で続いているだけである。

TiCl₄ は陰極の陽極側でない方に charge されて、そこで亜塩化物となり浴の中にとけこむ。陽極ではClが発生する。これは集められて槽から取出される。槽のふんい気で陰極の陽極側の部分にTiCl₄がないようにすることによって、この側えのTiの析出を排除又はずつとへらす、これはTiが陽極まで橋をかけて、短絡がおこらないようにするため。Tiはこうすることによって、ほとんど陽極の反対側の陰極面にのみ析出する。両電極間にTiのなくなるように両電極間の距離はせまくせねばならぬ。グラファイト陽極と耐蝕性Ni一系合金陰極、塩化物混合電解質が使用された。ことにより電解質としてLiCl 55, KCl 40, NaCl 5 mol. % で融点345°以上のものがある。TiCl₂は重量で3%位でなければならぬ。軸に陽極棒があり、これを囲んで円筒状の陰極のある、適当な構造について述べられている。

チタニウム (IV) の 砒酸 錯 塩 (C. A. 53, 17745d)

A. K. Babko 他1名; Zhur. Neorg. Khim. 4, 472~8 (1959)

TiO⁺⁺ と C₂O₄⁻⁻ を含む系の錯塩生成を紫外部の光学密度測定により研究した。等モル系の方法によって pH ≤ 1 の酸性溶媒中では最も簡単な錯塩 TiOC₂O₄ (K_{dissocn.} = 2.5 × 10⁻⁷) ができる。pHが増すと、錯陰イオン TiO(C₂O₄)₂⁻⁻ (K_d = 5 × 10⁻⁴) ができる。砒酸が過剰にあつて pH < 5 のときには TiO⁺⁺ イオンは水酸化物の形では沈澱しないことを実験的に確めた。

チタニウム (C. A. 53, 17870d)

Kenneth M. Hill 他1名; U.S. 2, 890, 953, June 16, 1959.

$TiCl_4$ を不活性ふんい気中で霧化したNa液体で還元するのであるが、その際に反応生成物が自由に流動できる、附着性のない形態になるような装置を使用するようにして、以後の過程のために装置から製品がすつと取出せることをねらったものである。反応生成物は殆んどTi金属とNaClであり、僅かに過剰のNaが伴はれてくる。Tiは抽出または真空蒸留技術によつて精製する。(U.S. 2,828,199(C.A. 52, 10853.h) 参照)

撰択的脱硫酸によるAlとBeの分離 (C.A. 53, 18410g)

M.R. Seshadri 他1名; J. Indian Inst. Sci., Sect B. 41, 462 7~13 (1959)

750°における無水 $BeSO_4$ と $Al_2(SO_4)_3$ の分解圧力は夫々365と900 mm.である。このことは SO_3 のふんい気中で撰択的脱硫酸を行うことによつてBeとAlの分離が行えることを示している。SiO₂管状炉を用いて SO_2 と O_2 の SO_3 への接解変成、および $Al_2(SO_4)_3$ と $BeSO_4$ 混合物の脱硫酸による分離の実験を行った。反応が逆に進行しないうちに平衡を凍結させる目的で、生成物は SO_2 および SO_3 gas ふんい気中で、空気で冷却したり、水中へ投入して急冷したりする。 $2NH_2SO_4$ で抽出してからAlとBeを定量した。装置と方法が記述されている。 $Al_2(SO_4)_3$ の約85%と $BeSO_4$ 1%が850°で分解してSgasの炉内で700°に冷却することによつて、無水塩混合物から分解生成する。水和硫酸塩を使用すると分離は完全でない。反応の平衡を凍結する方法と速度が $BeSO_4$ の分解に決定的な影響を及ぼす。 SO_2 と O_2 を SO_3 に変成する触媒の種類は分離にさしたる影響はない。

水酸化ベリリウム (C.A. 53, 18414f)

Pechiney-Compagnie de produits chimiques et électrométallurgiques (Jean C. Hutter, inventor); Fr. 1,130,111, Jan. 31, 1957.

Be-塩類のアルカリ溶液から結晶 β - $Be(OH)_2$ を沈澱させる。pHは7.5が最も良いが6.0と8.5の間に保持しておいて、Be-塩の溶液中へアルカリ溶液か NH_3 ガスを加える。温度は98~100°に維持する。これより低温で α と β の両型の混合物を生ずる。また、pHが8.5以上では非晶質の $Be(OH)_2$ が生成する。 β 型の結晶

で生成したものの密度は0.8~1.2であり塩の陰イオンを2~8%含有している。
 β -型結晶には70~5%Be(OH)₂と22.5~7.5%H₂Oを含有している。

酸化ベリリウム溶融体 (C. A. 53, 18418c)

Commissariat à l'énergie atomique.; Fr. 1, 129, 566,
Jan. 23, 1957.

275 Kg. Be(OH)₂ と 37.5 Kg. BeSO₄ · 4H₂Oを取ってペーストを作
って密度2.95の溶融酸化ベリリウムを作る。このペーストを1000°の炉中で灼熱
する。製品には硫酸塩陰イオンが存在しないことが検出された。

Ti の電解製造 (C. A. 53, 18699a)

E. W. Andrews ; U. S. 2,898,275, Aug. 4, 1959.

保護ガスを使用せずに陰極からTiを得るには、450°またはそれ以下のm.p.を
もつ混合浴(NaCl 0~20, KCl 25~50, LiCl 45~70%)からなる希薄
浴を用いるとよい。電解中温度は550°Cに保つ。この温度ではTiは周囲の雰囲気
に犯されない。

Ti の電解製造 (C. A. 53, 18699b)

G. E. Snow ; U. S. 2,898,276, Aug. 4, 1959.

Ti電解中のClの遊離のために耐火物を内張りしたNi-domeが腐蝕されるの
を防ぐには、bias current を用いてdomeのback e.m.f.を2.2Vに
保つとよい。(Cf. C. A. 52, 19623i)

Ti 電解中の塩化物の供給 (C. A. 53, 18699d)

Tadao Tomonari ; Japan. 9660('58), Nov. 6.

塩化物ガス例えばTiCl₄のシリンダー入口の外表面に適当な間隔をおいてフ
ランジを設ける。ガスはKCl, NaCl, またはTiCl₂等の溶融浴中へ、入口
の底穴を通じて導入する。ガスは壁に沿って上昇するにつれて、壁と最下部のフラン
ジによって囲まれた空間に集積する。ガスの一定量がフランジの穴を通じて再び浴の
中へ導入され、上部のフランジの空間に集積する。この操作は最後のフランジに至る

まで連続的に行われ、ガスは、入口と同軸の位置に設けられた出口を通過して穴から出て行く。ガスと浴との接触はこの方法によって増加される。

溶融塩電解法によるTi スポンジ及びスクラップの精錬

(C. A. 53, 18701g)

Tadao Tomonari Japan. 5954(58), Aug. 5.

3.6Kg sponge Ti (>2%Fe含有, 4~6mesh)をMgCl₂, NaCl, KCl (5:3:2)と10%TiCl₂の混合浴6.2Kgの陽極室に入れ、陽極とする。800°で電解し、9.2gの純粋なTi粒を得た。電流効率は94.5%, Brinell 硬度=71。

Ti の冶金化学 (C. A. 53, 18800g)

K. K. Kelley 他1名; U. S. Bur. Mines. Rept. Invests. 5490, 48pp. (1959)

TiCl₂を用いてのMg, Na及びH還元についての反応及び冶金についての報文である。熱力学的データが92表にまとめられている。88 references.

Ti の採取冶金の現状 (C. A. 53, 18800h)

W. J. Kroll ; Trans. AIME 215, 546~53(1959).

The 1959 Extractive Metallurgy Division Lecture. 17 references.

延性あるHf-free Zr の製造 (C. A. 53, 18807g)

W. E. Dennis 他1名; U. K. At. Energy Authority, Ind. Group R & DB (C) TN 184, 9pp. (1959) (Declassifies reprint)

原鉱からZr金属を製造するフローシートが示されており、特にHf除去についての方法は注意が払われ、延性Hf-free Zr製法として2方法が推奨されている。最後に、Zrの重要な化学的及び諸性質の一覧が与えられている。

耐火性金属殊にTi の製錬 (C. A. 53, 18835i)

K. J. Korpi 他 1 名; U.S. 2,890,952, June 16, 1959.

Ti の製造に際して、原鉱は石油炭または木炭で還元し TiC と Ti の混合物とする。この混合物は TiI_4 または $TiCl_4$ 等の Ti-tetrahalide と反応し、液態の dihalide となる。発熱体を差込み 600~800°C に加熱すると、dihalide は分解し純 Ti を生ずる。この方法は Zr, Hf, Th, W, V, Mo, U 等にも応用できる。

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

ニオブ酸塩の準安定性 (C. A. 14667d)

Arnold Reisman 他 2 名; J. Am. Chem. Soc., 81, 1292~5 (1959)

K_2O の 49.9~50.1 mol% (Nb_2O_5 残部) を含む試料を酸素トーチランプを用いて白金坩堝にて熔融する。その内極く少部を 10 mol 厚の白金箔上へ流し、再熔融し過剰ははじきとばし、次に白金箔の裏面より酸素を吹きつけて急冷する。急冷したものは繊維状の水に不溶性のものと、妙な可溶性のものとなりなる。後者は回折測定では $KNbO_3$ は全然認められなかった。繊維状のものは 76.55 ± 0.15 wt% の Nb_2O_5 を含み、その組成は $6K_2O \cdot 7Nb_2O_5$ に相当する。水溶性成分を再結晶させたものは、X線解析でも、示差熱分析でも $7K_2O \cdot 6Nb_2O_5 \cdot 27H_2O$ なる組成をしていることを認めた。それは $2K_2O \cdot 3Nb_2O_5 - K_2O \cdot Nb_2O_5$ 及び $K_2O \cdot Nb_2O_5 - 3K_2O \cdot Nb_2O_5$ などの二成分系で得られる $6K_2O \cdot 7Nb_2O_5 - 7K_2O \cdot 6Nb_2O_5$ なる準安定系を示すものと思われる。またこの相互作用は模型的な現象からの偏倚と直接関連するもので $K_2O - Nb_2O_5 - H_2O$ なる三成分系と無水系にまで拡張出来ることを示すものであろうと想像される。

Ge 又は Si の精製装置 (C. A. 15790)

Wm. Shochley; U.S. 2,890,139, June 9, 1959.

塊を黒鉛坩堝中に入れ、全体が真空密閉器内に入れてある。適当な表面加熱器によつ

て金属の熔融浴を希望温度に保ち、Ar 或はHeの様な不活性気体を蒸発するまでそれに吹きつける。目的物質がとけた後、ラジオ周波数のコイルで融点よりやや低い温度に増埧を保つ様に電力を下げる。又表面加熱器につないだ電力も除々にさげ熔融浴の大きさを小さくする。目的物がかたまると、液相に集まる不純物は小容積になって、移動する残りの熔融浴の中に入ってゆく。次いで新しい量を浴を多くするために加する。

Nb₂O₅の炭素による熱還元 (C. A. 15845)

P. R. Ge'f'd 他1名; Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Tekh. Nauk, Meti Toplivo 1959, №144~9.

使用Nb₂O₅は99.8%純度で少量のTi, Ta, K及びCaを含んでいる。Nb₂O₅ + 5C = 2Nb + 5COの反応は式のとおりすゝまず、NbC及び酸化物を生ずる。温度、圧を変化し、又K₂CO₃のような添加物を加え、黒鉛を使用すると、99.8%~99.8%純度のNbが1750~1800°、 5×10^{-3} mm Hg Fでつくられた。温度を更にあげるか、圧力をさらに下げるとNbO₂, NbO, NbC及びNb₂Cを含む不純生成物をうる。Nbの炭化物は全く数多い。

ホウ素 (C. A. 16768)

D. R. Stern 他1名(A. P. C. C.); U. S. 2, 892, 762 June 30, 1959.

3V以下でB₄C陰極と鉄陽極で375~1000°Cで塩化アルカリと弗ホウ酸3~5%で電解すると析出する。B₄C粒子をanodeとして鉄棒を陰極として、39% NaCl 60% KCl, 800°CでAr気流中でKBF₄(20%)が加えられる。2~3Vの電圧が加えられると、陰極に結晶性96.3%のBが析出する。

ホウ酸の連続テルミット製造方式 (C. A. 16770e)

D. R. Stern 他1名; U. S. 2, 893, 838, July 7, 1959.

電熱加熱装置を内蔵した石英管上にホウ酸を送りB₂O₃にまで連続的に脱水する。輻射熱の効率は非常に有効で70%以上が得られた。

Nb及びZrの低位ハロゲン化物 (C. A. 16780h)

I. E. Newnham ; Proc. Australian At Energy Symposium
1958, 128~31.

ZrからのHfの分離, NbからのTaの分離が記されている。これはZr, Nb
のハロゲン化物がZr, Af混合四塩化物, Ta, Nbの混合五塩化物から選択還元
により製造されることに基づく。NbCl₅とZrCl₄の還元は水素中で200°C以下
で行われる。

Nb₂O₅ の水和ゲルを脱水する3つの方法の比較研究

(C. A. 53. 17651b)

A. A. Mambetov ; Uchenye Zapiski, Kirovabad, Pedagog,
Inst. im. G. Zardabi 1956, № 4, 167~78.

水和ゲル中の水の研究の歴史を調べた。Nb₂O₅ の水和ゲルは(1)一定の大気圧下で
温度を変化させて, (2)一定の温度, 圧力で時間のみの函数として, (3)一定の温度, 成分
のもので, H₂SO₄ のうで水和ゲルを乾燥させて一定の水蒸気圧に保持するとき。
の3つの方法で脱水することができる。0.015mole/lのNb₂(SO₄)₅ を含む
溶液から2N, NH₃ 溶液で14~16°でpH 4~5で水和ゲルを作った。全水分含有
量は重量法で測定(600~700°で恒量になるまで沈澱を加熱する)(1)の方法で使用
されたのはNb₂O₅ · 2.3.4 H₂Oであった。水和ゲルは微粉にして, 直径0.2mm
のふるいを通した。4~5gを取って, 底の広いガラス容器に膜状において, いろいろ
な温度で恒量になるまで加熱した。脱水曲線(温度対n, n: Nb₂O₅ · nH₂O)は
滑かてどこにも段がついていなかった。これは水和ゲルにおける水の吸着を代表してい
る曲線である。化学結合は見出されなかった。(2)の方法は非晶質の物体は一定温度で低
い圧力の下では次第に安定な化合物へと時間と共に移行すると云う説に基いたものであ
る。試料は(1)と同じ方法で作られたが, 水を余分に取除いて, 出発物質をNb₂O₅ ·
1.3H₂Oとした。5-g, 試料を0.2mmのふるいを通し底の広いガラス容器に膜状
においたものを25.0±0.2°で研究した。24日間毎日一定時刻に水分の減少を調べ
た。始めは減量が多いが, スピードが急に落ちて7~8日でほとんど0となる。これは
一定の組成のあることを示しており, この組成が残りの16日間維持された。25°に
おける最終化合物はNb₂O₅ · 2.63H₂Oであった。残っている水は化学的結合水
であると考えられる。第3の方法は一定温度での脱水は大気中の蒸気圧によつて変ると

云々相律によっている。(*)

溶融炉滓からバナジウムの回収 (C. A. 53, 17864b)

Manufactures de produits chimiques du Nord, établissements Kuhlmann (A. Choissnard & G. Boutonnet, Inventors; Fr. 1,117,282, May 22, 1956.

V_2O_5 として5%まで含有している溶融炉滓からVを回収するために5~10%NaClを添加し800°に加熱し、 NH_3 (又は一部 Na_2CO_3) によつて緩慢にアルカリ性にしてゆき、 NH_4VO_3 を結晶させ、これを煏焼して純粋な V_2O_5 をつくる。

4 塩化 素と塩化アルミナ (C. A. 53, 18415h)

S. Ya. Fainshtein 他3名; U. S. S. R. 116, 226, Jan. 19, 1959.

それぞれの金属の塩素化によつて塩化物の製造。原料物質はAl-Si系合金やこの製造のときにできる屑である。原料は塩素化し、既知の方法でできてくる $SiCl_4$ と $AlCl_3$ を分離する。

純シリコン (C. A. 53, 18417b)

Yu. D. Gubanov 他3名; U. S. S. R. 116, 849, Jan. 19, 1959.

純Siの製造に SiI_4 の特殊容器での熱分解を利用する。容器は石英管よりなっており、これに石英棒が挿入されている。棒にはFeの心があり、純Siが凝着するように種がこれについている。棒は高周波で加熱される。そして種に凝着するSiの寸法が増大するにつれて徐々に降下される。

元素状珪素 (C. A. 53, 18417c)

Foord Von Bichowsky; U. S. 2, 893, 850, July 7, 1959.

装置の中心部はTaの波板の円筒から成立っている。これには加熱された反応物、即ち純粋なHと $SiCl_4$ およびscavengerのArのための入口がついている。波板のあるために、附着性のない金属表面に来る反応物に強力な渦が伝達される。反応は大體量的に進行し純粋なSiが凹状の壁のところに沈着しHClが流出する。

高品位珪素 (C.A. 53, 18418g)

Bell Telephone Manufg. Co., N.V.; Belg. 571,148, Mar. 12, 1959.

Belg. 532,054 に対する補遺。シランに H_2O 蒸気(0.1~1容量%)を加えて、不純物として存在するB化合物をすべて加水分解する。シランと H_2O 蒸気の混合物は少なくとも2.4時間室温でタンクの中に貯蔵しておく。

酸化ヴァナジウムの金属還元 (C.A. 53, 18796g)

W.E. Dennis 他1名; U.K. At. Energy Authority, Ind. Group R & DB(C) TN-117, 12pp. (1959) (Declassified Reprint)

Sをthermal boosterとして用い、 V_2O_5 のCa還元をポンベ中で行うことにより塊状のVを製造する方法を發展せしめた。化学用及び試薬用の純度の酸化物を用い、純Caまたは市販Caで還元した時、延性金属を得た。市販Caを用いた時 ZrO_2 を添加したが、Zrの添加が本質的なものであるかどうかは証明されなかった。種々の品位の酸化物から金属を製造するKg-batchが行われ、物理的、機械的及び適合性試験が試みられている。既に250gの金属片が得られたが、間もなくこの2倍の規模のものとなる。Kg scaleの製造用のポンベも製造されつゝあり、内張りについても研究されている。

金属によるNb化合物の還元 (C.A. 53, 18805h)

W.E. Dennis 他1名; U.K. At. Energy Authority Ind. Group. R & DB(C) TN-92, 6pp. (1958) (Declassified reprint)

Nb_2O_5 及び $NbCl_5$ のCa及びMgによる還元を研究した。使用したNb化合物の原鉱及び組成が変化したので系統的な研究は出来なかった。しかし、 Nb_2O_5 または $NbCl_5$ のCa還元によって延性Nbの製造ができた。Ca還元によって得たNb粉末のO含有量はMg還元のものよりも少量であった。また酸化物のCa還元によって得た金属粉末はMg還元のものより粒子は大きかった。

Silan の熱分解による高純度Siの製造 (C.A. 53, 18805i)

N. N. Murach ; Izvest. Vysshikh Ucheb. Zavedeni 2, №1, 99~105(1959).

950° 保護フラックス下でMg中に計算量のSiを導入して作ったMg₂SiをHCl水溶液、磷酸水溶液またはC₆H₆ または無水EtOH中にとかしたAcOH溶液によつてsilane に変えた。無水EtOH中のAcOH溶液(3.3%)が最良の収率を与えた(13.8% of Si in the Mg₂Si)。silane は石英チューブ、またはCu上、またはニクロム線上で650~800°で純粋なSiに分解された。それらは、黒い針状、極薄膜、褐色の無定形の外観を示した。

高温炭素還元によるVの性質 (C. A. 53, 18807b)

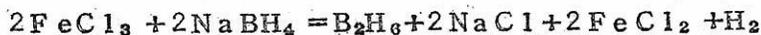
M. S. Makunin 他2名; Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Tekh. Nauk, Met. i Toplivo 1959, №2, 35~9.

真空中1200~1750°CでCによつてV₂O₅を還元してVを製造した。最後のC/O₂比の平衡値は焼結が起らない時は低くなる。生成金属はarc-meltし、800°で棒にロールしたC=0.1%, O=0.03%, N=0.03%を含み硬度は78 Rockwell B(R_B)であった。ロールされた棒の表面は0.1~0.2mmの深さまで酸化されていた。ロール工程で存在する液態V₂O₅は潤滑剤として役立つ。金属棒は加工硬化を起し、200 Vickers または85 R_Bの硬度となる。室温で90%冷製錬を行うと、90 R_Bに増加する。熱間ロールした棒は70,000 lb/sq. in.の強度をもち、表面が73%減少する。焼鈍によつて強度は40,000 lb/sq. in.に低下し、表面積は68%となる。Vは数種の酸による腐蝕が、Tiまたは18~8不銹鋼より一桁位遅い。

B-hydrides (C. A. 53, 19324a)

Wm. H. Schechter ; U.S. 2,888,326, May 26, 1959.

B-hydride 主にB₂H₆をAlkalimetal borohydride と還元性金属ハロゲン化物との反応によつて製造した。例えば



反応は乾式法で行つた。即ち、NaBNH₄上に220~320°でFeCl₃蒸気を導入反応せしめた。また湿式法で行うときは、エーテル中にNaBH₄を懸垂させ、これに

FeCl_3 のエーテル溶液を加えて反応させた。 -5° における収率は90%であった。

Diborane (C. A. 53, 19324b)

R. M. Adams ; U. S. 2, 888, 327, May 26, 1959.

metalhydrid または borohydride を Lewis acid と反応させるのに、反応物を $< 250^\circ$ で非活性混合溶融浴中にとかして行くと徐々に反応が進行し完結する。例えば、 AlCl_3 , NaCl , LiCl , KCl (モル比4:1:1:1) の混合浴 (63°) に NaBH_4 をとかし、 HCl または BF_3 ガスで処理する。

6. RE, Th, U

磁気と希土類金属 (C. A. 14618g)

J. M. Lock ; IRE Trans on Component Parts CP-6, 93~105 (1959)

参考文献 25 を含む総説。

溶融弗化ソーダ中のウランの蛍光特性 (C. A. 14685d)

Haydée Le Roux ; Nature, 183, 1180~1 (1959)

UO_3 , U_3O_8 , UO_2 , UF_4 , $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ などを NaF と共に空气中 1160° で溶融すると強い蛍光を発す。これを Ar 気流中で NaHF_2 とフラックスとして用いて溶融した場合には蛍光は発しないが、この Ar 中へ O を添加して行えば一般の場合と同様に蛍光を発す。一般の蛍光スペクトルは $5100 \sim 6500 \text{Å}$ に拡がり、ウラニール塩では $4600 \sim 6400 \text{Å}$ のバンドとなる。 Ar 中で $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, UF_4 , U_3O_8 を溶融したものの吸収は $290 \text{m}\mu$ に max があり、 $410 \text{m}\mu$ で急速に低下する。ウラニール塩では $450 \sim 500 \text{m}\mu$ の間に max があるが、これは不安定である。その蛍光特性は原料とは無関係であつて、原料を蛍光から推定することは不可能である。

セリウム及びトリウムの無水塩化物の製造 (C. A. 14806a)

R. Didchenbo ; Trans. A IMF, 215, 401~2(1959)

この新しい方法は $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ と塩化ピリジンとの複塩を作り、後にこれを乾燥 HCl 中減圧の下に熱分解するものである。この研究は2つの特徴を持っている。その1つはこの方法によれば酸塩化物を全然含まないことで、他の方法ではとても出来ない問題である。更に今1つはこの方法によればその過程において有機溶媒から再結晶法によって都合より精製されることである。即ちピリジンの塩酸塩を $EtOH$ に溶かしたものに $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ を懸濁させておいて、これを $EtOH$ で処理すれば、嵩高な結晶が得られる。この結晶は更にアセトンを加えることにより完全に沈澱してしまう。この白色の塩を濾過し、アセトンで洗って真空中で乾燥する。これは水に溶け $CeCl_3 \cdot py \cdot HCl \cdot 2H_2O$ として分析出来る。

次にこれをボートに入れ抵抗炉中ガラス管内に入れて乾燥した HCl ガスを流す。まず $100 \sim 150^\circ C$ にて大部分の H_2O が放出される。 $200^\circ C$ でピリジン- HCl が昇華する。最後に $300 \sim 350^\circ C$ に加熱する。そうすることにより無水の $CeCl_3$ が純白色の微粉末となってボートに残る。これは水に溶けて発熱し、完全に透明な溶液となる。これは酸塩化物を含まないことの最上の試験となる。この方法は $ThCl_4 \cdot 4H_2O$ の脱水にもそのまま利用することが出来る。

弗化ウランのカルシウムによるポンプ還元法での高純度金属ウランの製造 (C. A. 14865d)

R. W. Kewish 他7名; Trans. AIME, 215, 425~9(1959)

UF_4 をポンプ中で還元する方法で、軽金属不純物の含有量の少ない金属ウランの塊を製造した。まず還元用の高純度原料の製法についてその詳細が述べられている。得られたU金属中の軽金属元素不純物の含量の平均は下記の値以下である。

$Li 0.1, Be 0.1, B 0.1, C 25, O 70, Na 1, Mg 3, Al 2, Si 7$
(ppm).

その不純物の平均は次の通りである。

$Ca < 10, V < 10, Cr 2, Mn 6, Fe 50, Co < 5, Ni 8, Cu 1$
(ppm).

ThH₂ の金属トリウム中の溶解度 (C. A. 14874)

David T. Peterson 他1名; Trans. AIME, 215, 444~7
(1959)

ThH₂ のThへの飽和溶解度を試料の飽和化及び後の分析にて検出した。その溶解度は300°で1 atm %から800°で20 atm %以上にまで上昇する。この温度以上では溶解度のlogはThが高純度ならば絶対温度に比例して直線関係にある。ThH₂の溶解熱はcrystal bar Th中のH atom 当り7.9 Kcal, Ames Th中のH atom 当り6.6 Kcal となることを認めた。

溶融三臭化物中でのUの低級酸化状態 (C. A. 15818)

E. D. Eastman 他2名; U. S. At. Energy Comm. TID—
5290, Book 1, 175~81(1958).

Uの電解還元最適条件を決定する間にえられた実験資料は溶融UBr₃中に3価以下の低級酸化状態のUが存在すると仮定することによって説明される。他の説明も可能であるので、低級ハロゲン化物で可能なものを区別する実験が示された。又溶融塩中でのUの金属霧の生成或は溶融塩中での直接金属溶液の生成を区別する実験が示された。その結果はU—UBr₃系の液—固相平衡図の一部の構成を明にした。その相図でUは溶融三臭化物中にとけ、低級ハロゲン化物が液相に存在ならば、固相では不安定であることを示している。

Uハロゲン化物の電解 (C. A. 15818)

E. D. Eastman 他1名; U. S. At. Energy comm. TID—5290,
Book 1, 195~202(1958)

温度700°~900°Cで溶融塩中Uの四ハロゲン化物及び三ハロゲン化物の電解が研究された。空気中の酸素、耐火物及び電極材料との反応による重要な損失がおこる。四ハロゲン化物は電解操作がない場合でも酸化剤として特に活潑である。三価のU塩の電解的挙動としてはU³⁺よりも低級のUの酸化状態が高温で存在することを示している。

溶融塩電解中でのU—Uハロゲン化物対をもつ電池の起電力(C. A. 15818)

E. D. Eastman 他3名; U.S. At. Energy Comm. TID-5290,
Book 1, 162~7(1958)

電池の一半はU金属とその塩化物,他の一半はAg-AgClのような或種照合電極を用いて,高温に於けるガルバ電池の起電力を測定した。試みた数種の電池が記載されている。1170°Kでも又990°Kでも2.83ボルト/当量という値はUハロゲン化物対の電位としてもつともらしい値であると考えられる。

誘導電炉同調によるU金属中での炭素ピックアップの制御 (C. A. 15819)

J. W. Mahaffey ; U. S. At. Energy Comm. NLCO-768,
12pp. (1958)

元の金属とスクラップからUインゴットを製造する黒鉛誘導電炉の二種のもはインゴット中の炭素ピックアップをすてることのないことを示した。他の炉は1に近いpowerfactorをもつ前二者と同じimpedanceに同調すると同様に使用することが出来る。此の方法は炉操作の再現性をよく与えること,温度制御がうまくゆくとから使用された。

溶融塩電解によるUCl₄より金属U (C. A. 15829)

Masahi Kuroda 他2名 ; Japan 5512('58) July 26.

浴の融点をUCl₄(618°)の沸点より低くなるように浴組成を調整し且つ浴中UCl₄の濃度を10~90%に保つことにより,連続的に純金属Uをうる。そして,電解はUCl₄ 1300, KCl 830, NaCl 130及びLiCl 640gの溶融塩浴で2.0A, 6~9ボルト約450°で行われて純U575gをえた。電流効率は81%であった。

或種のUハロゲン化物混合物の製法と性状 (C. A. 15839)

J. C. Warf 他1名; U. S. At. Energy Comm. TID-5290,
Book 1, 120~30(1958)

U(IX)の2種のハロゲンを含む化合物がつくられた。4種ハロゲンの組合せ6種のものが可能であり少くとも各グループのうち1種の化合物がつくられた。UClF₃,

$VC1_2F_2$, $UBrF_3$, UIF_3 , $UBrCl_3$, VBr_2Cl_2 , $UICl_3$ 及び $UIBr_3$. X線回析図が大低の場合とられ、冷却曲線が臭塩化物のときつられた。^(*)

UF_6 から UF_4 への還元 (C.A. 15839)

I. B. Johns 他7名; U. S. At. Energy Comm. TID-5290, Book 1, 39~48(1958)

UF_6 の H, HBr, HCl, NH_3 , C_2H_4 及び SO_2 による還元が研究された。80° で HBr, 250° で HCl を作用させると最良の還元をあたえる。H は UF_6 を容易に還元しない。 NH_3 との反応は多分 $NH_4 UF_2$ と思われる錯塩を生ずる。 C_2H_4 の還元では UF_4 と C の混合物をあたえる。250°C で Ni 装置で HCl を使用する方法が推奨出来る。反応に適する装置がのべてある。

UF_3 の生成と性状 (C.A. 15840)

J. C. Warf; U. S. At. Energy Comm. TID-5290, Book 1, 81~90(1958)

UF_3 をつくるもつとも実際的な方法は UF_4 を U で還元することである。H₂ or 原子状 H で還元することも容易であるが。U- UF_4 混合物を H で 250° で処理すると U は粉末 UH_3 になる。1000~1100° にあげると反応は完結する。X線回析図がとられ UF_3 の構造が決定された。^(*)

UF_4 の U_3O_8 への変換 (C.A. 15843)

A. D. Tevebanch 他3名; U. S. At. Energy Comm. TID-5290, Book 1, 49~52(1958)

UF_4 を $(NH_4)_2 C_2O_4 \cdot 2H_2O$, NH_4NO_3 , NH_4Br 及び HIO_3 と溶解することによって U_3O_8 に変換する方法がのべられている。蓆酸塩だけでも満足である。蒸気と空気の混合物を 800°C で用いて UF_4 を U_3O_8 に変化する際に水熱法があたえてある。

La, Ce, Pr, Na 炭酸塩の熱分解 (C.A. 15844)

M. N. Ambrozhiy 他1名; Nauch. Ezhegodnik za 1954,
Saratov. Univ. Saratov, 486 (pub. 1955)

La, Ce, Pr及びNdの炭酸塩熱分解の過程が研究された。La, Ce, Pr及びNdの炭酸塩の分解の第一段の温度差は非常に近いが(460~513°), 第二段で相異なることが明かになった。PrとNd炭酸塩ではやゝ近いが, LaとCeとは温度差にかなり差がある。得られたデータは相解析のデータと一致する。

U 真空溶解用の黒鉛坩堝被覆について実験室的評価

(C. A. 15914)

Owille R. Magoteaux 他2名; U. S. At. Energy Comm.,
NLCO-759 39pp(1959)

酸化物及び炭化物被覆とこの被覆を黒鉛坩堝に応用する方法が実験室的な規模で評価されている。燻で spray したMgZrO₃ がU真空溶解用としてはもつともよい被覆であることが決定されている(*)

四弗化Uのマグネシウム還元

【ライニング材の選択における熱力学的考察】 (C. A. 16664-D)

W. G. O'Driscoll 他1名; U. K. At. Energy Authority. Ind.
Group. Hdq. R&DB (C) TN-2 3pp(1952)

不銹鋼製容器でUはMg還元により製造せられるが, 効率が低い。標準自由エネルギーがUF₄とThO₂, BeO, CaO, ZrO₂, Al₂O₃, MgOの間の反応に対して計算せられた。最も適当なものはThO₂かBeOである。

Uの弗化物

Ⅲ 弗素による四弗化ウラン弗化の速度論 (C. A. 16666b)

V. Y. Labaton 他1名; J. Inorg. & Nuclear Chem. 10, 74-
85(1959)

UF₄ + F₂ の反応が265~348°でスプリングバランスで測定せられた。固体表面におけるUF₆の生成はF⁻のUF₄格子へのmigrationにより行われる。

UF₄ の生成の速度は期待せられる如く gas-solid 反応の表面層の減少である。反応は温度に影響がある。Arrhenius 式から活性化エネルギーは 15.5~19.9 Kcal./mole. 反応速度と F₂ の分圧は直線的であるがガス流速に影響されない。UF₆ の生成は表面積の差に左右せられる。

U の 弗 化 物

三弗化塩素による四弗化ウランの弗化の速度論 (C. A. 16666-d)

V. Y. Labaton ; J. Inorg & Nuclear Chem 10, 86~93
(1959)

17~193°CでUF₄—ClF₃の反応が検討せられた。機構及び速度論はUF₄—F₂反応に類似する。反応速度は105°で最高148°Cで最小 温度と共にその後上昇する。17~58° 156~194でArrhenius 式を描くと活性化エネルギーは5.6乃至3.4Kcal/mole. である。各温度において、反応速度とClF₃分圧は直線的な関係にある。

濃硝酸によるCe(III)の酸化の速度論 (C. A. 16666-i)

R. W. Johnson 他1名; J. Inorg & Nuclear Chem, 10,
94~102(1959)

HNO₃によるCe^{III}の酸化は可逆的である。90~110°C, 12~16N HNO₃で生成した窒化酸素を中性ガスで除去して反応が検討せられた。速度論がCe^{III}とNO₂⁺の間の電子の移動に対して1次式として存在する。活性化エネルギーは8Kcalである。

臭化ウラン及び塩化ウランによる水の還元速度について

(C. A. 16667b)

E. D. Eastman 他1名; U.S. At. Energy Comm, TID-5290,
186~9(1958)

UBr₃とUCl₃が水と反応して生ずる水素量は、四価の状態へのUの酸化に対して必要な量と一致している。水と三ハライド物の反応速度はその製造方法により異なる。反応は両塩に対して、室温におけるよりも0°Cにおける方が早い。

U-O系のX線研究 (C.A. 16672c)

R. E. Rundle 他2名; U.S. At. Energy Comm., TID-5290
1, 131~40(1958)

Uの酸化物の構造が検討せられた。(1)UとUO間には金属相と, NaCl構造のUO,
(2)UOとUO₂の間には固溶限は少い。(3)UO₂とUO_{2.2}の間にはCaF₂構造の1
相がある。(4)UO_{2.3} U₂O₅の間には2相あり, disorder CaF₂構造 他は
U₂O₅でorthorhombic相である。(5)U₂O₅とU₃O₈の間は1相である。[*]

U-C系のX線研究 (C.A. 16672f)

R. E. Rundle 他3名; U.S. At. Energy Comm., TID-5290
1, 67~72(1958)

U炭化物について検討が行われた。常温ではUCとUC₂が存在する。200°C以上
でU₂C₃が生成せられるという理由はあるが室温に焼入れせられない, UCは面心
立方格子でa=4.951Å NaCl格子である。UC₂は体心立方格子a=3.52Å,
C=5.99Å U, CのUCへの溶解度は小でなければならない。UCの間隔は成分の函
数でないからである。[*]

U-O系 (C.A. 16672-h)

K. Q. Bagley 他1名; U.K. At. Energy Authority, Ind.
Group Hdq. R&DB(C)TN-41 (1959)

56文献の集輯である。

U-UBr₃系の平衡圧 (C.A. 16672-i)

E. D. Eastman 他1名; U.S. At. Energy Comm., TID-5290
1, 215~17(1958)

UBr₃中のU溶液中のUBr₃の蒸気圧はUBr₃のそれと近くU-UBr₃溶液
に対してRaoultの法則から正に偏倚している。4温度において測定せられている。

溶融塩中のUBr₃の溶解度 (C.A. 16672j)

E. D. Eastman 他2名; U.S. At. Energy Comm., TID-5290

1. 182~5(1958)

$\text{SrI}_2 - \text{UBr}_3$, $\text{SrBr}_2 - \text{UBr}_3$ 系が熱分析により検討せられ状態図が示された。

高温におけるUのハロゲン化物，酸化物，窒化物，炭化物の熱力学的性質 (C. A. 16676f)

L. Brewer 他4名; U. S. At. Energy Comm. TID-5290 219~68(1958)

Uのハロゲン化物，酸化物，窒化物，炭化物の熱力学数値が与えられている。表には m. p., 蒸気圧, 生成熱, 含熱量, エントロピー等が与えられる。^(*)

La_2O_3 及び $\text{La}(\text{OH})_3$ の生成熱 (C. A. 16677h)

H. V. Wartenberg. ; Z. anorg. u. allgem. Chem. 299, 227~31(1959)

La_2O_3 $\text{La}(\text{OH})_3$ の0.1N HClの溶解の熱量から La_2O_3 及び La_2O_3 の $\text{La}(\text{OH})_3$ への生成, 水和の熱量が 446 ± 2 及び $20.2 \pm 0.7 \text{ Kcal/mol}$ と示された。

電子分級による ThO_2 の粉末粒度の分布 (C. A. 16728g)

R. H. Berg 他2名; U. S. A. E. C. TID-7568 83~8(1958)

Coulter counter により ThO_2 の粉末粒度の分布が決定せられた。この方法では粒子は液体中に懸濁せられ, 試料はオリフィスを通して引かれる。間隔を一つつてはこばれるとき電極間の抵抗が変り, 電圧のパルスを生ずる。酸化物は $0.6 \sim 200 \mu$ でこの方法により決定せられた。

沈降法による酸化トリウム の粒度分布 (C. A. 16728i)

C. M. Boyd 他2名; U. S. A. E. C. TID-7568 56~66(1958)

ThO_2 の $2 \sim 5 \mu$ のものは, 重力沈降法により $0.05 \sim 2 \mu$ の範囲のものは, 遠心法で決定せられた。

熔融塩化物の電解によるU金属粉の製造 (C.A. 16761 a)

R.G. Canning ; Proc. Australian At. Energy Symposium
1958 115~22

熔融塩化物相中での酸化ウランの塩化物への変換が記されている。黒鉛-塩素反応における塩素吸収の収率は、温度と熔融物中のUの濃度に関係する。U金属粉は、Mg金属で沈澱せしめ後Mo陰極で電解する。不純酸化物の予備精製の方法は、 UO_2Cl_2 を含む塩化物浴から電解的に UO_2 が生成せられる。U中の酸素の定量は補遺に記される。

UO_3-H_2O 系中のU酸の存在 (C.A. 16674 g)

P.S. Gentile 他3名; J. Inorg & Nuclear Chem 10, 114~16
(1959)

$UO_3 \cdot 2H_2O$ 、 $UO_3 \cdot 0.8H_2O$ 、 $UO_3 \cdot 0.5H_2O$ は尿素と反応する。 $H_2UO_4 \cdot 2CO(NH_2)_2$ 。このU水溶液の化学について記されている。

T.B.P.による溶質 $M(NO_3)_3 \cdot 3TBP$ 、 $M(NO_3)_4 \cdot 2TBP$ 、 $MO_2(NO_3)_2$ 中の硝酸塩の性質 (C.A. 16777 i)

J.R. Ferraro (Argonne Natl. Lab., Lemont, Ill);
J. Inorg. & Nuclear Chem. 10, 319~22 (1959)

La, Ce^{III,IV}, Sm, Y, Sc, Th及び UO_2^{II} のT.B.P.の溶質が水和硝酸塩 $NaNO_3$ 、 KNO_3 、 CH_3ONO_2 と比較せられた。硝酸塩は水和せられたものより solvate されたものの方が対称的である。

トリウムとその化合物 (C.A. 16778 i)

D.I. Ryabchikov 他1名; Uspekhi Khim. 28, 408~35
(1959)

1957までの288の文献の集輯である。

揮発性のUのカーボニル塩の製造の試み (C.A. 16779 d)

G. Calingaert 他4名; U.S.A.E.C. TID-5290, Book
1, 350-63 (1958)

表記の化合物が種々な方法で製造せられた。即ちCOとUの直接の反応、 UH_3 とNiのカーボニル、KCN, Cysteine 存在におけるUのハロゲン化物とCOの反応、Zn Alkyls, butyllithium, Zn及びNaの如きGrignard 試薬による還元及びU pentacthylate 及びU borohydride とCOとの反応であるがカーボニル塩の生成は認められなかった。

UF₅—ウランの新しい弗化物 (C. A. 16781 d)

A. V. Grosse ; U. S. At. Energy Comm. TID-5290 1, 315-17(1958)

UF₄ がUF₆ 中で95—100° で20—100時間加熱せられると新しい弗化物が形成せられる。これは灰色から白色の固体である。この化合物は容易にUF₄ とUF₆ は低い圧の下でdispropornation を行うので、UF₄ · UF₆ と記する方が正しいとも考えられる。UF₆ の昇華及び融点以上である70°, 2~5mm Hgではdispropornation を行なわない。175~300°Cで2mmHgにては分解するUF₆ の除去は300~400°Cで完全である。UF₅ は水によりはげしく分解する。緑のUF₄ は容易にUO₂F₂ の溶液から分けられる。(2UF₅ + 2H₂O → UF₄ + UO₂F₂) このことは、四価と六価のUの分析に用いられる。UF₅ はUF₆ の如く空气中の湿度に敏感でない。

ハロゲン化ウランの製造及び性質 (弗化物を除く) (C. A. 16781f)

N. W. Gregory ; U. S. A. E. C. TID-5290, 2, 465~510 (1958)

弗化ウラニウムの研究については、他に記した通りである。ここでは次のUのハロゲン化物について詳細に述べている。UCl₄, UC₁₃Br, UC₁₂Br₂, UC₁Br₃, UBr₄, UC₁₃I, UC₁₂I₂, UC₁I₃, UI₄, UBr₃I, UBr₂I₂, UBr₃, UC₁₂I, UC₁I₂, UBr₂I, UBrI₂, UI₃, UC₁BrI, UOCl₂, UOBr₂, UOCl, UOBr, UOClBr当。38文献。

U₃O₈ の高圧酸素中での燃焼とUO₃ の結晶 (C. A. 16782 h)

S. Fried 他1名; U.S.A.E.C. TID-5290 2, 671-9(1958)

U_3O_8 又は無定形の UO_3 が30~150気圧の酸素中で500~750°Cで熱すると結晶性の UO_3 になる。結晶形は三つあり、六方晶型が不安定、最も安定なものは、硝酸ウラニルの煅焼で出来る。Mallinckroat の isomorphons である。(*)

UO_2 の U_3O_8 への酸化 (C.A. 16783e)

R. E. Demanco 他3名; Am. Ceram. Soc. Bull, 38, 360~2(1959)

500°以下の温度にて UO_2 から U_3O_8 への酸化は U_3O_7 の中間相の生成の後行われる。15文献。

TBPによる硝酸と硝酸ウラニルの共抽出 (C.A. 16785g)

T. Sato (Govt. Chem. Reseach Inst. Tokyo); J. Inorg. & Nuclear chem. 9, 188-90(1959)

$UO_2(NO_3)_2$ 5g/l が0.03, 0.95, 3.08, 4.90, 5.95, 7.12, 9.18, 11.07, 12.96-M HNO_3 から19, 39, 58, 93 vol % T. B. Pによる浸出が検討せられた。分離係数は6M HNO_3 で最高を示した。

U金属の製造 (C.A. 16864d)

F. L. Cuthbert; Australian At. Energy Symposium 1958, 102~10.

酸化物のCa還元によるUの製造 (C.A. 16864e)

R. H. Myers 他1名; Proc. Australian At Energy Symposium 1958 111~14.

酸化物のCa還元による実験室実験が記されている。約30%過剰が還元率を有効にするために必要である。時間と温度の生成物への影響, 又粒度分布について論議せられている。

ハイドライド法によるU粉末の製造 (C.A. 16864h)

J. W. Kelly ; Proc. Australian At Energy Symposium
1958 · 123~7

5 μ 以下のU粉末の製造用のU hydrid からの製造法及び装置について記載されている。Uのturning は水素化せられ、各温度において分解せられる。この様にして製造せられた粉末は焼結性が強い。この因子及びこれを除去する方法が論じられている。

六弗化ウランの双曲子能率と分子構造 (C. A. 53, 17608e)
Charles P. Smyth 他1名; U. S. At. Energy Comm. TID-
5290, Book 2, 437~40 (1958)

電子回折の結果はUF₆分子がやゝ非対称な構造であると見るとよく説明できる。(Bauer, C. A. 44, 5659c). そこで蒸気相における双曲子能率を測定することによって分子の形を推定することが望ましいと考えられた。UF₆蒸気の透電恒数を温度と圧力を変えて、測定して双曲子能率を計算した。小さい双曲子能率、 $< 0.5 \times 10^{-18}$ がある可能性が皆無ではないけれども、これが0であると見た方が合理的であるようである。このことから形が対称的であることがわかる。この結論は電子線回折およびX線回折とも一致していることが示された。

二つの温度で六弗化ウランの表面張力の測定 (C. A. 53, 17615a)
H. F. Priest ; U. S. At Energy Comm. TID-5290,
Book 2, 722-5 (1958)

毛管上昇法によってUF₆の表面張力を測定した。装置のスケッチあり、15 mmの穴のあいたPyrex ガラス管のなかにPyrex の毛細管を立てた。UF₆液は、充分注意して脱気したPyrex ガラスを侵蝕しないので、装置は清浄にし、乾燥し、350°に保持して 10^{-5} mm Hgで4日脱気された。昇華したUF₆はCell の中に入れられて、また真空中に保持されているうちに封入される。密度は65°で3.67で72.5°で3.62である。得られた表面張力は65°で17.66ダイン/cm 72.5°で16.48であった。CHCl₃とベンゼンの値と比較してみると表面張力の点からはUF₆も通常の有機液体であるとしてよい。

液状六弗化ウランの熱伝導度 (C.A. 53, 17615c)

Homer F. Priest ; U.S. At. Energy Comm. TID-5290,
Book 2, 726~33(1958)

液状UF₆は64.05°以上でのみ存在し、この温度での標準蒸気圧は、1140mm Hg.である。この化合物は非常に腐蝕性で湿気とたやすく反応する。特殊な密閉装置のスケッチあり、方法が述べられ、データが表になっている。液状UF₆の熱伝導度は72°で 3.83×10^{-4} cal. cm/°C. sec. cm²。これは冷板から熱板までの温度の平均の値であり、その中央が72°である。熱伝導度の温度係数は小であり、これを測定することはやらなかった。

溶融状ウラニウムの脱炭の熱力学 (C.A. 53, 17655b)

Rolf H. Weisser ; Energia nucleare(Milan) 6, 184~91
(1958)(in English)(cf. C.A., 53, 12124c)

溶融過程中にUのC含有率を0.1%以下に減少せしめることの可能性を熱力学的に検討した。そして実現不可能であることを確めた。だから、Zr金属で結合した非常にCの少いUを核燃料の製造に使用すべきである。

ウラニウムの化合物の熱力学的性質 (C.A. 53, 17655c)

Geo. E. Macwood ; At. Energy Comm. TID-5290 Book
2, 543~609(1958)

U, UC₁₃, UCl₄, UC₁₅, UC₁₆, UBr₃, UBr₄, UC₁₃Br, UC₁₃Br₂,
UC₁₃Br₃, U(IV)塩素酸塩, U(IV)一臭酸塩, UC₁₂Br, UC₁₃Br₂,
UC₁₃のI溶液, UI₃, UI₄, UC₁₃I, UBr₃Iを含む多数のU-化合物に
ついて、Radiation Lab. で得られた生成熱と平衡についてのすべての資料が発
表されている。(*)

不均等化圧の測定による中間ウラニウム弗化物の熱力学

(C.A. 53, 17655d)

Paul A. Agron. ; U.S. At. Energy Comm. TID-5290,
Book 2, 610~26(1958).

次に示されるU—F₆化合物上に於けるUF₆の不均等化の平衡圧が測定された。
α—UF₅(100~200°), β—UF₅(100~152), U₂F₉(225~320),
U₄F₁₇(270~350°).尚その上UF₆の転移点として125°, α—及びβ—UF₅
の圧力として1.76 mmが決定された。これらの測定値及び前記の熱力学的数値から
UF₄及びUF₆の生成熱, エントロピー, 各中間物の遊離エネルギーが計算された。

六弗化ウランの熱伝導度 (C. A. 53, 17656b)

Paul A. Agron他1名; U.S. At. Energy Comm. TID-5290,
Book 2, 627~50(1958)

UF₆(気体)の熱伝導度を熱線法で測定して次の値を得た。

$K = 1.45(1 + 0.0048t) \times 10^{-5}$ c.g.s. unit. この値は気体の粘性
値を熱容量からEuckenの式で計算したのとよく一致する。他の入手できる実験値
とも比較している。すべての実験値と計算値の平均が最も確からしい値であるとした。
すると, UF₆(気体状)の熱伝導度は

$K = 1.46(1 + 0.0042t) \times 10^{-5}$ c.g.s. units となる。13参考
文献。

溶融塩電解によるプルトニウムの製造 (C. A. 53, 17732f)

Morris Kolodney; U.S. 2, 893, 928, July 7, 1959.

純粋なPuがそのハロゲン化物ことにPuCl₃を溶融塩浴中で600~800°で
電解還元して得られる。利用した塩浴はPu, Ba, K, Na—塩化物の低融混合物
である。塩素酸塩とH₂Oは除去しておかねばならぬ。有毒なfumeの害が最も少く
てPuの粉末が作れるように600°ではガラス容器が使用される。Puのボタン状
の塊を作るにはMo, Ta, W, Ag, 又はCrNi—容器で800°で操作しなければ
ならぬ。浴のふんい気は酸化性であつては駄目である。すでにとかした, BaCl₂
1295, KC1 833, NaCl 567, およびPuCl₃ 1432 mgの粉末をモルツボ
中で600°Cで純粋なH₂(乾燥した)をVycor ガラスで覆つた中へ通しながら溶
かせ, モルツボを浴の陰極とする。周囲の炉によつて温度を800°にしてから0.25
-in.のグラファイト棒陽極をおろして浴につける。5 v. で2 Amp.の電流を20
分作用させて, Hの下で冷却する。75% Puからなるボタンができる。えらんだ浴

中での PuCl_3 の濃度は 30~40%。時間を長くするか、電流密度を大にすると (100Amp./in² まで)、Pu の収率が增大する。

六氟化ウラン中間化合物 (C.A. 53, 17743c)

P. A. Agron; U.S. At. Energy Comm. TID-5290, Book 2, 652~60 (1958)

UF_5 の同素体が 2 つ存在することが X 線回折と化学分析によって明らかとなった。 α -と β - UF_5 の生成条件を略述してある。もとは“黒色 UF_4 ”とされていた黒色 U 化合物は九氟化ニウラン、 U_2F_9 であると同定された。(化学分析と X 線回折より)。この化合物の生成条件と性質が与えられてある。 U_4F_{17} の組成を持つ新しい弗化物が化学分析と X 線回折により確立された。これを製造する条件が記されている。 U_4F_{17} の X 線回折図を綠色、単斜 UF_4 の X 線回折図と比較してある。

UO_2 粉末の製法と物理的性質 (C.A. 53, 17743e)

J. C. Clayton 他 1 名; U.S. At. Energy Comm. WAPD-178, 43pp. (1958)

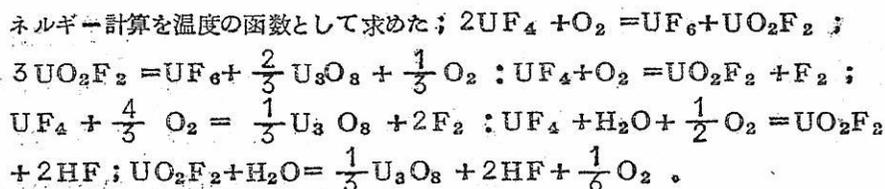
cf. Anderson, et al., C.A. 50, 7642b. UO_2 を 2 2 の異った方法で、 UH_3 、U、またはより高次の酸化 U、硝酸ウラニル、蓚酸ウラニル、2 ウラン酸アンモンから製造される。反応温度 150° から 1700°、時間は 2~150 時間、O/U 比は 1.85~2.14。高次の酸化物と塩類の製法も或程度調べた。 UO_2 の密度、表面積、気孔率、微晶の大きさ、粒径分布におよぼす化学的、機械的過程、温度、O/U 比などの影響を研究した。顕微鏡試験によって UO_2 の形と構造は製造法によって異なる。低温で製造すると (350°) 径の最も小さい微晶を作る (200A)。真比重は O/U 比および、もともになる高次の酸化物の比重によってきまる。外見的には密度と UO_2 の全表面積の間には関係がないようである。全表面積と粒径分布は、然しながら、そのもともになる酸化物の性質をうけついでいる。

4 六氟化ウランと乾燥酸素との反応：6 六氟化ウランの新しい合成法 (C.A. 53, 17744g)

S. Fried 他 1 名; U.S. At. Energy Comm. TID-5290, Book

2, 688~95(1958)

乾燥OとUF₄の800°での反応は2UF₄+O₂=UF₆+UO₂F₂。350°では急速な反応はない。これはUF₆の合成の新しい方法である。これではF元素を使用しなくてよい。反応をNi一管で行うときには、UF₆の収率は理論値の16~40%である。UO₂F₂は800°ではいく分揮発性でPtのボートから昇華してくる。UF₄を灼熱してU₃O₈とする通常の分析法の成功は(〜800°まで損失なしにできる)湿分によつてUF₄が加水分解で酸化物になるからである。以下の式の自由エ



硫酸ウラニウムとNaOHとの反応 (C. A. 53, 17744d)

Edward J. King ; U. A. At. Energy Comm, TID-5290, Book 2, 662~70(1958)

UO₂SO₄溶液にNaOHを加えると、始めに塩基性硫酸塩を生じ、これにNaOHを加えるにつれてNa⁺イオンが吸着される。Na₂O₂O₇は室温では生成しない。90°では過剰のNaOHによつて、始めにできていたU-化合物の沈澱がNa₂U₂O₇に変化する。Na₂SO₄の存在によつてもこの反応は殆んど影響をうけぬ。目的とするuranosic oxideはできなかつた。

鉍石および精鉍からウラニウムの回収 (C. A. 53, 17862d)

Eugene J. Michal 他1名; U. S. 2, 890, 933, June 16, 1959.

室温で起り、冷H₂SO₄溶液とこれにかしたMnO₂を酸化剤として用いる酸抽出法でFe⁺⁺イオンを触媒として用いる方法を原料からのUの回収に用いた。このようにして、砕いた(200メッシュ)鉍石で0.021%Uを含むものを青化法で金を除いた。青化した残渣はoverflowした液(pH=約2)で固形物25%を含むどろどろのものにする。この泥漿のpH(約3.5)によつてFeはすべて沈澱する。泥漿は1.5時間攪拌して分離槽に移される。このoverflowが最終の含有溶液であり、pH約6.5でMgOを使用して沈澱をつくる。循環系では80.5%の回収率が

得られる。処理する鉍石1 ton あたり、38.7ポンドの H_2SO_4 と4.6ポンドの MnO_2 が使用された。抽出段階において Fe^{+++} は0.3 g/l. の濃度で存在していた。

塩化第1鉄を用いて鉍石からUとRaの回収 (C. A. 53, 17863e)

Carl W. Sawyer 他1名; U. S. 2, 894, 804, July 14, 1959.

UとRaを鉍石から抽出するのに、粉碎した鉍石を85°まで、重量で1部の $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ を10部の水にとかしたもので抽出した。適当なのは65 mesh 通過まで粉碎して75~85°で鉍石中のU1ポンド当り2~1.5ポンドの水和塩類が加わるように十分な液量を用いる。抽出中に、 O_2 、 $FeCl_2$ と褐色の水和鉄の沈澱ができる。 $CaCO_3$ 又は $MgCO_3$ が鉍石の中になくときには HCl を加える必要がある。 $FeCl_2$ は空気を吹きこむことで再び $FeCl_3$ にすることができる。 $FeCl_3$ は HCl よりも抽出力が強い。温抽出液に $CaCO_3$ を加えてpH4.5~4.7としてFeとCuと少量のUを沈澱せしめることができる。この沈澱は次の原料にまぜて、溶液を $BaCO_3$ 粉末で処理してpH5.8~6.0として $UO_2CO_3 \cdot -H_2O$ を沈澱せしめる。Ra、CoおよびNiが溶液中の残存している、これは H_2SO_4 で処理してpH2.5としてBa-およびRa-の硫酸塩を沈澱させる。135gの65メッシュにした34% U_3O_8 を含有する鉍石を342mlの $FeCl_3$ 溶液(9% $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ を含む)で4時間80~85°で処理したあとで、132gの固形物を分別したら、溶液中には原鉍の96.7%のUと89%のRaを含んでいた。

トリウムからごく微量のウラニウムの分離 (C. A. 53, 17863h)

Nison H. Hellman ; U. S. 2, 893, 823, July 7, 1959.

UをThが100~10,000倍も多いような鉍石や、またはThが増殖炉のブラケットに使用されて中性子を吸収してごく一部のUに変換したようなものから回収すること。U-Th混合物を HNO_3 に溶解する、 NO_3 は全濃度4~8Nだけ加えられた、そしてUは溶液からエーテルと接触させて(20°で)取り出す。次で水中でUをエーテルから取り出す。どのような硝酸塩でも使用できる、しかし最もよいのは NH_4 、CaおよびMg一塩である。

Thの抽出を少くするためにpH1.5で酸の濃度は1Nまたはそれ以下が適当である。1N $Th(NO_3)_4$ と0.5N HNO_3 の濃度の溶液5mlを用い、他の種々の硝酸塩

を加え、10分間 $E t_2O$ で抽出するやり方で得られた最良の結果は全硝酸塩が5.5Nの濃度になるように $Mg(NO_3)_2$ を使用した液で抽出した場合の99%Uと0.31%Thの抽出であった。また全硝酸塩が5.5Nになるように $Ca(NO_3)_2$ を使用したときの抽出は96%Uと1.2%Thであり、7.5Nに全硝酸塩がなるようにしたものは96%と1.2%Thであった。Th(NO_3)₄だけを使用して全硝酸塩が5Nになるようにすると抽出率は32%Uと0.14%Thであった。

低品位鉍からウラニウムの回収 (C. A. 53, 17864b)

Harrison B. Rhodes 他2名; U. S. 2, 890, 099, June 6, 1959.

揮発性の塩化金属蒸気をアルカリ塩浴に通して、これをあとで酸で抽出して溶媒で抽出するやり方でその中のUを回収する方法。このようにして、低品位鉍を焙焼し(450~800°)揮発性有機化合物を除く、 $COCl_2$, CCl_4 , Cl_2 又は S_2Cl_2 を用いて600~1000°で塩素化する。こまかに砕けた固体(残渣)はサイクロン式分離器又は静電的沈澱器により700~900°で揮発性の塩化物と分離する。揮発性塩化物蒸気は700~1000°に保持されている溶融アルカリ塩と接触するように通過させる。溶融塩浴を次いで冷却し H_2O に溶解してから HNO_3 又は H_2SO_4 で酸性にする。Uは選択性のある有無溶媒で抽出する。例えばベンゼン又は $E t_2O$ を用いる。溶媒を除くと純粋なUが得られる。

精鉍から純粋^⑥弗化ウランの製造 (C. A. 53, 18412c)

W. C. Ruch 他3名; Nuclear Eng. Sci. Conf., 5th, Cleveland 1959, Preprint V-52, 26pp.

UF_6 が流動層反応装置を用いて、 NH_3 を溶解して直接還元し、 HF で弗水素化し、 F で弗素化することによって精鉍から製造される。この粗製品は分溜で精製される。装置の構造と操作の詳細が論議されている。

トリウムとウラニウムの塩類を水溶液から溶媒で抽出すること (C. A. 53, 18416a)

James C. Warf; U. S. 2, 883, 264, Apr. 21, 1959.

Thは稀土類の酸性水溶液から、水に溶けない磷酸アルキールを炭化水素で稀めた

もので抽出分離する。例えば、硝酸ウラニールを5.46N HNO₃の水溶液に溶かして20容量%の磷酸-3-Bu+80%ヘキサンの混合物で抽出する。各種の連続、不連続抽出法が使用可能である。同様に0.445M Th(NO₃)₄、3M Ca(NO₃)₂と3M HNO₃を含む水溶液相を磷酸-3-BuとC₆H₆の混合物で抽出した。

適当な溶媒と稀釈剤は濃HNO₃の作用をうけてはならぬ。そして以下のものを含む、：磷酸-3-Buおよび磷酸トリオクチル、酸性磷酸デオクチル、磷酸トリヘキシル、磷酸2水素オクタデシル。稀釈剤は揮発性が少なくて、粘性の低いもので引火点 > 35°、比重 < 0.8で磷酸アルキルと混合することが必要であり以下のものを含む；ヘキサン、ヘプタン、オクタン、C₆H₆および石油分溜物のあるもの。抽出剤として適当なのは稀釈剤に対して容積%で75~95%である。酸濃度、機械的攪拌の増大、5-10Nの塩析剤の添加によつて抽出効率が增大する。この方法はまた、モナズ砂からThの分離、RuからのUの分離、水溶液からのCe(IV)とPu(IV)塩の分離などにも利用できる。(C.A. 46, 696e; 53, 2557b)参照

モナズ砂の処理 (C.A. 53, 18416d)

Martin A. Welt 他1名; U.S. 2,849,286, Aug. 26, 1958.

モナズ砂からのTh, Uおよび稀土類の抽出法。モナズ砂は濃H₂SO₄で抽出され、稀土類とThは硫酸で沈澱させる。上澄液中に残存するUはoctyl pyrophosphoric acid (磷酸オクチル)で抽出される。

6 弗化ウラン (C.A. 53, 18416d)

Raphael Rosen; U.S. 2,894,811, July 14, 1959.

UCl₆は無水の気体状HFと60~150°で反応してUF₆を生成する。装置が記述されている。

Thへの水素の吸着及び拡散 (C.A. 18, 18590b)

D. G. Westlake; Univ. Microfilms (Ann Arbor, Mich), L.C. Card N. Mic 59-2426, 59pp.

陽イオン交換樹脂のクロマトグラフによる希土類元素、Zr及びその

他の元素よりThの分離 (C. A. 53, 18594b)

F. W. E. Strelow; Anal. Chem., 31, 1201~3 (1959)

AG50WX 12樹脂(200~400 mesh)のカラムを用いるときは, Thは4M-HClから吸着されるが, 希土及びZrは4MHClによつて溶離される。樹脂は灰とし, ThO₂として秤量, または, 溶液とし滴定する。Thは8N-HNO₃または10N-HClによつて溶離されないので樹脂を灰化する要がある。φ1.15 × 2.5cmのカラムで同量の希土及びZrの存在下で350mgThを処理し得る。曲線はMg, Fe, Ca, Ba, Ce, Zr, Th及びUの塩化物についてpHの函数としての吸着%が示されている。

溶融U-Th合金から核分裂生成物の除去 (C. A. 53, 18654c)

A. G. Buyers 他2名; Trans. AIME 215, 624~6 (1959)

See C. A. 52, 908i

アクチノイド元素の分離, 特にAm, CmのTh, La及Feよりの分離
(C. A. 53, 18677d)

L. B. Werner 他2名; U. S. 2, 894, 805, July 14, 1959.

LaとAmの硝酸塩(2500:1の比)を含む水溶液(13ml, pH 3.23)を0.2M 1,1,1-trifluoro-3-(2-thenoyl)acetone (I) in C₆H₆ 10 ml, で10分間処理する。C₆H₆ 40mlで洗滌し0.5NHNO₃ 1mを加え1時間処理する。HNO₃溶液は, 9.75%のAmを含有する。このAmは0.5%Laを含んでいる。一般にキレート剤としてfluorinated β-diketone が用いられる。(I)及び1-acetyl-3-fluoroacetone, 1-acetyl-3,3-difluoroacetone 等がよい。

水溶液からPaの回収 (C. A. 53, 18678a)

R. E. Elson; U. S. 2, 894, 806, July 14, 1959.

PaはPaを錯塩の形で含有している水溶液から溶媒抽出法で回収される。操作は, Paの抽出に適した範囲に水溶液の酸性度を調節しPa錯塩を含む水溶液と有機溶媒を混合する。次にPa錯塩を分解する。Pa ion は水溶液から有機溶媒中に抽出される。

この操作は特にPaが弗化物の錯塩として含有されている溶液に適している。Paの弗化物の錯塩を分解する試薬には $Al(NO_3)_3$ とNa-aluminate混合物が用いられる。

原鉱よりPaの採取 (C.A. 53, 18678b)

L. I. Katyin 他3名; U.S. 2,887,355, May 19, 1959.

ピッチブレントの硫酸処理液よりPaを採取する。これより濃縮したPaはHFにとかし、Amberlite IR-4の充填したカラムに吸着させ、 $NHNO_3$ で溶離する。7 $NHNO_3$ から (iso.Pr) $_2$ CO $_2$ で抽出、精製する。(*)

Pu-弗化物よりPuの製造 (C.A. 53, 18678f)

R. D. Baker; U.S. 2,890,110, June 9, 1959.

Pu-fluoride 1 mole に対し I_2 を0.3 mole 混合し、これに、Pu及び I_2 を還元するに要するより25%過剰に微粉Caを添加する。ポンベ中の空気はArで置換する。300°まで加熱すると反応は開始し、その後は加熱を止める。収率は90%であった。cf. C.A. 52, 14509d.

Hydrocarbon oil からUの回収 (C.A. 53, 18678h)

L. H. Gooch; U.S. 2,894,808, July 14, 1959.

多量のU弗化物殊に UF_6 を取扱う時、少量ではあるが、価値ある量の UF_6 が工程中の真空ポンプ油、滑潤油等のhydrocarbon oil中に浸出する。22,000 p.p.m.Uを含有するhydrocarbon oil 2ℓに1ℓのacetoneを混合し10~15分放置し、その後真空ろ過を行う。ろ液は< 5 p.p.m.Uの含有となる。

アクチニド元素の回収 (C.A. 53, 18680a)

H. H. Hophins, Jr.; U.S. 2,898,186, Aug. 4, 1959.

Ca-slagをHClガスで処理し、dil.HNO $_3$ で浸漬することによつて、U、Pu等のアクチニド元素を回収する。Puを含有するslag 1gを700~30°で3時間HCl気流中で処理し、冷却後0.01M HNO $_3$ 19mlで浸漬する。溶液(19ml.)中には7.4mg Puが含有される。同様の実験がU含有slagについても行われた結果、

収率は97%であった。

光分解による UF_4 の製造 (C.A. 53, 18710d)

D. Patnaik 他1名; Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A, 49, 200-2(1959)

高純度の UF_4 は HF または HNO_3 のアルコール溶液中の uranyl formate (I) または硝酸塩の光分解によって容易に製造される。(I)を飽和した38~40% HF アルコール溶液を直射日光に曝すと、 UF_4 は15分位で沈澱しはじめる。 NH_4HF_2 存在下で光分解を行うと、 $NH_4F \cdot UF_4 \cdot H_2O$ が得られる。

Pa の化学 V. Pa, Nb 及び Ta の抽出の比較 (C.A. 53, 18713e)

T. Casey 他1名; J. Inorg & Nuclear Chem. 10, 289-305 (1959); cf. C.A. 53, 15757d.

HCl 溶液から Diisopropylcarbinol による Nb, Ta, Pa の抽出が HCl, H^+ , Cl^- 及び添加 F^- 濃度に対し比較されている。また、 Br^- , SO_4^{--} , 及び $C_2O_4^{--}$ 溶液からの Pa の抽出も報告されている。結果は溶媒抽出理論 (Irving, et al., C.A. 49, 14437d) によって論ぜられている。

炭素鋼中の Ce の性状 (C.A. 53, 18812c)

R. H. Singleton; Trans. AIME 215, 675-9(1959)

一定量の S を含む C-steel に Ce を加えて真空精錬した後、O 及び N の雰囲気曝す。金属組織学検査及び電解分析等によって検討した結果、Ce は主として Ce-sulfide として存在することが認められた。

U の回収 (C.A. 53, 18832b)

J. R. Menke; U.S. 2, 896, 930, July 28, 1959.

酸を消費する物質を含有する U 鉱を錯イオン形成剤及び酸化剤を含む冷アルカリ金属炭酸塩水溶液で処理する。U は通例の方法で浸漬液から回収される。

U の抽出 (C.A. 53, 18836b)

R. D. Kesler 他1名; U.S. 2897045, July 28, 1959.

Carnotite 鉱を10%NaClと1%Uにつき5%の V_2O_5 と共に焙焼し、アルカリ炭酸塩(I)で浸漬してUを抽出する。(I)中におけるUの良好な溶解度は、 V_2O_5 の代わりに Na_3PO_4 , pyrite, SO_2 , または P_2O_5 を用いても得られる。

黒鉛の熱処理中における希土類元素の発生 (C. A. 53, 19220h)

P. Lèveque 他3名; Ind. Carbon and Graphite Conf. London 1957, 544~7 (Pub. 1958).

バール中における活性化により、黒鉛の中にDy, Eu及びSmが発見された。黒鉛を酸蒸気流中で燃焼させ、その灰を HNO_3 に溶解する。この溶液を照射し、希土を求め、種々の黒鉛について希土の量を求め比較している。

Uの同位元素の分離及び UF_6 の工業化学(C. A. 53, 19320d)

D. Massignon; Energia nucleare (Milan) 2, 309~11 (1958).

遠心分離法、超音波法等の分離法の大要を説明し、これらの方法が緩慢な分離の為に、気相拡散法に経済的に匹敵するものではないとの結論に達している。

UCl_4 (C. A. 53, 19329d)

United Kingdom Atomic Energy Authority; Brit. 812, 121, April 22, 1959.

UO_2 , U_3O_8 , UO_3 を 450° で CCl_4 蒸気で処理し結晶の暗緑色 UCl_4 を製造した。廃ガス中には $COCl_2$, CO_2 及びCl(UO_3 と U_3O_8 を含む)が検出された。 $COCl_2$ はかなりの量が CCl_4 にとけ、酸化物と反応して UCl_4 を生ずる。かくして、所定量の CCl_4 を用い 450° 4時間の反応で UO_2 600g から UCl_4 844gを得た。 UCl_4 の66%は結晶粒の大きさが10~60 mesh(U.S. Sieve Series)であり、真空装置の使用に適した。

7. ハロゲン

リチウム、ベリリウム及びウランなどの弗化物の混合溶融塩の密度と粘度 (C. A. 14667c)

B. C. Blanke 他3名; U.S. At. Energy Comm., MLM-1086, 90pp(1956).

$\text{LiF}-\text{BeF}_2-\text{UF}_4$ の三成分系の比重を、種々の組成について、既知容積の固体を 900°C までの流動域の温度内にある溶融塩中へ浸漬して、その重量の減少を測定する方法で求めている。粘度は同上の温度範囲内で同心円筒粘度計によって測定している。

溶融弗化物中での測定用の基準電極 (C. A. 53, 17724c)

Roberto Piontelli.; *Atti accad. nazl. Lincei, Rend., Classe sci. fis., mat. e nat.* 26, 18~20(1959)

(cf. C. A. 50, 8346g.) 前のもより、新しい型の Al-電極がずっと優れている。これは焼結アルミナの容器(例えば、うす丸い底の円筒)をグラファイトの層で取囲んだものである。底には少し Al を入れて浴(例えば水晶石)で覆っておく。浴は Al_2O_3 を過飽和させておく、容器とグラファイトの壁に小さい穴をあけて外側の浴との連絡をする、この浴には電極が立っている。W(その殆んど全長にわたって小さい端のひらいた焼結アルミナの管で保護されている)の一方の端が Al にふれていて他の端が測定装置に連絡している。 Al_2O_3 の過飽和している浴を使用することにはいろいろの利点がある:(1)電極の化学組成がよく判っている。(例えば $\text{Al}/\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$ を Al_2O_3 に飽和させたもの)電流密度が高いときでも事実上可逆的であること、 Al_2O_3 が余分にあるために金属と浴との反応が避けられるばかりではなく(これが Al 電極の不安定さの最も大きい原因である)、電流を取出すことによる濃度分極効果をぐっとおさえることができる。(2)容器壁の侵蝕は最少である。かなり長い間外側の濃度変化が無視出来る。(3) Al_2O_3 以外は外側と内側の浴で同一組成のものを用いることにより、液の junction potential を最少にする。これがあると電極の働きがよく邪魔

される。過電圧測定のために基準電極をおく位置は以下の点を考慮して測定電極から充分分離してやらねばならぬ。(1)電極自身に電流密度分布があるため、(2)その表面上への電着速度による障害。測定される過電圧には抵抗による低下と、濃度分極が含まれているが、これらは別々に決定することができる。

(Rend. Ist. lombardo, sci., Pt I, 92, 367(1958))

8. 耐火物，硝子，slag.

黒鉛の熱膨脹 (C.A. 14629h)

Eitaro Matsuyama; Tanso, 7, 12~15(1958)

常温から800°Cに亘って黒鉛の粉末試料のX線回折図を撮った高温X線回折写真器について述べている。黒鉛の層間距離の測定にはセイロン黒鉛の(008)の線を利用してゐる。次の様な実験的構造が得られている。

温度(t°)に対するC軸方向の格子常数(C in KX)の変化は、

$$C = 6.6918 + 16448 \times 10^{-6} t + 20.45 \times 10^{-9} t^2$$

である。

電子管でのガラスの電気分解 (C.A. 14679h)

Fritz Engel; Vacuum-Tech., 8, 44~7(1959).

電子管中での放電でガラスが電気分解される。即ち横にそれた電子がガラス容器にぶつかるとその内壁に正電荷を与える二次放射が起り、この正電荷を帯びたガラス壁と負電荷を持つ導線との間に電場を生じる。従つて Na^+ イオンは鉛ガラスの陰極部ばかりでなく他の部分においてもガラス中の PbO を金属鉛に還元する。この様な障害を防止するためには、電子が横にそれないように又ガラス中のイオンの流れを出来るだけ少くするように設計せねばならない。

溶融鉄と石灰の飽和したリン酸塩スラッグとの間におけるリン酸素の平衡 (C.A. 14867i)

Helmut Knuppel Franz Oeters 他1名; Arch. Eisenhüt.,
tenw., 30, 253~65(1959)

鉄,石灰を含むFe(II)-酸化物-リン酸石灰系のスラグにおけるPとOとの
の平衡について研究している。1600°Cにおいて4%のSiO₂や4%SiO₂+4%
MnOを加えた場合はCaO-FeO(61%FeO)なる縁端系からスラグはFeO
8%に下がり石灰で飽和される。また更に低いFe含量の場合ではP含量は高くなり
tri-, tatra-リン酸カルシウムを含み,石灰は飽和状態ではなくなる。
その外Fe含量とP及びO含量の関係を述べている。(*)

溶融耐火物製造の物理化学的原理 (C.A. 16497)

N.V. Solomin; Fiz. Khim. Osnovy Keramiki Sbornik
1956, 359~75.

溶融物から鑄込みによつて製造される溶融耐火材料の技術の特異性が特に粘度,対
流,結晶(結晶の成長速度,大きさ,形態,添加物の影響,空孔の生成),還元反応
(Fe-Siの生成)及び鑄型のアンニリングの点から論ぜられている。溶融耐火
材料の分類した種類についての或る特性に関する資料がのせられている。沸点(2230°)
における溶融SiO₂の粘度(計算値)は約1350ポイズである。

スラグ結合分質 (C.A. 53, 18836b)

A.M. Shchepetov 他1名; U.S.S.R. 117, 259, Feb. 6, 1959.

高炉スラグ, 硫化鉄銹焼滓, fuel dust, 銹石粉をボールミルで混合粉碎して
スラグ結合物質を得る。

9. そ の 他

第化マグネシウム坩堝の製造 (C.A. 14595e)

W.E. Dennis 他1名; U.K. At. Energy Authority Ind. Group
Hdq. R&DB(C)TN-88, 11pp.(1954)

MgF₂ へ-200メッシュのCaF₂を2%添加して坩堝を成型する。MgF₂は粉碎前に6N-HClで処理し、これによつて圧縮強度が約6倍向上する。またCaF₂の代りに1モル%のLiFをMgF₂へ添加することにより、圧縮強度を330 lb/sq. in. から6270 lb/sq. in. にまで上昇することも出来る。

タングステン低級塩化物の熱力学 (C. A. 14619b)

S. A. Shchukarev 他2名; Vestnik Leningrad Univ. 14, № 4, Ser. Fiz. i Khim. № 1, 120~31 (1959).

150~800°CにおけるWCl₅の蒸気圧を測定している。その結果はdimerの存在を示していることより重合反応の熱力学的特性を算出している。 $(W_2Cl_{10})_{vap} = 2(WCl_5)_{vap}$ なる関係よりWCl₅の不整化反応は $2(WCl_5)_{vap} = (WCl_4)_{vap} + (WCl_6)_{vap}$ である、WCl₄の不整化圧を300~600°Cに於て求めるが、その反応は $3(WCl_4)_{sol} = (WCl_2)_{sol} + 2(WCl_5)_{vap}$ で蒸発と同時に起ることを認めている。更に各温度におけるCl:Wの比は、360°:4.95, 370°:4.93, 380°:4.95, 540°:4.1, 560°:4.2, 570°:4.5, 580°:4.5, 590°:4.3, 600°:4.4である。

その他D/P, 各種反応の ΔH , ΔS° 等を報告している。^(*)

Finite problem 法によるAgの自己拡散に関する観察 (C. A. 14626b)

S. D. Gertsriken 他1名; Fiz. Metal. i Metalloved., 6, 89~94 (1959)

銀箔を約40μの厚さに圧延したものへ、放射性Agを数μの厚さに電析させた。これを650~900°Cに加熱して自己拡散を研究した。その方法はG. & Lozovikの方法(C. A. 52, 13353d)に準ず。自己拡散係数 $D = 1.08 \exp(-44800/RT)$ cm²/secで他の研究者の値とよく一致する。

溶融塩熱電池 (C. A. 14772d)

Renson R. Sundheim 他1名; J. Phys. Chem.

Ag/AgNO₃/Agなる組合せの電池熱電位を測定した。その $\frac{\Delta\phi}{\Delta T} \times 10^4$ の値は次の通りである。240.0°, 330; 264.1°, 347; 284.4°, 352; 307.6°, 344。

正の値は2つの電極より高温にある方を正として示したものである。熱電位に寄与する因子について解析し、さらに測定値の意義についても考察している。

ゲルマニウムの製造 I

LiAlH₄とGeCl₄との反応 (C. A. 14805 f)

E. D. Macklen; J. Chem. Soc., 1984~8(1959)

4-ハイドロフラン中におけるLiAlH₄の反応によるGeH₄の最高収率は40%である。GeH₄の生成は高温程良好である。収率の低下はHGeCl₃の分解及び別生ずるGeCl₂とLiAlH₄との二次的な反応に起因するものである。

インジウム(Ⅲ) 沃化物の製造 (C. A. 14806 d)

A. Angerstein 他1名; Angew. Chem., 71, 162(1959)

30gのInを正確に採り、1.3ℓの無水C₆H₆中へIの38.5gを加えたものと混合し、4~6時間これを還流煮沸して、その液を完全に橙黄色透明にする。この温液を傾斜法によつて不溶物を分離し、黄色結晶の出るまで濃縮する。この混合物は空気中の水分よりCaCl₂管にて保護する。吸引濾過、C₆H₆で洗滌後P₂O₅真空デシケーター中で乾燥する。

収率はIについて84%である。

ニッケル- , コバルト・フェライトの水素による還元 (C. A. 14809 f)

M. G. Zhuravleva 他2名; Zhur. Priklad. Khim., 32, 1159~61(1959)

NiO+Fe₂O₃及びCoO+Fe₂O₃を3時間1200°Cに加熱して得られたフェライトのX線分析結果によれば、それらは若干未反応の酸化物が残っている事が認められた。しかしこれを30時間加熱すれば均一となった。この後者を密閉循環系中で300~500°Cに加熱してH₂で還元してH₂Oの発生と共にこれを液態Nトラップに集めればspinelはなくなる。即ちフェライトは均一な化合物として作用するもので、決して酸化物の混合体ではない。

高純度プルトニウム金属の製造 (C.A. 14874b)

K.W.R. Johnson ; J. Inorg. & Nuclear Chem. 9, 200~3
(1959)

94~276 ppmの不純物を含む α -相Pu金属を、2回の過酸化水素沈澱、HF処理、
沃度法Caによる還元を経て製造している。

9.5原子%のFeを含むPu-Fe共融体の熱伝導度 (C.A. 15742)

J.E. Deverall ; U.S. At. Energy Comm. LA-2269, 62pp.
(1958)

Pu-Fe共融体の熱伝導度が液体及び固体の状態で外套円筒装置を真空操作下にも
ちいで測定された。この装置は寸法入りで絶対測定の工夫をし304型の不銹鋼で検査し
た。補正部分としては100~500°Cの範囲で熱伝導度を測定し、10°Cに対する公表値と
根本的に一致することが見出された。固態では220°Cで0.034 cal/cm.sec.,
400°Cでは0.043 cal/cm.sec.であり、溶融態では、420°Cで0.043, 520°C
で0.046であった。この曲線は+の温度係数をもってlinearであるようである。

銅溶融用の銅芯をもつ電炉の炉床石 (C.A. 15820)

V.K. Piotrovskii 他2名; Tsvevnye Metal. 32, №4, 74~8
(1959)

実験誘導炉中でのCuの連続融解の試験の結果、主に高ボーキサイト耐火物と石英
よりなる半酸性床煉瓦で分割物張出し板によつて半乾塊を空気圧搾でつくる煉瓦が便
利であることを示した。

溶融電解用炉 (C.A. 15828)

Günther wendt 他1名; U.S. 2,892,767, June 30, 1959.

抄録なし。

溶融硝子抵抗体を加熱要素とする電気炉 (C.A. 15830)

Franz Bandel 他1名; Ger.(East) 14,373, Feb. 27, 1958.

加熱要素はSiO₂ 50, Na₂O 20~30, Al₂O₃ + TiO₂ 10~30及び

他の添加物 Zn を含まないもの 10% までを混ぜた硝子状塊をみたしたコランダムの
櫃よりなる。円筒電極が水平に壁を通して櫃の底に至るように降ろし、約 10mm の硝
子で覆つてある。此の加熱要素を例えば本 2 列を炉の両側に設け並列に電気接続す
る。加熱要素は容易にとりかえうる。

硼炭化物をつくる Mg 加熱方法 (C. A. 15843)

G. V. Samsonov ; Ukrain. Khim. Zhur. 24, 166, 799~804
(1958)

Mg 粉末と B_2O_3 及び煤の化学量論的混合物を圧搾して 15~20mm の錠剤とした。
0.4~0.5 屯/cm² , 1000° 1 時間加熱で、次に 10% 過剰の H_2SO_4 で浸出、洗
滌、乾燥して、 B_2O_3 をもとにして 80~85% のほとんど純粋の B_4C を生じた。

融体から単結晶の Ge 引上げ (C. A. 15899)

A. P. Izergin ; Voprosy Met. i Fiz. Poluprovodnikov
1957, 47~49.

細隙黒鉛加熱器を使用する Chokhralfshii の方法による Ge 単結晶の製法と、
高周波又は抵抗炉で真空石英室の外側で融体を加熱する Ge 単結晶の製法とを比較し
た。後者の方法が黒鉛鋼及び銅部分の系列を除くのでよりよく。此等の系列は融体
に不純物をいれる源泉となる。加熱単位の図表とその記述が行われている。

zone melting による Ge 及び Si の均一合金の製造 (C. A. 15907)

B. P. Mitrenin 他 4 名 ; Voprosy Met. i Fiz. Poluprovo-
dnikov sbornik 1957, 59~69.

Ge と 5~25 原子% Si よりなる均一合金を一定組成の metalloceramic
棒片からつくるのに zonetmelting の方法が使用された。その詳細がのべてある。^(*)

金属の高温腐蝕 (C. A. 53, 18827g)

C. J. Guare ; Materials in Design Eng. 50, 162, 110~14
(1959)

高温ガスに露出する金属については、その装置設計の初期に金属組成、熱変化、その他の要因の影響を十分に考慮する必要がある。

W 及び Mo の抽出 (C. A. 53, 18836a)

A. Ya. Zvorykin 他 2 名; U.S.S.R. 116,335, Jan. 19, 1959. Addn. to U.S.S.R. 116,237.

主特許にのべられた母物質の浸漬によって得られた HCl 溶液は W 及び Mo を 6 価に変えるために HNO_3 で処理される。次に W 及び Mo を NH_4 heteropoly acid に変えるために NH_3 で処理し、最後に沈殿させる。

關係外國雜誌目次

J. Electrochem. Vol. 107. No. 3, 4, 5. 553

Z. Elektrochemical. Band. 64. Nr. 1, 2. ... 559

Z. Metallkunde. Band. 51. No. 1, 2, 3, 4. 567

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

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

特性；

- 1 衝撃強度 8.89 cm^{kg}/cm²
- 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、紡績用糸道絶縁用磚子
高周波絶縁物、耐酸アルカリ容器

天然マイカー（印度産）

株式
会社

大興製作所

京都市下京区塩小路石井町老番地

電話 下(5)1119番

Journal of the
Electrochemical Society

March 1960

Vol. 107. No.3

Contents

Editorial

The Census 44C

Technical Papers

Observations on the Fe-Cr-O System. A. U. Seybolt 147

A Model of the Mechanism of Electrochemical Conversion
from Active to Passive States. W. A. Mueller 157

Kinetics of the Dissolution of Copper in Aqueous Solutions
of Aliphatic Amines. S. C. Sircar and D. R. Wiles. 164

The Attack of Copper-Gold, Silver-Gold, Nickel-Copper,
and Silver-Copper Alloys by Sulfur at Elevated
Temperatures. B. D. Lichter and C. Wagner 168

Influence of Electrode Surface Conditions on the Electrical
Strength of Liquified Gases. D. W. Swan and T. J.
Lewis 180

Molecular Structure and the Electrical Strength of
Liquid Hydrocarbons. T. J. Lewis 185

A New Statistical Theory for the Breakdown of Liquid
Hydrocarbons. B. W. Ward and T. J. Lewis 191

Kinetics of the Oxidation of Antimony. A. J. Rosenberg.
A. A. Menna, and T. P. Turnbull 196

CaS: Cu, Eu Electroluminescent Phosphors. A. Wachtel... 199

Influence of Crystal Size on the Spectral Response Limit
of Evaporated PbTe and PbSe Photoconductive Cells.
W. D. Lawson, F. A. Smith, and A. S. Young 206

Relation of Some Surface Chemical Properties of Zinc

Silicate Phosphor to Its Behavior in Fluorescent Lamps. D. E. Harrison 210
The System BaO-TiO ₂ -P ₂ O ₅ : Phase Relations. Fluorescence, and Phosphor Preparation. D. E. Harrison 217
An Apparatus for the Preparation of Semiconductor Grade Silicon by Film Boiling. R. C. Ellis, Jr. 222
Imaging-Furnace Developments for High-Temperature Research. P. E. Glaser 226
Metal Mists and Aluminum Losses in the Hall Process. W. E. Haupin 232
Anodic Precipitation of Tracer Manganese as Dioxide. E. A. Heintz and L. B. Rogers 236
Mass Transfer and Current Distribution under Free Con- vection Conditions. K. Asada, F. Mine, S. Yoshizawa, and S. Okada 242

Technical Notes

On the Influence of Combinations of Impurities on the Electrolysis of Zinc. G. Steinteit and H. Holtan, Jr. 247
Dendritic Inclusions in AlSb Grown-Junction Diodes. H. C. Gorton 248
Ohmic Contacts to Semiconducting Ceramics. D. R. Turner and H. A. Sauer 250
Preparation of InAs, InP, GaAs, and GaP by Chemical Methods D. Effer and G. R. Antell 252

Chicago Meeting Program 470-790

Current Affairs 810-900

Journal of the
Electrochemical Society

April 1960

Vol. 107. No.4

Contents

Editorial

MCA 940

Technical Papers

The Change in Open-Circuit Potential of the Manganese
Dioxide Electrode on Discharge and the Discharge
Mechanism. W. C. Vosburgh and J. H. DeLap 255

Effect of Adsorption of Polar Organic Compounds on the
Reactivity of Steel. H. F. Finley and N. Hackerman 259

Mechanism of the Iron-Hydrogen Sulfide Reaction at Ele-
vated Temperatures. H. Arm, P. Delahay, C. Hudgins,
F. Hügli, L. Hulett, and M. Qureshi 264

Nickel-Aluminum Alloy Coatings Produced by Electrodeposi-
tion and Diffusion. D. E. Couch and J. H. Connor... 272

Effect of Addition Agents on Tungsten Codeposition. J. S.
Sallo and R. D. Fisher 277

The Mechanism and Efficiency of Electroluminescence in
ZnS Phosphors. F. F. Morehead 281

Electroluminescence under Pulsed Square Wave Excitation.
R. Zallen, W. T. Eriksen, and H. Ahlburg 288

Anodization of InSb. J. D. Venables and R. M. Broudy... 296

Lifetime Preservation in Diffused Silicon. M. Waldner and
L. Sivo 298

Electrolytic Reduction of Nitro- and Dinitrotetralins.
R. N. Boyd, A. A. Reidlinger, and J. J. Sher 302

Decomposition of Uranyl Fluoride between 700° and 950°C.
L. M. Ferris and F. G. Baird 305

Some Properties of Aluminum Nitride. K. M. Taylor and C. Lenie	303
Relative Rates of Electromigration of Different Ions of the Same Charge across Permselective Membranes. R. McClintock, R. Neihof, and K. Sollner	315
Surface Coverage during Hydrogen and Oxygen Evolution. P. Rüetschi, J. B. Ockerman, and R. Amalie	325
A Study of the Factors Affecting the Electrical Characteristics of Sintered Tantalum Anodes. G. L. Martin, C. J. B. Fincham, and E. E. Chadsey, Jr.	332
The Growth of Anodic Oxide Films on Germanium. S. Zwerdling and S. Sheff	338
Interpretation of Measurements of Potential Decay on Open Circuit. P. C. Milner	343
Arsine Evolution and Water Reduction at an Arsenic Cathode. H. W. Salzberg and B. Goldschmidt	348

Technical Notes

Creeping Silver Sulfide. T. F. Egan and A. Mendizza	353
A New Method for Preparing Hydroxide-Free Alkali Chloride Melts. D. L. Maricle and D. N. Hume	354

Brief Communications

Location of Diffused pn-Junctions on Germanium by Electrodeposition of Copper. R. Glang	356
Magnetic Gradient at the Surface of Ferromagnetic Substances. S. Yamaguchi	357
Overtemperature in Metal Scaling. D. Caplan	359

Current Affairs

.....1020-1120

Journal of the
Electrochemical Society

May 1960

Vol. 107. No.5

Contents

Editorial

100th Anniversary. A. Fleischer 116C

Technical Papers

- An Investigation of the Discharge Characteristics of Groups VI-VIII Oxides in an Alkaline Electrolyte. C. K. Morehouse and R. Glicksman 361
- Kinetics of the Dissolution of Copper in Aqueous Solutions of Aliphatic Diamines. S. C. Sircar and D. R. Wiles 366
- Dissolution of Single Crystals of Copper in Aqueous Ethylenediamine. L. H. Jenkins 371
- Studies on Cathodic Protection Using the Hull Cell, I. Action of Corrosion Inhibitors. K. S. Rajagopalan and Y. V. P. Ramachandra Row 379
- Particle Separations by Nonuniform Electric Fields in Liquid Dielectrics, Batch Methods. H. A. Pohl and J. P. Schwar 383
- Nonuniform Field Effects in Poorly Conducting Media. H. A. Pohl 386
- Continuous Separations of Suspensions by Nonuniform Electric Fields in Liquid Dielectrics. H. A. Pohl and C. E. Plymale 390
- Electrodeposition of High-Purity Chromium from Electrolytes Containing Fluoride or Fluosilicate. N. Ryan 397
- Polarization of Luminescence in ZnS and CdS Single Crystals. A. Lempicki 404
- Polarization of Fluorescence in CdS and ZnS Single Crystals J. L. Birman 409
- Effect of CdS Addition in ZnS: Cu. In and ZnS: Ag, In Phosphors. E. F. Apple 418

Growth and Heat Treatment of Zinc Sulfide Single Crystals. A. Krenheller 422
Characteristics of the (111) Surfaces of the III-V Inter-metallic Compounds. H. C. Gatos and M. C. Lavine..	427..
Etching Behavior of the (110) and (100) Surfaces of InSb. H. C. Gatos and M. C. Lavine 433
Polarographic Reductions of Benzyl Halides. L. W. Marple. L. E. I. Hummelstedt, and L. B. Rogers 437
Preparation of Boron from Boron Carbide. D. R. Stern...	441
Contribution to the Theory of Current Distribution in Local Cells. C. Wagner 445
Effect of Hydrogen Pressure on the Hydrogen Overvoltage on Bright Rhodium. S. Schuldiner 452
<u>Technical Notes</u>	
Effect of Oxygen on the Active-Passive Behavior of Stainless Steel. N. D. Greene 457
A Controlled Diffusion Process for Indium in N-Type Germanium. F. Barson, M. J. Dyett, C. Karan, and W. E. Mutter 459
<u>Technical Feature</u>	
The Double Layer in Electrochemistry. A. N. Frumkin....	461
<u>Brief Communications</u>	
Preparation of Solid Electrodes for Hydrogen Overpotential Studies. A. C. Makrides and M. T. Coltharp 472
Periodic Phenomena at a Nickel Electrode in Sulfuric Acid. J. Osterwald and H.-G. Feller 473
Current Affairs 120G-126G

Übersicht

A. Methoden

I. Stromungsmethoden - Flow Methods

1. F. J. W. Roughton
The Origin of the Hartridge-Roughton Rapid Reaction Method and its Applications to the Reactions of Haemoglobin in the Intact Red Blood Corpuscle. (Opening Lecture) 3
2. Q. H. Gibson, A. R. Fanelli and E. Antonini
The Combination of Haematin and Carboxy-Haem with Globin; Studies by the Stopped Flow Method 4
3. B. Chance
Catalysis in Biochemical Reactions 7
4. R. H. Prince
The Application of the Stopped Flow Technique to the Study of Substitution Reactions 13
5. G. v. Bünau, L. De Maeyer und P. Matthies*
Zur Untersuchung vollständiger Absorptionspektren instabiler Zwischenprodukte in der Strömungsanordnung 14
6. W. Miesel*, D. Lübbers und G. Thews
Die Verfolgung schneller Reaktionen durch Aufnahme von Summenspektren mit Hilfe des Kurzzeitspektralanalysators 15

II. Elektrochemische Verfahren - Electrochemical Methods

1. R. Brdicka
Schnelle Lösungsreaktionen in den polarographischen Depolarisationsvorgängen und ihre Geschwindigkeitsbestimmung 16
2. J. Koryta
Anwendungsmöglichkeiten und Begrenzungen der polarographischen Methode zur Verfolgung schneller chemischer Reaktionen in Lösungen 23

3. H. Gerischer		
Die Erfassung schneller chemischer Reaktionen im potentiostatischen Ablauf einer Elektrodenreaktion..		29
a) P. Delahay and S. Oka		
Discussion of Gerischers Paper	35
4. L. Gierst and H. Hurwitz		
Double Layer Corrections in the Evaluation of Rate and Equilibrium Constants of Fast Homogeneous Reactions, Coupled with Electrode Reactions. - Some Potentialities of the Galvanostatic Method	36
a) H. Matsuda		
Discussion of the Paper by Gierst and Hurwitz	41
5. J. H. Los* and N. J. Gaspar		
Rate-Controlled Polarographic Waves of 2-Keto-1-Gulononic Acid	41
6. M. Becker* und H. Strehlow		
Der Einfluss der Puffersäure auf die reaktionskinetisch bedingte polarographische Stromstärke	42
7. W. Vielstich* und D. Jahn		
Zur Messung schneller Reaktionen in Lösung mit Hilfe der rotierenden Scheibenelektrode	43
8. H. Berg* und H. Kapulla		
Geschwindigkeitsbestimmung schneller Reaktionen in Lösung aus Diffusionsstrom-Zeit-Funktionen der Quecksilbertropfelektrode	44
9. H. Strehlow		
Fehlerquellen bei der polarographischen Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten schneller chemischer Reaktionen	45

III. Resonanzverfahren (Magnetische Resonanz und Fluoreszenz) -
Resonance Methods

1. S. I. Weissman		
Determination of Rates and Mechanisms by Electron Spin Resonance	47

2. S. Meiboom
The Study of Hydrogen Exchange Kinetics by Nuclear
Magnetic Resonance 50
3. H. G. Hertz
Ermittlung der Austauschgeschwindigkeit aus der Breite
magnetischer Kernresonanzlinien von Atomkernen mit
Quadrupolmoment 53
4. A. Weller
Die Untersuchung schnell verlaufender Reaktionen an-
geregter Moleküle durch Fluoreszenzmessung 55

IV. Blitzlicht-Photolyse-Methoden
Flash Photolysis Methods

1. G. Porter
Fast Reactions in Solution by Flash Photolysis Methods 59
2. H. Rüppel*, U. Krog und K. T. Witt
Blitzlichtelektrische Leitung und Blitzlichtphotometrie 63
3. K. Breitschwerdt* und A. Weller
Diskussionsbeitrag zur Blitzlichtmethode 64

V. Relaxationsverfahren - Relaxation Methods

1. L. De Maeyer
Methoden zur Untersuchung chemischer Relaxation..... 65
2. K. Tamm
Überblick über die Verfahren zur Messung der aku-
stischen Relaxation in wässrigen Lösungen 73
3. G. Czerlinski
Eine Versuchsanordnung zur Anwendung der Tempe-
ratursprungmethode auf biologische Systeme 78
4. S. Ljunggren
A. Contribution to the Discussion of Relaxation
Methods 79

- VI. Allgemeine Diskussion über Methoden -
General Discussion on Methods 80

B. Reaktionsmechanismen - Reaction Mechanisms

VII. Reaktionen in wässriger Lösung
Reactions in Aqueous Solution

(Elektronen- und Protonenübergang. Metallkomplexe.
Hydratation, Enzynneaktionen)

1. A. C. Wahl
Rapid Electron-Transfer Isotopic-Exchange Reactions.. 90
2. S. Ainsworth
The Kinetics of the Thionine-Ferrous Ion Reaction... 93
3. A. Patterson* and R. Ettinger
Nuclear Magnetic Resonance Studies of the Carbon
Dioxide-Water Equilibrium 98
4. R. G. Pearson, J. Palmer, M. M. Anderson
and A. L. Allred
Exchange Reactions in Complex Ions by NMR 110
5. M. Eigen
Relaxationsspektren chemischer Umwandlungen. (Me-
tallkomplexe und protolytische Reaktionen in wässriger
Lösung) 115
6. R. A. Alberty* and G. G. Hammes
The Relaxation Spectra of Enzymatic Reactions 124
7. H. Diebler
Untersuchungen von Elektronenübergangsreaktionen
mit Hilfe der Temperatursprungmethode 128
8. J. Giner* und W. Vielstich
Zur galvanostatischen Bestimmung der Dissoziations-
geschwindigkeit schwacher Säuren 128
9. M. Becker* und H. Strehtow
Der Einfluss der Hydratbildung auf das polarographi-
sche Verhalten von α -Oxocarbonsäuren 129
10. H. W. Nürnberg* Gavan Riesenbeck und M. v.
Stackelberg

	Zur polarographischen Bestimmung der Dissoziationsgeschwindigkeit schwacher Säuren	130
11.	H. Wendt* und H. Strehlow Zur Untersuchung von Metallkomplexreaktionen mit Hilfe des Drucksprungverfahrens	131
12.	G. Czerlinski Ein Beispiel zur Anwendung der Temperatursprungmethode auf biologische Systeme	131
VIII. Reaktionen in Nichtwässriger Lösung Reactions in Non-Aqueous Solution			
1.	W. Maier Ultraschallabsorptionsmessungen zur Kinetik von Assoziationsreaktionen in verdünnten Lösungen	132
2.	J. Lamb Ultrasonic Relaxation due to Rotational Isomers.....		135
3.	D. Tabuchi Ultrasonic Relaxation by Chemical Reactions studied with Acetic Acid	141
4.	J. E. Dubois Mesures Cinétiques par voie Electrochimique de Reactions de Bromation et de Bromuration avec Asservissement Chimique et Physique des Concentration	143
5.	E. G. Hoffmann Nachweis von Alky austausch an Organo-Aluminiumverbindungen durch magnetische Protonenresonanz.....		144
6.	K. H. Grellmann und A. Weller* Zur Bildungsgeschwindigkeit von Wasserstoffbrücken-Assoziaten	145
IX. Lösungsstruktur und Theorie schneller Reaktionen - Solution Structure and Theory of Fast Reactions			
1.	H. Eyring, R. Ree, D. M. Grant and R. C. Hirst Significant Structures and Relaxations	146

2. R. H. Noyes
Tests of Solution Models by Quantum Yields for
Dissociation 153
3. G. J. Hoijtink
Interaction Between Singlet Ground and Excited
Molecules 156

X. Photochemische Reaktionen und Energieübertragung
- Photochemical Reactions and Energy Transfer

1. Th. Förster
Zwischenmolekularer Übergang von Elektronenanre-
gungsenergie 157
2. M. Burton and H. Dreeskamp*
Energy Transfer and Decay Times in Radiation-Induced
Luminescence of Benzene Solutions 165
3. H. Linschitz* and J. Eloranta
Photo-Ionization and Recombination Kinetics in Solu-
tions of Alkali Metals and of Aromatic Negative Ions 169
4. G. O. Schenck und E. Koch*
Zwischenreaktionen bei photosensibilisierten Prozessen
in Lösungen 170
5. E. W. Abrahamson*, J. Marquisee, P. Cavuzzi and
J. Roubie
Flash Photolysis of Visual Pigments 177

XI. Photosynthese - Photosynthesis

1. H. T. Witt*, R. Moraw, A. Müller, B. Rumberg und
G. Zieger
Kinetische Untersuchungen über die Primärvorgänge
der Photosynthese 181
2. S. S. Brody
Delay in Intermolecular and Intramolecular Energy
Transfer and the Life Times of Photosynthetic
Pigments 187

XII. Allgemeine Diskussion über Reaktionsmechanismen
- General Discussion on Reaction Mechanisms... 194

Inhalt der Nummer 2

Ernst Jenckelt. Von F. H. Müller	205
Sq. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für physikalische Chemie e.V.: Vorläufiges Programm	207
Untersuchungen an Selen-Sauerstoff-Verbindungen. II. Die Struktur des Hydrogenselenitions. Von A. Simon und R. Paetzold	209
Eine neue Klemwinkelkamera mit fokussierenden Monochromatoren. Von H. Jagodzinski und K. Wohlleben	212
Der Zerfall von Ameisensäure an Metallkatalysatoren. Von J. Fahrenfort, L. L. van Reijen und W. M. H. Sachtler	216
Synthese von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserdampf. V. Mitteilung: Kinetik und Mechanismus der Reaktion an Eisen- und Kobaltkatalysatoren. Von H. Kölbel and H. Hammer	224
Zum Mechanismus der elektrolytischen Chromabscheidung durch Reduktion von Chromsäure. Von M. Kappel und H. Gerischer	235
Korrosion und Sauerstoffüberspannung des passiven Nickels in Schwefelsäure. Von K. J. Vetter und K. Arnold	244
Die Kinetik der Auflösung des wasserfreien Eisen (III)-sulfats in Eisen (II)-ionen-haltigen Lösungen. Von K. H. Lieser und H. Schroeder	252
Untersuchung des Auf- und Abbaues von Wasserstoff- und Sauerstoffbelegungen an Platin mit einer neuen instationären Methode. Von F. G. Will und C. A. Knorr	258

Untersuchung von Adsorptionserscheinungen an Rhodium, Iridium, Palladium und Gold mit der potentiostatischen Dreiecksmethode. Von F. G. Will und C. A. Knorr	270
Zur Potentialverteilung im Elektrolyten vor zwei-phasigen Metalloberflächen. Von Christa Hschner-Gensch	275
Die durch oberflächenaktive Stoffe beeinflussten polarographischen Ströme. III. Untersuchungen an Strom-Zeit-Karven der Elektrodenprozesse bei Anwesenheit oberflächenaktiver Stoffe. Von J. Kuta und I. Smoler	285
Polarisierbarkeit und Halbleitung optischer Sensibilisatoren. Von M. Wilk	294
Wachstums- und Verdampfungsgeschwindigkeit von nadelförmigen Kaliumkristallen. Von W. Dittmar und K. Neumann	297
Elektronenbeugungsuntersuchungen an dünnen Siliciumschichten. Von F. Rogowski	305
Die Abhängigkeit der Intensität der Ramanlinien von CCl_4 von der Frequenz der Erregerlinie. (Ein Beitrag zum Resonanz-Ramaneffekt.) Von W. Hofmann und H. Moser	310
Zur Analyse der Langperiodeninterferenzen. Von R. Bognart und R. Hosemann	314
Der Kollektivparamagnetismus von Mikrokristallinem $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Von A. Knappwost und H.-D. Stein	321
Über Oxydationsprodukte von Ferroverbindungen Bemerkungen zu der Arbeit von W. Feitknecht "Über die Oxydation von Festen Hydroxyverbindungen des Eisens in wässriger Lösung". Von A. Krause	327
Bemerkungen zur vorstehenden Arbeit von A. Krause "Über Oxydationsprodukte von Ferroverbindungen" Von W. Feitknecht	329

Berichtigung zur Arbeit von O. Schmitz-Du Mont und D. Reinen: Farbe und Konstitution bei anorganischen Feststoffen. III. (Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 63, 978 (1959))	330
Buchbesprechungen	330
Nachrichtenteil	337
Diskussionstagung über Spektroskopie aus Anlaß der 100jährigen Wiederkehr der Entdeckung der Spektral- analyse: Einladung	339

Z. Für Metallkunde Band 51. Januar 1960 Heft 1

INHALT:

Eigenschaften der Metalle und Legierungen bei tiefen Temperaturen	1
Von Eduard Justi in Braunschweig		
Studium der Gefügedeformation von Platin-Werkstoffen bei Mikrozeitstandversuchen in einem Spezialheiz- mikroskop	18
Von Gerhard Reinacher in Hanau		
Über die Rekristallisation von Titan und ihre Beein- flussung durch Legierungszusätze	24
Von Rudolf Reinbach in Hanau		
Hydraulische Horizontale Strangpressen	29
Von Walter Dohrn und Heinz Schmoll in Düsseldorf		
Untersuchungen über elastische Eigenschaften von Legierungen für Aufzugfedern	35
Von Gustav Krüger in Waldenburg		
Über ternäre Karbide der T-Metalle Nickel, Kobalt, Eisen und Mangan mit Calcium	41
Von Hans H. Stadelmaier, Leo J. Hütter und Narvin C. Kothari in Raleigh, N. C.		

Untersuchungen über die Grundlagen des Sintervorganges in Metallpulvern unter Berücksichtigung des Einflusses oberflächlicher Oxydschichten	45
Von Wolfgang Dienst und Otto Werner in Berlin	
Zur Thermodynamik und Kinetik des Sinterns	53
Von Heribert J. Oel in Würzburg	
Über den Einfluss des Sauerstoffgehaltes auf die Eigenschaften von Sintermetallen und die zwischen ihnen gebildeten Kontaktzonen	59
Von Wladislaw Rutkowski in Gleiwitz/Polen	
Gesellschaftsnachrichten	62

Z. Für Metallkunde Band. 51. Februar 1960 Heft 2

INHALT:

Heinrich Hanemann	63
Rudolf Berthold	64
Hydraulische horizontale Strang- und Rohrpressen	65
Von Walter Dohrn und Heinz Stapel in Düsseldorf	
Die Festigkeits- und Formänderungseigenschaften der Metalle bei tiefen Temperaturen	73
Von Albert Kochendörfer in Düsseldorf	
Elektronenoptische Untersuchungen über die Sigma-Phase in den Systemen Chrom-Eisen und Chrom-Nickel	81
Von Hans-Jürgen Schüller und Paul Schwaab in Duisburg	
Magnetische Untersuchungen an binären und ternären kubisch raumzentrierten Phasen des Aluminiums mit den Elementen der Eisengruppe	85
Von Martin Höhl in Marburg	
Die Aktivität von Natrium in geschmolzenen Natrium- Zink-Legierungen bei 600°	95
Von Walter Häusler in Oberhausen-Sterkrade	

Untersuchung der Korngrenzenwanderung in Aluminium- Bikristallen	101
Von Wilhelm in der Schmitten und Peter Haasen in Göttingen und Frank Haessner in Stuttgart	
Über den Aufbau des Vierstoffsystems Silber-Kupfer- Kadmium-Zinn I	108
Von Erich Gebhardt und Günter Petzow in Stuttgart	
Ein einfaches optisch-pyrometrisches Verfahren zur direkten Ermittlung wahrer Temperaturen glühender Metalle	116
Von Carl Tingwaldt in Braunschweig	
Die kontinuierliche Dickenmessung beim Walzen mit Hilfe von Strahlung	120
Von Hans Hart in Kleinmachnow bei Berlin	
Zeitstandofen für die Werkstoffprüfung	131
Von Harald Banneitz in Dortmund	
Gesellschaftsnachrichten	133

Z. Für Metallkunde Band 51. März 1960 Heft 3

INHALT:

Hydraulische vertikale Strang- und Rohrpressen	135
Von Walter Dohrn und Franz Demming in Düsseldorf	
The Vapour Pressure of Solid Copper	143
By R. B. McLellan and R. Shuttleworth in Leeds	
Über den Aufbau des Vierstoffsystems Silber-Kupfer-Kadmium- Zinn II	145
Von Erich Gebhardt und Günter Petzow in Stuttgart	
Zum Problem der Spannungskorrosion homogener Mischkristalle V. Die Ursachen der Spannungskorrosion bei Messing	152
Von Ludwig Graf und Hans Rainer Lacour in Stuttgart	

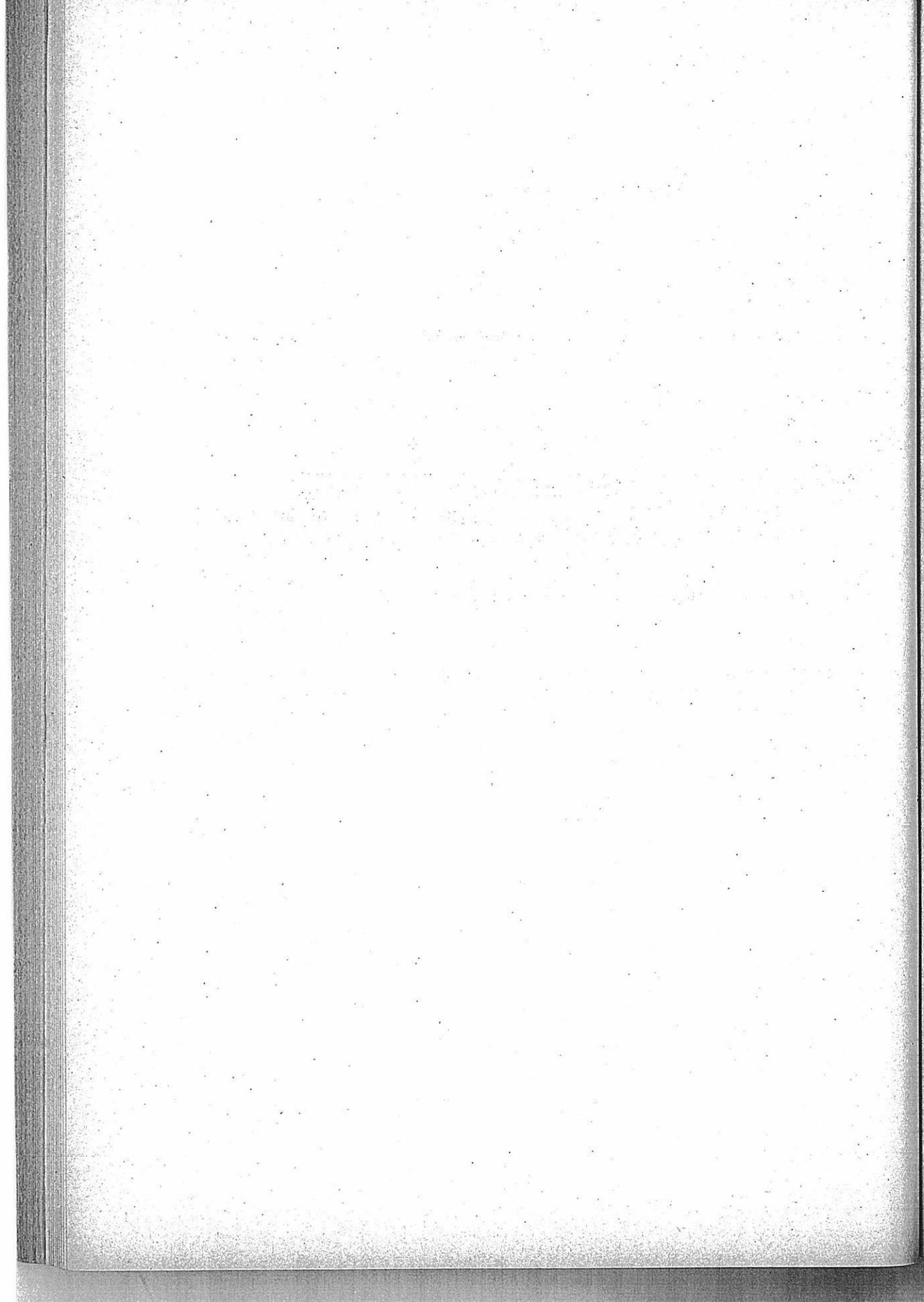
Über den Bau eines adiabatischen Hochtemperaturkalorimeters Von Erich Scheil und Wilhelm Normann in Stuttgart 159
Untersuchung der Nahordnungseinstellung bei einer Kupfer-Mangan-Legierung mit Hilfe eines adiabatischen Hochtemperaturkalorimeters Von Erich Scheil und Wilhelm Normann in Stuttgart 165
Verbesserung der Zeitstandeigenschaften von warmfesten Nickellegierungen durch geringe Zusätze von Bor und Zirkon Von Karl Erich Volk in Düsseldorf und A. W. Franklin in Birmingham 172
Gitterkonstanten der kubisch raumzentrierten Phasen FeTi, CoTi, NiTi Von Hein-Peter Stüwe in Aachen und Yasumito Shimomura in Osaka 180
Beitrag zum Einfluss von Zinn auf einige Eigenschaften von Titan Von Karl Bungardt und Hans Hermann Weigand in Krefeld 181
Untersuchungen über die Eindringtiefe der Verformung bei der Herstellung metallographischer Schliffe Von Franz Lihl und Herbert Mayer in Wien 186
Gesellschaftsnachrichten 191

Z. für Metallkunde. Band. 51. April 1960 Heft 4

INHALT:

Hydraulische Streckmaschinen Von Walter Dohrn und Heinrich Sandherrn in Düsseldorf 193
Phasensprünge im elektronenmikroskopischen Verdrehungsmoire Von Helmut Poppa und Otto Rang in Mosbach/Baden 198
Zur Interpretation elektronenmikroskopischer Kontraste bei der Durchstrahlung dünner Kristalle	202

Von Helmut Alexander in Göttingen	
Reaktion von Eisen-Kohlenstoff-Legierungen mit flüssigem Zinn 210
Von Hans H. Stadelmaier, Leo J. Hutter und William K. Hardy in Raleigh, N. C.	
Eine verbesserte piezoelektrische Methode zur Untersuchung von Vorgängen in Metallen bei mechanischer Beanspruchung und bei Phasenänderung 212
Von Heinz Borchers und Hans-Maria Tensi in München	
Elektrolyte zum Polieren von Alpha-Eisen, Zinnbronze und Berylliumbronze 219
Von Guido Bassi in Pretoria	
Über den Aufbau des Vierstoffsystems Silber-Kupfer-Kadmium-Zinn III 221
Von Erich Gebhardt und Günter Petzow in Stuttgart	
Die Mischungswärmen in den binären flüssigen Systemen des Zinks und Kadmioms mit Indium und Thallium 226
Von Franz Eberhard Wittig und Egon Müller in München	
Zur Struktur des OsGe 238
Von Gerda Weitz, Liborius Born und Erwin Hellner in Marburg	
Gesellschaftsnachrichten 243



特別講演および研究報告討論会

特 別 講 演

最近の工業計器の進歩 北辰電機製作所 遠山 武 575

研 究 報 告

溶融塩の構造 — X線構造解析を中心として —

東北大・金研 古川和男 587

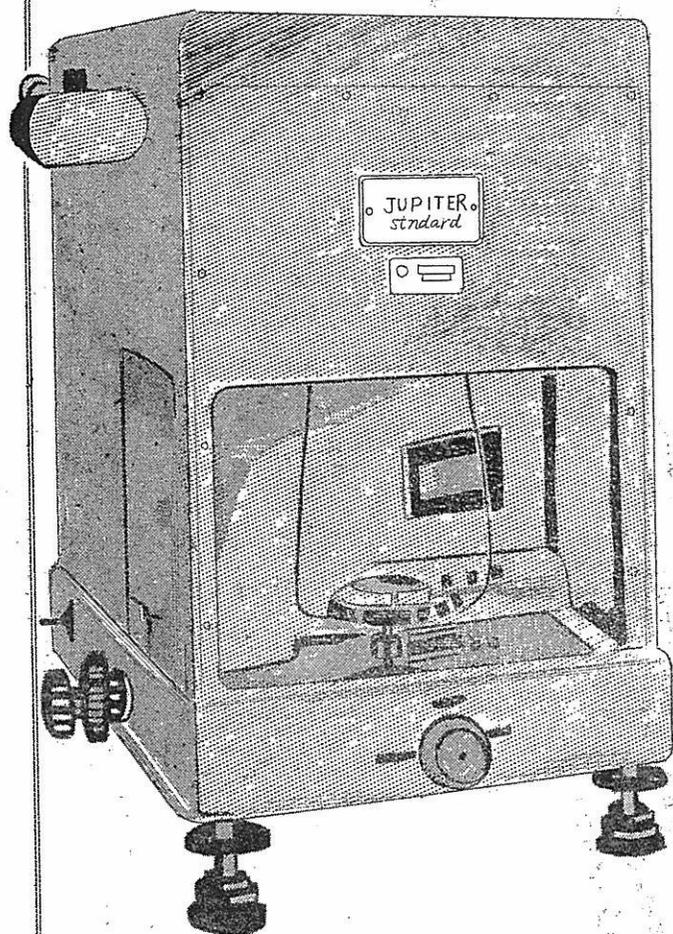
溶融塩電解によるボロンの製造について 昭和電工・中研 矢野友三郎 609

合成高分子炭素と耐高热不渗透炭素製品の製法と用途

日本カーボンK 横浜工場研究所 石川敏功 617

既に数百台の納入実績をもつ

直示天秤ジュピター



等ひ型・不等ひ型

- 秤量 200g, 100g, 20g
感量 0.1mg, 0.01mg.
- 鮮明で正確な広範囲の投影
目盛 (120本)
- 左右側面に集中された使
い安い分銅加除ダイヤル
- 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

特別講演

最近の工業計器の進歩

北辰電機製作所 遠山 武

1. はじめに

プロセス工業における自動制御の発達は、ここ10数年来自動制御工業の発展と一般にオートメーション計器とよばれる工業計器のめざましい進歩によるものである。

ここに最近の工業計器の発達と、新しい計装方式の動向について概略を述べる。

2. 空気圧式自動制御装置

プロセスの温度、圧力、流量などの諸変数を検出し、記録するとともに調節器を用いて予め定めた設定に従って調節弁を動作させる一連の自動制御装置は統一した空気圧信号3~15 psi (約0.2~1 kg/cm²) によつて働く。

第1表に代表的な伝送用変換器の各社の性能をまとめる。

第2表にこれらの伝送器からの信号を受けてプロセスの記録および自動調節を行う。小型記録計と調節器の性能を示す。

操作部は空気式のダイヤフラム調節弁が古くから今日に至るまで一般に用いられている。

3. 電子式自動制御装置

数年前より情報を伝送を統一した電気信号による電子式が開発されて来た。

温度、圧力、その他の検出端の信号を電気信号に変換し、記録、調節計を通つて電一空変換器によつて、空気圧として調節弁を操作する方式である。

第3表に米国および日本の各社の電子式の一覧表を示す。この電子式の場合は伝送信号のレンジと種類は計器メーカーによつてそれぞれ異つたものである。

電子式の特徴は、検出端と調節器、調節器と操作端を結ぶ信号に電気信号を用いるので信号の伝達遅れがない。

調節器は機械的な部分がなく、電子回路によつて形成されるので、調節感度を上げることが可能である。

データ・ロガー、計算機への結付きによつてデータの処理が容易になる。

第1表 差圧伝送器性能比較*

メーカー	Foxboro	Honeywell-Brown	Taylor	Fischer & Porter	Masonellan	Republic	Barton
型式	13A	292N7	334R	10 B 1465	4800	VDP	M214
平衡方式	力	力	力	力	力	力	備位
測定範囲 (吋水柱)	0-20 ~0-250 0-200~0-800	0-20~0-200 0-200~0-850	0-20~0-200 0-80~0-800	0-20~0-200 0-80~0-800	0-20~0-200	0-15~0-300	0-20~0-400 0-15~0-50psi
測定範囲 (psi)	連続 (ホイール)	連続 (ホイール)	連続 (ホイール)	連続 (ホイール)	連続 (ホイール)	連続 (ホイール)	不連続 (スプリング)
精度 (%)	0.5	1	1	1	1	1	0.5
感度 (%)	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.05
最高使用圧力 (psi)	1500	1500	1500	1500	1500	1500	6000
静圧変動 (%/100psi)	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.01
最高周囲温度 (°F)	—	225	180	-20~250	-30~180	180	-25~200
最高流体温度 (°F)	250	350	300	250	—	—	200
温度変化 (%/100°F)	1	—	—	1	1	—	0.3
受圧要素	316 stn. stl. 又は はモネルの2重膜 シリコン油封入 セルジロイ膜	テフロンコーティング ガラス布膜	テフロンコーティング ガラス布膜	316 stn. stl. 膜	テフロンコーティング ガラス布膜	Hypalon	316 stn. stl. 特殊ベローズ
シールド	2重受圧膜の間隙	ベローズ	ベローズ	316 S.S. 膜	ベローズ	ベローズ	チューブ
レンジ	ブリード型	ダツシユポット	ダツシユポット	受圧室封入油の 通路の絞り	ダツシユポット	—	封入液の通路の絞り
本体材質	ブリード型	ノンブリード型	ブリード型	ノンブリード型	ノンブリード型	ブリード型	ノンブリード型
気圧 (psi)	316 stn. stl.	316 stn. stl.	ブリード型	316 stn. stl.	316 stn. stl.	ブリード型	ブリード型
出力	20	20	450 stn. stl.	20	20	20	20
速度	3~15	3~15	3~15	3~15	3~15	3~15	3~15
応答	6mmφ 3m 末端に 350 cc で 10cc/s 心管	60mで 2秒	6mmφ 15m で 1秒	—	—	—	6mmφ 30m で 2秒
空気消費量 (NL/m)	1.9	0.4	1.5	0.4	—	—	0.04
寸法 (mm)	153x119x284	432x178x178	367x152x187	117x148x248	—	—	279x178x187
重量 (kg)	11	12	10	11	14	13	14

* これらのあるものは技術提携により国産されているが、性能表のデータは米国メーカー発行のカタログ類の数字によつた。

第2表 小型記録計および調節器性能比較

メーカー	型式	外形寸法 (mm)	平衡方式 (%)	微分時間 (分)	積分時間 (分)	比例帯変更方法	復原弁型切替式	正逆作用切要	受信力	出力
Foxboro	Consotrol M54	152×152×337	カ(モーメント) 0~150	0.01~10	0.1~50	レバ一列直ナ	リ一列直ナ	ポート位置変更	20	3~15
Honeywell-Brown	Tel-O-Set 723×22N3	127×146×451	力 2~150	0.02~10	0.04~20	絞リ一列直	ナ一列直	ポート位置変更	20	3~15
Taylor	Tranaset 86JF	124×146×382	カ(モーメント) 0.5~∞	0.1~20	0.01~0.1	レバ一列並	ナ一列並	ポート位置	20	3~15
Fischer & Porter	Ratographic 1212	152×152×457	偏位 2~300	0.02~5	0.2~30	コッタ一列並	ナ一列並	ポート位置	20	3~15
Bristol	Metagratic 001B1650	127×130×314	力 2~200	0.2~20	0.5~5	絞リ一列並	ナ一列並	ポート位置変更	20	3~15
型式	124×83×135	カ(モーメント)	力	0.01~10	0.1~50	レバ一列直	リ一列直	ポート位置変更	20	3~15
型式	114×152×152	カ(モーメント)	力	0.1~20	0.01~0.1	レバ一列並	ナ一列並	ポート位置	20	3~15
型式	113×129×189	偏位	偏位	0.02~5	0.2~30	コッタ一列並	ナ一列並	ポート位置	20	3~15
型式	210×117×122	力	力	0.2~20	0.5~5	絞リ一列並	ナ一列並	ポート位置変更	20	3~15
型式	124×83×135	カ(モーメント)	力	0.01~10	0.1~50	レバ一列直	リ一列直	ポート位置変更	20	3~15
型式	114×152×152	カ(モーメント)	力	0.1~20	0.01~0.1	レバ一列並	ナ一列並	ポート位置	20	3~15
型式	113×129×189	偏位	偏位	0.02~5	0.2~30	コッタ一列並	ナ一列並	ポート位置	20	3~15
型式	210×117×122	力	力	0.2~20	0.5~5	絞リ一列並	ナ一列並	ポート位置変更	20	3~15

記録計
 記録紙有効目盛幅(mm)
 記録紙送り方向
 記録紙速度mm/hr
 102
 ↓
 19
 25.4
 ←
 76
 25.4
 ←
 76
 22.2
 ←
 102
 25.4
 ←
 76

電動機または空気ベン
 ペローズ(内圧)
 ノズル・バツアル
 減圧弁
 カム式
 コバート

電動機または空気ベン
 ペローズ(外圧)
 ノズル・バツアル
 減圧弁
 カム式
 コバート

電動機または空気ベン
 ペローズ(外圧)
 ノズル・バツアル
 減圧弁
 カム式
 コバート

電動機または空気ベン
 空 盒(内圧)
 減 圧 弁
 カ ム 式
 コバート

電動機または手捲時計
 ペローズ(内圧)
 減 圧 弁
 コバート

第3表 電気式統一一信号号計装方式

会社名	Swartwout	MM & M	Honeywell	Foxboro	Taylor	北兵	横河	士電 (Siemens)
熱電対用	伝送荷要幅線	伝送荷要幅線	伝送荷要幅線	伝送荷要幅線	伝送荷要幅線	伝送荷要幅線	伝送荷要幅線	伝送荷要幅線
伝送用	0~0.5V, AC きわめて大 ファイナミック増幅器 真空管式 4	1~5mA, DC <3kΩ マイクロペンユニット 真空管式 4	4~20mA, DC <800Ω ファイナミック増幅器 トランジスタ 及磁気増幅器 4	10~50mA, DC 600Ω±10% ファイナミック増幅器 磁気増幅器 4	1~5mA, DC <3kΩ ファイナミック増幅器 真空管式 4	2~10mA, DC <3kΩ 磁気変調器式 ファイナミック増幅器 真空管式 4	0~10mV, DC きわめて大 冷接点補償器 不用 2	0~50mA, DC <400Ω ファイナミック増幅器 磁気増幅器 4
交換器	0~0.5V, AC きわめて大 差動変圧器 不用 4	1~5mA, DC <3kΩ マイクロペンユニット 真空管式 4	4~20mA, DC <800Ω カー平衡ユニット トランジスタ式 2	10~50mA, DC <10kΩ 差動変圧器 磁気増幅器 4	0~200mV, DC きわめて大 カー平衡ユニット 不用 4	2~10mA, DC <3kΩ 変位-磁気変調器 真空管式 4	0~10mV, DC きわめて大 ホール抵抗素子 不用 4	0~50mA, DC <400Ω カー平衡ユニット 磁気増幅器 4
記録計	入力信号幅線	入力信号幅線	入力信号幅線	入力信号幅線	入力信号幅線	入力信号幅線	入力信号幅線	入力信号幅線
調節器	0~0.5V, AC 真空管式 1または2 3"	1~5mA, DC 真空管式 1または2 3"	4~20mA, DC トランジスタ式 1または2 4"	10~50mA, DC 真空管式 1または2 4"	1~5mA, DC 0~200mV, AC トランジスタ式 1 4"	2~10mA, DC 真空管式 1または2 4	0~10mV, DC 100mm トランジスタ式 1	0~50mA, DC 100mm 真空管式 1または2
	0~0.5V, AC 1~5mA, DC 12,000Ω 2.6~200 0.0026~19 0.0083~33 0.003~10 0.003~10	1~5mA, DC 3,000Ω 3~200 0.005~0.5 0.005~5.0 0.005~0.5 0.005~5.0	4~20mA, DC 0~1500Ω 0~300 0.01~10 0~8	10~50mA, DC 0.4~2000 10~50mA, DC 0.01~25 0.01~25 (磁気増幅器) トランジスタ	1~5mA, DC 0~200mV, AC 1~5mA, DC 0.031~20 0.0031~2 0.0016~24	2~10mA, DC 2~10mA, DC <3kΩ 2~200 0.16~30 0.08~8	0~10mV, DC 3~200 0.1~50 0~0.02~10	0~1V, DC 500Ω 0~300 0.2~20, ∞ 0~0.05~5
	真空管式 トランジスタおよび真空管式	真空管式 トランジスタおよび真空管式	真空管式 トランジスタ	真空管式 トランジスタ	真空管式 トランジスタ	真空管式 トランジスタ	真空管式 トランジスタ	真空管式 トランジスタ

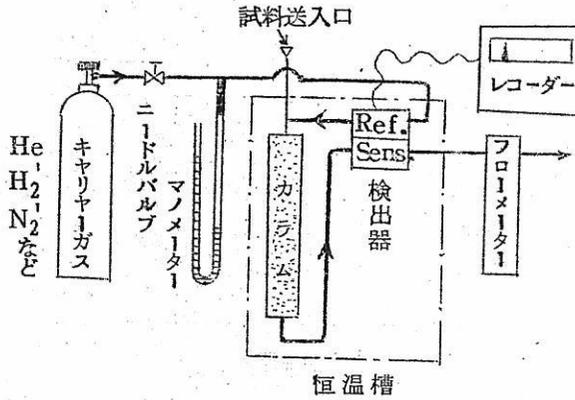
* 伝送用交換器の配線数は変換器用電源配線を加算している。

4. 注目すべき分析計器

プロセスの自動制御を行うためにはプロセス流体の品質を検出する成分分析計の開発が急務とされている。

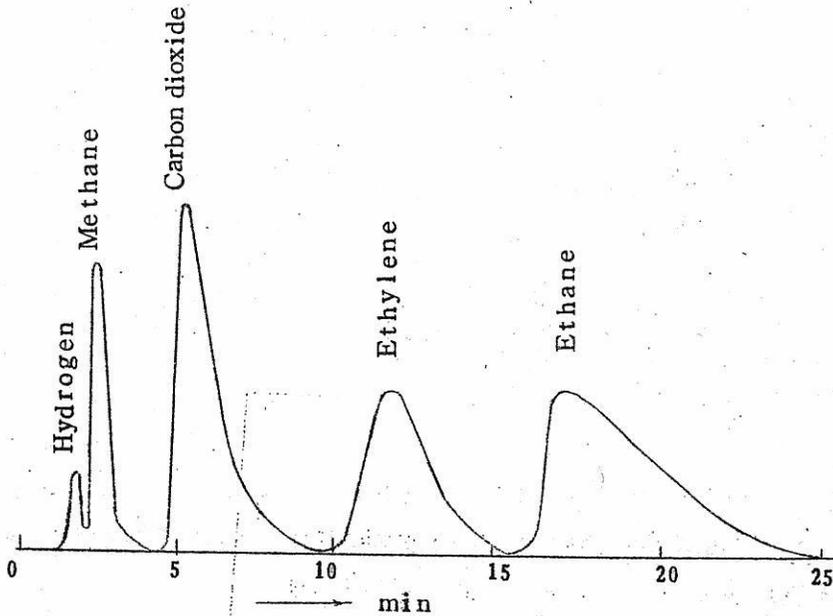
(1) ガスクロマトグラフィー

最近、プロセスの連続ガス分析計として注目されているのに、ガスクロマトグラフィーがある。第1図はその構造の概略を示す。



第1図 ガスクロマトグラフィーの基本的装置

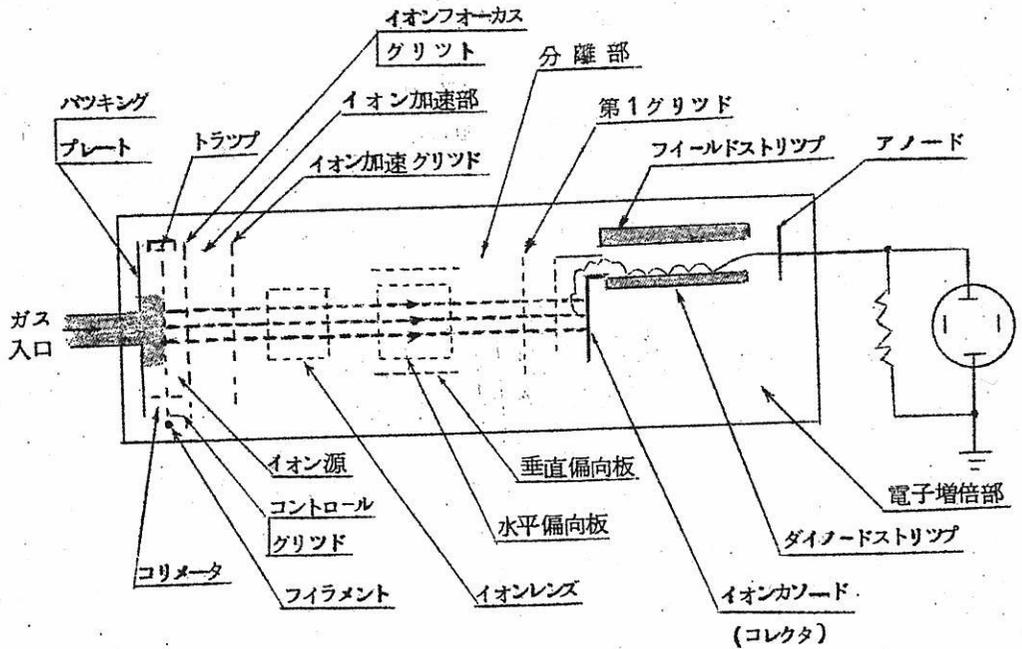
第2図に1例としてその分析結果を示す。



第2図 水素、メタン、二酸化炭素、エチレン、エタンの分析²⁾
 カラム；活性炭(75~100mesh), 35cm, 40°C キヤリヤー；窒素

(2) 飛行時間型質量分析計 (Time-of-Flight type) イオンが一定距離を飛行する時間の差を測定に質量分析を行う Bendix で開発した新しい分析計である。

第3図にその構造の一部を示す。



第3図 飛行時間型質量分析計の構造

この Bendix の Time-of-Flight type の質量分析計の特徴を次にまとめてみる。

第4表 Bendix 質量分析計の特徴

- (イ) 全スペクトルを1回走査するに必要な時間は、10kC型のもので100 μ Sであるから
- (1) カーボン・アーク中における遊離基の生成とか、熱管中にプロパンを通じた時のエチレンの生成反応の過程のような、急速度の反応の分析、或は中間生成物の同定が可能である。
 - (2) 一時に全ての質量ピークを観測することができる。
 - (3) 各成分の質量比は、電源変動、フィラメント電流変動、増倍管の利得変動、ガ

スの流入速度等に対し安定に記録できる。

(ロ) 質量分離のための磁場を必要としないから

(1) 機械的構造が簡単で安定性がある。従つて操作・点検が容易である。

(2) 形状、大きさに制限されることが少ないので、製造、使用の両面からの要求にあまり制限を設けなくてよい。

(3) 分析管をまつすぐに作ることができる。従つて曲つた部分が汚染され、又そのため漂遊電場ができたりして不安定になることがなく、点検、清掃も容易で再現性が高い。

(ハ) 飛行時間は電界と電極間の距離のみによつて決るから、各部分の機械的配置には高精度を要せず、製作が容易である。

5. デジタル技術を応用したプロセス・モンタ

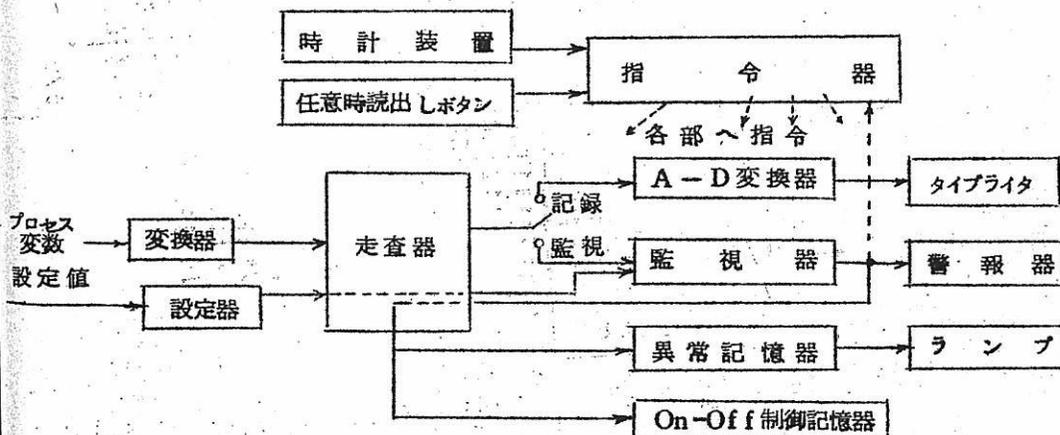
計装の規模が大きくなり、多数の測定箇所の監視には数100点を数秒のうちに監視するプロセスの多点監視装置が用いられている。

このプロセス・モンタによればプロセスの各点毎の上下限値を連続して監視し、異常があれば直ちに警報を発し、記録をタイプする。

6. データロガによる計装

プロセスのデータを次の表に示すような日報としてタイプライタで印写記録する装置を用いて、大規模のプロセスの状況を集中管理によつてデータを処理する方式である。

第4図にデータ・ロガのブロック図を示す、主な仕様はデータの作表1点1秒、プロセスの監視、2点1秒であり、1台で数10~数100点のデータの印写、記録ができる。



第4図 北辰データ処理装置の構成図

第5表 ログ・シート例の1例

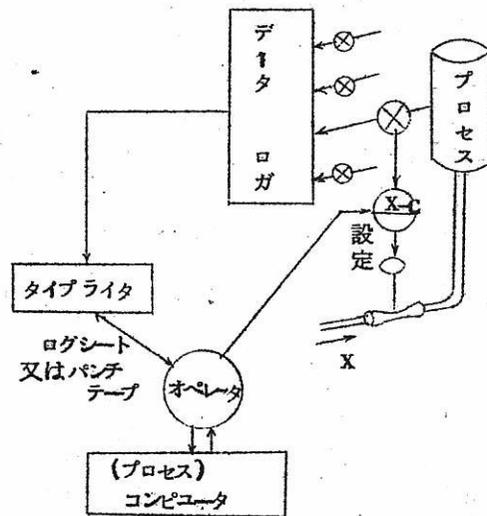
時刻	原料タンク		蒸気		第一蒸溜塔										第一還流器			製品			
	原料液位 cm L1	タンク内度 °C T1	温度 °C T2	流量 kg/h F2	入口温度 °C T3	塔内温度 °C					塔底温度 °C T9	塔内圧力 mmAq P1	塔内液位 cm L2	蒸気流入 kg/h F3	還流槽温度 °C T11	還流槽液位 cm L3	還流槽量 ×10 ⁴ h F4	品1 L/h F5	原料流入 ×10 ⁴ h F6	塔頂圧 mmAq P2	
		°C T4	°C T5	°C T6	°C T7	°C T8															
01.00	670	015	111	500	035	060	062	064	067	070	072	130	021	120	050	250	310	420	349	000	
02.00	668	015	112	502	035	060	062	064	067	070	072	130	020	120	050	251	312	420	347	001	
03.00	667	015	111	502	035	060	062	064	067	070	072	130	020	120	050	250	311	420	347	001	
04.00	666	015	112	501	035	060	062	064	067	070	072	130	020	120	050	250	311	420	346	000	
04.42	663	015	111	501	035	060	062	064	067	070	072	130	020	120	050	250	310	420	345	000	
05.00																					
05.11																					
06.00	661	015	112	500	035	060	062	064	067	070	072	130	020	120	050	250	311	420	348	000	
06.30	660	016	111	502	035	060	062	064	067	070	072	130	021	120	050	250	312	420	349	000	
07.00	670	015	111	501	035	060	062	064	067	072	072	130	020	120	050	250	311	420	349	001	
08.00	670	015	112	500	035	060	062	064	067	072	072	130	020	120	050	250	310	420	348	000	
09.00	669	015	111	500	035	060	062	064	067	072	072	130	021	120	050	250	310	420	348	000	
09.30	669	015	111	500	035	060	062	064	067	072	072	130	021	119	050	250	311	420	348	000	
10.00	670	015	112	501	035	060	062	064	067	072	072	130	021	120	050	250	311	420	347	000	
10.51																					
11.00	670	015	111	500	035	060	062	064	067	072	072	130	020	220	050	250	310	420	347	000	
11.04																					
11.16																					
12.00	670	015	112	500	035	060	062	064	067	072	072	130	021	120	050	250	310	420	347	000	
13.00	668	015	112	501	036	060	062	064	067	072	072	130	019	120	050	250	310	420	348	000	
13.33																					
13.40	650																				

7. 電子計算機の導入と計算機制御

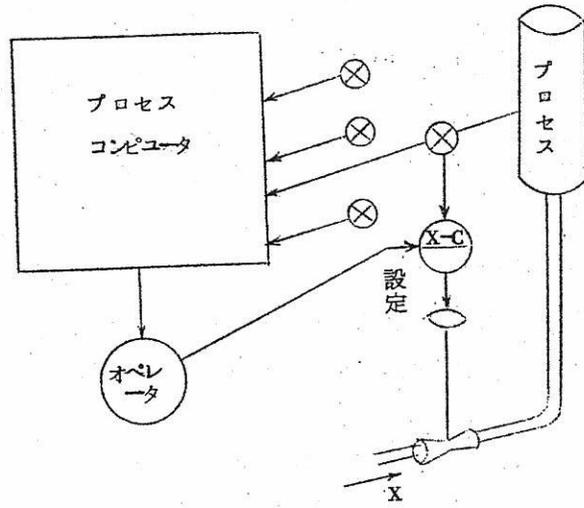
プロセスの自動制御を更に高度に実施し、コストの低減、品質の向上を図るためにプロセスから得たデータを有効に処理する計算機が必要とされるに至った。これがプロセス用コンピュータである。コンピュータは事務用で近年大いに開発されたもので、そのデジタル技術の発展によつてプロセス用もデジタル型コンピュータの開発に各社が力を入れているのが現状である。

プロセス・コンピュータはプロセスからのデータを計算し、予め定めたプログラムに従つてそのデータからプロセス制御を行う計算機制御の方向に各社で開発を進めている。

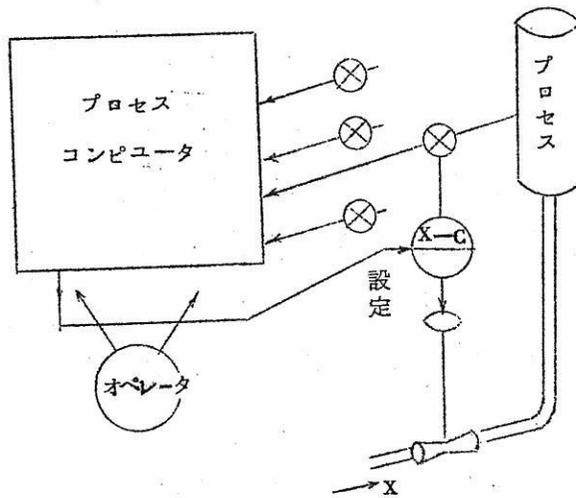
第5図から第8図にわたつてプロセスの計算機制御へと計装が発展す段階を示す。



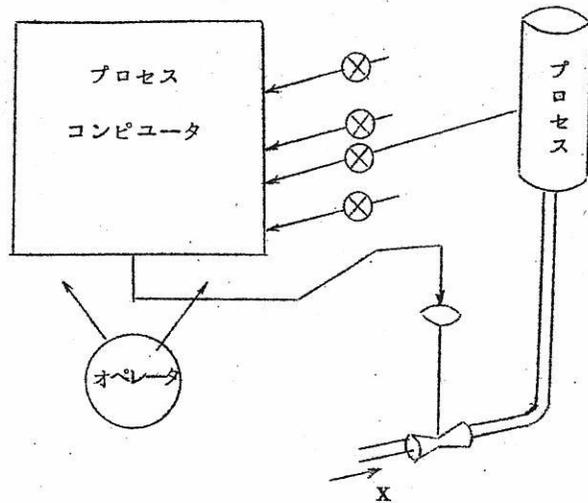
第5図 オフラインコンピュータコントロール(コンピュータがリアルタイムで動作しない場合)のブロック線図



第6図 オフラインコンピュータコントロール (コンピュータがリアルタイムで動作する場合) のブロック線図



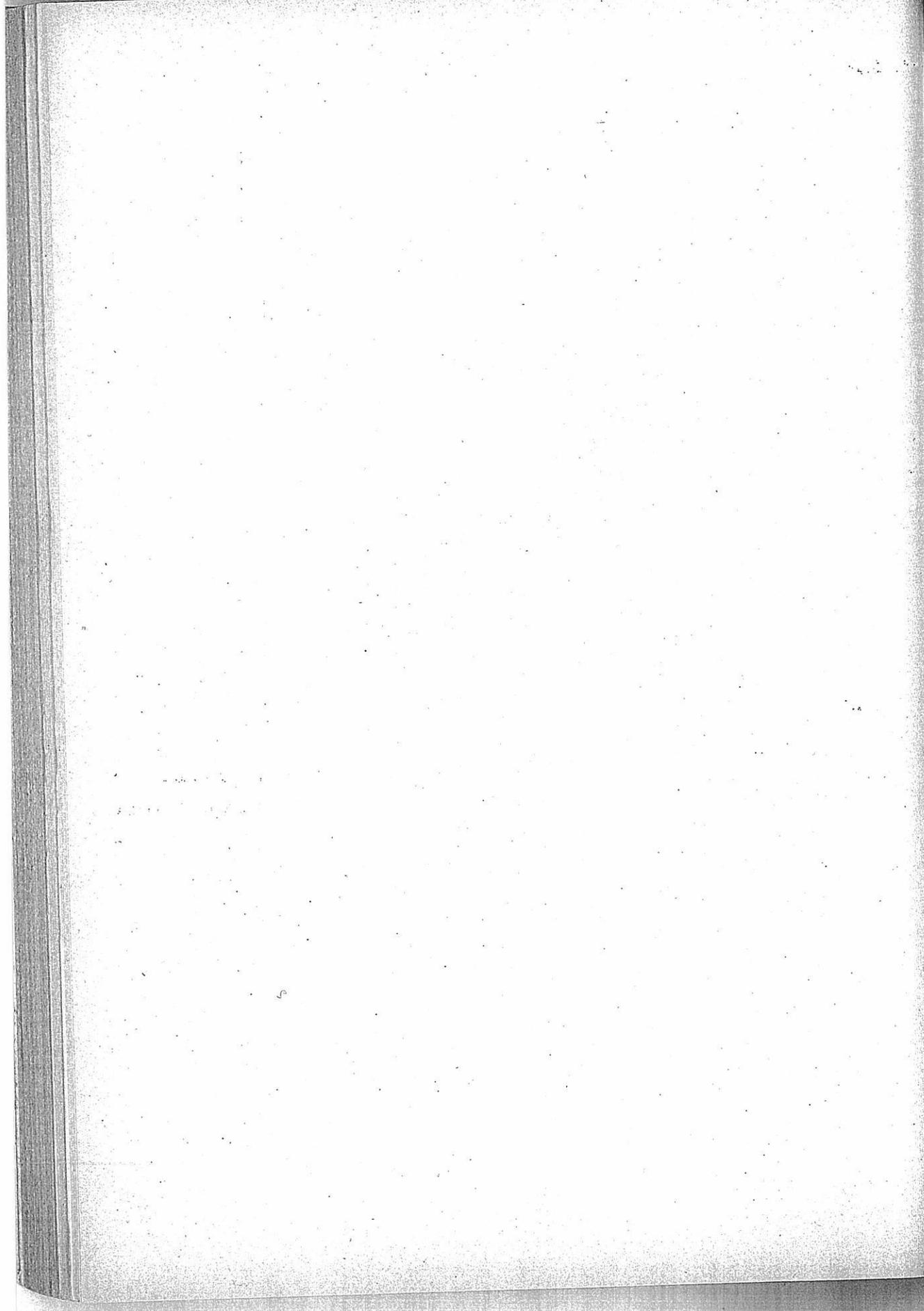
第7図 オンラインコンピュータコントロール (コントローラを併用する場合) のブロック線図



第8図 オン-ライン コンピュータ コントロール(コントローラを併用しない場合)のブロック線図

8. まとめ

プロセスの自動制御において電子計算機が充分な活躍を期待できるまでには、まだ日時を要することであろう。しかし、プロセスの自動制御は会社の経営のデータや、原料や製品の分析データを用いて、より高度な制御を行う方向へと急速に発展しつつある。ここに System 工学なる総合的な工学が各方面で話題となりつつあつて、我国においても、プロセス・オートメーションとビジネス・オートメーションといった2本の大きなオートメーションの流れがやがては電子技術の開発によつて結ばれることも夢ではなくなるであらう。



研 究 報 告

溶 融 塩 の 構 造

— X 線構造解析を中心として —

東北大・金研 古川 和 男

- § 1. は し が き
- § 2. 液体の本性について(単原子液体の構造)
- § 3. 結合のイオン性について
- § 4. 熔融アルカリ・ハライドの構造
- § 5. もつと複雑な熔融塩の構造
 - (a) X線液体構造解析法について
 - (b) NaNO_3 , NaNO_2 等
 - (c) 多価ハライド
 - (d) Pb-B-O 系
- § 6. む す び

§ 1. は し が き

熔融塩の研究が遅れている原因は、主として実験の困難な事にあるが、その前に液体自体の研究が非常に立ち遅れている事も重要である。

古典的な物理化学では、気体・固体よりも液体の方が取扱いやすい状態として、より多くの研究が行われていたにもかかわらず、最近取残されて来た原因は、液体の分子論的構造(分子又は原子の配置及び運動状態)が非常に理解しにくかったからである。

一般にイオン性結晶は融解しても構成単位はイオンとして存在する。特にアルカリ・ハライドに対しては充分確かであろう(§ 3参照)。しかし、もつと複雑な塩ではイオン間の結合は、完全にイオン性結合ではなく、しかも融解によりある場合にはよりイオン性が強くなり[例えば Pb-B-O 系中の Pb-O 結合, § 5.(d)参照], 又ある場合にはより共有結合的となり、極端な場合には分子性液体になってしまう[§ 5.(c)参照]事は充分注意を要する。

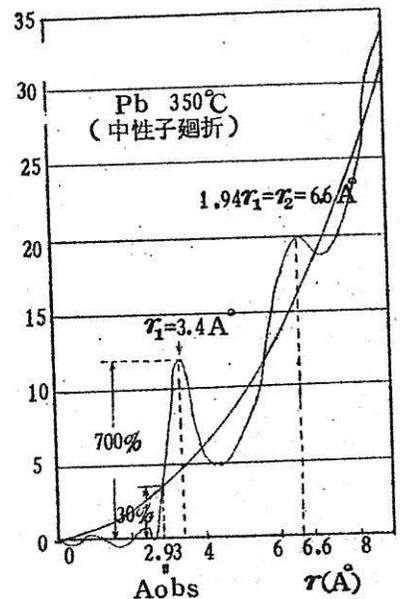
所で、最も簡単なアルカリ・ハライドの場合でも、溶融状態でどのような構造、即ちイオン配置及び運動状態をしているかは、予想以上に困難な問題である。その理由の一つは、これらが2種類の構成単位(⊕イオンと⊖イオン)を持っているからであるから、その前に、溶融塩ではないが構成単位が一つである液体、即ち単原子液体につきその構造を知っておく事が有意義となろう。この問題に関しては、最近筆者が提案した構造模型が理解に役立つであろう。これを§2で紹介しよう。次に化学結合のイオン性につき検討しておく(§3)。§4で最も簡単な溶融塩：アルカリ・ハライドの構造及び物性に関し最近のX線的研究を中心に紹介及び批判を行い、次に§5でもっと複雑な溶融塩に触れ、それらの2.3の例としてNaNO₃、NaNO₂及びPb-B-O系溶融体に関する筆者のX線の研究を報告したいと思う。

液体のX線構造解析からえられるのは原子動径分布曲線であつて、一次元的知識であるから、3次元の立体構造をうかがうのに完全とはいえないが、やはり液体の構造研究の中心をなすべき実験法と考えている。従つて出来るだけこれに焦点を合せることとする。

§2. 液体の本性について(単原子液体の構造)

これを理解するには、次のような理想液体構造を考えればよい。即ち「結晶学的な領域を含まず、また他の分子を納めうる程の穴もないhomogeneous, coherent, irregularな動的分子集合体」(Bernal)⁽¹⁾が液体であつて、その平均分子間距離 τ_1 から分子振動振中の2乗平均の2倍を差引いた残りの長さAを、一種の剛体球直径(温度の函数)としよう。すると融点に於ける液体構造は、次の思考実験により表現が可能となるであろう。⁽²⁾

「剛体球の最密充填体積 V_0 の1.5倍に膨脹した面心立方格子をとり、それに10%の空格子点を作る(全体積は $1.65V_0$)。次にこの格子を乱して、明確な空格子点を



第1図 Pbの動径分布曲線 [Sharrah & Smith: J. Chem. Phys., 21 (1953), 228]

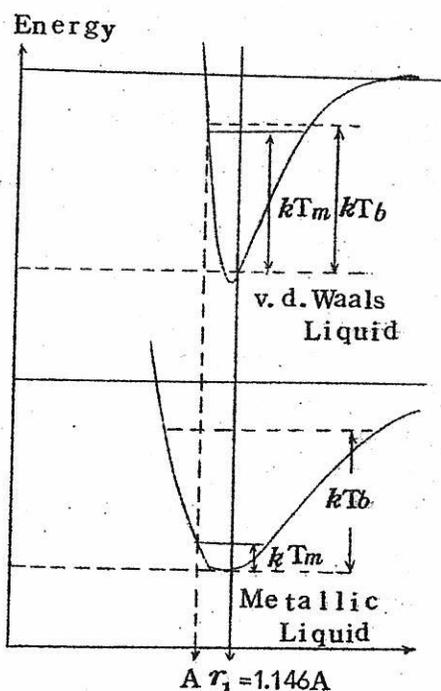
なくし、空格子点に相当する空間は格子間隙に配分して長範囲規則性を消滅させる。」この模型によると、実際の各種単原子液体（大部分の純金属液体と、稀ガス元素及び球対称分子からなる van der Waals 液体）の次のような静的及び動的特性が、困難なく理解出来るようになる。

- (1) 融点 (T_m) に於ける動径分布曲線の第 1 極大の巾及び面積 (配位数 ≈ 10.8) (第一図参照)
- (2) 全上の第 2 極大の位置及び広がり
- (3) 融解の体積変化及び T_m に於ける液体分子容
- (4) T_m に於ける液体のエントロピー
- (5) 自己拡散係数が融解で 10 数倍も大きくなる幾何学的理由 [分子の通り抜け可能な隙間を生ずる局所的密度揺ぎが容易に起る。]
- (6) $D_m / (r_1^2 \cdot \nu_m)$, ΔS_{Dv} , E_{Dv} / T_m , $E_{\eta v} / T_m$ が非物質常数となるべき事。

[D_m , ν_m は T_m に於ける自己拡散係数及び分子振動数で ΔS_{Dv} , E_{Dv} , $E_{\eta v}$ は容積一定の条件で測られた自己拡散の活性化エントロピー、活性化エネルギー及び粘性の活性化エネルギーである]

- (7) D_m , η_m の値 [η_m は T_m に於ける粘性係数]

さらに特に強調したいのは、液体金属でも、何ら特殊な配慮 (例えば ion core のみが流れるといった考え⁽³⁾) を必要とせず、素直に上記の幾何学的条件のみを考えればよい事である。又、液体金属と van der Waals 液体とでは、 T_m (融点) と T_b (沸点) のへだたりが 100 倍位異なるが、これも我々の



第 2 図 分子間ポテンシャルと融点 (T_m)、沸点 (T_b)、第一極大位置 (r_1)、剛体球直径 (A) の概念的関係図。

模型によれば、両者の相互作用ポテンシャルの形の相異として簡単に理解し得る(第2図)

以上の考え方は、さらに詳細な吟味を要するが、それは本論文⁽²⁾及び解説⁽⁴⁾にゆずりこれ以上立入らないが、上記の成果はもつと複雑な液体構造を考える上でも重要な基礎を提供するものと思われる。

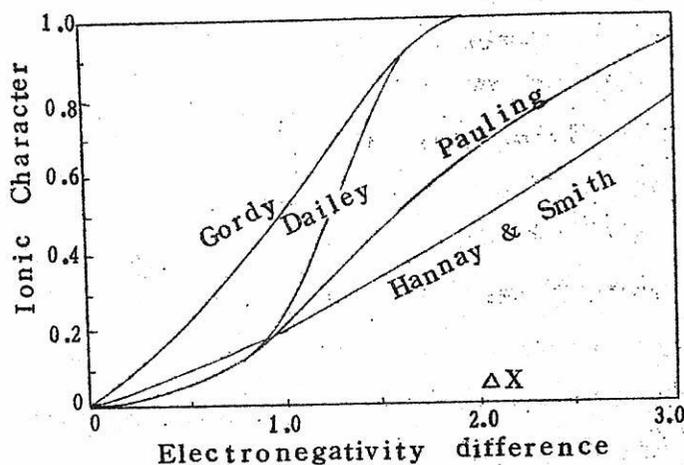
§ 3. 結合のイオン性について

熔融塩を論議して行くには、まず、これらは2種類以上の原子からなるので、異種原子間の結合がどの程度イオン性であるか、又は共有結合的であるかを知らねばならない。

それには、両元素の電気的陰性度(X)の差を知れば第3図の曲線から結合のイオン性度(ionic character)が分る。⁽⁵⁾

Xの値は最近の研究⁽⁶⁾でも余り変化はないが、曲線の方は図から分るように大きく変化している。例えば Hannay 等の曲線⁽⁷⁾によるとアルカリ・ハライドのイオン性は約50%位という事になる。これは代表的教科書⁽⁸⁾にも引用してあるが、意外な結論である。

所が、さらに最近になって分子の microwave 分光学に基いて Gordy が引いた曲線⁽⁹⁾では、アルカリ・ハライドのイオン性は殆ど皆100%、最も弱いNaIでも90%という事になる。この方が恐らく納得出来る結論であろう。



第3図 結合のイオン性と電気的陰性度の差との関係

(註) ここでいう ionic character の定義は, AB分子の分子軌道の波動
関数が, 次のような原子軌道の線型結合で現わされるとした時,

$$\Psi = a\psi_a + b\psi_b,$$
$$\text{ionic charac.} = a^2 - b^2$$

で定義される。b=0 なら ionic charac. = 100% となり, 価電子は A
原子にのみ属する。

しかし実は, 気体分子内の結合につき得られた結論であるから, 凝縮系の中では又別で
あるかも知れない。従ってイオン結晶についても調べておく必要がある。

Born-Mayer 流の古典イオン結晶理論では, イオンが分極可能と考えさえすれば,
アルカリ・ハライドの凝集エネルギーその他はイオン模型で充分説明出来た。又, 量子力
学的理論も最近発達しつつあるが, Löwdin はイオン状態のみを考慮した理論でほゞ
充分である事を示している。(10)

又, X線解析からえられた電子密度分布からも, アルカリ・ハライドの電子雲は, 各原
子核によく集り殆ど互に独立である事が分っている。(11) [しかし核の中間で密度零ではないの
で, ある程度の共有結合はあるのかも知れない。]

以上の結論として, 溶融状態でもアルカリ・ハライドでは, 完全なイオン模型が充分よ
い近似になると考えてよさそうである。アルカリ・ハライド以外の溶融塩に対しては, 共
有結合の混入を考慮せねばならないのは勿論で, その程度は第3図の Gordy の曲線か
ら推定出来よう。

§ 4. 溶融アルカリ・ハライドの構造

アルカリ・ハライドは, 溶融塩の基本物質であるから最も多くの研究が行われている。
まずX線構造解析の結果を調べて見よう。

フーリエ解析まで行つた最初の実験は, 1937年の Lark-Horovitz 等(12)の
もの [学会報告の抄録のみ] で, 白金の小さな輪に溶融塩の膜を張らせ撮影している。本
格的実験は 1957-1958年の Zarzycki (仏)(13)の実験で, スリット状の電熱
体に, やはり液膜を張らせて film に撮影している。1500°C まで実験を行つた。又
1957年に Oak Ridge Labo. 一派の学会発表(14)があつた。これは Be の
cup 中に封じた試料に対し行つたもので, 腐蝕等の為 665°C 以下の測定であつた。又
日本でも 1951年頃ガラス細管に封入して測定した例が高良教授等(15)により報告され
ている。

第1表 熔融アルカリ・ハライドのX線解析結果

	測定温度	融点	M-X配位数		M-X 距離		X-X 配位数		文献
			固体	液体	固体	液体	固体	液体	
LiCl		610°C						9.8	(12)
"	620°C		6	4.1	2.57 (<i>r</i>) 2.64 (<i>m</i>)	2.55	12	9.	(13)
"	635		6	4.0		2.47	12	12.	(14)
NaCl	820	808	6	4.7	2.814(<i>r</i>)	2.88	12	9	(13)
KCl	810	772	6	5.2	3.14 (<i>r</i>) 3.30 (<i>m</i>)	3.20	12	10	(13)
"			6	5.8		3.14	12	8.3	(12)
CsCl	650	645	6	4.9	3.51 (450°C)	3.50	12	7.1	(14)
LiF		800	6	3.7	2.00 (<i>r</i>)	2.0	12	8.	(13)
NaF		990	6	4.1	2.31 (<i>r</i>)	2.3	12	9	(13)
KF		849	6	4.9	2.67 (<i>r</i>)	2.65	12	9	(13)
LiI	495	450	6	5.0	3.00 (<i>r</i>)	2.85	12	11.	(14)
NaI	665	663	6	4.0	3.23 (<i>r</i>)	3.15	12	8.9	(14)
CsBr	645	636	8	4.6	3.71 (<i>r</i>)	3.55			(14)
CsI	635	621	8	4.5	3.95 (<i>r</i>)	3.85			(14)

以上の報告結果は第1表に示してある。実験が非常に困難な為、誤差は配位数で±10%以内とも言いかねる程であるが、明かに結晶内の配位数より減つてゐる。又、イオン間距離の方は、室温の結晶の値にほぼ等しく、融点直下の結晶よりは明かに短くなつてゐる。

これらの事実、及び同符号のイオンは出来るだけ離れようとする斥力が働らく事を考えると、熔融アルカリ・ハライドは

「ほぼNaCl型結晶に似たイオン配置を平均として取っており、同時に(単原子液体の場合よりは)かなり明確なイオン空格子点に類するものを多量(10~30%位?)に含んでいる」

と言つてよからう。

Bockris等⁽¹⁶⁾は、溶融NaClの自己拡散係数 D_{Na} 及び D_{Cl} を測定し、両者の差が少い($D_{Na} \approx 2D_{Cl}$)事から空格子拡散を予想し、又Nernst-Einsteinの式から計算した電導度が実際より約40%大きくなる事を説明する為、無電流拡散機構として、対空孔拡散(coupled vacancy diffusion)が最も確からしいといっている。

又、Ultrasonic velocityに関するBockris等の測定及び解析⁽¹⁷⁾も、hole説を支持すると結論している。[しかし取扱いの基礎としたFurthの液体理論が、⁽¹⁸⁾イオン性液体のような遠達相互作用の系で正しいとは筆者は考えない。]

なお、CsCl型結晶のCsBr, CsIも融解するとNaCl型結晶と同様な液体構造になると見られるのは興味ある事実である(第1表)。融解に於ける体積変化もこれを支持し、⁽¹⁹⁾NaCl型への変態の体積変化(約10%)を差引いた残りの値を第2表の中に()で示したが、NaCl型のもとはよく対応している。(第4図参照)

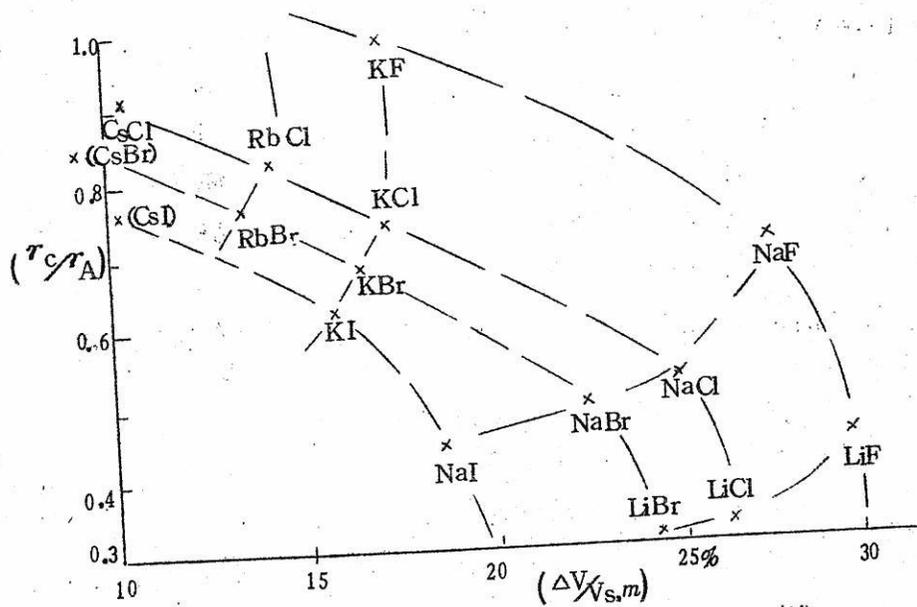
さらに詳細な構造については全く未知であるが、§2に示した立場を発展させる方向として次のような整理方法が考えられるであろう。まず融点での溶融アルカリ・ハライドの幾何学的構造は?という問題になるが、これにはイオン半径比(r_{cation}/r_{anion})が最も重要な因子となろう。それで最も重要な物性として、

① 融点 T_m に於ける体積変化率 $\Delta V/V_{sm}$ (V_{sm} は T_m に於ける固相体積)及び

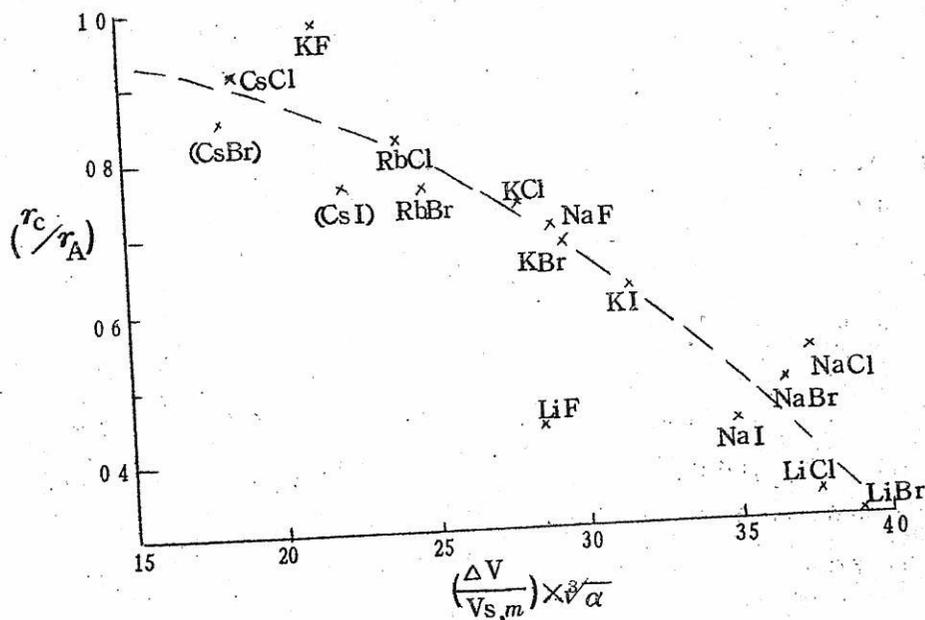
② $\Delta H\sigma_m/T_m$: [当電導度 $A = A \exp(-\Delta H\sigma/RT)$ の活性化エネルギーの T_m に於ける値が $\Delta H\sigma_m$]

を r_c/r_A に対してグラフとして見た。(第2表及び第4(a), 5(a)図参照)この結果から r_c/r_A が重要な役割を演じている事は明かである。しかし陰イオン毎に別系列の値となるのは説明を要する。これは差当り陰イオンの電子分極率(polarizability) α_i の大きな差異に帰する事が出来よう。事実、Schockley等⁽²⁰⁾のきめた α_i を用いて、① $[\Delta V/V_{s,m}] \times \sqrt[3]{\alpha}$ 及び ② $[\Delta H\sigma_m/T_m] \div \sqrt[3]{\alpha}$ をグラフにして見ると、不完全ではあるが、ほぼ一曲線上に乗って来る。(第4(b), 5(b)図)

この先はまだ分っていないが、問題解決の一方になりうるのではなからうか?



第4(a)図 アルカリ・ハライドの融解に於ける体積変化と半径比



第4(b)図

第2表 アルカリ・ハライドの諸性質

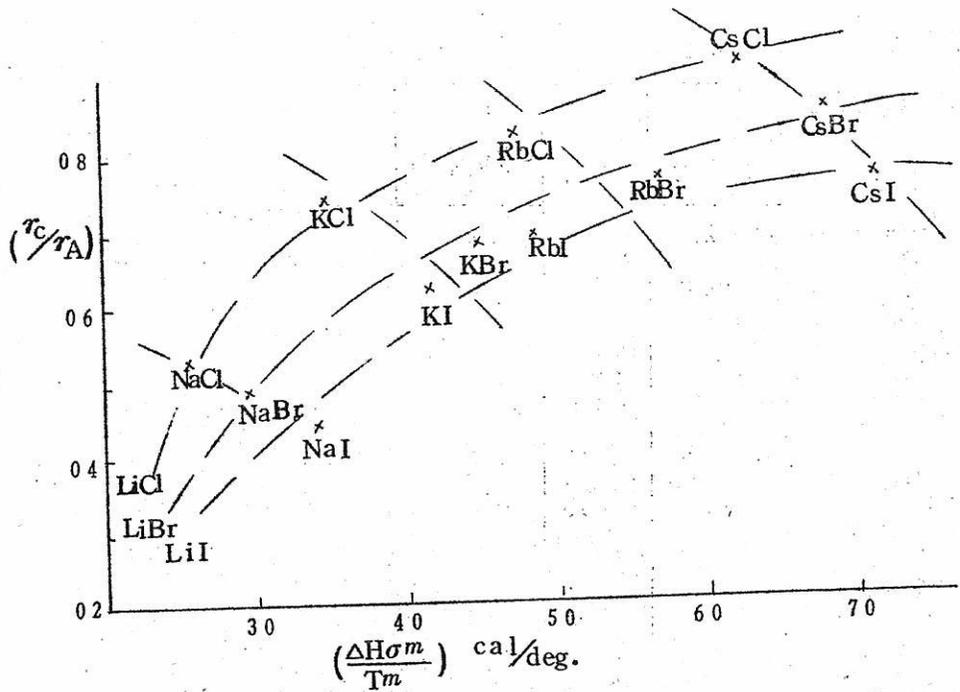
	$T_m(^{\circ}\text{K})$	γ_c/γ_A	(a) $\Delta V/V_{sm}(\%)$	(c) $\Delta H_{sm}(\frac{\text{Kcal}}{\text{equi}})$	(d) 電子分極率
LiF	1120	0.44	29.4		0.92
NaF	1268	0.70	27.4		1.19
KF	1130	0.98	17.2		1.97
LiCl	887	0.33	26.2	2.0	2.98
NaCl	1073	0.525	25.0	2.77	3.36
KCl	1043	0.735	17.3	3.65	4.27
RbCl	990	0.82	14.3	4.73	4.86
CsCl	915	0.91	10.5	5.75	6.42
LiBr	825	0.31	24.3	2.34	4.16
NaBr	1020	0.49	22.4	2.99	4.56
KBr	1015	0.68	16.6	4.53	5.51
RbBr	950	0.76	13.5	5.72	6.15
CsBr	905	0.85	26.8(b) (9.2)	6.85	7.50
LiI	713	0.28		2.32	6.25
NaI	935	0.44	18.6	3.42	6.72
KI	955	0.62	15.9	4.19	7.79
RbI	911	0.69		4.88	8.53
CsI	894	0.76	28.5(b) (10.3)	7.16	9.95

(a) H. Schinke and F. Sauerwald: Z. anorg. allg. ch. 287 (1956) 313.

(b) ref. (19)

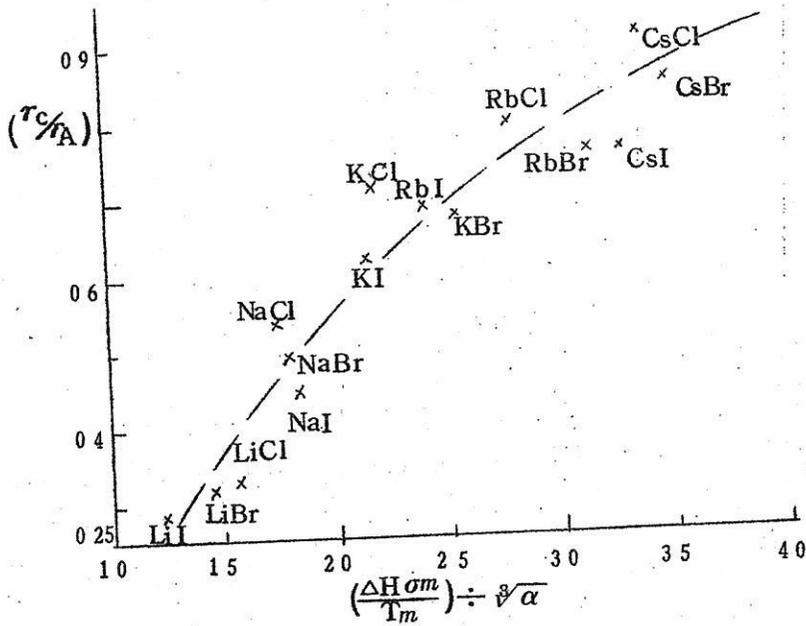
(c) I. S. Yaffe and E. R. van Artsdalen: J. Phys. Chem. 60 (1956) 1125.

(d) ref. (20)



第5(a)図 アルカリ・ハライドの融点に於ける電導活性化エネルギー
($\Delta H\sigma_m$)と半径比

(LiCl, LiI, NaI, KCl, KBr, KIの $\Delta H\sigma_m$ は T_m への外挿値)



第5(b)図

§ 5. もつと複雑な溶融塩の構造

上記のような研究を推進めて行くなら、§ 2のような意味で、理想イオン性液体とでも言うべきものの本性をとらえる日も遠くないかも知れない。しかし現実の溶融塩は、もつと変化に富んだ複雑な相相を示すであろう。これらにつき具体例を上げて少し解説しよう。

その前に、筆者等の使用しているX線解析装置を説明しておこう。

(a) X線液体構造解析法について

普通、低融物に対しては、取扱いを楽にする為、専ら試料を極薄肉のガラスや溶融石英又はBe等の中に封入して測定を行っていた。しかしBe以外では容器の吸収及び散乱補正が致命的な困難で、又一般の腐蝕性高融点物質には適用出来ない。それで§ 4で述べたZarzyckiの方法などが考案され、 CaF_2 を 1500°C で測定するのに成功しているが、不安定な測定法である。

筆者は、これとは全く別の実験法として、次のような方法を考案し各種溶融塩や溶解ガラス及び溶融金属の解析を行いつつある。これは第6図のような皿状ルツボ(白金、黒鉛又は溶融アルミナ製)に融した試料の自由液面に対してX線源と検出器(計数管)を左右対称に上下させ、X線廻折強度測定を行った。この場合、吸収の補正は全く不要となり、又集中法の条件を満足した幾何学的配置なので、散乱強度を大きく出来、測定が非常に容易である。なお波高分析器付の比例計数管とDifferential filtersを併用してX線の単色化を行った。

こうして得られた廻折散乱強度と廻折角との関係曲線に、扁光補正した上、原子(又はイオン)X線散乱因子を用いて電子計算機によるFourier解析を行うと、原子動径分布曲線即ち、ある原子の中心から r の所で他の原子の存在確率はいくらであるかが求められる。

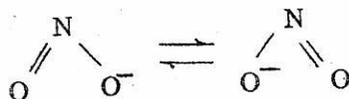
以下で、この装置による解析例(NaNO_3 , NaNO_2 , Pb-B-O系ガラス及び溶融体)が簡単に紹介されるであろう。

(b) NaNO_3 , NaNO_2 ⁽²¹⁾等

アルカリ・ハライドに次いで簡単なものとして、硝酸塩・亜硝酸塩が挙げられよう。これらの動径分布曲線⁽²¹⁾を検討した結果は、予想されるように Na^+ と特異な形状の NO_3^- 又は NO_2^- イオンから成る典型的なイオン液体である事が分つた。[N-Oのイオン性22%, Na-Oは100%]即ちイオンの形状(斥力)、及びその電荷分布からきまる

殆ど純粋な静電相互作用の両者で、構造は決定されてしまうのである。(第7, 8図)

例えば NaNO_2 では、 NO_2^- が次の共鳴構造



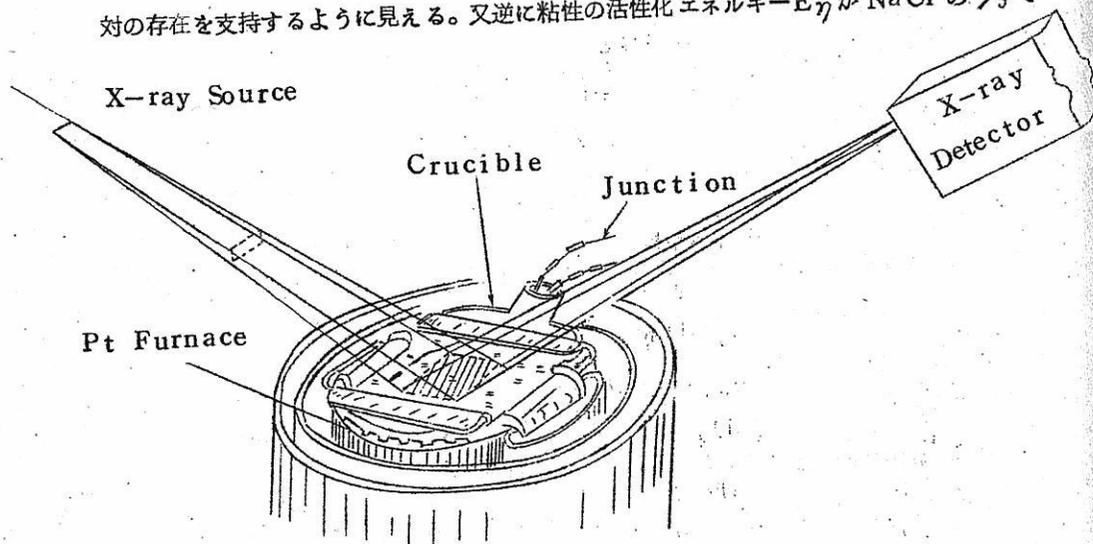
から予想されるように2等辺3角形をなし、両端のOイオンに $(-\frac{1}{2})$ ずつの電荷があると

考えられる。従つて、これに Na^+ が近づく場合、第8図の $B' \sim A \sim B$ の範囲はどこでも同じ静電ポテンシャルエネルギーである。〔結晶内ではAの位置を占める〕熔融状態でも、このような相互配置を比較的頻度多く占めながら、全体として非常に複雑な構造を生み出している事が、動径分布曲線との対応により推定出来た。

NaNO_3 でも同様で、第7図に於て主としてB又はD及びこれに等価な関係位置が安定で確率が高い事が分つた。

第3表に熔融 NaCl と NaNO_3 の諸物性を比較して示したが、上記の知識と合せ考えると、色々面白い事が分る。詳細な検討は別に報告したいと考えているが、少し触れて見よう。

硝酸塩は融点が異常に低いが、これは Ubbelohde⁽²²⁾ が言うように融解のエントロピー $-\Delta S_f$ が異常に高い為ではなく、 Na^+ と NO_3^- イオンが対をなしている確率が高い為、静電的に比較的安定で融解の潜熱 ΔH_f が少ししか要らない為であろう。 ΔH_f や $\Delta V_{s,m}$ が NaCl の約半分である事や、電導度の活性化エネルギー $E\sigma$ が約2倍である事もイオン対の存在を支持するように見える。又逆に粘性の活性化エネルギー $E\eta$ が NaCl の $\frac{1}{5}$ で



第6図 X線液体構造解析用装置の配置図

あり、自己拡散係数Dが、NaClの $\frac{1}{10}$ である事や、 NaNO_3 で $E_D(\text{Na}) \approx E_D(\text{NO}_3)$ である事なども、 $(\text{Na}^+\text{NO}_3^-)$ という中性分子の如く運動していると考えると容易に理解出来る。さらに NaNO_3 で $E_D/RT_m \approx 4.3$, $E_\eta/RT_m \approx 2.8$ という値は、§2で述べた筆者の理想液体模型が要請する値に非常に近い事も面白い。

しかし、このようなイオン対は、安定な分子と考えるよりも、統計的・時間平均的にこのような配置を示している時間が長いという意味に解釈されるべきであろう。

これらに類した物質に Na_2CO_3 があるが、 CO_3^{--} イオンは NO_3^- よりは不安定のようなものである。自己拡散係数の測定

によると $D_{\text{CO}_3} = 2.8 \times 10^{-4}$

$D_{\text{Na}} = 1.9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$ で、

前者が異常に大きく、輸率も

CO_3^{--} が0.8と言われている

が、この原因は



によつて O^- が早く動くのではなからうか⁽²³⁾という。

(C-Oのイオン性は50%)

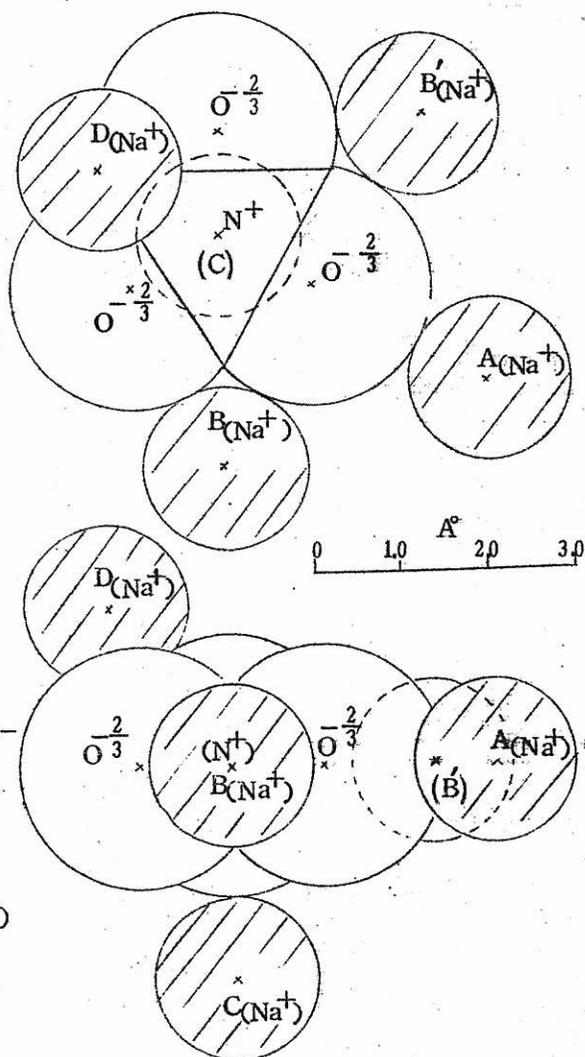
(C) 多価ハライド

多数の重要な溶解塩が含まれているが、研究の方は全くこれからである。従つて実験者により見解を異にしている。

幸いこの方面にはArtsdalenの興味ある解説⁽²⁴⁾があるので、新しい話題を2,3紹介するに止める。

Ritter等のX線解析⁽²⁵⁾

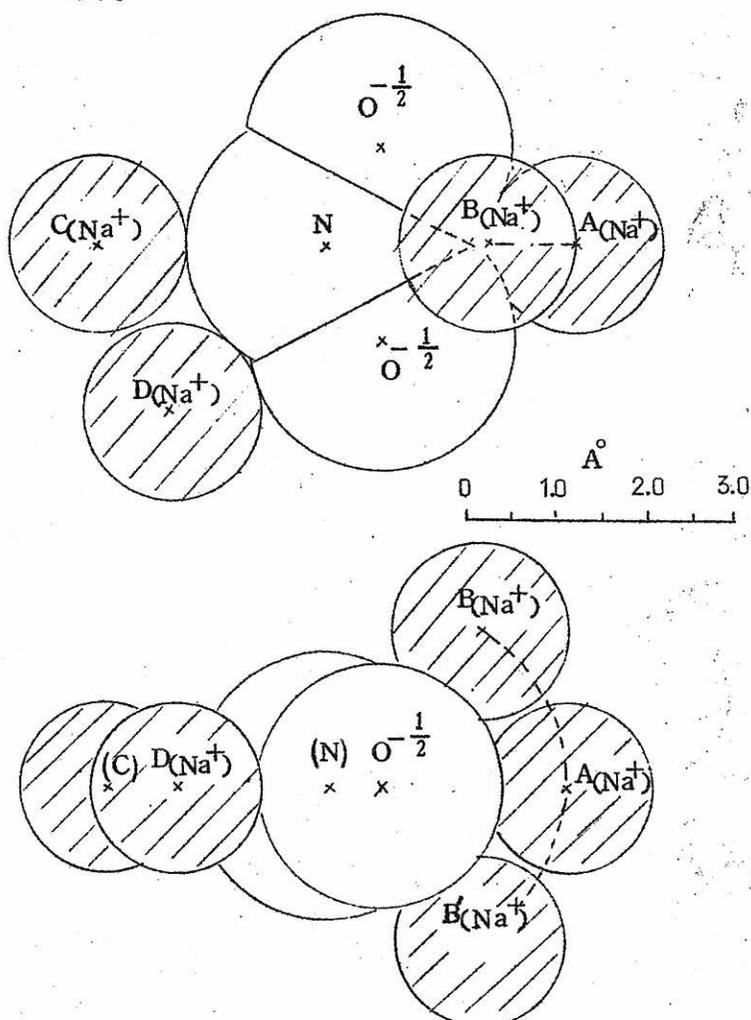
(試料はガラス管に封入)によると、イオン結晶 AlCl_3 は液体で (Al_2Cl_6) という



第7図 NaNO_3 模型図

dimer を形成し、分子性液体となる。[Al-Cl のイオン性は 80%]。これは ΔV の異常に大きい事や電導度が殆どなくなる事と対応し、Raman 線の測定結果と一致するという。又溶融 InI_3 は monomer と dimer からなるらしい [$In-I$ のイオン性は 70%]。溶融 SnI_4 は 4 面体分子 SnI_4 のみからなる [$Sn-I$ は 60%]。Cd I_2 では、結晶内の Cd I_6 の 8 面体的二次元構造が、適当にゆるめられ膨脹したのが液体であろうという [Cd-I は 80%]

又、Raman 線の解析⁽²⁶⁾によると $GaCl_2$ 液体は正 4 面体の $GaCl_4^-$ (Ga は 3 価) と Ga^+ イオン (1 価) とからなっているようだと報告がある [Ga-Cl のイオン性 80%]。



第 8 図 $NaNO_2$ 模型図

80%]。確証とは言いがたいが、これから溶融塩の構造は実に多彩なものである事がうかがえよう。

(d) Pb-B-O系⁽²¹⁾

最後に、もつと複雑な系の例として、 $PbO-B_2O_3$ 二元系ガラス及び溶融体の X線構造解析結果⁽²¹⁾の要点を報告しよう。調べた組成範囲は PbO/B_2O_3 (モル比) で $1/3 \sim 1/2$ 、重量% で 93 ~ 52% PbO である。

まずガラス状態での構造をのべよう。これは異常な

第3表 熔融 NaCl と NaNO₃ の諸物性

	NaCl	NaNO ₃	比	文献
T_m	1074°K	579	2	
ΔH_f	7230 cal/mol	3860	2	
ΔS_f	6.3 cal/deg,mol	6.6	1	
r_{anion}	1.8 Å	1.9	1	
$\Delta V/V_{sm}$	25%	11.	2	(22)
σ_{melt}	7.4	10.6	$1/1.4$	(22)
$\sigma_{\text{melt}}/\sigma_{\text{solid}}(T_m)$	3000	1000	3	(22)
$E\sigma_{\text{solid}}(T_m)$	39.6 Kcal/mol	44.5	1	
$E\sigma_{\text{melt}}$	1.6 "	2.8	$1/1.75$	(22)
$E\eta$	9.4	3.7	3	(22)
$E\eta/E\sigma$	6.	1.3	5	
D_{Na}	$\left\{ \begin{array}{l} 1.3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec} \\ (1100 \text{ K}) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1.75 \times 10^{-5} \\ (581 \text{ K}) \end{array} \right.$	7	溶解塩 恒数表 第三号 (1960.5)
D_{anion}	0.6	1.08	6	
$E_D(\text{Na})$	4 K cal	5	0.8	
$E_D(\text{anion})$	8.5	5.1	1.6	

ガラス形成限界を持ち、83 mol% [~ $4/1$ モル比又は94 wt%] 以下の PbO 組成であれば安定したガラスになる。その原因として、 $4/1$ 組成に対する動径分布曲線 (第13図) が純 PbO 正方晶構造 [同図内に棒グラフで示す] と非常に似ている事から

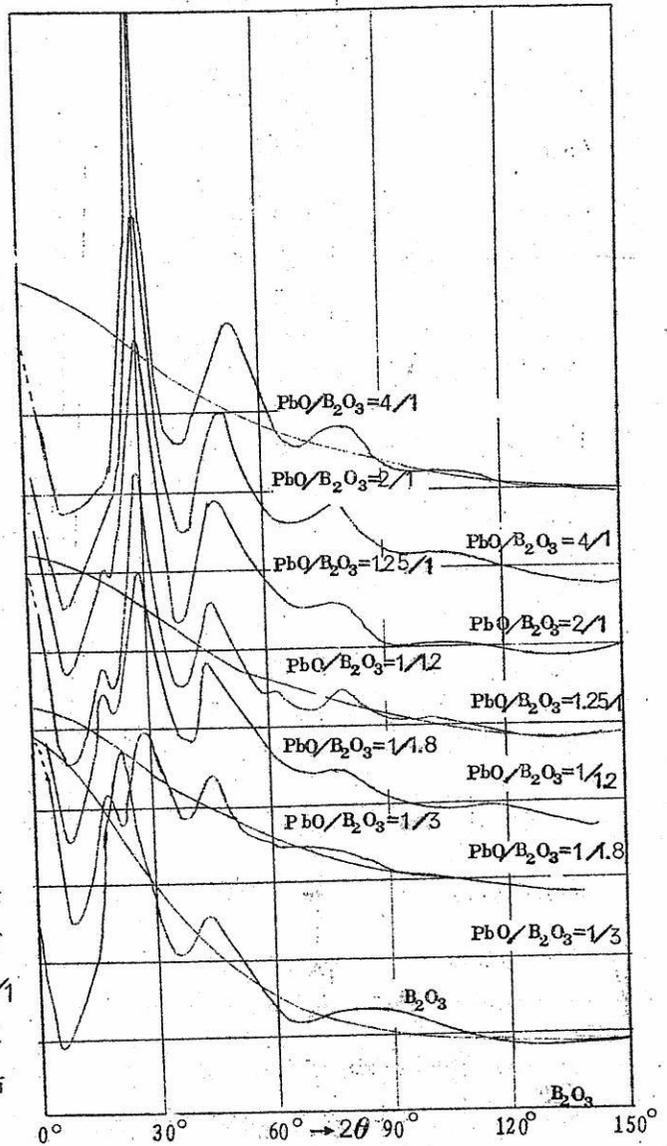
次のように考えればよい事が分つた。

PbO は 2 次元的正方格子状の酸素原子層に配位数 4 で接した Pb 原子からなる層状構造であるが (第 12 図), この層中の共有 O-O 結合稜が添加 B₂O₃ からの酸素で切られて行き, 遂にその約半数が切られ 3 次元的にジクザク連なるリボン状となつた時が ガラス形成限界と考えられる。この時の組成は PbO/B₂O₃ ≈ 4/1 で実験事実と一致する。

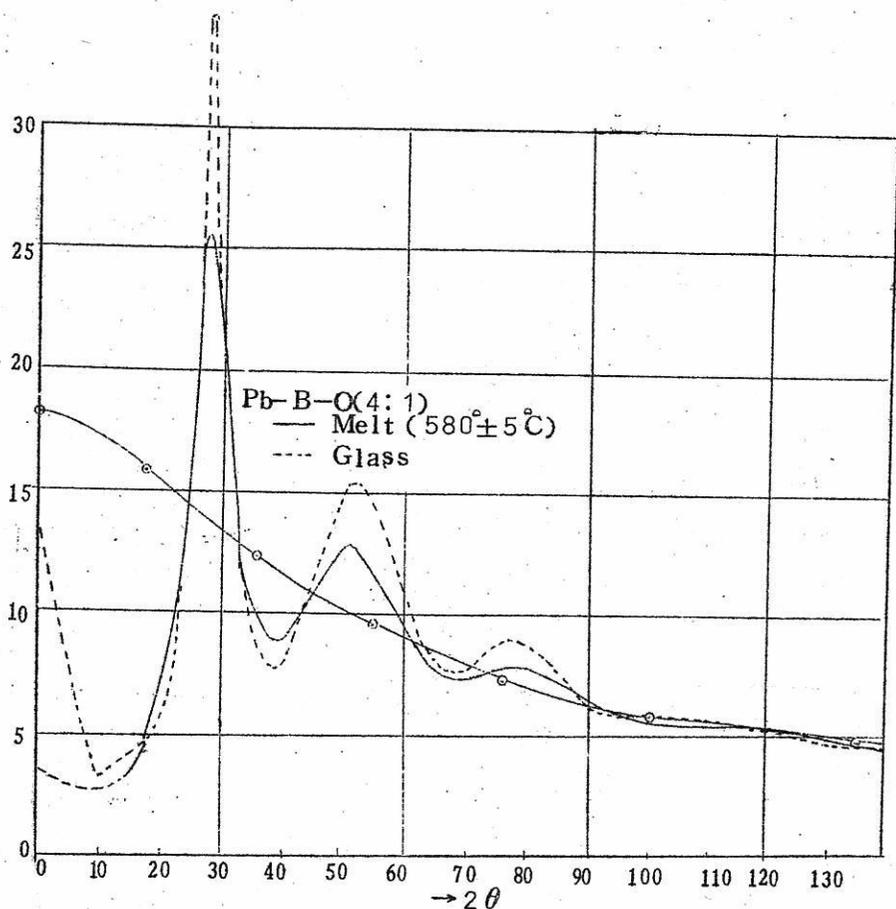
(註) PbO 1 mol の

結晶内には $4N/2 = 2N$ 箇の共有稜がある。最初 1 箇の酸素が加わると 2 箇の共有稜が切れる。しかし次第に酸素が多くなると 1 箇当り 1 箇しか切れなくなる。従つて N 箇の共有稜を切るに要する酸素数は 0.5 N 箇と 1.0 N 箇の間で約 0.75 N と考えられる。即ち $\rho_{Pb} = 1.75$ でこれは $PbO/B_2O_3 = 4/1$ である。

(この模型的解釈は, Pb-Si-O ガラスでも全く同様に成立する。このガラスは $PbO/SiO_2 = 2.64/1$ 以下でガラスになるが, この組成のガラスの動径分布曲線は, $PbO/B_2O_3 = 4/1$ のものと非常によく一致す



第 9 図 Pb-B-O ガラスの X 線散乱強度曲線

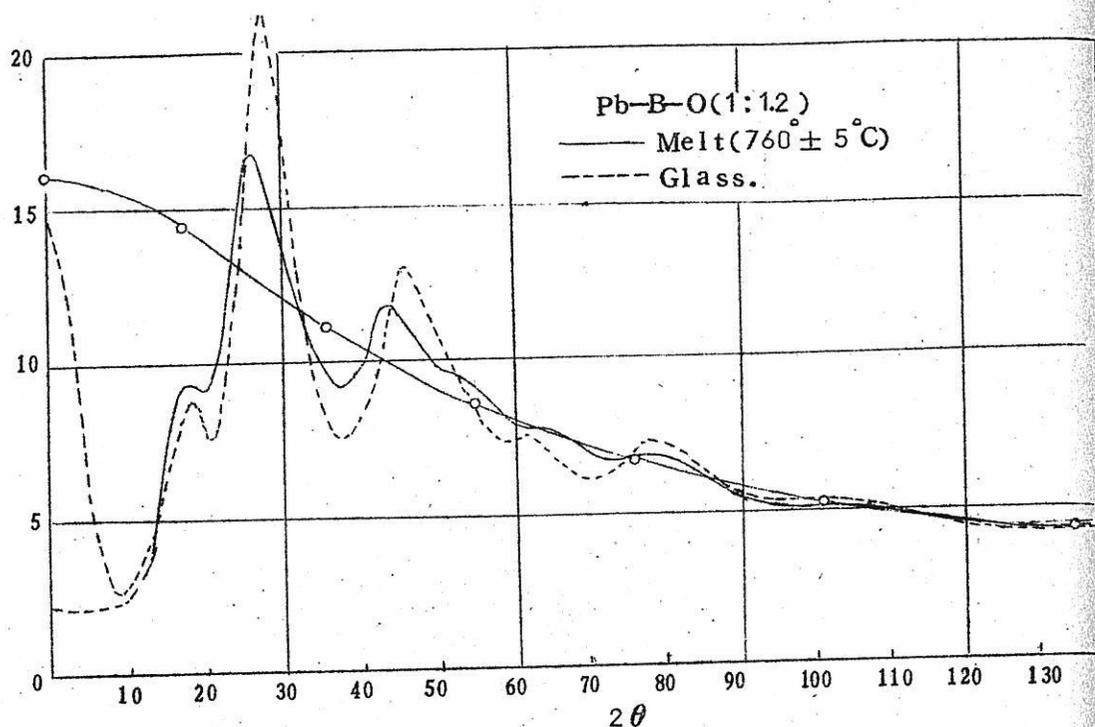


第 10 図 $\text{PbO}/\text{B}_2\text{O}_3 = 4/1$ の X 線散乱強度

るばかりでなく、 $\text{O}/\text{Pb} = 1.75$ であつて、上記のモデルと一致する。(未発表)

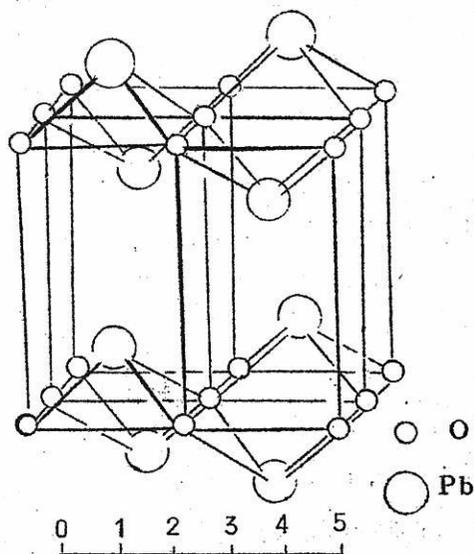
なお B_2O_3 量が増えた場合の構造も、原子動径分布曲線の変化(第 9, 10, 11, 13, 14 図)から推定出来る。詳細は第 15 図を参照していただきたいが、特に著しいのは、非常に特異なしかも弱い Pb-O 結合は、 B_2O_3 量が多くなると切られてイオン結合的になり結合距離も長くなると解釈出来る点である。[Pb-O のイオン性 75%, B-O は 80%]。

次に、その熔融体の原子動径分布曲線も求めたが(第 10, 11, 13, 14 図)、これは同組成のガラスと全般的によく似ており、従つて「液体に於ける原子配列状態に関する自由度のみが、過冷却により凍結されるとガラス状態になる」という結論を支持する

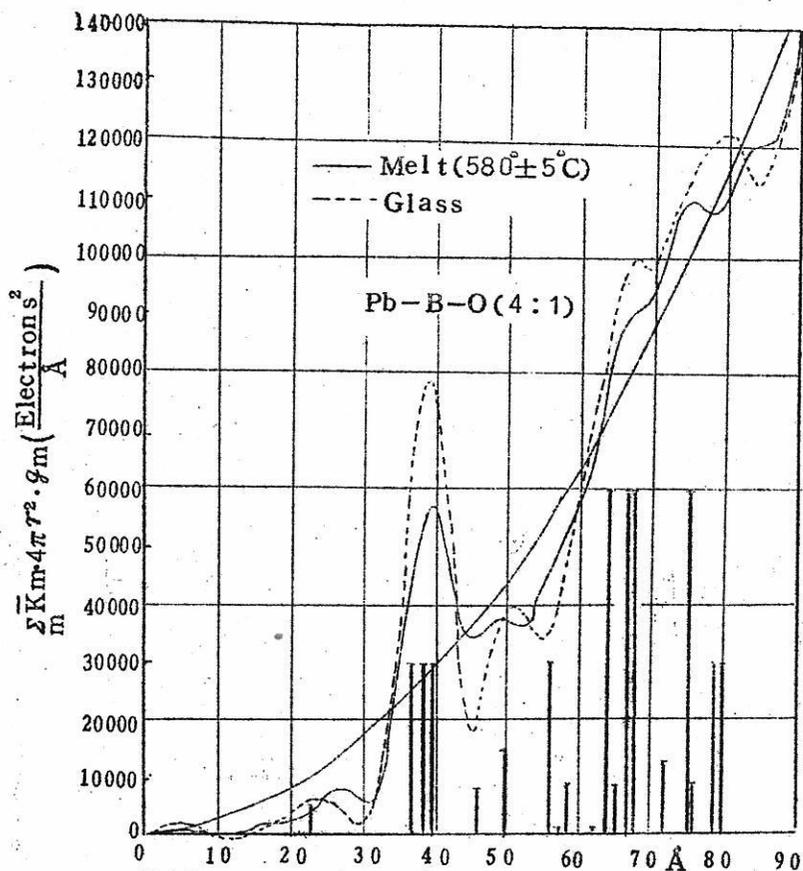


第 11 図 $\text{PbO}/\text{B}_2\text{O}_3 = 1/1.2$ の X 線 散 乱 強 度

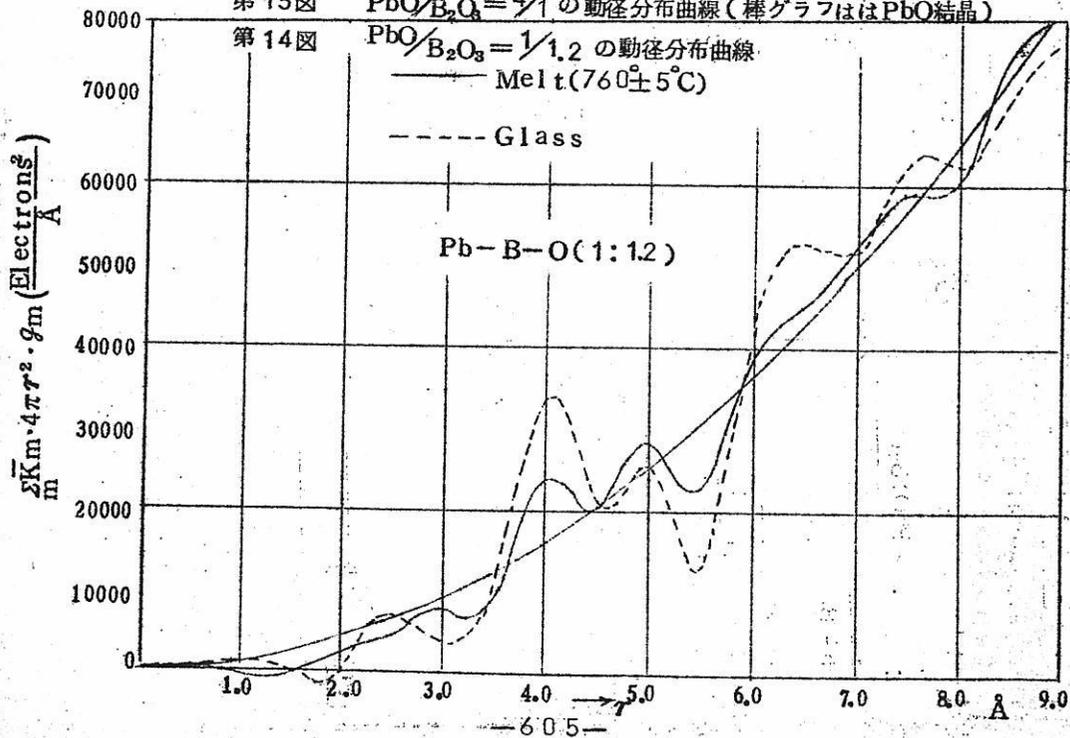
ものである。ただ最も著しい差異は、弱い共有結合性の Pb-O 結合が融解と共に、熱振動により切断され運動しやすい自由イオン Pb^{++} が増加すると推定される点である。第 14 図の peak の高さの逆転はこれで説明出来、又 Pb-O と B-O 結合の強さの比が $1/2.3$ である事からも納得出来る。又電解の Faraday 効率が殆ど 100% である事実も対応する。



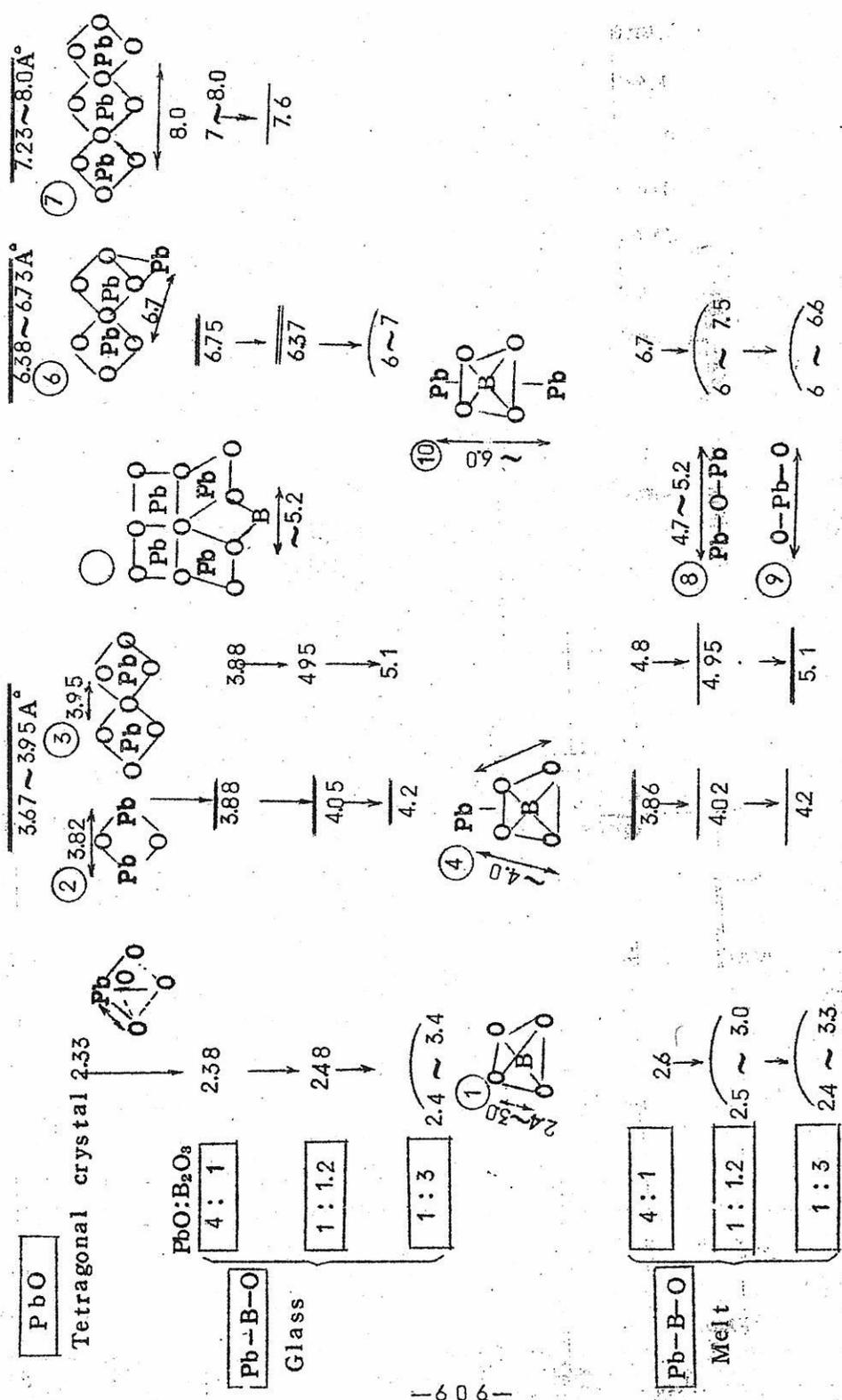
第 12 図 PbO の 結 晶 構 造



第13図 $\text{PbO}/\text{B}_2\text{O}_3 = 4/1$ の動径分布曲線 (棒グラフは PbO 結晶)



第14図 $\text{PbO}/\text{B}_2\text{O}_3 = 1/1.2$ の動径分布曲線



第15図 Pb-B-O ガラス及び熔融体の動径分布曲線のピーク位置と構造単位

§ 6. む す び

結論的に言うならば、100%イオン性の結晶は、イオンが全くばらばらに動き出して不規則構造を取るまで融けないが、ある程度共有性の結晶では、温度が上るにつれて、group 内の結合のみが残り group 間の結合は殆ど切られているといった数原子からなる group に分れた方が自由エネルギーが低くなる温度に到達し、融けるのであろう。即ち、融解という激しい現象を介して、結合の本性を変え、又は小さな原子集団(安定度は種々)を作つたりする。

これを詳細に研究して行くには、まず熔融アルカリ・ハライドの構造を、単原子理想液体の研究の進歩に導かれつつ、今より精度の高いX線構造解析結果を中心にして検討し、融解の幾何学的条件を解明する事が何よりも急務であらう。

他の熔融塩では、化学結合は充分イオン性といえないので、その共有性を帯びた結合の性格や強さが、温度と共にどのように変化して行き、どのような融解現象に導かれるかを、X線だけでなくあらゆる物性の測定と有効に組合せて研究して行くべきであらう。

文 献

- (1) J. D. Bernal: *Trans. Faraday Soc.* 33 (1937) 27; *Nature* 183 (1959) 141; 185 (1960) 68.
- (2) K. Furukawa: *Nature* 184 (1959) 1209; 物性論研究 第2集 5 No. 6 (1959) 692.
- (3) Glasstone, Laidler and Eyring: "Theory of Rate Processes", (1941) 495; J. D. Mackenzie and W. B. Hillig: *J. Chem. Phys.* 28 (1958) 1259.
- (4) 古川和男: 日本金属学会誌 23 (1959) A 322; 日本物理学会誌 15 (1960) 95.
- (5) L. Pauling: "Nature of Chemical Bonds" (1940)
- (6) W. Gordy and W. J. O. Thomas: *J. Chem. Phys.* 24 (1956) 439.
- (7) N. B. Hannay and C. P. Smith: *J. Am. Chem. Soc.* 68 (1946) 171.
- (8) A. F. Wells: "Structural Inorg. Chemistry" (1950)
- (9) W. Gordy: *Disc. Faraday Soc.* 19 (1955) 14.
- (10) P. O. Löwdin: *Adv. in Phys.* 5 (1956) 1. 黒沢達美. "特に興味ある物質上)", 物性物理学講座 11.

- (11) H. Witte and E. Wolfel: Rev. Mod. Phys. 30 (1958) 51.
- (12) E. P. Miller and K. Lark-Horovitz: P. Rev. 51 (1937) 61.
- (13) J. Zarzycki: J. Phys. Rad (Suppl. Phys. Appl) 18 (1957) 65A, 19 (1958) 13A.
- (14) M.D. Danford, P. A. Agron, M.A. Breding & H.A. Levy: Acta Crys. 10 (1957) 829 [Abst. of Int. Union of Crys]
- (15) 高良, 他: 日本物理学会 (1951)(1952).
- (16) A.Z. Borucka, J. O'M. Bockris and J. A. Kitchener: Proc. Roy. Soc A 241 (1957) 554.
- (17) J. O'M Bockris and N.E. Richards: Proc. Roy. Soc. A 241 (1957) 44.
- (18) R. Fürth: Proc. Camb. Phil. Soc. 37 (1941) 252.
- (19) J. W. Johnson, P.A. Agron & M.A. Bredig: J. Am. Chem. Soc. 77 (1955) 2734.
- (20) J.R. Tessman, A.H. Kahn & W. Shockley: Phys. Rev. 92 (1953) 890.
- (21) K. Furukawa: Sci. Rep. RITU. A12 (1960) 150.
- (22) W. J. Davis, S.E. Rogers & A.R. Ubbelohde: Proc. Roy. Soc. A 220 (1953) 14.
- (23) S. Djordjevic & G. J. Mills: Trans. Faraday Soc. 56 (1960) 269.
- (24) E.R. van Artsdalen: The Stuc. of Electrolytic Solution (1959) P. 411.
- (25) R. L. Harris, R. E. Wood & H. L. Ritter: J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 3151; R. E. Wood & H. L. Ritter: 74 (1952) 1760, 1763; 75 (1953) 471.
- (26) L.A. Woodward, G. Garton & H. L. Roberts: J. Chem. Soc. (1956) 3723.

溶融塩電解による

ボロンの製造について

昭和電工中研 矢野友三郎

I 緒言

単体ボロンの製造については古く1808年J.L.Gay Lussac等により硼酸と金属カリの混合物を赤熱して不純なボロンを得たと報告されているがそれ以来今日迄多くの研究者によりボロンの製造方法について研究されて来たボロンの製造方法としては無水硼酸を金属カリ或は金属ソーダで還元する方法、又無水硼酸を金属マグネシウムで還元する所謂 Moissan法を始めとしてボロンのハライド或はハイドライドを熱分解或は水素還元する方法及び溶融塩による電解製造法等が知られている。ここでは溶融塩によるボロンの電解製造法について種々の文献よりその概要を紹介すると共にそれらの検討実験について報告し最後にボロンの用途の概略を紹介したい。

第 一 表
Elementary Boron

Symbol	B
Atomic number	5
Atomic weight	10.82
Naturally occurring isotopes ...	10.11
Density	2.339/cm ³
Melting point	ca 2,000 to 2075°C
Boiling point	ca 2,530°C
Heat of vaporization	75Kcal/g.at
Knoop Hardness (K100)	2,500

II 溶融塩電解によるボロンの製造法

A. 文献に見られる電解法

溶融塩電解によるボロンの製造法についての広範な実験が H.H.Kahlenberg

によつてなされそれらの内幾つかの方法は改良されて現在、英米の特許等に見られる電解法が案出されている様である。Kahlenberg の報告に見られる電解実験は何れも電解浴組成に関するものでそれらを列挙すれば次の如くである。

1. 無水硼酸の熔融塩電解

磁製容器；銅陰極炭素陽極電導性なし

2. 硼砂の熔融塩電解

銅陰極に黒褐色の析出物，ボロンの生成は二次的なものと考えられ最初陰極にナトリウムが析出し次にナトリウムでボロンに還元される析出ボロン中にナトリウムが混在；カリ塩の場合も同様。

3. 塩化加里と無水硼酸の混合塩電解

二成分が溶け合わない；塩化ナトリウムの場合も同様である。

4. 磷酸ソーダと無水硼酸の混合塩電解

磷のみが析出する。

5. 塩化加里塩化カルシウム無水硼酸の混合塩電解

ボロンが析出するがカルシウムを含む。

6. 塩化加里 (25g) 炭酸加里 (20g) 無水硼酸 (20g) の混合塩電解

陰極にニツケルを使用する時はm.p が低下して熔融状態で析出し約7%のボロンが含まれる。

7. 塩化加里 (1mol) $K_2O \cdot 4B_2O_3$

炭素を陽極とし陰極にはCu, Ag, Au, Zn, Bi, Pb, Sn 等を使用，黒色微粉末のボロンが得られた。

8. 塩化加里 (50g) 炭酸加里 (20g) 無水硼酸の混合塩電解

炭素陽極，銅陰極

電解電圧2V，電解電流0.5～0.6A純度は殆んど100%であるが析出が遅いため実用的でない。

9. 無水硼酸 (19g) 炭酸加里 (6.7g) 塩化加里 (4g) 硫酸加里 (2g)

炭素陽極，銅陰極

電解電圧3V，電流密度0.3A/cm²；電着状態は最初平滑であるが徐々に黒色の粉末が電着する様になる。

10. $2KF \cdot B_2O_3$ の電解

白金ルツボを使用したか白金が侵される。電導度なきため電解不能。

11. 硼弗化加里

融点 400°C前後

銅ルツボを陰極、炭素を陽極として電解したが析出物は銅で汚染されていた、熔融物の電導度は良好で金のルツボを使用すれば良質のボロンが得られる可能性がある。

次に Andrieux は $B_2O_3-MgO-MgF_2$ 系浴を Cooper は $KCl-KBF_4$ 及び $KCl-KBF_4-B_2O_3$ 系浴を Borax Consolidated Ltd. では $KCl-KF-B_2O_3$ 系浴を又 R. B. Ellis は $KH_2PO_4-HPO_3-KBF_4-B_2O_3$ 系浴等を使用することを提唱している。以上の浴組成の中で Cooper の浴を電解することにより 99%以上の純度を有するボロンが得られるとその特許に述べているのが特に注目されるのでその実験例の一部を挙げて後に述べる追試の結果と比較する。

$KCl-KBF_4$ の実施例として KCl 5部に対し KBF_4 1部の混合塩を黒鉛ルツボ中で 800~850°C に加熱熔融しルツボを陽極、銅又はモリブデンを陰極として約 7V で電解する。電解終了後陰極を浴より引上げ析出物の酸化を防止するため $NaCl$ 等の乾燥塩類で析出物を被覆冷却し冷却後析出物を水中に浸漬して附着塩を除去し次に塩酸で精製して次の様な成分のボロンが得られたと述べている。

ボロン	99.51%
炭素	0.29%
珪素	0.14%
鉄	0.06%

次に $KCl-KBF_4-B_2O_3$ 系の電解浴を電解する実験例としては KCl 14kg, KBF_4 4.5kg, B_2O_3 1.5kg を 850°C 電解電流 500A 電解時間 5時間 で 390g のボロンを得た、その品位は以下に示す様なものである。

ボロン	99.50%
炭素	0.16%
鉄	0.28%
未決定成分	0.06%

濃縮ボロン 10 の電解製造を行つている米国の Hooker Electrochemical Co. では Cooper の方法を検討し浴組成を若干改良して操業している模様である。

るがG.T. Miller の報告によればKCl-KBF₄-B₂O₃系浴よりの析出ボロンの純度がKCl-KBF₄系のものより劣ることを挙げKCl-KBF₄系より得られる電解析出ボロンの純度は94~96%であることを報告している点からCooperの特許の実施例に見られる99%以上の品位が得られると言う点に就いては若干疑問の余地がある様に思われる。

B ボロンの分析法について

ボロンの定量法としては種々の方法が考えられるが通常の苛性ソーダによる容量法が適当であると思われる。試料の溶解法には炭酸ソーダ等によるアルカリ溶融法と混酸による酸溶解法との二つの方法が考えられるが両者を比較した結果混酸による溶解法が適当であるとの結論を得た。次にその分析法の概要を述べる。

ボロン試料500mgに対しconc. HCl 15cc conc. HNO₃ 30c.c. conc. H₂SO₄ 10c.c. の混酸をコンデンサー付フラスコで2時間加熱溶解する、次に溶液を濾過して残渣を除き500 c.c. に稀釈しこれより50 c.c. を分取しB.C.G を指示薬として0.2 N-NaOHで滴定し次に新に試料を50c.c. 分取しマニトールを添加しフェノールフタリンを指示薬として0.2 N-NaOH で滴定し両者に消費したNaOH 量の差を以て礬素に対するNaOHの消費量とし次式により ボロンパーセントを求める。

$$\text{ボロン}(\%) = \frac{0.2 \text{ N-NaOH c.c.} \times F \times 0.2164}{\text{試料重量 (g)}} \times 100$$

以上の分析方法による分析結果が果してボロンの真の品位を示すか否かを検討するため標準試料として米国某社よりボロン99.6%と称するものを入手して分析した処96.3%と言う意外に低い結果であつた。この様なことから本分析法は低い結果を示す傾向があるのではないかの疑が生じたが我々が電解製造したボロンを同様の分析法で分析した結果99.9%に達する結果が得られたことから必ずしも低い値を示す分析法とも考えられない、又A.E.C. Repot で G.T. Miller は某社の分析値が他社のものより約3%高いことを指摘していることを知り本分析法は一応妥当な方法と考えている、次に述べる実験結果に示すボロンの分析値は本分析法によるものである。

C KCl-KBF₄系及びKCl-KBF₄-B₂O₃系電解実験

前述のCooper が特許に記載したKCl-KBF₄系及びKCl-KBF₄-B₂O₃

系の実験例に基き追試を行つた。

実験に使用した装置は外径120% 内径80% 深さ300%の黒鉛容器を不銹鋼の保護円筒に入れてこれを陽極としシリコニツト発熱体で外熱する。陰極は厚さ3%巾30%の鉄板を水冷式銅管ターミナルの先端にボルトで取付けて使用した。陰極板の浴に対する浸漬の深さを加減することにより電流密度を適当に調節した。

(1) KCl-KBF₄系電解浴によるボロンの電解製造実験

KCl 1kg KBF₄ 0.2kgを黒鉛容器中で加熱溶解し850℃に保持し電解電流90A 陰極電流密度約2A/cm² 電解電圧3.6~4.3Vで30分間電解を行つた後、陰極を浴より引上げ乾燥食塩で析出物を覆つて冷却し冷却後析出物を陰極板より剝離し電解浴塩の附着した析出物25gを得た。これを粉碎して水洗し附着塩を除去し次に塩酸にて2時間加熱処理した後水洗乾燥し5.9gの金属ボロンを得た。電流効率74.9%に相当する。得られたボロンの粒度分布及び純度は次表の如くである。

第2表 予備電解に於けるボロンの粒度分布及び純度

粒度 (mesh)	分布 (%)	B純度 (%)
+50	0.5	—
50~200	47.0	95.41
200~325	38.7	89.42
-325	13.8	74.76

次に以上の予備電解を行つた電解浴を新たな陰極板を用いて電解電流90AでKBF₄を補給しつつ2.5時間電解して電解浴塩の附着した析出物125gを得た。これを精製して22.47gのボロンを得た。電流効率は予備電解の時より良く83.9%である。粒度分布及び純度は次の如くである。

第3表 ボロンの粒度分布及び純度

粒度 (mesh)	分布 (%)	B純度 (%)
+50	0.8	—
50~200	40.3	97.32
200~325	37.1	96.37
-325	21.8	95.50

以上の実験ではCooperの実験例の如き99%以上の純度を有するボロンは得られずG.T.Millerの報告と略一致した純度のボロンが得られた。

(2) KCl-KBF₄-B₂O₃ 系電解浴によるボロンの電解製造実験

KCl 700g KBF₄ 225g B₂O₃ 70gの混合塩を850℃に保持し電解電流90A浴電圧4.7~5.5Vで30分毎にB₂O₃ 20gを補給しつつ2.5時間電解し電解中浴表面に浮上する黒色浮渣は適時除去する様にして電解浴塩の附着した析出物135gを得た。これを前回と同様の精製処理を行い23.55gのボロンを得、電流効率90.4%である。その粒度分布及び純度は次表の如くである。

第3表 KCl-KBF₄-B₂O₃ 系電解製造ボロンの粒度分布及び純度

粒度 (mesh)	分布 (%)	B純度 (%)
+50	4.	—
50~200	60.9	95.82
200~325	28.7	94.63
-325	5.5	90.36

以上の電解実験で得られたボロンの純度は何れも90~97%のものでこの様な電解法では98%以上の品位のボロンを電解法で製造することは予想外に困難である様に思われる。尙参考迄に米国Cooper Associatesの98.15%と称するボロンをHooker Electrochemical Co.及びAEC's New Brunswick Laboratoryで分析した結果を次表に挙げて分析法の処で述べた如くボロン純度の表示には各社間に相当の隔りのあることを示しておきたい。

第4表 ボロン分析値の比較

Analyst	Cooper Associates
Hooker %B	95.3
%C	1.06
New Brunswick Lab %B	94.1
Cooper %B	98.15
%C	0.47

当社では電解浴組成，電解装置，電解条件等に検討を重ね電解法によつて99.9%のボロンを製造することに成功した。又当社で製造した98%の純度のボロンを米国の99.6%のボロンと化学分析，蛍光X線分析で比較した結果当社で製造したものが遙かに高い純度であることを確認した。今後単体ボロンの用途の開拓に当りボロン純度の標準化が差当つての大きな問題であるものと考えられる。

III ボロンの用途に就いて

ボロンは化学的・物理的に特異の性質を持つているのでその性質を利用して多くの用途が考えられている。特許となつている用途に自動車の始動装置・蓄音器の針・変圧器の熱遮断器，ピボット軸受，電気抵体等がある。又ボロンは中性子吸収断面積が大きいので原子力方面で広く利用されている。又ボロンは高温に於て非常に反応性に富むので冶金方面に脱酸脱ガス剤として利用され銅，アルミ，鋼等の特性の改善に賞用されている。特にアルミニウムとの合金は電気伝導度を増大するもので硼素の最大の販路を開拓するものと予測されている。米国の大きな銅線の消費者であるWestern Electric, General Electric 等ではアルミの電導度を良くするためボロンを使用し始めている様である。次にボロンの燃焼熱が非常に高い(24,850 Btu/lb)ため特殊な燃料として注目されている。又ボロンは金属化合物としての用途が開発されつゝある。金属硼化合物は一般に高融点，低蒸気圧，高硬度で化学的に安定である許りでなく熱伝導電気伝導が優れているため耐熱材料，超硬材料サーメットの原料として有望視されている。以上の用途の外半導体に添加して消費されるボロンの量も年々増加している。将来のボロンの用途を予測することは困難で米国に於ける軍事用途ですら未だ実験的な段階にあるものが多いと言われているが1955年の米国に於けるボロンの消費量が2.2 ton/yで数年後には100 ton/yに達する見込であるとの情報も見られることから日本に於けるボロンの消費量も意外に急速な伸展を見るのではないかと予想される。

文 献

H.H.Kahlenberg : "Boron and Boron Suboxide" Trans. Am. Electrochem. Soc, 47 23~55 (1925)

H.S.Cooper : "Electrolytic Method of Making Boron"

U.S. Patent 2,572,248 (Oct, 23, 1951)

H.S.Cooper : "Electrolytic Production of Elemental Boron" U.S.Patent 2,572,249 (Oct,23,1951)

N.P.Nies : "Electrolytic Production of Elemental Boron" U.S.Patent 2,832,730 (Apr.29, 1958)

Borax Consolidated Ltd : "Electrolytic Production of Elementary Boron" BP 781,813 (1955)

R.B.Ellis : "Production of Elemental Boron by fuseel Salt Electrolysis" U.S.Patent 2,810,683 (Oct,22, 1957)

G.T.Miller : "Electrolytic Boron Process" U.S.Atomic Energy Comm.,Report NYO-1265 Contract NO.At-(30-1)-1524 (1956)

G.T.Miller : "Production of Boron-10" Proceedings of the Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 1958 P/1836 vol14,P.590

"Rare Metals Handbook" Reinhold Publishing Corp.,New York (1954)

"Big-Time Boron Futme" Chemical Week, Nov. 5, 1955, P69~72

合成高分子炭素と耐高熱不透過製品と用途

日本カーボンKK横浜工場，研究所

石川 敏 功

1. 緒 言

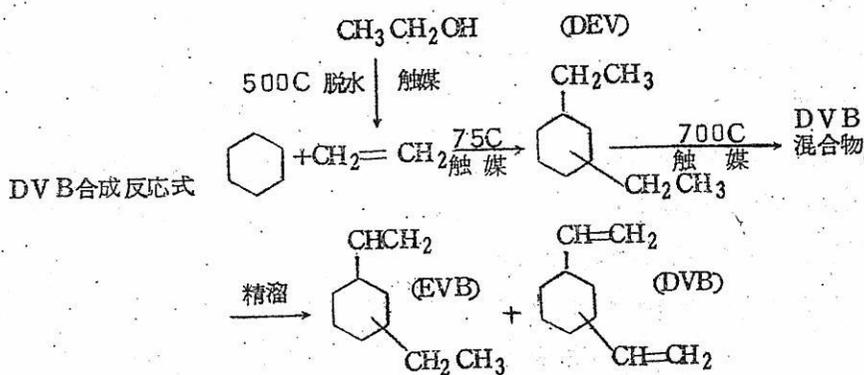
昔から人造黒鉛が工業用機器の構造材料としてすぐれていることは、電気や熱の良導體であり、熱衝撃に強く、熱膨張少なく、酸や有機溶媒に対して耐食性に富み、熔融金属を汚染せず、機械加工が容易で、しかも比較的廉価である点より注目されて来たが、その有孔性のためにガスや液体を透過させることにより化学工業方面の使用に限界があつた。勿論この欠点がさして問題とならぬ製鉄用高炉や非鉄金属溶解炉の内張り煉瓦、燐化合物製造容器やバルブ工業のダイジエスター等には黒鉛が古くから使用されて来た。しかるに戦後合成樹脂を黒鉛及び炭素製品の気孔に充填することにより、ガスや液体の漏洩防止に成功し、化学工業用材料として画期的発展を見るに至つた。1)

現在市販されている不透過炭素製品(米国NCC社製品名カーベイト、日本カーボン製品名レスボン)は他の金属製品や窯業製品に比較して、基材となる炭素(黒鉛)の性質により耐食性、熱良導性等すぐれた点多く、合成塩酸、化学繊維、塩化ビニール、グルタミン酸ソーダー、BHC、鍍金、硫酸関係の製造装置に不可欠の材料となつたが、使用温度限界が約170℃である為200℃以上の使用面で制限される欠点がある。これは主として炭素(黒鉛)基材の気孔に耐酸及び有機溶剤に対してはフェノール系並びに変性フェノール系樹脂を使用し、耐アルカリ用にはフラン系樹脂を充填するのであるが、いづれも、200℃以上になると分解あるいは炭化して、揮発分が飛散することにより不透過性ではなくなる為である。

著者はこの点について、炭化過程において揮発分により有孔性とならぬ合成樹脂を探求して来た。2) たまたま1951年ベル電話研究所のF. H. Winslow氏等が電話器用炭素粒として、従来無煙炭より製造されたものの3倍の高感度を有するポリマーカーボン(合成高分子炭素)を報告した。3) 著者は之に注目して不透過炭素充填用樹脂に応用する事を考へ、ポリマーカーボンの原料となるスチロール系のジビニルベンゼン樹脂(DVBと以下略す)について基礎より研究を開始し、ついでに合成、分析、重合について報告を発表し次いで重合品の炭化過程並びにDVBモノマーを黒鉛素材に充填してポリマーカ

一ボーンに変成する事を研究し，ガス体に対しては1300℃，液体に対しては2500℃に耐へる不透過炭素製品の製造に成功した。

2, DVBの合成・分析・重合



本研究を開始した1952年に於いては未だDVBの輸入を見なかつたので，モノマーの合成から始めねばならなかつた。本研究者は「熱分解法によるスチロール同族体の合成」研究を発表せる岩井信次氏の指導協力を得て，エチルアルコールを脱水してエチレンを製造し，ベンゼンとフリーデルクラフツ反応でジエチルベンゼン(DEV)を合成し，分留精製後，アルミナ・カオリン混合触媒で脱水素してDVBを合成した。(4)

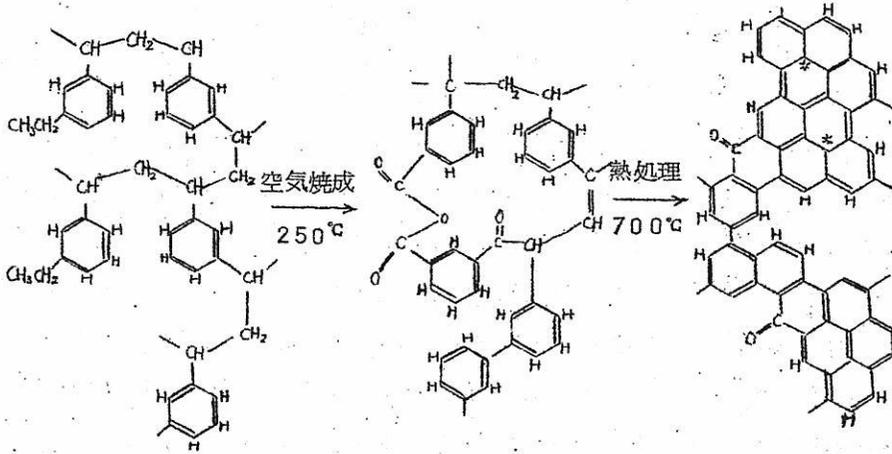
合成によつて得た粗製モノマーの分析を単に臭素価を測定したのみではDVBとエチルビニルベンゼン(EVB)とを分別出来ないところから両者のPseudo nitrositeを作り，DVBの方がトルエン，石油ベンジンの混合液に不溶性な事を利用して分析した。(Table 1参照) 分析法が確立した頃漸く輸入DVBが入手出来た為に，合成DVBと石油化学のStyrene製造副産物である輸入品とを比較した結果輸入品の方がDVB含有量約10%

Table 1.

組成	臭素価	DVB	EVB	DEB
DEB 溜分	53.5	0.6	43.3	56.1
DVB } 溜分 (1)	102.0	11.3	61.2	27.5
EVB } (2)	125.0	18.8	64.9	16.3
DEB } (3)	152.0	44.8	34.5	20.7

Table 2. モノマー分析表

	臭素価	DVB	EVB	DEB
合成DVB	152.0	44.8%	34.5%	20.7%
輸入DVB (蒸溜品)	177.0	54.7%	35.5%	9.8%



DVB 硬化品 (160°C)

Fig 1. 分子構造推定

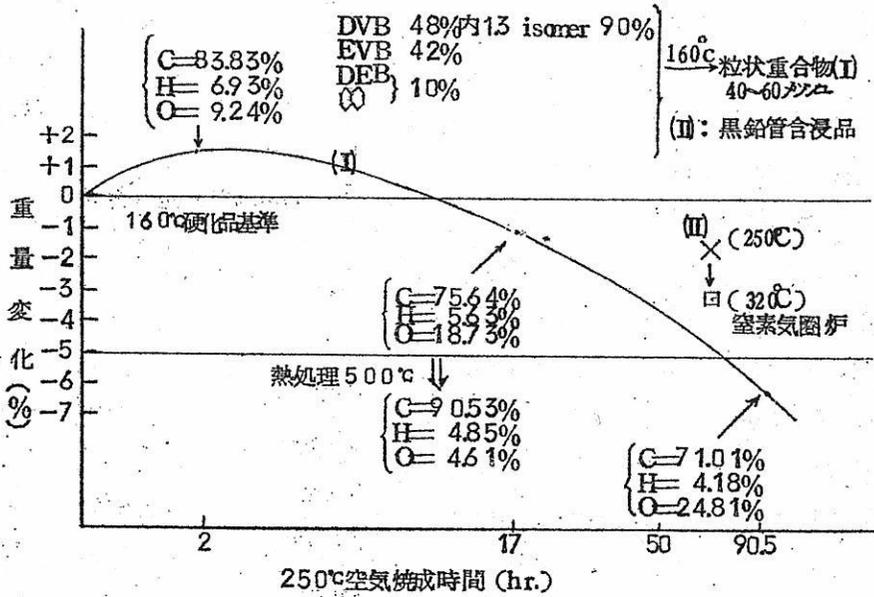


Fig 2.

多く、且つコストの点で実験室規模で製造した合成DVBは輸入品と比較にならぬ高価につく点から、輸入品を主体に最適重合条件を把握する事にした。(Table 2. 参照)

重合方法については黒鉛パイプの孔に加圧含浸させたものを硬化させるのであるから、微細な孔中の重合物の形状は円柱状と粒状の中間と考へ、基礎重合実験としては封管重合と粒状重合の両法について行つた。またDVBとStyreneを共重合させ、配合比を変へて重合物の形状、収率、比重等を測定した。黒鉛パイプにDVBを含浸、硬化した後250℃にて空气中で熱処理を実施すると黒鉛の微細な孔に充填されたDVBの重合物は熱分解により空气中の酸素と反応して脱水素されやすい形となる。Winslow等はDVB重合粉について特殊熱天秤を用いて詳細な報告を行つている。5) この工程を本研究に於いては空気焼成と呼ぶ300℃以上の温度で空気焼成すると最終炭化物の収率低下を来す事を認めた。それ故本研究に於いては300℃以上の熱分解はN₂またはH₂等の不活性気圈中で行う方法をとつた。(Fig1 Fig2 参照) この250℃空気焼成品について、平林久雄等は赤外線透過率の測定上より-CH=CH等が消滅して、-C=Oが添加したと報告している。6) 本研究に於いては空気焼成に際し輸入DVBモノマー(DVBとEVBの混合物)かあるいはDEVの蒸気中でDVBの棒状重合物を熱分解する事により重合物の亀裂防止に効果ある事を確認した。この場合は空気焼成品が茶褐色であるのに比較して、はるかに淡色である。又空気焼成の時間が後の700℃以上の炭化物の収率に影響する事をも実験により確めた。更に輸入モノマーを黒鉛パイプに含浸後160℃で重合硬化させたものと160℃で粒状重合したものとについて250℃にて空気焼成した時の重量変化を測定した。本研究に於いては高温連続精秤装置を用いて300℃以上の重量変化を1300℃まで測定した。

3. 合成高分子炭素の生成

DVB・EVB混合品のポリマーの熱分解機構をWinslow等は2%以上のDVBを含有するStyrene重合体は十字結合が出来ていて、熱分解による解重合を抑制するというが10%以上のDVBによる緻密な十字結合は解重合を遅らせ、熱安定性の増した暗黒色の重合体残留物を生ずることを示す以外は、抑制現象を確めるという研究は成功しなかつたと「ポリマーカーボンの形成と性質」という報告で述べている。7) さらに同報告で約48%以上のDVB共重合物は直接加熱による時、炭素残留物は重量取得率で6%にすぎないが、もし予備酸化あるいは予備塩素化を行なう時、取得率は8倍となるという。またWinslow等はオ2報ともいえる「十字結合せるステロール重合体

の熱分解」という報告では Styrene, DVB, TVB の重合物及び共重合物の熱分解における網目構造の効果を広い温度範囲について述べ、重合物の熱安定性と炭素残留物の大きさは揮発速度の減少につれて十字結合の濃度とともに増加することを報じている。5)

(Table 3 参照) Grisdale は「黒色炭素の生成」という報告で電子線廻析と電子顕微鏡を使用して(気相)熱分解炭素(カーボンブラック)と高度に十字結合をもった固体炭化水素の炭化物(ポリマーカーボン)の生成機構を論じている。7) 同報告はポリマーカーボンが一般に破壊された構造を有する点で熱分解炭素とは異なり、その平均結晶サイズは小さく、比較的有孔度も小さく、表面も平滑であり、優先的結晶配位は認められない。しかし部分的に酸化された有機重合物が炭化して生成した空洞をもつ球体は Watson が発見した空洞をもったカーボンブラックの粒子とは図形的には区別できない。ポリマーカーボンとカーボンブラックの間には大きさに相違があるにもかかわらず、基礎的には同一の機構で生成したのではないかと見られる。Franklin は最近の研究で黒色炭素は黒鉛化するもの(graphitizing carbon)と黒鉛化しないもの(non-graphitizing Carbon)の2種に分けられることを示唆した。黒鉛化するものは黒鉛状結晶子が十字結合していないが、黒鉛化しないものは結晶子が相互に原子価結合で結合されている。これは熱分解炭素とポリマーカーボンに対応すると考へられるがはつきりした相の境界はなく、種々の程度に発達した十字結合が共存するものと考へられる。酸素を含まない雰囲気では熱分解が起らないから、上述の熱分解炭素の生成と固体炭化水素の炭化は定性的に異なるというより定量的に異なるといえる。すなわち酸素の微量存在は核の生成に必要と考へられ、熱分解に預る酸素の量は十字結合の存在と、その結果生じた炭素粒子の図形と優先的結晶子配位の存在を決定するのに重要であると報告している。本研究に於いて酸素の微量存在が脱水素に影響あることは、封管重合した DVB を封管のまま加熱しても封管が破れるまで変化を示さないことにより確認した。(写真 1 及び写真 2 参照)

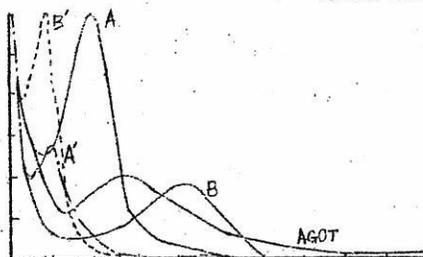
Franklin が提示した黒鉛化する炭素と黒鉛化しない炭素について原報によると、有機物の熱分解でできる炭素の構造は、その生成温度によるのみならず、出発物質の性質によるものであることを示している。8) この黒鉛化しない炭素は低温において結晶子の結合した十字結合の強固な体系が生成するために黒鉛の結晶子の成長を阻害している。このものは一般にわずかな水素あるいは多量の酸素を含む物質から生成され、たとえばポリビニリデンクロライド $(C_2H_2Cl_2)_n$ 及びある種の低級石炭があるといっている。これからも明な様に DVB の空気焼成品は多量の酸素を含有するから黒鉛化しない炭素に

属すると考へられる。又Grisdaleのいう熱分解炭素 (Pyrolytic carbon) は石油コークスや石炭ピッチコークスの如き液相熱分解による炭素を指すものと解され、黒鉛化する炭素の事実によく適合する。尚カーボンブラックはメタンやプロパン等の気相熱分解による炭素といへよう。9) (Fig3参照)

Table 3 DV B熱処理粉の真比重と粉末電気比抵抗

記号	試料	特性	真比重	電気比抵抗 $\Omega \text{ cm}$
M	原料モノマー		0.929	—
A	重合粉		1.071	—
B	空気焼成粉 (250°C)		1.274	10^6
C	窒素気圏炉焼成粉 (700°C)		1.417	12.3
D	同上炭化粉 (1050°C)		1.427	0.0476
G	250°C 黒鉛化粉		1.431	0.0320

A: 黒鉛素材
 A': 合浸 (Aの素材に対し)
 B: 黒鉛素材
 B': 合浸 (Bの素材に対し)
 AGOT: ナショナルカーボン
 原子炉用黒鉛



ポア半径 (単位ミクロン)

Fig 4 孔径分布

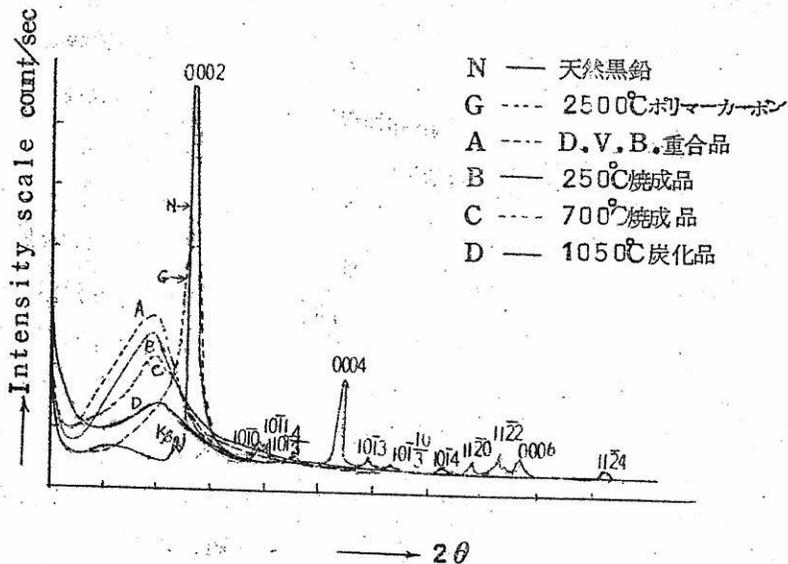


Fig 3. ポリマーカーボンのX線スペクトル

Table 4 不透過炭素製品の物理的特性

測定項目 試料	見掛比重 gr/cm ³	電気比抵抗 ×10 ⁻⁵ Ω cm	硬 度 (Shorc)	抵折力 (加圧面) kg/cm ²	抗圧力 kg/cm ²	熱伝導度 kcal/m ² h°C	熱膨張率 ×10 ⁻⁶ /°C	
素 材 黒 鉛	1.67	90	33	244	448	115	40	
DVB 充 填 (160°C 品)	1.87	95	48	414	1093	110	44	
同 250°C 品	1.88	95	45	365	1073	110	43.9	
同 320°C 品	1.87	95	43	359	1011	110	43	
レスポソ (Phenol 系)	1.84	95	48	430	720	110	44	
軟 鋼	(7.86)	(10)	(85)	(3800)	(4500)	(44)	(120)	
グラファイ	A	1.89	-	-	337	632	149	20 (750°C)
タイト	G	1.84	-	-	309	597	164	16 (150°C)

またポリマーカーボンはWinslow等がDVBを出発物質としたものに命名したのであるが、高分子物を熱分解したものと広義に解する時は木炭等も範時に入るので、本研究では合成高分子物を出発物質としたものに限り合成高分子炭素とした。この方面の研究もたとへば大谷杉郎の報告がある。(10)

4, 工業的用途

近來原子力発電の開発に伴ひ、原子炉材料として黒鉛は物性論的にも製造技術の上でも劃記的進歩を見せたが、原子炉用黒鉛として要求される高純度(ホウ素0.1 ppm以下)、高密度(見掛比重1.7以上)高精度(加工許容差1/1000時)の規格に入る為種々研究が報告されているが、特に高密度化についてピッチ滲透による方法を三谷義男等が報告している。これによると普通の人造黒鉛にピッチの滲透、焼成(1200℃)を5回繰返せばかさ比重1.90位のものを得られる。気孔率は5回で10%位になる。しかし何回やつても0にはならぬ。全気孔率については次式が成立する。

$$P_o = P_c + (P_o - P_c)(1-a)^n$$

ただし P_o : 全気孔率 P_c : 閉孔率
 a : 炭化率 n : 滲透焼成回数

実験の結果より全気孔率 22.7%
 才2回滲透後の全気孔率 14.6%
 才5回 10.4%として

a を求めれば0.356となり P_c は8.85%となるという。

この報告からも明な通りピッチ滲透によつては1200℃に於ける不滲透化は達成出来ないが耐高熱不滲透化の黒鉛素材としては好適なものとなる。本研究に於いてもこの方法を1300℃耐熱不滲透黒鉛パイプを試作する時用いたが工程の煩雜なるに拘らず繰返し回数の多くなる程高密度化の割合が減少するので1~2回の繰返しに止めた。

耐高熱不滲透黒鉛は米国においてGraphi-titeなる商品名で発表されている。

(Table 4 参照) 然し現在の処我国に実物は紹介されていない。本研究に於いては85℃における液体ビスマス流動装置を試作し300時間の運転に成功した。(Table 5~8 参照) 又1000℃に於ける青酸合成の直方体型不滲透黒鉛製熱交換器の製作に成功し、既に長期間に渉り天然ガスを原料とする工場に於いて稼動している(写真3) 更に1958年来日本原子力研究所が中心となり民間業者の協力によつて開発しつつある平均質高温ガス冷却炉の核燃料体外套用不滲透炭素として本研究は注目を浴び1300℃

Table 6

金属ビスマスの密度粘性係数表面張力

温度℃	密度 g/cm ³	粘性係数 センチポイズ	表面張力 ダイン/cm
300	10.03		376
304		1.662	
400	9.91		370
450		1.280	367
600	9.66	0.996	
802	9.40		
962	9.20		

Table 7

番号	外観検査	断面検査	X線分光または 発光分光	空気漏洩試験
No. 1	内面へクリ	多くの層が見える	内部よりBi検出せず	10点合格
No. 2	異常なし	浸透をみとめず	◇	◇
No. 3	異常なし	◇	◇	◇
No. 4	異常なし	◇	◇	◇
No. 5	異常なし	—	内部よりBi検出	0点不合格
No. 6	異常なし	浸透をみとめず	内部よりBi検出せず	

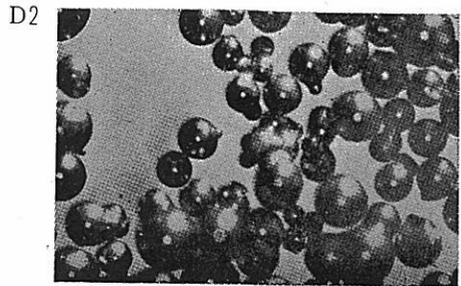
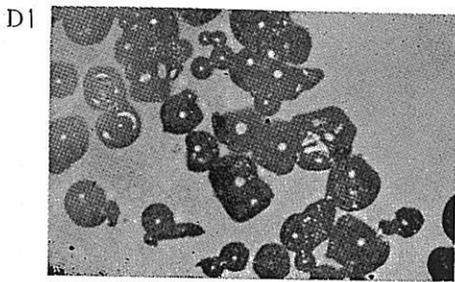
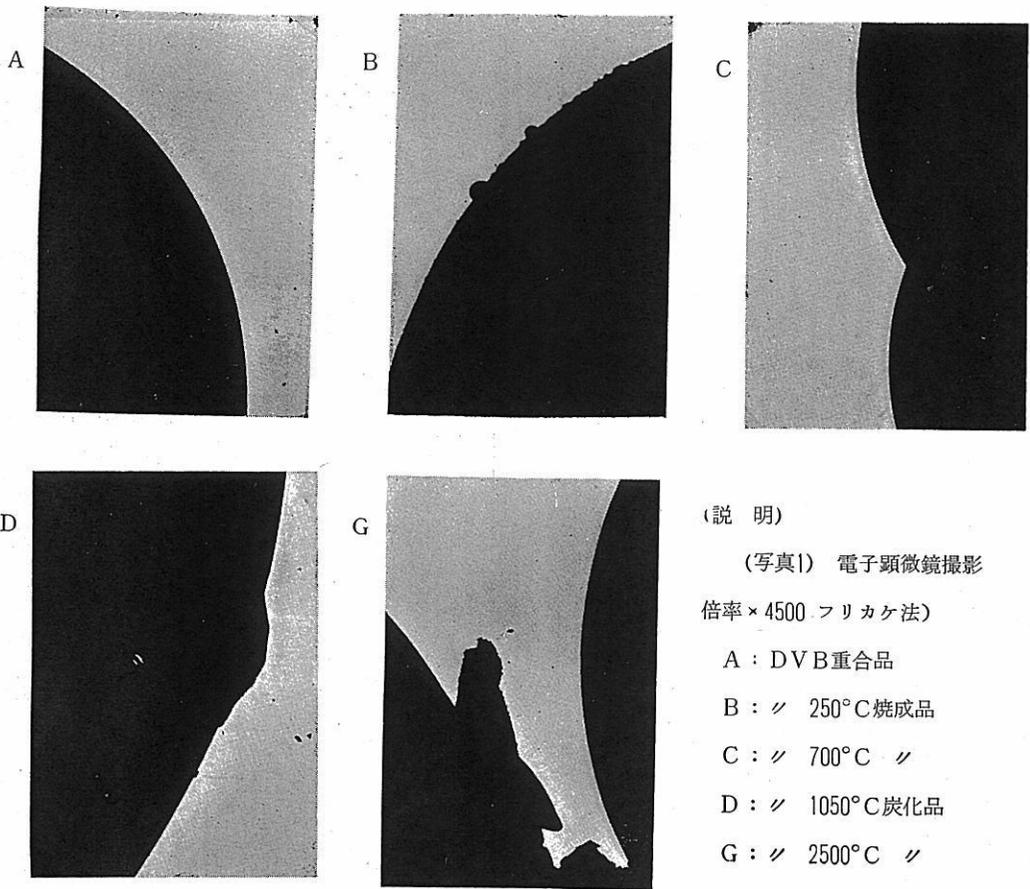
Table 8

番号	重量変化	X線解析	その他
No. 1	-0.55	変化をみとめず	黒鉛素材不良
No. 2	0.17	◇	
No. 3	0.21	◇	
No. 4	0.22	◇	
No. 5	-76	◇	熱分解(320℃耐熱品)
No. 6	—	◇	ルツボより液体金属漏洩せず

に耐熱の不透過黒鉛製鞘を試作するのに成功したが、更に研究を進めている。(写真4) すなわち平均質炉は発電コストの低減をはかることが1つの大目的であるが、その為高温運転で而も安全でなければならぬ平均質炉はこの目的と制約に合致し、将来の発展を期待されるものと云へよう。何故ならばこの炉は燃料として UO_2 またはUCを原子比4000~7000で黒鉛粉末と混合したものを、不透過黒鉛の鞘で包んだもので、ブランケットとして ThO_2 やThCを使う。 UO_2 をミクロン程度の粒子にして、黒鉛を原子比で1000倍近い量にすれば核分裂の生成物の殆んどは反跳により黒鉛中に飛びこむことが日本原子力研究所で発見され、 UO_2 と黒鉛の粒子を物理的に又は比重選鉱法等で分離出来れば燃料再処理が容易となる。この研究も本研究と平行して進んでいる。(写真5)

クーラントに使うガスは水素、炭酸ガスとも1400~1500°Cで不透過黒鉛と反応する。若し1400°C以上で運転するならば黒鉛の表面にシリコンカーバイド等でコーティングすればよい。この研究も本研究と平行して進行中であるが四塩化珪素による黒鉛表面への蒸着に成功した。ガス以外のクーラントとして熔融ビスマスなら高温下でも黒鉛と反応せず、吸収断面積もナトリウムに比べて1.0数分の1である。熔融ビスマスの場合はガスと異つて低圧でよく、又、絲に対して遮蔽効果もあり、事故に対して強いという利点がある。更に適当な方法で常時核分裂生成物のXe, I, Csなどの除去も可能であるから、これには熱損失(約5%)も防げる。以上を総合してガス冷却でもビスマス冷却でも、いままでの原子炉で得られなかつた高温を黒鉛の耐高熱性を利用して得ることが出来る。新鋭火力発電所の蒸気発生条件に匹敵するビスマスクーラント用耐高熱不透過黒鉛製熱交換器の設計を終り試作を進めている。黒鉛と黒鉛との融着も可能となつた。又DVBを出発原料として粒状重合粉を105°Cにて炭化して得たポリマーカーボンを原料とし、他の合成樹脂をバインダーとして棒状に成形し250°Cまで焼成して分光分析用炭素電極をつくることに成功した。これは途中の工程から不純物が入らねば純炭素のみでつくられた製品である。又ポリマーカーボンを原料として交流電気機関車用整流電刷子の試作を行った。更に平均質原子炉用の核燃料をポリマーカーボンで被覆する研究も進めている。以上合成高分子炭素を主体とする炭素製品の製造研究として広汎且つ劃記的なものと考へる。

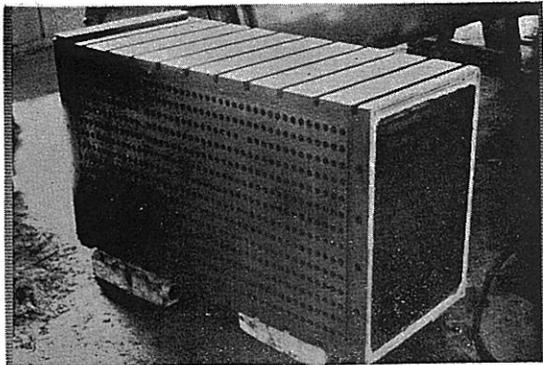
- 1) 石川敏功:「化学用不透過炭素及び黒鉛製品レスポン」プラスチック誌 昭29~5月号
- 2) 同上:「炭素とプラスチックのタイアップ製品」工業材料誌 昭32~8月号
- 3) F.H.Winslow, O.Baker, etc: J. Polym. Sci., XVI, 101~120 (1955)
- 4) 石川敏功, 寺西春夫, 岩井信次:「ポリチピニルベンゼンに関する研究」1.2.3報 日本化学会才11年会講演要旨集(1958)
- 5) F.H.Winslow, W.Matrejek, etc: J. Polym. Sci., XXII, 315~324 (1956) (石川:「炭素」昭33~才3号)
- 6) 平林久雄, 柴田宏之: 電気通信研究所成果報告 才883号
- 7) R.O.Grisdale: J. Appl. Phys. 1082~1091 (1953)
- 8) R.E.Franklin: Proc. Roy. Soc., A209, 196~218
- 9) 石川敏功:「ポリマーカーボン」高分子誌 昭32~6月号
- 10) 大谷杉郎: 工化. 60, 4, 407



(写真2) 顕微鏡撮影 倍率×60

D₁ : 1050°C炭化品 (空焼 4hr / 昇温 400°C/hr)

D₂ ; 同上 (空焼 168hr / 昇温 100°C/hr)



(写真3)

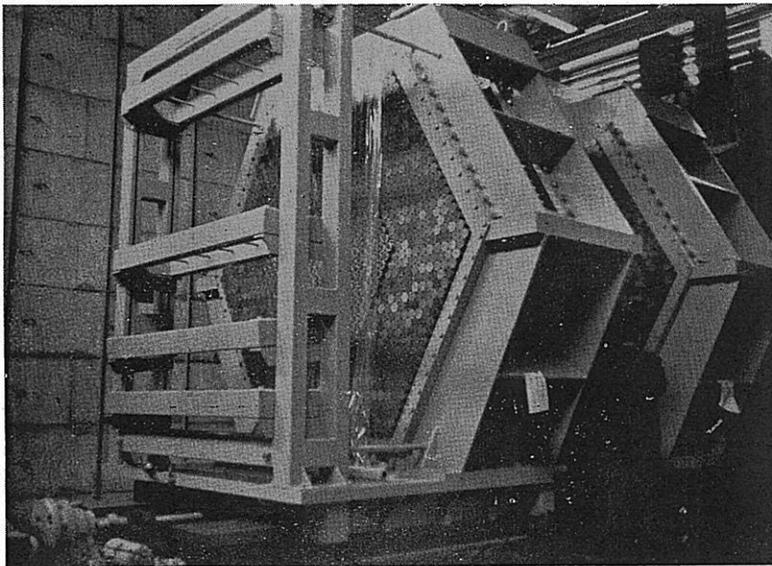
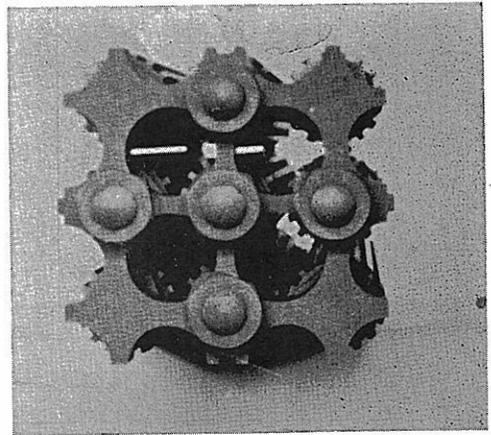
合成ガス反応装置黒鉛本体

(500°C耐熱)

(写真4)

半均質炉プロトタイプ

核燃料鞘



(写真5)

半均質臨界実験装置

(原研東海研に設置)

黒鉛集合体

文 献 紹 介

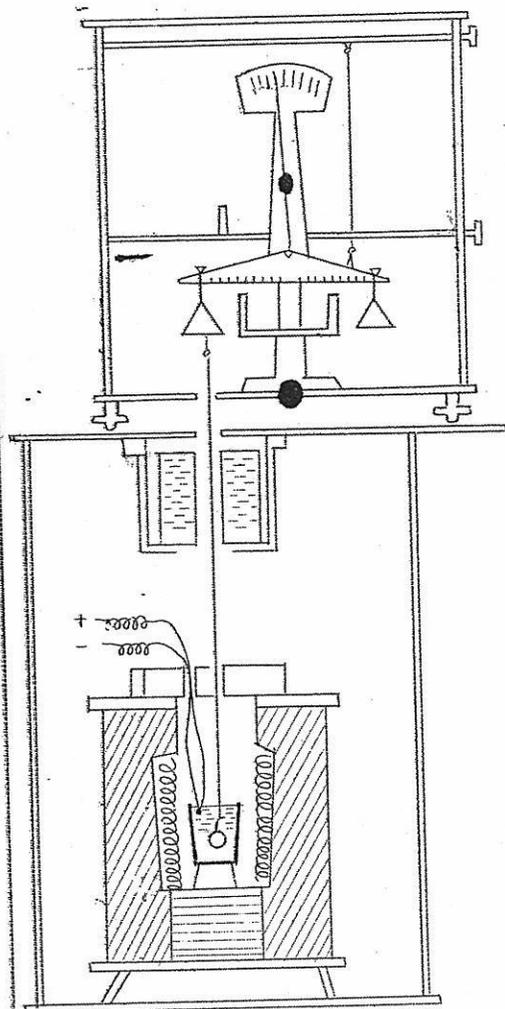
- サマリウム^{II}の電解還元 631
- 溶鋳炉スラグの熔融状態の挙動に関する文献集(1)
— CaO—Al₂O₃—SiO₂系(その1) — 637

講 義 資 料

- 四弗化ウランの複塩について 東京工業大学・向 正 夫 657

京大・切刀・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：天秤型白金球測上げ式

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

サマリウムの電解還元

Н. И. РЯБЧИКОВ, Ю. С. СКЛЯРЕНКО,
Н. С. СТРОГАНОВА

無機化学雑誌 1959

先の報告〔1〕においてクエン酸カリウムの存在の下に水銀陰極による酢酸イテルビウムの電解の際溶液中に起る化学反応についての仮説を述べ実験的に証明した。この報告にはサマリウムの酢酸塩についての類似の研究結果を引用した。

サマリウムの電解還元について述べた文献は極めて少い。限定された二価稀土類カチオンの硫酸塩の電解還元法は只ユーロピウム、イテルビウムについて実際行はれたのみである〔2—4〕。この方法で得られたユーロピウム生成物はサマリウムによる汚染性の為よくないという結果がある。サマリウム化合物のアルカリ金属アマルガムとの《交換反応》の際還元を受ける。しかしこの場合アマルガム、サマリウムの2バレンシー化合物の不安定性を研究が強調している。サマリウムとユーロピウムとの分離の際にこの後の性質を利用しようと試みられた〔5〕。

サマリウムの電解還元は一見可なり行はれ難い様である。Mc Coy の報告の1つ〔6〕にある条件ではサマリウムはこれらの方法でユーロピウムからよく分離でき他はすべて還元されない稀土類元素である事を示している。しかしMc Coy は混合物でなくサマリウムの純粋な試薬で行った実験で実際に僅かの量(2.0~13.6%)を用いてこの元素のアマルガム組成を公表する事を避けた。クエン酸カリウムの代りに相当するリチウム塩を錯化合物形成剤として利用する際〔7〕、大概の実験ではサマリウムの量は1.0%を越えなかつたが稀に30, 47%にさえ達した。

電解法によりサマリウムアマルガムを得る可能性について吾々に知られているすべての文献の情報は取扱った。一見この問題はイテルビウムについての類似の問題より複雑である。しかし事情によつては幾分簡単になる。すなわち吾々の最近の例では、電解浴中に起る反応の化学面を明らかにする事や元素を還元する方法について実験の基礎的パラメーターの影響を確める事に成功した。吾々は既に適合性を観察し、これでこの元素についての維持条件で電解時のサマリウムの生成量を本質的に増加できると思われる。

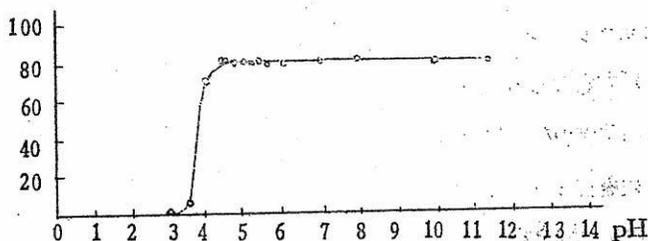
結果の比較の為、イテルビウムの挙動研究の際に利用されたのと同じ研究方法で変更せ

ずに行つた〔1〕。すべての電解試験は下部に排出用栓と冷却用浴を有する電解槽で行つた。電解液の容積は10mℓでその中に約100mgの Sm_2O_3 を含有した。出発溶液中のサマリウム含有量は使用された酸化物の正確な秤量と2つの平行実験の為に準備した溶液の滴定とで二度チェックした。酢酸-クエン酸塩混合物の必須の酸性度は水酢酸か水酸化カリウム溶液を追加して得た。pH値の測定はガラス電極とポテンシオメータールP-5により行つた。陰極電流密度は均一な $0.05 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$ を採つた。電解時間は1時間。実験には主成分99.7% (混合物-Eu₂O₃)の含有量のサマリウム酸化物が使用された。

以下、水銀陰極による電解の際吾々の考えによれば研究している類似の系の溶液中で起つた化学反応のあらゆる複雑な錯化合物の方向を根本的に決定する実験のパラメーターのサマリウム製造に及ぼす影響の研究結果を引用する。

電解質溶液の出発時酸性度の影響の研究

与えられた一連の実験は次の条件(一般に指定した高い条件は除く)で行つた:冷却用浴中の温度は $\sim 2^\circ\text{C}$ で維持した。 $\text{Sm}^{3+}:\text{Cit}^{3-}=1=2$ (grイオン)。第1表にクエン酸塩-酢酸塩出発時混合物のpHに対する電解によるサマリウム生成量の関係の特徴づける実験資料の一部を引用した。第1図はこの同じ関係を完全にグラフに描いたものである。



第1図 媒体の酸性度のサマリウムの収量に及ぼす影響

得られた結果よりpH3以下ではサマリウムアマルガムはできない。pH3.5~4.5の間ではこの元素の生成量に著しい増大が観察され更にpHを増しても実際サマリウムの生成量には影響がないという事になる。これらの結果をイテルビウムについて得られた資料と比較して両元素の挙動に対する酸性度の影響で一般の性質が一致している事に特に注意する事を要する。実験値が著しく大きく、高い値の領域のpH区間を増大するに拘らずサ

マリウムについては \llcorner pH—生成量 \gg 曲線上に極大値が現れない。

pH 4.5 ~ 11.5の間で観察される僅の生成量の変動が実験精度の中に存在する。すなわちわち弧が実用的に直線である。イテルビウムについては pH 6.0 ~ 7.0の間での生成量の低下がこの元素のアマルガムの安定性に対する錯アニオン $[Yb(Cit)_2]^{3-}$ の安定性が最も大きな役割を果す事を説明した [1]。サマリウムの場合アルカリ域に於て生成量の低下が観測されない。すなわち一見アルカリ域に於て明かに Sm^{3+} の濃度を低下し還元平衡系 $Sm^{3+} \rightleftharpoons Sm^{2+} \rightleftharpoons Sm_{\text{アマルガム}}$ を移動さず程錯アニオン $[Sm(Cit)_2]^{3-}$ が大きな安定性を有しない。

第1表 サマリウムの収量の電解液の pH に対する関係

使用 Sm_2O_3 mg	電解液 の pH	Sm_2O_3 の収量		使用 Sm_2O_3 mg	電解液 の pH	Sm_2O_3 の収量	
		mg	%			mg	%
91.6	3.0	1.0	1.1	100.0	5.4	79.1	79.1
91.6	3.5	4.9	5.3	100.0	6.0	78.4	78.4
91.6	4.0	64.5	70.4	91.6	7.0	73.7	80.4
91.6	4.4	72.9	79.6	91.6	8.0	73.5	80.2
100.0	4.5	80.6	80.6	91.6	10.0	73.0	79.7
100.0	5.0	79.1	79.1	91.6	11.5	72.5	79.1

この仮定はランタン族中の錯化合物の安定性の一般順位に一致する。これより特に全く同一の錯化合物の安定性はイテルビウムの場合サマリウムより当然高くなければならない。

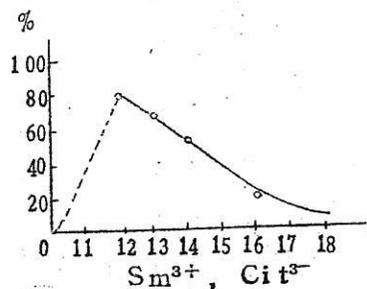
サマリウム生成量へのクエン酸カリウム量の影響の研究

与えられたパラメーターの影響を、示した高い条件で研究した。全試験の出発電解質溶液の pH 値は 4.5 を越えていたが、先の実験でサマリウムの生成量は与えられた部分ではこの値に関係がない事が確められたからある一定値にしなかつた。第2表と第2図に得られた結果を示した。

引用した資料より明らかな様にイテルビウムの研究の際吾々が観察した系に導入する錯化合物を形成する試薬の量に対する生成量の関係の一般的な特性はサマリウムの場合にも

当嵌まる。実際両方共最大生成量は $Me^{3+}:Cit^{3-}=1:2$ の関係の時に存在する。この点の後生成量は合理的に減少する。これは相当する錯アニオン $[Me(Cit)_2]^{3-}$ に適應される質量作用の法則による Me^{3+} 濃度が減少する事により説明される〔1〕。

しかし両方の元素の特性は一方では同じ条件での生成量の絶対量に現れ、他方ではサマリウムアマルガムはイテルビウムアマルガムとは異つてクエン酸イオンが存在しない場合に形成されないという点で現れている。後の関係は多分両方の金属の相異なる析出ポテンシャルのみならず、錯化合物形成力の弱い試薬である酢酸塩イオンに対してのこれらの元素の異なつた錯化合物形成能と結びつけられる。これは上に記した様にランタン系の中の位置により説明される。



第2図 サマリウムの収量に及ぼすクエン酸カリ量の影響

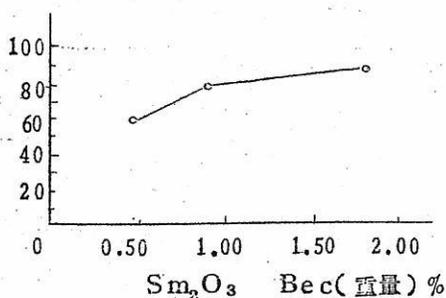
第2表 サマリウムの収量のクエン酸カリ量に対する関係

使用量のmg		Sm ³⁺ :Cit ³⁻ gr-ion	出発時 pH	Sm ₂ O ₃ 収量	
Sm ₂ O ₃	K ₃ Cit*			mg	%
9 1.6	0	—	5.4	1.4	1.5
9 1.6	3407	1:2	7.0	73.7	80.4
9 1.6	511.1	1:3	6.2	59.9	65.3
9 1.6	681.5	1:4	6.4	39.6	43.2
9 1.6	1022.3	1:6	6.9	12.9	14.1
10 0	1488.0	1:8	7.7	1.7	1.7

* 塩の組成は正確にはK₃Cit·H₂Oに相当する。

サマリウムの出発濃度のその生成量に関する影響の研究

サマリウムの生成量の、電解質溶液中のその最初の濃度に対する関係は温度+5°、Sm³⁺:Cit³⁻ = 1:2、pH 5.5で研究しその資料を第3表、第3図に示した。



第3図 収量に及ぼすサマリウムの濃度の影響

の元素の最も著しい生成量変化の領域は一致する(同じ濃度範囲—0.5~1.0% Me₂O₃にある)。

従つて電解中のサマリウムの最初の濃度を増すと他は同じ条件でこの元素の生成量は合理的に増加する。これらの資料は与えられたパラメーターのイテルビウムの電解に関する先に述べた考察とよく一致し補足説明を要しない。イテルビウムと比較するとサマリウムの生成量は両方同じ重量濃度の場合多少低いが両方

第3表 サマリウムの収量のその電解液中の出発濃度に対する関係

使用 Sm ₂ O ₃ mg	電解液量 ml	濃度 wt%	Sm ₂ O ₃ の収量	
			mg	%
96.9	20	0.485	57.8	59.7
91.5	10	0.915	71.8	78.7
91.5	5	1.83	79.3	86.6

サマリウムの生成量に関する温度の影響の研究

温度の影響は Sm³⁺: Cit³⁻ = 1:2, 電解液の pH 5.3~5.5 で研究した。得られた結果を第4表, 第4図に示した。

水に浸した<<ドライアイス>>により十分正確に低い電解槽温度に維持する事は温水による高温維持より著しく容易である事に注意を要する。

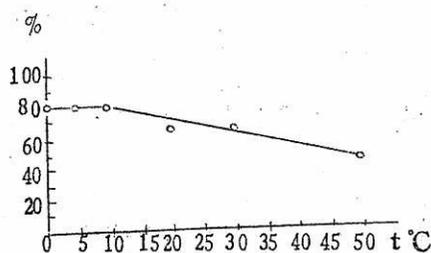
電解槽の真の温度調整が欠けている為 10°より高い温度で得られたデータは単に大体のものとして吟味する必要がある。が一般傾向は明らかに温度上昇と共にサマリウムもイテルビウムも生成量が低下する。

与えられた情報では基礎のパラメーターの影響の一般特性はサマリウムにもイテルビウムにも同じであるから得られた結果を詳細に検討する必要はない。これは電解時に両方の

第4表 サマリウムの収量の温度に対する関係

t°C	使用Sm ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃ の収量		t°C	使用Sm ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃ の収量	
	mg	mg	%		mg	mg	%
0	9 1.5	7 2.6	7 9.3	20	-	-	6 4.5 *
+ 5	9 1.5	7 1.8	7 8.5	30	-	-	6 2.2 *
10	9 1.5	7 2.4	7 9.1	50	9 1.5	3 9.2	4 2.8

* 別々に準備した実験電解液よりの3つの測定の平均値



第4図 サマリウムの収量に及ぼす温度の影響

系に起る反応の共通性を証明する。両方の元素を特徴付ける反応の詳細での若干のかたよりは種々の条件の影響についての結果の比較で記載した。与えられた研究の根本目的—化学的なファクターの変化を犠牲として、アマルガムを電解で得る時にサマリウムの生成量を本質的に増大する可能性を示す事—が達せられた

と考える事ができる様である。実際Mc-Coy [6] のサマリウム最大生成量は13.6%であった。Onstott [7] の場合クエン酸リチウムで行った為その結果は完全に吾々と比較できないが47%であった。当研究ではサマリウムの生成量は86.6%に達した。

文 献

1. Д.И.Рябчиков, Ю.С.Скляренко, Н.С.Строганова, Ж.Неорган, химии, 1 1954 (1956)
2. L.F.Yntema. J.Amer.Chem.Soc., 52, 2782(1930).
3. R.W.Ball, L.F.Yntema. J.Amer. Chem. Soc., 52, 4264 (1930).
4. W.Prandtl. Z.anorg. Chem., 209, 13(1932).
5. J.K.Marsh. J.Chem. Soc., 531(1943).
6. N.H.M Coy. J.Amer. Chem.Soc., 63, 3432(1941).
7. E.I. Onstott. J.Amer. Chem. Soc., 77, 2129(1955).

溶鋳炉スラグの熔融状態の挙動に 関する文献集 (1)

CaO-Al₂O₃-SiO₂系 (その1)

大阪大学工学部

足立 彰
荻野 和己

緒 言

熔融スラグに関する研究は最近とみに活潑となり種々なスラグについて各方面から研究が行なわれている。

溶鋳炉スラグについてはかなり以前から研究が行われ現在まで多くの報告がある。しかし実験に困難な点が多いので測定者によつて値にかなり相違のみられるものもある。そこで我々はこれらの報告を項目別に分類輯録し簡単に紹介した。もちろんこの文献集は未だ不備な点が多いと思うが溶鋳炉スラグの性状を理解する上に参考にして頂ければ幸甚である。

最初に溶鋳炉スラグの基本系としてCaO-Al₂O₃-SiO₂系をとりあげて紹介した。

§ 1 スラグの構成

熔融スラグの構成に関しては現在2つの相違した説にもとづいてなりたっている。一つは分子説であり他はイオン説である。

分子説によれば熔融スラグを電氣的に中性な単独酸化物及びこれらの中に出来た化合物の集合体とみなしている。分子説的観点に立つとCaO-Al₂O₃-SiO₂系においては第1表の如き単独酸化物及びそれらの中の化合物のあるものより成ると考えられる。(1)

多くの実験的事実より熔融スラグは分子説にとり扱つたごとく電氣的中性分子又は化合物の集合体ではなくてイオン解離していることが確認されているが、このように熔融スラグをイオン性の溶液として取扱つているのがイオン説である。イオン説の基になつた諸実例については以下のべるがCaO-Al₂O₃-SiO₂系において考えられるイオン種は、塩基性酸化物が解離して生じた金属陽イオンと、同時に生じる酸素イオンと酸性酸化物より

第 1 表

単独酸化物	珪酸化合物	アルミナ化合物
CaO	CaO.SiO ₂ (CaO) ₃ (SiO ₂) ₂	(CaO) ₃ Al ₂ O ₃
SiO ₂	(CaO) ₂ SiO ₂ (CaO) ₃ SiO ₂	(CaO) ₅ (Al ₂ O ₃) ₃
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ .SiO ₂ CaO.Al ₂ O ₃ .(SiO ₂) ₂	CaO.Al ₂ O ₃
	(CaO) ₂ Al ₂ O ₃ SiO ₂	(CaO) ₃ (Al ₂ O ₃) ₅
	(CaO) ₃ Al ₂ O ₃ .SiO ₂	
	(CaO) ₈ Al ₂ O ₃ (SiO ₂) ₂	

生じる複雑な陰イオンより成ると考えられ、そのイオン種は第二表の如きものと考えられる。

第 2 表

陽イオン	陰イオン
Ca ⁺⁺	O ²⁻ , SiO ₄ ⁴⁻ , Si ₂ O ₇ ⁶⁻ , Si ₃ O ₉ ⁶⁻ ,
Al ⁺⁺⁺	Si ₄ O ₁₂ ⁸⁻ , Si ₂ O ₅ ²⁻ ,
	AlO ₃ ³⁻ , Al ₂ O ₅ ⁴⁻

§ 2 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系状態図

この系の平衡状態図は Rankin-Wright⁽²⁾, Greig⁽³⁾ らによつて定められた。第 1 図にそれを示す⁽⁴⁾。その詳細については Rankin らの原文又は、Phase diagram for ceramists⁽⁴⁾ を参照。

§ 3 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系の性質について

この系についてすでに行われた研究を以下の項目に従つて述べる。

a) 粘 性

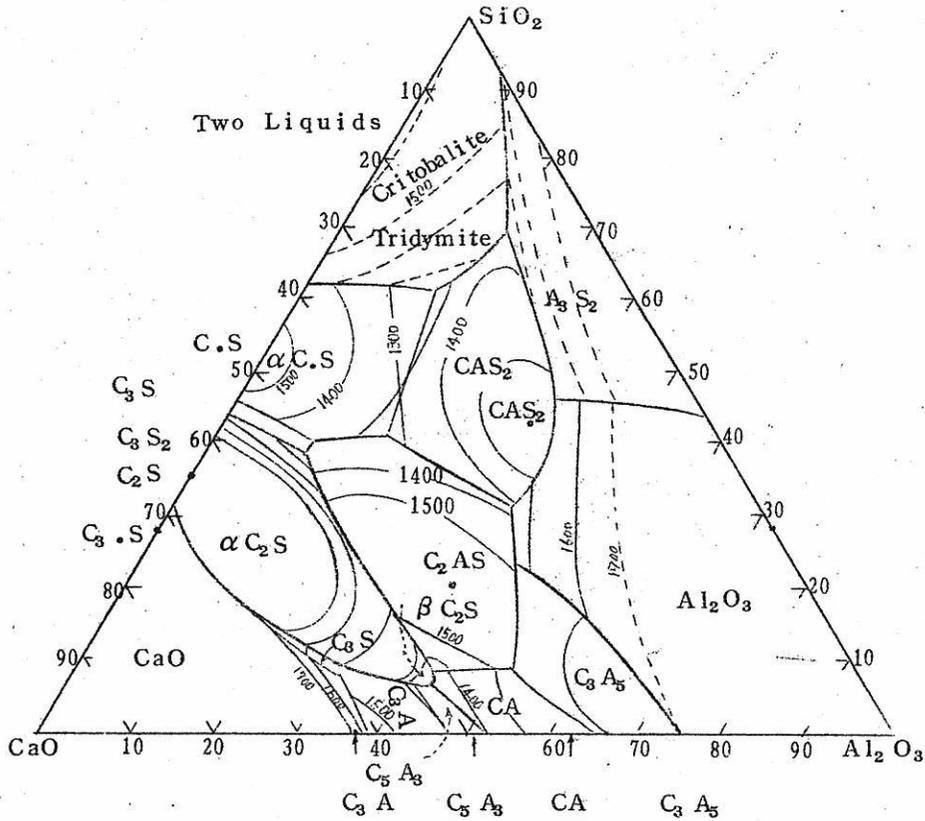
スラグの粘性の測定は溶融スラグの構造のためだけでなく製錬反応の過程の研究にとつても重要な関係があり、さらに実際操業においても重大な意義があるので古くから多く研究されている。

高温のため測定が困難であるため測定者によつて粘性の値に相違がみられる。

CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系については古くは McCaffery⁽⁵⁾ の測定があり、最近におい

ては齊藤一川合⁽⁶⁾, Machin⁽⁷⁾, Schleier⁽⁸⁾, Gultiai⁽⁹⁾らの測定がある。

CaO-SiO₂ 側の組成範囲の測定結果としてMccafferey, 齊藤一川合, Machinの結果を第2図, 第3図, 第4図に示す。



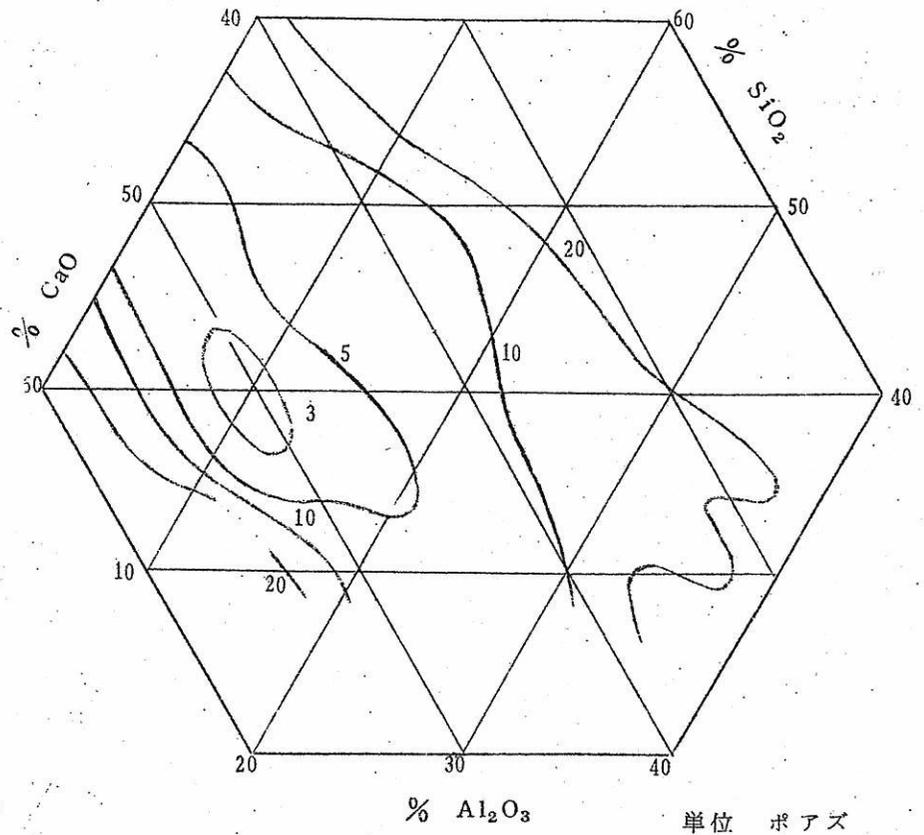
System CaO-Al₂O₃-SiO₂, C=CaO, A=Al₂O₃ and S=SiO₂

第1図 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 平衡状態図

Machinの測定結果に gultiaiの測定点を加えてある。各測定者によつて測定値の間には大体の傾向は類似しているが, Al₂O₃の含有量の多い場合にはかなりの相違がみられる。Machinの測定結果は他の二者にくらべてかなり滑らかであり極少値の部分が見られない。

J. Schleierの測定結果については詳細は明らかでないが, SiO₂ 又は CaOの多いスラグでは相当長い凝固期間を有するとのべている。

測定者に若干の相違はあるにしても一般に塩基性スラグの場合には粘性は低く, Al₂O₃

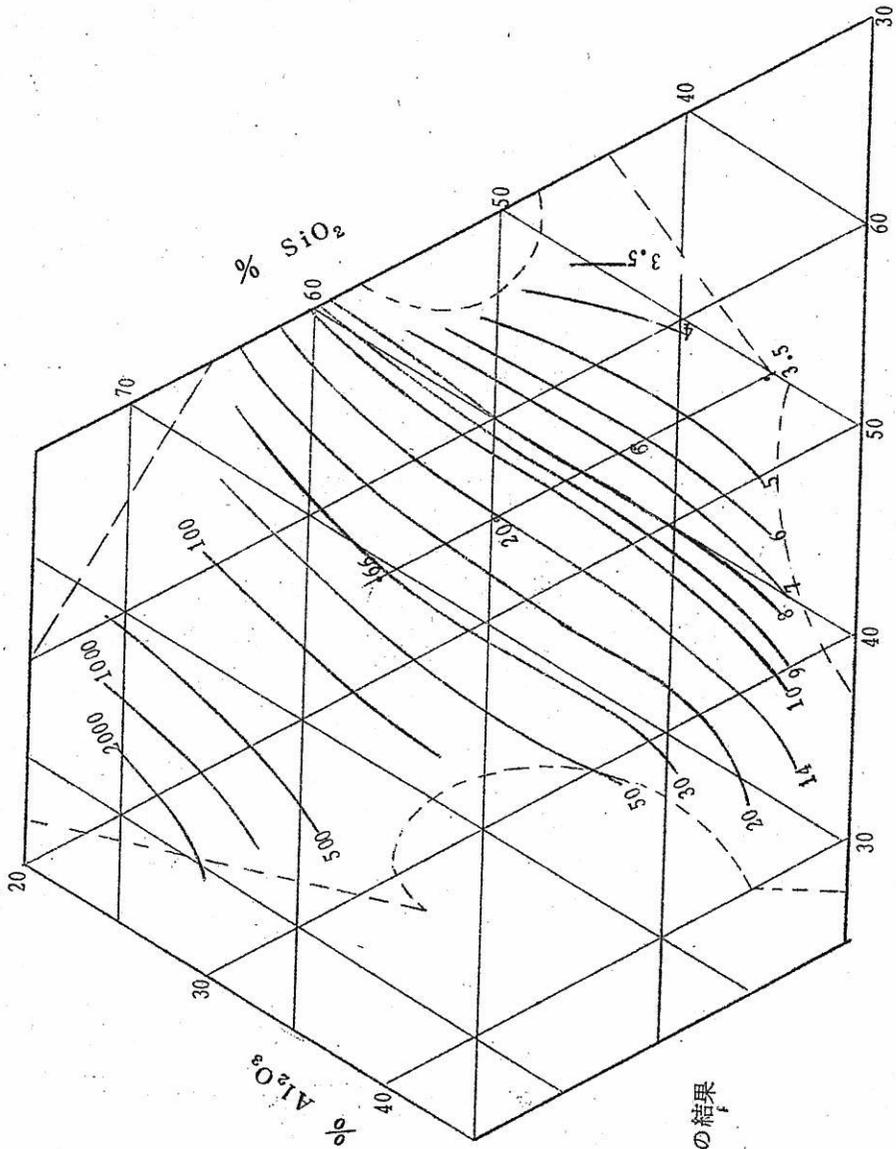


第2図 CaO-SiO₂-Al₂O₃系における1500°の等粘性線(5)

の添加量の増大で粘性は急増する。これはCaOの増加でSiO₂の網状組織の破壊が起るためであり、Al₂O₃添加の影響は網状組織を破壊するよりAlO₃³⁻として粘性の増大にあづかるためと思われる。

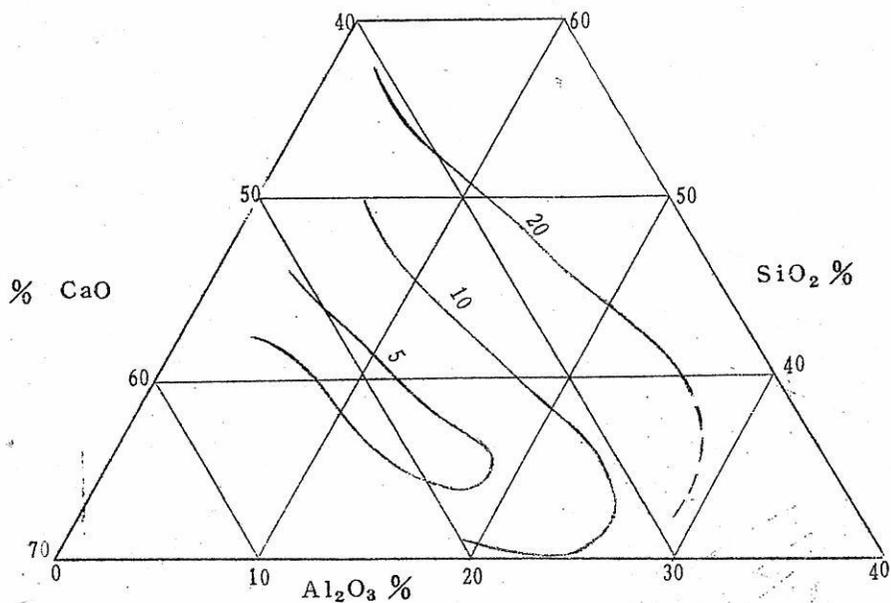
CaO-Al₂O₃側の測定は少いが齊藤、川合⁽⁶⁾、Sokolski⁽¹⁰⁾の測定がある。1500°Cにおける等粘性線を第5；6図に示す。

両者の結果からSiO₂が10%程度添加されても粘性には大して増加しない。これはSiO₂添加によるSiO₄⁴⁻生成による粘性増加作用が未だ表れないためである。

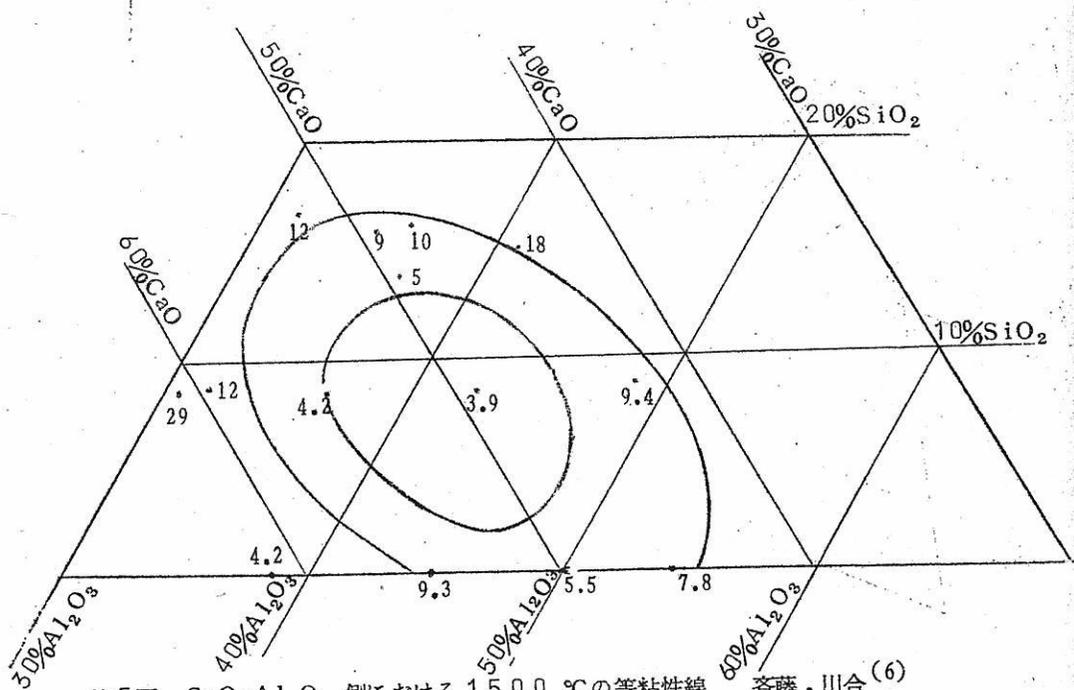


印は gultiai の結果

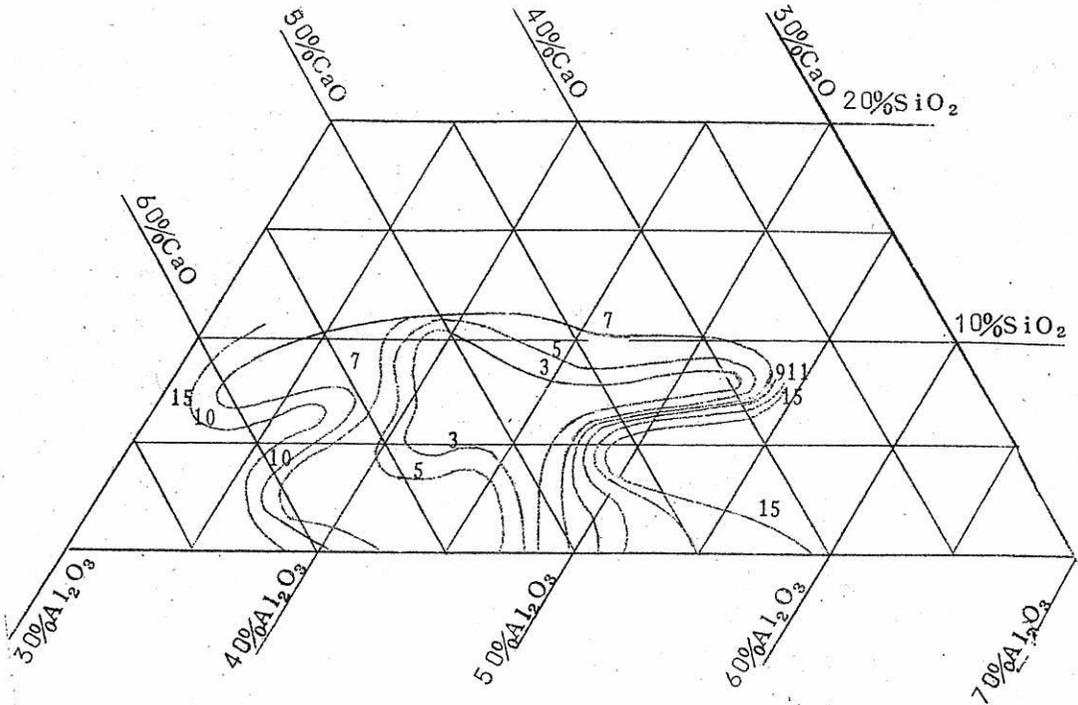
第3図 1500 °における等粘線 Machin (7), 単位 ポアズ



第4図 1500 °Cにおける等粘性線 齊藤, 川合 (6)



第5図 CaO-Al₂O₃ 側における 1500 °Cの等粘性線 齊藤, 川合 (6)

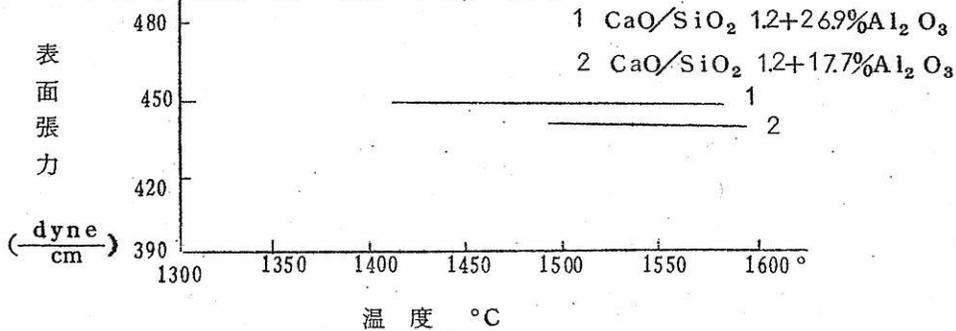


第6図 CaO-Al₂O₃ 側の等粘性線 Sokolski⁽¹⁰⁾

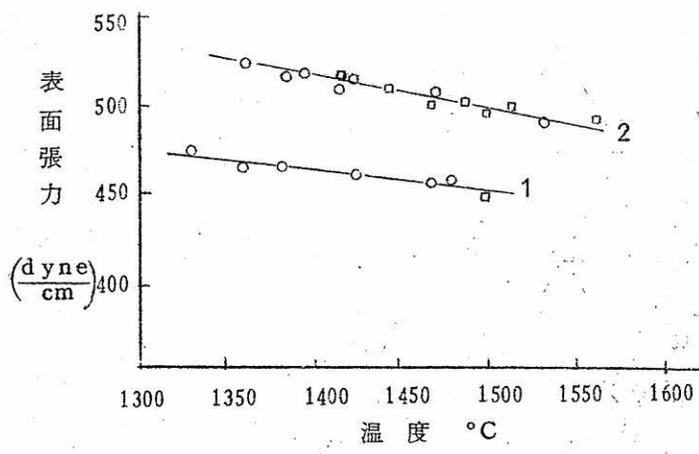
b) 表面張力

熔融スラグの表面張力は製錬時におけるスラグの泡立ち耐火物のヌレや非金属介在物の凝集等に関係があるが測定が困難であるので測定は少ない。

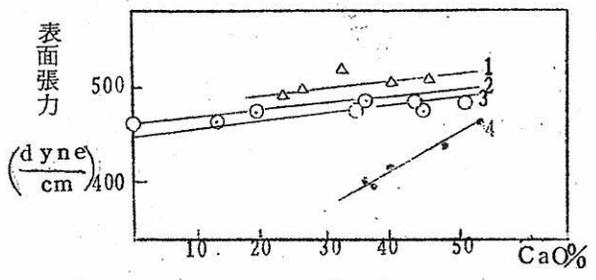
T.B.King⁽¹¹⁾はdippig cylinder 法によつて種々なスラグの表面張力を測定したが、その中でCaO-Al₂O₃-SiO₂系に関するものとして次の組成のものである。その組成の表面張力と温度の関係を第七図に示す。



第7図 表面張力の温度による変化



第8図 表面張力の温度による変化



第9図 表面張力の組成による変化

R.E.Boni, G.Derge⁽¹²⁾はmax bubble法によつてこの系における酸性、塩基性の二種類の組成の表面張力を測定しているが、その温度との関係を第8図に示す。

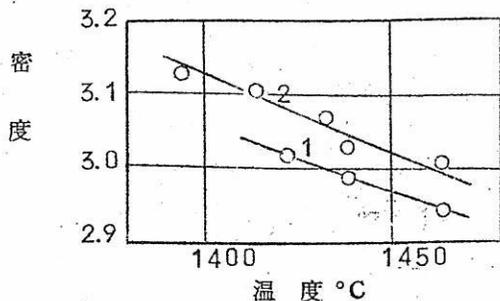
組成との関係を求めた popel⁽¹³⁾の結果を第9図に示す。

以上の結果より一般に CaO-Al₂O₃-SiO₂ 三元系スラグの表面張力は Al₂O₃ の含有量の多いほど大きく、SiO₂ の含有量の多いほど小さくなつていくことがわかる。

c) 密度

密度の測定は、製鉄製鋼作業においてスラグと溶鉄との分離や、非金属介在物の浮上等に関係があるだけでなく、スラグの構造を論ずるにあつても必要であるが、実験が困難であるため研究は少ない。

S.I.Popel, O.A.Esin⁽¹⁴⁾の測定によると 44~58% SiO₂, 40~27% CaO, 16~9% Al₂O₃ の組成範囲のスラグにおいて 1400 °C で 2.79~2.84 で組



	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃
1	40.15	40.15	19.70
2	45.15	35.15	19.70

第10図 密度の温度，組成による変化

成による変化は少ない。

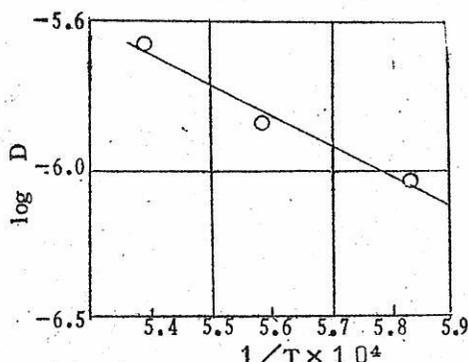
松下，森⁽¹⁵⁾もこの系のスラグについて二種の組成で測定を行つているがその温度との関係を第10図に示した。

d) 拡散

熔融スラグ中におけるイオンの拡散の研究はスラグ中におけるイオンの挙動だけでなくスラグ・メタル反応の速度論的に取扱いにおいても必要である。スラグ中における拡散速度はおそいために実験は困難であつて特に濃度勾配を化学分析によつて決定する時には誤差の導入のおそれが多いが，ラジオアイソトープの利用によつて拡散の研究はかなり容易となりR.I.利用による報告が多くなつてきた。

G.Derge, W.O. Philbrock, K.M. Goldman⁽¹⁶⁾はCaO-Al₂O₃-SiO₂系スラグ中におけるSの拡散をR.I.を用いずに測定し10⁻⁵ cm²/sec程度であることを報告している。

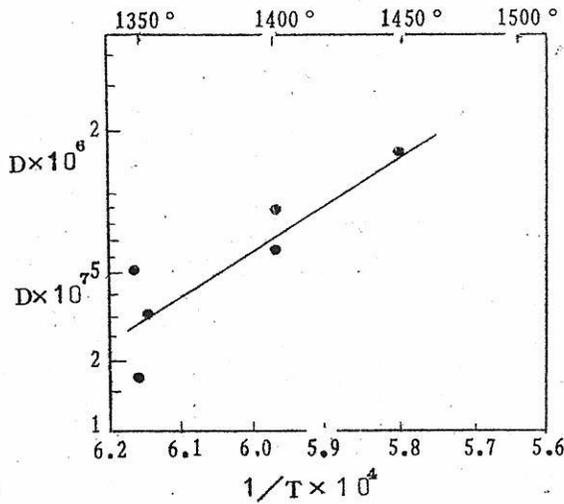
斎藤，川合⁽¹⁷⁾はS³⁵を用いて三種のCaO-Al₂O₃-SiO₂系スラグ中におけるSの拡散恒数を決定した。その結果R.I.の利用によつて化学分析によるよりはるかに詳細なデータがえられ拡散恒数の温度，濃度による変化をも測定することが可能であつた。その結果を第11図および第3表に示す。その結果塩基性スラグの拡散恒数Dは100°の温度上昇ではほぼ2倍になることが明らかになつたが，酸性スラグでは高温においてガスの発生のため温度変化によるDの変化は測定不能であつた。



第11図 CaO-SiO₂-Al₂O₃系中のSの拡大恒数の温度変化

第3表 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系中のSの拡散恒数

	CaO (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Diffusion Coefficient D (cm ² /sec)		
				1445	1515	1580
Basic slag	50.3	39.3	10.4	0.89 × 10 ⁻⁶	1.5 × 10 ⁻⁶	2.6 × 10 ⁻⁶
Acid slag	37.5	53.9	8.6	0.8 × 10 ⁻⁶	—	—
"	42.5	47.9	9.6	(1440°)	—	—



H. Towers, M. Paris, J. Chipman⁽¹⁸⁾ は CaO 40% SiO₂ 40% Al₂O₃ 20% のスラグ中における Ca²⁺ の拡散を Ca⁴⁵ を用いて測定した。その結果 1450 °C において拡散恒数 D は 1.3 × 10⁻⁶ cm² · sec⁻¹ であつた。D の温度による変化を第 12 図に示す。

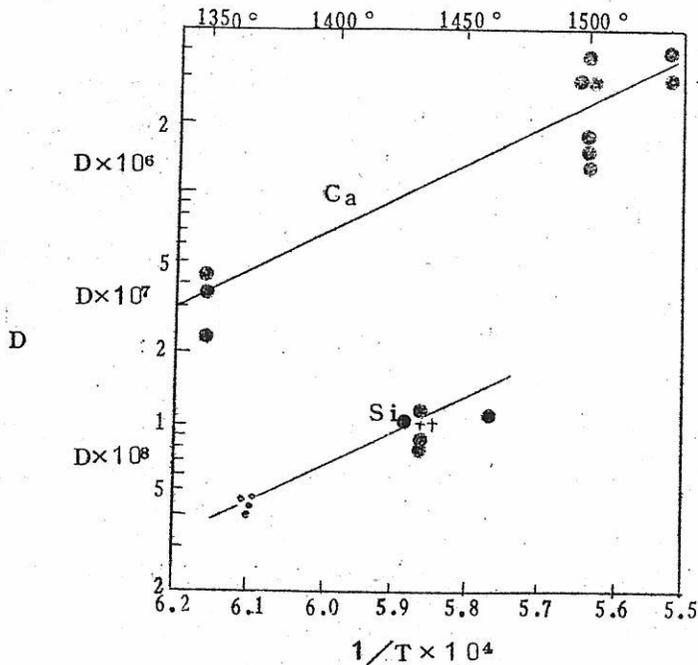
第 12 図 Ca²⁺ の拡散恒数の温度変化

さらに J. Chipman, H. Towers⁽¹⁹⁾ はキャピラリー法を用いてより正確な測定を行っている。その場合彼らは Ca⁴⁵, Si³¹ を用いて Ca, Si の拡散恒数を測定した。その結果を第 13 図及び第 4 表に示す。

その結果 Si の拡散は Ca にくらべてきわめて遅く Si はスラグ中では珪酸陰イオンとして存在するものと考えられる。

第 4 表 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系スラグ中の Ca, Si の
拡散恒数

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	D _{Ca}	D _{Si}
39	40	21	1.05 × 10 ⁻⁷	4.7 × 10 ⁻⁸



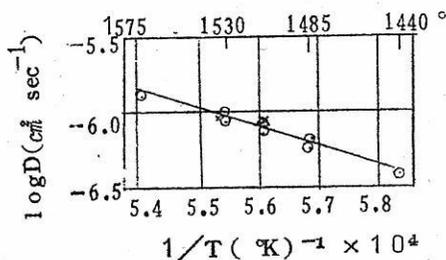
第13図 Ca, Siの拡散恒数の温度による変化

齊藤, 丸谷⁽²⁰⁾はCaO-SiO₂, CaO-Al₂O₃, CaO-SiO₂-Al₂O₃系スラグ中におけるCaの拡散を測定している。彼らはCa⁴⁵を用い1350°Cから1600°Cにわたって拡散恒数を決定した。その結果を第14図, 第5表に示す。

その結果この系における活性エネルギーは(50~60)±20Kcalであり, 測定組成範囲におけるAl₂O₃の挙動はアルミン酸イオンとしてnetwork形成の傾向はSiO₄⁴⁻

第5表 CaO-SiO₂-Al₂O₃系におけるCaの拡散恒数

Composition(%)			CaO SiO ₂	Melting Point (°C)	Diffusion coefficient										
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃			1350	1395	1420	1440	1485	1510	1530	1540	1565	1570	
39.8	41.2	19.0	0.98	1300	3.9	6.9	—	10	—	—	—	—	—	—	
43.0	37.2	20.2	1.15	1400	—	—	—	8.0	—	19	—	—	—	—	
48.9	39.4	11.7	1.24	1390	—	—	—	11.5	—	17	—	—	—	—	
45.2	36.3	18.6	1.24	1430	—	—	—	—	—	8.5	9.9	—	—	—	
45.6	34.1	20.3	1.33	1440	—	—	—	3.8	7.1	8.4	10.3	—	—	13.0	
48.4	31.3	20.3	1.55	1530	—	—	—	—	—	—	—	5.5	8.1	—	



	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
x	45.2	36.2	18.6
○	45.6	34.1	20.3

第14図 塩基性スラグ中のCaの拡散恒数の温度による変化

ほど著しくないとみられる。

丹羽⁽²¹⁾はCaO-Al₂O₃-SiO₂系におけるCa⁴⁵の拡散を測定しているがその結果を第6表に示す。これよりD_{Ca++}はスラグ中のCaOの含有量に依存していると見られる。

O.A.EsinらもR.I.を利用してCaO-Al₂O₃-SiO₂系中のCa, P, S, Fe等

ス ラ グ		No. 1	No. 2	No. 3
成 分	CaO %	40	43	11
	SiO ₂ %	40	39	71
	Al ₂ O ₃ %	20	18	18
D _{Ca++} 10 ⁷ , cm ² /sec	1350 °	(3.3)	5.2	0.39*
	1400 °	6.2 (6.8)	6.4	3.2
	1450 °	(1.3)	9.5	—
活性化エネルギー, Kcal		(70±20)	30±15	—

* この低い値は固相が存在するためのようである。

の拡散の測定を行つている。(22),(23),(24) その結果を第7, 8表に示す。

なお拡散測定に用いる容器には一般にgraphiteが用いられているがコランダム製のツボを用いた時には拡散恒数が低下することが報告されている。(23)

Yu.P.Nikitin⁽²²⁾らはCaO 43%, Al₂O₃ 21%, SiO₂ 35%のスラグ中のFeの拡散恒数として1500 °Cにおいて2.1~5.0×10⁻⁶ cm²sec⁻¹の値を報告している。

第7表⁽²³⁾ CaO 39.4%, Al₂O₃ 21.2%, SiO₂ 38.8%中における
P, Caの拡散恒数(コランダム・ルツボ使用)

t °C	D _P cm ² /sec	D _{Ca} cm ² /sec
1300	8.10 ⁻⁷	3.1 10 ⁻⁷
1300	12.10 ⁻⁷	5.8 10 ⁻⁷
1400	2.5.10 ⁻⁶	1.8 10 ⁻⁶
1400	1.4.10 ⁻⁶	0.9 10 ⁻⁶
1500	4.4.10 ⁻⁶	3.3 10 ⁻⁶
1450*	4.5.10 ⁻⁶	—
1450**	—	2.4 10 ⁻⁶

第8表⁽²²⁾ CaO(40~43%) SiO₂(35~38%) Al₂O₃
21%中におけるP, S, Ca, Feの拡散恒数(D.)

t °C	D 10 ⁶ cm ² sec ⁻¹			
	P	S	Ca	Fe
1300	1.0	0.3	0.4	0.5
1400	1.9	—	1.2	1.5
1450	4.5	—	2.4	—
1500	4.4	2.5	3.2	3.5

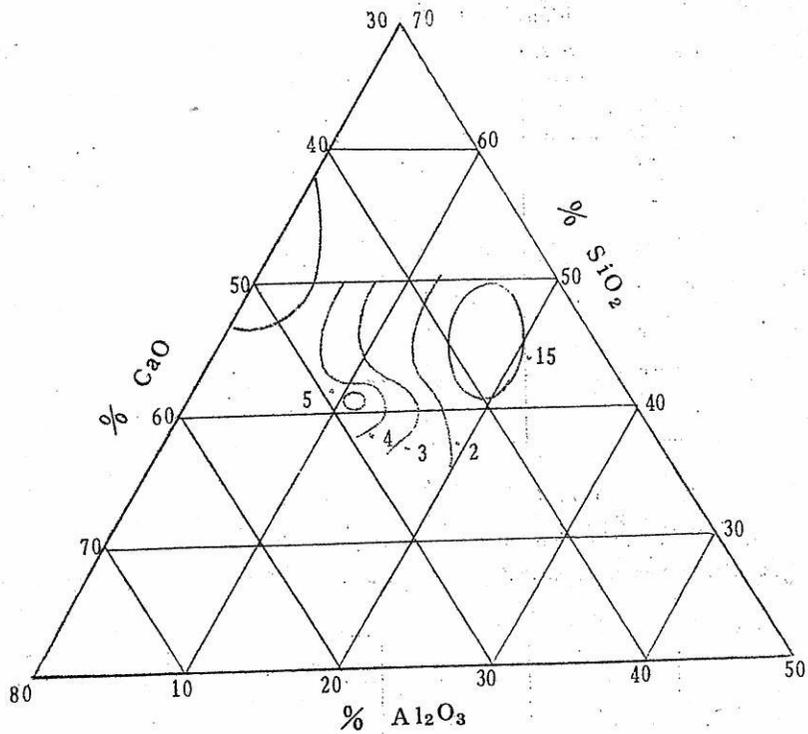
e) 電気伝導度

溶融スラグの電気伝導度の測定はスラグの溶融状態の構造をしる上において重要な方法の一つである。電気伝導度の測定はかなり以前から種々な系について実施されている。その結果スラグの電導度は温度の上昇及びスラグ中の塩基性酸化物の含有量の増大によって増加する。

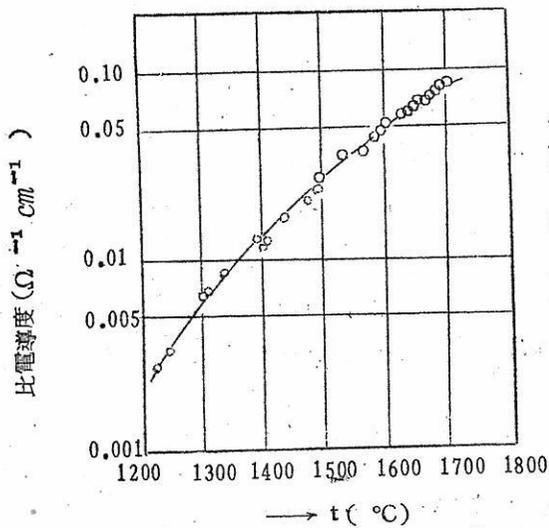
CaO-Al₂O₃-SiO₂については, CaO 35~60%, SiO₂ 35~50%, Al₂O₃ 5~20%の組成範囲について実施されたA.E.Martin, G.Derge⁽²⁵⁾の測定がある。

1550 °Cにおける等電導度線を第15図に示す。

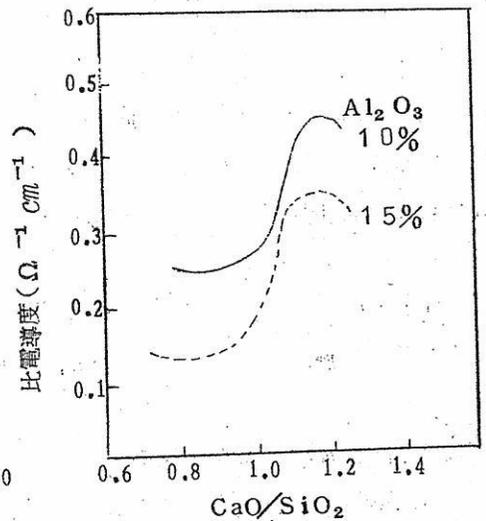
又より酸性な場合の値が森, 松下⁽²⁶⁾によつて報告されている。一般にCaOの含有量の多いほど伝導度は大きく, Al₂O₃は電導度を低下せしめる。



第15図 1550°Cにおける等電導度線



第16図 SiO_2 の高いスラグにおける電気伝導度と温度の関係 (26)



第17図 スラグの CaO/SiO_2 比と比電導度の関係

比電導度の対数と絶対温度の逆数との間には直線関係が成立する。より酸性な場合には比電導は、はるかに小さくなる。この系の測定範囲の組成では伝導の主役は Ca^{2+} が演じていると考えられるが第17図のように、 Al_2O_3 が一定の場合、 CaO の増加に従って比電導の増加する割合が減じる。これは Ca^{2+} と SiO_4^{4-} との間に何らかの相互作用の存在を示すものと考えられている。

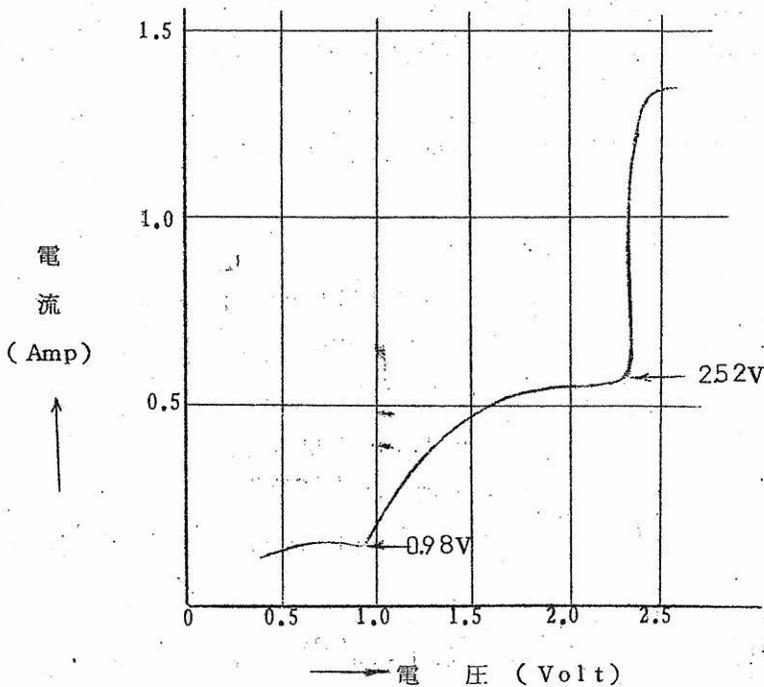
f) 分解電圧

分解電圧の存在はイオン性の実証の手段の一つである。松下、森、坂上⁽¹⁵⁾ は種々なスラグについての分解電圧の測定を行つている。

$\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系については黒鉛電極を用いて SiO_2 6.25%、 CaO 23%、 Al_2O_3 14.5%のスラグについて $V-i$ 曲線を求めている。第18図にその結果を示す。その結果見掛上、0.98V、2.32Vの2ヶ所に屈曲点がみられ、第一の屈曲点がスラグの分解電圧を示すと報告されている。⁽²⁷⁾

g) 電気分解

イオン性溶液と考えられる熔融スラグを電気分解すると当然両極及び組成において変化



第18図 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系スラグの $V-i$ 曲線(1500°C)

第9表 電気分解によるスラグ組成の変化

slag	Plece of test	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO
A	anode	40.00	12.40	47.13
	cathode	39.69	12.40	48.03
B	anode	44.06	20.30	36.02
	cathode	43.37	20.44	36.42
C	anode	48.44	11.10	40.39
	cathode	48.11	11.20	40.49

が生じる。

Martin, Derge⁽²⁵⁾ は黒鉛ルツボ内でスラグを黒鉛電極を用いて電気分解し両極近傍におけるスラグの組成変化を研究している。その分析結果を第9表に示す。

表より明らかなように電解の結果陽極附近に SiO₂ , 又陰極附近には CaO の増加がみとめられる。これは電解によるイオンの移動の結果であり Ca²⁺ イオンの移動が起つているためである。彼らは陰極における析出物には言及していないが陽極よりガスの発生がみとめられ、それは $\text{SiO}_4^{4-} = \text{SiO}_2 + \text{O}_2 + 4e$ なる反応が陽極において起るため発生する O₂ ガスの発生と考えている。

Esin⁽³⁶⁾ はこの系の電解の際の陰極における変化について研究した。彼らは熔融金属陰極を用いた結果、陰極中に Al, Si の析出を認めたと報告している。

h) スラグ中のイオンの輪率

すでにのべたようにスラグを電気分解するときスラグの各部において濃度変化即ちイオンの移動が起る。移動するイオンの種類やその大きさの測定は熔融スラグの電導の機構に関する知識を与えるだけでなく、その構造についても重要な手掛りを与えるものである。

イオンの移動の測定はスラグ中においては非常に困難であつた R. I. の利用によつてその研究が活潑となつてきた。SiO₂ を含む 2元又は 3元系の輪率の測定^{(28)~(30)}によれば一二の例外⁽³¹⁾⁽³²⁾を除いて陽イオンの輪率が 1 に近く unication 伝導を示す。

CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系においては Ca⁴⁵ を用いて種々な組成で Esin⁽³³⁾, Schwarzman, Malkin⁽³⁴⁾ らによつて測定されている。

第10表 CaO-Al₂O₃-SiO₂系におけるCa²⁺の
輪率(1500℃)

CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	輪率 n _{Ca}
38	20	42	1.00 0.90

第11表 CaO-SiO₂-Al₂O₃系におけるCa²⁺の
輪率の組成による変化(1550℃)

No.	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	n _{Ca}	n _{Ca} (平均)
1	23	18	59	0.68	} 0.66
				0.66	
				0.66	
				0.63	
2	23	32	45	0.47	} 0.44
				0.41	
				0.43	
3	37	18	45	0.89	} 0.89
				0.89	

O.A.Esinはマグネシヤ・ルツボを用いて1500℃において測定を行つたがその結果を第10表に示す。これよりこの組成においてはCaの輪率がほぼ1であつてこのような場合伝導は主としてCa²⁺イオンによると考えられる。

Schwarzman, Malkinはジルコニヤのツボを用いてさらに広い組成範囲で測定を行つた。その結果を第11表に示す。

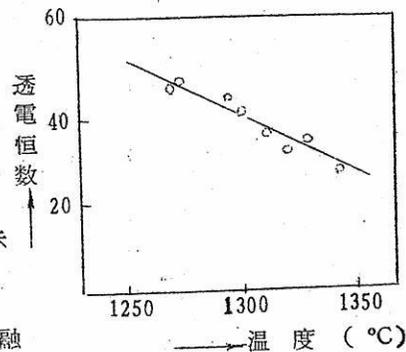
第11表より如何なる組成範囲においてもn_{Ca}は1とはかぎらないことが明らかとなつた。No.3のスラグのCaOの一部がSiO₂でおき代りNo.1の組成になるとn_{Ca}は0.89から0.66に減少する。これはスラグ中のAl₂O₃が酸性よりもむしろ塩基性としての挙動を示し初めたものによると考えられ、Al³⁺が伝導にあつてくる。No.1のスラグの

SiO₂の一部をAl₂O₃でおきかえたNo.2のslagではn_{Ca}はさらに減少し0.66から0.44に減じる。これはAl₂O₃の濃度増加によるAl³⁺の増加のためと考えられ、このような系では伝導はCa²⁺, Al³⁺両イオンによつて起つていとみられる。

Malkinの測定ではCaO・MgO・15Al₂O₃・175SiO₂の組成においてはn_{Ca}は0.22になると報告されている。

透電恒数

液体の構造の本質を知るために透電恒数の測定は重要である。松下、森⁽²⁶⁾はCaO 2.4%, SiO₂ 6.2%, Al₂O₃ 1.4%のslagについて透電恒数を求めている。それを第19図に示す。



第19図 CaO-SiO₂-Al₂O₃系slagの透電恒数

Esin, Nikitin⁽³⁵⁾らは種々な組成の溶融鉄合金と溶滓間の電気容量を測定したが、この実験より透電恒数を求めた結果、金属溶液-溶滓の種類

に関係なく1.7~1.9の範囲にあることを示した。(第12表), 透電恒数Dの小さいと

第12表 種々なslagの透電恒数

メタルの組成	slag組成 %			透電恒数 D
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	
Fe-C(4.5%)	4.2.5	4.2.5	1.5	1.7.3
Fe-Si(4.46%Si)	4.0.0	3.9.0	2.1	1.7.8
Fe-P(19.8%P)	4.0.0	3.9.0	2.1	1.7.3
Mn-C(6.9%C)	4.2.5	4.2.5	1.5	1.7.7
Ni ₃ S ₂	4.2.5	4.2.5	1.5	1.7.8
Cu ₂ S	4.0.0	3.9.0	2.1	1.8.8
C	4.2.5	4.2.5	1.5	1.7.7

とは金属相-溶滓間の界面における融体の構造としてAl³⁺, Si⁴⁺とO²⁻との間の静電場がかなり強いことを示している。

文 献

- 1) 沢村;理論鉄冶金学,(1955)419.
- 2) G.A.Rankin,F.E.Wright;Am.J.Sci. 39(1915)52
- 3) J.W.Greig;Am.J.Sci. 13(1927)41.
- 4) Phase diagram for Ceramist,Am.Ceram.Soc. 1956.P124~127
- 5) McCaffery at al;Trans AIME 100(1932)86.
- 6) 齊藤,川合;鉄と鋼. 38(1952).No2. 12.
- 7) J.S.Machin;J.Am.Ceram.Soc. 31.(1948)No7. 200.
- 8) J.Schleier;Chem.Abst. 52(1958)17008h. [Neue hütte. 3(1958)282]
- 9) I.I.Gultiai et al;Izvest.Akad.Nauk.SSSR.OTN.Metallurgia i toplivo (1959)No3. 20, No2. 3.
- 10) Phisique et chimie des laitiers (1954) P33
(A.D.Sokolski;Metaux liqers URSS 4(1935)7. P18)
- 11) T.B.King;J.Soc.glass tech 35(1951)241.
- 12) R.E.Boni,G.Derge;J.Metals (1956) 8. 53.
- 13) S.I.Popel,O.A.Esin;Zhur Fiz.Khim 30(1956)1193.
- 14) S.I.Popel,O.A.Esin;Zhur Prikl. 29(1956)651.
- 15) 松下,森;東大生研報告. 3(1953)No4. 106.
- 16) G.Derge,W.O.Philbrock;AIME (1950)1111.
- 17) 齊藤,川合;日本金属学会誌 17(1953)434.
- 18) H.Towers,M.Paris,J.Chipman,J.Metals 5(1953)1455.
- 19) H.Towers,J.Chipman;J.Metals 9(1957)769.
- 20) 齊藤,丸谷;日本金属学会誌 21(1957)728.
- 21) 丹羽;日本金属学会誌 21(1957)304.
- 22) O.A.Esin,Izvest.Akad.Nauk.SSSR.OTN. (1958)No2. 152.
- 23) O.A.Esin,Zhur.Fiz.Khim. 31(1957)2323.
- 24) Yu.Nikitin,O.A.Esin;Zhur.Fiz.Khim 32(1958)1420.
- 25) A.E.Martin,G.Derge;Trans AIME 154(1943)105.

- 26) 松下, 森; 東大生研報告 3(1953)No.4. 104.
- 27) 松下, 森, 坂上; 鉄と鋼 36(1950)31
- 28) J.OM.Bockris at al; Trans Faraday Soc. 48(1952)536.
- 29) V.I.Malkin, L.A.Schwarsman; Zhur.Fiz.Khim 31(1957)2485.
- 30) V.I.Malkin, L.A.Schwarsman; Doklad.Akad.Nauk.SSSR.
106(1956)491.
- 31) T.Baak. Acta chemica Scandinavica 8(1954)No.2.
- 32) O.A.Esin, A.K.Kiryanov; Izvest Akad Nauk.SSSR.OTN.
(1955)No.8. 20.
- 33) O.A.Esin, A.K.Kiryanov; Izvest Akad Nauk SSSR.OTN.
(1955)No.12. 28.
- 34) V.I.Malkin, L.A.Schwarsman; Metallurgia i metallovegenic
(1958)23.
- 35) O.A.Esin, Yu.P.Nikitin; Doklad.Akad.Nauk. 111(1956)
No.1. 133.
- 36) O.A.Esin, V.A.Chechulin; Doklad.Akad.Nauk. 113(1957)

四弗化ウランの複塩について

東京工業大学 向 正 夫

1. 緒 言

1941年Manhattan 計画によつて開始されたウラン製錬の研究は、当初は既往の研究成果を中心としてウランの酸化物、塩化物または弗化物などの金属ナトリウム、カリウムなどによるテルミット還元反応、ウラン塩の水溶液、非水溶液または融解塩による電解還元反応、ヨウ化ウランの熱分解反応などを中心として追試されたが、その後大規模操業に適し、かつ経済性のある製錬方式としては四弗化ウランの金属カルシウムまたはマグネシウムによる還元方式が確立されるにいたり、今日四弗化ウランはウラン製錬の重要な中間物となつてゐることは周知である。

しかしてこの四弗化ウランの製造方法は在来法では一応乾式による操業方式が確立されている。しかし原鉱浸出液から四弗化ウランまでの工程を一貫して湿式操作とすることは工業操作として、またその経済的見地から種々の点で有利であると考えられ、このような湿式製錬法が近年強く認識されるようになった。

しかしながらこのような湿式によるときは従来の主な研究では水和四弗化ウランを経由しているため、得られた四弗化ウランが従来の乾式法のそれに比較して物理的性状が良好でない欠点がある。そのため近年水和四弗化ウランに代つて四弗化ウランの種々の複塩を中間物とすることがあらためて注目されるにいたつた。本総説はこのような四弗化ウランの複塩について、とくに湿式法ウラン製錬の中間物としての見地から四弗化ウランの種々の複塩の生成条件、生成物の物理的性状およびその有効な金属ウランへの還元法について従来行なわれてきた研究を取りまとめて紹介する。

2. 四弗化ウラン-アンモン複塩

2.1. 基礎的研究

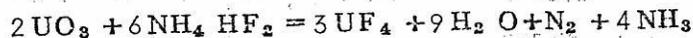
2.1.1. 乾式法 四弗化ウランのアンモン複塩に関しては既に1900年頃から文献に見られるが、系統的研究の成果の発表は比較的新しい。本総説は湿式ウラン製錬を対照と

するが、参考のため乾式法による四弗化ウラン・アンモンの製造についても触れていく。

T. Van Impe¹⁾ (1950) らは、木製容器内で二酸化ウランに酸性弗化アンモニウム(理論量の1.2倍, 100部 UO_2 と66部 NH_4HF_2)を混合して弗化カルシウムで内張りしたアルミニウム容器に入れ、アルミニウム内張り電気炉で 150°C に8時間加熱することによつて四弗化ウラン・アンモン複塩を得ている。この加熱にさいし過剰の酸性弗化アンモンは昇華し、アンモニアおよび水蒸気も放出される。なお生成物中には若干の HNO_3 を含むので、水で洗浄済過し、さらに蒸留水およびアルコールで洗い乾燥した。



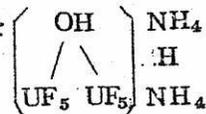
また三酸化ウランから出発してこれに酸性弗化アンモンを蒸気の状態で作成させれば 450°C で四弗化ウラン・アンモン複塩を生ずるが、これは 700°C 以上になると分解して四弗化ウランになるという。



2.1.2. 湿式法 水溶液からの四弗化ウラン・アンモン複塩の生成に関しては非常に数多くの発表があるが、それらは大別して、(イ)複塩生成の本質を検討した基礎的研究と、(ロ)ウラン製錬を目的とした工業化研究に分けられる。

V. G. Khlopin²⁾ らは NH_4F を溶解した弗酸溶液中で硫酸ウラニルを電解して定量的に $\text{UF}_4 \cdot \text{NH}_4\text{F} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ の沈澱を得、この方法を6個ウランから4個ウランの定量的な分離に使用した。この場合かれらは共存する Fe^{3+} , V^{5+} などが共沈しないので成品を純粋に得ることが出来ると述べ、このような沈澱の構造を

と推定した。もし NH_4F の共存しないような希薄な弗酸溶液中



で電解すると沈澱は $\left[\text{UF}_4 \begin{array}{c} \text{H}_2\text{O} \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \right] \text{H}$ となり、それを $100\sim 150^\circ\text{C}$ で乾燥すると $\text{UF}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ となり、また電解が1:1の弗酸溶液中で行なわれた場合には $\text{UF}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ を得たと述べている。

V. G. Khlopin, M. L. Yashenko³⁾ ら(1942)は種々な濃度の弗化ウラニルの硫酸溶液を種々な電解条件、pHで電解した結果、同一組成の $[\text{UF}_4(\text{OH})_2]$ H_2 と思われるものを得た。なお同様の条件で NH_4F の存在の下で電解実験を行なつた結果、 $\text{UF}_4 \cdot \text{NH}_4\text{F} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ なる複塩を得、溶液中におけるこのような生成複塩は $[\text{UF}_4(\text{OH})_2]\text{H}_2$ と NH_4F に分解され得ると述べている。

Army S. Ellis, Ronald B. Mooney⁴⁾ (1953) らはアンモン塩を

含んだウラナス塩水溶液中に弗酸や弗化物の溶液を加えて四弗化ウラン・アンモン複塩を得た。すなわち 125 部のウラン酸ナトリウムを 36% HCl に溶解し、この溶液にアンモニア液を加えて重ウラン酸アンモンを沈澱させ、これに 475 部の 36% HCl を加えて溶解し、この溶液に粒状 Zn を 25 部加えて UCl_4 と NH_4Cl を含む溶液となし、さらにこの溶液に濃弗酸を加えて $NH_4UF_6 \cdot 0.5H_2O$ を生成させた。またかれら⁵⁾によるとこの四弗化ウラン・アンモン複塩は 400~600°C で不活性気圏または減圧下で加熱することによつて分解され、 NH_4F が放出され UF_4 が残ると述べている。なお水分は熱分解の始まるより低温で放出されるという。

O. V. Andreevskaia⁶⁾ らは四弗化ウラン・アンモン複塩に関し次のような知見を述べている。(イ)低温で濃厚な Na_2CO_3 , $NaHCO_3$, $(NH_4)_2CO_3$, K_2CO_3 などの溶液はこの複塩を良く溶解し、その溶液は時間とともに黄色に変化する。(ロ)この溶液を 1.0 倍の水で希釈すると加水分解反応を生じてウランが沈澱する。またこのさい弱酸を加えればいつたんウランの沈澱を生ずるが、過剰の酸はこれを再溶解する。(ハ)過剰のエチルアルコールはこの沈澱を溶解しないが、修酸は錯塩を形成して溶解する。(ニ)過炭酸塩により溶解するのは $Na_2[UF_4(HCO_3)_2]$ または $(NH_4)_2[UF_4(HCO_3)_2]$ のような錯塩を生成するためであろう。(ホ)溶解と酸化は同時に起り、溶解は 1 時間で最高に達し、そのさい 5% の U^{4+} が U^{6+} に酸化される。空気を除去した気圏中でも若干の酸化が起るが、これは多分光化学的反応によるもので、 H_2CO_3 が $HC(O)OH$ に還元されるためであろう。

H. A. Bernhardt¹²⁾ らは四弗化ウラン・アンモン複塩の加熱分解について次のような実験結果を述べている。すなわち 2 倍当量の NH_4F を含む硫酸ウラニル溶液の pH を 3.3 とし、2 倍当量の $FeSO_4$ を加えて $UF_4 \cdot 1.15NH_4F$ の組成を有する明るい緑色の結晶を沈澱させた。そしてこれを 50°C で乾燥させたのち真空中で 151~385°C で加熱分解した結果、真空中 375°C で 100 分間加熱することによつてこの複塩は UF_4 とガス状の NH_4F に完全に分解され、その分解速度の変化は次のような式で表わされることを知った。

$$\log \frac{1}{t} \log \frac{W_0}{W} = 2.42 \pm 0.10 - (2.67 \pm 0.38) \frac{1000}{T}$$

t 分解の時間(分)

W_0 最初の複塩中の U に対する NH_4F のモル比

W t 分後の試料中の U に対する NH_4F のモル比

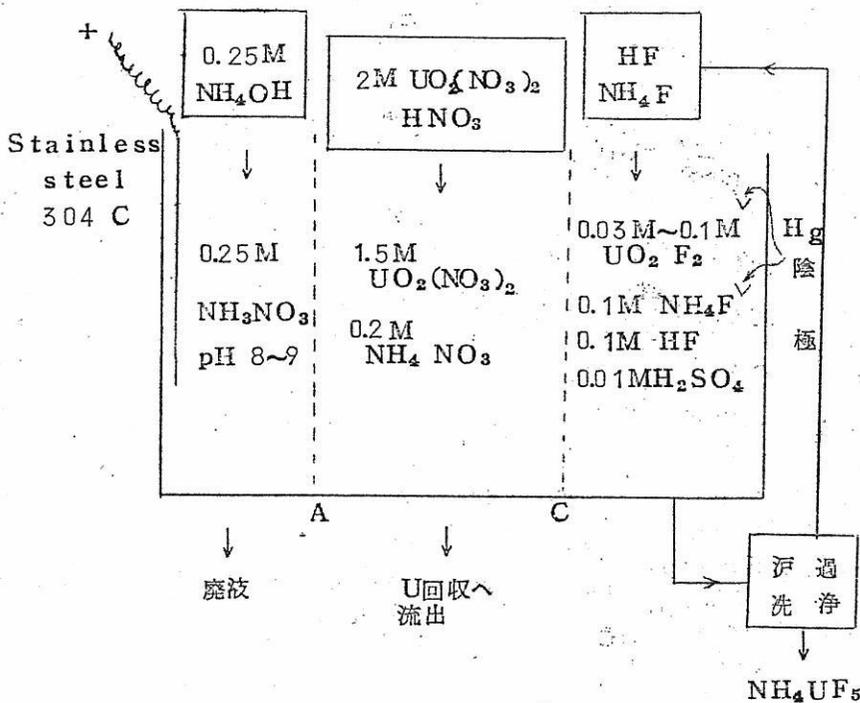
2.2 工業化研究

以上述べた諸研究はどちらかと言えば種々な複塩を得る基礎的な研究であるが、実際にそれらから大量に金属ウランを得る、すなわちウラン製錬の立場からの研究としてつぎのような諸研究がある。

W. B. Tolley¹³⁾らは現行の乾式法に対抗して操作簡便でかつ能率的な方法を見出す目的で、精製ウラニル溶液から四弗化ウランを直接生成させる方法を研究した。まず U^{6+} から U^{4+} への種々の化学的還元法を試み、 U^{6+} 溶液は F^- の存在の下で Fe^{2+} によつて還元され四弗化ウランを沈澱として得ることを見出した。しかしこのようにして生成した四弗化ウランは浮過、洗浄にさいし分離性が悪く、かつその脱水には高温で HF 雰囲気下でおこなわれなければならないので、乾式法の弗化工程と同様の煩雑な操作を必要とした。しかし前述溶液内の化学的還元にさいして、 F^- のかわりに NH_4F また NH_4HF_2 を存在させて U^{6+} 溶液を還元した場合は四弗化ウラン・アンモン複塩を生じ、その分離性が良好であることを知つた。かれらは沈澱複塩を $375^\circ C$ で加熱分解し、その UF_4 を U に対して 0.4~0.6 のモル比で CaI_2 を点火薬 (booster) として添加し、Ca でポンペ還元を行なつた。その実験結果は次表の通りで、20 gr 規模の実験でウラン回収率は 80% 程度であつた。

この複塩沈澱は結晶性で容易に浮過または遠心分離され、凝結 (peptize) の現象も認められず、さらにその洗浄にさいしては溶解損失を少なくするために洗浄水として溶解度の小さい 0.2 mol の NH_4HF_2 を用いることが好適であることを見出した。この溶液で洗浄した場合の溶解損失は 0.1~0.4 U% であつた。この複塩を加熱分解して得られ

Run	U NH Molarity	Composition		Batton Yield %
		Double salt	Decomposed product	
1	0.3	$UF_{4.18}(NH_4F)_{1.13}$	$UF_{4.0}(NH_4F)_{0.26}$	83.0
2	0.5	$UF_{4.2}(NH_4F)_{1.02}$	Leak in decomposition reactor produce oxidise badly	not reduce
3	0.58	$UF_{4.17}(NH_4F)_{1.13}$	$UF_{3.97}(NH_4F)_{0.15}$	no botton obtained
4	1.0	$UF_{4.12}(NH_4F)_{1.08}$	$UF_{3.92}(NH_4F)_{0.12}$	75.3
5	1.83	$UF_{4.14}(NH_4F)_{0.41}$	$UF_{4.1}(NH_4F)_{0.017}$	86.7



1. 隔膜 C: Permutit 3142 陽イオン膜
A: Permutit 3142 陰イオン膜
2. 60°C
3. 電流密度 陰極: 1~2 A/in²
隔膜: 1 A/in²

T. Batuecas, Rodriguez¹⁴⁾ らのスペイン国立中央研究所のグループは、製錬工程を単純化する目的で F⁻ の共存の下に硫酸ウラニル溶液を白金を陽極とし水銀を陰極とする無隔膜電解槽で電解還元して水和四弗化ウランまたは四弗化ウラン・アンモン複塩を生成させる可能性について検討した。この方法は図のように陰極の水銀面積に比較して遥かに小面積の白金を陽極とすることにより、陰極における U⁶⁺ → U⁴⁺ の還元電流効率を陽極における酸化よりもはるかに大きく維持することによつて電解還元反応を優先させ、同時に電解液中に F⁻ または NH₄F を共存させて還元された U⁴⁺ は直ちに UF₄ · nH₂O または UF₄ · NH₄F の沈殿として電解槽外に取り出し、これを戸別分離する方法である。数多くの電解試験の結果、(イ) 両極面積比を 3~4, (ロ) 極間電圧 3.5~4.0 V, (ハ) 供給液の酸性度 7~1.0 mol/l, ウラン濃度 20 g U₃O₈/l, 弗化物の F⁻ 濃

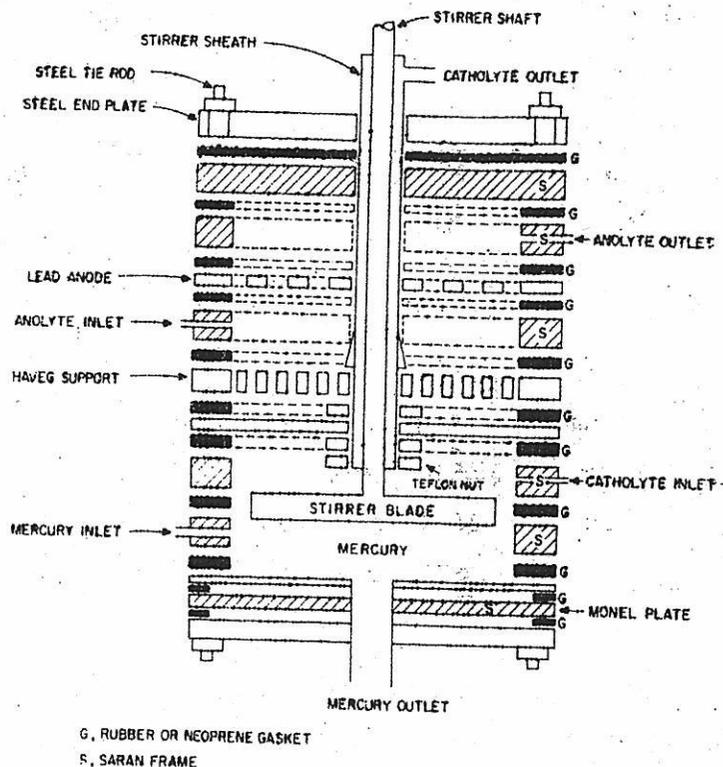
度 2 倍当量, (c) 極間距離 2 cm, (d) 陰極電流密度 1.5 A/cm², (e) 沈澱物の乾燥は空气中 50°C というような最適操作条件を提示している。

この実験の結果得られた四弗化ウラン・アンモン複塩について次のような分析結果が示されている。

還元温度	乾燥条件		分析結果					大体の分子式
°C	°C	atmosphere	F ₄	U ⁶	U ⁴	H ₂ O	Uoxide	
25	22	vaccum	28.00	—	669.2	5.68	—	UNH ₄ F ₅
25	65	air	27.30	10.5	662.2	5.38	1.58	UNH ₄ F ₅
40	25	vaccum	27.48	—	673.5	4.60	—	UNH ₄ F ₅
45	50	air	26.75	—	671.0	6.18	—	UNH ₄ F ₅
48	25	vaccum	26.15	—	683.5	4.38	—	UNH ₄ F ₅
72	180	air	26.10	2.25	672.0	3.71	3.23	UF ₄ · ² / ₃ NH ₄ F
72	25	vaccum	26.91	0.82	679.0	5.63	1.22	UNH ₄ F ₅
91	25	air	26.77	3.95	644.0	5.70	5.80	UNH ₄ F ₅

Marinsky¹¹⁾ らは精鉍または硝酸ウラニル溶液からイオン交換, 電解還元, 弗化の諸工程を経る湿式ウラン製鉍 Exer¹²⁾ 法の研究として一連の実験を行ない, その一部において四弗化ウラン・アンモン複塩を利用する次のような工程を提案した。まず実験は図のようなテフロン又はサラン布で裏打ちされた Ionics CR-61 陰イオン交換膜で陰陽 2 室に区別された円筒状の電解槽を使用し, 陽極に鉛板, 陰極に水銀を用いて, 陰極液を攪拌しながら, さらに陰極陽極両溶液をそれぞれ連続的に流入しながら電解した。陽極液は 0.5 M H₂SO₄ で, 陰極液ウラニル溶液中には NH₄F を共存させて, 生成した複塩沈澱はスラリーとして中央上部から取り出すようにした。

表に示した実験結果から, 低温 (25~60°C) でもともに緻密な結晶性を見掛密度 2.4 g/cc の沈澱を得た。そしてこの複塩沈澱は含水四弗化ウランの沈澱 (UF₄·³/₄H₂O) に比して容易に遠心分離または浮別され, 水で洗浄しても凝結の現象は認められなかった。さらにこの表より高電流密度, 高温で電解した場合の生成複塩沈澱は含有水分, 含有アンモニアの量が少なく, また電流効率も HF の含有量によって変化しないが, 生成沈澱中の弗化アンモニアの量は HF 濃度によって変化し, 大過剰の HF が存在する場合には



等モル組成の $UF_4 \cdot NH_4F$ 複塩が形成され、 U^{4+} に対し HF がほぼ等量のときは
 $UF_4 \cdot 0.35NH_4F$ となり、 $HF-HCl$ 系において過剰の HF が存在するときは UF_4
 $0.4NH_4F$ となり、 $UF_4 \cdot 0.5NH_4F$ の組成の複塩が形成された。これらの沈澱の含
 有水分は2.7%程度であつた。また沈澱の性状は必ずしも一定せず、わずかな因子に影響
 されることが多い。

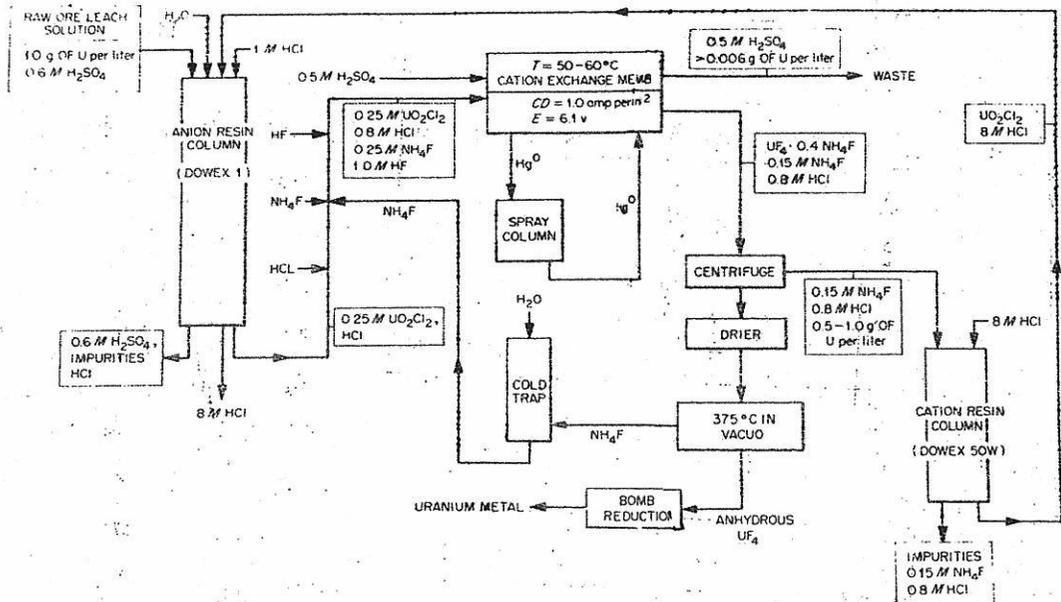
Exp	Feed Solution Composition (M)					Current Density (amp/in ²)	Temp Voltage (C)	Current Efficiency (%)	Uranium Content (%)	Precipitation composition (wt%)	Formula
	UO ₂ F ₂	HF	NH ₄ F	H ₂ SO ₄	HCl						
33	0.50	1.2	0.73	0.26	-	1.5	~70	83	87	683	244 38 42 UF ₄ · 0.7 NH ₄ F
34	0.50	1.1	0.67	0.28	-	2.0	>90	9.6	86.5	69.5	25.7 3.3 0.9 UF ₄ · 0.6 NH ₄ F
52	0.24	1.25	0.28	0.21	-	1.0	40~60	6.2	91	64.8	2.63 4.7 - UF ₄ · NH ₄ F
53	0.24	1.0	0.24	0.26	-	1.0	40~60	6.2~7.0	87	688	2.62 3.2 2.1 UF ₄ · 0.6 NH ₄ F
56	0.26	0.6	0.23	0.29	-	1.0	40~60	6.5~8.1	90	66.7	2.42 1.8 - UF ₄ · 0.35 NH ₄ F
40	0.23	1.25	0.28	-	1.3	1.0	40~60	6.1	90	68.1	25.3 2.5 - UF ₄ · 0.5 NH ₄ F
41	0.23	0.75	0.29	-	0.8	1.0	40~60	6.1	88	74.4	2.15 0.2 0.3 UF ₄ · 0.4 NH ₄ F
42	0.22	0.5	0.35	-	0.8	1.0	40~60	6.1	90	72.9	2.43 2.1 2.7 UF ₄ · 0.4 NH ₄ F
43	0.23	0.5	0.25	-	0.8	1.0	40~60	6.1	88	71.3	2.52 2.2 - UF ₄ · 0.4 NH ₄ F

例えば次表のようである。

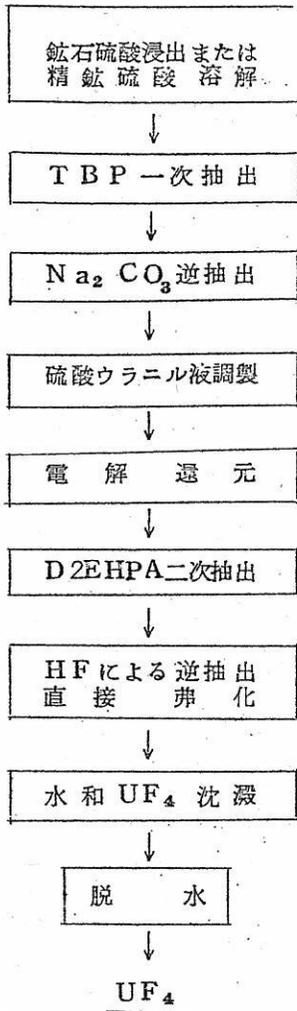
たとえばEx. 56では結晶生成時における条件は全く同一で、得られた沈殿の組成は同様であるが、その性状は異なつたものが得られている。Ex. 53では電解液組成は同一であるが、100%還元が必要以上の電流を通じた場合、膠質状の沈殿が生成し、このものは15%NH₄F含量が少なかつた。かれらは以上の諸実験を基礎として次のような改良Exer法のフローシートを提案している。

吾国でも三菱金属鉱業K.K.²⁰⁾ではウラン鉱石浸出液または精鉱から四弗化ウランまでの工程として次のようなパイロットプラントを建設しているが、本工程においてD2EHPA有機相内でU⁴⁺の弗酸による直接弗化と逆抽出にさいして溶媒が弗酸によつて劣

Ex.	Solution Composition M				Precipitate Composition Density				Description of Precipitates
	UO ₂ F ₂	HF	NH ₄ F	H ₂ SO ₄	F ⁻	NH ₄	U	(g/cc)	
56	0.25	0.6	0.23	0.29	22.1	1.8	66.8	2.4	cupraline dark green
					22.6	1.8	66.6	2.1	cupraline light green
53	0.24	1.0	0.24	0.26	25.6	4.1	65.3	1.4	gelatinous light green
					24.6	3.5	65.8	1.8	cupraline dark green



化分解するのを防ぐため、弗酸の代用となる弗化試薬として酸性弗化アンモン、または弗化アルカリを使用して、溶媒相内で四弗化ウラン・アルカリ複塩を沈澱させる研究を行なった。



NH_4HF_2 溶液による D2EHPA 有機相からの U^{4+} の逆抽出弗化では、 5mol NH_4HF_2 溶液を 1.2 倍当量加えた場合に抽出率もつとよく、有機相、水相の分離も完全で、かつ迅速であつた。生成した四弗化ウラン・アンモン複塩沈澱の沈降も弗酸を使用する場合より速く、沈澱の色彩は緑色が濃く、しかも非常にさらさらして、沝過性も良く、遠心分離機で比較的目の粗いサラシ布を沝布としても沝過漏れがなく、メタノール洗浄のあとは全く粉碎の必要がない粉状を呈し、蔽打密度は $1.3 \sim 1.8 \text{ g/cm}^3$ であつた。

さらにこの複塩を熱分解した四弗化ウランを Ca 還元によつて金属ウランとする実験を行なつたが、低温で加熱分解した四弗化ウラン・アンモン複塩は駄目であつたが、 500°C で熱分解したものに点大薬として沃素を添加して Ca 還元した場合には次のような結果を得た。

混合試料： NH_4UF_5 を 500°C で
熱分解したもの…………… 103.7 gr

UF_4	60.48%
UO_2F_2	10.08%
UO_2	26.50%
金属 Ca 粒……………	317 gr
沃素……………	159 gr

金属ウランダービー： 230 gr

収率 47%

なお本実験でウラン収率が低いのは実験に供した UF_4 中に UO_2F_2 および UO_2 を多量に含有していたためと思われると思つて述べている。

3. 四弗化ウラン・アルカリ複塩

3.1 基礎的研究

四弗化ウランのアルカリ複塩として KUF_5 、 NaUF_5 などがあるが、これらもアンモン複塩と同様に水に不溶性で緑色を呈している。

H. C. Bolton (1866) は弗化カリおよび炭酸を加えた弗化ウラニル溶液に太陽

光を照射して光化学反応により U^{6+} を U^{4+} に還元し、弗化ウラン・カリウムを析出させた。同様に J. Alloy および E. Rodier (1922) はアルコール、エーテルまたはブドウ糖の存在で弗化カリウムを含むウラニル塩溶液に太陽光を照射することによつて四弗化ウラン・カリウム複塩を得た。

John W. Morden⁹⁾ らは酢酸ウラニル 200 gr および弗化カリウム 200 gr をそれぞれ水に溶解して混合したのち、これに 40% 弗酸 60 ml および蟻酸 60 ml を加えて得た淡黄色溶液に対し石英水銀灯または太陽光によつて紫外線を照射することによつて四弗化ウラン・カリウム複塩を沈澱させ、これを浮別し、水、アルコール、エーテルで順次洗浄して乾燥した。かれらによると光化学的還元では他の金属イオンが溶液中に混入することがないから生成する四弗化ウラン・カリウム複塩の純度は高いが、本反応には時間がかかり、収率も約 68.5% で低いと述べている。John W. Morden⁷⁾ らはこのようなアルカリ複塩を NaCl, KCl などのアルカリ塩と熔融することによつて無水の四弗化ウラン・アルカリ複塩を得たと述べている。

Richard H. Bailes⁸⁾ らは Na を含有するウラニル溶液に $Na_2S_2O_4$ のような還元剤と過剰の HF を添加し、pH 1.1 ~ 3.0, 反応温度 10 ~ 20°C で $NaUF_5$ を得た。かれらによると大過剰の F^- の存在は $NaUF_5$ の生成をさまたげ、 $NaUF_5$ は希薄な HF で UF_5 と $NaHF_2$ に変わる。なおこのような方法で U を Si, Ti, Cl, V, Fe, SO_4^{2-} , PO_4^{3-} などから分離することが出来たという。

W. H. Zacharizen (1948)²²⁾ はまず $Na_2S_2O_4$ で還元して得られた四塩化ウラン溶液に KF の 5% 溶液を添加して四弗化ウラン・カリウム複塩を得ようとしたが、溶液中に $Na_2S_2O_4$ からの Na^+ が存在するため得られた沈澱は四弗化ウラン・ナトリウム複塩を含んでいた。この場合のウランの収率はおよそ 99% であつた。

Michel Brodsky¹⁰⁾ らはアルカリ金属弗化物を含有する $UO_2(NO_3)_2$ 溶液を 90°C で $HCOOH$ と SO_2 の混合溶液で還元して U^{4+} のアルカリ金属弗化物を得た。

W. D. Treadwell²²⁾ (1941) によれば約 4 N の硫酸中でもウラニル塩 (U^{6+}) を電解カドミウム片 (または純亜鉛片) で還元すると、ウランはウラナス塩 (U^{4+}) となるが、この場合少量の U^{3+} が常に生成する。このような四塩化ウラン溶液から四弗化ウラン・カリウム複塩を沈澱させると沈澱中には弗化カドミウムおよび塩化カドミウムが混入してくるが、前者は 25°C で 100 部の水に 4.35 部溶解し、後者の溶解度はさらに大きく、一方

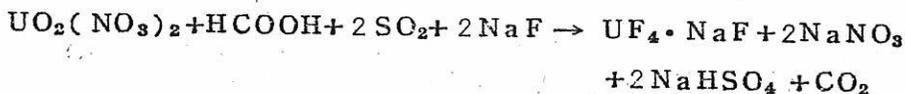
四弗化ウラン・カリウム複塩は冷水に殆んど溶けないから、沈澱を水で洗浄することによりカドミウム分は除去され、四弗化ウラン・カリウム複塩の収率は99%であつたと述べている。

W. H. Zachariassen²²⁾ (1948) は塩化ウラニル溶液を電解還元して四塩化ウラン溶液とし、これに弗化カリウム溶液(濃度5%)を計算量の5%過剰を加えるか、または塩化カリウムを溶かしたのち弗酸を加えて四弗化ウラン・カリウム複塩を沈澱させたが、その収率は59.5%以下であつた。かれらによると塩化ウラニル溶液の電解還元反応にさいし U^{6+}/U^{4+} の平衡は成立するが、塩化ウラニル溶液にあらかじめ弗化カリウムおよび弗酸を加えておくと電解還元されて生成する U^{4+} は逐次四弗化ウラン・カリウム複塩として沈澱するのでこの平衡が移動して収率が增大すると考えた。しかし実際には1mlにウラン0.5gr, 弗化カリウム1grを含む溶液に弗酸6mlを加え、白金円筒を陰極とし、白金皿を陽極として電圧および電流を種々に変えて電解を試みたが、特別の収率の増加は認められなかつた。

3.1. 工業化研究

以上は光化学反応、化学反応または電解反応によつて $U^{6+} \rightarrow U^{4+}$ の還元をおこなわせ、生成した U^{4+} に直ちにNaFまたはKFを作用させて四弗化ウランのアルカリ複塩としたものであるが、いずれの研究も小規模な基礎的研究である。ウラン製錬の研究として行なわれたものは次のような数篇の論文がある。

M. M. Michel-Brodsky¹⁶⁾らは湿式製錬について次のような提案をしている。ウラン精鉱を硝酸溶解、溶媒抽出して得た純硝酸溶液を熱炭酸と亜硫酸ガスとの反応で得られる発生期の亜硫酸によつて還元し、ついでアルカリイオンの共存のもとに次のような反応で $UF_4 \cdot nMF$ 型の四弗化ウランのアルカリ複塩を沈澱させた。



この方法は炭酸とアルカリ弗化物を含む硝酸ウラニル溶液を90°Cに加熱し、この中へ亜硫酸ガスを吹き込んで物理的性状の良い $UF_4 \cdot NaF$ を沈澱させるのであつて、この方法によれば(イ)6価ウラン酸化物の沈澱操作、および4価ウラン酸化物への還元操作を省略し、(ロ)取扱い困難で、しかも高価な弗化水素酸使用を排除することが出来る。そしてかれらは次のような連続操作のパイロットプラントを建てた。その主要部分是不銹鋼で出来た二重構造の反応管で、アルカリ弗化物を加えた供給液は熱交換によつて90°Cに予熱さ

れてからこの反応槽に連続的に注入され、一方亜硫酸ガスは反応管の下部から導入されて向流するようになっている。生成した四弗化ウラン・アルカリ複塩のスラリーは膜ポンプにより連続的に脱水器に送られる。脱水器では湿った沈澱物と少量の塩を含む溶液とに分けられ、この溶液は反応槽に戻され、廃液は2重反応槽の外側上部から排出されるようになっている。なおこの方法は現在フランスで重点的に実施されているという。

A. Cacciari¹⁸⁾らのイタリア国立中央原子力研究所の冶金グループは、湿式法によつて UF_4 をつくる経済的利点を注目して研究したが、(イ)含水四弗化ウランは沈降性、沝過生などが悪いこと、(ロ)四弗化ウラン・アンモン複塩はその熱分解が不充分であることなどの欠点を理由として、四弗化ウラン・ナトリウム複塩をとりあげ、このものは脱水性、沈降性、沝過性ともに良く、しかも空气中で乾燥され直接金属ウランに還元され得ると述べている。そしてつぎのような工程順序による日産40Kgの金属ウラン製造のパイロットプラントを建設した。すなわち、①精鈷の硝酸浸出、②T. B. P.抽出による硝酸ウラニルの精製、③イオン交換による硝酸ウラニルから塩化ウラニルへの転換、④亜鉛金属による U^{6+} から U^{4+} への化学的還元、⑤50%弗酸を用いての $NaUF_5$ の生成、⑥ $NaUF_5$ の乾燥熔融、⑦ $NaUF_5$ のMg還元、⑧金属ウランの真空熔融鑄造、の各工程からなり、まず不鏽鋼の容器の中で精鈷を硝酸に溶解して硝酸ウラニル溶液を得、これをT. B. P.溶媒抽出するが、抽出はラシヒリングをつめた不鏽鋼のカラムで行ない、とくに逆抽出はパルスカラムで行なう。この精製硝酸ウラニル溶液は60gU/lで、遊離 HNO_3 0.05~0.15mol/lを含む。硝酸ウラニル液の塩化ウラニル液への転換は陽イオン交換樹脂IR-120を用い、1MのNaCl溶液を溶離液とした。得られる塩化ウラニル溶液は60gU/l、 HNO_3 0.01 mol/l pH=0.3~0.4であつた。次に U^{6+} の U^{4+} への還元は塩化ウラニル水溶液にHClを適量加え、ラセン状の亜鉛線をつめた3段を通過させて行なう。 $(UO_2^{2+} + Zn + 4H^+ = U^{4+} + 2H_2O + Zn^{2+})$ この UCl_4 溶液を45°Cに加熱し、攪拌しながら50%HFを添加させて $NaUF_5$ の沈澱を得た。沈澱は無水の微細な結晶で沈降性は非常に良く、5時間熟成したのち、沝過したが沝過性も良かった。黒鉛ルツボに入れた複塩沈澱物は空气中で250°Cに加熱して乾燥した。冷却した沈澱は完全に乾燥されており、その分析結果は $NaUF_5$ 99.1~99.7%、 UO_2F_2 0.3~0.4%であつた。

$NaUF_5$ のMg還元は $(NaUF_5 + 2Mg \rightarrow U + 2MgF_2 + NaF)$ ①熔融、粉細した $NaUF_5$ とMg(-20, +40 mesh)とを混合し、②この混合物をウラ

ン約30Kgを含むケーキに固め、③そのケーキ1~数個を還元容器の中へ入れ、そこへ煏焼したドロマイトの酸化物をつめ込み、密閉する。④次に還元容器を電気炉中で750°Cに加熱し、反応の進行を外部から温度測定によつて観察した。このようにして生成したウラン金属は次に真空溶融、鑄造された。現在のこの中間プラントでは、一回の操作で60Kgのウランが出来るという。

W. B. Tolbey¹⁹⁾らは四弗化ウラン・ナトリウム複塩を還元して金属Uを得る一連の実験を行なつて、次のような結果を得、もつとも良好なUNaF₅沈澱を得る条件は、U 1mol に対して1molのNaClを含むようにして、0.3~0.6molのU₂O₂(NO₃)₂溶液に1.2倍当量のFeCl₂・4H₂Oと2倍当量の10%HFを含む溶液を徐々に添加することであると述べている。

Run	UNH (mol)	Percent Waste loss		Product Composition	Actual Ratio		Tap density (g/cm ³)	Percent Fe
		Precipitation	Washing		Na/U	F/U		
1 ^a	0.3	0.69	0.09	UNaF ₅	0.92	4.92	1.2	0.39
2	0.3	3.3	1.1	"	0.99	5.02	1.8	0.13
3	0.3	7.5	1.1	"	1.10	5.75	1.5	0.21
4	0.3	4.4	1.7	"	0.86	5.10	1.1	0.84
5	0.3	3.8	1.3	"	1.14	5.32	1.0	0.19
6 ^b	0.5	17.8		"	1.11	5.36		0.21

a.....waste loss は低い、これは沈澱を濾過、洗浄前に12時間静置した。

b.....過剰のHFを100%から4.8%に減じた。

次に110°Cで乾燥した四弗化ウラン・ナトリウム複塩をU 1mol に対して点火薬 (booster) としてCaI₂を1mol、金属カルシウムを1.3mol加えてボンベ還元を行なつて、平均9.6%の収率で次のような結果を得た。

三菱金属鉱業K. K. の四弗化ウラン・アンモン複塩に関する研究は前に述べたが、これらはさらに四弗化ウラン・ナトリウム複塩についても実験している。はじめ有機相からU⁴⁺を逆抽出するさいにNaF, NaHF₂を試みたが、これらは溶解度が非常に小さく、たとえそれらの飽和溶液を用いてもF⁻濃度が希薄なため完全な逆抽出が不可能であ

Run	Percent yield	Density	Percent Fe	Na p.p.m. ^(a)	Ca p.p.m
1	86.3	—	0.29	—	—
2	100.6	18.54	0.21	not detect	<50
3	94.6	18.79	0.27	200	1000
4	101.0	18.48	1.03	not detect	1000
5	95.5	18.76	0.28	not detect	100
6	97.8	—	—	—	—

ることを知った。次に電解還元によつて得られた多量の Na_2SO_4 を含む硫酸ウラナス溶液に対し当量より20%過剰の40%弗酸を添加して NaUF_5 を沈澱させたところ弗化沈澱率は殆んど100%に近く、沈澱の汚過性も NH_4UF_5 の場合より更に良く、沈澱の色彩は濃緑色であつた。そこでさらにこのNa複塩の金属Uへのポンベ還元について実験を行なつた。まず 120°C でよく乾燥したNa複塩沈澱のCaによる還元を試みたが、着火が悪く、また猛烈な白煙をあげ、温度も充分上昇せず失敗したが、ついでMgによる還元を行ない、 $\text{NaUF}_5 + 2\text{Mg} \rightarrow \text{U} + 2\text{MgF}_2 + \text{NaF}$ なる反応式から計算されるMg量より30%過剰のMgと NaUF_5 と混合して、 $3\frac{1}{2}$ "の還元ポンベに装填し、 600°C の電気炉に入れた結果、17分後に反応が起り、約50%の収率で金属ウランダービーが得られた。

3.3. 溶融塩電解

最後に四弗化ウラン・アルカリ複塩についてはこれをその儘溶融して溶融塩電解によつて直接金属ウランとしようとする試みが二、三あるので紹介する。

W. B. Tolley らが四弗化ウラン・ナトリウム複塩の生成およびそのカルシウム還元をおこなつた研究についてはさきに紹介したが、かれらはさらに $\text{LiCl}-\text{KCl}$ 系溶融塩の 500°C 附近における共晶組成において UNaF_5 の溶融塩電解をおこなつて電流効率58%で針状の金属ウランを収得し、この金属ウラン中の不純鉄分は0.0134%であつたと述べている。

Rudolf Nagy²¹⁾ らは UO_2 を KHF_2 の1:4混合物を約 800°C に加熱してKFと K_2UF_6 の2層を形成させ、KF層はデカンテーションにより除去し、これはHFと反応させて KHF_2 とし、 K_2UF_6 溶融槽は冷却したのち粉碎し、水で洗浄、汚過、乾燥し精製して、この K_2UF_6 をアルカリ金属またはアルカリ土類金属のハロゲン化物と混合し

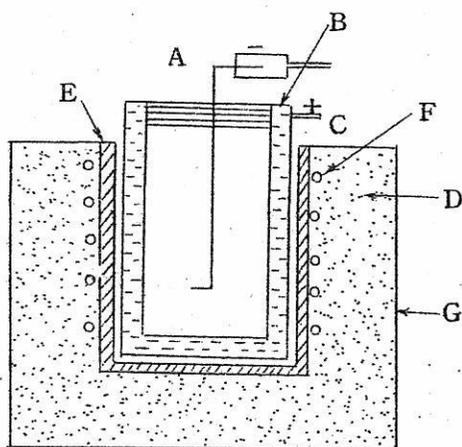
て溶融塩電解によりU粉末を得たと述べている。

KUF₅²²⁾ の溶融塩電解についてはKratsky らのドイツ特許(1911)があるが、Westing House 社においてF. H. Driggs らによつて追試された。NaCl およびCaCl₂ をおのおの250gr とり、これらを黒鉛ルツボ(直径6cm, 深さ15cm)に入れ、電気炉内で加熱溶融して約755°Cに維持する。ルツボの中央にモリブデン細片を陰極として浸し、ルツボ内面にニッケル板を巻いて陽極とする。(図参照)

約5V, 30Aの電流を流し、電解中にこの電解浴に四弗化ウラン・カリウム複塩を少量ずつ添加する。電解により金属ウランは陰極モリブデン片上に析出し、約45分で厚さ2.5cmになる。四弗化ウラン・カリウム複塩の添加全量は約30grであつた。冷却後析出物を陰極から脱し、水で処理して灰色の金属ウラン粉末を集め、酢酸(濃度5%), アルコール, エーテルで順次洗浄して真空中で乾燥し、この粉末を加圧成型して高周波真空溶融することにより純度99.88

~99.92%の金属ウランを得たという。

P. Hüizeler²²⁾ (1953) はNaClとCaCl₂のおおの150grを混合して、これを黒鉛ルツボに入れ、黒鉛自体を陽極として鉄線で巻いて電源につなぎ、さらに黒鉛管内に入れて気密となし、陰極はラセン状のモリブデン線を溶融塩の中に深く挿入した。モリブデン線の上部をシリマナイト管でおおつて酸化を防止、予め炉内を加熱して混合塩を溶融させ900°Cに達したとき通電(電圧20V, 電流密度300A/dm²)を開始し、四弗化ウラン・カリウム複塩を約3gr添加し、15分後さらに3grを投与し、1200°Cで1時間電解をおこなつて、最後に約4gr投与して1時間45分電解を続けた。電流効率は約50%であつた。



A: モリブデン陰極 E: 鋳鉄
 B: 黒鉛ルツボ F: ニクロム線
 C: ニッケル陽極 G: 鉄板
 D: 熱絶縁体

4. 結 言

本総説は四弗化ウランの複塩について主として湿式法ウラン製錬の立場から種々の文献を紹介したが、これら複塩はウラニル溶液を種々な還元法によつて還元したウラナス溶液に対し、その溶液中に F^- とともに NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ などのイオンを共存させ、または添加することによつて四弗化ウランの複塩沈澱が生成されるという従来の化学的觀念に立つて、たまたまこの複塩が従来の含水四弗化ウランよりも各種の物理的・化学的性状が良好である特長を利用することにより、これをウラン製錬の中間物に採用しようと幾多の試みがなされてきたのである。従来この複塩に関しては基礎的研究が充分になされているとは云えないが、これらの研究の中には充分純粋な原子炉級ウランの製法に採用されて合理的と思われるものも見出される。すでに各国において可なりの規模においてその実施化試験もおこなわれていることを見れば、今後この四弗化ウランの複塩はウラン製錬の新方式提案に大きな寄与をなし得るものと信ぜられる。

すなわちウラン製錬において $U^{6+} \rightarrow U^{4+}$ への還元、ウラナス塩を弗化して四弗化ウランとする二つの工程における従来の乾式法に対して、湿式法では操作、反応装置の簡易、迅速な反応速度などの諸利点にもかかわらず、現行の湿式法で得られる四弗化ウランが含水塩であるために最後の脱水乾燥の工程を必要とし、この工程の煩雑さと成品無水四弗化ウランの敲打密度が低いことが湿式ウラン製錬発展の大きな障害となつている事実から、この含水四弗化ウランの代りに前述の四弗化ウラン・アンモン複塩や、四弗化ウラン・アルカリ複塩が採用され得れば、これは(イ)無水といわれ、(ロ)弗化温度が低温となり、(ハ)沈澱の性状は洗浄性、沈降分離性その他について非常に良好で、(ニ)四弗化ウラン・アンモン複塩の生成には取扱いの容易な試薬を使用出来、(ホ)その分解によつて加水分解を受ける危険性が少なく、(ヘ)四弗化ウラン・アルカリ複塩はそのままポンベ還元または溶融塩電解される、などの幾多の利点が掲げられるから、在来法の湿式ウラン製錬の欠点を完全に克服出来るものと思われる。

しかしなお残された問題としては、四弗化ウラン・アンモン複塩による金属ウラン製造法の場合には四弗化ウラン・アンモン複塩の熱分解にさいして耐蝕性の優れた材質の熱分解炉を用いて真空中または不活性雰囲気中で熱分解し、また発生する NH_4F gas を回収する経済的装置を開発しなければならないこと、四弗化ウラン・アルカリ複塩の場合にはその直接ポンベ還元をさいして還元収率を高めてUのポンベへの収容量が小さいことを補わなければならないことなどがあるが、これらはどちらかと云えば今後技術的に解決され

得る問題であつて、前述のような四弗化ウランの複塩の本質的特長、したがつてその今後の発展を阻むものではないことを附言しておきたい。

参 考 文 献

- 1) C.Decroly, J.Van Impe.: Belg, 496, 487(Oct. 1950)
- 2) V.G.Khlopin, E.K.Gerling : J.Gen.Chem.(U.S.S.R.)
6 1701~14(1936)
- 3) V.G.Khlopin, M.L.Yashinko : Bull. acad. Sci.U.S.
S.R.Classe. Scichem(1942)
- 4) Army S.Ells, Ronald B.Hooney : U.S. 2, 650, 153
(Aug. 25. 1953)
- 5) Army S.Ells, Ronald B.Mooney : U.S. 2, 654, 654
(Oct. 6. 1953)
- 6) O.V.Andreevskaya, R.V.Venediktova, A.D.Yadrint-
eva. その他 : Trudy, Radievogo im V.G.Klopina,
Khim, i Geoklim 7 103~6(1956)
- 7) John W.Marden, Harvey C.Rentschlen : U.S. 1, 826,
806,(Oct. 13)
- 8) Richard H.Boiles 他 : U.S. 2, 768, 059(Oct. 23. 1956)
- 9) John W.Marden, 他 : Can. 283, 251(Sept. 11. 1928)
- 10) Michel Brodsky : Compt. rend. 244, 1367~8, (1957)
- 11) Marinsky : AECレポートONRL-1978
- 12) H.A.Bernhardt 他 : A.E.C.レポートK-410
- 13) W.B.Tolley : A.E.C.レポート HW-35814
- 14) T.Batueeas Rodriguez 他 : 第2回ジュネーブ会議報文
15/P/1414
- 15) V.V.Dadap, N.S.Krishna Prasad : 第2回ジュネーブ会議報文
15/P/1668
- 16) M.M.Nuchel Brodsky : 第2回ジュネーブ会議報文 15/P/1200
- 17) W.W.Schluz, E.W.Neuvar 他 : 第2回ジュネーブ 会議報文

15/P/534

- 18) A. Cacciari 他 : 第2回ジュネーブ会議報文 15/P/1399
- 19) W. H. Tolley : A. E. C. レポート HW-39087
- 20) 三菱金属鉱業研究所レポート
- 21) Rudolf Nagy, John W. Marden : U.S. 2,717,234 (Sept. 6, 1955)
- 22) 岩瀬栄一他 : 原子力工学講座 5

五
の
外

溶融塩委員会記

ベルト-口
ガリマニウム
シリコン
セレン

各種電解用
直流電源!!
整流器

叩

良心的な技術を誇る!!
豊富な経験

配電盤 / 各種自動制御機器

株式
会社

中央製作所

型録贈呈
誌名記入

本社工場 名古屋市瑞穂区内浜町二丁目75番地 TEL代表(81)3166

東京出張所 東京都港区芝浜松町四丁目2番地 TEL(431)2177 6257

通称・京都製本

欧文雑誌・和文雑誌
学術雑誌・合本製本
書籍補修・美術製本

京都特殊製本工業所

京都市左京区田中樋ノ口町 57 電話⑦ 3582

(市バス・北白川仕伏町行樋ノ口町停前)

(京都大学理学部物理学教室北隣)

⑦3582 番へお電話いただければ直ぐ参ります。

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、事務局ニュース

35, 5.19 (木)

京都大学京園において、次の委員出席のもとに役員会議を開いた。

柳田, 吉沢, 有森, 森山, 塩川, 山手, 小川, 杉野 (代 向), 梶崎 (代 桐原), 田村,
江頭 (代 大坂), 中田, 尾島, 戸田, 渡辺, 野村

次の議題について協議した。

1. 才10回委員会のスケジュールの進め方。

内容, プログラムの変更, パネル討論会, 見学

2. 才11回委員会

昭電尾島氏の予算編成, パネル討論会主題の選定, 宿舍予備調査, スケジュール

3. 才12回委員会

4委員会合同討論会に参加。同時に本委員会を別に開く。その際、問題に余りと
られないこと。

4. 新入会

次の学会会員1名, 業界会員1社の入会を認めた。

向 坊 隆 東京大学教授

株式会社 中央製作所

35, 5.26 (金)

大阪大学において、田村委員, 塩川委員, 渡辺委員, は本委員会の電気化学協会本部所
属について、5月21日の才10回委員会で決定した事項を文面にし, 委員長名で電気
化学協会会長宛に書面を呈出した。

35, 6.1 (水)

東京より戸田委員, 事務局より渡辺委員の両名が, 才11回委員会宿舍の下見をした。
部屋, 入浴, 食事, 講演会場等について, 管理人と協議した。

35, 6.2 (木)

才11回委員会について, 西田 (日経), 藤田 (住金鋼), 渡辺 (八幡溶), 中田 (鉄

興社), 正親町(昭電), 尾島(昭電), 渡辺(京大)各委員は最後の打合せを昭電本社で行った。

35, 6.17 (金)

楽友会館において, 柳田, 吉沢, 田村, 塩川, 渡辺, 野村の各委員は才11回委員会 パネル討論について協議した。

溶融塩委員会記

才10回溶融塩委員会は新緑に映える京都吉田山のふもと、京都大学職員組合寮京園において、昭和35年5月20, 21日の両日にわたり、開催された。回を重ねることに見受けられる参加者数の増加は本委員会の発展を如実に示すものようであつた。参加者53名

才1日 (昭和35年5月20日: 京園広間)

総会 (9.00~9.30)

石野委員長、欠席のため、代行された吉沢副委員長の開会の挨拶に引きつき、渡辺委員より5月19日の実行委員会における取りきめ事項の報告、および才11回委員会の事業計画案の説明、また吉沢副委員長より電気化学協会本部所属の各委員会との合同討論会が予定されている才12回委員会の事業計画案の詳細に関する説明が行なわれた。なお、才11, 12回委員会の開催地は東京である。

本委員会において承認紹介を受けた新入委員は次の通り。

向 坊 隆 氏 (東大教授)

中 央 製 作 所 (名古屋)

また本委員会の発会以来実行委員として種々御尽力戴いていた名工試梶崎千代利氏御転職のため、欠員となつた実行委員1名を名工試所属委員より選定していただくことになつた。梶崎千代利氏に対しては本委員会に対する長期にわたる絶大な御貢献に対し深甚なる謝意を表する。

研究討論会 午前の部

相平衡について (二元及三元合溶液の活量)

京都大学工学部 久 島 玄三雄 氏

森 山 徐一郎 氏

○ 幸 塚 善 作 氏

熔融塩電解における金属の析出と過電圧について

名古屋工業試験所 桐 原 朝 夫 氏

ジルコン (ZrO_2 SiO_2 の耐火物について)

京都工芸繊維大学 上 井 勲 氏

午 后 の 部

二成分系混合融液の密度

京都大学工学部 功 刀 雅 長 氏

○ 山 手 有 氏

竹 内 昌 三 氏

特別講演

ガラスよもやま話

京都大学名誉教授 沢井郁太郎氏

長年に亘る研究生活と再三の欧米旅行による豊富かつ貴重な体験をもとにして、欧米科学者の研究態度や研究の運び方などから説きおこし、具体的に興味のある話題（バイコールガラス、パイロセラム、フォトセラムなど）を随所におりませながら、ガラスの化学の深奥にまで及ぶという絶妙の講演ぶりに、委員一同最後まで魅了せられたのであつた。

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 氏

1) 各種測定法の概説 (京大工) 功 刀 雅 長 氏

2) 回転式粘度測定 (大工試) 泉 谷 徹 郎 氏

3) 引上法粘度測定 (京大工) 山 手 有 氏

4) 減衰法粘度測定 (京大工) 西 原 清 廉 氏

5) 流下法による粘度測定 (京大工) 渡 辺 信 淳 氏

本委員会としては初めての試みであるパネル討論会は議題としてまづ粘度測定法が取り上げられたが、各測定法ごとに活潑な質疑応答、討論が加えられ非常に有意義な試みであつた。以上で才1日目の研究討論会のプログラムを終え、午後5時より同じく京園広間において懇親会が催され委員一同談笑の中に愉快な一時を過ごし、午後8時(本日の)日程を終了した。

才2日 (昭和35年5月21日:京園広間)

研究討論会

- モナズ石の乾式処理によるトリウムウランの分離
大阪大学工学部 田村英雄氏
- 講義資料 熔融塩電池
京都大学工学部 吉沢四郎氏

尚、5月21日(9.50~10.30)に予定されていた三徳金属株式会社関口義夫氏の研究報告(希土類の熔融塩電解における浴組成の影響(才一報))は、同氏の都合により中止された。

緊急相談会

石野委員長の御出席を待つて、本委員会の電気化学協会本部帰属の問題に関する相談会を行う。

石野委員長の経過報告の後、2.3の委員より意見が述べられた。本委員会の管理運営に関する限りは現況維持を希望される向が多いようであつた。

工場見学 (参加者数 38名)

昼食后、阪急観光バスにて洛南の工場地帯にある日本電池株式会社に向う。途中、市内にある二三の名所を見物しながら午後1時到着。社内にある芝生の美しい庭園にて記念撮影を行つた后、大会議室に導かれ、窪川研究部長より会社の概況などにつき、説明を受ける。工場見学は鉛蓄電池の製造工程に集中されたが実験室でもなじみの深い製品だけに大いに得る所があつた。

次いで、車上5分程の距離にある才一工業製薬株式会社に向う。

本工場では各種石ケン、界面活性剤などの製造工程を見学する。製造部門は云うに及ばず、事務系統にまで自動化が進んでいるのはまことに見事であつた。午後4時30

分予定工場見学を終了。午後5時京都駅前にて解散した。

終りに臨み、本委員会の京都開催に際し工場見学を快諾された日本電池株式会社並びに
 一工業製薬株式会社の御好意に対し又見学に当つて種々御世話いたゞいた両者、
 従業員各位に対し満腔の謝意を表する次第である。

第10回溶融塩委員会出席者名簿

(A. B. C 順)

有 森 毅 (京工織大)	有 冢 潤 二 (東洋曹達)
林 忠 夫 (大府大)	速 藤 隆 彌 (三徳金属)
林 禎 一 (名工試)	藤 田 栄 一 (住友金属鉱山)
井 上 嘉 龜 (神大工)	花 岡 暉 夫 (昭和電工)
石 野 俊 夫 (阪大工)	門 田 昌 三 (住友化学)
泉 谷 徹 郎 (大工試)	蒲 田 慎 吾 (日本硝子)
桐 原 朝 夫 (名工試)	近 藤 守 信 (中央製作所)
功 刀 雅 長 (京大工)	栗 田 隆 夫 (近代化学)
久 島 亥三雄 (京大工)	楠 正 (鉄興社)
守 屋 喜 郎 (大工試)	官 尾 信 昭 (富士鋼業)
森 山 徐 一 郎 (京大工)	中 田 弘 (鉄興社)
向 正 夫 (東工大)	西 脇 英 司 (日本曹達)
西 朋 太 (京大工)	西 崎 幸 蔵 (日本カーボン)
西 原 清 廉 (京大工)	萩 野 寂 (萩野化学)
小 川 吉 克 (大工奨)	尾 島 正 治 (昭和電工)
岡 田 秀 彌 (大府大)	岡 村 勝 亘 (三徳金属)
佐 野 忠 雄 (阪大工)	沖 恒 治 (大興製作所)
沢 井 郁 太 郎 (京大名誉教授)	大 村 圭 吾 (住友化学)
塩 川 二 朗 (阪大工)	大 坂 太 一 郎 (橋本化成)
田 村 英 雄 (阪大工)	関 口 義 夫 (三徳金属)
上 井 勲 (京工織大)	戸 田 文 雄 (日本カーボン)
渡 井 辺 信 淳 (京大工)	宇 梶 六 夫 (大阪金属)
山 手 有 (京大工)	渡 辺 竹 春 (八幡溶接棒)
吉 沢 四 郎 (京大工)	柳 田 彦 次 (新日本金属)
	矢 野 友 三 郎 (昭和電工)
	山 田 易 弘 (鉄興社)
	山 崎 幸 一 (日本軽金属)
	横 井 元 吉 (日本軽金属)
	吉 田 直 樹 (日曹製鋼)
	吉 田 才 次 郎 (富士鋼業)

第3巻 溶融塩 第3号

昭和35年7月20日印刷

昭和35年7月25日発行

編集兼
発行者

京都大学工学部工業化学教室内

溶融塩委員会

渡辺信淳

印刷所

京都市左京区川端今出川下ル

北斗プリント社

(7) 0 2 3 1 番

発行所

京都大学工学部工業化学教室内

溶融塩委員会

(7) 4 111・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 (5~100,000Ω) コットレル収塵
	ノズル	{ 水銀整流器、充電抵抗 超硬質、耐摩耗大 (鑄物の数十倍) サンドブラスト、ロケット

高級耐火物 ダルマイト	A (電融アルミナ質)	耐火度 SK38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 SK40以上 耐スポーリング性大 熱伝導大 (シャモットの10倍) マツフル炉床板
-----------------	-----------	--

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
	保護ガス発生炉	光輝焼入、焼鈍、滲炭、窒化及び 鍍付用 調整雰囲気各種発生装置



東海高熱工業株式会社

本社 東京都千代田区神田旭町2(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) (臺北) (仙台)

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

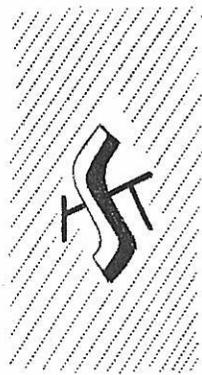
自動温度調節計



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

営業品目

電子管式自動平衡温度計
熱電・抵抗各種温度計
工業用計器盤
硝子電極PHメーター
アイソトープ応用計測器
ゴム、塗料、プラスチック試験機
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