

# 溶融塩

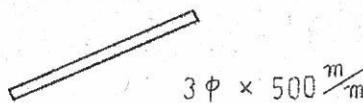
1960.10 Vol. 3. No. 4

溶融塩委員会

C.C

Ceramicon

セラミコン [熔射被膜用棒]



### I. 種類

A - 1	アルミニウム	> 97 %	高純度
A - 2	タングステン	> 70 %	緻密性
Z	ジルコニヤ	> 90 %	耐熱性

### II. 特徴 [粉末砕を使用する熔射に比して]

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

### III. 用途

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

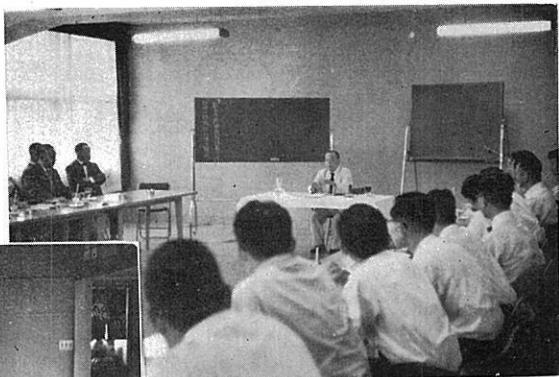
日本化学陶業株式会社

営業所 大阪市東区高麗橋二丁目 52

## 第11回溶融塩委員会 (35.7.28~30)



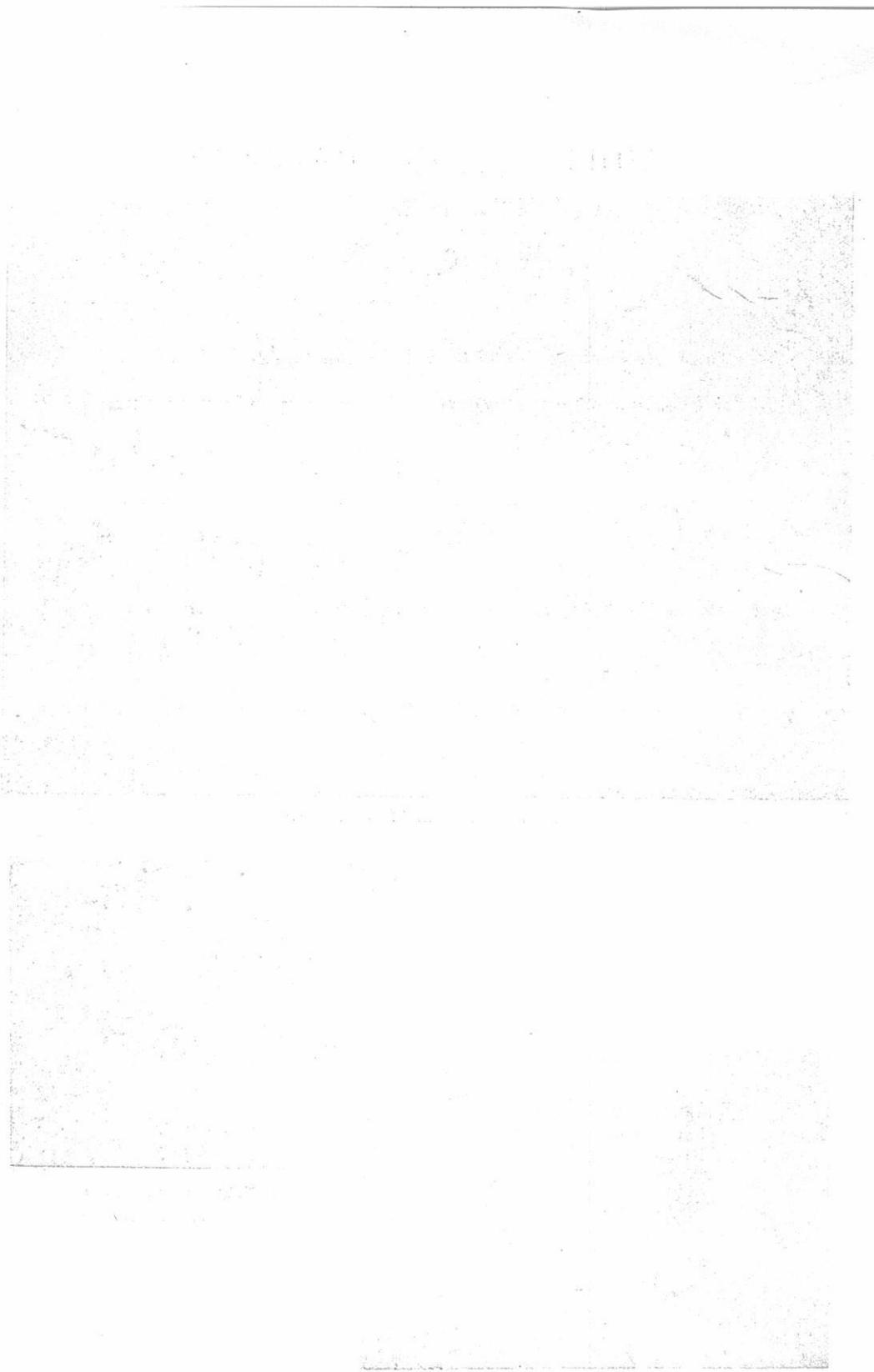
金属材料技術研究所見学



特別講演（石川一郎氏）  
(日曹本社)



パネル討論会  
(箱根静雲荘)



X 100 mm. 100

## 目 次

- Chemical Abstract 1959年 Vol.53 No.21,22.  
1960年 Vol.54 No.1~5までの抄録 ..... 685
- 関係外国雑誌 目次 ..... 785
- 電気化学協会四委員会合同討論会要旨及び研究報告討論会 ..... 801
- 文 献 紹 介 ..... 859
- 溶融塩委員会記 ..... 929

1  
*H*

3  
*Li*

リチウム化合物と金属  
リチウム金属・リチウムハイドライド  
炭酸リチウム・水酸化リチウム  
弗化リチウム・塩化リチウム  
臭化リチウム

5  
*B*

# LITHIUM

SALTS & METALS

$K^{19}$   
*Cu<sup>29</sup>*

*Tl*  
 $Ge^{32}$

$Y^{30}$   
*In<sup>49</sup>*

$Ba^{56}$   
 $Hg^{80}$



株式会社

## 本莊亜鉛工業所

本社 大阪市福島区大門町1の7! 電話大阪(46)3551~5

## 第12回 電気化学協会 溶融塩委員会

今回は10月26日より開催される電気化学協会秋期講演会、四委員会（腐食・防食、ポーラロ、一次電池、溶融塩）合同討論会に引き続き下記の如く開催致します。

会 場 東京都立大学 工学部、理学部  
東京都世田谷区深沢1-950

### 溶融塩討論会 分科会

10月28日(金) 9:00~11:00

#### 601. 金属霧について

東大工 久松敬弘、○岡田雅年

#### 602. フッ素電解における陽極分極

京大工 ○渡辺信淳、石井正人、吉沢四郎

#### 603. 溶融塩電解における金属析出と過電圧(Ⅱ)陰極過電圧と陽極過電圧

名工試 桐原朝夫

#### 604. 溶融塩電解における金属析出と過電圧(Ⅲ)添加金属イオンの影響

名工試 桐原朝夫

### 研究報告討論会

10月28日(金) 12:30~17:00

#### 1. 開会の辞、委員会行事説明

阪大工 委員長 石野俊夫

#### 2. 脱水磷酸の液体性質に関する二三の知見

東工大 向正夫、○佐治孝

3. アルミナの変態について

東工大 舟木好右衛門，○清水義勝

4. 溶融塩の吸収スペクトルの研究

東大工 向坊 隆

5. ほう酸塩融液の密度について

京大工 ○功刀稚長，山手 有，竹内昌三

6. 溶融塩系の電極電位測定法について

横国大 ○高橋正雄，天田祐治

7. 融解塩のポーラログラフィ

埼玉大 早川保昌

8. 非水溶液を用いるアルミニウムの電着

大府大工 ○林 忠夫，石田武男

10月28日（金） 17.30～19.30

実行委員会

昭和36年度委員会諸行事，役員の選出，その他について打合せ。

参 加 費 無 料

Chemical Abstract 1959年 Vol.53 No.21, 22,

1960年 Vol.54 No.1~5までの抄録

抄 録 目 次

1. 理論, 物性, 測定法 .....	687
2. アルミニウム .....	709
3. アルカリ, アルカリ土 .....	715
4. Be, Ti, Zr, He, .....	719
5. B, Si, Nb, Ta, V, In, .....	733
6. RE, Th, U .....	742
7. ハロゲン .....	762
8. 耐火物, 硝子, Slag .....	764
9. そ の 他 .....	775

(註)

(\*) 印は長すぎるか難訳のため抄訳したもの。

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

参考のため Chemical Abstract の分類番号を次に示す。

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

# 石英ガラス

石英(透明・不透明)ガラス=特性及用途

特性:

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

用途:

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

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

特性:

- 1 衝撃強度 8.89 cm kg/cm<sup>2</sup>
- 2 膨脹係数  $6.60 \times 10^{-5}$  (室温 800°C)
- 3 耐酸性、耐アルカリ性大

用途:

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

天然マイカ (印度産)

株式  
会社

大興製作所

京都市下京区塩小路石井町壱番地

電話 下(5)1119番

## 1. 物理, 物性, 測定法

### 溶融金属と合金の表面張力測定装置 (C.A. 236)

Aktiengesellschaft Buderusche Eisenwerke ; Ger. 1,006.

185 Apr. 11, 1957.

### Cu の表面張力の温度依存性 (C.A. 54 25a)

P.P.Pugachevich 他1名; Izvest. Akad. Nauk S.S.R.,

Otdel. Khim. Nauk 1959 806-10.

Sugden法によって1100~600°Cの間で電解銅の表面張力を測定した。Cuは1350°に最大値を有する。数種の金属の表面張力の polytherms に関する最大値の理由が考察された。

### 高温における表面張力および湿润角の決定に対する γ-線の利用 (C.A. 54 25d)

D.M.Ziv 外1名; Zhur.Priklad, Khim. 32, 1767-70 (1959)

Hg, Bi, Sm, Pbの表面張力 $\sigma$ と石英上のHg, 黒鉛上のBi, Sm, Pbの湿润角を求めた。その方法は $\sigma$ については1.5分 $\gamma$ 線( $Eu^{154}$  or  $Ir^{192}$ )を滴にあて,  $Pb-PbCl_2$ , KClの界面張力は3時間 $\gamma$ 線を照射し, その形を写真にとる。実験誤差は±4~7%であった。

### 溶融塩の化学 (C.A. 54 48g)

D.M.Gruen 外3名; Proc. U.N. Intern. Conf. Peaceful Use At. Energy, 2nd, Geneva. 28 112-24 (1958)

溶離塩に関する展望。

### 金属の熱伝達の近代理論の展望 (C.A. 54 60e)

D.J.Schleef ; Thermodynamic Transport Properties  
Gases, Liquids, Solids, Paper Symposium, Latayette,  
Indiana 1959 25-37

### 溶剤として $\text{BeCl}_2 - \text{NaCl}$ 系を用いた金属の析出電位

(C.A. 936)

I.N.Shiiko 外1名; Delimarskii Ukrains. Khim. Zhur. 25  
295-300(1959)

51:49 mol%の  $\text{BeCl}_2 - \text{NaCl}$  系中の15の塩化物について分解電圧、陰陽極と照合電極(Pt)の電位差を決定した。この条件における電気化学序列は  $\text{Be} > \text{Al}, \text{Mn}, \text{Th}, \text{Cr}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Pb}, \text{Co}, \text{Ag}, \text{Mo}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Sb}, \text{Bi}$  であった。陽極電位は  $\text{CuCl}, \text{MoCl}_5, \text{AlCl}_3$  以外は余り異ならなかつた。 $\text{Cl}^-$  の活量はそれら以外では全く一致した。電流と陰極電位および分解電圧の曲線の遷元による break は  $\text{Fe}^{++}, \text{CrCl}_3, \text{ThCl}_4, \text{MoCl}_5$  に観察された。

### 溶融塩系に用いる $\text{Na}^+$ に伝導する磁器補助電極

(C.A. 106e)

Roger J.Labrie 外1名; J.Electrochem. Soc. 106 895-9  
(1959)

溶融塩系に用いる補助電極について述べられている。それは  $\text{AgCl}$  と  $\text{NaCl}$  の溶融塩中  $\text{Ag}$  電極を挿入した  $\text{Na}^+$  を含む磁器電極であつて  $\text{Na}^+$  に対して可逆である。それは安定で、再現性があり、可逆反応を示し、ガラスで作つた同じ型の電極より高い400~500°Cの高温で使用できる。これは塩が使用中内部へ入ることを防止するもので、特別製の磁気容器が用いられる。データはその抵抗と、伝導機構について示されている。

### 96~1300°の溶融塩に用いる補助電極 (C.A. 106d)

Marcel Rey 外2名; Compt rend. 248, 2868-70(1959)

溶融塩に用いる  $\text{AgO}/\text{Ag}^+$  電極が述べられている。

溶融塩系の研究：II. Mg/LiCl-KCl-K<sub>2</sub>Cr<sub>4</sub>/Ni系の放電 (C.A. 106f)

Sidney M. Selis 外1名; J.Electrochem. Soc. 106, 900-3 (1959)

Mg/LiCl-KCl-K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>/Ni系放電の際の数μA/cm<sup>2</sup> のc.d.における電位一時間の曲線を画いた。2つの偏平部は CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> による Ni の酸化生成物によるものと、陰極の OH<sup>-</sup> 放電によるものである。添加物 SiO<sub>2</sub> の効果は初めの平衡電位の安定化にある。SiO<sub>2</sub> 又は他の酸化性固体の効果は coulombic output の減少にある。これらの効果は酸化物イオンの活量の緩衝と、電解浴からの OH<sup>-</sup> 除去に帰因する。

クロム酸の溶融アルカリ硝酸塩中における Br<sup>-</sup> の酸化機構

(C.A. 143a)

F.R. Duke 他1名; Anal Chem. 31, 1233-4(1959)

Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>=</sup> を含む NaNO<sub>3</sub> - KNO<sub>3</sub> の共晶混合物中の Br<sup>-</sup> の酸化は中間物として NO<sub>2</sub> Br<sup>-</sup> を生じ NO<sub>2</sub><sup>+</sup> による酸-塩基反応を通して起る。NO<sub>2</sub><sup>+</sup> は次の平衡より出来る。



Pbイオンを ppt CrO<sub>4</sub><sup>=</sup> に加え斯くして平衡を置換する。補正として Pbイオン錯化合物の生成を行わなければならぬ。

高温顕微鏡 (C.A. 201h)

F.Gabler 外1名; Metall 13, 819-23(1959)

高温顕微鏡の応用が述べられている。純電解銅を 100~1000°, 純鉄(C 0.04%以下)を 1000~1450°, 純Zrを 20, 350, 950° で行っている。高真空あるいは雰囲気の応用に対する顕微鏡, その配置が述べられている。その方法は, 磁器と同様 Sinter 過程の研究, 粉末冶金の研究に応用できる。

溶融塩中に懸濁させた難溶性金属粒子表面積の減少

(C.A. 234b)

Frank E. Edin ; U.S. 2,904,427, Sept. 15, 1959.

U.S. 2,904,427, Sept. 15, 1959.

Ti, Zr, V, Nb, Cr, Hf の如き難溶性金属を溶融塩中で強い磁場を与えて 1600~1720°に加熱すると、表面積は約20倍に減少し、O, N, Hの如きガスの入ることなく硝酸でリーチングすることが出来る。その方法について述べられている。

(\*)

高温における Ti, Zr, Nb, Taなどの不完全な耐酸化性  
(C.A. 1211a)

K. Hauffe ; Z. Elektrochem. 63, 819(1959)

Hauffe や他の人々の公表せる結果の検討を行つてゐる。

ペルチエ効果を利用する熱伝導度の測定 (C.A. 1944)

T. C. Harman 外2名 ; J. Appl. Phys. 30, 1351-9(1959)

熱伝導度の正確な測定に対する特殊技術を討議した。此の方法は試料にそつて生ずる温度勾配を維持するに要するペルチエ熱の利用にもとづいている。(\*)

流動液体の密度を測る装置 (C.A. 1944)

S. Zagrodzki ; Pol. 41, 364, Oct. 18, 1958

一定温度及び一定圧の下で試料液体の密度と標準液体の密度の差を決定することによつて流動液体の密度或は比重を測定する装置がのべてある。精度は 0.0000001 である。

Pb-Md 溶融体中の熱力学的活性、エンタルピー、及び電気伝導度 (C.A. 1951)

A. Knappwost ; Z. Physik Chem. 21, 358-75(1959)

Mg-Pb 融体の恒温活性は 900°まで起電力により、Mg<sub>2</sub>Pb の固体及び液体状態の室温でのエンタルピー差が熱量測定により又、Mg<sub>2</sub>Pb 附近の融体の電気抵抗が新しい eddy current force 法により決定された。その結果、溶融体組成成分間の結合のゆるみは温度上昇に伴つて値に増加することを示した。融体の恒温電気抵抗は Mg<sub>2</sub>Pb 附近で極大を示す。Mg<sub>2</sub>Pb は電子結合群に相当する。この結果は

Mg-Pb金属の可能な構造に関して理論的に討議されている。

### 電導液体の熱力学 (C.A. 1951)

Boatoh Chu ; Phys. Fluids 2, 473-84(1959)

移動媒の運動方程式と電磁理論の考察によつて、電磁変化及び機械的変化の作用の下で液体媒の熱力学に対する基礎を与える式が誘導されている。応用の一例として、電気一熱効果、磁気一熱効果、電気歪効果及び磁気歪効果を計算するため用いられる基本式が誘導されている。(\*)

### NaClの電気伝導度の圧力依存性 (C.A. 1952)

W. Bierman ; Z. Physik. Chem. 20, 246-8(1959)

アルカリハロゲン化物の電気伝導度の圧力依存性が試験された。700°までの温度、500気圧までの圧力で伝導度を測定出来るポンベを利用することによつて。それで、純NaCl及びCdCl<sub>2</sub>或はCaCl<sub>2</sub>を添加したNaClについて測定が行われて來た。

### アルカリハロゲン化物結晶中の陽イオン及び陰イオンの移動障壁 (C.A. 1963)

R. Guccione 外2名; Phys. and Chem. Solids 10, 162-8(1959)

Born-Mayr 模型がNaCl及びKCl結晶の立方面斜めにそつて、陽イオン及び陰イオンが欠隙移動するためのエネルギー障壁の評価に用いられた。近距離にあるイオン間の重なり相互作用の硬度の影響が2種の異なる型を用いて、重疊反撥ポテンシャルを定量的にしらべてある。移動エネルギーの計算値は実験値及びNaCl結晶についての既発表理論値と比較された。反撗ポテンシャルの硬度は結晶中の移動障壁の高さを決定するのに重要な因子であるように思われる。

### 液体亜鉛-鉛合金の熱力学的研究 (C.A. 1999)

Bruno Predeil ; Z. Physik. Chem. 20, 150-65(1959)

600°~850° Pb-Zn系の全濃度域に於けるZnの熱力学的活量が露点法で決定された。恒温活量はRaoultの法則で仮定される直線から強く+の偏倚をする。熱

力学的活量と温度係数から混合の微分エンタルピーと積分エンタルピー、混合の自由エネルギー及び混合のエントロピーが計算された。混合の積分分子エントロピーは全濃度域で対応する理想値より高い。又規準沸点図が活量のたすけにより又決定された。

### LICl-KCl共融照合電極中のAg/AgCl極 (C.A. 2044)

Ling Yang外1名; J.Electrochem. Soc. 106, 986-990(1959)

LICl-KCl共融物中に溶解した金属塩化物の電気化学的研究において、金属イオン酸化電位E<sub>a</sub>をCl<sub>1</sub>照合電極にもとづいた値E<sub>b</sub>に変換したいことがしばしばある。このような交換はLICl-KCl融体1Cl<sub>2</sub>電池中のAg/AgCl極の起電力を使用することによってなされ、補正項△Eを含んでいる。E<sub>a</sub>、E<sub>b</sub>が独立に決定する場合をもじいて、この研究は、溶融物中の金属イオンの本性及び濃度、融体の温度、照合電極のAgClの濃度及び金属極と△Fの変化について行われた。2種の照合電極が交換されるとえられたデータの信頼度をあたえている。

### 溶融塩中の拡散: CdCl<sub>2</sub>-KCl中のCd

(C.A. 2054)

J.O'M. Bockris外1名; Electrochim. Acta 1, 308-317  
(1959)

溶融塩中の拡散係数決定の新法がのべられ、それによつて、電圧印加下のイオン拡散が研究出来る。溶融CdCl<sub>2</sub>-KCl中のCdの拡散係数はKClのモル分率が0.5まで上るにつれて減少する。溶融CdCl<sub>2</sub>は会合分子をもつてゐるがKClの添加と共に会合が減少する。CdCl<sub>3</sub>一錯イオンが存在し、KClの0.5モル分率以上ではこれが主である。恒温伝導度は提案されたこの模型にもとづいて解釈されている。

### 或種金属酸化物の固態炭素による還元と、酸化物の分解反応の機構 (C.A. 2067)

M.S. Kurchatov; Compt. rend. acad. bulgare Sci 10, 367-70(1957) in Russian.

還元の基本的な反応は(1)酸化物の分解、Oの活性吸着(即ち、酸化物のOの消費の際のCの燃焼)、(2)CO<sub>2</sub>のCによる還元及び(3)酸化物のCOによる接触還元。反応が非

常に急速の場合には、液相が生じ酸化物の分解をはやめる。(\*)

### TiCl<sub>4</sub>とBuLi (リチウムブチル) の相互作用 (C.A. 2070)

A.G. Evans 外1名; Chem. & Ind. 1959, 1163

ベンゼン中のBuLi(I)をTiCl<sub>4</sub>(II)で過剰を示すように II-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> の色を用いて滴定される。色は I : II の比が 1.19 及び 1.13 の間で変化する。滴定中沈殿が生ずる。IIをIの外に Me C Ph<sub>2</sub> CH: CPh<sub>2</sub> を含むベンゼン溶液に加えると、色変化に対する I : II の比は 1.2 と 1.1 の間にになる。かくして II が I のベンゼン溶液に加えられると、沈殿はほゞ I と II の等モル量になる。

### 冶金における放射性トレーサーの利用 (C.A. 2109)

E. Minardi ; Met. ital. 51, 353-8(1959)

トレーサー元素の技術を総括し, CO<sup>60</sup> による鼓風炉裏うちの研究が提案されている。

### 高温における硝子粘度の迅速測定用改良装置

(C.A. 2682)

Ralph L. Tiede ; J. am. ceram. Soc. 42, 537-41(1959)

6.5 ~ 13,000 ポイズの溶融ガラス粘度を測定する粘度計がのべられている。

### 金属のテルミット反応用ポンベ中の圧力測定 (C.A. 2834f)

Claude Deeroly 外1名; ATB Met 1, 105~9(1957)

金属カルシウムあるいはマグネシウムによる ZrF<sub>4</sub> と ZnF<sub>4</sub> 混合物の還元の際におこる圧力の記録装置は圧力によって変形する 4 つの抵抗を有するホイストンブリッヂを基盤とする。この変形は抵抗の変化を示す。制御測定は正規設計のマノメーターで行われる。平均誤差は約 5 %である。

### 高圧・高温におけるガスと蒸気の粘度測定 (C.A. 2835i)

F. Glaser 他1名; Chem. Ing. Tech. 31 743-5(1959)

傾斜した落下球粘度計は Co<sup>60</sup> でマークした球を使用することによって構成されてい

温度	1000°	1500°	2000°	2500°	3000°
TiO <sub>2</sub>	60.5	65.5	69.3	72.3	74.9
VO <sub>2</sub>	64.2	69.4	73.0	76.4	79.0
CrO <sub>2</sub>	66.0	71.4	75.4	78.6	81.2
ZrO <sub>2</sub>	62.4	67.5	71.2	74.3	76.8
NbO <sub>2</sub>	65.3	70.6	74.5	77.8	80.4
MoO <sub>2</sub>	66.8	72.3	76.4	79.7	82.4
HfO <sub>2</sub>	64.3	69.4	73.2	76.2	78.0
TaO <sub>2</sub>	67.4	72.5	76.3	79.4	81.9
WO <sub>2</sub>	62.7	74.0	78.0	80.9	83.4

#### ウラン中における電子結合エネルギー (C.A. 2925g)

Carl Novdning 外1名; Arkiv Fysik 15 431~43(1959)

UのL<sub>II</sub>, M<sub>II</sub>-M<sub>IV</sub>, N<sub>V</sub> レベルエネルギーが光電子法によつて測定されている。17eKv から 700ev の範囲にあるこれらの殻の結合エネルギーは e.v の 2.30 分の 1 の精度で決定される。

#### 示差熱分析【DTA】法 (C.A. 54, 4065h)

Friedrich Lippmann; Keram. Z. 11, 475-80, 524-8, 570-3(1959)

時間に対して温度を直線的に上昇しながら粘土のDTAができるように設計された装置の詳細が記載されている。DTA曲線の例がカオリン5種, イライト2種, モンモリロナイト5種, タルク, アンテゴライト, カンラン石, クローライト, コレンサイトおよび石英について与えられている。

#### 弗化物溶融塩の分光光電研究に使用する高温用セル

(C.A. 54, 4075e)

J.P. Young 他1名; Anal. Chem. 31, 1892-5(1959)

弗化物溶融塩の分光光電的研究に使用するための高温用セルについて述べてある。

Cary 自記分光光電光度計 14-M型のセル室に組みこめるよう, 特別に作られてある。

2種類のセルを使用：(1)溶融弗化アルカリと反応性のないMgO 試料容器と(2)Pt線の輪で液の安定な滴を保持するようにした懸垂滴装置。この後者の場合には侵食の問題は全く起らず容器は数分間沸とうH<sub>2</sub>S O<sub>4</sub>に浸すだけで奇麗になった。

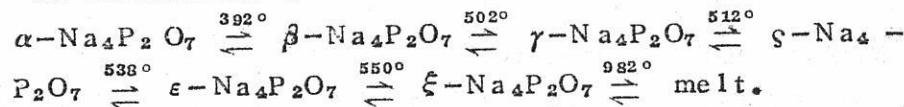
### 示差熱分析法による磷酸2ナトリウムの研究 (C.A. 54, 4119d)

N.M. Dombrovskii ; Nauch. Ezhegodnik Chernovitsk.

Univ. 1956 1, №2, 207-10 (Pub. 1957)

$\alpha\text{-Na}_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{35^\circ} \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{48^\circ} \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   
 $\xrightarrow{95^\circ} \text{Na}_2\text{HPO}_4$  と云う文献にある転移を再確認した。無水Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>を>300°に加熱するとNa<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>となる。2~2.5°/分の冷却速度で実験することにより Partridge(C.A. 35, 2062<sup>c</sup>)の見出すことのできなかつた第6番目の変態を発見した。

以下の変化式を確立した。



変化速度は非常に早いので、急冷法を用いても室温では $\alpha$ -型のみしか得られない。

### 溶融塩、塩化カルシウム-塩化カリ系と塩化カルシウム-塩化セシウム系の表面張力 (C.A. 54, 4130h)

Duane S. Lehman ; Univ. Microfilms(Ann Arbor, Mich.),  
L.C. Card № Mic. 59-4916, 93pp., Dissertation Abstr. 20,  
1192-3(1959)

### UF<sub>4</sub>-ThF<sub>4</sub> およびLiF-DF<sub>4</sub>-ThF<sub>4</sub> 系の相平衡

(C.A. 54, 4132c)

C.F. Weaver 他3名; U.S. At. Energy Comm. ORNL-2719, 50  
pp. (1959)

UF<sub>4</sub>-ThF<sub>4</sub> およびLiF-UF<sub>4</sub>-ThF<sub>4</sub> 系について熱分析と急冷法で得た相平衡資料は一致を見た。相は岩石学的及びX線的研究によつて同定された。UF<sub>4</sub>-ThF<sub>4</sub> 系は最大および最少のない完全な固溶体系列である。LiF-UF<sub>4</sub>-ThF<sub>4</sub>

には4個の三成分系固溶体と化合物LiF・4ThF<sub>4</sub>, LiF・4UF<sub>4</sub>, 7LiF・6ThF<sub>4</sub>, 7LiF・6UF<sub>4</sub>が存在する。これらの化合物は固溶体の連続系と、33  $\frac{1}{3}$  モル% LiFがLiF・2ThF<sub>4</sub>と23モル% UF<sub>4</sub>の間にあるもの及び75モル%のLiFが3LiF・ThF<sub>4</sub>と15.5モル% UF<sub>4</sub>の間にあるような固溶体を形成する。不变点が3つ発見された。19モル% UF<sub>4</sub>, 18モル% ThF<sub>4</sub>, 609°; 20.5モル% UF<sub>4</sub>, 7モル% ThF<sub>4</sub>, 500°; 共融点26.5モル% UF<sub>4</sub>, 1.5モル% ThF<sub>4</sub>, 488°(\*)

#### 塩化カリ-塩化リチウム溶融塩の電極反応動力学 (C.A. 54, 4205i)

David. K.Roe ; Univ. Microfilms(Ann Arbor, Mich.),  
L.C.Card #Mic 59-4560 73pp.

Dissertation abstr. 20, 1606(1959)

#### 溶融塩の電気化学的研究 (C.A. 54, 4205i)

Anthony F.Wilde ; Univ Microfilms(Ann Arbor, Mich.),  
L.C.Card #Mic 59-4047, 105pp.

Dissertation Abstr. 20, 1199(1959)

#### MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>とCaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系における ムライト-鋼玉境界 (C.A. 54, 5035c)

Shigeo Aramaki 他1名; J.Am.Ceram. Soc. 42, 644-5 (1959)

相平衡図の部分的改訂の報告である。そのうちでムライトおよび鋼玉初相領域において従来認められていた境界線の位置が改訂されている。

#### 自動示差熱分析装置 (C.A. 53-19465e)

Seizo Nagasaki 他1名; Nendokagaka no Shimpō 1, 159-65 (1959)

示差熱曲線の自動記録計の理論を応用した。装置について、試料の加熱は完全に断熱的で、温度-熱の変化を拡大X-Y記録計により記録するようになっている。

**UF<sub>6</sub> の流量測定用流量計 (C.A. 19466 f)**

Donald J. Stoneking 他1名; U.S. At. Energy Comm., NLCO-770, 21pp(1959)

UF<sub>6</sub> gas の流量測定に Hasting の流量計の使用法について述べている。UF<sub>6</sub> の流量の測定を成功させ、信頼性を得るために、或る程度の加工を行なった。即ち。(1) 感受性の強い部分をより粗野な形とし、(2) UF<sub>6</sub> の分解を防ぐために低温用熱電対を利用して加熱し、(3) 線を被覆した。

**真空測定の新方法：電子聴覚的真空計 (C.A. 19478 b)**

V.Gh. Neaga 他1名; Analele Stiint. Univ. "Al. I. Cuza" Iasi, Sect. I.3, 281-6(1957)

5~769mm Hg の真空の測定に対して電子聴覚方法を用いた。

**蒸気圧の測定としての沸騰法 (C.A. 19478 e)**

U. Von Weber; J. Piakt. Chem. [4], 1, 318~23(1955)

10mm以下の圧の蒸気測定として沸騰法が有効である。装置は、液一気相間の接触面の断熱的防禦物に対して指示する。

**PbO の蒸気圧曲線、沸点、分解 (C.A. 19500 e)**

R. Horbe 他1名; Z. Evzbergbau u. Metallhüttenw., 12, 321-4(1959)

925~1225°において、0.8~42.0mmHg の蒸気圧を生じることを測定した。

次式を求めた。

$$\log P = -11,583/T + 2,768 \log T + 18,1343$$

PbOの大気中でのB.P.は1580°で PbOによる蒸気圧は 689mmHg で残部は Pb と O とに解離している。

**溶融状態の AgCl + NaCl の熱力学的性質 (C.A. 19533 a)**

S. Sternberg 他1名; Acad. rep. populare Romine, Studii cercetarichim. 7, 107~16(1959)

溶融  $\text{AgCl} + \text{NaCl}$  を電解質とし、 $\text{Ag}$  と  $\text{Cl}$  を電極とした電池を形成して、熱力学的活性、活性係数（ここでは自由エネルギー）、エントロピー、過剰エンタルピーを起電力の測定から計算した。混合物は理想溶液に正の偏差で従う。過剰エントロピーは小さく、正常な溶液の性質を示す。 $\text{AgCl}$  或は  $\text{AgBr}$  のアルカリ混合物の溶融状態図と過剰熱力学的性質は、冷却において、混合結晶の生成している混合物として正の偏差で、化学的化合物の生成している混合物として負の偏差であることを明示している。簡単な共晶混合物は、理想溶液曲線に対応する溶融状態図の函数として、正或は負の偏差を示す。

#### 金属中における結晶化係数 $D$ と拡散係数 $K$ の間の関係

(C.A. 19547e)

U.R.Klokman ; Radiokhimiya 1, №1 32-5(1959)

$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 - \text{Ra}(\text{NO}_3)_2 - \text{NaNO}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 - \text{Ra}(\text{NO}_3)_2 - \text{KNO}_3$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 - \text{Ra}(\text{NO}_3)_2 - \text{NaNO}_3$ ,  $\text{KC}\text{a}\text{Cl}_3 - \text{Rb}\text{Cl}_3 - \text{KC}\text{I}$ (I)の系に於ける  $\text{Ra}$  或は  $\text{Rb}$  に対して測定した。 $D$  は  $\frac{a_s b_1}{b_s a_1}$ ,  $K$  は  $\frac{c_s}{c_1}$  で定義される。ここに  $a_s$  と  $a_1$  はそれぞれ相應する固相液相における微小組成の量であり、 $b_s$  と  $b_1$  は巨大組成の相應する量、 $c_s$  と  $c_1$  は微小組成の相当する容量である。Iにおいて  $\text{KC}\text{a}\text{Cl}_3$  式として  $0.13 \sim 0.82\text{M}$  ( $640 \sim 738^\circ$  における) の種々の濃度で、 $D$  は 1.0 から 1.74 に上昇する。 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の結晶の場合  $0^\circ$  において水と  $\text{HCl}$  水溶液 ( $4.66\text{M}$ ) 中に  $\text{BaCl}_2$  飽和溶液と同じである。

$\text{Ra}$  の  $D$  の値はそれぞれ 5.37 と 9.80 である。 $D$  と  $K$  は溶液として溶融中と同じ法則が液相に対する巨大組成の濃度で変る。

#### 溶融塩化物中の $Zr$ の平衡電位 (C.A. 19626g)

M.V.Smirnov 他1名; Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R 120, 122-5(1958)

溶融共晶  $\text{LiCl} - \text{KC}\text{I}$  混合物中に  $\text{ZrCl}_4$  を加え、その中へ秤量された  $\text{Zr}$  電極棒を漬し、 $\text{Mo}$  増場を用い、他極となす。試験は  $\text{H}_2\text{O}, \text{N}_2, \text{O}_2$  の痕跡もない雰囲気中で行なう。 $\text{Zr}$  と  $\text{Mo}$  電位は石英試験管中で  $\text{Cl}_2$  電極に対して測定する。 $\text{LiCl} - \text{KC}\text{I}$  の融液は石英試験管の底部に入口のある密閉式の精製石綿板で沪過する。温度

は560°～585°±1°に保つ。ZrCl<sub>2</sub>に還元されるZrとMo電極電位の変化を記録する。ZrとMo電位は平衡反応になる。 $Zr_{solid} + Zr^{4+}_{fused} \rightleftharpoons 2Zr^{4+}_{fam}$  Zr<sup>4+</sup>イオンの生成はZr電極の( )量損失と融液中のZr濃度の増加により認められる。ZrCl<sub>2</sub>は既述されていない。それは強い還元力をもちガラスと磁器に相互反応する。

空気と接触する面にZrO<sub>2</sub>の薄い膜が生成する。ZrCl<sub>2</sub>の0-24.9wt%を含む塩化物の混合物で、400-820°におけるZr平衡電位を測定した。(LiCl-KCl混合物中で理想溶液の生成されたZrCl<sub>2</sub>と仮定において成分からZrCl<sub>2</sub>の生成におけるZrの等圧電位( $\Delta Z$ )の変化は $\Delta Z = (-112.300 + 31.825) \pm 230 \text{ Kcal/mole}$ 。ZrCl<sub>2</sub>生成物  $\Delta H = -112.3 \text{ Kcal/mole}$ 。 $\Delta S = -31.82 \text{ Kcal/mole}$  ( $\Delta S$ =反応前のエントロピー変化))

### Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>-Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系における融液の密度と電気伝導度(C.A. 19629c)

V.P. Mashovets 他1名; Zhur. Priklad Khim. 32, 1528-34 (1959); cf C.A. 52, 5944c

150-200°における氷晶石混合物の密度をpt浮子の移動により測定法、実験的 $\frac{dt}{dt} = d_{1000} - \alpha(t - 1000) \text{ g/cc}$ , ここにtは温度,  $\alpha$ は温度係数である。Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>の添加に対してNa<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>密度は減少しLi<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>70%で最少となる。分子量は添加物により変化する。

三成文系Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>-Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>(50%以上)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(20%以上)において、その密度は、Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有の増加に従って減少する。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>7%を含むNO<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>の密度は1000°で2.053:Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>5.8, Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>2.5, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>7%を含む融液の密度は2.021でd<sub>1880</sub>は2.118である。偏差は大きくないが溶融AlOH 1000-880°で溶融電解質の下に来るこことを十分示している。

二成分系Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>-Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>の比電気伝導度xは温度と共に直線的に増大する。xの高温線はLi<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>の含有に従って鋭敏に増加する。分子伝導度は加算すべきである。三成分系におけるxはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とLi<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>の含有の増加により減少する。7%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含むNa<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>のxは $2.27 \text{ ohm}^{-1} \text{- cm}^{-1}$ で、融液

の時は  $1000^{\circ}$  で 2.80,  $880^{\circ}$  で 2.32 を示す。この値は  $1000^{\circ}$  に於ける 7%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を含む  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  より  $880^{\circ}$  で融液が高い電流密度で電解可能を示す。

### 電気溶融炉の最近の進歩 (C.A. 19630b)

F.S. Leigh; J. West Scotland Iron Steel Inst. 65, 193-210 (1957-58)

鉄鋼融解用大型傾斜アーク炉のデザインと構造を討論し、底部の外装、屋根の高さ、外装の回転、家屋の昇降方法と除去、傾斜の機構、電極のアーム、柱、クランプ、煙の調節法、変圧器その他電気の附属品について特に述べている。歐州と米国勿論英國の設備についても含まれる。

### 電解製造と Al の精製における金属と電解質の接触における相互張力 (C.A. 19630e)

A.D. Gerasimov 他 1 名; Izvest Vysshikh Ucheb Zavedenii Tsvetnaya Met. 1958, №5 50-61

弗化物融液に対して交互張力 ( $\sigma_m$ ) の測定に対して点滴における最大圧力の方法の修正で研究した。異った塩の系と接触する Al の相互張力は 3 方法で測定した。電解質 ( $\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ ) + 8-12 wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中に 25-40 mol% から  $\text{AlF}_3$  が増すにつれて  $1000^{\circ}$  で  $\sigma_m$  は 520 から 640 dynes/cm に増大し、電解質 ( $\text{NaF} 71.4, \text{AlF}_3 28.6 \text{ mol\%}$ ) 中に 4-13 wt% から  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が増加するに従って  $1000^{\circ}$   $\sigma_m$  は 530 dynes/cm で一定となる。電解質 ( $\text{NaF} 71.4, \text{Al}_2\text{F}_3 28.6 \text{ mol\%} + 12 \text{ wt\% } \text{Al}_2\text{O}_3$ ) に対して  $1000^{\circ}$  で  $\sigma_m$  は次の塩の 10 mol% 以上の添加により増大する。

$\text{BeF}_2 > \text{AlF}_3 > \text{MgF}_2 > \text{BaCl}_2 > \text{CaF}_2 > \text{BaF}_2 > \text{LiF}, \text{LiCl}$ ;  $\sigma_m$  は  $\text{NaCl} < \text{KF}$  により減少する。

一般に  $\sigma_m$  の増減は添加物の増大に直線的である。 $800^{\circ}$  における  $\text{Al} 70, \text{Cu} 30$  の合金の  $\sigma_m$  は冰晶石に  $\text{BaCl}_2$  の 0-70 wt% を加えたとして、640 から 740 dynes/cm に直線的に増大する。 $800^{\circ}$  における  $\text{Al} 70, \text{Cu} 30$ % の  $\sigma_m$  は溶融 ( $\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ ) + 60%  $\text{BaCl}_2$  中に  $\text{AlF}_3$  が 25 から 46 mol% に増大するに従って 620 から 750 dynes/cm と大体直線的に増大する。 $800^{\circ}$  における  $\text{Al}$

70, Cu 30%に対する $\sigma_m$ は60% BaCl<sub>2</sub>が氷晶石に接しているとき, AlF<sub>3</sub>の10 mol%以上の添加により直線的に増大し, LiF < NaCl < NaFの順で10 mol%以上の塩の添加により直線的に減少する。陽イオンの表面活性度はモーメント( $ez/r$ )の減少により増大する。ここにeはelectronic charge, zはionic charge, rはイオン半径である。陰イオンCl<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, O<sup>2-</sup>の表面活性度は、それらのモーメントの大きな増加によって増大する。添加された塩からの表面活性度は電解質の組成に相当影響する。融液中で錯イオンの形成により、強力なイオンは $\sigma_m$ を左右する。塩の系列により、境界におけるAlに対する電気毛管曲線から外面の場を持たないAl表面は負の電荷をもつと確認される。AlF<sub>3</sub>の高濃度の弗化物電解質に対して、Alの $\sigma_m$ の減少は電流密度が200-300 Amp/dm<sup>2</sup>に上昇しても極めて僅かである。異なった塩の添加によりNaF-AlF<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶融系から損失するAlの量は錯イオンAlF<sub>6</sub><sup>3-</sup>の添加物の安定化により影響する。安定化AlF<sub>6</sub><sup>3-</sup>の助けにより陽イオン、陰イオンはAlの損失を低くおさえ、多くの欠点に終る。

### 365~605°におけるLiFの熱起電力(C.A. 19634a)

Hubert Curien 他1名; Compt. rend. 248, 2982-3(1959)

LiF(6×5×5mm)の試料をとり、表面をAgで覆い炉中におく。より多く加熱するために1面に補助の加熱装置をおく。温度勾配は5~15°C/cmで、熱起電力は365°で4.1 mV/degree, 605°で1.3 mVである。外部回路で電流は冷から温電極に向う。この現象は冷から温電極に正の隙間の移住、或は可逆的に物質の移動により説明される。

### 純溶融AgNO<sub>3</sub>中の陰イオン輸率(C.A. 19643i)

H. Bloom外1名; J. phys. Chem. 63, 757-8(1959); cf. C.A. 50, 13569f

溶融金属と空気との間の相互面においても毛管における可能な固着を除くために修正した装置について述べる。

ただ溶融塩は空気に毛細管中でのみ接する。その結果232°Cで $t_a = 0.251$ の値を得た。

### 溶融塩に対する電解 cell. (C.A. 19643g)

National, Distillerers and chemical corp.; Brit

815, 922 July 1, 1959

溶融塩混合物に対する電解 cell の陰極構造における改良を述べている。陰極は移動通路のため 1ヶ或は 2ヶ以上の溝があり、cell からの溶融金属陰極生成物の除去、反応性ガス状陽極生成物の化学的再結合を避けるためにデザインされている。

### 真空電気炉 (C.A. 19644h)

A.S. Mikulinskii ; U.S.S.R. 118,087, Feb 20 1959

揮発性金属あるいは物質の加熱処理の製造に対する連続式電気炉で、投入と余熱室、反応室、取り出し室から成り立つ。高真空、高温、反応室は 2ヶのベルで、外部と内部から出来ていて、それぞれシールされている。炉を操業するとき、内部シールは液体で、外部シールは固体である。

### 微粒鉱物の密度測定に対する顕微鏡の利用 (C.A. 20923e)

B.M. Shaub ; Am. Mineralogist 44, 890-1(1959)

顕微鏡試料台上の載物ガラス板とカバーガラスの間で、密度既知の重液中における微粒子の運動を観察することによりその密度を測定することができる。

### 電気化学用計算のための円形計算尺 (C.A. 20928b)

Hans J. Hein ; Chem. Ing. Tech. 31, 439-41(1959)

計算尺の構造に関する詳細な図と使用法を述べる。

### 回転粘度計 (C.A. 20929g)

Werner Heinz ; Dechema Monograph 31, 219-25(1959)

本装置は可変 torsion dynamometer と gear を有し、測定範囲は rate of shear で  $10^6$  以上、粘度で  $10^5$  以上である。表面の硬化する試料に対しては流動限界の測定に用いられ、電気炉と組合せて、ガラスやスラグの粘度を  $2000^{\circ}\text{C}$ までの温度で調べることができる。研究室用にも工業用にも適している。

アルミニウムおよびその合金上にかけた陽極酸化被膜の性質  
を迅速に調べるためにの装置 (C.A. 20931 i)

N.D. Tomashov 外3名; Zavodskaya Lab. 25, 738-9 (1959)

Al酸化被膜の電気伝導度がその多孔性やスponジ状態とともに増加するという事実を利用して酸化被膜の欠点を調べるためにの装置K-1の改良を行う。新装置は試料に作用する圧力を一定にし、電極としてCuのかわりに  $1\text{Kh}18\text{N}9$  またはZnを用いたために、感度が増加している。直流を用いて電解液としてAl合金と反応しない0.1Na (またはK) dichromate を使うことができる。

高温測定技術 (C.A. 20958 i)

Rutl A.Lier; U.S.At.Energy Comm. LAMS-2325, 43 (1959)

引用文献260を含む図書目録。

高温検鏡法の原理 (C.A. 20959 a)

B.B. Brenden 外2名; U.S. At.Energy Comm. HW-58303, 40  
(1959)

79の引用文献を含む総説。

希土類金属酸化物の電導度測定 I (C.A. 20966 a)

Walter Noddack 外2名; Z. physik. Chim. 211, 180-93 (1959)

酸化物の電導性が電子性であるかイオン性であるかを見るために純酸化物および混合酸化物のプレス成型体について電流-電圧曲線、電流-温度曲線を求めた結果電子電導の存在することが示された。半導体の電導度の温度係数を示す式がこれらの酸化物に対して良くあてはまることが認められた。

$\text{MoS}_2$  の融点と昇華 (C.A. 21000 e)

Peter Cannon; Nature 183, 1612-13 (1959)

molybdenum disulfide の昇華は約  $1050^{\circ}\text{C}$  でおこる。 $1800 \pm 20^{\circ}\text{C}$  で10分保持した後溶融は観察されなかつた。したがつて Tamman の法則を認めるならば融点は約  $2375^{\circ}\text{C}$  であろうと考えられる。

## 高 温 化 学 (C.A. 21072e)

George Porter ; Endeavour 16, 224-9 (1957)

5000°Cまでの温度でおこる反応を説明する。5000°C以上ではすべての物質はガス状となり、原子とイオンとからなる。迅速反応の場合には温度の概念をかならずしも明らかに定義することができない。炭素の昇華熱を測定する場合に見られる難点について論ずる。

## LICl-KCl共融物およびHgBrにおける溶融塩混合物の構造と凝固点降下 (C.A. 2113i)

Jerome Goodkin ; Univ. Microfilm(Ann Arbor, Mich.), L.C. Card Mic 59-2927, 144pp; 論文抄録 20, 522 (1959)

## Na, Co および Ni の各硫酸塩からなる三元系 (C.A. 21116i)

K.A. Bol'shakov 外2名; Zhur. Neorg. Khim. 3, 1896-900 (1958)

C.A. 50, 12621i 参照

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-CoSO<sub>4</sub>-NiSO<sub>4</sub> 三元系を熱分析の改良法を用いて研究した。溶融図は固溶体に対する4種の結晶化領域からなる。一連の固溶体がCoSO<sub>4</sub>, NiSO<sub>4</sub> および Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を含めたこれらの化合物間に形成される。

## 溶融塩の混合物における活量の測定 (C.A. 21117a)

Kai Grjotheim; Z.anorg. u. allgem. Chem. 299, 3-14 (1959)

Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>を含む塩融液におけるイオン交換による平衡を古典熱力学に基いて考察した。

Na(Cl, Br) liquid + K<sub>gas</sub> = Na<sub>gas</sub> + K(Cl, Br) liquid  
および (Na, K)Cl liquid +  $\frac{1}{2}$ Br<sub>2</sub> gas =  $\frac{1}{2}$ Cl<sub>2</sub> gas + (Na, K)Br liquid の反応に対する平衡恒数を全組成域にわたって決定することにより、ある濃度での各塩の活量係数を求めることができる。

### 溶融塩の熱伝導度 (C.A. 21118 h)

Wallace R.Gambill ; Chem. Eng. 66, No. 16, 129-30 (1959)

溶融塩系の熱伝導度データを求める方法について述べる。次の組成(モル%)をもつ系について実験データを示す。

43 LiF - 57 RbF ; 48 RbF - 48 ZrF<sub>4</sub> - 4 UF<sub>4</sub> ;  
53.5 NaF - 40 ZrF<sub>4</sub> - 6.5 UF<sub>4</sub> ; 57 NaF - 43 BeF<sub>2</sub> ; 50 NaF -  
46 ZrF<sub>4</sub> - 4 UF<sub>4</sub> ; 10.9 NaF - 43.5 KF - 44.5 LiF - 11 UF<sub>4</sub> ;  
11.5 NaF - 42 KF - 46.5 LiF ; 44.15 KNO<sub>3</sub> - 48.9 NaNO<sub>2</sub> -  
6.5 NaNO<sub>3</sub> および溶融NaOH。

### 冶金物理学的研究における放射性同位元素の利用 (C.A. 21120 b)

M.P. Matveeva ; Tekhnika 8, No. 3, 1-5 (1959)

追跡子としてFe<sup>59</sup>を用いて行われる種々の鉄合金の昇華熱および拡散の活性化エネルギーの測定法について述べる。

### 石灰石の分解反応速度 (C.A. 21122 a)

Matej Uanis ; Silikaty 3, No. 1, 41-5 (1959)

産地の異なる種々の石灰石の分解反応を示差熱分析(DTA)によって調べ、同時に発生するCO<sub>2</sub>の容積を測定した。分解の開始と終末は石灰石の地学的経年度によって変化するが DTA の結果と容積測定結果とは常によく一致している。

### BCI<sub>3</sub> の生成熱 (C.A. 21122 b)

Walter H. Johnson外2名; J. Research Natl. Bur. Standards 62, 213-17 (1959)

B(無定形) +  $\frac{3}{2}$  Cl<sub>2</sub>(気体) = BCI<sub>3</sub>(気体)の反応に対して、△H(25°) = -97.51 ± 0.32 Kcal/mol 10°KでB-C I結合の平均エネルギーは 105.2 Kcal.

### LICl-KCl 融液系におけるChronopotentiometry (C.A. 21274 f)

H. A. Laitinen 外1名; Anal. Chim. Acta 18, 1-13(1958)

450°のLiCl-KCl融液中におけるCd, Co, Pb, Ti, に対する potential-time曲線を種々の表面積, 形状をもつたPt製微小電極を用いて求めた。拡散層にくらべて電極が大きければ一次型拡散理論があてはまる。上述の各イオンに対して拡散係数はそれぞれ2.08, 2.42, 2.18,  $3.88 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ である。

#### Wüstiteに及ぼす高圧の影響 (C.A. 21517e)

V. I. Arkharov 外1名; Fiz. Metal. i Metalloved 6, №1, 186-8(1958)

空気による鉄の酸化に際し, 空気圧を増加させると, Wüstiteの安定化温度の下限は570°より450~400°に減少する。酸化物スケールに及ぼす圧および温度の影響を考察する。

#### 金属融液の粘度の活性化工エネルギー (C.A. 21519a)

Antonin Hrbek; Z. Metallk. 48, 134-7(1957)

理論的考察に基いて, 溶融金属および合金の粘度を計算するための一般式を導く。

#### Zn, Cd, およびアルカリなどの塩化物融液中におけるFeの溶解度 (C.A. 21525f)

V.P. Kochergin 外1名; Izvest. Vysshikh Ucheb. Zavedenii, Khim. i Khim. Tekhnol. 2, №3, 406-11(1959)

塩化アルカリの存在のもとにMg, Zn, Cdの塩化物を含む融液中におけるFeの溶解速度は各カチオンに応じてそれぞれの増加を示す。またKClをNaClと置換した場合にも同様の溶解速度増加が認められる。

Feの溶解度は非脱水融液の場合の方が, 500°Cで乾燥HClにより脱水を行った融液よりも大である。

#### 鉄および鉄-炭素合金融液の粘度 (C.A. 21551g)

R.N. Barfield 外1名; J. Iron Steel Inst. 180, 324-9(1955)

ねじれ振動を行はせたるつぼ中に融液をおさめる。振動の対数的減衰は融液の粘度と密度に関係する。炭素は粘度を著しく減少させるが、運動の活性化エネルギーを増加させる。硫黄は大して影響を示さない。純鉄の粘度は  $1537^{\circ}$  で  $0.067 \pm 0.0015$  ポイズ  $1850^{\circ}$  で  $0.052$  ポイズである。0.8~2%の範囲では炭素の粘度に対する影響は小さい。

### 鉄溶接用の被覆電極 (C.A. 21585c)

Leon M. Petryck 外1名; U.S. 2,900,490, Aug. 18, 1959.

溶接用電極について述べる。溶接棒被覆用フラックスの組成は次の通り。

$\text{CaCO}_3$  25~40,  $\text{CaF}$  15~30,  $\text{SrCO}_3$  0~10, グラファイト  
15~30, Si(フェロシリコンとして) 3~6,  $\text{CeO}_2$  2~10 質量%。

## 2. アルミニウム

### $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3$ 系 (C.A. 54 59f)

Franco Massagza; Chim. e ind 41, 108-15 (1959)

$4\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  には2つの型がある。 $\alpha$ 型は  $1690 \sim 1320^{\circ}$  で、 $\beta$ 型は  $1320 \sim 1125^{\circ}$  で安定である。その化合物は m.p. で分解する。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  はその化合物中に容易にとける。又  $3\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  が確認された。 $\text{SrO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $4\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  には断続的な m.p.s. を有する。こまかく碎いた  $\text{SrCO}_3$  と  $\text{Al(OH)}_3$  の mix. を  $1400$  と  $1700^{\circ}\text{C}$  で加熱し, reflection microscopy で実験した。

$3\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  の n は  $1.720 \pm 0.002$ 。 $\alpha\beta$ 型の系では  $1.660 \pm 20^{\circ}\text{C}$  でとけ、水と反応し、又 1:1 の水-アルコール溶液とも反応する。

$4\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  の n は平均 1.74 より大。X-線で  $\alpha$ ,  $\beta$ 型の存在を確めている。

$3\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  の m.p. は  $1.790 \pm 20^{\circ}\text{C}$ , n(max) =  $1.654 \pm 0.002$ , n(min) =  $1.643 \pm 0.002$ .  $\text{SrO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  の m.p. は  $1.800^{\circ}$  以上。その n(max.) =  $1.649 \pm 0.002$ , n(min) =  $1.613 \pm 0.002$ .

○電極一クリオライト塩一溶解アルミニウム系における電導度に関する電流の影響 (C.A. 107 g)

L.N. Antipin 外2名; Nauch. Doklady Vysshei Shkoly, Met 1959 №1, 48-52

electrode-electrolyte-metallic soln 系のAlの電解の電力の低下は、分極中におこる陽極変化に影響される。分極現象は複雑で、表面で放電したO<sub>2</sub>の炭素への作用に依存する。実験は±10°の温度を一定とすると電解液一陽極の電気伝導度はc.d.内函数となる。0.3~0.9 A/cm<sup>2</sup>に急激な曲線の変化が認められ、0.3と0.9の最大、最小は多分陽極表面の限界を示すものであろう。大きな表面変化は結果に影響を与えない。

本系の電導度を電流密度に対して求めたところ 0.3 A/cm<sup>2</sup> で急に低下し、1.1 A/cm<sup>2</sup>で最初の値の約80%にゆっくりと減少する。

工業条件における3回の試験ではAnode-electrolyte 曲線では 0.9 A/cm<sup>2</sup> でいくらか上昇するが、反対に anode-electrolyte-Al soln 曲線では減少する。CとOとの相互反応に関連して 0.1, 0.3, 0.9 amp/cm<sup>2</sup> に急激な変化を生ずる。

○電解におけるエネルギー収支 (C.A. 107 i)

L.P. Kuodak; Trudy Inst. Met. Akad. Nauk. S.S.R. Ural Filial, Sbornik Rabot 1957, №1, 139-43

数学的エネルギー収支は簡単には出来ない。それは物質収支とエネルギー収支が温度により、入ってくる物質と出て行く製品に関係するからである。そこで一つの仮定を立てて考察している。(\*)

溶融AlとAl合金より脱ガスおよび精製 (C.A. 232 c)

Aluminum Co. of America; Ger. 962,937 May 2, 1957

○Ti上へのAlの被覆 (C.A. 239 h)

Dean K. Hanink 外1名; U.S. 2,903,785 Sept. 15, 1959

KCl 47, NaCl 35, Cryolite 12, AlF<sub>3</sub> 6%の混合浴を溶融Al上におき 1250-1350° Fで浸漬してつくる。厚さ 0.0005-0.003 in Alのコ

一テイグが出来る (\*)

### アルミニウム炉の電流効率の測定 (C.A. 1201g)

L.Bozóky 外1名; Magyar Tudományos Akad. Központi Fiz. Kuato' Intézetének Közleményei. 6, 285(1958)

アルミニウム炉の電流効率を同位元素を利用して測定している。まず2.6日のlifeを持つ活性度既知のAu<sup>198</sup> を用いてAl-Au合金を作る。この合金を固体のまゝ未知量のAlに加えてこれを溶融する。このAu-Al合金の一部を採り、その比活性度を求める。この場合その活性度は添加合金のそれより低い筈である。この2つの比活性度と既知Alを加えたものの活性度の比から、炉の中のAl量を算出し、更に炉の電流効率も求められる。

### クリオライト-アルミナ溶融物の急冷に際してのアルミナの特性 (C.A. 1204d)

Perry A. Foster, Jr. J.Electrochem. Soc. 106, 971(1959)

クリオライト-アルミナ混合溶融物から沈殿して来る平衡系の第1次相は、共融組成の左側にクリオライトが、コランダムは右側へ来る。クリオライト相中にアルミナの固溶体は発見されなかつた。溶融物の急冷による新しいアルミナの相の発見は顕微鏡及び粉末法X線回折図によって確認された。X線回折ではアルミニウム・シリケイトのムライトのそれと類似している。この事は溶融物中の酸沸化物複塩の不整化反応より結論され、また酸沸化物の特性とも関連のあることが想像される。この新しいアルミナ相は準安定相で、加熱によってアルミナを経てコランダムへ転移する。

### アルミナの電気伝導度 (C.A. 20966c)

Julius Cohen ; Am. Ceram. Soc. Bull. 38, 441-6(1959)

引用文献19を含む総説。

### AlCl<sub>3</sub>とNaCl<sup>-</sup>の溶融塩浴から鍛鍊された鋼鉄上のアルミニウム被覆 I. 電流密度およびその他の因子の影響 (C.A. 21275b)

Toshio Miyata ; Iwate Daigaku Kogakubu Kenkyu Hokoku

12, 1-8(1959)

Steel 上への Al の電鍍を下記の条件で調べた。

浴組成;  $AlCl_3$  62,  $NaCl$  38モル%, 陽極: 純 Al 板, 陰極: 低炭素鋼板 ( $0.6mm \times 3cm \times 3cm$ ), 電流密度,  $0.4 \sim 4.0 \text{ amp/dm}^2$ , 時間:  $30 \sim 60$  min, 浴温度  $175 \pm 10^\circ$ . \*

#### Al による $K_2TiF_6$ の還元 (C.A. 21333b)

N.M. Volkova 外1名; Izvest Sibir. Otdel. Akad. Nauk  
S.S.R. 1959, № 4, 43-51

Al による  $K_2TiF_6$  の還元において, まず  $500^\circ$  でおこる反応は Al 上に見られる黒色相の生成である。金属チタンを得るために  $530 \sim 80^\circ$  を必要とする。(相I, 不明)

$620^\circ$  で  $K_3AlF_6$  や非金属相(2), (3)と共に金属チタンがあらわれる。相(2)は透明, 等方性 ( $\eta = 1.379$ ) であり, 相(3)は乳濁し  $K^+$  と  $Ti^{+++}$  の弗化物混合物と思われる。

#### アルミニウム合金またはアルミナから純アルミニウムの回収 (C.A. 21566d)

Vereinigte Aluminum-Werke Akt.-Ges.; Ger. 967,690,  
Dec. 5, 1957

還元剤と混じた Al 合金または  $Al_2O_3$  を電気的に加熱し, 反応室中で気化し, これを  $AlCl_3$  ガスと反応させ, 凝縮室に集める。

#### アルミニウム浸漬被覆用フックス (C.A. 21580b)

Satoshi Watanabe 外2名; Japan. 1955(1959), Apr. 9

浸漬による Al 鍍金に対して好結果をえたるフックスの組成を示す。

$KCl$  35~60,  $Na_2SiF_6$  23~37,  $AlF_3$  17~27%。フックスの融点は  $530 \sim 560^\circ C$  である。

#### 高温, 高圧下における $Al_2O_3-H_2O$ 系の相関係 (C.A. 54,4130f)

Geo. C. Kennedy. Am. J. Sci. 257, 563-73(1959)

C. A. 54, 1053 i の中で gibbsite (第5列) を gibbsite でおきかえる。

アルミニウム還元槽における陽極・分極と弗化炭素の生成(C.A. 54, 4206)

R. D. Holliday, 他1名; Ind Eng, Chem. 51, 1289-92(1959)

Korobov, C.A. 51, 10270 h 参照。陽極と陰極間の距離を適当に調整することによって濃度分極およびこれに伴う弗化炭素の生成が防がれる。弗化炭素は氷晶石—アルミナ融液の通常の電解では生じないが、局部的に陽極電流密度が大きくなると  $CF_4$  が出来ることがある。このような条件は陽極、陰極間距離を合理的に調節できないときにおこる。例えば多陽極槽を操作するようなときである。metal pad の不連続性がゼーデルベルグ陽極および多陽極相の両者に於ける陽極消耗の不均一と電流分布の不均等を招く。

水平式ゼーデルベルグ陽極の端に於いて電流密度および表面電圧が高い。通常操作の間に  $CF_4$  生成の報告のあるのはこの種の型の槽である。

陽極—陰極間距離が一様な通常操作において平らな表面を持つ或種の陽極は  $CF_4$  形式の条件に達する。一つ又は多数の表面の皮膜形成が始まり、分極が急激に起り、これが他の極の  $CF_4$  形成を導く。

皮膜拡大は自己一加速性で、陽極効果が急に槽全体に拡がる。

完全な data は表示され、結果の数学的論議がなされている。

#### A I 電解から弗素化合物の回収 (C.A. 19645 a)

Vereinigte Metallwerke, Ranshofen-Berndorf Akt. Ges.  
; Austrian 205,005 Aug 25, 1959

弗素化合物は廃ガスと、A I 電解炉の C 床から回収される。廃ガス中の HF は NaHCO<sub>3</sub> が生成するまで稀いソーダ液で処理されて中和される。NaHCO<sub>3</sub> 液を含む純化された NaF<sub>1</sub> は稀 NaOH で粉碎された底部 C の処理によって得られた結晶石の過剰を含む NaOH を混じている。沈澱した氷晶石は、ソーダを含む母液から分離する。この液は新しい廃ガスの中和に使用する。

アルミニウム電解 (C.A. 19645b)

"Montecatini" societe generale per l'industria mineraria e chemica and Giuseppe de Varba.; Ital. 578,729. July. 1, 1958

Ital 536,690(C.A. 53, 103g)に述べた電解炉の急速なスタートに対して詳細な操作について公唱している。炉の構造上詳細についても報告している。

Blast-furnace スラグのアルミナ含有物から  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の回収 (C.A. 19745d)

L.P. Khodak 他4名; Izvest. Sibir. Otdel. Akad. Nauk, S.S.R. 1959, 62, 19-28

blast-furnace スラグの組成は(%)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  44.6—45.4;  $\text{SiO}_2$  15.9—17.5;  $\text{CaO}$  32.9—33.7;  $\text{MgO}$  0.76—0.85;  $\text{TiO}_2$  0.93—1.08;  $\text{S}$  0.37—0.48である。このスラグを  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3$  の比が 0.66—1.15になるように)の種々な量で 1100—1330°で 0.5~3.0 hr. シンターする。その生成物は、その重量の 4—5倍の重量%で 2.00—4.58%  $\text{NaOH}$  水溶液の入った鋼製ビーカー中に攪拌しながら 80°で 40 分間浸漬する。残渣は真空沪過しケーキは温水で再洗する。最適条件はシンター温度  $\geq 1150^\circ$ , 時間 0.5~1.0 hrs.  $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 \sim 1$  である。シンターの作業は必要により,  $2\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  から  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $\text{CaOAl}_2\text{O}_3$  或いは  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  に変更する。almino silicate はたやすく抽出されない。スラグの粒子は小さい( $79\% < 53\mu$ ),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の回収は 90~95%と程告されている。

### 3. アルカリ、アルカリ土

低温におけるアルカリ金属の熱電気力 (C.A. 54 18d)

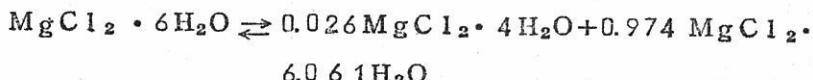
J.M.Ziman ; Phil Mag [8] 4 371-9(1959)

Phonodrag 効果の計算。Naでは球面フェルミー表面が完全に適用する。K, Rb, Csでは表面はBrillouin 帯の面に向って半分以上が張出している。これに反しLiはZone boundary と多分接触している。

MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 系平衡 (20~200°C) (C.A. 54 59d)

Heinz Dietzel 外1名; Freiberger Forschungshelfte 132A, 5-19(1959)

この研究より次のことを決定した。117.25°に hexahydrate より tetrahydrate への転移がある。181°Cに tetrahydrate から dihydrate の転移がある。m.p. の不調和は次の平衡に基因する。



MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 系の融点 (20~160°C) (C.A. 54 59e)

Heinz Dietzel ; Freiberger Forschungsh 132A, 21-32 (1959)

Hydrostatic balance により poly と isothermを決定した。不飽和 MgCl<sub>2</sub> 溶液の密度の polytherm は実験的に平行線となる。

$$d = D - 4.1 \times 10^{-4} (t - T)$$

D: 飽和の時の密度, T: 飽和温度, t: 温度

これから密度 d を求めうる。

アルカリ土属とくにMgの熱還元 (C.A. 197d)

Hellmuth Seliger ; Freiberger Forschungsh. B34, 80—  
100(1959)

アルカリ土金属による化学熱還元でBa, CaO:MgO 1:1よりMgをつくる方法について述べられている。(\*)

溶融沸化物への貴ガスの溶解度Ⅱ

LiF-NaF-KF共融混合物 (C.A. 1055c)

M. Blander 外3名; J.Phys. Chem. 63, 1164(1959)

He, Ne, ArなどのLiF-NaF-KF(4.65:11.5:4.20 mole%)混合物への溶解度を1~2気圧で600°, 700°, 800°Cの各温度において測定している。その溶解度はガス圧の上昇と共に増加し、溶質の分子量の増加と共に減少し、温度が高くなる程増大する。ヘンリー常数は600°CにおいてHe, Ne, Arの順で  $11.3 \times 10^{-8}$ ,  $4.36 \times 10^{-8}$ ,  $0.90 \times 10^{-8}$  溶質モル/cc atm. で、溶液のエンタルピーは8.0, 8.9, 12.4 Kcal/mol である。溶液やガスの遊離エネルギーが溶媒として同じ表面張力を持つ連続溶融中へガス分子の大きさと同じ孔を生成するための遊離エネルギーと一致するモデルではその測定値とよく一致する溶解度を得ている。

新型マグネシウム電気炉 (C.A. 1130f)

Ritter ; Congr. intern. elettrotermia 4°, Stresa,  
Italy 1959, Paper N° 804, 3pp

化学反応を炉中真空中において行なう形式のものである。特殊な加熱体が反応生成物へエネルギーを放散するようになっている。この形の炉をSi還元によるMgの製造用に使用した場合について述べている。

無水沃化マグネシウムの製造 (C.A. 1146g)

J. O'M. Bockris 外1名; Chem. & Ind. 1162(1959)

真空にしたVycor管中で12gのMgと127gの二度昇華精製したHgI<sub>2</sub>とを混合して、暗赤色のHgI<sub>2</sub>が認められなくなる迄約1時HgI<sub>2</sub>の液化温度に加熱する。

然る後管を水平にして、管の  $\frac{1}{3}$  を炉の外へ出して蒸留される  $Hg$  と  $Hg I_2$  の貯蔵部として  $500^{\circ}C$  にて 1 加熱し続ける。しかる後炉より露出せる部分で管を割り、粗溶融物を  $He$  ガスを填めた二部よりなる昇華用の *Vycor* 管へ移す。8 時間昇華させた後、 $Mg I_2$  を再昇華させて融点  $633.5^{\circ}C$  の  $Mg I_2$  を完全に捕集する。この  $Mg I_2$  中に不純物が 0.01% 入れば、塩は混濁してしまう。

### Naアマルガムの化学的分解について (C.A. 2908f)

C. Calistrn 外 1 名; Bul. inst. politeh. Iasi [N. S] 4, 187~94 (1958)

研究の目的は Naアマルガムの場合について電気化学的理論から演繹されたアマルガム分解の速度式の有効性を調べることにあつた。速度式は次のようにある。

$$K' \tau = 2V_{\text{amalg.}} \left( f_{Na^+}/f_{Na} \right)^{\frac{1}{2}} \left( C_i^{\frac{1}{2}} - C_f^{\frac{1}{2}} \right)$$

$$K' = \left( \frac{1}{F} \right) \exp \left[ \frac{F}{2RT} (A = E^{\circ}_{\text{amalg.}}) \right]$$

$\tau$ : 分解時間  $V_{\text{amalg.}}$ : アマルガムの容積

$C_i, C_f$ : アマルガムの最初と最後の濃度

$f$ : 活量係数  $F$ : 電気化学当量  $R$ : ガス恒数

$T$ : 絶対温度  $A$ : 常数  $E^{\circ}_{\text{amalg.}}$ : Naアマルガム電極の標準電位

分解速度は  $H_2$  発生速度から決定される。

$NaHg | H_2$  で飽和された  $NaOH$  稀薄溶液 | Pt からなる電池の起電力の変化が同時に測定された(\*)。

### 溶融塩電解によるアルカリ・アルカリ土類金属 (C.A. 19642b)

Shigeru Kamiguchi 他 2 名; Japan. 10,755 ('58) Dec. 26.

$Cl^-$  の溶融浴中に黒鉛陽極を置き、鉛線を槽の底或いは壁を通して陽極に固たく結線する。熱抵抗と耐酸物は線と壁の間に置く。陽極に  $Cl$  が生成し、浴中で集め、陽極の上部で系から取り去る。その純度は高い。

塩化物浴における塗化チタンの電気化学的挙動 (C.A. 107d)

M.V.Smirnov 外1名; Zhur Neorg. Khim. 3, 1876-82  
(1958)

Ti<sub>1.22-1.27</sub>Nのアルカリ塩化物陽極による(LiCl+KC1)の電解生成物について検討されている。低電流密度でも(Da=0.4~3.5 amp/dm<sup>2</sup>)でも、長い電解では陽極にNを発生し、電解浴へTi<sup>4+</sup>を生ずる。陽極分極について550, 652, 753°Cにおいて3×10<sup>-2</sup>~100A/dm<sup>2</sup>で測定された。

0.2~2.0A/dm<sup>2</sup>の範囲で重要な分極を生じ、0.6~0.7V電位が上昇した。  
0.15A/dm<sup>2</sup>以下では陽極電位は殆んど一定であつた。  
2.0A/cm<sup>2</sup>以上では殆んど一定で、これよりTiN溶解の機構を論じている。

チタニウム (C.A. 234a)

Alan G.Follows 外1名; U.S. 2,882,144 Apr. 14, 1959

TiCl<sub>4</sub>とNaの反応よりTiを連結してつくる。生成NaClには16~17%のpyrophoric Tiを混じ、800°Cに加熱するとTiになる。ついてくるNaClは粉碎し、H<sub>2</sub>O又は稀塩酸で処理する。Tiは電弧で溶融し、Arの如き不活性ガス中でインゴットをつくる。還元はNaCl中にNaを分散させ、TiCl<sub>4</sub>は140~160°の気体状でいれる。

TiCl<sub>4</sub>よりTiの製造 (C.A. 234d)

Minister of Supply London; Brit. 814,181, June 3, 1959

TiCl<sub>4</sub>をアルカリ又はアルカリ土金属により溶融塩中で還元し、連続的に製造する方法についての特許。(\*)

チタンカーバイトとTiOの固溶体 (C.A. 840i)

Horizons Titanium Corp.; Ger. 1,009,171

TiCl<sub>3</sub>とその他のハロゲン化物 (C.A. 840h)

Horizons Titanium Corp.; Ger. 963,869 May 6, 1957

## 弗化ジルコニウム相研究 I

固相の予備観察 (C.A. 1055a)

A.G. Chapman 外 1名; U.S. At. Energy Comm. IDO-14469

19(1959)

Zr-HNO<sub>3</sub>-HF系の固相について化学的並びにX線回折法によって観察した。

5種の異なる化合物が種々の温度、種々の弗化物濃度において弗化物または硼弗化物溶液より析出している。これらは ZrF<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, ZrF<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O及び3水加物等を含み、大体ZrF<sub>3</sub>に近似しているが、X線回折図は異なつたものである。これらの3弗化物は F/Zr 比の低い處で、90°以下、65~100°, 95°C以上の各温度において析出する。この塩基性3弗化物の溶解度を 25°Cにて HNO<sub>3</sub> 濃度 1M, 6M及び 16M における測定している。

## チタンの電解製錬における補給剤 (C.A. 1134c)

Eugen Wainer; U.S. 2,904,426, Sept. 15(1959)

主題は初期の特許と類似しているが請求事項は異っている。

## 電弧による四塩化チタンの褐色三塩化チタンへの還元 (C.A. 1134e)

Delos E. Bown 外 2名; U.S. 2,904,486, Sept 15(1959)

35,000Vの電弧を水素気流中の液体 TiCl<sub>4</sub> の表面上約 1cm の処へ當てて蒸発する TiCl<sub>4</sub> を褐色の TiCl<sub>3</sub> へ還元する。この TiCl<sub>3</sub> は大きな表面を持つ粉末となり、TiCl<sub>4</sub> 液中へ集められる。 TiCl<sub>4</sub> より分離した TiCl<sub>3</sub> は希釈剤の炭化水素と混合するか、或いは塩素化又は弗素化した炭化水素と混合して、di-, tri-エチルアルミニウムのような側鎖増殖剤の 1~3モルを TiCl<sub>3</sub> の 1モルと結合させて C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> を 50~200°F, 0~500lb/in<sup>2</sup> で重合させて高分子ポリエチレンを合成する触媒に使用する。

## 臭化チタンの製造 (C.A. 1147f)

Tetsuzo Atoda 外 2名; Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research(Tokyo) 53, 68(1959)

150メッシュの B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末と TiO<sub>2</sub>, C を混合する。その割合は TiO<sub>2</sub> 1モル

当り 5 モルの CO が発生するように配合する。B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は揮散することを考慮して 8% 過剰に用いる。約 500g のこの混合物を堅型の黒鉛抵抗（直径 2.5mm, 長さ 300mm）炉（図示されている）に入れ 2500 amp, 12V の電流を通じて加熱する。生成物は TiO<sub>2</sub> より求めて平均 70% の収率である。この方法で純度 96%, 比重 4.41 g/cc の TiB<sub>2</sub> 100g を得るのに 7.8 Kw·hr が消費される。

#### 抽出や金における物理化学的基礎の応用 (C.A. 1197e)

T. Banerjee 外 1 名; Indian Mining J. (Calcutta) 5, Spec. Issue 310 (1957)

金属の抽出操作へ物理化学的知見を應用することは, Ni や Zn の酸化物混合物より Ni や Zn を抽出する場合とが Pidgeon 法によって Mg を製造するとか, TiI<sub>4</sub> を製造する場合などの高温反応を理解するのに役に立つ。

#### チタン製錬 (C.A. 1206b)

P. P. Bhatnagar 外 1 名; Indian Mining J. (Calcutta) 5, Spec. Issue 122, 139 (1957)

Ti の酸化物例えば TiO<sub>2</sub> や TiCl<sub>4</sub> の様なハライドの化学還元法について説明し, さらに TiI<sub>4</sub> の解離反応について論じている。Kroll 法 (Mg 使用) の長所, 短所を指摘し, TiCl<sub>4</sub> は Mg の代りに Na で還元することが出来るが, その反応温度範囲は 880~877°C で Mg の場合の 720~1100°C より若干狭いと云っている。最後に気相における TiCl<sub>4</sub> の Mg 還元についても簡単に述べている。

#### ジルコニウム (C.A. 1213a)

W. Volkel 外 1 名; Metall, 13, 940 (1959)

金属 Zr の分布, 産出, 精製, 特性, 製錬及び応用についての解説

#### チタンスponジから塩化ナトリウムの抽出 (C.A. 1234b)

James J. Gray; U.S. 2,903,350, Sept. 8 (1959)

TiCl<sub>4</sub> をやや不足量の Na で還元し, この Ti-NaCl 混合物を  $\frac{3}{8}$  インチ以下に粗碎して, まず第 1 段で 0.5~2% の HCl 希溶液で 15 分程度処理し, 更に第 2 段

で同濃度の液で5分抽出処理後水洗する方法によつて良質のTiスポンジが得られる。更にこの2%過剰のTiC<sub>14</sub>を用いて造られた反応生成物を10メッシュに粉碎する。これは20%の金属Tiを含むこの5部と1%HCl20部を混合して約5分攪拌する。その液を傾濾法で分け、その残渣を再び同様の液で5分処理する。最後の残留金属を水で塩化物の残らないまで水洗し、60°で乾燥する。このTiは水素を0.003%含み、アーカ溶融したものは硬度140(diamond-pyramid)であつた。

#### 金属チタンの粉末中の水素の除去 (C.A. 1235e)

Jack A.Yoblin; U.S. 2,905,547, Sept. 22(1959)

水素は真空中で加熱することによつて除去される。即ち水素の脱気が始まる400°Cと粉末の焼結が起る650~750°Cの間を水銀柱500mmに保ち、その後は温度を上げることなくして脱水素が進む。まずチタンの小片を粉碎し100メッシュ全通で40%が325メッシュ通過の微粉にする。この粉末を密閉容器に入れ10μまで減圧にひく。温度が400°Cに達した時排気系を閉じる。450°Cに達すると内圧は急激に上昇し、550mmになると再び排気を行い圧力の上昇をさけるに充分な程度に減圧にしつつ、725°Cにまで加熱を続ける。約6時で内圧が1μに達し、しかる後加熱も排気も止める。これを冷却すれば水素0.008%程度を含む原料チタン粉が僅かに焼結された状態で得られ、そのプリンネル硬度は170程度となる。

#### Tiの電解装置 (C.A. 2043)

H. N. Sinha外1名; Indian Mining J. 5, Spec. Issue 134-7(1957)

水溶液及び排水溶液を用いて満足の結果の得られない理由を概観した。Tiは溶融塩電解質の電解によつてつくられることが成功するかもしれない。利用しうる電解過程を示すのに次の問題点がある。廉価でかつ適当な電解質の選択、反応しない電槽材料の選択、附着性のよい電析物の製造、金属の消耗の防止。熱陰極技術に関する文献紹介がなされている。

#### 酸化還元系Ⅲ Ti<sup>4+</sup>-Ti<sup>3+</sup>可逆系 (C.A. 2047)

F. Verbeek外1名; Bull. Soc. Chim. Belges 68, 303-314

(1959)(in English)

Ti<sup>4+</sup>—Ti<sup>3+</sup> 溶液の酸化還元電位が時間及び稀釈度の函数として決定された。

Nernst 式が適用され、更に稀薄な溶液にみられる偏倚は陰極還元電流の効果に帰せられている。Ti<sup>3+</sup> の陽極酸化は溶媒の陰極還元よりも更に負電位で起こるので酸化はN<sub>2</sub>気流中でも防ぎうる。溶液中の全Ti<sup>3+</sup> は丁度Ti<sup>4+</sup> に酸化される。

#### 溶融塩からBeの電析 (C.A. 2051)

United Kingdom Atomic Energy Authority ; Brit.

821,091, Sept. 30, 1959

硫化物なしで行う通常電解温度よりも低い温度で2~3%のBeSを含む溶融塩から電解的にBeが析出される。陽極は黒鉛がよく、陰極はNi又は他の金属である。電解質は60モル%のBeCl<sub>2</sub>と40モル%のKClの混合物で重量で3%のBeSを添加するか、それ相応のPbCl<sub>2</sub>—PbS—KCl融体をBeで処理し沈殿Pbから傾斜して後電解質として使用する。電解質は450°3.2Vで240A/ft<sup>2</sup>で電解される。工程のエネルギー要求量は低く、効率は高い。C陽極は酸化されないしC1は発生しない。

#### Tiの電気生産 (C.A. 2052)

Charles E. Barnett ; U.S. 2,908,619, Oct. 13, 1959

U.S. 2,848,397及びU.S. 2,892,765の改良で底の近くの溶融塩浴の出口にTiCl<sub>4</sub>を導入する。この口は沸のレベルよりは上にある。又細粉不純のTiを浴の同じ部分の頂上に入れ、TiCl<sub>4</sub>と反応させ。此の操作でTi又はその塩化物は陽極と接する浴の内部の部分には拡散しない。陰極Tiは<74μ重量でOを0.5~2%含む。(\*)

#### Ti (C.A. 2136)

Peter Spence & Sons Ltd; Brit. 821,817, Oct. 14, 1959

U.S. 2,890,953をみよ。抄録なし。

#### Ti属金属 (C.A. 2136)

Reginald S. Dean 外1名; U.S.2,909,473, Oct. 20, 1959

含鉄酸化物或 $\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Fe}$ 酸化物を含む生産物をMgで $>650^\circ$ 空気のない状態で還元して $\text{Ti}$ と $\text{Zr}$ がつくられる。金属相は鑄込んで陽極とし平均原子価数2.0~2.6の塩化物としての $\text{Ti} 3\sim7\%$ と $0.1\sim3\%$ の金属Naを含む $\text{NaCl}$ で電解される。ルチルやSorel沸は $\text{Ti}$ を含む原材料として $\text{Al}$ と $\text{Cu}$ は、陽極合金化元素として用いられる。Ar中で再溶融してブリネル硬度65~71の98~99.9% $\text{Ti}$ を含む結晶がえられる。

### TI (C.A. 2137)

Ralph M. Sarla 外1名; Brit 820,119 Sept. 16, 1959

$800\sim100^\circ$ に外部加熱したAr気流密閉反応器中で液融Naに10~200呎/秒の速度で液体 $\text{TiCl}_4$ の流れをあてるにより $\text{Ti}$ を製造する。 $\text{TiCl}_4$ は撒布されないが搅拌を生ずる程度に充分な速度でNa浴の真中に落さねばならぬ。反応終了後、大部分の $\text{NaCl}$ は反応器の底からとり出し $\text{Ti}$ は機械的にうつして戻される。 $\text{Zr}, \text{Hf}, \text{V}, \text{Nb}$ 及び $\text{Ta}$ は同様に製造され、Na以外のアルカリ金属が使用される。かくして192 lb Naと3941' b $\text{TiCl}_4$ で平均ブリネル硬度176の $\text{Ti}$  89.2%回収率で還元された。

### TI合金の電解精製 (C.A. 3014 h)

Reginald S. Dean 外1名; U.S.2,913,378 Nov 17, 1959

$>2\%$ Mn, V, Cr,  $>0.2\%$ Oを含む $\text{Ti}$ を平均原子価約2~2.2の $\text{Ti}$ 塩化物と小量のNaのようなアルカリ金属を含む溶融電解質で2段階を経て電解精製する。第1段階で0.01~0.02%Oを含む $\text{Ti}$ 合金が陰極電流密度約60 A/ $\text{ft}^2$ で電着する。第2段階ではこの陰極電着物を陽極として使用し、新しい電解質を用いて陰極電流密度約200~300 A/ $\text{ft}^2$ で約0.001%Mn, Cr, V, 約0.01%Oを含む $\text{Ti}$ 電着物を得る。電解質は $850^\circ$ では $\text{NaCl}$ あるいは $750^\circ$ で65% $\text{SrCl}_2$ と35% $\text{NaCl}$ 混合物である。(\*)

### ZrF<sub>4</sub> (C.A. 3027 i)

Andre' Chretien 外1名; Compt rend 248, 2878~9(1959)

$ZrF_4$  (I) の製造法、純度等が述べられている。 $ZrF_4$  の製造法は次のようにある。

- (1)  $ZrO_2 + 40\%HF$     (2)  $Zr + F_2$     200°C    (3)  $ZrO_2 + F_2$   
600°C    (4)  $(NH_4)_2ZrF_8$  の熱分解    (5)  $ZrCl_4 + F_2$     (6)  $Zr$  あるいは  $ZrCl_4 + \text{無水HF}$     (7)  $Zr, ZrO_2$  あるいは  $ZrCl_4 + BrF_4$

#### 硫酸ベリリウムとオキシンとの間の反応 (C.A. 3035c)

Arun K. Bhattacharya 外1名; Current Sci (India) 28, 241 (1959)

$BeSO_4$  とオキシンとの混合物は  $410 m\mu$  で最大吸収を示し、化合物の生成を示す。吸収曲線上の最大点は  $BeSO_4$  : オキシン = 1 : 1 に相当する。故に化合物は  $Be(C_6H_5NO)_2$  である。溶液の pH は 4.5。4 つの異なる濃度で  $480 m\mu$  と  $500 m\mu$  にて Job の方法によつて解離恒数を決定した。平均値は  $2.35 \times 10^{-3}$  であった。

#### 緻密なチタン金属の製造法 (C.A. 3149c)

Marshall P. Neipert 外1名; U.S. 2,913,332, Nov. 17, 1959

緻密な  $Ti$  金属が不活性ガス易囲気の密閉した反応器中の溶融塩上で液状  $Li$  と液状  $TiCl_4$  あるいは  $TiBr_4$  を反応させることにより 550°C 以下の温度で製造される。好ましい塩浴は融点 400° 以下の  $Li$  と K の塩化物あるいは臭化物の共晶混合物である。反応によって  $Li$  ハロゲン化物が附加的に形成されるので、操業開始時の混合物は K を過剰に含む。即ち  $TiCl_4$  が用いられる時は 65% KC1, 35% LiCl,  $TiBr_4$  が用いられる時は 57% KBr, 43% LiBr で両方は共に 450° で完全に溶融する。反応器は塩浴の融点以上に加熱する。反応によって  $Li$  プール中に生成された  $Ti$  スポンジは反応器の底の方へ落下する。(\*)

#### 四塩化ジルコニウムの精製 (C.A. 3889g)

Robert V. Horrigan 外1名; U.S. 2,916,362, Dec. 8, 1959  
C.A. 51 10856b 参照

## Zrを含む燃料系の加工 (C.A. 54 4183b)

W.E. Shuler.; U.S. At Energy Comm. DP-335, 32pp.  
(1959)

Zrの殻はNH<sub>4</sub>F溶液でたやすくUの核から取除くことができる。NH<sub>4</sub>F溶液はUとかなりの早さで反応する。このために殻を除いた溶液の廃物は溶解してUF<sub>4</sub>として沈殿した約1%のUを回収するために遠心分離器にかける。殻を取った核は次にHNO<sub>3</sub>に溶かして通常の方法で処理する。309-Nb型ステンレス鋼がNH<sub>4</sub>F溶液にかなり耐える。Zrを殻と合金成分の両方に含有している燃料は沸化物-HNO<sub>3</sub>溶液にとかさねばならぬ。U溶液にAl(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>を加えて錯-Fイオンを作ることによってZr, U, F<sup>-</sup>およびHNO<sub>3</sub>の稀薄溶液からUを抽出することができる。または, ZrとF<sup>-</sup>の大部分を抽出前にBaZrF<sub>6</sub>として沈殿させて取除くこともできる。しかし沈殿法はPuの回収が必要なときには, Pu(IV)が沈殿の方に移行するため不適当である。

## 塩化チタンからのチタンの製造と餘分のナトリウムの回収

(C.A. 54 4337d)

Edward G. Hellier 他2名; U.S. 2,915,382, Dec. 1, 1959.  
密閉反応器中でNaで塩化Tiを還元してTiを得る。反応生成物は底から冷却してNaCl+Tiを固化させる。一方余分のNaは上部に集める。ここでTiから塩を抽出する前にNaを取り除いておく。反応の装置の底を700°に冷却する一方上部は>800°に冷却すると, とけたNaは固体状NaClから完全に分離する。全体のNaClが固化したあとで, 液状Naはサイフォンで取出すことができる。

## 4 塩化物からチルコニウムの製造 (C.A. 54 4337e)

Arthur G. Walsh (to National Research Corp.); U.S.  
2,915,384, Dec. 1, 1959

Zr板の表面をもつてある金属円筒か金属円板を水平軸のまわりで, 密閉加熱反応室内で<1r.p.m.で回転する。円筒の上の部分はO, N, H, およびCのないふんい気にさらされている。このふんい気は850~1000°でZrCl<sub>4</sub>の高い蒸気圧を有している。下部は約725°のMg-融液に浸されている, そしてMgの膜が上へ持ち

運ばれて、 $ZrCl_4$  の高温のものにふれて、これと反応して  $Zr$ —海綿と  $MgCl_2$  となる。これが下へ運ばれて  $Mg$  溶浴に洗はれる。 $MgCl_2$  は  $Mg$  を通つて下に沈み溶浴から連続的に取出される(低圧でステインレス管を通して)。

溶融  $Mg$  と  $Ar$  が同様な管から、浴の中へ注入される、 $ZrCl_4$  蒸気は反応器の上方から反応層の近くに供給される。そして  $Zr$ —海綿は円筒または円板上の盤の上に生成する、これは時々取外して製品を集めるためにかき取る。反応器の或部分は別々に電気抵抗発熱体で加熱される。外の部分は必要に応じて外側から空気で冷却される。 $Ar$  は内部の圧力がまきぬように装置から連続的に排気される。

#### チエッコスロバキヤの原料からベリリウムの純粋な塩類の製造

(C.A. 54 5027a)

K. Vetejska, 他1名; Rudy (Prague) 8, 1-8 (1959)

V. 一などは、国内産の材料を用いて純粋な  $Be$ —塩の製造の可能性を研究した。分解には彼等は Copanx-Kawecki の方法の改良法— $Na_3FeO_6$  を用いて  $BeO$  を  $Ca(OH)_2$  を添加してとかす方法を用いた。第1の方法によると  $700^\circ$  で1時間分解に必要であった。そして  $Na_3FeO_6$  の過剰(500%位)が入用である。第2の方法による分解は  $1000^\circ$  で2時間が必要で同様に過剰の  $Ca(OH)_2$  が入用であった。 $Ba(OH)_2$  の抽出には  $H_2SO_4$  の過剰を使用すべきである。そこで第1の方法の方が経済的に見てより適当であろうと考えられる。

#### $Zr$ , $Be$ の比熱 (C.A. 1955 2c)

A.N.Krestovnikov 他1名; Izvest Vysshikh Ucheb Zanede-nii, Tzvetnaya. Met. 1958 №1, 73-5 (1958)

$ZnB_3$  の室温から  $400, 500, 600, 700, 800^\circ$  における比熱の平均値を熱量的に決定した。これらの結果に基いて熱容量(平均, 真, 比, モル)に対する式を導き出した。

MajdeI's の式(C.A. 24, 2663)による値から 10%以外の偏差である。

#### 発光性 $BeO$ 中の遊離ガスの存在に関する実験 (C.A. 1961 5g)

T.K.Ghosh 他1名; At. Energy Research Estab(Gt.Brit).

R.2889, 4pp(1959)

発光性BeO( $n, \alpha$ , 反応に対する)中に生成したガスは $3 \times 10^{-4} \text{ cc}/\text{cc BeO}$ で非常に少ない。冷圧でシンターしたもの( $d = 1.9 \text{ g/cc}$ )と, 温圧( $d = 2.8 \text{ g/cc}$ )の両者の試料を用いた。

### 溶融塩電解によるTiの製造 (C.A. 19642f)

Tadao Tomonari ; Japan 53('59) Jan 17

ステンレス製の筛箱により粗製スポンジTiを筛分け, 可溶性或は不溶性陽極と陰極の間にに入る。溶融浴は例えばNaCl, KC1, MgCl<sub>2</sub>, TiCl<sub>2</sub>である。陽極に生成するTi<sup>+++</sup>はスポンジTiの上にTi<sup>++</sup>に還元される。Ti<sup>+++</sup>により陰極上に析出するTiの減少が, それを確認させる。

可溶性陽極を用いた場合のみ抵抗を通してスポンジTiと陽極を電気的に結線する。電解はステンレス製槽(陽極)で, 600°で行なう。円筒状節と, 円筒状ステンレス陰極で行なはれる。純粹Tiが析出され, 電流効率は99.8%以上, 収率82%。

### 三価Tiのハロゲン化物 (C.A. 19656e)

Povl Ehrlich 他2名; Z.anorg, U, allgem, Chem. 299, 213 -216(1959)

NaCl-TiCl<sub>3</sub>, KC1-TiCl<sub>3</sub>, KB<sub>r</sub>-TiBr<sub>3</sub>系について, TiCl<sub>4</sub>或いはTiBrの微圧下で強い壁の管中の示差熱分析により研究した。NaCl-NaCl-TiCl<sub>3</sub>系において, 化合物Na<sub>3</sub>TiCl<sub>6</sub> m.p. 553°(不調和的)を生ず。TiCl<sub>3</sub>の40mol%が共晶で462°である。KC1-TiCl<sub>3</sub>系は化合物K<sub>3</sub>TiCl<sub>6</sub> m.p. 783°, K<sub>2</sub>TiCl<sub>5</sub> m.p. 605°(不調和的)が生ずる。共晶(?)は682と535°(夫々15と50mol%TiCl<sub>3</sub>)。KB<sub>r</sub>-TiBr<sub>3</sub>系では化合物K<sub>3</sub>TiBr<sub>6</sub>, B.P. 662°を生じ共晶点は635°と575°(2.0と4.0 mol% TiBr<sub>3</sub>)。これらの結果は顕微鏡とX-線的実験により認めた。NaCl-TiCl<sub>3</sub>系とKC1-TiCl<sub>3</sub>系のそれぞれNaCl-KC1-rich側の液相曲線の算出はもしTiX<sub>6</sub><sup>+</sup>イオンが懸液中に存在すると仮定して実験的の曲線をもつて, 最良の一一致を示した模型より行った。

\* TiCl<sub>3</sub>(C.A. 45, 7830c)のSherfeyの生成は実験用として簡単で

ある。

### Tiの低級塩化物、その製法を電気的エネルギーの方法により Tiスポンヂへの還元 (C.A. 19656f)

Richerd. B. Head.; Proc. Australasian Inst. Mining  
E. Met. 1956, No. 178, Chem. Zentv 129, 252 (1958) 21-7

アーク炉中で  $TiCl_4$  は H で還元されて  $TiCl_3$  となる。  $LiCl$  と  $KCl$  の共晶混合物中に 50% 程度の濃度で  $TiCl_3$  は共晶物の表面近くに D.C. アーク炉中で  $TiCl_4$  と H の反応により得られる。もし、電極を黒鉛坩堝中に含まれるこの融液の表面から丁度下にさし込むならば Tiスpongde は 坩堝中に分離され、 $TiCl_3$  は 液一気面に生成する。 Ca の製造と同様に電極を下げることにより、 Ti の生成物も連続的に出来る。空気の排除によって操作する、装置について述べている。

### ZrとHfのタンゲステン酸塩 (C.A. 19656i)

V. I. Spitsyn 他2名; Doklady Akad Nauk S.S.R. 127, 120-3 (1959)

ジルコニール或はハフニールの硝酸塩の水溶液をタンゲステン酸アンモニウムで処理すると、 Zr と Hf タンゲステン酸水和物が生じる。無水物はタンゲステン酸と酸化物を  $1110^\circ$  で 6 hrs. 加熱すると生成する。もし酸化物が 1:1 であると、生成物は同形で、無色、微小結晶体である。他の過剰物は回収される。

$ZrWO_4 \cdot 1.5H_2O$  と  $HfWO_4 \cdot 2H_2O$  なる式が与えられる。最後の  $H_2O$  は  $450-550^\circ$  にて除去される。 $H_2O$  は完全消失で、同時に酸化物に解離する。水和物は水蒸気で幾つか揮発する。両者とも過熱水蒸気で  $700^\circ$  にて分解せずに蒸溜出来る。Zr 塩は  $NaOH$ ,  $HF$  の水溶液、温  $H_2SO_4$  に溶解するが、  $HCl$  或いは  $NH_4OH$  には殆んど溶けない。  $HCl$  或は  $H_2SO_4$  には Zr 塩は分解する。 Hf 塩は作用しない。溶解度は少し大きい。

### 圧力を応用しない Be 粉末のシンターリング (C.A. 19757h)

T. R. Barrett 他2名; Planseeber Pulvermet 6, 39-47 (1958)

高周波真空溶解により電解 Be を精製する。ポールミルで粉碎した 0.25% の BeO を

含有したインゴットからチップを製造する。全ての操作は精製Ar中で行う。予め、シンターされたポールミルで粉碎され2つの異なるBe粉の粒度分布を決定する。粒子の大きさの分布は次のようにする。Be粉の200メッシュの部分は実際のシンター法により行う。予め脱ガスされた黒鉛モールドに金属粉末を振動して充填し、真空中で1200—1220°に6 hrs. 誘導炉中で加熱する。現在進歩した新しい方法は真空圧縮法である。又いろいろな原子炉の部分品の製造に適している。

### 可溶性陽極を用いた溶融塩電解によるチタニウム製造に関する二三の問題 題 II (C.A. 21274g)

A.B.Suchkov 外5名; Tsvetnye Metally 32, №8, 50—4  
(1959)

O, N, HおよびCを含むTiの電解精錬の研究を行う。O<sup>18</sup>を用いた実験によりその陽極濃度が1%以下であればOは陰極に移動しないことが判った。濃度が大になれば陰極析出物は≤0.3%のOを含む。陽極スライムは多孔性濃紫色のTi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>である。

TiNの電解による析出物は0.03%Nを含み、これは0.2%Nを含む陽極を用いて0.001%までNを減少させることができる。

### 電解によるTiの製造 (C.A. 21293b)

Solor Aircraft CO.; Brit. 812,817, Apr. 29, 1959

不純物を含まない良質チタンの製造について述べる。Na, K, Ba, Sr, またMgの弗化物を10~25%含有するK<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> (Na<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> またはLi<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>)をアルゴン気流中760°Cで電解する。この際電極としてC, グラファイト, 鉄, またはチタンを用い, 融液を攪拌しながら行う。

### チタン (C.A. 21293d)

Farbenfabriken Bayer Akt.-Ges.; Ger. 1,016,452, Sept 26, 1957

アルカリ又はアルカリ土類金属のハライド融液中でTiのハライド化合物を電解する。過剰のチタンハライドは陰極部分に濃導する。電解浴から生ずるガスは陽極で発生したCIと過剰のチタンハライドを含んでるので、これを回収してチタンハライドをつく

るのに用いる。

### 溶融塩電解によるチタンの精錬 (C.A. 21293e)

Reginald S. Dean 外1名; U.S. 2,901,410, Aug. 25, 1959

CuおよびFeをそれぞれ10%までとN, C, O, Cr, Al, V, またはSiのおののを5%までとを含む不純チタンの精錬に溶融塩電解が用いられる。電解はアルゴン気流中, 3~7%の可溶性チタン塩を含むNaCl浴中で行われる。温度は1500~1650°F, 電流密度は100~2000amp/ft<sup>2</sup>である。\*

### 電解によるチタン回収用の单一相塩浴 (C.A. 21293h)

Wm. W. Gullett; U.S. 2,901,411, Aug. 25, 1959

TiCl<sub>4</sub>とNaを1:2.2の割合で少量づつ反応槽中に加え, 反応中温度を600°に保持する。反応生成物に850°で溶融NaClを加える。電流密度は電解槽表面について10amp/ft<sup>2</sup>である。

初期瞬間開路電圧は80mVであり, 電流を10時間通せばこの電圧は零になる。さらに4時間5ampの電流で電解をつづけ電圧を20mV一定に保つ。電解槽は5.4%Tiを含む单一液相となる。

### チタン系元素の酸化物の反応性 (C.A. 21322g)

Pierre Turlier 外1名; Compt. rend. 248, 2572-4(1959)

TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>およびThO<sub>2</sub>の各酸化物の各々とBaCO<sub>3</sub>の混合物の反応性を600~1400°Cの温度範囲で調べた。

TiO<sub>2</sub>は715°で反応を開始し, ZrO<sub>2</sub>は1170°Cで吸熱反応を示す。ThO<sub>2</sub>との反応は1320°Cで始まり, BaThO<sub>2</sub>を生成する。BaCO<sub>3</sub>とHfO<sub>2</sub>の反応速度は900°Cで最大となり, BaHfO<sub>3</sub>の完全移行は1270°Cで行われる。耐火材料のタンマン温度が固体間の反応温度を決定する。

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

### 珪素の電解製錬法 (C.A. 3000 h)

R. Monnier 外 1名; Compt rend congr intern Chim ind 31<sup>e</sup>, Liege 1, 828-33 (1959)

Siの電解製錬法が記述されている。分解電圧、分極電位Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とSiO<sub>2</sub>の溶液の電解によって得られた生成物の分析によると、SiO<sub>2</sub>はSi<sup>4+</sup>とO<sup>-2</sup>イオンに解離している。その分解電圧は同一条件下ではAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の分解電圧より0.25V低い。Siは余り高くない陰極電流密度を維持し、不銹鋼電極を使用することにより、水晶石とNaFの混合物中のSiO<sub>2</sub>溶液を電解することによって得られる。

### ニオブおよびタンタル酸化物から純ニオブの製造 (C.A. 3011a)

Morris A. Steinberg ; U.S. 2,913,379 Nov. 17, 1959

Nbのみが金属まで還元される様な還元条件を維持し、それから800~1000°、陰極電流密度10~200A/dm<sup>2</sup>、0.1V~1.0Vで電解することによって純NbがNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>混合物から得られる。

1504.1g Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>と87.3g Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>とを混合する。この混合物に324gの純C粉末と充分量のメチルセルローズを加えて可塑性のある塊にする。混合物を圧縮してペレットにし、黒鉛ルツボに装入して真空誘導炉で反応が完結するまで1970°に加熱する。150°以下に冷却後、焼結体を4~8メッシュに粉碎する。K<sub>2</sub>NbF<sub>7</sub>とNaClの混合物1900g(K<sub>2</sub>NbF<sub>7</sub>重量%20%, NaCl 80%)をNiルツボ中で不活性ガス雰囲気にてとかす。誘導炉からの製品920gを上記融成物に装入する。9つの電解を電解温度840~910°、陰極電流密度25~85A/dm<sup>2</sup>、0.35~0.5Vで行った。Ni陰極を使用した。

平均0.4~0.6gNb/AHであったが、ある場合には0.8gNb/AHまで得られた。粗な陽極材料は最初3.1%Taを含んでいたが、製品の分析値はTaは0.1%以下で、ごく僅かのC, N, Oを含むことを示した。

**B Cl<sub>3</sub>**, 硼化物, およびその用途 (C.A. 3023g)

A. Roos ; Chim. et Ind. 82 339~45(1959)

B Cl<sub>3</sub>はAl, Mg, Zn, Cu合金の精製や, これらの材料の溶解において窒化物, 炭化物, 酸化物の分離に使用される。

有機化学においてB Cl<sub>3</sub>は油のポリアー化や各種合成の触媒として用いられる。金属状硼化物の製造法と性質が記述されている。

**Nb Cl<sub>5</sub> および Ta Cl<sub>5</sub> と有機化合物との反応 (C.A. 3033c)**

H. Funk 外2名; Z. anorg. u. allgem. Chem. 301. 271~6  
(1959)

Nb Cl<sub>5</sub>あるいはTa Cl<sub>5</sub>のEt<sub>2</sub>O溶液上に乾燥せるHClを通過さすと, 黄色い結晶状Nb Cl<sub>5</sub> · HCl · 2Et<sub>2</sub>Oと無色のTa Cl<sub>5</sub> · HCl · 2Et<sub>2</sub>Oが出来る。濃HCl中でNb Cl<sub>5</sub>とCsClはCs<sub>2</sub>NbOCl<sub>5</sub>を生ずる。濃HClにとかしたNb Cl<sub>5</sub>とCHCl<sub>3</sub>にとかした(PhCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NHとを混合させて出来た有機相を静置すると白い結晶状[(PhCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH]<sub>2</sub>NbOCl<sub>5</sub> · 2CHCl<sub>3</sub>を生じこの物は真空中100°で[(PhCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH]<sub>2</sub>NbOCl<sub>5</sub>を与える。(\*)

**ユーカンセン石の抽出冶金 (C.A. 3105)**

S.L. Mag 外3名; U.S.Bur. Mines Rept. Invest No 5531,  
18pp(1959)

200封度のユーカンセン精鉱がNbとTaの高純度酸化物, Ti Cl<sub>4</sub>, U酸化物, Y, 希土類等を得るために処理された。精鉱の分析値はNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 27, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 3, U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 10, ThO<sub>2</sub> 5, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> 19, RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 15%。有価金属は塩化される。Ta-Nb塩化物はHF-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-MIBKで処理して分離する。回収率はNb 79.5%, Ta 86.6%である。塩化装置は垂直堅型均化炉, 加熱された岩塩塔, 加熱コンデンサー, 水冷コンデンサー等から成る。(\*)

**TaとNbの分離 (C.A. 3112c)**

G.L. Miller ; Ind. Chemist 35 175~82, 341  
~7, 443~50(1959)

参考文献27記載

**BCl<sub>3</sub>** の製造 (C.A. 3883h)

Norman T. Sprouse 外1名; U.S. 2,901,322 Aug. 25. 1959

200メッシュ以下の木炭粉あるいはカーボンブラックと60メッシュ以下のB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を重量比にて1:2~1:1で混合し、最大の大きさが $\frac{1}{16}$ 吋という粒あるいはペレットに形成する。これらのペレットの表面にカーボンを附着させ、カーボンとB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の組成を結局1:1~3:1にする。かゝるペレットを700°Cで連続的に塩化するとBCl<sub>3</sub>が出来る。

**SiO<sub>2</sub> から Si の製造 (C.A. 3894b)**

Carl D. Thurmond ; U.S. 2,904,405. Sept. 15, 1959

1200°Cで2時間AlでSiO<sub>2</sub>を還元することによってSiが造られる。Siは溶融したSnに対するSiの擇択性によつてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>から分離される。Snが濃HClにとげることによってSi-Sn鉄塊からSiは分離される。

超シリコンとその用途 (C.A. 777e)

Robert S. Aries 外1名; Dechema-Monograph 33, 83-8(1959)

SiCl<sub>4</sub>を1000°CZnで還元する。その場合の出発原料の重要性、不純物とくにBの混入のない装置、純Siの用途—整流器、太陽電池、トランジスターなどが述べられている。

ニオブと窒素との反応 (C.A. 1149a)

William M. Albrecht 外1名; U.S. At. Energy Commission  
BMI-1360, 3pp(1959)

NbとNとの反応速度を熱天秤で675~975°Cに亘つて重量変化より測定し、さらに1100~1600°Cでは改良Sievert装置を用いて容積変化より測定している。これら両温度範囲における比較速度恒数は $3.5 \times 10^4 \cdot \exp(-24,000/RT)$ ,  $8.9 \times 10^9 \cdot \exp(-50,000/RT) (r/cm^2)^2 / sec$ である。濃度勾配拡散係数及び終末溶解度は300~1600°Cにおいて $0.061 \cdot \exp(-38,800/RT) cm^2/sec$ ,

$180 \cdot \exp(-13,700/RT)$  である。

### Hoboken 中間装置における酸化物及び純金属製造のために Ta-Nb錯塩鉱の処理 (C.A. 1197 i)

B. Tougarinoff 外2名; Compt. rend. congr. intern. chim. ind., 31, Lige, 1958 (Pub. as Ind. Chim. belge. Suppl.) 1, 838 (Pub. 1959)

ベルギー領コンゴー産の原鉱は Hoboken では  $Ta_2O_5 + Nb_2O_5$  60~30% で, Fe, Mn, W, Sn, Ti を不純物として含むものとして入れられている。この原鉱を  $NaOH + Na_2CO_3$  で 980°C にて焼結する。冷水処理で大部分の W 及び Sn を分離し、更に冷希  $H_2SO_4$  で大部分の Fe, Mn を除去する。その残渣を HF に溶かし、ポリエチレン容器でイオーブルコメにて抽出する。Ta, Nb の抽出液を  $NH_4OH$  で中和し、沈殿する水酸化物を水溶液相へ移す。金属 Ta は溶融塩電解法で得られるが、金属 Nb は物理、化学的精製法を経た後に、Ar 気流中密閉容器で Na 還元によつて得られる。

### ニオブ沃化物法 (C.A. 1206 a)

Robert F. Rolsten; J. Electrochem. Soc., 106, 975 (1959)

沃化ニオブの熱分解による金属ニオブの析出速度を単位時間に単位長さの析出体上に得られるニオブのモル数で示している。このニオブの析出速度に関して分解温度を 750 ~ 1130°C, 原料の温度を 240~470°C に変化し、更に粗ニオブの表面積も種々変えて検討している。

### 酸化物または複雑化物からの耐熱金属の製造 (C.A. 1237 f)

Donald F. Taylor 外2名; U.S. 2,905,548, Sept. 22 (1959)

$Ta_2O_5$  または  $K_2TaF_7$  と Cu または Ag との Al 合金を混合して加熱することによつて金属 Ta を得る。これと同様に Nb もその酸化物または K-Nb の酸化物を同様に処理して得ることが出来る。Al はこれを完全に金属まで還元するが、その金属は Cu または Ag 中に分散した状態で得られるから、その後に  $HNO_3$  で処理して、Cu, Ag またはそれらの Al 合金を抽出する。Al 合金はやゝ過剰に使用され、さらに

アルカリ金属のハライドを反応の融剤として添加する。まず  $K_2TaF_7$  を黒鉛ルツボへつめ、その上へ 140 部の Cu と 15 部の Al よりなる還元用合金をのせ更に NaCl で覆つた後黒鉛の蓋をする。その配合率は重量比で  $K_2TaF_7$  35, 合金 150, NaCl 50 である。ルツボは 1500° に加熱し、溶融物を約 20 分攪拌した後鋳造する。この鋳塊を希  $HNO_3$  で抽出し、戻過し、残留せる金属 Ta を水洗乾燥する。

U.S. 2,905,549. この方法を 2 段で行っている。まず 1000°C でハライド融剤と共に  $Ta^+$ , Nb 化合物と反応させ、発熱反応によつて Al 合金をつくる。この Al 合金を冷後精製し粉碎して Cu と一緒に小粒状にする。これを溶融せる Cu と 1180°C で塩化物融剤と共に反応させ、Al を Cu と共に合金にし、Ta または Nb を遊離させ更に前記の酸処理で単離する。この場合の Cu は最初の Al 合金の約 4 倍を使用する。この 2 段法は 1 段法より得られる金属は精製されるが熱消費は大きくなる。

U.S. 2,905,550. 第 1 段の反応で得られた Al 合金を精製した残渣（またはこの工程で内部の高温反応部で得られた）の Al-Ta, Al-Nb の金属間化合物を CuCl と反応させて、Cu-Al 合金中へ Ta または Nb を分散させる。これを前記と同様に酸処理する。CuCl は  $Al_3Ta$  または  $Al_3Nb$  と  $BaCl_2$  または  $KCl$ ,  $NaCl$ ,  $MgCl_2$  の混合物のような融剤の量の約 4 倍を使用する。これら 3 種の原料が互によく溶け合い、合金をその溶融塩中へ静かに添加した後、600~700°C で約 20 分間その温度に保つ。

### Nb<sub>2</sub>Be<sub>17</sub> の結晶構造 (C.A. 1971)

Allan zalkin 外 2 名; Acta cryst. 12, 713-15 (1959)

Nb<sub>2</sub>Be<sub>17</sub> は  $a = 5.599 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 82.84^\circ$  の菱面体である。基本格子のディメンションは  $a = 7.409$ ,  $c = 10.84 \text{ \AA}$  空間群は  $R\bar{3}M$  で菱面体格子の中に 1 個の Nb<sub>2</sub>Be<sub>17</sub> 単位がある。

各 Nb 原子は 19 個の Be 近傍原子を 2.57 から 2.85  $\text{ \AA}$  (平均 2.72  $\text{ \AA}$ ) にもつて居る。Be 原子に 4 種の型がある。Be<sub>I</sub> は 2.57  $\text{ \AA}$  に Nb 近傍原子 1 個と 2.23  $\text{ \AA}$  から 2.47  $\text{ \AA}$  のところに 13 個の Be 原子をもつて居る。Be<sub>II</sub> は同様 2.85 に 2 個の Nb, 2.13 ~ 2.25 に 10 個の Be, Be<sub>III</sub> は 2.62 に 2 個 Nb 2.13 ~ 2.47 に 10 個の Be, Be<sub>IV</sub> は 3 個の Nb (2.68, 2.76, 2.84 に) 及び 2.10 ~ 2.31 に 9 個の Be をもつて居る。

### Nb 酸化の動力学に及ぼす合金化の効果 (C.A. 1994)

W.D.Klopp 外2名; Proc. U.N. Intern. conf. peaceful Uses  
At.Energy, 2nd, Geneva, 1958, 6, 293-306

純Nb及びNb=元合金(V25, Mo 10, Cr 24, W 10, Ti 35及びZr  
45原子%までの)空気酸化の動力学が高温で試験された。その結果Nbの酸化には數種  
の原理が提出された。(a)イオン拡散が律速段階であること(b)合金化する元素は酸化に影  
響がある。(b)の影響は更に三種の機構で影響されることがしるされている。長文の抄録。

(\*)

### Nb-H<sub>2</sub> 系の反応 (C.A. 1999)

W.M. Albrecht 外2名; J.Electrochem.Soc., 106, 981-6  
(1959)

平衡の研究と高温X線研究の結果はNb中にHの固溶が殆んどの系につくられること  
を示している。約140°で臨界点をもつ(H压0.01mm, H/Nb 0.3)混合性のgap  
が見出された。300-550°における吸収速度は最初直線的であつた。高温では吸収速  
度は、金属マトリックス中への拡散で制御された。600-700°における拡散係数は、  
 $D = 0.0215 \exp. [(-9370 \pm 600)/RT]$  で表わすことが出来る。脱着速度は拡  
散で予想される速度よりおそい。

### 或種B-O-H化合物の熱力学的性質 (C.A. 2000)

Roger L Wilkins 外1名; J.Chem. Phys., 31, 337-40(1959)

気体B, B<sub>2</sub>, BH, BO及びB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の熱容量、エンタルピー及びエントロピーが有  
用なスペクトルデータを用いて、統計力学の標準的な方法で100°間隔に0°K~6000°  
Kの理想状態について計算された。

### 電解槽 (C.A. 2052)

Nelson P.Nies; U.S. 2,909,471 oct. 20, 1959

B, 硼化物, Si, 硅化物, 炭化物等の製造を溶融塩電解によって行うに適した電解  
槽は垂直に上、下の受器をクランプどめし、空気に接することなしに一方から他方に流  
し又上の受器は下の受器の位置にうつしうるにした装置である。96%BをKCl, KF

及び $B_2O_3$ の混合物から又97% $CaB_6$ を $CaO$ ,  $B_2O_3$ 及び $CaCl_2$ の混合物を製造するためのこの装置の利用法が述べられている。

#### Niobite鉱からferroniobiumの電気炉製造 (C.A. 2052)

Heinrich W.Rathmann 外2名; U.S. 2,909,427, Oct. 20, 1959

$Nb$ ,  $Ta$ ,  $Fe$ ,  $Sn$ ,  $P$ ,  $Ti$ 等を含むNiobite鉱を塩基性電弧炉中溶融 $Fe$ 上に石灰, 融剤, 充分な還元剤を入れて還元する方法で $Sn$ ,  $P$ の全部 $Fe$ 浴中に $Fe$ の大部分を還元し,  $Fe$ 浴は後で帯と分離する。 $Ta$ 及び $Fe$ を含む $Nb$ もこのスラグから $Al$ 又は $Si$ を用いて, 第二次溶融中に $Fe-Nb$ 合金をつくるように還元される。この様な方法について更に詳細に抄録してある。(\*)

#### 電解コンデンサーとしてのTa炭化物陰極 (C.A. 2056)

Raymond L.Taylor; U.S. 2,908,849, Oct. 13, 1959

コップ型のTa陰極は $1\mu$ 又はそれ以上の真空下約 $1600\sim 1800^\circ$ に加熱した, 膠質黒鉛で内部を覆われ間接的にそれから冷却される。生じた $TaC$ は電解質例えれば $LiCl$ 水溶液には化学的にも電気的にも侵されない。

#### 液体Bi中へのNb, Ce, Srの溶解度 (C.A. 2115)

R.J.Plasance; J.Inst. Metals 88, 45-8(1959)

液体Bi中へNbの溶解は非常に少く又金属間化合物も生じない。Bi-Ceは17.5重量%のCe, Bi-Srは12.5重量%のSrまでの平衡図がつくられた。Bi-CeのBi端では, 共融点がみづからずBi-Srでは約0.2%Srのところで共融点を生ずる。

#### 真空アーク溶融によつて得たタリウムの精製 (C.A. 54, 4206a)

M.L.Torti; J.Electrochem. Soc. 107, 33-5(1960)

粉状原料よりも相当純度のよい, 商業的に利用し得るTaが真空アーク溶融炉の操業についてインゴットとして得られた。

インゴット, 電極の大きさ, アーク電流及び電圧の合理的条件の下に多くの加熱がなされ, 間隙に入つた不純物及び金属の不純物が夫々分析された。

Oを多量に含む粉末原料に対する炭素添加の影響が研究された。最高の精製に於けるC—O比の optimum の点が大体存在する。よい条件ではOの含量は大略1位の桁まで下げる。

NbとTaをロバライト、ペロブスカイト、およびスフエンを処理するときの中間生成物から抽出すること(C.A. 54, 4292b)

Ya. G. Goroshchenko 他1名; Sbornik Trudov Khim. Tekhnol. Mineral. Syr'ya Kol'sk. Poluostrpva 1959, №1, 129—47.

ロバライトには9—12%のNbとTaが含有されている。これらの元素はペロブスカイトおよびスフエンにはずっと少い。NbとTaの5酸化物に通常  $TiO_2$  およびその他の不純物が混入している。Marignac の方法はNbとTaの錯化合物のHF中の溶解の差にもとづいている。しかしこの方法は  $TiO_2$  でよぎれているTaとNbには向かない。NbとTaは  $H_2SO_4$  と  $CNH_4I_2SO_4$  で処理すると錯塩を生成する。これらの塩類は融体から分離してやることができてNbとTaの分離に用いられる。

また  $TiO_2$  の混入をも減少せしめる結果となる。実際的にもつと面白いものは  $NH_4NbO(SO_4)_2$  および  $6(NH_4)SO_4 Ta_2(SO_4)_5 \cdot 2(TaO)_2(SO_4)_2$  である。これらは純粋な型で得られる。入用とする錯塩を得るためにには融剤中の  $SO_3$ : $(NH_4)_2SO_4$  は79:21とせねばならぬ。混合物は230~240°で1~1.5時間フラスコ中で加熱して1~4時間260~270°で閉口フラスコ中で加熱する。所要の組成のTaと  $NH_3$  の錯塩をうるために  $SO_3$  と  $(NH_4)_2SO_4$  の比は70:30である。NbをTaから分離するためには  $TiO_2$  不純分の含有量の許容限界は3~5%である。製造過程でこれより多くの  $TiO_2$  がある場合があるために、余分の  $TiO_2$  は3価に還元して(鉄屑か銅で)(20°~40°で)やる。NbとTaの硫酸塩は溶液を加熱して沸とうさせて完全に加水分解させる。  $Ta_2O_5$  60, Nb+ $TiO_2$  0.7~1.0%を含む濃縮物が得られる。沪液は再使用する。物質収支と収率計算を行つてある。装置図、マローシートあり。

$UTa_{10}C_4$  の存在 (C.A. 54 4301f)

Erwin Parthe 他1名; Trans. AIME 215, 1070-1(1959)

三成分相  $UTa_{10}C_4$  (Schramm, C.A. 44, 1867h 参照) は 2 成分系  $Ta-C$  のすぐそばにあるので,  $TaC-UC-U-Ta$  系で存在するすべての三成分相が見られるように 4 値の試料の組成を選んだ。 $Ta-U-C$  三成分系の  $TaC-UC-U-Ta$  区域には三成分化合物は一つもない。試料の白色相は  $TaC$  と  $UC$  の固溶体に対応している。 $UTa_{10}C_4$  は  $Ta_2C$  のウラン増加物である。ウランを加えた  $Ta_2C$  では格子パラメーターの変化は何も認められない。 $UTa_{10}C_4$  の X 線回折図には余分の線があつてこれは  $Ta_2O_5$  に対応するものようである。

### 珪素 (C.A. 54,5029b)

Allied Chemical Corp. Brit. 820, 192, Sept. 16, 1959.

内側直径 2 インチの  $SiO_2$  反応器を始め HCl で洗い乾燥する。10% CH<sub>4</sub> と 90% Ar の混合物を 1025° で 11cc/min の早さで 2 時間反応器を通す。

Vitreous C の内張りを反応器の壁に施す。Si の化合物と HCl を 380° で反応させてのち分溜によつて純粹なる塩化シランが得られる。3 塩化シランは蒸発し H<sub>2</sub>O. 9 : 3 塩化シラン 1.0 容積比の割合で H とともに反応器に送られる。反応器は 1000° に保持されており、1 時間約 115 gr の 3 塩化シランが供給される。60 時間後に、鏡面のような Si の層 (308gr) が C 内張りの表面にできる。Si は 220gr 塊状で回収された。この製品は 150 ml H<sub>2</sub>O, 5.0 ml, 70% HNO<sub>3</sub>, および 50gr. 48% HF を含む腐蝕液につけて C を除去してきれいにする。塊は平均 10 分この溶液につけた。塊のあるものでは C は薄片としてたやすくはげて浮んだ。2, 3 の場合には 2, 3 の C が点在して酸腐蝕に抵抗した。この場合には、Si の表面を金剛砂で磨いて、洗つてから、再腐蝕した。そして C を完全に除去した。C を除いた Si は Conc. HCl に 1 時間浸して H<sub>2</sub>O で洗つて、乾燥する。全部で 177 g の Si が取れる。これは 1.3 p.p.m の Fe を含有しているほかは分光学的に純粹である。分光学的に純粹な Si は精製した  $SiCl_4$  と LiAlH<sub>2</sub> を無水 Et<sub>2</sub>O 中で反応させて作る。(\*)

### Si および Ge における C の溶解度 (C.A. 21110g)

R.I.Scace 外 1 名; J.Chem.Phys. 30, 1551-5 (1959)

1560~2900° における溶解度を測定した。溶解のエンタルピーは 5.9 Kcal/mole である。Si-C 系の相平衡図を示し、溶解度データおよび SiC について行う高温実

験データをあたえた。

また 2780~3170° における Ge 中えの C の溶解度をアルゴン中 55 気圧で測定した。(\*)

### 純シリコン (C.A. 22796a)

W.C. Heraeus G.m.b.H.; Ger. 966, 471, Aug. 8, 1957

最初 1000°C と Si の融点の間で Si を Si I<sub>4</sub> で処理する。生じた Si I<sub>2</sub> を低温部に導き、Si と Si I<sub>4</sub> に分類する。第二段階で精製された Si を 800° 以上で処理する。圧力を減ずれば生じた Si I<sub>2</sub> は高温部で純 Si と Si I<sub>4</sub> に分離される。

## 6. RE, Th, U

### 溶融塩電解における金属の平衡電位—I. 塩化物浴における Th の平衡電位 (C.A. 114b)

M.V. Smirnov 外 1 名; Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R.

Otdel. Khim. Nauk 1959 251-8

Th の平衡電位を初めの濃度 0.14—78.0% ThCl<sub>4</sub> を含む塩化物の中で 680—825°C で測定した。ThCl<sub>2</sub> を含む NaCl + KCl 浴では理想溶液的作用を示し、Th の E<sub>q</sub>—電位を温度と濃度の函数として表わした。そのデータより Th の酸化—還元単位を計算し、又 Th<sup>4+</sup> + Th ⇌ 2 Th<sup>++</sup> の平衡恒数を求めた。KCl + NaCl (1:1 mol) の Th の通常電位を 700—842°C で測定した。

### UF<sub>4</sub> の Mg 還元 (C.A. 190b)

W.G. O'Driscoll 外 1 名; J.K. At.Energy Authority, Ind. Group. Hdq. RDB(C) TN-36 p18(1959)

UF<sub>4</sub> と 10% 過剰の Mg (全 6.7 g) を 15 t/in<sup>2</sup> に冷圧縮して比較した。UF<sub>4</sub> は溶融 Mg 上のステンレススチールの針金バスケットの中につりさげ、30 分、300~1100°C アルゴン気流中に保つた。又他のものは管状炉の中に黒鉛ルツボを入れ、3 時間 150~300°C に加熱した。還元は MgF<sub>2</sub> の分析により比較した。炉のライニ

ングにCaO, MgO, ZrO<sub>2</sub>, ThO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を施し試験した。これらは  
 $UF_4 + 2MO \rightarrow UO_2 + 2MF_2$ として反応し, UO<sub>2</sub>のため還元は10~15%  
低下する。900°以上出来るだけ高圧に耐える容器が好ましい。そして反応はUF<sub>4</sub>  
Solid.-Mg Vaporとして起る。これではMgO生成を減少し, 従つてUO<sub>2</sub>  
生成も減少し, 還元効率は上昇する。

### EuとSmの還元 (C.A. 191h)

T.T.Campbell外1名; J.Metals 11, 744-6(1959)

外のR.Eと異なりSm, Eu, Ybは無水塩化物の金属還元によつてつくることは不可能である。しかし酸化物はPidgeon法類似の方法で他のR.Eによつて還元することが出来る。高純度EuとSmはEu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をLa又はZr還元によつてつくりうる。Ce, Alも用いることが出来る。しかしこの場合にはいくらか不純になる。それは操作温度で可なりの蒸気圧を呈するからである。装置が図示される。酸化物と還元金属を混じ成型し, 200°の真空中で加熱し, ガスを除く。その後Euは900° Smは1450°に加熱する。圧力は開始200μ, 終了は5μ:

金属は, 塔上のコンデンサーで捕集し, Taルツボの中へアルゴン雰囲気中で再びとかし, 99.9% Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>より純Eu金属をうる。Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は最高8.5~9.9%でSm金属は高純度とはならない。化学およびスペクトル分析が表にしてある。

Euのm.p. 812±5°, Smのm.p. 1065°±5°。Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のZr還元は大規模な装置でも同様である。

### U-O系: U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>~UO<sub>3</sub> (C.A. 1054a)

Henry R.Hoekstra外1名; Proc, U.N.Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, 2nd, Geneva, 28, 231(1958)

U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-UO<sub>3</sub>系における無定形橙色-, α褐色-, β橙色-, β赤色-, γ赤色-, δ赤褐色-, 及びε赤色のUO<sub>3</sub>相について内部構造, 相律, 赤外吸収, 並びにその他の特性について検討している。β相は8.24g/ccの比重をもつてゐる。最も安全なγ相は正四面体ではなさそうである。δ相はウラニール結合のない立方晶系である。

### Ce-CeCl<sub>3</sub> 系の状態図 (C.A. 1054 h)

G.W.Mellors 外1名; J.Phys.Chem. 63, 1110(1959)

CeCl<sub>3</sub> 中のCeの溶解度は777~950°Cの範囲内では9.3 mole%で、その温度係数は零である。CeCl<sub>3</sub> のCeへの溶解度は950°Cでは0.2 mole%以下である。777°C以上でCeの9.3 mole%を含む系では平衡状態で混合しない2つの液相をなし、それが共溶する温度は余り高過ぎて測定されない。

### LiF-ThF<sub>4</sub> 及び NaF-ThF<sub>4</sub> 溶融系における相平衡

(C.A. 1054 c)

R.E.Thoma外4名; J.Phys.Chem. 63, 1266(1959)

測定は加熱及び冷却曲線からと平衡後の急冷法によつて行われている。3LiF·ThF<sub>4</sub>, 7LiF·6ThF<sub>4</sub>, LiF·2ThF<sub>4</sub> 及び LiF·4ThF<sub>4</sub> 系は LiF-ThF<sub>4</sub> 系と類似している。3LiF·ThF<sub>4</sub>, 4NaF·ThF<sub>4</sub>, 2NaF·ThF<sub>4</sub>, 3NaF·2ThF<sub>4</sub>, NaF·ThF<sub>4</sub> 及び NaF·2ThF<sub>4</sub> を除いた系は NaF-ThF<sub>4</sub> 系と一致する。これらの化合物は 2NaF·ThF<sub>4</sub> 及び 3NaF·2ThF<sub>4</sub> を除いて不整的に溶融する。7NaF·6ThF<sub>4</sub> 化合物を含む準安定系もまた同様である。4NaF·ThF<sub>4</sub>, 2NaF·2ThF<sub>4</sub> などの化合物は低温における平衡系として存在しない。4NaF·ThF<sub>4</sub> は冷却中に 565°C で NaF 及び 2NaF·ThF<sub>4</sub> に分解する。3NaF·2ThF<sub>4</sub> は 693°C で NaF, 2NaF·ThF<sub>4</sub> 及び NaF·ThF<sub>4</sub> に分解する。光学的測定並びにX線回折の測定値は2つの系の固相の各々について得られている。

### Fluorox 法における UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> の循環:

#### UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> と水素との反応 (C.A. 1148 f)

L.M.Ferris 外1名; U.S.At.Energy Comm. ORNL-2690, 17pp(1959)

UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> は UO<sub>3</sub> を HF で 300°C にて処理して合成される。この UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> を精秤し、熱天秤の反応容器に入れ、乾燥 He 中にて 250°C に加熱する。この He を水素で置換した後、一定温度に於ける重量変化を観測する。その値は全反応中自動記録される。UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> と UO<sub>3</sub> の水素中における反応で重量変化—時間の関係を図示する。全反応

は、700~850°Cでは $\text{UO}_2 \text{ F}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{UO}_2 + 2\text{HF}$ で示される。その系へ酸素が添加されると $3\text{UO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8$ の如く $\text{U}_3\text{O}_8$ を生成する。反応物を酸素中で冷却して室温になつた時その重量を求め、重量増加は $\text{U}_3\text{O}_8$ の $\text{UO}_3$ への部分転化によることを認めた。この水素気流中における $\text{UO}_2 \text{ F}_2$ の反応はFluorox 循環法特に流动式反応器へ應用して有効なことを提示している。

#### ウラン製造のための化学的還元並びに電解還元 (C.A. 1197 b)

S.K. Kantan 外2名; Indian Mining J. 5, Spec. Issue,  
178(1957)

ウラン製造のための化学還元と電解還元を検討している。 $\text{UF}_4$ ,  $\text{UCl}_4$  または  $\text{KUF}_5$  の電解還元において、電流密度、浴温、U濃度などの因子を解析した。 $\text{UO}_2$  或いは  $\text{U}_3\text{O}_8$  を Ca または  $\text{CaH}_2$  で還元する化学法では、還元剤の過剰量、温度、還元時間等について検討した。Caよりも、 $\text{CaH}_2$  の方がより効果的な還元剤であることは他の報告の通りである。最も適当な還元温度は 950°Cで、 $\text{CaH}_2$  (純度 80%) をやや過剰に 150% 使用した場合では還元時間は 2 時間である。

#### 高温におけるトリウムの比熱 (C.A. 1210 e)

Duane C.Wallace; Univ. Microfilms(Ann Arbor, Mich.),  
L.C.Card # Mic 59-3396, 114pp.

(説明なし)

#### ウランの精製、製錠における粉塵問題に関する過去 15 年間の研究の総括 (C.A. 1211 e)

Mont G.Mason 外多数; U.S. At. Energy Comm. HASL-58,  
3~225(1958)

本表面に関する多数の副題を挙げて示している。(説明はない)

#### ウラン及びウラン合金の物理や金における進歩 (C.A. 1225 b)

H.H. Chiswick 外4名; Proc. U.N. Intern. Conf. Peaceful  
Uses At.Energy, Znd, Geneva 1958, 6, 394.

及び高重合物を遅い自動酸化，還元の固体生成物としてあたえる。(\*)

### 活性及び不活性酸化ウラニウム一酸素系の比較 (C.A. 2069)

Dale A. Vaughan 外2名； U.S. At. Energy Comm. BMI-1241, 16pp(1957)

不活性 $\text{UO}_2$ は $180^\circ$ で酸化して四面体酸化物 $\text{U}_3\text{O}_7$ を生じ $300^\circ$ 以上に加熱すると $\text{U}_3\text{O}_7$ は不安定である。組成で $\text{UO}_{2.25}$ 以下の $\text{U}_3\text{O}_7$ は $\text{UO}_2$ と作用して $\text{UO}_2 + x$ と $\text{U}_4\text{O}_9$ を生ずる。 $\text{UO}_{2.25}$ 以上の組成では四面体相が $600^\circ$ まで安定である。均一な条件では $\text{U}_3\text{O}_7$ と $\text{U}_4\text{O}_9$ はn型半導体で、 $\text{UO}_2 + x$ はP型である。 $\text{UO}_2$ へのOの溶解限度はX線回折又は電気的測定の結果、 $25^\circ$ と $200^\circ$ で $\text{UO}_{2.20}$ 、 $400^\circ$ で $\text{UO}_{2.11}$ 、 $600^\circ$ で $\text{UO}_{2.17}$ 、 $700^\circ$ 以上で $\text{UO}_{2.08}$ である。活性 $\text{UO}_2$ 酸化生成物は $\text{UO}_{2.40}$ まで $\text{UO}_2$ の立方対称をのこし、真空中 $600^\circ$ まで安定である。此の組成範囲の活性酸化物の構造的な挙動は不活性酸化物と著しく異なる。

### U-UCサーメットの製法と歪下シンターリングによる化学量論的UC (C.A. 2111)

J. Dubuisson 外4名； Proc. U.N. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, 2nd, Geneva, 1958 6, 551-60  
U粉末は $\text{UO}_2$ をCaで還元してつくり、このUと黒鉛粉末をよくませ $900\sim 1000^\circ$ で $200 \text{ kg/cm}^2$  3時間圧縮してシンターしてUCをつくる。このUC又はU-UCサーメットで原子燃料をつくることをのべてある。(\*)

### Puの物理冶金 (C.A. 2116)

M. B. Waldron 外5名； Proc. U.N. Intern. Conf. Peaceful uses At. Energy, 2nd, Geneva 1958 6, 162-9

高純度の金属を用いて熱解析による転位温度、膨脹測定、膨脹係数、熱電気力を含むPuの或種の物理的性質が再決定された。低品位の金属について熱的性質、 $\alpha = \beta$ 転位の動力学が試験された。 $\delta$ 相の負膨脹係数に及ぼすAl添加の影響が $30\sim 600^\circ$ で調べられた。PuとAl, Fe, Th, U, Zrの合金系及びU-Mo-Pu三成分合金系の部分的及び完全相図が出された。26文献

### Puとその合金の物理冶金 (C.A. 2116)

A. S. Coffinberry 外6名; Proc : U.N. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, 2nd, Geneva, 1958 6, 681-5

17文献を含む総説。

### U-Thの或三成分系の相図 (C.A. 2117)

V. E. Ivanov 外1名; Proc. U.N. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, 2nd, Geneva 1958, 6, 139-55

三成分系の相図は、実際上の応用に重要であるが、三成分系U-Cr-Mo, U-Zr-Nb, U-Zr-Mo, U-Nb-Mo及びU-Zr-Nb-Moの四成分系の800°及び1000°に於ける恒温四面体はUのもつとも重要な合金の構造を特徴づけるためにあたえられている。Uの $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ 変態と関連づけて論ぜられている。Th-Zr-U, Th-U-Cの三成分系も研究された。かなり長文の抄録。(\*)

### Th-U 合金系 (C.A. 2127)

G. G. Bentle ; Proc. U.N. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, 2nd, Geneva, 1958, 6, 156-61

0~2%Uを含むTh-U相図が決定された。熱伝導度その他が調べられている。(\*)

### 金属ウラニウム (C.A. 2136)

Walter Voos; U.S. 2,905,551, Sep 22, 1959

Swiss 333,263 をみよ。抄録なし。

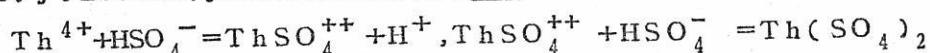
### U (C.A. 2136)

John W.C. Crawford.; U.S. 2,906,618, Sept 29, 1959

Brit. 805,191をみよ。抄録なし。

### 硫酸トリウム complexes の熱力学 (C.A. 2917h)

A. J. Zielen; J. Am. Chem. Soc., 81 5022-8(1959)



$+H^+$  なる反応の熱力学を陽イオン交換法により  $25^\circ$  で研究した。イオン強度 2.00 の  $HClO_4$  中では解離恒数はそれぞれ  $K_1 = 166 \pm 8$ ,  $K_2 = 21.7 \pm 1.5$  である。反応熱の熱量計測定は  $\Delta H_1 = 0.54 \pm 0.05 \text{ Kcal/mole}$ ,  $\Delta H_2 = 0.89 \pm 0.08 \text{ Kcal/mole}$  を与える。反応のエントロピーは  $\Delta S_1 = 8.4 \pm 0.2 \text{ cal/deg. mole}$ ,  $\Delta S_2 = 3.2 \pm 0.3 \text{ cal/deg. mole}$  イオン強度 2.00,  $25^\circ\text{C}$  で  $HSO_4$  のイオン化熱の値は  $-5.54 \pm 0.17 \text{ Kcal/mole}$  である。

#### 希土類化合物の半導体 (C.A. 2957c)

J.F. Miller 外 2名; J. Electrochem. Soc., 106 1043~6 (1959)

$La$ ,  $Er$ ,  $Y$  の Se 化合物や  $La$ ,  $Er$ ,  $Gd$ ,  $Y$  の Te 化合物が元素の直接反応によって造られた。測定された電気特性は半導体としての挙動を示した。 $La_2Te_3$ ,  $ErSe$  の室温での電気抵抗値は約  $10^{-4} \text{ ohm}\cdot\text{cm}$  であった。造られた全ての化合物は高融点 ( $1400\sim2000^\circ\text{C}$ ) を有し、良好な熱安定性を示した。 $Gd_2Te_3$  の融点における解離圧は  $0.01 \text{ atm}$  位低い。

#### $UO_2$ 燃料の加工と性質 (C.A. 2971g)

G.H. Chalder 外 3名; Peaceful Uses At. Energy 2nd, Geneva, 1958 6 590~604

同一条件下でもいろいろな化学的工程を経て造られそして加工された  $UO_2$  試料は理論密度の 71% から 98% まで変化することを示した。これらの変化に対して責任がある酸化物の物理的特性が決定された。理論値の 93~96% 密度が  $3 \text{ Ts/cm}^2$  で冷間圧縮した  $UO_2$  粉を 1 時間水素中で  $1600^\circ\text{C}$  で焼結することによって得ている。小量の  $TiO_2$ ,  $V_2O_5$ ,  $Nb_2O_5$  を加えることによって焼結密度を増加出来る。(\*)

#### $YF_3$ の製造法 (C.A. 3027e)

John Walker 他 1名; U.S. At. Energy Comm. IS-2 20pp (1959)

細かく粉碎した  $NH_4F \cdot HF$  7 モルと  $Y_2O_3$  1 モルとを  $230^\circ$  で 2 時間反応させ次いで  $NH_4F$  と  $H_2O$  を除くために Ar を流しながら  $400^\circ$  で 12 時間加熱するこ

とによつて  $\text{YF}_3$  が製造出来る。

### $\text{UF}_6 \cdot 2\text{TiCl}_4$ 化合物 (C.A. 3028 f)

Michel Michallet 外3名; Compt rend 249 691~3 (1959)

$\text{UF}_6$  に過剰の  $\text{TiCl}_4$  を添加すると、液相に強い赤色を与える。真空中で液相を蒸溜分離すると、固状残渣を生ずる。分析値とX線データーは  $\text{UF}_6 \cdot 2\text{TiCl}_4$  なる実験式を与える。(\*)

### $\text{UF}_6$ と $\text{UO}_2$ の反応 (C.A. 3034 b)

G.A. Rampy; U.S. At. Energy Comm. GAT-265 30pp (1959)

$\text{UO}_2$  と  $\text{UF}_6$  の反応が  $100^\circ$  と  $500^\circ\text{C}$  の間で研究された。 $500^\circ$  で仮定される反応は次のようである。

- (1)  $\text{UO}_2 + \text{UF}_6 \rightarrow 2\text{UOF}_3$
- (2)  $2\text{UOF}_3 + \text{UF}_6 \rightarrow \text{U}_2\text{OF}_8 + \frac{1}{2}\text{UO}_2\text{F}_2$
- (3)  $\text{U}_2\text{OF}_8 \rightarrow \text{UF}_4 + \frac{1}{2}\text{UO}_2\text{F}_2 + \frac{1}{2}\text{UF}_6$

主反応は  $\text{UO}_2 + \text{UF}_6 \rightarrow \text{UO}_2\text{F}_2 + \text{UF}_4$  である。

$500^\circ$  近くの温度では過剰の  $\text{UF}_6$  は  $\text{UF}_4$  と反応する。



### $\text{Pu}$ と $\text{U}$ スラッグ回収用ミキサーセトラー (C.A. 3110 h)

L. Lowers 外1名; U.K. At. Energy Authority Ind. Group R & DB(W) TN-165 55pp (1959)

ポンプミックス型のミキサーセトラーが  $\text{Pu}$  と  $\text{U}$  スラッグの回収のために研究された。

### ウランの真空溶融 (C.A. 3118 f)

J.A. Stohr; Vide 12 № 72 457~63 (1957)

$\text{U} 150\text{kg}$  を溶解可能な装置が記述されている。レツボは  $\text{ThO}_2$  で内張りされた黒鉛である。鋳型は黒鉛あるいは機械加工前に  $875^\circ$  に加熱し、 $570^\circ$  で再加熱した C0.7% の製鋼である。

92pp.(1959)

pilot-plant によつて得た表示を基礎として設計した。方法は水で  $\text{UO}_3$  粉末をペレット化して、加熱養生し、脱水、還元した後で、向流式気体接触法によつて弗化水素化することより成立つている。

### $\text{UO}_2-\text{PuO}_2$ 系の焼結研究：

#### 1. 固溶体の生成 (C.A. 54, 4181g)

T.D.Chikalla ; U.S.At.Energy Comm. HW-60276, 13pp.  
(1959)

Pu-recycle 試験原子炉用の濃縮燃料素子焼結体の性質を調べた。 $\text{PuO}_2$  の格子常数は  $5.396 \pm 0.001 \text{ \AA}$  と報せられている。H中で4時間  $1600^\circ$  で焼成した粉末圧縮物は  $5.395 \pm 0.0005 \text{ \AA}$  の値を有している。H中で焼結しても低級酸化物にはならぬ。夫々  $4.1$  と  $2.0 \mu$  の平均粒径を持つ  $\text{UO}_2$  と  $\text{PuO}_2$  の物理的混合物をカーボワックス  $2.0 \text{ M}$  水溶液で結合して  $1600^\circ$  で4時間焼成したものは理論的結晶の密度の  $7.0 \sim 9.1\%$  の密度を示した。 $\text{PuO}_2$  の  $\text{HNO}_3$  への溶解の困難さはこの場合にはさけられる。固溶体は54分で熱い conc. な酸にとけてしまう。組成による格子パラメーターの変化の研究 (X線) から直線的関係が明らかとなつた。これによつて純粹の  $\text{PuO}_2$  から  $\text{UO}_2$  までづつと固溶体が出来ることが明白である。

#### 2 酸化ウランの焼結 (C.A. 54, 4181i)

Ulf Runfors, 他2名; Proc. U.N. Intern. Conf. Peaceful  
Uses At. Energy, 2nd, Geneva, 1958 6, 606-11

$\text{UO}_2$  の焼結と粉末の性質、圧縮の割合、温度、炉のタイプ、焼成ふんい氣などの焼結条件との関係を調べた。粉末の前歴の重要さにふれてゐる。そして粉末を分類するいろいろの方法を調査している。のべた各種の因子が焼結ペレットの各種の性質、孔の形、大きさ、分布、結晶の成長、熱伝導に及ぼす影響を研究した。

#### UCの性質 (C.A. 54, 4182f)

A. Boettcher 他1名; Proc. U.N. Intern. Conf. Peaceful  
Uses At. Energy, 2nd, Geneva, 1958 6, 561-3

$\text{UO}_2$  をグラファイトで還元して得た UC の焼結片を分析してフリーの C と結合した C を調べた。純度は分光分析により、微構造は X 線によつた。各種の一定の密度を有するものについて以下の性質を調べた。：ピッカーハード、室温での機械的な強さ、室温から  $275^\circ$  までの加工性と熱伝導度、室温から  $500^\circ$  までの電気伝導度、室温から  $1000^\circ$  までの熱膨脹； $100^\circ$  と  $750^\circ$  間の加熱 cycle にしたときの強さ (2000 回)；熱衝撃に対する強さ ( $1000^\circ$  から → 室温) 起電力、 $\text{H}_2\text{O}$ 、グリセリン、有機ポリサイリック化合物中での侵食。高温での固体状金属との反応性、高温での金属融液との反応性、ろう付け性および表面の不動変化の可能性。

これらの結果から原子炉の或るタイプのものに対しては UC の方が U 金属や  $\text{UO}_2$  よりも燃料として優れていることがわかつた。

### 中崩温度での $\text{UO}_2$ の焼結 (C.A. 54 4182 c)

J. Terraza Martorell 他2名; Proc.U.N. Intern. Conf.

Peaceful Uses At. Energy, 2nd, Geneva, 1958 6, 620-3.

$\text{UO}_2$  を真空中で  $1200^\circ$  で加熱することによつて見掛け比重  $10.43 \text{ gr/cc}$  (理論値の 95 %) の焼結物を得た。ねるときの水分最適量は約 13 %。時間と温度が一定の場合には圧力よりもねり水が大きく影響した。焼結開始温度は  $< 800^\circ$ ,  $800^\circ \sim 1200^\circ$  間では焼結速度は温度と共に増大。焼結はまず開放孔の除去から起る。この過程は核生成過程によつてひきおこされる。焼結時間を約 3 時間と一定にすると適当な圧力範囲は  $1275 \sim 2550 \text{ Kg/cm}^2$ 、で温度が上昇するにつれてこの値へ移行する。充分よく焼結すると、圧力による密度の変化はなくなる。このことから圧力はたゞ焼結速度に影響していることがわかる。重量減少は 0.1 ~ 0.3 % の範囲である。どの場合にも成分の揮発は殆んどなかつた。

### 2 酸化ウランの焼結 (C.A. 54, 4182 b)

A. Bel 他1名; Proc. U.N. Intern. Conf. Peaceful Uses

At. Energy, 2nd, Geneva, 1958 6, 612-19.

過酸化物から  $\text{UO}_2$  の粉末を作るときの構造と粒径の変化を調べた。そして焼結に好都合な  $\text{UO}_2$  の粉末を作る方法を研究した。化学量論的な  $\text{UO}_2$  の円筒で理論値の 95 % 以上の比重を持つものが、約  $1200 \sim 1400^\circ$  で H 中で製造できた。焼結に成功する

決定的因素としては、その比表面積が $< 8 \sim 10 \text{ m}^2/\text{gr}$  を有している原料をえらぶことである。

照射された  $\text{UO}_2$  燃料を殻から制御された酸化によつて取除く方法 (C.A. 54, 4183e)

L.A. Janson ; U.S. At. Energy Comm. NAA-SR-3591,  
26pp. (1959)

照射された  $\text{UO}_2$  を Zircaloy の殻から、酸素中で  $620^\circ$  以下で加熱するか空気中で  $560^\circ$  以下で加熱するかして取除くことができる。  $\text{UO}_2$  は酸化されて  $\text{U}_3\text{O}_8$  となり、格子の寸法が大となつてペレットや粒子をこわす。 O の方が空気の場合の 2 倍の除去速度を有している。除去速度は試料をときおり攪拌すると早くなる。 Zircaloy 管に  $\text{ZrO}_2$  の Tr ができる。

トリウムの電解還元 (C.A. 54, 4205g)

L.H. Meyer ; J. Electrochem. Soc. 107, 43-7 (1960)

溶融  $\text{KF}-\text{ThF}$  混合物および溶融  $\text{NaCl}-\text{KC1}-\text{ThCl}_4$  混合物の二つの系において電解還元によつて  $\text{ThO}_2$  から金属を作つた。両系における平均分解電圧は  $1.92 \text{ V}$  であった。弗化物融液による方が塩化物によるよりも優れており、純度のより高い、平均径の大きいものが得られる。さらに回収の面でも(再循環する流れから Th の) 塩化物のときよりずつと容易である。弗化物法による製造の容易さが、工程の各段階についてのべられてある。

ブルトニウムの転移機構 (C.A. 54, 4297i)

R.D. Nelson 他 1 名 ; Proc. U.N. Intern. Conf. Peaceful  
Uses At. Energy, 2nd, Geneva, 1958, 6, 170-3

密度の測定法により Pu の  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  各相の転移の機構が定められた。  
 $\text{metastable}$  の  $\beta$ ,  $\gamma$  および  $\delta$  の等温反応の曲線が与えられ、転移の時間と温度の関係曲線がえがかれている。  $\beta$  の温度範囲における  $\alpha$  の転移速度が決定された。  $\beta$  の転移速度の極大の処の温度は  $0^\circ$  より  $-20^\circ$  である。  $80^\circ$  以上で反応は非常にゆるやかである。正当な不純物の量が増加するに従い、転移速度が減少し、転移の時間-温度曲線は右へ傾く。

光分解によるUのAl, Th, CeおよびLaよりの分離(C.A. 54,  
4301e)  
K.Singh 他2名; Proc. Indian Acad. Sci. 50A, 129-31  
(1959)

Alから分離したためにAlを含有する未消費のU 95%よりなつてゐる原子炉廃物。分離させるための便利な光化学的方法が成功した。そしてTh, CeおよびLaの混合物からUの分離についてもまた記述されている。光分解のためのエネルギー源としては日光が使用された。溶液には沈殿残りのUが含まれてこれが再使用されるためにUの損失はおこらない。この光分解過程で100%純度のUが得られた。Alから分離するときは回収率99%, Th, CeおよびLa混合物から分離するときには93~95%である。

#### トリアーウラニアのペレットの製造(C.A. 54, 5027c)

H.Shapiro 他1名; U.S. At. Energy Comm. SCNC-290,  
34pp. (1959)

試薬級の $\text{UO}_2 \cdot (\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  1g/r./mlと nuclear-級のTh- $(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を 1g/ml 含有する溶液を混ぜて、希望する組成の $\text{ThO}_2 - \text{UO}_2$ が 150% できるようにする。 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  300g/r. を連続的に攪拌しながら加えてやると Th-U-草酸塩が部分的に生成する。余分の $\text{H}_2\text{O}$ は赤外線ランプの下で蒸発させ、熱板上で加熱して  $\text{N}_2\text{O}$ を駆逐する。粉末は真空炉に移して、600°で焼2時間して約0.1気圧で室温まで冷却する。 $\text{ThO}_2 - \text{UO}_2$  粉末は空気中で850~1450°で1時間煅焼し、80メッシュの篩を通過させ、粒状化させ、圧縮する。この $\text{ThO}_2 - \text{UO}_2$  粉末(300g)を3時間湿式ミル引きし( $\text{Al}_2\text{O}_3$  のミルで $\text{Al}_2\text{O}_3$  の玉石を用いて)取出して皿に入れて 150°の炉で乾燥せしめる。そして80メッシュの篩である。ミル引きした粉末は 1050~1450°で1時間煅焼し、80メッシュ篩であるい、粒状化して、圧縮する。そして空気中で焼結する。 $3 \times \frac{1}{4} \times \frac{1}{4}$  インチの大きさの棒を鋼鉄の型で加圧することによつてペレットを作る。 $\text{Y}_2\text{O}_3$ を少量加えておくと熱伝導度が 690°で約30%だけ増大する。

#### La, Ce, Nd, Smの硫酸塩の熱解析(C.A. 19542b)

Andie chietien 他1名; Compt. rend. 248, 3176-8

(1959)

硫酸塩の2結晶水をもつ結晶の熱解析は次段階で起る。固体物は、 $\text{La}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ によって形成される。 $\text{La}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_3\text{H}_2\text{O} : \text{La}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_3$  は  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 : \text{La}_2(\text{SO}_4)_3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  となり最終的に  $\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$  となる  $\text{La}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の部分は次式により結晶の水と反応して分解する。 $2\text{La}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_3 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  残部は次式によつて分解する。



後硫酸塩と  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$  との間の固相反応は  $320^\circ - 375^\circ$  で起り、 $\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  を生成するこの複硫酸塩は  $450^\circ$  で  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$  に分解はじめめる。外の硫酸塩も同様な現象である。

#### 硝酸塩系におけるラジウムの結晶化係数 (C.A. 19547c)

V.R.Klokman他1名; Radiokhimiya 1, 26-31(1959) c.f.C.  
A.52, 17928d.

数種の硝酸塩系における液相と固相間における  $\text{Ra}$  或は  $\text{ThX}$  の結晶化係数  $D$  を決定した。資料は正確であつた。次の系において出発温度における  $D$  の値は次のとおりである。 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 - (\text{ThX})(\text{NO}_3)_2 - \text{LiNO}_3$  ( $323^\circ$ ) 0.12 :  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 - (\text{ThX})(\text{NO}_3)_2 - \text{NaNO}_3$  ( $323 - 506^\circ$ ) 0.29 :  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 - \text{Ra}(\text{NO}_3)_2 - \text{KNO}_3$  ( $256^\circ$ ) 0.44 :  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 - (\text{ThX})(\text{NO}_3)_2 - \text{LiNO}_3$  ( $323^\circ$ ) 0.30 :  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 - \text{Ra}(\text{NO}_3)_2 - \text{NaNO}_3$  ( $310^\circ$ ) 0.45 :  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 - (\text{ThX})(\text{NO}_3)_2 - \text{KNO}_3$  ( $330 - 421^\circ$ ) 0.52 アルカリ金属として  $\text{Li} \cdot \text{Na} \cdot \text{K}$  といろいろ変化させた時  $D$  は規則的に増大し、液相中へ巨大組成の錯イオンの形であることが結論される。

#### $\text{ThF}_4$ の溶融基本系 1. $\text{ThF}_4 - \text{NaCl} - \text{KCl}$ 系 (C.A. 19547g)

V.S. Emel'yanov 他1名; Soviet J. At. Energy (English Translation) 1, № 4 (Pub. in J. Nuclear Energy 4, 475-82) (1957); At. Energy. (U.S.S.R.) 1, № 4, 107 (1956)

この研究は熱分析と X-解析で行つた。Ar 雰囲気で行なつた。 $\text{NaCl} - \text{ThF}_4$

系は共晶型(712°でThF<sub>4</sub>の52mol%)で固体状態で完全に混合しない。三分系の(1NaCl:1KCl)-ThF<sub>4</sub>について直線にそつて、多熱部分を取った時、共晶の線の最少は626°でThF<sub>4</sub>の12.6mol%にある。

### ThF<sub>4</sub> の溶融基本系Ⅱ. (C.A. 19547b)

V. S. Emel'yanov 他1名; Soviet J. At. Energy (English Translation) 1, № 5, (Pub. in J. Nuclear Energy 5, 108-14) (1957); At. Energy (U.S.S.R.) 1, № 5, 80 (1956)

NaF-ThF<sub>4</sub>系の状態図は4化学的化合物を作る。Na<sub>4</sub>ThF<sub>8</sub>, α-Na<sub>2</sub>ThF<sub>6</sub>, β-Na<sub>2</sub>ThF<sub>6</sub>, NaThF<sub>5</sub>, NaTh<sub>2</sub>F<sub>9</sub>, KF-ThF<sub>4</sub>系では6ヶの化学的化合物K<sub>5</sub>ThF<sub>9</sub>, K<sub>3</sub>ThF<sub>7</sub>, K<sub>3</sub>Th<sub>2</sub>F<sub>11</sub>, KThF<sub>5</sub>, KTh<sub>2</sub>F<sub>9</sub>, KTh<sub>6</sub>F<sub>25</sub>をつくる。三分系NaF-KF-ThF<sub>4</sub>, NaF-Na<sub>2</sub>ThF<sub>6</sub>-KThF<sub>5</sub>-KFの範囲を研究した。新しい化合物NaK(ThF<sub>6</sub>)が見出されその構造を決定した。それは六角格子でa<sub>1</sub>=6.3±0.01, a<sub>3</sub>=7.88±0.02 KXである。space group D<sub>3h</sub><sup>3</sup>-C<sub>62m</sub>に属し、単位cellは2molである。NaF-KThF<sub>5</sub>系の多熱部分は収縮される。

### UN, UO<sub>2</sub>, UO<sub>2</sub>, ThO<sub>2</sub>, ThO<sub>2</sub>, の熱膨脹 (C.A. 19551i)

Charles P. Kemper 他1名; J. Chem. Phys. 30, 1524-6 (1959)

X-線回折法を用いた。26-1000°の線熱膨脹係数の値( $\alpha \times 10^6/\text{degree}$ は, UN, 8.61; UO<sub>2</sub>, 10.52; UO<sub>2</sub> ThO<sub>2</sub>, 10.18; ThO<sub>2</sub>, 9.32である。UO<sub>2</sub>・ThO<sub>2</sub>の格子はZenの方法(C.A. 51, 7793d)により計算して観測した。固溶体を示し、温度の上昇に従つて、理想からはずれてくる。

### UF<sub>6</sub>蒸気の回収 (C.A. 19598c)

J. L. Powell 他2名; Ind. Eng. Chem. 51, 959-20 (1959)  
green salt 75-99% UF<sub>6</sub> (UO<sub>2</sub> F<sub>2</sub>とUO<sub>2</sub>で100%)の流動床で  
400°にてUF<sub>6</sub>を吸着させ事を、実験室的乃至中間実験次いで工業的規模において行つた。このプラントは、UF<sub>6</sub>から発生するgasの25-95Cu ft/minでO,

N, HF, F, を含みUF<sub>6</sub>の痕跡は連続的に 11-16 lb/sq in. abs. で流動度中導入される。回収率はHFとFにより影響をうけない後者は最高床面を減少する。吸着のFの量は green salt の含有Oによつて増加する。回収係数は 16% UF<sub>6</sub>と 12% Fを含む混合 gas から 99% 以上である。

#### Uから Th の分離 (C.A. 19618i)

Geo. E. Boyd. 他2名; U.S.2,898,185, Aug. 4, 1959.

高濃度Uから微量のThを分離するのに陽イオン交換樹脂を用いた。Th( $10^{-3}$ - $10^{-7}$  M)は 0.22M UO<sub>2</sub><sup>++</sup> 溶液から、Uによつて置き換えられた陽イオンにおいて methylenesulfonic acid-type の樹脂の 1% を用いてバッヂ法により分離された。各々の場合に Th の回収は 95% 以上であつた。カラムは H<sup>+</sup> 形で、 $6.82 \times 10^{-11}$  M Th と 硝酸ウラニール水和物の M の 5 ℥ の溶液から sulfonated phenol-HCHO 樹脂で分離し、Th の 57.3% の回収率を与えた。Uは 0.6 NH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の 6 ℥ で溶離し、Th は 0.5 MH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の 4 ℥ で溶離した。

#### U-oxy formate の新しい製造法 (C.A. 19656i)

Balaram Sahoo 他1名; J. Indian Chem. Soc. 36, 135-6 (1959); cf. C.A. 53, 3961i

アルコールの存在なしで uranyl formate と HCOOH の光線による化学反応は UO(HCOO)<sub>2</sub> · 1.5H<sub>2</sub>O を生成する。アルコールの存在しないで 12-15 時間、日光にさらした後反応が明白に現われないがその後、低圧蒸溜生成物が定量的に uram oxyformate を生成する。

#### ポンベ還元により UF<sub>4</sub> から金属を製造する熱的条件 (C.A. 19755f)

Kenneth O. Beatty, Jr., 他1名; U.S. At. Energy Comm. NLC-771, 33pp (1959)

通常の同位元素を含む U 金属と溶融 MgF<sub>2</sub> の形式で製造する場合、高純度 UF<sub>4</sub> を Mg でバッヂ式ポンベ還元によつた。U沈降物と表面に浮ぶスラグは固化し、冷却してから、機械的に分離する。予熱、反応還元の反応周期の熱的、熱力学的条件について述べている。

## UとThの製造 (C.A. 19757e)

G.Wirths ; Metall 13, 621-5 (1959)

純UとThの密度；濃縮と製造について述べている。

これらの金属の性質の簡単な記述を含んでいる。15文献。

## ウラニウム (C.A. 19825i)

Rupert H.Myers ; Can. 576, 437, May. 26, 1959

UO<sub>2</sub>とMgの混合物に10~15% (重量) のアルカリ土類塩化物を加えて、自然に燃焼するUの生成を防ぐ。UO<sub>2</sub> 27.0, Mg 5.3, MgCl<sub>2</sub> 4.0 (重量) を混合し、不活性雰囲気中で加熱する。温度は1200°に上昇さす。U粒子の生成が進行する。

冷却後反応生成物はMg化合物を除くために20% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液で浸漬する。湿つたUの玉は乾燥アセトンで洗浄し、乾燥する。

## 高温におけるUO<sub>2</sub>, U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> およびUO<sub>3</sub> の熱容量 (C.A. 21119c)

M.M. Popon 他2名; Zhur. Neorg. Khim. 3, 1734-7 (1958)

ウラン酸化物の真熱容量を直接加熱法および連続加熱法によって測定する。(C.A. 47, 6240c参照) 热容量の温度変化は次式によつてあたえられる。

$$UO_2 \text{ ( } 160-603^\circ \text{ ) } \dots Cp = 15.29 + 1.716 \times 10^{-2} T - 1.41 \times 10^{-5} T^2$$

$$U_3O_8 \text{ ( } 100-320^\circ \text{ ) } \dots Cp = 53.51 + 8.99 \times 10^{-2} T - 1.279 \times 10^{-4} T^2$$

$$\text{ " ( } 400-600^\circ \text{ ) } \dots Cp = 64.25 + 1.582 \times 10^{-2} T$$

$$UO_3 \text{ ( } 119-400^\circ \text{ ) } \dots Cp = 20.12 + 1.15 \times 10^{-2} T - 4.36 \times 10^{-6} T^2.$$

## 希土類金属の分離 (C.A. 22798b)

Werner Fisher ; Ger. 961, 978, Apr. 18, 1957

ドイツ特許957478に追加。(C.A. 53, 5608b参照)

希土類金属酸化物の約300g/lを含むHNO<sub>3</sub>溶液と少量の過剰HNO<sub>3</sub>およびLiNO<sub>3</sub>の飽和溶液をその容積の3~7倍量の2-ethylhexanal, PhCHOまたはfurfuralとcyclohexanoneの混合物で振とうする。分離効果は主特許におけるpentanoneで得られた結果とほぼ同じである。

A HNO<sub>3</sub> soln contg about 300g/l of rare earth

metal oxides and a slight excess of  $\text{HNO}_3$  as well as the soty concn of  $\text{LiNO}_3$  in shaken with 3~7 times of its vol of 2 ethylhexanal PhCHO or a mixt of furfural and cyclohexanone. The sepn effects are somewhat the same as those oftained with pentanone in the main patent

## 7. ハロゲン

### $\text{SF}_6$ (C.A. 117 h)

Eugene H Man ; U.S. 2,904,476 Sept. 15, 1959

$\text{SF}_6$  を  $\text{SF}_4 : \text{HF}$  の mol 比 1.2 より 10 : 1 までの混合液を電解してつくつた。cell voltage 25~50V, 温度 20° 以下, 電極は Ni, ガスは主に  $\text{SF}_4$  と  $\text{SF}_6$  でその他不純物として  $\text{SOF}_4$ ,  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{SOF}_2$ , H,  $\text{CO}_2$  が入る。 $\text{SF}_6$  は蒸溜かアルカリ溶液により分離した。

### Benzol fluoride と benzensulfonyl fluoride

による無機化合物の製造 (C.A. 142 c)

Fritz Seel 外 2 名; Chem Ber 92, 2117~22 (1959)

S, P, S の F-誘導体を  $\text{B}_2\text{F}$  により相当する塩化物からつくつた。 $\text{PCl}_5$  を特別容器で 5.5 mol equiv の  $\text{B}_2\text{F}$  と処理して m.p. -93.8° b.p. -84.6° の  $\text{PF}_5$  を得た。 $\text{PCl}_3$  より m.p. -151° b.p. -101° の  $\text{PF}_3$ , 中間の  $\text{PCl}_2\text{F}$  b.p. 13.9° と  $\text{PClF}_2$  b.p. -47.3°C を得た。

$\text{POCl}_3$  より  $\text{POCl}_2\text{F}$  b.p. 52.9°,  $\text{POClF}_2$ , b.p. 3.1°C を得た。

$\text{MeSiCl}_3$  と 6 mol equiv の  $\text{BzF}$  を  $1/2 \text{SbCl}_5 / 50 \text{g mix.}$  を加えて 40~5° に加熱すると  $\text{MeSiF}_3$  m.p. -72.8°C, b.p. -30.2° を得た。

$\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$  と 2.5 mol equiv の  $\text{BzF}$  を, 100~30° でゆつくり加熱し生成物を注意深く分離すると  $\text{S}_2\text{O}_5\text{F}_2$  b.p. 51°C が 40~50% 得られ, これは冰水

で容易に加水分解し  $\text{FSO}_3\text{H}$  となる。又  $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$  と 3 mol equivs の  $\text{B}_2\text{F}$  を 150~70°C で 3 時間加熱すると、 $\text{S}_2\text{O}_5\text{ClF}$  40% がえられる。b.p. 98~100°

**bis (trifluoromethylthio) mercury の合成と性質 (C.A. 142e)**

E.H. Man 他 2 名; J. Am. Chem. Soc. 81, 3575~7 (1959)

$\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$  を  $\text{CS}_2$  と  $\text{HgF}_2$  より 250°C でつくつた。収量 72%。(\*)

**金属ハライド II. 高温, 高压における水素とアルカリ金属の反応 (C.A. 143c)**

S. Landa 他 4 名 Collection Czechoslov. Chem. Commun. 24, 2037~40 (1959)

**沃素のエントロピー熱容量 (13~327°K) 昇華熱 (C.A. 2917e)**

D.A. Shirley 外 1 名; J. Am. Chem. Soc. 81, 4778~9 (1959)

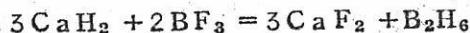
I の熱容量を 13~327°K の範囲で測定した。 $C_p$ ,  $S^\circ$ ,  $-(H^\circ - H_0^\circ)/T$  および  $(H^\circ - H_0^\circ)/T$  等の熱力学的性質が表示されている。298.15°K における固体のエントロピーは 27.76 cal/deg mole. 0°K における昇華熱  $\Delta H_0^\circ = 15.658$  cal/mole. 298.15°K においては 14.922 cal/mole.

**$\text{CaH}_2$  による  $\text{BF}_3$  の還元 (C.A. 21317g)**

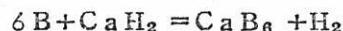
Paul Hagenmuller 他 1 名; Compt. rend. 249, 114~16 (1959)

$\text{CaH}_2$  による  $\text{BF}_3$  の還元を高温で調べた。

225~300°C で Hurd の反応



が確認された。300~700°C では B の水素化合物はすべて分解する。すなわち  $3\text{CaH}_2 + 2\text{BF}_3 = 3\text{CaF}_2 + 2\text{B} + 3\text{H}_2$ 。700°C 以上では次の反応により少量の  $\text{CaB}_6$  を生ずる。



この還元反応はBの析出を300°Cで開始させる新しい方法であり、この温度は高温電解過程におけるよりも低温である。

### 8. 耐火物，硝子，slag

#### PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系のガラス (C.A. 845 b)

S.Kumar ; Central Glass & Ceram Research Inst.

Bull.(India) 6, 13-22(1959)

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlPO<sub>4</sub>, PbO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系はガラスをつくりない。PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>はPbO 65wt%以下のガラスをつくる。

PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlPO<sub>4</sub>はAlPO<sub>4</sub>が33mol%以下の時ガラスをつくる。

1:1のPbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ガラスはたとえFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が0.25wt%入っていても無色で、非常に堅牢で変形温度が低い。

#### ガラス工業におけるMo金属の使用 (C.A. 845 c)

Kaswant Kastellaum; Glas-Email-Keramo-Tech. 10,

356-9(1959)

ガラス工業にMo電極を用いると溶融ガラスによる腐蝕の強さ、電導度の良いこと、Mo酸化物による着色のないことなどのために非常に良好である。

#### リーダー石灰シリカガラスの粘度、表面張力に及ぼすTiO<sub>2</sub>の影響 (C.A. 845 d)

Atma Ram 他2名; Central Glass & Ceram Research

Inst. Bull.(India) 6, 3-12(1959)

TiO<sub>2</sub>によるSiO<sub>2</sub>の代用は高温で粘度を低下させるが、800°Cでは全然影響しない。軟下温度と徐冷温度は、TiO<sub>2</sub>增加と共に昇る。TiO<sub>2</sub>のSiO<sub>2</sub>置換は表面張力に関しては余り影響を与えない。

溶融ガラスとその電気化学的性質による貴金属の又レの補正 (C.A. 848b)

Adolf Dietzel 他1名; Glastech Ber. 32, 357-61(1958)

純Pt, Rh, Au, 7種のPt/Rh合金, Pt/Au(5%Au)合金, 2つのPt-Be合金とNa-Caシリケートガスとの接触角を空気又はN<sub>2</sub>中で840-1000°Cで測定している。(\*)

SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>Oの溶融一  
キヤスス耐火物中の分光的定量 (C.A. 850c)

Chuzo Matsumoto 他1名; Bunseki Kagaku 7, 751-7(1958)

試料をB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>と共に溶融し, これを粉碎し黒鉛粒子とませ,

80,000lbs/in<sup>2</sup>で電極をつくる。これを連続記録して分析する。

Li 4972A Si 2516A Al 3082A Zr 3345A

Fe 2714A Ti 3349A Na 5890A

標準偏差 2~5%

半溶融ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 製品 (C.A. 853h)

Karl H. Sandmeyer; U.S. 2,903,373 Sep. 8, 1959

ZrO<sub>2</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>これに1-2.5%Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>と0.1-0.5%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を加える。ZrO<sub>2</sub>は99%以上。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はA-1級White 鉱製品には10~20%SiO<sub>2</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:ZrO<sub>2</sub>=約5:4を含む。(\*)

溶融石英の電気伝導度 (C.A. 1039h)

M.B. Panish; J.Phys. Chem. 63, 1337(1959)

不純物としてTi 0.03%, Zr 0.01%, Al 0.001%, 10ppm, Mg 5ppm, B, Na, Ca各1ppm以下を含むSiO<sub>2</sub>を使用した。1500~2700°Cにおいて図式により測定値を得ている。電導度は10<sup>-4</sup>~10<sup>-5</sup> ohm<sup>-1</sup>, cm<sup>-1</sup>である。脱ガス中において、吸着水の放出により電導度の減少することが認められた。

## $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5-\text{CaO}\cdot\text{MgOZSiO}_2-\text{SiO}_2$ 系の相関係

(C.A. 1054i)

Toshiyuki Sata ; Bull. Chem. Soc. Japan. 32, 105

(1959)

$3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5-\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{ZSiO}_2-\text{SiO}_2$  の三成分系及び  $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5-\text{CaO}\cdot\text{MgOZSiO}_2$  の二成分系について急冷法によつて測定している。

## 原子炉材料の高温熱力学 (C.A. 1056d)

R.J. Ackermann 外1名; Proc. U.N. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, 2nd, Geneva 28, 180(1958)

$\text{Al}$ ,  $\text{Be}$ ,  $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_3$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{Pu}$ ,  $\text{Ta}$ ,  $\text{Th}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{U}$ ,  $\text{Zr}$ などの気体化合物並びに  $\text{Al}_2\text{O}$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{HfO}-\text{HfO}_2$ ,  $\text{PuO}$ ,  $\text{PuO}_2$ ,  $\text{TaO}$ ,  $\text{TaO}_2$ ,  $\text{ThO}$ ;  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{UO}_2$ ,  $\text{ZrO}$  及び  $\text{ZrO}_2$  などの酸化物の生成遊離エネルギーを求め, 更に  $\text{Al}_4\text{C}_3$ ,  $\text{Be}_2\text{C}$ ,  $\text{MoC}$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}$ ,  $\text{NbC}$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{TaC}$ ,  $\text{ThC}_2$ ,  $\text{ThC}$ ,  $\text{WC}$ ,  $\text{UC}_2$  及び  $\text{ZrC}$  などの標準生成遊離エネルギーを示している。

## $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系における $\beta-\text{Al}_2\text{O}_3$ の役割 (C.A. 1151a)

Liberto de Pablo-Galan 外1名; J. Am. Ceram. Soc. 42, 491(1959)

$\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系における  $\beta-\text{Al}_2\text{O}_3$  は現在明らかなものと信ぜられているものであり, その安定化合物は  $\text{Na}_2\text{O}-11\text{Al}_2\text{O}_3$  なる構造を持つている。焼結法及び急冷法によつて詳細な研究が行なわれ, 新しく改訂された状態図が作られた。

## $\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 系における反応 (C.A. 1151b)

Don E. Harrison 他1名; J. Am. Ceram. Soc. 42, 487(1959)

$\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  系において 100%  $\text{TiO}_2$  と  $\text{TiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  の組成領域において存在する化合物は  $\text{TiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  (I) と  $5\text{TiO}_2 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$  (II) の2つである。(I) は相当高い膨張係数  $122 \times 10^{-7}$  を持ち, 1400°C以上では  $\text{P}_2\text{O}_5$  を失なつて溶融

と分解の起ることが確認された。IIIは $3.6.8 \times 10^{-4}$  の膨張係数を持ち、 $1260 \pm 3^\circ$  で溶融してガラスになり、それは常温においても明らかに相当量が残留することが認められ、しかも高い赤外線吸収能をもつ。

#### $\text{Na}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ 系の相平衡 (C.A. 1151c)

M.W. Shafer 他1名; J. Am. Ceram. Soc. 42, 482(1959)

$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$  系において融点 $992^\circ$  の $3\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$  ,  $1412^\circ$  の $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$  ( $\text{NaNbO}_3$ ) ,  $1265^\circ$  附近の $\text{Na}_2\text{O}\cdot 4\text{Nb}_2\text{O}_5$  ,  $1275^\circ$  附近の $\text{Na}_2\text{O}\cdot 0.7\text{Nb}_2\text{O}_5$  ,  $1290^\circ$  附近の $\text{Na}_2\text{O}\cdot 10\text{Nb}_2\text{O}_5$  などを含む化合物が発見された。

#### 溶融スラグ中の鉛酸化物 (C.A. 1202h)

T.C.M. Pillary 他1名; Indian Mining J. 5, Spec. Issue, 238(1957)

$\text{PbO}\cdot\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  ,  $\text{PbO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$  及び $\text{PbO}\cdot\text{ZnO}\cdot\text{SiO}_2$  の三成分系,  $\text{CaO}\cdot\text{ZnO}\cdot\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$  四成分系などの溶融スラグ中の $\text{PbO}$  の活量を $1000\sim 1200^\circ\text{C}$  において求めている。 $\text{SiO}_2$  のモル分率一定の状態において、本測定の組成範囲内においては $\text{CaO}$  及び $\text{MgO}$  はその活量係数を高くする。然し $\text{ZnO}$  は $\text{SiO}_2$  含量の低い時には活量係数を高くし、 $\text{SiO}_2$  含量の高い時にはそれを低下させる。上記混合塩中の $\text{PbO}$  の部分分子溶解熱の概略値も求められている。これらの作用模型は珪酸塩類の理想混合物及び $\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$  ,  $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  ,  $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$  ,  $\text{ZnO}\cdot\text{SiO}_2$  などの二成分系混合塩の生成遊離エネルギーの観点より解析された。それらの結果は鉛の鼓風炉と関連して論じられている。

#### 溶融スラグの粒状化 (C.A. 1234i)

Hermann Holtey ; Ger. 965,021, May 29(1957)

溶融スラグの大量の粒状化を短時間に行なう。例えば Siemans Martin 炉から出るスラグをタップ口より粒状化に必要な水(スラグの約10倍量)を入れた直立円筒へのヒッパーへ流す。水面下でスラグの流れにむけて水の噴流を当てる。これによつて爆発性のガスの発生は防止される。

### 溶融シリカの粘度 (C.A. 1960)

James F. Bacon 他1名; J. appl. Phys. 30, 1470-1 (1959)

粘度測定の counter balanced sphere 法を改良して 2050~2350° で  
溶融石英のデータをうるようした。

### 炭化珪素 (C.A. 2053)

Hubert Frank 他1名; U.S. 2,908,553, Oct. 13, 1959

電気抵抗炉で SiC を製造する際に砂と炭素の出発混合物に 0.3~2.0% の B, T, Zr の酸化物を加えると、出来た SiC は突然酸化をうけることの敏感性を示さなくなる。(耐火物をつくるとき 900~1500° に加熱するときに)

### 放射性同位元素使用による開放炉床炉修復強度の研究 (C.A. 2107)

A.M. Skrebtsov 他1名; Ogneupory 24, № 8 371-6

開放炉床裏打ち侵蝕速度の研究が指示剤として P<sup>32</sup> を用いて行われ。加熱修復が 500° 立方呎/時間のコークス炉瓦斯消費で行われるとき 強度最大であることが示された。加熱裏付に対しては、炉温度を 1400° にあげることによりその修復部の強度を減少した。

### ジルコニアの安定化 (C.A. 2686)

Eugene Ryshevitch; U.S. 2,910,371, Oct. 27, 1959

適当な等軸晶系の酸化物、例えば MgO, CaO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及び CeO<sub>2</sub> と合金化することによつて、 ZrO<sub>2</sub> の安定化をはかる通常の方法と対照的に例えば MgF<sub>2</sub> と (或は) CaF<sub>2</sub> のような対応する弗化物を加えて、高温燃焼炉でやいてつくる。(\*)

### 高温シャフト炉の裏うち (C.A. 2686)

Badische anilin & Soda Fabrik Akt.-ges.; Ger. 970,

402 Sept. 18, 1958

抄録なし。

### 電気加熱要素に対する窯業的密封 (C.A. 2688)

Wm. C. Stetson ; U.S. 2,908,580, Oct. 13, 1959

カオリン 28,  $\text{SiO}_2$  27, 硅酸ジルコニウム 37, 硅酸ソーダ 0.7,  $\text{CaCO}_3$  2.6 及び  $\text{B}_2\text{O}_3$  5.1 % の混合物が便宜な方法でつくられ < 1800°F に加熱される。冷却した窯業物質は電気加熱要素と組合される。1800°Fまで膨脹し, 2000°Fでとてよい電気絶縁物をあたえるガラス様の密封となる。

### 安定な金属炭火物及び塗化物による被覆黒鉛

(C.A. 2688)

David H Gurinsky ; U.S. 2,910,379, Oct. 27, 1959

$\text{ZrC} + \text{ZrN}$  は液体の  $\text{Bi}$  又は  $\text{Pb}$ ,  $\text{Bi}$  共融物で溶融状態で  $\text{ZrC}$  を含む物質が黒鉛容器に約 100 時間入れられるとき黒鉛の表面に  $\text{ZrC} + \text{ZrN}$  が形成される。 $\text{ZrC} - \text{ZrN}$  被覆は密着よく保護性がある。U と他の核反応物質の反応を炭化物を生じたり reactor 芯の黒鉛表面へ吸収されるのを防ぐ。同様な被覆が  $\text{Ti}$  又は  $\text{Hf}$  でもつくられる。

### KF 溶融から $\text{BaTiO}_3$ 結晶の成長 (C.A. 2862d)

R.C. Devries ; J.Am.Ceram.Soc. 42, 547~58(1959)

KF から成長する板状  $\text{BaTiO}_3$  結晶の大きさと完成は双晶の存在による。双晶化した結晶の生成は冷却速度とある種の不純物の存在によつて影響される。

### 金属と接触している溶融スラグ中の酸化クロムの溶解度

(C.A. 54, 4294a)

O.A. Esin 他1名; Izvest. Vysshikh Ucheb. Zavedenii, Chernaya Met. 1958, №11, 1957, №12, 71.

溶融スラグ  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$  へのクロム酸化物の溶解の研究に (3~20% Cr を含有する合金液が存在するときに) 起電力法が使用できることが示された。 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の活量はほぼ Henry の法則に従う。 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の溶解度は金属とスラグの組成が変化しても殆んど変化しない。 $\text{CrO}$  の平衡度は酸性スラグでも塩基性スラグでもかなり大きい。 $\text{CrO}$  の含有量は金属中の Cr % の増大と塩基度の減少につ

れて増大する。

1600° および 1700° における  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系スラグ中の珪酸の活量 (C.A. 54, 4294c)

Frederick C. Langenberg 他1名; Trans. AIME, 215, 958-62(1958)

スラグとC—飽和Fe間のSiの分配について 1600° および 1700° における新しい資料が提出された。これはさきに刊行された資料と組合せることによつて,  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系の広い組成範囲における  $\text{SiO}_2$  の活量の決定に使用できるものである。15文献。

鉄溶鉱炉津の基本成分系の活力Ⅱ.  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  系のアルミナの活量の測定

Koji Sanbongi; Sci. Repts. Research Insts., Tohoku Univ Ser. A 11, 339-51(1959)

C.A. 53, 21512e 以下の電池; Fe, Al(C飽和)/基準スラグ//CまたはMgO/試料スラグ//Fe, Al(C飽和)の起電力を 1630° で測定した。基準スラグの成分は  $\text{CaO} 4.2$ ,  $\text{SiO}_2 2.2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 53.7\%$ 。起電力は  $\text{CaO}$  と共に強く増大しその後に減少してゆく。一定の系列では  $2\text{CaO}, \text{SiO}_2$  の液相線の近くで起電力の急な増大が見られる。標準状態としては 1630° の固体  $\text{Al}_2\text{O}_3$  をえらび、スラグ中の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の活量は  $E = (RT/6F) \ln a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  から計算した。 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  3成分系座標上に等活量線を引いた。 $\text{CaO}-\text{SiO}_2$  系の  $2\text{CaO}, \text{SiO}_2$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を結ぶ直線よりうえの部分における系統的, 等活量線が得られた。これはスラグ中のアルミナ陰イオン種が場所によつて異つているためであろう。最もありそうな陰イオン種とその安定さを論じた。

高アルミナスラグの生成熱 (C.A. 54, 4294h)

V.V. Mikhailov 他2名; Trudy Ural. Politekhn. Inst. im. S.M. Kirova 1957, №67, 114-23.

$\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}$  系を調べた。  $\text{Al}_2\text{O}_3 > 37$ ;  $\text{CaO} 3.5-4.2$ .

48%のスラグで3成分系のもの12とガレナイト( $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ )に対応するスラグ3種、およびCaのアルミニ酸塩( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ と $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ )をカロリメーターを用いて研究した。スラグ(3gr)は0.8gの樺炭と一定の温度の空気中で混合され、O-ポンプに入れる。生成物を岩石学的に調べる。 $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ は硬度5.5、比重2.957、で小さい粒子の樹脂状結晶である。この生成物はラルナイト( $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ )である。

合成 $\text{CaSiO}_3$ は硬度5.5で比重2.842; 細長いセンイ状の粒子が放射状の角柱構造をしており、柱状結晶が巢のように入り組んでいるものを随伴している。 $\text{CaSiO}_3$ は高温変態型の偽六方の偽珪灰石である。 $\text{SiO}_2 \leq 10$ と $\text{CaO} 35 \sim 47\%$ を含有するスラグについては生成熱は $43 \sim 65\text{Kcal/Kg}$ : 通常の鼓風炉の硅酸塩スラグの生成熱は $100 \sim 140\text{Kcal/Kg}$ 。 $\text{Al}_2\text{O}_3 62$ ,  $\text{CaO} 35$ ,  $\text{SiO}_2 3\%$ を含有する。スラグでは主要な相は $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ の中に僅かばかりゲーレナイト( $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ )がうすい角柱として入っているものであつた。高アルミナ質スラグの生成熱は( $q = 1.1\text{CaO} + \text{SiO}_2$ ) $\text{Kcal/Kg}$ .なる式で計算できる。 $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ と云うのはそのスラグ中でのこの成分のパーセンテージである。この式はボーキサイトと $\text{SiO}_2 \leq 10$ および $\text{CaO} 35 \sim 48\%$ を含有するスラグに推奨される。

#### マルチン鋅の濃度(C.A.54, 4293h)

S.V.Shtengel'meier 他1名; Izvest. Vysshikh Ucheb. Zagedenii, Chernaya Met. 1958, №11, 23-8

スラグの塩基度( $\text{CaO/SiO}_2$ )とそれに含有されているMgOの量がスラグの粘性におよぼす影響が $1450 \sim 1600^\circ$ で研究された。その結果 $\text{CaO/SiO}_2$ が2.2まで増大する間、粘性は低下してゆくが、さらにこの比が増大すると粘性がいくらくか増大することが明らかとなつた。MgO含有量の増大につれて塩基度一定であればスラグの粘性は増大する。EsinとGel'd, Fizicheskaya Khimiya Pirometallurgicheskih Prosesov, Metallurgizdat 1954, pt. II 参照。

#### 硼酸ガラスの電子顕微鏡による研究(C.A.54, 5029h)

J.Krogh-Moe; Arkiv Kem i 14, 1-10(1959)(in English).

$\text{Li}_2\text{O}$ を5, 10, 15および20 mol% 含有する硼酸リチウムガラスおよび純粋な $\text{B}_2\text{O}_3$ ガラスをレプリカ法によつて電子顕微鏡で研究した。熱履歴が電子顕微鏡図に大きい影響を有していることが判明した。肉眼でにごつて見えるよりも前に顕微鏡像中で失透の第一段階が見られる。酸化物10 mole% またはそれ以下を含有するものはせまい温度範囲で2液相にわかれようである。

### 硼酸ガラスの電子顕微鏡写真と内部構造 (C.A. 54, 5030g)

Muneo Watanabe 他2名; J. Am. Ceram. Soc. 42, 593-9  
(1959)

2種類の硼珪酸ガラスを数時間各種温度で熱処理したあとで、酸や熱 $\text{H}_2\text{O}$ で腐蝕して、電子顕微鏡で見る。これらのガラスには硼酸アルカリと $\text{SiO}_2$ ガラスからなる微細相がある。その大きさは保持時間と温度と共に増大する。

### 鋼溶解炉のアーチに用いる電極冷却用絶縁材としての耐火コンクリート (C.A. 19629h)

S.A. Zhikharevich 他2名; Ogneupory 24, 309-19(1959)

440mm電極の周りに高純度アルミナの45mm円筒状層をコンクリートする。冷却室から分離し、燃焼しない断熱材を効果的に用いて防止する。ヤメントの組成は、主として $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ であるが、5~8%の $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (チョークー $\text{Al}_2\text{O}_3$ )の混合でその比は、28-72, 25-75, 22-78で、ブリケットとし、1470°で6 hrs. 焼成し、 $4900/\text{cm}^2$ に粉碎して製造される)を含む。それぞれ1260°, 1745°, 1775°に耐える。代表的な組成は $\text{SiO}_2$  0.4,  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$  75.2,  $\text{CaO}$  23.8,  $\text{MgO}$  0.10,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0.45, である。コンクリートは8:92の比で85% $\text{Al}_2\text{O}_3$ の水泥でつくる。その物理的な性質は、耐圧強度 $170\sim280\text{ kg/cm}^2$ , 1650°での収縮3.3~4.2%, 2kgの荷重軟化点は1460~1560°, 熱膨脹係数は $0.96 \times 10^{-5}$ , 電気抵抗の対数(Chiocchetti and Heary.C.A. 47, 7750c)は700~1400°の範囲で6.8~3.6である。 $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ での耐火物での構成物の実際アーチにおける4点の抜取試験を行つた。その結果、クロマトフは62回に対し、本試験は86回の加熱使用である。

### 電解質ソルトバス (C.A. 19643c)

Metran ; Fr. 1, 139, 067. June 25, 1957

改良電解質ソルトバスについて述べた。一般式 $M_2O \cdot XB_2O_3$  のアルカリ・硼酸で $M$ はアルカリ金属、例えばNaを用いる。電解質を通じて $B_2O_3 : M_2O$  のモル比は2以上で大体2.5~1.2、最適の流動性について述べている。

### SiC抵抗体とその応用 I. II. (C.A. 20932b)

Edward Macer ; Ind. Heating 26, 896-904, 920, 1335~42(1959)

SiC加熱抵抗体の特性、測定法、および実験炉用、製造炉用として用いる場合の装置の組立て、取扱い方に関する総説。

### 無機ガラスの誘電損失の性質 (C.A. 20984g)

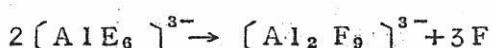
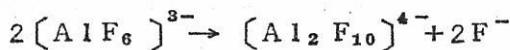
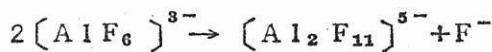
V.P.Petrosyan ; Izvest. Akad. Nauk Armyan. S.S.R., Khim. Nauki 12, 81-90(1959)

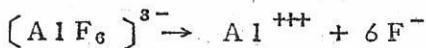
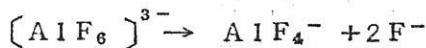
磷酸塩ガラスの $10^3$ ,  $10^4$ ,  $2 \times 10^6$  cycles/sec における $\tan \delta$ および $\epsilon$ の温度依存性を8.5~450°Kにわたる温度範囲で調べた。誘電損失角の温度に無関係の領域を  $\tan \delta = U(T)$  で示される曲線から求めた。この現象はガラス中におけるイオンの振動と電磁エネルギーの射出によるものである。

### 溶融クリオライトの構造 (C.A. 21112b)

J.Brynestad 他2名; Z.Elektrochem. 63, 707-12(1959)

$NaF-AlF_3$  系の液相線の $3NaF + AlF_3$  なる組成における水平接線から化合物(クリオライト)は溶融に際し、一部分解することが示される。イオンの完全不溶解性を仮定して、次のような分解模型に対する計算を行つた。





最初の4種のモデルは否定され、それ以下のモデルにもつとも可能性があるとされ、  
平衡恒数の計算値は0.06である。

### 焼結温度における $\text{Li}_2\text{O}$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{SiO}_2$ および $\text{CaO}$ 間の反応

#### III. $\text{Li}_2\text{O}$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ および $\text{SiO}_2$ 間の反応

(C.A. 21334a)

E.I. Maslova 他1名; Izvest. Silir. Otdel. Akad. Nauk.

S.S.S.R., 1958 №8, 71-82

C.A. 53, 6858d 参照

900~1000°において  $\text{Li}_2\text{O}$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Li}$  metasilicate と  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Li}$  aluminate と  $\text{SiO}_2$  の間に、エネルギー変化を生ずる反応がおこる。反応が等モル比の割合でおこるならば3種の反応はすべて eucryptite 型の  $\text{Li}$  aluminosilicate を生成する。この反応の化学的性質は  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  および  $\text{SiO}_2$  間に見られる反応の性質と類似している。ただし,  $\text{Li}$  を含む混合物系では  $\text{Na}$  系にくらべて高温を必要とする。

### 自動電弧溶接 (C.A. 21585b)

Francois G. Danhier ; U.S. 2,900,484, Aug. 18, 1959

不銹鋼の自動溶接に際して 40% 以下の  $\text{CO}_2$  と 60% 以上の N を含むガスを遮蔽層として用いれば好結果が得られる。この条件では溶接金属の炭素增加は無視することができる。

### 珪酸, 硼酸, 横酸の各鉛塩からなる二成分系ガラスの軟化温度と徐冷温度の間における粘度 (C.A. 22799a)

B.A. Pospelov ; Zhur. Fiz. Khim. 33, 543-6 (1959)

著者の従来行っていた方法 (C.A. 50, 11632g 参照) の改良が行われ、結果

の再現性が向上した。

試料ガラスはすべて、 $PbO$  35および45モル%を含み、 $PbO-SiO_2$  系では162~278°Cで、 $PbO-P_2O_5$  系では375~483°Cで粘度測定を行い、粘度-温度関係から流动の活性化エネルギーを計算した。(\*)

### 軟化温度と徐冷温度の間におけるガラスの粘度

#### III. ガラスの粘度と組成の関係 (C.A. 22802f)

B.A. Pospelov ; Zhur. Fiz. Khim. 33, 547-9(1959)

$Na_2Si_2O_5$  と  $PbSiO_3$  のガラスに  $Na_2O$ ,  $PbO$  および  $SiO_2$  を加えた場合ガラスの液相温度以上で  $Na_2$ ,  $Si_2O_5$  の組成をもつガラスがもつとも高粘性を示し、 $PbSiO_3$  はもつとも低粘性であった。 $Na_2Si_2O_5$  の粘度は  $Na_2O$  や  $BaO$  を加えることによって低下するが、 $CaO$ ,  $BeO$ ,  $Al_2O_3$  によって高くなる。また  $MgO$  は  $Na_2Si_2O_5$  の粘性にほとんど影響をあたえない。(\*)

### その他

#### 燃料電池 (C.A. 54 5g)

E.Gorin 他1名; Chem. Eng. Progr. 55, No. 8 51-8(1959)

水蒸気で飽和した H と  $CO-CO_2$  混合物を燃料とし、 $CO_2$  のない場合とある場合の空気を滅極剤とした燃料電池を 600~850°C の間で検討した。ポーラス Ni, Ni 網, Fe-Fe oxide の混合物で活性したステンレススチール, マンガン酸化物 (Li 入) および Ag 網では H についてはよい結果が得られたが、 $CO-CO_2$  混合物ではそれより悪い結果が得られた。理論電位より低く、電位低下も大きいので分極のあることを知る。750°C では Ag 網-空気電極、ポーラス Ni-H 電極では  $125 \text{ mA/cm}^2$  まで分極はなかつた。ほんの少しの拡散抵抗は  $250 \text{ mA/cm}^2$  までに見られる。3種の燃料ガス、電極とマトリックス間の抵抗、電極と金属導体間の抵抗についても検討されている。

(\*)

溶融  $\text{Bi}-\text{BiCl}_3$  系における  $(\text{Bi}_2)^{++}$  イオン (C.A. 54-59i)  
M.A. Bredig ; J.Phys. Chem. 63, 978-9 (1959)

$\text{BiCl}_3-\text{Bi}$  系の M.P. 降下と蒸気圧の測定値は、 $\text{BiCl}_3$  と Bi の存在するという基礎の上から説明される。これらは低温および中温では主な solute であると仮定される。

#### Cu-Ni 合金用電弧溶接棒 (C.A. 240g)

Mond Nickel Co. Ltd ; Ger. 965, 103 May 29, 1957

#### 高温 Cr-Ni 鋼の電弧溶接棒 (C.A. 240h)

V.A. Toropon ; U.S.S.R. 119, 283 Apr. 15, 1959

芯線は Sn-Cr-Ni 合金、被覆剤は氷晶石 34-49,  $\text{TiO}_2$  5, フエロマンガン 10-15, フエロモリブデン 2.5-3.5, フエロニオヂウム 2-3, 金屬クロム 0-5, ナトリウムシリケート溶液 30.0%

#### アーク還元炉設計の基礎 (C.A. 1126g)

M. Morkramer ; Congr. intern. elettrotermia, 4°, Stresa, Italy, 1959, paper №871, 6pp

アーク還元炉設計のための理論的な研究結果と通則について述べている。即ち実用的な意味において、最も適当な電極の直径、電極のピッチ、円の径及び変圧器の容量などについて述べている。実用上有効なように非常に正確に各形式を示している。

#### カーバイド炉及び黒鉛炉における電力供給法の影響 (C.A. 1126h)

F. Mokrosz ; Congr. intern. elettrotermia, 4°, Stresa, Italy 1959, Paper №808, 5pp

単相及び3相の各種電気炉のロードの影響について論じている。

#### 固体炭素による銅酸化物の還元 (C.A. 1150h)

M.S. Kurchatov ; Bulgar. Akad. Nauk., Izvest. Khim. Inst, 6, 55 (1958)

純CuO, CuO<sub>2</sub>の固体炭素による還元について(1)酸化物を炭素とよく混合した場合,(2)各原料を二層に分けた場合について研究した。何れの場合も銅の酸化物はCによつて還元はされた。還元は温度, 圧力, 酸化物の種類, 固体炭素の種類(黒鉛または媒)原料の配合率などに關係する。この場合4種の基礎反応が考えられる,(1)酸化物の分解(2)Cの燃焼,(3)CO<sub>2</sub>の還元(CO<sub>2</sub>+C=2CO),(4)COによる酸化物の自己接觸反応。酸化銅の固体Cによる還元において酸化物の分解とCによる酸素の活性化吸着が最も主たる役割を担つている。固体Cによる還元の機構は気体還元剤による還元と根本的に相違している。

#### 塩化カルシウムを用いるバイライト津及び他の製錬廃物の塩化物昇華法 (C.A. 1199i)

Keizo Okamoto他2名; Kyūshū Kozan Gakkai-shi 27, 290 (1959)

種々の製錬津中のCu, Zn, Pbやその他の非鉄金属不純物を単離するためにCaCl<sub>2</sub>を加えて塩化物として揮発させる方法について研究している。硫化鉱焼鉱中のこれらの不純物は, CaCl<sub>2</sub>を4%加えて1000~1100°Cにて10~12min加熱することによつて0.2~0.7%より, 0.06%以下までに除去された。銅のコンバーター津ではCaCl<sub>2</sub> 1.5%を加え, 1100°Cで30分加熱してCu及びZnを0.32%, 3.50%より0.10%, 1.55%にまで降げている。流動焙焼の焼鉱の抽出残渣(Cu 0.19, Zn 1.87, Pb 3.87%, Ag 131g/ton)は15%のCaCl<sub>2</sub>と共に1100°C 30 minの加熱で最良の結果を得ている。この場合の生成物はCu 0.06, Zn 0.15%, Pb痕跡, Ag 2.4g/tonである。

#### 溶融Geと黒鉛との界面における炭化物の生成 (C.A. 1210a)

A. F. Pstein他1名; J. Electrochem. Soc., 106, 995 (1959)

Geが黒鉛と接触しつつ固化する場合, その溶融Geへ他の金属を添加すれば黒鉛との結合が起る。然し, 純黒鉛と純Geとを用いた場合にはその様な結合は起らない。

#### 塩混合物から合金の製造 (C.A. 1232c)

H. G. G. Zapf; Swed. 167, 381, June 9, (1959)

$\text{CuCl}_2$  2%を含む $\text{FeCl}_2$ を溶融し、これを長さ1mm、直径35mmの円筒へ720°Cで鋳造する。これを630°Cで水素還元し、更に1180°Cで2時間加熱する。放冷後これを水洗して残留している塩類を抽出後冷間鍛造して、比重7.7の合金を得る。1050°Cで熱処理すれば引張強度4.5kg/mm<sup>2</sup>、延展率12%のものとする。これと同様に $\text{FeCl}_2$  88%,  $\text{MnCl}_2$  12%の混合塩を630°Cで鋳造しても、また $\text{Fe}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Mo}$ の塩化物混合塩(混合率20:60:20)を鋳造して、700°Cで水素還元したり、また鉄粉70%,  $\text{FeCl}_2$  30%の混合物を750°Cで鋳造してもよい。

#### 硝酸塩を含む或種溶融塩混合物の密度 (C.A. 1960)

G.P. Smith 他2名 ; U.S. At. Energy Comm. ORNL-2762  
10pp. (1959)

次の系について種々の温度の密度が与えられている。

$\text{LiNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{CsNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ — $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ —Sr( $\text{NO}_3$ )<sub>2</sub>,  $\text{KNO}_3$ —Ba( $\text{NO}_3$ )<sub>2</sub>,  $\text{KNO}_3$ —Ca( $\text{NO}_3$ )<sub>2</sub>,  $\text{KNO}_3$ —Zn( $\text{NO}_3$ )<sub>2</sub>,  $\text{KNO}_3$ —Cd( $\text{NO}_3$ )<sub>2</sub>,  $\text{KNO}_3$ —KCl,  $\text{LiNO}_3$ —LiCl,  $\text{LiNO}_3$ —LiClO<sub>4</sub>,  $\text{KNO}_3$ —LiCl及び $\text{KNO}_3$ —CdCl<sub>2</sub>.

#### 螢石単結晶上のGeの配位生長 (C.A. 1963)

Jean Maruccci 他1名 ; Comp. rend. 249, 435-7 (1959)

Geの蒸気がCaF<sub>2</sub>の(111)面上に真空中540°で生長する方法が書いてある。

(\*)

#### 金属の小さなscreenや薄膜を連続電解的に製造するための回転円筒陰極 (C.A. 2051)

L.P. Klevtsov 他3名; U.S.S.R. 120, 110, May 21, 1959

陰極はCr-Ni不銹鋼よりなる。目を耐酸性珪酸エナメルでつくられた誘導体でうずめてある。

#### 塩化物一弗化物溶融塩浴 (C.A. 2053)

E'mile Pruvot ; U.S. 2,915,441, Dec. 1, 1959

抄録なし。

### 炭化カルシウム製造用電気炉 (C.A.2054)

Monsanto Chemical CO.; Ger. 967,882, Dec.27, 1957

抄録なし。

### 電極用純粹化した炭素質材料 (C.A.2054)

Aluminium Laboratories Ltd.; Brit. 819,588, Sept. 9, 1959

純化方法は、炭素を酸化しない瓦斯をゆつくり上方に流し、流動状態にある、細微石炭又はコークス粒子を加熱することによって行われる。少くとも  $1100^{\circ}$  の温度が流動床を通じて電流を流すことにより行われる。“green” コークス粒子を、コークス粒子の加熱流動床に供給して煅焼粒子がえられる。Xを形成する成分は、この加熱流動床を CI を通すことにより炭素質材料からとり除かれる。同時に又はそれに続いて、煅焼により揮発成分が除かれる。

### 材料の真空中の脱ガス (C.A.2834c)

R.Geller; Vide. 13 M 74. 71-6(1958)

Araldite, Plexiglas, Polyamide, enameled porcelain, や金属(Al, Ni, Zr, Ta, Ag, W)等の実験結果が与えられている。

### 1450°Cまで操業可能な真空炉の構造 (C.A.2840i)

A.Briot 他1名; Vide 10, M 60 185-94(1955)

炉はMo発熱体と、2枚のMo遮熱板と1枚のNi遮熱板を有する。 $10^{-3} \sim 10^{-5}$  mm Hgの真空中で操業する。加熱時間は入力4.3KWで3分、冷却時間は約20分である。不銹鋼の部分は該炉では真鍮でも良い。

### ネブチニウムの化学と冶金 (C.A.2895d)

H.A.C.Mckay; Peaceful Uses At, Energy 2nd Geneva 1958 28 299-306

$\text{NPO}_2$ ,  $\text{UO}_2$  と  $\text{PuO}_2$  の格子恒数は 5.422, 5.458, 5.383KX である。

$\text{NPO}_2$  の計算された密度は  $11.14 \text{ g/cc}$ 。空気中あるいは  $\text{NO}_2$  中  $300^\circ$  で  $\text{NP(OH)}_5$  の灼熱は チョコレート褐色の  $\text{NP}_3\text{O}_8$  を与える。2  $\text{Np}$  の理論値密度は 20.45。金属カルシウム還元による  $\text{Np}$  金属の密度は  $20^\circ$  で 20.2。アーキ溶解した金属は 20.25 の密度を有する。 $29 \sim 99^\circ$  範囲の  $\text{Np}$  の比熱は  $0.0319 \text{ cal/g. degree.}$

#### 電子衝撃による材料精製 (C.A. 2953e)

Alan Lawley ; Electronics 32 & 36, 39-41(1959)

$10^{-4} \text{ % Hg}$  により良好な真空中における材料の電子衝撃は 单域精製や、金属、合金、半導体等の結晶成長に使用される。V, Nb および Ta はこれによつて单域精製される。得られた金属はガスを含まない。高真空中での真空溶融、金属の精製、铸造が電子流によつて達成される。詳細にその技術が論及されている。

#### 核反応器材料の状態図 (C.A. 2963e)

R.E. Thoma ; U.S. At. Energy Comm. ORNL-2548,  
205pp(1959)

#### 核燃料としての Pu (C.A. 2972g)

E. Grison ; Metaux 34, 367-82(1959)

Pu 金属の加工法、物理的性質、核燃料としての Pu, U, Th, Al, Zr と Pu 合金。Pu の毒性、および Pu の将来性について述べてある。

#### $\text{PuF}_4$ (C.A. 2993d)

Ray L. Beede 他 1 名 ; U.S. 2,913,307, Nov 17, 1959

$\text{PuF}_4$  は Pu(IV) 塩の 鉛酸溶液に 弗化珪素酸あるいは Pu の Na, K,  $\text{NH}_4$  塩の水溶液を添加して造る。反応は 室温で行う。31% 弗化珪素酸を  $1.2 \text{ MHNHO}_3$  中に 40%  $\text{Pu(NO}_3)_4$  を含む溶液に 添加する。溶液を攪拌する。沈殿は 40 分で充分である。反応速度は 鉛酸の濃度による。 $1.6 \text{ MHNHO}_3$  が上部限界である。沈殿を生じた後 HF 溶液を 添加して Pu 弗化珪素塩を  $\text{PuF}_4$  に変える。Pu(III)

塩は沈澱しない。Al, Ca, Cr, Fe, Mg, Mn, Ni, Siの化合物からPuF<sub>4</sub>の分離が完行される。

#### 高純度Gaの製造法 (C.A. 3000d)

J.C. Hutter他1名; Compt. rend. congr. iutem. chim. ind., 31e, Lie'ge, 1, 801-3(1959)

精製しようとするGaをパイレックス器の中でとかし乾燥せる塩素を溶融Gaの中で泡立たせながら通過させて塩素化する。反応熱はGaCl<sub>2</sub>を液状に保つに充分量である。ZnとPbを大量に含むスラッガを表面から除去する。塩化は全てのGaが使用され、GaCl<sub>2</sub>がGaCl<sub>3</sub>に変化するまで続ける。GaCl<sub>3</sub>は100%圧力で180°で蒸溜する。蒸溜GaCl<sub>3</sub>中の分光分析で見出される唯一の不純物は10 p.p.m. のAlである。GaCl<sub>3</sub>を水にとかした液を黒鉛を陽極としてまたGaを陰極として12V, 50A/dmで電解する。Gaの純度は99.999%と推定される。

#### 無水HFの実験室的製法 (C.A. 3025f)

Fan-Chieh Tsang; Hua Hsueh Shih Chieh 1959 169-70  
35~40% aqHFとKFとを先づKHF<sub>2</sub>に変える。H<sub>2</sub>OはKHF<sub>2</sub>からゆつくりと蒸発させることによつて除去される。Simon 電解法に基づいて、KHF<sub>2</sub>をKFとHFに分解する。収率は70%，操業中の注意が与えられている。

#### 液一液抽出によるH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>の製造 (C.A. 3873i)

A. Baniel他2名; Brit. Chem. Eng. 4 223-4(1959)

HClを使用することによるH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>の製造法が記述されている。磷酸塩鉱石とaq. HClを浸出器中で攪拌溶解する。溶解液を一連のミキサーセトラーを通してHClを含まぬブチルアルコールあるいはイソアミルアルコールと向流させる。生成された全てのH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>とHClの一部は有機溶媒中に移行し、CaCl<sub>2</sub>とHClの残部は水溶液相中に残る。向流させた後水で洗滌すると80%濃度のH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>が得られる。

弗化物還元による最純タンゲステン (C.A.54, 4298a)

V. A. Nieberlein他1名; U.S.Bur. Mines, Rept. Invest.  
No. 5539, 12pp. (1959)

タンゲステンはm.p. 3410°で、知られている金属の内で最も高いm.p.を有し、高温の構成材料として利用し得る。

WF<sub>6</sub>を水素還元して実験室的規模でW 99.99%のものが、比重19.25の円柱状結晶のものが得られた。(普通のW線の比重は19.23であるが)消費されたWF<sub>6</sub>の量によるとこの操作の収率は91~97%である。水素は堅形管状炉に通ずる。管はInconel管で形成され、W粉末がゆるく詰めてあり、800°Cに保つ。水素の中の酸素はこの点で水に変わる。水素中のWと反応する傾向のある他の不純物は此処でW粉末と反応する。Wをつめた管状炉から水素はInconel製混合槽に入る。同時にWF<sub>6</sub>が秤量してこの槽に入れる。

WF<sub>6</sub>-Hの混合物は第3番目の入口を通過し、Wは加熱帯の内面に沈積する。(•)

塩素の精製 (C.A.54, 5030a)

Franz Benker他2名; U.S.2,910,140, Oct. 27, 1959.

H<sub>2</sub>O水蒸気、アルカリ金属塩水の超微細滴、塩素化した炭水化物蒸気の除去について記述されている。30mg/m<sup>3</sup>のNaClと40mg/m<sup>3</sup>の有機塩化物と70°の水蒸気各種の量を含んでいるC1を15°の塔で洗う。NaClの含有量は10mg/m<sup>3</sup>に、有機塩化物は30mg/m<sup>3</sup>位にへり、H<sub>2</sub>Oの蒸気は約15g/m<sup>3</sup>にへる。C1はさらにconc.H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を通りH<sub>2</sub>O蒸気が完全に取られ、塩水の小滴が乾いてNaClのごみとなつたものは塩化ポリ(ビニール)フィルターを通して取除く。塩素化した有機化合物は100kgのC1を飽和した活性炭で取除く。これによつてC1には事実上有機塩素化合物およびその他の不純物がなくなる。

黒鉛からダイヤモンドの製造 (C.A.54, 5036i)

N.V. Asscher's Diamantnijverheid (by Jan van Tilburg); Brit. 822,363, Oct. 21, 1959.

高い静圧を作用させるかわりに、高い動圧を作用せしめて黒鉛からダイヤモンドを製造する。高い圧力は爆発によつて得られる。

爆発薬は敷金を有する装薬の装置に入れられ、断面積の小さな導管をもつてゐる。

ダイヤモンドの片又はダイヤモンドに関係ある構造をした物質が標的物質の中にうめこんである。

140,000 atm, 2700°でGeneral Electric Co. によつて送られるダイヤモンドの小片に比してすばらしく大きい(管の形をした)ダイヤモンドが作られるとこの特許は請求している。

#### 冶金学的研究用太陽炉 (C.A. 20929a)

W.M.Tudenharn 他1名; Mining Cong. J. 44, № 9, 59-61  
(1959)

反射板により 5000° F の温度が得られる実験用太陽炉についてのべる。真空溶融実験、金属中のガス含量の定量に用いられる。試料は硼珪酸ガラス中に収める。

#### ソーダ電解工場における熱収支に関する諸問題 (C.A. 20932f)

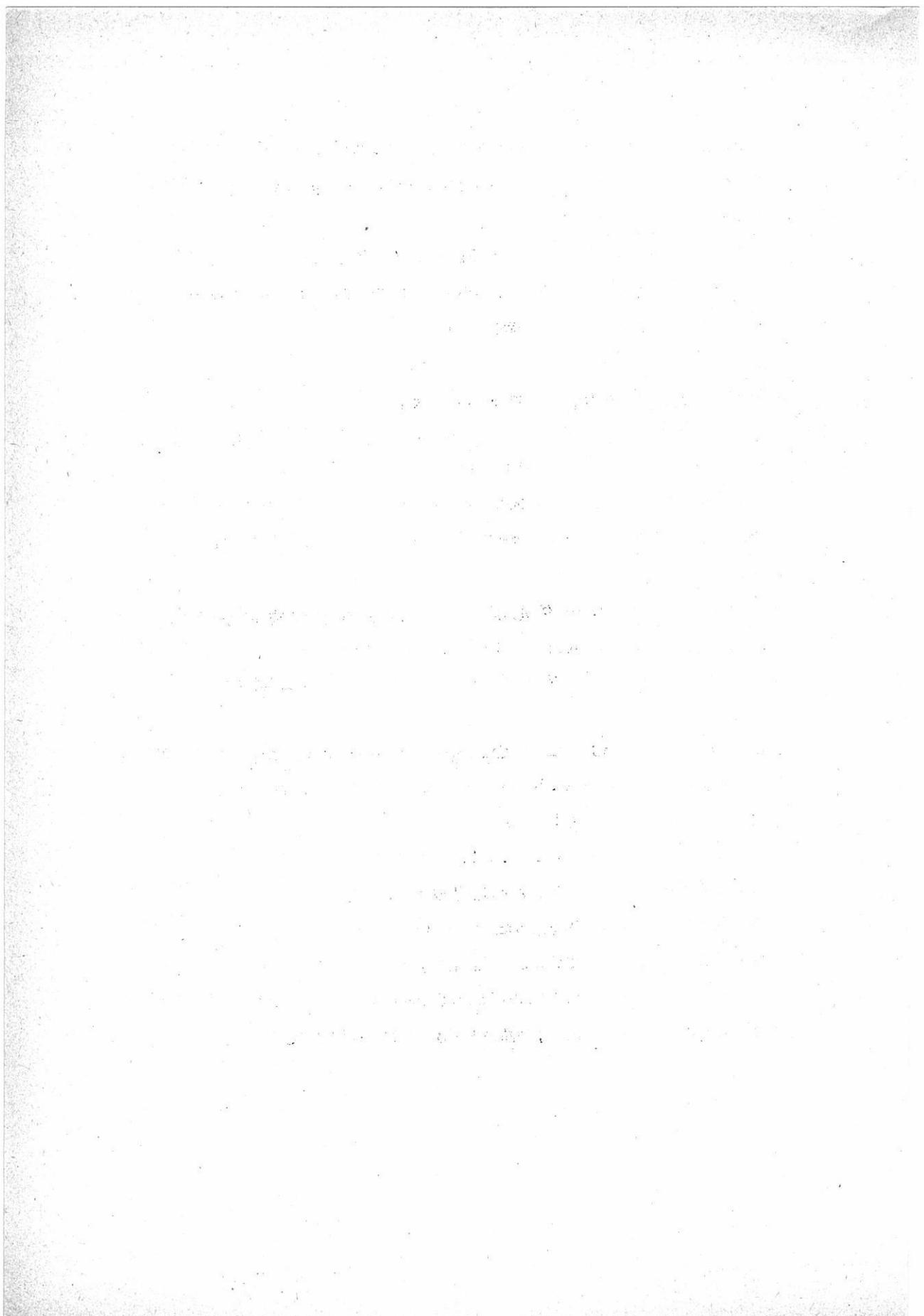
Kenichiro Nishio 他1名; Netsu-Kanri 11, № 5, 29-33 (1959)  
ソーダ電解工場における種々の作業工程中での熱収支に関する諸問題について論ずる。

#### CaZrO<sub>3</sub> 生成に対するB<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加の影響 (C.A. 21332d)

A.K.Kuznetson; Zhur. Neorg. Khim. 3, 1838-45  
(1958)

C.A. 51, 3954e 参照。

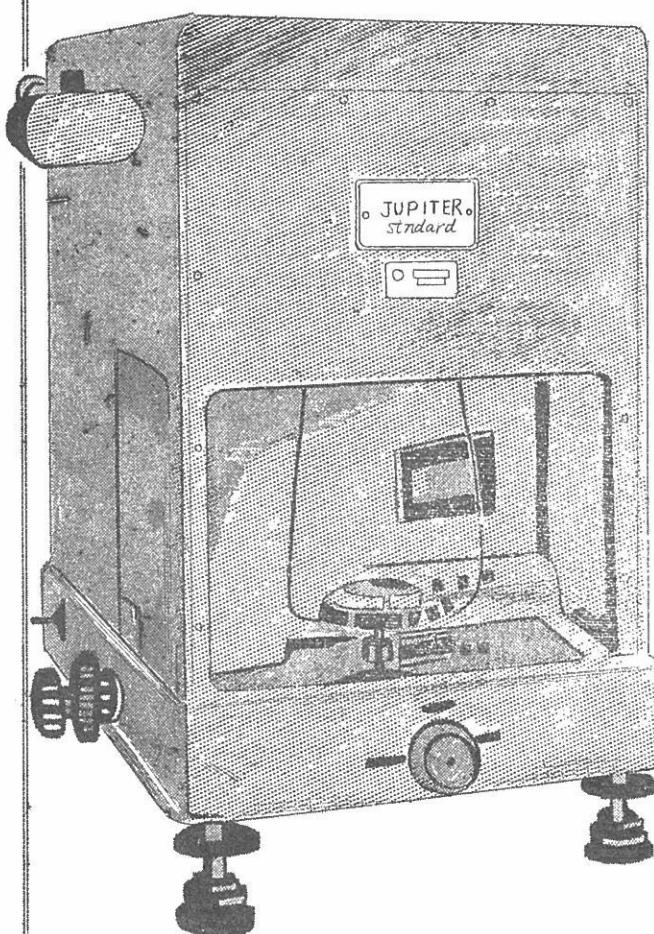
CaZrO<sub>3</sub> 生成速度、加熱生成物の相成分、焼結温度におよぼすB<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加の影響を求めた。CaCO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 混合物に少量のB<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を加えると 900~1200°C で CaZrO<sub>3</sub> 生成速度は増加する。また CaZrO<sub>3</sub> の焼結温度を低下させる。これは 1150~1300°C で液相を生ずるためである。この液相から CaZrO<sub>3</sub> の再結晶が起り、結晶の大きさは 1150~1600°C で 2 μ から 10 μ に増加する。



## 関 係 外 国 雜 誌 目 次

- J. Electrochm. Vol. 107. No. 6, 7, 8 ..... 787
- Z. Elektrochemie. Band. 64. Nr. 3, 4 ..... 792
- Z. Metallkunde. Band. 51. Nr. 5, 6, 7 ..... 795

既に数百台の納人実績をもつ  
直示天秤ジュピター



等ひ型・不等ひ型

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

— 其の他営業種目 —

自動化学天秤ジュピターオートマット・天秤型高温粘度計  
投影化学天秤DP-1型・微量天秤UDP-2 R型

株式会社 長計量器製作所

京都市上京区西洞院通上長者町下ル

電話 (44) 4463 (45) 4401

CONTENTS

EDITORIAL

- Planning Our Future. R. A. Schaefer ..... 130C

TECHNICAL PAPERS

- Conductivity of Silver Iodide Pellets for Solid-Electrolyte Batteries. J. N. Mrgudich ..... 475
- Sine Wave Pulse Current Tester for Batteries. K. Kordesch and A. Marko ..... 480
- An Investigation of the Reaction between Aluminum and Water. W. J. Bernard and J. J. Randall, Jr. ..... 483
- Corrosion Behavior and Passivity of Nickel-Chromium and Cobalt-Chromium Alloys. A. P. Bond and H. H. Uhlig. 488
- Dissolution of Nickel in Acid Ferric and Ceric Solutions. P. M. Christopher and C. V. King ..... 493
- Oxidation of Niobium in the Temperature Range 350°-750°C. D. W. Aylmore, S. J. Gregg, and W. B. Jepson ..... 495
- The Difference Effect and Anodic Behavior of Zirconium Dissolving in Hydrofluoric Acid. M. E. Straumanis, W. J. James, and W. C. Custead ..... 502
- Oxidation of Zirconium and Zirconium Alloys. H. A. Porte, J. G. Schnizlein, R. C. Vogel, and D. F. Fischer ... 506
- High-Field Conduction Currents in Liquid n-Hexane under Microsecond Pulse Conditions. P. K. Watson and A. H. Sharbaugh ..... 516
- On the Physical Characteristics and Chemical Composition of Electroluminescent Phosphors. P. Goldberg and S. Faria ..... 521
- Preparation and Properties of AlSb-GaSb Solid Solution Alloys. J. F. Meller, H. L. Goering, and R. C. Himes ..... 527

The Diffused Shot-Melting Technique for Making Germanium and Silicon p-n Junction Devices. I. A. Lesk	.....534
Polarographic Studies in Acetonitrile and Dimethylformamide, V. Behavior of Aromatic Ketones and Aldehydes. S. Wawzonek and A. Gundersen	.....537
Preparation and Refining of Yttrium Metal by Y-Mg Alloy Process. O. N. Carlson, J. A. Haefling, F. A. Schmidt, and F. H. Spedding	.....540
Exchange Current Measurements in KCl-LiCl Eutectic Melt. H. A. Laitinen, R. P. Tischer, and D. K. Roe	.....546
A Study of the Oxidation of Hydrogen at Platinized Platinum Electrodes. T. C. Franklin and S. L. Cooke, Jr.	.....556
TECHNICAL NOTES	
Charging Curves for Germanium Electrodes. W. W. Harvey, S. Sheff, and H. C. Gatos	.....560
A Comparison of Etching and Fracturing Techniques for Studying Twin Structures in Ge, Si, and III-V Intermetallic Compounds. J. W. Faust, Jr., and H. F. John	.....562
Bonding and Semiconductivity Relationships in $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ and $\text{CdI}_2$ Type Structures. C. H. L. Goodman	.....564
The Adhesion of Vapor-Deposited Molybdenum Coatings. S. T. Wlodek and J. Wulff	.....565
BRIEF COMMUNICATION	
Growth of Single Crystal Silicon Overgrowths on Silicon Substrates. A. Mark	.....568
DISCUSSION SECTION	
CURRENT AFFAIRS	.....1340-1400

CONTENTS

EDITORIAL

- Profits and Policies ..... 144C

TECHNICAL PAPERS

- Oxygen Overpotential in Molten Carbonates. G. J. Janz,  
F. Colom, and F. Saegusa ..... 581
- Study of the Recuperation Reaction in the Leclanche<sup>1</sup> Dry Cell.  
M. P. Korver, R. S. Johnson, and N. C. Cahoon ..... 587
- The Nitric-Hydrofluoric Acid Pickling of Zircaloy-2. M. A.  
De-Crescente, P. F. Santoro, A. S. Powell, and  
R. H. Gale ..... 591
- Hydrogen Pickup in Various Zirconium Alloys during Corrosion  
Exposure in High-Temperature Water and Steam.  
S. Kass ..... 594
- A New Explanation of Gas Evolution in Electrically Stressed  
Oil-Impregnated Paper Insulation. Z. Krasucki, H. F.  
Church, and C. G. Garton ..... 598
- ZnS·Cu, Cl and (Zn,Cd)S:Cu, Cl Electroluminescent Phosphors.  
A. Wachtel ..... 602
- Gold-Activated (Zn,Cd)S Phosphors. M. Avinor ..... 608
- Electrolytic Reduction of Nitro- and Dinitronaphthalenes.  
R. N. Boyd and A. A. Reidlinger ..... 611
- Polarography of Some Aromatic Nitro and Carbonyl Com-  
pounds. J. T. Gary and R. A. Day. Jr ..... 616
- Kinetics of the Oxidation of Pure Tungsten from 500° to  
1300°C. E. A. Gulbransen and K. F. Andrew ..... 619
- Thermodynamic Properties of the Aluminum-Silver System.  
T. C. Wilder and J. F. Elliott ..... 628

Gas Phase Charged and Electrolytically Charged $\beta$ -Pd-H Alloys. J. P. Hoare	.....635
Temperature Dependence of Tafel Slope in the Formation of Very Thin Anodic Oxide Films on Niobium. G. B. Adams, Jr., and T. Kao	.....640
High Current Electronic Interrupter for the Study of Electrode Processes. W. E. Richeson and M. Eisenberg	..642
The A-C Resistance of a Stainless Steel Electrode and Specific Adsorption. G. M. Schmid and N. Hackerman	.....647
TECHNICAL NOTES	
Magnesium-Sulfur Dry Cells. C. K. Morehouse and R. Glicksman	.....651
On the Anodic Oxidation of Columbium. R. Bakish	.....653
The Reaction of Zirconium-Oxygen Alloys with Hydrofluoric Acid. M. E. Straumanis and T. Ejima	.....654
Gelatin Effects on Polarographic Half-Wave Potentials. A. J. Diefenderfer and L. B. Rogers	.....656
BRIEF COMMUNICATIONS	
Microscopic Observations on Electroluminescent ZnS:Cu Phosphors. W. Lehmann	.....657
Purification of Tantalum Anodes during Sintering. C. J. B. Fincham and G. L. Martin	.....658
FEATURE SECTION	
Electrochemistry as We Enter the Sixties--Presidential Address. W. C. Gardiner	.....147C
CURRENT AFFAIRS	.....149C-160C

CONTENTS

EDITORIAL

- Abstracts ..... 1640

TECHNICAL PAPERS

- Investigations on the Reaction Mechanism of the Nickel-Cadmium Cell. S. U. Falk ..... 661
- Oxidation Properties of Tantalum between 400° and 530° C. J. V. Cathcart, R. Bakish, and D. R. Norton ..... 668
- Equilibrium Space Charge at the Contact of a Metal and a Pure Highly Insulating Liquid and Its Influence on High-Field Conductivity. M. J. Morant ..... 671
- The Incorporation of Sulfur in Electrodeposited Nickel, Using Thiourea as a Brightener and Leveler. G. T. Rogers, M. J. Ware, and R. V. Fellows ..... 677
- (Zn, Hg)S and (Zn, Cd, Hg)S Electroluminescent Phosphors. A. Wachtel ..... 682
- Crater Resistance of Submerged Arc Smelting Furnaces Simulated by a Simple Model. O. C. Bockman ..... 688
- Graphite Anodes in Brine Electrolysis, IV. Effect of Anolyte pH on Corrosion Rate in Chlor-Alkali Cells. L. E. Vaaler ..... 691
- An Electrochemical Study of Uranium in Fused Chlorides. D. L. Hill, J. Perano, and R. A. Osteryoung ..... 698
- Electrochemical Study of Metallic Oxides in Fused Lithium Chloride-Potassium Chloride Eutectic. H. A. Laitinen and B. B. Bhatia ..... 705
- Solutions of Some Alkali Halides in the Pure Liquids and in Mixtures of N-Methylacetamide and Dimethylformamide. L. R. Dawson and W. W. Wharton ..... 710

BRIEF COMMUNICATIONS

Electronic Magnetoanalysis of an Iron Single Crystal. S. Yamaguchi	.....714
Stress Corrosion Cracking. D. van Rooyen	.....715
HOUSTON MEETING PROGRAM	.....169C-194C
CURRENT AFFAIRS	.....196C-208C

Z. Electrochem. Band 64, Nr. 3 1960

Inhalt der Nummer 3

Rudolf Suhrmann zu seinem 65. Geburtstage am 9. 3. 1960. Von I. N. Stranski	.....341
59. Hauptversammlung der DBG:Programm	.....343
Infrarot-spektroskopische Untersuchungen an Komplexisomeren. Von G. Briegleb und H. Delle	.....347
Richtungen der Übergangsmomente der Absorptions-banden von Polyenen, Cyaninen und Vitamin B <sub>12</sub> aus Dichroismus und Fluoreszenzpolarisation. Von R. Eckert und H. Kuhn	.....356
Absorptionsspektren und Basizität der Phenanthroline und verwandter Verbindungen. Von H.-H. Perkampus und H. Köhler	.....365
Die Verdampfungsvorgänge an Arsenolith- und Claudetit- Kristallen. Von K. A. Becker, H.-J. Forth und I. N. Stranski	.....373
Untersuchungen zur Kristallstruktur des Phenols. Von C. Scheringer, O. J. Wehrhahn und M. v. Stackel- berg	.....381

"Röntgenographische Untersuchungen an Dimethyl-phenolen. Von B. Meuthen und M. v. Stackelberg	.....386
Die Kristallstruktur des Phenolhydrates. Von B. Meuthen und M. v. Stackelberg	.....387
Die katalytische Wirksamkeit von photographisch entwickeltem Silber für die Reduktion von Silberkomplexen. Von H. Eggenschwiller und W. Jaenicke	.....391
Die Untersuchung schnell verlaufender protolytischer Reaktionen mit der Blitzlichtmethode. Von K. Breit- schwerdt und A. Weller	.....395
Die zeitliche Verfolgung der Einstellung eines Aus- tauschgleichgewichtes zwischen Adsorptionsfilmen mit Hilfe der Bestimmung von Akkommodationskoeffizienten. Von W. Mannchen und J. Pilot	.....399
Zum Flade-Potential des passiven Nickels. Von K. Arnold und K. J. Vetter	.....407
"Über Voltaspannungen von Oxid- und Sauerstoffchemisor- tions-Schichten auf Silber. Von H. Gehr und H. Reinhard	.....414
Infrarot- und ramanspektroskopische Untersuchungen an homologen undstellungsisomeren n-Alkanderivaten. 2. Mitteilung: Über die Schwingungsspektren der sekundären Sulfochloride des Propans, n-Butans und n-Pentans. Von G. Geiseler und K. O. Bindernagel	.....421
Absorptionsspektren organischer Moleküle mit nichtbindenden Elektronen im Schumannsgebiet: esocyclische Ketone. Von H. Prugger und F. Dörr	.....425
Zur Tieffarbigkeit 9-substituierter Acridine. III. Beitrag zum Problem der Planarität dieser Verbindungen und zur Frage der Konstitution des 9-(p-Oxyphenyl)-bzw. 9- (p-Oxystyryl)-acridins. Von V. Zanker und A. Reichel	.....431
Zur Wirkung von Alkali-Promotoren auf Eisenkatalysatoren. 1. Mitteilung: Strukturbereinflussung gefällter Eisen (III)-oxyde durch Promotoren und Temperung. Von H. Kölbel und G. Leuteritz	.....437

"Über die Grenzflächenvorgänge beim Stoffaustausch zwischen Kohlendioxyd und einer unbewegten Flüssigkeit. Von B. Ilschner ..... 441

Buchbesprechungen ..... 451

Z. Electrochem. Band 64, Nr. 4 1960

Inhalt der Nummer 4

Carl Angelo Knorr . Von H. Fischer ..... 453

"Über die Methode zur Verfolgung der Umsetzungen des Wasserstoffs an Palladiumelektroden mit Hilfe von Widerstandsmessungen. Von C. A. Knorr und D. Roemer ..... 456

Bestimmung der Diffusionskoeffizienten  $D_{H_2}$ ,  $D_{H^+}$  und  $D_{OH^-}$  mit der Platinscheibenelektrode. Von M. Breiter und K. Hoffmann ..... 462

"Über Elektrodenreaktionen am aktiven, passiven und transpassiven Chrom. Von H. Weidinger und E. Lange ..... 468

Zur Kinetik der Elektrodenreaktion  $Hg(CN)_4^{2-} + 2e^- = Hg + 4CN^-$ . Von Mercedes Perez-Fernandez und H. Gerischer ..... 477

Der Vergleich der Spannungsreihen in verschiedenen Solventien. II. Von H.-M. Koepf, H. Wendt und H. Strehlow ..... 483

"Über das System glattes Pt/ $H_2O_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$  unter besonderer Berücksichtigung der Elektrodenvorbehandlung. Von J. Giner ..... 491

Untersuchung der Reaktionszone von Detonationen in Knallgas. Von Th. Just und H. Gg. Wagner ..... 501

Zum Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die Ermittlung von Gleichgewichtsdampfdrucken mit der Mitführungsmethode. Von H. K. Hofmeister, R. v. Haeseler und O. Glemser. 513

Über nonvariante Punkte mit drei Hydraten eines Salzes als Bodenkörper. Untere Bildungstemperaturen von Hydraten. Von J. D'Ans und H. E. Freund	.....517
Nonvariante Temperaturen mit drei Hydraten eines Salzes als Bodenkörper. Bestimmung der unteren Bildungstemperaturen von Magnesiumsulfathydraten. Von J. D'Ans, H. Autenrieth, G. Braune und H. E. Freund	.....521
Zur Wirkung von Alkali-Promotoren auf Eisenkatalysatoren. II. Mitteilung: Der Einfluss von Promotoren und Temperung auf die Struktur trägerfreier Eisenkatalysatoren. Von H. Kölbel und G. Leuteritz.	.....525
Molekülmodellrechnungen mit elektronischen Rechenanlagen. I. Theorie und Programmierung. Von E. W. Schmid	.....533
Spektroskopische Untersuchungen an Siliciumverbindungen. XI. Die Raman- und IR-Spektren linearer Methylpolysiloxane. Von H. Kriegsmann	.....541
Buchbesprechungen	.....545
Nachrichtenteil	.....546

Z. Metallkunde

MAI 1960 Heft 5

INHALT

Die interkristalline Korrosion von Nickel-Molybdän- und Nickel-Molybdän-Chrom-Legierungen Von Hubert Grafen und Georg Böhm in Ludwigshafen am Rhein	.....245
Kristallwachstum bei Schwefeleinwirkung auf Silber und beim Zerfall von Silbersulfid Von Albert Keil und Carl-Ludwig Meyer in Pforzheim	.....253

Mikroskopische Untersuchung der Verbindung $Al_4C_3$ im Gefüge von Gussproben aus Al 99.99 und Al 99.5	.....	256
Von Margarete Schippers in Bonn		
Stapelfehler in Gold nach einer Kaltverformung bei tiefer Temperatur	.....	259
Von Christian N. J. Wagner in Saarbrücken		
Zur graphischen Orientierungsdarstellung drahtförmiger Einkristalle	.....	265
Von Franz Wiesmüller und Friedrich Blaha in Wien		
Zum Einfluss von Temperaturzyklen und Ätzbehandlung auf die Geschwindigkeit der Korngrenzenwanderung in Aluminium-Bikristallen	.....	268
Von Franke Haessner in Stuttgart und Wilhelm in der Schmitten in Göttingen		
Aufbau und magnetische Eigenschaften der Aluminium-Mangan-Legierungen mit mehr als 25At.-% Mn	.....	271
Von Werner Köster und Ernst Wachtel in Stuttgart		
Von Werner Koster und Ernst Wachtel in Stuttgart		
Dämpfung und Schubmodul von Zirkonium und Zirkonium-Wasserstoff-Legierungen	.....	280
Von Karl Bungardt und Hans Preisendanz in Krefeld		
Die Legierung des Goldes mit Chrom, Molybdän und Wolfram	.....	290
Von Ernst Raub in Schwäbisch Gmünd		
Hafnium als Legierungselement in Kupfer, Eisen und Nickel	.....	292
Von Rudolf Reinbach in Hanau/Main		
Untersuchungen in System Tellur-Thallium	.....	295
Von Albrecht Rabenau, Arnold Stegherr und Peter Eckerlin in Aachen		
Gesellschaftsnachrichten	.....	299

Z. Metallkunde

JUNI 1960

Heft 6

INHALT

Resistometrische Untersuchung des Einflusses von Fehlstellen auf die Kaltaushärtung von Aluminium-Zink-Legierungen	..... 303
Von Werner Köster und Gernot Hofmann in Stuttgart	
Das Elektronen-Emissions-Mikroskop als Hilfsmittel in der Metallkunde	..... 314
Von Heinrich Düker in Stuttgart	
Elektronenoptische Studien an Oxydschichten auf Nickel-Chrom- und Nickel-Chrom-Eisen-Legierungen	..... 322
Von Irmtraud Pfeiffer in Hanau	
Zum Aufbau der Systeme Kobalt-Germanium, Rhodium-Silizium sowie einiger verwandter Legierungen	..... 327
Von Suraj Bhan und Konrad Schubert in Stuttgart	
Zur magnetischen Analyse eines Eiseneinkristalls	..... 340
Von Shigeto Yamaguchi in Tokio	
Die Koerzitivkraft von Nickel und Eisen-Nickel-Legierungen bei plastischer Verformung	..... 342
Von Eckart Kneller und Gerd Schmelzer in Stuttgart	
Einfluss des Schwefels auf das Eutektikum der Blei-Antimon-Legierungen	..... 350
Von Karlfried Knolle in Mainz und Karl Löhberg in Hösel	
Praformierte Keime bei Umwandlungen und Ausscheidungen	..... 353
Von Ulrich Dehlinger in Stuttgart	
Ätzgruben in verformten Alpha-Eisen	..... 357
Von Guido Bassi in Pretoria	
Zum Aufbau des Systems Hafnium-Wolfram	..... 360
Von Horst Braun und Erwin Rudy in Reutte/Tirol	

Beitrag zur Grösse und Lage von Ausscheidungen an Grosswinkelkorn-grenzen	..... 364
Von Wolfgang Bernhardt und Friedrich Erdmann-Jesnitzer in Freiberg/Sa.	
Über den Aufbau des Vierstoffsystems Silber-Kupfer-Kadmium-Zin IV	..... 368
Von Erich Gebhardt und Günter Petzow in Stuttgart	
Gesellschaftsnachrichten	..... 375

Z. Metallkunde

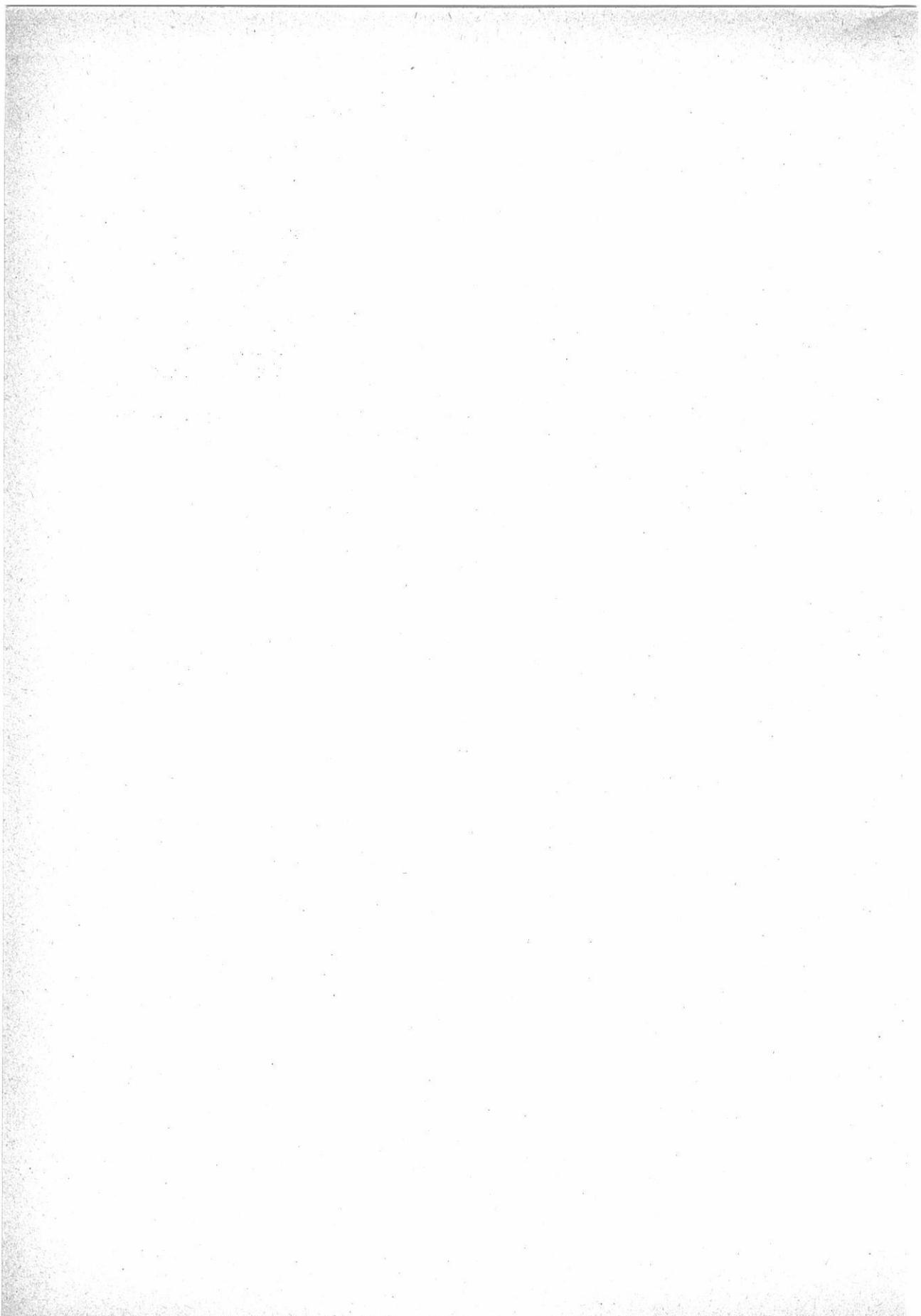
JULI 1960

Heft 7

INHALT

Kinematographische Registrierung von Umwandlungen und Oxydbildungen bei Eisen im Elektronen-Emissions-Mikroskop	..... 377
Von Heinrich Duker in Stuttgart	
Anwendung der Effusionsmethode mit radioaktiven Blei zur Bestimmung der thermodynamischen Aktivitäten des Bleis in flüssigen Bei-Zinn-Legierungen	..... 381
Von Bruno Predel in Münster/Westfalen	
Leitfähigkeit und Hallkonstante. XI. Das System Co <sub>3</sub> V-Ni <sub>3</sub> V-Pd <sub>3</sub> V	..... 385
Von Werner Köster und Werner Möhling in Stuttgart	
Härtmessung von harten und spröden Spritzüberzügen	..... 391
Von Kuno Kirner in Stuttgart	
Elektronenmikroskopische Untersuchungen über den Zerfall martensitischer Phasen in Aluminium bronzen mit 10 und 12% Al und Zusätzen von Nickel, Mangan und	..... 394
Von Johanna Hunger und Wolfgang Dienst in Berlin	
Das Zustandsbild Gold-Strontium	..... 404
Von Monika Feller-Kniepmeier und Theo Heumann in Münster/Westfalen	

- Untersuchung über die Ausscheidung und Aushärtung einer  
Aluminium-Germanium-Legierung ..... 409  
Von Horst Böhm in Clausthal-Zellerfeld
- Direkte Bestimmung mittlerer Teilchengrößen an mikro-  
skopischen Präparaten mit elektrischen Punktzählgeräten,  
die mit einem Okularaufsatz ausgerüstet sind ..... 414  
Von Günther Schneider in Dresden
- Über die Beeinflussung der Rekristallisation und Erholung  
von Reinstkupfer durch Beinengungen ..... 421  
Von Winfried Dahl und Joachim Geissler in Berlin
- Gesellschaftsnachrichten ..... 432



## 電気化学協会四委員会合同討論会要旨

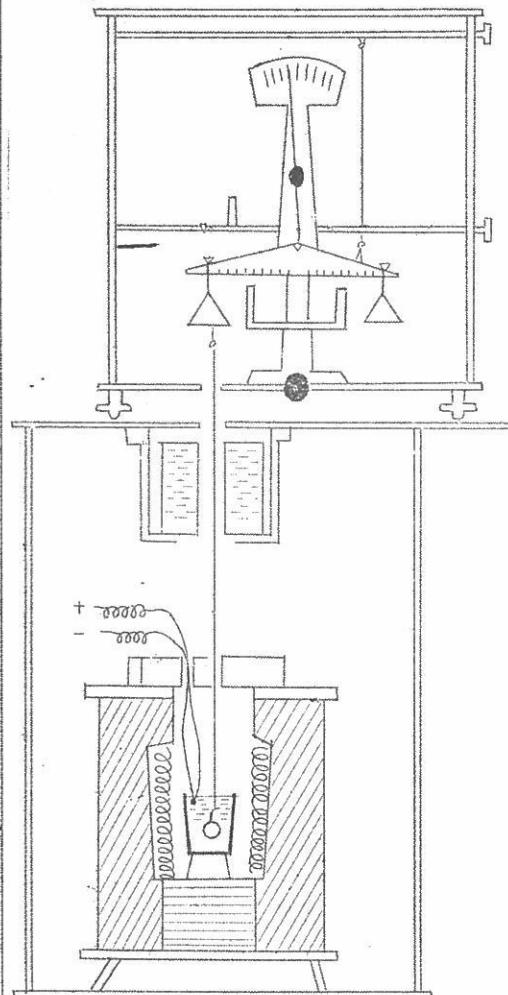
- Pb-PbCl<sub>2</sub>系の金属霧について ..... 東大工・冶金・久松敬弘 803  
岡田雅年
- フッ素電解における陽極分極 ..... 京大工・工化・吉沢四郎 806  
渡辺信淳  
石井正人
- 溶融塩電解における金属析出と過電圧 (II)  
陰極過電圧と陽極過電圧 ..... 名工試・桐原朝夫 808
- 溶融塩電解における金属析出と過電圧 (III)  
添加金属イオンの反応を伴う場合 ..... 名工試・桐原朝夫 810

## 研究報告要旨

- 脱水リン酸の液体性質に関する二、三の知見 ..... 東工大・向正夫 813  
佐治孝
- アルミナの変態について ..... 東工大・舟木好右衛門 816  
清水義勝
- 融解塩のポーラログラフィ ..... 埼玉大・早川保昌 817
- 非水溶液を用いるアルミニウムの電着 ..... 大阪府立大・林忠夫 821
- 溶融塩系の電位測定法 ..... 横浜国立大・高橋正雄 834  
天田祐治
- ほう酸塩融液の密度について ..... 京都大・功刀雅長 849  
第2報 混合融液の不均一性について  
山手有  
竹内昌三

京大-功刀・山手両先生の御指導による

# 高温用粘度測定装置



装置の略図

型式：天秤型白金球引上げ式

測定範囲： $10 \sim 10^5$  poise

精度： $10 \sim 10^2$  poise の間で

2 %以内

$10^2 \sim 10^5$  poise の間で

5 %以内

測定温度： $1500^{\circ}\text{C}$  まで

標準附高品：天秤、白金球、白金線

測定架台

特別附高品：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

## 電気化学協会四委員会合同討論会要旨

### Pb-PbCl<sub>2</sub> 系の金属霧について

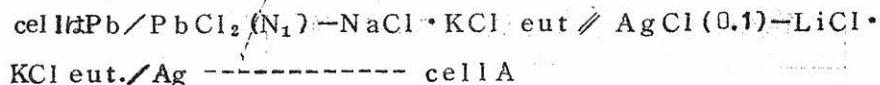
東京大学工学部冶金学教室 久松 敏弘・岡田雅年

金属霧 (metal fog) の現象は溶融塩電解において電流効率に影響を及ぼすことで問題にされてきた。近年、溶融塩の応用分野に急速な開拓がみられ、それと共に溶融塩の基礎的研究も行なわれてきているが、金属霧を対象としたものは数少い。この現象は本質的には、金属Mがその塩MXnに真性溶液として溶解する現象であるZとは明らかにされている。これらの研究には、金属霧の発生した溶液を構造論的な立場からみたもの、また固体結晶の電子構造と対応させてとりあつかつたものなどあるが、この現象を反応の立場からみると現在のところ、アノーマルなイオン(錯イオン)生成による酸化還元系と考えることによつて多くの金属霧についてその挙動を説明できると思われる。従つて、電位測定をこの現象の本性を究明する一つの手段として用いることができよう。このような見地から、本実験は Pb-PbCl<sub>2</sub> 系の歴史的な金属霧をとりあげて、先ず Pb の電極電位および浴の酸化還元電位を測定することからはじめた。金属霧の溶解度の小さい本系はこのような目的の対象としては余り適当なものではないが、実験の容易さから先ずこの系をとりあげた。

#### 実験

MのMXnへの溶解度はMXnを他の無関係塩で稀釈すると減少し、また金属霧は酸化剤の添加によつて消滅するという現象が知られている。従つて金属霧を対象とした実験では、MXnの濃厚な浴をあつかい、従来の起電力測定に用いられている塩素極のような、もれた塩素ガスが金属霧を酸化するおそれのある照合電極は用いることができない。本実験ではAg/AgCl照合電極を用い、さらにこの極の電極電位を塩素極基準で測定することによつてこの危険を避けた。用いたAg/AgCl極はAg/AgCl(0.1)-LiCl-KCl eut. (0.9)で被測定浴とはアスペスト栓を通して接液させてある。これを基準極として、アルゴンふん囲気で次の測定を行つた。

- (1) 金属Pbが存在する状態でのPbの電極電位(Ea)の測定。この時構成される



(2) (1)の場合の金属霧発生浴における酸化還元電位 (E<sub>redox</sub>) の測定。不可侵電極としてW極を使用した。

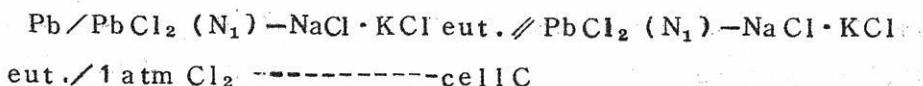
(3) (1)(2)で得られた電位値を塩素極基準に換算するため、1 atm 塩素極を照合電極として、使用したAg/AgCl極の電極電位 (E<sub>b</sub>) を測定した。この時構成されるcell Iは  
Ag/AgCl(0.1)—LiCl・KCl eut // PbCl<sub>2</sub>(N<sub>1</sub>)—NaCl・KCl eut // 1 atm Cl<sub>2</sub> ----- cell B

測定温度は500, 550, 600°。この各温度、N<sub>1</sub>は1.0~0.4 mol. frac. の範囲である。

電解槽はテレツクスガラス製である。炉はニクロム炉を用い、ステンレス鋼管を入れて約8cmの灼熱帯を得た。温度は自動温度調節器で制御し、電子管式自動温度記録計に自記させ、±2°C以下 (Argon bubbling) に保持された。測定電位はポテンシオメタで逆電圧をかけ、残部を上の温度自記計に自記させた。最小目盛は0.8mVである。  
PbCl<sub>2</sub>混合塩は測定前に乾燥塩化水素で脱水した。

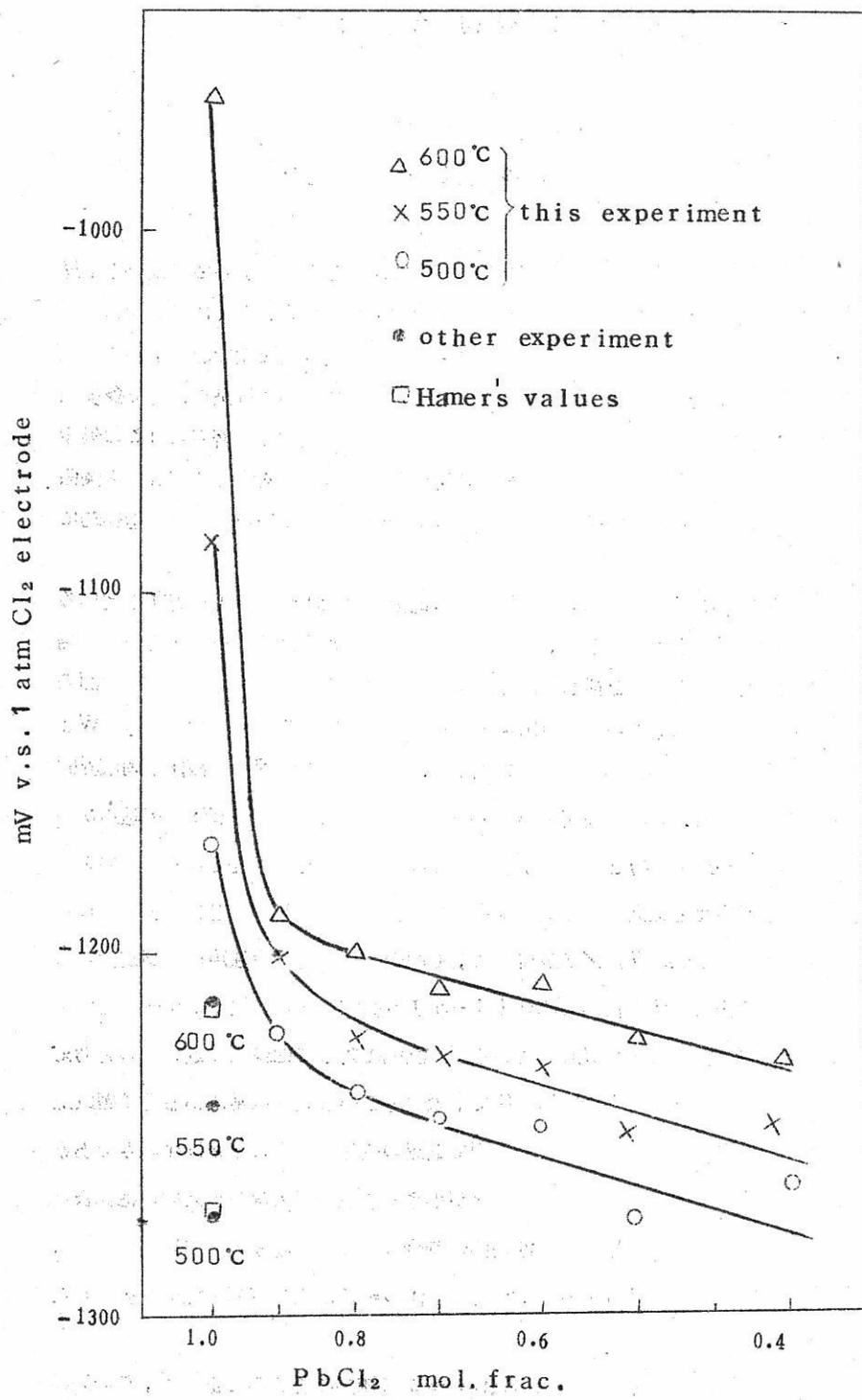
## 結 果

Pbの電極電位E<sub>a</sub>と浴の酸化還元電位E<sub>redox</sub>は一致した。これは金属Pbと浴中のPb<sup>+</sup>イオンおよびサブノーマルイオンが平衡していることを示す。また E<sub>c</sub> = E<sub>a</sub> + E<sub>b</sub> によって、1 atm 塩素極基準のPbの電極電位を求めた。この時構成されるcell Iは



この場合勿論、液間起電力の問題の検討は必要である。PbCl<sub>2</sub>各濃度におけるE<sub>c</sub>の測定値をHamerの理論分解電圧、および他の人の実験値と共に図示する。純PbCl<sub>2</sub>についての本実験の測定値は理論値よりも noble な値を示す。他の人の実験では、純MX<sub>n</sub>で開放型塩素極を用いているので、もれた塩素ガスが金属霧を酸化し、その結果測定値がわれわれのものとちがうのであろう。本実験で得られた noble な電位から出発したPb極の分極特性、および塩素(酸化剤)を吹き込んだ時のE<sub>a</sub>、E<sub>redox</sub>の挙動は興味あ

る問題であり、これについても実験の結果を御報告したいと思う。



## フッ素電解における陽極分極

京都大学工学部

渡辺信淳・石井正人・吉沢四郎

(a) フッ化物系溶融塩電解において、ある電流密度に達すると電圧が急激に上昇し、逆に電流は急減して電解続行が不能となるいわゆる陽極効果を生ずる。とくにフッ素ガス製造のKF・2HF系中温領域電解ではこの陽極効果が極めて低電流密度で起り、フッ素電解の最も困難な問題の一つである。前報で述べたフッ素電解においては条件により多少異なるが $3.5 \sim 8 \text{ A/dm}^2$  の陽極電流密度で必ず陽極効果を発生する。著者らはこの陽極効果も含めて、フッ素電解時における陽極分極の現象を電極の浴に対する“濡れ”と関係づけ、この濡れ現象を定量的に考察することによつて陽極効果および陽極分極を理論的に説明した。

(b) 電極を電解浴中に浸したとき、1 site の電極面に液体が付着(吸着)している割合を $\alpha$  ( $0 \leq \alpha \leq 1$ ) とすると、気体が付着している割合は $(1-\alpha)$  である。濡れは固体上に吸着している気体を押しのけて液体が吸着することであり、液体と固体面の親和力、すなわち濡れに際しての表面自由エネルギーの変化である。この付着仕事を $W_a$  とすると、 $W_a = \gamma_s + \gamma_e - \gamma_i$ 、ここに $\gamma_s$ ,  $\gamma_e$ ,  $\gamma_i$  はそれぞれ固体、液体、固液界面の自由エネルギーである。これは実測可能なYoung式を用いて固体-液体の接触角 $\theta$ から、 $W_a = \gamma_e (1 + \cos \theta)$  となるが、この $W_a$  は電極の濡れの程度を表わすものと考えられるので、上記の $\alpha$  と比例関係にあり、 $W_a = 2\gamma_e \alpha$  と表わすことができる。これらの式から $\alpha = (1 + \cos \theta) / 2$  が得られ、気泡の電極面上の接触角 $\theta$ を測定することによつて、電極面上で気体の占める割合 $(1-\alpha)$  が測定できる。気体が付着している面の中である分子層以上の気体が吸着している面は直流に対して絶縁面に近いものと考えられ、電解浴中では液体の表面張力との関係で、吸着している気体は常に分子層以上の絶縁皮膜となつて付着しているので、電極面で電流の流れ得る面の割合は $\alpha$ のみである。したがつて接触角 $\theta$ の大きな電極においては $\alpha$  が小さく電極面の大部分が気体の絶縁被膜で覆われ、実際電極として作用しうる活性表面の割合は少ない。陽極効果が起つた時と云うのは $\theta = 180^\circ$  ( $\alpha = 0$ ,  $W_a = 0$ )、つまり気体の絶縁皮膜で電極が完全に覆われた時である。<sup>1)</sup>

つぎに陽極効果発生の難易は電極からの気体の離脱の難易によるのであつて、この気体

の離脱の難易は電極の濡れのある種の函数と推定され、電極が濡れ易い程、つまり  $W_a$  が大きい程気泡は容易に極面を離れる。したがつて接触角  $\theta$  を測定することによつて電極からの気泡の脱離速度の大小が判定できる。フッ素イオンが放電して極面に吸着したフッ素ガスとなり、これが脱着する速度を考えると、吸着速度が脱着速度より遅いときは、電極面上では  $W_a$  に相当した付着気体量だけ残して、フッ素ガス生成と同時に脱着されるが、電流が増加して、脱着速度より吸着速度が大きくなれば、電極に気体が蓄積し、電極面は気体の絶縁皮膜で覆われ、甚だしくは陽極効果が発生する。したがつて吸着速度が脱着速度に追つく電流密度が陽極効果の起る限界電流密度であり、脱着速度は濡れと関係<sup>3)</sup>するが由に、濡れ難い陽極材質では陽極効果が発生しやすい。電極の濡れは電極材質、液の表面張力、電流密度、電極電位および電解時に極面に生成される化合物<sup>2)</sup>(例えば固体のフッ化炭素など)により大きく左右されるので、これらの点を考慮に入れて、電極面より発生する気泡の接触角  $\theta$ 、気泡の形、大きさおよび単位時間の気泡発生数などを観察測定しこれらの試料より陽極分極および陽極効果を説明した。

(c) 電極面から発生する気泡の状態を観測し写真記録するためフッ素樹脂板を用いた透明電解槽(容量 1A)および断熱レンガ製恒温槽を試作し、極面上のフッ素気泡をレンズで拡大、写真に納めた。

(d) 金属材質、特にニッケル陽極より発生するフッ素気泡は 0.1mm 以下の球形をなし、接触角は零に等しく電極は浴に良く濡れる。したがつて金属材質では陽極効果が発生しない。黒鉛および硬質炭素は新しい間は浴にかなり良く濡れるが、古くなると濡れなくなる。つまり気泡の大きさおよび接触角がしだいに大きくなる。これは電極面上に極を濡らさない傾向のあるフッ化炭素の固体被膜が生成するためである。このことは陰極に発生する水素気泡はフッ素気泡にくらべて、ずっと小さいことによつても説明され、陰極側ではフッ化炭素被膜が存在しない。黒鉛化度の高いものは低いものにくらべて陽極分極および陽極効果が発生しやすい。これは黒鉛化度の高い電極程、この固体フッ化炭素被膜の生成が容易であることと一致する。

表面張力の低い浴(フッ酸濃度の高いもの)程分極が少ないとすれば濡れが大きいためであり、電極面より発生する気泡の大きさ、形より証明できる。 $\text{LiF}$ ,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{NiF}_2$ などの添加はコロイド状態で作用する。これは浴の表面張力をなどにはあまり影響をおよぼさず、電極面上のフッ化物生成を抑制するものと考えられる。

炭素および黒鉛上の気泡は直径数 10mm 以上、接触角 150° 以上のレンズ状をなしてゐるため電極より脱離し難い。また気泡の成長は浴に濡れている活性な部分から生じる小気泡が不活性な部分の大気泡に吸收合併され、不活性な部分から成長した大気泡が離脱する。陽極効果の起る直前は気泡の接触角が 180°。近くなり、気体の膜で電極が完全に覆われる。

1. B.Kabanov, A.Frumkin: Z.Physik, Chem. A165 433, 1933.
2. W.Rudorff, G.Rudorff: Ber. 80, 413, 417 (1947)
3. A.J.Rudge: Chem and Ind. 247 (1949)

## 溶融塩電解における金属析出と過電圧①

### 陰極過電圧と陽極過電圧

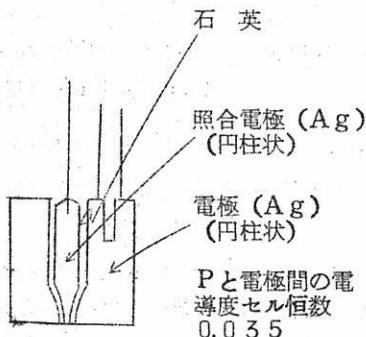
名工試 桐 原 朝 夫

溶融塩電解は最近新金属の製錬、原子炉燃料の再処理等応用面の要求から理論的解明も活潑になつてゐる。しかしそまだ金属析出の実験事実を説明する理論的解明が行われていない。筆者はL. Nanis の考案した埋め込み型プローブ電気極(図A)を用いAgCl [70-30モル] の浴からの銀の電析について過電圧と電流密度の基本的解明を試みた<sup>\*</sup>。今回は陽極の溶出反応の実験をつけ加え陰極過電圧と陽極過電圧の関係について述べる。

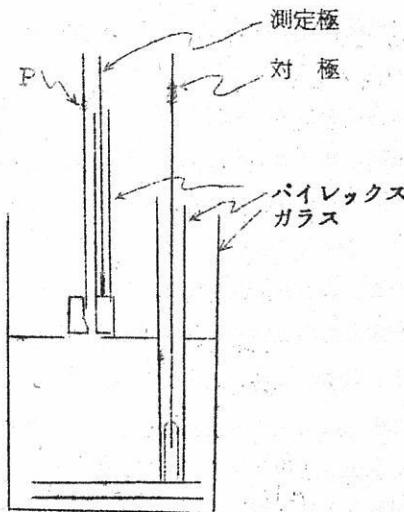
AgCl-KCl系のような単純な溶融塩の電解については一般に

- (1) 溶融塩は単純なるイオンから構成されている。
- (2) 温度が高いのでイオンの拡散、泳動、対流いずれも大である。

従つて普通の電解濃度においては陰極への析出イオンの補給は充分に行われると考えられるから、定常的な析出反応に対する拡散が支配的とは考えられず、電極反応が支配的となると考えられる。



A. 埋め込み型プローブ電極  
(L. Nanis)



B. 過電圧測定の電極配置

\* 日本金属学会春季大会(1960.4), 第10回溶融塩委員会(1960.5)

\*\* 委員会における $E_{PAC}$ の測定値は $E_{PA}$ の誤り。

この観点にもとづいて図のP極と陰極間の過電圧 ( $\eta_{pc}$ ) と電流密度 ( $J_c$ ) の関係を解析し次式であらわした。

$$J_c = \frac{I}{A} - I = J_o \left\{ \exp(-n\alpha \eta_{pc} F/RT) - \exp(n\beta \eta_{pc} F/RT) \right\} \quad (1)$$

$n$ : 倍電数,  $J_o$ : 交換電流

電極反応を律速とする一般式は(1)の実験式と同型の式で  $\alpha + \beta = 1$  の関係がなりたたなければならぬ。そこで一般式の交換係数を  $A$ ,  $1-A$  とし、過電圧を  $\eta_c$  とすると

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

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

となり、陰極過電圧には  $(\alpha + \beta - 1) \eta_{pc}$  であらわされるような析出イオンの濃度分極による過電圧が存在する。 $\alpha$ ,  $\beta$  等の値を表に示す。また  $J_o$  の温度変化から銀析出の

表 AgCl-KCl [70-30モル] 400°Cにおける値

陰極	陽極	
$\alpha$	138	$\alpha'$
$\beta$	29.0	$\beta'$
$\alpha + \beta$	428	$\alpha' + \beta'$
$A$	0.322	$A'$
$1-A$	0.678	$1-A'$
$J_o$ mA	48	〃

活性化自由エネルギーを求めるとき,  $-965 \text{ cal}/\text{mol}$  となつた。

次に銀の溶出反応についてみると交換電流は式式で表わされるように平衡状態の析出電流又は溶出電流であるから(1)式の値と同一となる。

$$J_o = n F a_M \bar{k} = n F \bar{k}$$

$a_M$ : 析出イオンの活量  $\bar{k}$ ,  $\bar{k}$ : 析出又は溶出の速度恒数

従つて溶出反応の電流密度と測定過電圧は次の

こととなる。

$$J_A = \frac{I}{A} - I$$

$$= J_o \left\{ \exp(n\alpha' \eta_{pA} F/RT) - \exp(-n\beta' \eta_{pA} F/RT) \right\}$$

表に示すごとく  $\alpha'$ ,  $\beta'$  の値は  $\alpha$ ,  $\beta$  に較べて小さく、陽極過電圧中の液中の濃度過電圧成分 (P と陽極間をのぞいた)  $(\alpha' + \beta' - 1) \eta_{pA}$  は陰極にくらべて小さい。

溶出反応に対して同様に交換係数  $A' = \frac{\beta'}{\alpha' + \beta'}$ ,  $1-A' = \frac{\alpha'}{\alpha' + \beta'}$  を求めてみると表のごとく  $A = A'$  となり陽極過電圧と電流密度の関係式は陰極の場合と全く同一の式となる。これは単に式の比較からも帰結されるところである。

従つて AgCl-KCl のような単純なイオンからなる溶融塩においての金属イオンの析出、溶出は極反応を律速とする簡単な関係がなりたち、両極のボテンシャルの山の形は全く同様な形となり、陰極では深い谷が極面側にあり、陽極では液面側にあることになる。

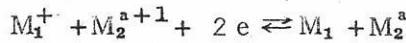
## 溶融塩電解における金属析出と過電圧 添加金属イオンの反応を伴う場合

名工試 桐原朝夫

前報において単純なイオンからなる溶融塩からの金属イオンの析出、電極金属の溶出の場合について電極反応が律速し、従つて簡単な基本的関係がなりたつことを示した。

そこで金属イオンの析出反応に他のイオン反応が附隨する場合についての考察を述べる。実験は前報と同様埋め込みのプローベル付銀電極 (Nanis の電極) を用い、AgCl-KCl [70-30モル] 中 Z<sub>R</sub> イオン、F<sub>e</sub> イオンを 100 ppm, 1000 ppm 添加したものについて 400°C で行つた。

陰極、陽極において金属の析出、溶出反応 M<sub>1</sub><sup>+</sup> + e ⇌ M<sub>1</sub> と共に a・仲のイオン M<sub>2</sub><sup>a</sup> の酸化反応 M<sub>2</sub><sup>a+1</sup> + e ⇌ M<sub>2</sub><sup>a</sup> が起る場合についてみると



なる電極反応が陰陽各極で方向をことにしておる。それにはまず浴中において電極とこれらイオンが平衡状態において共存して得るものでなければならない。

従つて浴中においては次の関係がなりたつ。

$$\frac{(\bar{k}_1 a_{M_1}^+) (\bar{k}_2 a_{M_2}^{a+1})}{\bar{k}_1 \bar{k}_2 a_{M_2}^a} = K$$

Kは平衡恒数、 $\bar{k}_1$   $\bar{k}_2$  はそれぞれイオンの析出方向の反応速度恒数、 $\bar{k}_1$   $\bar{k}_2$  は逆方向の反応速度恒数を意味する。

そこで前報に述べた過電圧と電流密度の同様な関係がなりたつとする。

$$\begin{aligned} J_c &= \bar{i} - i \\ &= J_o^c \left\{ \exp(-2\alpha \eta_{pc} F / RT) - \frac{1}{K} \exp(2\beta \eta_{pc} F / RT) \right\} \\ &= J \left\{ \exp(-2A \eta_c F / RT) - \frac{1}{K} \exp(2(1-A) \eta_c F / RT) \right\} \quad (1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} J_A &= \bar{i} - \bar{i} \\ &= J_o^c \left\{ \frac{1}{K} \exp(2\alpha' \eta_{pA} F / RT) - \exp(-2\beta' \eta_{pA} F / RT) \right\} \end{aligned}$$

$$= J_o^c \left\{ \frac{1}{K} \exp \left( 2(1-A) \eta_A F / RT \right) - \exp \left( -2A \eta_A F / RT \right) \right\} \quad (2)$$

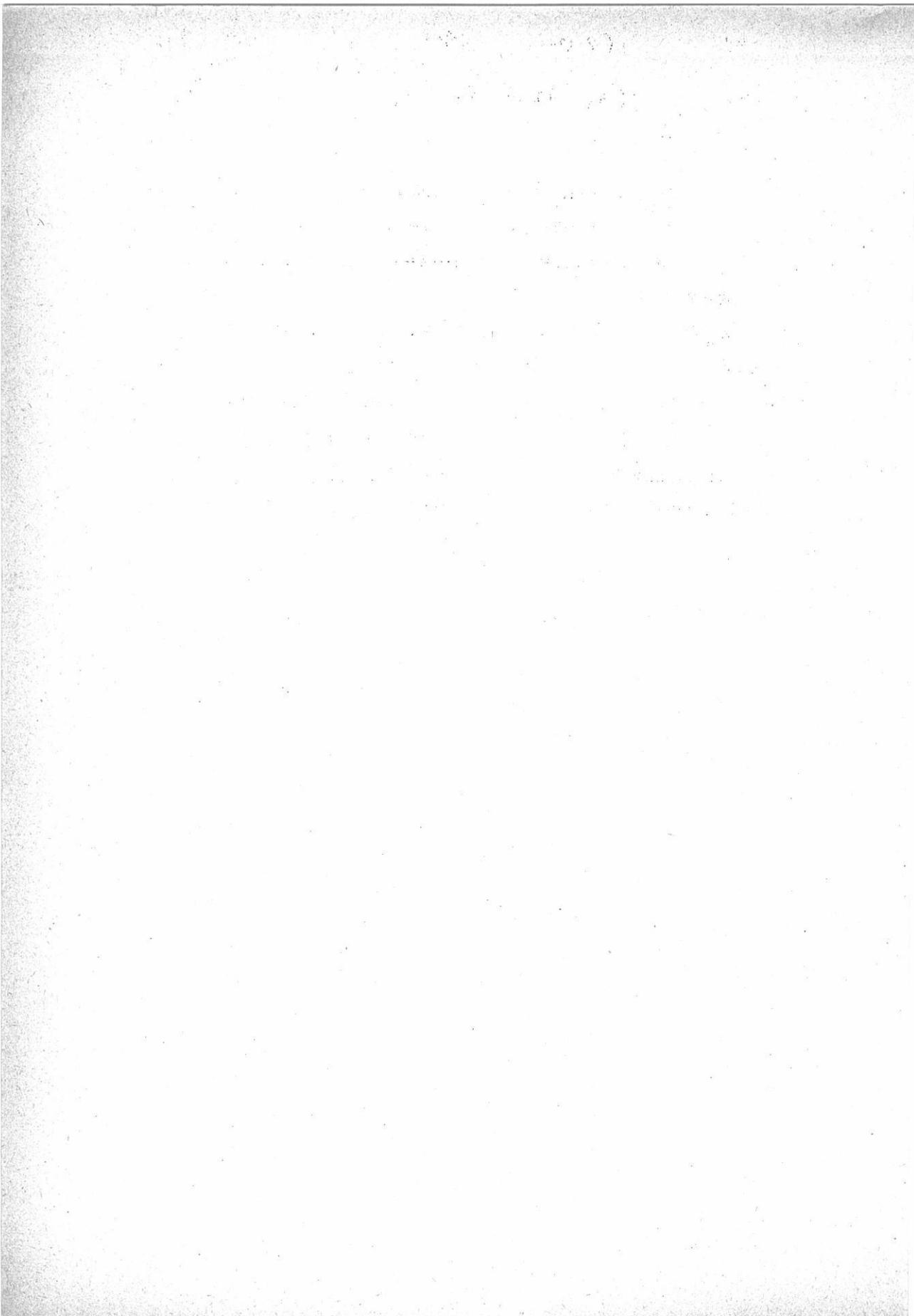
$$J_o^c = 2F(a_{M_1})(a_{M_2}^{a+1}) \vec{k}_1 \vec{k}_2, J \frac{1}{K} = 2F(a_{M_2}^a) \vec{k}_1 \vec{k}_2 = J_o^4$$

となる。

400°CにおいてAgCl-KCl系に1000nm Z<sub>R</sub>イオンを添加した場合の電流密度と過電圧の関係は上記各式が適応し,  $J_o^c = 63mA$ ,  $J_o^4 = 39mA$ ,  $a = 3.6$ ,  $\beta = 1.71$ ,  $\alpha + \beta = 5.34$ ,  $A = 0.680$ ,  $1-A = 0.32$ :  $\alpha' = 1.02$ ,  $\beta' = 2.16$ となり(1)式と(2)式のAは一致する。

これをZ<sub>R</sub>イオンを添加しない場合と比較すると,  $\alpha = 13.8$ ,  $\beta = 29.0$ であつて陰極の濃度過電圧はZ<sub>R</sub>の添加により減少していることになる。

またAと1-Aの値は陰極においては無添加の場合(前報)の丁度逆の値を示し, 陽極においては(2)式のごとくなるから値は無添加の場合の値と一致している。従つて塩化銀のみの場合は析出溶出両反応とも同一過程(銀イオンの濃度分極)が律速となつていると考えられるが, この場合は律速過程が陰極と陽極でことなる。



## 研究報告

### 脱水リン酸の液体性質に関する二・三の知見

東京工業大学 向 正夫・佐治 孝

#### 1. 目的

市販の正リン酸(75ないし89%H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)を加熱脱水することによつて, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 72.4% (100%H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>に相当する)以上の液体(以下DPAと略記)が得られる。この試薬は脱水縮合によつて、正リン酸の外にピロリン酸、トリボリリン酸など各種の縮合リン酸を含む複雑な組成を有すると見られ、その液体性質においても種々の特異な現象を現わす。たとえば、その鉄鋼に対する溶解能についてみると、80°C以下の低温度域ではほとんど不活性であるが、温度の上昇とともに急激に増大し、150~300°Cの温度範囲で、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 72~75%のDPAは常に常温における酸腐食の数百倍に相当する溶解能を発揮する。そして稀ハク酸では溶解困難な13%Cr鋼のような不銹鋼に対しても旺盛な溶解能を現わす。

そこで、筆者らは兼ねてその性質を利用して、鉄鋼ならびに不銹鋼の化学研磨法を発明し、その処理浴にDPAを基本組成とするいくつかの化学研磨浴を見出した。しかしながら、このようなDPAの作用機構を解明するために必要な本試薬の諸物性に関するデータは、現在のところ極めて貧弱である。よつて筆者らは、化学研磨試薬としてのDPAの作用機能の解明を目的として、後述するようなDPAの液体性質について、種々の観察を試みた。現在これらのデータを整理検討しつゝあるが、今回はこれら観察結果の概要を紹介し、限られた範囲内ではあるが、本試薬について得られた若干の知見をのべ、これらに筆者らの考察を加えたいと思う。

#### 2. 方法、結果

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 65~80%の高濃度リン酸およびDPA材料は、市販H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(75~89%)を加熱脱水する方法によつて調製され、これらの材料の比重、粘度を常温~250°Cの温度範囲で測定し、見かけ分子容を計算した。さらに本試料液を電解液とし白金を両極としてその電流電圧曲線から分解電圧を求め、ついで電気伝導度をも実測した。また本試薬およびこれに二三の有機溶媒を混合した液体について近紫外、可視部の吸収スペクトルを観察し、その外にAgNO<sub>3</sub>試薬およびペーパークロマトグラフィーによる化学組成の検識

などの諸実験を行なつた。

得られた結果のうち、とくに注目される二三の事実を要約すると次のようである。

1. 比電導度は  $60^{\circ} \sim 200^{\circ}\text{C}$  において  $0.1 \sim 0.5 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  の範囲にあり、その温度係数は大凡  $0.1 \sim 1.3\%$  で、 $150^{\circ}\text{C}$  以上の温度では常温における酸水溶液に大凡同程度の予想外に良好な電導性を示した。

2.  $\text{P}_2\text{O}_5$  72% の DPA (大凡 100%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  に相当) の粘度は  $50^{\circ}\text{C}$  付近で約 70 C.P. の異常に高い値を示し、この値は類似の無水鉄酸である 100%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  の大凡 7 倍に相当している。

3.  $\text{P}_2\text{O}_5$  70 ~ 75% の DPA の電導度の対温度曲線上にはいづれもヒステリシス現象が見出され、また  $130^{\circ}\text{C}$  付近には不連続性の存在を示すクニックが認められた。

4. アルコール、ケトン、エーテルのようなある種の有機溶媒を混合すると  $360\text{m}\mu$  および  $470\text{m}\mu$  の 2ヶ所付近に特殊な吸収帯が発現する。

5. 分解電圧は  $1.7\text{V}$  および  $2.2\text{V}$  付近において認められたが、前者は高濃度の DPA の場合には見出されない。

これらの実験結果からの考察において、既往の文献をも併せ考慮した結果、本試薬において易動性プロトンの存在を推論した。すなわち：

1. DPA のもつ良好な電導性とその温度依存性は、プロトン電導の寄与が大きな役割を果しているものと考える。

2. またこのような易動性プロトンは、Simmon らの赤外吸収に関する研究結果によれば、低温域において分子間に存在し、一種の水素結合の役目を果たし、これによつて高次の会合液体を形成しうると述べている。すなわち、その異常な高粘性が首肯し得、同時にこの種の会合体ではその分子間の連鎖線上をプロトンが移動する、いわいる Grotthus の電導機構が可能となると思われる。したがつて DPA では普通の電解電導のほか、このような異常電導性をも併せて考慮する必要があり、これが電導度の対温度挙動に見出されるヒステリシス現象の原因となつていると考えられる。

3. DPA に配合されて、近紫外部から可視部にかけて特殊な吸収帯を現わす物質は、いづれもプロトン受容性の試薬に限られる。すなわち DPA 中の易動性プロトンは容易にこれらの物質に付加して両者の間に分子化合物を形成し、その結果上述の吸収帯を現わすものと了解される。

4. このようなプロトン移動の結果として、かなりの高濃度 DPA まで、分子内に自己脱

水反応によつて  $H_2O$  分子を遊離できるとの推論もなされているが、このような推論は、化学量論的には無水であるはずの  $P_2O_5$  濃度の DPA において、一般の酸水溶液の水電解に等しい分解電圧が認められる理由となり得るであろう。

5.  $P_2O_5$  70~75% の DPA では、その粘度、比重、電導度などの温度係数が 130 °C付近を堺として変化する事実は、旺盛なプロトン移動反応の生起が一般に 100 °C以上の温度を必要とするという知見を裏付けるものである。

さらに、このような DPA の液体構造上の温度変化と、その金属溶解能との関連性について、筆者らは鉄溶解速度の温度変化から計算された本溶解反応の見かけの活性化エネルギーから検討を加えた結果、一応両者の間に対応性を見出すことができ、また化学研磨處理試薬としての作用機構についても、ある程度の解明が可能となつた。

## アルミナの変態について

東京工業大学資源化学研究所

舟木好右衛門・清水義勝

現在認められているアルミナの変態は高温型から順に記すと， $\alpha$ ， $\theta$ ， $\kappa$ ， $\delta$ ， $\gamma$ ， $\eta$ ， $\chi$ ， $\rho$  およびいわゆる無定形アルミナを加えて 9 種類となるが，これらの変態の生成経路は出発物質であるアルミナ水和物の種類により異なり，また同じ水和物でもその粒子の大小によりまたは加熱中のフン団気によつても異なるものであり，複雑な様相を呈しているが，つぎのように整理される。

1.  $\chi$      $\kappa$      $\alpha$

ハイドロルジライトの大気圧加熱の場合にのみ生成する。

2.  $\eta$      $\theta$      $\alpha$

ハイドロルジライト以外のアルミニナ水和物およびペーマイトなどから生成する。

3.  $\gamma$      $\delta$      $\theta$      $\alpha$

ペーマイトおよびアルミニウム塩から生成する。

4.  $\rho$      $\eta$      $\theta$      $\alpha$

アルミニナ水和物の真空加熱の場合に生成する。

以上の点に関して主として当研究室で行なつた結果について詳細に述べる。

## 融解塩のポーラログラフィ

埼玉大学文理学部 早川保昌

### 実験条件

低温の融解塩では水溶液とほぼ同様な操作でポーラロ実験が行われる。すなわちグラスまたは磁製容器中で水銀滴下電極と甘汞その他の照合電極とを用いて電解を行つているが、温度が高くなつくると水銀は用いられなくなり、固体金属の微小電極または回転円板電極を用いるようになる。しかも高温沸化物溶では容器も電極も白金を用いねばならないし、照合電極も適当なものを選ぶことができず、面積の広い白金を使用しなければならなくなる。次にこれらの実験条件を一括して示す。

### 陰極限界電流

陰極と陽極とに挿まれて融解塩の電解が行われる際、限界電流は融解塩中に溶解している溶質の濃度とその溶質の拡散係数に比例し、電気化学当量に比例し、極間距離の大きい程小さくなることを Drossbach<sup>(3)</sup> が平行板と円心円筒系につき理論的に導いた。Co をイオンの初濃度、C を拡散層における濃度とすれば、イオン濃度の変化  $\frac{dc}{dt}$  は単位時間にイオンが電気的に移動する量と他から拡散によつて運ばれる量との和に等しく、電解が定常に達すれば電極附近の濃度変化はなくなる。Ig, D, γ は夫々限界電流、拡散定数及び電気化学当量を表わす。

#### 1) 両極が平行板の場合 (Drossbach による)

$$dc/dt = d/dx ( D \frac{dc}{dx} + \ell c \frac{d\phi}{dx} ) = 0$$

$$D \frac{dc}{dx} + \ell c \frac{d\phi}{dx} = - Ig \gamma$$

$$Ig = \frac{Co - C}{\gamma} \cdot \frac{D}{x}$$

研究者		支持塩	温度°C	陰極	陽極	容器
Nachtrieb, Steinberg	(1)	LiNO <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> Cl	125~ 150	滴下Hg	Hg留	グラス
	(2)	LiNO <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> -KNO <sub>3</sub>	160	滴下Hg	甘汞極	Pyrex
		LiCl-KCl	450~500	滴下Pb,Bi	金属留	Pyrex
		NaCl	1,000	滴下Ag	Ag留	石英
Drossbach	(3)	KCl-LiCl	700	Cu, Ni等	Cu,Ni等	Supremax
Colichman	(4)	H.COONH <sub>4</sub>	125	滴下Hg	Hg留	グラス
Lyalikov, Karmazin		KNO <sub>3</sub>	360	振動Pt		
	(5)	KHSO <sub>4</sub> KNO <sub>3</sub> -KHSO <sub>4</sub> KNO <sub>3</sub> -KCl	360~520	振動Pt		
		LiCl-KCl		振動Pt		
		ケイ酸塩	1,000			
Black, DeVries	(6)	LiCl-KCl	380~450	微小Pt	Ptコイル	Bグラス
Bockris, Hills Menzies	(7)	LiCl-KCl	380~550	微小W (ガス流出)	Pt	
Laitinen, Ferguson	(8)	LiCl-KCl	450	微小Pt	Pt/Pt <sup>II</sup>	Bグラス
Laitinen,Lieu Ferguson	(9)	LiCl-KCl	450	微小Pt, W,C	Pt/Pt <sup>II</sup>	Bグラス
Esin,Chechulin	(10)	酸化物	1,400~ 1,500			
R.Piontelli	(11)	Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,000	Al		
Dermarskii	(12)	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	820~920	Pt		

2) 両極が同心円筒の場合 (Drossbach による)

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) = 0$$

$$D \cdot \frac{\partial c}{\partial r} = - \frac{Ig}{2\pi r \ell} r$$

$$Ig = \frac{C_o - C}{r} \cdot \frac{2\pi \ell D}{\ell n r}$$

3) 両極が同心球の場合 (早川)

Pt 容器中に平行板を置くような場合、限界電流値は内容物の導電によるものばかりではなく容器の影響をも受けるから、上の平行板の式を用いて解析することは当を得てない。また Pt 坂堀を容器に用いる場合でも、電解系を同心円筒系と考えることも無理で、むしろ同心球と考える方が良いと思う。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) = 0$$

$$2\pi r^2 D \frac{dc}{dr} = Ig r$$

$$Ig = \frac{C_o - C}{r} \cdot 2\pi r D$$

文 献

- 1) N. H. Nachtrieb, M. Steinberg: JACS., 70, 2613 (1948)
- 2) Ibid., 72, 3558 (1950)
- 3) P. Drossbach: Z. Elektrochem., 58, 66, 95 (1954)
- 4) E. L. Colichman: Anal. Chem., 27, 1559 (1955)
- 5) Lyalikov, Karmazin: ZavodskayaLab., 14, 144 (1948) ;  
Zhur. Anal. Khim., 5, 323 (1950) : 8, 38 (1953)
- 6) E. D. Black, Th. De Vries: Anal. Chem., 27, 906 (1955)

- 7) J. O'M. Bockris, G. J. Hills, I. A. Menzies: Nature, 178,  
654 (1956)
- 8) H. A. Laitinen, W. S. Ferguson: Anal. Chem., 29, 4 (1957)
- 9) H. A. Laitinen, C. H. Liu, W. S. Ferguson: Anal. Chem., 30,  
1266 (1958)
- 10) O. A. Esin, V. A. Chechulin: Zhur. Fiz. Khim., 32, 355 (1958)
- 11) R. Piontelli: Atti accad. nazl. Lincei. Rend., Classe  
sci. fis., nat. enat., 26, 18 (1959)
- 12)
- 13) 早川他: 電化26, 289 (昭33) : 27, 24 (昭34) : 28, 117  
(昭35) : 投稿中

## 非水溶液を用いるアルミニウムの電着

大阪府立大・工学部 林 忠夫

### I. 緒 言

Alは水素より卑な金属であるので、水溶液からの電着はほとんど不可能である。したがつて Al の電着はもっぱら非水溶液系について研究され、非常に沢山の報告がある。<sup>(1)</sup>

その代表的なものを挙げると Table I のとおりである。とくに、

Couch, Brenner の提案した Al メッキ浴<sup>(9)</sup> は LiH (又は LiAlH<sub>4</sub>) を使用している点に従来のメッキ浴と全く異つた利点があり、この浴から高電流効率で、良好な Al 電着の得られることは注目に値する。しかし、その浴組成についての電気化学的性質は不明な点が多く、Al 電着機構についても明らかにされていない。

本研究では、とくに AlCl<sub>3</sub> (又は AlBr<sub>3</sub>) - Et<sub>2</sub>O 溶ならびに AlCl<sub>3</sub> (又は AlBr<sub>3</sub>) - LiAlH<sub>4</sub> - Et<sub>2</sub>O 浴における Al の電解析出及び陽極溶解について検討するとともに、Al 電着物の結晶構造についてしらべた。

Table I. Electrodeposition of Al in Non-aqueous Solution

Electrolyte	Al deposit	Author
AlBr <sub>3</sub> - (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> N.Br	Fine Al deposit	Keyes, Swann <sup>(2)</sup> (1928)
R-AlX <sub>3</sub> -Et <sub>2</sub> O	♦	Keyes, Swann <sup>(3)</sup> (1933)
AlBr <sub>3</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .Br-benzene	Al deposit	Blue, Mathers <sup>(4)</sup> (1934)
AlBr <sub>3</sub> -KBr-Toluene (Xylene)	Fine Al deposit	Kameyama et al <sup>(5)</sup> (1935)
AlCl <sub>3</sub> -Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> -Xylene	Fine Al deposit	Menzel <sup>(6)</sup> (1940) (1952)
AlCl <sub>3</sub> - (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N.Br-Et. Py. Br	White, shiny adhesive deposit	Hurley, Wier <sup>(7)</sup> (1948)
AlCl <sub>3</sub> -Et. Py. Br-tolnene-methyl-t-butylether	Thick, sound, dense deposit	Safranek, Schikner, Faust <sup>(8)</sup> (1952)
AlCl <sub>3</sub> -LiH (or Li-AlH <sub>4</sub> ) - Et <sub>2</sub> O	Al deposit, high quality	Couch, Brenner <sup>(9)</sup> (1952)

$\text{AlCl}_3$ -n-Butylamine -Et <sub>2</sub> O	Bright, adherent deposit	Murphy, Doumas <sup>(1)</sup> (1956)
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ -NaF	Pure Al deposit (99.999)	Ziegler, Lehmkuhl <sup>(2)</sup> (1956)

## II. 実験

### 試料

- a)  $\text{AlCl}_3$  : 市販の無水塩化アルミニウムを昇華法<sup>a)</sup>により精製して用いた。
- b)  $\text{AlBr}_3$  : 常法により<sup>b)</sup>直接加熱したAl片とBr<sub>2</sub>との反応により $\text{AlBr}_3$ を製し、再蒸溜により精製して用いた。
- c)  $\text{LiAlH}_4$  : Metal Hydride Company Inc. (U.S.A.) 製の塊状のものおよびMerck Co. (ドイツ) 製の粉末状のものを用いた。
- d) Et<sub>2</sub>O : 常法により  $\text{CaCl}_2$ ,さらにNa上に十分乾燥したものを蒸溜して用いた。導電度測定の場合にはさらに少量の  $\text{LiAlH}_4$  を加え、再蒸溜したものを用いた。
- e) 陽極に用いたAl板は99.99%の圧延板<sup>\*</sup> (2mm厚さ) を用いた。
- f) 陰極にはCu, Brass, Pb, Fe, Ag, Alを用いたが、その電着試験にはそれぞれ特別の前処理方法を行つた。

### 装置

- a) 分極電位測定装置

陰極ならびに陽極の分極電位の測定は直接法により, Langgin 毛細管を用い, Al中性極を照合電極として行つた。Fig. 1に装置ならびに測定回路を示す。

註。a) 例えば, 緑川: 電化. 23. 72 (1955)

b) Inorganic Syntheses II, p. 30 (1950)

\* Al分析値 Al, 99.99, Si, 0.006, Fe, 0.003, Cu, 0.001

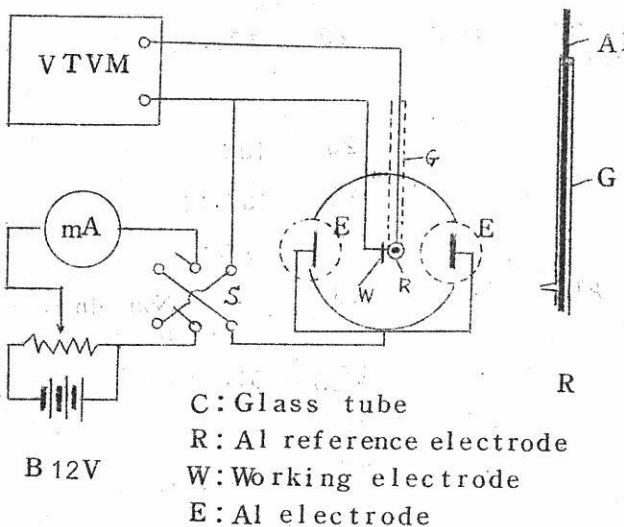


Fig. 1.

### III. 結果ならびに考察

#### (I) $\text{AlCl}_3$ (or $\text{AlBr}_3$ ) - $\text{Et}_2\text{O}$ 溶液の電解

$\text{AlCl}_3$  (又は  $\text{AlBr}_3$ ) ( $1\text{-}3\text{M/l}$ ) -  $\text{Et}_2\text{O}$  溶液は導電性が悪く、その電解によつて、Cu 陰極上に黒色粉末状の Al の析出を生ずる。 $\text{AlCl}_3$  の濃度の低いときは、陰極周辺部にいちじるしく発達した針状析出が認められる。また電流密度の高いときは、陰極面にそつて上方への結晶生長が顕著で、一部金属光沢を有する灰黑色針状析出を与える。その電流効率は  $0.5\text{-}2\text{A/dm}^2$  の範囲で  $50\%$  を超えることが少ない。(Table II 参照)

Table II. Current Efficiency for Deposition of Aluminium

No.	Electrolyte	C. D. (amp./dm <sup>2</sup> )	Temp. (°C.)	CE. (%)	Remarks
1	$\text{AlCl}_3$ (1M/l) $\text{Et}_2\text{O}$	0.5	20	-	Non-adherent, black Powder deposit
2	$\text{AlCl}_3$ (1M/l) $\text{LiAlH}_4$ (0.2M/l) $\text{Et}_2\text{O}$	0.5	20	101.21	Silver white deposit
3	$\text{AlCl}_3$ (1M/l) $\text{LiAlH}_4$ (0.2M/l) $\text{Et}_2\text{O}$	0.5	20	101.33	Silver white deposit

No.	Electrolyte	C. D. (amp./dm <sup>2</sup> )	Temp. (°C)	C.E. (%)	Remarks
4	AlCl <sub>3</sub> (3M/l) LiAlH <sub>4</sub> (1M/l) Et <sub>2</sub> O	1.0	20	104.15	Silver white deposit
5	〃	2.0	20	104.95	〃
6	〃	3.0	20	101.11	〃
7	〃	4.0	20	98.11	〃
8	AlBr <sub>3</sub> (2.4M/l) Et <sub>2</sub> O	1.0	25	-	Non-adherent, black powder deposit
9	〃	1.5	25	57.59	Black powder deposit
10	〃	2.0	25	41.90	〃
11	AlBr <sub>3</sub> (1M/l) LiAlH <sub>4</sub> (0.2M/l) Et <sub>2</sub> O	0.5	25	101.19	Grayish white deposit
12	〃	1.0	25	101.29	〃
13	〃	2.0	25	99.07	〃
14	〃	4.0	25	93.70	〃
15	AlBr <sub>3</sub> (2.4M/l) LiAlH <sub>4</sub> (0.5M/l) Et <sub>2</sub> O	0.5	20	102.63	White deposit
16	〃	1.0	20	98.61	〃
17	〃	2.0	20	100.02	〃
18	〃	4.0	20	99.10	〃

Al陽極の溶解はAlCl<sub>3</sub>およびAlBr<sub>3</sub>の場合とも電流効率は100%をこえる場合が多い。(Table III 参照) 陽極溶解により得られたAl表面は美しい光沢を有する。

Table III. Current Efficiency for Dissolution of Aluminium

No.	Electrolyte	C.D. (amp./dm <sup>2</sup> )	Temp. (°C)	C.E. (%)	Remarks
1	AlCl <sub>3</sub> (1M/1) Et <sub>2</sub> O	0.5	20	113.87	Bright surface
2	〃	1.0	20	108.07	〃
3	AlCl <sub>3</sub> (1M/1) LiAlH <sub>4</sub> (0.2M/1) Et <sub>2</sub> O	1.0	20	102.08	Bright surface
4	〃	2.0	20	102.12	〃
5	AlCl <sub>3</sub> (3M/1) LiAlH <sub>4</sub> (1.0M/1) Et <sub>2</sub> O	2.0	20	102.25	〃
6	〃	4.0	20	104.21	Full bright surface
7	AlBr <sub>3</sub> (2.4M/1) Et <sub>2</sub> O	0.5	25	106.56	Bright surface
8	〃	1.5	25	106.38	〃
9	AlBr <sub>3</sub> (2.4M/1) LiAlH <sub>4</sub> (0.5M/1) Et <sub>2</sub> O	0.5	20	102.21	Full bright surface
10	〃	2.0	20	104.29	〃

(II) AlCl<sub>3</sub> (or AlBr<sub>3</sub>) - LiAlH<sub>4</sub> - Et<sub>2</sub>O 溶液の電解

精製した AlCl<sub>3</sub> または AlBr<sub>3</sub> のエーテル溶液は微量の湿気のため通常うすい橙色に着色しているが、この液に少量の LiAlH<sub>4</sub> を添加すると、無色透明となる。

AlCl<sub>3</sub> (1-3M/1) - Et<sub>2</sub>O 溶液に LiAlH<sub>4</sub> (0.5-1M/1) を加えるときは、液の導電度が著しく増加し、その電解により、Cu 隣極上に銀白色の純 Al の電着を与える。AlBr<sub>3</sub> 溶液の場合は Al 析出は灰白色を呈する。その電流効率はほとんど 100% で、ときには 100% をこえる場合もある。(Table II 参照)

LiAlH<sub>4</sub> 添加浴における Al 陽極の溶解は、AlCl<sub>3</sub> (or AlBr<sub>3</sub>) - Et<sub>2</sub>O 溶液の場合と同様に高い電流効率を示した。(Table III 参照) 得られた Al 陽極の表面は

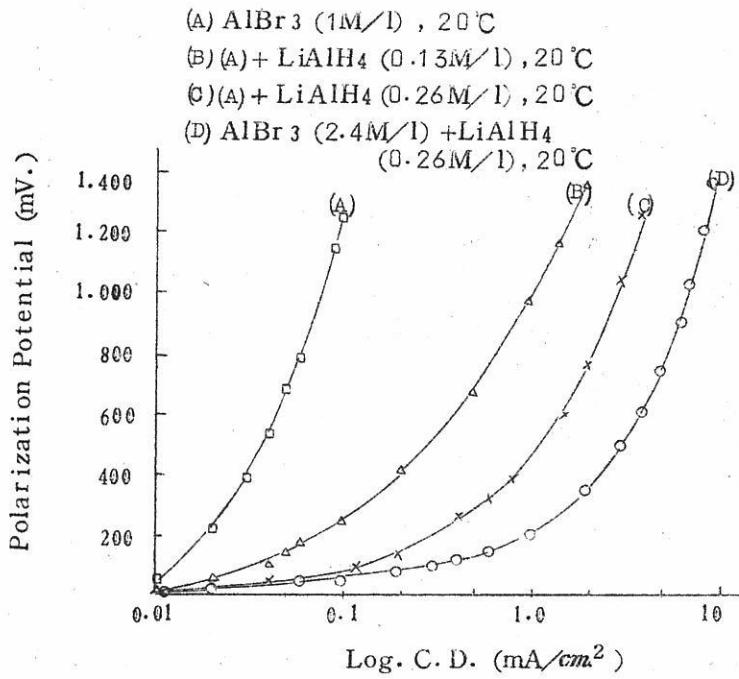


Fig. 5. Cathodic polarization of Al in  $\text{AlBr}_3\text{-Et}_2\text{O}$  solution.

こゝに得られた分極曲線は水溶液からの金属電着の場合と類似しているが、溶液の抵抗が高いため、抵抗過電圧の値を無視することはできなく、分極現象が単なる濃度分極によるものか、さらに活性化過電圧を伴う複雑なものであるかさらに検討を加える必要がある。

#### (IV) Al 電着物の性質

##### I) 外 観

適当な条件で  $\text{AlCl}_3$  (又は  $\text{AlBr}_3$ ) -  $\text{LiAlH}_4$  -  $\text{Et}_2\text{O}$  溶を電解すると、陰極上には美しい銀白色の Al メッキが得られる。 $\text{LiAlH}_4$  の減少により電着は灰色 → 灰黒色 → 黒色 粉末状となる。

##### II) Al 電着の分光分析

電着した Al の純度をしらべるために、高純度 Al 棒 ( $5\text{mm} \phi \times 40\text{mm}$ ) を長時間 Al メッキしたものを常法により孤光分光分析法で不純物金属の存在量を定性的にしらべた。標準試料として高純度 Al (99.996%) を同時に分析し比較した。得られた結果を Table IV に示す。これらの結果から電着 Al は不純物の含有量が少なく、少くと

も 99.996% 以上の純度を与えることがわかつた。

Table IV Spectrochemical Analysis of Aluminium Deposits

Elements detected	Sample A	Sample B	Pure aluminium*
Fe	www	www	w
Si	www	www	ww
Mn	?	?	ww
Mg	www	www	w
Cu	ww	ww	w
Al	sss	sss	sss

Preparation of samples

Sample	Bath composition	C.D. (amp/dm <sup>2</sup> )	Temp (°C)
A	AlCl <sub>3</sub> (3M/l) LiAlH <sub>4</sub> (1M/l) Et <sub>2</sub> O	0.1 (17 hrs)	20
B	same as A	1.0 (4 hrs)	20
C	Pure aluminium rod prepared from aluminium ingot (99.996%) was etched anodically in the above bath at a current density of 1.0 amp/dm <sup>2</sup> .		

Note:

- a) w : Intensity of spectrum is weak
- b) ww : ◇ very weak
- c) www : ◇ exceptionally weak
- d) sss : ◇ exceptionally strong

\* Analysis: Al, 99.996, Si, 0.002, Fe, 0.001, Cu, 0.001.

III) Al 電着の結晶構造

a) X線回折法

各種の条件で得られたAl 電着試料についてX線回折法によりその結晶構造をしらべた。結果をTable Vに示す。

Table V. X-ray Diffraction Analysis of Aluminium Deposits

No.	Bath composition	C. D. (amp./dm <sup>2</sup> )	Temp. (°C)	Intensity					$a_0$ (Å)
				(111)	(200)	(220)	(311)	(222)	
1	A	0.05	15	53	15	85	23	2	4.059
2	A	1.0	12	5	7	27	63	?	4.061
3	A	1.0	15	7	5	40	8	?	4.055
4	A	1.0	20	43	23	20	10	?	4.062
5	A	2.0	20	5	10	48	10	?	4.060
6	B	0.5	20	96	14	69 36	33 16	?	4.060
7	B	1.0	15	64	?	11	21	3	4.061
8	B	2.0	20	96	10	16	77 37	13 7	4.063
9	Pure aluminium plate*			41	3	42	17	4	4.061

Bath composition

- |  |  |
|--|--|
| (A) $\text{AlCl}_3$ (3M/l)<br>$\text{LiAlH}_4$ (1M/l)<br>$\text{Et}_2\text{O}$ | (B) $\text{AlBr}_3$ (3M/l)<br>$\text{LiAlH}_4$ (1M/l)<br>$\text{Et}_2\text{O}$ |
|--|--|

\* Pure aluminium sample (99.99%) was anodically etched in the bath (A) at a current density of 1.0 amp./dm<sup>2</sup>.

a。の算出例

- (A) Bath composition :  $\text{AlCl}_3$  (3M/l)  
 $\text{LiAlH}_4$  (1M/l)  
 $\text{Et}_2\text{O}$

Current densily : 0.05amp./dm<sup>2</sup>,  
Temp. : 15°C

Cathode : Ag plate.

$2\theta$	d (Å)	$I/I_1$	(hkl)	$a_0$ (Å)
38.4	2.344	1	(111)	4.061
44.6	2.031	0.28	(200)	4.063
65.0	1.435	1.6	(220)	4.058
78.2	1.222	0.43	(311)	4.056
82.3	1.172	0.04	(222)	4.058
				mean value 4.059

Table V からわかるように、電着Al の格子常数は  $4.055 - 4.063 \text{ \AA}$  で、標準の値に対してわずかに格子の膨脹が認められる。

b) 電子回折法

電着Al の表面結晶構造を電子回折法によりしらべた結果を Table VI に示す。

Table VI Electron Diffraction Analysis of Aluminium Deposits

No.	Electrolyte	C.D. (amp/dm <sup>3</sup> )	Temp. (°C)	Preferred orientation of the crystals
1	A	0.05	15	(311)w (422) w
2	A	0.1	15	(311)w
3	A	0.5	20	No orientation
4	A	1.0	20	(311)ww
5	A	2.0	20	(311)w
6	A	4.0	20	No orientation
7	A	5.0	20	No orientation
8	B	1.0	15	(311)m (422)w (331)m
9	B	3.0	15	(311)m (422)w (331)w
10	C	1.0	15	(311)w (331)m
11	C	2.0	15	(311)m (331)m

Electrolyte

(A)  $\text{AlCl}_3$  (3M/l)  
 $\text{LiAlH}_4$  (1M/l)  
 $\text{Et}_2\text{O}$

(B)  $\text{AlBr}_3$  (2.4M/l)  
 $\text{LiAlH}_4$  (1M/l)  
 $\text{Et}_2\text{O}$

(C)  $\text{AlBr}_3$  (1M/l)  
 $\text{LiAlH}_4$  (0.5M/l)  
 $\text{Et}_2\text{O}$

$\text{AlCl}_3$ - $\text{LiAlH}_4$ - $\text{Et}_2\text{O}$  溶液から得られた試料には結晶の配向性がほとんど認められないが、 $\text{AlBr}_3$ - $\text{LiAlH}_4$ - $\text{Et}_2\text{O}$  溶液からの試料には(311) および(331) 面が素地に平行な結晶の配向性が認められる場合がある。(Plate 1 および 2)

#### c) 顕微鏡写真

$\text{AlCl}_3$  ( $3\text{M}/1$ ) -  $\text{LiAlH}_4$  ( $1\text{M}/1$ ) -  $\text{Et}_2\text{O}$  溶液からの Al 電着の断面結晶組織を顕微鏡写真によりしらべたが、電流密度の比較的小さいとき ( $0.05$ - $0.5\text{A}/\text{dm}^2$ ) は結晶生長は不規則であるが、電流密度  $1.0$ - $3.0\text{A}/\text{dm}^2$  では結晶粒子のかなり大きい柱状晶の発達がはつきり認められた。(Plate 3. および Plate 4 参照)

#### IV. 結語

以上述べたように、 $\text{AlCl}_3$  (又は $\text{AlBr}_3$ ) -  $\text{Et}_2\text{O}$  溶液ならびに  $\text{LiAlH}_4$  添加浴における Al 電着実験の結果、Al の良好な電着を得るためには、 $\text{AlCl}_3$  (又は $\text{AlBr}_3$ ) -  $\text{LiAlH}_4$ - $\text{Et}_2\text{O}$  溶液中における  $\text{LiAlH}_4$  の濃度を適当に保つことが必要で、分極現象からもわかるように、 $\text{AlCl}_3$ - $\text{LiAlH}_4$ - $\text{Et}_2\text{O}$  溶液の電解においては  $\text{LiAlH}_4$  が最も重要な役割を果しているものと思われる。 $\text{AlCl}_3$  (又は $\text{AlBr}_3$ ) -  $\text{LiAlH}_4$  -  $\text{Et}_2\text{O}$  溶液中に生成される新しい錯化合物の構造は明らかでないが、導電度滴定の結果を考慮すると、 $\text{Al}_2\text{X}_5^{+} \cdot \text{AlH}_4^{-}$ 、さらに反応が進むときは  $\text{AlHX}_2$  (又は  $\text{AlH}_2\text{X}$ ) が生成されるものと思われる。<sup>\*)</sup>

Al 電着における陰極過電圧-電流密度 (C.D.) との関係は、水溶液における金属錯イオンからの電着の場合と類似しており、また、 $\text{AlBr}_3$ - $\text{KBr}$  低温融解塩浴からの Al 電着の場合とも似ており、過電圧-Log.C.D. が直接関係をなす電流密度範囲においては、水溶液電解の場合と同様にイオン放電がこの電極反応の律速段階をなすものと考えられる。

$\text{AlBr}_3$ - $\text{LiAlH}_4$ - $\text{Et}_2\text{O}$  溶液から得られた Al 電着には、結晶の配向性の認められるものもあつたが、 $\text{AlCl}_3$ - $\text{LiAlH}_4$ - $\text{Et}_2\text{O}$  溶液からの Al 電着には結晶の配向性はほとんど認められなく、いずれも結晶粒子はかなり大きく、柱状晶をなすものが多い。

X 線回折によると、Al 電着はわずかに結晶格子の増大が認められるが、その差異は少い。

(本稿の一部は日本化学会 10 年会 (1957年4月) において報告したものであり、また、実験結果などの詳細は大阪府立大学紀要、Bull. Univ. of Osaka Pref., A7, 43-54 (1959) に掲載されてある。)

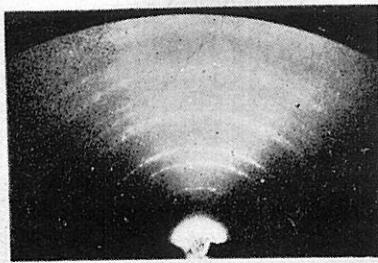
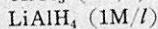
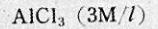


Plate 1.

Electron Diffraction patterns of Aluminium electrodeposited from:



1A/dm<sup>2</sup>, 20°C

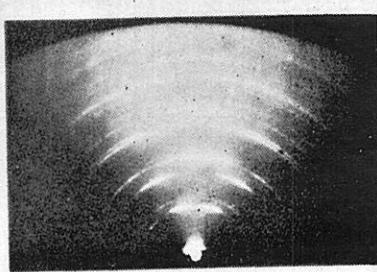
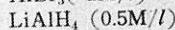


Plate 2.

Electron Diffraction patterns of Aluminium electrodeposited from:



2A/dm<sup>2</sup>, 20°C

Orientation

(311)+(331)

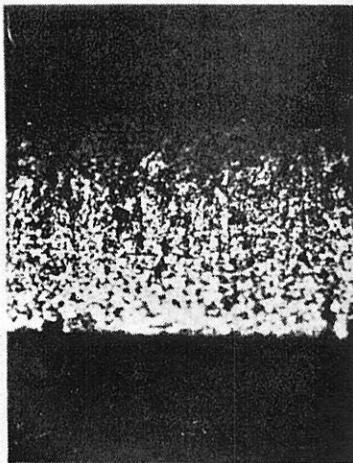
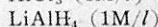
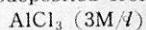


Plate 3.            ×500

Photomicrograph of aluminium electrodeposited from :



0.2A/dm<sup>2</sup>, 15°C

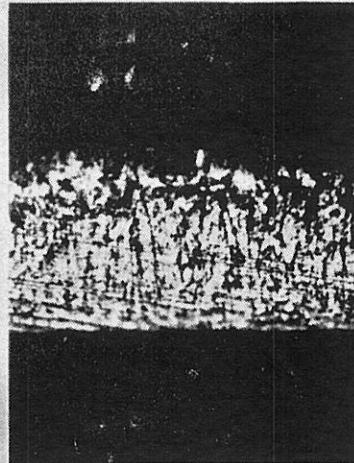
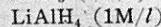
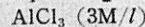
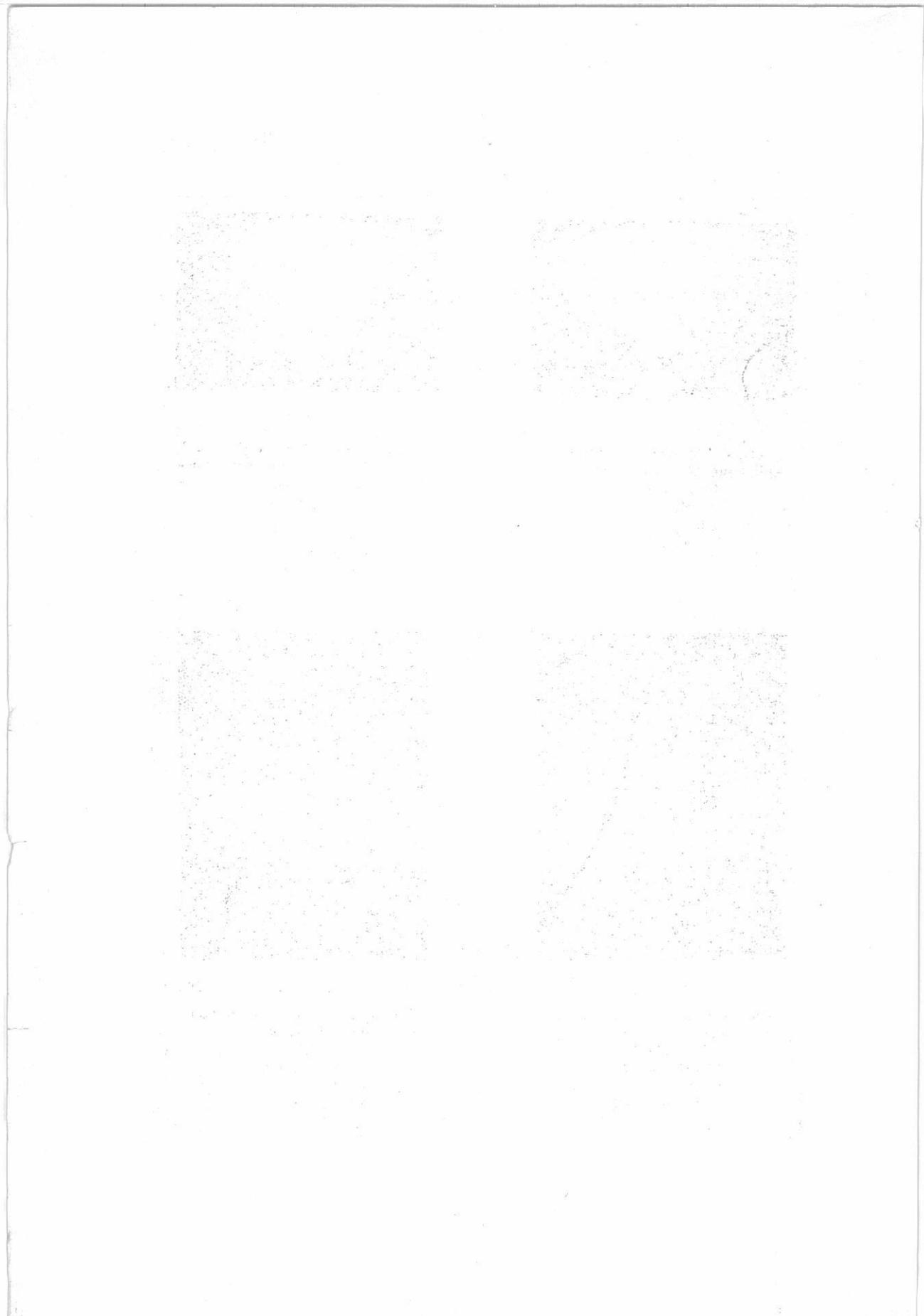


Plate 4.            ×500

Photomicrograph of aluminium electrodeposited from :



2A/dm<sup>2</sup>, 15°C



<sup>\*</sup>)  $\text{AlC}_1\text{3-LiAlH}_4-\text{Et}_2\text{O}$ 系の導電度滴定についてはEvansら<sup>(12)</sup>、および著者ら<sup>(13)</sup>の報告がある。

## 文 献

- (1) 例えば、林：非水溶媒からの金属電析〔電気化学第4集（電気化学協会・関西支部）〕  
pp 71-86 (1959) 参照。
- (2) D. B. Keyes, S. Swann, Ind. Eng. Chem., 20, 1068 (1928)
- (3) D. B. Keyes, S. Swann, U. S. P. 1,939,397 (1933)
- (4) R. D. Blue, F. C. Mathers, Trans. Eleetrochem. Soc., 65, 339  
(1934) : 69, 519, 529 (1936)
- (5) 龜山、他：電化, 3, 127, 223 (1935)
- (6) W. Menzel, D. R. P. 694,738 (1940) : Z. anorg. u. allgem. Chem.,  
269, 52 (1952)
- (7) F. H. Hurley, T. P. Wier, U. S. P. 2,446,349 (1948) : J. Electro-  
chem. Soc., 98, 207 (1951)
- (8) W. H. Safranek, W. C. Schickner, C. L. Faust, J. Eleetrochem.  
Soc., 99, 53 (1952)
- (9) D. E. Couch, H. Brenner, Ibid., 99, 234 (1952) : 103, 657 (1956)
- (10) N. F. Murphy, A. C. Doumas, Proc. Amer. Eleetropatators Soc.,  
162 (1956)
- (11) K. Ziegler, H. Lehmkuhl, Z. anorg. u. allgem. Chem., 283, 414  
(1956)
- (12) G. G. Evans, J. K. Kennedy Tr., F. P. Del Greco, J. Inorg.  
Nuclear Chem., 4, 40 (1957)
- (13) T. Hayashi, T. Ishida, Bull. Univ. of Osaka Pref., A7, 55  
(1959)

## 溶融塩系の電位測定法

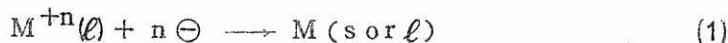
横国大・工 高橋正雄・天田祐治

### § 1 はしがき

最近、溶融塩系でも水溶液系のようにその可逆電池の起電力測定や単極電位測定、分極曲線の測定などが活潑に試みられている。これらの研究は溶融塩の物理化学的性質の解明や溶融塩中での金属とイオン間の化学平衡やその速度の研究のような基礎的な興味から、あるいは溶融塩電解や溶融塩電池の電極反応の基礎的な知見を得るために実用的な要求から行われている。電位測定法の一般的な事項は水溶液系のそれに準じて行われるので参考書<sup>1)</sup>にゆずり、溶融塩系の特有な基準照合電極、電極槽あるいは連液法が重要な問題点となる。これらについては、すでに本委員会の詳細な講義<sup>2)</sup>があるので、これを参照していただきことにして、本報告では著者らが数年来行っている溶融塩系の研究の中から電位測定に關係のある事項を紹介することにした。したがつて、内容が著者らの行っている特殊な分野にかたより、また、その一部には現在行っている未完成な部分もある点をおことわりしたい。本報告の内容はまず溶融塩系の単極電位の概念を水溶液のそれに対比しつつ明らかにし、溶融塩の中の金属とイオンとの反応を単極電位の値から平衡論的に予測する実例をあげて意義を明らかにした。つぎに実験法の紹介として、著者らが現在行いつつある(1) 溶融塩系の電極反応の分極曲線を迅速法で求める方法、および(2) 10Aもの比較的大きい電流の溶融塩電解を定電位で行い、電解生成物と電解電位の関係を連続的に求めめる方法を中心として報告する。

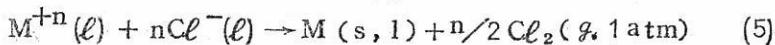
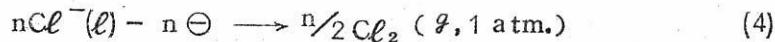
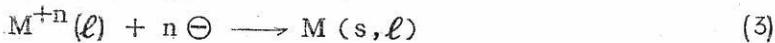
### § 2 溶融塩系の単極電位

溶融塩系の単極電位も水溶液系と全く同様に金属電極の一例を Gibbs-Stockholm の電極電位符号にしたがつて示せば(1)式の起電反応に対応する(2)式である。



$$E = E^\circ + (RT/nF)\ln A_M + n(\ell) \quad (2)$$

この電位を絶対電位で扱うことは困難であるから、それらの系に共通な基準電極に照合して決定している。水溶液系の基準は標準水素電極である。溶融塩系でもこれと同様に、単極電位なる概念を具体化するためには、まず基準電極が必要である。しかし、溶融塩系は元来一成分系で、水溶液系の水あるいは $H^+$ のような共通構成要素をもたないので統一的な基準の設定は原理的に不可能である。したがつて、溶融塩系の単極電位は塩化銀電極、塩素電極あるいは白金電極のような比較的可逆性がよいと思われる溶融塩系の照合電極を構成し、これらに照合して得た値から単極の電位関係をうかがつている現状である。一例として、著者が扱ってきた塩化物溶融塩系をあげれば、気圧塩素電極を基準とし、各種金属とそのイオンの単極電位とイオン濃度の関係を明らかにすことができた。金属、M(s, ℓ) をその溶融塩化物、 $MCl_n(\ell)$  の中に浸漬した場合の単極電位を塩素電極に照合すれば(5)の起電反応に対応する(6)で示され電池の液間起電力を含まない起電力に相等しい。



(6)式右辺の塩素電極は塩化物溶融塩系の基準電極としたものであるから、1気圧の塩素ガスが基準状態の溶融塩中の塩素イオンと平衡にあるもので、また金属電極の方も標準単極電位のような概念を持込めば、 $M^{+n}(\ell)$ イオンの状態も基準にする必要がおこる。ここに、溶融塩中の個々のイオンの標準状態をどのように定義するかに関連して、イオン個々の熱力学的性質の定め方が問題になる。しかし、熱力学的に意味があり、実測することのできる量は塩の熱力学的数値であり、この値をその塩の構成要素である各イオン個々に割り振つてイオン個々の熱力学的数値として表わすことは、すでにGuggenheim<sup>3)</sup>が明らかにしたように熱力学的方法に立つ限り不可能で、それらの量は物理的に意味がない。したがつて、単極電位という概念も熱力学的立場に立つ限り物理的には無意味な量であるが、種々の電気化学反応を統一的に考える上に便利な概念として水溶液系ではすでに広く用いられている。すでに述べたようにその値は厳密には決定することができないものであるが、これを適当な仮定を用いて決定し、広く用いられている現状である。水溶液系の $Ag/AgCl(sat.)Cl^-$ 型は仮定を用いることなく決定されるが、これ以外の大部分を占める $Ag/AgNO_3(m_1)$ 型の標準単極電位はつぎのようにして決定されている。

$H_2 / HCl(M_{H^+}) / AgNO_3(M_{Ag^+}) / Ag$  で示される電池の起電力を実測して決定するものとすれば、まず液間起電力を近似的に消却するか、仮定を用いた近似式で算出して補正するかして除去する。このようにした起電力は  $E = E_{Ag/Ag^+}^{oh} + (RT/F) \ell n M_{Ag} + \gamma_{Ag^+} - (RT/F) \ell n M_{H^+} \cdot \gamma_{H^+}$  であり、 $E_{Ag/Ag^+}^{oh}$  が求める銀の標準単極電位である。実測値  $E$  と  $M_{Ag} \cdot \gamma_{Ag^+}$  および  $M_{H^+} \cdot \gamma_{H^+}$  が求められればよく、 $M_{Ag^+}$  と  $M_{H^+}$  は分析濃度から求められる。 $\gamma_{Ag^+}$ 、 $\gamma_{H^+}$  は銀イオン、水素イオン個々の活量係数であるが、実測されるものは硝酸銀、塩酸の平均活量係数、 $\gamma_{\pm AgNO_3} = \sqrt{\gamma_{Ag^+} \cdot \gamma_{NO_3^-}}$ 、 $\gamma_{\pm HCl} = \sqrt{\gamma_{H^+} \cdot \gamma_{Cl^-}}$  だけである。これから  $\gamma_{Ag^+}$  や  $\gamma_{H^+}$  を求めることは、Guggenheim が明らかにしたように不可能で、水溶液系で行われている方法は仮定を用いて  $\gamma_{\pm AgNO_3}$  の値から近似的に  $\gamma_{Ag^+}$  を算出している。その一は Guggenheim の仮定とよばれ、陽イオンと陰イオンの活量係数を相等しいと仮定するもので、したがつて  $\gamma_{H^+} = \gamma_{Cl^-} = \gamma_{\pm HCl}$ 、 $\gamma_{Ag^+} = \gamma_{NO_3^-} = \gamma_{\pm AgNO_3}$  である。その二は Lewis-Mac Iness の仮定にしたがう方法で、イオン個々の活量係数も希薄溶液ではイオン強度により決まるというイオン強度の法則が成立し、しかも塩化カリでは  $\gamma_K^+ = \gamma_{Cl^-} = \gamma_{\pm KCl}$  が成立すると仮定するもので、このどれかの方法で水溶液系の標準単極電位が近似的に決定された。水溶液系の組成表示は溶媒である水、1.000 g 当りのそのイオンの%イオン数であり、活量係数は無限希薄溶液で 1 になるように選んである。したがつて、水溶液系の標準単極電位は無限希薄溶液中のイオン状態にあると仮定した 1 g.イオン / Kg-H<sub>2</sub>O 溶液中の電位である。溶融塩系の単極電位は形式的には水溶液系と同様に(2)式で表わされるが、溶融塩系の組成表示は熱力学的に合理的なモル分率およびイオン分率を用いている。これは溶融塩溶液が水溶液系の水のような共通溶媒をもたないので溶媒の単位重量当りの溶質のモル数では統一的に表わせないためである。したがつて、溶媒塩、 $(MXn(\ell)-NYm(\ell))$  の系に例をとれば、塩 MXn の濃度が 1 であることは、その塩だけの溶融塩を意味し、陽イオンの濃度は陽イオンだけでとった陽イオン分率で、陰イオンは陰イオン分率で表わすので、陽イオン、 $M^{+n}$  の濃度が 1 であるとは、陽イオンは  $M^{+n}$  イオンだけであることを示している。 $MXn(\ell)(N_1) - NYm(N_2)$  系の溶融塩の成分 MXn と NYm のケミカルポテンシャル、 $\mu_{MXn}$ 、 $\mu_{NYm}$  は(7)、(8) で示される。

$$\mu_{MXn} = \mu_{MXn}^o + RT \ell n A_{MXn} = \mu^o + RT \ell n F_{MXn} \cdot N_{MXn} \quad (7)$$

$$\mu_{NYm} = \mu_{NYm}^o + RT \ell n A_{NYm} = \mu^o + RT \ell n F_{NYm} \cdot N_{NYm} \quad (8)$$

ここで、塩の基準状態をその塩の純粋の溶融塩、 $N_{MXn}=1$  あるいは  $N_{NYm}=1$  にとるので、 $\mu^{\circ}_{MXn}$ ,  $\mu^{\circ}_{NYm}$  はその場合の値になり、 $MXn$  と  $NYm$  の活量も純塩の溶融塩で 1 となる。また、この場合の活量係数も 1 にえらばれることになる。この点が水溶液系と異なるところで、水溶液系では無限希薄溶液中の  $MXn$  の活量係数が 1 にえらばれ、 $\mu^{\circ}_{MXn}$  は、このような熱力学的状態にある  $MXn$  が 1 % モル/ $kg-H_2O$  の濃度にある場合の  $MXn$  溶液中の  $MXn$  1 モルのケミカルポテンシャルが  $\mu^{\circ}_{MXn}$  である。つぎに、塩を構成するイオンに注目し、イオンのケミカルポテンシャルを考えれば (9) „ (10) , (11), (12) 式である。

$$\mu_{M^{+n}} = \mu^{\circ}_{M^{+n}} + RT\ell n \alpha_{M^{+n}} = \mu^{\circ}_{M^{+n}} + RT\ell n f_{M^{+n}} \cdot N_{M^{+n}} \quad (9)$$

$$\mu_{X^-} = \mu^{\circ}_{X^-} + RT\ell n \alpha_{X^-} = \mu^{\circ}_{X^-} + RT\ell n f_{X^-} \cdot N_{X^-} \quad (10)$$

$$\mu_{N^{+m}} = \mu^{\circ}_{N^{+m}} + RT\ell n \alpha_{N^{+m}} = \mu^{\circ}_{N^{+m}} + RT\ell n f_{N^{+m}} \cdot N_{N^{+m}} \quad (11)$$

$$\mu_{Y^-} = \mu^{\circ}_{Y^-} + RT\ell n \alpha_{Y^-} = \mu^{\circ}_{Y^-} + RT\ell n f_{Y^-} \cdot N_{Y^-} \quad (12)$$

また、

$$\mu_{MXn} = \mu_{M^{+n}} + n \mu_{X^-} \quad (13)$$

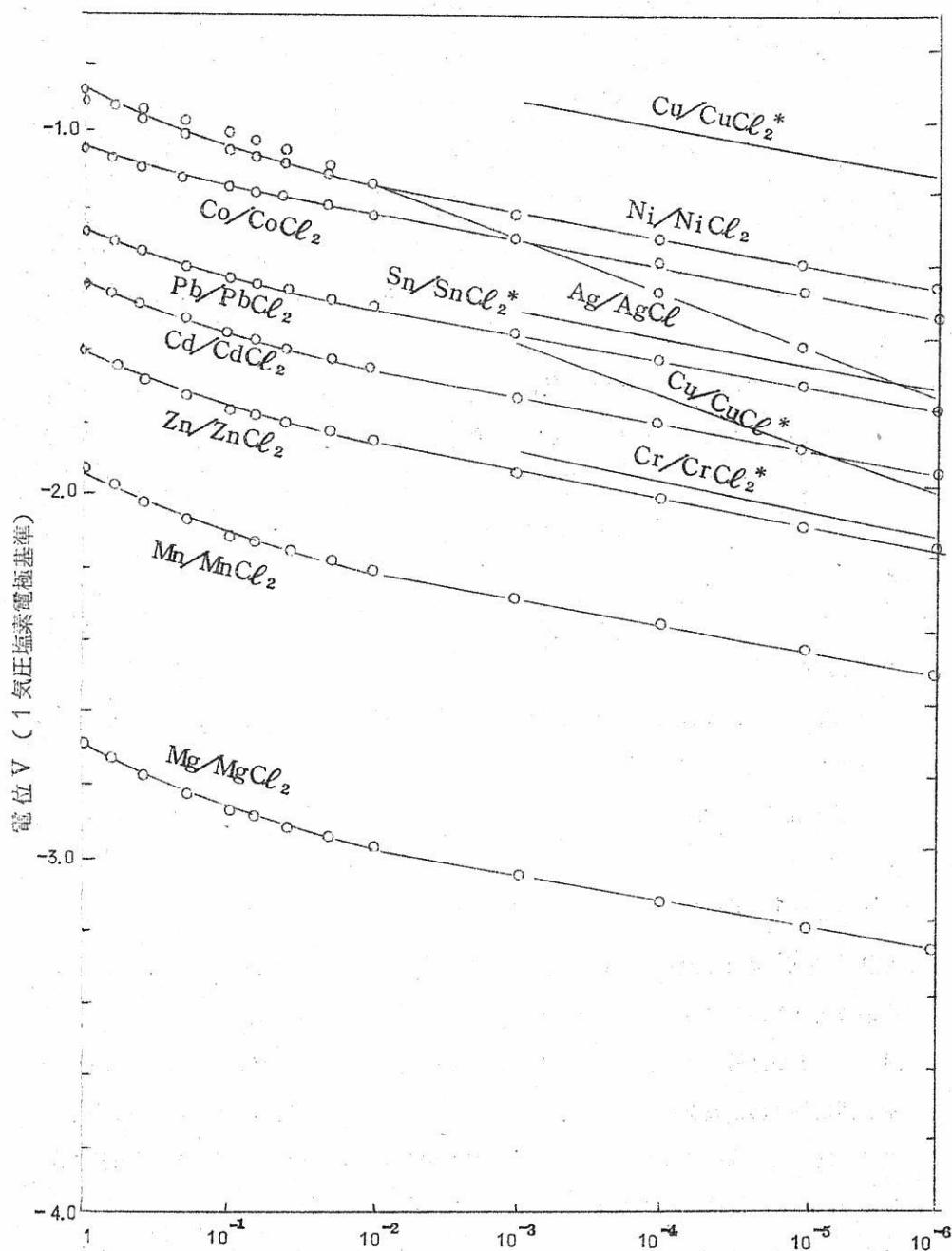
であるから

$$\mu^{\circ}_{MXn} + RT\ell n \alpha_{MXn} = (\mu^{\circ}_{M^{+n}} + n \mu^{\circ}_{X^-}) + RT\ell n \alpha_{M^{+n}} \cdot n \cdot \alpha_{X^-}^n \quad (14)$$

$$\alpha_{MXn} = f_{MXn} \cdot N_{MXn} = \alpha_{M^{+n}} \cdot \alpha_{X^-}^n = (f_{M^{+n}} \cdot f_{X^-}^n) (N_{M^{+n}} \cdot N_{X^-}^n) \quad (15)$$

である。

$N_{MXn}=1$  すなわち純塩の場合の塩の活量係数、 $f_{MXn}$  を 1 にとつたので、この場合の  $M^{+n}$  と  $X^-$  イオンの活量係数  $f_{M^{+n}}$ ,  $f_{X^-}$  をもそれぞれ 1 にした上に、この場合の塩のモル分率が 1 でしかも、イオン分率、 $N_{M^{+n}}$ ,  $N_{X^-}$  をそれぞれ 1 になるように、 $M^{+n}$  イオンは陽イオン分率、 $X^-$  イオンは陰イオン分率をとつた。このような、組成表示と活量係数の定義を用いて (15) 式の関係を成立させている。以上で、溶融塩系も水溶液系と同様に、塩やイオンの活量が定義されたので、著者の扱つた塩化物系溶融塩に適用してみよう。この系は各種の金属の塩化物、 $MC\ell n$  とある定まった塩化物、 $MsC\ell$  の系で、 $MsC\ell$  が溶媒となつてゐる。この溶媒として、 $L$ , Yang<sup>4)</sup> や著者<sup>5)</sup> は [LiCl, (43.9 wt %), KCl] を S. N. Flengas<sup>9)</sup> は [NaCl, KCl (1 モル : 1 モル)] を用いてゐる。これらの系で実測のできるものは (16) の  $MC\ell n$  の生成電池か (17) の  $M/M^{+n} (C)$  電極を塩化銀電極のような照合電極に対して測定した液間起電力を含むも

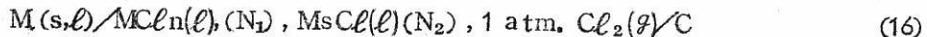


第1図 溶融塩中の金属の電極電位とイオン濃度との関係

1気圧塩素電極基準 500°C 溶媒は [LiCl(43.9wt%)KCl]

\*印は [NaCl-KCl(1:1)] で 450°C

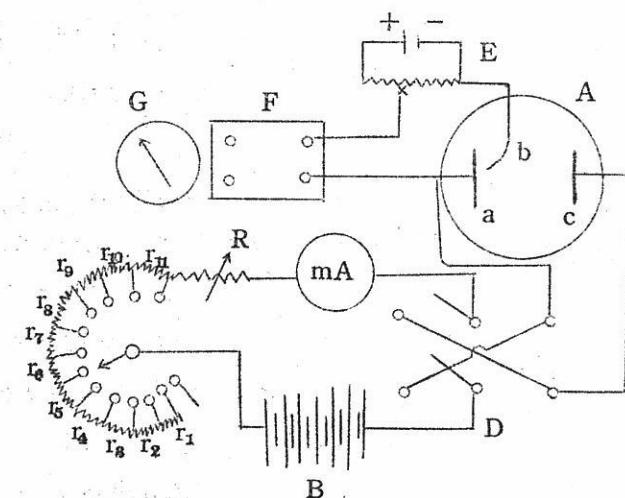
ののいずれかである。



(16) の  $MCl_n$  の生成電池の起電力,  $E$  は (18) で表わされ,

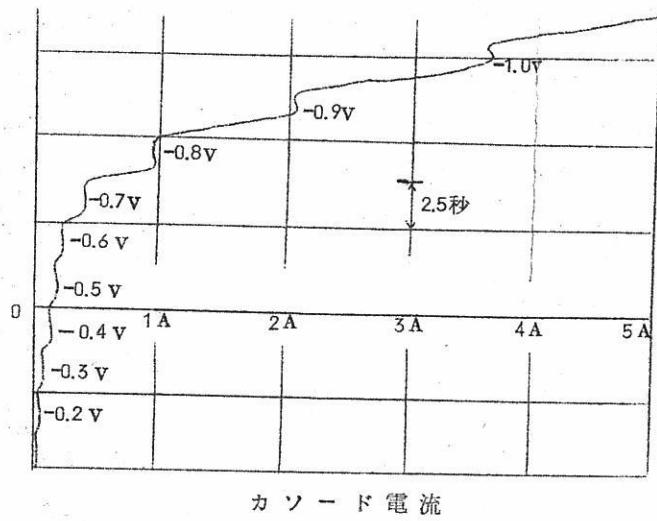
$$E = E^\circ_{M/MCl_n/Cl_2} - (RT/nF)\ell n \alpha_{MCl_n} \quad (18)$$

$E^\circ$  は純  $MCl_n(\ell)$  の溶融塩中の生成電池の起電力で, 実測および測熱値からの熱力学的計算で求めることができる。 $E$  および  $E^\circ$  から, この溶液中での  $MCl_n$  の活量が求められ, 著者<sup>5)</sup>は  $[LiCl(43.9 \text{ wt \%}), KCl]$  溶液中の塩化銀, 塩化鉛, 塩化亜鉛, 塩化カドミウム, 塩化コバルト, 塩化ニッケル, 塩化マンガン, 塩化マグネシウムの 8 種について測定し, L. Yang<sup>4)</sup> は希金属塩化物を含めた 12 種類の溶液を測定した。また, S. N. Flengas<sup>6)</sup> は (17) の電池を 14 種の系について測定している。これらの実測値をもとにして, この塩化物溶融塩系の単極電位を決定する場合に, 電位基準を 1 気圧塩素電極電位とすれば, 溶融塩中の塩素イオンの活量を決定しなければならない。これは (19) 式で表わされるが,

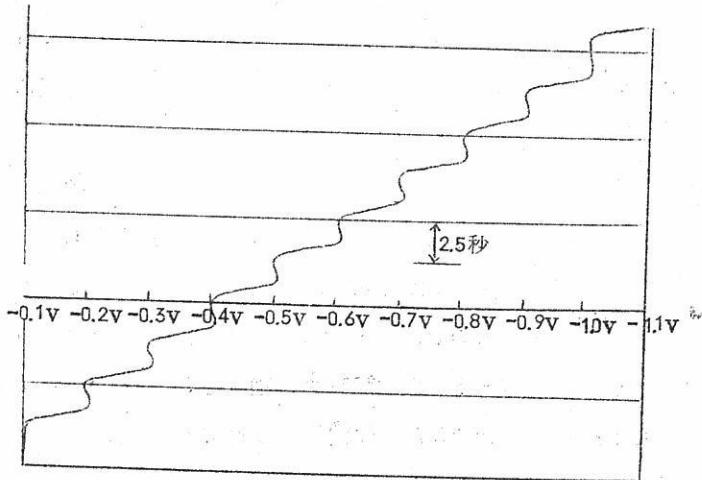


A 電解槽, B 電池, C ダイヤルスキッチ低抗  
D 切替スイッチ, E 電位差計, F 直流増巾器  
G 電磁オッショバイブレーター

第 2 図 迅速法の系統図 (岡本, 永山, 佐藤<sup>8)</sup>)



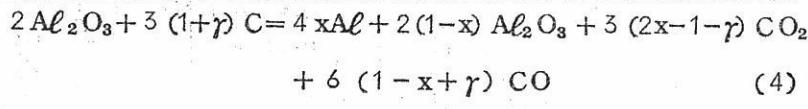
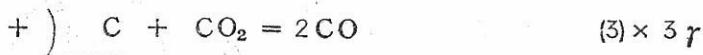
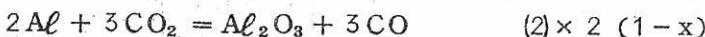
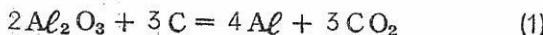
カソード電流



カソード電位

第3図 電位規正迅速法による分極曲線

(A) が働き、保護する。第4図で説明すれば、H-10からの電流は電解槽(E)を流れる。(G) の電極を照合電極(I)に照合し、その値を規正する場合は、まず電位設定を(J)で行えば設定電位と電解電位の偏差が高入力抵抗直流増巾器(K)に入り、切替え(S)を1にしてあれば、この出力が直流増巾器(L)に入り、さらにこの増巾された偏差信号が、電流制御部(C)にフィードバックされ、閉回路を構成し、設定電位になるように電解電流が変化する。定電流の場合は、電解電流を標準抵抗(D)で電圧として検出し、これと水銀電池のような標準電圧とを照合し、その偏差を(S)を2にして電流制御部にフィードバックする。したがつて、標準抵抗(D)の値を大きくすれば電流は小さい値に設定され、抵抗を小さくすれば、電流は大きくなる。これらの配線図は第5図の通りである。定電位電解装置としての性能は、電流は50mAから10Aまでとれ、1A電解の場合のドリフトは、第6図の電位を記録した記録計チャートから明らかで±2mv以内である。この場合の電位記録は直交変換式直流増巾器を前置した記録計で行ったもので、つぎに電流が1Aから4Aに変化した場合は第7図に示すように約8mvのずれがみられる。ドリフトの一因は(K)の12AU7の増巾器のドリフトで、これはフィードバックループの外である。これを直交変換式のものにすれば安定性はよくなるが、応答が約5秒位とおそくなるので迅速法には不適当である。つぎに、10A位の電解を定電位で行い、電解生成物の組成を解析していきる例として、現在、著者らが行いつつある、アルミニウム溶融塩電解アノード反応の基礎研究の実験法を紹介する。アルミニウムは(1)式に示される電気化学反応で生成し、(2)(3)の二次的反応により(4)式の反応となる。



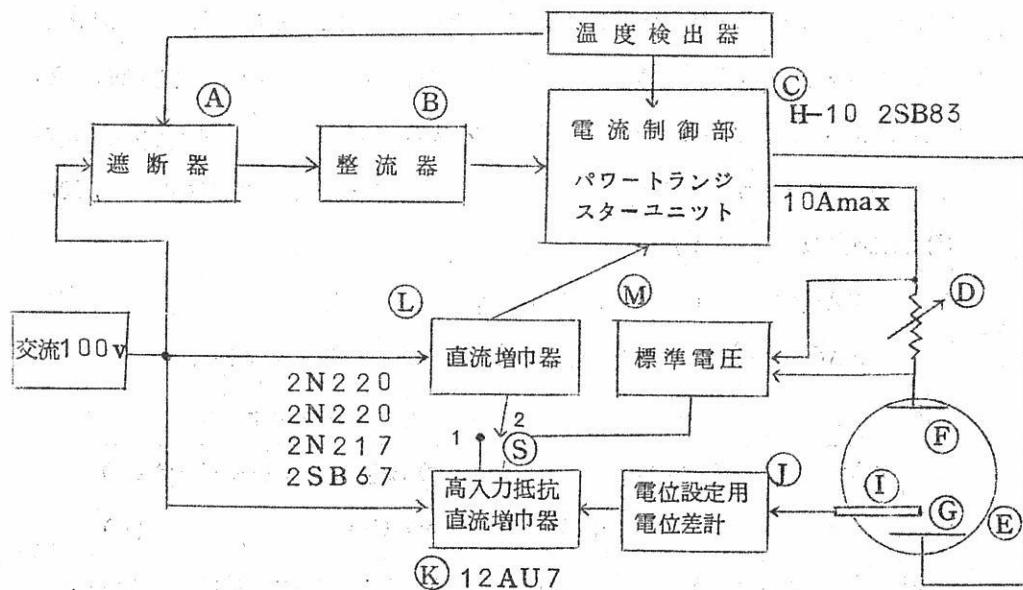
(2) は生成した、アルミニウムが金属霧となって、アノードガス、CO<sub>2</sub>を還元し、COとなすもので、(3) はアノード炭素とアノードガスの二次反応でCOが生成する式である。(4) 式を基にして、アノードガス組成、CO<sub>2</sub>/CO から電流効率やカーボンバラ

ンスを見積ることもよく行われている。著者らの研究は(2),(3)の起らないように工夫した電解槽で、(1)式の反応の電解を行い、アノード電位とガス組成の関係をしらべることで、アノード材の種類や浴組成、温度の影響を研究中である。

その系統図は第8図に示されるもので、前述の定電位電解装置で定電位電解を行い、アノードガス組成を熱伝導式ガス計で連続的に検出記録している。電位、電流、浴電圧、CO/CO<sub>2</sub>、熱伝導式ガス計プリツチ電流、浴温度は交互に周ーチャート上に記録されている。

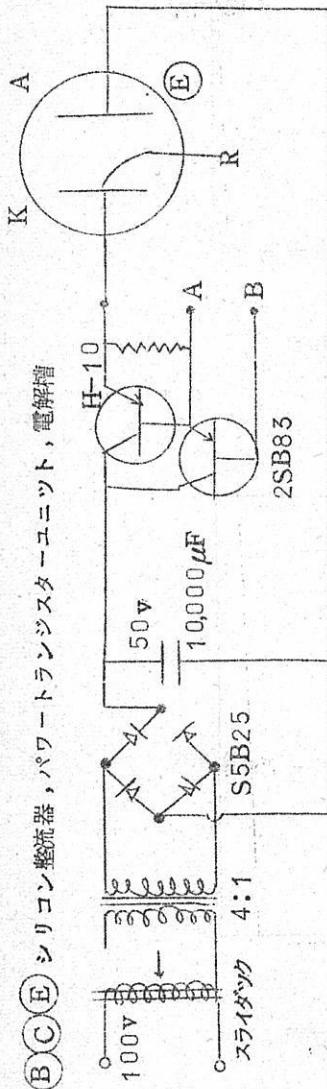
#### § 4 む す び

以上で溶融塩系の電位や分極曲線の測定法に関する事項を著者の研究の中から述べた。最初にお断りしたように、かたよった内容と現在行いつつある部分を含んでいるので、十分な記述のできないところが多々見られるが、これらは別の機会に報告させていただくことにして、おゆるしと御叱正をお願いする。

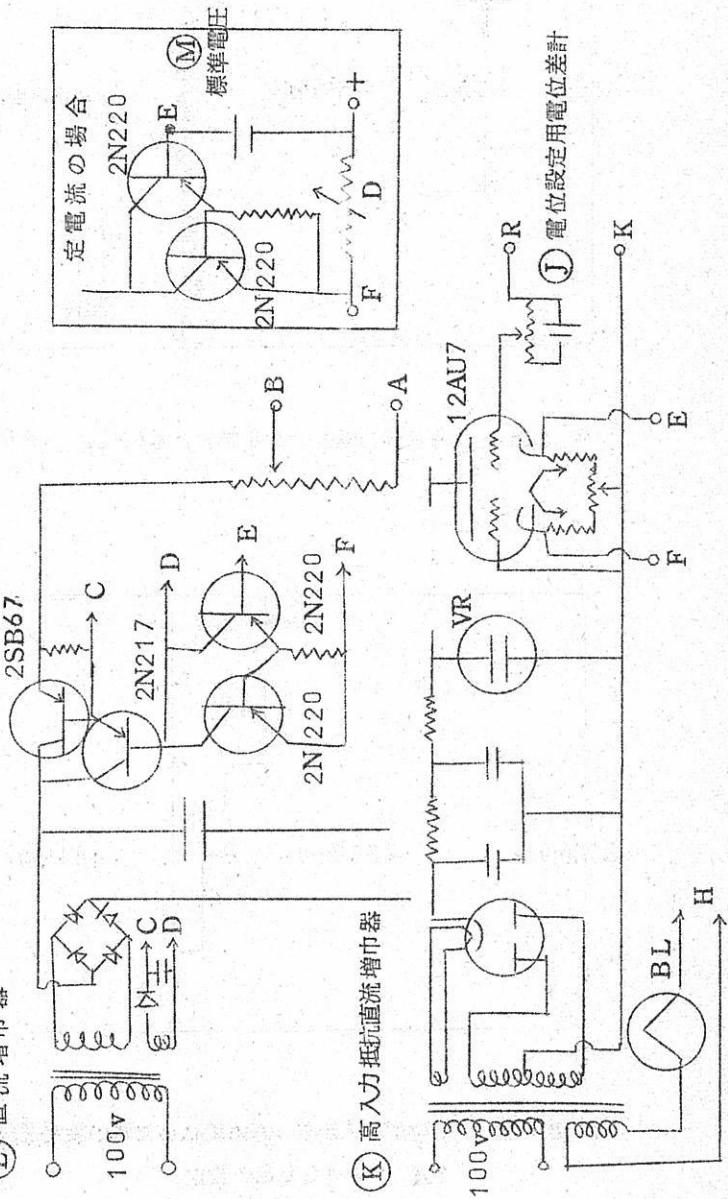


第4図 トランジスター式定電位、定電流電解装置系統図

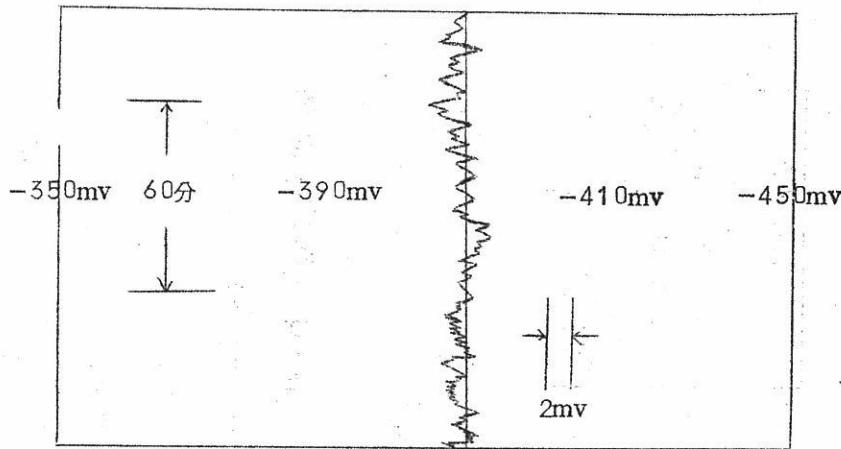
(B) (C) (E) シリコン整流器、パートランシスターユニット、電解槽



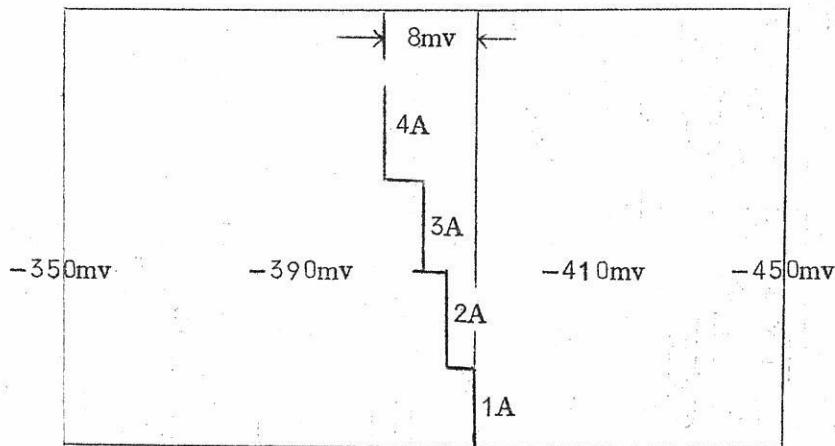
(L) 直流増巾器



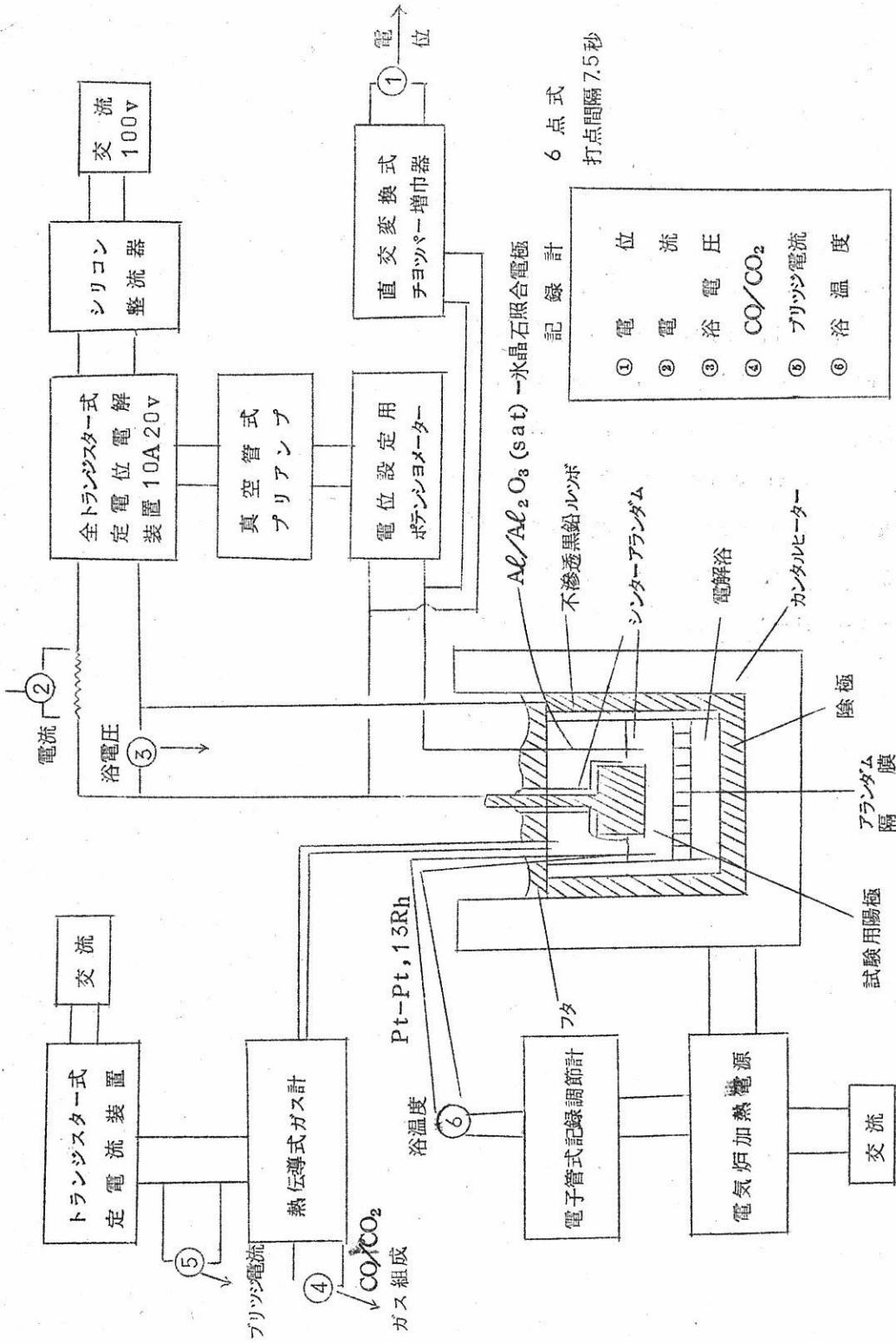
第5図 定電位、定電流装置配線図



第6図 1A電解の場合のドリフト，電位設定  $-400\text{mV}$



第7図 電位が1Aから4Aに変化した時の設定電位のずれ，  
1Aで  $-400\text{mV}$  設定



第8図 アルミニウム電解アノード反応の基礎的研究用測定装置の系統図

## 文 献

- 1) 武井 武編, 実験電気化学
- 2) 溶融塩委員会(吉沢四郎), 電化, 27, 657 (1959)
- 3) E. A. Guggenheim, J. phys. Chem., 33, 843 (1929)
- 4) L. Yang, Trans. AIME., 215, 589 (1959)
- 5) 高橋正雄, 電化, 25, 432 (1957), 25, 481 (1957), 28, 313 (1960)
- 6) S. N. Flengas, J. Electrochem. Soc., 106, 714 (1959)
- 7) 溶融塩委員会(友成忠雄, 高橋正雄), 電化, 28, 228 (1960)
- 8) 岡本, 永山, 佐藤, Proc. C. I. C. E. 8, 72 (1958)
- 9) パワートランジスター H-10 カタログ (新電元工業株式会社)

## ほう酸塩融液の密度

### 第2報 混合融液の不均質性について

京大工 功刀雅長・山手有・竹内昌三

#### §1.はじめに

多成分系混合融液を取扱う場合に、その融液の均質化という問題は非常に重要であり、融液の粘度が高い程、また融液を構成する成分化合物間の密度差が大きく、反応性の小さい程均質化が困難であることは周知のとおりである。

一般に多成分系相平衡図において示される液相線以上の温度では均一液体が得られるわけであるが、一定の組成を示す混合物をその液相温度以上の温度に保持したとしても、たゞちに均一融液が得られるものではなく、成分化合物の特性に応じて、長時間溶融を必要とし、また場合によつては均質化を促進するために適当な攪拌操作を行わなければならない。したがつて全系が完全に液体となつたのちも、均質化に到達する以前に、各段階の不均質状態を経過することになる。

しかし、このような混合状態の模様を直接観察することは容易ではなく、普通に行われるよう融液を流出固化させたものについて、これを調べるという手段は系に一定の熱履歴を加えることになり、融液の混合状態をそのまま示すものとは考えられない。

そこで、著者らは融液中に見られる不均質状態を融液の各部分における性質の差として観察することができるならば実用的にも非常に好都合であると考え、この目的のために二・三の簡単な混合融液について、融液の深さ方向に対応する密度変化（すなわち浮力変化）の測定を行つた。

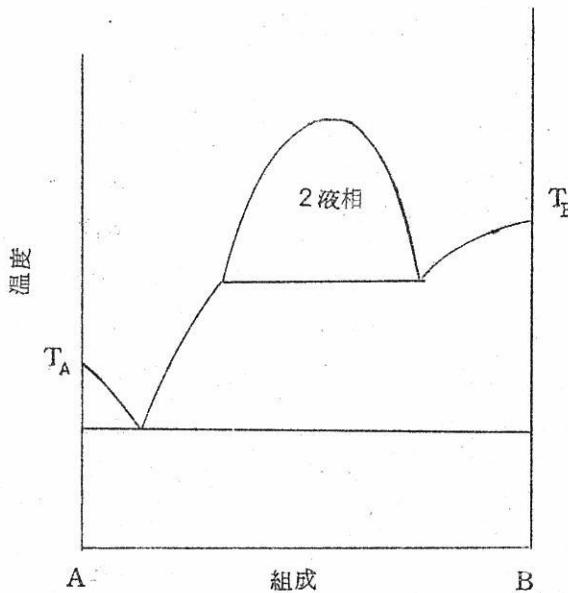
密度（または、浮力）測定によつて融液の均質度を知ろうとする方法は融液を構成する成分化合物間の密度差が小さい場合や一成分が多数の微細な液滴となつて他成分中に分散する場合には用い難いといふ欠陥が考えられるが、多少とも密度差が存在する場合には、測定精度を向上させ、また測定を長時間にわたつて継続することによつて、ある程度まで測定効果を期待することができるよう思われる。さらに、融液内に生じた密度差を測定するという方法は、いわゆる liquid immiscibility の現象に対

新しい研究分野を示唆するものと思われる。

### 2. liquid immiscibilityについて

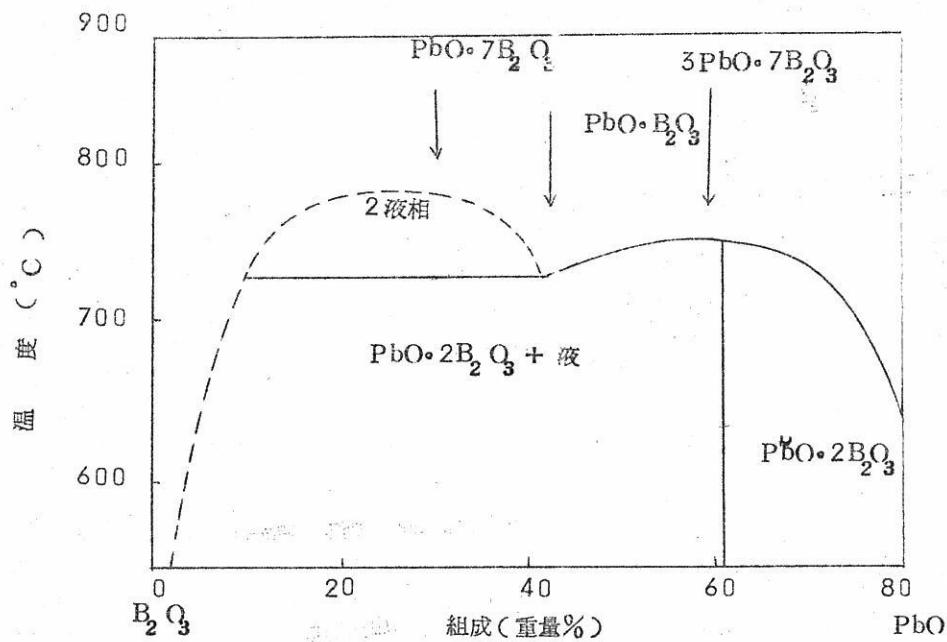
アルカリ土類金属塩とほう酸、または、けい酸系二成分混合融液、あるいは、鉛錆の中にある組成領域でたがいに混じあわない二液相に分離する現象が観察されるものが少くない。

この現象を二成分相平衡図によつて模型的に示すと第1図のようになる。<sup>1)</sup> すなわち、液相線以上のある温度範囲内で二液相が共存し、融液を構成する成分化合物の特性により、このような現象を示す温度範囲および組成範囲が異なるのであつて、温度軸、組成軸によつて形成されるドームの面積(三元系の場合には体積)が左右されることになる。



第1図 liquid immiscibility  
を示す相平衡図の模型的表示

いずれにしても生じた二液相はその物理的性質を異にするはずであつて、従来この種の liquid immiscibility の研究には一般に急冷法が用いられ、常温における観察により二液相の存在を確認してゐたのであつた。<sup>2)</sup>



第2図  $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$  系相図の一部

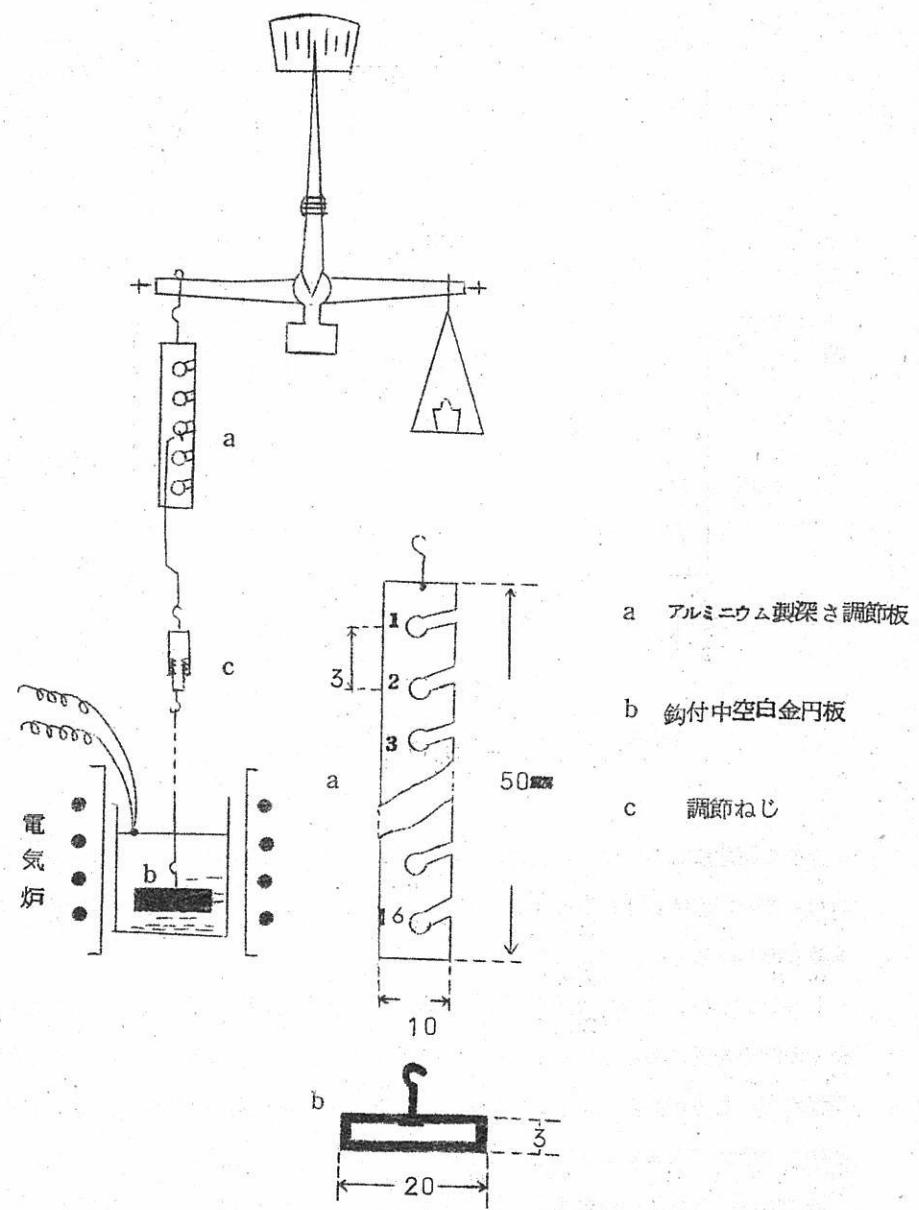
上述の現象によつて生じた二液相の溶融状態における密度を測定することができるとすれば、その密度値および密度差から急冷法によつて得られるよりも、さらに立入つた考察を導き出し得るものと考えられる。

しかし、実際にこの現象に対して密度測定の方法を應用しようとする場合には、かなり多くの制限を受ける。まず、ドームの高さ、すなわち二液相分離の行われる温度範囲がある程度広いことが必要であり、また分離した液相間の密度差が大きい上に、それぞれの液相中での浮力差を測定できる程度の液量が存在しなければならない。

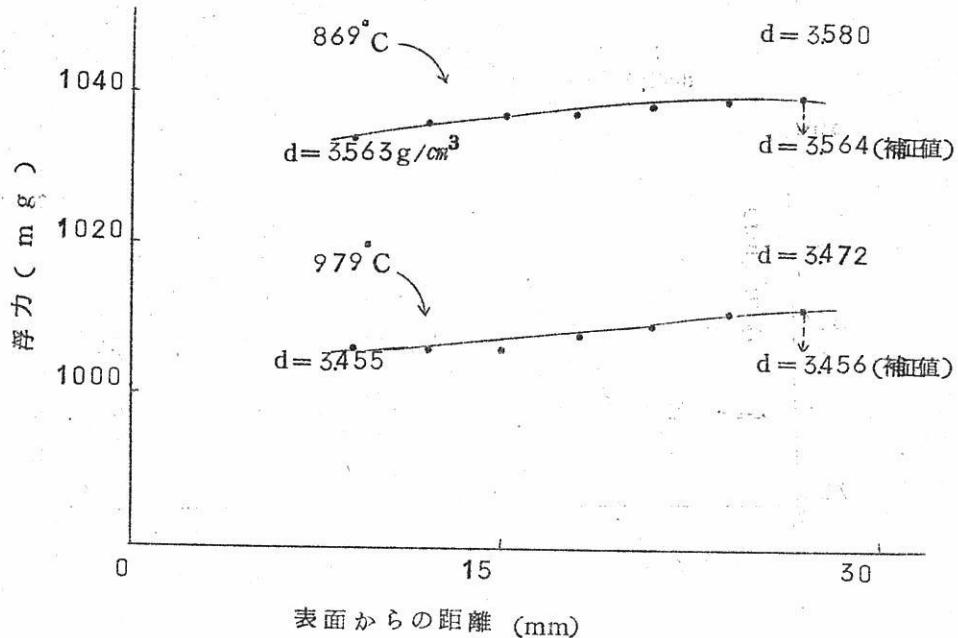
著者らは、これ等の要求を幾分満足させると考えられる系として、 $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$  系をえらび、この系の相平衡図<sup>3)</sup>(第2図)から示される適当な組成の混合融液について液相分離の状態を前述の密度測定から観察するための予備実験を行つた。

### §3. 実験方法

融液の密度測定には既報の<sup>4), 5)</sup>装置を用いるのであるが、融液の深さ方向に関して密度



第3図 密度測定装置の略図



第4図  $3\text{PbO}\cdot7\text{B}_2\text{O}_3$  融液における浮力変化

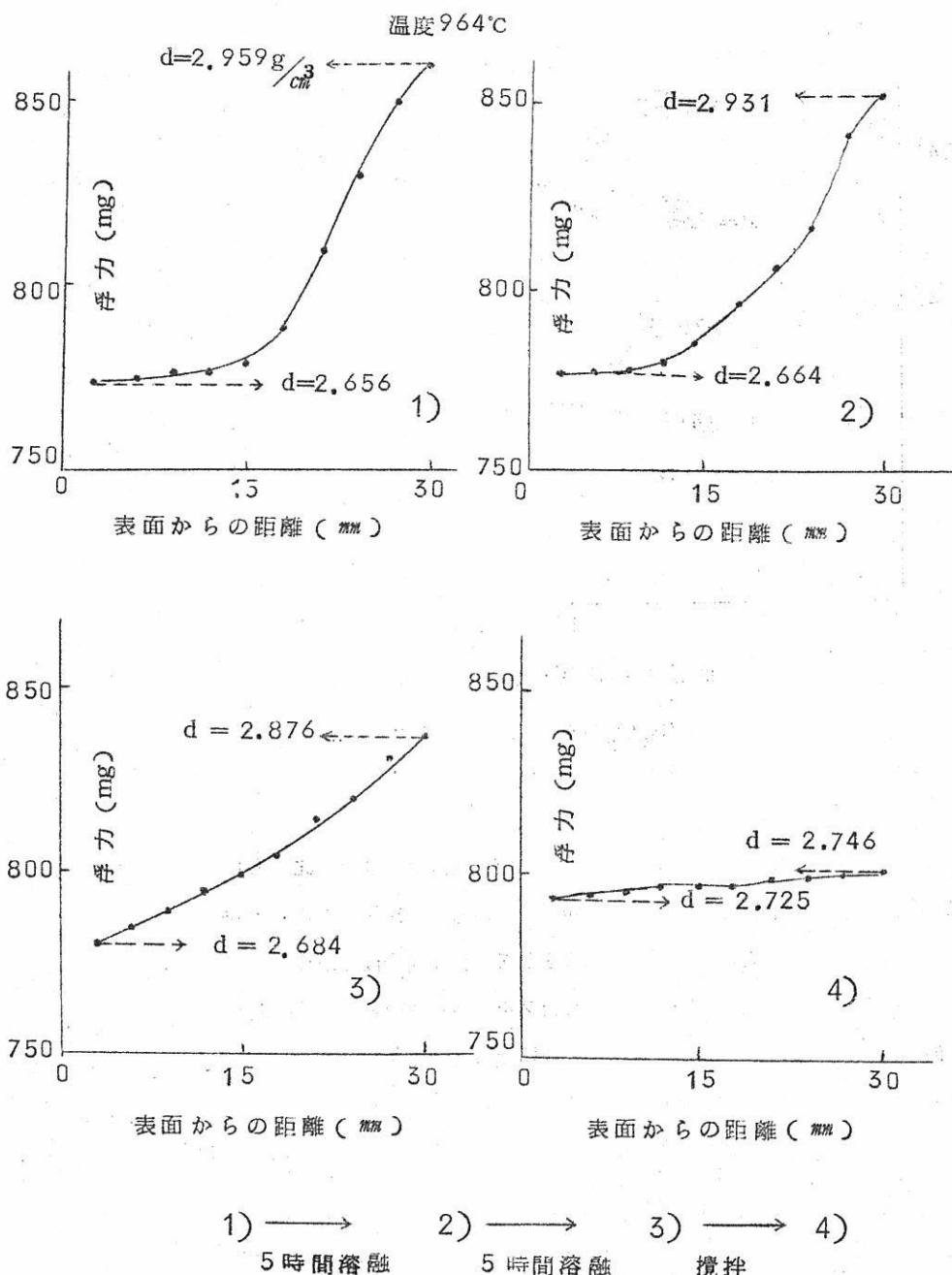
を測定するために、第3図に示すような附属装置を加え、また、沈みとして用いる白金球はこの測定に対して有利であるように直径の小さいものを採用したが、その場合には密度測定の精度が低下することになるので、沈みとして付中空円板を試作した。

図に示すように、天秤の一端につるしたアルミニウム板には、3mm間隔に15ヶの小孔を（直径1.5mm）開け、これに白金球または白金円板を連結し、これらの沈みの深さ方向における位置を調節しながら密度測定を行うのである。

なお、鉤付白金円板は厚み3mm、直径約20mmであつて、調節板における一段階の変化が円板に新しい液層をきらせることになる。

この測定では密度の絶対値よりも、むしろ密度差に重点がおかれて、したがつて沈みをつくるために用いる白金線が液面において受ける表面張力の影響は考慮する必要はないが、沈みの浸される深さによって、白金線に働く浮力変化に関しては、線の太さがある程度以上大きくなれば、それに対する補正を行わなければならない。

測定操作を簡単に示せば次のようになる。



第 5 図 一定 温 度 に お け る  $\text{PbO} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$  融液 の 均 質 化 過 程

まず、何らかの意味で不均質性を示す融液を一定温度に保ち、調節板の最上部の孔(1)にかけた鉤から白金円板をつるし、これを融液に浸し、調節ねじによつて円板に通した鉤の先端が、かろうじて液面にかくれるように調節した後、天秤の釣合いをとり、順次に一段づつ鉤の位置を下げながら、それまでの位置において浮力の測定を行うのである。沈みが容器の底面に近接すれば天秤の釣合が大きくなつて測定を中止する。

#### § 4. 実験結果

##### a) liquid immiscibility に関する測定の予備実験

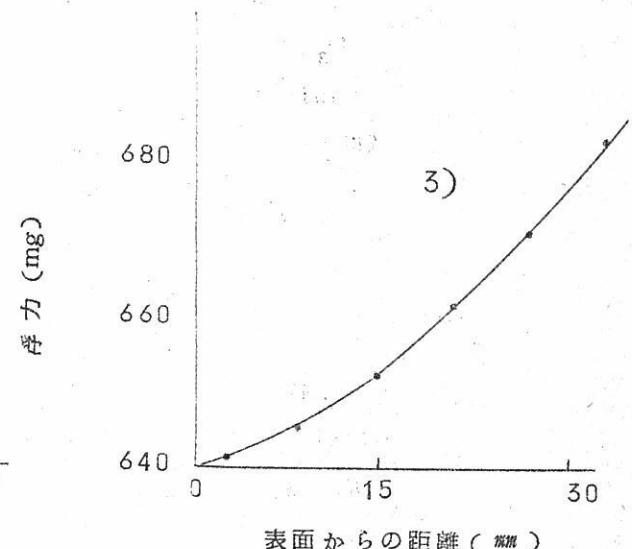
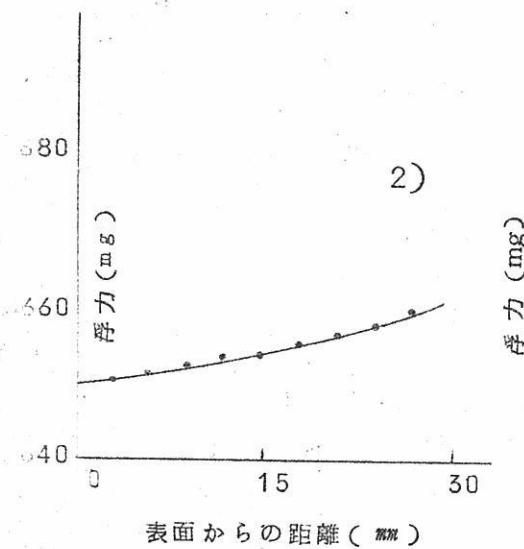
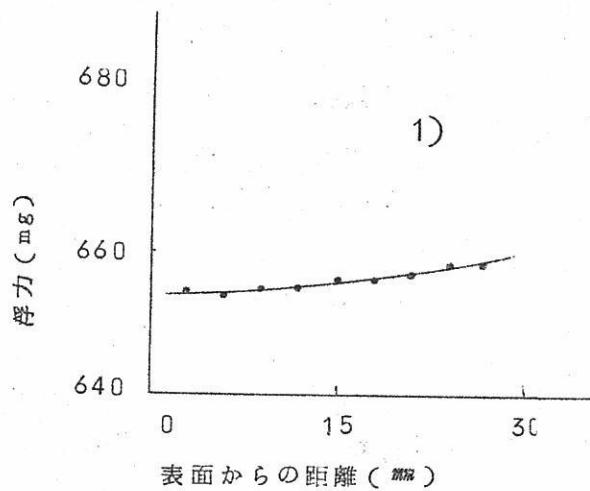
実験に供した融液系は  $PbO-B_2O_3$  系であつて、この系の相平衡図から immiscibility 領域外にある  $3PbO \cdot 7B_2O_3$  と  $PbO \cdot 4B_2O_3$  および領域内にある  $PbO \cdot 7B_2O_3$  である。

liquid immiscibility を密度測定によつて調べるには測定された密度差が二液相分離によるものか溶融不完全に起因するものであるかを明らかにするために  $doom\ temp$  以上の温度で融液を保持し、均質化を完了させたのち、immiscibility 領域内の温度に保持して、液相分離を生ぜしめなければならない。

第4図は長時間溶液を行い、また溶液中に攪拌を行つて、最終的な均質状態に到達したと考えられる  $3PbO \cdot 7B_2O_3$  融液中の浮力測定の結果である。869°C, 979°C の2つの測定温度とともに底部の浮力が大きくなつてゐるが、これは沈みにつけた白金線が液中に浸る長さの相違によるものであつて、これに対する補正を行えば、全系はほとんど完全に等しい密度をもつことが示される。

第5図は  $RbO \cdot 4B_2O_3$  融液について、一定温度 964°C に保持し静かに放置しながら時間の経過による均質化状態を調べ、最後に攪拌を行つたものについて、浮力変化を測定した結果である。均質化に対する攪拌の効果の非常に大きいことがわかる。

つぎに第6図は liquid immiscibility 領域にある  $PbO \cdot 7B_2O_3$  融液の二液相分離への傾向を示す関係図である。はじめ、 $doom\ temp$  より高い温度すなわち 925°C で充分溶融して均質化を確めた融液を immiscibility 領域内の温度 774°C に保持し、時間による浮力変化の模様を調べた結果であつて、僅かながら底部における密度の増加が認められる。もちろん、この測定値をもつて二液相分離の最終結果を示すものと断定することのできる根拠はないが、すくなくとも、その途中経過の一状態であることは十分考えられる。



1) 925°Cにおいて均質化完了

2) 774°C (immiscibility領域)に保持。3時間経過

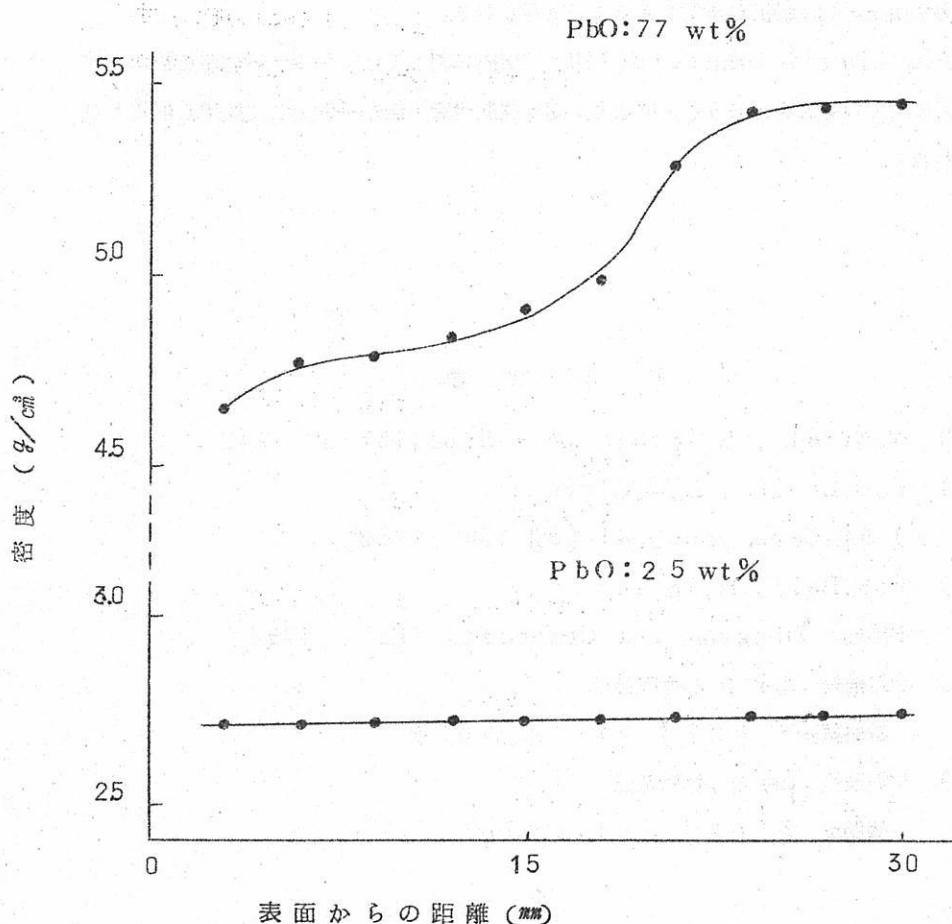
3) " " " 2.0時間経過

第6図 PbO-7B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>融液における液相分離による浮力変化

b) 溶液不完全による不均質状態を求めるための密度測定

密度測定によつて融液の不均質状態を知るための、測定にとつて好都合な条件は、成分間の密度差が大きく、かつ融液の粘度が小さいことである。

著者らはこの目的のために溶液の容易な  $\text{PbO} - \text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_6$  混合融液を用い、短時間溶融によつて生じた不均質状態を上述の方法によつて調べてみた。



第7図  $\text{PbO} - \text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_6$  系融液における密度変化 (温度  $1050^\circ\text{C}$ )

第7図は二種の組成の  $PbO - Na_2P_2O_6$  系融液に関する測定例である。

密度の大きい  $PbO$  を多量に含む融液はその含量の少いものに比べて密度差の大きいことがわかる。

### § 5. むすび

天秤を用いて浮力を測定することにより融液の密度を知る方法において、沈みの位置の確認を可能にするような手段をつけ加える場合には、融液中の深さの方向に生じた密度差を測定することにより融液の不均質状態の目安とすることができる。

この方法は溶融温度が高く、かつ長時間溶融を必要とするガラス工業や溶融塩工業などで十分実用上の利用価値が期待できるものと思われる。

さらに liquid immiscibility の研究に対しては、使用する容器の形状、寸法などに適当な考慮をはらうことにより、ある程度研究方法の一助として採用し得るものと思われる。

### 参考文献

- 1) W.Eitel, Silicate Melt Equilibria 1942
- 2) E.M.Levin, G.W.Cleek  
*J.Am.Ceram.Soc.*, 41 [5] 175 (1958)
- 3) F.P.Hall, H.Insley  
Phase Diagram for Ceramists P60 (1956)
- 4) 功刀雅長, 山手有, 竹内昌三  
*材料試験* 9 [82] 486 (1960)
- 5) 功刀雅長, 山手有, 竹内昌三  
*溶融塩* 3 [2] 381 (1960)

## 文 献 紹 介

- Elektrochemie Geschmolzener Salze (I) ..... 861
- 溶融酸化物中での電極過程 ..... 915



## 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)  
(白色鞣剤)  
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  
磷酸トリウム  
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(06) 527-710

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

普通型 振盪型  
攪拌型 搅拌器検査証付  
大阪府基準局正体検査証付

オートクレーブ

可搬型 傾型 側面型

あらゆる液体の攪拌には

電気定温乾燥器

滅菌に、研究に、  
調節度、分市度の精密を誇る

## 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

# Elektrochemie geschmolzener Salze (I)

Dr.-Ing.-habil. Paul Drossbach

Berlin Verlag von Julius Springer 1938

## 一般論

### 序

一般論に於いては熱力学の法則より出發し溶融塩電気化学の原理に展開する。悲しい哉物理化学就中熱力学の法則は未だ化学者の共有物になつてゐない。それのみか工業の実際家に於て屢々意味を取違えている様に化学の学生に於ても理論的な知識は全く無用で価値がないと考えられている。自然化学はすべて実験を背景にし、理論は後で多少とも技功を凝らし数学的にこれらを解明する事ができる。従つて理論的知識の意味を明らかにするのはこの為である。

一群の現象の基礎をなす法則が未だ正しく知られていないならば、先づ何百という実験者の無数の実験の一般性から明らかな自然の法則と科学的研究の境界に於て立てられている仮説との間を理論化学の領域内で区別せねばならない。最も高度な一般性ある自然法則とは例えば熱力学の法則であり仮説とはさし当り原子物理の法則よりする化学結合の計算である。

熱力学の主命題は大変確な法則であつてこれに反対する実験はみな不正確と見なければならぬ。溶融塩の電気化学の領域よりの一例が特にこれを明らかにする事ができる。：

V. Engelhardt の技術電気化学のハンドブック第III卷：融剤中に於ける電離，  
Leipzig 1934, の 13 頁にともかく保留してある溶融塩の解離電圧の表がある。  
こゝから弗化アルミニュームに対する値を抑えてみると  $827^{\circ}$  に対して 0.40 ボルト，  
 $855^{\circ}$  では 0.32 ボルトである。これから約  $970^{\circ}$  で解離電圧は常に達する事は容易に計算できる。しかしこれはこの温度以上では弗化アルミニュームは自然に元素に分解する事を意味する。アルミニュームを製造する為には、恰度水銀がその酸化物から単に加熱しただけで得られる様に弗化アルミニュームを約  $1000^{\circ}$  に加熱すれば最も簡単であろう。  
しかしながら簡単な実験が直ちに示す様に温度を上げても不可能である。これらの解離電圧の値は疑なく正しくない。熱力学の第三法則により計算すると、この表にある百の中のどの数値も正しくなく綿密な測定でこの熱力学的予備計算を認める、従つて与えられた解

離電圧および後章にてこれから結論した事は実際正しくない。

実際家は解離電圧を知る事は唯理論的な興味を必要とするだけだと異議を唱えるかも知れない。しかし弗化アルミニュームの解離電圧の値が正しく知らされるならばアルミニューム製造の領域下に非常な革命をもたらしそれに相当する物価低下を得るだろう。注意すべき事はどの実験者もその実験からこの結論を得ていない事である。しかしある技術的に重要な領域に於てある塩が実際ある高温で解離電圧が非常に小さい事があつた。しかし化学者が熱力学に精通してなかつたならその実験から正しい結論を得る事はなし得ないであろう。

それ故次の最も良き例により化学者に対して熱力学を知る事の意味するものをみよう。

即ち

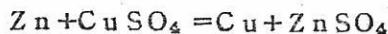
1. 化学平衡の法則から実験の制禦
2. 化学平衡の予備計算
3. 実験結果の正しい判断

## I 热力学の原理

### 1. 热力学第一法則

热力学第一法則には幾世代もの実験により証明された、無から永続的仕事を得る事ができる所謂第一種永久機関は建設する事が不可能という経験事実に基いている、或は他の表現をすればエネルギーは新しく発生する事も失う事もできない。

この定理は例えば



の現象が起るダニエル電池に適用すると、以下の考察から明らかである。：

元素が働くと一定量の電気エネルギーEが外部に発散される。この際熱エネルギーはQ'発散(或は吸収)され内部エネルギーは $U_1 - U_2$ だけ変化する。こゝに $U_0$ は開始時の内部エネルギー $U_2$ は終了時の内部エネルギーである。完全に進行すると $V_1 - V_2$ の体積変化を生じ外部圧力Pに対し $P(V_1 - V_2)$ の仕事を伴う。しかし第一法則により内部エネルギーの変化は消費或は吸収した作用の和に等しい即ち：

$$(1) U_1 - U_2 = Q' + E - P(V_1 - V_2)$$

仕事をした電池の分極電圧をP、当量をnと置くとサーキットの抵抗で熱として現われ

る電気エネルギーEは  $nPF$  で表わされる。こゝにFは1ファラデーである。簡単な方法で作用する元素の分極電圧を測定する事ができる。更にカロリメーター中で元素を作用する事により体積変化  $V_1 - V_2$  と  $Q'$  を測定するならば  $U_1 - U_2$  の測定の為の全数值を得る。

しかし電池の熱清算に対して重要な外部に発散する熱量  $Q'$  に就いては次の様な方法を得る。上述の反応が電池中でなく亜鉛を硫酸銅溶液に入れて進行させるとこの行程の熱発生に対しては

$$(2) (U_1 - U_2) + p(V_1 - V_2) = Q$$

を得る。これは殆んど電気化学変化の発熱量  $Q'$  よりも可なり容易に測定できる。

(1), (2)式より  $Q'$  は

$$(3) Q' = Q - E = Q - nPF$$

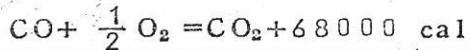
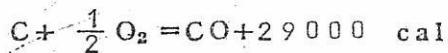
数量の記号に関しては外部に発散するエネルギー量を正として計算される。ドイツで普通使われている物理化学テーブルと一致しているこの決定で(1), (2)式の書き方になる。即ちあらゆる現象に際して次の様に書かねばならない：反応式の左辺(状態1)の数量の和 — 右辺(状態2)の数量の和

(2)式に於て  $U_1 + pV_1$ ,  $U_2 + pV_2$  を夫々恒圧熱函数を表わす  $W_1$ ,  $W_2$  で示すと次の様に書ける。

$$W_1 - W_2 = Q_1, \quad \text{第二の反応について}$$

$$W_2 - W_3 = Q_2, \quad \text{両者から直ちに}$$

$$W_1 - W_3 = Q_3, \quad \text{従つて例えば}$$



同様に結合する事により複雑な反応の熱変化は大抵簡単な反応から計算できる。発熱量の温度変化は(2)式を微分して得られる：

$$\frac{dQ}{dT} = \frac{dW_1}{dT} - \frac{dW_2}{dT} = C_{p1} - C_{p2} = \Delta C_p$$

これを積分して

$$(4) Q_T = Q_{T_1} + \int_{T_1}^T \Delta C_p dT$$

こゝに  $C_p$  は恒圧分子熱を表わす。差は再び“左辺の和 — 右辺の和”として表わされねばならない事に注意すべきである。従つて次の様な反応



$$\text{の場合は } \Delta C_p = (C_p)_C + (C_p)_{O_2} - (C_p)_{CO_2}$$

とせねばならない。

吾々の電池に対して第一法則は微分式では次の様である。

$$dU + P dV = dE + dQ$$

これを恒圧で積分すると(1)式になる。圧力が一定でない場合には  $\int_1^2 P dV$  は  $P$  と  $V$  の関係を知る事により解く事ができる。

この関係は測定列の形式で与えられ図積分により解ける。しかしこの関係は数学的な操作により所謂状態図が得られる。理想気体に対しては知られている様に

$$P V = RT$$

しかしこの式は大きな体積の気体即ち非常な低圧に於てのみ有効である。温度を一定とした場合  $P$  と  $V$  との対応する値から相当する等温線を描く事ができる。これは上述の式により座標軸を漸近線とする等辺双曲線を示す。実在の気体に対しては測定値から第1図に示した曲線を得る。高温低圧に於ては理想気体に近似しているが低温高圧では常に非常な差がある。

最下部の等温線に対しては例えば次  
の様な挙動を得る。気体はピストンを備えたシリンダー中に密閉され恒温で徐々に圧縮される。先づ  $P$  ,  $V$  , 間の関係は低圧では理想気体と同じである。

しかし圧力が高くなると明らかな差を生じ点  $x$  に達すると体積  $y$  の液体になる。圧力は全気体が液化する迄一定の値である。その後は体積の減少と共に圧力は急速に上昇する。温度が高くなると全く同様な経過をたどるが点  $x$  と  $y$  はお互に接近し臨界点では気体の体積は等しい。一定の臨界温度、臨界圧力はこの点に属する。臨界点以上では気体はもはや液化しない。

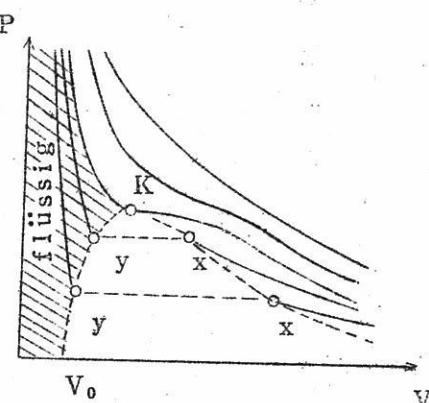


Abb. 1

実在ガスのこの関係を正しく再現する状態式は Van Der Waals の式である：

$$(5) \quad \left( P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT$$

こゝに  $a$ ,  $b$  は Van Laar により次の様に与えられている。

(6 a)

$$b = \frac{b_g}{1 + \frac{b_g - V_0}{V}} = \frac{b_0}{1 + \frac{K}{V}}$$

こゝに  $b_g$  は  $V = \infty$  の極限値であり更に

$$(6 b) \quad (b_g)_T = \frac{(b_g)_K}{e^{\alpha/RT_K}} \quad (a_g) = \frac{(a_g)_K}{e^{\alpha/RT_K}} \quad e^{\alpha/RT}$$

体積が大きい場合は  $\alpha \sim RT_K$  である。普通の物質では  $T \sim 0.5 T_K$  では大抵  $a \sim$

$1.5 a_K$  従つて

$$a \sim a_K e^{0.4 \left( \frac{T_K}{T} - 1 \right)}$$

$a$ ,  $b$  は又強い温度函数であり  $b$  は又強い体積の函数である。  $a$  は幾分体積に關係しているが常に十分正確に恒数とする事ができる。

$\frac{a}{V^2}$  と  $b$  の意味は状態式によると：分子に一定の引力、これがなければ気体の液化は起らない、を書替えるとこの引力は外圧と同じ向きに体積を減少する方向に働く。従つて外圧に丁度一定量  $\frac{a}{V^2}$  を加える。この理論的誘導は再び下に示す。  $b$  の大きさは小さな体積で考慮せねばならない。分子が固有の体積を有するという事実を計算に入れたものである。

先づ最初実験物質を用いて (6 a), (6 b) の適用を示そう：

(6 a) 式より  $b$  :

Wasserstoff bei 30°C  
gasförmig.

Kohlensäure bei 0°C,  
flüssig.

$P \text{kg/cm}^2$	$10^6 b$ gefunden	$10^6 b$ berechnet	$P \text{ atm.}$	$10^6 b$ gefunden	$10^6 b$ berechnet
2000	746	747	50	1571	1571
4000	690	689	100	1541	1543
6000	662	662	200	1504	1507
8000	638	642	400	1465	1467
10000	614	627	600	1437	1438
13000	576	605	800	1415	1416
			1000	1398	1398

Kohlensäure bei 100°C gasförmig.			Äthyl-Äther bei 20°C, flüssig.		
P atm	10 <sup>6</sup> b gefunden	10 <sup>6</sup> b berechnet	PKg/cm <sup>2</sup>	10 <sup>6</sup> b gefunden	10 <sup>6</sup> b berechnet
200	1623	1627	1	4173	4172
400	1524	1521	1000	3916	3880
600	1486	1484	4000	3563	3528
800	1462	1461	8000	3334	3315
1000	1441	1445	12000	3165	3165

例から(6a)式は気体と液体の関係を定量的に表し直したものである。a, bの温度による変化に対しては稀薄な実存気体に関する次の状態式で表わす。

$$PV = RT + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots$$

ここにRT, B, C等はVirial 系数として表わされる。(5) 式を展開すると

$$(P + \frac{a}{V^2})V = RT \frac{V}{R-b} = RT \left(1 + \frac{b}{V} + \dots\right)$$

或は  $PV = RT + \frac{RTb-a}{V} + \frac{RTb^2}{V^2} + \dots$

$$a, bを展開すると a = a_g - \frac{\alpha_1}{V}, b = b_g - \frac{\beta_1}{V}$$

従つて  $B = RTb_g - a_g$ , ここに  $b_g, a_g$  は  $b, a$  の無限大体積に於ける極限値である。

(6b)式より  $b_g, a_g$  の値を代入すると

$$B_T = [RT(b_g)_K - (a_g)_K] e^{\alpha \left( \frac{1}{RT} - \frac{1}{RT_K} \right)}$$

この式を充分利用する為に次の関係を入れる。

$$\frac{(b_g)_K}{b_K} = \frac{(a_g)_K}{a_K} = \varphi \sim 1 + 0.00043 T_K$$

水と炭酸ガスについて次の表が得られる：

この関係はこゝでは正しく再現できる。こゝでこの状態式に熱力学に於けるVan Laarの理論が導入され状態式が気体液体に定量的に適用できる時は計算すればVan Laarの温度体積函数でVan Der Waals の状態式の正確な事を証明できる事は注意せねばならなかつた。

Wasserstoff  $\alpha = 0.034$   
 $\varphi = 1.044 \quad T_K = 33.18^\circ \text{abs.}$

Kohlensäure  $\alpha = 1.2138$   
 $\varphi = 1.1576 \quad T_K = 304^\circ \text{abs.}$

T° abs.	(B <sub>T</sub> ) berechnet	(B <sub>T</sub> ) gefunden	t°C	(B <sub>T</sub> ) berechnet	(B <sub>T</sub> ) gefunden
13.95	- 595	- 654	0	-7041	-7041
77.82	- 123	- 121	20	-6313	-6416
107.44	0	0	40	-5716	-5851
169.55	+ 225	+ 244	60	-5217	-5340
273.09	+ 588	+ 585	80	-4793	-4903
373.09	+ 948	+ 949	100	-4424	-4462
473.34	+1278	+1280	137	-3857	-3857
			198	-3178	-2965

上述の式から b<sub>K</sub>, a<sub>K</sub> の大きさ即ち b, a の臨界点に於ける値が大きな役割を演じている事を見るべきである。この値には次の関係が適用される。

$$b_K = \frac{R + K}{8 p_K}, \quad a_K = 27 b_K p_K$$

状態式の理論的誘導。先づ Clausius の Virialsatz が誘導されよう。これには多くの読者は出席しないだろう。

或る一定の力の下の性質の速度に X, Y, Z の成分が比例する摩擦力の場合、質量 m の質点の運動方程式は

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = X - \rho \frac{dx}{dt}$$

で与えられ Y, Z の成分についても同様である。  $\frac{1}{2} x$  を乘ずると例えば X 軸では

$$\frac{1}{4} m \frac{d^2 (mx^2)}{dt^2} + \frac{1}{4} \frac{d(\rho x^2)}{dt} - \frac{1}{2} m \left( \frac{dx}{dt} \right)^2 = \frac{1}{2} X x$$

Y, Z に相当する式を加えると

$$\frac{1}{4} \frac{d^2 (r^2 m)}{dt^2} + \frac{1}{4} \frac{d(\rho r^2)}{dt} = \frac{1}{2} m v^2 + \frac{1}{2} (Xx + Yy + Zz)$$

系全体を合せある長時間 t の平均をとると

$$\frac{1}{t} \left| \frac{1}{4} \frac{d}{dt} (\sum m r^2) + \frac{1}{4} \sum \rho r^2 \right|^t_0 = \frac{1}{2} \overline{\sum m v^2} + \frac{1}{2} \overline{\sum Xx + Yy + Zz}$$

静止状態では左辺の  $\frac{1}{2} \sum m o^2$  は 0 と  $t$  とは同じ値となり左辺は零になる。従つて Clau-sius の Virialsatz は

$$(a) \frac{1}{2} \sum m o^2 = - \frac{1}{2} \sum X x + Y y + Z z$$

(この右辺を Virial と名付けられる)

兎に角図はれた気体の体積を考えると Virial は分子間引力と、平面制止については圧力として与えられる境界に働く力からなる。平面の要素  $dO$  が外側法線の方向餘弦を  $\alpha, \beta, \gamma$  とすると境界面に  $-\alpha p dO, -\beta p dO, -\gamma p dO$  なる力が働き、この Virial への分前は

$$\frac{1}{2} p \iint (\alpha x + \beta y + \gamma z) dO$$

Green の定理によれば

$$(b) \frac{1}{2} p \iint \left( \frac{\partial x}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial y} + \frac{\partial z}{\partial z} \right) \alpha V = \frac{3}{2} p V$$

2ヶの分子を結ぶ直線の方向に働く力は例えば  $-\frac{\partial E}{\partial r}$  で与えられる。

$x, y, z, x', y', z'$  をこれら 2ヶの分子の中心点の座標としその成分を  $X, Y, Z, X', Y', Z'$  とすると

$$X = -\frac{\partial E}{\partial r} \frac{x-x'}{r}, X' = -\frac{\partial E}{\partial r} \frac{x'-x}{r}$$

$$\text{従つて } xX + x'X' = -\frac{\partial E}{\partial r} \frac{(x-x')^2}{r}$$

二分子間の Van Der Waals の力の Virial への寄与は従つて:  $\frac{1}{2} r \frac{\partial E}{\partial r}$   
全分子については

$$(c) \frac{1}{2} \sum r \frac{\partial E}{\partial r}$$

従つて (a), (b), (c) から結局

$$(d) pV = \frac{1}{3} \sum m o^2 - \frac{1}{3} \sum r \frac{\partial E}{\partial r}$$

気体の運動の法則から

$$\frac{1}{3} \sum m o^2 = NKT = RT$$

距離  $r$  と  $d r$  の間にある分子対の平均数は

$$\frac{1}{2} N^2 e^{-E/kT} \cdot \frac{4\pi r^2 dr}{V} \tau$$

従つて結局

$$(e) pV = RT - \frac{2}{3} \frac{\pi N^2}{V} \tau \int_{r-d}^s r^3 \frac{\partial E}{\partial r} e^{-\frac{E}{kT}} dr$$

単位体積中の分子数を  $n$  とすると  $N = nV$ , 引力Virial に対し体積が大きい場合は  $\tau = 1$  と置いてよい。

$$(f) pV = RT - \frac{2}{3} \pi N n S^3 \tau \int_{d-S}^s \frac{dE}{dr} e^{-\frac{NE}{kT}} dr - \frac{2}{3} \pi N n r_m^3 \int_s^{r_a} \frac{dE}{dr} e^{-\frac{NE}{kT}} dr$$

或は簡単に  $pV = RT + Vb + Va$

(f)式に於て  $S$  は分子の直径を表わし, 合せた場合 ( $S-d+S$  の間を積分)  $r$  は恒数と置く事ができる事を Van Laar により採用された。又引力の計算の場合 ( $S$  から  $r_a$  まで積分) 引力の支配する領域は非常に小さいと見做されるから平均値  $r_m$  を恒数として用いる事ができる。

力函数 (Kräftefunktion)  $E$  の変化は第2図に示される。  $E$  が全く一般的に

$$E = \frac{C}{r^n}$$
 で与えられると

$$\frac{dE}{dr} = \frac{nc}{r^{n+1}}$$
 で第二番目の積分  $V_a$

に入れると

$$\int \frac{nc}{r^{n+1}} e^{-\frac{NE}{RT}} dr$$

$$= \left[ -\frac{RT}{N} e^{-\frac{NE}{RT}} \right]_0^{-M}$$

$$= \frac{RT}{N} \left( e^{\frac{NM}{RT}} - 1 \right)$$

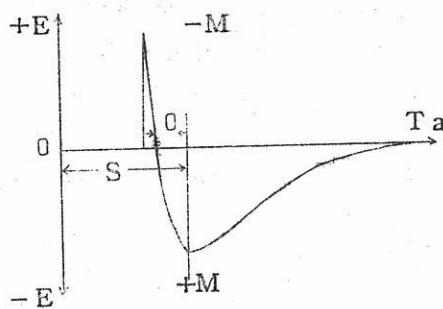


abb. 2.

こゝに ( $S-d$ ) に於ける  $E=-M$ ,  $r=r_a$  に於ては零である。

$$N \frac{2}{3} \pi s^3 = (b_g)_\infty, \nu = \left(\frac{r_m}{S}\right)^3, N = nV, \text{ で } D(b_g)_\infty RT \left( e^{\frac{NM}{RT}} - 1 \right)$$

$= a_g$  の時は

$$(g) Va = -\frac{\nu (b_g)_\infty}{V} R T \left( e^{\frac{NM}{RT}} - 1 \right) = -\frac{a_g}{V}$$

$T = \infty$ に対しても  $(a_g)_{\infty} = NM\nu(b_g)_{\infty}$ , 従つて

$$(h) \quad a_g = (a_g)_{\infty} \frac{RT}{NM} \left( e^{\frac{NM}{RT}} - 1 \right)$$

更に  $NM$  に  $\alpha$  と置くと次の様になる。

$$(i) \quad \alpha = \frac{(a_g)_{\infty}}{\nu(a_g)_{\infty}}$$

$$\text{状態式から } RT_K = \frac{2a_K}{7b_K} \leq \frac{2(a_g)_{\infty}}{7(b_g)_{\infty}}$$

$r_m \sim 1.65$  を用いて  $\nu = 4.1$ , (i)により多数の物質により見出された次の関係が得られる:

$$\alpha \geq \frac{3.5}{4} RT_K \quad \text{d.h.} \quad \alpha \sim RT_K$$

$V_b$  の誘導は同様な確実性を与えない。体積寄与係数 (Volumen-verteilungsfaktor)  $\tau$  に関して理論的に根拠ある仮定を設ける事ができない。 $b_g$  に対しては結論として  $V_a$  に対する同様な計算法で次の様になる。

$$(k) \quad b_K = \tau_s (b_g)_{\infty} \cdot e^{\alpha/RT}$$

ここで  $\tau_s$  に対しては状態式から次の様に結論できる。

$$\tau_s = \frac{bV}{b_g(V-b)}$$

従つて (g)(k) から:

$$\left( P + \frac{a}{V^2} \right) (V-b) = RT$$

更に波動力学的原理より力函数の理論的誘導を得るべく研究した。例えば F. London<sup>1)</sup> は次の関係を見出した。

$$E \text{ 比例 } \frac{1}{r^3}$$

状態式 ( $T = \infty$ ) の  $a$  について再び得られた値は種々の物質に対する  $a_K$  の値とオーダーに於て一致している。  $T = \infty$  で状態式から  $a$  の値を換算すると理論的に誘導した値は部分的に 100% の誤差があり従つて定量的な計算はお話にならない事が解る。

1) Z. phys. Chemie B, 11 (1931) 225

一般に Van Der Waals 力の原因は次の様に明かにした：

$$\text{Orientierungseffekt mit } E \text{ prop. } \frac{1}{r^3}$$

$$\text{Induktionseffekt mit } E \text{ prop. } \frac{1}{r^6}$$

$$\text{Dispersionseffekt mit } E \text{ prop. } \frac{1}{r^6}$$

これらの効果は事情によつては超越する事ができる。まだ満足できる定量的計算は得られてないが近似値は得られている。特に複雑な分子についてはこれ迄得られた様な簡単な傾向があつて充分役立つ結果が得られるにはあまりにもこの問題は難しい。球形でない分子の状態に応じて力函数が異り全分子の Virial への寄与は統計的方法によつてのみ計算できる。

実在気体の仕事。ある気体の膨脹による仕事に関しては一般に

$$A = \int \frac{V^2}{V_1} P_d V$$

この式に於て Van Der Waals の状態式から P の値を代入すると積分できる。即ち

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

次の式を用いて  $b = \frac{k_1 V}{V+k_2}$

ここに  $k_1 = b_g$ ,  $k_2 = b_g - V_0$ , 結局

$$P = \frac{RT(V+k_2)}{V(V-k_1)} - \frac{a}{V^2}$$

この値を用いて積分すると

$$(7) A = RT \left[ \left( \frac{k_1+k_2}{k_1} \right) \ln \frac{V_2-k_1}{V_1-k_1} - \frac{k_2}{k_1} \ln \frac{V_2}{V_1} \right] + a \left( \frac{V_1-V_2}{V_1 V_2} \right)$$

$b_K$  と  $\sqrt{a_K}$  の加成性。若干の原子の化合物を予め計算できる基本値より  $b_K$ ,  $a_K$  の値を計算する重要な法則が Van Laar により見出された。この  $b_K$  の加成性は有機化合物の場合は既に知られていた；それが Van Laar により無機化合物にも転用された。

$\sqrt{a_K}$  の加成性は従来より初めて見出された。

$10^5 b_K$  の加成性は次の表の様である：

$H = 14, 59, 34$

$He = 105$

$Li = 145$

$C = 100, 75 \quad N = 60 \quad O = 70 \quad F = 55 \quad Ne = 76$

$Na = 270$

$Si = 155 \quad P = 140 \quad S = 125 \quad Cl = 115 \quad Ar = 144$

$K = 480, Ti = 180$

$Cu = 110 \quad Ge = 210 \quad As = 195 \quad Se = 180 \quad Br = 165 \quad Kr = 178$

$Rb = 580 \quad Zr = 235$

$Ag = 150 \quad Sn = 265 \quad Sb = 250 \quad Te = 235 \quad J = 220 \quad X = 228$

$Cs = 705 \quad Ce = 290$

$Au = 150 \quad Pb = 320 \quad Bi = 305$

$Hg = 70$

化合物の  $b_K$  の値を得る為に化合物に相当する原子の上の値を代入すべきである。即ち

例えば  $NH_3$  に対しては  $b_K = 60 + 3.34 = 162$

水素は全ての有機化合物では最も凝縮した値 14 が有効である。59 は  $H_2$  や塩酸に対して用い、34 は残りの全無機化合物に用いる。

C の場合は 100 は全無機化合物、非環状化合物に、75 は全環状化合物に代入する。

分子中の原子は一般にその固有の大きさを持つという事を注意すればディメンションが体積である  $b_K$  の加成性を理論的に理解するのは容易である。しかし結合の仕方によつて原子の状態は互に異なるから例えば  $H_2$  や C に対して異った値がとられる事は明らかである。しかし残りの元素に対しては固有の基本値をとる事は注意すべきである。

傍記した抜萃表 — Van Laar による Ausführlicheres:

Die Zustandsgleichung, Leipzig 1924, S. 176 ff. 一はこの法則の確実性を証明する。

化合物に於ける  $10^2 \sqrt{a_K}$  の加成性に関しては次の表の様である。

水素に対しては無機化合物では 3.2、有機化合物では 1.6 を用いる。ヴァレンシーが相互に飽和していない場合はこれらの値は残した値計算する。従つて自由な原子が外部に結合力を弱めずに働く時は  $\sqrt{A_K}$  の値は異なるべきである。

$\sqrt{a}$  の加成性は次に Van Laar により与えられた説明により明らかにできる：

Verbindung	$b_K$ berechnet	$b_K$ gefunden
NH <sub>3</sub>	162	165
CH <sub>3</sub>	156	155
N <sub>2</sub> O	190	197
CO <sub>2</sub>	200	191
SiFCl <sub>3</sub>	555	584
SiF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	495	488
SiF <sub>3</sub> Cl	435	410
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	1308	1297
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	385	386
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	610	600
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	992	993

H = 3.3 und 1.6

L i = 3	C = 3.1	N = 2.9	O = 2.7	F = 2.9	Ne = 2.1
Na = 5	Si = 5	P = 6.6	S = 63	Cl = 5.4	Ar = 5.2
K = 7	Ge = 7	As = 7	Se = 7	Br = 7.0	Kr = 6.8
Rb = 9	Sn = 9	Sb = 8.9	Te = 9	J = 8.9	X = 9.1
Cs = 11	Hg = 123	Pb = 11	Bi = 11		Nt = 11.5

例えば1ヶの塩素の原子の質量を $m_1$  とすると  $a_{Cl_1}$  はクーロンの法則と同様  $m_1^2$  に比例する。従つて Cl—原子 2ヶに就いて  $a_{Cl_1} = C m_1^2$  , 同様に Cl<sub>2</sub>—分子 2ヶに就いて  $a_{Cl_2} = C(2m_1)^2$  , 両者から

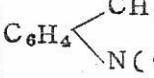
$$\sqrt{a_{Cl_2}} = 2 \sqrt{a_{Cl_1}}$$

次の表でこの法則が正しい事がよく証明される。

勿論結合方法により多少はこの法則から偏るが — Van Laar の広範囲の表を参考せよ — この法則は非常に大きな正確度を有する事が目立つ。

ここに掲げた b , a の値は常に所謂規定単位で表わしてある。これらの値を毎々計算する Cm<sup>3</sup> atm 単位にするには次の換算を行うべきである。( N は常に規定単位を表わす )

:

Verbindung	$10^2 \sqrt{a_K}$ berechnet	$10^2 \sqrt{a_K}$ gefunden	
NH <sub>3</sub>	9.6	9.2	$b = b_N \cdot 22416$
CH <sub>4</sub>	6.4	6.1	$a = a_N \cdot (22416)^2$
N <sub>2</sub> O	8.5	8.8	$= a_N \cdot 50248 \cdot 10^8$
CO <sub>2</sub>	8.5	8.5	$V = V_N \cdot 22416$
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	35.2	31.6	$0.02423 \times cm^3 atm = g - cal.$
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> · Cl	13.4	14.9	
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	18.7	18.8	
	30.1	29.1	エネルギー値を規定単位(或は規定単位の体積)で表わした状態式を g - cal.

cal.に移したい時はこれらのエネルギー値に543.14を乗じなければならない。

規定単位で a だが Cm<sup>3</sup> で V の時は a V に対して g - cal では次の様に計算すべきである。

$$a_N V \times 1.22 \times 10^7$$

$\sqrt{a_K}$  の加成性より次の非常に注意すべき化学結合の糸口を得た。炭素について云えば例えば全原子の引力が外部に向つて働く事ができる様な構造の化合物では 3.1 である; この値は三重結合を有する有機化合物で見出せる。炭素元子の作用が一部抑えられる二重結合の場合にはその半分 1.55 であり、作用が全然ない単結合では零である。この事は当然他の結合に就いても云える。SiCl<sub>4</sub>, TiCl<sub>4</sub>, GeCl<sub>4</sub>, SnCl<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub> の場合その中心原子の  $\sqrt{a} = 0$  である。しかしこの Abschirmung は当化合物の物理作用に一定の影響を有する、この Abschirmung がなければ分子の全引力も別の値となろう。SnCl<sub>4</sub> について更に詳しく説明しよう。

SnCl の場合 Sn については  $\sqrt{a_K} = 0$  と置くべきである。さて全部で  $10^2 \sqrt{a_K} = 21.6$  であった。しかし Abschirmung がないとすると  $10^2 \sqrt{a_K} = 30.6$  つまり  $10^4 a_K = 936$ , Abschirmung がある場合は 467, 臨界温度は 592° になる。Abschirmung がない場合は  $592 \frac{936}{467} = 1189$ ° になり、即ち 597° 高くなる。しかし沸点の臨界温度との関係は  $T_K : T_S \sim 1.5$  から 1.6, 従つて沸点は 380° 高くなるであろう。即ち 114°C でなく 490°C になろう。

臨界温度の計算はこの様に行う:

臨界点に於ては

$$(8) \quad b_K = \frac{RT_K}{8p_K}, \quad a_K = 27b_K^2 \cdot p_K$$

扱二つの場合に於て — Abschirmung の有無により —  $b_K$  が一定であるので、  
 $T_K = \text{const.}$   $a_K$  となり両者の臨界温度は次の様になる。

$$\frac{T'_K}{T_K} = \frac{a'_K}{a_K}$$

$b_K, a_K$  の値から上の法則により当然  $p_K, T_K$  が計算でき、 $T_K : T_S = 1.5$  から  
 1.6 (普通の物質の場合) のより広い法則により沸点  $T_S$  が計算できる。 $b_K, a_K$  の値  
 から  $T_K$  に対して次の式を得る。

$$T_K = \frac{8b_K \cdot p_K}{27R \cdot b_K^2} = \frac{8 \cdot a_K}{R \cdot 27b_K}$$

或は R の値  $R = 0.0036618$  (規定単位) を代入すること

$$(9) \quad T_K = \frac{81 \cdot a_K}{b_K}$$

$b_K, \sqrt{a_K}$  の上述の表の使用に際してはこれは分子結合には疑なく満足するが、イオ  
 ン結合には疑がある事に注意すべきである。この表からアルミニュームに対しては次の値  
 を書き入れる事ができる:  $10^5 b_K = 193, 10^2 \sqrt{a_K} = 5.0$  従って  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$   
 に対しては、 $\text{Al}$  原子の Abschirmung がなく、 $10^4 a_K = 900, 10^5 b_K = 1076$   
 が得られこれから結局沸点は  $179^\circ$  が得られる。これは実験値  $180^\circ$  によく合う。しか  
 し同様な計算法で  $\text{AlF}_3$  の沸点のオーダーを計算したい時イオン結合の場合は非常に低  
 い値になろう。

その他 Van Laar によって  
 塩化アルカリに対する  $10^2 \sqrt{a_0}$

の値が計算された。傍の表はこれ  
 らの値が示してあり同時に分子結  
 合の場合の値が示してある:

これらの値は  $10^2 \sqrt{a_0}$  に対  
 する次の基本値と上述のハロゲン

Verbindung	Jonen-bindung	Molekülbinding
$\text{LiCl}$	26.7	8
$\text{NaCl}$	30.2	10
$\text{KCl}$	32.9	12
$\text{RbCl}$	35.8	14
$\text{CsCl}$	37.6	16

に対する値から加えて計算したものである。

イオン結合の金属のこれらの基本値は純粋な金属の蒸気圧曲線から計算したものと非常によく一致する。従つて  $\sqrt{a}$  の加成性の根本的な分子理論的意味が明らかである。

次の表では遊離原子の  $10^2 \sqrt{A_K}$  の値を集めた：

H = 21

Li = 23

C = 32

N = 32

O = 32

Na = 27

Si = 34

P = 33

S = 32 Cl = 32

K = 33

Ti = 35

Cu = 25\* Zn = 15\* Ge = 36 As = 33

Se = 31 Br = 28

Rb = 35

Zr = 37

Sd = 34

Mo = 36\*

Ag = 23\* Cd = 17\* Sn = 38

Te = 29 J = 25

Cs = 38

Ce = 39

W = 41

Pt = 30\*

Au = 28\* Hg = 13\* Pb = 40 Bi = 36

星印の附いた値は  $\sqrt{A_0}$  即ち  $T = 0$  に対する値である。これらの値は常に臨界値とは幾分異り、 $\sqrt{A_K}$  の値は  $\sqrt{A_0}$  の値より常に少々高い。遊離原子のこれらの値が高い事から大抵の金属は異常に高い臨界温度を有しそれらは常に単原子であつて集合したり重合したりしていない事が明らかである。逆に水素、酸素等が低い臨界温度従つて低い沸点を有するのはこれらの物質が単原子でなく  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $S_6$  等で有在する事が明らかである。従つて遊離原子に対する高い引力は現われない故、上に与えた  $\sqrt{a_K}$  の大きな表の非常に多くの小さい Restanziehungens のみが有効である。

Van Der Waals-Van Laar の状態式例えば蒸気圧計算の誘導に関しては Van Laar の詳細な研究が呈示されねばならない。吾々の目的では、ここでは單にこの状態式の正確さを証明し次の章溶液の理論で再び吾々が出遭うであろう Van Der Waals の力の大きな影響を明らかに目をとめる事が問題である。

## 2. 热力学第二法則

热力学第二法則は外部への仕事と热容器の冷却の外何も生じない機関について例えばエネルギーや物資を消費せずに空気の熱量を温度低下を自由にしないで直接仕事に変える機関の様な第二種の永久運動は不可能であるという経験事実に基づく。

仕事を得る事ができる為には絶対に温度降下は必要である。こゝから第二法則ができる。

二つの热容器を恒温  $T_2, T_1$  にしておこう。摩擦のないピストンで閉じたシリンダー中に理想気体がある。これを次の可逆輪行を実施しよう：

1. 気体を温度  $T_2$  にしづかで常に等温で体積  $V_1$  から  $V_2$  まで拡張する。こゝで圧力は  $P_1$  から  $P_2$  まで低下する。従つて

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

この行程間に得た熱量は気体の温度とその内部エネルギーが一定にされているから次式で与えられる：

$$(10) \quad Q_2 = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = - RT_2 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = - RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

2. この気体を更に断熱的に即ち熱収支なく体積  $V_4$  に膨張される。こゝで温度は  $T_1$  に下る。

3. この気体はこの温度  $T_1$  で等温で体積  $V_3$  に圧縮する。こゝで熱量  $Q_1$  が第二の热容器に与えられる：

$$(11) \quad Q_1 = \int_{V_3}^{V_4} P dV = RT_1 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

4. 最後に断熱的に再び初の体積  $V_1$ 、温度  $T_2$  まで圧縮する、こゝで再び出発時の状態に達する。

2.4. の断熱行程に関しては次の関係がある。第一法則により

$$dQ = C_V dT + P dV = 0$$

こゝに  $C_V$  は恒量比熱である。理想気体の状態式から

$$P dV + V dP = R T$$

両式より  $dT$  を消去すると既知の関係  $C_V = \frac{R}{k-1}$  を得る。こゝに  $k = \frac{C_P}{C_V}$  ,

$VdP + kPdV = 0$  , これらの式から断熱に対しては

$$(12) \quad PV^k = \text{const.} \text{ 或は } P_1 V_1^k = P_2 V_2^k$$

$P_1 V_1 = RT_1$  ,  $P_2 V_2 = RT_2$  を用いて更に

$$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{(k-1)}$$

従つて最初の断熱膨脹に際しては

$$\frac{T_1}{T_2} = \left( \frac{V_4}{V_2} \right)^{(k-1)}$$

断熱圧縮に關しては

$$\frac{T_1}{T_2} = \left( \frac{V_3}{V_1} \right)^{k-1}$$

両式から結局

$$(13) \quad \frac{V_4}{V_3} = \frac{V_2}{V_1}$$

二つの熱量  $Q_1$  ,  $Q_2$  の関係に対しては (13) を用いて：

$$(14) \quad \frac{Q_1}{Q_2} = -\frac{T_1}{T_2} \text{ 或は } \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

輪行に於て外部に与えた仕事は  $A = Q_1 - Q_2$  であるから (14) 式は第二法則を明瞭に式化している：  $T_1 = T_2$  で  $Q_1 = Q_2$  従つて外部への仕事  $A = 0$  !

第二法則の証明はこゝでは理想気体に対して行われた。勿論任意の物体に対して誘導できるがこれらの証明は熱力学の多くの教科書で代りにされよう。

上述の輪行では可逆輪行が起る即ち摩擦等の熱損失は何等起らないと前提された。行程が可逆的に起らなければそれは仕事の損失と結びつけられる。即ち著しある不可逆行程が  $T_1$  ,  $T_2$  間の可逆行程よりも多く仕事が行われたとすれば  $T_2$  で熱容器が熱量  $Q_2$  を失い行程の終りで再びその熱量をある仕事によつて戻す事ができる第二種の永久運動ができる事になる。可逆行程の場合は従つて  $Q_2 = Q_1$  では何等仕事は得られないが上述の仮定ではある仕事が残りこれは第二法則に反する。

従つて仕事が熱から得られる不可逆行程は常に仕事の損失と結びつけられる即ち常に一般に：

$$(15) \quad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \gtrless 0$$

或は  $\frac{Q}{T}$  に対して  $S$  (エントロピー) なる表示を行うと

$$(16) \quad \sum S \geq 0 \text{ および } \sum dS \geq 0$$

何かある行程の進行方向についての難しい問題の解決は即ち例えば



なる反応が左から右へ或は逆に起るかどうかは次の方法で得る：

第一法則により無限に小さい状態変化に対して

$$(17) \quad dU = dQ + dA$$

第二法則により

$$(18) \quad dS - \frac{dQ}{T} \geq 0$$

これら二式から

$$(19) \quad dU - TdS \geq dA$$

外圧が一定であれば外部への仕事は次式で与えられる。

$$dA = PdV$$

従つて

$$(20) \quad d(U - TS + PV) = dZ \geq 0$$

こゝに熱力学的ポテンシャルとして表わされる函数  $U - TS + PV$  は  $Z$  が与えられる。

(20) 式から恒圧では行程は  $U - TS + PV = Z$  の大きさが減少し得る様にのみ行い得る事になる。

体積仕事に於ける外部仕事と電気仕事を  $-aE$  と置くと次の様になる。

$$(21) \quad d(U - TS + PV) = dZ \geq dE$$

或は積分して

$$(21a) \quad \Delta Z = Z_1 - Z_2 \geq E$$

これから重要な法則が成立つ： 可逆行程では熱力学ポテンシャルの変化はその行程が起る電池の電気エネルギーに等しい。不可逆行程とは熱力学ポテンシャルの変化よりずっと小さい電気エネルギーを与えたり、ずっと大きい電気エネルギー（電解）を収容する場合である。

熱力学ポテンシャルに対しては第一、第二法則から次の重要な関係を得る。

定義  $Z = U - TS + PV$  より

$$\frac{\partial Z}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial T} - T \frac{\partial S}{\partial T} - S + P \frac{\partial V}{\partial T}$$

$$\frac{\partial Z}{\partial P} = \frac{\partial U}{\partial P} - T \frac{\partial S}{\partial P} + P \frac{\partial V}{\partial P} + V$$

更に  $dU - TdS + PdV = 0$  から

$$T \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial T} + P \frac{\partial V}{\partial T}$$

$$T \frac{\partial S}{\partial P} = \frac{\partial U}{\partial P} + P \frac{\partial V}{\partial P}$$

二つの式から結局：

$$(22) \quad \frac{\partial Z}{\partial T} = -S$$

$$(23) \quad \frac{\partial Z}{\partial P} = V$$

同様な方法で：

$$(23a) \quad \left( \frac{\partial Z}{\partial V} \right)_T = V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$$

(23a) 式から van der waals (p 866~867 を見よ) の状態式とで：

$$P = \frac{PT(V+k_2)}{V(V-k_1)} - \frac{a}{V^2} \text{ 或は部分的に分数を二分すると}$$

$$P = RT \left( \frac{k_1+k_2}{k_1(V-k_1)} - \frac{k_2}{k_1 V} \right) - \frac{a}{V^2}$$

$$(23b) \quad Z_2 - Z_1 = \int_{V_1}^{V_2} V \frac{\partial P}{\partial V} dV = RT \left[ \frac{(k_1+k_2)(V_1-V_2)}{(V_2-k_1)(V_1-k_1)} - \frac{k_1+k_2}{k_1} \ln \left( \frac{V_2-k_1}{V_1-k_1} \right) \right. \\ \left. + \frac{k_2}{k_1} \ln \frac{V_2}{V_1} \right] - 2a \left( \frac{V_1-V_2}{V_1-V_2} \right)$$

(22) 式より  $Z = U - TS + PV$  と結合して

$$(24) \quad Z - T \frac{\partial Z}{\partial T} = U + PV = W$$

熱力学ポテンシャルの変化に対しては

$$(25a) \quad \Delta Z - T \frac{\partial \Delta Z}{\partial T} = W_1 - W_2 = Q$$

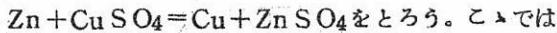
或は (21a) と結合して

$$(25b) \quad E - T \frac{\partial E}{\partial T} = Q$$

(25a)式から更に(22)式と結合して

$$(26) \quad \Delta Z = Q - T \Delta S$$

それ故  $\Delta S$  が既知ならば  $\Delta Z$  は熱変化  $Q$  から容易に計算できる。更に着目した反応



$\Delta S = S_{Zn} + S_{CuSO_4} - (S_{Cu} + S_{ZnSO_4})$  を意味する。

従つて  $\Delta S$  を計算する為に個々のエントロピーを知らねばならない。この測定の為に次の方法が可能である。

$$\text{分子熱に対しても一般に} \quad C_P = \frac{dQ}{dT} = \frac{dU + PdV}{dT}$$

$$\text{しかし更に} \quad \frac{dU + PdV}{T} = dS$$

従つて

$$(27) \quad dS = \frac{C_P}{T} dT$$

$O$  と  $T^\circ$  との間を積分すると

$$S = S_0 + \int_0^T \frac{C_P}{T} dT$$

つまりエントロピーはさし当たり未知の恒数  $S_0$  (零点エントロピー)まで簡単に積分により測定できる。 $S_0$  の大きさについて何等述べない限り  $S$  の値は当然全く未知であり、これに熱力学第三法則、ネルンストの熱定理を入れる。

第三法則によると純粋な結晶体のエントロピーの値は簡単に次の様に与えられる：

$$(28) \quad S = \int_0^T \frac{C_P}{T} dT$$

エントロピーを測定する為には分子熱を低い温度まで測定せねばならない。そうすればエントロピーは簡単な図積分により得られる。変化が起つたり、熔融、蒸発の起る点では勿論これらのエントロピー変化を含ませねばならない。例えば温度  $T_1$  で熔融熱  $Q_S$  で熔融しその液が  $T_2$  で蒸発熱  $Q_D$  で蒸発する場合温度  $T$  のエントロピーは次式で得られる：

$$S = \int_0^T \frac{T_1 C_P}{T} dT + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT + \int_{T_2}^T \frac{TC_P}{T} dT + \frac{Q_S}{T_1} + \frac{Q_D}{T_2}$$

多くの物質に対し  $T = 298^\circ$  1気圧に於けるエントロピーの値が測定されている。

毎々用いられ容易に手に入る化学者用ポケットブックにこれらの値がないので次に集めた：  
(数値は常に 1モル当たりである)。

### 1. Entropie der Elemente.

#### a) Gase:

Stoff	$S_{298^\circ}$	Stoff	$S_{298^\circ}$	Stoff	$S_{298^\circ}$
$H_2$	31,2	H	27,4	$N_2$	45,8
$O_2$	49,0	$F_2$	48,2	$S_2$	53,4
$Cl_2$	53,5	Cl	39,3	$Br_2$	59,1
Br	41,8	$J_2$	62,0	J	43,2

#### b) feste und flüssige Elemente:

Stoff	$S_{298}$	Stoff	$S_{298}$	Stoff	$S_{298}$
Li	7,6	C, Diamant	0,54	S, rhombisch	7,7
Na	12,25	C, Graphit	1,39	S, monoklin	8,0
K	15,2	Si	4,52	Mn	7,3
Cu	8,1	Ti	6,6	Br, fl	18,4
Ag	10,2	Zr	9,5	J, fest	14,0
Au	11,5	Th	13,6	Fe, $\nu$	7,8
Be	2,1	Sn weiß	12,5	Fe, $\alpha$	6,49
Mg	8,1	Sn grau	10,7	Ru	6,9
Ca	10,4	Pb	15,5	Os	7,8
Zn	9,94	P gelb	9,95	Co	6,75
Cd	12,4	As	8,4	Rh	7,6
Hg, fl	18,3	Sb	10	Ir	8,7
B	1,7	Bi	13,95	Ni	7,18
Al	6,7	Cr	5,5	Pd	8,9
La	13,7	Mo	6,83	Pt	10,0
Ce	13,8	W	8,1		
Ga	10,2	U	11,1		
Tl	14,9				

## 2. Entropien von Verbindungen

### a) Oxyde:

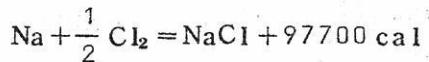
Stoff	S <sub>298</sub>	Stoff	S <sub>298</sub>	Stoff	S <sub>298</sub>
H <sub>2</sub> O	15,9	CeO <sub>2</sub>	15,7	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29,4
Cu <sub>2</sub> O	22	SiO <sub>2</sub> Quarz	9,73	Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	30,3
CuO	10,2	SiO <sub>2</sub> Christ	10,34	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	30
Ag <sub>2</sub> O	29,7	ThO <sub>2</sub>	16,3	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36,2
BeO	2,2	SnO	13,6	MnO	14,9
MgO	6,4	SnO <sub>2</sub>	12,5	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	35,7
CaO	9,6	PbO, rot	15,6	MnO <sub>2</sub>	13,9
Ca(OH) <sub>2</sub>	18,95	PbO, gelb.	16,4	FeO	14,5
ZnO	10,9	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	60,5	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	38,7
CdO	13,2	PbO <sub>2</sub>	18,3	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,5
HgO	16,6	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,6		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,1	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	25,2		

### b) Halogenide:

Stoff	S <sub>298</sub>	Stoff	S <sub>298</sub>	Stoff	S <sub>298</sub>
NaF	12,4	AgBr	25,7	CCl <sub>4</sub> f l.	49,1
NaCl	17,3	MgCl <sub>2</sub>	30	SiCl <sub>4</sub> f l.	56,4
NaBr	20,1	CaF <sub>2</sub>	16,4	TiCl <sub>4</sub> f l.	59,5
NaJ	22,5	ZnJ <sub>2</sub>	38,6	SnCl <sub>4</sub> f l.	61,8
KF	15,8	ZnBr <sub>2</sub>	32,2	PbCl <sub>2</sub>	33,6
KCl	19,75	CdJ <sub>2</sub>	38,7	PbBr <sub>2</sub>	39,8
KBr	22,5	HgCl	22,8	PbJ <sub>2</sub>	42,2
KJ	23,4	HgCl <sub>2</sub>	29,8	NH <sub>4</sub> Cl	23,3
CuJ	22,9	AlCl <sub>3</sub>	22,4		
AgCl	22,9	TiCl	25,8		

(26)(21a)式と結合して例えばNaClの解離電圧の計算にこれらの表を使用すると

反応は、



エントロピー変化の計算に対しては表から

$$\begin{aligned} S_{Na} &= 12.3 \\ + \frac{1}{2} S_{Cl_2} &= 26.8 \\ \hline \text{計} & 39.1 \\ - S_{NaCl} &= 17.3 \\ \hline \Delta S &= 21.8 \end{aligned}$$

$$\Delta Z \text{に対しては } \Delta Z = 97700 - 21.8 T$$

EMKに対しては当量に置換されるから

$$EMK_{298^\circ} = \frac{97700 - 21.8 \cdot 298}{23064} = 3.954 \text{ Volt}$$

高温度に対し反応に関与する分子熱が得られるならば分子熱の測定範囲内にある温度の EMKは容易に計算できる。若し  $298^\circ$  の値が普通の方法で  $Q^\circ, S^\circ$  と表わされると温度  $T$  の熱変化  $Q$ , エントロピーが次の様に得られる。

$$Q = Q^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p dT$$

$$S = S^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p d \ln T$$

結局  $\Delta Z$  はこれから

$$\Delta Z = Q^\circ - T \Delta S^\circ - \Delta \int_{298}^T dT \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT$$

分子熱が次式  $C_p = C_p^0 + dT + bT^{-2}$  で与えられると次式が得られる。

$$Q = Q^\circ + \Delta C_p^0 (T - 298) + \frac{\Delta a}{2} (T^2 - 298^2) + \Delta b \frac{T - 298}{T \cdot 298}$$

$$\text{更に } \Delta Z = Q^\circ - T \Delta S^\circ - \Delta C_p^0 \left( T \ln \frac{T}{298} - (T - 298) \right) - \frac{\Delta a}{2} (T - 298)^2 - \frac{\Delta b}{2T} \left( \frac{T - 298}{298} \right)^2$$

1. Tabelle zur Berechnung von Q.

T°abs.	(T-298)	$\frac{1}{2}(T^2 - 298^2)$	$\frac{T-298}{T \cdot 298}$
400	102	$0,356 \cdot 10^5$	$8,56 \cdot 10^{-4}$
500	202	0,806	13,6
600	302	1,306	16,7
700	402	2,006	19,3
800	502	2,76	21,1
900	602	3,61	22,4
1000	702	4,56	23,6
1100	802	5,61	24,5
1200	902	6,76	25,2
1400	1102	9,36	26,4
1600	1302	12,36	27,3
1800	1502	15,76	28,0
2000	1702	19,56	28,6
2200	1902	23,76	29,0
2400	2102	28,36	29,4
2600	2302	33,36	29,7
2800	2502	38,76	30,0

この式を迅速に利用する為に種々の温度に対する各項について Tabelle 1. 及び Tabelle 2 の表が算出されている。これで骨が折れる計算が非常に容易になる。 $(C_p)$  の値に対しては、 $\Delta C_p$  でなく絶対温度  $298^\circ$  と  $T$  との間の相当する物質 1 モルの熱容量  $Q-Q^\circ$  が表わされる。

2. Tabelle zur Berechnung von  $\Delta Z$ .

次の表で  $C_p$

T°abs.	$T \ln \frac{T}{298} - (T-298)$	$\frac{1}{2}(T-298)^2$	$\frac{1}{2T} \left( \frac{T-298}{298} \right)^2$	$= C_p^1 + aT - bT^{-2}$ より分子熱の値が集めてある。
400	15,9	$0,052 \cdot 10^5$	$1,463 \cdot 10^{-5}$	( $b$ は常に負 )
500	57,2	0,20	4,60	
600	118,1	0,46	8,55	
700	196,1	0,81	13,02	
800	288,2	1,26	17,76	
900	393,0	1,81	22,69	
1000	509,4	2,46	27,74	
1100	634,2	3,22	32,9	
1200	770,2	4,07	38,2	
1400	1064,5	6,05	48,9	
1600	1388	8,48	59,7	
1800	1735	11,28	70,6	
2000	2107	14,48	81,6	
2200	2497	18,09	92,5	
2400	2915	22,09	103,6	
2600	3332	26,5	114,6	
2800	3771	31,3	125,9	

Stoff	$C_p$	$a \cdot 10^3$	$b \cdot 10^{-5}$	Bereich in °C
Be . . . .	4,698	1,555	1,21	0-900
Al . . . .	4,60	3,22	—	0-653
Mg . . . .	6,20	1,33	0,678	0-650
Ca . . . .	5,31	3,33	—	0-400
	6,29	1,40	—	400-850
Cu . . . .	5,44	1,462	—	0-1000
Fe . . . .	7,45	1,50	1,25	0-1500
Pb . . . .	5,77	2,02	—	0-327
Graphit .	2,673	2,617	1,169	0-1100
Si . . . .	5,74	0,617	1,01	0-900
BeO . . .	2,78	2,7	—	0-900
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . .	28,38	1,57	0,98	0-1200
MgO . . .	10,86	1,198	2,087	0-1800
CaO . . .	10,00	4,84	1,08	—
SiO <sub>2</sub> . . .	17,09	0,454	8,97	0-1700
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . .	24,72	16,04	4,234	0-820
FeS . . .	12,05	2,73	—	—
NaCl . . .	10,79	4,20	—	0-800
HF . . .	6,5	0,9	—	—
F <sub>2</sub> . . .	6,5	1,0	—	—
O <sub>2</sub> . . .	6,5	1,0	—	—
Cl <sub>2</sub> . . .	8,28	0,56	—	—
CO . . .	6,60	1,20	—	—
CO <sub>2</sub> . . .	8,70	3,64	—	—
H <sub>2</sub> . . .	6,5	0,9	—	—

$Q, \Delta Z$  の表に於て  $10^5, 10^{-4}$  なるファクターは各欄の全数に当て嵌める。

勿論分子熱はこの様な簡単な函数として表わされるとは限らない。こゝに示された最初 Kelley により与えられた函数はあまり大きな誤差なく、これで測定値を相当外挿できるという利点がある。一物質に就いて多くの変化点が現れる場合は図積分により行う事ができる。

分子熱の変化が知れない時は室温に於ける値があり—これは常に非常に容易に測定できる—更に類似化合物の分子熱の室温の値より出発して求むる分子熱とで曲線を描きこれを

図積分する。従つて例えば塩化物、硫化物、酸化物等で夫々お互に参照する。

更に高温に於ける分子熱が全く測定されず類似して描く方法により近似値を得る為に何等可能性がない場合がある。しかし近似式

$$\Delta Z = Q^\circ - T \Delta S^\circ$$

を使用するなら大きなエントロピー変化に関して常に  $\Delta Z$  に対して非常によい値を得る事

ができる。この近似式の使用可能に対する前提は既に述べた様にエントロピー変化が大きい（例えば 10 或はそれ以上のオーダー）事である。

分子熱に関しては室温やそれ以上で化合物の分子熱は元素から近似的に加成的に得られるから  $T \Delta S^\circ$  は分子熱の影響以上に重要である。常に  $\Delta S^\circ$  は非常に小さい（明かに 10 より小さい）から限られた近似が可

能である。実際如何にこの近似式がよく当て嵌まるか上の表が示す事ができる。

○○ 従来の経験により復極を除外し長く十分電解された正しい測定法による分極電圧は EMK の値と極くわずか異なるのみであるから熔融剤中の分極電圧は EMK 値と一致しているとしてよい。融剤中の曲折点法 (Knickpunkt in theode) により測定された値は全く殆んどすべての場合、金属が融剤に溶け易い為常に非常に大きな復極が現われる為非常に低い結果を得る。

近似式を使用してエントロピーの値が誤っているならば既知の同様な構造の化合物に類似して大抵正しく計算できる。しかも過期率のグループ内で最もよく得られる評価は絶対温度  $298^\circ$  のエントロピーの計算に提案された近似式の多くのものより常に正確である。その様な場合はしかし可能な誤差を評価して EMK の値を述べねばならない。その様な範囲内に実際 EMK は存在せねばならない。従つて例えば

### EMK 計 算

$\text{AlF}_3 \quad 3, 4 \sim 3, 7 \quad \text{Volt}$

$\text{NaF} \quad 4, 4 \sim 4, 6 \quad \text{Volt}$

この様な近似計算は熔融塩電解液に対しては、その平衡値を測定することが非常に困難であるから極めて重要である。金属霧の形成により復極を生ずるか或は低級化合物を形成する。この非常に明らかな誤差原因を度外視して悲しい事には全く誤った値に向わせる不十分な方法が熔融塩の電離電圧測定に使用される結果となつた。従つて熱力学的計算によりその様な測定を制禦する事が絶対に必要である。この熱力学的計算が多くの場合測定した“EMK”やその温度係数が実際に平衡であるかどうかの唯一の標準である。

化学平衡、平衡に対する一般的な標準に次の方法を適応する。外圧 $P$ ,  $T$ , 平衡に与つている種々の相のモル数 $n_1, n_2$ 等とすると  $Z = U - TS + PV$  から次の様になる。

$$dZ = (dU - TdS - SdT + PdV + VdP) + \left( \frac{\partial Z}{\partial n_1} dn_1 + \frac{\partial Z}{\partial n_2} dn_2 \dots \right)$$

$$dU + PdV = TdS \text{ で}$$

$$dZ = -SdT + VdP + \sum \left( \frac{\partial Z}{\partial n_i} \right) dn_i$$

しかし平衡の際には熱力学ボテンシャルの変化  $dZ = 0$  従つて

$$(29) \quad \sum \left( \frac{\partial Z}{\partial n_i} \right) dn_i = 0$$

或は分子熱力学ボテンシャル  $\frac{\partial Z}{\partial n}$  を  $\mu$  で表わすと

$$(29a) \quad \sum \mu_i dn_i = 0$$

更に相の個々の成分のモル数変化は零であるから種々の相中の一分質のモル数を  $n'_1, n''_1, n'''_1$  等で表わされ残りの成分についても同様に表わされると

$$(29b) \quad \delta n'_1 + \delta n''_1 + \delta n'''_1 + \dots = 0$$

$$\delta n'_2 + \delta n''_2 + \delta n'''_2 + \dots = 0$$

(29a), (29b) から

$$(30) \quad \mu_1^i = \mu_1^{ii} = \mu_1^{iii} = \mu_1^{iv} = \dots \\ \mu_2^i = \mu_2^{ii} = \mu_2^{iii} = \mu_2^{iv} = \dots \text{ 等}$$

そして吾々は重要な法則を得る： 平衡に於てはあらゆる相中の 1 つの同一物質の分子

### 熱力学ボテンシャルは互に等しい

従つて平衡を確める為には任意の混合に対する  $\mu$  の値を計算せねばならない。理想気体に対しては次の様になる：

先ず混合物の  $U - TS + PV$  の大きさが計算されねばならない。これから  $\frac{\partial Z}{\partial n_1}$  で  $\mu_1$  の大きさを計算する。

混合物の体積に対しては直ちに

$$V = \frac{RT}{P} \sum n_i \quad \text{但し } \sum n_i = n_1 + n_2 + n_3 + \dots$$

混合物の内部エネルギーに対しては恒温恒圧で気体を混合する際には体積に対して変化する熱量を吸收或は排出するという理想気体の挙動から第一法則により混合物の内部エネルギーは個々の気体の内部エネルギーの和に等しい。

$$U = \sum n_i u_i = \sum n_i k_1 T + \sum n_i (u_i)_0 \text{ ここで } k_1 \text{ は比熱である。}$$

個々の気体のエントロピーに対しては

$$dS_1 = \frac{du_1}{T} + \frac{pdv_1}{T}$$

或は  $du_1 = k_1 dT$ ,  $p = RT/v_1$  従つて：

$$dS_1 = \frac{k_1 dT}{T} + \frac{R dv_1}{v_1}$$

$$\int dS_1 = (S_1)_0 + k_1 \ln T + R \ln v_1$$

混合物のエントロピーに対してはしかし気体の混合過程は不可逆であり従つて混合物のエントロピーは個々の気体のその和より大きくなるから個々の気体のエントロピーを簡単に和を求める事はできない。従つて混合によるエントロピーの増大は計算されねばならない。

混合物の全体積が  $V$  である。混合物中で気体 I が  $n_1$  モルあるとするとこの  $n_1$  モルが体積  $V$  を占めているから 1 モルは  $\frac{V}{n_1}$  を占める。これは従つて混合物中の気体 I の体積である。これから次の様に書く事ができる。

$$\frac{V}{n_1} = \frac{V}{\sum n_i} \cdot \frac{\sum n_i}{n_1} = v_1 \frac{\sum n_i}{n_1}$$

$\sum n_i v_i = V$  (1モルの体積  $v_1 = v_2 = \dots$  の時は  $\frac{V}{\sum n_i} = v_1$ ).

混合物中の気体 I のエントロピーに関しては、の代りに  $v_1 \frac{\sum n_i}{n_1}$  を用い

$$s_1 = (s_1)_0 + k_1 \ln T + R \ln R + R \ln v_1 - R \ln \frac{n_1}{\sum n_i}$$

$v_1 = R \frac{T}{p}$  を用い更に

$$s_1 = (s_1)_0 + k_1 \ln T + R \ln R - R \ln p - R \ln \frac{n_1}{\sum n_i}$$

或は  $s_1 = s_1' - R \ln c_1$

こゝに  $\frac{n_1}{\sum n_i}$  つまり混合物の第一成分のモル分率を  $c_1$  で表わし一般項を  $s_1'$  で極めてある。分子エントロピーの誘導は先づ理想気体に當て嵌まる。しかし溶液を理想気体混合物に十分な温度上昇と圧力低下により注入するとこの場合上の誘導が成立つから任意の温度任意の混合物に対して  $R \ln c_1$  項は成立つ。従つて非理想混合物の場合  $s_1'$  の大きさは混合物の組成に従う。

吾々の混合物の全熱力学ポテンシャルに対しては

$$Z = \sum n_i u_i - T \sum n_i s_1' + RT \sum n_i \ln c_1 + \sum n_i RT$$

或は  $Z = Z' + RT \sum n_i \ln c_1$

従つて分子熱力学ポテンシャルは  $\mu_1 = \frac{\partial Z}{\partial n_1}$  であるから

$$(31) \quad \mu_1 = \mu_1' + RT \ln c_1 \quad \text{こゝに } \frac{\partial Z'}{\partial n_1} = \mu_1'$$

理想気体混合物の際は  $\mu_1'$  は混合物の組成に無関係である。しかし他のすべての混合物の場合は  $\mu_1'$  は混合物の組成に非常に関係している事が解つた。 $\mu_1'$  の組成との関係は次の数学式で与えられる。

先づ  $Z_1 s_1 V$  等の熱力学函数は分子数に一次の同次函数である事を認めるべきである。

函数従つて例えば一次の同次函数に関する法則により

$$Z' = n_1 \frac{\partial Z'}{\partial n_1} + n_2 \frac{\partial Z'}{\partial n_2} + n_3 \frac{\partial Z'}{\partial n_3} + \dots$$

が成立する。調べるべき函数を一般に  $f$  で表わしモル数を  $n_1, n_2, n_3$  に限ると

$$(a) \quad f = n_1 \frac{\partial f}{\partial n_1} + n_2 \frac{\partial f}{\partial n_2} + n_3 \frac{\partial f}{\partial n_3}$$

更に  $n_1 = 1 - (x + y)$ ,  $n_2 = x$ ,  $n_3 = y$  で表わすと

$$(b) \quad f = \left\{ 1 - (x + y) \right\} \frac{\partial f}{\partial n_1} + x \frac{\partial f}{\partial n_2} + y \frac{\partial f}{\partial n_3}$$

結局  $\frac{\partial f}{\partial x}, \frac{\partial f}{\partial y}$  を計算する事に帰する。

$$(c) \quad \begin{cases} \frac{\partial f}{\partial x} = -\frac{\partial f}{\partial n_1} + \frac{\partial f}{\partial n_2} \\ \frac{\partial f}{\partial y} = -\frac{\partial f}{\partial n_1} + \frac{\partial f}{\partial n_3} \end{cases}$$

(b)(c) 式から結局：

$$(d) \quad f' = \frac{\partial f}{\partial n_1} = f - x \frac{\partial f}{\partial x} - y \frac{\partial f}{\partial y}$$

$f'$  は  $x, y$  の函数で Mac-Laurin の展開により

$$\begin{aligned} f' &= f(x, y) = f(0, 0) + \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{0,0} x + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{0,0} y + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\right)_{0,0} x^2 \\ &\quad + \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}\right)_{0,0} xy + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}\right)_{0,0} y^2 - \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{0,0} x - \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{0,0} y \\ &\quad - \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\right)_{0,0} x^2 - 2 \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}\right)_{0,0} x, y - \left(\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}\right)_{0,0} y^2 + \dots \end{aligned}$$

$$\text{従つて } f(x, y) = f(0, 0) - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\right)_{0,0} x^2 - \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}\right)_{0,0} xy - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}\right)_{0,0} y^2, \dots$$

展開を  $x, y$  の項で二乗項で切り  $f$  に対し  $\mu'$  を置き更に

$$-\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\right) = \alpha_1, -\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}\right) = \beta_1, -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}\right) = \nu_1 \text{ とすると結局}$$

$$(32) \quad \mu_1 = (\mu_x)_{0,0} + \alpha_1 x^2 + \beta_1 xy + \nu_1 y^2 + RT \ln(1 - (x + y))$$

$$\text{ここで } x = \frac{n_2}{\sum n_1}, y = \frac{n_3}{\sum n_1}, [1 - (x + y)] = \frac{n_1}{\sum n_1}, \sum n_1 = 1$$

二種混合物の場合は  $y = 0$  従つて

$$(32a) \quad \mu_1 = (\mu_1)_0 + \alpha_1 x^2 + RT \ln(1-x)$$

$(\mu_2)$ に関しては (32a) 式より次の様になる： 分子熱力学ボテンシャルは明らかに分子数に零次の同時函数である： 従つてモル数がすべて  $n$  倍大きいとすると内部成分は変わらない従つて二種混合物では

$$n_1 \frac{d n_1}{d n_1} + n_2 \frac{d n_2}{d n_2} = 0$$

これから更に  $n_1 = 1-x$ ,  $n_2 = x$  で 積分により

$$\mu_1 = - \int_1^x \frac{1-x}{x} d\mu_1$$

これと (32a) 式とで結局

$$(32b) \quad \mu_2 = (\mu_2)_1 + \alpha_1 (1-x)^2 + RT \ln x$$

(32) 式から (32b) 迄は式の性質から当然導入される。又二乗項で切り捨てたから近似式である。これらは非常に簡単な要領を得た式であるから化学平衡へ応用する場合は比較的簡単な合法性が得られねばならない。従つて経験に於て近似式が近似式として混合物の挙動を説明するに足る事が証明されれば二種混合物の定理に関してこれらは原則的な意味がある。これらの式は Van Laar により初めて立てられた。勿論これらは四成分等の系にも拡大できる。四成分系に対しては例えば

$$(32c) \quad \mu_1 = (\mu_1)_0 + \alpha_{11} x^2 + \alpha_{22} y^2 + \alpha_{33} z^2 + \alpha_{12} xy + \alpha_{13} xz \\ + \alpha_{23} yz + RT \ln [1 - (x+y+z)]$$

(32a) 式の証明は次の様にできる。即ち  $\mu_1 - (\mu_1)_0$  を実験的に測定し  $\alpha_1$  の値から計算できる。全濃度に対する計算値は測定値と等しい。次の表に於て二三の混合物に就て (32a) 式を証明した。

こゝに各  $(\mu_1)_0$ ,  $(\mu_2)_1$  は零と置いた。

表より (32a) 式は近似式としての目的を充分果している事が解る。先づ強電解質の稀薄溶液に於て大きなものはや等閑できない誤差が表われる。しかし熔融塩の電解質では、 $x=1$  より  $x=0.2$  までの濃溶液では正常であり、逆に水溶液で主に実験された様な全く稀薄な溶液はこゝでは稀な例外である。表を批判する場合電気化学的な観点より次の事を注意すべきである。即ち  $n = 23 \text{ cal}$  の差は ——  $n$  を化合物の当量とする時 (p b の場合  $n = 2$ ) —— 1 ミリボルトの誤差を意味する。

1. Mischung:  $\text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_3$  bei 25°C

$$\mu_2 = (\mu_2)_1 - 4120(1-x)^2 + RT \ln x.$$

x $\text{HNO}_3$	(1-x) $\text{H}_2\text{O}$	-RT ln x g-cal	$-\mu_2$ gemess. ing-cal	$-\mu_2$ berechn. ing-cal	Differenz Millivolt
0,900	0,100	63	—	104	—
0,750	0,250	171	—	428	—
0,643	0,357	262	—	787	—
0,474	0,562	442	1397	1588	+ 8,3
0,396	0,604	549	1957	1917	- 1,7
0,223	0,777	890	3400	3330	- 3,0
0,152	0,848	1120	3960	4080	+ 5,2
0,139	0,861	1170	4350	4220	- 5,6
0,0672	0,933	1600	5370	5190	- 7,8
0,0512	0,949	1760	5880	5440	- 19
0,0347	0,965	1990	6590	5830	- 33
0,0177	0,982	2390	7510	6370	- 50
0,0089	0,991	2800	8340	6850	- 65
0,0017	0,998	3320	13700	7430	-270

2. Mischung:  $\text{H}_2\text{O} - \text{HCN}$  bei 18°C

$$\mu_2 = (\mu_2)_1 + 1050(1-x)^2 + RT \ln x.$$

x (HCN)	-RT ln x	$+\alpha_1(1-x)^2$	$-\mu_2$ berechnet	$-\mu_2$ gefunden
0,9	61	11	50	48
0,8	129	42	87	86
0,7	206	95	111	117
0,6	295	168	127	143
0,5	402	263	139	155
0,4	529	378	151	169
0,3	696	514	182	188
0,2	930	672	258	228
0,1	1330	850	480	304

3. Mischung: AgBr-LiBr, 500°C

$$\mu_1 = (\mu_1)_0 + 1800x^2 + RT \ln(1-x).$$

$(1-x)$ (AgBr)	$-RT \ln x$	$+ \alpha_1 x^2$	$-\mu_1$ berechnet	$-\mu_1$ gefunden
0,5937	802	297	505	510
0,4086	1374	628	746	777
0,2548	2105	1000	1105	1060
0,1763	2670	1223	1447	1470
0,1100	3380	1720	1660	1890

4. Mischung Pb-Tl, 250°C

$$1. \mu_2 = (\mu_2)_1 - 4150(1-x)^2 + 4000(1-x)^3 + RT \ln x.$$

$$2. \mu_2 = (\mu_2)_1 - 2100(1-x)^2 + RT \ln x.$$

x Tl	$-RT \ln x$	$-\mu_2$ ber.(1)	$-\mu_2$ gef.	$-\mu_2$ bef.(2)
0,9	109	138	109	130
0,8	232	366	364	316
0,7	370	636	641	559
0,6	530	938	970	866
0,5	720	1257	1250	1247
0,4	952	1578	1574	1708
0,3	1250	1913	1930	2280
0,2	1670	2282	2273	3020

第4表に於ては若し三次の項を一項認めるならば、如何によい値を与えるかを示している。しかし又(32)式は実用上の目的には十分近似値を与える。

$\alpha$ の記号に関しては次の一覧表が説明を与える。

$\alpha_1$ は或は正、或は負になる。強電解質では非常に強い負になるに対し弱電解質では正になる。熔融塩では正も負もあり得る。若し二成分系で例えばPbCl<sub>2</sub>-KClに於て化合物が起る場合は明らかに常に負である。

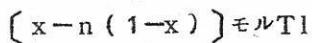
二成分系で解離の少い結合が起る場合は事実計算の取扱をせねばならぬ。PbとTlの

Temp.	Mischung.	$\alpha_{\text{ing}} - \alpha_{\text{cal}}$	Mischung	$\alpha_1$	Temp.
25	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-20750	$\text{Cd} + \text{Zn}$	+2200	682
25	$\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$	-18000	$\text{Cd} + \text{Pb}$	+2200	687
25	$\text{LiCl} + \text{H}_2\text{O}$	-17200	$\text{Cd} + \text{Sn}$	+1500	540
25	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$	-11300	$\text{Pb} + \text{Tl}$	-2100	250
25	$\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$	-10800	$\text{AgBr} + \text{LiBr}$	+1800	500
25	$\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-4120		+1900	600
18	$\text{HCN} + \text{H}_2\text{O}$	+1050	$\text{PbCl}_2 + \text{KCl}$	-4100	500
81	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$	+540	$\text{PbBr}_2 + \text{PbCl}_2$	-3600	600
				-2400	550

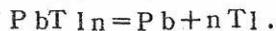
混合物によりこれを簡単に示そう。

最初  $(1-x)$  モルの Pb と  $x$  モルの Tl がある。この化合物を  $\text{PbTl}_n$  とする。

$x > n(1-x)$  の場合は  $(1-x)$  モルの Pb が  $n(1-x)$  モルの Tl と結合して、  
 $(1-x)$  モルの  $\text{PbTl}_n$  を生ずる。化合物形成の後



があるこの化合物は次の様に解離する。



解離度  $\beta$  で

$$(1-\beta)(1-x) \text{ モル PbTl}_n$$

$$\beta \cdot (1-x) \text{ モル Pb}$$

$$[x - n(1-x)] + n\beta \cdot (1-x) \text{ モル Tl}$$

従つて Tl の濃度は

$$C_{\text{Tl}} = \frac{[x - n(1-x)] + n\beta \cdot (1-x)}{x - n(1-x) + n\beta \cdot (1-x) + (1-x)}$$

従つて正確に補正した表現が得られる。 $\beta = 1$  で正確に  $C_{\text{Tl}} = x$

$$\beta \text{ は解離平衡 } \frac{C_{\text{Pb}} C_{\text{Tl}}^n}{C_{\text{Pb}} Tl_n} = K \text{ より測定する。}$$

この際濃度は  $\beta$  が計算できる様に  $\beta$  を考慮に入れるべきである。

この誘導は  $\text{PbTl}_n$  なる化合物が起るとすれば幾分簡単になる（説明が明瞭で要領を得た

ものになるから一般的に  $M_1 M_2$  の代りに常に Pb-Tl を採ろう。即ち一般にその様な化合物が起るかどうかは現在重要でない)

最初  $(1-x)$  モルの Pb と  $x$  モルの Tl があるとする。化合物が PbTl でありこれにより  $y$  モルできるとすると、これは  $PbTl = Pb + Tl$  により解離する。

解離度  $\beta$  の場合は従つて

$$y(1-\beta) \text{ モル PbTl}$$

$$y\beta \text{ モル Pb}$$

$$y\beta \text{ モル Tl}$$

即ち合計すると  $y(1-\beta)$  モル PbTl

$$(1-x-y+y\beta) \text{ モル Pb}$$

$$(x-y+y\beta) \text{ モル Tl}$$

解離平衡の場合は

$$\frac{y(1-\beta)}{(1-x-y(1-\beta))(x-y(1-\beta))} = K$$

これから K が解れば  $\beta$  が計算できる。y は可能な結合法、 $(1-x)$ 、x より明らかになる、それ故 Pb の分子熱力学ポテンシャルに関しては次の様になる。

$$\mu_1 = (\mu_1)_0 + \alpha_1 C_{Tl}^2 + RT \ln \frac{(1-x-y(1-\beta))}{1-y(1-\beta)}$$

完全に解離する際は  $y=0$ 、 $\beta=1$  従つて正確に次の様になる。

$$\mu_1 = (\mu_1)_0 + \alpha_1 x^2 + RT \ln (1-x)$$

Van Der Waals の状態式による分子熱力学ポテンシャルの計算。

全熱力学ポテンシャルを温度、圧力の函数として計算すると U、S、に関して次の様になる。

$$(33) \quad U = KT + \int_{\infty}^V \left[ T \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_V - P \right] dV + U_0$$

$$(34) \quad S = K \ln T + \int_{\infty}^V \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV + S_0$$

これらの式へは次の方法で到達する：

式  $dQ = dU + PdV$  より  $TV$  を変数として

$$(a) dQ = \frac{\partial Q}{\partial T} dT + \frac{\partial Q}{\partial V} dV = \frac{\partial U}{\partial T} dT + \frac{\partial U}{\partial V} dV + P dV \quad \text{従つて}$$

$$(b) dQ = C_V dT + L_V dV = C_V dT + L dV + P dV$$

$$\text{但し } C_V = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$$\text{即ち恒容分子熱 } L_V = \left( \frac{\partial Q}{\partial V} \right)_T, \quad L = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = L_V - P, \quad dU = C_V dT + L dV$$

から、これは完全微分であるから

$$(c) \left( \frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial L}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial L_V}{\partial T} \right)_V - \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad \text{更に}$$

$$(d) dS = \frac{dQ}{T} = \frac{C_V}{T} dT + \frac{L_V}{T} dV$$

従つて  $dS$  も又完全微分であるから

$$(e) \frac{1}{T} \left( \frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial L_V}{\partial T} \right)_V - \frac{L_V}{T^2}$$

(c) (e) 式より直ちに

$$(f) L_V = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V, \quad \left( \frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V$$

(f)の両式より積分して：

$$(g) C_V = C_{V\infty} + T \int_{\infty}^T \frac{\partial^2 P}{\partial T^2} dV$$

(c)式より(f)(e)式とで

$$dU = K dT + d \left[ \int_{\infty}^V \left( T \frac{\partial P}{\partial T} - P \right) dV \right] \text{但 } C_{V\infty} = K$$

これより (33) 式が得られる。

$$(d) より更に (f), (g) と結合して \quad dS = K d \ln T + d \left[ \int_{\infty}^V \frac{\partial P}{\partial T} dV \right]$$

これより積分して (34) 式が得られる。

熱力学ポテンシャル  $U - TS + PdV$  に関しては従つて：

$$(35) Z = KT (1 - \ln T) - \int_{\infty}^V P dV + PV + U_0 - TS_0 + RT \sum n_i \ln c_i$$

この式は混合物の状態が解っている場合には充分利用できる。この式で注目すべき事は  $\frac{\partial P}{\partial T}$  の項が落ちている事である。U, Sに関して夫々活用する Van Laarにより与えられた誘導は a, b の温度による変化を考慮していないから正確でないという意味が序作ら解るからこの事情は特に注意せねばならない。実際これは必要だが式では現われてないので考慮されてない。

混合物に対する状態式は：

$$P = \sum n_i \frac{RT}{V - B} - \frac{A}{V^2}$$

これが二成分混合の場合は

$$V = n_1 v_1 + n_2 v_2 \quad \text{こゝに } v_1 = \frac{\partial V}{\partial n_1}, \quad v_2 = \frac{\partial V}{\partial n_2}$$

更に  $B = n_1 b_1 + n_2 b_2$

$$A = n_1^2 a_1 + 2 n_1 n_2 a_{12} + n_2^2 a_2$$

こゝに  $a_1$  か  $a_2$ ,  $b_1$  か  $b_2$  は混合物の純粋な第一か第二成分の状態式に関係し一方  $a_{12}$  は第一成分分子の第二成分分子との相互引力を計算に入れている。Aの誘導は次の様に行う： 第一成分の二分子  $m_1, m_2$  の間に 1 モル当たり引力  $a_1$  が働き、第二成分の二分子  $M_1, M_2$  の間に 1 モル当たり  $a_2$  の引力が働く。しかし  $n_1, n_2$  モルに対してはこれらの引力は  $n_1^2, n_2^2$  に比例する。更に  $m_1$  と  $M_1, m_2$  と  $M_2$  の間に 1 モル当たり  $a_{12}$  で与えられる交互作用 (Wechselwirkung) が働き全分子に関しては  $m_1$  と  $M_2$  或は  $m_2$  と  $M_1$  が交互に作用するから  $2 n_1 n_2$  に比例する。点形分子に関しては分子の引力に対して重力の法則と同様な引力の法則で全分子の等しい間隔  $r$  の際

$$\text{第一成分の分子} \quad E_1 = \frac{m^2}{r^2}$$

$$\text{第二成分の分子} \quad E_2 = \frac{M^2}{r^2}$$

$$\text{第一第二成分の分子} \quad E_{12} = \frac{mM}{r^2}$$

これから  $E_{12} = E_1 \cdot E_2$  従つて所謂 Berthelot の法則

$$a_{12} = a_1 \cdot a_2$$

しかし一般的な  $\gamma^{-n}$  に比例する引力の法則があり第一、第二成分に関して夫々  $d, D$

の直径とし例えば分子の接触の際の引力を計算すると引力に関しては次の様になる：

$$\text{第一成分の分子} \quad E_1 = \frac{m^2}{d^n}$$

$$\text{第二成分の分子} \quad E_2 = \frac{M^2}{D^n}$$

$$\text{第一第二成分の分子} \quad E_{12} = \frac{mM}{\left(\frac{d+D}{2}\right)^n}$$

$d \neq D$  ,  $\left(\frac{d+D}{2}\right)^n = d^n \cdot D^n$  の時は結局：

$$a_{12} < \sqrt{a_1 \cdot a_2}$$

しかしこれらの純然たる物理力に重要な“化学的”引力が入れば就中  $a_{12}$  は  $a_1 \cdot a_2$  より大きくなろう。従つて次の様に書き

$$a_{12} = \sqrt{a_1 a_2} + \delta$$

$\delta$  の大きさの測定はその時々の調査に委るのが最もよい。しかし二成分混合物の定理の場合  $a_{12}$  の大きさは決定的な意味がある事が解つた。

混合物に対し状態式を導入する際 (35) 式を利用するには V, B, A の表現の複雑性の異常に面倒な計算をせねばならない：これに興味を持つ読者は Van Laar<sup>1</sup> の誘導を見られよ，こゝでは結果のみを与える。

(32a) 式の一般項  $\alpha_1 x^2 + \alpha_1' x^3 + \dots$  (x の高幕を考慮して) に対して次式を得る。

$$(36) \left\{ \begin{array}{l} \alpha_1 x^2 + \alpha_1' x^3 + \dots = \frac{\alpha x^2}{v_1 V^2} - RT \left[ \frac{a_1 a_2 + 2a_1 a_{12} - 2a_{12}^2}{a_1^2} \right. \\ \left. - \frac{(v_2)_0 [2(v_1)_0 - v_2)_0]}{(v_1)_0^2} \right] x^2 - \frac{2RT}{(v_1)_0} [v_1 - (v_1)_0] \\ + \left( P + \frac{a_1}{v_1 (v_1)_0} \right) [v_1 - (v_1)_0] \end{array} \right.$$

この式に於て：

$$(37) \quad \alpha = a_1 v_2^2 - 2 a_{12} v_1 v_2 + a_2 v_1^2 \quad \text{更に } x=0 \text{ で } (v_1)_0 = \frac{\partial V}{\partial n_1} \quad x=0 \text{ で } (v_2)_0 = \frac{\partial V}{\partial n_2}$$

(36) 式を討論すると次の様になる。〔 〕の第二項に対して簡単の為  $P T \nu x^2$  と書かれる) :

$$a_{12} = \sqrt{a_1 \cdot a_2 + \delta}, \text{ とおくと先づ}$$

$$\alpha = (v_2/\sqrt{a_1} - v_1/\sqrt{a_2})^2 - 2\delta v_1 v_2$$

$$\nu = \left[ 2\sqrt{\frac{a_2}{a_1}} - \frac{a_2}{a_1} \right] + 2\frac{\delta}{a_1} - 2\frac{\delta}{a_1^2} (2\sqrt{a_1 a_2} + \delta) - \left[ 2\frac{(v_2)_0}{(v_1)_0} - \frac{(v_2)_0^2}{(v_1)_0^2} \right]$$

両式から  $a_2 = k_1 a_1$ ,  $\delta = k_2 a_1$ ,  $(v_2)_0 = k_3 (v_1)_0$  とすると

$$(a) \alpha = a_1 [(v_2 - k_1 v_1)^2 - 2 k_2 v_1 v_2]$$

$$(b) \nu = [2\sqrt{k_1} - k_2] + [2k_2 (1 - 2\sqrt{k_1} - k_2)] + [k_3^2 - 2k_3]$$

$$= X_1 + X_2 + X_3$$

(a) 対しては:  $\alpha$  は  $k_2 = 0$  或は  $k_2 = -1$  の時正であり  $k_1$  が大きい程, 即ち第一成分, 両成分相互の引力よりも第二成分分子の引力がずっと重要であれば  $\alpha$  はそれだけ大きい。 $k_1$  が +1 より大きくなれば  $k_2$  が 1 より大きいと  $\alpha$  は負で  $k_2$  が大きい程即ち両成分の分子引力  $a_{12}$  が大きい程負で大きい。

(b) 対しては:  $X_1$  は  $k_1 = 1$  の時最大,  $k_1 = 0$ ,  $k_1 = 4$  の時零

$X_1 + X_2$  は  $k_1 = (1 - 2k_2)^2$  の時最大,  $X_3$  は  $k_3 = 1$  の時  $X_3 = -1$  で最小  $k_3 = 0$ ,  $k_3 = 2$  の時零, この値が 2 より大なる時はこの項は正,  $k_3 = 0$ ,  $k_3 = 2$  の間 これは非常に屢々起るが負である。

$X_1 + X_2$  の影響は次の表で最もよく現われている。

$k_1$	$(X_1 + X_2)$ für		
	$k_2 = 0$	$k_2 = +1$	$k_2 = -1$
0	0	0	-4,00
1	+1	-3,00	+1,00
2	0,83	-4,83	+2,48
3	0,46	-6,47	+3,39
4	0	-8,00	+4,00
6	-1,10	-10,90	+4,70
9	-3,00	-15,00	+5,00
16	-8,00	-24,00	+4,00

この表から：1.  $k_2 \sim 0$  では  $X_3$  が殆んど常に弱い負であるから低温に於ける  $RT\nu$  は無視できる。

2.  $k_2 \neq 0$  では  $\alpha$  の項は常に重要であるから第一次近似で  $RT\nu$  は無視できる。

$RT\nu$  の作用は常に  $\alpha$  の項を弱める様に働く。即ち  $k_2$  が正の時は  $\alpha$  は負,  $RT\nu$  も負, 従つて  $-RT\nu$  は正であろう:  $k_2$  が負の時は  $\alpha$  は正,  $RT\nu$  も正従つて  $-RT\nu$  は負 ( $v_1 - (v_1)_0$ ) の項は相互に相反するからこの作用はお互いて弱め合う。

( $v_1 - (v_1)_0$ ) が充分小さい時は, それを含む項は無視でき多くの場合その事は当るだろう。

$$\frac{v_2 - v_1}{v_1} = \gamma, V = (1-x) v_1 + x v_2 \text{ とすると } \alpha \text{ の項は:}$$

$$\frac{\alpha x^2}{v_1 V^2} = \frac{\alpha x^2}{v_1^2 (1+\gamma x)^2}$$

従つて (36) 式に関しては  $v_1 - (v_1)_0$  を  $\Delta v$ ,  $\Delta v$  に属する係数を  $\beta_1$  で表わすと結局次の様に書ける:

$$(38a) \quad \mu_1 = (\mu_1)_0 + \frac{\alpha' x^2}{(1+\gamma x)^2} - RT v_1 x^2 + \Delta v \beta_1 + RT \ln(1-x)$$

これから  $\alpha' = \alpha / v_1^3$  の項が優勢なる場合は次の近似式が得られる。

$$(38b) \quad \mu_1 = (\mu_1)_0 + \frac{\alpha' x^2}{(1+\gamma x)^2} + RT \ln(1-x)$$

$$(38c) \quad \mu_2 = (\mu_2)_1 + \frac{\alpha' (1-x)^2}{(1+\gamma)(1+\gamma x)^2} + RT \ln x$$

(32a) 式と比較すると  $\alpha_1 = \frac{\alpha'}{(1+\gamma x)^2}$  (32b) 式を (38c) 式と比較すると  $\mu_1 \mu_2$  に対して  $\alpha_1$  が同じ値を取り得ず両者の場合の値は異なる:  $\gamma = 0$  即ち  $v_1 = v_2$  の時  $\alpha_1$  と  $\alpha_2$  は等しくなる。

$(1+\gamma x)^2$  の  $\alpha_1$  への影響に関して次の表が説明を与える。

この表から  $\alpha_1$  は  $\gamma$  が正の時は  $x$  が増すに従い減少し,  $\gamma$  が負の時は増加する事が解る。

$\frac{x^2}{(1+\gamma x)^2}$  の項は  $\gamma$  が正の時  $x^2$  と共に少しづつ増加するが  $\gamma$  の負の時は  $x^2$  と共に急激に増加する。

(38b), (38c) 式を厳重に再審査する際は  $\alpha' = \frac{\alpha}{v_1^3}$  になる事に注意すべきであ

x	$(1+\gamma x)^2$ für		$x^2$ $(1+\gamma x)^2$	$x^2$ für	
	$\gamma = +0,5$	$\gamma = -0,5$		$\gamma = +0,5$	$\gamma = -0,5$
0,1	1,103	0,903	0,01	0,009	0,011
0,2	1,210	0,810	0,04	0,033	0,049
0,3	1,323	0,723	0,09	0,068	0,125
0,4	1,440	0,640	0,16	0,111	0,250
0,5	1,563	0,563	0,25	0,160	0,444
0,6	1,690	0,490	0,36	0,213	0,734
0,7	1,823	0,423	0,49	0,269	1,158
0,8	1,960	0,360	0,64	0,327	1,727
0,9	2,103	0,303	0,81	0,385	2,673
1,0	2,250	0,250	1,00	0,444	4,000

る。  $v_1$  は幾分濃度に従属するから同様に厳重に再審査する際は  $\alpha'$  は常数として期待する事ができない。 $v_1$  の大きな偏差は  $x=1$  の近傍 ( $x$  は第二成分の濃度) に於て期待すべきである。というの稀釀溶液即ち分子容を測定すべき物質

に關して稀釀された

溶液中の部分分子溶は就中大きな偏差があるからである。従つて更に注意すべきは  $\gamma$  に於て部分分子溶をとるべきであり  $\gamma$  は又濃度に従属し更に稀釀溶液に於ては大きな偏差が期待される事である。この様な熟考と一致して (32a) 近似式の証明に際しては稀釀溶液で大きな偏差が見出される。この部分分溶の濃度関係は  $v = v_0 + k x^2$  なる式を導入する事により計算できる。これで既に補正された式が猶ほ補正されよう：しかし濃溶液の各定理は結果として補正せねばならない事が直ちに解る。実際の目的に対しても、しかし濃溶液の場合の近似式 (32a) (38b) (38c) は非常によく近似して居り多くの期待ができる事を忘れてはならない。

$\alpha'$  の大きさを実験で測定するには混合熱  $W$  から求めるのが最も速い。これは次の様に定義される。

$$\Delta W = \sum (U + PV)_{\text{純粹液状物質}} - (U + PV)_{\text{混合物}}$$

$$U_1 = (U_1)_0 - \frac{a}{v} + k_1 T, U = \sum n_1 (v_1)_0 - \frac{A}{V} + \sum n_1 k_1 T \text{ とで全混合熱に}$$

関しては

$$(39) \quad \Delta W = -n_1 n_2 \frac{\alpha'}{v_1 v_2 V} + n_1 [(v_1)_0 - v_1] \left( P + \frac{a_1}{v_1 (v_1)_0} \right) \\ + n_2 [(v_2)_0 - v_2] \left( P + \frac{a_2}{v_2 (v_2)_0} \right)$$

微分混合熱に関しては

$$(40) \quad \Delta w_1 = \frac{\partial W}{\partial n_1} = -x^2 \frac{\alpha'}{v_1 V^2} + [(v_1)_0 - v_1] \left( P + \frac{a_1}{v_1 (v_1)_0} \right)$$

混合熱の測定に際してはこれから容易に  $w_1$  を図上に確める事ができ  $a_1, a_2, v_1, (v_1)_0$  が解れば結局  $\alpha'$  から (37) 式により  $a_{12}$  を確める事ができる。

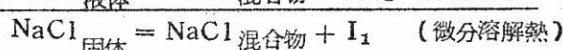
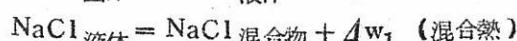
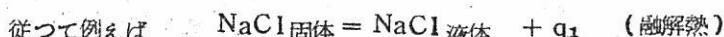
次の表に van Laar<sup>1</sup> の理論的実験から  $a_{12}$  が計算されており  $\sqrt{a_1 a_2}$  と等しい：

$a_k$  は臨界点のデーターから計算された。これから  $a \sim 1.5 a_k$  により  $a_1, a_2$  の値が定まり (37) 式により  $a_{12}$  が計算された。

Gemisch	(p <sub>k</sub> ) <sub>1</sub>	(p <sub>k</sub> ) <sub>2</sub>	$a_1 \cdot 10^4$	$a_2 \cdot 10^4$	$\sqrt{a_1 a_2} \cdot 10^4$	$a_{12} \cdot 10^4$
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> +C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	47,9	41,6	573	731	648	647
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> +(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	—	35,6	—	543	558	562
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> +CCl <sub>4</sub> ..	—	45,0	—	607	590	594
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> +CS <sub>2</sub> ..	—	72,9	—	367	459	457
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> +CH <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> ..	—	53,8	—	480	524	548
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> +CH <sub>3</sub> OH	—	78,5	—	265	390	410
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> +C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> OH	—	50,2	—	480	524	494
CHCl <sub>3</sub> +CS <sub>2</sub> ..	53,8	72,9	480	367	420	413
+ (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O.	—	35,6	—	543	511	593
+ CO(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .	—	52,2	—	426	453	514

$a_{12}$  と  $\sqrt{a_1 a_2}$  の差は僅であり体積変化は小さいけれども混合熱が小さい場合はそれらは無視する事ができない。

直接溶解熱即ち固体物質液体とを混合する際の熱は固体物質に対する状態式が確実に知られるならば可能であろう<sup>2</sup>。混合温度で相当する物質の融解熱を換算する様に進める事ができる。それで実験的に測定せねばならない。微分溶解熱から混合熱を得る為に融解熱を引去らねばならない。



1 van Laar: Z.Phys.Chem. 137, 421-446 (1928)

2 Man vgl. hierzu van Laar: Z.Physik 62, 77 (1930)

$$\text{従つて } \Delta w_1 = I_1 - q_1$$

融解の際には熱が吸収されるから  $q_1$  はドイツに於ける普通の記号は負である。  $I$  は正も負もある。逆に  $\alpha$ ,  $v_1$  等が解つていると混合熱は計算する事ができ、これから融解熱を推論できる。これは低温に於てある物質の融解熱と低温に於ける液体物質の分子熱の進行を定めたい時にはこれが重要な筈である。

総括 総括するとこゝに示した van Laar の二成分混合の定理に就いては濃混合物に対する近似式 (32a) 等はその関係が正確に再現されると言ひ得る。 van Der Waals のヴァレンシーカから生じた記号  $\alpha$  の値はこの溶液の作用に対して決定的な意味がある。

$\alpha$  は次の場合正、しかも強い正である。即ち

1. ヴァレンシーカが欠けていて、ある成分間の分子引力が他の成分間の分子引力より

$$\text{強い場合 } (a_2 \gg a_1 \text{ 従つて } (p_k)_2 \gg (p_k)_1)$$

2. その外二つの異つた成分の分子間の反癒力が働く場合 ( $\delta$  負)

$$\alpha \text{ は次の場合弱い負である。即ち Berthelot の法則が適合し } \frac{a_1}{(v_1)_0^2} = \frac{a_2}{(v_2)_1^2}$$

の場合即ちそれらの成分の臨界圧が相互に近似的に等しい場合、

$\alpha$  は次の場合負になる。即ちヴァレンシーカが働く場合、このヴァレンシーカ（化学結合）が強くなる程従つて  $a_{12}$  が大きくなる程強く負になろう。

溶液の作用を分子理論的に直観的に明らかにできる可能性に van Laar の定理の意味と立派な結果が存在する。

### 応用

1. 二成分混合の融解曲線の計算、混合物から第一成分の純粋な固相の分離の進行についてこゝで考えよう：

1. 混合物中の第一成分  $\rightarrow$  第一成分固体： 従つて混合物中の  $\mu_1$  に関しては

$$\mu_1 = (w_1)_0 - T(S_1)_0 + a_1 x^2 + RT \ln(1-x)$$

こゝに  $(w_1)_0 - T(S_1)_0 = (\mu_1)_0$  であり、純粋な液体（或は過冷却した）第一成分に關係している。

固体成分に対しては固体相に対して熱力学的な量の値が強調される場合

$$(w_1 = u_1' + p v_1') \text{ で, } \mu_1' = w_1' - T S_1' \text{ を得る。}$$

平衡に於ては  $\sum \mu = 0$  従つて

$$(41) \quad (w_1)_0 - w_1' - T[(S_1)_0 - S_1'] = -\alpha_1 x^2 - RT \ln(1-x)$$

しかし過冷却された液体第一成分の凝固熱は  $(w_1)_0 - w_1' = q$  である。融点ではこれ

は  $q_s$  で表わされ  $T$  と  $T_s$  (融点) の間で  $\Delta C_p = (C_p)_0 - C_p'$  として次の様になる:

$$(w_1)_0 - w_1 = q = q_s + \Delta C_p (T - T_s)$$

$$(S_1)_0 - S_1 = \Delta S_s + \Delta C_p \ln \frac{T}{T_s}$$

$T$  で同時に際して (41) 式から  $\alpha_1' = \alpha_1 / T$  とすると

$$(41a) \quad \frac{q_s}{T} - \Delta S_s + \Delta C_p \left[ \frac{(T - T_s)}{T} - \ln \frac{T}{T_s} \right] = -\alpha_1' x^2 - R \ln(1-x)$$

$$\text{融点では第一成分の固, 液相は平衡にあるから } \Delta S_s = -\frac{q_s}{T_s}$$

この値を (41a) 式に代入すると:

$$(42) \quad q_s \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_s} \right) + \Delta C_p \left[ \frac{T - T_s}{T} - \ln \frac{T}{T_s} \right] = -\alpha_1' x^2 - R \ln(1-x)$$

(42) 式は融解曲線より  $\alpha_1'$  を計算する可能性を示す。しかしこの値は恒温でなく相当する混合物の凝固温度  $T$  に対して満足する。次の方法で恒温  $T'$  に換算する。

(42) 式に於て右辺は  $[(\mu_1)_0 - \mu_1]$  と同じである。即ち混合物中の第一成分と第一成分の純粹な液相との分子熱力学ポテンシャルの差に等しい。しかし熱力学ポテンシャルの変化と蒸気化との間の関係 (22), (26) 式から次式で与えられる。

$$\frac{\partial \Delta Z}{\partial T} = -\Delta S = \frac{\Delta Z - Q}{T} \quad \text{これから結局}$$

$$(43) \quad \frac{\frac{\partial \Delta Z}{\partial T}}{T} = -\frac{Q}{T^2}$$

分子熱力学ポテンシャル  $\mu_1 = \frac{\partial Z}{\partial n_1}$  に対しては

$$\frac{\partial \frac{\Delta u_1}{T}}{\partial T} = -\frac{\Delta w_1}{T^2} \quad \text{こゝに } \Delta w_1 \text{ は微分混合熱である。}$$

$$\Delta w_1 = \Delta(w_1)_T + \Delta C_p'(T' - T) \text{ ここで } \Delta C_p' = C_p \text{ (液状第一成分)} - \frac{\partial C_p M}{\partial n_1} \text{ で}$$

あり  $C_p M$  を混合物の全分子熱とすると (43a) 式より  $T$  と  $T'$  の間を積分して:

$$(44) \quad (\Delta \mu)_{T'} = \frac{T'}{T} (\Delta \mu)_T + (\Delta w_1)_T \left( \frac{T - T'}{T} \right) - \Delta C_p' [T' \ln \frac{T'}{T} - (T - T')]$$

この式に於て  $T$  は濃度  $x$  或は  $(1-x)$  の混合物の融点であり一方  $T'$  は  $T$  に於ける

$(\Delta\mu_1)_T$  の値を換算すべき高い温度である事に注意すべきである。

(42) (44)式で冰点降下から“活量”的計算の問題の解が与えられる。即ち

$RT \ln a = \alpha_1 x^2 + RT \ln(1-x)$  であり冰点降下は  $(T_s - T)$  である。

(42)式に於て  $\ln \frac{T}{T_s}$  を展開すると  $T$  が  $T_s$  とあまり異なる場合は

$\ln(1 + \frac{T-T_s}{T_s} - \dots) \sim \frac{T-T_s}{T_s}$  従つて  $\Delta C_p$  の項は消され融解曲線に対して結局：

$$(45) \quad T = T_s \left( \frac{q_s + \alpha_1 x_1^2}{q_s - RT_s \ln(1-x)} \right)$$

融点が解れば (45)式により  $\alpha_1$  の近似計算に利用できる。というのは (45)式は  $T_s$  の近傍で正確であるからである。就中  $\Delta C_p$  が非常に小さければ：  $\alpha_1$  の温度変化が小さい場合はこの等式が亜鉛アマルガムについての van Laar (Buch, s296) の計算が示す様に大きな温度範囲で成立つ。

三成分、四成分系の融面の計算に際しては (32) か (32c) 式を使用すべきである。  
例えば三成分系に於て三面は次の形になる：

$$(45a) \quad T = T_s \left( \frac{q_s + \alpha_1 x^2 + \beta_1 xy + \nu_1 y^2}{q_s - RT_s \ln[1 - (x+y)]} \right)$$

(45a) 式により各二平面の交線として三成分の中の二成分の共融点を持つ三本の曲線が得られる。三成分共融点は全三平面の交点として得られる。(45a) 式は  $\alpha_1$ ,  $\beta_1$ ,  $\nu_1$  の値の近似計算に使用する事ができこれで三分子の分子間力の作用の洞察を得る。

所謂活量係数の使用に際しては次の様に置くべきである。

$$RT \ln f_1 = \alpha_1 x^2 + \beta_1 xy + \nu_1 y^2$$

即ちこれは三分子の濃度の補正函数であり直ちに多成分系の活量係数の導入に正しい意味がない事が解る。

固溶体を生成するならば二成分系では ( $x'$  が固相中の第二成分とするならば)

$$\mu_1' = (w_1)_0 - T(s_1)_0 + \alpha_1' x'^2 + RT \ln(1-x')$$

従つて結局 (45) 式を得るのと同じ計算法で次式を得る。

$$(46) \quad T = T_s \left( \frac{q_s - \alpha_1 x^2 - \alpha_1' x'^2}{q_s - RT_s \ln \frac{(1-x)}{(1-x')}} \right)$$

この式より熔融曲線が二成分系を知る事により、 $x'$  の値が与えられねばならないから  $x_1$   $\alpha_1'$  が計算でき固溶体の挙動に一つの洞察を得る事ができる。

(46)式より  $x_1 x'$  が非常に小さい場合  $T \cdot T_s \sim T_s^2$  で  $x^2, x'^2$  の項が無視できる。 $T_s$  の近傍に於て次式を得る：

$$(46a) \quad (T_s - T) = \frac{RT_s^2}{q_s} (x - x') \quad \text{ここで } x' \text{ が零ならば}$$

$$(46b) \quad (T_s - T) = \frac{RT_s^2}{q_s} x$$

$q_s$  は第一成分の凝固熱、従つて例えば水溶液では氷の凝固熱  $q_0 = 1438 \text{ cal/Mol}$

(46a) (b) 式は冰点降下に対する既知の関係を表わしている。しかしこの導入方法から非常に稀薄な溶液に対しては限界法則が問題である事が解る。

若干の熔融塩の凝固熱の値に関しては上の表で説明される。

## 2. 臨界混合温度の計算

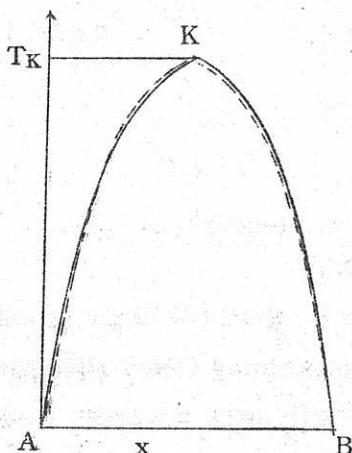


Abb. 3.

stoff	$t_s$ °C	$q_s$ gcal/Mol
Ag Br	430	2370
Ag Cl	455	3050
Al Cl <sub>3</sub>	193	8480
Ba Cl <sub>2</sub>	960	5820
CaCl <sub>2</sub>	766	6150
Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>	1000	16600
Na OH	318	1600
NaCl	803	7220
KCl	772	6410
KF	860	6280
KOH	360	1610
PbCl <sub>2</sub>	491	5150
TlCl	427	3980

ある限定の下に混合し得る二物質 A, B に対する二成分系が第3図に示されている。臨界混合温度とは二相が同じになる温度(点K)を示す。

この臨界温度  $T_K$  以上ではすべての状況の下で二物質の混合が可能である。実線の曲線 "Konnodal"-Kurve は点線の所謂 "Spinodal"-Kurve に密接している。後の曲線に関しては  $\frac{d^2 Z}{dx^2} = 0$  が成立する。即ち  $Z$  を  $x$  の函数とするならばこの曲線上  $Z = f(x)$  の Entmischung に際して二つの分歧点を得、その幾何学上の頂点はこの関係から得られる。

点Kに関しては更に  $\frac{dT}{dx} = 0$ 、従つて問題はこの二つの関係を結合する事である。

890頁の展開より  $\mu_1$  に関しては

$$\mu_1 = \frac{\partial Z}{\partial n_1} = Z - x \frac{dZ}{dx}$$

従つて

$$\frac{du_1}{dx} = -x \frac{d^2 Z}{dx^2}$$

$$\frac{d^2 Z}{dx^2} = 0 \text{ であるから } \frac{d\mu_1}{dx} = 0$$

(38b) 式から若し  $\alpha_1, v_1$  が  $x$  と無関係とするならば

$$\frac{du_1}{dx} = \frac{2\alpha' x}{v_1^3 (1+\gamma x)^3} - \frac{RT}{1-x}$$

$$\frac{dZ}{dx} = 0 \text{ とすれば}$$

$$(47) \quad RT = \frac{2\alpha' x (1-x)}{v_1^3 (1+\gamma x)^3}$$

従つてこれは Spinodal kurve の式である,  $\frac{dT}{dx} = 0$  が成立するならば結局

$$\gamma x^2 - 2(1+\gamma)x + 1 = 0$$

これから:

$$(48) \quad x_k = \frac{1}{(1+\gamma) + \sqrt{1+\gamma+\gamma^2}}$$

(47)式に  $x_k$  を入れると

$$(49) \quad RT_k = \frac{2\alpha' x_k (1-x_k)}{v_1^3 (1+\gamma x_k)^3} = \frac{2\alpha' x_k (1-x_k)}{V_k^3}$$

(48), (49) 式で臨界混合温度のすべての値が定まる, 従つて (47) 式より  $T_k$  の正の値のみが物理的な意味を有するから二成分系の Entmischung (分離) が両物質に起る時は  $\alpha'$  は正でなければならない。しかも  $\alpha'$  が大きければ  $T_k$  も高くなる。この為の条件は両成分の状態式の恒数  $a_1, a_2$  がお互に非常に離れているか, 物質 A, B 分子間に反応があるかであつた。

(49) 式より次の事——これは熔融塩電気化学に重要である——何故に金属と液状化合物とあまり混らないか, この際常に混合不定 (mischungs lücke) が起るかが解る 13~16 頁の表から分子結合に関する  $a$  値は金属に対する  $a$  値に比べて常に非常に小さい事が解る (875 頁の表)

しかし逆にイオン結合の両の  $a$  値はかなり高いので金属がその熔融ヘロボーラー

塩に溶解できこの様な現象は主としてこゝにのみ観察される事は明らかである。

(37)式の概算の為  $v_2 = v_1$ ,  $a_{12} = \sqrt{a_1 a_2}$  とすると,

$$\frac{\alpha'}{v_1^3} = \frac{(\sqrt{a_1} - \sqrt{a_2})^2}{v_1}$$

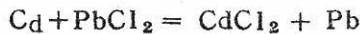
$10^2 \sqrt{a_1} = 20$ ,  $10^2 \sqrt{a_2} = 30$  とすると  $v_1 \sim v_0$  の際の  $\text{cal}/\text{cm}^3$  は:

$\frac{\alpha'}{v_1^3} = 12200$ , 即ち (49)式により完全に Entmischung が起るそれと同時に反応力が生ずる事に注意せねばならない, 更にしかし分子論的方法では目下のところ  $a_{12}$  の大きさの確実な計算是不可能である。しかしこの値が解れば溶液の理論に対して大きな意味がある事が解る。

(48)式の応用に関する例は van Laar (Buchs, 204ff) の範囲の広い表にある。)

しかし  $a_2$  と  $a_1$  の差が大きいにも拘らずヴァレンシーアが働くとすると  $\alpha'$  は負になり完全に混合する,  $\alpha'$  が極くわずか正の時は  $\alpha'$  が徐々に減少して全く消滅する為に熔融曲線上に分離領域 (Entmischungsgebiet) が載る。従つて熔融曲線のみが生ずる。

3. 化学平衡, (38)式に式として表わした van Laar の二成分混合物の理論の利用は化学平衡にては非常に簡単な形になる。次式を平衡の例と考えよう:



扱て金属が熔融する様な高い温度に於て二混合相が金属相と塩相が平衡にある, 両相の種々の成分の分子熱力学ボテンシャルに関しては (32a) 式により

$$\text{Cd}: \mu_1' = \mu_1' + \alpha_1 x^2 + RT \ln(1-x)$$

$$\text{Pb}: \mu_2' = \mu_2' + \alpha_2 (1-x)^2 + RT \ln x$$

$$\text{CdCl}_2: \mu_I' = \mu_I' + \alpha_I y^2 + RT \ln(1-y)$$

$$\text{PbCl}_2: \mu_{II}' = \mu_{II}' + \alpha_{II} (1-y)^2 + RT \ln y$$

平衡の場合は  $\sum \mu = 0$  でなければならぬ故  $\mu_I' + \mu_{II}' - \mu_2' - \mu_1' = 0$  或は上の値から:

$$RT \ln \frac{(1-x)y}{x(1-y)} = -\sum \mu' - \sum \alpha' x^2$$

$\sum \mu' = \text{const.} = -RT \ln K$  から更に

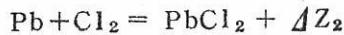
$$(50) \quad \frac{(1-x)y}{x(1-y)} = K \cdot e^{-\frac{\sum \alpha' x^2}{RT}}$$

こゝに  $\sum \alpha x^2 = \alpha_1 x^2 + \alpha_2 (1-x)^2 + \alpha_{II} (1-y)^2 - \alpha_I y^2$ ,  $\alpha$  の大きさは (38b), (38c) 式より定まる。

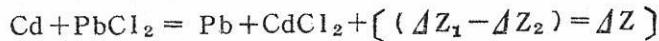
$$\alpha_1 = \alpha_2, \quad \alpha_I = \alpha_{II}$$

$$(50a) \quad \sum \alpha x^2 = \alpha_1 (2x-1) + \alpha_I (1-2y)$$

次の二反応を考えよう：



第一式より第二式を引くと



両出発反応に於て金属や塩は純粋な物質として与えられる、即ち上で放たれた分子熱力学ポテンシャルは濃度に無関係の値である故〔'〕のついた値を代入すると即ち：

$$(50b) \quad \Delta Z = \Delta Z_1 - \Delta Z_2 = \sum \mu' + \mu_{II}' - \mu_2' - \mu_I' \quad \text{或は}$$

$$\Delta Z = -RT \ln K$$

ネルンストの熱定理を用いて計算するか或は個々の反応の起電力の測定により (50b) から K を測定できる。 $\alpha'$  の大きさを与えられねばならないから  $\Delta Z$  の測定のみで同時に化学平衡を決定できない事は直ちに解る。

吾々の従来の測定の考察と証明から  $\alpha$  は常に一定の無視できない値を取り非常に稀な場合零になり得るという結果になつた。 $\alpha$  が零になるべき所謂理想的質量作用の法則は稀にしか起らない事は確である。吾々の熔融塩の知識によればこの場合にはこの様な事は決して出遭わない。熔融金属、塩の間の平衡の場合例えば急冷による平衡の凍結法により理想的質量作用の法則を見出したと信ぜられた。しかし熔融塩中の熱力学ポテンシャルの変化の測定から——この熔融塩中で平衡測定が行われた。——これまで例外なしに理想溶液はなく又  $\alpha$  は常に頗る大きな値をとる事になつた。従つて所謂理想的質量作用の法則が生じた実験はすべて欠陥があると見做すべきである。そこで用いられた方法は疑なく全く不充分であり従つてこの測定結果は定性的なものと評価すべきである。又二三の測定に対する偶然の状態はこゝでは何等手懸を示さない： $\alpha_1, \alpha_I$  が一定値の場合  $\sum \alpha x^2$  が  $x:y$  が唯一の定まつた関係の場合零になり得るという事が (50a) 式より直ちに解る。

### 活量

吾々の従来の観察より溶液では決して（所謂理想溶液）次の法則が成立せず：

$$\mu_1 = (\mu_1)_0 + RT \ln (1-x)$$

常に少くとも次の式にならねばならない——若し(38a)式で正しい表現ができない時は

——：

$$\mu_1 = (\mu_1)_0 + \alpha_1 x^2 + RT \ln(1-x)$$

G.N.Lewis は濃度の函数として熱力学ポテンシャルの表現の困難を簡単に次式により避けた：

$$\mu = (\mu_1)_0 + RT \ln a$$

又, W.Schottky, H.Ulich, C.Wagner は次の様に表わす：

$$\mu_1 = (\mu_1)_0 + RT \ln f_1 + RT \ln(1-x)$$

これら後の両式に於て  $a_1$   $f_1$  が  $\alpha_1$  として溶液の状態より正確に決定されねばならない。しかし  $\alpha_1$  は一度に与えられるが  $a_1$   $f_1$  は各濃度に対して定められ全範囲に関して表で示される。この測定は基礎になる測定が信頼できる場合は勿論正確な値を示す。理論的な根拠がない測定では溶液の状態の原因の説明は断念される。

van Laar の定理で実際表わされている様に簡単に表現できない。従つてこの定理は(32a)式で満足されず(38)式に van Der Waals の状態式を導入して満足される、従つて溶液の挙動は van Der Waals の作用に帰せられる、何故そうなるかという問に対する答がこゝに得られる。その上近似式(32a)は電解溶液に対して速かな実際目的に充分正確な展望を許す。従つてこゝでは常に van Laar の式が使用される。最も正確を要求する場合は自由に  $\mu_1 - (\mu_1)_0$  の大きさの信頼できる測定に立帰らねばならない。しかしこゝで活量係数  $f_1$ 、活量  $a$  でなく  $\alpha$  を濃度の函数として(グラフか表で)与えるとより都合よく要領を得ている。吾々の(32a)式は  $x$  の高次の項により各任意の正確な近似に達する事が本来可能であり良好なる又電解溶液に対して驚くべき近似をもたらす事が解つた。累積(Potenz reihe)による決定を断念したり  $\alpha$  を表で濃度関係を示さないならば、これが活量に関し普通の事である限り、既に示した近似式により挿入法が信頼を以て行われるという利点がある：更にこの良好な近似に対して活量係数の決定に必要な多くの測定を行わない。特に熔融塩電解液では偏差がより少く溶液の挙動を定量的に表現し得る為に一つと少い測定で全二成分系に間に合う。ヴァレンシーアが現われない稀薄溶液や分子結合の場合は van Laar の定理は(38)式で正確な値を示す。

多成分系、三成分、四成分に対する式は892頁に(32)(32c)式で表わされた。(35)式より多成分混合物の状態式と共に多成分系の熱力学ポテンシャル従つて分子熱力学ポテンシャルが計算できる。三成分系の計算法をこゝに示そう。その詳細は van Laar<sup>I</sup>を

参照せよ。三成分系で分子の引力は次の6ヶの大きさ  $a_1, a_2, a_3, a_{12}, a_{13}, a_{23}$  である。インデンクスが1ヶの値は常に同種分子を他は異種分子を表わす。従つて例えば  $a_{23}$  は第二成分と第三成分の分子間引力を表わす。

$$\text{混合物に対する状態式: } \left( P + \frac{A}{V^2} \right) (V - B) = \sum n_i \cdot RT$$

に於て三成分系では:

$$B = n_1 b_1 + n_2 b_2 + n_3 b_3$$

$$A = n_1^2 a_1 + n_2^2 a_2 + n_3^2 a_3 + 2n_1 n_2 a_{12} + 2n_1 n_3 a_{13} + 2n_2 n_3 a_{23}$$

この値を代入して面倒な計算により結局:

$$\mu_1 = (\mu_1)_0 + \frac{v_1^2}{V^2} (n_2^2 \alpha_{12} + n_3^2 \alpha_{13} + n_2 n_3 \alpha_{23}) + RT$$

$$\text{次の記号を用いて: } n_1 = n(1-x), n_2 = nx, n_3 = nZ, \frac{v_2}{v_1} - 1 = \gamma_1, \frac{v_3}{v_1} = \gamma_2$$

$$(51) \quad \mu_1 = (\mu_1)_0 + \frac{\alpha_{12} x^2 + \alpha_{13} Z^2 + \alpha_{23} x Z}{(1 + \gamma_1 x + \gamma_2 Z)^2} + RT \ln \frac{(1-x)}{(1+Z)}$$

$$\text{こゝに } \alpha_{12} = \frac{D_{12}}{v_1^3}, \alpha_{13} = \frac{D_{13}}{v_1^3}, \alpha_{23} = \frac{v_3^2 D_{12} + v_2^2 D_{13} + v_1^2 D_{23}}{v_1^3 v_2 v_3}$$

$$\text{更に } D_{12} = a_2 v_1^2 + a_1 v_2^2 - 2 a_{12} v_1 v_2$$

$$D_{13} = a_3 v_1^2 + a_1 v_3^2 - 2 a_{13} v_1 v_3$$

$$D_{23} = a_3 v_2^2 + a_2 v_3^2 - 2 a_{23} v_2 v_3$$

である。

二成分系の化合物の挙動に関しては従つてこの化合物の解離の際は(51)式をとらねばならない、しかし式としては一化合物の挙動はずつと簡単である。

S 32ff. の規定により全熱力学ボテンシャルは

$$Z = (1-x-y)\mu_1 + (x-y)\mu_2 + y\mu_3$$

化合物の解離平衡に対しては  $\mu_1 + \mu_2 = \mu_3$

従つて簡単に

$$Z = (1-x)\mu_1 + x\mu_2$$

更に:

$$\mu_1' = \frac{\partial Z'}{\partial n_1} = Z' - x \frac{\partial Z'}{\partial x}$$

こゝで再び(32a)式に移ろう。

同じ様な考え方により例えば  $PbCl_2 + KCl$  の際に完全に解離して  $Pb^{++}, K^+, Cl^-$  のイオンから成り従つて三成分系を表わす電解液混合物の場合(32a)式に再び形式上戻る。

(32)式はその導入が純粹な式のみによる導入であるから当然そらならねばならぬ。實際

に使用する際はしかしこれは非常に便利である、というのは電解液を取扱う場合克服し難い困難に遭遇するであろうから。

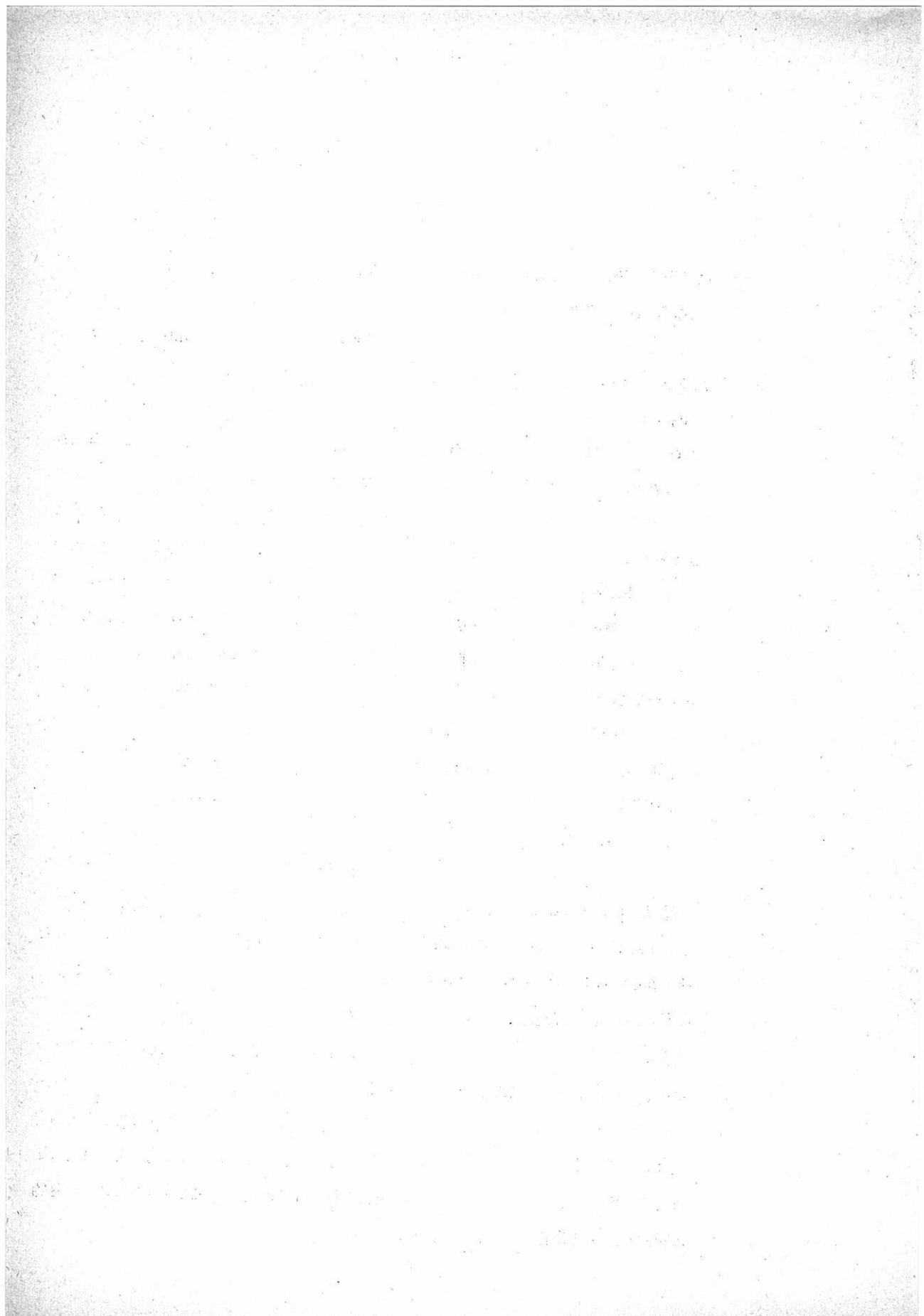
$a_{12}$ ,  $a_{13}$ ,  $a_{23}$ の値にVan Der Waals力とイオンのCoulomb力を合せて考えると(38),(51)式を完全に解離した電解液に容易に利用できる。

$a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ の値に関しては引力のみならず反接力も備えている。この形式的な理解では化合物の挙動に関して目的を達しないで(36), (38)式を用いてよりよい関係に達する。即ち例えばPbCl<sub>2</sub>-KCl混合物の場合にはPbCl<sub>2</sub>分子とKCl分子との典型的な引力がある。この事から完全解離とはイオンが自由に動き得ると理解されるのではなく結晶格子に於ける様に固定はしていないがイオンは依然として非常に堅固に繋ぎ合さつているという事にならねばならない。それ故その様な堅固な連繫を容認せねばならない。そうでないと熔融イオン化合物が非常に高い融点を有する事を理解されないだろう。即ちイオン相互間の堅固な連繫のみならず分子の然も先づ金属イオンのvan Der Waals引力が非常に高い事からは成立たない。イオンの僅かな場所の変動が起り得るからイオンの分子の様な堅固な連繫を考える事は熔融塩の高い伝導率の事実に反しない。熔融塩をこの様に理解する際Van Der Waalsの状態式従つて(38), (51)式が使用され得る。

稀薄溶液の異つた関係は更に例えば二成分混合に対する状態式より次の様に結論できる：この式のAの値は次の様である。

$$A = n_1^2 a_1 + 2 n_1 n_2 a_{12} + n_2^2 a_2$$

稀薄溶液では即ち $x=0$ ,  $x=1$  ( $n_2=x$ の時) の近傍に於てはしかしこの表現を直ちに満足しない。というのは稀釈度を増すと第一成分の分子は完全に第二成分の分子に取巻かれるから：Abschirmungが起つて稀釈溶液の分子はもはやお互に作用しない即ち $a_1$ ,  $a_2$ の項は $n_1$ ,  $n_2$ が零になる前に消滅する，即ち上の式は中間濃度に対してのみ満足され得る。分子が他の分子でAbschirmungされる点は分子の比較的大きさ，間隔，形状に従う — 例えは一分子の直径が他の分子の直径より甚しく大きいとか何倍がある場合二成分混合物を $x=(1-x)=0.5$ と書き表わせ — 従つてAに対する正確な式はこの考え方で計算されねばならない。種々の分子の直径を知つてこの関係を定量的に屡々よく評価し得る。しかし(32a)式は実際の目的には大抵充分間に合うからこの理論的に重要な問題は評論しない事にしよう。



## 溶融酸化物中の電極過程

O.A.Esin, Trudui Tchelvertogo  
soveshchaniya po elektrokhimii,  
p.311-22 (1959)

溶融塩電気化学の対象は通常易融性の塩特にハロゲン化物系である。最近は温度1300~1600°の難融性の酸化物系の電気化学に関する発表が増加した。このような溶融物は液状沈渣、ガラス、鉄及び非鉄冶金スラグの主成分を形成する。

以下に、多くの最も簡単な溶融スラグの電解の際のFaradayの法則の適用性及び電極の分極特性に関する研究結果を記す。

### 1. Faradayの法則の適用性

周知のように、Faradayの法則の適用出来ることは金属とスラグとの相互作用が電気化学的な性格をもつてゐるという実験的証拠の一つとなる。

我々は次のような種々の組成の酸化物系溶融物の電解を研究した：1)  $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ；2)  $\text{MnO}-\text{FeO}-\text{SiP}_2$ ；3)  $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$  及び4)  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ，これらにいろいろの添加物を入れた。

#### 1.) 鉄スラグ

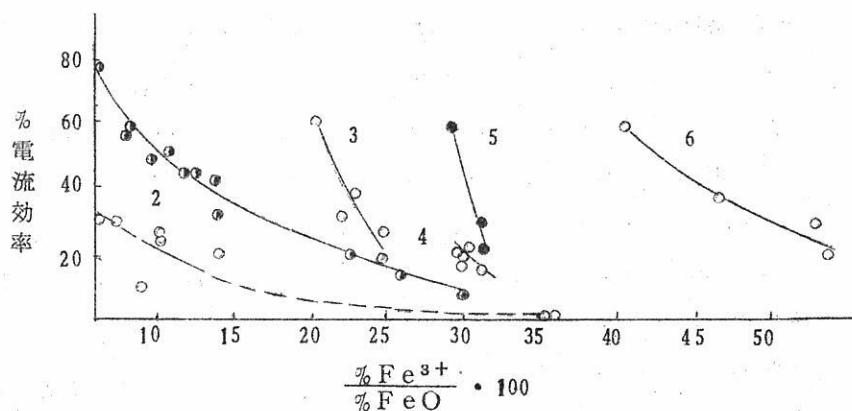
鉄スラグの電解の研究は、鉄酸化物が多い溶融物は半導体であるという意見が文献に記されているので、特別な興味を与える。

ФишерとЗнде [1]によれば、 $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 溶融系を、鉄電極を両極として電解すると、一般に金属の溶解も析出も起らない；電気を運ぶものは電子のみである。反対にSimnadとDerge [2]は、同様な溶融系で鉄陽極は約10%の電流効率で溶解することを見出した。電流の利用率は $\text{SiO}_2$ を添加すると増加し、34% $\text{SiO}_2$ で80~90%に達するので、著者は、 $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 溶融系は混合良導体で、 $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ が電解質であると結論している。しかしこのような結論は充分根拠あるものではない、なぜなら小さい電流効率は過充電過程の強い進行によつて惹き起され得るからである。例えばBockrisとその協力者 [3]は、彼等によつて見つけられた $\text{FeO}-\text{SiO}_2$ 系で80から15%， $\text{MnO}-\text{SiO}_2$ で82から72%までの酸素の陽極電流利用率の低下は、2価の鉄及びマンガンが3価に酸化される過程によつて説明している。

かし、カーボン陽極及び材料に接触していて、 $\text{FeO}$ 及び $\text{MnO}$ さえも容易に還元する融系中でそのような現象は信頼性がうすい。

しかし、陰極過程に関する文献 [4, 5]においてはそれらは著しく知悉されたものである。カーボン陽極による電解質の化学的還元及び海綿状の陰極析出物により起された短絡、又見積ることが出来ない後者の損失が金属鉄及びマンガンの電流効率決定の際に著しい誤差をもたらす。П. М. Шурыгин [6]により述べられたことに基づき測定法が改良され種々の組成の鉄スラグに対する陰極電流効率が決定された。短絡及び細かい樹枝状物による損失を避けるために、鉄をよく溶解させる金陰極を使用した。3価の鉄イオンの移動を制限するために陰極から陽極までの路を長くし、独特の隔膜を使用した。

1300~1400°で得られた結果を第1図に示す。 $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  溶融系に關係した曲線1は、スラグの酸化度が金属鉄の電流効率に著しい影響を及ぼすことを見ている。



第1図 金属鉄の電流効率の溶融物の酸化度に対する依存性

1— $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  スラグ, 2— $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$  スラグ, 3—4.5% ( $\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), 20%  $\text{CaO}$  及び 3.5%  $\text{SiO}_2$  スラグ, 4—6.5% ( $\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), 15%  $\text{CaO}$  及び 20%  $\text{SiO}_2$  スラグ, 5—4.0% ( $\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), 30%  $\text{CaO}$  及び 30%  $\text{SiO}_2$  スラグ, 6—4.0% ( $\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), 20%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  及び 40%  $\text{SiO}_2$  スラグ

これはイオンの過充電過程の役割が大きいことを証明している。3価の鉄は陰極で2価に還元され、後者は陰極液の「鏡面」にまで拡散し、再び炉の雰囲気によつて3価に酸化される。

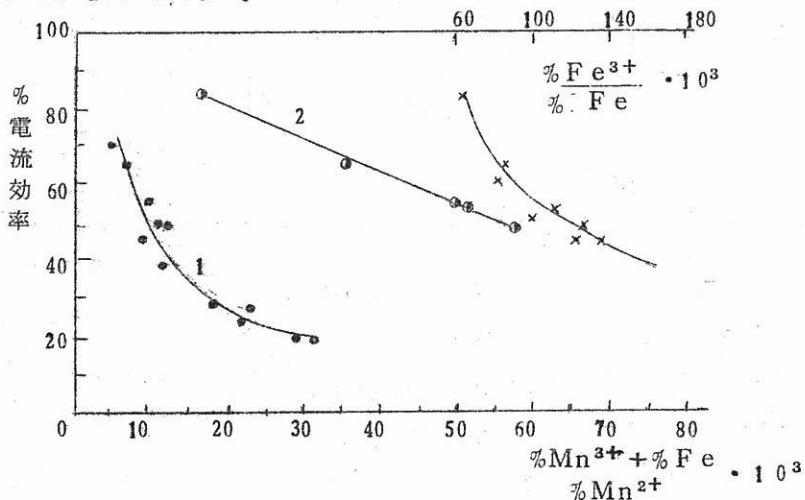
FeO—Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶融系に対しては、電流利用率（曲線2）は著しく低い。これはその溶融系の粘度が小さいために起ると考えられ、このことは、鉄イオンが陰極からスラグ「鏡面」へ又はその逆に、より速やかに拡散するのを可能にする。反対に、ФишерとЭндеの結論は、電流効率はこの場合に於いても零ではなく33%に達する。曲線3～6は系にSiO<sub>2</sub>, CaO及びAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加すると、次第にスラグの粘度が高くなつて、酸化度の増加にも拘らず電流効率は増加する。

かように上述の法則性は、Faradayの法則の厳密な適用及び過充電過程の強い進行という仮定により定性的に説明され得る。しかし、得られた結果は、特に鉄酸化物に富んだスラグに対しては、電流効率に及ぼす電子伝導の著しい影響を否定するには不充分である。

## 2.) マンガンスラグ

マンガンスラグの電解に関する文献は、上に引用した研究〔3—4〕に限られている。Г.А.ТопорищевとП.М.Шурыгинは上記の方法を利用し、金陰極を銀に取代えて、30～50%Mn<sup>2+</sup>, 23～36%SiO<sub>2</sub>, 2～13%MgO, 少濃度の(Fe<sup>3+</sup>+Fe<sup>2+</sup>)及びMn<sup>3+</sup>を含む溶融系からのマンガンの陰極的析出を250～1350°において研究した。

曲線1及び2（第2図）に示す如く、金属マンガンの電流効率は  $\frac{(\% \text{Mn}^{3+} + \% \text{Fe total})}{\% \text{Mn}^{2+}}$  の比の増加と共に低下する。



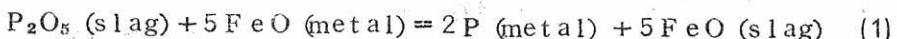
第2図 金属マンガン及び鉄の電流効率のスラグの酸性度及び陰極室の高さ(h)とその直径(d)との比への依存性  
1及び2—夫々  $h/d = 1.75$  及び  $5.75$  でのマンガンの析出。3—鉄の析出

スラグの電解の場合と同様に、これはマンガン及び鉄イオンの過充電過程の強い進行により起つたものである。曲線1及び2を鉄スラグの電解に關係した曲線3と比較するとマンガン析出の場合のこの過程の好ましくない影響は、鉄の析出の場合よりも著しく大きいことが分る。恐らく、これは過充電の標準電位とマンガンの析出電位との差が鉄の場合よりも大きいためと思われる。陰極室の高さと直径との比が夫々1.75及び5.75である曲線1及び2を比較すると、その増加即ち、 $\text{Fe}^{3+}$  及び $\text{Mn}^{3+}$  イオンの陰極への対流拡散速度の減少と共に、マンガンの電流効率は増大する。 $\text{CaO}$ を添加すると、鉄スラグの場合と同様に、金属の電流効率が著しく増加することが明らかになつた。これは又溶融系の粘度の増加及び $\text{Mn}^{3+}$  と $\text{Fe}^{3+}$  の拡散が遅れることによつても起る。

金属マンガンの陽極的溶解を研究して、殆んど全ての場合電流効率は100%に近い(94から108%)ことが明らかになつた。陰極的析出の場合にも高い電流利用率に達するという事実は、マンガンスラグの電解においても Faraday の法則が適用出来ることを物語つてゐる。

### 3. 煅スラグ

40% $\text{P}_2\text{O}_5$ , 57% $\text{FeO}$ 及び3% $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を含む燐スラグを液状ferro phosphur 製の電極で電解することを、我々は В.М.Лепинский と協力して行つた。類似の液体の間で次の交換反応



が起るので、電解質と平衡した電極を作るためには、ferrophosphur を溶融スラグ中に満たし、その中に~20分入れておいた。電流密度 $4.3 \sim 10.7 \text{ A/cm}^2$ 、温度 $1250 \sim 1350^\circ$ で得られたデータは、液状燐スラグの電解が完全に可能であることを示している。しかし、電極の組成はスラグと平衡にある свидетель (7.4~7.9%P, 9.2~9.3%Fe) と比べて殆んど相違がない。それ故鐵と燐との顕著な分離は、陰極及び陽極のいずれの過程でも起らない。

電流効率は、一般に、電流密度及び温度の増加と共に増加する。その上、鉄の場合の電流効率(28~62%)は常に燐の場合(9~36%)よりも高い。電流効率の相互関係は、燐及び鉄が金属とスラグの平衡に対応した割合で溶解及び析出とした仮定から得られるものと余り大きい偏りはない。これは鉄及び燐の標準電位が近いこと及びそれらの電極の分極の差が小さいことに關係している。全電流効率は40から97%まで変化する。上の値は100%に近く、Faradayの法則の適用性を示している。

#### 4. 溶融スラグ

文献にある  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  溶融系の電解に関するデータは非常に少い。

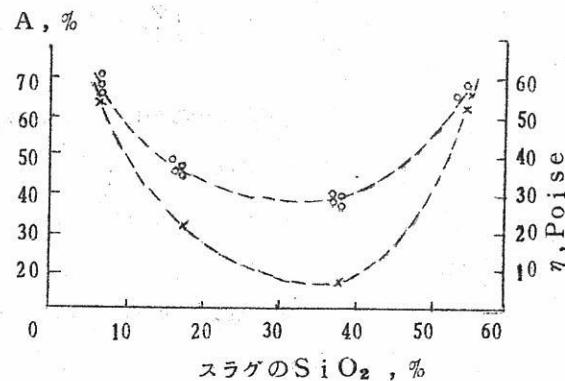
Bockris 及びその協力者達 [3] は、 $\text{CaO}-\text{SiO}_2$  溶融系からカーボン陽極で酸素を発生する場合の Faraday の法則の適用性を示した。しかし彼等も Martin 及び Derge [7] も、 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  の液状スラグに電流を通じても何らの陰極生成物を見出さなかつた。

生成物を捕えるために、我々は B.A.Чечулин と協力して、鉄又は銅製の溶解能力のある液状陰極：第一に珪素とアルミニウム、第二にさらにカルシウム、マグネシウム及び鉄を加えたもの、を使用した。電流密度  $1 \sim 2.5 \text{ A/cm}^2$ 、温度  $1370 \sim 1380^\circ$  で、 $21 \sim 47\% \text{ CaO}$ 、 $11 \sim 41\% \text{ Al}_2\text{O}_3$  及び  $6 \sim 56\% \text{ SiO}_2$  を含むスラグで行われた実験によれば、この場合の陰極生成物は主として珪素であることが分つた。珪素の電流効率は  $38 \sim 71\%$  に到達したが、一方アルミニウムの電流効率は  $15\%$  を越えなかつた。全電流利用率は  $100\%$  に到達せず、 $40 \sim 90\%$  の範囲にあつた。

もしもアルミニウムの電流効率が礫土の含有量と共に増加するならば、珪素の電流効率は  $\text{SiO}_2$  濃度の増加と共に先ず低下しそれから上昇する。（第3図）電流利用率(A)の極小値は粘度(η)の最小

値にはほぼ対応している。  
 Aとηとの値の間には対応関係がある。（第3図参照）このことから、電流効率の低下はその速度が電解質中のある小片の拡散によって決定される程度により惹起されるといえる。このことについては、温度の増加と共に粘度が減少し珪素の電流

利用率が減少すること及び珪素の電流利用率は陰極室の高さとその直径との比の増大と共に増加することも証明している。後者は又炉の雰囲気によつて過程中に現れる小片が酸化され電流効率を下げるこことを示している。この過程は鉄イオンの過充電のみではあり得な



第3図  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  溶融系の  
珪素の電流効率 A % (1) 及び粘度 (2)

い、なぜならばこの場合に於ける鉄イオンの濃度は非常に小さく(0.15%)、とても電流利用率に影響を与えるとは思われない。最も確からしいのは恐らく競争過程が次のような珪素イオンの過充電である。



(スラグ中の珪素の一酸化物の存在に関しては [8] を参照)

2価の珪素が陰極液の「鏡面」に比較的速やかに拡散しそこで4価にまで酸化され事が次の過程の進行を妨害し



珪素の電流効率を低下させる。

実験によれば又、Fe-Si (21% Si) 及び Cu-Si (17.5% Si) の液状合金からの珪素の陽極的溶解は 90 ~ 103% の電流効率で起る。陰極での高い電流利用率は溶融スラグ中においても Faraday の法則が適用されることを証明している。

かように、種々の液状スラグの電解において Faraday の法則は陰陽どちらの過程においても依然あてはまる。 $FeO - Fe_2O_3$  溶融系が例外であるのは恐らく半導体であるためと思われる。それどころか、陰極上での元素の析出の順序は酸化物の耐久性に定性的に一致する、即ち、後者とスラグとの結合エネルギー及び陰極材料中への元素の溶解熱の計算と共に、酸化物の分解の isobar 電位の大きさ ( $AZ$ ) により決定される。

## II. 電極の分極

高温 (1400~1600°) における溶融酸化物中の電極の分極は比較的最近になって研究されている。恐らく明瞭な形で始めてそれを観察したのは Л. К. Гаврилов [9] であろう。彼は液体 ferrosilicone 製の電極を用いて  $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$  溶融系の電解の際にそれを観察した。

もしも水溶液から水銀上に水素が発生することが電気化学で知られている活性化 barrier の中に最も高いものの 1つが勝つことと関係すると考えるならば、高温溶融酸化物中における分極は化学分極であるとはとても期待出来ない。実際に、水素過電圧の温度係数が約  $2 mV/^\circ C$  に等しいものを使用すると、温度が  $25^\circ C$  から  $1500^\circ C$  に上昇すると分極は  $2.95 volt$  減少することに対応する。これは観察される水素過電圧の最大のものをも著しく超過している。反対に溶融 silicate 中での濃度分極は、高温ではあるけれども充分可能である。いろいろの著者 [10, 11] の測定によれば、 $1350 - 1580^\circ C$  におけるスラグ中の拡散係数は ( $10^{-6} - 10^{-7} cm/sec$ ) の order の値をもち、水溶液の場

合 ( $10^{-5} \text{ cm/sec}$ ) よりも小さい。従つてスラグ中の拡散抵抗は高温においても実験的に観察し得る程度に充分大きい。

### 1.) 測定方法

分極は高温において Luggin 毛管を使用し, commutator 法で測定された。Piontelli は溶融物中で直接補償法を用いることを可能にする特別の構造の電解槽を提案している。しかし彼等の実験は, 溶融塩化物中で  $500\sim600^\circ\text{C}$  [12] で行われてさえ, オーム損が充分に大きいことを示している。

反対に, commutator 法を利用すると比較的遅い分極の減少が完全に実証された。 $10^2 \text{ sec}$  後では, 大きい電流密度を切つた後さえも, 分極が  $10\%$  以上減少することはなかつた。分極の減少をもつと観察することは, 我々と V.I.Мусихин と協力して, リレーの代りに慣性の少ない真空管を使ひ陰極線オシログラフにより電流遮断後  $10^{-5} \text{ sec}$  後の減少を記録することを可能にする装置で実験された。これらの実験は種々の配分の次の系においては分極の非常に速やかな低下は存在しないことを証明した: Fe, Si,  $-\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2; \text{Cu}, \text{Ti}-\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{B}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2; \text{Fe}, \text{P}-\text{FeO}, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{P}_2\text{O}_5$ 。

### 2.) 測定結果及び考察

a) 鉄マンガンスラグ。我々と Г.А.Топорищев と協力して行つた実験では, 電解質は  $55\sim60\% \text{MnO}$ ,  $30\sim40\% \text{SiO}_2$ ,  $10\%$  以下の  $\text{MgO}$  及び  $4\%$  までの酸化鉄を含んでいた。電極としては電解質と平衡にある  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ag}$  の液状合金を使用した。分極は  $1350\sim1400^\circ$  で測定された。陰極面積は約  $0.4 \text{ cm}^2$  であつた。

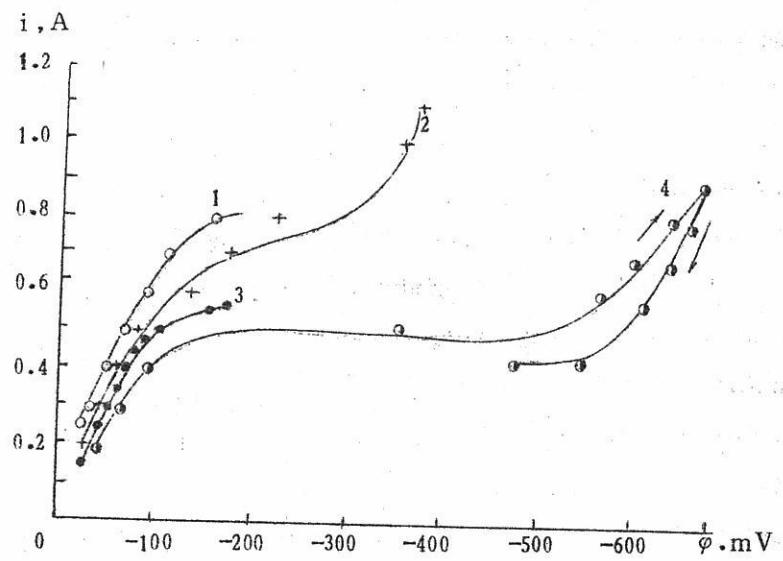
得られた結果を第4図に示す。曲線2及び4は明らかに限界電流  $0.7$  及び  $0.5 \text{ A}$  を表わしており, これは次の過程に関係していく



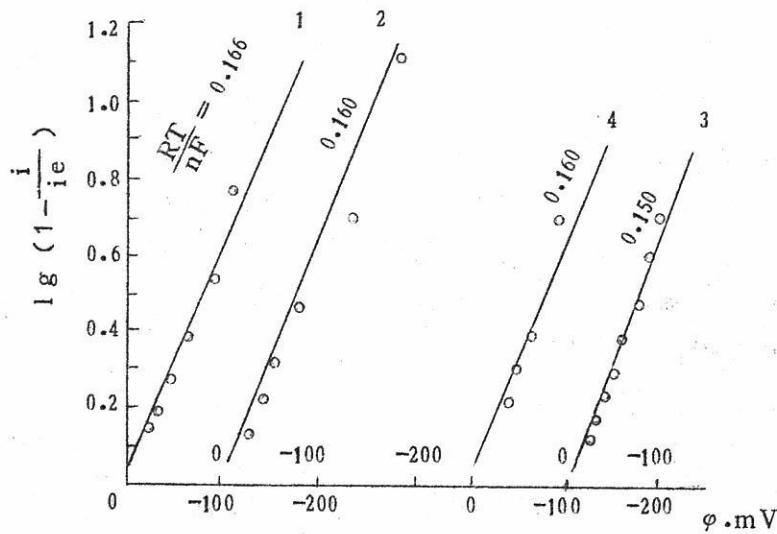
2価の鉄イオンの遅い拡散に起因するものである。

このことは溶融物中の酸化鉄の小さい濃度に対応して限界電流の値が比較的小さいこと及び限界電流よりも小さい電流では主として鉄が析出するという事実が証明している。マンガンの著しい析出はより大きい電流で観察され, 同時に電位の鋭い増大を伴う。それ故マンガンの silicate は鉄電析においては「ポーラログラフの支持電解質」の役割を演じていると考えることが出来る。曲線の第1の領域は最も簡単な次の濃度分極の式に従う:

$$\varphi = \frac{RT}{nF} \ln \left( 1 - \frac{i}{ie} \right) \quad (5)$$



第4図 鉄マンガンスラグに酸化鉄を添加した場合の陰分極曲線  
1—2.4% ; 2—3% ; 3—1% ; 4—0.7% Fe total.



第5図 最も簡単な濃度分極の式が、鐵マンガンスラグに対し  
て得られるデータに適用出来ることの図示  
1—2.4% ; 2—3% ; 3—1% ; 4—0.7% Fe total.

第5図から明らかなように、実験データは理論値(0.16~0.167)に近い角係数(0.15

~0.166) をもつた直線に完全にグループ分けされている。

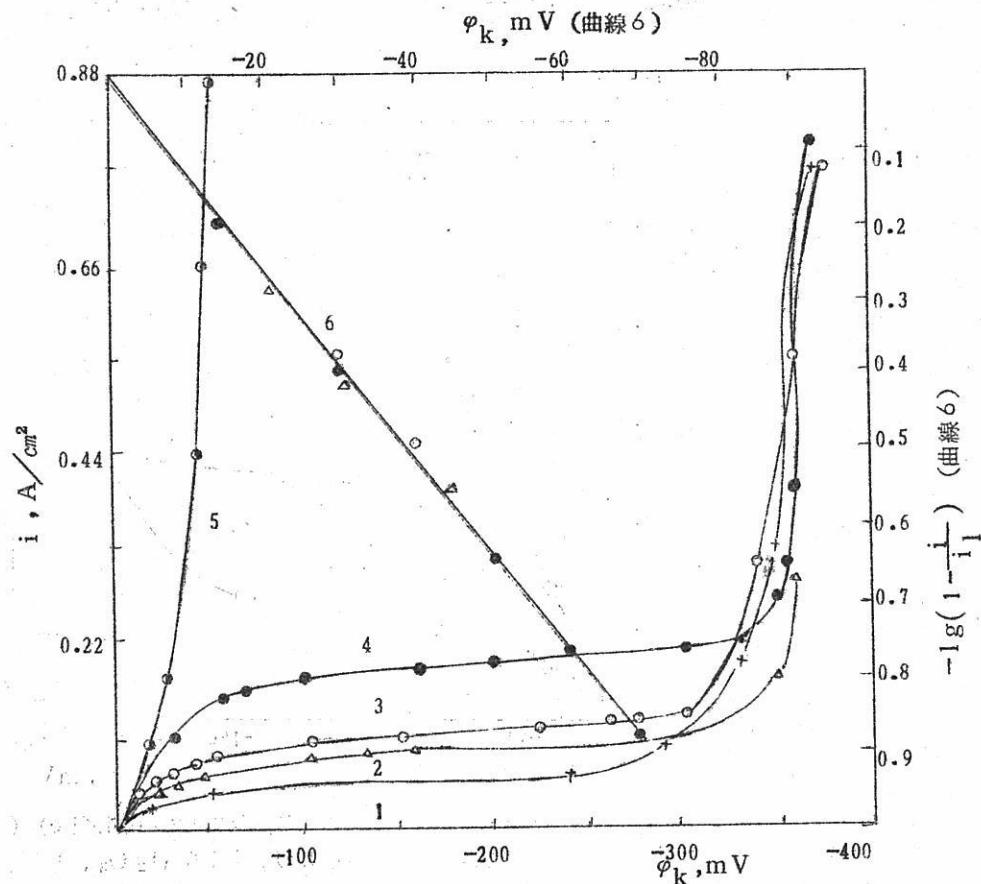
同様な結果は、銀 (Mn, Fe) を含まない陰極に対しても得られる。

溶融酸化物中における拡散係数、限界電流密度及び鉄イオンの濃度の値を利用して、所謂拡散Pの厚さを評価することが出来る。その値のorder ( $10^{-4} \sim 10^{-5}$  cm) は水溶液の場合 ( $10^{-2} \sim 10^{-4}$  cm) より小さい [13] ことが分つており、これは恐らく高温におけるより強力な対流によるものと思われる。

かように、溶融酸化物中では2価の鉄が金属にまで放電すると比較的大きな電流密度 ( $2 A/cm^2$ ) でさえも濃度分極のみが同時に起る。

### b) 種々の添加物を加えた石灰礫土スラグ

第6図に、我々がB.I.Мусихинと協力して得た、43%CaO, 6%MgO,

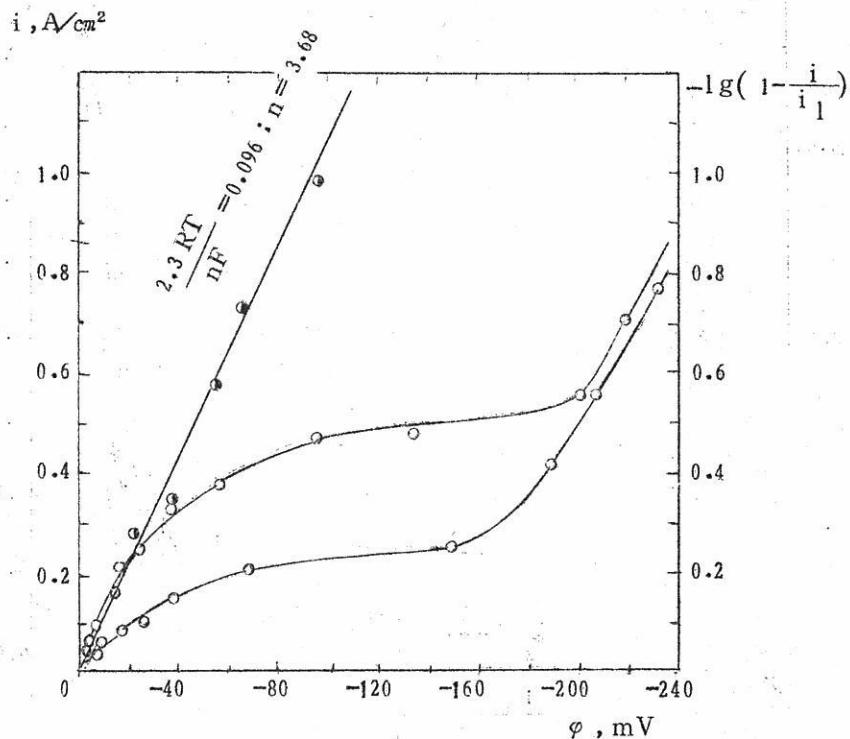


第6図 チタンスラグにおける、陰分極の電流密度への依及性  
1, 2, 3 及び 4—43% CaO, 44% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 6% MgO, 6% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及び 各々 0.5, 0.8, 1.1 及び 1.55 TiO<sub>2</sub> を含むスラグ。  
5—55% TiO<sub>2</sub>, 21% CaO, 16% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及び 3% MgO を含むスラグ。直線 6 は濃度分極の式が適用出来ることを示している。

4.4% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 6% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及び 0.5 ~ 1.55% TiO<sub>2</sub> を含むスラグ中での分極の値を示した。測定は温度約 1400°において銅とチタンの合金 (3~5% Ti) から作つた液状陰極で行われた。曲線 1~4 の限界電流密度と酸化チタンの濃度との間には一次的な比例関係が存在する。これに対応して TiO<sub>2</sub> の % が大きい (5.5%) スラグに関係した曲線 5 では 500 mA/cm<sup>2</sup> においてさえ限界電流密度には到達しない。第 6 図から又、分極曲線の第 1 の領域の全ての点は約 0.08 の角係数をもつた一つの直線になり、1400° では n = 4.2 に対応していることが分る。かように、指示された領域は 4 価のチタンが金属に還元される過程に対応している：



そしてそれに伴う分極は濃度分極であつて、Ti<sup>4+</sup> イオンの遅い拡散によるものである。これに関連して、曲線 1~4 は、1400°において CaO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及び B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



第 7 図 隆分極と電流密度 (1, 2) 及び  $-\lg(1-i/i_0 e)$  (3) との関係  
スラグの組成は 4.2% CaO, 4.1% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1.0% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 7% MgO 及び次の添加物：1—1% SiO<sub>2</sub>; 2—2% SiO<sub>2</sub>;  
 $t = 1500^\circ$

の支持電解質での4価のチタンの波をもつたポーラログラムと見做すことが出来る。還元の中間段階が存在しないのは、恐らく、銅中にチタンが溶解する際に著しい減極によるものと思われる。

我々とB.A.Чечулинと協力して行つた測定結果を第7図に示す。これは4.2% CaO, 4.1%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1.0%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 7%MgO及びSiO<sub>2</sub>-1及び2%を含む溶融系に対して1500°で得られた分極曲線である。陰極としては珪素と鉄(1.6%Si或いは銅(1.75%Si)との液状合金を使用した。ここで観察される限界電流(0.25及び0.53A/cm<sup>2</sup>)は珪土の含有量(1及び2%)に一次比例である。2つの曲線の第1の領域の点は $\varphi$ ,  $lg(1 - \frac{i}{i_e})$ 座標では直線上にのる; この場合係数n=3.66, 即ち4に近い。これは又、分極が陰極材料に依存しないこと及び珪素の電流効率が限界電流以上の電流密度の増加と共に減少するという特別の実験は、この場合においては陰極では4価の珪素が金属にまで還元されるという結論に導く。この過程に関連して、分極はチタンの場合と同様に濃度分極の性格をもち、得られた曲線はポーラログラムと見做すことが出来る。

珪素の段階的な還元が存在しないのは恐らく、珪素が溶融陰極中に溶解する際の減極のみならず又珪土の含有量の大きいスラグ中では2価の形は不安定であると思われる。後者の濃度の増加と共に分極は下り、限界電流は増加する。しかし、Л.К.Гаврилов[9]が示したように、SiO<sub>2</sub>が3.0又はそれ以上の%となると再び著しい陰陽両分極が起り、限界電流は現れない。恐らくこの条件においては2価の珪素が安定で、2つの電極過程が2価の珪素を生成する方向に進行すると思われる。:

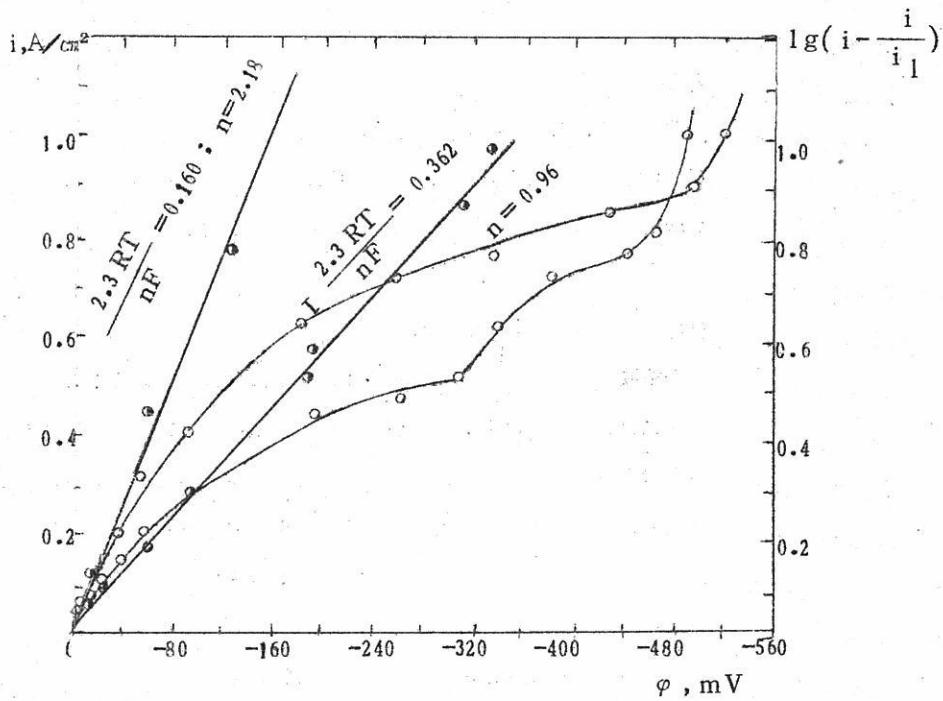


スラグ中の2価の珪素(Si<sup>2+</sup>)の含有量は最初は非常に小さいので、この過程に対する濃度分極は次の式に従い、

$$\varphi = \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{\delta}{2FD [Si^{2+}]} i \right) \quad (9)$$

それが電流密度に強く依存することを示し、限界電流は現われないと考えられる。

組成が3.5%CaO, 4.2%SiO<sub>2</sub>, 1.7%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及び6%MgOのスラグに酸化鉄(1.35及び2%)を添加して、我々はB.A.Чечулинと協力して、矢張り添加物の濃度に比例した限界電流を観察した。第8図からみられる如く、1.35%(FeO+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の溶融系に対しては2つの限界電流がある。分極曲線の2つの領域を解析する



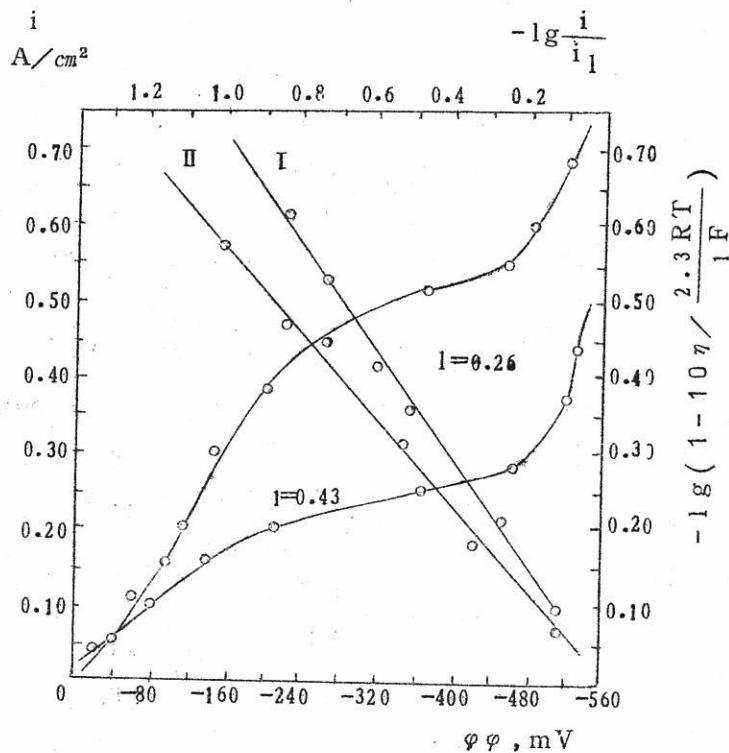
第8図 陰分極の電流密度に対する依存性

スラグ組成は 35% CaO, 17% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 42% SiO<sub>2</sub>, 6% MgO 及び次の添加物: 1-1.35% (FeO+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); 2-2% (FeO+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

曲線 I 及び II は分極曲線の第1及び第2の分枝に対応する。

と(第8図の直線 I 及び II 参照), それらは  $n = 0.96$  及び  $2.2$  として(5)式を満足することが分る。恐らく曲線の第1分枝は3価の鉄イオンが2価に還元されることに, 第2の分枝は, 後者が放電して金属になることに対応していると思われる。第1の場合, 分極は Fe<sup>3+</sup> イオンの遅い拡散により起り, 第2の場合は Fe<sup>2+</sup> イオンの遅い拡散により起る。

42% CaO, 41% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 7% MgO 及び添加物 Na<sub>2</sub>O (0.5 及び 1%) を含む溶融系に対しては, 我々と V.A. Чечулин と協力して得た分極の値は, 明らかに限界電流が表わされるにも拘らず(第9図), (5)式による計算値よりも小さいことを示した。これは恐らく発生するガス状ナトリウムと電解質とが混合して黄色い燃焼炎を出すために思われ, この現象は高電流密度において明瞭に観察される。拡散層の有効厚さ( $\delta$ )は混合速度に逆比例し, 後者はナトリウム析出が烈しい程, 即ち, 電流が大なる程



第9図 分極曲線

スラグ組成は 4.2% CaO, 4.1% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1.0% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

7% MgO 及び添加物: 1-0.5%; 2-1% Na<sub>2</sub>O。

曲線 I 及び II は (10) 式の適用性を示している。

大きいから、次の如くなる。

$$\varphi = \frac{RT}{nF} \ln \left( 1 - \left( \frac{i}{i_1} \right)^{1-l} \right) \quad (10)$$

直線 I 及び II (第9図参照) が示すように、ナトリウムの分極の実験値は、一方の実験では  $n=1$  及び  $l=0.26$  とし、他方の実験では  $l=0.43$  とすれば (10) 式に従う。  $l$  の値の相違は恐らく各実験の水力学的な特性に関連したものと思われる。

以上を要約すると、予想された如く、酸化物溶融系においても濃度分極が広く存在していることがみられる。元素析出の電位の相互の位置及び限界電流が濃度に比例することが観察される曲線の形からして、高温における液状スラグ中での分極について知見を述べることが出来る。

文 献

1. В.Фимшер, Г.Знде. Проблемы современной металлургии, №6, 11 (1952).
2. M.Simnad, G.Derge. J.Chem.Phys., 21, 933 (1953).
3. J.Bockris, I.Kitchener, A.Davies. Trans.Farad. Soc., 48, 536 (1952).
4. F.Sauerwald, G.Neuendorf. Z.Elektrochem., 31, 643 (1925); 34, 199 (1928); 38, 76 (1932).
5. W.Geller. Z.Elektrochem., 46, 277 (1940).
6. О.А.Есин, П.М.Шурыгин. ДАН СССР, 94, 1145 (1954).
7. A.Martin, G.Derge. Am. Inst.Min.Met.Eng.Technical Publication, 1569 (1943).
8. П.В.Гельд, О.А.Есин. ДАН СССР, 70, 473 (1950); ЖПХ, 23, 1200 (1950).
9. О.А.Есин, Л.К.Гаврилов. ЖФХ, 29, 566, 635 (1955); 30, 374 (1956).
10. H.Towers, M.Paris, J.Chipman. J.of Metals, №11, 1455 (1953).
11. T.Saito, I.Kawai. C.A., 1954, 12641c.
12. R.Piontelli. Z.Elektrochem., 59, 64 (1955); J.Chem. Phys., 23, 1358, 1971 (1955); 22, 1781 (1954).
13. В.Г.Девич. физико-химическая гидродинамика. М., Изд.АН СССР, 1952, стр.34

ウラル綜合機械研究所

スヴェルブルフクス

溶融塩委員会記

ベルトーロ  
ゲルマニウム  
シリコン  
セレン

各種電解用  
直流電源

整流器

市  
豊富な経験  
良心的な技術を誇る

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 (43) 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

## 第11回 溶融塩委員会記

京の祇園祭、大阪の天神祭も終つて、暑さが最高の7月28日、29、30日の3日間にわたり委員会設立後、第11回目、しかも電気化学協会本部所管の委員会となつての第1回目の委員会を、東京で開催した。

第1日(昭和35年7月28日)

東京駅も丸の内、新しいビルで冷房もよくきいている新大手町ビル3階の日本曹達の会議室で開かれた。

定刻9時、石野委員長より開会の挨拶があり、東京の委員のご骨折りや、御厚意に謝辞があつた後、日程の研究討論会に入った。

石野委員長司会で次のとおり行なわれた。

### 午前の部

四弗化ウランの複塩について(講義) 東工大 向正夫氏

溶融塩の構造 — X線構造解析を中心として — 東北大、金研 古川和男氏

溶融塩電解によるボロンの製造について 昭和電工 矢野友三郎氏

### 午後の部

合成高分子炭素の耐高熱性の不滲透炭素製品の製法と用途

日本カーボン 石川敏功氏

### 特別講演

最近の工業計器の進歩 北辰電機 遠山武氏

### 特別講演

原子力開発長期計画について 石川一郎氏

昭和29年の日本の原子力の利用調査会が発足し、ついで昭和31年9月、第1次長期計画が立てられ、その経過と成果をもとにして、昨日(昭和35年7月27日)日本の原子力平和利用の10年計画を発表した。その計画の内容は、日本の原子力の利用としての諸問題①原子力発電の時期 ②増殖炉の問題 ③プルトニウムの件 ④原子力船の問題 ⑤放射線化学の利用 ⑥濃縮ウラン ⑦核融合の件 ⑧研究費などの点より考えて日本独自の研究をやらなければならないし、又日本の経済をもとにされたいかにも政治を考えた講演に委員一同判つたような分らないような雰囲気につつまれ

て拝聴した。午後4時20分終了後、石川氏を中心に記念撮影をとり第1日を終つた。

### 第2日（7月29日）

午前9時30分山手線エビス駅前に元気な姿で勢揃いした。貸切りバスで5~6分、金属材料研究所に着く。

24号庁舎、4階会議室へエレベーターで運ばれた。研究所の配置の説明後、4班に分かれて所内を見学した。約2時間、新興の研究所の設備、機械、試験機、研究室の構造、中間工業化試験など予算70億(年間)といわれるだけあって、実に立派なもので、こんな研究所が日本にも出来たのだと心強く感じた。

食後、理博、橋本宇一所長から、研究所のあり方、発展の方向、希望などの説明を聞き、1時過ぎ記念撮影をとり同所に別れをつげ、バスにて新宿へ。

小田急特急“はこね号”(14,00)のロマンスカーの第1号車に乗車、旅の気分を満喫しながら箱根温泉強羅へと向う。生憎強羅に着いた時にわか雨で少し遅れて静雲荘につく。閑静な雨上りの山々を見ながら一風呂浴び旅装をとき、くつろいだ。6時頃から懇親会が催され、委員一同なごやかに進みビールの瓶が多くなるにつれて、18番も飛び出し懇親会気分が一段と盛り上つた。8時過ぎる頃終了した。散会後、箱根の夜の探訪と出かける人、意見の交換する人いずれも有意義な一夜をあかした。

### 第3日（7月30日）

静雲荘大広間で8時30分からパネル討論会を開催。

“新金属の開発と今後の問題”のテーマで、柳田副委員長司会で開かれ、先ず新金属なる名称の説明の後次の4氏の提供により討論会に入った。

- |                          |      |       |
|--------------------------|------|-------|
| 1. ベリリウムの性質とその用途         | 日本硝子 | 阿部光伸氏 |
| 2. 希土類化合物の分離精製、性質とその用途   | 阪大工  | 塩川二朗氏 |
| 3. タンタルの性質とその用途          | 昭和電工 | 尾島正治氏 |
| 4. ウランの精製、用途および濃縮ウランについて | 大阪金属 | 宇梶六夫氏 |

非常に新しい用途、明るい見通しなど多くの話題を出された。

吉沢(京大工)、柳田(新日本金属)、田村(阪大工)、向坊(東大工)、各氏等の討議、質問など数多く出て活発な討論が繰り広げられ10時20分時間切れの状態で終つた。

10時30分全日程を無事終り、宿舎にて解散した。

終りに臨み、今委員会の開催にあたり、会場のお世話、費用のご負担その他いろいろの諸件に対し、在京委員ならびに関係会社の御厚意御尽力に満腔の謝意を表するとともに見学させて頂いた金材研の方々に感謝します。

## 第11回 溶融塩委員会出席者名簿

(A. B. C順)

阿 部 光 伸	(日本硝子)	宇 尾 六 夫	(大阪金属)
江 頭 二三男	(橋本化成)	若 林 徹	(日本カーバイド)
藤 井 幸 一	(日本曹達)	柳 田 彦 次	(新日本金属)
藤 田 栄 一	(住友金属鉱山)	矢 野 友三郎	(昭和電工)
花 岡 輜 夫	(昭和電工)	矢 田 信 也	(住友化学)
堀 子 恒 雄	(日本曹達)	吉 田 直 樹	(日曹製鋼)
石 原 英 雄	(近代化学)	吉 野 晴 方	(橋本化成)
石 川 敏 功	(日本カーボン)	舟 木 好右衛門	(東工大)
小 松 龍 造	(古河マグネシウム)	古 川 和 男	(東北大)
小 松 崎 定 男	(日本軽金属)	早 川 保 昌	(埼玉大)
近 藤 守 信	(中央機械)	林 緯 一	(名工試)
是 松 荣	(日本曹達)	久 松 敬 弘	(東大)
松 川 孝四郎	(〃)	石 野 俊 夫	(大阪大)
中 田 弘	(鐵興社)	桐 原 朝 夫	(名工試)
野 田 良 国	(新日本金属)	功 刀 雅 長	(京大)
西 田 広 三	(日本軽金属)	向 正 夫	(東工大)
大 我 勝 駆	(日本曹達)	向 坊 隆	(東大)
正 親 町栄彦	(昭和電工)	小 川 吉 克	(大工大)
尾 島 正 治	(〃)	塩 川 二 朗	(大阪大)
大 沢 真 二	(日本曹達)	田 村 英 雄	(〃)
猿 渡 昌 一	(八幡溶接棒)	渡 边 信 淳	(京大)
平 敏 雄	(日曹製鋼)	吉 沢 四 郎	(〃)
田 中 東 馬	(日本曹達)	野 村 博 子	(事務局)
戸 田 文 雄	(日本カーボン)	志 賀 美津子	(〃)
遠 山 武	(北辰電機)		

---

第3卷 溶融塩 第4号

昭和35年10月20日印刷

昭和35年10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) 0231 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) 4111-4221 (学内606)

---



### 特徴・用途

#### エレマ

##### 発熱体

{最高使用温度 1600°C  
発熱容量大(ニクロム線の10倍)

##### 抵抗体

{無誘導高抵抗(5~100,000 Ω)  
コットルレル收塵

##### 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)

##### ガス旁通気炉

{単体並びに変性ガスによる各種炉  
光輝焼入、焼鈍、渗炭、窒化及び  
鋼付用

##### 保護ガス発生炉

{調整旁通気各種発生装置



## 東海高熱工業株式会社

本社 東京都千代田区神田旭町2(電25-5131)

営業所 大阪市東区南本町2の18 (明治屋ビル) 大阪営業所(電26.2465)  
(名古屋) (福岡) (広島) (東北) (仙台)

工場 京都市南区唐橋聖田町40 京都工場(電5.5362, 9922)  
(名古屋)

千野の電位差計  
自動温度調節計

15

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

営業品目

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



株式会社 北濱製作所

代表取締役 青井捨三

大阪市東区北浜三丁目39 電大阪(23)4701(代)1097  
出張所 新居浜市敷島通6丁目 電話 3980