

溶融塩

1961. 2

Vol. 4, No.1

溶融塩委員会

C.C

Ceramicon

セラミコン [熔射被膜用棒]

3φ × 500 $\frac{m}{m}$

I. 種類

A 1	アルミナ	> 97%	高純度
A 2	〃	> 79%	緻密性
Z	ジルコニヤ	> 90%	耐熱性

II. 特徴 (粉末品を使用する熔射に比して)

- 1 熔射技術が簡単である。
- 2 耐熱性、耐磨耗性が大きく附着力が優れている。
- 3 完全に熔融した物質を熔射し得る。
- 4 熔射被膜のホロシテーが小さい。
- 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、蒸留製品、耐火球瓦等)
- 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12回溶融塩委員会(昭和35年10月28日)

於 東京都立大学



石野委員長の挨拶



会場風景

第 1 3 册 植物学 植物学 植物学

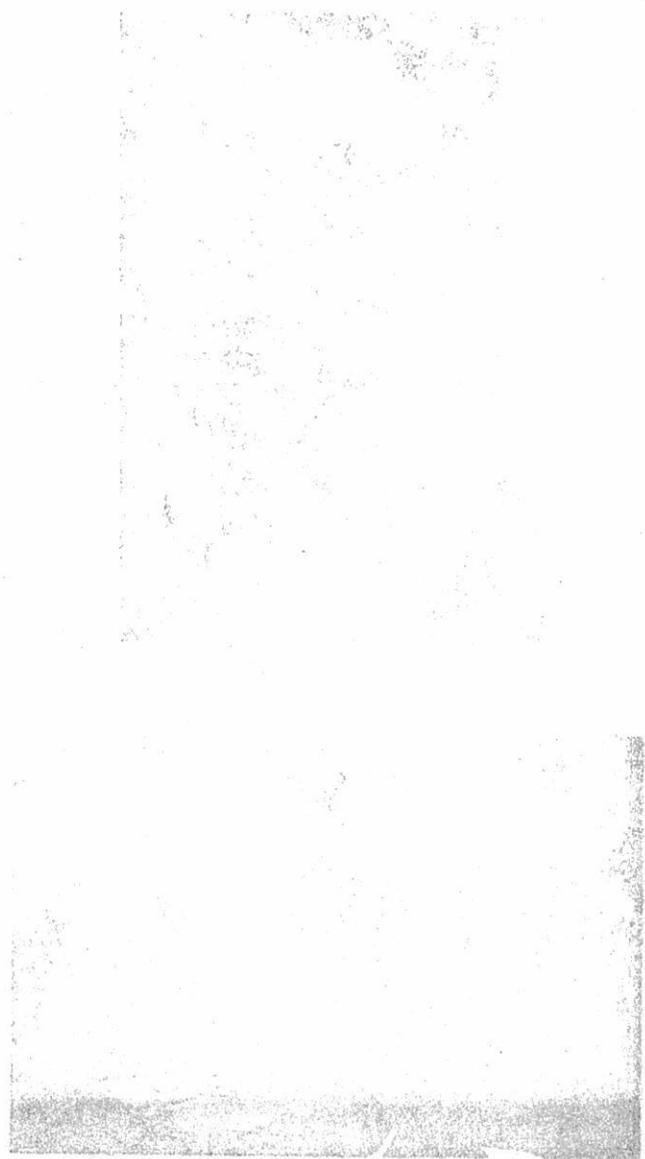


图 1 3

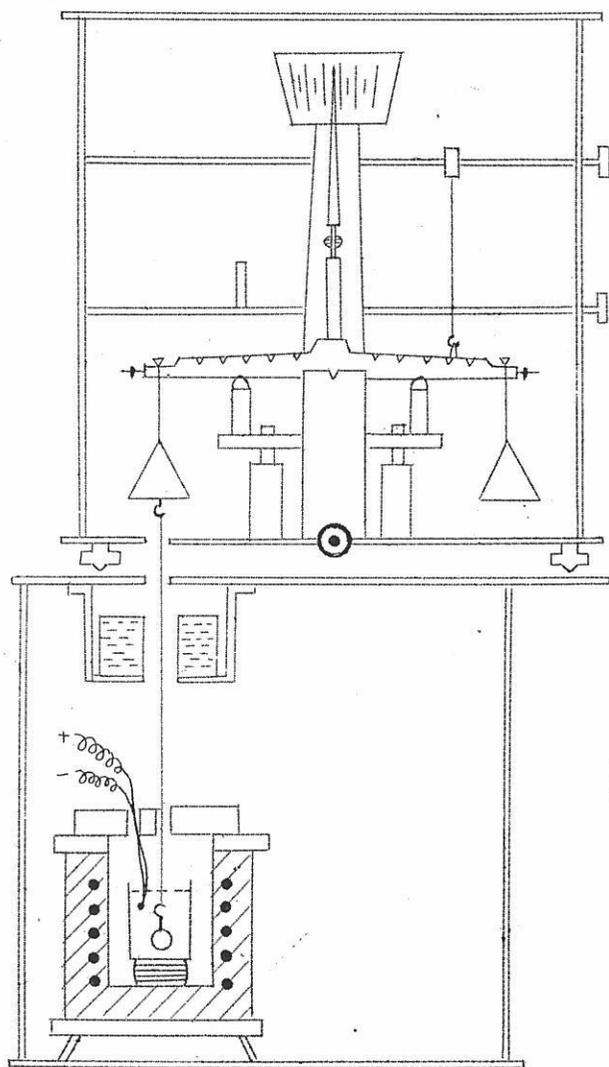
目 次

- Chemical Abstract 1960年Vol.54 No.6~11までの抄録 1
- 関係外国雑誌目次 99
- 特別講演, 研究報告, 文献紹介 115
- 文 献 紹 介 193
- 溶 融 塩 委 員 会 記 255

融液密度の測定にも利用できる

白金球引上式

天秤型高温粘度測定装置



装置の略図

型式：天秤型白金球引上式

天秤の感度 1 mg

(調子玉により調節可能)

測定範囲： $10^0 \sim 10^4$ poise

精度： $10^0 \sim 10^2$ poise

の向で 2%

$10^2 \sim 10^4$ poise

の向で 5%

密度測定精度：小数点以下 3 桁

測定温度：1500°C まで

標準付属品：天秤、鉤付白金球、

吊下用白金線、測定架台

特別付属品：電気炉、変圧器、

パイロメーター、

各種坩堝

(各付属品(天秤を除く)は御使用目的により適格品を作製します。)

株式会社

中川製作所

京都市左京区吉田近衛町 26 TEL ⑦ 2238

第13回溶融塩委員会プログラム

〔期 日〕 昭和36年2月10日(金) 11日(土)
〔会 場〕 大阪大学工学部大会議室 大阪市都島区東野田9丁目
〔申込締切日〕 昭和36年1月26日(木)

2月10日(金)

- 10.00 - 10.20 総 会
- 10.30 - 11.10 (文献紹介) 非水溶液による電気メッキ
大府大 林 忠 夫 氏
- 11.20 - 12.00 希土類元素の分離精製について
阪大工 石 野 俊 夫 氏
塩 川 二 朗 氏
- 12.00 - 13.00 昼 食
- 13.00 - 13.40 UC_xO_{1-x} につて 阪大工 佐 野 忠 雄 氏
井 本 正 介 氏
難 波 慎 吾 氏
- 13.50 - 14.30 二, 三の溶融珪酸塩の電気伝導度について
阪大工 足 立 彰 氏
萩 野 和 己 氏
- 14.40 - 15.20 (文献紹介) フェロニッケルの製造について
京大工 西 原 清 廉 氏
倉 知 三 夫 氏
- 15.30 - 16.30 特別講演 金属材料の発展と今後の課題
京大名誉教授・工学博士 西 村 秀 雄 氏
- 17.00 - 19.00 懇 親 会 (大阪市内)

2月11日(土)

9.30 - 10.20 熔融塩電解における金属析出と過電圧(IV) transfer-coefficient について

名工試 桐原朝夫氏

10.30 - 11.10 金属珪素の製造に関する研究

京大工 吉沢四郎氏
坂口新氏

11.20 - 12.00 昼 食

12.00 会場よりバスで出発 神戸に向う

工場見学

13.00 - 16.30 神戸製鋼株式会社中央研究所
および本社工場

参加費 学界：¥500 業界：¥1,000

(懇親会費その他を含む)

申込 別用紙に記入

- ・ 宿舎のお世話はいたしかねます。

Chemical Abstract 1960年 VOL.54

NO.6~11までの抄録

抄 録 目 次

1. 理論, 物性, 測定法.....	3
2. アルミニウム.....	34
3. アルカリ, アルカリ土.....	40
4. Be, Ti, Zr, He	45
5. B, Si, Nb, Ta, V, In	56
6. RE, Th, U.....	63
7. ハロゲン.....	82
8. 耐火物, 硝子, Slag.....	84
9. そ の 他.....	87

[註]

(*)印は長すぎるか難訳のため抄訳したもの。

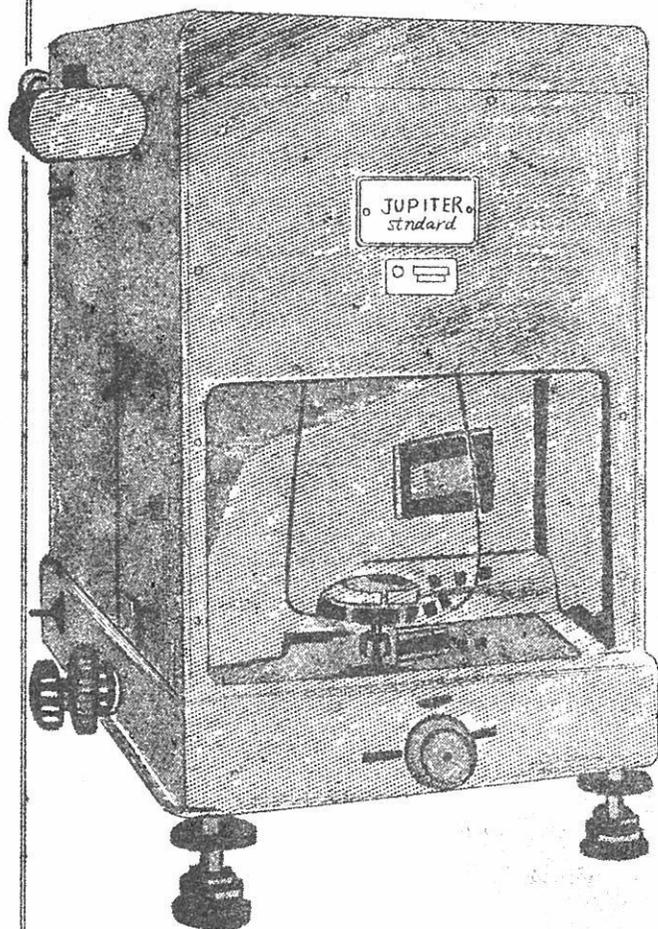
本抄録はChemical Abstract分類の項目から溶融塩に関係ある分をまとめたもの。

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.

既に数百台の納入実績をもつ

直示天秤ジュピター



等ひ型・不等ひ型

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

— 其の他営業種目 —

自動化学天秤ジュピターオートマツト・天秤型高温粘度計

投影化学天秤DP-1型・微量天秤UDP-2R型

株式
会社

長計量器製作所

京都市上京区西洞院通上長者町下ル

電話 (44) 4463 (45) 4401

1. 物理，物性，測定法

高温における炭素の特性 (C.A. 54, 5200d)

Sanchi Mizushima ; Tanso (Carbons) 7, 70-3 (1959)

Cの蒸気圧及び昇華熱，入口黒鉛の3000°までの高温における機械的強度，室温から2500°における黒鉛棒の電気抵抗等が論じられている。sp. elec. resistivity-temp. の関係は500°付近で最低値を示し，その後温度の上昇と共に殆ど直線的に固有抵抗は増加する。

KI-KCl及びKCl-NaCl固溶体結晶の電気抵抗及び硬度 (C.A. 54, 5200h)

A-A. Vorobev 他1名 ; Izvest Vysshikh Ucheb. Zavedeniy , Energet, 2, №7, 41-2 (1959)

KI-KCl及びKCl-NaCl系における結晶のX線構造，電気抵抗及びmicrohardness が測定された。グラフによればmicrohardness 及び電気抵抗はKCl及びKIのmol %によって変化する。

溶融塩 (C.A. 54, 6049h)

Harry Bloom ; Revs. Pure Appl. Chem. (Australia) 9, 139-68 (1959)

Review with 114 references.

高温・高真空における金属，合金の電気抵抗の正確な測定装置 (C.A. 6211f)

S.D. Gertsriken 他1名 ; Zavodskaya Lab. 23, 974-5 (1957)

常法により真空にし，CH₄ の雰囲気で行う。装置の大略の図を示す。純Niの各温度における電気抵抗の実測曲線を示す。曲線は377°で切れ，純Ni (376°) の

Curie 温度に非常に近い点である。

MgO 単結晶の電気伝導度 (C. A. 6226g)

S. P. Mitoff; J. Chem. Phys. 31, 1261~9 (1959)

1300° 附近の MgO の電気伝導度は試料の周りの O の分圧に関係する。伝導度は 10^{-5} atm の時が最少で、それよりも O 圧が高くても伝導度は増加する。この効果は Fe の含有の増加により増大するので、常に純粋な試料で行なう。伝導度はイオンよりむしろ電子により荷電数は格子欠陥の数による。

O 分圧における伝導度の関係は MgO における質量変化と格子欠陥により十分に説明される。純粋なときより Fe のようないろいろな原子価をもつ不純物で汚れた MgO が大きく変化する。Fe の変化の原子価でこの解釈をするならば、低い O 分圧のとき陰イオンの欠陥を、高い O 分圧で陽イオン欠陥を化学当量的に、全ての欠陥を原子価の変る不純イオンで閉じることで証明する。

太陽炉による金属酸化物の融点の見易い温度測定 (C. A. 6240a)

J. J. Diamond 他1名; J. Am. Ceram. Soc. 43, 1-3 (1960)

金属酸化物を太陽炉で溶し、光学高温計でそれらの融点を測定する。Al₂O₃, TiO₂, Nb₂O₅ の融点はそれぞれ 2025, 1840, 1496° である。他の方法によって決定された m. p. に近い。しかし、Ta₂O₅, La₂O₃, Dy₂O₃ は相当離れている。これらの m. p. に関係がなく、この方法は一般に知られていない m. p. の決定には有用でない。

錯乱状の固溶体中の偶然の群【クラスター】 (C. A. 6240d)

P. G. de Gennes 他2名; Phys and Chem. Solids 11, 105~10 (1959)

二元系固溶体 AB の A 原子が時にはクラスターを増助する。理論的に種々のクラスターは波動方程式によって関係づけられない。個有のスペクトルは別個で表われる。臨界濃度以上では無限のクラスターを生成する。個有スペクトルは連続的に生じ一定の安定な条件となる。

γ 相へUの自己拡散 (C. A. 6240f)

Y. Adda 他1名; J. Nuclear Materials 1, 120-6 (1959)

天然Uと U^{234} に富んだUの組合せにおいて、 $800 \sim 1050^\circ$ の自己拡散について実験した。試料は正確に旋盤で切断し、断面の α -emissionをイオンチャンパーで測定する。活性一貫通曲線は活性化エネルギー ($2.75 \text{ Kcal/g. atom}$)と頻発因子(周波数) ($1.8 \times 10^{-3} \text{ sq. cm-sec.}$)を決定した方法で立証し、自己拡散係数は $800, 850, 900, 950, 1000, 1040^\circ$ のとき、それぞれ、 $0.5, 0.77, 1.4, 2.2, 3.2, 5.1 \times 10^{-8} \text{ sq. cm/sec.}$ である。

酸化物中への拡散 (C. A. 6241a)

W. D. Kingery; Kinet. High-Temp. Processes, Conf.,
Dedham, Mass. 1958, 37-44 (1959)

二元固体組成の拡散過程を述べ、酸化物に対して特に言及している。26論文。

UO_2 に酸素イオンの自己拡散 (C. A. 6241b)

J. Belle 他1名; Kinet. High-Temp. Processes, Conf.,
Dedham, Mass. 1958, 44-9 (1959)

濃縮 UO_2 と天然 CO_2 の間の O^{18} 交換について報告している。 $UO_{2.004}$
 $UO_{2.064}$ に対する拡散係数と活性化エネルギーを挙げている。空隙の拡散機構を主張する。 UO_2 と U_5O_{13} の範囲の状態図を示す。

黒鉛結晶中の原子運動の機構 (C. A. 6241e)

M. A. Kanter; Kinet. High-Temp. Processes, Conf.,
Dedham, Mass. 1958, 61-6

$1995 \sim 2350^\circ$ の温度範囲で恰好のよい天然黒鉛中に C^{14} の拡散を行なわせた。拡散係数は $D = 4.0 f^2$ で表わし、 $(-163,000 \pm 12,000) / RT$ が適用され、幾何学的因子として $0.1 \leq f \leq 0.6$ を与えている。放射の効果と急冷によって検討した。実験結果は空隙或いは直接的交換機構を両立させている。

最も単純な酸化物系の表面張力と密度 (C. A. 6242f)

S. I. Popel 他1名; Fiz-Khim. Osnovy Proizvodstva Stali, Akad. Nauk S.S.S.R., Inst, Met. im. A.A. Baikova, Trudy 3-ei Konf. 1955, 497-504 (1957)

0.025 mm以内に調節出来るようにされたパイプを熔融液中に最高0.5 mm浸し必要な圧力を測定しながら, N_2 ガスの泡によつて表面張力を決定する。密度は浸す深さにおける圧力をきめて測定する。 $FeO-Fe_2O_3$, $FeO-Fe_2O_3-SiO_2$, $MnO-SiO_2-FeO$, $CaO-FeO-SiO_2$ などの系について実験した。結果を理論的見地から検討している。 $FeO-Fe_2O_3$ 系において, Fe_2O_3 は表面活性組成である。 Fe^{++} 陽イオンがより強い Fe^{+++} で置きかえられると O^{--} の周りの電氣的雲は変形し, Fe^{+++} の方へ移り O^{--} と Fe^{+++} の間の結合は弱くなる。融液中に Fe^{++} , Fe^{+++} , O^{--} の存在は Fe^{+++} と O^{--} の強力な結合をする。 O を通じることにより Fe^{++} に対する結合は純 FeO より弱くなる。錯陰イオン(ExO_y^z)を作り出すようなグループは外の層の中に押し出される。内部層への吸着は溶融によつてその結合を弱められ表面張力は減少する。多量の SiO_2 を含むときの $FeO-SiO_2$ と $MnO-SiO_2$ 系における表面張力は徐々に低下を示す。

$FeO-SiO_2-CaO$ 系において, CaO で FeO を置きかえていくと表面張力は殆んど変化しない。1400°の $FeO-SiO_2$ 系における密度は組成によつて直線的に変化するが, しかし, $FeO-CaO-SiO_2$ 系ではこの変化は曲線で表わされる。

$CaO-P_2O_5$ 融液中の Ca^{++} 陽イオンの輸率の測定 (C. A. 6263C)

V. I. Malkin 他1名; Fiz-Khim. Osnovy Proizvodstva Stali, Akad. Nauk S.S.S.R., Inst, Met, im. A.A. Baikova, Trudy 3-ei Konf. 1955, 433~7 (1957)

多孔質の隔膜の使用は実験的にむづかしいが, 大きな坩堝の使用によつて困難性は減少する大きな坩堝の中へ1.0~1.5 mmの間隔で0.5 mmの肉厚の小あな坩堝を設置する。電極は大小の坩堝の中に設ける。小さい坩堝は隔膜として作用すると同時に坩堝中の対流混合にも役立つ。 Ca^{45} を含む $CaO 2.7\%$ と $P_2O_5 7.3\%$ の混合物を両方の坩

場に入れ両者とも秤量し、 1000° に加熱する。電極を浸入し、希望の一定時間電解する。冷却し、系を再秤し、大きい坩堝をこわし融液を小さい坩堝から分離し、その中の含有量を秤る。陽極室の電解質と、陰極質の電解質の重量を知り、放射活性度により Ca の輸率に対する式に必要なデータを求める。系の全量における減量は Faraday's law による必要量より小さい。Ca の輸率は $1.02 \sim 1.06$ で、これは同様な融液の単純な陽イオンの条件を示す。

イオン説の見地からスラグの熱力学的性質 (C. A. 6263i)

V. A. Kozheuiov ; Fiz-Khim. Osnovy Proizvodstva Stali, Nauk S.S.S.R., Inst. Met. im , A.A.Baikova, Trudy 3-ei Konf. 1955, 413~22 (1957)

Ca, Mg, Mn, Si の陽イオン γ の溶液であるとスラグはいえる々この溶液において自由エネルギーは、単一組成のエネルギーと、組成のモル分率からの混合物のエネルギーによつて計算出来る。混合物のエネルギーは実験的に決定できる。FeO に対する活性係数はモル分率と熱力学的数値から計算し、測定できる。以前に他のものによつて計算された活性度は実験によつて見出された価で図解的に比較している。

SrO-Al₂O₃-CaO 三元系の溶融温度における平衡

(C. A. 6283g)

Franco Massazza 他1名; Ann. Chem. (Rome) 49, 1352~70 (1959)

Al(OH)₃, SrCO₃, CaCO₃ を粉碎し、溶融温度 ($1300 \sim 1600^{\circ}$) に長時間加熱して溶融する。反射、吸収を顕微鏡で観察した。一個の三元共晶点と12個の転移点を認めたこの観察の範囲で全組成において、SrOによつてCaOを置き換えると溶融温度は増大する。 $\alpha-4\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ の二元系は溶融する前に固溶体の $\beta-4\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ と $3\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ に分離する。三成分系では広範囲にわたり液体で平衡となる。

NbCl₅-FeCl₃-NaCl 系の熱的・張力的研究 (C. A. 6284h)

I. S. Morozov 他3名; Izvest Vysshikh Ucheb Zaoedenii,

Khim, i Khim, Tekhnol. 2, 485~9 (1959)

液体面の面積は NaCl , NbCl_5 , FeCl_3 , NaNbCl_6 , NaFeCl_4 の本来の結晶の附近である。max. m.p. は NaCl のピークに相当する近くに見出され、この他の組成の m.p. からはつきりと相違する。min. m.p. は $\text{NbCl}_5 - \text{FeCl}_3$ の近くにある。4相の平衡は次に示す点に決定した。(1) $J \rightleftharpoons \text{NaCl}_6 + \text{NaFeCl}_4 + \text{NbCl}_5$ が三元系の共晶点 (E_1) でその組成は 1.5NbCl_5 , 4.8FeCl_3 , 50.5NaCl のモル%で、約 148° , (2) $X \rightleftharpoons \text{NaFeCl}_4 + \text{FeCl}_3 + \text{NbCl}_5$ の三元系の共晶点 (E_2) の組成は 1.7NbCl_5 , 5.23FeCl_3 , 46.0NaCl のモル%で約 148° , (3) $X + \text{NaCl} \rightleftharpoons \text{NaFeCl}_4 + \text{NaNbCl}_6$ の三元系の共晶点の組成と温度は E_1 に一致する。

合体の線 $\text{NbCl}_5 - \text{NaFeCl}_4$ は準二次区分 $\text{NbCl}_5 - \text{NaFeCl}_4 - \text{NaCl}$ と $\text{NbCl}_5 - \text{NaFeCl}_4 - \text{FeCl}_3$ に図を区別する。 $130 \sim 320^\circ$ の温度間隔で $\text{NbCl}_5 \cdot \text{FeCl}_3$, NaCl のいろいろの混合物の蒸気圧を測定し、実験式、温度に対する圧の関係を述べた。

1030~1880°におけるMgOの熱伝導度 (C.A. 6286d)

J. S. McClelland 他1名; J. Am. Ceram. Soc. 43, 54 (1960)

1030-1880° のMgOの熱伝導度のデータを求め、次式で示した。

$$k = 18.8 / (T - 125) \quad T \text{は絶対温度}$$

ランタニド族を含む化合物の熱力学的性質 (C.A. 6290h)

P. G. Maslov 他1名; Izvest Vysshikh Ucheb. Zavedeni, Khim. Tekhnol. 2, 516~21 (1959)

25° における結晶状と溶液状のランタニド族を含む化合物の熱力学的性質を探究した。生成熱 ($-\Delta H_f^0$) 自由エネルギー (ΔZ_f^0) 平衡定数の対数 ($\log K_f$) エントロピー (S^0) の値を Sc, Y, Lu, Tm, Er, Ho, Dy, Gd, Sm, Nd, Pr, Ce, La のハロゲン化物について計算した。 25° におけるランタニド族の水和結晶 $X_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($X = \text{Y, Lu, Yb, Er, Ho, Dy, Tb, Gd, Eu, Sm, Nd, Pr, Ce, La}$), $X_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($X = \text{Nd, Pr, Ce}$), $\text{XCl}_3 \cdot m\text{NH}_3$ ($X = \text{Sm, Nd, Ce}$) の $-\Delta H_f^0$, ΔZ_f^0 , $\log K_f$, S^0 , 比熱 (C_p^0)

の計算に対する近似一般式を求めた。

電解質の伝導度の測定 (C. A. 6365 e)

W. S. Metcalf; J. Chem. Soc. 1959, 3654

50 サイクル/秒を用い電解質の伝導度測定用の正確な器械でホイストン橋を応用し、光沢のある短い白金線電極を用いた。3個の同形電極で、1対は他のものより接近させ同じガラス槽中に密封する。この修正によって2個の他の配置を対照した。

1200°以下の温度における窯業材料および金属材料の熱伝導度測定装置 (C. A. 7244 c)

W. H. Sutton; J. Am. Ceram. Soc., 43, 81~6 (1960)

1200°以下の温度で棒状試料の熱伝導度を測定する装置について述べる。精度は30~300°Cで1~3%, 300~1200°Cで3~10%である。

試料としてグラファイト, Al_2O_3 , ステンレススチールを用いて実験を行った。

X線により構造解析を連続的に行う装置および測定例 (C. A. 7245 g)

H. Warlimont; Z. Metallk. 50, 708~16 (1959)

X線像を連続的に記録することのできる装置について記述し、図によって説明する。この方法は格子変化、相転移、superstructureの形成および相分離のような種々の構造変化を伴う反応を追求するのに適当である。応用測定例および図の説明が行われている。

耐熱鋼の熱力学的性質測定用の自動熱量計 (C. A. 7251 g)

V. E. Lyusternik; Pribery i Tekh. Eksperimenta 1959, №4, 127~9

精度1%で50~1000°の温度範囲にわたり鋼鉄の熱容量、エンタルピー-同系体転移熱を測定するための装置の構造について述べる。これは、断熱真空熱量計であって、熱の連続供給装置と自動調節装置を備えている。

溶融鋼鉄の温度測定用ジルコン熱電対保護管 (C. A. 7251h)

P. Ya. Sorokin ; Ogneupory 24, 517~22 (1959)

熱電対用保護管の製造について述べる。0.25mmのスクリーンを通した ZrO_2 を1.5%のMgOと混じ、4%の耐火粘土を加えた水でぬらし、ペーストをつくる。これを円筒形に成型し2~3日空気乾燥し、ついで $105\sim 110^\circ$ で3~4時間乾燥する。最後に $1700\sim 1750^\circ$ で2時間焼結させる。炉内での冷却はゆるやかに行う。加熱中の収縮率は25~30%である。

高周波誘導炉用マグネサイトるつぼ (C. A. 7253f)

M. R. K. Rao 外2名 ; Natl. Met. Lab. Tech. J. 1, 28, 28~32 (1959)

高周波誘導炉の苛酷な使用条件に耐えうるマグネサイトるつぼを製造するための適当な組成および方法に関する研究を行う。組成、粒子の大きさ、焼成過程を適当に調節することが肝要である。

スピネル型構造をもつNi, Co, Mn酸化物の生成、構造および結合状態 (C. A. 7261c)

Leonid V. Azaroff ; Z. Krist. 112, 33~43 (1959)

異なつた量のNiおよびCoを含む9種のmanganitesの構造の中性子廻折による研究からNi原子はoctahedralの位置を占め、Co原子はスピネル型構造におけるtetrahedralの位置を占めるものと結論している。その生成過程の研究から、これらの化合物はきわめて化学量論的であることが示され、また結合型式に関しては次のように考えている。すなわち Ni^{++} はイオン結合的であり、 Ca^{++} も同様であるが、この場合にはその不飽和 dSp^2 または Sp^3 軌道を用いて共有結合をとることもある。 Mn^{+++} は dSp^2 と d^2Sp^3 との混合軌道を用いて共有結合を形成するが Mn^{++} はほとんどイオン結合をとる。Octahedral位置の Ni^{++} は同数の Mn^{++} と置換される。この構造模型は $(Co \cdot Mn) Nn_2O_4$ の正方対称性、Niを含む化合物の立法対称性およびこれらの酸化物の半導体的性質と一致している。

黒鉛の電気伝導度におよぼす化学処理の影響 (C. A. 7262b)

R. Bhattacharyya ; Indian J. Phys. 33, 407~9 (1959)

黒鉛に化学処理を行うとその電気伝導度が増加する。basal plane に沿う電導度は化学処理の結果著しく減少するが、これに直角の方向では増加を示す。すなわち化学処理により種々の結晶における basal plane に不規則な配列を生じ、したがって黒鉛結晶中に新しい欠陥が導入される。

アルミノ珪酸塩，硼珪酸塩，アルミノ硼珪酸塩ガラスの電気的性質 (C. A. 7262e)

A. A. Appen 他1名； Fiz. Tverdogo Tela 1, 1529~37 (1959)

電気伝導度， χ ， ϵ ， $\tan \delta$ および誘導損失の温度依存性，周波数依存性を組成の異なる種々のガラスについて調べた。

アルミノ珪酸塩ガラスでは $\tan \delta$ ， ϵ ， $\log \chi$ は Al_2O_3 含量とともに増加し，硼珪酸塩ガラスでは $Na_2O/B_2O_3 = 1$ の所で ϵ 曲線に極大値が認められる（硼酸異常現象）。 B_2O_3 と Al_2O_3 とを含む系では ϵ の極小値があらわれるがこの異常性は $\tan \delta$ と $\log \chi$ には，見出されない（Al-B-異常現象）。

硼珪カーバイドの電気的性質 (C. A. 7263b)

V. V. Aleksandrov 他4名； Fiz. Tverdogo Tela 1, 1587~91 (1957)

B_2SiC および $B_4Si_2C_3$ という2種の炭化物が 2000° で C ， H_3BO_3 および SiO_2 から製造することができる。（調合原料50~70Kg）工業生産物は灰色微結晶状であり， B_2SiC は純度92.47%， C および酸化物を含む。 $B_4Si_2C_3$ は純度94.28%で5.42%の $FeSi$ を含む。硼珪カーバイドは高抵抗体の製造に有用であると考えられる。

Fe, Cr, Mn と Si の二元合金の熱電気的性質 (C. A. 7263d)

V. A. Lipatova 他2名； Fiz. Khim. Osnovy Proizvodstva Stali, Akad. Nauk S.S.S.R., Inst. Met. im. A.A. Baikova, Trudy 3-ei Konf. 1955, 387~98

電解クロム，マンガ，armco 鉄と9.2% Si からなる合金を石英管中でガス

を吸引し、 100° でCuに対する熱起電力 δ を調べた。Fe-Si系について、Siの低濃度範囲では δ は負であり17% Siの点で0になる。

17~59% Siの範囲では正になるがその値は小さくSi含量にはほとんど関係しない。

Co, Fe, Mn, CrとCuとの二元合金融液の帯磁率

(C. A. 7265e)

Y. Nakagawa ; J. Phys. Soc. Japan 14, 1372~9 (1959)

帯磁率の測定を $800\sim 1600^{\circ}$ の範囲で測定した。Cu-Cr系をのぞいて熔融金属はすべての割合で溶解する。Cu-CoおよびCu-Feの透磁率はCurie-Weissの法則に従う。Curie常数は大略濃度に比例する。Cu-Co系の常磁性変態点はCoの濃度とともに単調に上昇するが、Cu-Fe系では極大値があらわれる。Curie-Weissの常磁性はCu高濃度のCu-Mn、およびCu-Cr系にのみあらわれる。Mn 50%以下、Cr 5%以下を含む合金は温度に無関係に常磁性を示す。

高温におけるガスの熱伝導度測定 (C. A. 7269h)

R. G. Vines ; J. Heat Transfer 82, 48~52 (1960)

空気, Ar, NおよびCO₂については 900° まで、水蒸気については 560° までの温度で各種気体の熱伝導度に関する実験結果を報告する。これらの結果を低温における測定値から関係式を用いて計算した値と比較し、単一気体ではよく一致するが混合ガスでは計算値からはずれることを示した。

酸化鉄の還元機構 (C. A. 7310h)

W. M. Mckewan ; Trans AIME 218, 2~6 (1960)

酸化鉄ペレットを0.07~0.97気圧、 $400\sim 1050^{\circ}$ の範囲で水素により還元した場合、単位面積あたりの還元速度は時間について一定であり、水素の分圧に比例する。活性化エネルギーは $400\sim 550^{\circ}$ の温度範囲で14.9 Kcal/mole、 $600\sim 1050^{\circ}$ で15.3 Kcal/moleである。

高温X線回折によるU-C系の研究 (C.A.7317d)

W. B. Wilson ; J. Am. Ceram. Soc. 43, 77~81 (1960)

UC—UC₂系を2200°までの温度で調べるために高温X線回折法を採用した。UC₂はCaC₂構造をもつが1820°でCaF₂構造に移転する。

U₂C₃は1840°で分解しUC₂とUCを生ずる。更に高温ではUC₂は分解してUCになる傾向を示すがこれはCOを生じてCが失われるためであると考えている。

クリオライト—アルミナ系融液におけるSodium aluminateの生成 (C.A.7317h)

L. I. Ivanova ; Izvest. Vysshikh Ucheb. Zavedenii
Tsvetnaya Met. 9, №1, 67~73 (1959)

NaAlO₂とクリオライトの間におこる反応機構に関して、ソ連アメリカおよびドイツで行われている研究を述べる。いずれの場合にも熱力学的計算が行われていないので $3\text{NaF} + 2\text{Al}_2\text{O}_3 = 3\text{NaAlO}_2 + \text{AlF}_3$ なる反応を調べ、NaF, AlF₃, Na₃AlF₆, Al₂O₃に対する熱容量, エンタルピー, 自由エネルギーを測定し, その値を報告する。

過塩素酸塩の示差熱分析

Ⅲ LiClO₄—NH₄ClO₄系 (C.A.7318d)

M. M. Markowitz 外1名 ; J. phys. Chem. 63, 1519~21 (1959)

C. A. 52. 19379g 参照, 相平衡図をえがき, 182°, LiClO₄ 6.95モル%の点に唯一の共融点が存在することをたしかめた。

NH₄ClO₄は239°で結晶転移を示したがこれはLiClO₄ 0~55モル%の範囲で認めることができた。

高温におけるFe-Si合金の熱伝導度 (C.A.7323b)

B. B. Kuprovskii 他1名 ; Fiz. Khim. Osnovy Proizvodstva
Stali, Akad. Nauk S.S.S.R., Inst. Met. in A. A. Baikova,
Trudy 3-li Konf. 1955, 370~86

軸方向に孔をあけた円板を試料として定常状態法によつて測定を行った。これらの円

板に発熱体を挿入し経線方向の温度分布の測定における最大誤差は7%である。98.8%までのSiを含む23種の試料の熱伝導度を100~900°にわたって測定し、その結果を図示する。

原子間相互作用のエネルギーと半導体の intrinsic conductance の温度依存性 (C.A. 7349c)

N. N. Sirota ; Sbornik Nauch. Trudov Moskov. Inst. Tsvetnoi Metal i Zolota 1957, №30, 117~34

半導体の種々の性質、すなわち比電導度とその温度係数、格子エネルギー構造型式、特性温度、融点の相互関係を既存の実験データに照して議論する。

低融点合金の製造装置およびその表面張力測定装置

(C.A. 1960 54, No 9 8157a)

P. P. Pugachevich ; Zhur. Fiz. Khim. 33 1880~2 (1959)

空気にさらさずに合金を製造し、その表面張力を測定する装置。この装置で 10^{-6} ~ 10^{-7} wt %の混合物又は不純物を±0.02%で決定でき、化学分析やスペクトル分析は不用であった。

高温液体金属用レベルゲージ (C.A. 8159e)

G. E. Turner ; U.S. At. Energy. Comm. NAA-SR-4195. 21pp (1959)

ナトリウムリアクター装置で用いる電磁気液体レベルゲージを研究開発された。液体ナトリウムに用いた場合400~900°Fで±1インチの精度があり、何ら検定の必要もなく、1000°Fで連続使用に耐える。このゲージは液体金属系を開ける事なく取換ができ、自動制御および自記記録に応用できる。

液体金属およびスラグ中の気体量並びに組成測定装置

(C.A. 8167a)

A. D. Zorin ; Stal' 19 805~6 (1959)

このガスサンプリング装置は水冷式の耐火物製の道通管からなり、これを炉に挿入し

て、直接ガス分析器と連結する。

腐蝕性気体の圧力測定用マノメーター (C.A. 8167g)

R. Kh. Burshtein and D.L. Kondrashov.; Zhur. Fiz. Khim
33 1653~4 (1959)

Pirani type のマノメーターで 2μ の厚さのガラスコーティングをした銅線を吊したもの。吸着量の研究に C I 圧の測定用として用いられた。

数ヶ月一定の値を示した。

熱電対 (C.A. 8178e)

G.V. Samsonov, P.S. Kislyi and V.S. Sinefnikova ;
U.S.S.R. 123331. Oct. 23, 1959.

熔融金属の温度測定に適した熱電対で、チューブの形をした電極の中に棒型のもう一つの電極が入っている。

電極の内部のものは多孔質の黒鉛で外部のものは Mo である。

アルミノシリケートの電気的性質 (C.A. 8183)

V.A. Ioffe ; Silika Tech. 10 599~600 (1959)

電場内のイオン移動は石英、ベリル、ガラスなどにおける電流通過を意味する。イオン移動と並行して電子による移動も考えねばならない。例えば NaAl シリケートガラスでは dielec. loss と分極現象がおこり、これは結晶や、ガラスを照射したときできるカラーセンターと同じ現象を来す。長文につき略。

NiF_2 の反磁性 (C.A. 8191h)

R.A. Aliknanov ; Zhur. Eksptl. i Teoret. Fiz. 37
1145 (1959)

中性子回折を用いて NiF_2 を液体水素の温度で調べた。試料は三水和物を 1000° で HF ガスと数時間加熱して得た。これは黄色の固体である。 NiF_2 は MnF_2 , FeF_2 , CoF_2 とは異なった磁気構造をしている。

四塩化チタンの蒸気圧および沸点 (C.A. 8194)

F. Philips Pike and Clifford T. Foster, Jr ; J. Chem. Eng. Data. 4 305 (1959)

TiCl₄ の蒸気圧Pが90°から142°の範囲で調べられ、±0.1°の範囲で
 $\log_{10} P_{\text{mmHg}} = 6.79094 - \left[\frac{1348.56}{(t^{\circ}\text{C} + 208.0)} \right]$ に従うことが示された。普通のb. pは1364°であった。蒸発潜熱は20°で10.16, 25°で10.06, 30°Cで9.95, 50°で9.62, 100°で8.82, 1364°で8.28 Kcal/moleであった。

ラジオアイソトープを用いた溶融金属と溶融塩の間のイオン交換反応の研究 (C.A. 8226e)

Yu. V. Baimakov and N. S. Nikitenko ; Trudy chetvertogo Soveshaniya po Elektrokhimii, moscow, 1956 329 (Pub. 1959)

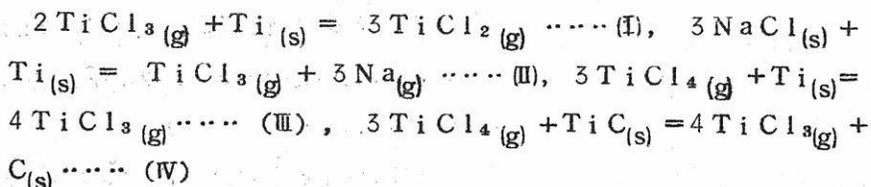
放射性のZnをZn⁶⁵Cl₂として溶融したZnCl₂に加えZn⁶⁵の塩からZn金属の移動を研究した。V型の石英管を用い金属と塩を別々に溶融させ、適当な温度になったとき直ちに混合した。交換に必要な時間はほんの2~3秒であった。

低級塩化チタンを含む高温平衡

(C.A. 8235)

Phillipp Gross and D. L. Levi ; Congr. intern. Chim. Pure et appl. 16^e Paris 1957, Mem, Sect. Chim. minerale, . 627 (Pub. 1958) (in English)

次の反応の平衡が求められた。



I, III, IV式のデータは移動法で求められた。精製したArガスをキャリアガスとして用いた。反応IIのデータは毛管-容器を用いて得た。II, III, IVのデータ

—は $TiCl_3$ 蒸気の自由エネルギーとして 780° で -218.7 Kcal, 950° で -235.8 Kcal, 1135° で -255.0 Kcal を与えた。 $TiCl_3$ に関して得られた生成熱は -129.1 Kcal で, $TiCl_2$ に対しては -56.4 Kcal. $TiCl_3$ に対する標準エントロピーは 74.1 e.u. $TiCl_2$ の蒸気圧は

$$2.303RT \log P = -61,700 + 3.52T \quad (P \text{ in atm}).$$

金属 Zr による ZrI_4 蒸気の還元機構 (C.A. 8247)

F. I. Busol ; Zhur. Fiz. Khim. 33 799 (1959)

ZrI_4 を Zr で $300 \sim 530^\circ$, $10 \sim 250$ mm 減圧下で還元すると ZrI_3 のみが得られ ZrI_2 は得られなかった。 ZrI_3 の Zr 金属上の析出速度は温度の函数になった。活性化エネルギーは 21000 cal/mole.

$NdCl_3 - MgCl_2 - KCl$ 系の熱分析 (C.A. 8259)

I. S. Morozov, V. I. Ionov 他1名 ; Zhur. Neorg. Khim.

4 1457 (1959)

$KCl - MgCl_2$ 系に $2KCl \cdot MgCl_2$ の化合物の存在が示されている。

ナトリウムとコバルトの塩化物および硫酸塩の四成分系

(C.A. 8259)

P. I. Fedorov and K. A. Bol'shakov ; Zhur. Neorg. Khim.

4 892 (1959)

$Na \cdot Co_{11}Cl \cdot SO_4$ 系が熱分析により調べられた。この系は不可逆型である。

$NaCl - CoSO_4$ 系では $NaCl - CoSO_4$ 系では $NaCl \cdot ZCoSO_4$ が生成され、これは安定な化合物である。

リチウム、マグネシウム、カルシウムのフッ化物系状態図

(C.A. 8259)

V. T. Berezhnaya and G. A. Bukhalova, Zhur. Neorg. Khim.

4 902 (1959)

$Li \cdot Mg \cdot Ca // F$ 系が Visual. Polythermal 分析で研究された。

四成分の共融点は 676° で(CaF_2 18, Li_2F_2 47, MgF_2 35%)であった。

リチウム, ナトリウム, カルシウムのフッ化物系状態図 (C.A. 8259g)

G. A. Bukhalova, K. Sulaimankulov 他1名; Zhur. Neorg. Khim. 4 1138 (1959)

$\text{Li}, \text{Na}, \text{K} // \text{F}$ 系の状態図がVisual-Polythermal 法によって決定された。共融点は 607° で(Na_2F_2 33.5, Li_2F_2 46.5, CaF_2 20%)である。

ナトリウム, カドミウム, 鉛の各臭化物系状態図 (C.A. 8259i)

I. I. Il'yasov, G. G. Shchemeleva, A. G. Bergman; Zhur. Neorg. Khim. 4 906 (1959)

$\text{Na}, \text{Cd}, \text{Pb} // \text{Br}$ 系が研究され, その共融点は 280° である。(14% Na_2Br_2 , 15% CdBr_2 , 71% PbBr_2)

化合物は何ら生成されなかった。

リチウム, ナトリウム, カリウムの各硫酸塩系状態図 (C.A. 8259h)

E. K. Akopov and A. G. Bergman; Zhur. Neorg. Khim. 4 1146 (1959)

$\text{Li}, \text{Na}, \text{K} // \text{SO}_4^{--}$ 系がVisual polythermal 法によって決定された。この系の $\frac{2}{3}$ が研究された。

ナトリウム, カリウム, カドミウムの臭化物系状態図 (C.A. 8260a)

I. I. Il'yasov, V. N. Mirsoyapov, and Yu. V. Korotkov.; Zhur. Neorg. Khim. 4 909 (1959)

$\text{Na}, \text{K}, \text{Cd} // \text{Br}$ の状態図は三つの結晶部, CdBr_2 , KBr ; CdBr_2 と

固容体部〔Na, K〕Brからなっている。後者は550°以下の系では分解する。転移点311°(10.5%Na₂Br₂, 26%K₂Br₂, 63.5%CdBr₂)を共融点297°がある。KBr・CdBr₂の化合物が存在し、354°で溶融する。

リチウム, マグネシウム, バリウムのフッ化物状態図

(C.A. 8260b)

G. A. Bukhalova and V. T. Berezhnaya : Zhur. Neorg. Khim. 4 1141 (1959)

この状態図には, 2MgF₂・BaF₂, Li₂F₂・2BaF₂, BaF₂, およびLi₂F₂とMgF₂の固容体の領域が存在する。この固溶体に15%のBaF₂を加えるとそれぞれの成分に分解する。2つの共融点(654°; Li₂F₂ 35, MgF₂ 35, BaF₂ 30%と748°; Li₂F₂ 17, MgF₂ 29, BaF₂ 54%)と転移点(741°; Li₂F₂ 25, MgF₂ 46.5, BaF₂ 28.5%)がある。

フッ化ベリリウムの生成エンタルピー (C.A. 8263)

V. P. Kolesov, M. M. Popov, and S. M. Skuratov. ; Zhur. Neorg. Khim. 4 1233 (1959)

$$\text{BeO} + 2\text{HF} (\text{soln}) \rightarrow \text{BeF}_2 (2\text{soln}) + \text{H}_2\text{O}; \text{BeF}_2 (2\text{crystn}) + \text{HF}_{\text{soln}} (3400\text{HF} \cdot 1301\text{H}_2\text{O}) = \text{BeF}_2_{\text{soln}} (\text{BeF}_2 \cdot 3400\text{HF} \cdot 1302\text{H}_2\text{O})$$
の反応のエンタルピーの実験値からBeF₂結晶のエンタルピーを算出し, -241.2 ± 0.8 Kcal/moleを得た。

C₂F₄, C₂F₃Cl, C₂F₂Cl₂のイオン化ポテンシャルとC₂F₄からのCF₂⁺の見かけ上のポテンシャル (C.A. 8270)

John L. Margrave ; J. Chem. Phys. 31 1432 (1959)

質量分析を使用してC₂F₄⁺, CF₂⁺(C₂F₄から), C₂F₃Cl⁺(C₂F₃Clから), C₂F₂Cl₂⁺(C₂F₂Cl₂), C₂Cl₄(C₂Cl₄から)の見かけ上のポテンシャルが測定される。もし, 生成されたこれらのイオンがすべて基底状態の電子及び振動状態にあるとすれば, これらのポテンシャルはイオン化ポテンシャルに等しい。CF₂⁺の見かけ上のポテンシャルがイオン化ポテンシャル, 生成熱, CF₂の結合エ

エネルギーを議論するのに用いられた。

炭酸ナトリウムの電気伝導の性質 (C. A. 8365)

S. F. Pol'guev ; Zhur. Fiz. Khim. 33 1808 (1959)

固体の Na_2CO_3 中の Na^+ の輸率は $400\sim 650^\circ$ で0.90から1.0である。電解中に得られるガス状物質の収量は $400\sim 750^\circ$ で89.5~101%である。 600°C 以上では固体 Na_2CO_3 は完全にイオン性で、この温度以下では電子伝導も認められたがこれは不純物によるものである。

熔融 $\text{FeO}-\text{MnO}-\text{SiO}_2$ 系の電気化学的性質 (C. A. 8365)

Donald A. Dukelow and Gerhard Derge. ; Trans. AIME 218 136 (1960)

$\text{FeO}-\text{MnO}-\text{SiO}_2$ 系の性質がFeのつぼ中のこの系の電流効率を測定することにより研究された。Fe電極が用いられ電流効率は100%以下であった。これは正孔による電気伝導のあることを示している。MnOおよび SiO_2 濃度が高くなるとこの正孔による電気伝導もイオン伝導も小さくなった。陰極析出物はFeのみであった。16の参考文献あり。

熔融酸化物の電極反応 (C. A. 8365)

O. A. Esin : Trudy Chetvertogo Soveshchaniya po Elektrokimii moscow 1956, 311 (Pub 1959)

$\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{MnO}-\text{FeO}-\text{SiO}_2$, $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 系の熔融電解の研究に熔融金属合金が用いられた。 $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系を除き、他の系では陰陽両極においてファラデーの法則が成立した。 $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系は半導体の性質を示した。又 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系や $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系も研究された。*

熔融塩における見かけ上の過電圧 (C. A. 8366)

R. Piontelli, G. sternheim他2名; Trudy Chetvertogo Soveshchaniya po Elektrokimii, Moscow 1956 323 (Pub 1959)

溶融ハロゲン化アルカリ金属の電解用電解槽が例示されている。550~750°においてNaCl-KCl中のMg-MgCl₂およびNi-NiCl₂の過電圧曲線が与えられている。

単味の溶融電解質中の輸率 (C.A. 8366)

O. A. Esin, G. A. Teterin 他1名; Zhur, Fiz., Khim, 33
1887 (1959)

輸率の測定にSundheim法 (C. A. 51 3243 g) が用いられている。これは溶融塩中の測定に適していることが示された。

溶融電解質のポーラログラフイ

N. G. Chovnyk.; Trudy. Chetvertogo Soveshihaniga po
Elektrokhimii, moscow 1956 358 (Pub. 1959)

既に報告された (C and Pel'kis, C. A. 35 3530) 装置と固体の極微少電極, Agの照合電極を用いて, 650°におけるKCl-NaCl中の0.54% CdCl₂系, 352°におけるZnSO₄-KCl-NaCl中の0.025% AgCl系, 238°におけるAlBr₃-NaCl中の0.01 CuCl系, AlBr-NaCl系に溶解した各0.04%のCoCl₂, PbBr₂, CdCl₂混合物のポーラログラフイが研究された。電圧を順次上昇させて行くと, 正規のポーラロ波つまりその濃度に比例した拡散電流が得られた。イルコピッチ式を応用することが試みられた

溶融NaCl-KCl系中の懸濁状の鉛陰極におけるガレナイトの還元機序 (C.A. 8368)

I. T. Gul'din and A. V. Buzhinskoya; Trudy Chetvertogo
Soveshchaniya po Elektrokhimii, moscow 1956 352 (Pub.
1959)

KCl-NaCl中にサスペンドした浴から溶融Pb陰極にgaleniteが還元された。Na₂Sが存在すると陰極でPbイオンが放電した。

PbS上のNa₂Sに対して0.58 V, PbS上のNaClに対して1.88 V Pb上のNaClに対して3.04 Vの分解電圧から与えられた。

NaCl 又は KCl と BaCl₂ の錯塩 (C. A. 8402)

R. P. Shukla and G. K. L. Rao.; Saugar Univ, J. 7 467 Pt II. Sect. A, 44 (1958)

三成分系における BaCl₂ のパラコアを NaCl (又は KCl) の μ mole/BaCl₂ の μ mole に対して点綴すれば, 常に錯化合物が生成されることが見出される。このピークが得られるがこれは KCl (又は NaCl) : BaCl の 4 : 1, 3 : 1, 2 : 1, 3 : 2, 2 : 3, 1 : 1, および 1 : 2 に相当するものであろう。

カルシウム, ストロンチウム, バリウム製造のアルミノテルミット法の熱力学 (C. A. 8514h)

V. V. Zhukovetskii; Trudy. severo-kavkaz. Gornomet. Inst. 1957 №15, 210.

$6\text{CaO} + 2\text{Al} \rightarrow 3\text{Ca} + 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ によって計算される Al 量以上の過剰の Al は $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ と反応し, CaO の収量を増加させる反応器中の Ca の蒸気圧 (mmHg) と $-\log K_p$ は, 1450°K で 0.65 ± 0.03 , 9.2041; 1486°K で 0.99 ± 0.05 , 8.6582; 1521°K で 1.50 ± 0.04 , 8.1166 であつた。これらのデータから 1486°K において $\Delta H^\circ = 155158 \text{ cal}$, $\Delta F^\circ = 58799 \text{ cal}$, $\Delta S^\circ = 64.86 \text{ cal/degree}$ が得られる。同様にして反応 $4\text{BaO} + 2\text{Al} = 3\text{Ba} + \text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の定数が決められた。蒸気圧および $-\log K_p$ は, 1438°K で 10.91 ± 0.15 , 5.5296; 1463°K で 13.75 ± 0.38 , 5.2293;

1487°K で 17.02 ± 0.60 , 4.9494 であつた。1463°K において, $\Delta H^\circ = 116; 107 \text{ cal}$, $\Delta F^\circ = 35008 \text{ cal}$, $\Delta S^\circ = 55.43 \text{ cal/degree}$.

$4\text{SrO} + 2\text{Al} \rightarrow 3\text{Sr} + \text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ に対しても同様に, 蒸気圧および $-\log K_p$ は, 1438°K で 7.06 ± 0.48 , 6.0960, 1463°K で 9.12 ± 0.64 , 5.762; 1487°K で 11.17 ± 0.43 , 5.4981, $\Delta H^\circ = 119864 \text{ cal}$, $\Delta F^\circ = 28577 \text{ cal}$, $\Delta S^\circ = 55.56 \text{ cal/degree}$ at 1463°K.

砒化物の熱加水分解的分析装置 (C. A. 9374)

John G. Surak 他3名; Anal. Chem. 32 117~19 (1960)

装置は溶融物に Ni 反応室を持ち, 出口と入口には反応室に銀はんだ付けした Cu

凝縮器を持つ12インチのヘビデュティ・チューブ炉と蒸気発生器より出来ている。又補助のチューブ炉が蒸気を予め加熱するため使われた。試料は U_3O_8 又は V_2O_5 を附活剤としてNiボート中で 1000° に加熱した。生成HFは受器に集められ、フェノール・フタレインを使用したアルカリ滴定かソロンを使った光電分光分析で定量された。この装置は弗硅酸中の弗素の定量に効果的であり、安値に出来る。

顕微鏡装置を使う溶融物中の結晶生長の観察と 2300° 液温の測定 (C.A. 9384)

G. Cavaliev ; Am. Chem. Soc. Bull. 39, 142~4 (1960)

溶融物を電流により加熱されたヘーパーピン型のPt又はMo線の上に、毛管効果を使って置いた。溶融状態が顕微鏡で調べられ、その温度は熱電対を使って測定された。

液体金属の熱移動 (C.A. 9388)

S. S. Kutateladze 他2名; Soviet J. At. Energy 4 422 (1958)

固体表面と流れている液体金属の間の熱移動に関するソビエトと他の研究者の成果のレビューである。30例。

レトルトと炉中の溶融鋼の連続的な温度測定 (C.A. 9391)

P. y a. Sovokin ; Metallurg 4 №12, 19~21 (1959)

液体鋼温度の連続測定が、 ZrO_2 の熱電対先端部保護管の進歩により可能になった。保護管は予熱せずに金属中に挿入しても破れたりしないし、厚さ $3mm$ であるため内部温度を示すのに60~70秒も要しない。誘導炉、レトルト、酸性開放炉の挿入位置、その他が述べてある^(*)。

高圧、高温時の溶液とその蒸気の密度の測定 (C.A. 9411)

A. P. Gritsenko ; Zavodskaya Lab. 24 188~9 (1958)

溶液と、その蒸気の密度の測定法が述べてある。この測定法は特にガスと凝縮系の時に都合がよい。又、レンズ位置には無関係である。きれいな石英繊維かタンゲステン又はモリブデン線から出来ている高感度のらせんスプリングを使った塩基性物の吸着秤が使用された。吸着剤をスプリングからぶら下げ吸着の過程がスプリングの伸びから決定

Khim. Nauk. 1959 , 1699~704.

$\text{KCaCl}_3 - \text{RbCaCl}_3 - \text{KCl}$ と $\text{KCaCl}_3 - \text{RbCaCl}_3 - \text{CaCl}_2$ 系が $620 \sim 760^\circ$ で研究された。与えられた温度，成分に於ける溶融物の結晶定数， D のうち残存する定数は固相の量に無関係である。この事より KCaCl_3 と RbCaCl_3 なる化合物が同形である事がわかる。 RbCaCl_3 に対する D の値は KCaCl_3 の結晶と溶融物中への RbCaCl_3 の分配より決められ，その温度変化により KCaCl_3 の解離の割合が $\text{KCl} - \text{KCaCl}_3$ と $\text{CaCl}_2 - \text{KCaCl}_3$ 系で異り，その違いが第2物質の性質の相違より生じる事が解つた。 KCaCl_3 の解離の割合が両方の系で異つた温度で計算された。

或る種のアルカリ・ハロゲン化物の比熱の計算 (C.A. 9479)

Clark Oliphant ; Phys. Rev. 115, 296~7 (1959)

LiF , KCl , KI の比熱が計算された。(Houston C.A. 42 4417d) その結果を理論と他の計算とか実験結果と比較した。Bijl の方法での (C.A. 51 11836 e) 図の点綴は中間域の挙動に敏感である。

$\text{PbBr}_2 - \text{KBr}$ 系溶融塩溶液の熱力学的性質 (C.A. 9473)

M. F. Lantratov 他1名; Zhur, Neorg, Khim, 4 1153~8 (1959)

方法が乾燥 Br 蒸気で飽和させた薄い壁のグラファイトチューブで出来た Br の可逆電極の製法から述べてある。(グラファイト) $\text{Pb} / \text{PbBr}_2 (N_1) + \text{KBr} (N_2) / \text{Br}_2$ (グラファイト) 電池の起電力は $N_1 = 0.2 \sim 1.0$ で $380 \sim 590^\circ$ で測定された。温度は直線的に変えている。下記の部分熱力学函数が 589° と 539° で溶液の両成分共計算された; 分子等圧等温ポテンシャル混合の積分熱，理想値からの負のずれは溶融した $\text{PbBr}_2 - \text{KBr}$ 溶液中の Pb イオンの錯塩によるものである。混合の最大熱は 7460 cal/g.mole である。(*)

絶縁性結晶の高温熱伝導度; 融点との関係 (C.A. 9479)

Robert W. Keyes ; Phys. Rev. 115 564~7 (1959)

Lindemann の溶融則 (C.A. 4 2593) が熱伝導式 (Phys. Chem.

Solids. 3 155 (1957) から弾性定数を除くために使われた。熱伝導度は比重、原子量、融点の函数である。^(*)

放射性物質の新しい使用法；炉の気流検査 (C. A. 9653)

C. O. Reiser 他1名；J. Metals 12, 234~5 (1960)

K⁸⁵ を使った簡単な装置を熱処理炉の運転時使った。K⁸⁵ は100m. c. の量を炉の中へ流す加熱した清浄なガスに加えた。ガス試料は低密度ポンプで連続的に引き、ガスの流れを1分ごとにバルブの間に止め計数量を読む。K⁸⁵ は不活性で物理的に無害^(*)であり、半減期も適当で、 β 粒子のエネルギーも適当でありその上非常に経済的である。

金属と鋳滓間の相互作用の動力学的研究に対する交流分極法の使用

(C. A. 9653)

Yu. P. Nikitin 他1名；Izvest Vysshikh Ucheb. Zavedenii, Chevnaya Met. 2, 169, 3~14 (1959)

熔融金属と鋳滓間の相互作用の動的性質を調べるのに交流分極法の使用が調べられた。脱炭素、脱硫黄、脱磷酸の過程が物質の電子受授の2つの電気化学反応の結果から考察された。

$\text{Fe}_{\text{金属}} - 2e = \text{Fe}_{\text{鋳滓}}^{++}$ の反応が、金属と鋳滓間の反応の殆んどの場合に基本的な段階であるとして選ばれた。金属中へのFeイオンの拡散の活性化エネルギーは20 Kcal/gr atom であり、鋳滓のそれは27 cal/gr atom であつた。^(*)

塩素の unodic 放電によるグラファイト電極の分極 (C. A. 9554)

O. S. Ksenzhek 他1名 Trudy chetvertogo Soveshchaniya Elektrokhim Moscow 1956 823-6 (pub 1959)

グラファイト陰極使用上の構造的な影響が非定常分極法により調べられた。上質のグラファイトの緻密な陰極は、比表面積0.8~1.5 m²/g であつた。粗製グラファイトでは2.5~6 m²/g かそれ以上である。Cl 放電に対する交換電流は実効表面に対して約5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ であり、Tafel の常数bは約0.15 であつた。実効表面の厚さ(1-8 mm) と分極曲線の性質の両者は、ポロシティによつて決まる。例えグラファイト上へのCl 放電に依る活性化エネルギーが約11 Kcal であつても、ポロシティ効果は殆んど

の場合、実際に現われる値の8 Kcal に減ずる。*)

電極過程に於ける金属溶融塩平衡の役割 (C.A. 9555)

L. N. Antipin ; Trudy chetvertogo Soveshchaniya Elektrokhim, Moscow 1956 345~7 (pub 1959)

不均衡な平衡の存在下で金属とその溶融塩を溶解している金属に対して、その低い電荷状態の化合物と原子的な要素(金属霧と呼ばれている)の両者を生じる様にした。純粋塩の陽極電流密度は増加するので、次の2つの過程が連続的に起つた。 $M^{2+} + C^{-} \rightarrow M^{+}$, $M^{+} + C^{-} \rightarrow M$.

溶融NaCl, PbCl₂ その他の分極曲線の解析結果は金属が溶融物に加えられた時、この2つの過程は1つに圧縮される事を示した。

Al₂O₃ クリオライトの電解が如何に金属の溶解時、最初の飽和の程度が陽極電流効果に影響するかという例として示してある。

純粋金属の或る種の機械的性質の比較 (C.A. 9658)

P. A. Klyncharov ; Inzhener.-Fiz. Zhur., Akad. Nauk Beloruss. S. S. R. 2 № 3, 73~7 (1959)

金属の原子間結合強度の色々な特徴を解析し比較すると、金属の性質が著しく異つてゐるにも拘らず、その内、いくらかは異つた金属に対する値が余り異ならない事が解つた。37の金属が、そのm. p. 其の他に從つて301°KなるmpのCsから、3650°Kなるm. p. のW迄表にのせてある。又昇華の熱はm. p. に直接的に比例する事が解つた。 $Q_s \sim 0.05554 T_{melt}$ の比較的低い融点の金属(1-IIIグループ)は T_{melt} の変化の法則が高融点金属(IV-VII)と異つてゐる事が解つた。又原子番号の増加とm. p. に関係させて性質の変化をグラフで示した。

金属-ガス型の2成分系に於ける拡散反応 (C.A. 9659)

V. I. Arkharov 他1名: Fiz. Metal, i Metalloved., Akad. Nauk S. S. S. R. 8, 452~4 (1959)

硫黄とTiからNiに至るIVグループの二成分系の拡散反応の研究結果が挙げられてゐる。遷移金属-S系はすべて拡散機構が同じであつた。金属の表面に多孔質の層が出

来る。X線で調べると外皮は互に強く結合した1又は2層より出来ていた。温度、焼成時間、Sの蒸気圧、等が同じ条件の下では、 $Ti-S \rightarrow Ni-S$ へと移って行くに従って、スケール生長の割合は増加するが、 $Co-S$ 系では他の系よりもスケール生長の割合が幾らか低い。^(*)

固体と液体金属相の間の反応 (C. A. 9661)

H. Winterhager 他1名; Metal 14 93~8 (1960)

Ag, As-Sn, Cu-Sn合金のアマルガム化が研究され、Ag-Hg, Ag-Sn-Hg, Cu-Sn-Hg系の相図が得られた。又格子定数がCuHg-CuとCuHg-Hgの平衡より決められた。定数の値はSn含量が増加するに従って両系共増加する。これらの結果はCuHg結晶へのSnの溶解性を明らかにした。Ag-Sn合金とHgの反応に比較して、Snの富んだCu合金は二次的なCu-Sn相に劈開を生じることが異なるだけである。常温ではCu・アマルガムと液体Snアマルガムの間で反応が生ずる。HgのないCu-Sn合金は η 相の組成に当たるところに出来る。

高温に於ける金属と耐火性酸化物の化学的な相互作用と非金属物質流加の影響 (C. A. 10256)

W. J. Kramers 他1名; Congr. intern. chim. pure et appl., 16^e, paris 1957, Mem. Sect. chim. Minerale 659~66 (pub. 1958)

高温に於ける金属酸化物と金属の反応の特有な効果が議論されている。Th系を顕微鏡で調べると連続的な金属の網目構造を作る為に過剰金属の異常な分配が見られる。少量のNbとAlは TaO_2 のルチル型を安定にする。特殊な効果は金属の酸素に対する親和力に相異がある時、重要になって来る。Th O_2 成分は相互作用からTiがm. p. 以上で酸化されるのを防ぐ為に使われた。高温に於いて生じるいくつかの構造変化は有用な耐火物の製作に有効に使えるだろう。

臭化クロム【III】の蒸発。臭化クロム【IV】の存在 (C. A. 10435g)

Rodney J. Sime 他1名; J. Am. Chem. Soc., 82, 93~6 (1960)

流出、蒸発、隔膜圧力計法等により $CrBr_3$ の蒸発の実験をすることによって、

$\text{CrBr}_3(\text{s}) = \text{CrBr}_3(\text{g})$ と $\text{CrBr}_3(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{Br}_2(\text{g}) = \text{CrBr}_4(\text{g})$ の平衡関係を調べた。 CrBr_3 の蒸気圧は $708 \sim 1068^\circ\text{K}$ の範囲で $\log p_{\text{mm}} = 12.380/T + 1.282$, $\Delta F^\circ = 56,610 - 4450T$ (標準状態1気圧) である。反応 I に対しては $706 \sim 866^\circ\text{K}$ の範囲では $\Delta F^\circ = 36,400 - 278T$ である。

流出回転法による FeCl_2 , FeBr_2 , FeI_2 の蒸気圧の測定 (C. A. 10436a)

R. J. Sime 他1名; J. Phys. Chem. 64, 86~9 (1960)

C. A. 51, 10205a を見よ。 $\log P_{\text{mm}} = (-A/T) + B$ 式中の A, B および ΔH° (Kcal/mol), ΔS° (cal/mol-degree) の値はそれぞれの化合物について次のようである。 FeCl_2 , 9,890, 11.10, 45.3, 37.6; FeBr_2 , 10,220, 11.95, 46.7, 41.5; FeI_2 , 960, 11.82, 44.7, 40.9。

3つのハロゲン化アルカリの融点におよぼす圧力の影響 (C. A. 10439b)

Sydney P. Clark, Jr. J. Chem. Phys. 31, 1526~31 (1959)

Birch ら (C. A. 52, 14243g) が述べている装置を用いることによつて 25,000 パールまで、また自製の装置で 1,300 パールまで、塩化アルカリとハロゲン化ナトリウムの融点曲線を求めた。結果は Simon 式 $(P - P_0) = A \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^C - 1 \right]$ にあてはめることができる。 T_0 は圧 P_0 における融点、A と C は補正項である。低圧における融点曲線の勾配と溶融による体積とエントロピーとの変化に対するデータとの比較はいくらか不一致を示した。

高温における黒鉛の引張りに対する抵抗 (C. A. 10443a)

H. E. Martens 他2名; M'ém. sci. rev. m'et. 56, 721~30 (1959)

6つの黒鉛試料の引張り抵抗をヘリウム気流中で $2200 \sim 2750^\circ$ の範囲で測定した。いくつかの可塑性が $2,500^\circ$ でみられ、この温度における引張り抵抗は室温における抵抗の約2倍である。すべての試料は $2.5 \times 10^{-5} - 2.0 \times 10^{-5} / \text{sec}$ の変形速度で、 2100° ではもろくなることがみつかつた。5と20%の伸びが 2500° と 2750° でそれぞれ測定された。伸びは15%まで密度を減少させる。引張りに対する抵抗と伸び

は粒子の配向による。

金属中に塩類の溶解 (C. A. 10460d)

S. J. Yosim 他1名; U. S. At. Energy Comm. NAA-SR-3940
15pp. (1959)

金属に対するそれら金属の塩化物の溶解度を測定した。研究した系はBi, Hg, Pb, Cd, Zn, Sn, In, Ag, Cu等にそれらの塩化物である, BiCl₃とHgCl₂は最もよく溶けることがわかった。778°でBiCl₃はBiに完全にまざる。PbCl₂は1000°でわずかに溶けた。ところが他の塩はそれらの金属に不溶解であった。実験はそれら自身のハロゲン化物とは別の塩は溶解しないことを示した。熱力学的計算は溶けない塩の溶解は次第に金属に溶けるところの金属のハロゲン化物をつくるための酸化還元反応によることを示す。BiCl₃はBiClとしてBi金属中に溶けることを示した。

溶融塩中の放射性イオンの電気泳動

アイソトープの分離に応用 (C. A. 10461c)

Harirao Jeevan Arnikar; Ann. Phys. [13], 4, 1291~339
(1959)

溶融硝酸アルカリ中でのいろいろなイオンの移動度を系統的に測定した。イオンの定量のための試験は放射性アイソトープを用いることによつて容易となつた。イオンは直径が小さくなるに従つて早く泳動した。けれどもいくつかの規則からの例外もあつた。電場のない溶融塩中のイオンの拡散の研究は拡散係数に移動度を関連させるアインシュタインの式をほぼ認めた。

LiF-KF共融混合物中におけるいろいろな金属塩化物の凝固点1降下の測定 (C. A. 10461e)

Christiane Bourlange 他1名; Compt. rend. 249, 2170~1
(1959)

LiF-KF 1:1共融混合物(I) (融点484°) 中でPt熱電対を用いてBaF₂とSrF₂についての凝固点降下の測定はIの溶融熱2930 cal/mol, cryoscopic

const 164 を与えた。NaF, CaF₂, KCl での降下は大へん小さく, I とのまざった結晶の生成を示した。稀釈による降下の極限值では CsCl は完全に解離していることを示した。しかし AgCl, TiCl, ZnCl₂, CdCl₂, MnCl₂, ThCl₄ 等はそうでなかった。

起電力の測定による溶融 KNO₃ 中の AgNO₃ と KCl の稀薄溶液の熱力学 III.

活量係数の温度による変化 (C. A. 10463 d)

J. Braunstein 外 1 名; J. Phys. Chem. 64, 10~13 (1960)

AgNO₃ の活動度は溶融点濃淡電池 Ag | KNO₃ - AgNO₃ || KNO₃ - AgNO₃ - KCl | Ag 中で 385, 402, 423° で Ag⁺ と Cl⁻ イオンの稀薄溶液について測定された。溶液中の KCl は AgNO₃ の活量係数を低くする。その低下は Cl⁻ イオンの濃度が増したり, Ag⁺ イオンの濃度が小さくなると大きい。^(*)

三塩化ルテニウムの解離圧 (C. A. 10485 c)

W. E. Bell 他 2 名; J. Phys. Chem. 64, 145~6 (1960)

解離圧は $\log P_{Cl_2} = -9005/T - 1.510 \log T + 12.61$ の式で与えられる。1/T 対 log P のグラフの勾配と ΔC_p の推定値 4.5 cal/mole-degree から Ru(s) + 3/2 Cl₂(g) = RuCl₃(s) に対し ΔH_{1020K}⁰ = -5.72 Kcal/mole, ΔH₂₉₈⁰ = 60.5 Kcal/mole の値が得られた。RuCl₃(s) の S₂₉₈⁰ は 30.5 e. u. と計算された。そして解離圧は 853° で 1 気圧となると計算された。他の Ru の塩化物は Cl の圧が 1 気圧になるまで安定な凝縮相として存在しないようである。

高温における弗化ナトリウム-弗化ルビジウム系の部分モル熱含量と熱容量 (C. A. 10489 g)

George E. Walden; Univ. Microfilms, L. C. Card 46 Mic 60-285, 104 pp.

記事なし。

カルシウム，ガリウム，インジウム，タリウム化合物の熱力学的特性 (C. A. 10491e)

P. G. Maslov ; Zhur. Obschcei Khim. 29, 1413~23 (1959)

C. A. 53, 4880b を見よ。カルシウム，ガリウム，インジウム，タリウム等の化合物の25°における生成熱，生成のフリーエネルギー，生成反応の平衡恒数，エントロピー，熱容量等を以前に発表した式から計算した。得た値は文献から集めた実験値と1%以内でよく一致した。^(*)

立方晶の遷移金属酸化物のボンド強さ (C. A. 10731e)

A. N. Orlov A. N. Men.; Trudy Inst. Fiz. Metal. Ural. Fial. Akad. Nauk S. S. S. R. № 20, 43~52 (1958)

遷移金属の酸化物のボンドエネルギーを単純化した模型についてThomas Fermiの方法で計算した。原子番号の大きいものではその原子濃度の増加と共に格子常数が減少する関係が実験と一致して得られた。また自由エネルギーを導き出した。三価イオンを作らぬ不純物元素を酸化される金属に添加すると原子価を減少させスピネル構造の酸化皮膜を生成することを押えることが結論された。また種々の組成の酸化物の生成についても検討した。^(*)

遷移金属の炭化物，ホウ化物，珪化物の固溶体の生成

(C. A. 10731g)

R. B. Kotel'nikov ; Sbornik Nauch Trudov Nauch-Tekh. Obschchesfva Tsvetnoi Met., Moskov. Tsvetn. Metal. i Zolota № 29, 315~22 (1958)

文献の結果を整理し炭化物等が全率固溶体ができる条件として(1)これらの化合物の結晶形が等しい(2)金属同志が全率固溶体をつくる(3)化学結合が同一である。(2)の条件は必ずしもみたされない Fe_2B-Mn_2B , ZnB_2-MoB_2 , CrB_2-TaB_2 などは金属同志は全率固溶をしないがこれらは全率固溶体をつくる。 TiB_2-CrB_2 は全率固溶するが, ZrB_2-CrB_2 は部分的に固溶することを実験している。^(*)

活性シリカの存在におけるソーダと弗化カルシウムの焼結に

よる NaF の生成速度 (C. A. 11403e)

M. N. Smirnov ; Trudy Vsesoyuz. Nauch-Issledovatel. Alyumin-Magu. Inst, № 40 171~87 (1957)

理論計算量より Na_2CO_3 を 15% SiO_2 を 20% 過剰に加えることにより NaF の収率は 95~6% となる。NaF 生成の動力学がのべられている。

複塩の分解 (C. A. 11408i)

S. W. K. Morgan, D. A. Temple ; 英国特許 819,302 9月2日 (1959)

複塩を分解させる方法、装置が述べられている。例えば $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ はレトルトの底部の高温度に結晶を入れ 1200~1250°C の加熱体からの輻射で分解させる。 BeF_2 はレトルト底部で溶解し、底部は傾斜していてタップされる。150°C に加熱した黒鉛鑄型に鑄込む。 NH_4F の蒸気はコンデンサ或はスララバー系に導びかれ $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ の製造に再使用される。製造された BeF_2 中の NH_3 の含量は 0.001% 以下である。

2. アルミニウム

ボーキサイト中のシリカの苛性ソーダ溶液中に於ける溶解度及び沈殿 (C. A. 54, 6055d)

Endre Bogárdi ; Kohászati Lapok 14, 485~8 (1959)

Lányi (C. A. 45, 8419b) の装置を用いている。aluminate solution は 100° で red sludge から分離された。ろ過は Macherey & Nagel № 640-M ろ紙を用い 100° で行われた。ろ液について標準法による分析を行い SiO_2 含有量が求められた。溶融は合成 NaOH, 工業用 NaOH を使用し、アルミナ工業で用いられている濃度で行われた。溶融の最初の 1 時間では SiO_2 の溶解は完全である。数時間後、または温度が 150° に上昇したときにはじめて SiO_2 の沈殿が生ずる。若し NaOH が塩を溶解しておれば、 SiO_2 の溶解は早くなり、沈殿は遅くなる。連

続溶融に際して SiO_2 の沈澱による析出物は sludge の沈降と共に除去される。

ボーキサイトからアルミナの製造 (C. A. 54, 6066h)

V. A. Bernshtein 他1名; U. S. S. R. 12,1441, Aug. 5, 1959

浸出液と aluminate soln との間の熱交換は管状熱交換器で行われる。

aluminate soln の熱は加熱表面から直接に、または熱媒体を通じて間接的に浸出液に移送される。この方法によって、浸出工程は $\leq 300^\circ$ で行われることになり、一方 aluminate soln の Causticity index は 1.3~1.4 に減少する。

アルミニウムの電解方法の進歩 (C. A. 6357h)

H. Bonnier : Metall. 11, 361~6 (1957)

陽極として用いる黒鉛槽の中にて $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ から $3\text{CaO} \cdot 1.6\text{Al}_2\text{O}_3$ に変えながら 1500°C で鉄陰極を用い、 $D_K 8\text{A}/\text{cm}^2$ で Ca-Aluminste を電解する。18% Al よりも低い含有率の合金の製造には CaCl_2 飽和浴が最も適し、20% Al よりも多い含有率の合金に対しては Ca と Al のハロゲン化物が最もよい。

Al 含有鉍滓から電解法による Al 抽出は可能である。

アルミニウムの電解製造 (C. A. 6368f)

Harvey L. Slatin ; U. S. 2,919,234, Dec. 29, 1959.

アルカリ或いはアルカリ土類のハロゲン化物から成る溶融塩槽の少なくとも1部と、Cl に関する Al より多く電解析出する陽イオン群の少なくとも1塩化物中にて連続電解によるハロゲンに関する Al よりも少ない電解析出金属と、Al 含有する普通の液体合金電極を区分しながら妨ぐことにより2成いはそれ以上に区分された槽中に99.8%以上の Al が生成される。電解は固体不溶陽極と陰極として動く液体 Al 合金電極の間に連続的に起る。同時に AlCl_3 は Al 合金電極の表面下に導入され、Cl は不溶性陽極で放電し、Al は析出し溶解し液体 Al 合金陰極中に分散される。この槽の別の部分の液体 Al 合金は陽極として作用し、溶質としての AlF_3 でアルカリ或いはアルカリ土類ハロゲンの少なくとも1溶媒塩を含む溶融塩の上に純 Al は浮く。この電解質の密度は溶融 Al より大きく液体 Al 合金より小さい。液体 Al 合金陽極からの Al は優先的に電解質中に溶解し、高純度 Al は液体 Al 陰極に析出する。

1959)

Al_2O_3 一氷晶石浴中の陽極過電圧は相互の電極電位差の40%を占める。Oイオン含有アニオンがC陽極で放電する際、第一段で活性なC—O錯化合物を生成する。(これまでの理論では遊離酸素である)これらの化合物から CO_2 又はCOを生成するときの反応速度の遅れと、表面からそれらの化合物が脱着する遅れが、この過電圧の説明として最も良い。これを実験的に証明した。

電流が頂上から供給されるアルミ電解浴に対する陽極の質的改良の方向 (C.A. 8366i)

M. A. Korobov. ; Byull. Tsvetnoi Met. 1957 № 17, 15

側面からでなく頂上から電流が供給される陽極に関する技術的条件の概要である。陽極ペーストの条件が、電極消耗や電気伝導度、その他の観点から論じられている。

酸化アルミニウムの製造 (C.A. 8394)

A. A. Trapeznikov and A. M. Tolmaev; Zhur. Fiz. Khim. 33 1632 (1959) c. f. C.A. 52 16707g.

種々の条件下で、 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ と AlCl_3 溶液に Na_2CO_3 と NaOH が滴下された。 $\text{Al}(\text{OH})_3$ は0.5Nアルミニウム含有溶液から0.5N Na_2O_3 , pH 5.0~5.3で最も都合よく作られた。

無水塩化アルミの精製中の反応機構 (C.A. 9227)

N. L. Trukhanov and B. G. Rabovskii ; Trudy. K Khim. Tekhnol. 2 49 (1959)

AlCl_3 を精製するためにAlで FeCl_2 を還元する研究が行われた。溶融物中に極くわずかしき FeCl_2 が含まれていないときはAlによって FeCl_2 は完全に還元された。 AlCl_3 — FeCl_2 の状態図の研究から化合物 $2\text{Al}_3 \cdot \text{FeCl}_2$ が存在することが決定された。この化合物は又 AlCl_3 168°の共融点を持っている。

アルミニウム浴の電解に於ける酸化アルミニウムの行動 (C.A. 9556)

K. G. Marin他1名; Sbornik Nauch. Trudov. Moscov. Inst. Tsnetnoi Met. i Zolota 1957 № 27 178~92

アルミニウム浴の電解に於て、 Al_2O_3 (I)の状態の影響がその相成分、粒子の形、吸湿性、精製の方法について研究された。その結果を6項目にわたって述べてある。*)

クリオライト-アルミナ溶融塩の電解に於ける陰極放電の機構 (C.A.9556)

V. P. Mashovets 他1名; Trudy chetvertogo Soveshchaniya po Electrokhimii, Moscow 1956 pp334~41 (pub.1959)

クリオライト-アルミナ溶融塩のC陰極の初期電解生成物は 1000° でも CO_2 であった。ここではCOが予期された生成物である。C陰極に於て分解過電圧の測定と個々のポテンシャルはCの低級酸化物の生成が CO_2 、CO又はCへの分解という様に最初の過程で起っている事を示している。過電圧は二重層の生成時の急激な下降の段階とC酸化物のゆつくりした分解時の安定な段階よりなっている。Oを含んだアニオンの放電によつてC原子は、グラファイト結晶格子の最も活性化された点よりイオン化され、中間的な酸化物を作りその後 CO_2 、CO又はC黒に分解する。

精錬時及び精製時のAlに及ぼす融剤の効果 (C.A.9561)

N. I. Grafas 他1名; Izvest. Vysshikh Ucheb. Zavedenij, Tsvetnaya Met. 2, No. 4, 72~82 (1959)

融剤- Al_2O_3 、融剤-Al系の接触界面において表面の性質に及ぼす融剤(NaCl-KCl, NaCl-KCl- $CaCl_2$, NaCl-KCl- $MgCl_2$, NaCl-KCl- CaF_2 , NaCl-KCl- Na_3AlF_6 , NaCl-KCl-NaF)の効果が調べられた。NaCl-KCl融剤に Al_2O_3 の濡れはKCl濃度の増加とともに進む“drop spreading”法によつて決めた。Alと融剤間の界面張力は融剤の組成により異なりNaCl-KCl融剤では表面張力は $528\sim 617$ ergs/cm², NaCl-KCl-NaF融剤(0-20%NaFを含む)では $528\sim 308$ ergs/cm²である。

アルミニウム酸化物の同質異像とその熱的転移の経路

(C.A.10481b)

A. M. Kalinina; Zhur. Neorg. Khim. 4, 1260~9 (1959)

hydrargillatc, $Al(NO_3)_3$, $Al_2(SO_4)_3$ 等からつくられた Al_2O_3

を用いて熱的転移を調べた。 Al_2O_3 の変態は $\gamma_{low temp.}$, χ -, θ -, $\alpha-Al_2O_3$ 等が同質異像であると考えられている。 β -, γ -結晶 Al_2O_3 は固溶体である。 χ -, $\gamma_{noncubic}$, δ -変態は分れた相でない。それらの回折図は高度に分散した状態から、もつと秩序ある状態までの転移段階であるか、あるいは一つの変態から他の変態への転移段階であるかどうかを特徴づける。同質異像変態の生成と熱的転移の径路は熱処理と最初の化合物によつて著しく影響されることをデータは示した。

アルミニウム溶融炉と一定温度の炉のライニング (C.A. 10407d)

W. Helling 他1名; Aluminium, 33, 514~20 (1957)

Siと Al_2O_3 を生成する溶融Alと SiO_2 との反応は1000°Kで迅速に起る。温度が高くなるにつれて炉の性能を向上させるには特にライニングをよくしなければならぬ。Alと炉のライニングとの反応を減らすためのライニング用の薬が示されている。NaCl 80%と氷晶石20%の混合物はすぐれている。この薬での実験は炉の寿命を増した。

3. アルカリ, アルカリ土

CaCl₂とBaの反応における平衡 (C.A. 54, 5218c)

David T. Peterson 他1名; J. Phys. Chem., 63, 1360~3 (1959)

CaCl₂とBaの液態状での反応を化学分析や熱分析等によつて研究された。反応は広範囲の塩組成に対し質量作用の法則に従うようである。平衡定数は900°で116, 950°で87であつた。金属の塩相への溶解度は塩組成によつて変化し、液態金属相の組成変化によつてもその溶解度は抑制される。金属塩化物の金属相への溶解度はCa金属中への溶解度よりも減少し、10mole % Baで最少値を示し、その後はBaのmole %の増加と共に増加する。

アルカリ金属およびマグネシウム (C.A. 54, 5417f)

Pechiney-Compagnie de produits chimiques et electro-

metalluriques ; Ger. 1,013,877, Aug. 14, 1957 (Cl.40a)
Sec Brit. 773,940 (C.A.51,11227b) and U.S.2,813,017
(C.A.52, 1031d)

K, Na の純化 (C.A.6225f)

Claus Kunze ; Vakuum-Teck, 8, 166, 168~70 (1959)

純Na, Kの製造の蒸留装置と方法を述べている。Naに耐え, Kの存在しないガラスを用い蒸留により非常に純粋なNaを製造しうる。液体Naは, このガラス (Natrium Verbund Glas) と濡れず, ガラスの上を速かに走る。Na₂CO₃ 溶液, 水, アルコールでこのガラスを洗い, 真空中で加熱する。

溶融石英と弗化リチウムの屈折率 (C.A.6242c)

T.L. Van Raalte ; J. Opt. Soc. Am. 50, 85 (1960)

LiF (Gyulai, C.A.22,731) と溶融石英 (Smithsonian) に対する2749Aにおける既報のデータに誤りがある。実測結果は再考し, 新しく計算した。

溶融ハロゲン化物の電解により金属ナトリウムの製造のための工業的電解の形式の選択 (C.A.6363e)

L.M. Monastyrskii ; Trudy Khim. i Khim Tekhnol. 1, 687~92 (1958)

溶融NaClからNaの製造の電解槽の9種について図解している。最良の形式は安定な操作で, 高い出荷底部から槽の中へ垂直に拡がっている陽極で組立てられ, 垂直陰極で底に接せず, 側壁から導き入れて接続さす。

KCl-KBr 固溶体の電気伝導度 (C.A.7262b)

John E. Ambrose 他1名; J. phys. Chem. 63, 1536~7 (1959)

C.A.51, 6266d 参照

KCl-KBr 固溶体中には空孔の異常分布が存在しないという密度測定からの結論が電導度測定によって支持されることを示す。

NiO-Li₂O 固溶体生成の時間依存性 (C.A. 7274g)

Y. Iida ; J. Am. Ceram. Soc.

NiO中におけるLi₂Oの溶解は750° にいたる温度で時間とともに規則的に増加する。しかし800° ではLi₂Oの蒸発のために溶解速度は時間とともに減少する。

アルカリ土類金属とその合金 (C.A. 7381e)

Solvay Compagnie Cie ; ベルギー特許 578,671 Nov. 13, 1959

目的とする金属の塩化物融液にCl, F, Ca, Sr, Ba, Na, K, Li, Rb, Cs イオンからなる少くとも2種の塩を混じた混合熔融塩の電解によって回転陰極上に固相状態でアルカリ土類金属を得ることができる。

電解条件は温度600~700° 電圧5~7Vであり、経済電力は従来の方法の $\frac{1}{5}$ である。たとえばCaCl₂ 60, SrCl₂ 20, BaCl₂ 20%からなる混合物を乾燥HClまたはClガスによって精製し電解過程の安定性を増すために少量のAl₂O₃を加える。ステンレススチール陰極を50 r.p.m. で回転させながら676°, 電圧5.33V, 電流密度2 amp/cm² で電解を行う。Caの純度は96%であり、消費電力はCa 1kg当り9 Kw/hr である。同様にBaCl₂ 60, CaCl₂ 35, BaF₂ 5%の混合物から700°, 6.5V, 2 amp/cm² の電解条件で少くとも純度96%のBaが70%の収率で得られる。消費電力Ba 1kg当り3.5 Kw/hr 。

純ナトリウムおよびNa-Li合金の製造 (C.A. 7381h)

Solvay Compagnie Cie. ; ベルギー特許 579,776 Dec. 17, 1959

KCl, RbClまたはCsClの少くとも一種の塩を含むNaCl-LiCl融液の電解によって純ナトリウムが製造される。

たとえばNaCl 48, KCl 28, LiCl 24モル%の混合物を予め乾燥HClまたはClガスによって精製し、650° 電圧5.5V, 電流密度2 amp/cm² で電解すれば81%の収率で純度99%のナトリウムが得られる。消費電力はNa 1kg当り10 Kw/hr 以下である。同様にしてNaCl 2, KCl 54, LiCl 44モル%の混合物から400° で、またはNaCl 3, LiCl 56, RbCl 41モル%の混合物から350° でそれぞれ54% Na, 46% Li, 56% Na, 44% Liの合金が得られる。

CaC₂ の低圧熱分解によるCaの製造 (C.A. 7996i)

Étienne Bonnier 他1名; Compt Rend. 249, 1048~50 (1959)

Ti 45%を含むフェロチタン82%とCa50%を含むCaC₂ 18%の混合物をグラファイトのつぼを用い、0.5η Hg圧の下に1450°で加熱することによりCa製造に対する好結果が得られる。原料化合物の粒度は大体26~30 AFNORのメッシュ範囲である。不純物は最大1.3%を越えない。

ナトリウムの電解槽 (C.A. 8379)

Clyder T. Gallinger; U.S. 2924558. Feb. 9 1960

NaClのDowns式の改良。c.f. U.S. 1501756.

アルカリ金属のクロマトによる分離 (C.A. 8418)

E.C. Martin.; Anal. Chim Acta 22 142 (1960)

アルカリ金属が、5% 15 NHNH₃ のMeOH溶液に0.005%グロモフェノール青を用いてクロマトにより分離定性された。

リチウム同位元素の分光分析 (C.A. 8427b)

F. F. Gavrilov; Optika i Spektroskopika 7 285 (1959)

6707.86Å Li I線が用いられた。7.5~90%の範囲におけるLi⁶濃度の絶対誤差は 3×10^{-6} %の試料で0.2%であった。分析は8時間で終了し得た。Li⁷とLi⁶の相対比がこの方法で測定され1.22±0.3であることがみいだされた。他の不純物の存在(数パーセント)はこの精度にあまり影響しなかった。

酸化カルシウムのアルミノテルミット還元 (C.A. 8508f)

I. I. Matveeko and N. V. Demenev; Trudy Inst. Khim. Akad. Nauk. S.S.S.R., Ural. Filial. 1958 № 2. 121

CaOをAl粉末で還元する最適条件が研究された。CaO:Alの比が1.5~6の間では比の増加と共に、単位量のAlに対するCaの収量が増加した。3.5の比のところで70%の還元が得られた。1300°では反応は2時間で完結し、1100°では5時間以上もかかった。CaO-Alブリケットの生成には操作上の点から低圧が望ましい

が、1000~1500 Kg/sq.cm以上の圧力がなければ、非常にもろく取扱いに不便であった。Alの粒度は0.5mm以下が良く、CaO粒子も小さい方が良い。(以下長文につき略)

純無水塩化リチウム (C.A. 9229d)

Jan Zatloukal 他2名; Czech 91135 July 15, 1959

40分のLiClと10分のKClの溶液を170°Cで蒸発固乾する。冷却後3時間攪拌し、濾過する。この濾液を蒸発固乾すると0.15%KCl以下の無水LiClが得られる。

シリコーカルシウムよりカルシウムを作る真空加熱法 (C.A. 9705)

A. Yu. Taitis; U.S.S.R. 124, 125 Nov. 20, 1959

CaSiからCa蒸気がFe屑を約50%含んだ試料を使う事により真空中で出て来た。この方法は約1100°で行った。

塩と溶融金属との混合性 IV.

高温におけるナトリウム-ハロゲン化ナトリウム系 (C.A. 10483d)

M. A. Bedig 他1名; J. Phys. Chem. 64, 64~7 (1960)

C.A. 52, 13394eを見よ。NaF-Na, NaCl-Na, NaBr-Na, NaI-Na系それぞれに対するNa28mole% (1180°), 50mole% (1080°), 52mole% (1026°) 59mole% (1033°) の consolute 組成は相平衡図の対称に金属とハロゲン化物成分の相対的な大きさの影響を反映する。塩の融点の降下はKX-K系でみられたのに似てラウルの法則からのプラスの偏倚に相当する塩の多い相の偏晶湿度と組成によって示された。2原子分子に金属が会合することが提案された。

4. Be, Ti, Zr, He.

Be data manual (C.A. 54, 5265c)

E.L. Francis ; U.K. At. Energy Authority, Ind. Group
Rept. 160 (RD/R), 24 pp. (1959)

A review with 47 references.

溶融塩電解による反応性金属の精製 (C.A. 54, 5298a)

Horizons Ti Corp ; Brit 823,125, Nov.4, 1959.

粗Ti, Zr, Hf中のO, N, Cの殆んどが溶融塩電解によつて除去される。粗金属は電解槽の周囲に陽極として設置し、陰極には中心にFe棒をおく。浴にはNaCl 70~97%, 残りを当該金属のKとの弗化物複塩を用いる。Tiについての最良の電解浴はNaCl 84%, K_2TiF_6 16で、温度は875~950°。陽極の最適電流密度は35~40 A/sq. dm. で槽はArまたはHe雰囲気を保つ。浴中のfluotitanateは陰極に純金属として析出する前に最初陽極金属によつて2価または3価のTiに還元される。例えば脱油されたTi屑を電解するのに、両極間距離を3.375 in. に保ち、陽極電流密度を34~39 amp/sq. in., 浴電圧2.8~2.9 volt, 温度910~35°で行う。陽極金属はO0.23, H0.032, N0.016及びC0.114%を含み、硬度はBrinell 218であつたが、生成金属は硬度83~130で、O0.026~0.092, H0.01~0.006, N0.002~0.009及びC0.005~0.027%を含有していた。Mn, Mg及びSiの含有量は、電解により僅かに減少した。これらの陰極析出金属をarc-melt 0.063 in. strip に形成し1時間750°でannealする時は、Brinell 硬度は125, 引張強さ52,000 lb/sq. in. 伸び34%のものが得られる。

溶融塩電解による反応性金属の精製 (C.A. 54, 5298d)

Horizons Ti Corp ; Brit. 823,126, Nov.4, 1959

上記電解工程に適した装置が記載されている。^(*)

Ti, V, 及び W の酸化物の還元 (C.A. 54, 5373b)

Aurél Horváth ; Kohászati Lapok 11 (89), 497~505 (1956)
; Chem. Zentr— 129, 3827 (1958) ; cf. C.A. 52, 19383b

最近の熱力学的 data を基礎として, Ti, V, W の酸化物の還元についての還元最適温度と同様, 還元に必要な初期の温度の計算がなされ, また種々の温度に対する ΔGT が計算されている。これ等の結果によれば, ΔGT の値は他の普通の物質より負であるか, または正であっても極く僅かで, これらの還元が各温度において自然に進行するものと推測された。Ti, V の ΔGT は温度と直線的関係にあり, それらの解離は, 普通の冶金に用いられる最適温度では起らないがそれらの m. p. 以上では解離する。W の ΔGT は温度と直線的でなく TiO₂ の還元には 1975° が要求されるが, 還元は金属による O の吸収の影響を受け, 金属相に溶解した O の親和力は急速に増大する。Ti は Ca によつて還元され, この場合の O の平衡濃度はわずか 0.7% である。

耐火金属特に Ti (C.A. 54, 5416b)

Raymond L. Yamartino : U.S. 2,915,383, Dec. 1, 1959

Ti ハロゲン化物を Na で還元し, Ti 及び Na のハロゲン化物の熔融浴中に結晶として金属 Ti を得る。反応装置が記載されている。反応域は塩浴から分離され, Na 蒸気の反応域からの逃出生を防ぐようにガス圧差が保たれている。かかる改良によつて, 反応槽から生成した Ti 金属を取り出すための面倒な操作が省略できるようになった。この方法の Zr, Th, V, Nb, Mo, W 及びこれらの合金への応用も要求されている。熔融 Li, K, Ca, Mg 及びそれらの混合物も還元剤として使用できる。cf. C.A. 51, 6497e; U.S. 2,770,541, (C.A. 51, 3425c)

Zr スポンジ (C.A. 54, 5416d)

Robert E. Hulse ; U.S. 2,916,374, Dec. 8, 1959

不活性気流の密閉容器中に微粉 NaCl を填入し, 攪拌しながら 150~575° で ZrCl₄ を Na で還元し低級塩化物とする。Na₂ZrCl₄ が得られる。これを 500~1000° 減圧で 1~10 時間蒸留し, Zr, ZrCl₄ 及び NaCl に分ける。

$ZrCl_4$ は $500\sim 700^\circ$, $0.1\sim 10mm$ で蒸発し, $NaCl$ は $0.1\sim 10\mu$, $700\sim 1000$ で揮発する。Zr sponge が残留する。Naの使用量は $ZrCl_4$ から Zr を製造する為の理論量の $25\sim 50\%$ を用いるのがよい。Na以外のアルカリ金属をも用い得る。また, この方法は Ti, Nb, Mo のハロゲン化物に対しても応用できる。スクリーコンベアで反応器の底にある Na_2ZrCl_4 を運び出すことによって, 連続的に操作することができる。8.69g Na_2ZrCl_4 を $500\sim 700^\circ, 0.1\sim 10\mu$ で加熱すると 3.29g $ZrCl_4$ 蒸気が蒸発し去る。更に $800\sim 960^\circ$ に加熱すると, 3.45g $NaCl$ 蒸気が2時間で蒸発する。残留物として 1.95g Zr sponge を得, これは 0.114% Cl を含有していた。

Ti 及び W の炭化物 (C.A. 54, 5418i)

Toshiba Tungaloy Co., Ltd. ; Japan. 4806 ('59), June 11

CH_4 と H を $1:1$ に混合したガス中に W または Ti の粉末を懸垂させ, $900\sim 1100^\circ$ に加熱して純炭化物を得る。

TiI_4 (C.A. 54, 6062e)

Morris L. Nielsen ; U.S. 2,904,397, Sept. 15, 1959

satd. hydrocarbon, aromatic hydrocarbon または halogenated hydrocarbon 等の inert solvent 中で $TiCl_4$ と HI を化合させて TiI_4 を製造する。 -25° に保った CCl_4 100 ml 中に $TiCl_4$ 13.8 ml を溶解させ, HCl 蒸気の発生を止むまで HI 蒸気を約2時間吹き込む。室温まで温めて CCl_4 をろ過し, TiI_4 結晶を得る。 TiI_4 は CCl_4 で洗浄し, 過剰の CCl_4 は真空中で蒸発させ除去する。 $TiCl_4$ の TiI_4 への変換は殆んど完全に行われる。

ゾーンメルトの Zr の低温における電気伝導度 (C.A. 6261i)

Louis Renucci 他2名; Compt. rend. 249, 1113~15 (1959)

ゾーンメルトによつて純化された Zr は Van Arkel 法によつて製造されたものよりも 180° において低い値を示す。

チタニウムの電解製造 (C. A. 6369c)

Christiania Spigerverk ; Norw. 94, 293, July 20, 1959

TiI₄の電解を述べている。例えばLiI 360, KI 180, NaJ 100gの混合物を黒鉛坩堝中に満し, 320°に加熱する。陰極は市販のTi板で40×40×1mmである。電圧=5.0 V, 電流=1.2 A, $D_K=0.4 \text{ amp/cm}^2$ $D_A=0.06 \text{ A/cm}^2$ で行なった。4.9g TiI₄を浴中に溶かした後電解を始める。5時間電解後純Ti結晶3.5gを得た。溶融はAr中で行なう。沃化物に対する一定量はない。他の量を用いてもよいが、液浴は300~75°に保つて行わなければならない。

ZrCl₄をAlによる選択還元によるZrからHfの分離 (C.A. 6447e)

Brahm Prakash 他1名 Proc. U.N. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy 2nd, Geneva, 1958 4, 271~5

気体ZrCl₄のAl還元によるZrCl₂, ZrCl₃の生成の熱力学的計算は高率の可能性のある反応であることを示す。Hfの低級塩化物の生成自由エネルギーの倍額しうる熱力学的データはないが、一般に転移元素の性質は原子番号が増大するとそのより低い原子価の化合物は不安定性が増大する。その場合混合四塩化物の還元は比較的非揮発性のZr低級塩化物を生ずるだろう。残りのHfCl₄は殆んど変化しない。

300~400°の範囲においてその方法は原子炉用Zrを得るためのHf除去の効果ある方法であると認める。理論的考察と方法を詳細に述べる。

Zr, Ti, Hfの四塩化物 (C. A. 7087d)

Virgil L. Hansley 他2名; U. S. 2, 916, 351, Dec. 8, 1959

1/2"~3"径のVycor管中に不純なZr, Ti, Hfのスクラップを入れ, 450~900°でClを150~400cc/minで通じる。雰囲気は不活性ガスAr:Clの比を1~10:1にしたもので薄め, スクラップの50~90%が作用してから生成物を凝縮さす。爆発の危険性なく不純物の少ないZrCl₄, TiCl₄, HfCl₄が得られる。典型的な製造のZrCl₄は白色でAl 9.4, Ca 0.8, Cr 3.5, Fe 1.40, Mn < 5, Ni < 1.5, Pb 2.0, Sn 1.88, Ti < 2.0, U < 1.0, W < 2.0 p.p.m.を含む粉末である。逆入するスクラップによりそれぞれ, 65, < 0.5, 700, 970, 23, 255, 85, 16,000, < 2.0, < 1.0, < 2.0で比較した。

K_2TiF_6 に関する熱力学的データ (C.A. 7322e)

N. M. Volkova 他1名; Invest. Sibir. Otdel., Akad. Nauk S.S.S.R., 1959, №6, 70~7

K_2TiF_6 に関する熱力学的性質を298~1098°Kの温度範囲にわたって調べた。温度623°Kにおける $\gamma \rightarrow \beta$ と873°Kにおける $\beta - \alpha$ なる2つの polymorphic transformation が存在する。

金属Be製造のための連続電解法 (C.A. 7375a)

R. B. Holden 他2名; Proc. UN Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy. 2nd, Geneva, 1958 4, 306~8

Hg陰極を連続環流させながら行う低温熔融塩電解によるBeの連続製造法を示す。電解液はNaCl-BeCl₂の等モル混合物である。BeはアマルガムとなってHg中に析出する。これを連続的にHg流から分別する。アマルガムは約2 wt%のBeを含んでおり、真空高温加圧によつて金属Beを得るか、または逆にHgを蒸留することによつてBe粉末をつくる。

熔融塩電解による軟ジルコンの製造 (C.A. 7375c)

A. N. Ogarev 他4名; Proc. UN Intern. Conf. Peaceful Use At. Energy 2nd, Geneva, 1958 4, 280~5

アルカリ、アルカリ土類金属の塩化物または弗化物とZrF₄, ZrCl₄, K₂ZrF₆の混合物に関する研究からKClとK₂ZrF₆の混合物が電解液としてえられた。電解液および電解中に生じた塩はともに水に可溶性であつて、このことがZrの分離および回収を有利する。電解液は25~30%のK₂ZrF₆を含み、電解槽の作業条件は温度750~800°C, 電流密度350~400 amp/dm², 2~2.5時間である。空气中でのZrの酸化速度は遅いので陰極をひき上げ、塩化合物を水洗することができる。

チタン合金の熔融塩電解によるチタンの抽出 (C.A. 7383e)

C. M. Olson : アメリカ特許 2,917,440 Dec. 15, 1959

金属チタンを陰極, チタンの粗合金を陽極として, たとえばCaのハライド(弗化物

が望ましい)を電解液として電解を行うことによりCu, Si, Feなどの電着金属を含むことの少ない高純度チタンが陰極析出物として得られる。陽極用粗合金はTiO₂ 鉱石をアーク溶融を行つた溶媒金属および融剤の存在の下にC, AlあるいはSiで還元することによつて得られる。電解は不活性雰囲気中の密閉グラファイト電解槽中溶融状態で行われる。(*)

純TiCl₃の製造 (C.A. 7393f)

J. Ambroz 他2名; Chem. Prumysl 10, 23 (1960)

白熱タングステンスパイラル上を水素気流中でTiCl₄蒸気を通すことによりTiCl₃を得る装置およびTiCl₃からTiCl₄を分離するための装置について述べる。最大0.5%のTiCl₂を含む純度99.2%の結晶状TiCl₃が得られる。この結晶の大きさは0.1~12.0μである。

チタン (C.A. 7483c)

N.P. Inglis; Endeavour 17, 77~84 (1958)

機械的、物理的および化学的観点よりチタンおよびその合金の説明を行う。曲げ応力を受けた場合のnotch fatigue sensitivityについて新データを提出する。チタンのα, β, およびα-β合金について考察し、溶融チタンの化学反応性のはげしいために溶融には特殊の方法が必要であることを述べ、さらにチタンの耐蝕性、加工法について論ずる。

ベリリウムの Superconductivity (C.A. 8184c)

B.G. Lazarev, A.I. Sudovtsov 他1名; Zhur. Eksptl. i Teoret. Fiz. 37 1461~3 (1959)

400~2500Å厚のBeフィルムは7~9°Kに於てSupercond.転移を示す。400°Kまでの電気抵抗が温度と共にプロットされている。

チタンを含む溶融塩の電解における陰極機構 (C.A. 8366)

M.V. Smirnov and L.A. Tsiovkina.; Izvest. Sibir. Otdel. Akad. Nauk. S.S.S.R., 1959 №10, 74

0.4, 2.47, 9.85%の $TiCl_2$, 0.516~4.52% $TiCl_3$, 0.635%の $TiCl_4$ および5.0~20% K_2TiF_6 を含む $NaCl-KCl$ 浴を用い, 700° ~ 800° で 5×10^{-4} ~ 7 amp/cm^2 の電流密度で電解が行われた。電解槽は石英管で Cl_2 照合電極, Mo陰極, C陽極が用いられた。又別に $TiCl_2$ の電解の際にはPb, Ti電極が用いられた。 $TiCl_2$ の電解ではTi陽極から塩化物が生成され, 陰極でTi回収が起った。(長文につき略)

溶融塩化物中の酸化ベリリウム—炭素陽極の分極 (C.A. 8367)

N. Ya. Chukreev 他1名; Trudy Inst. Met. Akad. Nauk. S. S. S. R., Uval Filial 1958 №4, 45

アルカリ金属の塩化物浴における酸化ベリリウム—C陽極のCの含量の影響が電流密度 1×10^{-4} ~ 1 amp/cm^2 で研究された。酸化ベリリウム—C陽極の分極曲線が得られた。また照合電極としてCl電極を, 陰極としてMo線を用いた。電解浴は $NaCl-KCl$ の等モル混合物に5%の塩化ベリリウムを加えたものである。高電流密度における第二の反応はClガスが陽極で生成され吸着することによるものであることが, 示された。低電流密度($2 \times 10^{-3} \text{ amp/cm}^2$ まで)ではC含量の影響は認められなかった。

チ タ ニ ウ ム (C.A. 8379)

Ben B. Raney; U.S. 2921890 Jan. 19, 1960

アルカリ土およびアルカリ土金属塩の溶融浴が電極から挿入される。 $TiCl_4$ が陰極上のbell jarから挿入され次の反応に従って陰極で反応する。



塩化物からのチタン製造用電解槽 (C.A. 8379c)

V. G. Yablokov, B. P. Velichko 他2名; U. S. S. R., 123,701 Nov. 9 1959

垂直回転式陰極を持った電解槽で陰極の両側は金属析出に適当な形になっている。析出した金属は切断機のついたひしやくで週期的に取り出される。

TiCl₄ から VCl₄ と VOCl₃ の除去 (C.A. 8401)

Paul Ehrlich and Willi Siebert ; Z. anorg. u. allgem. Chem. 302 275 (1959)

液体TiCl₄ 中の不純物 (1.5%) であるVCl₄ とVOCl₃ がCu, Zn, Fe又はAlCl₃ を含んだAl, 1% Iを含んだAl, H₂S, S (VCl₄ だけの除去), H₂O, C. (VCl₄ だけ除去), によつてVCl₃ に還元された。この際Al, Al-Hg, Mg, Mg-AlCl₃, Zn, Fe, Cなどは余り効果がなかつた。TiCl₄ のTiCl₃ への還元もそれと同時に若干起り得る。VCl₄ はTiCl₄ -VCl₄ -VOCl₃ 混合物からSによつて撰択的に除去された。

不純TiO₂ のCとCl₂ による塩素化はV₂O₅ をVOCl₃ に変換させVCl₄ に変化させない欠点がある。

チタン又はジルコニウム金属 (C.A. 8570h)

Feldmühle. Papier. und Zellstoffwerke Akt-Ges; Ger. 1015607 Sept. 12. (1957)

塩化物とHgの混合物を密閉容器中に入れ、真空にするとHg蒸気でその容器は満される。Hgのb.p. においてNaを添加して行くと反応が始まる。Hg蒸気は連続的に取り出され凝縮される。亜鉛化物はTiCl₄ とNa-アマルガムの反応で得られるが、これを出発物質として用いることができる。

四塩化チタン (C.A. 9230)

Nippon Soda Co. Ltd ; Ger. 1026286 Mar. 20 1958
なし。

或る種の金属の低級酸化物、窒化物、炭化物の電気化学的行動 (C.A. 9546)

M. V. Smirnov 他2名; Trudy Inst. Khim., Akad. Nauk S.S.S.R., Ural. Filial 1958 №:2 177~82

低級酸化物, UO₂, TiO, Ti₂O₃, Ti窒化物と炭化物の陰極行動の一般的な観察結果が述べてある。CとかNを含んだ不純なTi酸化物からTiを精錬する事に対する経験的なデータの重要性も論議してある。37例。

溶融アルカリ金属塩化物えのベリリウム，トリウムの陰極溶解と自己溶解（腐蝕）（C.A.9555）

M. V. Smirnov 他2名; Trudy Inst. Khim., Akad. Nauk S.S.S.R., Ural. Filial 1958 №2. 171~6

濃度分極が金属精錬に使用される溶融アルカリ金属塩化物中への金属の陰極溶解と自己溶解の大きな因子である事が示されている。陰極過程に於てはこの効果は電流密度が0.001から10 A/cm²に増加するので、（変化の殆んどは、電流密度0.5 A/cm²以上で起るのであるが）0.5~0.8 V（温度、電解成分により異なる）の陰極ポテンシャルと組合わされる事が示されている。Ti, Zr, Thの様な金属は、反応性の強い低電荷の状態で液中に入っていて、これらの金属の精製には、不活性気流の閉じた系で行う必要がある。自己溶解過程は電解質アルカリ金属イオンの“Sub-ion”を中間的に作って進むと思われ、自己溶解の割合は、電極から出て行くアルカリ“Sud-ion”と金属イオンの拡散係数の関係で調節される。

高融点反応性金属の製造に対する溶融ハロゲン塩浴電解過程の半連続法C.A. 9564

Ralp M Sarla ; Brit 824,316 Nov.25, 1959

溶解浴は $\leq 80\%$ アルカリ金属塩化物と $\geq 20\%$ アルカリ金属弗化物即ちNaClとNaF又はKClとNaFで作られており、これに金属ハロゲン化物としてTaCl₅, NbCl₅, TiCl₄又はZrCl₄等が加えられ混合物は4~7Vで750~800°で電解される。金属は結晶形で析出する。金属ハロゲン化物は連続的に加え、少なくともアルカリ金属弗化物と金属ハロゲン化物のモル比が複弗化物塩になるモル比を保つ様にする。この方法はTi, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, Wの製造に対して応用できる。

TiC, ZrC, VC, NbC, TaC, Cr₃C₂, Mo₂C [MoC], WC, UCとHfCの部分系（C.A.9657）

H. Nowotny 他4名; Monatsh. 90 669~79 (1959)

HfはTi, Zr, Nb, Taのモノ・カーバイドと固相溶液を連続的に作る。HfCとCr₃C₂は相互溶解しない。HfはMo₂C又はMoCに80%以上溶解するが、WCに対しては40%程度である。HfCとUCは固相溶液をつくるが、連続的ではな

5。

熱電対 (C.A. 10424a)

Siemens-Schuckertwerke Akt-Ges ; Ger. 1,024,131. Feb. 13, 1958

熱電対の一つの脚は TiO_2 であり, そのO含有量の少部分はNによつておきかえられている。

太陽炉による溶融ジルコニアの製造について (C.A. 10439c)

William M. Conn ; Solar Energy 3, №3, 39~42 (1959)

2, 3の文献をまとめた総説。

K fluotitanate-NaCl系の性質 (C.A. 10483d)

F. M. Kolomitskii 他1名; Sbornik Nauch. Trudov. Kazakh. Gorno-Met. Inst. 1957, №15, 259~64

K fluotitanate (I)-NaCl 溶液中の TiO_2 を電解することによつて金属Ti製造の可能性をきめる最初の研究が示されている。IおよびI-NaCl系の相の変化, 電気伝導度, 粘度あるいはI-NaCl混合物のC板との接触角等が測定されている。(*)

弗化チタンカリウム水溶液より金属チタンの電着 (C.A. 10586)

Willibald Machu 他1名; Werkstoffe u. Korrosion, 10, 14~26 (1959)

チタンの水溶液からの電着を電流-電位曲線およびポーラログラフによつて研究した。Al陰極を用いるとTiの電着と同時に $Al(OH)_3$ および $Ti(OH)_3$ の生成が起り不動態化する。電流効率は30%以下で低い。亜鉛陰極を用いると不動態化は起らない。電解液は硫酸塩, シュウ酸塩, チタン酸のアルカリ塩などより K_2TiF_6 の溶液がよかつた。しかし酸化物を含まないTiの厚い電着物を得るのは困難である。(*)

ベリリウムの電解精製の予備実験 (C.A. 10591)

M.M. Wong 他2名; U. S. Bur. Mines, Rept. Invest. № 5581, 9 (1960)

電解温度450ないし600°C, 不活性ガス中, 浴組成, モル%でKCl 36.7, LiCl 52.7, およびBeCl₂ 10.6のものとKCl 38.1, LiCl 54.8, BeCl₂ 36.7のものを用い, 陽極には純度94%のBe板を使用。浴電圧は0.30~0.80, 初期電流密度は50ないし435 A/ft²。電流効率は87ないし96%がえられた。精製Be中の不純物量について記載がある。^(*)

チタンおよびジルコンの電解精製 (C.A. 10600)

Tadao Tomonari 他3名; U. S. 2,905,613, Sept. 22, 1959

TiおよびZrのスポンジ, スクラップ, 合金を精製するいろいろの電解槽が記されている。槽壁および格子はNi 20~Cr 18のステンレス製でその間に被精製金属を入れる。浴は塩化物浴で陰極にはTiあるいはZrを用いる。陽極室は回転し, 精製析出した金属は緩く回転している陰極から連続的に取り除かれる。槽の腐蝕は0.12 g/m²/400 hr 以下である。^(*)

内部酸化したTi-Ce合金の高温特性 (C.A. 10781b)

Ralph H. Hiltz, Jr ; P B Rept. 131788 16 pp

Ti-Ce合金の固溶体を0.010-in.厚に冷間圧延しCaO₂がTiのマトリックス中に細かく点在するまで内部酸化させ, 426と648°Cで破壊試験を行った。log(歪力) - log(破壊時間)図の曲線は平で安定な金属-酸化物系に属する特性を示し, チタニウムより強度は大である。

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

液態 B_2O_3 の構造 (C.A. 54, 5199i)

J. D. Mackenzie ; J. Phys. Chim., 63, 1875~8 (1959)

850° での B_2O_3 の粘度は 257 poises, sq. cond. は 0.19×10^{-5} ohm⁻¹ . cm⁻¹, 比重 1.533 ; 1300° では粘度 35.1 poises, sp. cond. 7.05×10^{-5} ohm⁻¹ cm⁻¹, 比重 1.489 であつた。活性化エネルギーは ele. cond. に対し 26 Kcal/mole ; viscous flow に対し 15 Kcal/mole であつた。分子容は温度に対し直線的よりもやゝ緩く増加する。これらの事実から、液態の温度による変化は ionic disso cn. を含んでいないものと想像される。

ケイ酸塩の分類 (C.A. 54, 5309a)

V. A. Reks hinskii ; Trudy Moskov. Tekh. Inst. Rybnoi . Prom. i Khoz. 1957, №8, 192~7

簡単なケイ酸塩及び複雑なケイ酸塩を総括した分類。

V の化学及び抽出 (C.A. 54, 5309b)

C. Tyzark ; U.K. At. Energy Authority, Ind. Group R&D B (C) TN-83, 37pp. (1959) (Declassified reprint)

A review with 72 references.

塩素化による V の抽出及びその水素還元 (C.A. 54, 5309b)

J. S. Broadley 他1名 ; U.K. At. Energy Authority, Ind. Group R&D. B (C) TN-118, 28pp. (1959) (Declassified reprint) cf. preceding abstract.

Ferrovandium を Cl ガス中で燃やすと、揮発性塩化物からなる混合生成物を得る。VCl₄ は室温で液体であり (b.p. 152°), 若し塩素化の際, VCl₄

の b. p. 以上で, FeCl_3 の m. p. 以下の適当な温度のトラップを用いると, VCl_4 と FeCl_3 の分離は完全に行われる。V 粉末の製造には二つの方法が考えられる。(I) 粗 VCl_4 を分別蒸留して純 VCl_4 を製造し, $550\sim 600^\circ$ で H で還元し VCl_2 とし, これを 1000° で水素還元し金属を作る。(II) VCl_4 を Ar 中で還流分解して VCl_3 とし, 揮発性不純物を除去する。 VCl_3 を水素で直接還元し金属にする。金属粉末の分析結果は, V 中の O の含有量が II の方が少ないことを示している。しかし, 両方とも伸び易い金属が得られた。大規模生産には II の方法が推奨される。それは工程が少なく, またロスも少ないからである。

III の新結晶変態の製造及び BI_3 合成について (C.A. 54, 5309f)
L. V. McCarty 他 1 名; J. Electrochem. Soc., 107, 38~42
(1960)

BI_3 は B と I から 900° で 70% の収率で得られる。 1050° ではその平衡関係から 49% の収率しか得られない。自由エネルギーは $\Delta F_T^0 = -43,000 + 31T$ cal/mole % BI_3 。Mo は触媒的作用をもつ様である。 $800\sim 1000^\circ$ の温度範囲で BI_3 から Ta 上に新しい密度の高い結晶 B が析出した。析出物の小部分は赤色の結晶で $d_{22.6} = 2.459\text{g}$ であった。不純物の主なものは I で 0.04% であった。赤色 B は稠密立方から僅かにズレた正二十面体に近い unit からなっている。

塩化物の電解還元による Si, Ta, Nb の製造 (C.A. 54, 5417d)
Keiki Kanbayashi; Japan. 4803 ('59), June 11

真空炉中で Hg 陽極と陰極の間に電弧をとばし, Si, Ta または Nb の塩化物を気相状態で Hg で還元する。生成した HgCl は Sn または SnCl_2 等の触媒によつて Hg に還元される。陰極には熱抵抗性金を用いるか, 製造しようとするものと同じ金属を用いる。

ローマ人民共和国の鉍物からニオブとタンタルの抽出 (C.A. 6439i)

A. Lupu 他 1 名; Acad. rep. populare Romine, Studii cercetari met. 1, 297~303 (1956)

原鉍の濃度を示すと, 平均の組成で, Nb_2O_5 46~50, Ta_2O_5 14~20,

TiO₂ 3~8, WO₃ 0.5, SiO₂ 1.2, CaO 2, FeO 10~12, MnO 4~6%である。純金属の分離と製造について述べている。酸化物の製造はKOHを理論量の4倍用い800°で溶融する。水溶液からのNb₂O₅とTa₂O₅水和物の沈澱を20% H₂SO₄中で煮沸する。金属の分離はSavchenko and Tananaev (cf. C. A. 42, 1840d)の方法によりK₂TaF₇とK₂NbOF₅として行なう。最適の分離は98~9%の収率である。H₂SO₄ 或いはK₂CO₃で酸化物の直接製造の研究は金属の電解抽出と同じような平均60或いは40と10%の収率である。C. Z. 1958, 5315. から。

barium zirconium metaniobate における ferroelectric 的挙動 (C. A. 7267a)

G. Goodman; J. Am. Ceram. Soc. 43, 105~113 (1960)

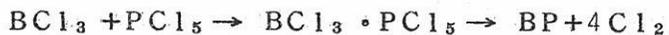
BaNb_{1.5}Zr_{0.25}O_{5.25}はC方向にのみdielectric hysteresisを示し、a-b面では正規の誘電性を有する。1400°までの温度で1次または2次の反帯電性-常帯電性転移を示す根拠がないのでこの物質はキュリー点をもたない反帯電物質として初めて報告された例であると考えられる。

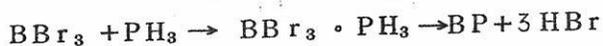
硼素の燐化物および窒化物の合成 (C. A. 7392f)

R. C. Vickery; Nature 184, Suppl. 165, 268 (1959)

NEt₃中でPCl₅の還流を行いBCl₃を通した後白色生成物を酢酸エーテルで洗滌、室温で真空乾燥を行えばBCl₃・PCl₅が得られる。これを300°以下の温度で密閉Carius管中で加熱すれば熱分解し、Clを発生しながら、昇華し管壁に析出物を生ずる。析出物は着色の度合に変化があり、加水分解、熱分解に対して抵抗性を示し、X線分析および化学分析から立方型のBP結晶であることが示された。またN 5%含有のNH₃中で800°に加熱すればPH₃を発生する。

X線分析の結果反応生成物は立方晶形のBNであることがわかった。PH₃とBBr₃(またはBCl₃)から得られる附加化合物の真空熱分解によって好収率でBPを製造することができる。生成物の組成は分析によりBPとB₅P₃との間で変化していることが示された。反応機構は次のようである。





この型式のメタロイド反応は同様な系に対しても適用することが可能であると考えられる。

タリウムの性質 (C. A. 8181)

I. M. Korenman; Zhur. Obshchei Khim. 29 1390~3 (1950)

Tlの性質が周期律表のTlの位置から議論されている。外殻の18+2ケの電子を持つ六族の他の原子と同様な物理的・化学的性質が発見された。

ヨウ化ニオブの製造と性質 (C. A. 8391b)

D. M. Chizhikov and A. M. Grin'ko; Zhur. Neorg. Khim. 4 979 (1959)

加熱されたNb金属にI蒸気を反応させると種々の沃化物(NbI₅, NbI₄, NbI₃)が得られるが、これらは金属の温度に左右される。反応生成物のX線回析で、種々の沃化物の固溶体が生成していることが分つた。真空中で反応生成物を加熱すると沃素が遊離した。約600°で化合物は沃素を遊離して低級ハロゲン化物になり、約700°で不均制化反応をおこして金属Nbを生成した。粉末のNbを使用した場合には、580~600°でNbI₃が生成した。NbI₃は600°で昇華し、針状に凝縮した。NbI₃の化学的性質が調べられた。

熔融状態における塩化ナトリウム、又は塩化カリと五塩化ニオブの反応 (C. A. 8399a)

A. P. Palkin and N. D. Chikanov; Zhur. Neorg. Khim. 4 898 (1956)

熔融状態のKCl又はNaClとNbCl₅の反応が熱分析法によつて研究された。NbCl₅-KCl系の状態図の研究から、KNbCl₆(m. p. 396°)の化合物の生成が示された。この化合物は334°と186°で転移する。又NaCl-NbCl₅系も研究され、液相線が求められた。

V_2O_3 と $V_2O_3-Li_2O$ 系 (C. A. 9473)

Leopoldo Cini; *Ceramica (Milan)* 15 47~9 (1960)

若し, V_2O_3 を N_2 気流下で 1600° 6時間さらしていると, O:Vの比は1.5から1.34に還元され, 結晶形は V_2O_3 から $O_0 = 4.12A$ の VO に変化する。 $V_2O_3-Li_2O$ 系では, 水素気流中で 800° , 普通 1150° で安定な化合物 $Li_2O \cdot V_2O_3$ が形成される高温では Li_2O は揮発し, その蒸発は 1500° で完結する。 $V_2O_3 \cdot Li_2O$ の構造から VO の転位が, X線回折図の変化より解つた。

$NaCl-VCl_2, KCl-VCl_2, CsCl-VCl_2$ 系

(C. A. 9474)

Hans Joachim Seifert 他1名; *Z. anorg. u. allgem. Chem.* 302 284~8 (1959)

MCl/VCl_2 ($M=Na, K, Cs$) 系の相図が微分熱解析のデータから作られた。 $NaCl$ と VCl_2 は VCl_2 29.6 \pm 0.5 mol% では $666^\circ \pm 5^\circ$ で共融物を作る。 KCl と VCl_2 は $KVCl_3$ なる化合物を作りその融点は $946^\circ \pm 8^\circ$ であり, 2.15 \pm 0.5 mol % VCl_2 の共融物は $687^\circ \pm 5^\circ$, 5.25 \pm 1.0 mol % VCl_2 では $930^\circ \pm 8^\circ$ の共融点を示す。 K_2VCl_4 は $645^\circ \pm 5^\circ$ で固相反応により作られる。 $CsCl$ と VCl_2 は $CsVCl_3$ なる化合物を作り, 融点は $1084^\circ \pm 10^\circ$ であり, 共融物は 2.2 \pm 0.5 mol % VCl_2 では $642^\circ \pm 5^\circ$ であり 6.6 \pm 3 mol % VCl_2 では $1046^\circ \pm 10^\circ$ の共融点を示す。 $KVCl_3$ と $CsVCl_3$ は緑で六角形で多分 $CsNiCl_3$ と同形であろう。 $KVCl_3$ は $a=6.90A, C=5.98, d=2.57g/cc, Z=2$, $CsVCl_3$ は $a=7.23A, C=6.03, d=3.53g/cc, Z=2$ である。

炭素による5酸化ニオブの還元時のニオブの中間生成化合物

(C. A. 9585)

G. P. Shveikin; *Trudy. Inst. Khim. Akad. Nauk S.S.S.R. Ural, Filial* 1958, №2, 51~6

1200° 減圧下で炭素を使って Nb_2O_5 を処理して得られた生成物を定性的に X線分析すると中間に NbO_2 とカーバイド NbC_x の存在することが解つた。粒結合のこの種

の相互作用は減圧下で1450~1500°でも見られ、 $Nb C_x O_y$ なる成分の固溶体の生成が認められた。そしてNb酸化物とカーバイド系の取りうる構造について仮説を出している。が、この研究では $Nb_2 O_3$ 又は $Nb_3 O_4$ の存在については明らかでなかった。

ニオブウムを含んだアルミニウムの反応の研究 (C. A. 9589)

V. M. Galazov 他2名; Zhur. Neorg. Khim. 4, 1620~4 (1959)

Nb含量0.04~5 wt. %のAlの反応性が研究されている。合金の微細構造が研究された。0.25%以上のNb含量の試料は $Nb Al_3$ 成分の結晶を含んでおり、その量はNb濃度が増すに従って増加する。合金の微細硬度が固相状態でAl中へのNbの溶解度により決められた。合金の熱解析によるとNb含量0.20 wt. %以上の全ての試料で α 固相 $Nb Al_3$ と液相の平衡による一定の変化で、668.5°に熱的な効果が現れることが分つた。

タンタルとニオブウムの製造 (C. A. 9654)

F. Van Goetsenhoven: Mededel Vleam. Chem. Ver. 21 107~16 (1959)

純粋の $Nb_2 O_5$ と $Ta_2 O_5$ がSn 2%, Fe 8%, Mn 6%, WO_3 1%, $Ta_2 O_5$ 40%, $Nb_2 O_5$ 30%, $Ti O_2$ 1%を含んだタングロ・コロムバイトから得られた。Ta及びNbを含んだ水溶液はコロムバイトをアルカリ溶融した後、 $H_2 SO_4$ と70% HFで処理して得られ、98%の収率で $Nb_2 O_5$ と $Ta_2 O_5$ はiso-BuCOMe (C. A. 51 9389h) によつて別けられた。有機相に於いては多分、 $H_2 Ta F_7$ と $H_2 Nb F_7$ であろうが、低い酸度に於いては $H_2 O$ によくとける $K_2 Nb OF_5$ が出来、2つの金属は、より完全に分離出来る。分離はラッシュヒ管を満した5 cmの管を使う。その他、Taの電解精製等が載っている。^(*)

炭化ケイ素粉末の電気伝導度についてのデータ (C. A. 10428h)

D. V. Shishman; Trudy Gosudarst. Issledovatel. Elektrokeram. Inst. 1957, №2, 121~33

いろいろな粒度のSiC粉末の電気伝導度を電流や粉末に加える圧をかえて粉末中の

電圧降下を測定することによって求めた。(*)

結合剤なしでシリコン粉末をシンターするための石英管

Reimer Emeis ; U.S. 2,930,098, Mar. 29. 1960

管は高周波電流によって加熱され、細長い棒の形の成品は電子装置に用いるのに適した高純度のものである。

ニオブ、タンタル金属の空気酸化 (C.A. 10739b)

Georg Brauer, Horst Müller; Conge. Intern. Chim. Pure et appl, 16^e, Paris 1957 Mem. Sect. Chim. Minerale 63~7 (1958)

空气中で330°Cに加熱した場合に次の新しい酸化物が得られた。ニオブの正方晶の低価酸化物 $a=3.35$, $c=3.25$ KX, 同様のタンタル酸化物 $a=3.35$, $c=3.25$ KXと斜方晶のタンタルの酸化物 $a=3.59$, $b=3.26$ $c=3.19$ KXが得られた。これは Ta_4O に近い。完全に酸化させたものの組成は26.6%O (ニオブ) 17.3% (タンタル)であった。 Ta_2O_5 の回折像は得られなかった。300~400°Cで真空中で加熱するとそれぞれの金属と酸化物に分解する。五酸化物は500°C以上に加熱しないとX線にあらわれない。これらの低価酸化物は金属格子がわずかに歪んで酸素を格子間隙にもつインターステシアル化合物である。(*)

ニオブの酸化 (C.A. 10739e)

B. B. Argent B. Phelps; J. Inst. Metals 88 301~4 (1960)

乾燥および湿潤酸素を用いて400~1050°Cの範囲で酸化速度を測定した。酸化速度/温度曲線の形は試料の形状に関係しNbと接している。 Nb_2O_5 は700°Cで陰イオン欠損格子を示し、450°Cでは陽イオン欠損格子を作り、不安定な酸化物の生成する。ノンストイキオメトリックな酸化物の生成は酸化を促進する。酸化速度の見掛けの異状は酸化物の整数比からのずれで説明できる。

G. RE, Th, U.

クエン酸塩溶液からEr及びYbの吸着 (C.A. 54, 5207g)

T. V. Lishchenko 他1名 ; Doklady, Moskov. Sel'shokhoz. Akad. im. K.A. Timiryazeva, Nauch. Konf. 1957, №29, 398~401

Er及びYbのクエン酸錯塩の溶液からイオン交換樹脂 (SDV-3及びKU-2) を用いてそれらを吸着する研究がなされた。Er及びYbの吸着は両樹脂について殆んど同様であった。クエン酸塩溶液からErとYbを分離した結果は不満足なものであった。

空気中におけるUの酸化 (C.A. 54, 5225d)

K. Q. Bagley 他1名 ; U.K. At. Energy Authority, Ind. Group R&DB (C) TN-32, 12 (1959) (Declassified reprint)

空気中でUの小円筒を加熱し、Uの酸化率を温度の函数として熱天秤で測定した。温度範囲は150~500°で、生成酸化物は化学分析、顕微鏡検査及びX線分析等を行った。低温では酸化速度は酸化物のフィルムを拡散して金属に達する酸素の拡散速度によつて律せられる。

PuCl₃-KCl₂成分系の相平衡 (C.A. 54, 5229f)

Robert Benz 他2名 ; J. Phys. Chem., 63, 1983~4 (1959)

熱分析によつてPuCl₃-KClのphase diagramが決定された。共融点はPuCl₃のモル分率0.17及び0.57の組成でそれぞれ621±3°及び489±3°であった。K₃PuCl₆ (m. p. 685±3°) 及びK₂PuCl₅ (611±3°, PuCl₃モル分率0.35)の存在が暗示された。

Pu data manual (C.A. 54, 5265d)

E. L. Francis ; U.K. At. Energy Authority, Ind. Group

Rept. 161 (RD/R), 42pp. (1959)

A review with 37 references.

核分裂生成物の溶液からPuの回収 (C.A. 54, 5288b)

G. T. Seaborg 他1名; U. S. 2, 917, 361, Dec. 15, 1959

大量の核分裂生成物から少量のPuをU (P_2O_6) の沈澱に吸着されて分離する方法が記されている。

UからPuの分離 (C.A. 54, 5288d)

H. M. Feder 他1名; U. S. 2, 917, 382, Dec. 15, 1959

中性子の照射を受けたU粉末から溶融MgによつてPu及び核分裂生成物を抽出する。被照射U 2.09gを225°, 水素気流中で水素化物に変え, これを350~400に加熱すると, 微細な金属粉末を得る。この金属粉を3.226gの溶融Mg中に懸垂され, 700~800°, 10分間攪拌する。Puの72%, Ceの95%が抽出される。2相の接触を長くすると, 抽出率は89%まで上昇せしめ得る。抽出されたPuは減圧下で725°で蒸留してMgを分離し回収する。cf. C.A. 51, 4842g.

被照射UからPu及び核分裂生成物の蒸留 (C.A. 54, 5288e)

United Kingdom Atomic Energy Authority; Brit. 817, 861, Aug. 6, 1959

Sec Can. 568, 471 (C.A. 53, 13822c)

水溶液からPuを分離する際のU (IO_3)₄ (C.A. 54, 5288h)

D. R. Miller 他2名; U. S. 2, 917, 358, Dec. 15, 1959

Pu^{4+} を共沈するU (IO_3)₄はCs, Rb, La, その他3価の希土及び UO_2^{++} を分離するため, HNO_3 , HCl , または H_2SO_4 の1~6Nの酸性溶液から生成される。U (IO_3)₄ - Puを含有する沈澱を10~90分浸漬した後遠心分離され, U (IO_3)₄は濃 HNO_3 に80°で溶解され UO_2^{++} となる。沈澱中のPuの90%が回収される。 Fe^{++} はU (IO_3)₄の沈澱を妨害する。

Uranium (C.A. 54, 5309a)

Karel Vetejska; Chem. Listy 54, 1~13 (1960)

A review with 73 references.

UCの製造及びその生成熱 (C. A. 54, 5312d)

J. D. Farr 他3名; J. Phys. Chem., 63, 1455~6 (1959)

元素間の直接的結合によるUCの製造法が記されている。生成熱は燃焼熱量法により求められ、 $\Delta H_{298}^{\circ} = -2.10 \text{ Kcal/mole}$ であつた。燃焼実験は最終U酸化物が化学量論的に U_3O_8 になるようにUC— UO_2 混合物を用いて行われた。

イオン交換による最純Y酸化物の製造 (C. A. 54, 5313e)

Z. F. Andreeva 他1名; Doklady Moskov Sel'skokhoz. Akad. im. K. A. Timiryazeva, Nauch. Konf. 1958, № 34, 226~30

nitrilotriacetic acid (Trilon A) を溶離剤として用い、クロマトにおける希土中のYの占める位置を決定した。実験結果によればYはGdとCe族との間に位する。この位置はTrilon Aの濃度や溶離液のpHの影響を受けない。溶離剤にTrilon Aを、イオン交換樹脂としてKU—Zを用いた結果、最純Y (99.5%) を7.15%の収率で得た。

Ce族元素の硝酸複塩の分別結晶法における錯塩形成剤の応用 (C. A. 54, 5316a)

R. V. Kotlyarov; Doklady Moskov. Sel'skokhoz. Akad. im. K. A. Timiryazeva, Nauch. Konf. 1958, № 32, 481~4

硝酸Mg複塩の分別結晶法によつて希土を分離する際、錯塩形成剤として NH_4OAc 及びTrilon Bを添加することによつて所要時間を $\frac{1}{2} \sim \frac{1}{3}$ に短縮することができる。希土酸化物はモナズ石から得た。acetate との混合溶液はpH 5.5~6に保たれた。以下に示す分別結晶の各分別部に NH_4OAc と20~5g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ を加えた。6~7の分別部数で合計60 series 分別結晶を行つた。SmとYの酸化物は25 series で完全に分離した。Laの殆んどは35 series で得られ、85~98% Ndは60 series で収率75%で得られた。 La_2O_3 (400g) 純度93% を3~4分別部で同様操作により、33 series で99.9% La_2O_3 200g を得た。また1.4 series 後99.1% La_2O_3 300g を得た。Nd及びPrを含む第1分別

部は周期的に系列から取りはずした。0.01%Prを含む La_2O_3 80gを NH_4OAc の存在下でpH6.5に保ち分別結晶を行いPrを含め La_2O_3 48.5gを得た。3%Pr及び1%Ndを含むLaをTrilon Bを含む硝酸Mg複塩の分別結晶によつて分離した。pHは5.5, 3seriesによつて98.8% La_2O_3 を得た。Trilon Bを含む再結晶は冷却時に硝酸複塩の結晶生成後Trilon 錯塩の微細結晶が晶出し、母液との分離が複雑になる。かかる沈澱は母液から硝酸複塩の分離を妨害する。

ユークセナイトの炭酸塩残渣からY及びR.E.の抽出

(C.A. 54, 5316h)

Van E. Shaw 他2名; U.S. Bur. Mines, Rept. Invest. No. 5521, 15pp. (1959)

euxenite carbon residue からY及び希土を、希硫酸を溶媒として抽出する3つの簡単で、効果的且つ迅速な抽出法が発展された。残渣中の98%を抽出回収し、Ce族とY族の分離が行われた。第1の方法は冷希硫酸pH2.5で浸漬して希土及びYを回収する。第2の方法は、希硫酸で125°F, pH3.0で浸漬してY及びY族を回収し、続いて冷希硫酸で残渣を浸漬(pH2.5)し、Ce族を回収する。第3の方法は第1工程と同様の方法で分別浸漬して全希土及びYを回収する。続いて硫酸塩溶液を煮沸してCe族を沈澱させ、Y族を溶液に残留せしめる。最後の方法はこれら3方法の中で最も効果的で回収率が高く、しかもY族は0.1%以下のCe族含有量で得られる。またCe族も、今までのどの方法より純度の高い状態で得られる。

イオン交換によるバストネサイト中のR.E.の分離 (C.A. 54, 5317b)

R. E. Lindstrom; U.S. Bur. Mines, Rept. Invest. No. 5523 16pp. (1959)

実験には種々の径のカラムを用い、樹脂床を支えるためにDynel, Teflon Cloth, 焼結ガラス等を用いた。nuclear sulfonic acid 型樹脂 (full mesh size) をカラムに所要の高さまで充填した。実験結果は、12%DVB樹脂は、2~5ml/min./sq.cm.の速度で、分離には好ましくないことが分つたまた4%DVB樹脂は2~10ml./min./sq.cm.の流速範囲では、その影響を余り受けないことが判明した。カラムの長さとの径の比を適当に変えることにより、分離効果を1.0

から125に上昇せしめ得た。供試料液にbase-metal im を添加することによつて、SmとNd；CeとLaの分離を効果的に行うことができた。

Th の抽出及び精製 (C.A. 54, 5317i)

A.W. Wylie ; Revs. Pure Appl. Chem. (Australia) 9,
169~212 (1959)

Review with 129 references.

R. E. のクロマト精製 (C.A. 54, 5318a)

Z. F. Andreeva 他1名; Doklady Moskov. Sel'skokhoz. Akad.
im. K. A. Timiryazeva, Nauch. Konf. 1958, 4634, 203~7
イオン交換樹脂と溶液間における希土のイオンの平衡を理論的に論じている。クロマトグラフィックな分離は、希土の混合組成と、樹脂床に対するloadの量によって決まる。混合物中の希土の濃度が低い時及び樹脂床に対しloadが少ない時は溶離する。希土のloadの増加(樹脂に対し40wt.%)及び混合物中の希土の濃度の増加(20~40%)により、その分離機構はion-exchange chromatography から displacement chromatography へ変る。

最新の米国U製造プラント (C.A. 54, 5377b)

Harold E. Thayer ; Proc. U.N. Intern. Conf. Peaceful
Uses At. Energy 2nd, Geneva, 1958 4, 22~9.

能率的なU製造法として進歩した技術的工程を結合せ、new Weldon Spring Feed Material Plant を紹介している。製錬工程は、TBP-hexane系によるpumper-decanter extv unitsで行っている。green saltの製造は過去に成功したtubular, Stirred-bed reactorを用いた。金属の製造は UF_4 の還元によつて行い、 MgF_2 をライニングしている。3000lbs.の金属を製造するunitを実施し、高純度の金属を得た。比重は理論値に近似した値を示した。(*)

元を防ぎ収率を増加せしめる(90.43%)。38~50%Ceを含む軽ランタニド混合物を用い、2~3回org.phaseを水洗することによつて純度99.85%Ceを得た。この時のTBPの容量は13.26g Ce oxides/l. solventであつた。前記の抽出操作においてaq.phaseを循環せしめると、199.4g/lの容量に増加し、収率は85.23%となる。抽出後僅か1.94~2.21%Ce⁴⁺がaq.phaseに残留する。容量を増すために希釈剤としてクロシンを用いることは収率が49%に減少するので推奨されない。K₂Cr₂O₇を添加すると収率は88.57%となる。TBPの抽出法はエーテル抽出法より有利である。org.phaseの洗剥水に中和剤を加えて抽出すると、Ce(NO₃)₄ · 2NH₄NO₃として沈澱し、99.9%Ceが得られる。

3価ランタニドのTBPへの溶解度が近似しているので、これらの分離には幾度もの操作の繰返しが必要である。7.43%Laを含む硝酸塩溶液25ml.から10回抽出を繰返し、97.5%La(収率87.44%)を得た。org.phaseはランタニドを158g/l含有し、酸性度は13.15Mであつた。La₂O₃ 3.215%, Pr₆O₁₁ 20.75%, Na₂O₃ 4.533%, Sm₂O₃ + R₂O₃ (R: Yb族) 1.77%の組成の試料について15回Semicountercurrent extnを行い即ちaq.phaseを静止させ、org.phaseのみを連続的に攪拌混合せしめPrからNdを分離した。1st. aq.phaseは400ml. (210g.ランタニド 酸化物/l; 酸性度14.2M), 他の14 phaseは50mlで同じ酸性度とした。またTBPはそれぞれ175mlづつ25分別部使用された。org. phase中のNd純度は97.65%に達し収率は10.3%であつた。La, Pr及びNdの濃縮物を84.1~70.9%の収率で得た。Yb族元素は完全にCe族から分離された。また、Sm及びYb族中のEuの濃縮物もそれぞれ63.6%及び7.3%の含有率で得られた。そしてEuはCe族を全然含んでいなかった。

抽出法による軽ランタニド元素の分離における Tributyl phosphate II. (C.A. 54, 6051e)

P. N. Patkin ; Doklady Moskov. Sel'skokhoz. Akad. im. K. A. Timiryazeva, Nauch. Konf. 1958, № 34, 212~8 ;
cf. preceding abstr.

Bu₃PO₄を用いるmultistage semicounterflow-extn.法によつ

て大量の軽ランタノイド元素の分離について論じている。易溶性の希土は org. phase に濃縮され、難溶性の希土は aq. phase に蓄積される。 Bu_3PO_4 の損失は 3.3% に達することもあるが、大体 1% 位である。この方法で次の様な純度の軽希土を高収率で得た。 La_2O_3 9.85% ; Pr_2O_3 87.36% ; Nd_2O_3 97.4% ; Sm_2O_3 93.0%。Eu の濃縮物の製造は容易であり、また Yt 族を Ce 族から完全に分離することができる。(9.933%)。

Ce 抽出法における装置及び工程の進歩 (IV) (C.A. 54, 6051f)
D. J. Bauer ; U. S. Bur. Mines, Rept. Invest. No. 5536,
14 pp. (1959)

Bu_3PO_4 中の Ce (IV) に対する非還元性抽出剤について及び strip soln から Ce nitrate の回収について研究されている。抽出、洗浄 strip の為に spraytower が用いられている。供試溶液は 2 方法によって bastnasite から作られた。 H_2SO_4 処理溶液は満足な結果を与え、Ce の収率 86%、純度 $>99.7\%$ であった。separatory funnel scale で TBP から K_2CO_3 、 Na_2SO_4 及び H_2SO_4 溶液を用いて定量的に Ce nitrate を strip した。 H_2O による strip も効果的であった。 H_2SO_4 による高温での strip は室温での strip より少し良かった。 H_2SO_4 strip soln から Ce 化合物を沈澱させるには NaOH 、 Na_2SO_4 、 EtOH が効果的である。 F^- は SO_4^{2-} よりも Ce (IV) の抽出を抑制する効果をもつ。従って、硝酸処理した bastnasite soln は硫酸処理した bastnasite soln ほどよい供試溶液ではない。(*)

modified cellulose のイオン交換 II. cellulose phosphate によるモナズ石から Th の回収 (C.A. 54, 6056i)

A. J. Head 他 1 名 ; J. Appl. Chem. (London) 9, 599~608 (1959) ;
cf. C.A. 53, 3833b, 7523c, 11084i.

モナズ石を硝酸分解し、浸出液を cellulose phosphate を充填したカラムに流すと、Th は選択的に吸着される。吸着 Th は 10% $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ soln で溶離される。多量の Fe を含有する浸出液については、吸着前に Al で還元処理することを要する。代表的な濃縮物は $>90\%$ ThO_2 と $<4\%$ P_2O_5 を含有している。最適

原子炉用 Th $[\text{NO}_3]_4$ の製造 (C.A. 7083i)

S. Fareeduddin 他2名; Proc. U.N. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy 2nd, Geneva. 1958 4, 208~14

インドにおけるマントル級の Th $(\text{NO}_3)_4$ の製造を原子炉級 Th 化合物にするために現在の方法を修正した。実験室的規模と同様に工業的規模で実行した。現在の方法を述べ、フローシートも示した。修正は三種の異つた出発物質から現在の方法に利用できる。稀土類を除いた粗製 Th $(\text{NO}_3)_4$; Th $(\text{SO}_4)_2$ から得た Th $(\text{OH})_4$; Th Cl_4 溶液は Th $(\text{OH})_4$ の溶融して得た。第1番目の場合、Th $(\text{OH})_4$ を HNO_3 に溶し、溶液を Bu_3PO_4 で抽出する。Th $(\text{OH})_4$ として3.5%の塩化物を含み、構成物質は重要な考えである。第2の場合 Th $(\text{SO}_4)_2$ の母液からUの回収は低U回収で原価のも 実験室の方法である。第3の場合、Th Cl_4 液を $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ で処理して沈澱をうる。蓚酸塩は NaOH により Th $(\text{OH})_4$ に変え、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ を再使用する。Th $(\text{OH})_4$ を論説し、硫酸沈澱より蓚酸の再使用はない方法である。蓚酸塩沈澱に対する条件と蓚酸塩を水酸化物に変える条件を述べている。

Le Bouchet plant による純 Th $(\text{NO}_3)_4$ の製造 (C.A. 7084b)

C. Braun 他5名; Proc. U.N. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy 2nd. Geneva, 1958 4, 202~7

マダガスカル産のウラニトリウム鉱石から Bouchet plant により純 Th $(\text{NO}_3)_4$ と U 濃厚物質 Na_2UO_4 を製造する。その鉱石は鉱山の信用状には Th 50~75 と U 5~15% を含む。乾燥後粉碎し鉱石を 50% HNO_3 で煮沸を8時間続けて処理する。被覆したドラム 浮過機で浮過する。浮液は Na_2CO_3 で一部中和し Th と U を Bu_3PO_4 とアルコール 1:2 の混合物で溶媒抽出する。微酸性の溶出液から $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ で Th を沈澱さす。沈澱を浮過し、洗浄して U から分離する。 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 液は Na_2CO_3 と NaOH で U を沈澱さす。Th $(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ のケーキは NaOH で処理し $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ を浮別する。洗浄されたケーキは、50% HNO_3 に溶解する。Th 350g/l を含む Th $(\text{NO}_3)_4$ 液を真空中で蒸発して結晶を析出させ、適当な大きさまで生長さす。結晶を 0.5 HNO_3 を含む液中に移す。結晶を遠心分離により除き 46~8% ThO_2 を含む。母液は再使用する。

塩化物—硝酸塩媒介中でのUの分離 (C.A. 7085a)

N. Novák 他1名; Proc. U.N. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy 2nd Geneva, 1958, 4, 187~90

いろいろの濃度と時間におけるHClとHNO₃の混合物の方法によりCaCO₃を含む鉱石からUの抽出を行った。分離は樹脂L, 強塩基性イオン交換性樹脂の方法で行う。4N-HCl+0.5N HNO₃; 8NHCl+0.5NHNO₃; 4NCaCl₂+0.5NCa(NO₃)₂を含むpH3.0~4.0の時, などの混合物のデータを取った。CaCl₂とCa(NO₃)₂の混合物の場合のpilot plantを図示し推薦している。HClとHNO₃の再使用のためにH₂SO₄で処理する。少量のSO₄²⁻は妨害しない。

融液からのLaF₃結晶化過程における異常混晶RaF₂-LaF₃の生成 (C.A. 7275b)

V. R. Klokman; Radiokhimiya 1, 241~6 (1959)

Ra(II)がその混合熔融塩から異常混晶を生ずるかどうかについて調べた。

化合物GeTeの組成附近におけるGe-Te系の相平衡図 (C.A. 7317e)

J. P. McHugh 他1名; Trans. AIME 218, 187~8 (1960)

Ge40~60 at. %の範囲でGe-Te系について調べ, Ge相とTe50.61 at. %を含む化合物の間でTe49.85 at. %の所に共融点があらわれることをたしかめた。相平衡図を示す。

UO₂-ZrO₂及びThO₂-ZrO₂系の相平衡図 (C.A. 7318e)

N. M. Voronov; Proc. U.N. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy. 2nd. Geneva, 1958 6, 221~5

C.A. 23, 5020 C.A. 48 968 参照。

UO₂-ZrO₂系, ThO₂-ZrO₂系の相平衡図を描き, UO₂-ZrO₂系に関しては従来の図に比べて低温における単一相範囲が少い点で異つてゐることを確かめた。ThO₂-ZrO₂系では既存のデータとほとんど一致しない。両系において各成

分がカチオンの大きさの差により共融物をつくるという傾向は認められず、液体から固体への転移は固溶体の生成とともに終結する。固溶体は $UO_2 - ZrO_2$ 系では連続的に生成されるが $ThO_2 - ZrO_2$ 系では ZrO_2 0~87モル%を含む。

CaおよびThの燐酸塩の加熱生成物 (C.A. 7393d)

C. Bettinali; *Ricerca sci* 29, 1935~7 (1959)

500°以上の温度で燐酸トリウムは燐酸カルシウムと反応し、 ThO_2 とCaのピロおよびメタ燐酸塩を生ずる。

ThO_2 のカルシウム還元による粉末トリウムの製造 (C.A. 7477f)

N. Fuhrman 他2名; *J. Electrochem. Soc.* 107, 127~31 (1960)

ThO_2 のCaによる還元によって高純度の粉末トリウムを製造する方法について述べる。焼成 ThO_2 を $CaCl_2$ の存在の下に高純度金属カルシウムにより950°不活性ガス中で還元する。反応容器はFe, Niの不純物の混入をさけるために446型の不銹鋼で製作する。得られた粉末トリウムは原料 ThO_2 と同じ純度を有する。粉末トリウムの収量、品質に関係する因子について論述する。

ウラニウム合金 (C.A. 7518g)

E. W. Colbeck; アメリカ特許 2,919,186 Dec. 29, 1959

ウラニウムに5%以下のMoおよびSiを加えることによって耐蝕性、抗張力のすぐれた金属が得られる。この合金はウラニウムと同様の中性子吸収能を有する。製法は真空中1300°でウラニウムを0.34%Mo, 0.57%Siと溶融し、ついで800°Cで2時間焼鈍して行う。合金の腐蝕速度は0.03~0.3 mm/year, プリンネル数は290~360である。

ウラン化合物に直接昇華化を行う方法 (C.A. 7992e)

J. D. Pedregal 他1名; *Proc. U.N. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy*, 2nd. Geneva, 1958 4, 88~92

HFを使用せずにウラン化合物上を NH_4F の熱ガス流を通すことによつて UF_4 を製

造した。反応温度は450~550°である。(NH₄)₂U₂O₇を450°で5時間ガス処理を行えば、生成物の組成はU76.20, F24.6, UO₂0.14, UO₂F₂0.13% NH₄F49 p.p.m.である。500°ではNH₄F含量は5 p.p.m.以下になる。550°以上では焼結作用を生じて反応の促進が妨げられ、700°では反応はおこらない。UO₂(NO₃)₂を450°3時間ガス処理すれば生成物の組成はU75.4, F24.3, UO₂0.53, UO₂F₂0.15%となりNH₃は5 p.p.m.以下である。(*)

希土類元素の硼化物 (C.A.8008e)

G.V. Samsonov 他1名; ソ連特許 121,561 Aug. 5, 1959

炭素を除去した希土類元素を1650°16~19分間B₄Cで、または1600~1800°60分間Bで還元する。

B₆Gdを得るためには温度を2000~2100°としなければならないが時間は10分に減少する。

高純度四弗化ウラニウム (C.A.8009c)

Deutsche Gold und Silber-Scheideanstalt vorm Roessler ; ドイツ特許 1,018,405 Oct. 31, 1957

高純度UF₄を製造するための原料は高濃度のUO₂(NO₃)₂溶液と(COOH)₂から得られたUO₂C₂O₄である。UO₂C₂O₄は不活性気流中900°以下(適温450~600°)で熱分解しUO₂とCO₂を生ずる。UO₂は100~50°でHFガスと反応しUF₄を生ずる。熱分解と弗素化反応は連続的に行われる。製造過程の一例はつぎの通り。原料化合物UO₂C₂O₄15kg/hr, CO500ℓ/hrの割合で長さ350cm, 内径25cmの第一回転炉におくりこむ。(温度600°)生じたUO₂は長さ300cm 内径30cmの第二回転炉中をCO₂と共に通す。第二回転炉内に8kg/hrのHFと500ℓ/hrのHを140°Cで通せば少量の結晶水を含んだUF₄が得られる。これを真空中400°Cまたは無水HF中500°Cで加熱することにより無水のUF₄を得る。

希土類元素の電気陰性度 (C.A.8181b)

R.L. Montgomery ; U.S. Bur. Mines. Rept. Invest. 46

5567 11 pp. (1960)

希土類元素の電気陰性度が生成熱より計算された。種々の化合物から得られた値は大きくばらついた。ポーリングの電気陰性度の理論は本来イオン性の結合の説明に用いられた。これらの化合物の電気陰性度は期待した式に従った。又逆に未完の生成熱を電気陰性度から逆算した。

ウランモノカーバイドの性質 (C. A. 8393)

C. A. Smith and Frank Rough; Nuclear Sci and Eng. 6 391 (1959)

UCが、アーク熔融によつて作られた。物理化学的性質(硬度, 電気伝導度, 熱膨脹率, 弾性等)が研究された。

ルテニウムの揮発性高次塩化物 (C. A. 8401)

S. A. Shchukarev 他2名; Zhur. Neorg. Khim. 4 1692 (1959)
484—756°でCl₂とN₂ガスをRuCl₃を入れたボート上に通ずるとRuの損失をきたすがこれは揮発性塩化物によることが分つた。

金属トリウム (C. A. 8527h)

G. A. Meerson and A. F. Islankina.; Soviet. J. At. Energy 5 №2 155 (Pub. 1959) (English translation): At. Energy. 5 №2 155

稠密なTh金属を得る方法とその性質が記述されている。その一は電解(I)およびCa(II)還元である。電解還元ではThF₄, NaCl, KClを含む浴を用い, 800°で約20 A/dm²の電流密度で還元して70~80%の収量でThを得た。酸洗浄後これは99.6~99.7%のThから成り, 0.20~0.45%のFを含有する。

(II)の方法に対しては25%過剰のCaをThO₂に加え, 1000~1100°で還元する。以下長文かつ物理的性質の説明につき略。

六弗化ウランの四塩化炭素による還元 (C. A. 9224)

J. S. Nairn, D. A. Collins. 他1名; Proc. U. N. Intern. Conf.

Peaceful Uses At. Energy, 2nd. Geneva. 1958 4 191

CCl_4 中に溶解した UF_6 は常温でかなり安定な溶液を形成する。しかし 150 以上に加熱すると急激な反応が起つて四弗化ウランに還元される。 $\text{UF}_6 + \text{CCl}_4 \rightarrow \text{UF}_4 + \text{Cl}_2 + \text{クロロフルオロメタン}$ 。反応を完結させるには過剰の CCl_4 が必要で、モル比にして $4 \text{CCl}_4 : 1 \text{UF}_6$ 以上が満足的である。

U 金属に UF_4 を還元する際の収率と U 金属の品質に及ぼす因子 (C. A. 9655)

Orville R. Magoteaux 他 1 名; U. S. At. Energy comm. NL CO 794 23pp (1959)

塊状 U 製造のために Mg で緑塩 (UF_4) を爆発還元した時の収率と金属の品質に影響する因子が統計的に研究された。その結果、① Mg が 6% 以上である事、② 緑塩の純度は 95% 以上である事等が重要であると解つた。

1200~1300° F の範囲以上の過熱は余り影響がなかつた。

ウラニウムの電解精製 (C. A. 10551)

J. E. Antill 他 2 名; Prog. Nuclear Energy, Ser. V., 2, 3~8 (1958)

内容記載なし。

稀土類のイオン交換法による分離 (C. A. 10581)

Gregory R. Choppin 他 2 名; U. S. 2,925,431, Feb. 16, 1960

ランタニッド族およびアクチニッド族を陽イオン交換樹脂例えば Dowex-50 を用い、 $\text{NH}_4 \alpha$ -ヒドロキシイソブチレート を溶離液としてクロマトグラフ式に分離する操作を述べている。溶離液は 0.1~0.6 M で PH は 3.8~5.0 である。

酸化セリウムおよび弗化セリウムからセリウムのインゴットへの還元および精製についての冶金学的資料 (C. A. 10589)

E. Morrice 他 6 名; U. S. Bur. Mines, Rept. Invest. 465549, 36 (1960)

7. ハロゲン

電解弗素のNaFによる精製 (C.A.7381i)

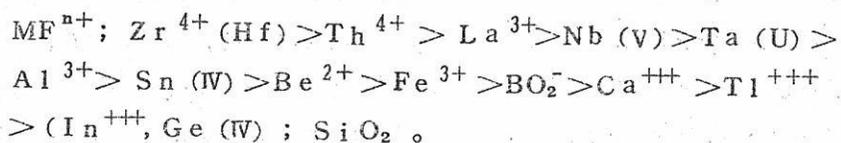
Imperial Chemical Industries Ltd.; イギリス特許 825,185
Dec. 9, 1959

KFとHFの熔融混合物の電解によつて製造されたFはHFで汚染されている。汚染弗素を0~85°で粉末状NaF中を通すという処理によりHFの100%が除去される。NaFは300°に加熱することによつて再生することができる。これは、再生後もHF吸着性を失わない。

二三の金属の弗化物錯塩の安定性 (C.A.8406)

A. K. Babko and L. G. Shimadina.; Zhur. Neorg. Khim. 4
1060 (1959)

F錯塩の安定性の順番が, Fe^{+++} , SCN^- と $Ti(IV) - H_2O$ の indicator 系によつて決定された。単純錯塩の安定性は次の通りである。



カドミウムおよびタリウムのヨウ化物と塩化物系における錯塩生成 (C.A.8412)

I. I. II'yasov and A. G. Bergman.; Zhur. Neorg. Khim. 4
913 (1959)

Tl, Cd, // Cl, I の四成分系の状態図が, Visual. Polythermal method により求められた。この系において二つの化合物が生成される。CdI₂ · 4TlI および CdCl₂ · TlCl である。

蒸気加水分解によるシリカーアルミナ触媒中の弗化物の迅速定量 (C.A. 8434)
Leon W. Gamble, Walter E. Price. 他1名; Anal. Chem. 32 189
(1960)

磁気ボート中のサンプルは石英管中760 ± 40°, 40分間、水蒸気で加水分解された。蒸気と生じた珪弗酸は凝縮し、ビーカーに集められた。これをNaOHでアルカリ性にし、硝酸ナトリウムでアルザリンスルフォネートの示指薬により滴定した。0.5~1% Fの誤差がある。

チタン含有スラグの塩素化 (C.A. 9226c)

I. N. Tselik and N. S. UKshe.; Tsvetnye Metally 32 №9.
49 (1959)

68% TiO₂ を含有するスラグを粉碎し、粉末コークスと混合し、ブリケットにした後、800° で空気を遮断して8時間仮焼する。このブリケットを65%濃度のCl₂ ガスと7時間反応させる。約700°Cが最も良く反応し、90.7%が塩素化される。このようにして得たTiCl₄ の純度は他の方法と変わり無い。

アルミ、鉄、チタンの塩化物 (C.A. 9228f)

Swadesh, P. Ahuja, Som p. Garg 他2名; Indian 64238, Oct
10. 1959.

Al, Fe又はTiの酸化物が700~900° でCl₂ ガスを通じて塩素化され、これらの塩化物の混合気体を生ずる。この塩化物はAlくずの床を通すことにより精製され140~240° で凝縮させられて精製される。

溶融塩に溶解する耐熱金属の低価ハロゲン化塩 (C.A. 11413)

L. A. Monson (E. I. du Pont de Nemours & Co.); U.S.
2,920,952 Jan. 12 1960

TiCO₃, NbCl₅, TaCl₅ 等はSiシリサイド或は高シリコン合金で低価ハロゲン化塩にアルカリおよびアルキアースの溶融塩中で還元される。シリコンのハロゲン化物は蒸発除去され、低価ハロゲン化塩の溶融塩が得られる。Si中のAl以外の不純物は塩中には残らない。温度は一般に600~900°C雰囲気は空気および水を含

んではいけない。適当な黒鉛或は石英の装置が述べられている。 $\phi 1.5$ inの石英反応管を用い下からガスを入れ上から出す。600 g 乾燥 N_2Cl と100 gの28メッシュ97% SiをAr気流中で加熱NaClを熔融する。850°Cで5 g/分の速度で $TiCl_4$ の蒸気を流入1320 g $TiCl_4$ が加える間に温度を700°C迄下げる。得られたものは平均原子価2.9のチタンの低価塩が1.98% Tiの濃度で得られ収率は $TiCl_4$ の95%であつた。

8. 耐火物, 硝子, Slag.

IV. V. VI. グループの炭化物から耐化性金属の電解抽出 (C. A. 6369 h)

Herbert F. G. Ueltz ; U. S. 2, 910, 021, Jan. 5, 1960.

適当な良導体を陰極として用い、アルカリ或いはアルカリ土類群からの金属ハロゲンの熔融塩浴に接触しているTi, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, Wの炭化物を陽極としてそれらの炭化物からこれら耐火性金属群の一つを電解的に抽出する。絶えず不活性雰囲気を保つ。陽極は希望の形と大きさにCで炭化物を結合させて成形する。内径8"のC-結合輪は100メッシュ TiC の6.15 lbと粉末硬質ビッチの10.9 lbを混合して室温で調製する。4組の離は外径 $9\frac{3}{4}$ "内径 $7\frac{3}{4}$ "高さ $5\frac{1}{2}$ "に $3\frac{1}{8}$ "の型を用いて加圧される。これらの輪は黒鉛坩堝中に積み重ねAr雰囲気にする。坩堝と輪は焼かれ、揮発分を蒸発し1000°に温度を上げる。この加熱には6時間を要す。

HClの存在における黒鉛の化学的安定性 (C. A. 7085 h)

G. ya. Vorob'eva 他1名: *Gidroliz. i Lesokhim. Prom.* 12, 1966, 8~10 (1959)

HClによる黒鉛構築物の作用を研究した。木材の加水分解のために用いる41% HCl水溶液、乾燥HClガスで2気圧以上、20~50°の温度範囲、940時間以上試験した。試験された全ての物質はHClに侵されなかつたのでHClの存在する工業的用途に推奨する。

珪酸塩融液中における微細分散結晶相の生成 (C.A.7275d)

A. I. Avgustinik ; Silikat. tech. 10, 587~9 (1959)

珪酸塩ガラスにおいて生成される比較的寿命の長いイオン性の nucleation group はガラスの失透に際してあらわれる結晶相の化学組成をもつが結晶相ほど安定な結合状態を有していない。-eds なる表面をもつ質量 dm の結晶核の生成に対して表面エネルギー δ を導入することにより核の大きさを計算することができる。(*)

Fe 含有スラグの電解 (C.A.7377g)

P. M. Shurygin 他1名 ; Fiz.-Khim. Osnovy Proizvodstva Stali, Akad. Konf. 1955, 464~8

電解は熔融 MgO 槽中で行われる。これはスラグ中の Fe がグラフアイト電極によって還元されるのを防ぐために3室に区劃されている。熔融金陰極を補助金陰極と平行して用いる。電解槽はクリプトール炉内におさめ窒素気流中 $1300\sim 1400^\circ$ に保ち、スラグの電解は $0.2\sim 0.6 \text{ amp/cm}^2$ の電流密度で行う。Fe は FeO-Fe₂O₃ の混合融液から33%の収率で析出する。スラグ中の Fe⁺⁺⁺ : FeO 比が Fe の析出に対して著しい影響をおよぼすことが示される。

MgO-SiO₂-Al₂O₃ 系スラグの粘度 (C.A.7474g)

O. S. Bobkova ; Fiz. Khim. Osnovy Psoizvodstva Stali, Akad. Nauk S.S.S.R., Inst. Met. im A.A. Baikova, Trudy 3ei Kong. 1955, 488~96

ばね式粘度計によりスラグの粘度測定を行う。MgO 1.0.0 2~3.5.1 4, SiO₂ 3.4.1 5~6.8.2 5, Al₂O₃ 9.0~4.0.9% の組成範囲のスラグについて, CaO 0.4.3~8.1.0, FeO 0.0.7~7.8, Cr₂O₃ 0.6.4~8.9% を添加した13種の試料に関する測定結果を図示する。

スラグの粘度は SiO₂ 含量と MgO/Al₂O₃ の比に依存する。4.0~5.3% の SiO₂ を含み, MgO/Al₂O₃ ≥ 1 のスラグの粘度は20ポイズ以下であり, CaO と FeO の添加は粘度を減じ Cr₂O₃ は粘度を増大させる。

MnO-SiO₂-Al₂O₃ 系融液の性質 (C.A.7478e)

S.M. Mikiashvili 他2名; Fiz. Khim. Osnovy Proizvodstva Stali. Akad. Nauk. S.S.S.R., Inst. Met. im. A.A. Baikova, Trudy 3ei Konf. 1955, 423~32

上記融液系の粘度、鉍物組成、金属と融液間の表面張力、融液系の各種の性質におよぼす各成分の影響について調べる。粘度測定には融液中に浸したMo製回転棒に連絡したモーターに流れる電流の強さを粘度の目安にする型式の粘度計を用いた。粘度の測定値から均一液相スラグはSiO₂の含有量とともに粘度が高くなるが不均一状態のスラグはSiO₂の減少とともに粘度が高くなり、固相の量によつて粘度値が左右される。(*)

ガラスの熔融温度に対する微量成分添加の影響 (C.A.8012e)

M. A. Bezhorodov; Steklo i Keram. 16, № 10, 7~9 (1959)

融点960°のガラス(組成SiO₂ 75, CaO 10, Na₂O 15)に3%のNaF, Na₂B₄O₇, (NH₄)₂SO₄, NH₄Cl, NaCl, CaCl₂, MoO₃, WO₃を加えることにより融点はそれぞれ890, 880, 925, 860, 890, 880, 900°に低下する。

液体金属による耐火物(酸化物)の濡れ (C.A.8196d)

V. N. Eremenko and Yu. V. Kaidich.; Zhur. Fiz. Khim. 33 1238 (1959)

MgO-NiO, MgO-CoO, Al₂O₃-Cr₂O₃, MgO-Cr₂O₃-Fe₃O₄系の耐火物のSm, 99.99%Ag, Cu, Ni, アルム=Feによる濡れが真空中や70mmのAr雰囲気中で研究された。

三成分系CaO-SrO-Al₂O₃ についての研究 (C.A.10487d)

Franco Massazza; Congr. intern. Chim. pure et appl., 16^e, Paris, 1957, Mem. sect. Chim. minerale, 155~60 (Pub. 1958).

CaO-SrO-Al₂O₃系のもつと完全な研究は1125と1660°の間で安定な新しい化合物4SrO·Al₂O₃をみつけた。顕微鏡とX線分析の結果次の様な溶

融帯が存在することがわかった。(a)CaOにSrOの溶融,(b)tricalcium aluminate に tristrontium aluminate の溶融(c) tetracalcium aluminate にCaOとAl₂O₃の溶融。さらに次のような共存の分野の範囲があつた。(A) (SrOCaO) (固溶体)と4SrO・Al₂O₃ (固溶体)間の2相分野,(B) SrO・Al₂O₃ (固溶体),CaO,3(CaO・SrO₃)Al₂O₃ (固溶体)間の3相分野,(C) CaOと3(SrO・CaO)Al₂O₃ (固溶体)間の2相分野,(D) 4SrO・Al₂O₃ (固溶体)と3(SrO・CaO)Al₂O₃ 間の2相分野,(E) 4SrO・Al₂O₃ (固溶体)の1相分野。

CaO-Al₂O₃-SiO₂系溶融体の成分の活動度 (C.A.10488 a)
I. I. Sryvalin 他1名; Izvest. Vysshikh Ucheb. Zavedenii Chernaya Met. 2, №8, 9~16 (1959)

正則溶液の挙動を示す式とCaO-Al₂O₃-SiO₂系の溶融した複雑な溶融体の特別な構造に対する許容によつて改められた式との相違が検討された。そして式はそれら成分の活動度を計算するために用いられた。(*)

④. そ の 他

2000°以上温度上昇可能な都市ガス炉 (C.A.6211h)

E. A. K. Patrick 他1名; Gas Council Research Commun. G.C.62, 38 (1959)

炉の構造と2000°以上に上昇する条件を示す。

アルミニウムの鋳造金 (C.A.6368f)

Atlas-Werke Akt-Ges; Ger. 1,004,013, Mar. 7, 1957

Al線或いはAl製品にSnメッキする場合,添加物としてBeを用いた溶融Sn浴を用いる。超音波の応用による。C.Z.1958,8186 から。

真空溶融によりボールベアリング用鋼中の非金属含有量を減ずることができる。溶融中合金元素に変化はなく、Cは1%から0.8%に減少し可溶性Nは $\frac{1}{2}$ に減ずる。ただし不溶性Nは不変である。また鋼の疲労による寿命は真空溶融によつて倍増する。

Cross-flow を用いる連続 zone refining (C.A. 8178c)

Wm. G. Pfann ; U.S. 2926075 Feb. 23, 1960

これまでの方法 (C.A. 50, 11067d) の改良法である。

ガスタイト装置における化学反応の連続法 (C.A. 8178g)

Knapsack-Griesheim AKT-Ges. Otto Bretschneider その他3名 ; Ger. 1024492 Feb 20, 1958

粉末状の通常の不活性物質を gas-tight 装置内の反応物質中に加えると、その反応温度で連続的に反応して溶融したり又は仮焼した物質になる。この装置を用いてドロマイト $2CaO \cdot 2MgO$ から Mg 蒸気を得る。10.0 Kg のドロマイトを 75% シリコンを含んだフェロシリコンで還元した。この混合物は $1500 \sim 1000^\circ$ で 300 Kg/hr の速度で炉に挿入され、20 時間の間隔で取り出された。Mg の収量は 4.7 Kg/hr である。

高温用電解槽 (C.A. 8366)

G. Chauvin, H. Corion, and J. Huré ; Electrochim. Acta 1, 235 (1959) (in French)

$1000 \sim 1200^\circ$ で $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ mm Hg}$ で操業する電解槽の記述である。例えば酸素 0.004% 以下の Zr がこの装置で作られる。

Re-Si 系 (C.A. 9473)

A. G. Knapton ; Plansee Proc. 3rd Seminar, Beutte/Tyrol 1958 412~18 (Pub. 1959)

この系が融点、X線、金相学的方法により研究され、相図が作られた。融点は合金用の実験室的なアーク炉で光高温計を使つて決定した。この系には 2000° 以下の M.P. を持つた 3 つの化合物が存在する。B20 と C11 の構造を持つた $ReSi$ と $ReSi_2$

が確認された。第3の化合物はReとReSiの間に認められ、T1 (Cr₅Si₃)構造が暫定的に示されている。1 wt%の炭素を添加すると、Re-Si系ではD8₈形をとりにくくなる。

K-Pb系の溶融図 (C.A. 9473)

D. N. Shoikhet 他2名; Zhur. Nerg. Khim. 4 1616~19 (1959)

K-Pb系が混合液相合金としてAr気流中で熱的に解析された。溶融図はKPbに相当する578°で極大を持ち、K₂Pb₃, KPb₂, KPb₄なる化合物に相当して372, 336, 292°が現われる。Kの過剰な共融物K+KPbは52°であり、Pbの過剰な共融物Pb+KPb₄は274°である。

PbTe-Bi₂Te₃, SnTe-Sb₂Te₃系 (C.A. 9473)

E. I. Elagina 他1名; Zhur. Neorg. Khim. 4 1638~42 (1959)

Pb-Bi-TeとSn-Sb-Teの3成分系の相図を研究するとPbTe-Bi₂Te₃とSnTe-Sb₂Te₃に沿って断面は融点の合った3成分化合物、PbTe₃・2Bi₂Te₃とSnTe・Sb₂Te₃なる物が存在している事が解る。両系はNovikov (C.A. 50 5384e) により解析されていた型である。

PuCl₃-NaCl, PuCl₃-LiCl二成分系の相平衡 (C.A. 9474)

C. W. Bjorklund 他3名; J. Phys. Chem. 63 1774~7 (1959)

二つの系に対する平衡図が100~825°で熱及び微分熱解析法で作られた。単一の溶融物が固相溶液又は化合物の形成する形跡がないのに観察された。共融物はPuCl₃-LiCl系でPuCl₃ 28mol%の時461°, PuCl₃-NaCl系ではPuCl₃ 36mol%の時453°で現われた。m. p. は脱水HCl気流中でLiCl, NaCl, PuCl₃ それぞれ607°, 802°, 767°である。同じ値が真空中でも得られた。

溶融塩による鉛の電解精錬 (C.A. 9546)

Yu. K. Delimars'kii 他1名; Ukrain. Khim. Zhur. 25 458~62 (1959)

Zn, Bi, Asの様な金属は500°で共融させたPbCl₂-KCl-NaCl系を使って電解することによりPbから除く事が出来るが0.5% Sbと0.01% Cu以上には取り除く事が出来ない。

溶融電解による使用した鉛とビスマスの電解回収 (C.A. 9551) (C.A. 9511)

I. D. Panchenko 他1名; Zhur. Priklad. Khim. 33 153~7
(1960)

Pbの電解回収に対する以前の研究 (C.A. 52 14380b, 53 12057h) を大規模な研究に応用した。PbCl₂-KCl-NaCl, PbCl₂-NaCl, PbCl₂-PbO系共融物が陰極として精製するためにPb又はBi, 陽極はグラフィイトを使って500°で電解された。この電解は陰極は0.4 amp/m², 陽極1 amp/m²の電流密度で電流効率は97~8%であり1.6 kw-hr/kgの電力消費で行われた。不純物の約80.9%は陰極室に残渣として残り, 陽極室は金属は0.7%になる。Cu, Agの殆んどとZnの全部は電解により濃縮される。精製したPbは不純物の92.7%にあたるBiを5~13%含みBi, Sb, Cu, Agは陰極室に残つて来て, 残っている精製金属は1%だけとなる。

酸化ゲルマニウムと溶融ゲルマネイトの電解

ゲルマニウムと或る種のゲルマニウム合金の製造 (C.A. 9557)

M. J. Barbier-Andrieux; Bull. Soc. frang. electriciens 6 670~7 (1956)

Geの製造が3つの過程について述べてある; 1000°でNaFの存在下でNa₂Ge₂O₅の電解 (純度99.8~99.9%電流効率50%以上); 1100°でGeO₂を含んだLi又はNaシリケートの電解 (純度98.7~99.2%, 電流効率82%); GeO₂を含んだNaBO₂の電解 (Geの純度, 電流効率共前二者より低い。)

二元素Ge合金 (Ge-Ni, Ge-Fe, Ge-Cr, Ge-Mo, Ge-W) の製造に適当なものは, NiO, Fe₂O₃, MnO, Cr₂O₃, MoO₃, WO₃を夫々加えた。NaF又はNaBO₂を含んだNaゲルマネイト浴を1100°で電解する方法である。合金の相図が挙げてある。13例。

溶融塩による鉛の電解精製 (C. A. 9558)

Yu. K. Delimar'skii 他4名; Trudy Chetvertogo Soveshchaniya Elektrokhim, Moscow 1956 710~14 (Pub. 1959)

分極曲線とか電極金属の化学分析が陰極, 陽極, 電解質への最初のPb合金から出たBi, Sb, Sn, As, Ag, Au, Znの分配を決定するために使用された。溶融電解質としては, $PbCl_2 - NaCl - KCl$, $PbCl_2 - NaCl$, $PbCl_2 - PbO$ が使用された。粗製Pbを使つて試みた実験によると陰極にBi, Au, Sbは殆んど全部, Sn, Agは大部分残つているが, Znは電解質と交換して殆んど無くなる。電解をする事によりAsは揮発性化合物を作つて系外に去り, Cuは電解質と2つの電極の間に分布する。

3 塩化ルテニウムの形 (C. A. 9581)

N. I. Kolbin 他1名; Vestnik Leningrad Univ 14 № 22 Ser. Fiz. i Khim. №4, 121~7 (1959)

280~840°でClの蒸気(1気圧以上)下に於ける金属Ruの塩素化の時, 固相 $RuCl_3$ は次の様な形を生じる; (a)黒い輝く板(α -形)で H_2O とか, 他の溶媒に不溶(b)褐色のばらばらの粒(β -形)で H_2O 及び無機酸, 有機酸に不溶であるが無水又は含水, EtOH, AmOH及び或る種の有機溶媒に可溶, (c)黒褐色粒で吸湿性の無定形粒, H_2O に可溶性の物質等である。不完全な塩素化をすると金属と $RuCl_3$ の混合物を作り, 低塩素化合物は作らないが, Ru_2Cl_5 の成分割合のものは屢々作られる事がある。X-線図は α と β 型の時はずきりした19と10の線が現われる。無定形のもは又, X線の的にも無定形である。その他, 熱解析, 転移, 密度等が記載されている。(*)

2価金属のタングステン塩, モリブデン塩の水素による還元とその熱力学的性質 (C. A. 9593)

Ya. I. Gerasimov; Congr. Intern. Chim. Pure et appl., 16^e, Paris, 1957, Mem. Sect. Chim. minerale 227~35 (1958)

タングステン酸化物, 2価金属タングステン塩, モリブデン塩の熱力学的性質と磁気的性質が計算された。580~692°に於ける WO_3 の還元で, 中間に WO_2 . 72,

WO₂ , WO_{1.90} が出来る事が分つた。Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Fe, Co, Cu, Cd, Pb, Znによるタンゲステン塩の還元及びMg, Ca, Sr, Baによるモリブデン塩の還元も亦研究された。1000°Cに於けるこれらの化合物の生成のエンタルピー, フリーエネルギー, エントロピーが与えられている。Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Pbのタンゲステン塩は, 反磁性であり, Mn, Fe, Co, Ni, Cuのタンゲステン塩は常磁性であり磁化率が計算された。

非常に純粋な Ga 精製に対するゾーン・メルテングの新しい方法 (C. A. 9664)

Min-Chih Liu ; Wu Li Hsüeh pao 15, 387~92 (1959)

普通のゾーン精製法の直線的な試料管では繰返して通す必要があるが, この新しい方法では, らせん状にガラス管の回りを巻いたプラスチック管が使われた。Ga (純度 99.9%) は最初 Zn とか Pb を除くために, 4~6時間 1000° で 10⁻² mmHg の真空下で蒸溜された。30~40° で Ga をプラスチック管に移し, 管の両端を紐でふさぐ。そして Ga の固化する前にプラスチック管を水平に置いたガラス管の回りに取り付け抵抗型電熱器をガラス管の上に取り付ける。ガラス管は3時間の周期で回転させる。らせん状に回転するとき熔融帯は試料から出て行く。99.9999%の純度の物を得るには通常40回転必要であり, 300g の試料から250gの純粋物が得られた。

シャフト炉 (C. A. 9705)

N. A. Fokin 他1名; U. S. S. R. 124, 120 Nov. 20, 1959

U. S. S. R. 107, 066 で述べた炉を2つの室に別けた。上の室では内容物を乾燥し, 下の室では内容物中の酸化物を固相で還元した。酸化物の還元は内容物の電気溶融時に出てくる還元性のガスを使った。

ガリウムの精製 (C. A. 9707)

Siemens-Schuckertwerke Akt. Ges ; Ger 1, 022, 012 Jan 2, 1958

Ga を Ga の m. p. と Hg の沸点の間, 大体 300° 位に暖めた閉管中で Hg で抽出した。Ga に残っている Hg 不純物は真空で加熱——例えば 10⁻¹ mmHg で 1300°

に加熱するかゾーン・メルテングによつて除く。

ZnO-TiO₂ 系の相平衡 (C.A. 10259)

F.H. Dulin 他1名; J. Am. Chem. Soc. 43, 125~31 (1960)
ZnO-Ti₂O₃ 系で生成する化合物は m. p. 1549° に当る Zn₂TiO₄ と
945° で Zn₂TiO₄ に分解する ZnTiO₃ とルチル形である。Zn₂TiO₄ と
ZnO間の溶融物は TiO₂ 32mole %で生じ, m. p. は1537° であり, Zn₂
TiO₄ と TiO₂ 間の溶融物は TiO₂ 58mole %で生じ, m. p. は1418°
であり, ルチル形は TiO₂ だけである。幾らかの ZnO の昇華が m. p. の近傍で常
圧下で見られた。

氷晶石と NaF-AlF₃ 溶融塩の組成 (C.A. 10484a)

W. B. Frank 他1名; J. Phys. Chem. 64, 95~8 (1960)

溶融氷晶石の組成は必然的な生成物に解離する観点から考えられた。実験で得られた
密度を用いた計算は1000°で K=0.09 の NaF と NaAlF₄ になる解離に対する
データとよい一致を与える。Na₃AlF₆ と NaAlF₄ に対する密度は 2.210 と
1.873 g/ml. であり, Na⁺, F⁻, AlF₄⁻, AlF₆³⁻ に対する g-ion
vels. は 5.7, 15.8, 61.6, 77.9 ml/mole であつた。1000° における
溶融氷晶石は次のようなモル分率の化合物である。Na₃AlF₆ 0.384, NaF 0.411,
NaAlF₄ 0.205. 氷晶石の解離熱は 22 kcal/mole である。

2KNO₃+BaCl₂=2KCl+Ba(NO₃)₂ 相互系の熱分析 的研究 (C.A. 10488c)

Virginia D. Hogan 他1名; J. Phys. Chem. 64, 172~3 (1960)

示差熱分析と加熱による重量変化の測定とが用いられた。Ba(NO₃)₂ と KCl の
共融混合物は 300° でとける。そして KNO₃ と BaCl₂ 間の固態状での複分解反応
は 250° で起る。KCl と Ba(NO₃)₂ は安定な塩の一組である。固態状での反応は
2g の試料に対し約 1min を要した。反応機構は結晶の界面で塩のごく微量がとけて、
次に不溶性で安定な塩の組に迅速に再結晶するのであろう。

NaF—AlF₃—CaF₂—BaF₂ 四成分系の3つのセクション
の溶融図 (C.A. 10488d)

V. M. Guškov 他2名; Trudy Vsesoyuz. Nauch-Issledovatel.
Alyumin-Magn. Inst. 1957, № 39, 251~73.

NaF—AlF₃—CaF₂—BaF₂ 系の研究は高純度のAl製造に興味がある範
囲に限った。すなわちBaF₂の組成を22, 27, 32wt%の一定とし, NaF,
AlF₃, CaF₂の濃度をかえた3つのセクションである。実験は1000~450°の
温度範囲でなされた。(*)

炭素製品の接合 (C.A. 10604)

Matthew T. Jones; U.S. 2,927,879, Mar. 8, 1960

ダイヤモンド以外の炭素製品は接合部に融解した炭素を流し込んで接合することが
できる。接合物は不活性ガス中で100気圧で4000°K, および1,500気圧で7000°
Kに加熱される。

溶融硫化銅硫化ニッケルの浮遊 (C.A. 10706c)

E. I. Maslenitskaya; Obogashchenie Rund 3 № 2, 12~16
(1958)

銅とニッケルの溶融硫化物の浮遊速度が非常に違うことを示した。大抵の条件におい
て銅の硫化物は最初の数分で浮遊するがニッケルの硫化物は遅い。弱酸, 中性, 弱アル
カリのパルプからは明瞭な分離はできないが強アルカリのパルプすなわちpH12以上
では銅とニッケルの分離度は増し, 効率よく分離できる。またKCNや水ガラは, ニッ
ケル硫化物の浮遊を押える効果がある。

スパイススメルテングによるCo貧鉄処理 (C.A. 10706g)

L. V. Zverev; Byull. Tsentral. Inst. Inform. Minis-
terstva Tsvetnoi Met. S.S.R. № 6 15~16 (1957)

スラッグに入るCoの損失はFeがスラッグに入る量の関数である。Co/Fe 0.065
の貧鉄を二回の濃縮溶錬の後スパイス・スメルテングすることによつてCo/Fe 2.14
とすることが可能であり, 廃棄スラッグ中に入るCoの損失は10%以下である。溶錬

は1420~1500℃で行われ、3%のCaF₂の添加は粘度を下げ操作を容易にする。

鉛貧鉱の塩化焙焼 (C.A. 10709h)

Julien Vidts ; A.T.B. Me't. 1 №7 193~9 (1959)

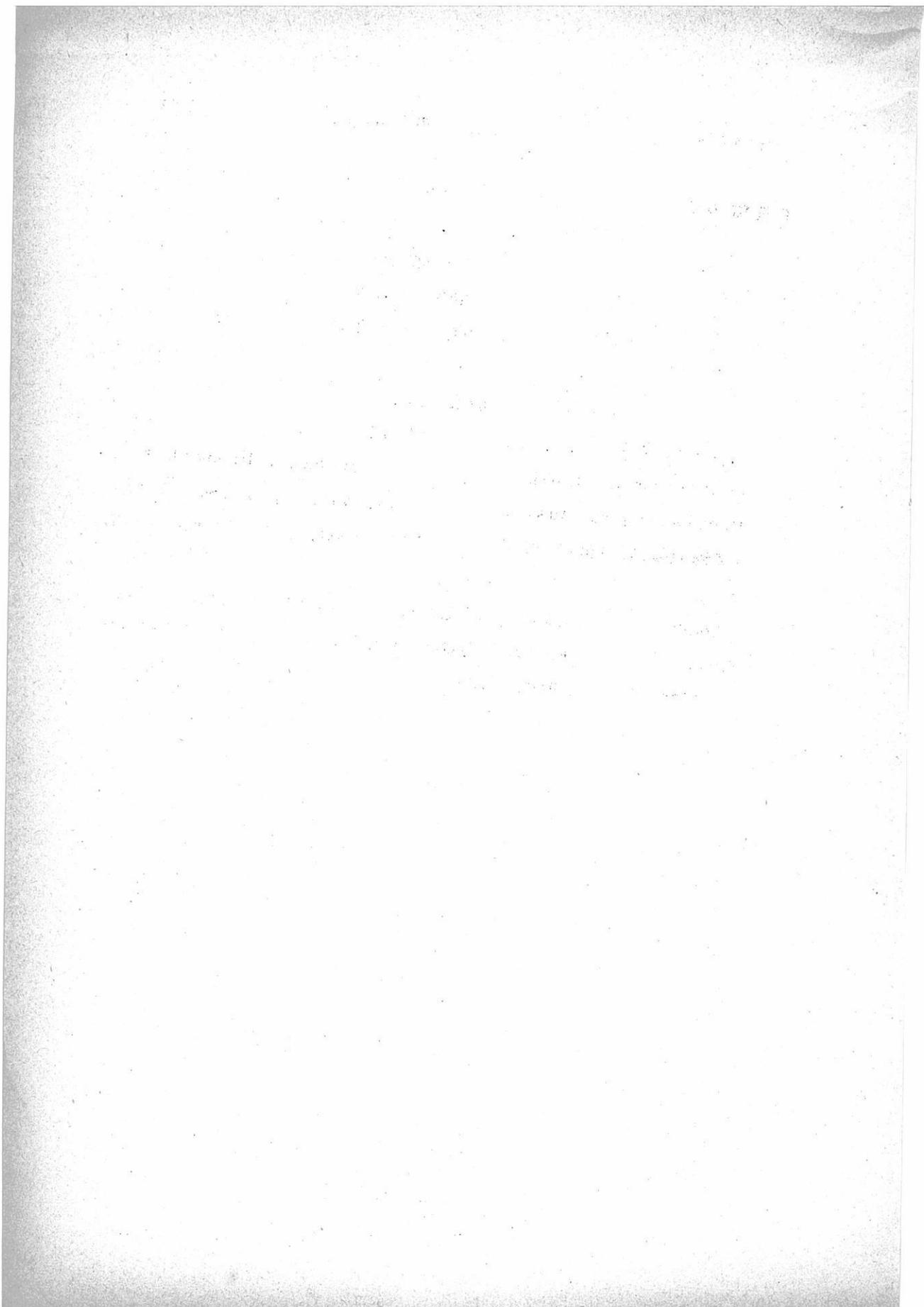
鉛がPbSO₄の形で存在する鉱石には従来の方法は適用できない。鉱石へのNaCl, CaCl₂の添加, H₂Oの存在, ガス組成の影響, 加熱速度, 温度等について検討した。1200℃でCaCl₂を添加し, H₂O含有量の少ない場合は好結果が得られた。

溶融酸化剤による熱処理と酸化 (C.A. 10746i)

I.N. Bogachev R.I. Mints ; Materialy Nauch-Tekh. Konf. po Problem. Zakalki V Goryach. Sredakh i Promezhutoch. Rrevrashchen. Austenita (Yaroslavl) №1, 265~71 (1957)

鉄鋼の熱処理と酸化を溶融NaOHとKOHにNaNO₃とNaNO₂を添加することによつてできる。

構造用鋼および工具工の酸化と恒温又は多段硬化処理或は焼きなましに最もよい塩の組成は80%NaOH+20%NaNO₃であり, 耐食偏6~7倍増加する最良の処理は400~500℃で15分間である。



關係外國雜誌目次

J. Electrochem. Vol. 107. No. 9, 10, 11, 12 101

Z. Elektrochemie. Band. 64. Nr. 5, 6 106

Z. Metallkunde. Band. 51. Nr. 8, 9 111

ベルト ガルニウム シリコン セル

各種電解用
直流電源!!

整流器

叩

良心的な技術を誇る!!
豊富な実験

配電盤 / 各種自動制御機器

株式
会社

中央製作所

型録贈呈
誌名記入

本社工場 名古屋市瑞穂区内浜町二丁目75番地 TEL代表(81)3166
東京出張所 東京都港区芝浜松町四丁目2番地 TEL(431)2177 6257

普通型 振盪型
攪拌型
大阪労働基準局圧体検査証付

オートクレーブ

可搬型
縦型 側面型

あらゆる液体の攪拌には

電気定温乾燥機

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

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

CONTENTS

EDITORIAL

Racial Discrimination and The ECS 213C

TECHNICAL PAPERS

Investigation of the Electrochemical Characteristics of
Organic Compounds, V. Heterocyclic Nitro Compounds.
R. Glicksman and C. K. Morehouse 717

Discharge of a Lead-Acid Cell through an R-L Circuit.
J. J. Lander and E. E. Nelson 722

The Silver-Silver Oxide Electrode. B. D. Cahan, J. B.
Ockerman, R. F. Amlie, and P. Ruettschi 725

The High-Temperature Aqueous Corrosion Resistance of
the Uranium-5% Zirconium-1½% Niobium Alloy. J. E.
Draley, S. Greenberg, and W. E. Ruther 732

Inhibition of Acid Attack on Steel by Heavy Metal Ions.
J. A. Shropshire 740

Bridged Complexes and the Deposition of Tin-Nickel Alloys.
R. L. Rau and J. C. Bailar, Jr. 745

Retention of Chloride in Zinc Sulfide during Phosphor
Preparation. A. Kremheller, S. Faria, P. Goldberg,
and D. J. Bracco 749

Study of Ball Milling and the Determination of Lattice
Chloride in Zinc Sulfide. A. Kremheller, S. Faria,
and A. K. Levine 753

Donor Concentration at the Surface of a Diffused N-type
Layer on P-type Germanium. R. Glang and W. B.
Easton 758

A Study of the Thorium-Tungsten-Boron System. D. T.
Pitman and D. K. Das 763

Theory of Faradaic Distortion. K. B. Oldham 766

The Electrolytic Formation and Dissolution of Oxide Films on
Platinum. H. A. Laitinen and C. G. Enke 773

TECHNICAL NOTES

Electrode Assembly for Electrochemical Measurements. M. Stern
and A. C. Makrides 782

Identification of the Diffusing Species in Uranium Oxidation.
J. G. Schnizlein, J. D. Woods, J. D. Bingle, and R. C.
Vogel 783

Further Studies of Leveling Using Radiotracer Techniques.
S. E. Beacom and B. J. Riley 785

Electrochemiluminescence at a Silicon Anode in Contact with
an Electrolyte. A. Gee 787

A PNP High-Frequency Silicon Transistor. W. A. Little.... 789

J. Electrochem. Soc., Vol. 107. No. 10 (1960)

CONTENTS

EDITORIAL

Federal Aid for School Construction 234C

TECHNICAL PAPERS

Separation of the Defect Concentration and Diffusion Coeffi-
cient in Diffusion-Limited Scaling Reactions. A. J.
Rosenberg 795

The Electrical Properties of Some Natural Waxes. T. D.
Callinan and A. M. Parks 799

Factors Influencing the Luminescent Emission States of the
Rare Earths. L. G. Van Uitert 803

Electroluminescence--A Disorder Phenomenon. D. W. G. Bal-
lentyne 807

On the Mechanism of Chemically Etching Germanium and Silicon. D. R. Turner	810
Preparation of Boron by Fused Salt Electrolysis. N. P. Nies	817
Catalytic Activity and Electronic Structure of Rhodium-Palladium-Hydrogen Cathodes in Acid Solution. J. P. Hoare	820
Fused Salt Polarography Using a Dropping Bismuth Cathode. R. J. Heus and J. J. Egan	824
Irreversible Thermodynamics in Electrochemistry. A. J. de-Bethune	829
Entropy of the Moving Cuprous Ion in Molten Cuprous Chloride from Thermogalvanic Potentials. A. R. Nichols, Jr., and C. T. Langford	842
Cathodic Processes on Passive Zirconium. R. E. Meyer.....		847

TECHNICAL NOTE

Crystallographic Data on Beta-Sr ₂ P ₂ O ₇ . C. W. W. Hoffman and R. W. Mooney	854
---	-------	-----

J. Electrochem. Soc., Vol. 107. No. 11 (1960)

CONTENTS

EDITORIAL

University Research Equipment	2500
-------------------------------	-------	------

TECHNICAL PAPERS

The Cathodic Behavior of Ag ₂ O in Alkaline Solutions. T. P. Dirkse	859
Relation of Electron Configuration to Passivity in Cr-Ni-Fe Alloys. H. G. Feller and H. H. Uhlig	864

Dissolution of Iron in Sulfuric Acid and Ferric Sulfate. A. C. Makrides 869
Inhibition of Metal Dissolution by Ferric Sulfate. A. C. Makrides and M. Stern 877
The Influence on the Oil Dielectric Strength of the Gas Pressure in Equilibrium with the Oil. P. G. Priaroggia and G. Palandri 884
Electropolishing in Cyanide Electrolytes. F. Sullivan and E. H. Newton 886
Particle Growth during Zinc Sulfide Phosphor Preparation. A. Kremheller and S. Faria 891
Electroluminescence Maintenance. W. A. Thornton 895
Determination and Identification of Impurities in Silicon from Low-Temperature Hall Data. R. T. Bate, L. R. Weingarten, and D. J. Shombert 908
A Modified Closed Box System for the Diffusion of Boron in Silicon. R. S. Yatsko and J. S. Kesperis 911
Properties of PbSe Prepared by Powder-Metallurgy Techniques. J. F. Miller and R. C. Himes 915
Kinetics of the Formation of the Iron-Tin Alloy FeSn ₂ . R. P. Frankenthal and A. W. Loginow 920
Properties of Vanadium-Columbium Alloys. S. T. Wlodek....	923
TECHNICAL NOTES	
NMR Measurements of the Knight Shift in Conducting PbO ₂ . D. A. Frey and H. E. Weaver 930
Determination of the Standard Free Energy of Formation of Lead Selenide. C. B. Finch and J. B. Wagner, Jr.....	932
Microalloy Junction for Silicon. L. Maissel 933
Electrolytic Production of Zirconium in a Fused Salt Voltaic Cell. M. L. Freedman 934

CONTENTS

EDITORIAL

Our Future Electrochemists 264C

TECHNICAL PAPERS

Diffusion Theory of Polarization and Recuperation Applied to
the Manganese Dioxide Electrode. A. B. Scott 941

Aluminum Reactions with Water Vapor, Dry Oxygen, Moist
Oxygen, and Moist Hydrogen between 500° and 650°C.
P. E. Blackburn and E. A. Gulbransen 944

Dissolution of Copper in Sulfuric Acid Solutions. D. P.
Gregory and A. C. Riddiford 950

Microtopography of Oxide Films Formed on Tantalum. R. E.
Pawel, J. V. Cathcart, and J. J. Campbell 956

The Difference Effect and the Chunk Effect. G. A. Marsh
and E. Schaschl. 960

Flash Conductivity in Solution of Triphenylamine in n-Hexane.
H. Ruppel, U. Krog, and H. T. Witt 966

Electrodeless Passage of Direct Current through an Electro-
lyte. A. Brenner 968

Formation of Phosphor Films by Evaporation. L. R. Koller
and H. D. Coghill 973

Thermoelectric and Crystallographic Properties of Ag₂Se.
J. B. Conn and R. C. Taylor 977

Separation of Sulfur, Selenium, and Tellurium from Arsenic.
J. M. Whelan, J. D. Struthers, and J. A. Ditzen-
berger 982

Electrolytic Vanadium and Its Properties. D. H. Baker.
Jr., and J. D. Ramsdell 985

ν_2 and ν_4 Bands in the Infrared Spectrum of Phosphine. Von J. M. Hoffman, H. H. Nielsen and K. N. Rao	606
Molekülspektroskopische Untersuchungen an Organo- Aluminiumverbindungen. IV. Zur spektroskopischen kennzeichnung der Assoziation der Verbindungen vom Typus AlR_3 und AlR_3Cl . Von E. G. Hoffmann	616
Flüssiges Schwefeldioxyd als Lösungsmittel bei infrarot- spektroskopischen Untersuchungen. Von H. Hoyer	631
Über die graphischen Darstellungen der Eigenschaften eines Körpers in der Thermodynamik. Von A. Kastler	638
Das Infrarotspektrum des Bortetrafluoridanions, BF_4^- . Von J. A. A. Ketelaar und R. L. Fulton	641
Über die graphische Auswertung spektralphotometrischer Messungen zur Ermittlung von Assoziationskonstanten organischer Molekülverbindungen aus den Abweichungen vom Lambert-Beerschen Gesetz. Von G. Kortüm und G. Weber	642
Infrarotspektroskopische Untersuchungen an isotopen Stickstoffverbindungen. 1. Mitteilung: Die Lokali- sierung der Valenzfrequenz der $N = N$ -Doppelbindung. Von R. Kübler, W. Lüttke und S. Weckherlin	651
Anderung chemischer Gleichgewichte beim mechanischen Dehnen von Gelen. Von W. Kuhn, H. J. Kuhn, D. H. Walters und G. Ebner	658
Absorptions- und fluoreszenz-spektroskopische Bestimmung der Dissoziations- und Tautomerie-Konstanten des Lumazins und seiner N- und O-Methyl-derivate. Von E. Lippert und H. Prigge	662
An Infrared Study of the Dimerization of Caprolactam by Hydrogen Bonding. Von R. C. Lord und T. J. Porro....	672
Über Streulichtfehler bei spektroskopischen Kompen- sationsmessungen. Von W. Luck	676
Die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten in Kunststoff- Weichmacher-Systemen durch Ultrarotmessungen. Von H. Luther und H. Meyer	681

Ordnungsgradbestimmungen an kristallinflüssigen Schichten durch Messungen des Infrarotdichroismus. Von W. Maier und G. Englert	689
The near U. V.-Absorption spectra of some thienylketones. Von A. Mangini und A. Tundo	694
Sur certain aspects des interactions entre ondes électromagnétiques et ondes élastiques dans les solides. Von J.-P. Mathieu, H. Poulet und A. Tramer	699
Infrared and Raman Spectra of Methyl Thiocyanate and Methyl Isothiocyanate. Von F. A. Miller und W. B. White	701
The vibrational spectra of diacetyl and diacetyl-d ₆ . Von K. Noack und R. N. Jones	707
First-Order Hyperconjugation in Cyanamide, Diazomethane and Ketene. Von W. J. Orville-Thomas und W. J. Jones	714
The Rotational Constants of Hydrogen Chloride. Von E. K. Plyler und E. D. Tidwell	717
Chelatkomplexe mit Dichinolyl-(2)-methan. Von G. Scheibe und H. J. Friedrich	720
Molekülmodellrechnungen mit elektronischen Rechenanlagen. II. Monoderivate des Benzols. Von E. W. Schmid, J. Brandmüller und G. Nonnenmacher	726
Infrared Band Shapes and the Rotational Freedom of Methyl Bromide adsorbed on Porous Glass. Von N. Sheppard, M.-V. Mathieu und D. J. C. Yates	734
Präparative und spektroskopische Untersuchungen an den sauren Sulfiten des Rubidiums und Cäsiums. Von A. Simon und W. Schmidt	737
Ramanspektrum und Struktur des Ions Mo(CN) ₈ ⁴⁻ . Von H. Stammreich und O. Sala	741
Vibrational Band Intensities, Resonance Energies and Steric Factors. Von H. W. Thompson und R. J. L. Popplewell	746

Der elastische Dipol Von Ulrich Dehlinger und Ekkehart Kröner in Stuttgart 457
Beobachtung des Curie-Punktes von Invar an Beugungsaufnahmen mit Elektronenstrahlen Von Shigeto Yamaguchi in Tokio 461
Messung der Elektronen-Emission im Metalloberflächenmikroskop Von Karl-Hunz Gaukler in Tübingen 463
Einfluss vom Vanadium, Molybdän und Chrom auf die Eigenschaften von $\alpha + \beta$ -Titanlegierungen mit Aluminium 466
Die Eisen-Ruthenium-Legierungen Von Ernst Raub und Werner Plate in Schwäbisch Gmünd 477
Über die Möglichkeit einer Wechselwirkung zwischen in festem Magnesium vorhandenem Wasserstoff und feinen Siliziumgehalten Von Walter Mannchen und Kurt Bornkessel in Freiberg/Sa. 482

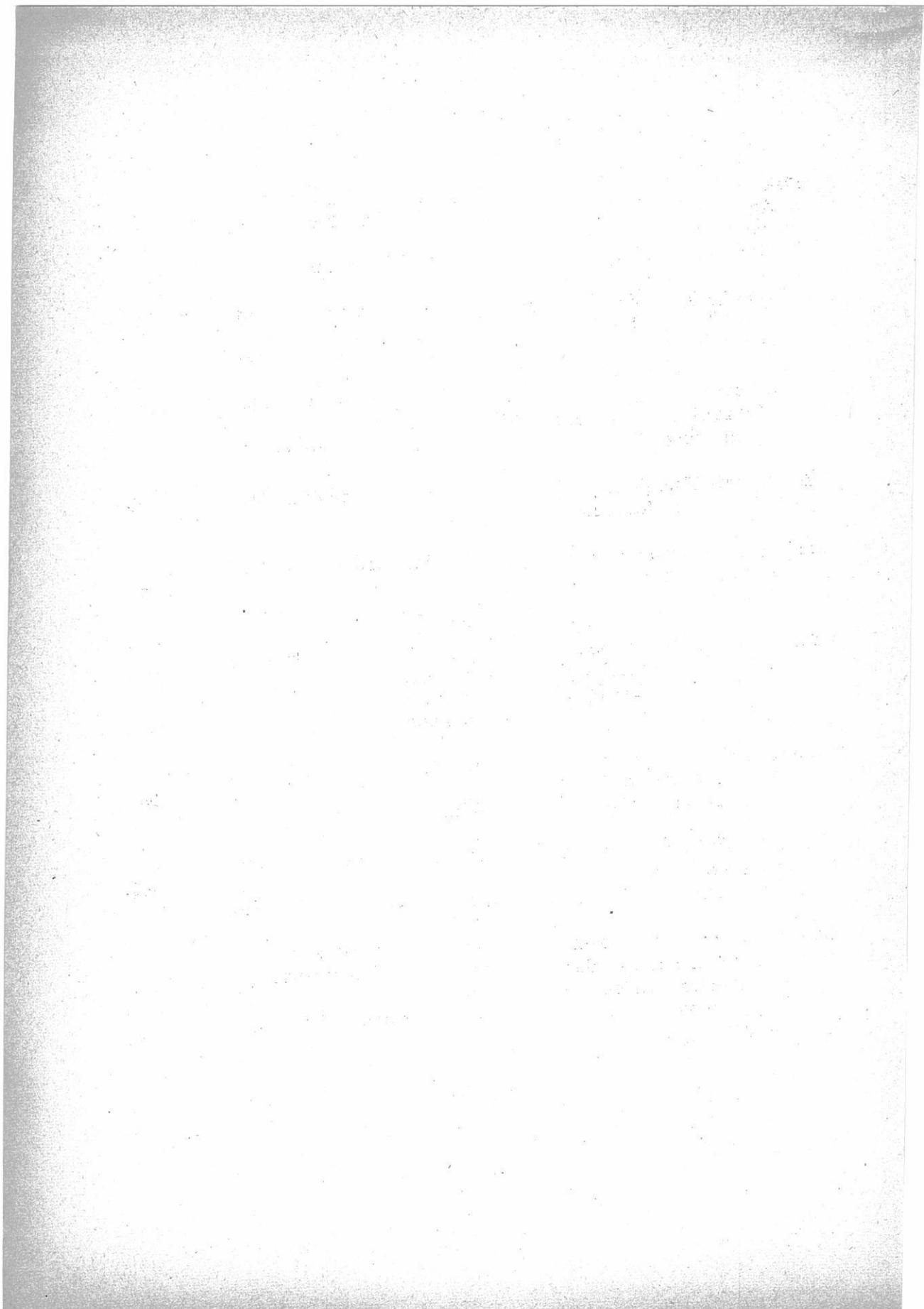
Z. für Metallkunde Band. 51. September 1960

INHALT

HEFT 9

Isothermes Strangpressen Von Kurt Laue in Frankfurt/main 491
Bestimmung von Gasen in Metallen nach dem Heissextraktions- verfahren unter Verwendung eines Gas-Chromatographen.. Von Richard desser und Helmut Gruber in Hanau	495
Das Zweistoffsystem Gold-Vanadium Von Werner Köster und Hans Nordskog in Stuttgart	
Ein Elektronenstrahlkalorimeter 1. Über die messsicherheit in der Festkörperkalorimetrie und ihre Steigerung durch Elektronenstrahlheizung.. Von Heinrich Wallenberger und Manfred Wuttig in Berlin	503

Eine einfache Methode zur genauen Bestimmung von Erstarrungs- und Umwandlungsenthalpien durch thermische Analyse	509
Von Theo Heumann und Bruno Predel in Münster		
Zur Wellenlängenabhängigkeit der Eigenspannungsbestimmung mit Röntgenstrahlen	514
Von Echard Macherauch und Paul Müllen in Stuttgart		
Von		
Temperaturabhängigkeit der Verfestigung von Kupfer- Einkristallen überhalb 780K	522
Von Jörg Diehl und Rolf Berner in Stuttgart		
Zur Darstellung von Fasertexturen in reziproker Polfiger.		535
Von Hans-Joachim Bunge in Berlin		
Eine Filmmethode zur raschen Relativmessung von Gitterkonstanten	536
Von Manfred Wilkens in Stuttgart		
Der elektrische Widerstand von metallischen Schmelzen V. Der elektrische Widerstand geschmolzener Blei-Zinn und Quecksilber-Thallium-Legierungen	540
Von Albert Roll und Gerhard Fees in Stuttgart		
Nachweis der magnetischen Anisotropie von Beta-Kobalt durch Elektronenbeugung	543
Von Shigeto Yomaguchi in Tokio		
Elastizität und Plastizität eines austenitischen Chrom- Nickel-Stahls	544
Von Kurt Salmutter und Ferdinand Stangler in Wien		
Probleme und Möglichkeiten der Röntgenfluoreszenz- spektroskopie bei der Untersuchung von Aluminium, insbesondere Aluminiumgusslegierungen	548
Von Hermann Kessler und Horst Rommensee in Nürnberg		



特別講演

- 金属材料の発達と今後の課題…………… 京都大学名誉教授・西村秀雄 117

文献紹介

- 非水溶液による電気メッキ…………… 大阪府立大学工学部・林忠夫 122
○ フェロニッケルの製造について…………… 京都大学工学部・西原清廉 138
倉知三夫

研究報告

- イオン交換樹脂による希土類元素の
分離精製(第1報)PrとNdの分離…………… 大阪大学工学部・石野俊夫 131
塩川二郎
○ U-C-O相互反応に関する研究…………… 大阪大学工学部・佐野忠雄 143
井本正介
難波慎吾
○ 二,三の溶融珪酸塩の電気伝導度について… 大阪大学工学部・足立彰 151
萩野和己
○ 溶融塩電解における金属析出と過電圧(IV)…名古屋工業技術試験所・桐原朝夫 174
—遷移係数(Transfer Coefficient)について—
○ 高純度ケイ素の製造法…………… 京都大学工学部・吉沢四郎 179
阪口新
—三塩化シランの熱分解反応について—

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ト

炭酸リチウム・水酸化リチウム

弗化リチウム・塩化リチウム

臭化リチウム

¹
H

³
Li

⁵
B

LITHIUM

SALTS & METALS

¹⁹
K
²⁹
Cu

³²
Ge

³⁰
Y
⁴⁹
In

⁵⁶
Ba
⁸⁰
Hg



株式会社

本莊亜鉛工業所

本社 大阪市福島区大南田町1の7 電話大阪(46)3551~5

特 別 講 演

金属材料の発達と今後の課題

京都大学名誉教授 西 村 秀 雄

序

近頃技術革新の時代など云われているが、そのうちにはいろいろな問題が含まれている。要するに科学技術の進歩が種々の形であらわれているためであろうが、そのうちで金属材料に関連した進歩がある。元来金属材料は基礎材料であるため人の注目をひき難い。自動車や飛行機が発達したからといつても、その構成材料の進歩を知る人は殆ど少ない。まして日常生活に直接耳にしない方面の金属材料などには全く無関心なことが多い。機械を製造している技術者でも金属材料の知識に乏しい人が多いのに驚くが、それが機械の性能に関係してよい機械が生産されないことになる。

機械を設計するに先づ材料の選択から始めて欲しいのであるが、設計してから材料を選ぶのでは遅い。音速を越える速さの飛行機が出来るようになったのも、それに耐える材料が出来たからであることを忘れて欲しい。

最近の金属材料の発達と今後の課題という問題について述べるに当つて先づ金属材料に関して最近どんな発達をしているかを述べると次のようである。

1) 新しい金属製錬技術の開拓

例えば、Ti, Zr, V等のような金属が工業的に生産可能となつた。主に塩化物冶金である。Alは新しい金属と云えないが塩化物冶金が発達して従来の方法に一部置換えるかと思う。

2) 純度の向上

精製法、その他の進歩で純度の向上が生じ用途にも新分野が開かれている。

3) 製錬並に加工技術の進歩

純度の向上もこれに属するが、その他増産とか技術の改良による各種の進歩がある。特に製鉄、製鋼に関した進歩が著しい。このうち加工技術に関連した分野として真空冶金の発達、表面技術とか溶接技術の進歩など著しいものがある。また金属に関した基礎

研究も著しい進歩をしているが、これには純度の向上に関する問題を主として述べたい。

純度の向上

純金属というものは必しも純粋でない。完全に純粋な金属は造られていない。半導体として用いられるシリコン、ゲルマニウムでも、ppb程度の不純物が含まれている。若し不純物を含まない完全結晶なら絶縁体であろう。

普通に材料として用いられる金属は純金属と称されるものは電子工学用シリコン、ゲルマニウムに比較して純度は低い。それで充分用途に耐える。

電気分解で金属が造られるようになり、純度の高いものを得るには電気分解によるべきと考えられた。しかし現在では、電気分解で得られるものは決して純度が高いと云えない。

純度の向上を望みたいが、先づ純度の表示について一言したい。

現在純度を表示するに不純物の総量を差引いた残分を純度とするものと、その金属の分析をしてその結果から純度を示すものとあるのであるがいずれも不完全であつてただその程度を示すに過ぎない。

例えばAl 99.98%としている場合は化学分析また分光分析で求め得られる限度の不純物でFe, Si, Cu, Tiなどの分析値の和を求めてその差を示したものに過ぎない。この他に不純元素が含まれているから、この純度は正確なものでなく純度を示す比較値というべきである。

銅の如きは電解銅その他純銅と称されるものは電解によつて分析値を求めている。この分析値の精度では微量の不純物まで定量して求めた純度と必しも一致しないと思う。殊に電解銅は多くの水素を含んでいるから普通には反射炉で熔解し酸化還元して所謂タッフ、ピッチ銅として用いる。タッフ、ピッチ銅には酸素が Cu_2O として含まれている。水素もなお微量は必らず残つている。

以上は単に例を引いたに過ぎないが、必要なことは純度の数値でなく、それに含まれる不純元素の種類と量であつて、それが金属の性質に及ぼす影響が問題となる。

不純物の影響について2,3の例を述べたい。工業用アルミニウムは純度99%程度のものであるが、その主要な不純物はFeとSiである。板を造るときは鑄塊ではFeとSiとの比が問題であつてFeの方が多いたことが望ましい。これは鑄塊の表面割れが生じないために必要な条件である。電解工場生産されるアルミニウムは電解炉より汲み出してからホールディング炉で処理するが、必要に応じてFeの量を規制する。

また電線に用いる場合にもこのFe, Siの比が問題となるがそれ以上にTi, Zr, Mn, Vなどの小量が導電率を悪くすることから好ましくない。しかし、Ti, Zrなどは鑄塊の結晶を微細化するため特に加えることもある。

この他微量に含まれる元素の影響の判明していないものがあり、その研究が必要である。一般に金属に対するガス組成の問題が重要であつて従来から研究されているがまだ解決していない。

水素が含まれると種々の材料の欠陥の原因を造る。例えば気泡などの原因となるのみでなく鋼材では白点としてもろい材質となるから水素量を少なくすることが必要となり真空熔解とか真空造塊が行われるようになったのである。

いづれにしても純金属に対する微量組成の影響を適確につかむためには全く不純物のない純金属が必要であつて、それに対する各々の微量添加元素の影響を調べる事が出来るわけであるが、漸くその端緒についたと云える。

現在鉄鋼の基礎研究が純度の高い材料を用いて行われるようになってきているが、まだそれでも不純物がかなり多いものを用いている。この方面の進歩を望みたい。

従来その金属の固有の性質の如く考えられたものが不純物のためであると判明したものがある。是非金属の純度の向上をはかり基礎的な研究を進める必要を感じるのである。これがまた新しい用途への開拓ともなるのである。

ここで金属地金の純度の向上への問題点について述べてみる。

要するに精錬(Refining)ということであるが従来種々の方法が行われている。

第一は水溶液電解である。銅、亜鉛、鉛、金、銀などその重要なものである。この水溶液電解で造られた金属は水素が含まれるが普通である。例えば電解鉄のようなものはかなり多くの水素を含んでいるから他の不純物はとにかくこの水素を除くことが必要である。熔解のとき酸化還元を必要とする。また真空熔解が望まれるのである。ここに純度の限界がある。

第二は蒸溜精製である。マグネシウム、カルシウム、マンガン、亜鉛、カドミウム、アンチモンなど蒸気圧の高い金属を蒸溜をくり返して精製することであるが、不純物の種類によつて分離が困難のため、これでも純度に限度がある。

第三は熔融電解によるものでアルミニウムに用いられている三層熔融電解がその例である。これにも限界があることは云うまでもない。

第四は熱分解を利用したものでチタニウム、ジルコニウムなどに用いられる沃度法が、

その代表的なものである。塩化物をマグネシウムまたはナトリウムで還元して造つたものを沃化物としてそれを高温度で熱分解せしめるのである。これでも純度が余り高いものとはならぬ。

序であるが塩化物冶金について一言したい。クロル法によつてチタニウムなどが工業生産され、次いで半導体シリコンの製造が塩化物の熱還元または水素還元によつて造られるようになった。また最近アルミニウムが塩化物によつて生産されるに至つたと聞いている。かような塩化物を利用して金属を造ると不純物のない原料から造ることの可能性が多いため、従来考えられなかつた高純度のものが造られる可能性が多い。工業的多量生産として従来の方法に比較し価格が問題となるが将来のある方法と考えたい。

もし塩化物をクロル法のようにマグネシウムまたはナトリウムで還元することが出来るのは、還元されるチタニウム、ジルコニウムがマグネシウムと金属間化合物を造らないのみでなくチタニウム、ジルコニウムにマグネシウムまたナトリウムが固溶しないためであつて四塩化珪素を亜鉛で還元するかマグネシウムを用いるなら Mg_2Si が生成されて直に Si とならぬからかような問題は予め2元素合金の状態図を調べると明白となるから注意して欲しい。

第五にゾーン、メルチング (Zone Melting) による熔解による精製である。上記のような精製法を用いても純度に限度があるから、電子工業用の半導体シリコン、ゲルマニウムでは所謂ゾーン、メルチングを施して精製する。この原理は偏析法であつて熔解した金属から析出するものが純度が高いことを利用して帯状に熔融した部分を動かして不純物を一方の端に集めるものである。しかしこれでは精製されぬ不純物があることである。例えばシリコンであるなら硼素の如きものである。この原理は合金になると液相線と固相線に温度差があり純度の高い結晶が先に析出すると考えているが実際はその逆の場合がある。即ち純度の低いものが先に析出する場合があり、また液相線と固相線とが相接近した場合もあることを忘れてはならぬ。

しかし多くの不純物の除去が可能であるから興味のある方法であるが、然し大きいものには利用されない。多量生産には無理であるから少量の生産でよい場合とか、学術的な研究とかに利用すべきものであろう。

次に純度に関連して考えなければならぬものには純金属地金はそのまま利用される形になつていないことである。必ず適当な方法で利用される形とする必要がある。例えば板であると一旦スラブ铸塊に铸造してから鍛造、圧延を施す必要がある。この間の工程に不純

物の混入が生じる。原料地金の純粋なものを用いてもこの工程で不純物の混入が生じると純粋な原料を用いたことが無意義になる。

殊に熔解作用に不純物混入の機会が多い。ガス組成の影響を防いで熔解するために真空冶金が発達して来たのはこのガス組成の混入を防ぐのみでなく時には不純物を気化逃散せしめることもある。消耗電極による真空中での電弧熔解とか電子ビーム熔解の如きはかような点で利用される。現在モリブデン、タングステンの如き従来粉末冶金で造られたものが熔解して鋳塊を造ることが出来るようになったことに注目して欲しい。

かような問題は多いから、これと関連して今後の課題について述べたい。

今 後 の 課 題

今後の課題として注目すべき分野は宇宙開発のための耐極材の如きもの、また電子、並に電子工業 (Electronics & Nuclear) に関連した金属材料でないかと思う。これ等の分野は益々発達するから、それが他の工業方面にも大きい影響があるに違いない。これ等のうち新金属の開拓に関して2,3の課題をとりあげてみたい。

butylamine-Et₂O浴を用いるもの、また、Ziegler & Lehmkuhl⁸⁾¹⁶⁾ の NaF·2Al(C₂H₅)₃などを用いる浴があるが、いろいろの点で、Brenner らのAlCl₃-LiAlH₄-Et₂O 浴が優れていると思われる。

2. チタン、ジルコニウムおよびその合金¹⁰⁾

アルミニウムがHydride Type 浴から良好なメッキとして得られたので、Brenner らによりさらにTi, Zr, Be, Mg などについても同様なHydride 浴が試みられたが、Ti, Zr の水素化物はエーテルに溶けなく、また、LiAlH₄ の添加により沈殿を生ずるのでメッキ浴には適していないことがわかった。ホウ水素化物の出現により、Ti, Zr のホウ水化物とアルミニウム-Hydride 浴との混合溶液をメッキ液に用いたが、いずれも純粋な金属のメッキは得られなく、Ti-Al およびZr-Al の合金メッキが得られた。Ti は約7%, Zr は約15~40%を含む。この場合メッキ中には数%のホウ素を含むことがわかった。Zr-Al-B 合金メッキは、美しい外観で平滑性もよく、白色を呈する。実験室の空気に対しては耐食性も良好である。

このZr-Al-B 合金の組成は溶液の組成によつて、いろいろ異なる。その代表的なものを第1表に示す。

このようなTi, およびZr のメッキ浴の工業化という問題は、メッキ浴の原料の製造が困難であるので難点が多い。

オ1表 Zr-Al 合金メッキ

浴組成 (mol/l)					メッキ中の金属重量比(%)		
Zr (BH ₄) ₄	AlCl ₃	LiAlH ₄	ZrCl ₄	Al (BH ₄) ₃	Zr	Al	B
0.335	—	0.335	—	—	8.1	85.2	1.9
0.223	0.057	0.153	—	—	11.8	90.8	2.5
0.335	0.150	0.235	—	—	42.1	48.6	—
0.335	0.450	0.305	0.112	—	26.3	74.5	3.4
0.335	0.670	0.305	—	—	19.2	70.0	4.5
—	0.653	0.720	0.287	0.440	8.9	71.5	—

3 ベリリウムおよびベリリウム合金¹¹⁾

ベリリウムについてもホウ水素化物を用いるメッキ浴が検討されたが、純粋なベリリウムメッキは得られなく約30%のホウ素を含む合金メッキが得られた。この方法によるBe-B合金メッキは0.25mmの厚さまでかなり平滑なメッキを与える。さらに、ベリリウムはジメチルまたはジエチルベリリウムのような有機金属化合物を用いるエーテル浴から、低電流密度で約70%のBeを含むメッキが得られ、また、BeCl₂を上記メッキ浴に加えることにより、さらに純度の高い(約90%)ベリリウムメッキが可能である。オ2表に代表的な浴組成、電着物の性質および電解条件を示す。

オ2表 BeおよびBe-Al合金メッキ

浴組成	浴電圧 (V)	電流密度 (A/dm ²)	電着物の状態	Be含量 (%)
3 M Be (Me) ₂	9	0.09	黒色もろく樹枝状	63
3 M Be (Me) ₂ +0.3MBeCl ₂	10~15	0.1~0.3	暗灰色金属状もろい	90
3 M Be (Me) ₂ +0.9MBeCl ₂	18	0.15	黒色,もろく,薄いメッキ	93
3 M Be (Me) ₂ +2.3MBeCl ₂	18~25	0.1	灰色もろく金属状,薄いメッキ	95
2.8M BeCl ₂	7	0.1	黒色粉末状	92
Be (AlH ₄) ₂ (Be ⁺⁺ /AlH ₄ ⁻ , 0.5, Be ⁺⁺ , 0.5g/l,)			粉末状	14
Be (AlH ₄) ₂ +BeCl ₂ (Be ⁺⁺ /AlH ₄ ⁻ , 1~2.7, Be ⁺⁺ , 1.0~2.5g/l)			浴中にBeCl ₂ の増加するにつれ白色→灰色→平滑面→	0~57
AlH ₃ +BeCl ₂ (Be ⁺⁺ /AlH ₄ ⁻ , 1.3~4.0, Be ⁺⁺ , 0.7~2.5g/l)			あらい面→ヒズミのあるメッキ 同上	微量

4. マグネシウム¹²⁾

マグネシウムメッキについても同様な検討が行なわれたが、MgBr₂, LiBH₄を用いるエーテル浴から良好なMg-Al合金メッキが得られた。

a) 2.5MのMgBr₂のエーテル溶液の電解により、黒色のもろいメッキが得られた。(Mg 60~70%含有)しかし、液の電導性が悪く、樹枝状析出のため厚いメッキはできなく、均一電着性も非常に悪い。

表 3 Mg および Mg-合金メッキ

浴 組 成	モ ル 比	電着物の状態	電着物の組成 (%)
MgBr ₂ +LiBH ₄	BH ₄ ⁻ /Mg ⁺⁺ =0.25	良好な金属状析出	Mg 90%
"	" =1.00	平滑な光沢メッキ, 樹枝状析出を伴う	Mg 87%
"	" =2.00	平滑な光沢メッキ	Mg 90%, B 10%
MgBr ₂ +LiAlH ₄	AlH ₄ ⁻ /Mg ⁺⁺ =0.08	もろい白色析出	大部分Mg, Al 1~10%
"	" =0.2	良好な白色析出	大部分Mg, Al 1~10%
AlCl ₃ +LiAlH ₄ +MgBr ₂	Mg/AlCl ₃ =1.5~2.5	良好な電着	Mg存在せず, Al 96%
AlBr ₃ +LiAlH ₄ +MgBr ₂	Mg/Al=0.8	非常に良好な展性あ るメッキ	Mg 7%, Al 93%
AlCl ₃ +Mg (AlH ₄) ₂ +MgBr ₂	Mg/AlH ₄ ⁻ =1.5~3	良好なメッキ	
Mg (AlH ₄) ₂ +MgBr ₂		良好な白色メッキ	
Zr (BH ₄) ₄ +Mg (AlH ₄) ₂ +AlCl ₃		ヒズミのあるメッキ	Zr 10%, Alも存在する
TiBr ₄ +Mg (BH ₄) ₂ (テトラヒドロ フラン浴)		良好なメッキ	Tiを含まない
Be (BH ₄) ₂ +MgBr ₂	Mg/Be=1.2	樹枝状灰色析出	Mg 80%, Be 3.5% (1A/dm ² において) 0.13または 5A/dm ² においては 電着しない
(BH ₄) ₂ +Mg (AlH ₄)	Mg/Be=1.0	樹枝状 結晶性Mgメッキ	

オ 4 表 M o メ ツ キ

溶 (ml)	株	溶 質 (g)	浴電圧 (V)	電流密度 (A/f t ²)	温 度 (°C)	陽 極	陰 極	備 考
アセトアミド	100	MoCl ₅	—	465	120-130	Pt	Cu	金属状析出
"	200	MoCl ₅	—	74.3-557	80-155	Pt	Cu	酸化物でおおわれた金属析出
"	100	MoCl ₅	—	56	80-115	Mo	Cu	黒色酸化物わずかに金属析出
"	200	MoCl ₅	—	74.5-557	80-155	Fe	Cu	薄い金属析出
"	500	MoCl ₅	7.5	0.35	80	グラフ	Cu	金属状微量析出
"	116	MoCl ₅	—	46.5-111.5	100	Pt	Cu	Pt-Mo 合金
アセトアミド ピリジン	432 300	MoCl ₅	0.75	9.39	80	グラフ	Cu	片面のみわずかな金属析出
フォルムアミド	100	Na ₂ MoO ₄	—	74-148	40-140	Pt	Cu	Pt-Mo 合金
"	100	MoO ₃	—	18.5-37.1	25-110	Pt	Cu	周辺部にわずかな金属析出
"	100	(NH ₄) ₂ MoO ₄	—	186-372	23-90	Pt	Cu	薄い金属析出
フォルムアミド ベルセン	100 10	Na ₂ MoO ₄	7.5-8.5	23.2	25-35	グラフ	Cu	周辺部金属析出
グリコール	500	Na ₂ MoO ₄ · 2H ₂ O 17.5	20	3.6	20	Fe	Cu	薄い灰色金属析出

b) MgBr_2 のエーテル溶液に少量の LiBH_4 を加えると液の電導性は良くなり、電流密度 1 A/dm^2 で、平滑、ち密なメッキが得られる。(Mg 約 90% を含む) $\text{BH}_4^-/\text{Mg}^{++}$ の比を 1.0, 2.0 にすると光沢メッキが得られる。

c) $2.5\text{M C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ エーテル溶液からのメッキは 71% の Mg を含む。

d) Hydride 型のアルミニウムメッキ液に MgBr_2 エーテル溶液を加えると、Mg-Al 合金メッキが可能で 7% の Mg を含み、硬度は純アルミニウムより低い。

(ピツカース硬度 21, 100% Al はピツカース 37~97)

e) Ti および Zr との合金メッキ

$\text{Zr}(\text{BH}_4)_3 + \text{Mg}(\text{AlH}_4)_3 + \text{AlCl}_3$ のエーテル浴から約 10% の Zr を含む Mg-Al-Zr 合金メッキが得られたが Ti を含む Mg 合金メッキは不成功に終わった。オ 3 表に Mg および Mg 合金メッキ浴の代表的なものを示す。

5. モリブデン¹³⁾

モリブデンの非水溶液、特にアセトアミド、フォルムアミド、エチレンジアミン、ピリジンなどの有機溶媒からのメッキについていろいろ検討されたが、いずれの溶媒を用いるときも、薄いモリブデンメッキが得られるのみで、工業的に利用できるような厚いメッキには成功していない。適当な有機溶媒の選択、また無水のモリブデン化合物の製造とともに、将来この問題の解決が望まれる。オ 4 表に二三の結果を示す。

文 献

a) 総 説

- 1) Electrodeposition of Some of less common metals from Non aqueous Media, A. Brenner, Record of Chem. Progress, 16, 241 (1955)
- 2) Electorlysis of organic solvents with reference to the electrodeposition of Metals, A. Brenner, J. Electrochem Soc., 106, 148-154 (1959)

d) 論 文

- 3) Electrodeposition of Al from Non-aqueous Solutions at room temperature, F.H.Hurley, T.P.Wier, J.Electrochem. Soc., 98, 207 (1951)
- 4) Electroforming Al wave guides using organo-Al plating baths., W.H.Safranek, W.C.Sehickner & C.L. Faust, *ibid.*, 99, 53 (1952)
- 5) A.Hydride Bath for the electrodeposition of Al., D.E.Couch, A...Brenner, *ibid.*, 99, 234 (1952)
- 6) The electrodeposition of Al., R.F.Heritage, Trans. Inst. Met. Finish., 32, 61 (1955)
- 7) Further studies on the electrodeposition of Al from a Hydride bath, J.H.Connor & A.Brenner, J.Electrochem. Soc., 103, 657 (1956)
- 8) Die elektrolytische Abscheidung von Al aus organische Komplexverbindungen., K.Ziegler. H.Lehmkühl., Z. anorg. & allgen. Chem., 283, 414 (1956)
- 9) A New Organo-Aluminium Chloride Bath for Depositio of Al N.F.Murphy, A.C.Doumas, Proc. Amer. Electroplator's Soc., 162 (1956)
- 10) Preparation and Electrolysis of Ti & Zr compounds in Non-aqueous Media., W.E.Reid, Jr., J.M.Bish, A. Brenner, J.Electrochem. Soc., 104, 21 (1957)
- 11) Electrodeposition of Be and Be-alloys, G.B.Wood, A.Brenner, *ibid.*, 104, 29 (1957)
- 12) Electrolysis of Mg and Mg-alloys., J.H.Connor, W. E.Reid, Jr., G.B.Wood., *ibid.*, 104, 38 (1957)
- 13) Electrodeposition of Mo, T.T.Campbell, *ibid.*, 106, 119 (1959)
- 14) J.J.Vtz & S.Kritzer, Materials in Design Engineering, 49, 2, 88 (1959)

- 15) Electrodeposition of Al from organic Solvent. T. Hayashi, T. Ishida, Bull. Univ. of Osaka., Pref. A7, 43 (1959)
- 16) Elektrolyse einiger komplexer Ovgano-aluminium-Verbindungen an indifferenten Anoden K. Ziegler, H. Lehmkuhl, E. Lindner, Ber., 92, 2320 (1959)

研 究 報 告

イオン交換樹脂による希土類元素の分離精製

(第1報) Pr と Nd の分離

大阪大学工学部 石野俊夫, 塩川二郎

〔I〕 緒 言

Pr と Nd の分離はセリウム族元素中で最も困難なものである。分別結晶法, 分別沈殿法等によつて両者の分離精製を完全に行わんとするときは, 数百回または数千回もの操作の繰返しを必要とする。したがつて, イオン交換樹脂による希土類元素の分離精製の第一の課題として, Pr と Nd の分離を取り上げた。

われわれは, モナズ石から抽出分離したセリウム族元素の分離精製を分別結晶法で行なつたが, 分別結晶法ではセリウム族元素をそれぞれ隣接する2成分混合系に分離するには, かなり少ない操作回数で目的を達し得た。しかし, それらの2成分混合系から各元素を得る精製過程では, 各元素の純度が高くなるにつれて漸近的にしか純度の上昇をみるにすぎず, この過程において数多くの操作の繰返しが要求された。¹⁾

イオン交換樹脂法で希土類元素の分離精製を行なうときは, 分離過程よりもむしろ精製過程においてその優れた性能を発揮するものである。したがつて, 本実験では, 分別結晶法によつて得たPr-Nd系混合物を試料として用い, イオン交換樹脂法で両者の分離を行なつた。

〔II〕 実験および結果

カラム: ϕ 3.8 × 150 cm 樹脂 1.5ℓ 充填

樹脂: Dowex 50 28~48 mesh

溶離液: 0.1% クエン酸溶液 (アンモニアにて pH を調節)

試料: 分別結晶法により得たPr-Nd 混合酸化物

脱イオン水: イスズ式小型純水器C型 (栗田工業 KK) 比抵抗 $500 \times 10^4 \Omega \text{ cm}$ 以上の純水を使用

pH メーター: 堀場製作所製 pH-meter Model M-3

精度: $\pm 0.03 \text{ pH}$

分析法：吸収スペクトル法

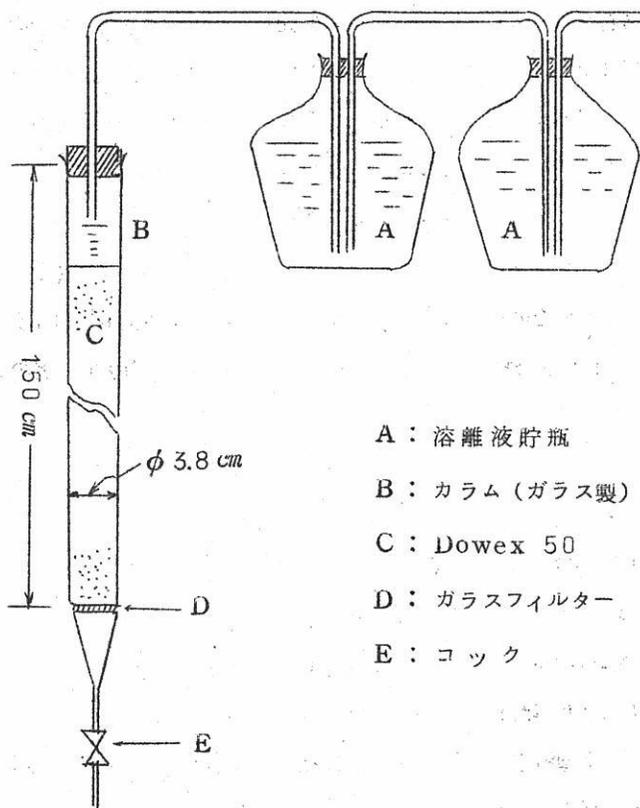
Pr : 444.5 m μ

Nd : 739 m μ

発光分光分析法をも併用

試料酸化物を塩化物に変え、これを樹脂柱の上部に吸着させたのち、所定の pH に調節した 0.1% クエン酸溶液で溶離した。流出液は 1 ℓ 宛分取し、希土類元素を修酸塩として沈殿せしめ、個別乾燥后パイ焼して酸化物とした。酸化物は塩化物に変え、1 wt.% HCl 溶液を溶媒として吸収スペクトル法で分析した。また、吸収スペクトル法で他の希土類元素の認められなかつたものについては、発光分光分析法で定性分析を行ない、その純度を検し、純粋塩の判定を行なつた。

第 1 図に実験装置を示した。



第 1 図 カラム装置図

はじめに、溶離液の pH、流速および樹脂型等についての溶離条件の検討を行なった。
第 1 表に溶離結果を示した。

第 1 表

実験番号		1	2	3*	4	5	6
試料	純度 $\left\{ \begin{array}{l} \text{Pr}_6\text{O}_{11} \% \\ \text{Nd}_2\text{O}_3 \% \end{array} \right.$	31.4	31.4	31.4	31.4	44.4	44.4
		68.6	68.6	68.6	68.6	55.6	55.6
	使用量 $\text{R}_2\text{O}_3 \text{ g}$	10	10	10	10	10	10
溶離条件	pH	6.0	6.0	6.0	6.5	6.0	6.0
	流速 cm/min	1.5	1.0	1.5	1.5	1.5	1.0
	漏出点 ℓ	215	221	11	184	202	218
	溶離液量 ℓ	68	65	67	61	64	65
収率	純 $\text{Pr}_6\text{O}_{11} \%$	46.3	52.7	42.8	12.5	44.6	55.9
	純 $\text{Nd}_2\text{O}_3 \%$	63.3	70.3	61.9	39.8	58.2	66.8

樹脂型：*印のみ NH_4 型，他はすべて H 型

樹脂量：すべて 1.5 ℓ 使用

以上の結果から次の諸点が明らかになった。

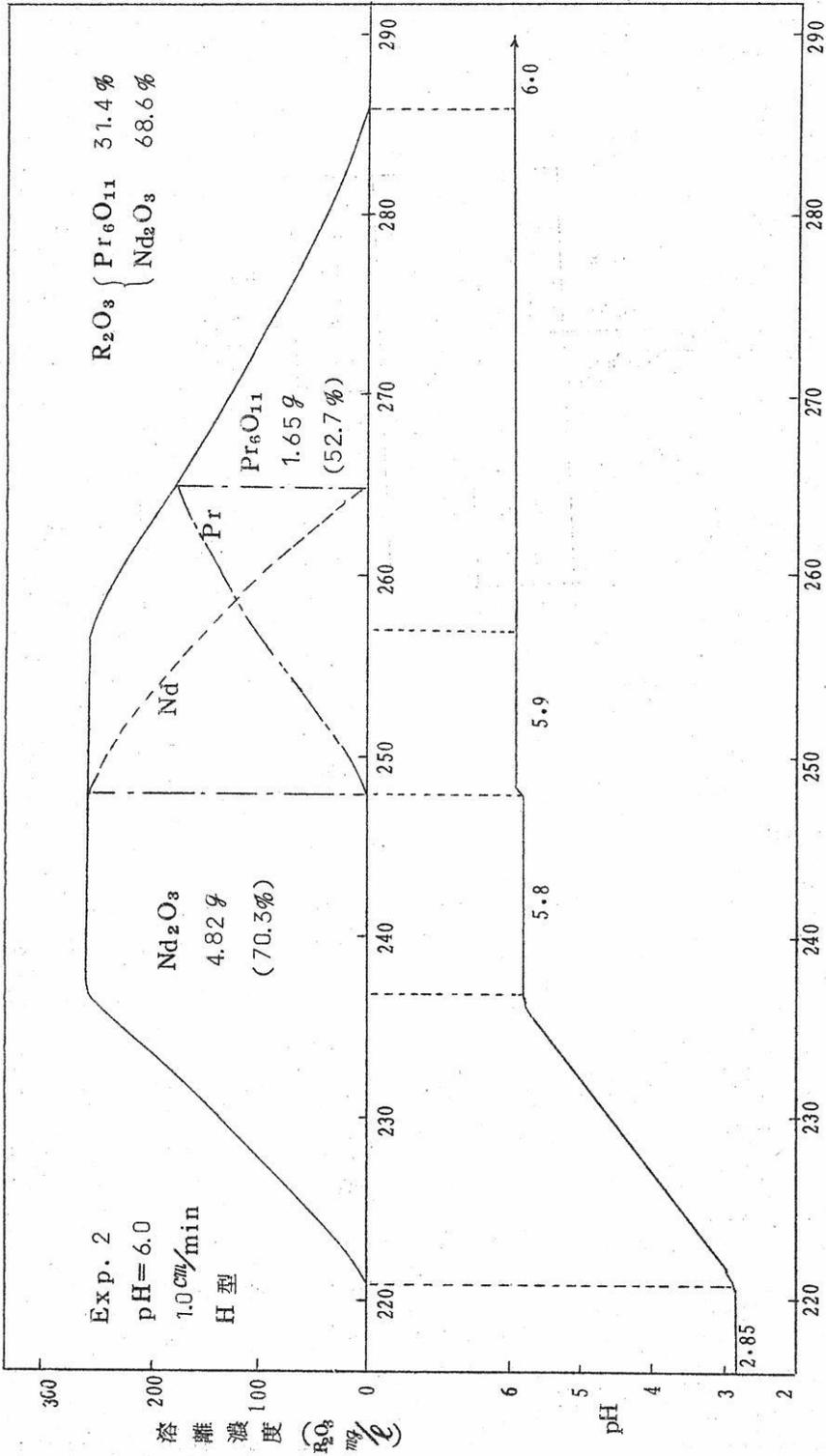
溶離液の pH は 6.5 よりも 6.0 の方がよい。これは La-Nd について小型カラムによる予備実験とよく一致する。

流速については 1.0 cm/min と 1.5 cm/min の両者について行なったが、低速の方が良い結果が得られた。さらに低速にするとつとよい結果が得られるだろうが、1.0 cm/min のときで約 18 日を要するので、あまり流速を落とすと操作日数が長引く。

この所要日数 18 日の中、14 日は漏出点までに消費され、実際に希土類元素が流出するのは 4 日である。そこで漏出点までの日数および全溶離液量を減少せしめるために樹脂型を H 型から NH_4 型に変えた。 NH_4 型の場合、H 型に比し少しく分離効果が劣るようであるが、以上の諸点を考慮するとき、 NH_4 型で十分使用し得るものと認めた。

第 1 表中の代表的なものの溶離曲線を示すと第 2 図のようである。溶離曲線の中央部は平坦な台形をなし、溶離が順調に進んでいることがわかる。

カラムからの流出液の pH の変化をみると、一定の規則性が認められ、これから定性的



溶離液量 (ℓ)

第 2 図 イオン交換樹脂による Pr と Nd の分離
 試料: Pr-Nd 混合酸化物 10 g, 溶融液: 0.1% クエン酸溶液

に溶離の状態を知ることができる。すなわち、Ndの漏出点までは $\text{pH} = 2.85$ を示し、これは0.1%クエン酸溶液の pH 値である。溶離液中の NH_4^+ は樹脂の H^+ と交換し、クエン酸として溶離するものであつて、これを循環してクエン酸の節減に役立たせることができる。樹脂の H^+ のほとんどが溶離液中の NH_4^+ によつて置換されると、はじめて Nd が漏出して来る。そして、Ndの漏出とともに pH は次第に上昇し、溶離濃度が最高値に達するところで $\text{pH} = 5.8$ となる。この値は Pr の漏出点までつづき、Pr の漏出とともに pH は少し上昇し $\text{pH} = 5.9$ となる。この pH の変化は、Nd と Pr の citrate-complex の性質の差異によるものと思われる。溶離濃度が一定である間は pH もまた一定値 5.9 を保ち、溶離濃度の減少とともに流出液中の NH_4^+ が増加し、 pH は徐々に上昇して来る。 $\text{pH} = 6.0$ に達したときは希土類元素の溶離が完了したときである。すなわち、溶離液何ら交換反応をすることなく、そのまま流出して来るのである。以上のように、流出液の pH の変化の規則性を知ることによつて、Nd、Pr の漏出点、および溶離の状態をある程度予知することができる。これらの結果は、F.H. Spedding 等²⁾ の実験結果ともよく一致する。

つきに、試料の使用量およびその品位を変えて溶離実験を行なつた。溶離条件は第1表の結果に従い、溶離液の $\text{pH} = 6.0$ 、流速は 1.0 cm/min とし、樹脂型は NH_4 型を用いた。

溶離結果を第2表に示した。

試料の品位の影響をみるに、Pr、Nd とともにその純度の上昇とともに収率も増している。したがつて、Pr と Nd の何れを主として分離するかによつて試料の品位を選べば、その分離精製は容易となる。

No. 7~10 は試料の使用量を変化させたときの影響をみたものである。この中、No. 8 は溶離の終点近くで加水分解を起し、カラム中に試料約 3.5 g 残留したため、純 Pr は得られず、また純 Nd の収率は 68.1% であつたが、最後まで溶離が進行した場合には、もう少しよい結果が得られるものと信ぜられる。このことを考慮にいれて No. 7~10 について観察すると、試料使用量の増大とともに、含有量の多い成分元素 (Nd) の収率は上昇するが、含有量の少ない成分元素 (Pr) は遂にその収率は減少している。これは、試料の増加とともに、Nd の溶離曲線の裾が尾を引く傾向を強くするためである。

また、試料の使用量がある程度以上になると、カラム中の試料吸着帯の占める部分が大きくなりすぎ、溶離展開して分別的に分離が行なわれるべき有効部分が減少し、分離効果

第 2 表

実験番号		3	7	8	9	10	11	
試料	純度	Pr ₆ O ₁₁ %	31.4	27.4	27.4	27.4	27.4	9.9
		Nd ₂ O ₃ %	68.6	72.6	72.6	72.6	72.6	90.1
	使用量 R ₂ O ₃ g	10	10	30	50	80	10	
溶離条件	pH	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	
	流速 cm/min	1.5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
	漏出点 ℓ	11	10	20	20	20	14	
	溶離液量 ℓ	67	78	(170)	210	340	62	
収率	純 Pr ₆ O ₁₁ %	42.8	31.8	—	27.6	22.3	5.1	
	純 Nd ₂ O ₃ %	61.9	71.0	(68.1)	73.5	70.7	76.0	

樹脂型：NH₄型 樹脂量：1.5 ℓ

No. 3, 7, 11：溶出液を1 ℓ宛分取

No. 8, 9, 10：溶出液を15~20 ℓ宛分取

No. 8：溶離の途中でカラム中で加水分解を起し、カラム中に R₂O₃ 約3.5 g 残留

が悪くなり、収率の低下を来す。10~80 gの実験結果では、50 gの場合によい結果が得られている。このときの試料の使用費とカラム中の樹脂の交換容量との比を求めると約 $\frac{1}{3}$ となる。

〔Ⅲ〕 結 言

イオン交換樹脂 Dowex 50 を用い、Pr-Nd 混合系を0.1% クエン酸溶液で溶離した結果、つきのような結論が得られた。

- (1) Pr-Nd 混合系の溶離条件は、溶離液の pH = 6.0, 流速 = 1.0 cm/min がよい。また、NH₄ 型樹脂は H 型樹脂に近似した分離効果を示した。
- (2) 流離曲線 (第2図) を求め、流出液の pH の変化に一定の規則性のあることを認めた。そして、流出液の pH の変化を観察することにより、溶離の状態をある程度予知し得ることがわかった。
- (3) Pr および Nd とともに試料中の純度の上昇とともにその収率も増大する。

- (4) 試料の使用量が増大すると，含有量の多い成分元素の収率は増すが，含有量の少ない成分元素の収率は逆に減少する。
- (5) Pr - Nd 混合系については，カラム中の樹脂の交換容量の約 $\frac{1}{3}$ に相当する試料を用いるとき，その分離効果は最大となる。

参 考 文 献

- 1) 石野，塩川：分別結晶法による希土類元素の分離精製（第1～3報），日本化学会姫路地方大会（昭和33.5），第12年会（昭和34.4），第13年会（昭和35.4）に発表，工業化学雑誌に投稿中。
- 2) F. H. Spedding, et. al., : J. Am. Chem. Soc., 72, 2349, 2354 (1950); 76, 2545 (1954).

文 献 紹 介

フェロニッケルの製造について

京都大学工学部 西 原 清 廉
倉 知 三 夫

銅、ニッケルならびにコバルトの製造冶金学に関する国際シンポジウムがA.I.M.E.の1960年の年次大会において開かれた。その際発表されたフェロニッケル製造に関する報告が二編、Journal of Metals, March, 1960, p197~205 に掲載されている。

その1つは米国オレゴン州リッドル附近の低品位ラテライト鉱からフェロニッケルを製錬しているHanna工場の工程概要と、1つは、ニューカレドニアのDoniamboの工場で、珪苦土鉱を原料とするフェロニッケルの電気炉製錬を紹介したものである。

我国のニッケル鉱石(原料鉱石)は、その殆んどをニューカレドニアから輸入しており、我国におけるフェロニッケルの需要は、ステンレス鋼や耐熱鋼などの使用量の増大と共に益々増加する傾向にある。また低品位のラテライト鉱石の処理に関しては鉄鉱資源の開発の問題として注目されている。

よつてここにJournal of Metals誌上に発表されたフェロニッケル製造に関する報告を御紹介申し上げることは意義あることと思われる。

表 1 フェロニッケルのJIS規格

種 類	記号	化 学 成 分 (%)							
		Ni+Co	C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu
高炭素フェロニッケル	FNiH	18.0~ 23.0	3.0以上	2.0以下	0.5以下	0.5以下	0.05以下	2.0以下	0.10 以下
中炭素フェロニッケル	1号 FNiM1	23.0~ 28.0	0.25 以下	0.5以下	0.5以下	0.03 以下	0.03以下	0.10 以下	0.10 以下
	2号 FNiM2	18.0~ 23.0	0.25 以下	0.5以下	0.5以下	0.03 以下	0.03以下	0.10 以下	0.10 以下
低炭素フェロニッケル	1号 FNiL1	28.0~ 以上	0.02 以下	0.3以下	0.5以下	0.02 以下	0.03以下	0.10 以下	0.10 以下
	2号 FNiL2	23.0~ 28.0	0.02 以下	0.3以下	0.5以下	0.02 以下	0.03以下	0.10 以下	0.08 以下
	3号 FNiL3	18.0~ 23.0	0.02 以下	0.3以下	0.5以下	0.02 以下	0.03以下	0.10 以下	0.08 以下

表 2 我国におけるフェロ・ニッケル需要の推移 (単位 t)

鋼種	1943	1954	1955	1956
ステンレス鋼及び耐熱鋼	2,521	3,940	5,697	9,606
低ニッケル鋼	1,283	1,400	2,058	3,555
磁性合金	238	171	247	332
耐熱合金	16	11	10	9
その他	57	103	43	51
合計	4,115	5,625	8,055	13,553

菊地浩介：日本鉄鋼全書(19)フェロ・アロイ，p.131

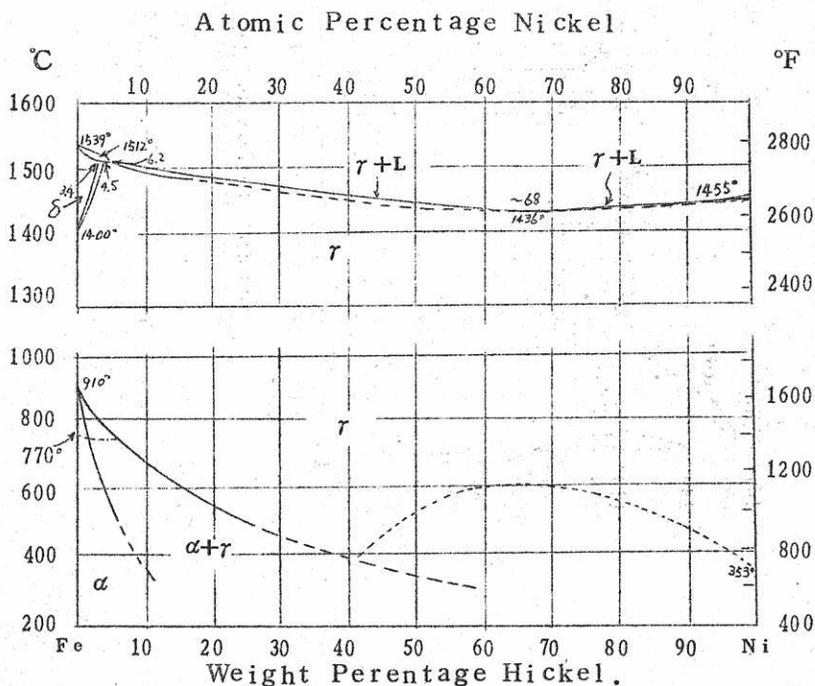
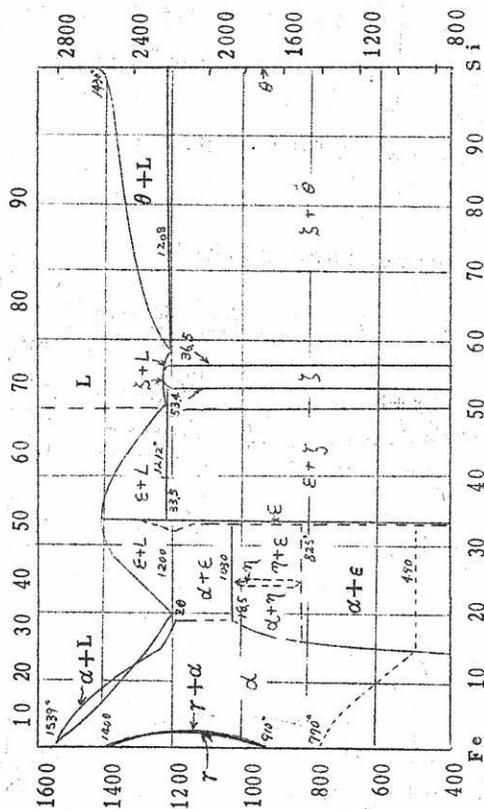


図 1 Fe-Ni二元系状態図

Metals Hand Book
1948 年版

Atomic Percentage Silicon

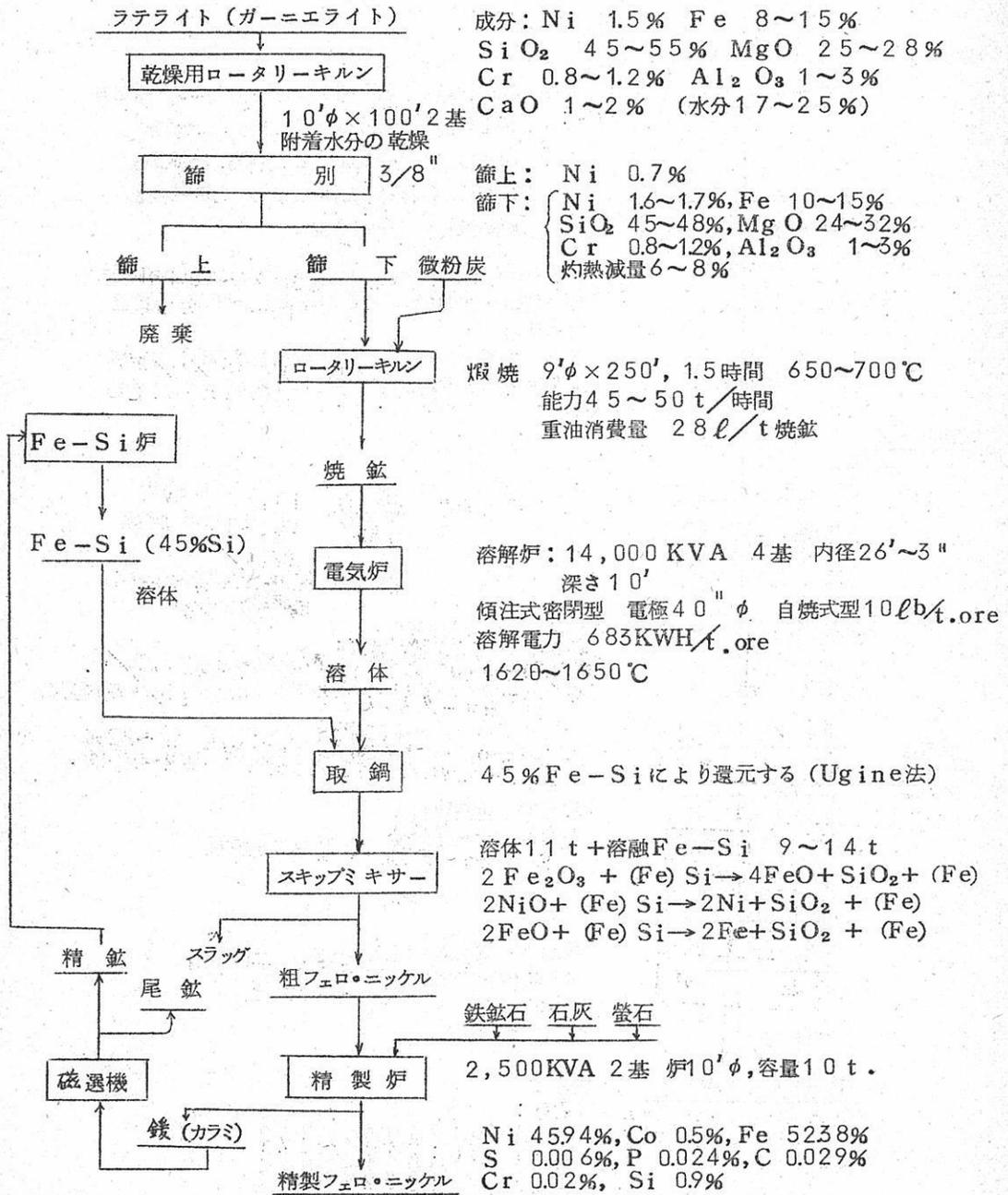


Weight Percentage Silicon

图 2 Fe-Si 二元系状态图

Metals Hand Book 1948 年版

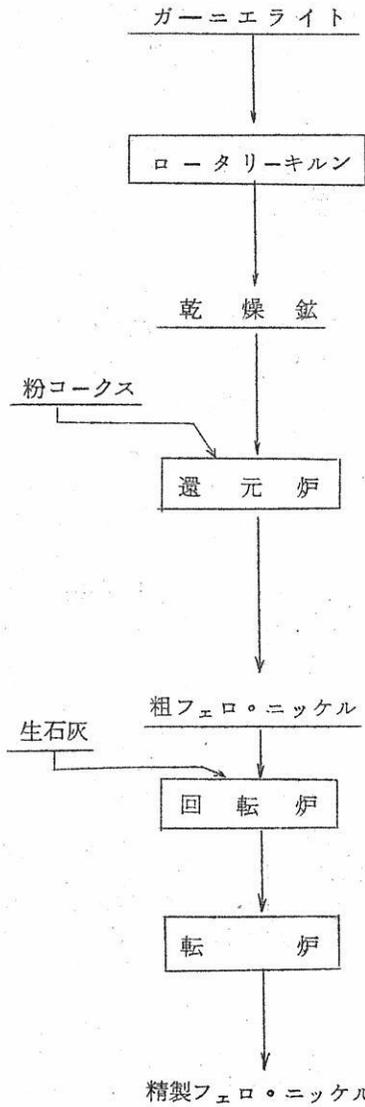
図-3 米国Hanna Smelterのフェロ・ニッケル製造工程図
(Journal of Metals, March, 1960)



原鉍石よりのニッケル抽出率91.41%
使用電力 産出したFe-Ni1ℓb 当り2632KWH.

図-4 ニューカレドニア Doniambo 製錬所工程図

(Journal of Metals, March, 1960)



成分: Ni+Co 3.5~4.1%, Fe₂O₃ 1.5~2.2%
 SiO₂ 3.2~3.9%, Al₂O₃ 0.5~3%
 MgO 20~28%, Cr₂O₃ 1~3.5%
 CaO 0.1~0.8%, MnO 0.2~0.8%
 灼熱減量 10~13%

9'φ × 240' 3基, 230°Cまでには20~30%の附着水除去, 480~700°Cの間で10~13%の結晶水除去。

容量: 元鉍730t/日/炉 (乾燥鉍458t/日/炉)
 重油加熱 55Kg/t・日・鉍石 排ガス260°C

φ 36' 6" × 4基 公称能力 10,000 KW
 処理量 408~455 乾燥鉍石 t/日
 生産量 22~28%, Fe-Ni 44t/日/炉

溶解電力 550 KWH/t

電極 セーダーヘルヒ型φ 4'1" 電極消耗量 41lb/t

還元剤 粉コークス・Cとして63~70lb/t乾燥鉍石

Ni+Co 20~23%, Si 2~4%, C 1.8~2.2%
 Cr 1.5~1.7%, S 0.25~0.35%, P 0.02~0.04%

脱硫炉 生石灰投入

S 0.25~0.35% → 0.02~0.03%

脱珪素, 脱炭素, 脱クローム, 一部脱燐
 湯出し温度 1650°~1700°C

成分:

Ni+Co: 24.06~27.12

S : 0.021~0.024

C : 0.021~0.029

P : 0.019~0.024

U-C-O 相互反応に関する研究

大阪大学工学部原子核工学教室

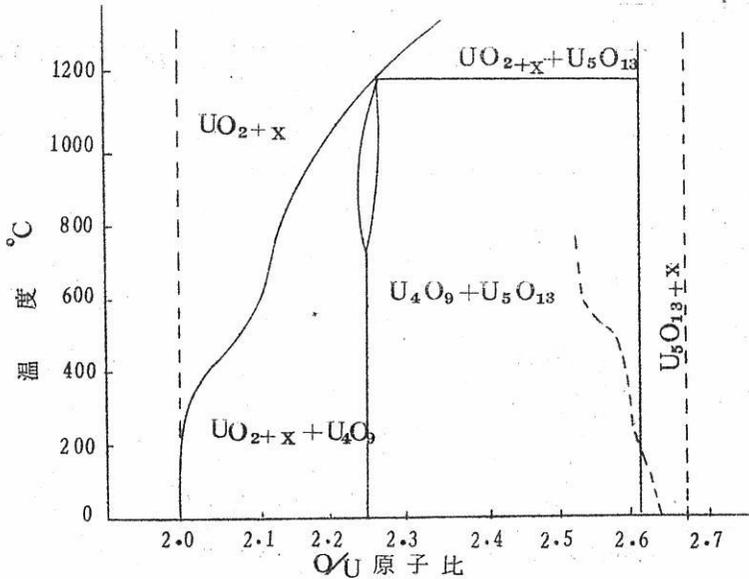
佐野忠雄, 井本正介
難波慎吾

ウランと酸素, 及びウランと炭素との間のそれぞれの二元平衡については, 現在ではかなり良く研究されているが, ウランと酸素と炭素との間の三元平衡については, その状態図はもとより, 部分的な反応についても殆んど知られていない。しかしこの三つの元素がどのような安定な化合物をつくり, それらの間にどんな平衡があるかを知ることは, 例えば UC や UO_2 を半均質炉用燃料の形で使用する場合, UO_2 と C , UC 又は UC_2 と CO 又は CO_2 ガスとの反応等を知る上に重要なことである。

〔予備考察〕

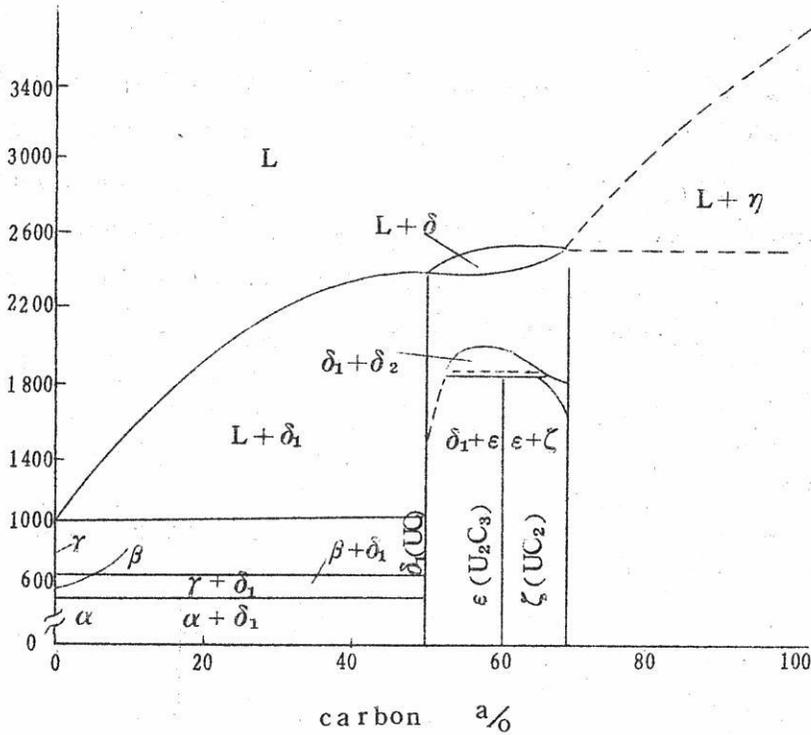
(U-O系)

ウラン-酸素系の状態図は第1図⁽¹⁾の通りである。この図には出ていないが, U と UO_2



第1図 U-O 状態図

の間に、UO という化合物があるという説もある。



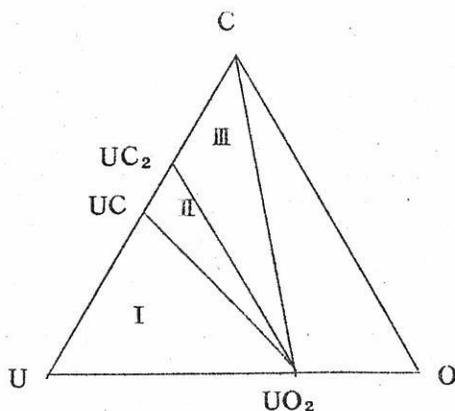
第2図 U-C 状態図

(U-C系)

次にU-O系の状態図は第2図⁽²⁾の通りであるが、このうちU₂C₃は普通では仲々生成しにくいので、この化合物については考えにいれなかった。

(U-C-O系)

三成分の濃度を表わす平面三角形の各頂点にウラン、炭素、酸素をおき、次の図の様に、U-UC-UO₂の領域、UC-UC₂-UO₂の領域、UC₂-UO₂-Cの領域を夫々I、II、IIIとする。



(領域 I 及び II, U-UC₂-UO₂)

われわれはまず U-UC₂-UO₂ でかこまれた領域 I 及び II に、どのような安定な化合物が存在するかを調べようと試みた。

UC, UC₂, UO₂ 及び CO, CO₂ ガスの 1600°C に於ける生成自由エネルギーは、次の様になる。⁽³⁾

UC	- 30	K cal mol ⁻¹
UC ₂	- 41	〃
UO ₂	- 194	〃
CO	- 66	〃
CO ₂	- 94.6	〃

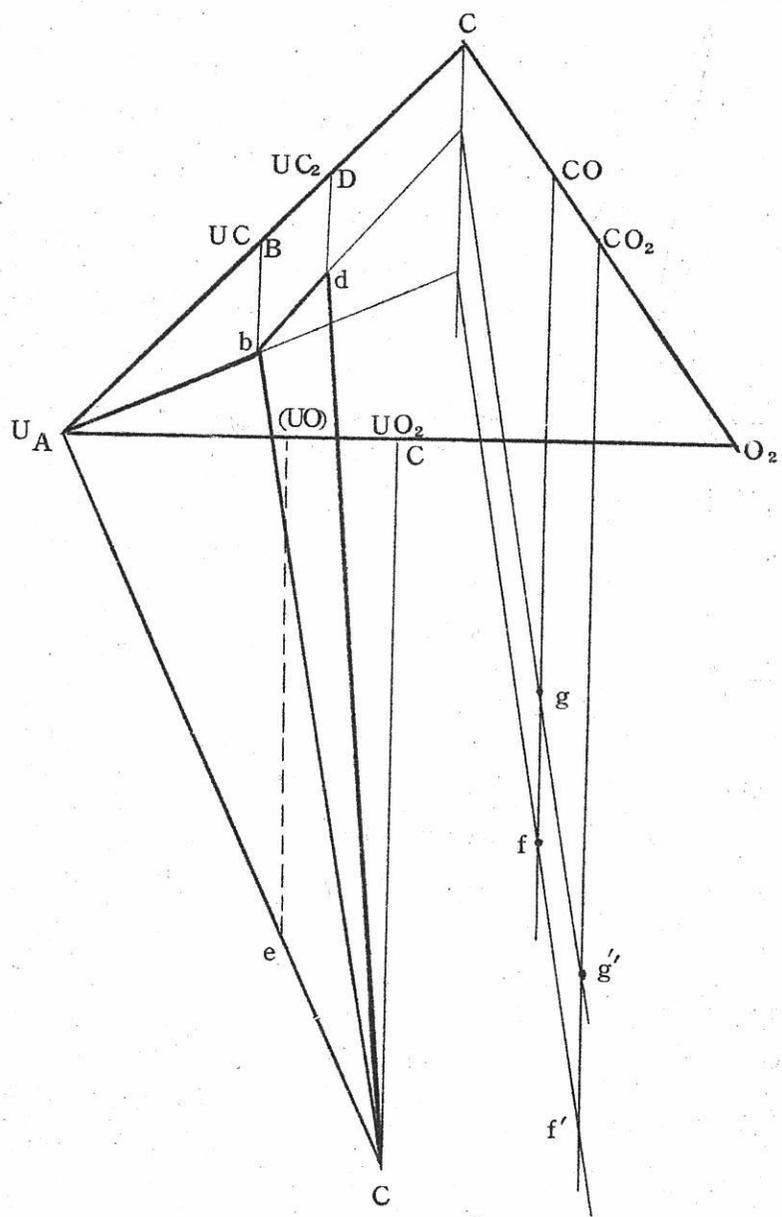
1600°C に於ける各化合物の生成自由エネルギー

これを図示したのが第3図である。これは平面三角形 U-C-O₂ 面の生成自由エネルギー値を 0 (ゼロ) とし、この面と垂直方向に各元素及び化合物の生成自由エネルギーをとったものである。酸素は自由エネルギー図では、O (酸素) よりも O₂ で表わす方が便利である。

(領域 I, U-UC-UO₂)

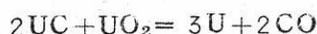
U-UC-UO₂ の間に何らかの安定な化合物があるとすると、これら各々の自由エネルギー値の各点 A, b, c を結ぶ面より下に、その自由エネルギーがなければならぬ。従つてもし UO の如き化合物が存在するとすると、その自由エネルギーは、点 e 以下でなければならない。UO は U と UO₂ 系では両者の中点にあたるから、点 e の値は U と UO₂ の自由エネルギーの平均、即ち -97 K cal mol⁻¹ になる。

ところでこの A-b-c 面が、CO の垂直線 (自由エネルギー値) と交わる点は f であり、これ位のエネルギーの CO と共存しない限り UC+UO₂ の方が安定となる。



第3図 1600°Cに於ける生成自由エネルギー図

f 点は



この両辺の自由エネルギーが等しいとき

$$F_{CO} = -127 \text{ Kcal mol}^{-1} \text{ となる。}$$

しかるに C. J. Smithells⁽⁴⁾によれば

$$F_{CO} = -66 + 9 \log P$$

$$\text{従つて } P = 1.7 \times 10^{-7} \text{ 気圧}$$

$$= 1.3 \times 10^{-4} \text{ mmHg}$$

(領域 II, UC-UC₂-UO₂)

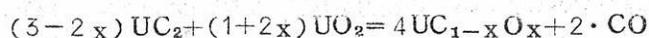
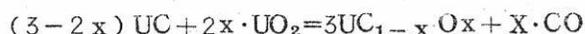
UC-UC₂-UO₂の間でも同様のことが云える。UC, UC₂, UO₂の各自由エネルギー b, d, c を通る三角面と CO の垂直線との交点 g の値は $-98.5 \text{ Kcal mol}^{-1} \approx 0.19 \text{ mmHg}$ であり, これ以上の自由エネルギー (或は圧力) の CO ガスと共存すれば, UC₂+UO₂の方が安定となる。

CO₂, 或は O₂ においても全く同様であるが, 各々の場合について, CO よりも更に低い圧力となる (f', g')。

(UC_{1-x}O_x) について

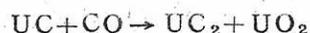
UC-O₂ 系の反応において, もし UC に酸素が固溶すれば, そとは UC と同じ結晶系をもつたもので, 一般に UC_{1-x}O_x とかける。

ここで次の様な反応を考えてみる。

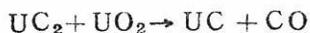


はじめの反応で両辺の生成自由エネルギーが等しくなるときの, CO の自由エネルギーは $-127 \text{ Kcal mol}^{-1}$ であり, あとの反応では $-(98.5+19x) \text{ Kcal mol}^{-1}$ となる。一方 CO の自由エネルギーは $(-66+9.0 \log p) \text{ Kcal mol}^{-1}$ であるから, はじめの反応よりもあとの反応の方が, CO の圧力が高くてもおこる。またあとの反応では, CO の圧力に従つてそれと平衡する UC_{1-x}O_x の値が変ることになる。

即ち U-UC₂-UO₂, (領域 I 及び II) では, CO の圧力が高い所では



の反応が進み, CO の圧力が低くなれば (1600°C では 0.18 mmHg 以下)



の方が安定となる。

〔実験方法〕

試料はUCとUO₂、及びUC₂とUO₂の粉末を種々の割合に混合し、金型に入れ、油圧機で加圧成型して圧縮体を作った。圧縮体は直径5mm、長さ7mmの円柱である。これを10⁻³~10⁻⁴mmHgの真空中で、1300°C 10時間反応させた。更に温度を1600°Cにあげ、同じく10⁻³~10⁻⁴mmHgの真空中でも反応させた。

反応後の生成物は、その格子常数を測定し、各化合物に対する固溶度をしらべた。

〔実験結果及び考察〕

用いた試料と反応後の生成物を次表に示す。

反応前	反応温度	反応後
U+O ₂	450°C	UO ₂
UC+CO ₂	1010°	UO ₂
UC+UO ₂	1300~1600°	UC*+UO ₂
UC ₂ +UO ₂	1300~1600°	UC*

UC*は反応後のUCを示す。

U+O₂、UC+CO₂の反応では、CO₂の圧力が高い為、UO₂が出来た。又高真空に於けるUC₂+UO₂の反応からはUC*が出来た。これ等は、予備考察で述べた所と一致する。

(U, UC, UO₂), (U, UC₂, UO₂), (UC, UC₂, UO₂)はいずれも各々共存し、新しい結晶構造をもつたものはみつからなかつた。この範囲内では、三元合金は存在しない。又R.M. Powers et. al⁽⁵⁾によれば、領域Ⅲ(C, UO₂, UC₂)に於ても、CとUO₂からUC及びUC₂ができ、更にUに逆反応が進むことが報告されており、この領域でも三元合金は存在しない。

UC+UO₂の反応に於て、UO₂の格子常数は変化せず、UO₂にCは固溶しない。

しかしUC*の格子常数は次表の様に变化する。

反 応	反 応 温 度	反 応 前	反 応 後
$UC + \frac{1}{3}UO_2$	1300°C	4.954	4.935
$UC + UO_2$	〃	〃	4.932
$UC + 2UO_2$	1600°	4.950	4.945

$UC_2 + UO_2$ の反応でも、 UC^* が出来るが、その格子常数は次の通りである。

反 応	反 応 温 度	反 応 後
$UC_2 + \frac{1}{2}UO_2$	1300°C	4.938
$UC_2 + 3UO_2$	1600°C	4.949
$UC_2 + \frac{5}{3}UO_2$	〃	4.949
$UC_2 + UO_2$	〃	4.950
$UC_2 + \frac{3}{5}UO_2$	〃	4.949
$UC_2 + \frac{1}{3}UO_2$	〃	4.949

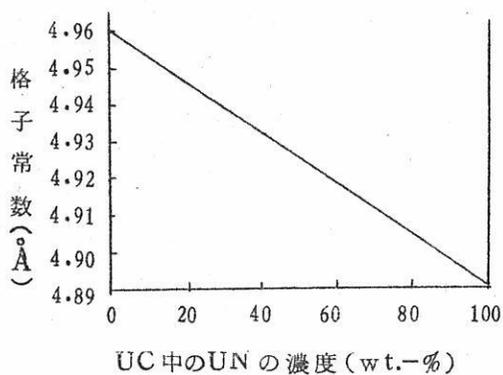
これらの値によると、 UC^* は UC 、 UC_2 と UO_2 の反応後格子常数が減少する様に見える。

しかしUの mononitride UNは、 UC と同じ NaCl 型の結晶構造をもっており、UNと UC を高温で反応させると、次の図の様になる。⁽⁶⁾ UC の格子常数は4.9604 Å、

UNのそれは4.8898である。

図の様に両者は互に全率固溶し合つて、Vegard's lawに従う。即ち UC は容易にNを固溶して、その格子常数は減少する。

従つて $UC + UO_2$ 、 $UC_2 + UO_2$ の反応に於いても、真空



度が悪ければ当然NがUCに溶け込み，UCの格子常数を下げることが予想される。

$UC_2 + \frac{1}{2} UO_2$ の $1300^\circ C$ に於ける反応生成物中のNを定量したところ，0.53%であった。UCに0.53%のNが固溶すれば，UCの格子常数は 4.947 \AA になる筈である。しかるに $UC_2 + \frac{1}{2} UO_2$ の反応生成物の格子常数は更に低く， 4.938 \AA であった。この差は酸素の固溶によるものではないかと考えられる。

酸素はUCに対し，固溶度がある様と考えられるが，それがどの程度であるか，即ち $UC_{1-x}O_x$ の x がどこまで進むかについては，現在研究中である。

参 考 文 献

- (1) Runnalls, O. J. C., "Uranium Dioxide Fuel Elements", Nuclear Fuel Elements, 228, (1959), Reinhold Publishing Corporation.
- (2) Mallett, M. W. et al., Trans. Electrochem. Soc., 99, 197, (1952).
- (3) Weisser, R. H., Energia Nucleare, 6, 184, (1959).
- (4) Smithells, C. J., "Metals Handbook", 2nd Edit., 590, (1955).
- (5) Powers, R. M., et al., SCNC- 241, June 27, (1957).
- (6) Williams, J., et al., J. the Less Common Metals, 1, 217, (1959).

二、三の熔融珪酸塩の電気伝導度について

大阪大学工学部 足立 彰
荻野 和巳

緒 言

熔融状態の珪酸塩又はスラグの性状を知るのに有効な手段の一つとして電気伝導度の測定がある。珪酸塩又はスラグの電気伝導度については最近の15年間各国において活潑に測定がおこなわれてきた。(1)~(4)しかしそれらの報告には相異した結果を示すものも多く見られる。(2), (5)~(9)

一般に珪酸塩又はスラグが熔融状態で存在する温度は熔融塩にくらべて高く特にスラグでは約1,100°C以上の高温である。そのため電気伝導度の測定についてもかなりの困難をともなう、実験手段、特に容器、電極についても制限があるためにある種の系については高温の測定は非常に困難である。

珪酸塩の電気伝導度の測定は熔融状態の性状を知りうるだけでなく、工業生産においても電気炉の操業と密接な関係を有し作業能率改善のためにも必要な因子の一つである。そのため著者らは以前から種々な系についての電気伝導度の測定を実施してきた。ここに比較的融点の低い pbo-SiO_2 系と酸化鉄を含む系、融点の高い高炉滓系およびフェロニッケル製錬の現場スラグについての測定方法および結果を報告する。

I 測定方法

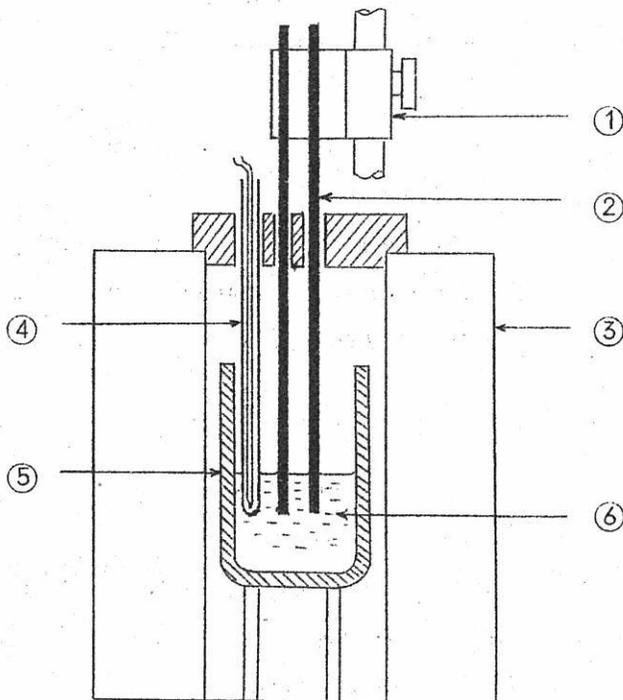
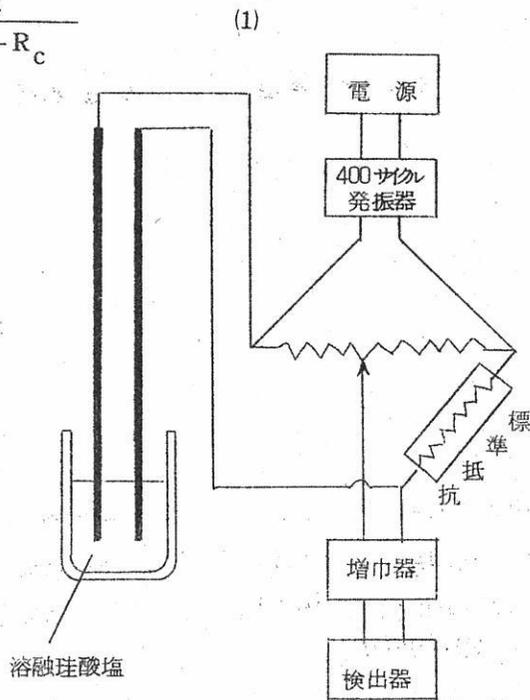
熔融状態の珪酸塩の電気伝導度の測定方法は水溶液と同様にコールラウシエ法による。著者らは400サイクル交流ブリッジを利用した。測定回路の概略を才1図に示す。

交流ブリッジによつて求められた抵抗は全抵抗Rである。導線および電極の抵抗 R_c を同一実験条件の下で銀の抵抗を測定して求め容器恒数Cは $N/10$ KCl 溶液を用いて測定した。これらを用いて熔融珪酸塩の比電導度 κ を(1)によつて計算した。

$$\kappa = \frac{C}{R - R_c} \quad (1)$$

才1図

熔融珪酸塩電気伝導度
測定回路



才2図

PbO-SiO₂系
の電気伝導度
測定装置

Ⅲ 実験装置

珪酸塩の電気伝導度の測定にあたっては容器・電極・測温・加熱の方法が珪酸塩の種類によつて異なる。著者らも種々な方式を用いたが詳細については測定結果の項において各系別に示す。

Ⅳ 測定結果

1. PbO-SiO₂系⁽¹⁰⁾

この系については古くは schellinger⁽¹¹⁾, Evstropov⁽¹²⁾ の報告があり最近では伊藤⁽¹³⁾ の測定がある。

実験装置及び方法

堅型ニクロム抵抗炉③の中央部に珪酸塩の試料⑥を入れたシンターアルミナ製ルツボ⑤が設置される。炉は約950~1,000°Cに昇温の後約1時間保持されてのち2°C/minの冷却速度で降温し、電気抵抗を測定した。電極②は純鉄線にNiを厚い目に鍍金し、昇降装置①によつて上下移動を行つた。温度はPt-Pt.Ph熱電対④によつて測定した。

測定結果

本系においてはS:O₂含有量5~30wt%の範囲に比較的融点の低い組成がある、しかしPbOの含有量が多い組成では反応性が大きいため実験に困難を生じる。そのため著者らは12~29wt%の組成範囲において測定をおこなつた。

組成と比電導度との関係を才3図に示す。図より明らかなように系中のSiO₂の含有量の増大にもなつて比電導度は急激に減少を示す。本系については、前述のごとく二三の測定を見るがそれと比較して著者らの結果は若干低い値を示した。

比電導度と温度の関係を示すと才4図のごとくで、 κ は温度の上昇によつて増加し温度範囲が狭い場合には(2)が成立つ。

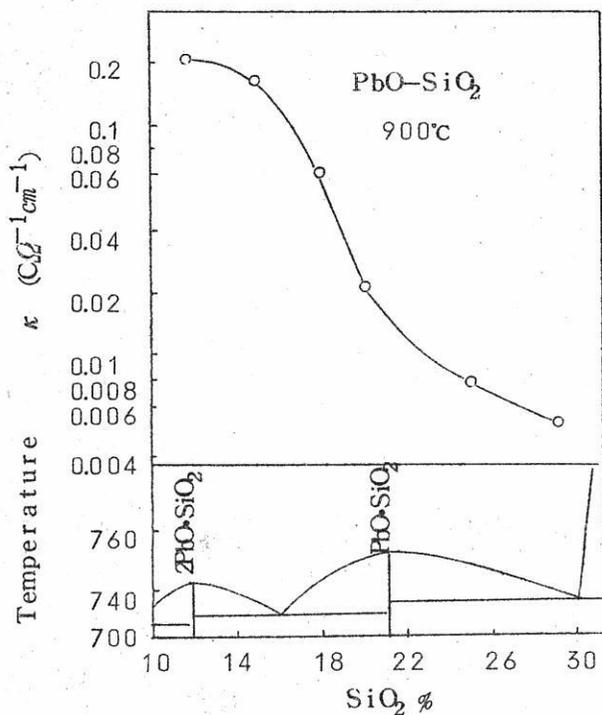
$$\kappa = B e^{-Q/RT} \quad (2)$$

κ : 電気伝導度, Q : 活性化エネルギー B : 定数

才4図には $\log \kappa$ と $1/T$ の関係を示すがある種の組成では必ずしも(2)の関係を満足しない。

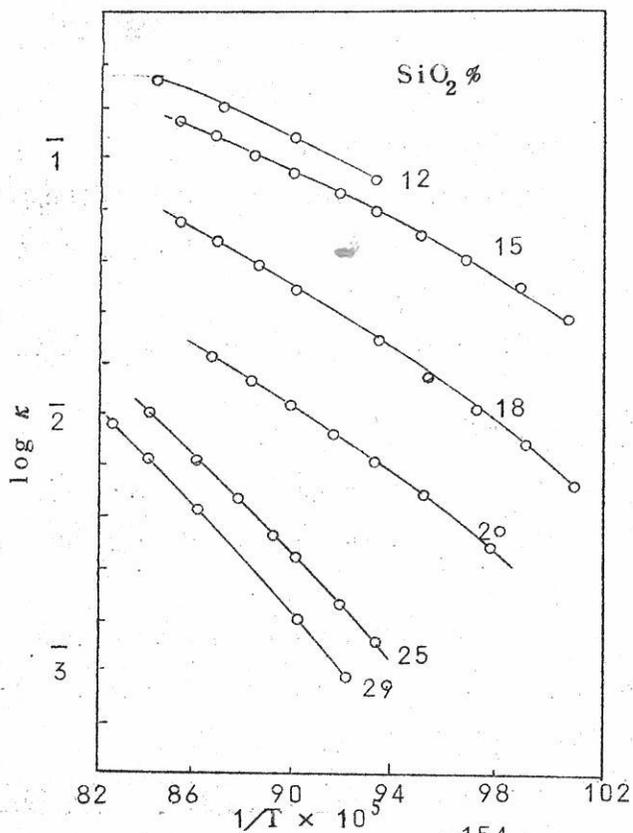
SiO₂, 15, 18, 20 各%のものではやや弯曲する傾向がみられる。これに関しては詳細は明らかでないが伊藤⁽¹³⁾も同様の事実を報告している。本系においてはガラス状に凝固するため、凝固後においても κ の急激な減少はみられない。

狭い温度範囲において(2)を適応して活性化エネルギー Q を求め組成との関係をみると、



才3図

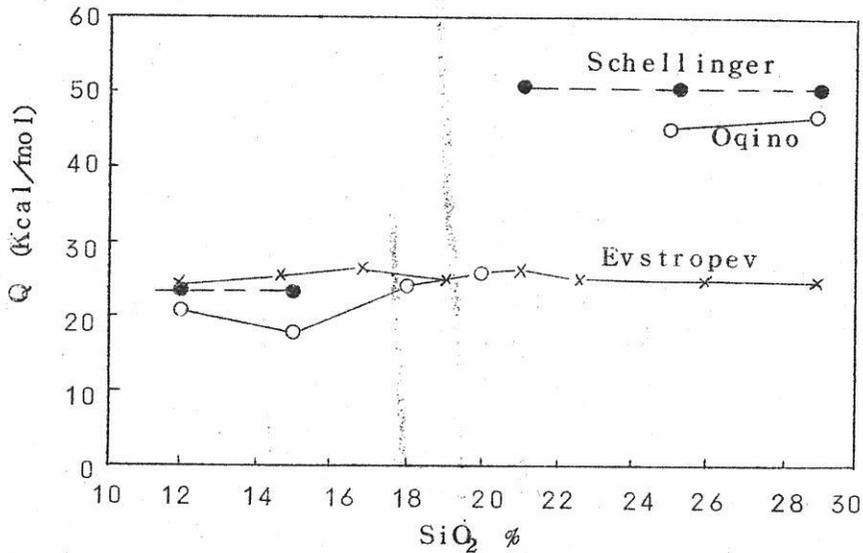
PbO-SiO₂系溶融珪酸塩の
900°Cにおける比電導度と
組成の関係



才4図

PbO-SiO₂系珪酸塩の
電気伝導度と温度の関係

オ5図に示す。SiO₂ 25%以上と20%以下とは活性化エネルギーに大きな相違がみられる。これはschellinger⁽¹¹⁾の結果と似ており多分PbO-SiO₂の組成を境にして両側の溶液の構造が変化すると考えられる。CaO-Al₂O₃においても類似の結果が報告されている。⁽²⁾



オ5図 PbO-SiO₂系における電導に対する活性化エネルギーと組成の関係

κ の値および温度の上昇による κ の増加から考えてPbO-SiO₂系ではイオン電導とみられる電導にあづかるイオンについても電気分解の実験からPb⁺⁺のみであることが確認されている。⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾

2. FeO-CaO-SiO₂系⁽¹⁵⁾

実験装置および方法

実験装置の概略をオ6図に示す。ルツボ⑤および電極③は純鉄を用いた。この際ルツボが一極として働いている。電極は昇降装置②によつて上下移動しうる。炉④はクリプトル炉を用い、測温は補正された光高温計①を使いスラグの表面温度を測定した。炉内はN₂ガスを流した。

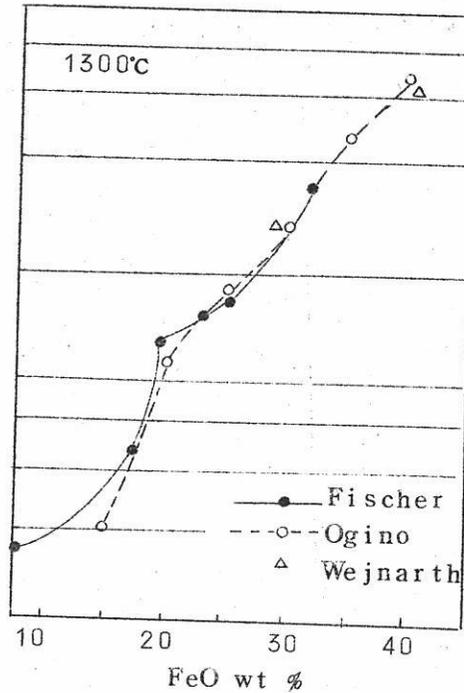
スラグは粉末珪酸、炭酸カルシウムを仮焼して作ったCaO および酸化オー鉄を焼いたFe₂O₃を適量混合しルツボに装入し約1380℃にて約15分間保持しその間鉄棒で攪

比電導度と組成との関係をオ9図に示す。

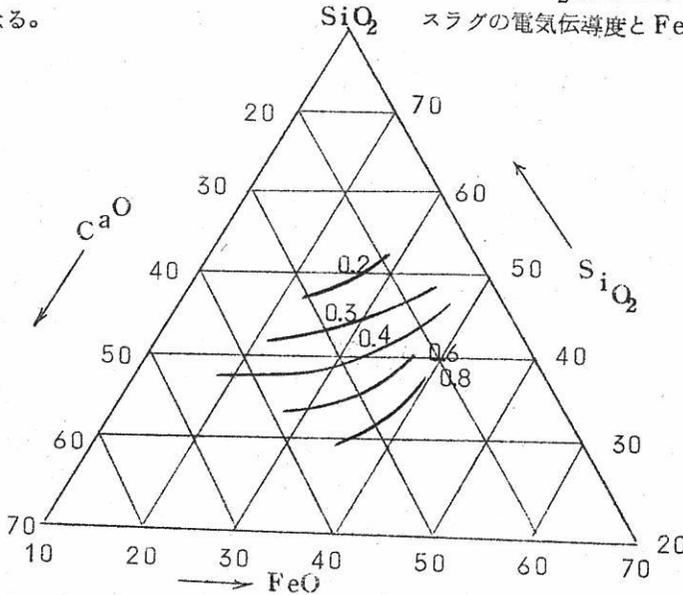
図には、Fischer⁽¹⁶⁾、Wejnarth⁽¹⁷⁾

の結果をも記した。FeOの含有量の増大と共に κ は急増する。各測定者の値はFeO 20%以上においては良好な一致を示したが、著者らの測定ではFischerの結果におけるごとき明瞭な折点は見られなかつた。FeO添加による κ の急増は Ca^{++} よりイオン半径の小さい Fe^{++} の増加によるものでFeO 40%を含む組成においてもかなり高い値を示している。

FeO-CaO-SiO₂三元状態図に1350°Cにおける等比電導度線を引くとオ10図の如くなる。

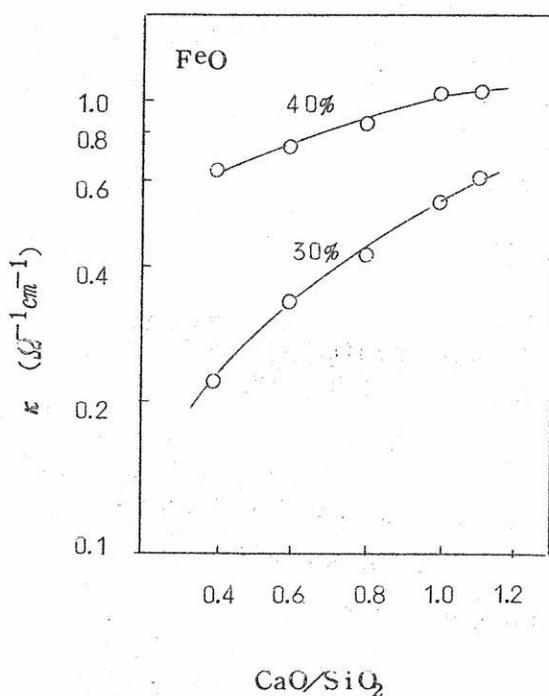


オ9図 FeO-CaO-SiO₂系 (CaO/SiO₂=0.6) 溶融スラグの電気伝導度とFeO含有量の関係



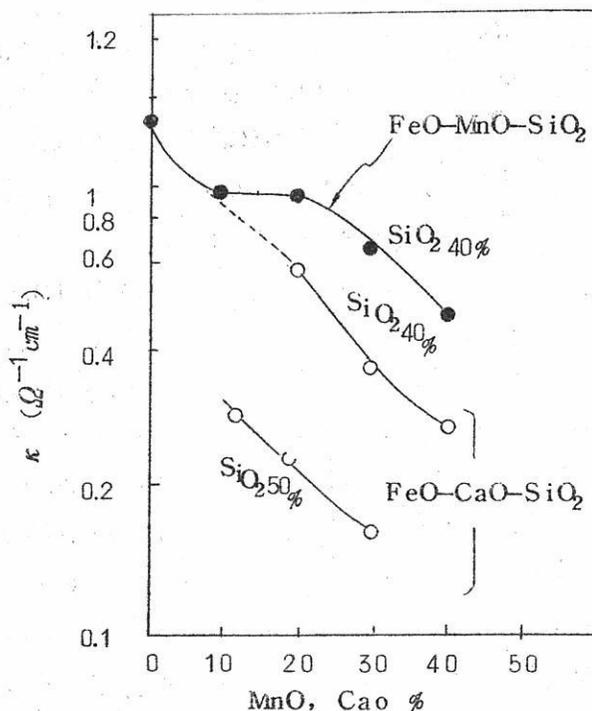
オ10図 FeO-CaO-SiO₂系溶融スラグの等比電導度線 (1350°C)

一定のFeOを含む場合CaO/SiO₂比と κ との関係をオ11図に示す。CaO/SiO₂が増加するに従つて κ は増大するがその増加率は低下する。この現象は他の系においてもしばしば認められている。⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾これはCa⁺⁺とSiO₂⁴⁻の間における静電引力の増大によると考えられる。FeO含有量が増大すると、CaO/SiO₂の変化による κ の変化は少く電導にあずかるCa⁺⁺の割合の減少を示すものである。



オ11図 FeO-CaO-SiO₂系
溶融スラグの比電導
度とCaO/SiO₂との
関係

次にSiO₂を一定にしてFeOをCaOで置換すると κ は急激に減じる。その関係をオ12図に示した。同図にはFeO-MnO-SiO₂⁽²²⁾の結果も記した。CaO又はMnOの置換による κ の減少はFe⁺⁺に置きかわるべきCa⁺⁺, Mn⁺⁺がFe⁺⁺よりイオン半径が大で易動度が小さいためである。これら二種類の陽イオンが電導にあづかる割合については電気伝導度の測定からは確認できない。CaOとMnOとの相違は、Mn⁺⁺, Ca⁺⁺のイオン半径の相違によるもので、Ca⁺⁺ > Mn⁺⁺のため、CaOによる置換がMnOによる置換よりも κ を低下せしめるものと考えられる。



オ 1 2 図 FeO-CaO-SiO₂系溶融スラグにおいてSiO₂が同含有量の場合、FeOをCaOにて置換したときの比電導度の変化

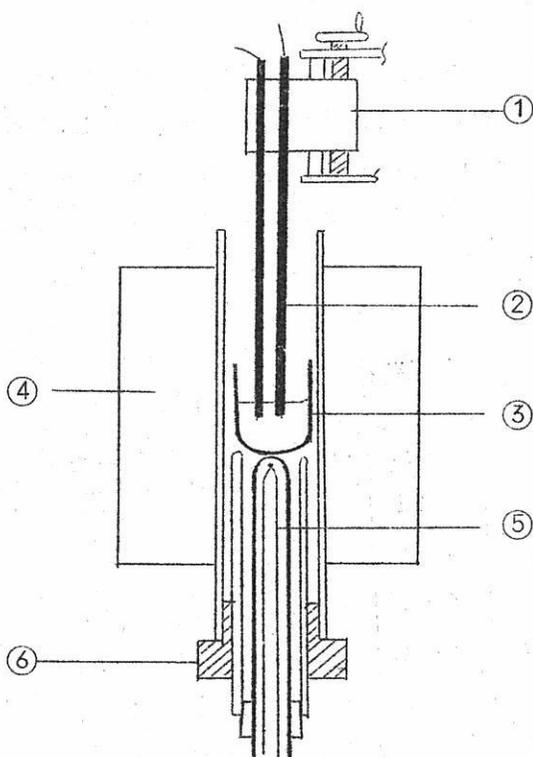
3. FeO₃-CaO-SiO₂, Fe₂O₃-CaO 系²⁰⁾

すでにのべたようにFeOを含むスラグの電気伝導度の測定は二三見る事ができるがこれらはいづれも酸素圧の低い場合の測定である。著者らは酸素圧の高い場合において酸化鉄を含んだ系の測定を通じてスラグ中におけるFe₂O₃の挙動を研究した。

実験装置および方法

実験装置の概略をオ 1 3 図に示す。加熱炉は堅形エレマ炉④を用いた。電極は2mm直径の白金線②が用いられた。炉の中央部に白金ルツボ③が支持台上に保持されて、その底部の温度がPt-Pt·Rh熱電対⑤で測温された。電極は昇降装置①で移動し支持台は水冷フランド⑥で固定した。

スラグは石英粉末より作ったSiO₂、炭酸カルシウムを焼成したCaO、硫酸オ一鉄を原料としたFe₂O₃を用い白金ルツボ中で合成して測定に用いた。合成スラグはルツボ内で空气中で約1,400°Cに約3時間保持し、その後白金電極を溶融スラグに入れ降温と共に抵抗を測定した。終了後、スラグは水冷し分析した。分析結果からFe₂O₃の外に2~3%のFeOを認めたが、本実験の結果に示したものはΣFeをFe₂O₃に換算してある。



才13図 酸化性スラグの電気伝導度の測定装置

測定結果

$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ 系については CaO/SiO_2 0.6, 0.8, 1.0, 1.2 の4グループ, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 系では, CaO の含有量が 3.9~5.2 mol % のものについて測定を行った。

測定した組成の一部を才1表に示す。

温度と比電導度の関係を $\log \kappa - 1/T$ 図によつて示すと, 才14, 15, 16図の如くである。熔融状態においては $\log \kappa - 1/T$ の関係は直線関係を満足した。凝固点以下における κ の変化は種々なものが観察された。 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ 系では才14図に示すように, ガラス状に凝固するものでは凝固点の変化がなく, 結晶状に凝固するも

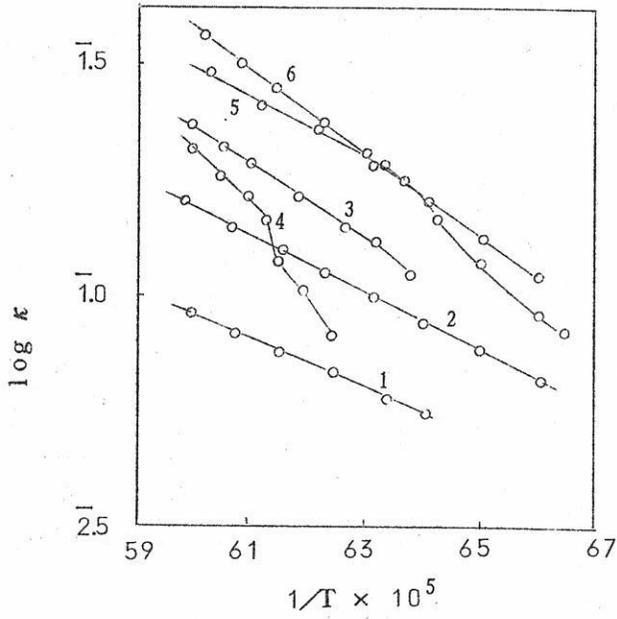
のでは明瞭な折点が現れる。 Fe_2O_3 -CaO 系ではすべて結晶状に凝固するので折点は明瞭である、しかしオ15図の如くCaOの含有量の減少に従つて折点はゆるやかになり、18.2%CaOを含むものではごくわずかになる。これと同様の現象は、CaO- Al_2O_3 系においても見られる。 Fe_2O_3 -CaO系に少量の SiO_2 を添加すると凝固後の電導度の変化が複雑な様子を示す。オ16図のごとく凝固点以下で κ は再び増大し、ある最大値をとつて減少を示す。この異常な変化は FeO-TiO_2 系⁽⁷⁾においても見出され、電導機構の変化と考えられるが詳細は不明である。

オ1表からも明らかなように、 κ は Fe_2O_3 の含有量の増加によつて増大する。

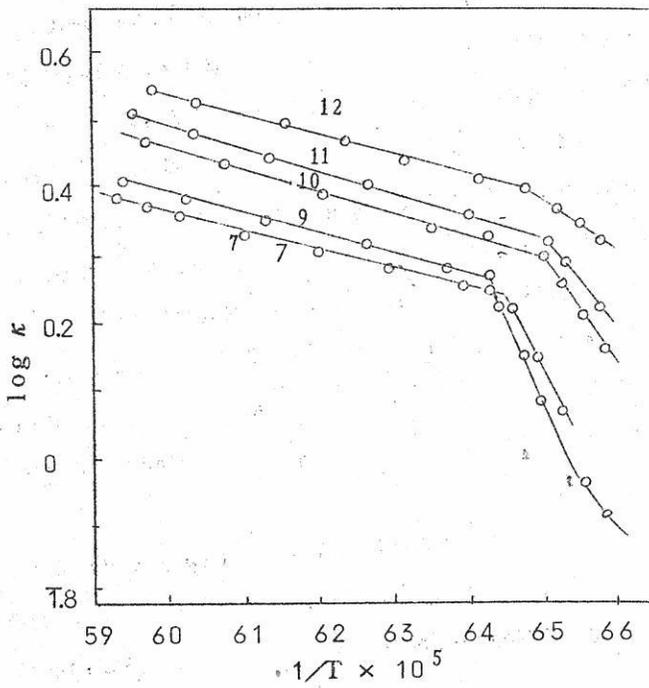
オ1表 Fe_2O_3 -CaO- SiO_2 , Fe_2O_3 -CaO 系の比電導度

No.	化学成分 (wt%)			κ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)		Q (Kcal/mol)
	Fe_2O_3	CaO	SiO_2	1400	1300	
1	24.5	28.3	47.2	0.1	0.04	44.0
2	30.6	26.0	43.4	0.15	0.07	35.0
3	28.5	30.6	39.6	0.22	0.11	34.7
4	26.4	36.8	36.7	0.22	-	39.0
5	35.2	32.3	32.5	0.32	0.18	28.0
6	38.5	33.5	28.0	0.46	0.25	31.5
7	71.8	27.2	-	2.61	1.97	14.5
8	73.0	25.9	-	2.72	2.03	15.0
9	76.0	24.8	-	2.90	2.11	15.0
10	77.1	22.9	-	3.30	2.36	16.0
11	80.2	20.8	-	3.43	2.50	15.2
12	81.8	18.2	-	3.80	2.85	14.0
13	68.9	25.2	5.9	1.92	1.30	22.0
14	71.8	25.2	3.1	2.20	1.56	22.1

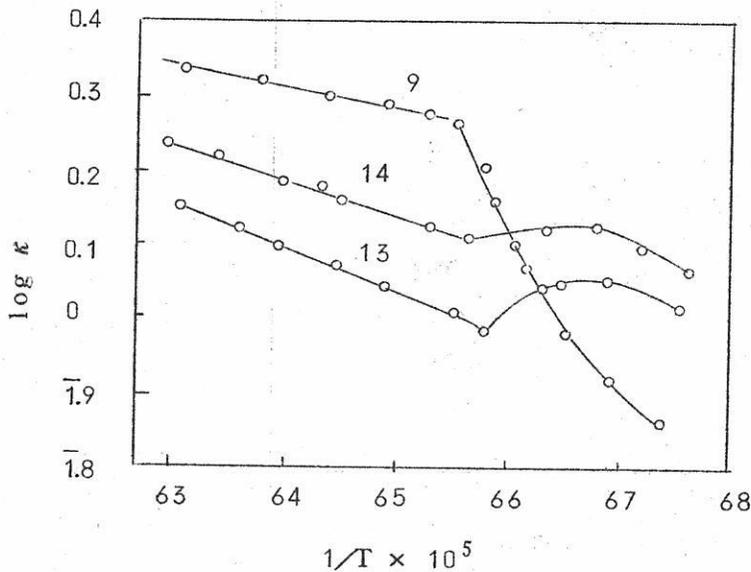
一般にスラグ中に含まれる Fe_2O_3 の量は比較的少くその性状は酸性又は中性酸化物として取扱われている。⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾スラグ中において Fe_2O_3 は例えばCaOの如き塩基性酸化物と結合して $(\text{CaO})_2\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ の如き化合物を作り酸性酸化的挙動を示すといわれる。



オ14図 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ 系スラグの $\log \kappa$ と $1/T$ との関係



オ15図 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 系スラグの $\log \kappa$ と $1/T$ との関係



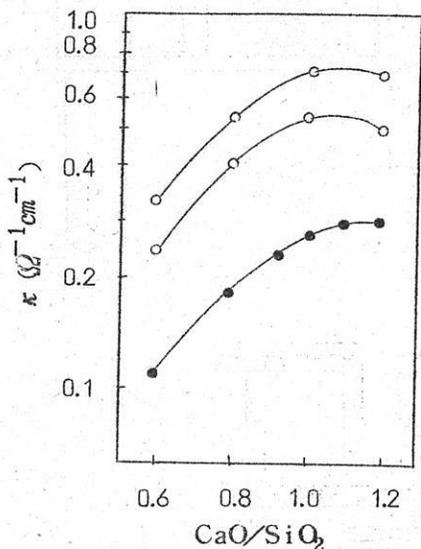
才16図 少量の SiO_2 を含んだ Fe_2O_3 - CaO 系スラグの
 $\log \kappa$ と $1/T$ との関係

しかるに才1表よりわかるように CaO/SiO_2 比が一定の場合 Fe_2O_3 の増大によつて κ は増大する。基本成分である $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系では主として電動にあづかるものが Ca^{++} でこれに才3成分が添加されると当然 CaO の減少が考えられる。陰イオンを形成する酸性酸化物の添加ではそれ自身あまり電導に関与しないから κ は減少するが、塩基性酸化物の添加によつては添加物よりの陽イオンが加わつて電導に与る陽イオン濃度が増加するので、 κ は大きくなると考えられるので、本実験の如く Fe_2O_3 を添加して κ が増加したことは、 Fe_2O_3 が塩基性酸化物の如く挙動し、 Fe^{+++} イオンが増加したためと考えられる。 $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系においては Ca^{++} 、 Fe^{+++} が主として電導にあづかる。

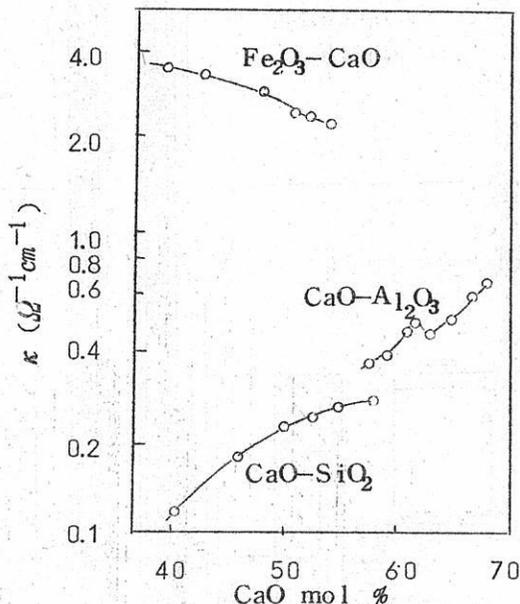
同一 Fe_2O_3 含有量に対する κ と CaO/SiO_2 の関係は才17図の如くであつて、 CaO/SiO_2 の増加と共に κ の増加がみられるが、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2: 1.0$ 以上では κ は減少又は変化しない。これは先きのべたごとく Ca^{++} と SiO_4^{4-} イオンの静電引力に関係するものと推察される。

Fe_2O_3 における κ と組成との関係を才18図に示す。図における $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ 系の値は $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系との比較のために特に $1,550^\circ\text{C}$ に延長して求めた値を示してある。図より明らかなように $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ 系では他の二元素とくらべて、他の系

がCaOの増加と共に κ は増大するに反して Fe_2O_3 の増加と共に κ は大きくなるだけでなく他の系にくらべて κ の値はかなり高い値を示す事は注目される。



オ17図 Fe_2O_3 -CaO-SiO₂系において一定 Fe_2O_3 を含む場合 CaO/SiO₂による κ の変化 (1550°C)



オ18図 Fe_2O_3 -CaO系の κ の組成による変化 (1550°C)

Fe_2O_3 は固体においてはN型半導体でありそれ故に Fe_2O_3 の含有量の多いスラグではイオン電導の他に電子電導機構も考えられるが本実験の組成範囲においては電導は主としてイオン電導によるものとみられるが、CaO含有量が39mol%のスラグでは凝固後の κ の減少が少く又 κ の値もかなり大きいので、これ以上にCaOが減少すると電子電導が電導機構に関与するかもしれない。

4. CaO-SiO₂⁽¹⁵⁾, (CaO, BaO, MgO) - Al₂O₃-SiO₂系

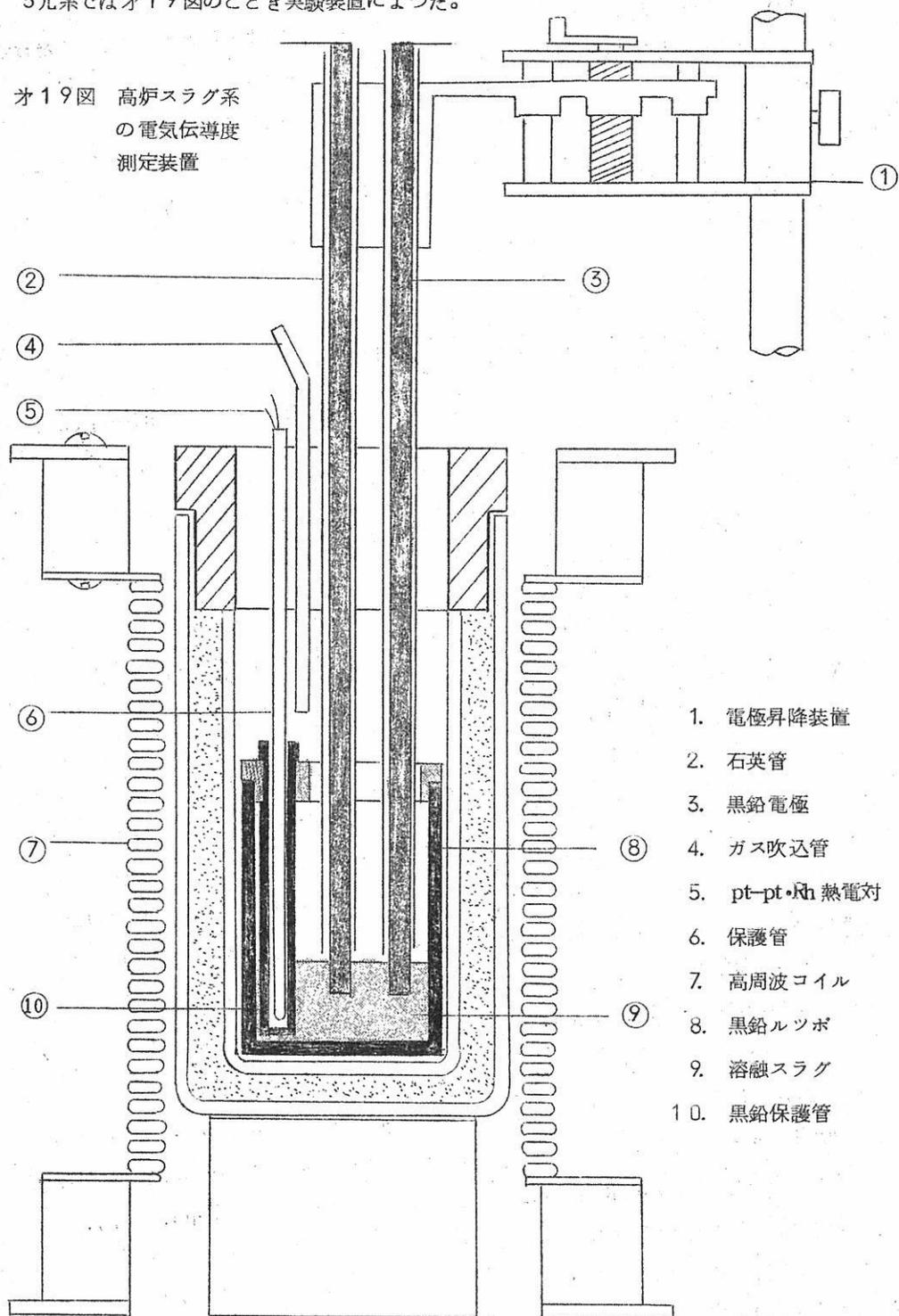
以上述べた各系は融点が比較的lowかつたが、より高い融点を有するスラグにあつては測定はさらに困難となる。特に容器・電極は極端に制限をうける。著者らは、これらに黒鉛を使用したが高熱と反応したり、還元される酸化物を含んだ組成においては測定不可能であつた。測定はCaO-SiO₂系, (SiO₂+Al₂O₃)一定にてCaO, BaO, MgOのいずれかを当量含む系についてなされた。

実験装置及び方法

電極及び容器は黒鉛を使用した。CaO-SiO₂系においてはクリプトル炉を用いたが、

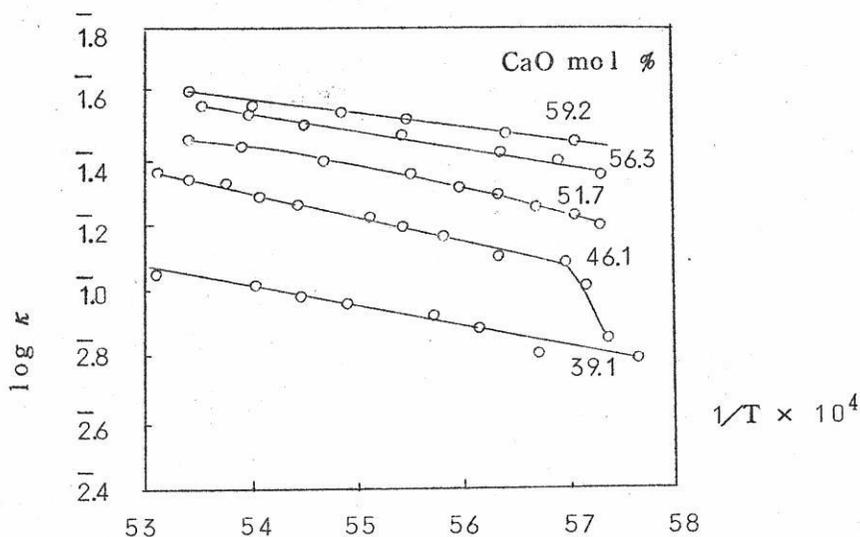
3元系ではオ19図のごとき実験装置によつた。

オ19図 高炉スラグ系の
電気伝導度の
測定装置



1. 電極昇降装置
2. 石英管
3. 黒鉛電極
4. ガス吹込管
5. pt-pt・Rh 熱電対
6. 保護管
7. 高周波コイル
8. 黒鉛ルツボ
9. 溶融スラグ
10. 黒鉛保護管

炉の中央の黒鉛ルツボにはあらかじめ別に調整されたスラグ粉末を装入し H_2 ガスを吹付けながら昇温する、スラグが融体になると電極を浴中に挿入し抵抗を測定する。温度はスラグ中に侵漬された熱電対で測定した。



オ20図 CaO-SiO₂系溶融スラグにおける $\kappa-1/T$ の関係

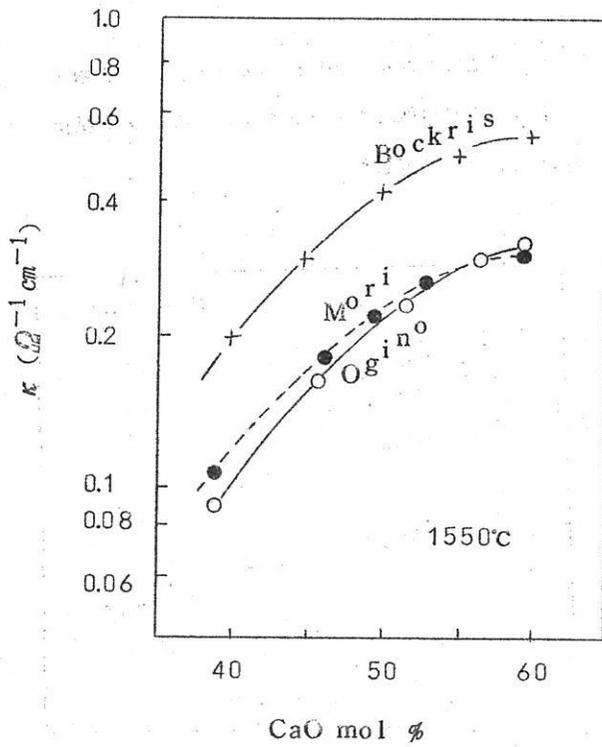
CaO-SiO₂系における κ と温度の関係を示すとオ20図の如くである。log κ と $1/T$ の間にはほぼ直線関係が成立つ、温度の上昇によつて κ は増大する事はすでに述べた系と同様である。

組成と κ との関係は、オ21図のごとくであつて、CaOの増加と共に κ は増加する。これは明らかに Ca^{++} 量の増加によるものであるがCaO/SiO₂ 1以上では κ の増加の割合は減じる。これについては何度も述べたごとく Ca^{++} に対するSiO₄⁴⁻の静電拘束の増加と推定される。図にはBockris⁽¹⁸⁾ 森⁽⁵⁾の測定値も記したが著者らの結果は、森の結果とほぼ一致した。

(CaO, BaO, MgO)-Al₂O₃-SiO₂三元系の各組成をオ2表に示す。

オ22図に三元系の温度と κ との関係を示す。log $\kappa-1/T$ はほぼ直線関係を示し凝固点では、折点がみられる。

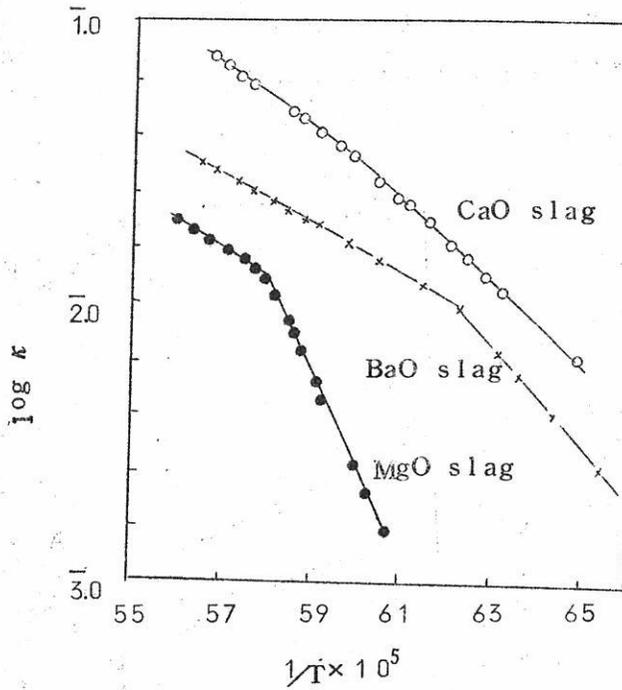
塩基性酸化物の種類による κ の変化は、CaO>BaO>MgOの順に三元系の κ の値は大きくなる。



オ2 1図: CaO-SiO₂系溶融スラグの比電導度と組成の関係

オ2表 (CaO, BaO, MgO)-Al₂O₃-SiO₂三元系の組成

	CaO	BaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
CaO S/ag	33.5	-	-	57.3	9.2
BaO S/ag	-	33.5	-	57.3	9.4
MgO S/ag	-	-	33.5	57.2	9.2



オ 2 2 図 (CaO, BaO MgO) - Al₂O₃ - SiO₂系スラグの比電導度と温度の関係

5. 電気炉スラグの電気伝導度

熔融スラグの電気伝導度の測定はスラグの性状を知る上に重要な手段であるばかりでなく、実際生産においても重要な場合が多い。特に電気炉の安定操作において重要である。以下フェロニッケル製錬用電気炉のスラグの電気伝導度について述べる。

試料ならびに測定方法

オ 3 表 フェロニッケル製 電気炉スラグの組成

	FeO	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅
A	1.5	5.5	7	5	1~3	-
B	2.0	3.5	2.7	1.2	-	-
C	1.0	29.0	4.5	19.0	6.0	-
D	-	30.0	26.0	19.0	4.0	17.5
E	71.0	-	25.0	-	3.0	-

試料のスラグの組成をオ 3 表に示す。試料Cは黒鉛ルツボ，黒鉛電極を他は純鉄ルツボ，

純鉄極を用いた。クリプトル炉で約1,400℃にてルツボ内にスラグ粉末を装入し完全に溶解均一化するまでその温度に保持し降温時に抵抗を測定した。测温は光高温計を使用した。

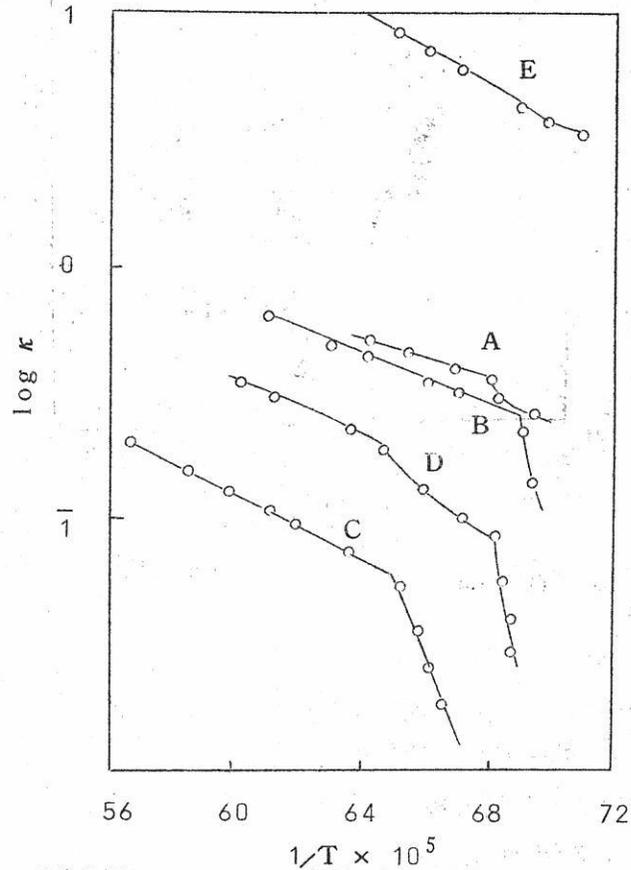
各スラグの κ と温度との関係をオ23図に示す。 $\log \kappa - 1/T$ の間には熔融状態では直線関係が成立つ。凝固点においては明瞭な折点が見られた。Dについては折点が2ヶ所に見られる。これは最初の点において凝固が始まり、オ2の点で完全に凝固するものである。各スラグとも折点の明瞭な点から結晶状に凝固する事がしられる。

各スラグとも多成分系であるため合成系スラグとの比較は困難であるが二三のものにつ

いて成分に補正をして比較を行うと、CではHgOを塩基性と考へCaO-SiO₂-Al₂O₃系と比較すると若干低くEではAl₂O₃を酸性とみなしてFeO-SiO₂系と比較すると良好な一致を見る。成分含有量に多少の違いはあるがDはCのSiO₂の一部をP₂O₅で置換したと考へて比較すると、SiO₂をP₂O₅で置換した方が電導度は増大する。

5 考 察

こゝにのべた数種の熔融珪酸塩・酸化物の電気伝導度の測定結果より一般に電導度は温度の上昇と共に増加する $\log \kappa - 1/T$ の間には大体熔融状態で直線関係が成立するが、

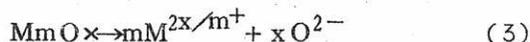


オ23図 フェロニッケル製錬電気炉スラグの電導度と温度の関係

PbO-SiO₂系ではこの関係を満足しない組成がある。この原因については詳細はわからないが温度によつて活性化エネルギーが変化するのではないかと考えられる。これに類似した現象としてFeO-SiO₂系において熔融状態において活性化エネルギーの変化が報告されている。⁽²²⁾

凝固点において明瞭な折点を有するものがみられる。これは結晶状に凝固するものである、組成によつては折点が二ヶ所にある、これは才一の折点で凝固が始まり才二の折点で凝固が完了するとみられる。折点の存在しないものは大体においてガラス状に凝固する傾向にある。Fe₂O₃-CaO系では結晶状に凝固するが折点の明確でないものがある。凝固後においてもκの変化に相違がみられる。少量のSiO₂を含むFe₂O₃-CaO系においては凝固後に異状変化を示す。

熔融珪酸塩におけるκは一般に塩基性酸化物の多いほど比電導度が良好である。熔融珪酸塩においては塩基性酸化物は(2)の如く解離すると考えられる。



しかしMmO_xが(3)のように解離している割合については現在では不明である。

一方酸性酸化物は塩基性酸化物が解離して生じたO²⁻を結合して複雑な陰イオンを作る。珪酸塩中の主な酸性酸化物であるSiO₂の場合について考えると生じる複雑な陰イオンは、SiO₂の含有量によつて種々な形をとりうる。SiO₄⁴⁻、Si₂O₇⁶⁻、Si₄O₁₂⁸⁻、同様にAl₂O₃、P₂O₅はAlO₃³⁻、PO₄³⁻のような陰イオンとなると考えられる。

この結果、熔融珪酸塩中に存在すると考えられるイオンは塩基性酸化物よりの陽イオンと酸性酸化物よりの複雑な陰イオン、又場合によつてはO²⁻である。これらのうち電導に直接あづかると考えられるのは主に陽イオンのみであることは電気分解による電流効率又は輸率の測定から確認されている。

著者の測定した系においてもほとんどが陽イオンによる電導であるが、Fe₂O₃-CaO系においてFe₂O₃含有量の多い組成ではイオン電導以外に電子電導を含む場合も考えうる。珪酸塩中、塩基性酸化物が二種類以上のときには異つた陽イオンが存在する、この場合電導にあづかる割合については電導度の測定からは正確にはわからないが一般に陽イオンの半径の大きさおよび金属イオンとO²⁻との間の結合の強さによつて決ると考えられる。場合によつては陽イオン同志の間に相互作用を示すものも見られる。

熔融塩電解における金属析出と過電圧 (IV) 遷移係数 (Transfer Coefficient*) について

名古屋工業技術試験所 桐原朝夫

概 要

熔融塩から金属が析出する場合の機構を明らかにするために簡単な熔融塩として $\text{AgCl}-\text{KCl}$ [70~30 モル] 系について埋め込み照合電極 (Nonis の電極) を用いて陰極過電圧, 陽極過電圧を測定し, 電極反応が律速であるような関係を導いた。¹⁾ 今回はこの関係について検討を加え遷移係数について述べる。

1. 遷移係数

電極反応が律速である場合陰極電流密度は過電圧を η とした場合一般に

$$J = J_0 \left(k e^{-\frac{\alpha n F \eta}{RT}} - e^{\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT}} \right) \quad (1)$$

J : 電流密度, J_0 : 交換電流, n : 放電するイオンの電荷数, k : 恒数 (普通 $= 1$) として表され, α を遷移係数とよんでいる。これは析出方向の電流に対して過電圧の α 分がきく, 逆方向の電流に対して $(1-\alpha)$ 分がきくことを意味し, 温度には無関係であり, 陰極, 陽極の遷移係数の等しい場合に対しては $\alpha = 0.5$ となるとされている。²⁾ しかし水素過電圧についても実験値は温度依存性があり, α は 0.5 以外の値をとる多くの結果が知られている。

2. 熔融塩電析の過電圧係数と遷移係数

前報の結果を簡単に述べる。 $\text{AgCl}-\text{KCl}$ 系のような簡単なイオンからなっている熔融塩において銀を両極として電解するような析出イオンの補給が充分な場合, 定常状態における過電圧 η と電流密度の関係は

$$J = J_0 \left(e^{-\frac{A \eta n F}{RT}} - e^{\frac{(1-A) \eta n F}{RT}} \right) \quad (2)$$

* 通過係数という訳もある。

A: 遷移係数, 各記号は(1)と同様

となり,

$$A = \frac{\alpha}{\alpha + \beta}$$

$$\eta = (\alpha + \beta) \eta_{pc} \quad (3)$$

η_{pc} ∴ 埋め込み銀照合電極に対する過電圧

α, β はそれぞれ陰極, 陽極電流に対する過電圧係数となづけたもので次式により実験的にもとめた。

$$J = J_0 \left(e^{-\alpha \eta_{pc} n F / RT} - e^{\beta \eta_{pc} n F / RT} \right) \quad (4)$$

AgCl-KCl [70~30] 系よりの銀の電析について得た過電圧係数, 遷移係数の値を表1に示す。

表-1

		J_0 mA/cm ²	α	β	$\alpha + \beta$	A	1 - A
陰極	400°C	4.8	13.8	29.0	42.8	0.322	0.678
	450°C	45.8	12.0	26.4	38.4	0.314	0.686
陽極		4.8	2.05	4.32	6.37	0.320	0.680

既に報告したように析出反応と溶出反応と等しい値をとり陽極(溶出)電流密度の式は

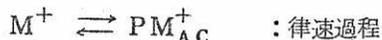
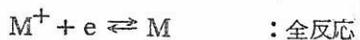
$$J_A = J_0 \left(e^{A \eta n F / RT} - e^{-(1-A) \eta n F / RT} \right) \quad (5)$$

となる。従来述べられているように(1)または(2)式で陰極電流密度と陽極電流密度を共にあ
らわすことはできない。実際金属析出と溶出についてこの関係を検討した結果は少く H. Gerischer³⁾ が亜鉛アマルガム極への1M NaClO₄ 溶液からの Zn⁺⁺ の電析溶出についてポテンシオタッテック法によつて初期反応について測定し, (1)の関係において遷移係数 $\alpha = 0.25$ とおいた場合とよい一致を得ている。

3. 遷移係数の考察

電極反応過程に p 分子(まよは原子)の会合イオンの生成, 解離が起りこれが律則過程となつており以下のごとく $\alpha = \frac{1}{p}$ となることが分る。簡単のため1価金属イオンについて式を導く。多価の場合も同様である。

電荷 $n = 1$ であるが一般の場合として記しておく。



a : 活量, k 析出方向の速度定数, \overleftarrow{k} 逆方向の速度定数, \overleftarrow{k}_0 , \overrightarrow{k}_0 過電圧 $\eta = 0$ の速度定数とする。 a_0 もその場合の活量とする。

上記の律速過程は1つの電荷が運ばれる間の p 個の活性化イオンができることを意味する。この過程が η の過電圧のもとにあるとすると

$$-nF\eta/RT = RT \ln a_{M_{AC}^+}^p / a_{M^+} \quad (6)$$

$$a_{M_{AC}^+} = a_{M^+}^{\alpha} e^{-n\alpha\eta F/RT}$$

1個の電荷が運ばれる間に析出反応は p 個の活性化イオンのグループ p 個のうち1個のグループが金属として析出すると考える。

析出電流密度は

$$J = nF (a_{M_{AC}^+} \overleftarrow{k}_0 - a_{M^+} \overrightarrow{k}_0) \quad (7)$$

η の過電圧のもとで析出方向に運ばれる電荷と逆方向のそれとの間の関係は

$$\frac{-n a_{M_{AC}^+} \overleftarrow{k}_0}{nF a_{M^+} \overrightarrow{k}_0} = e^{-nF\eta/RT} \quad (8)$$

(8)に(6)を入れると

$$a_{M^+} \overrightarrow{k}_0 = a_{M^+}^{\alpha} \overleftarrow{k}_0 e^{nF\eta(1-\alpha)/RT} \quad (9)$$

(6)と(9)を(7)式に入れると

$$J = nF a_{M^+}^{\alpha} \overleftarrow{k}_0 (e^{-n\alpha\eta F/RT} - e^{n(1-\alpha)\eta F/RT}) \quad (10)$$

となり(1)式と全く同様の式が得られる。陽極電流密度もこの式で表される。前述の律速過程は $M \rightleftharpoons pM_{AC}$ の場合も同様となり遷移係数 $\alpha = \frac{1}{p}$ と考えられることになる。 p の値に対する α の値を表2に示す。実際は金属析出の場合 p 値は2種もしくは3種あると考えられるからそれらの平均として最も多い p 値から出した α に近い値を示すはずである。金属の析出溶出の場合同一過程が律速となることはまれと考えられる。とくに前述の

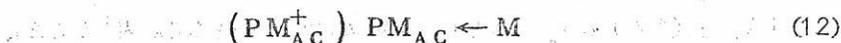
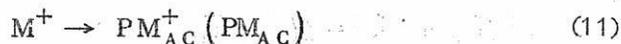
アマルガムのような融体金属への析出の場合とか初期の析出溶出反応の場合に起りうると考えられる。

表-2

p	1	2	3	4	6	8
α	1	0.5	0.333	0.25	0.166	0.125

4. 析出溶出同一値の遷移係数となる場合

前述の場合と同様 p 個の活性イオンまたわ原子グループを考えるが下記のごとく析出反応と溶出反応では過程をことにすると考える。定常状態における金属結晶への金属の電析にはこう考える方が妥当である。

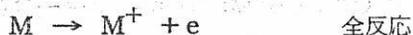


(11) が律速となる析出反応に対しては前述と同様にして $\frac{1}{p} = A$ とすると

$$J_c = nF a_{M_0} \left(e^{\frac{nA\eta F}{RT}} - e^{-\frac{n(1-A)\eta F}{RT}} \right) \quad (13)$$

となる。

溶出反応は (12) が溶出反応の律速過程となるから前と同様な取り扱いをすると



$$\frac{a_{M_{AC}}^p}{a_{M_0}} = e^{\frac{n\eta F}{RT}}$$

$$a_{M_{AC}} = a_{M_0}^A e^{\frac{nA\eta F}{RT}} \quad (14)$$

$$\frac{a_{M_{AC}} k_0}{a_{M_0^+} k} = e^{\frac{n\eta F}{RT}}$$

$$\begin{aligned}
 a_{M_0^+} \overleftarrow{k} &= a_{M_{AC}} e^{-n\eta F/RT} \overrightarrow{k_0} \\
 &= a_{M_0} \overrightarrow{k_0} e^{-nF(1-A)\eta/RT}
 \end{aligned}
 \quad (15)$$

$$\begin{aligned}
 J_A &= nF(a_{M_{AC}} \overrightarrow{k_0} - a_{M_0^+} \overleftarrow{k}) \\
 &= nF a_{M_0}^A \overrightarrow{k_0} (e^{nA\eta F/RT} - e^{-nF(1-A)\eta/RT})
 \end{aligned}
 \quad (16)$$

となる。(13)と(16)式を比較すると、 $\eta=0$ で

$$a_{M_0^+} \overleftarrow{k_0} = a_{M_0} \overrightarrow{k_0}$$

であるから(13)と(16)の J_0 は等しく遷移係数の値は同一となる。表1からAgCl-KCl系からの p を求めると3.13(400°C) 3.14(450°C)となる。温度の上昇と共に p が増加している。平均3個の原子が析出または溶出し、温度の高い方が数の多い原子による結晶生長が容易になることを示している。

すでに析出反応の活性化エネルギーについては400, 450°Cの測定から求め-957cal/当量となり、活性化エネルギーが負となることについて金属イオンからの析出で説明したが上述の考察により明確となつた。さらに実験で得られた活性化エネルギーは析出反応の原子の ΔH 、活性化原子(イオン)の ΔH^{++} を用いると $\Delta H - \Delta H^{++}$ であらわされ活性化原子(イオン)が約1Kcalの高いエネルギーをもつことを示し、前述の律速過程は妥当である。

文 献

- (1) 日本金属学会講演集(1960.4), 溶融塩(1960 №2)
電気化学協会合同討論会(1960.10) 溶融塩(1960 №4)
- (2) P. Delahay, New Instrumental Methods in Electrochemistry, Interscience Pub. Inc. p.37 (1954)
- (3) H. Gerischer, *And. Chem* 31, 33 (1959)

高純度ケイ素の製造法

三塩化シランの熱分解反応について

京都大学工学部 吉 沢 四 郎
阪 口 新

1. 序 言

半導体として用いられるケイ素には周知の様に極めて高い純度が要求されるので、その製造法には種々の困難が伴う。

現在までに研究され、あるいは工業化されている高純度ケイ素の製造法はいくつかあるが、三塩化シラン (SiHCl_3) の熱分解法は、そのうちのすぐれた方法の一つであり、Pechiney 社で、また H_2 を加えての熱分解法は Siemens 社でそれぞれ開発された。

さて、 SiHCl_3 の熱分解反応については古くから二三研究された例があるが、必ずしも充分明らかにされていない。またこの方法による高純度ケイ素の製造についても、発表された報文はない。ここではまず筆者らがおこなった製造実験について述べ、ついで SiHCl_3 の熱分解反応の機構についてわれわれのおこなった実験をもとにして考察したいと思う。

1. SiHCl_3 の熱分解による高純度ケイ素の製造

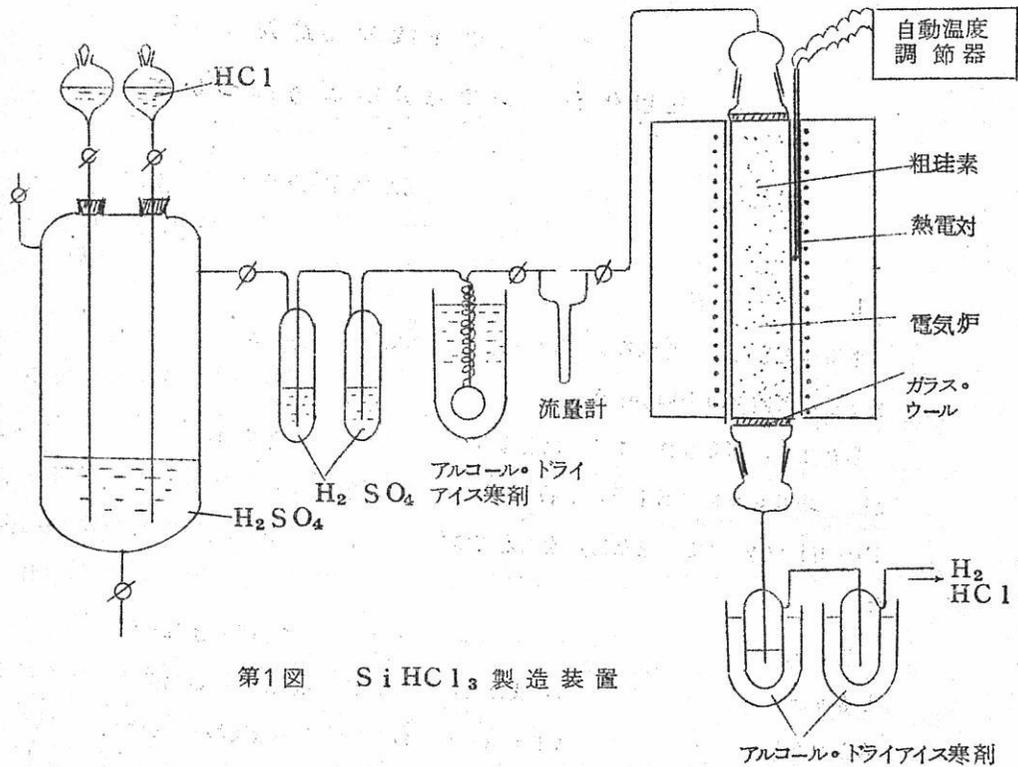
1-a 粗 SiHCl_3 の製造

SiHCl_3 は加熱した Si 、あるいは Si-Cu 、 Si-Fe 、 Si-Ca 、 Si-Mg 合金等に乾燥 HCl ガスを通して作ることができるが、不純物の混入をできるだけ防ぐために Si に HCl を作用させる方法によつた。用いた装置を第1図に示す。

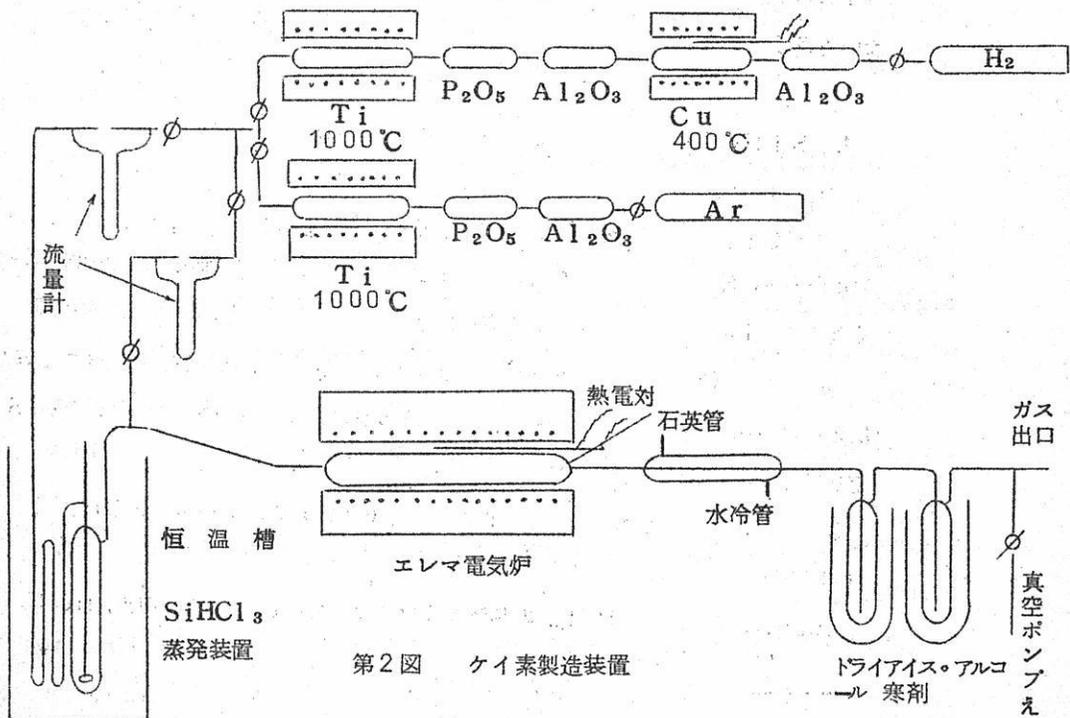
市販ケイ素 (約98%) を30~100 mesh に粉碎し、あらかじめ塩酸で処理した。反応塔は内径60 mm長さ800 mmのテレックスガラス製で、この中には約1.8 Kgの Si を充填できる。

反応生成物中には、 SiHCl_3 のほかに SiCl_4 および極少量の SiH_2Cl_2 が含まれていた。

反応生成物中の SiHCl_3 の割合を分析によつて決定し、反応温度、 HCl ガス流量



第1図 SiHCl_3 製造装置



第2図 ケイ素製造装置

第 1 表

Run %	Argon 流速 (cc/min)	SiHCl ₃ 蒸発速度 (g/min)	SiHCl ₃ 蒸発量 (g)	反応速度 (°C)	反応時間 (min)	Si生成量 (g)	Si生成速度 (g/hr)	収率 (%)	備 考
A-1	5.75	0.96	88.83	900	92	4.1	2.68	67.4	入口5cm層状その他は針状および粉状
2	8.00	1.23	104.1	900	8.5	2.96	2.09	41.3	前部層状, 後部毛針状に移る
3	2.72	0.46	69.0	950	150	3.2	1.28	67.4	前部層状, 後部毛針状
4	5.45	0.91	113.8	950	125	5.0	2.40	63.8	前部15~20cm層状, 後部針状および粉状
5	7.90	1.21	113.7	950	94	3.69	2.36	51.4	前部層状, SiO ₂ との密着性大, 後部極めて薄い針状
6	3.10	0.53	63.6	1000	121	3.2	1.58	73.1	入口層状, 出口は針状, 中央部10cmは得られない
7	5.75	0.96	103.7	1000	108	4.57	2.54	63.9	前部層状(中央部極めて薄い)後部, 針状および粉状
8	8.13	1.25	123.8	1000	99	4.35	2.63	51.1	前部層状, 中央部薄く後部針状
9	2.85	0.48	63.4	1100	132	2.55	1.16	64.2	前部層状, 中央部薄く後部針状
10	5.60	0.93	96.3	1100	115	3.95	2.06	59.6	前部5cm層状厚く中央部なし, 後部針状
11	8.13	1.25	113.8	1100	91	3.37	2.22	43.0	前部層状厚く, 中央部析出物なく, 後部層状および針状

と生成物中の SiHCl_3 の割合、生成速度、収率との関係を検討した。

結果をまとめると

- ① $240^\circ \sim 360^\circ \text{C}$ の温度では低温ほど SiHCl_3 の割合が多く 240°C で約 83% である。
- ② SiHCl_3 収率は HCl ガス流速が小さいほどよく、 $240^\circ \text{C} \cdot 500 \text{cc}/\text{min}$ で約 58% となる。
- ③ SiHCl_3 生成速度は各温度で HCl ガス流量と共に直線的に増加する。 240°C $1600 \text{cc}/\text{min}$ で約 $1.2 \text{g}/\text{min}$ の SiHCl_3 が生成する。

1-b SiHCl_3 の蒸溜精製

上記方法でえられた SiHCl_3 を蒸溜によつて精製した。蒸溜装置はガラス製で塔の部分は内径 40mm 長さ 1000mm のもので、中に直径 5mm 長さ 5mm の管を充填した。

この装置で 2 回蒸溜した SiHCl_3 を純水で加水分解し、 SiO_2 として発光分光分析を行った結果、痕跡の Al , Mg , Fe , Cu が検出された。

1-c SiHCl_3 の熱分解による高純度ケイ素の製造

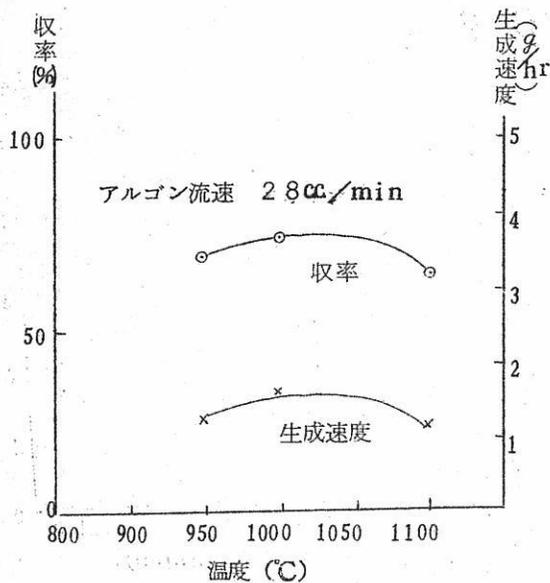
精製 SiHCl_3 を熱分解させ、析出した Si の形状、純度、および収率、生成速度と反応温度、 SiHCl_3 供給速度との関係を検討した。

反応装置の概略を第 2 図に示す。内径 10mm 、長さ 300mm の不透明石英管を外部から電気炉で加熱して、所定の反応速度に保ち、その中に SiHCl_3 を精製アルゴンと混ぜて通し反応管内壁に Si を析出させた。

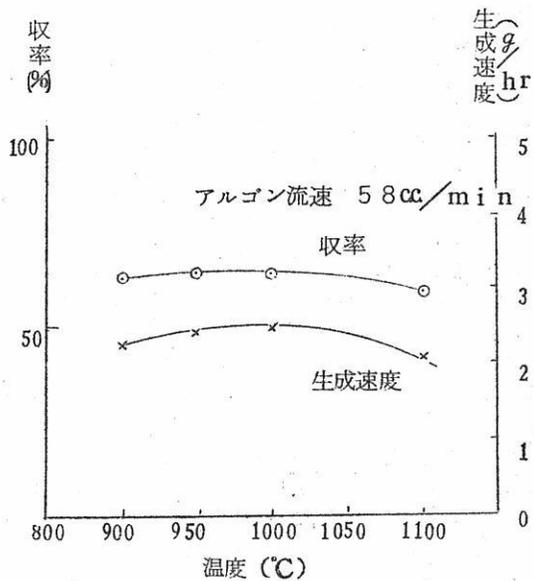
実験結果の一部を第 1 表に示す。また、 Si 収率、生成速度と反応速度、 SiHCl_3 供給速度との関係を第 3~8 図に示す。

Si 収率、生成速度ともに反応温度が $950 \sim 1000^\circ \text{C}$ の間で最高値を示す。 Si は反応管前部には管壁に密着して層状に生成し、 $900 \sim 1000^\circ \text{C}$ では中央部に針状結晶が、後部に針状あるいは粉状のものが生成した。これはガス中の SiHCl_3 の濃度が、後部にいくにしたがつて減少していく様子に相応している。 $1000 \sim 1100^\circ \text{C}$ 以上になると中央部には Si は析出せず、後部の方に再び少量の層状のものと針状結晶が得られた。これは反応管内の温度分布に関係するが、中央の最も温度の高い部分に Si が析出しないことは、 Si の収率、生成速度にある最適条件があることと関連して、極めて注目すべき結果である。この原因は SiHCl_3 の熱分解反応機構のところまで考えてみたいと思う。

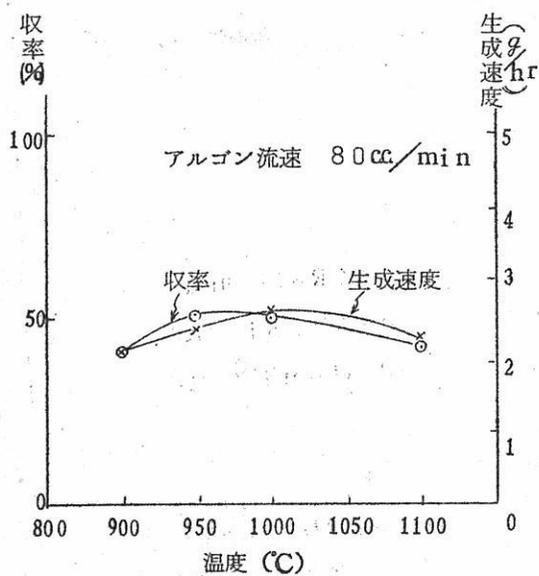
実際に Si を製造する見地からは、層状 Si をできるだけ一様の厚さに析出させること



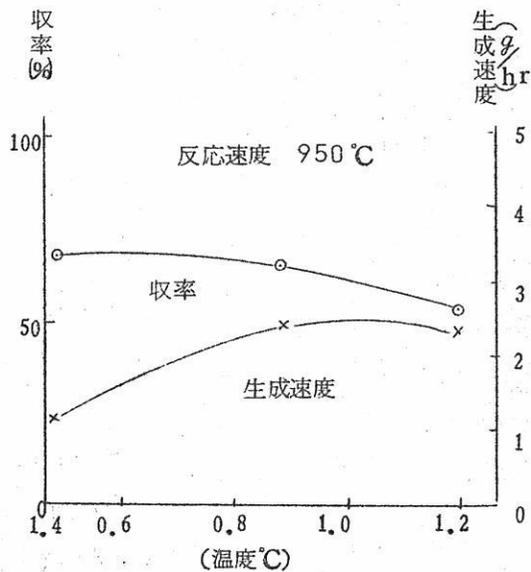
第 3 図



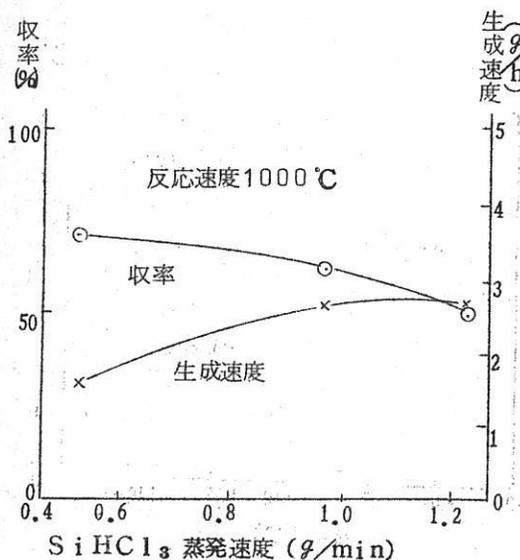
第 4 図



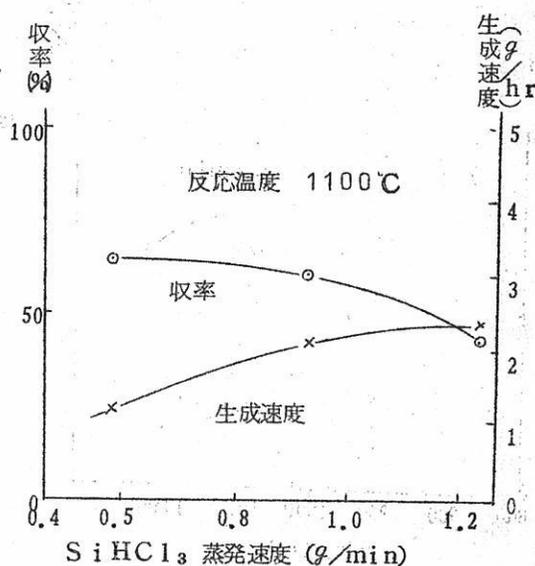
第 5 図



第 6 図



第 7 図



第 8 図

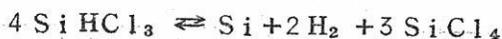
が望ましいが、そのためには、反応部位の温度分布、SiHCl₃の供給速度およびアルゴンの混合割合等について精密な調節と検討が必要であると考えらる。

得られたSiの純度は発光分光分析の結果痕跡のMg, Cu, Feを認めた程度であった。

3. SiHCl₃の熱分解反応機構について

3-a 従来の研究

SiHCl₃が熱分解してどのような生成物を生じるかについては、古くRuff and Wöhler¹⁾やFriedel and Ladenburg²⁾によつて調べられ、Si, HCl, SiCl₄が生成することが明らかにされた。その後、Ruff and Albert³⁾は反応は800°C以上で、



であると報告し、また、Stock and Zeidler⁴⁾は400°C以上でわずかに分解して、SiとHCl、SiCl₄を生じ、700°CでH₂が現われ、400°CではSiのほかH₂, HCl, SiCl₄および痕跡の不揮発性の液体が生じることを述べている。

これらの報告における実験は、1で我々が用いたとほぼ同様の装置を用い、反応管より

出てくるガスの分析を行つたもので、したがつて反応管内に温度分布があること、生成物は必ずしも高温部分の生成物と一致しないことを考慮すれば、実際の正しい SiHCl_3 の熱分解反応を明らかにしたものは考えられない。

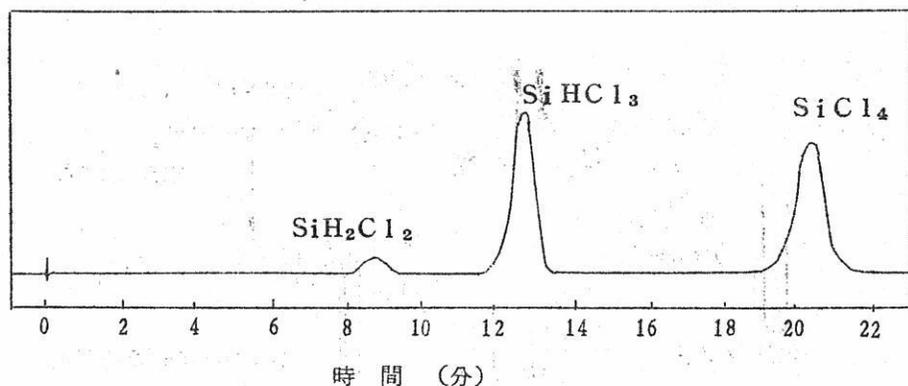
3-b 実験

そこで SiHCl_3 の熱分解反応を調べるために基礎的実験を行つた。

3-b-1 ガスクロマトグラフィーによる SiH_2Cl_2 , SiHCl_3 , SiCl_4 の分離と定量

まづ熱分解生成物中に含まれる SiHCl_3 および SiCl_4 の定量のためにガスクロマトグラフィーによるこれらの分離定量法を確立したのでこれについて簡単に述べる。

島津GC-2 A型ガスクロマトグラフィーを用いカラム：銅製内径4mm, 長さ4m, 充填剤Silicone DC-550(15%, 担体セライト80~100メッシュ); 温度: 30°C; キャリアガス: N_2 ; 流速: 20cc/minで第9図のように良好な分離が得られた。試料

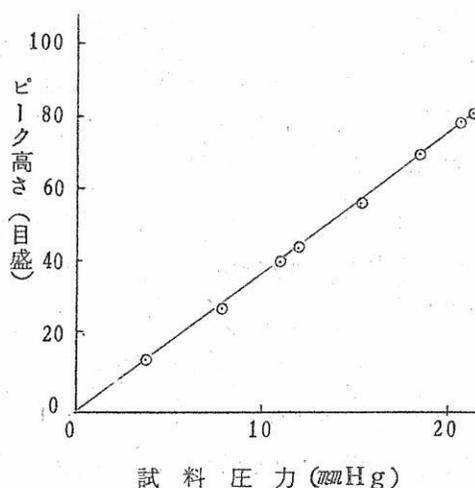


第9図 SiH_2Cl_2 , SiHCl_3 , SiCl_4 のガスクロマトグラフ

を気体として導入して第10・11図のように SiCl_4 , SiHCl_3 の検量線を得、これを用いて定量分析が可能となつた。

3-b-2 分解反応

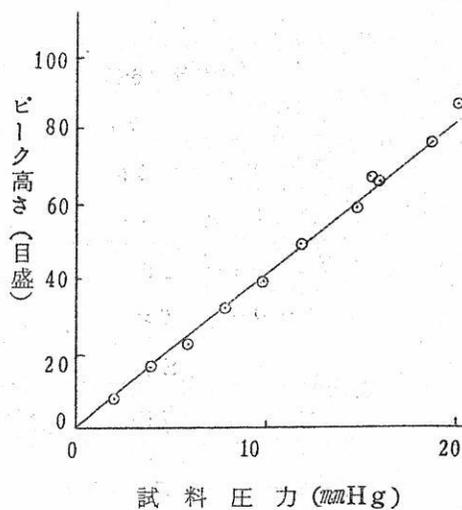
静止法で一定温度の加熱表面で SiHCl_3 を分解させ、その時の圧力変化を追跡し、反応終了後生成物を分析した。加熱体としてはタングステンフィラメント、タンタル箔および石英反応管の内壁を用いた。実験装置を第12, 13図に示す。



試料圧力 (mmHg)

第10図 SiCl_4 検量曲線

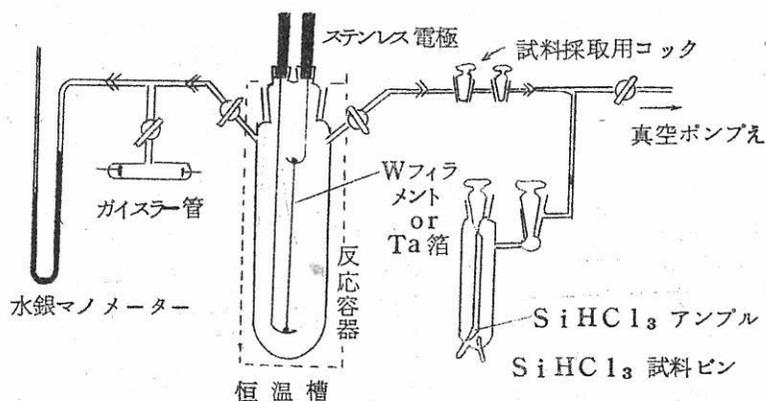
試料は一定体積の採取量に採取し
圧力は 25°C に換算



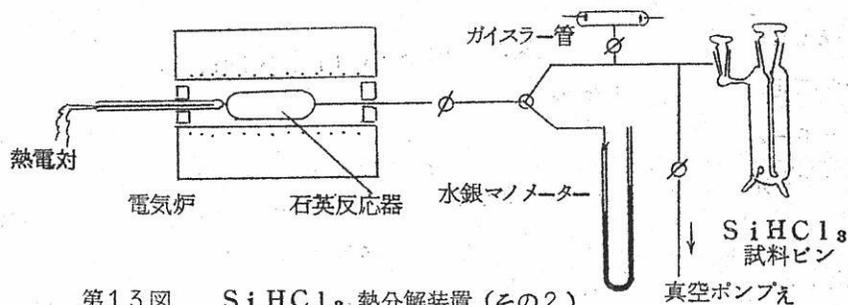
試料圧力 (mmHg)

第11図 SiHCl_3 検量曲線

試料は一定体積の採取量に採取し
圧力は 25°C に換算



第12図 SiHCl_3 熱分解装置 (その1)



第13図 SiHCl_3 熱分解装置 (その2)

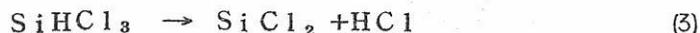
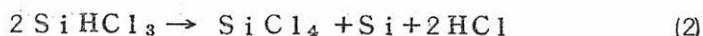
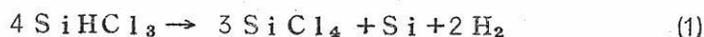
結果をまとめると、

- ① SiHCl_3 の熱分解反応は 480°C 以上の温度で起る。
- ② 熱分解反応の生成物は低温度では Si 、 SiCl_4 、 H_2 であるが 850°C 以上ではこの他 HCl が検出された。
- ③ さらに、フィラメント（あるいは箔）を用いての実験（ 850°C 以上）では、冷却した（恒温槽で 60°C に保つた）反応容器内壁に高沸点の液体が生成した。これは高分子状のケイ素塩化物の混合物と考えられる。
- ④ ガス組成の分析結果は一定した値を与えなかつた。
- ⑤ 圧力変化は極めて少く場合によつて増加することも減少することもある。

3-c 考 察

高沸点の高分子状ケイ素塩化物については従来から種々研究されて⁵⁾ 知られている。これらは高温では分解してしまい低分子化合物となり最後には Si と SiCl_4 となる。したがつて高温ではこの様な高分子ケイ素塩化物は存在しないと考えられる。またこれらのものは、比較的低温では生じないことから、高温で SiHCl_3 が分解した時には SiCl_2 、 SiCl_3 のような低級塩化物が生成し、これらが急冷されて重合し、高分子ケイ素塩化物を生成すると考えることができる。 SiCl_2 が高温で存在することは知られている。^{6), 7)}

そこで SiHCl_3 の熱分解反応として次の三つの反応が考えられる。すなわち、



これらの反応が実際起りうるかどうか、またどの様な割合で起こるかを次に熱力学的に検討してみる。第14図に反応の自由エネルギー変化を第15図に平衡定数の値を、温度に対して図示する。熱力学的データとしてはつぎの文献の値を用いた。

SiHCl_3 の生成熱 Reuther⁹⁾

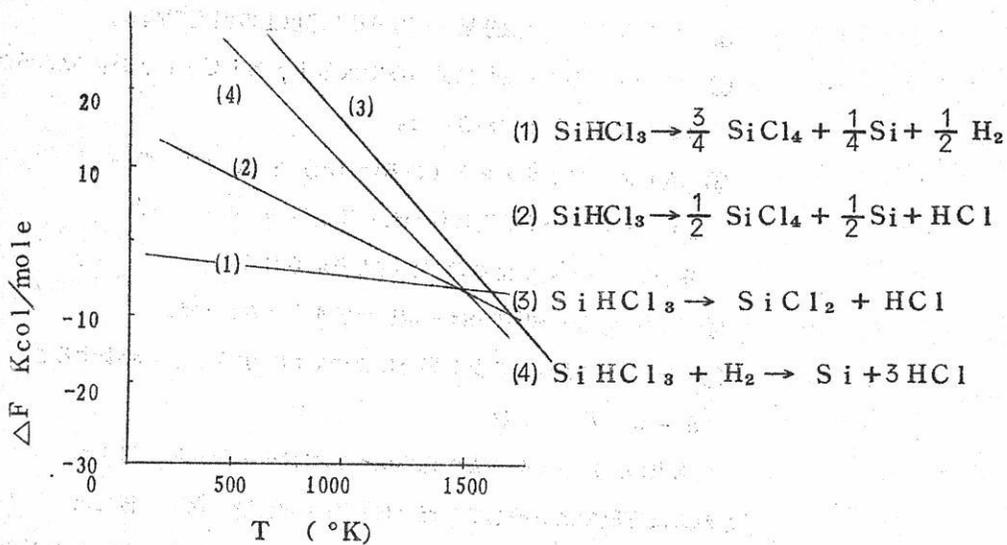
$\text{SiHCl}_3, \text{SiCl}_4$ 熱力学函数 Černý and Erdős¹⁰⁾

SiCl_4 の生成熱 Rossini et al¹¹⁾

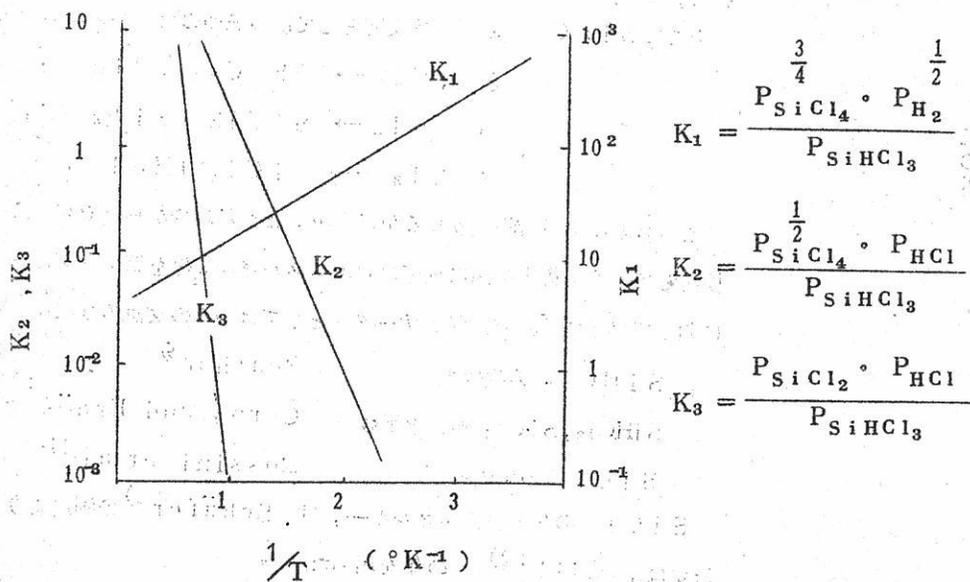
SiCl_2 の生成自由エネルギー、H. Schäfer⁶⁾ の測定より計算した。

ほかは、Quill¹²⁾ の値を用いた。

これによつて明らかなように、低温では主として(1)の反応が生じ、したがつて、生成物



第 14 图



第 15 图

は Si , SiCl_4 , および H_2 であつて, われわれの観察と一致する。高温になるにしたがい, (2)および(3)の反応も次第に起こる様になり, それとともに, HCl , SiCl_2 が生成するようになる。生じた SiCl_2 は急冷されたときは, 高分子ケイ素塩化物に重合するものと考えられる。

(1), (2)の反応だけが起ると仮定した場合, 体積一定で, すべてのガス成分は理想気体として, SiHCl_3 の初期圧力一気圧のとき, 反応の平衡状態では, 1000°K で96.5%の SiHCl_3 が分解し, (1)の反応が約94% (2)の反応が約6%の割合で起ることが計算される。また, 1500°K では, 約96%の SiHCl_3 が反応し, (1)の反応(2)の反応がともに約50%となる。

また, (1), (3)の反応のみと仮定した場合, 1500°K で96.5%の SiHCl_3 が分解し, そのときの(1)の反応の割合は約63%である。 1000°K では殆んどが(1)の反応である。

(1), (2), および(3)の反応の 1500°K での割合は

(1)の反応	52%
(2) "	21%
(3) "	27%

このときの系全体の圧力は 1.49 気圧となり, それぞれのガスの成分は

SiHCl_3	2.1%
SiCl_4	32.1%
SiCl_2	17.1%
HCl	32.0%
H_2	17.0%

となることが計算される。

以上の計算の結果, 高温では(3)の反応によつて SiCl_2 が生じることがわかるが, その割合は比較的小さい。しかし, 実際には反応の動力学が重要な意味をもつてくる。(3)の反応は一分子反応で, ほかの(1), (2)の反応より起こりやすい((3)の反応だけであると, 熱力学的にも, 1500°K では SiHCl_3 の約94%が反応する) と考えられるので, (3)の反応は実際にはもつと高い割合で起こることが推測される。

さきの製造実験で $1000^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$ 以上で, Si の析出が認められず, 収率が低下するのは, この(3)の反応が起つているためと考えられる。この SiCl_2 は低温では $\text{Si} + \text{SiCl}_4$ に分解する。したがつて, 反応管後部に析出する Si は一部この SiCl_2 の

の分解によるものと考えられる。

4. SiHCl_3 の水素還元について

最後に、 SiHCl_3 の還元について述べる。Siemens で開発された高純度ケイ素製造法として、いわゆる SiHCl_3 の水素還元法がある。この反応の自由エネルギー変化は第14図に示してあるが、これよりこの反応は低温では殆んど起こらず、高温度になつて始めて起こるようになる。また SiHCl_3 に H_2 を混ぜると低温では逆に(1)の反応をおさえるように作用する。

筆者らが、(1)におけると同様の反応装置で SiHCl_3 の水素還元を $900\sim 1200^\circ\text{C}$ 、 $\text{SiHCl}_3 : \text{H}_2$ の混合比 $1 : 0.4\sim 1 : 1.5$ の範囲で行つた結果は、 SiHCl_3 の熱分解反応の場合と殆んど同じであつて、とくに H_2 を加えた効果は認められなかつた。

5. 結 語

以上、 SiHCl_3 の熱分解によつてケイ素を製造するとき種々の反応条件について実験的に検討した結果をのべた。また、その熱分解反応について検討し、幾分なりとも、その反応の内容を明らかにすることができたと考える。しかし、なお未解決の問題があり、これについては今後さらに検討したいと思つている。

文 献

- 1) H. Buff and F. Wöhler, *Ann. d. Chem.*, 104, 94 (1857).
- 2) C. Friedel and F. Ladenburg, *Ann. d. Chem.*, 143, 118 (1867) *ibid.*, 359, 222 (1884).
- 3) O. Ruff and K. Albert, *Ber.*, 38, 53, 2222 (1905).
- 4) A. Stock and F. Zeidler, *Ber.*, 56 B, 986 (1923).
- 5) 例えば R. Schwarz. et al., *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, 232, 241 (1937), 235, 247 (1938), 270, 2 (1952), *Angew. Chem.*, 51, 328 (1938), *Ber.*, 80, 444 (1947), *J. prakt. Chem.*, 161, 137 (1942).
H. Schäfer *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, 274, 265 (1953).
K. A. Hertwig & E. Wiberg, *Z. Naturforsch.*, 66, 336 (1951).
E. G. Rochow and R. Dietschenko, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 5545 (1952).

- 6) H. Schäfer Z. anorg. u. allgem. Chem., 274, 250 (1953).
- 7) P.F. Antipin and V.V. Sergeef, Zhur. Priklad. Khim. 27 784 (1954).
- 8) H. Reuter, Chem. Tech. Berlin, 2, 331 (1950)
- 9) Č. Černý and E. Erdős, Coll. Czech. Chem. Commun. 19, 646 (1954).
- 10) F.D. Rossini et al., "Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties" N.B.S. circular 500 (1952).
- 11) L.L. Quill, "Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials" Thermodynamics Mc Graw-Hill 1950.

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

PHYSICS DEPARTMENT

PHYSICS 551

LECTURE 1

LECTURE 1

LECTURE 1

LECTURE 1

LECTURE 1

文 献 紹 介

- 溶融塩による電気錫メッキ 195
- Elektrochemie Geschmolzener Salze (II) 204
- 溶融塩中の過電圧現象の研究 247

石英ガラス

石英(透明・不透明)ガラス=特性及用途

特性：

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

用途：

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

テックス(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^2
- 2 膨脹係数 6.60×10^{-5} (室温 800°C)
- 3 耐酸性、耐アルカリ性大

用途：

小型電気用炉体、熱板、発熱用ボビン、ルツボ針管用糸道
ガイドローラー、ノズル、紡績用糸道絶縁用磚子
高周波絶縁物、耐酸アルカリ容器

天然マイカー (印度産)

株式
会社

大興製作所

京都市下京区堀小路石井町老番地

電話 下(5)1119番

溶融塩による電気錫メッキ

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР, ОТД
МЕТАЛЛУРГИЯ И ТОПЛИВО № 4, 1959, p. 159-p. 164

А. И. ВИТКИНН, Э. Г. КОКОУРОВА, В. П. КОЧЕРГИН,
Т. П. ПЛОТНИКОВА, Т. П. СНИГИРЕВА. (Москва, Свердловск)

溶融塩電解を利用して、鉄や銅の上に錫を電着させる可能性について詳細な研究結果が Аладышев¹⁾と Жуковой¹⁾によつて報告され、そこでは浴温度 300~350°C、電流密度 10 A/dm² 以下の条件での重要なパラメータを明らかにされている。迅速電気錫メッキを目的とするブリキ用電解浴の使用についての問題を詳しく述べた二三の報告^{2), 3)}もある。

本報では、溶融塩電解浴から高速で錫メッキを行ない、同時に光沢ある電着を得る電解過程に関する二三の研究結果を述べる。本報は二部からなり、それらはモスクワ中央工学技術研究所(ЦНИИЧМ)とウクライナ国立大学との共同研究グループで行つたもので、溶融塩による錫の電着に関する二つの研究方向に対応したものである。

§ 1. 塩化第一錫の酸化を防止するために、SnCl₂—KCl ならびに SnCl₂—ZnCl₂ の浴を CO₂ ガス雰囲気中で溶解した。これらの浴には乾燥した塩化水素を 2~2.5 時間流した。実験はすべて 250°C~450°C の温度で行い、温度は温度調節器により一定に保持した。

溶融塩の比電導度の測定法は文献⁴⁾によつた。使用したガラス製管は長さ 15 mm の毛细管である。そのセル・コンスタントは標準溶液として KCl を用いて測定した結果、平均 120 cm⁻¹ であつた。それ故低温の実験では容器の伝導率の修正はしなかつた。

電気伝導度の測定には、ホイートストン橋の原理を用いたコールラウシュの方法を用い、可聴音の周波数をもつ交流電流を用いた。その交流電源には、音叉発電機タイプ 3 Г—1 を用い、零点の測定装置には電子オシログラフ ЭО—7 型を使用した。抵抗測定器は周期的に点検した。測定容器と溶融塩とを石英管の中に入れ、その中の空気を水素と置換した。

実験結果をまとめると第 1 図の如くなる。この図から、同一温度での種々の組成につい

$ZnCl_2$ 浴における錯イオン形成は $SnCl_2 - KCl$ 浴におけるよりも Zn^{2+} と Sn^{2+} とのイオンの配位能力が大きいために、 $SnCl_2$ の分解電圧は、他の条件を等しくした場合に、 $ZnCl_2$ 浴の方が KCl 浴よりも幾分高くなっている。

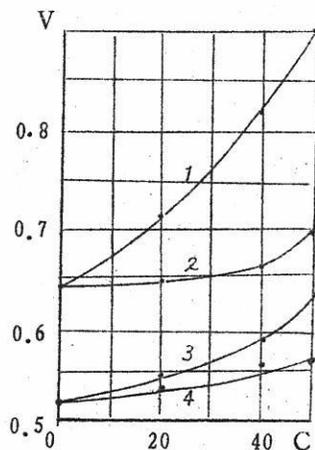
実際電解浴から薄鋼板に急速な電気錫メッキを行う場合には、金属の電解析出にあたって電気エネルギーの損失を減少させるために、 $SnCl_2$ の分解電圧の小さい塩の浴組成を有利に使用する。その浴組成は、 $SnCl_2 - KCl$ 浴又はそれと同様な浴を目的に応じて用い、決して錯イオンを形成するようなイオンを多量に含んではならない。

酸性（硫酸塩又はハロゲン塩の）又はアルカリ性（メタ錫酸）の水溶液から錫が電解析出する場合の反応速度論的問題については、不十分ながら文献によつて解明されている¹⁾。しかし、熔融塩電解浴からの錫の電解還元反応速度については、陰極ならびに陽極の分極についても未だ十分な報告はなされていない。

本研究においては、 $SnCl_2 - ZnCl_2$ ならびに $SnCl_2 - KCl$ 浴の種々の組成のものから、錫を電解還元する場合の陰極ならびに陽極の分極を測定した。その測定には Делмарский と Колотий の提案した錫—ナトリウムの比較電極を用いた。¹²⁾

陰極及び陽極の分極の測定方法は文献^{13, 14)}に記載されるものと大略同一のものであるが、それと異なる点は、水素雰囲気中で $400^\circ C$ の温度附近での電気伝導度を測定すると共に、陰極（又は陽極）と比較電極との間の起電力を測定したことである。この起電力の測定には反照型ガルバノメータのついた П. П. В. — 1 型のポテンシオメータを使用し、陽極と陰極とはガラス製隔膜で仕切つた。逆起電力は時間と共に幾らか変化したがる、その場合は（分極の電流密度を決める際に）起電力の大きさを勘案した。この起電力は電流を通して $40 \sim 60$ 分間に約 $4 \sim 5$ mV ほど変化したにすぎない。大部分の原因をとりわけ、3回あるいはそれ以上の測定による分極曲線は、それらの平均値に近づいて来た。

実験結果を第4図に示す。



第 3 図

$SnCl_2 - ZnCl_2$ 浴の分解電圧

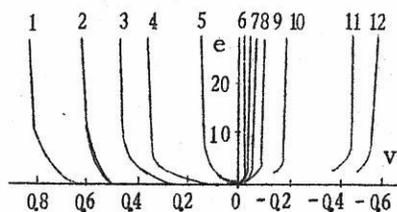
温度 ($^\circ C$) 1—250, 3—400

$SnCl_2 - KCl$ 浴の分解電圧

温度 ($^\circ C$) 2—250, 4—400

V: 分解電圧 (V)

C: $ZnCl_2$ (KCl) 濃度 (mol %)



第4図 $\text{SnCl}_2 - \text{ZnCl}_2$ 浴および $\text{SnCl}_2 - \text{KCl}$ 浴から錫が電着する場合の分極

$\text{SnCl}_2 - \text{ZnCl}_2$ 浴の場合：組成 (ZnCl_2 モル%)

10-10, 2 及び 11-40, 1 及び 12-50

$\text{SnCl}_2 - \text{KCl}$ 浴の場合：組成 (KCl モル%) 温度 400°C において

5 及び 6-0, 7-10, 4 及び 8-40, 3 及び 9-50, e-電流密度 (A/dm^2) V-比較電極 Sn-Na 電極に対する電極電位 (volt)

している。この結果から KCl 又は ZnCl_2 の存在の許では SnCl_2 の分解電圧はこの分極曲線の相互関係と全く同様であることが認められた。(第3図参照)

結論として、完全に工業的な錫メッキを行うためには如何にすればよいか。清浄なブリキを得るため錫の電着の品質についてどうすべきか等について更に研究を行うべきことが明らかとなった。そのためには、熔融塩からの電気錫メッキ板の製造工程に関する研究が更に行われなければならない。

§ 2. 電気錫メッキ板製造に熔融塩電解を工業的に利用するために重要な要素の一つは、適当な電解浴組成を見出すことである。

電解浴の組成を決定する研究においては、熔融塩の主成分である塩化錫 SnCl_2 の研究から始めねばならない。しかし SnCl_2 単味塩の浴は比較的分解電圧が高く、且つ錫メッキ用鋼板上にうまく電着することが困難であつた。

完全で平滑な錫の電着をうるために、他の金属の塩化物又は弗化物の添加剤についてし

陰極の分極曲線の相互的な位置が、 $\text{SnCl}_2 - \text{ZnCl}_2$ 浴からの錫の電解還元の基礎を示している。 ZnCl_2 の濃度を増せば、 ZnCl_2 が電解浴中で錯塩を形成する効果のため、非常に陰極の分極が大きくなる。ところが $\text{SnCl}_2 - \text{KCl}$ 浴では分極は左程大きくならない。すなわち KCl 濃度が増しても SnCl_2 単味の電解浴の陰極分極とあまり変ることなく錫はその塩から電解還元をうけるのである。

このような現象は塩化物の酸性水溶液から冷間圧延板への錫の電着においてもみられている。¹⁵⁾

第4図に示す陽極分極曲線の相互関係は、塩化カリウムのわずかな添加、又は特に ZnCl_2 の組成のわずかな変化では錫の陽極分極はわずかしき変化しないことを示

⑥で錫メッキを行う。第7図から明らかなように、錫メッキする帯鋼板は、二つのロールを通り、その下部で溶融塩（温度350℃）とその表面が接するようになっている。

電流はモリブデンの導体+を通つて錫の陽極⑧へ導かれ、陰極の帯鋼板を通つてロールと電気刷子④へ導かれる。モリブデンの導体は槽⑤の溶融錫の中に浸けられ、管⑦によつて溶融塩から隔離されている。

錫の電着を行つた後、錫メッキした帯鋼板は捲取機によつて巻取られる。このコイルは引きのばし工場で完成品となる。

電解錫メッキ工程の最適条件は次の通りである：

電流密度 $250\text{A}/\text{dm}^2$ ；電解浴温度350~400℃；電鍍時間3秒；帯鋼移動速度15~20m/分；電着の厚み、4~7ミクロン；陰極電流効率95%。

結 論

1. 溶融塩電解によつて、帯鋼板を巻取りながら、均一でしかも光沢のある錫のメッキを行うことが出来た。しかし電着の厚さは2~3ミクロン以下にすることは困難であつた。
2. 錫の溶融塩で、薄鋼板上にほとんど附着せず、また滴として固まらず、しかも錫の電着面を浸さない良好な溶融層を得ることが出来た。
3. メッキの工程の速度は、錫メッキ帯鋼板と浴の表面とを接触させるための二つの保持ロールの間隔におそらく左右されるものと考えられる。誘導加熱で予備的に加熱することによつてメッキ時間を3秒以下に短縮出来ると考えられる。（1958年8月15日受理）

1. Алабышев А. Ф., Жукова В. И. Электролитическое лужение из расплавленных солей. Тр. Ленинградского хим. технол. ин-та им. Ленского, вып. 8, 1946.
2. Виткин А. И. О роли флюса при горячем лужении. Изв. АН СССР ОТН, № 5, 1956.
3. Виткин А. И. и Плотникова Т. П. Электролитическое осаждение блестящих осадков олова на жести из электролитов-расплавов. ДАН СССР, т. 120, № 3, 1958.
4. Стрелец Х. Л. и Десятников О. Г. Электропроводность расплавленных солей изоконцентрационного разреза (10 весовых % $MgCl_2$) системы $MgCl_2-CaCl_2-KCl-NaCl$. ЖПХ, 28, 263, 1955.
5. Семенченко В. К. и Шихобалова Л. П. Поверхностное натяжение растворов расплавленных солей. I, II, III. ЖФХ, 21, 613, 707, 1387, 1947.
6. Попель С. И. и Есин О. А. Поверхностное натяжение простейших оксидных систем. ЖФХ, 30, 1193, 1956.
7. Семенченко В. К. Поверхностные явления в металлах и сплавах. Госиздат, 1957.
8. Белнев А. И., Жемчужина Е. А., Фирсанова Л. А. Физическая химия расплавленных солей. Госхимиздат, 1957.
9. Делимарский Ю. К., Рабкоу В. Д., Колотий А. А. Потенциалы разложения хлоридов металлов в расплавленной смеси $NaCl-KCl-SrCl_2$ как растворителя. Укр. хим. журн., т. 15, 149, 1949.
10. Делимарский Ю. К. Электродные потенциалы металлов в расплавленных солях. Успехи химии, 26, 494, 1957.
11. Кочергин В. П., Нямвицкая Т. А., Вьюнова М. Я. Электрохимическое лужение жести на основе галогенидных растворов. ЖПХ, 30, 97, 1957.
12. Делимарский Ю. К. и Колотий А. А. Стеклоплавильный оловянно-натриевый электрод сравнения для расплавленных солей. Заводская лаборатория, 1, 1956.
13. Карпачев С., Ремпель С., Иордан Е. О перенапряжении водорода в одном расплавленном электролите. ЖФХ, 13, 1027, 1939.
14. Ремпель С. И. Полярграфическое определение концентрации ионов водорода в расплавах. ДАН СССР, 74, 331, 1950.
15. Кочергин В. П., Нямвицкая Т. А. и Вьюнова М. Я. Электрохимическое лужение жести из хлоридных растворов. ЖПХ, 29, 59, 1956.
16. Делимарский Ю. К. Электродные потенциалы металлов в расплавленных солях. ЖФХ, т. 29, вып. 1, 1955.
17. Беляев А. И. Одновалентный алюминий и его роль в металлургии. Металлургия цветных металлов, Сб. научн. тр., № 31, 1953.

$$(59b) \quad \varepsilon = \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{1}{K^2} (c - c_1) + \frac{1}{K_1} c_1 \right] \quad \text{が得られる。}$$

この両式から第4図のよく知られた図表が得られる。

その一定値の場合点線上の一对の値 c_1 , $c - c_1$ は実線上の一对の値 $x_1 (1-x)$ に属する。

しかし金属や熔融塩の二成分系で *Mischungslücke* が起る場合は、 $\frac{1-x}{x}$ 、 $\frac{c_1}{c - c_1}$ は const であり従つて (59) 式よりポテンシャルも const である。

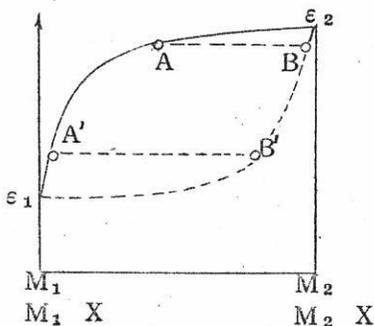


Abb. 4.

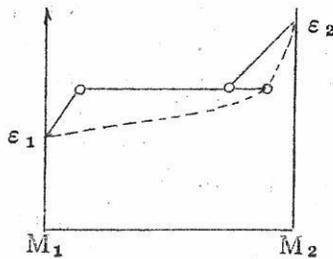


Abb. 5a.

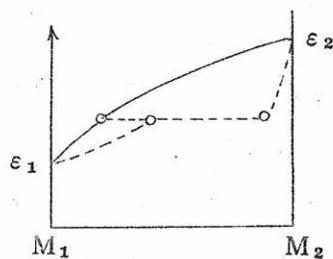


Abb. 5b

金属 M_1 に金属 M_2 を加えた場合は平衡にある両金属相の絶対量が増加するのみである。同様な事が熔融塩中の *Mischungslücke* の挙動の場合にも言える。この両方の場合に対し 5 a 図, 5 b 図が得られる。

金属化合物 $M_1 M_2$ の挙動の場合は次の様である：

最初 $(1-x)$ g-Mol M_1 , x g-Mol M_2 がある。そして y g-Mol $M_1 M_2$ 化合物が生成するとそれが化合物生成により次の様になる。

$$(1-x-y) \text{ g-Mol } M_1$$

$$(x-y) \text{ g-Mol } M_2$$

$$y \text{ g-Mol } M_1 M_2$$

金属化合物の濃度に関しては次の様になる：

$$c_{M_1} = \frac{1-x-y}{x-y}, \quad c_{M_2} = \frac{x-y}{1-y}$$

この濃度は (59 a) 式の $(1-x)$, x の位置に代入さるべきである。化合物が全く解

離してない場合は C_M , C_{M_2} は零になり電極ポテンシャル——従つて純粋化合物——は無限に負となる。化合物の函数としてポテンシャルに関しては第6図の図表を得る。曲線1は化合物の完全解離に相当し一方曲線5は全く解離してない場合に相当する。この両者の中間はあらゆる可能な場合が考へてある。本題が遭遇する場合はこの過程を得る為極くわづか解離すれば充分であるから曲線3に相当する。

第4図から一定の塩混合物の電解の場合、合金に関して何が得られるか、得られた合金の精製で何が生ずるかが容易に解る。

B点の塩混合物を出発するとすればAなる合金を得る。B' ではA' を得る等々、熔融塩は電解除々に卑金属に富んで来るから、ポテンシャルは卑な値に移り合金は常にBに富んで来る。

逆にA合金の精製の場合には $M_2 X$ に富んだ溶融物Bと平衡になる即ちその様なものを電解液として使用せねばならない。或はこの化合物が現はれるだろう。

例えば合金Aが大量にあり $M_1 X$ 塩を附加すると塩溶融物Bに達する迄金属 M_2 が溶解し M_1 が析出するだろう。合金の組成はこの際実際に一定である。これは精製中実線に沿つて移動し一方これと平衡になる電解液は点線により与えられる。しかし両金属のポテンシャルが非常に離れている場合曲線のAと ϵ との間は実際直線である。即ち合金は $M_1 X$ 塩が消滅する電解液とは M_2 の含有率が大きく異つて平衡している。従つて陽極では合金Aから卑金属のみが溶解し、陰極では合金Aは再び析出せず純金属 M_2 を析出するというのは正常な電流密度で同時に $M_1 X$ がごくわづかの濃度の場合 M_1 の析出限界電流密度は広く超過した。そしてこの限界電流密度は C_1 が非常に小さな値の場合同じく非常に小さいから、全電流密度に於いて M_1 の析出割合は非常に小さい。従つて実際純粋な金属 M_2 が析出される。しかし電流密度が低ければ、それだけ陰極に於ける M_1 の割合は大きくなり、電流密度が非常に低い値の場合陰極では、再び合金Aが析出される。即ち精製は行はれない。従つて精製の前提は陰極電流密度が非常に高い事である。

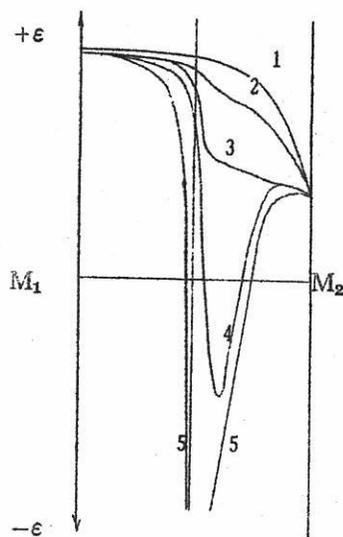


Abb. 6.

電池 $\text{Cd} + \text{Pb} / \text{CdCl}_2 + \text{PbCl}_2 / \text{Cl}_2$ のEMKに関しては

$$\text{EMK} = \frac{\mu_{\text{Cd}} - \mu_{\text{CdCl}_2} + \mu_{\text{Cl}_2}}{2F} = \frac{\mu_{\text{Pb}} - \mu_{\text{PbCl}_2} + \mu_{\text{Cl}_2}}{2F}$$

$$\text{但し } \mu_{\text{Cd}} = (\mu_0)_{\text{Cd}} + \alpha_1 x^2 + RT \ell n (1-x)$$

$$\mu_{\text{CdCl}_2} = (\mu_0)_{\text{CdCl}_2} + \alpha_1 y^2 + RT \ell n (1-y)$$

$$\mu_{\text{Cl}_2} = (\mu')_{\text{Cl}_2} + RT \ell n P$$

Pbに対しても同様である。

$\text{Cd} + \text{Cl}_2 = \text{CdCl}_2$ な反応の純粋な非混合相中の熱力学ポテンシャルの変化

$$(\mu_0)_{\text{Cd}} - (\mu_0)_{\text{CdCl}_2} + \mu_{\text{Cl}_2} = (\Delta Z)_0$$

であるから圧力 $P=1$ 気圧の時EMKに関しては次の様になる：

$$(60) \quad \text{EMK} = \frac{(\Delta Z)_0 + \alpha_1 x^2 - \alpha_1 y^2}{2F} + \frac{RT}{2F} \ell n \frac{(1-x)}{(1-y)}$$

Pbに対しても同様である。x, yは $\text{Cd} + \text{PbCl}_2 = \text{Pb} + \text{CdCl}_2$ の平衡より定まる。従つてEMKの決定には α の大きさを知る事が重要である。これは二種の異つた金属-塩混合物の場合(60)式を用いてEMKの決定により起電力より得る。この際混合相の組成を決定せねばならない。それで二未知数で二式を得それから α_1, α_1 が決定される。二つの混合相の組成決定の為両相を実験温度にて等温で分離せねばならない。よく知られた“急冷法”によれば常に不正確な値を得る。可能性ある平衡測定は(60)式と共に(50a)式を結合して(50)式により制禦すべきである。

限定された反応速度の場合の電極ポテンシャル、電極におけるすべての現象例えばイオンの放電、陽極ガスと陽極金属との反応等は一定の有限反応速度で進行しそれによりポテンシャルは一定の方法で影響される。電流を通じた場合のその様な条件付のポテンシャルと電流を通じないで測定される静ポテンシャルとは異つて動ポテンシャルとして表わす。静ポテンシャルは勿論限定された反応速度に関係があるから全然平衡ではない；時として平衡値を測定できるが、それには先づ特別の研究により確めねばならない。

熔融塩の起電力や分極電圧の測定の場合ポテンシャルが電極の反応速度に一定の関係がある事が悲しい事には屢々見落された。従つて例えば非常に高い電流密度で測定された分極電圧が直ちに平衡であると考えられた。しかし綿密に測定すると熔融塩の場合は分極電圧は電流密度に関係し従つて動的な値が何等平衡値を示さない事が解つた。塩化物の場合

P. Drossbach¹

により傍の値が測定された(温度540°) 平衡値はR. Lorenz²の測定によれば1.240Vになる。表から明らかに高電流密度の分極電圧は

Stromstärke	Polarisationsspannung (mittel)	Höchstwerte
1.00	1.323	1.364
0.50	1.349	1.349
0.25	1.276	1.286
0.10	1.268	1.280
0.05	1.227	1.260
0.025	1.206	1.252

平衡値よりも高い事が解る；その上電解融剤の特性が表われている：分極電圧は甚だ著しい偏倚がある。これは金属がその塩に溶けるといふ事実の爲である；液の動揺により陰極にできた金属溶液が陽極に達しそこで陽極ガスとの反応によりポテンシャル低下従つて分極電圧減少を生ずる。しかしこの現象は非常に不規則であるから分極電圧は幾分偏倚し何等全く一定な値を持たない。

実験により更に分極電圧は陽極金属に関係している事が解る。従つて600°で溶融塩化鉛の電解で、Siemens-Plania-Homogenkohleの場合には分極電圧1.248V、同じ電流密度で陽極としてグラファイトの場合には1.260Vが測定された。平衡値はR. Lorenzにより600°で1.214Vを示す。従つて過電圧決定は陽極物質に関係する事になる。この効果は水溶液中の同様な効果に比べると本来少いが異論なく証明されており、溶融塩の電気化学を研究する場合は常に水溶液電気化学の経験に立帰らねばならない事を示している。

EMKや分極電圧の測定の場合速かに測定した最初の値をとる様な時はより正確である事に屢々注目される。次の540°CでPbCl₂を電解した場合の分極電圧の表はこの誤つた考を根本的に否定する(電流0.025A)

従つて水溶液で屢々観察された様に分極電圧が強く時間に関係している。3時間後に初めて数ミリボルト偏倚した最高値に達するだろう；一定の値が得られる迄長く待てば分極電圧測定の場合、水溶液の電気化学の経験と完全に一致するだろう。

限定された反応速度の場合電極ポテンシャルを理論的に誘導する為次の例を用いよう。

1. Z. Elektrochem. 43 (1937) 895
2. Z. anorg. allg. Chem. 183 (1929) 81.

1. 分子化合物の溶融物は比較的高い分子容を、イオン溶融物は小さい分子容を有する。
2. 分子溶融物から不完全に解離した中間体を通じてイオン溶融物に漸次移動する。
3. 分子溶融物は熱膨脹が大きい、イオン溶融物は小さい。
4. 週期率の第I族内では分子容が増加し伝導度は減少する。
5. 分子溶融物では分子容は一般に分子量と共に増大する。

この法則の実際の例外は $ZnCl_2$, $CdCl_2$, $HgCl_2$ の場合である。これらは分子容が殆んど同じであるが $ZnCl_2$, $HgCl_2$ は不良導体である。こゝで分子の変化を証明に導入する事ができる。従つてアニオンとカチオンが変形でお互いにもつと近づき場合には両者の間に強固な結合が起る。こゝでは場所の変動が困難で伝導度が小さくなるだろう。

不飽和物の場合次の表ができる：

$HgCl$ {	$\begin{matrix} 4.4 \\ 3.3 \end{matrix}$	$InCl_2$ {	$\begin{matrix} 60.9 \\ 6.4 \end{matrix}$	$AsCl_3$ {	$\begin{matrix} 81.3 \\ 84.3 \end{matrix}$
$InCl$ {	$\begin{matrix} 40.2 \\ 4.2 \end{matrix}$	$SnCl_2$ {	$\begin{matrix} 55.9 \\ 58.9 \end{matrix}$	$SbCl_3$ {	$\begin{matrix} 84.7 \\ 86.8 \end{matrix}$
$TlCl$ {	$\begin{matrix} 42.6 \\ 44.1 \end{matrix}$	$PbCl_2$ {	$\begin{matrix} 56.6 \\ 59.2 \end{matrix}$	$BiCl_3$ {	$\begin{matrix} 80.9 \\ 82.4 \end{matrix}$

吾々はこゝに再び分子結合は大きな分子容を、これに対しイオン結合は小さな分子容を有するという法則が証明されるのが解る。従つて $SnCl_2$, $PbCl_2$ は分子容が小さく良導体であり一方 $SnCl_4$, $PbCl_4$ は分子容が大きく不良導体である。イオン結合の場合の von Der Waals 力は分子結合の場合よりづつと大きいという法則はこれとよく一致している。従つて分子結合の場合の偏倚はづつと大きい。

次の表には、若干の溶融塩の伝導度と密度が集めてある。伝導度は常に比伝導度即ち cm^3 立方体のそれである。

1. Leitfähigkeiten geschmolzener Salze.

$$\lambda = a + b \cdot 10^{-3} (t - t_1)$$

Salz	a	b	t_1 °C	Salz	a	b	t_1 °C
LiF	20.3	100	905	CdJ_2	0.19	2.1	389
LiCl	7.59	1.0	780	HgCl	1.00	1.8	529
NaF	3.15	83	1000	$HgCl_2$	0.00052	0.0005	294
NaCl	3.66	22	850	$AlCl_3$	$0.56 \cdot 10^{-6}$	—	—
KF	4.14	45	860	$AlCl_3 \cdot NH_3$	0.0143	0.26	136
KCl	2.19	2.1	800	$ScCl_3$	0.56	2.8	959

Salz	a	b	t ₁ °C	Salz	a	b	t ₁ °C
KBr	1.16	2.0	760	YCl ₃	0.40	2.0	714
KJ	1.35	2.3	710	LaCl ₃	1.14	3.3	868
RbCl	1.49	2.1	733	PrCl ₃	0.90	3.7	824
CsCl	1.14	2.0	660	NdCl ₃	0.69	2.8	775
CuCl	3.27	2.45	430	InCl ₃	0.42	9.0	594
CuJ	1.82	1.78	605	InCl ₂	0.47	2.0	356
AgCl	4.44	1.84	600	InCl	0.97	6.4	242
AgBr	3.39	1.70	600	TlCl	1.17	3.5	450
AgJ	2.17	0.61	600	ThCl ₄	0.67	1.8	814
BeCl ₂	0.0032	2.6	451	SnCl ₂	0.89	5.7	263
MgCl ₂	1.05	1.7	729	PbCl ₂	1.48	4.6	508
KCl·MgCl ₂	0.93	2.1	570	BiCl ₃	0.44	1.4	266
CaCl ₂	1.99	3.5	795	MoCl ₅	1.8·10 ⁻⁶	-	-
SrCl ₂	1.98	2.9	900	Na ₂ MoO ₄	1.411	1.75	843
BaCl ₂	1.71	3.0	900	WCl ₆	1.9·10 ⁻⁶	-	280
ZnCl ₂	0.051	1.5	460	WCl ₅	0.67	2.3	250
CdCl ₂	1.93	2.00	576	Na ₂ WO ₄	1.091	1.82	752
CdBr ₂	1.06	2.0	571	UCl ₄	0.34	2.8	570
				TeCl ₄	0.12	1.1	236

Leitfähigkeiten von Gemischen

Gemische von KCl mit
KCl·MgCl₂ :

Temp. °C	Überschuß an KCl auf 100 Teile KCl· MgCl ₂		
	20	10	1
550	0.96	0.92	0.87
600	1.07	1.03	0.98
650	1.18	1.14	1.09
700	1.29	1.25	1.20
750	1.40	1.36	1.31

Gemische von Kryolith und Tonerde

Temp. °C	Gemichts-Prozent Al ₂ O ₃				
	0	5	10	15	20
900					1.52
920				1.67	1.57
940			1.83	1.73	1.63
960		1.99	1.89	1.79	1.69
980	2.16	2.05	1.96	1.85	1.75
1000	2.23	2.12	2.02	1.91	1.80
1040	2.37	2.26	2.15	2.02	1.91

90 % NaF + 10 % CaF₂

980°C	1000°C	1020°C
2.93	3.02	3.11

当量nとした場合一元素の析出量は：

$$\gamma = 3.7308 \frac{A}{n} \cdot 10^{-2}$$

ファラデーの法則により理論的に期待される量に対する、実際に得られた量を電流効率と解する。

既にファラデーは熔融塩の実験の場合法則に相当する電流効率を得られるのは非常に稀であることを確めている。熔融塩の電解では異常に高い電流損失があるという事実に対する最も詳細な研究がR. Lorenz やその協同者により一世紀に亘つて続けられた。彼等は陰極で金属が溶け陽極に達して陽極ガスと同じ塩を形成する事を観察した。電流効率はこの説明により電極間隔、温度、電流密度等の実際条件に非常に関係している。例えば熔融塩化鉛の電解で得られた結果は次の様である。

a) Abhängigkeit der Stromausbeute von Elektrodenabstand.

Stromstärke 1A, t=600°C. Dauer der Elektrolyse 40 Min.

Elektrodenabstand in mm	25	50	10	25	35	60
Stromausbeute in % ..	77.5	79.2	81.3	85.4	87.6	87.5

b) Abhängigkeit der Stromausbeute von der Temperatur.

Stromstärke 2.0 A. Elektrodenabstand 35 mm.

Temperatur °C.	540	600	700	800	900	956 (Siedepunkt des PbCl ₂)
Stromausbeute	96.3	92.9	87.6	65.9	38.0	0.0

c) Abhängigkeit der Stromausbeute von der Stromdichte.

Temperatur 600°C, Elektrodenabstand 34 mm.

Stromstärke	2.0	1.0	0.5	0.3	0.1	0.05	0.03	0.01
Stromausbeute . . .	95.3	92.6	89.7	84.1	72.8	44.4	19.7	0.1

d) Abhängigkeit der Stromausbeute von der Zusammensetzung des Elektrolyten.

Temperatur 600°C, Elektrodenabstand 35 mm, Stromstärke 1 A.

Gewichtsproz. KCl	0	24	51	82	11.9	16.1	27.3	44.6
Stromausbeute . . .	92.1	93.5	95.7	96.9	97.6	98.3	98.4	98.7

e) Abhängigkeit der Stromausbeute von einem Zusatz von FeCl_3 .

Temperatur 600°C , Elektrodenabstand 35mm, Stromstärke 1 A.

% FeCl_3	0	0.005	0.03	0.1	0.4	0.8	1.6	3.2
Stromausbeute.	96.3	95.6	87.6	76.8	70.5	51.7	22.3	19.8

f) Einfluß der Trennung von Anoden- und Kathodenraum.

Temperatur 520°C

Anode eingekapselt 97.95

Kathode eingekapselt 99.46

Beide Elektroden eingekapselt..... 99.98

すべてこれらの実験は金属が溶ける。従つて鉛の場合にはその熔融塩に溶ける事で説明される (e 迄) 反応は陰極に析出した金属が一部再び融剤に溶けて液の移動により陽極に達しそこで塩に變つて消滅する。溶解したり液の移動が影響する反応は勿論電流効率に作用する。液の動揺は又例えば容器の壁への液の摩擦に関係し、通過距離が大きい場合即ち電極間隔が大きい場合は移動が少く従つて電流効率は電極間隔が増大すると大きくなる。高温では金属の溶解度は一般に高くなり従つて温度が上昇すると電流効率は減少する。塩化物の沸点では沸騰作用で旋回が起り電流効率は零である。

電流効率の電流密度との関係は次の様に考えられる：単位時間に全く一定量の金属が溶け陽極へ移動しそこで消費される。電流密度を高くすると陽極ガス量が増加する為液移動が増加する——水溶液の電解の場合は陽極ガスの攪拌作用を利用している——しかし電流密度には比例しない。従つて電流が増加すると常に金属が過剰になり電流効率は電流密度増大と共に増加する。

塩化カリを加えた場合の影響に対して証明は到つて簡単である。鉛は實際は純粋な KCl には主として溶けないから KCl の附加を増加すれば溶解度は減少しそれに相当して電流効率は上昇する。

FeCl_3 を加えた場合は析出した鉛の近傍に於て FeCl_3 を FeCl_2 に還元し従つて明かに電流消費がこの反応に起るから電流損失を生ずる。

電流損失の第一の原因は従つて金属の溶解と陽極への移動である。陽極室と陰極室を分

溶融塩 BiCl_3 を電解すると先づ全
 蒼鉛は溶解し充分永く電解した後曲線
 BCXに達すると初めて第二相が現われ
 る。この曲線迄達する時間は次の様に計
 算される：

電流の強さ I ，電流当量 γ ，電流効率
 a の際、時間 t の後金属蒼鉛の量 x が析
 出するが、これは直ちに溶解する。 Bi
 Cl_3 : Bi の分子量の比を C とすると

この $x \text{ gr}$ の蒼鉛は $Cx \text{ gr}$ の BiCl_3 から分れたものである。従つて最初の BiCl_3
 の量を A とすると時間 t の後 $(A - Cx) \text{ gr}$ BiCl_3 が残つており、 $x \text{ gr}$ の Bi が
 溶けている。従つて Bi の重量比は

$$(61a) \quad \frac{x}{A - x(C - 1)} = q \quad \text{これより } x \text{ は}$$

$$(61b) \quad x = \frac{qA}{1 + q(C - 1)}$$

更に x は $aI\gamma t$ で与えられるから時間 t は

$$(62) \quad t = \frac{qA}{aI\gamma [1 + q(C - 1)]}$$

この式に於て Bi の重量比 q は曲線 BCX に達する迄の時間を t とするとこの曲線に沿
 う。従つてこの時間の後に初めて新しい相が現れる。 320° 以下では固体 BiCl ， 320°
 以上では液状の金属の多い相 Z を生ずる。

金属蒼鉛は次の方法で得られる：

1. 金属に富んだ層 Z が充分形成される迄恒温で電解し、これを槽から常に恒温で除く。
 この溶融混合物を冷却して固体 BiCl の近傍に共融混合物 E_2 が約 2% BiCl と共に
 明かな鍍として得られる。これに食塩を入れて溶かし直ぐ BiCl が溶解して純粋な Bi
 が得られる。 BiCl および共融混合物の比重は共融混合物の溶融温度で直接重い液相上
 に浮くから明かな鍍として得られる。

2. 溶融物の全組成が BiCl の組成になる迄恒温で再電解し、装置を冷却し装置を打

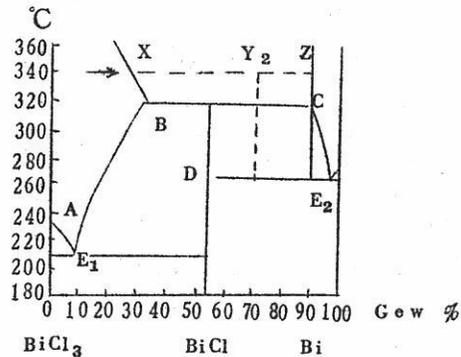


Abb. 8.

砕くと再び共融混合物 E_2 が得られ更に上と同様に金属蒼鉛が得られる。

2 による電解の経過を次の表に示す。¹ (温度 340° $I = 2.00A$)

こゝで U は全電圧 (極間電圧), P は分極電圧,
 a_A は塩素の陽極電流効率である。

Zelt (Std.)	U	P	a_A %
1	12.8	0.80	0.0
2	11.7	0.80	16.0
4	12.0	0.82	24.5
6	12.0	0.85	28.5
8	11.1	0.90	51.5
10	10.8	0.90	62.6
12	10.3	0.90	82.4
14	9.9	0.89	98.7
16	9.5	0.88	98.7

大きな金属光沢ある鍍が得られ、それを食塩で再溶融して電流効率 49.3% に相当する純粋な蒼鉛が得られた。この際の電流効率は通じた電流により計算した全 Bi 量を指す。陽極電流効率は 0 であるが実験中徐々に殆ど定量値に上昇する。これから結論として Bi は明かに高塩化物を形成し Fggingk の図表より $BiCl_4$ が存在すると結論した。従つて発生した塩素の大部分は先づ溶

融塩中で $BiCl_4$ の生成に陽極の表面で消費され、それから初めて大量の塩素が発生する。こゝで溶融塩電解の陽極電流効率の根本的な意味を述べよう。吾々は上で金属の電流損失はこれが溶解し陽極に移動する即ち陽極電流効率がそれだけ減少する事が解つた。それ故高級、低級化合物の生成を妨げるならば陽極電流効率は陰極電流効率と等しくなり、陽極電流効率を測定して電解を長時間制御できる為には都合な状態に移すべきである。金属が析出し得るか否か即ち電流損失が高いか低いかは直ちに解る。しかしこれから電流効率が陽極に高級化合物が形成されるかどうかを説明する。従つて電解中の現象に非常に重要な洞察を得る。

図表を基に理論的陰極電流効率の決定は次の様である：

通じた電流から $a = 1$ の場合理論的に析出した Bi の量は $I\gamma t = x$ になり (61a) 式によりこれから全量に対する重量比 q が得られる。これを y_2 (図を見よ) で表そう。 340° で例えば溶融塩の全成分が X, Z 二層に別れる。その量は槓杆の法則により $m_x (y_2 - x) = m_z (z - y_2)$ に定まる。こゝで $m_x + m_z = m_{y_2}$ こゝでは小文字は重量比, m は gr で表された量を示す。従つて

$$(63a) \quad m_z = m_{y_2} \frac{y_2 - x}{z - x} = \left[A - I\gamma t (C - 1) \frac{y_2 - x}{z - x} \right]$$

1. Drossbach, P.: Z. Elektrochem. 44 (1938) 125.

こゝに $A \cdot B$ は両塩の出発量である。時間 t の後、電流効率 a により分解した I 塩量、 $a I \gamma t c$ に相当する金属 $a I \gamma t$ ができた。従つて時間 t の後には次の量になる：

$$\text{塩 I} \quad A - a I \gamma t c$$

$$\text{塩 II} \quad B$$

$$\text{金属} \quad a I \gamma t$$

従つて三角座標点の座標は

$$\text{塩 I} \quad q_1 = \frac{A - a I \gamma t c}{A - a I \gamma t (c - 1) + B}$$

$$\text{金属} \quad q_2 = \frac{a I \gamma t}{A - a I \gamma t (c - 1) + B}$$

$$\text{塩 II} \quad q_3 = 1 - (q_1 + q_2)$$

q_1, q_2 で与えられる行程は t の増加と共に点 P と $q_1 = 0$ を通る直線¹ である。そこでは $a I \gamma t c = A$ $q_2 = \frac{A}{A + Bc}$ この直線と共融混合物線との交点¹ が金属が出現する点である。この点に達する迄の時間を t' で表わすと、電流効率は金属量 $I \gamma t'$ が溶解するから $a_K = \frac{100 I \gamma t}{I \gamma (t - t')}$

従つて電流効率は二成分系に於ける様に時間に関係する。しかしこゝでは一次析出金属の電流効率は 100% であると仮定した。

金属のヘテロポーラー-溶融塩への van Laar に対する臨界混合温度の計算から分子論的な根拠が生ずる金属溶解の事実から他の金属との混合物から金属を純粋に物理的に得る事が可能である筈である。二成分混合の両金属のポテンシャルが離れているとすると、貴金属が卑金属のイオン化合物と実際反応が起らない。従つて卑金属の溶融イオン化合物との金属混合物処理に際してはこの卑金属が溶解し、これを冷却して溶液から再び得る事ができる。一般に温度が上ると溶解度は上昇するから従つて比較的低沸点塩の場合は圧力をかければ得られる。

従つてアルミニウムは Fe, Si, Cu 等の様な貴な成分を含む合金よりこの合金を氷晶石-礬土溶融混合物と高温、加圧下で処理して得る事が万能である筈である。

ヘテロポーラー-化合物への金属の溶解度に関係ある全現象を研究し最初例えは $Ag - Cd$

1. Den Beweis sehe man im Anhang am Schluß des Buchs.

混合物等の低溶融温度のもの即ち観察が容易な金属で始められる。

V. エネルギー消費

(52) 式により電圧は $U = P + IR_i$

これから5時間後のエネルギー消費は $E = P I t + I^2 R_i t$

電流効流 a_K 電流当量 γ の時単位時間に析出する金属量は $a I \gamma t$ 従つて単位重量当りのエネルギー消費は

$$(65) \quad E_K = \frac{P + IR_i}{a\gamma} = \frac{U}{a\gamma}$$

こゝで $R_i = \rho \frac{\ell}{O}$, $I = DO$ と置くと, O を表面積, ℓ 電極間隔, D 電流密度とする時 (65) 式より

$$(65a) \quad E_K = \frac{P + P\rho\ell}{a\gamma}$$

可逆電流損失に対しては R. Lorenz により次の式が誘導された (この式は低電流密度での a の値が非常に小さい場合 [不可逆電流損失が小さい場合] 信頼できるかどうか再検討せねばならない) :

$$a = \frac{P}{EMK}$$

即ち a が電流効率であり金属霧の陽極ガスとの結合が可逆的即ちこの金属霧量に当量の可逆的復極の下に起るならば a モルに対するエネルギー消費は nPF で或は 1 モルに対して $\frac{nPF}{a}$ で与えられる。このエネルギー消費は可逆行程に相当するから金属が金属霧形成する事なく析出され得る時期待せねばならないエネルギー消費に等しい。

即ち $\frac{nPF}{a} = n \cdot EMK \cdot F$ である。これから上述の式が導かれる。

電極の外の陽極ガスはそこへゆく金属霧と殆んど完全に結合するから電極内には極く少量の金属霧のみが侵入し、そこで復極する。不可逆電流損失を a_{irr} , 可逆損失を a_{rev} とすると a を実際の電流効率とすれば次式を得る。

$$(66) \quad a_{rev} = \frac{P}{EMK}, \quad a_{irr} = a - a_{rev}$$

可逆的電流損失を復極の為とする一方不可逆電流損失は金属霧が電極外で陽極ガスと結合

して熱変化を生ずる。これは大きな不可逆電流損失の場合は熔融塩電解工業炉の熱収支に対して重要な意味があり得る。(66)式で正確な測定の可能性が与えられる。しかしEMKの測定に対しては、電解液や陽極金属と陽極ガスのあり得べき反応の場合EMKに対して電極をカプセルに入れた時の分極電圧の値即ち金属霧の影響を除いた値をとるべきだといふ事に注意せねばならない。

外部加熱なく唯電流による発熱のみが働く様な装置で熔融塩を電解する場合の熱収支は次の考えより得られる：

電解中単位時間に加えられ或は発生した熱量は

1. 電流による発熱 $I^2 R$
2. 廃ガスの熱容量 $a I \epsilon W_g$
3. 陽極ガスの金属霧との不可逆反応により発生する反応熱 $(1-a) I \gamma q$

熱支出は

1. 電気化学過程の熱変化 (3)式により $Q' = Q - n P E$ で与えられる。
2. 単位時間に加えられる塩を作業温度にするに必要な熱量 $a I \eta W_m$
3. 輻射を含めた放熱量 W_D

従つて定常状態での熱収支としては：

$$(67) \quad 0.24 I^2 R + a I \epsilon W_g + (1-a) \gamma I q = a I \gamma q' + a I \eta W_m + W_D$$

この式に於て：

- ϵ 1 A sec に遊離する陽極ガス
 - η 1 A sec に加える塩の量
 - γ 1 A sec に析出する金属の量
 - a 電流効率
 - W_g 廃ガスの熱容量
 - W_m 塩の熱容量
 - W_D 輻射を含めた放熱
 - q 化学反応熱変化
 - q' 電気化学反応熱変化
- } 双方単位重量の金属に関して

放熱に関しては多くの計算を容易にする若干の関係が得られよう。

$$I = \frac{U}{\sum R} \quad \text{の式と同様単位時間の放熱に対して次の様に書ける：}$$

$$W_D = \frac{\Delta t}{\sum R}$$

但し $\Delta t = t - t_1$ (外部境界温度差) $R = \frac{1}{\lambda} \int \frac{d\ell}{F}$

温度の場は電場と等価であるからRの中の $\int \frac{d\ell}{F}$ を電気的方法で決める可能性がある。こゝで温度の場と同じ電場の良導体の電導度既知の場合は $R \int \frac{d\ell}{F}$ を決める。

Form	R'	Bezeichnungen
Platte	$\frac{d}{F}$	F = Fläche, d = Dicke
Rohr	$\ell n \frac{\gamma_2}{\gamma_1}$	γ = Radius, ℓ = Länge
Hohlkugel	$\frac{1}{2\pi} \left(\frac{\gamma_2 - \gamma_1}{\gamma_1 \gamma_2} \right)$	γ = Radius
Abgestumpfter Kegel	$\frac{h}{\gamma_1 \gamma_2 \pi}$	γ = Radius, h = Höhe
Abgestumpfte Pyramide	$\frac{h}{a_2 b_1} = \frac{h}{a_1 b_2}$	a_1, a_2 untere Kanten b_1, b_2 obere Kanten h = Höhe

Rに対して式が立たない時はこれは往々重要である $R' = \int \frac{b\ell}{F}$ に対しては特殊な場合は次の値を有する:

VI. 分極電圧の測定法

異論なき分極電圧の測定法は(52)式より得られる。

$$U = P + IR_i$$

即ちU, I, R_i を測定して全値をPの決定に使う, 研究によればPは時間(頁の表を見よ)と電流密度に関係する。電流密度の函数として先づPは一定の電流密度より近似的に一定になる為に非常に急速に上昇する; 電流密度の函数としての分極電圧の曲線は,

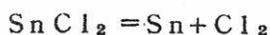
この位置で多少とも著しい曲折点をなす。この曲折点に於ける分極電圧の値を分解電圧として表わす。可逆反応の場合はこの分解電圧は基礎になる反応のEMKに等しい。これは電圧Uの最小値を示しこれ以下では電解は不可能である。例えば塩化鉛の充分長い時間の電解の場合不純物なしで電極にカプセルをつけて金属霧による復極を除いて電流—電圧曲線を採れば、実験的に非常に容易に行う事ができる。Uが分解電圧に達して初めて電解槽に電流が流れる。

しかし電極に析出する電極製品量が充分である様長く電解せず、新しい電極でこの実験を始めれば進行は別のものとなる。金属竝に陽極ガスは幾分電解液に溶けるから、非常に電流密度が小さい場合両者は溶解し両電極ポテンシャルは強く復極される。従つて電解槽を通して分解電圧よりもずつと低い分極電圧で電流が流れる。しかし電解を続けると、電極の負荷や、電極生成物で電解液の飽和度が増加するから、この現象は時間に関係する。従つて分極電圧は除々に上昇する。従つて電流強度—電圧曲線を異論なくとる事ができる為一定電圧（電流でない）でこれに属する電流値の読みでこの—常に減少する値—が一定になる迄持ち初めて次の高い電圧に移る。しかしこの際不純物による妨害を除く様に注意せねばならない。これは熔融塩の電解で常に容易に見られるから二・三この妨害について述べよう。

最も屢々起る妨害は電解液の含水量で起る。卑金属の水を含んだ塩例えば $MgCl_2$ を電解すれば、電流電圧曲線で最初の曲折点に達する。しかしこれは水の分解に相当する。この反応に対する限界電流密度を越して後初めて分極電圧は塩分解のその値に跳ねる。屢々三~四つの曲折点を得る：第一の点は水分解、第二点—酸素遊離に対する限界電流密度を越して後—塩酸分解、第三点で初めて $MgCl_2$ の分解に相当する。その外に MgO 分解に相当する第四の曲折点が生じ得る。この例で明かに絶対純粋な塩である事に配慮し、更に電極に遊離する物質を分析せねばならない事に注意せねばならない事が解る。

第二に同じく屢々起る妨害は金属霧のそれである。これは知られている様に、金属の溶解である。これが陽極に達すれば陽極中の陽極ガスの濃度低下により復極が起る。電流密度が低ければ低い程これは大きい。陽極ガスは一定の過剰になるから、陽極ポテンシャルは徐々に上昇するが、長時間の後には結局一定の終値に達する。従つて分解電圧よりずつと低い分極電圧値で金属がある一定の電流効率で析出される事が可能である。結局EMKに等しくなる様な分解電圧の正しい値を望むならば、電極をカプセルに入れてこれらの妨害を除かねばならない。

電極に高級或は低級化合物が生じる事により更に妨害が起り得る。従つて例えば SnCl_2 の電解では陽極に SnCl_4 ができる為測定される分極電圧は



に相当しないで



に相当する。

逆に陰極に屢々低級化合物が得られる。例えば CaCl_2 の電解では陰極に CaCl が生成されその反応は： $2\text{CaCl}_2 = 2\text{CaCl} + \text{Cl}_2$

陰極室に於て——従つて陽極、陰極が注意深く別けられている時は—— CaCl ができ金属 Ca の析出が起る迄電解するならば、分極電圧は電流を流される電池 $\text{Ca}/\text{CaCl}/\text{CaCl}_2/\text{Cl}_2$ に相当する。

しかし Ca が CaCl を形成して CaCl_2 に溶解する速度が非常に小さいならば、先づ陰極に Ca が析出しそれで CaCl_2 の分解分極電圧の測定が可能である。

電極にその様な化合物形成が起るならば先づ塩素の陽極電流効率、次に Ca のそれが零になり従つて分解電圧測定のために実験により電流効率を測定する事が絶対必要であり、然も陰極、陽極電流効率を測定せねばならない事が明らかである。従つて熔融塩に於て単に電極を浸漬して電流電圧曲線をとるだけでは充分でなく、前以てあらゆる妨害を除去し、電極生成物を分析し電流効率を測らねばならない。

低級、高級化合物ができない事が確であれば——常にカプセルをつけた電極で——充分永らく電解して痕跡の水を除き——低下、上昇電流密度で電流——電圧曲線をとつて分解電圧の凡その測定をする事ができる。“曲折点”に於ける電流は、常に最終のものであるから正しい値を得る為に勿論電解槽の抵抗を測定せねばならない。

測定方法

電圧、電流は直示装置や補償器により非常に簡単に測定され得るから、全測定法の要点は電解槽の測定である。

1. W. Nernst 法

第10図の結線は W. Nernst のよく知られた測定法を写している。これで槽抵抗はブリッジで測定される。普通のブリッジ線の外に2ケのコンデンサーを備えつけた。2ケの可変コンデンサー (Stöpsel-oder Prehkondensatoren) を使用するか或は2ケの固定コンデンサーを使用できる。それで抵抗比較値が得られるまで変化する。

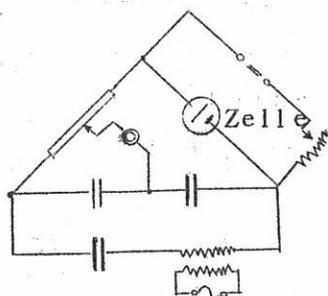


Abb. 10.

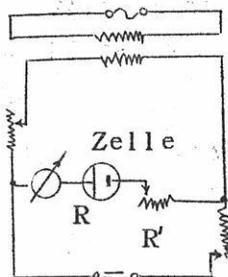


Abb. 11.

この最低値は電流が流れている槽では非常に簡単であるからレシーバーの代りに増幅機と眼で読みとる (Visueller Allesung) 装置で操作するのが最もよい。この方法では抵抗と共に電池を槽に平行に置く事に注意すべきである。

2. P. Drossbach 法¹⁾ : この方法の結線は第11図に示されている。この方法では抵抗は交流電流, 交流電圧により測られる。交流電流の振幅が平衡電流の一部になる小さな50サイクル電流が平衡電流に重ねられる。読取装置で交流電流, 電圧の直接測定を避ける為次の工夫を行う。

槽の前に可変抵抗 R' を接続する。この抵抗はインダクションのない様に巻いた可変抵抗列と移動可能な白金線よりなる。これは水銀に浸漬され他端は抵抗と結合される。ハンドルで相互に連結できる抵抗は粗調整に抵抗を連続的に変化できる白金線は微調整に使用する。

R' は調整する槽と抵抗の交流電圧が等しくなる迄変化される。従つて両抵抗が等しい即ち R を槽抵抗とすると $R' = R$ になる。そこで補償器により R' と槽の平衡電圧を測定する。 R と R' に等しい電流 I が流れるから $IR' = IR$ 従つて P は直接次式で得られる。

$$P = U - IR'$$

槽で測定された平衡電圧は即ち槽電圧である。補償器による平衡電圧の測定の精度は任意に高められるから, この測定の感度は交流電圧の測定に使用される装置の読取精度に関係する。その様なものとして真空管ボルトメーターが使用され得る。これは非常に小さい交流電圧が増幅され最終段で整流され, 非常に大きな目盛板付・ミリアンメーターで測られ

1. Z. Elektrochemie 42, (67ff.) 1936.

る。相当したVoraiderstand 付反射ガルヴァノメーター (Spiegelgalvanometer) も使用してよい。これは更に大きい目盛板を備えている。Röhrvotmeter の代りにSpiegeldinamometer は大きな感度がある。しかしこの測定装置の平衡電流はコンデンサーで閉塞されねばならない事を考えねばならない。装置の検定は絶対必要がないというのは交流電圧は読まれないで唯装置が等しい偏差で測られるからで測定の精度は約0.5ミリボルトである。

高電流密度の場合はこの方法で電解した場合強い妨害が起る。従つて測定精度は幾分悪くなる。陽極に発生するガス量により即ち槽の抵抗が持続的に動揺する。従つて全電圧Uも絶えず動揺し唯平均値とにのみ測定する事ができる。しかし更に槽に於けるこの動揺により、交流電圧が非常に緩慢な幅——殆んど断続的な——を生ずる。これはRohenvoltmeter の読みを妨害する。所謂陽極効果の際は即ち電極の濡れが不充分の為陽極の電解液により高抵抗従つて異常に高い動揺電圧を生ずるならば、高周波数の交流電圧が生じる。これは特別の測定により、容易に除く事ができる。しかしかゝる妨害は先づ大きなAmp/cm² という極端に高い電流密度の場合に起るから測定精度は2 Amp/cm² で常に10ミリボルトを示す。かゝる高電流密度の陽極効果の場合に、もつと正確な値を得たいならば、固定抵抗R'の全電圧をVierschleifenzillographで測定せねばならない。精度の低い測定では2ヶのSchleifeで間に合ひ、というのは交流電圧は平衡電圧に重なりOszillogramから解かれるから、交流電圧と平衡電圧が大きく異なる場合は感度が異なる筈であるから正確な測定ではSchleifeを多くする必要がある。

従つて交流電圧と平衡電圧を測定したならば

$$IR = IR' \frac{U_{\sim}}{U'_{\sim}}$$

こゝにU_~ は槽の交流電圧U'_~ は抵抗R'の交流電圧である。こゝにR'は正確に測られねばならない。

3. 遮断器による測定: この方法では音叉或は回転遮断器により槽を切り離し直ちに補償器を接続しこれで分極電圧を直接測定する。この方法は短時間遮断で短時間の測定では分極電圧は一定である事に基く。測定に補償器の代りにOszillographを使用するならば、遮断時間は適当な構造で非常に小さくする事ができるから、分極電圧の消滅は非常に容易に確める事ができる。高電流の場合例えば大装置ではこの方法が最も簡単である。陽極効果が起る場合はVierschleifenzillographの全ての複雑さが無く

なるから特に簡単である。非常な高電流の場合は就中回転遮断器は金がかゝるから第二法が水冷抵抗 R' を組立てるといふ形式で都合がよい。

4. 単極ポテンシャル測定：析出する金属と同じ金属で補助電極を作り水溶液に於ける方法と同様に——勿論相当する予防策例えば密なる隔膜で電解液の流動をよく閉鎖して——陽陰極ポテンシャルを測定するならば、分極電圧の和が得られる。この方法はこれを必要とする大きな装置に對するは悲しい哉あまり使用されない。他の固体金属を用いて先に進む為にはこゝで実験せねばならなかつた。補助電極用容器を同時に Stromschlüssel として使用するならば、例えば密閉した容器中に槽と同じ電解液を根跡の $AgCl$ と共に電極として Ag —線を使用する様に補助電極を作る。こゝでは非常に多くの場所をあけるからその様な電極を容易に入れる事ができる。この方法で電解液として槽の電解液と $AgCl$ が一定の混合物を使用し更に $Ag/AgCl + 電解液/Cl_2$ 電池を測定して、この測定によりポテンシャルを $Ag/純AgCl$ に関係づけるならば、熔融塩中のノルマルポテンシャルが得られる。従つて補助電極は實際は $Ag/AgCl$ である。補助電極に於いてできるだけ稀薄な $AgCl$ 溶液で測定するならば各拡散ポテンシャルは分離し、従つてこのポテンシャルは水溶液中よりづつとよく定義される。非常に多くの場合ガラスの両側の塩は等しいから Stromschlüssel とに簡単にガラスを採る事が可能である。軽金属の場合はガラスの代りに多孔性の Sinterkorund か Magnesia を使用する事ができる。測定は勿論すべての場合は Röhrenvoltmeter で行はねばならない。第12図の装置によりこのポテンシャル測定と $Ag/AgCl - 電解液/Cl_2$ 電池の測定が一つの方法で行える。大きな容器に測定すべき電解液を溶かし狭い管を挿入する。横に設けられた孔を通して電解液を入れる事ができる。それから狭い管を孔が電解液の液面より上に来る迄持上げる。さて広い容器に金属を

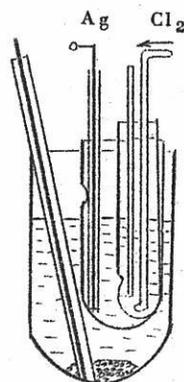


Abb. 12.

入れ溶融し温度一定になつて後測定を始める事ができる。狭い管の中にカプセルをした塩素電極があるから測定されたポテンシャルは直ちに $Ag/AgCl$ に関連され得る。

次の表に分極電圧と起電力の測定値を集めた。ダニエル電池は不定の溶液ポテンシャルが生じるから、熔融塩では用いられない。分極ポテンシャルの測定は Cambi u Devots¹

1. Gezz. Chem. ital. 57 (1927) 836.

Polarisationsspannungen.

$$P = P' - a(t - t_1)$$

Salz	P'	a · 10 ³	t ₁ °C
NaCl	322	1.4	800
KCl	3.37	1.7	800
LiCl	3.30	1.2	800
NaBr	2.84	1.3	800
KBr	2.99	2.4	800
LiBr	2.93	0.43	700
NaJ	2.42	1.3	700
KJ	2.52	1.4	800
CaCl ₂	3.23	1.7	800
SrCl ₂	3.30	1.9	800
BaCl ₂	3.47	4.1	968
MgCl ₂	2.51	0.80	800
CaBr ₂	2.82	2.0	730
SrBr ₂	2.49?	0.84	640
BaBr ₂	2.96	2.0	862
BaJ ₂	2.53	2.0	659
MgJ ₂	1.59	0.63	700

Elektromotorische Kräfte.

$$EMK = (EMK)_{t_1} - a(t - t_1)$$

Salz	EMK _{t₁}	a · 10 ⁻⁴	t ₁
AlCl ₃	1.997	4.57	500
Al ₂ O ₃	2.302	5.65	1000
MgCl ₂	2.511	6.73	700
PbCl ₂	1.247	6.5	550
2PbCl ₂ · KCl	1.346	5.6	426
PbCl ₂ · KCl	1.362	6.5	407
PbBr ₂	1.094	7.1	367
AgCl	0.909	3.0	470
CdCl	1.342	6.29	599
CdBr ₂	1.045	7.4	580
ZnBr ₂	1.337	6.8	400
ZnCl ₂	1.605	+4.6 · 10 ⁻⁴ (t-427) -8.93 · 10 ⁻⁷ (t-427) ²	

の明細書からわかる。非常な高電流密度の場合の値が —カプセルをつけた電極の場合 —測定されるときは起電力即ち平衡値は測定されない。

更に分極電圧測定値は特論の相当する金属の所で示される。色々の測定者の値が異なるのは陽極金属が等しくない事に帰せられる。従つて例えば熔融塩化鉛の電解ではグラファイト陽極で分極電圧は Homogenkohle より12ミリボルト高い、従つて“平衡値”の場合差異が予期される。多くの“平衡測定”では種々の陽極物質の種々な作用を確かめるならば可逆性を確認する事は屢々悲しい哉思ひ止められた。最も一定な値を示す物質が平衡測定に対する物質として正しいと

見做された。

非常に屢々見出される誤りは陰陽極が異つた物質であるならば、熱電池が除かれてなかつた事である。分極電圧測定ではこの殆ど小さい熱起電力の測定を断念する事ができるが平衡測定ではこの測定や除去は等閑に附す事ができない。陽陰極や電極への電流供給を同じ物質で行えば最も簡

単である。これが必ずしも可能でないならば事情により電流供給の附属品を実験温度にする事ができる。でなければこの起電力を別に測定し算入しなければならない。

Ⅵ. 溶融塩電解装置

溶融塩電解を行う為にいろんな実験者の10年の経験で水溶液の操作の場合と同じ様な一定の装置と実験法が基礎として生じた。これを次に記そう。

加熱器としては電気炉が温度が容易に一定にできるので最もよい。多くの測定の後著者により結局第13図の炉が使用された。図によつて詳細が解るから特に説明する事はない。白金合金を巻いたものを入れる溶融鹽土製管は二部分からなる。これが實際化学的に腐蝕しないのでこれを任意の長さにして捲いたものを保護する。しかし溶融鹽土の熱伝導度が非常によいから熱停滞が無くなり恒温が秀れている。

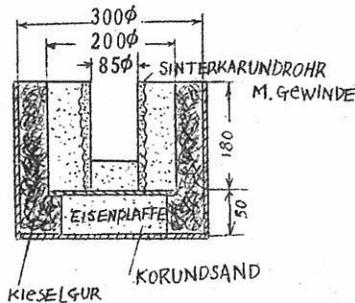


Abb. 13.

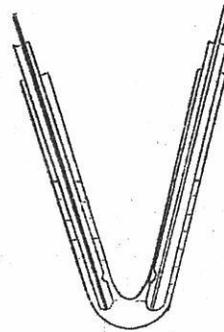


Abb. 14.

ガラス容器中の電解を考える様な実験に関しては、R. Lorenz が作った十字管炉 (Kreuzrohröfen¹⁾) が最も適している。

溶融塩電解に関する最も詳細な実験はR. Lorenz やその学生達により出で又最も重要な装置の基礎型式が出ている。この際第14図のV-管が最もよい事が判つた。これは Jenaer ガラス, Pyrex ガラス或は Porzellan で作成された。図に於いては

1. Z. Elektrochem. 16, (185) 1910.

同時に実験時のカプセルに入れた電極の配置を示した。電極としては、R. R. Lorenz は大抵4~5mmφの Kohl 電極を用いた。

陽極電流効率の測定ならびに電極に発生するガスの分析が電解の進行を知る上に非常に重要であるという事が解つているから著者は第15図の装置を作つた。R. Lorenz の V-管の代りにずつと場所をとらないU管を使用した。両脚には発生したガスを導き出し又電流供給する為ガラス栓を閉めた。

これで完全に密閉でき空気による何等かの妨害は完全に除いた。

軽金属で作業する場合は長時間実験の場合、ガラス装置はもはや使用できないで Sintertonerde, Sinterberyllerde 等の様な物質を採らねばならない。Sintertonerde からU管を作る事ができ第16図により酸化鉛—グリセリン接合剤によりガラス栓を接合する。第16図に於て Korunaand 隔膜を図的に示した。

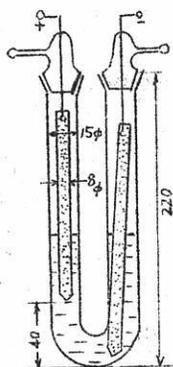
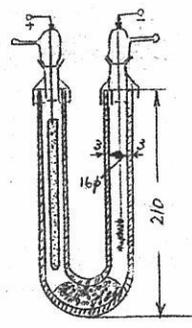


Abb. 15.



Sinterkorund

Abb. 16.

第15, 16図の装置での実験は次の様に行う：

電極は白金かその他化学的に抵抗ある線で吊され、この線はガラス栓の狭い管中に接合される。溶融を始める前に陰極は既に挿入された軽金属を得る時は空気を排除する為に乾燥アルゴンを通ずる。次いで混合物を入れて溶融する。塩や混合物は前以て別になるつぼ中に一緒に溶融し銅かアルミ板上に注ぎ出して急冷し、従つてU管中で溶融する際低溶融混合物が直ちに正しい組成になる様にするのが望ましい。予備溶融の際大量の水が除かれるから電解時の妨害が少い。U管中で正しい溶融状態については不透明な装置の場合、冷い線を浸す事により容易に確かめられる。こゝで幾分溶融物が凝固し底迄漬けるならば溶融状態を直接測る事ができる。電解液の溶融後陽極炭素と溶融物の温度より幾分上まで加熱し、これを速かに陽極脚中に入れる。陽極の予備加熱を怠るならば溶融物が直ちに陽極に凝固し全部を再び溶融する為に何時間も加熱せねばならない。陽極脚の直径は普通陽極の直径より常に可なり大きくあらねばならない。でないと溶融物が高く跳ね飛び、極の上部に凝固し結局棚極脚を塞ぐ。管の直径は少くとも陽極の直径よりも50%広くあるべきである。

発生したガスを捕集する様空気槽への管の浸漬深さをできるだけ少なくする様に注意せねばならない。でないと比較的軽い溶融物の場合、溶融状態の永い動揺が起り、附加的な攪拌が起る。陽極塩素の捕集はKJ-溶液で行うのが最もよい。これで純分が滴定される。しかし完全に塩素を吸収する為には絶えず振盪せねばならない。これを行えば陽極室の加圧が避けられる。ヨードかブロムを捕集する為には、この様なハロゲン装置の幾分冷い部分からも確実に除く為に不活性ガス流を絶えず通ずるのが目的に適っている。硫黄が析出する場合は硫黄を燃焼して SO_2 として測定する為に陽極室に空気を通ずるのが最もよい。陽極炭素が燃焼するのを防ぐ為にそれをガラス管で包む。非常に低電流密度の時にガスが発生する場合は陽極電流効率測定の為陽極室を洗い去る為に、不活性ガスを通じなければならぬ。陽極としては幾分尖らして使用するのが最もよい。というのは平な炭素では気泡が炭素の下面からは一様に外れないで断続的に外れる。これは電圧変動を生じ分極電圧の測定を非常に妨害する。

Supremax ガラスがSinterkorund 製装置を使用する際は炉に入れる際特に注意しなくてよい。これは大低予熱せずに行える。しかし固状の塩混合物を一部常に前以て冷いU-管に装入しておく事が望ましい。これで後に固体の冷い混合物を追加した場合既に溶融した塩の中に落ちそこで予熱される。そうしない時は冷い混合物が灼熱した装置の中に落ちる；Porzellan 管は大低直ちに割れる。急速に溶融する際は別のつぼの中で混合物を予熱する事 — 勿論常に融点の下まで — が目的に適っている。Porzellan 管は普通によく予熱せねばならない；非常に Al_2O_3 の多い種類の時は(60%迄) 就中温度に敏感でない。

分別電解 (fraktionierte Elektrolyse) を行う際は第17図の装置が適している。広い陰極脚中に狭い下部を閉じた。側面に大きな孔の開いた管を挿入した；こゝに金属か金属混合物が析出する。時々この狭い管を金属と共に取出し更に次のフラクションを得る為に新しいのを挿入する。与えられた合金の精製の場合は広い陽極脚中に陰極脚中と同様な管を入れる。この管は合金を入れてある。比較的軽金属の場合は同様な装置で正確に仕事ができる(勿論上部を閉じる!) 合金や陰極に析出した金属は上に浮く。そのフラクションを測定する為に狭い管を取出すならばこゝで金属は

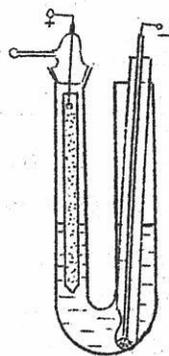


Abb. 17.

結局下部に集る。アルカリや同類金属の際は勿論装置は相当した抵抗性ある物質で作らねばならない。この装置は破碎を避けたい時に焚められる。例えばアルカリ金属の場合長い脚中の狭い管を絶えず不活性ガスを通しながら冷い所まで引出す。ここで融点の少し上まで冷却した後ガラス製小ピペットに——勿論相当する予防策の下に——吸い、ガラスを破碎して容易に定量的に得られる。

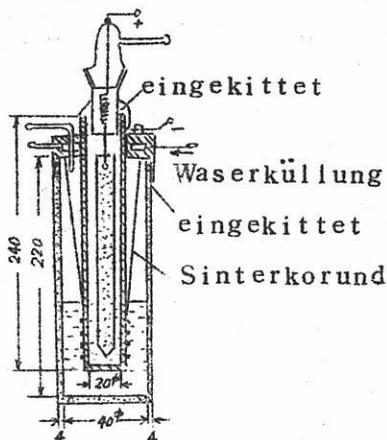


Abb. 18.

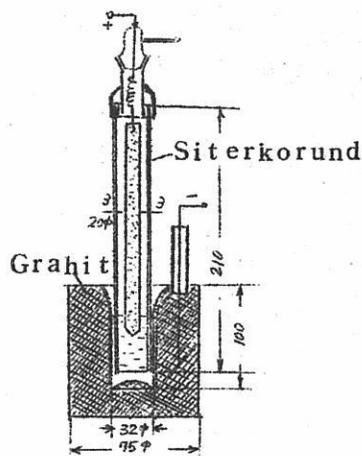


Abb. 19.

第18, 19図の装置は塩化アルカリ電解に(第19図)は氷晶石—礬土混合物の電解に非常によい事が解つた。

準備としてここに示した装置を相当する大きさに拡大される。ここでは温度一定については問題にしてないから電気加熱の代りにガス加熱を行う事ができる。

研究室の実験に対し工業的な装置をまねねばならないと他の重要な関係を完全に誤解して信ぜられた。そして相当大きなディメンションの劣つたBedienbarkeitで多くは選んでいる。しかしその関係は如何に都合が悪いかはアルミニウム電解をまねた場合容易に計画できる。工業用20000A炉を同じ電極間隔で例えば100cm²の大きさ迄小さくしたと考えるならば横壁を通つて失はれた電流の部分は大きくなり、小さな装置では工業の場合より、何倍も大きい電流密度を使用した場合のみよい電流効率を得られる。しかし得べき事即ち工業的電解時の経過を究める事が再び失はれた。それで実際づつと高い電流密度や外の条件で実験する。(しかし正しい条件の下ではこれに対し例えば第19図の装置で容易に実験できる。この際外部加熱で温度を容易に一定に保つ事ができる)しかし

逆にその様な不都合な装置では工業的な過程へ移る事は困難である。というのは工業的にはその様な高い電流密度では一般に行い得ない；多少とも過程の条件を決める為に先づ新しい広範囲の実験が必要である。これに反して正しい条件の下の実験では工業炉に移す事は正しい熱収支，熱技術的計算により非常に少い工業実験で可能であり，それに相当して費用も少くてすむ。

その様な半工業的装置での実験結果の科学的実験的な収獲は乏しい。不十分な電気抵抗高電流密度の際に初めてよい電流効率，結果の動揺，現象の正確な測定，正確な分析の不可能，工業的過程に移す事のできない様な条件等々。

溶融塩中の過電圧現象の研究

R. Piontelli, G. Sternheim, M. Francini, G. Montanelli,

Trudy 4-go soveshchaniya po elektrokhimii, p.323(1959)

溶融塩の電気化学的研究は、今までは主として、浴の電導性、「分解電圧」及び通電時の浴の全電圧に関するものであつた。電極過程の機構をよりよく理解するためには、水溶液の場合に行われたのと同様に、溶融塩を含む系中における電極上の過電圧を区別して系統的に研究することが必須である。以下には、1952年以來我々の研究室で行われた、この領域における実験結果を簡単に述べた。

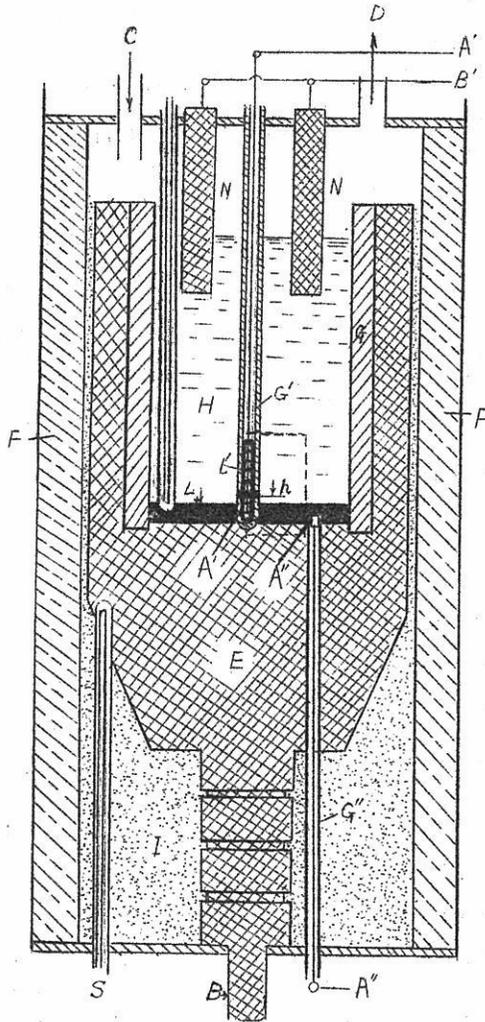
実 験 の 部

我々は、電流を通じる前、通じる間、通じた後に於ける電解槽中の電極の研究のために、所謂「直接法」と呼ばれる方法によつて、研究の対象となる電極 M/S_M 及び照合電極 (例えば N/S_N 型のもの) とからなる galvanic pair によつて与えられる電圧の変化を測定して得られた結果について述べる。電極の形、電流強度、通電時間及びその他の電極操作条件 (電極金属の性質、温度、浴組成) を変化させて、当面する全ての問題に答える可能性を与えるところの、電極の kinetic な挙動の現象的な一覧表とも云うべきものを得た。

電極の作動条件及び電圧変化の測定、電解槽の製作に関する任意の問題はエレクトロニクスの発達によつて解決可能となり、系統的な誤差は除かれているけれども、矢張りまだ困難が存在する。我々の研究室の系統的な研究〔1〕によつて、測定誤差の性質及びそれを除去し得る条件が解明された。研究される電極の表面における電流分布が一様であることが保証される電解槽においては、測定の目的に便利な pair を実現させることが出来る。そのためには、この電流分布を乱さないように作られた「ゾンデ」を入れることが必須である。電解槽の全ての部分及び研究される potentiometric pair での除去し得るオーム損を測定電圧中に入れてはいけない。常温及び中温の領域に対しては、我々の研究では、この要求に応ずる新しい装置 (Luggin-Haber 毛管に代るもの) を創案した。溶融塩浴、特に高温で液状金属電極を使用する場合は、この装置の使用は不

可能なので、電流分布の一樣性を保証し且つ過電圧を区別して決定することを可能にする電解槽を研究した。〔2〕

溶融塩（特に高温で腐食性の浴という条件）の場合は、照合電極の選定にも非常な困難



第1図 電解槽

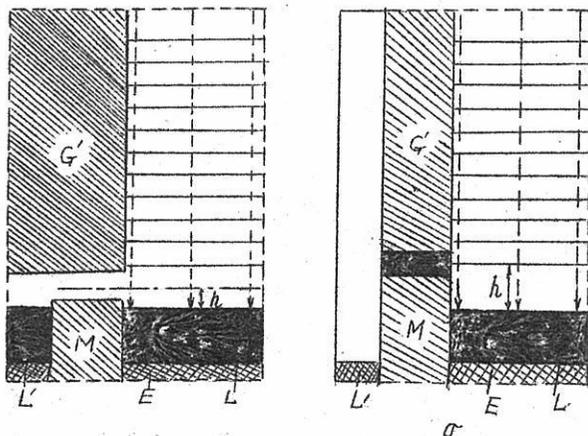
L-被測定電極；L'-照合電極；N-対極；A'、A''-電圧測定のための連結；B、B'-回路端子；C、D-ガス循環；E-graphite槽；F-炉壁；G、G'、G''-絶縁管；H-溶融塩浴；I-断熱材；S、T-熱電対。

がある。ここでは、我々は、或る特別の場合に我々が選んだ問題の解決について述べる：a) 照合電極が研究される電極と同じ性質をもっている [Pb/PbCl₂ (溶融) 型電極及び固体金属電極]；b) 直接或いは間接に浴と接触している銀照合電極；c) graphite 照合電極 (特殊加工したもの)

第1図、第2図に、その構造の概略を示した。研究される電極は、いろいろの強さ及び継続時間をもつた直角 impulse の作用を受け、或いは陽極的に、或いは陰極的に分極する。オツシログラフ或いは通常の potentiometer 法によつて、potentiometric に測定可能な pair の対応した電圧の変化 (「見掛けの過電圧」) を測定し、見掛けの過電圧-電流密度の diagram を描いた。

見掛けの過電圧は一般に次のものが合成されたものである。

- 1) 電極表面におけるイオン又は電子の交換過程に関連した過電圧 η
- 2) 浴組成の変化により生ずる濃



第2図 電流及び電圧の分布

a-液状結合ゾンデ；b-「王冠」ゾンデ；L-被測定電極；L'-照合電極；G'・M-絶縁壁；h-両極間の有効距離；E-graphite 壁。

でも対称的なもの；b) 電流密度が浴抵抗及び電極表面からのゾンデの「有効距離」に比例する；c) 殆んど瞬間的に現われ（回路を閉じたとき），殆んど瞬間的に消失する（回路を開いたとき）——陰極線オツシログラフによる。

結 果

第3図及び第4図は，次の系において観察された見掛けの過電圧の例である。〔3, 4〕：520～530°CにおけるPb-PbCl₂；560～670°CにおけるPb-(PbCl₂+KCl)；590°CにおけるCd-CdCl₂及びCd-(CdCl₂+KCl)；350°CにおけるSn-SnCl₂及びSn-(SnCl₂+KCl)；490°CにおけるZn-ZnCl₂及びZn-(ZnCl₂+KCl)；740°CにおけるNi-[NiCl₂(10～20%)+KCl]，740°CにおけるCu-[CuCl(10%)+KCl]；550°CにおけるMg-(MgCl₂+KCl)；200°CにおけるAl-(AlCl₃+NaCl)。

* この組成変化は，交換反応の結果のみならず又，移動過程（泳動，拡散，対流）及び生じ得べき化学反応の結果によつても起る。これらは η に影響を与える。

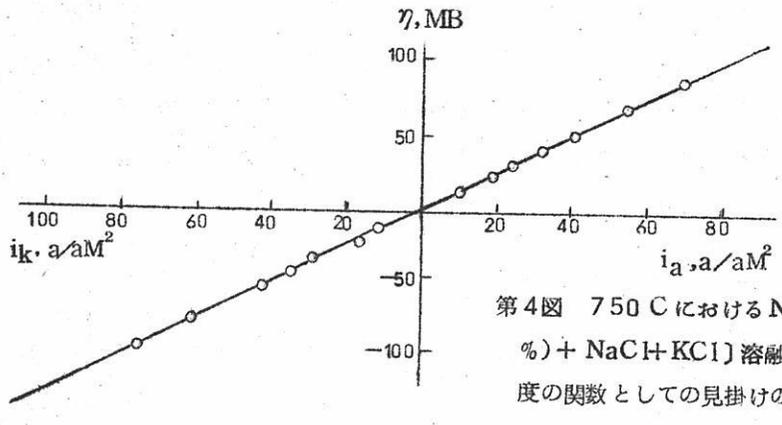
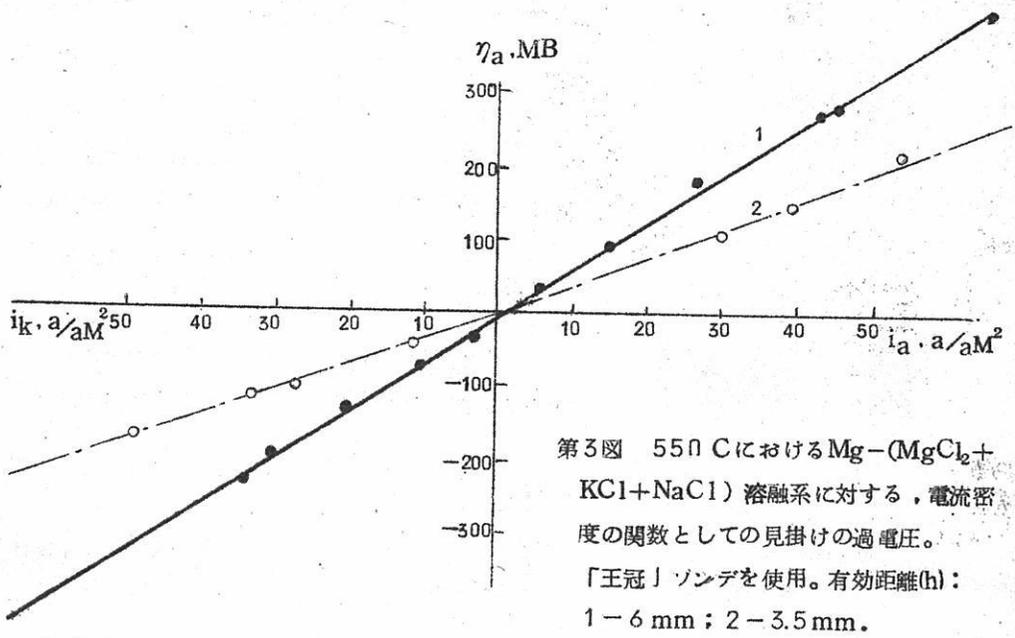
** モデル法及び理論的考察によれば，この「有効距離」は，第1図，第2図に挙げられた装置の場合には距離hに対応していることが示される。

度過電圧 ηc^*

3) electrolytic
及び potentiometric 槽の全部
における電圧のオーム損に対応した，オーム過電圧 $\eta \Omega$

4) 照合電極の変化による影響

$\eta \Omega$ の中には，次の性質を有する，見掛けの過電圧への付加のみが入る：a) 陽極側についても陰極側について



これらの系の若干のもの (例えば Pb-PbCl₂ 溶融系) においては、電流を通じても何らの化学的相変化を生じないので、 $\eta_c = 0$ となる。その際見掛けの過電圧は全て η_D の性質を与えられるので、 η も又零であると結論することが出来る。即ち、イオンの交換は (不動態層が存在しない場合には) 電流密度が非常に大きい場合でも、著しい仕事損失を伴わないのである。

$\eta + \eta_D$ に関する同様な結果は、過電圧が除去し得る η_c を含むところの Me-MeCl₂ + KCl 型電極などの場合にも得られる。しかし乍ら、その値は実際に十分な近似でもって決定することが出来る。かような結果は、水溶液中での kinetic な電気化学的挙動が「正常」である金属 (Pb, Sn, Cd 等) に対してのみならず、「中間的」な挙動を示

す金属 (Cu) 及び「不活性」な金属 (Ni) に対しても又得られる [5]。十分な高温度における熔融塩化物中では、金属の性質に依存して、かように、非常に広い電流密度の範囲で陽極的或いは陰極的に分極させる際の研究される金属のイオン交換に関係した過電圧を事実上無くすることが出来る。

我々は、長い間、弗化物浴、特にアルミニウム製造工業で利用される氷晶石を基礎とした浴について同様な問題を研究して来た。この場合は、高温であること、電解質の腐食性、安定で再現性のある照合電極がないこと及び濃度分極 (η_c) が著しいことのために、実験上の困難は塩化物浴よりもはるかに大きい。我々は、氷晶石浴中のアルミニウム電極においては、電流密度の広い範囲で陽又は陰分極させた場合 η は矢張り僅少である。(最大の order は数 mV) ことを確かめた。浴の電極近傍の層中の濃度変化、特に AlF_3 と NaF との比の値の変化のために、逆に、十分高い η_c の値 (例えば、0.2 v の order) に到達できる。これらの結果は、普通の組成の浴中でのアルミニウム製電極はナトリウム製電極よりもより貴な挙動を示すという実験データ [6] と比較対照して、アルミニウム製造用電解浴中の陰極過程の macroscopic なメカニズムをより精確にするものである。普通の条件 (組成) においてはアルミニウムはナトリウムよりも貴であるから*、 Al^{3+} イオンの移動の過電圧が十分高い時のみ、アルミニウムが後に続いて析出する場合、中間過程として最初にナトリウムの放電が起り得る [8]。移動の過電圧が事実上存在しない場合には、アルミニウムの析出は、アルミニウムの donor として働き得る「組成」から直接に起ると結論出来る。これは我々の理論的仮定と一致している [9]。実際において見られるナトリウムの析出は、電極表面の浴組成の変化によつて起つた、「寄生」的 (parasitic) な過程に対応している。**

熔融塩中の不働態現象

我々は、浴中の金属から金属イオンが移動するのに「反応抵抗」が著しく増加する全ての現象を、過電圧現象と名付ける [10]。電極は、陽極電流密度がもうこれ以上影響

* この結果は Grunert [7] の見解を拒否するものである。彼はナトリウムはアルミニウムよりも貴であるけれども、析出の過電圧が高いために電解生成物とはならないとしている。

** アルミニウムの移動数は僅少なので電流を生ぜしめ得るアルミニウム donor の損失は、特に拡散及び対流によつて補われ得る。

を及ぼさなくなつたときに、「不動態」条件にある。水溶液中の金属の場合は、不動態現象及び不動態化条件の研究は、多くの研究者の研究対象となつて来た。これに反して、熔融塩浴の場合の同様な現象の研究は、殆んど完全に無視されていた。熔融塩中で固体電極を使つた我々の実験において、我々は次のように書くことが出来る不動態現象に遭遇した：浴と電極の局部反応又は通電の結果として酸化物層がいちやく生成し更に二重被覆層の生成（特に、酸化物又は類似化合物）が起ることである。^{*} 熔融塩中の不動態は（反応抵抗が高いこと以外に）、水溶液の場合の不動態と若干の共通点を有している、特に：周期的な振動現象を起す不安定条件の存在である。Mg-(MgCl₂+KCl) 電極の場合には、固体の状態の不動態化した金属が溶解する際、反応抵抗は著しく減少する。

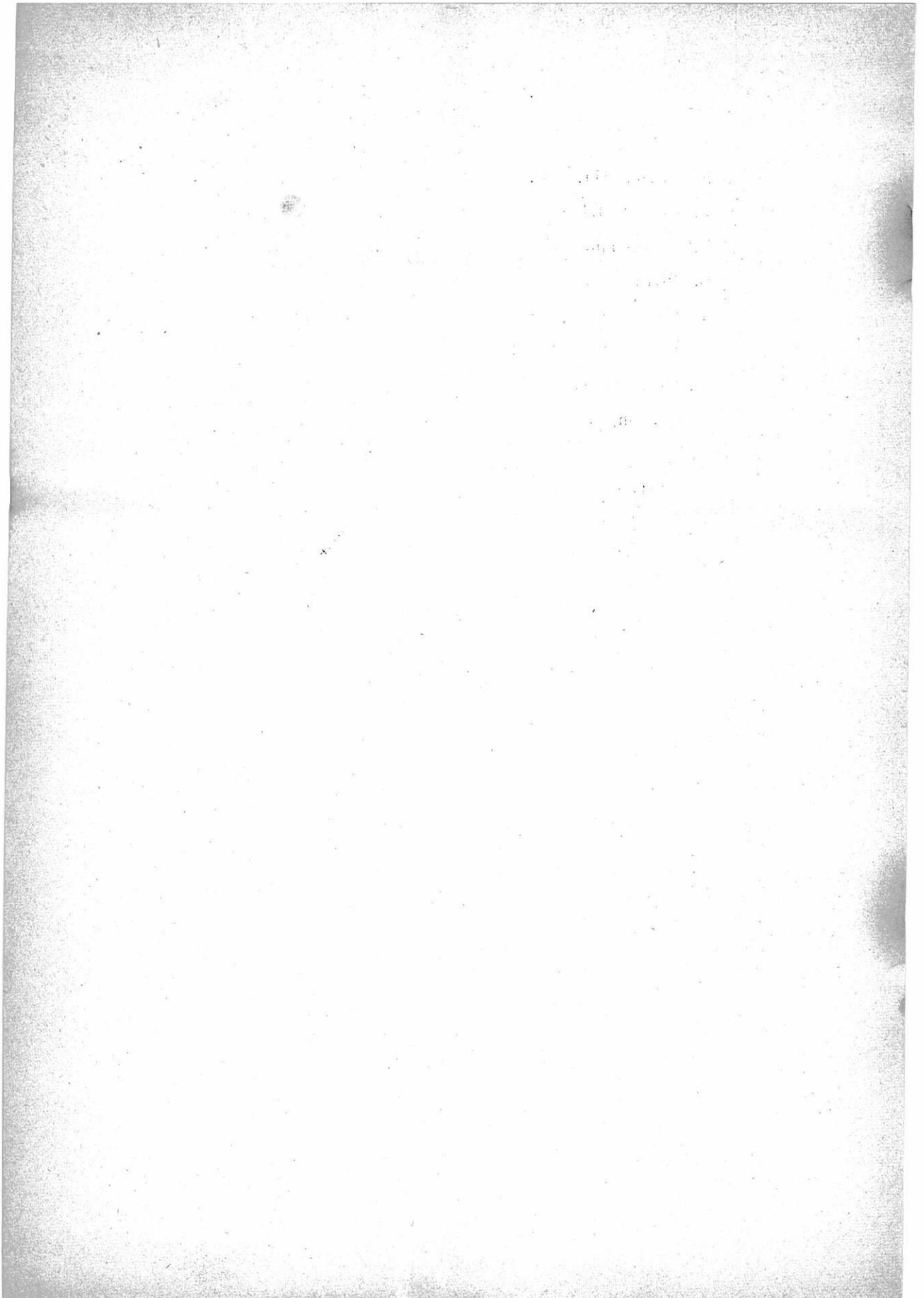
文 献

1. R. Piontelli. Gazz. chim. ital., 83, 357-370 (1953); Z. Elektrochem., 59, 778 (1955); Rend. Ist. Lomb. Sc. Lett., 88, 51 (1955).
2. R. Piontelli, U. Bertocci, G. Bianchi, C. Guerci, G. Pbli. Z. Elektrochem., 58, 86 (1954); R. Piontelli, G. Bianchi, U. Bertocci, C. Guerci, B. Rivolta. Z. Elektrochem., 58, 54 (1954).
3. R. Piontelli, G. Montanelli. J. Chem. Phys., 22, 1981 (1954); R. Piontelli, G. Montanelli. Alluminio, 22, 672 (1953); R. Piontelli, G. Montanelli, G. Sternheim. Revue de Métallurgie, 53, 248 (1956). R. Piontelli, G. Sternheim, M. Francini, R. Manocha. Rend. Ist. Lomb. Sc. Lett., 90, 3 (1956); R. Piontelli, G. Sternheim, M. Francini. Comt. rend., 242, 1301 (1956).
4. R. Piontelli, G. Sternheim. J. Chem. Phys., 23, 1358 (1955); 23, 1971 (1955); R. Piontelli, G. Sternheim, M. Francini. ibid. 24, 1113 (1956).

* 浴中に水分が存在する場合、特に重要である。

5. R. Piontelli. C.R. 2^{me} Réunion du CITCE (Milan, 1950), p. 163; Z. Elektrochem., 55, 128 (1951).
6. K. Grjoteim. Alluminio, 22, 676 (1953); M. Feinleib, B. Porter. J. Electrochem. Soc., 103, 23 (1956).
7. E. Grunert. Z. Elektrochem., 48, 393 (1942).
8. R. Piontelli. Rend. Ist. Lomb. Sc. Lett., 85, 1 (1952).
9. R. Piontelli. Chimica e Industrie, 22, 501 (1940); J. chim. phys., 49, 29 (1952); Alluminio, 22, 731 (1953).
10. R. Piontelli. C.R. 3^{me} Reunion du CITCE (Berne, 1951), p. 51, Metallurgia ital. Atti Convegno Corrosione, 1953, 46, 5 (1954).

ミラノ総合機械研究所
イタリア



溶 融 塩 委 員 会 記

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⑦3582

(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12回 電気化学協会 溶融塩委員会記

10月28日午前9時より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）合同討論会の分科会，溶融塩討論会を行った。他の分野の方も交って花々しい討論が行われ予定時刻よりも1時間以上もおくれた。午後12時50分より石野委員長の開会の辞にはじまりつぎの7氏の講演があつた。いつもの如く和やかな雰囲気の中にも熱心な質疑応答があり，午後5時半終了し，滝王寺荘において実行委員会を開いた。

1. 脱水燐酸の液体性質に関する二，三の知見

東工大 向 正夫 ○佐 治 孝

2. アルミナの変態について

東工大 舟木好右衛門 ○清 水 義 勝

3. 溶融塩の吸収スペクトルの研究

東大工 向 坊 隆

4. ほう酸溶融塩の密度について

京大工 ○功 刀 雅 長 山 手 有 竹 内 昌 三

5. 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

6. 融解塩のポーラログラフイー

埼玉大 早 川 保 昌

7. 非水溶液を用いるアルミニウムの電着

大府大 ○林 忠 夫 石 田 武 男

名 冊

(編集者)

名 冊

本

第 4 卷 溶 融 塩 第 1 号

昭和 36 年 2 月 5 日 印刷

昭和 36 年 2 月 10 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

京都市左京区川端通今出川下ル

印刷所

北 斗 プ リ ン ト 社

(7) 0231

発行所

京都大学工学部工業化学教室内

溶 融 塩 委 員 会

(7) 4111・4221 (学内 606)



特徴・用途

エレマ	発熱体	{ 最高使用温度 1600°C { 発熱容量大 (ニクロム線の10倍) { 無誘導高抵抗 (5~100,000 Ω) { コントロール容易 { 水銀整流器、充電抵抗 { 超硬質、磨盤用大 (鉄物の数十倍) { サンドブラスト、ロケット
	抵抗体	
	ノズル	
高級耐火物 ダルマイト	A(電融アルミナ質)	耐火度 SK38以上 熱衝撃度大、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 ダイヤモンド	C(炭化珪素質)	耐火度 SK40以上 耐スパーリング性大 熱伝導大 (シヤモットの10倍) マツアル炉床板
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) 発熱体ニクロム 低温用各種炉 (~1000°C) 単体並びに変性ガスによる各種炉 光輝焼入、焼鈍、滲炭、窒化及び 鍍付用 調整雰囲気各種発生装置
	ニクロム炉	
	ガス雰囲気炉	
	保護ガス発生炉	



東海高熱工業株式会社

本社 東京都千代田区神田旭町2(電25-5131代)

営業所 大阪市東区南本町2の18 (明治ビル)大阪営業所(電26-2465)
 (名古屋) (福岡) (広島) (香川) (仙台) 7513

工場 京都市南区唐橋聖田町40 京都工場(電5-5362,9922)
 (名古屋)

千野の電位差計

自動温度調節計



- 型式 175
- 対峙昇降機構付
昇降速度(標準)
5°C~400°C/hr(18段階)
- 温度範囲 0°~1600°C
- 電気炉、加熱炉、熔融炉、コークス炉等
各種炉、温度調節に好適
- 梯形波プログラム制御可能

営業品目

電子管式自動平衡温度計
熱電・抵抗各種温度計
工業用計器盤
硝子電極pHメーター
アイソトープ応用計測器
ゴム、塗料、ガラスナックス試験機
ロータメーター・瓦斯熱量計
低温恒温槽・恒温恒湿槽



株式 北濱製作所
会社

代表取締役 青井捨三

大阪市東区北浜三丁目39 電大阪(23)4701(代)1097
出張所 新居浜市牧島通6丁目 電話 3980