溶融塩

1961. 5 Vol. 4, No.2

溶融塩委員会

目　　次

第14回溶融塩委員会

〔期　　日〕　昭和36年5月18日（木）　19日（金）

〔会　　場〕　住友化学工業株式会社　健保会館　　愛媛県新居浜市菊本

〔申込締切日〕　昭和36年4月25日（火）

5月18日（木）

〔研究発表討論会〕

10.00－10.50	電解フッ素化によるアルコールとエステルからパーフルオロカルボン酸の製造	名工試	○小島林平氏 長瀬俊治氏
10.50－11.40	フッ素電解における陽極過電圧	京大工	○渡辺信淳氏 石井正人氏
12.00－13.00	昼　　食		
13.00－13.50	塩化マグネシウムの電解	住友化学	池田八郎氏 ○門田昌三氏 百合本順太郎氏
13.50－14.40	アルミニウム電解反応の研究（第1報）アノード分極曲線の測定	横国大	高橋正雄氏 ○天田祐治氏 織戸　茂氏

〔10分間休憩〕

14.50－15.40	高温におけるガラスの誘電損失について	大工試	泉谷徹郎氏

〔10分間休憩〕

15.50－16.50	特別講演 別子鉱山発展の経緯	住友金属鉱山株式会社 別子鉱業所副所長	百田諒吉氏
17.30－19.30	懇　親　会		

5月19日（金）

〔工　場　見　学〕

第Ⅰ班	9.00－12.00	• 住友機械株式会社
		• 住友共同電力株式会社
		• 住友化学工業株式会社
第Ⅱ班	9.00－15.00	• 住友化学工業株式会社 （但し学界の委員以外の方は御遠慮下さい）

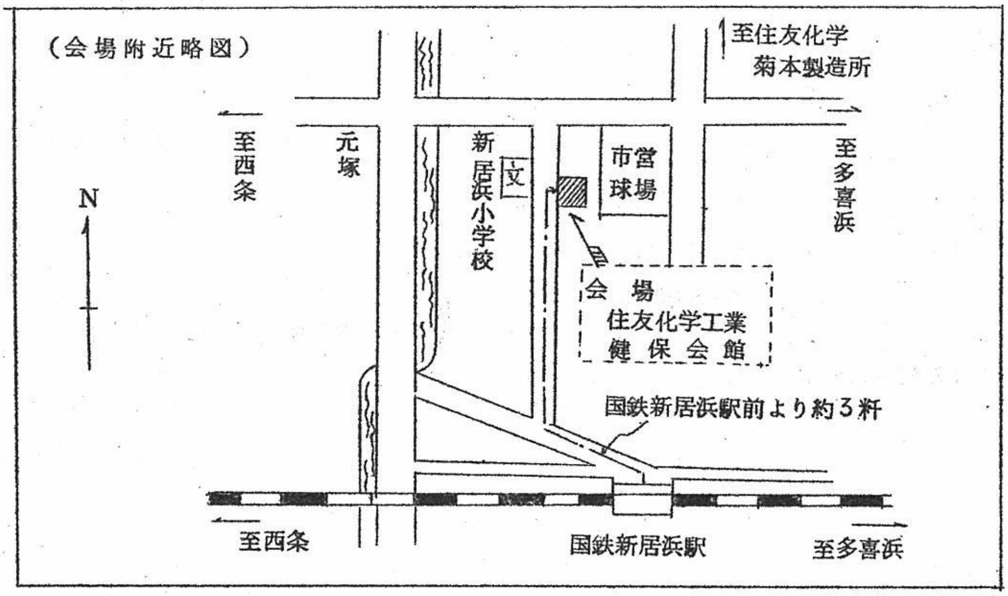
参加費……学界：￥500　　業界：￥1,500
（懇親会その他を含む）

宿舎料金……A：約1,300
B：約1,000
C：約　200（但 住化寮）

（18日の宿舎以外は御世話致し兼ねますので御了承下さい）

交　　通……別紙の如く種々の方法があります。
時節柄混雑するかもわかりませんので帰路のコースをお考えの上，交通交社に於て早目に御予約下さいます様御願い致します。
新居浜以外の宿舎の御予約も同時にして下さい。
委員会前後の交通，宿舎の御案内は別紙にございます。

新居浜到着……バスを8時と10時に会場まで連絡していますから，御利用下さい。



Chemical Abstract 1960年 V01.54
NO.12〜17までの抄録

抄　録　目　次

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

1. 物理，物性，測定法

眞空熱膨脹測定装置 (C.A. 11588d)

S.D. Fulkerson; U.S. At. Energy Comm. ORNL－2856, 39pp (1960)

1350° の高温では空気中で分解するような物質の線膨脹を±0.1〜0.2%の精度で電気的に加熱した真空膨脹計で測定する装置である。

測定結果は1インチ径の円筒型試料片を用い，熱膨脹曲線で表わされている。膨脹係数 α (in/in/degree)の平均値は各種被験体に対して次のようである。

Be＋1% BeO	:	1.75×10^{-5} (100〜900°)
Be＋$1\frac{1}{2}$% BeO	:	1.82×10^{-5} (100〜900°)
Be＋2% BeO	:	1.81×10^{-5} (100〜900°)
Be＋3% BeO	:	1.76×10^{-5} (100〜900°)
BN	:	-5×10^{-7} (0〜1400°)
siliconized SiC	:	4.54×10^{-6} (0〜1300°)
BeO(加熱圧縮体)	:	9.50×10^{-6} (0〜1200°)

UO_2 (1750°で焼結した圧縮体) : 10.7×10^{-6} (100〜1300°)*

高温物理変化観測装置　示差熱分析への応用 (C.A. 11588g)

Virginia D. Hogan 他1名; Anal. Chem, 32, 573〜4 (1960)

一般に用いられるマツフル炉のかわりに〃電気ブンゼンバーナー〃を用いて示差熱分析中に起る試料の変化を観察する。

CaC_2 の熱的性質 (C.A. 11592d)

Martin Koleda; Chem. Prumysl. 9, 238〜40 (1959)

CaO 25%を含む CaC_2 の比熱Cpを温度の函数として示す近似式をあたえている。すなわち $Cp=0.2045(1+4.85\times10^{-4}t)$

ただしCpの単位はKcal/Kg degree，tは°Cである。2000°附近の熱膨脹係

数は4×10^{-5} ，70～180°の範囲における熱伝導度の実験式として$\lambda = 1.0(1 + 5.0 \times 10^{-4}\theta)$をあたえている。ただし熱伝導度$\lambda$の単位はKcal/hr degree mである。

自動炭素定量装置 (C.A. 11592g)

V.D.Konkin ; Byull.Nauch－Tekh.Jnform.Ukr. Nauch－Issledovatel. Inst.Metal. 1958,No.5,75～7

金属中の炭素含有量を測定する半自動的装置について述べる。

微量容積計 (C.A. 11594d)

R.R.West 他2名 ; J.Can.Ceram.Soc. 28,21～30(1959)

精度0.05%で1 in^3 以下の試料の容積を測定することのできる水銀微量容積計は応用範囲が広く，電子工学用に用いられる鉱物や窯業製品の小型試料の密度測定を迅速に行なうことができる。温度傾斜炉で加熱した試料の容積変化も長さの変化から，求めるよりも精度良く測定することができる。容積計の構造を詳しく述べている。

UF_4の蒸気圧 (C.A. 11616h)

M.M.Popov 他2名 ; Zhur.Neorg.Khim. 4,1708～9(1959)

UF_4の蒸気圧を875～1000°で測定する。UF_4の蒸気圧の温度変化は次式で示される。

875～950°で， $\log p = 12.945 - 16140(1/T)$，

975～1000°で，$\log p = 8.003 - 10000(1/T)$。

融液から得られるZnS結晶の性質 (C.A. 11625g)

Arrigo Addamiano 他1名 ; J.Appl.Phys. 31,36～9(1960)

ZnS融液の冷却を適当に行なうことによつてZnSの結晶(bexagonal)が得られる。純ZnS融液から得られた結晶の密度は天然産のzinc blend結晶や蒸発法によつて得られた結晶の密度よりも大である。

700～1150°の温度範囲で上記結晶の立方型zinc blend構造への転移傾向について調べ，この温度では完全な転移は起らないことを認めた。転移点は1150°以上であることが実験的に示される。

硫化物融液中の拡散 (C.A. 11652i)

L.Yang 他2名；Kinet.High－Temp.Processe,Conf.Dedham. Mass. 1958,79～80 (1959出版)

FeSおよびFeS－Cu_2S系におけるFeの活量が増加するに従い，毛管法によつて測定されたFeの自己拡散係数は増加する。定量的な関係は得られなかつたが，拡散係数は金属融液中でのFeに対する量と同程度であつて，複化合物を形成する傾向は認められない。

溶融コバルト中の炭化タングステンの溶解機構 (C.A. 11668b)

L.Skolnick；Kinet.High－Temp.Processes,Conf.Dedham, Mass. 1958,92～7

溶融コバルト中におけるWCの溶解に関する研究から融液－金属間の拡散に対する活性化エネルギーとして175±45Kcal/moleの値を得た。

Na_2CO_3とCaF_2との反応におけるNaFの生成機構 (C.A. 11668f)

M.N.Smirnov；Trudy Vsesoyuz Nauch－Issledovatel. Alyumin－Magn.Inst. 1957,№40,164～70

CaF_2とNa_2CO_3の等モル混合物は550°で溶融する。900°以上の温度では反応速度はかなり大きいことが認められる。NaFの生成は一次反応であつて，反応速度の温度依存性は700～1000°でArrheniusの式に従う。NaF生成の活性化エネルギーは14850calである。

NaF－$NaBF_4$およびKF－KBF_4系におけるfluoborate融液の電気伝導度 (C.A. 11674h)

V.G.Selivanov 他1名；Zhur.Neorg.Khim. 4,2058～61(1959)

NaF－$NaBF_4$およびKF－KBF_4系融液の一定温度における比電導度を求めた。低電導度の成分(NaF,KF)側に比電導度は減少し，共融組成の点で最大となる。比電導度の温度関係からこの系の電気伝導はイオン性であることが示される。

Na_2O-Al_2O-MgO 系の1200度における相互作用 (C.A. 11676c)

A. S. German-Galkina ; Trudy Vsesoyuz. Nauch-Issledovatel. Alyumin-Magn. Inst. 1957, No.40, 25～31

$Na_2O-Al_2O_3-MgO$ 系に相当する混合物の各成分間の相互作用を1200°で調べた。Na_2OとAl_2O_3の比がNa-aluminateまたはスピネルに相当する混合物について，1200で2時間焼成した後分析する。Na_2O含量の異なる混合物の焼成過程中Na_2OはAl_2O_3と反応してNa-aluminateをつくる。Na-aluminateにNa_2Oの理論量を加えた混合物ではNa_2OとMgOの還元反応のためにスピネルは生じない。

$FeO-SiO_2-(CaO, MgO, BaO)$ 系融液の比電導度に及ぼすアルカリ土類金属酸化物の影響 (C.A. 11677b)

D. M. Chizhikov 他2名 ; Zhur. Neorg. Khim. 4, 2067～71 (1959)

52～100%FeOを含む$FeO-SiO_2-(Fe_2O_3)$系融液の電導度を1150～1450°で測定し，比電導度に及ぼすアルカリ土類酸化物添加の影響を調べた。
SiO_2/FeOを0.9に保つて，この種の酸化物を添加すれば比電導度は増加する。またSiO_2をアルカリ土類酸化物と置換する場合にも増加する。
FeOをCaOまたはMgOと置換する場合には始め増加し，ついで減少する。FeOとBaOとの置換により連続的に減少する。

$NaI-KI-PbI_2$ 三元系における溶融反応 (C.A. 11677c)

I. I. Il'ysov 他1名 ; Zhur. Neorg. Khim. 4, 2083～6 (1959)

Na, K, Pb Iの三元系をVisual-poly thermal methodによつて調べた。三元化合物KI, 2NaI. $2pbI_2$が生成し，非共融状態で溶融する。500°以下の温度において系内のNaIとKIの固溶体は分解することが確められた。

微小金属試料の熱伝導度を測定する簡単な方法 (C.A. 11681f)

W. Fritz 他1名 ; Z. angew. Phys. 12, 121～24 (1960)

Ca 53, 775b参照

直径20㎜，高さ18㎜の円とう状金属試料の熱伝導度を測定する方法および装置につ

いて述べる。

熱的諸性質の測定（C.A. 11681g）

I.B.Field house 他2名；PB Rept 151 583,108pp

高温度におかれた物質の熱的性質の測定を行なつた。被験物質は316型，347型ステンレススチール，Hastelloy R−235，Al_2O_3，Nb，LiH，合成サフアイヤであつて，これらの熱伝導度，比熱，線膨脹係数を100〜3000°Fまたはその融点にいたる温度で測定し，その測定結果を示す。

シリコンの熱膨脹（C.A. 11682b）

Leon Maissel；J.Appl.Phys.31,211(1960)

50〜850°の温度範囲でSiの熱膨脹は$2.5 \sim 2.6 \times 10^{-6}$/degreeにわたつて変化する。

Tiのハロゲン化物を含むアルカリおよびアルカリ土類ハライド融液の電気化学（C.A. 11768h）

George J.Janz；PB Rept.151 156,16pp

350〜450°の範囲でLiCl−KCl共融物中におけるM_2TiF_6（Mはアルカリ金属）の構造と電気化学的性質を電気伝導度の測定とCryoscop法によつて調べた。無水アルカリ塩化物の製造および精製，LiCl−KCl共融混合物に関する研究を行ない，共融混合物の融解熱及び融解のエントロピーの値を求めた。

溶融塩における酸ー塩基反応
Ⅱ 硝酸塩融液中のNO_2^+イオンの絶対濃度（C.A. 11789c）

F.R.Duke 他1名；J.Am.Chem.Soc.81,6378〜9(1959)

C.A.53，2913b参照

$S_2O_7^{--} + NO_3^- \longrightarrow NO_2^+ + 2\,SO_4^{--}$，および$NO_2^+ + NO_3^- \longrightarrow 2\,NO_2 + O$

なる反応を235°と275°で反応論的研究を行なつた。

最初の反応の平衡は十分右よりであり，その平衡恒数を求めることができる。したがつて溶融硝酸塩の酸性をNO_2^+の絶対濃度に基いて求めることができる。

空気および水蒸気中における加熱による硫酸アルミニウムと硫酸アルカリとの反応 (C.A. 11790b)

S.D. Shargorodskii 他2名; Ukrain. Khim. Zhur. 25, 806~12(1959)

水蒸気中で$NaCl$およびKClを$Al_2(SO_4)_3$と加熱すればAl_2O_3, K_2SO_4およびHClが生成される。反応は800°で迅速に進行し，混合物からのSO_4^{--}の損失はほとんどない。空気中では$Al_2(SO_4)_3$は分解してAl_2O_3を生ずるがこの場合に発生するSO_3は水蒸気中の場合と比べて多く，HClは少ない。

炭素によるNa_2SO_4の還元速度と炭素粒子の大きさとの関係 (C.A. 12508c)

V.A. Nikitin 他1名; Trudy Ivanovsk. Khim.-Technol. Inst. 1956, №5, 85~9

Na_2SO_4の還元速度はC粒子の大きさの影響を受け，速度は粒子が小さくなるにつれて大になる。平均粒子直径0.04㎜のCにより750°で還元を行なつた場合Na_2SO_4の98%が30分で還元される。

Na_2SO_4に微細炭素粒子を分散させ，750°より低温で還元すれば炭素使用量を減ずることができ，炉の維持費を低下さすことができる。

水銀－ガラス温度計 (C.A. 12672)

V.P. Prostyakov, F.Z. Alieva, and B.N. Oleĭnik; Trudy Vsesoyuz, Nauch.-Issledovatel. Inst. Metrol. im. D.I. Mendeleeva 1958, №36, 6–8

U.S.S.R.の研究所で，簡単な目盛を附した新しいHg－ガラス温度計が用いられた。その温度計は0°～100°Cの間の測温用のものである。用いられたガラスの化学成分は，SiO_2 67.1, Al_2O_3 2.5, B_2O_3 2.2, CaO 7.0, ZnO 7.2, 及びNa_2O 14.0%。0°～60°及び60°～100°の二種の温度計が用いられ，それらの図が記載されている。それらの目盛の区分の方法について，詳細に研究されている。測定試験では，満足な結果が得られている。

非水溶液の電気伝導度の測定装置（C.A. 12674）

S. I. Sklyarenko, Yu. U. Samson, and V. E. Baru ; Zhur. Fiz. Khim. 33, 2375–8(1959)

非水溶液の電気伝導度の迅速測定の装置を設計，試験された。KC1の溶液で目定し，C_2H_5N，$PhNH_2$，及びデイクローロエチルエーテルに溶解したSiI_4の伝導度測定に用いられた。この装置での測定結果は，文献記載のデータと1％内で一致した。

非ニユートン流体用の毛細管粘度計（C.A. 12677）

A.W. Sisko ; J. Colloid Sci. 15, 89~96(1960)

一定流速粘度計が，流れを保持するに必要な圧力を加え，非振動体積測定用ポンプを用いて設計された。試料を660㏄の加圧器に入れ，試料に適する毛細管より出す。この粘度計は，剪断速度0.02～40,000sec^{-1} の範囲に利用することができ，2対の毛細管を用いると，100～30,000sec^{-1} の範囲で，ニユートニアンの性質を表わす。非ニユートニアンのhi石鹸グリースでの結果は，円錘一板粘度計で得た結果と一致した。*

液体流動方程式の誘導法（C.A. 12677）

G. Tojo Barreiro ; Quim. e ind. (Bilbao) 5, №4, 141–3(1958)

液体流動方程式を，熱力学第2法則と関連させて，熱収支を応用して誘導し，次のような形で表わされている。

$$\int_1^2 Vdp + \triangle(mu^2/2gc) + \triangle(mgz/gc) = -W - F$$

式中の記号は，V：液体の体積，p：液体の圧力，m：質量，u：速度，gc：重力恒数，g：重力加速度，z：基準面よりの高さ，W：機械的仕事，F：摩擦項。

Tian－Calvet 型示差カロリメーター（C.A. 12681）

R.W. Attree 他3名；Rev. Sci. Instr. 29, 491–6(1958)

Tianによつて創案され，Calvetによつて改良されたもので，サーモパイルからの信号を増巾し，e.m.f.一時間曲線を直接記録するために，検流計の代りに，直流遮断型増巾器が用いられている。簡単な電子積分回路を用い，反応熱（△H）を直接読

みとることができるようにされている。測定可能の熱量は0.01～2 calで1%の精度をもつている。NaClのH_2Oへの溶解熱に関する結果が議論され，0.002 cal範囲の測定が示されている。*

工業用粘度計への指針（C.A. 12685）

Robert Bates；Chem. Eng. 67，No.7，145-8（1960）

粘度測定について議論され，各種測定法を一覧表にし，種々の粘度単位間の関係が求められている。

溶融ハロゲン化水銀の構造（C.A. 12734）

George J. Janz 他1名；Ann. N. Y. Acad. Sci. 79，Art. 11，790-802（1960）

溶融Hg Br_2の電気伝導度，粘度，及び密度に関する新しい研究に基ずいて，溶融塩の構造を研究している。ハロゲン化水銀について，溶融状態で複雑なイオン及び分子を生成する必要な条件と物理的性質が考察されている。

Geiger－Mullerカウンターを用い，格子常数の決定とゴニオンメータについてのX線廻折の強度補正（C.A. 13753）

Frantisek Khol；Materialovy Spornik 1958，361-7

Geiger－Mullerカウンターにより試料の格子に対する個々のX線廻析を遮ることのできる自記角度計が工夫された。

Seemann Bohlinの焦点調整と共に，種々の距離による個々の距離の強度の補正を許す垂直補正隔膜が設置された。格子間距離の直接読みが可能で，角度計の指示は困難な計算なしに決定できる。

耐火物の熱膨脹係数の測定器械（C.A. 13754）

A. N. Lyulichev，F. I. Chuprinin，& S. I. Kovalenko；Zavodskaya Lab. 24 1282-3（1958）

耐火物 熱膨脹の絶対的測定法が記される。試料（74×6×1㎜）は650mlの容器中に2本の炭素電極の間で加熱され容器の圧力は10^{-5}～10^{-4}㎜Hgである。そ

してMG－1水平顕微鏡と光温度計によりのぞかれる。最大の誤差は0.07％でプロットされた点のズレは±0.04％をこえない。*

モノクロメーターつきの新しい小角カメラ（C.A. 13755）

H. Jagodzinski and K. Wohlleben ; Z. Elektrochem. 64 212-16(1960)

JohanssonとCauchoisのモノクロメーターが用いられる新しい小角カメラについて記される。*

粉末の電気抵抗測定のためのプレス（C.A. 13755）

B. Kamenar, Z. Ban, and M. Dadic ; Croat. Chem. Acta 31 159(1959)

装置は手動で6000気圧まで働く。圧力計が測定し，実際の圧をピストンに伝える。最良の結果が0.5mm以下のペレットについて得られる。測定の相対誤差はGe，Siについて20％である。

flow curvesを直接に記録するためのCone－Plate粘度計（C.A. 13758）

Walter H. Bauer 他3名；Rev. Sci. Instr. 30 167-9(1959)

cone－plate粘度計の遮断速度加速のための自動調節装置が設計され，flow curvesがX－Yレコーダーを用いて自動的に得られる。非ニコートン体や時間依存物質について適用すると，試料の大きさの小さいこと，最小変形で荷重をかける容易さ，一様な遮断速度の得られる利点がある。

構造粘性研究のためのCovette粘度計（C.A. 13759）

J. Baarli 他1名；Rev. Sci. Instr. 29 642-5(1958)

1c.p.位の粘度をもつた非ニコートン液体に対し，0.167－250sec^{-1}の速度勾配の廻転粘度計が記される。装置は廻転円筒，共軸の内部円筒，光学系，温度計から成る。20°でH_2Oに最大の誤差は0.167sec^{-1}の速度勾配で13％，10sec^{-1}の勾配で1.2％であつた。*

1000—6500 Aのスペクトル範囲の廻折格子眞空モノクロメーター (C.A. 13760)

Th.J.M. Slnyters 他1名；Rev. Sci. Instr. 29, 597-600(1958)

可視と極紫外の間でscanされる。スリフト，格子，反射スペクトルがPaschen－Runge台にあつた。検出は液体空気で冷却された水晶窓のついたE.M.I. 光倍増管により検出される。マウントは真空($<10^{-4}$ mm)にあり，Oや水晶窓の凝縮物による極紫外光の吸収を妨害する。

液体の熱伝導を測定するための球状装置 (C.A. 13766)

V.E. Schrock 他1名；Rev. Sci. Instr. 29, 625-9(1958)

うすいフィルムの球状の正常状態伝導装置及粘性液体の熱伝導の測定に設計された。測定誤差は1.7%でこれはspacersと導線，加熱速度，試料の厚さ，温度差の影響による。*

簡単なイオン結晶の熱膨脹 (C.A. 13803)

Sachchidananda Kumar.；Proc. Nrtl. Inst. Sci. India, pt. A. 25 364-92(1959)

簡単なイオン結晶の線膨脹係数が次式でえられる。

$$\alpha=(Cp/nEo)(n+4)\sqrt{Z/2})$$

Cpは恒圧比熱，Eoは結晶エネルギー，nはBornの恒数，Z=(ZcNc +ZaNa)/2
Z, Nはイオンの電荷と数。

NaClの格子振動スペクトル (C.A. 13848)

J.R. Hardy；Phil. Mag. 4, 1278-81(1959)

分布函数の理論的計算。

純及び混合凝縮相からの弗化アルカリ及び水酸化物の蒸発の際のガス状物質の質量スペクトル及び熱力学的研究 (C.A. 13850)

R.C. Schoonmaker；Univ. Microfilms, L.C. Card No. Mic 60-885, 120。

溶融塩系のサンプリング方法(C.A. 14806)

W.B.Mc Donald 他1名;U.S.At.Energz Comm.ORNL−2688, 5pp

試料採取装置としてCu の浸漬管の先端に多孔性のCu の板を取りつけたものを用いた。操作は,採取管の中に不活性ガスを通し,溶融塩中に入れ,多孔性の板で蓋をしたまま,溶融塩から取り出し,固化してから装置の外に出すことによつて,その溶融塩系に使用している不活性ガスブランケットを汚染することなく測定ができる。

溶融 NaF 中における溶質のイオン化(C.A. 14881)

P.Mergavlt;Compt.rend. 250,703−5(1960)

溶融NaF中にCrF_3とMgOまたはZnOを加えると,$MgCr_2O_4$または$ZnCr_2O_4$が析出する。この反応を説明するのに,まず溶質がイオン化して,生じたイオンが反応して生成物が得られると考えた。

AgCl 融液におけるイオンの移動度(C.A. 14881)

F.R.Duke 他3名;Ann.N.Y.Acad.Sci.79,Art.11,1023−4(1960)

U字型のセルに溶融AgCl を入れ,細かいポーラスな耐熱ガラスまたは石英板でAg 電極と分離して測定した。Cl イオンガラス板に対しては輸率は0になつたが,石英板のときはCl イオンの輸率は650−925°で0.15−0.19±0.03と温度により増大した。Ag^+およびCl^-のイオン当量導電度は650−925°の範囲で115−129および20−30となつた。

溶融塩中における内部摩擦係数(C.A. 14881)

R.W.Laity;Ann.N.Y.Acad.Sci.79,Art.11,997−1022(1960)

LiCl,NaCl,KCl,KI,$MgCl_2$,$CaCl_2$,YCl_3,TlCl,$PbCl_2$,$ZnCl_2$,$ZnBr_2$ $AlBr_3$,$NaNO_3$,$AgNO_3$ならびにその4成分混合系について熱力学的な数値,圧力,温度の摩擦係数の影響について論じた。*

Na_2O, BaO, 4 SiO_2 溶融塩中における Na，および Ba イオンの輸率の測定 (C.A. 14881)

V. I. Malkin, V. V. Pokidyshev ; Zhur. Neorg. Khim. 4, 2645-6 (1959)

Na_2O, BaO, 4 SiO_2溶融塩中におけるNa^+およびBa^{++}の輸率を既報の方法 (C.A. 50, 3850c) で測定した。

Na^+およびBa^{++}の輸率の平均値として0.87および0.11を得た。

塩化物浴に溶解した CrF_3 および MgO のイオン化 (C.A. 14882)

P. Mergault 他1名 ; Compt. rend. 250, 1040-2 (1960)

溶融KCl, $ZnCl_2$ および LiCl-KCl浴におけるCrF_3, MgOのイオン化について検討した。CrF_3は三者の融液に溶けるが，$ZnCl_2$中に存在する不純物ZnOはCrF_3と反応してCr_2O_3，さらに$ZnCr_2O_4$になる。この融液にMgOを加えるとMgF_2, CrO，およびクロマイトを生ずる。共融浴にCrF_3およびMgOを加えると，いずれもLiFが沈液する。生成物はX線回折法(粉末)でたしかめた。

Fe_2O_3―Na_2O 系の平衡状態図 (C.A. 14903)

J. Thery 他1名 ; Compt. rend. 250, 1070-2 (1960)

Fe_2O_3-Na_2O系の平衡状態図を確立した。三つの安定な化合物が認められた。即ちα-Fe_2O_3 ; $2Na_2O \cdot 3.2Fe_2O_3$; $Na_2O \cdot Fe_2O_3$ *

酸化物2成分系の比抵抗 (C.A. 14905)

V. N. Eremenko 他1名 ; Zhur. Neorg. Khim. 4, 2544-50 (1959)

MgO-NiOおよびMgO-TiO_2系の比抵抗をブリッジ法で，またCuO-Fe_2O_3系は直接法で1000°において測定した。CuO-Fe_2O_3系に対しては，熱起電力の変化を温度，および組成について測定した。得られたデータおよび文献値によると，この方法は酸化物系の相境界を決定するのには適していなく，このような系における化合物の生成をしらべるのに適している。

NaF－AlF_3－NaCl 系について (C.A. 14906)

M.A.Kuvakin 他1名；Zhur.Neorg.Khim. 4,2577-81(1959)

NaF－NaClおよびAlF_3－NaCl溶融塩に関するデータから状態図を作成した。NaClが存在すると，フツ化物混合物のm.p.が減少する。化合物あるいは固溶体の生成は認められなかつた。

$AlCl_3$－$ZrCl_4$－NaCl 系の熱分析，表面張力についての研究 (C.A. 14907)

B.G.Korshunov 他2名；Trudy Moskov.Inst.Tonkaĭ Khim. Tekhnol.im.M.V.Lomonosova 1958,№7,127-39

$AlCl_3$－$ZrCl_4$系の溶融状態図ではm.p.116°に共晶点があり，その組成は17%$ZrCl_4$，83%$AlCl_3$。*

CaO－BaO－TiO_2 系の物理化学的性質 (C.A. 14907)

E.Freidenfelds 他1名；Uchenye Zapiski Latv.Univ. 14,201-9(1957)

酸化物から種々のチタン酸塩をつくり，その性質をしらべた。*

Hfカーバイドを含む3元系カーバイド (C.A. 14908)

E.Rudy 他4名；Monats.Chem. 91,176-87(1960):Cf.C.A. 52, 19785h.

HfC－VC－MC(M=Ti,Nb,Ta)およびHfC－UC－MCLM=Zr,Nb,Ta)系について2050°における状態図をそのX線回折から決定した。*

NaFの一次溶融(500―520°における)の原因およびその防止のための添加剤 (C.A. 14908)

M.N.Smirnov；Trudy Vsesoyuz.Nauch.Issledovatel.Alyumin-Magn.Inst. 1957,№40,151-63

CaF_2とNa_2CO_3の混合物は共晶を555±5°でつくる。これは36%のCaF_2，64%のNa_2CO_3に相当する。CaF_2(SiO_2)およびNa_2CO_3の溶融層(500－

520°)は$CaF_2-Na_2CO_3-Na_2SiO_3$系の共晶に関係している。

Na,K,Ca フツ化物3成分系の溶融状態図 (C.A. 14908)

G.A. Bukhalova 他1名; Zhur. Neog. Khim. 4, 2596-9 (1959)

Na, K, Ca // F系の溶融状態図は4つの部分からなり3成分のところと$KCaF_3$ とになる。$KCaF_3$は$KMgF_3$と連続した固溶体をつくり,perovskiteの構造を有し,したがつて$KCaF_3$の構造を$KMgF_3$と同一とした。

Li,Ba,Na,K フツ化物の3成分系の溶融状態図 (C.A. 14908)

V.T. Berezhnayu 他1名; Zhur. Neorg. Khim. 4, 2600-5 (1959)

Li, K, Ba//F, およびLi, Na, Ba//Fの溶融状態図を決定した。

Na,Cd,Tl 塩化物系の溶融状態図 (C.A. 14909)

A.K. Bostandzhiyan 他1名; Zhur. Neorg. Khim. 4, 2564-6 (1959)

Na, Cd, Tl//Cl 系の溶融状態図を決定した。

Na,K の硝酸塩および亜硝酸塩の融液の平衡 (C.A. 14909)

G.D. Sirotkin; Zhur. Neorg. Khim. 4, 2558-63 (1959)

$MNO_{3(液)} \rightleftharpoons MNO_{2(液)} + 1/2O_{2(気)}$ の平衡を550−700°Cで測定した。

Na および K の酢酸塩, チオシアン酸塩, チオ硫酸塩の3成分系の溶融状態図 (C.A. 14909)

M.S. Golubeva 他2名; Zhur. Neorg. Khim. 4, 2606-10 (1959)

Na^+//OAC^-, CNS^-, $S_2O_3^{--}$およびK^+//OAC^-, CNS^-, $S_2O_3^{--}$系に対して溶融状態で安定な分解しない塩の構造を決定した。熱に対する安定性はKCNS, NaCNSに依存し,これらの化合物の濃度が増加すると,塩混合物は不安定となり,溶融の際分解する。

Na および K の硫酸塩および臭化物系の溶融状態図 (C.A. 14909)

R.N. Nyankovskaya; Zhur. Neorg. Khim. 4, 2591-5 (1959)

K, Na // SO_4, Br 系の溶融状態図は２つの部分から成り，Na, Kの硫酸塩，臭化物において２つの共晶点を有する。

Na_2SO_4 — NaCl — NaOH — H_2O ４成分系の４５０，５００，５５０°における相平衡について (C.A. 14910)

F.E. Borovaya 他１名；Zhur. Neorg. Khim. 4, 3335–46 (1959)

Na_2SO_4 − NaCl − NaOH − H_2O 系の４５０，５００，５５０°における溶解度，飽和溶液における蒸気圧を測定した。４５０°では固相として，Na_2SO_4, NaCl および $3Na_2SO_4 \cdot 2NaOH$ の生成が認められた。５００，５５０°では，固相としては Na_2SO_4, NaCl のみが認められた。

Na // SO_4, CrO_4, MoO_4, WO_4 ４成分系の溶融について (C.A. 14910)

G.A. Bukhalova 他１名；Zhur. Neorg. Khim. 4, 2417–22 (1959)

Na_2CrO_4 −（７５％ Na_2MoO_4 + Na_2NO_4；Na_2SO_4 − Na_2CrO_4 −（５０％ Na_2MnO_4 + ５０％ Na_2WO_4）；Na_2SO_4 − Na_2CrO_4 −（７５％ Na_2WO_4 + ２５％ Na_2WO_4）；Na_2SO_4 − Na_2MoO_4 −（５０％ Na_2CrO_4 + ５０％ Na_2WO_4）

２つの新しいカルシウムフエライト相について (C.A. 14911)

S.B. Holmquist；Nature, 185, 604 (1960)

Fe_2O_3 − $CuFe_2O_4$ − Fe_2O_3（Ⅰ）および $CaFe_2O_4$ − $Ca_2Fe_2O_5$ − Fe_3O_4（Ⅱ）の種々の組成のものをつくり，SiO_2 カプセルに入れ１０００°，１−１０日加熱し，水中で焼き戻した。得られたペレットは，磁気的，顕微鏡的，X線ならびに化学分析を行なつた。Ⅰの系では $3CaO \cdot FeO \cdot 7Fe_2O_3$，Ⅱの系では $4CaO \cdot FeO \cdot 4Fe_2O_3$ の新しい３相が見いだされた。組成としては前者は１２.４CaO，５.３FeO，８２.３％ Fe_2O_3 に相当し，後者は，２４.０CaO，７.７FeO，６８.３％ Fe_2O_3 に相当した。

(1) Na // SO_4, CrO_4, MoO_4　(2) Na // SO_4, CrO_4, MoO_4　(3) Na // SO_4, MoO_4, WO_4　(4) Na // CrO_4, MoO_4, WO_4 系における固溶体 (C.A. 14911)

Z.A. Mateĭko 他１名；Zhur. Neorg. Khim. 4, 2329–34 (1959)

Na_2SO_4，Na_2CrO_4，$Na_2M_0O_4$，Na_2WO_4から生成される2成分の6種，および
および生成可能なる成分系の4種について研究した。
3成分はすべて，3成分固液体の結晶が単一結晶面を有する特長があり，2つに分類された。
Na//SO_4，CrO_4，M_0O_4，Na//SO_4，CrO_4，WO_4およびNa SO_4/M_0O_4，WO_4，Na//CrO_4，M_0O_4，WO_4。

溶融塩における照合電極および過電圧の測定（C.A. 15024）

R. Piontelli；Ann. N. Y. Acad. Sci. 79，Art. 11，1025－72（1960）

溶融塩における過電圧の測定の意義およびその結果についての総説。過電圧測定についての照合電極についてのべ，測定結果の討論をのせてある。

電気泳動による溶融塩におけるアイソトープの濃縮（C.A. 15027）

A. Lundin；Ann. N. Y. Acad. Sci. 79，Art. 11，988－96（1960）

Klemm'sの方法を採用，陰極－$LiNO_3$－$RbNO_3$－陽極からなる溶融塩セルにおいて，450°，107時間，電流密度3.5A/cm²で電解した。2つの硝酸塩の境界ははっきりしないが，すべての試料について，両主成分が存在し，同時に$NaNO_3$，KNO_3，$CsNO_3$が種々の割合で存在した。濃縮率はRb^{85}/Rb^{87}は2.62から3.21に増大した。分離率は1.1×10^{-3}，アイソトープ濃縮率，Li^7/Li^6，K^{39}/K^{41}，および濃度比，K/Rb，Cs/Rb，Na/Liを測定した。

$CdCl_2 + 2Tl \rightleftharpoons Tl_2Cl_2 + Cd$ 3成分系の反応（C.A. 15057）

A. P. Palkin 他1名；Zhur. Neog. Khim. 4，2531－5（1959）

4つの2成分系$TlCl-CdCl_2$，Cd－Tl，TlCl－Tl，$CdCl_2$－Cdおよび$CdCl_2$－Tl，TlCl－Cdについての研究から$CdCl_2+2Tl$ 3成分系について決定した。*

示差熱分析装置の組立（C.A. 54，16038i）

G. Branche 他1名；Comm. énergie at.（France），Rappt. No.1253，5pp（1959）

CEAの鉱物研究所で粘土の検証を行なう為に組立てられた示差熱分析装置の特性がのべられている。実験室，炉，熱調整，記録装置等について詳述されている。粘土性物質，瀝青頁岩等についての曲線が示してある。

溶融と結晶構造・低融点塩類についての錯塩会合理論

(C.A. 54, 16072i)

J.P.Frame 他2名；Trans.Faraday Soc. 55, Pt. 12, 2039–47 (1959)

Na－及びK－nitrites，$K_2Cr_2O_7$の固体及び液態，$Th(NO_3)_4$溶融液の電気電導度が測定されており，またこれらの溶融液の粘度も測定されている。また$NaNO_2$ KCNS，$K_2Cr_2O_7$，$KClO_3$のf. ps.附近における表面エネルギーも測定されている。*

高融点物質についての問題（C.A. 54, 16073c）

H. Nowotny；Plansee Proc. 3rd Seminar, Reutte/Tyrol 1958, 23～37

(Pub. 1959)(in German)

溶融と結晶構造：紫外吸収に対するイオン結晶の熱転移の影響（C.A. 54, 16073h）

Elizabeth Rhodes 他1名；Proc. Roy. Soc. (London) A 251, 156～71(1959)

結晶の相変化によるイオンの変化を研究するために，100μ厚さの塩を4000～2000Åで吸収スペクトルを測定し得る新しいセルが用いられた。LiIの場合，他のアルカリハライドと同様，温度の上昇と共に最高吸収波長は長波長の方へズレ，溶融とともに吸収最高強度は減少する。*

金属溶液中での電解移送（C.A. 54, 16122f）

Th. Heumann；Phys. Chem. Metallic Solns. Iutermetallic Compds.

Symposium Teddington, Middlesex, Eng. 1, 182–93(1960)

A review with 42 references.

高温における平衡（C.A. 54,16126f）

J.Chipman 他2名；Phys.Chem.Mettallic Solns. Intermetallic Compds.

Symposium Teddington,Middlesex,Eng. 1,34−59(1960)

A review with 93 references.

融点附近の相平衡図の形（C.A. 54,16152a）

Marc Génot 他1名；Compt. rend. 250,1836−8(1960)

2成分化合物の融点における解離度と，ピーク附近の相図の形との間の関係を追求している。

高温において塩と平衡にある蒸気の組成（C.A. 54,16152c）

Joseph Berkowitz 他1名；Ann.N.Y.Acad.Sci. 79,Art.11, 1073−8(1960)

$FeCl_2$，BeF_2，および等モル混合物$LiF-BeF_2$（Ⅰ）および$LiCl-FeCl_2$（Ⅱ）について，マススペクトル分析を応用して研究を進めた。この方法は，ポリマー，化合物生成，結合エネルギー等についての情報を得ると同時に，溶融塩中の成分の活量に関するdataをも与えた。相対イオン強度は，上記$FeCl_2$では$FeCl_2^+$ 77.5，$Fe_2Cl_4^+$ 1；BeF_2ではBeF_2^+ 386，$Be_2F_4^+$ <0.35，$Be_2F_3^+$ 1；（Ⅰ）ではLi^+ 61.6，Li_2F^+ 2.94，BeF_2^+ 91.7，$Be_2F_4^+$ <0.022，$Be_2F_3^+$ 1，$LiBeF_2^+$ 20.9；（Ⅱ）ではLi^+ 104.3，Li_2Cl^+ 6.0，$FeCl_2^+$ 181.8，$Fe_2Cl_4^+$ 1，$FeLiCl_2^+$ 14.1，活量は（Ⅰ）については，LiF 0.0246，BeF_2 0.443，（Ⅱ）についてはLiCl 0.0105，$FeCl_2$ 0.426，結合エネルギーは，（Ⅰ）は約900°Kで53Kcal/mole；（Ⅱ）は約750°Kで43Kcal/moleであつた。

Li および Na のモリブデン酸塩，タングステン酸塩の互変3成分系

V.D.Baranskii 他1名; Izvest. Irkutsk. Sel'skokhoz. Inst. 1958, №8, 116-21

LiおよびNaのモリブデン酸塩およびタングステン酸塩の互変3成分系の溶融平衡間が得られた。系の液相は，3つの結晶相即ち，Li_2MoO_4と$LiWO_4$（34.1%）の固溶体，Na_2MoO_4とNa_2WO_4（48%）の固溶体および多分$Na_2WO_4 \cdot 2Li_2WO_4$の組成と考えられる化合物の相によつて形成されていた。

From Referat. Zhur., Khim. 1959, Abstr. №37841

$Li_2CO_3-K_2SO_4-Na_2CO_3$ および $K_2SO_4-Li_2CO_3-Na_2SO_4$ における5イオン種の3成分系 (C.A. 54, 16155d)

F.L.Valkov; Izvest. Irkutsk. Sel'skokhoz. Inst. 1958, №8, 122-32

2つの三成分系は，互変系Li, Na, K // SO_4, CO_3の安定な交接面を示す。$Li_2CO_3-K_2SO_4-Na_2CO_3$系の液相は，4つの結晶相即ち$K_2SO_4$ 57.26%，Na_2CO_3 22.06%，$LiCO_3$ 20.36%および$Li_2CO_3 \cdot Na_2CO_3$（0.32%）（ternary pt. 426°）からなる。$K_2SO_4-Li_2CO_3-Na_2SO_4$系の液相は，2結晶相即ち$Na_2SO_4$と$K_2SO_4$（78.68%）の固溶体と，$Li_2CO_3$（21.32%）の相とからなる。

From Referat. Zhur., Khim. 1959, Abstr. №37840

正確な温度標準としての高純度金属の凝固点VI，純度99.999%以上の鉛の5試料についての熱分析 (C.A. 54, 16156c)

E.H.Mclaren 他1名; Can. J. Phys. 38, 577-87 (1960); cf. C.A. 54, 7316d

高純度Pbの5つの試料供給者分析結果：不純物 <0.7～<4.0 p.p.m.; zone-refined metalを含む）のb.p.およびm.pが研究された。*

LiおよびNaのaluminates, ferrites, およびLi—titanateの高温における熱含量およびエントロピー (C.A. 54, 16157a)

A. U. Christensen 他2名；U. S. Bur. Mines, Rept. Invest. №5565, 7pp. (1960)

298～2000°Kの熱含量のデータが表にまとめられ，また計算の出来るように方程式が与えられている。

溶融塩の吸収スペクトル (C.A. 54, 16170b)

George Harrington 他1名；Ann. N. Y. Acad. Sci. <u>79</u>, 950—70 (1960)

LiCl—KCl共融混合物(Ⅰ)および溶融KSCN(Ⅱ)中に存在するイオン種の確認に，ligand field theoryによつて固態，液態の吸収スペクトルを用いてた。Co(Ⅱ)，Ni(Ⅱ)，Cr(Ⅲ)はⅡの中では有色錯塩を形成しない。一方Cr(Ⅲ)はシアナイド錯塩を形成する。Ⅰの中では次の事実が視察された。Sc(Ⅲ)，Ti(Ⅳ)，Mn(Ⅱ)は錯イオンを形成せずV(Ⅲ)は多分trigonally distorted octahedronとして存在しCr(Ⅲ)は$CrCl_6^{---}$として存在する。Fe(Ⅲ)，Co(Ⅱ)，Ni(Ⅱ)はtetrahedronとして存在し，Cu(Ⅱ)は単にcharge—transfer bandを示す。

溶融塩の吸収スペクトル (C.A. 54, 16170d)

Norman W. Silcox 他1名；J. Phys. Chem. <u>64</u>, 303—6 (1960)

Cu(Ⅱ)，Ni(Ⅱ)，Co(Ⅱ)，Mn(Ⅱ)，Fe(Ⅲ)，U(Ⅲ)，U(Ⅳ)，UO_2^{++}の無水塩化物の$MgCl_2$—KCl—NaCl共融混合物中における吸収スペクトルが視察された。温度430°，スペクトル範囲230～400$m\mu$

単一溶融塩の化学電池の起電力 (C.A. 54, 16232i)

B. F. Markov；Raboty Khim. Rastvorov i Kompleks. Soedinenii, Akad. Nauk Ukr. S. S. R. 1959, №2, 216—30

金属及び塩類の融解熱の測定に次のような可逆電池の温度係数から求めている。可逆電池(Ⅰ)：M|MX_2|X_2　M=金属，MX_2=溶融塩，X_2=ハロゲン，Pb，Zn，Mg，Tl，Sn(Ⅱ)及びCu(Ⅰ)の溶融塩化物の生成熱を力学的に求めた。次に示す諸量は，それ

それの$-\Delta H$,Kcal ; $-\Delta Z$,Kcal ; $-\Delta S$,cal/degreeの値/moleを示したものであつて( )外の数値は温度を示している。(80.34,59.00,27.67)498°;(98.59,75.91,32.75)419.5°;(147.52,117.35,30.44)718°;(42.68,37.45,5.23)600°;(71.43,54.52,16.91)600°;(29.78,24.09,5.09)498°。Tl,Sn及びCuの熱力学諸量は上記の(I)の型の電池及びJacobi-Daniell電池($MIMX_2/M'X_2IM'$)の2つの温度に於けるe.m.f.を測定して決定した。このようにして計算して求めた生成熱は熱学的データとよく一致した。与えられた反応のentropyの値にわずかの差が認められたが，これはe.m.f.の温度係数の決定に満足すべき正確さが保証されなかつた為と思われる。

溶融塩からの電析(C.A. 54,16237b)

Shinichi Tokumoto ; U.S. 2935454,May3,1960

See Japan 8353(56),(C.A. 52,13491a)

高温におけるN_2の熱力学的，電気的性質 (C.A. 16966c)

F.Martinek ; Thermodynamic Transport Properties of Gases,Liquids.Solids,Papers Symposium,Lafayette,Indiana 1959,130-56

5000-30000°K，0.2-100気圧におけるN_2の存在におけるN_2の内部エネルギーエンタルピー，エントロピー，電子密度，電気伝導度の静力学的計算。

トリウムの蒸気圧(C.A. 16971d)

A.J.Darnell 他2名 ; J.Phys.Chem. 64,341~6(1960)

真空蒸発法により1757-1956°Kにおいて測定した。Thの特殊精製法は，ThO_2の痕跡をThで作用して，ThO(g)にする。Thも又真空系中に残つているガス状Oで作用してThO(g)の形とする。後者は2×10^{-8}mm以下の残余O圧においては，無視しうる。蒸気圧の式はlog Patm=-28,780/T+5.991，この結果は298°Kにおける昇華の標準熱をうる。傾斜からと，第三法則からそれぞれ137.3と136.6 Kcal/moleの値をうる。

ThO_2(S)を含むTh(S)についてThO(g)の圧の概算から，ThOの解離の標準熱は196

Kcal/mole である。

$PbCl_2$—$ThXCl_2$—KCl および $CaCl_2$—$CdCl_2$—KCl 融液系における結晶化係数と錯塩生成の影響 (C.A. 16976a)

V.R.Klokman 他2名；Rddiokhinciya 2,175-82(1960)

種々な系における Ra の結晶化係数Dは溶媒の特性に関係すると前述した。(C.A. 53,19547c)．Ra による錯塩生成から結論をまとめた。溶融塩系(1) $PbCl_2$－KCl,(2) $CaCl_2$－KCl を比較研究に選んだ。それらの錯塩の生成を他の方法により確認した。(1)においてRa の微少組成は $ThXCl_2$ の形でThX として存在する。$PbCl_2$ の80%moleの430°Cにおける結晶化係数は1.31で，85mole%の450°では0.93である。(2)の $CaCl_2$ の結晶化係数は80mole%の685°で0.30，77.5mole%の667°では0.35，75.5mole%の650°で0.39である。両溶融塩系において，両者とも液相に巨大組成の錯塩の生成が増加し(溶液中に)微小結晶が増加する結果となる。(26文献)

510—570° の温度範囲における溶融 $PbCl_2$ 中の Pb^{210} と Cl^{36} の拡散係数 (C.A. 17000c)

Gerald Perkins 他3名；J.Phys.Chem. 64,495-7(1960)

毛細管方法により溶融 $PbCl_2$ の Pb^{210} と Cl^{36} の拡散係数($\times 10^5$ cm²/sec)は次のようになる。510°で0.98，1.51；520°で0.98，1.58；530°で1.06，1.49；540°で1.07，2.06；550°で1.08，2.07；570°で－，2.13。

純溶融塩における輸率特性の現象 (C.A. 17002b)

Alfred Klemm；Z.Naturforsch. 15a,173-9(1960)

溶融塩中の輸率の現象を未知組成の運動組成によつて述べる。組成間の影響は摩擦係数，断面積の効果，電解効率によつて定められる。拡散係数，伝導度，粘度，外面の輸率，弛緩の長さなどの助けによつて特徴づけることができる。経験的に組成の少数をもつ簡単な模型に関してその係数を決定できる。輸率は流れの抵抗と隔膜中の極大電気的動力学上昇を用いて決定される。$NaNO_3$(350°)，NaCl(935°)，TlCl(500°)，$PbCl_2$(600°)の拡散，伝導度，粘度輸率の測定は模型の係数を算出するのに用いた。

溶融塩 $AgNO_3$ — $Ba(NO_3)_2$,— $Ca(NO_3)_2$, — $Mg(NO_3)_2$ 系の密度と電導度 (C.A. 17025f)

J.W.Murphy 他1名 ; Can. J. Chem. 37, 1397−1401(1959)

三元系の密度と電導度について，210〜320°，0〜20当量%において決定した。$Mg(NO_3)_2$は当量容積が大きく収縮し，電導度を減ずる。$Ba(NO_3)_2$が一番少ない。二元融液の低電導度は制限ある跳躍と，加えられるイオンの種類と温度によるエネルギー変化の障害を含む機構の言葉で説明している。

TiO_2 — NaF — 3NaF・AlF_3 系の状態図 (C.A. 17026b)

Takeshi Yamaguchi ; Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research. 53, 284−9(1959)

TiO_2−NaF 系に関する状態図をTiO_2 30%まで決定し，他2つの二元素についてもチエツクした。三元図は熱分析により決定した。三元の共晶点はTiO_2, 3NaF・AlF_3とNaFの固溶体間にあり，875°である。全組成は重量比で，TiO_2 6%，AlF_3 23%，NaF 71%である。

ガス状U，MO，Wの三酸化物の生成自由エネルギー (C.A. 17030c)

R. J. Achermann 他3名 ; J. Phys. Chem. 64, 350−5(1960)

運搬ガスとしてOを用いる発散法によりM_0O_3とU_3O_8の平衡における蒸気の密度を測定した。980°−1060°におけるM_0O_3に対して，昇華の標準自由エネルギーはcal/moleで示すと $\Delta F^{\circ}_{subl} = 87.8 \times 10^3 - 73.0T$。$U_3O_8$ の場合，運搬ガスとして0圧の変化は揮発性U酸化物の分子に対しO/U比は3に等しいことを立証する。M_0，Wの昇華のエントロピーに比較してガス状単体のUO_3はU_3O_8をOで作用させた主要生成物であると結論される。けれども蒸気は全く単体ではない。1230−1700°における生成の標準自由エネルギーはcal/moleで示す式で示される。

$$\Delta F^{\circ}_{f} = -198.500 + 19.0T$$

炭化珪素の生成の標準自由エネルギー (C.A. 17030e)

J. Smiltens ; J. Phys. Chem. 64, 368−70(1960)

次の自由エネルギー函数を提案する。

$$\Delta F^{\circ}(cal/mole) = \Delta H^{\circ}_{298.16} - 12.135 + 0.485 \times 10^{5} T^{-1} + 1.8111 T + 2.97 T \log T - 0.99 \times 10^{-3} T^{2}$$

二元混合溶融塩の熱力学的性質，濃淡電池起電力から熱力学的活性の決定 (C.A. 17116d)

I. G. Murgulescu 他1名；Acad. rep. populare Romine, Studii cercetari chim. 7, 461–73(1959)

二元系AgCl＋KCl，AgBr＋KBr，AgBr＋NaBr，AgBr＋LiBr，AgBr＋PbBrの溶融塩において，濃淡電池($M_1Xn_1+M_2Xn_2$をビーカーに入れ，内側の管にM_1Xn_2純粋を入れ，毛細管で連絡し，M_1を電極とする)の起電力を測定した。連絡管の拡散電位は実際的にない(1mv以下)ことを証明した。形作つた電池の起電力から差引いた値と，濃淡電池の起電力から得た活性や活性係数とよく一致する。それ故に模型は簡単に作られる。二元系溶融塩の熱力学的函数の実測に応用することはより優位である。拡散電位はないから$N_2 t_1 - N_1 t_2 \simeq 0$ ($N_1 N_2$はそれぞれの塩のモル分率，$t_1 t_2$は陽イオンの輸率)実験は仮定を確証する。陽イオンは特殊な電流運搬者である。

$t_1 + t_2 \simeq 1$，$t_1 \simeq N_1$，$t_2 \simeq N_2$即ち2個の陽イオンの輸率は近似的にモル分率に等しい。(20の参考文献)

正規液体と溶融塩の部分函数(C.A. 12733)

G. E. Blomgren；Ann. N. Y. Acad. Sci. 79, Art. 11, 781–9(1960)

液体の部分函数を液体Ar，CH_4，及びN_2の粘性に関する絶対速度理論式に応用して，満足な結果が得られた。これは粘性の機構の妥当性を示す。溶融塩にその応用を拡張すると溶融KClのモル容積の実験値と，かなりよい一致を示した。

2. アルミニウム

クリオライト，Na_3AlF_6の溶融機構（C.A. 11624b)

G. J. Landon ; Cong. intern. chim. pure et appl. 16e Paris 1957, Mém. sect. chim. minérale 621−6

X線による研究からクリオライト立方結晶中におけるNa^+, AlF_6^{---}イオンの存在位置を示し，イオン間距離の大小に基いて，その結合強度を論じている。
これらの結果を電気伝導度の測定によつて確認し，AlF_6^{---}イオンの一部は融点以下で陽イオンにより不規則に包囲された場合に分解してAlF_4^-, F^-, Na^+イオンを生ずるものと結論している。この見解はComplexイオンの電子構造を考えることによつて支持される。すなわち融液中にAlF_4^-イオンが多量に存在し，溶融過程は，
$Na_3AlF_6 \rightarrow AlF_4^- + 3Na^+ + 2F^-$である。*

アルミナの熱還元（C.A. 11656e）

A. Schneider 他1名；Metall 14, 186〜95(1960)

Al_2O_3をCおよびCとCu，CとSi，CとNiの各混合物によつて還元する場合の熱力学的関係について述べ，Al−Si，Al−Cu，Al−Ni系の特性を考察する。
Al_2O_3のCによる一段階還元では純Alを得ることは出来ないと結論し，還元は三段階で行なわれ，最終段階でAl_4C_3の熱分解が起ると考えている。

アルミニウム電解法における進歩（C.A. 11762g）

V. P. Nikiforov ; Byull. Tsvetno Met. 1957, №8, 43〜9

ウラルアルミニウム工場における操業基準に関し，過去１１年間に次のような変化が見られた。すなわち１９４６年から１９５６年の間に電流は51,062 ampから63,408 ampに，Al収量は３３９.0㎏／dayから４４３.2㎏／dayに，電流効率は82.34％から８６.６４％に電力効率は５７.３１㎏／kw. hrから５９.９３㎏／kw. hrにそれぞれ上昇した。また平均浴電圧も4.８２７ボルトから4.８５３ボルトに増加した。

電解液中に5.47%のCaF_2を加えることにより約4%の電流効率の増加を生じ，発生する炭素量を51kg／tonから28～31kg／tonに減ずることができた。電解液のNaF：AlF_3の比を3.00から2.42に変えることによりAlの浴液中への溶解度を減じ，電流効率を上昇させることができた。*

アルミニウム浴電解液の温度測定（C.A. 11763a）

I.P.Gupalo 他1名；Trudy Vsesoyuz.Nauch－Issledovatel. Alyumin－Magn Inst. 1957，№39，318～22

Al電解液の温度調節はOPPIR－45型およびOPPIR－09型の光学高温計による温度測定によつて行なわれるが，この場合の測定誤差は±10～15°である。これは電解槽中の強磁界が温度計の読みに影響を及ぼすためであつて，電解液の温度が10°上昇すれば電流効率を2～4%低下させることになるので正確な温度測定を行なう必要がある。

Alとクリオライト融液間に起る反応に対する熱力学的計算（C.A.11763e）

R.V.Svoboda 他1名；Trudy Vsesoyuz.Nauch－Issledovatel. Alyumin－Magn. Inst. 1957，№39，307～12

Al－クリオライト融液間において起り得ると考えられる種々の反応について熱力学的計算を行なつた。自由エネルギー変化は1300°Kで次式により計算した。

$$\Delta Z_{1300}=\sum\Delta Z_{1300\,\text{生成系}}-\sum\Delta Z_{1300\,\text{反応系}}$$

得られた結果から$\Delta Z=-RT\ln k$を用いて平衡恒数を計算し，電解浴がクリオライト組成以上のNaFを含む場合には

$$2NaF+\frac{1}{3}Al \rightleftarrows \frac{1}{3}Na_3AlF_6+Na$$

なる反応がもつとも起りやすく，AlF_3を過剰に含む浴組成の場合には

$$\frac{1}{3}AlF_3+Al \rightleftarrows \frac{3}{2}AlF$$

がもつとも可能性のある反応であると結論している。*

Stalinskアルミニウム精錬所におけるAl電解条件の変更

（C.A. 11764d）

S.I.Gurkin 他1名；Byull.Tsvetnoi Met. 1957，№8，64－8

電解槽中の金属層の深さを20から32〜4cmに増加し，クリオライト化（NaF：AlF_3）を2.5〜2.6から2.3〜2.4に減じた。フラッシユの発生を0.5〜0.8/bath/dayに減じ，処理サイクル/bath/dayを2.5〜3.0倍とした。この条件変更によつて，電流密度は上昇し，全電流の増加は26.1〜34.6%となつた。またAlの収量は電解槽あたり日産2.8〜39%の増加を示した。

空気中とアルゴン雰囲気中でのクリオライト融液におけるAlの溶解 (C.A. 11909b)

Jánós Ádám；Fémipari Kutató Intézet Közleményei 3,74〜82(1959)

組成の割合を種々に変化させた$NaAlF_6-Al_2O_3$混合物45Kg中におけるAl（3.5g）の溶解度を空気中および酸素を含まないアルゴン中で種々の温度に対して測定した。1030°における時間によるAlの損失量は1時後1.54，2時後3.72，3時後4.6%であり，融液中のAl_2O_3量は溶解の進行とともに増加し，その増加速度はAr中よりも空気中の方が大である。

Al含有スラグからAlの回収 (C.A. 11953c)

Aluminum Co. of America；ドイツ特許 1,015,608 Sep. 12, 1957

中性または還元性雰囲気中密閉容器内で高温スラグを攪拌しながらClを導入することによつて$AlCl_3$が得られる。

不活性気体を用いた軽金属の電弧溶接（C.A. 11957g）

Kaiser Aluminum & Chemical Corp. ；ドイツ特許 1,016,865 Oct. 3, 1957

AlおよびAl合金の溶接は炭素を含まないハライド，たとえば$MgCl_2$, $AlCl_3$, NaCl, $ZrCl_4$, $TiCl_4$, $SiCl_4$, BCl_3, BF_3を含むセレン電極を用いて行なうことができ，好結果が得られた。

不活性ガスは0.01%以上のClを含むことが必要で，0.05〜0.5%Clが望ましい。

カオリンと石灰石の焼成によるアルミナの製造（C.A. 12512b）

V.A.Mazel 他1名；Trudy Vsesoyuz. Nauch−Issledovatel.

Alyumin-Magn. Inst. 39, 214-26(1957)

カオリンと石灰石の混合物を焼成することによりアルミナを製造し，その最適条件を求めた。混合物のCa，O，Al，Siの含有量は次の化学量論的組成に相当する。――
$(2CaO \cdot SiO_2 - 5CaO(Al_2O_3)_3)$
Fe_2O_3の存在量に対応する量のCaOを加えて，フエライトをつくらせ，MgOの量はできるだけ少くする。混合物の溶融は階段的に行なうのが望ましく，焼成条件は1時間1350〜75°の範囲に保ち，20分間の冷却で1300°まで温度を下げる。その後の冷却速度は自由である。混合物は600°で炉内から取り出す。この製造条件で得られるアルミナの収率は85%であり，生成アルミナ1屯当り石灰石110Kgが消費される。

氷晶石の状態（C.A. 12735）

L.M. Foster; Ann. N. Y. Acad. Sci. 79, Art. 11, 919-29(1960)

$NaF-AlF_3$系の電気伝導度，輸率，溶体密度，溶体組織，蒸発過程に関する報文について考察された。溶体密度，氷点降下，及び蒸発過程から，NaFと$NaAlF_4$とに解離していると考えられる。電気伝導度と輸率の測定によれば，NaFが溶体中で更に会合していることが判る。1000°Cでの組成は，65.2%Na_3AlF_6，13.9%NaF，及び20.9%$NaAlF_4$（重量%）である。純粋な溶融NaFは1000°Cで31%会合している。*

高純度アルミニウムの製造法の改良（C.A. 12834）

V.M. Gus'kov; Legkie Metally, Leningrad, Sbornik, 1957, №4, 65-9

アルミニウムの電解製精に関する全ソ同盟アルミニウム・マグネシウム研究所における研究結果を要約して述べている。これらの研究を基礎としてVolkohov名称アルミニウム工場でパイロットプラントの規模で，高純度アルミニウムの製造を開始した。ここでの工程の改良と4万1千アンペアの電解槽で試験した結果をのべている。

電解アルミニウム（C.A. 12846）

"Montecatini" Societá generale per l'industria mineraria e chimica and Guiseppe De Varda; Brit. 815,076, June 17, 1959

Alは表面が垂直又は傾斜している陰極を用いる。溶融塩電解によつて作られる。その表面に溶融アルミニウムが集まる。溶融アルミニウムはC－陰極及び溶融塩浴に接している。*

電解アルミニウム（C.A. 12846）

Kaiser Aluminium & Chemical Corp; Brit. 814,031, May 27, 1959

電解Alは５～９５％のK_3AlF_6, KCl 及び（又は）KI；５～９５％のNa_3AlF_6, NaCl, NaF, Li_3AlF_6, LiCl 及び（又は）LiF；並びに最小限度５０％の氷晶石を含む溶融浴中に，Al_2O_3を溶解させて製造される。浴にはC－陽極とTi又はZrの炭化物，又は硼化物の陰極を用いる。例えば浴は７３％Na_3AlF_6，２２％K_3AlF_6，及び５％Al_2O_3からなり，電流密度は 5 Amp/cm²，伝導体はZrB_2である。

バイヤー法によるアルミナ製造における酸化ナトリウムの損失

（C.A. 13570）

Elemér Papp; Femipari Kutato Intézet Közlemenyei 3, 41～50（1959）

赤泥中に化学的に結合しているNa_2Oの量は $0.59SiO_2\% + 0.18TiO_2\% + 0.004(SiO_2\%)^2$ で，第１項は$Na_2O \cdot 2SiO_2$比に，第２項は$Na_2O \cdot 4TiO_2$比に相当し，第３項はスカポライトである。溶解液中のNa_2Oの損失は約１３－１６Kg/ton Al_2O_3で，これはボーキサイトのS及びCO_2含有物に帰因する。焙焼での燃料中のCO_2によつて，更に４－１２Kg/ton Al_2O_3のNa_2Oの損失を生じる。*

バイヤー法によるアルミナ製造における液の塩汚染の除去（C.A. 13570）

István Magyarossy 他１名；Femipari Kutato Intezet Közleményei 3, 29-40（1959）

不溶解沈澱物をまず８０°Cで５～７時沈降させて除去した後３０°に冷却し，濾過された。後の段階で，新しい液の供給は堆積した沈澱物を除去するために，周期的に中止した。この方法によれば部分的に塩を除去した液に塩が再溶解するのを避けられる。除

去した塩はV_2O_5を7～8％含み電解によつて濃縮した。

液体中の重要な構造 Ⅲ溶融塩の分配函数 (C.A. 13793)

H. Eyring 他2名；Proc Natl. Acad. Sci. 46, 333-6(1960)

1モルのアルカリハライドに対する分配函数が与えられる。それは融点での固体のポテンシヤルエネルギー，固体のEinstain温度，融点での1モルについての固体の容積，液体の分子容；ガス状二原子アルカリハライトの質量，慣性能率，基底状態振動振動数，絶対温度，気体恒数，アボガドロ数，ボルツマン恒数，プランク常数を含む。液体の容積m. p.，b. p.，融解のエントロピーが計算されNaCl，KCl，NaBr，KBrによく一致することが見出された。

Al，Ni，Cuの原子価電子の光子の吸収 (C.A. 13853)

Werner M. Neupert；Univ. Microfilms, L. C. Card №. Mic 60-880, 107

アルミニウム電解槽にアルミナを供給する新しい方法 (C.A. 15031)

I. F. Rudyakov；U. S. S. R. 126, 271(Feb. 10, 1960)

CeO_2-ZrO_2系の相成分について (C.A. 15057)

S. F. Palgnev 他2名；Zhur. Neorg. Khim. 4, 2571-6(1959)

CeO_2-ZrO_2系の構造，耐火性についてしらべた。X線の回折結果によると，1550°で，つぎの固溶体が存在することがわかつた。

CeO_2中のZrO_2は0－50モル％ZrO_2(立方晶)；ZrO_2中のCeO_2は0－10モル％CeO_2(単斜晶形)をなす。

Cryolite および $NaF-AlF_3$ 溶融体の電導度 (C.A. 54, 16121d)

W. B. Frank 他1名；J. Phys. Chem. 64, 310-3(1960)

アルミナの電解 (C.A. 54, 16233h)

Oskar Pich；Hutnické listy 12, №.11, 1056-60(1957)

NaF, AlF_3, Na_3AlF_6, MgF_2, およびCaF_2中に溶解されたAl_2O_3からAlを好収率で得る為の温度その他の諸条件についてのべている。

Al 電解精錬における電極過程 (C.A. 54,16233i)

V.A.Garmata 他1名；Sbornik Nauk.Trudov Moskov. Inst. Tsvetnykh Metal. i Zolota 1957,No.27,193-214

電極電位を電流密度(D)，温度および予備電解時間の函数として研究した。使用した溶融液は(1)$BaCl_2$ 60，AlF_3 23，NaF 17%；(2)AlF_3 48，NaF 18，CaF_2 16，BaF_2 18%，測定は陰極線オツシログラフと高抵抗ミリボルトメーターを用い，分極電流を開閉して行つた。参照電極は35%Cu，65%Al からなつていた。(1)について陰極曲線はBa^{++}の放電開始に相当するD= 0.6 amp/sq•cmでは平でありNa^+の放電に相応するD= 0.9 amp/sq•cmで折点を示す。陽極曲線はD= 0.5 amp/sq•cmで彎曲し，これはCl^-放電に起因する。(2)についての陰極曲線はD= 0.7 amp/sq•cmで彎曲(Na^+放電)し，陽極曲線はD= 0.6〜0.7 amp/sq•cmで折点(F^-放電)を示す。陰極および陽極の電流効率は730〜790°における両電解浴についてD= 0.1〜1.1 amp/sq• cmの範囲で研究された。同じ様な条件下で，電流効率は電解浴(2)の方が3〜4%高かつた。陰極金属中のCuの外観は，合金表面上のAl との反応によつて望ましい状態を示していた。

From Referat.Zhur.,Khim. 1959,Abstr.No.30666.

陽極置換を伴う溶融塩電解によるAl (C.A. 54,16238d)

Giuseppe De Varda；U.S. 2,938,843,May 31,1960

See Ital. 529,218(C.A. 53,9296)

Al 低級弗化物の眞空蒸留による高純度 Al の製造 (C.A. 54,16313e)

L.A.Firsanova；Chem. zvesti 13,723-30(1959)(German summary)

高温でAl を蒸留中Al はハライドと反応する。そしてAl の低級化合物は温度の下降とともに正常のハライドと金属Al となる。蒸留は黒鉛製の真空筒で行なわれた。AlF_3は1000°で蒸発し，溶融Al と1050°で接触する。そして700°〜800°に凝

縮させる。装置内の圧力は 0.1～0.2mm Hg，有害な不純物はMg，Zn，Caでやや害の少ない不純物はCu，Ti，MnでFeおよびSiは少し位多くあつても問題にならない。原料Alの純度は≧99.5%が要求され，これを上記の方法で精製すると純度は，99.99999%となる。

溶融氷晶石中にγ－，$\alpha-Al_2O_3$の溶融率におけるCaF_2，MgF_2の含有の影響（C.A. 17018e）

E.A. Zhemchuzhina 他1名；Nauch.Doklady Vysshei Shkoly，Met. 1959，№2，56–60

溶融氷晶石に$\alpha-Al_2O_3$より$\gamma-Al_2O_3$の方のが早く溶解する。もし氷晶石浴中にMgF_2或いはCaF_2或いは両者が存在するならAl_2O_3粒の形状の溶解率はMgF_2は特に高濃度においてCaF_2の偉大な効果を示さない。氷晶石浴は$\alpha-Al_2O_3$が$\gamma-Al_2O_3$より大きく異つた率で溶解するような組成に調節できる。

アルミニウム電解のエネルギーバランスの計算法（C.A. 17112d）

V.V.Krivoruchenko 他1名；Legkie Metally（Leningrad）Sbornik 1957，№2 9–18

エネルギーバランスの計算法と，新しい電解槽の設計に応用した。

Referat.Zhur.，Met.1959，Abstr.№10102

槽の端の皮膜を破壊せずにアルミニウム浴の処理（C.A. 17112d）

S.V.Tararin；Tsvetnye Metally 33，№1，82–4（1960）

皮膜を破らないAl cellの操作は労働力を減少し，槽の業務を改良した。皮膜を破るために機械的な装置をより効果的に使用し，槽にAl_2O_3を導入する。

アルミニウム炉の電解質の新組成（C.A. 17112e）

A.I.Belyaev；Chem.zvesti 13，699–710（1959）（in Russian；German summary）

すでに実験に使用しているAlF_3，CaF_3，MgF_2やBaF_2，BeF_2，LiF，NaCl，$BaCl_2$の添加は第1次還元温度を減少さすことが出来る。K塩は炉底を破壊するので

用いることができない。電解質の密度はAlF_3, NaCl, BeF_2, Lifにより減少し，MgF_2, CaF_2, $BaCl_2$により増加する。粘度はNaClにより減少する。電導度は，Lif, NaCl, $BaCl_2$により増大し，他の塩は減少する。溶融Alと電解質の区分線における相互界面張力は電解質中にAlの溶解が小さくなるとより大きくなる。最も効力のある塩はBeF_2 AlF_3, MgF_2である。AlF_3とMgF_2は通常の製造条件以下の値を立証する。氷晶石－Al融液においてAl損失は添加塩の陽イオンの一般的なモーメントの増加により減少する。BeF_2とMgF_2は電解質中にAl^+の生成を助けるのでAl損失を僅かに増加する。電解質の第1次還元温度の減少は熱損失を増加する。電導度の増加は電解質中の力損失を減少する。電導度，溶融Alと電解質間の相互張力の増加するこれらの塩は電流増大をひきおこす。

アルミニウム回収の電解炉底部の均一な温度分布に対する装置

(C.A. 17124c)

Vereinigte Aluminium-Werke Akt.-Ges；Ger. 1,033,910, July. 10, 1958

Al_2O_3からAlの回収の電解槽の底における均一な温度分布を得るために陰極電流レールの特殊な配置と大きさを決定した。

高純度水酸化アルミニウム(C.A. 17816e)

Aluminium-Walz-Werke Singen G.m.b.H.；Ger. 1,036,238. Aug. 14, 1958

Al alkoxy化合物を加水分解する。Alを適度に加熱されたglycol-mono-alkyl etherに溶解してAl-monoalkyl glycolate(Ⅰ)が生成し，不溶性組成を分離したのち加水分解する。前述の処置からの(Ⅰ)は活性剤として用いることができる。

塩基性アルミニウムオキシ塩化物(C.A. 17818a)

E.A. Levitskii 他5名；U.S.S.R. 126,109, Feb. 10, 1960 Addn. to U.S.S.R. 119,870(C.A. 54,3883a)

新しく製造された$Al(OH)_3$を用いることにより上述の方法を促進さす。

細かく分散した粉末は冷時においてアルミネート溶液の急速な炭酸塩化によりて得られる。

アルミニウム電解の廃ガスからの氷晶石の回収(C.A. 12846)

Bruno Schmidl ; U.S. 2,934,405 Apr. 26, 1960

Ger. 970,919(C.A. 54,7382c)参照

頁岩から Al_2O_3 回収のアルム・アミン法 (C.A. 13570)

G. Thomas 他1名 ; Can. Dept. Mines and Tech. Surveys, Mines Branch Research Rept. R45, 25pp. (1959)

アルミナ質頁岩から電解に適する程度に純粋な Al_2O_3 を回収する。K_2SO_4 母液で硫化頁岩を浸漬して，FeからAlを抽出するのは〔$K_2SO_4 \cdot Fe(SO_4)_3$〕が存在していることが必要である。*

アルカリ湿式化学法によるスラツグからアルミナの抽出(C.A. 13570)

L.P. Ni 他1名 ; Izvest. Akad. Nauk kazakh. S.S.R., Ser. Met., Obogashchen. i Ogneuporov 1959, №1, 16–20

主として Al_2O_3 34.5，SiO_2 28.92，TiO_2 10.1，及び Na_2O 14.2%からなるスラツグを試料とした。圧力が20〜40気圧で，抽出率は急に大きくなる。30気圧で75%，50気圧で90.7%。装入物中のCaO：SiO_2の比を小さくすると，Al_2O_3の抽出は著しく少なくなる。TiO_2の全量と，Na_2Oの一部分は浸出後，スライムに残る。*

3. アルカリ，アルカリ土

$MgCl_2$ の電解における電流効率の温度変化 (C.A. 11763h)

Kh. L. Strelets ; Trudy Vsesoyuz. Nauch-Issledovatel. Alyumin-Magn. Inst. 1957, №39, 488–91

$MgCl_2$の電解を行なう場合の電流効率に対する温度の影響を調べるために4成分系電解液(組成$MgCl_2$ 10, $CaCl_2$ 20, KCl 35, NaCl 35%)を用い, 試験用電解槽内で実験を行なつた。電解条件は次のとおり。温度680〜800°, 陽極電流密度0.5 amp/cm², 浴長8cm, 浴深800mm。

上記温度範囲では電流効率は次式で示される。

$\eta = 88 - 0.083, (t - 680°)$ ただしtは電解液の温度。

工業的には, 電解液の融点が金属の融点より十分低ければ670〜680°で電解を行なうことが必要である。

$MgCl_2$ 5〜6, KCl 85〜90%を含む電解浴で行なわれるようなCarnallite電解では電解温度を690〜700°の範囲としてはならない。電解浴の結晶化による作業との雑点を生ずるために。

はんだ用溶融塩(C.A. 11958e)

Deuche Gold-und Silber-Scheidenanstalt Vorm.Roessler;

ドイツ特許 1,016,535, Sept. 26, 1957

アルカリ金属塩化物に0.2〜5%Siと30〜50% $BaCl_2$を含めた混合物をはんだ用融剤として用いる。2,3の組成は次のとおり。

NaCl	49	KCl	49	Si	2%			:融点 663°
NaCl	68	KCl	29	Si	3%			:融点 700°
NaCl	38	KCl	58	Si	4%			:融点 690°
NaCl	25	KCl	25	$BaCl_2$	48	Si	2%	:融点 540°
NaCl	29	KCl	29	$BaCl_2$	39	Si	3%	:融点 550°

Quasilattice model of molten reciprocal salt system (C.A. 12734)

Milton Blander; Ann. N.Y. Acad. Sci. 79, Art. 11, 838-52 (1960)

溶融塩系A^+, B^+, C^-, D^-での格子模型に基く, 対称及び非対称近似によつて, AD成分の活量係数を理論的に計算した。KNO_3及び$NaNO_3$中の$AgNO_3$電池の起電力によつて, 活量係数を測定すると, KNO_3溶媒の方が低い値が出た。KNO_3溶媒ではその濃度による変化は, 非対称近似で計算した結果に近かつたが, $NaNO_3$溶媒では対称近

似で計算した結果に近かつた。その相異は，K^+及びNa^+の相対的な大きさと，Ag^+Cl^-対の相互作用のエネルギーの陽イオン場の効果の相対的な相異に基づく。

溶融二元塩化物混合体の相図による熱力学的計算（C.A. 12735）

Benjamin Chu 他1名；Ann. N. Y. Acad. Sci, 79, Art. 11, 908-18 (1960)

二元系$LiCl-KCl$, $MgCl_2-KCl$, $CaCl_2-KCl$, $CaCl_2-RbCl$及び$CaCl_2-CsCl$について両成の加乗混合$\triangle F$を相図に基づいて計算した。これらの系の複塩の溶融$\triangle H$については近似値をとつた。計算の結果を$MgCl_2-KCl$での実験的測定値と比較した結果，予期された範囲内で一致した。*

溶融塩二元混合物の電気伝導度

KNO_3+NaNO_2, $Ba(NO_3)_2+KNO_3$, $MnCl_2+KCl$ 系（C.A. 12736）

I. G. Murgulescu 他1名；Acad. rep. populare Romine, Studii cercetori chem. 7, 325-33 (1959)

コールラウシユ・ブリツヂで1％内の精度で電気伝導度を測定した。$MnCl_2+KCl$系では，Mnのオキシクロライド及び酸化物の生成を妨ぐため，HClガスを通した。分子電導度は，加成性の法則より負の偏倚を示す。第1及第2混合物では小さく，イオン性相互作用によるものであり第3混合物ではイオン性相互作用と並んで化学反応が起る為，偏倚は大きくなる。この研究では，溶融塩が完全にイオンに解離していると考えた。

弗チタン酸カリー塩化カリ融液の電気伝導度（C.A. 13819）

F. M. Folomitskii 他1名；Izvest. Akad. Nauk Kazukh. S. S. S. R Ser. Met. Obogaschen. i Ogneuporou 1959, No.1, 21-33

K_2TiF_6と$NaCl$の混合物の電導度の測定が，これらがよく電導することを示した。純物質は900°で3.35 $ohm^{-1}cm^{-1}$の比伝導度をもつこれらにイオン伝導及び電子伝導を有する。*

Li及びLi－Mg合金からの軟X線発光スペクトル（C.A. 13851）

J. A. Catterall 他1名；Phil. Mag. 4, 1164-70 (1959)

結果は，この合金においては電子移転がMgからLiへ起ることを示す。LiのK発光スペクトルの高エネルギー端の形は結晶の1sイオンレベルのbroadningによつて説明される。

2－15μ域におけるピロ硫酸カリ及びNb_2O_5—$K_2S_2O_7$溶融物の赤外スペクトル（C.A. 13857）

J.E.Land；J.Albama Acad.Sci. 31 143−8(1959)

$K_2S_2O_7$及び$K_2S_2O_7$−Nb_2O_5溶融物の赤外スペクトルがKBr法により得られた。$KHSO_4$を赤熱してつくられた$K_2S_2O_7$の赤外スペクトルに，この生成物が，$KHSO_4$と$K_2S_2O_7$の混合物であることを示した。Nb_2O_5を含む溶融物は2つの新しい吸収帯を与え，その1つはNb:O群に帰せられた。

CsBr域（700—300cm^{-1}）における無機イオンの赤外スペクトル（C.A. 13858）

F.A.Miller 他3名；Spectro Chim.Acta 16，135−235(1960)

208の無機化合物についてのデータが報告されてる。スペクトル曲線は140の化合物に与えられ，20のイオンに特性振動数が与えられる。*

NaClと$CaCl_3$の等分子液体混合物のラマンスペクトル（C.A. 13858）

H.Gerding 他1名；ReC. trou.Chim. 79，46(1960)

この混合物のスペクトルは$NaCl$−$AlCl_3$のそれよりもつと複雑で後者ではNa^+ $AlCl_4^+$の構造をもつ。NaCl，Ga_2Cl_6とNaGaClとは平衡していると思われる。

300°Kにおける塑性変形が5°と78°KにおけるKClの着色中心のX—線生成に及ぼす影響（C.A. 13867）

H.N.Hersh 他1名；Phys. and Chem.Solids 12，207(1960)

250−1000$m\mu$における吸収スペクトルが圧縮され，徐冷された単結晶について報告される。塑性流動は低温で生じた着色中心に明かな影響を及ぼすが，300°Kで与えるようにはF中心生成を与えない。照射によるF—中心生成理論の再検討を要する。

Hg類似イオンにより活性化されたKBr結晶の螢光中心 (C.A. 13871)

N.E.Lushchik ; Trudy Inst.Fiz.i Astron,Ahad.Nauk Eston S.S.S.R 1958,No.7,119−33

Ga^{+}, In^{+}, Tl^{+}, Ge^{2+}, Sn^{2+}, pb^{2+}により活性化されたKBrの励起，発光，吸収スペクトルが測定された。そのスペクトル特性がactivatorの自由イオンのそれと比較された。Ge^{2+}, Sn^{2+}, P^{2+}等においては$KBr-Ga^{+}$, $KBr-In^{+}$, $KBr-Tl^{+}$よりももつと複雑な吸収スペクトルをもち，f_3/f_1はactivatorの数に余り依存しないことを示す。*

隔膜法によるアルカリ金属塩化物の電解(C.A. 15031)

VEB Farbenfabriken Wolfen ; Ger. 1,034,605(July 24, 1958)

C.Z. 1959,4275参照。

MgO 単結晶 (C.A. 54,16084g)

D.S.Thompson 他1名 ; J.Appl.Phys. 31,433−4(1960)

温度によるMgOの塑性変化がのべられている。

アルカリ土類の 26 − pyridinedicarboxylic acid 錯塩とその陰イオン交換性 (C.A. 54,16250b)

Dean O.Skovlin ; Univ,Microfilms(Ann Arbor,Mich)L.C. Card No.Mic.60−1577,124pp ; Dissertation Abstr. 20,4270 (1960)

マグネシヤおよび炭酸塩物質の混合物からMgの回収 (C.A. 54, 16358c)

Otto Kippe ; Ger. 1,031,527,June 4,1958(Cl. 40a)

合成$Mg(OH)_2$または$MgCO_3$から金属Mgを得るために，炭素を含有する還元剤をこれらの沈澱の前または沈澱中に加える。

(From C.Z. 1959,4960)

ゾーン精製におけるアルカリハロゲン化物のイオン伝導(C.A. 16957e)

Hellmut Gründig ; Z. Physik 158,577–94(1960)

KCl ,KBrの単結晶は石英,黒鉛ルツボ中で,ゾーン精製法により純化される。純化される物質に附随するイオン伝導はKBr,KClに対し,最初の値のそれぞれ1/200,1/1000に低下する。2価のイオンの残留は10^{-8}〜10^{-9}のオーダとなる。附随物の伝導に関連性の詳細な温度は低温における陽イオンの空隙で2価イオンに関係することが判る。これら複合物の結合エネルギーは不純物がCa^{++}イオンとして,KClで0.52±0.04 ev,KBrでは0.56±0.04 evである。非常に純粋な物質における附随物の伝導に関する温度から空隙移動に対する活性化エネルギーは,KClに対し0.77±0.02 ev,KBrに対して,0.65±0.02 evである。

D.I Mendeleevの周期表のII族の金属化合物の電導度と格子エネルギー (C.A. 16957h)

A.A.Vorof'ev 他1名; Soviet Phys.–Tech.Phys.3 2016–17 (1958) : Zhur.Tekh.Fiz. 28,2192–3(1958)

Mg,Ca,Sr,Baの酸化物,弗化物,塩化物の多分子結晶の試料は,つきかため一定の比率で,それぞれのm.P.において(酸化物では0.46,ハロゲン化物では0.65)空中で焼結して作られた。BaOは過酸化物の生成を防ぐため,真空中で焼結する。250〜900°におけるこれらの試料の温度と電導度の関係を測定した。その条件は10^{-5}mmHgの減圧下,弱い磁場で一定電流により熱分散でつくつたPb電極を用いて行なつた。格子エネルギーの増加により高温電導度は減少したが,却つて活性化エネルギーは増加した。金属の原子容の増加,陽イオンの重合,化合物のm.p.の低下によりMgハロゲン化物の殆んどのものは,高温比電導度は増加する。解離エネルギーと電位は等圧である。低温における活性化エネルギーは,高温より低い。その原因ははつきりしないが多分不純物が大きな要素をしめているのであろう。

分別蒸留と通常の凝縮によるハロゲン化アルカリ結晶の純化 (C.A. 16975b)

Hiroshi Kanzaki 他1名; J.Phys.Soc.Japan 15,529–36(1960)

蒸溜と冷凍によりKCl結晶から多価陽イオンの不純物を除去の効力について,低温

のイオン伝導度の実験により決定している。分別蒸溜は 10^{-6} mmHgの石英中で行なう。中間の部分は，石英管中に密閉し2mm／hrに垂直の温度勾配にそつて固化する。相互の温度に対するd.c.電導度の半対数図は低温イオン伝導性に効果のある陽イオンの不純物は分散係数が1より小さいことにより分離されることを明らかに示す。原物質から直接製造されたKCl結晶に対しては 5.1×10^{16} から，蒸溜によつて製造された最純のKClの結晶に対しては 2.2×10^{15} がこれら不純物の濃度（1cc当り）範囲である。

LiF－LiH 系（C.A. 17025g）

Charles E.Messer 他1名；J. Phys. Chem. 64,503−5(1960)

全組成において固溶体で，Lif 13.0mole％において最少で，682.0°である。純粋のLiHのm. p.より4.5°低い。X－線解析によると295°－321°に共融点の可能性の点である。

LiCl－KCl 共晶中の $MgCl_2$ による Li－Bi 系の平衡（C.A. 17026c）

M.E.Darlington；J.Appl.Chem.(London) 10,203−7(1960)

Li，K，MgがBi中に溶解している系における三組成の固体反応恒数とLiCl－KClの共晶（59mol％LiCl）中に $MgCl_2$ の反応を500°において測定した。Bi中のKと塩の中の $MgCl_2$ の活性化係数を稀薄溶液に対して計算した。

Li，Na の弗化物とピロ燐酸塩の相互体系（C.A. 17026d）

V.P.Goryacheva 他2名；Zhur.Neorg.Khim. 4,2744−51(1959)

Li，Na∥F，P_2O_7 系に対して結晶の表面をVisual－Polythermal法によつて決定した。結晶が4分野を580°と582°の2つの共晶点からなる。

電解製造における Mg の損失（C.A. 17112b）

E.A.Zhemchuzhima 他1名；Nauch.Doklady Vysshei Shkoly, Met. 1959，№2，61−4

電解工程におけるMgの損失は，空気からの酸素による酸化と，MgとClの間の反応や，電解質とMgの反応に起因する。損失は陰極電位の函数でもある。損失は電解質表面

におけるMgの酸化によるよりも電解を行なわなくても電解質によるMgの反応により大きく影響する。これは電解質の組成にも関係する。金属Mgは常に陰極に接触して残さねばならない。そうしないと簡単に冒される。Clによる作用が全く烈しい。ここで適当な浴槽の構造によつて大きくその作用を減ずることが出来る。

溶融ハロゲン化アルカリのX線及び中性子回折研究（C.A. 12733）

Henry A. Levy 他3名；Ann. N. Y. Acad. Sci. 79, Art. 11, 762-80 (1960)

8種のハロゲン化アルカリのX線及び中性子回折による分布函数では，2つの配位殻があることを示している。この報文と溶融した場合に密度が減少することを合わせて考えれば，これらの溶体は個々のイオン配位が極めて多様であり，Open Structureであることが判る。*

4. Be, Ti, Zr, He

塩化物融液中における$TiCl_4$の電解（C.A. 11762c）

A. I. Ivanov 他1名；Trudy Vsesoyuz. Nauch-Issledovatel. Alyumin-Magn. Inst. 1957, №40, 388-98

Li, K, Na, Mg, Ca, Baの塩化物融液中で$TiCl_4$を電解することによりチタンが得られる。好結果をあたえる電解条件は 1) 浴組成80%（KCl+NaCl）+20%$MgCl_2$温度650～750°，陰極電流密度0.3～0.5 amp/cm²，2) 浴組成30%$CaCl_2$+25%$BaCl_2$+45%NaCl，温度600～750°，陰極電流密度1.0～5.0 amp/cm²。陰極析出金属は90～100%Tiで，不純物としてSi, Al, C, Hを含む。*

電解液として適当な溶融塩の組成（C.A. 11775i）

Wm. W. Gullet；米国特許 2,920,020, Jan. 5, 1960

800～900°で溶融し，NaClと1～5%の可溶性チタン（塩化物）とからなる混合塩を400～600°の不活性雰囲気中において還流凝縮装置付容器内でNaと$TiCl_4$

を反応させることによつて製造する。可溶性チタン17～20％を含む塩を得る場合には($TiCl_4+2Na$)の割合で反応させる。得られた塩に適量の溶融NaCl を加えて，1～5％可溶性チタンを含む組成の塩を製造する。

チタンまたはチタン合金溶接用融剤（C.A. 11958b）

Imperial Chemical Industries；ドイツ特許 962,946 May 2, 1957

チタンまたはチタン合金用の溶接融剤として35～45モル％を含む KHF_2 を用いる。

電弧溶接に適した精製チタン（C.A. 11958c）

Titangesells chaft m.b.H.；ドイツ特許 1,014,330 Aug. 22 1957

粗チタン金属をクロム酸，Na_2CrO_4，$K_2Cr_2O_7$，$KMnO_4$，H_2O_2，$NaClO_3$，NaClO，$NaClO_4$，$KBrO_3$，KIO_3，$TiCl_4$，MnO_2，PbO_2，$SnCl_4$，$CuSO_4$，Cl，O_2，O_3，Br などの酸化剤の酸性溶液で処理する。たとえば $TiCl_4$ とMgとから得られたTi 70g を H_2SO_4 44g と $NaClO_3$ 292g を含む溶液1460g で処理する。このようにして得られた金属チタンはMg，$MgCl_2$ を含まずBrinell硬度は220である。処理液を変えることによつて異なつた硬度のチタンが得られる。*

KCl 及び NaCl 混合物中の $TiCl_4$ の溶解度及び $1/1$ (mole) KCl－NaCl 溶液中の $TiCl_2$ の電極電位(C.A. 12734)

S.N.Flengas；Ann.N.Y.Acad.Sci. 79，Art. 11，853-72(1960)

KCl－NaCl中の $TiCl_4$ の溶解度について，石英ばね秤りを用いて，種々の温度で研究した。$TiCl_4$ 蒸気はKClと反応して，K_2TiCl_6 を生成する。その物理的性質及び生成速度を280°～720°で研究した。また670°でKCl－NaCl中での Ti－$TiCl_2$ の標準電極電位，$TiCl_2$－$TiCl_3$，$TiCl_3$－K_2TiCl_6 の標準酸化還元電位を測定した。モル分率 10^{-4}～10^{-2} の範囲では，溶液は非理想溶液であるがヘンリーの法則に従う。*

金属チタニウムあるいは金属ジルコニウムの電解精製用装置（C.A. 12844)

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

ステンレス鋼のような伝導性のある金属で作られた電解槽にTiあるいはZrの不純なスポンジ又はスクラツプ又はそれらの合金を装入して電解槽の壁面に密着せしめ電解槽と同じ材質で作られた格子でそれを保持する。Tiの板で作られた円筒型の陰極を電解槽の中に同心円状に置き，溶融した$MgCl_2$，KClおよびNaClに$TiCl_2$を混合した電解浴を入れる。陰極上に金属Tiがある程度析出した時電流を切り，陰極を取り出して冷却室に入れる。100°以下に冷却後，炉に入れ真空中で800°に加熱し附着した電解浴を蒸発させ，Tiの塩化物をTiと$TiCl_4$とに分解せしめる。例として，18−8ステンレン鋼で作つた円筒状電解槽は数個の小部品に分けられ，これらが電槽の底部で電解浴が全ての部分にゆきわたるように組立てられている。各部分は上述の如く配置され，操業法も同様である。他の数例も記載されている。

苛性ソーダを用いて風信子鉱を溶融し酸化ジルコニウムを製造する方法（C.A. 12858)

Tan−Poh Tam 他4名（Union Ind.Research Inst.,Formosa)；Chemistry(Taipei)1959,219−32

天然産風信子鉱を，鉱石重量の1.5倍のNaOHを加えて700°で40分間溶融し，98％のZrO_2を得た。

四塩化チタンの熱分解による精製（C.A. 13569)

Antal Aradi；Fémipari Kutató Intézet Kozleményei 3,412−21(1959)

700°以上で蒸溜することによつて，$TiCl_4$のTiO_2含有量は減少し$TiCl_4$の色は最初の黄色より明かるい色になる。この黄色はV化合物及び（又は）Ti，Cl，及びO含有化合物によるものである。この方法で精製された$TiCl_4$はブリネル硬度100以下の金属チタンの製造に用いられる。

$TiCl_2$は固体Tiと$TiCl_3$溶液を生じる。

Zr 1原子につき，1原子以下のClを含む溶液から分離された沃化ヂルコン (C.A. 13927)

A.S. Solovkin ; Zhur. Neorg. Khim. 4 2642(1959)

Zr 1原子につきClの0.35〜0.92原子を含む塩化物溶液から沃化ヂルコンがつくられた。これらの条件下では$Zr_5O_8^{4+}$ではなく，$Zrn(OH)_m^{(4n-m)+}$が生成される。かかるイオンの平均電荷はZrとClの濃度により広い範囲で変化する。

陰イオン一交換樹脂を用いてZrとHgの分離 III HfO_2の濃度のresolution (C.A. 13928)

K.S. Rajan 他1名; J. Sci. & Ind. Research 18 B 460(1359)

溶融塩化物中でチタン，スラツグの塩素化 (C.A. 14027)

A.V. Serebryakova 他1名; Titan i Ego Splavy, Akad. Nauk S.S.S.R. Inst. Met. im. A.A. Baikova 1959 78–81

種々の組成のTiO_2スラツグが溶融85KClと6.3%$MgCl_2$中で，900±10°でClにより塩素化された。反応の進行は生成$TiCl_4$の量により追求され，H_2O_2 1%を含むH_2SO_4に吸収された。H_2SO_4法で78〜9%の回収率を与えるスラツグは塩素化により84〜98%の回収率を生じた。*

溶融塩浴を用いる金属Ti回収用電解槽 (C.A. 15031)

B.C. Raynes 他1名; U.S. 2,937,128(May 17, 1960)

Ti 金属の製法 (C.A. 15032)

Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken Akt-Ges ; Swiss. 335,202(Feb 14, 1959)

溶融LiCl−KClに$TiCl_4$を飽和させ，隔膜を用い，3.7 v，8 A/dm^2で電解しTiを得た。セルの底からグラファイト陽極および隔膜との距離は1.5および0.5cmとした。収量は92%。隔膜を使用しないときは収量はわずかに10%となつた。

金属 Be の存在の下における溶融塩における Be^{++} イオンの挙動 (C.A. 15051)

M.V. Smirnov 他1名; Zhur. Neorg. Khim., 4, 2536–43 (1959)

$BeCl_2$を含むアルカリ金属塩化物融液中におけるBeの反応についてしらべた。$Be^{++}_{(melt)} + Be \longrightarrow 2Be^{+}_{(melt)}$ この溶融塩の電解により(351–600°) Be陽極の電流効率を測定した。Be^{++}の還元はこの系の酸化，還元電位の変化により認められた。種々の温度における還元反応の平衡恒数を求めたが，$\log K = [2.36 - (4904/T)] \pm 0.10$にしたがうことがわかつた。$F^{-}$を加えると平衡を$Be^{++}$の方にずらす。

Zr，および Hf 塩化物とアルカリ金属塩化物との化合物の熱安定性 (C.A. 15056)

I.S. Morozov 他1名; Zhur. Meog. Khim., 4 2551–3 (1959)

M_2ECl_6 (M=Na., K, Cs) 上のECl_4 (E=Zr, Hf) の蒸気圧の変化を測定した。化合物の安定性は金属Mのイオン半径の減少，およびHf 化合物の安定性によつて減少した。一般にHf 化合物の方がZr化合物より安定性が大きい。

M_2ECl_6の熱分解に対する△F，△S，△Hの値を求めた。

塩化物融液におけるTi 化合物の塩素化 (C.A. 15859)

A.V. Serebryakova; Trudy Inst. Met., Akad. Nauk S.S.S.R., Ural Filial 1958, №2, 55–60

$MgCl_2$, $CaCl_2$などの塩化物溶融塩中でTi 酸化物にCl を導入し，$TiCl_4$をガス状に採取した。Ti スラッグには43–73%TiO_2を含み，温度850–900°で89–98%のTi の抽出ができた。$CaCl_2$の濃度を80%にすると塩素化の速度は50%に減少した。$MgCl_2$の場合にはその濃度の影響はなかつた。

遷移元素 Ti, Zr, Nb および Ta の酸化についての速度論的および構造的研究 (C.A. 54, 16144h)

Per Kofstad; Svensk Kem. Tidskrift 72, №2, 69–87 (1960)

これらの反応の複雑さは，酸化被膜の影響のみでなく，金属中の溶解酸素の影響にも

チタニウム・カーバイト（C.A. 17123e）

Deutsche Norton G.m.b.H；Ger. 1,020,610,Dec. 12,1957

Ti鉱或はTi酸化スラグと過剰のコークスの混合物をジルコニウムの場合と同じようなアーク炉中で還元状態で反応さす。例えば135Kgのルチルを用いる。その組成は94.8% TiO_2，1.15% Fe_2O_3で，ピツチコークス90Kg（遊離炭素90%）を用い3000 Amp. 50Vのアーク炉中で4時間行なう。TiC約16.3Kgを得た，その組成はTi 75.84，C 16.8，Fe 0.3%で，残渣485Kgを得た。この方法により，Cr，Nb，Zr或はVを含むTiCも又製造した。

ジルコニウム・カーバイド（C.A. 17123e）

Deutsche Norton G.m.b.H；Ger. 1,020,611 Dec. 12,1957

昇降出来る電極を備えつけた電弧炉中で還元条件のもとにて，Zr一酸化物特別のZr原鉱，或はバデライトをコークスと混合したものから珪素を含まないZrCを得た。電極の下方は反応混合物で取りまかれ，電弧は混合物により覆われる。Hfの少量は分離されない。例えばピツチコークス134.5Kg（90%遊離炭素）と ZrO_2 65〜7，SiO_2 32−4%を含むZr砂の329.5Kg，少量のFe，Ti，Alの酸化物を含むものを100V 200KW即ち2000 amp.で操業する炉の中へ投入する。5時間後ZrC 77.5Kgを得る。Zr−Hf 81.6，C 12.53，Si 4.38，Ti 0.08%，O約1.41%の組成で残渣171.5Kgを得た。

ジルコニウム原鉱からウランの抽出（C.A. 17222b）

Compagnie de produits chimiquest et electrometallugiques alais,Frages & Camarque；Fr. 1,124,721,Oct. 16, 1956

Zr原鉱中の低濃度のUは，粉末鉱石を H_2SO_4で処理し，Na_2SO_4の存在で仮焼し，最後にUを除くために Na_2CO_3液で粉末を浸漬する。250メッシュ粉末の100Kgに92% H_2SO_4の125Kg，$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$の30Kgを用いる。100°Cで1時間加熱した後160°Cに2時間加熱し，糊状とし次の操作で得られた粉末の260Kgを加えて混合する。それからローターリー炉中で330°に漸次加熱する。水を除き，H_2SO_4を回収する。処理物を粉砕し，460Kgの中から260Kgを前の操作の為にとつておく。

残りの２００Kgを$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$の４５Kgを含む５０ℓの水と混合する。これに次の操作からの１２０Kgの粉末を加え，３００～４００°に加熱する。前の操作から除いた１２０Kg粉砕し，７８０°に仮焼する。２０g/ℓのNa_2CO_3液の３５０ℓ中に投入し，不溶性酸化物から分離する。Na_2SO_4は結晶として回収する。UはNaOHにより沈澱さす。その後炭酸イオンを除くために酸性とする。0.5％U_3O_8を含む鉱石からUの回収は８０％である。

5. B，Si，Nb，Ta，V，In

溶融塩電解による硼素の製造（C.A. 11775c）

Hugh S.Cooper 他1名；米国特許 2,918,417,Dec.22,1959

特許製造法は高級硼素の収率増加と残存塩浴成分の回収，再生を目的とし，これを連続的または断続的に行なうことができる。この方法は旧式のCooper特許法に基いて行なわれるもので，Cooperの反応は次のようである。

$$2KBF_4 + 6KCl \longrightarrow 2B + 3Cl_2 + 8KF$$

窒化硼素（C.A. 12520d）

Wilbun R.Lauzau；米国特許 2,922,699,Jan.26,1960

酸素を含まないNH_4Cl中でdicyandiamideをH_3BO_3またB_2O_3で処理することによりBNを製造することができる。

dicyandiamide 1モルをNH_4Cl 2モルと混合し，N気流中で加熱溶融し，ついで硼酸２～４モルを加えて加熱する。

BNの収量は理論量の６５％である。

融液は３００°から１０００°以下の低温で得られる。

20°と293°K間のVの帯磁率（C.A. 13787）

B.G.Childs 他2名；Phil.Mag. 4 1126-30(1959)

20，77°，293°Kで，5.89，5.88，5.81×10^{-6} e.m.u/gの値が得られた。

硫酸バナヂルとその熱分解生成物の帯磁率の測定 (C.A. 13787)

Jean Roch ; Compt. rend. 249 56-8(1959)

700°位で帯磁率の変化が6-Kgaussの場で測定され，$VOSO_4 \cdot 4.5H_2O$の熱分解に対しplotされた。106°-380°で$VOSO_4$;その1水化物と3水化物の磁気能率の実験値は1.77±0.04Bohr magnetonであつた。600~650°Cの帯磁率の測定は無水$VOSO_4$がV_2O_5に分解することを示した。

2原子分子の振動転移確率：収録 (C.A. 13853)

IV BeO，BO，CH^+，Co，NO，SH，O_2，O_2^+

R.W. Nicholls 他3名；Astro phys. J. 131 399-406(1960)

近似的な振動転移確率が計算され，次の分子転移に対し表化されている。$B'\Sigma^+ \longrightarrow$ BeOの$X'\Sigma^+$；$A^2\pi i \longrightarrow B^{11}O^{16}$と$B^{16}O^{16}$の$X^2\Sigma^+$（α系）。*

$VOCl_3$のポテンシヤル　コンスタント (C.A. 13858)

P. Babu Rao 他1名；Current Sci. (India) 29, 14(1960)

$VOCl_3$の力常数，振動振動数が赤外及びラマンスペクトル電子廻折のデータから計算された。計算値と実験値は，

A_1 型	165(165), 408(408), 1035(1036) cm^{-1}
E 型	129(129), 249(251), 504(503) cm^{-1}

InSb，GaAs，Br_2Te_3とGeの光電発光と仕事函数 (C.A. 13869)

D. Haneman；Phys. and Chem. Solids 11, 205-14(1959)

光電子のエネルギー分布の研究が真空切断によりつくられた表面についてなされた。光電子イールドと加速場特性のスペクトル分布が測定された。Bi_2Te_3の光発光のエネルギー依存はダイヤモンド型の半導体のそれと著るしく変つている。

ボロン　カーバイドからBの生成 (C.A. 13961)

David R. Stern；J. Electro chem. Soc. 107 441-5(1960)

Bカーバイドから Bを造る方法が提出される。その過程は陽極transferであることが証明される。99.8%純度のBが工業製品から直接に得られた。純度は電解電圧と

Bカーバイドの純度の函数であつた。95%以上の電流効率が得られ好ましい電解条件がのべられる。

新しい硼化珪素 SiB_4 (C.A. 13924)

C.F.Cline 他1名；Nature 185 456(1960)

SiB_6とSiの溶融は斜方晶系と六方晶系の新しい相を生じた。結晶は赤褐色で2.44g/cc のdをもつている。化学及び分光分析はSiB_4である。斜方晶系のものは，a=5.52A°でα=69.1°，六方晶系のものはa=6.35とc=12.69A°である。斜方晶系の単位胞に3分子のSiB_4が存在する。

$NbCl_5$と$TaCl_5$の塩化燐との添加化合物 (C.A. 13926)

R.Gut 他1名；Helu.Chim.Acta 42 2156(1959)

$NbCl_5 \cdot POCl_3$(I)と$TaCl_5 \cdot POCl_3$(II)は$POCl_3$に金属塩化物を加えることによりつくられる過剰の$POCl_3$は蒸発により除かれ，残余物は真空蒸溜される。NbとTa化合物は黄色と無色のプリズムをつくる。$NbCl_5 \cdot POCl_3$のm.p.は，122.5−4.5°，$TaCl_5 \cdot POCl_3$のそれは133.5°である。*

NbとTaの五酸化物の還元 (C.A. 14025)

Gilbert Tourne'；Ann.Chim.(Paris) 4 949−93(1959)

Ta_2O_5とNb_2O_5のCaH_2とAl_2Caでの還元，AlとAl_2O_3のCaH_2による還元によつてAl_2Caの生成が研究された。純CaH_2は加熱されたCuの筒を通つて700−50°でMgの上を通り純粋にされたHと，800−10°，$10^{-3}-10^{-4}$mmで蒸溜されたCaから500°までの温度で直接につくられた。*

TaとNbの液体抽出による分離 (C.A. 14026)

V.D.Ponomarev 他1名；Izvest.Akad.Nauk Kozakh.S.S.R.，Ser.Met.Obogaschen i Ogneuporov 1959 №1 3−15

Tributyl Phosphate(I)が錯塩形成剤及び溶剤として用いられた。Nb−HF−H_2SO_4−I系でNbの抽出はHFとH_2SO_4濃度の増加と共になし，HF＞2N，H_2SO_4 8−10Nでは近似的に100%に達した。NH_4塩の存在は抽出を減じた。分布係数は

Nbの濃度が50g/ℓまで急にへり,以後徐々に減少した。

Colemaniteから硼酸の製造(C.A. 14595)

C.Garbato 他2名;Chim. e ind.(Milan) 42 20-6(1960)

$2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$ 85.6, SiO_2 6.46, Fe_2O_3TAl-O_3 2.14とMgO 0.18を含むColenaniteをCO_2-NH_3液で処理した。
NH_3を回収した後,濾液からH_3BO_3が結晶した。その反応は,
$2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O + 2(NH_4)HCO_3 + 4NH_3 + 2H_2O \longrightarrow 2CaCO_3 + 6(NH_4)H_2BO_3$である。*

Nbの酸化物および炭化物の生成熱(C.A. 54,16160b)

F.G.Kusenko 他1名;Izvest.Sibir.Otdel.Akad.Nauk S.S.S.R.,1960,№2,46-52

298.16°KにおけるNb化合物の生成熱(Kcal/mole)が決定された。即ちNb_2O_5,NbO_2,NbOおよびNbCのそれぞれの生成熱は,-458.6 ± 5.0,-97.7 ± 2.6および-34.8 ± 2.6,低級炭化物(NbCx)についての生成熱は$-(48.1x-15.9x^2)$および$-(63.98x-26.58x^2)$ $(x<1)$によつて示される値の間に存在する。また298.16°Kにおける$NbH_{0.761}$の生成熱は-20.2 ± 2.6Kcal/$g$atomであつた。

Nbの電解製造(C.A. 54,16237f)

Societé générale metallurgique de Hoboken S.A.;Belg. 585,273 June.3,1960

Ca,Mg,Al,Znまたはmisch metalを電解混合浴(K,Nbの弗化物+アルカリ弗化物+アルカリ塩化物)に加え,陰極でNbOを還元する。稀土類元素の添加はNbの性質を改良する。軽金属を電解混合浴(比重2.3~2.7)に加えた時に起る困難をさけるためにそれらのZnとの合金またはハライドを使用する。例えば,Al 25.5,Mg 36,Ca 60,Zn 75,またはmisch metal 105gを100gのNbOに添加する。

単結晶の成長とTaの精製(C.A. 54,16319f)

D.P.Seraphim;Trans.AIME 218,527-33(1960)

小径のワイヤーとしてTaの単結晶を製造する信頼し得る技術が発展された。これらまたは多結晶性試料を最初O気流中で,次いで真空中で適当な熱処理をすると,residual resistivityを10^{-3} microchm㎝に減少させることができる。これらの試料の純度はzone-refined Ag,Cu,Alの純度と比較された。

6. RE, Th, U

LiF－ThT_4系の固相のX－線分析(C.A. 12713)

L.A.Harrio 他2名;J.Phys.Chem.63,1974-5(1959)

Li_3ThF_7, $Li_7Th_6F_3$, $LiTh_2F_9$, 及び$LiTh_4F_{17}$をX－線分析して,Ao,Co,P及び面を決定した。

溶融塩の熱力学的研究:ハロゲン化アルカリ共晶中のU,Zr,Th及びCeのハロゲン化物(C.A. 12734)

D.Inman 他3名;Ann.N.Y.Acad.Sci.79,Art.11,803-29(1960)

溶融塩の熱力学的研究の技術について述べられている。U/UCl_3;$Zr/ZrCl_4$ $Th/ThCl_4$ 及び $Ce/CeCl_3$系について,可逆電極電位の濃度,温度,電流,密度及び時間による変化の測定が行なわれている。またUの電解ではまず,アルカリ金属が析出し,次にUが生成する。Uの一次析出が起るような条件が得られている。*

ウラニウム及びウラニウム基合金の被覆(C.A. 12844)

United Kingdom Atomic Energy Authority;Brit.829,089, Feb.24,1960

Be又はAlのハライド又は塩素酸塩を添加した粉末のBeをウラニウムに接触させて加熱すれば金属ウラニウムに金属の被覆をすることができる。例えば金属を被覆したU棒を電解して清浄にし,洗滌,乾燥して直ちに,$BeCl_2$を重量パーセントで25%

含んだBe粉末を入れた不活性雰囲気のルツボの中に封入する。次いでそのルツボをアルゴン　囲気の電気炉中に置き，徐々に加熱する。500°Cに4時間保持すればU中に可成り拡散したBeの良好な被覆ができる。更にBeは溶融ハライド浴中で電着せしめ，高温で安定性，密着性，防食性の良好な被覆に仕上げる。

ウラニウム正燐酸塩のX線回析（C.A. 13804）

A. Burdese 他1名；Ricerca sci. 29 2537–40 (1959)

$U_3(PO_4)_4$の無水化物は単斜晶系でa_0=10.78，bo=10.76，Co=9.12A，B=104.7単位胞は2分子の$U_3(PO_4)_4$を含み，これをつくる時加熱乾燥中にO_2痕跡をさけるよう注意せねばならぬ。

稀土類酸化物の揮発（C.A. 13839）

P.N.Walsh 他2名；J.Am.Cerum.Soc.43 229–33(1960)

La　$_3$，Nd_2O_3，Y_2O_3の揮発が高温でKnundsen法により研究せられた。これらはWるつぼとは反応しないが，Taるつぼと接触してガス状TaOをつくる。各稀土類酸化物はガス状mono　oxideに解離した。二三酸化物，一酸化物の比熱と解離エネルギーのデータが提出される。

Uの熱イオン的性質（C.A. 13863）

E.G.Rauh 他1名；J.Chem.Phys.31 1481–5(1959)

U金属について0.028 in，直径の線及び超真空でWの上に蒸着されたUのフイルムについて，熱イオン測定がなされた。エミッション電流の測定は表面が完全に酸化物freeではないことを示す。仕事函数Φとエミッション常数Aの測定はΦとAが沈積物の厚さと共に増すこと。遂には3.47±0.03euと114±12amp/cm²/degree²に達することを示した。*

照射されたUの溶液化促進反応剤としてのU（W）の利用

（C.A. 13879）

E.N.Jenkins 他1名；At.Energy Research Estab.R 3158 1–19(1959)

U(Ⅳ)はHSO_3NH_2の存在の下で稀硝酸に比較的安定である。安定性はHNO_3の濃度5Mまで増す。U(Ⅳ)によるPu(Ⅳ)の還元はSO_4^{2-}イオンにより促進される。空気を含むPu(Ⅲ)の酸化還元はU(Ⅳ)により促進される。Pu(Ⅳ)の 4(Ⅳ)による還元速度は強酸性では減ずる。

$NH_4F-NH_4NO_3-H_2O_2$水溶液への1－10％U－Zr合金燃料の溶解のための改良されたZirflex反応（C.A. 13879）

T.A.Gens；U.S.At.Energy Comm.ORNL-2905 24pp(1960)

U 7，Zr 91.5，Sn 1.5％の合金，100kgが5.4MのNH_4F，0.3MのNH_4NO_3の1480ℓにとかされ，その間200ℓのMH_2O_2がSnをとかすために又未溶のNH_4UF_5を$(NH_4)_3UO_2F$に酸化するために徐々に加えられる。溶液に2500ℓ 1.6MのHNO_3と1.6MAl$(NO_3)_3$を加えると，4000ℓのU 0.0075，Zr 0.25，Sn 0.003，Al 1，F 2，HNO_3 1，NH_4 1moleのfeed溶液をうる。*

電磁法による稀土元素の同位元素分離（C.A. 13887）

B.A.Alekseev 他5名；Proc.U.N.Intern Conf.Peaceful Uses At.Energy.2nd.Geneva 4 465-70(1958)

稀土類の同位元素の電解分離（C.A. 13887）

A.G.Samartseva；At.Energ.(U.S.S.R) 7 468-70(1959)

Pr^{164}，Ho^{166}と平衡しているCe^{144}が修酸液中での放射性稀土の電解分離の最適条件を見つけるためになされた。*

LiCl－KCl共融混合物中のU－U(Ⅲ)ポテンシャルの測定

（C.A. 13904）

D.M.Gruen 他1名；Ann.N.Y.Acad.Sci. 79 897-907(1960)

KCl－LiCl共融物中のU－U(Ⅳ)のポテンシャルがAg－Ag(Ⅰ)塩化物電極について測定された。電池のe.m.fは450°Cで1.294Vで$\Delta E/\Delta T = -8.1\times10^{-4}$ v/degreeをもつ，$U+3AgCl(s)=UCl_3(s)+3Ag$の反応に対し130KcalのΔHを生ずる。450°で-1.61vの$Ex_{Ag}-E^0xu$に対する実験値が見出された。

Th 金属の製造 (C.A. 13904)

A.R.Gibson 他1名；Bull. Inst.Mining Met. No.640 281−90 (1960)

トリヤと澱粉が100：36の比に混合され，閉じられた石英容器中でやかれ，ツボは850℃まで3時間加熱され，100°以下に冷却して開ける。NaCl − KCl 共融物が900°に加熱され，bonded chargeが加えられる。*

尿素とウラニル塩との化合物 (C.A. 13934)

V.P.Markov 他1名；Zhur.Neorg.Khim. 4 2255−60(1959)

$UO_2SO_4 \cdot xCO(NH_2)_2$ (x = 1,2,3；4)；$UO_2Cl_2 \cdot xCO(NH_2)_3H_2O$ (x = 2,3)：$UO_2(NO_3)_2 \cdot xCO(NH_2)_2$ (x = 2,6)；$UO_2(NO_3)_2 \cdot xCO(NH_2)_2H_2O$ (x = 4,5)　$(NH_4)_2[UO_2(C_2O_4)_2 \cdot H_2OCO(NH_2)_2]$ が合成され研究された。硫酸塩系ではdi ureaがtri やtetraよりも安定である。

Fe とVからUの分離 (C.A. 14026)

K.Singh 他1名；Proc. Indian Acad. Sci. 50A 358−62(1959)

日光を利用してFeとVからUの光分解分離がいろんなPH値で研究された。金属の硝酸塩の混合物に$NH_4F \cdot HF$を加え，容量で30%のEtOHを含むPH 20−25の液にし，日光に4～5時間さらす。Uは加水弗化物錯塩として沈澱し，10%のalcで洗い，NH_3で煮沸する。残余物を灼熱し秤量する。

真空中での蒸発によるU層の形成 (C.A. 14040)

Yu.K.Gus'kov 他2名；Pribory i Tekh.Eksperimenta 1 143 (1960)

特別な構造のヒーターがU_3O_8からU層をつくるために用いられた。1500°以上でのヒーターの寿命は50時間である。加熱電流の濃度を高め，ヒーター材料とU_3O_8の反応を最小にする。

稀土類元素とその精製法 (C.A. 14598)

O.I.Ryabchikov 他2名；K'o Hsueh Chin.Chan 1 27−33(1959)

種々の精製法が論じられる。稀土類元素を分離するために提案された方法は次の通り：成分分離後，濃厚な各成分へ分別結晶：還元性元素を分離するための電解：隣接元素の対をうるための予備的分離とSm,EuとYbを含む隣接元素対の電解分離。

陽イオン交換によるTh，Zr，Fe，Uの分離——U（IV），Th，Cdのイオン交換平衡およびU（IV）のクロマトグラム（C.A. 54,16102g）

Saif R. Samedy；Univ. Microfilms (Ann Arbor, Mich.)，L. C. Card No. Mic 59-808, 127pp; Dissertation Abstr. 20, 4256-7 (1960)

有機溶媒に対する硝酸ウラニールの溶解度（C.A. 54,16117b）

V.M. Vdovenko 他2名；Radiokhimiya 1, 637-44 (1959)

3成分系uranyl nitrate(I)$-H_2O-$bis(2-chloroethyl)ether，及びI$-H_2O-Et_2O$の25°の相互溶解度を水の低濃度範囲のところで測定した。I及びその水和物の種々の溶媒に対する溶解度が詳細に示されている。溶媒の特性及びIの溶媒和が溶解度に及ぼす影響について考察されている。実験結果が示されている。15 references.

弗化アルカリー弗化ベリリウム混合溶融塩に対する三弗化プルトニウムの溶解度（C.A. 54,16117i）

C. J. Barton；J. Phys. Chem. 64, 306-9 (1960)

550～650°におけるPuF_3の5LiF$-BeF_2$，3NaF$-BeF_2$，2NaF$-$LiF$-BeF_2$に対する溶解度が求められた。BeF_2は26～50mole%の範囲であつた。

benzoyl－acetoneとのLa－complexの抽出（C.A. 54,16118f）

J. Stary；Collection Czechoslov. Chem. Commum. 25, 86-92 (1960)

benzoyl acetoneとのLa complexの水と有機溶媒（CH_3Cl，C_6H_6，CCl_4）との間のstability consts，およびpartition coeffが求め

られた。実験結果は，理論的に期待したものとよく一致した。Ba^{140} から純 La^{140} を分離する為の急速抽出法が成功した。

硝酸ウラニールの抽出平衡についての熱力学（C.A. 54，16118g）

A.M. Rozen；At. Energy (U.S.S.R.) 2，445–58 (1957)

uranyl nitrateの抽出平衡において，イオン強度10までは，水相での会合は分配に影響を与えないものと考えられる。特徴ある現象としては，水相におけるイオンへの解離と有機相での分子としての存在である。一定濃度では，salting–out agentsは uranyl nitrateの活量係数を増加させたり，減少させたりすることが出来る。NH_4NO_3の場合には，γは実際その濃度に無関係である。本質的な因子は陽イオンの水和である。混合溶媒での抽出については，tributyl phosphateの作用が考察されている。分配曲線にとつて重要なパラメーターは分配係数と溶媒の特性である。

From C.Z. 1958，4121

Ce – $CeCl_3$ 系溶融塩の密度および電気伝導度（C.A. 54，16121g）

G.W. Mellors 他1名；J. Phys. Chem. 64，294–300 (1960)

純$CeCl_3$ の比重は850°で3.216 g/cc である。0.3 mole % Ceを加えると比重は約1.5％減少し，その後8 mole % Ce（3.287 g/cc）までは直線的に増加する。比電導度及び当量電導度は純$CeCl_3$，850°で0.9600 ohm^{-1} cm^{-1} 及び24.54 ohm^{-1} cm^2。これらの値（43及び46％）はCe金属を0.63 mole %に相当するまで添加するときは，大いに増加する。その後は7.75 mole % Ce即ち1.8900 ohm^{-1} cm^{-1} 及び48.26 ohm^{-1} cm^2まで徐々に上昇する。Ceの低濃度における大きな影響は，$Ce^0 \rightarrow Ce^+ + e^-$ の反応によるfree electronによるものであつて，これらの中のいくらかは，$Ce^{+++} + 2e^- \rightarrow Ce^+$ の反応に関与す。低Ce濃度の系におけるこれらの比較的自由な電子は大きな分子容をもち，また高い易動度をもつ。Ce濃度の上昇とともに電子の分子容及び易動度は急速に減少するので，高濃度における電導度は余り正確でない。然し，高濃度においてもやはり，電子電導性を示しているようである。

CaF_2中での Eu（Ⅲ）の還元（C.A. 54,16127f）

Hans Adler 他1名；Osterr.Akad.Wiss.Math-naturw.Kl. Sitzbar.Abt.Ⅱ 167,213-27 (1958)

$Eu^{+++} \rightarrow Eu^{++}$ の反応はCaF_2中に10^{-3}～0.1mole Eu^{+++}を混入し，950°，1時間真空で処理すると進行する。また，以前に報告した様に（C.A. 53，7778i）H気流中で熱処理することによつてもこの還元は達せられる。W-X線による$Eu^{+++} \rightarrow Eu^{++}$の還元は，"G"-centerの形成を妨げるOi onのすべてが格子から排出されると，220 rad/sec，1/2時間照射することによつて定量的に進む。trapped Eu^{++}を含有するCaF_2を作る試みが温溶液からの結晶法で行なわれたが不成功に終つた。このことは，CaF_2中のEu^{++}は照射によるものであつて，化学反応によるものでないことを暗示している。CaF_2-Eu螢光体の種々な条件の熱処理は，いろいろのX線および紫外線の線スペクトルを出す。このことは，かかる処理によつて，light-emitting-centerの配位がそれぞれ異なる為である。

YI_3の融点，蒸気圧および分解温度の決定（C.A. 54,16152b）

D.H.Dennison 他2名；U.S.At.Energy Comm. IS-57，16pp (1959)

YI_3はY粉末をNH_4Iで処理して製造し，これを900°で真空昇華して精製した。熱分析の結果，m.p.は964°で蒸気圧はeffusion methodで測定した結果，$\log P_{mm} = [(-11,760 \pm 330)/T°K] + (9.54 \pm 0.378)$であつた。また，昇華熱は53.6±1.5Kcal/mole (900°) 加熱Ta表面でYI_3を分解させたところ，1650°までは認められる様な分解は示さなかつた。同じ様な方法をZrI_4に適用したところ，1350°でZrI_4は100％分解し，以前の測定結果と一致した。

Ce，Nd，Smの高温における熱力学的諸量（C.A. 54,16158g）

F.H.Spedding 他2名；J.Phys.Chem. 64，289-94 (1960)

Ce，Nd，Smの高温エンタルピーをBunsen ice calorimeterを用いて，0～1100°で測定した。エンタルピーの値は，

Ce，$H° - H°_{273\cdot15} = 6.366t + 1.474 \times 10^{-3}t^2 + 3.954 \times 10^{-2}t^3$　0～730°

$H° - H°_{273\cdot15} = 9.047t - 318$　730～804°

$H° - H°_{273\cdot15} = 9.345t + 680$　804～1100°

$Nd, H^\circ - H^\circ_{273.15} = 6.508t + 1.239 \times 10^{-3} t^2 + 1.085 \times 10^{-6} t^3$ 0~ 862°

$H^\circ - H^\circ_{273.15} = 10.654t - 1238$ 862~1024°

$H^\circ - H^\circ_{273.15} = 11.66t - 5641$ 1024~1100°

$Sm, H^\circ - H^\circ_{273.15} = 11.804t + 4.776 \times 10^{-4} t^2 - 3.477 \times 10^3 \log[(t+273.15)/273.15]$ 0~ 917°

$H^\circ - H^\circ_{273.15} = 11.216t - 538$ 917~1072°

$H^\circ - H^\circ_{273.15} = 14.041t - 1505$ 1072~1125°

熱容量およびその他の熱力学的諸量は５０°間隔で表に収められている。転移熱および溶融熱はそれぞれCe, 700, 1238; Nd, 713, 1705; Sm, 744, 2061(cal/mole)

ethylendiaminetetraacetic acidによる放射性同位元素の分離

(C.A. 54, 16212b)

G. Duyckaerts 他1名; J. Chromatog. 3, 58–62 (1960) (in French) (English summary)

Ba－Sr－Y－La; Ca－Sr－Ba－Raのような無担体放射性同位元素をDowex－50カラムで10^{-2} M EDTAを用いて溶融して分離した。Th^{222}からRa^{228}の分離がのべられている。

Biを含有するUから核分離生成物の分離 (C.A. 54, 16214f)

R. H. Wiswall, Jr; U. S. 2,936,231, May 10, 1960. Division of U. S. 2,840,464 (C.A. 52, 16942d)

主題の事実は前の特許と同じであるが，請求権を異にする。

Puの3価への還元 (C.A. 54, 16216b)

Donald F. Mastick; U. S. 2,936,213, May 10, 1960

Pu(IV)およびPu(VI)塩は3.5N硝酸溶液中で，H_2O_2を作用させることによつてPu(III)に還元することができる。過剰のH_2O_2はPuO_2を沈澱させるが，これはHNO_3の濃度を増すか加温すると溶解する。

電解によるUの析出 (C.A. 54, 16222i)

Kinzoku Kuno ; Kinzoku 26, 871-4 (1956)

ウラニール化合物を精製後 $(NH_4)_2U_2O_7$ の沈澱を得これを乾燥後バイ焼してU_3O_8とした。これにCを混じ，900°でCl を通じた。生成UCl_4を5～40 amp. 8-10V，400±20°で電解した。電解浴はUCl_4，KCl，NaCl，LiClから成つていた。WまたはMo を陰極に用い，陽極には黒鉛を用いた。電解浴を水で処理し，電解槽の底にUを沈澱として集める。U粉末は高周波炉で真空中で溶解した。純度は99.99%

From Referat. Zhur., Khim. 1958, Abstr. №36902

U-Al合金：Al浴中におけるU塩の還元によるAl-U合金の製造

(C.A. 54, 16344i)

J. J. Huet ; ATB Met. 1, №8, 217-20 (1959) (in French)

U-Al合金は，U塩とAl混合物をcryoliteと共に空気中で加熱することによつて直接製造された。この方法によると，高圧ボンブ，真空またはU金属製造の必要がない。Al (477g) を950°で溶融し，これに65%cryolite-35%UF_4 (UF_4 199gを含む) 混合物を加える。溶融浴を1150°，15分加熱し，Cu鋳型に流し込む。58g Naまたは17～20g Liを加えると還元は良好となる。これらはAlに不溶である。またこれらはnuclear poisonであるが，小過剰の存在は溶融中に燃焼して了う。収率はAlのみの場合は80.2%，Na使用の場合は92%，Li使用の場合は99%であつた。

浸出鉱漿からUの連続抽出 (C.A. 54, 16356d)

Donald E. Weiss 他1名 ; U.S. 2,932,552, Apr. 12, 1960

See Australian 205,608 (C.A. 53, 6974b)

モナズ石の硫酸処理做液からThの修酸による分別沈殿

(C.A. 54, 16759h)

G. Carter 他2名 ; J. Appl. Chem. (London) 10, 149-55 (1960)

モナズ石の硫酸処理溶液に修酸を加えると，ThはTh oxalate phosphate complexとなつて沈澱し，選択的にThが濃縮される。このTh oxalate phosphate complexはH_2SO_4－oxalic acid混合液で処理されて精製される。

原子炉用 Ammonium Uranate (C.A. 54,16762e)

Deutsche Gold－und Silber－Scheideansalt vorm Roessler; Ger. 1,034,606, July 24,1958 (Cl. 12n)

U(VI)塩溶液<70°, pH 6－7に不活性ガスで薄めたNH_3を吹きこんで純ammonium uranateを製造する。

From. C. Z. 1958,1913

遷移金属の無水ハライド (C.A. 54,16763a)

Rostislav Didtschenko; U. S. 2,932,553, Apr. 12, 1960

遷移金属，例えばCe，Th等に無水ハライド，特に塩化物は金属ハライドとPyridine, quinoline, anilineまたはalkyl－amineのhydrohalideの複塩の加熱脱水と熱分解によつて，oxyhalideまたはhydrateの存在を認めずに製造できる。*

U－trichloride (C.A. 54,16764i)

United Kingdom Atomic Energy Authority; Brit. 829,491, Mar. 2, 1960

UCl_4を450－575°，7 atm gageでH気流中で加熱してUCl_3を製造する。UCl_4はUCl_5を250－500°でN気流中で加熱して，粉末状として得られる。耐熱ガラスまたはglass－lineされた装置が推奨される。

蓚酸ランタンでAmとEuの共沈殿 (C.A. 16975f)

V. I. Grebenshchikova 他1名; Radio－khimiya 2, 152－8 (1960)

蓚酸LaによるAm^{241}とEuの共沈澱の機構を連続的等温過飽和減少法によつて研究した。共沈澱は，固溶体の形で行なわれる。結晶化係数λは溶液（0.1－1.5 N－HNO_3）の酸度に無関係に3.8である。（式に相応するλは，$\ln[a/(a-x)] = \lambda \ln[b/(b-y)]$ ここのaとbは結晶前，(a－x)，(b－y)は結晶後のmicro, macro濃度である。）結晶化係数は蓚酸イオン濃度で減少する。これはEu(III)活性の減 少の結果と

して注目し複塩の生成による。Am(4.8)とEuのλは非常に接近していて，それぞれをLa蓚酸塩で分別結晶により分離すること不可能である。

蓚酸ランタンによるイツトリウムの共沈殿 (C.A. 16975g)

V.I.Grebenshchikova 他1名；Radio-khimiya 2,159-63 (1960)

Y(III)の結晶化係数，La蓚酸塩による共沈澱について，連続等温過飽和減少法により研究した。Yの結晶化係数λ（過飽和溶液から固相に）は恒数で，3.7±0.4であつて，HNO_3溶液0.1～1.5Nの範囲でpHに無関係である。高い$C_2O_4^{--}$濃度において，λの明瞭な減少が観察され，蓚酸錯塩の生成により，Y(III)の活性の減少の結果と推察される。Y(III)はLa蓚酸塩の共沈で結晶をつくる。

蓚酸ウランにより3価セリウムの共沈殿 (C.A. 16975i)

D.N.Bykhovskii 他1名；Radio-khimiya 2,164-74 (1960)

U-蓚酸塩と1M-HCl溶液中に過剰の蓚酸でCe(III)の共沈の研究（Ce^{144}トレーサーのβ活性から測定する）は，固相にCe(III)の分散係数λが恒数でないことが分つた。得られた混合結晶はCeが多くあつて，溶液と釣合つていない。真の係数はただ$1-3\times10^{-3}$であるべきだのにλの実測値は5である。詳細な実験データーを述べ表にしている。16文献

高純度トリウム金属の電解精錬 (C.A. 17112a)

Suketsugu Kachi 他2名；Sci.Repts.Research Insts.,Tohoku Univ.,Ser.A 11,56~65 (1959)

高純度Thを$KThF_5$あるいは，無水$ThCl_4$をNaCl-KClの共結晶浴に溶かし，粗Thを陽極に用いて製造した。

稀土類の不純物や他の物質はこの方法により除去し，原子炉用Thを得た。精製Thの微構造と諸性質を実測した。

トラバンコーのモナズ砂 VII
モナズと炭酸ソーダの固体 ― 固体反応機構(C.A. 17138b)

K.N.N.Kurup 他1名；Bull. Research Inst.Univ.Kerala,Trivandrum Ser. A. 6, №1, 1–5 (1959)

モナズ砂とNa_2CO_3の1：2の混合物を750°で2時間シンターすると砂中の燐酸含有量の95%がH_2Oで抽出できる。重量法により放出CO_2と，燐酸塩について実験した。次式のような反応が起ると結論した。

$2RPO_4 + 3Na_2CO_3 \rightarrow R_2O_3 + 3CO_2 + 2Na_3PO_4$　　R＝稀土類或はTh

$R_2O(CO_3)_2$或は$R_2O_2CO_3$のどちらかが生成した。

ウラニウムと硫酸ウラニール (C.A. 17819h)

United Kingdom Atomic Energy Authority; Brit. 829,091, Feb. 24, 1960

UF_4とアルカリ土類金属の反応によつて生成したスラグはU回収価値のあるものに処理することができる。先づ粉砕したスラグはU化合物をウラネートに変化さすために，600～1000°にて空気中で焼く。焼かれたスラグを粉砕し，濃H_2SO_4で湿らし，HFとしてFを追い出すために200－300°に加熱する。ここに得た混合物は，アルカリ土類金属の硫酸塩とウラニール，ウラニウム硫酸塩からなる。この硫酸塩の泥漿は水に溶解し，空気とH_2O_2で処理し，非常にFの低い含有のウラニール硫酸塩をうる。

7. ハ ロ ゲ ン

NaF－AlF_3系の融液の蒸気圧と分解 (C.A. 13790)

M.M. Vetyukov 他2名; Izvest Vysshikh Ucheb. Zavedenii, Tsvetnaya Met. 2 126 (1959)

NaF－AlF_3融液の蒸気圧の動力学的方法で測定された結果が記され，Oと湿気による分解についてのdataが論じられる。等温蒸気圧曲線と蒸発の潜熱の曲線から液相に$NaAlF_4$化合物の存在が仮定された。Na_3AlF_6－AlF_3塩が蒸発し，Oと湿気の影響で著るしく分解されることが分つた。*

シアン化弗素のマイクロ波スペクトル (C.A. 13862)

J. Sheridan 他4名; Nature 185 96 (1959)

シアン化弗素は21,000, 42,000, 63,000Mc/secを吸収する。廻転常数Bovは10,554.20±0.01Mc/secでN^{14}に対するカツプリング常数は−2.67±0.05Mc/sec。双極子能率は1.68±0.05Dで, ストレツチング常数Djは, 0.0053±0.0003Mc/secである。C−N距離は>1.163Aで, そう仮定するとC−F距離は1.260Aで, これは$^{+}F=C=N^{-}$が構造に相当寄与してることを意味する。*

NaCl中の結晶微細構造, 伝導度と陽イオン自己拡散 (C.A. 13803)

I.M. Hoodless 他1名; Phils Mag. 4, 1131 (1959)

低温度でNaClの単結晶に対しNa^{+}の自己拡散係数とイオン伝導が測定された。試料は測定前に液体N_2で急冷又は600°で徐冷された。2つの処理はイオン伝導を増すが, 自己拡散は比較的に変化しなかつた。結果は空間電荷と不純物効果で説明される。

CsClとCsIの高温の熱量とエントロピー (C.A. 13843)

C.E. Kaylor 他2名; J. Phys. Chem. 64, 276−8 (1960)

CsCl (s, α),

$$H_T - H_{273.15} = -3705 + 12.78T + 6.14\times10^{-4}T^2 + 4.56\times10^{4}T^{-1}$$

CsCl (l),

$$H_T - H_{273.15} = -0.69 + 13.86T + 2.14\times10^{-3}T^2$$

CsI (s)

$$H_T - H_{273.15} = -1.610 + 7.06T + 5.18\times10^{-3}T^2 - 1.93\times10^{5}T^{-1}$$

CsI (l)

$$H_T - H_{273.15} = 10,400 - 4.29T + 1.625\times10^{-2}T^2$$

アルカリ金属ハライドの融解熱 (C.A. 13843)

A.S. Dworkin 他2名; J. Phys. Chem. 64, 269−72 (1960)

LiCl	4.76	LiBr	4.22	LiI	3.50
NaCl	6.69	NaBr	6.24	NaI	5.64

KCl	6.27	KBr	6.10	KI	5.74			
RbF	6.15	RbCl	5.67	RbBr	5.57	RbI	5.27	
CsF	5.19	CsCl	4.84	CsBr	5.64	CsI	5,64	Kcal/mole

Li，塩を除けば融解のエントロピーは陰イオンが変つても一定で陽イオンの原子番号がずつと減少した。*

金属ハライドの生成熱，Nb と Ta の5塩化物 (C.A. 13845)

P.Gross 他3名；Trans.Faraday Soc 56,318-21 (1960)

金属と Cl_2 からの生成熱が決定された。$NbCl_5$ に対し－179.40Kcal/mol，$TaCl_5$ に対し－194.57であつた。標準熱に対応する値は－170.6，－205.5 Kcal/mol であつた。$TaCl_5$ 中のTa－Cl結合は103Kcalであつた。

Na 核に対する NaI(Tl)のレスポンス (C.A. 13883)

E.N.Shipley 他2名；Rev.Sci.Instr.30,604-5 (1959)

Tl 活性のNaI シンチレーターは電子やγ線やもつと重いイオン粒子の検出に用いられるが，同じ運動エネルギーをもついろんな粒子に対し，相対的なresponseやパルス，ハイトを見つけるためにNa核に対しcheckされた。photo peakの測定されたエネルギーがNaの反跳エネルギーの函数としてプロットされた。

8. 耐火物，硝子，Slag

珪酸塩融液における拡散 (C.A. 11652d)

T.B.King 他1名；Kinet.High－Temp.Processes,Conf.Dedham,Mass.1958,80-5 (1959)

$CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 系融液中におけるCa,SiおよびOの自己拡散係数を毛管流出法を用いて測定し次の値を得た。

$D_{ca}=10^{-6}$ ㎠/sec, $D_{si}=10^{-7}$ ㎠/sec, $D_o=4\times10^{-6}$ ㎠/sec。

自己拡散の活性化エネルギーは E_{ca}＝70Kcal/mole, E_{si}＝80Kcal/mole, Eo＝９０Kcal/moleである。

溶融珪酸塩の理想溶液からのはずれ (C.A. 11652e)

I. T. Syrvalin 他2名；Zhur. Neorg. Khim. 4, 877-83 (1959)

半理論式を用いて，二成分系混合物A－Bの理想溶液からのはずれを計算した。計算結果はFe，Pb，Caの溶融珪酸塩融液に対する実験データとよく一致している。

被覆電弧溶接棒 (C.A. 11957h)

Kjellberg－Esah G.m.b.H.；ドイツ特許　1,016,536, Sept. 26, 1957

鉄または鋼鉄の心線に塗装する被覆融剤の組成は次のとおり。

石灰石＋fluorite ４５，Zr砂１０，$SrCO_3$ ５，およびルチール２である。石灰石とfluoriteの割合は１～２：１，Casingの厚みは電極直径の 1.5～２倍が必要である。

溶接棒用アーク安定剤 (C.A. 11957i)

Metall gesellschaft Akt－Ges；ドイツ特許　1,028,413, Apr. 30, 1958

溶接棒の融剤塗装に際してRbまたはCs化合物で被覆する。

スラッグおよびガラス融液による耐火物の侵蝕 (C.A. 12526d)

A. R. Cooper 他1名；Kinet. High－Temp. Processes, Conf. Dedham, Mass. 1958, 85-92 (1959)

耐火物の侵蝕機構を実験的に求めるための根拠と実験操作についての総説。２７の引用文献を含む。

超高温用耐火物 (C.A. 12526i)

O. J. Whittemore；J. Can. Ceram. Soc. 28, 43-8 (1959)

耐火材料として製造された酸化物，炭化硼素，その他の炭化物，硼化物，窒化物の製品およびその性質について述べる。

中性子検出のためのガラス・シンチレーター (C.A. 13881)

L.M.Bollinger 他1名；Rev.Sei.Instr. 30，11356 (1959)

中性子検出のためのBを含むガラスシンチレーターの特性が，熱中性子とγ線照射から来るパルス高さによつて決定された。活性化されたガラスはGL－55型Na_2O 1.0，B_2O_3 3.0，Al_2O_3 1.3，Ce_2O_3 0.10とGL－127，Na_2O 1.0，B_2O_3 1.0，SiO_2 1.5，Al_2O_3 1.3，Ce_2O_3 0.10mol%であつた。1ekv以下ではその効率はBを含む液体シンチレーターに比し良好であつた。平均減衰時間は0.045，0.2，10μsecが検出された。

溶融スラツグの電解に対する不純物の影響 (C.A. 13900)

U.A.Chechulin 他1名；Trudy Ural.Politekh.Inst.，Sbornik 73，48－56 (1958)

SiO_2，Fe_2O_3，Na_2Oを含む$CaO-Al_2O_3-MgO$と$CaO-Al_2O_3-SiO_2$融液に対し，1410～1500°Cで分極の測定がなされた。Fe－SiとCu－Fe合金が陽極，陰極として用いられた。B_2O_3を含む液は電解を助けるものとして用いられた。飽和電流の存在，Pのおそい減少はSi，Na，Feの分離におけるPの濃度依存を示した。*

金属イオンと液状スラツグとの電気化学的相互作用について (C.A. 13903)

S.E.Vaisburd 他1名；Izvest.Vysshikh Ucheb.Zavedenii Tsvetnaya Met. 2，76－84 (1959)

液体スラツグから電気的により正な金属をFeによつて置換するために分解電圧の測定の利用が試みられた。実験はN雰囲気下でタテ型電気炉中におかれたptるつぼ中で1250°Cで行なわれた。FeO，Fe_2O_3，CaO，MgO，SiO_2，0.03～30イオン%のNiと種々の量のFeを含むスラツグの分解電圧が表にされた。*

非鉄金属スラツグの粘性と他の性質 (C.A. 14027)

A.Yu.Dadabaev 他1名；Trudy Inst.Met.i Obogasch Chem. Akad.Nauk Kuzakh S.S.R. 1，3－13 (1959)

SO_2 −FeO−CaO系の粘性がSiO_2 40%以上について測定された。スラッグの粘度はSiO_2量と共にました(40〜60%SiO_2では1250−1350°で15−70ポアズ)。スラッグ中のCaOの存在は必値で，その最適量は10−20%である。FeO量は50%をこえてはいけないが25%以下になつてもいけない。*

鉄いこみの際にスラッグ・ウールの製造 (C.A. 14503)

A.S. Serov ; Liteinoe proizvodstvo 1960 №1 38−9

鎔鉱炉にスラッグのノッチを準備し，それを通してスラッグが連続的に走り，圧搾空気を用いて，スラッグの60%を有用なウールにかえた。

マツトおよびスラツグ間のCoの分布 (C.A. 15153)

V.L.Kheifets 他1名 ; Sbornik 1958,216−21

マット(M)とスラッグ(S)におけるCoの分布をCo^{60}を用いてしらべた。*

Fe^{3+}−，Fe^{2+}−スラツグ中におけるCr_2O_3の溶解度の測定 (C.A. 15154)

O.A.Esin 他1名 ; Izrest.Vysshikh Ucheb.Zavedenii Chernaya Met.2,№10,9−16 (1959)

CaO 50，SiO_2 35，Al_2O_3 8およびMgO 7%を含む溶融スラッグ中におけるCr_2O_3の溶解度の30%までのFe酸化物の添加による影響を起電力測定によりしらべた。

Vを含むスラツグの液相における処理 (C.A. 15154)

N.P.Slotrinskii−Sidak 他1名 ; Stal′ 20,327−9 (1960)

9.4%V_2O_3，23.8 SiO_2，0.8 CaO，1.65 MgO，2.5 Al_2O_3，40.0 FeO，9.3 Cr_2O_3，6.2 TiO_2を含むBessemerスラッグを実験用の炉で850°で液相で処理した。*

Ni溶融塩のマツトおよびスラツグの表面の性質について (C.A. 15154)

A.B.Sheinin 他1名 ; Trudy Proekt i Nauch Issledovatel

Inst. Gosudarst. Inst. Nikel Prom. 1958, №1, 130–49

2つの混合しない液体の境界における界面張力を接触角の測定により求めた。また $FeO-SiO_2$ および $FeO-CaO-SiO_2$ 系のあるスラツグの表面張力を求めた。*

3成分silicate溶液中の陽イオンの易動度の測定 (C.A. 54, 16122f)

V. I. Markin; Hutnicke' listy 12, 985–9 (1957)

実験用に用いたsilicatesは $CaO \cdot MgO \cdot 3.25SiO_2$, $Na_2O \cdot CaO \cdot 4SiO$, $K_2O \cdot CaO \cdot 4SiO_2$ である。これらの溶融体中での輸率は Na^{24}, K^{42}, Ca^{45} を用い，電場中で測定された。陽イオンの輸率は，低電場では大きい値を示した。もし例えば K^+ および Na^+ の易動度をそれぞれ単独で，またはsilicate中で一緒に，または他の陽イオンと一緒に存在する場合について比較すると，種々の陽イオンはお互に独立に移動しているのではないことがわかる。Na^+ は K^+ の易動度に，K^+ は Ca^{++} の易動度に，Ca^{++} は Al^{+++} の易動度にそれぞれ影響され，またさらにかかる影響が，種々の3成分系silicatesについて測定することによつて認められる。

溶融塩基性スラツグの水素浸透性 (C.A. 54, 16307g)

P. V. Umrikhin 他1名; Trudy Ural. Politekh. Inst. im. S.M. Kirova 1959 №75 20–5

φ32㎜のmagnesiteルツボに入れられたFeに厚さ10㎜の合成スラツグを加え，1650°におけるHの拡散を測定した。スラツグは CaO 32.4～50.6，SiO_2 15.0～37.4，Al_2O_3 9.0～10.5，MgO 9.0～9.7，FeO 5.9～10.8，Fe_2O_3 1.0～6.1%の組成をもち，$CaO:SiO_2$ 比は 0.87～3.40の範囲のものを用いた。スラグの上部は86及び230㎜Hg圧の水蒸気を保つた。Hの最高増加量は $CaO:SiO_2$ 比2.2のときで，水蒸気圧86，及び230㎜の時における増加量はそれぞれ1.14および1.94cc/100g Feであつた。$CaO:SiO_2$ 比が2.2以上になるとスラツグの粘度が増加するため，Hの拡散は減少した。

スラツグ融体の粘度の測定法 (C.A. 54, 16308a)

Lajos Burnóczky 他1名; Kohászati Lapok 15, 222–5 (1960)

A review with 17 references

MgでFeを処理したあとのトリベスラツグの性質 (C.A. 54,16308a)

B.S.Milman 他1名; Liteinoe Proizvodstvo 1960 №5,25-8

Mgを添加する前はこれらスラツグは大抵ガラス様物質である。Mg処理をすると，これらのガラス様の相はmonticellite,gehlenite,forsterite等の結晶に移る。そして，表面張力は約50%増加する。stationary drop methodで測定した結果，Feの表面張力は1400～1600，Mg添加後のスラツグのそれは500～600dynes/cmであつた。

液態スラツグ中のCa,Fe,Ni及びSの拡散 (C.A. 54,16308b)

A.V.Vanyukov 他1名; Izvest.Vysshikh Ucheb.Zavedenii, Tsventnaya Met. 2,№5,59-68 (1959)

粘度の高い液態（silicate melts）の場合，粒状組成と周囲の組成との間に函数的な関係が存在する。SiO_2 39.99，CaO 21，FeO 19.1，Al_2O_3 9.8，MgO 10.2%からなる溶融体中のCa，Si，Fe及びNiの行動について完全な研究がなされている。

ナトリウム合金の熱力学的性質の研究における電解質としてのガラスの利用 (C.A. 12733)

M.F.dantratov 他1名; Zhur.Fiz.Khim. 33,2339-44 (1959)

起電力法による溶融ナトリウム合金の研究において，固体電解質として利用されるガラスの組成の影響について研究した。種々の試料の組成はSiO_2 68，B_2O_3 2.6～23，Al_2O_3 3～4，Na_2O 3～7，CaO 7.5～8.5，及びK_2O 3～7%である。Na硼酸ガラスは，SiO_2を含まず，B_2O_3 60，Al_2O_3 15，Na_2O 13，及びCaO 12%である。ガラス組成のSiO_2の代りにB_2O_3を用いても，電池の起電力には影響を与えなかつた。*

石灰ー石英ペーストの水熱反応 (C.A. 12859)

A.Aitken 他1名; J.Appl.Chem. (London) 10,7-15 (1960)

CaO/SiO_2の比を種々変えて，90°～200°での水熱反応を，5日間の時間に亘つて研究した。化合物は，X－線粉末法で検定した。反応は殆んどの場合完了していず，

2またはそれ以上の水加珪酸カルシウムが屢々見受けられた。今まで報告されていなかつた$5CaO \cdot 3SiO_2 \cdot 2H_2O$が165°附近で生成した。熱天秤試験によれば，合成 onotlite及びtobermoriteは天然産のものと，水含有量が異なる。

9. その他

珪素中への硼素の溶解 (C.A. 11623e)

V.A.Epel'baum 他2名；Zhur.Neory.Khim. 4,1881~4 (1959)

99Si：B－Si：6Bを含む混合物から1350°および2100～2200°アルゴン気流中でSi－B系試料を調製し，Si中へのBの溶解度およびBの添加によるSiの格子パラメーターの変化を求めた。

Bの添加により格子パラメーターは減少するが，これは固溶体の生成に帰因するものである。

金属融液による硼化物および炭化物のぬれ (C.A. 11635i)

V.N.Eremenko 他1名；zhur.Neorg.Khim. 4,2052~7 (1959)

Ti,Nb,Ta,Cr,Moその他の硼化物とNiおよびCu融液とのぬれについて調べ，Cu融液に関してはTiB_2，VB_2，NbB_2，ZrB_2，TaB_2，CrB_2の順にぬれが増加することを認めた。Ni融液の場合も同様と考えられる。硼化物に対するぬれの性質をその結合強度から説明している。また炭化物に対するデータから炭化物をぬらすのは遷移金属のみであることが示された。

グラフアイトを含んだ溶接棒被覆剤 (C.A. 11902g)

Socie'te' des soudures Castolin S.A.；ドイツ特許 1,016,100, Sept. 19,1957

被覆剤の組成は次のとおり。グラフアイト10～30，アルカリ土類炭酸塩26～60，珪素粉末（粒子の大きさ0.15～0.18㎜）5～20，$MnO_2 + pbO_2$ 2.5～25，合金脱酸剤3～30%。上記の配合に珪酸ソーダ溶液（30～32°Be'）と表面活性剤

(脱泡剤) を加えてペーストをつくり，電極に塗装する。

電弧溶接棒 (C.A. 11958a)

Mond Nickel Co.Ltd.；ドイツ特許　967,360 Nov.7,1957

電極心線はNi－Feの合金でつくられ，NiとFeの外に常用量の脱酸剤と不純とにC，Mn，Si，Cu，Ti，Mgを含む。(Ni含有量40～75%) 被覆融剤の組成はChalk 32，fluorite 29，Fe粉末15，炭素15，25%フエロチタン5，乾燥剤としてベントナイト4を含み，これを澱粉5と水12の混合物を加えて混練する。

溶　接　棒 (C.A. 11960a)

Heinz Forster；ドイツ特許1,023,300 Jan.23,1958

鋳鉄溶接用電極を鋳込みによつて製造する。鋳込みの面を機械的に除去し，NiとAgで鍍金する。融剤には10%以下のSiを含む。

電弧溶接棒 (C.A. 11960d)

M.M.Timofeev；ソ連特許　124,994 Dec.29,1959

ニツケル鋼やニツケル合金の電弧溶接用にMo 25～30，Cr 12～14，Mn 2.5～3.0，Ni 60.5～53%からなる電極を用い，これに$CaCO_3$とCaF_2からなる被覆剤を塗装する。

多孔性ポリエチレンフイルター (C.A. 12674)

Miroslaw Knizek；Chem. listy. 54, 383-5 (1960)

90°までの強酸，強アルカリ，及び弗化物溶液に用いることができるフイルターを，粉末ポリエチレンとNaClとの混合物を140－5°で30分焼結し，温水でNaClを洗滌して作成された。平面フイルターは，2枚のグリースを塗つたPetri皿にはさんで焼結し，また円錘型フイルターは，2つのじようご (柄を密封) 内で焼結した。

溶融塩燃料による30－MW.出力実験炉 (C.A. 14983)

L.G.Alexander 他7名；U.S.At.Energy Comm.ORNL－2796, 34pp. (1960)

試験炉は出力10,000K.W.この系は単一な炉心を有するもので，熱は冷却用溶融塩を通つてスチーム系に伝わり，適当なサイクルの電力となる。半自動制禦法を採用している。各種基礎データが集録されてある。

イリジウムメツキ (C.A. 15030)

J.C.Withers 他1名；U.S. 2,929,766 (Mar.22,1960)

$Na_3Ir(CN)_6$溶融塩を用いて，Mo，ステンレススチールなどの上に，電解によりIrのメツキを行なつた。Irの非常にうすいメツキ（0.5ミル）でもMoの耐食性を1000°でかなりよくした。Mo上のIrメツキの前にCr，NiおよびAuのストライクを行なつた。Irメツキは，Ir 5.33－6.66g／ℓを含む溶融塩中で600°C.で10A／ft²の電流密度で行なつた。

高温実験用のプラズマジエツト (C.A. 16936a)

Sidney Katz 他2名；Ind.Eng.Chem. 32，289–90 (1960)

高温ジエツトの性能，製造，応用について詳細に述べている。米国で造つているプラズマ，ジエツトの性質をあまねく述べている。温度$8-50\times10^3$。thermal fluxは40×10^3 cal／cm²-min，プラズマ速度はMarch′20である。非常な高温における物質の性質の測定に応用された。

化学合成におけるプラズマジエツト (C.A. 16936b)

C.S.Stokes 他1名；Ind.Eng.Chem. 32，287–8 (1960)

Mo_2N，W_2N，Mg_3N_2，TaN，TiN，ZrNのような内部熱量の高い化合物を製造するためにプラズマ，ジエツトによる可能性を実験した。600Ampの直流溶接機で，2%Thを含むW陰極と，純Wを挿入したCu陽極を0.125inで反応室にとりつけて用いた。反応室は生成物を急冷するために差し入れできるいろいろな冷めたい指を具備している。TiNとMg_3N_2はN_2中に金属を流すと容易に生成した。9.5～10.5KWのプラズマの中に活性化Nを2.5ℓ／minで注入する。TiNは10%HClに浸漬してTiを除いた。その収率は30%である。Mg_3N_2はプラズマの力率12－15KWで収率40%である。TiN，Mg_3N_2は両者とも黄金色である。$(CN)_2$は10～14KWで9.5ℓN／minでCとともに流すと生成する。変化はCを基準にして2%である。

NO_2は10〜13KWで9.5ℓN/minで操作し,Oを基準にして2%で生成する。△F=0の温度が変化の容易さを示す。Mo_3NとW_2NはMg_3N_2やTiNの条件では生成しない。後者に対して,△F=0における温度がより高いことのせいである。

真空系における急激な圧力変化による熱の影響 (C.A. 16940d)

P. Nordon 他1名; J. Polymer Sci. 43,267-9 (1960)

毛糸による水蒸気の吸収熱の測定において,容器中の変化による加熱或は冷却効果は結果に重大な影響を示し,考慮に入れるべきである。

1ℓフラスコ 42mmHgまで排気すると,13.8°の降下をする。

水平ドラム型混合機による固体の混合 (C.A. 16943c)

John B. Gayle 他1名; Ind. Eng. Chem. 52,519-20 (1960)

直径2.08-7.03in,長さ2.75-11.00inの水平回転式ドラム型混合機において,固体の混合率を後から散布する混合の場合について測定した。混合機中に14×20メッシュの大きさの着色した細粒を用いた。混合機を一定の回転をした後,試料は投入の表面下1/2inで,混合機の長さにそつて採取した。試料は肉眼で数えて解析した。弧立度Sは当然,第二次動力学により回転数の函数として相互関係にあり,普通の比率式を適用する。固体の高度の任意性を除いたSの全域にわたつて得られた相互関係は,第二次動力学による予測よりも実験的混合率はよい。混合率は混合機の直径の1.45乗に直接関係し,長さの平方に反比例する。混合率は組成の数や,混合機に別別に投入する物質の相互関係にも関連する。

鉱滓の電解により鋳鉄の精製法 (C.A. 17116f)

Masao Homma 他2名; Sci. Repts. Research Insts. Tohoku Univ., Ser. A 12, 102-7 (1960)

鋳鉄は容易に還元されない。鋼と強力な還元剤例えばアルカリや,アルカリ土類金属が安全に溶融鋳鉄の還元に必要である。鉱滓に正の電位,融液に負の電位を与え,鋳鉄の融液の表面を覆つている鉱滓は電解される。融液は還元され,1ジユラー黒鉛構造となる。電解は1250〜350°で10〜30分間行なう。弗化物,塩化物,炭酸塩,アルカリ酸化物,アルカリ土類金属などを精製法に応用した。

連続アーク溶解炉 (C.A. 17124b)

W.C.Heraeus G.m.b.H;Ger. 1,031,972,June 12,1958
Addn. Ger. 1,020,459

Group Ⅳ,Ⅴ,Ⅵの転位金属のアーク溶解に対して適当な炉である。粉末或は粒状物質の消耗電極の連続製造に加圧を用いた。成形電極は連続的に炉の中へ下方へ向つて動かす。前のものよりも低い圧力をもつ連続の密閉部屋を通つて動作している。電極の部分的な脱ガスは炉に入れる前に行なう。

灼 熱 陰 極 (C.A. 17124e)

Compagnie generale de telegraphie sans fil;Ger. 1,035,796,Aug. 7,1958

金属粉と非金属物質の粉末の混合物からなる層,特に1つが金属粉と反応しないもので,電極体に応用され,少なくとも2回焼結する。即ち,酸化雰囲気で前焼結し,還元雰囲気で最終焼結する。

アルカリ金属,アルミニウム珪酸塩からの酸化アルミニウムとアルカリ生成物 (C.A. 17816d)

M.N. Smirnov 他1名;U.S.S.R. 126,614,Mar. 1,1960

アルカリ金属,アルミニウム珪酸塩をアルカリ金属の炭酸塩,アルカリ金属水酸化物石灰を当量混合し,アルカリ:Al_2O_3,Fe_2O_3:SiO_2,CaO:SiO_2のmole比は1:1である。その混合物を1100−1200°に焼結し,その後浸漬する。アルカリ金属の炭酸塩と水酸化物を浸漬物から抽出し,新しいアルカリ金属Al珪酸塩と混合し,泥漿はセメントの製造に用いる。

溶融ハロゲン化アルカリへの$CeCl_3$の溶解に関する熱力学的性質 (C.A. 12735)

S.Senderoff 他2名;Ann.N.Y.Acad.Sci.79,Art.11,878−96 (1960)

$CeCl_3$のKCl及びNaCl溶液の熱力学的性質を,純$CeCl_3$からモル分率$N=10^{-3}$までの組成範囲で決定した。極めて稀薄な溶液及び純$CeCl_3$液では,n=3反応のNernstの方程式と一致する。その中間では,複イオン生成のため,非理想溶体となる。N=0.5では$(CeCl_4)^-$,稀薄溶液では$(CeCl_6)^{---}$が検出された。$CeCl_3-NaCl$系は最も理想溶液に近い。800°〜900°での熱力学性質の実測値は,一般に予期された値より約8%低い。

関係外国雑誌目次

C.C **Ceramicon**

セラミコン〔熔射被膜用棒〕

3φ×500㎜

Ⅰ．種　類

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

Ⅱ．特　徴〔粉末品を使用する熔射に比して〕

1 熔射技術が簡単である。

2 耐熱性、耐摩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。

3 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
(ジエットエンジン部品、黒鉛製品、耐火煉瓦等)

2 耐摩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

J. Electrochem. Soc.

Vol. 108. No. 1, January 1961

CONTENTS

EDITORIAL

TECHNICAL PAPERS

J. Electrochem. Soc.

Vol. 108. No. 2, February 1961

CONTENTS

TECHNICAL NOTES

J. Electrochem. Soc.

Vol. 108. No. 3, March 1961

. . . .

CONTENTS

EDITORIAL

TECHNICAL PAPERS

. . .

TECHNICAL NOTES

Z.ELECTROCHEM. Band 64, Nr. 7 1960

Inhalt der Nummer 7

Z.ELECTROCHEM. Band 64, Nr. 8/9 1960

Inhalt der Nummer 8/9

Z. für Metallkunde Oktober 1960

INHALT

HEFT 10

Z. für Metallkunde November 1960

INHALT

HEFT 11

Z. für Metallkunde Dezember 1960

INHALT

HEFT 12

Z. für Metallkunde Januar 1961

INHALT

HEFT 1

研　究　報　告

講　義　資　料

研　究　報　告

電解フッ素化によるアルコールとエステルからパーフルオルカルボン酸の製造

名古屋工業技術試験所　小島林平・長瀬俊治

1　まえがき

アルコールとエステルの電解フッ素化については若干の実験[1),2)]が行われているが，それらからパーフルオルカルボン酸が生成することは認められていない。ところが演者らはアルコールやエステルからもパーフルオルカルボン酸が割合に高収率で得られることをみつけたので，得た結果について述べる。そして，さらに無水フッ酸中に存在する微量の水が生成するパーフルオルカルボン酸の収率，電流効率，組成などにどのような影響を与えるかを調べた。

2　実験装置と方法

実験には既報[3)]に示すような装置を使用した。無水フッ酸は９９.４％程度の純度のもの１ℓを用い，試料を加える前に窒素ガスを通しながら予備電解し，無水フッ酸中の不純物（主として水）を除くようにした。ただし無水フッ酸中の水の影響を調べたときは，２５Ａでソウ電圧が5.5Ｖになるまで予備電解をし，その点を見掛上無水フッ酸中の水分がなくなつたものとし，試料を加え所定の電流で5.5Ｖになるまで電解した。そして一定通電量ごとに生成するパーフルオルカルボン酸の量と組成とを調べた。

電解によつて発生するフルオルカーボン，パーフルオルカルボン酸フロライド，ニフツ化酸素，水素などを含むガスは水中を通して，パーフルオルカルボン酸フロライドは酸として吸収した。かくして得た吸収液は炭酸ナトリウムで中和し，パーフルオルカルボン酸ナトリウムとして採取し，その分析は赤外線吸収スペクトルによつた。

また電解終了後無水フッ酸は蒸留により回収したが，なお電解ソウ中に無水フッ酸を主体とする約５０ｃｃの液体と若干の沈殿が残つていた。それにどのような化合物が含まれているかも調べた。

3　実験結果と考察

3.1.　アルコールの電解フッ素化

浴温は４～８℃で所定の電流を通すのにソウ電圧は大体4.7～5.5Ｖであつた。電圧の

変化の一例を図1に示した。

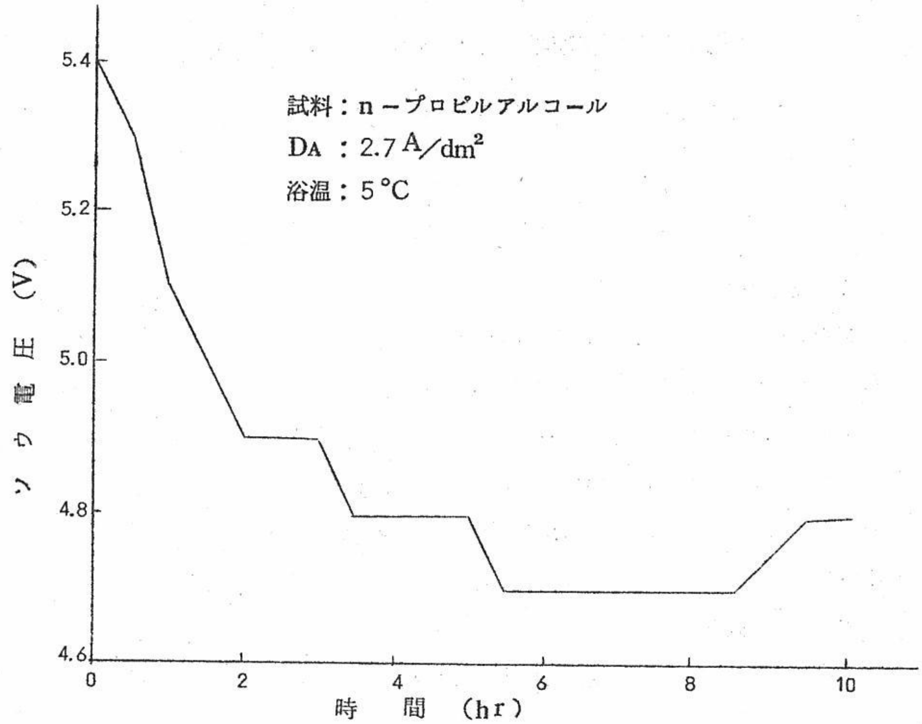


図1 ソウ電圧の変化

まずエチルアルコールを電解フツ素化した結果を表1に示した。この場合はトリフルオル酢酸が生成した。なお試料がほとんど消費されてくると図1に示した如くに電圧が高くなりはじめるので通電量はそのように電圧の上昇がはじまつてからなお1時間程度通した量とした。そのようにして通した電気量は試料中の水酸基以外の水素原子がフツ素原子で置換されるのと，とれる水素原子がフツ素と結合してフツ化水素となるのとに必要なフツ

表1. エチルアルコールのフツ素化

通電量：211 Ah

実験番号	試料採取量 (g)	D_A (A/dm^2)	CF_3COONa 収量 (g)	CF_3COONa 収率 (%)	CF_3COONa 電流効率 (%)
1	30.1	2.5	21.0	23.7	19.7
2	30.7	2.7	21.3	23.5	19.9
3	30.2	3.0	26.3	29.5	24.6
4	30.2	3.3	26.4	29.7	24.7
5	30.1	3.5	14.5	16.3	13.6

素をF^-の放電によつて生成するに要する理論電気量の1.3倍前後であつた。電流効率もそのような理論電気量をもとにして計算した。

つぎにn－プロピルアルコールとn－ブチルアルコールとを電解フツ素化した結果を表2，3に示した。これらの化合物からはそれぞれパーフルオルプロピオン酸とパーフルオル酪酸のみが生成するとして収率ならびに電流効率を計算した。

表2　n－プロピルアルコールのフツ素化
通電量：246 Ah

実験番号	試料採取量 (g)	D_A (A/dm^2)	$R_f COONa$ 収量 (g)	収率 (%)	電流効率 (%)	存在比 (wt %) CF_3COONa	C_2F_5COONa
1	29.9	2.5	6.4	6.9	5.3	7.7	92
2	29.8	2.7	13.6	14.8	11.1	7.0	93
3	30.0	3.0	15.4	16.6	12.6	7.6	92
4	29.8	3.3	21.5	23.3	17.6	7.6	93
5	29.8	3.5	20.0	21.7	16.4	9.0	91

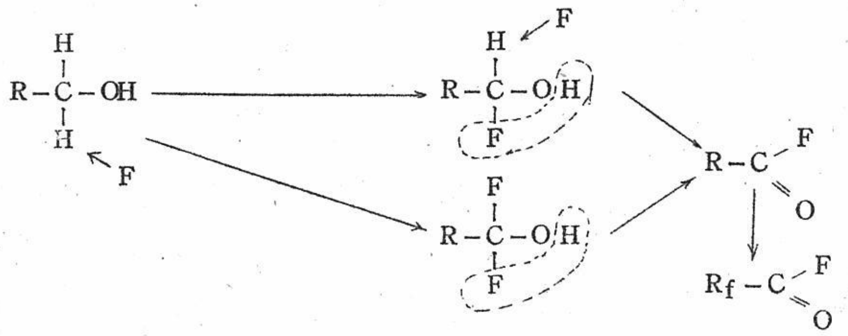
表3　n－ブチルアルコールのフツ素化
通電量：249 Ah

実験番号	試料採取量 (g)	D_A (A/dm^2)	$R_f COONa$ 収量 (g)	収率 (%)	電流効率 (%)	存在比 (wt %) CF_3COONa	C_2F_5COONa	$n\text{-}C_3F_7COONa$
1	30.0	2.5	11.9	12.4	9.8	8.5	6.4	85
2	30.1	2.7	10.9	11.4	8.9	6.1	9.8	84
3	30.1	3.0	13.3	13.9	10.9	7.2	5.2	88
4	30.0	3.3	19.5	20.4	16.0	5.5	9.0	86
5	30.0	3.5	18.6	19.7	15.2	6.0	8.0	86

さらに電解ソウ残サ中の沈殿を定性的に調べたところフツ素，銅，ニツケルが検出され，赤外線吸収スペクトルには有機化合物の吸収は認められなかつた。従つてこの沈殿はフツ化銅，フツ化ニツケルであると考えられた。また残サからの上澄液についてはアルコールは検出されず，エチルアルコールを試料とした場合は酢酸が存在し，C－F結合をもつた

化合物はなかつた。n－プロピルアルコールの場合は酢酸とプロピオン酸のほかにフツ素化された酸が存在した。n－ブチルアルコールの場合はカルボン酸とフツ素化されたカルボン酸が見出された。

アルコールは次式のようにまずα炭素に結合した水素の一つあるいは二つがフツ素で置



換され，ついで脱フツ化水素が起り，酸フツ化物となり，さらにそれがフツ素化されてパーフルオルカルボン酸フロライドとなるものと考えられる。

3.2. エステルの電解フツ素化

浴温は4～8℃で電圧はアルコールのときと同じように変化した。

まず酢酸エチル（$CH_3COOC_2H_5$）を電解フツ素化した結果を表4に示した。この場合にはトリフルオル酢酸が生成し，1モルの酢酸エチルから2モルのトリフルオル酢酸が得

表4　酢酸エチルのフツ素化

試料採取量：34.5g，　通電量：211Ah

実験番号	D_A (A/dm^2)	CF_3COONa		
		収量（g）	収率（%）	電流効率（%）
1	2.5	45.6	43.4	34.0
2	2.7	47.2	44.9	35.2
3	3.0	52.0	49.5	38.8
4	3.3	54.2	51.6	40.5
5	3.5	54.9	52.3	41.0

られるとして収率と電流効率を計算した。電流効率はアルコールの場合と同じようにして求めた値である。

つぎにプロピオン酸n－ブチル（$C_2H_5COOC_4H_9$）を電解フツ素化した結果を表5に示

した。この場合には1モルのプロピオン酸n－ブチルから1モルずつのパーフルオルプロ

表5　プロピオン酸n－ブチルのフツ素化

試料採取量：34.5g，　通電量：250Ah

実験番号	D_A (A/dm^2)	$R_f COONa$					
		収量 (g)	収率 (%)	電流効率 (%)	存在比 (wt %)		
					CF_3COONa	C_2F_5COONa	n-C_3F_7COONa
1	2.5	30.3	27.1	21.5	6.5	65	28
2	2.7	30.7	27.5	21.7	6.9	67	26
3	3.0	33.6	30.0	23.8	7.7	62	31
4	3.3	29.7	26.6	21.1	7.8	64	29
5	3.5	43.1	38.6	30.6	6.3	64	30

ピオン酸とn－パーフルオル酪酸が生成するとして収率および電流効率を計算した。

さらにn－酪酸n－プロピル（$C_3H_7COOC_3H_7$）を電解フツ素化した結果を表6に示した。この場合も試料1モルから1モルずつのパーフルオルプロピオン酸とn－パーフルオル酪酸が生成するとして収率と電流効率を計算した。

表6　n－酪酸n－プロピルのフツ素化

試料採取量：34.5g，　通電量：250Ah

実験番号	D_A (A/dm^2)	$R_f COONa$					
		収量 (g)	収率 (%)	電流効率 (%)	存在比 (wt %)		
					CF_3COONa	C_2F_5COONa	n-C_3F_7COONa
1	2.5	24.2	21.7	17.2	6.3	60	34
2	2.7	31.3	28.0	22.2	6.2	59	35
3	3.0	31.5	28.2	22.3	6.4	55	38
4	3.3	28.0	25.1	19.9	6.2	56	38
5	3.5	30.1	26.9	21.3	6.3	58	36

酢酸エチルとエチルアルコールからは同じようにトリフルオル酢酸が生成するが，酢酸エチルからの方がはるかに能率よくトリフルオル酢酸が得られた。

つぎにエステルのアシル基側とアルキル基側から同じようにパーフルオルカルボン酸が

生成するとするとプロピオン酸n－ブチルとn－酪酸n－プロピルからはC_2F_5COONaが44％，C_3F_7COONa が56％の割合で生成しなければならない。しかし実際にはフツ素化中に分解が起り，低分子量のパーフルオルカルボン酸が生成するのでその割合は異つてくるが，パーフルオル酪酸は酪酸プロピルからの方がはるかに多い割合で生成している。従つてアシル基側からの方がパーフルオルカルボン酸は生成しやすい。

アルコールの場合と同様にエステル中の炭素数が増すに従つてフツ素化中に分解して低分子量のパーフルオルカルボン酸が生成する割合は増加した。その割合はアルコールとエステルではほとんど同じであつた。またアルコールの場合は陽極電流密度が3.3 A/dm^2のとき最も収率よくパーフルオルカルボン酸が得られたが，エステルの場合にはそのようなはつきりした関係は得られなかつた。

電解ソウ残サからはニツケルと銅のフツ化物と原料のエステルおよび酢酸ならびに酢酸エチル以外のときはフツ素化されたカルボン酸等が検出された。

エステルはまず一部が無水フツ酸と反応して次式のように酸フツ化物とアルコールになり，アルコールは前述の如くさらに酸フツ化物となり，このようにして生成した酸フツ化

$$R\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}}R' + HF \longrightarrow RC\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow F\end{smallmatrix} + HO-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}}-R'$$

物がフツ素化されてパーフルオルカルボン酸フロライドになるものと思われる。

3.3. 水の影響

浴温は4～5℃で，まずエチルアルコールを試料とした場合の結果を図2と表7に示した。なお図中の数字は水の添加量を示し，表中の合計の欄の電流効率は全体の収量と通電量から求めた値である。

つぎにプロピオン酸n－プロピルを試料とした場合の結果を図3と表8に示した。

水を添加する量が増すに従つて電解の初期におけるパーフルオルカルボン酸の生成が少なく，生成量が増加するまでに多くの時間を要し，電流効率は低下した。しかし全体の収率はあまり変つていない。これは無水フツ酸中に水と有機化合物が溶解している場合，まず水の方がフツ素化されやすいため優先的に電解フツ素化されていくのによると思われる。

また電解が進むにつれて電流効率がよくなつているのはつぎのような理由によるものと思われる。アルコールやエステルを電解フツ素化するとき，まず酸フツ化物ができて，そ

表7　エチルアルコールのフツ素化

試料採取量：20.0g，　水の添加量：なし

番号	通電量 (Ah)	CF_3COONa 収量 (g)	CF_3COONa 電流効率 (%)
1	52.8	3.0	11.1
2	52.8	6.5	24,1
3	48.3	9.8	40.0
合計	153.9	19.3	24.7

水の添加量：2.0g

1	52.8	2.0	7.4
2	52.8	3.9	14.5
3	52.8	10.7	39.8
4	3.6	0.8	43.7
合計	162.0	17.4	21.1

水の添加量：4.5g

1	52.8	0.2	0.7
2	52.8	1.0	3.7
3	52.8	9.9	36.8
4	36.3	9.4	51.1
合計	194.7	20.5	20.7

水の添加量：7.0g

1	52.8	1.2	4.5
2	52.8	1.9	7.1
3	52.8	4.5	16.7
4	52.8	9.7	36.1
合計	211.2	17.3	16.1

表8　プロピオン酸n－プロピルのフツ素化

試料採取量：20.0 g，　水の添加量：なし

番号	通電量 (Ah)	RfCOONa 収量 (g)	電流効率 (%)	存在比 (wt %) CF_3COONa	C_2F_5COONa
1	45.0	2.8	10.8	10	90
2	45.0	9.8	37.7	7.1	93
3	38.1	9.6	43.5	4.7	95
合計	128.1	22.2	30.0		

水の添加量：2.0 g

番号	通電量 (Ah)	収量 (g)	電流効率 (%)	CF_3COONa	C_2F_5COONa
1	45.0	1.4	5.4	7.5	93
2	45.0	4.8	18.5	6.8	93
3	45.0	9.9	38.1	5.6	95
4	45.0	10.7	41.2	6.4	94
5	1.8	0.0	—	9.2	91
合計	181.8	26.8			

水の添加量：4.5 g

番号	通電量 (Ah)	収量 (g)	電流効率 (%)	CF_3COONa	C_2F_5COONa
1	45.0	0.1	0.4	8.2	92
2	45.0	0.6	2.3	8.4	92
3	45.0	3.8	14.6	8.9	91
4	45.0	8.5	32.7	7.7	92
5	36.3	7.9	37.6	10	90
合計	216.3	20.9	16.7		

水の添加量：7.0 g

番号	通電量 (Ah)	収量 (g)	電流効率 (%)	CF_3COONa	C_2F_5COONa
1	45.0	0.6	2.3	9.5	91
2	45.0	0.7	2.7	12	88
3	45.0	1.7	6.5	11	89
4	45.0	6.1	23.5	9.2	91
5	45.0	10.8	41.5	7.1	93
6	18.3	3.9	36.9	6.7	93
合計	243.3	23.8	16.9		

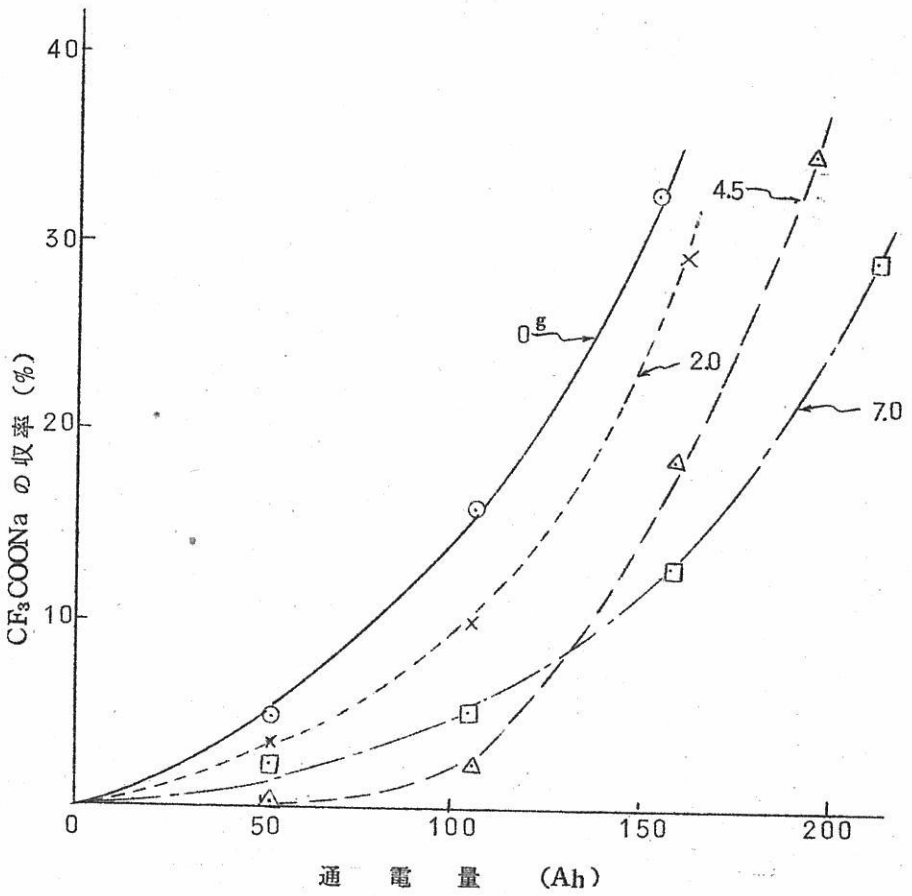


図２　エチルアルコールのフツ素化

れがさらにフツ素化されてパーフルオルカルボン酸フロライドとなると考えた。その中間生成物である酸フツ化物は無水フツ酸には溶解するが電離しないため電導性を付与しない[1]。それ故電解の終期に近づくにつれてアルコールやエステルが減少して浴の抵抗が増大し，ソウ電圧は高くなるが，一方浴中にはある程度の酸フツ化物は溶解しており，それが容易にフツ素化され，副反応が少くなつて電流効率はよくなるのであろう。

つぎに無水フツ酸中に水が存在する場合，電解すると二フツ化酸素が発生する[2)4)5)]。そしてこの二フツ化酸素が無機あるいは有機化合物に対して酸化，フツ素化の作用をするこ

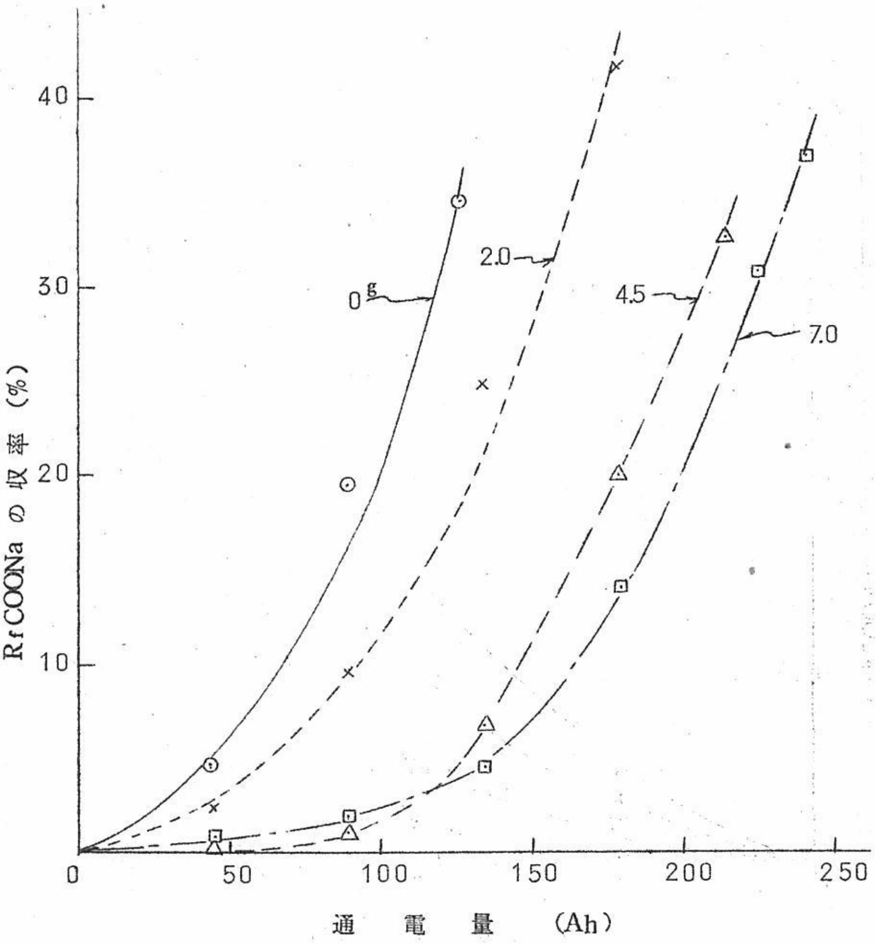


図3 プロピオン酸n－プロピルのフツ素化

とも認められている。[6)7)] またTatlowら[8)] は電解フツ素化において生成する二フツ化酸素は試料を激しく酸化すると述べている。本実験では水の添加によつてパーフルオルカルボン酸の収率が減少したり，分子量の小さいパーフルオルカルボン酸が多く生成したということはあまり認められなかつた。従つて無水フツ酸中の１％以下の水分により生成する二フツ化酸素のための酸化分解作用はあまり起らないようである。これは反応温度が比較的低いことと，この程度の水分では単位時間当りに発生する二フツ化酸素の量が少く，無水フツ酸中に２％以下の濃度で存在する試料に対してはほとんど影響を与えなかつたもの

と考えられる。

4 まとめ

1. 電解フッ素化によりアルコールやエステルからも割合に高収率でパーフルオルカルボン酸が得られることをみつけた。

2. アルコール，エステルともに低分子量のパーフルオルカルボン酸の生成する割合はほとんど同じであり，また電流密度によつても変らなかつた。

3. エステルではアルキル基側からよりもアシル基側からの方がパーフルオルカルボン酸が多く生成した。

4. アルコールやエステルから電解フッ素化によりパーフルオルカルボン酸が生成するのは，まず酸フッ化物が生成し，それがさらにフッ素化されると考えた。

5. 無水フッ酸に対し１％以下の水が含まれていても，パーフルオルカルボン酸の収率にはほとんど影響しなかつたが，電流効率は著るしく低下した。また二フッ化酸素による酸化分解もほとんど認められなかつた。

6. 無水フッ酸中の水の大部分は試料よりもさきにフッ素化されて除かれた。

文　　献

1) J.H.Simons, et al ; J.Electrochem. Soc. 95, 47 (1949).

2) J.H.Simons ; U.S.P. 2,519,983 (1950), 日本特許第224948号 (1956).

3) 小島・林 ; 溶融塩 2, [1], 74 (1959).

4) T.Gramstad, R.N.Haszeldine ; J.Chem.Soc., 1956, 173.

5) F.W.Hoffmann, et al ; J.Am.Chem.Soc., 79, 3424 (1957).

6) H.v.Wartenberg, G.Klinkott ; Z. anorg. allgem. Chem. 193, 409 (1930).

7) O.Ruff, W.Menzel ; ibid., 198, 39 (1931).

8) J.Burdon, J.C. Tatlow, "Advances in Fluorine Chemistry", M. Stacey, T.C. Tatlow, A.G.Sharpe, Ed., vol. 1, p.145 (1960).

光学ガラスBK7及びF2の高温における誘電損失について

大阪工業技術試験所　○泉谷徹郎
北岡猛志

1. 緒　言

ガラスを高周波加熱する場合，誘導加熱方式，誘電加熱方式の二方式があるが，誘電加熱の場合，白金ルツボを誘導加熱しその伝導熱によりガラスカレットを溶融する。一方誘電加熱の場合は白金ルツボ及び攪拌棒をそれぞれ電極としガラス自身を直接加熱するが，単位体積当りの発熱量Pは (1)式で与えられる。

$$P = \frac{5}{s} f \varepsilon' E^2 \tan\delta \times 10^{-12}\ \mathrm{Watt/cm^3} \quad \cdots\cdots (1)$$

ここに，f：周波数 c/sec，ε'：誘電率，E：電場の強さ volt/cm，$\tan\delta$：誘電正切

それ故，ガラスを誘電加熱する場合にはf及びEを大きく取る必要があるのは勿論であるが，高温に於て相当大きな誘電損失をもつことが必要なわけである。

然しながらガラスの誘電率 ε' 或は誘電損率 ε'' については300℃附近までのデータ[1]は与えられているが，それ以上の値は発表されていないので著者等は高温における ε', ε'' の測定をBK7及びF2について行つた。

ε' 及び ε'' と周波数との間には P. Debye の式 (2) 及び (3) があり，Fig. 1 (A) にその関係を示す。

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_V - \varepsilon_\infty}{1+\omega^2\tau^2} \qquad (2)$$

$$\varepsilon'' = (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)\frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2} \qquad (3)$$

又温度の函数として表わすと $\tau = \tau_0 e^{E/RT}$ なる関係があるので Fig. 1 (B) の如くになる。

Debye の式

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1+\omega^2\tau^2}$$

$$\varepsilon'' = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2}$$

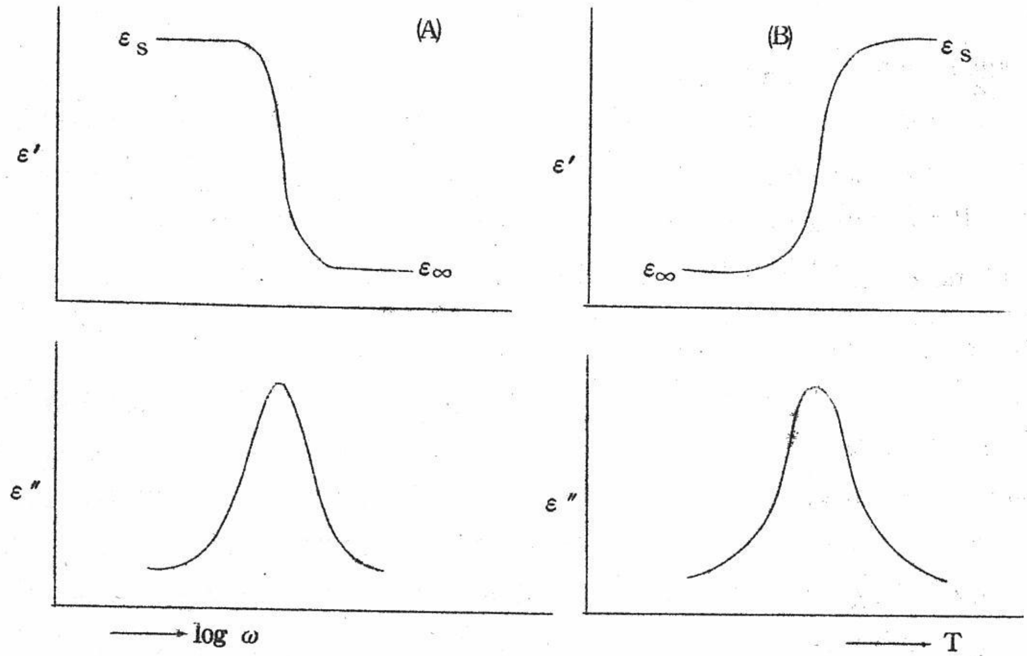


Fig. 1

緩和時間がある分布 y(τ) をもつている場合には，次式で表わされ緩やかな曲線を与える。

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\int_0^\infty y(\tau)\, d\tau / 1+\omega^2\tau^2 \quad (4)$$

$$\varepsilon'' = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\int_0^\infty y(\tau)\, \omega\tau / 1+\omega^2\tau^2\, d\tau \quad (5)$$

2. 実験方法

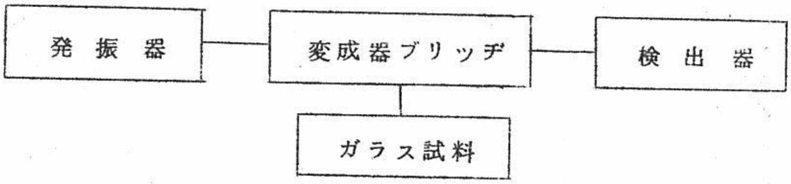
実験は大別して次の四つの場合について行つた。

(A) ε', ε'' の測定
- (A1) 転移点以下における測定
- (A2) 融液状態での測定

(B) 電気抵抗の測定
- (B1) 転移点以下における測定
- (B2) 融液状態での測定

	測定器	周波数
(A1)	変成器ブリッヂ	30 C/sec ～ 5 MC/sec
(A2)	〃	〃
(B1)	ガルバノメーター及び変成器ブリッヂ	直流及び同上
(B2)	万能ブリッヂ	10 KC/sec.

A1) ε', ε'' の転移点以下の温度における測定装置の概略図は次図の通りである。



発振器は30 C/sec～5 MC/sec までの13個の周波数を発振できるCR発振器とCL発振器より成つている。検出器はオシロスコープを内蔵し，ブラウン管面に波形を画かせてブリッヂの平衡状態を検出する。変成器ブリッヂはFig. 2の如き結線であつてA，Bなる比例辺は1：1の比をもつコイルをカップリングさせて少量のX辺の対地アドミッタンスは測定にひびかないようにしたものであり又，コンダクタンスシフタは読みとりを便ならしめるようにしたものである。

これらを用いて試料のコンダクタンス Cx 及び静電容量 Cx を測定し，$\varepsilon' = Cx/Co$，$\varepsilon'' = \varepsilon' \tan\delta = Gx/\omega Co$ より ε'，ε'' を計算した。

BK7及びF2の組成は夫々 SiO_2 68.9，B_2O_3 10.1，Na_2O 8.8，K_2O 8.4，BaO 2.8，As_2O_3 1.0：SiO_2 45.7，Na_2O 3.6，K_2O 5.0，PbO 45.1，As_2O_3 0.6 で，ガラス試料は厚さ約3 mm 直径約5 cm の円板で，厚さの精度は±0.05 mm とし両面はベンガラ磨きを行つた。その上面，下面に水銀を焼き付けて主電極，対電極とし，主電極にはガードリングを附した，又試料は転移点にて1時間保ち，10℃/min. の速度で100°の間冷却し，以後放冷した。

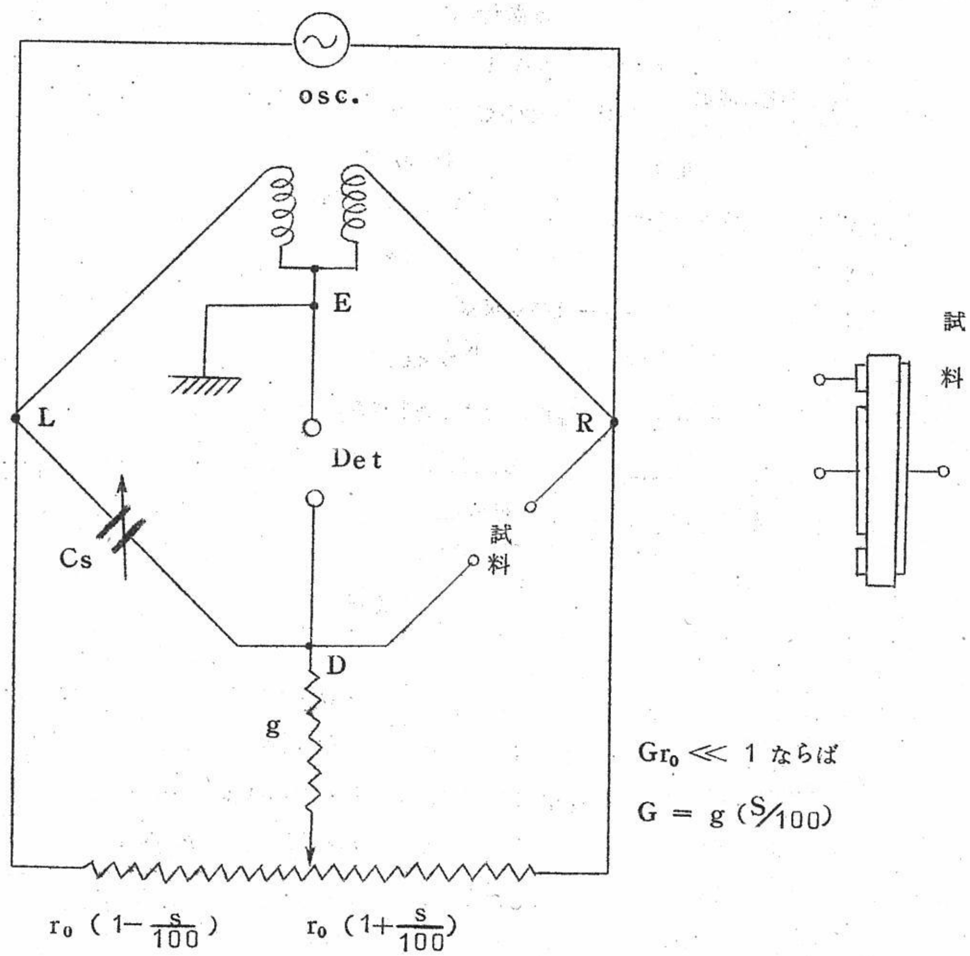


Fig. 2　変成器ブリッヂ

A2)　ε′, ε″の融液状態での測定

測定法は略々低温の場合と同じであるが，融液状態であるため，Fig. 3 に示すように直径 3.5 cm 深さ 4 cmの白金ルツボ中にガラスを溶解し，その中に特殊電極を挿入して測定した。電極は九大伊藤教授に教示して頂いたもので，内径 1 cm φ 長さ 0.5 cmの白金ロヂウム（10 %）の円管とその中心部においた直径 1.5 mmの白金ロヂウム線を主電極及び対電極とし，これを 1 cmφ 長さ 35 cmの石英管の下端にアランダム，セメントで保持した。測定する場合は電極の下端を液面下 7 mm 沈めて測定を行つた。この電極の容器恒数は標準

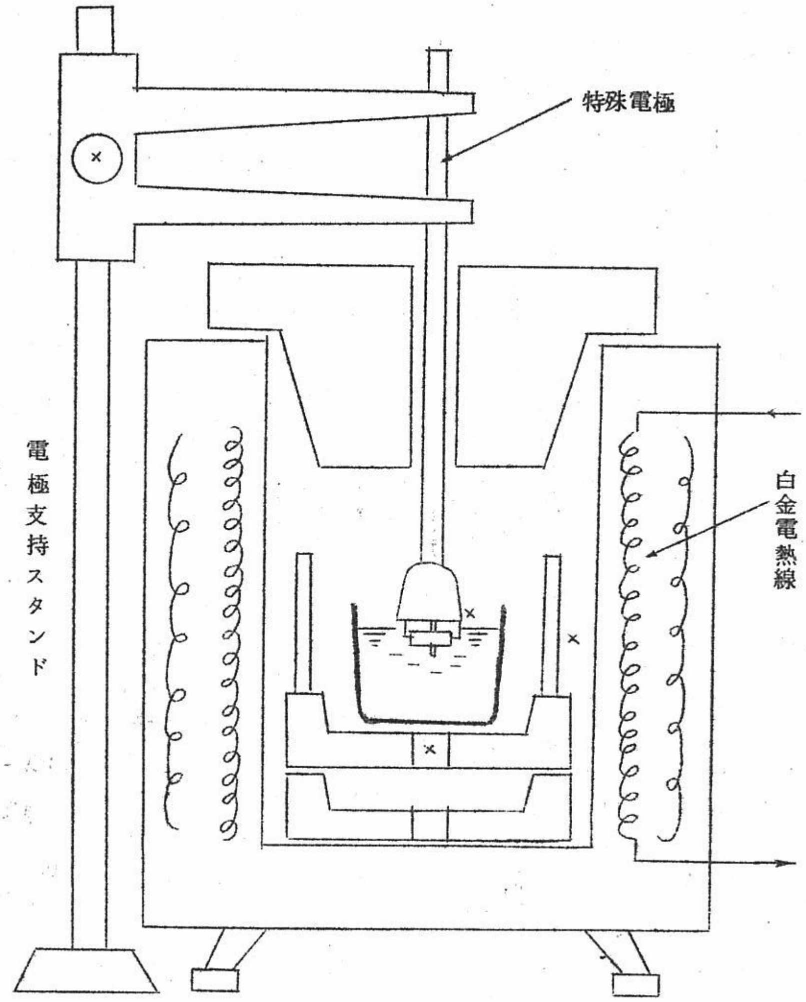


Fig. 3

液として，誘電率既知の空気（$\varepsilon'=1$），四塩化炭素（25℃，2.225），二塩化エタン（25°C，10,16），ニトロベンゾール（25°，34.89）を使用し，

$$C=\varepsilon' C_0 + C'$$

から容器常数 C_0 を求め，$C_0=0.278$ (P.F.) を得た。

B1）転移点以下の電気抵抗の測定

精密ガルバノメーターを用い直偏法により測定したが，特に漏洩電流のないように留意した。又交流における抵抗は，変成器ブリッヂを用いてコンダクタンスを測定し，これか

ら求たた。

B 2)　融液状態への電気抵抗

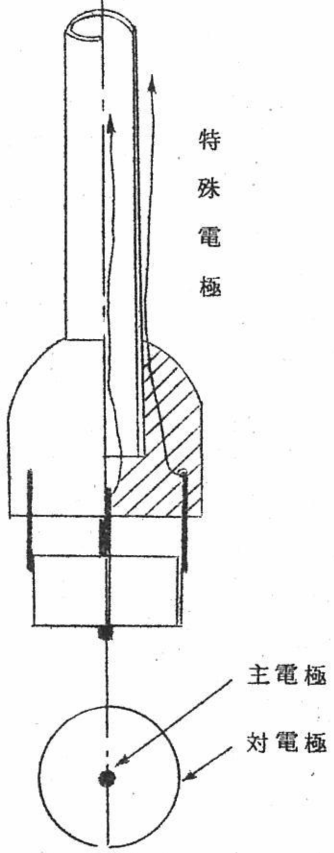
変成器ブリッヂの代りに万能ブリッヂを用いた。万能ブリッヂはA2)の測定結果よりキャパシタンスを無視してよいことが分つたので，切換スイッチをレジスタンスに置いて測定した。容器常数の決定には0.1 N KCl 標準溶液を用い，C=0.303を得た。この場合の測定周波数は10 KC/sec である。

3. 実 験 結 果

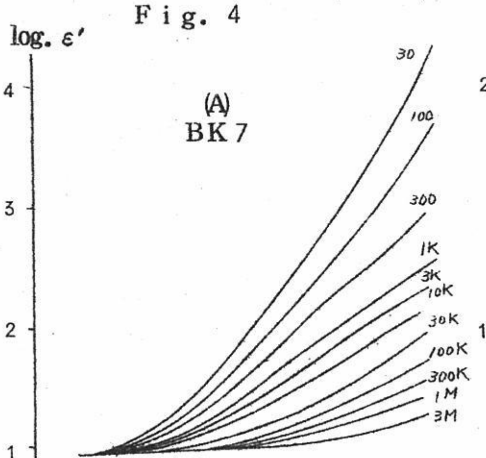
3.1) 転移点以下でのガラスの ε' 及び ε''

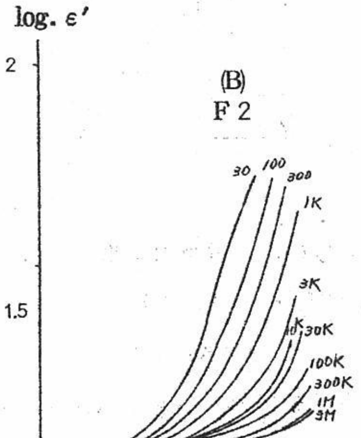
a)　温度と ε', ε'' の関係

F i g. 5 (A),(B)に BK7 及びF2の温度と $\log \varepsilon'$, の関係を示した。ε' は温度と共に急激に増大する。



F i g. 4





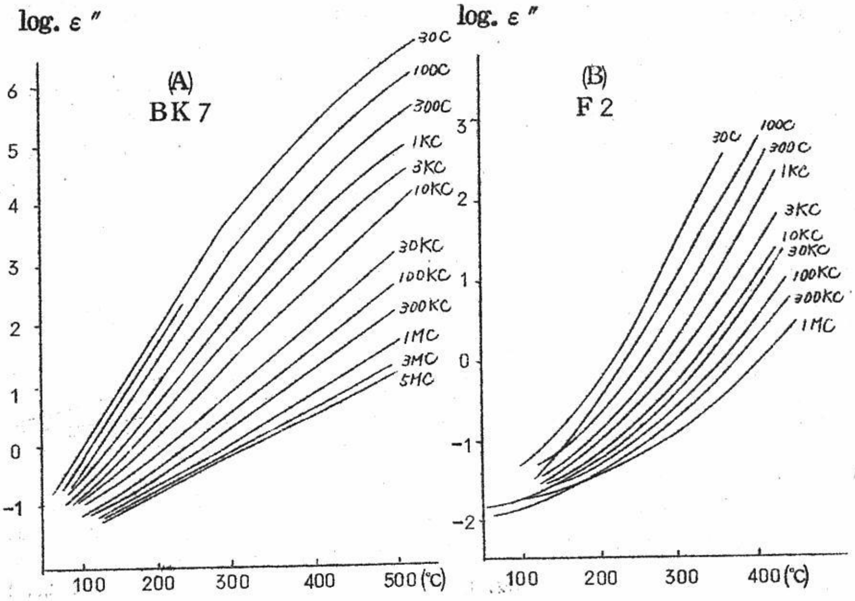


Fig. 6

Fig. 6 (A)，(B)は温度とlog ε″ との関係を示すものであるが，Debye の式から予想されるε″ のmax はみられずε″ は温度と共に増大するのみである。

周波数とε′ 及び ε″の関係

Fig. 7 A，Bには log ε″ とlog f の関係が示されるが，Debye の式からも予期されるように周波数が増すと誘電率は減ずる。又Fig. 8 (A)，(B)にはlog ε″ − log f の関係を示すが，周波数増大と共に誘電 率ε″ も減ずるが，max は表われない。

3.2) 高温におけるε′，ε″

a) ε′ の温度変化

融液状態のF2ガラスについてε′ の温度変化を測定したが，ε′ は温度上昇と共に非常に大きな値となつたが，変成器ブリッヂの測定性能範囲をこえ，誤差が大きくなつたので，データは示さない。

b) ε″ の変化

ε″の温度及び周波数による変化をFig. 9 (A)，(B) に示した。転移点以下におけると同様に温度と共に上昇し，周波数と共に減ずるが，log ε″ と温度との関係では周波数を変化するとy軸方向にズラした時，重なる曲線群を生じる。或はlog ε″ と log f との関係に直

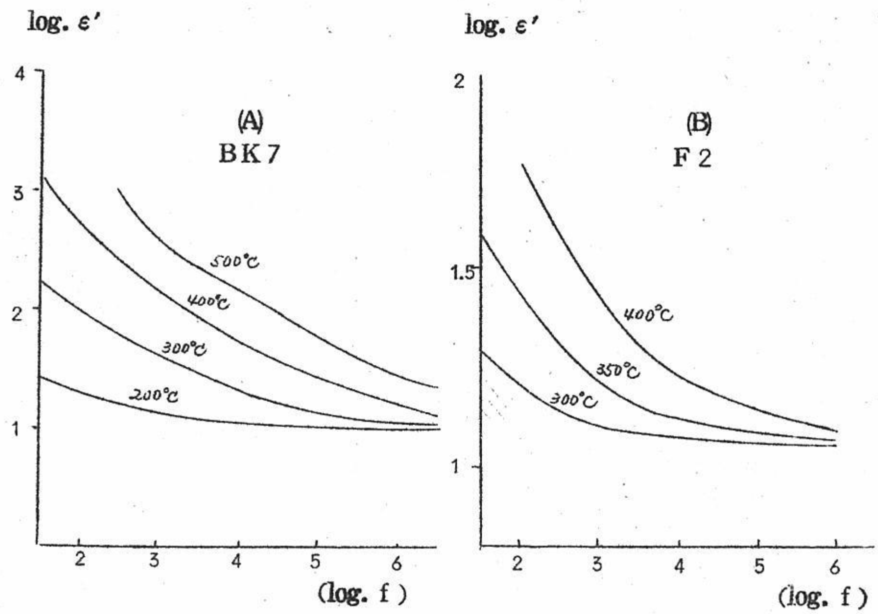

log. ε'
(A)
BK7
500°C
400°C
300°C
200°C
(log. f)
log. ε'
(B)
F2
400°C
350°C
300°C
(log. f)

Fig. 7

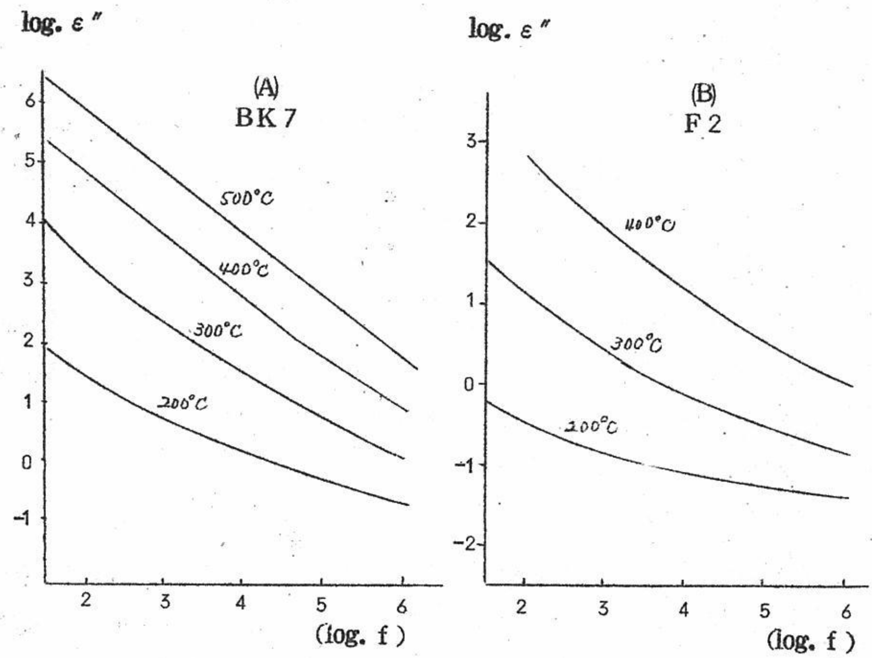

log. ε"
(A)
BK7
500°C
400°C
300°C
200°C
(log. f)
log. ε"
(B)
F2
400°C
300°C
200°C
(log. f)

Fig. 8

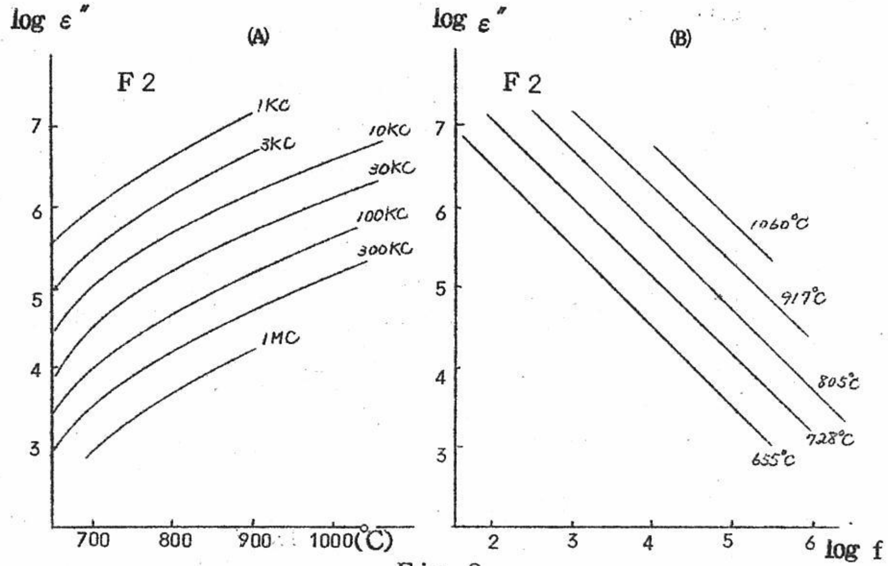
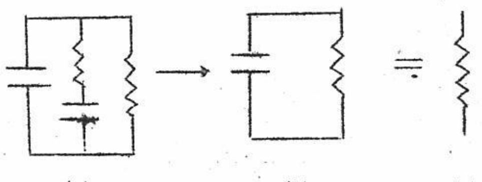


Fig. 9

すと，直線的になつているのが特長的である。これは温度一定では ε'' は周波数 f に反比例することを示している。又 $\varepsilon'' = Gx/\omega Co = Gx/2\pi f Co$ なる関係から ε'' と f が直線関係であることは Gx が一定であることを意味する。確かに Fig.10 に示されるように，log f と Gx との関係を求めてみると，log Gx は周波数に無関係であることが示される。

Gx が周波数に無関係であるということは，ガラスが低温において(a)なる等価回路を示



(a) (b) (c)

していたものが高温においては，C と R とが直列になつている回路の C が無限大になつて(b)のような状態になると考えられる。

更に Fig.11 に示されるように損失角 δ と温度との関係は 300°〜500°C において δ は 90° 近くなる。即ち電流，電圧は同位相になり，高温ではガラスは誘電性を失い，上図

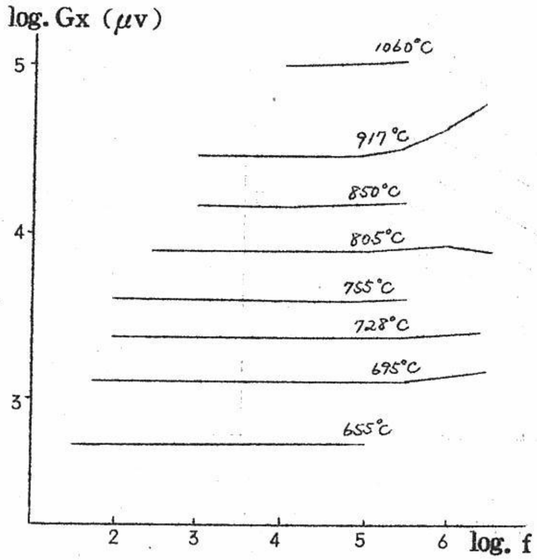


Fig. 10

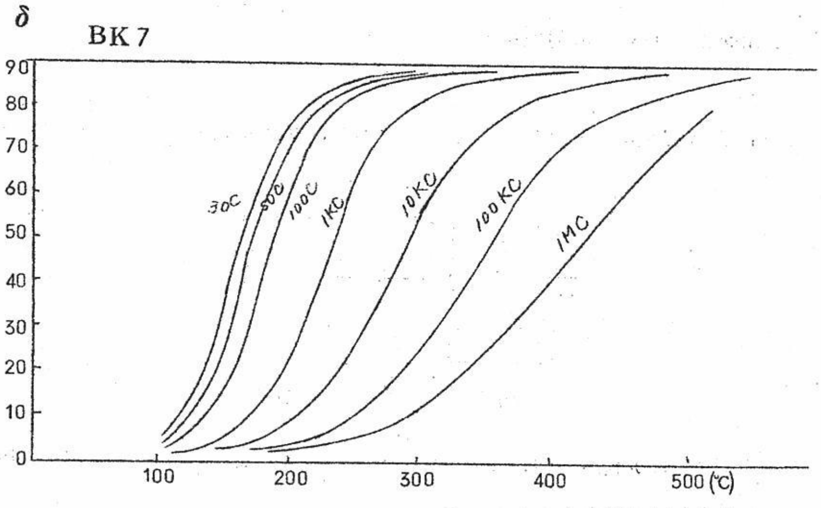


Fig. 11

(c)の如く導体となると考えられる。即ち ionic な溶融食塩みたいな状態になるのであろう。

このように高温ではガラスは導体になると考えられるので，Fig．12にはコンダクタンスの逆数即ち抵抗と温度との関係を示した。

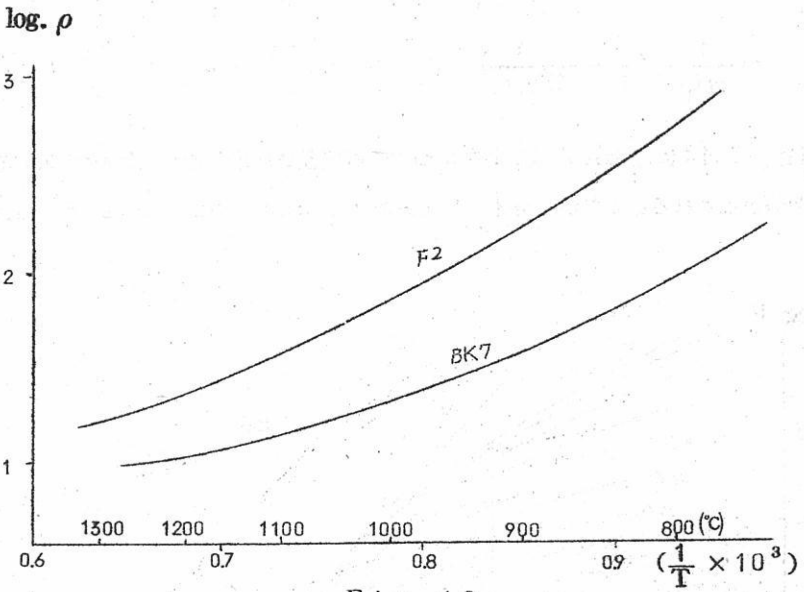


Fig. 12

以上の結果より高温状態特に融液状態ではガラスは導体と考えられ，損失も従つて conduction loss のみとなると考えられる。即ち高周波を用いた誘電加熱は直接通電した場合と同じになると云つてよいであろう。

3.3) 低温における relaxation loss

低温においてガラスが誘電性を有することは前述の通りであるが，ブリッヂ測定から得られた Gx，従つてそれから計算された ε'' には，relaxation loss と直流 conduction loss が含まれていると考えられる。従つて relaxation loss を求めるには，これを分離せねばならない。

$$1/R = \frac{1}{R_{d.c}} + \frac{1}{R_{a.c}}$$

$$\tan\delta = \tan\delta_{d.c.} + \tan\delta_{a.c.}$$

relaxation loss $\varepsilon'' = \varepsilon' \tan\delta$ a.c.

$$= \frac{\varepsilon'}{\omega CR_{a.c.}}$$

$$= \frac{\varepsilon'}{\omega c}\left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_{d.c}}\right)$$

$$= \frac{1}{\omega C_o}\left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_{d.c.}}\right)$$

Fig.13,14にはBK7及びF2について直流及び周波数を変えた場合の抵抗と温度との関係が示される。これから分離して求めたrelaxation loss $\varepsilon''_{a.c.}$と温度

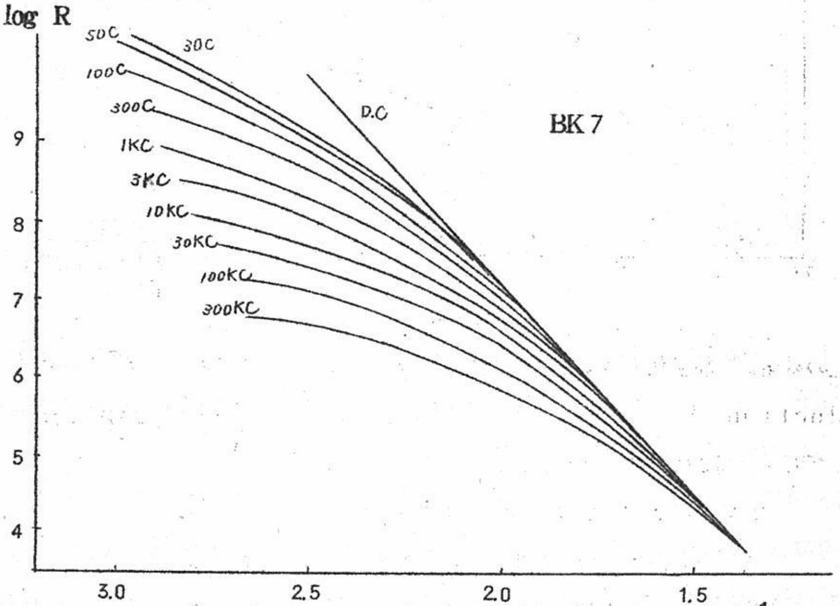


Fig. 13 $\left(\frac{1}{T}\times 10^3\right)$

との関係を求めると，Fig. 15. 16.が得られる。 $\varepsilon''_{a.c.}$は Debyeの式から$\omega\tau=1$の時 max.の値をとるが，peak の高さが一定の傾向を示さないのは，直流，交流における実験精度が十分でないためである。緩和時間と温度との間には $\tau = \tau_0 e^{E/RT}$ なる関係があるので，$\tau = \frac{1}{\omega}$ からτを求め，peak の位置からこれに対応する温度を求める。かくして$\log\tau$ と $1/T$ の関係から，緩和過程における活性化エネルギーEが求めら

れる。

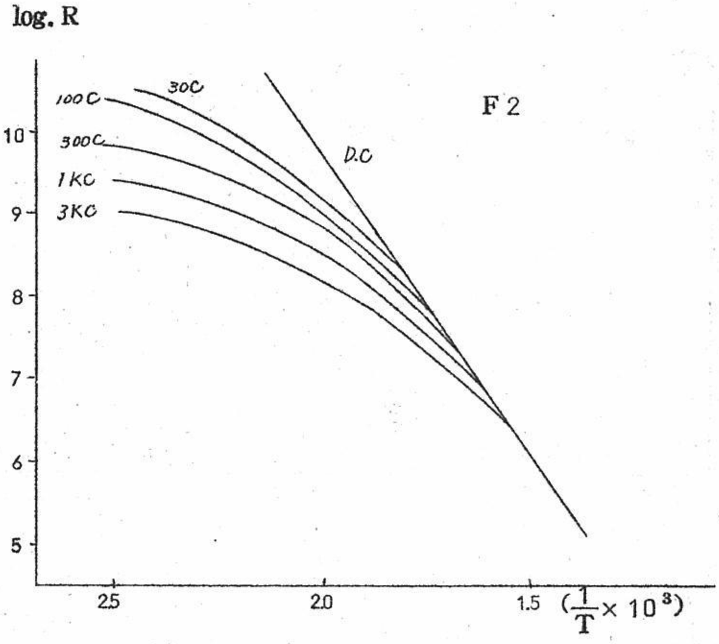


Fig. 14

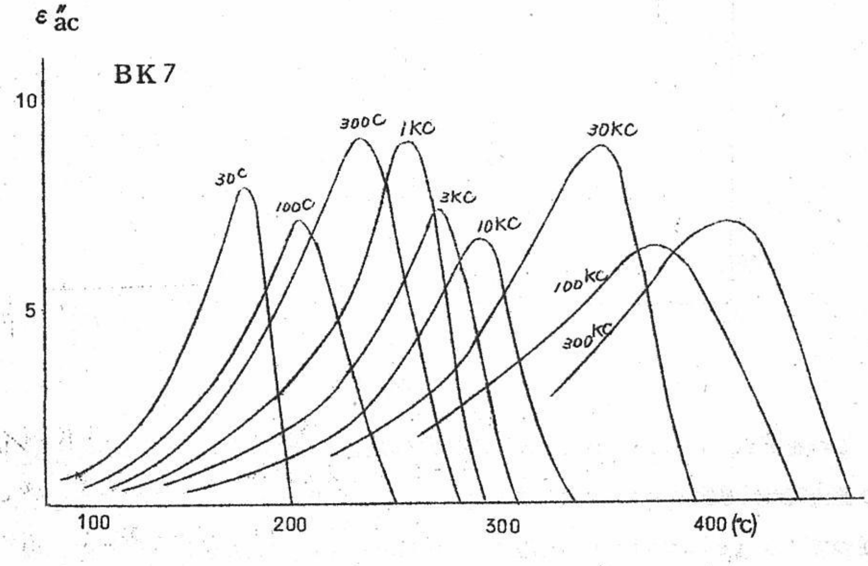


Fig. 15

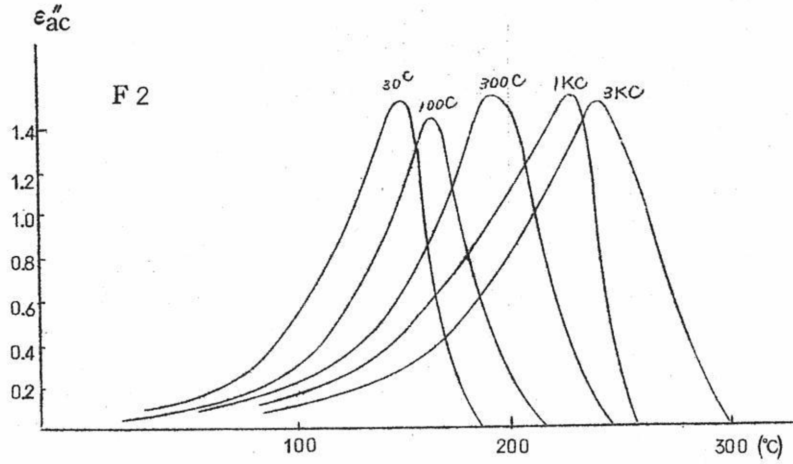


Fig. 16

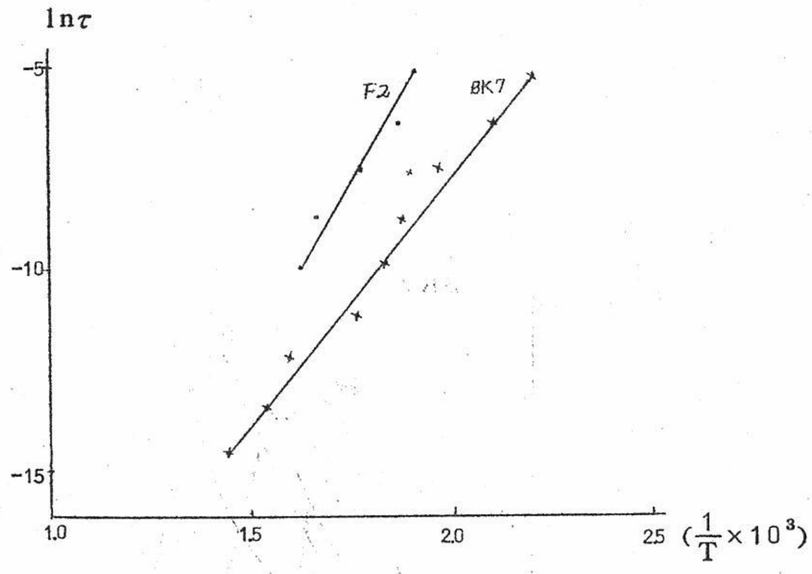


Fig. 17

これを Fig.17 に示すが，BK7及びF2の値は夫々34.3；24.5 Kcal/mol. となり直流電気伝導度の活性化エネルギー 32.4，25.1 Kcal/mol. と略々一致している。従つてこの relaxation 過程は conduction の過程と等しく，主に Na^+ イオンの挙動に基づくものであろう。

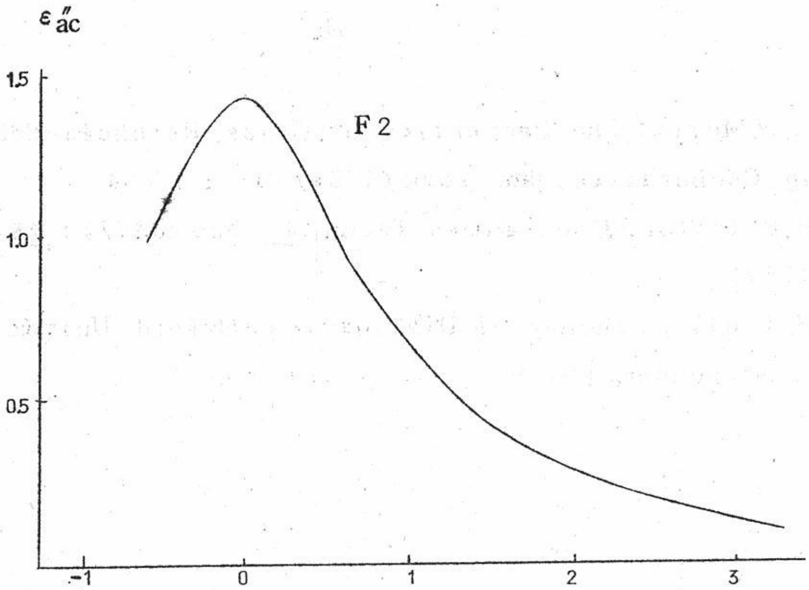


Fig. 18

なお Fig. 18 には F_2 について ε''_{ac} と log f との関係を示すが，$\varepsilon''/\varepsilon_S-\varepsilon_\infty$ と log f との関係をなすが，$\varepsilon''/\varepsilon_S-\varepsilon_\infty$ と log f との関係は，H.E. Taylor[2] によれば，近似的に緩和時間の分布に対応する。且 $\varepsilon_S-\varepsilon_\infty=K/T$ と考えられる[3]ので Fig. 18 の曲線は緩和時間の分布曲線の形を略々示すものと云つてよいであろう。

4. 結　　論

BK7，F2の誘電損失は低温では conduction loss 及び relaxation loss が存在するが，30 C/sec ～ 1 MC/sec の周波数範囲では 200～400℃ において relaxation loss はなくなつて conduction loss のみとなり，この温度以上ではガラスは誘電的性質を失つて導体になると考えられる。従つて融液状態での誘電加熱は単に高周波を用いての直接通電加熱にすぎないと考えられる。

文　　献

1. G.W.Morey: The Properties of Glass. Reinhold Publishing Cooporation, New York (1954)
2. H.E. Taylor: J. Soc. Glass Techn. 41 350 (1957); 43 124 (1959)
3. H. Frolich: Theory of Dielictrics, Oxford University Press, London, (1949)

フツ素電解における陽極過電圧

京都大学工学部　渡辺信淳・石井正人・吉沢四郎

1. 緒　　言

中温領域溶融塩電解によるフツ素製造（KF・1.8 HF～KF・2・2 HFの組成の浴を約100℃で電解する）において，その電圧は理論分解電圧（約2.85 Volt at 25℃）の数倍（6～15V）の高さになり，特にはなはだしいときは陽極効果が発生し，電解継続が不可能となる。この電圧降下の大部分はフツ素ガスの発生する陽極部が占めていることが分つている。[1～3] したがつて浴電圧（消費電力）の軽減ひいては陽極効果抑制のためには，この過電圧の大きさとその性質を極める必要がある。電解液は腐食性著るしく適当な照合電極が見当らないので，以下に述べる如く特殊な方法を考察し，以下の実験を行なつた。

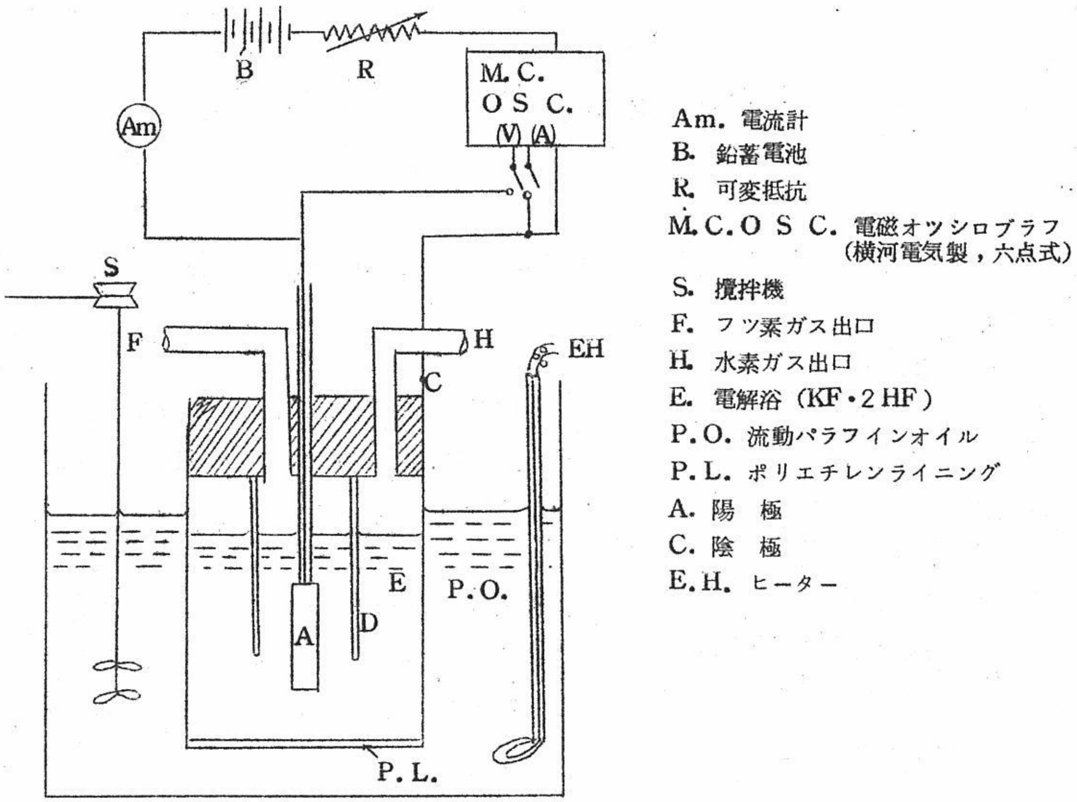
2. 実験装置

KF・2 HF（100℃）の電解浴，陽極に比較して陰極分極が無視できるような充分大きいニツケル陰極，陰極に比して充分に小さい陽極（炭素，黒鉛，ニツケル）を使用。ニツケル製電解槽（約1A容量）の内部はポリエチレンコーテイングを施し，陰陽両極から発生するガスの分離にはダイフロン隔板を使用した。電圧測定には電磁オツシログラフおよび自記記録式ポテンシオメーターを用いた。（第1図）

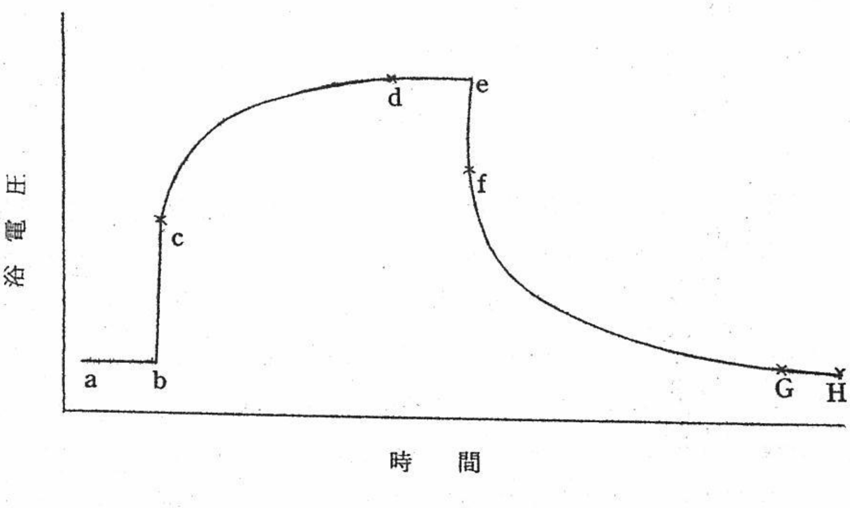
3. 測定方法

炭素または黒鉛陽極を用いて電解を行なつている際，ある電流から急に高い電流に変化させたとき，あるいは逆に高い電流密度から急に低い電流密度に変化させたとき，それに伴なう浴電圧は第2図に示すような時間的変化をたどる。つまり第2図において電流の変化と共に急激に変化するbc部分やef部分と電流の変化があつた後，時間と共に緩慢に変化する部分ce部分やfg部分が存在するMashovets[4] らはこれらを二つの過電圧に分離し，bc，ef部分に含まれる過電圧を急性過電圧，ceやfg部分に含まれる過電圧を緩慢過電圧と便宜上名づけているので本実験でも一応この命名法を採用しておく。

ある陽極電流密度Jに対する電解電圧（第1図のde部分の電圧）はつぎの諸成分から



第1図　フツ素電解槽および測定回路



第2図　浴電圧の時間的変化

成ると考えられる。

$$E_j^j = E^0 + \eta_{aj} + \eta_{kj} + \eta'_{aj} + \eta'_{kj} + Rj \quad \cdots\cdots(1)$$

（ここにE_j^j；電解電圧，E^0；理論分解電圧，η_{aj}；電流Jにおける急性陽極過電圧，η_{kj}；急性陰極過電圧，η'_{aj}；緩慢陽極過電圧，η'_{kj}；緩慢陰極過電圧，Rj；液抵抗によるオーム損）

すでに前報[1～2]の実験で陰極は非分極性の充分大きな面積のものを使用し，かつ陽極陰極などの各電圧降下の電流変化曲線[1]から陰極の過電圧η_k，η'_kは陽極その他の測定値に対比して非常に小さく，電流変化に対してもほとんど一定であるからこれを無視し，また濃度過電圧については，溶媒，溶質共にフツ素イオンを含み（KF・2HF浴）かつ溶融塩系であるからこれも無視できると考えられる。したがつて(1)式はこれらの項を略して，

$$E_j^j = E^0 + \eta_{aj} + \eta'_{aj} + Rj \quad \cdots\cdots(2)$$

今電流密度jから急に電流iに変化させた場合，その瞬間の電圧は，緩慢過電圧に相当する抵抗値はその瞬間には不変であるから，

$$E_j^j = E^0 + \eta_{ai} + \eta'_{aj}\frac{i}{j} + Ri \quad \cdots\cdots(3)$$

となる。

新しい電極を用い，無通電の状態から，急に電流jを流した場合，その瞬間には緩慢過電圧の方は存在しないから，その瞬間の電圧は，

$$E^0{}_j = E^0 + \eta_{aj} + Rj \quad \cdots\cdots(4)$$

したがつて数個の新しい電極を用い，電流を色々と変えて電圧の急変点と一定に達した電解電圧を求め，電流を零にまで外挿したときの電圧は，

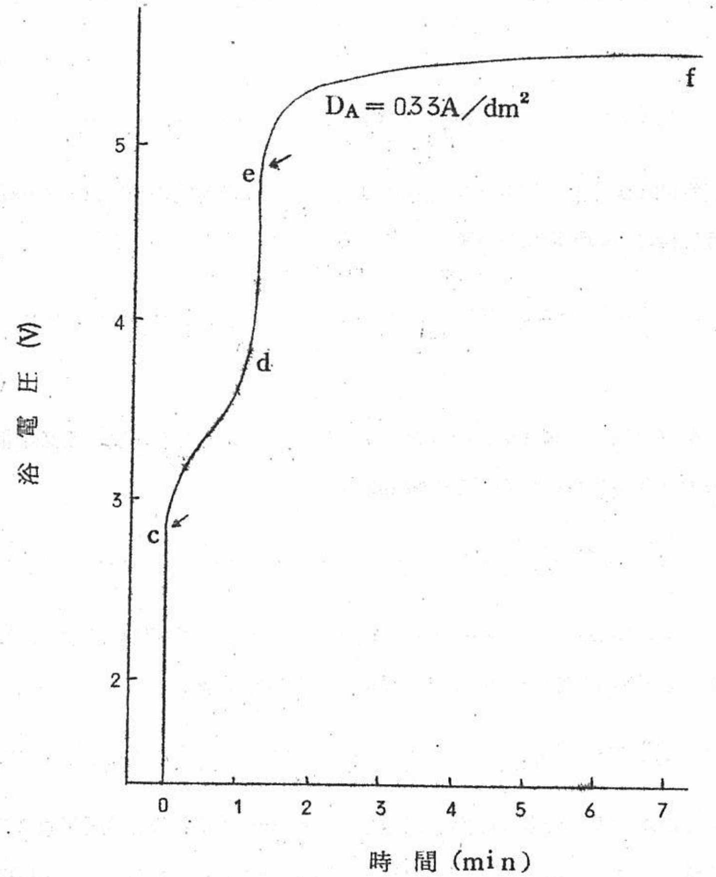
$$E_0^0 = E^0 + \eta_{ao} \quad \cdots\cdots(5)$$

となる。したがつて，炭素又は黒鉛電極を用いた場合の最小分解電圧が求まる。

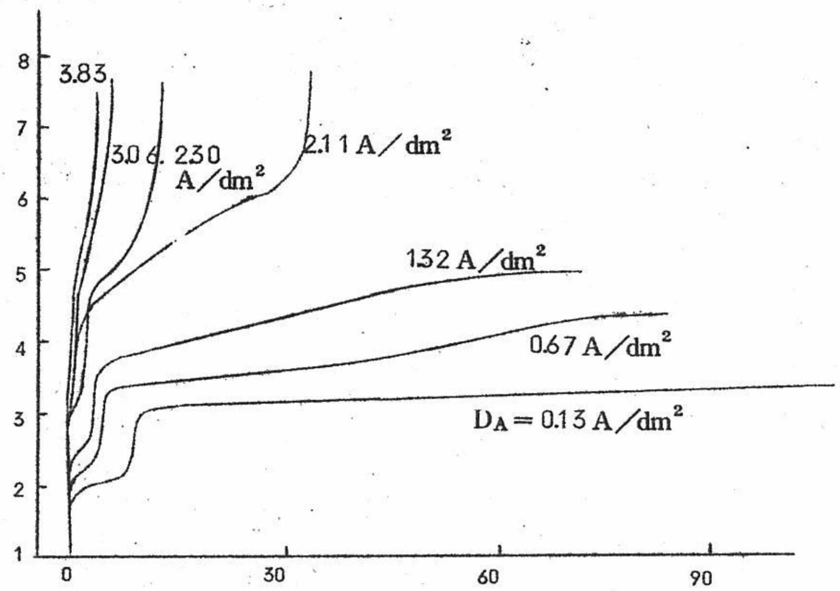
(2)と(4)式から緩慢過電圧η'_{aj}を，(4)と(5)式およびRj（これはすでに別の方法で計算しうる[2]）から急性過電圧（$\eta_{aj} - \eta_{ao}$）を求めることができる。

4. 実験結果および考察

新しい電極を用いて急に通電したときの電圧の時間変化を第3図，第4図に示す。第3図において，第2図のａｂの電位は陽極（炭素）と陰極（ニツケル）の自然電極電位であり，b点で急に約0.３３A／dm^2 の陽極電流密度で通電した場合，電圧はｃ－ｄ－ｅ－ｆの如く時間と共に変化する。ｃ点は浴中に極く微量含まれる水の分解電圧[5) 6)]であり，これは微量しか含まれていないため電極へ拡散して来る速度が遅く，電極近傍で拡散過電圧を生じ，終いにフツ素の発生電位ｅ点に達する。発生したフツ素は電極と反応もしくは電極に吸着（付着）することにより電極を不活性化し電圧は緩慢に上昇し，ある時間（約３０～３時間）後に一定値に達する。第４図に種々の電流密度における浴電圧の時間的変化を示す。



第3図　浴電圧の時間的変化

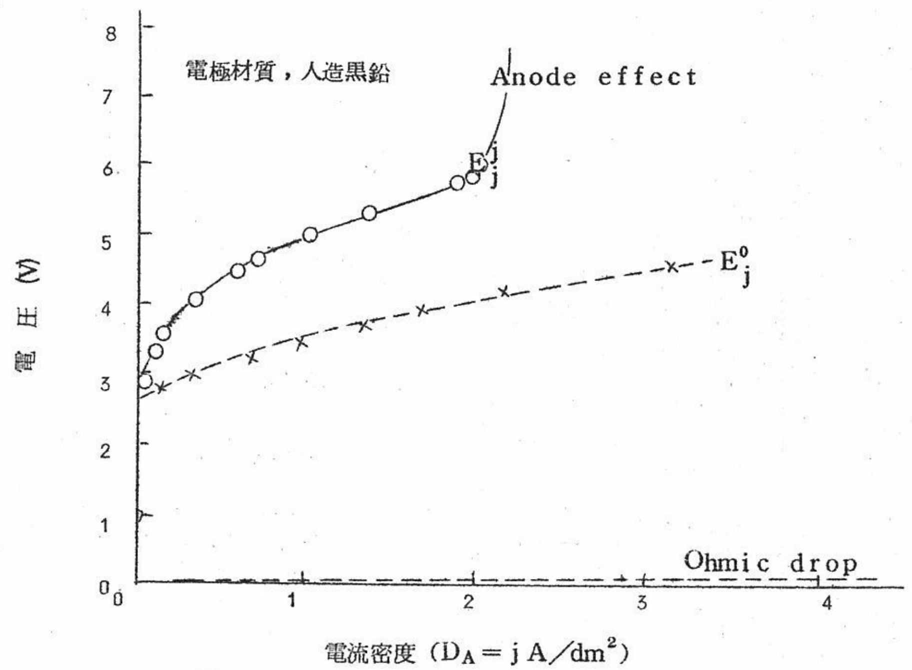


第4図　浴電圧の時間的変化

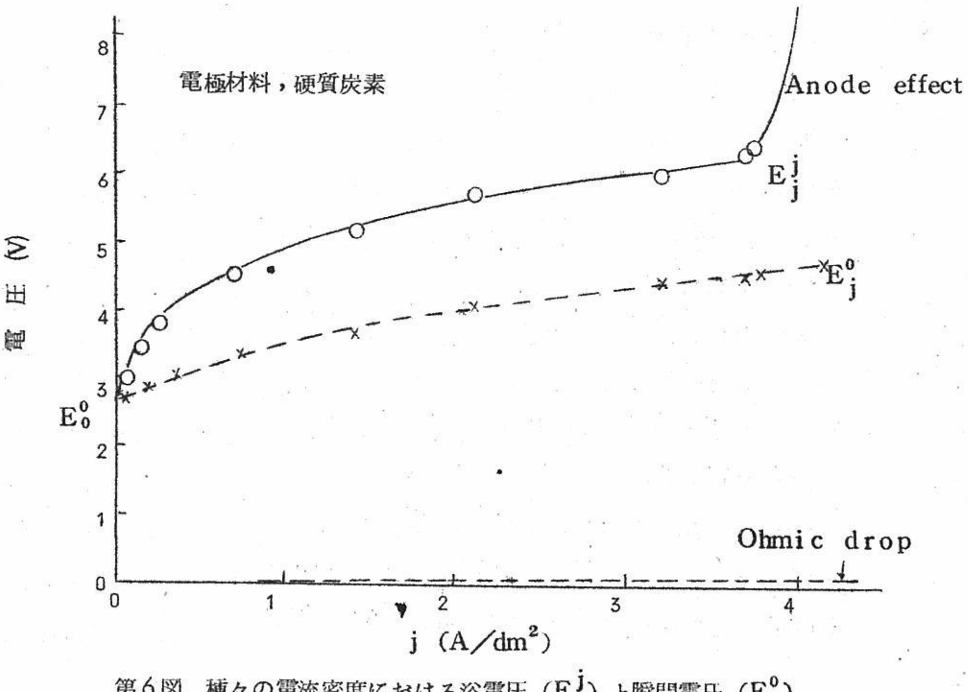
ある電流密度（限界電流密度）以上では電圧が時間と共に一定値に達せず，ある時間後に急激に上昇し，陽極効果が発生する。

第3図のe点（急変点）と一定値に達したときの浴電圧を電流密度に対して点綴すると，第5図，第6図の如くになる。第5図は黒鉛陽極の場合，第6図は炭素陽極（一次焼成のみを行なつた硬質炭素でかなり黒鉛化が進行している）の場合で，E^0_j を電流零に外挿して得られるE^0_0 はこの両者共，同じ値を示し，約2.65Vになる。これは理論分解電圧（2.85 at 25°Cが求められているが，これは熱力学的データより求められた値であり，この場合は溶融塩浴という条件で，かつ100°Cの高温のため，HFの活量が相当大きく，KF・2HF系における分解電圧はこの2.85Vより小さくなることは極く当然であろう）とかなり低い値を示している。

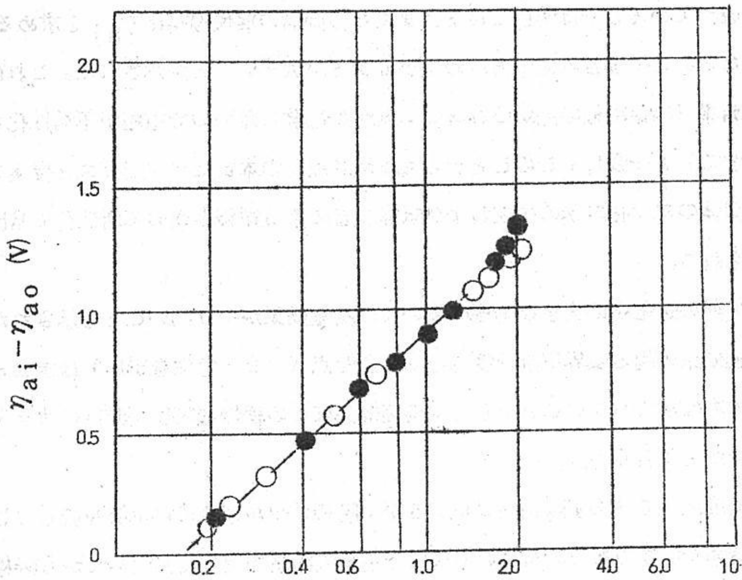
すでに求められているこのKF－HF系浴の比抵抗[2)]を用いてオーム損を計算し，$(\eta_{aj}-\eta_{ao})$ を求めると，炭素，黒鉛の両者においてほとんど差が認められず，かつTafel式に従うことが分つた。（第▼図）したがつて急性化過電圧の本質は活性化過



第5図　種々の電流密度における浴電圧（E_j^j）と瞬間電圧（E_j^0）



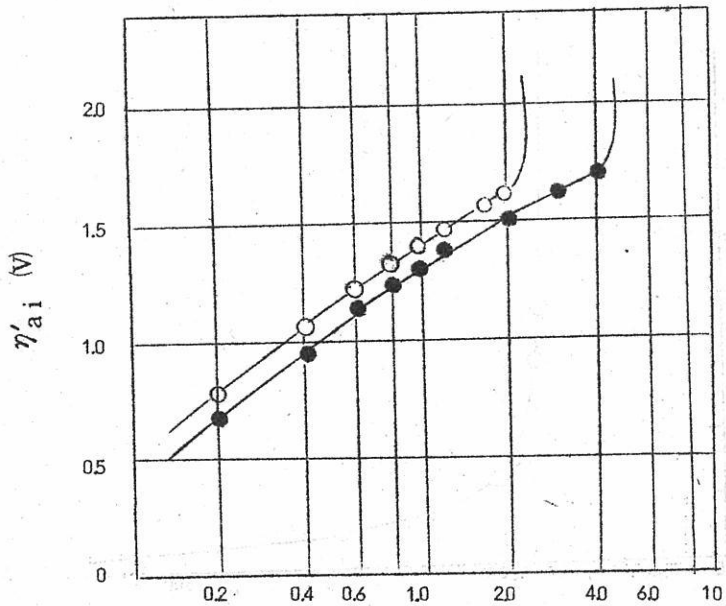
第6図　種々の電流密度における浴電圧（E_j^j）と瞬間電圧（E_j^0）



電流密度　A／dm²

○ 人造黒鉛　● 硬質炭素

第７図　急性過電圧と電流密度の関係



電流密度　iA／dm²

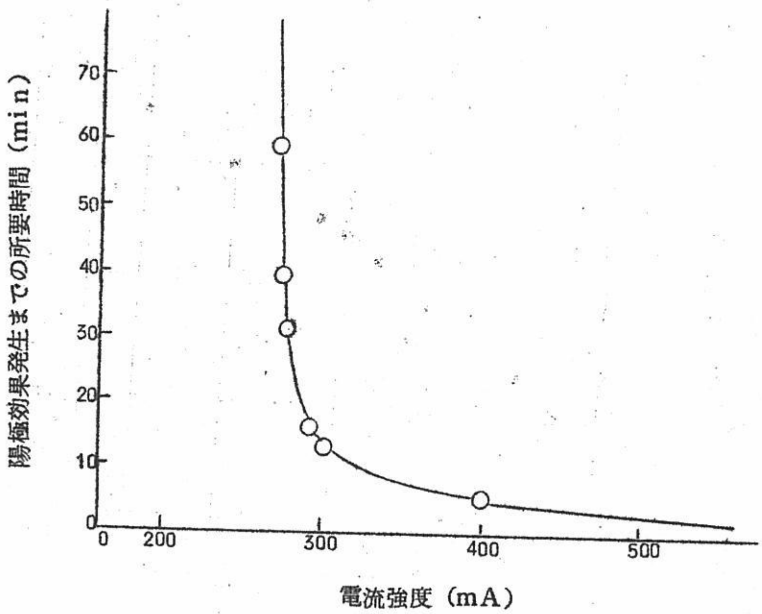
○ 人造黒鉛　● 硬質炭素

第８図　緩慢過電圧と電流密度の関係

電圧により成つていることは明白である。またこの両者の緩慢過電圧η'_{aj}を求めると第8図の如くなる。この場合黒鉛の方がわずかであるが大きいことが示された。これは前報で報告した結果（黒鉛電極の方が濡れ難く，気泡が逸散し難いので電極が不活性化され過電圧が増大する）と一致し，このことからも緩慢過電圧の本質はフツ素ガスと炭素との反応で生じる固体のフツ化炭素の生成および気体吸着による電極表面の不活性化に基因するものと考えられる。

更に，この種の過電圧の大きな陽極においては陽極効果が起り易いことも示された。これはまた陽極効果の起る限界電流密度以上でも急変点（つまり急性過電圧）は求まるに対し，浴電圧の方は求まらないことからも，陽極効果はこの緩慢過電圧が非常に大きくなつた特殊な場合だと考えられ得る。

限界電流密度以上では必ず陽極効果が起るが，陽極効果が起るには電流を流しはじめてから，ある時間が必要である。新しい電極に一定電流密度で突然流し始めてから陽極効果が起るまで（電圧が急激に上昇しはじめるまで）の時間は電流密度の函数である。第9図に陽極効果発生までの所要時間と電流強度との関係を示す。



第9図　陽極効果発生までの所要時間と電流強度との関係

求められた曲線は双曲線の一部をなし，

$$y = 563/(x-260) \quad \cdots\cdots (6)$$

式に従う。（yは時間，xは電流強度）

これは次の如く仮定することにより都合よく説明される。今，電極より単位時間に逸散する気体の量をVcc./sec，電流に換算してi_{cr}になるとする。また陽極効果を起すに必要な気体量（陽極効果は気体が完全に陽極を包んでしまい浴と隔離することにより生ずる）をVcc.，電気量に換算してQクーロンとすると，気体の生成速度は電流iに比例するから，電極に蓄積される速度について次式が成立する。

$$dQ = (i - i_{cr})dt \quad \cdots\cdots (7)$$

(7)式を積分すると

$$\int_0^{t_0} dQ = \int_0^{t_0} (i - i_{cr})dt \quad \cdots\cdots (8)$$

ここにt_0は陽極効果が発生する（浴電圧が急に上昇する）までの時間である。

$$Q = (i - i_{cr})t_0 \quad \cdots\cdots (9)$$

$$t_0 = \frac{Q}{i - i_{cr}} \quad \cdots\cdots (10)$$

(10)式と(6)式を比較して，

$$Q = 563 \times 10^{-3} \times 60_{\text{クーロン}} \ (4.27\text{cc.})$$

$$i_{cr} = 260\text{mA}$$ （見掛けの陽極面積は20.4㎠である）

5. 総　　括

1）この方法により照合電極を使用し得ない溶融塩電解における最小分解電圧，過電圧の測定ができること。

2）KF・2HF系（約100℃）の最小分解電圧は約2.65Vであり，普通の浴電圧6〜15Vはそのほとんどすべてが陽極過電圧にあること。

3）陽極過電圧の大部分は緩慢過電圧，つまり陽極表面にて生成される化合物や気体吸着による陽極表面上の抵抗過電圧であること。

4）陽極効果は気泡の電極面からの逸散速度の遅れによつて気体が極面に蓄積することによつて生じるものであり，気泡の逸散速度は限界電流密度で代表されること。

5）陽極効果発生には電流密度に左右されるある時間が必要で，これから陽極効果を起すに必要な気体量が算出でき，見掛け上の電極面積2 0.4 ㎠のもので4.2 7 ㏄もの気体被膜が生成されること。

文　　献

1) 渡辺，　夫，吉沢；電化投稿中

2) 渡辺，石井，吉沢；電化投稿中

3) 渡辺，石井，吉沢；電化投稿中

4) V. P. Mashovets ; Zhur. Priklad. , Khim. , 31 571 (1958)

5) 武井　武編；実験電気化学　573頁

6) P. Drossbach ; Elektrochemie geschmolzener Salze (1938)

マグネシウム電解と硼素不純物について

住友化学工業株式会社菊本製造所　池　田　八　郎
門　田　昌　三
百合本順太郎

Ⅰ. 緒　　言

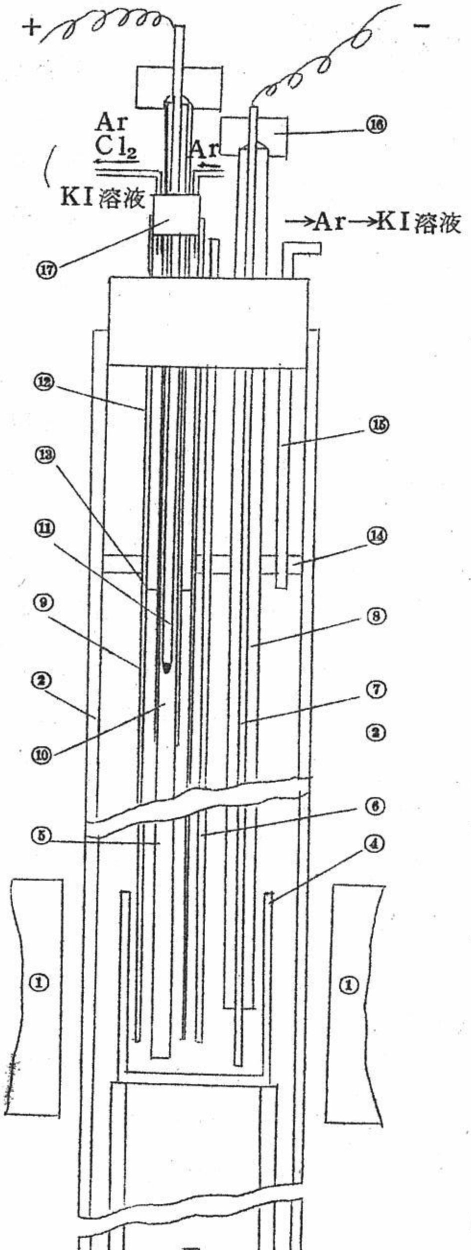
溶融塩電解法で金属マグネシウムを製造する場合，原料の塩化マグネシウムは普通酸化マグネシウムと炭素材の混合物を塩素化する方法，[1] または海水から得られる水酸化マグネシウムに塩酸を作用させる方法[2]によつて製造されるが，我が国の立地条件では海水または苦汁からこれを得る方法が最も望ましい。海水または苦汁から製造した含水塩化マグネシウムは一般に硼素，鉄，カルシムウ，酸化マグネシウム，SO_4^{--}，及びBr^-などの不純物を含むもので，電解に及ぼすこれらの影響については従来種々検討されているが，[3] 不純物の許容含有限度についてはあまり明瞭な結論が出されていない。苦汁を原料とする金属マグネシウムの電解製造法を確立する上において，塩化マグネシウム中のこれら不純物の許容含有限度を知ることが極めて重要であるので，筆者らはまずこれを明確にするため諸種不純物の電解成績に及ぼす影響を検討し，ついでその除去方法等について検討した。それらの中，今回は硼素不純物について得られた結果を報告する。

Ⅱ. 塩化マグネシウム電解に及ぼす硼素不純物の影響

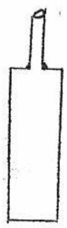
塩化マグネシウムの電解において供給塩化マグネシウム中に硼素が存在すれば電流効率が著しく低下するため，その硼素含有量は１００ ppm程度が許容限度であることが報告されている[4) 5)]が，硼素含有量と電流効率その他との定量的な関係は詳細でない。

1. 実験装置及び方法

まず通常の開放型磁製電解槽で予備試験を行つたが結果のバラツキが大きいので，その原因を検討してつぎのような装置及び方法を用いた。これによれば標準となる無水塩化マグネシウム電解実験で電流効率は平均９５％の値が得られ，そのバラツキは９３～９７％の範囲内にとどめることが出来る。

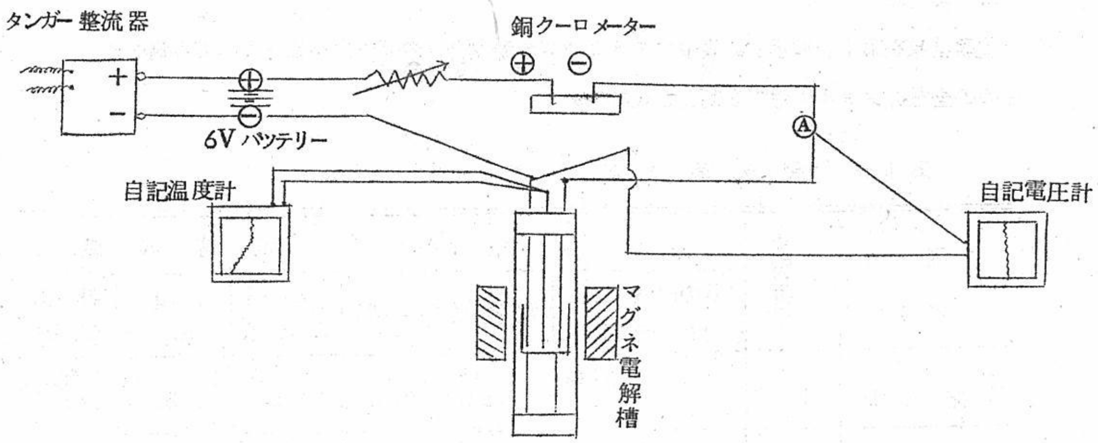


No.	名　　　称
①	ニクロム炉
②	磁　製　管
③	磁　製　管
④	磁製ビーカー
⑤	黒鉛陽極
⑥	温　度　計
⑦	陰極（13Cr.S.E.C.棒）
⑧	陰極保護管（磁製）
⑨	隔壁（磁製）
⑩	石綿パツキン
⑪	S.E.C 棒
⑫	保護ガラス管
⑬	陽極の中心保持器
⑭	黒鉛遮閉板
⑮	Ar ガス出口
⑯	真空ゴム管
⑰	ゴ　ム　栓



陰極（材質13Cr）

第　1　図



第　2　図

(1)　装置：(i)外気の水分および酸素により電解浴が分解して酸化マグネシウムを生成することを防ぐため密閉型とし，電解槽をアルゴン流通ふん囲気中に設置する。(ii)析出マグネシウムの再塩素化を防ぐため陽極発生塩素ガスを隔壁管内に補集し系外に導く。(iii)鉄その他の金属に基づく不純物の混入を避けるため，外筒，電槽，隔壁管はすべて磁製とし，導電用金属棒は硝子管およびアルミナ質管で保護する。

実験装置を第1図に示し，電解時の回路図を第2図に示す。

(2)　方法：(i)電解浴組成を$NaCl$ 43%，KCl 16%，$MgCl_2$ 40%，CaF_2 1%とし，この組成になるようにあらかじめ乾燥混合したもの4Kgを3ℓ容量の磁製ビーカーに秤量し，これを第1図の装置内に設定する。ついで1～5mmHgの真空下で600℃まで加熱した後，乾燥アルゴンガスを充塡して700℃になればあらかじめ乾燥しておいた陰極および陽極のセツトを取りつけて，690～700℃で電解を行なう。(ii)塩化マグネシウムは原料補給管を通じて1hrごとに27grを補給した。硼素添加実験ではあらかじめ約800℃で加熱脱水し粉砕した四硼酸ソーダ$Na_2B_4O_7$を計算量だけ精秤して塩化マグネシウムとともに添加し，また苦汁を原料として得られた塩化マグネシウムを塩酸ふん囲気の下で乾燥した既知硼素量含有のものを1hrに27grの割合で浴面に装入した。

また後記する浴の表面張力測定はParmelei and Lyonの装置で乾燥アルゴンガスを用いて最大泡圧法によつて測定した。

2. 実 験 結 果

実験結果を第1表に示す。表中マグネシウム浮游割合は浴面上に小粒となつて浮游したものの全電析メタルに対する割合を表わす。

第1表　硼 素 添 加 の 影 響

区分	実験番号	実験条件 BのMgCl₂に対する濃度割合	実験条件 電流量	実験条件 時間	電解成績 Mg側 C. Eff.	電解成績 Mg浮游割合	電解成績 陽極消耗量
		ppm	AH	hr	%	%	mg/AH
B 無 添 加	1〜2	0	180	10.0	95	5	3
B ($Na_2B_4O_7$) 添加	1〜4	130	180	10.0	92	3	2
	2〜2	300	180	10.7	69	8	3
	2〜4	750	180	10.4	48	0	9
	2〜5	0	90	4.9	59	3	6
	2〜6	0	122	6.5	90	4	5
B (B含有苦汁) 添加	3〜2	50	180	10.0	93	6	—
	4〜2	130	180	10.5	90	4	—
	5〜2	250	180	10.7	75	8	—

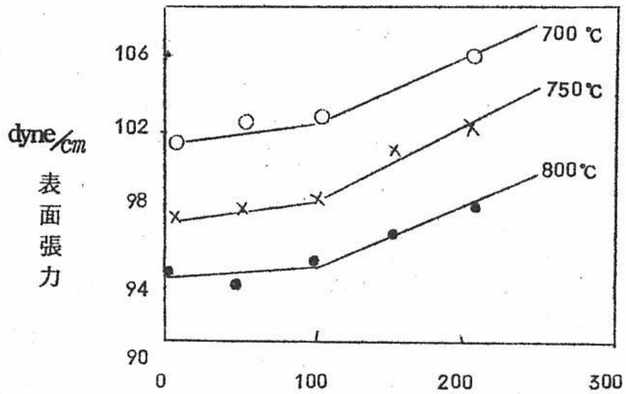
なお，浴の表面張力測定結果を第3図に示す。

3. 考　　察

（1）　電流効率におよぼす硼素の影響

供給塩化マグネシウムに硼素130ppmを添加しても，電析マグネシウムは無添加の場合と同様に凝集し易く陰極に対する濡れも良好であつて電流効率もほとんど変化を示さない。これに対し300ppmではマグネシウムの凝集および濡れがかなり阻害され小粒として陰極から離れ易い。陰極から離脱したマグネシウム粒子は黒灰色の皮膜を有し，粒径小なる程粒子比重が大となるため，大きさ約3 mm φ以下のものは浴内に懸濁或は槽底に沈降して捕集不能であり，したがつて電流効率が著しく低下する。700ppmでは小粒化ならびに電流効率低下がさらにはなはだしくなるとともにマグネシウムの浴面浮游を認めなくなる。

電解浴表面張力の測定



第　3　図

R. M. Hunter[4] によれば，硼素が電解浴中に存在すれば陰極においてマグネシウム硼化物が生成し，このためマグネシウムが小粒化するといわれるがその機構について明らかにされていない。一般に二液相の界面に他の物質が吸着されると吸着エネルギーが放出されるため，二液相間の界面張力が減じて液相が分散し易くなる[6] ことが知られていて，塩化マグネシウム電解の場合においても，浴中の硼素化合物はある濃度以上ではコロイド粒子として存在し陰極上のマグネシウムがこれを吸着して，マグネシウムと浴との間の界面張力が減じ分散し易くなるのではないかと思われる。マグネシウム粒子表面の黒色皮膜は吸着されたコロイド粒子がマグネシウムと反応して生じたマグネシウム硼化物およびマグネシウム亜酸化物と考えられるもので，マグネシウム粒の分光分析結果は硼素の存在を示した。種々の硼素含量の塩化マグネシウムを添加した浴について表面張力を測定した結果を第3図に示したが，表面張力の変化において図のような折点が存在することは考え難く，これはむしろコロイド物質の生成のような何等かの浴状態の変化による測定誤差と考える方が妥当のようである。

（2）　硼素の残余影響

実験2－5，2－6は750 ppm実験の電解浴を継続して電解するとき，硼素の補給を止め塩化マグネシウムのみを補給したものであるが，この場合最初の90 AH電解では電流効率59％であるがつぎの122 AH電解では90％に上昇することから，浴中の硼

素はすみやかに電解浴から除去されて悪影響が残らないことが認められる。浴中の硼素は一部は陰極においてマグネシウム硼化物となるとともに，残部は陽極において塩化硼素例えば3塩化硼素（BP．15℃）となつて塩素ガスとともに逸出すると考えられる。

（3）　塩化マグネシウム電解における硼素の許容限度

上述のように硼素は電解の進行とともに除去されるゆえに，開始時の電解浴における硼素の存在はあまり問題でなく，電解中に外部から絶えず混入する硼素が問題となる。無水塩化マグネシウムを使用して電流効率８５％以上の成績を得るためには，補給塩化マグネシウム中の硼素含有量としては実験結果からほぼ１３０ ppmが許容限度と考えられる。なおDow Chemical Co.のようにアノードガス中の塩素および塩酸を再び塩化マグネシウム製造に使用する場合は，電解浴から揮発した塩化硼素もこれらとともに系内を循環することとなるゆえ，外部からこの系に混入する硼素の塩化マグネシウムに対する割合は１３０ ppmよりもさらに低い限度に抑える必要があると考えられる。

（4）　アノード消耗

硼素混入程度が増加すればアノード消耗度も増加する傾向があるが，第1表の結果からはすぐ断定出来ぬ。しかし電流効率に影響を与えない程度の硼素混入であればアノード消耗にも影響がないことは推定し得る。

Ⅱ．苦汁からの硼素の除去

海水または苦汁には硼素が塩化マグネシウムに対し７５０～１０００ppmの割合で含まれていて前述の許容限度よりも著しく高い。したがつてこれから電解原料の塩化マグネシウムを製造するときは適当な除去方法を施さなければ良好な電解成績が得られないことになる。

海水あるいは苦汁からの硼素の除去方法としては，Dow法[4)7)]，硼酸カルシウム法[8)]，硼酸エステル法，[8)] アミルアルコール溶出法，[8)] 水蒸気蒸溜法，[8)] 硼酸マンガン法[8)]等が提案されているが，Dow法以外は硼酸の分離回収を目的とするものであり，塩化マグネシウムの回収は不能かまたははなはだしく不利となる。

筆者等は活性ボーキサイトが苦汁中の微量の硼素化合物を吸着することを見いだしたので活性ボーキサイトによる硼素除去法を検討し，さらに他の方法として水酸化物による共沈および塩化マグネシウム6水塩晶出を利用する硼素除去法について検討した。

6

1. 活性ボーキサイトによる苦汁中の硼素除去

(1) 活性ボーキサイトの活性化条件および粒度の硼素吸着能への影響

(i) 実験方法

今回の試験に使用した苦汁は四国瀬戸内海地区のもので，その組成例を主要成分について示すと第2表の通りであるが，本実験には主として表中の生苦汁（B）を使用した。活性ボーキサイトは第3表の組成のビンタン島産ボーキサイトを110℃，10hr乾燥した後，200，300，350，400，450℃の各温度で2hr焼成して調製したものを使用した。

第2表　原料苦汁の組成及び性状

種類	$MgCl_2$ %	$MgSO_4$ %	B ppm	Fe_2O_3 %	Sp. Gr (15°C)	粘度 c.p.	pH
生苦汁 (A)	13.90	6.23	138	69×10^{-4}	1.276	4.50	—
〃 (B)	12.87	6.17	130	—	1.274	4.35	6.85
〃 (C)	12.78	7.04	142	—	1.279	5.00	6.7
濃厚苦汁	27.11	2.69	309	—	1.307	8.12	—

第3表　ビンタン産ボーキサイト

Ig. Loss %	Al_2O_3 %	Fe_2O_3 %	SiO_2 %	TiO_2 %
29.2	55.7	8.8	3.9	2.4

上記の各焼成温度の活性ボーキサイト（−100メッシュ）250grを硼素含有量130ppmの生苦汁1ℓ中に加え，常温で1hr攪拌した後濾過して濾液中の硼素量を測定した。

粒径についての実験では，あらかじめ脱硼素処理して得た各種硼素濃度の生苦汁に対し，粒度の異なる350°C焼成の活性ボーキサイト250grを加えて同様に処理した。

(ii) 実験結果並びに考察

(A) 活性化温度

ボーキサイトの活性化温度と硼素吸着能との関係を第４表に示す。活性化温度が３００℃以下では吸着能が低いが，３５０〜４５０℃では吸着能に差が認められない。したがつて活性化温度としては３５０℃が適当と考えられる。なお以後の試験には３５０℃で焼成活性化したものを用いた。

第４表　活性化温度と硼素吸着能

活性化温度 ℃	吸着前硼素濃度 mg/ℓ	吸着後硼素濃度 mg/ℓ	吸着量 mg/gr
200	165	74	0.364
300	165	52	0.452
350	165	43	0.488
400	165	45	0.480
450	165	44	0.484

(B)　粒　径

各種硼素濃度の試料に対する各種粒径の活性ボーキサイトの硼素吸着量を測定した結果を第５表に示す。これによれば２０〜３０メッシュと－１００メッシュとでは吸着能の差は比較的少いゆえ，苦汁の大量処理には２０〜３０メッシュの粒径のもので充分と考えられる。

第５表の数値から活性ボーキサイトの硼素吸着能ｘ mg/gr と吸着平衡に到達した時の溶液中硼素濃度ｃ mg/ℓ との関係を第４図に表わした。なお図中には後述する水洗による再生処理３回および水洗後焼成による再活性処理３回のものについても示している。図に示すように対数値を取ればほぼ直線となり，したがつて次式の吸着に関するＦｒｅｕｎｄｌｉｃｈの式が適用される。これから恒数のｋ，ｎを求めると第６表に示す通りである。

(2)　活性ボーキサイトによる苦汁処理条件

(i)　実験方法

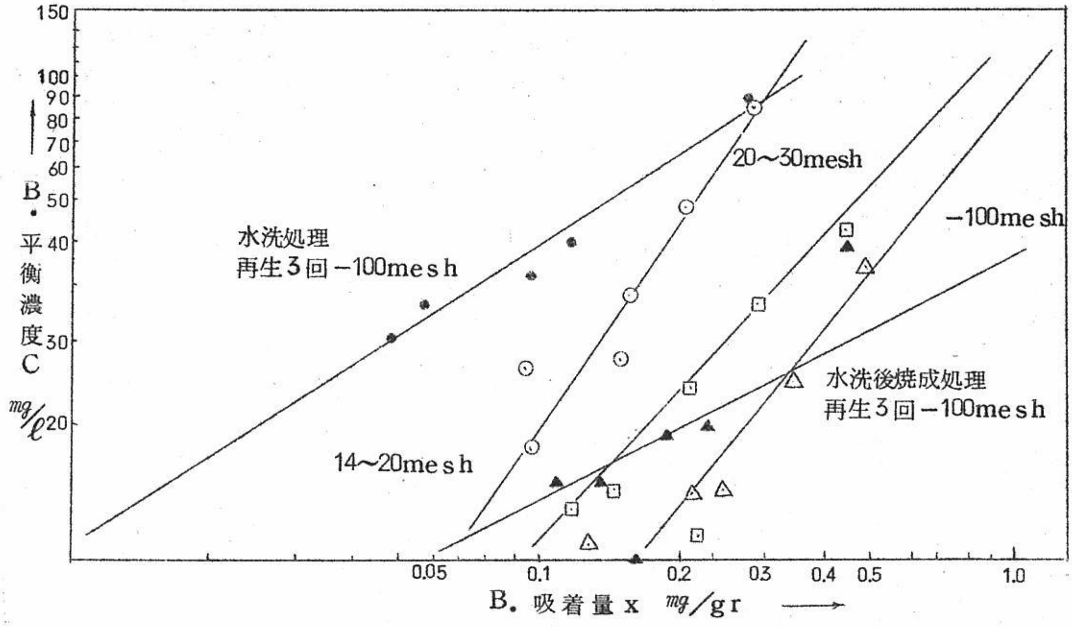
活性化温度３５０℃，粒度－１００メッシュの活性ボーキサイトと硼素濃度１６５mg/ℓの生苦汁または３６４mg/ℓの濃厚苦汁を用い，前記の方法に準じて処理時間および処理温度による吸着量の変化を測定した。

第５表　活性ボーキサイト粒径と硼素吸着能との関係

ボーキサイト 粒径	苦汁試料 No.	吸着前硼素濃度 mg/ℓ	吸着後硼素濃度 mg/ℓ	吸着量 mg/gr
	1	165	94	0.284
	2	110	58	0.208
14～20 メッシュ	3	76	38	0.152
	4	65	28	0.148
	5	50	27	0.092
	6	42	18	0.096
	1	165	51	0.456
	2	110	36	0.296
20～30 メッシュ	3	76	24	0.208
	4	65	11	0.216
	5	50	14	0.144
	6	42	13	0.116
	1	165	43	0.488
	2	110	25	0.340
−100 メッシュ	3	76	14	0.248
	4	65	14	0.204
	5	50	10	0.160
	6	42	11	0.124

第６表　$x = kc^n$ 式における k，n の値

活性ボーキサイト種類	k	n
14～20メッシュ	0.0065	0.2757
20～30メッシュ	0.0099	0.3596
−100メッシュ	0.0080	0.3698
水洗再生処理 3回−100メッシュ	0.0151	0.2892
水洗後焼成処理3回−100メッシュ	0.0208	0.3181



第4図　活性ボーキサイトの吸着能と液中硼素平衡濃度

（ii）実験結果並びに考察

第7表　苦汁の処理時間による硼素濃度変化

処理時間 min	0	2	5	10	20	40	60	90	120	240	300
液中硼素濃度 mg/ℓ	364	84	79	74	74	71	66	69	69	64	64

第8表　苦汁の処理温度による吸着量変化

処理温度 °C	吸着前硼素濃度 mg/ℓ	吸着後硼素濃度 mg/ℓ	吸着量 mg/gr
10	165	15	0.600
17	165	43	0.488
25	165	76	0.356
35	165	114	0.204

第7表に示すように苦汁中の硼素はきわめて早く吸着され，最初の2minで平衡に到るまでの約95％を吸着し，1hr以内で平衡に達すると考えられる。したがつて処理時間は1hrで充分である。

第8表のように処理温度が高くなると平衡吸着量が次第に減少する。工業的には10〜17℃の常温が適当と考えられる。

（3） 活性ボーキサイトの再生

固定吸着剤では処理の量あるいは回数の増加とともに，表面細孔内の被吸着物質の濃度が増加しあるいは孔径の狭小化を来たすことにより，次第に吸着能が低下する。このため再生処理を行つて活性を回復させるが，苦汁のような塩類濃厚溶液ではこれら塩類による障害も予想されて，その再生の方法，効果が問題となる。

活性ボーキサイトの再生方法として簡単に水洗のみによる方法と水洗後再び焼成する方法とを考え両者を比較した。

（i） 実験方法

次記の方法による再生処理を3回繰返した－100メッシユ活性ボーキサイト250grを各種硼素濃度の苦汁1ℓに加えて処理し吸着量を測定した。

水洗のみによる再生処理 ； 苦汁の処理に使用した活性ボーキサイトを80℃の温水10ℓで洗滌し110℃，5hr乾燥を行い，新たに苦汁に加える。

焼成による再活性化処理 ； 上記と同様に洗滌乾燥した後，さらに350℃，2hr焼成して新たに苦汁に加える。

（ii） 実験結果並びに考察

第9表に実験結果を示した。なお表には比較のために第5表の再生処理しない新しい活性ボーキサイトで処理した際の結果を再び示した。

表に示すように未処理のものに比較して，焼成再活性化したものは吸着能がやや劣り，水洗のみによるものは著しく低下している。したがつて再生使用のためには焼成による再活性化が必要であることが明らかである。

しかし再生を繰り返して苦汁を処理した実験では第10表の結果が得られ，再生の繰り返しとともに活性ボーキサイトの吸着能が著しく低下することが認められた。

（4） 大型充塡塔による苦汁処理試験

工業的には充塡塔による連続脱硼素方式が適当と考えられるゆえ，小型充塡塔による予備試験を行つた後，活性ボーキサイト充塡量50Kg，塔径250㎜φの大型充塡塔を使

第９表　活性ボーキサイトの再生方法と硼素吸着量との関係

再生方法	苦汁試料 No.	吸着前硼素濃度 mg/ℓ	吸着後硼素濃度 mg/ℓ	吸着量 mg/gr
未処理 (−100メッシュ)	1	165	43	0.488
	2	110	25	0.340
	3	76	14	0.248
	4	65	14	0.204
	5	50	10	0.160
	6	42	11	0.124
水洗処理　３回 (−100メッシュ)	1	165	97	0.272
	2	110	58	0.208
	3	76	48	0.112
	4	65	41	0.096
	5	50	36	0.056
	6	42	30	0.048
焼成処理　３回 (−100メッシュ)	1	165	48	0.470
	2	110	25	0.340
	3	76	20	0.224
	4	65	19	0.184
	5	50	16	0.136
	6	42	15	0.108

第１０表　焼成再活性化の繰り返しによる吸着量の変化

再活性化回数 回	0	3	5	10	15
硼素吸着量 mg/gr	0.488	0.470	0.435	0.334	0.208

用して，苦汁の大量処理の試験を行ない，特に活性ボーキサイトの再活性品の性能について検討した。

（i）　試験方法

１０〜２０メッシュ活性ボーキサイト充塡層に，$MgCl_2$ ３０％，B １３０ppmの苦汁をSV＝１程度の流速で通じ，流出苦汁中の硼素濃度が１０ mg/ℓ 以下となるようにし，

硼素濃度がこれを超えるまでに通し得る苦汁中の硼素量をもつて可能処理量とした。活性ボーキサイトは水洗後350°C，5 hr焼成の再活性化処理を行つて繰り返し使用した。

(ii) 試験結果

第11表　充塡塔による再活性化品の試験結果

再活性化回数	0	1	2	3
可能処理量	100 %	65 %	40 %	35 %
	100	69	51	43

第11表に示すように1回再活性化したものは新しいものに比較して60〜70%にまで性能が低下し，活性ボーキサイトを大量に取り扱う場合はその再生処理を充分に行うことが困難であることが認められる。本試験結果によれば，活性ボーキサイト1Kg当りの可能硼素吸着量は1回再活性化することも含めて500〜600 mg/Kgとなり，これから算定すると塩化マグネシウム1Kg当り活性ボーキサイト1.5〜1.9Kgが必要となることがわかつた。

以上の結果から活性ボーキサイトによる硼素除去法は，少量の苦汁処理には操作が簡単で優れた方法であるが，工業化の方法としては経済的に問題があると考えられる。

2. 共沈晶出による苦汁中の硼素除去

一般に水溶液中に膠状沈澱をつくるとき溶質がこれに吸着されて分離され難いいわゆる共沈現象が起る。またDow Chemical Co. ではMichigan brineを原料としてTachydrite ($2CaCl_2 \cdot MgCl_2 \cdot 2H_2O$) 結晶を得ていて，原料中の硼素濃度は低いが大部分の硼素が除かれている。[9] 苦汁の場合にもこれらの原理を適当に組合せて適用することにより硼素除去を行なうことが考えられる。これにもとづいてまず水酸化物による硼素の共沈および濃縮晶出による硼素の除去について試験を行ない，これらが有効であることを認めたので，さらにこれらの組合せによる工業化実施の方法について試験を行なつた。

(1) 水酸化物との共沈による硼素除去

(i) 実験方法

活性ボーキサイトで硼素濃度を種々に調整した濃厚苦汁を用い，その含有する硫酸マグ

ネシウムに対し当量の塩化カルシウム５０％溶液を加えて脱硫する際に，同時に下記の添加剤を加え５０℃で３０min攪拌した後，濾過して濾液の硼素含量を測定した。

添加剤 ：(A)苦汁重量の１，２，３％の水酸化カルシウムを含む５０％石灰乳

(B)苦汁重量の0.５，１，２％の硫酸アルミニウムおよび硫酸アルミニウムに対し1.５当量の水酸化カルシウムを含む５０％石灰乳

（ii） 実験結果および考察

水酸化カルシウムおよび硫酸アルミニウム添加による苦汁中の硼素濃度の変化をそれぞれ第１２表および第１３表に示し，またこれらの数値を第5図にまとめた。

第１２表 各種硼素濃度の苦汁における $Ca(OH)_2$ 添加による組成変化

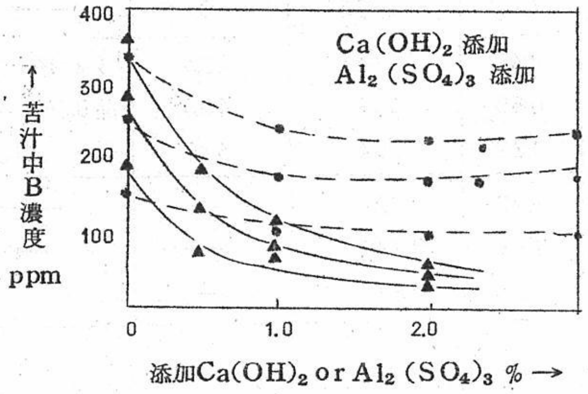
	濾液組成 %			濾液中の硼素濃度 ppm		
	$MgCl_2$	$MgSO_4$	$CaCl_2$	150ppm 原液	250ppm 原液	340ppm 原液
1％ $Ca(OH)_2$ 添加	27.5	0.018	1.66	111	176	237
2％ 〃	26.1	0.012	3.01	101	171	227
3％ 〃	25.4	0.014	4.23	103	173	223

第１３表 各種硼素濃度の苦汁における $Al_2(SO_4)_3$ 及び $Ca(OH)_2$ 添加による組成変化

$Al_2(SO_4)_3$ 添加量 %	$Ca(OH)_2$ 添加量 gr	濾液組成 %				濾液中の硼素濃度 ppm		
		$MgCl_2$	$MgSO_4$	$CaCl_2$	Al_2O_3	194ppm 原液	294ppm 原液	355ppm 原液
0.5	0.49	32.6	0.03	0.5	trace	82	133	185
1	0.99	32.0	0.02	0.5	〃	66	94	128
2	1.99	30.7	0.01	1.4	〃	39	58	62

水酸化カルシウム添加の場合は水酸化マグネシウム，硫酸アルミニウムおよび水酸化カルシウム添加の場合は水酸化アルミニウムが主として沈澱するわけであるが，表に示すようにいずれの場合も各種硼素濃度の苦汁について硼素濃度の減少が明らかで，水酸化物生

成による共沈脱硼素の効果が認められる。また表の数値からいずれの場合も硼素濃度大なる程除去し得る硼素量が大きいことがわかる。



第　5　図
$Ca(OH)_2$ 又は$Al_2(SO_4)_3$ 添加量と液中硼素濃度との関係

第5図から水酸化アルミニウム生成の場合は水酸化マグネシウム生成の場合に比較して脱硼素効果が大きいことが認められ，硫酸アルミニウム添加量は2％程度が最適であると考えられる。水酸化カルシウムの場合は添加量増加の効果が殆んど認められないが，添加速度，攪拌程度等の反応条件との関連によってこれが変ることも考えられる。

（2）　濃縮晶出による硼素除去

（i）　実験方法

水酸化カルシウムで脱硫した苦汁をそれぞれ１０００gr使用し，所定温度に達するまで濃縮した後冷却し２５℃に保つて結晶を晶出させ，これを分離して結晶および濾液の組成と重量を調べた。

（ii）　実験結果および考察

濃縮温度を１２５℃，１３０℃，１３５℃とした時の実験結果を第１４表に示した。

表に示すように濃縮晶出することにより，苦汁中の硼素の大部分が濾液へ移り硼素含量の比較的少い結晶が得られることが認められる。

つぎに結晶側に残る硼素の状態を調べるため，前記の１２５℃濃縮で得られた結晶をその１５％重量の水で噴霧洗滌し，水を充分分離して結晶組成を測定すると第１５表に示す通りとなる。

表のように結晶中の硼素は水洗により容易に除かれるゆえ，その大部分は母液の付着によるものと考えられる。

第16表　$Ca(OH)_2$を用いた共沈晶出法における各工程の物質組成

	重量 gr	$MgCl_2$ %	$MgSO_4$ %	$CaCl_2$ %	硼素濃度 ppm	硼素濃度 ppm/$MgCl_2$	$MgCl_2$収率 %
濃厚苦汁	10000	29.6	2.50	trace	343	1160	100.0
脱硫・脱硼素苦汁	8455	30.1	0.14	0.17	219	726	86.0
晶出前煮詰液	6470	37.3	0.18	0.21	270	725	—
晶出結晶	1820	44.0	0.29	0.10	88	200	27.0
晶出濾液	4600	34.8	0.10	0.25	328	943	—
再結晶	1542	42.9	0.34	0.12	31	72	22.4
再結晶濾液	707	35.4	0.06	trace	228	644	—

第17表　$Al_2(SO_4)_3$および$Ca(OH)_2$を用いて共沈晶出法における各工程の物質組成

	重量 gr	$MgCl_2$ %	$MgSO_4$ %	$CaCl_2$ %	硼素濃度 ppm	硼素濃度 ppm/$MgCl_2$	$MgCl_2$収率 %
濃厚苦汁	2382	29.6	2.50	trace	343	1160	100
循環液	3980	34.8	0.10	0.21	316	908	
脱硫・脱硼素苦汁	5570	32.6	0.04	0.30	198	608	87.0
晶出前煮詰液	4516	37.6	0.035	0.35	229	609	—
晶出結晶	1390	44.9	0.01	trace	35	78	29.8
晶出濾液	3097	34.5	0.07	0.50	278	806	—
再結晶	1365	34.4	0.01	trace	36	82	29.0
再結晶濾液	340	34.6	0.04	0.35	200	578	—

脱硫脱硼素工程で生成する沈澱の量的割合が少なくこれに伴なう液損失が少なくなるため，工程の塩化マグネシウム収率は若干良好となる。これらを綜合すれば硫酸アルミニウムおよび水酸化カルシウムを用いる方法の方がよりすぐれているということが出来る。

なおこれらの方法において，結晶として得られる塩化マグネシウムは原料苦汁中の塩化マグネシウムに対し収率２２～３０％程度であるが，工程で生ずる濾液は新しい原料苦汁と合わせて循環使用するため塩化マグネシウム分は損失とならない。

以上のように硼素濃度のきわめて高い濃度苦汁に対し共沈晶出法を適用することにより，硼素含量５０～１００ppm/$MgCl_2$の塩化マグネシウム６水塩結晶が得られることを確かめ得た。

Ⅳ. む　す　び

1. 塩化マグネシウム電解において，浴中の硼素不純物の存在は析出マグネシウムの小粒化を来して電流効率を著しく低下させる。このため８５％以上の電流効率を得るには，補給塩化マグネシウム中の硼素含量を約１３０ppm以下とする必要がある。
2. 苦汁中の硼素の除去方法として，活性ボーキサイトによる吸着法は有効であるが，反覆使用により活性ボーキサイトの吸着能が低下するため工業的には問題がある。

共沈晶出法を適用することにより硼素濃度の高い苦汁から硼素含量　５０～１００ppm/$MgCl_2$の塩化マグネシウム６水塩結晶を得ることが出来る。

文　　献

1)　たとえば向坊隆：電化誌　１６，８３（１９４８）

2)　たとえばJ.A.Gann：Ind. Eng. Chem. ２２，６９６（１９３０）

3)　置村忠雄：マグネシウム工業の回顧（１９４６）

4)　R.M. Hunter：The Electrochemistry of the Dow Process

5)　Bray：Non-Ferrous Production metallurgy 2nd Ed. (1947)

6) 向坊隆：電化誌，17，127（1949）

7) S. B. Heath, F. R. Minger：U. S.，2,398,743（1946）

8) 永井，川澄：塩技術研究，2，No. 1，13（1948）

工業技術院：日特公 33－1861

K. I. Khrennikov：U. S. S. R.，107,150（1957），C. A.，52，3283（1958）

9) R. M. Hunter：The Electrochemistry of the Dow Process（参考）

L. J. Burrage：Brit.，555，734

アルミニウム電解反応の研究

（第1報）アノード分極曲線の測定

横浜国立大学　工学部　電気化学科

高橋正雄，天田祐治，織戸　茂

〔1〕 緒　言

現在工業的に行われているアルミニウム電解の反応は，つぎの(1)式の主反応と(2)，(3)の副反応との組合せである(4)式で表わされるとされている。

$$2Al_2O_3 + 3C = 4Al + 3CO_2 \quad (1)$$

$$2Al + 3CO_2 = Al_2O_3 + 3CO \quad (2)\times 2(1-x)$$

$$C + CO_2 = 2CO \quad (3)\times 3r$$

+)

$$2Al_2O_3 + 3(1+r)C = 4xAl + 2(1-x)Al_2O_3 + 3(2x-1-r)CO_2 + 6(1-x+r)CO \quad (4)$$

(1)式はアノード電極反応で生成する一次ガスは１００％CO_2 であるとしており，このCO_2が，(2)式では金属霧となつているアルミニウムを酸化し電流効率を低下させて，COとなる。(3)式では，またこの一次CO_2ガスがアノードの炭素材を酸化させ，炭素原単位を悪くさせCO_2となることを示している。xは電流効率，rはアノード炭素の反応性を表す。

これら，(1),(2),(3)式の組合せで得られる(4)式はアルミニウム製造の場合の炭素消費量，電流効率，アノードガス中のCO_2とCOの割合などの相互の関係を表している。(1)式の主反応のアノード一次ガスは１００％のCO_2ガスであると考えて取扱つているが，電解温度の約1,000℃では熱力学的にはアノード反応として，まずCOが生成する反応がおこることが期待され，従来の実験室的研究でも，これがすでに確められている。したがつて，(1)式の１００％CO_2の生成する反応を主反応とすることは不都合であると考えられる。すでに明らかにされているところでは，アノードの電流密度が約0.1 A/cm^2以下では，一次ガスは，ほとんどCOだけであり，0.3 A/cm^2 位に電流密度を上げると逆に８５％位

がCO_2となる。1 A/cm² では約90%CO_2で，第一段で発生するCOを約10%含み，一次アノードガスは(1)式のような100%CO_2ではない。この，一次ガスの組成は，電流密度の上昇とともにCOからCO_2の多い組成に変化し，またアノード炭素材の種類でも変化するといわれており，さらに浴組成，浴の温度でも影響されることが期待されるが，その詳細はまだ明らかではない。この一次ガス組成を明らかにするためには，(2),(3)式の副反応が全く起きる怖れのないような実験条件を保証する実験方法，装置が問題で，この点に非常な困難がある。本研究はこれらの方法，装置の改良，試作を繰返し，満足すべき実験法を確立して，前述の事項の解明を行わんとしている。本研究で現在用いている方法，装置については，すでにその概要を報告[1]したので，その詳細は別の機会にゆづることとし，本報では，ガス組成の解明に先立つて行われた，アルミニウム電解のアノード電極反応をその分極曲線や分極過渡現象の解明から検討した結果の一部を報告したい。

〔2〕 実験方法，装置

測定用電解槽（Fig.1）として，不滲透黒鉛ルツボを用い，ルツボをカソードとした。電解浴は天然氷晶石にアルミナを飽和して，予め溶融させ，冷却固化させたもので，これをルツボ中に入れ，上部から試験用アノードを入れて電解する。電解中のアノードの電位はアノードの近くに挿入されたアルミニウム標準電極に照合して測定される。試験アノードの表面状態は長時間の電解を行うと変化することが予想され，しかも1 A/cm² 以上もの高電流密度までも測定するので，出来る限り短時間で全測定を終ることが望ましい。したがつて，本研究では，分極特性を測定する全電流密度範囲である小さい値から大きい値まで，急速に階段的に変化させ，その分極電流密度に対応した刻々のアノード電位を連続的に記録して全分極曲線を短時間で求める所謂迅速法[2]によつて行つた。10^{-3} A/cm² 位から1 A/cm² 以上までの電流密度範囲の全分極曲線を約100秒位で測定し，試験アノードには約30 coul/cm² 以内の電気量を通電しただけで全測定を終ることができた。測定用電解槽の概要はFig.1 に示されている。不滲透黒鉛ルツボは内径45㎜，外径60㎜，高さ120㎜で数十時間位は電解浴は外部にもれることがない。ルッボの内側には，内径32㎜，外径42㎜のシンターアルミナの円筒をアルミナセメントで接着し，ルッボはカリードとするために，カンタル線でリードを外部にとつてある。試験アノードは直径15㎜，高さ20㎜ の円筒形に仕上げたもので，原子炉用の高純度黒鉛から切出したものと，工業用ゼ式アノードと類似の試料として，工業用ゼ式ペーストを980℃まで7日間

焼成して得た炭素質のものとの二種類である。この円筒形の試験アノードにアーク用黒鉛棒をカーボンセメントで接着し，これをアノードのリードとした。測定されたアノード電位に対して，この黒鉛棒の電解電流による電圧降下の補正を行つた。アルミニウム照合電極は内径4㎜，外径6㎜のシンターアルミナ管の中に高純度アルミニウムを入れ，これに上部からリードとなるタングステン線を入れて構成した。照合電極の浴中の部分と，その上部はアルミニウムの融点以上の温度になつているのでアルミニウムは液状であり，炉の上の部分は固化している。このため，照合電極の先からアルミニウムが流出することはほとんどなく，長時間にわたり照合電極として使用することができた。このアルミニウム照合電極の特性などの詳細については別の機会にゆずりたい。電気炉はカンタルAを電熱線として用いたもので常用1,200℃が可能である。測定槽内の浴面直上部にPR熱電対をシンターアルミナの保護管に入れて挿入して，温度を検出し，電子管式記録調節計で設定温度に浴温を長時間維持することができる。

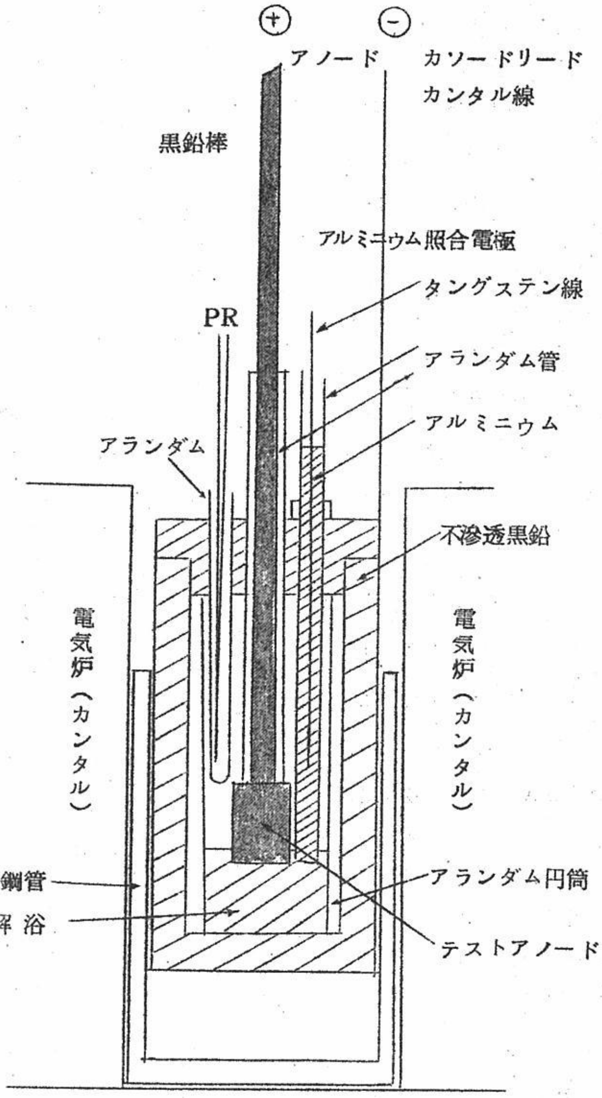
分極曲線を求める場合の電解電流はすでに報告[1]したパワートランジスターを利用した，定電位，定電流装置を定電流として用い，電流設定のノッチを約5秒位の間隔で廻して，電解電流を小さな値から大きい値まで，階段的に迅速に変化させ，アノード電位を記録計で記録して，アノード電流密度とアノード電位の関係を求めるものである。

2台の電流，電位それぞれの記録計を同時に用いて求めた一例をFig.2に示した。電流は0から5A位まで階段的に変化しており，これに対応する電位が記録紙から求められる。分極曲線の過渡現象は，分極電流遮断後のアノード電位の変化を求めようとして，電解電流遮断用の電磁開閉器と電磁オッシログラフを用い，シャッターと開閉器を同期されて行う常法で過渡現象を測定した。アノード電位は高入力抵抗の直流増巾器で電流に変換し，振動子に接続した。

〔3〕 実験結果

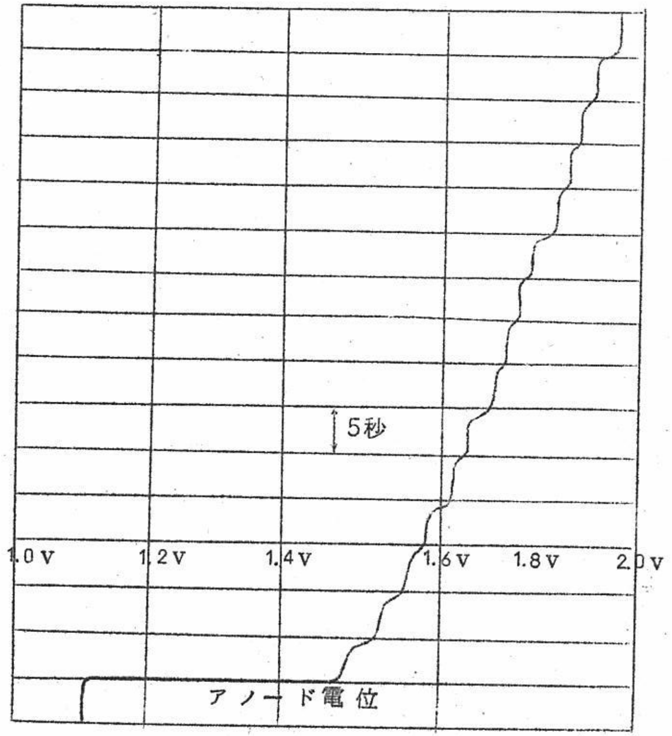
〔A〕 黒鉛質および炭素質電極のアルミニウム電解浴中のアノード分極特性

黒鉛と炭素質の2種の試験アノードに対し，迅速分極法で求めたアノード電流密度とアノード電位の関係図はFig.3で，10^{-3} A/㎠ から1 A/㎠ の範囲が示されている。



+
−
アノード
カソードリード
カンタル線
黒鉛棒
アルミニウム照合電極
タングステン線
PR
アランダム管
アルミニウム
アランダム
不滲透黒鉛
電気炉（カンタル）
電気炉（カンタル）
耐熱鋼管
アランダム円筒
電解浴
テストアノード

Fig. 1.　測定用電解槽



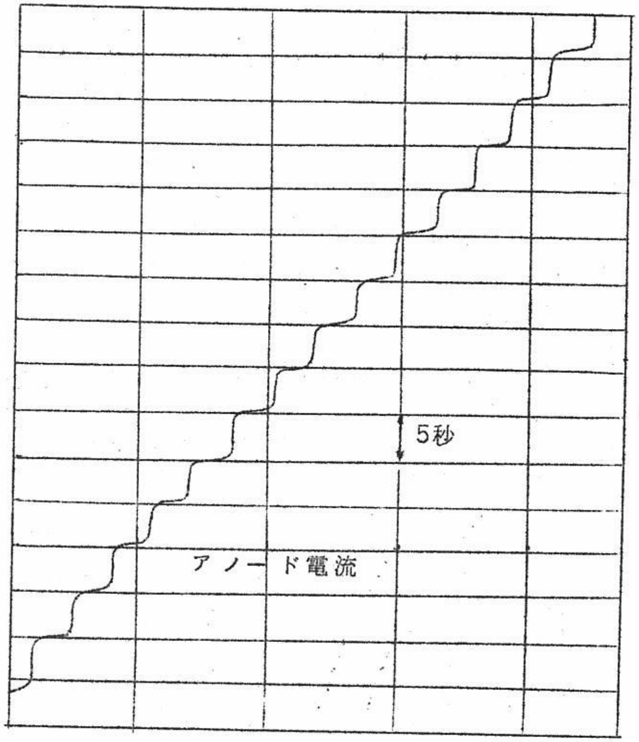


Fig. 2－1
Fig. 2－2　電流規正迅速分極曲線測定法によるアノード電流と電位

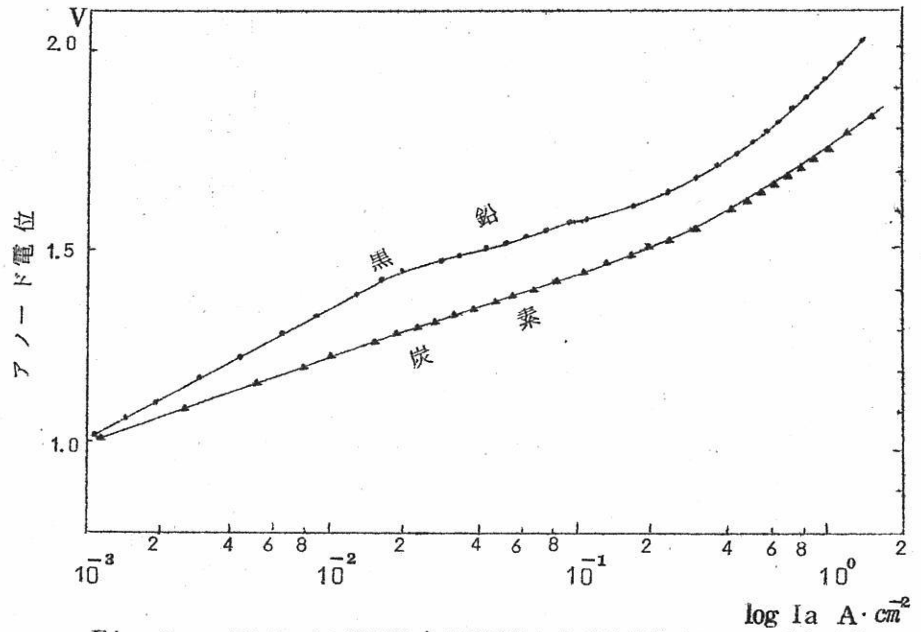


Fig. 3.　アルミニウム電解浴中の黒鉛質および炭素質アノードの分極特性

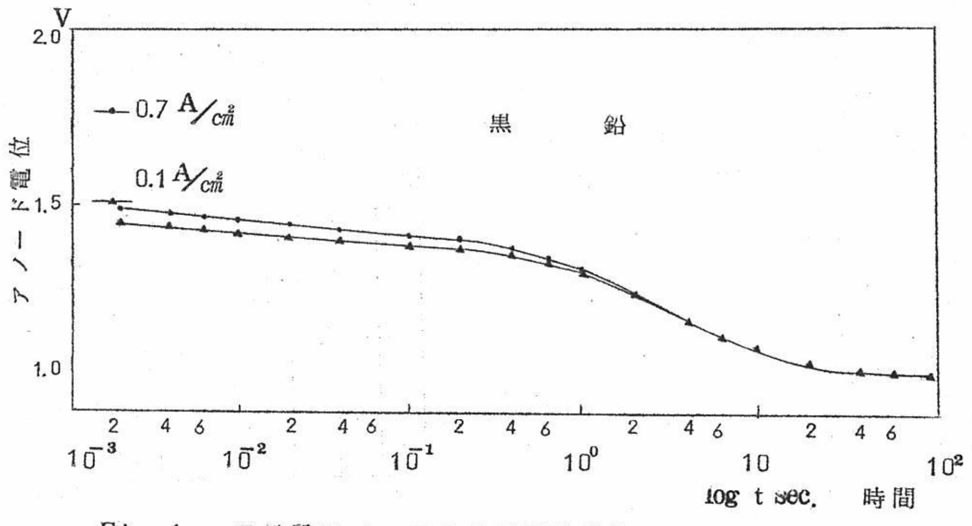


Fig. 4.　黒鉛質アノードの分極過渡特性

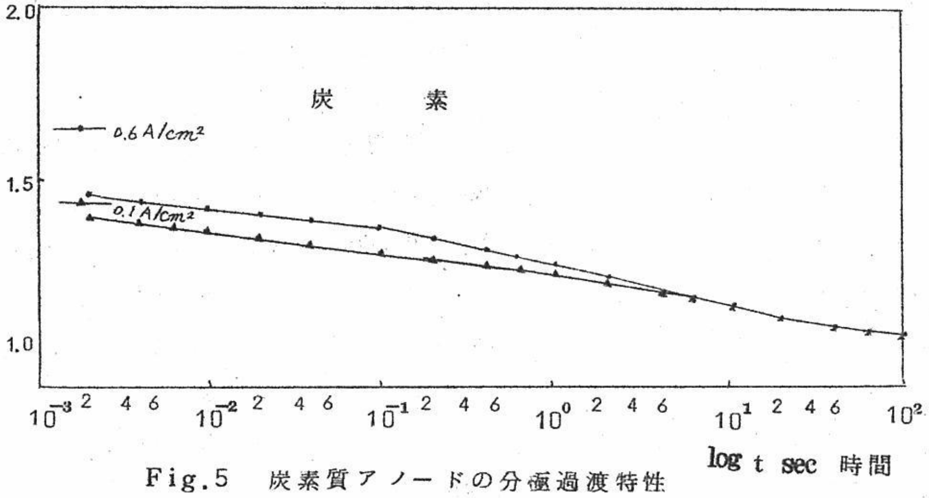


Fig.5 炭素質アノードの分極過渡特性

〔B〕 黒鉛質および炭素質電極のアルミニウム電解浴中のアノード分極過渡特性

黒鉛質および炭素質の2種の試験アノードに対し，種々の電流密度で電解し，これを遮断した後のアノード電位の減衰を求めた。0.7～0.6 A/cm² の比較的高電流密度と 0.1 A/cm² の小電流密度の二つの例だけを Fig.4 ，Fig.5 は示している。

〔4〕 測定結果の考察

〔A〕 アノード分極曲線

Fig.3はアノード電流密度の対数とアノード電位をとつた所謂 Tafel 線で分極特性を示したものである。10^{-3} A/cm² から 10^{-2} A/cm² 附近の比較的傾斜の急な部分(I) と 10^{-2} A/cm² から 4×10^{-1} A/cm² までのゆるやかな部分(II) と 4×10^{-1} A/cm² 以上の急な部分(III) がみられる。全範囲にわたつて，炭素質より黒鉛質のアノードの方が電位が高い。(I) の部分の傾斜は黒鉛では0.35 $V/\log_{10}$ A/cm² で炭素では0.22であるから，黒鉛は炭素にくらべて，この領域で，特に急に分極することが分る。(II) の部分では黒鉛は0.17で炭素は0.20であり，却つて黒鉛の方が幾分ゆるやかである。(III) の部分で，両者ともに急上昇しているが，これは浴抵抗による電圧降下が可成りの値となつて現われ，これが測定

されるアノード電位に混入してくるためで，本研究のような直接法では，これを分離することはできない。全範囲の同じ見掛けの電流密度に対し黒鉛質アノードは炭素質より約0.15～0.2 V 高い電位となつている。一次アノードガスがCO_2になると考えられる流密度0.3 A/cm^2 附近で特に分極曲線に変化は見られない。工業的電解の場合の電流密度での炭素質電極のアノード電位は約1.7 Vで黒鉛では1.9 Vとなつている。

〔B〕 分極過渡特性

比較的電流密度の高い，0.7～0.6 A/cm^2 と低い0.1 A/cm^2 で電解を行つて，電流遮断後のアノード電位の変化をみると，黒鉛，炭素質電極ともに，電流遮断後，直に1.4～1.5 Vになり，以後ゆるやかに電位が減衰し，時間の対数と電位が，ほぼ直線的である。遮断後，約100秒後には1.0～1.1 V附近の安定な電位に落着き，以後はさらにゆるやかに減衰する。また，黒鉛質は炭素質より1.5Vから1.4Vへの減衰が特にゆるやかで，黒鉛は0.05 V/$\log_{10}$ sec, 炭素は0.08 V/$\log_{10}$ sec であるのと，黒鉛は1～10秒附近で急に1.4Vから1.2Vに低下するのに対し，炭素質電極は100秒位まで，時間の対数と直線的な減衰を示している。

炭素電極のアノード反応に対し，従来から種々の説明がある。例えば (1)電流密度の低い段階では，炭素表面の活性部分でCとOとの表面化合物が生成し，(2)さらに電流密度が高くなると，炭素の格子間で酸素が放電し，これが炭素電極の内部に侵入する反応もおこり，さらに電流密度が高くなると，最後に炭素表面のC－O表面化合物の生成している部分で酸素が放電して，CO_2が発生するようになる。しかし，これら各段階の電位に大差がないためか，Fig.3 の分極曲線には，これらの段階は現われてはいない。ただ，Fig 3. で明らかな点は，活性の低い黒鉛質の電極は，電流密度を少し高めると急に約1.4 Vまで分極し，炭素質の方は徐々にゆるやかに電位が上昇していることが，この説明を裏書きし，さらにFig. 4. Fig.5. の減衰曲線で黒鉛質が1.4 V附近で，今度は炭素質のものより，徐々なゆるやかな減衰を示し，以後急に降下している点も対応している。

〔5〕 緒　　言

アルミニウム電解のアノード反応の研究の第一段階として，アノード分極特性を測定しようとし，アルミニウム照合電極を用いたアノードの単極の電位測定や迅速分極曲線測定法の適用などの溶融塩系の電極電位測定一般の実験技術を検討してみた。その結果，一応満足できる測定ができる見込みが立つたので，これを基にして黒鉛質と炭素質の二種のア

ノードの分極特性を解明することにした。本報告は，その一部を紹介したもので，現在継続中である。さらに詳細な測定を行つて，次報でその結果と考察を補足したい。

文　　献

(1) 高橋正雄・天田祐治，溶融塩 3，834 (1960)

(2) 岡本，永山，佐藤，Proc. C.I.T.C.E. 8，72 (1958)

溶融塩電解における陽極効果

京都大学工学部　渡辺信淳　石井正人

1　緒言

陽極においてハロゲン気体が発生する溶融塩電解（アルミニウム電解やフツ素電解，溶融食塩電解）では，急に電圧が上昇し，電流が急減して電解の継続が不可能となるいわゆる陽極効果（Anode effect）なる現象を起す。これに関する研究は古くより種々行なわれ，一応の解釈として陽極に発生した気体が円滑に放散せず，極面がその気体の薄膜により包まれて浴と絶縁され，そのため電圧が上り，電流が電弧となつて流れるものと考えられている。

陽極効果に関する最初の系統的な研究はGunz[1]，Czepinski[2]，Lorenz[3]，Muthmann，Hofer，Weiss[4]，Ruff，Jonasen[5]，Arndt．Willner[6]，Kailan[7]，その他[8~11]によつてはじまつている。Lovenzは陽極効果を純粋なWehnelt（放電）現象と考えたが，OesterheldおよびBrunner[11]は一種のLeiden frost（凍結）現象であると説明した。後にArndtおよびProbst[12]によつて詳細な研究が行なわれ，種々の電解浴に関して陽極効果発生傾向が調べられた。彼等はこの効果は陽極の浴による濡れ（滋潤性）に基因することを見つけた。Wartenbergは最初の研究[13]で陽極効果の発生は気泡の帯びている電荷に関係があると考えたが，その後Arndtの考えを付加え，陽極の浴による濡れがこの効果の原因であると訂正した。[14~16]

氷晶石ーアルミナ系浴における陽極効果の研究は最近までに数多くの報告があり，陽極の放電機構の研究と相まつて，陽極過電圧，陽極効果の研究がなされている。例えば，Schishkin[17]，Belyaev[18]，Vajna[19]，Monnier，Baraket[20]，Antipin，Vazhenin[21]，Drossbach[22~24]らは電解浴中の酸化物イオンの観点から，Mashovets[25]，Ginsberg，Böhm[26]，Antipin，Turpin[27]，Forsblom[28]，らは発生ガスの観点から，Vajna[29]，Belyaev[30~32]らは添加剤の観点から，Antipin[33]，Bouchard[34]，Holliday[35]らは陽極の形状，配

置状況から，Fréjaques[36]，Rempel[37〜40]，Antipin[40〜42]，Belyaev[43]，Mashovets[44〜45]らは陽極における放電機構の観点から陽極効果を論じている。

要するに陽極効果は電力浪費の点や熱平衡の不均化，アルミニウムの電解におけるフツ素損失の点からぜひ解決されねばならない現象であり，とくにフツ素電解ではこの現象が比較的低電流密度で頻繁に起り，電解継続を全く不可能にせしめる程であり，電解操作における最大の難問題である。

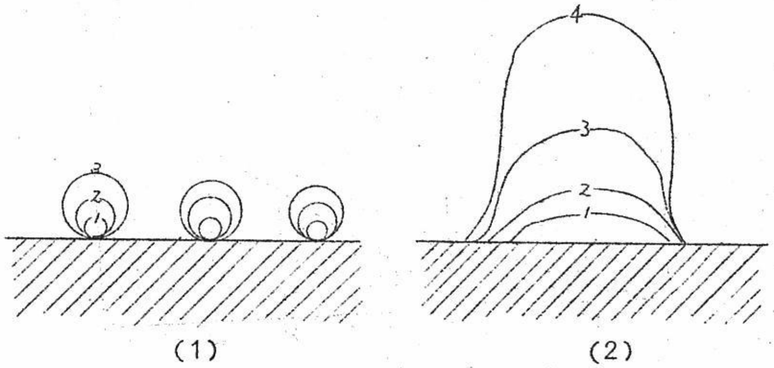
2　陽極の濡れと気泡の放散性

溶融塩系においては水溶液の場合と全く異なり，浴の表面張力が比較的大きく，電極材質（炭素，黒鉛）と融液の接触角（常に液側から測定する）も大きく，電極が浴にほとんど濡れない。濡れるということは固体－気体界面が消失して固体－液体界面が現われることであるが，濡れにも種類があり，付着濡れ，浸漬濡れ，拡張濡れがある[46]。パラフイン処理を行つた空気電池の炭素電極などは例外として水溶液の場合は接触角がすべて90°以下であり，これらすべての種類の濡れを考察しなければならないが，溶融塩系では90°以上である場合が多く，付着濡れのみを考察の対称とすれば充分である。

気泡の浮力と界面張力による付着力，気泡の外圧，内圧の差の均合の式からも，またFrumkin，Kobonov[47〜49]らが明らかにしているように接触角と気泡の大きさには相関関係があり，接触角（濡角とも云う）が大きい程，気泡の体積も大きくかつ球形からずれたレンズ状の形を取る。[50) 51)]気泡は成長してその浮力が付着力以上になつたとき離散する訳であるが，接触角が大きいと，大きな三相接触面が必要になり気泡の体積が大きくなる。したがつて成長に時間がかかり，電極面に付着している時間が長くかつ今述べた如く気泡の電極に付着している底面の面積が大きく，電極面がそれだけ気体で絶縁され，不活性化される。著者らの気泡の成長の写真[51]によると，模形的には第1図のようになる。小さい気泡は接触角が小さく，球形で，気泡の付着による電極面の不活性化もその接触面が小さいため，少ないものである。したがつて小気泡が数多くできる程，電極面はよく濡れている訳であり，電極面から放散しやすい。接触角の大きな大気泡第1図（2）において気泡が放散するとき，電極面上の気泡の気体全部が無くなるのでなくて薄い気体膜を残してその上部のみが離脱するのであつて，電極面は気泡が離散した瞬間においてもかなり不活性化している。

電極面上の活性な場所においてイオンが放電して気体分子となり，それが集合して気泡を生成する訳であるが，気泡の放散速度よりも気体の生成速度が速いとき，電極には気体

が蓄積して気体が覆われ陽極効果が発生する。気体の放散性は濡れに左右されるのであるから，濡れ難いつまり気体の放散し難い電極程陽極効果が起り易い訳である。[50～52)]

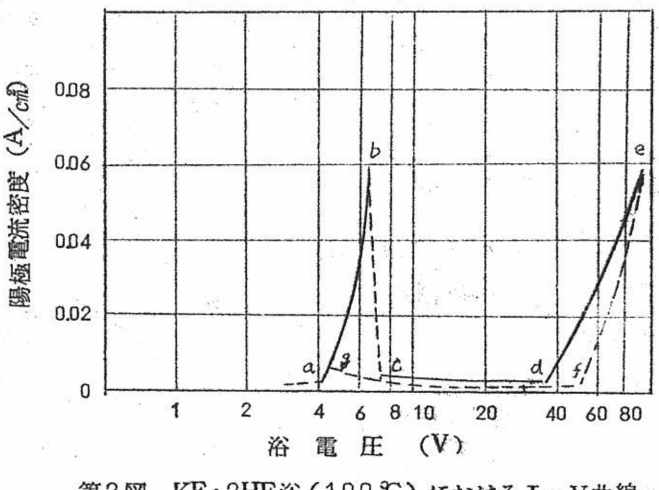


濡れ易い電極面上の気泡　　濡れ難い電極面上の気泡

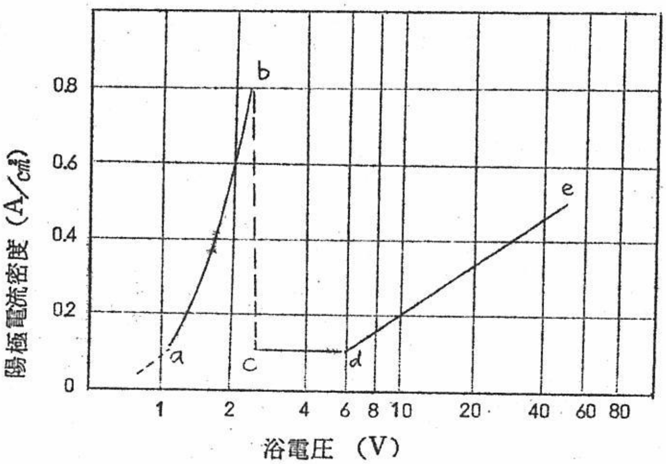
第　1　図

3　陽極効果の発生する限界電流密度

中温法フッ素電解（KF・2HF の浴を約１００℃で電解）および氷晶石－アルミナ系[19)]における電流－電圧曲線を第２～３図に示す。図において曲線 ab が正常な電解を行いうる範囲であり，b点以上の電流密度では必ず電圧が上昇し，陽極効果が発生するので，b点が正常な電解を行いうる限界電流密度である。更に電圧を上昇すればd点にて電弧が発生しはじめ，再び電流が流れるが正常なる電解とは全く異つた現象を呈する。



第2図　KF・2HF浴（100℃）におけるＩ－Ｖ曲線



第3図　AlF_3 - 3NaF - 0.1 wt %Al_2O_3 （1000℃）における I－V曲線

陽極効果が一度起れば一般に電流を低下させても可逆的な変化は得られず，再び正常な状況に逆すためには電流を切断放置したり，逆通電もしくは電極を浴より引き上げ表面を研磨することによつてはじめて正常化する。図中の bcは陽極効果発生の過渡期であり，電流電圧が大きく振動しながら変化する。 cdは電圧を上昇しても電流は全く，もしくは極く僅かしか流れない。しかも写真によると完全に気体被膜が陽極に固着している[51]。 d点においては高電圧のため，被膜は破壊され，電流は電孤となつて通過する。この絶縁性気体被膜が高電圧により破壊されて電孤火花を発し始める電位は発生気体の種類によつて異なり，浴温や陽極の種類，形状，極間距離によつても異なる。例えば図に示される如く100 ℃ のKF・2 HF浴の電解で発生するフツ素ガスの場合は３０～４０Ｖであり，アルミニウム電解の場合は８～４０Ｖである。

b点で表わされる限界電流密度は陽極効果発生傾向のパロメーターであり，

ⅰ）浴組成，ⅱ）陽極材質，ⅲ）浴添加物，ⅳ）浴温，ⅴ）電解時間，ⅵ）陽極の形状および配置状態に大く左右される。

以下これらの諸条件との関連性についてのべる。

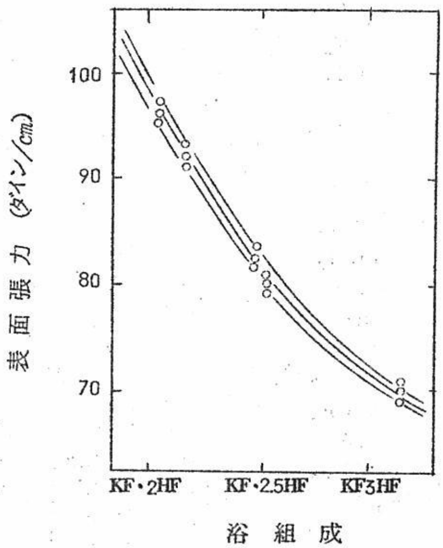
4　浴組成と限界電流密度

陽極効果は陽極の浴による濡れ（湿潤性）と関係があることはすでに述べたところであるが，“濡れ”は浴の表面張力，浴と陽極たる固体との接解角（濡角）によつて決定され

る[46)51)]。

したがつて浴組成が変化すれば濡れも変化するから，陽極効果の発生傾向はおのずから異なつて来る。

実際KF・HF系のフツ素電解において，HFの濃度が減少すれば限界電流密度が低下するが，これは第4図に示すように表面張力が増加し，濡れが減少するためである[53)]。



第4図　浴組成と表面張力

今までに測定された溶融塩に対する濡れと限界電流密度の関係を第1表に示す。

アルカリ金属では $LiCl<NaCl<KCl$ の順で限界電流密度が増加する。とくに KCl は酸素に対しても鋭敏で，溶融 KCl は空気中の酸素と反応して K_2O の酸化物を生成する。酸化物の作用は後述するが，第1表からも明白なるが如く，限界電流密度を極度に高める性質をもつている。アルカリ土金属では $CaCl_2<SrCl_2<BaCl_2$ の順に限界電流密度が大きくなる。一般にアルカリ金属よりもアルカリ土金属の方が陽極効果が起り易い。ハロゲン化合物系では $F<Cl<Br<I$ の順に限界電流密度が大きくなる。二成分系，$AlF_3<NaF$系，$BaCl_2-NaCl$系における限界電流密度（dcr） と接触角（θ），表面張力（T）の関係を第5図[54)]，第6図[54)]に示す。いずれも多価陽イオンの濃度増加と共に濡角は増加し，限界電流密度が減少する。

5　浴への添加物と限界電流密度の関係

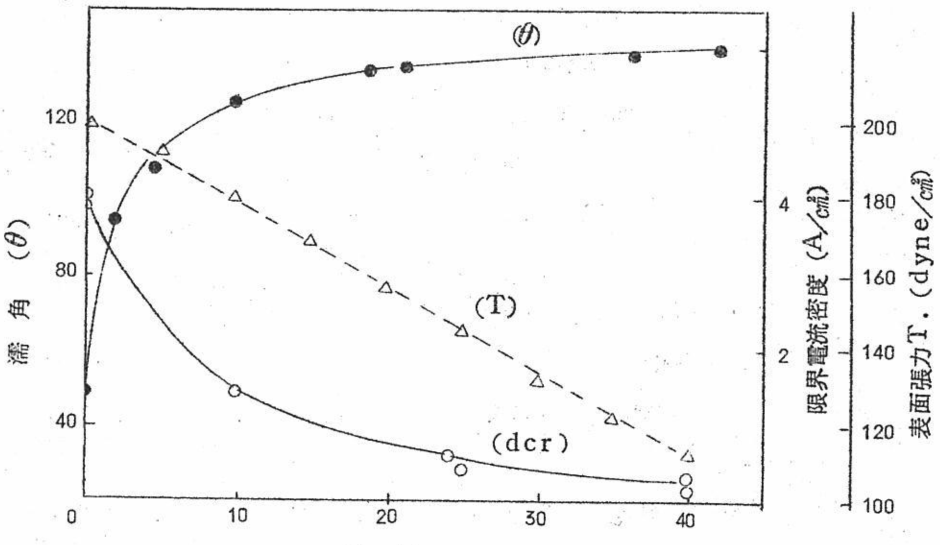
a）浴中に含まれる酸化物の影響

溶融ハロゲン化物や溶融氷晶石浴中に酸化物が極く少量でも溶解すれば，限界電流密度は著しく増加する。

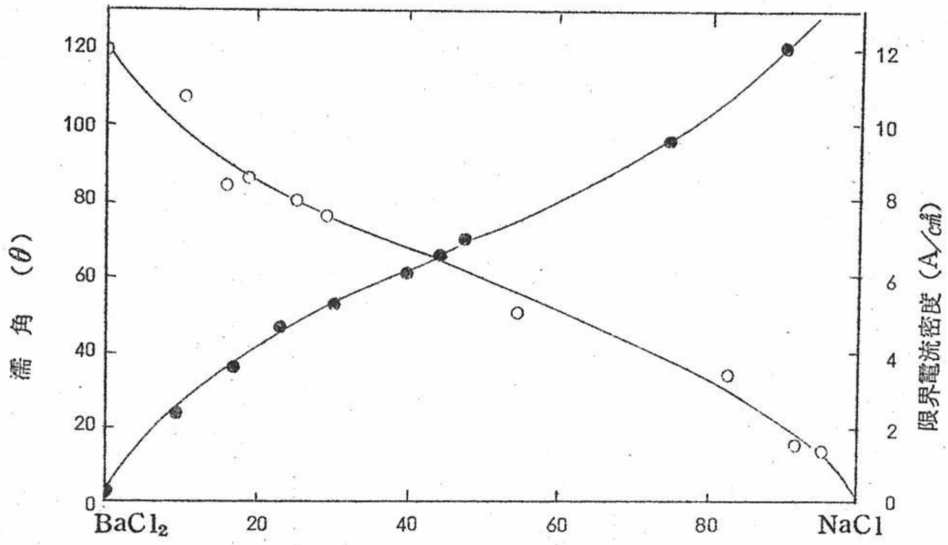
浴に可溶性な酸化物の影響についてはまずArndt[12)] がハロゲン化物中の酸化物含量と限界電流密度の関係をWartenberg[13〜16)]がその作用原因について，Schischkin[17)] は氷晶石ーアルミナ系における酸化物含量と限界電流密度の間に次式の成立する

第1表　種々の溶融塩浴における濡れと限界電流密度[54)]

溶融塩	浴温 (℃)	陽極材質	限界電流密度 dcr (A/cm²)	浴の表面張力 (γダイン/cm)	陽極上の浴の接触角 (θ°)	濡れ $W_a=\gamma(1+\cos\theta)$
KCl	800	炭素	6.30	97	28	185
NaCl	850	〃	3.28	114	78	138
LiCl	650	〃	2.08	140	–	–
$BaCl_2$	1000	〃	0.83	174	116	98
$SrCl_2$	1000	〃	0.62	176	120	88
KCl	800	黒鉛	2.62	97	32	179
NaCl	850	〃	1.80	114	102	90
LiCl	650	〃	1.53	140	–	–
$CaCl_2$	850	〃	0.41	152	133	49
$SrCl_2$	1000	〃		176	–	–
$BaCl_2$	1000	〃	0.56	174	124	71
KF	850	炭素	6.33	143	49	236
NaF	1000	〃	4.12	200	75	250
LiF	850	〃	0.48	255	134	79
95%NaCl+5%NaF	850	黒鉛	1.65	–	121	–
99%NaCl+1%Na_2O	850	〃	24.01	–	42	–
Na_3AlF_6	1000	炭素	0.45	145	134	45
Na_3AlF_6	1000	黒鉛	0.31	145	144	25
Na_3AlF_6+5%Al_2O_3	1000	炭素	8.65	145	80	170
KF・2HF	100	〃	0.06	100	165	9
KF・2HF	100	黒鉛	0.02	100	170	2



第5図　NaF-AlF_3 系における濡れと限界電流密度



第6図　$BaCl_2$ - NaCl 系における限界電流密度

ことを提出した。

$$\Delta_{ik} = A\sqrt[3]{P}$$

ここにΔ_{ik} : 限界電流密度 (A/cm^2)　A : 定数　P : 酸化物 (wt %)

又Belyaev[18) 54〜55)]も同様のよく似た式を提出した。

$$d_{kp} = d_o + b\sqrt{P}$$

ここにd_{kp} : 限界電流密度 , d_o : 酸化物を全く含まないときの限界電流密度

b : 定数 , P : 酸化物含有量 (%)

とくにNa_3AlF_6 - Al_2O_3　系に対しては

$$d_{kp} = 0.45 + 3.08\sqrt{P} \qquad (A/cm^2)$$

なる式まで導出している。Vajna[19)] も同様 , 酸化物含量と限界電流密度の間に直線的な関係のあることを述べている。

Drossbach[22〜24)] はとくに厳密に酸化物を除去 (溶融塩化物の場合は浴中に塩素ガスを吹込み , 更に予備電解して酸化物を除去後アルゴン気流中で測定) すれば極く低い

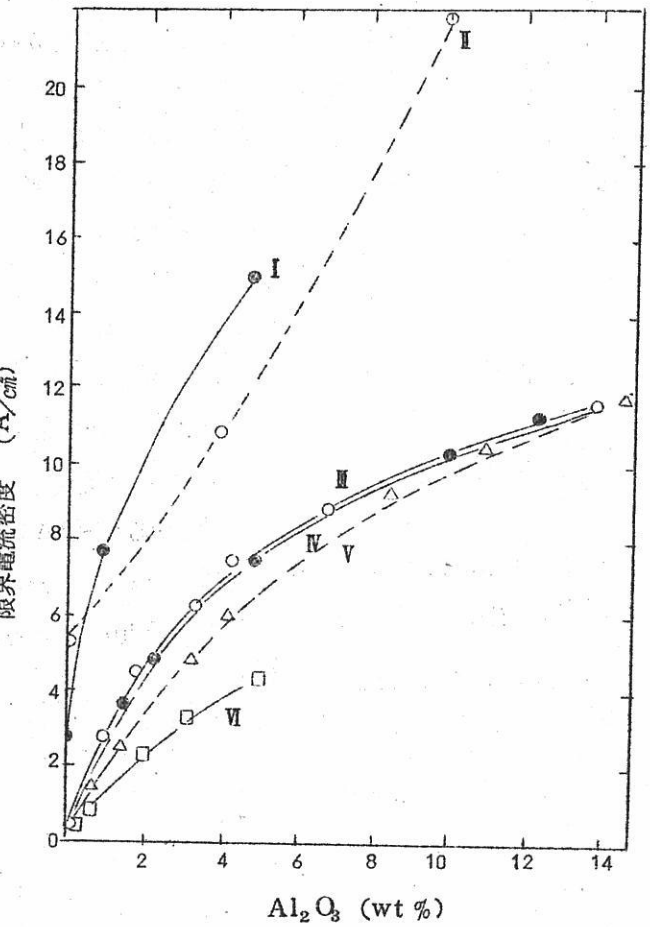
電流密度で陽極効果が発生することを認めている。

実際のアルミニウム電解槽では Al_2O_3 の含量が少なくなれば陽極効果が発生することは明らかな事実であり，陽極効果の発生を以つてアルミナ補給の目印としている。以下に酸化物含量と限界電流密度の関係を第2表，第7図[54)]，第8図に示す。

第2表　ハロゲン化物浴における酸化物の影響

塩	酸化物	含量(wt%)	限界電流密度 (A/cm²)	
			黒　鉛	炭　素
$CaCl_2$	CaO	0.6	8.0	3.1
〃	〃	2.98	13.0	6.2
〃	〃	3.31	13.3	13.3
$SrCl_2$	SrO	0.2	0.9	1.9
〃	〃	0.9	2.4	4.6
〃	〃	1.4	4.2	5.6
〃	〃	4.1	8.2	10.7
$BaCl_2$	BaO	0.1	0.9	1.2
〃	〃	1.4	3.2	5.7
〃	〃	2.2	6.1	8.3
〃	〃	3.5	9.2	10.3
$NaCl_2$	Na_2O	0.		2.6
〃	〃	0.07		3.3
〃	〃	0.1		8.0
〃	〃	0.13		12.0

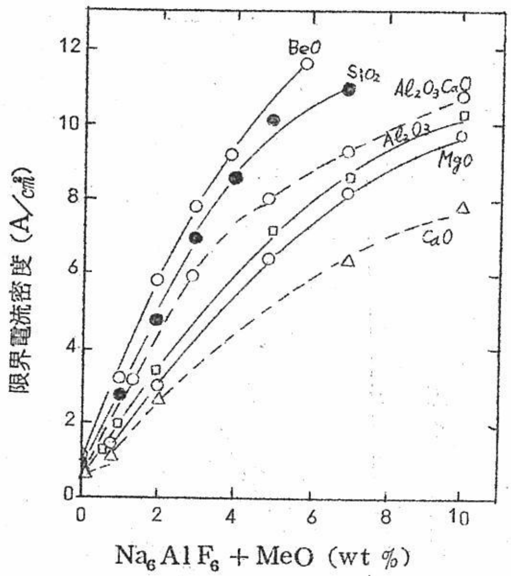
酸素イオンの陽極効果抑制作用については従来種々議論されてきた。これは陽極効果発生の原因と直接関係があるので詳細な考察は後述するが，Arndt[12)] は酸化物が陽極の濡れを良くするものと考えたのに対し，Wartenberg は初期の研究[13)] では陽極に付着した気泡は電気二重層による負の電荷をおびているが，酸素イオンの存在する浴ではその電荷が少なく，正に帯電する傾向が増すものと考えた。又Schischkin ら[17)]は陽極効果発生の原因はハロゲンが陽極表面を腐蝕させるか，あるいはハロゲン化炭素が陽極面で生成し，これが分解して極小微粉子の炭素粉末を極面に生成する。これはほこりをかぶつた道路に水を撒いたとき，水は玉となつて路面を濡らさないと同じように陽極面を濡らさない傾向がある。したがつて酸素イオンを含む浴では発生した酸素が気体の逸散を困難



第7図　$Na_3AlF_6-Al_2O_3$系におけるAl_2O_3含量と限界電流密度

I . K.Arndt and Probst. II . Tverdovskii and Jivov
III . Abrdmov and Kalujskii IV . Belyaev and Kuzimin
V . Karpachev, Dolgov and Kanchinskii VI . Schischkin

にせしめている薄い炭素含有層を燃焼せしめるということにより酸化物の陽極効果抑制作用を説明した。最近，wartenberg は酸化物を含む浴の表面張力は酸化物を全く含まない浴のそれと異ならないことから，酸素イオンは電極面で酸化物被膜を形成する傾向があり，これは極を濡らす傾向がある特別の作用を有することを指摘している[16]。

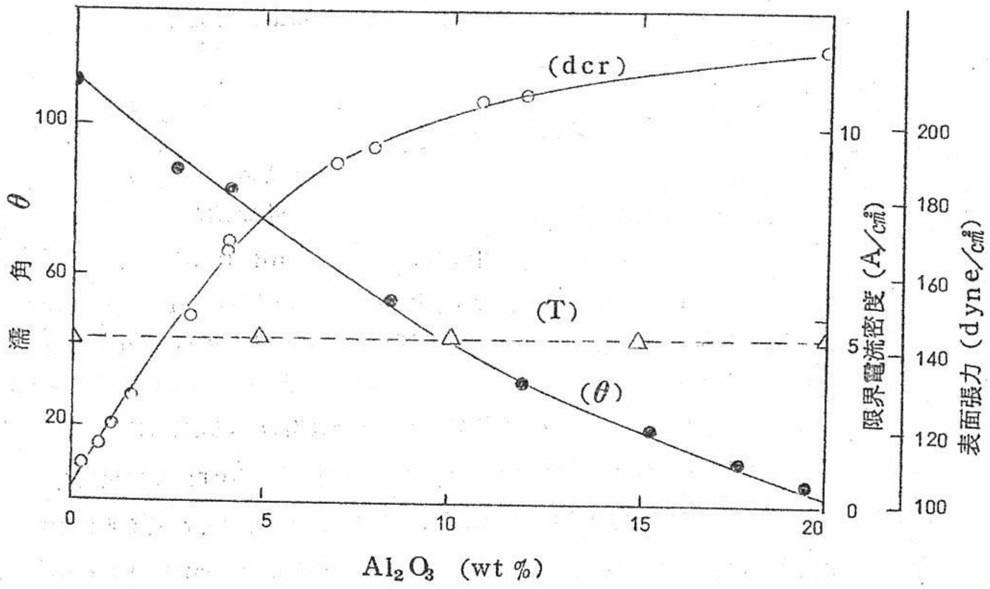


第8図　酸化物の影響

Antipin[21] らはNa_3AlF_6－Al_2O_3（1000℃）系の黒鉛における濡角（θ）を測定し，Al_2O_3 の含量によってθがいちぢるしく変化し，Al_2O_3 の増加とともに陽極が濡れ易くなることを指適し，濡角と限界電流密度の関係を図示している。[54]（第9図）

b）その他の添加物の影響

中温法フツ素電解浴（KF・2HF）への添加剤－KF 2.2～1.8 HF（M.P. 約70℃）の浴を用い硬質炭素電極で電解を行う場合の限界電流密度は 5～7 A/dm² であるが，フツ化リチウム，フツ化アルミニウムなどのフツ化物を1～3wt % 添加することにより限界電流密度が20A/dm² 位にまで上昇する。[53] これはHarshow Co その他で経験



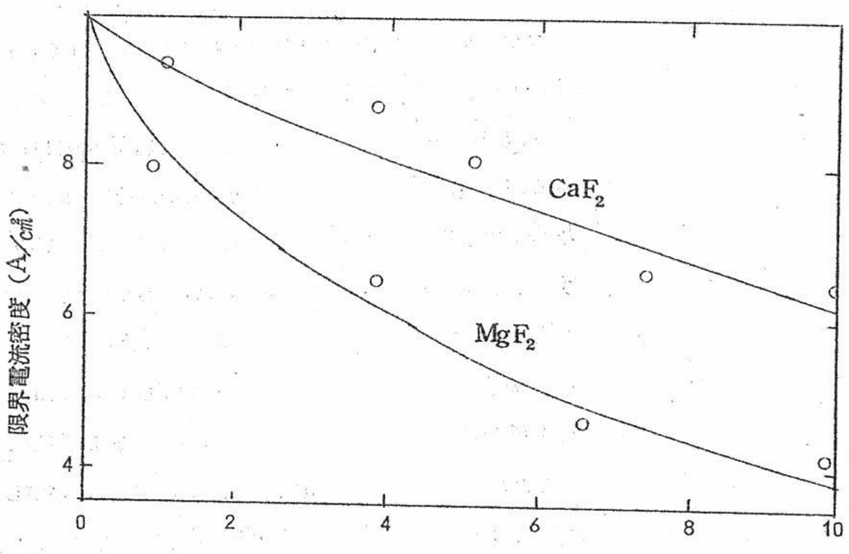
第9図　Na_3AlF_6－Al_2O_3 におけるAl_2O_3含量と限界電流密度

的に行なわれているが[56〜59] その添加剤の効果および作用原因は全く不明であり，浴に対する溶解度に関しても，又その添加量に関しても種々の議論がある。[60〜62) 50)] 著者らの実験では，これら添加剤の効果は溶解度以上のコロイドに基因することを指摘した。[53]

添加剤としてその他 NaF も試みられたが，NaF を添加すると分極は少なくなるが，NaF－HF 系の蒸気圧が高く，発生フツ素ガス中に多量の HFを含むので使用し得ない。[63〜65] 又PbF_2，SrF_2 の如き添加物もたしかめられたがよい結果が得られていない。[66]

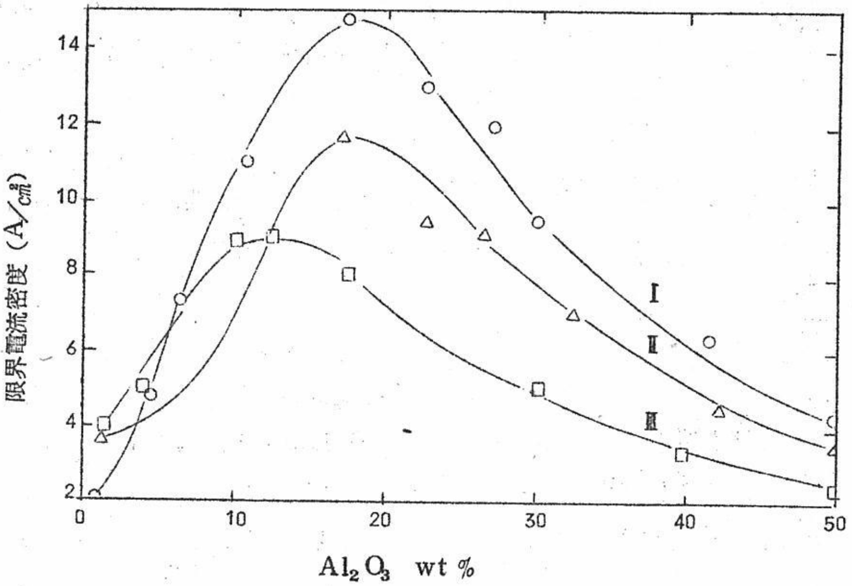
Harshow Co の研究者達はフツ化リチウムの添加は添加したフツ化リチウムが浴による濡れを改良するものと考えたが[56〜59] Rudge は浴の表面張力はフツ化リチウムの添加によつて変化しないことから，フツ化リチウムの添加は無意味だとしている。[50) 62)] したがつてフツ化リチウムなどの添加による効果が何に基因するものか，今のところ確定していないが，これらのコロイド状添加物については後述する。

アルミニウム浴に対する添加剤の影響－Belyaev[30〜32] はアルミニウム浴に種々の塩，MgF_2，CaF_2，LiF，NaF，BeF_2，BaF_2，AlF_3，NaCl，$BaCl_2$ を添加し，その融点，密度，電気伝導度，濡角，限界電流密度に対する影響を測定している。一例として限界電流密度に対するMgF_2，CaF_2 の作用を第１０図に示す。[30) 54)]



第１０図　2.5NaF・AlF_3＋5％Al_2O_3（at 1000℃）＋MgF_2 or CaF_2

アルミナの添加量が増加すれば限界電流密度は増加し，アルミナの溶解度以上では逆に低下する。これはアルミナのコロイドが，フツ素電解の場合とは逆に悪影響をおよぼしている。（第11図）[54]



第11図　Ⅰ：3 NaF・AlF_3　Ⅱ：2.7 NaF・Al_3　Ⅲ：2.2 NaF・AlF_3

フツ化リチウムやフツ化アルミニウムのコロイドの作用について未だ確証はないけれども一応つぎのように考えられる。

気泡が電荷を持たないときは気泡の電極面への付着は界面張力によつてのみ条件づけられるが，電荷を持つときは電気的な力が尚その上に加わつてくる。電極間に電圧をかけた場合，生じる電場は気泡の電気泳動の場合のように電極に気泡を引きつけたり反発したりするように作用する。電解液は導電体であるから，電解液中の気泡は遊離した電荷をもつことはできない。したがつて電場の中で気泡に作用しうる電気的な力は明らかに外部の電場の影響によつて変化する電気二重層によるものである。このことをCoehnは気泡の電荷を噴出効果（Spured effect）で調べ証明している。[67〜69]

したがつて通常気泡は電気二重層によつて負に帯電していると考えられる訳で，正極においては無電場の場合よりも気泡の電極に付着する力が大きいことになる。

Drossbach[23] は接触角（θ）が180°というときには，気泡に作用する力が全

くなく，このような状態は気泡が電荷を帯びていると考える以外には存在し得ないと考え，気体被膜により陽極が覆われ，陽極効果が発生する原因として気体の帯電説を提出している。彼は高温では，気体に電孤火花を飛ばしたときのように，気体状のイオンが存在しうると考えた。

$$Cl_2 + e \rightarrow Cl^- + cl\cdot$$

この気体状のイオンが気泡の帯電の原因だと云つている。同じようにCopeland も陽極効果の際の電荷の蓄積を述べている。[70)]

いずれにせよ，気泡が何らかの形で電荷を持つており，負に帯電していることは考えられ得ることで，通常フツ化アルミニウム，フツ化リチウムなどの添加物のコロイドは正の電荷を帯びているので，極面上の気泡に吸着し，その電荷を中和し，気泡の放散性を助けるものと考えられる。実際これらのコロイドを添加した浴では無添加の場合よりも気泡の放散が容易であることを著者らはオツシロによつて発生する気泡の数を測定することによつて確かめた。[82)]

6　陽極材質と限界電流密度

陽極材質が異なれば限界電流密度が異なることは第1表の結果からも明らかである。一般に金属（ニツケル，鉄，銅）電極では陽極効果が認められず，不溶性の炭素－黒鉛質および酸化物質などの陽極では黒鉛化度や硬度粗度，その形状などによつて異なつた限界電流密度で陽極効果を発生する。

実際中温法フツ素電解浴（KF・2HF）における限界電流密度は黒鉛化度* によつて左右される。（第3表）[53)]

第3表　黒鉛化度* と陽極効果の起る限界電流密度

黒鉛化度（%）	限界電流密度（A/cm²）	
	(A)	(B)
0～10	5～10	18～22
10～30	5～8	18～22
30～50	4～8	18～22
50～70	2～4	4～5
70以上	1～2	1～2

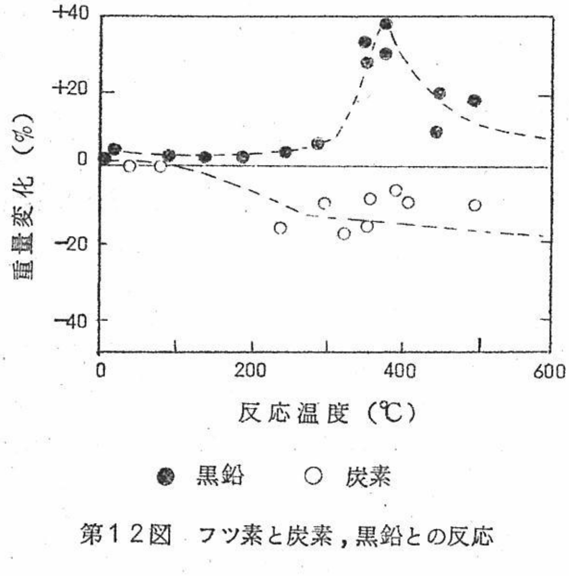
* 粉末法X線解析において，（002） 回折線の測定からC軸方向の層間隔 $d_{(002)}$を求め，FranklinのPを計算し，（1－P）×100をもつて黒鉛化度を表わすものと仮定した。

** 浴にフツ化リチウム3wt % 添加した場合

黒鉛化が進行するにつれて限界電流密度が小さくなる。とくに黒鉛化度が約５０％を過ぎれば陽極効果がおこり易い。したがつてこの系ではできるだけ黒鉛化しない硬質炭素（人造黒鉛製造の際の一次焼成品）の電極を用いるのが良い。[51]

これは発生するフツ素ガスと陽極材質との化学反応によつて生成するフツ化炭素が，固体状の中間的な $(CF)_n$ ，$(C_4F)_n$ ，などの化合物で，陽極面上にこの固体化合物被膜が生成するためで，これはRuff [71] ，Rudorff [72〜75] らが報告している如く，それ自身かなりの電気抵抗を有し，かつ陽極の浴による濡れを著しく減少せしめる。つまり固体状フツ化炭素被膜はフルオロエチレン重合体において示されるような　水性，つまり濡れを悪くする性質がある。したがつてこの固体状のフツ化炭素が生成しやすい程，陽極は浴に濡れ難く，陽極効果がおこり易い。黒鉛と炭素における限界電流密度の違いはこの点に立脚している訳である。

フツ素と陽極材質の反応性を第１２図に示す[76]

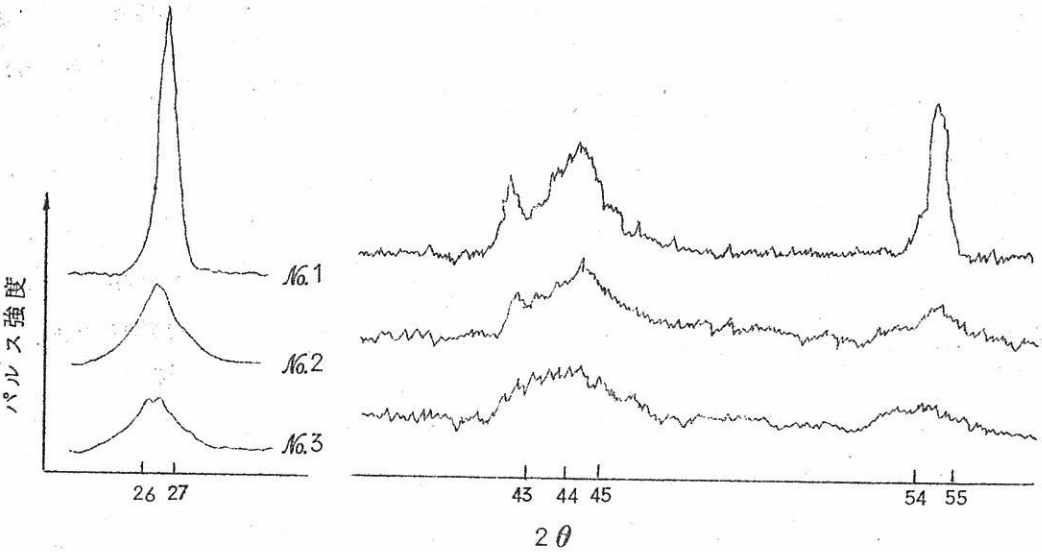


第１２図　フツ素と炭素，黒鉛との反応

種々の温度においてフツ素気流中で黒鉛，炭素試料微片を約３０分間反応させた場合，図に示される如く，黒鉛の方が重量増加が大である。これは炭素の方は CF_4 なる気体となつてフツ化炭素化合物を残さないのに対し，黒鉛の方は固体状の反応物として電極面に残り黒鉛陽極の方が炭素陽極よりも濡れ難い訳であり，陽極効果も発生し易い。

このことは著者らの実験から黒鉛も炭素も新しいときは浴にかなり良く濡れるが，フツ素電解に使用した後では共に浴に濡れ難いことおよび新しい電極と古い電極の極面から発生する気泡の写真の相違からも証明された。[51] また電解後の陽極のＸ線回析写真からも中間的なフツ化炭素の生成により，黒鉛の層状格子の崩壊がおこつていることを示している。したがつてフツ素イオンを含む浴において濡れを減少せしめ，陽極効果を発生させる最も大きな原因は，この固体状

の中間的なフツ化炭素の生成によるものであり，このことは反応性に相違はあるが，フツ素以外の他のハロゲンについても云えるものと思われる。



No.1. 未使用の黒鉛電極
No.2. $D_A = 0.3\ A/dm^2$ で1時間電解後
No.3. $D_A = 1.2\ A/dm^2$ で1時間電解後

第13図　黒鉛電極のX線回析図

Rüdorff[75]らは中温法フツ素電解において電解時間と共に浴電圧が上昇し，限界電流密度が低下する現象[77]をこの種の化合物の生成によるためであると報告している。したがつて陽極効果発生過渡期に電圧を急激に上昇せしめ（約70V）瞬間的にこのフツ化炭素被膜を破壊燃焼させ，電解状況を正常化する方法を並べている。

このような化合物生成のため，中温法フツ素電解においては炭素系材質では浴をいかに改良しても$0.1\ A/cm^2$以上の電流密度以上には上げ得ない。したがつて陽極の根本的な改良が必要であり，例えばHarshow Coなどでは硬質炭素電極に銅を含浸させたり[78]，Du Pont社ではニツケルコーテイングやニツケルと硬質炭素電極を交互に用いて電解を行つているが[79]，ニツケルの場合は陽極的溶解が起り，生じたイオンはフツ素イオンと反応して浴中に不溶性のフツ化物が滓泥として蓄積する欠点がある。

要するに電解浴に良く濡れ，電解中に崩壊したり消耗しない電極材質を見い出すか，炭

めている。彼らによつて行なわれた陽極効果発生前後の陽極ガス組成の時間変化を第6表にかかげる。

第6表　陽極効果発生前後の陽極ガス組成の時間変化

陽極効果発生前後の時間 (min)	ガス組成				ガス採集位置
	CO_2	CO	CF_4	C_2F_6*	
−60	76.8	23.2	0	0	外皮の近くから
0	24.7	50.6	22.2	2.5	
+30	69.8	30.2	0	0	
−335	79.0	21.0	0	0	
−50	77.9	22.1	0	0	
0	39.7	40.8	17.8	1.7	
−45	75.4	24.6	0	0	
−5	65.3	37.7	0	0	
0	28.0	52.5	18.3	1.2	
+15	65.9	31.4	2.7	0	
+25	87.4	11.3	0.8	0	
+55	93.3	6.7	0	0	
−175	88.4	11.6	0	0	陽極の近くから
−15	83.9	16.1	0	0	
0	37.6	45.5	13.8	3.1	
7	20.6	54.9	19.8	5.2	
−120	85.8	14.2	0	0	
0	43.7	46.0	9.5	0.8	
+16	73.2	25.8	0.9	0.1	
+95	87.0	13.0	0	0	
−295	84.3	15.7	0	0	
−35	79.6	20.4	0	0	
0	75.1	23.4	0.9	0.6	
+2	59.5	34.0	5.0	1.5	
+6	51.3	39.6	7.3	1.8	
+12	84.7	15.3	0	0	

* C_2F_6 以上の高分子のフツ化物を含む。

陽極効果発生中はCF_4，CO の含量が急激に多くなつていることを示している。

またHolliday，Henry[35) 83)]らは陽極効果発生の際の浴電圧降下とCF_4 の生成割合の関係を工業的規模の電解槽で求めている。（第7表）

彼らは氷晶石ーアルミナ融液の正常な電解状況下ではフツ化炭素は生じないが，局部的

第7表　陽極効果の際の電圧と陽極ガス中のフツ化炭素の含量*

電流（Amp）	浴電圧（Volt）	CF_4（%）	NaF/AlF_3	Al_2O_3（%）
500	8.7	1.48	1.46	0.63
1100	8.3	1.80	1.57	0.28
1000	8.8	1.85	1.14	0.85
1000	8.0	2.00	1.50	1.00
600	6.2	2.00	1.35	1.00
1000	8.0	2.50	1.50	1.00
600	8.6	2.56	1.46	0.63
1200	10.2	8.00	1.50	1.00
1200	12.0	9.86	1.50	1.00
62000	25.0	12.53	1.48	2.00
53000	27.0	14.70	1.51	2.34

*　（970℃で電解）

に電流密度が大きくなると濃度過電圧を生じ CF_4 ができる。一度これが生成すると増々電流分布の不均一化をまねき，CF_4 皮膜は自己加速的に拡大し，陽極効果が急に槽全体に拡がるとしている。したがって CF_4 の生成が陽極効果の原因であると考えている。

これに反してMashovets[45]らは電極面でまず酸素を含むアニオンと電極の炭素とが電気化学的に結合して CnO の如き中間化合物になり，つぎにこれが CO_2 や CO などの化合物に分解する。これらの中間的な化合物の分解の遅れや生成した気体の吸着によつて陽極の過電圧が増大し，ある電流密度でフツ素を含むイオンの放電に充分なポテンシャルに達する。フツ素はまず炭素と反応し，これも中間的な CnFやC−O−F などの中間化合物を生成し，CnF は前述した如く浴を濡らさず，電圧の上昇をきたして陽極効果が発生する。CnFは CF_4 とCに不均斉化し，フツ素の損失となるのであつて CF_4 の生成は陽極不活性の原因でなくて結果であると述べている。彼は炭素電極を一種の半導体電極のように考え，格子の乱れた場所などが C^+ を生成する活性な場所だと考えている。

同じような研究がAntipin[41)〜42)] Rempel[39)]などのソ連の研究者によつて行なわれているが，アルミニウム電解に関しては放電機構自体が不明なので更にこの点に関する研究が待たれる訳である。

10　結言

以上陽極効果に関し著者らの研究結果から他の人達の考え方を総括して述べてきた。著

Tsvetnaya Met., 1958 No5 62 C.A. 53 12881d (1959)
43) A.I.Belyaev, L.A.Frisanova; Zhur Priklad. Khim., 31 1361 (1958)
44) V.P.Mashovets, A.A.Revazyan; Appl. Chem. U.S.S.R. 30 1069 (1957) C.A. 53 5916 (1959)
45) V.P. Mashovets; Zhur. Priklad. Khim., 31 571 (1958)
46) 実験化学講座 7 界面化学 67頁
47) A.Frumkin, B.Kabanov; Z. phisk. chem., Abt A165 433 (1933)
48) B. Kabanov, A.Frumkin; ibid., A116 316 (1933)
49) A.Frumkin; Acta. Physicochimica. U.S.S.R. 9 313 (1933)
50) A.J.Rudge; Chem and Ind., 247 (1949)
51) 渡辺，石井，吉沢 ； 電化 投稿中（part 3）
52) L.S.Shapiro; Tsvetnye Metally, No4 55 (1956) C.A. 51 9375a (1957)
53) 渡辺，石井，吉沢 ； 電化 投稿中（part 2）
54) A.I.Belyaev, E.A.Zhemchuzhima, L.A.Firsanova; 溶融塩の物理化学（Fizicheskaya khimiya rasplavlennykh solei）単行本（モスクワ1957年版）
55) A.I.Belyaev, E.A.Zhemchuzhina, A.D.Gersimov; Zhur. Priklad. Khim., 29 1843 (1956)
56) W.C.Schumb, A.J.Stevens; U.S.P. 2422590, 17-6-1947
57) J.Dykstra, S.Katz, C.B.Clifford, E.V.Powell, G.H. Monillon; Ind. Eng. Chem., 47 883 (1955)
58) J.Jacobson, W.K.Henderson, et al; Ind. Eng. Chem., 47 878 (1955)
59) Vavalides et al; ibid., 50 178 (1958)
60) J.T.Pinkston; ibid., 39 255 (1947)
61) W.C.Schumb et al; ibid., 39 244 (1947)
62) A.J.Rudge; Chem. and Ind., 1117 (1951)
63) W.D.Bancroft et al; Trans. Amer. Elektrochem. Soc., 55 183 (1929)
64) N.C.Jones et al; J.Phys. Chem., 33 801 (1929)
65) S.F.Whearty et al; ibid., 35 3121 (1941)
66) F.Meyer, W.Sandow; Ber., 54 759 (1921)

67) A.Coehn, H.Moser; Ann. Physik., 43 1048 (1914)
68) A.Coehn; Z. Elektrochem., 29 1 (1923)
69) A.Coehn, Xeumann; Z. Physik., 20 54 (1923)
70) P.D.Copeland; Phys.Rev., 61 635 (1942)
71) O. Ruff, O.Bretschneider; Z. anorg. Chem., 217 1 (1934)
72) W.Rüdorff; ibid., 254 319 (1947)
73) W.Rüdorff, G.Rüdorff; Ber., 80 413 (1947)
74) W.Rüdorff, G.Rüdorff; ibid., 80 417 (1947)
75) W.Rüdorff, U.Hofmann, G.Rüdorff, G.Ruess, J. Endell; Z. anorg. Chem., 256 125 (1948)
76) 渡辺，藤井，吉沢 ； 電化 未投稿 (part 6)
77) W. Böckemüller; Ann., 506 20 (1933)
78) J.T.Pinkston; Ind. Eng. Chem., 39 255 (1947)
79) R.C.Downing et al; ibid., 39 259 (1947)
80) 亀山直人；電気化学の理論及応用下巻1 126頁（1959）.
81) W.D.Treadwell, A.Kohl; Helv. Chim. Acta., 9 681 (1926)
82) 渡辺，石井，吉沢；電化， 未投稿 (part 4)
83) J.L. Henry, R.D.Holliday; J.Metals, 9 1384 (1957)

文　献　紹　介

Elektrochemie geschmolzener salze(III)

Dr.-Ing.-habil. Paul Drossbach

Berlin Verlag von Julius Springer 1938

特　　論

この部では溶融塩電解による金属採取に関する実験室的研究の今日迄の重要な結果の簡単な概要を述べよう。一部は一般論で既に述べたし基礎事実は論じてあるから，ここではできるだけ簡単に実験結果を述べる事で許されよう。

実験方法に関しては用いた装置は意味があるからできるだけこれは常に略図で示した。色々な実験者により使用された装置からは個々の実験操作に対して比較により非常に多くの事を学ぶことができる。

この部に与えた表の中の記号は次の通である。

U	電圧　ボルト（V）
P	分極電圧　ボルト
(P)	Röhrenvoltmeter による測定での分極電圧
I	電流　アンペア（A）
R	オーム抵抗
D_A，D_A	陰極，陽極電流密度　A／cm^2
a_K，a_A	陰極，陽極電流効率　%
E_K	エネルギー　kwh／kyr
EMK	起電力（平衡値）
t°	温度　Celsius
ℓ	電極間隔

I．アルカリ金属

リチウム

リチウムの製造は最初Bunsen と Maffiessen (1855) により基礎実験が行われた。塩化リチウムを磁製るつぼに溶融し炭素陽極と鉄陰極の間で電解した。この際陽陰極室を分離するのが都合がよい。後程他の実験者によりＬｉＣl，KCl或はＬｉＣl， LiBrの混合物が電解に使用された。例えばRuff Johannsen[1]はLiClと10～15%のLiBrでMuthmann，Hofer による装置（32図）で電解を行つた。100A，10Vの電流で電解され約80%の電流効率でリチウムが得られた。

リチウムは全アルカリ金属の著者[2] の特別の実験によればその溶融塩の溶解度が著しく小さく従つて電流損失が適当な範囲に保つ事ができるから最も容易に製造できる。18図の装置で次の結果が得られた：

LiClの電解，温度640°，I＝2.00A，D_K 0.2～0.4

Elektrolyse von LiCl，Temp. 640°，I＝2.00A，DK0.2 bis0.4.

Zeit (min)	U	P	(P)
10	4,144	3.404	–
30	4,248	3.480	(3.47)
80	4.228	3.468	
Nun auf 3.0A			
105	4,635	3.470	(3.41)
105	4,640	3.480	–

Kathodische Stromausbeute 68.4%

Energieverbrauch bei U＝4.6 20_{KWh}／Kg Li

この装置の内管は開けた儘で隔膜なしで実験した。分極電圧は平均値3.477Vという比較的少い動揺であつた。（開始時の値は疑なく非常に小さいから算入してない）　頁の表から640°に対して3.49V，Cambi，Pevoto の測定信頼度に対する指標が得られる。

ナトリウム

a)　溶融NaClの電解，Matthiessen は，R. Bunsen の方法により初めて（1885）金属ナトリウムを製造した。ナトリウムを溶融食塩より電解で製造するに最も困難なのはNaがNaClに比較的高い溶解度を持つ事にある。R. Lorenz，R. winzer[3] は800°で4.2%850°で15～20%の溶融度を見出した。ナトリウムは暗赤～赤褐色を呈して溶ける。NaCl＋$CaCl_2$ の混合物中への溶解度は次の様である。

1) Z. Elektrochem 12 (1906) 185.
2) 〃 43 (1937) 904.
3) Z. anorg. Chem. 183 (1929) 121.

Temp	mol %NaCl (Rest $CaCl_2$)	Gew %Na
800	44	5.9
700	46.6	4.6
600	46.5	2.7
500	48.0	0.4

食塩ナトリウムを得る為の第一の問題はこの高い溶解度とナトリウムの陽極に析出した塩素との高い反応速度の為高い電流損失がある限り融点の低い混合物を得る事にある。更に陽極陰極室を充分分離すべきである。

リチウムと同じ装置でP. Drossbach (loc. cit) は金属ナトリウムを製造できなかつた。陰極に水とで裂しく水素を発生している。深　色の結晶が得られた。これは難なく溶解してゆく金属の為である。77wt %NaCl，33wt %NaFの混合物の場合720° でナトリウムは電流効率21.9 %であつた。電圧は4.688 V，分極電圧は3.434 Vを示した。　　頁の表によれば3.33 Vであるべきで幾分高い。

Na_2CO_3 を加えるとづつと低融点にできたが，金属ナトリウムは得られなかつた。熱力学的近似計算で次の可能な反応（640℃）に対して：

a）$Na_2CO_3 = 2Na + CO_2 + \frac{1}{2} O_2$

b）$Na_2CO_3 = Na_2O + CO_2$

分解電圧は夫々2.52 および1.03 V であつた。従つて第二反応は第一反応より起り易い筈である。即ち実際実験の結果と一致して何等ナトリウムは得られる筈がない。分極電圧は2.06 Vを示した。この値は可なり高い過電圧に相当した。しかし異論なき説明として更に実験する事が必要となる。特に電流密度ー分極電圧と電流密度ー電圧曲線を作製する必要がある。

Danneel による62.5 %NaCl，25 %NaF，12.540Kcal の電解で2.00 A 700° で上と同じ装置だが今度は Koruncl sand 隔膜を用いて次の値を得た：

a_K ……92.2 %

E_K ……7.05 kwh/Kg Na

U ……5.74 V

P ……3.42 V

(P) ……3.30 V

3.42 Vの分極電圧値はCambi，Devoto による値よりも60ミリボルトだけ高い。これはNaー塩濃度が高い時は塩混合物があるから明らかである。

16図 Sintertonerde 製U管で ― 再びKorundsand 隔膜を用いて ―

次の値が得られた：

a_K	....87.4%	U	....69.4 V
a_A	....74.8%	P	....3.20 V
E_K	.... 9.3 kwh	(P)	....3.15 V

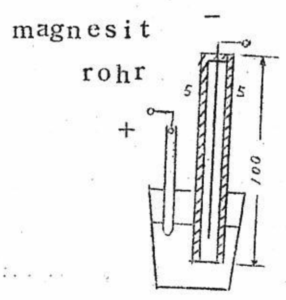
Pの値は幾分復極して表われている。

Konmdsand 製 膜はこの実験では有効であり，溶融塩電解液の電導度が非常に高いお蔭で隔膜の抵抗は，技術的に遙に得られなかつた非常に満足できるエネルギー効率を得られた程小さかつた。

b）溶融水酸化ナトリウムの電解，溶融酸化ナトリウムよりナトリウムを最初に製造したのはDavy (1808) ,Hittorf (1847) に基づいて，V．Hevesy[1] によりNaのNaOHへの相当大きい溶解度が得られた。例えば480° で25.3%であつた。溶融度は温度が上昇すると非常に減少するが，拡散速度は非常に増加する。しかしナトリウムは450° 以上でNaOHとNa_2O，Na_2O_2 を形成するから実験は繰返す必要がある。というのは拡散は非常に緩慢であるから拡散速度がより高い事で高い電流損失を説明する事ができないから，

Hevesy によりR．Lorenz (第20図) による装置で次の電流効率が得られた。

Temp ℃	I	a_K%
315—340	11.5	27
325—385	12	15
360—390	14	0



Abb．20.

しかし実験結果は温度に対して電流密度が充分一定でないから概要値 (Orientierungswerte) としてのみ得られる。

溶融NaOHの電解の際の反応への詳細な実験はLa Blane とその協同者達[2] に基いている。析点法により水を含む溶融塩では2ケの解離点1.3，2.2 Vが得られた。最初の値はH_2Oの分解に第二はNaOHの分解に相当する。第21図の装置により電解で発生するガスを捕集定量する事が出来た。2.2 V以上で初めて全水分が除かれ金属ナトリウムが得られる事を示す。陽極には次式により酸素が発生す

1) Z.Elektrochem. 15 (1909) 529
2) Z.Elektrochem. (1902) 697,716,817, (1904) 568

る。

$$4OH' = 2H_2O + O_2 + 4(e)$$

発生する酸素の量は電流効率100%である。従つて例えば$4Na+O_2 = 2Na_2O$により酸化ナトリウムか又その近傍に容易に過酸化ナトリウムができる事が明らかである。ナトリウムは溶融塩に溶け容易に陽極に達する。しかし陽極でOHイオンを放電して水を形成しこれが次第に陰極に達する。ここで水素が発生する。従つて結局ナトリウム当量当り当量の水素を発生し陰陽極室の分離が不完全であれば電流効率は50%になる。陽極では水はナトリウムにより分解されるからここで容易に爆鳴ガスが発生し屡々不愉快な爆発が起る。研究室実験では不活性ガスを陽極室に通づる事により容易にそれを防ぐ事ができる。

E. Baur[1] によつてLe Blancの実験がよく証めている次の電池を測定した。

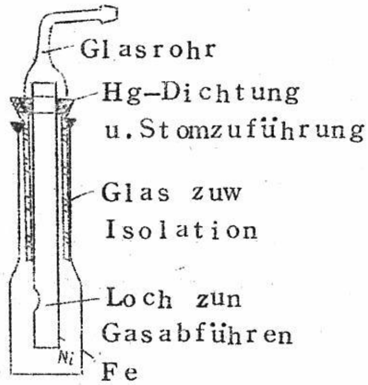


Abb.21

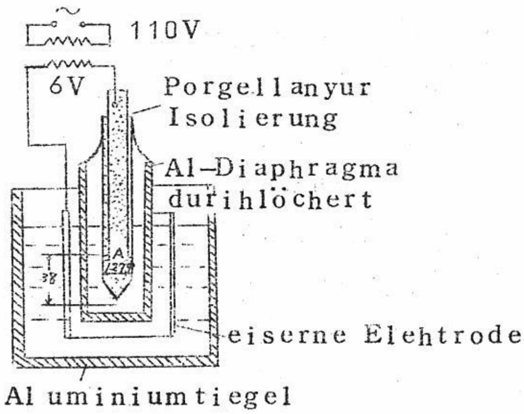


Abb.22.

$Na/NaOH/O_2$

Temp. ℃	EMK
315	2.26
415	2.10
515	1.97
595	1.88

40mol.%Na+60mol.%Pb/NaOH/Pb

Temp. ℃	EMK
320	1.88
415	1.78
515	1.68
—	—

1) Z. Elektrochem. 27 (1921) 194

ナトリウム多孔質のMagnesia るつぼに入れ，陽極としてO_2を通じた銀電極を使用する。これは細い刷毛からできており表面が溶融塩に触れている。

C．Hamburken[1] は第22図の電解槽で交流を使つて溶融NaOHの電解を行つた。陰極はアルミニウム，陽極は鉄製である。アルミニウムは陰極の場合水分を含む電解液に於て電流を通ずるから知られている様に整流従つて電解が可能である。陽陰極室は多孔性Al一円筒により充分分離した。実験書によれば温度調節を注意深くする必要がある。何日もかかる実験で9A，4Vで電流効率73％を得た。これは6.4 kwh／kgr Naに相当する。Hamburken により求められた大きな温度による変化は一定温度で実験とは程遠い何かの副反応が突然起るか或は反応速度がその為に急速に上昇する事を示す。従つて金属の溶解度も拡散速度も陽陰極室の分離により真の役割を果さない。この問題を説明する為に密なKorundsand 隔膜により陽陰極室を注意深く分離して温度を上昇した場合に電流効率がどうなるかを調べなければならない。突然起る電流効率が零になる様な副反応へは元来強い復極により知れる筈である。

カリウム

von Hevesy はカリウムのKOHへの溶解度も実験した。これは例えば480°で7.8〜8.990でNaOHへのNaの溶解度よりかなり小さい。溶解度は又温度と共に急速に減少する。逆の結果が得られない限りナトリウムの場合と同じ事が言えねばならない。ナトリウムと同じ装置でu.Hevesy は次の電流効率を得た。

Temp.℃	I	a_K %
320−340	12	55
350−390	11	34
365−410	13	26

これによりカリウムの溶解度は小さいという結果と一致して電流効率はナトリウムより高い。この結果は実験が溶解平衡の分配法則（Verteilungssatze） に適つている限り溶解度の測定の正しさを物語つている。就中この際金属の溶解度測定温度より低い温度で電流効率の測定実験が行われた事は見過すべきでない。温度増加で急速に減少する電流効率はナトリウムの場合の様に陽陰極を注意深く分離した詳しい新研究およびその際当然陽極電流効率および電解室の生成物の分析の研究が必要である。

Le Blanc によりKONの電解反応が実験された。1.2，2.1Vの二分解点が再び得られた。H_2，O_2の発生量はファラデーの法則よりも少なかつた。これでNaOHの

1) Trans. Am. elektrochem. Soc. 4 (1903) 105.

場合よりも容易に酸素が吸収されて過酸化物ができる事が明らかである。しかし決定的な装置でより詳しい実験が必要である。

R.Lorenz は第20図の装置で13A，15Vの場合50%以上の電流効率でカリウムを得た。

ルビジウム，セシウム

これらの金属の製造に関しては詳細な科学的研究はない。Setterberg (1882) は Bunsen の研究所に於いて4モルシアン化セシウムと1モル のシアン化バリウムの混合物よりセシウムを得た。Van Der Waals 式の高力の為恐らくこれらの金属のその塩への溶解度は小さい事が期待されるべきである。従つて事情によつてはナトリウムやカリウムよりも製造が簡単であろう。

II. アルカリ土類

ベリリウム

Le Bean[1] なベリリウム塩が電流を通じないのでベリリウム塩とハロゲン化アルカリ塩との混合物を溶融塩電解によりベリリウムを製造する為初めて使用した。彼は BeF_2 2NaFが BeF_2 ・NaFの様な混合物をニツケルるつぼに溶融して使用した。るつぼは陰極として使用し陽極としてはグラファイト棒を使用した。更にベリリウムはその融点以下で得られ結晶として析出し沸騰水で附着した塩を除いた。ニッケルるつぼの代りに炭素るつぼを使用するならば —— 今日では Sintertonerde etc の材質が選ばれるが — その中には溶融し易い金属があるのでベリリウム合金ができる。

Borchers (Elektrometallurgie) は弗化物の代りにアルカリ，アルカリ土類複塩化物を使用した。

V.Spitzin[1] により酸化物よりベリリウム，アルミニウム，シリシウム，鉄の塩化物を製造する条件が実験された。然も塩素や塩化水素と反応させて：

HCl beginnt Zu reagieren

mit	bei ℃
BeO ..	600
Al_2O_3 ..	800
SiO_2 ..	1000

Cl_2 beginnt Zu reagieren

mit	bei ℃
Fe_2O_3 ..	400
BeO ..	600
Al_2O_3 ..	800
SiO_2 ..	1200

1) Z.anorg. Chem. 189 (1930) 343

著しい反応速度が得られる温度は数百度高い所にある。

F.Fichter, E.Brunner[1] はNaF・2BeF$_2$から600°でベリリウムを製造した。陰極としてはLebean の場合の様にニッケルるつぼを使用し，陽極としては40mmφの炭素電極を使用した。8～9V，10～12Aでベリリウムは電流効率33%で得られた。エネルギー消費は従つて144～162 kwh/kgr Beであつた。金属箔の精製はエチルブロマイドとアルコール混合物中で得られD=1.95不純物は底に沈み一方金属箔は上に昇る。金属箔は附着した弗化ナトリウムを非常によく洗い去らねばならない。それは圧搾されMgO－管中で20mmH$_2$一圧で鎔かし直される。

Vioian[2] はNaF・BeF$_4$にBaF$_2$ 10～15%までの電解液を使用した。陰極としてはBe尖端附の水冷式の巻鉄棒を使用した。

W.Kroll[3] は60gr NaF・BeF$_2$ +400gBaF$_2$・2BeF$_2$混合物から，3時間で40A70Vの場合10gのベリリウムを得た。これは外部よりTammann炉で1350°に加熱した。従つて電流効率は49.5%エネルギー消費は840kwh/Kg Beであつた。Kroll のこの実験はStock, Goldschmidt, Priess等の1350°で60～70V最初の3時間で電流効率75～80%続く6時間で約60%が得られたという実験の反復である。陽極としてはこの際炭素るつぼを使用し陰極として鉄製水冷式中空棒を使用した。

H.Fischer, K.Illig, M.Hosenfeld[4] 等により弗化ベリリウム，ベリリウム酸弗化物の混合物の電解によつてベリリウムを得る実験が行われた。実験はBeFe量と電流効率との関係が得られた。

%BeFe	20	30	40	50	56	60	65
Stromansbeute %	26	40	60	80	80	65	40

(Die Werte sind einen z.T.extrapolierten Kurve entnommen)

電流効率に関する都合の悪い影響はNaFの含有量にあつた。最初ある混合物は酸弗化ベリリウム30%であつた。NaFがない場合は電流効率は50%であつた。次の値は図表的に表現したものである。

%NaF	0	10	20	30	40
Stromansbeute %	50	37	24	13	8

1) Z.anorg. Chem. 93 (1915) 84.
2) Trans Faraday Soc. 22 (1926) 211.
3) Met. u. Erz. 23 (1926) 590.
4) Wiss Veröff Siemens-Konz 81 (1929) 42.

酸弗化ベリリウム中の酸化物の含量は$5BeF_2 \cdot 2BeO$の組成迄電解に害がない事が解つた。しかし妨害がこれを越すと溶融物は跳ね始め電解を続ける事が不可能である。

電流効率が低下するのはナトリウムの析出が増加して表面で燃える為である。これを異論なき様に証明する為に密閉装置中に生ずるナトリウムを捕集して測定せねばならない。

Neumann, Richter の測定に基づく弗化物，酸化物よりBeを得る為の理論的説明はこの測定が完全に正しくないから根拠がない。しかし純粋な塩およびその混合物の分極電圧が測定されゝば最も簡単な解があろう。多くの実験に繰返される欠点は分極電圧測定の様な簡単な測定の代りに何かを採つている事である。

炉は600A，55Vで行はれる。平均70％の電流効率の場合467kwh/㎏ Beのエネルギー消費は600°で固体ベリリウムの析出する場合の約150kwh より著しく高い。従つて後者は工業的に遙に勝つていた。

Colin G.Fink, Ts.N.Shen[1] により酸弗化ベリリウムの電解でCu―Be合金の製造が研究された。装置として第23図のものを使用した。炭素粉末炉(Kohlegrießofen)に於て必要な温度1200°に達した。銅が熔かしてあるグラファイトるつぼを陰極として使用した。実験結果を次に集めた：

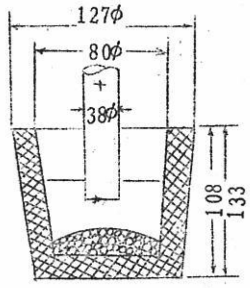


Abb. 23

1. 電解効率はカーバイドができるから合金の製造の場合は低かつた。
2. 陽極効果の為又ベリリウムカーバイドの電導度が劣つている為槽電圧は高かつた。
3. 酸弗化ベリリウム，弗化ベリリウムの等量電解液のみでは弗化ナトリウムを加えた場合ほどよくなかつた。
4. グラファイト壁にBeが析出しない時はベリリウムカーバイドの生成は避け得る，次の様な場合にできる。a) 銅陰極の陽極との電極間隔を減少した場合，b) 陽極とグラファイト壁との間隔を増加した場合。
5. 比較的低い電流密度と低い浴温度は都合がよい。
6. 都合のよい条件で即ち50部Be―Oxyfluorid, 34部NaF，16部BaF_2 電解液で123°C 電圧93.9V，電流36.6Aで電流効率48.7％が得られた。

---

1) Trans. Amer. electrochem. Soc.72 (1937) 317

従つてエネルギー効率は1150 kwh/Kg Beである。合金は2.85%Beを含んだ。

マグネシウム

溶融塩化物よりマグネシウムを得る最初の実験はFaraday に依る。正確な研究はR. Bunsen (1852) により行はれた。分解槽としては磁製隔膜づき磁製るつぼ，電極としては炭素棒を使用した。

詳細な研究は何十年後に初めてA. Öttel[1] に基く。これは第24図の装置で行はれた。鋳鉄製鍋は同時に陰極として用いられガスバーナーで加熱された。マグネシウムは溶融物に浮ぶ。実験の終りに攪拌して集められ個々の小球は圧し合される。後に示す実験で常に50Ahの等しい電流が槽に流された。温度は700°，後の二実験は750°：

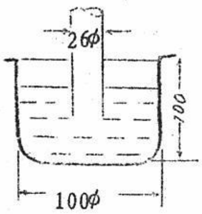


Abb.24.

I	a_K	D_K	Stromst./g Elektrolyt
20	50.7	0.12	0.05
50	58.2	0.30	0.125
80	58.2	0.42	0.20
50	58.4	0.30	0.125
80	58.5	0.42	0.20

電流効率の動揺は二実験で6%になつた。

電流効率の温度関係は次の値が得られた。

Temp ℃ ………	650	700	750	800	850	950
Stromansbeute % ……	62.5	58.2	58.5	42.8	49.7	31.5

これは常に40〜50Ah，80Aで槽に流したから実験は37分間で非常に短かつた。最初は非常に多量の水が分解されるので著しい電流損失が生じる。

長時間の実験では1800g $KCl \cdot MgCl_2$ + 18g CaF_2 の混合物が使用された。陽極は第25図により磁製管で取巻いた。るつぼは高さ110mm，径175mmであつた。陽極に対する底には7cmφの磁製るつぼの蓋を載せた。これでここにはマグネシウムが析出することができない。これがなければマグネシウムは陽極の中を上昇してそこで消える。電解は

1) Diss. Oresden 1908.

185A, 12V, 700〜720° で行つた。15分後毎に80 gの無水Mg Cl₂ が追加された。4時間後に35.2 kwh/kg Mg のエネルギー消費で75.1 %の電流効率を得た。

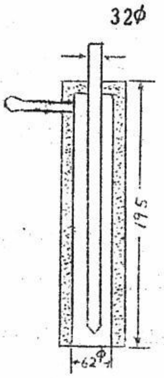


Abb.25.

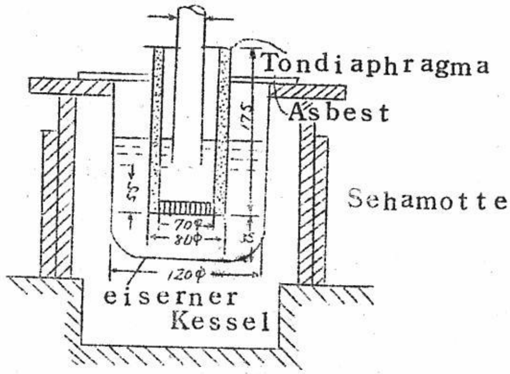


Abb. 26.

実験中陽極を取巻く管中にぱちぱちと鳴る騒音があつた。これは陽極に達したマグネシウムの塩素との反応に基づく，溶融塩中に含まれる微細金属の測定はHClで発生する水素の測定により得られる。この実験結果の基礎に以前の実験が繰返された。80A，750°，37.5分で71%の電流効率が得られた。以前の実験の非常に低い値は溶融塩中に細い金属があつた為であると説明される。

P.P.Fedotiff[1] は第26図の装置で融点以下で簡単に固体マグネシウムを得る実験を行つた。

陽極を，下端に多くの孔のある磁製隔膜で取巻いた，細い微粉状金属を得る為に600°に冷却した。金属は孔の部分が電流密度が高い為にマグネシウムが熔ける。これは他の金属の場合に或は使用できる技巧である。

電解液として1%CaF₂ のカーナリット1.5 gを使用した。CaF₂ を加えると一般に液状マグネシウムの析出に際して金属がよりよく集まる。

固状マグネシウムの析出に際しては次の結果が得られた。(温度565〜630°) 隔膜の作用は明らかに底なしでの実験の電流効率を見る為である；電流効率は所謂著しく低い。

液状金属が析出する場合は電流密度0.068〜0.42A/cm² エネルギー27.5 kwh で電

1) Z. anorg. Chem. 130 (1923) 28.

Locher von je0.8$cm\phi$ in Diaphragma	I	U	Dauer (Std.)	a_K	E_K
6	81.5	11.2	5	83.7	29.4
6	81.6	9.2	4	85.7	23.9
12	80.7	8.7	5	88.5	21.0
Ohne Boden	82.2	4.0	5	54.2	16.3

流効率約６０％をFedofieff は得た。長時間実験で700°，80Ａ，エネルギー消費27.5kwh の場合電流効率７２％を得た。

R．Weiner[1] によつてマグネシウムーアルミニューム合金を製造する実験が行われた。装置としては直径３０㎜高さ４５㎜のＪanaer－或はＳyrex ガラスを使用した。陰極に電流を通じるにはカーボンの場合は接触が困難であるからニッケル線によつて行つた。電解液としてはカーナリットをCaF_2 ２％加えて用いた。アルミニュームを前以て置いておき電解によつてマグネシウムをアルミニュームに析出させた。アルミニュームが固体である様な低い温度ではマグネシウムの拡散が非常に速かに行つたから低融点合金ができて殆んど液化した。（4時間実験）

I	D_K	U	a_K	E_K	%Mg in der Legierung
			600°		
3	0.7	4.5	43.7	22.7	34.60
4	1.2	4.8	80.6	13.2	58.91
5	1.5	5.5	90.7	13.4	65.83
7	2.1	6.75	83.7	18.0	70.28
			660°		
3	0.7	4.55	43.4	22.9	32.11
4	1.2	4.75	69.2	15.3	53.51
5	1.5	5.6	75.5	16.4	60.35

電流効率と合金中のマグネシウムの漸時増加する間の関係は測定できなかつた。実験温度の影響は次の様になつた。

Temp ℃	560	600	640	680
Stromansbeute %	59.0	76.6	81.0	72.1

これによつて電流効率が温度と正しい関係がある事が証明される。アルミニウムの融点

1) Z.Elektrochem. 38(1932), 232

以下では温度が下るとAl中へのMgの拡散が遅くなる為この事は理解される。従つて固体Mgは非常に容易に陽極を旋廻してそこに到達する或は表面で燃える。しかし融点を越すと電流効率は温度感度が少く — 非常に小さい範囲内に — なる。恐らくここで開放装置による実験の障害が大きな役割を演ずる：例えば0.7 A／cm^2 という比較的高い電流密度の場合電流効率はまさに低い。

更に企てられた"ポテンシャル"測定では悲しい哉オームの電圧降下は除く事ができないから曲線を始める事ができない。

実験はマグネシウム合金製造の問題へ立派に寄与する。この合金を電解で製造する事が技術的に大きな意味があるかどうかは作業雑費などに重く見る事ができる Wirkshaf-thichkeit の問題である。しかし鋳造した様に合金を製造する際は少くとも賃金の様な溶融損失が無くなるから確実に経費節約できると考えるべきである。

塩化マグネシウム電解時の反応を更に明らかにする為に詳細な研究をP．Drossbach[1)]が行つた。これは第15図の装置で行つた。短時間の実験（3～4時間）ではSupre-max ガラス製装置ではガラスの腐蝕が妨害が起らない位少いからこれで行つた。

陰極に発生する水素の実験から始めた。そして水分解の電解への影響を決めた。空中の酸素による妨害を避ける為に装置に乾燥アルゴンを通じた。結果は740°で次の様である：（電解液$KCl \cdot MgCl_2$）

I	U	P	a_K	E_K
2.00	7.73	2.79	72.4	23.5
0.50	4.167	2.750	70.4	13.0
0.25	3.998	2.651	67.0	13.1

実験中陰極に水素発生がないという異状があつた。即ちそれは — 除々ならば — 析出マグネシウムの近傍に出た。これで水素が二次的に出たマグネシウムの作用で水になる事を示す。

$MgCl_2$ 濃度の分極電圧との関係は740°で次の結果を得た：電流の強さは0.50 A一定であつた。：

I	U	P	a_K	E_K	Elektrolyt
0.50	5.238	2.544	63.2	18.2	$MgCl_2$
0.50	4.356	2.654	65.3	14.7	$KCl \cdot MgCl_2$
0.50	5.292	2.852	63.6	18.3	$3KCl \cdot MgCl_2$

$MgCl_2$ 濃度が減少すると分極電圧が増加する。理想溶液は勿論存在しない。

1) Z.Elektrochem. 43 (1937), 891～907.

(32a) 式によりα_1 の値が平均−17500 cal が計算される。しかし稀釈溶液では過電圧が起る事は可能である。R. Lorenz[1] によつて電池Mg／$MgCl_2$／Cl_2 のEMKが2.511〜6.73・10^{-4}（+−700）と測定された。740° でこれから2.484 Vと計算される。上の熱力学的値2.544 Vは60ミリボルトだけ高い。

更に実験して陽極電流損失の大きさを見る為に陽極電流効率を測定した：

I	U	P	a_K	a_A	E_K	Elektrolyt
1.00	5.42	2.67	77.2	76.0	15.5	$KCl \cdot MgCl_2$
1.00	5.61	2.68	83.0	85.4	14.9	Karnallit + 12%$BaCl_2$
1.00	5.200	2.688	78.0	77.5	14.7	Karnallit + 15%$CaCl_2$+4%NaF

陽極，陰極効率の実験誤差内の一致は陰極電流損失は陽極に達する金属にのみ基づく事を示す。$BaCl_2$ を加えると電流効率には非常に都合よく作用する。実験にて示されるから，金属と溶融塩の間の比重の差は金属が溶融塩に浮き沈みする位小さいという事になる。軽い金属球は合一し難く容易に陽極に達する。$BaCl_2$ を追加すると溶融塩の比重が高くなり金属が上昇する。

Korundsand 隔膜での実験では陰極電流効率は91%陽極のそれは96%となつた。従つてこれは陽陰極室の分離によつて軽金属は高い電流効率が得られる事を再び示す。含水や$MgSO_4$ か$FeCl_3$ 等による妨害は電解の始めにのみ作用する。実験を続けると即ち工業的な電解ではその影響は非常に多量に含んでいる時を除いて消滅する位小さい。第16図のSinteofonerd 装置で行われた長時間実験では結果は次の様であつた：

（電解質$KCl \cdot MgCl_2$ 電流1.00A）

Zeit (min.)	U	P	a_A	a_{H_2}	P
2	5.655	2.265	−	78	−
8	5.775	2.465	−	60	−
20	5.985	2.685	−	45	−
50	5.780	2.665	−	7.6	−
80	5.900	2.700	−	2.9	−
120	5.780	2.680	−	2.1	−
130	−	−	62.9	−	−
160	5.665	2.700	−	1.1	(2.69)
170	−	−	69.4	−	−
200	5.675	2.740	−	0.7	−
210	−	−	79.0	−	−

1) Z. anorg. Chem. 183 (1929), 81.

240	5.705	2.765	—	0.7	—
250	—	—	84.7	—	—
280	5.610	2.735	—	0.6	(2.73)
370	—	—	84.1	—	—
400	5.500	2.770	—	0.0	—
Die Wasserstroffentwicklung hört auf !					
490	—	—	86.6	—	—
540	5.325	2.750	—	—	—
655	5.370	2.795	88.9	—	(2.79)

Kathodische Stromausbeute = 86.1
Energieverbrauch …………… 14.3 kwh/Kg Mg

水素の電流効率が減少すると塩素の電流効率がまず急速に上昇し除々に更に最高値まで上昇そこで実際に一定になる。最初水素の発生が強いので先づマグネシウムの一様な析出を妨げる。これで小球状になりこれが容易に陽極に達し従つて陽極効率は最初は小さい。水素の発生が減少すると先ず一様な析出が起りこれでマグネシウムの合一が可能になりその為陽極電流効率が上昇し従つて又陰極電流効率も勿論上昇する。しかし一定量のマグネシウムが熔ける事は疑いないから電流効率は９０％以下に留まる。

後には$MgCl_2$の濃度が除々に減少するから分極電圧は徐々に上昇する：水の文解が妨害し陽極が徐々に負荷される。

このP．Drossbach により行はれた実験をÖttel や Fedotieff の実験と比較するならば分極現象等を見出す為反応を説明するのに明らかに進歩している。元来同じ実験が当時の補助装置で正確に容易に行い得たからであろうがÖttel，Fedotieff の場合は非常に容量が大きい為に妨害された。それはあまりに大き過ぎ面倒な ― その上高価な ― 装置であつた。研究室実験は水溶液の電気化学の場合普通行はれる様な小さい取扱い易い装置で行う。R．Lorenz の卓越した確実に目的を追つた実験を基礎に更に実験されねばならない。

酸素を含む弗化物溶融塩よりマグネシウムを得る事。この領域の詳細な研究はG.Grubeとその協同者達[1] に基く先づ$NaF-BaF_2-MgF_2$混合物の種々の二成分三成分系および種々混合物へのMgOの溶解度が研究された。MgOの三成分系への溶解度は

1) Z.anorg. Ciem. 1893, 488

0.25〜1%にある。電解は第27図の装置で行はれた。電解の為に実験すべき混合物150 gを溶融しMgO6 g従つて溶解度より多くを加えた。

Zusammensetzung der Schmelze in %			Temperatur des Beginns der Erstarrung	Arbeits-Temperatur	D_K	a_K an Mg %
MgF_2	BaF_2	NaF				
18	50	32	750	800	5.0	4
21	71	8	800	850	4.0	25
21	71	8	800	850	5.0	22
36	56	8	850	900	5.0	50
36	56	8	850	900	6.0	53
36	56	8	850	900	7.0	48
36	56	8	850	900	8.0	46
49	40	11	910	950	6.0	40
20	80	–	890	920	5.0	52

電解時間は普通一時間（これは幾分短い）になつた。実験結果は前述の様であつた。

最初の三実験では析出マグネシウムの近傍に純粋なナトリウムの析出が認められた一方36%MgF_2，56%BaFの実験では何等ナトリウムの析出を認める事ができなかつた。MgF_2量を49%まで上昇すると温度上昇の為電流効率は何等向上しない。ナトリウムの析出がこの高い温度では何等役割を演じないという事はNaF_2を加えないで行はれた最後の実験の電流効率が証明する。

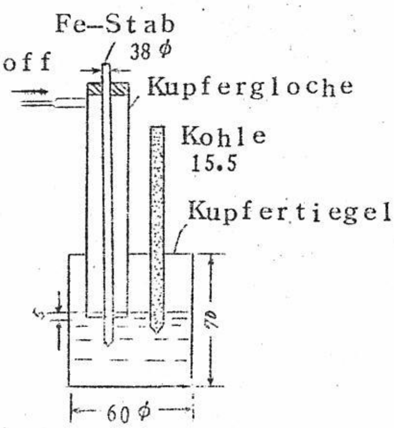


Abb. 27.

実験は更に次の事を得た：弗化ナトリウムが先づ晶出するか自由NaFが共晶物になる様な溶融塩からは少量のマグネシウムの近傍に非常に多くのナトリウムが析出される。しかしMgF_2量が$MgNaF_3$より多い様な時は実際マグネシウムが析出しMgの電流損失は明かにマグネシウムの溶解の為のみが原因である。G. Grnbe はこれを$MgNaF_3$は溶融塩中で次の様に解離する事を示した：

$$MgNaF_3 = Mg^{++} + NaF_3^{--}$$

即ちMg^{++}濃度が高い時はNaは多く錯化合物として結合され実際はマグネシウムのみ

が析出する。

しかし次の計算はナトリウムでなく，マグネシウムが錯化合物になる事を示す。熱力学的近似計算でNaF，MgF_2 の分解電圧は850° で0.63～0.75Vでこゝにナトリウムは卑金属である。従つてNaF，MgF_2 の等モル溶融塩ではナトリウムはマグネシウムと同じ量が析出される。従つてMgF_2 の分子熱力学ポテンシャルの溶液中の変化は少くとも0.6～0.7Vである。それでNaは溶解している。0.6Vに対して$x=0.5$の場合α_1 の値を（32a）式で計算すると約－100000cal になる。この異常に高いαの負の値は明らかにMgが溶融しナトリウムが析出して錯塩をつくる事を示す。

ここに与えた説明は，ナトリウムがマグネシウムより貴であるべきだというG．Grubeの説明に正反対である。しかしこれは全く排斥される。そして塩化物の場合ナトリウムはマグネシウムより0.89V卑である。

上述の実験でBaF_2 の代りにCaF_2 を使用するならば電流効率は高温の為好ましくない。MgF_2 ，NaF，CaF_2 三成分混合物に弗化バリウムを加えるならば低温で実験する事ができMgの電率効率は再び54％までなる。しかし大量のナトリウムが生じマグネシウムは再び ― 低温の為に ― より堅固に錯塩に結合される。

カルシウム，バリウム，ストロンチウム

金属カルシウムを初めて製造したのはBunsen 研究所に於けるMatthissen に基づく。彼は陰極として上面に接した細い鉄線を用いた。この際非常に高い電流効率で実験された。Borchers[1] により陰極を水冷する事により明らかに向上された。液状のカルシウムも多孔質のものも又同様にストロンチウムも得られた。

Neumann と Bergve[2] は接触電極と同じ原理により16％KClと$SrCl_2$混合物より1－2cmφの棒の中に電流効率80％でストロンチウムを得た。融点より上に密接して20～50A/cm² で行はれた。同じ原理によつてバリウムが製造された。この高い電流密度なしでは非常に高い電流損失が低塩化物形成の為に起る。従つて電流密度をこの低塩化物形成に相当する限界電流密度以上まで上昇すると金属が得られる。この際は水冷式電極により凝固した金属の溶解を非常に遅らせた。

---

1) Z.anorg Chem. 1893, 488
2) Z.Elektrochem. 20 (1914), 187

Zeit (Std.)	U	P	Temp. ℃	a_A %
1	8.00	2.95	950	46.9
2	8.45	3.05	950	93.8
3	7.77	3.03	930	91.2
4	7.92	2.98	935	70.4
5	7.05	3.00	870	41.8
6	8.16	3.05	920	90.6
7	7.03	3.10	940	69.2
8	7.80	3.05	940	68.6

Kathodisch Stromausbeute 34.9 %
Energieverbrauch …. 29 kwh/kg Ca.

P.Drossbach はしかしリチウムの場合と同じ装置で Korundsand 隔膜を用い低い正常電流密度でカルシウムを液状で製造する実験を行つた。短時間の実験で何等カルシウムが得られないで明かにCaClを含む溶融物が得られこれは水で烈しく水素を発生した。長時間実験で左に掲げた結果が得られた。（I＝2.00 A）

隔膜が明かに充分厚くなかつたので常にCaが陽極室に達しそこで電流損失を生じたので陽極電流効率は著しく動揺した。陰極室ではCaの大部分がCaClとして溶けるので陰極電流効率は明かに陽極のそれより低い。この実験で起つた思考の順序は即ち陰極室でCaが飽和に達する位充分長時間の実験では低電流密度で金属が得られるという事は正しかつた。

分極電圧は更に$CACl_2 = Ca + Cl_2$ の反応に相当しないで$Ca/CaCl/CaCl_2/Cl_2$ に相当した。

低電流密度で隔膜を用いる電解でアルカリ土類金属の製造はこのカルシウムの場合のこの結果により非常に望みが多く更に研究する必要がある。

Ⅲ. 土 類 金 属

アルミニウム

アルミニウムはBunsen と st. Clatre Peville (1854) によつて殆んど同時に複塩$NaCl \cdot AlCl_3$ の電解によつて製造された。アルミニュームは完全に水を含まない純粋な塩の場合は定量的な電流効率で作業温度100〜150° の場合固状結晶形で析出する。このアルミニューム製造方法は，氷晶石—礬土熔融物の電解が礬土の値段が塩化アルミより廉い事が経済的であつたので工業的には間もなく見捨てられた。しかし実際は塩化物電解に関する研究が少かつたのでここで更に科学的な研究が非常に重要となる：電流密度—ポテンシャル曲線，温度関係，電解液の組成の影響等々，$AlBr_3$ とAlJ_3 に実験を

拡大する事

溶融氷晶石—礬土混合物の電解によるアルミニューム製造の今日の方法は，st．Clatre-Peville に基づく。彼は1859年塩化物弗化物混合物で氷晶石の電解を奨め又礬土の氷晶石への溶解度が良い事を認めた。常に最初の考えが決定的であるから，彼は現代のアルミニューム製造の発明者と見做される。

氷晶石—礬土溶融物電解の最初の電気化学的研究はF．Haber，R.Geipert[1]に基づく。彼等は第28図の炉で実験した。8.5 V310Aで3 A／cm² の電流密度で54.3%の電流効率を得ている。

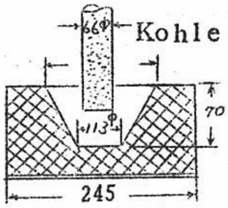


Abb.28.

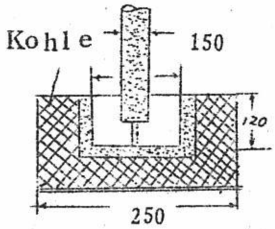


Abb.29.

P．P．Fedotieff[2] によつて後程更に幾分詳細な研究が行はれた。彼は第29図の炉で実験した。炉の中には約5Kg の混合物が小さな低抗炭素棒で漸次溶融される。電流密度は約3.5 A／cm² であつた。次の実験結果が得られた：

I	U	P	Temp. ℃	a_K	Dauer Std.	Elektrolyt
194	10.0	1.6	960	66.7	3.8	Kryolith+15%Tonerde
194	10.9	1.6	927	61.1	3	Chiolith+ 7.5% 〃
200	10.2	1.6	940	40	4.5	Kryolith+15% 〃
	am Ende	1.0				+14mol.-%NaF

分極電圧はこの際槽を簡単に遮断して高抵抗ボルトメーターで測定された。この方法は一般には幾分低過ぎる値を示すが長時間妨害のない電解ではこの値は実際の目的には明かに十分間に合う。著者は電解が幾分妨害なしに行はれるか否かを確める為にこの方法を利用した。即ち多くの金属霧により復極が起るならば或は密度差の為に金属が突然底から上昇するならば，或は陰極に析出する水素が離れずこの為軽金属が上昇するならば — 簡単

1) Z.Elektrochem. 8(1902), 1,26.
2) Z.anorg. Chem. 80(1913), 113.

に遮断して測定された分極電圧は直ちに消滅する。恐らく正確にHaltepunkt（支点，照準点）を測定できる。しかしこれが不可能ならば妨害が非常に大きい為に電流効率がそれに相当して劣る。Fedoteff の第三実験でこれが見られる；分極電圧はその実験の終りでは高くならずに低くなり実験が円滑に行つてない指標である。又電流効率は相当して劣る。しかし逆に分極電圧が遮断後一定になり全く徐々に消滅するならば順調である。正確な測定に対しては例えば過電圧に関して分極電圧は就中直接測定せねばならない。著者の経験によれば遮断後殆んど一瞬にして平衡値の近傍のある値に下るから過電圧は測定できないが非常に不確かに測定される。電流が取去られるのを避ける為にボルトメーターの代りにRöhrenvoltmeter を使用する事を奨める。

Fedotieff により与えられた分極電圧の値はAl製造で先づ第一に知られた。それは大まかには正しいから1934年迄分極電圧の大きさに関して問う価値のある意見が文献に見出されるという事は驚くべき事である。

W.D.Treodwell とL.Tevebesi[1] によつて最近電池$Al/Al_2O_3/O_2$のEMKが次の値の様に測定された。

Temp. ℃ abs.	1118	1253	1288	1363	1378
EMK…………	2.215	2.169	2.143	2.113	2.108

この値はネルンストの熱定性による計算とよく一致する。この一致はこの測定に含まれるグラファイト一白金の熱起電力はこの温度では少いと述べられた。

溶融氷晶石 一 礬土混合物の電解の場合の反応の研究にP.Drossbach[2] により行はれた一連の研究が寄せられた。

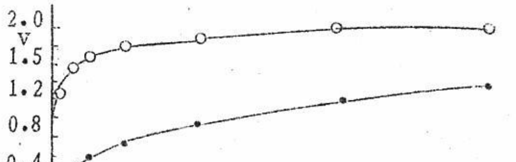


Abb. 30a.

カプセルをしない電極の場合は第30a図の値が得られた。下の曲線は炭素るつぼの側壁がSinter－tonerde により隔離されてない装置による場合である。従つて陰極面が大きい為金属霧が容易に陽極に

1) Helu. Chim. acta 16 (1933), 922
2) Z.Elektrochem. 36 (1930), 179; 40 (1934), 605; 42 (1936), 65, 144, 744.

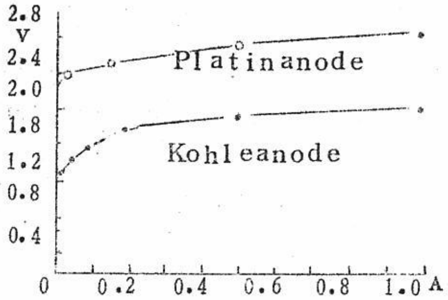


Abb.30b.

達することができ，そこで大きく復極する。Sintertonorde で蔽つた電解の場合は第３０ｂ図の値が得られた；一方は炭素陽極他方は白金陽極。これらの値は0.９８～2.１０Ｖ全く低電流密度で得られた。しかし殆んど次の反応の平衡値である。

$$2Al + \frac{3}{2}O_2 = Al_2O_3$$

$$2Al + 3CO = Al_2O_3 + 3C$$

しかし分極電圧は電流密度と共に殆んど対数的に非常に急速に上昇する。可能な陽極現象の中あるものが非常に限られた反応速度で起るならばこの様な現象は常に起る。説明として次が与えられる：

氷晶石 ― 礬土混合物中で礬土は電流を通じないから弗化ナトリウムが$Na + F_2$ に分解する一次反応があるならば次の反応で礬土が働いて復極する。

(a) $6Na + Al_2O_3 = 3Na_2O + 2Al$

(b) $6F_2 + 2Al_2O_3 = 4AlF_3 + 3O_2$

(c) $2AlF_3 + 3Na_2O = 6NaF + Al_2O_3$

によつて結局弗化ナトリウムと礬土ができる。しかし陽極が炭素でできている場合は(b)でできた酸素が炭素と反応してCO_2 を生成しこれが更に復極を進行さす。

しかしAlF_3 が多分イオン結合として電流を通づるならば(a)反応は止まねばならない。即ち第一次解離はAlF_3 の解離であろう。礬土を加えずに溶融氷晶石の電流密度 ― 分極電圧曲線を採る様決定し得ねばならない。ここでこの曲線が電流密度と共に強く上昇するならば第一次反応へは実際NaFの分解でなければAlF_3 の分解であろう。

低電流密度では(b)の反応とO_2 と炭素との反応は定量的に起るから$2Al + \frac{3}{2}O_2$ ，$2Al + 3CO$の反応の理論的な値が得られる。反応(a)，(b)が充分急速に起る為の条件は礬土が急速に充分陽極に拡散し得る事である。この拡散が融点近傍で困難であるならば，AlF_3 かNaFに対する値に近い分極電圧の値が得られねばならない。実際溶融物が固化した時は白金陽極の場合の分極電圧の値は4.１３Ｖが得られた。

熱力学的近似計算ではAlF_3 ，NaFの分解電圧は次の様であつた。

AlF_3 ‥‥‥‥ 3.4～3.7Ｖ

NaF‥‥‥‥‥ 4.4～4.6Ｖ

従つて上述の4.13Vという値はNaFの復極分解電圧に相当する。第一次反応は実際NaFの分解であると考えられる。でなければ分解電圧はもつと低い値を採らねばならないだろう。この際一様に固化した溶融物にはわづか数ミリアンペア流れるのみであるという事を考えねばならないから電流密度は明らかに低い。

L．Terebesi[1)]によつてM．dekay Thompson, R.G. Seyl の先づ第一に測定される温度係数に基づくという測定を基礎に，Al製造の際の反応の問題が新しく論ぜられた。この見解に対してP．Drossbach[2)]はカプセルをした電極では全く別の$2Al+\frac{3}{2}O_2$，$2Al+3CO$の反応に相当する温度係数が得られる事に言及することによつて変えた。彼は温度が上昇すると金属霧によつて復極が常に強くなるからR．Lorenz が二年以上も前に異論のない証明を行つた様に不確な温度係数を常に支持しない事を注意した。しかも温度係数（その絶対値）は常に非常に高く見出される。ここではEMKでなく分極電圧の温度係数が問題になつている。従つてTerbesi の見解を採る事はできない。

更に一連の研究に於てナトリウムKryolith―リチウムKryolith―礬土混合物の電解が研究された。普通の方法ではまづ電解に使はれる溶融物を決めるために三成分系の研究が行はれた。第31図の装置で65%ナトリウムKryolith 30%リチウムKryolith，5%礬土の混合物の電解の場合次の値が得られた。

Vers.	I	ℓ	Temp. ℃	U	P	a_K	E_K	D_A	D_K
1	4.0	3.0	900	4.2	1.66	37	34	2.7	0.6
2	4.0	4.5	895	4.2	1.67	38	33	2.7	0.6
3	4.0	4.5	900	3.3	1.70	40	25	1.1	0.6
4	5.5	4.5	900	4.5	1.73	46	29	1.5	0.8
5	8.0	7.0	950	4.0	1.58	40	30	2.1	0.8
6	8.0	7.5	910	4.8	1.85	54	27	2.1	0.8
7	8.0	7.0	910	4.0	1.67	60	20	1.1	0.8
8	8.0	4.7	890	3.0	1.54	71	13	1.1	0.8
9	8.0	4.7	880	3.1	1.57	57	17	1.1	0.8

比較的低い電流密度は選び出し得るアルミニウム球のみが秤られた事によつて説明され

1) Helu. Chim. aote 18 (1935), 166
2) Z.Elektrochem. 42 (1936), 144

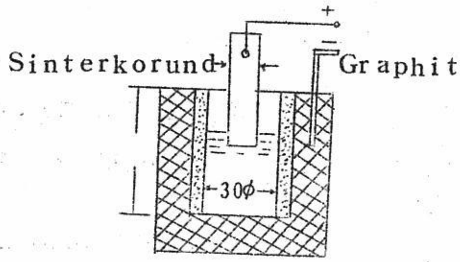


Abb.31.

る。その近傍には無数の一部極微の球が摑まれてない故実際電流効率はもつと高い。時間をかけて電解すれば直ちに都合のよい値が得られる。従つて細かく分れた金属の分前は密な分に対して非常にわづかになる。

常に観察される分極電圧の時間的上昇が陰極反応に帰因するかどうかを決める為にAl電極の電流を流さない場合と流した場合とのポテンシャル差を測定した。電流の強さを0.2〜8.0 Aに変化しこの際分極電圧が1.1から1.8 Vに上昇した場合両電極間にポテンシャル差が何等得られなかつた。従つてここで使用された0.015から1.1 A/cm^2 の電流密度では分極電圧の上昇を条件付ける陽極反応のみである。カプセルをした上の実験では就中非常に細長い電極一部線が使用されたので，電流密度は高かつた。

第19図の装置で結局陽極電流効率と陽極ガスの組成が調べられ前述の値が得られた。(890°)

I	U	P	a_A	D_K	%CO_2	%CO
1.0	2.10	1.58	80.0	0.1	63.0	37.0
2.0	2.68	1.67	82.0	0.2	85.2	14.8
3.0	3.21	1.74	85.0	0.3	87.1	12.9
4.1	3.74	1.77	83.8	0.4	86.8	13.2
6.0	4.61	1.79	86.3	0.6	86.5	13.5
0.5	1.80	1.49	74.4	0.05	60.0	40.0
1.0	2.05	1.54	83.2	0.1	68.8	31.3

陽極電流効率，分極電圧，ガス組成は従つて平衡している。ガス組成と分極電圧間の一目瞭然たる関係を判断する為に先づ

$$2CO_2 = 2CO + O_2$$

の平衡に相当するどの組成が種々の分極電圧に相当するかを計算した。平衡恒数より先づ $P_{CO_2} : P_{CO}$ の関係に対して

$$\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} = \sqrt{k.P_{O_2}}$$

が得られ平衡恒数は $\log K = \frac{28600}{T} - 8.46$

陽極ポテンシャルは $\varepsilon_{O_2} = \frac{RT}{4F} \ell n \frac{P_{O_2}}{C^2_{O^{--}}}$

即ち酸素の圧力に関係する。 $2Al + \frac{3}{2}O_2 = Al_2O_3$ の反応に対しては $P_{O_2} = 1$

である。各陽極酸素圧に関してはEMKのO_2 圧による変化に対して

$$\varDelta\varepsilon = -\frac{0.0002T}{4}\log P_{O_2}$$

が得られている。$\varDelta\varepsilon$の各値に対してそれに属する酸素圧を計算する事ができ，これから$P_{CO_2}\cdot P_{CO}$ の関係，従つて上の平衡に従つて種々の分極電圧に相当するガス組成を計算できる。その様にして下の表を得た：

$\varDelta\varepsilon$	P	$-\log P_{O_2}$	%CO_2	%CO	%O_2
0.10	2.10	1.73	98.1	−	1.9
0.20	2.00	3.46	99.965	−	0.035
0.40	1.80	6.93	100	−	−
0.60	1.60	10.38	99.86	0.14	−
0.80	1.40	13.84	93.4	6.6	−
1.00	1.20	17.3	20.0	80.0	−

分極電圧の最も小さい実験値は1.4 9 Vを示しその際この表によれば平衡状態で少量のCOがあるはずである。分極電圧がわと高い所ではCOは全く生じない。従つて実験で測定されたCOは炭酸ガスの陽極炭素との二次反応の発生の為である。しかし一次的には疑なくCO_2 ができる。

陽極電流効率が高いのは普通陰極電流効率をする場合細かく分れたものとして残留し測定されない金属の量が相当あるという事を示す。従つて実際の電流効率は工場に於ける効率と同じ — 一部はより高い — オーダにより定まる。

この研究室実験に於て決められた分極電圧は著者が協力したWöhr [1] により明らかにされた方法により測定された値と大きなオーダーで正確に一致する。工業的な値は種々の炉の場合温度，電流密度，および全く同様でない金属材料により幾分異り1.4 5～1.8 0 Vにあつた。高温ではその値は低く逆に低温では高い。工業的な電解の際に観察された電圧のフレは先づ第一に抵抗のフレである。直接礬土の攪拌による高い抵抗は，放電電圧自身が非常に高い値をとる為に所謂陽極効果の放電が徐々に現れて上昇し一般に徐々に"放電"する程減少する。この際幾分温度が上昇し分極電圧は下がるが比較的少い。放電の場合は異論のない分極電圧値は存在しない。小さい炉の場合は3 V以上に二つの折点がオッ

1) Z.Elektrochem. 39 (1933), 756.

シログラフで得られる。これは放電の場合の現象は又別のものである事を暗示する。この実験は先づ実験室で証明されれば目的に適うであろう。工場で観察された分極電圧の電流密度およびわづかではあるが電極間隔（金属霧による復極が少い）との関係は研究室実験により認められる。電流効率との関係は――正しく行はれた研究室実験は工場での関係を正しく再現し，逆にその様な実験を工場に移す事は正しい根拠がある事が解つた。しかしこれに対し不都合な装置――恐らく非常に高い電流密度を必要とする水冷装置――で実験するならば直ちに工場に移す事のできない様な従つて勿論高値な一連の工場実験をせねばならない様な結果を得るであろう。勿論研究室的な実験をせずに直ちに円滑に工業的装置に移す事はできないが少くとも研究室に於て至当な条件で実験されているなら工場で問題にならない様な条件で行はれた時よりも多少熱収支が正しい。工場に移すのは材料の構造や耐久性であつて電気化学的現象は先づ第一に考えられない。

P．Röntgen，H.Börchers[1] によつて硫化アルミニュームの電解の考えが再び取上げられた。まず純粋なＡｌＳを得る為ＦｅＳをＡｌとＡｌ合金に加えてＡｌＳを製造する研究が行はれた。（Haglund 法では明かに大きな不純物がある事は小さい炉 ― 2000 kw― で行はれ，層に別れて反応系外に出る時間がない事に帰因する）

悲しい事に報ぜられないＮａＣｌ－ＡｌＳ二成分系の実験はＡｌＳ１０～５０％の間で二層が得られた。ＡｌＳ６０％の第一層は７００°で均一な液状層が得られた。この混合物は明かに特に電解に適当なものと見られた。この事は正しく理解されてない。二層形成は電解には何等害にならない。逆に二層が形成され下層がＡｌＳに富んだ層である様な低含有量の場合金属が不純金属塩に殆ど常に溶解しないで同様な二層の場合電流損失を少くする事ができるという長所が得られる事が期待される。

ＡｌＳの分解電圧の測定では殆んど説明に同一できない。悲しい哉ＮａＣｌの分解電圧測定の実験が不正確な――0.8Ｖ低い――Neumaun，Richter の値と一致するならば同様に正しくない。そして報ぜられた曲線からは著者が示すのとは異つた値が読み採られるであろう。曲線は電流――槽電圧曲線であり槽電圧によつて分解電圧を得る為に先づ抵抗による電圧が差引かれねばならない。従つて全く近似値を得る為に得られた曲線をＩ＝０に外挿する事ができる。670°の曲線の場合第一番目の曲折点に対して分極電圧は1.0Ｖ第二の曲折点に対して約1.6Ｖで――正確には小さい方の値は利用できない――

1) Metallwirtsch XII (1933), 431.

示されている値とは幾分異つている。しかし1.6Vで第二曲折点ではNaClの分解は起り得ない。従つて第一の曲折点が実際AlSの分解に相当するから第二曲折点は分解電圧が凡そ1.6VであるNa_2Sに対して満足し得る。しかしここで電極生成物と電流効率の測定による正確な測定が必要である。

電流効率，電圧，電流密度等の詳細な測定値表は恐らく現今の特許を顧慮して作らない。

H.Borchers と P.Röntgen[1] によりAl合金の精製実験が行はれた。実験は水冷式で行はれそれに電極が下から挿入された。陽陰極室は水冷隔壁で別けられた。47%Fe，33%Al（8.2%C，10.2%Si）迄の含量の陽極物質から純度98.7%のアルミニュームが得られた。電流効率はこの際例えば陽極で91.5%，陰極で80.5%が示された。電流密度，電圧等の詳細な表はこゝでは作らない。

W.A.Plotnikow とその協同者[2] によつてNaCl，$AlCl_3$ 溶融塩電解による純粋アルミニュームの精製製造に関する詳細な実験が行はれた。陰極沈澱物はあらゆる状態で海綿状か粗い結晶である。$MgCl_2$，$CaCl_2$，$BaCl_2$，AlN，SCl_2 等を加えても何ら沈澱がよくなる事はない。温度を120°からアルミニュームの融点迄変化しても何等向上しない。密な沈澱を得る為の最良結果は：1～1.5A/dm^2 組成$NaCl \cdot 2AlCl_3$～$NaCl \cdot 1.5AlCl_3$ の電解液の場合であつた。純粋なアルミニューム製造の為水平陽極をアスベストの隔膜で取巻いて行つた。ガラス底に一様に水平に配置したAl陰極を備えた電解液は25モル%$AlCl_3$，43モル%NaCl，温度160～180°であつた。電圧は陰陽極を15cm離して3～6Vを示した。電流効率は78～86%を示した。損失は溶融時の消費に基づく。エネルギー消費は平均15.5kwh/Kg アルミニュームであつた。アルミニュームは0.043～0.060%Fe，0.023%Si 従つて純度99.9%Alを有する。陽極としてはこの実験では36%Fe迄が用いられた。電流密度5A/cm^2 迄では陽極の鉄は溶解しなかつた。この結果は陽極に鉄を固持する為に硅素含有量を必要とするという特許の主張を否定する。電解液の電導度は温度により0.1と1の間でフレる。分解電圧は約2Vであつた。

稀 土 類

セリウム，ランタン，ジジム（ネオジムとプラセオジムとの混合物）は初めBunsen，

---

1) Metall u. Erz 1934, 81
2) Z.Elektrochem. 37 (1931), 83.

Hillebrand, Norton (1875) によりそれらの溶融塩化物の電解によって製造された。幾分詳細な実験がMuthmannとその協同者達[1] に基く。彼等は第32図の水冷炉中で行つた。電解液の溶融は炭素の細い灼熱棒で行つた。必要な温度は相当する電流密度で維持した。高い抵抗を得るよい方法として極く少量の塩化バリウムを加える事が示された。陽極は溶融物を利用しない抵抗と電圧が高まり陽極効果が起る。

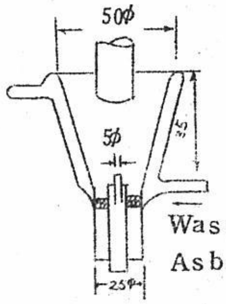


Abb. 32.

種々の金属が次の条件で製造された。

セリウム： I 30〜40A, 8V, a_K 20〜36%, 大きな炉120 A 59%電流効率

ランタン： 50A, 10〜15V, a_K=?

ネオジム： I 90〜100A, 15〜22V, a_K=10%

パラセオジム： 30〜40A, 後75A; a_K=?

サマリウム： 約100 A

溶融点測定の為に普通の方法で停止点が測定できるより非常に僅かの熱変化が溶融時に起る所では大低使用できるある工夫[2] が行はれる。金属がナトリウム，カリウム塩化物に鋳込み徐々に冷却する。金属は先づ凝固する。報知機構を備えた接触挺子（Fühlhebel)を金属上に載せ再び徐々に高温迄熱する。金属が溶融する際指針が急激に上にはね熱電対で温度を読み取る。

P. Drossbach[3] によつて塩化ネオジムと三塩化セリウムの塩化カリとの混合物電解の分極電圧が測定された。その値が次に得られた。

Salz	U	P	a_K	a_A	Temp. ℃
$2KCl \cdot NaCl_3$ ..	8.2	2.92	5.2	28	860
$2KCl \cdot CeCl_3$ ..	8.2	3.03	16.4	35	860

1) Aun. Chem. 325 (1901), 261, 331 (1904), 1; 355 (1907), 116
2) Am. Chem. 331 (1903), 32
3) Z. Elektrochem. 44 (1938), 124

金属の溶解度は明らかに相当あるから実験時間は3～3.5時間では幾分短かつた。金属のマット（皺）の近傍の黒い溶融物は水と一緒にすると常に多量の水素を発生した。実験は陽陰極室をよく分離し可なり長時間続けねばならない。装置に関してはこの際Sintertonerde が問題になる。分極電圧は明かにこれ迄文献に与えられたものより高い。陽極電流効率が低いのは金属霧と陽極気体の間に非常に烈しい反応が起る事を示す。従つてカプセルのない電極では折点法によつては何等正確な値を得る事はできない。

Ⅳ. 重　金　属

a）高融点金属

溶融塩電解によつてこれらの金属を析出するのは，一部は極く少ししか実験されなかつた。基礎的な電気化学的研究は殆んどない。唯若干定性的に行はれた。これは常に著者の先の研究に基礎として使用できるから簡単に述べよう。

AH.W.Aten, J.den Hertog, L.Westenberg[1] は次の結果を得た。

Salz	Temp. ℃	Art der Abscheidung
$CuCl$ ………………	460	Groβe Kristalle
$CuCl+KCl$ ………	690	Mikrokristalle
$2CuCl+KCl$ ………	250	Groβe Kristalle
$2CuCl+KCl$ ………	500	Mikrokristalle
$AgNO_3$ ……………	250	Groβe Kristalle mit ebenen Flächen
$AgBr$ ……………	560	
$AgCl$ ……………	475	Groβe Kristalle ohne ebene Flächen
AgJ ………………	590	
Ag_2SO_4 ……………	670	
$AgNO_3+KNO_3+NaNO_3$	275	Kleine Kristalle
$AgSO_4+Na_2SO_4+K_2SO_4$	870	
$AgBr+NaBr+KBr$	555	Mikrokristalle
$AgJ+NaJ+KJ$ ………	640	
$AgCl+NaCl+KCl$ ….	705	

電流密度は3～15ミリアンペア／cm^2 であつた。Mn，Feに対しては析出さす事ができた。Mnは600°で美しい結晶が得られる。

実験更にFedotieff によるマグネシウム，Plotnikow のアルミニュームの実

1) Trans. Amer. electrochem Soc. 47 (1924), 265

験は固体金属析出の下に溶融塩電解の問題を更に追跡する事は利益がある事を示す。ここで水溶液の電気化学で正しい事が証明された著者の方法に移る事即ち長時間実験で電流密度 — ポテンシャル曲線の測定の下に系統的，基礎的に領域を完成する様決心せねばならないだろう。確に溶融塩の実験は水溶液よりも著しく面倒であるが単なるざつとした試験は止めるべきである。

Le Blanc, Plotnikow 等は経験を基礎とし水溶液の電気化学の理論的理解の様な実験的な系統的な実験のみが良い結果を得る事を示している。

鉄

F.Sauerwald, G.Neuendorf[1] により酸化物より添加物を用いて液状鉄を析出する事が研究された。実験は全く満足される様な結果は得られなかつた。この操作は非常に高温 —1600~1700°— の実験に対して非常に重要であるから最も重要な結果が得らるべきである。装置としては第33図のものを使用した。

この高温では長時間の実験に使用できる材質が殆んどないからここでは水冷が唯一の確な解決である。材料はよく知られている方法で灼熱棒により溶融された。そして必要な温度は電流により調節した。　頁に示した（抜粋）結果が得られた：

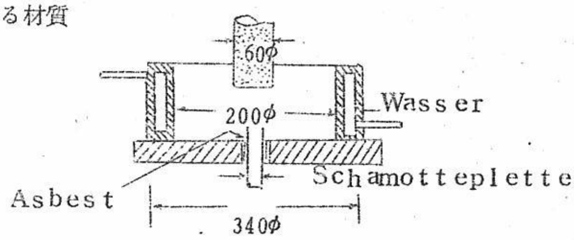


Abb. 33.

Elektrolyt	I	U	Temp. ℃	Elektrodenobstand cm	a_K	Gewichtsabnahme der Anode in Kg
1. Eisenoxyduloxyd ohne Zusatz	500– 700	10–15	–	2	19.7	–
2. 75% Ery+25% Sand	100–1000	7–45	1680	9–10	0,0	0.780
3. Material von2	300– 700	8–45	1620	–	7.9	0.260
4. Material von3	300– 900	9–43	1700	7	33.9	1.368
5. Malerial von4	500– 900	7–47	1720	5–7	51.5	1.570

1) Z.Elektrochem. 31 (1925) 643 u. 34 (1928), 199

実験から溶融電解液を繰返して使用すると電流効率が増大する事が解つた。これは先づFe_2O_3がＦｅＯに還元されねばならないから最初は電流密度の大部分はこの反応の分になる事に基づく。更に実験でＦｅＯ一含有量が増加する様な方法では電流効率は上昇する。これは溶融塩が実験後実験前よりＦｅＯ含量が高い事と一致した。陽極効果によつて電流の強さや電圧は非常に動揺した。ある酸化物含量が陽極効果を除くという屢々探された考えはここでは従つて否定される。只酸化物が存在する。意外なのは溶融物の電導度が高い事である。陰極の断面を槽の断面積とし最低電圧を抵抗による電圧として計算すると１cm^3 立方体の電導度は１１より大きくならねばならない。

タングステン

タングステンの製造に関しては一連の新しい研究がある。J．A．M．van Liempt[1] はタングステンメッキの様にタングステン金属を製造する条件を研究した。タングステンの製造の為Na_2WO_4がＮｉ－Ｃｒ或はＦｅ－Ｃｒ合金の金属るつぼ中で約１５Ａ／cm^2 の電流密度で電解される。タングステンは密な塊として沈澱される。電解は塊が陽極の方へ成長してゆく迄行う事ができる。電流効率は６０～８０％を示した。陽極としてはグラファイト，タングステン或はタングステンカーバイドを使用した。電気化学反応に関しては一次的にナトリウムが生成しこれが更に

$$6Na + 5Na_2WO_4 = W + 4\ (2Na_2O \cdot WO_3)$$

にトリタングステンを遊離すると考えられた。“酸性”溶液では即ち液がWO_3 過剰では

$$2Na + 2W_2O_7 = WO_4^{--} + Na_2W_2O_6$$

によりタングステン青銅，これはその金属光沢に対してその名付けられた，が生ずるだろう。

陽極の反応は次の様であろう。

$$WO_4 + Na_2WO_4 = Na_2W_2O_7 + \frac{1}{2}O_2$$

溶融物は酸性である必要はない。即ちWO_3を過剰にしてはならない。Na_2OかNa_2CO_3を加えて溶融物を寧ろ幾分アルカリ性にする事が望ましい。

タングステンメッキの為には組成３８％Na_2WO_4，３２％Li_2WO_4，３０％WO_3の溶融物をＣｕ陰極を使用して８０Ａ／cm^2 の電流密度で電解された。成程主にタングステンブロンズが生成したが一定の条件の下でブロンズの下に基礎金属上にタングステンメッキが確められた。結果は：

1) Z.Elektrochem. 31 (1925) 249

Temp. ℃	Art der Überzuges
585−670	Kein Überyug, nur Bronzenbildung
835−870	Hier und da eine wolframierts Stelle
1020	Guter völlig bedeckender Überzug

タングステンメッキの最適温度は1000〜1050° である。最良の結果はタングステン酸リチウムの場合，少し劣るのはタングステン酸ナトリウム，劣るのはタングステン酸カリウムの場合であつた。0.05A／cm² の小さい電流密度で小さな結晶のメッキが得られたが電流密度0.2〜0.8A／cm² が最もよい事が解つた。層の厚さは30〜100 μを示した。

良好な沈澱は銅，ニッケル上に得られた。銀では900° でタングステンブロンズが得られるに過ぎなかつた。鉄，白金は電解で化学的に腐蝕された。メッキは堅固に附着している。薄板は曲げられる。

タングステンメッキを次の様に説明した：高温ではブロンズはある平衡により分解する。

$3AlK_2(WO_3)_3 = 3AlK_2O + (3x+2)WO_3 + W$　従つて例えば

$3Na_2(W_2O_6) = Na_2WO_4 + 2Na_2W_2O_7 + W$

長時間電解の後陰極にあるブロンズの部分は，ここでは溶融物中のタングステン酸塩が過剰でなくなるからこの平衡に従つて分解する。上の反応に従つてタングステンは沈降する。Li_2WO_4 の良好な作用はLiブロンズが最も不安定であるからを説明される。

NaCl，LiF，硼酸リチウム等を加えても利益がない事を示したと共にL. undH. Kahlenbeig[1] により50％KCl＋50％NaCl混合物からH_2WO_4 と共に800° でタングステンを得る条件が詳細に研究された。磁製るつぼ中で炭素電極で実験した場合5V，1A／cm² で，100部NaCl−KCl混合物で10，20，30，40 g H_2WO_4 の電流効率は全四実験で80〜85％が得られた。グラファイトるつぼで同時にそれを陰極として使用した際電流効率100％が得られた。従つてタングステンをエネルギー消費44 kwh/Kg Wで製造する事が可能である。磁製るつぼで電流効率が悪いのは，るつぼが一時にSiを分離して腐蝕され，分流による電流損失を生じた事に帰せられた。

100 g混合物に55 g以上のH_2WO_4 を用いた場合単にタングステンブロンズが得られるのみであつた。

1) Trans. Amer. Electrochem. Soc.46.(1924), 181

合金を製造する為に次の様に行つた：鉛や錫の場合は溶融金属を陰極として使用した。ニッケルやコバルト合金の場合はＮｉＯ或は$NiCl_2$，同様なコバルト化合物を電解液に加えた。それで陰極に相当する合金が生成した。タングステンよりづつと卑なアルミニューム や亜鉛はその液から相当する合金を作る。

H. Hartmann, F. Ebert, O. Bretschneider[1] によつて燐酸塩，ピロ燐酸塩の溶融混合物とタングステン酸（WO_3）との電解が実験された。純粋な燐酸が酸性溶融塩からタングステン燐化物が生成した。アルカリ性溶融物からは550〜600°でβタングステンが，600°以上でαタングステンが得られた。$7Na_4P_2O_7$，$3NaPO_3$，$4WO_4$，$13NaCl$の混合物の場合650°で次の結果が得られた。（装置としては第34図のものを用いた）：

D_K	I	U	Coulomb in g Cu	Zeit Std.	Kathodenniederschlag
0.01	0.08	0.8	0.7	3.7	Reines α-Wolfram
0.04	0.32	1.05	2.2	2.9	Spur β-Wolfram
0.10	0.3	1.2	0.8	1.1	Viel β-Wolfram
0.50	1.5	2.5	1.1	0.3	Fast reines β-Wolfram

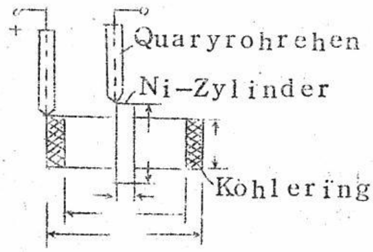


Abb. 34.

この実験は明かに析出した結晶形の量と電流密度とに高電流密度ではβタングステンを多く生ずるという一定の関係を示す。この関係は実際長時間の実験でαタングステンが多くできるから即ち電流密度でなく，実験時間が量を与えるファクターである事は明かである。

何故メタ燐酸と純粋メタ燐酸塩をWO_3と混合したものから即ち酸性溶融物よりタングステンでなく唯燐化物のみが得られるかという問題は，次の様に説明される。即ち酸性溶融物ではタングステンは例えば $W_7(P(H_2O_6)_4$ なる複塩になつている。タングステンが高原子価の段階にあると仮定すると電流効率は50〜60％を示す。若し$Na_4P_2O_7$を正確なモル関係に溶融すると，稀薄なアルカリ溶融物が得られるから最も好都合である。

---

1) Z. anorg. Chem. 198 (1931), 116; 226 (1936), 257.

b) 低融点金属

溶融し易い重金属のハロゲン化物の電解はR．Lorenzとその協同者によつて詳細に研究された。操作はR．Lorenz[1)] のよく知られた残念乍ら絶版の書物に総括されている。これから後に述べる結果を借りた。この実験はすべて第14図のV管でカプセルのない電極で行はれた。

亜　鉛

溶融塩化亜鉛より亜鉛を製造する際よく脱水した塩化物を出発物質として使用する様注意せねばならない。処方としてはこの為 $ZnCl_2$ は純粋な濃塩酸に溶かす様指図される。絶えず乾燥HCl－ガス（350泡／分）を通じて乾燥する為に蒸発させ全く徐々に約2時間HClを通じて溶融する迄加熱する。徐々に加熱するのは完全に脱水する為に重要である。かくして脱水した塩化亜鉛は電解すれば直ちに好ましくない妨害なく金属亜鉛が生じる。

$ZnCl_2$ の電解で得られた結果は次の様である。

1. 電流効率の温度との関係

電流の強さ1.5A，電極間隔30mm

温度 ℃	500	600	680	732（沸点）
電流効率	90.2	79.3	54.0	6.4

2. 電流効率と電極間隔との関係

電流の強さ1.5A，温度600°

電流間隔mm	2	6	10	30	60
電流効率	68.8	73.0	74.8	79.8	84.2

3. 電流効率と電流密度との関係

電極間隔　30mm，　温度500°

電流の強さ	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0	5.0
電流効率	70.5	83.2	90.2	93.4	97.7	97.9

この実験および更に次に示す実験の説明は，既に　　頁および次頁（　　）に塩化鉛の場

1) Die Elektrolyse geschmolzener Salze. 1905.

3. 電流効率と電流密度との関係

温度600°，電極間隔20mm

電流の強さ	0.5	1.5	2.5	3.0
電流効率	70.5	85.7	87.9	88.3

P. Drossbach[1] によつて第15図の装置で塩化錫の電解で次の結果を得た。

（電流の強さ2.00A，温度460°）：

陽極に四塩化錫が生じこれはガス状で逃げ容易に濃縮できる。遊離の塩素は電流密度が約0.3A/cm^2 で，かなり高いならば陽極ガス中には認められない。これは$SnCl_2$ よりの$SnCl_4$ の生成速度が非常に大きい事を意味する。分極電圧の判定には$SnCl_2 = Sn + Cl_2$ に相当しないで$2SnCl_2 = Sn + SnCl_4$ に相当する事に注意すべきである。

Zeit (min)	U	P
15	4.150	0.555
45	4.165	0.540
70	4.090	0.555
120	4.095	0.555
180	4.050	0.550
240	4.160	0.545
300	4.460	0.550

Kathodische Strom-ausbeute an Sn 88.0%
Energieverbrauch 22kwh/Kg Sn

鉛

R. Lorenz な対する塩化鉛電解の実験結果は既に　，　頁に示し詳細に説明した。P. Drossbach[2] は15図の装置で次の結果を得た。

R. Lorenz[3] による電池$Pb/PbCl_2/Cl_2$ のEMKの測定より540°のEMKに対し1.240V680°で1.162Vの値が得られた。分極電圧の上の値との比較は後にEMKに比べて一部相当の加電圧を有する事を示す。次の二実験が示す様に過電圧は幾分陽極金属

I	U	P	a_K	E_K
Temperatur 540°				
1.00	3.837	1.323	96.2	1.02
0.50	2.557	1.349	94.6	0.71
0.25	1.934	1.276	94.3	0.55
0.10	1.541	1.268	86.4	0.46
0.05	1.341	1.252	71.2	0.49
0.025	1.281	1.242	40.3	0.87
Temperatur 680°				
1.00	3.464	1.200	92.4	0.97
0.30	2.068	1.205	94.4	0.57
0.10	1.451	1.187	73.3	0.51
0.05	1.280	1.177	47.6	0.70

1) Z.Elektrochem. 44 (1938), 288.
2) Z.Elektrochem. 43 (1937), 891–907.
3) Z.anorg. Chem. 183 (1929), 81.

に関係する（温度600°，I＝0.50A）

Material der Anode	P	a_K
Siemens-Plania Homogenkohle .	1.248	80.7
Siemens-Graphit ・・・・・・・・・・・	1.260	79.6

600°のEMKは1.214Vであつた。二つの値は従つて過電圧を示しグラファイトではHornogenkohle より幾分高い。しかし実際一般に過電圧が測られるということは更に徹底的に分極電圧がその温度係数と合せて平衡と見做されない事を証明する。過電圧は温度上昇と共に減少するから温度係数に対しては特に重んぜられる。

後の二実験と同じ様な装置で8㎜φの陽極の代りに12㎜φのを採つた。陽極電流効率は幾分少かつた。ガラス管の直径は16㎜で幾分大きかつた。600°で陰極電流効率は77.6％，陽極電流効率は79.9％，分極電圧は1.222Vであつた。従つて陰極電流効率と分極電圧は幾分悪くなる。溶融液電解に非常に特徴する結果の実験条件との関係は非常に僅かの変化に拘らず，明かに認められる。

74％$PbCl_2$，26％$CdCl_2$の混合物の電解ではP. Drossbach は次の結果を得た（温度520°，I＝1A）

微量のカドミウムを含んだ鉛が電流効率87.8％エネルギー消費0.88 kwh/Kgで得られた。平衡後実際に析出したカドミウムがカドミウムの溶解が高い場合再び溶解して行つた。陽極はHomogenkohle であつた。グラファイト陽極を使用した場合は分極電圧1.390Vを示し従つて純粋な塩化鉛の場合の結果

Zeit (min)	U	P	a_A
15	2.990	1.360	—
40	2.960	1.360	83.5
60	2.970	1.350	85.0
120	3.000	1.355	86.6
180	3.010	1.360	92.0
240	3.000	1.360	95.7
300	2.965	1.365	94.7
480	2.905	1.372	94.9

と幾分高目に一致する。遮断して分極電圧は1.275Vであつた。この値は約$\frac{1}{2}$分間保ち徐々に減少した。これは電流を通した場合より85〜115ミリボルト低い。分極電圧と電流密度との関係は — 遮断値はRohrenvoltmeter により電流を遮断して測定される — 従つて相当現れる。これは分極電圧を直ちに平衡値と見做せないことで再び説明される。しかし遮断値は幾分電極物質と関係するから平衡に対して利用するに関しては一定の注意をせねばならない。

に角支え，そしてここに再び進ませ或は工業と密接に協同して進歩する事ができる。しかし全領域を明かにする事は系統的に進むべきであるならば科学は工業的な観点や可能性によつて導かれてはならない。この方法の工業的電解で製造されない鉛，錫，カドミウム，蒼鉛等の様な金属は正に全領域を最も良く説明するのに持つて来た。従つて実際正しい科学的な改良は次の様に行う事ができる。即ちある金属が，工業的な意味があるかどうか，或は臭化物，沃化物の電解がその理由で研究さるべきでないが，どれにはこれらの塩が非常に重要であるとか，を問題にするのではなく純粋に科学的な観点より導かれねばならない。工業的に重要である事は稀には現状を正しく判断した。今日巨大な容量で行はれている工業的操作の数は最初科学的な基礎は既に最初の工業的実験の何十年も前にあつたが全く著しい。実際どの電解を研究するのが工業的に注目する甲斐があるという問題は，先験的に決める事はできず，唯経験によつて即ち科学的な結果があつて初めて決める事ができる。

この書物は従つて工業的操作の完成でなく，系統的な研究への提起を与えよう。しかし実際上の一定の要求によつて新しい操作を完成する為或は今迄更に発展する為に課せられた事柄に多くの提起が与えられた。研究者のマグネシウムやアルミニューム製造の領域の研究の際，系統的，純科学的な研究がここで偉大な結果をもたらせた事即ち，しかし新しい操作の完成に関しては著し科学的な観点より導かれたのでなくこの予備教育によつて初めて全領域を純科学的，系統的に完成したならば彼自身有利であり彼の作業を最も多く利用する事が解るだろう。従つて結局最早解決されない謎は何もない。実際上その様に根本的に解明された操作の委任は非常に簡単であり建設者に極く僅かの工業的実験で支障なく終結する位確実な基礎を与える。工業的な実験は非常に大切であり小さな設計の建設も非常に多くの時間を要するから，基礎的な科学予備実験によつて時間，経費が軽減される。

この注意で私はるつぼの中に何かを溶融し二つの電極をその中に懸け，大電流密度で思い切つて実験する際何が起るか貧弱な幼稚な方法で一様に試みた研究の不充分な技術に対してはもう一度方向を変えたい。陽極，陰極電流効率，分極電圧，槽電圧，電流密度（これはこの実験では変化できる）等の様な電気化学的に重要な値が測定される唯一の正しく行はれた実験は空気が容易に入つて非常に妨害になる様な多くの幼稚な実験よりも多くの重要な結果を明るみに出す。

追　加

q_1 ，q_2 で与えられる進行は直線であるという

頁の証明

第３６図によつて $\dfrac{XF_2}{F_2S_2} = \dfrac{S_1F_1}{F_1S_2}$

従つて：$\dfrac{U-(q_2+q_1\sin 30°)}{q_1\cos 30°} = \dfrac{U-V\sin 30°}{V\cos 30°}$

これから結局　$\dfrac{U-q_2}{q_1} = \dfrac{U}{V}$

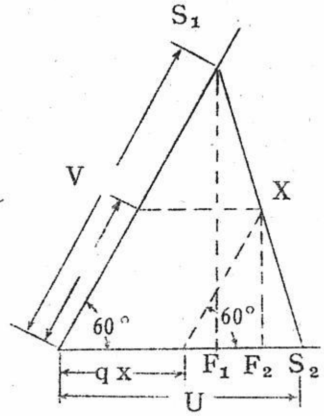


Abb. 36.

$$U = \frac{A}{A+Bc}, \quad V = \frac{A}{A+B}$$ と

q_1 ，q_2 に対する値とで更に

$$\frac{A(A+B) - aI\delta t_c (A+B)}{A - aI\delta t_c} = A+B$$

そしてA＋B＝A＋Bになる

これで証明できた。

$$\frac{XF_2}{F_2S_2} = \mathrm{const}$$

であるから勿論右辺の値なしに証明する事ができる。

溶 融 塩 委 員 会 記

第１３回溶融塩委員会記

第１３回溶融塩委員会は昭和３６年２月１０日（金），１１日（土）の両日にわたり大阪大学工学部大会議室（大阪市都島区東野田９丁目）において開催された。

第１日目（２月１０日）は快晴に恵まれ，約５０名の委員参加の下に定刻（午前１０時）開会，ただちに総会にうつり，石野委員長より３５年度事業報告および３６年度事業計画の発表，渡辺委員より３５年度会計報告が行なわれ，全委員一致でこれを承認した。なお，今回紹介のあつた新入会員の氏名は下記のとおりである。

業 界 会 員　　大阪曹達株式会社（赤松 正水氏）

個 人 会 員　　黒田 正氏（東工大）　河村和孝氏（金材研）

渡辺 治氏（東北大）

以上をもつて総会を終り，小けいの後下記のプログラムに従つて研究発表を行なつた。

o 非水溶液による電気メッキ（文献紹介）

大 府 大　　林 忠 夫 氏

o 希土類元素の分離精製について

阪 大 工　　石 野 俊 夫 氏　o塩 川 二 朗 氏

昼 食　　１２、００～１３、００

o $UC_{x}O_{1-x}$ について

阪 大 工　　佐 野 忠 雄 氏　o井 本 正 介 氏

難 波 慎 吾 氏

o 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　o荻 野 和 己 氏

o フエロニツケルの製造について（文献紹介）

京 大 工　　西 原 清 廉 氏　o倉 知 三 夫 氏

o 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

以上研究発表4件文献紹介2件および特別講演1件をもつて第1日目の日程を終つたが特別講演を御願いした西村先生には御高齢にもかゝわらず極めて興味ある課題をとりあげて長時間にわたり御講義下され，委員一同大いに得る所があつた。

委員会終了後懇親会場に予定された大閣園に向う。大閣園は故男爵藤田伝三郎翁築造の網島御殿の一部であつて，庭園の美は誠にすばらしいということであつたが冬の日は暮れやすし，一同列着時にはあたり一面夕闇の中に消えさり，その美観を十分満喫できなかつたことは残念であつた。

今回の懇親会は従来とはいささか趣きを異にし，一同テーブルに向つての会食ではあつたが飲む程に，酔う程に委員諸氏のかくし芸も続々とあらわれ，久しぶり大興製作所沖委員の御得意芸も飛び出し，一同和気あいあい裡に懇親会を終えたのであつた。

なお懇親会を催すにあたり特別の御配慮を頂いた下記在阪業界会員各位に対し厚く感謝の意を表する次第である。

懇親会（於　大閣園）開催にあたり御援助を頂いた業界会員名（順　不同）

富士鋼業株式会社	本荘亜鉛工業株式会社
三徳金属工業株式会社	株式会社大興製作所
新日本金属化学株式会社	近代化学工業株式会社
橋本化成工業株式会社	大阪曹達株式会社
森田化学工業株式会社	萩野化学研究所
株式会社中山製鋼所	大阪金属株式会社　　以上12社

第2日目は午前10時より2件の研究発表が行なわれた。

o　溶融増電解における金属折出と過電圧

(IV)　Transfer coefficient について

名 工 試　　桐 原 朝 夫 氏

o　金属珪素の製造に関する研究

京 大 工　　吉 沢 四 郎　o坂 口　新

昼食後会場よりバスにて阪神国道を西下東神戸に向う。午後1時，神戸市灘区の高台に

ある神戸製鋼所健康保険会館に到着，恒例の記念写真撮影の後，ホールに案内され，中央研究所所長高尾取締役より会社内容の説明を受ける。ついで神戸製鋼所の全貌をあきらかにした天然色映画，およびチタンの製造，性質，用途を詳細に解説したスライドを鑑賞する。

小けいの後中央研究所の見学を行なつたが豊富な研究設備内容に見学時間の不足をかこつ向きもあつた。約1時間の研究所見学を終り，会社差廻しのバスにて神戸市東端の海岸に面して建てられた灘浜工場に伺い，岩壁にある原料設備および，広大な敷地の中にその偉容を誇る溶鉱炉の見学を行ない，午後4時半全予定を終了した。

今回の委員会開催にあたり工場見学を快諾された上に誠に丁重な御取扱いを賜つた神戸製鋼所に対し，また御多忙中にもかゝわらず何かと御世話頂いた高尾取締役はじめ神戸製鋼所従業員各位に対し委員一同とともに厚く御礼申し上げる次第である。

第１３回委員会出席者名簿 (ABC順)

有森　毅 (京工繊大)
足立　彰 (阪大工)
林　忠夫 (大府大)
石野俊夫 (阪大工)
井本正介 (阪大工)
泉谷徹郎 (大工試)
桐原朝夫 (名工試)
幸塚善作 (京大工)
功刀雅長 (京大工)
倉知三夫 (京大工)
向　正夫 (東工大)
小川吉克 (大工奨)
佐野忠雄 (阪大工)
坂口　新 (京大工)

塩川二朗 (阪大工)
上井　勲 (京工繊大)
渡辺信淳 (京大工)
山手　有 (京大工)
吉沢四郎 (京大工)

阿部光伸 (日本碍子)
赤松正水 (大阪曹達)
江頭二三男 (橋本化成)
藤田栄一 (住友金属鉱山)
花岡暉夫 (昭和電工)
初井順生 (大阪金属)
井下守也 (大阪曹達)
板間正三 (三徳金属)

門田昌三（住友化学）	沖　恒治（大興製作所）
百合本順太郎（住友化学）	関口義夫（三徳金属）
黒木義盛（旭化成）	徳田晋吾（大阪曹達）
楠　正（鉄興社）	高橋新生（三徳金属）
近藤守信（中央機械）	平　敏雄（日曹製鋼）
栗田隆夫（近代化学）	矢野友三郎（昭和電工）
前田耕作（本荘亜鉛）	山崎章一（日本軽金属）
宮尾信昭（富士工業）	山田易弘（鉄興社）
尾島正治（昭和電工）	柳田彦次（新日本金属）
萩野寂（萩野化学）	吉田才次郎（富士鋼業）
岡山孚（日本軽金属）	吉田直樹（日曹製鋼）
奥村司次（近代化学）	

第4巻　溶　融　塩　第2号

昭和36年5月10日　印刷
昭和36年5月19日　発行

編集兼発行者　京都大学工学部工業化学教室内
溶融塩委員会
渡　辺　信　淳

印刷所　京都市左京区川端通今出川下ル
北斗プリント社
(7) 0231

発行所　京都大学工学部工業化学教室内
溶融塩委員会
(7) 4111・4221（学内606）