

溶融塩

1961. 8

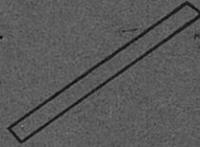
Vol. 4, No.3

溶融塩委員会

C.C

Ceramicon

セラミコン [熔射被膜用棒]



3φ × 500mm

I. 種類

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

II. 特徴 [粉末品を使用する熔射に比して]

- 1 熔射技術が簡単である。
- 2 耐熱性、耐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ィーが小さい。
- 5 高純度のものを熔射できる。
- 6 圧縮空気を使用するので被熔射物の温度が低くてすむ。

III. 用途

- 1 高温における耐酸化、耐浸蝕性を必要とするもの
(ジェットエンジン部品、黒鉛製品、耐火煉瓦等)
- 2 耐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

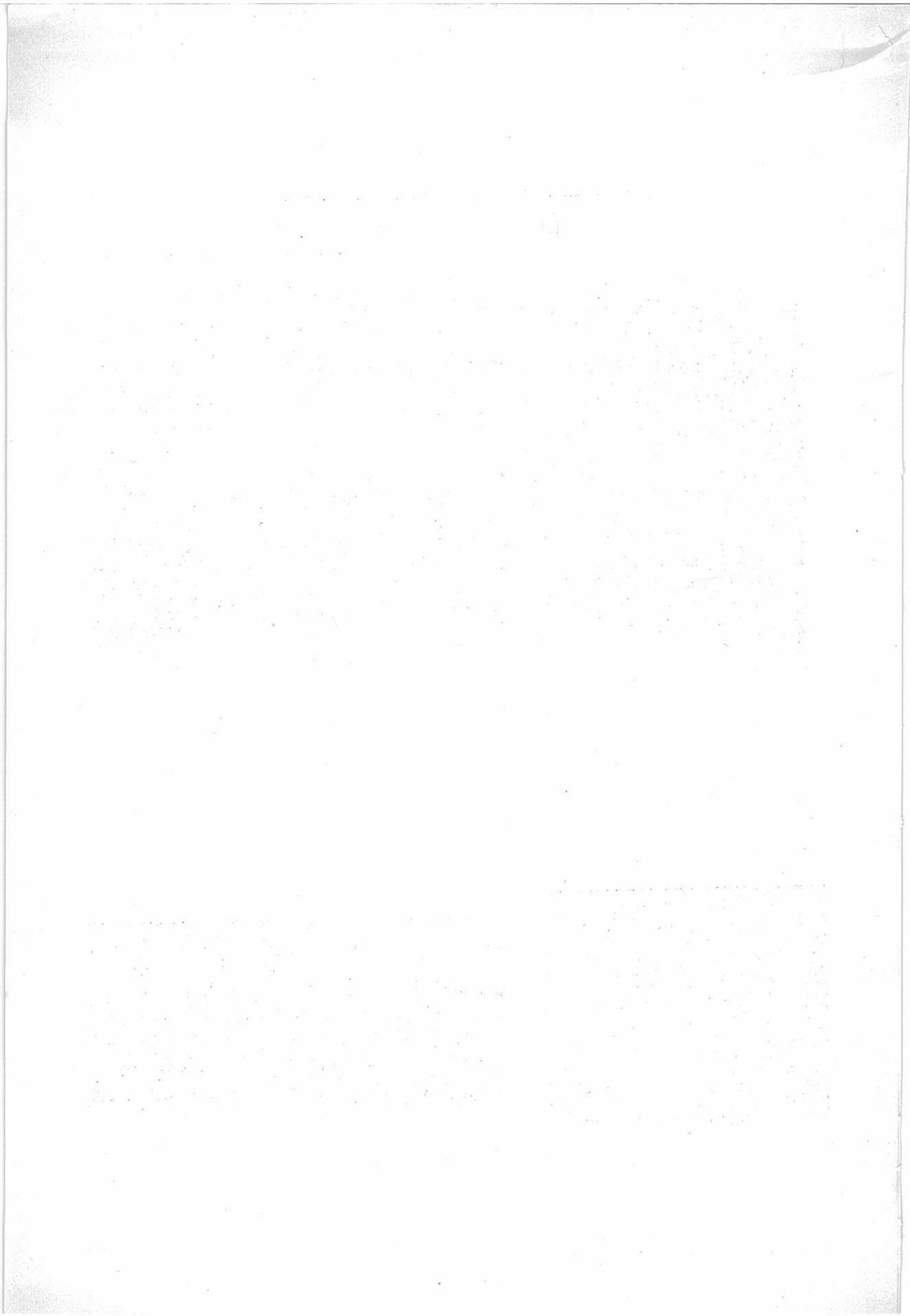
第14回溶融塩委員会（昭和36年5月19日）



於 住友化学工業株式会社
泉 寿 亭



会 場 風 景



目 次

- Chemical Abstract 1960年 Vol.54 №18~22
までの抄録 505
- 関係外国雑誌目次 581
- 特別講演，研究報告 599
- パネル討論会要旨 671
- 熔融塩委員会記 705

石英ガラス

石英(透明・不透明)ガラス—特性及用途

特性;

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

用途;

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

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

特性;

- 1 衝撃強度 8.89 cm^{kg}/cm²
- 2 膨張係数 6.60×10^{-5} (室温800°C)
- 3 耐酸性、耐アルカリ性大

用途;

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

天然マイカー (印度産)

株式
会社

大興製作所

京都市下京区塩小路石井町老番地

電話 下 (37) 1119番

第15回溶融塩委員会プログラム

〔期 日〕 昭和36年8月16日(水) 17日(木)

〔会 場〕 京都会館第一会議室 京都市左京区岡崎 電話 (7) 6051,6041

〔申込締切日〕 昭和36年7月31日(月)

8月16日(水)

- 10.00~12.00 実行;抄録合同委員会 京都会館第五会議室
- 13.00~13.40 ガラスタンク窯内の溶融ガラスの攪拌混合について
京大工 功 刀 雅 長 氏
・ 岡山大 高 橋 克 明 氏
- 13.50~14.30 ライム系被覆アーク溶接棒の被覆剤における合金成分の
収率について 富士鋼業 宮 尾 信 昭 氏
" 吉 田 才 治 郎 氏
- 14.40~15.20 シルコン耐火物について。
第2報 2~3の耐食性試験結果 京工織大 上 井 勲 氏
- 15.30~16.30 協 議 事 項
- 16.30~18.00 懇 親 会 京都会館ランチルーム

8月17日(木)

- 9.30~11.30 〔パネル討論会〕
“テーマ” 溶融塩の電極電位に関するパネル討論会
大府大 林 忠 夫 氏 (ABC順)
九大工 坂 井 渡 氏
横国大 高 橋 正 雄 氏
京大工 吉 沢 四 郎 氏
- 11.30~12.30 昼 食

12.30~13.10 Cd-CdCl₂ 溶液の酸化還元電位

東大工 久松敬弘氏

13.20~14.00 イオン交換樹脂による希土類元素の分離精製 (第2報)

阪大工 塩川二郎氏

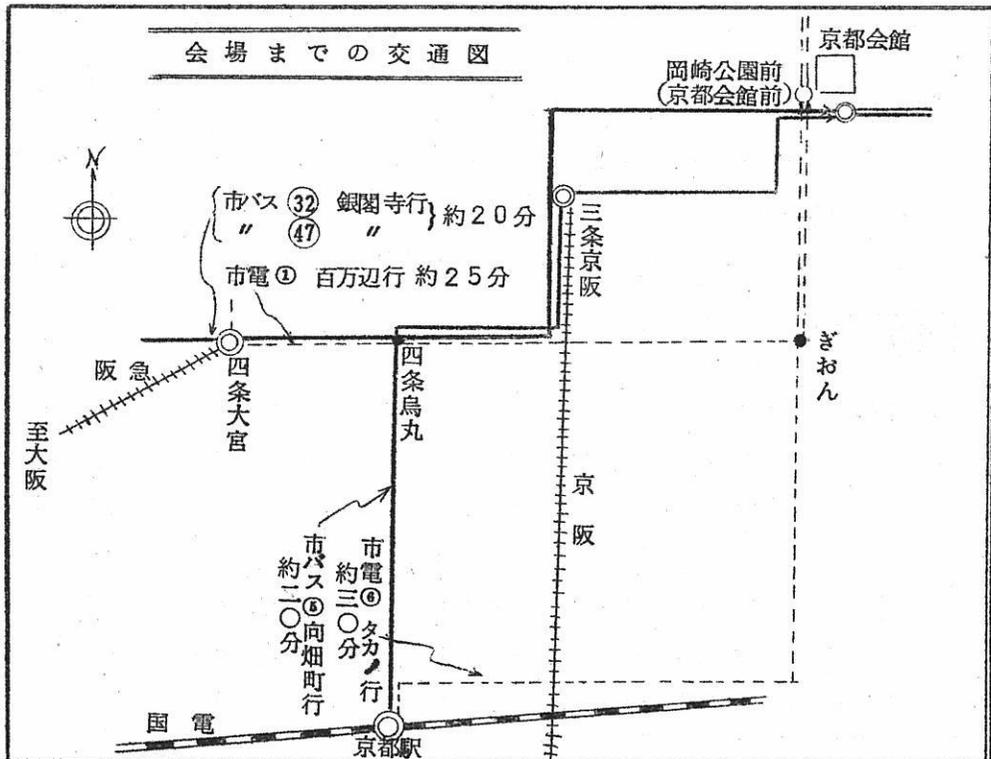
14.20~15.30 [特別講演]

ベルギーにおけるCITCEに出席して

京大工 吉沢四郎氏

参加費 学界：¥300 業界：¥600

備考 第15回委員会第1日目(16日)の夜は京都の大文字山に送り火がつく日です。懇親会を午後6時頃までに終りビールパーティーとし、その後遊覧バスその他で、大文字観賞を致します。毎年ながら相当混みますので、宿舎の予約等は早目の方がよいと思います。今回は、事務局として特にお世話は致し兼ねます。



Chemical Abstract 1960年 Vol.54

NO. 18~22までの抄録

抄 録 目 次

1. 理論, 物性, 測定法	507
2. アルミニウム	522
3. アルカリ, アルカリ土	530
4. Be, Ti, Zr, He	536
5. B, Si, Nb, Ta, V, In	546
6. RE, Th, U	553
7. ハロゲン	562
8. 耐火物, 硝子, Slag	566
9. そ の 他	576

(註)

(*) 印は長すぎるか難訳のため抄訳したもの。

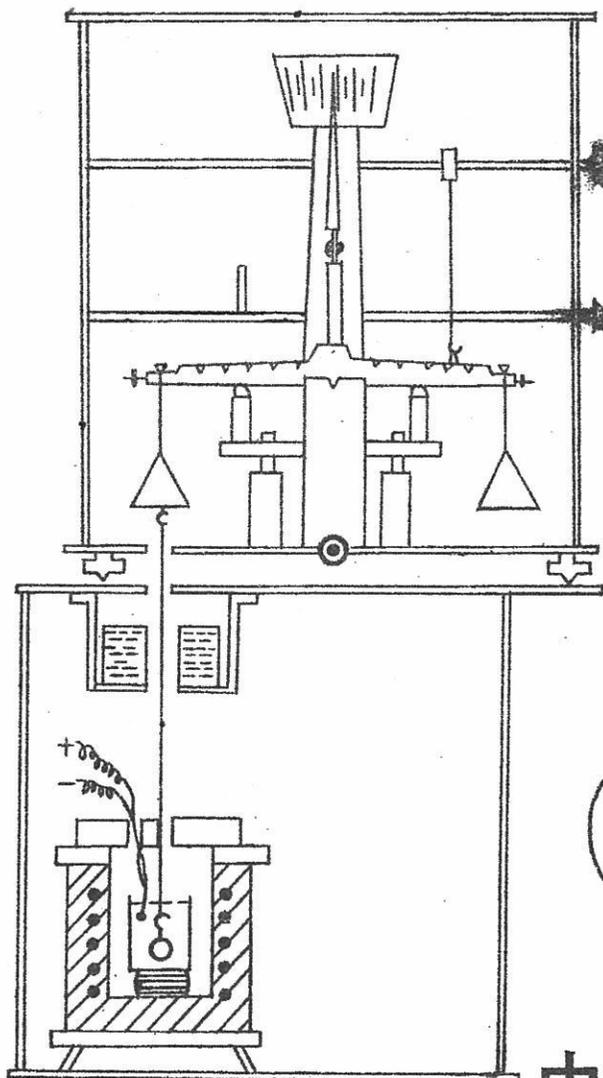
本抄録はChemical Abstract分類の項目から熔融塩に関係ある分をまとめたもの。

参考のためChemical Abstractの分類番号を次に示す。

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

融液密度の測定にも利用できる
白金球引上式

天秤型高温粘度測定装置



装置の略図

型式：天秤型白金球仕上式

天秤の感度 1mg

(調子玉により調節可能)

測定範囲： $10^0 \sim 10^4$ poise

精度： $10^0 \sim 10^2$ poise

の間で 2%

$10^2 \sim 10^4$ poise

の間で 5%

密度測定精度：小数点以下 3 桁

測定温度：1500°C まで

標準付属品：天秤、鈎付白金球、

吊下用白金線、測定架台

特別付属品：電気炉、変圧器、

パイロメーター

各種坩堝

(各付属品(天秤を除く)は御使用目的により適格品を作製します。)

株式会社

中川製作所

京都市左京区吉田近衛町 2 6 TEL ⑦ 2238

1. 理論，物性，測定法

精密膨脹計 (C.A. 17973 g)

D.M.Vasil'ev 外1名: Zavodskaya Lab., 25, 374~5 (1959)

約 5×10^4 の倍率を有する膨脹計について述べる。この装置は相転移熱膨脹係数，加熱中に塑性変形をおこす金属に対する時効効果，焼鈍中の容積を研究するのに用いることができる。

二元系溶融塩混合物の屈折率: LiNO_3 - NaNO_3 および LiNO_3 - KNO_3 系 (C.A. 1800801)

I.G.Murgulescu 外1名: Acad.rep.populaire Romine, Studii cercetari chim. 7, 475~80 (1959)

上記二元系の分子屈折の測定から分る屈折について加減性のなりたつたことが示された。

$$R_M = N_1 R_{1M} + N_2 R_{2M}$$

したがって屈折性に対してはLi イオンの変形による影響はあらわれない。

高温における固体塩類の密度と融解による分子容変化

(C.A. 18009c)

J.O.M.Bockris 外2名: J.Phys.Chem. 64, 507~8 (1960)

塩類(固体および液体)の密度測定に利用することのできる高温密度計について述べる。

固体塩類の密度測定結果は次の通り。

$$\rho_{\text{KCl}} = 1.985 - 5.459 \times 10^{-5} t - 1.836 \times 10^{-7} t^2$$

$$\rho_{\text{NaCl}} = 2.168 - 1.267 \times 10^{-4} t - 1.754 \times 10^{-7} t^2$$

融解に際しての容積変化は NaCl, KCl の固体分子容に対してそれぞれ 20.20% , 25.58% の膨脹を示した。

鉛融液における鉄—ニッケル合金の溶解度(C.A. 18027b)

B. Fleischer 外1名: Intermetallic Compds. Symposium
Teddington, Middlesex, Engl. 1, Paper 2F, 12pp. (1959)

700~1100° の間でPb に対する Fe, Ni および Fe—Ni 合金の溶解度を調べた。Ni の含有量はかなり精確に求められるが Fe の場合はやゝ不充分である。

1100°での Fe—Ni 二元系における活量曲線を求めており、1100°におけるpb 融液中のNi およびFe の活量係数はそれぞれ7.8, 8.0である。

Li₂O, Na₂O, 4SiO₂ 融液におけるNa⁺の輸率の測定

(C.A. 18031e)

V. I. Malkin 外1名: Zhur. Neorg. Khim. 3, 2219~20 (1958)

anolyte 中の微小濃度変化を次式を用い1000°でNa²⁴ によつて調べた。

$$X_{Na} + X_{Li} = 1, X_{Na} = \frac{(\gamma/ANa) \{ (M/K)(1 - (I_{anol}/I_{init})) + A_{Li} + A_o \}}{[1 - \gamma + (\gamma A_{Li}/ANa)]}$$

ただし X_{Na} は Na⁺ の輸率, γ は実験前の融液中の Na⁺ の重量百分率, A_{Na} はNa⁺ の瓦当量, M は実験後の anolyte の重量, K はファラデー数, I_{init} は初期放射能, I_{anol} は実験後の anolyte の放射能, A_o はOの瓦当量, A_{Li} はLi の瓦当量である。

Na⁺ の輸率はLi⁺ よりも大であり、これはLi イオンのOとの静電的相互作用がより大きいためである。

気相におけるFC1O₂の熱分解機構 (C.A. 18041)

Mateo Jorge Heras: Rev. fac. cienc. quim. univ. nacl. La Plata. 31, 59~64 (1957)

FC1O₂ → FCl + O₂なる反応を300~350°の範囲で10° 間隔毎に圧力を6~500mmHgとして調べた。石英容器中ではさらに次の反応が行なわれる。



最初の反応における K_{α} の値は次のとおりである。

310°, $2.88 \times 10^{-4}/\text{sec}$; 320°, $5.39 \times 10^{-4}/\text{sec}$; 330°, $9.82 \times 10^{-4}/\text{sec}$ 。

Arrheniusの式から計算される活性化エネルギーは44.8 Kcalである。

炭化珪素の酸化 (C.A. 18045a)

G.Wiebke; Ber.deut.Keram.Ctes. 37, NO.5, 219~26 (1960)

精製SiCの酸化を時間、温度、粒子の大きさの関数として調べた。金属表面の酸化の場合のように、生成されるSiO₂保護層を通つて行なわれる気体の拡散過程が酸化速度を決定し、その速度はSiCの表面積に比例する。空気中の酸化は酸素中の場合の約60%である。少量のH₂O蒸気はほとんど影響しない。

高温固体反応：金属酸化物（融剤）を添加した場合の CaSO₄とSiO₂との反応機構 (C.A. 18046b)

D.Cismaru; Acad.rep.populare Romine, Studu cercetau chim. 5, 673-85 (1950)

CA51, 17361f 参照。1%の金属酸化物(ZnO, MnO, Mn₂O₃, Cr₂O₃)を加えた場合のCaSO₄とSiO₂(モル比1:1)の反応機構を1010~1210°の温度範囲にわたつて調べた。

供試融剤のうちMnOを除いて一般に活量は低く、1200°以下では反応の初期段階で形成される2CaO·SiO₂層を廻るCaOの拡散速度を減少せしめる。このためCalcium orthosilicateよりCaO含量の少い珪酸塩が生成される。

酸化バナジウムの構造異常性 (C.A. 18048h)

P.V.Gel'd 外2名; Fiz.Metal.i Metalloved., Akad.Nauk S.S.S.R. 9, 315~17 (1960)

組成変化の性質を調べるためにバナジウムの低級酸化物に見られる構造異常性を調べた。金属バナジウムとV₂O₃とからなるペレットを1400°, 60~76時間焼成することによりVO_{0.75}~VO_{1.74}の組成をもつ酸化物を得た。X線的研究によりVO_{0.75}~VO_{1.74}の酸化物は2相型であり、第一相にはVO_{1±x}の外にV₄Oを含み、第二相はV₂O₃を含む。

V₂O₅-PbO, V₂O₅-CaO, V₂O₅-MgO系の電気伝導度(C.A. 18049e)

O.A.Fsin 外1名; Zhur.Neorg.Khim. 3, 2143~49 (1958)

融液をAl₂O₃るつばに収め、Pt極を沈め、1000サイクルの交流を用いて測定

を行つた。容器常数は水溶液を用いて決定する。実験誤差は10~11%。45%以上のPbO, 20.1% CaO, 20.7% MgOを含むMO-V₂O₅系は熔融した場合半導体性を維持する。金属酸化物の濃度が大きくなればイオン伝導性が顕著になる。電気伝導度や活性化エネルギーと組成の関係からV₂O₅ · 3 PbO, V₂O₅ · 8 PbO, V₂O₅ · CaO, 2 V₂O₅ · 3 MgOの存在が示される。

示差熱分析法における標準物質の選定 (C.A. 18051g)

Gh.Gita: Rev.Chim. 9, 313~16 (1958)

ルーマニヤにおける示差熱分析法の規準として次の物質が示されている。

BaCl₂ · 2H₂O, CaSO₄ · 2H₂O, CuSO₄ · 5H₂O, Na₂S₂O₃ · H₂O,
CaCO₃。

拡散係数の測定からゲルマニウム中の銅の溶解熱の計算

(C.A. 18051f)

M.Tanenbaum: J.Chem.phys. 32, 1126-7 (1960)

700°以下の温度におけるGe中のCuの拡散をFrank & Turnbull (C.A. 51, 5492d 参照) によつて提唱された解離機構から説明した。これによつてGe中のCuの溶解熱を算定する方法があたえられ、その値は38.6 KCal/moleである。

熔融塩における電極反応 U-UCl₃系 (C.A. 18129i)

D.Inman 外3名: Trans.Faraday.Soc. 55, Pt.11, 1904-14 (1959)

U | UCl₃, LiCl + KCl || KCl + LiCl, AgCl | Ag なる電池の起電力を440~540°の温度範囲でUCl₃の濃度および温度の函数として求めた。

電解に際して単極反応 $U \rightleftharpoons U^{+++} + 3e$ に基き、約100%の効率で純度98.7%のUが析出した。UCl₃濃度による可逆電池の起電力の変化は起電力支配反応としての3電子移行過程と一致する。

熔融塩中のウラニウムの電極ポテンシアル (C.A. 18132e)

W.Trzeliatowski 外1名: Bull.acad.polon.Sci., Sér. sci.,

Chim., geol. et geograph. 7, 781-7 (1959)

溶媒としてLiCl-KCl 混合融液を含む $U|UCl_3 - AgCl|Ag$ および $pt|UCl_3, UCl_4 - Ag|AgCl$ 電池の記電力値を 668~855 °K, ウラニウム塩のモル分率 10^{-2} ~ 10^{-4} の範囲で調べた。外挿法により 673 °における標準起電力としてそれぞれ 1.587 および 0.186 V を得た。

$U + 3AgCl = UCl_3 + 3Ag$ および $Ag + UCl_4 = UCl_3 + AgCl$ の反応熱はそれぞれ -113.3 および -6.3 KCal/mole であり, $U + 4AgCl = UCl_4 + 4Ag$ の反応熱は -107 KCal/mole, 標準ポテンシャルは 1.236 V である。

窒化珪素の製造とその二三の性質 (C.A. 18145g)

F. Funke 外 1 名; Zhur, Obshchei Khim. 28, 267~72 (1958)

Si_3N_4 の製造を 2 種の方法によつて研究した。第一の方法では $SiO_2 - C$ の混合物 (モル比 1 : 2) を N 気流中 1400~1800 ° に加熱することにより, Si_3N_4 および SiC が収率それぞれ 2~4 %, 15~85 % で得られる。第二の方法では Si 粉末を N 中 (常圧) で 970~1600 ° に 25 時間加熱する。 Si_3N_4 の含有量は X 線回折法によつて求める。

高温における硼化ベリリウムの酸素, 窒素および炭素に対する化学安定性 (C.A. 18148i)

G. S. Markevich 外 1 名; Zhur, Priklad. Khim. 33, 1008~12 (1960)

C.A. 51, 16167d, C.A. 53, 958b 参照

アルゴン中で B と Be を 2~3 時間加熱することによつて得られる硼化物を BeO 板上で空气中 1000~1200 ± 10 ° で加熱時間を変えながら加熱する。時間の関数としての重量減は硼化物の組成および加熱温度によつて変化する。しかしこの関係がすべて二次曲線で表わされることから, 酸化作用が保護皮膜の形成によつて阻害され, 酸化過程はこの皮膜を通つて行なわれる拡散現象に支配されることが示された。1200 ° における BeF_2 と BeF_3 に対する重量減と時間との曲線から一部の B_2O_3 が揮発することが予想される。

ZnSO₄, MgSO₄ の C による高温還元 (C.A. 18149b)

V.V. Pechkovskii Zhur. Priklad. Khim. 33, 1025-30 (1960)

ZnSO₄ および MgSO₄ の C による還元の様相を純 N 気流中または 7.5 容積%の SO₂ を含む N 気流中で調べた。

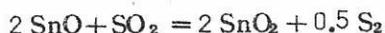
ZnSO₄ の ZnO および ZnS への還元は温度が高くなるとともに、また C の量が増すとともに増大し、800°以上ではガス中に SO₂ に加えて CS₂, COS が含まれる。硫化物への還元は 850°, C 8% で最大値 (51.2%) となる。酸化物への完全還元は 800~50°, C 2% 以上で行なわれる。MgSO₄ の還元では発生する気体は 900°で SO₂ または S のみを含む。

SnO と SO₂ ガスとの反応 (C.A. 18149f)

D.N. Klushin 外 1 名; Zhur. Priklad. Khim. 33, 1209~11 (1960)

C.A. 53, 21503e 参照

600~1100°における SnO と SO₂ との間の反応は次式によつて行なわれる。



酸化状態は 600°の 86.2% から 900°の 65.4% に減少する。

イルメナイトの還元機構 (C.A. 18243a)

V.K. Antonov; Trudy Inst. Khim., Akad. Nauk S.S.S.R., Ural. Filial 1958, NO. 2, 81-95

イルメナイトおよび TiO₂ の還元速度を 950~1150° の温度範囲にわたり、真空中、CO 中および CO と H の混合気流中で調べた。

これらの還元は真空中ではきわめて緩徐であるが、ガス状反応物質が存在すれば加速される。

密閉した坩堝：高温化学に対する新しい技法 Ta 及び

Mo-酸化物への応用 (C.A. NO. 19 19114b)

E. David Cater 外 2 名; J. Chem. Phys. 32, 1269-70 (1960)

新しい型の実験を考案して、揮発する系の性質を調べたり流出法による測定の精度を

求めたりするのに用いられた。試料は密閉した坩堝の中に入れて、長時間適当な温度に真空中で加熱される。Ta と Mo の酸化物についての実験結果が議論されている。

高温での実験的な平衡法 (C.A. NO. 19, 19114c)

J. Chipman 外2名: Natl. Phys. Lab., Symposium NO. 9, Vo. 1,
Paper 1B, 27pp (1959)

文献93を取入れた回顧。

2, 3 の高温反応の熱力学を研究する起電力法

(C.A. NO. 19 19117a)

M.V. Smirnov 外4名: Trudy Inst. Khim., Akad. Nauk S.S.S.R.,
Vral Filial 1958, NO. 2 143-51.

Th, Ca, Be の反応を研究するのに用いられた起電力法を集録した(76文献) 電解質中のイオンに対して金属酸化物-C電極は平衡条件において可逆的である点を利用した。ThO₂ の (CA51, 17392h), CaO の (CA52, 8793e) および BeO (CA51, 17523c) の塩素化の熱力学をこの方法で±1 mV の精度で決定した。酸化物-C電極で Th, Ca, Be は多くの点で類似の傾向を有している。すべて電池の起電力はゆつくりと低下して行つた。そして平衡値になつたのは8~12 時間後である。温度が高いほど短時間である。電極室から Cl と O を完全に除去することが必要である。塩化物の濃度が低いと、電極は影響されない、しかし > 25 % wt. ThCl₄ を含有する melt 中の反応は次のようである。ThO₂ + ThCl₄ = 2ThOCl₂ (CA51, 7213 h)。純粋塩化物とアルカリ金属の塩化物の熔融混合物が生成するための塩素化の熱力学的パラメーターを得ることはうすい電解質について行える。Th イオンの活量と濃度の関係を Th-Zn 熔融物電極で研究した。純粋な熔融 ThCl₄ または一定組成の混合物を得るための塩素化に対する ΔZ, ΔH および ΔS の値が計算された (CA52, 54e)。熔融 ThCl₄ の生成に対して計算された値は、ΔZ = (-55, 810 - 25.76T) ± 1014 cal/mol で文献にあるものよりも信頼度が大であると思われる。*

非水溶液中の電解質の解離 (C.A. NO. 19 19226e)

N.A. Izmaylov: Termodinam. i stroenie Rastvorov, A Kad.

Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk i Khim. Fak. Moskov.
Gosudarst. Univ., Trudy Soveshchan., Moscow 1958, 105-17
(pub. 1959)

数学的 — 理論的

真空電弧炉による，反応性または高融点の金属の溶融

(C.A. NO. 19 19227c)

Hans Sabath: Neue Hütte 5, 193-202 (1960)

Ti, Zr, Nb, Ta, Mo および W の溶融を概観した。

不純物の作用，脱ガス，脱酸素，金属の前処理や消耗電極からの沈澱物などについて。

溶融金属とスラッグの分析のための分光写真器 (C.A. 20363g)

I. M. Kustanovich: Fig. Sbornik Lvov. Univ 4, 451-2 (1958)

溶融金属あるいはスラッグ中に直接挿入して測定する分光写真器の構造と使用法が述べてある。*

改良された活量係数に対する近似計算で計算された 表面張力の変化 (C.A. 20388d)

L. C. Shepley 外 1 名: J. Am. Ceram. Soc., 43, 386-7 (1960)

CA 53, 137391 を参照せよ。溶液中の電解質の活量係数に対する改良された近似計算が無機の溶融物の金属イオンの添加によって生じた表面張力の変化の数字的算出に対して以前に示された方法に適用されている。

Bochvar 法による多成分系の組成と性質の表示法 (C.A. 204491)

T. A. Barsukova: Sbornik Nauch. Trudov Nauch.-fakh.
Onshchestvo Tsvetnoi Met., Moskov. Inst. Tsvetnykh Metal.
i Zolota 1958, NO. 29, 26-36

4~6成分の多成分系の平面表示法 (Izvest. Akd. Nauk. S.S.S.R.,
(Otdel. Tekh. Nauk., 1944, NO. 12) をスラッグ，合金，鉱物等に応用した例が述べてある。*

シリカの高温における蒸発の熱力学的解析 (C.A. 20454i)

Harold L. Schick: Chem. Revs., 60, 331~62 (1960)

高温における SiO_2 の蒸発の熱化学についての総括と解析がなされている。 SiO_2 が蒸発するとき起るいろいろな可能な反応が考えられる。そして各々の場合の自由エネルギー変化が温度の函数として得られている。それらの反応に対する平衡定数は温度の函数として与えられているので、異なつた温度と圧において平衡状態で存在するいろいろなspeciesをきめることができる。1 atmにおける SiO_2 の沸点は $3070^\circ \pm 75^\circ\text{K}$ であると計算されている。石英の一部切除した表面の温度をもとにした測定では $2950 \pm 125^\circ\text{K}$ の値が与えられた。文献68。

塩化第一タリウムの昇華熱と解離エネルギー (C.A. 20455i)

R. F. Barrow: Proc. Phys. Soc. (London), 75, 933~5 (1960)

最近のエントロピーと spectroscopic consts を用いて TlCl の昇華熱 $32,64 \text{ kcal/mole}$ と解離エネルギー $88,0 \text{ kcal/mole}$ を算出した。解離エネルギーに対する spectroscopic value は 90 kcal/mole である。

溶融塩の吸収スペクトル (C.A. 20470e)

Helmut M. Haendler: U. S. At. Energy Comm. BN, BNL-599, 13pp. (1960)

MgCl_2 - KCl - NaCl 共融混合物に溶融した $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Mn}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{II})$, $\text{U}(\text{IV})$, $\text{U}(\text{III})$, UO_2^{++} 等の無水塩化物の紫外吸収スペクトルが 430° で $230-400 \text{ m}\mu$ の範囲で測定された。 $400-650 \text{ m}\mu$ の可視範囲におけるスペクトルは CuCl_2 , CsCuCl_3 , CoCl_2 , Rb_2CoCl_4 , Cs_2CoCl_4 , MnCl_2 , NiCl_2 , CsNiCl_3 , UO_2Cl_2 , $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ 等を共融混合物に溶融したり、ある場合には HCONMe_2 に溶解して測定された。*

液体金属及び固体金属の接触角の測定 (C.A. 21882h)

D. H. Kerridge S. D. Ford: Phys. Chem. Metallic Solns. Intermetallic Compds., Symposium Teddington, Middlesex, Eng. 1, 126~32 (1960)

Natl. Phys. Lab., Symposium NO. 9, Vol. 1, Paper II, 8pp. (1959)

垂直板法を改良した装置をつかつて、接触角の増減を測定している。*

液体マンガン及び液体銀の蒸気圧 (C.A. 21907g)

P.L. Woolf 外3名: U.S. Bur. Mines, Rept. Invest. NO. 5634,
10pp (1960)

蒸気圧を1250~1550°の温度範囲につき、ガストラנסポート法により測定している。

Mn は $\log P = (-12275/T) + 8.248 \text{ mmHg}$

Ag は $\log P = (-13350/T) + 8.361 \text{ mmHg}$ *

酸化金属の還元機構 (C.A. 21957c)

V.D. Solov'eva, I.R. Polyvyannyi: Izvest. Akad. Nauk Kazakh.
S.S.R. Ser. Met. Obogashcheniya i Ogneuporov 1958, NO. 2,
43~55.

酸化物の還元機構を遊離炭酸ガスの量を測定することにより、dynamic method
によつて研究されている。*

光学的及びX線回折法による溶融塩混合物の研究結果

(C.A. 21967f)

R.E. Thoma: U.S. At. Energy Comm. CF-58-11-40, 54pp. (1958)

弗化物溶融塩混合物の平衡についての研究の一部として行はれたもので、偏光顕微鏡
により光学的性質を測定し、X線分析により固相を固定した。*

固態及び溶融弗化物混合物のエンタルピーと熱容量

(C.A. 21971f)

W.D. Powers G.C. Blalock: U.S. At. Energy Comm. ORNL-1956
(Del.), 31pp. (1958)

液態及び固態に於ける弗化物混合物のエンタルピーと熱容量を表わす実験式が導かれて
いる。*

溶融塩中の NO_2^- イオンのポーラログラフによる研究

(C.A. 54 22101d)

Yu.S.Lyalikov & R.M.Novik: Uchenye Zapiski, Kishinev, Gosudarst. Univ. 27 61-70 (1957)

CA 47 5273b参照)

陽極は直径0.5mm,長さ3mmの白金線,陰極は400mm²の板である。

溶融塩は $\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3$ で260~420°で実験が行われた。再現性のある NO_2^- の波が1.2~0.9Vのポテンシアルの所に得られた。拡散電流 i_d (波の高さ)は15~200mg $\text{NO}_2^-/30\text{g melt}$ の範囲で NO_2^- に比例した。陽極での反応は $\text{NO}_2^- - e \rightarrow \text{NO}_2$ と考えられる。*

溶融塩中の金属のポテンシアルの測定 (C.A. 54 22102c)

E.I.Gurovich & M.S.Matveeva: Zhur. Fiz. Khim. 33 2607-14 (1959)

溶融 NaNO_3 , NaNO_2 , 及び LiCl-KCl 共晶物中での MO , W , Ta , Ag , Cu , Ni , Fe , Al の電極電位が白金電極を用いて測定された。溶融物中で得られた電化列は他の別のものに似ていた。電気化学的データは溶融塩による腐蝕を研究するのに使われる。

水素雰囲気におけるレニウム/タングステン熱電対の安定性

(C.A. 23475)

John C.Lachman 外1名: I S A Journal 7, NO.3, 67~9 (1960)

熱起電力の安定性を試験した結果, H₂雰囲気中, 1000~2300°で数時間使用した後, 2300°における最大誤差が35°であった。この程度の安定度は大抵の応用面に十分なものであると考えられる。

電子温度測定記録計 (C.A. 23475)

Tadeusz Stanik: Pomory. automat., kontrola 3, NO.4, 135~9 (1957)

電子自動ポテンシヨメーター(平衡ブリッジ)が, ポーランドで開発された。

Referad. Zhur., Khim. 1958, Abstr. NO. 11648 より抜粋。

**熔融塩熱伝導第三報蛇管中の NaNO_2 - KNO_3 混合塩の強制
対流熱伝導 (C.A. 23475)**

H.W. Hoffman 外1名; U.S. At. Energy Comm. ORNL-2433, 26pp.
(1960)

熔融塩混合物 NaNO_2 - NaNO_3 - KNO_3 (40:7:53wt%) の熱伝導係数を, 蛇管中に強制対流を起させて測定した。熱伝導率は $800 \sim 2900 \text{ B.t.u./hr. (sq.ft.) (}^\circ\text{F)}$ の範囲でばらついた。この系の塩の熱伝導は, 蛇管中の通常液体の強制対流熱伝導に関する一般的な相関々係で表わされる。*

管円を流れている液体金属への熱伝導 (C.A. 23476)

B.P. Ustimenko; Trudy Inst. Energet., Akad. Nauk Kazakh.
S.S.R. 2, 252~60 (1960)

液体金属-熔融塩熱交換器の実績について (C.A. 23479)

M.M. Yarosh; Nuclear Sci. and Eng. 8, 32~43 (1960)

液体金属-熔融塩熱交換器及び液体金属-空気ラジエーターについての熱伝導並びに, 圧力落差のデータが得られている。

液体金属-熔融塩熱交換器の試験 (C.A. 23479)

R.E. Mac Pherron 外2名; Nuclear Sci. and Eng. 8, 14~20
(1960)

試験した熱交換器は設計時の要求を満す実績, 容量, 機械的性質を備えていた。

毛細管粘度計 (C.A. 23490)

Wilhelm Frank and Wilhelm Meyer; Ger. 1,032,576, June
19, 1958 (Cl. 421)

溶融塩の電導度測定法に関する精密な研究 (C.A. 23512)

R. Wijn: *Electrochim. Acta* 3, 106~14 (1960)

導度に関するデータは、非常に大きなバラツキを示す。従つて各研究方法を理論をも伴わせて議論した。水溶液に用いる方法を、溶融塩に拡張も議論している。測定に用いた材質雰囲気制御状態、不純物の除去、設計等について述べている。

熱と溶融に際する電子伝導度の変化との関係

(C.A. 23515)

A. R. Regel: *Uchenye Zapiski Leningrad. Gouudarst. Pedagog. Inst. im. A. I. Gertsena* 197, 187~91 (1958)

融点の関数としての溶融に際する電子伝導度の変化 $\sigma = f(T_m)$ と規則構造の変化との関係が明らかにされた。三重点の性質が周期律表の各元素の位置に係る簡単な原理で関係づけられている。全ての物質について T_m に対する潜熱 L の比は 1 から 10 迄の間にあり、殆んど物質では L/T_m は約 2 である。これらの物質では P と T_m との関係は簡単な Mott の法則で表わされる。*

液体の熱活量係数の測定法 (C.A. 23548)

L. P. Filippou: *Inzhener. - Fig. Zhur., Akad. Nauk Belorus. S.S.R.* 3, NO. 7, 121~3 (1960)

提案されている方法では、交流電力で加熱した金属箱の温度振動を測定することに基づいている。この振動の振幅は金属が浸漬されている液体の熱活量によつて変化する。熱活量係数 K は $2K + 2Kb + b^2 = k^2 y^{-2}$ で表わされる。*

溶融重金属沃化物の表面張力とそれらの硫化物との関係

(C.A. 23550)

A. E. Ringwood: *Proc. Australasian Inst. Mining & Met.*, NO. 180, 55~74 (1956)

数種の重金属 (Hg, Cd, Cu, Zn, Ag, Pb) の沃化物の表面張力を研究した結果、共有結合が増すほど、表面張力が減少することを示した。

硫化物は、表面張力を減少させる傾向がある。*

溶融金属の予備凝固現象 (C.A. 23551)

E. McLaughlin: Trans. Faraday Soc. 56, 988~93 (1950)

クラスター生成による過剰の粘度は実際の値 η_i と高温のデータから直接外挿との差であると、定義されている。溶融 Sn と Zn の粘性を試験し、原子の集団が出現することによって、凝固点近くで、変則的な粘性を示すことを説明した。280~390°での溶融 Sn の粘度は $\log \eta_{si} = 0.8118 + 234.7/T$, Zn の高温でのデータは $\log \eta_{si} = 1.159 + 313.2/T$ で表わされる。

高温における溶融状態での超音波の速度と吸収の測定

(C.A. 23557)

M.V. Bersonov: Primenenie Ul'traakustiki k Issledovan. Veshchesiva 1958, NO.8, 137~46

衝撃法によって、樹脂 (60~250°) 磷酸塩ガラス (700~900°) 珪酸ナトリウムガラス (800~1000°) 及び共晶混合物 (NaNO₂ 40, NaNO₃ 53%) (200~500°) について、超音波の速度と吸収とを測定した。

液体及び結晶性固体における自己拡散 (C.A. 23557)

N.H. Nachtrieb: Proc. U.N. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy. 2nd, geneva, 1958, 20, 104~7

固体 Pb 及び液体 Na, In, Sn, Hg, Ga の圧力及び温度の関係としての自己拡散速度を測定した。この結果は単振動と、降下した温度とで表わされるものであった。

液体錫中の溶質の拡散 (C.A. 23623)

C.H. Ma 他1名: Acta Met. 8, 388~95 (1960)

液体 Sn 中での Al, Zn, Ag, Cu, Ni の拡散を 240~480° で研究した。溶質濃度は、0.2~0.7wt% に保った。Sn の自己拡散を基準とすれば、 D_{self} に対する D_{solute} の比の値は、Al, Zn, Ag, Cu 及び Ni について夫々 4.70, 1.90, 1.57, 1.15 及び 1.10 であり、誤差は ±15~20% である。*

起電力測定による $\text{KNO}_3\text{--AgNO}_3\text{--K}_2\text{SO}_4$ 系溶融塩の熱力学的研究 (C.A. 23688)

W. J. Watt: J. Phys. Chem. 64, 729~32 (1960)

Ag^+ 及び SO_4^{--} の稀薄溶液の起電力を 363, 408, 438, 及び 449° で測定した。測定値が理想状態より少し負の扁倚を示すのは Ag^+ と SO_4^{--} との反応のエネルギーが負であるためである。 $\log r \text{ AgNO}_3$ の値は SO_4^{--} のモル分率 $N_{\text{SO}_4^{--}}$ の直線関数であつたが SO_4^{--} 濃度一定では Ag^+ のモル分率 N_{Ag^+} による変化は認められなかつた。稀薄溶液及び β の値の小さい場合には

$$\log r \text{ AgNO}_3 = -Z N_{\text{SO}_4^{--}} (\beta - 1) / [2.303 (1 + Z N_{\text{Ag}^+} + \beta) (1 + Z N_{\text{Ag}^+})]$$
但し Z は疑格子配位数, $\beta = e^{-\frac{\Delta E}{RT}}$, ΔE はイオン対 $\text{Ag}^+ \text{SO}_4^{--}$ の生成エネルギーである。 408°C では $Z = 6$, $\beta = 3.0$ 及び $\text{OE} = 1.48 \text{ Kcal/mole}$.

溶融塩燐酸塩系における化学電池 (C.A. 24019)

Yu. K. Delimarskii 外1名: Dopovidi Akad. Nauk. Ukr. R. S. R. 1959, NO. 7, 760~5

PbO の濃度と温度とに影響される $\text{Pb/PbO--NaPO}_3/\text{Pt, O}_2$ の起電力を測定して, 溶融 NaPO_3 中の PbO の熱力学的性質を調べた。ポテンシャルの測定値から, 種々の PbO 濃度について熱力学的函数 (等圧電位, エントロピー, エンタルピー) を計算した。 NaPO_3 中に溶解した PbO の熱力学的特性は, 溶融成分間に強い化学作用があることを示している。これは, 等圧電位が小さく, エントロピーが大きいことから判る。

滴下ビスマス電極を使用した溶融塩ポーラログラフ

(C.A. 24021)

Raymond J. Heus 外1名: J. Electrochem. 107, 824~8 (1960)

ポーラログラフの技術を用いて, 溶融塩化物を研究するに適した装置について説明されている。滴下ビスマスは, 滴下水銀と類似した方法で使用される。450° の LiCl--KC 共晶溶体中の PbCl_2 , ZnCl_2 , CdCl_2 について, ポーラログラフ波が示されている。この方法は, 高温用装置として役立つ。又, Ilkavic の方程式を用いて,

拡散係数の様な物理化学のデータが得られる。

液体金属の配位数と構造 (C.A. 24234)

Ya. I. Dutchak: Fiz. Metal. i Hetalloved., Akad. Nauk S.S. S.R. 9, 888~91 (1960)

液体金属の構造の特徴は、原子の格子があることで、その格子は、溶融並びに熱運動によつて分散している。その度合は、結晶状態での配位数に対する液態での配位数の比“完全度 d_s ”で表わす。六方格子をなすBi では $d_s = 0.63$ ($T = 275^\circ$) $d_s = 0.83$ ($T = 300^\circ$), 面心立方格子をなすPb では, $d_s = 0.95$ ($T = 330^\circ$) $d_s = 0.74$ ($T = 450^\circ$) である。*

ガラスの粘性測定 (C.A. 25651)

Te-Pei Wang: Hsi-Yen 2, NO.3, 105~14 (1958)

球体落下法による高温粘度測定装置について述べる。測定範囲は $10 \sim 10^4$ poises であり、粘度の対数読みでの誤差は ± 0.1 を越えない。低温粘性測定装置として、ガラス繊維の伸びを利用する装置を設計した。測定範囲は、 $10^{8.5} \sim 10^{16}$ poises であり、温度測定誤差は 1% を越えない。また装置に関する物理的理論考察をなす他、設計並びに応用に関する諸問題を検討した。*

2. アルミニウム

アルミニウムの蝋付け用融剤 (C.A. 18317)

Johnson and Phillips Ltd: Brit. 834,031, May 4, 1960

アルミニウム表面から酸化皮膜を除き、接合部を蝋付けするのに有効な融剤組成について述べる。

組成の1例は次のようである。

$ZnCl_2$ 52, $SnCl_2$ 31, NH_4Br 14, $N_2H_4 \cdot 2HF$ 1, 鉱油 2%。蝋付け温度は $350 \sim 400^\circ$ 。

Al または Al 合金用溶接棒 (C.A. 18317e)

Sigmund Hogg; Ger. 1,021,686, Dec. 27, 1957

溶接棒心線の組成は次のとおりである。

Si 12.03, Cu 0.51, Fe 0.48, Zn 0.20, Mn 0.15, Ni 0.08, Mg 0.05,
Pb 0.03, Sn 0.02, Al

この合金は既存の Al 合金にくらべて低融点である。

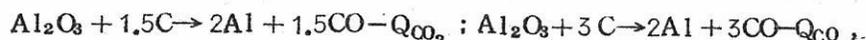
アルミニウム浴のエネルギー平衡 (C.A. vol. 54 NO19, 19223h)

L.P. Khodak 外2名; Tvudy Ural. Politekh. Inst. im S.M.

Kirova 58, 88-96 (1957)

“熱平衡と云う言葉より, “エネルギー” 平衡と云う言葉の方が正しい。

C-anode は酸化アルミから取出される O で酸化される, 酸化アルミは電解の間アルミニウム浴 (氷晶石浴) に漬っており, 以上の反応は,



Q は熱効果。

この反応では熱の発生はない。e.m.f. の逆数の増加は酸化 Al の電解質中での減少に比例している。そして平均で 0.1v であり, 浴の電気エネルギー消費計算の際に考慮に入れる必要がある。

アルミニウム浴電解質用氷晶石—アルミナー弗化アルミニウム—弗化マグネシウム溶液の研究 (C.A. NO. 19, 19224d)

E. Vatslavik 外1名; Sbornik Nauch. Trudov. Moskov. Inst.

Tsvetnoi Metal. i Zolota 1957, NO. 27, 163-77

MgF₂ を含む氷晶石融液の物理化学的性質 (とけやすさ, 密度, 電気伝導度, 濡れなど) の研究と Al 損失の研究から CaF₂ より MgF₂ の方がずっと優れており, Al-浴の電解質成分として MgF₂ を使用すべきである。

Referat. Zhur., Met 1958, Abstr. NO. 16634 から取った。

氷晶石—アルミナ融液の電解に際して陽極および陰極 電流密度の影響 (C.A. NO.19 19227d)

1. Niederkorn 外1名: Sbornik Nauch. Trudov, Moskov. Inst. Tsvetnykh Metal. i Zolota 1958, NO.31, 107-30

陽極電流密度—電流効率図には2つの極少と1つの極大がある。第1の極少は低陽極電流密度域にあり、 Al^{+++} の不完全放電によるものと考えられる。第2の極少はNaによつて液からAlが移行せしめられることによる。極大は Al^{+++} と Na^+ イオンの同時放電の開始で説明され、電解質の溶解金属による飽和の程度による。電流効率は、陰極電流密度を一定にしておいて、陽極電流密度を増すか。または陽極電流密度と電極間距離を一定にしておいて、陰極の電流密度をへらす(陰極をあげる)ことによつて増加させることができる。

研究した電流密度においては、陰極の気体中にCOが現れるのはAlの溶解による CO_2 の還元によつておこる。これを基礎として、N-氏とB氏は自動制御と電流効率を陰極ガス成分を電気気体分析装置で分析して、記録することを推奨している。

陰極及び陽極電流密度は実験誤差の範囲で一致する。

溶融塩の電解，ことにAl回収のための (C.A. NO.19 19231g)

Isaac M. Diller: Israeli 11,927, May 26, 1960

低圧連続電解用直流に高圧の直流パルスを加して溶融塩浴の中へ金属を電氣的に溶かす。高圧電流は低圧のものと方向をうまく合せてやり、同じ電極へ印加することが望ましい。これによつて全電力消費に対する電解生産物の収量の増大を来す。これは浴温度が高い程大となる。高圧を掛ける時間は0.5秒くらいである。この方法は主としてHall法でAlを電氣的に得るのに用いて20~100% (平均35%)の効率の増加をみる。低圧の運搬用直流(イオン)と高圧直流パルスのための別々の電極をもつたセルも述べた。このものでは高圧用電極は消耗せず永久に接続されている。これに対して低圧のanodeは通常通りの消耗C電極である。この他の電極についても述べてある。

溶融塩からAlの電析 (C.A. NO.19 19231g)

United States Steel Corp. (by Charles J. Owen): Ger. 1,038,370, Sep. 4, 1958 (Cl.48a)

U.S. 2,762,764 (CA 51, 894d) を見よ。

Al 電解炉からのガスを集める装置 (C.A. NO. 19 19235e)

Mathias ö. Sem (to Elektrokemisk A/S); U.S. 2,943,985, July 5, 1960.

U.S. 2,526,857 にのべられているような、所謂ゼーテルベルグ連続陰極を用いている炉にガス輪をつけて含有する CO を空気で燃やして CO₂ とし、この輪の上にさらに第 2 のガス輪をつける。空気を第 2 のガス輪から外へすい出すことによつて、炉から逃げるガスをこのガス輪の中に入れるようにする。第 2 の輪の中に余分の空気が多く残っているときは第 1 の輪に送り、そうでないときには採集パイプを通してガス洗滌器へ送る。

1 塩化アルミニウム (C.A. NO. 19 19252d)

S.A. Semenkovich; Zhur. Priklad. Khim. 33, 1281-5 (1960)

$2Al + AlCl_3 \rightleftharpoons 3AlCl$ の反応を AlCl₃ を Ar 又は H とまぜてとけた Al の上を通して研究した。950, 1000, 1050, 1100, 1150, 1200° における平衡恒数は、それぞれ、 6.24×10^{-3} , 2.23×10^{-2} , 6.92×10^{-2} , 1.94×10^{-1} , 5.45×10^{-1} および 1.37 これらの温度における ΔF の値はそれぞれ 12.3, 9.6, 7.0, 4.4, 1.7, および -0.6 Kcal, $\Delta H = 84,320 - 5,00T + 0.66 \times 10^{-3}T^2 - 0.105 \times 10^{-6}T^3$ Kcal., $\Delta S = (78,500 - 9600)/1273 = -54.1$ Cal/g

α -, γ -Al₂O₃ の水酸化リチウムによる還元 (C.A. NO. 19 19255c)

Paul Hagenmuller 外 1 名; Compt. rend. 250, 3847-8 (1960)

700° における LiH による鋼玉の還元は 4 段階でおこる: 液状 Li₂A と LiAl₅O₈ の生成; Li₂Al と Al₂O₃ の反応で第 1 に LiAl₅O₈ になり、ついで LiAlO₂ と Al になる; Al と LiH の反応で始めに LiAl ができついで α -Li₂Al (冷すと β -Li₂Al とする); および LiAl と LiAl₅O₈ が反応して LiAlO₂ と Al を生成する。LiH/Al₂O₃ 比が 8 より少であれば、Al の Li 中への固溶体が LiAlO₂ と共存する。 γ -Al₂O₃ の還元は機構は同様であるが、580° の代りに 450° で始まる。

表面現象及び融剤による酸化アルミの吸収 (C.A. NO. 19 19379a)

E. A. Zhemchuzhina 外1名; Sbornik Nauch. Trudov Moskov. Inst. Tsvetnikh Metali Zolota 1958, NO. 31, 131-43.

Al の熔融中の融剤の好い作用は、それによる酸化アルミ皮膜の吸収で説明される。吸収を改善するためには $\sigma_m > \sigma_{fm} + \sigma_{ft}$ でなければならぬ、 σ_m は金属 melt - Al_2O_3 間界面張力、 σ_{fm} と σ_{ft} はそれぞれ融剤-金属、融剤- Al_2O_3 間界面張力である。

σ_m は塩化物融剤中に少量の弗化物を導入すると、増大する。著量の弗化物は ρ_{ft} を増す。この点は3つの融剤の吸収能力を比較して確かめられた。

(a) KCl 47, NaCl 30, Na_2AlF_6 23; (b) NaCl 25, NaF 60, Na_3AlF_6 15; および (c) NaCl 50, KCl 10, NaF 30, Na_3AlF_6 10% . D-16 合金を溶解するとき融剤(a)で最良の、(b)で最悪の結果が得られた。すべての合金はAlよりも Al_2O_3 をよく濡らす。 Al_2O_3 を表面活性剤として溶かすと σ_{fm} と σ_{ft} が小さくなるが、これを懸濁させるとこれらが増大する。 Referat. Zhr., Met. 1959, Abst. NO. 19133より。

アルミン酸塩溶液に対するダイアスポアの溶解

(C.A. NO. 19 20111d)

N. K. Druzhinina; Tsvetnye Metally 28, NO. 1, 54~6 (1955)

Na_2O 140~300g/l を含有するアルミン酸塩溶液中へのダイアスポアの溶解を研究した。200°では (Na_2O/Al_2O_3 のモル比で示される) 苛性率 α が低い値 1.5 となったのはたゞ $Na_2O > 275g/l$ を含む溶液だけに対してであった。この溶液は殆んど飽和していたので、上の Al_2O_3 の収率を得るためには長時間が必要であった。

200°では、うすいアルカリ溶液で浸出したのでは、 $\alpha = 1.8$ で Na_2O 170g/l の溶液を得ることができなかつた。研究した濃度範囲では、 $\alpha = 1.4$ は 220°以上でやっと得られた。

ダイアスポアボーキサイトの溶出過程の研究とバイヤー法の強化 (C.A. NO. 19 20111e)

V.A. Bernshteyn; Trudy Vsesoyuz. Nauch.-Issledovatel. Alyumin.-Magn. Inst. 1957, NO. 40, 3-20

化学組成, Al_2O_3 53.8, Fe_2O_3 24.45, TiO_2 2.53, SiO_2 5.16, CaO 1.48, 灼熱減量 12.45% のダイアスポアボーキサイトについて実験を行った。溶出過程は 40 c.c. 容のオートクレーブで実験室的に行った。とけたらずと鉛を加熱用媒質として用いる恒温槽の中で望みの温度に 2 分以内に昇温できる。温度をあげるだけでバイヤー法を強化できる。最も実験的な温度は 240° であつた。この温度で $200\text{g/l Na}_2\text{Ox}$ を出発溶液として、苛性率は溶出過程のあとで約 1.6 となつた。

アルミナの溶解度 (C.A. 20426b)

Ervin, Becker 外 2 名; F'emipari Kutato' Intezet Kozleményei 3, 69-73 (1959)

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaF}_2$ のモル比 2.5-2.7 の工業用電解質中に Al_2O_3 の溶解度を $500\sim 1100^\circ$ で測定した。溶解度/溶解速度曲線は Al_2O_3 試料の溶解度対いろいろな溶液と (あるいは) 温度に対する溶解速度をプロットすることによつてつくられた。それは最初上昇する直線部分があつた。水平軸との角 (α) のタンジエントは Al_2O_3 の濃度が 0-5% の低いところでは溶解速度に関し直線であつた。溶解速度と benzene No と (あるいは) 10 分以内に溶ける Al_2O_3 の% との間には関係はない。 Al_2O_3 試料は 0-60, 60-100, 100-200 μ の大きさの部分に分けた。すべての場合に最初の試料はその個々の部分のどれよりも低い溶解速度であつた。すべての場合 60-100 μ 部分は最も早い速度で溶解し, 0-60 μ 部分が最もおそい速度で溶けた。 Al_2O_3 試料は 900° 以下で 焼したもの は 1000° 以上で 煅焼したものより, づつくりと溶けた。(tan X は 2.00 と 12.80 の間にあつて, 煅焼温度による最大の値は 1100° に相当した) これは内部に残っている水の含量によつた。溶解度はプラント電解質とグリーンランドからの氷晶石中には同一であつた。

アルミニウムの電解精製 (C.A. 20589)

Aluminium-Industrie Akt.-ges; Brit. 835,854, May 25,

1960

3層電解精製槽の溶融状アルミニウム電導経路の幾何学的位置を均一な電流分布をす
るように対称にした。そのためアルミニウムの純度は99,9975% から99,998%
に上昇した。

鍍金前の金属表面状態の標値法 (C.A. 20744)

A.M. Yampoyiskiĭ; Zhur, Driklad Khim 33 1567-72 (1960)
kravfsov (CA 53 18686f) の方法でオシログラフを用いて二重層の容量C
を測定し, Al の表面状態が (a) 普通の酸化皮膜のある状態 (b) 5~7 μ の厚さの
陽極皮膜を20% H₂SO₄ 中で作った場合 (c) 15% NaOHでフ食した場合 (d)
(c) の処理後HNO₃で洗った場合 (e) dをさらに Zn30 NaOH 140g/lの溶液
で2度洗った場合 (f) eをシアン溶液中で10 μ の厚さ Zn をつけた場合の6つの場
合について測定した。0.56, 0.27, 250.0, 7.5, 25.5, 84.5 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ の値で
(a) (b) の低値は酸化皮膜上には二重層のないことを示した。平滑な均一な非金属
表面の場合は20 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ と推定され, (e) がこれに近い (f) は (e) よりルーズ
で不均一なことを示す。(d) の高値はガルバナイジングに不適当なルーズな不均一な
表面を示す。*

アルミニウム製造に於ける重要な数種の系についての物理 化学的研究 I CaF₂-NaCl 状態図 (C.A. 21967a)

K. Matiasovskĭ, M. Malinovsky; Chem. zvesti 14, 258~64
(1960)

熱分析により, CaF₂-NaCl 状態図を求めている。共晶点は780°でNaCl 3.3
モル%, CaF₂ 96.7モル%である。X線分析によると単純共晶系である。*

Al の製造に重要な系の物理化学的研究 II Na₃AlF₆- CaF₂-NaCl 系の状態図 (C.A. 54 22100f)

K. Matiasovskĭ & M. Malinovsky; Chem. zvesti 14 353-64
(1960)

CA 54 21967a 参照

二元の $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{CaF}_2$, $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{NaCl}$, $\text{CaF}_2 - \text{NaCl}$ 系はみな単なる共晶系である。これらの共晶点がきめられ、また三元系も単なる共晶系であることがわかった。この共晶点は Na_3AlF_6 , 11.5, CaF_2 1.0 NaCl 87.5 mol%, 730°C であった。*

弗化カルシウム及び弗化マグネシウムを含む氷晶石—アルミナ溶融物におけるアルミニウムの損失と電解製錬 (C.A. 24011)

O.K. Sokolov: *Izvest. Vysshikh Ucheb. Zavedeniĭ, Tsuetnaya Met.* 3, NO. 2, 96~101 (1960)

$n\text{NaF} - \text{AlF}_3 - \text{CaF}_2 - \text{MgF}_2$ 及び $(n\text{NaF} - \text{AlF}_3 - 5\text{wt.}\% \text{Al}_2\text{O}_3) - \text{CaF}_2 - \text{MgF}_2$ 系でAlの含有量15wt.%以下の場合、 CaF_2 と MgF_2 とはAlの損失量を減少させる。 MgF_2 は NaF/AlF_3 の比が2.5~2.6以上の場合に効果があり、 CaF_2 は、その比の値が、それ以下の場合に効果がある。*

アルミニウム電解槽における二次反応と陽極ガスの組成

(C.A. 24016)

A.A. Revazyan: *Izvest. Vysshikh Ucheb. Zavedeniĭ, Tsuetnaya Met.* 3, NO. 1, 101~7 (1960)

陽極ガスの CO_2 含有量と、電解質に溶解しているAlとの関係を調べ、並びに陽極及び泡のCとの関係も調べた。工業用電解槽の陽極ガスを分析した結果、ガス中のCO量の $\frac{2}{3}$ は、電解質に溶解したAlと陽極上で生成した CO_2 との反応によって生じたものであることが判った。理論的考察によれば、陽極表面は正に荷電しており、反応を起す価電子がないので、陽極上で発生したO、 CO_2 は共に陽極のCとは、化学反応を起さないことになる。

3. アルカリ，アルカリ土

混合熔融塩電解によるアルカリ金属製造における陽極ガスの組成 (C.A. 18132i)

S.A.Zaretskii 外1名; Zhur.Priklad.Khim. 33, 1219~21 (1960)

塩化物と弗化物の熔融混合物からNa およびNa,Kとpbの合金を製造する場合に見られるClガスの発生を700° の温度で陽極としてグラファイトを，陰極として熔融pbを用いて調べた。

種々の組成をもつKCl+NaClの電解によつて生ずる気体は100%Clである。電解過程が長時間たとえば3~4時間以内に及ぶときは，気体中のClは98%に低下する。この場合に生ずるOおよびCO₂は電池の機械的なもれ，および熔融塩中の酸素含有化合物の化学反応や電解反応に起因するものである。

KCl+17%NaFの電解によつて生ずるガス中のCl濃度は電解時間を3時間まで延長すれば60%に達し，その後時間に無関係に一定となる。

Oの割合は時間とともに増加し，CO₂は減少する。

Babbitt型Pb-Ca合金製造用電解液 (C.A. 18139d)

I.T.Gul'din 外2名; U.S.S.R. 127,038,Mar.10, 1960

混合比0.6:1のCaとNaの塩化物の混合融液を電解することによつて上記の合金が得られる。

金属ナトリウム製造用熔融塩電解槽 (C.A. 18140i)

John D. Mueller 外1名; U.S. 2,940,918, June 14, 1960

電極自動装置を備えた電解槽について述べる。

Cl-NaOH反応によるNaOCl製造の最適条件 (C.A. 18145i)

Gw R.J.Phadhe; Current Sci 26, 12~13 (1957)

Cl と NaOH とから NaOCl を製造する最適反応条件は次のとおりである。

反応温度： 90°F

NaOCl/遊離NaOH： 1:0.8

高純度 Na₂S (C.A. 18911h)

Manufactures de produits Chimiques du Nord, établissements Kuhlmann; Fr. 1,089,631, Mar. 21, 1955

触媒として Fe, Cu, Mo, W, U, Ti, Zr, Th, As, Sb, Bi, P, Sn, Pb, V, Nb または Ta などの金属硫酸塩を用い、多孔質 Na₂SO₄ を水素または水素を含む混合ガスをもって、650~720° で還元することにより、96重量%以上の高純度 Na₂S が得られる。

NaCl 昇華の質量分析器による研究 (C.A. NO.19, 19066e)

L.N.Gorokhov, 外2名; Zhur, Neorg. Khim. 3, 2597-8 (1958)

Knudsen のセルを使用して 834-903°K の範囲で、50v. のイオン化電子線 で NaCl の質量スペクトルを決定した。スペクトル中には NaCl⁺, Na₂Cl⁺ と少量の Na₃Cl₂⁺ があつた。これにより NaCl, Na₂Cl₂, Na₃Cl₃ の存在がわかる。

Na₃Cl₂⁺ は二次反応によるものであろう。強度比 $I_{\text{NaCl}^+}/I_{\text{Na}_2\text{Cl}^+} \approx 2$ 。この実験と Miller & Kush (CA 51, 4082d) の報告から、昇華熱は、2分子物では 55.3 ± 1.0 Kcal/mole で単分子物では 51.3 ± 0.4 Kcal/mole となる。

ハロゲン化アルカリ蒸気の分子会合 (C.A. NO.19 19066g)

A. Datz; U.S. At. Energy Comm. ORNL-2933, 73pp (1960)

気体状 NaCl, NaBr, NaI, KCl, KI, RbCl および CsCl の分子量の温度変化を測定してハロゲン化アルカリ蒸気の分子会合の平衡を調べた。分子量の決定は一定 Vol の石英ガラス中に一定温度で入っている完全に気化した塩類の一定重量が示す圧力によつた。圧力を感じる要素は SiO₂ ガラス製 U 字管にとけた金を入れたもので、圧力は Au マノメーターを平衡させるのに必要な Ar の圧力から決定した。この装置は 1175~1430°K まで使用、そして 10~40mm の圧力が ±0.05mm の精度で測定された。

$(Mx)_2 \rightleftharpoons 2Mx$ 反応の平衡定数の温度変化から解離エネルギー (1300°K) がNaCl の48.0 Kcal/mole からCsCl の34.7 までの範囲にあることが判った。解離のエントロピーはNaClの28.3 e.u.からKIの25.0 までのせまい範囲内にあることがわかった。そして統計力学的イオン模型を用いて計算したエントロピー変化の計算値と実測値がよく一致した。これらの系は静電的模型を用いてうまく表現できるけれども、分極相互作用に対しても詳しく注意する必要がある。

塩化セシウムの転移 (C.A. NO. 19 19071h)

J. Krogh-Moe: J. Am. Chem. Soc. 82, 2399-2400 (1960)

RbCl は高温型CsClに固溶してゆき、転移点を下げる。Rb 原子が統計的に分布しておると、 $R_{1N} = \Delta H \left[\left(\frac{Cl}{T} \right) \left(\frac{I}{T'} \right) \right]$, NはCsCl のモル分率, ΔH はCsClの転移熱, T' とTはCsCl の転移点 (745 K) および固溶体の転移点である。まえの実験結果 (Wood, CA 54, 11674i) は ΔH を0.581 Kcal/mole と見るとこの式によく合う。

熱量計による $\Delta H = 0.581$ Kcal/mole (Kaylor, CA 54, 13843c)は低温型CsCl中でRbClが固溶せぬとすると、固溶体中でRb が結合していることを示している。

Li, K および鉛の硫酸塩系の溶融図 (C.A. NO. 19 19138e)

E. L. Bakumskaya 外1名: Zhur. Neorg. Khim. 4, 2739-43 (1959)

CA 51, 7214c 参照 Li, K, Pb//SO₄ 系の溶融図を作った。結晶表面は上の三成分および以下の三化合物のなる6つの区域からなっている: K₂SO₄ .

2 PbSO₄ : LiSO₄ . K₂SO₄ , および K₂SO₄ . 2 Li₂SO₄ .

電解で作った Na を運搬容器へ移す装置 (C.A. NO. 19 19235a)

Glenn O. Hayes (to Ethyl Corp.): U.S. 2,944,950, July 12, 1960.

電解セルからでてくるCaを含む粗Naが濾過、沈澱させられる前に導管や運搬容器に附着したり、つまったりするのを防ぐために、移すあいだNaを240 から290° Fで加熱する。そしてNのゆつくりした気流を導管中を並向方法に通過させる。*

アルカリ及びアルカリ土金属を生産するために連続的に
働く真空炉 (C.A. NO.19 19374i)

A.S.Mikulinskiy 他1名; Trudy Ural Nauch.-Issledovatel.
Khim.Inst. 1958, NO.7, 233-7

アルカリ及びアルカリ土類金属生産用の改良型炉についてのべてある。築炉用の材質
もあり, Referat Zhur., Met. 1959, Abstr. NO.19088 より。

バリウム, カルシウム, ストロンチウムの放射化学

(C.A. 20524)

D.N.Sunderman 外1名; U.S.at.Energy Comm. NAS-NS-3010,
118pp (1960)

90の文献をあげた総説

熔融 LiNO_3 - KNO_3 中での錯イオン生成恒数のポーラログラフ
による測定 (C.A. 20582)

Joe H.Christie 外1名; J.Am.Chem.Soc. 82, 1841-4 (1960)

低融点系では, 熔融硝酸塩中の水銀滴下電極は水溶液中の錯イオンの種類の決定に利
用できるとの仮定の下に $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$, および $\text{Ni}(\text{II})$ の塩素含有錯塩のポー
ラログラフによる研究を行なった。熔融 LiNO_3 - KNO_3 系で銀-塩化銀電極を用い
3-, 4-, 2-塩素錯塩の存在を認めた。*

熔融塩化リチウム-塩化カリ中の金属酸化物の電気化学的
研究 (C.A. 20582)

H.A.Laitinen 外1名; J.Electrochem.Soc. 107, 705-10
(1960)

400~500° で LiCl-KCl 中では O^{--} 濃度 0.1~0.2M で酸素電極は可逆的
でないが, 次の電極は可逆的である。 $\text{Cu}|\text{Cu}_2\text{O}, \text{O}^{--}$; $\text{Pt}|\text{PtO}, \text{O}^{--}$; $\text{Pd}|\text{PdO},$
 O^{--} ; $\text{Bi}|\text{BiOCl}, \text{O}^{--}$ 。しかし $\text{Ni}|\text{NiO}, \text{O}^{--}$; $\text{Bi}|\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{O}^{--}$ 電極は可逆
的でない。*

カリウム製造の新方法 (C.A. 20583)

S.A.Zaretskiĭ 外1名; Zhur.Vsesoyuz.Khim.Obshchestva im D.I.Mendeleeva 5, 357-8 (1960)

塩化カリとその50%の炭酸カリからなる浴で溶融鉛陰極を用い700°, DK 0.8A/cm²で電流効率80~85%で7%のカリウムを含む溶融鉛がえられる。KCl+40%KFを680°で電解すると電流効率85~90%, KCl浴で820°では75~80%の電流効率となる。ナトリウム塩を加えると浴の融点は低くなるがカリウムとともにナトリウムも電析する。*

溶融NaOH, KOHの構造 (C.A. 21911e)

A.V.Romanova; Voprosy Fiz.Metal.i Metalloved., Akad. Nauk Ukrain.S.S.R., Sbornik Nauch.Rabot 1959, NO.10, 144~9.

溶融NaOH及びKOHについて溶融点附近のX線回折図をとっている。*

KCl-KOH-NaCl-NaOH中の溶融K-Naの溶解度

(C.A. 21970a)

M.I.Klyashtornyi; Izvest.Vysshikh Ucheb.Zavedeniĭ, Khim. i Khim.Tekhnol. 3, 408~9 (1960)

40モル%のKClを含む様なKCl-KOH-NaCl-NaOH中のNa-Kの溶解度は550°で0.55~1.25%の範囲内にあり, これはKOH-NaOH系に於ける溶解度(1.22%)をこえない。*

アルミナ製造溶液からソーダ, 苛性カリ, 硫酸カリの抽出

(C.A. 23220f)

G.S.Sedel'nikov, A.I.Lazareva; Khim.Prom.NO.5 401 (1959)

アルミナ製造工程でできる排液(アルカリ性)を蒸発させ, 炭酸物として, これらの生成物を分離した。不純物の殆んどはトロナやK₂SO₄と一しよに除去され, 高純度の重炭酸塩が得られた。この方法ではNaOHによる中性化の必要はない

K₂CO₃-NaHCO₃-KHCO₃⁻-Na₂SO₄系の平衡diagramについても研究された。

いる。三元系の相図に関する研究から電気工学的に興味のある物質の透電性についての知識が得られる。

チタン含有鋼鉄および合金の電気炉中における溶錬

(C.A. 18140c)

L.F.Kosoi 外4名; U.S.S.R. 127,274, Mar. 25, 1960

本特許法ではチタンの損失を減少することができる。溶錬炉からスラグを完全に除去し、新に焼成CaO 55%とAl₂O₃ 45%を含む合成スラグを加える。溶融金属は炉内で合成スラグに覆われており、この皮覆の下から金属を取り出す。

炭化チタン (C.A. 18312)

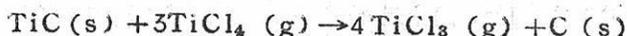
Keizo Iwase 外1名; Japan. 9127 ('59), oct. 10.

TiH₁₂₋₂ と10~20%の粉末黒鉛との1200°以下の温度における固相反応によって純TiC (c 18%以下)を製造する。

TiCl₃ (C.A. 18912a)

Robert A.Ruehrevein & Gordon B.Skinner; U.S. 2,940, 825, June 14, 1960

1000~1500°において次式の反応を行ない、



得られたガス状反応生成物を500°以下まで緩徐に冷却することによりTiCl₃を得る。500, 550, 600, 650°におけるTiCl₃の蒸気圧はそれぞれ2.8, 30, 90 mmHgであり、したがって気体濃度を約6 mg/lまで下げるために500°以下に冷却しなければならない。

TiN (C.A. 18912c)

Helmnt Espenschied; U.S. 2,898,193, Aug. 4, 1959

未焼成の硫酸チタンまたは塩化チタンを微粉末炭素と混じて乾燥し、N気流中で1350~1500°に加熱することによって、TiNが得られる。すなわち10%の硫酸を含む硫酸チタン134と炭素39を混じて200°, 6時間の乾燥の後、固形物を粉碎

し、N中で1285°、3時間焼成すれば粒子の大きさ1~10 μ のTiNが得られる。

Ti₂P (C.A. 18912d)

G.V. Samsonov 外1名; U.S.S.R. 127,028, Mar. 10, 1960

800~850°で粉末チタンにpH₃を通すことにより、Ti₂P、TiPを得る。すなわち電気炉中に収めた石英管内に粉末チタンを入れたボートを置き、これにpH₃を通す。PH₃は湿気および酸素を除いて、Arと混じり、混合物をTi上800°、6時間通せばTi₂Pが得られ、Tiを850°に保つときにはTiPを得る。

ZrCl₄からZrO₂の製造 (C.A. 18913a)

Th. Goldschmidt Akt.-Ges.; Ger. 1,032,729, June 26, 1958

Ger. 1,028,108に追加。(CA 54, 15875c)

200°でMeOH蒸気を塩化物上に通すことによりZrCl₄をZr(OH)₄に変える。すなわち、純ZrCl₄ 380量をMeOH 330量で5時間処理する。ZrCl₄中のClの80%が反応して76~8%のZr(OH)₄を含む固体生成物が得られた後反応を停止する。得られたZr(OH)₄を1000~1100°に加熱することによりZrO₂と変化させる。

K₂TiCl₆の平衡分解圧 (C.A. NO. 19 19115h)

S.N. Flengas 外1名; Can. J. Chem. 38, 813-17 (1960)

ガラス球Hg圧力計を用いて370-530°におけるデータを得た。圧力-温度曲線は $\log P(\text{cm.Hg}) = - \left[(5,774 \times 10^3) / T \right] + 9,120$ を満足する。反応熱は $26,4 \pm 1,3 \text{ Kcal/mole}$ 。300~400°におけるK₂TiCl₆は熱的安定性が300~400°で良好であるから電解によるTi-金属製造用低温溶融塩浴として用いられよう。

熔融状での酸化チタンと鉄の反応 (C.A. NO. 19 19116f)

A. Regner 他1名; Collection Czechoslov. Chem. Commun. 25, 837-41 (1960)

$2\text{TiO}_2(l) + \text{Fe}(l) \rightleftharpoons \text{Ti}_2\text{O}_3(l) + \text{Fe}(e)$ の反応の平衡が測定された。

平衡恒数が 1800° で決定された。 $K' = 0.017 \pm 0.003$ 。この結果からイルメナイトを電気炉で還元溶融するときにはイルメナイト中の FeO 1 に対して C を0.9加えるときに TiO_2 含有量が最大になることが判る。

チタニウム (C.A. vol. 54. NO. 19 192306)

Edward Ustan; U.S. 2,938,783, May 31, 1960

Ti の低級ハロゲン化物を4ハロゲン化Ti 融液中に漬けた電極間に電弧を飛ばせて作る。ガラス容器中に不活性ガスの下に TiCl_4 をおいて、2つの不活性電極を入れる。1250vで640ma の電弧を60分作用さす。このようにして作られた沈澱は TiCl_2 と TiCl_3 の混合物であった。

これらの低級塩化物はグラファイト坩堝中で 500°C で分解してClと高純度のTi—金属を作る。

Zr の電解精製 (C.A. NO. 19 19233d)

Wm. W. Gullett (to Chicago Development Corp.); U.S. 2,927,067, Mar. 1, 1960.

ZrCl_4 1モルと SrCl_4 2モルをAr 中で $500 \sim 700^{\circ}$ で溶かす。できたものを $700 \sim 900^{\circ}$ で大気圧以上で電解する。純粋な、粗なZr 結晶で再溶融したもののブリネル硬度80 のものが陽極に折出する。900gのZr 屑から100g の純Zr がとれる。

Ti の電解法製造 (C.A. NO. 19. 19233f)

Frank C. Benner (to National Research Corp); U.S. 2,943,032, June 28, 1960.

m.p. 500°C 以下の溶融電解質を電析して純Ti を採る。複雑なセルにつき詳しくのべてある。 LiCl 40.4, KCl 53.2, NaCl 6.4%の溶融した共融混合物を用いた。操業中に、気体状 TiCl_4 がセル中へパイプを通って入り、電解質を飽和させるために陽極のすぐ下へ出る。沈着したTi を陽極から取除き、不活性ガス中でセルの中で精製する。

Ti の電解的製法 (C.A. NO.19 19233f)

Minister of Supply, London (by Josef Smolinski): Brit.
836,888, June 9, 1960.

とけたPb中をバブリングさせてTiCl₄から電解セル中で作ったTiCl₃を一部含有している熔融塩混合物の電解でTiを作る。垂直隔膜セルを用いる。例えば6インチの熔融Pb層を陽極室において熔融塩混合物(KCl 55, LiCl 45%)でおく。溶液の上はArふんい気。TiCl₄をPbを通してバブリングするとTiCl₃とPbCl₂が生成して上昇して混合物融液に混じる。浴は750°Cに操作中保持する。熔融塩のTiとPbの含有量が5.73と8.36%に達したらTiCl₄の導入を止める。そして浴の温度を550°Cに下げて電解を始める。PbCl₂がまず分解してPbとなり、Tiはスポンジ状になる。電解はLiClの分解が起る前に中止する。セルを室温迄冷却して、浴をH₂O, 続いて稀HNO₃でとかしてTiを取出す。陽極室にはPbの代りにZrを利用することもできる。

Zr, Hf, Th の電解的回収法 (C.A. NO.19 19233i)

Eugene Waivev (to Horizons Titanium Corp): U.S.
2,937,979, May 24, 1960.

低圧でZrO₂と小過剰のcを加熱、できたものには著量のCとOを含んでいるが、これを熔融塩電解セルの陰極として用いる。電解質は65%NaClと35%K₂ZrF₆よりなり700~950°であり電流密度は2~3 amp/cm²。陽極に純Zrが沈着する。この方法はHfとThにも利用できる。

4 塩化チタンのMgとの反応の機構と還元的最適条件

(C.A. NO.19 19255b)

R.A.Sandler: Zhur. Priklad. Khim. 33, 10 13-19 (1960)

MgによるTiCl₄のAr中での還元速度はTiCl₄を反応器中に供給する早さによって、また不活性ガスの分圧によって支配される反応はTiCl₃とTiCl₂の生成と段階を追っておくる。最大の収率96~8%をうる最適温度はTiCl₄を30~40gr/cm²hrで送って、930~40°であつた。

垂直反応器によるTi 鉱の塩素化 (C.A. NO.19 19363g)

L.D.Fetterolf 外1名: Chem.Eng.Progr., 56, No.5 68-72(1960)

TiO₂ スラグ50, レキ青炭25, 無煙炭25, 硫化物5をブリケット化して焼結。30-in.内径の15ftの高さの高温帯が850-900°の塩化塔で7ton/dayの速度で90%とそれ以上の収率で生産された。溶融塩化物に対する吸収能力によつてブリケットは海綿状構造を発達させる。塩化塔からの気体は固形塩化物凝縮器を通し,その後特別に作った,はねをかきとるものを通す,ここでTiCl₄ 蒸気の40%が凝縮する。そして最後の掃除器で全固体塩化物の25%位を取り去る。*

Ti, Zr, と O, 空気, N₂, CO₂ との反応 (C.A.NO.19, 19388g)

Maymi Someno: ShinKu 3, 55-62 (1960)

純粋なTiとZrのO, 空気, N, CO₂の反応を高温で研究した。真空微量天秤を使用し,できたものはX線的に調査した。反応は主に放物線速度法則に従う,そしてこれらの反応の活性化エネルギーはそれぞれ, Zr-O 34,200, Zr- 空気 42,200, Zr-N 35,000, Zr-CO₂ 65,000, Ti-O 39,600, Ti-N 35,000, Ti-CO₂ 69,000 cal/mole.

弗化ベリリウム (C.A. NO.19 20115d)

United Kingdom Atomic Energy Authority; Brit. 833,808, Apr. 27, 1960

(NH₄)₂BeF₄の熱分解でBeF₂を作る。850~950°で液状になっている溶融BeF₂の中へ(NH₄)₂BeF₄を加える。溶融は通電による副産物としてはNH₄Fが回収される。BeF₂は負の温度係数(抵抗が)を有していることが判る。黒鉛電極と黒鉛容器を使用する。

ジルコニウムおよびハフニウムの放射化学 (C.A. 20524)

Ellis P. Steinberg; U.S. At. Energy Comm. NAS-NS-3011, 52pp (1960)

多くの文献を引用した総説

**K₂TiF₆-NaCl (溶融) 中の二酸化チタンより Ti の電解
製造法 (C.A. 20570)**

F.M.Kolomitskiĭ 外1名: *Izvest.Vyssshikh U cheb.Zavedeniĭ
Isvetnaya Met.*, 2, NO.5, 106-12 (1959)

低温 (650~700°) でチタン化合物を電解して金属チタンを製造する方法を記載している。TiO₂は容易に溶解浴に溶解する。浴にはK₂TiF₆ 64%, NaCl 36% (融点530°) を用いアルゴンまたは水素気流中で電解した。黒鉛容器中で鉄を陽極とし、タンダステンまたはモリブデンを陰極とした電流はセレン整流器からとり最高24Aである。*

溶融塩よりのチタン電析の機構 (C.A. 20582)

I.A.Menzies 外4名: *J.Electroanalyt.Chem.*, 1, NO.2,
161-70 (1959)

溶融塩中で電極速度論的測定を行なう装置を考案した。LiCl-KCl中およびNaCl-KCl 中のフッ化チタンカリと三塩化チタンおよびNaCl-KCl中の四塩化チタンについて実験した。ポーラログラフにより調べたところデンドライトを生じるような条件下ではチタンを含むイオンによる限界電流を認めたが、スポンジ状チタンを得る条件ではアルカリイオンによるポーラログラフ波を認めるのみであった。

金属チタン製造用のカゴ状陰極電解槽 (C.A. 20584)

William R.Opie 外1名: *Trans. AIME* 218, 646-9 (1960)

四塩化チタンの電解還元を多孔のカゴ陰極中に行なわせることによつて陰陽両極間の電解浴をチタンの低塩化物から隔離させ、チタンの低塩化物とレンガや酸素との好ましくない反応をなくする操作条件の記載があり、TiCl₄ から計算した金属チタンの収率は93%である。*

金属チタンの電解精製 (C.A. 20590)

Myron J.Rand: *U.S.*, 2, 939, 823, June 7, 1960

溶融塩電解による金属チタンの精製において電流効率を妨害する連続した金属薄層の生成を、次のようにして防止した。すなわち溶融層のすぐ上およびすぐ下に達する。隔

壁を両極の間に設けた。電解の1例をあげると、 $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{NaCl}$ 系に4%の四塩化チタンを加えた浴でチタンの粉を用いると 550° , 0.45V , 15A で73gの金属チタンを得るこの電流効率は50%である。*

金属チタンの電解製造 (C.A. 20590)

Timax Associates: Brit. 833,767, Apr. 27, 1960

チタンの酸化物, フッ化物, フッ化チタン塩などを電解して高純度のチタンをえる電解槽や操作が記載されている。液状と合金の複極電極を用いている。電析したチタンは液体電極に溶解し分散する。同時に隣接する区画内で2次電気回路が合金電極から熔融電解質へ金属チタンの選択的溶解を起させ区画内の固体陰極へ金属チタンを大結晶として電析させる。*

四塩化ハフニウムの二段金属還元 (C.A. 20718)

GeRald W Elger U.S. Bur of Mines, Rept. Invest. NO. 5633
17pp (1960)

金属ハフニウムはジルコニウムの副産物であつて主として原子炉の制御棒に用いられている。二つの方法が研究された。熱的な脱ガス法については粗 HfCl_4 (固体)を 400°C で昇華させ揮発性の不純物を除いた。精製 HfCl_4 を $700\sim 850^\circ\text{C}$ で Mg と Na で還元し Hf , NaCl , MgCl_2 と Mg を生成した。熔融塩精製法の場合には HfCl_4 を塩化アルカリの共晶混合物と He 中で溶解した。 HfCl_4 が蒸発した後に不純物は塩化アルカリ塩と共に残つた。代表的なスポンジを溶解したインゴットの分析値は $\text{Al } 113$, $\text{Fe } 200$, $\text{Cu } 20$, $\text{Ni } 8$, $\text{Cr } 67$, $\text{Pb } 10$, $\text{Mg } 12$, $\text{Na } 2$, $\text{Zn} < 50$, $\text{Co} < 5$, $\text{Mn} < 10$, $\text{Si} < 20$, $\text{Ti } 20$, $\text{T} < 20$, $\text{Mo} < 10$, $\text{Ca } 0.9$, $\text{B } 0.4$, $\text{Sn } 5$, $\text{O } 817$, $\text{N } 70$, $\text{C } 80$, $\text{H } 5$ p.p.m.であつた。

Beの毒性 (文献) (C.A. 20743)

Eliot Dole Hutchinsov 外3名: U.S. At. Energy Comm. UR570
74pp (1960)

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

Ferroboron (C.A. 18139d)

Kanzo Yamazaki: Japan. 9108 ('59), Oct. 10

Al含有量の低いferroboronを電気炉中で直接製造した。すなわち、80 mesh以下の鉄粉9.7Kg, H_2BO_3 6.0Kg, 50 mesh以下の炭素粉末3Kgを約45分70V 1000 Ampで加熱することにより10%のB, 0.01%のAlを含むferroboron 9.5Kgが得られる。

アルカリ土類金属硼化物の製造 (C.A. 18145a)

G.V.Samsonov 外1名: Zhur. Priklad. Khim. 33, 563~9 (1960)

酸化物の真空還元と金属と硼素との直接反応および硼素による酸化物の還元によつて MB_6 (M=Be, Mg, Ca, Sr, Ba)の製造研究を行なつた。

炭化硼素の化学安定性 (C.A. 18145d)

T.N.Nazarchuk: Zhur. Neorg. Khim. 4, 2665~9 (1959)

B_4C の安定性を常温および高温において、種々の濃度の酸、および酸混合物中において調べた。

B_4C は酸に対しては比較的安定であつて、濃度1:1の酸に対する溶解度は無視し得る程度である。

アルカリに対しては酸化剤(H_2O_2 , Br_2)の存在する場合にも常温および高温において安定である。

無水硼酸の飽和蒸気圧の測定 (C.A. NO.19 19067d)

A.N.Nesmeyanov 外1名: Zhur. Fiz. Khim. 34, 1032-4 (1960)

B_2O_3 の蒸気圧を流出法で1299~1515°Kの範囲で測定して $\log p$ (mm.Hg) $= -16805/T + 9.44$ なる式を導いた。

研究した温度範囲では分解は無視できるほど少い。(<3%) 実験結果から標準蒸発

熱を計算したところ、 $\Delta H_0 = 89.32 \text{Kcal/mole}$ となった。流出法による他の研究者の値とはよく一致するが、動力学的方法による結果とは大いに異っている。

Si 基体表面での Si 単結晶の生長 (C.A. NO. 19 19073f)

Albert Mark: J. Electrochem. Soc., 107, 568-9 (1960)

Si 基体の表面で Si の単結晶の表面生長物 (overgrowth) が得られた。この現象によって Si に対する根本的な方針が得られる。即ち気状の Si の化合物の一つと Si 固体を気相反応させることが可能である。Si の単原子層群が発生のための媒質からの附着作用によって生長して Si 基体の (100) 面に単結晶として同化 (assimilated) 生長する。

この反応は H による SiCl_4 の還元に基づいており、ゆつくりした生長過程を取る。沈着した Si 層または film は規則的な格子 (原子の) を持つており、基体に対して境界線なしに原子格子が続いている。*

Nb-O-C 系の平衡の熱力学的解析 (C.A. NO. 19 19114f)

G.P. Shveikin: Trudy Inst. Khim., Akad. Nauk S.S.S.R.,
Ural. Filial 1958, NO. 2, 45-9

以下の反応を試験した： $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{C} = 2\text{NbO}_2 + \text{CO}_2$, $\text{NbO}_2 + \text{C} = \text{NbO} + \text{CO}$, $\text{NbO} + 2\text{C} = \text{NbC} + \text{CO}$, $\text{NbO} + \text{C} = \text{Nb} + \text{CO}$, $\text{NbO} + \text{NbC} = 2\text{Nb} + \text{CO}$, および $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$ 。この各反応に対する熱力学データ (ΔH_{298}° , S_{298}°) を表に示した (Kubashevskii 他, Termokhim. v. Met., Moscow, 1954), 変態はないものとし、引用したデータを批判した。 Nb_2O_5 の生成熱は 455.2 ± 0.6 (Humphrey, CA 48, 7417b) であると訂正された。 NbO_2 の値は 193.5 ± 5.0 (Sue, CA 34, 19055) であると仮定した。そして NbO の生成熱はその最も低い値 (106Kcal/g.mol) を Kubashevskii などのデータ (上記) から取った。これらのえられたデータに基づいて、等圧、等温、ポテンシャル曲線 (ΔZ_T°) を上の式に対して計算した。 $41,664-38.86T$, $61,164-45.26T$, $60,634-41,60T$, $89,634-42,00T$, $100,040-43,40T$, および $40,800-41,7T$ 。 $\log K_p = -\Delta Z_T^\circ / 4,575T$ から平衡定数に対する温度の効果を調べた。そして各反応に対する $\log K_p$ の値は、 $-(8900/T) + 8.5$; $-(13,350/T) + 9.9$; $-(13,200)/T$

ニオブの状態図 Nb-C系 (C.A. 20750)

Rodney P. Elliot: V.S.At. Energy Comm. ARF-2120-4 29pp
(1959)

焼結またはアーク溶解した合金についてX線と金相学的な検討を行った。二つのカーバイトが存在し、ある均一範囲をもつ六方晶の Nb_2C と8.25~10.25% Cの溶解度範囲をもつ立方晶のNbCが存在する。濃度のうすいところでは共晶反応があり2230°Cで凝固する。共晶温度のCの溶解度は0.80で温度の下降と共に急に溶解度はへる。溶融 Nb_2C とNbCとの間には包晶反応が起り、NbCよりCの多い合金は共晶反応により凝固する。

スラッグからのニオブ、タンタルの抽出 (C.A. 20808)

Société générale métallurgique de Hoboken S.A.: 英特許
836,039 6月1日 1960

SnあるいはPb-Cu製錬のTa, Nbを含むスラッグを3分時間で冷し $(FeO)_x$
 $[(Nb, Ta)_2O_5]_y$ の結晶を100~250 μ に生長させる。結晶は種を入れて生長させる。MnO 14 Al₂O₃ 12 CaO 17, SiO₂ 25, Fe 15, TiO₂ 5, Nb₂O₅
2.5, Ta₂O₅ 2.5を含むSnの鉱石の処理でできたスラッグを1550°でとりだし、
950°Cまで180分間で冷却した。これを冷水に焼き入れ65メッシュにくだき重
液で分離し、10Kgから1.85の精鉱0.75のミドルと7.4Kgのテールを得た。この
 $(Ta Nb)_2O_5$ 含量は22.8および0.4%で $(Ta Nb)_2O_5$ の収率はそれぞれ82,
12.6%であった。

精鉱中のスピネルタイプの結晶の大きさは>150 μ であった。ミドルは次のスラッグ
処理の種として使われる。同一のスラッグを徐冷せずに焼き入れすると精鉱中の
 $(Ta Nb)_2O_5$ の収率は18%でしかない。

溶融浴中の三塩化バナジウムの電解 (C.A. 20582)

Claude Grenet 外1名: Compt. rend. 250, 3989-91 (1960)

KCl-VCl₃(溶融)を電解し、針状集塊の金属バナジウムを得た。最適条件は、
KClへ10%(重量)のVCl₃を加え、800°で3.9v, 10Aで電解する。99.6%
純度のバナジウムを62%の収率で得た。炉は真空にして300~400°に加熱した後

アルゴンをみだし電解温度にまで上げる。黒鉛を容器とし空器自体を陽極とする。また 3.5mm 直径のモリブデン棒を陰極とする。*

ホウ素の電解による製造 (C.A. 20584)

G.V.Samsonov 外2名; Zhur, Priklad, Khim. 33, 1365~8 (1960)

C.A. 54 10484 参照 $KCl:KBF_4 = 5$ の浴を電解してホウ素をえる方法を実験した。鉄, モリブデンあるいは銅陰極を用いるとそれぞれ鉄 0.03~1.65%, モリブデン最高 8%, あるいは銅 0.3~0.4% を含むホウ素が電析する。黒鉛槽を反復して使用すると炭素混入を 6.82 から 0.55% まで減ずることができる。電解温度 800~950° では電流密度を $1A/cm^2$ から $5A/cm^2$ に増加しても電流効率は 55% から 65% に上る程度しかよくならなかつた。*

ホウ素の電解精製 (C.A. 20590)

Aiji Uchiyama 外2名; US 2,940,911 June 14, 1960

粗製ホウ素を陽極とし, アルカリ塩化物またはアルカリ塩化物とホウフツ化カリの混合物を熔融浴として電解する。粗製ホウ素の不純物は陽極に残留したままホウ素は浴中へ移行し, 3V以下の直流で陰極に電析する。

ニオブウム及びタンタルの一炭化物の熱分解 (C.A. 54 21958c)

Charles P.Kempter, M.R.Nadler; J.Chem.Phys. 32, 1477~81 (1960)

NbC は 2000~3200°, TaC は 1890~3320° でいずれも一気圧の He 中で行っている。*

V の熔融塩電気精製 (C.A. 54 22099i)

F.R.Cattoir & D.H.Baker; U.S.Bur.Mines, Rept. Invest. NO.5630, 11pp (1960)

現在の商業 V は 99.5% の純度でロツクエル硬度は B 97 であつた。これを陽極として食塩の塩浴で電解精製を行つた。陰極は Ti 又は Fe であつた。反応の間中, VCl_2 が入れられた。得られたものは Fe 0.11, Cr 0.03, N 0.014, O 0.037, H 0.003%

定な β 変態としてとけこんでゆく。

軽い稀土類の溶離によるイオンの分離

II. 溶離剤のpHの影響 (C.A. NO.19 19084e)

P.R. Subbaraman 外2名; Z. anorg. u. allgem. Chem. 304, 191-5 (1960) (英語)

CA 54, 4106i 参照

Sm-NdとPr-Laの満足すべき分離がDowex-50交換樹脂から軽い稀土類をpH6で0.2% $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ で溶離することにより行われた。Nd-Prの分離はまずかつた。pH 5~8における分離はpH3.6におけるものほど奇麗に行はれなかつたが溶離剤が或程度節約できる。

3-ブチル燐酸によつてウラニール, プルトニウム, ルテニウム, テルコニウム硝酸塩を抽出するときの温度の効果

(C.A. NO.19 19100)

V.B. Shevchenko 外1名; Radiokhimiya 2, 6-12 (1960)

UO_2 , Pu, Ru, Zr-硝酸塩の Bu_3PO_4 による抽出に対する温度の効果をも10~90°Cで調べた。一般に温度が上昇すると、抽出係数が小さくなる。 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ では熱力学的に考えると、これが Bu_3PO_4 と発熱反応するからである。Puに対しては、40°で抽出最大、しかし0.5HNO₃ Solより弱い。これには最大値がない。Zrに対する最小抽出値は25~30° Ruの抽出係数は温度と共にへる。HNO₃抽出はやはり温度と共にへる。

硝酸トリウムと水と醋酸エチールの反応

I. 水と醋酸エチール間の硝酸トリウムの分配, 30°C

(C.A. NO.19 19100c)

Ting-Yüan Chou 外1名; Lan Chon Ta Hsüeh Hsüeh Pao, Tzu Jan Kóhsüeh 1957, NO. 1, 135, 8

H_2O とEtOAc間の $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ の分配に対する資料から以下の式が得られた:
 $k = (\text{エーテル相中の } \text{Th}(\text{NO}_3)_4 \text{ の } g, mol) / (\text{水溶液相中の } \text{Th}(\text{NO}_3)_4 \text{ の}$

$\text{g. mol}) n : k = 3 \times 10^2$ で $n = 3.36$

Sci. Abstr. China, Chem. and Chem. Technol. NO. 1, Abstr. NO. 7
(1958) より取つた。

3-ブチル 燐酸の抽出特性 (C.A. NO. 19 19100h)

S. Minc 外1名: Nukleonika 4, 81~6 (1959)

英語とロシア語のAbs. あり。

吸光分析によるとエチルアルコール中のウラニール-Bu₃P₃O₄ 化合物の安定度は高くない。UO₂(NO₃)₂のNH₄NO₃水溶液とEt₃PO₄, 3エチル燐酸塩とトリス(2-クロロエチル)燐酸の間の分配を実験した。

CoCl₂-Bu₃PO₄系を研究した。

ThOF₂の自由エネルギー, 生成熱, 生成エントロピー

(C.A. 19144b)

A. J. Darnell: U.S. At. Energy Comm. NAA-SR-5045, 9pp (1960)

ThOF₂は高温でThO₂(s)とThF₄(g)に分解する。ThOF₂はD'Eye (CA 52, 5951a)の用いた方法で作られた。ThOF₂の分解で生じるThF₄の平衡圧はKnudsenの流出セル (CA 53, 797b)を用いて1109から1286°Kまでの範囲で測定されて, 次の式で表される。 $\log P_{(\text{atm})} = -[(17,630 \pm 370)/T] + 9.363 \pm 0.302$
この分解反応から得られたデータとThO₂(CA 49, 48h)とThF₄(CA 53, 797b)に対する熱化学データを用いて298°KにおけるThOF₂(s)の生成の ΔF° , ΔH° , ΔS° は次のようにそれぞれ計算された。

-371.2 Kcal/mole, -389.6 Kcal/mole, -62.0 cal/°mole.

Stationary bomb法によるUとPu製造に新しい型の ルツボの応用 (C.A. 20350f)

B. R. Hayward: U.S. At. Energy Comm. LA-1375, 25pp (1958)

MgOルツボがUとPu製造の能率を増すために用いられた。*

R. E. 元素の化学と分離 (Ce, La, Pr + Nd, 重R. E. の
分離) (C.A. 20423g)

A. V. Nikolaev 外2名: Rekozemel'nye Elementy, Polucheve, Analig, Primenenie 1959, 68~75

化学的方法によりCe, La, Pr + Nd, 重R. E. を安価にかつ高純度に分離できることが述べてある。*

溶融塩化物中でのウランウムの電気化学的研究 (C.A. 20581)

Derek L. Hill 他2名: J. Electrochem. Soc. 107, 698-705 (1960)

MgCl₂-NaCl-KCl 共晶中のU(III)-U(0)およびU(IV)-U(III)の標準電位およびLiCl-KCl 共晶中のU(IV)-U(III)およびUO₂(VI)-UO₂(IV)の標準電位を450°で測定した。照合電極にはPt(II)-Pt(0)を用いた。LiCl-KCl 中でのU(III), U(VI) およびUO₂(VI)の挙動をポーラログラフで調べた。*

ケイ素加熱法によるランタンケイ素化合物の製造

ランタンケイ素化合物の性質 (C.A. 20600)

V. S. Neshpor: Zhur. Priklad. Khim. 33, 993-1001 (1960)

CA 50, 5389 } 参照
" 52, 1826 } La₂O₃ + 7 Si = 2 LaSi₂ + 3 SiO の反応を調べた。

粉状試料を真空中で1200~1600°で30min加熱した。1500°以下では反応はLaSiの生成を経て2段に起こる。1500°, 10⁻³ mm では反応は急で純粋なLaSi₂を生じる。その微小カタサは324Kg/cm²であった。20~500°の間ではP型の導体であり、500°以上ではP型の半導体である。*

陽イオン交換樹脂によるPuの濃縮 I 新溶液液について

(C.A. 20716)

Oscar D Bonner, 外2名: U. S. At. Energy Comm. DP-192, 16pp (1959)

陽イオン交換樹脂に吸着させた全Puの99%以上が平均43.8g/lの濃度のアンモ

ニウム酪酸塩と硫酸アンモニウムの溶離液で溶離できた。この溶離液は樹脂中でガスを発生することがない。

希土からの Ce の単離 (C.A. 20747)

I.N.Zaozerskii 外1名: Inst Geokhim, Anal, Khim, 48-45 (1958)

高純度CeがCe(OH)₄の形で単離できる。Ce⁺⁺⁺をCe⁴⁺に酸化するにpH 5-6の弱酸性でH₂O₂で酸化する。pHを5~6に保つてNH₄OHを加えると過酸化セリウムが沈澱し、これを母液中で90℃に加熱するとCe(OH)₄が得られる。

UF₄ の脱水 (C.A. 21669)

A Whiteman R.W.Lindstrom: V.S.A.E.C.WIN-95, 40pp (1959)

水溶液から沈澱生成したVF₄の脱水について種々の方法を実験した。その結果、400~500℃の管状炉でメタルグレードの塩ができた。この方法では特別な雰囲気は必要なく、大部分の水分が除去されたところで空気をフラッシュして適当に酸化させればよい。

レアアースの抽出 (C.A. 21678)

P Rombau C Jouannaud: 仏特許 1,173,257 2月23日(1959)

鉄および還元されるカチオン硫酸根等を含みレアアースの塩酸溶液をpH 3-5に調節する。50℃でNaアマルガムで還元するとレアアースはアマルガムとなり、これを水没後HClで抽出するとレアアースはアマルガムから抽出され、HgはNaアマルガムの生成に再び使われる。

稀有金属塩化物とアルカリ土類、及びアルカリ金属塩化物との溶融状態に於ける相互反応

CeCl₃ - CaCl₂ - NaCl 系の熱分析 (C.A. NO.21 21969d)

B.G.Korshunov 外2名: Izvest.Vyssshikh Ucheb.Zavedenii, Khim.Tekhnol. 3,402~4 (1960)

$CeCl_3 - CaCl_2$ と $CeCl_3 - NaCl$ は共に共晶であり、共晶点は熱分析により $CeCl_3 - CaCl_2$ では 618° で 55.0 モル% $CeCl_3$, $CeCl_3 - NaCl$ では 488° で 32.5 モル% $CeCl_3$ であつた。*

液体金属燃料原子炉の化学の最近の進歩 (C.A. 22053h)

R.H. Wiswall, J.R. Powell 外3名; Proc. U.N. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, 2nd, Geneva, 1958 17, 421~7.

原子炉に使用される液体金属燃料はビスマス中に U . 0.1~0.2% , Zr 250 , Mg 350 ppm が入った溶液である。*

溶融塩の保護雰囲気としてのアルゴン (C.A. 22057i)

L.A. Mann.; U.S. At. Energy Comm. CF-58-7-8, 6pp. (1958)

原子炉に於て、溶融塩燃料が循環したり、或は燃料から出る Kr や Xe ガスが排ガスに入る様な時には、ブランケットガスとして Ar が使用される。Kr や Xe 或はそれらの崩壊生成物の放射能は Ar^{41} や K^{41} よりずっと強いので遮蔽の為の特別な装置は必要としない。*

弗化物蒸溜によるウラン燃料の再生 (C.A. 54 22059h)

Ivo peka; Jaderna' energie 6 228-34 (1960)

第1の方法は照射燃料を液体 BrF_3 に $110 \sim 20^\circ C$ にとかず。生じた UF_6 は BrF_3 , BrF_5 などと蒸溜する。

第2の方法は U と Zr とを含む燃料要素を $600 \sim 700^\circ C$ で溶融 $NaF + ZrF_4$ にとかず。生じた UF_4 を UF_6 にして同じく蒸溜する。

いずれの方法も UF_6 は固体の NaF と反応させて $UF_6 \cdot 3NaF$ とする。

第3の方法は HNO_3 又は HCl にとかずものである。腐蝕や容器の材料なども論じられている。*

溶融塩弗化物蒸溜による照射燃料からウランの回収

(C.A. 54 22060c)

G.I. Cathers, W.H. Carr, R.B. Lindauer, R.P. Milford & M.E.

Whatley: Proc. U.N. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy,
2nd, Geneva, 1958 17 473-9

弗化物溶融塩の中でUをUF₆にし、このUF₆を蒸溜する方法である。

Zr-U 燃料の場合はHFを通じながら弗化物溶融塩の中にとかす。UF₆はNaFに固定させる。この方法は水溶液の方法に比べて化学処理段階の数が少く廃棄物の量も少い。

二つの弗化物溶融塩が用いられた。NaF-ZrF₄系とLiF-NaF系とである。Zrの溶解速度実験が行われた。蒸発性のRu及びNo弗化物は弗化の段階ではあまりとれず、二重床NaFの吸着-脱着段階が必要である。β及びγのデコンタミは10⁶に達した。*

溶融した3ZrCl₂-2PoCl₃ 中での核燃料の再処理

(C.A. 54 22064c)

T.A.Gens: U.S.AEC. CF-58-1-19, (1958) 7pp

試みたすべての燃料合金について10mg/min.cm²の溶解速度が得られた。一回で97%のウランが回収された。HNO₃に不溶の残渣は溶融塩にとけたウランの2.5%を含んでいた。ニクロムVが容器材として最も適し、かつ实际的であろう。

トリウム炭化物の製法 (C.A. 54 22126c)

G.V.Samsonov, T.Ya.Kosolapova, & V.N.Paderno: Zhur.
Priklad.Khim. 33 1661-4 (1960)

ThO₂ をCで還元して純粋なThC, ThC₂を得る方法が研究された。最良の条件はThO₂とCとを化学量論比に混合したコンパクトを1800°Cで2時間加熱することである。こうしてつくられたThC₂のaは5.86kxであつた。両方の炭化物はH₂O, 1:1のHCl, H₂SO₄, HNO₃, 25%の酒石酸, 5%のNaOHに溶解した。

高純度の稀土類元素の製法

I. カチオン交換樹脂と溶離液の自動回収 (C.A. 54 22129g)

L.Mazza & N.E.Gotelli: Gazz.Chim.ital. 89 1496-1510
(1959)

CA 50 10596c 参照

Ce 属の稀土類元素を大量に含む溶液をAmberlite IR-120 で分離し、その溶

離液を自動的に傾斜法 (CA 48 5560b) で回収分離した。溶離液は 0.1% の PhOH を含む 0.1% のクエン酸で NH_4OH で pH 8 に調整したものである。Sm₂O₃ は 99% 以上の純度で得られた。*

Er とその合金 (C.A. 22285a)

E.M. Savitskii, V.F. Terekhova, and O.P. Naunkin; *Tsvetnye Metally* 33, 43 (1960)

99.35% の金属 Er (Nd < 0.1, HO < 0.28, Tu < 0.1, Y < 0.1, Th < 0.2, Ca < 0.02, Fe < 0.01, Cu < 0.007%) について研究した。鑄造した Er の硬度は 95-100Kg/sq.mm, 引張り張力 29Kg/sq.mm, 圧縮強さは 78Kg/sq.mm., 圧縮率 22%, 比重 9.08, m.p. 1550±20°, b.p. 2650±50°, 蒸発熱 64.75 Kcal/g-atom で X線分析では六方晶形で a=3.55, C=5.58Å, $\nu_a=1.57$ であつた。Er (5%) は Al, Mg, Fe, Ti とは合金するが, Ta とはしない。どの合金も共晶或いは包晶型の 2-相の溶けたもので, Er は良い変質剤であり硬化剤である。

Gd と Eu 合金の製法および溶解とその性質について

(C.A. 22285c)

M.L. Wright, F.E. Block, H. Kato; *Geneva Conf.* (2nd) 5, 390 (1958)

Gd は GdF₃ を Ca で還元し, Eu は Eu₂O₃ を真空中 La で還元する。還元された Eu の純度は 98-9% で Ca 0.1-1.0%, C 470-500, N 40-150 p.p.m の不純物を含んでいる。アーク溶解によつてステンレススチールに Gd を 43% まで加えても均質な合金を作る事ができた。Gd 25% 以下の合金では温水や水蒸気に対しては秀れた耐蝕性を持ち, Ni, インコネルやステンレススチールの硬度と脆性は Gd-cont が増すにつれて増加している。20% 以上の Gd を含有した Ti-Gd 合金は粘性をもっているが, 25% 以上の Gd を含む合金は耐蝕性は悪いが之は合金の不均質なためである。Eu は揮発性のため合金をつくる事は困難であつた。

稀土類及び弗化イツトリウム: NaF-ZrF₄ 及び NaF-ZrF₄

-UF₄ 溶融塩系溶媒での溶解度の研究 (C.A. 23689)

W.T. Ward 外 3 名; *J. Chem. Eng. Data* 5, 137-42 (1960)

NaF 50, ZrF₄ 46, 及びUF₄ 4mole % の弗化物溶媒へのLaF₃, CeF₃, SmF₃, YF₃の溶解度を求めた。LaF₃ - CeF₃ 溶媒及びCeF₃ - SmF₃ 溶媒の疑三元素についても研究した。*

トリウムの電解製錬 (C.A. 24012)

A.I. Evstyukhin 外2名; *Met. i Metalloved. Chistykh Metal.*,
Sbornik Nauch Rabot 1959, NO.1, 7~35

NaCl-KCl-ThF₄ 溶融混合物によるThの電解製錬について研究した。電解中にClが蒸発し, Fが遊離状態のNaF及びKFとして蓄積されるために浴組成が変化する。これらは, 浴に加えたThF₄と結合して, 次の様な錯塩を生成する。NaK-[ThF₆] K_x[ThyFx₄+4y], 及びNa_x[ThyFx₄+4y]但し, x=1対2, y=1。ThF₄の濃度が40~3%以上ではThが得られるが, それ以下ではNa及びKが遊離して, Thの収率が著しく減少する。*

トリウムの溶融塩電解装置における陰極析出物の機械的 加圧装置 (C.A. 24012)

A.I. Eustyukhin 外1名; *Met. i Metalloved. Chistykh Metal.*,
Sbornik Nauch Rabot 1959, NO.1, 36~43.

溶融塩からThを回収する装置について述べられている。主回転陰極を引き上げる自動装置が設けられていて, 補助陰極にこれを押しつけ, 析出した樹脂状のTh結晶を密にする。この装置によつて, 電解操作が可能になり, 未洗滌の析出物中の金属の活量が30%から50%に, 全金属収率が25%から75%になる。

塩化ウランの溶融塩溶液によるウランニ酸化物の製造 (C.A. 24073)

W.L. Lyon 外1名; *V.S. At. Energy Comm. HW. -62431*, 20pp
(1959)

UO₂Cl₂(I)の溶融ハロゲン化塩溶液はUO₂, U₃O₈, UO₃を塩素化して得られる。UO₂の溶解速度は遅いが, U₃O₈, UO₃は速く溶解する。Iを還元すると, UO₂の純粋な高密度の結晶沈澱が得られる。還元法は, 金属Bi, Pb, Sn, Cd, Zn,

Mg による還元その他、水素又は乾燥したアンモニアによる反応、或いは電解還元がある。生成物の物理的特性は、窯業用燃料として、役立つだろう。全プロセスサイクルは照射された酸化物燃料を再処理するのに適している。

7. ハロゲン

塩化第一錫の合成 (C.A. 18145h)

V. I. Evdokimov 外1名: *Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk* 1960, 147.

SnCl_2 の沸点 (606°) または Sn の融点 ($235\sim 300^\circ$) 以上の温度で SnCl_2 を直接合成するための条件を見出し、この合成法が現場における操業規模で行ない得ることを確めた。なお、 TiCl_4 から無水の TiCl_3 を製造する場合にも用いることができる。

NiCl_2 (無水物) の製造 (C.A. 18146c)

M. Nehme' 外1名: *Bull. soc. Chim. France* 2, 389~90 (1960)
CA 46, 4943h 参照

HCl 気流中で 12g の $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を 175° , 6時間, さらに 250° , 6時間, ついで 500° , 8時間加熱することにより, 最大 0.2% の H_2O を含む黄褐色の無水 NiCl_2 を得た。痕跡量の残留 HCl は CaO を加えたデシケーター中に貯えることにより除去することができる。

3 氟化塩素の物理化学的性質 (C.A. NO. 19 19055c)

Yu. D. Shishkov 外1名: *Uspekhi Khim.* 29, 760-73 (1960)
 ClF_3 の合成, 物理的, 化学的性質についての 1959 年の 93 文献を含む回顧。

ガラス状ハロゲン化物の構造

I. 液状弗化ベリリウム (C.A. NO.19 19072g)

J.D.Mackenzie: J.Chem.Phys. 32, 1150-2 (1960)

CA 53, 1881d.参照 700-950° でBeF₂の粘度と電導度を測定。比抵抗の大きいこと、粘性の大きいこと、これに対応する活性化エネルギーの大きいことによつて古典的な不規則鋼目構造を適用できることがわかる。液状BeF₂は液状GeO₂およびSiO₂に似ていて、高温になつても高重合している。m.p.より200°C上でも粘性流動に対する活性化エネルギーは昇華熱よりもまだ大である。ガラスを作りやすいのは液体が網目構造をしているからである。

溶融ハロゲン化水銀の構造 (C.A. NO.19 19103e)

James D.E.McIntyre 他1名: P B Rept. 140582, 28pp

液, 気, 固相におけるハロゲン他水銀の構造の文献をのべ, 液態について2つの模型を提案した。1は完全に自己分解してHgX⁺とHgX₃⁻に分離することに基くものである。2はHgX₂と云う分子から主に成立つているとするものである。電導度と粘度を両者のモデルでやつてみた。(HgBr₂を例として) 遊離して電導に働くイオンはこのmelt中で 2×10^{-2} %であることが判つた。*

溶融氷晶石の性質 (C.A. NO.19 19103g)

V.A.Pazukhin: Sbornik Nauch.Trudov Moskov.Inst.Tsvetnykh Metal.i Zolota 1958, NO.31, 91~106.

NaF+AlF₃ 融液の各種組成のものゝ構造と物理化学的性質を批判的に回顧した。氷晶石融液の動力学的モデルを提案。Referat.Zhur.,Khim.1959, Abstr. 41719より。文献20。

ハロゲン化金属の溶解熱

溶解のエントロピーと結晶構造の関係 (C.A. NO.19 19143a)

Madeleine Blanc.: Ann.phys. [13], 5, 615-53 (1960)

高温における氷点降下法を用いてアルカリハロゲン化物の溶解熱を測定し, 結果を説明した。イオン半径比 r^+/r^- とハロゲン化アルカリの溶解のエントロピーの間にある

関係のあることが判明した。 $r^+/r^- < 0.414$ ではイオン半径と共にエントロピーは増大する。 $r^+/r^- > 0.414$ ではエントロピーは一定である。この関係からLiClとLiBrはエントロピーの表示とRichardの法則に合致しないことが判明する。AgClとAgBrの溶解熱として小さい値が得られたがこれはこの2つの塩類の化合結合の性質と構造欠陥の存在によつて説明される。

塩化物—弗化物溶融塩浴 (C.A. NO.19 19234d)

Pechiney-Compagnie de produits Chimiques et électro-metallurgiques.; Ger. 1,044,420, Nov.20, 1958 (Cl 40c)
Brit. 813,457 (CA 53,15829f) を見よ。

フツ素化学の最近の進歩 (C.A. 20597)

H.J.Emele'us; Proc.Chem.Soc. 1960, 234-9
38の文献をあげた総説。

オスミウムの2種のフツ素化合物 (C.A. 20600)

G.B.Hargreaves 外1名; J.Chem.Soc. 1960, 2618-20
OsF₈を還元してOsF₅(青灰色結晶, 融点70°C)とOsF₄を得た。OsF₅の101.5~295.4°Kでの磁気モーメントを測定し, 両フツ化物の性質を調べた。

銀及びカリウムの塩化物, 臭化物の溶融混合物 (C.A. 23513)

Yues Doucet 外1名; Compt.rend. 250, 1444~6 (1960)
AgBr+KCl及びAgCl+KBr混合物での凝固点曲線は非常によく似ている。これは, KBrとAgCl又はKClとAgBrとの混晶と三重点が存在していることを示している。数種の組成での固相—液相の分配係数が与えられている。

共通イオンを含まない溶融塩混合物の当量電導度(C.A. 23513)

Yues Doucet 外1名; Compt.rend. 250, 73~5 (1960)
AgCl—KBr及びAgBr—KCl系について500~800°の温度で, 比電導度を測定した。それによつて当量電導度並びに, 部分モル電導度を計算した。0.5モル分率の所で,

両系の電導度等温線が交わることと、AgCl-KBr系を冷却するとAgBr が析出することによって、溶融塩が凝結晶構造をもっていることが判る。

塩化ランタン-塩化カルシウム-塩化ナトリウム系における可融性の研究 (C.A. 23687)

Z.N. Sheutsova 外2名; Trudy Moskov. Inst. Tonkoi Khim. Tekhnol. im. M.V. Lomonosova 1958 NO. 7, 117~22

LaCl₃-NaCl 及び LaCl₃-CaCl₂ 系についても研究した。これらの混合物における共晶点は次の様であった。LaCl₃ 22-NaCl 78mol% at 525°, LaCl₃ 28-CaCl₂ 72% at 630°。三元素LaCl₃-CaCl₂-NaCl において最低融点 は、LaCl₃ 13-CaCl₂ 35-NaCl 52%の混合物の共晶点に相当する点で460°であった。

カリウム、マグネシウム及びチタン塩化物の三元系

(C.A. 23689)

M.V. Kamenetskie 他2名; Izvest. Vysshikh Ucheb. Zavedenii, Tsvetnaya Met. 3, No. 1, 119-22 (1960)

この三元系の状態図を作る為に Ivanov (C.A. 48, 9171b) 及び Kamenetshii (CA. 52, 115461) による熱分析の結果を用いた。三元系の三角断面は 3KCl·TiCl₃-KCl·MgCl₂ 及び KCl·MgCl₂-TiCl₃ であり共に三元共晶系の特徴をもっている。安定な化合物 3KCl·TiCl₃ が生成することが確認された。この系の低融点をもつ化合物は次の二つの共晶点にある。即ち KCl 55.6, MgCl₂ 33.2, TiCl₃ 11.2% (380°) 及び KCl 45.2, MgCl₂ 47.4, TiCl₃ 7.4% (380°) である。

四元系 NaF-AlF₃-CaF₂-Al₂O₃ の液相線 (C.A. 23691)

Perry A. Foster; J. Am. Ceram. Soc. 43, 437~8 (1960)

NaF-AlF₃-CaF₂-Al₂O₃系で、次の二組の液相線を出している。即ち、温度-Al₂O₃ 含有量及び温度-3NaF/AlF₃ の比である。

8. 耐火物, 硝子, Slag

難融金属の二珪系化合物の製造 (C.A. 181451)

G.V.Samsonov 外2名; Zhur, Neorg. Khim. 4, 2759~65 (1959)

アルゴン気流中におけるSiと金属との直接反応により, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Ca, Mo, Wの二珪素化合物を得るための製造条件を調べた。最適反応温度と時間は次のとおりである。

TiSi₂: 1000°, 2時間, ZrSi₂: 1100°, 2, VSi₂: 1200°, 0.5, NbSi₂: 1000°, 0.5, TaSi₂: 1100°以下 1時間以内, CrSi₂: 1000°, 0.5, MoSi₂: 1000°, 0.5, WSi₂: 1100°, 0.5。

窒化アルミニウム焼結体 (C.A. 18306d)

Pechiney Compagnie de produits Chimiques et electro-metallurgiques; Ger. 1, 023, 717, Jan. 30, 1958

AlN粉末を黒鉛棒のまわりに張りつけ, これを2000~250°まで電氣的に加熱する。黒鉛の形状に応じて種々の製品が得られる。*

金属炭化物 (C.A. 18311i)

Hoyt H. Todd; U.S. 2, 886, 454, May 12, 1959.

耐火性炭化物を発熱反応によつて製造する。

Mo, W, VまたはCrの酸化物を黒鉛およびAlの粉末と混合し, りつぽ内で加熱する。SiO₂やCrO₃を加えることは良質スラグの生成に役立ち, 炭化物中に過剰のAlが含まれることを防ぐ。*

ガラスの電気伝導度におよぼすCaOの影響 (C.A. 18917h)

O.V.Mazurin 外2名; Soviet Phys. Solid State 1, 572~3 (1959)

数種のガラスの電気抵抗を組成の函数(CaOモル%)として測定した。ただしこの

場合 K_2O/NO_2O または K_2O/Li_2O は一定 (0.0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0) とした。
抵抗値の最大はいずれの場合にも, $K_2O/R_2O=0.5$ の点にあることが示された*。

CaO—Al₂O₃—SiO₂ スラッグの珪酸アルミニウムの 1600～ 2100°C の粘度と構造要素 (C.A. NO.19 19376h)

P.P.Kozakevitch, ; Rev.me't. 57, 149—60 (1960)

回転円筒粘度計で実験, 0～70% SiO₂, 0—100% Al₂O₃, および 0—60% CaO を含有する混合物の粘度を表示した。三成分系図は CaO/Al₂O₃ 比が1のところ
に粘度のピークがあることを示している。2100°では Al₂O₃ の粘度は 0.5ポアズ:
CaO を加えても余り変化しない。Al₂O₃—SiO₂ 混合物の粘度は SiO₂ 含有率と共に増大する。

平炉スラッグの酸化状態, 物理化学的研究 (C.A. NO.19 19375g)

G.Husson, 外2名: Centre document, Side'rurg., Circ.inform.
tech. 13, 1587—98 (1956)

平炉中の金属の酸素含有量の決定法が困難であるのに比して, スラッグ中の O 含有量決定法が比較的容易であるので, 2者間の関係およびスラッグと金属中の O 含有量を制御する因子の研究を行った。

鉄酸石灰スラッグの粘度と電気伝導度 (C.A. NO.19 19376a)

A.S.Smirnov, 外2名: Sbornik Nauch.Trudov.Moskov.Inst.
Tsvetnykh.Metal.i Zolota 1958, NO.31, 308—23

粘度計 (上部回転二重同心円筒型) により CaO—Fe₂O₃ 系合成スラッグの CaO が 16.5—30.9wt% の範囲, および SiO₂, NiO₂ を添加したものを 1200—1400°
で粘度測定した。CaO \geq 20% では添加物のない均一なスラッグでは η は温度に無関係で 0.1～0.2 ポアズである。16.5% CaO のスラッグでは温度を 1400°—1360°に低下させると, η は 1.4 から 1.9 ポアズとなる。これはこれらのスラッグ中には Fe—と O— を含有する FeO₂ より複雑な錯化合物が存在するためである。

SiO₂ 添加の影響は (5, 10, 15%) CaO によつて変る。16.5% CaO では, SiO₂ を添加すると, 始めは η が低下し, 急に上昇する。20—4% CaO, では SiO₂ 添加によ

B₂O₃-Li₂O-MO 系の組成-性質図 (C.A. 20449i)

L.Ya.Yazelev: Sbornik Nauch.Rabot.Nauch.-Issledovatel.
Inst.Stroimaterialon Belorus.S.S.R. 1957, NO.6, 227~
53.

表題のMO=BeO, MgO, CaO, ZnO, SrO, CdO, BaO, PbOである。そ
れらいろいろなガラスの溶融状態図と密度, 屈折率, 化学的安定性, 熱膨脹などが求め
られている。*

照射したサーメット核燃料の金属組織学的研究 (C.A. 20537)

A.E.Richt: U.S.At.Energy Comm.CF-58-8-35, 9pp (1958)

Cr-Al₂O₃ サーメット試料について試験した。2個の核燃料を加えない試料をLITR
中で10²⁰ nvt (熱中性子) まで照射し, 2個のUO₂-を加えた試料を1000°で2.53
× 10²⁰ nvt 照射した。燃料の入れてない試料は金属組織学的には変化を認めなかつ
たが, 燃料を入れた試料はいろいろの変化を認めた。

**1000°~1200°に於ける溶融 ZnS-Cu₂S及びZnS-FeSの
硫化亜鉛の蒸気圧 (C.A. 21908a)**

V.N.Nesterov, V.D.Ponomarev: Izvest.Akad.Nauk Kazakh.
S.S.R., Ser.Met., Obogashcheniya i Ogneuporov 1958,
NO.3, 33~44

各濃度に於けるZnSの蒸気圧P_{ZnS}を温度の函数として表はしている。ZnS-
Cu₂Sではlog P_{ZnS}は1/Tの函数として平行な直線で表はされ, ZnS-FeSで
は近似的に一直線になる。*

硫化物スラツグ系における electrocapillary 現象

(C.A. 54 22098f)

Yu.P.Nikitin: Trudy Ural.Politekh.Inst.im.S.M.Kirova.
1957 NO.67, 51-3

溶融硫化物とスラツグとの間の境界でポテンシャルが下がることは, そこに electro-
capillary 現象があることを示す。ふつうの毛細管電位計のかわりにx線写真によ

つて滴をみる方法が用いられた。硫化物—スラッグの境界のポテンシアルが測定され、硫化物滴の大きさもきめられた。測定されたすべてのポテンシアルで銅の硫化物とニッケルの硫化物は溶融シリケートとつながる所で負の電荷をもつ。

1300°まで用いられる照合電極 (C.A. 54 22102g)

M. Rey & G. Danner; *Silicates inds.* 25 19-22 (1960)

CA 49 12992e 参照

非常に再現性のある照合電極が推奨されている。それは $\text{Ag} | (\text{AgCl} + \text{KCl})$ 共晶又は $\text{Ag} | (\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Li}_2\text{SO}_4)$ 共晶の型である。硫酸塩型のもので 1300°まで、10時間の寿命で $\pm 100 \text{ mV}$ の再現性のあるものを著者はのべている。それは溶融塩中の分極曲線をしらべたり、イオンの活性度をしらべたりするのに用いられる。*

耐火物と鉛又は亜鉛を含む溶融塩との間の作用

(C.A. 54 22234f)

P. N. Babin; *Trudy Inst. Met. i Obogashcheniya, Akad. Nauk Kazakh. S. S. R.* 2 103-12 (1960)

PbO又はZnOをMgO, Al_2O_3 , SiO_2 , Cr_2O_3 とともに焙焼する際の蒸発速度をしらべた。PbOとZnOはMgOと混合したときは Al_2O_3 や Cr_2O_3 と混合したときよりも1000~1300°Cでよりたやすく蒸発した。これはPbO—MgO系、ZnO—MgO系には化合物がないことを示している。塩基性耐火物に対するFeS, ZnS, PbS, ZnO, PbO, Cu_2O の影響もしらべられたが、あまり外的な変化はみられなかった。たゞある溶融物は耐火物の奥深く入りこんでいるのがみられた。*

高温スラッグの電気抵抗の測定 (C.A. 22235c)

K. A. Lyutikov, V. M. Pustyl'nikov; *Vestnik Akad. Nauk Kazakh. S. S. R.* 16, NO. 5 70 (1960)

1600°C以上の溶融スラッグの電気抵抗を正確に測定しうる装置の測定機器の回路図と測定装置の構造が述べられてある。Mo—電極を用い、交換可能な石英のカバーでシールドしたW—Moの熱電対が主な要素である。サーモカプルに接いだ導線は磁性の絶縁管を通っている。このものの全部がマグネサイトでつまれている。

マツトとスラグ間の金属の分布について (C.A. 22235d)

A.V.Vanyukov, Z.K.Odinets.: Izvest.Vyssshikh Ucheb. Zavedenií, Tsvetnaya Met. 1, 73 (60)

平衡時のマツトとスラグに存在するCu, Ni, Co の成分分布を再検討され, 放射性同位元素 ^{198}Au を用いた実験方法ではスラグ中にある金属の影響はマツトの泡で除去できる。Coは $[\text{Co}] + (\text{Fe}^{++}) \rightleftharpoons [\text{Fe}] \pm (\text{Co}^{++})$ の反応による質量作用の法則を用いてその分布を求め, Cuは硫化物の溶解度より決めるが, スラグ中の酸素によつて変る。酸素濃度が大きいと溶解度が増し, O-濃度が小さいとCuはスラグ中のマツトに入る。スラグ中のNiは主にマツトに入るために濃度が減る。できるだけCu, Ni, Coのlossを減ずるにはO-濃度を小さくすべきである。

平炉溶解法における溶融スラグの伝導度の変化について

(C.A. 22235g)

A.I.Dyakov: Sbornik 469-78 (1957)

2本のFe製電極を溶融スラグ中に漬けて, 電極の表面に固まつたスラグの皮の伝導度を測定する。190及び380 t容量の塩基性平炉中で4つのmeltについて伝導度測定実験を行う。スラグ及び金属の試料は溶融工程のいろんな段階でとり, その結果スラグの伝導度は $0.53 \sim 12.4 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ で, CaO/SiO_2 及び $[\text{CaO}+\text{FeO}]/\text{SiO}_2$ の比でいろいろ変る。この比が大きくなるほどスラグの伝導度は大きくなった。

溶融スラグの表面張力 (C.A. 22235i)

A.V.Vanyukov and N.I.Utkin: Obshchestvo Tsvetnoy Met. NO.26, 41 (1957)

気泡内の最大圧力測定法によつて(1) $\text{FeO}-\text{SiO}_2-\text{CaO}$ ($1200 \sim 1400^\circ\text{C}$)
(2) $\text{SiO}_2, \text{FeO}, \text{CaO}, \text{MgO}, \text{Al}_2\text{O}_3$ (9.5%) (1350°C) の2種のスラグについて, その表面張力(σ)とこれら成分の含有量との関係について研究した。例えば(1)で FeO/CaO 一定で SiO_2 が増加 (27~58%) すると σ は $460 \sim 380 \text{ ergs/cm}$ に減少し, FeO/CaO が $0.5 \sim 3.2$ に増し, SiO_2 を一定にすると σ は $460 \sim 410$ (SiO_2 33%), $400 \sim 385$ (SiO_2 58%) ergs/cm に減ずる。又スラグの $d\sigma/dt$ は SiO_2 の濃度にかゝらず+の符号をとつた。

**Fe-Cr-塩基性スラグの液相内でのクロム酸化物の構造と
平衡成分分布 (C.A. 22236c)**

A.I. Pastukhov: Inst. im. S.M. Kirova, NO. 75, 82 (1959)

塩基性スラグ中にCrを含んだ物質が存在すると電気伝導度が増したり粘性が増したりするが、これはCr含有物質(Cr₂O₃)が $2\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_{\text{lig}} = \text{Cr}_2\text{O}_4^{--} + 2\text{Cr}^{++} + \text{Fe}^{++} + 2\text{O}^{--}$ 反応によつて分解するためである。この仮定から理想イオン溶液理論より $K_{\text{Cr}^{++}}^{1600}$, $K_{\text{Cr}_2\text{O}_4^{--}}^{1600}$, $\gamma_{\text{Cr}} = f(t)$, 平衡恒数と温度との関係などを求め, metalとスラグ中のCrの分布状態並び, 成分に及ぼす影響を調べ, 溶鋼中のAl, Si, Mn, Cの酸化剤として使用できる事を示している。

**Co含有鉱石の溶解中におけるマツトとスラグ間の金属
硫化反応について (C.A. 22238a)**

D.L. Lisovskii: Izvest. Vysshikh Ucheb. Zavedenii, Tsvetnaya Met. 3, 64 (1960)

$\text{FeO} + \text{CaS} \rightleftharpoons \text{FeS} + \text{CaO}$; $\text{CoO} + \text{FeS} \rightleftharpoons \text{CoS} + \text{FeO}$ 反応およびスラグとSを含んだ液相内での酸化物含有量によるこの反応の依存性について調べた。試料は1350°C N₂中アランダムルツボ中で溶解した。Caを含んだ溶液中ではスラグおよびマツトの両方にCaSを含んでいた。CaS量はスラグ中のCaOがまし, FeOが減るにつれて増加した。Co量を増加させるためにはより還元性条件で溶解せねばならない。この時Coはよりマツト中に入り, Caがスラグ中に入る。

ガラス中での焼結 (C.A. 22244d)

D. Yarnton, M. Argyle: Metallurgia 61, 239 (1960)

ガラスをルツボ中で粘着状態にまで溶解し, その溶液の表面に予備熱処理をされていないコンパクトを置いて, コンパクトの重量でその溶液内に沈ませる。焼結后, 空冷してガラスを破壊してコンパクトを取り出し焼結工程が終る。焼結された試料はその気孔内にガラスが入り, 外皮の硬化した合金ができる。この表面相はH₂Oに対して耐蝕性がよく, 浸漬中にcompact表面の酸化物も除去され, ガラス-金属のすぐれた結合性を示し, 熱間加工もできた。

合成スラグによる合金鋼の精錬について (C.A. 22270i)

S.G.Voinov, A.N.Korneenkov, A.K.Petrov, Ya.M.Bokshitskii, A.I.Markelov, A.G.Shalimov, L.F.Kosoi, O.M.Chekhomov, and G.A.Khasin: *Stal'* 20, 611 (1960)

Slag 成分としてCaO 53.3, Al₂O₃ 44.4, SiO₂ 1.42, MgO 1.22, FeO 0.18% を含んだ金属を5~6^W。含有した柄杓でボールベアリング鋼を処理し, ステンレス・スチールをCaO 53.6, Al₂O₃ 43.8, SiO₂ 1.31, MgO 1.22, FeO 0.18% 成分のSlag で処理する事によつて非金属物と可視構造を改良し, 炉時間を15%短縮できた。

フェロチタン製造に生じた鉍滓の塩化について (C.A. 23216i)

Z.Kozielska, Z.Orman: *Hutniczych* 12, 85 (1960)

イルメナイト鉍からFe-Tiの製造時に生ずるスラグ或いは濃縮されたスラグを塩化物にしてTiCl₄を抽出する研究をなされた。Slag 中にはTiO₂, Al₂O₃, CaO, FeO, SiO₂, MgO が含有している。塩化工程に及ぼす温度, 時間およびC-量の影響を調べた。最適条件は600°Cで, 化学量論的にCを100%過剰に添加する事で塩化反応時間を3.5 hrs にすれば80~90%の塩化に成功した。

MgF₂, CaF₂ が存在する溶融クリロライト-アルミナの物理化学的性質 (C.A. 23220c)

O.K.Sokolov, A.I.Belyaev: *Izvest.Vyssshikh Ucheb. Zavedeniĭ, Tsvetnaya Met.* 3, 108 (1960)

溶融nNaF:AlF₃-CaF₂-MgF₂の成分CaF₂, MgF₂が15%まで溶けていると結晶化温度を低下する。又nNaF, AlF₃+5%Al₂O₃にCaF₂, MgF₂が入っても同じようにその温度が低下する。しかし, 電気伝導度はCaF₂或いはMgF₂の添加量が多くなるほど低下する。CaF₂, MgF₂の添加量と凝固温度および電気伝導度との関係を調べた。

溶融スラッグよりコバルトの抽出 (C.A. 24015)

G.A.Teterin 外1名: *Izvest.Vyssshikh Ucheb. Zavedeniĭ,*

Tsuetnaya Met. 3, NO.2, 65~8 (1960)

Ni 製錬において、回収されるスラッグと廃棄されるスラッグは、夫々Ni 0.93, 0.14 : Co 0.42, 0.02 : Fe 17.74, 9.7 : S 1.2, 0.36 : SiO₂ 24.7, 42.7 : CaO 16.7, 14.3 : Al₂O₃ 6.4, 11.6 : HgO 7.8, 8.7% を含んでいる。炉雰囲気還元性の場合にはCoの収率が著しく上昇する。回収したスラッグを酸化性雰囲気中で電解した場合、Coの収率は、2.0~3.0%であり、還元性雰囲気では7~10%であった。*

耐火物材料のスラッグに対する安定度を決定するための改良ルツボ法 (C.A. 24224)

Andrzej Czajka: Prace Inst

ルツボ法 (PN/H-04182) を修正して、更に正確にした。耐火性ペーストを型に入れ成形し、1500°で焼成した。酸性キュボラ・スラッグ (10g) をルツボに入れ、1600°で1時間加熱し、冷却後、角度120°毎に3回からx-線写真をとる。スラッグが全く吸収されていなければ2時間、4時間と、順次加熱時間を長くする。2種の酸性ペースト、3種のシャモットペーストをAl₂O₃ を42.3, 39.3及び30.9%含むキュボラ・スラッグについて試験した。

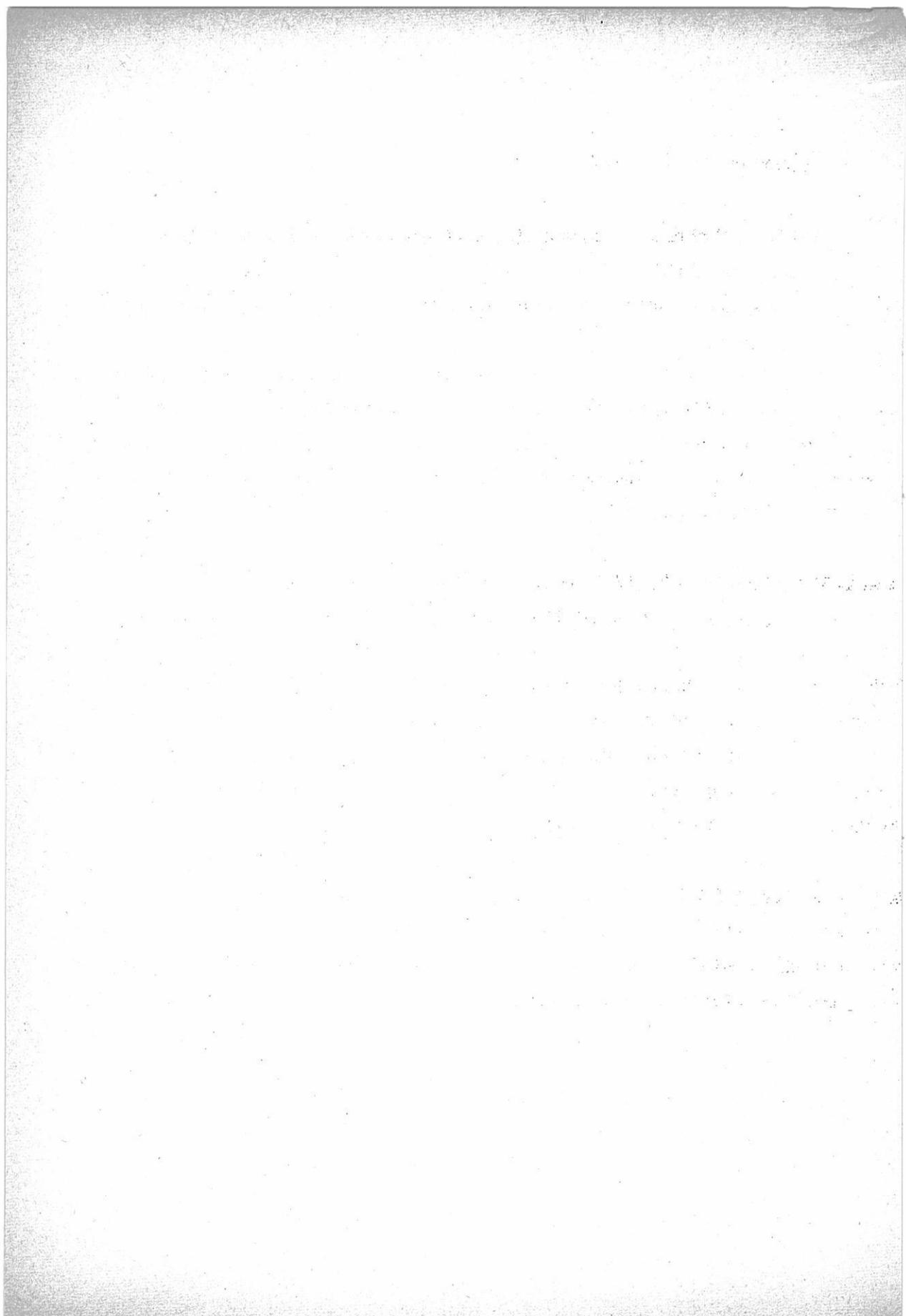
金属精錬におけるスラッグの構造と特性

II. CaO-FeO-SiO₂系とFeO-CaO-Al₂O₃-SiO₂系の粘度測定 (C.A. 24224)

Paul Röntgen 外2名: Z. Erzbergbau u. Metallhüttenw. 13, 363~73 (1960)

CaO-FeO-SiO₂系の低融範囲について、粘性を測定した結果、CaO/FeOの比の値には無関係にSiO₂含有量が増すと、粘度が高くなる。SiO₂が45%以上になるとこの増加は著しくなる。流動性を増すには、FeOが最も効果的である。

FeO-SiO₂-アノルサイト、FeO-CaO-SiO₂-アノルサイト及びFeO-CaO-SiO₂-ゲーレンナイト系についての粘性測定の結果、粘性と融点は、SiO₂含有量は、FeO/SiO₂比によつて、著しく影響される。*



關係外國雜誌目次

J. Electrochem. Vol. 108. No. 4, 5, 6, 7	583
Z. Elektrochemie. Band. 65. Nr. 1, 2	588
Z. Metallkunde. Band. 52. Nr. 2, 3, 4	591

リチウム化合物と金属

リチウム金属・リチウムハイドライド
炭酸リチウム・水酸化リチウム
弗化リチウム・塩化リチウム
臭化リチウム

H

³Li

⁵B

LITHIUM

SALTS & METALS

¹⁹K

²⁹Cu

Ti

³²Ge

³⁰Y

⁴⁹In

⁵⁶Ba

⁸⁰Hg



株式会社

本 荘 亜 鉛 工 業 所

本社 大阪市福島区大開田町1の71 電話 大阪 (46) 3551~5

CONTENTS

EDITORIAL

Publications of The ECS 820

TECHNICAL PAPERS

Investigation of the Electrochemical Characteristics of
Organic Compounds, VII. Organic Positive Iodine
and Aliphatic Azo Compounds. R. Glicksman and
C. K. Morehouse 303

Oxidation Studies on Ni-Al Alloys K. Fueki and T. Ishibashi
H. Ishibashi 306

Oxidation and Equilibrium in Nonstoichiometric Zirconium
Zirconium Dioxide Power. S. Aronson 312

The Permeability of Aluminum to Hydrogen. C. N.
Cochran 317

Oxidation of High-Purity Aluminum and 5052 Aluminum-
Magnesium Alloy at Elevated Temperatures. C. N.
Cochran and W. C. Sleppy 322

Critical pH and Critical Current Density for Passivity
in Metals. H. H. Uhlig 327

Electrochemical Measurements of Corrosion Rates on
Zirconium and Zircaloy-2 at Elevated Temperatures.
A. L. Bacarella 331

Anodic Polarization Behavior of Iron-Nickel Alloys in
Sulfuric Acid Solutions. G. Economy, R. Speiser,
F. H. Beck, and M. G. Fontana 337

An Investigation of Columbium as an Electrolytic
Capacitor Metal. A. Shtasel and H. T. Knight.. 343

Dielectric Characteristics of Tantalum Anodic Films as
Related to Film Structure. D. Mohler and G.
Hirst 347

Mechanism of Electrodeposition of Cobalt from Liquid Ammonia Solutions of Spin-Paired Cobalt (III) Complexes; Evidence for a Trans Effect in Octahedral Complexes. G. W. Watt and J. W. Vaughn	351
Preparation and Properties of Grown P-N Junctions of InSb. H. C. Gorton, A. R. Zaccaroli, F. J. Reid, and C. S. Peet	354
Preparation of High-Purity Indium Arsenide. D. Effer	357
Use of Hall Measurements in Evaluating Polycrystalline Silicon. P. J. Olshefski, D. J. Shombert, and I. R. Weingarten	362
Chemical Etching of Silicon, III. A Temperature Study in the Acid System. B. Schwartz and H. Robbins	365
Rotating Cathode for the Reduction of Nitrobenzene to Hydrazobenzene. K. S. Udupa, G. S. Subramanian, and H. V. K. Udupa	373
Adsorption of Hydrogen and Oxygen on Electrode Surfaces. R. F. Amlie, J. B. Ockerman, and P. Ruetschi	377
Kinetics of Hydrogen Evolution at Zero Hydrogen Partial Pressure. S. Schuldiner	384
Effect of the Helmholtz-Gouy Double Layer on The A-C Impedance of the Copper/Copper Oxide Electrode in Aqueous Solution. G. R. Hoey	387
TECHNICAL NOTE		
The Mechanism of Electrolytic Deposition of Titanium from Fused-Salt Media. W. E. Reid, Jr.	393
CURRENT AFFAIRS		...86C-96C

CONTENTS

EDITORIAL

- What Are We Teaching Our Students? 980

TECHNICAL PAPERS

- The Silver-Silver Oxide Electrode, I. Anodic Oxidation in Alkaline Solution. C. P. Wales 395

- Some Important Factors That Influence the Composition of the Positive Plate Material in the Lead-Acid Battery. V. H. Dodson 401

- The Composition and Performance of Positive Plate Material in the Lead-Acid Battery. V. H. Dodson 406

- Inhibition by Ferric Sulfate of the Dissolution of Iron and Stainless Steel. A. C. Makrides 412

- The Isolation of Surface Films from Copper. A. F. Beck and M. J. Pryor 417

- The Relative Stabilities of Oxidation States of Transitional Metals. G. W. Watt 423

- Optical Properties of Anodic Oxide Films on Tantalum, Niobium, and Tantalum + Niobium Alloys, and the Optical Constants of Tantalum. L. Masing, J. E. Orme, and L. Young 428

- The Volatilization of Chromium Oxide. D. Caplan and M. Cohen 438

- Electrolytic Etching of Dense Tantalum. A. L. Jenny and R. A. Ruscetta 442

- The Equivalent Series Resistance of Anodically Formed Oxide Films on Aluminum. W. J. Bernard 446

- On the Mechanism of Cathodic Crystal Growth Processes. B. C. Banerjee and P. L. Walker, Jr. 449

Transparent Luminescent Films by Solution Spraying. R. D. Kirk and J. H. Schulman 455
Distribution Coefficient of Antimony in Silicon from Solvent Evaporation Experiments. F. A. Trumbore, P. E. Freeland, and R. A. Logan 458
Mass and Heat Transfer during the Chemical Vapor Deposition of Metals. J. H. Oxley and J. M. Blocher, Jr. 460
Vanadium by Metallic Reduction of Vanadium Trichloride. F. E. Block and M. J. Ferrante 464
Overpotential on Tellurium Cathodes in NaOH Solutions. S. A. Awad 468
The Kinetics of Absorption and Evolution of Hydrogen by Palladium and Palladium/Platinum Electrodes. T. B. Flanagan and F. A. Lewis 473
TECHNICAL NOTES	
Photoluminescent Effects in Contact Electroluminescence. B. Morosion and F. A. Haak 477
A Diffusion Mask for Germanium. E. L. Jordan 478
BRIEF COMMUNICATION	
An Ultrasturcture Study of the Corrosion of Aluminum in the Presence of Mercury. A. N. J. Heyn 482
CURRENT AFFAIRS 101C-110C

J. Electrochem Soc., Vol. 108. No. 6 (1961)

CONTENTS

EDITORIAL

The Role of The Electrochemical Society. H. B. Linford 112C

TECHNICAL PAPERS

Experiments on the Discharge Mechanism of the Manganese Dioxide Electrode. W. C. Vosburgh and P.-S. Lou ...	485
High-Temperature Oxidation of Fe-Cr Base Alloys with Particular Reference to Fe-Cr-Y Alloys. E. J. Felten...	490
Kinetics of the Oxidation of Platinum. G. C. Fryburg and H. M. Petrus	496
The Oxide Films Formed on Copper Single Crystal Surfaces in Water, II. Rate of Growth at Room Temperature. J. Kruger	503
Use of Polarization Methods in the Determination of the Rate of Corrosion of Aluminum Alloys in Anaerobic Media. S. Evans and E. L. Koehler	509
Anodic Polarization and Passivity of Ni and Ni-Cu Alloys in Sulfuric Acid. J. Osterwald and H. H. Uhlig.....	515
The Conductivity of Undehydrated Insulating Liquids. R. Guizonnier	519
The Effects of Hydrostatic Pressure, Temperature, and Voltage Duration on the Electric Strengths of Hydrocarbon Liquids. K. C. Kao and J. B. Higham	522
The Wien Effect and Ionic Association. A. Patterson, Jr. and H. Freitag	529
ZnS:Cu, Si Phosphors. A. Wachtel	534
Activation by Anions in the Oxy-Acid Phosphors. Y. Kotera, M. Yonemura, and T. Sekine	540
A Comparative Study of Infrared Luminescence and Some Other Optical and Electrical Properties of ZnS: Cu Single Crystals. I. Broser and H.-J. Schuiz	545
Vapor Phase Preparation of Gallium Phosphide Crystals. M. Gershenzon and R. M. Mikulyak	548

Gaseous Diffusion of Arsenic and Phosphorus into Germanium. K. Lehovc and C. Pihl	552
Saturation Currents at n-Type Silicon and Germanium Electrodes in Chemical Etching Solutions. D. R. Turner	561
Growth Steps on Germanium Dendrites. G. R. Booker	564
High-Temperature Phase Studies in the Tantalum-Boron System between Ta and TaB. J. M. Leitnaker, M. G. Bowman, and P. W. Gilles	568
Polarography of Bismuth in Molten Bismuth (III) Chloride. L. E. Topol and R. A. Osteryoung	573
Continuous Electrochromatography on Ion-Exchange Membranes. S. R. Caplan	577
TECHNICAL NOTE		
A Modified RF Coil to Facilitate Floating Zone Techniques. S. J. Silverman	585
BRIEF COMMUNICATION		
Photosensitive Etching of Silicon. J. H. Braun	588
FEATURE		
Bibliography on Electroluminescence and Related Topics, Part II. H. F. Ivey	590
DISCUSSION SECTION	600-613
CURRENT AFFAIRS	115C-124C

Z. ELECTROCHEM. Band 65, Nr. 1 1961

Inhalt der Nummer 1

Paul Günther. Von Kl. Schäfer	1
-------------------------------	-------	---

Die Normalschwingungen und Molwärm ^{en} von Cyclobutan und Cyclobutanon. Von Kl. Schäfer, E. Monter und E. Wolff-Mitscherlich	2
Annäherungsabstände von Ionen in wässriger Lösung aus der Linienbreite der magnetischen Kernresonanz. Von H. G. Hertz	20
Austauschgeschwindigkeiten brom- und jodhaltiger Ionen in wässriger Lösung aus der Linienbreite der magnetischen Kernresonanz. Von H. G. Hertz	36
Zur spektralen Empfindlichkeit photographischer Schichten. II. Von J. Eggert und H. Pestalozzi	550
Polarisation der Elektronenbanden von Aromaten. 3. Mit- teilung: Chinolin, Isochinolin, Indol. Von H. Zimmer- mann und N. Joop	61
Polarisation der Elektronenbanden von Aromaten. 4. Mit- teilung: Phenanthren, Chrysen, Tetraphen. Von H. Zimmermann und N. Joop	66
Ein isothermes Wärmestromungskalorimeter für höhere Temperaturen. Von F. E. Wittig und W. Schilling....		70
Zur Bestimmung der Oxydationsgeschwindigkeit an dünnen Metallaufdampfschichten. Von K. H. Brauer	80
Elektrolytische Leitfähigkeit von LiCl, MgBr ₂ und ZnCl ₂ in Wasser-Tetrahydrofuran-Mischungen und in reinem Tetrahydrofuran. Von W. Strohmeier, A. Mahgoub und F. Gernert	85
Zur Wirkung von Alkali-Promotoren auf Eisenkatalysatoren. III. Mitteilung: Über den Einfluss der Vorerhitzung- stemperatur und von Promotorzusätzen auf die Porenstruktur gefällter Eisen (III)-oxyde. Von H. Kölbel und E. Schöttle	91
Zur Frage des überstöchiometrischen Sauerstoffs im Nickeloxyd. Teil I: Experimentelle Ergebnisse. Von H. Gossel	98

Buchbesprechungen	102
Nachrichtenteil	104

Z. ELECTROCHEM. Band 65, Nr. 2 1961

Inhalt der Nummer 2

Wilhelm Klemm. Von J. Goubeau	105
60. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für physikalische Chemie e.V.: Vorläufiges Programm		107
Die Schwingungsspektren des Harnstoff-Moleküls, des Harnstoff-Kristalls und des Wirtsgitters der Harn- stoff-Einschlussverbindungen. Von W. Kutzelnigg und R. Mecke	109
Über bi- und polycyclische Azulene. XLIV. Mitteilung: Der Einfluss von Substituenten II. Art auf das sichtbare Absorptionsspektrum der Azulene. Von M. Scholz und W. Treibs	120
Polarisation der Elektronenbanden von Aromaten. 5. Mit- teilung: Benzol, Coronen, Triphenylen, Pyren, Porylen. Von H. Zimmermann und N. Joop	138
Die Bedeutung isosbestischer Punkte für die spektral- photometrische Untersuchung chemischer Reaktionen. Von O. Kling und H. L. Schlafer	142
Schwingungsspektrum und Struktur des Ions $(Mo(CN)_8)^{4-}$. Von H. Stammreich und O. Sala	149
Röntgenstrukturuntersuchung von 2,5-Di-(-jodbenzal-)- cyclopentanon. Von D. Mootz und K. Plieth	151
Periodische Elektrodenprozesse und ihre Beschreibung durch ein mathematisches Modell. Von U. F. Franck und R. FitzHugh	156
Über eine neue elektrochemische D/H-Trennsäule. Von A. Winsel	168

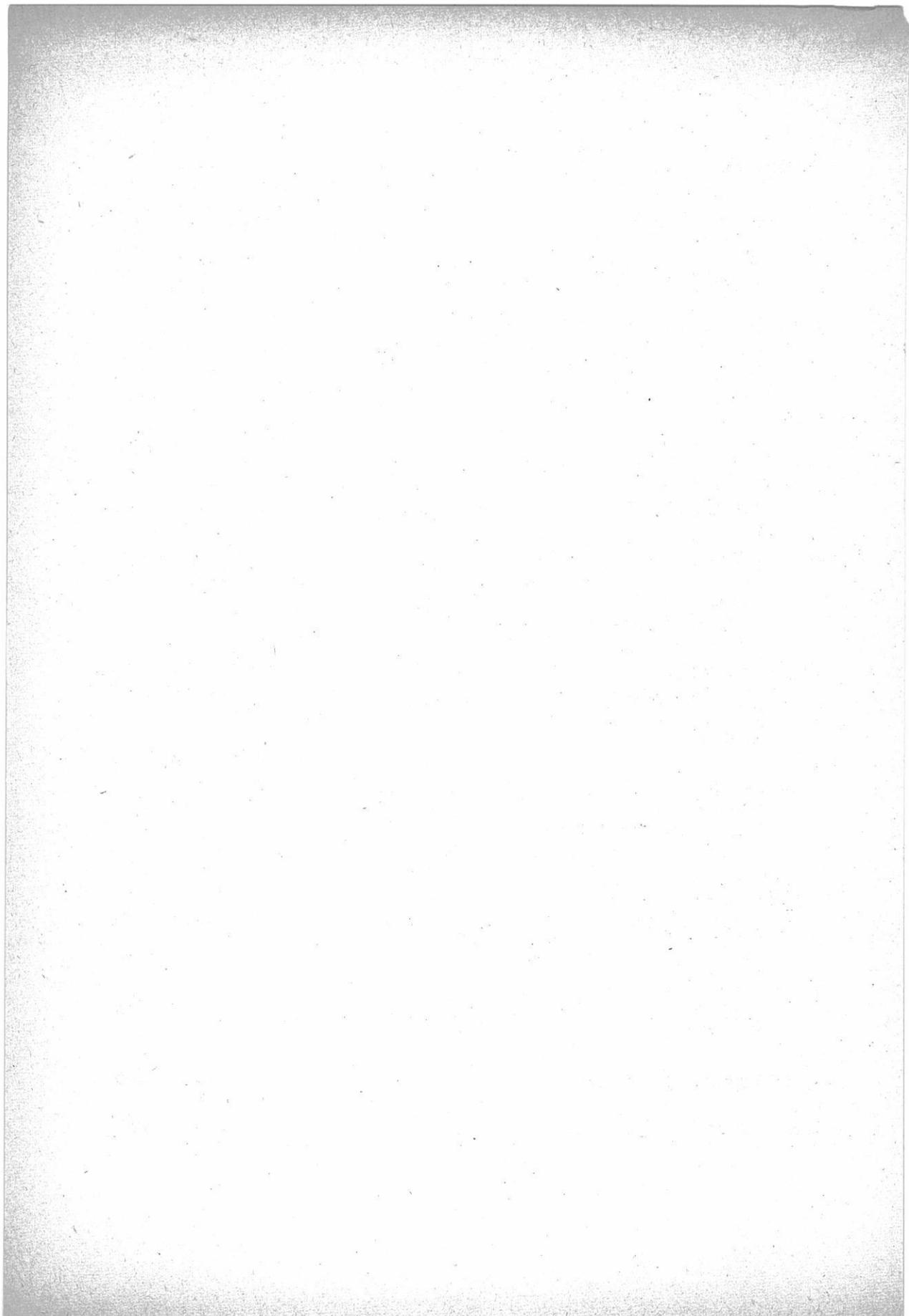
Evaluation de l'influence de la double-couche electro- chimique sur la cinetique des processus d'electrode precedes par une reaction chimique. Von H. Hurwitz	178
Die Erzeugung von Membranpotentialen mit Hilfe schwerloslicher Salze. Von L. Grahm und C. H. Hertz 185
Zur Frage der Existenz einwertigen Berylliums als Zwischenprodukt der anodischen Auflösung von Beryllium in Halogenidlösungen. Von K. E. Heusler	192
Vorlesungsversuch zur Demonstration eines Carnotprozesses. Von E. Lange und H. G. Weidinger 197
Buchbesprechungen 198
Nachrichtenteil 203

Z. Metallkunde

Feb. 1961 Heft 2

INHALT

Bemerkungen über einige plastizitätstheoretische Grundlagen des Bandwalzens und eine vereinfachte Berechnung der Fliessscheidenlage Von Alex Troost in Aachen und Karlheinz Helling in Köln. 95
Der Einfluss der Probengröße auf die Aushärtungskinetik einer Aluminium Legierung mit 3,5 Gew. -% Cu. Von Herbert Richter und Peter Wincierz in Clausthal. 101



特 別 講 演

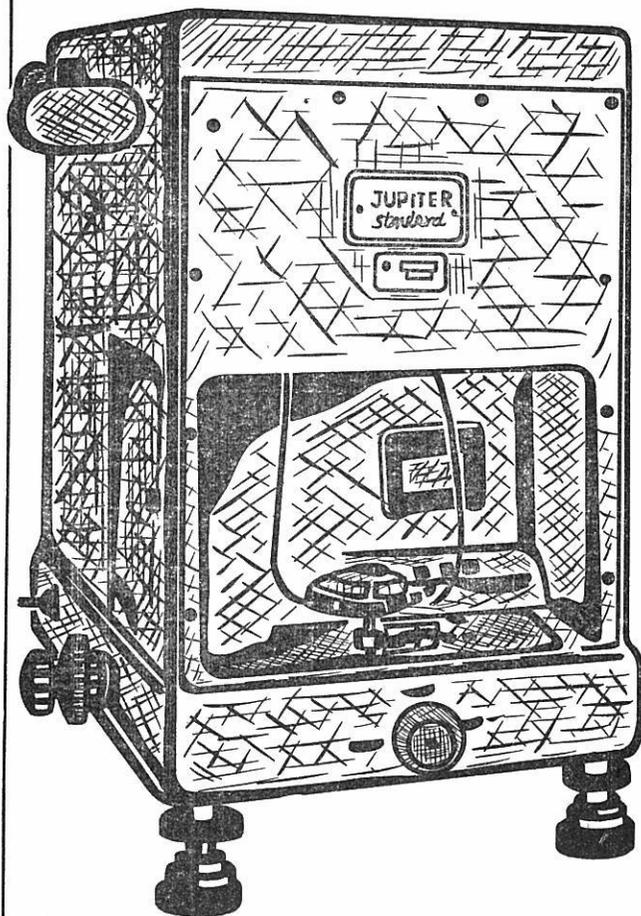
- 別子銅山発展の経緯 住友金属鉱山KK・百田諒吉 599

研 究 報 告

- ガラスタンク窯内の熔融ガラスの攪拌混合について
京大工・功刀雅長 617
岡山大工・高橋克明
- ライム系被覆アーク溶接棒の被覆剤における合金成分の収率について
富士鋼業KK・宮尾信昭 630
吉田才治郎
- シルコン耐火物について（第2報）2～3の耐食性試験結果
京工織大・上井 勲 640
- CdCl_2 -Cd 溶液の酸化還元電位の測定 東大工・久松敬弘 647
岡田雅年
- イオン交換樹脂による希土類元素の分離精製（第2報）Ndの分離精製
阪大工・石野俊夫 659
塩川二郎
- イオン交換樹脂による希土類元素の分離精製（第3報）Prの分離精製
阪大工・石野俊夫 664
塩川二郎

既に数百台の納入実績をもつ

直示天秤ジュピター



等ひ型・不等ひ型

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

— 其他営業品目 —

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

株式
会社

長計量器製作所

京都市上京区西洞院通上長者町下ル

電話 (44) 4 4 6 3 (45) 4 4 0 1

特 別 講 演

別子銅山発展の経緯

住友金属鉱山株式会社取締役 百田 諒吉

はじめ

別子銅山は元祿3年(1690)阿波の人、切上り長兵衛によつて発見され、爾來住友家により270年の長期に亘り連続として稼行され今日に及んでいる。

海拔1,300mの銅山峰に端を発し、現在海面下420mに達し、その産銅量67万噸に及ぶ世界屈指の銅山で埋蔵量1200万噸、近代設備と技術の改善合理化に努め出鉱量並びに産銅量ともに現在国内第1位を占めている。

開坑以來幾多の苦難に遭遇したが先人の努力により今日新居浜が工場地帯として躍進を続けているのも別子銅山の発展につれて近代分化発展した化学工業、機械工業、発電事業等の関連産業の発達によるものである。

I 採 鉱

元祿4年(1691年)10月12日、別子銅山峰で採掘を開始して以來今日迄の出鉱量は2000万噸(品位Cu 3,35%)に達し、現在本山、余慶、篠津の三鉱床を主に稼行している。

地質は三波川系で母岩は結晶片岩中にある含銅硫化鉄鉱で、その鉱床は謂ゆる層状鉱床であり走向傾斜共に母岩に一致し、その上盤及び下盤に塊状含銅硫化鉄鉱が各一枚の板の形で鉱床全部に亘つて存在する謂ゆる別子型鉱床の型体を成している、鉱床の型体は、地表部(海拔+1,300m)においては、走向N60°W その延長1,700m、傾斜は上部では45°Nとなつ中部から下部に下降するに従つて急傾斜(60~75°N)を示し、比較的に整然とした板状の鉱床を成している。(第1図参照)

下部における温度は地熱に影響され約35°Cで、このため冷却装置を設け温度を28°C迄に下げているが更に将来下部開発計画に基いて通気の流通をよくし温度並びに湿度の上昇を防ぐと共に運搬の合理化を計るため、新に端出場坑口より大斜坑を開鑿中である。

A. 開坑当時の状況

1. 産銅量

元祿4年(1691)	195 t (但し80日間)
5年	350 t
8年	650 t
9年	1,070 t
10年	1,350 t
11年	1,530 t
12年(1699)	1,540 t

2. 徳川時代における銅の輸出状況

慶長6年(1601年)~安政4年(1857年)間の総輸出量は325,000 tに達し年間平均1,260 tの輸出を鎖国令下において行い、本邦貿易品中の筆頭に位いしていた。しかも貞享2年(1531)の如きは本邦産銅総額5,460 tに対し僅か一割余が国内で消費されたのみで残りは悉く輸出された。従つて日本が世界第1の産銅国と目されたのがこの時代であつて当時別子銅山の年産額は実に1,500 tに達していた。

3. 従業者数

昭和6年(1769年)の作業人員は下記の通りである(○印は坑内夫)

掘子	491	炭焼手子	418
ズリ負	129	鍛冶炭焼	30
持	90	立川中持	360
水引	455	炭中持	250
鍛冶	13	木挽板柱仕成	110
吹大工	45	商人薪伐	80
吹子	185	日雇	80
碎女	432	山師家内	115
薪伐	503		
炭焼	274	計	4,060人

馬 66頭

これ等作業員の1ヶ年飯米は約13,000石

開坑以来明治初頭にも依然として機械力による作業は行われず、明治3年火薬が輸入されるに及んで採掘法は進歩したが他は人力による作業が続いた訳である。

B. 現在の操業状況の大要

1. 出鉱量 5

上部	500 t/日	下部	900 t/日
中部	500 "	計	2,200 " (品位Cu 1.10%)
箆津	300 "	支山	1,600 t/月

月間出鉱量は約 57,000 t

2. 主な通洞

第3通洞(東平坑) 2,100 m

第4通洞(端出場) 4,600 m+探鉱通洞(箆津)

6,000 m=10,600 m

3. 主な堅坑及び斜坑

上部堅坑 350 m 下部三号斜坑 490 m

大堅坑 600 m 先進斜坑 360 m

東堅坑 600 m 箆津第二斜坑 720 m

新堅坑 570 m 箆津探通斜坑 180 m

尚現在使用坑道の総延長は80Km である。

4. 将来

現在確認している鉱量は800万tであり下部26L~32L坑道において300万t(品位1.1%)の埋蔵を推定し開発中である。また別子の東南約10Kmに当社の佐々連鉱山があり、推定鉱量300万t(品位Cu 1.5%, 出鉱量800t/日, 産銅量300t/月)でこの別子~佐々連両鉱区間を目下ボーリングによつて探鉱中であるが将来は坑道によつて佐々連と手を結ぶことになると思われる。尚探鉱の変遷図は第2図の通りである。

I 選鉱

明治37年東平に手選場を建設したが従来の碎女(カナメ)による原始的な方法を大中に改良することは出来なかつた。大正5年MS式(英国製)浮選機を主とした中間浮選試験場を設置する一方、比重選鉱法を採用して大正9年東平に粉鉱選鉱場を新設したのであ

るが他部門の近代化に比し著しく選鉱部門の進歩が遅れた理由としては鉱床が大きく素石の混入が少ないのと品位が高く鉱量が多い恵まれた銅山であつたため貧鉱処理の必要がなかつた点にあつた。

しかしながら逐年坑道が深部に伸長するに従い、貧鉱の増加を来し、更に製錬の処理能力の増大に伴い高品位鉱のみに依存出来なくなつた。加えて化学工業の伸長による硫化鉱の需要と相俟つて、ここに当所選鉱設備の更新は必然的に行われた。更に大正13年粒鉱選鉱場の増設を行うに至つて比重選鉱法は完備した。

この間大正14年予ねて建設中の星越選鉱場が竣工し相次いで昭和2年には端出場手選場が完成するに及んで東平手選場にあつた前記比重選鉱設備は星越へ手選設備は端出場へと逐次移設し、昭和5年には東平手選場を廃止した。(浮選処理量900t/日)

星越選鉱場の操業は当初MS式浮選機を設備して貧鉱(品位Cu 1.8%)を処理し、比重、浮選の両法を併用したが昭和6年浮選の能率向上のためMS式を廃し、SW式に改め次いで端出場における製錬上鉱の手選を止め、これを浮選処理した。更に高品位銅精鉱を得ると共に従来尾鉱中に放棄されていた硫化鉄鉱の回収をするため銅、鉄優先浮選法を適用し、含銅の低い硫化鉄精鉱を産出して、肥料工場(粉鉱焙焼炉)に売却したが精鉱が微粉なために硫化鉄精鉱の飛散甚だしく処理し得ないため需要がなくなつたため銅、鉄優先浮選法を中止した(処理鉱量 比重法900t/日、浮選法1,200t/日)しかしその後微粉を必要とする時代に移り、低品位硫化鉄を処理するため昭和14年FW機を新設、別子及西ノ川支山の硫化鉄を処理する銅、鉄優先浮選法を再び実施し肥料工場へ送鉱した。(処理鉱量1,200t/日)

其後昭和17年比重選鉱法を廃止し、全泥法による銅、鉄優先法を全面的に採用し順次設備を増強、合理化を行つた結果、現在の処理鉱量は2,000t/日に達した。

Ⅱ. 湿式取銅及び製鉄

別子銅山における湿式取銅は、明治6年英人コワニーによつて紹介され、これを企業化するため明治9年住友として初めて海外に研究員を派遣し明治11年別子山弟地に工場の建設を始め同13年完成した。その設備は下記の通りである。

主要建物

篩別場、浸出場、沈澱場、硫酸鉄回収場

主要装置

篩器，漉桶，繰替箱，溜桶，沈澱函，乾燥釜

硫酸鉄液蒸発釜，硫酸鉄結晶函

操業方法は，先づ粉鉄を焙焼炉（ストール竈）で硫化焙焼し貧塊鉄は焙焼後破碎篩別して浸出槽に入れ，水を注ぎ，数日間攪拌して硫酸銅を溶解した後溶液を沈澱函に導き稍々加熱して鉄の塊を入れて粗銅を沈澱採取すると共に残りの母液は蒸発釜に入れて濃縮した後結晶函へ移し，ここで冷却結晶して硫酸第1鉄（緑礬）を得るもので，この工事が進行中設備の進捗に伴つて操業を行い明治12年取銅の副産物である硫酸鉄が製品として市場へ送り出された。また明治17年丹礬を製出し当時米国で開催の万国博覧会に出品した。

以上の工程で出来た沈澱銅は含銅率50%で乾燥後真吹にかけて熟銅とした。明治20年頃においては焙焼用反射炉10台，溶解槽140個，沈澱槽36個を装置し，これによつて1日平均品位7~8%の粉鉄18^t，750Kgを処理し約1^t.300Kgの沈澱銅を採取した。これにより従来棄石と共に放棄されていた約7,500t/年に及ぶ品位7~8%以下の貧鉄は，これによつて処理されることになった。

この業績に自信を得て明治23年本格的に湿式取銅事業を発展させるため水の豊富な国領川の下流，山根に新工場を建設し取銅と共にコバルトの採取にも成功した。

また硫酸の製造を拡張し新たに従来の酸化焙焼法と同時に汐化焙焼法を採用し，浸出取銅をも併せ行つたが後年酸化焙焼と汐化焙焼両法を併用する別子独自の新方法を創始した結果品位3~5%の生鉄から70%以上の沈澱銅を採取した。また同時に山根湿式製鉄所に製鉄試験所を設置，銑鉄を試作し明治24年下期には銑鉄約20tを製出した。追つて26年銑鉄中の含銅分の完全分離を図るため銑鉄部を設け本格的に操業を行つたが含銅率高く商品として売却不能になり短期間を以つて工場を閉鎖したが，その頃から亜硫酸ガスによる煙害問題が頗る激化し28年遂に山根製鉄所を完全に閉鎖した。

しかし大正2年硫化鉄鉄より硫酸を製造し，これを原料とする過燐酸石灰を製造する肥料製造工場を設置するに及んで前述の失敗は，ここに実を結び現在の住友化学工業KKとなつたのである。

IV. 製錬

a. 住友製錬法

当社に於ける製錬は寛永6年（1631年）住友2代目友以が泉屋の屋号で銅の製錬（吹屋）と販売を開業したのに始まる。

(b) 操業法

炉の背の上部煙突に接するところの口から木炭を装入、煨焼鉍及び熔剤（雲母石質の珪石を含む）を入れ送風すると熔液は炉中の凹床に溜り鑊は上の口から流れ出る。また鉍石が熔解するにつれて補充投入を行い、鉍が炉床に充満すると左右の斜口を開いて炉外の凹床に流し、冷却させた後剥取る。この間の所要時間は3～4時間で吹初めより吹終迄の所要日数は旧炉と変わらないが処理量が大巾に増加した。出鉍率は煨焼鉍に対し25%である。

3. 二番吹

鉍を熔錬し、荒銅を造る工程である。

(a) 炉の構造

炉は凹床で径700^{mm}深さ393^{mm}で床上の後部に四半球型の土竈を築き蓋とし、これと同形の前蓋を作り、床背の壁裏には2ヶの送風装置を備えている。

(b) 操業法

木炭(22～26Kg)を床上に置き火を起す。これを照床(テラドコ)と称した。更に木炭を少量加え鉍約562Kgを1時間40～50分位で熔錬すると床中の鉍が全く熔解する。ここで前蓋をして熔湯の表面に風を吹き付け時々少量の木炭を加えながら鉄棒で混ぜると鉍中の鉄分が鑊となつて表面に浮かぶ。これを前蓋の小孔から1～2時間毎に掻き出す。鉄分を除くと前面の小孔を塞いで送風を強く吹付けると熔湯は飛散して竈床の四辺に付着する。この様に2時間30分～3時間30分位強酸化を行つて後、再び木炭を加え周囲に付着した粘液を熔解し絶えず攪拌を加えると終に熔湯は透明となる。これを「サヤシ」という。熔湯が全く透明になると前蓋を取除き上部の鑊と「シブ」(白鉍が一部残っている)を掻出し、残りの熔湯に水を注ぎ固結させて取出す。これが荒銅(粗銅)である。

燃料の木炭は70%対鉍で、採粗銅率は35%である。

4. 三番吹

荒銅を熔錬して精銅を造る工程である。

(a) 炉の構造

概ね二番炉と同じである。

(b) 操業法

先づ木炭を炉中に入れ荒銅で周囲を覆い空気が外部に洩れないようにし、後部上

り2ヶの「フィゴ」で送風，時々木炭を加えて荒銅が完全に熔解すると鏝を除去し，前蓋をして適量の木炭を加えながら送風を続け鏝を完全に取り去つて空気を熔銅の表面に当てると煙の上昇するのが見えるようになる。これが精製される兆である。斯して約3時間経過すると煙は出なくなる。次に前蓋を除いて表面に温湯を注ぐと凝結し，これを剝取つたものが精銅である。

荒銅から精銅迄の歩留りは60%，木炭の使用率は17%対荒銅，コークスの使用率は44%対荒銅である。

5. J 銅製錬

精銅を再熔錬し，長方形の鑄形に注いで色艶のよい型銅を造るために行う。

その方法は地中に深さ600mm直径300mmの穴を掘り，その中に坩堝を入れ周囲と坩堝の中に木炭を入れ精銅でその上を覆い，送風すると精銅は熔解して坩堝に流れ込む。この上に炭火を浮かし，熔湯が黄白色を帯びてくると成熟したものと滑車で坩堝を持ち上げ水槽中の鑄型に注入して数分間経過の後，これを型から取出し空気に触れさせ直ぐに沸湯水に投入する（冷水を用うると爆発する危険がある）。鑄型より取出し空気に当てるのは表面に紅色の光沢を与え美しいくするためである。

精銅をJ字銅に改鑄すると，歩留りは99%，木炭の使用率はJ字銅に対し25%程度である。

D. 明治21～32年頃の製錬方法

この時代になると，製錬工程も漸く近代化され，設備の機械化が行われ，産出銅の品位も99.5～99.9%に上昇した。

明治21年，新居浜洋式製錬試験所が操業を開始するや，別子山近辺にあつた製錬所を明治32年迄に逐次新居浜に移設合併した。その設備等は次の通りである。

1. 別子山製錬所

(a) 焼鋳炉

炉数	240基
1炉装入量	37t500Kg
燃料	3～3.6%（対生鋳）
在炉日数	60日

(b) 熔鋳炉

炉は総べて円型水套炉で内径1.200mm，下部内径1.150mm，高さ1.500mm

羽口は8本でその径は夫々60mm, 水套の上下は煉瓦を以つて築炉し, 炉総高は2,400mm, これに前床を煉瓦で築造した。

炉数	7基
各炉一昼夜熔鍊量	30~32 t/日(焼鉍)
調合比率	焼鉍 100に対し
	鋳 15~17%
	煉劑 17~18%
	コークス 17~18%

(c) 真吹炉

前記の生鉍を吹鍊して粗銅とする工程で, 炉は地盤を掘り底と壁を厚さ330~660mmの板状の石で畳み, その内側に素灰と粘土とを混合して裏塗りし, 内径660mm 深さ450mmの凹型とする。天井は半球状に粘土で覆い, 後方に径60mmの羽口を取付け酸化作用に供し, 側辺に径36mmの羽口を設けて還元作用に供した。

送風にはルーツ式送風機を使用した。

炉数	18床
1炉熔解量(鉍)	1,200~1,300 Kg/炉(毎床1日一回操業)
燃料(コークス)	100~110 Kg
(木炭)	170~200 Kg

以後の工程は新居浜製鍊所で行った。

2. 新居浜洋式製鍊所

(a) 焼鉍炉

別子山製鍊所と同じ

(b) 熔鉍炉

別子山製鍊所と同じであるが, 炉の総高が3,000mmである。

炉数	5基
1炉処理量(焼鉍)	30~34 t/日
調合割合(焼鉍)	100に対し
溶劑	23~25%
鋳	10~15%
コークス	17%

1炉鉞産出量 6,800~7,500 Kg
(品位Cu, 30~32%)

(c) 生鉞焼炉

炉は煉瓦積みで現在のコークス炉のような聯成壁炉である。炉高1,500mm, 奥行2,400mm, 間口1,800mmの長方形で装入は天井より行い, 焼鉞の取出しは前壁を壊して行う。

炉 数 40床
1炉装入量 10t
燃料(松材) 3~4%(対生鉞)
焙焼日数 7日
産出焼 6,750~7,500 Kg
(品位Cu40%)

(d) 生鉞溶解炉(鍊鉞炉)

前述の焼鉞炉と同形

炉 数 1基
1昼夜装入量 26~30t
燃料率 14.5%
溶解率 5~10%
産出濃鉞 11~15t
(品位Cu70%)

(e) 稠密鉞溶解反射炉

炉 数 3基
1日装入量 5,300~5,600 Kg/炉
燃料(石炭) 85~90%
産出粗銅 3,400~3,750 Kg
(品位Cu 97~98%)

(f) 粗銅溶解反射炉

炉 数 3基
1日装入量(粗銅) 7,500~11,000 Kg/炉
燃料(石炭) 30%対粗銅

(生松) 7.5~8.3 %対粗銅

(木炭) 3%

産出型銅 7,000~10,500 Kg/炉

明治29年、英国 London で分析した別子産型銅の品位は99.89%、別子での分析品位は常に99.5~99.9%以下であった。

E. 四阪島製錬所

海拔1,300mの銅山峰から掘り進めた鉱床は次第に下向するに従い、製錬所も逐次新居浜洋式製錬所に移設併せられつつあった。時恰も明治32年8月、未曾有の豪雨に襲われ、当時別子山上の繁栄の地にあった諸施設は大山津浪のため一瞬にして破壊されたのである(当時別子銅山の従業員2,300名中、死者は513人に達した)。このため山上にあった製錬設備を一切新居浜に移した。

また23年端出場~惣開間に鉱山専用の蒸気鉄道が開通するとともに新居浜に於ける処理鉱量が増大したこのため明治26年亜硫酸ガスの飛散による農作物の不作から煙害問題が表面化し部内4ヶ村の農民が暴動化した事件発生以来、地方農民との紛糾が絶えず、製錬所を陸地より引離して煙害の解決を図るため、時の政府、県庁、地方代表者の意見を徴し28年内海の孤島「四阪島」を買収30年製錬所建設に着手し37年完成、38年操業を開始と同時に新居浜製錬所及び其他製錬残存設備を総べて四阪島に集中した。当時の操業系統は第3図の通りである。

しかし煙害問題を製錬所の移転により解決しようとした監督官庁、専門学者、及技術者の意に反し排ガスは気流に乗って、先づ隣島を次いで陸地を犯し、移転前より煙害の範囲が拡大したため煙害問題は再燃した。この結果政府の命令により、それ迄の大煙突を廃し、大正4年高さ30mの煙突6本を設置、これに送風設備を加え硫煙の稀釈を行つたが空気送入によつて温度の低下した排煙は空中で拡散せず凝集のまま陸地に蔽いかぶさり、却つて一本煙突より被害が増大したため操業の調節、煙塵除去等に力を注ぎ大正13年新たに大煙突(高さ44m底部8m)を建設し排煙の拡散を行つた。また星越浮選工場の操業開始と共に処理鉱量が増加したためグリナワルト焼結工場を建設、焼結炉3基を設置し粉鉱処理を行つた。その処理成績は従来大型ポットに比し著しく能率が向上した。その当時の操業系統図は第4図の通りである。更に昭和4年ペテルゼン式硫酸設備の完成をみて焼鉱炉及び転炉の排ガスを硫酸に転化し放出亜硫酸ガスの濃度を0.2%に激減したがこれとても煙害問題を解決することは出来なかつた。

F. 中和工場の設置

煙害問題を解決するための努力はその後も続けられ亜硫酸ガスを中和する方法を採用することになった。

この方法は鑄鉄炉の煙突より放出する亜硫酸ガス全部を特定の装置に導入し、ガスを清浄にした後アンモニア水でこれを中和すると亜硫酸ガスは容易にアンモニアと化合中和し、溶液として回収出来る。従つて排煙中には遊離亜硫酸を含まず煙害を解決し得る。この研究の結果、当時欧米にも未だ実施されていない世界で初めての中和工場が昭和13年完成し、今まで大煙突に導入されていた排煙全部を処理したところ予期以上の成果を得、排ガスは完全になくなり大煙突は無用の長物と化し、ここに於いて徳川時代より延々として続いた煙害問題は全く解消し、しかも副産物として硫安、液化亜硫酸、及び純硫酸の産出を得た。しかしながら一方従来地方農民に対し支払つてきた煙害賠償金は中和工場の完成によつて直ちに廃止すれば地方財政にとつて多少とも破たんを来すことが明らかであるので、これを寄附金に名称を改め数年間地方財政の援助とした。

中和工場の設置後の操業系統は第5図のとおりである。

G. 精鉄吹製煉

中和工場の完成により煙害問題は解消したが、排ガスの完全処理を絶体の要件として焼鉄より脱硫固結後、溶鉄炉で焼鉄吹を行い、その排ガスを中和処理したため燃料率は高くアンモニア使用によるコスト高及び操業系統の複雑化など極めて不利な点が多かつた。また近年採鉄及び選鉄技術の進歩により採掘鉄石の品位が低下したにもかかわらず銅精鉄の品位が上昇した。しかし粒度は微細化し、かつ銅鉄石も大部分粉鉄化したためと一方化学工業の発達に伴い硫酸の用途は拡大し排ガスよりの硫酸製造は煙害除去のみでなく副産物製造による製煉コスト引下げの点からも製煉操業の改善合理化は必然的に重要な課題となつた。従つて当製煉所においては下記を前提条件として新製煉法の試験及び研究を行つた。

1. 処理鉄石に対する適応性の広いこと。
2. 操業系統を単純化すること。
3. 現有設備を利用し、かつ新操業への転換が容易なこと。
4. 燃料率の低下及び硫黄回収の向上を図ること。
5. 銅実収率の向上を図ること。
6. 休炉時間の短縮を図ること。

以上の諸条件を出来得る限り満足させるため各種の試験を行つた結果、遂に昭和28年熔鋸炉による硫酸製造を伴う銅精鉱の直接製錬法（精鉱吹製錬）の操業を開始したのである。この新操業によつて排ガスは全量余すことなく硫酸に転化し、しかも焼結炉、中和工場を必要とせず、燃料率は半減し硫酸へのS実収率、硫酸の品質及び溶解床能率共に向上し、爾来今日迄順調な操業を行つている。その操業系統は第6図の通りである。

尚製錬の主な変遷は第1表に示す。

V 精製

明治22年J銅の鑄型を改め新居浜製錬所にてKS銅を製造したが後に四阪島製錬所へ移転後も引続きKS銅専用反射炉により産出し当時市場において名声を博した。

KS銅は不純物が多かつたが却つて捺染用ロール、写真版、銅板、船舶用プロペラ及び合金材料に最適のものとして使用され好評を得た。しかし一方不純物を含んでいるため電線などに不適當であつたので大正6年電鋸工場の建設に着手し大正8年操業を開始した。これによつて四阪島のKS銅設備もここに移し大正14年KS銅の廃止迄生産を行つた。この結果KS銅中に含んでいた微量の金銀と粉鉱製錬開始により増加した含金銀粗銅を共に電気精錬して完全に分解、これを採取した。更に大正10年に硫酸ニッケル及びセレンウムを、昭和3年に丹パンを昭和13年にはパラジウムを夫々副産物として製出した。また大正9年分銀炉を設け、産出せる金銀塊は大阪造幣局に委託して金銀を分解精製していたが昭和11年金銀電解室を設置して以来、電気金及び電気銀を精製し今日に及んでいる。

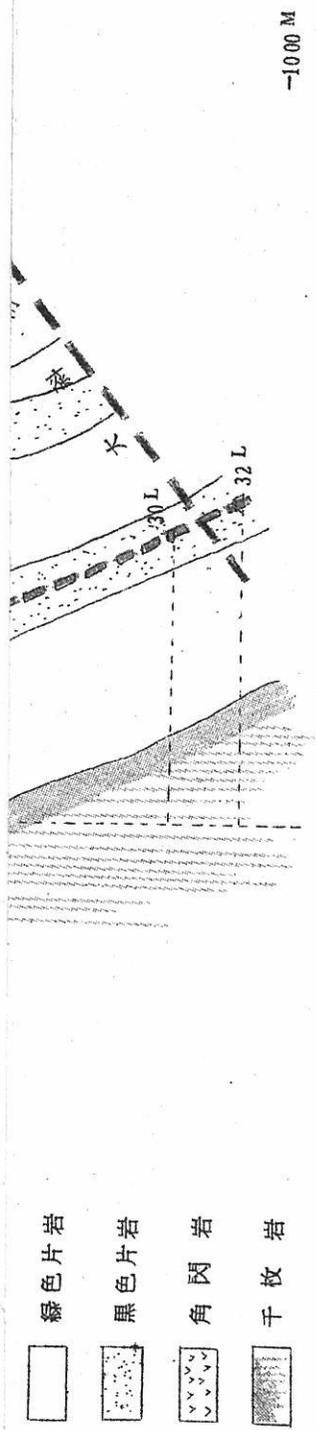
戦後銅電解槽の改造増設を行い、現在電解槽708槽を整備し、処理粗銅量4,400 t/月、電気銅生産量3,500 t/月の生産を行つているが更に将来5,000 t/月を目標に目下設備の拡充を行つている。

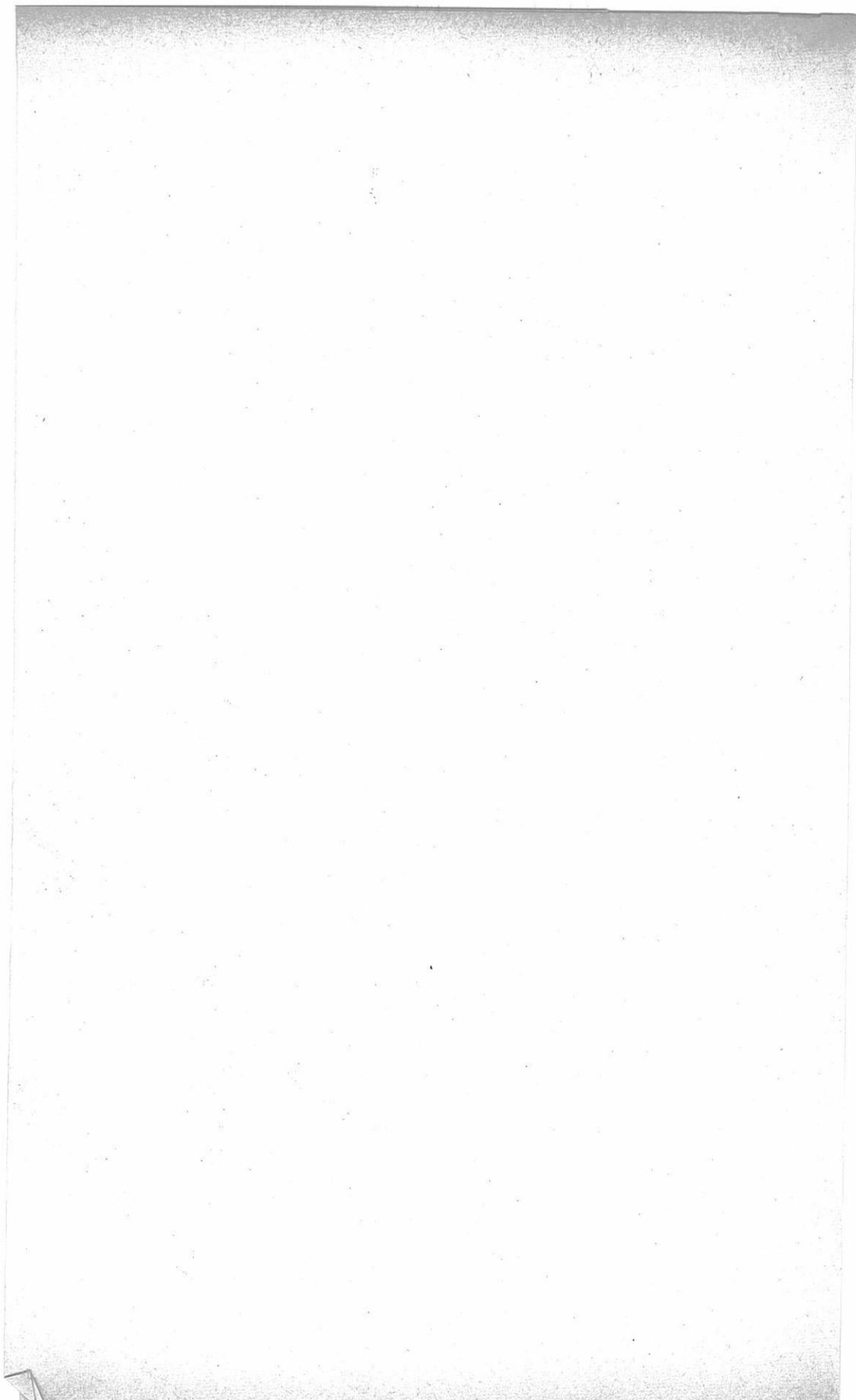
VI ニッケル製錬及精製

昭和11年(1936年)頃の本邦における電気ニッケルの需要は約3,000 t/年であつたが国内の生産は皆無の状態であつて従つて海外(内カナダから約80%強)からの輸入で賄つていた。

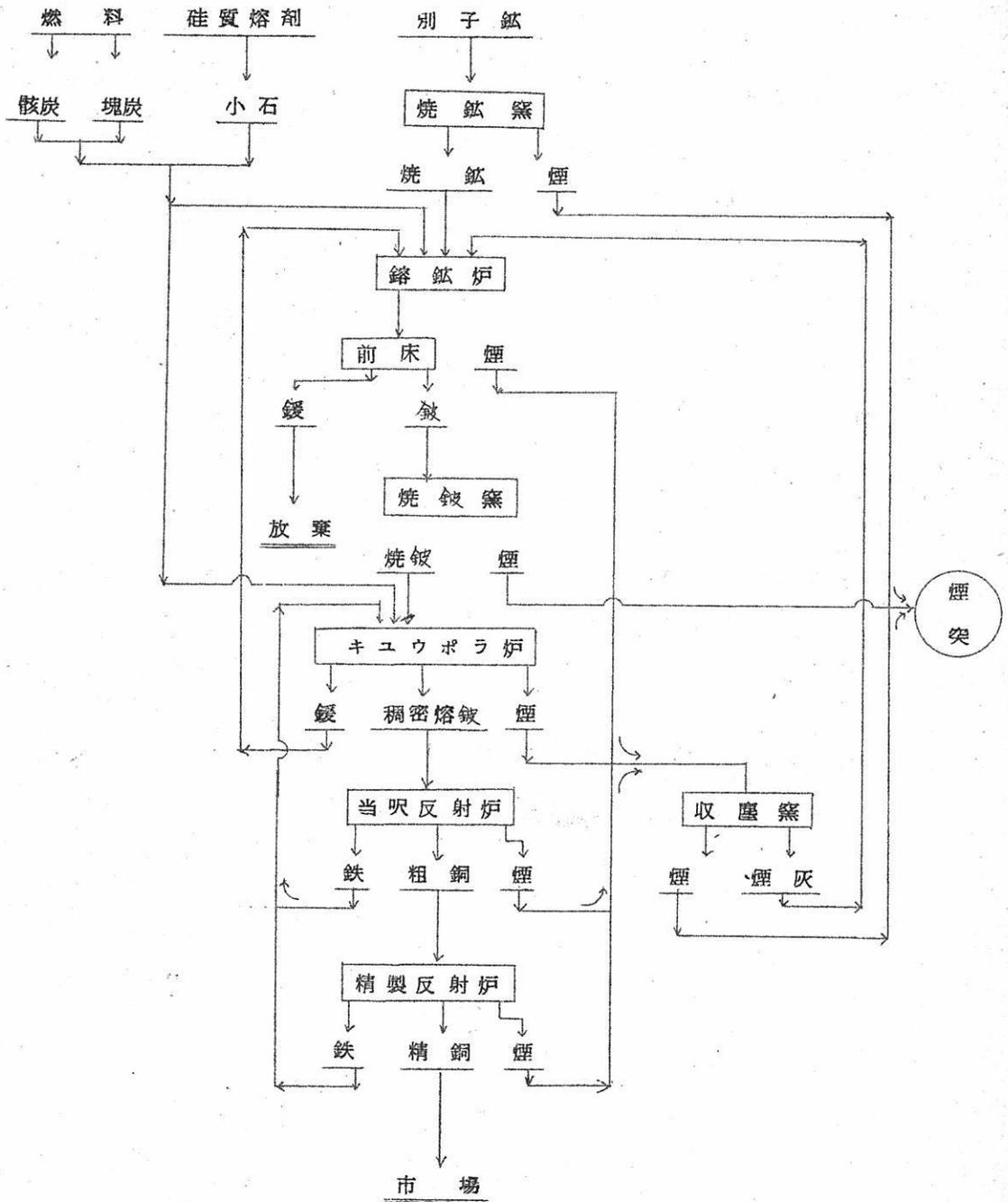
日華事変以来国際情勢の悪化から輸入も意の如くならず、しかも国内の需用は益々増大した。ここにおいて当所は南洋諸島の珪ニッケル鉱を原鉱石として処理するため四阪島製錬所に熔錬設備を、又新居浜には電解精製設備を建設して昭和14年操業を開始した。其

别子钰床断面图 (1)

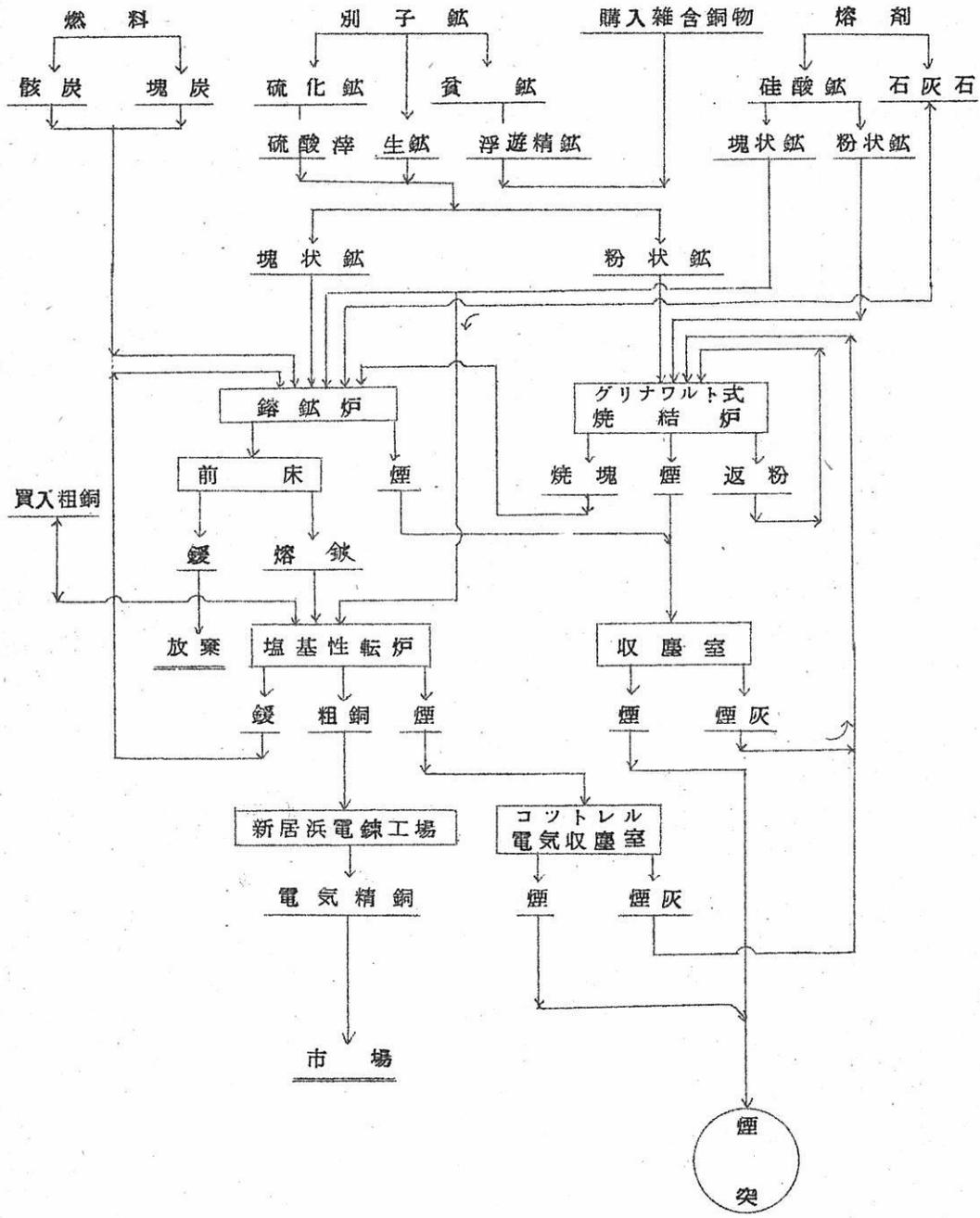


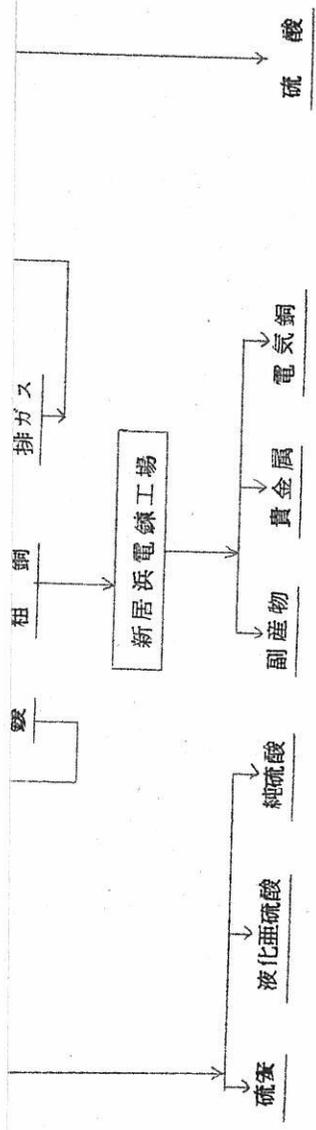


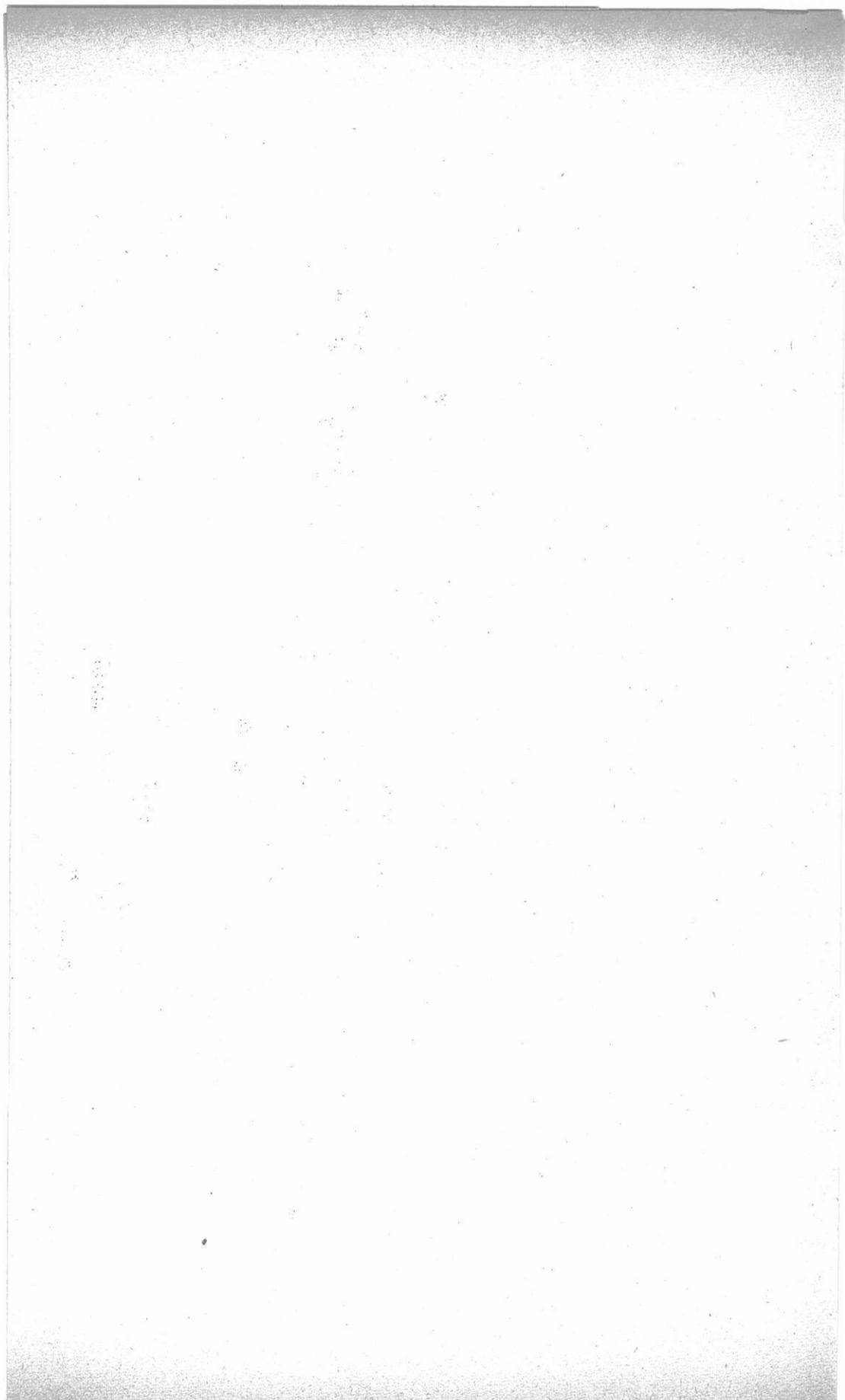
明治三十八年製鍊系統圖(3)



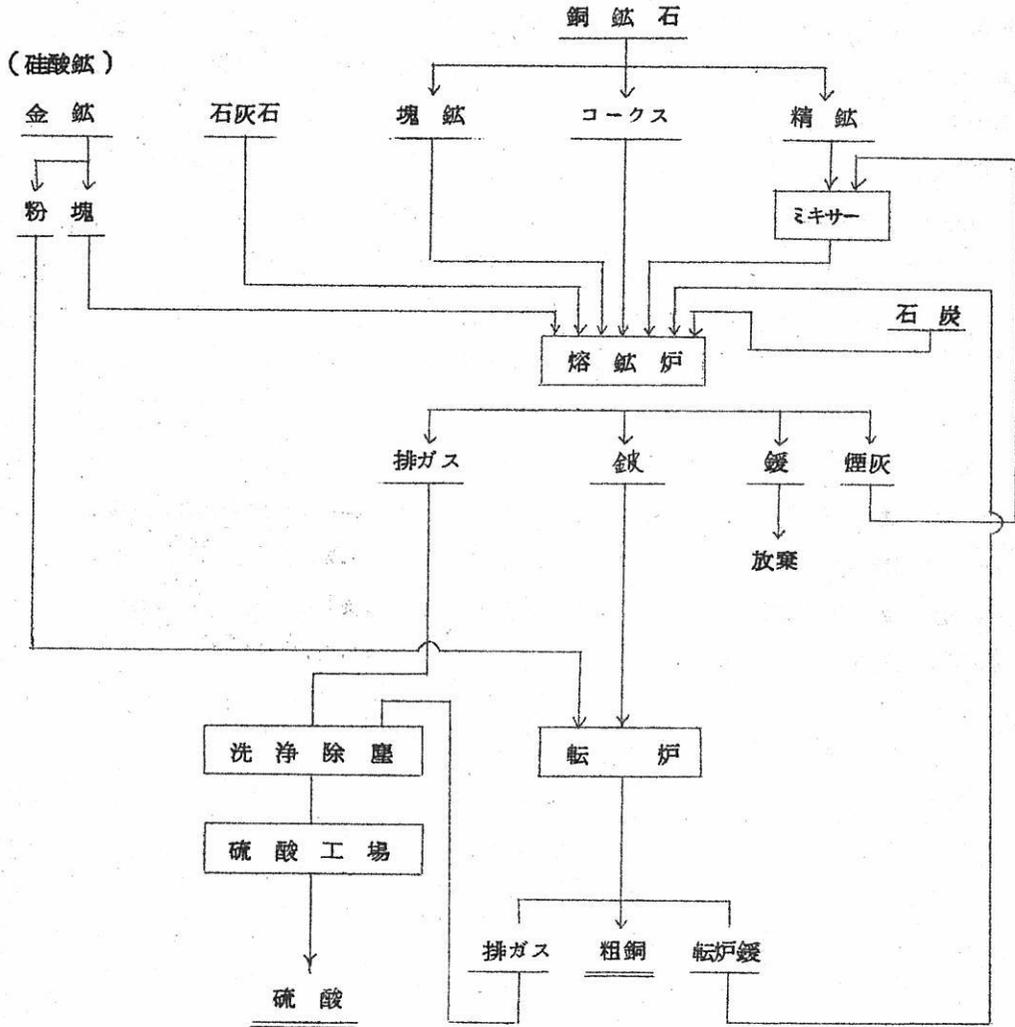
昭和元年製錬系統図(4)







昭和29年 精鋳吹操業系統図(6)



後太平洋戦争勃発と共に占領下のセレベス島パラマに鋳山を経営し四阪島へ鋳石を輸送したが戦況の悪化から船腹に不足を生じたため現地セレベス島に製錬所を建設して製錬を開始した。しかし間もなく終戦となり操業は中絶した。

この間に於ける生産量は6,013 tの金属ニッケルを産し国内生産総量の89%を占め

た。戦后朝鮮事変によりニッケルの不足からニッケル助成法が施行されるに及んで旧設備を改修し27年より操業を再開した。鉱石はニューカレドニアから酸化ニッケル鉱石を輸入し四阪島製錬所で錬して粗ニッケル（品位78%）を造り、新居浜ニッケル精製工場に送ってこれを電気炉で精錬して粗ニッケル板を造り電気分解により高純度ニッケルを製出している。更にカナダ産出の含銅硫化ニッケル鉱を輸入して酸化ニッケル鉱と併用処理し今日に及んでいる。

尚新居浜ニッケル工場では副産物として硫酸ニッケル、塩化ニッケル等を生産している。処理能力は下記の通りである。

熔 錬 鉱 量	11,000 t/月
電気ニッケル生産量	300 t/月
	(品位 Ni 99.99%)

結 び

別子銅山開坑以来270年の歴史の概要を述べましたが今日なお下部開発起業の進捗によつて埋蔵量の増加が確認せられ「古くて若い別子銅山」として稼行をつづけていますが一方製錬技術も日夜改良が加えられ操業の合理化等によつて品質を更に向上しつつ斯界にその真量を發揮している次第である。

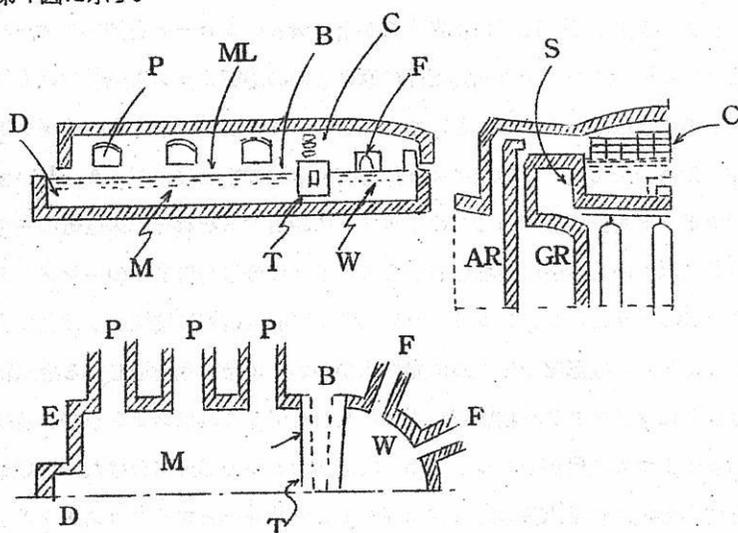
以 上

研 究 報 告

ガラスタンク窯内の熔融ガラスの攪拌混合に ついて

京大工 功 刀 雅 長
岡山大工 〃 高 橋 克 明

ガラスタンク窯では、窯内に投入される原料バッチは、上部から加熱され、固相反応、分解反応、生成ガスの放出、熔融、異相系の反応、不均質部分の拡散、清澄などが行なわれ、成形部から均質なガラスが連続的にとりだされている。びんガラス製造用のタンク窯の一例を第1図に示す。



B:ブリツヂウォール, C:空積煉瓦, D:ドツグハウス (投入口)
E:エンドウォール (後壁), F:フオーハース, M:熔融部,
P:ポート, S:サイドウォール (側壁), T:スロート
W:成形部, AR:空気蓄熱室, GR:ガス蓄熱室,
ML:メタルライン (素地面)

第1図 ブリツヂウォールタンクの1例 (R.Gunter)。

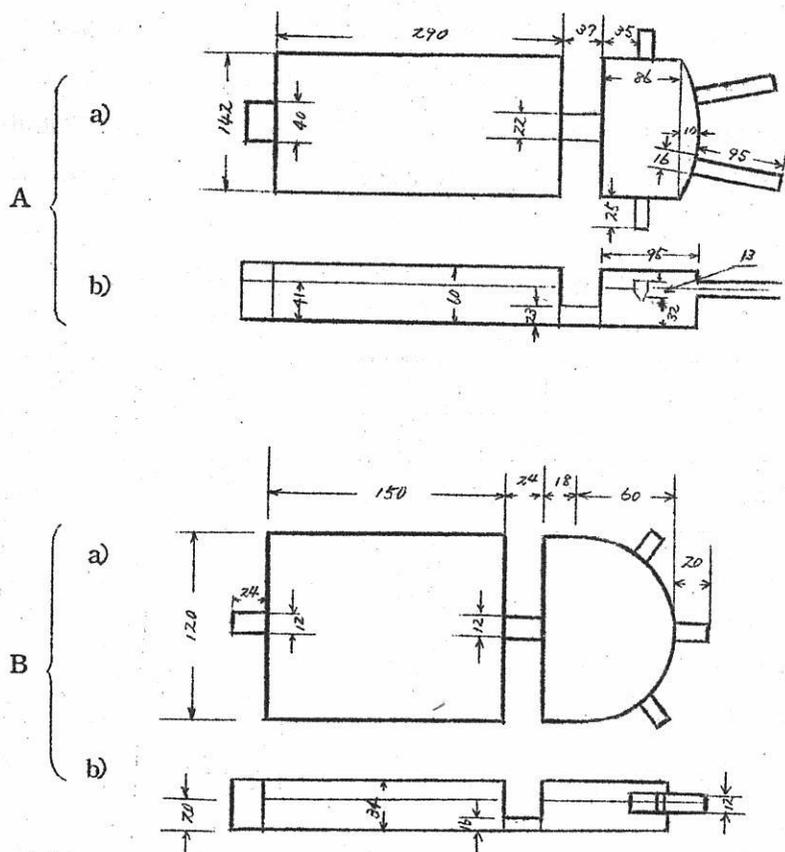
溶融作業の二・三の特徴をあげると、窯内の溶融ガラスの最高温度は 1500°C 程度であること、溶融ガラスの熱伝導は溶融金属のそれにくらべて小さいので溶融部内のガラスの温度は場所によつてかなり温度差があること、一般にこの温度不均一によつて生じる対流および生成する泡の運動などによつて溶融ガラスの攪拌が行なわれることなどである。従つて窯内のガラスの対流の状態を究明することは均質なガラスをつくる上に重要な問題になるわけである。このような流れを究明する方法はいくつかあるが¹⁾、筆者らは模型実験による方法を採用してこの問題の研究を行なつており、本報では溶融部内の主要な対流の模様および変動の平均化について以下に報告することとする。

溶融部内の流れ

ガラスタンク窯に関する模型実験の相似条件²⁾および実験方法³⁾についてはすでに発表したののでここでは簡単に述べておく。

使用した模型はA、B 2種で、いずれも製罐用ブリツヂウォールタンクである。これらの形を第2図に示す。Aは $1/30$ Bは $1/50$ の縮尺模型に相当する。

Aはタンクの深さの $5.6/10$ に相当するかなり大きいスロートを持ちフォーハースは4ヶついていて真鍮製アングルを組んだ枠に厚さ 3mm の磨板ガラスを貼付けたものである。Bはスロートの高さは深さの $3/10$ と小さくなつている。これは厚さ 2mm のメタアクリル樹脂板で作つたものである。この上に発熱体を有する天井を設けたが、A、Bいずれも側面に3ヶずつポートを持つ窯であるため、ポートに相当するそれぞれの位置にニクロム線を並べた。Bではこの3ヶ所の発熱体をさらに各3ヶに分け合計9ヶのエレメントとしたが、Aの3ヶBの9ヶのエレメントはそれぞれ別に可変抵抗器に接続し、独立に入力を調節し得るようにした。成形部では上部に発熱体のかわりに冷却水を通じ得る冷水箱を設けた。模型はさらにメタアクリル樹脂製の水槽に入れたが、これはスポンジゴム及びメタアクリル樹脂板によつて溶融部、スロート部、成形部の3つの部分に分けた。溶融部、成形部の水槽と成形部上部の冷水箱の温度は水銀スイッチリレーとマイクロスイッチリレーを通じて、ヒーターによつて加熱し、あるいはギヤポンプによつて冷水を送り、 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ の範囲内で一定に保つこととした。温度測定には銅-コンスタンタン熱電対を用いたが、これは径 1mm の銅管中に 300μ の絹巻銅線と、ガラス被覆で絶縁したコンスタンタン線を通し、さらに熱電対自体の伝導による誤差を避けるために管外に出た部分にそれぞれ直径 60μ の銅およびコンスタンタン線を熔接したものである。上部天井にはAでは20ヶ所Bでは29ヶ所に温度測定用の小孔を設け、これから熱電対を挿入し微動装置を用いて液



a) 平面図 b) 立面図
 A: 1/30 模型 B: 1/50 模型

第 2 図 模型の形状および寸法

内を上下させ、ガルバノメーターで指度を読み取った。流速の測定にはAに対してはフェノールフタレインと NaOH で着色したグリセリンを鉛直に底から表面まで線上に注入し、その変形の状態を一定時間おきに読み取る方法によつたが、Bではこれを改良し、直径約 0.1mm 程度のプラスチック小球にアルミニウム末を塗り比重をグリセリンの平均値と一致させたものをトレーサーとして分散させて、槽内の任意の断面に幅 1mm 程度の扁平な光束を投射し、その面内の粒子の航跡を写真に撮る方法によつた。

模型実験ではタンク内の温度 1500°~1200°C に対し模型Aでは 56~18.5°C、模

型Bでは63~18℃ および, 57~14℃ の温度範囲を採用し, 熔融部に主眼をおいて温度分布の形が出来るだけ, Gehlhoff⁴⁾の測定値に近くなるように供給熱量および冷却水の攪拌速度, 温度などを調節した。A, Bそれぞれの模型について, 計算に使用した主要な寸法, 温度, 物理定数の値, そして得られたGr, Prなどを第1表に示した。

第1表 窯, 模型の寸法, ガラスおよびグリセリンの各種物理定数,
Re, Gr, Pr 数

	タンク A		タンク B	
	実物	模型	実物	模型
温度範囲 (℃)	1200~1500	18.5~56	1200~1500	18~63
タンクの長さ (cm)	1270	42.6	1250	25
熔融部の長さ (cm)	870	29	750	15
スプリングとブリヂウオールの距離 (cm)	390	13	375	7.5
タンクの巾 (cm)	430	14.2	600	12
タンクの深さ (cm)	123	4.1	100	2
スプリングの温度 (℃)				
表面	1485	54	1480	60
底	1313	31	1327	37
平均	1389	41	1388	46
ガラスの表面温度 (℃)				
ブリヂウオール	1433	47	1433	53
ブリヂウオールとスプリング				
の間の中点	1477	53	1460	57
ドッグハウス	1410	44	1420	51
ドッグハウスとスプリングの				
間の中点	1448	49	1454	56
引上流の平均速度 (cm/min)	0.297	0.065	0.377	0.063

	タンク A		タンク B	
	実物	模型	実物	模型
温度範囲 (°C)	1200~ 1500	18.5~56	1200~ 1500	18~63
密度 (g/cm^3)	2.288 (1389)	1.220 (41)	2.288 (1388)	1.198 (46)
	2.278 (1477)	1.213 (51)	2.280 (1460)	1.195 (57)
	2.281 (1448)	1.215 (49)	2.281 (1454)	1.192 (56)
粘性係数 ($g/cm \cdot sec$)	110 (1389)	0.43 (41)	110 (1388)	0.195 (46)
	60 (1477)	0.21 (53)	65 (1460)	0.12 (57)
	71 (1448)	0.26 (49)	69 (1454)	0.12 (56)
動粘性係数 (cm^2/sec)	48 (1389)	0.35 (41)	48 (1388)	0.16 (46)
	26 (1477)	0.17 (53)	29 (1460)	0.11 (57)
	31 (1448)	0.21 (49)	30 (1454)	0.11 (56)
熱膨脹係数	5.3×10^{-5}	5.0×10^{-4}	5.3×10^{-5}	5.0×10^{-4}
熱伝導度 ($cal/cm \cdot sec \cdot ^\circ C$)	0.15 (1389)		0.15 (1388)	
	0.18 (1477)		0.18 (1460)	
	0.16 (1448)		0.17 (1454)	
比熱 ($cal/g \cdot ^\circ C$)	0.3	0.58	0.3	0.58

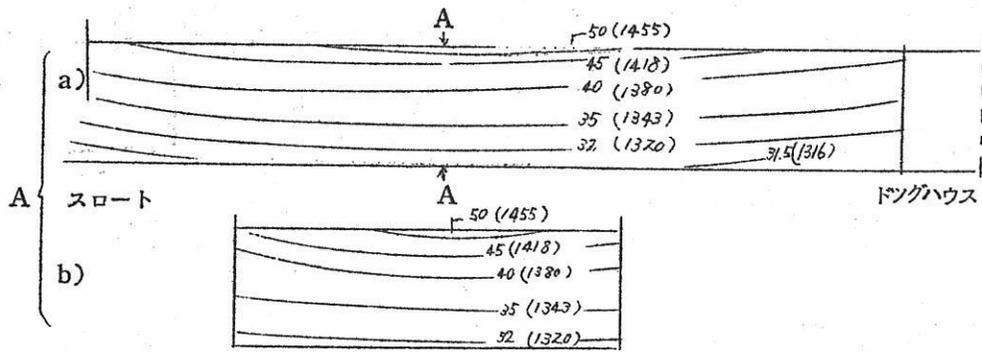
	タンク A		タンク B	
	実物	模型	実物	模型
	1200~ 1500	18.5~56	1200~ 1500	18~63
Re	0.0128	0.0127	0.0131	0.0131
Gr	2.6×10^6	2.3×10^6	1.5×10^6	1.5×10^6
Pr	220	370	220	170

第3図。(A), (B₁) および (B₂), はそれぞれ模型A, Bについて上に示した条件における中央縦断面内の温度分布を示す。図中の括弧内はガラスに換算した値である。

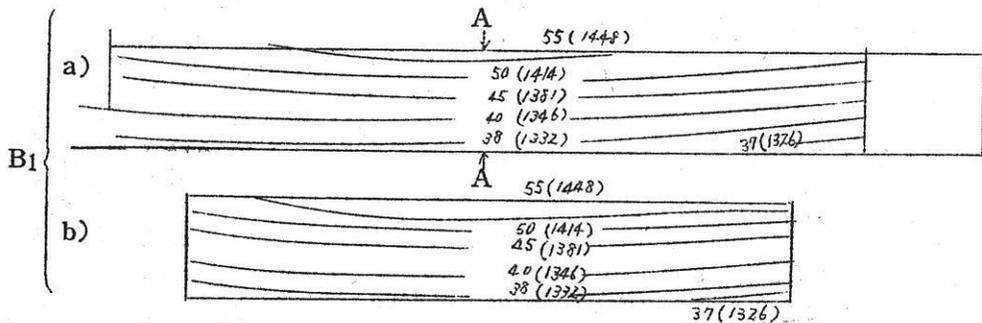
この温度分布に相当する流動状態をそれぞれ第4図, 第5図に示す。

第4図は模型Aについてタンクの中央縦断面内の流れの形を示すもので, 着色線の変形の様子よりその部分での流れの方向および速度を知ることができる。また, 第5図は第3図 (B₁) の温度分布に対応する模型B内の流れを示すが, 模型Bにおける鉛直, 水平の各断面を示すのに槽の幅X, 深さZおよび観察者に面した側壁からの距離x, 底からの距離zを用いて x/X , z/Z という量によれば, a) は表面すなわち $z/Z=1$ の面内での流れを示し, b) は $z/Z=1/4$, c) は $x/X=1/2$, すなわち中央縦断面, d) は $x/X=1/4$, e) は側壁の極く近くにおける流動状態を示す。模型Bの熔融部内の流れの大体の形はスプリングを中心として表面は放射状に壁へ, 下層ではその逆方向に向う流れの様子が示されている。たゞ引上流の影響としてスプリング中心附近でドッグハウス側の下層からブリツジウォール側の上層へ向う流れが生じている。Gehlhoff が素地面にシャモットボールを浮かせて測定した表面流速の値は側壁, ブリツジウォールに向うもので大体 $1.5 \sim 3 \text{ m/hr}$ 程度であるが, 第5図に相当する実験では $0.6 \sim 0.9 \text{ cm/min}$ となり, ガラスに換算した値は $2 \sim 3 \text{ m/hr}$ 程度の値を示しかなり良好な結果を得ている。

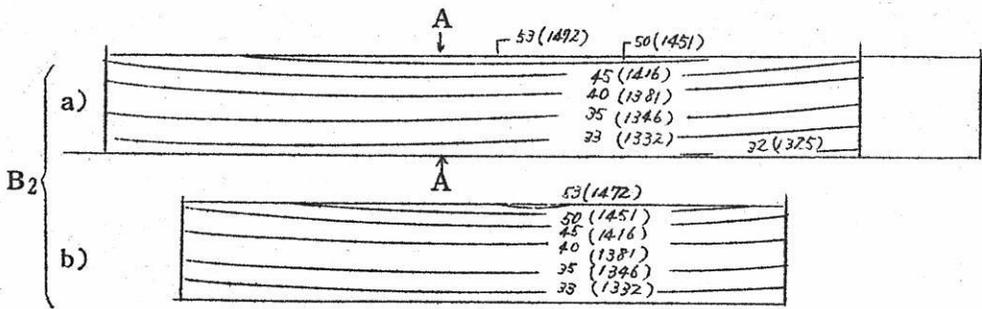
次に上下両層の境界 (neutral point) の位置はドッグハウスとスプリングの間では大体 $z/Z=3/4$ スプリングとブリツジウォールの間では $z/Z=0.6$ 附近にあり, いずれの部分でもスプリングに向つて表面に近づく傾向が見られる。スロートの附近ではブリツジウォールに沿つて下降した流れがそのまま, あるいはまた底附近を下層流とは逆に, いずれもスロートに向うかなり速度の大きい流れを形成していることが中央断面に見



断面 A-A



断面 A-A



断面 A-A

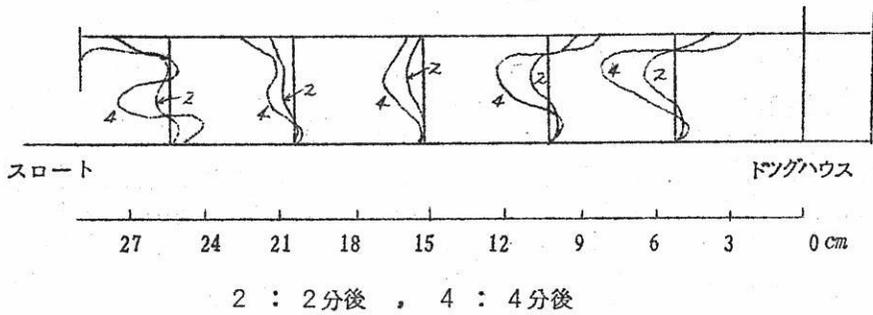
a) 中央縦断面内の温度分布 b) A-A断面内の温度分布

A : 模型A (1/30), 88%グリセリン使用 (18.5 ~ 56°C)

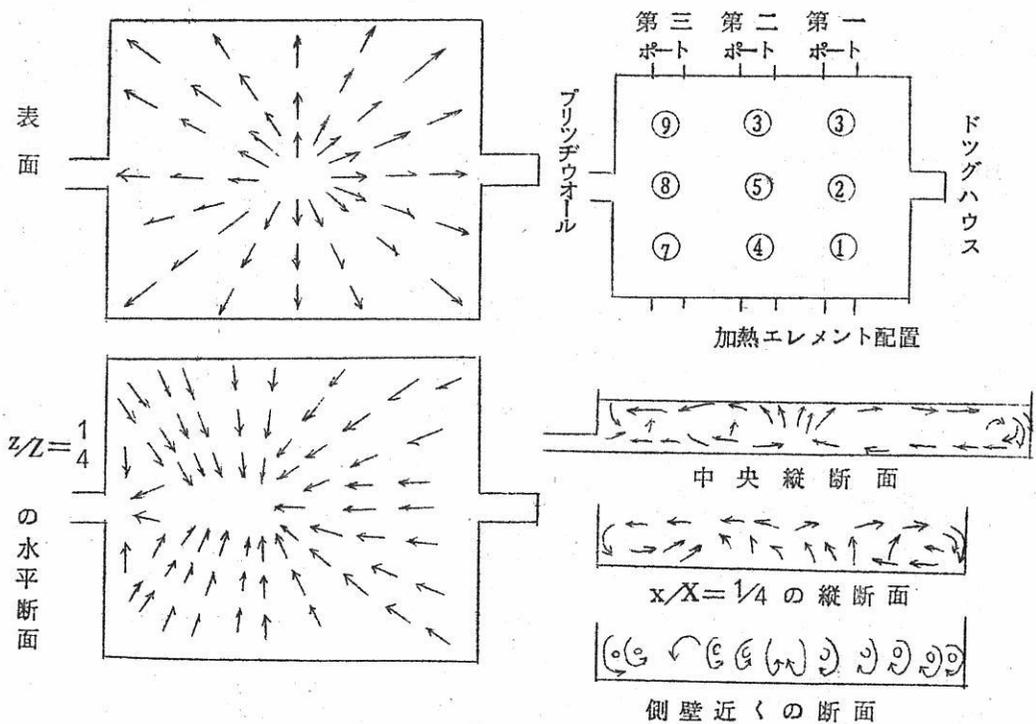
B₁ : 模型B (1/50), 82%グリセリン使用 (18 ~ 63°C)

B₂ : 模型B (1/50), 82%グリセリン使用 (14 ~ 57°C)

第3図 模型内温度分布 (°C) , 括弧内はガラスに換算した値を示す。



第4図 模型Aの中央縦断面内における流動状態



エレメント記号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	全発熱量 (cal/sec)	投入グリセリン温度 (°C)
(A)	0.39	0.22	0.39	0.89	1.00	0.89	0.39	0.39	0.39	8.90	35.1

第5図 溶融部内の流動状態

られるが、この種の流れは中央断面から少しずれると急に小さくなり、 $x/X=1/4$ の面では余り顕著ではない。このことからスロートに流入するガラスの主なものはスプリングを越えた後、スプリングよりスロート口を見込む2つの鉛直な平面で挟まれた角内に入る機会を持ったものということになり、他の部分に向つたガラスは壁に達した後再びスプリングに還る可能性が大きいことを示している。

以上の結果から、熔融部内では主要な対流は表面では Gehlhoff のスプリングを中心にして放射状に四方の壁にむかい、下層では逆に壁から高温のスプリングへかえる循環流を形成し、これに引上流が重疊している。なおスプリングは未溶解原料や泡が前方へ流れることを防止する役割を演じていると考えられる。

熔融ガラスの均質化

タンク窯に投入された原料バッチは熔融の過程において上記のような対流によつて攪拌混合され均質化が行なわれるが、投入口付近におこつた原料組成の変動がどのような濃度変化として引上口にあらわれるかについて次の模型実験によつて究明した。

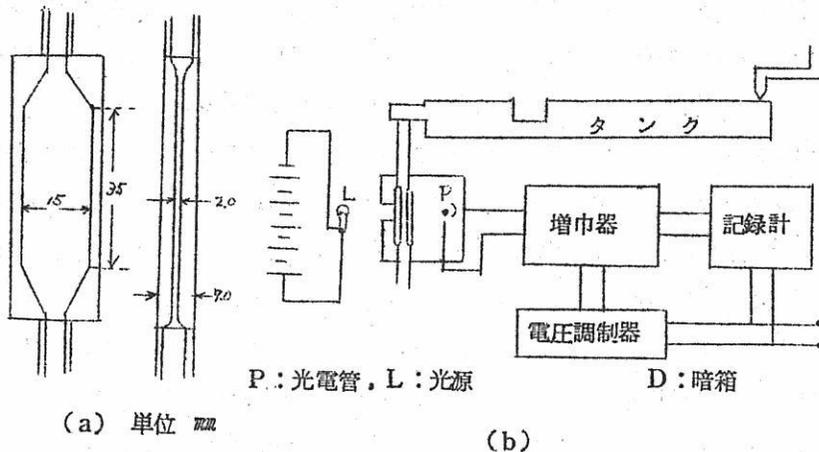
模型AおよびBを使用し、加熱条件は前述の実験と同じである。投入物の変化を示す方法として模型Aではフェノールフターレインおよび一定濃度に相当する NaOH で着色したグリセリンを投入し、その移動状況を側面より観察し、引上口における濃度変化は引上げられるグリセリンを一定時間宛ビーカーに集め、これをよく攪拌した上ピペットで取り出し、水で薄めた後 HCl を用いて滴定した。この方法では消色点をもつて中和点とするため色の変化が見極め難い欠点があるが、本実験の目的には精度は充分であつた。

模型Bに対してはこの方法を改良し、カーボンブラックを混じた黒色グリセリンを用い、引上口における濃度変化は第6図a) に示すような薄い平面的な通路をメタクリル樹脂板で作し、これを引上口に近い所に取付け、光の透過度を光電管を用い、増巾装置を通じて自動記録計に記録せしめた。装置の概要を第6図b) に示す。

第7図a) は模型A、b) は模型Bについて投入グリセリンを無色から着色に切替え、その後の濃度変化を示したものであるが、この場合最初にフィーダーに現われる時間、すなわちメツセンジャーの現われる時間 θ_i を観察した結果、a) では240分後、b) では65分後であつて、先端のスロートへの到着後それぞれ60分、10分の時間を要している。横軸の括弧内の数字は無色ガラスについて時間を換算したものである。ここでタンク総容積を引上 t_{on} 数で除した時間はAで19.8時間、Bで6.9時間であつて、これを θ_0 とすればそれぞれの図中に示す位置に相当するが、いずれの場合もこの時間に濃度値

は投入濃度のほぼ半ばに達している。

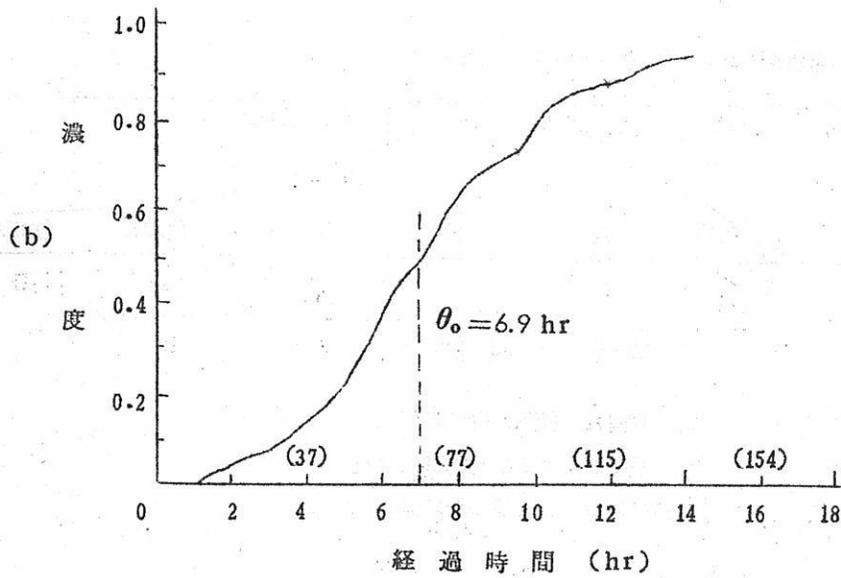
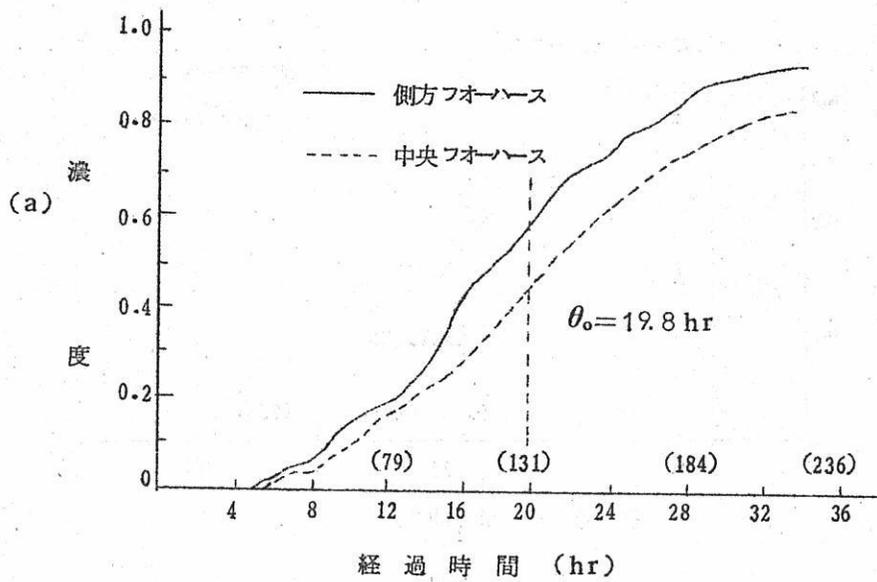
次に第8図a), b) は同じく模型A, Bについて, 投入口においてそれぞれ一定時間だけ着色グリセリンを投入し, 後は引き続き無色グリセリンを投入した場合であつて, Aの場合は投入時間が比較的長く, Bでは極めて短時間に濃度大なるものを投入した。縦軸に示す濃度はa) では投入濃度を1.0とし, b) では投入した着色グリセリンが模型全体に均一に混合されたと考えた場合の濃度を1.0として表示した。いずれの場合も最高濃度は著るしく投入濃度よりも低く, 時間は前後長時間に亘つている。このように投入口に生じた急激な変化も, 引上口においてはその影響が緩和されて長時間の間に徐々に現われている。



(a) 排出グリセリン流器

(b) 濃度記録装置概要

第6図 引上口におけるカーボン濃度測定装置略図

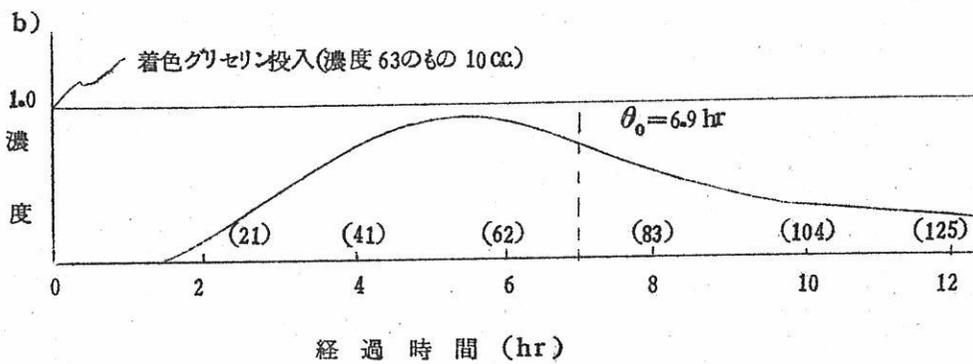
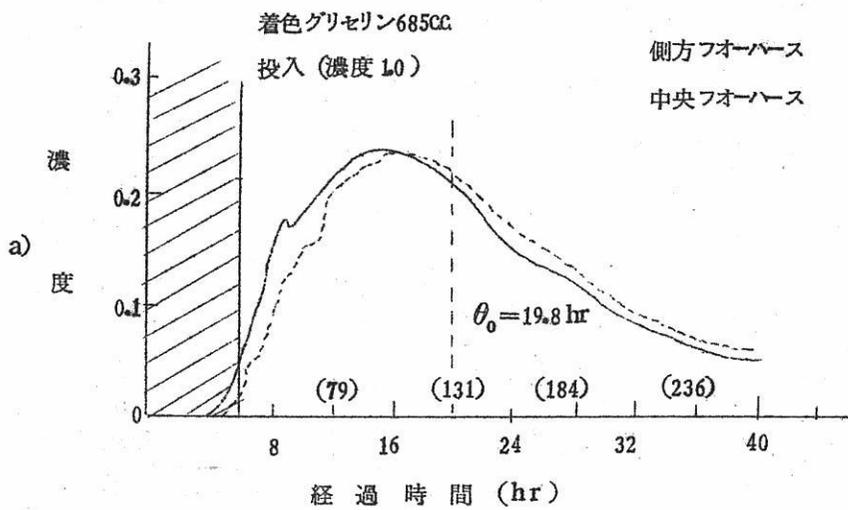


(a) 模型 A

(b) 模型 B

() 内はガラスに換算した経過時間

第7図 着色グリセリン連続投入の場合の引上口濃度変化 (基準条件)



- a) 模型A, 投入時間6時間
b) 模型B, 10ccを瞬間的に投入
()内はガラスに換算した経過時間

第8図 着色グリセリン短時間投入の場合の引上口濃度変化

以上のような実験は、実際の溶融作業で原料の調合組成の変動が起つたり、またいわゆる色かえの作業を行なう場合に、何日程度で安定な作業にうつることができるかを判定する上に有効であると思われる。

総 括

模型実験によつてガラスタンク窯の溶融部の流れの模様を究明し、つぎに主要な熱対流によつておこる混合攪拌の程度を投入口の濃度の変動が引上口にどのように現われるかにより検討した。

文 献

- (1) W. Trier, *Glastech. Ber.*, 33 401 (1960)
- (2) 沢井, 功刀, 高橋, 東, 窯協, 67 301 (1959)
- (3) 功刀, 高橋, 沢井, 窯協, 68 32 (1960)
- (4) G. Gehlhoff, W. Schneekloth, *J. Soc. Glass Tech.*, 15 22 (1931)

第 2 表

被覆成分 試作番号 小字記号	CaCO ₃	CaF ₂	SiO ₂	TiO ₂	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Ni	Mo	Fe-Si (Si)	合 計
A	1	18.6	13.6	9.8	1.8	1.7	1.0	2.9	0.6	5.0 (2.1)	100
	2	43.0	17.8	9.3	1.7	1.6	0.9	2.8	0.56	9.4 (4.0)	99.96
	3	40.8	16.8	9.3	1.6	1.5	0.9	2.7	0.54	13.6 (5.8)	100
	4	39.5	16.3	8.4	1.5	1.5	0.9	2.5	0.5	17.3 (7.2)	100
B	5	45.0	18.7	13.4	1.8	1.7	1.0	2.9	0.56	14.9 (6.2)	99.96
	6	42.2	17.6	12.5	1.6	1.6	0.9	2.7	0.54	14.0 (5.9)	99.94
	7	39.7	16.3	11.7	12.2	1.5	1.5	0.9	0.51	13.0 (5.5)	99.91
	8	37.6	15.4	11.0	17.1	1.5	1.4	0.8	0.48	12.3 (5.2)	99.98
C	9	41.1	16.9	12.1	22.7	1.4	0.9	2.7	0.6	0 (0)	100
	10	41.1	16.9	12.1	20.0	1.4	0.9	2.7	0.6	2.7 (1.2)	100
	11	41.1	16.9	12.1	16.4	1.6	1.4	0.9	0.6	6.3 (2.7)	100
	12	41.1	16.9	12.1	13.7	1.6	1.4	0.9	0.6	9.0 (3.9)	100
	13	41.1	16.9	12.1	9.0	1.6	1.4	0.9	0.6	13.7 (5.8)	100
	14	41.1	16.9	12.1	4.5	1.6	1.4	0.9	0.6	18.2 (7.6)	100
	15	41.1	16.9	12.1	0	1.6	1.4	0.9	0.6	22.7 (9.5)	100

2-3 試作条件

供試溶接棒の塗装および乾燥条件は第2表に示す各グループとも同一であつて下表3に示す。

第 3 表

塗 装 条 件		乾 燥 条 件	
塗 装 圧 力 (Kg/cm^2)	40	乾燥温度 ($^{\circ}C$)	400
混合攪拌時間 (min)	15	乾燥時間 (hr)	2
固着剤投入量 (ml/Kg)	160	水分含有率 (%)	<0.5

3. 実験方法

3-1 溶接方法

供試溶接棒の使用については、あらかじめ溶接工に対し充分熟練ならしめた状態とし、アーク長、吹付強さ、運棒速度等を一定とし、アーク諸現象に変動を来さない様、出来得る限り条件をそろえて溶接施工を行なつた。試験板は $20 \times 80 \times 120 mm$ 、SS 41 鋼板を使用し、下向にて溶接棒保持角度を 70° に保ち、使用電流はAC 180 amp. でアーク電圧を30 voltに保つた。運棒方法はストレートビードをおき、下図Aに示すごとく、8層の内盛溶接を行なつた。また各パスの溶接終了毎に試験板を水冷して過熱を避けた。

尚、実験結果について正確を期するために前記条件にて溶接施工を行ない、一部の作業性を調査した。

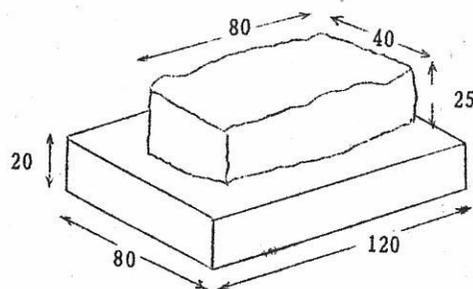
3-2 分析試料の採取

前項に示す方法で溶接した溶接試験片について、その最上層(第8層)ならびに第7層より試料を採取した。これは溶着金属

層の拡散による組成変化を考慮して、特に多層盛上部より試料を採取した。

3-3 実験方法

第2表に示すグループA、BおよびCにおける各試作番号の各々について、Ni、Mo、



(第A図)

MnおよびSiの分析を行ない、被覆剤中に添加した各合金剤成分の移行量を下記より求め、その各々の収率を算出した。

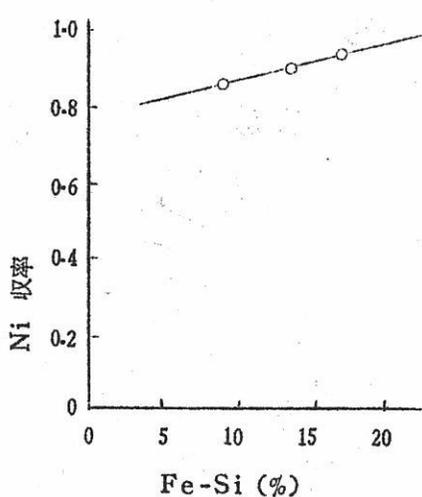
- (i) Mnについては、心線のMn含有量が溶着金属への移行量
- (ii) Ni, Mo および Siについては、心線中のこれ等の含有率は極めて僅少であり、これを無視して、被覆剤中のNi, Mo および Si 含有量が溶着金属への移行量

4. 実験結果および考察

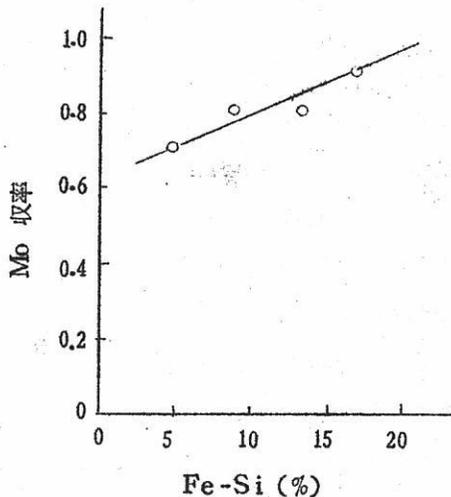
グループAすなわちCaCO₃, CaF₂, SiO₂, TiO₂, Na₂O, Al₂O₃, K₂O, Ni, Moの配合量比率を一定としてFe-Siの添加量比率を5.0%より17.3%まで変化せしめた場合のNi, Mo, Mn および Siの収率を各々図1, 図2, 図3, および図4に示す。

これ等の各供試溶接棒の作業性は、アーク状態については、Fe-Siの増加と共に向上し、13.6%に達した時最も安定して、以下順次下降する。スラグの流動性については、Fe-Siの増加と共に粘性を増し、溶接条件としては13.6%の場合最良であるが、これを越えると溶接操作が困難な状態となる。スパッタの量についてはFe-Siの増加と共に減少するが、10%より17.3%に至る間は大差がない。

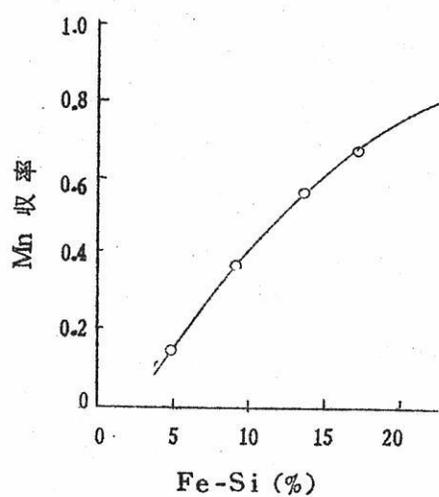
グループBすなわちTiO₂の添加量比を0%から17%まで変化せしめた場合のNi, Mo, Mn および Siの収率を各々図5, 図6, 図7および図8に示す。



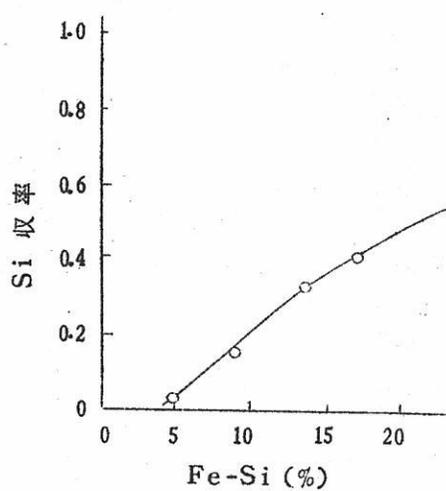
(第1図)



(第2図)

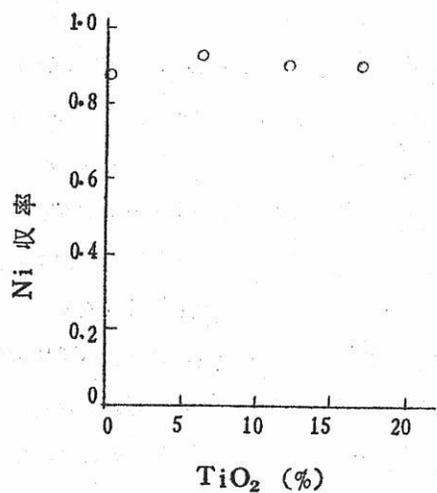


(第3図)

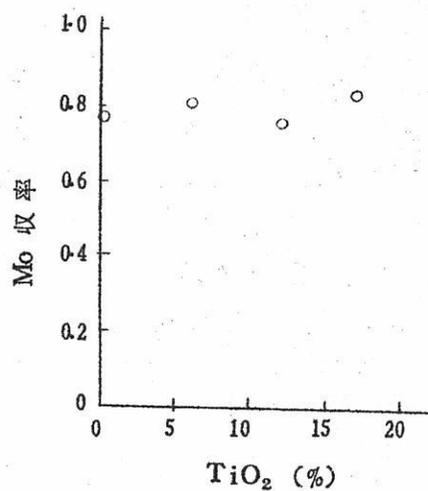


(第4図)

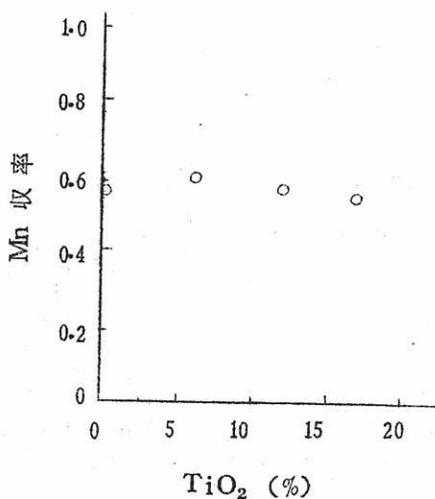
第1~4図 被覆剤中の脱酸剤添加量と合金剤成分の収率との関係



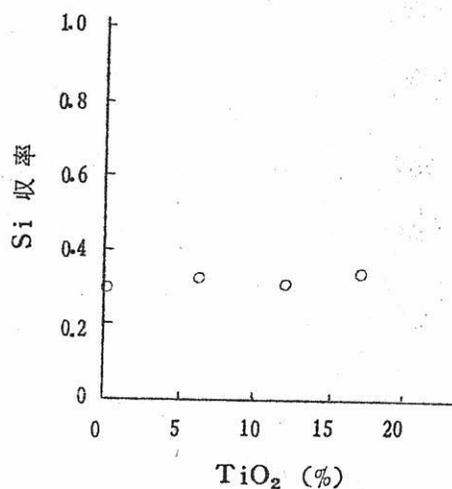
(第5図)



(第6図)



(第7図)



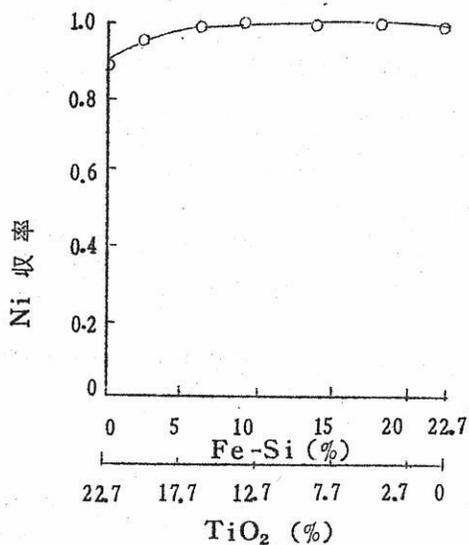
(第8図)

第5～8図 被覆剤中の融剤添加量と合金剤成分の収率との関係

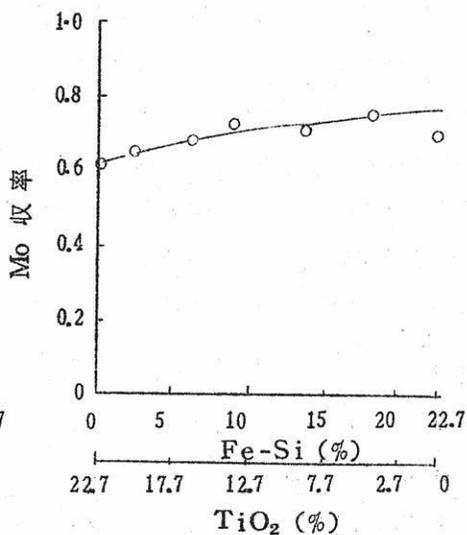
これ等の各供試溶接棒の作業性は、アーク状態については、 TiO_2 の増加と共にわずかに向上するが、6.3%から17.1%においては大差なく安定している。スラッグの流動性については、 TiO_2 の増加と共にわずかに粘性を増し溶接条件としては12.2%の場合が最良であるが、これを越えると溶接操作はわずかに困難な状態となる。スパツタの量については TiO_2 の増減により差はあまり見られない。

グループCすなわち TiO_2 の添加量を22.7%より0%まで減じ、逆にFe-Siを0より22.7%まで変化せしめた場合のNi, Mo, MnおよびSiの収率を各々図9, 図10, 図11および図12に示す。

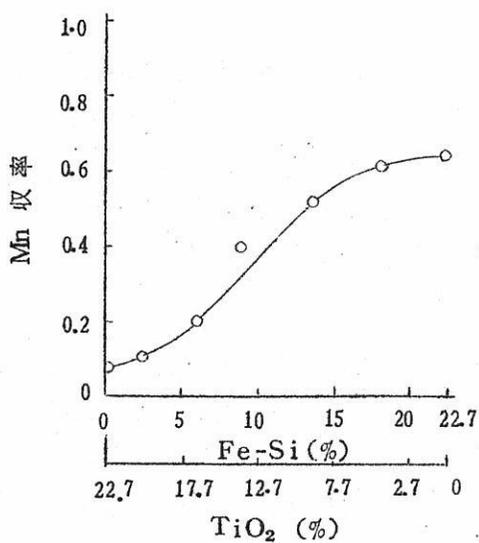
これ等の各供試溶接棒の作業性は、アーク状態については、 TiO_2 を減じFe-Siを増すと共に安定し、 TiO_2 が9.0%、Fe-Siが13.7%の場合最良となり、以下 TiO_2 9.0%より減じ、Fe-Si 13.7%以上となると共に下降する。スラッグの流動性については、粘性に影響されアーク状態と同様な傾向が見られる。スパツタの量については、 TiO_2 を減じ、Fe-Siを増すと共に減じ TiO_2 9.0%、Fe-Si 13.7%の場合最も少なくなり、以下順次多くなる。



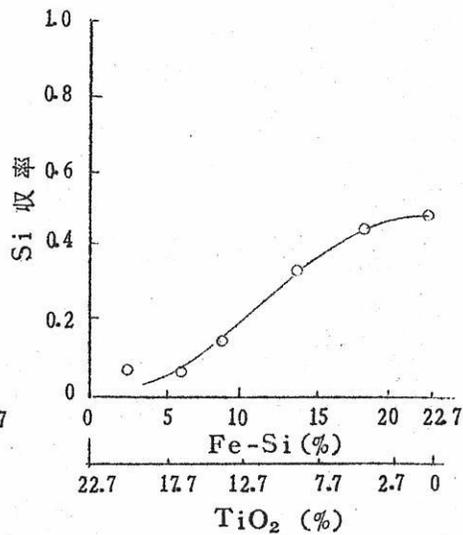
(第9図)



(第10図)



(第11図)



(第12図)

第9～12図 被覆剤中の脱酸剤および融剤と合金剤成分の収率との関係

Ni については図1, 図5および図9によつて, Fe-Siのみを増加せしめた場合は, 直線的に収率は増加し, TiO_2 のみを増加せしめた場合は, 収率は常に一定であるが Fe-Siを増加し, TiO_2 を減少させた場合の収率の増加率はFe-Siのみを増加せしめた場合に比べて少なくなる。これは, Fe-Siが収率を増加させる傾向にあるに対し, TiO_2 が収率の変化に影響を与えないことよりFe-Siと TiO_2 を二元的に各々増減せしめた場合は, 中間的な収率の増加傾向があると考える事が出来る。

Mo の収率については図2, 図6および図10によつてFe-Siのみを増加させた場合には, その収率増加はNiの場合よりも増加率が大きくなり, TiO_2 のみを増加せしめた場合は, 収率はわずかに増加し, Fe-Siを増加させ, TiO_2 を減少させた場合は, 収率増加はFe-Siのみを増加させた場合に比べ増加率は小となる。

これは, Niの場合と同様の傾向として考えられる。

Mn については図3, 図7および図11によつて, Fe-Siのみを増加させた場合には, その収率増加はNi, Moの場合よりも増加率は大きくなり, TiO_2 のみを増加させた場合は, 収率は, わずかに減少し, Fe-Siを増加させ TiO_2 を減少させた場合は, Fe-Siのみを増加させた場合と同じような増加率を示す。これは, Ni および Moの場合と同様な傾向が考えられる。

Si については図4, 図8および図12によつて, Fe-Siのみを増加させた場合には, 収率増加は, Mnの場合と増加率は同じようであり, TiO_2 のみを増加させた場合の収率は常に一定である。Fe-Siを増加させ TiO_2 を減少させた場合の収率増加は, Fe-Siのみを増加させた場合と同じような増加率を示す。これは, Ni, Mo およびMn, 特に Mnの場合と同様な傾向が考えられる。

5. あとがき

以上実用的なライム系溶接棒においてNi, Mo, Mn および Siを被覆剤中に配合した場合において各々Fe-Si, TiO_2 およびFe-Si- TiO_2 の添加量を変化させた場合について実験を行なつたが, これを要約すると

- (i) Ni の収率については, 被覆剤中へのFe-Siの添加量の増加に従つて増加し, TiO_2 の増加を行なつてもその収率は増加しない。
- (ii) Mo の収率については, 被覆剤中へのFe-Siの添加量の増加に従つて増加し, 同様に TiO_2 の増加によつても収率はわずかに増加する。
- (iii) 心線中の Mnの収率についてはFe-Siの増加に従つて溶着金属の収率は増加し,

TiO₂の増加に従つてわずかに減少する。

- (iv) Si の収率についてはFe-Siの増加に従つて溶着金属の収率は増加し、TiO₂の増加を行なつてもその収率は増加しない。
- (v) 合金剤および脱酸剤成分における収率はNi, Mo, Mn および Si の順に減少していると考えられる。
- (vi) Ni および Mo の収率増加率がFe-Siのみを変化させた場合とFe-Si TiO₂を変化させた場合における相違はTiO₂ のNi, Mo の収率への影響と共に、供試溶接棒の作業性、例えばスパツタ量変化による影響が考えられるのではないかと思われる。

本実験は現在継続中であり、本実験より得られた結果を中心として更にスパツタ、スラグ、合金剤成分、融剤成分より作業性、機械的性質への研究を進める予定である。

ジルコン耐火物について（第2報）

2～3の耐食性試験結果

京都工芸繊維大学 上井 勲

1. まえがき

前報【本誌vol.3, No.2 (1960.5)】で高温耐食性耐火物としてジルコン ($ZrSiO_4$) は注目されてよいものであることを述べた。最近わが国でも国産及び輸入のジルコン耐火物が2～3市場に現われたのでその一つについて溶融塩に対する耐食性の実験を市販の電鍍耐火物と比較して硼酸、硼酸ナトリウム、炭酸ナトリウム溶融物に対して行なつて見た。予期に反しこのジルコン煉瓦は何れの場合にも電鍍耐火物より耐食性が劣り、特に炭酸ナトリウムに対してはほとんど抵抗力がない事を示した。実験に用いたジルコン煉瓦は外国製で、その化学分析値は下のように表示されたものであつた。

ZrO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O+K ₂ O
64.75	34.46	0.16	0.25	0.07	0.08	0.03	0.01

物理的性質の1部を測定した結果は

耐火度	SK 40 (1920°C) 以上
圧縮強さ	680 Kg/cm ²
曲げ強さ	173 Kg/cm ²
見掛気孔率	28.5 %

であつた。X線試験の結果は少量(2%以内)のZrO₂が見出される丈で、ほとんどジルコンだけから成つているものであつた。

この煉瓦は強さから見ても気孔率から見ても焼締りの良くないものであるからこの比較試験の結果だけからジルコン耐火物の耐食性を判断することはできない。

前報で述べたようにジルコンは1550°C 附近でシリコニアと珪酸に分離し、ジルコンのまま緻密に焼結することは困難であるとされて来た。又分解生成したシリコニアを珪酸共存の下で安定化すること甚だ困難である。市販ジルコン煉瓦の気孔率は何れも25%前後である。

筆者はジルコンの緻密焼結の研究を進めて来たがジルコンの分解を抑制し焼結を促進す

る添加剤として酸化チタニウムが有効であることがわかり、2~10 mol % の TiO_2 をシリコンに添加し 1550°C 以下の温で焼成して気孔率の甚だ少ない (3%以下) の焼成体を得ることができた。このものについて上の比較試験を行なった結果緻密シリコン耐火物は電鍍耐火物に近い耐食性があり又、従来シリコンは塩基性溶融物には弱いと云われていたのであるが炭酸ナトリウム溶融物に対しても大きい耐食性を示すことが判明した。

本報では気孔率と添加 TiO_2 の量がシリコン耐火物の耐食性に及ぼす影響をしらべるために、気孔率を異にした又 TiO_2 含量を異にした種々の試片について炭酸ナトリウム及び硼酸ナトリウムの溶融物で侵食を試験した結果の外見的観察について報告する。

2. 試料

シリコンはシリコン砂を粉碎精製して、他の試料は化学用1級試薬を用いた。

シリコンの精製は comstock 氏の行なった方法を採用した。オーストラリア産シリコン砂を先ず熱濃硫酸で処理し、つぎに鉄製ボールミルを用いて微粉碎し鉄分を塩酸で根気よく除いた。

表1にその化学分析値を示した。

表 1.

ZrO_2	SiO_2	TiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3
66.81	32.80	0.08	0.12	0.09

これを淘汰法によつて微粒と粗粒に分離した図1にそれぞれの粒度分布を示す。

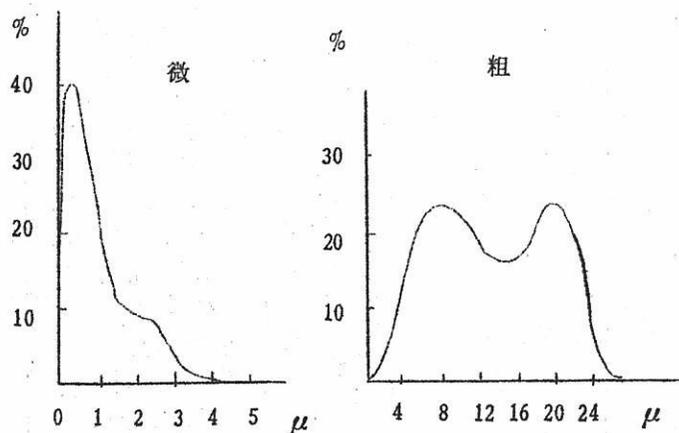


図 1

所定時間浸漬した試片を炉外に引出し、冷却後塩酸酸性の温湯で洗って附着物を除去し、減損状態をしらべた。減損量の表示には、重量減少量、容積減少量、寸法の減少の測定など考えられるが、本実験では浸漬下端から2cm上部の断面について各辺の長さの減損の量の平均値をmmで表わすことにした。各試片についての減損量の値は表2に附記した。

5. まとめ

T5~T30の各組について気孔率と減損量の関係を図示すると図3、図4のようになる。

炭酸ナトリウム融液に浸漬した場合には液が試片全体を濡らし、液面上部全体にわたって侵食せられるため減損量を示した数字にばらつきが多い。硼酸ナトリウムの場合には液面を示すくびれが明瞭にできて浸漬部も比較的一様に侵食され、図4の曲線は平滑になっている。

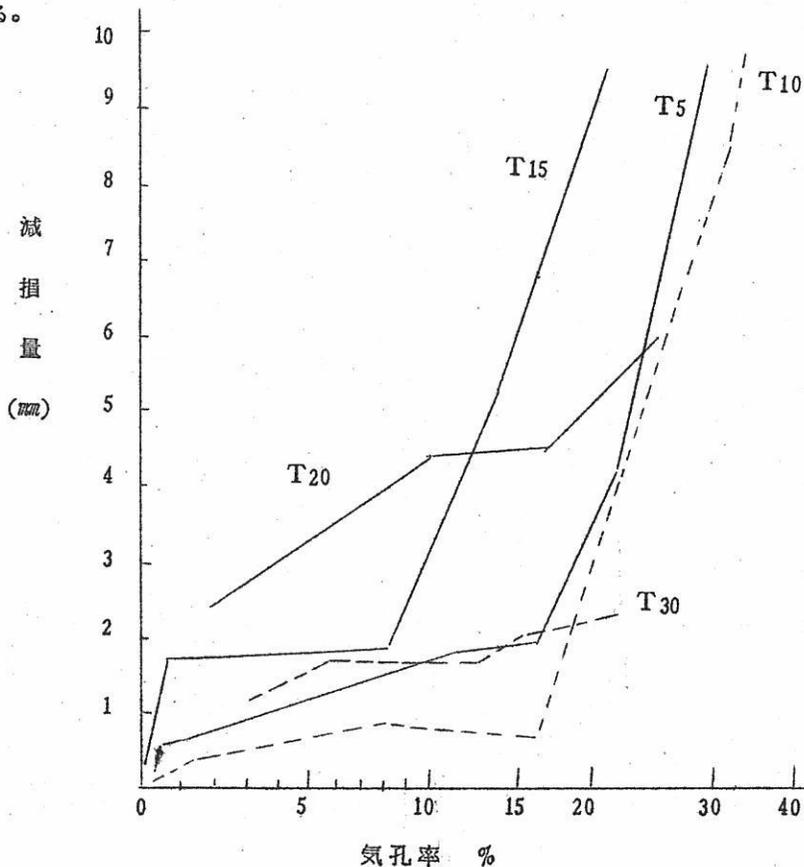


図3 炭酸ソーダによる減損

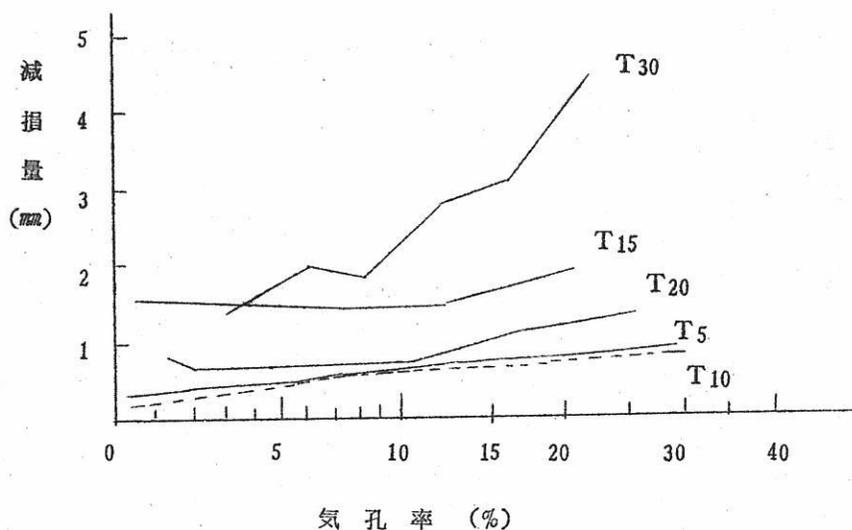


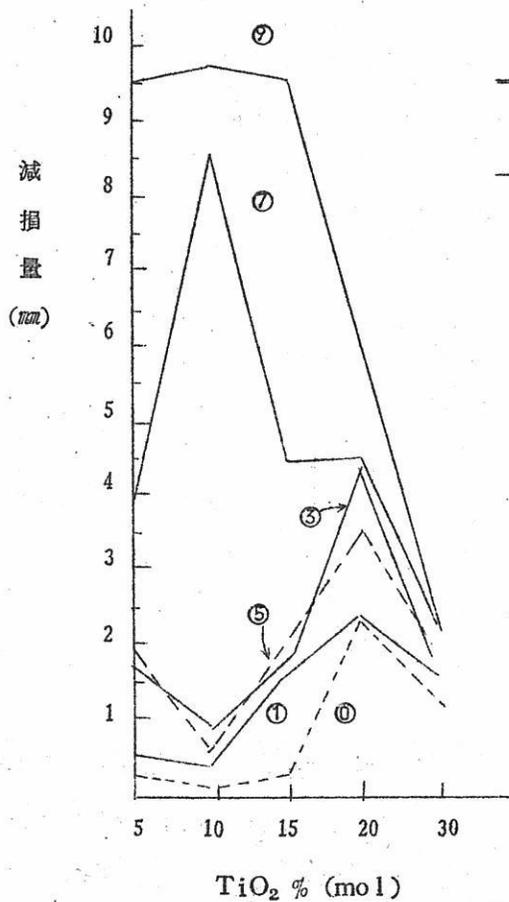
図 4 硼酸ソーダによる減損

炭酸ナトリウムによる侵食の場合には気孔率の影響は甚だ大きく、特に気孔率1%以下の時には耐食性は極めて大であるが気孔率が15%をこえると侵食は加速度的に増大する。

TiO₂添加量の影響はこれだけの数値では充分ではないが、低気孔の場合TiO₂10%附近に侵食抵抗最大があるらしく、又高気孔率の範囲ではTiO₂30%前後或いは30%以上の所に適量があるらしく思われる。

粒度配合が等しい場合、TiO₂の添加量が耐食性に及ぼす影響についての関係曲線を描くと図5のようになる。微粒の含量50%を界として侵食に大きい差があること及びTiO₂30%になると粒度配合如何に関らず何れも同じ程度の侵食を示すことなど興味を引く点である。

図4は硼酸ナトリウムによる侵食に対する気孔率の影響を示したものであるが、炭酸ナトリウムの場合に比べ気孔率の影響は少なくむしろTiO₂添加量の影響が大となっている。



	微粒	粗粒
⑩	10	0
①	9	1
③	7	3
⑤	5	5
⑦	3	7
⑨	1	9

図 5

参 考 文 献

シリコンの精製

Comstock G.F. J. Am. Cer. Soc. 16 [1] 12-35 (1933)

シリコンの焼結

Hyatt E.P.: Am. Cer. Soc. Bull. 36 [8] 307-8 (1957)

Culter I.B.: J. Am. Cer. Soc. 40 [4] 134-39 (1957)

Scott and Hilliard: Trans. Brit. Cer. Soc. 48 133-43 (1949)

CdCl₂ - Cd 溶液の酸化還元電位の測定

東京大学工学部冶金学教室 久松敬弘 岡田雅年

I 緒言

金属がその金属の溶融塩に溶解する現象はよく知られているが、最近特に核燃料の製錬などから溶融ハロゲン化物と金属の平衡に関する研究が多く報告されている。

この問題に対する総説は最近、Cubicciotti (1), Delimarski (2) によつて書かれている。M-MX_n系 (Xはハロゲン)の溶解度で研究されているものを表1にあげる。

表I M-MX_n系溶解度が研究されたもの

Ia	Ia		VI	Ib	Ib	IIb	IVb	Vb
Na ₍₃₎	Mg ₍₄₎							
K ₍₃₎	Ca ₍₄₎		Ni ₍₅₎		Zn ₍₄₎			
	Sr ₍₄₎			Ag ₍₁₎	Cd		Sn ₍₈₎	Sb ₍₈₎
Cs ₍₃₎	Ba ₍₄₎₍₆₎					Tl ₍₈₎	Pb ₍₈₎	Bi ₍₉₎

稀土類 ⁵⁷La₍₁₎ ⁵⁸Ce₍₇₎ ⁵⁹Pr₍₁₎ ⁶⁰Nd₍₁₎

ウラン族 ⁹²U₍₁₎

各族の溶解度について記すと

アルカリ金属とその塩の系では、溶解度が大きく或る温度以上では全率溶解することが特徴である。

アルカリ土金属の系ではMgの溶解度はごく小さい(1%, 1000°C)がCa, Sr, Baとなるにつれかなり溶解する。

稀土類元素は数%~10%程度溶解する。

遷移金属ではNi, Cdが溶解するがAg, Znは殆んど溶解しない。

その他の金属ではBiを除くTl, Sn, Pb, Sbいずれも殆んど溶解しない。

溶解性の一般的な基準はまだ知られていないが、アルカリおよびアルカリ土金属のような電気陰性度の小さい金属とその塩の系では溶解度が大きい。また塩を構成する金属イオンと陰イオンの半径比が溶解度に影響することをCubicciotti (1) は記している。一定の陰イオン（半径 r^- ）に対する金属イオン（半径 r^+ ）の大きさが増す程、また逆に一定の金属イオンに対する陰イオンの大きさが減少する程溶解し易くなる。（溶解度の順 $CsCl > KCl > NaCl$, $NaF > NaBr > NaI$ ）。しかしこの基準もアルカリおよびアルカリ土金属にはよくあてはまるが一般性のある基準ではない。 r^+/r^- の半径比についてRogers等 (10) は次のように考えている。金属がその金属の塩にしか溶解しないことからみて、溶解は金属とその金属イオンの強い相互作用によるものであり、従つて金属イオンの周囲に配位する陰イオンは金属原子の金属イオンへの接近に大きく影響する。6配位の陰イオン接触の限界値 $r^+/r^- = 0.41$ をとると半径比がこれより小さいものは溶解度が小さい。Yang等 (11) は陽イオンの電荷と半径が影響することをのべている。そこで塩化物系の半径比（ r^+/r_{Cl^-} ）、イオンポテンシャル（ Z/r^+ ）と溶解性を示す図を画いてみたのが図1である。

この溶液の構造に対するモデルとしては、Senderoff等 (11) によつて、溶解金属が(1)原子(dimer, polymer)状に溶ける。(2)塩の準結晶の陽イオン格子点に入り陰イオン格子の欠陥を生ずる。(3)塩を還元して低級化合物を生ずるなどが考えられている。しかし $Na-NaCl$, $NaBr$, $K-KCl$, KBr (12) などでは数%の金属が溶解しただけで著しく電気伝導度が増加すること、 $Bi-BiCl_3$ (13) $Cd-CdCl_2$ (14) では溶液は純塩よりも伝導度が減少することを考えると、この溶液に対して一般的な一義的な状態をあてはめることは正しくないと思われる。構造の研究にはX線回折、吸収スペクトル、粘性、密度測定などの物理的手段が有力であろうが現在まだ十分行なわれていない。熱力学的な測定としては、状態図による氷点降下の測定が殆んどであり、起電力測定によるものはSenderoffら (11) によるもののみである。

本実験では溶解度のかなり大きい、測定温度もあまり高温にならぬ $CdCl_2 - Cd$ 系で、溶液中の Cd^{2+} イオンと低原子価の Cd^{2-x} イオンによる酸化還元電位を測定することを試みた。

$Cd - CdCl_2$ 系について

この系のCdの溶解度は多くの研究者が測定している(14)(15)(1)・氷点降下の測定からGrjotheim (15e)は Cd_2Cl_2 を、Topol (15f)はCdまたは Cd_2Cl_2

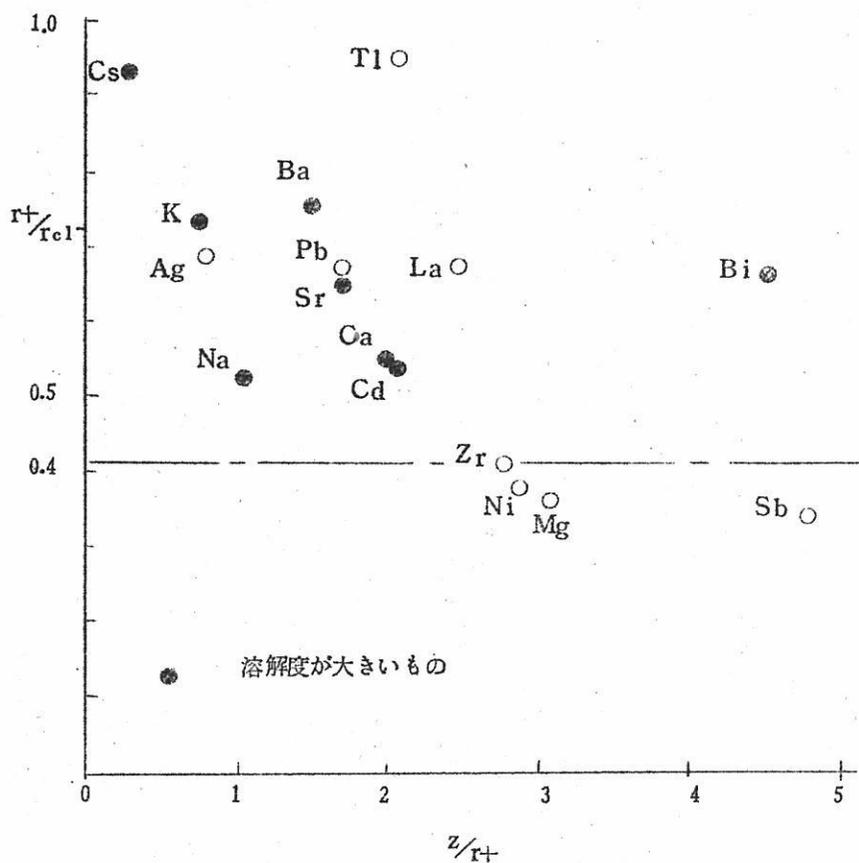


図1 M-MCl_n系の半径比, イオンポテンシャルと溶解性

と溶媒のCdCl₂と結合したCd₄Cl₆またはCd₃Cl₄の存在を考えている。また Farquharson (10) による磁化率の測定によれば, この溶液は800°Cまでは反磁性であり, 従つてCdClは存在せず, Cd (polymer) またはCd₂Cl₂が存在すると考えられている。

II 実験

装置全体の略図を図2に示す。照合電極として塩素極(図3a), 一定のCd濃度溶液の酸化還元電極, を試みたが, 前者では炭素棒(分光分析用)が侵されてしまい, 後者は, Cd濃度一定の塩の調製がむづかしく実験毎に照合極の電位が不変であるという保証がな

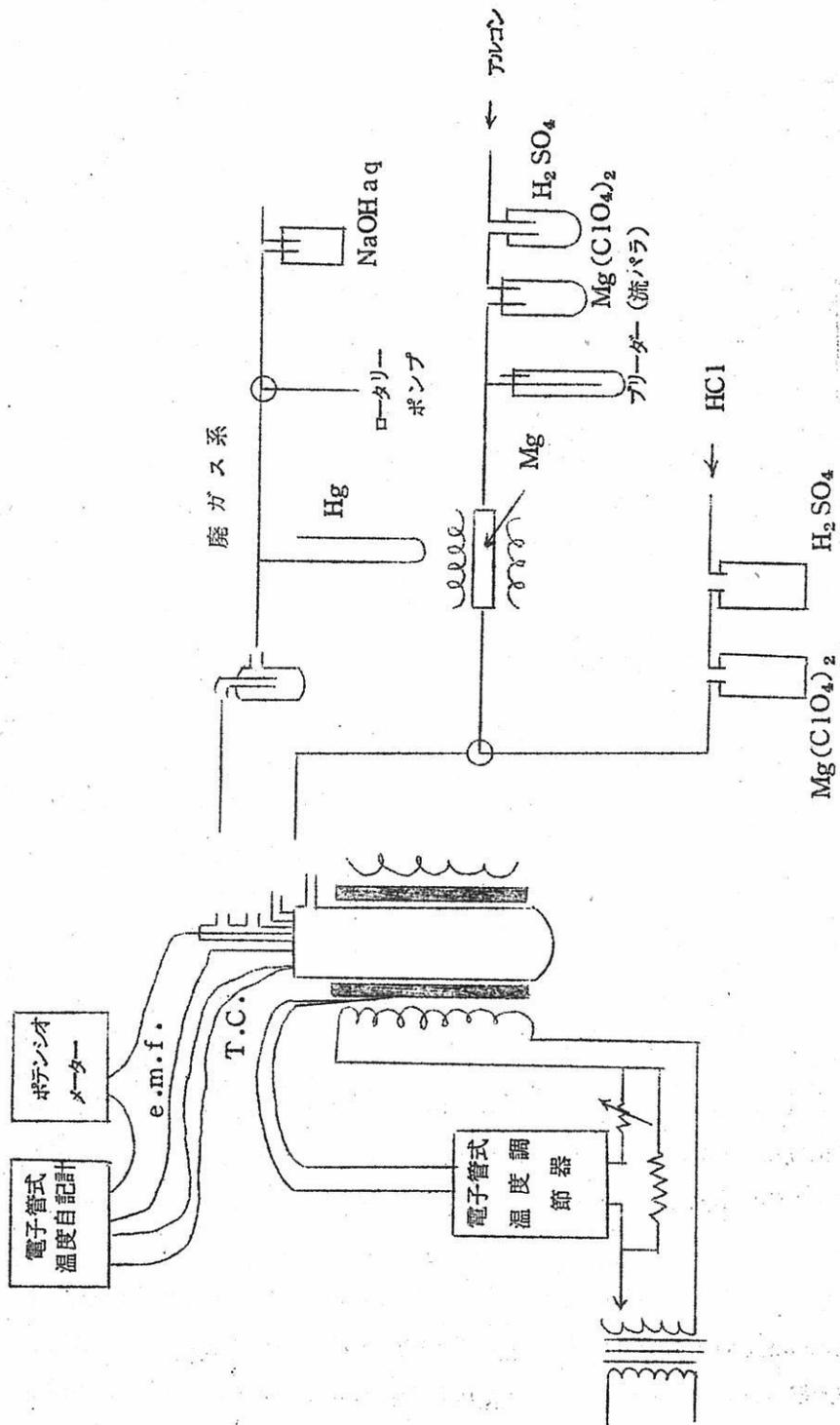


図2 装置略図

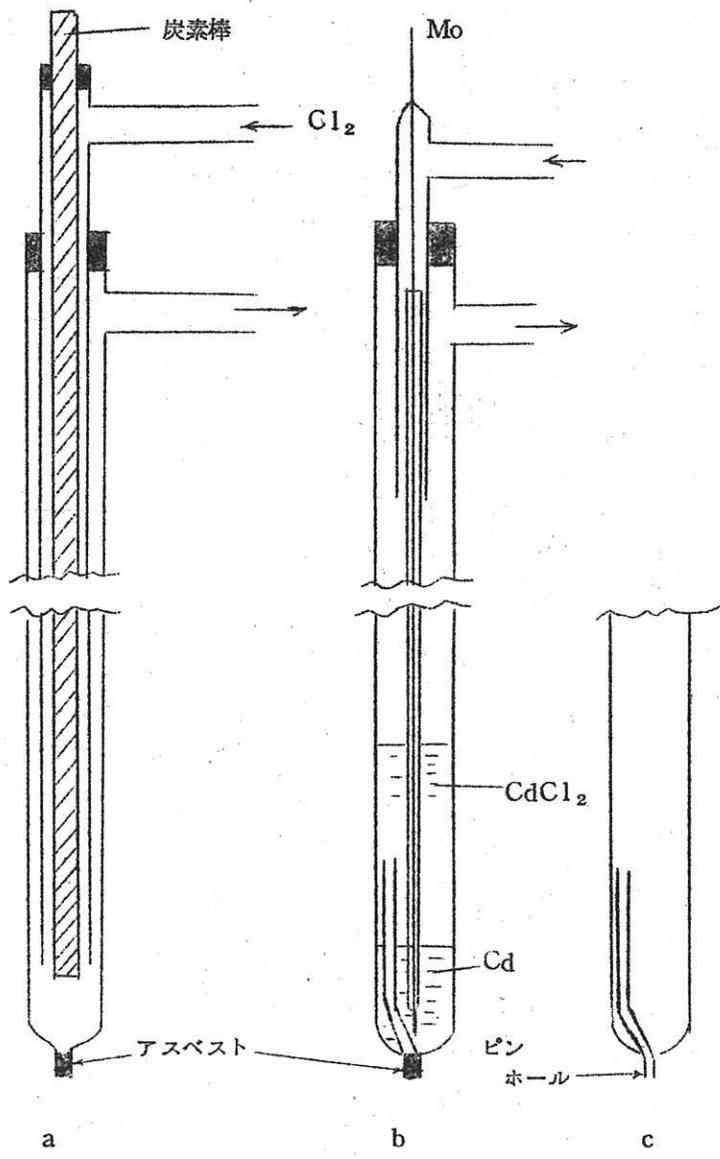


図 3 照 合 電 極

かつた。そこで図3 b, c, に示すような Cd を過剰に加えた時の Cd の金属極の電位を基準とする照合極を用いた。a はアスベストによつて接液しているが、実験温度 600°C でアスベストは黒色に変化すること、測定電位が不安定の場合が多いことから c のピンホール接液のかたちを用いた。照合極内の浴のレベルは、被測定浴のそれよりも高くして用いた。起電力測定装置を図4に示す。外側の槽は透明石英で他の挿入管は全てパイロックスを用いてある。酸化還元電位を測定する不可侵極としては Mo を用いた。

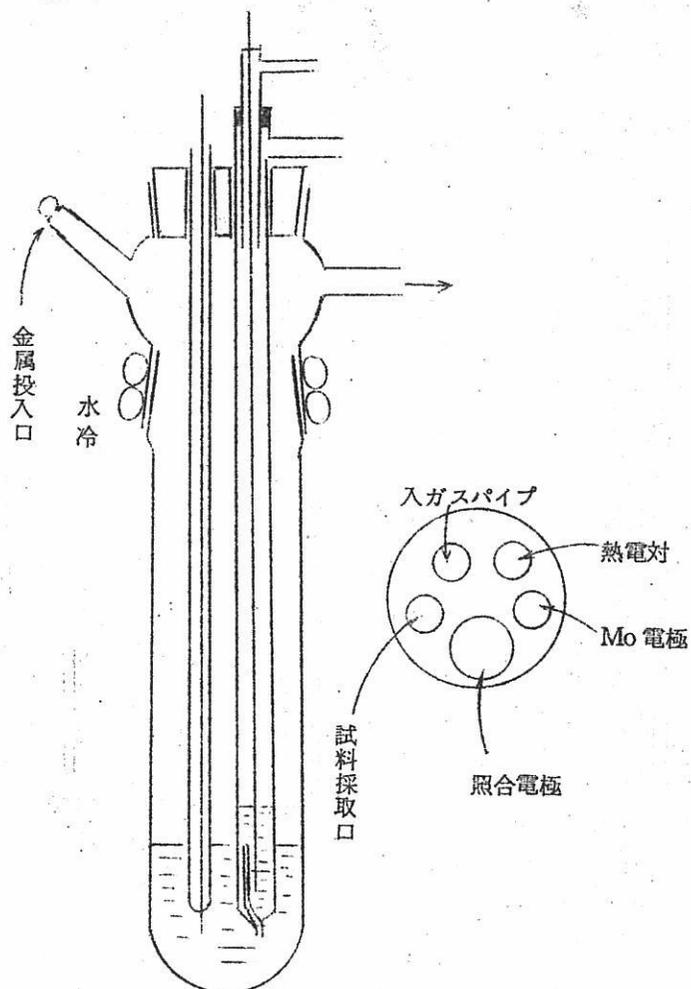


図 4 測 定 槽

使用した CdCl_2 は特級試薬($\text{CdCl}_2 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, 99%)を大気中で溶融脱水したものである。 Cd は99.99%のインゴットを粒状にし、 HCl で洗浄後真空乾燥させて用いた。

実験方法は、測定槽内に CdCl_2 、照合極内に Cd および CdCl_2 を適量入れた後、系を排気してアルゴンガスで置換した後、乾燥 HCl ガスを通し、この雰囲気中で溶融させる。溶融後、測定浴のみ HCl ガスでbubblingし(約30min)その後はアルゴンのbubblingにきりかえる(投入した Cd の溶解を促進させるため、また重力による浴の不均一化を防ぐためにアルゴンbubblingは実験中続けられる)。適量の Cd を投入し、電位が一定になつた後、 Mo 不可侵極を上下させて電位変化のないことを確かめてから、分析用試料を採取する。試料採取は上部の孔より管を挿入し吸い上げて行ない、採取された塩の上部と下部は捨て残りを分析した。

この試料は弱硝酸酸性で水溶させた後Volhard法で Cl^- イオンの定量を行ない、この値から添加 Cd 量を計算した。

温度はアルゴンbubbling中 $\pm 1^\circ\text{C}$ に制御されており、測定電位は、ポテンシオメーターで一部償却して電子管式温度自記計に温度と共に自記させた。炉は1kWのニクロム炉で、ステンレス鋼シースを用い、均熱帯は約7cm、実験中に槽を観察できるように上下移動可能になっている。

II 測定結果および検討

測定された 600°C における Cd 金属極基準の酸化還元電位(3回の測定値)を、Topol(15f)によつて得られた状態図と共に図5に示す。 $\text{Cd}-\text{CdCl}_2$ 系では Cd の溶解と共に電気伝導度は減少するから、測定電位に対する電子伝導の寄与(17)は考えられない。接液部における液間起電力は、Hendersonの近似式によつて与えられるが、計算に必要なイオンの易動度のデータがこの溶融塩系では得られていないので求められない。しかし、 600°C 15mol% Cd の飽和溶液の電気伝導度が、純 CdCl_2 のその6%程度しか減少しない(18)ことからみて液間起電力は無視し得る程度であろう。したがつて測定された電位は浴の酸化還元電位を示すものと考えてよい。電池式で表わせば



である。 Cd 添加量の増加と共に還元された低原子価の Cd イオンが増加し電位はless nobleになる。 Cd を過剰に加え測定槽中に Cd 金属のプールができるときは電池の両

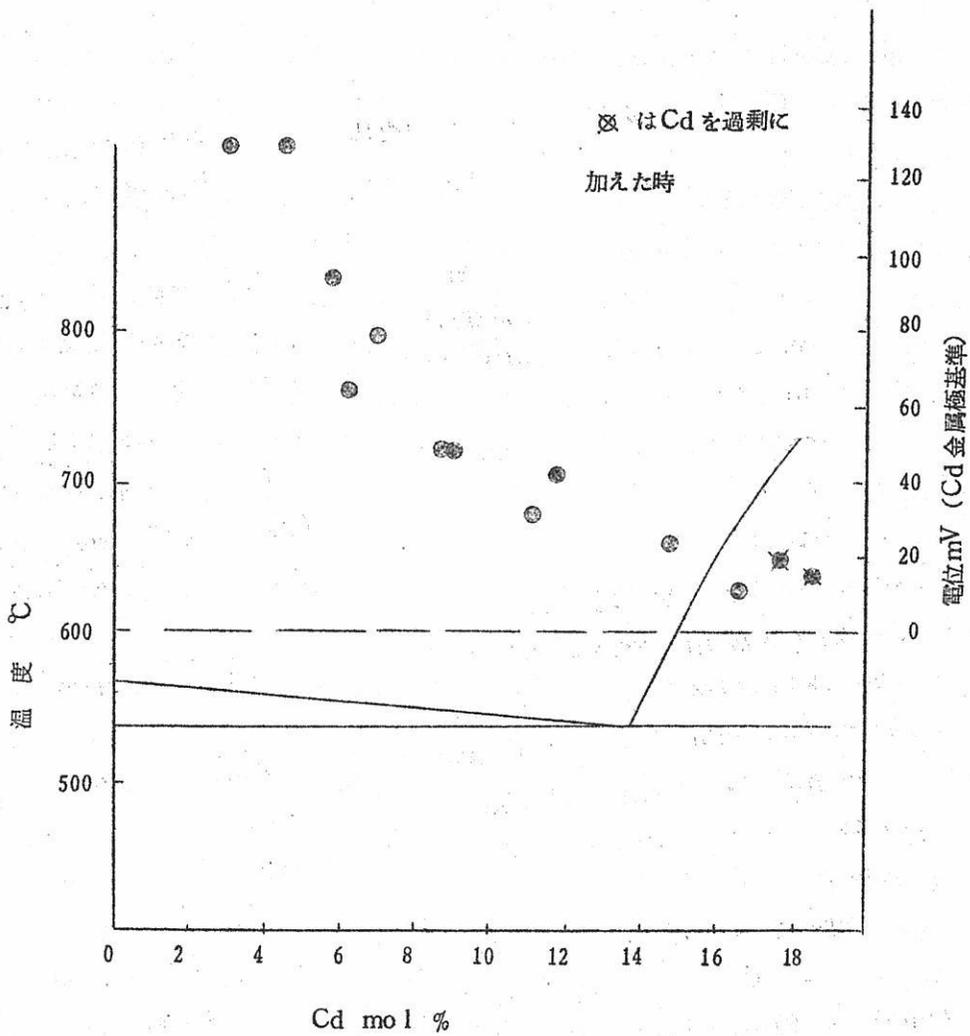


図5 600°Cにおける測定電位および状態図

極は等しくなるが、電位は約15 mVの不斉電位を示している。

低級塩化物の生成反応は次のようにあらわされる。



但しここで Cd は溶解している状態であり、系全体は均質系である。この反応の標準自由エネルギーは

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{a_{\text{Cd}}^n a_{\text{CdCl}_2}^{2-n}}{a_{\text{Cd}} a_{\text{CdCl}_2}} \quad (3)$$

と表わされるが、 ΔG° (平衡定数) は知られていない。ここで、添加した Cd の殆んど全てが CdCl_2 と反応するといま考える。この仮定は飽和溶解度の近くでは無理であるが、Cd の添加量の小さい領域では成立するであろう。次に、 Cd^{2+} および生成したサブノーマル・イオンの活量係数を 1 と仮定する。このような仮定をおくと、 Cd^{2+} と低原子価の Cd イオンの間の酸化還元電位を計算することができる。

1) 低級化合物が CdCl であるならば、その生成反応は



酸化還元電位は次のようにあらわされる。



$$E = E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}^+}^\circ + \frac{RT}{F} \ln (N_{\text{Cd}^{2+}}/N_{\text{Cd}^+}) \quad (6)$$

2) Cd_2^{2+} が生成するときは



電位は



$$E = E_{\text{Cd}_2^{2+}/\text{Cd}^{2+}}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln (N_{\text{Cd}_2^{2+}}/N_{\text{Cd}^{2+}}) \quad (9)$$

3) Cd が原子状で溶解しており、溶解原子と Cd^{2+} イオンとの間で酸化還元平衡が成り立っているとすれば (この場合も Cd は理想的挙動をすると仮定する)



$$E = E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln (N_{\text{Cd}^{2+}}/N_{\text{Cd}}) \quad (11)$$

上の3つのモデルに対して、各々 600°C における溶解限 14.8 mol % Cd (15 f) の電位を基準として溶解度内の溶液の酸化還元電位を計算して求めたのが図6である。測定電位 (不斉電位 15 mV を差し引いてある) も共に示す。この図からみると、濃度のうすい

ところでは Cd^+ 、濃度が増すにつれ Cd^{2+} 、 Cd^0 に従うようであるが溶解したCdのかたちを議論するには、現在のところ測定値の再現性が十分でない。これは不斉電位が約15 mV あることとも関連し、照合電極の形状、接液部、ガラスの性質などが問題になると思われる。しかし測定値の傾向からみて、Topol (15 f)も述べているように、低原子価のCdイオンの生成反応は唯一ではなく、溶解したCdは2種以上の状態で存在し、溶液の組成に応じてその主な状態が異ってくるという可能性も考えられる。氷点降下法に比べると、本実験のように純 $CdCl_2$ の融点よりも高い温度で定温的に測定を行なうと、Cd濃度0から飽和溶液まで測定することになる。したがって溶解限に近づくにつれて原子状(dimer, polymer)のCdが存在する割合も大きくなり、氷点降下法で得られた結果からずれることも考えられる。

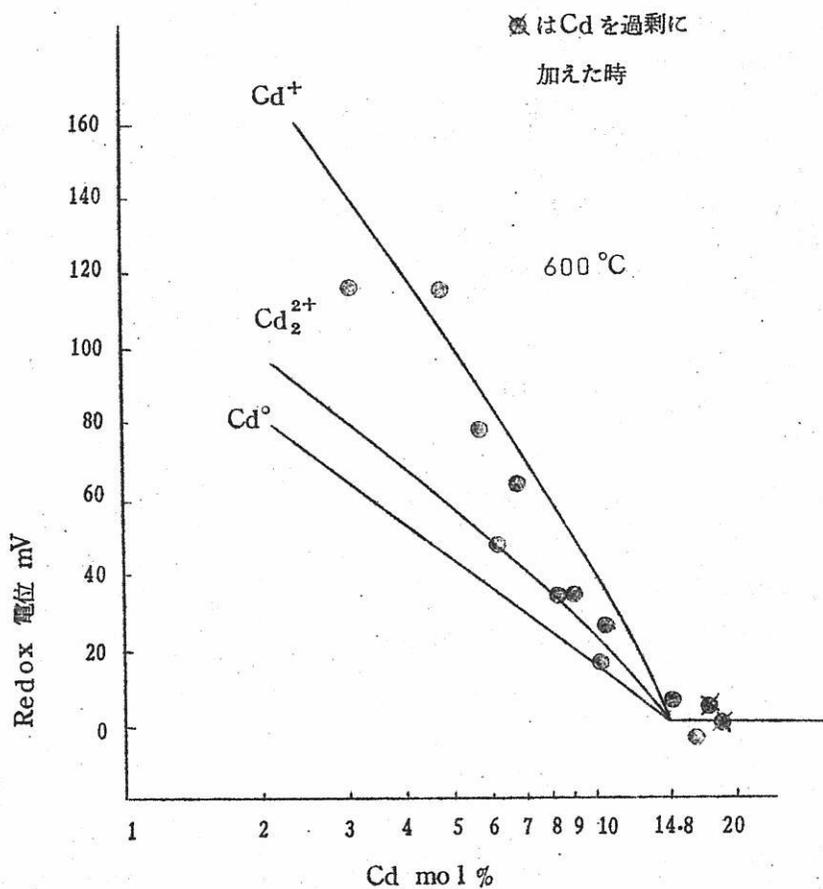


図6 酸化還元電位の計算値と実測値

Ⅵ 結言

測定値の再現性が十分でないことから，本実験の結果から決定的な結論を導くことはできなかつたが，この系に関する他の研究の結果にみられるように，低原子価の Cd イオンの生成という考え方でこの溶液を説明できる。信頼できる照合電極を用いることが今後の問題として残っている。

文 献

- (1) D. Cubicciotti; *J. Chem. Ed.*, 37 540 (1960)
D. Cubicciotti; *J. Metals*, 1106 (1953)
- (2) Yu. K. Delimarski and B. F. Markov
Electrochemistry of Molten Salts p.204
(Moscow 1960)
- (3) M. A. Bredig, J. W. Johnson and W. T. Smith
J. Am. Chem. Soc. 77 307 (1955)
M. A. Bredig, H. R. Bronstein and W. T. Smith., *J. Am. Chem. Soc.* 77 1454 (1955)
J. W. Johnson and M. A. Bredig; *J. Phys. Chem.* 62 604 (1958)
M. A. Bredig and H. R. Bronstein;
J. Phys. Chem. 64 64 (1960)
- (4) D. Cubicciotti and C. Thurmond;
J. Am. Chem. Soc., 71 2149 (1949)
- (5) J. W. Johnson, D. Cubicciotti and
C. M. Kelley; *J. Phys. Chem.*, 62 1107 (1958)
- (6) H. Schafer and A. Niklas; *Angew. Chem.*, 64 611 (1952)
- (7) G. W. Mellor, and S. Senderoff; *J. Phys. Chem.*, 63 1110 (1959)
- (8) J. D. Corbett and S. Winbush; *J. Am. Chem. Soc.*, 77 3964 (1955)

- J.D. Corbett, S. Winbush and F.C. Albers; *J. Am. Chem. Soc.*, 79 3020 (1957)
- (9) S.J. Yosim, A.J. Darnell, W.G. Gehman, and S.W. Mayer.; *J. Phys. Chem.* 63 230 (1959)
- (10) P.S. Rogers, J.W. Tomlinson and F.D. Richardson; *Phys. Chem. of Process Metallurgy, Part 2*. p.909 (1961)
- (11) S. Senderoff and G.W. Mellors; *J. Electrochem. Soc.*, 105 224 (1958)
- (12) H.R. Bronstein and M.A. Bredig; *J. Am. Chem. Soc.*, 80 2077 (1958)
- (13) A.H.W. Aten; *Z. physik. Chem.*, 66 41 (1909)
- (14) A.H.W. Aten; *Z. physik. Chem.*, 73 578 (1910)
- (15) a) G.V. Hevesy and E. Lowenstein; *Z. anorg. allgen. Chem.*, 187 266 (1930)
- b) E. Heymann and E. Friedlander, *Z. physik. Chem.* A148 177 (1930)
- c) R.E. Hedger and H. Terry; *Trans. Faraday Soc.*, 32 1614 (1936)
- d) E. Heymann, R.J.L. Martin and M.F.R. Mulcahy, *J. Phys. Chem.* 47 473 (1943)
- e) K. Grjotheim, F. Gronvold and J. Krogh Moe; *J. Am. Chem. Soc.*, 77 5825 (1955)
- f) L.E. Topol and A.L. Landis; *J. Am. Chem. Soc.* 82 6291 (1960)
- (16) J. Farquharson and E. Heymann; *Trans. Faraday Soc.*, 311 1004 (1935)
- (17) C. Wagner, *Z. physik. Chem.* 21 B 25 (1933)

イオン交換樹脂による希土類元素の分離精製

(第2報) Nd の分離精製

阪大工 石野俊夫 塩川二朗

〔I〕 緒言

NdはCe に次いで多量に存在する元素である。たとえば、モナズ石中に含まれる希土類元素の約50%はCeで、残りの希土類元素の30~60%がNdである。したがって、分別結晶性等によつて希土類元素を分離大別すると、かなり純度のよいNdを比較的容易に得ることが出来る。しかし、純粋塩を得る精製過程は容易ではない。

イオン交換樹脂法では、第1報(溶融塩, *J. Nucl. Energy*, 131 (1964.2))結果から、試料中のNdの純度の上昇とともに、好収率でPr-Ndの分離ができることが判明したので、本報ではNdの精製をイオン交換樹脂法で行なつた。

Ndの分離精製を行なうに当つて、試料としてPr-Nd系、Nd-Sm系、またはPr-Nd-Sm系混合物が考えられ、これら3元素間の性質の差をみると、NdとSmの間よりも、PrとNdの間の方が著しい酷似性を示し、それだけPr-Ndの方が分離の困難なことが推測される。したがって、Ndの分離精製を行なうにはNd-Sm系を用いればよいことになる。

しかし、分別結晶法によつて希土類元素を大別し、Ndの純度のよい試料を得ようとするときは、存在量の少ないSmは比較的容易に除去され、Pr-Nd系が得られ易いので、Ndの分離精製には主としてPr-Nd系に重点をおいた。

本報では硝酸マグネシウム複塩の分別結晶法によつて得たNdの濃縮物を試料として採取した。

実験装置、実験法等は前報と同じ装置および方法を用いた。

〔II〕 実験及び結果

前報と同じカラム($\phi 3.8 \times 150$ cm)を用いてNdの分離精製を行なつた。Dowex 50の使用量は NH_4^+ 型として1.5 ℓ である。用いた試料は硝酸マグネシウム複塩の分別結晶法によつてNdを濃縮したもので、次の三種に大別できる。

- (1) Nd-Pr 系混合酸化物
- (2) Pr-Nd- Σ (Sm) 系混合酸化物
- (3) Nd- Σ (Sm) 系混合酸化物

分別結晶の前にY族元素を分離していないので、Sm中にY族元素も含まれているので Σ (Sm)で示した。すなわち Σ (Sm) = Sm + Σ (Y)である。また、分別結晶法で得られる(3)のNd- Σ (Sm)系混合酸化物はNdの純度が低い、前二者と比較のために用いた。

試料酸化物を塩化物に変えて樹脂に吸着させ、0.1%クエン酸溶液(アンモニア水でpH=6.0に調節)で溶離した。溶離液は10~15ℓづつに分取し、硫酸塩として希土を沈殿させ、濾別乾燥后焙焼して酸化物とした。Pr, Ndの分析は吸収スペクトル法によって定量した。

第1表はこれらの試料についての溶離結果を総括して示したものである。

第 1 表 Ndの分離精製について

実験番号		4-11	5-1	5-2	5-3	5-4	5-5	5-6	5-7	5-8
試料	Nd ₂ O ₃ (%)	90.1	90.1	90.1	90.1	95.8	98.7	88.5	88.5	54.5
	Pr ₆ O ₁₁ (%)	9.9	9.9	9.9	9.9	4.2	1.3	3.4	3.4	
	Σ (Sm ₂ O ₃) (%)*							8.1	8.1	45.5
	使用量 (g)	10	30.4	47	80	50	50	34.5	50	33
溶離条件	樹脂量 (ℓ)	NH ₄ ⁺ 型 1.5 ℓ								
	pH	pH = 6.0								
	流速 (cm/min)	1.0	1.0	1.0	1.0	0.5	0.5	0.8	0.8	1.2
	漏出点 (ℓ)	14	30	30	85	30	100	20	30	25
	溶離液量 (ℓ)	62	160	220	325	245	260	170	230	140
純Nd ₂ O ₃ 収率 (%)		76.1	77.9	82.7	74.6	87.7	93.3	80.1	84.8	72.4

* Σ (Sm₂O₃) = Sm₂O₃ + Σ (Y₂O₃) 分析値は100% - (Pr₆O₁₁%) - (Nd₂O₃%) にて示す。

まず、試料の使用量及び試料品位の影響を検討した。第1表の前半(No. 4-11; 5-1~3)について観察すると、試料の使用量の増加とともに、純Ndの収率も増加し、50g(No. 5-2)で最高の収率を示す。試料が80gになると逆に低下する。No. 5-2につい

て樹脂の総交換容量に対する試料の割合を求めると約 $1/3$ となり、前報と同じ結果となる。すなわち樹脂の総交換容量の $1/3$ に相当する試料を用いるとき、イオン交換樹脂の分離は最大となる。

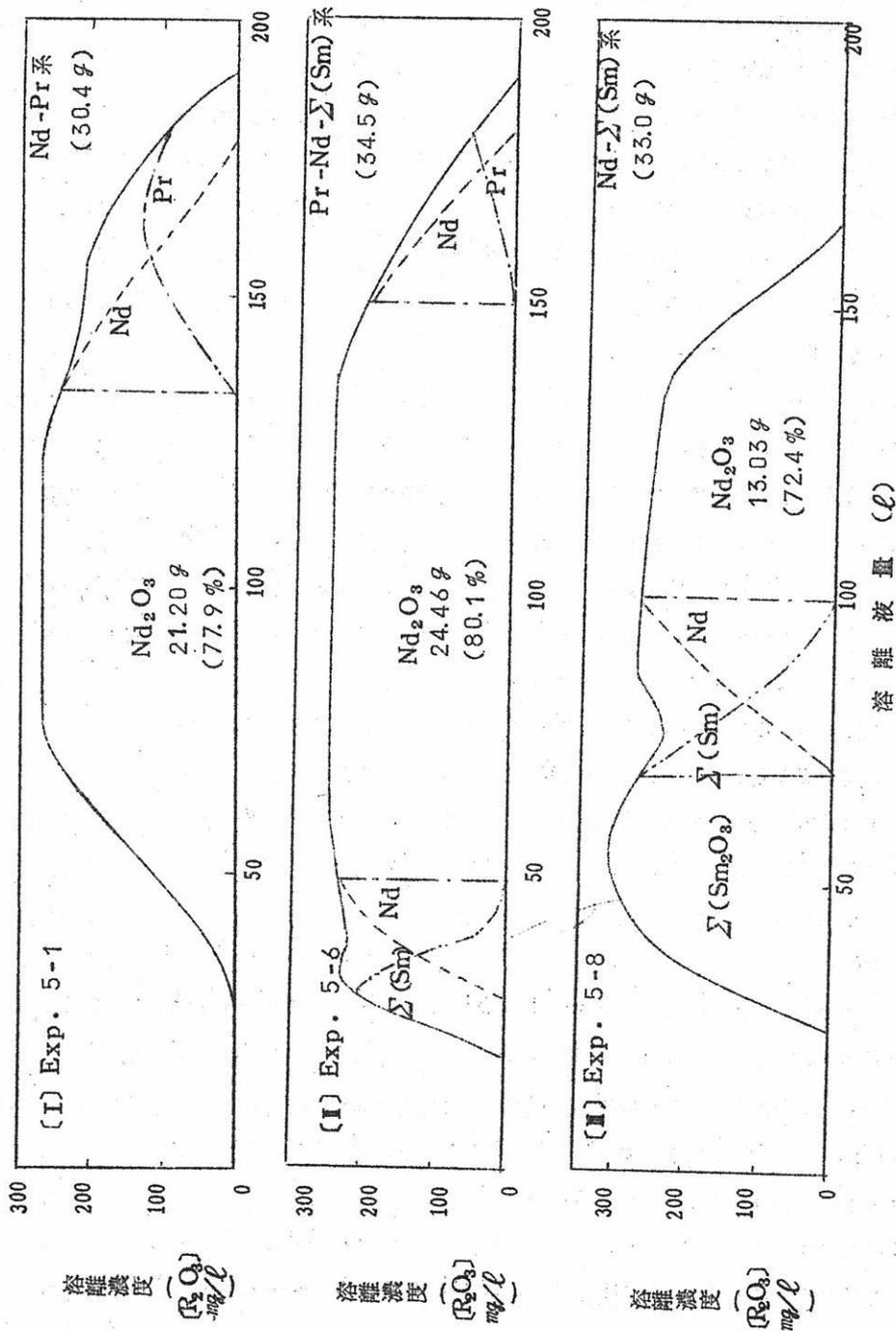
試料中の Nd の純度を $\%5-2$ 、 $5-4$ 、 $5-5$ のように順次向上せしめると、純度の上昇とともに収率も著しい増加を示し、 $\%5-5$ では 93% にも達している。分別結晶法等では分離工程はかなりの能率を示しても、精製工程で多大の手数を要するのに反し、イオン交換樹脂法では高収率で精製ができる。以上の結果及び前報の結論から、イオン交換樹脂法は分離工程よりも精製工程において高能率であり、したがって、精製工程に利用する方が有利であると考えられる。

第1図〔I〕に $\%5-1$ の溶離曲線を示した。 $\%5-6$ 及び $5-7$ は Pr-Nd- Σ (Sm) 系の試料についての実験である。試料品位は $\%5-1\sim 3$ より少し悪いが、収率はむしろ良好である。第1図〔I〕に示した $\%5-6$ の溶離曲線を見ると Σ (Sm) の量は Pr の倍量以上あるのに、Nd と Σ (Sm) の重複溶離液量は 20ℓ であり、しかるに Nd と Pr のそれは 30ℓ である。すなわち、Nd- Σ (Sm) の分離は Pr-Nd の分離よりも容易であることがわかる。また、 $\%5-1$ 及び $\%5-6$ の溶離曲線を比較すると、Nd が不純物によつて汚損される溶離液量は第2表のように、それぞれ 45ℓ 及び 50ℓ となり、前者の方が少ないが、その重複部を見ると $\%5-6$ の場合は Nd の溶離曲線の両裾の低 Nd 濃度のところであるので、結果として後者の方が収率がよくなってくる。

以上の結果から、Pr-Nd- Σ (Sm) 系試料の Nd の精製は、Pr-Nd、Nd- Σ (Sm) の中 Pr-Nd の分離に重点をおき、この分離に適した溶離条件を選んで Nd の分離精製を行なえばよいことになる。試料 $50g$ を取扱つた $\%5-7$ では 84.8% という高収率を示している。

Nd-Sm 系の分離が容易であるので、上二者と比較のために Nd- Σ (Sm) 系試料を用いて実験を行なつた。 $\%5-8$ がこれであり、その溶離曲線を第1図〔II〕に示した。試料中の Nd の純度はかなり低いですが、両者の分離は前二者に比べて極めて良好である。また前報第1表と比較しても、Nd- Σ (Sm) 系の分離が容易なことがわかる。

第1表中、 $\%5-3$ 及び $\%5-5$ の漏出点は他に比して大きい値を示している。これは溶離の初期にカラム上部で沈殿生成を起したので、少量の希塩酸を流して再溶解し、水洗後 0.1% クエン酸溶液で溶離したからである。このため、 NH_4^+ 型樹脂の一部は遊離塩酸によつて H^+ 型となり、この H^+ 型樹脂を NH_4^+ 型に変えるだけの溶離液が消費されたの



第 1 図 Ndの分離精製について
 — : total [R₂O₃], - - - : Nd₂O₃, — — — : Pr₆O₁₁, - · - · - : Σ(Sm₂O₃)
 () : 内は収率を示す。

第2表 Pr-Nd系試料とPr-Nd- Σ (Sm)系試料の比較

実験番号	5-1	5-6	
試料 使用量 (g)	30.4	34.5	
Nd-Pr 混合溶離液量 (ℓ)	45	30	
Nd- Σ (Sm) " (ℓ)	0	20	
計 (ℓ)	45	50	
混合溶離液中のNd ₂ O ₃ (g)	6.0	6.1	
収率	純 Nd ₂ O ₃ (g)	21.2	24.5
	" (%)	77.9	80.1

である。この沈殿生成は、多量の試料を用いるときに起り易い傾向をもっている。

【Ⅱ】 結 論

大型カラムを用いてNdの分離精製を行なった。0.1%クエン酸溶液(pH=6.0)による溶離結果として、次の結論を得た。

- (1) 試料の使用量の増大及び試料品位の上昇とともに、純Ndの収率は増加する。カラム中の樹脂の総交換容量の約 $\frac{1}{3}$ に相当する試料を用いるとき、その分離効果は最大となる。
- (2) 試料中のNdの純度が高純度になるにつれて、純Ndの収率は著しく増加する。すなわち、分別結晶法等の分離法では精製工程が非能率的であるのに反し、イオン交換樹脂法は精製工程に有利であることがわかった。
- (3) Pr-Nd, Pr-Nd- Σ (Sm)及びNd- Σ (Sm)系の各試料について溶離曲線(第1図)を求め、これらを比較検討した結果、Nd- Σ (Sm)の分離はPr-Ndのそれより容易であることがわかった。しかし、分別結晶法等によつて希土類元素を大別して得られる試料としてはPr-NdまたはPr-Nd- Σ (Sm)系が多い。したがつて、Ndの精製にはPr-Ndの分離に重点をおき、その最適条件によつて溶離を行なえばよい。

イオン交換樹脂による希土類元素の分離精製

(第3報) Pr の分離精製

阪大工 石野俊夫 塩川二郎

〔I〕 緒言

Pr の分離精製を行なうに際して、その試料に Pr-Nd 系または La-Pr 系の何れを選ぶかが問題となる。この中、Pr-Nd 間の性質は Ce 族元素中でも最も近似しているものであるが、La-Pr 間はその中間に Ce が存在する関係上、前者に比して両者間の性質の差異はかなり大きい。したがって、La-Pr 系試料を用いる方が有利であると推定される。

また、その配分比例をみるに、La : Pr : Nd は約 3 : 2 : 6 の割合であつて、モナズ石にも大略これに似た比率で存在している。したがって、分別結晶法その他の方法で Ce 族元素を分離大別して La-Pr 系、Pr-Nd 系の Pr 濃縮物を得るときは、前者の方が Pr の純度のよいものが得られ易い。

前2報の結果からも推測できるように、Pr の分離精製には Pr の含有量の多い試料を用いる方がその収率がよくなるものと考えられる。したがって、La-Pr 系混合物を試料として用いる方が好収率で Pr の分離精製ができる。

本報では以上の視点から、分別結晶法によつて得た La-Pr 系混合化合物を試料として用いて実験を行なつた。

実験装置は前2報と同様のものを用い、また、実験法も前2報と同じ方法によつて行なつた。

〔I〕 実験及び結果

既報カラムを用いて Pr の分離精製を行なつた。Dowex 50 の使用量は 1.0 ~ 1.5 ℓ である。

試料には分別結晶法によつて Pr をある程度濃縮したものをを用いた。第1表に試料酸化物の組成を示した。

第 1 表 Pr-La 系混合試料の組成について

試料番号	Pr ₆ O ₁₁	La ₂ O ₃	CeO ₂	Nd ₂ O ₃	備 考
Pr-I	89.3	8.4	2.3	—	NH ₄ NO ₃ 複塩の分別結晶法より採取
Pr-II	52.0	29.0	17.2	1.8	Mg(NO ₃) ₂ 複塩の " "
Pr-III	95.4	4.6	—	—	NH ₄ NO ₃ 複塩の " "

Pr-I にはかなりのCeO₂が含まれているが、これは分別結晶法の実施に当り分離元素としてCeを添加したためである。Pr-II は分別結晶法の系列から採取するとき、CeO₂を完全に除去したものであり、またPr-I は大部分のCeO₂は除いたが、なお一部が残留しているものである。

以上の試料を塩化物に変えて樹脂に吸着させ、0.1%クエン酸溶液(アンモニア水にてpH=6.0に調節)にて溶離した。溶離液は10~20ℓの大きさに分取し、硝酸塩として希土を沈殿せしめ、濾別、焙焼して酸化物とした。分析はPr, Ndについては吸収スペクトル法、Ceは蒼鉛酸法によつて行なつた。

第2表はこれからの試料についての溶離結果を示したものであつて、Pr-Nd系混合試料よりもPr-La系混合試料の方が、Prは収率よく精製し得ることがわかる。

樹脂型としてNH₄⁺+H⁺とあるのは、NH₄⁺型樹脂とH⁺型樹脂とを等量宛よく混合した混床である。

この結果から次の諸点が明らかになつた。No.6-1~4及びNo.6-6~7のように試料の使用量が増加するにつれて、Prの収率は増加する。No.6-3, 6-4, における樹脂の総交換容量に対する試料の割合を求めると、それぞれ53%, 57%となり、前二報よりも多量の試料を用い得ることがわかる。試料の品位の影響をNo.6-3, 6-7, 6-8についてみると、前二報同様Prの純度が高いものほどよい結果を得ている。すなわち、Prについてもイオン交換樹脂法による精製が有利なことがわかる。

次に樹脂型について検討を加えた。NH₄⁺型を用いるときは、前報でも時折経験したが、Pr-La系では、溶離の初期にしばしば沈殿生成を起し、カラム上部に水酸物様の沈殿が析出して溶離が不能となる。またNo.6-1のように溶離の終期に沈殿生成を起す場合も生ずる。これはNH₄⁺型ではNH₄⁺が溶離液相中に交換溶離され、部分的にpHの急激な上昇を来し、加水分解に似た現象が生ずるものと考えられる。試料の使用量が多い場合ほど

pH は逆に上昇し溶離完了とともに pH=6.0 に達する。この間溶離濃度の一定のところでは、前者と同様、pH もまた一定の値をとる。遊離酸のなきときは点線で示したように、最初は pH=6.0 で流出し、漏出点に達すると徐々に pH は下降を示すものであるが、遊離酸存在の影響が初期の pH 変化に現れていることがわかる。

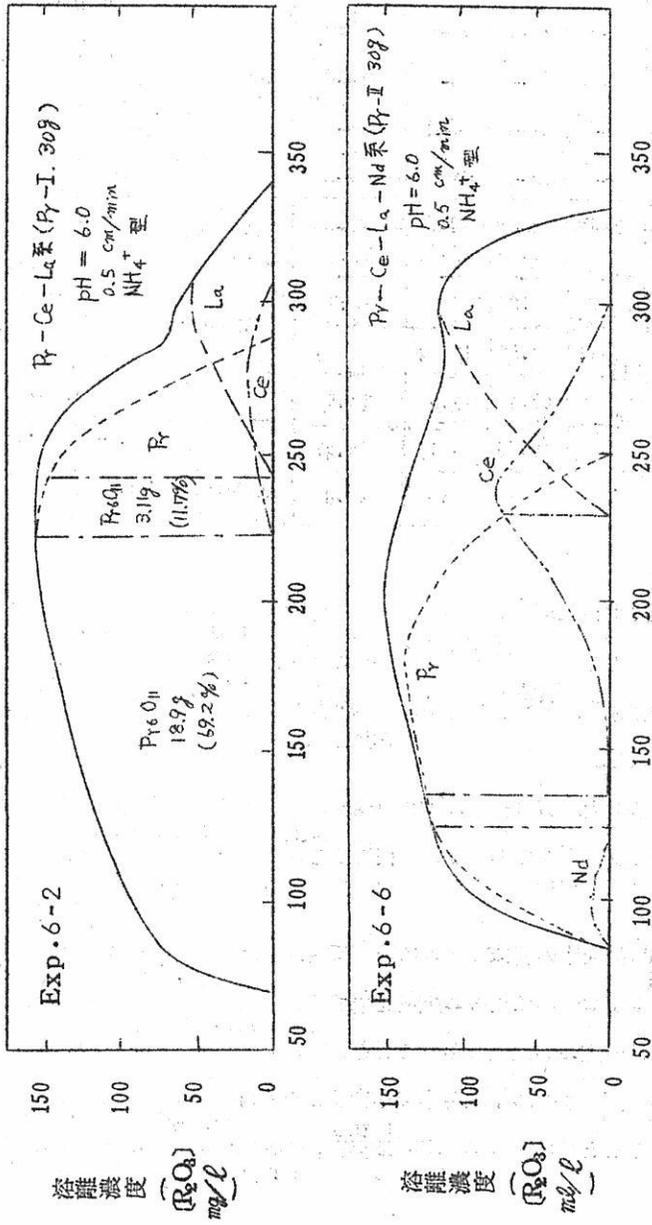
両者を比較してすぐわかることは、混床の場合には第 1 報と同様の規則性が存在し、Pr、(La+Ce) の漏出点が予知できるが、 NH_4^+ 型の場合には最高溶離濃度の点を示しているにすぎない。

試料中に存在する Ce の行動を観察すると興味あることがわかる。第 1 図に示した No. 6-2 の溶離曲線における (La+Ce) 中の Ce の定量を行ない、Ce の溶離状態をみると第 2 図のようになり、Pr と La の中間に位置していることがわかる。溶離曲線からもわかるように純 Pr_6O_{11} は 18.19 g (収率: 69.2%) 得られる。Pr-Ce の混合物から Ce をプロム酸カリ法等によつて除去すると、さらに 3.11 g の Pr_6O_{11} が得られ、合計 21.3 g (80.9%) の Pr_6O_{11} が得られることになる。このように、Ce はイオン交換樹脂法においても、分別結晶法のとときと同様分離元素としての役割を果している。

No. 6-6 は Ce を多く含む試料 Pr-Ⅱ についての溶離実験であつて、その溶離曲線は、第 2 図の下図のようである。この場合、No. 6-2 に比し Ce 含有量が多いため、Ce は Pr、La の溶離曲線の間大きくまたがり、直接得られる純 Pr_6O_{11} は 1.19 g (7.8%) にすぎないが、Ce を除去することにより 9.57 g (62.4%) の増収となり、合計 10.76 g (70.2%) の Pr_6O_{11} が得られる。もし、この試料中に Nd の混入がなければもつと高収率で Pr が得られることになる。このように、Ce の存在によつて Pr の純度の低い試料から能率よく Pr が分離精製できる。

No. 6-8 は Ce を含まぬ試料 Pr-Ⅲ についての実験であるが、これに CeO_2 5 g を加えたのが No. 6-9 であつて、溶離によつて得られる Pr の収率は一見低下するようであるが、Ce を除くことによつて高収率で Pr が得られる。第 3 表は Ce の除去による Pr の増収を示したものである。

第 3 表の右欄は No. 6-8 及び No. 6-9 についての溶離結果であつて、Ce の添加によつて La の収率もまた著しく増加している。すなわち、Ce は La-Pr 系に対して分離元素として効果的に作用している。



第2図 Prの分離精製について (I) Ceの分離元素としての役割

第3表 Ceの溶離結果に及ぼす影響について

実験番号		6-2	6-6	6-7	6-9		6-8	6-9
試料	No.	Pr-I	Pr-II	Pr-III	Pr-III+CeO ₂	試料	Pr-III	Pr-III+CeO ₂
	使用量 (g)	29.5	29.4	50.0	50+5		50	50+5
	Pr ₆ O ₁₁ (%)	89.3	52.0	52.0	86.7		95.4	86.7
	CeO ₂ (%)	2.3	17.2	17.2	9.1		—	9.1
	La ₂ O ₃ (%)	8.4	29.0	29.0	4.2		4.6	4.2
純Pr ₆ O ₁₁ 収率	g	18.19	1.19	2.50	37.35	純La ₂ O ₃	0.32	0.15
	%	69.2	7.8	9.6	78.3	収率	13.7	6.5
Ce除去による	g	3.11	9.57	18.72	6.92	純La ₂ O ₃		0.40
	純Pr ₆ O ₁₁ の増収%	11.7	62.4	72.0	14.5	増収		17.6
純Pr ₆ O ₁₁ 総収率	g	21.30	10.76	21.12	44.27	純La ₂ O ₃	0.32	0.55
	%	80.9	70.2	81.6	92.8	総収率	13.7	24.1

〔H〕 結論

大型カラムを用いてPr-La系混合物からPrの分離精製を行なった。0.1%クエン酸溶液(pH=6.0)による溶離結果として、次のような結論を得た。

(1) Prの分離精製を行なうにはPr-La系混合物を用いる方が、Pr-Nd系混合物を用いるよりも有利である。

(2) 試料の使用量の増大及び試料中のPrの純度の上昇とともに、Prの収率も増加する。カラム中の樹脂の交換容量の約55%に相当する試料を用いるとき、その分離効果は最大となる。

(3) NH₄⁺型とH⁺型樹脂の混床カラムについて検討した結果、NH₄⁺型カラムの場合よりも分離効果がよく、溶離中に沈殿の生成を起すこともない。また、この混床カラムの溶離液のpH変化には一定の規則性のあることを認めた。

(4) 溶離曲線(第2図)を求め、試料中に存在するCeの行動を追求し、Ceが分離元素として効果的であることがわかった。Ceの存在はPr及びLaの収率を著しく増大せしめる。

パネ ル 討 論 会

溶融塩の電極電位に関するパネル討論会

大阪府大 林 忠 夫

○ 溶融塩系における標準電極電位の考え方 673

九州大工 坂 井 渡

○ 溶融塩系の電極電位について 680

横浜国立大 高 橋 正 雄

○ 溶融塩の電極電位（平衡時・分極時）について 702

京大工 吉 沢 四 郎

ベルトーク
ゲルマニウム
シリコン
セレン

各種電解用
直流電源!!
整流器

良心的な技術を誇る!!
豊富な経験

配電盤/各種自動制御機器

株式会社 中央製作所

型録贈呈
誌名記入

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

普通型 振盪型
攪拌型
大阪労働基準局缶体検査証付

オートクレーブ

可搬型
縦型 側面型
あらゆる液体の攪拌には

乾燥に研究に!
滅菌に! 分布度の精密を誇る
電気定温乾燥機

佐竹式攪拌機



佐竹化学機械工業株式会社

本社 大阪市東区京橋2ノ29 電話 東(04) 2916~2918
出張所 東京都台東区二長町208 電話 下谷(831)3310・6190
工場 大阪府守口市東光町2ノ32 電話 城東(33) 394・3991

熔融塩系における標準単極電位の考え方

九州大学工学部 坂 井 渡

液間起電力を省略すると、電池起電力は陰・陽両単極電位に分けられ、電池の標準起電力 E° は標準電極電位 E°_+ ・標準陰極電位 E°_- によつて $E^\circ = E^\circ_+ - E^\circ_-$ で与えられる。この様に標準電極電位を考える主な目的は次の二つと思われる。

第一は既知の標準単極電位の値から、上述の様にそれを組合せて、種々な電池の標準起電力や、起電反応の標準遊離エネルギー変化 ΔG° を推定する事である。

然し、単極電位、換言すれば単極反応に伴う遊離エネルギー変化の絶対値は、実測も理論的計算も極めて困難なので、種々な仮定を用いて一応これを決定する。そこで、第二に、標準単極電位から求めた標準起電力が実測と一致するか否か、これを標準単極電位の加成性の吟味と呼ぶ事にすると、この加成性が成立しない場合は先の仮定から、電解質溶相の性状について種々な事を知る事ができる。

次に用うる仮定であるが、これは勿論広い範囲で妥当と考えられ且つ、上の二つの目的に添うものでなければならない。必要な仮定は次の二つのものに関するものである。

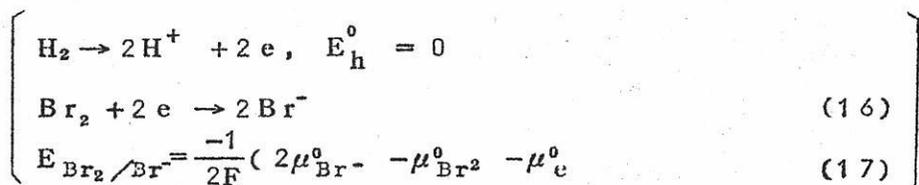
1. 照合電極、即ちそれを組合せて電池を造り、標準単極電位測定の規準とするもの。
2. 電解質様相中の陰陽イオンの標準状態（活量 $a=1$ ）、並びにその状態における化学ポテンシャル μ° に関するものである。

熔融塩系における仮定

1. 照合電極、これは総て便宜的なものであるが、この選定に当つては広い範囲の使用条件で安定で、使い易い事が第一の条件である。水溶液系では標準水素電極の電位を起算の原点に用いる。これは、水素イオン活量 $a_{H^+} = 1$ なる溶液中に1 atmの水素電極が示す電位で、これを用いて任意の電極電位を測るという事は、その電極反応を $H^+(a_{H^+} = 1) + e \rightarrow \frac{1}{2} H_2$ （気体 $P=1$ atm）なる電極反応と組合せて測る事である。例えば $(\frac{1}{2} O_2 + H_2O) / 2 OH^-$ の電極を標準水素電極に対して測るという事は

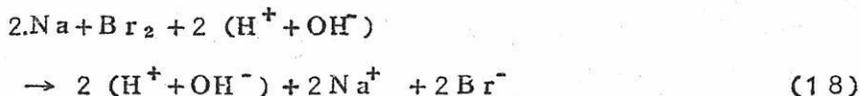


$$E_h^\circ = \frac{-1}{2F} (2 \mu_{H^+}^\circ + 2 \mu_e^\circ - \mu_{H_2}^\circ) \quad (2)$$



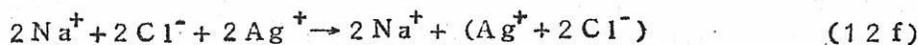
$$E_{\text{Br}_2/\text{Br}^-} = \frac{-1}{2F} (2\mu_{\text{Br}^-}^0 - \mu_{\text{Br}_2}^0 - \mu_e^0) \quad (17)$$

それで, Na/Na^+ ($a=1$), Br^- ($a=1$) sol. in water/ Br_2 なる電池の標準起電力は一応 $E^0 = E_{\text{Br}_2/\text{Br}^-}^0 - E_{\text{Na}/\text{Na}^+}^0$ で求められ, 起電反応は (14) - (8) により

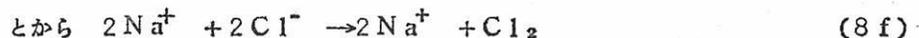


となる。

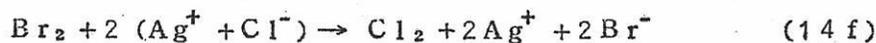
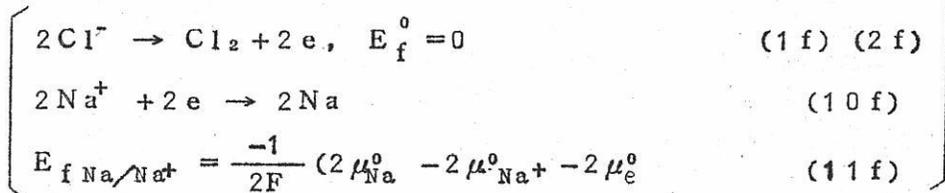
又全く同様に熔融塩系では $E_{\text{f Na}/\text{Na}^+}^0$, $E_{\text{f Br}_2/\text{Br}^-}$ は次の様な反応の遊離エネルギー変化からそれぞれ計算できる。



$$E_{\text{f Na}/\text{Na}^+}^0 = \frac{-1}{2F} (2\mu_{\text{Na}}^0 + 2\mu_{\text{Ag}}^0 - 2\mu_{\text{Na}^+}^0 - 2\mu_{\text{Ag}^+}^0) \quad (13f)$$



$$\begin{aligned} E_{\text{f Na}/\text{Na}^+}^0 &= E_{\text{f Na}/\text{Na}^+}^0 + E_{1f}^0 \\ &= \frac{-1}{2F} (2\mu_{\text{Na}}^0 + \mu_{\text{Cl}_2}^0 - 2\mu_{\text{Na}^+}^0 - 2\mu_{\text{Cl}^-}^0) \end{aligned} \quad (9f)$$

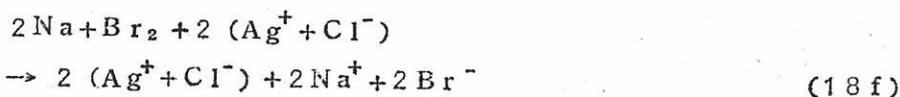


$$E_{\text{f Br}_2/\text{Br}^-}^0 = \frac{-1}{2F} (\mu_{\text{Cl}_2}^0 + 2\mu_{\text{Br}^-}^0 - \mu_{\text{Br}_2}^0 - 2\mu_{\text{Cl}^-}^0) \quad (15f)$$

$$\left[\begin{array}{l} 2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 e, E_f^0 = 0 \\ \text{Br}_2 + 2 e \rightarrow 2 \text{Br}^- \end{array} \right. \quad (16 f)$$

$$E_{f \text{Br}_2/\text{Br}^-}^0 = \frac{-1}{2F} (2\mu_{\text{Br}^-}^0 - \mu_{\text{Br}_2}^0 - \mu_e^0) \quad (17 f)$$

よつて, Na/Na^+ ($a=1$), Br^- ($a=1$) in fused State/ Br_2 なる電池の標準起電力は $E_f^0 = E_{f \text{Br}_2/\text{Br}^-}^0 - E_{f \text{Na}/\text{Na}^+}^0$ で, その起電反応は (14 f)-(8 f) により一応



となる。

(18), (18 f) の両式の両辺には, それぞれ ($\text{H}^+ + \text{OH}^-$), ($\text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$) があり, H^+ と OH^- との間及び Ag^+ と Cl^- との間の相互作用, 換言すればそれ等の標準状態のとり方は何等それ等自身表面に表れない。これはそれぞれについてある標準状態を定めて, それ等を起算の原点にしたのであるから当然の事である。 E^0 と E_f^0 との相異はそれぞれの系に於て, Na^+ , Br^- の標準状態のとり方, 従つて $\mu_{\text{Na}^+}^0$, $\mu_{\text{Br}^-}^0$ が異なるためである。

2. 熔融塩系に於けるイオンの標準化学ポテンシャルに関する仮定

先ず第一の仮定は水溶液系の強電解質と同様に熔融塩もその電離状態を考える。換言すると, 水溶液系に於ける強電解質の完全解離の取扱いと等しく, 唯 Ag^+ , Cl^- 等のイオンの標準状態 ($a=1$) として純粋な熔融塩中の各イオンの状態をとり, 塩のそれは例えば AgCl だと $a_{\text{Ag}^+} \times a_{\text{Cl}^-} = 1$ の状態を標準状態とする。それで熔融塩系では塩の標準状態は純粋な熔融塩の状態のみしか考えられない。(混合塩の水溶液ではある塩, 例えば AgCl について $a_{\text{Ag}^+} = 1$, $a_{\text{Cl}^-} = 1$ でなくても $a_{\text{Ag}^+} \times a_{\text{Cl}^-} = 1$ になる状態があり得る。) それで



熔融塩系の電極電位について

横浜国立大学工学部 高橋正雄・天田祐治

§ 1. は し が き

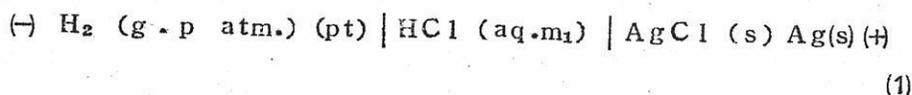
最近、熔融塩系でも水溶液系のように、その可逆電力の測定や単極電位の測定、分極曲線の測定などが活潑に試みられるようになった。これらの研究が行われた動機として考えられるものは、まず基礎的なものとして熔融塩溶液の物理化学的性質の解明、熔融塩中の金属とイオンの間の反応平衡やその反応速度の解明などであり、実用的なものとしては、熔融塩電解や熔融塩を利用した一次電池の電極反応に対する基礎的知見を得ようとしているものなどである。また、最近では、水溶液ですでに広く用いられている単極電位の序列に相当するものを熔融塩系にも確立して、この単極電位の概念と数値を駆使して、熔融塩系の諸現象を水溶液系で行われているように、単極の反応およびイオンの個々の熱力学的性質を論じて説明することも試みられようとしている。

熔融塩系の可逆電池の起電力を測定することは古く1900年から行われており、最近までの、その興味は熔融塩溶液の熱力学的性質を明らかにする点と熔融塩電解の理論分解電圧を決定する点で、 $M(S) \mid MX_n(l) \mid X_2(g)$ で表わされる、 MX_n の生成電池の起電力を測定し、その理論分解電圧を求めたり、 MX_n を他の塩でうすめた熔融塩の溶液を構成し、溶液中の MX_n の活量や活量係数を解明することなどであつた。ところが最近では熔融塩系の起電力測定が各国の研究者によつて組織的に忍耐強く行われているが、これらの研究は大部分が水溶液系の単極電位の序列に相当するものを熔融塩系でも確立することの重要性を認識し、その共通の意図の下に行われているものである。すなわち、水溶液系にならつて、熔融塩系にも基準電極を設定するために行われた種々の照合電極の考案とその特性の検討およびその照合電極を基準として電位序列の決定や特定の塩を熔融塩溶媒とした溶液の系列に関する組織的な研究などがそれである。しかし各研究者が意図している「熔融塩系の単極電位」なる概念とか定義についての論議や討論は見られず、大部分は水溶液系のもとの類似な概念と定義を適用する自明なものとして触れてはいない。本報告は、これらの点をまとめ、熔融塩系の単極電位について解説しようとしている。著者はすでに研究報告の一部として、これらの点を断片的に扱つたこと^{1, 2, 3)}があるのに、

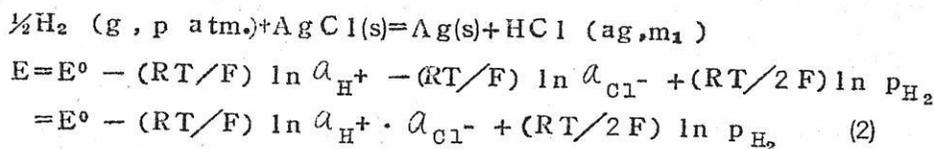
これをふたたび取り上げようとしている動機は、近著 Reference Electrode⁴⁾ (1961) の第12章としてR.W. Laity が「Electrode in Fused Salt Systems」を扱い、その中で熔融塩系の単極電位について詳細に考をまとめているのを見る機会を得たことで、この内容を助けにして、その要点を述べてみよう。

§ 2. 単極電位について

熔融塩系の単極電位を考えるに先立つて、まず単極電位なる概念を整理確認する必要がある。これには、日頃よく親しんでいる水溶液系の単極電位を例にとつて検討するのがよい。結論から先に述べれば、以下の説明で明らかなように単極電位というものは熱力学的立場をとる限り厳密に言えば決定することのできない量であり、それ故、物理的に意味のないもので、その決定された値そのものも熱力学的な実験法によつて測定しようとしているから意味のない値である。これらはすでにGuggenheim⁵⁾によりきびしく指摘されている点で、このように無意味な量を電気化学で最もしばしば利用するのは、その概念の便りさを利用する全く実用的な意図によるものである。よく例に引かれる水素—塩化銀電極の場合で説明すれば



電池の可逆起電力は正確に測定することができ、この起電力はつぎの平衡反応に対応するもので(2)で表わされる。



(1)のような電池は「液間界面を含まない電池」(Cell without liquid junction)とよばれ、この型のもだけが厳密に熱力学的研究の対象となり、電気化学で扱う電池の基本となるものであるがその数は少く、実際には熱力学的に意味がなくても液間界面を含む電池を扱うことが多く、これは実用的な意図からである。 E° は(2)式から形式的に $a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}$ が単位の1で p_{H_2} を1気圧の場合の起電力であり、 a_{H^+} 、 a_{Cl^-} の組成表示単位の採り方で、 E° の値はかわる。実測することのできる起電力 E の値からこの E° を求める方法は、簡単のために p_{H_2} を1気圧とすれば、

きである。

また、以上のような水溶液系の単極電位にならつて、つぎに熔融塩系の単極電位について検討するわけであるが、この場合も熱力学的な立場から扱うので厳密さに対し目をつぶった実用的な概念となることを予め考慮しておく必要がある。

§ 3. 熔融塩系の可逆電池

熔融塩系の単極電位について考察するに先立つて、まずその基礎となる熔融塩系の可逆電池の起電力について説明することにする。大別して(1)イオン移動を伴わぬ電池（液間界面のない電池と）(2)イオン移動を伴う電池（液間界面のある電池）となり、これらはさらに分類されている。

1. イオン移動を伴わぬ電池

液間界面のない電池で、この型式だけが厳密に熱力学的な研究対象となり古くから溶液論的興味から物理化学的な研究が行われた。

1.a. 一成分生成電池

$\text{Ag(s)}/\text{AgCl(l)}/\text{Cl}_2(\text{g})$ で表わされる、 $\text{Ag(s)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{AgCl(l)}$ の AgCl(l) の生成反応に対応する起電力を示す電池

1.b. 多成分生成電池

$\text{Ag(s)}/\text{AgCl(l)}(N_1), \text{NaCl(l)}(N_2 = 1 - N_1) / \text{Cl}_2(\text{g})$ で表わされる、 $\text{Ag(s)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{AgCl(l)}(N_1), \text{NaCl(l)}(N_2)$ の $\text{AgCl(l)}(N_1), \text{NaCl(l)}(N_2)$ 熔融塩溶液中の AgCl(l) の生成反応に対応する起電力を示す電池で、その起電力は

$$\begin{aligned} E &= E^{\circ} - (RT/F) \ln a_{\text{AgCl}} \\ &= E^{\circ} - (RT/F) \ln N_{\text{AgCl}} \cdot f_{\text{AgCl}} \end{aligned}$$

である。 $a_{\text{AgCl}}, N_{\text{AgCl}}, f_{\text{AgCl}}$ はそれぞれ溶液中の塩化銀の活量、分析濃度、活量係数である。

熔融塩系は原測として一成分系であるから分析濃度を表わすのにモル分率を用いるので N はモル分率、したがって f はモル分率表示の活量係数となる。また、活量が単位である状態をその塩の純粋状態にとることが一般に便利であるから、 $N=1$ で $a=1$ したがって $f=1$ と定義する。したがって E° は $1a$ の純塩の場合生成電池の起電力となる。

1.c. 濃淡電池（塩の濃淡電池）

$\text{Ag(s)} \mid \text{AgCl}(a_1), \text{NaCl} \mid \text{Cl}_2(\text{g}) \mid \text{AgCl}(a_2), \text{NaCl} \mid \text{Ag(s)}$
 で表わされる電池で $\text{AgCl}(a_2) \rightarrow \text{AgCl}(a_1)$ の反応に対応する起電反応で、
 1. b の生成電池の AgCl 濃度の異なる二つを組合せたものである。

起電力は

$$E = - (RT/F) \ln a_2 / a_1$$

で表わされ、

$\text{Ag(s)} \mid \text{AgCl}(a_1), \text{NaCl} \parallel \text{AgCl}(a_2), \text{NaCl} \mid \text{Ag(s)}$ で表わさ
 れる 2. a の型式の Ag^+ に対する濃淡電池と区別される。

2. イオン移動を伴う電池

イオンが輸率的に移動する液間界面を含む電池で厳密に言えば熱力学的に意味のない電
 池であるが実用上の意義がある。水溶液系の場合と同様に特定の照合電極に対する単極の
 電位を考える場合や両極を同一の溶融塩で構成したのでは期待している主反応以外の酸化
 や還元などの副反応がおこつたり、汚染の怖れのある場合に両極それぞれ別々の溶融塩を
 用いて構成し、この二つの溶融塩を液間界面や選択性膜などを用いて連絡するもので、こ
 の界面の起電力は非可逆過程の熱力学などで扱うことのできる純熱力学の対象外である。

2. a. 濃淡電池 (イオンの濃淡電池)

$\text{Ag(s)} \mid \text{AgCl}(a_1), \text{NaCl} \parallel \text{AgCl}(a_2), \text{NaCl} \mid \text{Ag(s)}$ で表わさ
 れ、その起電力は

$$E = - (RT/F) \ln (a_{1 \text{Ag}^+} / a_{2 \text{Ag}^+}) - E_L$$

2. b. ダニエル電池

$\text{Ag(s)} \mid \text{AgCl(l)} \parallel \text{PbCl}_2(\text{l}) \mid \text{Pb(l)}$ で表わされ、界面では純料の AgCl
 から純粋の PbCl_2 へと連続高な組成の変化があるものと考えて取扱う。また、これは
 $\text{Ag(s)} \mid \text{AgCl(l)} \mid \text{Cl}_2(\text{g}), \text{Cl}_2(\text{g}) \mid \text{AgCl(l)} \parallel \text{PbCl}_2(\text{l}) \mid \text{Cl}_2(\text{g}),$
 $\text{Cl}_2(\text{g}) \mid \text{PbCl}_2(\text{l}) \mid \text{Pb(l)}$ の三つの電池を直列に接続したものである。

2. c. 塩橋のある電池

$\text{Ag(s)} \mid \text{AgCl(l)} \parallel \text{KCl(l)} \parallel \text{PbCl}_2(\text{l}) \mid \text{Pb(l)}$ で表わされる電池で
 $\text{AgCl(l)} \parallel \text{PbCl}_2(\text{l})$ の直接の界面を構成する場合には互に汚染する怖れがあるので
 中間に KCl(l) を入れたものである。水溶液系ではこの KCl を濃度溶液とし、 K^+ と
 Cl^- の輸率がほとんど等しい性質を利用して、液間起電力を 1 mV 以下のように非常に

小さくすることも可能であつたが熔融塩系ではこのようにはならない。Ag(s) | AgCl(l) :: KCl(l) | Cl₂(g) と Cl₂(g) | KCl(l) :: PbCl₂(l) | Pb(l) の二つの電池の組合せである。

2.d. イオン選択性の膜のある電池

Ag(s) | AgCl(l) :: ガラス :: PbCl₂(l) | Pb(l) で表わされ、界面はガラス膜で、Na⁺の選択的電導であり、左右の液は完全に隔離されている。

Ag(s) | AgCl :: Na-ガラス | Na(l) と Na(l) | Na-ガラス :: PbCl₂(l) | Pb(l) の二つの電池の組合せである。

1.a~1.cの電池は液間界面がなく起電反応に関係する両極のイオン種はすべて全反応としては塩となるもので厳密に熱力学的な意義があり溶液論的研究の対象となつている。2.a~2.dは界面があり厳密には熱力学で扱う範囲外であるが単極電位とかイオン活量とかの実用上便利な電気化学的概念に関連し、よく扱われている。

§ 4. 混合熔融塩溶液中の塩の活量とイオン活量

熔融塩は原則的にはある単一の塩からなる一成分系であるが、実際には混合熔融塩溶液の場合が多くこの方が重要である。また、水溶液の水に相当するような共通の成分はない。混合熔融塩の各成分の活量を測定する有力な方法の一として1.bの多成分生成電池の起電力測定によるものがあり、すでに多くの研究がある。熔融塩溶液の濃度表示は水溶液のようにg・mol/lの容積単位を用いることもまれにはあるが、ほとんどモル分率が用いられる。これは、モル分率表示が熱力学的に最も合理的である上に、熔融塩系では約400°Cから1,000°Cもの広い温度範囲にわたるので温度依存性のあるg・mol/lは不適當であるからによる。水溶液系の溶液中の塩の標準状態すなわち活量が1の状態は無限希釈溶液の状態の塩が1g・mol/1,000g-H₂Oである場合であり、一方熔融塩中の塩の標準状態は純粋のその塩の熔融塩とし、濃度をモル分率で表わすので、この状態の濃度は1となり、活量も1であるから活量係数も1ということになる。このような熔融塩系の活量、濃度、活量係数の定義が最もよく用いられている。例として、MX_m塩とNY_n塩の混合熔融塩MX_m(l) (N₁) - NY_n(l) (N₂ = 1 - N₁)をあげれば、MX_mの活量は

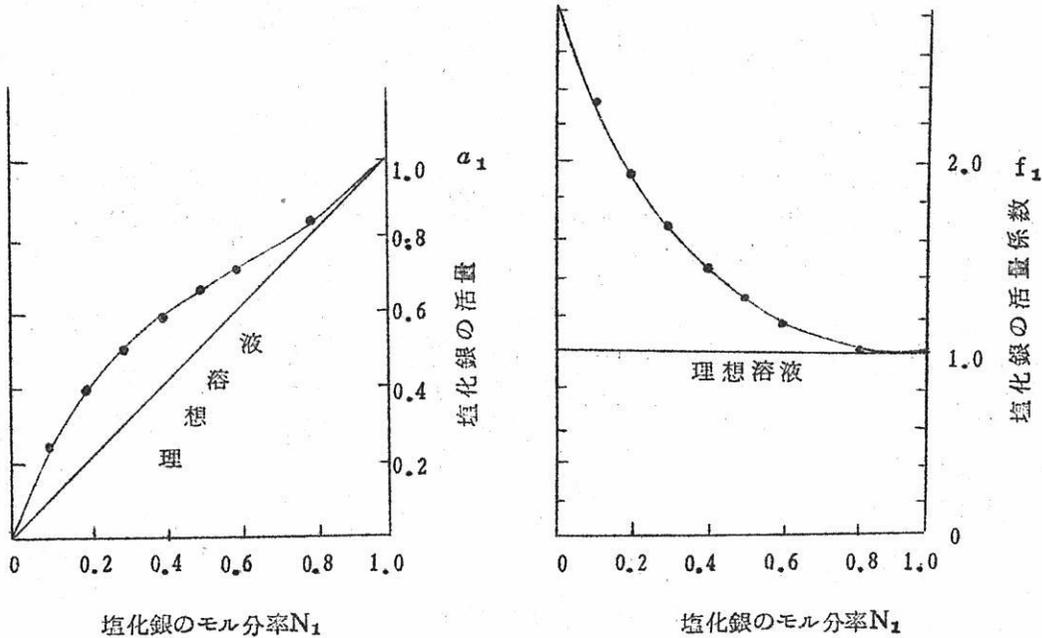
$$a_{MX_m} = N_1 f_1 \quad (5)$$

で、この活量係数f₁が溶液の濃度により変化する有様は、一般に理想溶液の挙動をするもの

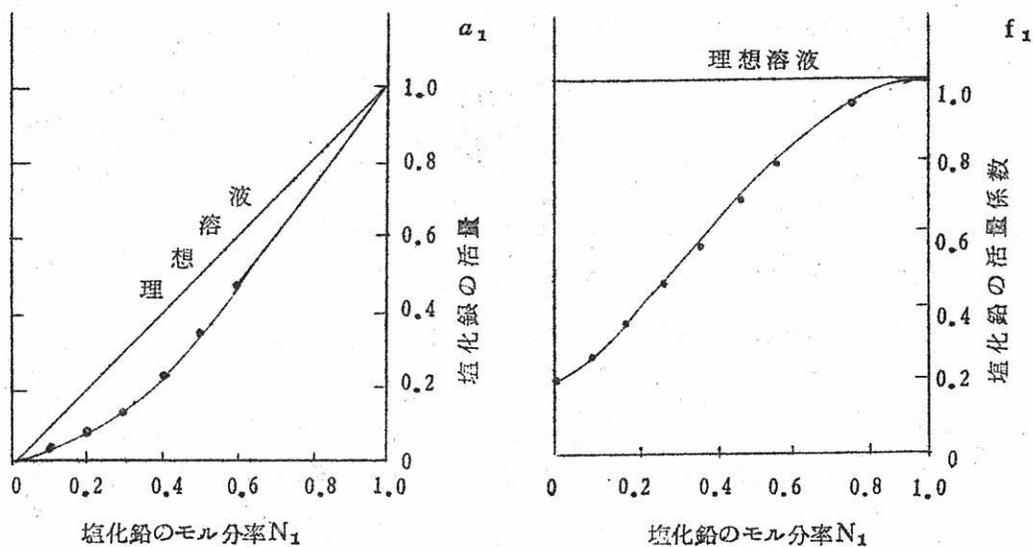
はごく少く、一般のものは正則溶液あるいは形式的に正則溶液の式で表現される挙動を示す。

$$\text{すなわち} \quad f_1 = \exp\left[\frac{\omega_{12}}{RT} (1-N_1)^2\right] \quad (6)$$

で表われ、 ω_{12} は二つの成分が混合した結果おこるポテンシャルエネルギーの変化で純塩の活量係数を1とし、これに他の塩を加えて希釈していった場合、活量係数が純塩の値の1より大きくなる場合は ω_{12} が正の値で、Fig. 1の例のように希釈溶液では f_1 が3にもなることがあり、反対にFig. 2の例のように希釈で f_1 がより小さくなる場合は、 ω_{12} が負の値で、希釈溶液で f_1 が0.01のように小さくなる場合がある。 $|\omega_{12}|$ がRT位の値の場合の溶液は正則溶液で、両成分は無秩序に混合しているが、 $|\omega_{12}|$ が3RTにもなる場合は特定の配位が考えられ、最早正則溶液ではなく形式的に(6)式で表されるだけである。Fig. 1, Fig. 2にはLiCl-KCl (共晶) を共通溶媒とし塩化銀と塩化鉛を溶質としたそれぞれの溶液中の溶質の活量および活量係数と濃度との関係を示した。



第1図 AgCl (N_1) - [LiCl, KCl] 溶融塩中のAgClの活量 a_1 および活量係数 f_1 と濃度との関係 (500°C)



第2図 PbCl_2 (N_1) - $[\text{LiCl}, \text{KCl}]$ 熔融塩中の PbCl_2 の活量 a_1 および活量係数 f_1 と濃度との関係 (500°C)

以上は混合溶液の構成要素を塩と考えて成分塩の活量の関係を考えてたが、つぎに構成要素をイオンと考えれば $\text{MX}_m - \text{NY}_n$ 溶液は M^{m+} , N^{n+} , Y^- イオンで構成されている。

この場合のイオンの濃度表示は Temkin のモデル⁶⁾ にしたがって、アニオンはアニオンだけでとつた分率 (anion fraction), 同様カチオンはカチオンだけでとつた分率 (cation fraction) で行う。このようにすれば塩とイオンの活量との関係は水溶液竟と同様に

$$a_{\text{MX}_m} = a_{\text{M}^{m+}} \cdot a_{\text{X}^-}^m \quad (7)$$

となる。イオン活量, イオン濃度とイオン活量係数の関係も

$$\begin{aligned} a_{\text{M}^{m+}} &= N_{\text{M}^{m+}} \cdot f_{\text{M}^{m+}} \\ a_{\text{X}^-} &= N_{\text{X}^-} \cdot f_{\text{X}^-} \end{aligned} \quad (8)$$

となり

$$\begin{aligned}
 a_{MXm} &= N_{MXm} \cdot f_{MXm} = a_{M^{m+}} \cdot a_{X^{m-}} \\
 &= (N_M^{m+} \cdot N_X^{m-}) (f_M^{m+} \cdot f_X^{m-}) \quad (9)
 \end{aligned}$$

であるから、塩の濃度とイオンの濃度および塩の活量係数とイオンの活量係数は

$$N_{MXm} = N_M^{m+} \cdot N_X^{m-}$$

$$f_{MXm} = f_M^{m+} \cdot f_X^{m-}$$

純MXmの熔融塩中のM^{m+}イオンの濃度はカチオン分率であるから1であり、活量、 $a_{M^{m+}}$ と活量係数、 $f_{M^{m+}}$ も1となる。これで熔融塩の個々のイオンについても熱力学的に形式的ではあるが扱うことができる。この他にMCl_mがある熔融で希釈された無限希釈度の溶液中のMCl_mの活量係数を1にとる水溶液のような定義を採用する場合もある。この場合純MCl_mの活量は1とはならず溶媒の種類でそれぞれ異なった値となる。

§5 熔融塩系の単極電位の序列と照合電極

熔融塩系でも水溶液系と同様に形式的ではあるがイオンの活量が扱えるようになったので、単極電位を考えることができる。

例としてAg(s)/Ag⁺(l)のようなM(s)/M^{m+}(l) 電極に例をとれば、単極電位は

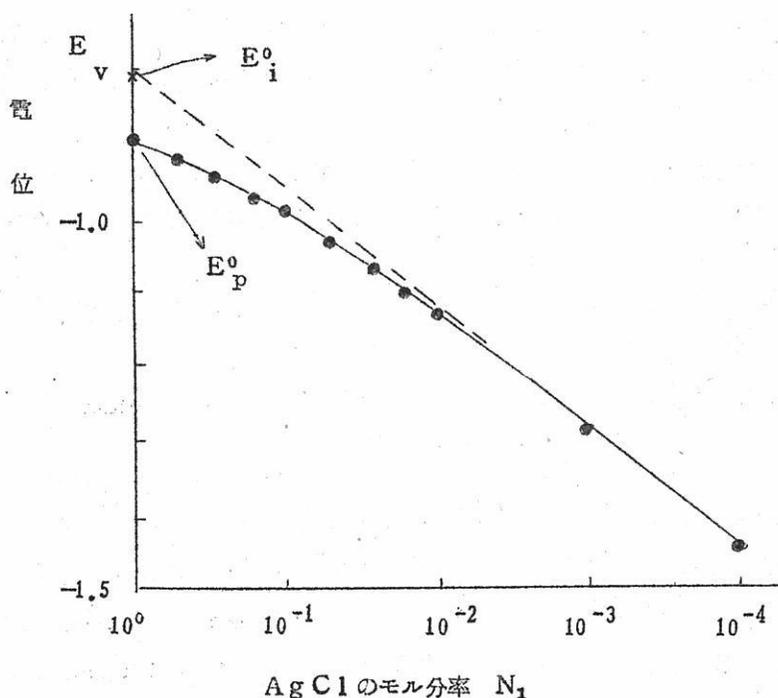
$$\begin{aligned}
 E &= E_p^0 + (RT/F) \ln a_{Ag^+} (l) \\
 E &= E_p^0 + (RT/mF) \ln a_{M^{m+}} (l) \quad (11)
 \end{aligned}$$

で表わされ、 E_p^0 はAg⁺(l)の活量が単位の場合の単極電位である。(pure stateにreferしたという意味で E_p^0 として表わす水溶液系では、このイオン活量の標準状態を理想溶液状態の1g-ion/1000g-H₂Oの溶液にとるが、熔融塩系では、前述のように $N_{Ag^+}=1$ である純粋の銀塩の熔融塩中のAg⁺の状態にとる。したがって、AgCl, AgBr, AgIのそれぞれの熔融塩中の a_{Ag^+} はすべて1となるが、Ag/AgCl, Ag/AgBr, Ag/AgIの E_{Ag/Ag^+}^0 ($a_{Ag^+}=1$)は一般に差異があると考えられる(厳密にいえば、熱力学的な立場で、このような差異を考えることは不可能である。)ので、Ag/AgCl, Ag/AgBr, Ag/AgIのそれぞれの標準単極電位を考えて $E_{pAg/AgCl}^0$, $E_{pAg/AgBr}^0$, $E_{pAg/AgI}^0$ として区別する。また、別な方法として、AgCl, AgBr, AgIをそれぞれある溶媒となる塩

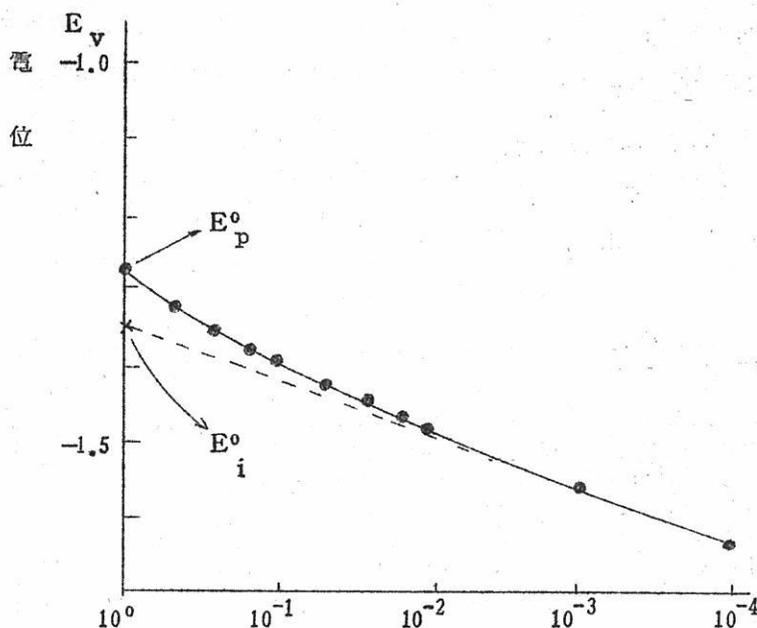
にとかした溶融塩, $\text{AgCl}-\text{MCl}$, AgBr , MCl , $\text{AgI}-\text{MCl}$ をつくり, その溶液中の Ag^+ が無限希釈の場合の Ag^+ の活量係数を1にとるような水溶液と類似の定義を採用すれば

$$E = E_i^0 + (RT/F) \ln a_{\text{Ag}^+}(\text{l}) \quad (12)$$

となり, infinit dilution に refer した意味で E_i^0 で表わし, Ag/AgCl の E_i^0 といえは各溶媒系でそれぞれ異つた値である。理想溶液でない, Ag^+ の活量係数が第1図や第2図のように濃度に応じて変化するものでは E_p^0 と E_i^0 は相異し, これは第3図と第4図の例で示される。この E_i^0 も AgCl , AgBr , AgI でそれぞれ異り, また溶媒がちがえば異つた値になり, 何れの方法でも水溶液系の $E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^0$ のような



第3図 $\text{Ag(s)}/\text{AgCl}(N_1) - [\text{LiCl}, \text{KCl}]$ の電極
電位と AgCl の濃度との関係



第4図 $\text{Pb(l)}/\text{PbCl}_2(\text{N}_1) - [\text{LiCl}, \text{KCl}]$ の電極
電位と PbCl_2 の濃度との関係

標準単極電位は溶融塩系では取扱えない。活量係数の定義のちがいによる二つの E_p^0 と E_i^0 は塩とその溶媒によつて異なるが約 $50\text{ mV} \sim 250\text{ mV}$ 位の差異がみられる。

つきに (11), (12) 式で形式的に示した溶融塩系の単極電位の基準について考えることにする。すでに述べたように溶融塩系の共通成分はないので確定的な基準電極の選定根拠もない。水溶液系にそろえて、水素電極をという試みがあるが、酸性硫酸塩のような特殊な溶融塩で H^+ を含むもの以外は意味がなく、高温での $\text{H}_2(\text{g}) + \text{X}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HX}(\text{g})$ の平衡反応を仮定して、高温の各温度における水素電極を仮想する試みもあるが、いずれも理論的意義からも実用上からも優れた点はないので採用されるに至っていない。実用上からは(1)塩素電位、(2)セシウム電極、(3)ナトリウム電極などが扱われ、特に(1)の塩素電極は実際に照合電極として実験的に構成して広く用いられている。

(2), (3)は実験的に照合用として使用することは少なく電位基準として想定されるものである。この他に、研究者により、その研究対象の溶融塩系だけで可逆的なあるいは安定な電位を示すような電極を構成し、これを電位基準とすることもよく行われており、これら

の個々の電位基準相互間の差異は明らかにされてはいない。また、このような不便をさけるために、特定の電極を特定の溶液中で構成し、この電極と溶液を固定したものを基準電極とすることが広く実用的に行われている。この場合には照合電極の特定の溶液と研究している系の溶液の連液が問題で2.cの塩橋、2.dの選択性膜を有する電池となる。

これらの照合電極のよく用いられているものを第1表に示す。

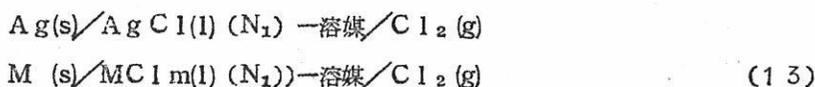
第1表 溶融塩系の照合電極

電 極	連液法	溶媒 (モル%)	使用可能温度
(a) Ag線1% AgNO ₃ (0.1m) —溶媒	ガラスに封じた アスベスト繊維	KNO ₃ —NaNO ₃ (50—50)	350 °C
(b) Ag板 AgCl (1m) — 溶媒	石英に封じたア スベスト繊維	KCl—NaCl	650~950
(c) Ag線 AgCl (0.13m) —溶媒	ガ ラ ス	LiCl—KCl (共晶)	350~550
(d) Ag線 AgCl (40モル %)—NaCl (60モル%)	Na ⁺ の電導性 のある磁器	AgCl—NaCl —KCl (4.76— 4.76—4.76)	650~900
(e) Ag線1% AgCl (純)	石英管にZrO ₂ で接着したアス ベスト栓	黒鉛の容器に入れた NaCl (純)	850
(f) Ag棒 ^{1/8} AgCl (純)	1.5%石英管に つめたアスベ スト栓	LiCl—KCl (共晶)	600~900
(g) Ag(pt上 にメッキ AgCl (0.95モル%) —NaCl (0.048 モル%)	ガラス KNO ₃ + NaNO ₃ ガラス	AgCl+アルカ リ塩化物	500
(h) Ag棒 1.5% AlCl (66モル%) NaCl (20モル%) KCl (14モル%)	Al粒を入れて 圧縮した管	AlCl ₃ (66モル%) NaCl (20モル%) KCl (14モル%)	156
(i) Al (液) AlF ₃ (希) — 溶媒	溶媒でぬれるア ルミナ棒	NaF—KF (40—60)	850
(j) Zn (液) ZnCl ₂ (0.2~ 6モル%) —溶媒	バイレックス ガラス	MgCl ₂ —NaCl—KCl (58—24—18) wt%	420~500

電	極	連液法	溶媒 (モル%)	使用可能温度
(k) Hg (液)	Hg ₂ Cl ₂ (固)	溶媒直接接触	NH ₄ NO ₃ -LiNO ₃ -AlCl ₃ (66.7-25.8-7.6)	125
(l) Hg (液)	Hg ₂ SO ₄ +K ₂ SO ₄ (固)	溶媒と直接接触	アルカリの酸性硫酸 塩, 硝酸塩, 過塩素 酸塩の混合物	140
(m) Pt (板)	PtCl ₂ (希) -溶媒	ガラス板	LiCl-KCl (共晶)	450
(n) C, Cl ₂ (1 atm)	LiCl+KCl (共晶)	ガラス板	LiCl+KCl (共晶)	450
(o) C, Cl ₂	AgCl	多孔質水晶板	AgCl	530~920
(p) C, Br ₂	KBr (0.7M) -溶媒	多孔質ガラス板	LiCl-KCl (共晶)	450
(q) C, I ₂	KI (0.07~0.7 M) -溶媒	多孔質ガラス板	LiCl-KCl (共晶)	450
(r) Pt, O ₂	PbO·SiO ₂	多孔質磁器	PbO·SiO ₂	800~900
(s) Pt, O ₂	CaO (0.1~1%) -溶媒	酸化物で被い, こ れと直接接触させ る	(71.6-28.4) 共晶)	580~720
(t) C, O ₂	Al ₂ O ₃ -溶媒	浸透性のあるコラ ンダムルツボ	3NaF·AlF ₃ (氷晶石)	1000
(u) Pt ₁ O ₂ (5.98%) +CO ₂ (3.6~9.5%) +N ₂ (0.5~2%)	Na ₂ CO ₃ (0.5~ 10%) +Na ₂ SO ₄ あるいは K ₂ Cr ₂ O ₇ (4~46 %) 7K ₂ CrO ₄ (54 ~96%)	多孔質MgO 多孔質アルミナ	電極液に同じ	850~1050
(v) Ng中にと かしたNa	なし	Na ⁺ を含むガラ ス	NaBr-AlBr ₃	300~375
(w) Snにとか したNa (31% Na)	なし	Na ⁺ を含むガラ ス	NaX-MX _m X=ハロゲン M=Ag, Pb	410~700

これらの照合電極は可逆的な(1) Ag/Ag^+ , (2) $\text{Al}/\text{Al}^{+++}$, (3) Zn/Zn^{++} , (4) Pt/Pt^{++} , (5) Cl_2/Cl^- , (6) Br_2/Br^- , (7) I_2/I^- , (8) O_2/O^{--} , (9) $\text{C}/\text{CO}, \text{CO}_2$, (10) Na/Na^+ の電極を利用し、連液はアスベストやアルミナ、マグネシヤ、ジルコニヤあるいは磁器、氷晶、ガラス製の多孔質の栓を利用して、溶液の混合を防ぎ安定な液間起電力の発生するような界面をつくつたり、ガラス膜などのイオン透過性膜で、両液を隔てたりして行つている。これらの数多くの照合電極の中のものを選び、熔融塩系の各種電極反応の単極電位の系列をつくることが行われている。

しかし熔融塩系で最もよく研究される塩化物系では基準電極に塩素電極を採用するのが普通である。この場合は



で表わされる、 AgCl や MCl_m の一成分あるいは多成分の生成電池、1. a あるいは 1. b の起電力が直に Ag/AgCl や M/MCl_m の単極電位となる。これらの生成電池の起電力は

$$\begin{aligned} E &= E^0 - (RT/F) \ln a_{\text{AgCl}} \\ E &= E^0 - (RT/mF) \ln a_{\text{MCl}_m} \end{aligned} \quad (14)$$

で E^0 は $\text{Ag}/\text{AgCl(l)} (N_1=1)$ の単極電位すなわち標準単極電位 E_p^0 である。この E_p^0 は生成電池の実測で求めることもできるが、 MCl_n の測熱値の組合せで、その生成の遊離エネルギーを各温度で計算で求めれば、実測によらず塩化物系熔融塩の単極電位を決定することができる。これは古くから行われ、近くは Hamer⁷⁾ が 96 種の塩化物の起電力を 25°C から 1500°C までにわたつて計算した。その確度は $\pm 5\text{ mV}$ から $\pm 430\text{ mV}$ まで測熱値の信頼度で異り信頼性の低いものもあるが大部分は $\pm 50\text{ mV}$ の確度で求められ、自由に単極電位 E_p^0 として利用できる。第 2 表は主なものの E_p^0 をならべこれと水溶于水溶液系の水素標準単極電位を塩素電極標準に換算したものとを比較した。このように塩化物の純塩の E_p^0 の多くは熱力学的計算で求められ実測のできるものはわずかであるが、 $\text{M(s)}/\text{MCl}_m (N_1) \text{—溶媒}/\text{Cl}_2(\text{g})$ の電池で N_1 の濃いところは実測できなくても $10^{-4} \sim 10^{-3}$ モル分率のようなうすいところは実測できる場合があり、第 3 図や第 4 図のように、この範囲では活量係数が濃度によりほとんど変化しないで (変化しないだけで理想溶液ではない。) $E = E^0 + (RT/mF) \ln N_{\text{MCl}_m}$ の関係である。この部分を外挿し $M_{\text{MCl}_m} = 1$ すなわち純粋の MCl_m 熔融塩の値としたものが E_i^0 である。

第2表 塩化物溶融塩の E_p^0 と水溶液 E_p^0 との比較

水溶液系の序列	1 水溶液系		2 塩化物溶融塩系			
	E_i^0	25°Cv	u. E_p^0	500°Cv	b. E_p^0	1000°Cv
Li ⁺	-4.405		-3.646(s)		-3.352	
K ⁺	-4.285		-3.775(s)		-3.155	
Sr ²⁺	-4.25		-3.684(s)		-3.333	
Ca ²⁺	-4.230		-3.534(s)		-3.208	
Na ⁺	-4.070		-3.519(s)		-3.019	
Mg ²⁺	-3.73		-2.680(s)		-2.346	
Be ²⁺	-3.21		-2.144		-	
Mn ²⁺	-2.54		-1.968(s)		-1.725	
Cr ²⁺	-2.27		-1.537(s)		-1.262	
Zn ²⁺	-2.123		-1.603		-	
Cr ³⁺	-2.10		-1.376(s)		-1.006	
Fe ²⁺	-1.80		-1.267(s)		-1.050	
Cd ²⁺	-1.763		-1.403(s)		-1.002	
Tl ⁺	-1.696		-1.606		-1.470	
Co ²⁺	-1.637		-1.140(s)		-0.900	
Ni ²⁺	-1.610		-1.070(s)		-0.763	
Sn ²⁺	-1.496		-1.320		-	
Pb ²⁺	-1.486		-1.271		-1.039	
Cu ²⁺	-1.023		-0.528(s)		-	
Cu ⁺	-0.839		-1.024		-0.943	
(Hg) ₂ ²⁺	-0.571		-0.597(s)		-	
Ag ⁺	-0.560		-0.896		-0.784	
Pd ²⁺	-0.373		-0.457(s)		-	

電位基準

標準溶媒

1 $E_i^0 (Cl_2, Cl^-) = 0.000$

1 H₂O, 25°C

2 $E_p^0 (Cl_2, Cl^-) = 0.000$

2 純塩化物溶融塩, a. 500°, b. 1000°; (s): 固体

第3表 アルカリ塩化物溶融塩溶媒系の E_i^0 と E_p^0 との比較

純塩化物 中の序列	1. 純塩化物		2. KCl-NaCl 溶媒系		3. LiCl-KCl 溶媒			
	E_p^0	800°C V	a. E_i^0	800°C V	b. E_i^0	450°C V	E_i^0	450°C V
Mg ²⁺	-2.460		—		—		-2.796	
Mn ²⁺	-1.807		-2.010		-2.135		-2.065	
V ²⁺	-1.566		—		—		-1.749	
Zn ²⁺	-1.476		-1.655		-1.835		-1.782	
Tl ⁺	-1.473		—		—		-1.586	
Cr ²⁺	-1.352(s)		-1.650		-1.715		-1.641	
Sn ²⁺	-1.259		-1.174		-1.315		-1.298	
Cd ²⁺	-1.193		-1.400		-1.535		-1.532	
Fe ²⁺	-1.118		-1.330		-1.465		-1.387	
Cr ³⁺	-1.113		-1.205		-1.430		-1.376	
Pb ²⁺	-1.112		-1.196		-1.352		-1.317	
Co ²⁺	-0.977		-1.120		-1.277		-1.207	
Cu ⁺	-0.970		-1.1076		-1.145		-1.067	
Ni ²⁺	-0.875		—		—		-1.011	
Ag ⁺	-0.826		-0.820		-0.905		-0.853	
Pd ²⁺	-0.331		—		—		-0.430	

電位基準

標準溶媒

1. $E_p^0(O_{12}, Cl^-) = 0.000$

2.3. $E_s^0(O_{12}, Cl^-) = 0.000$

1. 800°Cの純塩化物

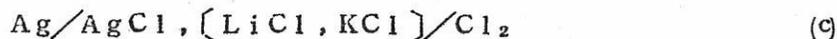
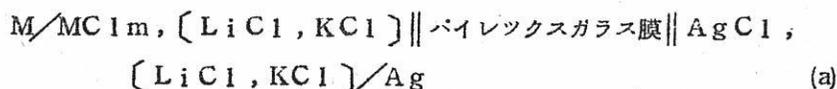
2. KCl-NaCl 1:1モル混合物

a. 800°C b. 450°C

3. LiCl-KCl 共晶 450°C

第3表には E_p^0 と E_i^0 とを比較して示し、相互の差異を明らかにした。

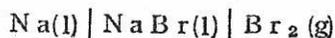
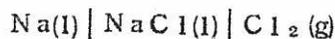
ここで E_p^0 の方の電位基準はそれぞれの純塩中の塩素電極であり、 $Cl_2/AgCl$ 、 $Cl_2/NiCl_2$ 、 $Cl_2/PbCl_2$ ……である。これらの $N_{Cl^-} = 1$ であるがカチオンを異にする熔融塩中の塩素電極の差異が問題となり、第2表、第3表に示した。 E_p^0 の序列はこれらの塩素電極電位に差異がないと仮定して比較している。この、 MCl_m 中の Cl^- のケミカルポテンシャルがMの種類でどう変化するかは原理的にいえば熱力学的には任意性のある決定することのできない事柄でありほとんどこれを同一と仮定して前述のように扱っている。ただ



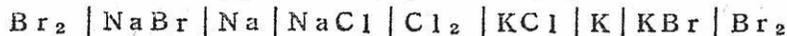
の電池の起電力を実測し、 $\Delta E = E_a + E_c - E_b$ を求めれば、この ΔE は

$$\Delta E = (1/F) \{ [LiCl, KCl] \text{中の} MCl_n \text{の} Cl^- \text{のケミカルポテンシャル} - [LiCl, KCl] \text{中の} AgCl \text{の} Cl^- \text{のケミカルポテンシャル} \} + \text{膜電位}$$

であり、 MCl_m の種類で1mV位から50mV位になつている。膜電位の値が分からないのでこの値を直に Cl^- のケミカルポテンシャルの差と考えることはできないが、この程度があるとも考えられる。つぎに塩素電極、臭素電極、沃素電極の相互間の電位の差から見積ることができる。



の差は $E_{Na}^0 - E_{Cl}^0 + E_{Br}^0 - E_{Na}^0 = E_{Br}^0 - E_{Cl}^0 = E_{Br}^0$ となり塩素電極基準の臭素電極の電位が見積られる。 KBr 、 $NaBr$ 、 $LiBr$ 、 $RbBr$ のそれぞれの熔融塩中の臭素電極電位 $E_{Br}^0(K)$ 、 $E_{Br}^0(Li)$ 、 $E_{Br}^0(Rb)$ の差異は



の電池の組合せが

$$E_{Br}^0(Na) - E_{Na}^0 - E_{Cl}^0 - E_K^0 + E_K^0 - E_{Br}^0(K) = E_{Br}^0(Na) - E_{Br}^0(K) = 0.064 \pm 0.022, \text{同様に}$$

$$E_{\text{Br}}^{\circ}(\text{Na}) - E_{\text{Br}}^{\circ}(\text{Li}) = -0.022 \pm 0.124 \text{ V}$$

$$E_{\text{Br}}^{\circ}(\text{Na}) - E_{\text{Br}}^{\circ}(\text{Rb}) = -0.169 \pm 0.064 \text{ V}$$

$$E_{\text{Br}}^{\circ}(\text{Na}) - E_{\text{Br}}^{\circ}(\text{Cs}) = +0.216 \pm 0.022 \text{ V}$$

$$E_{\text{F}}^{\circ}(\text{Na}) - E^{\circ}(\text{K}) = -0.338 \pm 0.022 \text{ V}$$

$$E_{\text{I}}^{\circ}(\text{Na}) - E^{\circ}(\text{K}) = -0.044 \pm 0.016 \text{ V}$$

である。

差異を考える場合、 Na/Na^+ や K/K^+ は如何なるアニオンでも変化しないという任意性のある仮定を設けて扱っている。このようにして

$$E_{\text{Br}}^{\circ}(\text{Na}) = E_{\text{Br}}^{\circ}(\text{K}) = +0.064 \pm 0.022 \text{ V}$$

$$E_{\text{Br}}^{\circ}(\text{K}) - E_{\text{Br}}^{\circ}(\text{Li}) = -0.022 \pm 0.124 \text{ V}$$

$$E_{\text{Br}}^{\circ}(\text{Na}) - E_{\text{Br}}^{\circ}(\text{Rb}) = +0.169 \pm 0.064 \text{ V}$$

$$E_{\text{Br}}^{\circ}(\text{Na}) - E_{\text{Br}}^{\circ}(\text{Cs}) = +0.219 \pm 0.022 \text{ V}$$

$$E_{\text{F}}^{\circ}(\text{Na}) - E_{\text{F}}^{\circ}(\text{K}) = -0.338 \pm 0.022 \text{ V}$$

$$E_{\text{I}}^{\circ}(\text{Na}) - E_{\text{I}}^{\circ}(\text{K}) = +0.044 \pm 0.016 \text{ V}$$

が求められ、測熱値から予想される誤差以上の差異がある場合が多い。一般に考えれば、これらの差異をアニオンの電極とカチオンの電極に割り振って分担させ、 Na/NaCl 、 Na/NaBr 、 Na/NaI 、 Na/NaF ……のそれぞれの $E_{\text{pNa}/\text{Na}^+}^{\circ}$ にも差があり、 Cl_2/NaCl 、 Cl_2/KCl 、 Cl_2/LiCl ……の Cl_2/Cl^- 電極にも差をつけるのが自然であるようにも思われるが、この割り振りも任意性のあるものであり、特にすぐれた利点もないので、場合、場合で都合のよい方に全部割り振ることが多い。最も広く採用されているのは塩素電極を基準電極とし、 Cl_2/Cl^- ($\text{NCl}^- = 1$) の電位を各温度で $\pm 0.000 \text{ V}$ とし、 $\text{N}_{\text{Cl}^-} = 1$ であればカチオンの種類にかかわらず同一と仮定する方法である。第4表は塩化物、臭化物および沃化物の熔融塩中の単極電位の序列をすべて塩素電極基準に統一して示したものである。

以上で現在行われている熔融塩系の単極電位の取扱い方と比較的まとまった数値の一部を示した。しかし、すでに繰返し述べているように、水溶液系にもまして任意性のある仮定の上に立っていることと、単極電位のもとなる数値の確度も一般に $\pm 100 \text{ mV}$ 位で

第4表 塩化物, 臭水物, 沃化物, 沃化物, 溶解塩溶液系の単極電位の比較

	1. 塩化物			2. 臭水物			3. 沃化物		
	a. 純塩化物	b. $\frac{\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{Sr}}{\text{Cl}_2}$	c. $\frac{\text{NaCl}-\text{AlCl}_3}{\text{Cl}_2}$	a. 純臭水物	b. $\frac{\text{NaBr}-\text{KBr}}{\text{Br}_2}$	c. $\frac{\text{NaBr}-\text{AlBr}_3}{\text{Br}_2}$	a. 純沃化物	b. $\frac{\text{NaI}}{\text{I}_2}$	c. $\frac{\text{NaI}-\text{AlI}_3}{\text{I}_2}$
	E_p^0 700°C V	E_p^0 700°C V	E_p^0 700°C V	E_p^0 700°C V	E_p^0 700°C V	E_p^0 700°C V	E_p^0 700°C V	E_p^0 700°C V	E_p^0 700°C V
Na ⁺	-0.39	-3.39	-	-3.39	-3.39	-	-3.39	-3.39	-
Mn ²⁺	-1.88	-1.89	-	-1.87	-2.04	-	-2.02	-2.29	-
Al ³⁺	-1.61	-1.68	-1.79	-1.61	-1.67	-1.77	-1.67	-1.72	-1.75
Tl ⁺	-1.47	-1.49	-1.35	-1.73	-1.78	-	-1.99	-1.89	-
Zn ²⁺	-1.43	-1.47	-1.37	-1.44	-1.80	-1.54	-1.85	-1.91	-
Cd ²⁺	-1.28	-1.31	-1.26	-1.50	-1.60	-1.50	-1.77	-1.77	-1.64
Pb ²⁺	-1.12	-1.12	-1.10	-1.32	-1.34	-1.28	-1.57	-1.53	-1.49
Sn ²⁺	-1.08	-1.03	-	-1.17	-1.24	-1.20	-1.61	-1.57	-1.51
Co ²⁺	-0.97	-0.95	-0.85	-1.09	-1.30	-1.08	-1.15	-1.45	-1.17
Hg ²⁺	-0.86	-0.79	-0.78	-0.95	-0.96	-1.01	-1.21	-1.17	-1.19
Ag ⁺	-0.84	-0.73	-0.76	-1.14	-1.12	-1.00	-1.65	-1.46	-1.48
Cu ⁺	-0.74	-0.89	-0.73	-1.10	-1.04	-1.07	-1.41	-1.42	-1.32
Bi ³⁺	-0.64	-0.60	-0.68	-0.85	-0.81	-0.86	-1.25	-1.21	-1.33
Sb ³⁺	-0.49	-	-0.75	-0.83	-	-1.01	-1.09	-1.10	-1.15

電位基準

標準溶液

媒

1 a. $E_p^0(\text{Cl}_2, \text{Cl}^-) = 0.000$

1 b, c. $E_p^0(\text{Cl}_2, \text{Cl}^-) = 0.000$

2 a. $E_p^0(\text{Br}_2, \text{Br}^-) = -0.41$

2 b, c. $E_p^0(\text{Br}_2, \text{Br}^-)$

3 a. $E_p^0(\text{I}_2, \text{I}^-)$

3 b, c. $E_p^0(\text{I}_2, \text{I}^-)$

1 a, 2 a, 3 a. 純金属塩化物, 1 b. $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{SrCl}_2+10\%$ 金属塩化物, 1 c, 2 c, 3, $\text{NaX}-\text{AlX}_3+5\%$ 金属塩化物 (X=Cl, Br, I)
 2 b, $\text{NaBr}-\text{KBr}+10\%$ 金属臭化物
 3 b, $\text{NaI}+5\%$ 金属沃化物

である点を注意したい。また、最近は特定の使い易い照合電極を用い、被測定電極とは液間界面やイオン選択性の膜を用いて連液する方法が実用性があるためによく行われ、この場合の液間起電力や膜電位の計算は非可逆過程の熱力学を用いて行われている。これらの重要な問題と実験技術の部分は都合で全部割愛してしまったのでLaity⁴⁾の著書を参考にしていただきたい。

§6 おわりに

熔融塩系の単極電位は最近よく扱われているが、ほとんど水溶液系の単極電位と類似の自明のものとし、特にまとめて検討されることも少い。本稿で解説したところによれば、現状の熔融塩系の単極電位は水溶液系にもまして不完全な任意性のあるものとの印象を受ける。しかし、たびたび述べているように、そもそも電極電位なる量は厳密に言えば決定し得ないものを実用上の要求から無理と不完全を承知の上で決定して利用しているのであり、単極電位の任意性は仕方のないことである。したがって、現状のように熱力学的な方法にたよりながら、これ以上の厳密さを要求することは原理的にもできないことである。また、単極電位を利用する面から見れば、平衡論的な考察を単位電極の関係から行う本来の論議より、電解とか腐食反応とかの電極反応のような元来、速度論で扱うものを第一段階の過程として、まず単位電極の関係から予測するのに利用されることの方が多い。この場合は、反応抵抗を無視し、反応の駆動力だけを論じるのであるから、いくら正確な単極電位の数値が利用できたとしても、得られる結論は可能性だけである。このような場合に利用する単極電位には多少の任意性があつても実用上少しも差支えはない。

以上で熔融塩系の単極電位のあらましを説明したが、あまり要点ばかりを述べたのでまとまりのないものになつた。また、著者の思い違いや独断も多々あるので御叱正をお願いし、この解説が、この方面の今後の討論の契機ともなれば幸である。

文 献

- (1) 高橋正雄 電化 25, 432 (1957)
- (2) " 29, 95 (1961)
- (3) " 28, 607 (1960)
- (4) D. J. G. Ives, G. J. Janz, " Referenc e Electrodes, Theory and Practice " (1961), Academic Press. New. York.

- (5) E. A. Guggenlin , J. Phys. Chem., 33, 842 (1929)
- (6) M. I. Temkin, Zhur. Fiz. Khim. 20, 105 (1946)
- (7) W. H. Hamer , J. Electrochem. Soc., 103, 8 (1956)

熔融塩の電極電位（平衡時，分極時）について

京都大学工学部 吉沢 四郎

電極反応の研究をすゝめるのに最も基本的なものは電極電位の測定である。このことは既に水溶液の電気化学ではかなり組織的に行われ、電位の値あるいはその変化をもととして電極反応の性質を定量的に論じる段階にまで進歩して来ている。

一方熔融塩を対象とした場合には、一般に熱運動が盛んであること、基準電極の普遍性が乏しいこと。装置材料の選択が難しいことなどが原因となつて、このような方法論の適用が遅れている。

しかし応用面において熔融塩電解工業において近年高度の製品純度が要求され、電極反応の定量的な理解が必要となつて来た。また電解工業のみならず、熔融塩を利用する種々の化学処理が行なわれるようになり、金属との反応や腐食が問題となり、これらを計画し考察する基礎となる金属—熔融塩系の単極電位、過電圧などを知る必要が生じて来た。

だが、実験技術的に克服しなければならない問題は非常に多い。とくに電極電位の測定に当つて考えねばならないことはつぎの問題であろう。

- (1) 指示電極
- (2) 対極
- (3) 照合電極
- (4) 連液法

(1) 指示電極について

液体金属を滴下して電極とするのは、表面を周期的にかえることができるので再現性をえやすいが、温度の広い範囲に亘つて使い難い。また実際の電解に即した電極反応をみるためには電極の材質として固体電極を使いこなす必要がある。固体電極を指示電極と用いる場合、微小電極が合理的である。その理由は

(a) 電流を小さくして観測できるので、通電中の物質変化量が少なく、熱効果による対流を抑えることができる。

(b) 電流分布の均一な状態で測定ができる。微小電極を用うるに当つてつぎのことを注意すべきである。

- (イ) 材 質………封入ガラスの材質 (鉛ガラスあるいはテレックス)
 (ロ) 形………電流密度が均一になるように (切断型あるいは遮蔽型)
 (ハ) 使用条件………静止, 廻転, Dipping (アルゴン吹込み)

(2) 対 極

一般的な条件として大きな面積をもつものを使うべきである。これは対極の電位を安定させ、電解電流を安定せしめるためである。それに加えて対極の材質は出来るだけ分極が小さな材質をえらぶべきである。

たとえば望ましい材質としては硝酸塩中では $Ag > Hg, W, Mo > Pt \gg Graphite$ の順、塩化物中では $Mo > Pt, W, > Ag Graphite$ の順となる。

(3) 照 合 電 極

対極に比較的安定な電位をもつものを選んでも、やはり分極は生ずるので、照合電極を別においてその電位を確認する必要がある。熔融塩は水がなく、温度や組成の範囲が広い。水溶液の水素電極の場合のように普遍的な基準がない。そのときどきに応じて選ばねばならない。現在までに研究されているものについてその概要をまとめると：

$Ag/AgCl$ (固) / MnO_2

$Ag/AgCl$ (熔融) (- MCl)

$Ag/AgCl$ (1%) - KCl - $LiCl$

$Ag/AgCl$ (1%) - $AlCl_3$ - $NaCl$ - KCl

$Ag/AgBr$ (5%) - $AlBr_3$ - $NaBr$

$Ag/AgNO_3$ - KNO_3

$Pt, Hg/Hg_2Cl_2$ (飽和) - KCl (0.5 mol %) - MnO_2

Cl_2 電極 (塩化物浴用)

O_2 電極 (フッ化物浴用)

Pt 電極 (ハロゲン化物浴用)

$M/MCl - M^f Cl$ ($Al/AlCl_3$ 系)

$M/M-oxide$ - 熔融塩 (Al/Al_2O_3 (飽和) - AlF_3 - $3NaF$

(その他 $Cu_2O, PtO, PdO, BiOCl, Bi_2O_3$ が用いられる。熔融塩としては $LiCl - KCl$ を用いるものもある。)

W, Na-Sn合金/ガラス/Na⁺

(4) 連液法

熔融塩では水溶液のように自由な、且複雑な連液法がとれない場合が多い。二液間の混入を最小限度にとどめるためにも細管にアスベストをかたくつめたり、または、ピンホールで連液し、照合電極液面を低くして浴中に流出しないようにするなどのくふうがなされている。さらに進歩して、ガラス膜を通じて連液する方法が使われるようになった。ガラス膜の電気抵抗は高湿では余り心配はない。この場合膜電位が安定なことおよび不斉電位差が小さいことが必要でmol %でSiO₂ 62, Li₂O 24, Cs₂O 4, BaO 7, LaO₃ 3のガラスがよいと思う。

参 考 文 献

Original な報告は極めて多いので、こゝに一々列挙することは省略する。つぎの綜説にそれらを引用してのべているので参照されたい。

- (1) 熔融塩委員会編「熔融塩に関する測定法(その1)」電化, 27, 657 (1959)
- (2) 吉沢「熔融塩のポーラログラフイー」ポーラログラフイー, 9, 2 (1961)

溶 融 塩 委 員 会 記

通称・京都製本

欧文雑誌・和文雑誌
学術雑誌・合本製本
書籍補修・美術製本

京都特殊製本工業所

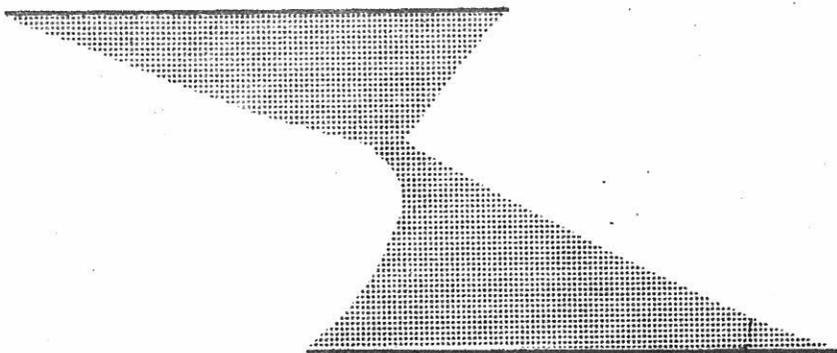
京都市左京区田中樋ノ口町57 電話 ⑦ 3582

(市バス・北白川仕伏町行樋ノ口町停前)

(京都大学理学部物理学教室北隣)

⑦3582番へお電話いただければ直ぐ参ります。

学位論文
講義テキスト
印刷は…



有限会社 北斗プリント社

京都市左京区川端今出川下ル TEL (7) 0231

第14回 溶融塩委員会記

溶融塩委員会海を渡る。

すなわち、第14回溶融塩委員会は昭和36年5月19日(金)、20日(土)の両日にわたり、新居浜市において開催された。溶融塩委員会が遠く海を渡つた四国において行なわれたのは初めてのことであるが、多数の委員が出席、住友化学工業株式会社の御高配により、盛大裏に委員会の日程を終了した。

第1日(昭36.5.19)

住友クラブにて研究報告および特別講演会を開催。

クラシツクな建築。雨後の濡れた若葉。緑の映える窓。落ち着いた雰囲気の中で、研究報告会は進められた。

屋前から陽光庭園に溢れ、山の緑も濃く、池傍の雪の下の白い花の群が眼に鮮か。そのような庭に昼食後のひとときを楽しみ、また記念撮影の場を選ぶ。

懇親会は泉寿亭にて行なう。

第1日のプログラムは次のごとし。

開会の辞 (10:20) 柳田副委員長

研究報告

(1) 電解フツ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

名工議 ○小島林平 長瀬俊治

(2) フツ素電解における陽極過電圧

京大工 ○渡辺信淳 石井正人 吉沢四郎

昼食(11:55~13:15)

(3) マグネシウム電解と礬素不純物について

住友化学菊本製造所 池田八郎 ○門田昌三 百合本順太郎

(4) 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 天田祐治 織戸 茂

休憩(14:50~15:05) 記念撮影

(5) 光学ガラスBK7およびF2の高温における誘電損失について

大工試 ○泉谷徹郎 北岡猛志

休憩 (15:45~16:00)

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

以上研究報告5件および特別演説1件をもつて第1日目の日程を終つた。

百田氏の特別講演は別子銅山の発達史を中心に話が進められ、その間の煙害問題等苦心談、今後の開発起業計画、または住友連系会社の状況等について興味あり、かつ有益な御講演で得る所大であつた。また、講演後貴重な絵巻物なども拝見する機会を得た。

委員会終了後バスにて懇親会場に向う。

懇親会

泉寿亭大広間にて宴す。入浴后、浴着にてくつろいだ気分を満喫。1日の熱心な討論の後のビールの泡は疲れを癒し、夜の憩の心を弾ませる。宴酣となるころ、歌が満ち、踊の輪が生れる。「よく学び、よく遊べ」を地でゆく溶融塩委員会の懇親会であつた。

第2日 (昭36.5.20)

早朝、石野委員長新居浜着、臨時総会を開き電気化学協会事業委員会規程案を審議。9時過から2班に分れ工場見学を行なう。

臨時総会 (8:20~9:00)

電気化学協会事業委員会規程案を討議する。結論として小委員会を設け、これに委託することに決定

工場見学

9時に泉寿亭を出発、2班に分れ工場見学に向う。出発前に記念撮影を行なう。

第I班 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 住友化学工業株式会社

新居浜製造所

大江製造所

菊本製造所

別子ライン

各班ともに有意義な工場見学を行ない、第14回溶融塩委員会の幕を閉じた。

終りに本会委員会開催に当り、会場の選定、工場見学等その他全般にわたり、種々御丁寧な御取扱を賜った住友化学工業株式会社、又御多忙中にもかかわらず一切の御世話を頂いた、菊本製造所、田中竜馬氏、小森栄一氏、山下栄一氏、百合本順太郎氏、横山氏、本社 松尾吉郎氏、矢田信也氏の諸氏に対し、委員一同とともに厚く御礼申し上げる次第である。

参加者（39名）ABC順

第14回 溶融塩委員会 出席者名簿（ABC順）

有 森 毅 (京工織大)	石 原 英 雄 (近代化学)
林 禎 一 (名工試)	木 崎 健 一 (日曹製鋼)
久 松 敬 弘 (東大二)	木 佐 木 尚 (東洋曹達)
石 野 俊 夫 (阪大工)	近 藤 守 信 (中央製作所)
泉 谷 徹 郎 (大工試)	小 森 栄 一 (住友化学)
河 村 和 孝 (金材研)	門 田 昌 三 (")
小 島 林 平 (名工試)	楠 正 (鉄興社)
倉 知 三 夫 (京大工)	松 尾 吉 郎 (住友化学)
向 正 夫 (東工大)	持 田 好 晴 (森田化学)
小 川 吉 克 (大工契)	中 田 弘 (鉄興社)
塩 川 二 朗 (阪大工)	正 親 町 栄 彦 (昭和電工)
高 橋 正 雄 (横国大)	荻 野 寂 (荻野化学)
渡 辺 信 淳 (京大工)	小 野 健 介 (旭化成)
赤 松 正 水 (大阪曹達)	大 阪 太 一 郎 (橋本化成)
花 岡 暉 夫 (昭和電工)	田 中 竜 馬 (住友化学)
市 川 敏 郎 (森田化学)	宇 梶 六 夫 (大阪金属)

千野の電位差計

自動温度調節計



- 型式 175
- 対時昇降機構付
昇降速度 (標準)
5°C~400°C/hr (18段階)
- 温度範囲 0°C~1600°C
- 電気炉、加熱炉、熔融炉、コークス炉等
各種炉、温度調節に好適
- 梯形波プログラム制御可能

営業品目

電子管式自動平衡温度計
熱電・抵抗各種温度計
工業用計器盤
硝子電極PHメーター
アイソトープ応用計測器
ゴム、塗料、プラスチック試験機
ロータメーター、瓦斯熱量計
低温度恒温槽、恒温恒湿槽



株式
会社 **北濱製作所**

代表取締役 青井 捨三

大阪市東区北浜三丁目39 電大阪(23)4701 (代) 1097

出張所 新居浜市数島通6丁目 電話 3980