

# 溶融塩

1961. 11

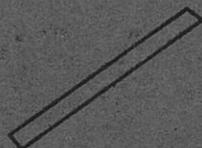
Vol. 4, No. 4

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

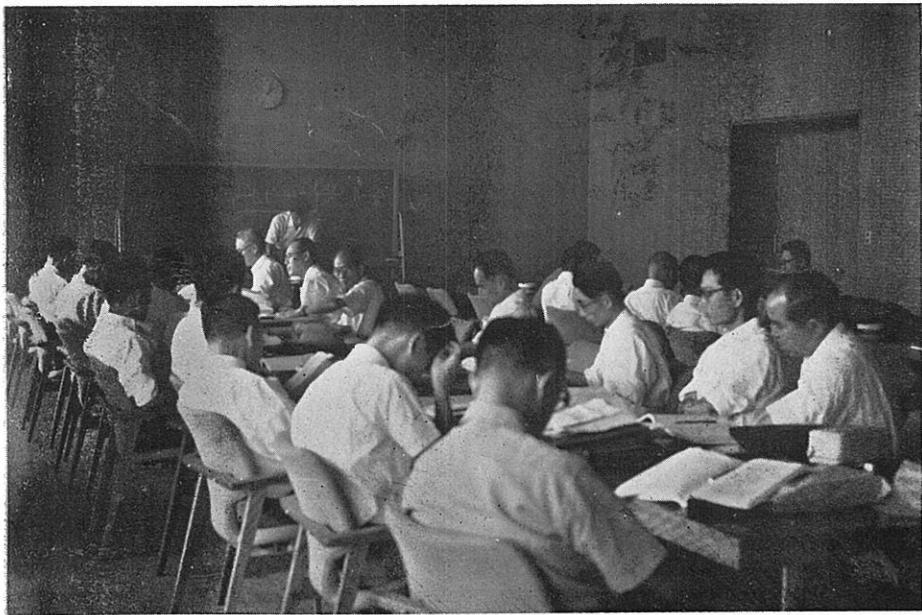
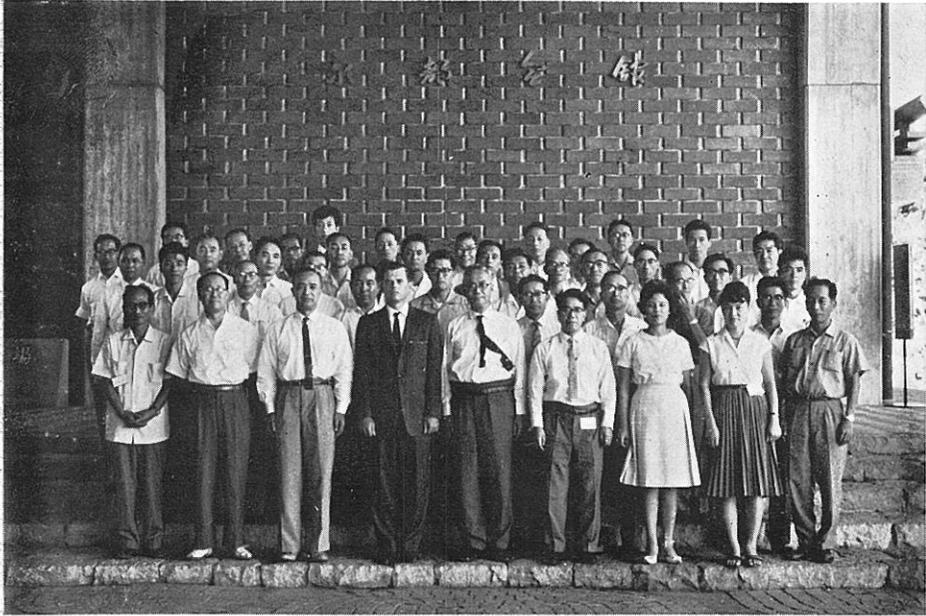
- 1 高温における耐酸化、耐浸蝕性を必要とするもの  
(ジェットエンジン部品、黒鉛製品、耐火煉瓦等)
- 2 耐摩耗性を必要とするもの  
(メカニカルシール、ピストン、ポンプシャフト)
- 3 電気絶縁を必要とするもの  
(アルメル、クロメル線、ニクロム線等)

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15回溶融塩委員会（昭和36年8月16日）

於 京 都 会 館



(会 場 風 景)

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

PHYSICS DEPARTMENT

PHYSICS 351  
LECTURE 10  
THERMODYNAMICS  
AND STATISTICS  
PART 1

1. The first law of thermodynamics states that the change in internal energy of a system is equal to the heat added to the system minus the work done by the system. Mathematically, this is expressed as  $\Delta U = Q - W$ .

2. For a process involving an ideal gas, the work done by the gas is given by  $W = \int P dV$ , where  $P$  is the pressure and  $V$  is the volume.

3. The internal energy of an ideal gas is a function of temperature only. For a monatomic ideal gas, the internal energy is  $U = \frac{3}{2} nRT$ , where  $n$  is the number of moles,  $R$  is the gas constant, and  $T$  is the temperature.

4. The heat capacity of a system is defined as the amount of heat required to raise the temperature of the system by one unit. For a monatomic ideal gas, the molar heat capacity at constant volume is  $C_V = \frac{3}{2} R$ .

5. The second law of thermodynamics states that the entropy of an isolated system never decreases. Mathematically, this is expressed as  $\Delta S \geq 0$ .

6. The entropy of a system is a measure of the number of microstates available to the system. For a monatomic ideal gas, the entropy is given by  $S = nR \ln \left( \frac{V}{V_0} \right) + \frac{3}{2} nR \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) + S_0$ , where  $V_0$  and  $T_0$  are reference values and  $S_0$  is a constant.

7. The Boltzmann constant,  $k_B$ , is defined as  $k_B = \frac{R}{N_A}$ , where  $N_A$  is Avogadro's number. It relates the energy of a system to its temperature:  $E = k_B T$ .

8. The partition function,  $Z$ , is a central quantity in statistical mechanics. It is defined as  $Z = \sum_i e^{-\beta E_i}$ , where  $\beta = \frac{1}{k_B T}$  and  $E_i$  are the energy levels of the system.

9. The average energy of a system is given by  $\langle E \rangle = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta}$ .

10. The heat capacity of a system is given by  $C_V = \frac{1}{T^2} \left( \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \right)$ .

## 目 次

- Chemical Abstract 1961年 Vol.55 № 1~7  
までの抄録 ..... 711
  - 関係外国雑誌目次 ..... 789
  - 特別講演・研究報告 ..... 803
  - 文 献 紹 介 ..... 883
  - 溶融塩委員会記 ..... 961
-

# 石英ガラス

## 石英(透明・不透明)ガラス—特性及用途

### 特性;

- 1 融点  $1750^{\circ}\text{C}$
- 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  $8.89 \text{ cm kg/cm}^2$
- 2 膨張係数  $6.60 \times 10^{-5}$  (室温  $800^{\circ}\text{C}$ )
- 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壱番地

電話 下 (37) 1119番

## 第16回溶融塩委員会プログラム

【期 日】 昭和36年11月10日(金), 11日(土)

【会 場】 名古屋および四日市地区

10日(金) 工場見学(四日市)と懇親会(名古屋)

11日(土) 研究発表, 特別講演, 実行抄録合同委員会, 工場見学集合場所,  
懇親会, 研究発表等会場は案内の項を参照して下さい。

【申込締切日】 昭和36年10月16日(月)

【参加費】 学界 ¥ 800 業界 ¥ 1,500

11月10日(金)

工場見学 , 懇親会

### 工場見学

10:00 名古屋駅降車口前モータプールに集合, 出発  
11:00 桑名  
昼食(しぐれ弁当「魚重」)  
12:30 近鉄四日市駅前  
12:50 日本合成ゴムK.K. 着  
13:00 } 同 工 場 見 学  
14:30 }  
14:40 } 四日市港及び四日市工場地帯見学  
15:50 } (本田技研四日市工場見学予定交渉中)  
16:00 四日市より, 懇親会場へ

### 懇親会

17:30~19:30 大津橋ビル6階 名城飯店にて懇親会開催

11月11日(土)

会場:大津橋ビル 5階 講堂

### 研究報告討論会

9:30~9:40 開会の辞  
9:40~10:10 所望の出力特性曲線に自動制御される整流装置  
(株)中央製作所 近藤守信

10:20~10:50 苦汁を原料とする塩化マグネシウムの電解について  
住友化学

・池田 八郎  
門田 昌三  
百合本 順太郎

11:00~11:30 熔融塩電解法による金属チタンの製錬に関する研究  
東北大学金研

渡辺 治

昼 食

12:30~13:00 PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系ガラス融液の密度について  
京大工

功刀 雅長  
・山手 有

13:10~13:40 炭素抵抗輻射炉の研究  
東工大

向 正夫  
佐治 孝

特 別 講 演

13:50~14:50 原子核物理学をめぐって  
名大理

教授 坂田 昌一

15:00~15:45 金属ベリリウムと酸化ベリリウム—原子力用途として  
日本碍子(株) 研究所長 貴田 勝造

実行委員，抄録委員合同委員会

16:00~18:00 大津橋ビル6階 名城飯店にて開催

〔申込方法〕 同封の別紙申込用紙に参加費を添えてお申込み下さい。

参加費は、次記宛御送金頂いても結構です。

協和銀行大阪京橋支店 普通預金通帳 No.6616

大阪市都島区東野田町九丁目

大阪大学工学部応用化学教室内

溶 融 塩 委 員 会

塩 川 二 朗

尚、工場見学は昼食の準備（名古屋駅前集合のみ）の都合もありますので集合場所の御指定を明記下さい。

〔付 記〕 委員会としては宿舎のお世話を致しません。

# Chemical Abstract 1961年 Vol. 55

## NO. 1 ~ 7 までの抄録

### 抄 録 目 次

1. 理論, 物性, 測定法	713
2. アルミニウム	725
3. アルカリ, アルカリ土	732
4. Be, Ti, Zr, He	740
5. B, Si, Nb, Ta, V, In	753
6. RE, Th, U	759
7. ハロゲン	773
8. 耐火物, 硝子, Slag	777
9. その他	784

〔註〕

(\*) 印は長すぎるか難訳のため抄訳したもの。

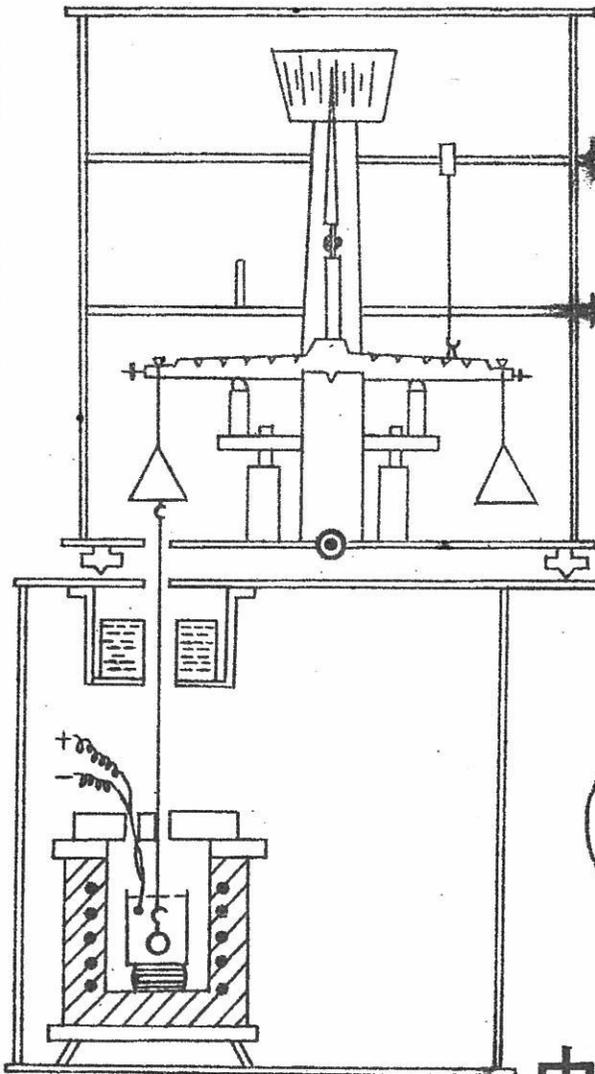
本抄録はChemical Abstract分類の項目から熔融塩に関係ある分をまとめたもの。

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:  $1500^\circ\text{C}$  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26 TEL ⑦ 2238

## 1. 理論, 物性, 測定法

### 温度調節灼熱炉 (C.A. 55, 2g)

John Preston 他1名; Rev.Sci.Instr. 31, 53-8 (1960)

灼熱の研究に対する機械使用の進歩について, 詳細が示してある。制御器が細い針金の温度を800~1500°のレベルまで上げ, 高度の範囲に温度を一定に保つことが出来る。光増幅器が発光, 発光の変化を検知する。制御器の応答が早い事は, 活性ガス中での灼熱の開始及び不活性ガス中の熱的性質の研究に有効である。

### 毛細管法による高温の融点測定装置 (C.A. 55, 11a)

L.A.Rechnitzer 他1名; Rev.Sci.Instr. 31, 215-16 (1960)

毛細管法によつて600°C以上の融点を測定し, しかも温度範囲が広く, 他の毛細管法を利用したものよりも優るし, 加熱, 冷却の速度が速い(室温から400°まで約3分)という利点をもっている装置が設計された。測定は±1°で行われ, 約±5°以上の精度をもっている。cold junction 温度の不確実な為におこる誤差について検討が行われた。この装置の上限はガラスの軟化点である。石英で作ると上限をかなり上げる事が出来る。

### 溶融塩の理論 (C.A. 55, 42b)

Frank H.Stillinger 他2名

イオン対の分配性質が簡単な溶融塩模型について考察された。近距離にあるイオン核力は, アニオンについてもカチオンについても典型的なものであると考えられた。この方法は電荷の異なるイオンの混合物について論じることが可能だが, 電荷の釣合つた単独の溶融塩についてのみ考えられた。この考えは, イオン対の分布函数の漸近的な型(イオン間距離の大なるもの)に対して応用された。

これらの関係は, triplet superposition defectsに関するもつともらしい仮定によつてのみ得られる。この結果, 溶液論における現行のsuperpositionの仮定は否定された。この結果の重要な特徴は一部格子の様な構造で与えられたイオン

をとりまく平均的電荷距離をもつた濃厚な殻があると予言したことである。

### TBP-HCl 系についての無機抽出研究 (C.A. 55, 69e)

Tomitars Ishimori 他2名; Bull.Chem.Soc.Japan 33, 636-44 (1960)

酸濃度 (1~12N) の函数として radiometrically に決定された HCl と tributyl phosphate 間の Na, Mg, Al, P, S, Cl, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr (II), Fe (II), Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As (III), Se (IV, VI), Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo (VI), Tc (VI), Ru, Pd, Ag, Cd, In, Sn (II), Sb (III), Te (IV, VI), I, Cs, Ba, La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl (I, III), Pb, Bi, Ra, Ce, Pm, Eu, Tb, Ho, Er, Tm, Yb, Ac, Th, Pa, U (VI), Nb (IV, V, VI), Pu, Am, Cm, Bk, Cf の Kd が示されている。ほとんどの元素について、アニオン交換樹脂と HCl 間の分配曲線は類似している。これは分配機構が類似していることを示唆する。Kd と元素番号とを点綴すると規則性が見られる。Y<sup>90</sup>, La<sup>140</sup>, Pt<sup>197</sup> の製造, 及び Th<sup>234</sup> と U<sup>238</sup>, Ra<sup>244</sup> と Th<sup>238</sup> の分離についてのべられている。

### 溶融塩における Enthalpy titrations と thermo-chemistry (C.A. 55, 90b)

J. Jordan 他4名; Natur 187, 318-19 (1960); cf. CA 53, 21366b.

431°K に於ける溶融 LiNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub> 中の KCl, KBr, KI, K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> の AgNO<sub>3</sub> による thermometric titration の結果が要約されている。滴定される溶融物中の温度変化 (0.01~0.5°) は, thermister bridge で測定される。滴定剤は表面にアルゴンをうかせた特別の断熱セル中に遠隔操作によつて加えられる。K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> の滴定の plot が与えられている。滴定曲線の示すデータには反応の等量点, 滴定反応熱 ΔH°, 溶解度積定数 pptn の free energy ΔF°, 反応のエントロピー ΔS° が含まれている。Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> の沈澱は anentropic であるが, Ag のハロゲン化物の沈澱のエントロピーは normal である。

### 溶 融 塩 (C.A. 55, 174 h)

Richard B. Ellis; Chem. Eng. News 38, No. 41, 96-106 (1960)

原子力エネルギーの分野において、金属の取得、熱処理、descaling 及び熱交換媒体としての溶融塩の利用についての概説、溶融中における反応及び相関係の探求も行われている。

### 高周波放電による高純度金属の製造 (C.A. 55, 182i)

Societo' anon. des manufactures des glaces et produits chimiques de Saint-Gobain, Chauny & Cirey; Fr.

1,158,930, June 20, 1958

常温で電極なしに高周波放電することによつて、金属の気体化合物と水素から高純度の金属を製造する方法及びその応用がのべられている。20 mm の圧力下で  $\text{SiCl}_4$  と H の混合気体に 1 Mc/sec の交流を通じ、発光放電を行う。約 56 g の純 Si が 1 時間で出来る。(70% 収率) この方法は周期律表の 4 価, 5 価, 6 価のグループに適應される。特に Si, Ge, As, Sb, Se, Te, Pb, Bi に良い。

### 溶融電解質から金属を電析させる装置 (C.A. 55, 183a)

Frank A. Newcombe; Brit. 841,551, July 20, 1960

黒鉛ルツボはアランダム、又は鑄鉄の套管でゆつくりと同心的におおわれる。ルツボと套管との間は黒鉛で充たされ、蒸気、ガス、塩が電解の間、套管の内部表面や、ルツボの底にしつかりととりつけられ、その下にいくらか拡がっている anode connection を侵すのを防ぐ。套管の回りには加熱用コイルがまきつけられる。この装置は  $\text{MgO}$  のような薄い絶縁物の層で同心的におおわれ、断熱ジャケットをまき、その底から陰極が出る様にして置く。絶縁物の頂は graphite cement で套管とルツボの間をしつかりと覆つて保護してある。ルツボの上部は開いている。例えばこの様なルツボに  $\text{CaCl}_2$  と  $\text{NaCl}$  の混合物が入れられ加熱コイルによつて  $900^\circ$  で溶融される。  $\text{KUF}_5$  の様な U 塩がこれに加えられる。陽極はルツボの上から入れられ、溶融物中に浸す。電解中に出来た金属は陽極の上に集まり、必要に応じて取出される。生成した酸の蒸気は絶縁物、加熱用コイル、ルツボをかこんだ套管と接触しないうちに逃がされる。

### 炭化物の電解還元による金属の製造 (C.A. 55, 183d)

Pechiney-Compagnie de produits chimiques et electrometallurgiques; Fr. 1,158,908, June 20, 1958

高温における金属炭化物の真空電解還元によつてCa, Mn, Alを製造する方法及び装置が書かれている。例えば,  $\text{CaC}_2$  は0.01 mm 以下で金属炭化物中に陰極を沈め, 電流を通じ1500°Cに熱する。金属Caは炉のふちに析出する。そして不活性ガス中でかまを除去することにより, 取られる。残つた炭化物は炉のそこから取出される。

### ヨウ化物から高純度金属の製造 (C.A. 55, 195b)

Robert F. Rolsten; Z. anorg. u. allgem. Chem. 305, 25-39 (1960)

改良型, de Boer bulb 中でのVycor或いは石英fingerを直接加熱することにより, ヨウ化物を熱分解し, Cr, Cu, Fe, Si, Ti, Ta, Nbを製造する際の条件が与えられている。この様にして得られた高純度金属の性質がのべられている。Yは1200°Cでヨウ化物を熱分解しても得られない。

### グラフアイトの性質 I 製造, 構造および機械的性質

(C.A. 55, 918f)

L.C.F. Blackman; Research (London) 13, 390-7 (1960)  
A review with 58 references.

### タリウム硫酸塩の蒸気圧 (C.A. 1114)

L.V. Favorskaya 他1名; Izvest. Akad. Nauk. Kazakh. S.S.R., Ser. Met., Obogashchen. i Ogneuporov 1960, No. 2, 30-3

$\text{Tl}_2\text{SO}_4$  の蒸気圧を $\text{N}_2$  気流中700-960°Cで測定した。蒸気圧の変化は0.266-19.5 mmHgで, このことからPbのカルシネーションに相当する温度では, Tlは $\text{Tl}_2\text{SO}_4$  として蒸発することはないが, 1000°Cでは $\text{Tl}_2\text{SO}_4$  の蒸発がかなり激しいことが考えられる。

**NbO<sub>2</sub> の蒸気圧の測定** (C.A. 1116)

I.V.Golubtsov, 他2名; *Izvest.Vysshikh Ucheb.Zavedeiï, Khim. i Khim.Tekhnol.* 3, No.4, 571-4 (1960)

NbO<sub>2</sub> の蒸気圧を 1489-1905°K の範囲で標識元素を用い, 特別につくつた Knudsen 箱を使用して測定した。(\*)

**陰極電流密度を増大させるための電解槽の改造** (C.A. 1241)

N.A.Abdnllin; *Tsvetnyne Metally* 33, No.4, 41-4 (1960)

**融解塩化物および硝酸塩中における反応** (C.A. 1261)

J.D.Van Norman; *Univ.Microfilms,L.C.Card No.Mic* 60-2695, 108pp.

**溶融 Ag<sub>2</sub>S の電導度** (C.A. 55, 2221c)

A.A.Velikanov; *Vkrain.Khim.Zhur.* 26, 319-23 (1960)  
(in Russian)

$$\log (\text{溶融Ag}_2\text{Sの電導度}) (\text{mhos/cm}) = 1.6245 + 553.72/T.$$

溶解したAgの量によつて電導度は増大する。

**ケイ酸ソーダ溶融体の電導度** (C.A. 55, 2221c)

C.Kröger 他1名; *Z.physik.Chem.(Frankfurt)* 18, 90-109 (1958)

貴金属電池及び交流トムリンブリツヂ, 周波数20 Kc 用をそなえた装置が記述されている。既知濃度の標準溶液及び塩溶融体の比較測定法の使用により誤差範囲は±1% に制限された。電極分極作用は低抵抗電池においても除外し得た測定は温度800~1400°において20~50% SiO<sub>2</sub> のNa<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 系に対し報告されている。

**キレート剤によるイオン交換溶離** (C.A. 55, 2239d)

Dean B.James; *Univ.Micro-films (Ann.Arbor,Mich),L.C.* Card No. Mic 60-2871, 96pp.; *Dissertation Abstr.*

21, 472 (1960)

### 熔融 LiCl-KCl 共融体の化学的性質

#### II 硫黄, 硫化物, 亜硫酸塩, 硫酸塩 (C.A. 55, 2333d)

Guy Delarue; Bull. soc. chim. France 1960, 906-10; cf. CA 54, 23619a

熔融 LiCl-KCl 中の S およびその無機塩の酸化, 還元反応等定性的挙動が研究された。アルカリ金属の Thiosulfates, hydrosulfites および tetrathionates 等は遊離の S を生成して分解する。また hydrosulfite の場合には遊離の SO<sub>2</sub> が生成する。Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> は SO<sub>3</sub> と SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> に分解する。

### 表面結合熱電対の一時応答の実験的および理論的解析

(C.A. 3129g)

E. R. Quandt, Jr. 他 1 名; U. S. At. Energy Comm. WAPD-BT-19, 31-49 (1960)

電氣的加熱された試験断面の外表面に溶接した熱電対の一時的な応答特性を解析と実験により述べている。それは一時的な熱移動試験を用いた Laplace 変形法を応答特性の解析に応用した。

### 熔融硝酸アンモンの物理化学的性質 (C.A. 3141e)

Toshiaki Shirai 他 2 名; Sci. Papers Coll. Gen. Educ., Univ. Tokyo 10, 29-36 (1960)

NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> と Li, Na, K, Ag, Ca, Sr, Pb の硝酸塩の混合物について, M.P. の低下, 密度, 粘度, 熱分解率, 系の活量について研究した。二元混合物における固溶体の生成は帯冷凍法によつて証明した。理想性質からの偏差はイオンの大きさと, 相当するイオン番号に関係する。しかし錯塩生成に完全に起因し得ない。

### 高温における GeS<sub>2</sub> の性質 (C.A. 3141g)

A. D. Pogorelyĭ 他 1 名; Izvest. Vysshikh Ucheb. Zavedenii, Tsvetnaya Met. 3, No. 4, 113-21 (1960)

500—800°における $\text{GeS}_2$ の蒸発と分解について研究した。 $\text{GeS}_2$ の蒸気圧に対する温度の関係式を与えた。 $\log P_{\text{GeS}_2} = (9030/T) + 43.971 \log T - 139.19$ 。それ以上の温度間隔に対する解離恒数を計算した。 $\text{GeS}_2$ の蒸気は $\text{GeS}$ と $\text{S}$ に相当量分解している。700°における分解度は15%に達する。 $\text{GeS}_2$ のm.p.におけるガス圧は蒸発と分解で0.6気圧になる。

#### 金属炉のモデル浴における溶融金属中の電流分布 (C.A. 3241c)

A.I. Leushin; Izvest. Vysshikh Ucheb. Zavedeniĭ, Energet. 3, No. 5, 70—9 (1960)

攪拌している溶融金属の浴中の電流分布を類似のtheoryの援けにより電流分布のLaplace theoryにもとづいて立体モデルについて研究した。垂直と水平方向に同長の針金の断面をもつ針金の籠の層をモデルに組立てた。針金は各々ジョイントで結合した。その結果リードの近くは電流密度が濃厚で、その点からの距離が増大するほど減少することを示した。それは表面と深さにおいて真実であつた。

#### 鉄の製造と同時に溶融鉄珪酸塩の電解における電流効率

(C.A. 3242c)

A.K. Kiriyarov 他1名; Trudy Inst. Met., Akad. Nauk S.S.S.R., Ural, Filial 1960, No. 5, 87—92.

重量法と同位元素( $\text{Fe}^{57}$ の方法による)にもとづいて測定した(装置の図あり)。測定は、 $\text{O}$ の存在しない $\text{N}$ の中性雰囲気中で、スラグのM.P.より約30—40°上で行なつた。そのスラグは次の組成、 $\text{FeO}$  60.9,  $\text{SiO}_2$  33.3,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  4.5%で合成した。陽極、陰極の電流効率は同時に測定する。得られた図(60~70%)は文献のデータと一致する。また、所定の組成のスラグの電解分解の高度を示す。また低い電流効率において得たスラグの酸化を観測しているShurygin (Sverdlovskの論説 1953)の研究を確証する。これは次式の如く電気化学反応により電流の出入によつて説明する。 $\text{Fe}^{+++} + e^- = \text{Fe}^{++}$

#### Alの電解製造中の陽極効果の機械的除去 (C.A. 3247e)

Vereinigte Aluminium Werke Akt-Ges.; Ger. 1,043,640. Nov. 13, 1958 (cl. 40c)

陽極効果，即ちポーキサイトの浴中の濃度が一定のレベル以下に落ちた時Alの製造中電解浴電圧が突然30Vに増加することで，しばしば電解のコースのチェックに用いられる。正常電圧に戻すために融液のからを破らねばならない。新しいポーキサイトを陽極へ投入攪拌しなければならない。ガス又は電氣的振動機で1~80 cycle/secの周期で陽極効果が起つたとき浴に対して振動する。電圧は5~20secで平常になり電力において大きな助けとなる。

#### 回転球粘度計について (C.A. 55, 4059h)

G.W.Scott Bair, J.C.Oosthuizen; Brit.Appl.Phys. 11, 332-4 (1960)

このViscometerは大きい直径を有する円筒状管の下に，管よりはるかに小さい直径の球の回転速度を測定してviscosityを測定する。このviscometerの構造およびcapillary法による測定値の2, 3を比較してある。

#### 赤外線分析法によつて水和 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ の構造研究について

(C.A. 55, 4086f)

M.A.Matveev, Yu.Ya.Mikhailenko; Izvest.Vysshikh Ucheb. Zavedeniĭ, Khim. i Khim. Tekhnol. 3, 715-17 (1960)

非晶質及び結晶化した水和 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ 中の $\text{H}_2\text{O}$ の性質を赤外線吸収スペクトルによつて調べ，いずれも $1667\text{ cm}^{-1}$ にbandがみられた。水和化は $\text{SiO}_2$ 中に $\text{H}_2\text{O}$ がイオンとなつて化学的添加が生じている。この事はMatveevのHydration processについての理論を確証したものである。

#### 熔融塩の表面張力並びに表面熱容量 (C.A. 55, 4122f)

H.Bloom, F.G.Davis, D.W.James; Trans.Faraday Soc. 56, 1179-86 (1960)

~200°Cで， $\text{NaNO}_3 + \text{NaNO}_2$ ， $\text{KNO}_3 + \text{KNO}_2$ ， $\text{NaNO}_3 + \text{AgNO}_3$ ， $\text{KNO}_3 + \text{AgNO}_3$ ， $\text{PbCl}_2 + \text{NaCl}$ ， $\text{KCl} + \text{NaI}$ の6つの二元素並びにこれらの単一塩について表面張力を調べた結果，他の研究者らと同じ結果で， $m.p.$ より200°以上高い温度範囲で，表面張力は温度と直線関係で，単位面積当りの表面熱容量は温度

に無関係であつた。

#### 電気化学的電位の自動記録の増巾器 (C.A. 5046)

N.I. Isaev and N.D. Tomashov; Trudy. Inst. Fiz. Khim.,  
Akad. Nauk S.S.S.R 1959. No. 7, 96—104.

錯塩中の電気化学的電位を自動的に記録する際の増巾器の構造について、概要図が与えられ、論議されている。

#### 制御装置付自動密度計 (C.A. 5047)

A.S. Deryabin; Priborostroenie 1960, No. 6 27—8

標準液と制御された液との等高の液柱に気泡を生ぜしめ、その圧力を比較して密度を測定する。この装置は、油抽出工場で、種々の材質の粘性を測定するのに用いられる。

#### 高粘性溶体用の簡単な粘度計 (C.A. 5049)

P.A. Small; J. Polymer Sci. 28, 223—4 (1954)

0.1 g の試料を用いて、 $10^4 \sim 10^9$  poise 範囲で測定できる装置を考案した。W プランジャーを、熔融ポリマー（ガラス管又は Al ブロックに入れられてある）に挿入し、一定の荷重の下でのプランジャーの運動を測定する。これは N 下で用いる必要がある。

#### 二酸化ウランの電気抵抗と格子定数 (C.A. 5067)

Ryukichi Hashiguchi, Etsuyuki Matsuura, Shiori Ishino,  
and Kazuko Minami (Univ. Tokyo); Trans. Natl. Research  
Inst. Metals (Tokyo) 2, No. 1, 1—5 (1960)

$UO_2$  の電気抵抗が  $-100 \sim 750^\circ C$  で測定された。室温以下では、この値は、再現性がある。試料が  $U_{2.000}$  以上の酸素を多く含むほど、電気抵抗はますます小さくなる。低温度範囲に於ける活性エネルギーは、大体 0.5—0.8 e.v. である。試料の結晶構造は  $CaF_2$  型であり、その成分は、 $U_{2.000}$  に近い。格子定数は  $5469 \pm 0.001$  と、 $5471 \pm 0.001 \text{ \AA}$  の二種類ある。

$\text{Cr}_2\text{O}_5$  の磁気特性 (C.A. 5069)

Eiichi Hirsta and Buichi Kubota (Matsushita Elec. Iord. Co., Osaka); J. Phys. Soci. Japan 15, 1715 (1960)

成分  $\text{CrO}_{2.41}$  の試料が、 $305^\circ\text{C}$ 、 $95\text{Kg}/\text{cm}^2$  の酸素中で  $\text{CrO}_3$  を加熱して、準備された。室温帯磁率  $x$  は、 $(19.4 \pm 0.5) \times 10^6$  であった。 $77^\circ$  から  $500^\circ\text{K}$  の温度に於ける  $x$  の変化率は、常数  $C = 844 \times 10^3$  及び  $\Theta = 140^\circ\text{K}$  をもつた Curie-Weiss 曲線を与えた。 $\text{Cr}_2\text{O}_5$  は非強磁性と思える。

$\alpha$ -U 中の原子位置定数 (C.A. 5078)

Edward F. Sturcken and Ben Post (E. I. du Pont de Nemours & Co., Aiken, N.C.); Acta Cryst. 13, 852 (1960) (in Engl)

研磨された  $\alpha$ -U について (OkO) 反射を応用した単結晶法により、結晶構造に於ける単位位置定数の正確な決定を  $y = 0.1025 \pm 0.0003$  とした。高純度焼鈍多結晶試料について、再探査された単位胞ディメンションは  $a = 2854$ ,  $b = 5869$ ,  $c = 4955 \text{ \AA}$  である。

$\text{Cs}_2(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_3$  の結晶構造 (C.A. 5080)

M. Ross (Univ. of Maryland, College Park) and H. f. Evans, Jr.; J. Inorg & Nuclear Chem. 15, 338-51 (1960)

化合物は正方晶で  $P4_21^m - D_{2d}^3$ ,  $a = 9.62$ ,  $b = 8.13 \text{ \AA}$ ,  $Z = 2$  観測及び計算値の密度は  $4.72$ ,  $4.80 \text{ g/cc}$  で  $(001)$  に平行している  $[(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_3]_n^{2-}$  の層は  $\text{Cs}^+$  と結び付いている。 $\text{UO}_2^{2+}$  はウラニール軸に対して、近似的に正常な五角形を形成している5硫酸塩、酸素原子により配位している。構造中の2種の  $\text{CS}$  は12と8の酸素原子により配位されている。 $\text{Rb}_2\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  は正斜方晶で、 $\text{Pb}_{mm} - D_{2h}^{16}$  又は  $\text{Pb}_n 21 - C_{2v}^9$ ,  $a = 11.50$ ,  $b = 13.48$ ,  $c = 7.42 \text{ \AA}$   $Z = 4$ 。

石灰ソーダ半融鈇泥から viscosity の値を出す方法

(C.A. 5883)

R. V. Lundquist and E. L. Singleton; U.S. Bur. Mines. Rept.

Invest. No.5684, 14pp. (1960)

種々の割合でCaO, Na<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と SiO<sub>2</sub> を含む半融された物質は水或いは他の溶液と混合されるとゲル化又は固化する。ゲル化はアルミナ再生を制限する。データ一の500の点から  $\log \text{viscosity} = mT + b$  を提議した。ここでTは経過時間であり, bは定数でコンスタントである。

#### タリウム化合物の蒸気圧 (C.A. 6086b)

M.G.Shakhtokhtinskii 他1名; Doklady Akad.Nauk S.S.S.R. 123, 107~3 (1958)

Tl<sub>2</sub>SとTl<sub>2</sub>Oの蒸気圧をKundsenの流出法によつて測定した。温度による圧の変化はつぎの式で与えられている。

$$\text{Tl}_2\text{O} \text{ に対し } \log P(\text{mm}) = 11.5 - 6612/T$$

$$\text{Tl}_2\text{S} \text{ に対し } \log P(\text{mm}) = 7.354 - 4484/T$$

昇華熱はそれぞれ30.21, 20.45 kcal/degree-mole である。

#### Li, Be, B, Si, Pbの酸化物の解離度と分圧 (C.A.6086c)

L.P.Firsova 他1名; Zhur.Fig.Khim. 34, 2615~16 (1960)

表題にあげた酸化物の蒸気圧について以前に報告された実験データは熱解離に対してである。ここでは1300, 1500°KにおけるLi<sub>2</sub>O, 2100, 2300, 2500°KにおけるBeO, 1300, 1500°KにおけるBe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1600と1800°KにおけるSiO<sub>2</sub>, 1000, 1200°KにおけるPbOなどの解離度と分圧(atm)が示されている。

#### 1200-1400°におけるZnS-Cu<sub>2</sub>S系中の硫化亜鉛の蒸気圧と活量 (C.A. 6116b)

V.N.Nesterov 他1名; Izvest.Akad.Nauk Kazakh.S.S.R., Ser.Met., Obogashchen. i Ogneuporov 1960, No.3, 64~72

ZnS-Cu<sub>2</sub>S系中のZnSの蒸気圧を測定するための方法と装置は前に記載されている。(CA 52, 13351e)。 $\log P_{\text{ZnS}}$  と  $1/T$  の関係は直線であり, いろいろなZnS濃度に対しわずかのみ異つている傾斜をもっている。得られたデータを比

較すると組成を示す図は正確でない。1200—1400° の範囲ではラウールの法則からのプラスのカタヨリがみられた。濃度の函数としてのZnSの活量と活量係数が計算されている。

#### AgI—NaI と AgI—KI 系 (C.A. 6116f)

G.Burley 外1名; J.Research Natl.Bur.Standards 64A, 403~4 (1960)

AgI—NaI と AgI—KI 系について示差熱分析を室温から685°まで行つた。そして両方の系の状態図が示されている。AgI 結晶は146° で可逆的な転移をもっている。それはAgI—NaI系のすべての組成で示された。しかしAgI—KI系では組成が25 mole% KIより大きいときは消失した。AgI—NaI系は50 mole%, 384°で一つの共晶をつくる。ところが化合物生成の証拠はない。AgI—KI に対する共晶は20.8mole% KI, 254° と28.5 mole% KI, 244°である。268°の融点をもつ化合物3AgI, KIがつくられた。

#### AgNO<sub>3</sub>—NaCl—NaNO<sub>3</sub>系における起電力の測定と準格子説との比較 (C.A. 6119e)

D.G.Hill 外2名; J.Phys.Chem. 64, 1038~41 (1960)

NaNO<sub>3</sub> 中のAg<sup>+</sup> とCl<sup>-</sup> の稀薄溶液におけるAgNO<sub>3</sub>の活量係数の測定が331, 364, 385, 402, 423, 438, 500° でなされている。(\*)

#### PrCl<sub>3</sub>—MgCl<sub>2</sub>—KCl 系の溶融状態図 (C.A. 6119g)

Z.N.Sheutsova 他2名; Izvest.Vyssshikh Ucheb.Zavedenii, Tsvetnaya Met. 3, No.3, 109~11 (1960)

溶融から結晶するまでのPrCl<sub>3</sub>, MgCl<sub>2</sub>, KCl間の相互反応について調べた。そして系のliquidus surface をきめた。

## 2. アルミニウム

Al工業への利用の可能性ある helenite-dialuminate slags の製錬 (C.A. 55, 179b)

V.I.Korotich 他1名; Trudy Ural.Politekh.Inst.Sbornik 73, 23-7 (1958)

鋸鋳炉中での high-aluminate materials, high-aluminate slags の溶融操作の研究と関連して helenite dialuminate slags の製錬が行われた。大規模の研究用製錬が 60Kw の単相アーク電気溶鋳炉で行われ、Hungarian bauxite の "Krasnaya Shapochka" 鋳床の bauxite, sulfurous bauxite 塊, magnetite, limestone, quartzite, coke を charge した。更に Pashiiskii cement-metallurgical plant の溶鋳炉で、Severoural'sk 鋳山の bauxite, Alapaevsk 褐鉄鋳, limestone, addns. of metal, coke, charcoal の製錬を行った。製錬によつて得た slag, 鋳鉄の化学組成が示されている。次の様な Si, Ti の減少度, 脱硫度が求められている。  $K_{Ti} = 50$ ,  $K_{Si} = 25$ ,  $K_S = 80\%$ 。 helenite-dialuminate (18%  $SiO_2$ , 48%  $Al_2O_3$ ) 型の slag を溶鋳炉で製錬し、 $Al_2O_3$  を回収するのは、最終の slag の mobility の点からは困難は見当らない。

溶融 Al 塩から Al 製造のための Multicell closed-circuit furnace (C.A. 55, 184d)

Giuseppe De Varda; U.S. 2,952,592, Sept. 13, 1960

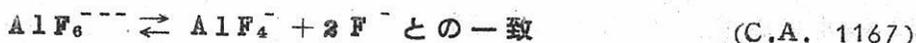
融解純氷晶石のイオン構造 II。氷晶石 -  $AlF_3$  二成分状態図の測定 (C.A. 1166)

M. Rolin; Bull. soc. chim. France 1960, 691-7

氷晶石融解用電気炉および熱電対の作成について詳述。 $AlF_3$  30% で氷晶石の結晶は chiolite,  $Na_3Al_3F_{14}$  に変わる。化合物の peritectic point は  $AlF_3$

30.25%, entectic は 38.5% となつた。さらに,  $\text{AlF}_3$  を増すと新しい化合物  $\text{NaAlF}_4$  を生成する。この化合物は cryolite 55.5%,  $\text{AlF}_3$  44.54% の融液から生ずる。X線データから化合物を確認した。

#### 全 VI. 実験的に求めた状態図と反応



M. Rolin; Bull. soc. chim. France, 1960, 681-5

融解  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  は  $\text{Na}^+$ ,  $\text{AlF}_6^{--}$  に完全に解離する。また, 一部は  $\text{AlF}_6^{--} \rightarrow \text{AlF}_4^- + 2\text{F}^-$  の解離も起こる。したがって,  $\alpha = 0.44$ ,  $K = 0.177$  となる。cryolite の m.p. は  $1302^\circ\text{C}$  である。

#### グラファイト電極—氷晶石—融解 Al 系の電気伝導度

(C.A. 1241)

L. N. Antipin 他 2 名; Nauch. Doklady Vysshei Shkoly, Met. 1958, No. 1, 11-15

Al の存在する場合及び存在しない場合の氷晶石融液の導電度をグラファイト電極を用いて測定した。NaF/ $\text{AlF}_3$  のモル比は 1.6-3.9 とした。導電度と浴の組成との関係から曲線に二つの極大点と二つの極小点があることがわかった。浴中に融解 Al が存在し, グラファイト容器に接しているときは氷晶石融液の導電度は増加した。

#### $\text{MgF}_2$ を使用するアルミニウム電解浴の特性 (C.A. 1241)

A. I. Belyaev 他 1 名; Tsvetnye Metally 33, No. 4, 45-8 (1960)

アルミニウム電解浴について氷晶石, 2.2-2.78,  $\text{MgF}_2$ , 2.1-7.6% における  $\text{MgF}_2$  の影響をしらべた。 $\text{MgF}_2$  を加えると混合物が融けやすく, 比重はほとんど同じで, 導電度と蒸発性が低下する。最適条件としては, 氷晶石, 2.5-2.65,  $\text{MgF}_2$  5-5.5%。このような浴の結晶析出温度は  $930-5^\circ$  ( $\text{MgF}_2$  を加えない浴より  $30-5^\circ$  低い), 導電度,  $1.97-2.07 \text{ ohm}^{-1}, \text{cm}^{-1}$ , 比重,  $2.090-2.036 \text{ g/cc}$ 。

**Al シリケートからの Al 塩の製造** (C.A. 2036)

V E B Farbenfabrik Wwefen; Ger. 1,051,828, Mar. 5, 1959.

Al シリケートを 150—250° で加圧下, 酸またはその無水物, 酸性塩, またはそれらの塩をつくるような化合物と融解して Al 塩をつくつた。

**Si 含量の多い化合物からのアルミナの製造** (C.A. 2041)

H.Kretzschmar; U.S. 2,951,743, sep. 6, 1960

**溶融浴から Al の製造に用いる多槽式電解炉の迅速運転**

(C.A. 55, 2317a)

Giuseppe De Varda; V.S. 2,959,528, Nov. 8, 1960

電解の開始に先立つて浴の固化を防ぐため, 耐火物を並べた tapping pocket が操作過度以下, 即ち 700° にまで mobile resistor で予熱された。

resistor をはずしてから, 少量の溶融 Al を個々の graphite stack を短絡するため pocket 中にそそいだ。これらの前操作の後, 溶融塩は炉中に導入され, 温度は 950° に達した。

**bayerite の製造条件とその結晶型** (C.A. 55, 3020g)

Gorō Yamaguchi 他 2 名; Kōgyō Kagaku Zasshi 61, 307—10 (1958)

純粋の bayerite (I) は  $\text{Na}_2\text{O}$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  とをほぼ等モル含有する conc. Na aluminate 溶液に  $\text{CO}_2$  を導入し, 最初生じた沈澱をロカシ, 口液を貯蔵することにより造りうる。純粋の bayerite は  $\text{AlCl}_3$  溶液を静置せしめ, 大過剰の  $\text{NH}_4\text{OH}$  を加える場合にも形成される。Bayerite の結晶は  $a=5.047$ ,  $c=4.730$  Å の六方晶形である。

**活性金属の溶融による消費電極** (C.A. 3242h)

S.J.Naesen; J.Metals 12, 842—9 (1960)

活性金属の純化は消費電極の溶融することによつて完成した。目的の金属の不純なものをも陽極とし, B.P 以上の温度にする。不純物の元素と化合物の蒸発により精製され

る。反応によりガス状生成物が出来、溶解ガスの熱分解により完成される。1 atm に  
おける m. p と陽極温度の図を、Sn, Zn, Al, Ag, Cu, 鋼, Ni, Fe, Zr,  
Ti, Nb, Mo, Ta, W, C に対して与えている。精製の様子の各々は圧に敏感で  
ある。圧は 0.8—3000  $\mu$  が得られる。到達する最高純度のオーダーは真空溶解アーク  
炉のデザインと操作が大きな役割をする。電極と坩堝壁の間の環状面積を最大にし、  
坩堝の深さを最小とし、不純ガスの添加率を最小にし、坩堝上の圧を最少にする。電極  
の低い溶融率は高純度に必要かくべからざるものである。極端に粗い粒子は、この方法  
の最大の欠点となる。(17文献)

#### $\beta$ -弗化アルミニウムの無水物 (C.A. 3261i)

J.K. Bradley; Chem. E. Ind. (London) 1960, 1027.

$\beta$ - $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  を 300° 以上に加熱すると (加水分解によつて) HF と  $\text{Al}_2\text{O}_3$   
になる。分解の大きさは温度の上昇により大きくなる。しかし、加水分解は 200° では  
行なわれない。その上、もし、この物質は 700° で 10 分間以上乾燥すると生成物は、  
 $\text{H}_2\text{O}$  (<2.4%) と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (<1.5%) の少量を含むものを得ることが出来る。

#### NaF— $\text{AlF}_3$ 系の固体状態の反応 (C.A. 3265a)

G. Gottardi 他 2 名; Vetro e silicati 4, No. 21, 14—21  
(1960)

融解物から揮発により組成の損失を避けるために、 $\text{AlF}_3$  の 50 mole% 以下で  
NaF と  $\text{AlF}_3$  のいろいろな混合物 (12 通り) の固体状態の反応を 400—900° の  
温度で示差熱分析、選択的溶解の測定、生成試料の X 線解析によつて研究した。NaF  
と  $\text{AlF}_3$  の混合物を加熱して固相反応を起さすと 515°—550° 間に熱力学的に明ら  
かに増加する。第 1 の生成物は混合の如何にかかわらず常に氷晶石である。ただ 2 : 1  
の混合と、より高い温度においてのみ chiolite (C.A. 42, 1524c) の生成があ  
る。X 線解析によつて決めた。氷晶石と  $\text{AlF}_3$  の間の反応は chiolite の生成に  
助けとなる。氷晶石と NaF の混合は実験の極限まで感知する反応を示さなかつた。天  
然と入造氷晶石の間の差は見付からなかつた。この結果で状態図を示す。 29 文献

溶融クリオライト—アルミナの構造について (C.A. 55, 4124b)

A.F.Perry, W.B.Frank; J. Electrochem. Soc. 107, 997-1001 (1960)

$\text{Al}_2\text{O}_3$  のクリオライト中に溶融する時の反応メカニズムについて、クリオライト溶融時の Temkin のイオン化溶融方式並びに最近の考え方をを用いて調べた。その結果、その反応は  $-\log a_c$  vs  $1/T$  より  $3\text{F}^- + \text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{3}{2}\text{AlO}^- + \frac{1}{2}\text{AlF}_6^{3-}$  であることが分つた。

電解溶融に於けるアルミニウムの溶解度 (C.A. 55, 4189e)

M. Ferber (Compagnie Pechiney, Sanit Jeande Maurienne, France); Met. ital. 52, 510-19 (1960)

工業的に行はれるアルミニウムの電解生成はファラデーの法則による計算値より少ない。これは主に浴槽中のアルミニウムの溶解度に原因がある。拡散による静的な方法と攪拌した動的な方法を用いて溶解度を決定した。

不活性ガス雰囲気中  $1040^\circ$  で溶液 1 ml 当り最大溶解度は 55 mg であつた。拡散係数は  $6.4 \times 10^{-4}$  sq. cm/sec. であつた。静的な拡散によつて、ファラデーの理論値からのズレが説明される。

アルミニウム電解液に於ける液相線 III.

氷晶石及び氷晶石—アルミナと弗化アルミニウムと弗化カルシウムの系について (C.A. 55, 4200e)

Anne Fenerty, E.A. Hollingshead; J. Electrochem. Soc. 107, 993-7 (1960)

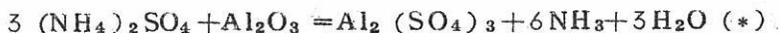
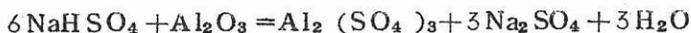
氷晶石と弗化アルミニウム及び弗化カルシウムの二元系をそれぞれ決定した。三元系共晶共— $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{CaF}_2$  の共晶点は、2.9%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  , 21%  $\text{CaF}_2$  で  $933^\circ$  であつた。状態図は氷晶石— $\text{CaF}_2$  , 氷晶石— $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{AlF}_3$  , 氷晶石— $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{CaF}_2$  及び氷晶石— $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{AlF}_3$ — $\text{CaF}_2$  の氷晶石側について求めている。(\*)

## 東シベリヤの高珪土質アルミニウム原料からアルミナの抽出

(C.A. 55, 4294c)

I.K.Skobeev; Trudy Vostochno-Sibir.Filiala,Akad.  
Nauk S.S.S.R. 1958, No.13, 255-62

アルミナの大部分は、緑泥石、高陵石、アルミノ珪酸塩として、シリカと結合している。高陵石と珪線石からアルミナを抽出するには  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  と  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  を用いて  $400\sim 500^\circ$  で45~50分行った。次の式が考えられる。



## 塩基性弗化物としてのアルミニウムの蒸溜精製(C.A. 55, 4300d)

A.I.Belyaev L.A.Firsanova; Chistye Metal.i Poluprovodn., Trudy I-oi (Pervoi) Mezhevuz.Konf., Moscow 1957, 260-4 (Pub.1959)

この方法は、 $\text{AlF}_3 + 2\text{Al} \rightleftharpoons 3\text{AlF}$  の反応による。これは高温では可逆反応である。真空レトルト炉を用いている。99.8888%Alと99% $\text{AlF}_3$  から99.9995%Alを作り出している。(\*)

## 高温における二重層の電気容量と交換電流 (C.A. 5272)

Yu.P.Nikitin 他1名; Trudy Ural.Politekh.Inst.im.S.M. Kirova 1959, No.93, 56-63

$1000\sim 1500^\circ$ でAlと氷晶石- $\text{Al}_2\text{O}_3$ との界面での電気容量を $\text{Al}_2\text{O}_3$ の含有量を種々変えて測定した。Agと熔融BとNa酸化物との界面の挙動についても観察した。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有量を種々変えた場合の電気容量と誘電定数とは、Oイオンが存在すると増加する。電極面での分極は周波数に対応して、電解質の抵抗を測定して決定した。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ が減少する抵抗は少し影響を受ける。Ag電極を酸化合物溶体に接触させると、電解質中の $\text{Al}_2\text{O}_3$ が減少すれば、交換電流  $i_0$  は低下する。電気容量は変わらない。金属表面は負に帯電していることが論証される。

### Alumina と 燐酸ナトリウム又は燐酸カリウム (C.A. 5885)

Louis Jardin; Fr. 1,198,093, Dec. 4, (1959)

燐酸アルミは  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  とするに丁度充分な  $\text{NaOH}$  を含む溶液で処理される。混合物は水が蒸発するまで、次いで  $950^\circ\text{C}$  まで熱せられる。焼かれた物質は砕かれ、純すいな水で浸漬されると懸濁液となり、それは濾過される。その溶液にはアルミを含む混合物の加水分解の為に  $\text{Al}$  の塩を含む水が加えられる。(\*)

### 電解アルミニウム (C.A. 6215h)

Isaac M. Diller; Israeli 12,273, Aug. 25, 1960

水晶石にとけている  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を含む溶融物から Hall process により  $\text{Al}$  を電気採取する間又はその前の一連の結晶粉碎の連続高電圧の pulse の応用についてのべられている。(\*)

### アルミニウム電解槽 (C.A. 6216b)

British Aluminium Co. Ltd. (by Charles E. Ransley);

Brit. 802,471 Oct 8, 1958

$\text{Al}$  製造のための還元 cell の操作は 90%  $\text{Ti}$  又は  $\text{Zr carbide}$  の導電体を cell の床の穴にさしこみ、1 in 上方へ出された  $\text{Ti}$  又は  $\text{Zr carbide}$  の導電体を用いることによつて改良された。導電体は床の金属導体の近くにあるが接してはいない。

### 高温でのシリカおよび酸化カルシウムとアルミン酸塩の反応

(C.A. 6233i)

V. D. Ponomarev and V. S. Sazhin; Sbornik Nauch. Trudov

Gornomet. Inst., Moscow 1959, No. 16, 405-18

研究室の実験の結果 ( $\text{SiO}_2$  と  $\text{CaO}$  に接している aluminat 溶液の安定性とこの系で得られた沈澱の成分の測定のため) が記されている実験はオートクレーブ中で遂行された。成分の相互作用の割合と反応生成物に対するその割合の影響が研究された。系において平衡はすみやかに達せられた。得られた沈澱は  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  と少量  $\text{Al}_2\text{O}_3$  からなる。  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  が主たる相である。類似し

た沈澱が異つた初物質から得られた。即ちNaOH·CaO と Na aluminosilicate 溶液又は Na silicate 溶液又は Na と CaO aluminate 溶液又は Na と CaO silicatesoln である。sodium aluminosilicate のアルカリ溶液による分解と石灰の存在下で高温でのその溶液の desiliconation の過程に対する機構が提案された。

### 3. アルカリ, アルカリ土

#### 溶融塩化合物製造における Mg の塩素化に対する温度の影響 (C.A. 55, 917i)

A.V.Serebryakova 他1名; Trudy Inst.Met., Akad.Nauk S.S. S.R., Ural.Filial 1959, No.3, 111-19; cf.C.A. 52, 14992i

還元剤 (pitch coke or CO) を使用または使用せずに, 600~900° (温度間隔 50°) における MgO の塩素化が研究され, 反応速度は  $V=A_1 e^{-E/RT}$  で示されることが認められた。V: 反応速度, A<sub>1</sub>: 定数, E: 活性化エネルギー, R: gas const, T: 絶対温度。

#### Mg の電解製造 (C.A. 1244)

Council of Scientific and Industrial Research; Indian 66, 109, Aug. 24 1960

マグネサイト (98%純度) 24, NH<sub>4</sub>Cl 26, NaCl 3, KCl 3 ポンドを 5時間熱し, 一段階で無水MgCl<sub>2</sub> を含むアルカリ金属塩化物をつくつた。この混合物を無隔膜500アンペア電解槽で電流密度3-4 A/in<sup>2</sup>, 浴電圧7-7.5V, 温度700-750°C で電解し, Mg 金属を得た。

融解塩化物浴における MgO の塩素化の速度に及ぼす  
不純物の影響

(C.A. 1336)

A.V.Serebryakova 他1名; Trudy Inst.Met., Akad.Nank S.S.  
S.R., Ural Filial 1960, No.5, 165-74

Carnalite 融解塩中に分散させた MgO の塩素化の速度に及ぼす影響をしらべた。850°では  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  の存在は塩素化に何等影響を及ぼさないが,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の塩素化の速度は MgO の  $1/5-1/4$  で,  $\text{SiO}_2$  では  $1/7-1/6$  となつた。  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  は MgO の塩素化の速度を増大させ, とくに 600-700° ではその効果が大きい。  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  も同時に塩素化され, 生成した  $\text{FeCl}_3$  は MgO と反応して  $\text{MgCl}_2$  と  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を生じ, さらに塩素化を起こす。

カルシウムカーバイドの製法

(C.A. 2037)

Wacker-Chemie G.m.b.H; Ger. 1,043,300

カルシウムカーバイドおよび水素の製法

(C.A. 2037)

J.K.Mckinley 他3名; V.S. 2,950,956

NaOH 溶液の精製

(C.A. 55, 2316a)

V.P.Chviruk; U.S.S.R. 129,192, June 15, 1960

NaOH solu は連続的に2枚の Ni 電極の間を流れている。電極は NaOH が流れている部屋から多孔性隔膜により分離した。約 15% の処理された溶液は陰極室, 陽極室に浸透し, 不純な水酸化物として分離される。精製された溶液は約 600g/l の NaOH,  $<2.5 \times 10^{-4}$  % の Fe,  $<5 \times 10^{-5}$  % の重金属類及び  $<3 \times 10^{-6}$  % の Hg を含有する操作は 90°, 60 ang/l の  $\text{Vol}_1 \text{ c. d.}$  で行なわれた。

金属 Na 製造用の溶融塩電解槽

(C.A. 55, 2316h)

John D.Mueller 他1名; U.S. 2,962,433, Nov.29, 1960

Downs cell (U.S. 1,501,756, CA 18, 2844) の構造的改良について記載されてある。100日間の操作中の電流効率は普通の cell の平均電流効率 86% に比較して, 始めは 93% から, 終りには 87% に変化した。Na 及び Cl の平均全生

産量は増加し、隔膜の寿命は延びた。

#### 焼結型カドミウム電極 (C.A. 3245c)

Alphonse M. Heuninckx; U.S. 2,952,570, Sept. 13, 1960.

Ni-Cd 二池電池のCdO 電極はNi 枠の多孔部に入れたCd 塩の熱分解によつて製造される。シスターNi は室温でCd (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CdSO<sub>4</sub>, CdCl<sub>2</sub> の飽和液中に10-15分間浸漬する。それを塩が酸化物に変化するまで450-500°で室気炉中におく。この過程を数回繰返す。充電の後、このCd 電極は、電解法によるCdO に変化させた同様な電極より一定電圧で寿命が長く、amp-hr がより長い容量をもつ。

#### 溶融中のKCl, KBO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の相互反応について

(C.A. 55, 4122e)

I. Ya. Fedoseev; Trudy Voronezh. Gosudarst. Univ. 57.

39-45 (1959)

可視的熱分析法によつて、上述の相互反応を検べた結果、KBO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>BO<sub>4</sub> 二元系では800°CでKBO<sub>2</sub> 68, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 32<sup>m</sup>/oのeutectic が出来る。KCl-KBO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 三元系ではtriple eutectic が600°C ででき、この三元系の液体表面はKCl 11.9, KBO<sub>2</sub> 28.7, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 59.4%の三つの結晶化の場があり、そのうちK<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の化合物の結晶領域が一番大きかつた。

#### 5種のイオンからなる三元系について; Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-LiCO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (C.A. 55, 4122n)

L. F. Volkova; Izvest. Irkutsk. Sel'skokhoz. Inst. 1958,

No. 8, 122-32

可視的熱分析法によつて、上述の三元系について調べた結果、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 三元系では、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 及びLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の4つの結晶領域があり、426°Cでeutectic になり、462°Cでeutectic point が観察された。

#### 溶融銅のスラグから曹達の抽出 (C.A. 55, 4293h)

K.V.Sushkov; Sbornik Nauch.Trudov Kazakh..Gornomet.  
Inst., Moscow 1959, No.16, 361-8

銅の曹達溶錬によつてスラグ中には2.7%の $\text{Na}_2\text{S}$ を含めて25.7%の $\text{Na}_2\text{O}$ がある。加熱してスラグの下の部分を抽出して50~65%の $\text{Na}_2\text{O}$ を回収,更に操作を繰り返して87.9%を回収した。(\*)

#### ナトリウムアミドとカリウムアミドとの共晶混合物 の電解生成物 (C.A. 5192)

M.H.Macdonald 他1名; J.Inorg.& Nuclear Chem.15, 105~  
9 (1960)

陽極生成物は $\text{N}$ ,  $\text{NH}_3$  及び痕跡程度の $\text{N}_2\text{H}_4$ である。触媒の影響を考慮して,  
 $\text{KNH}_2$  を触媒に用いずに生成し,触媒作用のない黒鉛電極を用いた。

#### 溶融鉛中のナトリウムの拡散 (C.A. 5284)

A.G.Morachevskii 他2名; Izrest.Vyssshikh Ucheb.Zavedeni,  
Tsvetnaya, 3, 70-3 (1960)

400°, 500°, 600° について,溶融鉛中のナトリウムの拡散係数が毛管の方法によつて調べられた。

#### 塩化ナトリウムの岩塩からの処理 (C.A. 5886)

Karl R.löblich; Ger. 1,051,825, Mar5, (1959)

岩塩は圧力容器の中で温度を上げれば溶解される。120°Cの飽和塩水は清澄器を通つて流れ,ついで粗い塩を分離する常温の皿を通る。真空冷却装置の中で塩水は $\text{NaCl}$  を除かれ,溶媒として圧力容器に戻される。

#### 黝輝石-石灰 sinter から塩化リチウムを取り戻すこと ( $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ ) (C.A. 5886)

F.A.Baryshnikov; U.S.S.R. 129,335, June 15, (1960)

sinter は溶解されて,溶液中に $\text{Ca Si O}_3$  は除去され,溶液を0~10°C

で $\text{CaCl}_2$  で処理すると、アルミン酸カルシウムは沈澱し、 $\text{LiCl}$  は液相に残る。沈澱を濾取し、濾液を蒸発乾固すれば $\text{LiCl}$ が得られる。

#### Ba — $\text{BaH}_2$ 系 (C.A. 6118d)

David T. Peterson 他1名; J. Am. Chem. Soc. 82, 5645~6 (1960)

Ba— $\text{BaH}_2$  系状態図が熱と化学分析によつて求められた。Baの融点は $950^\circ$ 、66 mole%  $\text{BaH}_2$  における包晶まで上昇した。 $\text{BaH}_2$ の相転移は $550^\circ$ で起る。外ソウによる $\text{BaH}_2$ の融点は $1200^\circ$ である。 $370^\circ$ における固体Ba中への $\text{BaH}_2$ の溶解度は9.8 mole%である。Ba— $\text{BaH}_2$ 系の顕著な特性はBa金属中への大きな溶解度である。

#### ナトリウムの熱力学的性質 (C.A. 6127a)

Munzer Makansi 他2名; J. Chem. Eng. Data 5, 441~52 (1960)

参照; Inatomi and Parrish, U.S. At. Energy Comm, NAA-SR-62 (1950)。—Naのエンタルピー(H), エントロピー(S), 比体積を $10^{-8}$ —50 atm,  $426.79$ と $2600^\circ\text{K}$ の間でNaの蒸気圧, 比熱, H, Sについてデータから計算した。測定と計算された値との最小の違いを与えるものとして, Na蒸気の二量化熱 $D^\circ$ は $-16,840$  cal/moleの新しい値が得られた。臨界温度は7つの方法によつて $2570 \pm 410^\circ\text{K}$ と定められた。計算された熱力学的性質は工学単位で温度—Sチャート (mollier図)として示されている。参考文献39。

#### セシウムの塩化物, 硝酸塩あるいは硫酸塩の回収 (C.A. 6197c)

Václav Kourím and Josef Krtíl; Czech. 93,708, Jan. 15, 1960.

核反応生成物の混合物をLi又はMgのdipicrylaminatと処理し、沈澱を $\text{Et}_2\text{O}$ で抽出して $\text{NH}_4$  dipicrylaminatを除去し残りを溶解するとCs dipicrylaminatは鹼酸によつて95—9%の収量で $\text{Cs}^{137}$ の塩に相当するものを生ずる0.020g  $\text{CsCl}$ と0.020—2.0g  $\text{NH}_4\text{Cl}$ を含む水溶液10mlを $60$ — $70^\circ$ に加熱し約等モル量のLi dipicrylaminat (based on Cs)の3%溶液で沈澱させた混合物は $1$ — $5^\circ$ で2時間保たれた。沈澱はろ別され、 $\text{Et}_2\text{O}$ 流速100—

30 ml/hn で抽出された。NH<sub>3</sub> を含まない沈澱は熱水の最小量 (50 ml) に溶解され、0.1N—1.0Nの濃度のHCl で処理された。溶解された混合物はろ過される過液は蒸発して固体CsClを得た。

## 溶融塩化マグネシウムの電解における塩素とマグネシウムの Dynamics (C.A. 6211C)

E.A. Ukshe 他2名; Zhur, Prikla. Khin. 33, 2279~84 (1960)

Mg 電池の動水学の研究が Plexiglas model で電解質として 10% NaCl を使つてなされた。垂直の電極と cell との次元のない相互関係は (一つの電極は気泡を放出し他方は液滴が出された)  $Re = B (Bu^m Ga^n We^q S^p)$  で表わされ  $Re = wh/\nu$ ,  $Bu = v^h/\nu$ ,  $Ga = gh^2/\nu^2$ ,  $We = \sigma/\gamma h^2$ ,  $S = h/l$  であり、 $w$  と  $v$  は水とガスの速度であり  $\sigma$ ,  $\gamma$ ,  $\nu$  は各表面張力、密度、電解質の動的粘度;  $h$  と  $l$  は各々電極の高さと距離である。普通の電池と同様の幾何的次元をもつ model では  $v$ ,  $\nu$ ,  $\sigma/\gamma$  が両電池において等しい時相似の理論が成立する。10% NaCl の 20° における  $\nu$  ( $10^{-6}$  sq. m/sec) は 700° における MgCl<sub>2</sub> 電解質のそれに近い。MgCl<sub>2</sub> 10, KCl 67, NaCl 38% の電解質は  $0.82 \times 10^{-6}$  で MgCl<sub>2</sub> 10 KCl<sub>12</sub> NaCl 38, CaCl<sub>2</sub> 40% の電解質は  $1.32 \times 10^{-6}$  である。

20° で 10% NaCl の  $\sigma/\gamma$  の値は 700° における MgCl<sub>2</sub> 電解質のそれよりいくらか高い。それで補正係数が必要である。Cl の上昇する気泡の力学は加圧下で  $v = 0.25$  l/sec (これは 0.5 amp/sq. cm に相当) で中空黒鉛陽極を通して流された N の気泡に相似する溶融 Mg の上昇液滴の力学は陰極の穴を通る油の滴に相似する。写真にとられた結果によると普通の電池に存する構造は満足しないことがわかった。

約 60—70% の Cl の損失が陰極空間に通された Cl により計算された。電解質水準を下げるとこの損失は増加した。陽極空間にある電極の表面に乱雑な地域の出来ることが知られた。この乱れは油 (Mg) の滴が陽極空間に入ることを妨げた。しかしいくらかの Mg は陽極空間に入った。そしてこれが  $l$  の減少とともに増加した。この種の Mg の損失は  $l$  を 10.5—11 cm に増すことにより除去された。

## アルカリハロゲン化物単結晶の溶融物よりの合成

(C.A. 6227e)

Juraj Eckstein; Sborník vysoké školy chem. technol. Praxe, Oddíl fak. anorg. a org. technol. 1958, 177-88.

溶融物から単結晶を作るKyropoulos'法(CA 20,2620)とStockbarger's法との結果が比較されている。

結晶中にしばしば見られるモザイク構造は、不純物、成長速度の早さ、温度安定性の不完全さによるものである。

## CaC<sub>2</sub>の熱分解によるCa生成の冶金学的研究 (C.A. 6314b)

Hachie Sawamoto 他2名; Mem. Fac. Eng., Nagoya Univ. 11, 165-70 (1959)

CaC<sub>2</sub> = Ca + 2C の反応に対する熱力学計算によれば低圧高温下では反応は右に進む。反応は1860°Kで1mmHg, 1380°Kで10<sup>-2</sup> mmHg, 1230°Kで10<sup>-3</sup> mmHgではじまる。10<sup>-3</sup> mmでsilica spring thermobalanceを用いた実験研究によると重量損失をする3点が見出された。即ち約400°CではH<sub>2</sub>OとCO<sub>2</sub>が放出され、約850°Cでは吸着していたガスが失われ約1100°CではCaが揮発する。Ca試料は電気炉中で100~10gのCaC<sub>2</sub>を入れて18-8 stainless steelのるつぼで調整された。反応時間が7時間をこえてもCaの収量は増加しなかった。収量は温度を1300°C(使用最高温度)で増加した。fluxとしてCaF<sub>2</sub>を加えると収量は増加し最適条件は10% CaF<sub>2</sub>であるCaの最大収率は63%であった。粗Caの分析はCa 95.84, Fe 1.85, ガス成分2.81%, 微量のAl, 微量のCであった。再蒸留により99.98%のCaが得られた。

## 高温におけるLiによる材料の腐食 (C.A. 6340)

E. E. Hffman; U.S.A.E.C. ORNL-2924 (1960) 150pp

Be, Cr, C<sub>0</sub>, Fe, Re, Ti, Zr, Co 合金<0.12% C およびCr, Ti, Zrのカーバイトを含む鉄合金は1500-1900°Fの溶融Liに対し、静的テストでは100~400時間の耐食性はよい。

Inconel, ステンレス, Z<sub>k</sub>は1~8 ft/minの1900°FまでのLiの流れで

テストし 100~3000 時間 1500°F まで ZR だけが耐食性があつた。

Nの高いLiはオーステナイト系のステンレスの静的及び動的テストでグリーン間に侵入する際グレンパウダリーに析出しているカーバイドの効果が顕著であることを示した。高炭素のステンレスはグレンパウダリーの腐食がはなはだしい。対流試験ループにおいて両タイプのステンレスともLiの流量がマストランスファの主因であることが認められた。

Nの482°FにおけるLiに対する溶解度は $1290 \pm 150$ ppmで572°Fでは $1830 \pm 150$ ppmであつた。Oの溶解度は250, 300, 350, 400°Fでそれぞれ $90 \pm 32$ ,  $215 \pm 40$ ,  $372 \pm 24$ ,  $622 \pm 145$ ppmであつた。

#### 溶融カルナライトの塩素化による脱水 (C.A. 6793g)

E.I Savivbeova Ya.E.Vil'nyanskiĭ; Uzvest.Vysshikh Vcheb.Zavedeniĭ Khim.i Khim.Tekhnol. 2 Nol.59 (1959)

溶融カルチライトの塩素吹き込みによる脱水反応は2次の反応である。反応速度は塩素のガス中濃度の増加と共にまし、懸濁している還元物質の量と共に増す。完全な脱水はできなかつた。

#### 金属フッ化物 (C.A. 6799i)

F.Olstowski; U.S. 2,958,576 Nov 1 1960

金属弗化物はLi, Na, K, Ba, Ca等の微粒炭酸塩を $CF_4$ ,  $C_2F_6$ ,  $C_3H_8$ 等弗化炭素を500~900°で反応によつて得られた。4gの $Na_2CO_3$ をNiの管型反応器内の黒鉛ポートに入れ、800°に加熱する。容量で36.2% $CF_4$ , 47.1% $C_2F_6$ , 16.7% $CO_2$ を $0.25\text{ft}^3/\text{hr}$ の流速で4時間通す。反応生成物は96%のNFを含む。同様に8gの $K_2CO_3$ , 5gの $Li_2CO_3$ からは夫々94.6% 65%の相当する弗化物が得られた。

#### 4. Be, Ti, Zr, Hf

##### Ti, 鋼中の酸素定量用迅速真空溶融装置 (C.A. 55, 6a)

L.C. Covington 他1名; Anal. Chem. 32, No. 10, 1334-7  
(1960)

小さな抵抗を用いた炉, ガスの移動を早くさまたげのないようにする為のポンプ装置, 二つの分析装置, 及び *pt-flux* 技術の利用によつて, 金属中の  $O_2$  定量用の簡単な効果的な真空溶融装置が得られた。平行におかれた二つの分析系を交互に利用する事によつて, 分析は5分毎に完成される。二つの定量を40日間連続して行つても, 標準の移動は  $\pm 0.006\%$  である。

##### 固体塩化物に対する $TiCl_4$ の溶媒力 (C.A. 55, 68c)

Paul Ehrlich 他1名; Z. anorg. u. allgem. Chem. 305, 158-68  
(1960)

次の塩化物は  $TiCl_4$  に不溶である。: Li, Na, K, Be, Mg, Sr, Zn, Cd, Hg (I), In, Tl (I), Tl (II), Sn (II), Pb, Ti (II), Ti (III), Zr, Th, Bi, V (II), Cr (II), U (IV), Mn (II), Fe (II), Ni (II), Co (II)。次の塩化物の溶解度が  $25 \sim 125^\circ$  の温度範囲で決定されている。: Hg (II), Al, Ga, Sb (III), Nb (V), Ta (V), Se (IV), Te (IV), Mo (V), W (VI), Fe (III), 同温度範囲における  $HgI_2$ ,  $HgBr_2$ ,  $HgCl_2$ ,  $Hg(SCN)_2$ ,  $Hg(CN)_2$  の溶解度はこの順に減少する。 $CdI_2$  は可溶性である。sol. compds の溶解熱が与えられている。 $50 \sim 120^\circ C$  の温度範囲での  $HgCl_2$  の  $SbCl_5$ ,  $SnCl_4$  中及び,  $25 \sim 60^\circ$  の温度範囲での  $SbCl_3$  の  $SbCl_5$ ,  $SnCl_4$ ,  $SiCl_4$  中の溶解度が与えられている。

##### $TiCl_4$ から電解による Ti の回収 (C.A. 55, 183e)

Farbenfabriken Bayer Akt-Ges; Ger. 1,005,278, Mar. 28, 1957 (Cl. 40c)

TiCl<sub>4</sub> は中空 graphite 陽極によつて溶融塩に供給される。陽極で発生する Cl<sub>2</sub> は溶融塩に他の物質の混入するのを妨げる。

#### ZrC, ZrN から無水 ZrF<sub>4</sub> の製造 (C.A. 55, 196g)

Jean Niemiec; Compt. rend. 251, 875-7 (1960)

Nuclear-quality の ZrF<sub>4</sub> は、純 ZrC, ZrN 又は天然 ZrSiO<sub>4</sub> の carbon-arc 還元により作られる ZrCN と NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> との反応生成物から蒸留によつて高収率で得られる。

#### 純無水フッ化 Zr の製造 (C.A. 55, 196h)

C. Decroly 他 2 名; Energie nucleaire 1, 155-60 (1957)

Kg 単位の HF による ZrF<sub>4</sub> の製造について研究がなされた。ZrO<sub>2</sub> は NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> によつて黒鉛ボート中で、175~200° で 8 時間弗素化する。生成した (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>ZrF<sub>7</sub> は <100 μHg; 500°C で 8 時間分解させて ZrF<sub>4</sub> にする。粗 ZrF<sub>4</sub> は 0.1~1 μHg で 700° で昇華させ、440° で凝縮させて精製する。収率は原料 96.5% の ZrO<sub>2</sub> 基準で 95% となる。

#### BeO の高温における熱伝導および熱膨脹 (C.A. 1117)

R.E. Taylor; U.S. At. Energy Comm. NAA-SR-4905, 19pp. (1960)

純 BeO (d. 91-95%, Oak Ridge National Lab 製品) および高温圧縮成型した BeO (d. 99%, Atomic International hot-pressed 製品) について熱伝導熱膨脹を測定した。

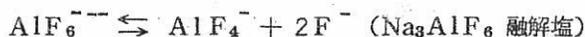
#### TiO<sub>2</sub> 及び Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の塩素化の動力学 (C.A. 1153)

I.S. Morozov 他 1 名; Zhur. Neorg. Khim. 3, 2366-74 (1958)

炭素を還元剤として使用する TiO<sub>2</sub> 及び Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の塩素化について研究。TiO<sub>2</sub> の 600° における塩素化は 1 次反応で 550° 以下ではその反応は非常に遅くなる。TiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, BeO の塩素化は拡散支配で、その反応速度はガスの流速によつて異なる。  $K = AW^h$ , W, Cl<sub>2</sub> の流速, h = 4-5, A, 恒数

全 Ⅲ . 解離反応の実験的に求めた状態図との矛盾性について (C.A. 1167)

M. Rolin; Bull. soc. chim. France 1960, 677-81



上記反応についての実験的測定を行なった。

Ti の電解製造 (C.A. 1245)

Wm. O. Di Pietro; U.S. 2,951,021, Ang. 30, 1960

$\text{TiCl}_4$  をアルカリ金属またはアルカリ土金属の融解塩化物浴中に密閉容器内で通じ、電解して金属Tiに還元する。 $\text{TiCl}_4$  は1段階または数段階でTiに還元され、陰極には附着しない。融解塩はアルゴンガスをポンプで送り陰極の周りにじゅんかんさせる。Tiは細粒からしだいに大きな粒子となり、容器の底部にたまる。

Zr 濃縮物からの  $\text{ZrO}_2$  の製造 (C.A. 2033)

K. Akerman 他1名; Przemysl Chem. 39, 292-5 (1960)

10%の $\text{TiO}_2$ を含むZr濃縮物から $\text{ZrO}_2$ を得る方法を発明した。約1KgのZr濃縮物を $\text{NaOH}$ と $900^\circ$ で融解し、融解物を水で洗い、ろ過し、濃塩酸に溶解した。この溶液から $\text{SiO}_2$ はゼラチンで共沈させ、ろ別した。ろ液を濃縮し、冷却すると $\text{ZrOCl}_2$ が得られ、さらに再び水に溶解した。 $\text{NH}_4\text{OH}$ を加えて、 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ の沈澱を得、 $1000^\circ$ で焼いて $\text{ZrO}_2$ とした。

$\text{ZrCl}_4$  (C.A. 2039)

H. B. Foreman; Brit. 815,245 June 24, 1959

シリコン砂を $1200^\circ$ で $\text{S}+\text{Cl}$ ,  $\text{S}_2\text{Cl}_2+\text{Cl}$ または $\text{SCl}_2+\text{Cl}$ と反応させる。 $\text{ZrCl}_4$ は揮発性のため冷却して集める。シリコンは、 $900^\circ\text{C}$ で $\text{Na}_2\text{CO}_3$ と融解し、 $900^\circ$ で塩素化してもよいし、また $\text{H}_2\text{SO}_4$ で抽出し、 $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$ として沈澱させることもできる。このものは、さらに $900^\circ\text{C}$ で乾燥し、 $600^\circ\text{C}$ で塩素化する。

## BeO およびその性質 (C.A. 55, 2228i)

P.P.Budnikov 他1名; Zhur.Priklad.Khim. 33, 1921-40  
(1960)

BeO の物理化学的諸性が論ぜられ, 図表に示されている。

## BeCl<sub>2</sub> の融点と沸点, および NaCl-BeCl<sub>2</sub> 系に関する研究 (C.A. 55; 2254f)

E.Furby 他1名; J.Inorg. d Nuclear Chem., 14, 123-6  
(1960)

純粋なBeCl<sub>2</sub> は600°C でAr 中にてCCl<sub>4</sub>を用いてBeO を塩素化するか, Cl<sub>2</sub> でBe を塩素化するか, あるいは粗雑なBeCl<sub>2</sub> を350~80°, 20~50μ の圧力で昇華に得る。BeCl<sub>2</sub> は白色で, ガラスに粘着せず容易に流動し, 分光分析すると不純物としてSi 300~400, Fe15~30, Mg 20, Na 0~20ppm を探知する。Si は400° でガラスによる汚染である  $2\text{BeCl}_2 + \text{SiO}_2 = \text{SiCl}_2 + \text{BeO}$  BeCl<sub>2</sub> を空气中で加熱すると溶融体中に現われる<0.1cot% の懸濁物で黒変する。これはきわめて微量のCarbonにより顔料化したhydrolytic BeOであろう。BeCl<sub>2</sub> はm.p., 399°, b.p., 482.5° で冷却中に335° で結晶の転移を示す。NaCl-BeCl<sub>2</sub> 系においては, NaClは転移点を低下せしめ, 漸次55mole% BeCl<sub>2</sub> の共融点210°に接近する。BeNa<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> はそのincongruent m.p.上の接つて不安定である。

## 溶融塩の voltaic cell における Zr の電解製造

(C.A. 55, 2310c)

Meyer L.Freedman; J.Electrochem.Soc. 107, 934-6 (1960)

溶融塩電池の可溶性電極としてNaを使用すると, 陰極還元を行うに必要な電流が生じている間腐蝕の問題を排除する。かくして耐火性金属は溶融塩電解の問題点を除きつつ, 望みの特性を有する電解粉末で製造し得た。このvoltaic cell action による金属粉末の製造はK<sub>2</sub>TaF<sub>7</sub> のNa還元の実験中観察された。Ni りつばは下層はK<sub>2</sub>TaF<sub>7</sub>, 中層はNaCl-KCl 共融物, 上層はNaで満された。各層はMonel screen で造られた多孔性隔膜で分けられた。Ar 中で溶融後 Ta metal の大き

い片りんや結晶が下層の隔膜や未反応 Ta 塩の下に固く粘着していた。洗じよう後の Ta の分光分析は主要不純物として 0.01% 以下の Fe, Cu, Ni を示した。金属片は柔らかく、しなやかで機械的強度大の pellet に容易になる。Voltaic cell の金属析出現象は大規模に研究され、同じ操作を  $K_2ZrF_6$  にほどこして収率 89% で Zr を得た。

### Ti 用のアークメルティング炉 (C.A. 2316i)

Norman Beecher; U.S. 2,958,719, Nov. 1, 1960

炉は溶融されるべき金属の "skull" を使用している。

### BeF<sub>2</sub> III. BeF<sub>2</sub> の加水分解 (C.A. 55, 2326a)

Apurda Kumax sen Gupta; J. Indian Chem. Soc. 37, 473-6 (1960); ct. CA. 54, 19251g

伝導度滴定及び温度滴定は、BeF<sub>2</sub> が NaOH により二段階に加水分解されることを示す。



BeF<sub>2</sub> は同様に Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, NaNO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, ethylenediamine と反応して Be(OH)<sub>2</sub> 又は basic Be Carbonate を生ずる。BeF<sub>2</sub> の Ba(OH)<sub>2</sub> による加水分解は  $2\text{BeF}_2 + \text{Ba}(\text{OH})_2 = \text{Be}(\text{OH})_2 + \text{BaBeF}_4$  の段階しか進行しないというのは BaBeF<sub>4</sub> はきわめて不溶性なので、さらに Ba(OH)<sub>2</sub> と反応しないのである。BeF<sub>4</sub> は pyridine で加水分解されなかつた。

### Ti 製造の副産物として高純度 Mg の製造 (C.A. 55, 2400a)

E.A. Sirchenko; Byull. Tsvetnoi Met. 1958, No. 7, 18-20

廃物の MgCl<sub>2</sub> を CaC<sub>2</sub> で還元するテストが行なわれた。反応式  $\text{MgCl}_2 + \text{CaC}_2 = \text{CaCl}_2 + 2\text{C} + \text{Mg}$  の自由エネルギーと 727~927° における Mg の蒸気圧が与えられた。高温における Mg の蒸気圧は高い。CaCl<sub>2</sub> の蒸気は 1100° における CaCl<sub>2</sub>-MgCl<sub>2</sub> 系の気相はほとんど純粋の MgCl<sub>2</sub> であるため影響はない。テストには 98% MgCl<sub>2</sub> と 77.5% CaC<sub>2</sub> を使用した。CaC<sub>2</sub> の形はきれいに 175 mesh にそろっていた。CaC<sub>2</sub> と MgCl<sub>2</sub> の化学量論混合物は圧縮し、75 分間 500~870°、

0.01~0.1mmHg で加熱した。Mg (93%) の最高の収率は、870°において得られた。720°においては還元は50分までは時間に関して直線的であるが、その後は小さくなる。濃縮はMgは0.001% Fe, こんせき程度のSi, 温度に依存する多量のMgCl<sub>2</sub> (2.6% at 670°, 7% at 870°) を含有する。CaF<sub>2</sub>を加えると、MgCl<sub>2</sub>の含有量は減少し、670°ではMgの収量は46%でMgCl<sub>2</sub>の含有量は0.8%で、870°では夫々72%と3.2%である。設計された工業的過程においては、濃縮生成物は、不活性気体中液状でひき出され分離される。MgCl<sub>2</sub>含有量の0.005%までの還元は可能のようである。またCaCl<sub>2</sub>とCの混合物も不活性気体中でひき出される。CはHClとHNO<sub>3</sub>の混合物中でboilし、また真空下に焼くことにより分離される。粉状で得られたCは密度1.85で、Leclanche電池に用い、またゴム用のfillerとして使用出来る。

#### Beの高温特性に及ぼす純度および製造条件の影響

(C.A. 55, 2406f)

W.W.Beaver 他2名; Am.Soc.Testing Materials, Spec.Tech. Publ. No.272, 81-94 (1954)

800~1500°Fの範囲で、種々の歪み割合に対するBeのひつばり、圧縮、せん断の時性が異つた粒度、fabrication technique及びoxideの含有量について測定された。Beは歪み割合に対し、時に1000°F以上で敏感であつて、高い歪み率においてはより優れた構造時性を示す。最も意義のある影響は金属のBeO含有率により生じたものであつた。このことはひつばり試験で示された。1500°F、歪み率0.02 in/minにおける3% BeOを含むBeの最高張力は15000 lb/sq.in、1% BeO含有のBeに対しては8000 lb/sq.inであつた。純度、粒度、及び高温における他の変化量、即ち熱伝導度、比熱、膨脹係数を含む熱時性もまた表わされている。

#### ヨウ化物法による可塑性 Ef (C.A. 55, 2407g)

V.S.Emelyanov 他2名; Chistye Metal.i Poluprovod..Trudy 1-oi [Pervoi] Mezhevuz.Konf., Moscow 1957, 188-94 (Pub.1959)

Hf の晶出に関する沃化物蒸気圧，赤熱線の温度，charged metal の温度等の操作条件の影響が試験された。プロセスはレトルトに封じたMo 電極を接合した薄いタングステン線で加熱したMo-glass レトルト中で行なわれた。レトルトは真空ポンプと接続して四沃化物蒸気圧を制仰した。charged metal は  $\text{HfO}_2$  96.27， $\text{ZrO}_2$  3，Fe 0.25% 含有する Hf oxide からつくられ，Ar ふんい気中  $\text{CaCl}_2$  の存在下に還元され，沃化物法により 3~4 回精練された。

Hf の晶出速度と，charged metal，内圧との関係は Zr に対して知られている同様の関係に一致する。しかしながら Hf の晶出速度は物質的に低い。沃化物法における Zr と Hf の実質的分離の証拠は何ら発見されなかつた。

**Zr および Hf を含む水溶液から Hf の抽出** (C.A. 55, 2452i)  
Ishizuka Research Institute Co; Japan 9252, 9253 ('58),  
Oct. 18.

Japan 9252:  $\text{HfO}(\text{CNS})_2$  (I) 及び  $\text{ZrO}(\text{CNS})_2$  (II) として Hf 及び Zr を含む水溶液に  $\text{H}_2\text{S}$  を通ずることによつて，iso-Bu Me keton で I を抽出する際に，I 及び II の分解を防ぐ。

Japan 9253: I 及び II を含む水溶液を  $< 15^\circ\text{C}$  に保つことによつても分解を防ぎ得る。

**Zr 上の酸化皮膜を通して  $\text{H}_2$  の浸透** (C.A. 3145d)

S. Aronson; U.S. At. Energy Comm. WAPD-BT-19, 75-81  
(1960)

Zr 板；球の上の酸化皮膜を通して  $\text{H}_2$  の浸透率を測定した。試料は  $400^\circ$  で 20-30 mm 水蒸気中で酸化し， $400^\circ$  で 250-300 mm  $\text{H}_2$  中にさらす。 $\text{H}_2$  の吸収率は毛細管 マノメーターで Hg 水位の変化により測定した。局所的な表面がおかされはじめる前に数時間酸化皮膜は  $\text{H}_2$  吸収を防止する。

浸食機構は， $\text{ZrO}_2$  浸食膜が O 或は水蒸気の存在しない表面において著しく非重量的におこる仮定のもとに立つている。

### 遷移金属の製造の電解法 (C.A. 3246h)

Bertram C. Raynes; U.S. 2,955,078, Oct. 4, 1960.

熔融塩電解による遷移金属の製造に関連するU.S. 2,876,180 (C.A. 53, 78350) 特許の改良である。熔融塩媒介を用いて予備電解の消費電解質中に遷移金属が最底の原子価であるとき、反応は効果的に進まない。遷移金属を最高の原子価に確保するために循環法を主張する。これはその目的のために用意された陽極部を通して消費電解質をポンプにより完成された。この方法はTi, Nb, Ta, V に対して効果があつた。Zr, Hf を含む他の金属に対しても効果があるだろう。

### 炭化ハフニウムの製造 (C.A. 3257g)

G.A. Meerson 他1名; Zhur. Neorg. Khim. 5, 1164-7 (1960)

>99%  $\text{HfO}_2$  と純粋カーボンブラック (lamp black) の反応は2 hrs. 迴転器中で混合し、100メツシュの篩を通す。更に1時間混合した後、 $2^t/\text{cm}^2$  の圧で円筒状に団結する。第1の実験において、重量的に化合物す。即ち次式による。

$\text{HfO}_2 + 3\text{C} = \text{HfC} + 2\text{CO}$  投入物は  $2000 \sim 2200^\circ$  にて焼き、1~3 hrs. 0.2~5 mm の圧に保つた。生成物は全然Oを含まないが、少し結合Cが少なかつた。

(6.0% で理論値は6.3%である) 最適の条件はCが0.4%過剰に加え、温度は $2200^\circ$ 、1 hr 保ち、圧力は5 mm である。カーバイドの生成を有利にするためにCOの極く僅かに高めめの圧にする。HfC の試料は結合Cが59.9, 60.9, 62.7% を含んでいて、X-線解析した。この生成物は格子間隔がそれぞれ4.61, 4.62, 4.63 Å の体心立方である。

### 珪弗化ソーダで Spene (titanite) の反応 (C.A. 3262d)

A.V. Novoselova 他1名; Izvest. Sibir. Otdel. Akad. Nauk

S.S.S.R. 1960, No. 8, 142-3

Spene (36%  $\text{TiO}_2$  を含むCa titanosilicate) を $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  とシリカーンプル中に入れて、 $740 \sim 760^\circ$  に1.5~2 hrs 加熱する。

冷却後、生成物を $\text{H}_2\text{O}$  で浸漬する。Spene :  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  の比は1 : 2.5 で $\text{TiO}_2$  の93-8% は $\text{Na}_2\text{TiF}_6$  として反応する。

### シリカゲルにおける Zr と Hf の オキシ塩化物のクロマト グラフ的分離 (C.A. 3263f)

V. Yatirajam 他 1 名; J. Sci. E. Ind. Research (India) 19 B,  
270-1 (1960)

インド産ジルコンをアルカリ溶融し、HCl から結晶として得た Zr と Hf のオキシ  
塩化物の水和物の天然のまゝの混合物を活性 SiO<sub>2</sub> ゲルの上へ 2 つのオキシ塩化物の  
クロマトグラフ的分離のために酸性メタノール溶液にして用いた。三部分に集まった。

(1) Hf/Zr 重量比 < 0.01 (2) Hf/Zr ~ 0.5 (3) Hf/Zr > 20 で酸化物  
にして、投入のそれぞれ 70-5, 25-20, 5% の収率である。5 ポンドの活性ゲ  
ルで純 Zr の 1 ポンド (或はそれ以上) を得た。ゲルとメタノール後の適当な処理によ  
り各部分から回収できる。MeOH 中の Hf の高い部分はより高濃度になるまで繰返す。  
純 Hf 酸化物の製造に適した物質であることが見出された。

### BeO-TiO<sub>2</sub> 系における固相 (C.A. 3265c)

E. K. Keler 他 1 名; Zhur. Neorg. Khim. 5, 433-6 (1960)

BeO-TiO<sub>2</sub> 系の利用しうるデータは矛盾し、Be-Titanate の存在に対す  
る問題が未だ明らかでない。BeO と TiO<sub>2</sub> を重量比で 1:1, 2:1, 3:1 に混合  
して 450-1750° に加熱した。出発物質として酸化物・水酸化物を用いたが内部反  
応の証拠はなく、Be titanate の生成を示すべき観測が出来なかつた。X-線解  
析は出発物質の組成の線のみを示した。焼成生成物の密度は BeO と TiO<sub>2</sub> の相当混合  
物の密度に近かつた。HCl (1:1) と H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (1:5) で選択浸漬すると残渣に  
BeO と TiO<sub>2</sub> のみで X-線解析でたしかめることが出来た。熱的解析の結果は、酸化  
物間の内部反応のないことを示す。顕微鏡観察で 2 相の存在のみを示す。その一つは  
(BeO) 紫外線で蛍光を示す。Li<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, MgO, ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  
B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の 5% 以上を加えた後においてのみ、出発組成は X-線解  
析で現われた。Be titanate は BeO-TiO<sub>2</sub> 系において生成しないことと決定  
しなければならぬ。

### Zr, Si の塩化物 (C.A. 3940c)

Henry F. Wigton; U.S. 2952513, Sept. 13, 1960

ZrSiO<sub>4</sub> の65~600メツシュのものをCと、重量比1:1に混合し、1025—150°でClで処理すると、ZrCl<sub>4</sub>とSiCl<sub>4</sub>が出来る。未反応C対全固形物の重量比は1:2で、出てくるガスのCO:CO<sub>2</sub>モル比は8—20:1である。生成ガスからZrCl<sub>4</sub>とSiCl<sub>4</sub>の回収は150°に冷却し、その後—28°に冷して行う。

### 窒化ジルコニウムの高温における平衡と熱力学的データ について (C.A. 55, 4123b)

E. I. Smagine, V. S. Kutsev, B. F. Ormont; Trudy Nauch. Issledovatel. Fiz.-Khim. Inst. im. L. Ya. Karpova 1959, No. 2, 118—31

1500~2800°KにおけるZrN<sub>x</sub> (0.56 ≤ x ≤ 1.0)とN<sub>2</sub>との反応について検べる。生成熱は窒化物を燃焼させて測定し、X—rag回折によつてfreeなZrの存在しないことを確かめ、ZrN<sub>x</sub> = ZrN<sub>x-y</sub> + (y/2)N<sub>2</sub>の平衡を認め、この時の—ΔF<sub>298</sub><sup>o</sup>, —ΔH<sub>298</sub><sup>o</sup>はx=1, 0.89, 0.74で夫々81.1, 87.9, 76.3, 82.4, 67.3, 72.2 Kcal/moleであつた。またXとN<sub>2</sub>圧との温度による関係もしらべた。

### K<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>—NaCl—KCl系の分解電位の決定 (C.A. 5193)

N. S. Kavetskiĭ; Ukrain. Khim. Zhur. 26, 393—4 (1960)

Reply I. N. Sheiko and V. G. Feshchenko ibid 934~5,  
cf. CA 53, 17724a

### チタンの電気化学的性質と腐蝕性に及ぼす4価のチタンの影響 (C.A. 5284)

V. V. Andreeva 他1名; Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., 123, 1048—51 (1958)

腐蝕速度が、塩酸と硫酸中のチタンについて、4価のチタン含有量と温度の関数として測定された。電極電位と分極曲線が、0.14 mol/l. Ti<sup>4+</sup>を含む40%硫酸中のチタンについて求められた。4価のチタンの存在はチタン電極の活性を妨害する。(\*)

## 二酸化チタンの洗浄 (C.A. 5887)

Eugene Wainer; U.S. 2,960,387, Nov. 15, (1960)

Cr は 10 メツシユまで碎き Conc. HCl に浸漬することによつてチタン鉄鉱 (FeTiO<sub>3</sub>) 及び金柱石 (TiO<sub>2</sub>) から除去される。濾過, 洗浄及び 2% NaOH + 1% Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> に再浸漬の後, 産出物はフリーの Na<sup>+</sup> を洗浄させ, 0.0015% 以下の Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を含むまで焼かれる。

## 四ハロゲン化ジルコニウムの浄化 (C.A. 5888)

National Distillers and Chemical Corp.; Brit. 847,047, Sept. 7, (1960)

蒸溜による四ハロゲン化 Zr の浄化に於て, 不純な四ハロゲン化 Zr に少量の完全に分離された金属 Fe 又は Zr, 二, 三ハロゲン化 Zr, 又はハロゲン化 Zr とハロゲン化アルカリ金属の混合物を加えると, 不純物の揮発性を減じ, 純粋の四ハロゲン化 Zr の蒸溜を可能にする。(\*)

## 溶融塩化物中での酸化ジルコン—炭素陽極の電気化学的溶解

(C.A. 6206h)

I.F. Nichkov, O.V. Skiba, and S.P. Raspopin.; Izvest. Vysshikh Ucheb. Zavedeniĭ, Tsvetnaya Met. 3, No. 3, 115—19 (1960)

溶融塩化物中に Zr を導く為に ZrO<sub>2</sub>—C 陽極を使用する可能性が実験された最も高い収量は電流密度との関係で, 2 モル C/モル ZrO<sub>2</sub> の陽極で得られた。700° で電流密度が 0.2 amp/sq. cm を越えない時, 陽極電流は 100% 近い収量を得る。低い電流密度に於ては陽極溶解は  $ZrO_2 + C - 4e \rightarrow Zr^{4+} + CO_2$  の反応となり, 電流密度 > 0.1 amp/sq. cm では Cl<sup>-</sup> の放電が観察される。Cl<sup>-</sup> は全く, 或いは部分的に塩素化反応をする。

## 非水溶液よりベリリウムの電着 (C.A. 6208f)

I.A. Menzies, D.L. Hill and L.W. Owen; J. Less-Common Metals 1, 321—36 (1959)

純粋な  $\text{BeCl}_2$  の溶液が純粋にされた液体  $\text{NH}_3$  中で  $-33^\circ$  で Pt と Be 陽極と Cu と Be 陰極を使つて電解された。電解中は陰極陽極双方からガスが発生したが、金属は陰極には沈着しなかつた。陰極附着物 (これはたぶん Be 化合物だが) の Be 量は 1—5% だつた。  $400^\circ$ — $500^\circ$  の熔融塩浴で Be の陽極の溶解と陰極の再沈澱が研究された。  $\text{LiCl-KCl}$  と  $\text{NaCl-BeCl}_2$  の共融混合物中で陽極で Be は分解された述べられた電解技術が採用された場合は、純度 99.5% の Be 金属が陰極で得られた。そうでない場合は不純な金属が得られた。可能な分解機構について錯イオンの効果について考察された。

### イルメナイト精鉱からチタンと鉄の製造 (C.A. 6305f)

A. Moscovici, G. Frumosu; Acad. Rep. populare Romine, Studii cercetări met., 5, 219 (1960)

$\text{TiO}_2$  35~45% と  $\text{FeO}$  35~45% を含むイルメナイト精鉱が熔融還元により処理された。酸化物含有物の cinder に対する過剰の C の影響が研究された。イルメナイト精鉱は  $\text{TiO}_2$  40.51,  $\text{FeO}$  34.35,  $\text{SiO}_2$  1.22,  $\text{CaO}$  2.5 微量の  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}$  1.37% 含み還元剤は C 70% 揮発分 25.9 灰分 3.25% の petroleum coke である。計算量の 3~3.5 倍過剰の C との熔融で  $\text{TiO}_2$  76~85 と Fe 8% の流動性のあまりない cinder が生じた。過剰の C が 2~3 倍の場合には流動性のよい titaniferous cinder が得られる。おがくずが 0~23% 加えられると、2.4~3.2 倍過剰の C で  $\text{TiO}_2$  70~72,  $\text{FeO}$  7~9% とともに流動性の titaniferous cinder を生じた。しかし一部の coke はおがくずで置換され得る。(qawdus l/mineral = 1:0.5~0.75) 過剰の C が増加すると特殊エネルギー消費と鑄鉄中の Ti, C, Si の内容とともに融解時間が増加する。1.7~3.2 倍過剰の C に対しては cinder は共融合金の  $\text{MgO} \cdot 2\text{TiO}_2 - \text{TiO}_2$  ( $\text{MgO}$  8,  $\text{TiO}_2$  92%) に相当する  $\text{MgO}$  を含んだより大過剰の C (3.9 倍) (これは炉中温度がより高くなるが) の場合  $\text{MgO}$  の量は 19% に増加する。それ故に共融合金に相当する量の  $\text{MgO}$  を充填するか又は溶鉱炉の炉床と溝 ( $\text{TiO}_2$  に富んだ cinder のある) を一列にならべることが必要である。

### チタンの還元過程の自動化 (C.A. 6306e)

M.S.Shneerson E.M.Braverman; Sbornik Materialov po  
Avtomatizatsii Proizvod Protssesov i Dispetcheizatsii  
(Moscow) No.3,5 (1958)

強制冷却を行わないTiのバッチ還元装置の自動化に要する機械が記述されている。すべての標準でない機械についてはのべられている。この装置は2年間の工業的なテストに成功をおさめた。この装置を用いることにより16~20%の生産量があがり、製品の品質があがった。Referat.Zhur.Met.Abst No.25888 (1959)より。

### Sponge Hfの溶融板の機械的、物理的性質 (C.A. 6315d)

F.H.Sayell 他1名; U.S.Atom.Energy Comm.WAPD-BT-20,  
53-9 (1960)

Hf板は板金用の spongeingot の熱鍛冶によりつくられた。sponge Hf板の加工性腐蝕抵抗、密度、溶接性、機械的性質、化学分析が結晶Hf棒と比較された。700と850°で真空熱処理の条件でHf(熱rollで伸ばされたもの、冷ロールで伸ばされたものはどちらも)は高収量で高い極限の強度をもち、そして伸長度と面積の縮少は少なかった。

### 希元素：活性金属ジルコニウム、ハフニウム、チタニウム

(C.A. 6319c)

D.R.Spink; Ind.Eng.Chem 53, 97

総 説

イオン交換法によるホウ酸の精製 (C.A. 55, 5d)

V.P.Meleshko; Vestnik Sovet.Narod.Khoz. (Voronezh)  
1958, No.10-11, 42-7

工業用ホウ酸及び、ラジオコンデンサー工業からの $H_3BO_3$ を含む電解質溶液の精製装置は、カチオン樹脂 KU-1のカラム3本、アニオン樹脂 EDE-10 pのカラム3本及び、夫々の溶液の容器とポンプから成る。交換容量を完全に利用するには、交換cycleの初めに一部使用済の樹脂を混ぜる事によつて行われる。カチオン樹脂は、HClで、アニオン樹脂はNaOHで再生される。この装置の容量は一日に4.5%の $H_3BO_3$  30~40トンである。

NbCの結晶学データ (C.A. 55, 51d)

E.K.Storms 他2名; Anal.Chem. 32, 1722 (1960)

低温における $V_2O_5$  X線回折の研究 (C.A. 55, 52a)

E.P.Warekois; J.Appl.Phys. 31, 346S-347S (1960)

X線回折像及び顕微鏡写真が液体Nの温度まで冷却された $V_2O_5$ の単結晶及び粉末試料で得られた。室温から約 $-145^\circ$ の変移温度までの範囲で六百の単位格子のC軸は $5.8 \times 10^{-6}/^\circ C$  膨脹し、a軸は $22.9 \times 10^{-6}/^\circ C$  収縮する。この温度以下では、顕微鏡写真は典型的なmartensite構造を示す。低温でのX線回折反射スリットが(0001)型の反射以外のすべての反射に対し与えられる。(0001)型の反射は変移以下では格子収縮があることを示す。スリットでのX線回折はinterplanar spacing への膨脹を示す。低温での粉末の像は、単斜晶系として $a=8.57$ ,  $b=4.98$ ,  $C=13.88A$ ,  $\beta=91.6^\circ$  として与えられる。

## 鉍石または濃縮物から Nb または Ta の塩化物の製造

(C.A. 55, 920a)

Charles A. Sutherland; Can. 599,161, May 31, 1960

Nb と Ta の五塩化物は鉍石から例えば pyrochlore, columbite, tantalite を Al 粉, C と混ぜ焼くことによつて得られる。半融物は, 400~500° で Cl ガスで塩素化される。Nb を含有する原料は Al 粉と C と混ぜる前に乾かせる。水和の H<sub>2</sub>O が concentrate と結合すると, 800~1000° に加熱して除かれる。Nb の回収率は NbCl<sub>5</sub> として約 90 % である。C は存在する金属と炭化物を作るに必要な量より過剰に加えられる。過剰分は低品位のもので 50 % から 高品位のもので 200 % まで変化する。

## TaCl<sub>5</sub>, NbCl<sub>5</sub> と Al<sub>2</sub>I<sub>6</sub>, SiI<sub>4</sub> の反応による Ta および Nb のヨウ化物の合成

(C.A. 55, 2329d)

L.A. Niselson 他 1 名; Zhur. Neorg. Khim. 5, 249-54 (1960)

Ta と Nb の沃化物はこれらの純金属の製造に使用しうるから興味が深い。Al<sub>2</sub>I<sub>6</sub>, SiI<sub>4</sub> と TaCl<sub>5</sub>, NbCl<sub>5</sub> とのハロゲン交換は熱線図的に研究された。NbCl<sub>5</sub> との反応は低温度で起り, 相当する TaCl<sub>5</sub> との反応よりも多くの発熱を伴うことが発見された。TaI<sub>5</sub> 及び Nb iodide は Nb<sub>4.5~4.8</sub> と比較すると, これらハロゲン交換反応で容易に合成されることが示された。Al<sub>2</sub>I<sub>6</sub> は SiI<sub>4</sub> より好結果を与える。

## Nb および Ta の化学 XXIII 塩化ニオブの熱化学 (C.A. 55, 2334h)

Harald Schafer 他 1 名; Z. anorg. u. allgem. Chem. 305, 291-326 (1960) cf. CA 55, 1169e

H<sub>2</sub>Faq 中の Nb, NbCl<sub>5</sub>, NbCl<sub>4</sub> の溶解熱の熱量 detns により, 生成の ΔH<sub>298</sub> は, NbCl<sub>5</sub>, NbCl<sub>4</sub> に対して夫々 -190.5, -166.0 kcal/mol である。これらのデータと, 文献中のデータより, ΔH, S 及び Cp 因子は NbCl<sub>5</sub>, NbCl<sub>4</sub>, trichloride 相の上限 (NbCl<sub>3.13</sub>) と下限 (NbCl<sub>2.67</sub>), NbCl<sub>2</sub> に対して評価された。これらの計算値よりひき出される結論は文献に報告された反応や, 新しく研究された NbCl<sub>5</sub> と NbCl<sub>4</sub> に関する種々の製法及び反応, 即ち NbCl<sub>5</sub> の NbCl<sub>4</sub> と Cl への熱分解, NbCl<sub>4</sub>, NbCl<sub>2.67</sub>, NbCl<sub>2</sub> のディスプロ, NbCl<sub>5</sub>, NbCl<sub>2.67</sub>, NbCl<sub>2</sub>

のHによる還元, Nb とHCl の反応等について比較検当された。約70項目を有する。

**Nb および Ta の化学 XXIV NbOCl<sub>3</sub> の生成エンタルピー, 蒸気圧および熱化学的挙動 (C.A. 55, 2335a)**

Harald Schäfer 他1名; Z.anorg.u.allgem.Chem. 305, 326-40 (1960)

HCl-HF 混合溶液におけるNbOCl<sub>3</sub> の溶解熱の熱量的測定からNbOCl<sub>3</sub> の生成の $\Delta H_{298}$  は-210.2 kcal/mol である。固体NbOCl<sub>3</sub> の蒸気圧は  $\log P = 8.792 - (5344/T)$  (near 315°) として決定され, 固体及び気体状のNbOCl<sub>3</sub> の $S_{298}$  及びCp 因子は推定された。 $Nb_2O_5 + 3NbCl_5 = 5NbOCl_3$ ,  $Nb_2O_5 + 3Cl_2 = 2NbOCl_3$ ,  $Nb_2O_5 + 6HCl = 2NbOCl_3 + 3H_2O$  なる式の熱化学的計算及び種々のNbOCl<sub>3</sub> の製法の熱化学的計算とは文献による実験結果とよく一致する。

**Nb および Ta の化学 XXV Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 3TaCl<sub>5</sub> (gas) = 5TaOCl<sub>3</sub> (gas) の平衡 (C.A. 55, 2335b)**

Harald Schäfer 他1名; Z.anorg.u.allgem.Chem. 305, 341-8 (1960)

500~800° におけるガス状のTaCl<sub>5</sub> とTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の反応は静的方法により平均圧力を測定して研究される。データは式:  $Ta_2O_5 + 3TaCl_5 (gas) = 5TaOCl_3 (gas)$  によるものであると, 即ち他の oxychloride は意義を有する程生じないと推定される。この式に対して850~1030° の範囲で  $\log K_p = 20.779 - (21671/T)$ ;  $\Delta H = 101.3 Kcal$ ;  $\Delta S = 98.0 e.u.$  である。これらのデータ文献中のデータ及びTaOCl<sub>3</sub> の蒸発のエントロピー, エンタルピー変化の推定値より, 固体のTaOCl<sub>3</sub> の生成の $\Delta H_{298} = -213.3 Kcal/mol$ ,  $S_{298} = 42.4 e.u.$  である。

**NbO<sub>2</sub> の特性 (C.A. 3141d)**

F.G.Kusenko 他1名; Izvest.Vysshikh Ucheb.Zavedeniï, Tsvetnaya. Met. 3, No. 4, 102-6 (1960)

$\text{NbO}_2$  の性質（熱伝導，電気伝導，熱膨脹）を転移点近くで研究した。298—1500°K の範囲である。約 1040°K の範囲である。約 1040°K において， $\text{NbO}_2$  は 700 cal/mole の熱効果で第 1 次相転移する。 $\text{NbO}_2$  は n-型半導体である。 $\text{NbO}_2$  の潜熱と熱容量の温度に関する式を与えている。

### 柔軟性クロームの電解製造 (C.A. 3245g)

Eugene Wainer; U.S. 2,824,053, Feb. 18, 1958.

陽極として作用する黒鉛槽は第 1 に全水分と揮発性不純物を除くために加熱する。次いで Ar 或は他の不活性ガスで充満する。槽の中へ NaCl を入れ，800° に加熱し，熔融プールとする。重量で 25% の  $\text{K}_3\text{CrF}_6$  の濃度となるまで  $\text{K}_3\text{CrF}_6$  を加える。透明に熔融した後，鋼陰極を浴中に下げ，2.5 V の電圧とする。浴は予備電解により純化され，陰極電流密度は 500 Amp/dm<sup>2</sup>，浴電圧は 5 V，浴に 12 amp-hr/lb で通電する。陰極を取りはずして新しい陰極を挿入する。最初の陰極面積にもとづいて，最初の陰極電流密度 500 Amp/dm<sup>2</sup> で電解を続ける。電圧は 3.6—5.4 V で，陰極面に析出してくる。浴は Ar 雰囲気中で 830° で行う。

満足すべき Cr が析出した後，電解を終り陰極を取り去る。塩から分離した Cr は樹状結晶で得られ，軽く粉砕する。金属粉は Ar 中でアーク熔融して，作業が終る。アーク熔融した物質は 700—800°C で加熱ロールしうる。

### 金属の硼化物，珪化物 (C.A. 3247c)

David R. Stern 他 1 名; U.S. 2,936,268, May. 10, 1960

Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Th, U の硼化物，硼素合金，珪化物，珪素合金を熔融塩電解浴中に製造する。これら化合物の若干は非常に硬く，高熔融点を持ち，高温における良好な耐食性をもつ。坩堝と貫通した黒鉛シリンダーの間に  $\text{TiC}$  と  $\text{B}_4\text{C}$  の粒子を詰めた黒鉛坩堝中に KCl 61%，NaCl 39% の混合物を添加する。Ti : B のモル比は 1 : 2 である。坩堝はインコーネルの坩堝中に入れ，坩堝炉中に Ar 雰囲気中で原料を入れて熔融する。 $\text{K}_2\text{TiF}_6$  と  $\text{KBF}_4$  の混合物をキャリアー塩として重量で 20% 与えるために熔融塩に加える。Ti : B のモル比は 1 : 2 である。ステンレス陰極を融液中に突込む。電解は 720—30° 直流電圧 1.2—1.6 V で行う。Cl,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{BCl}_3$  は放出しない。電解を行なった後，陰極を浴外に上げ

てAr 中で冷却する。

スポンジ状の析出結晶物は陰極から剝離する。粉碎した後H<sub>2</sub>O で洗い、冷濃HCl で洗う。H<sub>2</sub>O ですすぎ後アセトンで洗い、室温で空気乾燥する。元素分析とTiB<sub>2</sub> とZrB<sub>2</sub>に対するASTMの値にX-線解析がよく一致し、本質的に純粋な二硼化物を示す。

#### Nb の酸化 (C.A. 3263h)

Tor Hurlen; Inst.hierro y acero 13, 714-28 (1960)

いろいろなOの圧(760-10<sup>-2</sup> mmHg)における温度(150-1000°)の函数としてNb とOの反応率を測定するのに、半連続的の重量法と容量法を用いた。生成した酸化物について、X-線回折、電子回折、電子顕微鏡、金相学的に研究した。Nbは複雑な珍しい形でOと作用する。酸化は200-50°で急激に起る二つの低級酸化物(NbOxとNbOy)が発見され、既知のNbO, NbO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に加える。

#### ホウ素の飽和蒸気圧の測定 (C.A. 6086e)

Yu.A.Priselkov 他2名; Izvest.Akad.Nauk S.S.S.R.,Otdel. Tekh.Nauk, Met. i Toplivo 1960, No.1, 134-7

<0.16% Hを含むB(99.42%)の蒸気圧をKundsenの流出法によつて1693-1702°Kの温度範囲で測定した。(\*)

#### 熱フィラメント上でのSiI<sub>4</sub>の熱分解によるSiの分離

(C.A. 6233c)

H.Kern; Vakuu-Tech. 9, No.6, 149-55 (1960)

SiI<sub>4</sub>のSiへの分解は中間体SiI<sub>2</sub>を経て起る。分解速度は真空中で電熱されたタングステン線を使つて、900-1200°に於けるフィラメントの直径の増加を補なうに要する電流の増加を測定し、又0.05540 mmHgのSiI<sub>2</sub>の圧力を観察することによつて測定する事ができる。

#### Less common elements—Cr & V (C.A. 55, 6314d)

Earl T.Hayes; Ind.Eng.Chem. 53, 105-7 (1961)

総 説

### 真空焼結による Ta の精製 (C.A. 6317f)

W.D.Klopp D.J.Maykuth,H.R.Ogden,R.I.Jafee Trans.;

AIME 218971 (1960)

Ta 成分を含む粉末の精製が 2600~2860° で真空焼結により研究された。Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> と TaC の混合物が 1800° と 2200° で焼結された。O, N と Cl % を含む Ta 棒が 1800~2600° で焼結された。焼結混合物に対して各焼結条件で O, N と C の除去の範囲を決めるために分析された。各不純物の除去の機構と真空焼結による引伸しやすい Ta を調整する条件とが考察された。粉末 Ta の真空加熱中の最初の反応は C+O → CO である。この反応は TaC-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 混合物に対して 1400° ではじまり金属粉末の棒に対しては 1900° ではじまる。反応はおそく Ta 中の C の拡散の速度に支配される。計算量より過剰の O が存在しなければならない。そうでなければ C は棒の中にとどまっているだろう。CO 反応は 2200° においてはほぼ完全に終る第二の反応は過剰の O の Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> としての揮発である。この反応は調査されてない棒において約 2000° ではじまる。そして速い。これはこの温度で Ta 中の O の拡散速度がかなり速いからである。しかし O の溶解度は温度と圧力とともに変化する。それで 2400° の order の温度と 0.2 μ の圧力が溶解度を 100 p.p.m. に下げるために要求される。Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は O の豊富な棒から揮発し TaO は O の少ない棒から揮発するようである。第三の反応はガスの N の放出である。この反応はまた拡散に支配され O 除去の反応よりいくぶんおそい。Ta 中の N の拡散がおそいためである。0.5 in の棒から最初の N 量の 90% 除去には O の場合 15 分であるのに比べて、2600° で 4 時間を要する。Ta 中の N の溶解度もまた温度と圧力によつて変化する O と N の量 (焼結 Ta 棒中の) は拡散速度と温度に対する溶解度の変化, 最初の粉末の成分, そして焼結条件との知識からかなり正確に計算されうる。

### B のフローテングゾーンメルテングと B 及びボロン合金の性質 (C.A. 6328)

E.S.Greiner; Boron Synthesis, Structure Properties, Proc. Conf. Asbury Park, N.J. (1959) 105

H<sub>3</sub>BO<sub>4</sub> を総合剤とする B 圧粉末を 2000°C A<sub>r</sub> 中で焼結, 107-8 原子 1 単位胞の斜方晶の多結晶体を得た。W あるいは Ta 加熱線上で BCl<sub>3</sub> または BCl<sub>3</sub>-PCl<sub>3</sub>

をHで還元，BおよびB-P合金を得た。 $\text{BCl}_3$ ， $\text{PCl}_3$  を $900\sim 1000^\circ\text{C}$  でパイコール管中で水素で還元しBPを得た。格子常数 $4.543\text{A}$  のジンプレンド構造であつた。ゾーンメルテングしたBと気相分解によつたBとの電気抵抗は傾向が等しく，大差はなかつた。低温ではB中のPが増すと抵抗は減少した。

## 6. R E , T h , U

### 高純度Uの変移温度 (C.A. 55, 66i)

B.Blumenthal 他2名; U.S.Energy Comm.ANL-5957. 30pp.  
(1960)

高純度Uの変移温度が，熱分析及び膨脹計によつて決定された。一つの熱分析では，加熱，冷却の速度が示差熱電対で制御されている。固態変移温度と比較的低速での加熱，冷却速度の対数は直線関係にあり，外挿された函数は，hysteresis, Superheating, undercoolingをじやまする効果が消える点，すなわち平衡点においてまじわる。平均変移温度は $667^\circ$ で $\alpha \rightleftharpoons \beta$ か， $775^\circ\text{C}$ で $\beta \rightleftharpoons \gamma$ がおこる。f.p. m.p.の平均温度は $1132^\circ$ である。

### リン酸からのUの抽出速度 (C.A. 55, 69g)

F.Habashi; J.Inorg.& Nuclear Chem. 13, 125-37 (1960)  
(in German)

n-Hexane中のOctylpyrophosphoric acid は $\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液中のUをすばやく抽出する。稀 $\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液では分配係数は大で，濃酸性溶液では小である。phosphateの濃度が一定のとき $\text{H}^+$ 濃度が減少すると分配係数は増大する。分配係数の影響は $\text{H}_3\text{PO}_4$ 濃度の変化，水相のpH，有機相のuranyl-solvent complex に対するuranyl phosphate 錯塩が変化することに帰する。

### 陰イオン交換樹脂と硝酸トリウム錯塩との安定定数

(C.A. 55, 70b)

J. Danon; J. Inorg. & Nuclear Chem., 13, 112-18 (1960)

Th<sup>234</sup> のDowex-1 nitrate 樹脂と1.55~8.44M LiNO<sub>3</sub> 溶液との間の分配について測定された。樹脂中のnitrate の活量が決定され、樹脂相支持電解質の侵入効果に対するMarcus-Coryell 曲線が求められる。電荷を帯びないTh(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> complex から推論される。トリウム錯塩Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4-i</sub><sup>i</sup> の安定定数がi=1~2に対して計算された。

### 溶媒抽出法による核分裂生成物の系統的分離 (C.A. 55, 157e)

Toshiyasu Kiba 他2名; Bull. Chem. Soc. Japan 33, 818-21 (1960)

Zr<sup>95</sup> 及びNb<sup>95</sup> はCe<sup>144</sup>, Pm<sup>147</sup>, Y<sup>90</sup>, Sr<sup>90</sup>, Ru<sup>106</sup>, Cs<sup>137</sup> とH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> を含む3MHCl からcupferronによつてCHCl<sub>3</sub>中へ抽出する事により分離され、有機相を10MHNO<sub>3</sub> でstripさせる。rare earths は次いでpH4~5 NH<sub>4</sub>OAc 溶液からcupferronでCHCl<sub>3</sub> 中へ抽出し、3MHNO<sub>3</sub> でstripする。Sr<sup>90</sup> はpH8の溶液から0.05Mの2-thenoyltrifluoroacetoneでhexone中へ抽出し、3MHNO<sub>3</sub>でstripする。Ru<sup>106</sup>はSnCl<sub>2</sub>を含むHCl溶液から1:2 tributylphosphate (TBP)-kerosine中へ、或いはNH<sub>2</sub>OHを含むHClからTBP中へ抽出し、15MHNO<sub>3</sub>でstripする。Cs<sup>137</sup>は、最後に残つた水相から回収される。

### U, Pu, 核分裂生成物の分離 (C.A. 55, 164i)

United Kingdom Atomic Energy Authority; Brit. 840,105, July 6, 1960

UとPuが中性子照射U, その核分裂生成物から回収される。照射Uは濃HNO<sub>3</sub>に溶かされた後2-4N HNO<sub>3</sub>に調整される。そしてU, Pu化合物は, bis (butoxyethyl) ether, Me iso Bu Ketone や, ethylene glycol di-Bu etherに, 98%以上の収率で抽出される。核分裂生成物は十分に除かれている。有機相を0.5N以下の酸性度に中和し, 例えばNH<sub>2</sub>OH等の様な試薬でP<sub>U</sub>は

$Pu^{4+}$  に還元される。そして有機相を、例えば  $HNO_3$  0.1 N 溶液中に M の  $Al(NO_3)_3$  を含む溶液で処理して U と分離される。上述の方法を抽出塔での連続操作に応用する際の三つの装置が示されている。

#### 原子炉用 Th および U の電解精製 (C.A. 55, 183f)

Wilford N. Hansen; U.S. 2951793, Sept. 6, 1960

使用済核燃料を溶解した熔融陰極を用い、電解によつて Th, U, Th-U 合金の放射性汚染物の精製を行つた。電解槽は熔融陰極 (Zn or Cd), 核燃料の塩を添加した熔融電解質 ( $NaCl + KCl$ , 50-50 mole %), および陽極 (グラフアイトまたは不純金属) からなり、750~850° で操業される。熔融 Zn または Cd は、低圧蒸溜で Th または U から除かれる。本工程は廃棄核燃料の再処理に応用される。

#### 希土類元素とその製造の可能性 (C.A. 55, 195e)

D. I. Ryabchikov 他 1 名; Redkie Metally i Splavy, Trudy Pervogo Vsesoyuz Soveshchaniya po Splavam Redkikh Metal. Akad. Nauk S.S.S.R., Inst. Met. im. A. A. Baikova, Moscow 1957, 171-9 (Pub. 1960)

Review with 32 references.

#### 4 塩化 U (C.A. 55, 920g)

Sam Rosenfeld; Brit. 841681, July 20, 1960

$UCl_5$  に汚されない純  $UCl_4$  を 400°~500° で  $CCl_4 - CHCl_3$  混合物で  $UO_2$  を還元することによつて製造した。 $CHCl_3$  は混合物中に wt. % で 20~30% 含まれていた。例えば  $UO_2$  1374 部を皿に入れ  $CO_2$  気流中で 450° に加熱される。 $CCl_4 - CHCl_3$  ( $CCl_4$ : 75~25% by wt.) を予熱し、常圧で  $UO_2$  上を流す。気相反応の結果、未反応  $CCl_4$ ,  $CHCl_3$  は反応生成物である  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $COCl_2$ ,  $HCl$  および  $Cl$  を含み、condenser を通過して、 $CCl_4$ ,  $CHCl_3$  およびこれに溶解する  $COCl_2$  が凝縮分離される。約 1894 部の  $UCl_4$  が得られる。

陽イオン交換樹脂による R. E. の分離 (C.A. 55, 921c)

Sigmund Jaffee: U.S. 2897,050 July 28, 1959

色調を明るくするために mildly oxidized Sulfonated polystyrene を用い、このカラムに混合希土を吸着させ、次いで E.D.T.A. 溶液 (適当に pH を調節) で溶離した。種々の希土はそれぞれ特有の色調をもった帯に分れる。従つて溶出液は着色した帯に応じて分別して集め希土を分離し得る。

UF<sub>4</sub> の蒸気圧 (C.A. 55, 2227f)

S.Langer 他1名; J.Inorg.& Nuclear Chem.14, 26-31 (1960)

1018~1302° 及び 4~180mmHg における液体 UF<sub>4</sub> の蒸気圧は  $\log P_{\text{mmHg}} = -(16840/T) - 7.549 \log T + 37.086$  で表わされる。蒸発の  $\Delta C_p$  を -15 cal/degree mole に仮定して標準状態の沸点を 1729°K に外挿すると、沸点においては 51.2 kcal/mole となる。沸点における蒸発のエントロピー -29.7 e.u. は ThF<sub>4</sub> と ZrF<sub>4</sub> の結果と一致する。

effusior と pressure の測定値の一致は、蒸気相においては非会合分子が存在することを示す。

LaCl<sub>3</sub> · 7H<sub>2</sub>O 及び LaCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O の水に対する溶解度および水加 LaCl<sub>3</sub> の熱分解に関する研究 (C.A. 55, 2257c)

J.E.Powell 他1名; J.Inorg.& Nuclear Chem. 14, 65-70 (1960)

種々の温度における溶解度が示されている。LaCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O, 7H<sub>2</sub>O の何れも LaCl<sub>3</sub> 溶液から分離し得る。LaCl<sub>3</sub> · 7H<sub>2</sub>O は熱分解の際 LaCl<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O, LaCl<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O, LaCl<sub>3</sub> および LaOCl の各段階を経る。

YCl<sub>3</sub> の生成熱 (C.A. 55, 2264c)

R.L.Montgomery 他1名; U.S.Bur.Mines, Rept. Invest.No.5659, 10 pp. (1960)

文献にみられる YCl<sub>3</sub> の溶解熱は余りも高い値を示している。それは H<sub>2</sub>O および (または) oxychloride の不純物の存在によるものと思われる。文献にみられる

Y-metal の溶解熱は燃焼データから計算される値よりも低い。燃焼熱の値は多分より正確だろう。HCl 中での  $YCl_3$  の生成熱は  $-239.16 \pm 0.50 \text{Kcal/mole}$  と計算された。 $Y_2O_3$ ,  $YCl_3 \cdot 6H_2O$ ,  $YI_3$ , 及び  $Y^{+++}(\text{aq})$  の値はそれぞれ,  $-455.45 \pm 0.54$ ,  $-691.45 \pm 0.49$ ,  $-148 \pm 3$  および  $-172.77 \pm 0.63 \text{Kcal/mole}$  であった。

#### U 及び核分裂生成物から Pu の分離 (C.A. 55, 2302f)

A.G.Maddoch 他 1名; U.S. 2952511, Sept. 1960

U 及び核分裂生成物を夾雑する酸溶液中の Pu は化学吸着可能な核分裂生成物を除くため,  $CaF_2$  の如き化学吸着試薬と接触している間溶液中に保つべく 6 価の状態に酸化される。溶液中の Pu は次いで第 2 塔で吸着させるべく 4 価の状態に還元される。化学吸着した Pu は  $NH_4$  oxalate 又は  $(NH_4)_2 CO_3$  に溶解する。かくて  $107,640 \alpha\text{-counts/min}$  量の  $Pu$  及び  $8,000 \gamma\text{-counts/min}$  量の核分裂生成物を含む 50%  $UO_2(NO_3)_2$  の溶液は  $K_2Cr_2O_7$  で酸化された。

溶液は化学吸着試薬の沸化物をつめた 2 本の塔をうまく通過した  $H_2SO_3$  が第 2 塔における還元試薬として使われた。 $NH_4$  oxalate 溶液は  $Pu$  を 98.6% と原物質中の  $\gamma\text{-active}$  の核分裂生成物を約 0.35% 含有していた。

#### U および核分裂生成物から Pu の分離 (C.A. 55, 2302h)

United Kingdom Atomic Energy Authority; Brit. 842591, July 27, 1960

$Pu$  は U および核分裂生成物から  $BiPO_4$  carrier を用いて沈澱法により分離出来る。U は約 22% U に希釈された 60~70% の熱  $HNO_3$  溶液に溶解し,  $Pu$  は  $N_2H_4$ ,  $H_2O_2$  あるいは  $Fe^{++}$  により  $Pu(IV)$  に還元され, 溶液は  $H_3PO_4$  中 0.1M とされる。この溶液に  $150 \sim 250 \text{g } Bi^{+++}/l$  を含んだ 10N  $HNO_3$  の soln が  $75^\circ$  にて加えられる。 Cf. CA 51, 7898a)

#### Tertiary amine による Pu の抽出および精製

(C.A. 55, 2325h)

M.de Trentinian 他 1名; Comm.énergie at., (France) Rappt.

Splavakh, Trudy Soveshchaniya 1959, 204-10.

5-7% Mg を含むミツシユメタルと Mg の合金の製造法である。陽極兼用の黒鉛坩堝中に K, Mg, 稀土の無水塩化物を溶融し、陰極に Fe or Mo を用いて電解する合金は浴の底においた受器に集める。Mg の電極電位 (-2.38 V) は稀土類金属の電位 (-2.4 V) に非常に近い。Mg が陰極により早く折出して、電解浴は  $MgCl_2$  が間もなく乏しくなる。一定の Mg 含有の合金を得るために  $MgCl_2$  と塩化稀土を電解中に加える必要がある。これらの添加量は次式によつて計算する。

$\alpha_c = \alpha_1 \alpha_2 / (n_1 \alpha_1 + n_2 \alpha_2) \text{ g/hr} \cdot n_c = gc / (\alpha_c Q)$  ここで  $\alpha_c, \alpha_1 = 1.7 \text{ g/(amp.hr)}$ 、 $\alpha_2 = 0.55 \text{ g/(amp.hr)}$  で、ミツシユメタル, Mg 合金の電気化学当量で、 $n_1, n_2$  はそれぞれ合金中のミツシユメタルと Mg の含有量 (%) で、 $n_c$  は電流効率、 $gc$  は得られた合金の重量、 $Q$  は電流量である。 $MgCl_2$  は電解中に浴中に注入され陰極電流密度、温度、電解質中の塩化稀土の濃度は広範圏内で 5-7% Mg を含む合金が製造される。むしろ、電解の条件は電流効率と稀土類金属の生成に影響される。最も良好な条件は、電解質組成は塩化稀土 40%、KCl 60% で  $MgCl_2$  は電解中に投入する。温度は 800-900°, 陰極電流密度は 2-12  $\text{amp/cm}^2$  である。この場合、合金中へ稀土金属と Mg の収率はそれぞれ 67-73%、72-80% である。生成物の組成は密度の測定により分析しうる Mg 含有量と、その合金の密度の関係図が求められる。塩化稀土の代わりに、塩化物 (Ti 製造の副産物) の溶融の応用も成功した。しかしその場合は電解質の部分的な刷新が必要である。

#### セリウム亜族稀土炭酸塩の熱分解 (C.A. 3264e)

M.N. Ambrozhiy 他 2 名; Zhur. Neorg. Khim. 5, 366-71 (1960)

$La_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O, Ce_2(CO_3)_3 \cdot 5H_2O, Pr_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O,$   
 $Nd_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O, Sm_2(CO_3)_3 \cdot 3H_2O$  の熱分解を次の方法により行なつた。第 1 に結晶水を 100-200 で放出させた。第 2 段階は  $Sm_2O_3$  に直接分解する Sm 炭酸塩を除いて炭酸塩の不定量を含む化合物をつくつた。第 3 段階において稀土類金属の酸化物を生成した。稀土類金属の炭酸塩は次の如く熱的安定性の増加の順になることが出来る。 $Pr_2(CO_3)_3 (570^\circ) < Ce_2(CO_3)_3 (570^\circ) < Sm_2(CO_3)_3 (650^\circ) < Nd_2(CO_3)_3 (670^\circ) < La_2(CO_3)_3 (830^\circ)$ 。( ) 中の温度は炭酸塩が酸化物に完全に变化するものである。

### Bi と溶融ハロゲン化物中における U の反応 (C.A. 3264h)

I, F, Nichkov 他2名; Zhur. Priklad. Khim. 33, 2136-9 (1960)

少量の  $RCl_x$  ( $R=K, Na, Li, Ca$ ) 中に含まれる  $UCl_4$  で Bi の反応について研究した。700 と  $540 \pm 10^\circ$  に Bi と共に加熱すると  $RCl_x$  中の  $UCl_4$  の濃度は第1の60-90分間の間に急激に減少し、低い一定の値となった。一定の値は出発の濃度に無関係である。実際に空気中でも Ar 中での加熱でも同じ結果が得られた。これは U の沈澱が空中の O 或いは  $H_2O$  で作用しないことを示す。同様に Bi を除いて  $UCl_4$  を含む  $RCl_x$  を加熱すると、 $UCl_4$  の濃度は影響しない。もし、F 或いは Ca が存在するならば U の沈澱の比率はいくらか後らせた。U の全てを含む結晶、淡黒色沈澱は未反応の Bi の先端に析出する。それは溶融ハロゲン化物或は Bi に不溶性である。 $H_2O$  に溶解し、それは U 41.6-77.3, Bi 25-85, R 2-16% を含む。X-線解析は U, Bi, 或は R の酸化物とハロゲン化物がないことを示した。明らかに、 $3U^{4+} + Bi \rightarrow 3U^{3+} + Bi^{3+}$  の反応により  $x KCl, y BiCl_3, z UCl_3$  が生成した。このものは  $H_2O$  に急激に加水分解する。

### 低品位 U 鉱の処理 (C.A. 3935i)

Takamura Suzuki; Kinzoku 27, 135-9 (1957)

日本において、U 鉱の産出は3つの型がある。鳥取県の Kogamo 鉱 (autunite, torbernite), 同県の人形峠 (autunite), 岡山県の三好鉱 (torbernite) である。処理 (系統図を示している) 粉末 U 鉱を ( $U_3O_8$  0.1%)  $Cl+CO$  で 700-800 $^\circ$  で塩素化し、塩化鉄を得る為に 400-500 $^\circ$  で塩化物を蒸溜し、粗製の塩化ウランを得、それを処理して  $(UO_2)(NO_3)_2$  を得、最後にアンモニウムウラン酸をとる。この方法は非常に簡単で、装置も小型である。

### UF<sub>6</sub>。一物理化学的性質の概観 (C.A. 55, 4077d)

Dewitt; U.S. At. Energy Comm. GAT-280, 164pp. (1960)

このハンドブックは1940年以向、発表された論文を編集している。データは可能な限り、原本から集め、明らかに矛盾した結果は強調して目立つ様にしてあり、大部分は初期の値を現在用いられている値を一覧表にしている。

## Purification of uranium-bearing materials

(C.A. 55, 43316)

H.F.Gemperline & R.A.Foos; Brit.840,160, July 6, 1960

ウラン鉱をダイアルキル磷酸塩のケロシン液で浸出すると酸溶解の必要がなくなる。70%の $U_3O_8$ を含む濃縮液50gを90°Cで3時間浸出し、99.85%のウランが抽出された。浸出液は同量の0.5M $H_2SO_4$ で3回洗い、12MHClで処理するとウランはHCl液にうつる。これを蒸発して焙焼すれば $U_3O_8$ に少量の不純物のあるものが得られる。この方法は低品位の鉱石にも応用できる。

## 数種の新しい希土元素砒化物，アンチモン化物及びテルル化物の構造と電気的特性

(C.A. 5079)

L.H.Brixner (E.I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del); J. Inorg. & Nuclear Chem. 15, 199-201 (1960)

以前は知られていなかったSc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb及びLuの砒化物，アンチモン化物及びテルル化物が準備され，それらの格子定数，電気抵抗，ゼーベック係数等が他の類似な化合物について，知られているそれらの値と比較されている。すべて面心立方格子と，NaCl構造である。例外として次のものがある。ScTe; 六方晶; GdTe; 単斜方晶，そして新しい単斜方晶構造としてPrTe, NdTeと共にLaTeが報告されている。SmTeは等方質である。

(\*)

## U (IV) による Np (VI) の還元の力学

(C.A. 5095)

J.C.Sullivan, A.J.Zielen, and J.C.Hindmann (Argonne Natl. Lab., Lemont, Ill.); J. Am. Chem. Soc. 82, 5288-92 (1960)

$2Np(VI) + U(IV) = 2Np(V) + U(VI)$  の反応の力学は，速度法則に従う。即ち  $d[Np(V)]/dt = 2k[U(IV)][Np(VI)]/[H^+]$ ，水溶液 $HClO_4$ 中で，2.00のイオン強度及び25°Cで $\Delta F^* = 16.05 \pm 0.01 \text{ Kcal/mol}$ ， $\Delta H^* = 18.2 \pm 0.2 \text{ Kcal/mol}$ ， $\Delta S^* = 7.4 \pm 0.8 \text{ e.v.}$  イオン強度と維持するため使用されている陽イオン電荷，イオン強度，密度の影響が決定された。同様に，U.

Np, Pu の (IV) 及び (VI) 状態の類似な反応の力学が論ぜられている。

#### 高温度核燃料における分裂生成物の拡散と自己拡散 (C.A. 5161)

Roland Lindner 他2名; Z. Elektrochem 64, 1042-6 (1960)

UO<sub>2</sub> 中のUの自己拡散の活性化エネルギーは 108 Kcal/mole である。U酸化物中の Kr<sup>86</sup>, Xe<sup>133</sup> 及び Rn<sup>222</sup>; UC 及び ThO<sub>2</sub> 中の Xe; ThO<sub>2</sub> 中の Rn の拡散を測定した。活性化エネルギーは次のようであった。Xe, UO<sub>2</sub>, 49; Xe, U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, 20; Xe, UC 45; Xe, ThO<sub>2</sub> 30; Ru, UO<sub>2</sub>, 59; Rn, U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 26; Ru, ThO<sub>2</sub> 51; Kr の値は, Xe の値とほぼ同じであった。

#### ウラン酸化物燃料の製造 (C.A. 5161)

G. Rolland 他2名; U.S. At. Energy Comm. DP-430, 36pp (1959)

鍛造, 圧延, 又は押し出しで, 金属製鞘におさめた UO<sub>2</sub> の実験用燃料を製造した。UO<sub>2</sub> をステンレス・チューブ内に入れて, アーク溶融し, 鍛造して理論 UO<sub>2</sub> 溶度の最大 93% の密度をもつ UO<sub>2</sub> が製錬された。また粉砕ペレット又は, 蒸気で U を酸化して PWR 品位の UO<sub>2</sub> を試作し, Al 又は Zr の鞘に入れ, 種々の大きさのリボン, チューブ, ロッドにした。

#### 溶融塩電解による固体金属トリウム製造 (C.A. 5193)

Stefan Mine 他1名; Nukleonika 5, 47-53 (1960)

ThF<sub>4</sub>, CaF<sub>2</sub> 及び ZnF<sub>2</sub> をそれぞれ 0.4, 0.5, 0.1N の割合に混合した溶融塩を黒鉛陽極と Mo ロッド陰極とを用い, ~1100°, 650 amp/sq. dm で電解すると 15 分で 2.7% の Fe を含む純度 94.4% の金属トリウムの被膜ができる。Th は析出した Ca で還元されるのであろう。Th-Zn 合金が析出し, その後分解する。陰極で発生する熱量は, 合金を溶融状態に保つに充分であるから, Zn が除去されることになる。CaCl<sub>2</sub> と ZnCl<sub>2</sub> とを用いて電解すると粉末状の Th ができる。

**溶融陰極を用いて電解し、溶融塩中で交換反応を起させて  
トリウム合金を製造する方法 (C.A. 5193)**

Yoshiki Ogawa 他2名; Trans.Natl.Research Inst.Hetal  
2, No.1, 37-42 (1960)

Zn-Th 合金は溶融 Zn 陰極を用いて製造できる。Zn 陰極は、析出した Th を集める働きがある。電解浴は、NaCl-KCl 系共晶混合物に、 $\text{ThF}_4$  5~15% 溶解させたものである。電流効率は、 $0.014 \text{ amp-hr/g Zn}$  までは 50~60% であるが、 $0.014 \sim 0.27 \text{ amp-hr/g}$  では 30% である。この合金を  $1000^\circ$  で真空加熱して、Zn を蒸溜させ、スポンジ状 Th を得る。その他 Bi-Th, Al-Th, Mg-Th 等についても研究した。

**ウラン炭化物-ウラン窒化物系 (C.A. 5285)**

J. Williams 他1名; J. Less-Common Metals, 1, 217-26 (1959)

UC と UN は  $1200^\circ$  に致るまで連続的な固溶体を作る。UC は、アルゴンアーク中で溶かした時分解し、 $N > 2/3$  気圧の蒸気圧をもつ。溶融状態から急冷した UC の格子定数は、 $1200^\circ$  で焼純した UC の格子定数よりも 0.1% 小さい。(\*)

**$700^\circ$  から  $1900^\circ$  までについて単結晶の二酸化ウランの歪み  
(C.A. 5285)**

E. J. Kapperport 他1名; U.S. At. Energy Comm. NMF 1242,  
29pp. (1960)

二酸化ウランの単結晶は、 $700 \sim 1900^\circ$  に於て、圧縮により歪む。あらゆる温度での最も活性なスベリ面は、温度が増加するにつれて一層活性になる  $\{110\}$  と  $\{111\}$  を伴う  $\{110\}$  である。破壊は、 $\{110\}$  破壊の単純な場合に  $\{111\}$  面におこる。せん断応力を決定する限界が調べられた。

**ウランをアミンから分離するために管理された pH (C.A. 5883)**

D. J. Crouse; U.S. At. Energy Comm. ORNL 2941, 26pp. (1960)

ウランは  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  溶液と接しよくさせ、同時に  $\text{NH}_4\text{OH}$  で pH を 3.5~4.5 に調節することによつてアミン溶液から分離される。試薬は安価で、製品は殆んど含ま

ない。しかしMoからの分離は比較的不完全である。(\*)

#### 四 沸 化 ウ ラ ン (C.A. 5888)

Jiri Cejka; Czech. 93,853, Feb. 15, (1960)

上述のように空気の存在を避ければ、蟻酸ウランとHFよりUF<sub>4</sub>が得られる。

#### 無 水 四 塩 化 ウ ラ ン (C.A. 5888)

Jiri Cejka; Czech. 93,852, Feb. 15, (1960)

Cl<sub>2</sub>とCCl<sub>4</sub>の混合物を400~600°Cに加熱された珪素管を通し(5~8時間)378gの蟻酸ウランを含ませ、反応ガスをNaOH水溶液に吸収させれば殆んど定量的に回収された。

#### 溶 融 銀 に よ る 中 性 子 照 射 し た ウ ラ ニ ウ ム か ら プ ル ト ニ ウ ム の 抽 出 (C.A. 6191h)

D.E.Mckenzie; AECL-787, 15pp. (1960)

Puを溶融ウランから溶融銀によつて抽出され、ウランは核反応物として再び順環する。秤量したAgと照射したウランをBeOのつぼで加熱し、その温度に20分保つ。放冷した後、金属片はウランを除く為にdil HClで濾過する。残ったAgは水で洗い乾燥して秤量する。そしてdil HNO<sub>3</sub>に溶かす。溶液はPuを分析し、分配係数K<sub>pu</sub>(Ag中のPuのモル分率/ウラン中のPuのモル分率)を計算する。検体はガイガー計製管で計りK<sub>fp</sub>を計算する。ここでK<sub>fp</sub>=(count/min intgpermol Ag)/(c/m in U permol U) 研究された温度範囲は1133~1350°に限られ、温度が上がればK<sub>pu</sub>は増加する。PuのAgへの抽出は1180°で74%から1350°で89%に増加する。

ウラン中のP<sub>u</sub>の種々の初濃度は次の事を示す。即ちPu抽出は方程式logK<sub>pu</sub> = 0.47 - 0.11 log(Puの初濃度%) に従つて濃度が減少すれば抽出は増加する。1325°でP<sub>u</sub>の初濃度が0.01%のとき、U/Agの比が1/1から8/1に変化する時のK<sub>pu</sub>に及ぼす影響が研究された。U/Agの重量比が増すとK<sub>pu</sub>も増加する傾向があることは注意すべきである。U-Ag系にCe, Sn, Cu, Mg, Pb, Bi, Al, Ga, Li, Anを加えた場合の影響が研究された。Au以外金属ではK<sub>pu</sub>が減

少しした。Au は  $K_{Pu}$  を 2.51 から 5.96 まで増加せしめた。U の m. p. 以上の温度では Sr と Ce は Ag 層で Am と共に濃縮され、一方  $R_{U}$  はウランと合金を作る。

U 燃料から  $P_{U}$  を回復する提案されている普通の方法は、Ar 中で熔融 Ag と熔融 U の混合物を  $1350^{\circ}$  に加熱することである。軽い銀層は  $960 \sim 1133^{\circ}$  で固体 U 層から注がれる。Ag から溶けている  $P_{U}$  と U の分離は Ag の真空蒸溜か或は  $P_{U}$  と U を酸化物にし、熔融銀から分離することによってできる。どの方法でも銀は次の抽出の為に回収される。希土類は分裂生成物から多量の最も重要な中性子毒を含み、蒸溜の後で  $P_{U}$  と共に見られる。銀 抽出する前に予め溶滓にした U は分裂生成物のほとんどを取除くウラン中に残った主な中性子毒は Rh と Mo である。これらはウランを  $KCl - PbCl_2$  又は  $NaF - PbF_2$  混合物に溶かして Pb 合金として除かれる。ウランは塩混合物から Al 又は Mg で還元され回収される。

#### 希土類の化学と分布 (C.A. 6229f)

A.V.Nikolaev, A.A.Sorokina and A.S.Maslennikova

トレーサーとして  $Ce^{144}$ ,  $Pr^{144}$ ,  $La^{140}$ ,  $Nd^{147}$ ,  $Ca^{45}$ ,  $Lu^{177}$  を含む詳しい実験が報告されている。触媒として  $AgNO_3$  の存在に於て PH 1~3 で  $Ce^{III}$  は  $(NH_4)_2S_2O_8$  によって完全に  $Ce^{IV}$  に酸化される。 $NH_4OH$  での分離と  $Bu_3PO_4$  での多くの抽出への関連した応用が分光学的に純粋な希土類元素を得る為に使用することができる。

#### 希土のポーライドの電気的性質 (C.A. 6329b)

G.V.Samsonov Yu B.Paderno; Dopovidi Akad.Nauk Ukr.  
R.S.R. 1959 1215

La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tu, Yb, Lu のヘキサポーライドの電気的、熱電気的性質を調べた。室温から  $700 \sim 800^{\circ}$  迄はホール伝導をもつ金属伝導を示した。高抵抗の電子のワークファンクションの少いヘキサポーライドの擬二元系を得る方法を示した。

#### $Pa^{233}$ の Mg 38% Th および U 合金中の分布 (C.A. 6333h)

P.Chioffi, P.F.Woerner, K.L.Maluby; J.Chem.Eng.Data 5

435 (1960)

Th から U の分離に利用された U-5.2 Cr と Mg-38 Th の相の間の Pa<sup>233</sup> の拡散係数 k が決定された。Mg-38 Th 合金は熱中性子を放射され、高周波の炉中で 980° で U 又は U-5.2 Cr とともに 1 時間加熱された。溶融物は 980° で 1 時間と 660° (U-Cr 合金の温度以下) で 1 時間放置された。U-5.2 Cr の実験において k は 72~193 で Pa<sup>233</sup> の範囲は 99.2~99.8% であった。相界面とるつぼと試料の界面において Pa の activity はたぶんこれら界面に濃縮された不純物との反応によって大きくなる傾向にあった。

### ウラン、バナジウムの回収 (C.A. 6350e)

U.K.AEA; Brit 843,0920 Aug 4, 1960

carnotite と roscoelite の鉱石を H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で抽出することにより生じた溶液から U と V が分離される。PH は HCl で 0.5 以下に調節され、溶液は 80° に加熱され、電圧が (Pt-飽和甘汞電極との) -0.350 V になるまで Fe をとかす。Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> が 1.25 温度に加えられる。そして PH は NH<sub>3</sub> で 1.5 に上げられる。U<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> がろ別され乾燥され粉にされ、そして 950° で Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-NaCl とともに溶融される。溶融物は冷却され水にとかされる。不溶性の UO<sub>2</sub> は残される。一例として生成物の収量は 88.5%; UO<sub>2</sub> としての純度は 90.9% だった。V<sup>3+</sup> は Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> を加え 90° に加熱して PH を 2.8 に上げると PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> のろ液から沈澱してくる。

## 7. ハロゲン

### Br<sub>2</sub> および I<sub>2</sub> の電解製造 (C.A. 55, 2317b)

Ozjasz Schachter 他 1 名; U.S. 2825,685, Mar. 4, 1958

アルカリ金属及びアルカリ土類金属の臭化物、沃化物の連続電解用 cell が記述されている。生成物の反応を防ぐため、陽極、陰極は隔離した部屋におかれ、各部屋は neutral zone で分けられている。この zone は電極下に新せんな電解液を

feedし、部屋の頂部に生成物を連続的に移動することにより維持される。電解質中にMg塩が存在すると、生造された水酸化物とハロゲンが反応するのを防ぎ、きわめて純粋なMg(OH)<sub>2</sub>を生ずる。

#### 無機弗化物 (C.A. 3939c)

Wm.C.Smith; U.S. 2,952,514. Sept. 13, 1960

例えば、0.2モルCu<sub>2</sub>Sを入れた圧力容器を-78°に冷し、1mmに真空にする。そこへ、0.4モルのSF<sub>4</sub>を加え混合し、150°に3hrs、350°に3hrs加熱する。CuF<sub>3</sub>は水で抽出する。同様にCaF<sub>2</sub>、ZnF<sub>2</sub>、AlF<sub>3</sub>、SnF<sub>4</sub>、FeF<sub>3</sub>、CoF<sub>2</sub>、NiF<sub>2</sub>、PaF<sub>2</sub>、PtF<sub>2</sub>も、それぞれの硫化物をSF<sub>4</sub>の過剰と、150-350°で5-50気圧に加熱することにより得られる。

#### アルカリ・ハロゲン化物の電気伝導度の圧力依存性 (II)

(C.A. 5067)

W.Biermann (Univ. Göttingen, Ger); Z. Physik. Chem

(Frankfurt) 25, 253-66 (1960) cf. CA. 54, 23513f)

KCl及びKIの電気伝導度の圧力依存性が(I)の部分に記述されている装置で試験された。試験されたすべてのアルカリ・ハロゲン化物の圧力係数が論議されている。

#### 四弗化ジルコニー水系 (C.A. 5077)

T.N.Waters (At. Energy Research Estab, Harwell, Engl);

J. Inorg. & Nuclear Chem. 15, 320-8 (1960)

次の化合物について研究された。

ZrF<sub>4</sub> · 2HF · 0.7H<sub>2</sub>O; 六方格子 a, c = 8.86, 5.04 Å 3 mols/cell

ZrF<sub>4</sub> · HF · 1.5H<sub>2</sub>O; 面心立方 a = 5.34 Å

ZrF<sub>4</sub> · HF · 3.0H<sub>2</sub>O (I); 斜方晶 a, b, c = 5.94, 6.96, 7.55 Å

α, β, γ = 90.2, 105.0, 118.9,

(I)の脱水物及びZrOF<sub>2</sub> · 1.3HF · H<sub>2</sub>O; ZrF<sub>4</sub>の煮沸加水物, ZrF<sub>4</sub>の蒸気加水物, ZrF<sub>4</sub>, ZrF<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O, ZrO<sub>2</sub> (単斜方晶)及びZrOF<sub>2</sub>等がZrF<sub>4</sub> - H<sub>2</sub>O系にある。

ドライ・アイス温度に於ける液体 HCl - HBr 系の圧力-  
組成のデータ (C.A. 5099)

J.D. Corbett and W.J. Burkhard (Iowa State Univ., Ames);  
J. Inorg. & Nuclear Chem. 16, 142-6 (1960) cf. CA. 48,  
1872i

HCl-HBr 溶液は理想状態から正に偏倚している。蒸気圧及び露点圧力が測定されている。高純度 HBr の  $-78.4 \sim -79^\circ\text{C}$  間の蒸気圧は  $\log P_{\text{mmHg}} = -9.5915 (100/T) + 7.5316$  で与えられる。

金属中のセリウム及びアルカリ金属の塩化物と塩化トリウム  
の相互作用 (C.A. 5101)

V.I. Ionov, B.G. Borohunov, V.V. Kokorev, and I.S. Morozov;  
Izvest. Vysshikh Uched. Zavedenii, Tsvetnaya Met. 3, No. 3,  
102-8 (1960)

塩化トリウムと NaCl, KCl,  $\text{CeCl}_3$  及び CsCl との相互作用が、熱分析法により試験された。ThCl<sub>4</sub>-MCl 系に於いて、その成分は、MThCl<sub>5</sub>, M<sub>2</sub>ThCl<sub>6</sub>, M<sub>3</sub>ThCl<sub>7</sub> 型の化合物を生成した。ThCl<sub>4</sub>-NaCl は、例外である。融点は次の通り、NaThCl<sub>5</sub>;  $370^\circ\text{C}$ , KThCl<sub>5</sub>;  $428^\circ\text{C}$ , CsThCl<sub>5</sub>;  $490^\circ\text{C}$ , Na<sub>2</sub>ThCl<sub>6</sub>;  $360^\circ\text{C}$ , K<sub>2</sub>ThCl<sub>6</sub>;  $406^\circ\text{C}$ , Cs<sub>2</sub>ThCl<sub>6</sub>;  $573^\circ\text{C}$ , K<sub>3</sub>ThCl<sub>7</sub>;  $705^\circ\text{C}$ , Cs<sub>3</sub>ThCl<sub>7</sub>;  $720^\circ\text{C}$  アルカリ金属塩化物をもつた塩化ナトリウムの熱安定度は NaCl から CsCl へと増加する。

臭素製造の管理と調整のオートメーション (C.A. 5883)

O.F. Klyuchko and V.P. Zobnin; Sbornik Trudov Gosudarst.  
Iust. Priklad. Khim No. 41, 171-81 (1958)

酸化と塩化の過程の管理、調節の方法が簡明に述べられ、オートメーション・システムが提議されている。

HF-KF 溶融体の粘度 (C.A. 6076i)

M.M. Vetyukov 他 2 名; Zhur. Fiz. Khim. 34, 2583-6 (1960)

溶融HF-KF混合物の粘度 $\eta$ をHFの濃度35から48 wt %まで測定した。測定は以前に記載されている方法 (Abramov 等, Theoretical Basis of Electrometallurgy of Aluminium, 1953, pp99~118 (CA 48, 12591g) でなされた。75°-175°の温度範囲では粘度は次第にかわつた。6.6.4% HF混合物に対して75°で  $\eta = 2.40 \times 10^{-2}$  poise であつた。(\*)

**溶融 NaF-ZrF<sub>4</sub> 中へのウラニウム-ジルコニウム燃料の溶解** (C.A. 6180i)

R.G.Wymer; U.S.At.Energy Comm. ORNL-2183, 26pp. (1957)  
内容の記載なし

**フッ素化したヒドラジン** (C.A. 6214g)

Charles S. Cleaver; U.S. 2,958,634, Nor. 1. 1960

N<sub>2</sub>F<sub>4</sub>はNiを陽極として0.1~0.9モル/モル NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> のF<sup>-</sup>のアクセプターとして、例えばBF<sub>3</sub>, AlF<sub>3</sub>, PF<sub>3</sub>, AsF<sub>5</sub> を含むNH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> の溶融混合物を電解質の融点より高く、揮発温度より低い温度で電解して準備する。例えば225gのNH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>と54gのPCl<sub>5</sub>は電解槽で145°, 16V, 6ampで陽極部に乾燥したNを通しながら電解する。得られた生成物はNガスに含まれ、各異性体も含めてNF<sub>3</sub> 92モル% N<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 3.5モル% N<sub>2</sub>F<sub>4</sub> 0.5モル% N<sub>2</sub>O 0.02モル%である。生成物は固体NaF, MnO<sub>2</sub> 層を通し、分別蒸溜し、精製してN<sub>2</sub>F<sub>4</sub>にするか、或は分離、精製しないで不飽和モノマーの比較的低温における重合開始剤或はC<sub>2</sub>F<sub>4</sub>の合成に使用される。

**純粋なフッ化水素酸** (C.A. 6214i)

Miroslav Louda and Jaroslav Šiler; Czech. 95,139.  
May 15, 1960

KHF<sub>2</sub>の存在においてHFの電解酸化とそれにつづくHFの蒸溜により大変純粋なHFを生ずる。なぜならSO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S と他の還元性化合物を含む多量の不純物は分解又はH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>に変えられ、それらは蒸溜残渣として残されるからである。20-150g KHF<sub>2</sub> 又はKFが1lの80-98% HFに加えられた。混合物は10-50°

で5—30 Vで電解された。陽極：陰極の表面積の割合は陰極における還元作用をおさえるために1：10にされた。酸は大変純粋なHFを得るために精留され、そして水に吸収された。

#### デフルオロアミンの直接合成 (C.A. 6231h)

Jeremiah P. Freeman, Al Kennedy and Charles B. Colburn;  
J. Am. Chem. Soc. 82, 5304—5 (1960)

$\text{HNF}_2$  は74%収率でガラス球中で50°で  $\text{N}_2\text{F}_4 + \text{C}_6\text{H}_5\text{SH} \rightarrow 2\text{HNF}_2 + (\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_2$  の反応により調整された。より高温では又は金属容器中ではNの反応と生成物がさらに現われた。AsH<sub>3</sub> はN<sub>2</sub>F<sub>4</sub> と50°で銅のボンベ中で処理され、AsとHNF<sub>2</sub> を52%収率で生じた。AsH<sub>3</sub> はNF<sub>3</sub> とは175°まで反応せず、175°以上ではAsH<sub>3</sub> はNF<sub>3</sub> に対して影響せずに分解した。

### 8. 耐火物，硝子，Slag

#### 融解スラッグからのSiおよびAlの電解分離 (C.A. 1241)

V.A. Chechulin 外1名; Trndy Ural. Politekh. Inst. im. S.M. Kirova 1958, No. 73, 38—47

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub>—CaO—MgO系の電解における主生成物はSi, Alである。SiとAlの分離の電流効率とスラッグの組成、スラッグ中のFeイオンの濃度の影響について調べた。

電解は陽極室と陰極室を分離したセルを用い、温度1250—1350°Cで行なった。鑄鉄(C, 4.4—4.6%)を液体陰極(1180—1225°m.p.)として用いた。

#### TiO<sub>2</sub>と鉄を含む溶融スラッグ間の還元反応とTiO<sub>2</sub>の挙動

(C.A. 3358h)

Kazumi Mori; Tetsu to Hagane 46, 548—55 (1960)

黒鉛坩堝中にC—飽和鉄中にCaO—SiO<sub>2</sub>系(TiO<sub>2</sub> 15, 25, 30%; CaO/SiO<sub>2</sub>

$= 0.5 - 1.3$ ) のスラグから Ti と Si の還元を実験した。各研究の期間は 75 分間で、金属とスラグの試料は 10 分或は 15 分間隔で採取した。分析から  $K_{Ti, Si} = \{ [Ti] [Si] \} / \{ (Ti) (Si) \}$  を決定した。 $K_{Ti, Si}$  が一定値に達したとき準当量に達する前に一定の時間がたつ。 $K_{Ti, Si}$  は準当量状態の指示数を表わす。同時還元において鉄中の Ti, Si の含有のスラグ組成の影響は、スラグ中の  $TiO_2$  の増加に従って Ti が増加し、 $CaO/SiO_2$  の増大に従って Si は減少することを除けば或る程度完成する。 $K_{Ti, Si}$  とスラグ組成の関係は成立する。一定の  $TiO_2$  を含むと  $K_{Ti, Si}$  は  $CaO/SiO_2$  の増加につれて増大する。しかし一定  $CaO/SiO_2$  のとき  $TiO_2$  が増加するとそれは減少する。 $(CaO) / \{ (SiO_2) + f_T (TiO_2) \}$  或いは  $B_L$  で、著者は  $Ti_2O_3$  を考えて、塩基度の新しいスケールとして与え、スラグの塩基度として採用し、 $K_{Ti, Si}$  を塩基度に対して図示した。いろいろな  $TiO_2$  を含むスラグを表わす点の全ては同じ線上にある。塩基度の増大につれて、 $K_{Ti, Si}$  は増加する。 $CaO/SiO_2$  の増加に従って、スラグ中の  $Ti_2O_3$  含有は減少する。遷移金属例えば Fe, Cr, Ti の酸化物を含むスラグにおいて、高い原子価の陽イオンの濃度はスラグの塩基度の増加に従って増大する。電気炉でフェロチタン鉄砂の溶鋳の実際のデータにおいて、各元素の還元は還元の普通の程度で調節されることを示している。スラグの塩基度  $B_L = 0 \sim 1.0$  の範囲で  $K_{Ti, Si} = 0.658 (\sigma = 0.097)$  であることを見出した。

#### 合成スラグによるボールベアリング鋼の処理 (C.A. 3359b)

S.G.Voinov 他 1 名; *Stal'* 20, 902-4 (1960)

$CaO-Al_2O_3$  白色と  $CaO-CaF$  スラグで 20, 30 トン塩基性アーク炉中での鋼の処理は S, O, 非金属組成を減少させることが認められない。しかし、同じ鋼を 53  $CaO-43 Al_2O_3$  スラグを含む杓の中に在ると、S と非金属物は減少するが O の量は影響しない。

#### 1550°C において、C-飽和鉄の流体と $CaO-SiO_2$ スラグの間における Mn の分布について (C.A. 3359c)

Hermann Schenck 他 2 名; *Arch.Eisenhuttenw.* 31, 567-9 (1960)

Mn 4.58-21.43, Si 0.06-18.81, C 0.69-5.44% を含む鉄を、 $CaO$

358—536, SiO<sub>2</sub> 41.7—57.4, MnO 0.48—19.35% を含む鉄を, CaO 358—536, SiO<sub>2</sub> 41.7—57.4, MnO 0.48—19.35% を含むスラグと共に 1550° に加熱する。塩基度  $B^2 = (N_{(CaO)} / N_{(SiO_2)})^2$  に対して,  $N_{MnO} / N_{Mn} \cdot r_{(Mn)}^{(c)}$  の比を対数スケールの上に図示すると直線関係を示した。Nn 分布率は Si 含有の増加に従って減少する。正確な Mn 分布値に対して, 変化係数  $\log r_{(Mn)}^{(Si)}$  を用いることにより, 後者は Mn O 含有に無関係であることが分つた。

### S<sup>35</sup> の方法により鉄の脱硫作用における脱酸剤の影響に

ついて

(C.A. 3359e)

Lin—Su—Chen, 他 2 名; Hutnické listy 15, 755—62 (1960)

Fe—C—S と, CaO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—MgO と CaO—SiO<sub>2</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系のスラグ中の Fe—C—S—M 系における脱硫の力学を放射性指示法により研究した。二つの型において, Mn が 0—8% の濃度範囲に減少する。CaO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—MgO スラグにおいてのみ Si の影響は現れないがしかし, SiO<sub>2</sub> 30% 含むスラグにおいては, 脱硫率にその影響はある。スラグ中に鉄から S の移動を促進さす。SiO<sub>2</sub> なしのスラグでの脱硫は S<sup>2-</sup> イオンの拡散により限界がある。30% SiO<sub>2</sub> を含むスラグは化学反応により限界がある。25 文献

### CaO + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + SiO<sub>2</sub> 系における SiO<sub>2</sub> の活量 (C.A. 3359g)

D.A.R. Kay 他 1 名; Trans. Faraday Soc. 56, 1372—86 (1960)

SiO<sub>2</sub> + 3C = SiC + 2CO の反応に対する平衡圧を, 1450, 1500, 1550° において測定した。これらの値を, Gibbs—Duhem 関係式から 1550° における CaO と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の活性度を導き出す為に用いた。測定した反応圧は全て SiO<sub>2</sub> の小蒸気圧に対して訂正した。 $\beta$ -石英に対する値を用いて, Si (l) + C (graphite) = SiC (cubic) の自由エネルギー変化は  $\Delta G^\circ = -17,300 + 6.9 T \text{ cal.}$  (1705—1828°K) である。エントロピーで表わすとき熱容量データが丁度合うように調節すると,  $\Delta G^\circ = -20,600 + 8.74 T \text{ cal.}$  (1705—1828°K) となる。熱容量のデータで自由エネルギーの値を合わせると,  $\Delta H^\circ (298.16^\circ K) = -8700 \text{ cal.}$  を与える。CaO + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + SiO<sub>2</sub> 系における SiO<sub>2</sub> の活性度は 3 つの温度において決定した。1550° における生成の自由エネルギーは ムライト, gehlenite,

anorthiteに対して計算された。

溶融  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  スラッグ中のシリカ及びアルミナの活量 (C.A. 55, 4199.d)

K.Sanbongi, Y.Omori; Natl.Phys.Lab.Symposium 2, No.9, Paper 6D, 2-10 (1959)

1630°に於ける  $\text{SiO}_2$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の活量決定には二重室電解装置を用いた。 $\text{SiO}_2$  の場合、可逆電池は  $\text{Fe}-\text{Si}/\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  (I)/C 或は  $\text{MgO}/\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  (II)/ $\text{Fe}-\text{Si}$  を用い、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の活量測定には  $\text{Fe}-\text{Al}-\text{Csatd}$  電極を使用した。活量の値は Fulton 及び Chipman の結果と一致している。(\*)

触媒下の  $\text{CaO}-\text{SiO}_2$  系の反応力学 (C.A. 5091)

Andreas Bereczky (Univ.Veszprém, Hung); Silikat Tech. 11, 474-5 (1960)

セメント製造中の反応が研究された。 $\text{CuF}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  の挙動及び  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  の生成のための固態反応中の他の加速要因が 1300°C まで X-線及び微分熱分析法により研究された。よく碎れた原料の比表面積は  $2300 \text{ cm}^2/\text{g}$  であった。(\*)

シリカ及び珪酸塩の化学反応に及ぼす構造の影響 (C.A. 5214)

F.M.Ernoberger; Phys.and Chem.Solids 13, 347-51 (1960)

石英、雲母及び coesite と  $\text{HF}$  との反応を、 $\text{Si}-\text{O}$  四面体のうち、2個の  $\text{O}$  原子が表面に出ている面のみが反応を起すという仮定で説明した。coesite の場合は、殊に注意をひいた。

液体スラッグにおける拡散の研究へのトレーサーの応用

(C.A. 5271)

E.S.Vorontsov 他1名; Trudy Ural.Politekh.Inst.im.S.M. Kirova 1958 No.73, 57-53

$\text{CaO}$  40,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  20,  $\text{SiO}_2$  40% の 1300~1600° でのスラッグにおける  $\text{Ca}$ ,

S, P及びFeの化合物の拡散を研究した。黒鉛とコランダムルツボを用いた。元素対(Ca-P及びFe-Ca)の同時拡散に特に注意を払った。拡散速度は、スラグとルツボとの濡れの活量が増すにつれて減少した。(\*)

#### 冶金スラグの冷却時における気孔生成の機構 (C.A. 5271)

B.G.Petrenko 他1名; Shlakovye Zapolniteli i Betony na ikh Osnove, Khar'kov 1958, 55~62

冶金スラグ溶体の気孔生成の主要な原因は、気孔の生成である。溶体中での気泡の生成エネルギーを保持するにはガス圧が100,000 atm なければならないから、溶体でガス相が自然にできることはないだろう。ガス相の生成の確率は、不均一相ができてくると従って増大する。スラグの脱ガスは溶体に溶け込まずに分散するような混合物を加えると効果的である。

#### スラグの半導体的性質 (C.A. 5272)

P.M.Shurygin; Trudy Ural.Politekh.Inst.im.S.M.Kirova 1959 No.93 84-c1

スラグの殆んどは酸化物(FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等)は半導体である。従って溶体にも電子伝導がある筈である。試料の電導性は、ホール効果、磁場での抵抗の変化、熱起電力、光効果等で決定した。微分熱起電力dE/dTを135~145°で測定した。FeOのデータの示すところによれば、 $\alpha$ は試料の履歴、加熱時の熱的不均一によって変化する。 $\alpha$ は、半導体の種類によって負であるか、又は正から負に変化する。FeOを多く含むスラグは $\alpha$ の値は小さい。

#### 硫化物—スラグの界面の構造 (C.A. 5272)

V.V.Khlynov; Trudy Ural.Politekh.Inst.im.S.M.Kirova 1959, No.93 80~3

CaO-, SiO<sub>2</sub>-, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-, Na<sub>2</sub>O-, を含んでいるスラグでは、Ni及びCuの硫化物は、電気毛管曲線が負であるから、外部電場のない場合、硫化物の表面は、スラグと接触しているところで負に荷電する。界面の特性を決定するために二重層の容量を測定した。(\*)

### スラグ中の水の活量の電解による決定 (C.A. 5272)

O.A.Esin 他 1名; Trudy Ural, Politekh. Inst. im. S.M. Kirova  
1959, No. 93, 28-38

スラグのガスによる浸入度は, スラグの組成, 殊に塩基度 ( $\text{CaO} : \text{SiO}_2 + e$  又は  $\text{O}_2$  イオンの活量) に左右される。液体スラグ中のHの挙動は, 電解質として, スラグを用いた電解H-O電池の起電力を測定して試験した。この結果を $\text{H}_2\text{O}$ の既知の溶解度と比較した。起電力の変化は $\text{O.H.H}_2\text{O}$ 蒸気分圧のlogに比例する。酸化も還元も起らないときは, スラグ中のHの溶解度は $\text{H}_2\text{O}$ の部分圧に比例し, ガスのH含有量には比例しない。 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 溶体では $\text{H}_2\text{O}$ の活量は $(\text{CaO})^{0.5}$ の活量に比例し, Hは $\text{OH}^-$ としてスラグ中に存在していることになる。

### FeO-MnO-SiO<sub>2</sub> 溶体の粘性 (C.A. 5273)

V.G.Korpachev 他 1名; Trudy Ural, Politekh. Inst. im. S.M. Kirova, 93, 64-72 (1959)

5-35%  $\text{SiO}_2$ のみを含む溶体の粘性を測定するために, 鋼板上の電磁石によつておこされる振動の消滅を利用する方法を行う装置が示されている。大きな遊離電圧と, FeとMnの電子と個々の原子との間の弱い結合が粘性を減少せしめる。(\*)

### 熔融スラグの電気化学的特性と構造 (C.A. 5273)

O.A.Esin; Trudy Ural, Politekh. Inst. im. S.M. Kirova,  
93, 5-27 (1959)

電極作用は, 酸度,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Mn}^{++}$ ,  $\text{FeO}$ の含有量と相互関係する。液体スラグは, イオン間に異極性結合と等極性結合をもつたイオン化した溶体である。電極における分極の研究は, 金属-スラグ界面のイオン運動の機械的特性を示す。(\*)

### 金属-スラグ界面における電気的二重層の構造 (C.A. 5273)

Yu.P.Nikitin; Trudy Ural, Politekh. Inst. im. S.M. Kirova,  
93, 44-55 (1959)

電気毛管曲線は, 金属の表面張力とそのポテンシャル領域の間の関係について, 経験的に金属の電荷符号と負荷量を与える方程式を与える。ある補助的要素の効果と負荷の

形成機構が議論されている。(\*)

### スラグの磁性 (C.A. 5273)

P.M.Shurygin; Trudy Ural.Politekh.Inst.im.S.M.Kirova, 93, 92-9 (1959)

鉄のケイ酸塩の磁気係数に及ぼす温度の影響が調べられた。固体と液体のスラグの構造は比較的特別な関係はなく、殊に液体において著しい。磁気係数のわずかな変化が溶体においておこり得る。(\*)

### 鋼とスラグ或いは二酸化物との間の表面張力(C.A. 5275)

G.F.Konovalov 他1名; Trudy Ural.Politekh.Inst.im.S.M.Kirova, 93, 73-9 (1959)

低炭素鋼の表面における $\sigma$ の研究と相組成によるその変化を155°で30gのスラグ中に浸した少量の金属をX線で調べることによつて述べている。スラグを伴つた鉄とFeO-MnO-SiO<sub>2</sub>の界面における高張力は低炭素鋼におけるこれらの乳液の熱力学的不安定さを示している。(\*)

### 溶融鉄中に溶解したクロム亜族元素の酸化に及ぼすスラグの塩基度の影響 (C.A. 5286)

N.N.Perevalov 他2名; Doklady Akad.Nauk S.S.S.R., 124, 150-2 (1959)

本研究は、鋼の製造に際して、クロム亜族元素の場合について生成する酸化物の酸-塩基特性とスラグの塩基度との間の関係から構成されている。スラグの組成に関して鉄とスラグの間での元素の拡散係数の温度依存度が研究された(\*)

### Kremikvtsi 産リモナイトの鉄精鉱からの塩化物添加による脱鉛 (C.A. 6307)

A.Boyadzhiev,G.Elenkov,M.Komenova; Godrshnik Nauchnoigs Ledovatel.Inst.Met.i Plenjni Iskopaemi 1, No.1 73 (1959)

金属中の不活性ガスの挙動 (C.A. 3367c)

C.E.Ells; Can.Mining Met.Bull.No.583, 885-92;  
Trans.Can.Inst.Mining Met.63, 609-16 (1960)

展望である。ガスを充填した泡の発生の現象を強調している。32文献

電気抵抗体 (C.A. 3879e)

Siemens 他1名; Ger. 972,927, Nov.5, 1959.

金属からなる電気抵抗体, 例えばFe, Co, Cu, Ni, Al, Si 合金と金属酸化物 $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $Fe_2O_3$ , or  $BeO$ をpoly(vinyl alc)で粘結させ, 成形後焼結さす。

高抵抗性抵抗体 (C.A. 3879g)

Deutsche Gold-und Silber Scheideanstalt vorm.Roessler;  
Ger. 972,365, July 9, 1959

多孔性陶器, 或いは珪酸塩物で石棉, フリットガラス, Grog にコロイド状でないCブラックの懸濁物でしみ込ませる。乾燥し, 保護皮膜で覆う。

浮遊選鉱の基本 (C.A. 3935a)

H.Schneider; Wiss.Z.Tech.Hochschule Chem.Leuna-  
Merseburg 2, 289-94 (1960/59)

アルカリ・ハロゲン化物(LiF, NaCl, NaBr, KCl, KBr, KI) について, n-Octyl-(I), n-dodecyl-(II), n-Octadecylamine hydrochlorides-(III)の効用についての実験を述べている。いろいろの担体結晶について(I)と(II)についての順応した結果は得られたが(III)については出来なかつた。結果はBachmann's 浮遊の仮説の見解において検討した。それは支持できないことを示した。仮説の修正を行なつた。適当なイオン半径に埋もれた集電子リングFの仮説で陽イオン塩浮遊に必要な集電子表面と, 浮遊物質の間に同様な構造の見解を入れている。

砒素中のS, Se, Teの分離 (C.A. 55, 4086e)

J.M.Whelan, J.D.Struthers, J.A.Ditzenberger; J.Electro-

chem. Soc. 107, 982-5 (1960)

これら元素の分離について (a) 真空昇華法, (b) H-蒸気中での昇華法, (c) As-Pb 溶液中からのAsの蒸溜法の3つの方法を用いた。その結果 (c) の方法が最も効果的であつた。不純物の検出はラジオトレーサーを用いて行つた。

#### 高純イツトリウム金属の製法と性質 (C.A. 55, 4219g, h)

H. J. Nolting, C. R. Simmons, and J. J. Klingenberg; J. Inorg. & Nuclear Chem. 14, 208-16 (1960)

$Y_2O_3$  から作られた  $YCl_3$  は Li によつて 99.8% Y に精製される。Y の性質と分析について述べられている。

#### 立方窒化モリブデン (C.A. 5078)

N. V. Troitskaya and Z. G. Pinsker.; Kriotallografiya 4, 38-41 (1959)

立方窒化モリブデン ( $r-Mo_2N$ ) が電子回折により研究された。電位合成法により、この相は生成条件によつて  $Mo$  を化学量論的な量よりも少なく含んでいることがわかつた。電位及び差異合成の部分から測定された反射強度は、すべて胞の隅が  $Mo$  原子で占められ、体心部は、 $N$  原子で占められ、そして面心部は統計的に分散能の比が  $Z_N : Z_{Mo} = 1 : 18$  になるような  $N$  および  $Mo$  原子で占められている。

#### 二酸化チタンの融点と熱解離 (C.A. 5099)

G. Brauer and W. Littke (Univ. Freiberg, Ger); J. Inorg. & Nuclear Chem. 16, 67-76 (1960) (in German)

$TiO_2$  の熱解離が融点まで研究された。酸素は加熱と共に減ずる。残りは非化学量論的な  $TiO_{2-x}$  となる。x の値は温度及び酸素の圧力による。 $TiO_2-Ti_2O_3$  の液相線が測定されている。 $TiO_2$ ,  $TiO_3$  は各々 1870, 1820°C で融ける。

#### セリウムの酸化物 (IV), 酸化セリウム系に於ける酸素解離圧 (C.A. 5101)

G. Brauer, K. Gingerich, and U. Holtschmidt (Univ. Freiberg,

Ger); J. Inorg. & Nuclear Chem. 16, 77-86 (1960) Ger.  
Cf. CA. 49, 13809 i

600-1050°C に於いて,  $\text{CeO}_2$  から  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  へのセリウム酸化物の酸素解離圧が動的  $\text{H}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  蒸気法で測定された。それは  $10^{-17}$  から  $10^{-33}$  atm まで変化する。また, 等温線が固体組成に対してプロットされている。そして, 結論は相関係と生成熱についてなされている。

#### 焼成三酸化モリブデンの硫酸塩溶液による抽出 (C.A. 6306a)

$\text{MoO}_3$  の Na, Mg, Zn, Cu, K, Cd,  $\text{NH}_4$  の硫酸塩溶液に対する溶解度が 98° で研究された。焼成  $\text{MoO}_3$  は  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液によく溶解する。そして 2~3 時間の抽出後の Mo の濃度は 56 g/l に達する。それは平均して類似した条件下で molybdic acid の溶解度の 5 倍である。Mo の  $\text{K}_2\text{SO}_4$  と  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  溶液に対する溶解はとるにたりないものである。3 時間後 Mo の濃度は約 2 g/l である。 $\text{MgSO}_4$  溶液中の 98° での Mo の濃度は 3 時間後に 33 g/l に達する。しかるに  $\text{ZnSO}_4$  溶液と  $\text{CuSO}_4$  溶液に対しては各々 25 g/l と 20 g/l である。1.4~1.6 g/l の Mo が  $\text{CdSO}_4$  溶液にとける。

#### Te-Tl 合金の零荷電電位 (C.A. 6337h)

V.A. Kuznetsov, V.I. Akdenov, M.P. Klevtsova.; Dokady Akad. Nauk S.S.S.R. 128, 763 (1959)

電気毛管現象によつて金属および合金の零荷電電位を測定した。Tl と Te の零荷電電位は 1.2 V の差があつた。合金の濃度による零荷電電位の変化は LiCl-KCl の共晶塩を用いて 475°C で Pb を照合電極として測定した。Tl の濃度がますと電位は負となり, 純 Tl の値に近づく。25 原子% 以下の合金ではこの電位の低下は界面張力の減少に伴つておこる。25 原子% 以上では界面張力は増加する。この現象は 25 原子% 以下では合金の表面層への Tl の正の吸着をおこすことで説明され, 25 原子% 以上では Tl の負の吸着 (Tl の表面濃度が内部濃度より低いことを意味する) で説明される。観測結果に対する理論的な計算が示され, また活量, 活量係数が求められている。

## 關係外國雜誌目次

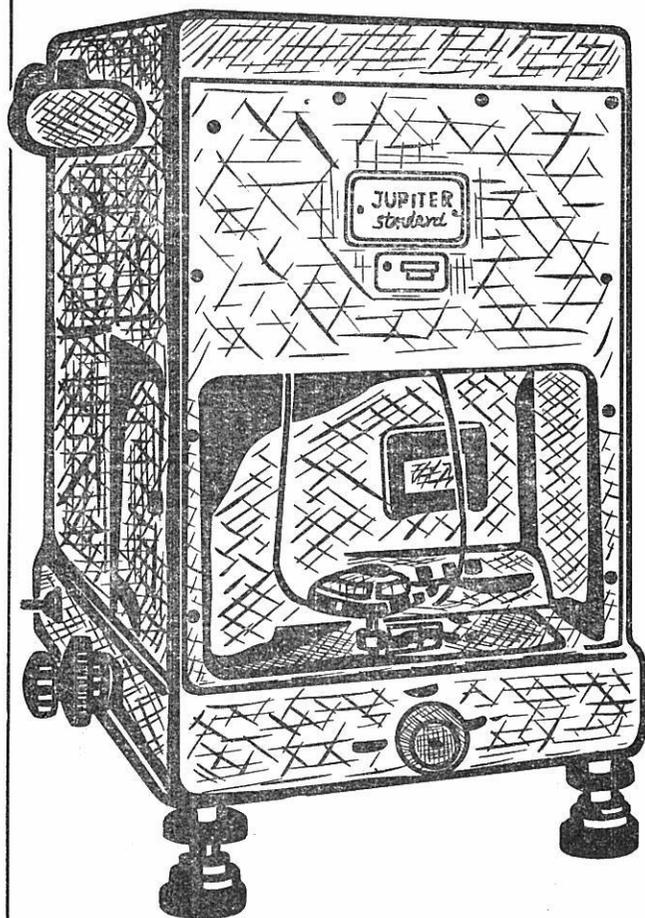
J. Electrochem. Vol. 108. № 8, 9 ..... 791

Z. Elektrochemie. Band. 65. Nr. 3, 4 ..... 795

Z. Metallkunde. 52. Nr. 5, 6, 7 ..... 798

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

CONTENTS

EDITORIAL

- "Growing up Absurd" ..... 148C

TECHNICAL PAPERS

- High Energy: Weight Ratio, Nickel Cadmium Cells. J. C. Duddy  
and A. J. Salkind ..... 717
- Electrochemical Corrosion of Platinum in Hydrochloric Acid  
Solutions. J. Llopis and A. Sancho ..... 720
- The Anodic Surface Oxidation of Gold. H. A. Laitinen and  
M. S. Chao ..... 726
- The Influence of Iodide Ions and Carbon Monoxide on the  
Anodic Dissolution of Active Iron. K. E. Heusler and  
G. H. Cartledge ..... 732
- Anodic Polarization of Stainless Steel in Chloride Solutions.  
G. M. Schmid and Norman Hackerman ..... 741
- Thermodynamics of the Interaction of Niobium and Tantalum  
with Oxygen and Nitrogen at Temperatures near the  
Melting Point. J. P. Pemsler ..... 744
- Niobium Solid Electrolytic Capacitors. N. Schwartz, M. Gresh,  
and S. Karlik ..... 750
- Mechanism of Addition Agent Reaction in Bright and Leveling  
Nickel Deposition, I. Studies with Radioactive Sodium  
Allyl Sulfonate. S. E. Beacom and B. J. Riley..... 758
- The Electrophoretic Deposition and Recrystallization of  
Synthetic Fluorophlogopite Mica. W. McNeill, J. E.  
Chrostowski, and T. J. Mackus ..... 763
- Electroless Deposition of Gold from Aqueous Solution on  
Base Metals of Nickel and Iron-Nickel-Cobalt Alloys.  
R. F. Walton ..... 767

Porosity Measurements on Gold Plated Copper. M. S. Frant	.....	774
Influence of Thiourea on the Deposition Reactions of Iron and Nickel. R. D. DeMars	.....	779
Some Factors Affecting the Surface Chromium Content of Electrochemically Treated Tin Plate. P. R. Carter		782
Crystal Growth and Structural Study of the Barium-Titanium-Phosphate Phosphor. D. E. Harrison and G. Shirane	.....	788
Photoetching and Plating of Gallium Arsenide. R. W. Haisty	.....	790
Boron Diffusion in Silicon. E. L. Williams	.....	795
Lead Dioxide Anode in the Preparation of Perchlorates. K. C. Narasimham, S. Sundararajan, and H. V. K. Udupa	.....	798
Electrolytic Production of Sintered Titanium from Titanium Tetrachloride at a Contact Cathode. R. B. Head	.....	806
TECHNICAL NOTES		
Cordierite-Indialite; A New Manganese-Activated Phosphor. F. A. Hummel	.....	809
Thermal Coefficients of EMF of the Silver (I) and the Silver (II) Oxide-Zinc-45% Potassium Hydroxide Systems. S. Hills	.....	810
BRIEF COMMUNICATION		
Transport Numbers in Pure Fused Cesium Chloride. E. D. Wolf	.....	811
DETROIT MEETING PROGRAM		155C-186C
CURRENT AFFAIRS		187C-202C

CONTENTS

EDITORIAL

- A Bell for St. Michael's ..... 205C

TECHNICAL PAPERS

- Solubility and Stability of Silver Oxides in Alkaline  
Electrolytes. R. F. Amlie and P. Ruetschi ..... 813

- The Structure of Silver Oxide Determined by Means of Neutron  
Diffraction. V. Scatturin, P. L. Bellon, and  
A. J. Salkind ..... 819

- The Reaction between Anodic Aluminum Oxide and Water.  
W. J. Bernard and J. J. Randall, Jr. .... 822

- A Study of the Formation of Anodic Oxide Films on Titanium.  
W. Mizushima ..... 825

- Oxidation of Iron in the Temperature Range of 260°-470°C.  
E. J. Caule, K. H. Buob, and M. Cohen ..... 829

- The Annealing of Oxide Films on Iron. E. J. Caule and  
M. Cohen ..... 834

- Corrosion and Electrochemical Behavior of Chromium-Noble  
Metal Alloys. N. D. Greene, C. R. Bishop, and  
M. Stern ..... 836

- Some Observations of Copper Deposits on Single Crystals of  
Copper. I. Giron and F. Ogburn ..... 842

- Studies of Color Centers Produced in Apatite Halophosphates  
by Shortwave Ultraviolet Radiation. L. Suchow.... 847

- Microsecond Response of Electroluminescent Cells. J. E.  
Johnson ..... 852

- Germanium Dendrite Studies, I. Studies of Twin Structures  
and the Seeding Mechanism. J. W. Faust, Jr., and  
H. F. John ..... 855

Germanium Dendrite Studies, II. Lateral Growth Processes. J. W. Faust, Jr., and H. F. John	..... 860
Germanium Dendrite Studies, III. Dislocations. J. W. Faust, Jr., and H. F. John	..... 864
Scribe-Plating and -Etching. W. Rindner and J. M. Iavine	869
Some Properties of $\text{In}_2\text{Te}_3$ and $\text{Ga}_2\text{Te}_3$ . J. C. Woolley and B. R. Pamplin	..... 874
Single Crystal Silicon Overgrowths. A Mark	..... 880
Oxidation-Resistant Silicide Coatings for Columbium and Tantalum Alloys by Vapor Phase Reaction. R. H. Lorenz and A. B. Michael	..... 885
Influence of Some Factors on Cathodic Formation of Hydrogen in the Mercury Cell. J. H. Entwisle and W. E. Cowley	..... 893
"Electrocapillary" Studies on Solid Metals. D. N. Staicopolus	..... 900
TECHNICAL NOTES	
Investigation on the Silver-Zinc Storage Battery with Radio- active $\text{Ag}^{110}$ Isotope T. Z. Palagyi	..... 904
Variation of Composition with Thickness in Thin Electrode- posited Films of Nickel-Iron Alloys. G. H. Cockett and E. S. Spencer-Timms	..... 906
CURRENT AFFAIRS	209C-222C

Inhalt der Nummer 3

60. Hauptversammlung der DBG: Programm	.....	205
Über die optimale Temperaturführung bei kontinuierlichen chemischen Prozessen. Von F. Horn	.....	209
Zur numerischen Berechnung von Optimaltemperaturen. Von E. Bartholome und R. Krabetz	.....	223
The determination of optimum operating conditions by the methods of dynamic programming. Von R. Aris...		229
Optimum temperature profile for endothermic conversions in tubular reactors. Von H. C. Schutt	.....	245
Über die isotherme Durchführung exothermer Reaktionen in Kontaktofen. Von W. Brotz	.....	255
Konstruktive Massnahmen zur Steuerung der Temperatur in Reaktionsöfen. Von E. Mach	.....	260
Stabile und instabile Reaktionszustände bei exothermen Umsetzungen. Von E. Wicke	.....	267
Polymerization Reactor Stability Von Shean-lin Liu und R. Amundson	.....	276
Das Verhalten von Zündzonen in exotherm reagierenden gasdurchströmten Kornerschüttungen Von D. Vortmeyer	.....	282
Stabilität und Ausbreitung von Flammen. Von H. Gg. Wagner	.....	290
Zur Berechnung von adiabatischen Abschnittsreaktoren. I. Von F. Horn	.....	295
Buchbesprechungen	.....	303
Nachrichtenteil	.....	304

## Autorenverzeichnis

Amundson, R., siehe Liu, Shean-lin	..... 276
Aris, R.: The determination of optimum operating conditions by the methods of dynamic programming.....	229
Bartholome, E., und R. Krabetz. Zur numerischen Berechnung von Optimaltemperaturen	..... 223
Brötz, W.: Über die isotherme Durchführung exothermer Reaktionen in Kontaktofen	..... 255
Horn, F.: Über die optimale Temperaturführung bei kontinuierlichen chemischen Prozessen	..... 209
Horn, F.: Zur Berechnung von adiabatischen Abschnittsreaktoren	..... 295
Krabetz, R., siehe Bartholome, E.	..... 223
Liu, Shean-lin, und R. Amundson: Polymerization Reactor Stability	..... 276
Mach, E.: Konstruktive Massnahmen zur Steuerung der Temperatur in Reaktionsofen	..... 260
Schutt, H. C.: Optimum temperature profile for endothermic conversions in tubular reactors	..... 245
Vortmeyer, D.: Das Verhalten von Zündzonen in exotherm reagierenden gasdurchstromten Korner-Schüttungen	..... 282
Wagner, H. Gg.: Stabilität und Ausbreitung von Flammen	..... 290
Wicke, E.: Stabile und instabile Reaktionszustände bei exothermen Umsetzungen	..... 267

Inhalt der Nummer 4

Kautsky, Hans. Von Werner Kuhn	.....	305
Biegungsdeformation elastischer Stäbe durch die Wärmebewegung. (Statistische Gestalt gerader, unter der Wirkung ausserer Kräfte biegsamer Faden.) Von W. Kuhn und M. Thürkauf	.....	307
Röntgen-Kleinwinkelstreuung an Chrysotil-Asbest. Von H. Jagodzinski	.....	313
Zum Mechanismus der Chemisorption von Gasen an Oxyden. Von K. Hauffe	.....	321
Das Schwingungsspektrum des Pyren. Von R. Mecke und W. E. Klee	.....	327
Spektroskopische Untersuchungen an Siliciumverbindungen. XV. Die Schwingungsspektren einiger verzweigter und vernetzter Methyl- und Methylhydrogenpolysiloxane. Von H. Kriegsmann	.....	336
Spektroskopische Untersuchungen an Siliciumverbindungen. XVI. Die Schwingungsspektren der Methyl- und Methyl-Wasserstoff-Polysiloxane. Von H. Kriegsmann		342
Richtungen der Übergangsmomente der Absorptionsbanden von Phthalocyaninen und Porphyrinen aus Fluoreszenzpolarisationsmessungen. Von F. Bär, H. Lange, E. Schnabel und H. Kuhn	.....	346
Über die Wasserstoffbrückenbindung der Oxime. Von W. Luck	.....	355
IR-Untersuchungen an Benzolderivaten über die Wechselwirkung zwischen Substituenten und Benzolring. I. Mitteilung: Korrelation zwischen dem integralen Extinktionskoeffizienten der C-H-Valenzschwingungen monosubstituierter Benzolderivate und dem Induktivparameter $\rho$ der Hammettkonstanten. Von E. D. Schmid und J. Bellanato	.....	362

" Über die Mesomerieenergie von Azolen. Von H. Zimmermann und H. Geisenfelder	.....	368
Lichtabsorption oktaedrischer Übergangsmetallkomplexionen mit Dimethylsulfoxyd als Liganden. Von H. L. Schäfer und H. P. Opitz	.....	372
" Über die Bestimmung von Komplex-Gleichgewichtskonstanten aus spektrophotometrischen Absorptionsmessungen. Von W. Liptay	.....	375
Essigsäureanhydrid als nichtwässriges ionisierendes Lösungsmittel. I. Leitfähigkeit und Stärke von Elektrolyten in essigsäurefreiem Essigsäureanhydrid. Von G. Jander und H. Surawski	.....	384
Buchbesprechungen	.....	394
Nachrichtenteil	.....	399

## Z. Metallkunde

May 1961 Heft 5

### INHALT

Das Schmelzen von Metallen mit Elektronenstrahlen I. Verfahrensvarianten Von Helmut Gruber in Hanau/Main	.....	291
" Über das Dreistoffsystem Aluminium-Silizium-Vanadium... Von Erich Gebhardt und Günter Josephin Stuttgart		310
" Über den zweiten Siedepunkt in den Systemen Gold-Schwefel und Gold-Selen Von Rudolf Vogel und Rolfdieter Gerhardt in Göttingen	.....	318

Untersuchungen über Entmischungsvorgänge bei tiefen Temperaturen in einer Aluminiumlegierung mit 10 Gew.-% Mg .....	321
Von Hildegard Cordier und Klaus Detert in Berlin	
Beitrag zur Frage der Bindungsverhältnisse in inter- metallischen Phasen vom NiAs-Typ .....	329
Von Hans Wever in Berlin und Günter Wintermann in Münster/Westfalen	
Metalloptische Untersuchungen an Silber-Palladium- und Nickel-Chrom-Legierungen .....	337
Von Hans-Eberhard Schmidt und Rolf E. Hummel in Stuttgart	
Plastische Verformung von Germanium-Einkristallen .....	344
Von Helmut Alexander in Göttingen	
Nichtoktaedergleitung in vielkristallinem Aluminium....	353
Von Randolph J. Hartmann und Eckard Macherauch in Stuttgart	
Die Streckgrenze von -Eisen-Einkristallen .....	359
Von Manfred Evers in Göttingen	
Dauerschwingfestigkeit von Uran mit 0,35 Gew.-% Nb.....	365
Von Hans Bühler in Hannover und Walter Schreiber in Hamburg	
Härte und Rückfederung von Metalldrähten .....	368
Von Konrad Thielmann in Dillenburg	
Verfahrenstechnik der Nichteisenmetall-Halbzeugindustrie V. Das Ziehen von Rohren mit Rohrziehmaschinen....	371
Von N. D. Benson in Crook, England	
Gesellschaftsnachrichten .....	374
Bücherschau .....	376

Z. Metallkunde

Juni 1961 Heft 6

INHALT

- Zum 100. Geburtstag von Gustav Tammann ..... 379
- Das Dreistoffsystem Eisen-Nickel-Gold ..... 383  
Von Werner Köster und Werner Ulrich in Stuttgart
- Ternäre Kohlenstofflegierungen von Palladium und Platin mit  
Magnesium, Aluminium, Zink, Gallium, Germanium, Kadmium,  
Indium, Zinn, Quecksilber, Thallium und Blei ..... 391  
Von Hans H. Stadelmaier und William K. Hardy  
in Raleigh, N.C., USA
- Schubversuche an Natriumchlorid-Kristallen bei Raumtemperatur  
und bei 300°C ..... 397  
Von Ludwig Graf und Jürgen Budke in Stuttgart
- Elektrolytisch-mechanisches Polieren von Eisen-Kohlenstoff-  
Legierungen ..... 410  
Von Jürgen Just in Essen und Wilhelm Altgeld in  
Gelsenkirchen
- Über einige neue Formen von Siliziumkristallen in  
Aluminium-Silizium-Legierungen ..... 414  
Von Chiu Shiu-Tagin Taipeh
- Bestimmung der Mischungswärme und ihrer Temperaturabhängig-  
keit in binären metallischen Schmelzen mit einem adia-  
batischen Hochtemperaturkalorimeter ..... 417  
Von Erich Scheil und Hans Leo Lukas in Stuttgart
- Über die Atomverteilung in Schmelzen ..... 422  
Von Siegfried Steeb in Stuttgart
- Zur Diffusionsnachwirkung der Permeabilität von Eisen-  
Nickel-Legierungen ..... 426  
Von Dieter Gerstner und Eckart Kneller in Stuttgart
- Verfahrenstechnik der Nichteisenmetall-Halbzeugindustrie  
VI. Neuere Beizverfahren in der Nichteisenmetall-  
Industrie ..... 437  
Von Peter Petri in Siershahn/Westerwald

Gesellschaftsnachrichten	.....	440
" Bücherschau	.....	442

Z. Metallkunde

Juli 1961 Heft 7

INHALT

Die plastische Verformung von neutronenbestrahlten Kupfereinkristallen	.....	443
Von Uwe Essmann, Siegfried Mader und Alfred Seeger in Stuttgart		
Zusammenhang zwischen Fließkurve und Werkstoffkennwerten bildsamer metallischer Werkstoffe	.....	455
Von Walter Panknin und Galal S. A. Shawki in Stuttgart		
Messung von Korngrösse <sup>"</sup> und Verformungsgrad in kaltverformten Metallen und Legierungen	.....	461
Von August Braun in Neuchatel/Schweiz		
Gleichgewichtsuntersuchungen im System Tantal-Stickstoff		464
Von Erich Gebhardt, Hans-Dieter Seghezzi und Eckehard Fromm in Stuttgart		
Stickstofflegierungen der T-Metalle Mangan, Eisen, Kobalt und Nickel mit Magnesium, Aluminium, Zink und Kadmium	.....	477
Von Hans H. Stadelmaier und Tong S. Yun in Raleigh, N.C., USA		
Folgeerscheinungen der selektiven Oxydation bei binären <sup>"</sup> und ternären <sup>"</sup> Legierungen	.....	481
Von Harald Pfeiffer in Hanau/Main		
Einfluss der Ionisierung auf die Entgasung beim Elektronen- strahlschmelzen	.....	488
Von Paul Müller <sup>"</sup> in Hanau/Main		

Drehmomentkurven und Rotationshysterese bei einachsiger ferromagnetischer Anisotropie Von Karl Schüler in Dortmund	..... 492
Gesellschaftsnachrichten	..... 501

## 特 別 講 演

- 金属ベリリウムと酸化ベリリウム ..... 805  
日本碍子(株) 研究所 貴田 勝造
- 原子核物理学をめぐって ..... 814  
名大理 坂田 昌一

## 研 究 報 告

- 所望の出力特性曲線に自動制御される整流装置 ..... 815  
(株)中央製作所 近藤 守信
- 苦汁を原料とする塩化マグネシウムの電解について ..... 827  
住友化学 ・池田 八郎  
門田 昌三  
百合本 順太郎
- $PbO-B_2O_3-SiO_2$  系ガラス融液の密度について ..... 842  
京大工 功刀 雅長  
" ・山手 有  
" 竹内 昌三  
住友金属中央研 島津 京太郎
- 炭素抵抗放射炉の研究 ..... 858  
東京工大 ・向 正夫  
佐治 孝
- チタン酸化物の電解精錬に関する研究 ..... 865  
東北大 渡辺 治

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

<sup>3</sup>Li

<sup>5</sup>B

**LITHIUM**

SALTS & METALS

<sup>19</sup>K

<sup>29</sup>Cu

Ti

<sup>32</sup>Ge

<sup>30</sup>Y

<sup>49</sup>In

<sup>56</sup>Ba

<sup>80</sup>Hg



株式会社

**本 莊 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

## 特 別 講 演

### 金属ベリリウムと酸化ベリリウム

日本碍子株式会社研究所長 貴 田 勝 造

は し が き

ベリリウムは周期律表の第4番目の元素で、原子量は約9、元素記号はBeである。

この元素は、1797年Vauquelinが緑柱石の成分として発見し、1828年Wöhler及びBussyが純金属として分離している。しかし工業的に作られるようになったのは、非常におそく1932年頃からであり、この頃から銅等に添加し、合金として一般に使われるようになった。純金属としての歴史は更に浅く戦後原子炉材料としての用途が開けて来てようやく、工業として成り立つようになった。

我国でも、昭和33年に銅合金を主体として工業化され、最近に到つて、ようやく、新金属として、又その酸化物はニューセラミックとして、原子力工業、電子工業方面に注目されて来た。

こゝでは、特に金属ベリリウム及び酸化ベリリウムの原子力関係への応用を主として、その性状、用途等について、御紹介し、御参考にする次第です。

#### I. ベリリウムの資源

ベリリウムは地殻中に約1万分の6% (6p.p.m.)か、それよりやや多い程度に分布している。ベリリウムを含む鉱物は、約30種であるが、これらのうちで経済的に重要なものは、緑柱石(ベリル)、ペルトランド石、金緑石、フェナス石、といった所で、現在工業的に重要なものは緑柱石だけである。

緑柱石の主な鉱床は、ブラジル、アルゼンチン、南アフリカ、インド、アメリカ合衆国である。緑柱石の世界消費量は、1931年僅か2<sup>t</sup>、であつたものが、1948年には2000<sup>t</sup>を越え、1958年には年間6500<sup>t</sup>に又1965年には11,000<sup>t</sup>を越すであろうと予測されている。

最近米国では、Utah州Topaz Mountain地域にペルトランド石の大きな鉱床が発見され、従来は手選鉱にたよつていたが、こゝでは連続浮遊選鉱法が完成され、

各社がきそつて、この開発に力を入れている。また低品位鉱の開発も盛んである。

## II. 金属ベリリウムの性状

金属ベリリウムは以下に述べる様に極めて特殊な優れた性質をもっている。

### (1) 軽くて強い。

金属ベリリウムは、黒灰色の金属で、比重は1.85、アルミニウムの約 $\frac{2}{3}$ の重さである。機械的性質は製法によつてかなりちがうが、引張強さは $25\sim 60 \text{ kg/mm}^2$ を示し、その弾性率は鋼に匹敵する。しかし、今のところ伸びが小さく、もろいのが欠点である。

### (2) 耐熱性がある。

金属ベリリウムは、アルミニウム、マグネシウム等の軽金属中で一番高い融点をもっていて、アルミニウムが $665^\circ\text{C}$ で溶けるのに対し $1285^\circ\text{C}$ にならないと溶けない。又常温では表面に透明緻密な酸化被膜が生成するので極めて安定で $600^\circ\text{C}$ 位迄は殆んど酸化しない。

### (3) X線の透過率がよい。

金属ベリリウムは軽い元素のため、X線を非常によく透すのでX線管球の窓として最もよいとされ、今迄用いられていたアルミニウムに代りつつある。

### (4) 原子核的特性がよい。

金属ベリリウムは、熱中性子の吸収断面積が金属中一番小さく、しかも中性子散乱断面積が大いなので後で述べるように原子炉材料として最適である。

### (5) 中性子を発生する。

金属ベリリウムに $\alpha$ 線 $\gamma$ 線、中性子等をあてると中性子を発生する。

## III. 金属ベリリウムの用途

金属ベリリウムは上に述べたように特殊な性質をもつために、古くからいろいろ研究されて来たが、その主な用途は、X線管球の窓材であつた。この原因としては、加工性が悪く構造材に不向きだつたこと、高価なこと、毒性があること等が上げられるが、原子力の開拓により、その原子核的性質の優秀性が認められるに到つて研究が盛んになり、製造法成形加工法等も確立され、原子炉材料は勿論、航空機、ロケット材料としても将来を期待されるようになった。

### (1) 原子炉用

原子力の分野に於いて、金属ベリリウムが有用である主な理由として、次のものがあげられる。

- (イ) 中性子吸収断面積が小さい。
- (ロ) 中性子散乱断面積が大きい。
- (ハ) 減速比が大きい。

しかし、このようによい性質も、中性子吸収断面積の大きな不純物が多量に存在すると無意味になるので、原子炉用としては、かなり純度の高いものが要求される。原子力の分野でもう1つベリリウムの純度を要求する理由は、原子炉内で照射を受けた場合、放射能の強い、半減期の長い（例えばコバルト）アイソトープを作るような不純物の存在にある。これは特に炉心部又は燃料被覆材として用いる場合に大きな問題となる。

第1表 各種物質の核特性

物質名	原子又は分子 密度原子数 分子数/cm <sup>3</sup>	散乱 断面積 バアン	吸 収 断面積 バアン	エネルギー 損 失	減速比	拡散距離	減速距離
						L <sub>0</sub> (cm)	L <sub>1</sub> (cm)
重 水	3.32×10 <sup>22</sup>	10.5	0.00092	0.510	5,820	100	9.77
軽 水	3.35 ♪	46	0.66	0.927	67	2.88	1.94
黒 鉛	8.05 ♪	4.8	0.0045	0.158	169	50.2	16.8
ベリリウム	12.3 ♪	6	0.009	0.209	160	23.6	6.74
酸化ベリリウム	6.75 ♪	9.8	0.0092	0.174	180	30	7.62
炭化ベリリウム	4.8 ♪	16.9	0.193	0.193	145	288	—

これらのことを考え合わせて、原子力用金属ベリリウムの純度が、AEC規格（米国）、AEA規格（英国）できめられており、英国では、被覆材としての用途が多いので、AEC規格よりややきびしくなっている。

以上のように、中性子吸収断面積が小さく、かつ散乱面積が大きいことから、反射材として、原子炉の炉心より熱中性子が外へ逃げるのを反射し、炉内の中性子密度を高く保つ役割をする。このため、材料試験炉とか、潜水艦用の原子炉のように炉心の中の広い範囲にわたって中性子の密度が、一様に高いことが望ましい炉に用いられる。

又減速比が大きいことより、ウランの核分裂で飛び出してくる高速中性子を速やかに熱中性子の速さまでに減速する減速材として用いられる。

更にこれらの用途に用いた場合、原子密度が高いことより系全体の臨界質量を減らせるので、移動用原子炉として、非常に有利である。

金属ベリリウムを用いた原子炉を第2表に示す。

MTR (Materials Testing Reactor) は世界最初の材料試験炉でAEC  
 によつて1945年に計画され、1950年に建設にかかつて、1952年より運転されてい  
 る。この炉は濃縮ウランを燃料として用い、反射体に約3 ton のベリリウムを用いてい  
 る。

我国でも、現在原子炉材料委員会において、材料試験炉JETRの計画が進められてお  
 り、これにも反射体として金属ベリリウム、酸化ベリリウムの使用が予定されている。

第2表 金属ベリリウムを使った世界の原子炉

原子炉 の名称	出力	設置場所	原子炉の現状	ベリリウムの使用状態
M T R	40MW	アメリカ Idaho州	1952年よりフル運転	反射体, 3トン
O R R	20MW	アメリカ Oak Ridge 国立研究所	1958年	反射体, 300~800kg
G E T R	30MW	アメリカ California州	—	炉心と反射体
N A G A	50MW	アメリカ Ohio州	建設中	反射体
E T R	170MW	アメリカ Idaho州	1958年よりフル運転	炉心周壁, 750kg
B R - 2	50MW	ベルギー	建設中	反射体

原子力用として、もう一つの用途は、英国で特に力を入れて研究している燃料体の被覆材である。コールドーホール型の原子炉においては、燃料被覆材として、マグノツクス合金(マグネシウムに少量のアルミニウムとベリリウムの入った合金)を用いていたが、これより高温で作動させるAGR (Advanced Gas Cooled Reactor)型原子炉においては、耐蝕性、耐熱性の点からマグノツクス合金が使用出来ないので、これに代つて金属ベリリウムが注目されて来たわけである。コールドーホール型の作動温度は350℃であつたがAGRでは600℃を目標にしている。AGR型原子炉の被覆材として金属ベリリウムの他にステンレススチールが考えられるが、この両者を比較すると。

	中性子吸収断面積	燃 料	価 格
金属ベリリウム	0.009バーン	天然ウラン	高 価
ステンレススチール	3	濃縮ウラン	低 廉

の如く金属ベリリウムは高価であるが、中性子吸収断面積がステンレススチールの約  $\frac{1}{300}$  で

所望の出力特性曲線に自動制御  
される整流装置

(株) 中央製作所 近 藤 守 信

## 1 緒 言

整流装置に限らず電力源の特性はその出力電圧と電流との関係曲線を以て表わすのが通例である。普通の電力源はその内部には必ず内部抵抗が存在するから電流を取り出せば内部電圧降下を生じ電圧電流特性は第1図の曲線(1)に示す様に電流の増加と共に電圧が下降する所謂垂下特性を呈する。

所で電力を使用する側即ち負荷側からの要求として斯くの如き垂下特性では不便を感じる場合が少なくない。例えば多種多数の負荷が並列に負荷される一般電力源は電流に不拘常に一定電圧(第1図の曲線(2))であることが望まれるであろうし、電気分解の如き用途に於ては一定電流(第1図の曲線(3))であることが必要とされる。

これらの定電圧、又は定電流の自動制御は幾多の方法に依つて実現されて夫々に満足な運転を行つている。

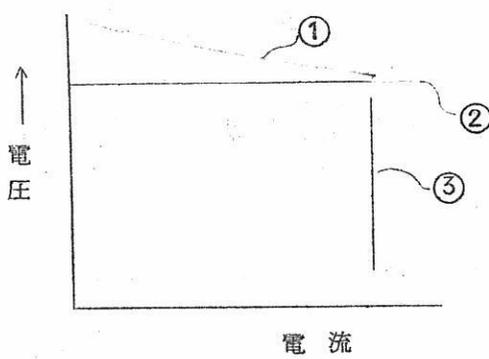
或種の用途に於ては単に一定電圧、一定電流だけでは物足りず、電圧と電流との間に或る函数関係を有たせその函数曲線上に自動制御することが望まれる場合があり得るであろう。その一例が本論で述べるメッキ用の直流電源である。

## 2 原 理

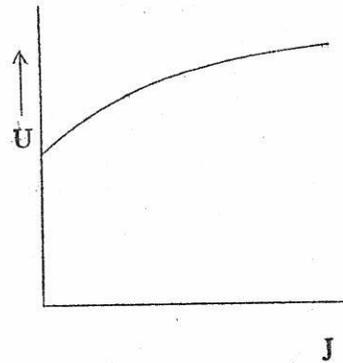
## (2-1) 要求される出力特性曲線

或る容積の槽で多数個の品物がメッキされる場合この電源である整流装置に要求される出力特性は第2図に示す如く、電流が零の時は低い電圧であり電流が増加するにつれて最初は急激に以後は緩慢に電圧が上昇する曲線である。

先ず何故に斯様な曲線が要求されるかを先に簡単に考えて見ることにする。メッキに於ては品物1個当りの電流値は定まつて居りこれを $J_0$ とする。槽内に品物が $n$ 個ある時には電源からは $nJ_0$ なる電流を流さなければならない。鍍金槽は陽極板は一定数が一定位



第 1 図

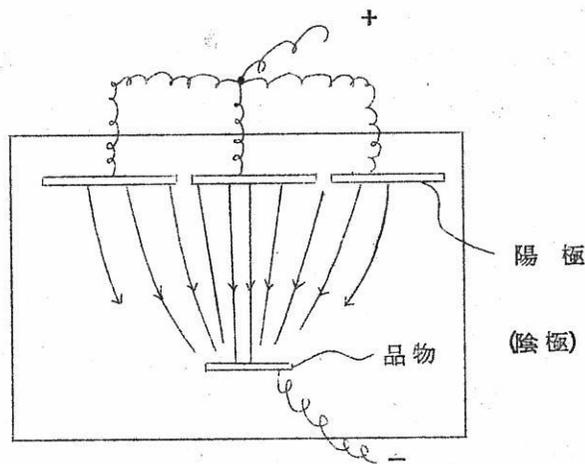


第 2 図

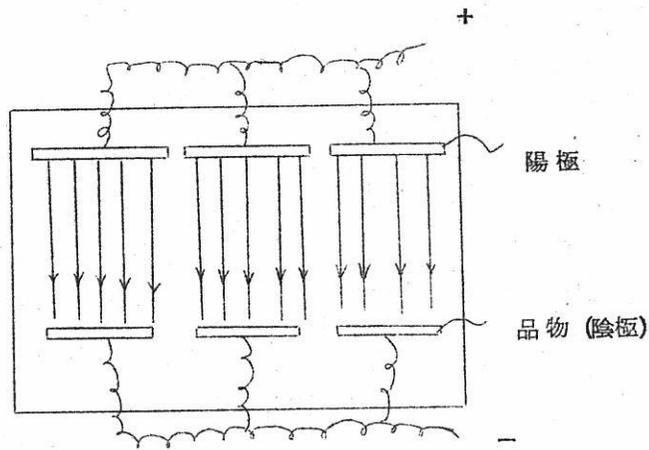
置に吊下されて居るが陰極たる被鍍金品物の数は変化して行く。

先ず品物数が少ない場合の槽内電流流線の様相を考えて見るに第 3 図 (a) の如くその品物の吊下された位置に対向する陽極板からのみでなく槽内の全陽極から電流流線が品物に流入することは明らかである。これに反して品物数が多くなつた場合は第 3 図 (b) に示す如く或る一個の品物にはその品物に対向する陽極板のみから電流が流入する様になる。

この両図を比較して見るに陰極陽極間の電圧  $\int \frac{i}{\sigma} dx$  ( $i$  は電流密度,  $\sigma$  は電導度, 積分は極間距離で行う) は第 3 図 (b) の方が (a) に比して大なることは明らかである。



第 3 図 (a)

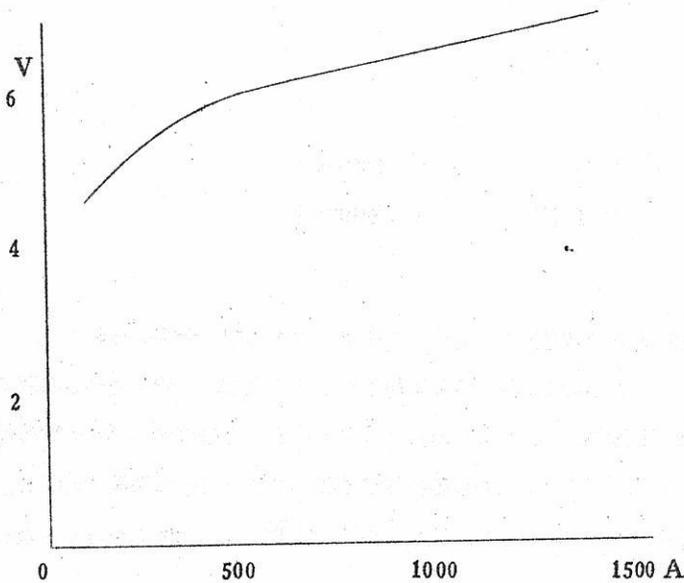


第 3 図 (b)

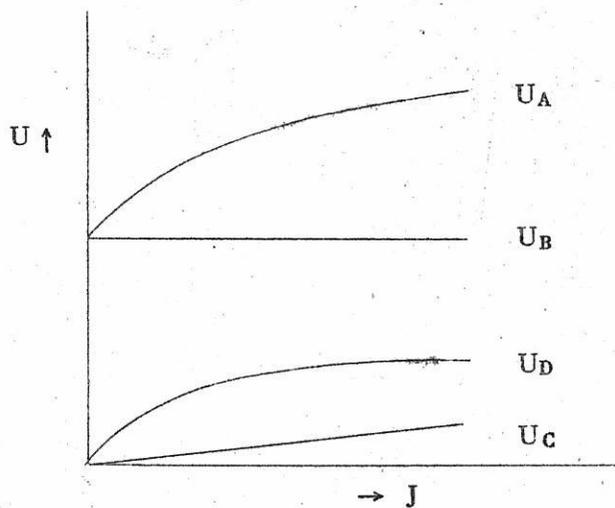
第 4 図は長方形のクローム鍍金槽で被鍍金物 1 個当りの電流を 50 A とし、実例した電圧電流曲線である。

(2-2) 原 理

第 5 図の曲線  $U_A$  が所望の電圧電流曲線であるとする。整流装置はこの曲線  $U_A$  を基準値とする自動制御が施されるわけである。



第 4 図



第 5 図

さてこの曲線を分解して見ると一定電圧直線  $U_B$  と原点を通り電流の増加に伴い一定の勾配で上昇する直線  $U_C$  と原点を通り電流の増加と共に飽和的に上昇する曲線  $U_D$  との合成と見做すことが出来る。即ち

$$U_A = U_B + U_C + U_D$$

$$U_B = \text{一定}$$

$$U_C = k J \quad k : \text{比例常数}$$

$$U_D = f(J) \quad f : \text{飽和特性}$$

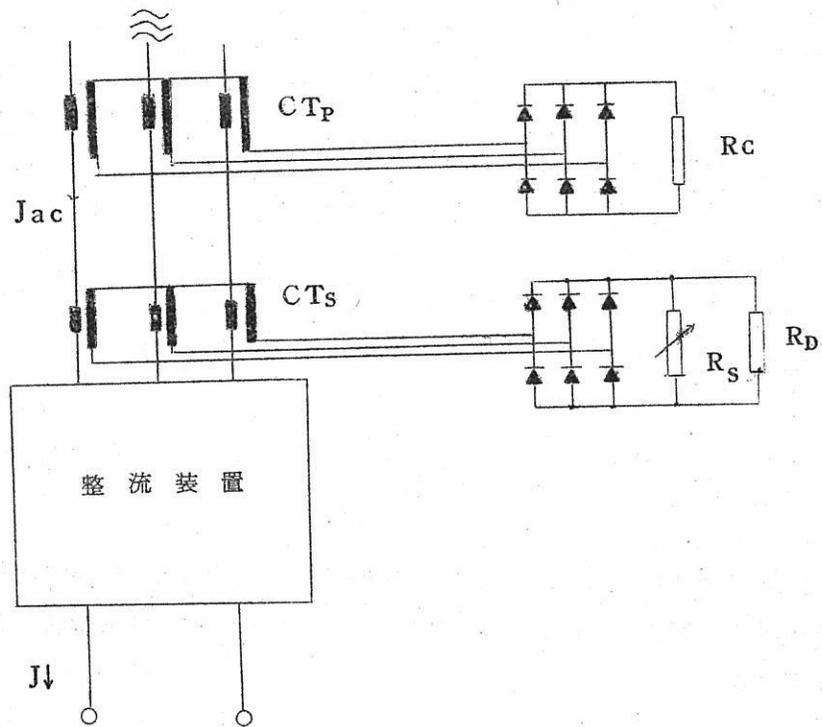
である。

この  $U_A$  曲線を示す基準電圧を実現するには次の如き装置が考案せられる。

先ず一定電圧  $U_B$  は各種の手段で容易に得ることが出来るから特に述べる必要もない。

$U_C$  は出力電流に比例する電圧であるから第 6 図に示す如く整流装置の交流電源側に通常の変流器  $C T_P$  を挿入してその出力を整流器で整流して抵抗  $R_C$  に供給すれば  $R_C$  の電圧  $U_C$  は整流装置の交流入力電流  $J_{ac}$  従つて整流出力電流  $J$  に比例した電圧となる。即ち

$$U_C = k J$$



第 6 図

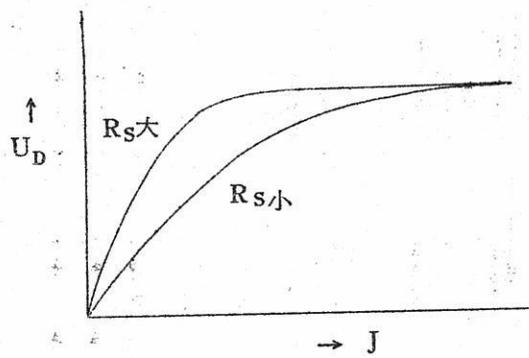
次に  $U_D$  は  $U_C$  を得るのと同じ様に電源側に変流器  $CT_S$  を入れるのであるが、この  $CT_S$  は特に鉄心の断面積を小さくして出力が飽和特性を示す様にすると整流して得られる  $R_D$  の電圧は

$$U_D = f(J) \quad f: \text{飽和特性}$$

となる。更に  $R_D$  と並列に可変抵抗  $R_S$  を入れて置きこの  $R_S$  の値を変化せしめると  $U_D$  は第 7 図の如く最終電圧即ち飽和電圧値は不変であるが飽和に達する時の電流値が自由にかえられる様になる。

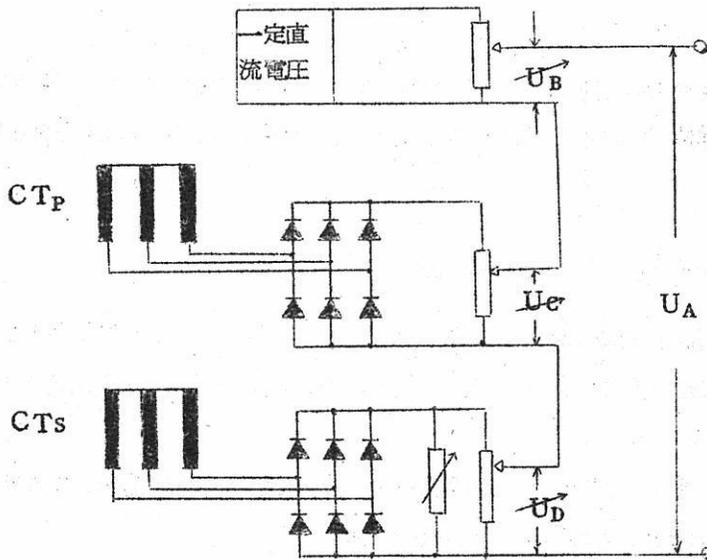
以上の如くして得られた  $U_B$   $U_C$   $U_D$  三つの電圧を同極性に直列に接続すれば合計電圧  $U_A$  は所望の特性曲線となることは明らかであろう。

又第 8 図の如く  $U_B$   $U_C$   $U_D$  を可調整にしておけば  $U_A$  の形状を相当広範囲に変化せしめることが可能となる。

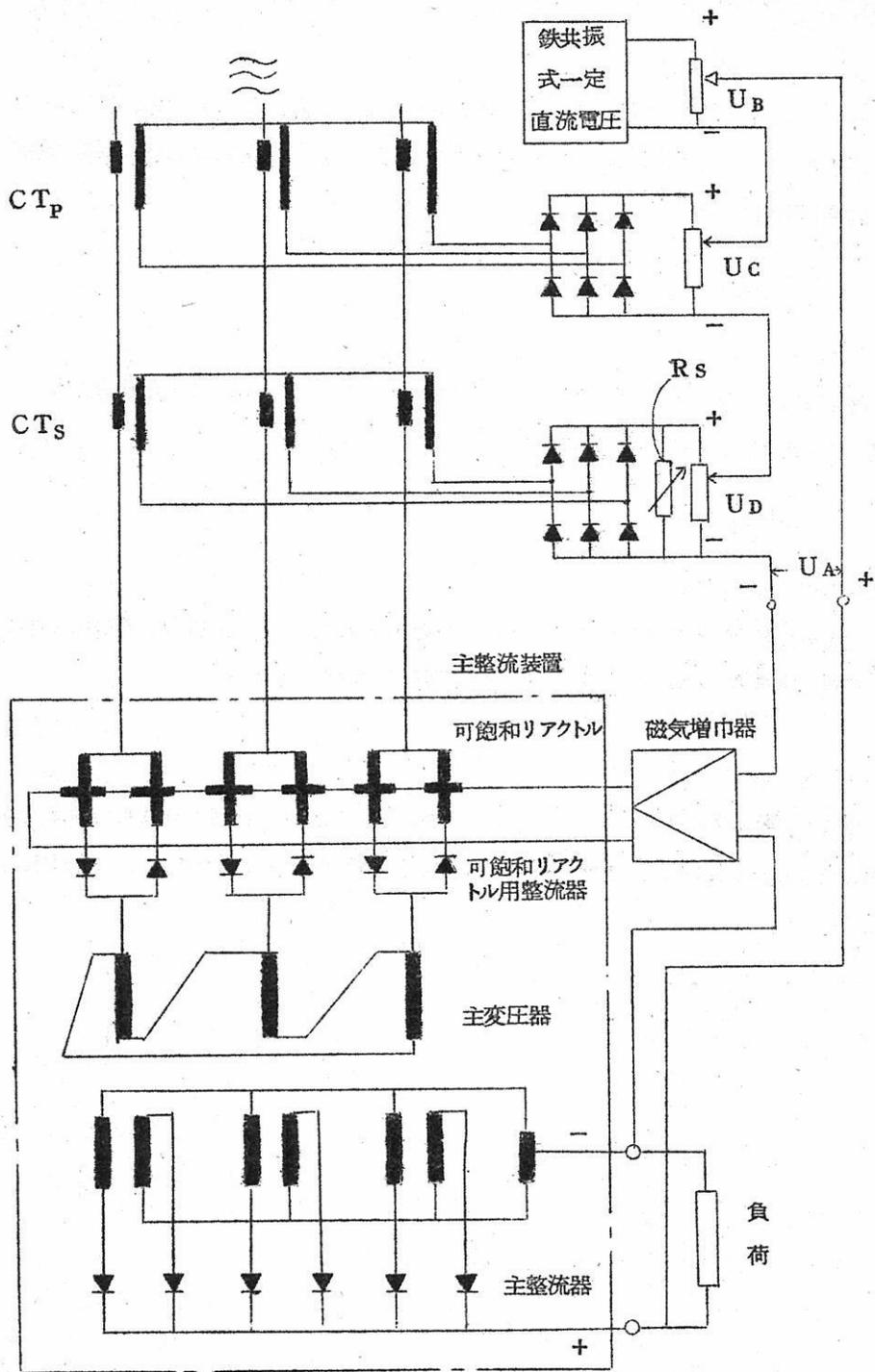


第 7 図

さて第8図の回路に依つて基準電圧  $U_A$  が得られたから整流装置はその出力電圧  $U_g l$  がその出力電流に応じ  $U_A$  と一致する様に自動制御すればよい。この自動制御は通常の定値制御である。



第 8 図



第 9 図

### (2-3) 構成

第9図の如く主整流装置は可飽和リアクトルでその出力が調整される如き構造として置く。基準装置の出力電圧  $U_A$  と主整流装置の出力電圧  $U_{g1}$  とを互に逆向きに接続すれば磁気増巾器にはこれら両者の差

$$U_{MA} = U_A - U_{g1}$$

が入力として与えられる。

磁気増巾器の出力は主整流装置の可飽和リアクトルの制御巻線に与えられ装置全体として負饋還比例制御系が形成されて出力電圧  $U_{g1}$  は

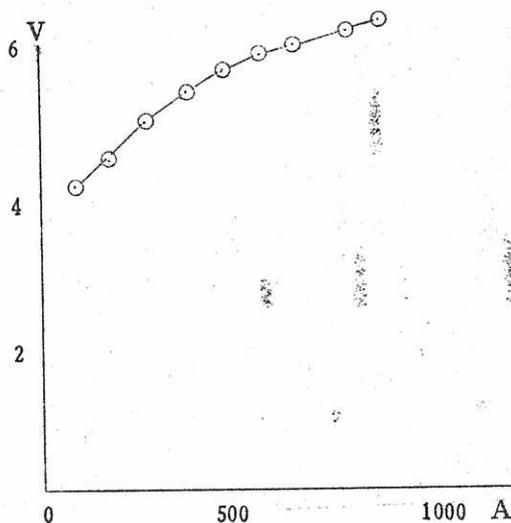
$$U_{g1} = U_A$$

に保持されることになる。

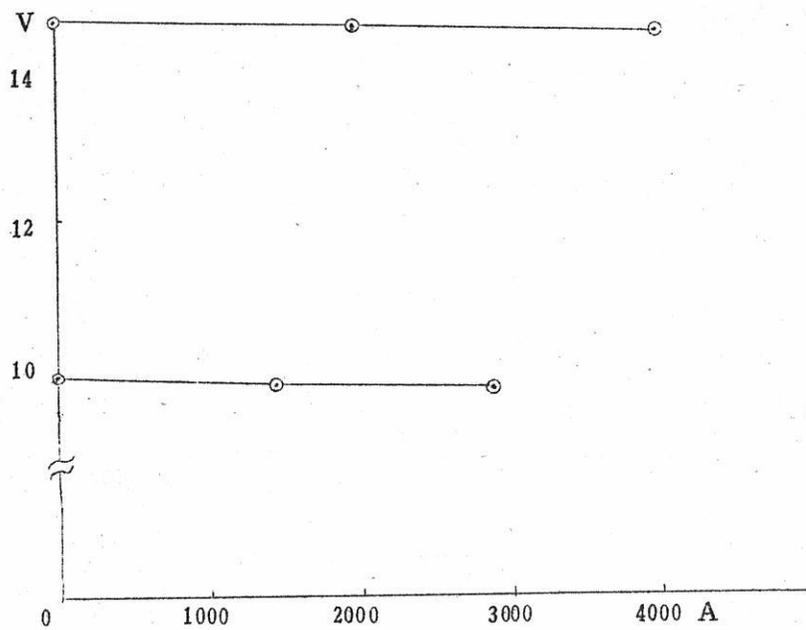
主整流装置の出力調整を誘導電圧調整器で行う整流装置の場合は磁気増巾器の出力でこの誘導電圧調整器の駆動電動機の正逆転開閉器を操作すればよい。

### 3 実験結果

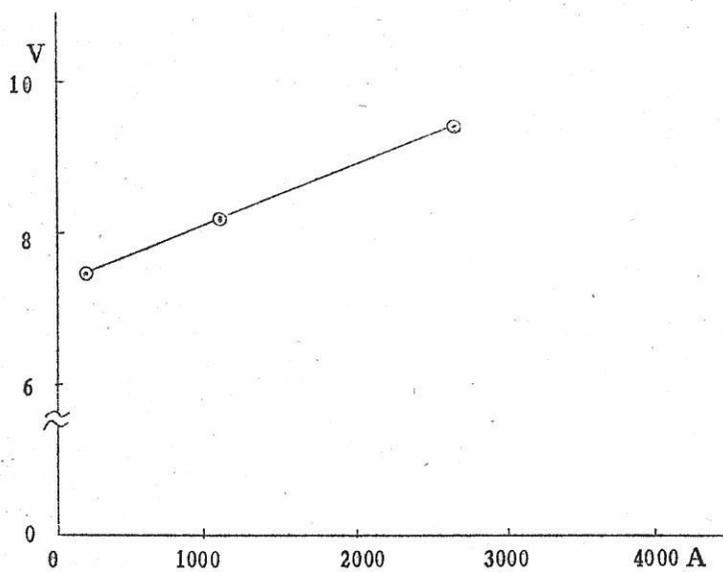
第10図は第4図特性の鍍金槽に使用する定格出力12 Volt 3000 P.Aの第9図の構成で成るシリコン整流装置の実際のメッキ槽を負荷したときの特性であつて品物1個当



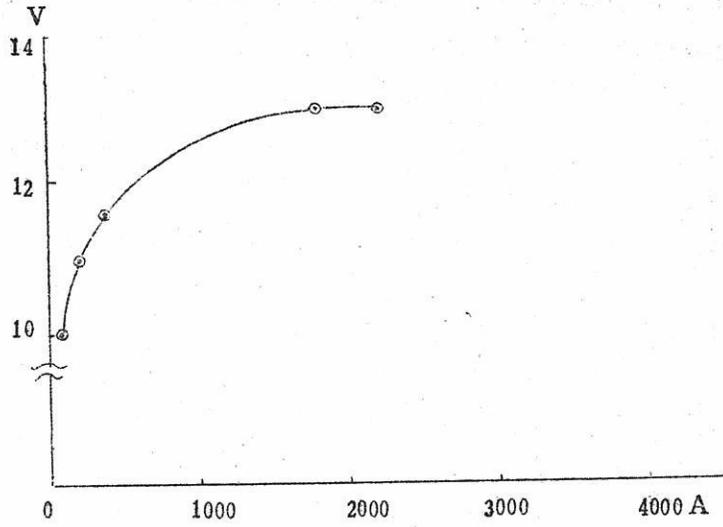
第10図



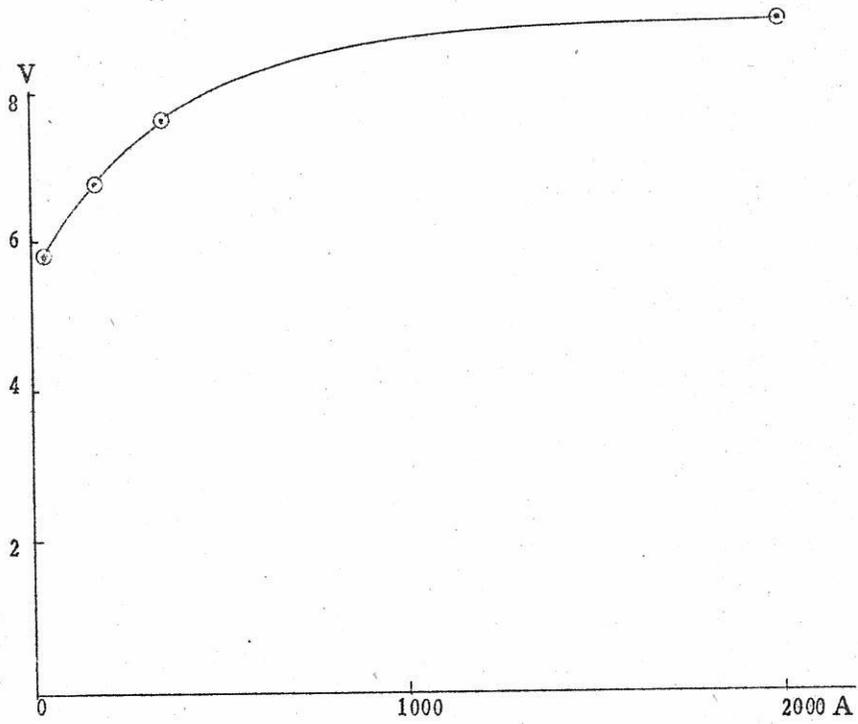
第 11 图 (a)



第 11 图 (b)

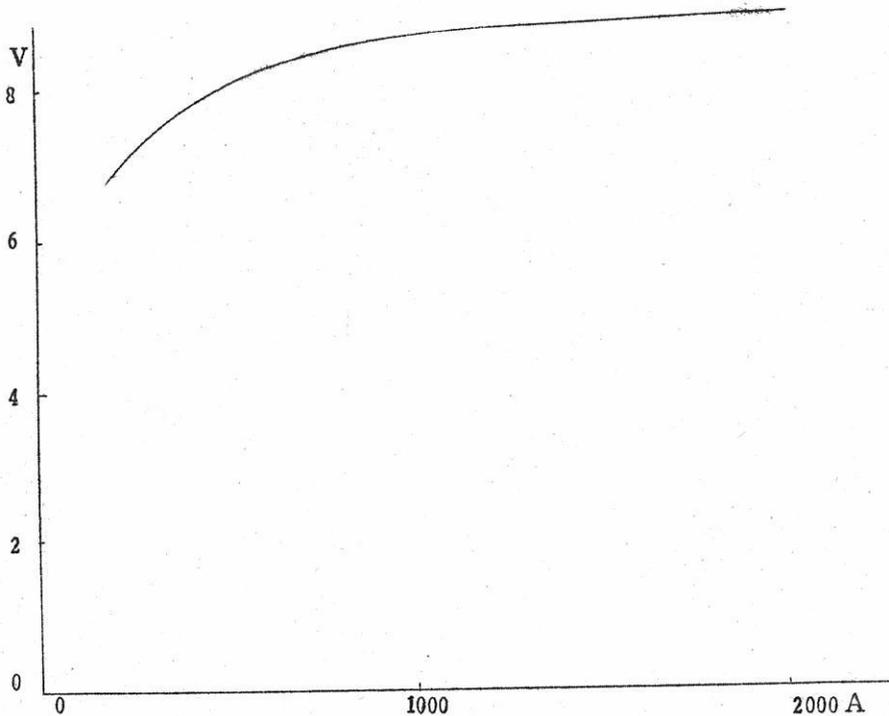


第 11 图 (c)



第 11 图 (d)

り50Aとしてn個の場合の電流値が殆ど完全に50nAmpとなつている。第11図は第12図が所望の特性である所のニッケルメッキ槽に供用すべく製作された定格出力15V4000Aのシリコン整流装置の実測特性である。第11図(a)は基準電圧の中で電流に関係する成分 $U_C$ 、 $U_D$ を何れも零とした場合で当然な事乍ら出力電圧は電流には無関係に一定値を示している。第11図(b)は $U_D$ を零、 $U_C$ を100%にした場合で右上りの一直線、第11図(c)は $U_C$ を零、 $U_D$ を100%にした場合で飽和特性を示している。第11図(d)は第12図に一致させるべく $U_B$ 、 $U_C$ 、 $U_D$ 及び $R_S$ を夫々調整した結果で両者は殆ど完全に一致しているのが認められる。



第12図

#### 4 結 論

時間に対して電圧又は電流が一定の曲線を進む様に自動制御するのは所謂プログラム制御であつて広く使用されているが、茲で述べたのは時間の要素は入らずに電圧と電流との或る関係曲線上に出力を自動制御するものである。

電流の増加と共に電圧が上昇する曲線が所望である実例を述べたが電流と共に電圧が下降する曲線（斯る曲線が実用上有意義な用途が有るかどうかは別として）を得ることは勿論可能であるし、適当な非直線特性を示す素子を用いれば電流の小さい間は電圧が上昇し電流が大きくなると逆に電圧が減少する如き曲線を得ることも可能である。

# 苦汁を原料とする塩化マグネシウム

## の電解について

住友化学工業K.K. 池田 八郎・門田 昌三・百合本順太郎

### 1 緒 言

熔融塩電解で金属マグネシウムを製造する方法は、古くからドイツにおいてカーナリツトを電解原料とする方法が、工業的に実施された例はあるが、無水塩化マグネシウム即ちマグネシウムの酸化物を塩素化して得られる無水塩化マグネシウムの電解、いわゆる I.G 法及び海水又は苦汁より水酸化マグネシウムを得て塩酸と反応させ含水塩化マグネシウムを製造し、これを 1.25 水塩まで脱水乾燥して電解原料とするいわゆる Dow 法で代表される。工場の立地条件すなわち塩化マグネシウムの原料である苦汁が、多量にかつ容易に得られることより苦汁を出発原料とする方法が望ましいが、Dow 法では苦汁中の塩素を回収利用することが出来ず、かえつて食塩電解等によつて補給する必要がある。しかし苦汁中の塩素を回収利用することはマグネシウム工業を経済的に成立させるための必須の条件であると考え、このためには苦汁より直接含水塩化マグネシウムを得て、これを電解原料とする電解によつて金属マグネシウムを製造する方法が最も適したものであると考えた。しかるに、この工程には技術的に未検討の点が多い。本研究は苦汁から金属マグネシウムを製造する技術を確立せんとして、苦汁処理、電解及び稀薄塩素ガスの処理にいたる一連の工程上の問題点について基礎的に検討したものである。

### 2 塩化マグネシウム電解における不純物の影響

苦汁を原料として得られた塩化マグネシウム中には、鉄、硼素、カルシウム、酸化マグネシウム、 $\text{SO}_4^{--}$ 、及び臭素等の不純物を含む。これらの不純物が電解成績に及ぼす影響については、従来種々検討され  $\text{SO}_4^{--}$  については、定量的になつている。又カルシウムについては予備実験の結果ほとんど影響が認められないので、それ以外の不純物の影響について実験した。硼素の影響については第 14 回の熔融塩委員会で発表したもので今回はそれ以外の不純物のうち時間の関係で、鉄及び水分の影響について報告する。実験に用いた

電解槽及び電解条件は前回報告したとおりである。

(1) 鉄添加の影響

一般に鉄は電流効率を低下せしめることはよく知られている事であるが、塩化マグネシウム電解においては、その影響について定量的な扱いはなされていない。鉄は装置材料より最も混入しやすいもので、その許容含有限度を知りかつその作用機構を明らかにしておくことは実際のな面できわめて必要なことである。標準浴上に鉄片を懸垂して塩素ガスを吹込む事により得られた種々の鉄濃度の塩化マグネシウムを連続投入して実験した。その結果を第1表に示す。

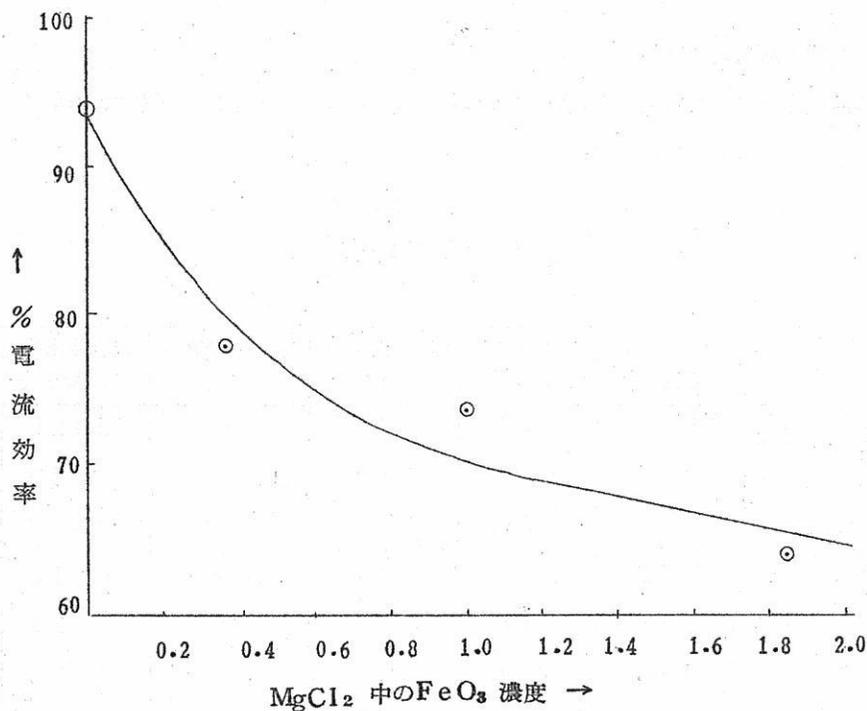
第1表 鉄添加の電解成績への影響

条件 Fe試料投入量 50gr/5hr 電流 6 Amp 30AH

実験番号	投入試料		電圧 Volt	電流効率%			浴中Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 投入速度gr/hr		Mg側	Cl <sub>2</sub> 側	沈殿メタルを入れたMg側	電解前	電解後
2	0.003	0.0003	5.5	97.0	92.4		0.005	0.006
3	〃	〃	5.6	91.9	87.8			0.005
9	〃	〃	5.3	94.0	90.4		0.004	0.003
14	〃	〃	5.7	93.5	89.7		0.005	0.005
平均	〃	〃	5.5	94.1	90.1		0.005	0.005
6	0.35	0.035	6.5	74.6	87.6	90.9	0.005	0.010
15	〃	〃	5.9	83.0	86.0		0.005	0.006
17	〃	〃	6.2	80.4	78.6	87.6	0.005	0.005
平均	〃	〃	6.2	78.0	84.1		0.005	0.007
10	1.00	0.10	5.3	73.8	82.5		0.005	0.008
13	〃	〃	5.5	74.0	85.5		0.005	0.012
平均	〃	〃	5.4	73.9	84.0		0.005	0.010
4	1.83	0.183	5.4	68.1	86.0	89.3	0.005	0.012
5	〃	〃	5.3	60.7	83.6	93.4	0.006	0.006
平均	〃	〃	5.4	64.4	84.8	91.4	0.006	0.009

結果を第1表に示す。

表に示すように電解浴中の鉄の存在はアノード側の電流効率に対しては少ないがカソード側電流効率に対してきわめて顕著な悪影響をもつ。鉄添加のときは電解槽の底に多量の小粒メタルが沈降している事が観察される。この沈降メタルを加えるとカソード側電流効率は鉄を添加しない。標準電解のときにほとんど近い値となる。一方浴面に浮遊しているメタル及び沈殿メタル中の鉄含有量を分析すると、それぞれ0.02%~0.03%及び0.85%前後である。700°Cにおけるマグネシウムに対する鉄の溶解度は約0.025%であるので沈降メタルでは、鉄は溶解しているのではなく鉄の小片として附着している事が考えられる。これは沈殿メタルの顕微鏡写真でも確認された。従つて硼素の影響の場合と同様に、附着した鉄粉末のためにメタルの凝集力が小さくなり浴中に浮遊沈降することが電流効率低下の一原因と考えられる。又700°Cにおける電解浴、マグネシウム及び鉄の比重はそれぞれ1.64, 1.58, 及び6.85でありマグネシウム中の鉄が約1%になれば



第1図 原料塩化マグネシウム中の酸化第二鉄濃度と電流効率との関係

マグネシウムと浴の比重は同一になる。従つて鉄による電流効率の低下の原因は通電作用のほかに析出マグネシウム表面への鉄粉末の附着による凝集力の低下及び比重が増大してメタルが沈降し、捕集が不可能になることもその一因と考えられる。

次に前表の酸化鉄投入速度より供給原料塩化マグネシウム中の酸化第二鉄の含有量とカソード側電流効率との関係を求めると第1図のようになる。すなわち85%以上のカソード側電流効率で電解を継続するには、供給原料塩化マグネシウム中の酸化第二鉄は0.1%以下である必要があることがわかる。

## (2) 水分の影響

一般に熔融塩電解において水分の存在が電解成績に影響することは従来より認められていることで、特に塩化マグネシウムの電解ではこの影響が大であると云われている。がまだこの関係は定量的に明確になつていない。しかしこの関係を明らかにすることは含水塩化マグネシウムの乾燥程度、乾燥方法、更に電解原料塩化マグネシウムの保存方法を決定するために重要な事である。先ず水分の影響を電解ふん囲気中の湿分と原料塩化マグネシウム中の水分の影響に分けて考えた。

### a) 電解ふん囲気の影響

完全に脱湿したアルゴン、空気、及び所要の湿度にしたそれぞれのふん囲気中で電解実験を行つた。その結果を次表に示す。

第2表 湿気を有するふん囲気の影響

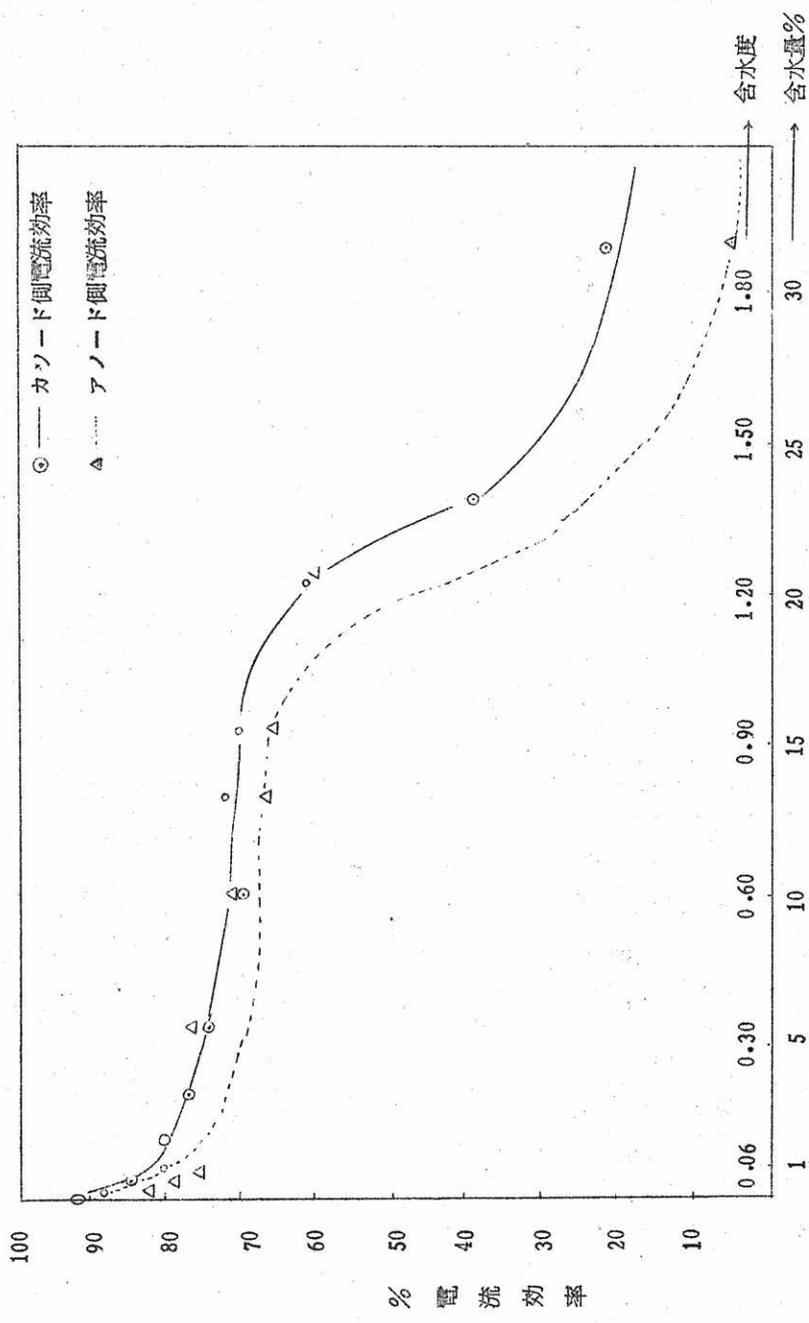
	カソード側 電流効率%	アノード側 電流効率%	HCl 発生量 gr	アノード消耗量 gr	電解後浴中 MgO量%
dry Ar	95.1	92.7	0.60	0.005	0.020
Ar 60% RH	89.9	84.7	3.39	0.21	0.023
Ar 80% RH	91.2	87.5	3.07	0.17	0.022
Ar 100% RH	86.3	84.3	4.14	0.24	0.026
dry air	92.5	91.4	0.99	0.04	0.029
air 60 RH	91.3	86.9	3.52	0.14	0.025
air 80 RH	92.2	87.4	3.77	0.14	0.028
air 100 RH	84.4	83.9	3.70	0.24	0.028

すなわちカソード側電流効率は80%RHまでは比較的影響が少ないが、100%RHとなると急激に低下し、またアノード側電流効率は60%RHですでに著しい低下を示している。アノード消耗量は湿分の増加によつて著しく増大し、アノード側電流効率の低下と概して平行している。これは電解炉中の塩酸発生量、電解前後の酸化マグネシウムの量とアノード消耗量との関係をみると、水分により塩化マグネシウムが加水分解して生成したマグネシウム酸化物が、電解で発生した塩素と共に陽極カーボンと反応したことにより説明される。

#### b) 原料中水分の影響

次に原料塩化マグネシウム中の水分の影響について実験した。その結果は第2図に示すようである。

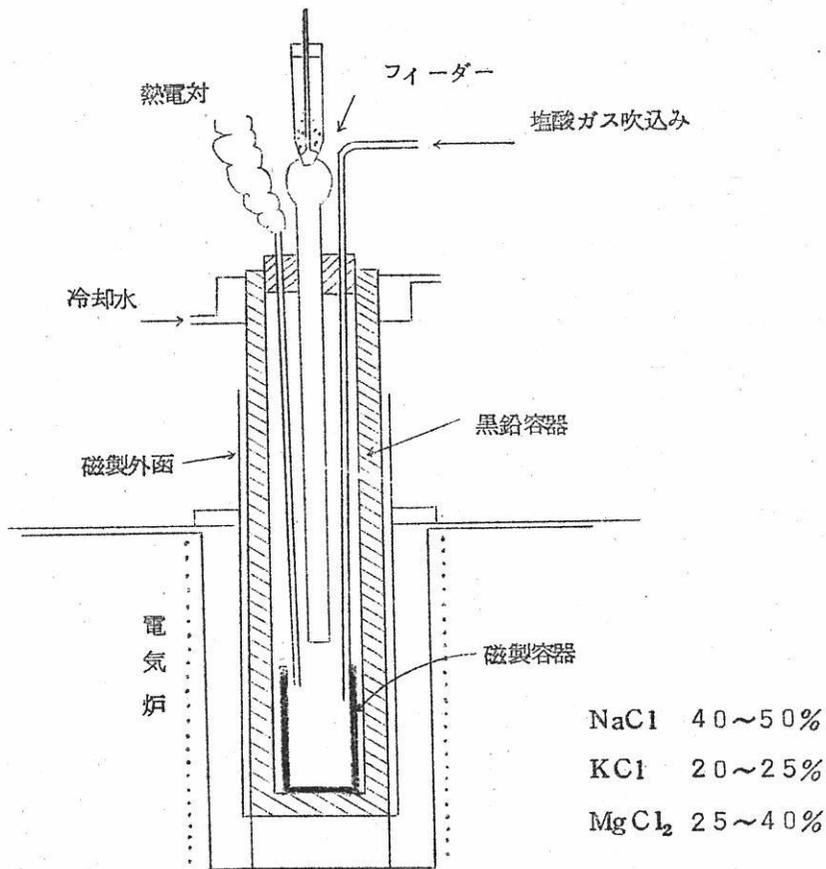
含水量が0.5%ですでに約10%の電流効率の低下をきたすが1~1.3水塩以下であれば含水量にあまり関係なく、最大25%程度の電流効率の低下を伴うがそれ以上になると急激に低下する。すなわち1~1.3水塩以下と以上の含水量では、水分の電流効率に与える影響が著しく異なる。この実験を観察すると1~1.3水塩以下の含水量の塩化マグネシウムを電解浴に投入する時は、直ちに沈降しながら溶解していくが、それ以上の含水量のものは投入後しばらくして浴表面に浮上しており、時間と共に徐々に溶解沈降することが認められる。従つてこの場合浴表面で含水塩化マグネシウムが脱水及び加水分解され、その水分が表面のメタルを酸化すると共に分解生成した酸化マグネシウムがメタル表面に附着して、メタルを小粒化して槽底に沈降させる事がカソード側電流効率の低下及びアノード消耗量増大の原因と考えられる。この電解浴中の水分の作用機構について考察するために含水塩化マグネシウムの示差熱分析を行つた。6水塩の場合は400°C近傍でマグネシウムヒドロオキシクロライド $Mg(OH)Cl$ の生成反応が起こり、約520°Cで酸化マグネシウムの生成反応が認められる。これはG. Wehnerの報告と一致する。しかし含水量の低い例えば1水塩(含水量15.8%)以下のものは、酸化マグネシウムの生成反応はほとんど起らず、ヒドロオキシクロライドが主として生成することを確かめた。従つて電流効率の低下は1~1.3水塩以上の時にはヒドロオキシクロライドの影響の他に浴面近くにおける脱水により浴表面で生成した酸化マグネシウム、水分と析出マグネシウムの反応によるメタルの損失が急激な電流効率低下の一原因と考えられる。



第2図 塩化マグネシウム中の水分量と電流効率との関係

### 3 含水塩化マグネシウムを原料とする電解

以上の考察より、酸化マグネシウムの生成を抑制しながら容易に脱水乾燥することが出来る 2~4水塩のように含水量の多い含水塩化マグネシウムを電解原料とする場合従来  
の方法、いわゆる乾燥塩酸ガス又は塩素ガスふん囲気で原料投入の方法では、浴中に沈降溶解  
過程に生成するマグネシウムヒドロキシクロライドの影響を除去することが出来ない  
ので満足な電解成績を得ることが出来ない。この目的のために乾燥塩酸ガスを浴中に吹  
込みながら電解する方法を考え、まず塩酸吹込み方法による含水塩化マグネシウム投入  
時の分解防止効果の有無及びその適正条件について検討した。実験装置は第3図に示す。



第3図 実験装置

まず塩化マグネシウム含有量25%、40%の食塩及び塩化カリの混合浴を用い塩酸ガス吹込み量と分解による酸化マグネシウムの生成量との関係を求めた。その結果を第3表に示す。

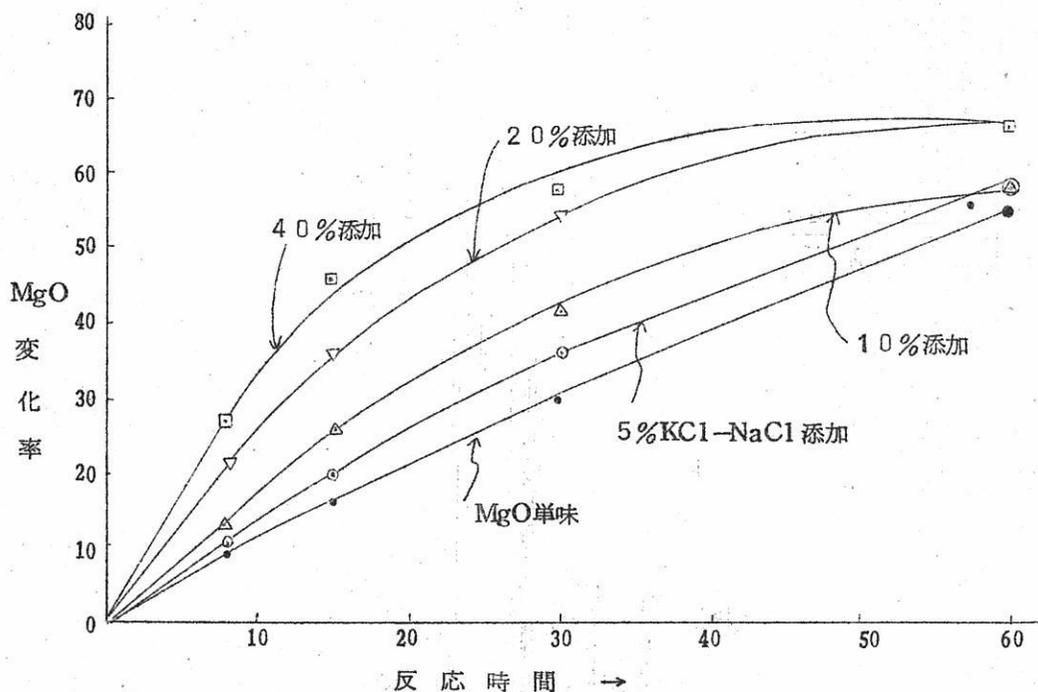
第3表 塩酸ガス吹込みの塩化マグネシウムの分解への影響

実験番号	浴中 MgCl <sub>2</sub> %	温度 ℃	含水塩仕込		HCl吹込み 流速 cc./min	生成浴分析		MgCl <sub>2</sub> 分解率 %
			仕入量gr	仕入時間min		MgO%	MgCl <sub>2</sub> %	
1.2	25	750	0	0	0	0.34	25.14	—
3	〃	〃	100	60	0	2.50	35.58	22.2
4*	〃	〃	〃	〃	250	2.20	38.12	13.9
5	〃	〃	〃	〃	〃	0.72	39.15	6.4
6	〃	〃	〃	〃	〃	0.35	40.82	0
7	〃	〃	〃	〃	〃	0.10	41.84	0
8	〃	〃	〃	〃	500	0.40	40.05	0
9	〃	〃	〃	〃	〃	0.08	40.48	0
10	〃	〃	〃	〃	〃	0.07	41.28	0
22	40	〃	0	0	0	0.13	36.37	—
23	〃	〃	100	60	0	3.93	40.73	40.7
24	〃	〃	〃	〃	500	1.83	46.38	15.8
25	〃	〃	〃	〃	700	1.49	47.88	12.7

\*HCl ガスは他のHCl 吹込みの場合と異なり浴表面上のふん囲気として流通させた。

上表に示すように塩酸ガス吹込みによつて塩化マグネシウムの分解を抑制することが出来る。4\*に示すように250cc/minの塩酸ガスを浴面上に流通させることのみでは、塩化マグネシウムの分解を抑制する事は出来ない。又、塩酸ガス吹込み量を500cc/min以上とする時は、浴中の酸化マグネシウムの量は含水塩を投入しない時よりかえつて低下することより塩酸ガス吹込みは分解反応を抑制するとともに分解物を再塩素化する作用が

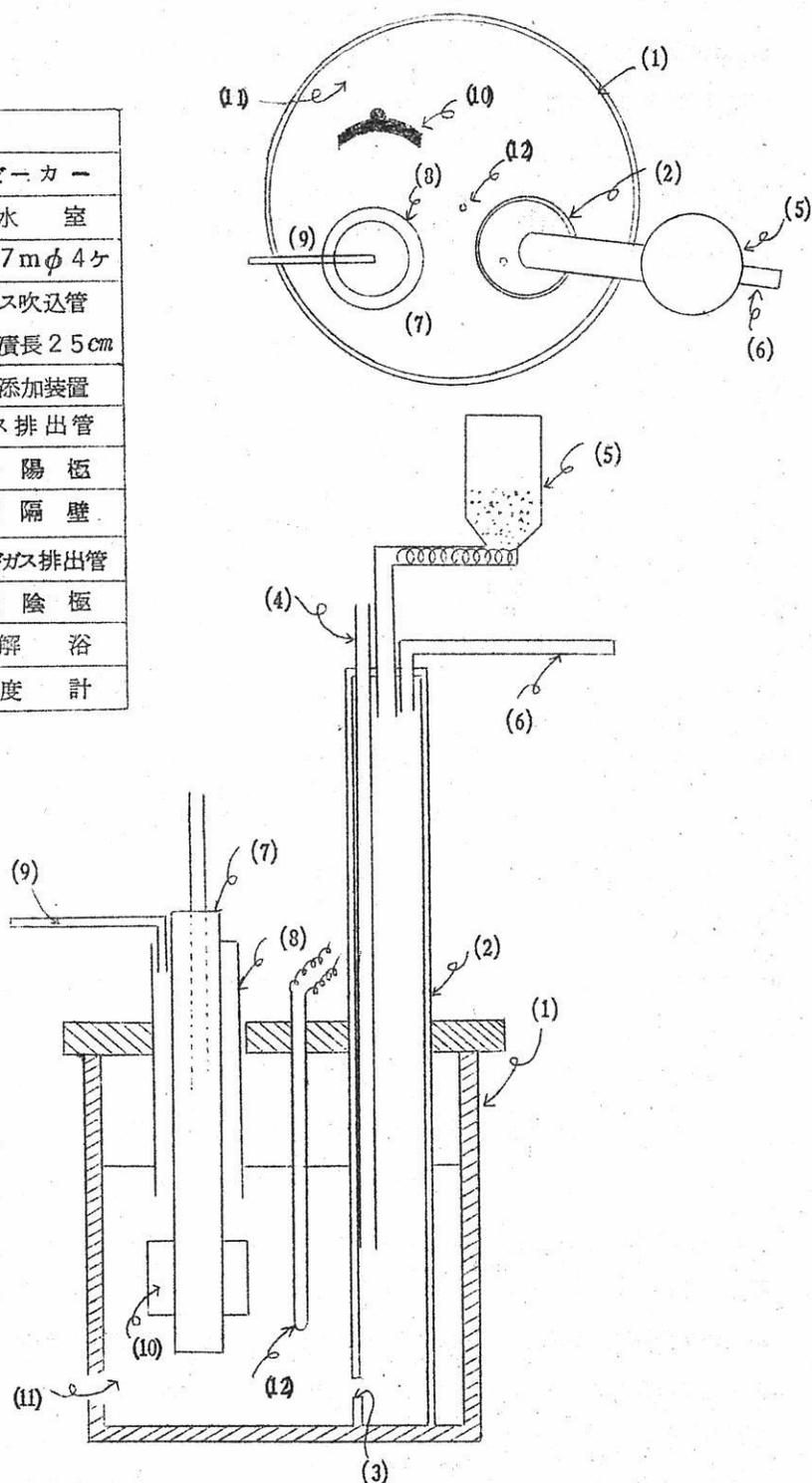
ある事がわかる。このことは、酸化マグネシウムと塩酸ガスとの反応についての小型実験（第4図）によつて確認された。これは仮焼した酸化マグネシウム1grに食塩、塩化カリウム混合物を酸化マグネシウムに対し、それぞれ5、10、20、及び40%添加しこれに750°Cで塩酸ガスを流通せしめ、所定時間後の酸化マグネシウムの変化率を求めたものである。



第4図 酸化マグネシウムの変化率

この図に示すように反応速度は、酸化マグネシウム単味では小さいが食塩、塩化カリを添加することにより大となる。また第3表に示すように、浴中の塩化マグネシウムの濃度が高いと分解作用が激しく、所要塩酸ガス量が多くなるので塩化マグネシウム25%程度が適当であると考えた。次に塩酸吹込みの電解に対する効果を確認するために1.5水塩、及び3.1水塩を電解原料とする電解実験を行つた。食塩50%、塩化カリ24%、塩化マグネシウム25%、螢石1%の組成の浴を用い、第5図のような装置で電解実験を行つた。

No.	
1	磁製ビーカー
2	脱水室
3	連通孔7mφ4ヶ
4	塩酸ガス吹込管 浸漬長25cm
5	含水塩添加装置
6	排ガス排出管
7	黒鉛陽極
8	陽極隔壁
9	アノードガス排出管
10	鉄製陰極
11	電解浴
12	温度計



第5図 含水塩電解実験装置

電解条件は標準電解のときと同様である。

その結果を第4表に示す。

第4表 含水塩化マグネシウムの電解試験

実験 番号	原料塩種類	HCl 流量 cc/min	電ソード側 電流効率%	黒鉛消耗量 gr/Mg-Kg	備 考
11	MgCl <sub>2</sub> 1.5H <sub>2</sub> O	0	55	—	
12	〃	300	89	50	HCl 吹込み
13	〃	500	94	18	〃
14	〃	700	92	13	〃
21	MgCl <sub>2</sub> 3 H <sub>2</sub> O	0	34	140	
22	〃	300	84	54	HCl 吹込み
23	〃	500	92	23	〃
24	〃	740	95	13	〃
31	MgCl <sub>2</sub> 1.5H <sub>2</sub> O	300	74	62	Cl <sub>2</sub> 吹込み
32	〃	500	82	49	〃

上表でNo.11~14は1.5水塩を、No.21~24は3.1水塩を電解原料としたものである。No.31, 32は1.5水塩を塩酸ガスの代わりに塩素を吹込んで電解実験をしたものである。

上表で知られるように、単に塩酸ガス又は塩素ふん囲気中に含水塩を投入するのみでは、満足な電解成績が得られず、塩酸ガス吹込み法によつて始めて無水塩化マグネシウムを電解原料とする場合とほぼ同じ成績が得られ、電極消耗量もまたほとんど同量となる。この原因は次のように考えられる。すなわち前述のように1水塩以上の含水度の高い含水塩化マグネシウムを熔融浴上に投入したときは、浴表面で浮遊してある程度迄脱水されて沈降溶解する過程をとるが、塩酸ガスふん囲気で原料塩化マグネシウムを投入する場合は表面の脱水過程における分解抑制には効果があるが、沈降溶解中の分解を防止する事は出来ず、塩酸ガス吹込みによつてはじめてこれらの両過程の分解を完全に抑制することが出来ることによるものと考えられる。

一般に苦汁を直接煮詰めて得られる塩化マグネシウム6水塩を脱水乾燥するとき、2～4水塩迄は、ほとんど分解しないがそれ以下の含水度にするには、塩酸ガス気圏で行う必要があり設備が龐大なものとなる。又これによつても、完全に水分を含まないものが得られず電流効率も70～80%程度である。Dow法は、1.25～1.5水塩まで脱水してあるが、設備が複雑であり電流効率も75～85%程度である。本法は、工業的に簡単な設備で分解を伴わないう得られる2～4水塩を原料とする場合でも、無水塩化マグネシウム電解と同程度の成績が得られる点に特色があり、本法によつて従来苦汁より金属マグネシウムを製造する工程中間題とされていた脱水及び電解上の難点は、解決されたものと考えられる。又この方法を工業化した場合に必要な塩酸ガスの所要量は、余り問題となる程度の量ではない。

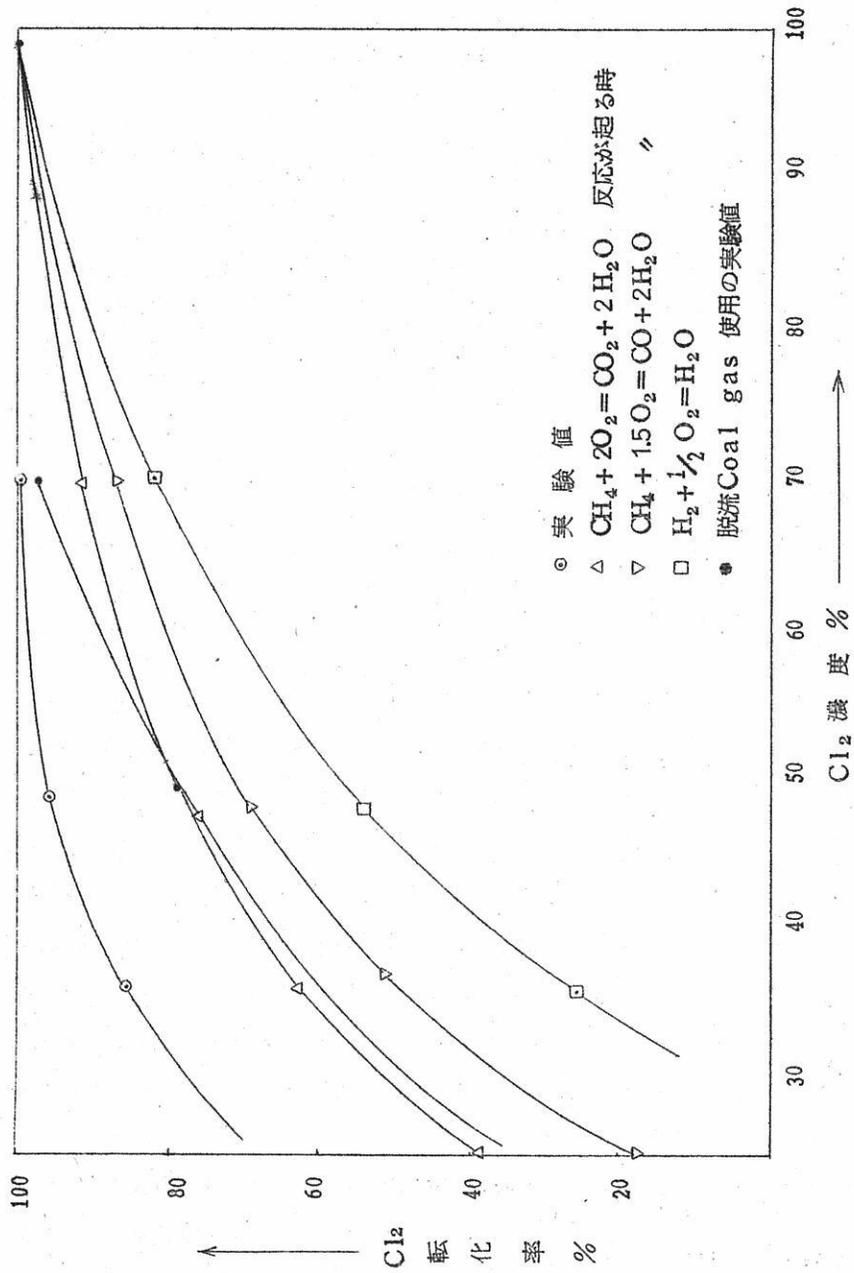
#### 4 陽極稀薄塩素ガスの処理

以上の塩化マグネシウムの製造及び電解についての研究と共に、電解により得られるアノード塩素ガスの利用について検討した。マグネシウム電解のアノード塩素ガスの濃度は、電炉の構造及び材料の関係で一般に50%以下である。この稀薄塩素ガスの処理については、従来色々の方法が提案され実施されてきたが、これらのうち、安価で容易に得られるサルファクロライドを溶剤とする吸収法、又はコールガスとの反応による塩酸合成法が有利な方法であると考えた。しかしこれらについては、その基礎資料が乏しいので装置の設計資料を求めむために基礎的に実験した。上記2方法のうち後者を工業化しているのので、この結果について結論のみ報告する。

空気で稀釈した塩素ガスとコールガスとの反応について、2流体ノズルのバーナーを用いた反応器で各種反応条件の塩素転化率への影響について実験した。その結果良好な転化率で反応を持続するには、ノズル先端での混合が充分であり1200℃以上保持する事が必要である。コールガスの所要量は第6図に示すように塩素濃度によつて異なる。

95～100%塩素転化率を得るには、コールガス量を塩素濃度の小なるほど増加する必要がある。たとえば塩素濃度50%以上のとき必要なコールガスの所要量は、塩素を塩酸とするに必要な水素及びメタンを含むコールガスの理論量でよいか、塩素濃度20～35%ではその1.4倍加える必要がある。

水蒸気を反応温度1200℃を保てる範囲で添加してやる事によつて、コールガスは20～35%塩素濃度の場合でも理論量でほぼ、100%の転化率となりしかも炭素生成



第6図 塩素濃度と塩素転化率との関係

を抑制する事を認めた。この方法で得られた塩酸は、第5表のようであるが、これらは一号品の規格に合格するものであり、かつ塩化ビニールの製造に何等悪影響がない。

第5表 コールガスと稀薄塩素よりの合成塩酸分析例

組 成	HCl 濃度 %	35.6	33.5	36.3
	Fe g/l	0.005	0.003	0.002
	S g/l	0.02	0.04	0.01
	free Cl <sub>2</sub> g/l	trace	trace	trace
	蒸発残渣 g/l	0.007	0.005	0.005

## 5 総 括

苦汁を原料として金属マグネシウムを製造する一連の工程で問題となつている点について検討した。すなわち、不純物について従来その影響について定量的に測定されていない硼素、鉄、水分等についてその許容含有限度を決定した。その結果85%以上の電流効率を得るには酸化第二鉄は、0.1%以下硼素は130ppm以下である必要がある。水分は0.5%程度の微量でも10%程度電流効率を低下させ、その主因は、沈降溶解中に分解生成するハイドロオキシクロライドMg(OH)Clの生成によるものと考えられる。1水塩以上の含水量の場合の電流効率の急激な低下の原因は、このハイドロオキシクロライドの影響のほかに、浴表面での脱水のときの分解によつて生成する酸化マグネシウム及び水分の影響も考えられる。従つて、含水塩を原料とする電解では、単に塩酸ガスのふん囲気中に原料を投入するのみでは、良好な電解成績を得る事は不可能であり、塩酸吹込み法によつて初めて満足な結果が得られ、2~4水塩を原料とする時でも無水塩化マグネシウムを原料とする電解と、ほとんど同じ電流効率、アノード消耗量で電解を持続する事が出来ることを認めた。

一方苦汁の脱硼素は水酸化カルシウム及び硫酸アルミニウムの添加による水酸化アルミニウムとの共沈を利用した共沈晶出法により又、アノード稀薄塩素ガスの処理はコールガスとの反応による塩酸合成法で解決され、経済的に工業化可能である事を認めた。

以上により、苦汁を出発原料とするマグネシウム電解製造の一連の工程上、従来難点と

されていた苦汁中の脱砒素，含水塩の脱水乾燥，電解及び稀薄塩素ガスの処理上の問題点が解決され，その工業化が可能となつたものと考えられる。

最後に，終始御指導を賜つた吉沢教授に厚く感謝申し上げます。

# PbO—B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub>系ガラス融液の密度 について

京大工 功刀雅長・山手 有・竹内昌三・島津京太郎\*

## § 1. 緒言

硼珪酸ガラスが、いわゆるガラス網目形成酸化物に属する二種の成分——SiO<sub>2</sub>およびB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>——を含んでいるという理由で、この種の酸化物を一種しか含まない珪酸塩系のガラスとは異なつた性質を示すことは一般に広く知られている。

すなわち、網目形成酸化物としてSiO<sub>2</sub>とB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とを含む硼珪酸ガラスは、実用ガラスの大部分を占める珪酸塩系ガラスでは容易に得ることのできない特長を有し、その特異性が実際にも応用されて、ガラスの利用価値を高めている。たとえば、パイレツクス、テレツクスなどの商品名で知られている耐熱ガラスや高珪酸ガラス(96%シリカガラス)製造の基礎ガラスであるバイコールガラス、すぐれた化学的耐久性の要求されるアンブールガラスなどはいずれもNa<sub>2</sub>O—B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub>系のガラスを主体にしている。

その上、この種のガラスの特異性については、ガラス構造論に関する理論的な取扱いという立場からみても興味深い問題が含まれており、この見地からも数多くの研究が行なわれている。<sup>1)</sup>

著者らは、硼珪酸ガラスの特性をさらに詳しく調べる目的で、従来からも一般に研究の対象とされてきたNa<sub>2</sub>O—B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub>系ガラスの一成分であるNa<sub>2</sub>Oのかわりに、PbOを用いた系について、その熔融状態および固化状態における密度の測定を行なつた。Na<sub>2</sub>Oのように典型的なガラス網目修飾酸化物とは異なつて、PbOはガラス中におけるその量の関係に応じて、ある場合には形成酸化物となり、ある場合には修飾酸化物としての働きを有する両性酸化物である。したがつて、この種の酸化物がSiO<sub>2</sub>およびB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなるガラス網目中でのどのような働きを示すかということを経験的な性質について調べることはPbO—B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub>系ガラスがプリント系の光学ガラスや高級装飾ガラスの基礎組成である点で実用的な意味をもつと同時に、ガラス構造に関する理論的な研究という立場からもNa<sub>2</sub>O—B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub>系ガラスより以上に有意義であると考えられ

\* 現在、住友金属中央技術研究所に所属。

る。

## § 2. 実験条件および実験結果

ガラス融液の密度測定は既報の装置を用い、アルキメデス法にしたがって行なつた。<sup>2)</sup>なお、密度測定用沈みには直径約10mmのかぎ付き白金球を、吊線には直径0.3mmの白金線を用いた。吊線の直径が比較的大きいので、吊線に關係する補正を十分注意深く行なつた。

著者らの取扱つた試料ガラス融液は大体 $5\sim 7\text{ g/cm}^3$ の密度を有するので、融液の粘度が十分低くて、密度測定に支障をきたさないような温度域では、容積 $0.5\text{ cm}^3$ 程度の沈みを用いることにより、有効数字4桁の密度値を求めることは十分可能である。

また、比較対照のために行なつた固化ガラスの密度測定は、融液の場合と同様にアルキメデス法にしたがって行なつた。この場合には迅速直示天秤を応用した。試料ガラス中には耐水性のかなり良くないものもあるので、浮液として、ケロシン(密度約 $0.8\text{ g/cm}^3$ )を用いた。第2図に固化ガラスの密度測定法の略図を示す。

密度測定に供した試料は、 $\text{PbO}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ からなる三成分系で、その原料には化学的に純粋の一酸化鉛( $\text{PbO}$ )、特級試薬の硼酸( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )および純度の高い光学ガラス製造用砂を使用した。試料の調製にあつては、調合原料を容量約 $50\text{ cm}^3$ の白金るつぼ中、温度 $1000\sim 1300^\circ\text{C}$ で2~4時間溶融した。試料融液中には密度の大きい $\text{PbO}$ がかなり多量に含まれているので、融液の均質化を完全にするために、先端を平板状にした白金棒で攪拌を十分に行なつた。この均質ガラス融液を溶融状態における密度測定用試料とするのであるが、測定終了後、ただちに鉄板上に流し出し、急冷固化させたものを室温における密度測定用試料とした。

試料の組成は第1図の三角座標上における・印を付した各点によつて示される。図中のそれぞれの点の符号は試料番号であつて、第1表に各試料番号に対応する組成をモル百分率によつて示した。すなわち、

A :  $4\text{ PbO}\cdot\text{X B}_2\text{O}_3\cdot(6-\text{X})\text{ SiO}_2$  系

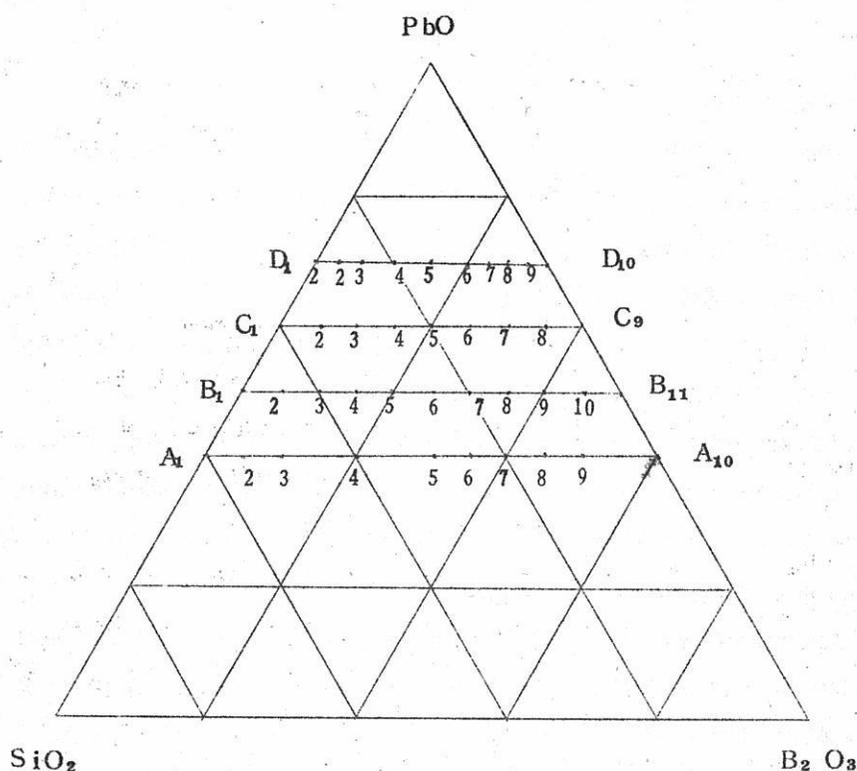
B :  $5\text{ PbO}\cdot\text{X B}_2\text{O}_3\cdot(5-\text{X})\text{ SiO}_2$  系

C :  $6\text{ PbO}\cdot\text{X B}_2\text{O}_3\cdot(4-\text{X})\text{ SiO}_2$  系

D :  $7\text{ PbO}\cdot\text{X B}_2\text{O}_3\cdot(3-\text{X})\text{ SiO}_2$  系

の4系列に分類した。

第2表以下に、各系の温度 $1000^\circ\text{C}$ と室温における密度および、既報の二成分系混<sup>3)</sup>



第1図 PbO·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub> 系ガラスの組成図 (モル%)

合融液の場合に適用したと同様の算出法によつて得たモル当りの容積を示し、第3図以下に各系の密度およびモル当りの容積と組成の関係を示した。この場合、組成として各系の一般式中に含まれるXをとつた。こゝでは10Xがモル%の数値に相当する。

なお、試料融液の密度測定を行なうに先立つて、白金球をるつぼ中深さの異なつた位置に吊して、天秤の釣合を求め、浮力変化のないことを確めた。したがつて、測定温度では試料融液はすべて均質融液であるとみなすことができる。

### §3. 実験結果の考案

三角座標中底辺に平行な線上にある4系列、すなわち、PbO, 40, 50, 60, 70 モル%を含むガラスについてみると、熔融ガラスと固化ガラスとの間で密度、容積とも組成の変化にしたがつて類似の変化を示すようである。密度は固化ガラスの方が大きく、1000°

A系列 :  $4 \text{PbO} \cdot x \text{B}_2 \text{O}_3 \cdot (6-x) \text{SiO}_2$  系

番号 mole%	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
PbO	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	5	10	20	30	35	40	45	50	60
SiO <sub>2</sub>	60	55	50	40	30	25	20	15	10	0

B系列 :  $5 \text{PbO} \cdot x \text{B}_2 \text{O}_3 \cdot (5-x) \text{SiO}_2$  系

番号 mole%	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
PbO	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
SiO <sub>2</sub>	50	45	40	35	30	25	20	15	10	5	0

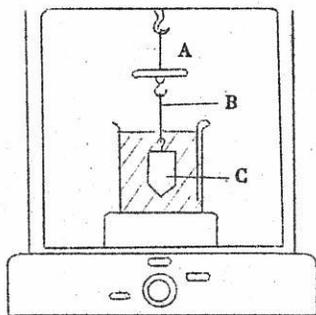
C系列 :  $6 \text{PbO} \cdot x \text{B}_2 \text{O}_3 \cdot (4-x) \text{SiO}_2$  系

番号 mole%	1	2	3	4	5	6	7	8	9
PbO	60	60	60	60	60	60	60	60	60
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	5	10	15	20	25	30	35	40
SiO <sub>2</sub>	40	35	30	25	20	15	10	5	0

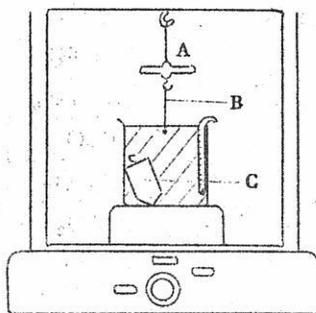
D系列 :  $7 \text{PbO} \cdot x \text{B}_2 \text{O}_3 \cdot (3-x) \text{SiO}_2$  系

番号 mole%	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
PbO	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	2.5	5	10	15	20	22.5	25	27.5	30
SiO <sub>2</sub>	30	27.5	25	20	15	10	7.5	5	2.5	0

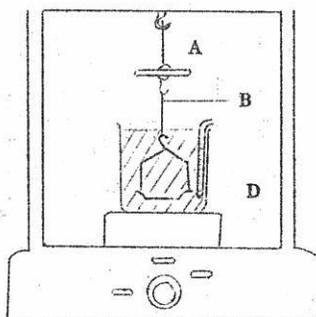
第1表 PbO·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub> 系ガラスの組成表



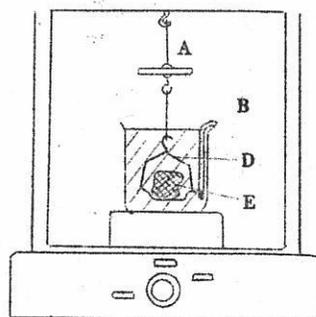
(1) 直示天秤の秤量室



(2)



(3)



(4)

- A : カギ付おもり
- B : 吊線
- C : 石英ガラス製沈み
- D : あなあき皿
- E : ガラス試料

第2図 固化ガラスの密度測定法の略図

Cの融液状態では $\text{SiO}_2$  最高濃度部において $0.30 \sim 0.57 \text{ g/cm}^3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  最高濃度部において $0.80 \sim 0.88 \text{ g/cm}^3$ の密度減少が認められる。

つぎにモル当りの容積について、密度の場合とは逆に、 $\text{SiO}_2$ 最高濃度部において $0.96 \sim 2.04 \text{ cm}^3/\text{mole}$  (固体ガラスのモル当り容積の4.0~8.5%に相当する),  $\text{B}_2\text{O}_3$  最高濃度部において $3.37 \sim 5.28 \text{ cm}^3/\text{mole}$  (固体ガラスのモル当り容積の13.1~20.0%に相当する)とそれぞれ増加を示している。こゝで述べている各系ではすべての組成で $\text{PbO}$ の濃度は一定であることから、容積変化の模様は $\text{SiO}_2$ と $\text{B}_2\text{O}_3$ の量的関係によるものと考えられる。すなわち、熱膨張の小さい $\text{SiO}_2$ を多量に含むほど、その

容積増加量は小さくなる。このことに関しては、各系の $\text{SiO}_2$  最高濃度部、すなわち  $\text{B}_2\text{O}_3$  を含まない組成、 $2\text{PbO} \cdot 3\text{SiO}_2$ 、 $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $3\text{PbO} \cdot 2\text{SiO}_2$ 、 $7\text{PbO} \cdot 3\text{SiO}_2$  の二成分系融液についても、同様の関係が認められ、 $\text{SiO}_2$  含有量のもつとも多い系ほど熱による容積増加量は少なくなっている。

これとはまったく逆に各系での $\text{B}_2\text{O}_3$  最高濃度をもつ4種の試料では $\text{B}_2\text{O}_3$  の多いものほど熱による容積増加の大きいことが認められる。つぎに $\text{PbO}$  濃度の変化による容積変化の模様を眺めることにする。この場合にはガラス融液を対象した。すなわち、固化ガラスではそれが得られた過程において熱履歴の影響が加わる上に、容積変化の絶対量が小さいという欠点がある。

さて、熔融ガラスに関しては、 $\text{PbO}$  濃度の大きくなるにしたがつて、容積組成曲線は上向きから、しだいに組成の両極端を結んだ直線、すなわち容積組成性の成立する直線に近ずき、 $\text{PbO}$  70モル%では下向きの曲線となる。

$\text{PbO}$  低濃度部では加成律から得られる容積よりも大きい容積を示し、その構造はより開放的となるのに対して、 $\text{PbO}$  高濃度部ではその容積は小さく、したがって構造はある程度緊密化されていることがわかる。

第2表  $4\text{PbO} \cdot x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (6-x)\text{SiO}_2$  系ガラスの密度と容積

試料番号	密度 ( $g/cm^3$ )		容積 ( $cm^3/mole$ )	
	融液 (1000°C)	固化ガラス (室温)	融液 (1000°C)	固化ガラス (室温)
A 1	5.006	5.142	25.03	24.37
A 2	4.851	5.168	25.93	24.34
A 3	4.742	5.135	26.63	24.51
A 4	4.595	5.144	27.69	24.74
A 5	4.471	5.132	28.67	24.98
A 6	4.436	5.124	29.01	25.11
A 7	4.364	5.093	29.59	25.36
A 8	4.314	5.063	30.05	25.61
A 9	4.264	5.051	30.51	25.76
A 10	4.134	4.961	31.70	26.42

第3表 5PbO·xB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·(5-x)SiO<sub>2</sub>系ガラスの密度と容積

試料番号	密度 (g/cm <sup>3</sup> )		容積 (cm <sup>3</sup> /mole)	
	融液 (1000℃)	固化ガラス (室温)	融液 (1000℃)	固化ガラス (室温)
B 1	5.629	5.951	25.16	23.80
B 2	5.481	5.912	25.93	24.04
B 3	5.382	5.885	26.50	24.23
B 4	5.275	5.866	27.12	24.39
B 5	5.185	5.848	27.69	24.55
B 6	5.115	5.820	28.16	24.75
B 7	5.047	5.797	28.63	24.93
B 8	4.989	—	29.06	—
B 9	4.915	5.745	29.60	25.32
B 10	4.869	5.722	29.98	25.51
B 11	4.819	5.699	30.39	25.69

第4表 6PbO·xB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·(4-x)SiO<sub>2</sub>系ガラスの密度と容積

試料番号	密度 (g/cm <sup>3</sup> )		容積 (cm <sup>3</sup> /mole)	
	融液 (1000℃)	固化ガラス (室温)	融液 (1000℃)	固化ガラス (室温)
C 1	6.205	6.655	25.46	23.74
C 2	6.096	6.611	25.99	23.97
C 3	5.971	6.555	26.61	24.24
C 4	5.868	6.515	27.16	24.45
C 5	5.770	6.466	27.71	24.72
C 6	5.677	6.424	28.25	24.96
C 7	5.597	6.380	28.73	25.21
C 8	5.514	6.343	29.25	25.43
C 9	5.471	6.308	29.57	25.65

第5表  $7\text{PbO} \cdot x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (3-x)\text{SiO}_2$  系ガラスの密度と容積

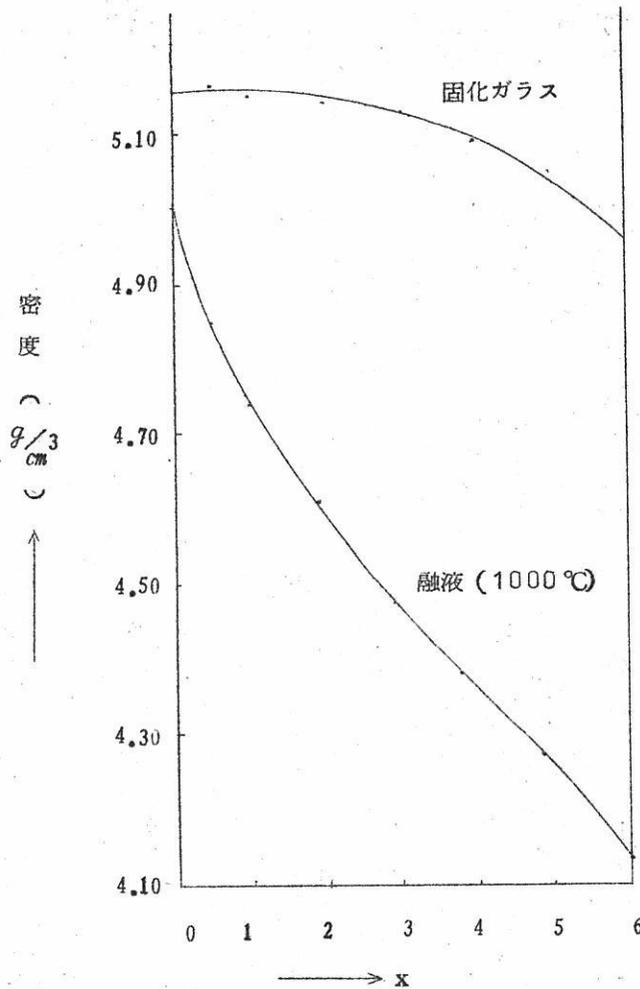
	密度 ( $g/cm^3$ )		容積 ( $cm^3/mole$ )	
	融液 (1000°C)	固化ガラス (室温)	融液 (1000°C)	固化ガラス (室温)
D 1	6.692	7.260	26.04	24.00
D 2	6.691	7.243	26.08	24.09
D 3	6.648	7.187	26.28	24.31
D 4	6.525	7.126	26.85	24.59
D 5	6.409	7.061	27.41	24.88
D 6	6.316	6.996	27.89	25.18
D 7	6.251	6.974	28.22	25.30
D 8	6.201	6.948	28.49	25.43
D 9	6.150	6.903	28.76	25.63
D 10	6.094	6.892	29.07	25.70

これはPbOを同じく二価カチオンを含む酸化物たとえばBaOで置換したBaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>三成分系ガラスと比較した場合に容積組成関係に異なつた事情が認められることからPbOがガラス構成に参加する場合の特異性を示すものとみなすことができる。すなわちH. Humilton<sup>4)</sup>らによるBaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>三成分系中BaO 32.0および40モル%での固化ガラスの容積組成関係はいずれも加成性を示す直線をはるかに下廻っている。第11図および第12図はBaO·BrO<sub>2</sub>·SiO<sub>2</sub>系における上記兩組成の容積組成関係を示す。

さて、SiO<sub>2</sub>およびB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の二成分よりなる融液のモル当りの容積はその全組成域にわたつて加成性の成りたつことが知られている。<sup>5)</sup>

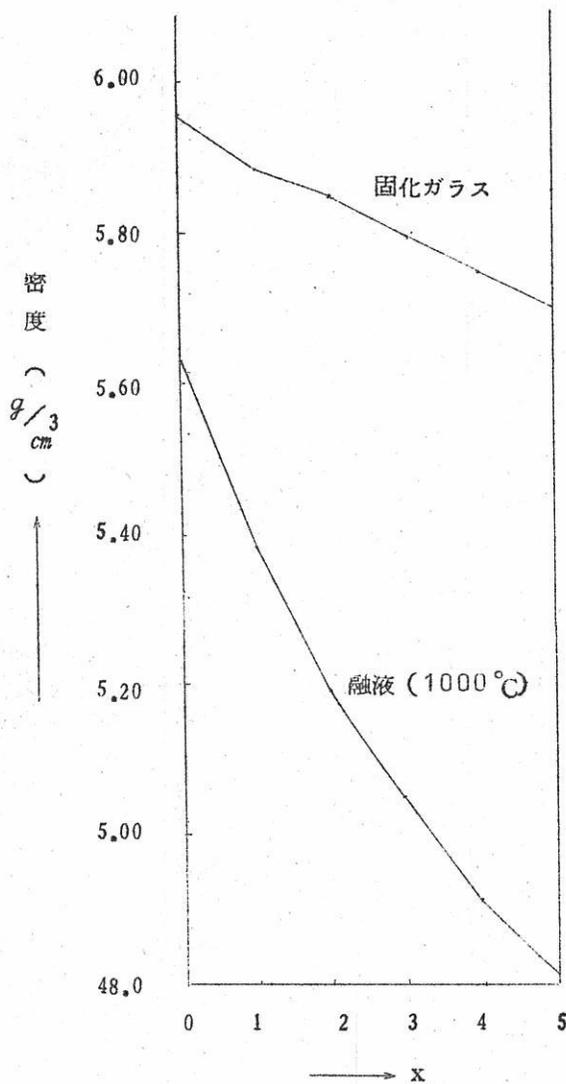
したがつて、これらの二成分系に第三成分を加えた場合に起りうる容積変化の模様は主として添加成分の影響によるものと考えられる。したがつて、PbOとBaOとで上述のような差異が認められたことから、これらの酸化物のガラス構造中において占める役割にある程度本質的な相違が存在しなければならない。

以下にこの問題について考察を加えることにする。まずBaO·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>系について述べる。BaOのようにイオン性の強い金属イオンを含む酸化物がガラス中に導入



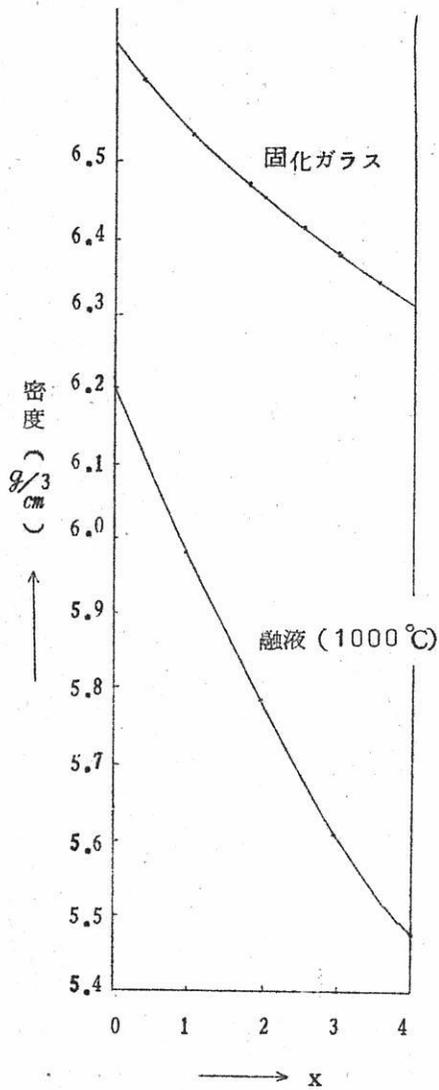
第3図 4PbO·xB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·(6-x)SiO<sub>2</sub>系ガラス  
の密度組成曲線

された場合、BaO 自身でガラス網目を形成する働きはなく、Ba<sup>++</sup> イオンと同時に入りこんだ酸素原子を網目構造に参加させながら、それ自身はイオン性を維持したまま、(SiO<sub>4</sub>)<sup>4-</sup>四面体、および(BO<sub>3</sub>)<sup>3-</sup>三面体または(BO<sub>4</sub>)<sup>4-</sup>四面体からなる網目構造中でその静電引力にもとずいて、相互作用を及ぼしていると考えられることができる。この相互作用

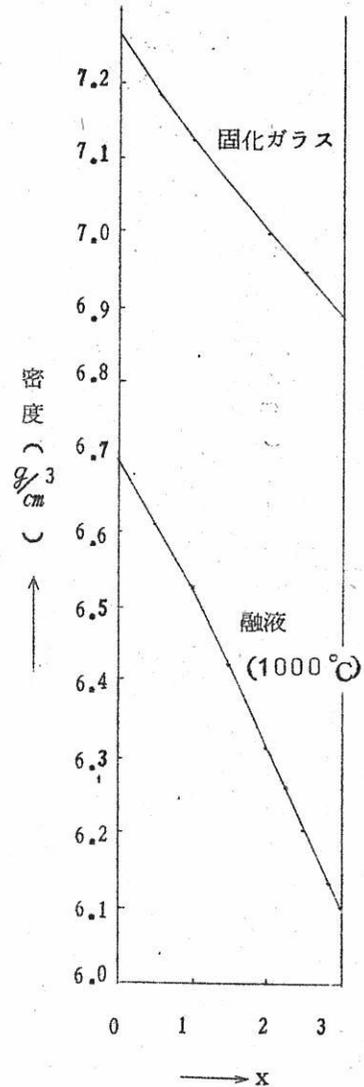


第4図 5PbO·xB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·(5-x)SiO<sub>2</sub>系ガラス  
の密度組成曲線

用が引力的に働けば構造の引きしめ効果が生じ、容積は減少することになる。これは二成分系ガラス融液の場合と定性的にはまったく同様の現象であつて、とくに2種のガラス網目形成酸化物のどちらに、あるいはどのような割合で第三成分が作用するかが残された間



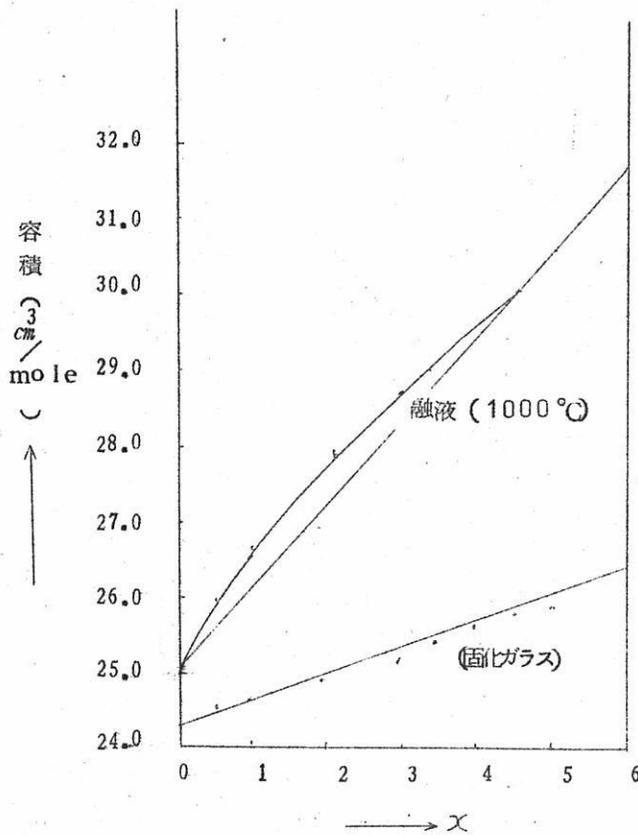
第5図  $6\text{PbO} \cdot x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (4-x)$ 系ガラスの  
密度組成曲線



第6図  $7\text{PbO} \cdot x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (3-x)$   
 $\text{SiO}_2$ 系ガラスの密度組成  
曲線

題となるが、この点に関しては別途の実験方法を採用する必要があると考えられる。

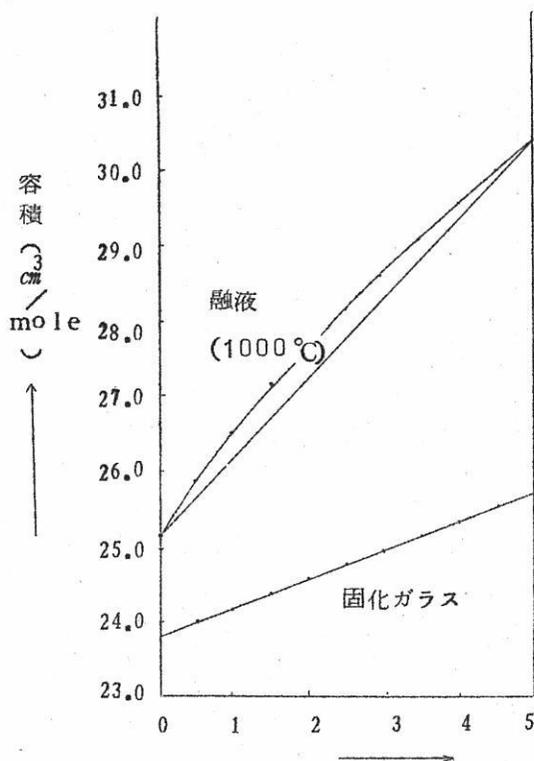
つぎに  $\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  三成分系にふれることにする。 $\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  二成分系、



第7図  $4\text{PbO} \cdot x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (6-x)\text{SiO}_2$  系ガラス  
の容積組成曲線

または  $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$  二成分系で認められるように、 $\text{PbO}$  は単独でガラス化することができないにもかかわらず、網目形成酸化物が存在すれば、非常に高濃度においてもガラス化することが知られている。これは  $\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  三成分系の場合にも同様であることが明らかにされたのであつて、 $\text{PbO}$  はガラス構造中で網目形成酸化物としてのみならず同時に網目修飾酸化物としての働きを示し、 $\text{PbO}$  濃度および  $\text{B}_2\text{O}_3$  と  $\text{SiO}_2$  の割合などによって両者の相対関係が決定されると考えられる。

$\text{Pb}^{++}$  イオンが網目形成イオンとして働く場合と修飾イオンとして働く場合とは、そ

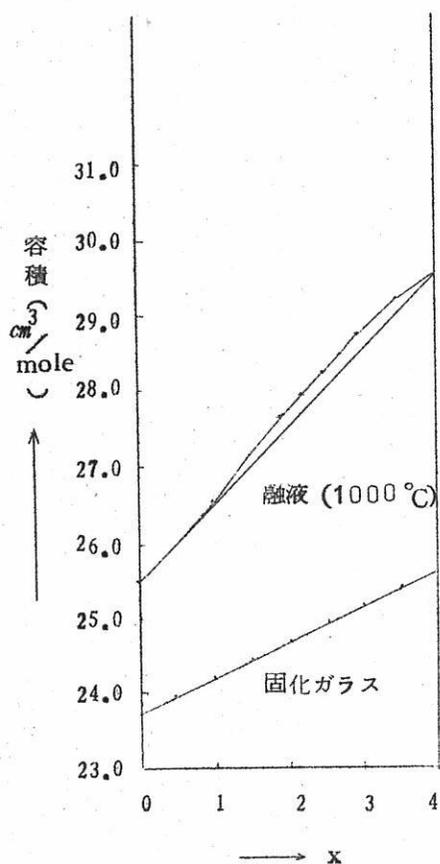


第8図 5PbO·xB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·(5-x)SiO<sub>2</sub>系ガラスの容積組成曲線

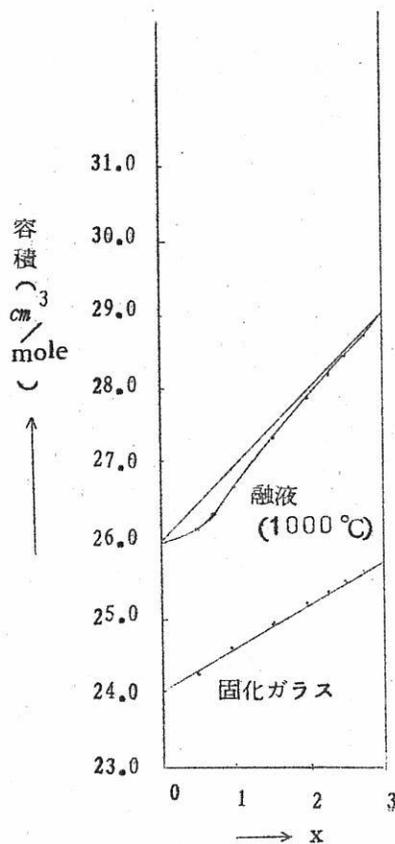
れぞれがガラスの容積に及ぼす影響は当然異なってくる。すなわち、網目を形成する場合には、Pb<sup>++</sup>イオンに結合する酸素原子を強く分極くして一定方向に配位させる。したがって構造はより開放的となり、容積増加の因子となる。反対に修飾イオンとして働く場合にはPb<sup>++</sup>イオンはガラス網目中に生じた空隙に入つて網目を引きしめるので、これは容積減少の因子である。

PbO·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>系でPbO 70モル%の場合を除いて加成性の成立する容積よりも大きい容積が得られたことからPb<sup>++</sup>イオンはガラス中でかなりガラス網目の形成に参加していると考えられる。

#### § 4. む す び



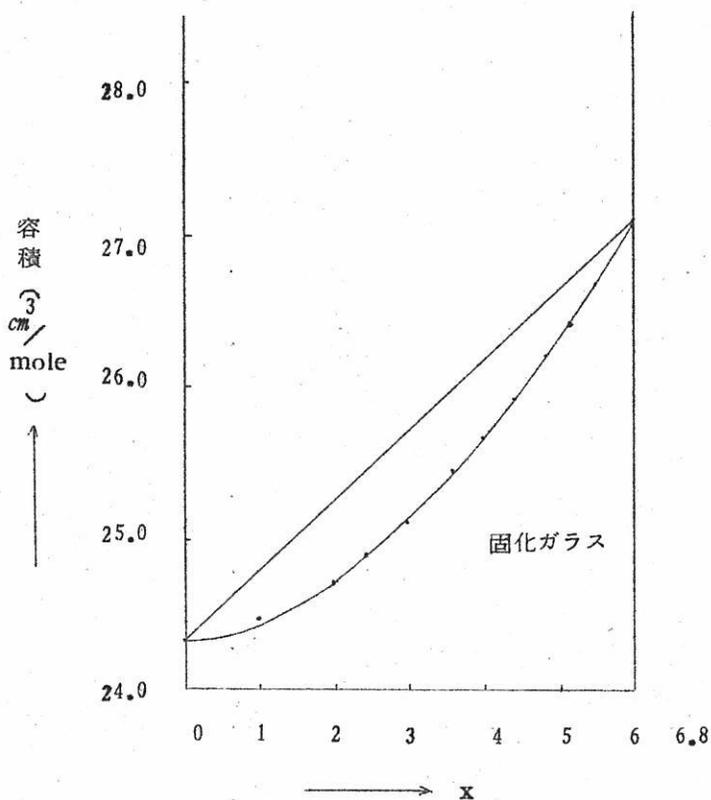
第9図  $6\text{PbO} \cdot x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (4-x)\text{SiO}_2$   
系ガラスの容積組成曲線



第10図  $7\text{PbO} \cdot x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (3-x)\text{SiO}_2$   
系ガラスの容積組成曲線

$\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  三成分系ガラスについて、 $1000^\circ\text{C}$  におけるガラス融液およびその融液を急冷固化させたガラスの密度を  $\text{PbO}$  40~70モル%の組成範囲にわたって測定し、得られた密度値から各組成について算出したモル当りの容積と組成の関係を求め、熱による容積増加が、 $\text{SiO}_2$  および  $\text{B}_2\text{O}_3$  の熱膨張性とかなり密接な関係にあることを確認した。

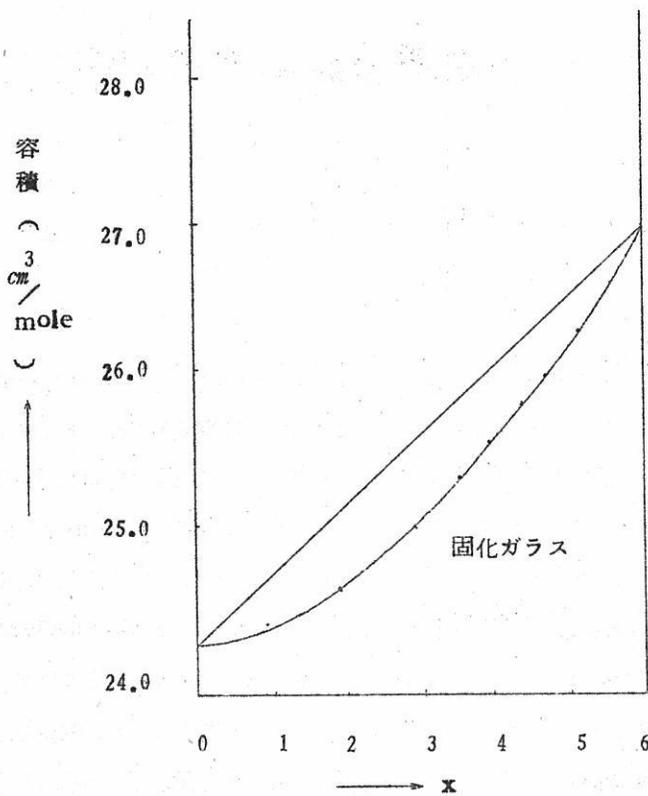
またこの種の三成分系ガラスにおいても  $\text{Pb}^{++}$  イオンは網目修飾酸化物としてもまた網目形成酸化物としても働くものであると推論することのできるような実験的根拠を得た。



第11図  $3.2 \text{BaO} \cdot x \text{B}_2\text{O}_3 \cdot (6.8 - x) \text{SiO}_2$  系ガラスの容積組成曲線

参 考 文 献

- (1) S. English, W. E. S. Turner ;  
 J. Soc. Glass Tech., 7 155 (1923)  
 安倍俊夫; 協誌, 58 421 (1950)  
 " " 59 150 (1951)  
 " " 59 474 (1951)  
 毛利良雄, 江口清久; 協誌, 63 687 (1955)



第12図  $4.0 \text{ BaO} \cdot x \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot (6-x) \text{ SiO}_2$  系ガラスの  
容積組成曲線

- (2) 沢井, 功刀, 山手; 材料試験, 8 615 (1959)
- (3) 功刀, 山手, 竹内; 溶融塩, 3 381 (1960)
- (4) E. H. Humilton, G. W. Clerh, O. H. Franer;  
J. Amer. Cer. Soc., 41 209 (1958)
- (5) A. Cousen, W. E. S. Turner;  
J. Soc. Glass Tech., 12 169 (1928)

# 炭素抵抗放射炉の研究

東京工大 向 正 夫 ・ 佐 治 孝

## 1 はしがき

ここに述べる炭素抵抗放射炉 (Carbon Resistor Radiation Furnace) 以下炭素炉と略すとは図2に示すような型式の電気炉であつて、タンマン炉やクリプトール炉と同様に炭素抵抗炉の一種であるが、とくに炭素発熱体からの放射熱を利用することを特徴とする電気炉で、この型式の炉は1923年Campagnie de Saint-Cobainによつて研究開発せられて以来George炉の名称で工業炉として限られた領域ではかなり重用されてきたものである。<sup>1)</sup> しかしこの種電気炉の実際的应用に関しては、この方面の文献が乏しいのでその普及状況の現状は詳細に知る由もないが、ほかの工業用電気炉に比較すればその開発が非常に遅れているように思われる。筆者らはたまたま低融点金属の製錬溶解の工程においてこの種電気炉の特徴に注目し、小規模ではあるが工業用電気炉としての実用性を強く認識し、本研究に着手した。

この種電気炉は後述するようないくつかの独特の特性をもつもので、今後金属製錬、とくに特殊金属や高純度金属の製造にその適切な利用が考えられるばかりでなく、将来高温化学工業の方面への広般な応用も期待されてよいと考えられる。

本研究においては工業炉としてのこの型式の電気炉の諸特性を理解し、これを開発するために必要な基礎的知見を得たい意向をもつて、その構造的、電氣的諸元の検討を行なう予定であるが、今回はまず既往の文献や筆者の経験から本型式の電気炉についてその概要を述べてみたい。

## 2 炭素抵抗放射炉の特徴と性能

この炭素炉が工業用炉としてもつ特長として次の諸点が挙げられる。

1) 簡易な操作で高温度の発生が可能であること。この性質は電気炉として一般的な特長であるが、とくに1500°C以上の高温発生のための電気炉としては、炭素自体を

抵抗発熱体として利用することが有効な手段とされている。実際Georgeはこの型式の電気炉によつて3000°C 附近までの高温を得たと報告している。また一面この型式の電気炉では1000~1500°C の温度範囲を安定にかつ簡易な操作で得ることができる。従来このような温度範囲はニクロム線抵抗炉とアーク炉の中間領域にあり、タンマン炉やクリプトール炉では炉内容積が小さいため工業規模には実用になり難く、したがつてこの温度域の操業に適した電気炉の選択は苦慮されて来た問題である。

2) 電流が安定で温度調節が容易であること。炭素を発熱体として用いる電気炉では、炭素自体の導体抵抗または接触抵抗または両者が利用される。こゝに取上げた炭素棒自体を発熱体とする型式では、タンマン炉と同様に炭素自体の抵抗を発熱源とし、クリプトール炉のように充炭炭素粒間の接触抵抗に依存しないため安定な電流を得やすく、したがつて温度調節が容易である。

3) 炉の構造が比較的簡単で、煩雑な運転技術あるいは管理手法を要しないこと。したがつて設備費や管理費が低廉である。フランスにおいては、アーク炉や高周波炉を設置できないような小企業に普及しているといわれる。(1)

4) 加熱溶融物の汚染が極めて少ないこと。本電気炉では被加熱体と発熱体が直接接触せず、輻射によつて熱伝達が行なわれるから、炭素抵抗体中の不純物が溶融物中に混入することや、いわゆるCarburizationの現象が起らない。また前述したように炉の構造が簡単であるため、炉内の気圏の調節が簡単で、真空にすることも可能であり、また炉自体の回転、揺動なども行ないやすく精密な冶金や特殊製の作業に適している。

5) 以上のほかに、炉内の温度分布が均一に保ちやすいこと、負荷変動も少なく、また力率も良好であるなどの利点をもっている。

以上はこの炭素炉の長所と思われる諸点を列挙したが、欠点としては：

1) 炭素発熱体の抵抗は $10^{-3} \sim 10^{-4} \Omega cm$  のオーダーで比較的小さいため大電流(たとえば500 A/cm<sup>2</sup> 程度の高電流密度で操業される場合がある)を必要とするから、炭素発熱体の導電端子やその炉体との接続が面倒な問題となる。したがつてとくに大型の炉の設計は困難である。

2) 炭素発熱体の酸化消耗も、アーク炉に比較すれば小さいとはいえ、なお一般にかなり大きくその寿命が短いこと；

などが挙げられる。しかしながら1) に対しては後述するような工夫によつて、また2) に対しては最近における人造黒鉛の品質が著しく向上して逐次優秀な抵抗発熱体用の炭素

材料を得られるようになってきているから、これらの欠点は今後漸次解決され得るものと思われる。

つきにこの型式の電気炉の性能としては、前述のようにこの炭素炉は高温はとり出せるが、容量は小さいことは已むを得ない。被処理物の種類や要求される処理の種類、程度などによつて様でないが、100 kg 容量の单相溶解炉の場合、5000 A, 20 V, 1650 °C の出湯で鋼は 800 KwH/t, 鑄鉄は 500 KwH/t, 青銅では 250 KwH/t と報告されている。図 1 には合金鋼の溶解に必要な電力消費量をこの型式の炭素炉と、アーク炉や誘導炉の場合との比較を示すが、これから本法がこの分野においては優れた性能を有することが覗かれる。また表 1 はこの炭素炉によつて石英あるいは鋼を溶解するさいに必要な所用時間の一例を示した。

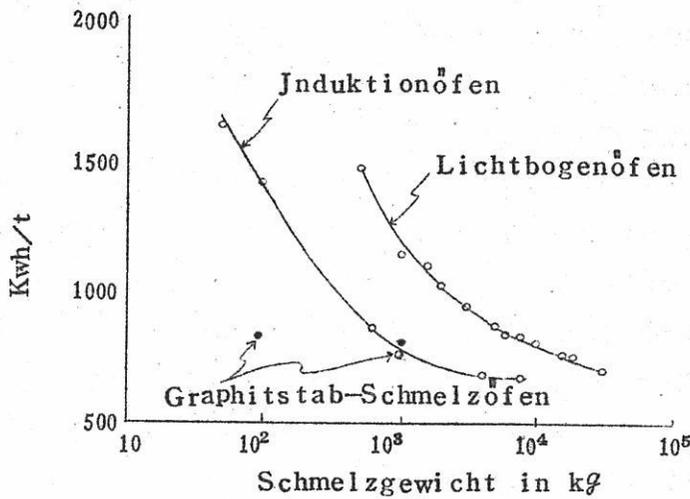


図 1 炭素抵抗輻射炉，アーク炉，高周波炉の消費電力量の比較 (Hönig)

表 1 炭素抵抗輻射炉の溶解能力

種類	被溶解物	温度	溶解時間
George	石英 20 kg	2700 °C	6.5分
Otto Junker	0.2~0.6% 鋼 1000~1200 kg	2500 °C	250~145分

なお、現在まで実用されている用途例の2, 3を紹介すると表2のようである。

表2 炭素抵抗輻射炉の種類とその用途

名称 (実施者)	用途	規模	型式
(1) St. Cobain (George)	鋼溶解用	100kg~4000kg	円筒炉
(2) 〃	耐火物溶解用	20kg	高速廻転炉
(3) Otto Unker (Hönig)	合金鋼製造用	30~1000kg	円筒または 平型炉
(4) 筆者	低融点金属の製錬	70kg	円筒炉

表中2中(1)はこの種電気炉を開発したSt. CobainのGeorgeによるもので、鉄スクラップやピストンリング用の鑄鉄の溶解などに用いられた。(2)は酸化トリウムや石英などの溶解に利用された例であり、これらの技術はイギリスにも伝えられている。(4)(3)はドイツにおいて発展せしめられたもので0.7~20% C, 4~20% Cr, 4~12% W, 5~35% Coの組成をもつ合金鋼の脱イオウ、脱リンの目的に使用せられた<sup>(2)</sup> (この種の利用は、わが国においても技術導入せられているときくが、その詳細は不明である。) (4)は筆者らによつて低融点の粉末金属や金属酸化物の還元溶融に利用されたものである。

これらの炭素炉の電源には単相または三相が使用されるが、前者は4~5 ton 炉を限界とし、それ以上の大容量のものは三相電源を必要とするといわれる。その構造はいづれも大体似たものであり、図2にはその1例として100kgの処理能力を有する100kw単相型の鋼溶解炉(George)について示した。

### 3 炭素抵抗輻射炉の問題点

この炭素炉は比較的簡単な構造を有するものであるが、その構造上もつとも問題となることは前述したように炭素発熱体の保持とその電気的接続にある。この接続端子部分を二重ジャケットにして水冷却を行なうことは勿論のことであるが、とくにこの部分の電気的

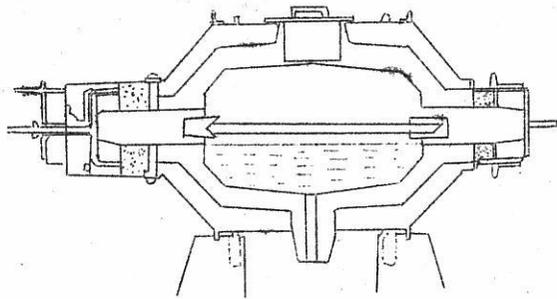


図2 100 kw, 100 kg 鋼溶解用 (George)

接触を完全にするために、熱伝導率の小さい Amorphous carbon と Graphite から成る複合ホルダーを用いるような工夫もある。この部分の改良いかんはこの炉の可能とする温度限界や発熱体の寿命、さらに作業上の諸要因を規正することになる。

つぎにこの炉で問題となる第2点は、炉壁を高温から守る必要上実際操業温度は炉壁材質の耐熱許容限界によつて支配されることである。表2の(2)に示した高融点物質の溶融炉では、高速廻転する炉体（炭素発熱体は廻転しない）が用いられているが、その理由は装入した耐火物自体を高速廻転に伴う遠心力によつて炉壁に付着させ、これによつて耐火壁の役目を果させるためである。

第3の問題点としては、炭素発熱体自体の酸化消耗をできるだけ抑制することである。

Simens-Schuckerwerkでは、黒鉛発熱体の周囲に褐炭のコークス製品のように酸化しやすい物質を格子状に配置して、発熱体自体の酸化を防止する試みを行なつている。(3)炭素発熱体の表面にアルミニウム粉末を塗布しておくという提案もある。筆者らは、その詳細は実験の部分において述べるが、炭素棒に溝をつけることによつて、一酸化炭素のような還元性ふん囲気をもつて溝の内部に停滞させて、炭素発熱体自身の高電流密度部分に保護層の役目を果させることにより、発熱体の消耗を減少させ安定電流を長時間保持させ寿命を長くすることに成功した。このような炭素発熱体の消耗を考慮すれば、連続操業のさいは運転中において発熱体の交換ができるよう設計される必要があり、これは技術的に相当困難と思われるが、すでにそのような構造のものも実用されているようである。

鋼の溶解に使用する100kg容量のGeorge 炉における炭素発熱体の消耗は、1650°Cの温度で溶解作業を7回行なうことによつて直径35mmから20mmに減少し、この程度で発熱体の交換を行なつているようである。この割合で減少すると仮定すると1.65kg/1000kWの消耗率となり、これはアーク炉の場合に比較すれば少ない値である。またEdelstahlwerkの発表によると1ton 炉による合金鋼製造のさいの炭素発熱体の消耗量は2.7kg/t であるといわれる。

このような炭素発熱体の消耗はもちろん炭素の品質と同時に発熱体要素の設計が問題である。しかし電炉の設計には運転時の温度調節すなわち電流の調整が重要で、この型式の炉では付属の可変変圧器によつて電圧を変化させて行なわれるが、炉の設計において炭素発熱体自身を成型してその抵抗値を変化する方法も考えられる。実際筆者は炭素発熱体要

表3 炭素抵抗輻射炉の発熱体

種類	容量 kg	変圧器容量 kvA	発 熱 体			
			材質	電流容量 A/cm <sup>2</sup>	直径 mm	長さ mm
George	100	—	人造黒鉛 <sup>(2)</sup>	500	35	100
	4000 <sup>(1)</sup>	—			50	—
Otto Unker	30	60	≧ <sup>(3)</sup>	300	30	365
	100	120			30	765
	200	180			35	920
	300	200			50	1200
	1000 <sup>(1)</sup>	450			50	1200
筆 者	70	38	≧ <sup>(4)</sup>	—	50	500

注 (1) この2者は3相炉、ほかは単相炉

(2) 黒鉛化温度は不明、たゞし黒鉛化度の小さいものでも、2500°C以上で使用される場合は事実上黒鉛化されるものと見做される。

(3) 冷時の固有抵抗  $8 \sim 12 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$

(4) 抵抗発熱体用として国産、市販されているもの。その冷時固有抵抗は  $9 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$  程度であるが、実際使用にさいしては溝付けして抵抗を増加させている。

素に形の溝付けをすることによつて所要の電流を得るようにしている。(これは前述のように炭素発熱体の消耗を防ぐ役割も果している。)このような加工にさいして炭素材は極めて成形加工しやすい材質であるため、比較的容易に行ないうる利点がある。表るにはこの炭素炉に用いられる炭素発熱体について掲げてある。

しかしこのような発熱体要素の設計は、従来もつばら経験的に導かれているものであつて、この型式の炭素炉を設計するための炭素発熱体自体の電熱的特性に関する基礎的知見は極めて乏しい。またこれを収容する炉体の形状ないし構造の設計に必要なデータも少ない。さらに炉の材料とくに従来の電炉操業常識から推論することの困難な問題を含む特殊製煉の場合についても考慮したい。

以上要するにこの炭素炉には導体のとり方や発熱体の消耗というような現実的な問題点のほか、この炉を開発する上に必要な基礎的諸元を一つ一つ究明してゆかなければならない重要な問題点を数多く抱えていると思われる。

本研究はこれらの問題点に対して、極めて未だほんの緒についたばかりであるが、2, 3の興味ある事実を見出したので紹介し、逐次続報で検討する予定である。

#### 文 献

- (1) H. George; Am. Electrochem. Soc. 68, 53 (1935)
- (2) W. Geller, H. Hönig; Stahl u. Eisen 62, Nr. 19 (1942)
- (3) R. Heinrich; DRP 6 48070 (1937)
- (4) Electric Furnace Co; Metal Industry 47, 162 (1935)

# チタン酸化物の電解精錬に関する研究

東北大金研 渡 辺 治

## § 1 諸 言

チタン化合物より電解によつて金属チタンを抽出しようと試みた研究は非常に多いが、Ti の電気化学的な電位がAl について劣であるためこれ迄の所水溶液電解<sup>(1)</sup>によつては満足すべきものが得られていなく主として熔融塩電解<sup>(2)~(8)</sup>の研究が行なわれているが、これらの電解には殆んどがチタンのハロゲン化合物を原料として行なわれている。

本研究においてはチタン化合物として最も容易に得られる酸化物を原料として電気化学的に炭素によつて還元しこの電解によつて得られた粗チタンを可溶性陽極として電解精製を行ない高純度の金属チタンを得ようとする目的の下に行なわれたものである。

## § 2 電解浴並びにTiO<sub>2</sub>及びCaOの分解電圧

チタン酸化物を原料として電解還元する場合には、チタン酸化物を溶解する塩浴が問題である。チタン酸化物に対する溶解度の大きい塩浴としてはTable 1<sup>(8)</sup>に見られるようにアルカリ金属の弗化物及びアルカリ土類金属の弗化物CaF<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub>が考えられる。したがつてこれらを電解浴としてTiを電解析出せしめることは一応可能であるが、これらの弗化物は水及び弱酸に難溶で電析物と塩浴とを分離することは困難である。

これに対しアルカリ及びアルカリ土類金属の塩化物は水及び弱酸に対し可溶性であるが酸化チタンTiO<sub>2</sub>のこれらの塩化物に対する溶解度が微少で従つてこれらの塩化物を用いてHupperty<sup>(9)</sup>及びSibert<sup>(8)</sup>等多くの研究や特許があるがいずれも金属迄の直接電解還元は実質的には成功するに至っていない。

本研究においては高温でCaO・TiO<sub>2</sub>がCaCl<sub>2</sub>浴にかなり溶解することを実験的に見出し、又CaOもCaCl<sub>2</sub>に相当の溶解度を有することから考えCaO及びTiO<sub>2</sub>を別々にCaCl<sub>2</sub>浴に投入してもTiO<sub>2</sub>に対する溶解度が増大することを見出したので、CaCl<sub>2</sub>を基本としてCaOを添加した塩浴を用いることとした。

CaO添加の作用は上記溶解度の上昇の外にCaOの電解によりCaを析出せしめこれが浴に溶解し電析チタンと反応して脱酸を充分行なう役目を果たす効果がある。Kubas-

Table 1. チタン酸化物の塩に対する溶解度

化合物	塩							
	LiCl	NaCl	KCl	LiF	NaF	KF	MgCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>
TiO	VSS	VSS	VSS	SS	SS	SS	SS	SS
Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SS	SS	SS	S	S	S	S	S
TiO <sub>2</sub>	i	i	i	S	S	S	SS	SS

S: 5%以上の溶解度

SS: 5%以下の //

VSS: 1%以下の //

i: 不溶解

chewski<sup>(10)</sup> に依ればTiに含まれるOはCaによつて相当脱酸され1000℃においてO含有量として0.07~0.12%迄脱酸が可能なることを述べている。それ故Caでの脱酸はかなり効果のあるものと考えられる。

まず電解に際しては電解電圧を知ることが必要である。本研究は炭素による還元を目的としているものである故、陽極としては当然黒鉛を取らなければならない。そこでFig. 1に示すとき装置、即ち黒鉛の抵抗体を加熱体とした装置により黒鉛坩堝を電解槽とし槽の器壁を陽極とし、陰極としては径6mmのMo棒(8)を槽の中央に保持し、CaCl<sub>2</sub>-CaO, CaCl<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>及びCaCl<sub>2</sub>-CaO-TiO<sub>2</sub>の各塩浴についてCaO, TiO<sub>2</sub>の分解電圧を測定した。この測定結果をFig. 2, Fig. 3, Fig. 4に示した。Fig. 2から見る如く900℃, 1000℃, 及び1100℃における炭素陽極を用いたときのCaOの分解電圧は夫々1.62V, 1.43V, 1.35Vである。



なる反応における自由エネルギー変化 $\Delta F^\circ$ から計算すると1000℃で1.41Vの値が得られ上記の測定値と略一致している。

TiO<sub>2</sub>の分解電圧はFig. 3から見るごとく900℃, 1000℃, 1100℃では夫々1.98V, 1.78V, 1.40Vの値が得られる。この結果はSibert<sup>(11)</sup>等の実験値と大体一致しているが



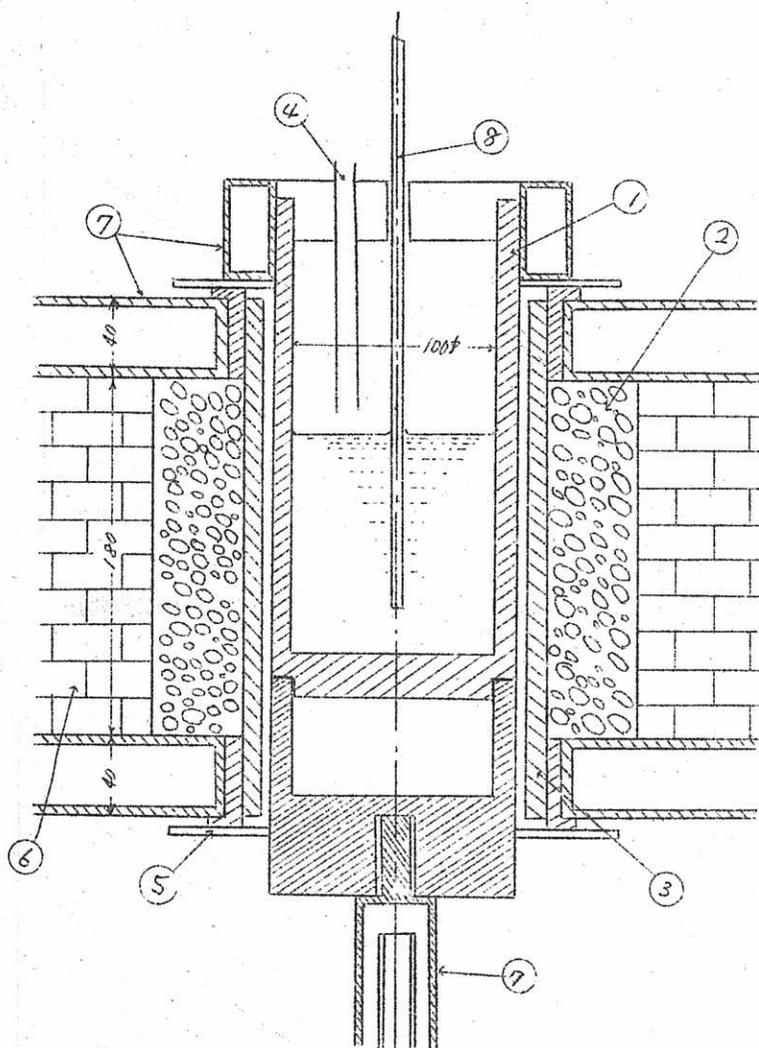


Fig. 1  $\text{TiO}_2$ の直接電解還元装置図

- |            |            |
|------------|------------|
| (1) 黒鉛坩堝   | (5) 絶縁体    |
| (2) クリプトル  | (6) 耐火物    |
| (3) 黒鉛抵抗体  | (7) 水冷銅パイプ |
| (4) Ar 流通口 | (8) Mo 陰極  |

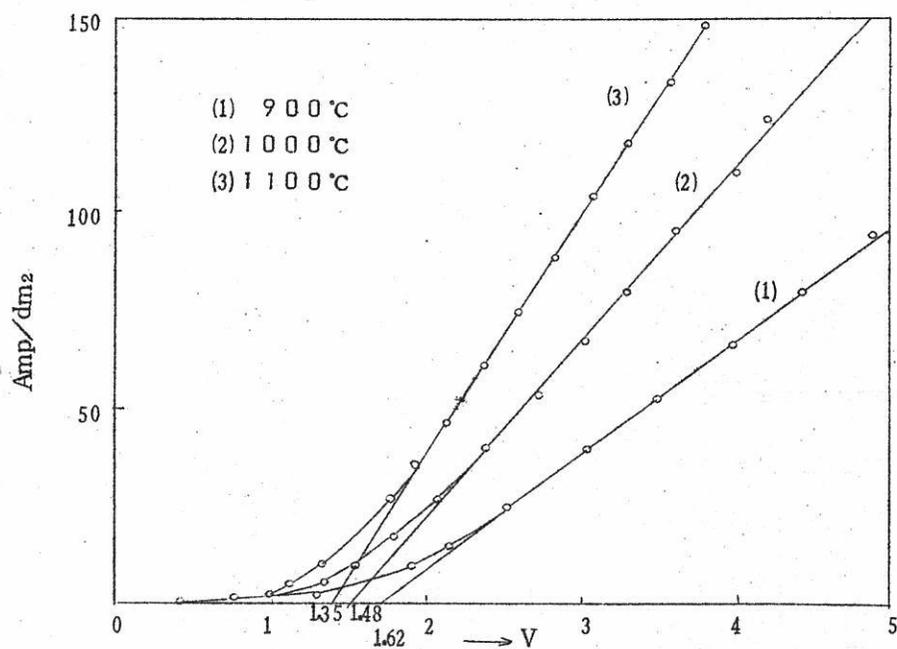


Fig. 2 CaCl<sub>2</sub>-CaO(6%)浴における炭素陽極とした場合のCaOの分解電圧

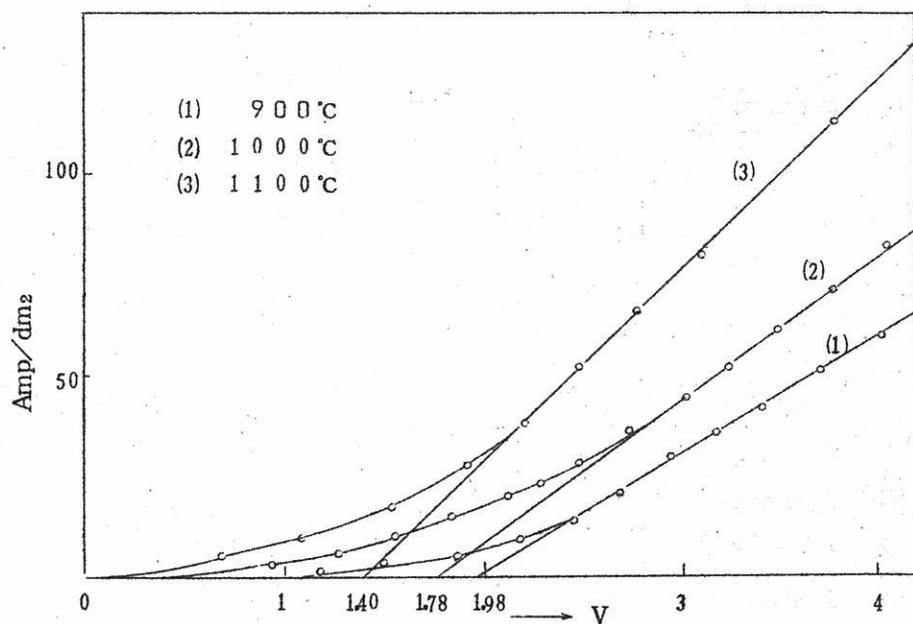


Fig. 3 CaCl<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>(6%)浴における炭素陽極とした場合のTiO<sub>2</sub>の分解電圧

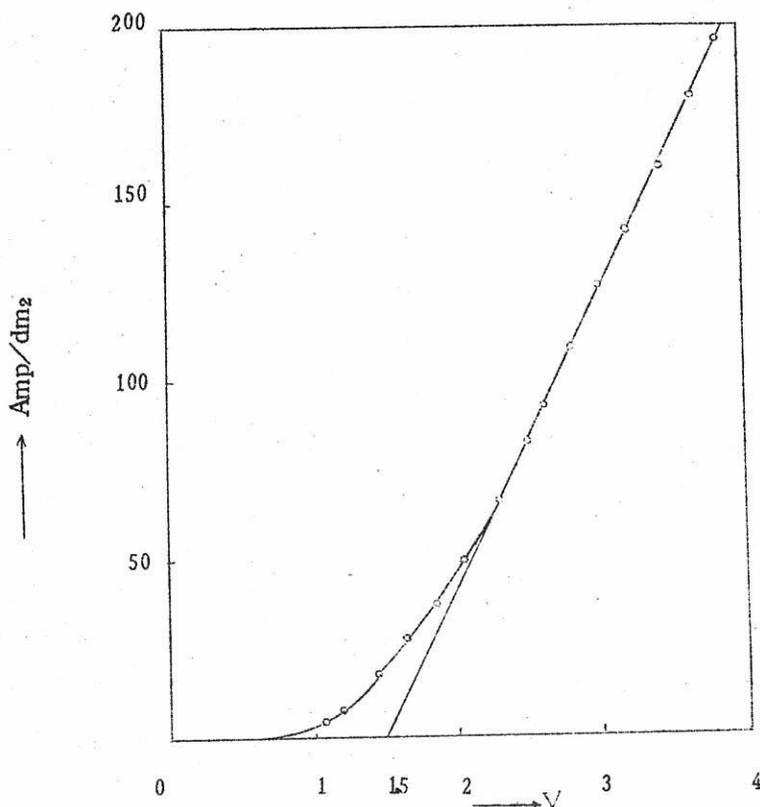


Fig. 4  $\text{CaCl}_2$ - $\text{CaO}$ (6%) $-\text{TiO}_2$ (5%)浴(1100°C)における  $\text{TiO}_2$ の分解電圧

なる反応における理論分解電圧は1000°Cで0.66Vでありこの値とは著しく異なる。したがって $\text{TiO}_2$ が上記の反応によつて直接電解還元されるものではないことが考えられる。

次に実際の電解に使用する塩浴 $\text{CaCl}_2$ - $\text{CaO}$ (6%) $-\text{TiO}_2$ (5%)についで測定して見るとFig. 4に見るごとく1100°Cで大体1.5Vの値を得る。この値は1100°Cでの $\text{CaCl}_2$ - $\text{CaO}$ 系における $\text{CaO}$ の実測分解電圧1.35V,  $\text{CaCl}_2$ - $\text{TiO}_2$ 系における $\text{TiO}_2$ の実測分解電圧1.40Vより稍々高い。

このことは $\text{CaO}$ ,  $\text{TiO}_2$ は塩浴中では $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ の形で存在するものではないかと推測される。それ故 $\text{CaO}$ が共存する場合の分解電圧は $\text{CaO}$ 及び $\text{TiO}_2$ がそれぞれ単独に存在する場合と異なつた分解電圧を示すものではないかと考えられる。

### § 3 酸化チタンの直接電解還元

#### A) 実験装置並びに電解操作

酸化チタン  $\text{TiO}_2$  の電解に使用した装置は既に Fig. 1 に示したように加熱体として黒鉛抵抗体を用い、これに累施状に切り込みをつけて黒鉛の抵抗を加減した。その外側にクリプトル(2)を充填した。加熱体の上下は銅の楔を通して水冷蓋(7)に接している。従つて均一な温度が得られる発熱部は中心部約 130 mm 程度の長さである。電解容器としては黒鉛坩堝(1) (内径 100 mm, 深さ 250 mm) を用いたがこの場合坩堝を同時に陽極とするので材質によつては浴が外部に滲透する恐れがあるので緻密でしかも灰分の少ないものを選んで使用した。電解槽の上部には陰極装入口と Ar 吹込口(4) を有する黒鉛製の蓋を設けた。この様に電解装置としては完全なる密閉式装置ではなく唯 Ar を吹込んだ半開放式の装置を使用した。

電解浴の塩には重金属元素の少ないものを選び  $\text{CaO}$  は  $\text{CaCO}_3$  を 1200°C で熱分解せしめて得たものを使用した。又  $\text{TiO}_2$  は 99.8% 純度のものを被電解物質として用いた。

電解に際してはまず Ar を通じながら黒鉛抵抗炉を加熱し、あらかじめ 200°C で乾燥した  $\text{CaCl}_2$  を黒鉛製の電解槽に装入し更に  $\text{CaO}$ ,  $\text{TiO}_2$  等を加えて電解浴とする。陰極には Mo 又は W 棒を主として使用した。Fe 及び Ti も使用したが Fe は電解温度 (950°C 以上) ではチタンと合金を作るためあまり好ましくない。又 Ti は電気抵抗が割合大きいので高温でしかも直流電流を比較的多く流すと、時にはチタンが半熔融の形で電析するような場合もある。

電解を開始し Ti が陰極に析出し始めると同時に電解浴面上には遊離の炭素が浮上し電解浴面を覆うようになる。この浮上してきた炭素粉末は電解中時々除去するようにした。直流の電解電流は添加した  $\text{TiO}_2$  及び  $\text{CaO}$  が理論的に金属迄還元するに要する電気量を通電した。電解終了後はわずかな直流を通じながら電析物を電解浴に浸漬したまま一緒に冷却せしめた。これは陰極析出物を電解浴上に引き上げると完全なる密閉槽でないため汚染される恐れがあるからである。室温迄冷えた後黒鉛坩堝をタンマン炉より取出し坩堝及び凝結塩から陰極析出物を分離する。この際容易に陰極析出物と塩浴とを分離することが出来る。

### § 4 実験結果並びに考察

#### A) 電解温度の影響

Table 2 及び Fig. 5 に示したように  $\text{CaCl}_2\text{-CaO-TiO}_2$  系においては、温度

Table 2.  $\text{CaCl}_2$  を主体とした塩浴での電解温度  
及び添加剤の電析物への影響

実験番号	電 解 浴	温度(°C)	電圧 (V)	C %	O %
0114	$\text{CaCl}_2\text{-CaO(6)-TiO}_2(2)$	950	1.70~1.85	0.87	1.92
0117	$\text{CaCl}_2\text{-CaO(6)-TiO}_2(2)$	1000	1.60~1.70	1.06	2.01
0121	$\text{CaCl}_2\text{-CaO(6)-TiO}_2(2)$	1250	1.30~1.50	1.52	2.19
0127	$\text{CaCl}_2\text{-NaCl(15)-CaO-TiO}_2$	1100	1.60~1.80	1.80	3.61
0602	$\text{CaCl}_2\text{-KCl(10)-CaO-TiO}_2$	1100	1.70~2.00	1.21	2.35
0128	$\text{CaCl}_2\text{-MgCl}_2(5)\text{-CaO-TiO}_2$	1100	1.60~1.80	2.29	1.83
0828	$\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2(15)\text{-CaO-TiO}_2$	1300	2.20~2.80	3.31	3.20

変化による析出チタン中の C, O の含有量は温度が高くなるにつれて増加する傾向を示すが、O については C 程その傾向は著しくはない。このことは電解中多量の遊離炭素の微粉末が塩浴上に浮遊し、これが析出 Ti の表面に附着するためであると考えられる。このような遊離炭素は主として



なる副反応によつて生じたものであろうと考えられる。したがつて遊離炭素の生成は電解浴中に溶けた Ca に起因する所大であるが、これは Ca は温度が高くなるにつれてその  $\text{CaCl}_2$  浴中への溶解度を増すこと<sup>(12)</sup>から考えて高温での電解では炭素含有量が増加する傾向を示すものと思われる

O については高温になるにつれて Ca による Ti 中の O の脱酸作用が減少するためと考えられる。

#### B) 電解浴組成の影響

上述の遊離炭素の析出を防ぐためには CaO の電解で生じた Ca の電解浴に対する溶解度をある程度減少せしめるならば析出チタン中に含まれてくる C 含有量が減少するものと考えられる。したがつて Ca の溶解度の小さいと思われる NaCl, KCl,  $\text{MgCl}_2$  等を添加してその影響を調べた。Table 2 には  $\text{CaCl}_2$  以外の NaCl, KCl 等の添加剤を加えた場合の C, O の挙動を示したものである。

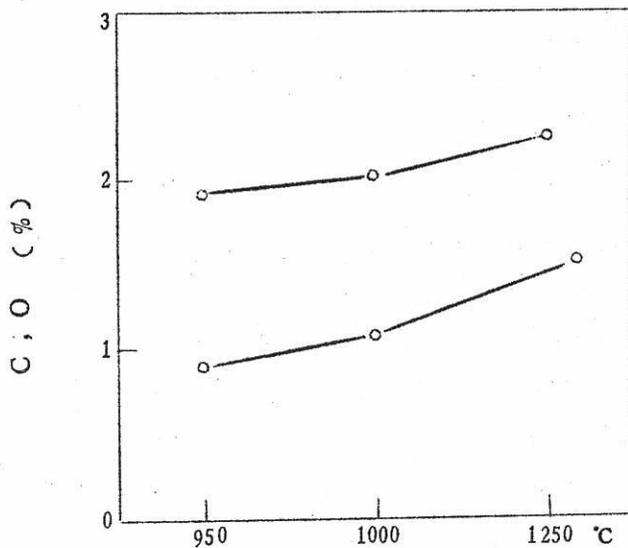


Fig 5  $\text{TiO}_2$  の直接電解における電析チタンに及ぼす湿度の影響

$\text{NaCl}$ を添加した場合には $\text{CaCl}_2$ に対して15%迄の添加は表に認められるように炭素に対しては比較的良好な結果が得られたが、Oについてはその含有量が多少増加する傾向が見られる。このことは $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ を添加することによってCaの電解浴に対する溶解度が減少し、したがってCaによる脱酸が充分でない為と考えられる。

$\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ を20%以上添加する場合には電析状況が悪く殊に陰極に対する附着力がゆるくなり、且つ脱酸が不十分なもろい感じの金属が得られるようになり良好な結果が得られなかつた。

$\text{MgCl}_2$ の添加は電流効率を低くし(10~15%程度)且つ電析状況も悪く写真1に見られるようなスポンジ状の電析ではなく陰極に対してイボ状即ち凹凸のはげしい状態で析出する。又その析出表面は $\text{CaCl}_2$ - $\text{CaO}$ - $\text{TiO}_2$ 浴或いはこれに $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ を添加した場合の析出表面に比して非常に黒色を呈している。この黒色は内部の各々の析出

粒子の表面にも見られるが、析出金属の断面は灰色がかつた割合にきれいな金属である。

MgO を添加した場合には Table 2 に見られるように C が増加し、O が比較的低い値を示した。

C の増加は上述の MgCl<sub>2</sub> の場合に比較的近い状態で析出するためによるものと考えられる。

O の減少は Ca, Mg の両方の金属によつて脱酸が行なわれることによるものと推測される。その他 CaF<sub>2</sub> 15% を添加した場合にはあまり好ましい結果が得られなかつた。即ち C 3.31%, O 3.20% の多量含むものが得られたに過ぎない。BaCl<sub>2</sub>, KF 等の添加の場合も行なつたが何れも良い結果が得られなかつた。

### C) 隔壁の影響

C による電析物の汚染が



による遊離炭素が主体となるものと考えられるので陽極より発生する CO ガスの陰極室への流入を防ぐことが望ましい。それ故隔壁の使用が望まれる。隔壁に使用する材料としては、CaO の入つた特殊な電解浴のため普通の隔壁材を用いることが出来ないので CaTiO<sub>3</sub> を隔壁として使用した。その結果炭素は 0.41% 迄減少せしめ得た。これは上記のように陽極室で発生する CO ガスが Ca の多い陰極室への流通を隔壁によつて或る程度抑制することが出来るため既述の Ca による CO の還元によつて生ずる炭素の反応が抑制され C の析出が少なくなつたものと考えられる。尚実験終了後の陰極室には Ca が過剰に存在し発火の現象が認められ、この Ca の過剰の為に電析物がスポンジ状ではなくむしろ粉末状に析出し陰極に対しゆるく附着し、後処理の水洗の際には大部分陰極より脱離する現象が認められた。

隔壁自体は電解浴に溶解する所から電解終了後はやゝ多孔質になり、浴面上と空気に接した部分の所に亀裂を生じ一回の使用にたえるに過ぎなかつた。従つて溶解度、熱衝撃に対して適当な隔壁材が得られるならば C の含有量の低いものを得ることがかなり容易になるものと思われる。

### D) 陰極電流密度の影響

同一温度 1100°C における初期陰極電流密度の相違によつて得られたチタンを小型の水冷銅坩堝中でアーク熔解したボタンインゴットの硬度の比較を Table 3 に示した。電流密度が本実験におけるような 200~500 Amp/dm<sup>2</sup> の間では硬度に対して大きな差異は認められないが高電流密度になるにしたがつて硬度が少々高くなるようである。これは恐

Table 3 TiO<sub>2</sub>の直接電解における電流密度と硬度の関係

実験番号	電 解 浴	温度 (°C)	電 圧 (V)	電流密度 Amp/dmf <sup>2</sup>	硬 度 V·HN
0217	CaCl <sub>2</sub> -CaO(6)-TiO <sub>2</sub> (2)	1100	1.8~2.0	200	250~300
0314	CaCl <sub>2</sub> -CaO(6)-TiO <sub>2</sub> (2)	1100	1.8~2.2	300	250~270
0310	CaCl <sub>2</sub> -CaO(6)-TiO <sub>2</sub> (2)	1100	1.9~2.5	400	290~320
0311	CaCl <sub>2</sub> -CaO(6)-TiO <sub>2</sub> (2)	1100	2.1~2.5	500	330~350
0720	CaCl <sub>2</sub> -KCl(15)-CaO(6)-TiO <sub>2</sub>	1100	1.8~2.2	200	250~350
※	CaCl <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> (4.2)	900	52~63	300	362(B.H.N)

※ Sibert 等のCaCl<sub>2</sub>浴中でTiO<sub>2</sub>の2段電解によつて得た結果

らくCが多くなつてTiC相が増すためではないかと思われる。

KCl 15%添加した場合にも著しい変化は認められなかつた。比較の為Sibert<sup>(11)</sup>等がTiO<sub>2</sub>をCaCl<sub>2</sub>浴中で電解してまずTiOを作り、これを更にCaCl<sub>2</sub>浴に挿入して2段的に電解還元して金属チタンを得た場合の硬度をも挙げたがこれに比し優るとも劣らない品位のものが得られることがわかる。即ち本研究においてはTiO<sub>2</sub>の1段電解でもつてしかも2.0V程度の低電圧でSibert等の得た金属チタンと同程度の純度のものを得たことになる。

又Table 3 からわかることはC, O共に1~2%程度含有した析出Ti金属もアーク熔解しインゴットにするとC, O含量に比し比較的低い硬度値を示すのはCが析出金属の各粒子表面に附着したが多いためアーク熔解の際に相離分離することによるものと考えられる。

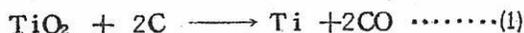
#### E) 電析状況及び顕微鏡写真

Photo 1 にはCaCl<sub>2</sub>-CaO-TiO<sub>2</sub>系の電解浴による代表的な電析状態を示した。これに見られる様に電析状態はスポンジ状に析出するのが最も普通であるが、Mg系統及び他の添加剤を多量に加えるとこの析出状態が変化してくる。

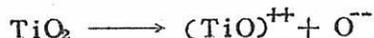
電析チタンを水冷銅坩堝を用いてアルゴン 囲気中でアーク熔解したボタンインゴットの顕微鏡写真をPhoto 2 に示した。Photo 2 (a)は樹枝状に発達した炭化物相の典型的な例である。Photo 2 (b)は(a)と同様カーバイトの樹枝状組織が見られるがその析出粒は(a)に比して丸味を帯びしかもカーバイト相の中に更にα相とカーバイト相が共存し、そのカーバイト相も同様に丸味を帯びている。

## § 5 電解機構に対する考察

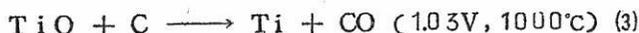
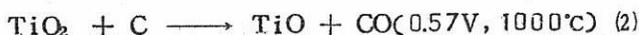
本実験においては凡て2.0 V程度の比較的低電圧で電解を行なつたのであるが、 $\text{CaCl}_2$ - $\text{TiO}_2$ 系の分解電圧の測定値は既にFig. 3に示した如くであるがこの測定は再現性は必ずしもよくないので、測定値の正確度はそれ程高くはないが



から計算された値の1000°Cでの0.80 Vとは著しく異なる。それ故 $\text{TiO}_2$ の電解は上記のごとき4価の $\text{Ti}^{++++}$ としての電解であるかどうかは疑問である。もし



の如く解離して溶解するとすれば

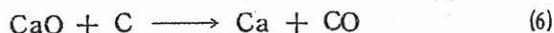


の如き反応によつて電解が進行するものと考えても1000°Cでは1.0 V程度の電圧となる。併しこの値も実測値とは必ずしも一致しない。

著者の使用した $\text{CaCl}_2$ - $\text{CaO}$ - $\text{TiO}_2$ 浴の場合には $\text{CaO}$ の存在によつて $\text{TiO}_2$ が溶解することは塩浴中で $\text{CaTiO}_3$ が形成されるものと考えた場合この $\text{CaTiO}_3$ がどのような機構で電解されるかは不明であるが



の如き反応を考えたとしても、この反応の分解電圧は $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{CaTiO}_2$ の自由エネルギーが不明の爲理論的に算出することが出来ないが $\text{CaO}$ ,  $\text{TiO}_2$ 夫々単独の場合とは多少異なるものと考えてよい。又 $\text{CaO}$ が次式の様に電解還元されて



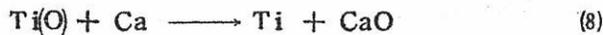
金属 $\text{Ca}$ を析出しこれが浴中の $\text{TiO}_2$ を還元することも考えられるがこの $\text{Ca}$ のみでの還元が主反応であれば電析が隔壁を使用した場合に見られるように、より粉末状態で析出されるのではないかと考えられる。

このように $\text{Ti}$ の析出機構については種々の機構が考えられるが、実際の電解の問題としては種々の副反応が結果に大きな影響を及ぼす。

即ち(6)式の電解反応によつて生じた $\text{Ca}$ は $\text{CaCl}_2$ によく溶解する。この $\text{CaCl}_2$ 浴に溶解した $\text{Ca}$ は一方において陽極で発生する $\text{CO}$  或いは $\text{CO}_2$ ガスと反応して



の如く炭素を遊離する。したがって電解浴には漸次遊離炭素が多くなり浮遊する結果になるであろう。又一方において陰極に析出したTiは陽極に発生したCOガスによつて汚染を受けることも考えられ、或いは溶解しているCaO又はTiO<sub>2</sub>と反応して酸化の汚染を受ける可能性もある。しかしTiの析出と同時にCaの析出も考えられ多少Oによつて汚染されたTiはCaによつて脱酸される効果を生ずる。即ち陰極では



なる反応が起ることが予想される。

又この他高温であるためCaC<sub>2</sub>の如き炭化物を形成する反応も起り得る。



の反応よりはむしろ塩浴に溶解したCaにより陽極において或いは(7)式の反応の遊離炭素によつて



なる反応が起りやすいことは明かである。このCaC<sub>2</sub>はCaCl<sub>2</sub>に溶解して陰極に於いて



なる反応が起り得ることも考えられる。尚CaC<sub>2</sub>の生成反応としては



によつてもCaC<sub>2</sub>が生成されることも考えられる。このようにCaOの添加によつて、TiO<sub>2</sub>の溶解度は増加するが種々の副反応を伴い、陰極に析出したTiは脱酸されるがCを含む可能性も充分考えられるのである。

## §6 チタンスラグの直接電解還元

### A) 不純物の挙動

これ迄は純酸化チタンTiO<sub>2</sub>の直接電解還元の試験結果を述べたが、Tiスラグを被電解原料として用いる場合には熱力学的に考えてTiO<sub>2</sub>より不安定な酸化物はCを陽極として用いる場合には大部分TiO<sub>2</sub>よりも電解還元され易く、したがって電析し易いことが容易に予想される。

スラグ中の不純物としてはFeO, MnO, SiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等が存在するが、Ca, MgはTiに固溶しないことからこれらの金属は殆んど含まれてこないものと考えられる。他の酸化物はTiO<sub>2</sub>より熱力学的に不安定であるからこれらの金属は当

然電析チタン中に混入してくる可能性が考えられる。又 $Al_2O_3$ は $TiO_2$ より安定ではあるが $CaO$ の電解をも考えに入れるならば $Al$ の電析も当然予想される。此の実験に使用したチタンスラグにはTable 4 に示す品位のものを用いた。

Table 4 電解還元を使用せるチタンスラグの品位

チタンスラグ	$TiO_2$	$TiO_3$	Si	Fe	Al	Mn	Mg
A	65.52	26.08	trace	0.71	0.39	0.88	1.37
B	57.68	33.44	0.21	2.53	0.64	0.54	—
C	58.91	33.57	0.87	2.83	0.90	1.39	1.37

Table 5 Tiスラグの電解還元における実験回数と不純物の関係

実験番号	分 析 値 (%)			
	Mn	Fe	Al	Si
1	3.29	0.80	0.018	0.313
2	2.92	0.50	0.015	0.976
3	2.28	1.40	0.010	1.612
6	2.11	2.45	0.018	1.121
7	2.30	1.10	0.017	1.448
8	2.38	2.30	0.019	0.984

Table 5 には $CaCl_2-CaO-Ti$ スラグ系で2.0~2.5V, 1000~1200°Cの条件でTable 4 の(C)チタンスラグを使用して半開放式の電解装置ではなく密閉式の電解槽を使用して浴を1回毎に取換えることなく連続的にTiスラグ,  $CaO$ を添加して電解を行なった実験結果である。

表に見るとMnについては著しい変化がないと言えるが、今Tiスラグ中のMnは1.36%であるが電析Ti中には3.29%もの多量混入してきていることは第1回目の実験ではTiの収率が33.5%であることからTiスラグ中のMnが凡て電析物に移行したとすると約4%程度となることからしてTiスラグ中に含まれるMnは殆んど凡て陰極に電析してくるものと考えられる。

Si, Feについては回を追うにつれてSi, Feの含有量も次第に増加する傾向を示すがCaOを添加しない場合にはSiは稍減少するようである。Si, FeはMnより更に電析し易い状態にあるはずであるが, Tiスラグ中のFe品位より低い値でFeが得られている。SiはTiスラグの品位よりは回を追う毎に高い値を示してくる。

Alについてはその電析Ti中の含有量は略一定の値でしかも非常に低い値で得られる。

又Table 6にはアルカリチタンスラグ(Table 4 (A)(B))を用いてTiO<sub>2</sub>の直接電解還元を使用したと同じ装置を用いて1100℃, 1.8Vで電解還元した結果を示した。

Table 6 アルカリチタンスラグの電解還元生成物の品位

	C	N	Fe	Al	Cr	Mn	Si	V
A	1.17	0.046	0.41	0.49	0.03	1.03	—	0.04
B	1.10	0.069	1.35	0.85	0.014	0.37	0.079	0.064

Al, Mnは共にTiスラグ中の夫々の組成より高いか又は同程度の含有量を示し, Fe Siは何れも低い値を示している。

以上の事実から不純物の酸化物が単体か或いは化合物の形を作っているかによつてその酸化物の浴に対する溶解度の難易, 溶解速度の遅速が電析の難易に影響を及ぼすのではないかと推測される。したがつてTiスラグの組成或いは製造法の相違によつて上述の様に不純物の挙動に変化が生じてくるのであらうと考えられる。

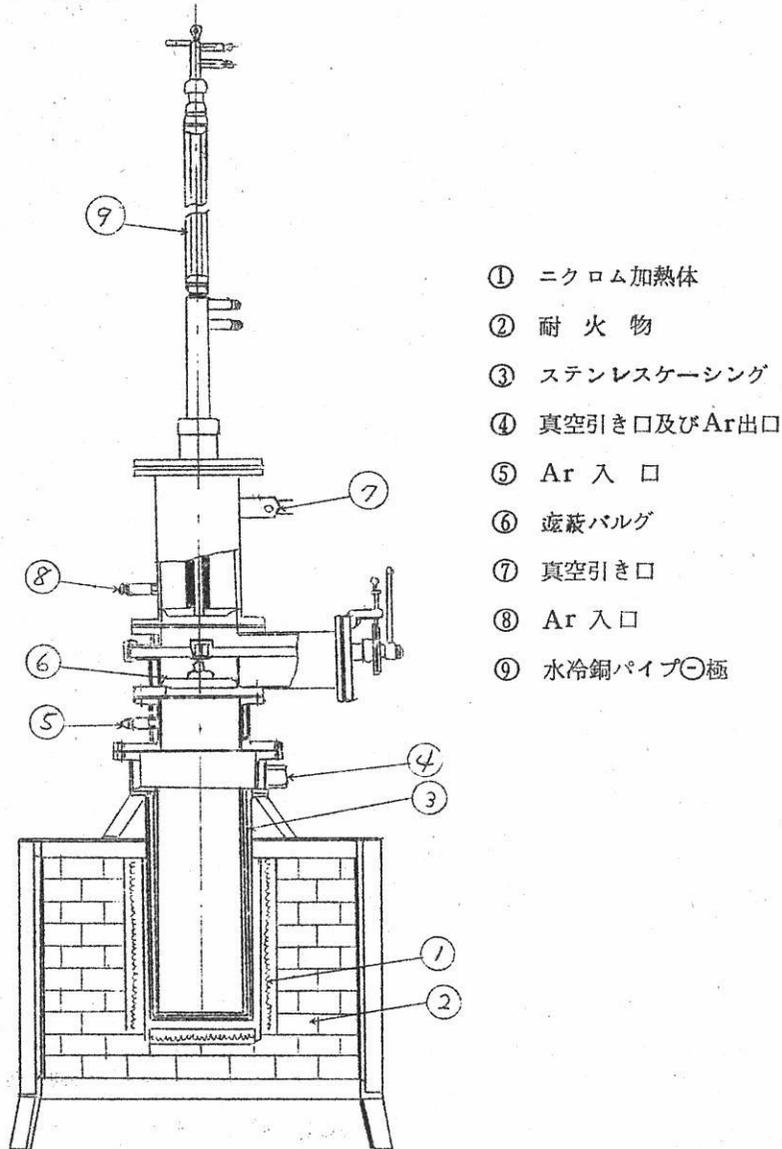
#### B) 電析状況

TiO<sub>2</sub>の電解の場合に類似しているが, TiO<sub>2</sub>の場合よりも外観的に硬い様に思われ陰極に対する附着力がTiO<sub>2</sub>のそれよりも強固である。これは電析物中の不純物の影響特に金属不純物によるものと思われる。しかしCaOを添加しないでスラグのみを加えて実験を行なつて行くと電析物の横断面が円形より次第に角形に移行し, 縦に通つた凹凸のある縞が表われてこれが極端になると矩形状の析出状況を示すようになる。Photo 3にはその縦に縞の表われた電析物の正面と側面の写真を挙げた。

#### §6 電解精製法による高純度化

電解精製法はCu, Al等は実際の工業に利用されている所であり原理的にはタンより電気化学的に貴なるものは陽極に留まり卑なるものは塩浴中に蓄積されることを利用したものであり上述のTiO<sub>2</sub>及びチタンスラグの電解還元で得られたものはそのまま

工業的に利用し得る程度の純度のものではない故これを可溶性陽極として $\text{NaCl-KCl-TiCl}_2\text{-TiCl}_3$ 浴を用いて $700\sim 800^\circ\text{C}$ ,  $0.5\sim 1.0\text{V}$ ,  $\text{Dk } 50\sim 100\text{ Amp/dm}^2$ の条件で精製電解を行なつた。尚可溶性陽極としては電析物をアーク熔解し $10\sim 20\text{ gr}$ の小さなボタンインゴットを数個作り、これを黒鉛坩堝の底に置いて陽極とした。精製装置にはFig. 6に示したものの小型の密閉式連続装置を使用し、陰極にはステンレス棒を用いた。



- ① ニクロム加熱体
- ② 耐火物
- ③ ステンレスケーシング
- ④ 真空引き口及びAr出口
- ⑤ Ar 入口
- ⑥ 遊葦バルブ
- ⑦ 真空引き口
- ⑧ Ar 入口
- ⑨ 水冷銅パイプ⊖極

Fig. 6 電解精製装置図

TiO<sub>2</sub>の電解還元物の精製結果をTable 7 に示した。この表から解るように高純度の金属Tiを得ることが出来る。

Table 7 TiO<sub>2</sub>の直接電解還元粗チタンの精製による品位

	分 析 値 (%)					
	C	O	H	N	Fe	Cr
精製チタン	0.011	0.028	0.020	0.008	0.006	0.010

又Table 8 にはアルカリチタンスラグの電解還元によつて得られた粗チタンを原料として精製電解した結果で、表から見るごとくAl, Mnの含有量がやゝ高く抽出が進むに

Table 8 アルカリチタンスラグの電解還元粗チタンの精製電解による電析物の品位

試料	温度 (°C)	電圧 (V)	陰極電流密度 Amp/dm <sup>2</sup>	電流 効率(%)	分 析 値 (%)						M. V. H. N
					C	N	Fe	Mn	Al	Cr	
粗チタンA					1.17	1.046	0.41	1.04	0.49	0.03	
1	750	0.8~1.0	40	53	0.016	0.01	0.004	0.086	0.23	—	95
2	750	0.6	75	—	0.019	0.013	0.004	0.15	0.22	—	115
3	750	0.7	50	58	0.016	0.012	0.017	0.48	0.38	—	120

つれて増加する傾向が見られるが、他の不純物は極めて少なく高純度の金属が得られることが知り得る。尚ミクロピツカース硬度の低いことから純度の高いことを知り得るAl, Mn はできれば原料スラグ製造の際にできるだけ除くことが望ましい。

## §7 結 言

TiO<sub>2</sub>及びチタンスラグの炭素による電接電解還元を行なうため、酸化物の溶解度を増し合わせて脱酸をも効果あらしめることからCaCl<sub>2</sub>-CaOを主体とする塩浴を用い950~1250°C, 2.5V以下で直接電解還元して次のような結論を得た。

1) TiO<sub>2</sub>の直接電解還元ではC, O共に1~2%程度の電析チタンを得ることが出来る、電解温度の低い方が少々C, Oが低いようである。又電析物をアーク熔解した所、

V·H·N·250~350 程度の金属チタンがあつた。

2) Cの混入を防ぐため隔壁としてCaTiO<sub>3</sub> を使用した所C含有量を略0.5%迄低下せしめることができた。

3) CaCl<sub>2</sub> に他の添加剤を加えた場合NaCl 15%添加した場合にはC量が少々減少することを認めたが、他の添加剤を加えた場合には何れも好ましい結果が得られなかつた。

4) チタンスラグ電解における不純物の挙動についてはMn, Siは電析チタン中に凡て析出して来、Alは連続電解を行なつても増加することなく略一定の含有量を示す。Feは回を重ねるに従つて少々多くなる傾向が見られる。これら不純物の挙動は酸化物の状態及び溶解度に起因するものようである。

5) TiO<sub>2</sub>, チタンスラグの電解還元で得られた粗チタンを可溶性陽極として電解精製して高純度の金属チタンを得ることができた。

## 参 考 文 献

- (1) W. Machu, U. Kamel; Werkstoffe U. Korrosion, 10(1959), 14
- (2) A. Brenner, S. Senderoff; J. electrochem Soc., 99(1952), 223
- (3) P. Prossbach; Ztsch. electrochem., 57(1953)9546, 58(1954)9686
- (4) M. A. Steinberg, S. S. Carlton, M. E. Sibert, E. Wainer; J. electrochem Soc., 102(1955)332
- (5) G. D. P. Cordner, H. W. Wormer; Aust. J. Appl. Sci., 2(1951) 358
- (6) M. E. Sibert, M. A. Steinberg; J. Metals, 8(1956)01162
- (7) K. H. Worner, G. M. Willis, H. W. Worner; J. electrochem Soc., 100(1953)18C
- (8) 岡田, 河根, 高橋; Bull. Eng. Res. Inst. Kyoto Univ, 6(1954)57
- (9) W. Hupperty; Electrochem. Met. Ind., 3(1905) 35

- (10) O. Kubaschewski, W. A. Dench; J. Inst. Metals., 82(1953)  
87
- (11) M. E. Sibert, Q. H. McKenna, M. A. Steinberg, E. Wainer;  
J. electrochem Soc., 102(1955) 252
- (12) K. K. Kelley; Contributions to the data on theoretical metallurgy, U. S. Bur. Mines Bull. 393.

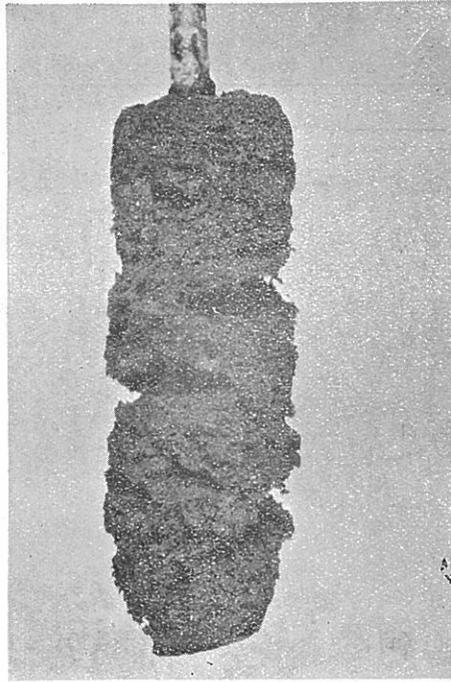
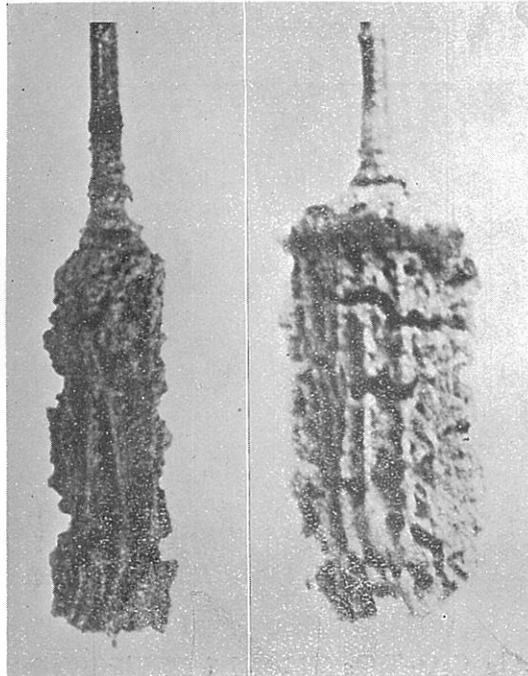


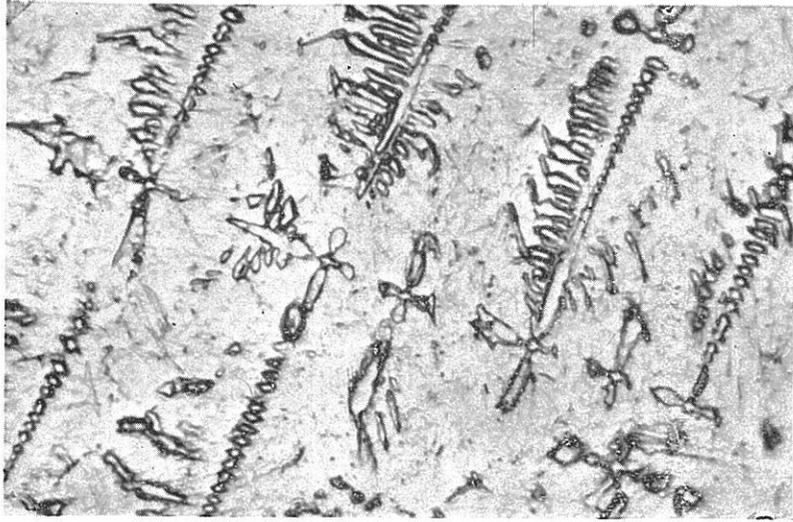
写真1  $\text{CaCl}_2\text{-CaO-TiO}_2$ 浴からのTiの電解析出状況



(b) 側面

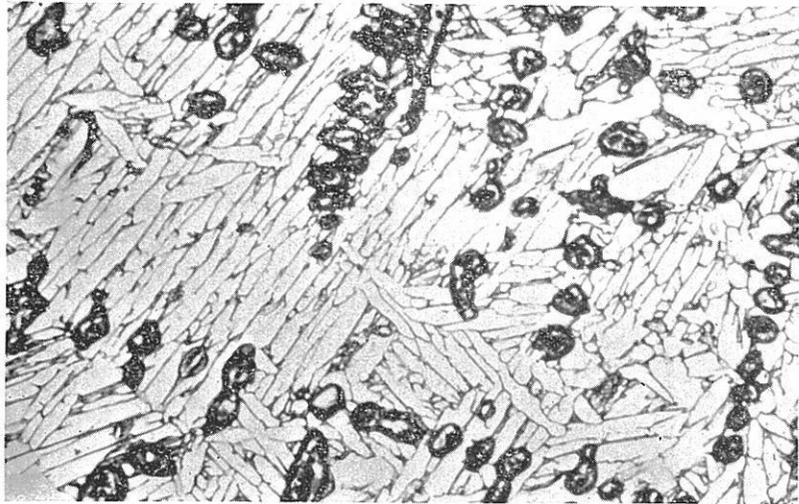
(a) 正面( $\times 1$ )

写真3 チタンスラグの連続電解析出物  
( $\text{CaO}$ を添加しない場合)



(a)

(×400)



(b)

(×400)

写真2  $\text{CaCl}_2\text{-CaO-TiO}_2$  浴における電解析出物をアーク熔解したポタンインゴットの化学研磨した鑄造状態の組織

## 文 献 紹 介

MnO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系溶体の性質 ..... 885

Electrodes in Fused Salt Systems ..... 899

ベルト一口  
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

叩

良心的な技術を誇る!!  
豊富な経験

配電盤/各種自動制御機器

株式  
会社

中央製作所

型録贈呈  
誌名記入

本 社 工 場 名古屋市瑞穂区内浜町二丁目75番地 TEL 代表 (81) 3 1 6 6  
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  
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  
調節度、分布度の精密を誇る  
電気定温乾燥機

佐竹式攪拌機



佐竹化学機械工業株式会社

本 社 大阪市東区京橋2/29 電話 東 (94) 2916~2918  
出張所 東京都台東区二長町208 電話 下谷 (831) 3310・6190  
工場 大阪府守口市東光町2/32 電話 城東 (33) 394・3991

## MnO—SiO<sub>2</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系融体の性質

(訳者) 阪大工学部冶金学教室 足立 彰, 荻野和己

Sh. M. Mikiashvili, L. M. Tsylev i A. M. Samarin  
“Fiziko—Khimicheskie Osnov Proizvodstva Stali”  
(Trud III konferentsii po Fiziko—Khimicheskim Ocnovam  
Proizvodstva stali) Izdat. ANSSSR Moskva—1957  
p 423.

鋼材の質が鋼中の非金属介在物の量によつて著しく影響をうけることは、すでによく知られたことである。この非金属介在物の量は脱酸生成物の発生や、その溶鋼表面への浮上、および脱酸生成物のスラグへの吸収というような、種々な物理的プロセスによつて左右される。

一定条件の下では、脱酸生成物の浮上速度はその直径の二乗に正比例する。脱酸の結果形成された、こまかい粒子（非金属介在物）の粗大化は、溶解温度、粘性、および溶鉄と介在物との間の界面表力に関係がある。

脱酸生成物が溶鋼から分離するには、脱酸生成物が集合しやすいこと、および製錬温度で液状であり、かつ低粘性であることが必要である。たゞ、生成物の融点が低いということは、脱酸生成物の融合能力を決定するに不可欠な条件であるが、その能力を決定するに十分な条件とはいえない。現在までの知識にもとづいて、珪酸塩の溶融温度については知ることができる。この溶融温度に関するデータに加えて重要なものは、脱酸生成物の粘性に関するデータである。

また、溶鋼—非金属介在物の境の部分の表面性質も重要な意義を有することはすでに報告されている〔1〕。界面張力や二相接触部の全面積が大きいほど、系の安定は少くなる。脱酸による溶融生成物の集合の際の自由エネルギーの減少は界面張力と比例関係がある。粒子が集合して大きい単位になるときその表面部分の面積は減少する。脱酸生成物の物理的性質は、その化学組成、脱酸方法、脱酸剤の組成によつて決定される。

鋼の生産においては、脱酸剤としてSi, Al, Mn, それらの合金がよく普及している。タイプAMCのような合金では脱酸によつて、溶鋼中において容易に集合し、金属から除去される脱酸生成物が生成する。

この実験においては、溶解温度に近い範囲でMnO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系融体の粘性、鉱物学的性質、溶鋼との間の界面張力や、これらの諸性質へのスラグ組成の影響がしらべられた。

### 粘 性

融体の粘性はA. A. Vaikova. 名称, ANSSSRの冶金研究所において作られた電気粘性計によつて測定された。粘性計の作動原理は、ボロンを含んだモリブデンのスピンドルをとりかこむ粘性媒体の粘性が変化するとき、スピンドルにつながる直流電動機の回転子における電流の強さの変化によつて粘性が求められる。回転子の電流の強さはブリッジ方式によつて測定される。シリンダー状のスピンドルの柄の部分直径7mm, 高さ71mmである。

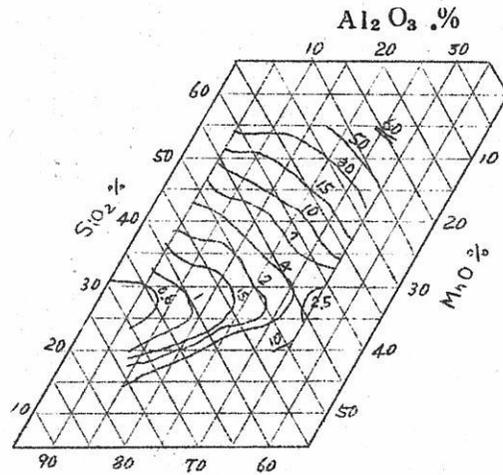
スラグ試料は内径20mmの黒鉛ルツボ中で溶製された。加熱はシリット炉でおこなわれた。温度はPt-Pt-Rh熱電対(精度+10°)によつて測定された。この熱電対は純金属で補正され、ルツボの特別な孔内に挿入する。粘性計は純粋のヒマシ油で目盛りされている。

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5~30%, SiO<sub>2</sub>: 10~55%, MnO: 20.7~75%の3成分を含んだ融体が研究された。各酸化物は純粋なものを用いた。測定後、スラグは分析されたが、それによると、その組成は計量値とわずか(1.5~2%)に相違した。

40~50gのスラグの試料がルツボ中に入れられ、予め、1550°Cまで加熱される溶解後スラグは約15分間保持され、化学組成を均一にするためにモリブデンの棒で入念に攪拌される。その後、その中に粘性計のスピンドルが挿入される。マイクロアンメーターの指示が、冷却しながら、10~15°Cごとに記録された。

測定終了後、スラグは炉中で冷却される。SiO<sub>2</sub>の多いスラグは凝固点において、結晶相が出るために、強い過冷傾向を示す。冷却後のスラグは化学的又は鉱物学的に研究された。

粘性について、1400°, 1500°, 1590°Cにおいて得られた結果が擬二元状態図、三元状態図に示されている。(第1図参照)



第1図 1500°Cにおける等粘性曲線

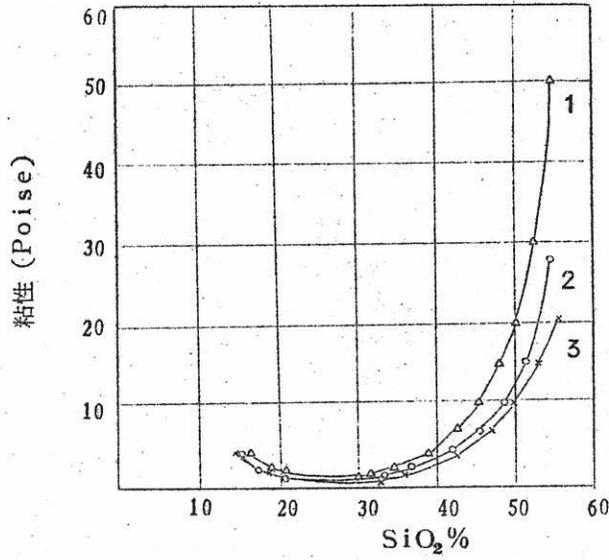
1590°Cにおいては、この融体の粘性は0.5~50 Poiseの範囲にあり、1400°Cでは80 Poiseである。18~48%のSiO<sub>2</sub>、50~75%MnO、0~25% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含んだスラグは、流動性良好である。このスラグは比較的せまい範囲で結晶化する。鉱物学的研究によると、このスラグにおいては主要成分として tephroite (2MnO·SiO<sub>2</sub>) の結晶が存在する。

SiO<sub>2</sub>の含有量が増加し40%をこえると、スラグの粘性は2 Poiseから350 Poiseに増加する。このスラグは常にガラス状に凝固する。

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; 5% , SiO<sub>2</sub> ; 45% , MnO ; 50% の組成のスラグでは結晶相の形成がさけられる。このスラグにおいてはMnO·SiO<sub>2</sub>が主成分である。

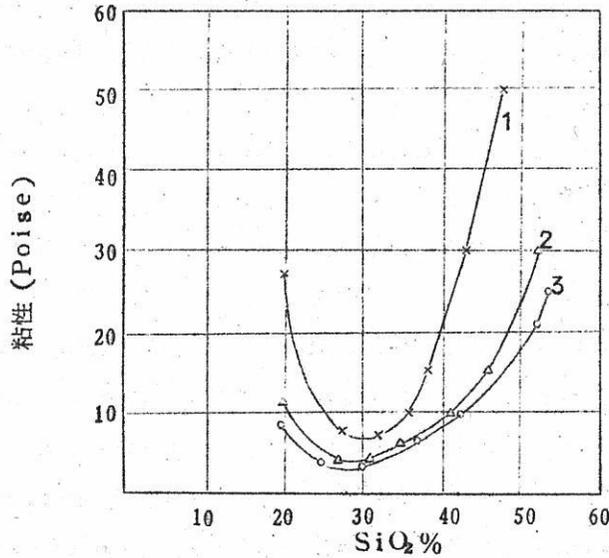
第2、3図にはMnO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の比が6、1.8のときSiO<sub>2</sub>の濃度による等温粘性曲線の変化を示している。MnO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の比の増加によつて粘性は減少する。MnO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=6の融体では流動性が良好である。SiO<sub>2</sub>を15~50%含んだ融体は1590°Cにおいて十分に液状であり、粘性の値は10 Poise以下である。粘性の最小値は0.1から1 Poiseで温度の降下によつて変化する。SiO<sub>2</sub>40~45%の範囲で粘性は急に増加する。55%になれば50 Poiseに達する。

鉱物学的研究によると、融体中に50%以上のSiO<sub>2</sub>を含むときはCristobalite



第2図 MnO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=6の場合の等粘性曲線

1-T=1400° ; 2-T=1500° ; 3-T=1590°



第3図 MnO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=1.8の場合の等粘性曲線

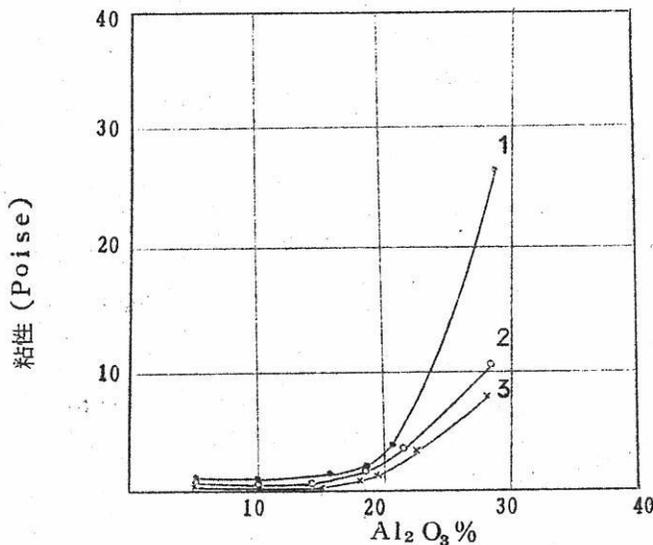
1-T=1400° ; 2-T=1500° ; 3-T=1590°

( $\text{SiO}_2$ ) の存在が認められた。

$\text{MnO}:\text{Al}_2\text{O}_3$  の比が1.8の融体は、 $1590^\circ\text{C}$ において粘性の最少値4~5 Poiseを有している。10 Poiseまでの粘性を示す組成範囲は $\text{SiO}_2$ を20~40%含んでいる。融体中に $\text{SiO}_2$ が30%含まれるときに最少の値を示す。 $\text{SiO}_2$ が26%以下に減少すると、粘性は増大する。これはGalaxite ( $\text{MnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ )の結晶化によるものである。

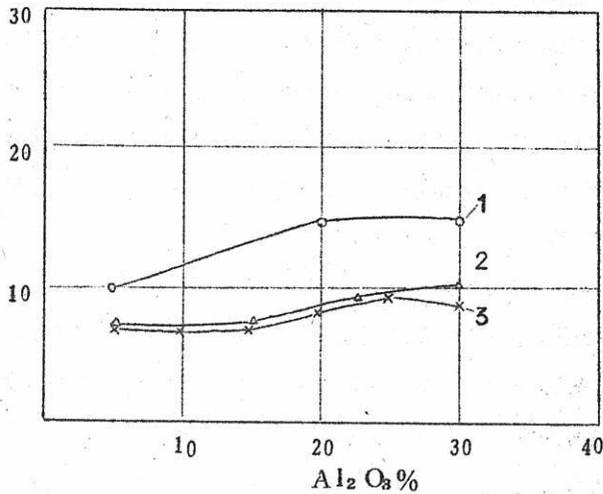
ある範囲以上のMnOの含有量の増大は、凝固温度、粘性の増加を示す。70%のMnOを含むスラグの鉱物学的研究によると、緑色のManganosite (MnO)の結晶の存在がみられる。MnOの含有量が65%をこえると、この結晶は融体への溶解度が限られるので、このような融体の粘性は若干の増加を示し、懸濁状態である。

第4、5図は $\text{MnO}:\text{SiO}_2$ の比が2.6と1.0のときの等温粘性曲線への $\text{Al}_2\text{O}_3$ の影響を示している。融体へ $\text{Al}_2\text{O}_3$ を添加すると、粘性は増加する。比が2.6で $\text{Al}_2\text{O}_3$ 20%を含む融体の粘性は1.5 Poiseであり、温度の変化によって粘性の変化は小さい。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の含有量が20~22 Poiseになると粘性の温度による変化は急に大きくなる。これは $\text{MnO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系状態図と一致している。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  22~25%を



第4図  $\text{MnO}:\text{SiO}_2=2.6$ の場合の等粘性曲線

1-T=1400°; 2-T=1500°; 3-T=1590°



第5図 MnO:SiO<sub>2</sub> = 1の場合の融体の等粘性曲線

1-T=1400° 2-T=1500° 3-T=1590° C

んだ融体にはGalaxite, Corundumの溶解度限がある。

MnO:SiO<sub>2</sub>の比が2.6でAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有量が0~20%の範囲において融体の粘性は最小になる。

三元等粘性曲線図と三元状態図との比較では、等粘性曲線の流れが等温位置と一致しない。例えばAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が10~25%存在し、SiO<sub>2</sub>が35%から52%に増加すると、スラグの融点は1150°Cまであるが、そのとき1500°Cにおける粘性は4 Poiseから30 Poiseに増加する。Tephroite (m.p.: 1340°C)の結晶化の範囲において融体の粘性が最小になる。Rhodonite (m.p.: 1270°C)の結晶化の範囲をこえてスラグの融点は低下するが、粘性は増加する。かくして、スラグの融点はケイ酸、アルミン酸、アニオンの形によつて決定される、粘性を特徴づけない。融体ではTephroiteは簡単なアニオンSiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>になる。SiO<sub>2</sub>が増大すると、融体中にはもつと複雑なケイ酸アニオン、(SixOy)<sup>z-</sup>があらわれる。これが粘性の増加の原因となる。

#### 界 面 表 力

界面表力は重要な性質にかゝらず、その詳細な測定は未だ少ない。それは、現在、測定のために十分に確実な方法がなく非常に困難のためである。鉄合金-スラグ系において

その個々の表面張力の値から界面表力を計算することはできない。スラグ中に凝固した金属滴の形状によつて界面張力を測定する方法は信用できない。凝固の際に金属滴は変形しその大きさの変化によつて結果が歪められる。

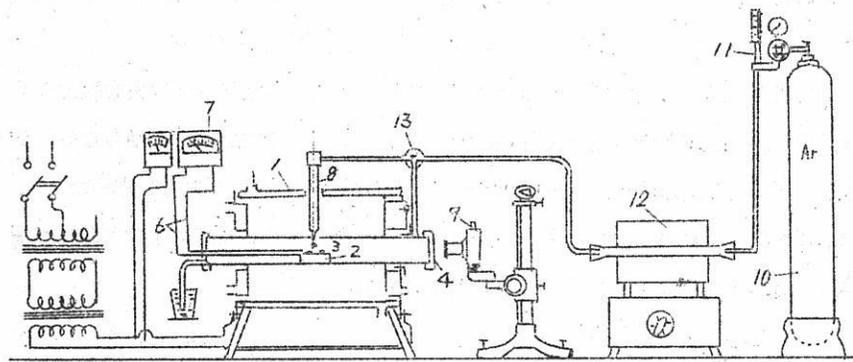
先年ソ連の研究者 (C. I. Popel, O. A. Esin, P. V. Gelg) は x 線を利用して高温におけるスラグ中の金属滴の形状を測定し、界面張力を直接測定する方法を考えた。この方法は、ルツボの材質の選択の困難さによつて制限をうけ同時に溶鉄-溶融スラグ間の化学作用に強く影響をうける。

我々は、それぞれの系の表面張力と溶鉄-溶融スラグ間の接触角に関するデータから界面張力を求める方式を採用した。溶鉄の表面上の溶融スラグの滴はある接触角を作る。この接触角は両相の表面張力、界面張力に関係がある。

$$\sigma_{m-s} = \sigma_{m-g} - \sigma_{s-g} \cos \theta \quad (1)$$

ここに  $\sigma_{m-g}$ 、 $\sigma_{s-g}$  は溶鉄、溶融スラグの表面張力、 $\sigma_{m-s}$  は界面張力である。

この公式によつて界面張力を計算するために溶鉄の表面張力と溶融スラグ ( $MnO-SiO_2-Al_2O_3$ ) の間の接触角に関するデータが必要である。工業用純鉄上の溶融スラグの滴の接触角の変化は第6図に示す装置によつて測定された。



第6図； 静滴法による表面張力、界面張力の測定装置

1. 炉 2. マグネシヤ製台, 3. コランダム製ルツボ, 4. 視き窓, 5. トランス  
6. 熱電対, 7. ミリボルトメーター, 8. 黒鉛管, 9. 望遠写真機, 10. アルゴン,  
ボンベ, 11. 減圧器, 12. 炉, 13. 三方コック,

実験は、黒鉛加熱体（内径45mm）を有する（1）中のマグネシヤ台（2）の上には直径40mm高さ2.5～3mmのコランダム製ルツボ（3）がおかれる。これには純鉄が入られる。黒鉛発熱体の端は黒鉛製の蓋でしっかりと締められ一端は固定の視き孔（4）となっている。

加熱前に装置にはArが30～40分間流される。測定時間中、内はあまり大きくないが十分な圧力に保たれる。

温度はPt-Pt-Rh熱電対（6）で測定される。その先端は溶鉄の表面近くにおかれる。

鉄が溶けると、その表面上にスラグの滴がおかれる。それは黒鉛製の管（8）によつておこなわれる。溶鉄上の滴の側面は複写装置F·E-D（f：25cm）によつて視き窓から撮影された。熱的流れによつて溶鉄表面の熔融スラグの滴が自然に移動するために撮影は若干困難であるが、これは溶鉄の湾曲面を少なくすることによつて平面部を大きくすることと、映畫撮影の利用によつて除くことができる。

滴のフィルム像は拡大鏡で15倍に拡大され、その高さが測定された。滴の重量が0.1～0.5gのときには、その側面の形は円弧に近い。これから接触角が幾何学的に求められる。その測定精度は±1.5°Cである。

このようにして得られたデータから接触角は温度に無関係でスラグの組成によつて32～59°にわたつて変化した。スラグ組成と接触角との間には規則性が見られなかつた。スラグ中のSiO<sub>2</sub>の含有量の増加によつて接触角の増加の傾向がめだつ。

界面張力を計算するための公式（1）を適応するためには溶鉄、熔融スラグの表面張力のデータが必要であるがMnO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系に関するデータは文献には見当たらない。そこで、我々は黒鉛台上の滴の形状からMnO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の表面張力を求めた。

滴の赤道における直径（d）とその高さ（h）は、フィルムに撮影され50倍に拡大される。精度は±0.005mmであつた。表面張力は（2）式で求められる。

$$\sigma_{p-p} = \frac{d^2}{H} \Delta\rho g \quad (2)$$

こゝに d：滴の赤道直径

$\Delta\rho$ ：Arと融体の密度の差

$1/H$ ： $d/2h$ の函数

$1/H$ は文献〔4〕の表を参考にして求めた。測定系の密度についてのデータは20°Cにおける純粋酸化物の密度を用い混合の法則から求めた。

測定結果は、融体の表面張力が、MnOの含有量の増加によつて増大し、大体280～

670 dyne/cm の範囲にあつた。

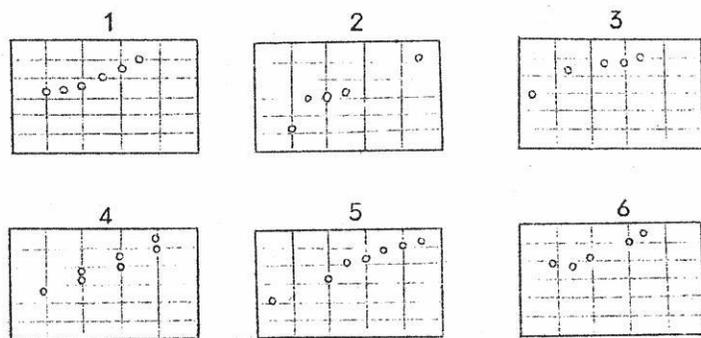
$Al_2O_3$  の添加によつて融体の表面張力は低下する。この  $Al_2O_3$  の影響は融体の  $MnO$  ;  $SiO_2$  の比が減少すると小さくなる。これは多分  $Al^{3+}$  カチオンと関係があると思われる。

$SiO_2$  によつて  $MnO$  をおきかえると、表面張力は減少する。この減少は、ほとんど直線的であつて、ケイ酸アニオンの連続的な複雑化を示し又表面層にケイ酸アニオンが押し出される傾向の強いことを示す。

融体の表面張力は温度によつてほとんど変化しない。

溶鉄の表面張力の値については文献データはまちまちである。このために我々は Ar の気流中でコランダム板の上で静止した溶鉄の形状からその表面張力を測定した。この溶鉄は工業用純鉄 (0.15% の不純物を含む) であつて、計算の際の密度は  $6.9 g/cm^3$  とした。測定結果は温度  $1500 \sim 1595^\circ C$  において純鉄の表面張力は  $1306 \sim 1310 dyne/cm$  であることを示している。

溶鉄と溶融スラグの表面張力やそれらの間の接触角を(1)式に代入して界面張力を求めたその結果、溶鉄と  $MnO-SiO_2-Al_2O_3$  系スラグとの界面における界面張力は  $800 \sim 1160 dyne/cm$  であつた。



$SiO_2$  %

第7図  $SiO_2$  で  $MnO$  を置換したときの界面張力の変化

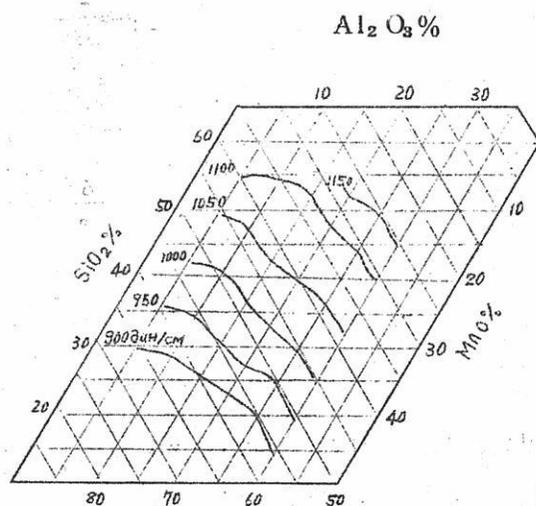
$Al_2O_3$  含有量; 1, -5%; 2-10%; 3-15%

4, -20%; 5-25%; 6-30%

第7図に、 $\text{SiO}_2$  によつて $\text{MnO}$ をおきかえたときの界面張力の変化を示す。図から、すべての場合、 $\text{SiO}_2$  は溶鉄-溶融スラグ間の界面張力を増加させる。溶融スラグ-溶鉄系における電気毛管現象によつて界面に二重電気層が存在する。溶鉄側には負の電荷、溶融スラグ側には正の電荷が存在する。このことから、界面部分において溶融スラグの構造が $\text{Mn}^{2+}$  に満ちていることを示す。ケイ酸アニオン  $(\text{Si}_x\text{O}_y)^{z-}$  は二重層の電氣的場の強い押し出しに打勝つ能力がなくて、スラグの内部に押しつけられる。かくして $\text{MnO}$  は表面張力と比較して、界面張力には逆の影響を示し、溶鉄-溶融スラグの境界において表面活性現象を示す。

この状況は、もし溶鉄に十分なケイ素が含まれているとかわる。この場合 ( $\text{Si}_{\text{met}} - \text{Si}_{\text{slag}}$ ) の強い関係があるので、界面部分よりケイ酸アニオンを強く押し出されないので、この場合はケイ酸アニオンが表面活性である。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  によつて $\text{MnO}$ をおきかえると、界面張力の減少を示す。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  で $\text{SiO}_2$ をおきかえたときにも界面張力がわずかに減少する。

三元系状態図に等界面張力曲線を示す。(第8図参照) 測定系の界面張力は $800 \sim 1160 \text{ dyne/cm}$  であり、その値は鉄の表面張力に近く、溶鉄中への、この融体の溶解度は小さい。



第8図 溶鉄-溶融 $\text{MnO-SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系との間の等界面張力曲線  
( $1510 \sim 1540^\circ \text{C}$ )

総 括

- (1) 鋼の溶解温度に近い範囲で、鋼の脱酸生成物の組成に合致した $\text{MnO-SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系融体の粘性が研究された。
- (2)  $\text{SiO}_2$ の増加によつて均一液状融体の粘性は増加し、その値はケイ酸アニオンの形状で決定される。  
1450~1590°Cにおいて不均質融体の粘性は $\text{SiO}_2$ の含有量の減少によつて増加し、固相の量によつて決定される。
- (3) 0.5~1.5 Poiseの粘性に近いものは $\text{MnO}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 6$ で $\text{SiO}_2$  20~35%を含んだ融体である。この粘性は温度変化が少ない。
- (4)  $\text{MnO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ の比が減少すると融体の粘性は増加する。 $\text{MnO}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.8$ のとき粘性の最少値は1590°Cにおいて4~5 Poiseで $\text{SiO}_2$ を30%含む融体である。
- (5)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ の添加は均一質融体の粘性にわずかの減少を示す。 $\text{MnO}:\text{SiO}_2 = 2.6$ の融体は $\text{Al}_2\text{O}_3$  22%までが液状であり、その粘性は温度変化が少ない。 $\text{MnO}:\text{SiO}_2$ の比の減少で粘性は増大する。
- (6)  $\text{MnO}$ の含有量の増加は均一質融体の粘性を減少させる。
- (7) 鉱物学的研究においてスラグ中にTephroite, Rhodonite, Spessartite, Manganosite, Galaxite, Cristobalite, glass,の存在がみられる。
- (8) スラグの溶融温度はその粘性と関係がない。1150°Cの融点をもつた融体は1500°Cにて20~30 Poiseの粘性を有するが、1300°Cの融点を持つ融体が1500°Cにおいて0.5 Poiseの粘性を有することがある。
- (9)  $\text{MnO-SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系の表面張力が静滴法で測定された。
- (10)  $\text{MnO}$ を $\text{SiO}_2$ でおきかえると、表面張力はいちじるしく減少する。それは $\text{SiO}_2$ の表面活性作用によるものである。
- (11)  $\text{MnO}:\text{SiO}_2$ の比が一定のとき $\text{Al}_2\text{O}_3$ の添加は表面張力の減少を示し、 $\text{MnO}$ の含有量の一定のときにも減少を示す。
- (12) この系の表面張力の温度変化は小さい。
- (13) 純鉄の表面張力はAr気流中で1306~1310 dyne/cmであつて、温度による変化は少ない。

- (14) 溶鉄，溶融スラグの各々の表面張力と両者間の接触角とによつて溶鉄と $\text{MnO-SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 系融体との間の界面張力が計算された。
- (15) 融体中の $\text{MnO}$ が $\text{SiO}_2$ でおきかわると界面張力は増加する。 $\text{MnO}$ が $\text{Al}_2\text{O}_3$ でおきかわつたときにも増加する。これは $\text{MnO}$ が溶鉄と融体との間で表面活性であることを示す。 $\text{SiO}_2$ が $\text{Al}_2\text{O}_3$ でおきかわると，界面張力は低下する。
- (16) 界面張力の値は $800\sim 1160$  dyne/cmで若干の組成のものでは溶鉄に近い値を示した。
- (17) 得られた結果はスラグのイオン説で説明した。

文 献

1. S. I. Sapiro; *Stal* No 7~8, (1946) 449
2. R. R. Snow; *J. Amer. Cer. Soc.* 26 (1943) 11
3. S. I. Popel, O. A. Esin, P. V. Geld; *D. A. N. SSSR* 74 (1950) 1097
4. A. Iu. Koshevnik, M. M. Kusakov, N. M. Lubman; *Zhur. Fiz. Khim* 27 (1953) 1886,
5. Iu. P. Nikitin, S. I. Popel, O. A. Esin. *Tr. Yralskogo Politekhnic. IN-TA*, SB. 49 (1954) 87

Reference Electrode

Theory and Practice

DAVID J. G. IVES

GEORGE J. JANZ

Academic Press • New York and London

1961

## 執 筆 者

- Roger G. Bates , National Bureau of Standards, Washington,  
D. C.  
Donald B. Cater , University of Cambridge, Cambridge, England  
Graham J. Hills , Imperial College, London, England  
David J. G. Ives , Birkbeck College, London, England  
George J. Janz , Rensselaer Polytechnic Institute, Troy,  
New York  
Richard W. Laity , Princeton University, Princeton, New Jersey  
Ian A. Silver , University of Cambridge, Cambridge, England  
Frank R. Smith, , Mullard Research Laboratories, Salfords,  
Redhill, Surrey, England

## 目 次

1. General and Theoretical Introduction (D.J.G. Ives and J. Janz)
2. The Hydrogen Electrode (G.J.Hills and D.J.G. Ives)
3. The Calomel Electrode and Other Mercury-Mercurous Salt Electrodes (G.J. Hills and D.J.G. Ives)
4. Silver - Silver Halide Electrodes (G.J. Janz)
5. The Glass Electrode (R.G. Bates)
6. The Quinhydrone Electrode (G.J. Janz and D.J.G. Ives)
7. Oxide, Oxygen, and Sulfide Electrodes (D.J.G. Ives)
8. Electrode Reversible to Sulfate Ions (D.J.G. Ives and F.R. Smith)
9. Membrane Electrodes (G.J. Hills)
10. Reference Electrodes in Nonaqueous Solutions (G.J. Hills)
11. Microelectrodes and Electrodes Used in Biology (D.B. Cater and I.A. Silver)
12. **Electrodes in Fused Salt Systems**  
(R.W.Laity)

## Chapter Twelve

# Electrodes in Fused Salt Systems

R.W. Laity

### 目 次

- I. Introduction
- II. Theoretical Considerations
  - A. Thermodynamics of Electrochemical Cells
  - B. Application of Quasi-thermodynamic Concepts
- III. Electromotive Force Measurements at High Temperatures
  - A. Materials
  - B. Apparatus
- IV. Survey of Reference Electrodes
  - A. Electrode Materials
  - B. Electrode Isolation
- V. Appendix : Tables of emf Values References

(訳者： 横浜国大，工学部，高橋正雄)

## I. 緒 言

熔融塩を溶液として起電力測定を行うことは一部の人々にとっては物珍しいと考えられるが、実は1900年のずっと以前から行われていることである。この熔融塩の起電力の問題に関する文献は非常に沢山蓄積されているので、本書のような程度の著書の中で、すでに研究が行われた熔融塩の電極系のすべてについて、いちいち詳細な検討を加えるのは適当ではない。しかし、ある特定の研究にこれからとりかかろうとする研究者にとって、彼が扱おうとしている系が前に研究されたことがあるかどうか、またどの程度の研究がすでになされているかを知っておくことは有用である。したがって本書では、中に現われてくる特定の種々の電極系に関する参考文献をまとめて数々の表をつくり、実験にとりかかろうとしている研究者の便に供している。しかし、何といても本章のおもな目標は本著の題名に従うことになろう。すなわち、熔融塩系の照合電極のいろいろについて、その実験的な調製法やその理論的な意義について重点がおかたるであろう。

本章の説明をはじめに当つて、注意したいことは、信頼性のある熔融塩の照合電極が、見付られた熔融塩の研究のやり方は水溶液の照合電極のための研究のやり方と全く同じである、ということである。とりわけ、(i)種々の電極をある特定の電極に照合したその電位から“電位序列”をつくりあげたり、混合熔融塩の中に適当な指示電極を入れて、この電位をある照合電極に照合して測り、系の変化に対するこの電位の変化からその混合熔融塩の熱力学的データを決定するような熱力学的研究 (ii) ガス電極の過電圧や種々の金属の析出過程のポーラログラムの記録（これは勿論、熔融塩の化学分析にも応用することができる）のような遠慮論的研究 (iii) 液間界面をふくむ濃淡電池の起電力測定から輪率を測定したり、純粋熔融塩や混合熔融塩の熱電能の測定のような質置およびエネルギー移動に関する研究などの研究である。これらのどの領域でも熔融塩に関しては、その領域に関する水溶液系の研究成果の片方になるほどの広範で完全な研究は行われてはいない。熔融塩系の研究の大部分は、水溶液系のそれと同様にその大部分が(i)の分類に入り、(iii)の領域の研究が最も少い。

上にまとめた事柄から熔融塩の照合電極というものは、熔融塩の熱力学的な研究だけでなく熱力学的以外の研究にも役立つものであることが分る。熔融塩の照合電極の数多くの応用の中でとくに重要なものは電極電位、イオン活量や液間起電力の概念である。第1章での、これらの概念に対する論議は、特に水溶液系を目標にして行つたものであつたが、

これはすべての電気化学系一般に通用するものである。しかし、熔融塩系にも一般に適用されるといっても、熔融塩系の電解質なる語は普通の溶液系の概念とはちがった意味をもっていることには注意しなければならない。例えば水溶液の電解質といえばイオン化した溶質のことであるが、熔融塩系では系全体が電解質である。これは全く新しい概念であり、このため、熔融塩系では平均活量係数という概念は意味がなくなり、輪率という概念も普通の意味を全く失うことになる。したがって、第1章の一般的、理論的な説明を熔融塩系に適用しようとすれば補足的な手びきが必要で、本章ではこれを提供し、これによつて単一の塩および混合塩系の熔融塩系の起電力測定について理解や比較を行う上の適当な基礎をつくらうとしている。これらを本章の第2節(II)に示した。この部分が一見、本章の他の部分にくらべて不釣合に長いように見えるが、これは従来どの取扱いでも検討されずに残っているこの種の領域を完全に扱ってみようとする著者の意図によるものである。

このように完全に取扱おうとしたために、本章の理論的考察には止をえず第1章の内容と同じもののあらましを一部繰返して含むようになってしまった。本書の読者は熔融塩系を取扱うにあたり原理的には何ら新しい原理は必要でないことを知つて別に驚きはしないであろう。ここに展開される式のいくつかは、一般的な電解質溶液の式と本質的には全く同じ形であることが分るだろう。しかし、読者は最初の原理から必要な式へその誘導をする場合には、その原理を熔融塩系に適用する意義をよく味うべきで、このようにすれば、表面上は水溶液系と同じように考えられる概念を熔融塩系に拡張して用いる場合によくみられる誤った理解や使い方をさけることができる。本章の理論の部のつぎは、実際の研究に役立つ多種多様の系についての実験的考察である。個々の熔融塩系に利用される種々の特定の照合電極について述べるに先立つて、高温での実験法や諸問題に対する一般的事項をまず述べてある。附録として最後に実験的な起電力序列のいくつかを示した。

## II. 理論的考察

### A. 電気化学的電池の熱力学

いろいろの熱力学的方法を応用すれば、どのような可逆電池でもその起電力の値を、その電池の化学系のもつ熱力学的性質と関係づけることができる。このような関係を利用す

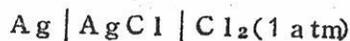
る場合には“電極電位”とか“イオン活量”の概念をつかうのが便利なが多い、しかし、これらの概念はある極限された場合においてのみ明確に定義することができるものである。これらの準熱力学的概念はいくら有力であつても、基本的な熱力学的関係を論議する場合には不要である。同じようなことを、イオン移動を伴う電池に関係してよくつかわれる“液間起電力”という項についてもいうことができる。(この場合には勿論、起電力は系の熱力学的性質だけでなく、これに加うるに系の輸率的性質に関係することになり、したがつて“熱力学的”取扱いは非可逆的輸送現象を考慮に入れて行ななければならない。)準平衡状態の熱力学に基礎をおく概念は非常に便利で役に立つ可能性があるが、この準熱力学が基礎をおいている本質的な熱力学的な関係をまず示し、これのあとにまわしてある。したがつて、本節で考えているすべての形式の電池に対しては、熱力学だけで扱える全起電力だけを取扱い、イオン活量、電極電位や液間起電力についてはあとのII・B・でとり上げている。

#### 1. イオンの移動を伴ぬ電池

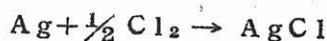
##### a. 一成分電解質の生成電池

イオン移動を伴ぬ電池という一般の見出し部類に入る電池で重要なものの多くは、“生成電池”という分類に入る。この生成電池の起電反応は、ある特定の物質がその構成元素から生成する場合の反応である。

最も単純な生成電池の形式は電解質が一種類の純粋な熔融塩の場合である。その電池は



にみられるように、両電極はこの塩の両イオン成分に対し可逆的でなければならない。この電池で起っている反応は



で、この反応の遊離エネルギーの変化 $\Delta G$ は電池が働いている温度における標準状態のこれらの元素から塩化銀が生成する場合のものである。したがつて、熱力学的関係から

$$\Delta G = -nFE$$

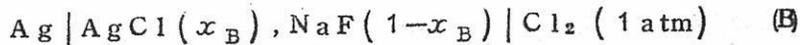
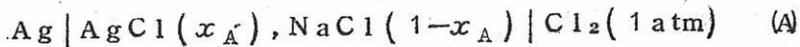
となるので、電池の起電力は純塩の標準遊離エネルギーの直接的な尺度となる。利用できる測熱値をつかえば理論的に算出することができる、これらの単一の熔融塩の生成電池の起電力の大部分はすでにHamer 他 (1) によつて算出され集めて表にされている。これらの中のいくつかは附録に再録されている。

これらの電池では塩素電極の近くの熔融塩は $\text{Cl}_2$ で飽和されていることが必要であるから、もし銀電極と塩素電極とを同じ熔融塩の中に浸けておくやり方では、この塩素は銀と非可逆的に反応してしまう。それ故、二つの互に隔離され、これらが液間界面で連液されている両極室をつかう必要がある、この場合の両極液はわずかに不均一となるが、この程度の不均一性は熱力学では無視できる。この近似は電極となる物質の熔融塩に対する溶解度が小さい場合には正しいもので、ほとんどの電気化学系の場合がそうである。しかし、ある種の生成電池では、その系の熔融塩のもっている特有な変つた性質が、この事柄を重大にしている。これは、熔融塩に金属を溶かす力がある場合で、特に金属とそのイオンをふくむ塩の場合にいちじるしい。すなわち、 $\text{CdCl}_2$ の熔融塩を飽和させるには20モル%の金属カドミウムが必要であり、また、液状のアルカリ金属は十分に高温ではそのハロゲン化物と無制限に溶け合う。このような場合には、熔融塩はもはや一成分の電解質とは考えられなくなるので、上に述べた近似による単純な熱力学的取扱いは、これらの系には、不適当となる。しかし、幸なことに一般の金属の溶解度はこのような極端な例にみられるよりも、ずつと小さく、その影響も、適当な方法で電極“溶液”の混合がお互におこらないように気を付ければ完全に無視することができる。

上に述べた  $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{Cl}_2(\text{atm})$  のような電池の表示においては、 $\text{Ag}$  や  $\text{AgCl}$  が固体であるとか液体であるとかの表示は省略してもよい。これらの関係物質の状態は温度によつて自然に定まるので熱力学的取扱いには関係がない。固体の塩でも、もしそれが電池の分極作用をおこさない位の十分な電導性をもっているものなら、その塩の熱力学的性質を求めるために固体電池をつかうこともできる。ここで述べようとしているすべての熱力学的論議は固体電解質をふくむ可逆電池にも全く同じように適用することができる。

#### b. 多成分系の電池と熱力学的活量の意義

つきに出てくる簡単な電池は、電解液が二種の塩からなり、両極は、その一種の塩を構成しているイオン種に対し可逆的であるような電池である。つぎの例がこれからの論議の助けとなろう。



ここで、 $x_A$  と  $x_B$  はこれらの溶融塩中の塩化銀のモル分率である。いずれの場合も起電反応は概念の上ではつぎの二段階に分れる。

(1) 機構元素である銀と塩素からの塩化銀の生成 (2)  $x_A$  あるいは  $x_B$  で示される塩化銀溶液の中へこの塩化銀を添加することである。1モル当りの純塩化銀の生成の遊離エネルギーを  $\Delta G^\circ$  で表わし、希釈の段階の遊離エネルギー変化は  $RT \ln a_{\text{AgCl}}$  で表わされる。ここで  $a_{\text{AgCl}}$  は純  $\text{AgCl}$  を標準状態としてこれに照合した混合溶融塩中の  $\text{AgCl}$  の熱力学的活量である。(A), (B)両方の電池の起電力は、したがって

$$E = -\frac{\Delta G^\circ}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{AgCl}} \quad (1)$$

で表わされる。

これらの溶融塩の中の  $a_{\text{AgCl}}$  なる項の意味についてさらに深く検討する価値がある。混合物の中の任意の成分  $i$  種の熱力学的活量  $a_i$  は

$$a_i = f_i / f_i^\circ$$

なる関係式で定義され、 $f_i$  は  $i$  種の蒸気の fugacity で  $^\circ$  の上付小文字は標準状態に關係した量であることを表わしている。一方、fugacity は

$$\mu_{i(g)} = \mu_{i(g)}^\circ + RT \ln f_i$$

および

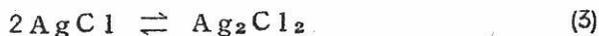
$$\lim_{P \rightarrow 0} (f_i / P_i) = 1$$

の関係で定義される。ここで  $\mu_i(g)$  は全圧が  $P$  なるガスの中で  $i$  種ガスの化学ポテンシャルである。蒸気が理想状態の挙動をするような十分に希薄な場合（これは温度、圧力が臨界状態より非常にへだたっている場合であるが）には fugacity は圧力すなわち混合ガスの中の分圧で置き換えることができる。したがって  $f_i^0 (\approx p_i^0)$  は、いま考えている例では、測定しようとしている温度での純  $\text{AgCl}$  の蒸気圧となり、一方  $f_i$  はしらべようとしている溶液の上の  $\text{AgCl}$  の分圧ということになる。

fugacity と分圧とを近似的に相等しいとするためには蒸気相は一種類の分子であるという条件が必要である。純塩化アルカリの熔融塩の上に蒸気相には会合種（二量体やもつと高分子のもの）が存在するということが最近明らかにされたが、これから考えて、ある与えられた塩から出る単純な分子の蒸気に対しても、この区別を必要とすることを明らかにしている、例えば  $P_{\text{AgCl}}$  について考えれば、全圧

$$P_{\Sigma \text{AgCl}} = P_{\text{AgCl}} + P_{\text{Ag}_2\text{Cl}_2} + P_{\text{Ag}_3\text{Cl}_3} + \dots$$

であり、これは熔融塩と平衡にあるあらゆる種類の分子種に依存している。もし、これらの混合ガスを単に“ $\text{AgCl}$  蒸気”と呼ぶならば、fugacity を圧力と相等しいとすることは、もはや正しくはなくなる。これは、等温圧力変化が



の形式の蒸気相の平衡をおこすため、その結果、全体としてガスは理想気体として挙動しなくなる。しかし、混合物の中のある与えられたガス種、例えば  $\text{AgCl}$  単量体はよく知られている

$$P_{\text{AgCl}} V = n_{\text{AgCl}} RT$$

に非常によく従っているので

$$f_{\text{AgCl}} \approx P_{\text{AgCl}}$$

と書くことはやはり正しい。蒸気全体として考えた場合の部分蒸気圧と fugacity との関係はつぎのようにして導かれる。等温の圧力変化でおこる、AgCl 単量体の部分分子遊離エネルギーの変化、 $\Delta\mu_{\text{AgCl}}$  を考えてみれば、fugacity の定義から、

$$\Delta\mu_{\text{AgCl}} = RT \ln f_{\text{AgCl}} / f'_{\text{AgCl}} \approx RT \ln P_{\text{AgCl}} / P^*_{\text{AgCl}}$$

で、第1項は最初の状態に対するものである。つぎに測定中平衡にあれば

$$\Delta\mu_{\text{AgCl}} = \frac{1}{2} \Delta\mu_{\text{Ag}_2\text{Cl}_2} = \frac{1}{3} \Delta\mu_{\text{Ag}_3\text{Cl}_3} = \dots\dots$$

も成立しなければならない、したがってAgClの1グラム分子に対する遊離エネルギー変化はどの重合体でも単量体のそれと全く同じことになる。したがって

$$\Delta\mu_{\text{AgCl}} = \Delta\mu_{\Sigma\text{AgCl}} = RT \ln f_{\Sigma\text{AgCl}} / f'_{\Sigma\text{AgCl}}$$

が成立し、よって

$$\frac{f_{\Sigma\text{AgCl}}}{f'_{\Sigma\text{AgCl}}} = \frac{f_{\text{AgCl}}}{f'_{\text{AgCl}}} \approx \frac{P_{\text{AgCl}}}{P^*_{\text{AgCl}}} \quad (4)$$

となる、ここで  $f_{\Sigma\text{AgCl}}$  はあらゆる種類の分子の形をなしている塩化銀のガスの fugacity で  $\Delta\mu_{\Sigma\text{AgCl}}$  は1グラム分子量のAgCl当りのこのガスの遊離エネルギーである。(4)式の第1項で示される状態を純塩化銀の溶融塩と平衡にある蒸気の状態にとるならば(2)式とくらべ、AgClの活量はAgClガス分子だけの場合かあるいは、すべてのAgCl混合ガスの場合の両方についての、AgClの fugacity の変化

(AgCl溶融塩が希釈される場合の)を表わしていることが分る。しかし、純AgClの蒸気だけが存在する場合だけについては、(2)式の fugacity の比はこれに対応する部分蒸気圧の比に相等しくなる。単に単量体と二量体だけが存在する簡単な場合の

$f_{\Sigma\text{AgCl}}$  と  $P_{\Sigma\text{AgCl}}$  との関係は(4)式から

$$\frac{P_{\sum \text{AgCl}}}{P'_{\sum \text{AgCl}}} = \frac{P_{\text{AgCl}} + P_{\text{Ag}_2\text{Cl}_2}}{P'_{\text{AgCl}} + P'_{\text{Ag}_2\text{Cl}_2}} = \frac{P_{\text{AgCl}} (1 + KP_{\text{AgCl}})}{P'_{\text{AgCl}} (1 + KP'_{\text{AgCl}})} \quad (5)$$

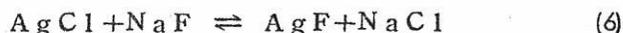
で、 $K$ は(3)の反応式の平衡恒数である。この平衡恒数が0に近づくかあるいは $P_{\text{AgCl}}$ の値が0に近づけば(二分子が重合している程度は無視できる程度である場合)この場合には、混合ガスの fugacity の比はそれに対応する部分蒸気圧の比に近くなる。 $\text{AgCl}$  熔融塩の上部に凝縮した固体の $\text{AgCl}$ の量から、 $\text{AgCl}$ の蒸気圧を算出するためには、この蒸気相の重合を考えに入れて行わなければならない、もし重合を考えないで計算したとすれば、蒸気圧は

$$P_{\text{AgCl}} + 2P_{\text{Ag}_2\text{Cl}_2} + 3P_{\text{Ag}_3\text{Cl}_3} + \dots$$

となり、 $f_{\sum \text{AgCl}}$ を測るには不適當である。

前述の論議は、液相の中の成分の活量を求める場合に、測定することができる蒸気圧の項からこれを決めようとする場合には、蒸気相でおこる会合反応の熱力学というものを考えて行う必要があることを強調したものである。このような蒸気相の反応を液相の場合に考えてみることは意味がない。蒸気相の各種分子の部分蒸気圧から、その各種分子を液相の中にも考えて、これらの活量を定義することは完全にできるが、これは全く形式的な意義しか認められない、とくに本質的には一つのイオン性液体である $\text{AgCl}$ の活量を扱う場合にそうである。ここでは起電力の測定値とこの蒸気圧の測定値を関係づけることをできるようにするためにつかわれる中性塩(電氣的に中性な塩)の活量という概念が便利なものであることを示してきたが、この活量なる量はできる限り簡単な方法で熱力学的に定義されていることは明らかである。本節のはじめに引用した二種の電池の中の電解質系について、相互に比較しながら、この活量の使い方をつづけて述べよう。

電池(A)と電池(B)を、 $x_A = x_B$ の条件下の二つの型式の $\text{AgCl}$ 溶液の中の $\text{AgCl}$ の活量の比較につかうことにすれば、この両溶液の中の $\text{AgCl}$ の活量は $x_A = x_B$ でも決して同じようであろうとは考えられない。この理由は、中性塩の濃度という見地だけからすれば、電池(A)の中の溶液は二成分の単純な混合物と考えられるのに反し、一方、電池(B)の溶液は(A)とちがって、二成分が互に化学的に反応する系として分類され、この反応の最も簡単な形は

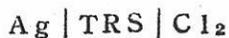


であるということによるものである。したがって、もし両方の電池の混合溶液が“理想溶液”として挙動したとしても、電池(B)の溶液は(6)式の反応によるAgClの活量の低下が考えられ、この分だけ電池(B)の起電力は電池(A)の起電力より大きくなる。したがって、この点からも、熱力学的に理想的な性質という概念は混合熔融塩系に適用すればどのようなものになるかを検討することが重要である。

溶液を構成する成分の活量はそのモル分率に相等しい場合には、その溶液は一般に理想溶液であると考えられ、したがって、この場合のそれぞれの活量係数 $\gamma_i (= a_i / x_i)$ は単位の値すなわち1である。電池(A)の混合溶液に対して、 $a_A$ と $x_A$ を比較すれば、これは系の“理想性”の尺度として考えることができる。電池(B)の熔融塩の上部には(6)式の反応による4種類の塩の蒸気が存在しているので、この混合溶液の“理想性”はそれらの各蒸気が純粋状態で存在している場合を基準とした、混合蒸気中の各蒸気の fugacity に基礎をおいてきめた各成分の活量によって判断される。塩化銀のモル分率を $x_B$ とし、NaFのモル分率を $(1-x_B)$ としようとするれば、AgFとNaFの濃度は0にしなければならない。このような濃度の割振り方では、明らかに溶液は理想溶液とはならない。ではどのようにAgFやNaFの平衡モル分率を指定すればよいのであろうか。これを決める方法を検討する場合、AgFとNaFの濃度は相等しいという条件による制限の外は、この種のイオン混合物の中の中性塩（電氣的に中性な塩）の濃度を指定する一義的な方法は存在しない。これらの、二つの塩のモル分率を零と決めてしまうとすれば、これでは、この零ときめられた二つの塩に対し無限大の活量係数を考えなくてはならぬというありきたりでない結論となるが、それでも、他の方法で適当な濃度を割り振るのにくらべ全く同じ程度の任意性がある方法といえる。熱力学的理想性という概念は“反応しない”中性塩の系、例えば、電池(A)の中の熔融塩のようにただ一種の陰イオン種だけが存在するような場合には、熱力学的な取扱い操作上の意義をもつことになるけれど、陰イオン種として一つ以上のイオン種をふくむ“相互干渉系”に対しては、塩の濃度という概念の基礎に立つ限り熱力学的な理想性というものを定義することはできない。B節で述べるように、この制約は個々のイオンの活量という概念を用いることにより除くことができるので、このような取扱いをすれば、この中性の成分に対しては熱力学的解析はできないとする制約はただ不自然なものとの感じをいだかせるだけである。

aで論議しているような一成分の生成電池の起電力は(1)式の特別な場合と考えることができる。この(1)式の関係は一成分および二成分系の電池に対しては勿論であるが、任意のいくつかの成分からなる系の生成電池の起電力に対しても完全に一般的に適用される。

(これらの電池の中で、どのような塩が生成しようとも、起電反応に関係のあるその塩の活量を式に入れることにより)したがって、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{AgF}$ 、と $\text{NaF}$ からなる三成分の相互干渉系 (TRS) に対する生成電池



の起電力は、 $\text{AgCl}$ がもとから存在していた成分でなくても、(1)式により正しく表わされている。[この $\text{AgCl}$ は(6)式の反応の逆反応により生成するものと考えられる。] この系は中性塩の濃度を一義的にきめることが不可能であるということを示すもう一つの例ともなっている。(6)式の中の四種の塩がどのように混合されている場合の組成でも、TRSの三種の塩の項だけで完全に表わすことができる。四種の塩の中の任意の三種をつかつて、この組成表示をすることができるし、任意の一種の“モル分率”も組成表示のための成分としてえられた三種の成分のモル分率の値で決ってしまう。

### C. イオン移動を伴わない濃淡電池



のような組合せの電池を、本章を終るに当り、考えることにする。この電池は、それぞれ電解質濃度がちがっている二つの(A)型の電池を正極を反対符号にして直列に接続すればでき上る。この電池の起電力は、二つの電池の起電力を引算して

$$E = - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_1}{a_{11}}$$

でえられ、“起電反応”は溶液IIから溶液Iへ $\text{AgCl}$ を可逆的に移動させることである。純粋の塩を用いて、 $a_{11}$ を1にとれば、電池は溶液Iの $\text{AgCl}$ の活量を直接に示している。

## 2. イオン移動を伴う電池

前節の取扱いからよく分つたようにイオン移動を伴わない電池の起電力に対する熱力学解釈は単純であり、一般に簡明である、しかし、このような電池は二つの可逆電極が同一の溶融塩の中に浸漬されるという必要条件があるために、著しく制約されている。このことは、二つの電極が溶融塩の中の別々のイオンに対し、それぞれ可逆であることを必要とするばかりでなく、溶融塩の中に存在している、これ以外のイオン種に対して不可逆反応をおこさないような条件が満されるようにこれらの電極をえらばなければならないという制限である。例えば、ナトリウム電極はナトリウム金属が銀イオンを不可逆的に置換するので、前章の例に示したどの電池にも応用することはできない。同様な制約のために、塩化物をふくむ溶融塩の中で弗素電極を使用することは禁止される。

これらの両方の制約はイオン移動を伴う電池を用いれば除かれる。この型式の電池を用いれば、ある一つのイオン種に対して、可逆的なある一つの電極を別々に用いて濃淡電池を構成することができる。また、別の型式では、組成のちがう電解液を互に液間界面やイオン選択透過性のある膜でへだてることにより、電極とこれと反応する怖れのあるイオン種とを隔離することができている。このように、イオン移動を伴う電池にはこのような大きな利用価値がありよく利用されている。しかし、この利用性のあることがかえって同時に、多くの利用者に対し、この電池系の諸因子が起電力に大きな影響を与えることを正しく理解しないで使うようにさせている。この種の電池の中におこっている不可逆過程である拡散を適当に考えて起電力を表現しようとすることは困難があり、この点から、一部の研究者は、この種の電池は熱力学的方法では取扱えないものであると主張するようになってきている。

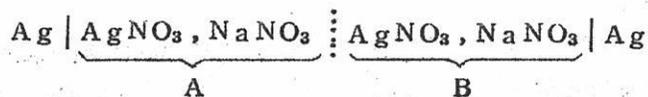
この主張は“熱力学”という言葉で、平衡状態にある系だけに関係して取扱う常識的な制限された意味にとつている限り正しいものである。しかしながら、イオン移動を伴うあらゆる電池の起電力と電池系のもっている完全に定義された熱力学的性質、輪率的性質との間に明確な関係を書き表わすことは可能である。水溶液系のイオン移動を伴う電池は初歩的な電気化学の取扱い法によつて、正しく起電力が表わされている、馴染深い一例である。これを表わす式の誘導は、“電池反応”を一種の準平衡状態の熱力学で解析して行つたもので、その取扱いの中では、二つの電解液の界面でおこる過程の不可逆的性質は無視

されている。この水溶液の取扱いと全く同じやり方で、イオン移動を伴う任意の電池の起電力を表わすことができ、例えばあとで論議されている単純な熔融塩の濃淡電池に対する起電式もこの方法で誘導することができる。(2)

しかしながら、これよりもつと満足ができ、もつと厳密な方法は“非可逆過程の熱力学”を応用して行うものである。この全く巨視的な原理はつぎのようにすれば熱力学としての適用範囲を広げることができる。:(a) 一般的な熱力学的函数がほとんど変化しない位であるようなわずかな範囲内では非平衡状態でも、一般の熱力学的法則は成立するという仮定 (b)“Onsager の相互干渉関係”(Onsager reciprocal relation)としてよばれている、一つの輸送現象が他方に影響を与えるという相互干渉に関する法則をつけ加えること。仮定(a)についていえば、すべての実験では完全な平衡の条件は実現できないのであるから、すでにこの仮定は暗々のうちにすべての熱力学的測定で用いられている。仮定(b)の真实性については、Onsager はこの相互干渉についての理論的証明を行っており、実験的な証明も繰返し行われてきている。取扱いとして厳密であるというためと、非可逆過程の熱力学が便利であるということのために、準平衡状態の熱力学で進んで行く方法を説明することを先に延ばし、ここでは、まずこの新しい方法をこの種の問題に適用することを示そうと思う。非可逆過程の熱力学の基礎はすでにこれを取扱った数々の著書、報文(2 a . b . c .)があり、これで知ることができるので、ここでは、この原理の主要な点と用語については、読者はすでにある程度理解しているとして扱っている。

#### a. 濃 淡 電 池

水溶液や非水溶液系のこの種の電池では、ある一つの塩がその濃度を無関係溶媒に対して変化させることができるが、熔融塩系では、これと著しくちがつて、最も簡単な熔融塩濃淡電池でも少くとも二つのちがつた塩が必要である。



の電池はこの一例である。(2) 概念的な目的には、この電池をつぎのように理想化することができる。電極槽A、Bとしては、二つの大きなよく攪拌されている貯液槽で、この中に硝酸銀と硝酸ソーダをそれぞれちがつた割合に混ぜた熔融塩AとBが入れているものと

考える。

これらの二つの貯液槽は、一つの小さい管で互に連液されていて、この管の中で、それぞれの塩の濃度はAの中の値からBの中の値に連続的に変化している。このような装置で行えば、たとえ、二つの槽の間の拡散がつねに起つていても、それら貯槽の中の濃度が変化する速度は小さい。二つの電極槽に、それぞれの銀電極を浸け、それらを外部で電位差計によつて接続する。いま、この連液管の単位断面に注目するとすれば、この管を通しての $\text{Ag}^+$ の物質の“流れ”(flux)  $J_1$  と $\text{Na}^+$ の流れ,  $J_2$  および $\text{NO}_3^-$ の流れ,  $J_3$  の三種の流れを区別することができる。それぞれ,  $J$ はモル,  $\text{cm}^{-2}$ ,  $\text{sec}^{-1}$ の次元をもつたベクトルであるから電流が流れた場合には、これは $(J_1 + J_2 - J_3)F$ で表わされ $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ の単位をもつた電流密度である。これらの流れに対応する“熱力学的駆動力”(thermodynamic forces)は、この駆動力と流れの積が、この過程に対する全エントロピー生成(total entropy production)となるように選ばなければならない。(Onsager の関係を応用することが正しいとするために)このためには“熱力学的駆動力”として、電気化学ポテンシャルのgrad.,  $\nabla \bar{\mu}_i$  が適当で、この量は概念の上では  $\nabla \mu_i + Z_i F \nabla \psi$  の和に分けることができる。イオン個々の化学ポテンシャルの変化とが組成の異なる二つの媒体の間に存在するガルバニ電位(Galvani electrical potential)  $\Delta\psi$ などは別々には熱力学的に定義することはできない量であるが、電気化学ポテンシャルの変化という量にすれば熱力学に定義できる量となる。ここでの論議は熱力学的な用語だけに制限して行うので、イオン個々については電気化学ポテンシャルだけが用いられる。

駆動力と流れとの間にある現象論的關係(phenomenological relations)について、つぎに書きとめることにする。最初の形式化に対し、つぎの式が好都合である。

$$\nabla \bar{\mu}_i = \sum_{k=1}^n R_{ik} J_k \quad (7)$$

ここで、和は全イオン種 $n$ に対しとるものである。このようにして定義される現象論的係数,  $R_{ik}$  は“摩擦係数”とよばれる。(4) 相互干渉がある系ではOnsagerの相互干渉関係から

$$R_{ik} = R_{ki} \quad (8a)$$

となる。独立した係数の数は、つぎの関係でへらすことができる。

$$\sum_{k=1}^n R_{ik} C_k = 0$$

後者に  $v_1$  を掛けて、(7)式を差引けば、 $R_{ii}$  の係数は消えて

$$-\nabla \bar{\mu}_i = \sum_k R_{ik} C_k (v_i - v_k) \quad (8b)$$

となり、ここで  $v_1$  は濃度  $C_i$  で附近での、 $J_i = C_i v_i$  の関係にある  $i$  イオンの速度である。

ここに考えている、三種のイオン系に対しては(8)式は

$$-\nabla \bar{\mu}_1 = R_{12} C_2 (v_1 - v_2) + R_{13} C_3 (v_1 - v_3) \quad (9a)$$

$$-\nabla \bar{\mu}_2 = R_{12} C_1 (v_2 - v_1) + R_{23} C_3 (v_2 - v_3) \quad (9b)$$

$$-\nabla \bar{\mu}_3 = R_{13} C_1 (v_3 - v_1) + R_{23} C_2 (v_3 - v_2) \quad (9c)$$

となる。この式のどれか二つがあれば、残りの一つを誘導することができるので、この形式的な取扱いで、式の数が二つに、現象論的係数が三つにへつたことになる。

さて、電位差計で、二つの銀電極の間の電位差  $\Delta\psi$  を測定したとする。銀金属は  $Ag^+$  イオンと電子とからなつていてと考えれば、この電位差は銀イオンの電気化学ポテンシャルをその1モル当りの電荷で割つたものとなる。両電極が可逆的であるためには、両電極槽の中の溶液中の銀イオンは、これに浸つている銀電極中の銀イオンと同じ電気化学ポテンシャルをもち、したがつて電位差計の起電力と釣合つていれば、

$$-\Delta\psi = \frac{\Delta\bar{\mu}_1}{F} \quad (10)$$

である。(9)式は  $\Delta\bar{\mu}_1$  を A, B 二つの電極室の中の硝酸銀の化学ポテンシャルの差で表わす場合につかわれる。

中性塩（電気的に中性な塩）の化学ポテンシャル  $\mu_{ik}$  はそれを構成しているイオンの電気化学ポテンシャルに対し

$$\mu_{ik} = \nu_i \bar{\mu}_i + \nu_k \bar{\mu}_k$$

の関係にあり， $\nu_i$  は1モルの塩が完全に解離した場合の*i*種のイオンのモル数で， $\nu_k$ も同様である。いま論議している，AgNO<sub>3</sub>系では $\nu$ はすべて1であり，1，2，3の小付き小文字はそれぞれAg<sup>+</sup>，Na<sup>+</sup>，NO<sub>3</sub><sup>-</sup>に対するものとなるので，したがって硝酸銀の化学ポテンシャルのgrad  $\nabla_{13}$ は(9 a)と(9 c)を加えれば得られる。 $C_1 + C_2 = C_3$ の関係をつかつて，

$$-\nabla \mu_{13} = (R_{12} + R_{13}) C_2 v_1 - (R_{12} + R_{23}) C_2 v_2 - (R_{13} - R_{23}) C_2 v_3 \quad (11)$$

起電力の測定の場合に流れる電流は零であるから， $C_2 v_2 = C_3 v_3 - C_1 v_1$ である。この式を(11)式に應用すれば，

$$-\nabla \mu_{13} = (R_{12} C_3 + R_{13} C_2 + R_{23} C_1) (v_1 - v_3) \quad (12)$$

となる。同じ条件を(9 a)に適用すれば，

$$-\nabla \mu_1 = (R_{12} + R_{13}) C_3 (v_1 - v_3) \quad (13)$$

となる。(13)式を(12)式で割れば，

$$d\bar{\mu}_1 = \frac{(R_{12} + R_{13}) C_3}{R_{12} C_3 + R_{13} C_2 + R_{23} C_1} d\mu_{13}$$

となり，両辺が同じgradをとっているので， $\nabla$ はdで置換えられる。この式を積分して，(10)式に代入すれば，望む関係式

$$\Delta\phi = \frac{RT}{F} \int_A^B \frac{(R_{12} + R_{13}) C_3}{R_{12} C_3 + R_{13} C_2 + R_{23} C} d \ln a_{13} \quad (14)$$

がえられる。この式ではd $\mu_{13}$ がRT ln  $a_{13}$ で置換えられ，濃淡電池の起電力と熱

力学的活量が結びつけられた関係が示された。

(14) 式の積分項をもつと見馴れた系の性質で表わすということがまだ残されている。著者はすでに行つた報告(2)の中でこれに対する解答を予想したことがある。この予想では  $(RT/F) d \ln a_{13}$  の係数は準平衡状態の熱力学に基づいて誘導し

$$(C_2 - C_2 t_1 + C_1 t_2) / C_2$$

の形になつている。ここで  $t_1$  と  $t_2$  はそれぞれ、 $Ag^+$  と  $Na^+$  の“輸率”である。これらの溶液のあらゆる任意濃度の輸率は、同じ組成の溶液を起電力測定の場合と全く同じセルを用いて電解すれば原理的に測定することができる。 $t_1$  は連液管の中を  $i$  種のイオンにより運ばれる電気量の分率である。ここに存在するイオン種はすべて一種であるから、 $Ag^+$  の輸率は

$$t_1 = \frac{C_1 v_1}{C_1 v_1 + C_2 v_2 - C_3 v_3}$$

のように表わされ、他の二種のイオンに対しても同様である。これらの関係を(11)式に代入し、 $\nabla \mu_{13} = 0$  であるという実験的事実を適用すれば、

$$\frac{C_2 - C_2 t_1 + C_1 t_2}{C_2} = \frac{(R_{12} + R_{13}) C_3}{R_{12} C_3 + R_{13} C_2 + R_{23} C_1} \quad (15)$$

の形で表わされる。(15) 式を(14) 式と比較すれば予想されていた関係が成立することが分る。この誘導では Onsager の関係 [(9b), (9c) 式で表わされている] が仮定されているが、この仮定を応用したので、起電力の項からの輸率と動力学的方法で求められる輸率とが同じものであると認めることができたのである。熔融塩系では“輸率”なる概念には普通の意義をもっていない。熔融塩のような系全部がイオン性の融体であるものとこれ以外の電解質とをくらべてみれば分るように、熔融塩系には、系内のイオンの相対速度を互にくらべるための基準になる系の骨組みとなるような無関係溶媒がないということがちがいである。ここで扱っている熔融塩系では連液管がこの基準になつている。静液圧の差によつても電解液の空間的な流れがおこり、これによつてもイオンの流れは実験的には電気的なイオン移動による流れと区別することができないので、この種の基準をと

ることある程度の任意性が入ってくる。事実，“輸率”は電極槽A, Bの大きさに依存する値であることが分っている。したがって，(14)式の起電力の表わし方は，任意性をもっており，この任意性は起電力測定を行ったのと全く同じセルで輸率を測定し，この値をつかえば，除かれる。幸なことに，(15)式のtの項は，その個々の値は独立に決定することはできなくても，組合せとなつている項は決定することができるものであるから，この任意性もなくなる。輸率測定を行う，どのような装置でも，それぞれ一価のイオンの“輸率”はそのイオンの速度とその濃度の積に比例している，すなわち

$$-C_2 t_1 + C_1 t_2 = k (C_2 C_1 v_1) + k (C_1 C_2 v_2) = k C_1 C_2 (v_2 - v_1)$$

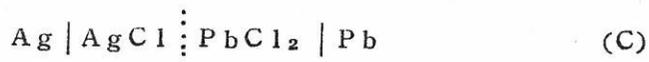
であることを思い出せば分るであろう。(15)式の表わし方では，二つのイオンの速度差は一つのイオンの他のイオンに対する相対速度だけに依存することになり，管の中を移動している電解質の全体としての速度には無関係（少くとも非常によい近似で）になる。輸率の測定を行った場合の実験結果を(15)式のような基準依存性のない形で表わして整理報告しておけば，その結果は輸率の測定としては価値がある〔文献(7)参照〕ばかりでなく，これはイオン移動を伴う電池の起電力を説明するのに，まず必要となる重要なデータとなる。Klemm (8)はLiCl-KCl系のある組成の輸率をこのような形で報告しているし，AzizとWetmore (9)，DukeとLaiteとOwens (10)はこの形式でAgNO<sub>3</sub>-NaNO<sub>3</sub>系の輸率を報告している。(これらは互に一致してはいないが)。PbCl<sub>2</sub><sup>-</sup>-KCl系はDukeとFleming (11)により研究されている。熔融塩系のこのようなデータは少いが，ある場合には他の形で提出されているデータから計算することもでき，いくつかの場合に行われている。(7) (14)式の積分を行うに当り，勿論，輸率が濃度によつてどのように変化するかを知ることが必要であるから，ある一つの系についても，その全組成について輸率測定を行わなければならない。Ag<sup>+</sup>とNa<sup>+</sup>の易動度がAgNO<sub>3</sub>-NaNO<sub>3</sub>系の全組成にわたつて相等しいことは，別に明らかにされており，(2)，これを使えば，起電力を表わす式は特別に簡単に積分のできる形となる。

どんな複雑な熔融塩系のイオン移動を伴う電池に対しても，上に述べたのと，本質的には全く同じ“熱力学的”解析を行うことができる。三種以上のイオン種のある電池の取扱いは，ここではしていないが，これはB節の初めに示される，イオン移動を伴わない電池

およびイオン移動を伴う電池の両方に適用される一般の電池の起電力を算出するための一般式でこれらは示される。

b. ダニエル電池

はじめのころの溶融塩系電池の起電力測定の一つかは



のような、二つの純粋塩の間に液間界面のある型の電池で行われた。(12) この型の電池は現在まで、ずうつとかなりの興味の対象となっており、よく“ダニエル電池”の名で分類されている。この電池を熱力学的(非可逆過程の)に取扱うやり方はa.に述べたイオン移動を伴う濃淡電池の取扱い方と非常によく似ている。(c)の例では、電極槽Aは純AgClが入っており、これに銀電極が浸っている。電極槽Bは純PbCl<sub>2</sub>が入っており、鉛電極がある、連液管の中の電解液は、これら二つの塩の混合物で、その濃度は一方の純塩から他方の純塩までの全範囲の組成にわたって濃度に変化している。

二つの電極はちがつた金属であるから、測定される電位差は電位差計の二本の線(銅の)の間の電位差として熱力学的に定義できるようにする。この電位差は $\Delta\phi^{\text{Cu}}$ で表わされ、二本の銅線の中の電子の1ファラデー当りの化学ポテンシャルの差 $-\Delta\mu_{e^-}^{\text{Cu}}/F$ に相等しい。電流が全く流れていない場合を考えれば、それぞれの線の中の電子は、この線と接続されているそれぞれ二つの金属電極の中の電子と平衡にある。したがって、

$$\Delta\phi^{\text{Cu}} = (1/F) (\mu_{e^-}^{\text{Pb}} - \mu_{e^-}^{\text{Cu}})$$

である。二つの金属の分子遊離エネルギーは

$$\mu_{\text{Ag}} = \bar{\mu}_{\text{Ag}^+} + \bar{\mu}_{e^-} = 0$$

$$\mu_{\text{Pb}} = \bar{\mu}_{\text{Pb}^{2+}} + 2\bar{\mu}_{e^-} = 0$$

で与えられ、ここで上付き小文字は関係する相を表わしている。純粋元素の遊離エネルギーの値を零とする標準のやり方に合せて、上式は零にとつてある。つぎに、電極の中の陽イオンは熔融塩の中の同じイオンと平衡にある、すなわち、 $\bar{\mu}_{\text{Ag}^+}^{\text{A}} = \bar{\mu}_{\text{Ag}^+}^{\text{Ag}}$  および  $\bar{\mu}_{\text{Pb}^{2+}}^{\text{B}} = \bar{\mu}_{\text{Pb}^{2+}}^{\text{Pb}}$  である。前の関係から、

$$\Delta\phi^{\text{Cu}} = \frac{\bar{\mu}_{\text{Pb}^{2+}}^{\text{B}}}{2F} - \frac{\bar{\mu}_{\text{Ag}^+}^{\text{A}}}{F} \quad (16)$$

となる。純粋塩の標準遊離エネルギーは、これらを構成しているイオンの電気化学ポテンシャルの和であり、

$$\mu_{\text{AgCl}}^0 = \bar{\mu}_{\text{Ag}^+}^{\text{AgCl}} + \bar{\mu}_{\text{Cl}^-}^{\text{AgCl}}$$

$$\mu_{\text{PbCl}_2}^0 = \bar{\mu}_{\text{Pb}^{2+}}^{\text{PbCl}_2} + \bar{\mu}_{\text{Cl}^-}^{\text{PbCl}_2}$$

である。この関係を(16)式に代入すれば、

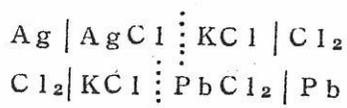
$$\begin{aligned} \Delta\phi^{\text{Cu}} &= \frac{\mu_{\text{PbCl}}^0}{2F} - \frac{\mu_{\text{AgCl}}^0}{F} + \frac{1}{F} \left( \bar{\mu}_{\text{Cl}^-}^{\text{AgCl}} - \bar{\mu}_{\text{Cl}^-}^{\text{PbCl}_2} \right) \\ &= \frac{\mu_{\text{PbCl}_2}^0}{2F} - \frac{\mu_{\text{AgCl}}^0}{F} - \frac{1}{F} \int_{\text{AgCl}}^{\text{PbCl}_2} d\bar{\mu}_{\text{Cl}^-} \end{aligned}$$

となる。このようにして、前節のイオン移動を伴う電池を取扱うのに用いた方法と全く同じになる。 $d\mu_{\text{AgCl}}$  の項の中の  $d\bar{\mu}_{\text{Cl}^-}$  の値は(9c)式と(11)式では、それぞれ  $d\bar{\mu}_3$  と  $d\mu_{13}$  となる。ここでは、鉛イオンが2価であるから全電流が零の条件は  $2C_2 v_2 = C_3 v_3 - C_1 v_1$  で電氣的に中性である条件は  $C_1 + 2C_2 = C_3$  となる。その結果は

$$d\bar{\mu}_3 = \frac{(R_{23} - 2R_{13}) C_1}{R_{12} C_3 + 4R_{13} C_2 + R_{23} C_1} d\mu_{13}$$



この電池の塩橋は純塩化カリウム溶融塩でできている。この型式の電池の起電力と、この電池系の熱力学的、輪率的性質とを適当に関係づけようとするためには、まずこの電池は

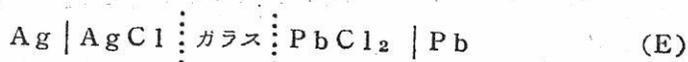


の二つの電池を直列に組合せたものであると考える必要がある。前節のダニエル電池に適用した方法が、この上の二つの電池に対しても応用できることは明らかである。このようにして、どんな種類の塩橋のある電池も、これと同じようにして解析することができる。

水溶液系で、よく見なれている、KCl塩橋の場合とはちがって、溶融塩系の電池 (D) の場合には純粋塩の中の $\text{K}^+$ と $\text{Cl}^-$ の“相対的な易動度”は少しも影響しない。もし、溶融塩系でも、相対的な易動度というような量が定義されたとしても、この量はイオン移動を伴う電池の熱力学的論議をする上に必要ではない。

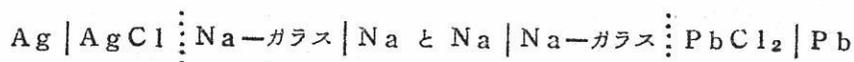
#### d. イオン選択透過性膜のある電池

組成のちがった電解液を互に連液する場合に、種々の材質で作った多孔質の隔膜がよくつかわれる。隔膜を用いた場合のイオン移動を伴う電池の熱力学的取扱いは、隔膜を用いただけでは少しもこれを修正する必要はない。このことは、隔膜の孔の平均直径が分子の大きさにくらべて大きい場合には電池系の熱力学的、輪率的性質にこの隔膜が少しも影響を与えないということが実験的に明らかにされているからである。しかし、ある種のイオンだけを透過させるような材質が隔膜としてつかわれることがしばしばあるが、この場合には隔膜の性質を知らなければならない。例えば、



の例をとってみよう。これはTamman (14) によつて研究され、つづいてGrube とRau (15) によつても研究されている。これらの研究でつかわれたガラス膜は薄いものではあるが多孔質ではないので、膜の中ではほとんどの電流がおそらく、ナトリウムイオンによつて運ばれるものと思われる。このような場合では、膜は一つの独立した電解質系と考えられるので、熱力学的解析は前節の塩橋のある電池の取扱いと同一である。電池 (E)

を分けて、



の二つの電池が直列に接続されていると考えれば、ここで論じている電池の液間界面の連液につかわれる連液管に相当するものが、この場合には、熔融塩とガラスとの界面に存在しているということになる。このように、非常にみじかい距離の間に銀イオンと塩素イオンが、それらが純質な熔融塩として存在している場合の濃度から零の状態に急に下り、一方、ガラスを構成しているナトリウムイオンや他のイオンは零の状態から膜中の普通の値まで急激に変化していることになる。これらの変化が、たとえ連続的であるとしても、中間に存在する組成によつて規定される系をすべて単離して、その熱力学的、輸率の性質を研究して、明らかにし、これを全組成範囲におよぼすことは、明らかにほとんど不可能であるといつてよいほどむずかしい。また、その上このような連液はガラスの表面状態で左右されるので再現性も悪い。

したがつて、電池(E)のような電池の起電力はつかつたガラスの性質というような直に決定することがむずかしい量によつて左右されるものである。この事はCrube, Rauが、彼等の結果とTammannの結果との間の大きな喰いちがいを、これら二つの研究では別々のちがつたガラスをつかつたためによるものであるとして説明していることから明らかである。(15) このような制約があるにも拘らず、あとに述べる液間起電力に関する論議では、ガラス膜が用いられている電池のいくつかの場合については、その起電力を表わす有用な式を誘ふことができている。

## B. 準平衡状態の熱力学的概念の応用

A節では熔融塩をつかつた電池の起電力について、それを形式的に正しく表わしている式を、イオン活量や電極電位であるとか液間起電力に対する準平衡状態の熱力学的な概念をつかわずに展開した。このA節の取扱いの目的は、このような概念をつかうことを阻止しようとするのではなく、取扱いの基本的な完全さを守り、厳密な熱力学的形式主義を捨てないで、このような電池の取扱いができることを示すことであつた。この本節の目的はイオン活量や電極電位、液間起電力の概念をつかうことを推めようとしている。これら

の概念は、電池の起電力を適当な熱力学的変数と関係づける仕事を簡単にするばかりでなく、実験結果の意義の理解に対する洞察に役立つものである。つぎに、これらの概念を述べるが、これらは本節で詳細に論議される予定である。

(1) イオン活量  $i$ 種のイオン個々の活量は、同じ系の中に存在する  $i$ と反対符号の  $k$ イオン種とともに電気的に中性な塩  $ik$ を構成するとすれば、この中性塩の活量の項でつぎのように定義される。

$$a_{ik} = a_i^{\nu_i} \cdot a_k^{\nu_k} \quad (18)$$

ここで、 $\nu$ は1モルの  $ik$ 塩が完全に解離して生ずる、それぞれのイオン種のモル数である。

(2) 液間起電力  $n$ 種のそれぞれちがつたイオン種をふくむ二つの電解質A・Bの界面の液間起電力E<sub>junction</sub>は

$$E_{\text{junction}} = - \frac{RT}{F} \int_B^A \sum_{i=1}^n \frac{t_i}{Z_i} d \ln a_i \quad (19)$$

であり、ここで  $Z_i$ と  $t_i$ はそれぞれイオン  $i$ の電荷と輸率である。

(3) 電極電位 ある与えられた系の中で、任意にえらばれた電極の標準電極電位、 $E_i^\circ$ を任意の零と規定することができる。もし、この標準電極と平衡にあるイオン種  $i$ が正イオンである場合には、負のイオン  $k$ と平衡にある一つの電極の電位、 $E_k^\circ$ は

$$E_k^\circ = - \frac{\Delta G_{ik}^\circ}{n_{ik} F} \quad (20)$$

で表わされ、ここで  $\Delta G_{ik}^\circ$ 、 $n_{ik} F$ は、それぞれ、適当にえらばれた標準状態の下で1モルの塩で  $ik$ が生成する場合の遊離エネルギー変化、および酸化状態の  $k$ から還元状態の  $i$ へと移行する全電荷量である。正のイオン種  $j$ と平衡にある電極に対しては、その電極の標準電位、 $E_j^\circ$ は

$$E_J^\circ = \frac{\Delta G_{Jk}^\circ}{n_{Jk} F} - E_k^\circ \quad (21)$$

であり、ここでkは、系の中のある一種の負のイオン種である。iがある負のイオン種の場合でも、上と全く同じ定義が成立する、ただ、この場合のkは正イオン種にiは負イオン種に対応するものとすればよい。標準状態以外の濃度を考える場合には、どの電極にも適用できる電極電位の一般式

$$E = E^\circ + (RT/nF) \ln a_{ox} / a_{red}$$

をつかえばよい、ここで、nは可逆的な電極反応をおこしているイオン種を酸化状態から還元状態へと変化させるに必要な電子数である。

上にのべた定義をつかえば、どのような電池の起電力でも、これを構成しているいくつかの独立した電極電位を適当な符号を考えて加えさせて求めることができる。したがって、塩素の電極電位から銀の電極電位を差引けば、aとbで論議されたII.A.1.の生成電池の起電力がえられる。

$$E_{cell} = E_{Cl}^\circ - (RT/F) \ln a_{Cl^-} - E_{Ag}^\circ - (RT/F) \ln a_{Ag^+}$$

この場合、銀の活量および1気圧の塩素ガスの活量は1にとることにする。(18)、(20)(21)の定義から、上式は標準状態のえらび方を考えなくても、正しい(1)式と同じであることがすぐ分る。イオン移動を伴う濃淡電池(II.A.2a)については、二つの標準単極電位がたがいに打消されるので

$$E = (RT/F) \ln a_{1B} / a_{1A} - \frac{RT}{F} \int_A^B \left[ t_1 d \ln a_1 + t_2 d \ln a_2 - t_3 d \ln a_3 \right]$$

となる。第一項を右辺の積分の中に入れ、(18)式を $t_3 = 1 - t_1 - t_2$ の関係にしたが

つて、たとえばGibbs - Duhemの関係 ( $C_1 d \ln a_{13} + C_2 d \ln a_{23} = 0$ ) が上式を、(14) 式 (15) 式を組合せたものと同じものになっている。同様に、ダニエル電池の起電力を表わす (17) 式は (18) 式～ (21) 式をつかつて誘うことができる。

純粹に熱力学的な関係だけ誘うことができる、準平衡状態の熱力学的なこれらの量をつかえば便利であることは、ここで示した例がよく表わしている。しかし、もつと重要なことは、この概念をつかつて、どのような種類の電池でもその起電力の大凡その値を予測しようとする場合のよりどころとして、これらの概念に定性的な便利さがあるということと同時に、ある与えられた系に対し、このように予測した値と実測値との間の差異の原因となつている因子が何であるかを認定するために役立つことである。

### 1. イオン活量

電解質系の中の一つの中性塩の活量の定義については、すでに、II . A . 1 . b . で論議した。そこでは、混合熔融塩の中の陽イオンと陰イオンの対である  $ik$  で表わされる塩の活量  $a_{ik}$  は熔融塩の上部にある部分蒸気圧の項で表されている。準平衡状態の熱力学で扱う個々のイオンの活量  $a_i$  と  $a_k$  は  $a_{ik}$  なる項をつかえば

$$a_{ik} = a_i^{\nu_i} \cdot a_k^{\nu_k} \quad (22)$$

の関係で定義される、ここで  $\nu_i$  と  $\nu_k$  は1モルの  $ik$  が解離してできるそれぞれのイオンの数である。この式は、解離しても荷電をもたない  $i'$  種と  $k'$  種となる分子  $i'k'$  に対する完全に純熱力学な取扱いの一部となるもので、反応する物質と生成する物質の標準状態として、解離反応の平衡恒数を1にとつた場合のそれらの値にすればよいので、このようにすれば (22) 式と同様な関係が成立する。解離生成物の活量は、荷電をもつたイオンの場合には、個々のイオンの活量を独立に測ることは不可能であるから、イオン活量という概念をまとめるためには、熱力学以外の論議や任意性をもつた規約を導入することが必要である。Debye-Hückel の理論は希薄溶液の中のイオン活量をきめるための熱力学以外の論議の一例であり、また“平均活量係数”は種々のイオンの活量を、そのイオンをふくむ中性塩 (電氣的に) の活量だけで完全に定義することができるようにした規約的方法である。この規約では、混合熔融塩のように二つ以上のイオンをふくむ系では

各々のイオンの活量は一通りの方法だけでは定義できなくなるので、この規約は溶融塩系には不適當である。すなわち、NaCl-KClのような混合溶融塩ではCl<sup>-</sup>の濃度は指定することができるが、その活量の方は、これを算出するために必要な平均活量係数をKClかあるいはNaClかどちらの値をつかうかによつてあいまいになっている。これ以外の種々の規約で、イオン活量を完全に定義する方法も見出されており、その規約の一つに、ずつと前にGuggenheimにより提出されたものがある。(16) 本節の序論の中で、ガルバーニ電池の起電力式の中で、イオン活量の項が(22)式の定義のように組合せられた形であらわれていれば、これ以外の規約は必要としないことをすでに示した。

(22)式を色々と特別に修正することを試みるに先つて、もし必要であるというのなら、どのような規約が必要であるかを定めることのためには、これらの量がどのようにつかわれているかをまずしらべてみる価値がある。

a. “理想”溶融塩溶液の中の熱力学的関係

$n_i$ モルの分子状の物質*i*と $n_k$ モルの物質,*k*とを混合する場合のエンタルピーの変化がある範囲の温度、圧力の下で零であり、この場合のエントロピーの変化が $-n_i R \ln X_i - n_k R \ln X_k$ である場合には、*i*と*k*からできている溶液はこの範囲内では“理想的”(ideal)であるという。このような溶液ができる場合の部分分子遊離エネルギーの変化、 $\mu_i$ は

$$\mu_i - \mu_i^\circ = RT \ln X_i$$

で与えられ、 $a_i = X_i$  すなわち $\gamma_i = 1$ であり、*k*成分についても同様な関係が成立する。この結果はつぎに述べる微視的なモデルにもとづいた統計力学的取扱いから計算される結果と一致している。このモデルはつぎのようである：(a) *i*種の分子と*k*種の分子の引合うエネルギーは純粋状態の*i*と*k*分子がそれぞれ単独で引合っている分子相互エネルギー $E_{ii}$ と $E_{kk}$ の平均値に相等しく、この*i*と*k*の相互エネルギーの大きさは混合で変化しない。この関係から、溶液の部分分子エンタルピーの変化、 $\Delta H_i = \Delta H_k = 0$  (b) 混合は完全に無秩序であり、混合体の中で兩種の分子が占有している場所の数はそれらが混合前の純粋状態でもつている場所の数の和に相等しい。このことにより、溶液の部分分子エントロピーは、 $\Delta \bar{S}_i = -R \ln X_i$ 、 $\Delta \bar{S}_k = -R \ln X_k$ となる。実測される系が、これらの理想溶液としての挙動からずれる偏りは、現実の溶液の中の分子の原子配列や原子間吸引力が理想溶液の模型で予想したものとの成違を知る尺度として、しばしば

つかわれる。一つの溶融塩系に対する理想的なモデルを特色づけようと試みる場合において、エントロピーの変化を算出しようとする場合の微視的な単位は分子ではなくむしろイオンである。

もし、陽イオン、 $i$  だけで構成されていると考えられる一つの仮想上の物質  $\nu_i$  モルと完全に陰イオンだけの物質、 $\nu_k$  モルとを考えて、この溶液に対し完全無秩序混合を仮定すれば、混合溶液の中のイオンの部分分子エントロピーは

$$\begin{aligned}\bar{\Delta S}_i &= -R \ln [\nu_i / (\nu_i + \nu_k)] \\ \bar{\Delta S}_k &= -R \ln [\nu_k / (\nu_i + \nu_k)]\end{aligned}\quad (23)$$

で与えられる。 $\nu_i = \nu_k$  の場合は  $\bar{\Delta S}_i$  と  $\bar{\Delta S}_k$  は相等しく、それらの値は  $R \ln 2$  である。いくつかの種類のうちが同符号のイオン種、 $j$  の混合物も同じ様に（仮想上の）純イオン性液体からできていると想像することができ、完全無秩序混合を仮定すればそれぞれの部分分子エントロピーの変化は

$$\bar{\Delta S}_j = -R \ln X_j$$

となり、 $X_j$  は“全イオン分率”で、これは  $j$  イオン種の数を全イオン種の数で割ったものである。全イオン種が同じ量の荷電（符号は考えない）をもっている場合は、

$$\begin{aligned}\bar{\Delta S}_i &= -R \ln N_i / 2 \\ \bar{\Delta S}_k &= -R \ln N_k / 2\end{aligned}\quad (24)$$

と表わすこともでき、 $i$  は陽イオン種で、 $N_i$  は“陽イオン分率”（ $i$  イオンの数を全陽イオンの数で割ったもの）で、 $N_k$  は陰イオン種  $k$  の“陰イオン分率”である。

これらのイオン混合物をそれを構成する微視的な要素からつくり上げる場合のエントロピーの変化を算出するのに分子溶液の理想的な混合のエントロピーを算出するのと同じ方法で行って来たが、エンタルピーの変化を求めるためには、どのようなモデルをとろうとも、反対符号の電荷をもったイオンが混合する場合に放出する大きなエネルギーを予想し

なければならない。したがって、エンタルピー変化が零にしかならないような結果がでる分子のモデルよりもっと複雑な理論計算がイオン溶液の理想的な部分分子遊離エネルギーを算出しようとするためには必要である。(これと同時に混合溶液中の活量の値も必要であるが)。熔融塩を理想的な分子溶液の特性をもっているものと仮定し、イオン溶液の中の荷電をもたない原子団、すなわち、実験上取扱われている電気的に中性な塩とその混合物を単位に考えて取扱えば、イオンの混合のエンタルピーに対する厄介なクーロン力の効果の問題を考えなくてもよいことになる。したがって、この理想的なモデルによれば、ある中性塩を希釈する場合の部分分子エンタルピー変化は零と考えられている。混合のエントロピーの方は、個々のイオン種の混合を考えているモデルで最もよく計算することができるので、中性塩の溶液の部分分子エントロピーはこの溶液を構成しているイオンのエントロピーの和から算出することができる。任意の系で、すべてのイオン種が同じ荷電をもっている場合に完全無秩序混合のモデルを応用すれば (23) 式 (24) 式から、塩  $i k$  の混合による部分分子エントロピーの変化は

$$\begin{aligned} \Delta S_{ik} &= \Delta S_{i(\text{mixt})} + \bar{\Delta} S_{k(\text{mixt})} - \Delta \bar{S}_{i(ik)} - \Delta \bar{S}_{k(ik)} \\ &= -R \ln N_i N_k \end{aligned}$$

で与えられる。この場合の塩の部分分子遊離エネルギーの変化は

$$\mu_{ik} - \mu_{ik}^{\circ} = \Delta \bar{H}_{ik} - T \Delta \bar{S}_{ik} = RT \ln N_i N_k \quad (25)$$

となる。

陽イオンと陰イオンが熔融塩の中で無秩序にその占める位置を交換するという仮定をつかうということは、あるイオンに対し、それと反対符号の荷電をもつイオンを最も近く接近させようとする強いクーロン力の効果を見捨てることである。この効果の極端な例はイオン結晶にみられるように、イオンの占る場所というものは二つのたがいに侵入することのできない格子として表わされている。格子の中のそれぞれの点は、ただ一個の荷電をもっているイオンによつて占有される。熔融塩系はこのモデルに最も近いという仮定の下に、Temkin (17) は、すべてのイオンが等しい荷電をもち、しかも混合のエンタルピーが無視できるような中性塩  $ik$  の混合熔融塩の中の部分分子遊離エネルギーを算出した。そ

の結果は (25) 式と同じであつた。この Temkin の所説は陽イオンと陰イオンはその場所を交換することはできないという仮定にもとづいているので、上に述べてきたモデルから考えて正しいとは思われない。両者のモデルをつかつて算出した混合エントロピーが同じになるような基本的な仮定としては、ある種のイオンが混合溶融塩の中で占有する場所の総和は、このイオンが純粋溶融塩の中で占める場所の総和に相等しいとすることである。これに従えば、したがつて、 $\text{AgCl-PbCl}_2$  系のような 1 以上の荷電をもつたイオンを含む系のような大部分の系に対しては、この二つのモデルからのそれぞれの予測はかけはなれてくる。 $\text{Ag}^+$  の陽イオン分率は全イオン分率の 2 倍にはならないので、(24) 式をみちびいた場合の 2 倍とした置き換えは、もはや正しくはない。一般の場合で、完全無秩序混合を仮定した場合の部分分子遊離エネルギーは

$$\mu_{ik} - \mu_{ik}^{\circ} = RT \ln \left[ \frac{\nu_i + \nu_k}{\nu_i} X_i \right]^{\nu_i} \left[ \frac{\nu_i + \nu_k}{\nu_k} X_k \right]^{\nu_k} \quad (26)$$

で表わされ、 $X_i$  と  $X_k$  は全イオン分率である。

陽イオンと陰イオンが別々に混合するという Temkin のモデルでは

$$\mu_{ik} - \mu_{ik}^{\circ} = RT \ln N_i^{\nu_i} N_k^{\nu_k} \quad (27)$$

となり、 $N_i$  と  $N_k$  は、それぞれ  $i$  と  $k$  の陽イオン分率と陰イオン分率であり、これらは濃度の単位である。

著者は完全無秩序混合のモデルより Temkin のモデルの方が溶融塩に対しては合理的であると考えることに対して別に反対ではないが、しかし、最もよく扱うような例では、この二つのモデルに差異がないということは注意しておきたい。 $\text{AgCl-PbCl}_2$  系のような、やや複雑な系に対しては、どちらのモデルで解いていくのが適当かということは、固体結晶とちがつて溶融塩の場合には、あるイオンの占有できる場所の数は温度で変化していくので、固体と同じ考えですぐ判定することはできない。種々の原子価のイオンがまざっている型の混合溶融塩系の陽イオンの場所の数が濃度でどのように変化するかという仮定を色々かえた場合に予測される結果を Förland (18) は独立イオン格子という概念をつかつて計算した。

色々な微視的モデルがもっている、たがいに有利な点の差異を批判し論ずるのは、ここ

で行っている論議の本分ではない。熔融塩に対する熱力学的な理想性というものを定義する場合には、採用したモデルによつて“理想的な挙動”ということに対する、それぞれちがつた標準をとらなければならないということがこれまでの論議から明らかになつたことであろうと考えられる。

b. イオン活量と濃度との関係

いままで行つてきた論議では、混合熔融塩の中で各種のイオンが電気的に中性となるように任意に結合してできた場合の塩の部分分子遊離エネルギー（化学ポテンシャル）と熔融塩の中のこれらの塩の濃度との関係を求めたものである。ある種の系にとつては、この関係を表わす表現法は、“理想的な”系というものを表わしている微視的なモデルをどうとるかによつてきまるように見えた。いま考えている二つのモデルに対するイオン濃度と熱力学的な活量との関係は、ただ (26) 式および (27) 式をどのような系の中の中性塩  $i k$  に対する熱力学式である

$$\mu_{ik} - \mu_{ik}^{\circ} = RT \ln a_{ik}$$

とくらべてみただけで分る。(27) 式とくらべれば、Temkin のモデル（エンタルピー変化はほとんどなく、陽イオン陰イオンのそれぞれ独立の完全無秩序混合を仮定している）をとつた場合の簡単な関係

$$a_{ik} = N_i^{\nu_i} N_k^{\nu_k} \quad (28)$$

がえられる。ここでイオン  $i$  とイオン  $k$  の濃度はそれぞれ陽イオンと陰イオンの分率で表わされている。この (28) 式は、実験的に測定することのできる量だけをふくんでおり、この式を  $\nu_i$  個の陽イオンと  $\nu_k$  個の陰イオンとからできているある与えられた塩に対し応用してみれば、この系の実測値のこのモデルによるものとがどの程度一致するものか、ということが、この系がどの位、このモデルに一致しているかという尺度となる、あるいは、もつと厳密にいえば、このモデルから算出した値と同じ値をとることが予想されるような、すべての理想化された標本となる系とこの実際の系が一致しているかどうかを判定する尺度となる。この比較を行う場合にはイオン活量の概念は必要でないし、どんなモデルを考えても、1 個のイオンに対する活量を簡単に表わすことができる。

本節のはじめの (22) 式と (28) 式とが形式的には同じであることから提案される

$$\begin{aligned} a_i &\approx N_i \\ a_k &\approx N_k \end{aligned} \quad (29)$$

の規約を採用することが便利である。この規約は、上述の論議には矛盾しないばかりか、ここで述べている溶融塩系の実験的性質として共通にみとめられている主要点を結び合せて考えて、この規約は正しいものと判断される。

(1) イオン個々の活量は、本来、なかだちとなる性質をもっているにも拘らず、正しくつかう場合には(22)式で統一的に定義されるイオン活量の組合せで現われるので、どのような熱力学にも応用することができる。

(2) (29)式の近似を用いることは、理論的に簡単なモデルにしたがっている中性塩の挙動に適合するような関係を考えてことになる。

(3) このモデルからみちびかれた式を現実の溶融塩に適用することは実験的にいつでもごく粗い手引きとして、十分に正しい。

(4) 電池を考える場合にイオン活量をつかつて表現するというのもつ特別な効能は、このイオン活量と同じように純熱力学的には決定することができない“液間起電力”とか“電極電位”などと同じく、準平衡状態の熱力学的な量で(近似的な)操作上の意義(Operational significance)ということである。データ(“標準単極電位”)を表にしたものと、適当な輸率の値を組合せれば、種々の電池の起電力の大凡の値を予測することができる便利さから考えて、液間起電力とか電極電位の概念をつかうのがもつともだと考えられる。つぎの節で分るように(29)式の中の規約はイオン移動を伴う電池の解析の有用な近似となつている。

## 2. 液間起電力

“液間起電力”なる語はイオン移動を伴う電池の中にある起電力で、それぞれ組成のちがつた電解液の界面の間におこる不可逆的な拡散過程で現われる起電力をさすものである。これは

$$E_{\text{junction}} = -\frac{RT}{F} \int_A^B \sum_i \frac{t_i}{z_i} d \ln a_i \quad (30)$$

で与えられ、ここで、それぞれのイオンの“輸率” $t_i$ は全イオンに対する速度の相対比

であり方法として任意にえらばれた方法で規定されている。(30)式の各項を再編成して、熱力学的に定義することができる中性塩の活量だけで(30)式を表わすことは成功していない。電解液AとBの間の全組成にわたって(30)式の積分を行っても、両電極室の“電極電位”を表わす場合につかわれている個々のイオン活量と対になっていた片方づつのイオンの活量がこの(30)式には残ってしまう。したがって、この(30)式で定義される液間起電力は個々のイオン活量が決定することのできない量であると同様にこれも決定することのできないものである。これを決定することは、今まで熔融塩に対して提出されたすべてのモデルのどれをつかってもできないし、またイオン活量を統一的に扱っていないようなすべてのモデルのどれをつかっても不可能である。

この準熱力学的な電位を数値的に見積るためにはイオン活量に対して何らかの規約を採用しなければならない。理想溶液に近い挙動をする溶液に対しては、前節のおわりに示した $a_i \approx N_i$ という簡便な規約をえらぶのがよい。この規約を採用して、液間起電力と電極電位を算出するやり方は、理想溶液系の熔融塩電池の全起電力を算出する場合にかぎり正しい値がえられる。非理想溶液系の熔融塩のイオン活量を見積るための規約はどんな種類のもでも結局は、中性塩の活量で定義される“イオン活量係数”を陽イオン(あるいは陰イオン)分率があるいはその他の便利な濃度表示法で表わさるイオン濃度に掛けたものをイオン活量としてつかうことになる。本節で $a_i = N_i$ として計算された液間起電力は、それであるから、その真の液間起電力の値の大凡その直を示す単なる手引きに過ぎないものであり、もつと精密な値はイオン活量をどのような規約で定義するかによつて左右される。

a. 液—液界面 (30)式の中の $t_i$ なる量の熔融塩系の値は、これを求めるためのHittorf型の輸率の実測は簡単であるのに、文献には、この輸率の値は非常に少いということにすぐ気が付く。[これらの少いいくつかの値を著者は別著でまとめておいた。(7)] 熔融塩系の輸率はそのイオン濃度で大きく左右されるので、(30)式の $t_i$ をふくむ積分は濃度によつてあまり影響されない、イオン易動度、 $U_i$ を用いて、その大凡その計算を行う必要がある。陽イオンの輸率をイオン易動度で表わせば、

$$t_i = \frac{X_k Z_k U_k}{\sum_{i=1}^n X_i Z_i U_i + \sum_{k=n+1}^m X_k Z_k U_k}$$

で、1からnまでの符号をつけたイオンは陽イオンで残りのm-nは陰イオンであり、 $X_i$ と $X_k$ は全イオン分率である。 $U_k$ と $Z_k$ は陰イオンがアノードの方向へ動いていく、普通方向への移動の場合を負にとる。陰イオンの輸率に対しても同様な式を書くことができる。系の陽イオンであるイオンの分率を $\theta$ とし、iおよびkイオンの陽イオン、陰イオン分率をそれぞれ $N_i, N_k$ とすれば、

$$t_i = \frac{\theta N_i Z_i U_i}{\theta \sum_{i=1}^n N_i Z_i U_i + (1-\theta) \sum_{k=n+1}^m N_k Z_k U_k} \quad (31)$$

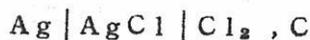
となる。(29)式、(31)式を(30)式に代入すれば、理想溶液系の溶融塩の液間起電力を表わす一般式が求められる。

$$E_j = -\frac{RT}{F} \int_A^B \frac{\theta \sum_{i=1}^n U_i dN_i + (1-\theta) \sum_{k=n+1}^m U_k dN_k}{\theta \sum_{i=1}^n N_i Z_i U_i + (1-\theta) \sum_{k=n+1}^m N_k Z_k U_k} \quad (32)$$

いま、もし、イオン易動度 $U_i$ と $U_k$ は組成が変化しても、ほとんど変化することがなく、また、同じ位の大きさである、[したがって、(32)式の分母は濃度によつていちじるしい変化はしない函数となる。]とすれば、それぞれのイオンiの $N_i$ がこの液間起電力の式の積分に寄与することは、二つの電極室A、Bでのイオンの濃度差( $N_{iA} - N_{iB}$ )に大凡そ比例していることを示している。この結果から、液間界面の両側のイオンの濃度差が小さい系の液間起電力は小さいということが期待される。この原理は溶融塩系の研究で、しばしば、つぎのように利用されている。すなわち、“溶媒”となるイオンの濃度に比べて、研究しようとしているイオンの濃度を小さくして行えば液間起電力は小さくなる。このように、ある溶媒の中で、 $N_{iA}$ と $N_{iB}$ の濃度差の絶対値は大きくしないようにすれば、( $N_{iA} / N_{iB}$ )で表わされる相対的な差は非常に大きくとつても、液間起電力を小さくして実験することができる。これに対し、二元電解質の希薄水溶液においては、その中の陰、陽両イオンの濃度は同じ割合で変化するので、その輸率は濃度に無関係となり、上に述べたような電池を水溶液系で構成すれば大きな液間起電力が現われる。この場合の、それぞれのイオンの液間起電力に対する項を積分した寄与は

$$(RT/F) (t_i/Z_i) \ln (C_{iA}/C_{iB})$$

であり、相対的な濃度比が重要となる。このように (32) 式では、あるイオンの液間起電力に対する寄与は、別のイオンにより打消される傾向にあり、これらの事情と期待される条件を明らかにするためには、ダニエル電池(Q)のような極端な例を考えるのがよい、この場合には、組成は一つの電極室の純塩化カリウムから、他の純塩化鉛までずうつと変化している。それにも拘らず、この電池の起電力は Suchy (19) によつて、二つの生成電池の起電力を差引いたものと大して、ちがつていないことが明らかにされている。いまここでは、最近の最も信頼できる生成電池の起電力の値 (±3 mV 以内で正確) を用いて、二つのちがつた温度での起電力を求めてみれば、つぎのようである。



電池に対し (20, 21, 22) その起電力は

$$E_{525^\circ\text{C}} = 0.891\text{v}, \quad E_{580^\circ\text{C}} = 0.876\text{v}$$

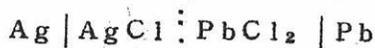
である。



電池に対し (23, 24) その起電力は

$$E_{525^\circ\text{C}} = 1.255\text{v}, \quad E_{580^\circ\text{C}} = 1.223\text{v}$$

である。これらの値と、Suchy (19) の求めた。



$$E_{525^\circ\text{C}} = -0.342\text{v}, \quad E_{580^\circ\text{C}} = -0.327\text{v}$$

の値とを比較することができる。

生成電池の起電力の値をこの実測値から差引いて求めた液間起電力の値（二つの純塩の二つの塩素電極電位はそれぞれ相等しく、電池(Q)の起電力を負にとれば、電池の表示規約はこのままで有効である。）は低い温度の方で+22 mV, 高い温度の方で+20 mVとなる。これらの値は実験誤差よりは大きい有意な値であることは明らかであるが、しかし、この液間電力は水溶液系からの予想に反し驚くほど小さく、全起電力にはわずかの寄与しかしていない。この結果を(32)式の理論式をしらべるのに使ってみる。

ダニエル電池の場合で、両側にある純塩が共通な陰イオンをそれぞれもっているような場合には、陰イオンに対する陽イオンの易動度は濃度に無関係になるので、(32)式の積分は特別に簡単になる。二つの純塩の当量電導度とそれらの混合溶融塩の中の混合物の当量電導度の間には一般には加成性がないので、上述の条件はどの場合でも正しいというわけにはいかない。現実の系のほとんどに対して、これらの計算に必要な実測値はないが、理想液と考えた場合の液間起電力の値から大凡その値であれば推定することができる。この型のダニエル電池の場合には、陰イオンを速度の基準とし( $U_3 = 0$ )とすれば、(32)式は

$$\begin{aligned}
 E_J &= -\frac{RT}{F} \int_{N_1=1}^{N_2=1} \frac{U_1 dN_1 + U_2 dN_2}{Z_1 U_1 N_1 + Z_2 U_2 N_2} \\
 &= -\frac{RT}{F} \int_{N_1=1}^{N_1=0} \frac{(U_1 - U_2) dN_1}{Z_2 U_2 + (Z_1 U_1 - Z_2 U_2) N_1} \quad (33)
 \end{aligned}$$

となる。 $(N_2 = 1 - N_1)$  さて、純塩の中の陽イオンの易動度（陰イオンに対する）は塩の当量電導度に直接比例している。組成が全範囲にかわっても、その場合の易動度は一定であるという仮定をつかえば、(33)式の中の陽イオンの易動度を、その陽イオンをふくむ純塩の当量電導度で代用することができるようになる。積分すれば、

$$E_J = \frac{RT}{F} \frac{A_{13} - A_{23}}{Z_1 A_{13} - Z_3 A_{23}} \ln \frac{Z_1 A_{13}}{Z_2 A_{23}} \quad (34)$$

となる。(34)式は扱っている系の液間起電力をその溶融塩系の普通に分っている量で表わしているが、明らかにあまりよくない近似をつかつた上のことである。実際の電池で、このイオン易動度が温度とともに著しく変化するかどうかは、現実の電池の液間起電力の実測値とこの式からの計算値とを比較して行うことができる。

すでに論議したダニエル電池(D)を論議する場合には  $\text{AgCl}-\text{PbCl}_2$  の系が理想溶液になつていたので(25)、これで行うのがこの種のテストに非常に好都合である。Conway(26)により表示されたデータから必要な当量電導度は

$$\text{AgCl} \text{ に対し } A_{13}(525) = 129.3, \quad A_{13}(580) = 133.8$$

$$\text{PbCl}_2 \text{ に対し } A_{23}(525) = 44.1, \quad A_{23}(580) = 52.2$$

であり、これらのデータを(34)式に代入すれば、低い温度(525°C)の方で54mv、高い方(580°C)で51mvとなる。22mvと20mvのSuchyの実験結果が正しいとすれば、(34)式による液間起電力の計算からでは、実験事実と一致した、正しい符号と大凡その値を予測することができたことになる。しかし、これでは液間起電力の理論的の手引としてはあまりよいとはいえない。 $\text{AgCl}-\text{PbCl}_2$ 系の当量電導度の等温線が両成分の加成性から負にかたよつていることを考え合せて、中間組成液の中でのこの両者の易動度は上の値よりもつたがいに近い値になつているものと思われる。二種の陽イオン同志がその当量電導度をたがいに近い値になるようにとるという傾向は一般の現象とは考えられない。もし、そうだとすれば(34)式から分るように理想溶液系の液間起電力には極大値があるということになる。積分をまだしていない形の(33)式は、このような溶融塩系に対し正しいものでつぎの二つの条件の下では液間起電力は小さい値を示すことを明らかにしている。(i)二つの陽イオンの易動度がほとんど相等しい場合( )一方の陽イオンは、一つの濃度領域では、他方よりずっと大きい易動度をもっており、ある濃度領域では反対に小さくなつて、積分項が二つの電極室の組成の間で符号をかえているような場合がこれである。

以上の論議で、この種の溶融塩電池の液間起電力は一般にいつて、水溶液系のように無関係溶媒をふくむ系の値よりずっと小さいことが分つた。陰、陽両イオンが同じような易

動度をもつた塩を塩橋としてつかうことは、熔融塩のダニエル電池では水溶液と同じような結果はない。KClあるいは、これ以外のどのような塩でもこの目的には役に立たないことは(34)式を考えれば明かである。一例として、液間起電力を小さくしようとしている界面がZ価の陽イオンをもつた二つの塩をふくむものとしよう。(34)式から、二つの塩が直接に接触する場合の液間起電力は

$$E_J = \frac{RT}{ZF} \ln \frac{A_{13}}{A_{23}} \quad (35)$$

のように計算される。<sup>1)</sup>

同じ荷電をもつ陽イオンをふくむ塩橋をこの液間界面の間に挿入したとすれば、この液間起電力は(35)式で正確に表わされている。それぞれ二つの起電力でおきかえられる。その二つの起電力式は塩橋につかた塩の当量電導度の項をふくんでいる。これら二つの式を加え合せば、当量電導度の項は消えて塩橋の両側の全液間起電力の関係式として

(35)式と同じものが残る。したがって、液間界面にもとから存在している陽イオンと全く同じ荷電をもっている陽イオンをふくんでいる塩橋を導入しても、塩橋のイオン易動度には関係がなく、両電極室内の液間起電力の大きさには少しも影響がない。(この表現の定量的な正確さは、勿論、陽イオンの易動度が濃度に無関係であり、さらに、界面でたがいに接触している塩からできる混合溶液が理想溶液であると仮定しているこの二つの条件の真実性によつて左右される。)

ちがつた荷電の型の系や、二つあるいは、それ以上のちがつたイオン種をふくむ系の取扱いはもつと複雑であるが、ここでえられた二つの結論は一般的にあてはまる。(a)二つの熔融塩や熔融塩系の間におこる液間起電力は界面の両側で無関係溶媒によつて、これに対する電解質の濃度がそれぞれ変化する水溶液や非水溶液系の液間起電力より一般的に小さい。特に、熔融塩の“溶媒”の中にうすい“溶質”がとけていて、この界面の両側でほとんど組成が同じである位、わずかしかある種のイオン濃度が変化しない場合の液間起電力は小さく、一般には無視できる位である。(b)熔融塩系の液間起電力を適当な塩橋をさがし、これによつて減少させようとするのは余り実用性がない。その塩橋に対する両側の

1) (35)式と同じ式はG. N. LewisおよびL. W. Sargent [(J. Am. Chem. Soc. 31, 355 (1909))]により、一つの共通イオンを含む、等濃度の溶液の中の液間起電力に対し求められている。

塩の液間起電力は界面領域に存在している部分のイオンの易動度できまるものである。

b・固体—液体界面 溶融塩とガラスとの間の界面の複雑性についてはII・A・2.d. に示した、この種の界面をもつた電池の起電力の論義から明らかなことである。本節では、しかしながら、ガラスと塩との間の起電力、これは、はつきりした意味をもっているがこれをふくむ電池の起電力を理解するには必要ではないが、この起電力が求められるような極端な例を示した。液体と固体塩との間の界面も同様に考察した。

つぎのGrube およびRau (15) によつて研究された電池のような液間起電力をわざわざ余計に入れたものが、この問題を説明するための明白な例となる。



この電池では、塩—ガラス界面の起電力は同じ大きさで、たがいに反対符号であるから、この電池の全起電力には、この塩—ガラスの起電力は無関係となる。この(F)の型のように工夫すれば、

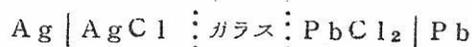
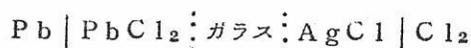


の生成電池を電極材質(Ag)と塩素ガスを不可逆的に反応させることなしに測定することが可能になる。Ag極の方の電極室はAgで飽和したAgClであり、もう一方の電極室はCl<sub>2</sub>で飽和したAgClであるから、この二つの界面の組成は全く同じではない。このAgClにとけているAgとCl<sub>2</sub>の二つの元素は界面を通して、ほとんど電流を選ばないので、これらによる輸率は考える必要がない。このような輸率は電極がCdの場合のようにCdがCd<sup>+</sup>(仮定)を生成して非常によくとける場合には考えなければならない因子となる。アルカリ金属もまた、濃厚溶液では電子電導をはじめようになり、これが溶融塩の主な電導となる。このように、非常にとける極端な場合では、輸率だけでなく系の中の塩の熱力学的性質も大きく変化するので、その結果は、溶融塩の中のイオン活量や起電力も変化することが考えられる。Grube およびRauにより報告されている起電力の結果から、電池(F)の起電力は本質的には電池(G)の起電力と同じであることが明らかにされているので、電池(F)では上に述べたような溶解はおこっていないことが

明らかである。(20, 21, 22)

上に引用した例はつまらない例であるが、これは、ガラス膜の両側に、二つの溶融塩を  
おいた場合の起電力は、二つの溶液の差異によつてきまるといふ重要な原理を示している。  
両側にある各イオンが全体の液間起電力の値にどのように寄与するかは、それぞれのイオ  
ンの両側での濃度差の絶対値によつてきまるもので、(前節参照)ある注目している特別  
のイオンの寄与はガラス膜の一方の側のそのイオン濃度を小さくし、他の側での濃度も  
つと小さく、できれば零にすれば小さくなる。この原理は、ある種の“ガラス電極”を溶  
融塩系で応用する場合の基礎となり、この場合には、ある照合電極に可逆的なイオンと、  
この電極と反応してしまうようなイオンとをたがいに隔てることができ、一方、ガラス  
膜の両側の“溶媒”となる溶融塩は、ほとんど同じ組成のもの、例えば、NaCl-KCl  
共晶塩を主成分とするような溶融塩をつかえばよい。

ガラス膜の片側にある電解質が他方と非常にちがっていても、電池(F)の論議で用い  
た液間起電力の加成性が同じ液間界面をもつ二つの電池を比較する場合に利用される。す  
なわち、Grube と Rau (15) はつぎの二つの電池



の起電力を実験的に明らかにし、その和を求めているが、これは電池(F) [したがって、  
電池(G)] と相等しいことが明らかにされた。この原理は、ほとんど、同じ組成の二つ  
の溶液を連液するのにガラスに封入した塩橋をつくつて、これをつかう場合にも役に立つ。

(27) このガラス封入塩橋は全液間起電力が小さく、塩橋の内部につかつた塩には無関  
係であり、純ガラスではとてもできない電導性をこのガラス内部の溶融塩でえている。

ガラス - 溶融塩液間起電力の実際の大きさは、中間組成の性質が分つていれば(30)  
式から計算することができる。この領域はほとんどケイ酸塩の網目構造の中にある部分で、  
ガラスケイ酸塩の中にあるガラスの陽イオンは、恐らくその一部を溶融塩の中の陽イオン  
によつて置換されていると考えられる。ガラスの種類や溶融塩を適当にえらんで、この異  
種イオンが、ガラス膜の中に侵入する程度を小さくすれば、この電位はもつとはつきり定  
義することができるようになる。極端な場合として、電導がナトリウムイオンだけで行わ

れるガラスをナトリウムイオンとこの他にガラスには絶対侵入することができないもう一つのイオンを含んでいる溶融塩に接触させた場合を考えれば、この場合の液間界面の附近はナトリウムイオンが電導に与っている一つの平面となり、したがって、界面附近(ケイ酸塩の網目構造をふくむ)の全イオンに対するナトリウムイオンの輸率は1となる。このような界面の両側の電位は、(30)式を積分してえられる

$$E_J = -\frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Na}^+}(\text{melt})}{a_{\text{Na}^+}(\text{glass})} \quad (36)$$

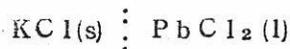
である。このガラスの中のナトリウムイオンの活量は分らない量であるが、(36)式を実際につかう場合に、これは、他の例でのイオン移動により消えてしまう。ガラス電極を外系の系と接触させる方法としては、理想化されたガラス膜の中の電導はナトリウムイオンだけで行われるので、ナトリウム電極とかあるいは $\text{Na}^+$ をふくむ溶液を入れて行う。ナトリウム電極で行う場合はII.B.3.b.でもう一度取扱う。ナトリウムイオンをふくむ液で接触させる場合には、符号だけがちがっているもう一つの(36)式が溶融塩IIのガラス膜に対する電位を表わすことになるので、ガラス膜の両側の起電力は

$$E_{\text{net}} = +\frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Na}^+}(\text{melt I})}{a_{\text{Na}^+}(\text{melt II})}$$

となる。

ここで述べている系は、水溶液でよくpH測定につかわれる“ガラス電極”によく似ている。したがって、たとえナトリウムイオンだけを透過する理想的なガラス膜が実際の実験でえられ、これをつかつたとしても、pH測定のガラス電極でよく知られている“不斉電位”(asymmetry potential)がこの溶融塩のガラス電極でも重要な因子となる。

固体 - 液体の界面の取扱いは、固体の一つのイオンが、これと接触している溶融塩の一つのイオンと同じである場合にはずっと簡単になる。いま、

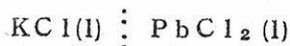


のような界面を $\text{KCl} \cdot \text{PbCl}_2$ のような両成分の化合物の融点以上で考えれば、界面

に存在する固相は純KClだけである。この場合の界面におこる不可逆反応は二つの部分に分けられる — 液体と接している部分でのKCl(s)のPbCl<sub>2</sub>(l)中への融解と、これによりおこる二つの溶融塩の相互拡散。その界面で、KClが融解する速度より、KClがKCl・PbCl<sub>2</sub>の中へ拡散して行く速度の方がおそい場合には、界面附近の融体の組成はPbCl<sub>2</sub>—KCl系平衡状態図での、この温度に対応する液相線に相当するものになる。この融解過程では遊離エネルギーの変化は全くないので、この固体KClの“活量”をその温度、圧力下での仮想的な液状純KClの活量に比較した値はこれと同じ標準に照合した溶融塩中のKClの活量に相等しい。一価、一価型の電解質の活量は、それを構成しているイオンの活量の積に相等しいので、固相の中の個々のイオンの活量もすべて溶融塩の中のイオンの活量に等しいとする方が便利である。この規約により、もし融体が理想溶液となつていとすれば、固相中の塩素イオンの活量もほとんど1であり、一方、カリウムイオンの活量は界面附近の融体の中の陽イオン分率に近い値、すなわち、その温度の液相線の形によつてきまる1よりはかけはなれた値となる。(理想溶液では、この純塩から共晶点にいたる液相線は塩の融点と融解熱できまることを注意しておきたい。)このようにして、全固相—液相の界面起電力は、つぎの二つの電位が直列に接続されたものであるとして、これらの和として扱うことができる。

(1) 相間電位 輪率の実験から界面での電導は、鉛イオンはKCl格子の中へは侵入できないで、カリウムイオンと塩素イオンによつて行われる。これは塩化カリウムと塩化鉛が固溶体をつくらないことによつても明らかである。勿論、わずかの鉛イオンは不純物としてKCl格子の中に入ることができるが、このようにわずかのイオンによる輪率は無視できる位に小さいものである。電流を運ぶイオンであるカリウムイオンと塩素イオンの二種のイオンの両相における活量は相等しいので、この界面部分の両側におこる起電力は零でなければならない。

(2) 液—液間の液間電位 固相に接触して平衡している液相の組成から、純PbCl<sub>2</sub>溶融塩の組成まで、組成が変化していく領域は、すでに述べた方法で取扱うことができる。したがつて、(1)、(2)を考えたこの全起電力は、この液相の中の二つの陽イオンの易動度の差が組成でどのように変化するかによつて決まる。この差が全組成にわたる混合物の中で同じ符号をもっているのなら、固—液間界面の起電力は、その温度で仮想した、



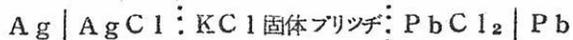
の起電力よりは小さい。理想溶液であることと、陽イオンの易動度が一定であることを仮定すれば前節の (34) 式で  $A_{13}$  を、その温度で仮想した純 KCl 融体の当量電導度として算出することもできる。(この当量電導度は  $\log A$  と  $1/T$  との融点以上の実測値を、ここで問題にしている温度まで外挿すれば求められる。) ここで問題にしている、固—液間界面の全起電力を求めるためには (33) 式の積分を上記述べたような少し小さい濃度範囲で行えば、

$$E_{S-J} = \frac{RT}{F} \frac{A_{13} - A_{23}}{Z_1 A_{13} - Z_2 A_{23}} \ln \frac{Z_2 A_{23} + (Z_1 A_{13} - Z_2 A_{23}) N_{13}}{Z_2 A_{23}} \quad (37)$$

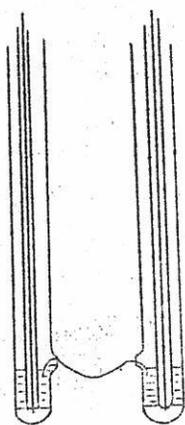
となり、 $N_{13}$  は固相に接触して存在している液相の中にあるカリウムイオンの陽イオン分率である。

これらの解析は、Pletenev および Rozov (28) が行った、二つの溶融塩電極室を連液するのに固体の KCl の塩橋をつかった珍しい実験の結果を説明するのに役に立つ。この実験装置は第 1 図に示すようなもので、穴のあいた二つの試験管の中に研究しようとする二つの溶融塩を入れ、この二つの穴の中へ、石綿紐をその両端が試験管の中の溶融塩に浸るように渡したものである。著者は予め、電気的な導通が可能ないように、この石

綿紐には KCl を含浸させてあると述べている。塩化カリウムの融点は  $750^\circ\text{C}$  で、この起電力測定を行っている温度よりは約  $100^\circ\text{C}$  も高い。電位差計の代りに真空管電位計をつかっているので、この固体塩でも電導回路として不都合はない。Pletenev および Rozov は



の電池に対する  $525^\circ\text{C}$  から  $600^\circ\text{C}$  までの一連の起電力は、二つの純粋溶融塩、 $\text{AgCl}$  と  $\text{PbCl}_2$  が直接に接触する Suchy (19) の報告している電池 (C) の型式のもの起電力と本質的に同じ ( $1\text{mv}$  または  $2\text{mv}$  以下で一致) であると報告している。このように、二つのちがつた液間起電力の値が一致することはつぎのようにして説明することができる。



第 1 図 二つの半電池の間を結ぶ石綿紐ブリッジ

(34) 式を、その温度で過冷状態にあると仮想した液体の  $KCl$  からなる二つの界面に応用して計算すれば  $AgCl-PbCl_2$  の場合を計算した値よりいくらか大きい値がえられる。(この差は一価以上の荷電をもった陽イオンがふくまれているためである。) 例えば、 $525^\circ K$  では前者は  $69\text{mv}$ 、後者は  $54\text{mv}$  となる。塩が凝固したために、この二つの  $KCl$  の界面の起電力が減少することが、上に述べた二つの場合の起電力の差を丁度打消していると考えることができる。(37) 式をつかって、これらをさらに定量的に扱うことは、しかしながら、前節で指摘したように、電池 (C) の実測値と理論値の喰いちがいから考えて値のないことである。ここに述べた実験的、理論的結果から導かれた興味のある結論は、ある特定の簡単なすぐ規定できるような条件下では、固体の塩橋をつかつた方が熔融塩の塩橋をつかつた場合より全液間起電力はいくらか小さくなるということである。

### 3. 電極電位

よくみなれている水溶液の標準単極電位の表はこれをつかって、あらゆる電池の起電力の大凡その値を予測することができるという計りしれない価値がある手引きであると同時に、水溶液系の熱力学的性質を研究するための道具である。このような型式の「起電力序列」を熔融塩系に応用した場合に考えられる有用性が、熔融塩の研究者をして、水溶液系のこの序列と同様なものを熔融塩系にもつくり上げようとするための努力をばらうことを勇気づけている。いかなる媒体中でも、電極電位をきめるためには、水溶液の水素電極のようなはつきりと定義された電極基準を確立することが必要である。本節での論議はこれらの問題の理論的な面を扱い III, IV, V では実験的な考察や結果について取扱う予定である。

a. 起電力序列      イオン活量という準熱力学的概念を導入すれば、イオンの濃度変化すなわち、その環境の組成の変化によつておこるイオンの部分分子遊離エネルギーの変化を表わすことができる。このイオン活量という量には任意性があるけれども、他のイオンの活量と組合わせて、塩の活量の形にして、このイオン活量をつかう限りでは、どのように応用しようとも、熱力学的原理に背反するものではない。(もし特別な実験を行つて、そうでない場合すなわち、イオン活量だけの形をつかつて熱力学的原理にそむいていないようなことがあつたとすれば、この実験で、イオン活量のはつきり決められると

ということになる。) 同じようなことが、一つの金属電極とその金属のイオンをふくむ溶融塩の界面にもある、ここでは、金属イオンをすぐとりかこんでいるものは、金属の中では電子雲であり、これが溶融塩の中では陰イオンの群りであるように、はげしく変化している。さらに、組成のちがつた二つの媒体の間をイオンが移動する場合の遊離エネルギー変化を熱力学的に見積ることは不可能である。しかし、この場合でも、ある着目しているイオンとともに別のイオンも同時に移動する場合——陰イオンの場合には別の陽イオンが塩から金属に移つたり、陽イオンに着目している場合には、別の陰イオンが元素からその塩になつたりする場合、には遊離エネルギーの変化は測定することができる。しかし、この場合でも、独立した個々のイオンがこの遊離エネルギーの変化にそれぞれどのように寄与するかを見積るために、このエネルギー変化を分割することは、一層、任意性のあることとなる。何故なら、このような複雑な微視的現象に対し、助けとなる、理想溶液の場合にみられたような簡単なモデルに類似したこの場合のモデルというものは考えられないからである。この分割法については、これが適当な標準的方法であるとして、化学者達に強制して採用させるようなものとして、特にこれがよいという統一的方法は見当らない。イオンの活量を濃度と相等しいとすることによつて、多くの過程(濃度の変化)の遊離エネルギー変化を近似的に見積ることができるので、あるイオンが統一的方法で規定されている二つの溶液の間を移動することを記述するには、ただ一つのパラメーターだけが必要になる。このパラメーターは他のいくつものイオン種のパラメーターと矛盾することがないように選んでおけば、この絶対値を指定するのは全く任意でどのような値にとつてもよい。

水溶液系の25°Cに対する、個々の電極反応の準熱力学的パラメーターは、水素電極の電位を零にとつた“標準単極電位”， $E^{\circ}$  の形で、つかうのに便利のように表示されている。ある与えられた電極の電位を規定するために、イオンがその間を移り動く媒体となつているものは、標準状態にある電極材質と注目しているイオンをふくんでいる溶液とからなり、この溶液は同じ温度、圧力下で理想溶液として挙動することを仮想したそのイオンの1モル濃度の溶液である。このような仮想の標準状態を定義する基として無限希薄溶液をえらべば、この標準状態の下ではイオンのまわりには、純粋の水と同じ化学的性質をもつたものがとりまいてことになる。このことは、濃度変化に伴う遊離エネルギーの変化は、各々のイオンに占有されている溶液の容積が拡張したり、収縮したりするためにおこるエントロピー変化だけで表わされ、この場合のエンタルピー変化、 $\Delta H$ はイオン—

イオン間の吸引エネルギーやイオン—水の吸引エネルギーを反映するものであるが、これらを零にとることになる。したがって、水溶液系の $E^\circ$ を算出する場合に、イオンが移動し動くと考え二つの媒体のうちの一つである溶液はすべてのイオンに対し本質的には全く同じということになる。

一方、熔融塩系では、水溶液であらかじめにされている標準電極電位と同じようなものをつくりこれとならべて表示したり、これと比較したりするために、指定しなくてはならない、無関係溶媒となるような成分は、熔融塩の定義から考えても存在しない。熔融塩系では、この水に相当する媒体として考えられる最も近いものは、熔融塩系の塩の中にふくまれているすべてのイオン種をそれが入っていた容器から完全に取出してしまつたあとに残っている空間である。熔融塩系では、この“媒体”に対する全イオン濃度を恒温、恒圧の下で変化させることはできない、しかし、分子容がその組成の変化で少しは変化するので少しなら変化させることができる。したがって、この真空に対する濃度を採用し、その“無限希釈度”に外挿するということは意味のないことである。いやしくも、電極電位をきめようとするのなら、あるイオン性の“媒体”を共通の標準“溶媒”として選ぶ必要がある。ある特別のイオン溶媒系の標準単極電位を特定の温度、圧力の下で決定するためにつかわれる原理は、したがって、水溶液系の場合に用いられたものと本質的に同じである。熔融塩系の単極電位を確立するに当り、一つの溶媒イオンの状態をきめる標準溶媒はその溶媒の中でそのイオンの規定濃度が単位の1である場合をえらぶので、仮想的なものではない。1以外の他の任意の濃度でのこのイオンに可逆的な電極をつかつた場合には、 $E^\circ$ はつぎの式から、純溶媒の中での起電力として算出することができる。

$$E = E^\circ + (RT/nF) \ln C_1$$

ここで、 $E$ は基準電極に照合した電極電位で $C_1$ はイオン濃度である。<sup>2)</sup>

溶媒系のイオンと共通でないイオンと可逆的ないろいろの電極の標準単極電位を求めるには第1章の水溶液で述べたのと同じ方法にしたがって行ふ。熔融塩溶液でいま着目しているイオンの濃度を次第に小さくしていきながら、測定をずつと行えば、函数、 $E - (RT$

---

2) この方法はどこにもまだ提案されてはいないが、この方法は標準溶液の中の任意のイオンの活量を単位の値である1と見積るよく使われている方法に基づくものである。標準溶液の組成よりあまりへだたつていない溶液の中では、この方法が電池の起電力を予測する最も簡単な基礎を与えている。

$/nF) \ln C_i$  の値を  $C_i$  の函数としてずつと表現することができる。溶融塩系では水溶液よりずつと実験し易い希釈度で、一般にいつて、すぐ理想溶液としての挙動をみせるようになるので、この溶融塩系の値を無限希釈度まで外挿するのに、水溶液系の Debye-Hückel の極限則のようなものがないともできる。したがって、この函数は、次第に希釈していくと  $E^\circ$  を表わす一定値をずつと示すようになる。

濃度  $C_i$  の単位の選び方については、前節までは何も触れていないが、起電力序列をつくるためには、どんな濃度表示単位でもつかうことができる。しかし、 $E - (RT/nF) \ln C_i$  のすべての値が濃度の単位でかわるので、 $E^\circ$  の値も濃度の単位の選び方でちがった値をとることになる。濃度単位のとり方による  $E^\circ$  の値の関係はすぐ計算することができる。例えば、 $C_i$  を陽イオン分率、 $N_i$  にとれば、 $E - (RT/nF) \ln C_i$  は濃度が II. B. 1. a. で論じた Temkin のモデルの理想溶液となればすぐに一定値となる。この濃イオン分率以外の濃度表示をつかっても、これで表わした濃度、 $C_i'$  は希薄溶液では、陽イオン分率  $N_i$  に非常によく比例している。この無限希釈溶液における  $C_i$  と  $C_i'$  の二つの濃度表示の比例常数を  $k$  とすれば、 $E - (RT/nF) \ln C_i'$  も希釈により一定値、 $E^\circ'$  を示すようになり、これは  $E^\circ' = E^\circ - (RT/nF) \ln k$  である。標準単極電位を別の濃度表示単位に変換する関係から、濃度スケール変換の場合には、この電極反応の電子移動数  $n$  によって、ある電極の  $E^\circ$  の絶対値ばかりでなく、電位序列の中の相対的な位置までもが左右されるということが分る。 $C_i = N_i$  として定義した序列が溶融塩系では有利である、すなわち(i)理想的な溶融塩系の電極電位は全組成にわたって、

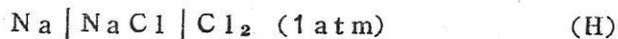
$$E = E^\circ + (RT/nF) \ln N_i \quad (38)$$

与えられる。(ii) 電位序列を一つの温度だけではなく他の温度でもきめる場合、モル濃度や規定濃度のような容積依存性のある単位より、温度で変化しない濃度単位を用いたこの方法が便利である。(iii) 溶融塩系では水溶液系よりずつと広い濃度範囲に興味をもっている。 $N_i$  が 1 に近づくと、これに対応するモル濃度は無限大に近づく。 $C_i = N_i$  が便利であることは、これから述べる論議でも明らかである。

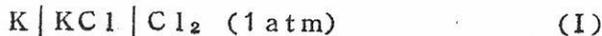
溶融塩の単極電位の序列をきめる場合に、どのような純粋塩や混合塩も溶融塩系の電極電位の表をつくる場合の溶媒とすることができるので、温度を指定しても、電位序列の表の中の全部の値が、つかつた溶媒系に無関係になるようにしない限り、溶融塩系の“起電

力序列“という意味はない。これは、ただ、すべての塩が他の塩と混合して理想溶液をつくる場合だけが、こうなるものである。もし、このように理想溶液となるとすれば、すべてのイオンはその周囲との吸引が溶液の組成を変化させても、これに無関係に一定となるので、統一的な一つの溶媒というものを特に考える必要はない。多くの溶融塩系に対しては、実験的にも理想溶液でないことが明らかにされているので、勿論、上述のような可能性はない。しかし、以上の論議から、大凡その見積りをする場合に合理的な基礎となるものは、これらを理想溶液として扱うことであるということが分る。ここで、準平衡状態の熱力学的概念をこの問題に導入するおまな目的はこのような非理想溶液系の見積りを可能にするためであるから、単極電位の表を溶融塩系の研究の一般の手引きとしてつかうことの可能性を考えると、ここでさらにこれらを論議する価値を見出すものである。

ある特定の温度において、NaClを溶媒とした単極電位序列が塩素電極電位を基準としてつくられているとすれば、塩素電極電位は零にえられたことになる、したがって、ナトリウム電極の電位（陽イオン分率単位で表わした）、 $E^\circ$  は



で示される、NaCl塩の標準生成遊離エネルギーから計算することができる生成電池の起電力に相等しいことになる。つぎにKClがNaClと理想溶液をつくるとする。（この推定が正しいかあるいは否定的であるかは著者の知る限りでは文献に見当らない）したがってカリウムイオンの活量係数は（どのような合理的な規約で定義しても）NaCl溶媒での無限希釈溶液から純KClにいたる全濃度範囲で1となる。このようにして、NaClの中のカリウム電極の $E^\circ$  は同温度での



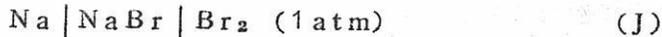
の生成電池の起電力となる。一方、もし、この二つの塩が理想溶液をつくらぬような場合には、NaClの中のカリウムの“標準単極電位”は、電池(I)の起電力と理想溶液からのずれの分だけ異ってくる。これらの理想溶液の場合とそうでない場合の二つの値を比較してみるといふようなことがもしできたとすれば、これから、系の理想溶液からのずれの性質（正か負か）やその程度を便利に表示するものとなる。この二つの量はKCl-Na

CI混合溶液系の中のカリウム電極の電位を近似的に予測する場合に、事実、便利であり、どちらをつかうかという選び方は、扱っている濃度範囲によつてきめるのがよい。この二つの標準単極電位を  $i$  (無限希釈度基準) と  $p$  (純粋塩基準) の下つき小文字で区別し、 $E_i^\circ$  と  $E_p^\circ$  で表わし、これを (38) 式に代入すれば、それぞれ無限希釈度と純塩に近いそれぞれの組成における電位を一層正確に表わすことになる。ナトリウムイオンの分率が 0.5 に近いような溶液では、どちらの標準単極電位をつかっても、理想溶液からずとずれるために、あまり正確ではない、しかし電極電位の上限と下限をきめるために利用することはできる。

いままでの論議は、あらゆる組成の熔融塩の中での電極電位を見積るのにつかうことができる単一の起電力序列を確立しようとするために考えられる二つの方法を暗示している。(i)ほとんどすべての塩は少くとも一部はたがいに溶け合い、このような混合熔融塩では理想溶液からのかたよりは多くの場合には小さいという事実をとり、純  $\text{NaCl}$  のような単一熔融塩を“標準溶媒”とする。この標準溶媒の中の塩素電極の標準単極電位を零にとりナトリウム電極電位を  $\text{NaCl}$  の生成電池の起電力に相等しいとする。これ以外の種々の電極についても、この  $E_i^\circ$  の型式の単極電位を求めることができる。他のイオンをふくむ塩が  $\text{NaCl}$  と理想溶液をつくる限り、このような方法でつくり上げた表は全然、ナトリウムイオンや塩素イオンをふくまない熔融塩に対してさえも、一般的な利用価値をもっている。すなわち、このような標準単極電位をつかつて (38) 式に入れ、独立したそれぞれの単極電位反応に対応する電極電位を計算すれば、これを組合せて、どのような熔融塩の中でも、どのような対の電極からその電池ができていても、その電池の大凡その起電力を予測することができるようになる。このようにして、標準単極電位をきめた場合には、しかしながら、主として、 $\text{NaCl}$  をふくんでいる熔融塩の中で、この近似が最もよく通用することが明らかである。(ii)  $E_p^\circ$  の値の表は、すべての金属塩化物の生成の遊離エネルギーから算出してつくられたものである。この単極電位を (38) 式に代入すれば、その熔融塩の中の塩素電極に照合した場合の金属電極の電位として予測される大凡その値を求めるもう一つの手引きとなる。この場合は勿論その注目している塩化物を主としてふくんでいる熔融塩の中でこの近似は最もよく通用する。この二つの型の電位の表、とくに前者について、そのいくつかの熔融系の値が文献に報告されている。これらのいくつかは附録に再録した。

金属塩化物の純熔融塩の生成電池の起電力の表を用いただけでは、塩化物以外の陰イオ

ンに可逆的な電極の電位をきめる問題は未解決で残る。NaCl 溶媒の中の臭素電極を  
 考える場合は、無限希釈度では臭素イオンの活量係数は1であるとすれば、臭素電極の  
 $E_1^\circ$  を定義するのには困難はない。また、もし、NaCl が NaBr と理想溶液をつく  
 れば、臭素の標準単極電位は電池 (H) の値から

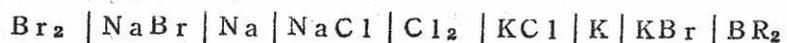


の NaBr の生成電池の起電力を差引いて算出することができる。すなわち  $E_{\text{Na}}^\circ - E_{\text{Cl}}^\circ$   
 $+ E_{\text{Br}}^\circ - E_{\text{Na}}^\circ = E_{\text{Br}}^\circ - E_{\text{Cl}}^\circ = E_{\text{Br}}^\circ$  である。もし、溶液が理想溶液でないとし  
 ても、電池 (H) と (J) の起電力の差はそれでも塩素電極に対する臭素電極の  $E_p^\circ$  の  
 値を算出するのにつかわれる。金属の場合がそうであるように、この NaCl-NaBr  
 混合溶融塩の中の  $E_p^\circ$  は、この溶液が理想溶液からへだたればへだたるほど、その利用率  
 がひどく制限されるようになる。理想溶液かどうかを判別する熱力学的データは利用でき  
 ないこともあるが、このような場合でも、臭素電極に対して、その  $E_p^\circ$  をきめた方法に  
 自己矛盾性があるかどうかをしらべてみることはできる。金属電極の電位を塩素電極に対  
 し照合して決定する場合には純塩化物だけが考えられているが、これらの純塩化物の溶融  
 塩はどれでも、今までによく定義された“溶媒”を構成している。臭素電極の電位を塩素  
 電極に照合してきめる場合には、二つのナトリウム塩、NaCl, NaBr がつかわれた。  
 この代りに、二つのカリウム塩、すなわち KCl と KBr とをつかつたとすれば、もし、  
 これらの塩がナトリウム塩と混合されて理想溶液をつくるものと仮定した場合は、どの対  
 ができて差異はないということになる。しかし、これらの混合物を測定しなくても、利  
 用できる遊離エネルギーのデータから、このようにはならないことが分る。これは、つき  
 のようにして行う。



の反応を考えれば、この系は反応生成物を加えて、それぞれの反応物質が、同温度で純溶  
 融塩であると考えことにする。これらの塩の混合物は、その組成が三つの塩の項で規定  
 される四元系であるから、生成物 KBr は他の三つの塩がある特定の組成に混ざつた“混  
 合物”と考えられる。理想化された系では、これらの混合による遊離エネルギー変化は零

である。1500°Kの実際の遊離エネルギー変化は、Brewer (29)により報告されているこれらの純塩の標準生成遊離エネルギーの値から算出することができる。これは、1.45 ± 0.5 Kcal となっている。これから、つぎの可逆電池〔この電池の起電反応は (39) 式である。〕



の可逆起電力は 1500°K で  $0.064 \pm 0.022\text{v}$  となる。この起電力を、つぎのような電極電位の和、 $E^\circ_{\text{Br}}(\text{Na}) - E^\circ_{\text{Na}} - E^\circ_{\text{Cl}} - E^\circ_{\text{K}} + E^\circ_{\text{K}} - E^\circ_{\text{Br}}(\text{K}) = E^\circ_{\text{Br}}(\text{Na}) - E^\circ_{\text{Br}}(\text{K})$  として表わせれば、これは、別々の二つの方法で出した二つの臭素電極の不一致性を示している。これらの取扱いでつかっているアルカリ金属のハロゲン化物の生成電池の起電力はどれも 2.5 v から 3 v であるから、この二つの臭素電極電位のどちらをつかおうとも、それによる違いの 0.064 v は、この三元相互干渉系のどの組成の生成電池に対しても、その全起電力のほんのわずかなパーセントとなる。この不一致は Brewer の報告している値の不確かさより、かろうじて大きい程度である。このような次第であるから、上述の例以外の組合せのいくつかの値を 1500°K で表示しておくのも価値があるものと思われる。

$$E^\circ_{\text{Br}}(\text{Na}) - E^\circ_{\text{Br}}(\text{Li}) = -0.022 \pm 0.124\text{v}$$

$$E^\circ_{\text{Br}}(\text{Na}) - E^\circ_{\text{Br}}(\text{Pb}) = +0.169 \pm 0.064\text{v}$$

$$E^\circ_{\text{Br}}(\text{Na}) - E^\circ_{\text{Br}}(\text{Cs}) = +0.216 \pm 0.022\text{v}$$

$$E^\circ_{\text{F}}(\text{Na}) - E^\circ_{\text{F}}(\text{K}) = -0.338 \pm 0.022\text{v}$$

$$E^\circ_{\text{I}}(\text{Na}) - E^\circ_{\text{I}}(\text{K}) = +0.044 \pm 0.016\text{v}$$

これらの計算からアルカリハロゲン化物相互系では、おそらく、このような理想溶液からのずれが本当にあるらしいことが分る。事実、このずれは溶液論的な興味からみても意味のある一定の傾向を示している。このようにして、別の規約を必要とすることなしにあらゆる場合の非金属電極の塩素電極に対する電位をはつきり見積ることができる。ナトリウム電極を二次的基準電極として選び、ナトリウム塩の標準生成遊離エネルギーから非金属

電極の電位を算出するようにした規約も考えられる。

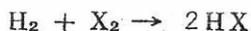
以上色々述べてきたが、ここで示した種々の型式の間には相互の不一致や矛盾がみとめられる。しかし、これは、種々の非金属電極の電位の相対値を比較したり、種々の電池の起電力の大凡その値を見積る場合の近似的方法の基礎として、より大きい値をもっている。

電極電位の決定にしばしばつかわれる非熱力学的な方法を述べないで、本節をおわるわけにはいかない。この方法は電解中の分解電圧の測定による方法である。溶融状態のイオンからできている系の電解中の電極反応では、その系にふくまれているある特定の塩を構成している元素が、その電解温度、圧力の下で普通の状態すなわち標準状態で生成することがある。したがって、この反応で、一つの生成電池ができることになり、その起電力は電解のためにくわえている電圧と逆起電力である。電解のために加えた電圧が、この生成電池の起電力以上になるには、ある程度の電流を流した場合だけであるから、加えた電流と電圧の関係をプロットして、この生成電池の起電力をさがしあてることができる。しかし、Hamer とその協同研究者ら(1)は、この方法で溶融塩の電極電位を決定することを成功させるのを妨害する諸因子をまとめている。電極と電解液との化学反応、電解で生成した電極が標準状態以外の状態であること、等温過程からのずれ（電流の通過による局部過熱）、分極作用、溶液中のオーム抵抗による電圧降下などがこれである。多くの場合には、これらの困難を減少させたり、定量的にその原因を究明したりすることができる。附録に再録したデータから、この電解による方法で決定された、いくつかの電極電位とこれを可逆電池による方法で決定された値とを相互に比較してみることができる。

**b. 照 合 電 極** 溶融塩系の電極電位などのようにきめるにしても、まず、このためには電位を零（あるいは適当にきめられた値）にとる照合電極の設定が必要であることはすでに明らかである。水溶液系のような溶融塩系以外の系でもそうであったように、この最も基本になる標準電極は必ずしも、実験上つかう電極として使用した最も便利なものとは限らない。したがって、実際の目的に最も実用的である型式の種々の電極を考案し、これらの電極の電位を最初の電位基準の標準電極の電位に照合して関係を明らかにしておくことが有用である。

溶融塩系の最も基本の電位基準となる標準電極として、どのような電極をえらぶかということは、まだ、この領域の研究者にとって全員一致でみとめられてはいない。水溶液系

のよく見なれた電位序列の電位基準となつているものは水素電極であるが、熔融塩系では、酸性硫酸塩のような実際にある例外の熔融塩を除けば、熔融塩系はこの水素電極をつかうのには不適当な溶液である。しかし、ある研究者たち(30, 31)は一般の熔融塩の中には水素イオンは存在しないけれど、ガス相の反応



の、その温度での遊離エネルギー変化から仮想できる水素電極というものに照合して熔融塩一般の電極電位をきめようとした。ここで、Xはハロゲン元素の一つである。熔融塩系は水素電極をふくまないことから考えて、この熔融塩系にも水素電極を採用するという規約は概念的にも実用的にも意味がないとDelimarskii (32)は批評している。塩素電極を基準電極とすること(1.33)がある研究者達により支持され、ほかの研究者はセシウム電極(34)やナトスウム電極(32)の採用を提案している。しかしながら、最も普通のやり方は、いま研究している系で便利な再現性のある電極であれば、どんなものでも、これを照合電極としてえらび、研究の目的に応じ、この電位を零とするだけでよい。

前節で明らかにしたように、どんな熔融塩でも、それをつかつて電極電位の序列を定義することのできる“溶媒”となりうるものである。一つの電極材料をえらび、この電極とある溶媒系にとかしたその電極金属のイオンとが可逆的であれば、この電極をどんな溶媒系で構成しても、もしその溶媒が電極と不可逆的な反応をしない場合であれば、その系でも電極はその系の中のイオンと可逆的である。したがって、同一のこの電極をいくつものちがった溶媒系の中の実験に照合電極としてつかうことができる。この場合のおもな制約は、この電極をつかう場合にその常用温度範囲を逸脱しないことだけである。ある特定の照合電極の電位を精密に規定するためには、その電位スケールの根本的基準となつている電極を指定するだけでなく、照合している溶媒系をも指定しなければならないという点にも注意すべきである。a.ですでに示したように、たがいに理想溶液をつくり合う塩を扱うか、または、そこでつかっている照合電極をこの系の実験だけの電位の根本基準とするか、このどれかの方法をとらなくては、その照合電極に照合した電位は一つの熔融塩系とこれと別な熔融塩系でちがった値となる。この困難をさけるためには、ある電極材質を特定の組成の熔融塩に浸けて構成した照合電極をつかい、研究しようとしている熔融塩系とこの照合電極の特定の熔融塩とを液間界面で接触させることがよく行われるが、こ

これは、ただ、熔融塩の種類で、照合電極の電位が変化するというを、この場合には液間起電力の変化で電位が変化する方に移しただけである。この液間の電位変化というものは、同じ系でも十分に決定されていない輸率的性質で一層複雑にされている界面附近の二つの熔融塩溶液の熱力学的な非理想溶液性によつておこるものである。(II.B.2a)

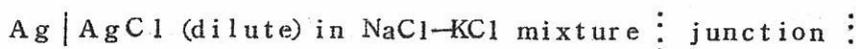
このような液間起電力の複雑性から考えて、熔融塩系の電位の根本基準電位をきめる場合、液間界面をふくまないようにするのがよいと思われる。しかし、実際には、研究中の熔融塩の中に存在するあるイオンとその基準電極の電極材質とが反応するような場合があり、このような場合には、どうしても、この連液が必要である。このことから、電位の根本基準となる電極の材質としては、種々の金属イオンで酸化されることのない塩素ガスのようなものを選ぶのがよいと考えられる。この電極を採用すれば、研究している熔融塩系の同一の相の中に入れてあらゆる温度で設定できるという附加的な利点がある。しかし根本的な基準電極として、おそらく最も適当であると考えられるこの塩素電極も、研究実験用としては必ずしも最も便利であるとは限らない。したがつて、この塩素電極以外の使用するのに便利な電極で、もし必要ならその電極電位を塩素電極に対し照合できるようなものを用いることがしばしば要求される。現在、実験によくつかわれている、種々の照合電極の実験上の相互の得失についてはIV節で述べることにする。これらの種々の照合電極では、電極材質とこれと反応するおそれのある種々のイオン種とを隔離する種々の技巧がこらされている。本節をおわるに当り、種々の照合電極をたがいに隔離するためにつかわれた液間界面がどのように電位に影響するか(この液間界面の反対側にある電極の電位の中に入れて測られてしまう)をここで苦労してつくり上げた理論的な原理により論議してみよう。

いま研究している熔融塩に対する液間起電力をふくんでいる照合電極の固有の電位によつて測定中にその液間起電力がずつとたいして変化しないのであれば、大抵の研究ならこれはたいした問題とはならない。したがつて純粋の塩化銀の電極槽を純NaClの塩橋をつかつて、弗化物熔融塩に接続する場合に予想されるような極端に大きい液間起電力でも、使用中に純塩化銀の組成がたいして変化しないのであれば、大目にみることが出来る。

(35) II.B.2.a. で明らかにしたことであるが、このような塩橋の両側の液間起電力は同じ符号の荷電をもつ種々のイオンの相対的な易動度と接触している二つの熔融塩の熱力学的性質によつてきまるものである。

共通の溶媒をつかつて、その中での種々のイオンの希薄溶液だけを研究する場合の照合

電極の一例は (36)



で、連液の他方には主として、同じNaCl-KCl混合溶液をつかうものである。この照合電極のAgCl (dilute) in NaCl-KCl mixture として表わした熔融塩は別にことさら銀イオンをふくませる必要はなく、銀電極の表面を反応させて、直接に塩化銀を附着させておき、この銀イオンによる塩化銀の希薄溶液で代用するものである。二つの電極液が液-液界面で接触する場合も、中間に塩をおいて接する場合も原理は全く同じである。しかし、塩橋をつかえば、イオンがたがいに混合して反応してしまうことは避けられる。このような塩橋はKCl-NaClの純溶媒をつかつたり、ほかのどのような熔融塩でもよいし、ガラスであつてもよい。この塩橋の両側にある全液間起電力は $\text{Ag}^+$ やもう一つのイオンの濃度を少々変化させてもたいして変化することはない、しかし、塩橋につかつた溶媒とは非常にちがつた塩が両側にあれば、この塩橋の両側の個々の液間起電力は非常に大きいものになる。

照合電極を隔離する決定的な方法で、色々の応用に対し、最もよいものは、イオン選択透過性膜すなわちある一種のイオンだけを透過する穴をもつた隔膜をつかうことである。実際問題としては、この種の膜をうることは困難である。 $\text{Na}^+$ イオンだけが、その中でかなり移動できるガラス膜をつかつた場合の理論は明らかとなっている。II.B.2.b.ではこのようなガラスを $\text{Na}^+$ をふくむ熔融塩の中に浸けた場合の液間起電力は

$(RT/F) \ln [a_{\text{Na}^+}(\text{glass}) / a_{\text{Na}^+}(\text{melt})]$  に等しいことを示している。このガラス膜の他に、 $E^\circ + (RT/F) \ln a_{\text{Na}^+}(\text{glass})$  で表わされるナトリウム電極を接触させると、全電極の電位は

$$E = E^\circ + (RT/F) \ln a_{\text{Na}^+}(\text{melt})$$

となる。したがって、この型式の電極をつかえば、この電極材質、ナトリウムを熔融塩と反応させることなしにつかうことができるので、どんな組成の混合熔融塩の中の金属の電位もこれに照合して測定することができる。実験上の便宜のために、ナトリウムは水銀でアマルガムにしたり、錫で合金にしたりするのがよい。この場合の理想化された電極の電

位は

$$E = E^{\circ} + (RT/F) \ln [ a_{\text{Na}^+} (\text{melt}) / a_{\text{Na}} (\text{amalgam}) ]$$

となる。もし、 $\text{Li}^+$ のような $\text{Na}^+$ 以外のイオンがガラス膜の中でかなりの割合で電導するような場合には、これらの簡単な関係はもはや適切ではない。このような場合には、二つのイオンの相対的な易動度とともに、それらのイオンの溶融塩の中とガラスの中での活量が重要となる。ほとんど理想に近い膜であるようなガラス膜をつかうのであれば、これをつかつた連液を実験で応用しても、この液間起電力の大きさを見積るのは困難である。

#### 文 献 ( そ の 1 )

1. Hamer, W. H. Malmberg, M. S., and Rubin, B. J. *Electrochem Soc.* 103, 8 (1956).
2. Laity, R. W., *J. Am. Chem. Soc.* 79, 1849 (1957).
- 2a. De Groot, S. R., "Thermodynamics of Irreversible Processes." North Holland Publ., Amsterdam, 1958; Interscience Publ. Inc., N. Y. (1958).
- 2b. Prigogine, I., and Defay, R., translated by Everett, D. H. "Chemical Thermodynamics," Longmans, Green, New York, 1954.
- 2c. Denbigh, K. G., "Thermodynamics of the Steady State." Wiley, New York, 1951.
3. Guggenheim, E. A., *J. Phys. Chem.* 33, 842 (1929).
4. Laity, R. W., *J. Chem. Phys.* 30, 682 (1959).

5. Onsager, L., Ann N.Y. Acad. Sci. 46, 241 (1945).
6. Laity, R. W., J. Phys. Chem. 63, 80 (1959).
7. Laity, R. W., Ann. N.Y. Acad. Sci. 79, 997 (1960).
8. Klemm, A., Hintenberger, H., and Hoernes, P., Z. Naturforsch. 2a, 245 (1947).
9. Aziz, P.M., and Wetmore, F. E. W., Can. J. Chem. 30, 779(1952).
10. Duke, F. R., Laity, R. W., and Owens, B., J. Electrochem. Soc. 104, 299 (1957).
11. Duke, F. R., and Fleming, R. A., J. Electrochem. Soc. 106, 130 (1959).
12. Lorenz, R., and Kaufler, F., Elektrochemie geschmolzener Salze, in "Handbuch der angewandten physikalischen Chemie" (G. Bredig, ed.) Vol. 11, Part I. Barth. Leipzig, 1909.
13. Sundheim, B. R., J. Phys. Chera, 60, 1381 (1956).
14. Tamman, G., Z. anorg. u. allgem. Chem. 133, 267 (1924).
15. Grube, G., and Rau, E. A., Z. Elektrochem. 40, 352 (1934).
16. Guggenheim, E. A., J. Phys. Chem. 34, 1758 (1930).
17. Temkin, M. I., Zhur. Fiz. Khim. 20, 105 (1946).
18. Forland, T., "On the Properties of Some Mixtures of Fused Salts" Norges Tekniske Vitenskapsakademi, Oslo, Series 2, No. 4 (1957).
19. Suchy, R., Z. anorg. Chem. 27, 152 (1901).
20. Salstrom, E. J., J. Am. Chem. Soc. 56, 1272 (1934).
21. Stern, K. H., J. Phys. Chem. 60, 679 (1956).

22. Senderoff, S., and Mellors, G. W., Rev. Sci. Instr. 29, 151 (1958).
23. Wachter, A., and Hildebrand, J. H., J. Am. Chem. Soc. 52, 4655 (1930).
24. Hildebrand, J. H., and Ruhle, G. G., J. Am. Chem. Soc. 49, 722 (1927).
25. Salstrom, E. J., J. Am. Chem. Soc. 56, 1272 (1934).
26. Conway, B. E., "Electrochemical Data," pp. 269 and 279. Elsevier, Amsterdam, 1952.
27. Flkins, H. B., and Forbes, G. S., J. Am. Chem. Soc. 55, 3250 (1933).
28. Pletenev, S. A., and Rozov, V. N., Acta Physicochim. U.R.S.S. 7, 339 (1937).
29. Brewer, L., in "The Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials" (L.L. Quill, ed.). McGraw-Hill, New York, 1950.
30. Jellinek, K., Lehrbuch phys. Chem. 4, 574 (1933).
31. Antipin, P. F., Alabyshev, A. F., Artamonov, B. P., Barzakovskii, N. A., and Belozerskii, V. B., "Electrokhimia rasplavlennykh solei," p. 187, O.N.T.I., 1937.
32. Delimarskii, Yu. K. Zhur. Fiz. Khim. 24, 875 (1950).
33. Laitinen, H. A., and Liu, C. H., J. Am. Chem. Soc. 80, 1015 (1958).
34. Pleskov, V. A., Uspekhi Khim. 16, 254 (1947).
35. Coriou, H., Dirian, J., and Hure, J., J. chim. phys. 52, 479 (1955).
36. Bockris, J. O'M., Hills, G. J., Inman, D., and Young, L., J. Sci. Instr. 33, 438 (1956).

## 訳者あとがき

翻訳を依頼されてから原稿提出までの日時が少なかったため、十分に検討する余裕もなく取敢えず前半だけをお目にかけることになってしまった。はじめの予定は、註釈をつけて、読んでいただく方便をはかるつもりでいが、かえって原著の内容を訳者の誤解や独断でゆがめるのではないかと怖れた結果、全部とつてしまい、できるだけ忠実に原文の真意をつたえることにした。

ここにお目にかける熔融塩系の照合電極に対する基礎的な部分には原著では水溶液系ですでに説明してある事項(第1章)をつかっておりこれらについては軽くふれて詳しい説明は省略しているのでお分りにくいと思われる。また、非可逆過程の熱力学を応用している部分も基礎的事項の説明は全部省略しているので成書を参照していただきたい。また下記の報文は参考となる。

吉沢四郎, 麻田亀雄 [電気化学, 23, 384 (1955)]

可逆過程の熱力学とその電気化学への応用

坂井 渡, 清山哲郎 [電気化学, 24, 274 (1956)]

イオン交換体の電気化学的研究(第18報) 非平衡熱力学のイオン交換脂への応用

また熔融塩系の電極電位一般に対しては、下記も参考となる。

坂井 渡 [熔融塩, 4, 673 (1961)]

熔融塩系における標準単極電位の考え方

高橋正雄 [熔融塩, 4, 680 (1961)]

熔融塩系の電極電位について

高橋正雄 [電気化学, 28, 607 (1960)]

[塩化カリウム, 塩化リチウム(共晶)]系塩化物

熔融塩の中の金属の腐食現象の平衡論的研究

訳者の誤解や独断で真意をつたえていない部分が多々あることを怖れているので、御叱

声をお願いし、是非原著を読んでいただくことを希望する。次号では、後半の実験の部分をお目に入れる予定であるが、この部分は訳者も手にかけている分野であるから、この前半よりは自信をもってお目にかけることができると思う。

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

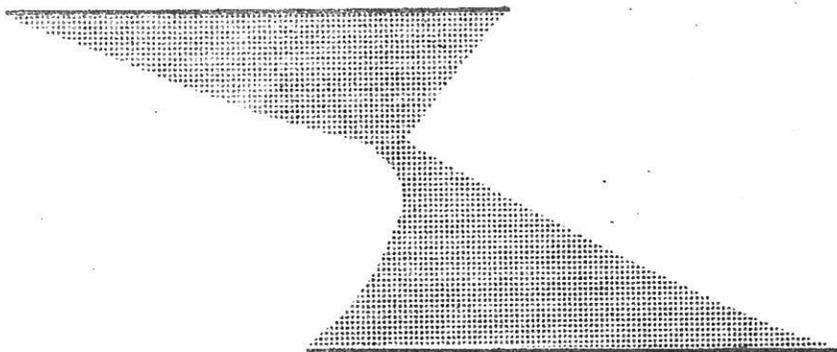
(市バス・北白川仕伏町樋ノ口町停前)

(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15回 溶融塩委員会記

第15回溶融塩委員会は昭和36年8月16日(木)、17日(金)の2日にわたって開催された。会場は古都京都に相応しい雰囲気をもつ岡崎公園の一隅にある京都会館で、落ち着いた気分の下で熱心な討論が続けられ、盛大裡に終了した。

### 第1日(昭36.8.16)

開会の辞(13:00) 吉沢副委員長

新入委員 太陽鋳工株式会社広瀬氏を紹介

研究報告(13:10~15:10)

(1) 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 吉田才次郎

(2) 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

岡山大工 高橋克明

(3) 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 上井 勲

### 協議事項

本日午前開催された実行・抄録合同役員会議(別項参照)の結果を渡辺委員より報告、了承を得た。

事務局移転の件: 渡辺委員が留学のため8月末渡米の途に着くので、事務局を阪大工・塩川委員が後任として引継ぐことに決定、全委員の承認を得た。

柳田委員より、本日夜の大文字送り火について解説があり、観賞の案内があつた。

渡辺委員、野村事務員の長年の御尽力に対し、記念品を贈り感謝の意を表した。

### 懇親会(16:30~17:30)

京都会館ランチルームでビアパーティーを開催、和やかな談笑裡に親睦の実をあげた。

親睦会解散後は、それぞれ大文字山の送り火を観賞、古都の伝統ある夏の夜行事を楽しんだ。

第2日(昭36.8.17)

パネル討論会(9:40~11:45)

溶融塩の電極電位に関するパネル討論会

大阪府大工 林 忠 夫

九大工 坂 井 渡

横浜国大工 高 橋 正 雄

京大工 吉 沢 四 郎

昼 食(11:45~12:30)

研究報告(12:30~13:50)

(4)  $CdCl_2$ - $Cd$  溶液の酸化還元電位の測定

東大工 久松敬弘 °岡田雅年

(5) 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

(第3報) Prの分離精製

阪大工 石野俊夫 °塩川二郎

特別講演(14:00~16:40)

(1) ベルギーにおけるCITCEに出席して

京大工 吉 沢 四 郎

(2) 米国における希土類元素金属の現況について

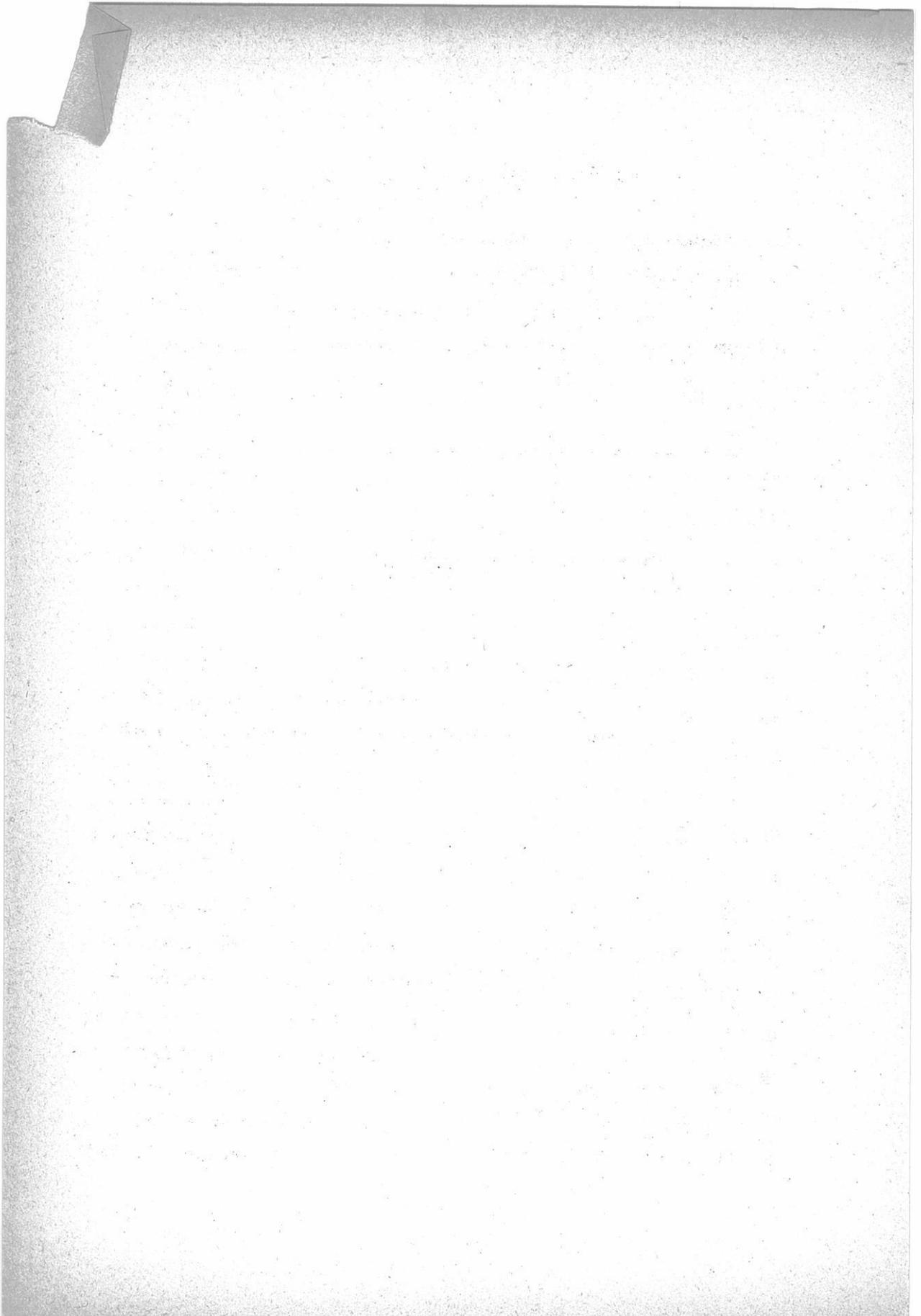
カリフォルニア・リノ研究所 モーリス博士

(通訳・名工試 桐原朝夫)

パネル討論会、研究報告ともに熱心な討論が続けられ、吉沢委員長の特別講演は国際会議の雰囲気、現在の研究テーマの動向、研究所めぐりの所感等豊富な話題に得る所多かつた。また、速来の客モーリス博士の講演は、その内容に関係ある委員も多く、活潑な質疑応答が行われた。

## 第15回 溶融塩委員会出席者名簿

有 森 毅	(京工機大)	広 瀬 恪 二	(太陽鉦工)
古 川 武 雄		井 上 良 彦	(日本カーボン)
林 忠 夫	(大府大)	井 下 守 也	(大阪曹達)
林 禎 一	(名工試)	稲 並 富士幸	(三徳金属)
石 野 俊 夫	(阪大工)	池 田 八 郎	(住友化学)
桐 原 朝 夫	(名工試)	蔭 山 育 造	(大阪金属)
小 島 林 平	(◇)	粟 田 隆 夫	(近代化学)
功 刀 雅 長	(京大工)	宮 尾 信 昭	(富士鋼業)
西 原 清 廉	(◇)	溝 口 修 一 郎	(八幡溶接棒)
西 村 山 治	(◇)	森 田 清	(住友化学)
小 川 吉 克	(大工奨)	西 脇 英 司	(日本曹達)
岡 田 雅 年	(東大工)	沖 恒 治	(大興製作所)
佐 野 忠 雄	(阪大工)	荻 野 寂	(荻野化学)
坂 井 渡	(九大工)	奥 村 司 次	(近代化学)
塩 川 二 朗	(阪大工)	徳 田 晋 吾	(大阪曹達)
高 橋 克 明	(岡山大)	平 敏 雄	(日曹製鋼)
高 橋 正 雄	(横国大)	宇 梶 六 夫	(大阪金属)
上 井 勲	(京工機大)	柳 田 彦 次	(新日本金属)
渡 辺 信 淳	(京大工)	吉 田 直 樹	(日曹製鋼)
山 手 有	(◇)	吉 田 才 次 郎	(富士鋼業)
吉 沢 四 郎	(◇)	百 合 本 順 太 郎	(住友化学)
赤 松 正 水	(大阪曹達)		
藤 田 栄 一	(住友金属鉦山)		



# ベリリア磁器

## 酸化ベリリウム

昭和32年、わが国最初のベリリウム銅の工業化に成功した当社は、引続き金属ベリリウム・酸化ベリリウム等の開発を行ない、ベリリウム工業のパイオニアとして多方面に亘る研究を続けている

### ベリリウム主要製品

当社はベリリウム関係製品として次のものを生産している

- ベリリア磁器（酸化ベリリウム）
- ベリリウム銅母合金・鋳鍛造用合金
- ベリリウム銅各種鋳造製品
- 金属ベリリウム

### ベリリア磁器の特長と用途

ベリリア磁器は次の特長を持っている

- (1)耐火度が高く熱衝撃に強い
- (2)優れた熱伝導性
- (3)良好な高周波特性と高温の電気絶縁性
- (4)機械的にも強く耐摩耗性が大きい
- (5)核持性に優れている

ベリリア磁器はこのような多くの特長を備えているので、高純度金属熔解用ルツボ、熱電対保護管、半導体部品や真空管部品などの電子機器部品、ロケット噴射孔さらに電子炉の反射材・減速材などに用いられる

尚、当社では次の二種類の酸化ベリリウムを用意している

### ● 酸化ベリリウムの成分

成分	種類	BeO-1 (一般工業用)	BeO-2 (試薬用)
BeO		95~98	99.5~99.9
Fe		0.030%以下	0.005%以下
Al		0.020 "	0.010 "
Si		0.750 "	0.030 "
B		0.0002 "	0.0002 "
Ca, Mg, Na 其他		2.2~4.2%	0.16~0.46 "
粉末粒度			0.05~0.1 μ



日本碍子株式会社

名古屋市瑞穂区堀田通2の1

---

第4卷 溶融塩 第4号 (非売品)

昭和36年11月5日 印刷  
昭和36年11月10日 発行

編集兼  
発行者

大阪市都島区東野田町九丁目  
大阪大学工学部応用化学教室内  
溶融塩委員会

塩川二郎

印刷所

京都市左京区川端今出川下ル  
(有) 北斗プリント社

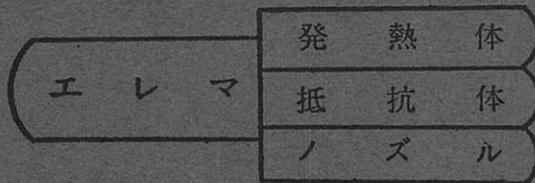
発行所

大阪大学工学部応用化学教室内  
溶融塩委員会

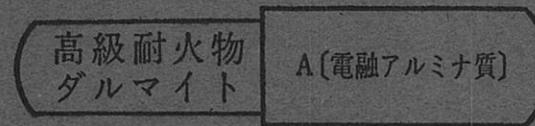
---



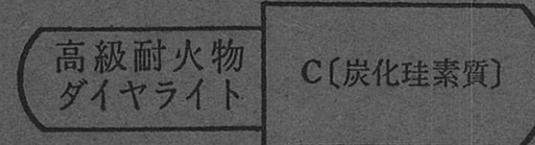
## 特徴・用途



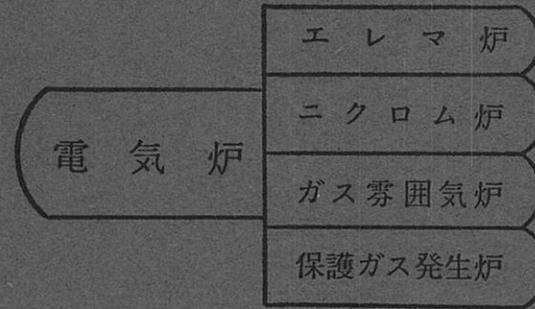
最高使用温度1600°C  
 発熱容量大 (ニクロム線の10倍)  
 無誘導抵抗 (5~100.000Ω)  
 コットレル取?  
 水銀整流器、充電抵抗  
 超硬質、耐摩耗大 (鋳物の数十倍)  
 サンドブラスト、ロケット



耐火度 SK38以上  
 熱間強度大、化学的強度大  
 炉用内張煉瓦、ソルトバス用内張煉瓦



耐火度 SK40以上  
 耐スポーリング性大  
 熱伝導大 (シャモットの10倍)  
 マッフル炉床板



発熱体エレマ、熱効率高  
 温度調節簡単 (500~1500°C)

発熱体ニクロム  
 低温用各種炉 (~1000°C)

単体並びに変性ガスによる各種炉

光輝焼入、焼鈍、滲炭、窒化及び  
 蠕付用  
 調整雰囲気各種発生装置



# 東海高熱工業株式会社

本社 東京都千代田区神田旭町2 (電251-5131(代))

営業所 大阪市東区南本町2の18 (明治屋ビル) 大阪営業所 (電26-2465-7513)  
 (名古屋) (福岡) (広島) (東北) (仙台)

工場 京都市南区唐橋経田町40 京都工場 (電5-5362.9922)  
 (名古屋)

千野の電位差計

# 自動温度調節計



- 型式 175
- 対時昇降機構付  
昇降速度 (標準)  
5°C~400°C/hr (18段階)
- 温度範囲 0°~1600°C
- 電気炉、加熱炉、熔融炉、コークス炉等  
各種炉、温度調節に好適
- 梯形波プログラム制御可能

## 営業品目

電子管式自動平衡温度計  
熱電・抵抗各種温度計  
工業用計器盤  
硝子電極PHメーター  
アイトープ応用計測器  
ゴム、塗料、プラスチック試験機  
ロータメーター、瓦斯熱量計  
低温度恒温槽、恒温恒湿槽



株式 北濱製作所  
会社

代表取締役 青井捨三

大阪市東区北浜三丁目39 電大阪234701 (代) 1097  
出張所 新居浜市敷島通6丁目 電話 3980