

溶融塩

1962. 5

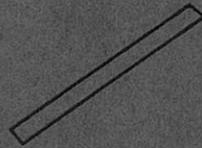
Vol .5, No. 2

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17回溶融塩委員会

(昭和37年2月) 於大阪大学



会 場 風 景

目 次

- Chemical Abstract 1961年 Vol.55 №14~18
までの抄録 339

 - 関係外国雑誌目次 415

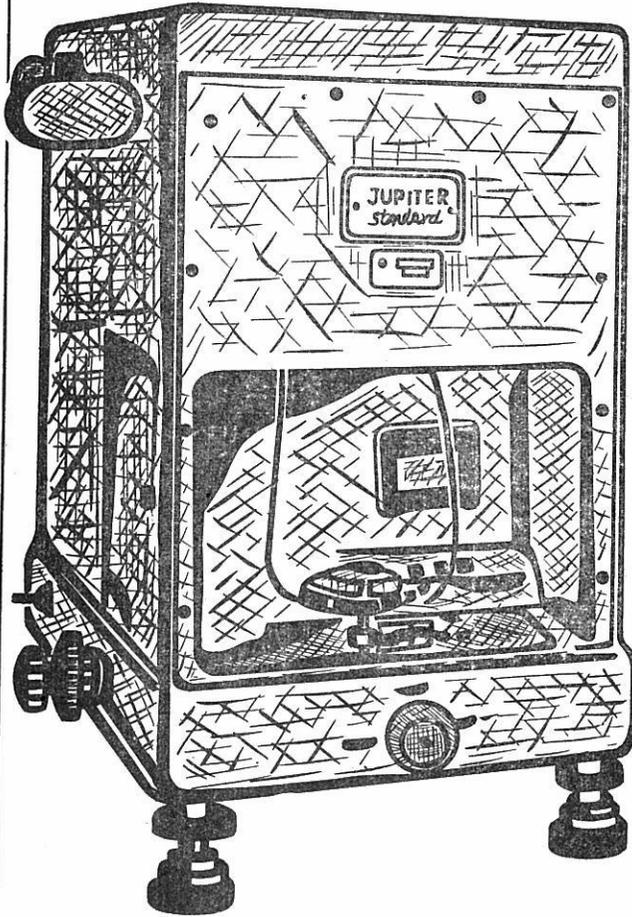
 - 特別講演・研究報告 455

 - 文献紹介 531

 - 溶融塩委員会記 577
-

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

第18回 溶融塩委員会プログラム

〔期 日〕 昭和37年5月18日(金), 19日(土)

〔会 場〕 京都会館第1会議室 京都市左京区岡崎 電話(7) 6051, 6041

5月18日(金) 午前 研究発表 特別講演

午後 研究発表 特別講演

19日(土) 午前 京都大学工学研究所及び京都大学工学部見学

午後 宝酒造株式会社 京都ビール工場見学, 懇親会

〔申込締切日〕 昭和37年4月30日(月)

〔参加費〕 業界 1,200 学界 600 (懇親会, 工場見学費を含む)

5月18日(金)

研究報告討論会

9:30~10:10 合金溶液について

京大工 森山 徐一郎 ◦幸塚 善作

10:20~11:00 溶融塩ポーラログラフイーに関する2, 3の問題について

京大工研 西 朋太 一瀬 光之尉

特別講演

11:10~12:00 滯米雑感

阪大工 田村 英雄

12:00~13:00 昼 食

13:00~13:40 インピーダンス測定によるアルミナ溶融塩電解の陽極反応機構について

ミュンヘン工科大学 電気化学研究所

端野 朝康 Drossbach

13:50~14:30 テルミット反応による鋼生成とその問題点

八幡溶接棒(株) 渡辺 竹春 ◦佐々木 英人

14:40~15:20 イオン性液体の構造 —アルカリ金属塩について—

日本原研 古川 和 男

15:30~16:10 スズ酸ナトリウムの炭素還元について

東工大 ◦向 正 夫 尾 見 宏 明

特 別 講 演

16:20~17:20 金と銀の歴史

京大工 久 島 亥三雄

5月19日(土)

9:50 京都大学工学部大会議室

京都大学工学研究所及び工学部見学

10:00~12:00

{ 工 学 研 究 所
KDC電子計算機
Jaco分光分析装置

昼 食

12:00~13:00 (大会議室)

宝酒造株式会社 京都ビール工場見学

13:00~15:00 観光バスにて13:00京都大学出発

宝酒造株式会社 京都ビール工場

京都市南区久世高田町95 (Tel. (39) 9021)

(国鉄向日町下車 徒歩10分)

懇 親 会

15:30~17:00 (同工場内宝ビヤホールにて)

解 散

17:00 (同所にて解散)

〔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 № 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

電気化学協会 溶融塩委員会

塩 川 二 朗

Chemical Abstract 1961年 VOL.55

No. 14~18までの抄録

抄 録 目 次

1. 理論, 物性, 測定法	341
2. アルミニウム	351
3. アルカリ, アルカリ土	357
4. Be, Ti, Zr, He	363
5. B, Si, Nb, Ta, V, In	375
6. RE, Th, U	384
7. ハロゲン	397
8. 耐火物, 硝子, Slag	399
9. そ の 他	404

A : 研究抄録

B : 特許抄録

[註]

(*) 印は長すぎるか難訳のため抄訳したものである。

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

参考のためChemical Abstractの分類番号を次に示す。

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

リチウム化合物と金属

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

H

³Li

⁵B

LITHIUM

SALTS & METALS

¹⁹K

²⁹Cu

Ti

³²Ge

³⁰Y

⁴⁹In

⁵⁶Ba

⁸⁰Hg



株式会社

本莊亜鉛工業所

本社 大阪市福島区大開田町1の71 電話 大阪 (46) 3551~5

1. 理論, 物性, 測定法

A.

昇華による精製法 (C. A. 12959 f)

René P. V. Roe 他1名; Ind. Chim. (Paris) 47, 391~4 (1960)

工業的な昇華法がのべられており, 次の様な特徴をもつた装置が示されている。ガス状の分子として温部から冷部へ移動する距離を数センチに短縮し, 装置の大きさを減ずる。生成した結晶は生成と同時に集められ, コンデンサーの表面をきれいに保つておく。結晶は昇華室で生長させられる。この操作は連続的である。多くの有機化合物が昇華法で精製され数例が挙げられている。

熔融硝酸塩と亜硝酸塩の表面張力 (C. A. 12993 f)

C. C. Addison 他1名; J. Chem. Soc. 1961, 468~71

熔融塩の表面張力は最大泡圧法で測定される。各塩の表面張力は, 温度と共に直線的に変化する。結果は $\gamma = \alpha - \rho (t - t_0)$ で表わされる。ここで γ は表面張力, dynes/cm.; α は in. ρ . における γ ; ρ は温度係数; t は温度, t_0 は m. p. である。結果 (t_0, α, ρ , 温度範囲) は Ca (NO₃)₂ 551°, 101.5 (at 560°), —, —; Sr (NO₃)₂ 605°, 128.4 (at 615°), —, —; Ba (NO₃)₂ 595°, 134.8, 0.015, 600–60°; LiNO₃ 255°, 115.4, 0.053, 276–425°; CsNO₃ 414°, 92.5, 0.06, 421–597°; AgNO₃ 212°, 152.1, 0.082, 244–400°; TlNO₃ 206°, 94.8; 0.078, 226–458°; NH₄NO₃ 170°, 101.9, 0.105, 170–220°; NaNO₂ 277°, 121.2, 0.041, 291–384°; NaNO₃ 308°, 116.6, 0.050, 320–500°; KNO₂ 435°, 107.6, 0.080, 445–501°; KNO₃ 334°, 110.8, 0.073, 350–520°。研究されたすべての熔融塩で共有結合性が確認されている。

溶融塩の表面張力 I・実験法 (C.A. 12993f)

I. D. Sokolova 他1名; Zhur. Fiz. Khim. 34, 1987~90 (1960)

1200°までの溶融塩の表面張力の測定装置がのべられている。これは最大泡圧法の原理に基づくもので、3~5 mm Hgの圧力が slyphon gage で測定可能である。NaClについて測定した結果は他の方法による文献値とよく一致した。

KNO₃-LiClの混合物の熱力学的研究 (C.A. 13032g)

Yves Doucet 他2名; Compt. rend. 252, 69~71 (1961)

溶融KNO₃-LiCl混合物(モル比で0~0.2及び0.75~1 LiCl)について結晶学的研究を行なった。この濃度範囲では、regular soln.の法則に従う。KNO₃の溶解熱は2750 cal/moleと計算された。

帯融法による共融組成の決定 (C.A. 13260b)

A. S. Yue 他1名; Trans. AIME 221, 383~9 (1961)

帯融法が、複雑な金属系の共融組成の決定に応用された。この方法の応用は、組成の既知なMg-Alなる簡単な共融系についてのべられており、又、三元系共融物の組成については文献が不確実なMg-Al-Znなる三元系の複雑な系についても行なわれている。この方法の定量への応用における利点及び制限について述べられている。

溶融金属面の自動測定 (C.A. 13931e)

Yu. M. Abdeev 他2名; Izmeritel. Tekh. 1960, №8, 49~51

実験室と工業用炉における金属あるいはスラッグレベルを連続的かつ自動的に測定する装置が述べてある。レベルゲージは示差測定法である。誤差は電極の長さの変化によって起る。6.3あるいは7.5 w.の電気回路に結ばれている2つの測定電極はそのフタを通して炉中に導入されている。電極は高い比抵抗(1500~15000 ohm·mm²/m.)と低い温度係数をもつておらなければならない。SiCあるいは黒鉛は使用できる。装置は水によって試験されたが、最大レベルについて1.5%程度の測定誤差を与えた。実際状態への近似計算はこの誤差が1.5~2.5倍に増加することを示した。

タングステン-タングステン74・レニウム26熱電対 (C.A. 13938h)

Anon. Engelhard Ind. Inc. Tech. Bull. 1, 56~7 (1960)

25~2800° の温度範囲でW-W. 26-Re熱電対を有効に使用するためのある特性と必要条件について報告されている。

リチウム, ベリリウム, ホウ素, ケイ素, 鉛等の酸化物の蒸気圧 (C.A. 13968g)

A.N. Nesmeyanov 他1名; Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Tekh. Nauk. Met. i Toplivo 1959, № 3, 150~1

Li, Be, B, Si, Pb等の酸化物の蒸気圧を流出法によつて測定した。式は実験結果を数学的処理後得られた。蒸気圧 (P atm.) は温度の関数として示されている。

Li_2O に対し $\log P = 7.48 - 18,400/T$ 1383-1506°Kにおいて

BeO に対し $\log P = 8.16 - 33,200/T$ 2103-2583°Kにおいて

B_2O_3 に対し $\log P = 6.56 - 16,800/T$ 1299-1515°Kにおいて

SiO_2 (tridymite) に対し $\log P = 3.27 - 16,600/T$ 1601-1754°Kにおいて。

PbO (密陀僧) に対し $\log P = 8.70 - 13,900/T$ 887-1151°Kにおいて。

リチウム, ベリリウム, ホウ素, ケイ素, 鉛等の酸化物の凝縮係数の測定 (C.A. 13968h)

L.P. Firsova 他1名; Zhur. Fiz. Khim. 34, 2719~22 (1960)

以前に (CA 54, 19067d; 55, 9994i; 11007a) 測定された Li_2O , BeO , B_2O_3 , SiO_2 の蒸気圧はそれらの酸化物の凝縮係数に対する補償は含まれていなかった。得られた結果として蒸気圧の下限と昇華熱の上限のみが示されている。蒸気圧に対する正しい値を得るために Langmuir と Knudsen の方法によつて得られた蒸気一圧力平衡データとともに真空中での酸化物の蒸発速度の比較による凝縮係数の測定によつてなされた。すべての酸化物 (しかし SiO_2 はさらにある証明を要するデータである) に対する凝縮係数は1に近かった。

溶融金属と溶融塩のモル熱容量の測定 (C.A. 14040e)

M. Bizouard ; Compt. rend. 252, 514~15 (1961)

断熱容器を温度 T に保持し, 自記ポテンシオメーターで時間 (t) の関数として溶融塩の温度 (T') を測定する。 $\Delta T = T' - T$ (約 10) は直列に結んである二つの熱電対によって測定された。装置の感度は 0.01° よりよい。塩中に浸漬してある補正された抵抗体は熱を供給する。 C_p (cal./mole degree) は $\pm 2.5\%$ の範囲でつぎのような値が得られた。 NH_4NO_3 39.7, LiNO_3 36.5, NaNO_3 35.7, KNO_3 35.7, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 99.4, ZnCl_2 22.1, PbCl_2 24.9, PbBr_2 26.3, NaOAc 41.7. C_p (cal./g. atom degree) は Pb (6.93), Zn (7.81) であつた。

液体金属の熱伝導度, 粘度に関する実験資料一般

(C. A. 14226i)

A. G. Vsmanov, Konvektinnyii Luchisty; Teploobmen Akad. Nauk S.S.R. Energet inst G.M. Krzhizhonovskogo 1960, 97~106

多量の再結晶法による純金属の生産とこの精製法の機構の研究
に関してラジオアイソトープの使用 (C. A. 14227b)

B. N. Aleksandor, B. I. Verkin and B. G. Lazarey.; Trudy, Sessii Akad. Nauk Ukr S.S.R. Pomirnomu ispol zovaniyu At. Energii

物理工学的に U. S. S. R. で発達したゾーンメルティング法について装置の変様が述べられている。部分的には以前に述べられている。溶融帯中不純物の分布について資料が与えられている。ゾーンが内部的にかきみだされて, 混合されないと不純物の分布は非常にむらがあり, 結果として精製の効果は減少する。放射性の Sn を Pb-Sn の丸いインゴットの放射線写真はゾーン中で不純物の移動を示している。高純度 Sn は $\delta = \gamma 4.2^\circ\text{K} / \gamma 300^\circ\text{K} = 2 \times 10^{-4}$ の関係によって特徴づけられた残余抵抗で与えられた。

電子理論による金属中の空洞に関する研究 (C. A. 14227g)

A. Seeger and H. Bross ; Phys and Chem. Solids 16,
253~64 (1960)

溶融状態にある金属，合金の熱物理的性質 (C. A. 14228b)
N. A. Nikolskii, N. A. Kalakatskaya ; Akad. Nauk S. S. R.
Energet inst im G. M. Krzhizhano Voskogo 1959, 11~45

高温度における金属の決裂 (C. A. 14230d)

S. T. Kishkin, A. A. Klypin and V. V. Nikolenko ; Trudy
Moskou, Aviasion. Inst. im. S. Ordynonikidze 1960, №
123, 5~6

Na還元法，電解精製法で得たチタンの物理的，機械的性質
(C. A. 14237g)

C. N. Adams and E. D. Hull ; U. S. Bur. Mines. Rept. inve-
st. № 5772, 12pp (1961)

使用したTi金属はNa還元法(58ブリネル)電解精製法(60~70ブリネル)のもの
である。300°C~600°C(やきもどし)で急激に硬度が低下した。微構造の研究の結果，
700°Cで完全に焼き戻しが達成された。延性はヨウ素法で得たTiとよく似ていた。
膨脹測定によつて α - β 遷移が872°Cと892°Cにあつた。線熱膨脹系数は26°C~
200°C間で $7.35\sim 7.53 \times 10^{-6}$ /degの値を示した。この研究に使用されたTiの純
度はヨウ素法によるTiと同程度である。

溶融PbCl₂中の自己拡散 (C. A. 15026f)

G. Perkins, Jr. 他3名; J. Phys. Chem. 64, 1792 (1960)

以前の測定をくりかえして行なつた。(C. A. 54, 17000C). 次の拡散係数の値
がより正確である。 $D_{Pb} = 7.73 \times 10^{-4} \exp(-6777/RT)$, $D_{Cl} = 8.95 \times$
 $10^{-4} \exp(-6099/RT)$ 。

MgCl₂ - BaCl₂ - NaCl - KCl 系の isoconcentration

section における溶融塩の比重 (C. A. 15095b)

Kh. L. Strelets 他1名; Trudy, Vsesoyuz. Alyumin.-Magnievyi Inst. 1960, №44, 268~72

10と20%の $MgCl_2$ を含む $MgCl_2 - BaCl_2 - NaCl - KCl$ 系の二つの isoconcn. section における溶融塩の比重を $BaCl_2$ (0, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80%), $NaCl$, KCl のいろいろな濃度に対して測定した。分子容の等温線の研究は10% $MgCl_2$ を含む section における15-20mol.% $BaCl_2$ と20% $MgCl_2$ を含む section における8-12mol.% $BaCl_2$ では変曲点があることを示した。変曲点は $MgCl_2 - BaCl_2 - KCl$ 系では最もはつきりしている。 $BaCl_2$ は他のどの成分よりも溶融塩の比重を多く変化させる。分子容は $BaCl_2 \cdot 2KCl$ が最初に結晶するところの溶融塩中では直線的には変化しない。これは溶融塩中に錯塩が生成することを示している。

$MgCl_2 - BaCl_2 - NaCl - KCl$ 系の isoconcentration section ($MgCl_2$ の10と20%)における溶融塩の電導度 (C. A. 15095c)

Kh. L. Strelets 他1名; Trudy, Vsesoyuz. Alyumin.-Magnievyi Inst. 1960, №44, 273~8

10と20% $MgCl_2$ を含む $BaCl_2$, $NaCl$, KCl のいろいろな濃度において電導度を700, 725, 750, 775, 800°で測定した。最高の電導度は多くの $NaCl$ を含む溶融塩でみられた。電導度は溶融塩組成とは直線的な関係はなかつた。溶融塩中の錯塩の生成は比電導度と当量電導度の特性によつてわかる。

$MgCl_2 - BaCl_2 - NaCl - KCl$ 系の isoconcentration section ($MgCl_2$ の10と20%)における溶融塩の粘度 (C. A. 15095e)

Kh. L. Strelets 他1名; Trudy, Vsesoyuz. Alyumin.-Magnievyi Inst. 1960, №44, 279~85

10と20% $MgCl_2$ を含む $BaCl_2$ (0, 10, 20, 30, 40, 50, 60%), $NaCl$ (0-80%), KCl (90-0%)のいろいろな濃度の溶融塩の粘度を600-970°の温度で測定した。表にされたデータは溶融塩の粘度は $BaCl_2$ の濃度が増加するに従つてかなり増加することを示している。 $NaCl : KCl$ の比の

変化は熔融塩の粘度にわずかに影響する。熔融塩の粘度はそれらの組成とは直線的関係にない。粘度等温線の特性は熔融塩系において錯塩の生成を示している。

MgCl₂-BaCl₂-NaCl-KCl系の isoconcentration section (MgCl₂の10と20%)における熔融塩の表面張力 (C.A. 15095f) Kh.L. Strelets 他1名; Trudy, Vsesoyuz. Alyumin.-Magni-
evyi Inst. 1960, №44, 286~91

10と20%MgCl₂を含むMgCl₂-BaCl₂-NaCl-KCl系の二つの isoconcn. section の表面張力を600~900°, 0~80%NaCl, 0~90%KCl, 0~50%BaCl₂の範囲で測定した。表にされたデータはNaClとKClのある比でBaCl₂の多いところで熔融塩の表面張力を117.2 dynes/cmまで増加することができることを示している。表面張力の変化は熔融混合物中に錯塩の存在を示している。

熔融塩の熱伝導度 I.

transient measurement 法 (C.A. 15096h)

A.G. Turnbull; Australian J. Appl. Sci. 12, 30~41 (1961)

Gillam 5, CA. 50, 1442g 参照。六つの熔融塩共融混合物の熱伝導度を凝固点で測定した。熔融塩の以前に測定された熱伝導度と普通の液体に対する transient wire 法がまとめられている。方法の理論と誤差の原因がよく考察されている。装置と測定方法が説明してあり、次のような結果が得られている。化合物 (mole %), 凝固点, $K \times 10^{-4}$ cal/cm.sec. degree: KNO₃ 44, NaNO₃ 49, NaNO₂ 7 (HTS1), 142°, 11.9; KNO₃ 40, NaNO₂ 60 (HTS2), 140°, 12.6; NaCl 46, FeCl₃ 54, 158°, 6.2; NaCl 4.2, ZnCl₂ 58, 270°, 8.8; NaHSO₄ 53.5, KHSO₄ 46.5, 125°, 10.2; LiCl 59, KCl 41, 353; 16.5. (*)

スラッグと鋼浴間の起電力測定と平炉操業制御への応用

(C.A. 15272)

Karl Ludwiy Kiesel ; Neve Hütle 6 157~66 (1961)

黒鉛電極/スラッグ/鋼溶/黒鉛極間のEMF測定を行なつた。スラッグのFeO含量、塩基度とEMFの関係が存在する。EMFは塩基度およびFeO含量が増加すると減少する。(参考文献28)

R I を用い金属固溶体中の電気泳動 (C. A. 15276)

I. N. Frantsevich, D. F. Kalinovich, I. I. Kovenskii ;

Interk. Conf. Radioisotopes 1957, 194~211 (Pub. 1958)

C, Fe, C_R, Mo, WのR1のFe中での電気泳動を研究。直流下でCは陰極へ鉄は陽極へオーステナイト中で移動する。1150°C以上ではFeの移動は起らない。これはC原子の価電子が周囲のFeに集らないことを示す。Feベースの合金中でC_RおよびWはバーナーとなり、これらの元素の存在下では1150°C以上でもFeはアクセプターとしての性質を失わない。C_RはFeとの合金中で安定なドナーとしての効果をあらわすが、Moは全温度範囲にわたつてFeとの相互作用においてアクセプターとしての性質を示す。(Met. Sustr. 26 920 (1959)より)

溶融塩の溶液の伝導度

I. PbCl₂ - KCl系 (C. A. 16101-g)

M. F. Lantratov & O. F. Moiseeva ; Zhur. Fiz. Khim. 34, 367 (1960)

PbCl₂ - KCl成分全般に亘つて425~800°Cで比伝導度を測定した。その結果比伝導度と平衡伝導度の等温線はKCl=0.6~0.7mole分率で最少を示し、温度が下るとより急激に変化した。この最少値は鉛-Pbionのために起り、粘性、その他のいろんな性質のdataからも分つた。純粋なPbCl₂の伝導度は600~650°で屈折が起つたが、これは温度の増加による構造の変化のためである。

二相の熱伝導度 (C. A. 16113-c)

George Tsu-Ning Tsao ; Ind. Eng. Chem. 53, 395 (1961)

2相が不均質である場合のThermal conductivity k_0 は

$k_0 = 1 / \int_0^1 \{ dP_1 / (k_0 + (k_d - k_c) P_2) \}$ で表わせる。ここで k_0 は2相不

均質材料の有効熱伝導度で、 k_c はその連続相の thermal conductivity P_1 は補助変数である。この式は porous な material にも適用できる。

70-30Cu-Ni合金の0.3~4.0°Kにおける熱伝導度

(C.A. 16113-d)

H. A. Fairbank & D.M. Lee ; Rev. Sci. Instr. 31, 660
(1960)

試料軸に沿った温度勾配より thermal conductivity を測定した。これらの結果から0.3~4.0°Kにあてはまる方程式について述べてある。

プルトニウムの合金性に関する若干の原則 (C.A. 16364i)

J.T. Waber ; Extract. Phys. Met. Plutonium and Alloys, Symposium, San Francisco, Calif. 1959, 111~47 (pub. 1960)

面心立方及び体心立方構造に於てPuが合金元素を分解させる傾向を原子半径と電気陰性度から述べ、他の元素と共に不混和性液体を生成する傾向についてはHildebrand法のMottによる改良法によつて分析した。数個のプルトニウム同素体のBrillouin帯についても考えられている。Puが化合物をつくる傾向については、電子移動に関するPaulingの最近の理論から議論されている。

ジルコニウムおよびハフニウムの塩化物と沃化物の蒸気圧測定装置

(C.A. 17112)

A. I. Evstyukhin 他1名; Met. i Metalloved. Chistykh Metal., Moskov. Inzhener. Fiz. Inst., Sbornik Nauch Rabot 1960, № 2, 49~57

直接に蒸気圧を測定する装置について記載されている。特徴は水晶で作った膜圧力計にある。(*)

耐熱性酸化物熱電対 (C.A. 17129p)

George S. Bachman (Steatite Research Corp.); U.S.

2981775 Apr. 25 (1961)

CaO—安定化ZrOとCaO—安定化ZrO+CeOの二つの耐熱性酸化物を焼結して、熱電対とした。これは大きい熱電能と高い使用温度をもつた熱電対である。

溶融塩に対する圧力式密度計の応用 (C. A. 17110)

L. J. B. Husband ; J. Sci. Instr. 35, 300~1 (1958)

圧力式密度計は溶融塩に適しており、 NaNO_2 , KSCN , KClO_3 の溶融塩をこれで測定した。(*)

金属を蒸溜するための凝縮器 (C. A. 17109)

G. Burnet 他1名; U. S. At. Energy Comm. IS-273, 16pp. (1961)

二種の混合金属を蒸気圧の差で蒸溜分離する場合の凝縮器の設計。Na—K共晶合金の蒸気圧は圧力により350~750°Cでこれが沸騰することを示している。これを用いて凝縮器を設計する詳細を述べている。(*)

ランタンの炭化物および亜炭化物の化学的、磁氣的性質

(C. A. 17145)

N. N. Greenwood 他1名 (Univ. Nottingham, Eng1.); J. Chem Soc. 1961, 1775~82

LaH_2 と黒鉛とを加熱して LaC_2 と La_2C_3 を調製した。これらの試料の磁氣的性質と HNO_3 , H_2SO_4 , ClSO_3H やカーバイド、溶融 I_2 などとの反応についても明らかにした。(*)

酸化セリウム—酸化ジルコニウム系の電導度と輸率

(C. A. 17143)

S. F. Pal'guev 他1名 (Inst. Electrochem., Sverdlovsk ; Zhur. Fiz. Khim. 34, 452~5 (1960)

CeO_2 — ZrO_2 系の電導度と温度との関係を測定し、活性化エネルギーを算出した。組成による電導度等温線の変化はいちじるしく、この系の固溶体の半導体的性質を

示している。1000° のイオン輸率を測定したが、この系の電導はほとんど電子によるもので、イオン電導は1%以下である。*)

2. アルミニウム

A.

氷晶石—アルミナ溶融物中でのアルミニウム損失の機構

(C.A. 14124)

A. A. Revazyan ; Tsvetnye Metally, 33, № 8, 51 (1960)

Alの損失は浴上のガスに含まれるCO₂ 濃度や浴の深さには無関係であつて、アルミニウムの濃度が大きくなるとともに増加する。Alの損失は浴面へのAlの拡散やCO₂ によるAlの酸化の影響よりもむしろ溶融物中へのAlの溶解速度に主として影響されるものである。

アルミン酸ナトリウム溶融の分解 V. あらい hydrargillite
を種子にし、誘起された核の生成 (C.A. 15042c)

Z. Hlobik 他2名; Croat. Chem. Acta. 32, 145~50 (1960)

CA. 51, 11821aを参照。130 g. Na₂O free/l. とモル比 (Na₂O : Al₂O₃) 1.67, 1.89, 2.09のアルミン酸ナトリウム溶液をあらひhydrargillite (すべての粒は>50 μ) を種子にして55° で分解した。誘起された核の生成はモル比1.67で著しい, そしてモル比>1.9では弱いか殆んどおさえられている。Kuznetsov と Dereyankin (C.A. 54, 13798c) の結果を考察し, 誘起された核生成の実際の機構のアウトラインが与えられている。最初, 種子の表面上の新しい固相の生成は最も重要であり, その動力学は著るしく過飽和に依存している。

アルミニウム電解条件下における NaF—AlF₃ と NaF—AlF₃—Al₂O₃ 系溶融塩の構造 (C.A. 15094h)

H. Ginsberg 他1名; Z. Erzbergbau u. Metallhüttenw. 13,
523~533 (1960)

それら系の融液の組成を丁度融点以上に保持された温度の電解浴から凝固させてきめた。次にX線分析をした。氷晶石融液では相は $\text{Na}_3\text{AlF}_6 \rightleftharpoons 2\text{NaF} + \text{NaAlF}_4$ の平衡反応に従つて再結合する。chiolite 融液では平衡は $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14} \rightleftharpoons \text{Na}_3\text{AlF}_6 + 2\text{NaAlF}_4$ で示される。 NaAlF_4 は分解することなく蒸発する均質な物質であるとされている。 $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ 系においては相 NaAlF_4 は高温において最も安定である。 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系では Al_2O_3 の含有量が12%まで $\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3$ の干渉線はX線図には決してみつからなかつた。そして混合した結晶の生成が起るとされている。氷晶石融液からの凝固物のX線図は Al_2O_3 を加えた場合も、加えない場合も同一であつた。 NaF のない場合は干渉線は直ちに Al_2O_3 と結合することを示している。15% NaF でさえその線は現われていない。それらの融液をゆつくりと冷却すると NaAlO_2 線が現われる。しかし急冷した試料にはない。600°において20時間加熱した後のみ、それらの線は現われるようになる。 NaF が増加するにつれて $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ 系に Al_2O_3 の溶解度は増加する。 $\text{NaF}:\text{AlF}_3 = 1:1$ (モル比) (Na tetrafluoroaluminate) で Al_2O_3 の溶解度は5%以下である。この比5:3 (chiolite) のとき Al_2O_3 の溶解度は7%, 3:1 (氷晶石) のとき溶解度は12%になる。(文献41)。

Subhalide 次ハロゲン化物反応による粗アルミニウムの精製
(C. A. 15184)

Leland A. Yerkes 他1名; U. S. Bur. Mines. Rept. Invest.
No. 5773, 19 (1961)

粗アルミニウムの組成は次の2種類である。Al 36および21.9, Si 50.8および74.5, Fe 10および3.2, Ti 1.1 および0.4%である。900~1200°で25mm以下の減圧下に上記合金を黒鉛管中でアルミニウムのハロゲン化物蒸気と反応させるとアルミニウムモノハライドが気化する。このものは冷却すると金属アルミニウムとアルミニウムトリハライドになる。このようにして得たAlはSiおよびFeが0.1%以下である。アルミニウムの最高回収率は64.3%である。(*)

氷晶石—アルミナ融体中のアルミニウムの損失を検出する新
方法 (C. A. 15273)

Endre Bala'zs, A. I. Belaev.; *Koha'gati Lapok* 94 165~8
(1961)

この方法は融体中にAlを添加し透明になるまでの時間すなわち完全にAlが溶解するまでの時間をはかる方法である。黒鉛のつばを用いて行つた試験結果は1~1.5%の精度であつた。2.7モル比のNaF/AlF₃系がAl 5~7%においてAlの損失が最大であつた。2.4~3.0モル比ではAlの損失は大したことはない。10%モル%存在するMgCl₂はAlの損失量をへらしNaClは損失をふやす。CaF₂ BaCl₂は殆んど影響がない。Al₂O₃を飽和している氷晶石—Al₂O₃系ではAlの損失は全くなく、Al融体の存在下で透明である。

アルミノシリケートとアルミナゲルの吸収特性 (C. A. 16078b)

K. G. Krasil'nikov & U. F. Kiselev; *Problemy Kinetiki i Kataliza*, Akad. Nauk S. S. S. R. 1960, № 10421

Al₂O₃及び12, 30, 50% Al₂O₃を有するアルミノシリケートに水和したH₂O量によつてH₂Oのwet-heatがどのように変るかを調べた。その結果Sampleを200~300°で予め加熱したものからできたH₂Oの量が最大wet量に相当していた。SiO₂格子にAl₂O₃を添加するとその特性は全く変り、Al₂O₃を燃焼さす温度を高くすると水和したH₂O量の減少が生じ、H₂Oのwet熱は増加する。Al₂O₃又はその水和物を加熱すると多形の変態が起り、相当の表面の吸着力の変化が生じる。

溶融クリオライトの化学的安定度について (C. A. 16241f)

V. P. Mashovets & N. A. Novikova; *Izoest. Vysshikh Ucheb. Zavedenii, Tsvetnaya Met.* 2, 83 (1959)

1300°Kにおける熱力学的計算及び平衡定数によれば、クリオライトは簡単な弗化物に相当分解するが、NaやAlの弗化物のいずれからもOはFと置換しない。NaFは水蒸気中でも、加水分解しないが、クリオライトは相当生じる。平衡条件下でアルミナとクリオライトを溶かすとNaAlO₂は殆んどでないが、NaFが過剰にあると相当できる。特にAlF₃があるときクリオライトと水蒸気は極く微量のNaAlO₂が

できる。

Al₂O₃-AlN系の結晶相 (C. A. 17151)

G. Long 他1名 (Aluminum Co. of Am., New Kensington Pa.)
; J. Am. Ceram. Soc. 44, 255~8 (1961)

溶融Al₂O₃ に約3%のAlNを加えると高温で安定な δ -Al₂O₃ が生成する。Nを除くと、この δ -Al₂O₃ は α -Al₂O₃ となる。約11%のAlNを加えると ζ -Al₂O₃ となり、粉末X線回折像はLi ζ -Al₂O₃ と同じである。(*)

還元スピネル：Al₃O₄ の代りの新しいスピネル式 AlN-Al₂O₃ (C. A. 17154)

G. Yamaguchi 他1名 (Univ. Tokyo); Bull. Chem. Soc. Japan 32, 1264~5 (1959)

Al₂O₃ とAlNの化合物が還元気流中、1650°以上の加熱でえられる。AlN-Al₂O₃ のスピネルの式が以前のAl₂O-5Al₂O₃ やAl₃O₄ の代りに明らかとなった。AlN-Al₂O₃ の恒数は結晶構造はFd $\bar{3}m$, Z=8, a=7.940Å; d, 3.78 g/cc. 誘電率23.8, n 1.80, 透磁率 -0.34×10^{-6} /gである。(*)

アルミニウムの一フッ化物 (C. A. 17326)

S. A. Semerkovich; Trudy, Vsesoyuz. Alyumin-Magnievyi Inst. 1960, № 44, 113~19

2Al (l) + AlF₃ (s) \rightleftharpoons 3AlF (g) を研究した。

AlFの蒸気圧は $P_{AlF} = -11160/T + 7.465$ (850~1200°) で1220°Cで1気圧となる。この反応の ΔF は900°で33.0, 1000°で-22.7, 1100°で-12.5 kcal, 1220°で0に近い。AlFの ΔH は298°Kで50.9 kcalである。

B.

アルミニウムの電解製造あるいは精製に使用する電力供給用導体 (C. A. 15190p)

British Aluminum Co., Ltd. Ger. 1,089,980, Sept. 29, 1960

金属アルミニウムの製造に用いられる電解槽用の導体を改良した。その組成は主としてTiCあるいはZrCよりなっている。これらの導体は比較的電気伝導度が高く、溶融フラックスによつて侵されにくく、1000°で溶融アルミニウム中への溶解度がきわめて低い。またこれらの導体の表面は溶融アルミニウムによくぬれる。金属導体例えばAlに接合することができる。カーバイト中の遊離Cは0.5%以下にしなければならない。(*)

Al 製造用電解装置 (C.A. 13140c p)

I. P. Sorochan 他1名; U. S. S. R. 134,026, Dec. 10, 1960

Al 電解炉の設計 (C.A. 13140d p)

Vereinigte Metallwerke Ranshofen-Berndorf Akt-Ges.;

Ger. 1,069,888, Nov. 26, 1959 (C1.40c)

Al₂O₃ · 3H₂O の製造 (C.A. 13711f p)

John H. Koch, Jr.; U.S. 2,973,329, Feb. 28, 1961

新たに作られたhydrogel にN₂H₄ を加えることによつて、randomite を多量含有するAl₂O₃ · 3H₂Oを製造した。すなわち、AlCl₃ 溶液にアンモニア水を加え、スラリは水洗する。Cl含有量が2~25%に保たれている間、また3水和物が多量に形成する前に、0.5~15%N₂H₄ (dry Al₂O₃ をDasis として)を加える。水洗は継続され、生成物は30~90°で熟成される。cf. U.S. 2,838,444~5 (C.A. 52, 16733i)

アルミニウム電解炉のアノード (C.A. 17309p)

Reynolds Metals Co.; Brit. 855,223, Nov. 30, 1960

アノードからのガスの逃げ場を容易にした設計で、電柱の位置の調節法も簡易化した。

アルミナの電解浴 (C.A. 17313p)

Pechiney-Compagnie de produits chimiques et électro-métallurgiques; Fr. 1,204,812, Jan. 28, 1960

$\text{AlF}_3 \cdot 3\text{LiF}$ 17.5, $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{KF}$ 5, $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$ 77.5% は 300° の m. p. で氷晶石より低い。 950°C , 5~10% Al_2O_3 の浴で, この三元浴は氷晶石浴より 40%~50% 大きい電導度を示し, この分だけ電力が節約される。この三元混合浴の状態図も示されている。

アルミナによるフッ化水素ガスの回収 (C. A. 18033p)

Pechiney-Compagnie de produits chimiques et électrométallurgiques ; Fr. 1,209,223, Feb. 29. (1960)

1%以下のHFを含むガスを $100\text{--}450^\circ\text{C}$ で活性アルミナのボール上を通し 0.04g HF/m^3 以下にHFを回収する方法の詳細。(*)

赤泥から硫酸アルミニウムの回収 (C. A. 18034p)

Nippon Light Metal Co., Ltd.; Japan 6540 (60), June 6

4.5% H_2SO_4 を赤泥に加えて1時間攪拌し, 沝別, 水洗する。この残渣に 97.5% H_2SO_4 をゆつくり加えて, はげしく攪拌する。この混合物を 100° に加熱し, 沝過すれば, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 2.15, Fe_2O_3 0.069, SiO_2 0.27, Na_2O 0.32, 遊離硫酸 0.08%, 残り水の沝液がえられる。(*)

高ケイ酸含有のボーキサイトからのアルミナ製造法 (C. A. 18041p)

Pechiney-Compagnie de produits chimiques et électrométallurgiques ; Ger. 1,068,682, Nov. 12, (1959)

ケイ酸を含有するボーキサイトと石炭, 硫化鉄鉱を電気炉に入れ処理する。80% Al_2O_3 , 20% Al_2S_3 の 1500° でとけるスラグが得られる。このスラグをつぎに H_2O あるいは希酸と反応させればコランダム結晶の周りに多孔質のアルミナが細かく析出する。磁選し, 希HClで洗えば Al_2O_3 99-99.5, $\text{Fe}+\text{Si}$ 0.05, Ti 0.2-0.3%, S痕跡のアルミナが得られる。(*)

3. アルカリ，アルカリ土

A.

アルカリ土金属の弧光紫外スペクトル：Mg蒸気の吸収スペクトル (C.A. 13043e)

K. Codling; Proc. Phys. Soc. (London) 77, 797~800 (1961);
cf. CA 54, 23724c

2400—1600 ÅのMg吸収の主系列が写真にとられた。正確なCu，標準線と比較して，この系列の24本の新しい線を測定したところ，Mg Iのイオン化ポテンシアルの訂正值 $6\ 1,670.6\text{ cm}^{-1}$ が与えられた。これは以前の値より， 1.5 cm^{-1} 大きい値である。

MgOの熱還元 (C.A. 13223g)

J. M. Joguri ; Tidsskr. Kiemi, Bergvesen Met. 20,
211~14 (1960)

MgO熱還元の回顧が示されている。種々のMg原鉱のCaC₂，Si及びAlを還元剤とした実験的平衡Mg蒸気圧が比較されている。これに關係して，MgO及びAlに対するMgの平衡蒸気圧の結果が報告されている。実験蒸気圧データのない場合には，熱化学データより計算する。これら計算の結果及び還元剤の現価から，Al及びその合金Al—Si—Feを還元剤として使用することが将来約束されている。

一般工業合金から金属Caの採取 (C.A. 13225c)

Stefan Mantea 他1名; Acad. rep. populăre Romine,
Studii cercetari met. 5, 365~70 (1960)

Ca含有合金からCaを金属として得るのに真空蒸溜が行われる。CaのSiに対する高い親和性の為高価につく。Siに対して高い親和性をもつAlを添加することによ

り、収量を上げることが出来るが、1300° 近くで高真空が必要である。AlとSiに高い親和性をもちCaに対しては親和性の低いFe及びAlを添加すると、1100° で高収量を示す。Si 63.40, Ca 32.10, Fe 3.40, Al 1.05%を含むSi-Ca及びAlとFeの混合物と比較的高合金鋼ルツボ (Cu 28, Ni 20%) を用いると次の様な収率が得られた。1100° ではSi 0.15, Al 0.10, Fe 0.35%で7.15%, 1150°で, Si 0.26, Al 0.60, Fe 0.85%で7.6%, 1200° でSi 0.39, Al 0.90, Fe 1.25%で8.3%である。Si 33, Al 44, Fe 27%に残渣がなる様な時が最適条件である。

マグネシウム電解中の収率に及ぼすフッ化物添加剤の影響 (C. A. 14126)

O. G. Desyatnikov ; Trudy, Vsesoyuz. Alyumin-Magnievyyi Inst., № 44, 168 (1960)

過剰のフッ化物を添加したために起こる害は、ライニングした槽壁から有害な不純物が溶出して浴中や陰極に移行するためである。フッ化物を添加しないで電解すると収率は80%であるが、マグネシウムはもろい。0.35%のフッ化物添加では収率は82~4%に増加する。0.4%以上添加すると収率は低下する。1.5%添加では収率は76~7%である。0.3~0.4%の添加が最適である。

マグネシウム電解での原料の脱水の効果 (C. A. 14129)

O. G. Desyatnikov ; Alyumin.-Magnievyyi Inst. № 44, 157 (1960)

湿分 (ヒドロキシルクロライド) が0.1から0.25%まで増加すると電解質の組成とは無関係に収率は91~3%まで増加する。炭素を添加すると不純物の塩素化および陰極上の不動態被膜の生成を促進する。MgOの微粉を加えると収率は低下せず、またMgの流動性にも影響を与えない。MgOの塩素化は添加後20~40分間に起こる。その後は炭素の存在に関係なく塩素化が起こる。完全に脱水してないものを加えてもスライムを生成しない。

マグネシウム浴での陰極の不動態化の原因 (C. A. 14129)

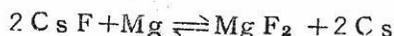
O. G. Desyatnikov ; *Alyumin. Magnievyi Inst.*, 46, 4, 174 (1960)

Mg, Si, Al, Caなどの酸化物は陰極へ電気泳動して、不働態化する。これらの混入物の電気泳動は浴中にHイオンが存在し、これが固体粒子に吸収されてそれらに陽電荷を付与するときのみ可能である。湿分（ヒドロキシルクロライド）が存在しないときには酸化物は陰極に電着しない。電着する金属量は陰極面積，印加電圧，電解浴中の混入物， $MgCl_2$ の濃度，電解質の脱水度などによつて左右される。（*）

フッ化セシウムから金属セシウムの製造 (C.A. 14149)

N. N. Zhuravlev ; *Zhur. Neorg. Khim.* 3, 2210 (1958)

CsF (10~15g) を次の反応式の量の2~3倍量のMgと混合し、底に小さい穴のあいた鉄製ルツボに入れる。



ルツボは縦型炉の石英管中に置き、150~200°まで徐々に加熱しながら0.05mmまで減圧する。次いで580~600°まで温度をあげる。金属セシウムは石英管の底にあるアンプル中に集まってくる。収率は70~80%である。

炭酸カルシウムの熱分解の速度におよぼす大気更新の影響 (C.A. 15074f)

M. Bachelet 他1名; *Compt. rend.* 251, 2961~3 (1960)

加熱し、重量変化を測定することによる $CaCO_3$ の分解速度は試料の上につくられる CO_2 を除くことによつて増加した。速度対分解量の曲線に極大はみられなかった。

熔融塩化物の混合物中における向流電気泳動 (C.A. 15092h)

J. Peric 他1名; *Compt. rend.* 250, 3986~8 (1960)

450あるいは540°の温度でKBrあるいはNaBrのどちらかとLiBrの熔融混合物をKlemm and Monse (C.A. 51, 12606h)に従つて向流電気泳動させると、LiBr/KBrあるいはNaBrの重量比は最初いくらか低下し(KBrに対し2.1から1.7になる。NaBrに対し3.5から2.5になる。)、次に一定になる。しかし Li^7/Li^6 の比は指数関数で次第に増加し、6週間で3500のような高い値を得る。これらの実験は低温でLi同位元素分離の可能性を示した。（*）

酸化ナトリウムの高温熱容量 (C.A15098i)

R. T. Grimley 他1名; J. Phys. Chem. 64, 1763~4 (1960)

96.76%Na₂O, 2.33%Na₂CO₃, 0.91%Na₂O₂ を含む試料を用いた。補正はNa₂CO₃ とNa₂O₂ 含有量に対してなされた。データは次のような二つの式によつて示されている。

$$H_T - H_{298.16} = 14.49T + 4.94 \times 10^{-3} T^2 - 4799 \text{ cal./mole (298} \\ -1170^\circ\text{K)}$$

$$C_p = 14.49 + 9.88 \times 10^{-3} T \text{ cal./degree mole.}$$

S_T - S_{298.16} の値に表にされている。

溶融塩中での電極反応の研究

硫酸塩共存下のマグネシウム電着のオシログラフ的研究 (C.A. 15181)

E. A. Ukshe 他1名; Zhur. Fiz. Khim. 34, 559 (1960)

溶融塩中での陰極反応のオシログラフによる研究方法を記述した。FeとMg陰極では硫酸塩が存在するとオシログラフの特性が鋭敏に変化する。陰極にSが吸着して硫化物に還元されるという観点から実験結果を説明することができる。生成した硫化物は陰極がMgによつてぬれるのを著しく妨害する。(*)

化学的に純粋なSr, Ba, Mg, Caの製造法 (C.A. 15273)

A. N. Vol'kii, N. Vuyatkina, N. P. Zvereva, I. L. Kal'tsman, T. S. Posobilo; Trudy 2-oi (Vtoroi) Mezhaunarod. Konf. pomirnomu Ispol'zovan. At Energii 1958, Yadernoe Gorychee i Reaktornye Metally (Moscow Atomizdat) 3 542~53 (Pub. 1959)

U, Puの製造用のSr, Ba, Mg, Caの製造精製方法がのべられている (Referat. Zhur., Met. 1960 Abstr. № 17240 より)

溶融塩の解離 (C.A. 16111b)

Shiro Yoshizawa, Tomoyasu Hashino, Yoshiro Ishihara; Nippon Kagaku Zasshi 81, 418 (1960)

混合溶融塩の解離形態の研究のため、混合塩の凝固線を決定した。溶融KCl中でのMgCl₂は[MgCl₆]⁴⁻のionとなり、NaCl-KCl mix中でのThCl₄は[ThCl₆]⁻となった。又NaCl-KCl, LiCl-KCl系の分子熱はこれらの成分から計算した。

20°のNaCl-NaOAc-H₂Oの状態図 (C.A. 16111i)

Cheng-K'ai Wu, Yen Yang ; Fu-Tan Hsueh Pao, Tzu Jan K'o Hsueh 1957, 217

3成分系のliquidphaseを分析する新しい方法をのべる。liquidphaseが平衡している場合、1成分は分析で求めねばならないが、他の2つは計算で求められる。これははじめ水溶液と1つの塩を一定の割合で作っておけばよい。その溶液内に固相を溶かす。このようにしてNaCl-NaOAc-H₂O系を調べた。

BNLにおける溶融塩化物塩の取り扱いにおける工学的研究 (C.A. 16197e)

C. J. Raseman, H. Suskind, G. Farder, W. E. McNulty, & F. J. Salzano ; BNL-627, 27 (1960)

LiCl 59%-KCl 41%の二元系又NaCl 30-KCl 20-MgCl₂ 50の三元系を347ステンレス中で300~400°Cに加熱する適当なcleanupを行なったのち、物理的性質を測定した。例えばLiCl-KClの密度は1.885~0.527×10⁻³ Tg/cc. viscosityはlog μ = [1500/T°K] - 1.56 centi poise, 表面張力1182ダインであった。三元素では熱力学的Dataを求めた。

二元系KClO₄-アルカリ及びアルカリ土類金属硝酸塩の熱分析 (C.A. 16249f)

Virginia D. Hogan 他1名; PB Report 143,903, 26pp. (1959)

二元系の高温に於ける挙動を示差熱分析及び熱量分析でしらべた。KClO₄-Ca(NO₃)₂とKClO₄-Sr(NO₃)₂系では共融混合物の溶解がおこり、ついでKClO₄が分解する。この共融混合物は熱的に不安定な為、冷却曲線法を適用出来ない。K⁺イオンが、アルカリ土類イオンのいづれかにむすびつくとNO₃⁻の熱的安定性が増加する。(*)

アルカリ金属塩化物 塩化コバルト(II)系 (C. A. 16249i)

Hans Joachim Seibertb: Z. anorg. u. allgem. Chem. 307, 137~44 (1960)

$MCl-CoCl_2$ (M=アルカリ金属) について示差熱分析を行う。CoCl₂ の融点716° はCoOによつて低くなり、又Niの痕跡によつて高められる。700±5°でみられるわずかな変化はCoCl₂ の2番目の変態点をあらわすものかもしれない。その他CsCl-CoCl₂, PbCl-CoCl₂, KCl-CoCl₂, LiCl-CoCl₂ について研究されている。(*)

NaCl-Na₂O系の液相線 (C. A. 17185)

Werner Fisher他1名: Z. anorg. u. allgem. Chem. 308, 98~104 (1961)

NaCl-Na₂O系の融点をこの混合物を加熱しながら重しをのせたピストンの沈みを見ながら研究する方法で測定した。この方法はすでにNa₂SO₄-NaCl系で検定済みである。NaCl-Na₂O系の共晶は約2.5モル%Na₂Oにあり温度は約700°である。Na₂Oのm.p. は少なくとも920°Cである。Na₂OはAuでも侵すので特別にMgオルツボを作つて使用した。(*)

いくつかのハロゲン化アルカリ単結晶中の塩素イオンとヨウ素イオンの不均一拡散 (C. A. 17138)

Jean C. Beaumont 他1名: Compt. rend 252, 113-15 (1961)

NaClとKCl中のI⁻とKI中のCl⁻の拡散をNaCl, KClの高純度単結晶上にNaI¹³¹の薄片を析出させた試料で, KI上にKCl³⁶を析出させたもので測定した。NaClは530-700°, KClとKIは500-650°Cで測定した。log DはTに逆比例し, 活性化エネルギーは拡散する元素の性質に関係せず, 拡散媒体の性質だけに依存していることが認められた。(*)

B.

アルカリ金属塩化物の電解中における不純物の分離のための装置 (C.A. 13140c p)

Dynamit-Akt-Ges.: Ger. 1,070,605, Dec. 10, 1959 (Cl. 121)

4. Be, Ti, Zr, He

A.

低級酸化物 $TiO_{0 \rightarrow 0.48}$ の結晶構造及び化学的性質 (C.A. 12987i)

E. S. Makarov 他1名; Zhur. Strukt. Khim. 1, № 2, 170~7 (1960)

α -Tiの低酸化物は1000°では15時間, 300°では1月で作られる。均一な α -phaseは $TiO_{0.48}$ でOHの位置にTi原子が, 又, Mgの位置にO原子が, 統計的に配置したMg(OH)₂と同様なものである。分子内の結合は α -電子によって形成されているが, イオン性及び共有性の度合については, 詳しく述べていない。格子定数a及びC, c/a, d, 及び, 単位格子当りの原子数は, 夫々 α -Tiに対しては2.9510と4.6850 Å, 1.5875, 4.500g/cc; 2.01; $TiO_{0.053}$ に対しては2.9556と4.7225Å, 1.5978, 4.547g/cc, 2.13; $TiO_{0.299}$ に対しては2.9703と4.7789Å, 1.6089, 4.808g/cc, 2.62; $TiO_{0.600}$ に対しては2.9701と4.8097 Å, 1.6194である。

弗化水素酸中におけるHfの溶解速度 (C.A. 13011i)

W. J. James 他2名; Z. physik. Chem. (Frankfurt) 27, 199~208 (1961) (in English)

結晶棒状Hfの0.050~1.00NHFへの溶解速度が, $Hf + 4HF \rightarrow HfF_4 + 2H_2$ による発生水素の体積測定から測定される。反応は全濃度にわたって一次速度則に従う。

Alumino-thermal 法による TiO_2 の還元 (C. A. 13223i)
V. V. Sergeev ; Trudy, Vsesoyuz. Alyumin.-Magnievyi
Inst. 1960, №44, 305~11
Review with 17 references.

Zr, I, Hf の除去 (C. A. 13239i)
M. Jean ; Bull. inform. sci. et tech. (Paris) №6, 11~
17 (1957)
A review with 91 references.

Zr II. 製造及び溶融 (C. A. 13239i)
M. Jean ; Bull. infor. sci. et tech. (Paris) №7, 2~9
(1957)
Review with 64 references.

Zr III. 腐食, 合金 (C. A. 13239i)
M. Jean ; Bull. infor. sci. et tech. (Paris) Nos. 8~9,
15~24 (1957)
Review with 155 references.

Be およびその合金の製造 : Paul Lebean の業績と実際の工程
(C. A. 13254b)

Emile Pruvot ; Bull. soc. Chim. France 1961, 172~6

Hydro-thermal 法による Be の製造条件 (C. A. 13271i)
Hajime Saito 他2名 ; Kogyo Kagaku Zasshi 61, 545~8 (1958)
Be 単結晶の製造法が研究されている。BeO の混合物 (13.97, SiO_2 67.05,
 Al_2O_3 18.98%) が 20 wt % の Na_2CO_3 添加中で最も良くとけ加圧下 3% の
NaOH で粉砕された固形物を熱する。大きな単結晶製造の最適条件は, 200 atm 過

圧下300~60°; 300, 330~60°; 400, 320~40°; 500, 320~60°; 及び
600, 315~30°である。

TiCl₄ 中の不純物 (C.A. 13782i)

N. I. Delarova 他3名; Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel.
Tekh. Nauk, Met. i Toplivo 1960, №4, 33~8

工業TiCl₄ 中の多くの不純物を赤外吸収スペクトルで求めた。種々の温度におけ
るTiCl₄ 中のCl₂, CO₂, COCl₂, TiOCl₂, C₆Cl₆ およびHCl
を分析し表にまとめた。TiCl₄ + SiCl₄, TiCl₄ + VOCl₃ および
TiCl₄ + CCl₃COClの混合物の液-気平衡を求めグラフに示した。
TiOCl₂, C₆Cl₆ およびTiCl₄ 中の混合物の136~7°における分圧を測
定した。

γ線—中性子ベリリウム検出器 (C.A. 14101)

Louis Moyd 他1名; Trans. AIME 217, 372, Tech Publ.
№60H95 (1960)

次のような事実に基づいてベリリウムの検出器を作製した。すなわちSb¹²⁴から放
射されるような硬γ線(1.6m.e.v.以上)を通常のBe⁹に照射するとこれが
Be⁸となりBe⁸は中性子を放射する。この中性子をシンチレータで計数する。他の
元素が存在しても妨害されない。

チタン合金より金属チタンの電気化学的分離 (C.A. 14118)

V. I. Lukashin 他2名; (Otdel. Tekh. Nauk.) Met. i Top-
livo, №4, 29 (1960)

Al-Ti合金中のAlの挙動およびSiや他の不純物のmass-transport
現象に及ぼす影響を調べた。陽極はNi線で作製したバスケットで、陰極はTi-Al
合金、電解液は5%以下の低原子価のTi塩化合物を含むNaCl(熔融)である。低電
流密度でAl含量の少ない(4.2%以下)合金の場合はAlはきわめて微量しか陰極析
出物の中に移行しない。Al含量40%までならば純粋なTiを得ることができる。(*)

ハロゲン化物溶液中でのベリリウムの陽極的溶解のときの間
間物として原子価 1 のベリリウムの存在 (C. A. 14120)

K. E. Heusler; Z. Elektrochem. 65, 192 (1961)

Be が陽極的に溶解するときに, 不安定な容易に酸化される中間物が $10^{-3} \sim 10^{-1}$
秒間の寿命で存在することがポーラログラフで見出された。

ナイジェリア産の高濃度 Hf 濃縮液からの Zr の抽出 (C. A. 14221a)

S. L. May, A. W. Henderson and J. Litews; U. S. Bur Mines
Rept invest № 5747, 28pp (1961)

ナイジェリア産のジルコニウム濃縮液から Hf, Zr が抽出出来ることを示している。
塩素化と苛性ソーダ熔融技術が濃縮液から有用金属の 85~95% が抽出されるのに用
いられた。抽出された Hf, Zr の化合物は塩素化中にオキシクロライドの再結晶又は
錯塩の生成によつて精製された。再結晶法による Zr-Hf は U 15 p. p. m. 錯塩法で
は U 10 p. p. m. 以下を含有していた。Hf は溶媒抽出法によつて Zr と分離した。
含 Hf 3% の Zr, 含 Zr 4% の Hf が得られた。

チタン鉱石の塩素化の熱力学 (C. A. 14223d)

G. V. Tere and C. C. Patel; J. mines, Metal and Fuels
8, № 7, 133~6, 142 (1960)

ilmenite, rutile, leucoxene の塩素化のための標準自由エネルギー
変化が計算された。還元剤として C, 塩素化剤として Cl_2 を使用し各温度での値が
示されている。これらの鉱石はすみやかに塩素化された。FeO, Fe_2O_3 は 400~
1500°C の間で優先的に塩素化された。400~500 では最も効果的であつた。TiO₂
は 400~1500°C の範囲で SiO₂, Sillimanite よりよく塩素化された。

チタンとチタン合金の陰極腐蝕の防止 (C. A. 14280c)

Soseph Bernard Cotton; Brit, 860, 968, Feb. 15, 1961

Ti と Ti よりもつと貴な陰極, 例えばグラフアイト又は Pt と電気的に結合すると
通常では Ti をおかす非酸化剤溶液中で Ti の腐蝕速度を緩和する。

ジルコニウムの電解精製 (C. A. 15180)

D. H. Baker 他2名; U. S. Bur. Mines, Rept. Invest.
No. 5758, 12 (1961)

フッ化ジルコニウムカリウムをZrとして2%の量になるだけ添加した熔融NaCl浴で169ブリネルカタサのZrスポンジを電解精製した。精製Zrは最高90ブリネルのカタサを有している。合金ジルコニウムのスクラップ(組成がジルカロイ-2に近いもの)を精製してブリネルカタサ最高100でほとんど他の金属を含有しないジルコニウムを得た。(*)

海浜砂からジルコンの浮選 (C. A. 15260)

G. V. Subramanya; J. Mines, Metals & Fuels, 8 No. 7
47~8 (1960)

従来の酸性液のかわりにアルカリ系を用いてジルコン、ルチル、イルメナイト混合物からジルコンを浮選することができる。鉍石はオレフィン酸ソーダーとステアリン酸ソーダー等量の石鹼液0.72%溶液中で、94°Cで調成し、3回水洗後0.2% H₂SO₄で1回洗う。浮選はpH 1.4~1.5でユカリ油を浮剤として行う。ジルコン選鉍はフイドの重量の31.4%あり、95.2%のジルコンを含み回収率は80.6%であった。ジルコン浮選に関する綜括も述べられている。

四塩化チタンのマグネシウム熱還元におよぼす諸係数

(C. A. 15269)

G. V. Forsblom, R. A. Sandler; Tsvetnye Metally 33,
No. 10, 62~7 (1960)

A_Rガスの分圧力を上昇させると収率はへり、粒子が小さくなり、Ti中のFe, Clの含量がふえ、Mgの利用率がへる。TiCl₄の流量を増した場合も同様である。反応容器の途中にバツフルを設けることによりA_Rの分圧TiCl₄の流量をへらすことができ収率、粒度を改善することができた。

ベリリウム (C. A. 15278)

P. E. Gage; Prod. Eng 32, No. 8, 82~5 (1961)

Beの弾性率は合金鉄の40%Tiの2.5倍大きい。熱電導はAlに近く、比熱はいかなる金属より大きい。1400°Fまで耐酸化性があり、1000°Fでイールドストレンゲスは $\frac{1}{2}$ となる程度であり、テンサイストレンゲスと重量との比は他の金属より大きい。Beはノッチに対して鋭敏であるから設計には特別の注意を必要とする。Beと対の軽, 中, 重金属との比較が表示され, またBeの機械的性質が表示されている。Beの構造的な利点, 応用, 加工等の問題が論じられている。

ナトリウム冷却炉用の高温用ニオブ合金 (C. A. 15299)

J. A. Demastry, F. R. Shober, R. F. Dickerson ; U. S. A. E. C.
BMI-1513 28pp (1961)

U-Fe共晶点725°C以上の燃料体クラッド用合金の開発を行なった。NbとCr 2.37, Zr 3.34, V 5.2%の二元合金, 1.56Zr 1.09%(Rの三元合金を550°Cで鍛造, 1200°Cでロールして作った。抗張力は非常に改善されNb-5.21%Vはやや加工に難点があった。純Nbに較べて使用温度があがり347 不銹鋼より強度があつた。

Nb-2.37%Crは加工性, 抗張力ともにすぐれている。

大気中ZrとTeの拡散によつてできたZrO₂ · 2TeOのX線研究 (C. A. 16066e)

R. P. Agarwala, M. C. Naik, & Jagdish Shanker ; Z. anorg. u. allgem. Chem. 307, 202 (1960)

大気中, ZrO₂をTeと750°Cで加熱すると, landyellowなるZrO₂, 2TeOなる化学物が生じ, a=6.710, c=18.654 Åで密度は4.902 Z=6であつた。

溶融弗化及び塩化物中のZrの平衡ポテンシャル

(C. A. 16219e)

M. V. Smirnov, V. E. Komarov, & A. N. Baraboshkin ; Doklady Akad. Nauk S. S. S. R. 133, 409 (1960)

700~950°Cの温度領域でF⁻/Zrのモル比が4.5~9を含むKCl及びNaClを等量入れた混合物中でCl⁻電極に対してZrの平衡ポテンシャルを測つた。このポ

テンシヤルは $E = E_{Zr/Zr}^{\circ} + (RT/nF) \ln K + (RT/nF) \ln (Zr F_m^{(m-n)-}) - (mRT/nF) \ln [F^-]$ で与えられるが, 770° のとき $[F^-]$ の函数として $E = -3.055 - 0.309 \log [F^-]$ 但し $m=6$, 又 $m=5$, $m=4$ では 夫々 $E = -3.057 - 0.321 \log [F^-]$, $E = -3.062 - 0.334 \log [F^-]$ で一般に $E = \alpha + \beta T$ となり, $\alpha = -3.50 \pm 0.07$ で β は Zr や free F イオンの濃度によつて変る。

耐酸化性 イットリウム—ベリリウム合金 (C. A. 16385g)

James A. McGurty 他1名; U. S. 2,978,321, Apr. 4, 1961

この二元合金は空气中 $200^{\circ}F$ 以上で高い強度と耐酸化性を持ち原子炉用反射材, 減速材として有用である。Y (重量で 15~50%) と Be は高温耐酸化性合金をつくり, 38~48% Y は理想的な組成の範囲である。43% Y 合金は $2600^{\circ}F$ で, 16時間 128 mg/sq. cm の重量増加と 1.7 mils penetration であり, 48時間ではそれぞれ 16.5 及び 2.1, 100時間では 28.3 及び 3.7 であつた。

LiCl—TiCl₂, RbCl—TiCl₂, CsCl—TiCl₂ 系 (C. A. 17337)

Paul Ehrlich 他1名; Z. anorg. u. allgem. Chem. 308, 91~7 (1961)

示差熱分析と X線廻折法により $MCl-TiCl_2$ ($M=Li, Rb, Cs$) 系の状態図を作つた。LiCl—TiCl₂ 系は混晶系で, RbCl—TiCl₂ 系は 763 と 630° に 65 と 15 モル% TiCl₂ の共晶がある。CsCl—TiCl₂ は 798 と 593° に 68 と 10 モル% TiCl₂ の共晶がある。(*)

$800-1200^{\circ}$ の間でのチタンの酸化 (C. A. 17450)

P. Kofstad 他2名; J. Less Common Metals 3, 89~97 (1961)

Ti の酸化の拋物線則に従う初期反応は O の金属中への溶解によるものである。外側の Ti 中の O の濃度が $TiO_{0.35}$ の極限值になると, 緻密な酸化がおこり出し, 速度は直線則に従っている。 $950^{\circ}C$ 以上では外側の酸化層は TiO_2 で再結晶や焼結がおこる。(*)

ヨウ化物分解法によるウラニウム鍍物上へのジルコニウムの被覆 (C. A. 17447)

W. L. Robb 他1名; U. S. At. Energy Comm. KAPL-876 (Del.)
21pp (1953)

Uの板の上に de Boer 法あるいはヨウ化分解法で耐食性のよいZrの被膜をつける。1 μ 以下の減圧下, 1090°CにUを加熱して3時間位で被膜をつける。沸騰水のテストで平均263時間被膜が保つた。H₂をヨウ化ジルコンのキャリアーと還元材をかねて使った流通法では, 薄い被膜しかえられないし, Uの温度が低くてもよくない。(*)

B.

高純度 BeO (C. A. 13787e p)

Raymond Cooperstein 他1名; U. S. 2,974,012, Mar. 7,
1961

Be化合物を, 溶融蓚酸に加え蓚酸のベリリウムを作る。これを溶解, 再結晶させ, 800~1000°で熱分解して純BeOとする。ベリリウム化合物としては, Be(OH)₂, BeSO₄·4H₂O, 粗BeOが用いられた。溶解の溶媒としては水又は適当な有機溶媒が用いられる。

Zircon の処理 (C. A. 13794f p)

National Research Development Corp.; Brit. 853,301,
Nov. 2, 1960

Zircon 中のSiO₂濃度は高温度で, 強苛性アルカリの溶液にZirconを浸すことによつて減らされる。この様にして<53 μ の粒子のZircon砂100gを300°で5時間180gのNaOHと60gのNa₂CO₃を含む液1ℓに浸す。残つた固体は元の50%のSiO₂を含む。浸出液はもし必要ならば簡単にLimeとNa₂CO₃で再生せられ, cycleに加えられる。

溶融塩電解による金属チタン (C. A. 15191 p)

Deutsche Norton G.m.b.H; Ger. 1,072,393, Dec. 31, 1959

電解液はアルカリ金属および(または)アルカリ土類および(または)アルミニウムのハロゲン化物の溶融物中に溶解したTiCである。陽極はTiCである。溶融物中のTiCは電解中に発生するClによつて分解される。浴温は500~600°。陰極は金属Tiが望ましいがTiと合金をつくらない金属たとえばステンレスやNi合金を使用してもよい。(*)

チタンおよび合金 (C. A. 15319p)

Oregon Metallurgical Corp.; Stephen Mathesen. Shelton Ger. 1,067,222 Oct 15 1959

チタンのハロゲン化物をNaで還元する。TiCl₄とNaを密閉容器中にいれ反応は容器中央のアークでスタートさせる。容器をひやして反応を制御する。ナトリウムおよびナトリウム化合物をとりのぞくと80%以上の金属が13~100mmのかたまりとして得られ不純物はAl 0.00002, Fe 0.00005, Cu 0.00002, Pb 0.00001, Cr 0.00001, Si 0.0004, Mg 0.00001, Ni 0.000015, Mn 0.00001, Na 0.00005%である。

チタニウム (C. A. 17311p)

Lawrence J. Reimert 他1名; U. S. 2,975,111, Mar. 14 1961

Tiを溶融塩から電着するにあたり、補助カソードを設け、この電位をTiCl₃→TiCl₂の反応がおこりTiの析出はおこらぬ程度に保てる電流密度にする。この補助電解で、カソード附近のTiCl₂の濃度を適値に保ちつつ、隔膜のような物理的な隔離をアノード、カソード間に行わず高い電流効率で金属Tiを得る方法。

ベリリウムの電解製造 (C. A. 17312p)

Pechiney-Compagnie de produits chimiques et électrometallurgiques; Fr. 1,217,839, May 5, 1960

Be₂CやBeOとCの混合物の電解で純Beを製造する方法。BeOとCをBe₂Cになるような量論比に混ぜN中で2000°Cに加熱してBe₂Cをつくり、NaCl+BeF₂・NaF溶融塩中にこれをとがして電解する。3cmの鋼管をカソードとし、

82分間, 800°C, 150 A, 4.1 Vの電解で>99%のBe 250-300gがえられている。(*)

チタニウム (C. A. 17460p)

Stanislaw T. Jazwinski 他1名; U. S. 2,975,049 Mar, 14 (1961)

SiでTiF₄を500-800°Fで還元し, Ti粉とSiF₄(ガス)をつくる方法, 最初はTiO₂とHFとを300°Fで反応させ, これを乾燥し, 600°Fで昇華させて精製する。これとSiとをよく混合する。反応で生成するSiF₄は水と反応させ, シリカとHFとにして循環使用する。

80~90%の収率で0.09%Siと他の不純物0.03%以下のTiがえられる。

チタンの精製法 (C. A. 17456p)

Edward J. Chapin; U. S. 2,977,219, Mar. 28, (1961)

O1%まで含むTiをそのOと当量のThやGdを加えて不活性ガス中で溶融して, そのOを除く方法。1%Oを含むTiに9.2%のGdを加えて溶融し, Oの極限值と考えられる0.13%まで除くことができた。(*)

鉄系金属へのチタンおよびチタン合金の被覆 (C. A. 17466p)

Gebr. Bohler & Co. Akt.-Ges.; Austrian 215247, May 25 (1961)

耐食性のあるTiおよびTi合金を溶融しておき, これを不活性ガス中とくにAr気流中でFeや鋼合金の製品上に噴射してこれらを被覆する。この被覆はつぎに, 冷延, 機械研磨やハンマリング加工などを行う。(*)

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

A.

Nb および Ta 鉱石の塩素化 (C.A. 13223h)

Akio Moriuchi 他3名; Nippon Kogyo Kaishi 76, 319~24
(1960)

Nb及びTaの種々の混合酸化物のC存在下の塩素化を熱天秤で研究している。Cの量をふやすと理論量の10倍までは酸化物を活性にし、焼化温度を低くする。塩素化及びHによる還元に関してはNbの方がTaより活性である。

溶融塩電解によるホウ素-ケイ素化合物の製造 (C.A. 14124)

S. Aléonard; Bull. soc. Chim. France. 34 (1961)

50gの KBF_4 といろいろの量の KF および K_2SiF_6 の混合物をArガス中で黒鉛ルツボで 950° に加熱し溶融する。黒鉛ルツボそのものを陽極とし、黒鉛ホルダ中のMoを陰極として電解する。10Aの電流を通じたところきわめて純度の高いSi-B化合物よりなる黒色の結晶が陰極上に析出した。析出物のSi:Bの比は浴組成により異なる。析出物のあるものは明確な結晶構造を示し、その組成は SiB_3 である。

ニオブ、タンタル、モリブデン、タンゲステンの酸化機構 (C.A. 14236h)

O. Kuba Schewshi and B.E. Hopkins; J. Less-Common metals 2, 172~80 (1960)

これらの金属の酸化物の性質、酸化物中の変化を観察することによつて酸化機構が検討されている。この酸化機構で合金金属の効果や酸化の改良の可能性、簡単な合金による抵抗が51の例によつて考慮されている。

ニオブ，タンタル，モリブデン，タンゲステンの物理的性質 (C.A.14236i)

B. B. Argent and G. J. C Milne ; J. Less - Commor,
Metals 2, 154~62 (1960)

ニオブ，タンタル，モリブデン，タンゲステンは周期律表 IVa, Va, VI bグループの元素の性質と関連して再検討された。これらの元素の性質が表示されている。Nb, Taのゾーンメルティング法による精製が示されている。固有抵抗，磁性，熱起電力の測定が10~295°Kの温度範囲で示されている。これらの金属は比較的純粋で難溶解性の金属の亜酸化物や，クロム，鉄の如き元素の様に揮発することによつてMo, W, Nb, Taを精製することが可能である。ゾーンメルティング法で精製されたNb, Taは以前に報告されたよりも低い残余抵抗値を示した。

シリコンと I V_A 元素 (C.A. 14273b)

Deutsche Gold und Silber-Scheideanstalt vorm Roessler
; Brit 857, 346, Dec 29, 1960

Si, Ti, IVA元素は，ナトリウム蒸気で還元して比較的大きい結晶で生産される。通常塩化物又はハライドの混合物を800~500°Cで1気圧のアルゴンでNa蒸気の入量を調整して真空中で熱せられる。ナトリウム蒸気はハライドと反応してナトリウムハライドの熔融浴を形成しその中に目的元素が結晶形で集められる。

NbCl₅, TaCl₅ 混合物からニオブ，タンタルの無水塩化物へ (C.A. 14846d)

Walter Scheller ; U.S. 2,974,007 Mar 7, 1961

無水のNbCl₅, TaCl₅を無水のKClに接触させるとTaCl₅は複塩を形成しやすい。接触は300°Cで気相中で行なうか，両塩化物の混合物を適当な溶媒，例えばSO₂Cl₂に溶かして室温でKCl上に通す。TaCl₅KCl複塩は500°C以上で分解しTaCl₅とKClとなる。かくの如くしてNb₂O₅としてNb 36.5%, Ta₂O₅としてTa 63.5%を含むNbCl₅とTaCl₅の混合物を300°Cで長さ40cmの粒状KCl層にN₂雰囲気中で通した。昇華した結果は両者共酸化物として計算するとTa 8%, Nb 92%を含有していた。再度NbCl₅ 4.2g, TaCl₅ 0.64g (83.8%Nb₂O₅, 16.2%Ta₂O₅), の混合物をSO₂Cl₂ 200g中

に溶かしKF層のカラムに通した。流速200モル/hrで4回カラムに通した。カラムは溶媒で洗う。各回の通過後の Nb_2O_5 で示した割合は第1回96.6%,第2回98.9%,第3回99.3%,第4回99.9%,洗液99.9%を示した。 SO_2Cl_2 を蒸発させるとKFと $NbCl_5$ の複塩が残る。加熱すると $NbCl_5$ はTaを含まず $NbCl_3F_2$ が得られた。(*)

シリコン棒の精製 (C.A. 14849a)

Georg Haushaln ; Ger 1,082,239 May 25, 1960

うすいシリコン棒を内径40mmの石英管1~2cm/hrの割合で振動させて動かす。振動は周波数30~50サイクル/minの運動方向に起る。800~1000°Cのシリコン棒の加熱は石英管の外側の高周波コイルによつてなされる。 $SiHCl_3$ の混合物を先に熱しておいて水素を石英管に通すとケイ素化合物が熱分解しケイ素がケイ素棒上に沈殿する。

半導体性質を有するシリコンカーバイド (C.A. 14850g)

Gerhard Povls and Charles Poy ; Pechiney Compagnie de Produits chimiques et electro metallurgiques
Fr 1,212,780, Mar, 25 1960

高純度SiCはシリコンハライド又はヘロシランと炭化水素の混合物の熱分解によつて作られる。約90%の $SiHCl_3$ と5%のペンタンが900~1200°Cで反応して多量のSiCと極く少量のSiを生ずる。

$B_2O_3(l)$ と $C(s)$ との反応: $B_2O_2(g)$ の生成熱 (C.A. 15100h)

P. Rentzepis 他2名; J. Phys. Chem

1550°以下で $B_2O_3(l) + 3C(s) = 3CO(g) + 2B(s)$ の反応が優勢である。1600°K以上ではまた $B_2O_3(l) + C(s) = B_2O_2(g) + CO(g)$ の反応が起る。圧の比 $P_{CO}/P_{B_2O_2}$ は1603~56°Kで測定された。0°Kにおける $B_2O_2(g)$ の生成熱は-111.7 kcal./moleと計算された。

400~1300°の間での空中におけるホウ素の酸化 (C.A. 15196)

Harry F. Rizzo ; Boron Synthesis, Structure, Properties,
Proc. Conf., Asbury Park, N. J. 1959, 175

ホウ素の形晶と無定形のホウ素の粉を冷間圧搾して1gの小球形にし熱天秤の Al_2O_3 の台の上で 100° ごとに24hr加熱する。初期酸化速度は B_2O_3 層の生成にともない放物線律に合致する。 $600\sim 1100^\circ$ では結晶ホウ素は16~19%が酸化される。無定形ホウ素は22~26%である。この相違は結晶ホウ素の粒子が大きいためである。

シリコンカーバイドの酸化に及ぼす酸化バナジウムの影響
(C. A. 15205)

Hiroshige Suzuki ; 窯業協会誌 68, 210 (1960)

熔融酸化バナジウムは空気中およびアルゴン中でSiCをよくぬらす。 V_2O_5 はSiCと空気中で3段階に反応する。すなわち $640\sim 70, 750\sim 920, および 1020\sim 180^\circ$ である。 V_2O_5 は第2段で VO_2 に還元され、第3段では V_2O_3 に還元される。

B-richなCr-Bの相平衡 (C. A. 16066b)

V. A. Epel'baum, N. G. Sevast'yanov, M. A. Gurevich & G. S. Zhdanov ; Zhur. Strukt. Khim. 1, № 1, 64 (1960)

Cr-B系には CrB_6 なる化合物が発見された。化学分析では $B=55.6\sim 5.9W/O$
 $Cr 47.3\sim 43.8W/O$ で、その密度は $3.35g/cc$, X-線回折によるとtetragonal
で $a=5.458, e=7.138kx$ で $Z=4$, 理論密度は $3.63g/cc$ である。

熔融バナジウムの生成 (C. A. 16332a)

G. V. Gaidukov 他1名; Izvest. Sibir. Otdel. Akad. Nauk
S. S. S. R., 1961, № 2, 43~9

V_2O_5 を $600\sim 900^\circ$ で水素還元し V_2O_3 をつくり、真空中($5\times 10^{-3}mm$),
 500° に加熱し精製する。その重量比は $V_2O_3 : S : Ca = 10 : 3 : 19$ である。
 V_2O_3 とSを混合し、 $0.15mm$ 以下の微粉に粉碎し、Caの切りくずと共に $1200\sim$
 $2400Kg/cm^2$ で直径 $40mm$, 高さ $30\sim 50mm$ の円柱形にする。鋼製の器に入れ、アル
ゴン雰囲気中で $300\sim 20^\circ$ に加熱すると、還元が始まり、反応の終りには温度は 2400
 $\sim 500^\circ$ になり、圧力は $8\sim 12atm.$ に達する。反応生成物は金属VとCaO-

CaSスラグである。装入物中のVの85~92%が金属Vとして得られる。その分析値はV98.57~98.7%, Fe0.12, Ti0.10, Ca0.25~0.42, N0.036~0.039, S0.018~0.056, H0.005, O \leq 0.21であつた。硬度が高く、通常の冷間加工は出来ない。

ルツボによるケイ素の汚染 (C.A.17148)

S.E. Bradshaw (Gen. Elec. Co. Ltd., Wembley Engl.); Solid State Phys. Electronics Telecommun., Proc. Intern. Conf. Brussels, 1958 1, 44~60 (Pub. 1960)

Siの単結晶の中の不純物濃度と分布に SiO₂ ルツボがどのように影響しているかを検討した。(*)

耐熱金属の展望 (C.A.17413)

L. Nothcott; J. Less-Common Metals 3, 125~48 (1961)

Nb, Ta, Mo, Wなどの高融点金属の工業材料としての価格や利用限界について考察している。これらは体心立方格子であるための展延性と脆さの関係や、合金化のための相互溶解度や化合物の問題、高温使用の場合の酸化を防ぐ被覆についても言及している。(*)

ヨード法によるニオブとその性質 (C.A.17419)

V.S. Emel'yanov 他2名; Met. i Metalloved. Chistykh. Metal., Sbornik Nauch Rabot 1960, №2, 27~48

ヨード法の真空装置と熱分解装置が記載され、C, N, Oを含まないニオブの製造法が明らかにされている。このようにしてつくられたものは硬度ブリネル56~61 Kg/mm² で冷間加工できる。(*)

β -炭化ケイ素の製造 (C.A.17442)

J.R. Gambino 他3名; U.S. At. Energy Comm. BMI-785 (Del.) 16pp. (1952)

燃料要素として適当な立方晶系の細いSiCの製造法。シリカあるいはシリコンと炭

素とを混合して、シリコンの場合は 1450° 、シリカの場合は 1900° で反応させるのが収率が高い。 1800° でも $\alpha\text{-SiC}$ が一部生成するが 2000° までは少量である。

(*)

B.

リン酸塩 鉍石から V の分離 (C. A. 13273d p)

Chemische Werke Albert ; Ger. 1064929, Sept. 10, 1959
(Cl, 12i)

リン酸塩 鉍石及びスラッグを HNO_3 と 1 時間濃流煮沸し、濾過する。濾液は存在する Mn を含む。残渣は V のほとんどである。残渣は 800° で 1 時間 NaCl と熱せられ H_2O で浸出される。88% 以上の V が溶液に回収される。

Ger. 1064930 (same patentel ; dy Hans Huber and Heing Ambrosius) Thomas meal を鉍酸で処理して得た溶液を Cl で酸化する。過剰の Cl は加熱により除かれ、pH 2.8 になる迄 Ca(OH)_2 又は CaCO_3 を加える。沈殿はすべての V を Feposphate-vanadate として含む。

Nb の回収 (C. A. 13273g p)

Raymond A. Foos ; U.S. 2,953,453, Sept. 20, 1960

Nb は鉍石を NaOH , KOH , H_2SO_4 , HF で処理することにより、分離、精製される。反応混合物を水で抽出し、水に可溶な不純物を除く。 H_2O で抽出された反応混合物を HNO_3 , HCl , H_2SO_4 で抽出し、酸に可溶の金属不純物を除く。抽出された反応混合物を HF で処理して、Nb 複フッ化物混合物を得る。 Et_2CO の様な、水と混らない有機溶媒を加え、不純物の多い有機相と、Nb 複フッ化物の多い水相に分ける。そして水相を過剰の HF で処理する。この混合物に更に有機溶媒を加え、不純物を含む水相と Nb 複塩を含む有機相に分ける。溶媒相は水で抽出され、Nb 複塩を含む水相を得る。これは K 塩で処理される。得られた K-fluoniobate は Na の様なアルカリ金属で還元され Nb を含む金属混合物を得る。これは混合物を水及び希鉍酸で処理して回収される。

BBr₃ の精製 (C. A. 13787f p)

V. I. Khachishvili 他2名; U. S. S. R. 133,867, Dec. 10, 1960

BeとHBrの混合物からBBr₃を得る為にこの混合物をあらかじめ280~300°に熱せられたAl箔の上を通す。この操作で出来たAlBr₃は分別、凝縮によりBBr₃と分けられる。

Silicon-halides, Silicon hydrogen halides の精製

(C. A. 13788h p)

Siemens & Halske Akt.-Ges. ; Ger. 1,058,482, June 4, 1959 (Cl. 12i)

SiCl₄, SiHCl₃, SiH₂Br₂, SiHClBr₂の様な出発物質は、C, B及びP等の不純物を含む。これらのものは一部分Si 1原子又は水素1~3原子からなるラジカルになる。ラジカルは、高分子化合物を作る。ガス状物質のラジカルは、必要ならばH, 希ガス, ハロゲン水素で希釈した後、熱的、又は電氣的に作られる。液状物質のラジカルは、Na等の強電気陽性金属のアマルガム過剰によつて作られる。

Silicon halides の精製 (C. A. 13788i p)

Sohn B. Conn ; U. S. 2,970,040, Jan, 31, 1961

セミコンダクター及びトランジスターに応用するのに適した高純度Siが作られた。市販のSiCl₄は微量の不純物を含んでいるので、コハク酸ニトリル(I)中に入れ攪拌することにより、純SiCl₄を回収する。SiCl₄は最良の方法でSiにする。例えば、0.25~1.0%のBCl₃を含む市販SiCl₄ 50gを5gのIとともに室温で攪拌する。15分間で平衡に達し、SiCl₄相はわずかに0.8 p.p.m.のBを含むだけである。アジボニトリルやアセトニトリルがしばしばIの代用として使われるが、効果はIの方が上である。或る場合には、蒸溜操作を行なう。この様にして、微量B, Ti, V, Fe, Cu等を含む市販SiCl₄ 1ℓに3gのIを加え混合物を釜残が50gになるまで蒸溜する。溜出SiCl₄は分光学的に純粋であつた。例えば280gのAl₂O₃担体に20gのIを加えカラムにつめる。微量の不純物を含む市販SiCl₄蒸気をカラムに通す。凝縮したSiCl₄は0.3 p.p.m.以下のBを含む。

Boron (C. A. 13791d p)

John M. Finn, Jr. 他2名; Brit. 857,060, Dec. 29, 1960

高純度のB元素が, Ar等不活性ガス雰囲気中で $600\sim 700^\circ$ の溶融Na 1 lb.に378gの KBF_4 を加えることにより得られる。粗製品は, Et.OH洗滌, NH_4OH - NH_4Cl buffer 洗滌及び $1150\sim 1600^\circ$ で3~4時間真空熱処理することによつて, 精製される。12~15gのBが94.2%の純度で得られ, 主な不純物はOである。Bは非常にきれいに分離され簡単にコロイド状に分散され, ロケット燃料として用いられる。他の出発物質としては B_2O_3 が用いられている。

高純度シリコン (C. A. 13792g p)

General Electric Co.; Brit. 856,137, Dec. 14, 1960

life-time 2250 μsec の少数キャリアーをもつた160 ohm-cmのn型Si, 即ち 10^9 atomのSiに対し電氣的活性な不純物0.4 atomをもつたものが, 5%の不純物をもつたSiとIとを $450\sim 900^\circ$ 大気圧下で処理することにより得られる。得られた SiI_4 は帯融法又は脂肪族炭化水素等へ有機溶媒から再結晶で精製される。再結晶されたものは 295° で分別蒸溜され, $0.5\sim 100$ mmの減圧下 $800\sim 1300^\circ$ で熱分解される。純SiはTa或いは石英表面に析出する。

ホウ素同位元素の濃縮 (C. A. 14080c p)

T. Matsuura 他1名; Japan. 5358 (60), May 18

CaF_2 に対する B^{10}F_3 と B^{11}F_3 との吸着容量の僅かの差を同位元素の分離に用いている。管は CaF_2 で満され, 吸着された BF_3 を含んでいる部分がある。この部分は B^{11}F_3 が増した BF_3 を脱着させるために外部から電気ヒーターでゆつくりと加熱されている。そして隣接した CaF_2 に再び吸着させる。この処理はヒーターを管にそつてゆつくりと動かすことによつてくりかえされる。 BF_3 は 350° で CaF_2 から完全に分離することができる。比較的低温において得られた最初の部分(2.5%)中の $\text{B}^{11}/\text{B}^{10}$ の比は4.34であり, 比較的高温において得られた終りの部分(5%)の比は3.88である。

溶融塩電解によるホウ化物 (C. A. 15190p)

United States Borax & Chemical Corp.; Brit. 861,743,
Feb.22, 1961

Ti, Zr, Ta, あるいはCrの2ホウ化物あるいはPホウ化物を電解により製造する方法で、浴成分は次のようなものからなっている。希望する金属の酸化物あるいはハロゲン化物, B_2O_3 , アルカリ金属のフッ化物, 通常は類似の塩化物, 随意に酸性物質たとえばacid halide, フッ化ホウ素あるいはホウ素の錯化合物などである。しかしアルカリやアルカリ土類の酸化物や水酸化物は添加しない。(*)

ニオブとタンタルのハロゲン化物の分離 (C. A. 15856p)

CIBA; Swiss 346,699 July 15, 1960

ニオブとタンタルのハロゲン化物を $POCl_3$ と附加化合物を作らせ分別蒸溜で分離する方法。 $NbCl_5$ と $TaCl_5$ に対して $POCl_3$ を1:1を加える。例えば $AlCl_3$ 5コロムバイト鉱石を塩化したもの19.6に1: $POCl_3$ (蒸溜したてのもの) 30容にとかす。まず過剰の $POCl_3$ を $110\sim 50^\circ$ で蒸発(CO_2 1気圧下で)固体残渣21.3を $238\sim 72^\circ$ で蒸溜する。得られた分析結果は次のごとし(原料中の%, 蒸溜後の%) Ta 38.2, 26.3; Nb 39.2, 73.8; Fe 12.0, < 0.17; Al 1.5, < 0.3; Ti < 0.15 none; Zr 0.42, none; W 4.2 trace; Mn, < 1.4, trace; B < 1.4, none; Si 0.27, < 0.1 Mg < 1.4, none.

六方晶系の窒化ホウ素を立方晶系に変態させる方法

(C. A. 17455p)

General Electric Co.; Brit. 860,499, Feb.8, (1961)

やわらかい, 粉の六方晶系のBNを非常に硬い立方晶系に変態させる条件, 温度, 圧力, 触媒について詳細に記載されている。(*)

四塩化ケイ素 (C. A. 17313p)

British Titan Products Co. Ltd.; Brit. 864,538, Apr. 6, 1961

細いCと SiO_2 を混ぜたものをアノードとし, アルカリ, アルカリ土類金属の塩化

物熔融塩の中で電解する。アノードで発生するClはSiO₂と反応し蒸気状のSiCl₄を生成する。電解槽について記載されている。

6. RE, Th, U

A.

UO₂ 単結晶の orientation (C.A. 12987h)

R. H. Tuxworth ; At. Energy Can. Ltd., Chalk River AE
CL-1170, 18pp (1960)

熔融塩から生成したUO₂の単結晶(I)及び気相より生成したUO₂の単結晶(II)の結晶学的orientationがLaue X線写真によつて決定された。Iは主軸に平行な[100]をもっており、IIは主軸に平行な[100] [111] [110]をもっている。結晶が柱状に生長する性質の為、VO₂ペレットを熱すると中心に空隙をとりまく様な半径方向に方向性をもつた柱状構造をもつ様になる。

UO₃の解離 (C.A. 13010h)

V. G. Vlasov 他1名; Izvest. Vysshikh Ucheb. Zavedenii,
Chernaya Met. 1960, №7, 5~9

450~550°におけるUO₃の解離速度について実験結果を記した。解離は2段に分れ、第1段はある一定の解離までは一定の解離速度で解離が進み、第2段(後期)ではその速度が落ちることが認められた。最初の解離の段階(~30%)では、その活性化エネルギーは37200 cal/moleであつた。

25~75°における uranyl nitrate - TBP-dil. HNO₃ 系の分配平衡 (C.A. 13029i)

N. P. Wilburn ; U.S. At. Energy Comm. HW-66386, 33pp
(1960)

HNO_3 水溶液から TBP の 30% 炭化水素系溶液 (vol%) への $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ の抽出は $\text{UO}_2^{++} + 2\text{NO}_3^- + 2\text{TBP} \rightleftharpoons \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$ の式で表わされる。複塩形成によるエンタルピー変化、反応物の生成分の分子エンタルピー及び有機相の D は $25 \sim 75^\circ$ の範囲では温度に無関係だと思われる。有機相中の HNO_3 濃度は無視しうると考える。これらの制限によつて $\theta_T (1.0953 - 2.09417 \theta_{T_0})^2 / \theta_{T_0} (1.0953 - 2.09417 \theta_T)^2 = (\Delta H' / R) \{ (1/T_0) - (1/T) \}$ は $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$ 複塩、濃度 θ_T , θ_{T_0} 及び温度 T , T_0 に関係する。 $\Delta H' / R = -2950^\circ$ なる一定値は 25° 及び 70° における平衡データから計算される。有機相における $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$ 濃度の計算値は、25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65 及び 70° に対し、又 HNO_3 濃度 0.05, 0.1, 0.2 及び 0.3 M に対し、 UO_2^{++} 濃度の函数として表にされている。

Rare - earth - doped BaTiO_3 (C.A. 13073c)

Victor J. Tennery 他 1 名; J. Am. Ceram. Soc. 44, 187~93 (1961)

BaTiO_3 に 0.0015~0.0030 モル分率の Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , 或いは HO_2O_3 を加えると、正方晶系のときは n-型で等軸晶系の時は p-型の oxide 半導体を生成する。これら半導体の固有抵抗は、正方晶系等軸晶系転移温度の近くで、鋭く増加する。菱面体晶系—斜方晶系及び斜方晶系—正方晶系転移温度でも不連続性が認められる。

水銀陰極によるセリウム族元素の還元 (C.A. 13133e)

A. K. Lavrukhina 他 2 名; Doklady Akad. Nauk S.S.S.R. 134, 1406~9 (1960)

Ce の還元は 2 価の状態を通過する。 Sm , Eu も同様である。2 段の還元は 2 つのポーラロ波によつて観察された。 La , Ce , Pr , Nd の落下水銀陰極による還元中に $\text{Me}^{+++} + e = \text{Me}^{++}$ の反応に相当する波がみられた。水銀陰極での Pr および Ce の転移は、2 価の状態の存在を示すものである。(他の Ce 族元素も同様である)。2 価への還元が可能であることは、水銀陰極でこれらの元素が分離されることを暗示している。なんとすれば、2 価の希土陽イオンは 3 価の希土陽イオンよりも高い pH においてのみ加水分解されるからである。 Me^{++} の存在は、陰極膜中の OH^- の濃度が増加した

場合でも次の金属への還元を助ける。

Th のポーラログラフイー I. (C. A. 13134c)

R. C. Kapoor 他1名; Proc. Natl. Acad. Sci., India Sect. A 29, 273~6 (1960)

Li_2SO_4 中でのThのポーラログラフイーが研究されている。限界電流, 波形はともに再現性がない。電流は完全に拡散に制御されていない。-1.5 V近くに触媒的なHの波があり, Thイオンは, H過電圧を増加する。限界電流は, Li_2SO_4 濃度が増加すれば増加する。

Rare Earth Stannates, $\text{R}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (C. A. 13145g)

Chailes G. Whinfrey 他1名; J. Am. Chem. Soc., 83, 755~6 (1961); cf. CA 54, 24067g

Tb, Dy, Ho, Tm, Luのpolycryst stannatesを製造した。実験的に求めた格子定数はstannatesのend-member間の直線関係から計算した値とよく一致した。

ScH_2 の製造及び性質 (C. A. 13146i)

Joseph C. McGuire 他1名; J. Chem. Phys. 33, 1584~5 (1960)

ScはHの存在下で 450° に加熱されることにより $\text{ScH}_{2.027}$ となる。蒸気圧は $300\sim 650^\circ$ で $\log P_{\text{mm}} = 2.788 - 1137/T$; $650\sim 900^\circ$ で $\log P_{\text{mm}} = 5.484 - 3632/T$ 。X線分析の結果, ScH_2 は面心立方であることがわかった。そして結晶格子は 4ScH_2 からなる $\text{O}_h^5 - \text{F}_m 3_m$ のspace groupからなるものと推察される。 25° における格子常数 $a = 4.78315 \text{ \AA}$ 。ScH₂は高温におけるneutron moderatorに有用である。

Uranium Carbides - 1959 末までの文献目録

(C. A. 13147h)

P. J. Jones; At. Energy Research Estab. (Gt. Brit.)

AERE-Bib. 129, 25pp. (1960)

89 references.

希土類元素中のセリウム分離 (C.A. 13151g)

Toshio Ishino 他1名; Technol. Repts. Osaka Univ. 10, 839~48 (1960) (in English)

希土類元素からCeを分離するのに次の方法によつた。(1) 過硫酸アンモンで4価のCeに酸化し, 1wt%アンモニア水で分別沈殿 (pH=5.5) する。(2) KMnO_4 でCeに酸化し, 不溶性リン酸塩として沈殿させる。3% H_2SO_4 で洗滌する。遊離硫酸は5%が最適,(3) 希土硫酸塩を200~50°で蒸発乾涸し, 水で抽出 (pH=5.3~5.5) する。上記の諸方法による収率はそれぞれ93.5%, 98%, 97%であつた。

ウラン鈹の濃縮 (C.A. 13223b)

Milan Jovanovic'; Technika (Belgrade) 15, 49~60 (1960)

A review with 24 references.

scrap Uの回収 - Mg thermite bomb (C.A. 13226b)

R.F.Leifield 他1名; U.S.At.Energy Comm. MCW-1457, 27pp (1961)

実験室の研究で, U-scrapが還元ポンペへrecycleすることにより, 回収されることが分つた。ここではthermite反応からの過剰の熱により熔融ウランが出来る。加えるUの量はscrapの源及びその前処理によつてきまる。UF₄ 13%以上の脱脂されたingotの施盤切削層及び, 2%以上の脱脂し酸洗いされた中心部の切削層では, scrap 20%以下のlossでrecycle出来る。

Rare - earth hard metals (C.A. 13229e)

I. Binder 他1名; Planseober. Pulvermet. 7, №1, 18~21 (1959)

原子炉の制御棒としての使用の可能性を知るためhot-pressed GdB_6 , DySi_2 の物理的性質, 構造について研究された。これらは技術的には将来性あるもので

あるが、, 現在価格の点で困難がある。

希土類元素金属の塩類の製造 (C.A. 13781h)

Béla Balla 他2名; Veszprémi Vegyipari Egyetem Tudományos Ülésszakánk Előadásai 1957, 462, 99~104

Kola apatite に含有される0.5~0.8%の希土は硝酸処理法と中和によつて20~35%に濃縮される。残渣は1000°で無水 Na_2CO_3 によつて熔融され、粉碎後、水で Na_3PO_4 を抽出し、希 HNO_3 で CaHPO_4 を抽出する。希土は全て抽出残渣中に残る。残渣はFeの存在下で HCl で溶解され、部分中和によつて、Fe, Alの水酸化物は沈殿する。残留した希土は適当な方法によつて濃縮して得られる。

金属亜鉛による希土類元素からトリウム分離 (C.A. 13784d)

Wang-Huai Chang 他5名; Wu Han Ta Hsüeh, Tzu Jan k'o Hsüeh Pas 2, 59~67 (1960)

Thと希土を含有する酸性溶液に粉末Znを添加すると水酸化物が沈殿する。Zn表面から $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 膜を除去するには、連続的な急激攪拌が用いられた。適当な試薬($\text{AcOH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ が推奨されている)中で、ある適当なpHを保ち、Znを加えるとThを希土から分離することができる。Th(OH)₄はpH5~6で沈殿する。このpHではCeは Ce^{4+} に酸化されるが、Ce(OH)₄はpH > 6.1で沈殿する。沈殿は HCl で処理され、過剰の NH_4OH を加え、未反応Znを溶解させる。

TBP-xyleneの溶媒抽出によるウラン、希土類元素からウランの分離 (C.A. 13784f)

I.A. Menzies 他1名; J. Appl. Chem. (London) 11, 104~13 (1961)

モナズ石中のTh, 希土からウランを分離するには5% or 40% Bu_3PO_4 (I) in xyleneで抽出する。次にThは40% I in xyleneで抽出して希土から分離される。ThとUは40% I in xyleneで同時に抽出されるが、Thはdil HNO_3 で選択的に逆抽出される。thorite 原鉱中に含有されるZrのpartition coeff

は、5および40% I in xylene で batch extv. を行なつて決定された。

陰イオン交換樹脂による炭酸塩溶液からウランの吸着 (C.A. 13784g)

Wincenty Korpak 他1名; Nukleonika, 5, 55~62 (1960)

第四アンモニウム基をもつたポリスチレン-ジビニルベンゼン共重合物の強塩基性アニオン交換樹脂 (A) SM-X5, Cl^- の OH^- 交換の交換容量 3.39 meq./g . 粒子径 $0.3 \sim 0.8 \text{ mm}$ のものか、 CO_3^{--} 溶液から U の吸着に使用された。交換容量、分配係数の U 濃度 ($0.1 \sim 11 \text{ g/l.}$) に対する関係が、 Na_2CO_3 又は NaHCO_3 25 g/l. の濃度において計算された。U の分配係数は、U 濃度の増加とともに減少するので、吸着は U 濃度 $< 1 \text{ g/l.}$ で最も有効である。 HCO_3^- が U 分配係数の著しい減少を起すので、吸着は高い pH 値で行なわれる。U は又 SO_4^{--} , Cl^- , NO_3^- 等の他のイオンの大過剰においても脱着される。 NO_3^- , Cl^- イオンが最良の溶融剤である。交換イオンは質量作用の法則に従うので、平衡定数の計算値は $0.24 \sim 1.41 \text{ moles/l.}$ の範囲では 304 ± 29 である。

炭酸アンモンによるアミン抽出物からのウランの回収

(C.A. 13784i)

F. J. Hurst 他1名; U. S. At. Energy Comm. ORNL-3064, 22pp. (1961)

Amex 法の抽出物から、U で飽和された $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ で、アミン抽出物を strip することによつて U を回収する工業的方法が、bench. scale で行なわれた。strip 液を recycle させ strip によつて生じた $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の濃度を $1 \sim 2 \text{ M}$ に高めることによつて、水相への U 溶解度を 5 g/l. 以下に制限し、ammonium uranyl tricarbonate (AUT) を沈殿さす。AUT は沈降、濾過後、 500° で焼いて U_3O_8 とし、Na, Mo, V を含まない高純度 ($> 97\% \text{ U}_3\text{O}_8$) な濃縮物を得る。

高温での La_2O_3 と Nd_2O_3 の蒸発 (C.A. 13961g)

H. W. Goldstein; Univ. Microfilms (Ann Arbor, Mich.), L. C. Card 60-6369, 127pp.

学位論文抄録 21, 2126 (1961)

CeとPrの窒化物の抵抗 (C.A. 13986f)

J. N. Daou ; Compt. rend. 250, 3635~7 (1960)

測定は2つの方法で行なはれた。

- (1) 金属の抵抗と比較したCeNの抵抗の加熱による変化
- (2) 固定されたNの量の関数として金属の抵抗と比較したPrNの抵抗Rの500°と25°における変化。それは $(R_{CeN}/R_{Ce})_{500^\circ} / (R_{CeN}/R_{Ce})_{25^\circ} \approx 4$, $(R_{PrN}/R_{Pr})_{500^\circ} / (R_{PrN}/R_{Pr})_{25^\circ} \approx 1$, $(R_{CeN}/R_{Ce})_{25^\circ} = 1.66$, $(R_{PrN}/R_{Pr})_{25^\circ} = 30$ であつた。

稀土類金属ホウ化物の構造と性質 (C.A. 14003c)

G. V. Samsonov 他1名; Trudy Seminara po Zharostoikim Materialam. Akad. Nauk Ukr. S.S.R., Inst. Metallokeram. i Spetsial. Splavov, Kiev 1958, №5, 43~51

おもにMB₆ (M: 稀土類金属) の構造について述べてある。(*)

トリウムイオンに対する特別なイオン交換樹脂によるウランとトリウムの分離 (C.A. 14016g)

J. Petit 他1名; Compt. rend. 250, 2568~9 (1960)

Th⁹⁰ はサリシル酸あるいはスルホン化サリシル酸のでちらかを含有する樹脂を通してウラン溶液を通過することによつて濃縮された。

液状亜鉛による原子炉燃料の精製 (C.A. 14092)

J. B. Knighton 他2名; U. S. At. Energy Comm. ANL-6223, 35pp. (1961)

Zn-U化合物の選択沈殿によるUの精製法を検討するために液状亜鉛中でのUおよび他の金属の溶解度を測定した。500, 600, 700, 800°Cでの溶解度はそれぞれ重量%でUは0.02, 0.2, 1.0, 5.0であり, Ruは0.01, 0.1, 0.6, —で, Zr

は—, 1.8, 5.0, —; Rhは—, 0.6, 2.6, —; Pbは1.3, —, —, —; Baは—, 0.02, 0.3, 2.2; Ce, —, 0.1, 0.75, —; Moは0.03, 0.02, 0.02, 0.02である。相互溶解量, Mgとの化学反応などについて研究を行なった。

スペイン産ウラン鉱石の酸溶液のイオン交換処理法 (C. A. 14218b)

B. López Péres Jodrá; Anales real Soc. espan fis. y. quim 56B, 637~60 (1960)

ウラン溶液の精製の為, ウラン溶液の性質, 樹脂(アンバーライト IRA-400)の特徴, 作用寿命が研究された。樹脂を硝酸基に変え, Uと磷酸塩, 鉄と硝酸塩の間に競争反応があることを示した。接触時間の影響は硝酸塩でも塩化物の形でも同じであった。NaNO₃とNaClでUを溶離した。それは酸度を改良するためで, これらの塩を増すためではない。磷酸塩, 硝酸塩, 鉄の溶離も研究した。樹脂を汚すものはなかった。

純粋なUF₆の回収 (C. A. 14847e)

Joseph J. Katz, herbert H. Hyman. and irviy Sheft.; Ger. 1,074,563, Feb 4, 1960

純粋なUF₆は中性子照射されたウラン金属又はウランを含有する原料をハロゲン, 弗化物に溶かし, 溶液を分別蒸溜することによつて回収される。溶媒としては, ClF₂, IF₅, BrF₃等が使用されるが, BrF₃が最もよい結果を示した。SbF₅とLewis酸を触媒に使う。しかしこれらの条件下では揮発性のPuF₆も生ずる。PuF₆の生成は反応混合液にF₂ガスを添加することによつて防げるし同時にBF₃も発生する。この様にしてフイクションプロダクトから, 135°Cで予め弗素化されたニッケル容器中で109gのウラン金属と806gのBrF₃とを一緒にして, 溶液を2回蒸溜して処理することによつて10⁴~10⁵に浄化された。66gのF₂ガスを反応混合液中に通すのに4時間かかった。ウランと混合溶媒の回収は約100%で, 回収されないただ一つの試薬は溶液中に添加されたF₂で, これはU+3F₂→UF₆にもとづくものである。

水溶液中における稀土類塩化物の物理的性質 (C. A. 15086c)

V. W. Saeger ; L. C. Card *McC Mic* 61~471, 209pp.

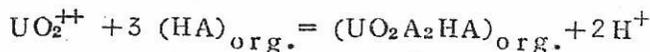
博士論文抄録 21, 2510 (1961)

ジベンゾイルメタンでウラン (VI) 錯塩抽出試験

(C. A. 15088c)

V. Moučka 他1名 ; Collection Czechoslov. Chem. Commun. 26, 763~71 (1961)

ジベンゾイルメタン (HA) でのU (VI) 錯塩抽出における平衡を調べるためにH₂O, CCl₄, C₆H₆, CHCl₃ 中のHAの解離定数, 分配係数, 溶解度を測定した。その結果次のような値が得られた。飽和溶液の濃度としての溶解度 (mole/l), H₂O 6×10^{-6} , CCl₄ 1.3, C₆H₆ 1.8, CHCl₃ 2.4 ; log q_{HA} としての分配係数 CCl₄ 4.51, C₆H₆ 5.35, CHCl₃ 5.40 ; 解離定数 $pK_{HA} = 9.35$ 。さらに上述の溶媒中のHAの溶液によるU (VI) の抽出のpHとU (VI) あるいはHAの濃度の依存性を調べた。UO₂A_n(OH)_p (HA) 型の錯塩が水相でつくられ, 抽出は次式に従って進むことをみつけた。



この反応の平衡定数はCCl₄ に対し 3.30×10^5 , C₆H₆ に対し 7.57×10^5 , CHCl₃ に対し 9.55×10^5 であった。中性錯塩UO₂A₂HAの分配係数の値はほぼ ($10^{14} - 10^{15}$) と計算された。そしてこの値とHAのみに対する分配係数との間には直接の関係があることがわかった。(*)

ルテシウムの燃焼熱 (C. A. 15101a)

J. Huber, Jr. 他2名 ; J. Phys. Chem. 64, 1768~9 (1960)

不純物に対し補正した燃焼熱は 5333.6 joules/g. 25°におけるLu₂O₃の生成熱は -1878.4 Kj/mole.

セルローズによる核分裂生成物よりのウラニウムの分離

(C. A. 15157)

Noboru Oi ; Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 1617 (1960)

長さ10cm, 直径18mmのガラス管に100~200メツシユの活性化したセルローズ1gを充填する。核分裂生成物を含有する UO_2 (NO_3)₂ 1gを5mℓの溶媒に溶解した溶液を充填塔にそそぎ, Uを25mℓの溶媒で洗い出し, γ -シンチレーションスペクトロメーターで計数する。(*)

溶融アルカリ塩化物中での UCl_3 の電極電位 (C. A. 15181)

S. N. Flengas ; Can. J. Chem. 39, 773 (1961)

KClとNaClの等モル混合物中での UCl_3 中のUの電位をAg/AgCl電極(CA52, 13467h 記載)を用いて測定した。 UCl_3 モル分率に対する電位をプロットし, 標準電位に外挿した。670°で-1.563V 850°Cで-1.502V (Ag/AgCl=0として)である。(*)

高純ウラン化合物 (C. A. 16243h)

H. J. Eding 他1名; U.S. At. Energy Comm. ANL-6339, 39pp. (1961)

高純ウラン化合物をアルゴン雰囲気中で生成し, 純度と化学量論は化学分析及びX線回折で決定した。 $UA1_2$, $UA1_3$, $UA1_4$ はAl粉末と UH_3 , UBe_{13} はBe粉末と UH_3 , UB_{12} はB粉末と UH_3 , UB_2 と UB_4 は UB_{12} と UH_3 の固態反応によって生成した。黒鉛粉と UH_3 を1200°以下で UC_2 を, Uと NH_3 を850°で UN_2 を, 更に UN_2 を真空中で加熱してUNを生成した。(*)

UCの焼結に関する化学反応 (C. A. 16247d)

A. Accary ; Comm. energie at. (France), Rappt. №1750, 13pp. (1960)

UCの製造には4つの方法がある。a) ウランと黒鉛の混合物を900~1125°で焼結する。b) UO_2 を黒鉛で1500~1800°, 1~3時間還元する。c) UとCを化学量論的に混合し, 250~300kg/cm², 770~1000°で圧縮する。d) 押出法では800°で部分的に密度の増加を示す。密度の増加は化学反応のみによつておこなうのではなく, 反応の前に行なはれる高温圧縮のためである。(*)

酸化ウランの酸化還元における相変化 (C. A. 15268)

V. N. Strekalovskii, A. F. Besonov, V. G. Vlasov and F. A. Sidorenko ; Fiz. Metal i Metalloved., Akad. Nauk S. S. S. R., 11 400~3 (1961)

ウランの高酸化物 (UO_3 および U_3O_8) の還元過程の動力学的研究と還元物の xray のによる構造に決定がのべられている。すべての場合に固溶体な U_3O_8 , U_4O_9 および UO_2 の間に生成される。斜方晶は $400^\circ C$ 以下で UO_2 を酸素または空気中の酸素で酸化した場合のみに行える。X線の結果 UO_2 は CO_2 の雰囲気中では酸化せられない。

UF₄ の金属への還元

Mg 粉による還元に必要な物理的条件と装置について (C. A. 15268)

Jovan Milosavljevich, Jerome Baird ; U.S.AEC ALL
-6317 1~38 (1961)

Mg 粉 5% 過剰のものを $650^\circ C$ で点火させ 93% 以上の収率で U を得ている。混合比、圧力、温度に対する影響が表記されている。

稀土類金属とその合金の顕微鏡組織及び物理的機械的性質

(C. A. 16325b)

E. M. Savitskii 他 1 名 ; Redkozemel. Elementy, Akad. Nauk S. S. S. R., Inst. Geokhim. i Anal. Khim. 1959, 299~306

La, Ce, Pr の機械的性質に及ぼす影響 (Ce については $20 \sim 600^\circ$, La と Pr は $20 \sim 800^\circ$) について研究。常温では La, Ce, Pr は六方晶構造をもち、塑性変形はしない。高温では体心立方格子に変わり、可塑性となる。稀土類金属の合金について研究。鑄造、加工、焼鈍した合金の顕微鏡組織によると 40, 60, 80% の Ce を含む合金は単相の固溶体構造をもつ。Fe, Fe, Ti, Cr の合金に La, Ce, Pr を添加した場合、Fe に及ぼす影響は明らかではないが、Cr と Ti 合金では La と Ce の少量添加により、結晶粒は大きくなり、又 Ce は Cr の可塑性を良くする。

沃化物法によるトリウム精製の精製 (C. A. 16330h)

V. S. Emeľyanov 他 2 名 ; Met. i Metalloved. Chistykh

Metal., Sbornik Nauch. Rabot 1960, №2, 5~13.

99.5%Th, 0.202%O, 0.20F, 0.002Cl, 0.025N, 0.030C, 0.007Na, 0.007K, 0.005Fe の組成をもつ電解Thを粉末或は切片の形で用いる。Thは $\sim 10^{-4}$ mm の圧度の蒸気中で加熱された直径0.05 mmのタングステン線の上にThI₄として附着する。Moガラス製の反応容器を400°に保ち、W線の温度は1200~1300にする。容器の温度が220~260°になるとキラキラした黄色いThI₄が生成されはじめる。Thの附着速度は線を流れる電流増加(平均2アンペア/時間)から求めた。電流が50~70アンペアになると、Thは30~60g, 直径3.5~4 mmになり99.97%のThが得られた。(*)

稀土類の混合物よりイットリウム分離 (C.A. 16931f)

Kazimierz Brill 他1名; Brit. 854,350, Nov. 16, 1960

Yは0.02Mの重クロム酸イオンを含む溶液からKとNH₄クロム酸の複塩として稀土類を沈殿させることによつてTbから分離する。稀土類とYはカチオン交換塔に吸着し、アミノポリ酢酸の塩の水溶液で溶離する。(*)

三酸化ウラニウムの水素還元反応 (C.A. 17166)

V.N. Strekalovskii 他1名; Zhur. Priklad. Khim. 34, 32~8 (1961)

UO₃の水素還元を300~500°, pH50~400 mmで研究した。pH=50~400 mmでは350°Cで還元が始まる。還元は2段階に進み、UO₃→U₃O₈の活性化エネルギーは20.8 kcalでU₃O₈の還元は30 kcalである。(*)

B.

原鈹からUの回収 (C.A. 13275b p)

United Kingdom Atomic Energy Authority; Brit. 851,991, Oct. 19, 1960

U鈹を稀H₂SO₄で抽出したものに通常鉄塩を加えていたのを、MnO₂で代える。鈹石から或いは粉碎機の磨滅から混入した溶液中の鉄は、MnO₂による酸化の触媒と

して有用である。高リン酸塩鈳では、加えられた Fe^{+++} が、phosphate か U を沈澱させるのを防ぐ様にする為必要である。この方法による U の回収は Fe^{+++} イオンによる還元法より 6~8% 高収率である。

CeS (C.A. 13787h p)

G.V. Samsonov 他1名; U.S.S.R., 133,470, Nov, 25, 1960

CeO_2 を $900\sim 1000^\circ$ で H_2S で処理する。生成物を $1500\sim 1600^\circ$, 真空中で加熱し、次いで 70% の Ce_2S_3 を添加し再び $1650\sim 1700^\circ$ に加熱する。

ウランの稀アルカリによる抽出 (C.A. 15310)

Commissariat a L'énergie atomique ; Fr 1238,330
July 4, 1960

破碎した鈳石を室温で稀炭酸溶液と稀重炭酸溶液あるいは単独で $0.5\sim 5\ell/hr$ / 鈳石每平方面で噴霧する。反応時間は 1月~数年を必要とする。

アルカリメタルのウラネートによるウランの沈澱

(C.A. 15311)

Commissariat a L'énergie atomique Fr. 1210,377 Mar. 8, 1960

500~1000 p.p.m. あるいはそれ以下のミネラルを含む水溶液から U を $100g/\ell$ Na_2CO_3 と $12\sim 28g/\ell$ $NaOH$ で沈澱させるウラネートの担体で沈澱前の U 濃度を 1000~2000 p.p.m. としておくとさらに収率がよい。このプロセスはくりかえすことにより回収率はあげられる。4時間静置することにより 90% の回収率を得た。

イットリウムグループ希土の分離 (C.A. 15855)

G.V. Koppusov V.F. Eskevich, E.N. Patrusheva ; U.S.S.R., 135,646 Feb 15, 1961

エチレンジアミンテトラ錯酸, ニトリロトリエチレンジアミン錯酸等をキレートして用いキレートは水に可溶で Org. Solv. に不溶のものである。Org. Solv. はキレートを作らぬ

レアーアースは可溶のものを用いる。硝酸溶液では LiNO_3 を塩析剤として用いる。
 Org. Solv. および条件は、重希土の分配係数が小で軽希土の分配係数の大なるところをえらぶ。装置はミキサーとセトラを用いる。多段の向流抽出を用いる。(*)

7. ハ ロ ゲ ン

A.

AgCl-KBr系の熱力学的研究 (C.A. 14041c)

G. Watelle-Marion 他1名 Compt. rend. 252, 885~7 (1961)

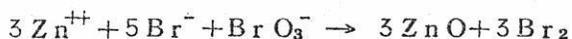
$\text{AgCl} + \text{KBr} \rightleftharpoons \text{AgBr} + \text{KCl}$ の平衡を最初の混合物を溶融し、空气中で凝固後、X線結晶学によつて研究した。平衡恒数に対する値は 855°K における反応の過剰のフリーエンタルピーと同様に $777\sim 908^\circ\text{K}$ 範囲で測定された。

溶融塩中での反応：金属—臭化物—臭素酸塩反応

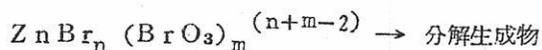
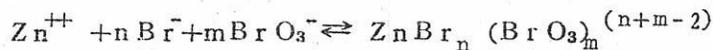
(C.A. 14147)

Frederik R. Duke 他1名; J. Am. Chem. Soc. 83, 1271 (1961)

アルカリ金属の硝酸塩共融混合物中で次の反応が進む。



この反応は次の2段階を経て行なわれる。



無機フッ素含有化合物の安定性

I. 2成分金属フッ化物 (C.A. 14148)

D. L. Deadmore 他2名; J. Am. Ceram. Soc. 44, 105 (1961)

NaF と KF は湿潤大気中で加熱した場合 1000° までは加水分解をほとんどしない。

MgF₂ は乾燥大気中で加熱した場合、860~925° で焼結するが、1100° まで変化がない。しかし湿潤大気中で1150° に加熱したとき数時間でほとんど完全に加水分解する。CaF₂ は湿潤大気中で1200~1350° に加熱したとき徐々に加水分解する。ZnF₂ は乾燥大気中で加熱したとき670~800° で焼結する。同温度で湿潤大気中で加熱すると完全に加水分解する。(*)

金—砒素コンセンتراتの塩化物昇華処理

(C. A. 15267)

Yu. G. Sazhin ; Sbornik Nauch. Trudov Kazakh Gornomet. Inst. 1959, № 20, 388~98

最適条件 600°C 30分酸化焙焼し NaCl を 7.5~10% 加え 1000° で 120分塩化物昇華を行う。塩素化焙焼における金の昇華率は 98~9% であつた。Referat. Zhur., Met. 1960, Abstr № 17270 より。

弗素の電解生成 (C. A. 16232i)

Albert Davies & Alfred J. Rudge ; Brit. 861, 978, Mar. 1, 1961

弗素は KF : HF (= 1.8~2.2) の混合成分を有する電解質を 80~110° 位で電解を行うと生成できる。Cell の body は電導体で陽極の上部は陰極の上部より未だ上にあるようにしてある。

8. 耐火物，硝子，Slag

A.

溶融 Co-silicates 中のイオンの拡散，輸率，及び移動度の測定 (C. A. 13024f)

G. A. Teterin 他1名; Zhur. Fiz. Khim. 34, 1976~9 (1960); cf. C. A. 52, 8710i 54, 6282f.

溶融 CoO-SiO_2 中の Co カチオンの移動度 U ，輸率 n ，及び拡散 D がコランダムルツボ中らせん状 W 陰極によつて同時に測定された。 D はコランダムチューブでかこまれた溶融 silicate の上加えられた Co^{60} の拡散によつて測定される。

1450~60° で $U = (1.2 \sim 1.6) \times 10^{-4}$ ， $D = (1 \sim 3.7) \times 10^{-5}$ sq. cm/sec 及び $n \cong 1$ である。 $U \cdot n$ 及び D から計算された比電導度は，実験値と一致する。

ガラス質と溶融ホウ酸塩の物理的性質に対する構造の関係

(C. A. 13962i)

J. Krogh-Moe; Arkiv. Kemi 14, 553~66 (1959)

ガラスを形成するホウ酸塩の構造に対する新しい理論を提出し，ガラスと溶融体の多くの物理的性質に相互関係を与えた。熱力学的データは1価の他のイオンはホウ酸塩溶融体中では会合して対になる傾向があることを示した。 B は純粋な B_2O_3 中では容易にその酸位数をかえることができるのは認められている。これは B_2O_3 の高い圧縮率と低粘度で説明できるであろう。ホウ酸アルカリの電気伝導度は溶融体中のアルカリの会合を基礎にして考察されている。

チタン slags に存在する Ti_2O_3 と FeO の効果 (C. A. 14222e)

Ti_2O_3 と FeO の効果について総合的に調べられた。 TiO_2 22.2~82.2% Ti_2O_3 0.0~59.8%， FeO 1.5~19.8%， SiO_2 4.0%， Al_2O_3 32.0%， MgO 0.2% を含有する slags で研究した。 FeO_3 一定量含む $Ti_2O_3 - TiO_2$ (1:II) の函数としての溶融 slags の粘度は最初は減少するが，ある場合，

例えば1550°C 10%FeO (1:II) の比率に従って急激に増加した。粘度曲線はもつと複雑であつた。資料の粘度(1:II)の比率(かつこ内に示す)5(0), 3(0.2), 3(0.5), 2(0.8), 28(10), 5(1.3)で50ポアズ(1.8)であつた。FeOの濃度が増すにつれて粘度は低下する。しかし、その効果は複雑で(1:II)の比率に関連していた。0.0~2.0%のFeO(1:II)の比率が0~2 1470~1700のMPをもつスラッグはFeOが増すと低下した。0.0~0.2の範囲では、この効果は、変化はわずかであるが逆であつた。一定量のFeOでのM. Pは最小最大が上下して(1:II)の比率の複雑な函数であつた。M. P又は粘度-FeO濃度-(1:II)比率の関係が与えられている。

焼結におけるアルミナ含有鉍石からのソディウムアルミネート (C.A. 14847a)

Gerald M. Spence ; U.S. 2,973,244 Feb 28 1961

Al₂O₃, SiO₂を含有する鉍石をナトリウムと石灰石と共に回転炉中で焼結し、Al₂O₃を固体にNaAlO₂とSiO₂をinsolに変える。好しい鉍石は粘土、Feldspar, anorthoriteである。これらの鉍石は200メッシュで0.9~1.1モルのアルカリ金属の酸化物/モル Al₂O₃ 1.9~2.1モルのアルカリ土類/モル SiO₂と共に混合されるべきである。Na₂CO₃と石灰石が試薬として好ましい。混合物を212~1500°Fで乾燥する。焼結は2段階で行ない、第1段は1564~900°F, 第2段は20~60分間, 2200~500°Fで他の回転炉で行う。この様にしてanorthorite 石灰石, ソーダ灰が水中に200メッシュで落ち、1620g/lのslurryを形成する。固体はCaO 3.5%, CO₂ 28.48%, SiO₂ 19.05%, Al₂O₃ 9.57, Na₂O 5.58%, Fe₂O₃ 0.98%からなつている。これを500°C, 水分5%で乾燥させ1700°Fで30分間, 再度2450°Fで30分間焼結した。生成物は明るい緑色でCaO 48.72%, SiO₂ 26.78%, Al₂O₃ 13.67, Na₂O 8.77, Fe₂O₃ 1.42%を含有していた。

Alumina low in soda (C.A. 14850b)

Michael J. Fenerty ; U.S. 2,961,297 46. 22, 1960

高級なセラミック体に使用するアルミナの精製はAlF₃と共に仮焼し水又はうす

いアルカリ，稀酸でこし，105~200°Cで乾燥して行つた。この過程でソーダの含有量を最初の0.4~0.6%から最後には0.04~0.02%の Na_2O に低下させた。仮焼は0.5~3%の Al_2O_3 の蒸気中に AlF_3 を添加して1100~1200°Cで行つた。こし分けは0.1~0.2%の稀酸又は稀アルカリの水溶液とともに沸とうした水で5分間で行つた。例えば $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (10.6%のNaを含む)を AlF_3 3%，1200°Cで仮焼した。生成物20gを1.0% HCl 200mlで10分間沸騰し、濾過後，260mlの水で洗い100°Cで乾燥した。生成物は0.02%の Na_2O を含有していた。

アルミナ (C. A. 14850d)

Friedrich uroef and Horst Matthias Ger. 1072, 605 Jan. 7, 1960

CO_2 (9~25% CO_2)とナトリウムアルミネートの溶液を回転式オートクレーブ中で100~50°C, 10~30気圧, 30分間処理すると沈殿を得る。熱水(80~90°C)で洗滌後仮焼すると金属学的な目的に適している。

$\text{PbO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスの電導度 (C. A. 15030d)

O. V. Mazurin 他1名; Izvest. Vysshikh Ucheb. Zavedenii, Fiz. 1959, №1, 117~19

ガラスの電導度の温度依存性を研究した。Referat. Zhur, Fiz. 1959, Abstr. № 25185 からの。

ガラス質と熔融ホウ酸塩の物理的性質と構造との関係

(C. A. 15049e)

J. Krogh-Moe; Arkiv Kemi 14, 553~66 (1959)

純粋なB酸化物ガラス中ではB原子は3つの比較的接近した酸素原子にとりかこまれているということが提案されている。そして四番目のO原子は分極によって引つばられている。高度に分極する酸素をもつ酸化アルカリをガラスに加えるとき，導入された各々のO原子は2つの BO_4 四面体あるいは二つの架橋していないOをつくるためにガラスのネットワークに入る。アルカリの添加が増加するに従つて， BO_4 あるいは架橋し

ていないO基は会合するようになる。Bの3から4への配位数の変化は格子エネルギーが変化することを定性的に示している。B酸化物とアルカリホウ酸塩ガラスの測定された密度、圧縮率、熱膨脹は3あるいは4に配位されたBの上の記述をもとにして説明することができる。また配位数を変化するBの可能性はホウ酸塩融液の粘度の挙動から容易に説明できる。(*)

ガラス質五ホウ酸カリウムの結晶変態と構造との関係 (C. A. 15049g)
J. Krogh-Moe Arkiv Kemi 14, 567~72 (1959)

同じ化学量のKとRb 5ホウ酸塩結晶とガラスについて密度、赤外吸収スペクトル、X線回折等を比較した。 α -5ホウ酸カリウム(空間群Pbc₂a)の単位セルの大きさは $a=8.52$, $b=8.53$, $c=21.74$ Åある。密度の測定によれば5ホウ酸カリウムは、構造的には α -変態よりも β -変態に近いことを示している。radial distribution curve は5ホウ酸ルビジウムガラスに対して求められた。しかしRb-Rb分離を確定的にきめることは不可能であつた。赤外線吸収スペクトルはいくつかのホウ酸カリウム結晶とガラスに対し2~16 μ 範囲に吸収を与えている。5ホウ酸カリウムとガラスと結晶との構造関係は似ていないように思われる。しかし結晶相の破片は未決定の性質においてガラスとして存在するようである。

M. O. O. りつばで 1520~1770°Cにおける鉄融体とFeOスラッグ間のマンガンの分布 (C. A. 15263)

W. A. Fischer H. J. Fleischer ; Arch. Eisen huttenw. 32
1~10 (1961)

C. 0.05 Si 0.018, Mn 0.025, P 0.015 S 0.004 Al 0.007,
残Feを用い、金属中へはMnを添加Fe₂O₃スラッグにはMnOを添加してMnの平衡をはかつた。MnOのm. p. $1875 \pm 25^\circ\text{C}$, $1370 \sim 1510^\circ$ でMnO 30%迄の液相線を熱分析で求めた。MnO 30%以上は高周波炉を用い、 $1550^\circ \sim 1770^\circ\text{C}$ で行つた。MnOの飽和量を決定した。FeOの格子常数はMnOの増加とともに4.310 ÅからMnOの4.444 Å迄変化した。(FeO) + [Mn] = (MnO) + [Fe]の $\Delta F = -32,550 + 15.43T$ (cal.) MnOの融解熱は10,500 cal Mn(l) + $\frac{1}{2}$ O₂ = MnO(s)の $\Delta F = -9,9880 + 23.16T$ (cal.)

従つて $1244 \text{ (m. p. Mn)} \sim 1875^\circ\text{C (m. p. MnO)}$ で

$$\log P_{\text{O}_2} = -43,200/T + 10.11 \text{ atm.}$$

高炉スラゲの物理的・化学的性質に及ぼすマグネシヤの影響

(C. A. 16319c)

N. L. Zhilo; Sbornik Nauch.-Tekh. Srudov, Nauch.-
-Issledoratel. Inst. Met. Chelyabinsk. Sovnarkhoza
1960, №1, 33~40

石灰の代りにMgOを(CaO+MgO) : (SiO₂+Al₂O₃)の割合を一定にして装入すると、塩基性及び酸性スラゲの粘度と凝固温度は減少する。スラゲの凝固温度と粘度はMgO濃度によつて減少するが25%以上加えると逆に増加する。Al₂O₃を15%含むスラゲで最も流動性の良いのはCaO 27.5~40%, SiO₂ 40~29.5, MgO 5~20の範囲である。CaO:SiO₂ = 1.11~1.15%, MgO 11~12, Al₂O₃ ≈ 15のスラゲは最も粘性が少なく脱硫性に富む。

Southern mills の高炉スラゲの最良の組成 (C. A. 16319e)

N. N. Chernov 他1名; Metallurg 6, №4, 6~8 (1961)

Southern 高炉は低MnO (0.45~0.55%) のスラゲを含む低Mn銑をつくる。これに関連して粘度を下げ脱硫性を良くする為にMgOの濃度を高めねばならない。最良の組成はSiO₂ 36%, Al₂O₃ 5, CaO 43, MgO 16%である。(*)

液態スラゲの構造 (C. A. 16319f)

D. J. William 他1名; Research (London) 14, 239~46
(1961)

銅の浮遊状態に於ける選鉱過程で生ずるスラゲを減少させる
実験室的研究 (C. A. 16319g)

V. G. Shchurovskii; Izvest. Akad. Nauk Kazakh. S. S. R.,
Ser. Met., Obogashchen. i Ogneuporov 1960, №3, 57~68

スラグは次の組成を持つ。Cu 1.98~2.03%, Fe 33.96, SiO₂ 27.60, 次の様なスラグを減少させる方法が研究された：スラグ表面にKuznetsk 石炭を入れる，スラグを通して粉炭を吹き込む，スラグに黄鉄鉱を入れる，pyrrhotite を加える，カラミを電熱により過熱する。(*)

9. その他

A.

溶融塩電解による高純度鉄の磁氣的性質 (C. A. 13243g)

Charles Goillot 他1名; Compt. rend. 252, 879~81 (1961)

KCl-NaCl-FeCl₂ · 4H₂Oの溶融浴から電解鉄を得た。Ar気流中で溶融してインゴットとし，carbon iron と比較した。

酸素と黒鉛との反応 (C. A. 13979a)

X. Duval ; J. Chim. phys. 58, 3-11 (1961)

総説 (文献19)

A. S. Fialkov 他1名; Zhur. Priklad. Khim. 34, 300~6 (1961)

1500 と 2850 kg/cm² で圧縮し，1300° でシンターしたターボンブラック黒鉛混合物の線膨脹 α を20~600°で測定した。最初の混合物中の鉛の含有量Qが増すに従って圧縮方向の α は増加するが，圧縮に対し直角方向の α は減少した。両方の膨脹は圧縮が増すに従って増加した。圧縮，石油コークスの添加，炭素質結合剤の利用等による混合物の密度の増加は α を大きくし， $\alpha - K_\alpha$ の異方性の係数を減少する。

K_α と電気伝導度の係数 K_ρ はQとともに増加した。1500 kg/cm²で圧縮した混合物の K_α の増加はもつと迅速であり，2800 kg/cm²で圧縮した混合物よりも高い値が得られた。Q<30%において K_α は殆んど K_ρ に等しかった。圧縮は K_ρ 対Q曲線にわ

ずかの影響を与えた。

無定形炭素の半電導の化学的解釈 (C. A. 14071g)

D. E. Weiss; Australian J. Chem. 14, 157 (1961)

カーボニゼーション温度による炭素の電導度の変化と炭素の構造との間に定性的関係を導くために実験を行なった。炭素の600~800°でつくられたp-型半導体は芳香族の残さによるカーボニルとエーテル基間の電子の作用にもとづく。

高圧下における鉄の還元と一酸化炭素の分解 (C. A. 14215i)

V. G. Manchinski i 他2名; Trudy Leningrad Potitexh inst. im. Mikalina № 212, 60~80 (1960)

圧力1~2.5気圧の範囲で還元の間分解した炭素を調べた。500°Cで最も早く分解が進んだ。400~500°Cで鉄鉱石と還元ガス間の接触時間が長いと炭素が増加、COの分解が増加、鉄鉱石の還元度が減少する。COの分解がないとき(300°C)又は緩いとき(700°~850°C)は圧力が5気圧以上に増加し、還元度が増加する。アルゴン、水素、炭酸ガスを一酸化炭素に加えると還元割合が減少する。

連続したカラム中における金属の真空精製 (C. A. 14224f)

V. S. Esyutin ; S. S. R., 3, 184~9 (1960)

真空カラムを設計し、Sn, PbからのZnの分離の連続精製のため試験された。Pb 0.2~2.4%, Bi 0.01~0.3%, 他の不純物を含むSn粗金属を精製した。2時間蒸溜(0.15~0.20 mm Hgの圧力)した後、Pb, Biは各々0.03, 0.008%であった。700~200°Cで金属が冷却管の壁に凝結した。蒸気の大部分は700~400°Cで液体として凝結した。Snの収率は98~90%であった。

チタン, ジルコニウム, タングステン, ボライドと各々のカーバイト間の相互作用 (C. A. 14238)

G. V. Samsonov ; Akad. Nauk Ukr. S. S. R., 1959, № 7, 72~98

タングステンの焼結中における金属添加の影響 (C.A. 14238g)

J. Vacek ; Planseeber Pulverment. 7, № 1, 6~17 (1959)

Ni, Co, Feは焼結中のWの活量を増加させる。他の金属は殆んど影響を与えない。Ni 0.25%を1 hr, 1300°Cで焼結したW資料に添加したが、殆んど (fore-free) を与えた。根本理由は、拡散中に空洞を形成したものと考えられる。F族Niは最もすみやかにWに溶ける。

希元素含有鉍石の処理 (C.A. 14844d)

Genichiro Makishima ; Japan 4856 May 10, 1960

U₃O₈ 3.2%, ThO₂ 2.0%, Nb₂O₅ と Ta₂O₅ 59.5%希土類の酸化物16.5%を含んでいる鉍石1kgを粉細し、300gの木炭と10%のmolasses液でこね、乾燥しこの混合物に石英管中で塩素ガスを通じ300~1000°Cで加熱した。反応終了後、生成物を11モルの水と2%HCl 500mlでこした。溶液に0.2%NaOHを徐々に加えてpHを調整し沈殿させた。

高温高真空抵抗炉 (C.A. 15011b)

J. Cohen他1名; Bev. Sci. Instr. 31, 522~5 (1960)

CA. 55, 8961f を参照。記載されている大きい抵抗加熱の実験室用炉は高真空下で2000°まで操作できる。そしてそれ自身で保持されたWヒーターがある。ヒーターは製作するのが容易であり、ゆがむことなくして高温操作のストレスに耐えることができる。刃形シールの利用は1900°で10⁻⁵ mm Hg, 1400°で10⁻⁶ mm. 程度の真空の保持ができる。約径2 in., 高さ8 in.の容積をもつ加熱室があり、1%以上の偏差なくして2 in.の中心部分で一様である。炉は1400°と時々1900°で数千時間真空でうまく操作できた。構造の詳細が与えられている。

Ca₃(PO₄)₂-Ba₃(PO₄)₂ 二元系 (C.A. 16107g)

Wlodzimierz Bobrownicki, Kazimierz Slawski & Janusz Malik ; Roczniki Chem. 34, 1835 (1960)

Ca₃(PO₄)₂-Ba₃(PO₄)₂系はX線回折と顕微鏡的観察の結果1257°でCa₂Ba(PO₄)₂の存在が分り、枸橼酸2%に溶解した。又その共晶は1201°で

$Ba_3(PO_4)_2$ は5.7mole %であつた。

3 CaO · P₂O₅—MgO—SiO₂ 系における相平衡

(C. A. 16110f)

Toshiyuki Sata ; Bull. Chem. Soc. Japan 34, 113 (1961)

冷却法によつて(I)3CaO · P₂O₅—MgO, (II) 3CaO · P₂O₅—2MgO · SiO₂, (III) 3CaO · P₂O₅—MgO—2MgO · SiO₂ の相関係を調べた結果, Iでは4~7%MgO, 1570°でeutectic, IIは1350°以下では二元で, 1350°以上ではnagelochmidtiteが生じ, その低温側の液・線の温度は1394°, 成分は70%3CaO · P₂O₅, 30%2MgO · SiO₂であつた。III70%3CaO · P₂O₅ 21%MgO, 9%SiO₂, 1362°で共晶となりNagelschmiditeが生じていた。

CaO—P₂O₅—CaF₂ 系の相平衡 (C. A. 16110h)

Józef Berak ; Roczniki Chem. 35, 23 (1961)

(I) Ca₃(PO₄)₂—CaF₂, (II) CaO—Ca₃(PO₄)₂—CaF₂等について熱分析, microscope, X—線回折を行ない, 各相の平衡を調べた。(*)

25°におけるAs₂O₅—Ti₂O—H₂O系 (C. A. 16111b)

J. LeBot, Paul Hagenmuller, Alexisbaron ; Bull. Soc. Chim. France (1961), 500

この系においては1:1:2, 2:1:3, 1:2:1の成分をもつ固体相が存在する。

溶融塩 power reactor. における分裂生成物の化学

(C. A. 16196c)

George M. Watson ; Texas Eng. Expt. Sta., Misc. Publ. E.72~60, 10 (1960)

高温下の溶融弗化物中へのHe, Ne, Ar, Xeの溶解度はヘンリーの法則に従つており, 高温になるほど増加し溶質原子が大きくなるほど溶解度は減少する。そのエン

タルピーは+で solutegas の分子量が大きくなるほど ΔH は大きくなり, 各 gas のエントロピーは溶媒に左右され, solutegas には無関係である。

溶融硝酸塩中に於ける $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 - \text{KBr}$ と $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 - \text{KI}$ の相互反応 (C. A. 16250c)

I. V. Tanaev 他1名; Doklady Akad. Nauk S.S.SR., 135, 94~7 (1960)

高温における分光光度法について述べている。溶媒として LiNO_3 と KNO_3 の溶融混合物を使用した。グラフから 160° と 200° で次の錯イオンの生成に相当する点で極大を得た: $[\text{CoBr}]^+$, $[\text{CoBr}_2]$, $[\text{CoBr}_3]^-$, $[\text{CoBr}_4]^{--}$, $[\text{CoBr}_5]^{---}$, $[\text{CoBr}_6]^{4-}$ 。

配位数の異なる一連の錯塩は $\lambda = 610 \text{ m}\mu$, 温度が 200° の時 $[\text{CoBr}_2]$ の構造に近づく。 160° で波長が長くなると配位数が大きくなる。

溶融塩中の錯イオン (C. A. 16250f)

Harmon Mark Garfinkel; Univ. Microfilms (Ann Arbor, Mich.) L.C. Card & Mic 61~447, 126pp.; Dissertation Abstr. 21, 2504~5 (1961)

液体金属燃料原子炉に対する溶融塩—液体金属抽出過程に関する腐食研究 (C. A. 16369f)

Hill, U. Green 他4名; U. S. At. Energy Comm. BNL-585 (T-146), 41pp. (1960)

重要な腐食液としては NaCl-KCl-MgCl_2 共融溶液, LiCl-KCl 共融溶液, Bi-U 燃料, BiCl_3 を単独或いは組み合わせて使用した。これらの腐食液に対する合金の広い範囲の抵抗性をしらべる為にスクリーニングテストを行なった。金属材料の大規模な実験は熱伝達ループや強性伝達ループで行なった。Au と Al_2O_3 は三元塩中で BiCl_2 によつて侵されない。(*)

高純テルル (C. A. 16381c)

Franz Arthur Pohl 他2名; Ger. 1077,645, Mar. 17, 1960
(Cl.12i)

工業用Teを300grの濃硝酸と100grの濃塩酸の混酸で分解し、蒸気乾燥を行う。更に500grの濃塩酸を加へ、沸騰させると TeC_2 が分解する。蒸留水100grを加へ、0.5ℓのイソプロピルエーテルで2時間抽出する。水溶液は1ℓの Et_2O で3時間で抽出する。エーテルは徐々に熱して追い出す。 TeCl_4 は 80° で25% $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCl}$ (500g)で還元する。純粋なTeは水で洗滌しMeOHで乾燥する。分光分析では不純物はなかつた。

酸化物融体の中の硫化物の電気毛管運動

(C. A. 17158)

V. V. Khlynov 他2名; Izvest. Vysshikh Ucheb. Zavedenii, Khim. i Khim. Tekhnol. 4, 53~6 (1961)

$\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 熔融塩の中で Ni_3S_2 と Cu_2S および純粋のCuの電気泳動を 1100° で測定した。 Ni_3S_2 と Cu_2S は負の荷電をもち、アノードに移動する。(*)

金属と塩の混合性 V.ルビジウム-ハロゲン化ルビジウム系

(C. A. 17176)

M. A. Bredig 他1名 (Oak Ridge Natl. Lab., Oak Ridge Tenn.); J. Phys. Chem. 64, 1899~1900 (1960)

Rbの熔融塩化物との混合性は大きく、KとCsの間である。Rb-RbBr系には他のアルカリ金属-シユ化物系とおなじく、混合性にギャップはみとめられず、塩化物系より理想溶液からのへだたりが少い。

耐熱金属の真空アーク蒸着 (C. A. 17305)

M. S. P. Lucas 他3名; Rev. Sci. Instr. 32, 203~4 (1961)

10^{-5} mm の真空中でNb, TaやV, 不銹鋼の電極をつかつて、アークをとばせ急冷してそれらの蒸着膜をつける方法。

$$+14.67 \times 10^{-6} T^2 - 920 T^{-1} \text{ cal/g. } (*)$$

モリブデン線，条をケイ素化する方法 (C.A. 17419)

S. Stolarz ; Prace Inst. Hutniczych 12, 313~20 (1960)

粉末冶金でつくったモリブデンの線や条をケイ素化する方法が述べられている。

SiCl_4 蒸気を析出させてケイ素化する方法で， $1200 \sim 1300^\circ$ ， $1 \sim 2$ 時間が好条件である。この被覆は MoSi_2 で，これは 1600° まで使用する場合には十分な保護となる。(*)

減圧，高温下のタングステンの酸化 (C.A. 17420)

R. A. Perkins 他1名; J. Metals 13, 490~3 (1961)

$1 \sim 40 \text{ mm}$ 空气中， $1300 \sim 3000^\circ$ のWの酸化反応を研究した。速度は $K = 14.5 e (\exp. -3,1500/RT) P^{0.62} \text{ g/cm}^2/\text{min}$ である。 1750° の酸化反応では WO_3 の分解が重要である。(*)

純タングステンおよびタングステンに結合している炭素と酸素との反応 (C.A. 17421)

E. J. Becker 他1名; J. Appl. Phys. 32, 411~23 (1961)

$1200 \sim 1600^\circ \text{K}$ の WO_3 の生成の蒸発速度は $P(\text{O}_2)^{3/2}$ と T とともに増大し，活性化エネルギーは 1.1 ev 。 $2000 \sim 2500^\circ \text{K}$ ではこの速度は $P(\text{O}_2)^{3/2}$ とともに増大するが， T とともに減少する。Cを含むWからは CO と CO_2 が生成する。W中のCの拡散の活性化エネルギーは 2.2 ev である。Wは 2200°K でOの圧力 10^{-6} mm 下において $10 \sim 60$ 時間保てば完全に炭素が除かれる。(*)

クロムおよびクロム合金の炭素含有量を減らす方法 (C.A. 17463)

Elektriska Svstsnings Aktiebologet ; Ger. 1,076,378, Feb. 25, (1960)

高炭素のクロムおよびクロム合金を溶融しておき高圧の空気や水蒸気をつかつて分散冷却させて，一部分の金属を酸化させる。この粒子を $900^\circ \sim 1300^\circ$ で $0.01 \sim 10^0 \text{ mm}$ に加熱し，粒子中の空気を CO として除き，炭素含有量の低いCr合金をつくる。

2~8% C, 50~75% Cr, 0~10% Si のフェロクロムなどがこの方法の原料として好適である。(*)

貴金属板の精製 (C. A. 14278i)

Kurt Holland ; Ger 19,555 Aug. 4, 1960

ポリビニルアセテート15, ニトロセルロース7, EtOAc 又は BaOAc 55キシレン又はブチルアルコール7, トリトリルアルコール又はカストールオイルの1の混合液を金属の表面に適用する。溶媒を蒸発すると膜が形成され表面上に含んだ不純物が移動する。

B.

Ga の精製 (C. A. 13274f p)

S. S. Korovin 他2名 ; U. S. S. R., 134,426, Dec. 25, 1960

Ga は HCl 又は H_2SO_4 溶液から dichloroethane 又は O-xylene 等の不活性溶媒中の tri-Bu phosphate 溶液によつて Al, Fe, Cu 等の付随元素がなくなるまで抽出される。5.7M HCl 溶液では 20% tri-Bu phosphate によつて 99.9% 抽出される。溶液の酸度を増したり, 抽出される物質の濃度を増すと抽出は促進される。 H_2SO_4 を用いる時は NaCl で飽和させる必要がある。228 g/l の NaCl を含む 4.0M H_2SO_4 溶液では tri-Bu phosphate による抽出は 99.9% 完全である。

炭素質電極のバインダー (C. A. 17309p)

Aktieselskabet. Ardal og Sunndal Verk ; Norw. 97,603, Mar. 6, 1961

Al 電解用アノードに好適なバインダをタール質のものを処理してつくる方法。(*)

黒鉛でできた毛細管 (C. A. 17314p)

Union Carbide Corp ; Ger. 1,062,612, July 30, 1959

C_6H_6 や CH_4 のような炭化水素を $2800^\circ \sim 3200^\circ$ 特に $2100^\circ C$ に加熱した C のフィラメント上で熱分解して、黒鉛の毛細管をつくる方法。黒鉛化後に冷却し、芯のフィラメントを抜く。

マンガンとフェロシリコンとを同時に製造する方法

(C. A. 17458p)

Jean L. Andrieux 他 1 名; U. S. 2,977,218, Mar. 28, (1961)

シリコマンガと鉄とを減圧下で融体となる 1327° まで加熱する。この温度で Mn の蒸気は大きいので、炉のコールドトラップで純 Mn をとることができる。融体は比較的純度の高いフェロシリコンとなる。(*)

タングステンおよびモリブデンの熱分解析出 (C. A. 17465p)

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken; Dutch 95,637, Oct. 15, (1960)

被覆しようとする物体を 1400° 以下に保ち、析出させる W や Mo を 1900° 以上にする。 $W + 2H_2O = WO_2 + 2H_2$ の平衡が成立し、 WO_2 は高温部で蒸発し、低温部で析出する。W フィラメントは湿った H 中で $2200 \sim 3000^\circ$ に電流を通して加熱するのがよい。こうしてできた W で飽和したガスを $700 \sim 1000^\circ$ の物体に吹付けて W を析出させる。(*)

關係外國雜誌目次

J.Electrochem. Soc. Vol. 108, No.12 (1961)417

Z.Elektrochemie. Band. 65, Nr.9,10 (1961) 419 .

J.Appl. Chem. USSR Vol.33 No.11,12 (1960)

Vol.34 No.1 ~ 4 (1961) 426

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)核特性に優れている

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 その他		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

CONTENTS

EDITORIAL

Fallout Shelter 254C

TECHNICAL PAPERS

Valency of Ions Formed during Anodic Dissolution of Metals
in Acids. M. E. Straumanis 1087

The Dissolution of Steel in the System $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$.
J. D. Goodrich and N. Hackerman 1092

Oxidation of Molten High-Purity Aluminum in Dry Oxygen.
W. C. Sleppy 1097

Phase Equilibria and Tin-Activated Luminescence in Stron-
tium Orthophosphate Systems. J. F. Sarver, M. V.
Hoffman, and F. A. Hummel 1103

Magnesium Lithium Antimonate Phosphors. R. W. Mooney... 1110

Preparation of High-Purity Silicon from Silane. C. H.
Lewis, H. C. Kelly, M. B. Giusto, and S. Johnson.. 1114

An Explanation of the Superior Radiation Resistance of
P-Type Base Si Solar Cells. R. V. Babcock 1119

High-Temperature Oxidation and Vacuum Dissociation Studies
on the A(111) and B(111) Surfaces of Gallium
Arsenide. D. P. Miller, J. G. Garper, and T. R.
Perry 1123

Vapor Growth of Gallium Arsenide. R. L. Newman and
N. Goldsmith 1127

The Contamination of Semiconductor Surfaces, I. Metal Ions
from Acid Solution on the Intermetallics, GaAs and
InSb. G. B. Larrabee 1130

Polarographic Studies in Acetonitrile and Dimethyl-
formamide, VI. The Formation of Dihalocarbenes.
S. Wawzonek and R. C. Duty 1135

The Formation of Elongated Iron and Iron-Cobalt Particles by Electrodeposition into Mercury. F. E. Luborsky	1138
Cation Diffusion in Cr ₂ O ₃ . W. C. Hagel and A. U. Seybolt	1146
A Microscopic Study of Oxide Films on Uranium. L. Leibowitz, J. G. Schnizlein, L. W. Mishler, and R. C. Vogel	1153
The Kinetics of Oxidation of Uranium between 125° and 250°C. L. Leibowitz, J. G. Schnizlein, J. D. Bingle, and R. C. Vogel	1155
Properties of the Electrical Double Layer in Solutions of Electrolytes in Some Organic Solvents. S. Minc. J. Jastrzebska, and M. Brzostowska	1160
TECHNICAL NOTES		
A-C Field Effect Measurements on Silicon. N. G. Einspruch	1164
The Effect of an Electric Discharge on the Oxidation Kinetics of Uranium. J. G. Schnizlein, J. D. Bingle, and L. Leibowitz	1166
The Influence of the Value of the Transference Number of the Univalent Ion on the Equivalent Conductance of Bivalent Electrolytes. N. Goldenberg and E. S. Amis	1167
BRIEF COMMUNICATION		
Vapor Phase Growth of Gallium Arsenide Crystals. W. J. McAleer, H. R. Barkemeyer, and P. I. Pollak	1168
DISCUSSION SECTION	1170-1173
CURRENT AFFAIRS	259C-276C

Inhalt der Nummer 9

Erich Lange. Von H. Fischer	719
Die Beeinflussung der optischen Absorption von Molekülen durch ein äusseres elektrisches Feld. Erweiterte Theorie. Von W. Liptay und J. Czekalla.		721
Die Bestimmung von absoluten Übergangsmomentrichtungen und von Dipolmomenten angeregter Moleküle aus Messungen des elektrischen Dichroismus. II. Ergebnisse. Von J. Czekalla und G. Wick	727
Ultrarotuntersuchungen über den Einbau von H in natürlichen Quarz. Von G. O. Brunner, H. Wondratschek und F. Laves	735
Schwingungsspektren homologer und stellungsisomerer n-Alkanderivate. 3. Mitteilung: Infrarotspektren stellungsisomerer Substitutionsprodukte des n-Decans und n-Octadecans. Von G. Geiseler, P. Richter und K. Schmiedel	750
Infrarotspektren adsorbierter Polymethinfarbstoffe. Das 1,5-Bisdimethylaminopentamethinfarbsalz. Von S. Dähne	763
Zur Konstitution der roten und farblosen Form der Chinolylmethane. II. Tautomerie und Stereochemie der Phenanthridylmethane. Von H. J. Friedrich und G. Scheibe	767
Zur Frage der Ladungsverteilung an der Oberfläche von Germanium-Elektroden in wässrigen Elektrolytlösungen. Von M. Hofmann-Pérez und H. Gerischer	771
Über elektrische und optische Eigenschaften einiger Chalkogenide von Elementen der IV. Nebengruppe. Von H. G. Grimmeiss, A. Rabenau, H. Hahn und P. Ness	776
Photoleitungsmessungen an optisch sensibilisiertem ZnO (Experimente zum Mechanismus der optischen Sensibilisierung). Von R. Matejec	783

Über die elektronische Wechselwirkung zwischen Kohlenmonoxyd und aufgedampften Wolframfilmen. Von R. Suhrmann, A. M. Arjona und G. Wedler	786
Über den Einfluss von Lösungsgenossen auf die Wachstumsform und die Dendritenorientierung von Natriumchlorid. Von M. Hille und I. N. Stranski	789
Adhäsionsenergien von reinen Flüssigkeiten und Lösungen auf Alkalihalogenidkristallen vom NaCl-Typus. Von W. v. Engelhardt und H. P. Hinrichsen	793
Der kritische Parameter und das Potential der zwischenmolekularen Kräfte. Ein Beitrag zur Erweiterung des Theorems der übereinstimmenden Zustände; Teil I. Von K. Altenburg	801
Der Einfluss der Form der Moleküle auf den kritischen Parameter. Ein Beitrag zur Erweiterung des Theorems der übereinstimmenden Zustände; Teil II. Von K. Altenburg	805
Dichten, Viskositäten und Dielektrizitätskonstanten der reinen Blausäure und von Blausäure-Wasser-Mischungen bei 0°C. Von G. Kortüm und H. Reber	809
Verbrennungs- und Bildungswärmen der drei isomeren Phthalsäuren. Von K. Schwabe und W. Wagner	812
Buchbesprechungen	814
Nachrichtenteil	816

Autorenverzeichnis

Altenburg, K.: Der kritische Parameter und das Potential der zwischenmolekularen Kräfte. Ein Beitrag zur Erweiterung des Theorems der übereinstimmenden Zustände; Teil I	801
Altenburg, K.: Der Einfluss der Form der Moleküle auf den kritischen Parameter. Ein Beitrag zur Erweiterung des Theorems der übereinstimmenden Zustände; Teil II	805
Arjona, A. N., siehe R. Suhrmann und G. Wedler	786

Brunner, G. O., H. Wondratschek und F. Laves: Ultrarotuntersuchungen über den Einbau von H in natürlichem Quarz	735
Czekalla, J., siehe W. Liptay	721
Czekalla, J., und G. Wick: Die Bestimmung von Absoluten Übergangsmomentrichtungen und von Dipolmomenten angeregter Moleküle aus Messungen des elektrischen Dichroismus. II. Ergebnisse	727
Dähne, S.: Infrarotspektren adsorbierter Polymethinfarbstoffe. Das 1,5-Bisdimethylaminopentamethinfarbsalz.		763
Engelhardt, W. v., und H. P. Hinrichsen: Adhäsionsenergien von reinen Flüssigkeiten und Lösungen auf Alkalihalogenidkristallen vom NaCl-Typus	793
Fischer, H.: Erich Lange	719
Friedrich, H. J., und G. Scheibe: Zur Konstitution der roten und farblosen Form der Chinolylmethane. II. Tautomerie und Stereochemie der Phenanthridylmethane	767
Geiseler, G., P. Richter und K. Schmiedel: Schwingungsspektren homologer und stellungsisomere n-Alkanderivate. 3. Mitteilung: Infrarotspektren stellungsisomerer Substitutionsprodukte des n-Decans und n-Octadecans	750
Gerischer, H., siehe M. Hofmann-Pérez	771
Grimmeiss, H. G., A. Rabenau, H. Hahn und P. Ness: Über elektrische und optische Eigenschaften einiger Chalkogenide von Elementen der IV. Nebengruppe....		776
Hahn, H., siehe H. G. Grimmeiss, A. Rabenau und P. Ness	776
Hille, M., und I. N. Stranski: Über den Einfluss von Lösungsgenossen auf die Wachstumsform und die Dendritenorientierung von Natriumchlorid	789
Hinrichsen, H. P., siehe W. v. Engelhardt	793

Hofmann-Perez, M., und H. Gerischer: Zur Frage der Ladungsverteilung an der Oberfläche von Germanium-Elektroden in wässrigen Elektrolytlösungen.	771
Kortum, G., und H. Reber: Dichten, Viskositäten und Dielektrizitätskonstanten der reinen Blausäure und von Blausäure-Wasser-Mischungen bei 0°C 809
Laves, F., siehe G. O. Brunner und H. Wondratschek.....	735
Liptay, W., und J. Czekalla: Die Beeinflussung der optischen Absorption von Molekülen durch ein ausseres elektrisches Feld. Erweiterte Theorie.....	721
Matejec, R.: Photoleitungsmessungen an optisch sensibilisiertem ZnO (Experimente zum Mechanismus der optischen Sensibilisierung) 783
Ness, P., siehe H. G. Grimmeiss, A. Rabenau und H. Hahn 776
Rabenau, A., siehe H. G. Grimmeiss, H. Hahn und P. Ness 776
Reber, H., siehe G. Kortum 809
Richter, P., siehe G. Geiseler und K. Schmiedel 750
Scheibe, G., siehe H. J. Friedrich 767
Schmiedel, K., siehe G. Geiseler und P. Richter 750
Schwabe, K., und W. Wagner: Verbrennungs- und Bildungswärmen der drei isomeren Phthalsäuren.....	812
Stranski, I. N., siehe M. Hille 789
Suhrmann, R., A. M. Arjona und G. Wedler: Über die elektronische Wechselwirkung zwischen Kohlenmonoxyd und aufgedampften Wolframfilmen 786
Wagner, W., siehe K. Schwabe 812
Wedler, G., siehe R. Suhrmann und A. M. Arjona 786

Wick, G., siehe J. Czekalla	727
Wondratschek, H., siehe G. O. Brunner und F. Laves...		735

Z. Elektrochemie Band 65, Nr. 10 1961

Inhalt der Nummer 10

Mark Freiherr von Stackelberg zum 65. Geburtstag. Von J. Heyrovsky	817
I. N. Stranski zum 65. Geburtstag. Von W. Jost	819
Einladung zur 61. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für physikalische Chemie e. V. vom 31. Mai bis 3. Juni 1962 in Münster i. W.	821
Über den intermolekularen Protonenübergang und über die Zustände des Protons in der Wasserstoffbrücken- bindung von Imidazol. Von H. Zimmermann	821
Ramanspektroskopische Untersuchungen an flüssige pri- mären aliphatischen Aminen. 1. Mitteilung: Unter- suchungen an den NH-Valenzbanden und ihre elemen- tare Deutung. Von H. Wolff und D. Staschewski...		840
Zur Konstitution der roten und farblosen Form der Chinolylmethane. III. Spektroskopische Bestimmung von Tautomeriegleichgewichten bei Chinolylmethanen. Von H.-J. Friedrich und G. Scheibe	851
Kernresonanzuntersuchungen an Furoxanen. Von G. Englert	854
Eine experimentelle Methode zur Bestimmung der Poren- größen in Ionenaustauschern. Von R. Schlogl und H. Schurig	863
Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit der spektralen Sensibilisierung, der Übersensibilisierung und Desensibilisierung photographischer Schichten. Von H. Frieser, A. Graf und D. Eschrich	870

Untersuchungen über das Verhalten von aktiven und passiven Eisen in Schwefelsäure und über die Zerstörung der Passivschicht auf Eisen durch Chlorionen. Von G. Herbsleb und H.-J. Engell... 881

Grenzstrom an der Hg-Tropfenelektrode bei niedrigen Konzentrationen des Fremdelektrolyts. Von Z. Zembura, A. Fulinski und M. Bierowski 887

Über die Kette: Pt, $H_2(1 \text{ atm})/HCl$, $Hg_2Cl_2(s)/Hg$ in organischen Lösungsmitteln und ihren Gemischen mit Wasser. V. Pt, $H_2(1 \text{ atm})/HCl(m)$, Isopropanol(x), $H_2O(100-x)$, $Hg_2Cl_2(s)/Hg$. Von K. Schwabe und N. FuNhuan 891

Einfluss der Frischgasströmung auf die Beschleunigungen von Flammen und den Anlaufvorgang von Detonationen. Von W. Baumann und H. Gg. Wagner 895

On the Influence of Tube Diameter on the Development of Gaseous Detonation. Von W. Baumann, P. A. Urtiew und A. K. Oppenheim 898

Mechanische Relaxation von Silikatgläsern eutektischer Zusammensetzung. Von M. Coenen 903

Berechnung der Ionisierungsenergie der Alkalimetalle sowie der Elektroaffinität der Halogene mittels der Ionenradien. Von E. Kordes 908

Buchbesprechungen 910

Nachrichtenteil 916

Autorenverzeichnis

Baumann, W., und H. Gg. Wagner: Einfluss der Frischgasströmung auf die Beschleunigungen von Flammen und den Anlaufvorgang von Detonationen 895

Baumann, W., P. A. Urtiew und A. K. Oppenheim: On the Influence of Tube Diameter on the Development of Gaseous Detonation 898

Bierowski, M., siehe Z. Zembura und A. Fulinski 887

Coenen, M.: Mechanische Relaxation von Silikatgläsern eutektischer Zusammensetzung	903
Engell, H.-J., siehe G. Herbsleb	881
Englert, G.: Kernresonanzuntersuchungen an Furoxanen.		854
Eschrich, D., siehe H. Frieser und A. Graf	870
Friedrich, H.-J., und G. Scheibe: Zur Konstitution der roten und farblosen Form der Chinolylmethane. III. Spektroskopische Bestimmung von Tautomeriegleich- gewichten bei Chinolylmethanen	851
Frieser, H., A. Graf und D. Eschrich: Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit der spektralen Sensi- bilisierung, der Übersensibilisierung und Desensi- bilisierung photographischer Schichten	870
Fulinski, A., siehe Z. Zembura und M. Bierowski	887
Fu Nhuan, N., siehe K. Schwabe	891
Graf, A., siehe H. Frieser und D. Eschrich	870
Herbsleb, G., und H.-H. Engell: Untersuchungen über das Verhalten von aktivem und passivem Eisen in Schwefelsäure und über die Zerstörung der Passiv- schicht auf Eisen durch Chlorionen	881
Heyrovský, J.: Mark Freiherr von Stackelberg	817
Jost, W.: I. N. Stranski	819
Kordes, E.: Berechnung der Ionisierungsenergie der Alkalimetalle sowie der Elektroaffinität der Halogene vermittelt der Ionenradien	908
Oppenheim, A. K., siehe W. Baumann und P. A. Ur- tiew	898
Scheibe, G., siehe H.-J. Friedrich	851
Schlögl, R., und H. Schurig: Eine experimentelle Methode zur Bestimmung der Porengröße in Ionen- austauschern	863

Schurig, H., siehe R. Schlögl	863
Schwabe, K., und N. FuNhuan: Über die Kette: Pt, H ₂ (1 atm)/HCl, Hg ₂ Cl ₂ (s)/Hg in organischen Lösungsmitteln und ihren Gemischen mit Wasser. V.	891
Staschewski, D., siehe H. Wolff	840
Urtiew, P. A., siehe W. Baumann und A. K. Oppen- heim	898
Wagner, H. Gg., siehe W. Baumann	895
Wolff, H., und D. Staschewski: Ramanspektrosko- pische Untersuchungen an flüssigen primären alipha- tischen Aminen. 1. Mitteilung	840
Zembura, Z., A. Fulinski und M. Bierowski: Grenz- strom an der Hg-Tropfelektrode bei niedrigen Konzentrationen des Fremdelektrolyts	887
Zimmermann, H.: Über den intermolekularen Pro- tonenübergang und über die Zustände des Protons in der Wasserstoffbrückenbindung von Imidazol	821

J. Appl. Chem. USSR Vol. 33, No. 11 (1960)

CONTENTS

	PAGE	RUSS. PAGE
Nikolai Semenovich Kurnakov (On the 100th Anni- versary of his Birth). O. E. Zvyagintsev.	2357	2385
Expansion and Strength Losses in Hardening of Cements. P. P. Budnikov and I. V. Kravchenko 2362	2389

Structure Formation in Magnesium Cements. I. P. Vyrodov	2370	2399
Tempering Number and Density of Sodium Borosilicate Glasses. V. V. Akimov	2375	2404
Interaction of Strontium Glazes with Earthenware Body. Yu. G. Shteinberg	2383	2413
Qualitative Method for Determination of the Glassy Form and the Degree of its Separation from Crystalline Phases in Aluminosilicate Refractories. K. K. Strelov and T. F. Raichenko	2391	2421
Use of Reducing Agents for Regeneration of Spent Sulfuric Acid. M. S. Vitukhnovskaya and E. A. Belyanskaya	2397	2427
Oxidation of Arsenous Compounds by Atmospheric Oxygen Together with Nitrogen Oxides and Nitric Acid on Activated Charcoal. D. Ya. Evdokimov	2404	2435
Sorption Properties of Ferric Hydroxide Gel. V. L. Zablotskaya	2408	2439
Mechanism of Sulfide Formation in Shaft Smelting of Oxidized Nickel Ores with Gypsum. I. D. Reznik and M. S. Kruglyakova	2416	2449
Extraction of Zirconium and Hafnium from Nitric and Sulfuric Acid Solutions by the Diisoamyl Ester of Methylphosphonic Acid. G. A. Yagodin and O. A. Mostovaya	2426	2459
Investigation of the Mechanism of Reaction of Elemental Sulfur with Thin Layers of Copper in a Hydrocarbon Medium by the Radioactive Tracet Method. M. M. Kusakov, E. A. Razumovskaya, and A. P. Dekartov....	2433	2466
Polarographic Determination of Zinc in Granulated Slags after Separation by Contact Reduction with Metallic Magnesium. P. N. Kovalenko and L. F. Bashkova	2437	2471

Removal of Small Amounts of Copper, Lead, and Zinc from Nickel and Cobalt Chloride Solutions by Ion Exchange. N. P. Kolonina.	2442	2475
Economical Process for Regeneration of Cation-Exchange Beds in Deep Demineralization of Water. V. P. Meleshko, N. S. Anpilova, M. N. Romanov, and O. V. Chervinskaya.....	2447	2481
Influence of Sulfates and Chlorides on the Potentiometric Determination of Bromides with Hypochlorite. V. Sl. Ogienko	2452	2486
False Waves on Polarograms of Complex Compounds. E. A. Maksimyyuk and G. S. Ginzburg	2456	2490
Kinetics of Desorption from a Porous Adsorbent Under Conditions of Internal Diffusion. M. I. Kurochkina and P. G. Romankov	2462	2497
Enrichment Factors for Sieve Plates in a Rectification Column. A. A. Noskov and N. V. Ozerova	2471	2506
Modeling of Reactor Equipment for Certain Processes $\frac{1}{2}$ in Heterogeneous Conversion of Hydrocarbons. I. M. Artyukhov	2476	2512
Investigation of the Influence of Ultrasonic Vibrations on the Electrodeposition of Chromium. A. M. Smirnova and N. T. Kudryavtsev	2484	2521
The Electrochemical Behavior of Titanium. L. P. Zhilina	2490	2526
Some Theoretical Aspects of the Contact Reduction of Metals from Nonaqueous Solutions. B. V. Drozdov and E. S. Postnikova	2495	2531
Influence of Alloying Additives on Hydrogen Absorption of Steels. S. A. Balezin and N. I. Narushevich	2500	2536
The Crevice Effect in Inhibition of Atmospheric Corrosion. A. V. Shreider and S. A. Gintsberg	2506	2541

Investigation of the Rate of Hydrogen Conosion of Carbon-Steel Pipes. Yu. I. Archakov	2512	2547
Derivation of a Formula for Calculation of the Depth of Decarburization. Yu. I. Archakov	2518	2553
Variations of Solution pH in Corrosion of Carbon Steels in Sea Water. I. B. Ulanovskii....	2522	2557
Investigation of "Amorphous" Cellulose. V. I. Sharkov and V. P. Levanova 2527	2563
Isolation of Hemicellulose from Spruce and Birch Wood Without Loss of Acetyl Groups. V. I. Sharkov, N. I. Kuibina, and Yu. P. Solov'eva 2534	2571
Alkaline Hydrolysis of Scholler's Lignin with Formation of Substances of Low Molecular Weight. M. Zarubin and D. Tishchenko.....	2539	2576
Phenyl Ethers of Polyvinyl Alcohol. O. M. Klimova and V. T. Datsenko 2545	2582
Thiotropic Systems Based on PN-1 Unsaturated Polyester Resin and Silica Powder. G. A. Shtraikhman, I. M. Al'shits, I. A. Zhidobina, and R. G. Luchko 2549	2586
Catalytic Oxidation of Propylene to Acrolein. Yu. D. Kernos and B. L. Moldavskii 2555	2593

BRIEF COMMUNICATIONS

Symposium on the Study of Silicates of Uni- and Bivalent Cations. N. V. Belov, N. E. Prikhod'ko, V. I. Simonov, V. A. Florinskaya, and O. P. Mchedlov-Petrosyan.	2560	2598
Preparation of Titanium Di- and Trichloride. V. G. Gopienko 2562	2600
Wettability of Certain Minerals by Liquid Lead Under Molten Salt Layers. I. T. Gul'din and A. V. Buzhinskaya 2566	2603

Densimetric Method for Determining the Thickness of Protective Films on Metals. I. V. Krotov and V. V. Grinina.	2569	2606
Absorption of Acetone by Water in a Foam Apparatus. N. P. Drozdov, L. I. Kisarova, and G. I. Sidel'nikova	2572	2609
Preparative Synthesis of Ethylaluminum Halides. A. G. Pozamantir and M. L. Genusov	2575	2612
BOOK REVIEWS		
G. M. Dyson, A Short Guide to Chemical Literature, Reviewed by I. Ya. Volkind	2579	2615
V. V. Razumovskii, Problems of Structure and Reactivity of Organic Compounds. Reviewed by S. N. Danilov	2580	2616
Errata for Vol. 32, No. 5	2581	

J. Appl. Chem. USSR Vol. 33, No. 12 (1960)

CONTENTS

	PAGE	RUSS. PAGE
Investigation of the Products of Aluminio- and Silicothermic Reduction of Potassium, and Mechanism of the Reactions. <u>N. M. Zuev</u>	2583	2617
Reduction of Sulfide Ore with Petroleum Gas-Steam Mixtures. <u>V. P. Rozhdestvenskii</u> and <u>S. S. Krivolapov</u>	2588	2622
Precipitation of Red Mud from Aluminate Solutions by the Bayer Process. <u>T. T. Buravlev</u> and <u>I. T. Slyusarev</u>	2593	2627

Metaphosphates as the Basis for Fusible Enamels. <u>V. V. Vargin and T. S. Tsekhomskaya</u>	2598	2633
Nature of the Interlayer Bonds in Graphite and Their Dependence on Temperature. <u>V. V. Digonskii and V. N. Krylov</u>	2603	2638
Crystallization of Calcium Sulfate Hemihydrate in Calcium Chloride Solution. <u>V. I. Kotov</u> ...	2608	2643
Hydrolysis Rate of Ferrous Chloride in a Mixture of Steam and Air. <u>M. V. Ionin and V. G. Nikitina</u>	2616	2651
Kinetics of Desorption from a Porous Adsorbent in a Fluidized Bed. <u>M. I. Kurochkina and P. G. Romankov</u>	2622	2657
Some Aspects of Adsorption and Desorption in a Fluidized Adsorbent Bed. <u>V. N. Lepilin, N. B. Rashkovskaya, and P. G. Romankov</u>	2630	2664
Thermodynamic Characteristics of Aqueous Solutions of Hydrogen Peroxide and its Reactions with Chlorine at Various Temperatures. <u>K. P. Mishchenko, I. E. Flis, and V. A. Kustodina</u>	2637	2671
Investigation of Metastable Equilibria in the System $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$. <u>M. E. Pozin, B. A. Kopylev, and Van Li-shen</u>	2642	2675
Liquid-Vapor Equilibria in Binary Systems of Methanol and Hydrocarbons. <u>S. K. Ogorodnikov, V. B. Kogan, and M. S. Nemtsov</u>	2650	2685
Investigation of Liquid-Vapor Equilibria and Rectification Processes in the Ternary System Water---Formic Acid---Acetic Acid. <u>V. Yu. Aristovich, N. V. Lutugina, Yu. I. Malenko, and A. G. Morachevskii</u>	2658	2693
Investigation of Vapor Pressure and Density in the Binary Systems Methylchlorosilane- Trimethylchlorosilane and Silicochloroform- Benzene. <u>M. I. Shakhparonov, S. I. Lel'chuk, K. M. Korchemskaya, M. E. Martynova, I. I. Baburina, and R. D. Voronina</u>	2663	2699

Investigation of Vapor Pressures and Vapor Densities of Binary Solutions of Chlorinated Silanes. <u>K. M. Korchemskaya, M. I. Shakhparonov,</u> <u>S. L. Lel'chuk, M. E. Martynova,</u> <u>I. I. Baburina, and R. D. Voronina</u>	2668	2703
Mechanism of the Protective Action of Sodium Arsenate in Acid Media. <u>V. A. Khitrov and</u> <u>N. A. Dugin</u>	2673	2708
Method and Experimental Verification of Electro- chemical Purification of Electrolytes. <u>A. L. Rotinyan and G. S. Semikozov</u>	2677	2712
Conditions for Electrolytic Formation of Metal Powders. <u>A. T. Vagramyan, V. N. Kudryavtsev,</u> <u>and V. N. Kuznetsova</u>	2683	2719
Brass Plating of Titanium by a Combined Ele- ctrolytic and Diffusion Process. <u>I. S. Anitov</u> <u>and A. G. Maksimova</u>	2688	2724
Electrolysis of Acid Zinc Sulfate Solutions at Very Low Current Densities. <u>G. N. Znamenskii</u> <u>and V. V. Stender</u>	2692	2728
Metal Distribution on the Cathode Surface in Ele- ctrodeposition of Nickel. <u>N. T. Vagramyan</u> <u>and G. I. Kobosnidze</u>	2695	2731
Cathodic Deposition of Rhenium--Nickel Alloy from Ammonium Perrhenate Electrolyte. <u>N. V. Korovin and M. N. Ronzhin</u>	2698	2734
The Content of Easily Hydrolyzable Cellulose Fraction in Wood. <u>I. I. Korol'kov and</u> <u>G. D. Paramonova</u>	2703	2739
Hydrolysis of Plant Tissue Polysaccharides by Con- centrated Hydrochloric Acid and Gaseous Hydrogen Chloride. <u>N. V. Chalov, A. E. Leshchuk,</u> <u>and O. A. Aleksandrova</u>	2707	2743

- Synthesis of Fluorinated Organosilicon Monomers
by Addition of Silicon Hydrides to Unsaturated
Fluorine-Containing Compounds in Presence
of Platinum Catalysts. V. A. Ponomarenko,
G. V. Odabashyan, I. N. Lifanova, and
A. D. Petrov 2714 2751
- Low-Temperature Catalytic Conversions of High-
Molecular Naphthene Hydrocarbons from
Petroleum in Presence of Natural Clay.
A. I. Bogomolov and K. I. Panina 2721 2757
- Low-Temperature Chlorination of Tertiary C₄ and
C₈ Ethylene Hydrocarbons from Petroleum.
V. I. Isagulyants and V. V. Balashova..... 2726 2762
- Seventh International Ceramic Congress in London.
(May 23-28, 1960). V. P. Barzakovskii..... 2732 2769
- Synthesis of HgSe and HgTe. P. V. Usachev,
A. V. Golubkov, and N. S. Volosatova 2735 2771
- Synthesis of Potassium Bromoplatinate (Hexabromo-
plateate). Kh. I. Gil'dengershel' and
M. I. Gel'fman 2737 2773
- Investigation of Aluminum Hydroxides and Oxides
by Means of the Electron Microscope.
O. K. Shabalina, V. A. Derevyankin, and
S. I. Kuznetsov 2739 2774
- Preparation of Thin Dielectric Films of Boron
Oxide on Metallic Supports. N. N. Tvorogov 2743 2778
- Density of sec-Butyl Alcohol-Water and Water-sec-
Butyl Alcohol Solutions. S. S. Nazarova... 2746 2780
- Liquid-Vapor Equilibrium in the System Isomeric
Cresols-Ethyl Benzoate. Yu. N. Garber
and G. G. Rabukhina 2749 2782
- Liquid-Vapor Equilibrium in the System Allyl
Alcohol-Isopropyl Alcohol at Atmospheric
Pressure. R. Pl. Kirsanova and S. Sh. Byk. 2752 2784

Liquid-Vapor Equilibrium in the System Cyclohexane--Cyclohexanol--Cyclohexanone. <u>M. P. Susarev and R. V. Lyzlova</u>	2755	2786
Calculations of Heat and Mass Transfer in Cross Flow. <u>L. D. Berman</u>	2758	2789
Specific Surface of Titanium Sponge. <u>L. V. Biryukova, L. L. Neroslavskaya, and E. V. Mekhova</u>	2761	2791
Bright Nickel Plating of Small Parts and Articles in Presence of Cadmium Salts. <u>S. V. Trubman, P. M. Mel'nik, and B. E. Shreiber</u>	2763	2793
Electrochemical Deposition of Metals on Glass and Porcelain. <u>B. P. Kryzhanovskii, A. Ya. Kuznetsov, and D. N. Tret'yakov</u>	2766	2795
Effect of Chlorine on Corrosion of Titanium by Hydrochloric Acid. <u>Kh. L. Tseitlin and V. A. Strunkin</u>	2768	2796
Isomerization of Allylcyclohexane in Presence of Gumbrin. <u>V. V. Tishchenko and V. A. Marugin</u>	2771	2799
Vinyl Ethers and Their Polymers and Copolymers Made from Synthetic Alcohols from the Shebekino Factory for Synthetic Fatty Acids and Alcohols. <u>R. E. Keller, A. G. Rychkova, and E. K. Prudnichenko</u>	2774	2801
Ion-Exchange Capacity of Monosubstituted Cellulose Phthalates and Maleates. <u>V. I. Yur'ev and G. M. Skurikhina</u>	2776	2803
Cryoscopic Titration of Mixtures of Organic Substances. <u>Yu. Nevskaya and T. Sumarokova...</u>	2779	2805
Author Index	2785	
Tables of Contents., Nos. 1-12	2792	

CONTENTS

	PAGE	RUSS. PAGE
N. D. Zelinskii and the Development of His Scientific Trends (On the Hundredth Anniversary of His Birth). <u>R. Ya. Levina and Yu. K. Yur'ev</u>	1	3
Preparation of Lanthanum Hexaboride. <u>G. V. Samsonov, Yu. B. Paderno, and S. U. Kreingol'd</u>	8	10
Diborides of Alkaline-Earth Metals. <u>L. Ya. Markovskii and N. V. Vekshina</u>	14	16
Reduction of Uranium Trioxide with Carbon Monoxide. <u>V. G. Vlasov and V. N. Shalaginov</u>	19	20
Reduction of Zinc Sulfide, Mixed with Oxides of Iron and Copper, by Graphite. <u>B. D. Averbukh and G. I. Chufarov</u>	25	27
Kinetics of Uranium Trioxide Reduction with Hydrogen. <u>V. N. Strekalovskii and V. G. Vlasov</u>	30	32
Reduction of Triuranium Octoxide with Hydrogen. <u>V. N. Strekalovskii and V. G. Vlasov</u>	36	38
Continuous Process for Separation of Niobium and Tantalum by Extraction with Cyclohexanone. <u>Ya. G. Goroshchenko, A. G. Babkin, V. G. Maiorov, and S. A. Fed'yushkina</u>	40	43
Effect of the Chlorides of Iron and Aluminum on the Chlorination Rate of Titanium Dioxide. <u>A. B. Bezukladnikov and Ya. E. Vil'nyanskii</u>	45	49
Theory of the Reduction of Sodium Sulfate with Carbon. <u>N. N. Sevryukov and E. M. Sergievskaya</u>	49	54

Removal of Arsenic and Lead in the Course of Pyrite Roasting	55	59
Purification of Water Gas with Solutions of Ethanolamines. <u>K. I. Lopatin</u>	61	66
Low-Temperature Treatment of Chemically Deposited Lead Sulfide Films. <u>R. L. Myuller,</u> <u>A. V. Danilov, and Yang Ying-kuei</u>	66	71
Acoustic Coagulation of Mist Containing Fluorine Compounds. <u>M. L. Varlamov, E. L. Krichevskaya,</u> <u>A. A. Ennan, L. M. Kozakova, and</u> <u>G. A. Manakin</u>	73	78
Mass-Spectrometric Investigation of Gas Evolution during Sintering of Tantalum and Niobium. <u>V. M. Amosov and V. A. Lanis</u>	79	84
Investigation of Chemical Aging and of the Anomalous Aging of Precipitates Induced by it, in the Case of Basic Nickel Carbonate. <u>I. M. Vasserman and E. A. Fomina</u>	84	90
Influence of the Oxides of Multivalent Elements on the Alkali Resistance of Glasses. <u>V. S. Molchanov and T. M. Makarova</u>	93	100
Physical and Mechanical Properties of Boron- Containing Cements. <u>V. A. P'yachev</u>	100	107
Adsorption Properties and Microporous Structure of Industrial Activated Carbons. <u>M. M. Dubinin and E. D. Zaverina</u>	105	113
Rate of Crystallization of Calcium Sulfate from Supersaturated Solutions at Various Temperatures. <u>I. I. Korol'kov,</u> <u>Z. A. Tyagunova, and E. F. Likhonos</u>	112	120
Thermodynamic Characteristics of the Reaction of Chlorine Monoxide with Alkali. <u>V. A. Kustodina,</u> <u>K. P. Mishchenko, and I. E. Flis</u>	117	125

Investigation of the Thermodynamic Properties of Liquid Metallic Solutions in the System Antimony--Cadmium--Tin. <u>M. F. Lantratov...</u>	122	130
Investigation of Solubility in the Ternary System NH_4HCO_3 -- NaCl -- H_2O . <u>M. V. Goloshchapov</u>	130 138
Density and Viscosity of Aqueous $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$, NH_4HSO_3 and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ Solutions. <u>B. A. Chertkov and T. I. Pekareva</u>	135 143
Modeling of Chemical Absorption Processes. <u>N. A. Gol'dberg and V. I. Kucheryavyi.....</u>	142	151
Mixing in the Bubbling of Vapor Through Liquid on Plates of a Distillation Column. <u>E. Ruckenstein</u>	148 157
Calculation of a Battery of Continuous Precipitators with Intermal Solution Circulation. <u>A. N. Lyapunov</u>	152 162
Removal of Impurities from Phenylethyl Alcohol by Extraction with Double Solvents in an Injector Column. <u>E. N. Kiseleva,</u> <u>N. I. Gel'perin, and V. A. Shestokova.....</u>	157	167
Electrochemical Dissolution of Palladium in Hydro- chloric Acid. <u>A. I. Vol'fson, A. I. Ryazanov,</u> <u>and G. D. Chigrinova</u>	162 173
Investigation of the Cathode Process in Electrode- position of Chromium from Tetrachromate Electrolyte. <u>A. Ya. Ryaboi and M. A. Shluger</u>	165	177
Variation of the Magnitude of Protective Currents with the Conditions of Formation of Lime Deposits. <u>V. P. Grigor'ev</u>	169 182
Investigation of the Conditions in which Pitting Corrosion of Equipment and Metal Constructions of the Kama Hydroelectric Power Plant Orig- inates and Develops. <u>V. V. Kuznetsov and</u> <u>L. V. Verzhbitskaya</u>	174 187

Hypothesis of the Alkali Condensation of Lignin. M. Zarubin and D. Tishchenko	180	194
Hydrolysis of Hemicelluloses from Seed Coats and Husks in Presence of a Cation Exchanger. <u>M. S. Dudkin</u>	186	199
Spectroscopic Investigation of the Mechanism of Dyeing of Textile Materials. <u>K. O. Dobozy,</u> <u>L. Lang, and M. Horvath</u>	190	204
Dehydrochlorination of β -Chloro Ethers. <u>V. I. Isagulyants and I. S. Maksimova</u>	194	208
BRIEF COMMUNICATIONS		
Technical Physical Properties of Barium and Strontium Silicates. <u>V. I. Sergeeva,</u> <u>V. B. Glushkova, and E. K. Keler</u>	198	212
Mass Transfer in Packed Absorbers at the Point of Phase Inversion. <u>V. V. Kafarnov and</u> <u>V. S. Murav'ev</u>	201	214
Chromatographic Separation of Titanium and Iron by Means of Cation Exchange Resins. <u>I. K. Tsitovich</u>	206	218
Measure of the Throwing Power of Electrolytes for Current. <u>N. P. Gausin</u>	208	220
Preparation of Tetramethylammonium Hydroxide from Tetramethylammonium Iodide in Presence of an Anion Exchanger. <u>A. I. Vol'fson and</u> <u>V. V. Krokhy</u>	211	223
Certain Relationships in the Plasticization of Polyvinyl Chloride with Nonpolar and Polar Substances. <u>V. A. Voskresenskii, V. A. Byl'ev,</u> <u>and E. M. Orlova</u>	213	225
Synthesis of Polythiocyanate-Epoxy Rubber and Polythiocyanate-Epoxy Resin. <u>A. P. Antykov</u>	216	227

Preparation of Vitamin B₁. V. M. Tursin, L. G. Chebotareva, L. N. Belousova, and N. D. Kolotilova 219 229

Quantitative Determination of Carboxyl Groups in Polyamides. E. Ya. Vaiman, L. I. Pokrovskii, and S. S. Frolov 222 232

BOOK REVIEWS

Mixing in the Chemical Industry. Z. Sterbacek and P. Tausk 225 234

Technology of Processing of Motion Pictures and Photographic Materials. I. P. Blyumberg.. 227 235

J. Appl. Chem. USSR Vol. 34, No. 2 (1961)

CONTENTS

	PAGE	RUSS. PAGE
Production of Kaluszite from Potassium Sulfate Salts and Sulfate Liquors. G. P. Aleksandrov	231	237
Ternary Compounds in the System Alkaline-Earth Metal--Boron--Carbon. L. Ya. Markovskii and N. V. Vekshina 236	242
Investigation of the State of Macroquantities of Zirconium in Aqueous Nitric Acid Solutions. V. M. Kolikov 242	248
Rate of Decomposition of Kara-Tau Phosphorites by a Process without the Use of a Den (in Nonsetting Slurries). M. E. Pozin, B. A. Kopylev, A. Seitmagzimov, and E. L. Vil'nits 251	259
Relationships in the Absorption of Hydrogen Sulfide and Carbon Dioxide by Triethanolamine Solutions. K. I. Lopatin 257	265

Effect of Slip and Twinning Deformations on the Dissolution Rate of Single Crystals of Zinc in Hydrochloric Acid. A. I. Klochkov, N. A. Karelin, and K. I. Borovskaya	264	272
Crystallizability (Devitrification), Density, and Optical Properties of Glasses in the Potassium Beryllium Phosphate System. T. I. Veinberg	271	277
Influence of Motion of the Medium on Incrustation during Crystallization of Salts. Yu. P. Karetnikov and V. N. Tarasova	276	282
Relationship between Molecular and Convective Diffusion in Mass Transfer in the Gas Phase. B. G. Rabovskii and V. S. Shinyaeva	280	287
Rational Types of Industrial Activated Carbons Intended for Use as Adsorbents. M. M. Dubinin	284	291
Linear Thermal Expansion of Carbon-Graphite Materials. A. S. Fialkov and Ya. G. Davidovich	291	300
Thermodynamics of the Reaction of Chlorine Monoxide with Hydrogen Peroxide in an Alkaline Medium. I. E. Flis, K. P. Mishchenko, and V. A. Kustodina	297	306
Influence of Stirring on Chemical Conversion. I. S. Pavlushenko, N. N. Smirnov, and P. G. Romankov	302	312
Study of the Concentration of Synthetic Latexes by Evaporation in a Current of Air. N. N. Lebedeva, L. N. Erkova, N. I. Smirnov, and N. A. Fermor	309	319
Liquid-Vapor Equilibrium in Binary Systems of Hydrocarbons with Acetone. S. K. Ogorodnikov, V. B. Kogan, and M. S. Nemtsov	313	323

Influence of Ultrasound on Electrodeposition of Metals from Cyanide Electrolytes. S. A. Shatsova, Yu. A. Fel'dman, I. S. Borodavko, and A. E. Ryabinova	320	331
Electrochemical Method of Electrolyte Purification under the Influence of Ultrasonic Vibrations. A. L. Rotinyan, V. S. Parfenova, R. A. Puchkova, and G. S. Semikozov	327	339
Thermal Stability of Nitrided Electrolytic Manganese. R. I. Agladze and G. Sh. Mamporiya	332	345
A New Method for Production of Chemically Colored Cellulose Fibers. Sun T'un. M. A. Chekalin, and Z. A. Rogovin	337	350
Preparation of Monochloromethylmethyldichlorosilane. G. V. Motsarev, R. V. Rozenberg, and T. Ya. Chashnikova	342	356
Preparation of 2,3,5-Trichloroaniline from Nontoxic Isomers of Hexachlorocyclohexane. D. F. Kutepov, A. A. Potashnik, and V. V. Razumovskii	348	362
Preparation of Carboxylic Esters from Mixtures of Amylenes. K. V. Puzitskii, O. D. Sterligov, A. P. Belen'kaya, and Ya. T. Eidus	352	366
Kinetics of Butane Dehydrogenation in a Fluidized Catalyst Bed. I. Ya. Tyuryaev and A. V. Erofeev	356	370
Kinetics of Sulfonation of Ethyltoluene Isomers with Sulfuric Acid. Ya. I. Leiteman and I. N. Diyarov	361	376
Protective Action of Oxalate Ions in Aqueous Media. E. V. Bogatyreva	367	382
Influence of Calcium Chloride on the Composition of the Vapor Phase in Distillation of the System Normal Propyl Alcohol-Water. L. L. Dobroserdov and V. P. Il'ina	370	386

Dehydrogenation of Acenaphthene. M. M. Dashevskii and G. P. Petrenko	374	391
Chromatographic Investigation of Simple Phenols. A. I. Yuditskaya	378	395
Extraction of Nitrophenols from Aqueous Solutions by Means of Anion-Exchange Resins. A. B. Davankov, L. B. Zubakova, and N. A. Shabanova	385	403
Conditions Influencing the Yield, Viscosity, and Other Properties of Polyamides Synthesized by Polycondensation at Interfaces. A. S. Shpital'nyi, M. A. Shpital'nyi, D. G. Kulakova, Ya. A. Kharit, and A. Ya. Sorokin	390	408
Liquid-Vapor Equilibrium in the System Water- Dimethylformamide. M. P. Susarev	394	412
Investigation of Viscose Fibers by the Ethanolysis Method. E. A. Abramova and O. Ya. Bufetchikova	398	416
Substituted Epichlorohydrins from Petroleum Raw Materials. V. I. Isagulyants and V. V. Balashova	405	424
Preparation and Properties of Polychlorosubstituted Dimethyldichlorosilane and Dimethyldiethoxy- silane. G. V. Motsarev, V. R. Rozenberg, and T. Ya. Chashnikova	411	430
Chemical Composition of Turpentine Obtained by Destructive Distillation from Pine Stumps after a Thousand Years in Peat Deposits. I. I. Bardyshev, A. I. Skrigan, L. V. Roman, and S. S. Kost'yanova	420	440
BRIEF COMMUNICATIONS			
The Action of Water and Acid on Glassy Sodium Aluminosilicates. V. V. Vargin and K. A. Yakovleva	425	446

The Most Important Factors Determining the Rate of Chemical Breakdown of Silicate Glasses. L. S. Yastrebova	427	448
Specific Heats of Aqueous Solutions of Sulfuric- Nitric Acid Mixtures. T. I. Kunin, A. A. Shutov, and L. I. Pankratova	431	451
Catalyst Formation under the Conditions of the Hydroformylation Reaction. A. Brenman, Zh. Gershkovich, A. M. Gertsog, and M. Vainberg		434	454
Influence of Hydrogen Chloride on the Composition of Complex Compounds of Aluminum Chloride with Aromatic Hydrocarbons. B. V. Volkov..		436	456
Reactions of Silicon Hydrides with Ethyl- and Isopropylbenzene, and Preparation of Trichlorosilyl-Substituted Styrenes. E. A. Chernyshev, V. F. Mironov, V. V. Nepommina, and S. A. Lizgunov	439	458
Reforming of the 60-140° Gasoline Fraction and of Standard B-70 Gasoline from Baku Oils in Presence of Platinum Catalyst. N. I. Shuikin, Kh. M. Minachev, V. S. Aliev, I. I. Sidorchuk, and M. A. Ryashentseva	442	461
Hydrolysis of Polymethacrylate Esters. A. D. Yakovlev and Z. S. Sokolova	445	464
Synthesis of Butynediol-1,4 from Chloroprene. S. G. Matsoyan and A. A. Saakyan	448	466
Polyester Resins of Low Flammability Based on Di- and Trichloromethyl Derivatives of Pentaerythritol. I. M. Al'shits, G. A. Shtraikhman, R. G. Luchko, and Kh. V. Tsubina	450	468
BOOK REVIEWS			
Plastics in the National Economy. L. M. Zabolont- nikova and V. I. Kozel. Reviewed by I. G. Filatov	452	470

Silicate Technology. Collected Research Papers,
 V. Compiled by Rudolf Barta. Reviewed by
 N. A. Toropov and V. P. Barzakovskii 454 471

J. Appl. Chem. USSR Vol. 34, No. 3 (1961)

CONTENTS

	PAGE	RUSS. PAGE
Development Prospects for Some Salt-Deposit Processes in West Siberia and North Kazakhstan. <u>Ya. M. Kehifets</u>	457	473
Effect of Binder Composition on the Properties of Slips for Hot Casting of Ceramic Wares. <u>P. P. Budnikov, N. A. Marakueva, and S. G. Tresvyatskii</u>	474	492
Synthesis and Investigation of Neodymium Aluminate and Silicates. <u>N. A. Toropov and T. P. Kiseleva</u>	480	498
The Preparation of Boron Nitride by Nitration of a Mixture of Boron Anhydride and Carbon. <u>V. M. Sleptsov and G. V. Samsonov</u>	484	501
Protection of Carbon and Graphite from Oxidation at Temperatures up to 1200°. <u>M. V. Sazonova, A. Ya. Sitnikova and A. A. Appen</u>	488	505
Investigation of the State of Macroamounts of Zirconium and Hafnium in Aqueous Hydrochloric Acid Solutions. <u>V. M. Kolilov</u>	494	512
Investigation of the Thermal Decomposition of Copper Sulfate. <u>A. N. Ketov, V. V. Pechkovskii, B. N. Varskoi, and N. P. Starkoe</u>	498	517

Investigation of Processes of Structure Formation by Crystallization in the Hardening of Calcium Hydrosulfoaluminate. <u>Tu Yu-ju and E. E. Segalova</u>	503	521
The Kinetics of Arsenic Selenide Dissolution in Alkaline Solution. <u>R. L. Myuller, Z. U. Borisova, and N. I. Grebenshchikova</u>	513	533
Effect of Temperature on the Process of Extraction of Colloidally-Dissolved Mixed Ferrocyanides of Heavy Metals from Their Hydrosols by the Method of Emulsification <u>L. D. Skrylev, S. G. Mokrushin, and V. I. Borisikhina</u>	518	538
Supersonic Apparatus for the Analysis of a Reaction Medium. <u>E. V. Kogan, A. P. Mozhaev, and N. I. Smirnov</u>	521	541
Experimental Verification of the Method for Calculating the Heights of Countercurrent Packed and Plate Columns by Dissolution of a One-Component Disperse Phase (The Toluene-Diethylene Glycol System). <u>B. I. Brounshtein, L. G. Bykova, V. N. Pokorskii, M. A. Ustraikh, and M. N. Yablochkina</u>	527	548
Effectivity of Gas Mixing in a Reactor with a Fluid Bed of a Small-Sized Catalyst. <u>I. Ya. Tyuryaev, A. L. Tsailingol'd, and A. B. Builov</u>	536	558
Investigation of Static Pressure of Foam on Sieve Plates. <u>V. V. Kafarov and A. S. Vigdorov.</u>	542	564
Kinetics of Galvanic Deposition of Ni and Mn in Alloy Formation. <u>V. M. Kochegarov</u>	549	572
Radiation-Chemical Stability of Carboxyl Resins and Oxidized Charcoal. <u>I. A. Kuzin and A. M. Semushin</u>	553	577
Liquid-Vapor Equilibrium in Systems Formed by Hydrocarbons and Methyl Formate. <u>S. K. Ogorodnikov, V. B. Kogan and M. S. Nemtsov</u>	557	581

Unsaturated Organosilicon Polyesters and the Properties of Lacquers Based on Them. <u>D. N. Andreev, I. S. Okhrimenko, A. E. Pinchuk, and V. P. Lyutyi</u>	561	584
Influence of Additions of Lead and Manganese Naphthenates on the Detonation Properties of Some Hydrocarbons. <u>B. G. Gavrilov and V. A. Zaver'tkin</u>	565	589
The Action of High Frequency Currents on Plasticized Compositions of Polyvinyl Chloride <u>V. A. Voskresenskii, V. A. Byl'ev, and E. M. Orlova</u>	569	593
The Adsorption Purification of Isopropyl Benzene. <u>R. V. Kucher, M. A. Kovbua and M. E. Teodorovich</u>	574	598
Deviation of the Refractive Dispersion of Hydrocarbon Mixtures from Additivity. <u>B. V. Ioffe and O. E. Batalin</u>	579	603
Some Methodological Questions in the Study of High Molecular Hydrocarbons. <u>L. N. Kvitkovskii and Al. A. Petrov</u>	588	613
Methylation of Dicyanodiamide. <u>A. E. Kretoy and A. S. Bospalyi</u>	596	621
Isolation of Fluoranthene. <u>L. D. Gluzman and A. G. Nikitenko</u>	600	626
The Breaking of Gelated Emulsions by Monoatomic Alcohols. <u>V. I. Borisikhina, S. G. Mokrushin, and L. D. Skrylev</u>	603	628
Conditions for the Synthesis of 2-Methyl-5-Vinylpyridine. <u>M. I. Farberov, A. M. Kut'in B. F. Ustavshchikov, E. P. Vernova, and A. F. Frolov</u>	606	632
Synthesis and Polymerization of 3,3'-Bis(Chloromethyl) Oxacyclobutane. <u>M. Legotski, M. Markovich, I. Penchek, and S. Penchek</u>	614	640

The Thermodynamic Properties of Some Unsaturated Polyesters. <u>I. M. Al'shits and I. E. Flis.</u>	618	644
Hydrogenation of Sodium Polybutadiene. <u>A. I. Yakubchik, B. I. Tikhomirov and L. N. Mikhailova</u> 626	652
New Method of Preparing Cellulose Materials with Water-Repellent Properties. <u>N. M. Khvostenko, Chzhan Vei-gan, and Z. A. Rogovin</u> 629	656
Solutions of Cellulose in Cadmium-Ethylenediamine Complex. <u>L. S. Bolotnikova and T. I. Samsonova</u> 632	659
Conversions of Oxygen Compounds (Anisole, Acetophenone, and Dimethyl Phthalate) During Destructive Hydrogenation on Alumina-Molybdenum Oxide Catalyst. <u>V. A. Zkharenko and V. B. Lozovoi</u> 636	663
BRIEF COMMUNICATIONS		
The Thermal Preparation of Cerium and Lanthanum Sulfides in Vacuum. <u>S. V. Radzikovskaya and G. V. Samsonov</u> 644	671
Preparation and Thermographic Study of the Titanyl-oxalates of Barium, Lead and Strontium <u>B. V. Strizhkov, A. V. Lapitskii and L. G. Vlasov</u> 646	673
Reaction of Aluminates with Calcium Sulphate and Chloride. <u>P. F. Konovalov and E. I. Morosov</u>	648	675
The Reaction Between Lead Sulfide and Sulfur Dioxide. <u>V. V. Paduchev, V. V. Toporova, and N. P. Diev</u> 650	676
Purification of Molybdenum Trioxide from Molybdenum and Traces of Some Other Elements <u>A. N. Zelikman, O. E. Krein, and N. N. Gorovits</u> 653	679
Boiling Points of Sodium Sulfide Solutions. <u>Yu. P. Karetnikov, V. N. Tarasova, and K. P. Zhidileva</u> 656	682

Contribution to the Theory of the Autoclave Hardening of Concretes. <u>P. P. Chebota</u>	659	685
The Measurement of Free Surface. <u>M. Kh. Kishinevskii</u> <u>and V. V. Samoilov</u>	662	687
The Chemical Microheterogeneity of Glassy $AsS_{1.25}$. <u>R. L. Myuller, Z. U. Borisova and</u> <u>O. V. Il'inskaya</u>	664	690
Something New in the Anodizing of Aluminum Parts Having Exact Dimensions. <u>Yu. Ya. Budilovskii</u> <u>and A. A. Voronko</u>	666	691
Synthesis of 2, 6-Di-Tert-Butyl-4-Methylphenol. <u>V. I. Isagulyants, N. A. Favorskaya, and</u> <u>V. I. Tishkova</u>	668	693
Polytherm of the Ternary System Urea--Lithium Sulfate--Water. <u>V. P. Blidin and A. A.</u> <u>Boyarskaya</u>	670	695
Surface Tension of Gelatine Solutions, Treated with Natural Sorbents. <u>P. N. Zaleznyak</u>	671	696
Rapdi Method of Determining the Vapors of Aliphatic Amino Compounds. <u>L. A. Mokhov and</u> <u>N. S. Mareeva</u>	674	699
Composition of the Bases of the Heavy Fraction of Coal Tar. <u>M. M. Potashnikov</u>	676	700
Characteristics of the Process of Dehydrogenation of n-Butane to n-Butylene in the First Minutes of Operation of the Catalyst After its Regeneration. <u>I. Ya. Tyuryaev</u>	679	703
Chloromethylation of Benzene and Xylene (m- and p-) Derivatives with Paraform and Hydrogen Chloride in the Presence of Stannic Chloride. <u>A. A. Vansheidt, E. P. Mel'nikova and</u> <u>Yu. A. Tallier</u>	681	705
Preliminary Information on the Composition of the Essential Oil of <u>Artemisia Lagocephala Fisch.</u> <u>N. V. Belova</u>	683	707

Preparation of Galacturonic Acid from Pectin with the Aid of Ionites. <u>T. K. Gaponenkov</u> and <u>Z. I. Protsenko</u>	685	709
Synthesis of Dinitrotrienes. <u>E. S. Zonis, O. M.</u> <u>Lerner, and V. V. Perekalin</u>	687	711

J. Appl. Chem. USSR Vol. 34, No. 4 (1961)

CONTENTS

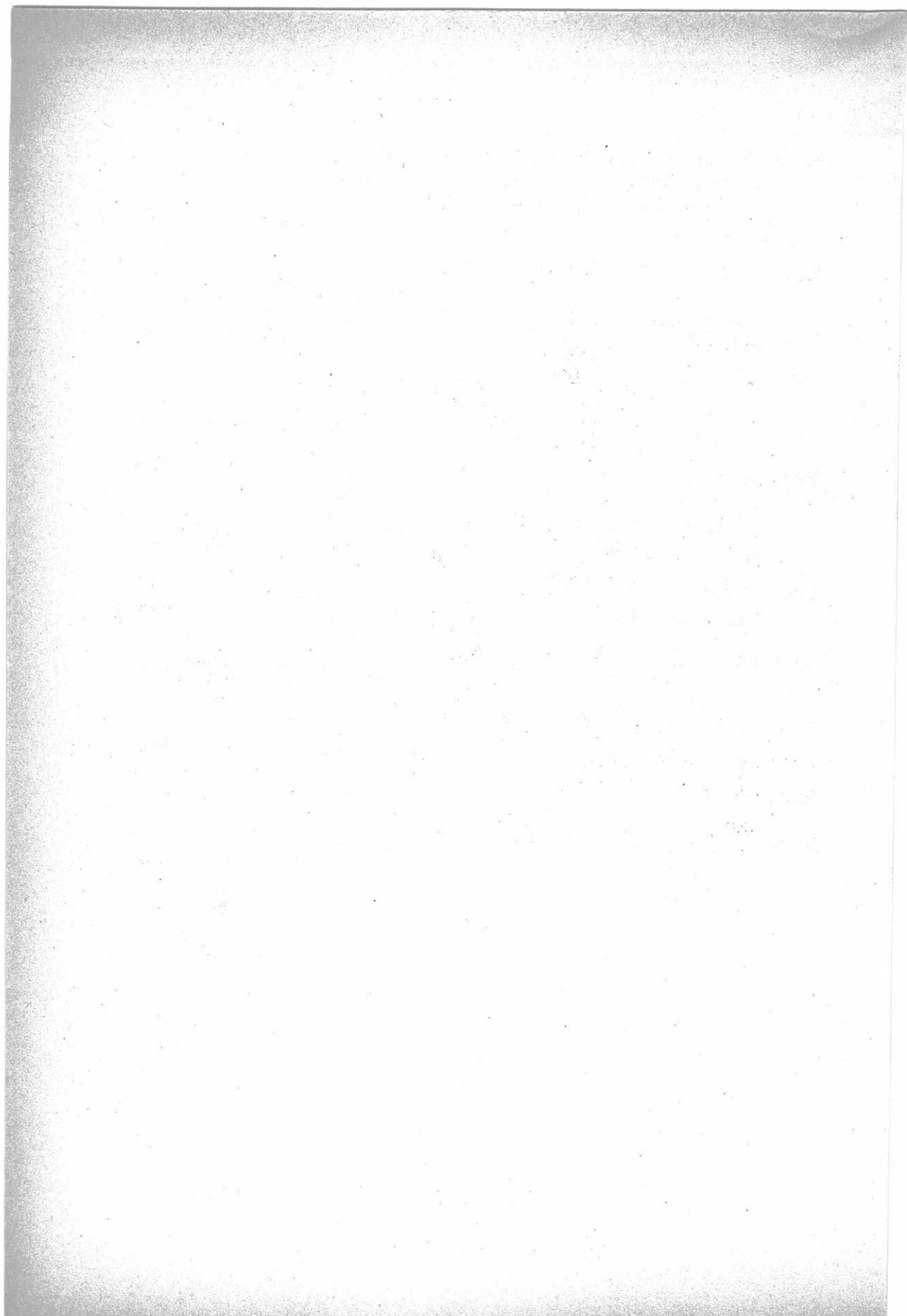
	PAGE	RUSS. PAGE
Application of Physicochemical Analysis to the Problem of Production of Titanium and its Compounds by Chlorination. <u>D. Ya. Toptygin</u> and <u>I. S. Morozov</u>	691	713
Rate of Oxidation of Titanium and Its Alloys in Air at High Temperatures. <u>I. S. Anitov and</u> <u>S. A. Gorbunov</u>	703	725
Reduction of Iron-Titanium Concentrates in the Solid Phase Without Fusion. <u>M. B. Rapoport</u> and <u>V. M. Kozlov</u>	711	734
Water-Repellent Treatment of Silicate Glasses. <u>L. M. Vinogradova and A. Ya. Korolev</u>	719	743
Dependence of the Influence of Additives on the Crystal-Chemical Stabilization of Dicalcium Silicate on the Position of the Additive Cations in the Mendeleev Periodic System. <u>V. A. Bron</u> and <u>L. B. Khoroshavin</u>	725	750
Mechanism and Kinetics of the Formation of 75% Ferrosilicon. <u>M. S. Khrushchev and V. N.</u> <u>Krylov</u>	730	756

Reactions Between Calcium Ferrites and Chromites. <u>P. D. Pyatikop</u>	739	766
General Equation for the Oxidation Rate of Sulfite-- Bisulfite Solutions in the Extraction of SO ₂ from Gases. <u>B. A. Chetkov</u>	743	771
Influence of a "Neutral Electrolyte (NaCl) on the Precipitation pH of Basic Chlorides and Hydroxides and on the Separation of Metals by the Hydroxide Method. <u>N. V. Aksel'rud</u>	748	776
Influence of Hydrogen Ion Concentration on Extraction of Colloidally Dissolved Mixed Ferrocyanoïdes of Heavy Metals from Hydrosols by the Emulsification Method. <u>L. D. Skrylev,</u> <u>S. G. Mokrushin, and V. I. Borishikhina</u> ...	756	786
Use of the Photocolorimeter for Determination of the Solubility Product of Thorium Hydroxide. <u>P. N. Kovalenko and K. N. Bagdasarov</u>	759	789
Modeling of Chemical Absorption Processes. <u>N. A. Gol'dberg and V. I. Kucheryavii</u>	764	794
Capillary Penetration into Models of Porous Bodies. <u>A. N. Braslavskii</u>	769	800
Effect of Mixing on Chemical Conversion in a Gas-Liquid System. <u>I. S. Pavlushenko,</u> <u>L. N. Braginskii, and V. N. Brylov</u>	773	805
Bubbling Hydrodynamics of Immiscible Liquids on Sieve Plates. <u>M. E. Aerov, T. A. Bystrova,</u> <u>and N. I. Zelentsova</u>	782	815
Determination of the Diffusion Rate of Hydrogen Through 1Kh18N9T Steel at High Temperatures and Pressures. <u>Yu. I. Archakov, I. D.</u> <u>Grebeshkova, and V. P. Teodorovich</u>	788	821
Calorimetric Unit for Measurement of Heat Effects in Nonaqueous Media with the Use of a Semiconductor Resistance Thermometer (Thermistor). <u>M. L. Klyueva, K. P. Mishchenko, and</u> <u>M. K. Fedorov</u>	792	826

Denitration of Nitrose by Steam in a Packed Column. <u>A. N. Tseitlin and A. Ya. Krainyaya</u>	796	830
Liquid--Vapor Equilibria in Ternary Systems Formed from C ₅ Hydrocarbons and Methanol or Acetone. <u>S. K. Ogorodnikov, V. B. Kogan, and M. S. Nemtsov</u>	801	836
Liquid--Vapor Equilibria in Binary and Ternary Systems Formed from C ₅ Hydrocarbons and Nitromethane. <u>S. K. Ogorodnikov, V. B. Kogan, and M. S. Nemtsov</u>	807	841
Electrochemical Behavior of Copper in Sulfuric Acid Solutions. <u>N. N. Milyutin</u>	813	848
Study of the Conditions for Electrolytic Production of Lead--Calcium--Potassium and Lead--Calcium-- Sodium Alloys. <u>S. A. Zaretskii, V. B. Busse-- Machukas, and A. F. Alabyshev</u>	821	856
Electrolytic Reduction of the Sodium Salt of m- Nitrobenzenesulfonic Acid at a Copper Cathode. <u>N. E. Khomutov and I. V. Kasatonova</u>	826	860
Effect of Atmospheric Relative Humidity on Formation of H ₂ O ₂ in Atmospheric Corrosion of Magnesium and Aluminum. <u>I. L. Roikh and D. M. Rafalovich</u>	830	864
Corrosion Resistance of Copper in Halide Electrolytes Recommended for Tinning of Sheet Iron. <u>I. E. Titova and L. Gusel'nikova</u>	836	870
Influence of Certain Phenols on Decomposition of Polyvinyl Chloride Under the Action of Heat and Light. <u>Z. V. Popova, D. M. Yanovskii, E. N. Zil'berman, N. A. Rybakova, and V. I. Ganina</u>	840	874
Anion-Exchange Resins Based on Styrene-Divinyl- benzene Copolymers. <u>B. N. Laskorin, P. G. Ioanisiiani, N. L. Alekseeva, G. N. Nikul'skaya, and K. F. Pereilygina</u>	847	881

Copolymers of Maleate and Methacrylate Polysters-- A New Type of Binder for Glass-Reinforced Plastics. <u>G. A. Shtraikhman, I. M. Al'shits,</u> <u>V. V. Meshcheryakov, O. A. Mudrov, and</u> <u>O. M. Levitskaya</u>	853	888
Polymerization of the Cyclic Trimer of n-Methylene- acrylamide in Solution and in the Crystalline State, and Plastics Based on the Polymer. <u>A. A. Vansheidt and R. I. Gruz</u>	859	895
Influence of Air on Sorption of Direct Dyes by Cellulose Fibers. <u>N. D. Il'yashuk,</u> <u>F. I. Sadov, S. A. Melikhov, and I. N.</u> <u>Kalinina</u>	866	902
Purification of Nitrobenzene. <u>F. F. Cheshko,</u> <u>L. K. Bydylo, V. P. Naumenko, and</u> <u>O. I. Shevchenko</u>	872	908
Extraction of Metals with Alkyl Phosphates Synthesized from Industrial Mixtures of Alcohols. <u>A. S. Chernyak and M. L.</u> <u>Navtanovich</u>	879	916
Heat of Reaction of Butylenes with Sulfuric Acid. <u>N. A. Vishnevskii, B. V. Stolyarov,</u> <u>R. D. Dergacheva, and L. Yu. Ivanovskaya..</u>	883	920
Chromatographic Investigation of the Products of Catalytic Dehydrogenation of Isopentane. <u>O. D. Sterligov, A. P. Belen'kaya,</u> <u>A. I. Karymova, and N. M. Turkel'traub....</u>	890	927
BRIEF COMMUNICATIONS		
Effect of Inhibitors on Oxidation of Magnesium Sulfite to Sulfate by Atmospheric Oxygen in Presence of Traces of Nitrogen Oxides. <u>M. G. Manvelyan, G. O. Grigoryan, S. A.</u> <u>Gazaryan, G. S. Papyan, S. S. Karakhanyan,</u> <u>and G. A. Arutyunyan</u>	896	934

Regeneration of Trilon B from Copper Ethylenediamine-tetraacetate Solutions by Electrolysis with Ion Exchange. <u>A. V. Gordievskii and Yu. S. Gurinov</u>	899	936
Composition of the Resin Acids in Rosin from Oleoresin of the Common Spruce (<u>Picea excelsa Link</u>). <u>Kh. A. Cherkhes, I. I. Bardyshev, and Zh. F. Kokhanskaya</u>	902	938
Conditions of High-Pressure Hydrogenation of cis-1,4-Polybutadiene. <u>A. I. Yakubchik, B. I. Tikhomirov, and I. A. Klopotova</u>	906	942
Pyrolysis of Propane and n-Butane in Presence of Added Organic Substances. <u>Yu. N. Ussov, E. V. Skvortsova, N. I. Kuvshinova, and L. A. Elovatskaya</u>	908	943
Preparation of Monoperphthalic Acid. <u>M. I. Goryaev, G. A. Tolstikov, and L. A. El'chibekova...</u>	912	946
Synthesis of p-Nitrobenzoic Acid. <u>Ya. B. Likhttsinder, R. M. Levit, and V. I. Zaionts</u>	914	947
Preparation of Toluene for Liquid Scintillations. <u>N. A. Kas'yanova and E. P. Nesynov</u>	917	950
BOOK REVIEW		
T. M. Rodges, Handbook of Practical Electroplating	919	952



研 究 報 告

合金溶液について 京都大学工学部 森山 徐一郎 457
○幸塚 善作

熔融塩ポラログラフイー (LiCl-KCl系) の
実験技術に関して 京都大学工学研究所 西 朋太 472
一瀬 光之尉

インピーダンス測定によるアルミナ熔融塩電解における
陽極反応機構 ミュンヘン工科大学 Paul Drossbach 483
電気化学研究室 端野朝康 (京大工研)

テルミット反応による銅の生成とその問題点
..... 八幡溶接棒 (株) 渡辺 竹春 496
○佐々木 英人

スズ酸ナトリウムの炭素還元について
..... 東京工業大学 向 正夫 509
尾見 宏明

特 別 講 演

金と銀の歴史 京都大学工学部 久島 亥三雄 515

石英ガラス

石英(透明・不透明)ガラス＝特性及用途

特性；

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

用途；

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

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

特性；

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

用途；

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

天然マイカー（印度産）

株式
会社

大興製作所

京都市下京区塩小路石井町老番地

電話 下(37) 1119番

合金溶液について

京大工・冶金 森山徐一郎・幸塚善作

1. 緒言

従来合金溶液については各方面から数多くの研究がなされているが、結局合金溶液を本質的に理解するためにはその微細構造を究明することが必要であり、近年この方面の研究が極めて活潑に行われている。本会古川和男委員の研究も合金溶液理論の発展に貢献する所甚だ大であることは今さら紹介するまでもない。

ところで本報告は既にその殆んどが電気化学誌¹⁾に投稿済みであるが、筆者らが今迄に実験した亜鉛を含んだ二元合金溶液の熱力学的研究結果を総括的に示すものである。すなわち微細構造に基いた理論的な研究を目的とするものではなく、溶融合金を含む反応系を物理化学的に取扱う場合に必要合金溶液中の成分金属の活量さらには熱力学的諸性質を明らかにするために実験されたものである。さらにこれらの結果が理論と実際の橋わたしの役割を少しでもはたし、溶融塩等の取扱い方について少しでも指針を与え得るならばとの考えから近年 Kleppa ら²⁾の提唱している準化学的理論にもとづいて実験結果を説明すべく、2, 3の検討を加えてみた。

2. 実験方法

一般に合金溶液の熱力学的性質を知るための方法としてはつぎの5種類があげられる。

- (1) 相平衡に基いた計算方法
- (2) 起電力測定法
- (3) 蒸気圧測定法
- (4) 化学平衡に基いた計算方法
- (5) 熱量測定法

最近 Oelsen³⁾が合金溶液を定量的に熱分析することによつて熱力学的性質をすべて明らかにする方法を案出したので(5)熱量測定法が特に注目されつゝあり、今后益々各方面に利用されることだろうと考える。しかし乍ら本研究の主目的はあくまで溶融合

金中の成分金属の活量を決定することであるから直接的な測定法と考えられる(2)起電力測定法と(3)蒸気圧測定法を選んだわけである。また蒸気圧測定法は静圧法と動圧法に大別され、さらにそれぞれ細分されるが一般に合金溶液に適用される方法としては気体流動法、流出法、露点法が考えられる。本研究では亜鉛および他の金属の蒸気圧から考えて、すべての二元系にかなりの精度で適用し得ると云うことから気体流動法によつて測定した。

3. 実験結果

気体流動法による蒸気圧測定結果と起電力測定結果より450~720°Cにおける合金系中の亜鉛の活量を決定し図1のような活量曲線を得た。この図によれば Zn-Cd,

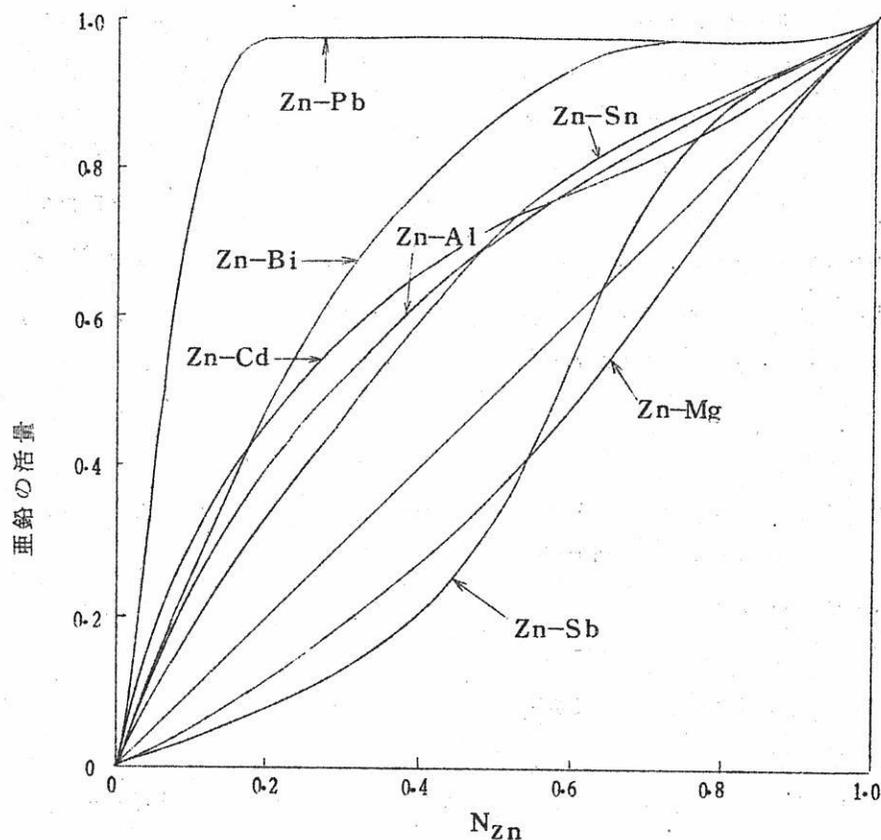


図1. 二元合金溶液中の亜鉛の活量曲線

Zn-Sn, Zn-Al, Zn-Bi, Zn-Pb 系は Raoult の法則より正に, Zn-Mg 系は負に偏倚する。また Zn-Sb 系では亜鉛の濃厚組成で僅かに正に偏倚し稀薄組成ではかなり負に偏倚する。亜鉛以外の他の成分金属の活量曲線は図 1 には示していないが, マグネシウムとアンチモンの活量が Raoult の法則より負に偏倚し他はすべて正に偏倚する結果を得た。以上の結果を平衡状態図と対比してみると, ごく一部の例にすぎないが大體つぎのような傾向だけは認めることが出来る。すなわち固態で化合物を生成する二元系では Raoult の法則より負の方に偏倚する。この原因については後でまた検討するが異種の原子間に固態で化合物を生成する程強い化学的結合力が存在し, その力が熔融状態でもなお残存しているためと考えられている。また Zn-Bi, Zn-Pb 系のようにある温度範囲において組成の異なる二液相が共存する範囲が存在する場合はその範囲内で活量が一定値を示すと云うことは当然である。この特性を逆に利用すれば活量決定結果より miscibility gap を求めることが出来る。この例を示すと Zn-Bi, Zn-Pb 系について図 2, 3 のような結果を得た。すなわち Kleppa⁴⁾, Waring⁵⁾ らの結果は正しく, Haas⁶⁾, Spring⁷⁾ らの実験は何らかの原因で誤まつた結果を得たものであると考えられる。

さらに筆者らは以上の実験結果をもとにしてつぎのような interpolation formula を求めた。本実験結果が Ptak⁸⁾ の用いている Krupkowski の式 (1), (2) によつて極めてよく表わし得るのでこの方法に従つた。

$${}_1n \gamma_1 = (A/T+B) (1-N_1)^m \dots\dots\dots (1)$$

$${}_1n \gamma_2 = (A/T+B) \left[(1-N_1)^m - \frac{m}{m-1} (1-N_1)^{m-1} + \frac{1}{m-1} \right] \dots (2)$$

但し A, B, m はすべてその二元系に特有な定数である。Zn-Sb, Zn-Bi, Zn-Pb 系では本実験温度範囲内の活量が組成とともに完全に連続的に変化しないので, 活量変化を数式で表わし得ない。Zn-Cd, Zn-Sn, Zn-Al, Zn-Mg 系に関する実験結果よりつぎの (3) ~ (10) 式を得た。

Zn-Cd 系

$$\log \gamma_{Zn} = (404/T + 0.0362) (1-N_{Zn})^{1.84} \dots\dots\dots (3)$$

$$\log \gamma_{Cd} = (404/T + 0.0362) \left[(1-N_{Zn})^{1.84} - 2.19 (1-N_{Zn})^{0.84} + 1.19 \right] \dots\dots (4)$$

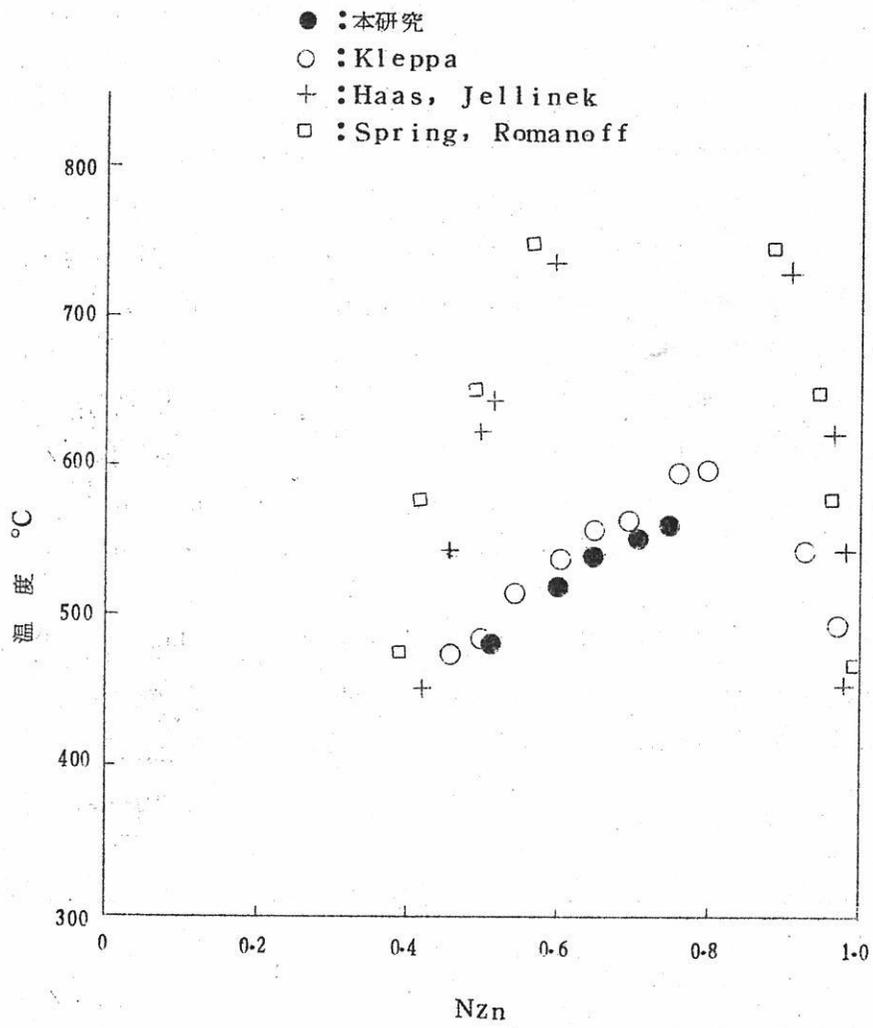


図 2. Zn-Bi 二元合金溶液の miscibility gap

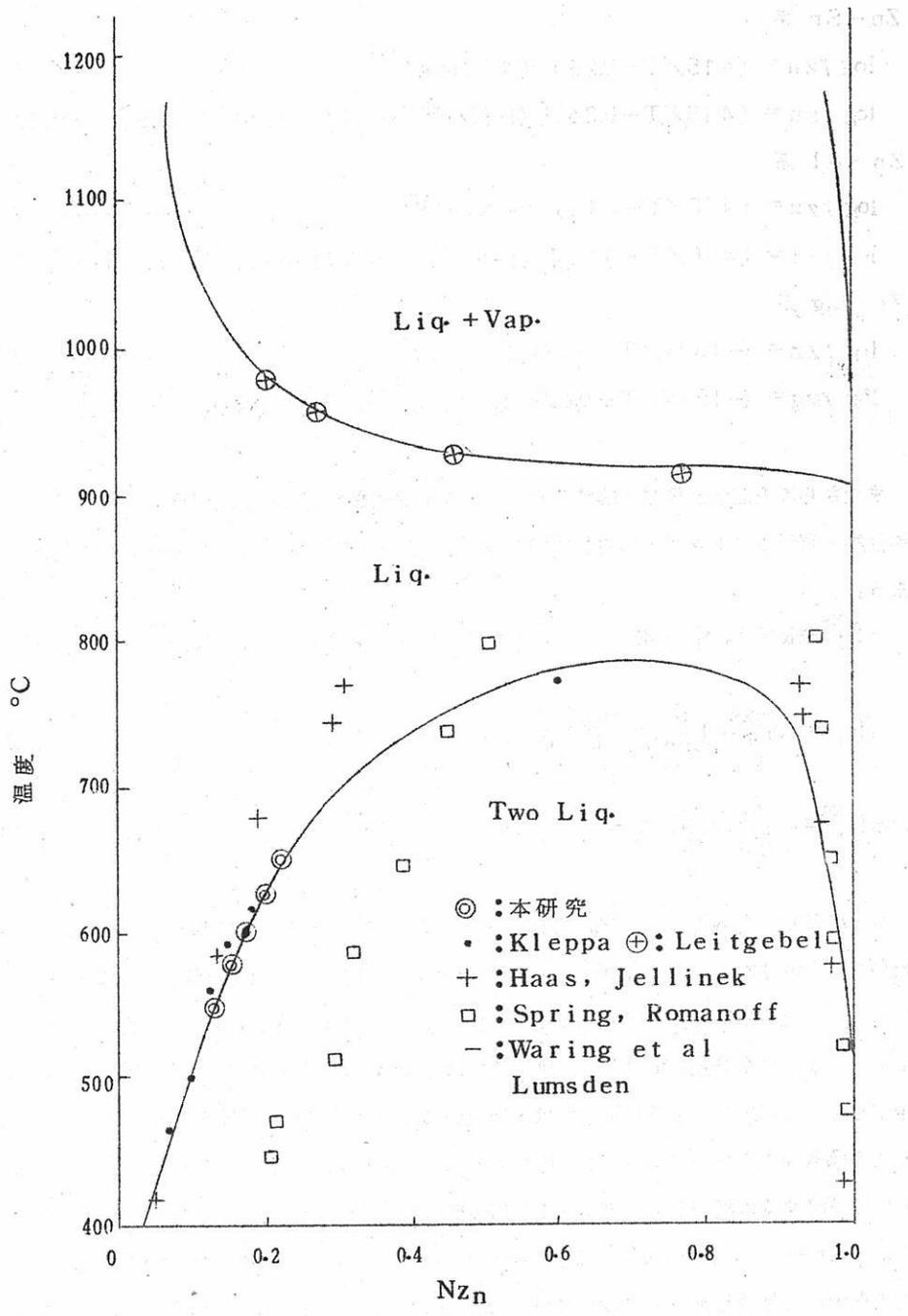


図3. Zn-Pb 二元合金溶液の miscibility gap

Zn-Sn 系

$$\log \gamma_{zn} = (415/T - 0.26) (1 - N_{zn})^{0.96} \dots\dots\dots (5)$$

$$\log \gamma_{sn} = (415/T - 0.26) [(1 - N_{zn})^{0.96} + 2.4 (1 - N_{zn})^{-0.04} - 2.5] \dots\dots (6)$$

Zn-Al 系

$$\log \gamma_{zn} = (480/T - 0.12) (1 - N_{zn})^{1.30} \dots\dots\dots (7)$$

$$\log \gamma_{al} = (480/T - 0.12) [(1 - N_{zn})^{1.30} - 4.3 (1 - N_{zn})^{0.30} + 3.3] \dots\dots (8)$$

Zn-Mg 系

$$\log \gamma_{zn} = (-1019/T + 0.67) (1 - N_{zn})^{1.55} \dots\dots\dots (9)$$

$$\log \gamma_{mg} = (-1019/T + 0.67) [(1 - N_{zn})^{1.55} - 2.82 (1 - N_{zn})^{0.55} + 1.82] \dots (10)$$

またさらに上記活量係数に関する温度，組成関係式をもとにして超過自由エネルギー，混合熱，超過エントロピーに対してつぎの(11)，(12)，(13)式を与えることが出来る。

$$\Delta \bar{F}_1^{xs} = RT \ln \gamma_1 = 4574 \log \gamma_1 = 4574 (A + BT) (1 - N_1)^m \dots\dots\dots (11)$$

$$\Delta \bar{H}_1 = \Delta \bar{F}_1^{xs} - T \frac{\partial}{\partial T} (\Delta \bar{F}_1^{xs}) = 4574 A (1 - N_1)^m \dots\dots\dots (12)$$

$$\Delta \bar{S}_1^{xs} = - \frac{\partial}{\partial T} (\Delta \bar{F}_1^{xs}) = -4574 B (1 - N_1)^m \dots\dots\dots (13)$$

つぎに二元合金溶液の熱力学的性質について検討する。まず超過自由エネルギー函数すなわち $\log \gamma_{zn} / (1 - N_{zn})^2$ の動向を検討するため図4はこの函数の組成による変化を図示したものである。Darken, Gurry⁹⁾はこの函数を α 函数と名付け，これによつて合金溶液を分類している。正則溶液ではこの函数が N_{zn} の如何にかゝらず一定値を示すものであり，理想溶液では一定値が0すなわち横軸と一致することになる。故にこの函数の大きさが理想溶液からの偏りを表わし， N_{zn} の変化によるこの函数の上昇或いは下降する勾配が正則溶液からの偏倚の度合を表わすものであると考えることが出来る。Zn-Cd, Zn-Al 二元系においてはエントロピーの値から考えて正則溶液の性質を示すと見做したが，この函数が N_{zn} の増大とともに僅かに上昇し，完全に正則溶液の特性を満たしてはいない。しかし乍ら他の二元系に比較して N_{zn} による変化は少ないと云うことは充分認められる。その他特に注目されることは Zn-Sb 二元系の

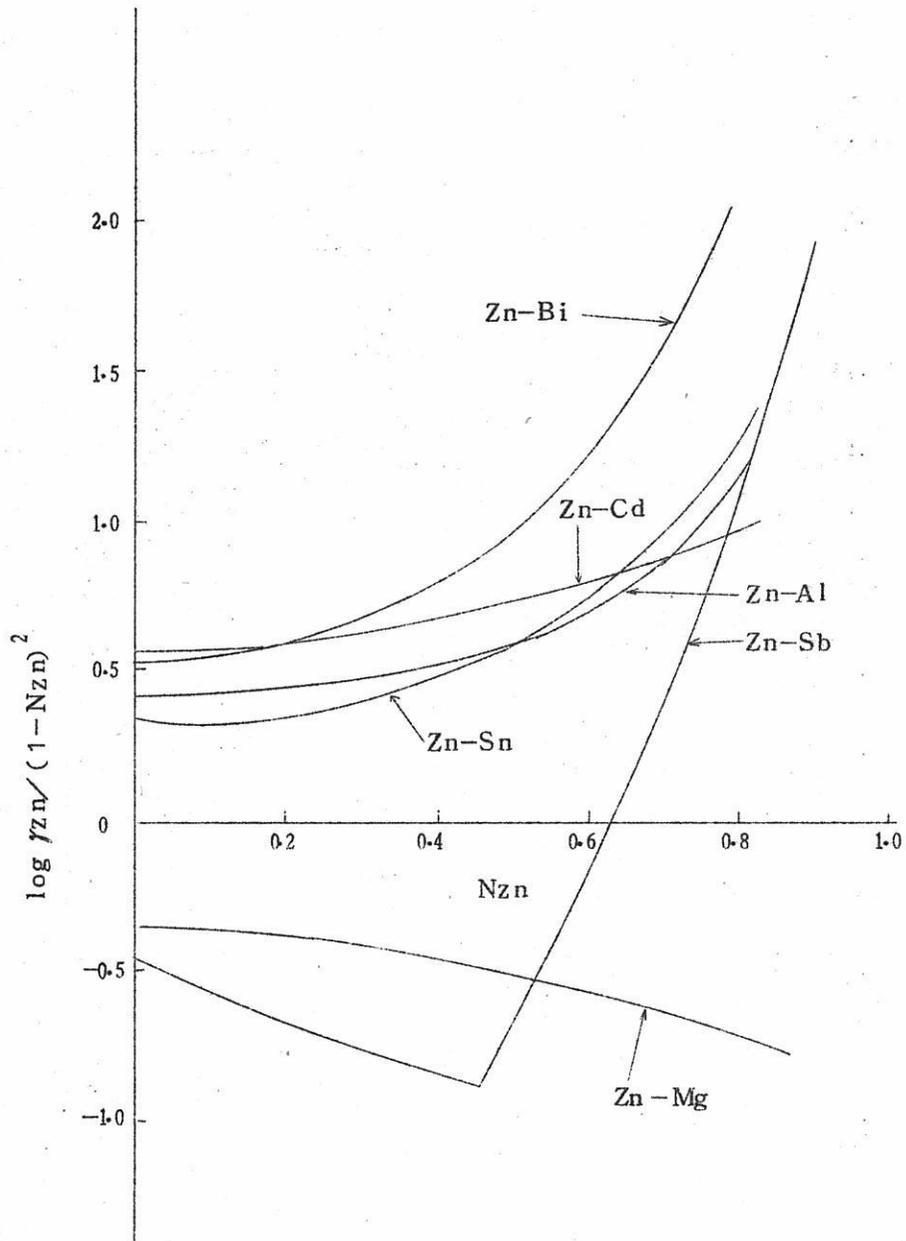


図4. 二元合金溶液における $\log \gamma_{Zn} / (1 - N_{Zn})^2$ と N_{Zn} との関係

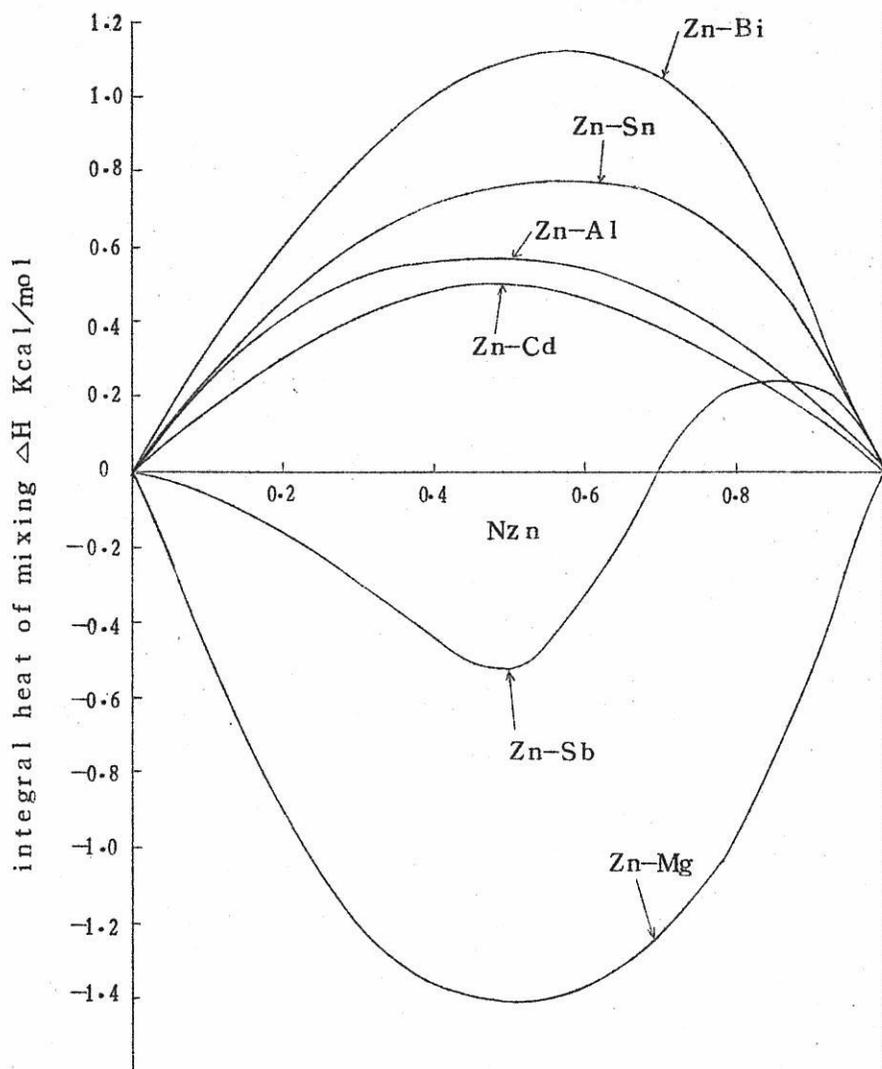


図 5. 二元合金溶液における
heat of mixing

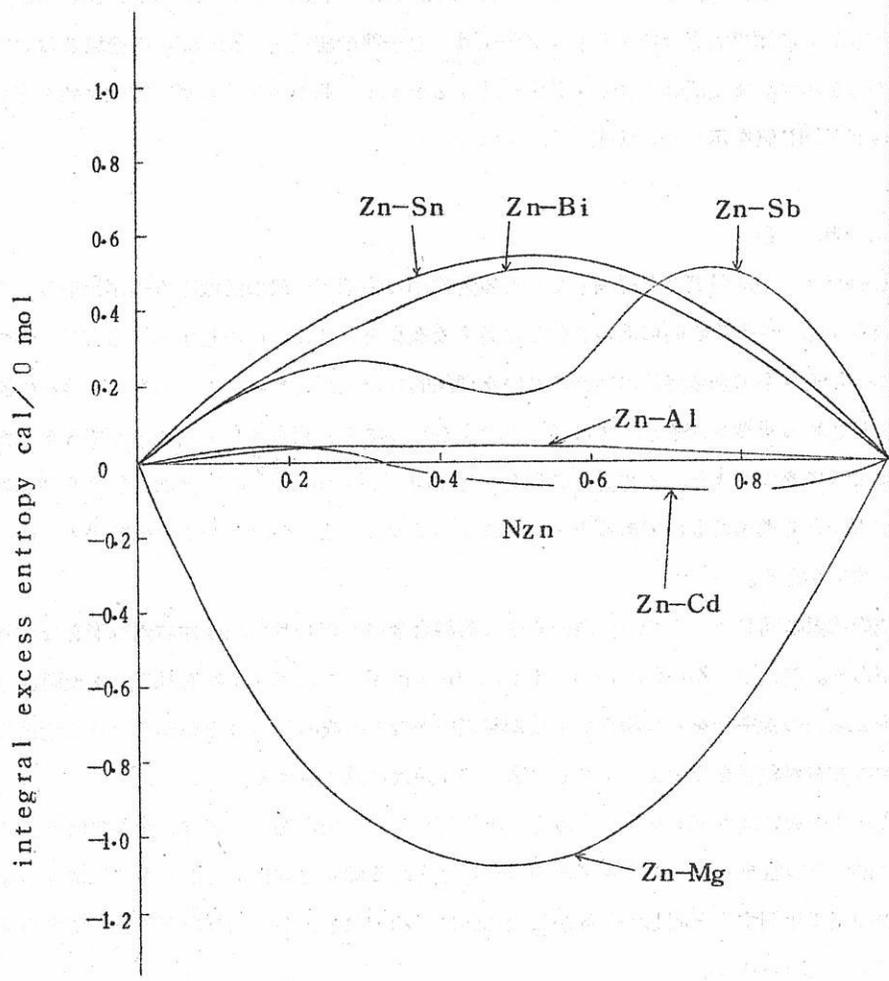


図6. 二元合金溶液における excess entropy

特異性であり、これは一点において交わる二つの直線によつて表わされ、この交点の示す組成において熱力学的諸性質が急変することを示している。

つぎに混合熱、超過エントロピーの積分値を一括して図5, 6に示す。ともに Zn-Sb 系の特異性に注目されるが、これを除けば混合熱は $\text{Zn-Bi} > \text{Zn-Sn} > \text{Zn-Al} >$

Zn-Cd > Zn-Mg の順に大きな値を示し、Zn-Mg系だけは全域負の値を示す。超過エントロピーの値も Zn-Sb 系を除けば Zn-Sn > Zn-Bi > Zn-Al > Zn-Cd > Zn-Mg の順で大きな値を示し、Zn-Cd の一部の組成と Zn-Mg の全域において負の値を示す。また既述の如く、Zn-Al, Zn-Cd 系のエントロピー変化は殆んど理想溶液と同じ値を示すことは充分認められる。

4. 考 察

Lewis が活量概念を提唱してから質量作用の法則が一般の溶液にも適用出来るようになり、過去半世紀の間に溶液の化学は急速な進歩をとげた。しかし乍ら、緒言でも述べた如く最近さらに合金溶液の構造に基いた理論的研究が行われるようになり、溶液の諸性質をきめる重要な因子としては活量よりもむしろ熱量と超過エントロピーが興味をもたれるようになってきた。この方面の研究としては Kleppa¹⁰⁾ の一連の実験ならびに考察がもつとも顕著なものであると考えられるのでその一部を紹介し、本研究結果と比較して考察にかえる。

周期率表の同じ族の二つの金属からなる溶融合金系の混合熱曲線は左右対称形をなす傾向がある。例えば Zn-Cd, Ga-In, Pb-Sn 系にこの傾向がみられる。また両成分とも2以上の原子価をもつ場合で、周期率表中の隣りの族の二つの金属からなる二元系でも大体左右対称形をなすようである。Zn-Al系はこれに属する。

また亜鉛或いはカドミウムと2以上の原子価をもつ金属からなる溶融二元系では一般に混合熱は正の値をもち、エネルギー的に非対称となる傾向を有し、その度合は二成分の原子価の差に比例すると記しているがこの傾向は Zn-Mg, Zn-Sb を例外として本研究結果でも認められる。

混合の超過エントロピーは一般につきの二つの部分からなると云われている。すなわち Configurational part と云つて混合液中の Complete randomness の欠陥によるものと thermal part と云つて Kopp-Neumann 法則からのずれによつて生ずるものの二つである。二元合金系において randomness の欠陥は超過エントロピーの積分値を負にすることは明らかであり、強い化学的結合をもつ場合は大きな負の値を示すのである。前述の如く固態で中間化合物を作る Zn-Mg, Zn-Sb 系のような場合は液状においても規則性が存在すると考えられるが、これは X線解析をはじめ、磁性、電気抵抗、粘性等の実験結果からも研究されている。図7, 8は混合熱と超

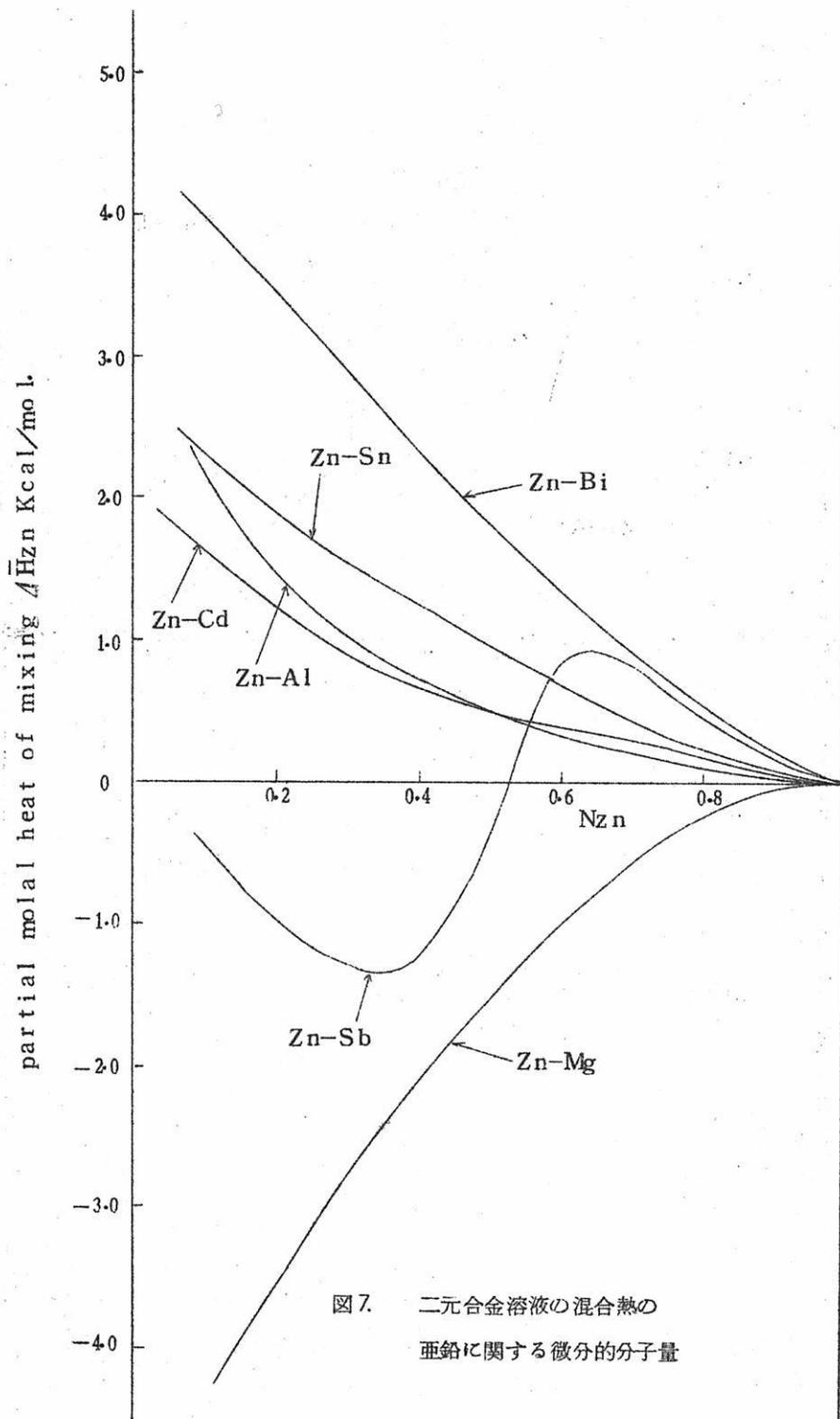


図7. 二元合金溶液の混合熱の
亜鉛に関する微分的分子量

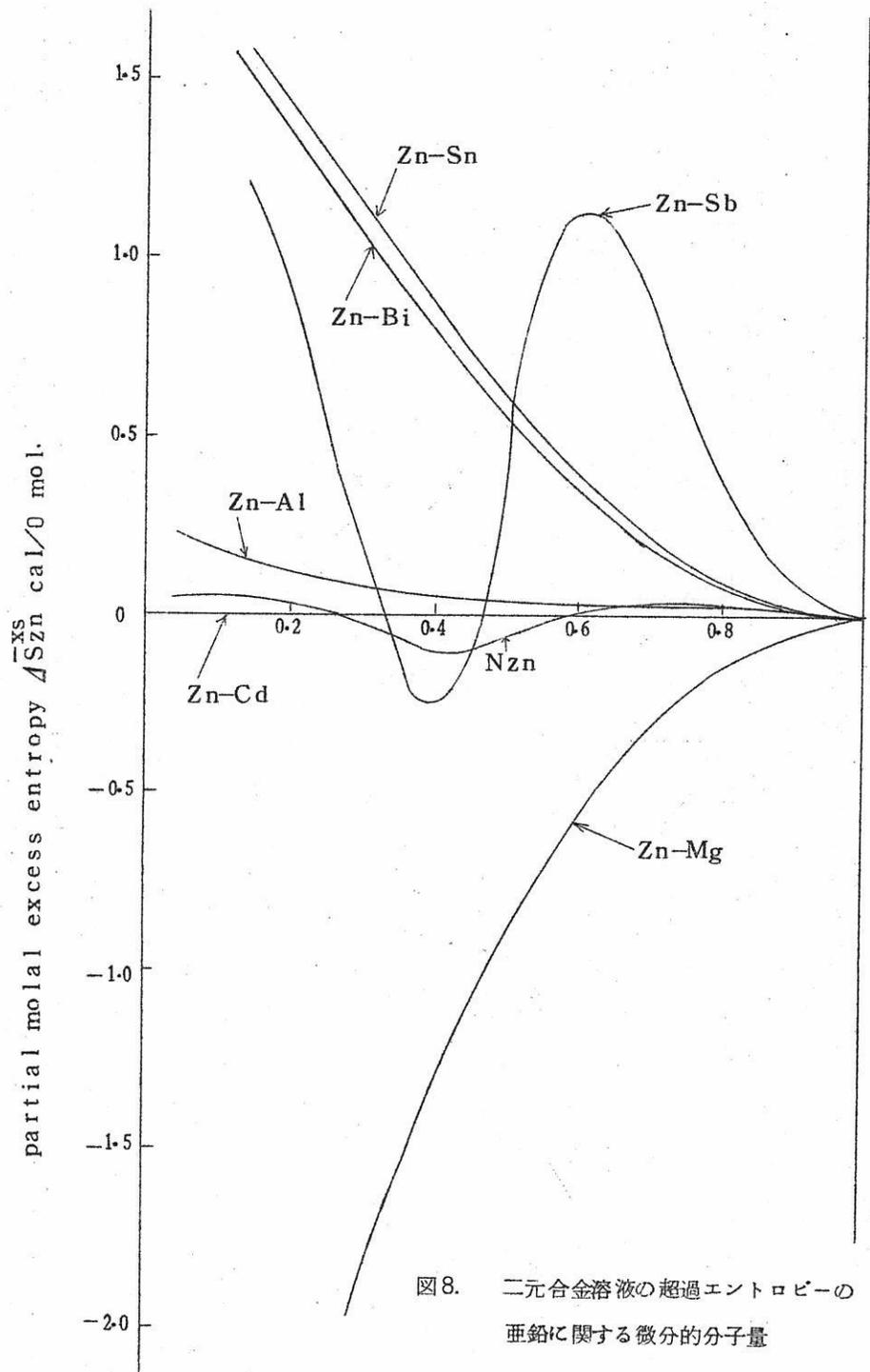


図8. 二元合金溶液の超過エントロピーの亜鉛に関する微分的分子量

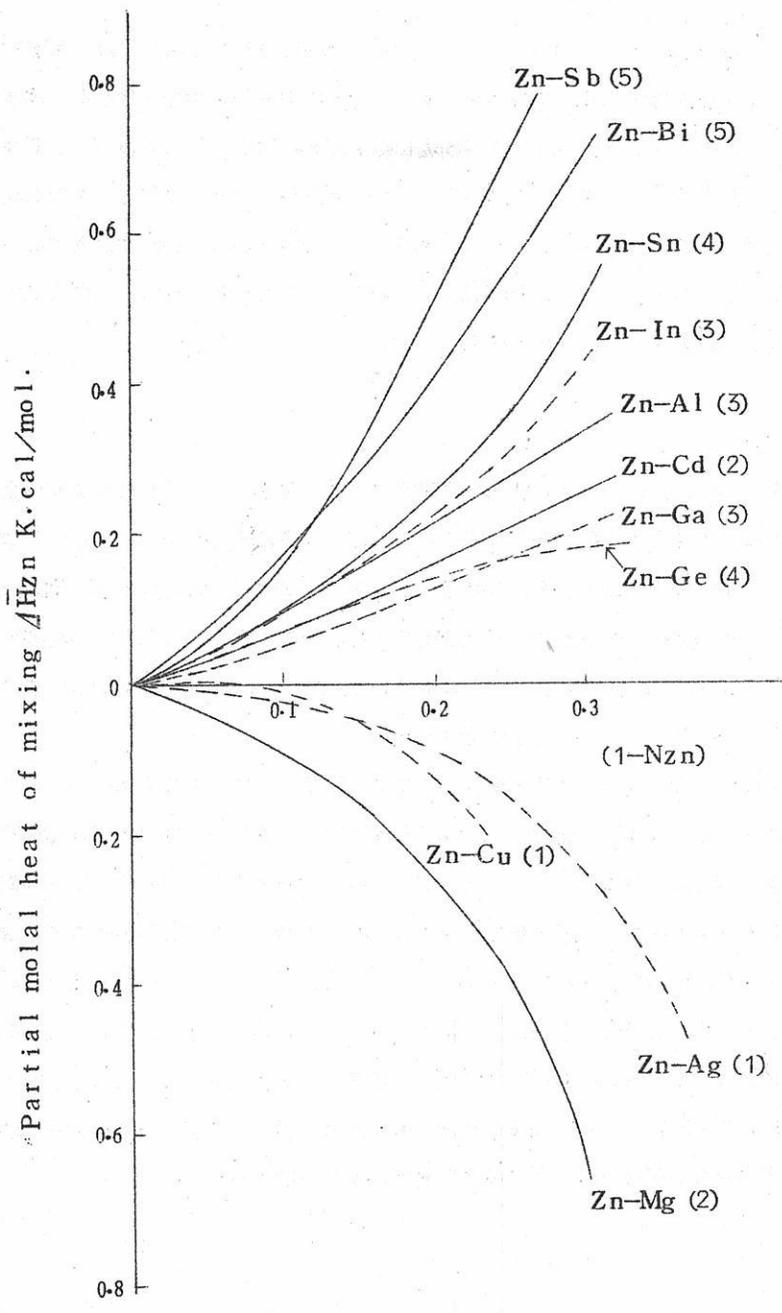


図9. 亜鉛濃厚二元合金溶液の混合熱の
亜鉛に関する微分的分子量

過エントロピーの亜鉛に関する微分的分子量である。これによれば Zn-Sb 系だけが S 字形を示し、他は大体混合熱、超過エントロピーともに原子価と相関々係があるように見うけられる。この傾向は高亜鉛濃度で特に著しく、図9の如く Friedel の理論¹⁾が Zn-Mg 系を除き成立つことを認める。Zn-Sb系がS字形の変化を示すのは局部規則性にもとづくものと考えられ、また高亜鉛濃度で Friedel の理論が適用出来る事実から考えて、かゝる組成では Zn-Mg 系の場合のような例外の性質を示すほど化学的結合力が強くないと考えることが出来る。

5. 総括

以上亜鉛を含んだ二元合金溶液の熱力学的研究結果の概要を示し、その結果より合金構成の各原子の特性と熱力学的諸性質との関係について2, 3の検討を加えた。しかし乍ら実験結果は云うまでもなく二元合金系のごく一部の例にすぎず以上の考察から本研究の総括として明確な規則性を述べることは甚だ危険である。一応現段階では二元合金溶液の熱力学的諸性質と成分金属原子の特性との関係について Kleppa が述べているつぎの傾向だけは本研究結果からも認めることが出来る。

すなわち一般に金属固溶体の性質を決定する重要な因子として二成分金属のつぎの三つの特性があげられる。(1) 電気陰性度 (2) 原子容 (3) 原子価。まず(電気陰性度の差の大きい場合は一般にそれら異種原子が化学的に結合する傾向が強く、屢々規則性中間化合物を作り、生成エネルギー熱を負にする傾向をもつ。一方(2)原子容の差異は生成エネルギー熱を正の方にする傾向を有し“misfit”エネルギーと云われる。最後に二成分の(3)原子価の差異はエネルギー(熱)の対称性を悪くする。以上が固溶体に関する理論であるが溶融合金系についても適用することが出来るようである。たゞ原子容の差異による影響だけは固態の場合ほど顕著ではない。たゞし以上三つの因子の相互作用は甚だ複雑なものがあり、今後の多くの研究に俟たねばならない。

文 献

- 1) 幸塚善作, 森山徐一郎, 久島玄三雄: 電気化学 28 (昭35) 456, 28 (昭35) 523, 29 (昭36) 242,
- 2) O. J. Kleppa: Liquid Metals and Solidification.

P.56 (1958) . A.S.M.

- 3) W.Oelsen: Archiv. Eisenhüttenw. 26 (1955) 19, 253, 519,
27 (1956) 487, 549, 607, 689, 743
28 (1957) 1
- 4) O.J.Kleppa: J.Am. Chem. Soc., 74 (1952) 6052
- 5) R.K.Waring et al: Trans. AIME 111 (1934) 255
- 6) K.Haas, K.Jellinek; Z.anorg. allgem. Chem., 12 (1933) 356
- 7) N.Spring, L.Romanoff; Z.anorg. allgem. Chem., 13
(1897) 29
- 8) W.Ptak; Bergakademie (11-3) (1959) 168
- 9) L.S.Darken, R.W.Gurry; Physical Chemistry of Metals.
P.271 (1953) Mc Graw-Hill Book Co.,
- 10) O.J.Kleppa: Act. Metallurgica. 6 (1958) 225,233
8 (1960) 435.
- 11) J.Friedel: Advanc. Phys. 3 (1954) 446

熔融塩ポーラログラフイー (LiCl-KCl系) の 実験技術に関して

京大・工研 西 朋太・一瀬光之尉

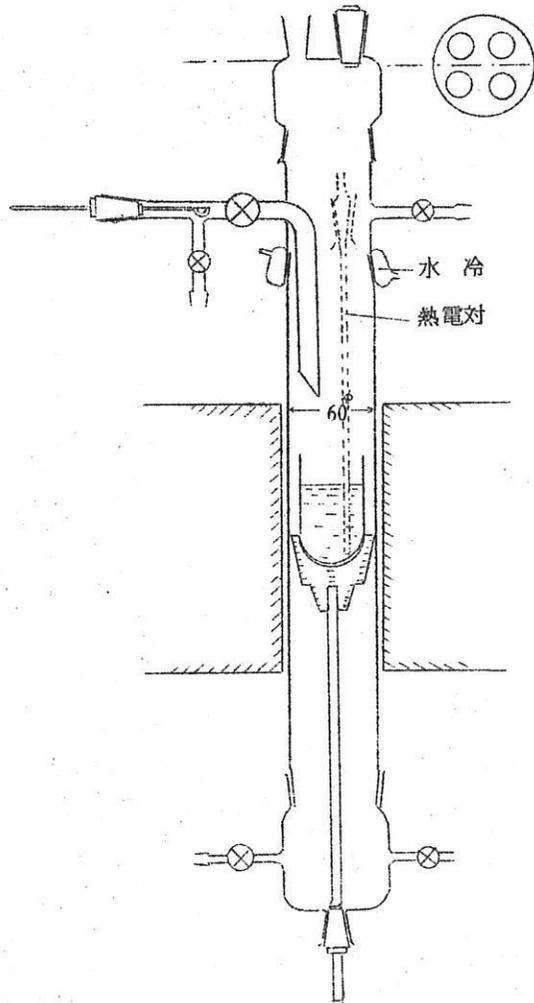
1. 緒 言

近時反応媒体として熔融塩を使用する工業が盛んとなつて来たが、熔融塩中における反応機構については不明の事が多い。われわれは熔融塩中の電極反応ならびに錯イオンの生成がこれに及ぼす影響を水溶液の場合と同程度の精度で測定するのを感じた。これに対する研究手段の一つにポーラログラフイーがある。しかし高温かつ反応性激しき熔融塩系においてこの精度を保つためには、水溶液の場合と異なりこの手段自身が、基礎的な実験技術、測定法、解析法などの点で更に開発を必要とする状態にある¹⁾。このための研究の溶媒にはまず、熔融塩電気化学の研究でもつとも広く用いられているLiCl-KCl共融混合物をえらんだ。

この研究報告は我々の行つている、ポーラロの実験技術(電解槽、電極の使用条件、溶媒の調製法)の報告および、熔融塩での測定法に適すると思われる電解型式のポーラログラフの試作に関する中間報告である。

II 電解槽 (1 図)

Laitinen²⁾, Bockris³⁾ 等と同原理であるが若干の特徴を持つたものを設計した。炉の各部分の接続は気密保持のためスリ合せとした。炉心管は石英製とした。上部の、テレックス製のスリ合せキャップには4個の、共通ズリの孔を設けて電極類や攪拌用ガス導入管を挿入した。これらの上下回転前後運動を行うためにはWilson Seal やベローズを用いた。側部にはBockris 式の間室を設け、また熱電対挿入用のスリ合せ孔をつけた。下部にもキャップをつけこれにガス導入管とWilson Seal を設けて、雰囲気ガス(精製アルゴン)を下部より導入するとともにまた熔融塩の容器を図の如く上下可動とした。熔融塩はテレックスまたは石英製坩堝に入れ、超高質アルミナの支持管の上の黒鉛製の台の上に乗せた。炉心管の外側には厚さ5mmの均熱板を設けた。坩堝の温度制御(電位差計式自動温度調節器)は電源のオン・オフ(5~10%制御)に際し、450°C



1050

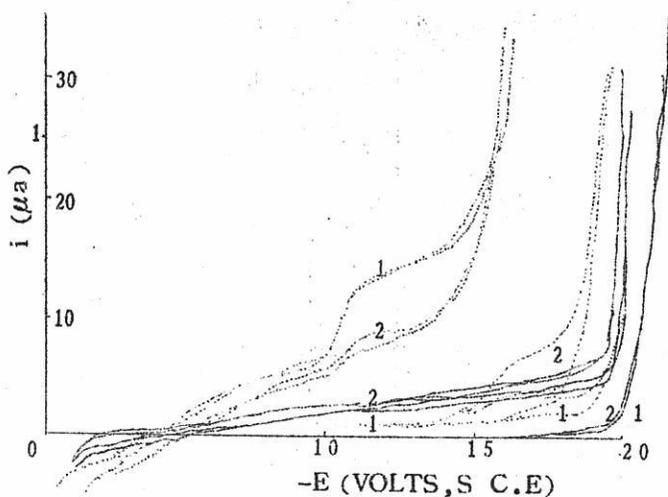
第 1 図

附近で $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 以内に保つことができた。

Ⅱ 溶媒調製法

(1) LiCl の精製, 市販 LiCl の 40 wt% 水溶液に H_2O_2 を添加し Fe を酸化した後アンモニアで水酸化鉄として沈澱除去し, Mg , Ca , Ba は $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ を加えて少量の Li とともに共沈させそれぞれ除去した。 Li は当量の $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ を加え Li_2CO_3 として沈澱 (不純物アニオンとはこゝで分離) させた。 Fe は一回の操作で除去できない時があるためこれらの操作を 2 回くり返し, また中間で

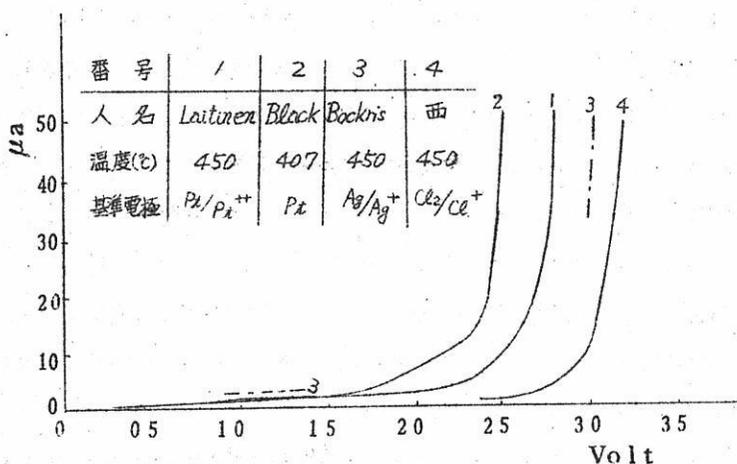
LiCl を赤熱して、水溶液ポーラロでFeを完全に消失せしめ得た。Ba波も消失し、かつ重金属によると思われるバックグラウンドも全体的に改善できた。2種の市販LiCl 40 wt % 水溶液の精製前後のポーラログラムを2図に示した。



第 2 図

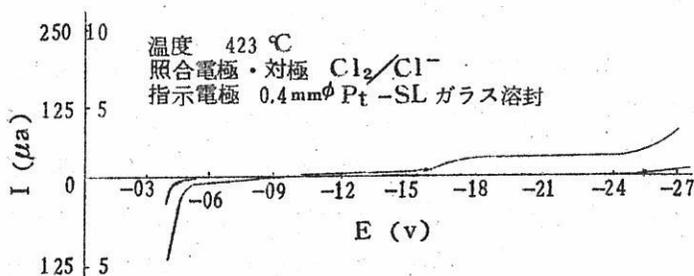
(2) 無水LiCl-KCl溶媒の調製法, LiCl は潮解性があり, かつ水分が存在すれば高温で加水分解する。LiCl-KCl浴中の水分の存在はポーラロのバックグラウンドを増大(乾燥度合の指標ともなる)する。このため浴の調製に特に注意が払われている。水分を除去する方法としてはMaricle⁴⁾のCl₂法, Laitinen²⁾のHCl法, Bockris³⁾の前電解法がある。先ず予備テストとしてLiCl-KCl浴に多量のLiOHを添加し, これにCl₂およびHClガスを通して沈澱の消失速度と, 最終状態の冷却固化したものの水溶液の酸度を測定した結果, HClの方が反応が確実かつすみやかに完了するのをみたのでHCl法を採用した。しかしLaitinen法ではまず, 混合粉末中のフリーの水分を極く微量となすために長時間常温で真空乾燥を行っている結果粉末塩をセルに装填後使用可能になるまで総計85時間を要し, 実験上極めて不便である。我々はこの工程に相当する部分を改良して, 装填後1.5hrで, 3図4に示す如く, Laitinenの得た結果と充分匹敵するポーラログラムを示す浴を調製し得た。なお前電解の効果についても検討したのでこれらについて報告する。

(HCl法) 精製したLiCl 40 wt % 水溶液に計算量のKClおよび25 wt %のNH₄Clを加え磁製皿で蒸発乾固, 粉碎した。これを大型白金坩堝に盛り, この中に



第 3 図

2, 3本の石英製のHClガス導入管の先端を埋め, HClガスを通しつゝ除々に加熱して溶融せしめ, NH₄Clが揮発し去つた後さらに加熱して赤熱にいたらしめる。HClガス飽和のまま半融アルミナ製坩堝(50cc)に注ぎ, デシケーター中で放冷した。この様にして得た固塊を広口のネジツキ栓の大型ポリエチレンびんに多量に保存した。以上が前処理であるが, この第一の特徴はNH₄ClとHClの存在で赤熱して加水分解を防止しながら水を除去した事, 第2はHCl飽和のまま急冷して得た表面積の少ない固塊をセル装填の出発物質としたことである。実験にあつてはこれを手早く, 真空乾燥し550℃に予熱した電解槽に移し, 真空に引いた後HClガスを導入し, 溶融後温度を所定の値に制御して, 浴中にHClガスを20分, Arを40分通した。その後15分真空に引きArで常圧にもどして調製を終つた。面積0.126mm²の白金静止平面電極でつたバックグラウンドを3図4, 4図および10図に示した。バックグラウンドの性質や不純物の影響



第 4 図

については研究中であるがその一部については工研彙報⁵⁾を参照されたい。

(前電解の効果) バックグラウンドの所見によれば残余電流は主として還元電流である。よつて非分極性の照合用塩素電極を前電解の陽極として兼用し、陰極には約 25 cm^2 のAgまたはWを用いて前電解を行い還元性不純物の除去を試みた。Ag電極はバックグラウンドの改善にWよりやや効果があるが、大面積のAgの浸漬が長時間にわたるので銀コロイドによる浴の汚染はさけられない。 25.7 cm^2 のW電極(ラセン状)を用いて、 -2.7 V の定電位および 15 ma の定電流電解を行った。いずれも上記の方法によつて得た浴に対しては著しい効果はなかつた。しかし乾燥管理が不十分で残余電流が著しく大きい浴に対しては効果があつた。すなわち15時間の定電位電解によつて -2.6 V の $6\mu\text{a}$ の残余電流(前電解電流 3 ma)は $2\mu\text{a}$ (0.8 ma)に減少したが更に電解を続けても、前電解電流、残余電流ともに減少しなかつた。すなわち上記の方法で調製した浴は脱水管理が不十分な浴に対して長時間前電解して得られるものに充分匹敵することが明らかになつた。

IV 電 極

[1] 照合電極。構造の簡単な金属電極でなく塩素電極を用いた理由は、溶媒自身のアニオン(Cl')を電位規定イオンとすることにより次の効果の生ずるのを期待したからである。

① ある反応系の測定電位が直ちにその条件での反応の ΔF に対応する。 M/M^+ 型電極の如く単位濃度に外挿する必要がない。

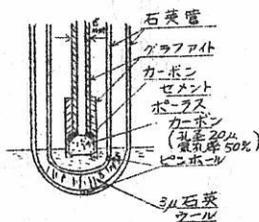
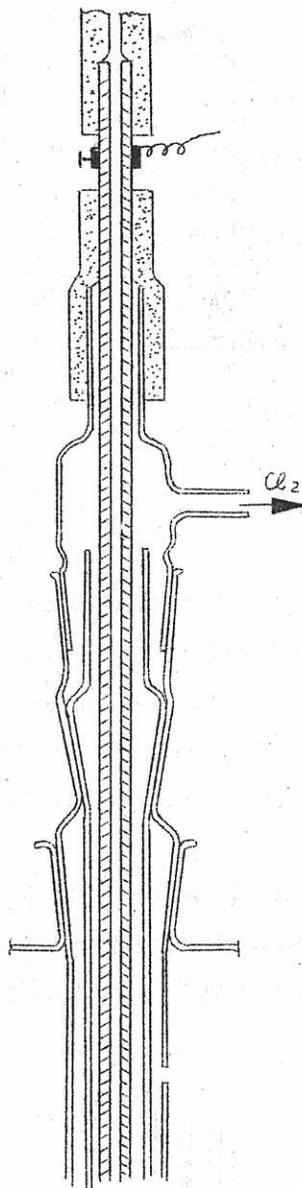
② 濃度分極が少ない。したがつて照合電極、対極として優れている。

③ 被検出イオンの塩化物を浴に加える代りに、この金属を陽極とし塩素電極を補助電極として電解的に添加することができる。

④ Liquid junction potentialが生じない。

⑤ 液絡部の不備で溶存塩素が被測定系にもれてもArのバブリングで容易に除去できる。

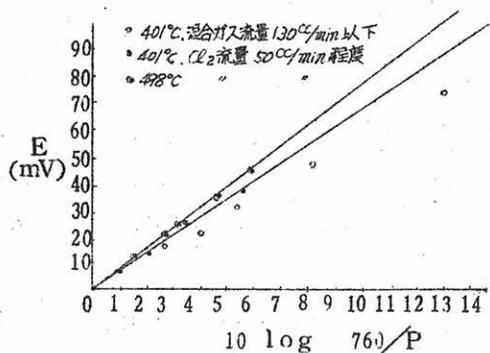
構造を5図に示したが特長は炭素極の形状(平衡性の促進)および液絡部がdouble junction(測定系の汚染を厳密にさける)になつている点である。この場合対極、補助電極として大電流を流す場合もあるのでガラス隔膜は使用しなかつた。先端のポーラスカーボンに蔗糖の飽和溶液を含浸し真空乾燥した後塩素気流中で 800°C で2時間加熱して電極とした。内孔に乾燥塩素を送り、浴に $3\sim 4\text{ mm}$ 浸漬したポーラスカーボンより小気泡として散逸させた。この構造で塩素流量は 15 mmHg で $40\sim 100\text{ cc/min}$ であ



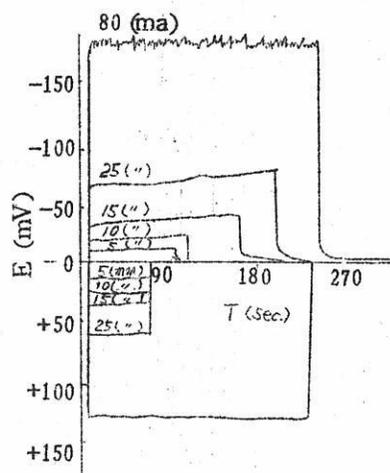
第 5 図

つた。液絡部は厚さ 2.0 mm の不透明石英管の底に径 0.1 mm 以下のピンホールをあけたものを 2 個 double junction として使用し中間には緊密に圧縮した 2~4 μ の石英ウールを詰め、中間室は測定系と同じ Ar 雰囲気とした。液絡部の抵抗は 60~80 Ω (1000°C/s 交流ブリッジ法) であつた。

(実験結果) ①浸漬後電位は負側より徐々に増加し 5~40 分で定常値に達する。その後少くも 15 時間は 0.1 mV 以内で一定値を保つた。② 17 個の電極のうち 12 本が ±0.25 mV, 5 本が ±0.5 mV 以内の再現性で定常電位を示した。この値に達した後の塩素流量による電位変動は 50 cc/min 以上でほとんど無視できた。流量を 0 にすると数秒で 2~3 mV 降下する。定常状態で電位はバブルに同期して平均値の上下を 0.1~0.2 mV の振巾で変動している。③ Cl₂ (760 mmHg) / LiCl-KCl // LiCl-KCl / Cl₂ (P mmHg), Ar { (760-P) mmHg } なるガス濃淡電池を組み塩素分圧 P を変えて起電力を測定した結果を 6 図に示す。実線は $E = 2F/RT \cdot \ln 760/P$ である。●と○は混合ガス中の塩素の流量を 50 cc/min 程度に保ち夫々 401°C および 498°C で測定した値である。これらは理論値とよく一致している。この実験で 400~500°C の LiCl-KCl 系での塩素電極電位が熱力学的平衡電位であることが明らかになった。④対極や補助電極として電流を流す時の分極の程度をたしかめておく必要があつた。裸の塩素電極間に電流を断続し、この際に生じる分極を他の塩



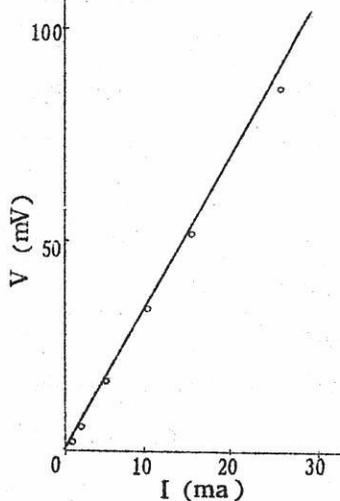
第 6 図



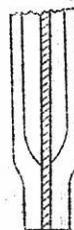
第 7 図

素照合電極を用いて測定した例を第7図に示す。分極は図の如く瞬間的に変化する部分と除々に変化する部分とから成立っている。前者は分極の大部分（陽分極ではほとんど100%，陰分極で約95%）を占め、8図の如く交流ブリッジで測定した電極抵抗に、そのときの分極電流を乗じた値にほぼ等しい。電極に長時間大電流（80 ma 1時間）を流して陰陽の分極を起させた後に電流を切れれば急速に復極して（陽分極では瞬間的，陰分極では4分位で） ± 0.15 mV 以内で旧値に復する。

〔2〕固体の分極指示用微小電極。電極は9図の如く約 0.4 mm ϕ (B.S.26番)の金属線を外径 6 mm ϕ の、その金属にマツチしたガラス管に溶封して、先端をカーボランダム次にベンガラで直角に研磨したものを用い、これを静置して使用した。かかる電極の利点



第 8 図

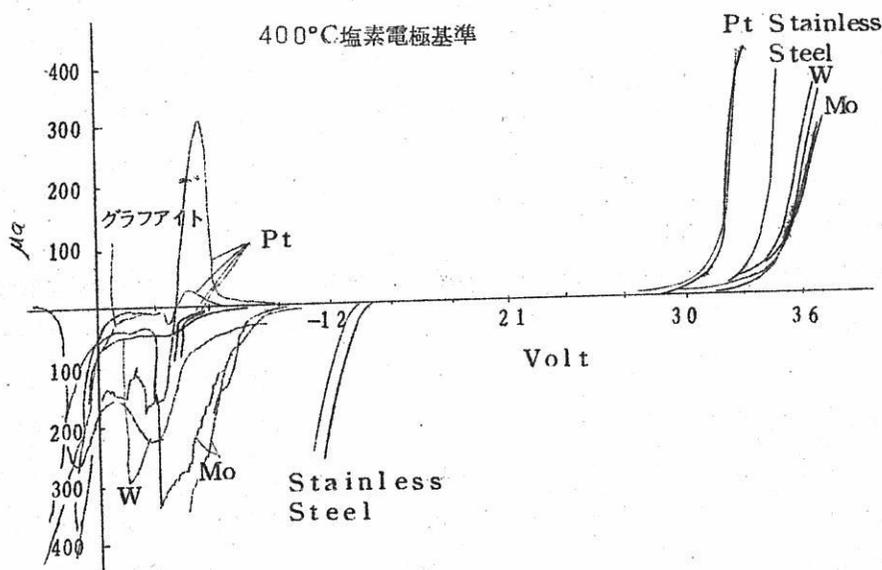


第 9 図

は、数回使用した後、電極面をわずかに研磨し直せば何回でも再生が効く点、および後述の電解型式のポーロに於て、理論的に簡単な線型拡散電極として扱える点である。

(溶封方法とバックグラウンド) 各種金属は特殊な前処理⁶⁾をした後溶封した。Pt に対しては、鉛ガラスはPbに基因すると思われる波を溶融塩のバックグラウンドに与え、並ガラスは浴に対する耐蝕性が乏しい。SLガラスは比較的良いが、1mm^φ以上のPt線は溶封できない。Wに対してはテレックスまたはBZガラスが好結果を与えたが、BTガラスによるビード巻を行えば、不規則かつ大きな残余電流を与えるので不可である。素地ガラスでビード巻きして溶封し、注意深く徐冷する。溶封の完全性の証左と云われるWシール面の黄金色酸化物の存在⁶⁾は電位的に再現性のある特殊な波を生じて残余電流を増大せしめるので不可、Wの地金の色が出ていなければならない(所謂メタリックシールの状態)。酸素一都市ガス炎を用いすばやくビード巻きしなければならない。MoはBMガラスでビード巻きしてBMガラスに、ステンレスはSLガラスでビード巻きしてSLガラスに封じた。グラファイトは先端を尖らして浴にわずかに浸ける方法によつた。

(電極金属とバックグラウンド) 電流の最終上昇の陰分極側の電位はアルカリ金属の析出と推定されるが10図の如く電極金属によつてかなりの差がみられる。陽分極側は使用した金属の酸化が種々の電位で起つているものと推定される。グラフアイトではCl⁻の放

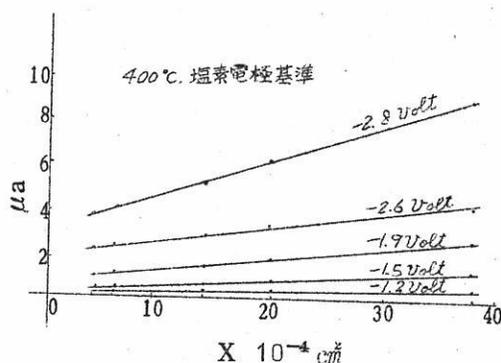


第 10 図

電であろう。陽極効果に似た現象が認められるがMoに於て著しい。Ptの場合0Vから掃引すると、0.3~0.4Vでピークが出るが、一旦溶出したPtイオンの放電と考えられる。調べたい反応系の電位が使用可能な電位範囲に入るような、またその系の還元態なる金属と合金を作らないような電極金属を適宜選ぶべきである。

(一本の電極で残余電流を同一浴に対してくり返し測定した場合の再現性) Ptの場合、掃引の最初の1~2回で得られるバックグラウンドは極めてわずかの電流しか流れない場合が多い。-0.6Vから-2.7Vまでの掃引であれば(但し毎回、-0.6Vで残余電流値が旧の値に復するのを待つてから)、2~3回目より一致しはじめ15回にわたり-24Vで±0.1 μ aの再現性を示した(例えば1.2±0.1 μ a)。-3V以上まで掃引すれば残余電流は少しずつ増加しはじめる。これを取り出して電極面を観察すると、Pt-ガラス溶封部が折出アルカリ金属で侵され、白金とともに黒色を呈している。Wの場合、溶封に注意しても±0.5 μ aのバラツキはさげられない。しかしアルカリ金属折出の影響は白金ほど強くは受けなかつた。

(電極面積と残余電流) 白金電極の面積を変えて、残余電流を測定した。11図に電位をパラメーターにして、両者の関係を示した。面積0に於ける電流の外挿値が0にならないのは興味がある。



第 11 図

V ポーラログラム測定法

溶融塩ポーラロでは分極性微小

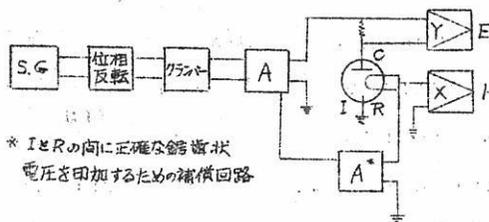
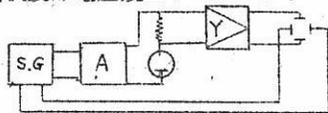
電極に水銀以外の液体金属を使つた例⁷⁾もあるが、技術的に難点があり、普遍的に採用できない。水銀には温度による制約がある。したがつて固体電極によらざるを得ないので現状であるが、通常のポーラログラムによるかぎり相当な解析に耐える程の定量的数値は、理論的に得られないのは明らかである⁸⁾。実際、定量的な観点から行なつた研究としては低温のnitrate浴(180°C)で、錯化を研究した例⁹⁾と、最初に溶融塩にポーラロを適用してヘイロフスキー式とイルコビツチ式をたしかめた例¹⁰⁾との2つがあるにすぎないが勿論この場合水銀滴下電極を使用しているのである。しかし固体電極を用いても電解形式として電解量の少ない迅速分極法を採用すれば、次の効果が期待できる。但し迅速

分極とは分極性電極が分極開始電位から最終電位（通常溶媒のアニオンまたはカチオンの放電電位）まで変化するに要する時間が短い場合を指した。

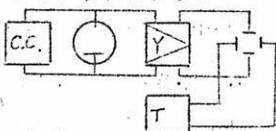
- ①物質移動が拡散のみに限られる。
- ②析出物による電極表面の変形が無視できる。
- ③電析物の2次反応がさげられる可能性がある。

その結果従来の、通常の熔融塩ポーラログラムでは不可能であつた詳細な理論的解析への道がひかれる。かくしてはじめて所期の目的が達成できるであろう。熔融塩に適する回路特性を持った鋸歯状波電位規正ポーラログラムと交流クロノポテンシヨグラフを試作した¹¹⁾。前者は反応の質的特性による特性電位をスペクトルのピークの位置で、後者は反応の量的特性（この場合時間）をスペクトルのピーク間の距離で与えるから、そのポーラログラムがブ

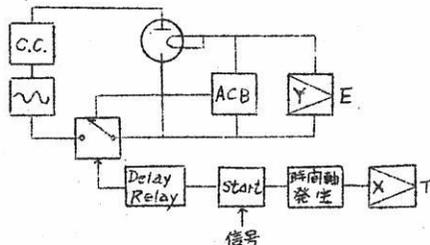
鋸歯状波形電位規正ポーラログラム



クロノポテンシヨグラフ



交流クロノポテンシヨグラフ



第 12 図

ロードであろうと予想される熔融塩系において、良好な解像力と精度を示す事が期待される。装置の回路図、従来の水溶液のものに対する改良点、動作特性等について報告したいと思う。

VI 結 言

以上、熔融塩ポーラログラフイーにおいて筆者等が意図した点、その結果必要となつて行つた所の実験操作上、測定技術上の改良点について報告した。踏み出したばかりの第一歩について、まだまとめて云える段階でないにもかかわらず報告した。御叱正をお願いする次第である。

文 献

- 1) 吉沢四郎 ポーラログラフイー 9, 2 (1961)
- 2) H.A.Laitinen et al, J. Electrochem. Soc., 104, 516 (1957)
- 3) J.O'M. Bockris et al, Trans. Farad. Soc., 55, 1904 (1959)
- 4) D.L. Maricle et al, J. Electrochem. Soc., 107, 354 (1960)
- 5) 西朋太, 一瀬光之尉, 京大工研彙報, 20 21 (昭36 9月)
- 6) J.H. Partridge, "Glass-To-Metal Seals", The Society of Glass Technology, 1949.
- 7) R.J. Heus et al, J. Electrochem. Soc., 107 824 (1960)
- 8) P. Delahay, "New Instrumental Methods in Electrochemistry", Interscience, New York (1954).
- 9) J.H. Christie et al, J.A.C.S., 82 1841 (1960)
- 10) N.H. Nachtrieb et al, J.A.C.S., 72 3558 (1950)
- 11) 西朋太, 一瀬光之尉, 京大工研彙報 19, 26 (昭36 3月).

インピーダンス測定によるアルミナ熔融塩電解 における陽極反応機構

ミュンヘン工科大学電気化学研究室

Paul Drossbach u. Tomoyasu Hashino

(端野朝康, 京大工研)

アルミナ熔融塩電解における反応機構について多くの定常法, 例えば電流電圧曲線法, 平衡電位測定法等により推定されているが, これはいうまでもなくその方法の性格上間接法にすぎず, 相当の飛躍を含んでいる。したがってその結論は可成り多様で, 何れが正しいかは, その根拠が定常法の域を出ない限り断定することができない。即ち最早定常法は充分行われつくされ, その限界に來た感が深く¹⁾もつと定量的に直接その機構を明らかにするためにはどうしても非定常法 (kinetische methode) によらねばならない。

われわれは以上の見地より, アルミナ熔融塩の陽極反応に対して kinetisch な方法を適用し, その機構を直接明らかにすることを試みた。この陽極反応は典型的な四つの過程, 即ち電極への輸送, 放電, 化学反応, ガス発生よりなることがわかる。予備実験よりその律速が msec のオーダーにあり, 過電圧が所謂拡散 (対流を考えた輸送), 反応, 抵抗に律速されるものと推定出来る。それでこの程度の変化を測定出来る方法として, われわれは "Galvanostatische Methode", "Potentiostatische Methode", "Impedanzmessungs Methode" を選び, この三つの方法で行つた。

これ等は一連のつながりがあり, 先ずオ三の方法で大体の見当をつけ, われわれの上記の推定が正しいことを知り, 本実験としてオ一, オ二の方法で結論を出し, 最後にもう一度オ三の方法でその証明を行つた。こゝでは最後の方法で行つた結果のみを簡単に紹介する程度でお許しを頂きたい。詳細を説明するにはこの一連の研究の最初から必要であるばかりでなく, Impedanz の部分のみでも計算が複雑すぎる。一番最初の部分は既に発表され²⁾残部も既に詳細な論文として投稿中であるのでそれを参照頂ければ幸である。そんな意味でこゝでは計算は一切はふいた。

緒 論

使用した浴は Li_3AlF_6 (30 mol%) - Na_3AlF_6 (65 mol%) - Al_2O_3 (5 mol%) で、測定温度は 870°C 、完全なアルゴン雰囲気で行った。この実験条件を選んだ理由は、すべての定常的方法で充分明らかにされていることは勿論、更にこれより後に述べるように陽極発生ガス中の CO の少い所をねらった。

理 論

この場合の陽極は黒鉛を熔融塩中につけただけであるから、完全な "fremde Elektrode" であり、電解電位から考えると非常に複雑な "mischpotential" を示すので、平衡電位を得ることは实际的に極めて困難である。それ故われわれは電流 $i > 0$ なる分極状態を対象とした。この場合、前にことわつた理由で、交換電流密度 i_0 は極めて大きい ($i_0 \gg i$) という仮定で論議を進めた。³⁾

われわれは計算モデルを組むために次のような仮定を行つた。

1. 酸素イオン又は酸素を含んだ基が電極面に輸送されて来る。この場合陽極ガス発生のために対流が生ずるが、色々の仮定をもうけて定常な対流とする。
2. 直接又は間接な放電で Oads が生成する。
3. この Oads の再結合の確率は極めて少く、それより早く電極炭素と種々なる過程を通つて反応を行う。これにより COads 、 CO_2ads が生成する。
4. COads 、 CO_2ads は浴中にとけて対流ではこび去られるはずであるが、大部分は COgas 、 CO_2gas となつてはこび去られる。したがつて簡単のため CO 、 CO_2 の溶解による輸送は無視する。

I. 酸素の輸送

他の二つの方法で酸素は O^{2-} となつて輸送され、電極反応にあずかることが明らかにせられたので、こゝではその結論を採用することにした。

i) オーの近似法として、われわれは拡散における体流の影響を拡散層の厚さ δ (cm) を規定することによつてのみ与える。従つてこの場合、陽極表面より δ なる距離以上は常に溶液濃度 C^* (0) にあり、直流電流密度 i により定常拡散が行われており、そこに極めて小さい交流電流密度 \tilde{i} が附加されたモデルから拡散方程式の解として交流成分に相当する濃度

$$\bar{C}_{(0)} \text{ at } x=0 = -\frac{\tanh(\delta \sqrt{\frac{j\omega}{D}})}{\sqrt{2D\omega}} (1-j) i \gamma \quad (1)$$

が得られる。但し $j = \sqrt{-1}$, $\gamma = \frac{1}{2Fr}$, D : 拡散係数 (cm^2/sec), ω : 交流の角速度 ($= 2\pi f$ (f : Herz)) である。これより Impedanz (Ω)

$$\mathcal{R}_d = \frac{RT}{4Fr^2} \frac{(1-j) \tanh(\delta \sqrt{\frac{j\omega}{D}})}{(3C^* - \frac{i\gamma\delta}{D}) \sqrt{2D\omega}} \quad (2)$$

但し C^* はアルミナの濃度 (mol/cm^3) i は直流電流密度 である。

ii) オ二の近似法として本来の対流の式

$$\frac{dc(0)}{dt} = D \operatorname{div} \operatorname{grad} C(0) + \operatorname{div}(vC(0)) \quad (3)$$

から計算する場合、発生ガスが所謂 "hervorgehende kraft" とする。しかし "heterogene" であると非常に困難であるので大近似として気体が電極から単分子の大きさの体積をもつたまま、電極から直角方向に速度 v で拡散に対して充分速くまで押し出されるとする。かくすれば更に生ずる気体浮上によつて生ずる対流の影響も無視することができる。

以上の境界条件で (3) を解くと Impedanz

$$\mathcal{R}_k = \frac{RTv\delta \exp\left(\frac{v\delta}{D}\right)}{2FrD \left[6C^* FrV + \bar{i} \left\{ 1 - \exp\left(\frac{v\delta}{D}\right) \right\} \right]} \times \frac{(a_1^2 \alpha_1 + a_2^2 \alpha_2) - a_1 a_2 (\alpha_1 + \alpha_2) + 2 a_1 a_2 \beta \sin(2\beta) - j [a_1 a_2 (\alpha_1 - \alpha_2) \sin(2\beta) + (-a_1^2 + (-a_1 \alpha_1 + a_2 \alpha_2) \cos \beta + (a_1 - a_2) \beta \sin \beta]^2 + \sin^2 [(a_1 + a_2) \beta \cos \beta + (a_1 \alpha_1 + a_2 \alpha_2) \sin \beta]^2}{(4)}$$

但し

$$\alpha_{1,2} = \frac{v 2^{\frac{1}{2}} \pm \{ (v^4 + 16\omega^2 D^2)^{\frac{1}{2}} + v^2 \}^{\frac{1}{2}}}{2 (2)^{\frac{1}{2}} D} \delta$$

$$\beta = \frac{\{ (v^4 + 16\omega^2 D^2)^{\frac{1}{2}} - v^2 \}^{\frac{1}{2}}}{2 (2)^{\frac{1}{2}} D} \delta$$

$$a_{1,2} = \exp(\alpha_{1,2})$$

特にわれわれの実験ではCOが無視出来る程度であるから Faraday の法則を適用すると、

$$R_k = \frac{RT^2 \left(\frac{6.66 \times 10^3 \sqrt{D\omega}}{\bar{i} T} \right) (1-j)}{2.66 \times 10^4 F v \sqrt{D\omega} [45.2 C T - 0.631 \{ \cos^2 \left(\frac{3.33 \times 10^3 \sqrt{D\omega}}{\bar{i} T} \right) \cos^2 \left(\frac{3.33 \times 10^3 \sqrt{D\omega}}{\bar{i} T} \right) + \sinh^2 \left(\frac{3.33 \times 10^3 \sqrt{D\omega}}{\bar{i} T} \right) \sin^2 \left(\frac{3.33 \times 10^3 \sqrt{D\omega}}{\bar{i} T} \right) \}]} \quad (5)$$

が得られる。

II 化学反応

六つの可能性のあるモデルについて微分方程式を立て、前と同様に、

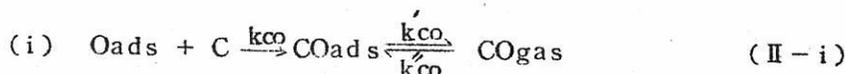
$$i = \bar{i} + \tilde{i}$$

に対する

$$c = \bar{c} + \tilde{c}$$

をの解を得た。勿論 Impedanzmessungsmethode の常法に従い $\tilde{i} \ll \bar{i}$ である。

Oads と電極炭素との反応速度は他の反応速度と比べて極めて速いという条件を用い、解を簡単化した。



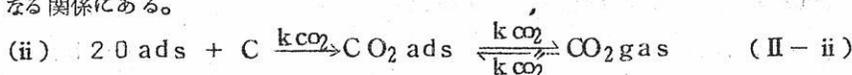
なるモデルより

$$R_r = \frac{RT}{4Rr^2} \frac{k'_{CO} \{ k_{CO} (\lambda_{CO} + i\gamma) - j\omega (\lambda_{CO} + i\gamma) \}}{k'_{CO}{}^2 (\lambda_{CO} + i\gamma)^2 + \omega^2 (\lambda_{CO} + i\gamma)^2} \quad (6)$$

が得られる。但し $\lambda_{CO} = k'_{CO} p_{CO}$ で、こゝに p_{CO} は CO_{gas} の分圧であり、一定であるので λ_{CO} は恒数である。この解を詳細にしらべると一寸面白い性質をもっている。即ち $|R_r(\text{imag})|$ の極大値 $\frac{RT}{8Rr^2 (\lambda_{CO} + i\gamma)}$ は $|R_r(\text{imag})|$ と $|R_r(\text{real})|$ との交点にあたり、且つ $|R_r(\text{real})|$ の $\omega \rightarrow 0$ の値の $\frac{1}{2}$ に相当する。特に両者の位相角差 φ が

$$\tan \varphi = - \frac{\omega}{k'_{CO}} \quad (7)$$

なる関係にある。



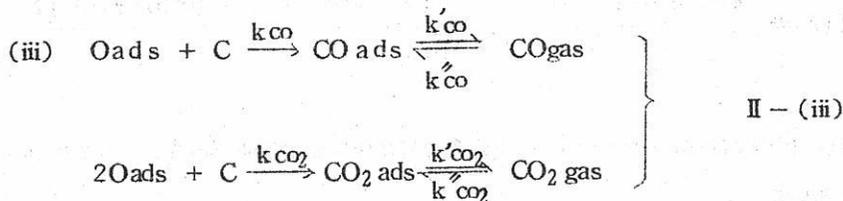
の場合も同様に

$$R_r = \frac{RT}{8Fr} \frac{k'_{CO_2} \{ k_{CO_2} (2\lambda_{CO_2} + i\gamma) - j\omega (2\lambda_{CO_2} + i\gamma) \}}{k'_{CO_2}{}^2 (2\lambda_{CO_2} + i\gamma)^2 + \omega^2 (2\lambda_{CO_2} + i\gamma)^2} \quad (8)$$

この R_r は (i) の場合と同様な性質を持ち

$$\tan \varphi = - \frac{\omega}{k'_{CO_2}} \quad (9)$$

で表わされる。



のごとく CO と CO_2 が同時に生成する反応に対しては

る二電極法²⁾を採用した。しかしこのように電極面積を出来るだけ大きくとつたにも拘らず $\bar{i} > 50 \text{ mA/cm}^2$ 以上になると気泡による変動が大きくなり、測定精度が落ちる。またいくらまでもなく、この反応は電極が消耗する反応であるので、測定の前後における電極表面状態が大いに異なる困難等があり、結果の再現性が悪い。

測定周波数は出来るだけ高い所まで行くことを望んだが、二重層の乱れのため 20,000 Hevz 以上は測定できなかつた。結局 1~20,000 Hevz の測定を行い、二重層容量は $\omega \rightarrow \infty$ に対してそれより外挿して図式に求め、それを差引くことにより R を得た。

Impedanz の測定は Drossbach の方法で行つた。その結果一応見掛の表面積より算出した種々の直流電流密度に対して Abb. 1 のとき Impedanz の曲線を得た。この曲線は一見してわかるように、明らかに "heterogene Reaktion"

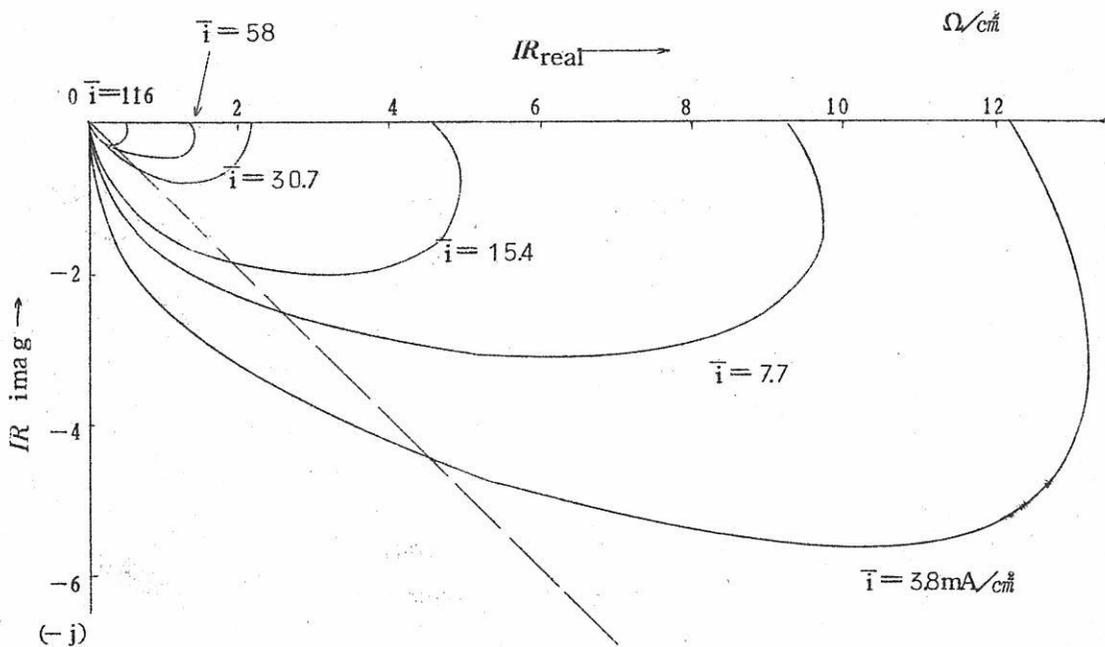


Abb. 1

の形³⁾をしている。

結果および考察

I. 輸 送

輸送に対する Impedanz R_T は理論の所で R_d 又は R_k として近似的に解を得たわけであるが、実際の解析については R_T の特異値について論ずる必要がある。即ち実験で得られた R はこの場合 R_T と R_r よりなっているから、 R_T のみを先ず明確にする必要がある。以上の理由でわれわれは R_T ($\omega \rightarrow 0$) をえらんだ(2)式、(5)式より夫々

$$R_d(\omega \rightarrow 0) = \frac{RT}{2 Fr (6 C^* D Fr - \bar{i} \delta)} \quad (19)$$

$$R_k(\omega \rightarrow 0) = \frac{RT}{2 Fr \bar{i} (71.9 C^* T - 1)} \quad (20)$$

が得られる。この理論式曲線は Abb. 2 Abb. 3 の如く全く反対傾向をとる。実際測定された Impedanz は \bar{i} が大となると共に小となるが

$$R = R_T + R_r \quad (21)$$

であるべきであるから、少くとも

$$R \geq R_T \quad (22)$$

でなくてはならない。 R_k の場合はたしかに常にこの条件は満足される。 R_d の場合可成り高い \bar{i} で比較せねばならず、前述のように気泡の発生により測定値が極めて不正確となるがたしかに Abb. 2 のごとく

$$R < R_d$$

がみとめられ、われわれの場合やはり R_k なる解を適用せねばならないことがわかった。

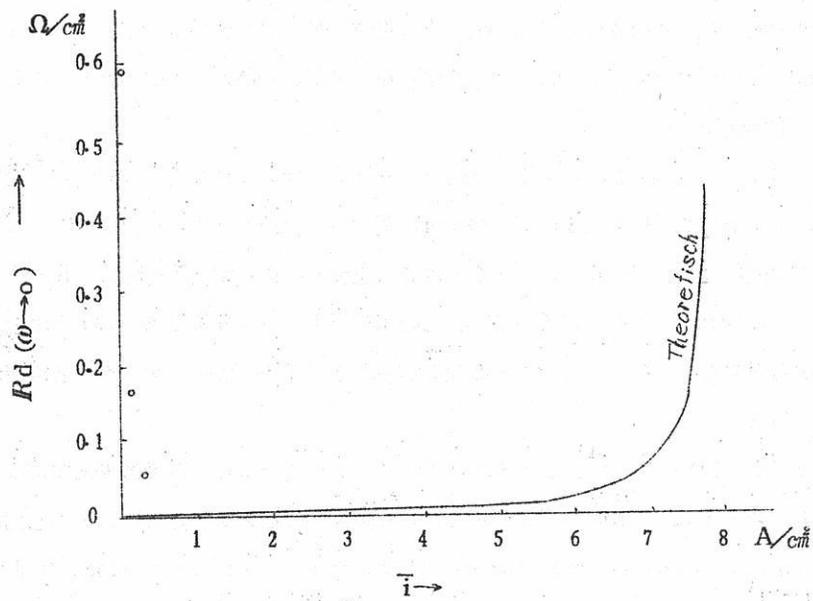


Abb 2

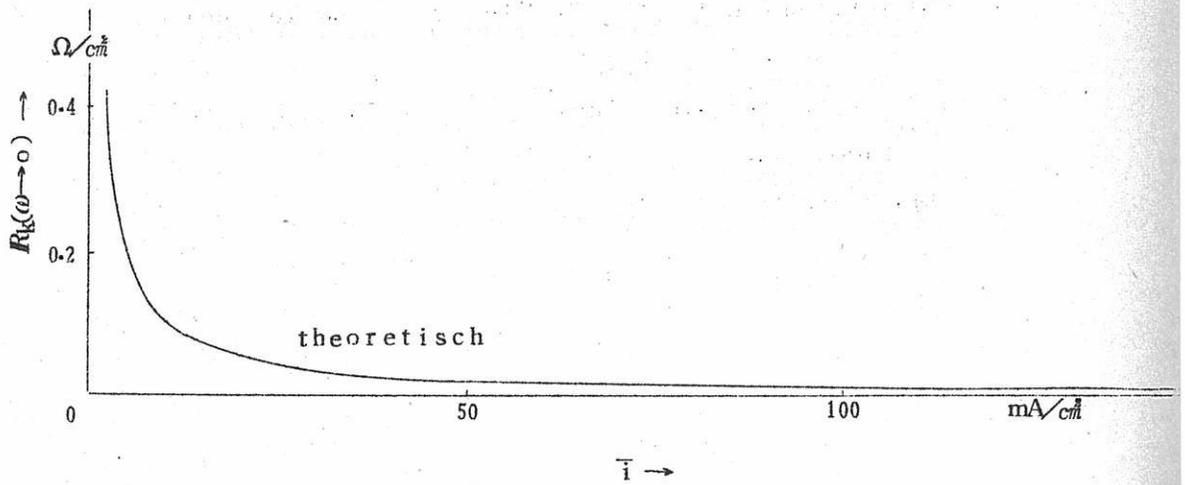


Abb 3

II. 化学反応

上述の結果 R_T を得るためには R_k を測定値 R より差引かねばならないが、幸にも R_k は極めて小さく、 R_T に比して無視出来る。云いかえればわれわれの測定値は化学反応律速である。

(II-i), (II-ii), (II-iii)は夫々(7)式, (9)式, (11)式からわかるように, $\tan \varphi$ は電流 \bar{i} に無関係に ω に対する一次函数(原点を通る)となるはずであるが実際には Abb 4 のごとくそれを否定する。従つて (II-iv), (II-v), (II-vi) の何れかでなくてはならない。この場合発生ガスの分析より CO がほとんど無視出来る量であり, 又 (17) 式の平衡恒数から考えて (II-v) のモデルも一応否定出来るようである。

残つた (II-iv), (II-vi) のモデルはそれより導かれた IR_T が係数未知であるため実測値と比較出来ず, 何れのモデルが正しいかを決定することができない。しかし他の galvanostatische methode, potentiostatische methode で得た (II-vi) 又は (II-v) と云う結論を考え合せ, すべての測定により共通して否定されなかつた唯一のモデル (II-vi) がこの一連の所謂 "kinetische methoden" から結論された。

文 献

- 1) G.Kortium, Lehrbuch d. Elektrochem., Weinheim/Bergstr. 476 (1957)
- 2) P.Drossbach, T.Hashino, P.Krahl, W.Pfeiffer, Chem. Ing-Tech., 33 84 (1961)
- 3) 端野, ポーラログラフイー 10 23 (1962)

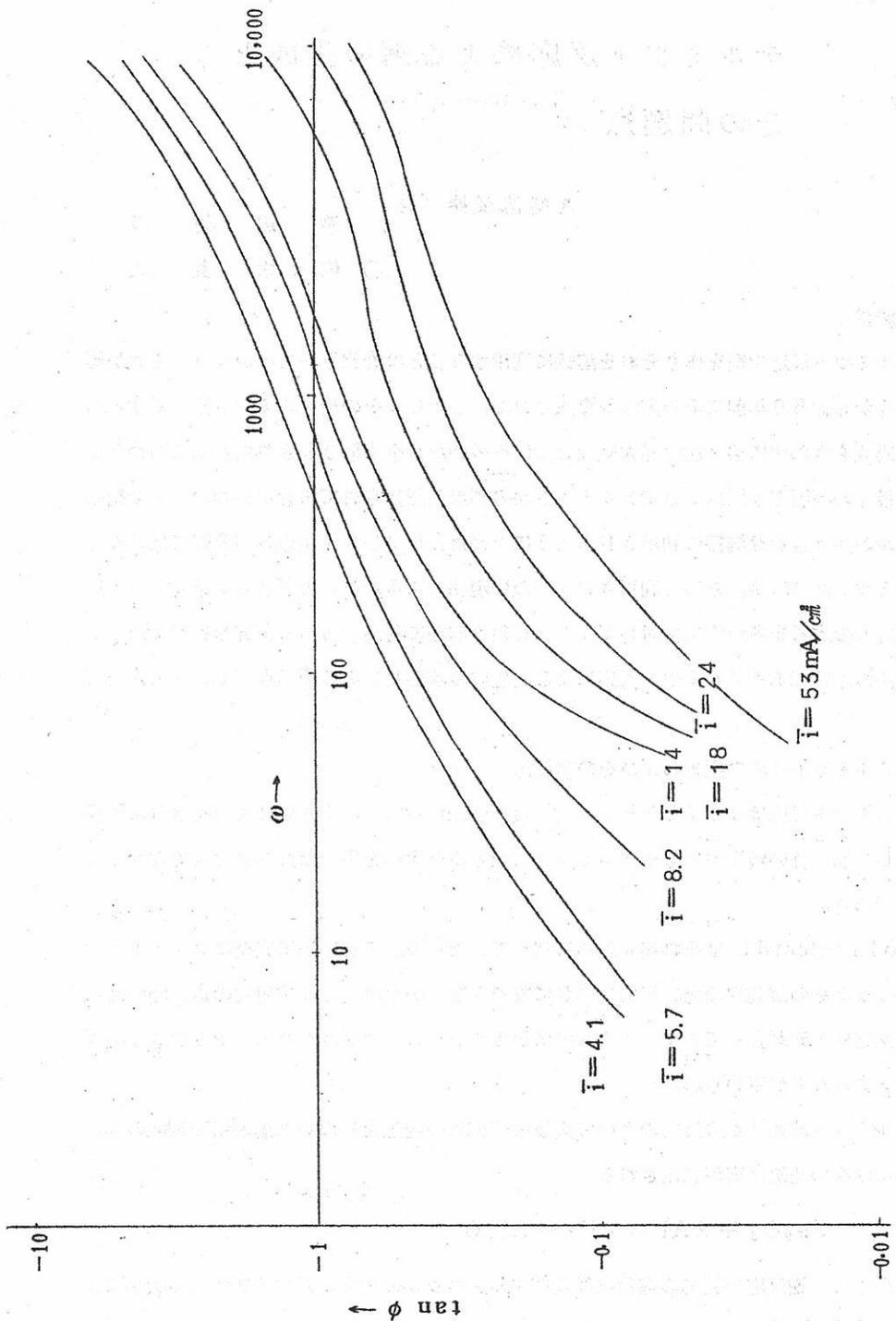


Abb 4

テルミット反応による鋼の生成と その問題点

八幡溶接棒(株)

渡 辺 竹 春

○ 佐々木 英 人

1. 緒言

テルミット反応で鋼を作りそれを溶接に利用することは歴史としてはかなり古くわが国へも今から約50年前にその方法が導入された。しかし、その後テルミット法に対する自主的研究もされずに第2次世界大戦後までは諸外国から全く取り残された状態にあった。

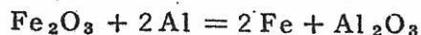
戦後、わが国でも国鉄などでテルミット法の利点が認められて研究が行われ、その結果レールの突き合わせ溶接に利用されるようになった。しかしレール以外の分野では殆んどテルミット法は溶接法として利用されていない現状である。そこで著者らはテルミット反応そのものの本質を多角的に検討して、これを種々溶接に利用するべく研究を行つたが、この方法の本質であるテルミット反応による鋼生成の状態及びその問題点について報告を行う。

2. テルミット反応の原理およびその溶接法

テルミット反応は1898年Hans Goldschmidt により研究実用化された酸素に対して甚だ強い親和力をもつアルミニウムなどの還元剤を用いた金属酸化物の還元冶金反応である。

Goldschmidt はそれ迄原理的に判つていたこの反応をいかに完全にスタートさせるか、またその瞬間的爆発的反應をいかに緩和させるかを検討し、実用化の道を開いた。この反応は還元剤としてアルミニウムのほかカルシウム、マグネシウム、セリウム、ミツシユメタルなどが用いられた。

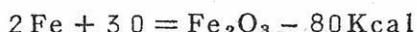
テルミット溶接はこの反応のさいの大量の反応熱の発生を利用した溶接法で鉄鋼の溶接の際には次の基礎反応が利用される。



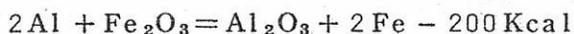
この反応は可逆反応で反応の進行は鉄及びアルミニウムの酸素に対する親和力の大小により定まる。すなわち、この反応の進行を決定する要素は反応温度においての鉄及びアルミ

ニウムと酸素とが結合する時に放出する生成自由エネルギーと考えられる。

この生成自由エネルギーに関してはA. Glassner (1953) の報告によれば



となりこれらの式より下の式が得られる。



すなわち 2000 °K における生成自由エネルギーの変化は 200 Kcal で反応は生成自由エネルギーの減少方向即ち右辺に向い進行する。また酸化鉄のアルミニウム還元反応で生じる理論的溫度は約 3100 °C であるが実際には外部への熱の逸散，反応ルツボへの熱吸収やフラックスその他の添加物の溶融等による熱損失があるので，この反応により生じた溶鋼の溫度は大體 2400 ~ 2800 °C 位になる。

この反応により生じた高温溶鋼を鑄型内に注入して肉盛りや組立溶接を行うのが所謂溶融テルミット溶接といわれるものである。

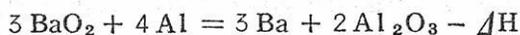
3. 実験

3.1 発火点の検討

3-1.1 点火剤について

テルミット反応は普通 1500 °C 以上でスタートするのでこの反応を励起させるにはテルミット剤の一部をこの溫度に上昇させることが必要である。このためには反応系外のエネルギーとして電気，熱などを加えればよいが一般には他の発熱を伴う化学反応を利用することが多い。

著者らは過酸化バリウム，アルミニウム，マグネシウムおよび過マンガン酸カリウムなどを成分とした点火剤を作成した。これはテルミット剤の点火剤として再適で 300 ° ~ 400 °C で発火する。この点火剤は次の反応を基本としている。



すなわちこの反応により発生した熱エネルギーがテルミット反応を励起させる。

2-2 テルミット剤の発火溫度

既に述べたようにテルミット剤は 1500 °C でスタートするといわれているが，著者が 1200 °C ~ 1300 °C に保持した電気炉中にテルミット剤を投入してみたが，発火は認められなかった。このことから発火点は 1300 °C 以上と確認された。

3.2 発熱量の検討

3-2.1 測定方法

a) 装置

使用した手製熱量計は図1に示す。

b) 操作

b) - 1 熱量計の水当量の決定

熱量計を図1の如く正しく整備し、加熱体の配線を完了しておく。次に熱量計中に蒸溜水を既知量(7000ml)入れておき、蓋をして水面上1cm以上の空隙を設けておく。

まづ手許の変圧器にて10ボルト以下の電圧に下げしておく。最初1分間隔にベックマン温度計の読みを5~6回記録して水温の一定なることを確かめておく。次の1分以内にスイッチを入れ水銀柱の上昇を追視すると共に30秒間隔で温度を記録し、1分毎に電流計と電圧計の読みを記録する。ベックマン温度計の目盛が大体1°C上昇したときスイッチを切る。

このように測定した値から次式により水当量Wが算出できる。

$$W = E \cdot I \cdot t / 4.183 \times \Delta T = Q / \Delta T \dots\dots\dots (1)$$

この場合の測定値は

電圧の平均 $E = 9.2$ ボルト

電流の " $I = 5.05$ アンペア

通電時間 $t = 840$ 秒

ベックマン温度計の上昇

従つて $W = 7.90$ Kcal/°C

b) - 2 点火剤およびテルミット剤の発熱量の測定方法

図2のようにマグネシヤ製ルツボ中に点火剤1g又は点火剤1g+試料9.3gを入れ、点火リボンをこれら試料中に埋める。これをボンベの中に封入し、最初前と同じく1分間隔にベックマン温度計の読みを記録して水温が恒温なることを確かめておく。

次に7ボルト、9アンペア程度の電気エネルギーを送ると点火リボンが白熱化して発火しリボンが切れて電流0となる。この間の時間を正確に記録する。その後30秒毎にベックマン温度計を記録し、一方電流が切れる迄10秒間隔に電流及び電圧を記録する。その後の測定方法は前項と同じである。このようにして得られた値は次式により計算される。

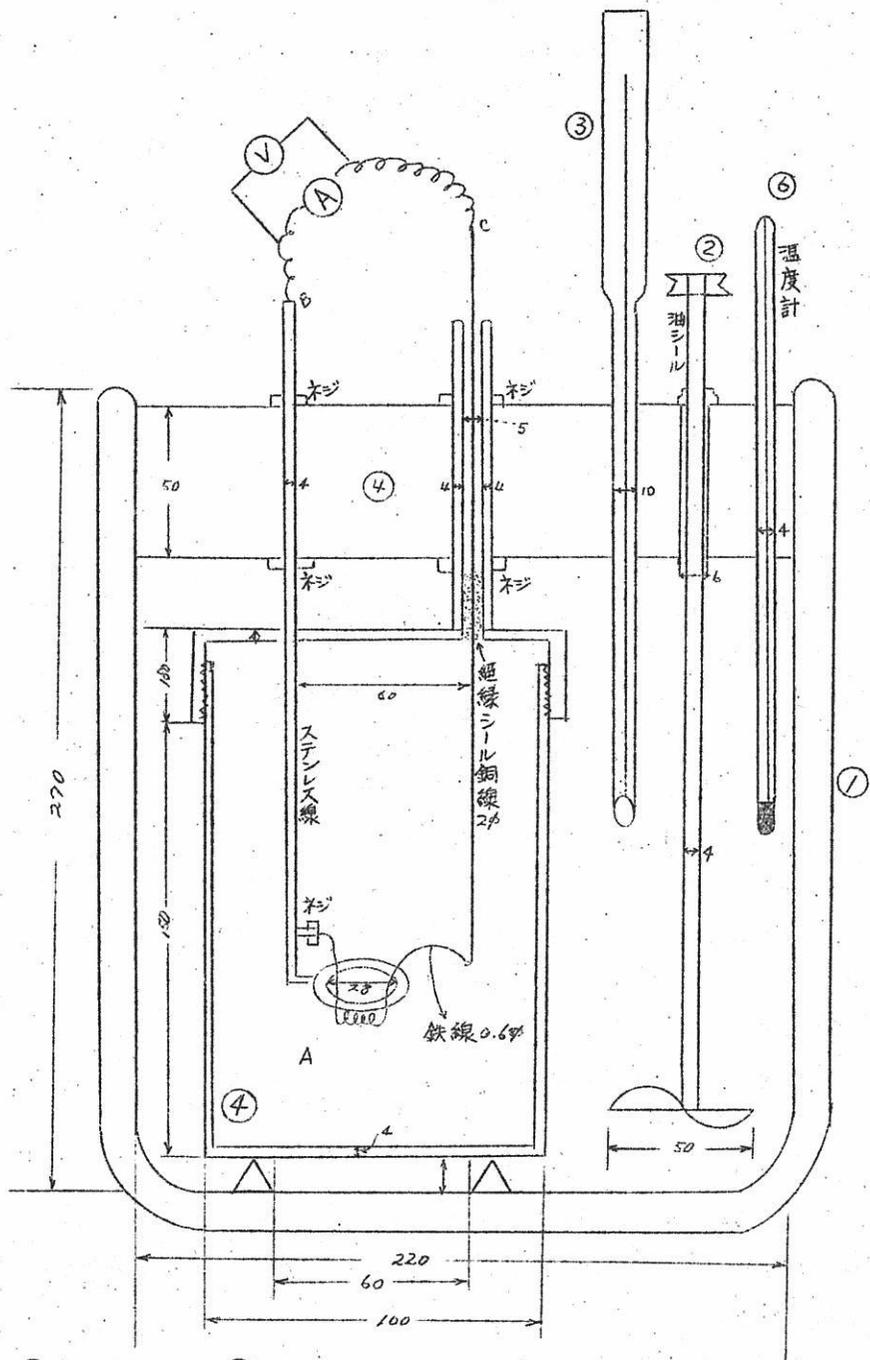


図1. 熱量計

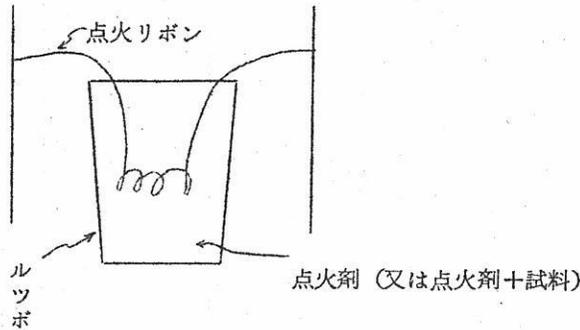


図2 試料への点火要領

点火剤については

$$\Delta H = \left[7900 \times \Delta T - \frac{E \cdot I \cdot t}{4.183} - 40.3 \times (-Fe) \right] \times m \quad \dots (2)$$

ここで (-Fe) : リボン 0.6 mm φ の 1 cm 当り 燃焼熱

m : 点火剤の単位混合物重量

ΔT : 温度上昇

点火剤+試料に関しては

$$\Delta H = \left[7900 \times (\Delta T - \Delta T_{Ig}) - \frac{E \cdot I \cdot t}{4.183} - 40.3 (-Fe) \right] \times M \quad \dots (3)$$

ここで ΔT : 温度上昇

ΔT_{Ig} : 点火剤による温度上昇補正項(2)より求める。

M : 単位重量

3-2.2 原料粒度による発熱量の変化

アルミニウム粉末と酸化鉄の割合は理論値に近い酸化鉄/Al = 3.65 (酸化鉄 7.3 g + Al 2 g) とした。なお使用したアルミニウムおよび酸化鉄の化学成分を表1および表2に示す。

こうした配合で粒度による発熱量の変化を検討した。粒状化アルミニウムの粒度をそれぞれ 10~30, 30~70, 70~150, および 150~D に分けて測定した結果を表3に示す。

表 1 供試アルミニウムの化学成分 (粉碎前)

Al	Fe	Si	Mg	Pb	Cu	Sn
99.40	0.17	0.13	0.007	0.004	0.03	0.003

表 2 供試酸化鉄の化学成分

FeO	Fe ₂ O ₃	T·Fe	C	Si
68.66	31.46	75.70	0.023	0.54

表 3 原量粒度による発熱量の変化 (3回の平均)

粒度範囲 (メッシュ)	10~30	30~70	70~150	150~D
発熱量 (Kcal/Al)	106	113	103	94

これは Al 1モル当りの発熱量を示している。この結果から判るように 10~150メッシュ迄はあまり粒度の大小による発熱量の変化は認められないが大体粒径が小さくなるにしたがい発熱量は低下する。これは主として表面酸化の影響と思われるが、一部は細粉になるにしたがい反応時の飛散も関係するものと思われる。

3-2.3 原料粒度による反応時間の変化

前項と同じような粒度範囲に分け、酸化鉄/Al = 3.65の割合で混合し、それぞれ点火後反応終了迄の時間を測定した。1回の試料量は 4.65kg で黒鉛ルツボ中にて反応させた。

結果を表 4 に示す。

表 4. 反応時間測定結果 (5回の平均値)

粒度範囲 (メッシュ)	10~30	30~70	70~150	150~D
反応時間 (秒)	26	24	20	16

この結果から判るように粒度の小さい方が反応時間が早い。すなわち粒度が小さければ表面積が大となつて反応速度が速くなつたものと考えられる。

3-2.4 添加フラックスによる発熱量への影響

テルミット反応は酸化鉄をアルミニウムで還元することから多量のアルミナ（テルミット剤の約40%）が反応により生成される。しかしアルミナは高融点（ $2050 \pm 20^\circ\text{C}$ ）のため溶鉄より先に凝固して非金属介在物となり易い。一般にテルミット反応を手際よく行うには

- 生成金属もスラグも溶融して両者が上下2層に分離すること。
- 溶融したスラグの流動性が大である事。
- 溶融スラグの融点が低いこと。

が必要であるが、生成されたアルミナは高融点でしかも流動性が凝固点付近で極端に悪くなる。このためには適当なフラックスを添加することが望ましい。

しかるにフラックス剤として添加するものは溶融する時に吸熱反応を呈するものであまり多量添加するとテルミット反応を阻害する。それでフラックスとして CaF_2 、 TiO_2 および CaO をそれぞれ単独に添加した場合の反応熱の低下を測定し、どの程度まで添加し得るか検討した。

発熱量の測定方法は前記と同じく酸化鉄/Al = 3.65 の割合で混合したテルミット剤にフラックスを10%、20%、30%になるよう添加混合して試料とした。1回の測定の試料量は10gである。表5及び図3にその結果を示す。

この結果から判るようにフラックスの添加により可成り発熱量が低下するが10%程度まではあまり影響がないようである。殊に CaF_2 の場合は20%位まで低下の程度が少ない。またフラックスによる差は添加フラックスの融点の差が出ているように思われる。

表 5. 添加フラックスと発熱量の関係

添加フラックス	CaF_2				TiO_2			CaO		
	0	10	20	30	10	20	30	10	20	30
発熱量(Kcal/Al)	114	110	103	94	107	96	89	104	93	—

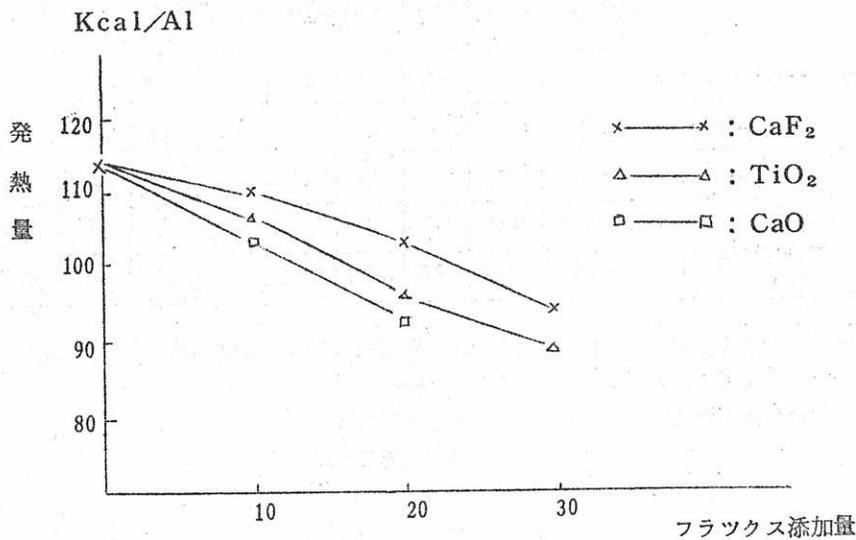


図 3. 添加フラックスと発熱量の関係

3.3 テルミット剤の配合について

3-3.1 MO/Al と溶着鋼の健全性

テルミット反応で最も重要なことは酸化鉄とアルミニウムの比の大小である。この比が最適値より大となれば一般に反応は不完全で酸化鉄が過剰となり、気泡の多い溶鉄となる。

又この比が最適値より小となればアルミニウムの歩留りが大となつて、結晶粒が異常に大きい組織となり、もろい性質になると考えられる。

そこで最適の比を決定するため酸化鉄/Al 比を 4.3, 4.1, 3.9, 3.8, 3.7, 3.6, 3.5, 3.4, 3.2, 3.0 に変化させ、外観、破面、気泡発生状況およびアルミニウムの含有量を検討した。この結果を総括して表 6 に示す。

この結果より、酸化鉄/アルミニウム比=3.6~3.9 の範囲において溶鉄は健全と考えられる。

3-3.2 MO/Al と結晶粒

結果を別紙写真に示す。

3-3.3 MO/Al と炭素の歩留り

酸化鉄と粒状アルミニウムの比を 3.6~3.9 に変動させてこれに黒鉛 10~70 ヶツシユのものを添加し反応させた。得られた結果を図 4 に示す。

このような観点から酸化鉄とアルミニウムの比を3.5～4.3迄変化させてSi, Mn, Crの歩留りを検討した。

結果を図5～図7に示す。

この結果より一般に酸化鉄／アルミニウム比の大なる程歩留りが悪くなる。これは酸化鉄が理論値より小になればこれらは殆ど合金剤として歩留まるのに対し、酸化鉄が理論値より大になればこれら合金剤が過剰酸化鉄に対して還元剤として作用するために合金剤としての歩留りが悪くなるものと考えられる。

3-3.5 テルミットルツボライニングの合金剤歩留りに与える影響

テルミット反応に用いるルツボライニングの材料によって、溶製された溶鉄の合金剤歩留りの状況がどう変化するかをマグネシヤ及び珪砂でライニングしたルツボで検討した。

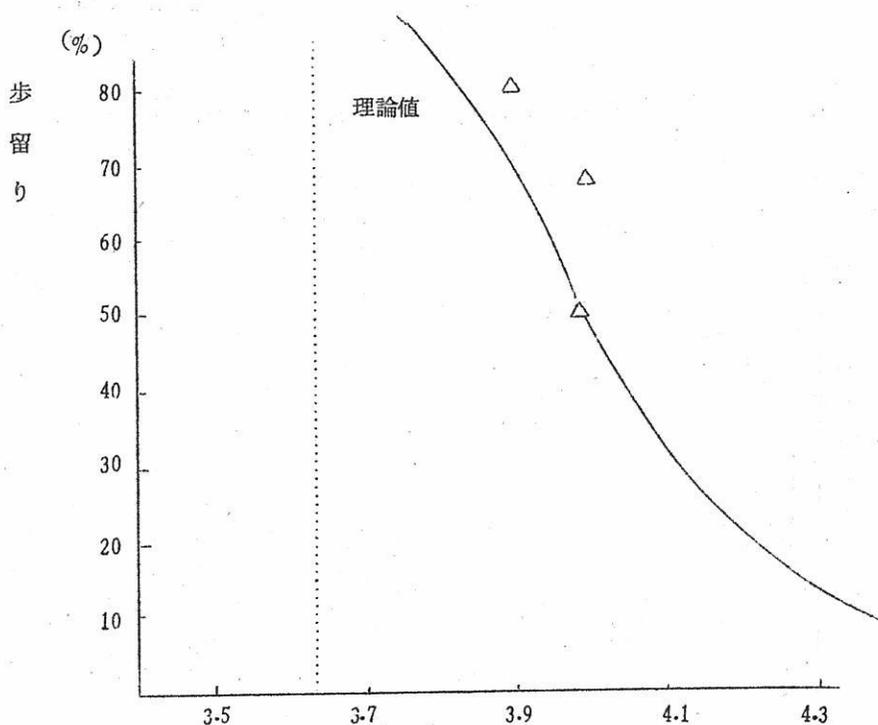


図5. 酸化鉄／アルミニウム比のSi歩留りに及ぼす影響

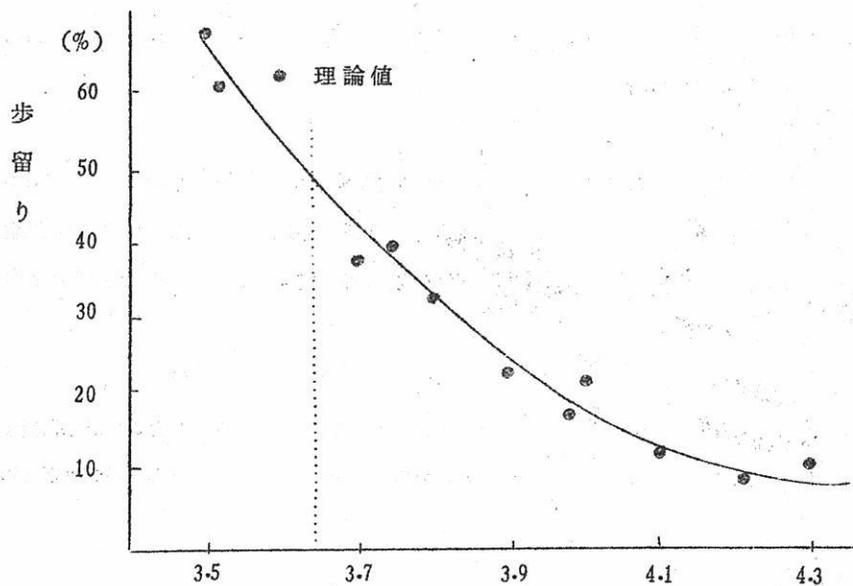


図6. 酸化鉄／アルミニウム比のMn歩留りに及ぼす影響

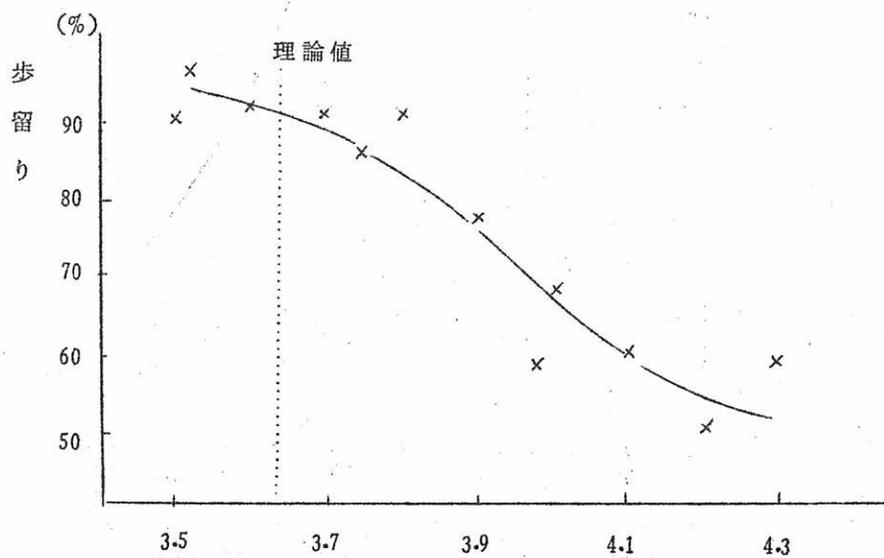


図7. 酸化鉄／アルミニウム比のCr歩留りに及ぼす影響

酸化鉄／アルミニウム比：3.80 のとき次の結果を得た。これを表7に示す。

表7. ルツボライニングによる合金剤の歩留り

合金剤	シリコン (%)	マンガン (%)	クロム (%)
マグネシヤライニング	85.4~87.7	44~49	98~100
珪砂ライニング	27.6~28.8	17~20	67~80

この結果から判るようにシリコンに対しては珪砂ライニングでは溶鉄中にライニングからシリカが還元されて入って来たものと思われる。マンガン、クロムについて珪砂ライニングの場合、スラグの塩基度が低下し、これら元素の歩留りが低下したものと考えられる。これは一般製鋼時にもみられることで合金剤の歩留りを考えた場合塩基性のマグネシアライニングの方が好ましいと考えられる。

3-3.6 合金剤粒度の歩留りにおよぼす影響

合金剤粒度の歩留りにおよぼす影響を検討するため、例としてフェロシリコンと黒鉛粒度を夫々10~40, 40~70, および100~Dにして添加し、テルミット反応により溶鋼を作成して夫々の歩留りを検討した。得られた結果を図8に示す。

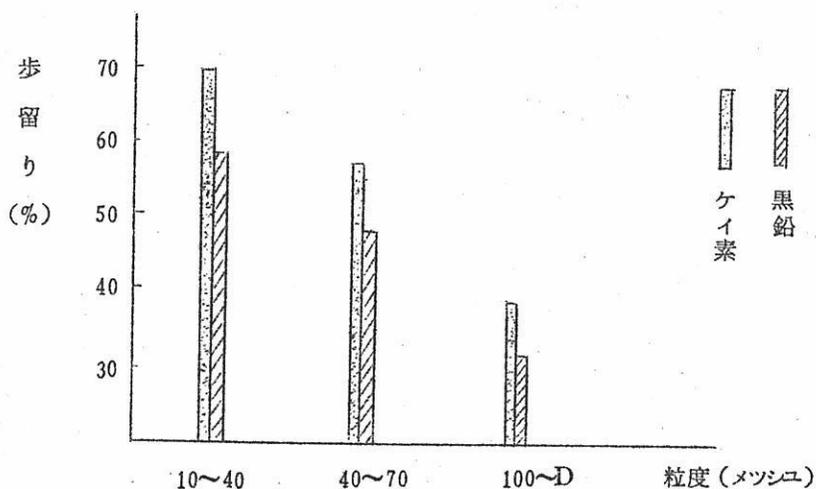


図8. 合金剤粒度の歩留りにおよぼす影響

この結果から判るように，粒度の粗の方が歩留りは良好で，細粒になるに従い歩留りは低下している。歩留り面から考えるとスラグの塩基度の他に粒度も影響し粗粒を用いた方が収率が良くなることが判明した。またこの他の合金剤も同一の傾向を有している。

4. 結論

以上簡単な実験からテルミット反応による鋼生成とその際の2・3の問題点につき検討を行なつたが下記の結論が得られた。

- i) 性質については主原料のアルミニウムおよび酸化鉄の比が影響をおよぼし，酸化鉄に比しアルミニウム過多または過少となつても欠陥が発生しやすい。
- ii) アルミニウムの粒度は発熱量と反応速度に影響を与え，細粒では反応速度は大だが発熱量は低下の傾向があり，粗粒では逆の傾向がある。
- iii) 歩留りについては酸化鉄とアルミニウムの比が影響し，特に脱酸剤ではアルミニウムが少の方で歩留りが低下する。またこの場合アルミナスラグは酸性側にあると考えられるのでケイ素とマンガンの歩留りを考えた場合ケイ素の歩留りの方が良好である。このことはルツボライニングの影響でも関連してみられる。

スズ酸ナトリウムの炭素還元について

東京工業大学 向 正 夫 , 尾 見 宏 明

1. 緒 言

スズの製錬にはスズ鉱石 (Cassiterite SnO_2 を主成分とする) を炭素還元する方法が一般におこなわれている¹⁾。ブリキ屑からスズを回収する化学的方法²⁾においてはスズ浸出液から水酸化スズを沈殿させ、これを焙焼した酸化スズを炭素還元する。すなわちスズの炭素還元にはもつばら酸化スズが対照とされている。

一方筆者らはスズ鉱石をアルカリ焙焼してスズ酸ナトリウムとして浸出する湿式製錬法³⁾、またブリキ屑を濃厚アルカリ浴で処理して、スズを回収する方法⁴⁾などを研究し、これらの工程で得られるスズ酸ナトリウム溶液からのスズの回収には、その水溶液を電解液とする電解採取法によることを提案した。

そしてこれらのスズ浸出液の精製をおこなうためには、この母液からスズ酸ナトリウムを晶析分離する操作について検討した。すなわちアルカリ焙焼鉱の浸出液またはブリキ屑アルカリ浸出液を 90°C においてスズ濃度 $40\sim 45\text{ g/l}$ となるように調整し、これを約3昼夜常温に放置することによつて、器底に母液中のスズ分のほぼ80%を $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ のスズ塩結晶として晶析させることができた。前述の電解採取法によるときはこのスズ塩を再び溶解してスズ濃度、アルカリ濃度を調整して電解液とするのであるが、この研究では、このスズ塩を直接炭素還元することによつて金属スズを収得しようと試みた。

スズは元来きわめて低融点の金属であり、その物性においては貴金属性に富むから、スズ塩の還元反応は充分低温度で起り得る可能性がある。もし 1000°C 以下でこのような還元が可能であれば、反応容器として耐熱鋼などの使用が可能である。しかも鉄系容器は対アルカリ耐食性がすぐれている。このように考えると前述のアルカリ性スズ塩を原料とし、 1000°C 以下で、鉄系容器により金属スズへの還元反応を支障なくおこなわせ得ると予想され、このような還元法は工業的に実施が容易であろうと思われる。

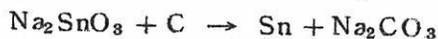
この研究ではこのような意図のもとにスズ酸ナトリウムの炭素還元について簡単な基礎実験と熱力学的考察を試みた。

2. 実験方法

緒言に述べたように、この研究はスズ浸出液から晶析分離されたスズ塩（スズ酸ナトリウムを主成分とする）を原料とする有効な炭素還元法を見出すことを目的とするが、まず基礎実験として試薬スズ酸ナトリウムをとり、その炭素還元について主な反応要因の解析を試みた。

スズ酸ナトリウムには一級試薬を用い、還元剤には市販のコークスおよび木炭を用いた。反応容器にはタンマン管および18-8ステンレス製ルツボを用いた。いずれも蓋に孔をあけ内部圧は大気圧とした。加熱にはカンタル線電気炉を用い、Pt-PtRh熱電対の尖端をルツボ壁に密着させるか、または壁に孔をあけて挿入し温度測定をおこなった。

この還元反応は後述考察において述べるように一応次式によつておこなわれるものと推論される。



一回の実験では、スズ酸ナトリウム20 grに対し充分過剰量の炭素4 grを配合して、均一に混和しルツボ内に充填し、かるく蓋をして電気炉内で加熱した。

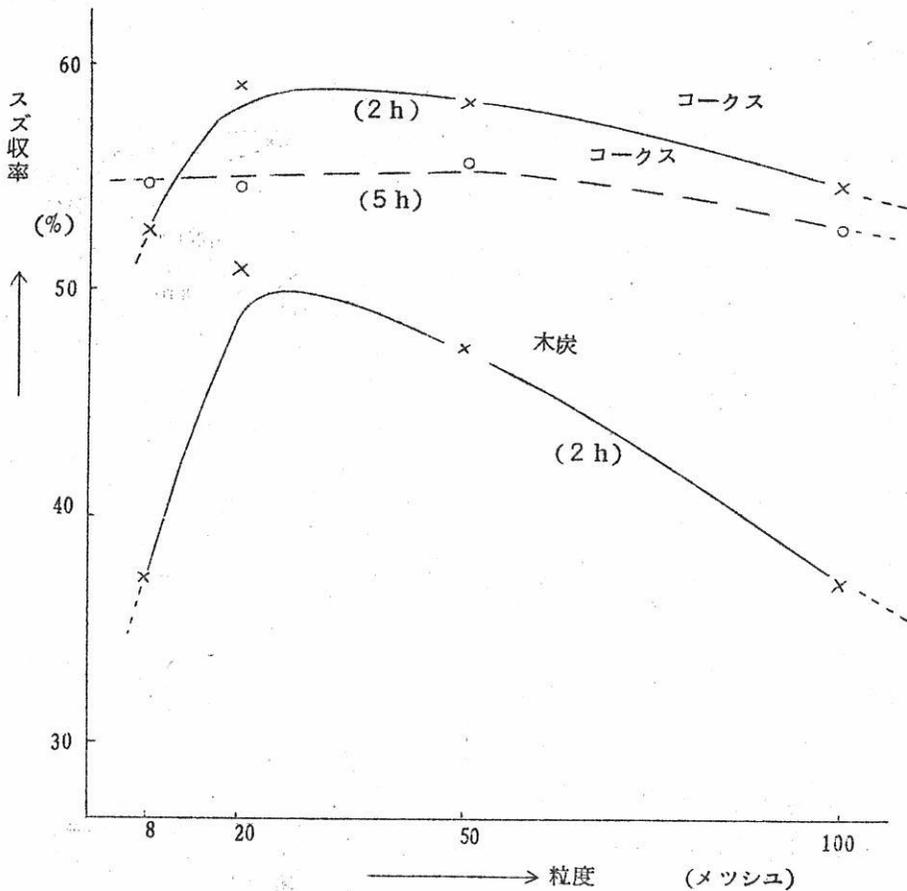
加熱後電気炉からルツボをとり出し、大気中で冷却し、タンマン管の場合は破碎して器底の金属スズを取り出し秤量した。ステンレス製ルツボの場合は熱い間に顛倒して散乱した内容物から金属スズを拾い集め秤量した。これらの金属スズ収量から原料スズ酸ナトリウム中のスズ分に対する100分率を求め、これをスズ収率とした。

3. 実験結果

3.1 還元用炭素の種類および粒度の検討

炭素の種類としてコークスおよび木炭をえらび、それぞれを8, 20, 50, 100メツシユに粉砕したものを還元用炭素とし、これをスズ酸ナトリウムと均一に混合して、タンマン管に充填し、反応温度を1000°C、反応時間を2hおよび5hとして還元し、おのおの場合のスズ収率と粒度との関係を求めた。その結果は1図のようで、このような反応条件によるときは、(イ)還元剤としてはコークスの方がスズ収率が高いこと、(ロ)加熱時間2hの場合はいずれの炭材も粒度が20メツシユのときにもつともスズ収率が高いこと、(ハ)コークスについて加熱時間2hと5hの比較では5hの場合がスズ収率が低いこと、(ニ)最適粒度は加熱時間によつて支配されること、などのことが知られた。

図 1

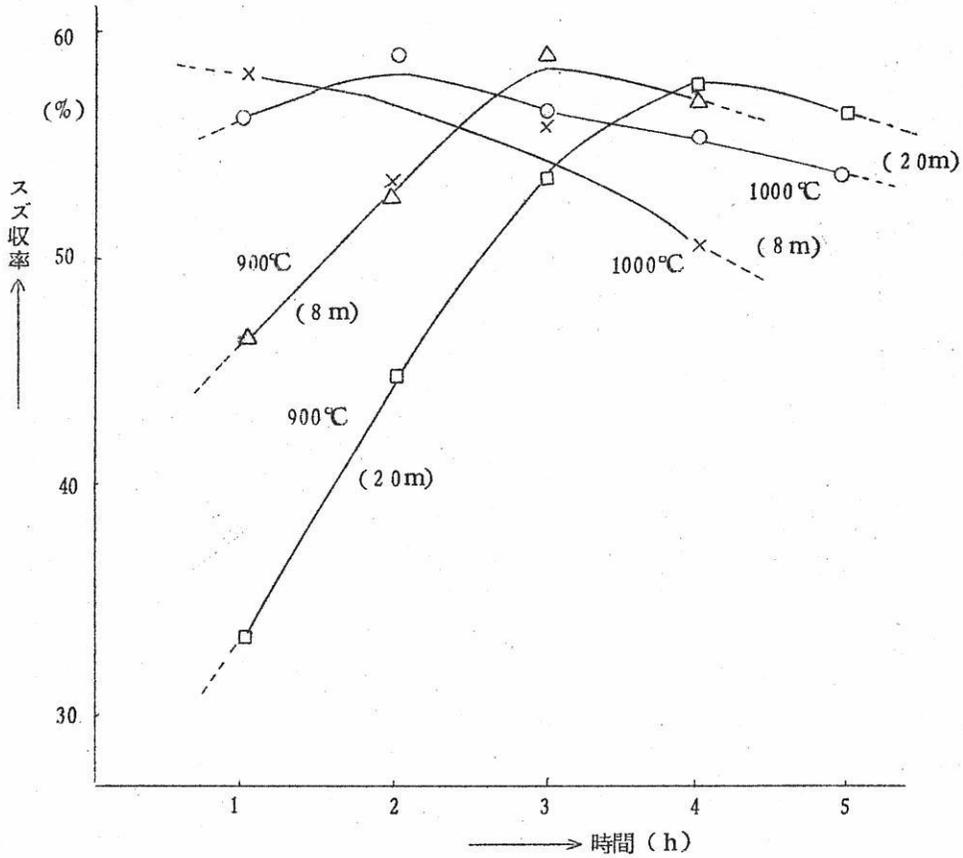


3.2 加熱温度および加熱時間の検討

3.1の実験では加熱温度はいずれも1000℃としたが、反応容器の耐食性からはより低い温度とすることが望ましい。また加熱時間は炭素の粒度との相関において適当な範囲があると認められる。よつてコークスの粒度を8メッシュおよび20メッシュとする場合について、加熱温度を900℃および1000℃とし、加熱時間を1, 2, 3, 4, 5 hとして還元実験をおこない、スズ収率の経時変化を観察した。

実験結果は図2のように得られ、(i) 900℃の加熱温度でも1000℃の場合の約2倍の加熱時間をかければ充分高いスズ収率が得られること、(ii) コークスの粒度は20メッシュより8メッシュの方がややスズ収率が高いこと、(iii) いずれの場合もスズ収率は60%に満たないこと、などが明らかとなった。

図 2



3.3 要 旨

3.1および3.2の実験において炭素の種類、粒度、加熱温度、加熱時間などの反応要因をいろいろ変化させて金属スズの収得量の比較をおこなったが、一応加熱温度を900°Cとするとともにスズ収率の高い還元方法としては、還元用炭素材としてコークスを選び、その粒度は8メッシュ程度とし、加熱時間3hで理論量に対し約60%のスズ分を金属スズとして収得することができた。

なおこの還元にさいするスラッグにはX線的にスズ酸ナトリウム (Na_2SnO_3)、酸化スズ (SnO_2) および炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) の存在が検出された。

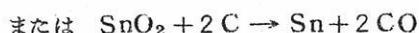
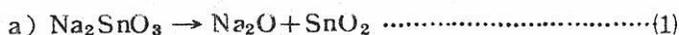
なお慣行のスズ製錬においてもスラッグ中へのスズの分配が大きいが苦慮されているが、この実験におけるスラッグは温水浸出が可能であるから、実際操作としてはこの浸出液からスズ分の回収がおこなわれてよいと思われる。

4. 考 察

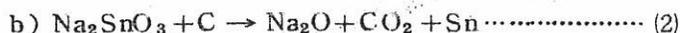
スズ酸ナトリウムと炭素との混合系が1000°Cに加熱されてどのような反応によつて金属スズが生成するかを明らかにするために、考えられるいくつかの反応経路についてそれぞれ律速過程と思われる反応の ΔF を概算してみた。

Na_2SnO_3 に関する熱力学的定数は詳細でないので、O. Kubaschew 著の Metallurgical Thermochemistry よりのデータに、各種の近似計算を加えて生成熱 (ΔH) , エントロピ (S) , 定圧比熱 (Cp) を求め、1300°Kにおけるそれぞれの定圧自由エネルギー変化 (ΔF) を概算した。

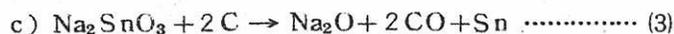
推定した反応経路はつぎの6つである。



$$\Delta F_1 = 34,690 + 52.17T + 5.39 \times 10^{-3}T^2 - 7.68T \ln T$$



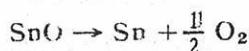
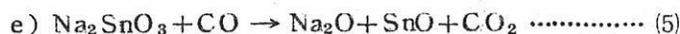
$$\Delta F_2 = 82,560 - 27.65T + 6.00 \times 10^{-3}T^2 - 3.77T \ln T$$



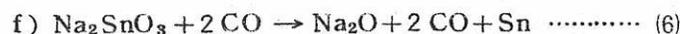
$$\Delta F_3 = 123,650 - 77.57T + 6.60 \times 10^{-3}T^2 - 2.70T \ln T$$



$$\Delta F_4 = 6,890 - 53.10T - 17.40 \times 10^{-3}T^2 + 8.50T \ln T$$



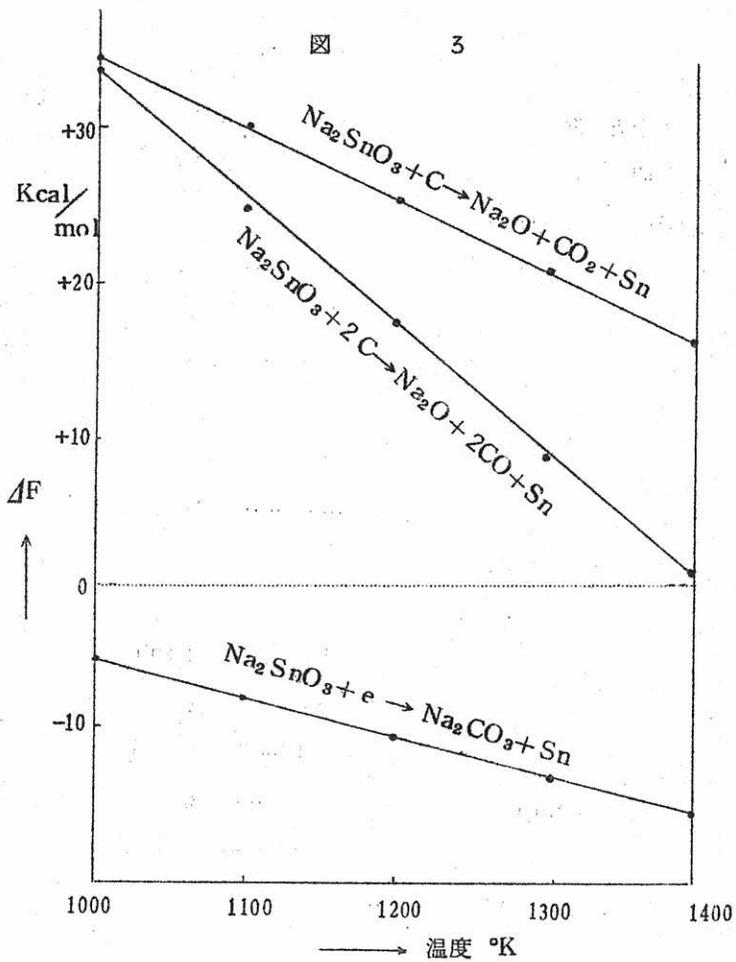
$$\Delta F_5 = 38,490 + 18.02T + 4.25 \times 10^{-3}T^2 - 3.33T \ln T$$



$$\Delta F_6 = 40,560 + 20.75T + 5.41 \times 10^{-3}T^2 - 4.84T \ln T$$

これらの反応経路のうちで a) , e) , f) の(1), (5), (6)式の1300°Kにおける ΔF はそれぞれ6.6 Kcal , 38.1 Kcal , 31.6 Kcalと計算されるから、これらの反応が起ることはまず考えられない。つぎに b) , c) , d) の反応経路について、(2), (3), (4)式の ΔF 対温度関係曲線を作図してみると3図のように得られた。

この結果から1000°Cにおけるスズ酸ナトリウム—炭素系において考えられる反応としては(4)の式だけが起り得るものと思われる。これは3.3に述べたようにスラッグ中に



Na_2CO_3 の存在がX線的に確認された事実からもこの反応を肯定してよいと思われる。

したがってこの研究におけるスズ酸ナトリウムを炭素で還元する基本的反応としては融体のスズ塩に対して炭素が直接還元に関与すること、反応生成物として金属スズのほかに炭酸ナトリウムを生成することなどが結論されてよいと考えられる。

文 献

- (1) Mantell : TIN (Monograph Series No.51) , 1949.
- (2) Kromholtz : Iron and Steel Eng., No.3, 1953.
- (3) 向, 尾見, 大平, 山崎 : 日化15年会要旨集 p.374, 1962.
- (4) 向, 細田 : 日本特許279526, 1961.

金 と 銀 の 歴 史

久 島 亥 三 雄

金本位制は大体 19 世紀までに世界各国に於て施かれておりますので現在では金、即ち金銭という事になるわけですが、金属としての金の用途から考えますと、鉄、銅、鉛、亜鉛や最近開発されております新金属程、工業生産に重要性を持たない様に思います。

昭和 35 年度の統計をみますと、消費合計 8 トン 675 キロ余りでありまして、これを 100% としますと、次の様になります。

用 途	消 費 (%)
保 健 衛 生 用	23.5
機 械 器 具 用	9.3
金 属 被 覆 用	19.4
貴 金 属 製 品 用	21.2
万 年 筆 用	13.0
そ の 他	4.8
合 計	100

これを見ましても、貨幣としての価値を除きますと、工業生産に寄与する点が少ない事は御諒解のいく事と思います。

金属は 銅 の赤色と金の黄金色以外は、著るしい色を有するものがないのであります。金はその色沢やオ一次鉱床（即ち金の場合には多くは鉱脈鉱床）及びオ二次鉱床（砂金鉱床）に於て純粋に近い状態で得られる事、又金が非常に展延性や伸延性をもっている事等から人間に最も早く利用された金属の一種であります。

純粋に近い状態と申しましたが、天然産の自然金は、多くは銀その他の金属合金となつて産出するので、天然産の金合金を“エレクトラム”という特別な言葉でよんでおります。今その純度を紹介しますと次の様になります。

砂金地	地方	金	銀
相川	佐度	58 1.5	
九份	台湾	73 3.9	23 7.9
ペーチャン	北海道	79 2.3	19 2.9
天塩	〃	83 8.0	15 8.3
朝鮮		80 2.8	
イルクーツク	西ソ連	90 5.2	
ヴィクトリア	オーストラリア	90 8.9	9 4.8
満州		93 8.5	
ダコタ	米 国	92 3.5	7 2.6

今申し上げました通り、純金は比較的柔らかく、常温で槌打ちする事によつて薄板を製造し、又線に伸ばす事が出来、空気中に於て非常に安定であつて酸化物を生じないので、新石器時代 (Osborn によると紀元前5000~10000年以前) の墓から石槌でもつて伸ばした金板からなる装飾品、後には金板を被覆した木製器具、武器等が見出されています。石器時代の後期には、常温加工した板、リング中空の細工品、鍛接品や鍛接したものが、見出されています。

金の歴史に関し、エジプトにおきまして最も古い石器時代の墓からすでにばらばらになつた金の装飾品が見出されています。紀元前4000年には金の細工がかなり発達している様な模様で金の最も古い名前は "Nube" とよばれ、主としてヌビアから得られた事に起因する様です。紀元前2000年頃には、ヌビア及び、不毛な高原 Wadi Allaki の鉱山が開発されこれらの鉱山の労働者である黒人の苦役が始まつていると云います。THUTIMOS IS III 世の頃には Punt 金がエジプトに輸入され、彼及びその後継者によつて詳細な金の特性及び色々な金合金の色についての報告があります。金の秤量に関しましては、古くから定められた規則があり、比較的新しい時代においては、その単位は Deben (約130g) となり、1 debenは10 kite に分割されています。又後にその36 kite がローマのポンドとなつたのであります。

チグリス・ユーフラート川の南部に居住していたセミチツク族でない Sumer 人は疑いもなくすでに古くから金、銀、銅及び宝石に対する知識を十分にもつていた様であり

ます。

紀元前2500年頃 SARGON 1世の時代にはアラビアの Melucha 地方はシナイ人によつて多量の金ばくが供給されており、又紀元前2000年頃には、HAMMURABIS の時には棒状及び舌状の金についてしばしば語られています。又 SUMULAILU 王は MARDUK の王冠を金及び銀で装飾していたと伝えられています。紀元前1600年頃には、金の普及が著しくなり、エジプトの記録はバビロンの金製品、芸術品及び凱旋者の像等について語っています。すでに紀元前2300年頃には、金と銀との（後には銀と銅）価格比を決定しています。それによりますとしばしばその比率は変更されましたが結局11:1に落着いた模様で、これがベルシヤ、フェニキア、カルタゴの貨幣鑄造の基準となつたのであります。バビロニアの金の名前を“hurasu”と称しますが、これはバビロン固有のものでなく、セミチツク族の語で“輝くもの”という意味であります。エーゲ海文明圏におきましては紀元前3000年頃クレタ島のクノッソス宮殿に金が見られサイブラス島では、扁平な餅状、更に薄い棒状のものが見出されています。ギリシヤでは水銀による乾式の鍍金及び金の溶解抽出に水銀を利用する事が VITRUV 及び PLINIUS によつて記載されています。又金に種々の程度の白色、黄色、赤色の色沢を与えるのに金、銀の合銀エレクトロン、銅およびそれらの合金が用いられております。鑲着には Chorysnkolla が用いられ、それは礬砂からなつていたらしいです。

HIPPOKRATES の記載によれば Chorysokolla とはマラカイトに外ならないという事であります。スペインに於てはかなり豊富な金の産出が見られましたが、紀元前1000年頃には金の装飾品が造られていた様です。又中部ヨーロッパにおいては金は銅と共によく知られていましたが比較的多量の金が得られたのはローマ人と接触して以後の事であります。支那、インドに關しましては、金の知識がどの時代までさかのぼり得るかという事は、只今のところ決定出来ない模様であります。サンスクリットでは金の事を“hiranya=黄色であるという意味であり、即ち Ayas はメタルを意味しています。中華民国に於ける状況を見てもと産金の量が一般に多くないので、貨幣としての使用も日本の様に頻繁ではありませんがその使用状態は次の様であります。

- 1) 金は戦国から秦漢に亘つて主として上流階級によつて貨幣として使用せられました。
- 2) 魏晉前後に上流に於ける金の使用一旦頗る衰え南北朝中期より又勃興して来ました。
- 3) 金は魏晉前後に於て一時貨幣たるの位地を喪失した様であつたが唐に至つて優に之を

恢復しました。

- 4) 宋に至つて金の使用は一層発達しました。
- 5) 清朝の初めまで、金はなお支那に多量に存在したが、康熙以来盛に海外に流出し乾隆末年以後遂に大に欠乏するに至りました。
- 6) 唐宋時代並に其前後に於て使用された金は、皆地金であつて鑄貨ではありませんでした。
- 7) 支那内地に於ける金銀の産出は宋代に至つて大に増加した様であり、外国に対して輸出入孰れが多かつたかは詳ではありません。

古代ベルシヤ人は金の性質及び特性に関しては、よく精通し、古代の金のベルシヤ名は、Zaranya と名付けられこれは明かに古代インドの hiranya と同一のものであります。

アラビヤに於ては酒類に用いる金の容器、喫煙器又 装飾品は既にキリスト紀元の始めにおいて完成の高い域に達していたのでありまして、モハメット (571~632) の時代に各人は 20 Dinal (約 30g) の重量の金の装飾品を所有し、1/2 Dinal の特別税が加せられていました。又次の世紀にはこの税金が増額され、税金は全ての金属加工業に加せられる様になつたのであります。カリフ (教主) は帝国の総ての地方から金をもたらし、エジプトにおいては Allaki から遠くは西アフリカの Maghreb 又 Ferghana から金をもたらししたのであります。

では次ぎに新世界の模様を申し述べます。

メキシコ

元来メキシコは一種の秘密国であり、又文字がなかつたのでその真相は十分に伝つていませんが鉱業も盛んな国であつた事は口碑に残つています。古代の人民は工業特に、金属工業に熟練していた様であり、アズテツグスの時代には国土が非常に盛え、又モンテズマ国王の時には王宮に金銀が集積され、市中に販売される玩具にも銀製のものが多く鱗を動かす魚な鳥がありました。1519年にスペイン人 Captain Cortes が侵略して来たのでありますが、この侵入者に対してモンテズマ王は、抵抗をしなかつたのみか多くの贈りものをしたのであります。その贈りものの中で楯や冑、甲は金で浮き上げ飾りをし、鳥や其他のものは、金と銀とで飾られていました。又スペイン人からメキシコ王に贈つた冑は、砂金で満され返されたのであります。二つの円盤は馬車の車と同じ大きさでありました。その円盤の周囲は 30 パー ム (1 パー ム = 3~4 inch) 他の円盤は銀で作つてあ

つて、金のものと同じ大きさでしたが、その飾りは非常に優秀なものでありました。その後1535～1821年までスペイン人はメキシコを領しましたが、その間、金属 鉱工業が非常に盛えてオーのメキシコドルは既に1540年頃に作られています。その盛んであつた事を示すための一つの挿話を御紹介します。

フアカル地方にドナマリア鉱山があり、これは同地の寡婦 Dona Maria de Rodrigues の仕上げた鉱山です。彼女が沢山の金銀を集めて、これを其居室の中に作つた大きな室の中に入れ護衛兵をつけて守りました。然し年もとつたから余生をスペインで暮そうと思い、この金銀を40頭の馬に負わせてメキシコの町から運びました。一頭で200ポンドの金銀を運んだとしても、この寡婦は4噸の金銀を持つていつたわけです。ところがこの富んだ寡婦も其後如 になつたやわからず遂にこの世から消えて仕舞いました。恐らくは兇賊の手に落ちたのでありましよう。こんな話はまだ幾等でもあり、このメキシコの金銀の話は輪に輪をかけて本国に伝わりました。かくしてスペイン人の金銀狩りの野心はいやが上にも燃え上がつたのであります。

インカ

メキシコ滅亡後、3年の后、コルテスの親類 Pizarro ビザロがインカ帝国に遠征し、主都カヤナルカに入つたのが1532年11月の事でありました。インカの方には火砲がなかつたのと、内紛のため破れ帝はとりことなつたのです。その時の帝王アタワルパ Atahualpa は居室一杯に、身の丈だけ金を積むから命だけは許してほしいと頼んだのですが、金を積む事だけは許されましたが、命は直に取られたのであります。この事は如何にインカ帝国に金が豊富であつたかを物語るものであります。

元来、アンデスという名はインカの語で金属をさし、この山脈一帯に金、銀、銅いずれの金属もすこぶる多かつたから名付けられたのであります。前述の如く当時のインカ帝国が金、銀に富んだ事は大変なものでありましたが、然かし、アンデスのものは銀が主であつて、金は多くなかつたのです。今でもアンデス山脈には多さんの金、銀山がありますが、始めの間は特に驚くべき金、銀の産出がありました。事に世人を驚かしたのは Potoci 銀山の発見であり、この鉱山は金山としてより銀山の方が有名であります。

カナダ

カナダが金について世を驚かしたのは、ユーコン (Yukon) 地方のドーソン (Dowson) 附近の地でありまして、これをクロンダイク Klondike と云いました。このクロンダイクという名は一時、世界的に宣伝され今でも豊富な金産地をクロンダイクとよ

ぶ事があります。クロンダイクが世に知られる様になつたのは、1896年以来の事で1900年には金産額が最高に達しましたが、その後次第に衰退におもむいています。今カナダの産金は英領 コロンビア、マニトバ、オンタリオ及びケベックの諸州であります。

オーストラリア

オーストラリアの金鉱業は主として東方高地及び西部高原地方で採掘されています。その歴史は相当古いもので一時は世界的に羨望の的となり1903年には、アメリカの総産額をはるかに超過したのですが現在では産額が減少しています。

最後に我国の金、銀の歴史について略述致します。

漢帝国のアジアに於ける支配力は紀元前108年、朝鮮に楽浪等の4郡を設置して以来、それを通じて次第に我国に及んでいたのであります。当時、我国は「倭」とよばれていましたが、日本列島の小国家の中には漢に貢物や生口を送り、中には印綬を与えられた国もあつたらしく「漢委奴国王印」も出ています。この金印は天明4年(1784年)に博多湾志賀島で発見されましたが、これは又偽作だという説もあり又、後漢の皇帝が奴国王に与えたものとも考えられています。

以上は先史時代の事でありましたが、歴史時代に入つてからの金に関する記録を述べますと次の様になります。

天武天皇白鳳3年(西暦674年)対馬より銀を買し、次で25年の后文武天皇2年始めて対馬をして金を治成せしめましたが、然し本邦に於ける産金の初めは実に文武天皇大宝元年使を陸奥に遣わし金を買したのを開山とし、銀の発見に後ること28年でありました。

元来、対馬の国は金に乏しくこの記事以来に金の産出を聞きませんので、この金は朝鮮より伝来したるものと考えられます。続日本記の話にも各の様に載せられています。

聖武天皇は熱心な仏教信者であつて、諸国に国分寺を建て遂に奈良に大仏を建立したのであります。使用した金属は銅488.7トン、金43貫581匁の巨額におよんでおります。この時の銅は主として摂津多田鉦山、但馬口、明延鉦山及び長門口、長登鉦山、其他中国諸鉦山より出たもので、長登とは奈良土から転化したものと云われています。そして砂金は天平感宝元年、陸奥の国、小田郡から黄金を買したのを始めとします。天皇は非常に喜ばれ、盧舍那佛像前に告げしめられた勅に「この大倭口は天地開闢よりこの方に黄金は入口より献る事はあれども、この地にはなきものと念えるに」とありまして壬臣、官人はいずれも位を昇進せられました。そして天平21年を改めて、天平感宝元年としたので

あります。この時これを賀する歌があります。「スメロギノミオサカエントアズマナル
ミチノクヤマニコガネハナサタ」これは万葉集に収録されています。以上の所説からみ
れば、対馬産出の金は全く外国のもので、本邦山ではありませんでした。或いはその量が
僅少で人の注意をひかなかつたものと考えられます。これに反し、感宝元年、奥州から金
の産出した事は確実な事実であるのみならず、その量も多かつたものと考えられます。続
日本紀には、この金を産出したのは小田郡の地、即ち金華山のあるところなりと記載され
ていますが、金華山は実は名のみであつて、一塊の金も産出しない事は地質上から見ても
明きらかであります。調査の結果、小田郡は実は今日隆前の国、遠田郡、笹嶽であつて、
その遺跡が現在でも残つており、そしてその金が砂金であつた事もほゞ明きらかです。

元来、同地の金粒はすこぶる大であつて、鹿折鉱山等はよい例です。この様に大きな金
粒ならば太古の人の注意を引いたのみならず、これを採取する事も容易だつたと推測され
ます。この産金の豊富であつた事は、天平感宝4年2月、令して陸奥口の調庸は多賀以北
諸郡をして黄金を輸さしめる事から明らかであります。又金の価格の低廉であつた事は正
丁4人に金一両をもつて代えたという事でも知られています。

前九年役の主要人物は安部頼時及び真任等のアイヌの首長であつて大いに富んでいた模
様です。前太平紀才27巻に安部頼良の奢侈と強大とを述べて「酒肉珍膳丘の如く充ち、
金銀財宝水の如く費し」とあります。これは一部は租税の押領にありましたが、同地方に
産出する砂金によつたものと思れ、南部金山がその大きな財源であつた様に思れます。
この前九年の役では安部氏が中々強て、源義家一派では到底勝つ見込みがないのでアイ
ヌの一族、清原氏を招いて味方につけそれで遂に安部氏を亡ぼす事が出来ました。この清
原氏も亦、砂金師で其居城とした平泉の附近に金沢というところがあつて当時盛んに砂金
が出たと伝えられています。かく清原氏一族が富強をもつて跋扈しているにつけて一族、
出羽国吉彦・秀武と清原氏との争いが起こり、源義家は清原氏を助けて羽後に戦うたのが、
後3年の役であります。これは直接に砂金と関係がありませんが清原氏の一族が砂金で富
強となり、他の一族を圧迫したのが戦いの基となつたのであります。後3年の役の後、藤
原の清原は押領吏となり陸奥国6郡を伝領し、基衡、秀衡とつき嘉応2年秀衡は鎮守府将
軍となりついで養和元年陸奥守となつた。この時代、本吉、気仙、盤井地方の砂金採取が
余程盛んとなつたものと思れます。この時代の平泉の富盛は支那の地方まで評判となり、
イタリアの貿易商・マルコポーロが旅行記の中に支那の東の方にジバングという国があつ
て、その国人は多額の金を有しその国王の官殿は金で葺かれ、金の柱があり又、金で塗ら

れていると書いています。コロンブスがこれを見て大西洋に船出し、ついにアメリカを発見する事になつたのは、皆様の御承知の通りであります。又一方この話が、元王フビライを刺激し、遂に元寇となつたのであります。この金に富んだという話は実は平泉の事で当時、日本と支那との貿易が甚々盛んであつたのでこの話が誇大に支那に伝つたものと考えられます。

平家の盛んになつた原因の一つは奥州に豊富な金産地をもつていたからであります。又源義経が吉次に頼んで奥州に案内して貰つたという話もあります。この金売吉次というのは商人であつて奥州の金をもち京都へ来、これを色々のものに代えて持帰るのがその職業でした。藤原秀衡などはこの吉次の得意の一人でありましたから奥州に案内を頼んだわけです。吉次は案内を承諾しましたが、これはこの時代に奥州と京都の間を宝をもつて旅行するには盗難等の多くの危険を伴いますが、義経・弁慶等はこの商人のよい用心棒になつたのであります。かくて義経は奥州に到着して秀衡の信頼を受けましたが、これは後平家征討に赴く時の有力な背景になつたのに相違ありません。その後頼朝、義経の中は不和となり遂に義経が殺されるのであります。頼朝は義経の首の出し方がおそいという口実を見つけて秀衡の孫、康衡を殺し、遂に奥州の金産地を没収して鎌倉幕府の大資源の一つとしたのであります。

平安末期、日宋貿易が私貿易の形態をとり、又我が商船の進出という展開をしながら、拡大した事は、金の交換経済上の地位をいよいよ高めました。日本の産金は中世を通じ16世紀に入る迄は、やはり古代以来の陸奥国の砂金地帯の金であつた事は疑いありません。

室町時代に入ると、文明15年(1482年)伊達成宗「上洛日記」には砂金の贈献施物の事が多く記され、天文7年(1538年)陸前の北部を領した大崎氏が金を幕府に贈り、24年には稗貫氏が上洛して同じく献金している。

宋元との大陸貿易はなお発展を遂げたが、砂金、金は重要な輸出品であつた。室町時代の遣明船貿易や琉球貿易でも砂金は輸出せられ、ことに朝鮮貿易では15世紀中期より金の輸出が増加している。これらの金は主として東北の産出金とされています。

16世紀中頃から17世紀にかけて、金銀の急激なる開発が全国に亘つて行なわれ、金銀の大増産を見たのであります。17世紀中頃になりますと、金銀の産出が減少して、これに代つて銅鋳業が勃興したのであります。

貴金属鋳山の開発は戦国大名の熱心な施索のもとに行なわれましたし、金銀は軍用金として、又恩賞物として次々に高い貨幣価値の効用を発揮していつたのであります。金銀は

従来の唯一の金属貨幣であつた銅銭に比較してはるかに重い価値をもつた流通貨幣として次々に広く流用されていくことになつたのであります。

戦国大名は金銀の価値の利用に着目して来ましたが、彼らとは比較にならぬ程に金銀を集積し、その効用を發揮させたのは秀吉であり家康でありました。秀吉の大規模な軍事行動や土木事業等を考えればこの事は直に諒解されるところであります。徳川幕府の覇権の確立には重要な金銀鉱山を直領とした事が、財政的に大きな基礎となつています。徳川氏の金銀貨幣制度によつて17世紀後半までには、実質的には統一せられ貨幣の鑄造は全く幕府の支配するところとなつていたのです。

家康は、大久保石見守の勧めを入れて、大いに鉱業を奨励しました。その自ら作つた山例53条を見ればこの事は明らかであります。その例を挙げてみますと、次の様なものがあります。

1. たとえ名城の下たりとも、鑛うち於有之は掘採不苦候。

1. 山師、金掘師を野武士と号すべし。

1. 山師、金掘師、山法師の儀は国々関所見石一と通りして可相通事。

但し、見石の儀は兼て関所に於て説置見分けさし可通事、備無えは其関所不念たるべし。

1. 金山見立致候節、其領主国主へ可訴は勿論、村役人、山先相添可申候。

1. 山金、柴金、川金、何方に有之候とも勝手次才掘採候儀不苦事。

1. 山師、金掘師、人を殺し山内に駆込むとも、留置、仔細を改め何事も山師、金掘師の筋明白相立候はば、留置相働かせ可申事。

但し主人親殺の科人は一切隠置申間敷、其科後日相躰れ遁れがたく候はば早速、繩を掛け差出可申事。

1. 一山は一国たるべし、他の指揮に及ばず。

1. 山師、金掘師の筋紮は金山師正面、次ぎに銀山師、次ぎに鉛山師、次ぎに銅山師と順例たるべし。

1. 諸人、金銀の宝をもつて世を送るも偏に山師、金掘師のする所にして、その功重大なり。

1. 目前こがねの山ありとも山師、金掘師にあらざれば此を用ゆる事知らず。

1. 一山の瘡は諸山へわたり、諸山の瘡は一山にわたるべし。

世界史に於いて16世紀中期は貴金属生産の歴史に急激な変革を見たと言われています。

この世期に入りヨーロッパではドイツ及びオーストラリアに金銀鉱山の新たな採掘が行なわれましたが、ことにアメリカ鉱山開発が大きな意味をもち、ポトシ鉱山の採掘開始とアマルガム製錬法採用の結果が銀の生産に突如として大増加ともたらしました。金の生産は16世紀前期を通じほぼ平均していたと云れますが、銀の生産は中期以後に著るしい上昇を始めています。この新世界における貴金属生産のもたらした歴史的な役割を考慮せずにはヨーロッパ近世の資本主義発展を理解する事が出来ないだろうと云れています。

我国に於ける貴金属山開発による鉱業市場の変革は石見の国、大森銀山の開発に始まり、次いで但馬の国、生野銀山が1542年に発見せられ、製錬法は石見銀山から伝えられたのであります。

金銀鉱山の興隆につれて鉱山業を専業とする階級が現れて来ました。鉱山の知識、技術に習熟し企業者となつた山師をはじめ、掘大工、板取、吹工等の採鉱製錬の熟練労務者がそれでありました。この様な専業者が16世紀後期から17世紀にかけて多数発生しました。

大森銀山、生野銀山については既に述べた通りですが、但馬の国では金山として、中瀬金山が現れています。この鉱山の発見は天正元年(1572)で翌々年7両間歩が開かれています。一日に運上金7両を領主、八木豊信に収めたのでかくよげられたのです。慶長5年以後生野奉行の支配に入り、寛永10年(1633年)から8年間は最も盛山でありました。当時1カ年の運上金は一千両余りと伝えられています。

摂津多田銀山は平安時代に開かれた能勢採銅所と同じ鉱区に属します。豊臣時代には銀山として著名であります。しかし瓢箪間歩等に関する話等、巨大な金銀の埋蔵の伝説は後世に作られたものらしく信用するにたりません。近世になつて多田銀山は銅を主としましたが宝永以後は産銅も大体減少しています。

甲斐国では武田信玄時代に採掘されたと伝えられる金鉱が多いのであります。黒川金山を始め中山金山、保村金山等がそれでありました。これらの中で黒川金山が最も著名で信玄時代には盛んでありましたが、天正5年頃は甚々衰えたいらしいです。

駿河の国では富士金山、安部金山が今川氏治下に16世紀前半期から開かれておりました。慶長初年頃は採掘はかなり活潑に行なわれた様であります。やがて衰退しました。

伊豆金山(銀山)は近世初期一時は繁栄を極めて佐渡金山に匹敵するとさえ云れておりましたが、この中で土肥金山は天正5年の発見と云われ湯ガ島の諸坑は慶長2年(1597年)から採掘が開始されたと伝えられ、縄地金山もその頃に稼行したと云われています。尙慶長年中、修善寺や爪倉野の金鉱も開かれたと伝えられています。諸山の中で縄地およ

び土肥金山が盛大でありましたが、これら伊豆金山の繁栄は慶長11年(1606年)を中心とする短期間のことであつて、特に銀を多量に産出しました。

佐渡の国で平安末に現われた金は西三川村の砂金であるりと云われ、同地の砂金採取は天正末から慶長、元和にかけて盛んであつたらしいです。然し佐渡の金山として世に宣伝されるに至つたのは、相川鉾山の開掘によります。相川は金銀の特に銀の産出多く近世我国唯一の貴金属山でありました。

相川鉾山は慶長6年(1601年)鶴子銀山の山師が見立てたのが始まりと云れています。同年、大久保長安が佐渡奉行に任し、諸間歩の開発おゝいに進み金および銀の産出が激増したのであります。その全盛期は元和4~寛永4(1618~1627)の鎮目惟明の奉行時代と云れますがこれに先立つた長安の時代も恐らく劣るものではなかつたものと考えられます。

陸前より陸中にかけての古来の産金地帯では諸所において近世を通じて、砂金採取或いは間歩による採金が行なわれています。特に16世紀末から17世紀前半期にかけて盛んであります。

秋田領において近世中後期に於いて多少とも稼行された金、銀、銅山は多数でありましたが、このうち阿仁はその頃銀山、金山でありましたが寛文頃、銅坑が注目され近世の最大の銅山のひとつとなりました。これは西道金山等が衰え、尾去沢銅山として同じ頃、更生したものと似ています。阿仁においては銅山より以前にまず銀山が開け、続いて慶長19年頃から金山を主とし、寛永以後再び銀山となつて寛文におよんでいます。

院内銀山は秋田領唯一の貴金属山であり、石見、生野両銀山に匹敵する重要銀山であつたが然し院内の最盛期は開坑当初の数年間で寛永以降には甚々しく衰退の方向をたどりました。

北海道においては渡嶋の国、知内村の砂金が知られています。この砂金採取は鎌倉時代或いは室町時代に始まつたと伝えられていますが確かではありません。

寛永8年、西蝦夷地島小牧、同10年東蝦夷地クノマイ、シブチャリより砂金をだし、同12年には十勝、運別の両所に採金の業が開け次で国縫、夕張にも砂金が採掘されました。砂金の採取は元和2年から寛文9年に蝦夷の乱が起こるまで54年続けられ、元和、寛永年中は盛んであります。元禄年間には数年間海辺の砂金が採掘されています。

九州では元和寛永頃に開発された金山が多く、即ち大串金山の開坑は寛永4年でその発見は前年でありました。

鹿児島領では永野、山ク野金山を初め、数カ所の金山があり、近世において最も著名な産金地となりました。永野金山の稼行は寛永17年(1604年)から始まっています。万治3年から串木野金山、芹ク野金山らが開坑しています。芹カ野金山は一時はかなり繁栄していましたが、天和3年(1683年)に至つて閉鎖しています。元禄11年(1698年)以来、藩は山ク野、鹿籠、芹カ野等、諸金山の開発につとめたのであります。

只今迄、申し上げました事は、古いお話ですが、比較的最近の金の産出状態を申し上げますと次の通りであります。

15世紀にヨーロッパへ他国からとの金の流入が始まりました。オーに黄金海岸およびインドからであつて、1503年以來はアメリカからであります。アメリカ大陸ではスペイン人がメキシコおよびペルーにおいて高度に発達した採鉱技術を有していました。

ブラジル(サンパウロおよびミナスゲライス)は1705年~1800年まで世界の最も有力な金の供給者でありました。又1740年以來、シベリアにおいて再び金を得られ、1848年にカリフォルニア、1851年にオーストラリア(ウイクトリア、ニューサウスウエルズ、南オーストラリア、タスマニア、後にはクンスランド)において、1857年にニュージーランド、1859年にはコロラド、ネバタ(Comstock Lode) 1872年には南阿において、1880年にはアラスカ(1896年にはClondyke、1894年にはソ連、トルキスタンにという様; 夫々採金事業が始まっていますのであります。

1902年にはネバタ地区における金鉱帯の発見が続きましたし、1907年にはシベリアのJakutsk地方に金の産出があり、最後に1911年、カナダ北部のオンタリオに金の産出がありました。この様な状況で金を見出さない地方は稀れであります。

現在本邦で稼行されております金鉱石の品位は大体5g/t以上でありまして5g/tと申しますと百万分の5に相当するのであります。詳しい事は存じませんが、今京都の人口を120万と仮定しますと金に当たるのが僅6人という事になり他は岩石部によるという事になります。これ如何に低品位の鉱石を処理しているかを御想像願えらると思ひます。それですから一般に鉱石中に肉眼で金粒を認める様なことは殆んどありませんので、この事が又金山の鑑定にトリックが入り込む原因となります。例えば予め試料を採取すると考えられる場所に塩化金を水溶液として散布する様な事があります。百万分台の鉱石ですと一回の分析試料として100gをとつたとしても、金粒として秤量する量は極めて僅かです。ありますから、塩化金水溶液の金が入りますと著しく高い分析結果を与える事になります。其故に採取した試料を洗滌して、その洗滌水に金が検出出来るならば、詐術が行なわれた

事を示すものであります。又試料は試料袋に入れておきますが試料採取後、詐術の行なえない場所に保管しておいても塩化金の溶液を注射筒に入れ、試料袋を通し塩化金の溶液を試料に注ぐ様な事もありますから油断はなりません。又金粒を巻きタバコの中に入れ、試料を採取している時に何気なく喫煙して金粒の入ったタバコの灰を試料の上に落す様な事もあります。粘度脈でありますと金粒をピストルに装填して粘度脈に打ち込みます。そうしますと表面から2.3尺内部に金粒が入り表面から2.3尺粘度脈をはがして詐術が行なわれていない部分と考えても、金粒が入っていますから高い分析結果を得る事になります。こういつた詐術が行なわれる事がありますから、金鉱石の試料に関しては採取の場所、採取後の試料の保管には特に入念細心の注意をもつてあたらねばなりません。

金粒に黄銅鉱、黄鉄鉱、時によつては雲母が外見上、非常によく似ておりますので、鉱山評価には、注意を要します。金山評価の現場は不便なところが多く、又鉱石品位の迅速な決定を必要とする場合が多いので、試金分析によらないで腕がけを便宜さから行なう事がありますが、その場合には特に以上の事を心に留めておく必要があります。腕がけは、又九州の五木地方で行なわれておりましたので、五木がけともよばれておりますが、鉱石を粉碎して腕のふたに入れ、水を入れてよく攪きまわし適当に、振動を与えて比重の差を利用し金と岩石分を除いて金粒を後に残す方法があります。熟練者が行ないますと、低品位の鉱石中から金を出す事が出来ます。その場合、以上金粒に類似した鉱物が問題となるのでありまして、ルーベで検しても区別のつき難い事があり、もし鉱物が硫化鉱の様なものであれば、硝酸を加える事によつて識別する事が出来ますが、雲母の場合は硝酸で変化を受けませんので、区別がつきにくい事もあります。勿論試金分析によればそういう誤りは起こり得ないわけでありまして、腕がけで大体の品位を決定する様な場合、1.2の試料について試金分析をする事は是非必要です。

金の製錬法

金を採取する方法には淘沙法と混汞法と青化法とがあります。淘沙法は金の比重の大きい事を利用して金鉱の粉末を水中で洗滌して軽い岩石粉および他の金属鉱物を洗い去り、後に金粒を残留せしめる方法であります。本邦に於いては中世までは殆んど砂金より金を採取していたのでこの方法が用いられていたものであります。又山金である場合も白など砕いて含金の鉱石粉を作り、この方法で金を得る方法であります。しかしこの方法は製煉法というよりもむしろ選鉱法の一つと申すべきだと思います。

淘沙法に次いで起つたのは混汞法であります。この方法は金および銀は水銀と接触する

とこれ等の金属と水銀との合金即ちアマルガムを造る性質があり、この性質を利用して金銀鉱の粉末からアマルガムを絞り取り加熱して水銀を除き、後に金銀の合金を残す方法であります。

この方法は多分ポヘミヤ人やローマ人に依つて利用されて居たのでありまして、水銀利用に関する記述は11世期の Avicenna によつて与えられています。Agricola の時代にはドイツにおいては可成り発達していたのであります。16世期にポトン銀山に於てこの方法を採用して銀の生産に突如として大増加をもたらした事は申し上げた通りであります。本邦では佐渡金山で試みられましたが水銀の供給が思う様にいかなかつたので中止された様であります。本格的に混汞法が本邦に入つて来たのは明治4年、生野鉱山で Barrel amalgamation (樽混汞法)を行なうのに初まります。この方法は主に淘沙法から得られた沙物即ち金含有率の上昇したものに適用されました。明治6年には佐渡金山に於いて鍋混汞法 Pan Amalgamation が開始されています。又近來まで広く行なわれた Stamp Amalgamation の輸入せられたのは明治9年であつてフランス人オーデエーによつて薩摩山ク野金山に於て実施せられたのであります。

青酸カリ (工業的には青酸ソーダを使用) の稀薄溶液が金を溶解する性質がありますので、これを利用して鉱石中の金を抽出し、その溶液中から適当な方法で金銀を沈殿せしめるのが青化法であります。

この方法は1897年にマクアーサーおよびフォレスメの両氏によつて特許を得たもので南阿トランスバールのラヒド金山地方に堆積した Stamp Amalgamation の Tailing に応用して成功をおさめ、以来北米およびオーストラリア地方に伝播し、今日では金銀製錬法中最も主要なものとなつています。即ち混汞法のみでは金の実収率悪く最も適当した鉱石に最も注意して全法を行なつても70%以上の実収を挙げる事は困難で普通40~50%程度である。甚々しい時は70%に過ぎない様な場合もあります。然るに青化法を行なう時は容易に90%以上の金の実収率を得ることが出来る。

本邦に於て初めてこの方法を応用したのは明治30年の末、鹿児島市萩峯院製錬所であつてこの製錬法を実行したのは明治34年頃、波佐見、牛尾の両金山に本方法による製錬所に於てである。其後各地の金山に応用され多大の産金額を増加したのであります。

金銀の生産額 昭和25年度年間10月平均)

電気型	小坂	日立	日光	大阪	竹原	新居浜	佐賀関
金産出量 (Kg)	33	136	36	30	125	278	84

鴻ノ舞	串木野	大口	千歳	持越
167	56	49	39	31

電気型	小坂	日立	日光	大阪	竹原	新居浜	佐賀関
銀産出量 (Kg)	1,132	2216	2,117	3,998	3,121	5,037	2,115

金山から産出する金と銅鉛製錬所から産出する金の量は略等しい。又昭和35年度における銀の全産出量は215,006Kgで金銀鉱を主体とする鉱山の銀生産量は72,512Kgである。即ち全体の約31%に当る。従つて69%は銅鉛製錬所からの産出となります。

次に1959年度に於ける世界の主要産金国を挙げると次の通りであります。

アフリカ

コンゴ	11,920Kg
ガーナ	28,401
南ローデシア	17,632
南阿連邦	624,108

北アメリカ

カナダ	139,458
アメリカ合衆国	50,854

南アメリカ

コロンビア	12,377
-------	--------

アジア

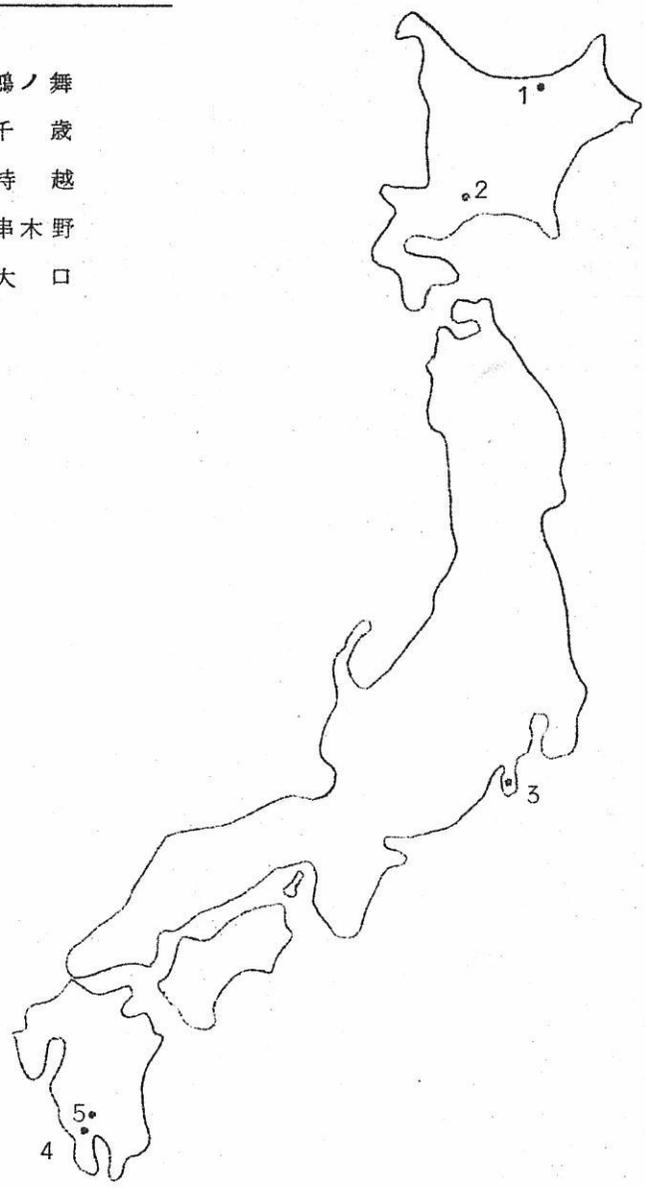
日本	10,208
フィリピン	12,523

オセアニア

オーストラリア	33,751
---------	--------

本邦の金銀製錬所

1. 鴻ノ舞
2. 千歳
3. 持越
4. 串木野
5. 大口



文 献 紹 介

- CeO_2 および CeF_3 の Ce インゴットへの還元精製に関する冶金学的
実験データ 533
- チタンスラッグの粘性と熔融性へのチタンの低級酸化物の影響の研究 557

ベルト—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

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 振盪型
攪拌型 大阪労働基準局在体検査証付

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
滅菌に! 研究に!
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ノ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ノ32 電話 城東(33) 394・3991

Bureau of Mines

Report of Investigations 5549 (1960)

Metallurgical Laboratory Data on Reduction
and Refining of Ceric Oxide and Cerous
Fluoride to Cerium Ingot

By

E. Morrice, J. Darrah, E. Brown, C. Wyche,

W. Headrick, R. Williams and R. G. Knickerbocker

CONTENTS

	<u>Page</u>
Summary	1
Introduction	2
Preparation of anhydrous cerous fluoride	5
Details of Reno ammonium bifluoride method....	6
Fluoride electrolytes	7
Vacuum drying	9
Electrowinning	9
Laboratory cell development	9
Cell type No. 1	9
Cell type No. 2	11
Cell type No. 3	12
Cell type No. 4	12
Reno cerium electrowinning cell (cell type No.5)	14
Electrowinning cell and electrode assembly	14
Melting of bath	17
Cerium electrowinning run (CE-42)	18
Analyses of cell-box gases	20
Lithiothermic reduction and vacuum refining	21
Ceramics	23
Electrical conductivity of cerium metals	25
Investigations with chamber No. 1	26
Investigations with chamber No. 2	28
Discussion	29
Future work plans	33

CeO₂ および CeF₃ の Ce イングットへの 還元精製に関する冶金学的実験データ

要 約

この研究によって得られた冶金学的実験データは高純度セリウムインゴット製造のための電解製錬法の改良を示唆している。

代表的な Reno 電解セリウムは 99.9 wt. % の Ce と次の不純物を含んでいる：
全希土 0.04 % 以下，鉄なし，Si，Al 夫々 0.02 % 以下，Ca + Mg 0.01 % 以下，
C 0.01 %，O 0.002 %，H 0.0003 %，N 0.001 %。

改良中の装置は，溶融浴容器，電解セル，電極および真空炉のそれに似た囲いやセル箱のような付属装置である。セル箱は，組成，温度，圧力を細かく調節出来るような雰囲気中で溶融塩電解をできるように設計されている。溶融塩電解は黒鉛セル中で行い，温度は細かく調節できるようにしてあり，このセルがセリウムと炭素の接触を妨げ，できるだけ 805 °C に近い温度でセリウム金属を析出するようにしてある。セル廃ガスは試料をとり分析される。この報文ではこれらの操作についてのべ，セルガスと金属純度との関係を検討している。

溶融塩電解液の溶媒相として，金属ハロゲン化物の種々の混合物の適応性についての実験で，セリウム，バリウムおよびリチウムのフッ化物を夫々 73，12，15 % 混合したものが最もよかつた。にもかかわらず，電解液はこの操作の要となるものなので，セリウム電解液の組合せと性質について研究がつけられている。

電解セリウムが，この報文で述べられる小型セルを用いてつくられた。セリウム金属から成っているこれらの不均一な塊は，溶融条件下で析出し，陰極をすべりおちて浴の底に沈ずみ固化する。しかしながら，もつと大きなセルを用い，適当な条件を用いると，この塊は合体するものと考えられている。

現在なお，高純度セリウム電解実験で研究中である一つの興味深い現象は，同じセル操作で，同じ陰極から出来た金属塊が夫々純度が大きく違っていることである。例えば，代表的な電解セリウム塊では Mg や Ca のないものが作られた。高品位，低品位の金属を分類するのに空気腐食による比較法が用いられた。

金属純度の指示およびセリウムの性質をもつと研究するために、低温範囲での金属の電気伝導度測定の数々のデータが得られた。電解製錬装置と同様、電気伝導度測定装置はまだ発展の段階にある。しかし、今日まで得られたデータは電気伝導度と金属純度との間に明らかな相関関係があることを示している。例えば、 0°C で99.9%純度のReno電解セリウム塊の伝導度は市販の95.8%セリウム金属の伝導度の3倍である。

CeF_3 のリチウム-ヨウ素還元による50g規模でのセリウムregulusを製造するための実験的lithio thermic還元法およびこのregulusを真空精製してセリウム金属を作る方法についても述べられている。

緒 言

希土類元素が商工業面において発展し、将来どのような重要性をもつかは、これらの元素の抽出精製法の改善によるところが大きい。この目的のためこの報文で述べられるセリウムの還元および精製のデータを用いることが提案されている。

セリウムはその重要な用途を発展さすほどには、量的、質的に十分得られていない所の既知元素の65%に当る一群の元素の一つである。既知元素の80%以上は金属元素であり、金属元素のうち商業的に広い範囲にわたって使用されているのはわずか35%である。

セリウムは希土類元素のうち最も豊富に存在する元素である。カリフォルニアMountain Passのセリウム鉱石は3.6%のセリウムを含み、フロリダ海岸の砂、南カロライナ、インド、ブラジルのモナス砂は25~26%のセリウムを含んでいる^{26) 17)}。

セリウムは銀色光沢をもつた金属元素で、原子量140.13、密度6.9、原子容20で、面心立方および稠密六方構造の結晶形を作る¹⁴⁾。F.H.Speddingによれば、融点は $804 \pm 5^{\circ}\text{C}$ である¹⁹⁾。

反応性が非常にすぐれているため、セリウムはほとんどすべての金属、非金属およびガス状の元素と合金を作つたり、化合物を作つたりする。Felix Trombe²²⁾によると、セリウム金属は、例えば加圧下または低温においての容積変態のような元素あるいは金属的に特殊な性質をもっている。1934年金属セリウムの研究によつてセリウム中の鉄の量(100 p.p.m.の単位)に無関係だと思われる不可逆的磁気サイクルが見出された。このデータは、数年後Charlotte Henry La Blanchetais¹²⁾が、5 p.p.m.以下の鉄を含むセリウムを作つて確かめた。この高純度金属はCurie-Weissの法則にしたがう。すなわち、磁化率は絶対温度の直線函数となる。しかしながら、100 p.p.m.

の鉄によつて、温度—磁化率相関は著しく変化する。これはセリウムの磁氣的性質が鉄の痕跡に対し非常に敏感であることを示す。他の科学者はこの現象を確かめていないので、鉄の影響について考えられている。1945年 Trombe と Foex は磁気サイクルは温度を下げる時の容積収縮および温度を上げるときの10%の容積膨脹に関係するかなり重要な膨脹サイクルを伴うことを示す新しいデータを示した。

金属は室温で稠密構造（面心立方）をもち、低温で10%の収縮をするので、Linus Pauling²¹⁾はこの現象は電子の問題であるという考えを出した。すなわち、彼らは低温では電子が軌道を変え、これがセリウム原子半径の収縮を生じると考えた。実際セリウムは低温で格子定数の異つた面心立方になる。

もし純セリウムをある温度範囲で加熱冷却を連続的に行うと、磁気および膨脹サイクルの重要性は次第に減少し、ついには完全になくなる。セリウムは六方晶型以外の稠密構造に変わる。

Felix Trombe と Mare Foex²³⁾ は不純物はサイクルを行かせたか否かに関係し、金属の熱処理には関係がないことを立証した。CaとMgは特にセリウムが収縮した形になるのを妨ぐと報告されている。1949年 Lawson と Tang¹³⁾ は15000 Kg/cm² で10%でなく16.5%の体積収縮に相当する変態を得た。この変態は常圧では109°Kの温度が必要だが、常温加圧下で行うことが可能である。

Trombe や他の研究者によつて報告されたこれらの観察はセリウム金属の性質には純度が重要であることを立証している。研究されたうちで最も純粋なセリウムに含まれているほんの少量の不純物でさえも、もつと純粋なセリウムの今迄見出されていない性質をカムフラージュしているかも知れない。セリウムの2, 3の未知の性質が新しい重要な用途を開発するかも知れない。この豊富なしかも用途の少い天然資源をもつと広く利用するようになるためには市販級の製品を作るもつと安価な方法を見出さねばならない。Bureauの研究目的は市販出来る高純度金属を得る方法を発展させることにある。単結晶あるいは“whisker”製品等の超高純度金属の精製技術は現在のRenoでの研究の範囲外であるが、近い将来還元精製の研究分野で重要な位置を占めるであろう。

1956, 1957年 F. Trombe によつて報告されて以来 Reno でのBureauの還元精製研究所は、MoやTaと820°C以上に短時間接触することによつて、セリウム金属中にMoやTaが混入することを見出した。

セリウム金属はCa還元によつて製造され¹⁾塩化物、フッ化物電解液から電解製錬され

る^{22) 4)}。W. J. Kroll¹⁰⁾ は次のように述べている。

フッ化物冶金はまだ幼年期であり、塩化物冶金よりずつとおくれている。大規模のフッ化物セルの出現は、有機フッ化化合物の進歩を促したが、この動きが、無機化学および冶金への応用へと向うことを望んでいる。

セリウムの無機塩水溶液の電解では、生成した原子状セリウムが水や水素と反応し、金属酸化物や水和酸化物あるいはセリウム水素化物を生成するので、純粋な金属は析出しない。

セリウム無水塩化物アルコール溶液の電解が研究された⁹⁾。

最近の文献に $250 \sim 1400^\circ\text{C}$ での CeO_2 、 Ce_2O_3 および非化学量論的中間酸化物の水素還元が記されている。還元は温度の増加とともに起りやすい。

フッ化物電解液中での CeO_2 からのセリウム電解製錬のReno法は溶融セリウムが反応性に富んでいることを除くと、水晶石浴中での Al_2O_3 からのアルミニウム電解製錬と類似している。温度、雰囲気調節ができるReno型の電解製錬セルは、実験室で作られたもので、その一部は昔の研究者によって行われたセリウムフッ化物のリチウムポンベ還元におけるTaおよびMo罐中での不活性雰囲気でのアーク溶融の研究によって示唆をうけている。lithiothermicの研究ではポンベ還元での温度、圧力その他の条件でTaおよびMoがセリウム金属と合金を作ることが見出された。セリウム金属の分析は、Ta 0.3%、Mo 2.7%であった。

この研究によって、温度、雰囲気調節をした電解条件において黒鉛が希土類の溶融フッ化物およびoxyfluorideに対して優秀な耐火、耐食材であることがわかり、直径6インチの実験用黒鉛セルがつくられた。黒鉛は他の適当な金属容器よりも安価で、如何なる大きさ、形に成型することも容易で、 CO_2 、 CO および少量の O_2 を含むアルゴン、ヘリウムからなるセル雰囲気中で 900°C においても安定である。

次の基礎データによつて、 CeO_2 からのセリウム電解製錬に $\text{CeF}_3 - \text{BaF}_2 - \text{LiF}$ 溶媒相電解液を選んだ。

1. 電解液はセリウムの融点より $75 \sim 80^\circ\text{C}$ 低い融点をもつ。
2. 吸湿性が小なため、塩化物のかわりにフッ化物を選んだ。水素はセリウム溶融塩とセリウム水素化物をつくる。
3. Na およびKのフッ化物はセルを用いる温度、圧力では電解的に不安定である。
4. セリウム金属の密度6.9とoxyfluoride電解液の密度4.3との関係が有利で

ある。

5. 熔融塩の電気抵抗が温度制御，電解酸化還元反応，セリウムカチオン，oxy-fluoride アニオンの移動に相当である。

1956年ネバダの Reno で希土金属のこれらの研究がはじめられて以来，Ames. Iowa の F. H. Spedding らや，Albany, Oreg. の Bureau of Mines 研究所によつて metallothermic な効果が希土金属の製造に用いられた。それ故，Reno での metallothermic の研究はリチウム-ヨウ素還元剤に限られた。この還元精製実験は 1958 会計年度に完成し，そのデータをこの報告で示す。

無水フッ化セリウムの製造

無水フッ化セリウムは，リチウム還元による金属セリウムの製造用として，および，電解製錬の際の浴主成分として製造された。

無水 CeF_3 は CeO_2 に NH_4HF_2 を $500\sim 600^\circ C$ 空气中で反応させてつくつた。 $500^\circ C$ 以下の温度で CeF_3 の製造を試みたが， CeO_2 で汚染される結果に終つた。温度が $600^\circ C$ 以上になると，セリウムオキシフルオライドが生成した。反応容器としては，白金皿または焼結 CeF_3 ボートが用いられた。磁製，鉄，ニッケル及び熔融アルミナ容器を用いた時は，生成 CeF_3 は SiO_2 ， Fe ， Ni および Al が混入していた。

無水フッ化希土の製造として他に 2 つの方法が文献に記されている。1 つは，水溶液からフッ化水素酸で沈殿させ，脱水する方法である⁶⁾。この方法の主な難点は，生成物の水洗の技術的な問題と，oxyfluoride を全く含まない無水 CeF_3 を作るための水和フッ化物の脱水法にある。他の 1 つの方法は， HF または ClF_3 などによる CeO_2 の気相フッ化法である²⁴⁾。Von Wartenberg によれば， CeF_3 は白金管中で $400^\circ C$ 以上で CeO_2 上に無水 HF を通ずることによつて得られている。Popov & Knudson は ClF_3 による $La\sim Sm$ の酸化物のフッ化を報告している¹⁸⁾。

Reno で行われた NH_4HF_2 法は無水 CeF_3 を実験室的な小バッチで製造するのには，ゼラチン状の沈殿を取扱うこともなく，上記 2 方法よりも簡単に操作し得る。

Reno NH_4HF_2 法の詳細

市販または Reno 研究所で得られた CeO_2 に理論量より 10% 過剰に市販 NH_4HF_2 フレイクを加え，porcelain mortar 中で粉碎される。混合物を白金皿または

CeF₃ ボートに入れ、空気中にて、マツフルで500~600°Cに2時間加熱する。

NH₄F のいくらかは、マツフル内部に昇華析出する。

CeF₃ の純度は、X線及び発光分光分析によつて分析された。代表的な発光分光分析の結果では、Al, Ca, Fe, Li, Mg, Ni, Pt, Si, Zn は検出されなかつた。X線回折像は CeF₃ を示した。CeO₂ および Ce-Oxyfluoride も見出されなかつた。CeF₃ の1試料についての Bureau of Mines Boulder City Station の結果によれば、0.004% のNを含むと報告された。

この方法で作つた150gのCeF₃をK.K.Kelly, Chief, Berkeley, Thermodynamics Research Laboratory (Berkeley, Calif.) に送つた。Berkeley station Laboratory の分析結果は

	分析値	理論値
Ce	71.14	71.09
F	28.87	28.91

の如くであつた。

汚損を防ぎ、かつ白金容器の使用を解消し、CeF₃ をより大きいバッチで製造するために、焼結 CeF₃ ボートについての研究を進めた。既述のようにして白金皿中でつくつた CeF₃ に、Carbowax をませ、内径 $1\frac{13}{16}$ インチの円筒状に56000 p.s.i. でプレスした。円筒は縦に2つ割にし、これを水平管炉中でガラス状にしたAl₂O₃管に設置する。ボートは空気中で250°C, 2時間加熱してCarbowax を除去し、530°Cで15時間加熱して焼結した。

焼結 CeF₃ ボート中に NH₄HF₂ と CeO₂ (既述の混合比) を入れ、炉の温度を4時間で室温から500°Cに上げる。装填物を空気中で500~600°C, 2時間保つ。このようにして、CeF₃ 800g をバッチで製造した。

代表的な発光分光分析結果では、Al, Ca, Fe, Li, Mg, Ni, Pt, Si及びZnは検出されなかつた。また、X線回折の結果は CeOF₂ および CeO₂ の存在は認められなかつた。

当研究所で NH₄HF₂ 法によつて Pt 皿および、CeF₃ ボートで作つた CeF₃ についての高温における熱容量の測定は Berkeley Thermodynamics Research Laboratory (Berkeley, Calif.) で行われた。

フッ化物電解液

熔融塩電解製錬法を成功させるに最も必要なことは、適当な電解液を用いることである。陰極、陽極、容器材料、セルを囲む雰囲気、必要な電圧、電流も重要であるが、大部分は電解液の特性に依存している。従って電解液は高純度金属の電解製錬の核心と考えなければいけない。

おどろくべきことに、フッ化物電解液についての基礎的データは少ししか発表されていない。したがって、われわれが行う仕事の手がかりを得るため、またそれらについての知識が不足しているため、電解液の基礎的研究にかなりの努力がはらわれた。すなわち、最初に行つたのはセル箱による電解製錬の研究であつた。電解液の実験は電解製錬の研究よりも小規模で行つた。この目的は、フッ化物溶媒相成分の組合せ、および、電解浴の物理的、化学的、および電気化学的特性を確立することであつた。

必要な測定事項、更に理解を要する現象は、融点、粘度、密度、蒸気圧、黒鉛に対する性質、溶質の溶媒への溶解度、イオン化、イオンの輸率、平衡、分極、陽極ガスの影響であつた。

電解液の研究には、熔融に使う特別の測定装置や、雰囲気調節装置が必要である。熔融フッ化物の著しい腐食性の為、正確なデータを得ることは困難である。これらの研究の大部分は現在進行中であるが、測定に適した装置の改善がなお研究されている。しかし、この報告が出されるまでに、融点、電導度、および成分の溶解度が測定され、数種のフッ化物浴について初歩的な電解が行われた。適当な電解液を大規模なセリウム電解製錬セルに発展さす場合に、小規模の操作が時間と材料の節約のために行われた。

種々の型の小規模のセルが、フッ化物融点測定および、短期間の電解に用いられた。1つのセルは、内径 $\frac{5}{8}$ インチ深さ $2\frac{3}{4}$ インチの炭素の容器で、内側に 1×7.9 インチのバイコールがガラス管を入れてある。陽極（直径 $\frac{1}{8}$ インチの炭素棒）および陰極（巾 $\frac{1}{32}$ インチ、厚さ 0.01 インチの带状 Mo）が、直径 $\frac{3}{16}$ インチの真鍮棒は陽極への導線として働き、陰極には銅線が導線として働いている。ガラスの上部にはアルゴンガスの出入口と熱電対保護管の挿入口があり、バイコールガラスの口を Apiezon wax で密封している。ワックスは空気噴流で冷却してある。

Neidrach と Dearing¹⁵⁾ は熔融フッ化物に少量の塩化物を添加すると、流動性および電気伝導度を増すと云っている。上述の装置は Reno セリウム電解製錬からの $\text{CeF}_3 - \text{LiF} - \text{BaF}_2$ 浴に 5 wt. % の MgCl_2 を添加した時の影響を研究するのに用

いた。 $MgCl_2$ は浴の融点を 740° から $690^\circ C$ に低下させたが、電解中塩素ガスが発生し、陽極効果が認められた。

電解中に $CeF_3 - LiF - BaF_2$ からLiが失われた事により、LiFの含有量の少ない新しい浴の研究が考えられた。上述の装置から電極室を取り去り、熱分析および肉眼観察によつて、種々の $CeF_3 - LiF - BaF_2$ 混合物について一連の融点測定が行われた。 $735^\circ C$ の融点をもつ浴が CeF_3 77.3, BaF_2 12.7, LiF 10.0 wt. %によつて得られた。P.M.J. Grayの浴⁴⁾は26.9%のLiFを含んでいる。

$CeF_3 - LiF - BaF_2$ 浴のLiFの代りに蒸気圧の低い MgF_2 を用いる研究が行われた。種々の $CeF_3 - MgF_2 - BaF_2$ 混合物の融点が測定された。最近の融点は $930^\circ C$ であり、研究した混合物では、セリウムの電解製錬の溶媒相電解液としては不適当である。しかし、 MgF_2 はウランインゴットの電解製錬および、 $1000^\circ C$ 以上の希土類元素、金属溶融の浴成分としては有用である。

$KF - LiF - NaF$ 溶媒相電解液に CeF_3 を加えて、著者らは雰囲気調整を行つたglove box中のタンタルのセルで電解を行つた。電解中、溶融アルカリ金属のプールが浴の上部の陰極のまわりに認められた。セル生成物のX線回折像は、セリウム金属が出来ていないことを示している。 $BaCl_2 - CaCl_2 - CeF_3$ 浴では、雰囲気調節を行つたglove box中のバイコールセル中で電解することにより、塊状金属セリウムと塩素ガスが生成した。分光分析によると、セリウム金属には0.01~0.1%のCaが含まれていた。

種々の小規模セルが設計され、溶融フッ化物系の電気伝導度の測定の研究が行われた。フッ化物腐食に抵抗性のある不導体がないため最適なセルを作ることができなかった。

75gの浴物質を入れるセルが作られ、溶融KClおよびNaClの電気伝導度に対し、文献値とよくあう結果が得られた。2つのMo電極の間を隔離する電解液の通路としてのバイコールガラス管を除いては、溶融浴と接触するセルの大部分は黒鉛またはMoで作られている。バイコールガラスのフッ化物腐食は、このセルによる溶融フッ化物系の電気伝導度測定の再現性を妨害する。新しいセルでは、バイコールガラス管の代わりに熱間圧延のBNを用いることによつて改良された。この研究所および他の研究者²⁵⁾によつて得られたデータによると、これらの実験の目的を満すような短期間では、BNは溶融フッ化物による腐食に充分抵抗性があることがわかつた。

真空乾燥

セリウム電解液の溶媒相の成分，すなわち CeF_3 ， BaF_2 (試薬級) および LiF 粉 (試薬級) は空気中で適当な割合に混合される。混合物はガラスストップコックのついたパイレックスフラスコに入れ巻線抵抗炉中に入れる。フラスコは10ミクロン位に減圧とし，炉を入れる。ピラニーゲージで真空度を測定する。炉が熱せられると，フラスコはドライアイスアセトントラップをもった高真空ポンプで連続的に吸引される。炉温約 $280^\circ C$ で15時間かゝって混合物を10～15ミクロンの真空とする。粉末混合物は次のようにして湿分を検す。すなわち，電解液成分の脱水により除かれた水分は5～10分間ドライアイスアセトントラップで捕集される。トラップは室温までぬくめられ，乾燥アルゴンを吹きこんで，高感度水分測定装置に入れられる。そしてアルゴンブランクの水準以上の水分が検知されない場合，試料は乾燥していると考えられる。

7.3% CeF_3 ，1.5% LiF ，1.2% BaF_2 を含む粉末は真空乾燥前約1%の水分を含む。この混合物をこの報文では Reno フッ化物溶媒相電解液または Reno フッ化物電解液という。この操作で水分の7%が除かれる。残りの水分の大部分は温度を浴の融点まで上げることによって除かれることが実験によりわかった。この電解液の溶質相である CeO_2 も同様の方法で真空乾燥される。

電 解 ・ 製 錬

実験用セルの改良

№1.型セル

高さ8インチ内径4インチの炭素セルが設計された。P.M.J. Gray⁴⁾ も同様なセルを用いた。CS-31 炭素で作られたこのセルは，316型ステンレス罐中で巻線抵抗炉によって外部から熱せられた。炭素セルの内側の底は Mo シートでカバーし，側面も1インチの高さまでカバーする。溶融セリウムを受けるために $1 \times 1 \frac{3}{16} \phi$ inch の小さな Mo ルツボを直径0.2インチの Mo 陰極の下に入れる。陰極は炭素鞘によって浴上1インチのところまで保護されており，この炭素鞘は浴の上部空間をたえず流れているアルゴンの排気管として働いている。小さな Mo ルツボは電解が終つた時溶融浴上に上げることができるように Mo リボンで炭素鞘からつるしてある。含有空気，炭素および装填物が含有するガスは，この型のセルでは除くことができない。直径0.625インチのCS-31炭素陽極が極間1インチ間隔で使用された。セルは水冷炭素ふたでおゝわれ，このふたは，

2 インチの transite 絶縁材でおおう。

この型のセルでは、電解中 CeO_2 を連続的に加えることができないので、操作は短期間またはバッチ型のものである。得られた結果を電解中酸化物を添加する連続操作のデータと比較することができるかどうかは疑わしい。

装填物の調整： CeF_3 60.8, LiF 26.9, BaF_2 12.3 wt % の組成のフッ化物電解液が用いられた。この混合物は 850°C において重量で 3~5% の CeO_2 を溶解しようと報告されている。混合物の密度は約 4.0 g/cc である。セル中 2 インチの深さの浴を作るために必要な乾燥粉末混合物は計算によつて、次の重量組成のようになる。

グラム	
CeF_3	972.8
LiF	430.4
BaF_2	196.8
CeO_2	160.0

この実験で使つた CeF_3 (純度 99.8%) は市販品の CeO_2 および Reno 研究所の抽出部門の bastnasite からの CeO_2 の混合物からつくられた。混合物はすでに述べたように NH_4HF_2 でフッ素化された。 LiF 粉は試薬級で分光分析により、0.1% 以下の Ba, 0.001% の Mg, および、他の金属、非金属元素が痕跡認められた。 BaF_2 もまた試薬級で、分光分析では 0.01% 以下の Ca, 0.001% の Mg, 0.001% の Si, 0.1% の Sr, および、0.001% の Ti が認められた。

混合装填物は研究所の水力圧縮機で 20 ton/in^2 の圧力でブリケットにされる。これにより、1760 g の混合物を完全に炭素セル中に装填することができ、装填物は 140°C で 1.6 時間乾燥される。ブリケットが装填されると、セルはふたをされ、精製アルゴンを加熱前 30 分間通ずる。

装填物の溶融： 精製アルゴンをセルに流しながら炉温を上げる。溶融に要する時間は 4 時間であり、浴の溶融する温度は炉温 900°C である。炉温は炭素セルの外側底部で、卑金属熱電対によつて測定される。実際の溶融浴の温度は時々ふたの上部の穴から、裸の pt-Rh 熱電対を入れることにより測定される。溶融浴の一部は帯状 Mo に付着する。この淡青色ガラス質スラッグの分析値は、0.1% Fe, 0.01% Mg, 0.1% Mo, 0.001% Si である。帯状 Mo へのスラッグの付着は浴深 $2\frac{1}{4}$ インチを示している。

電解操作： 浴は $820\sim 890^\circ\text{C}$ で 10.8 分間電解された。電流は 2.0~1.5 アンペア、

極間電圧は6.3～5.6ボルトであつた。

陰極およびMoルツボは凝固させる前に溶融浴上に上げられる。浴が室温になる迄およそ1.3時間精製アルゴンをセルに流しつづける。

支持バスケットから簡単に取り出せるMoルツボは、淡青色電解液中の小さなセリウム金属が一杯入っている。電解液を除き去つたセリウム金属は、X線によりFeとMoを痕跡含んでいることがわかつた。陰極電流密度は計算値約6 amp/cm²であつた。セリウム金属の分析値は、0.1% Ba, 0.01～0.1% Fe, 0.001% Mg, 0.1% Mo, 0.001% Si, および他の金属元素が痕跡である。

このセルで5つの独立した電解製錬の実験を行つた。電解液は890～820°Cで、極間の電圧は6.2～4.4ボルト、電流は19.0～15.0アンペア、そして電極は $\frac{3}{4}$ ～ $\frac{5}{8}$ インチの深さに沈めてあり、極間距離は1インチにしてある。電解時間は1回の実験で1.6～3.5時間であつた。次の結果が得られた。(1) CO₂ ガスが電解生成物として認められた。(2) 電解反応の結果としてのフッ素ガスは認められなかつた。

№1型セルでの5回の実験で得られた金属はCeCを含んでいる。電極と炭素セルの上部との絶縁が十分でないため、かなり電流の損失が起つており、電極を正しい位置に保持することも困難である。溶融浴を見て必要な調整を行なうことが出来ないことが非常に不利である。固化した浴の表面が黄色い(CeO₂)ことによつて示されるように、浴上部の空間を不活性ガスで洗滌しても、空気や湿気は除くことができない。5回の操作で得られた最大電流効率率は3.5%以下であつた。フッ化物電解液の融点は約715°Cであつた。

№2型セル

№1型セルの最初の改良点はセルをMoシートで内張りし、陰極をかこんでいた炭素鞘を除き、電流損失を減少させるため炭素セル上部の電極上のtransite bushingを改良したことである。№2型セルの装填物はCeF₃-LiF-BaF₂混合物とCeO₂からなる№1型セルと同様のものであつた。MoのふたをMoの内張りの底にしつかりと固定し、陰極にふれない様にした。

浴は電極を $\frac{3}{4}$ インチ沈めて778～814°Cで178分間電解した。電流は20～29アンペア、電圧は7.4～8.2ボルトであつた。

電極およびMoのふたは浴中で凍結された。Moの内張りが浴の直上で浸食され、浴の一部が炭素セルと接触した。Moのふたは陰極の下から取はずされた。少量のセリウムがMoに付着して、凍結した浴中に小さな塊が分散していた。

№3型セル

№1および№2型セルでは、セルの操作を観察し、必要な調整ができないので№3型セルがつけられた。これはアルゴン雰囲気中で操作される。セル操作は安全ガラスを通して見ることができ、鋼鉄製の箱の穴から手袋をはめた手で調整される。

セル、炉、電極室は軟鋼製箱の中におさまられている。電極室は2つの電極を動かす調整可能な電極支持器をもつた鋼製の骨組と、電流を伝えるアームからなっている。フッ化物浴は内径5インチのアランダム管にニクロム線をまいた抵抗炉によって外部加熱され、溶融されている。箱の雰囲気は“Gray” 電解液を溶融する前にまずポンプで吸引され、次いで精製アルゴンが入れられる。アルゴン雰囲気は gas master 装置および水分検知器で調べられ、純度を調整する。直径0.375 インチの炭素棒陽極1本と、直径0.200 インチの Mo 棒陰極が用いられる。

鉄、バイコールガラス、炭素、黒鉛がセル材料として研究された。外部加熱式 Fe セルで作られたセリウム金属は Fe とは接触しないが 5.27% の Fe を含んでいた。バイコールガラスは溶融フッ化物浴およびセリウム金属によって腐食された。炭素や黒鉛セルの壁や底と接触したセリウム金属は最高 2.2% の C を含んでいた。

溶融電解液やセリウム金属が CS-31 炭素セルの壁や底に接触した時、亀裂が生じ、浴の損失を招いた。AGX 黒鉛は CS-31 炭素のかわりに用いても同様の条件では亀裂は生じなかつた。

№4型セル

上述の№3型セルの炉と電極室とを用いて溶融セリウムが黒鉛セル壁および底にふれないように研究が行われた。

Reno フッ化物溶媒相電解液での実験では、円板状の焼結 CeF_3 をセルの底におく。この円板はセリウム金属を黒鉛セルにふれないようにし、炭化物の生成が見られなかつた。しかし、 CeF_3 円板はゆつくりと浴にとけた。

他の実験 (CE-30) では、空冷銅コイルを黒鉛セルの底の下において、電解液の凍結層を作っている。200g のセリウム金属塊の分析は、Boulder City 研究所によると、0.01% の C を含んでいた。表1はこの小塊の金属、非金属不純物の分析値である。

TABLE 1. - Typical cell temperatures and cerium nodule analyses

Run No.	Nodule No.	Elements, weight-percent							
		Total rare-earths	Fe	Si	Al	Ca + Mg	Li	Ba	Mo
CE-30 ^{1/}	1	0.04	(2/)	0.02	0.02	0.01	0.001	0.001-.01	0.02
CE-41 ^{3/}	1	(2/)	(2/)	(2/)	.04	(2/)	.01	(2/)	.02
	2	.01	0.03	(2/)	.04	.006	.01	(2/)	.02
	3	(2/)	.06	(2/)	.06	(2/)	.01	(2/)	.05
CE-42 ^{3/}	2 S	(2/)	.03	(2/)	(2/)	(2/)	.01	(2/)	(2/)
	2 T	(2/)	.06	(2/)	.08	(2/)	.01	(2/)	.05
	1 S	(2/)	.04	.01	.03	.001	(2/)	(2/)	.04

Run No.	Nodule No.	Elements, p.p.m.				Total impurities, weight, percent	Temperature, °C.					
		C	O	N	H		Bath		Anode		Cell bottom	
							Aver- age	Maxi- mum	Aver- age	Maxi- mum	Aver- age	Maxi- mum
CE-30 ^{1/}	1	100	20	15	3	0.125	820	850	780	818	622	749
CE-41 ^{3/}	1	34	523	5	5	.126	845	932	785	822	675	728
	2	(4/)	(4/)	(4/)	(4/)							
	3	(4/)	(4/)	(4/)	(4/)							
CE-42 ^{3/}	2 S	207	569	6	9	.119	878	920	817	869	605	683
	2 T	55	594	6	4	.266						
	1 S	(4/)	(4/)	(4/)	(4/)							

- 1/ Cell type 4.
 2/ Not detected.
 3/ Cell type 5.
 4/ Not determined.

Reno フッ化物電解液 1178 g と古い浴 1622 g から成る混合物が、真空乾燥の所でのべこ方法によつて乾燥された。この浴は雰囲気及び温度調節をしたセル箱中の巻線抵抗炉によつて、内径 4 インチ、深さ $4 \frac{5}{8}$ インチの黒鉛セル中で溶融された。電解中浴温は 772~850 °C、セル底の温度は 590~749 °C に保たれた。

$\frac{3}{4}$ インチ離れた直径 0.200 インチの Mo 棒と直径 0.625 インチの炭素棒が溶融浴中

に沈められた。

510分の電解中、5分間に2.5gの速度で CeO_2 が溶融浴中に加えられた。電流は19.6アンペア、電圧は6.0ボルトであった。

Reno セリウム電解製錬セル (No.5型セル)

前述のデータの結果No.5型セルが考案された。前の型との主な相違点は浴を溶融するための電極が電解用の電極と同一物である点である。この直径6インチの黒鉛セルが今回報告された最新のセルであるが、近い将来直径12インチの連続的セリウムセルの改良をする計画がなされている。

陰極、陽極、セル壁、セル底の温度をさらに積極的に調整し、セル型およびセル底に凍結電解液層をつくるために、triagonal電極配置が最初の溶融に適用され、設計製造された。電力源として40ボルト300アンペアのシリコン交直整流器及び300アンペア40ボルトの交流溶接用電源が用いられた。No.5型セルは雰囲気および温度調節をしたglove box中で操作される。図1はこのセルおよびglove boxの主な形を示す。

Reno フッ化物電解液の溶融は電極および電極の底部の端に接触している黒鉛リング抵抗に電流を流すことにより開始される。抵抗は黒鉛セル中の10メツシユ以下の古い浴物質上にセットされ、浴が十分溶融して電流が流れるようになって後取除かれる。

電解製錬セルおよび電極室

電解製錬セルは上部内径 $6\frac{1}{8}$ インチ深さ $4\frac{1}{2}$ インチのAGX黒鉛である。セルのテーパは $2\frac{1}{4}$ インチまでは内径6インチ、残りの $2\frac{1}{4}$ インチでは内径 $3\frac{1}{2}$ インチとなる。黒鉛セルは壁が $\frac{1}{2}$ インチ、底が1インチの厚さである。黒鉛セルの壁に縦に1つ、底に1つの熱電対用の穴があげられている。クロメルアルメル熱電対をsillimanite (珪線石) 保護管に入れて穴に入れる。

セルは側面を4インチの絶縁レンガで、またこれと黒鉛の間隙 ($\frac{1}{2}$ インチ) を4メツシユ以下の耐火レンガgrog によつて絶縁している。セルの底は $1\frac{1}{2}$ インチの絶縁レンガの上にあつて熱損失はひどくなるが、底部の凍結層を保っている。セルカバーは $2\frac{1}{2}$ インチ厚さの耐火レンガである。セルカバーの中心のレンガは電極及び供給管を収容する為に穴があけてある。装填物や CeO_2 を供給するために、パイレックス漏斗をもつた内径 $\frac{3}{8}$ インチの珪線石管がこのレンガカバーの底まで通っている。

電極室は3つの陽極と3つの陰極から成るtriagonal系である(図1参照)。熱電

対を入れる穴が炭素陽極の底から1インチのところに縦にあげられている。この穴に珪線石保護管に入れたクロメルアルメル熱電対をさしこむ。

陽極および陰極支持器からの通電用の2本の銅棒が、電極を垂直にするためスクリーンを調整することによって鋼鉄の骨組の上を上つたり下つたりする transite block の中を通っている。

ゴム絶縁された電力ケーブルが glove box の端のゴムガスケットをつけた Micarta plate に真空封入されている。電力供給タンクからコンダクターへ電流を運ぶ。ゴム絶縁された電力線が交直整流器及び a. c. welder heater (交流溶接用電源) から鋼製 glove box の外側の電力供給タンクの一端へ電流を運ぶ。

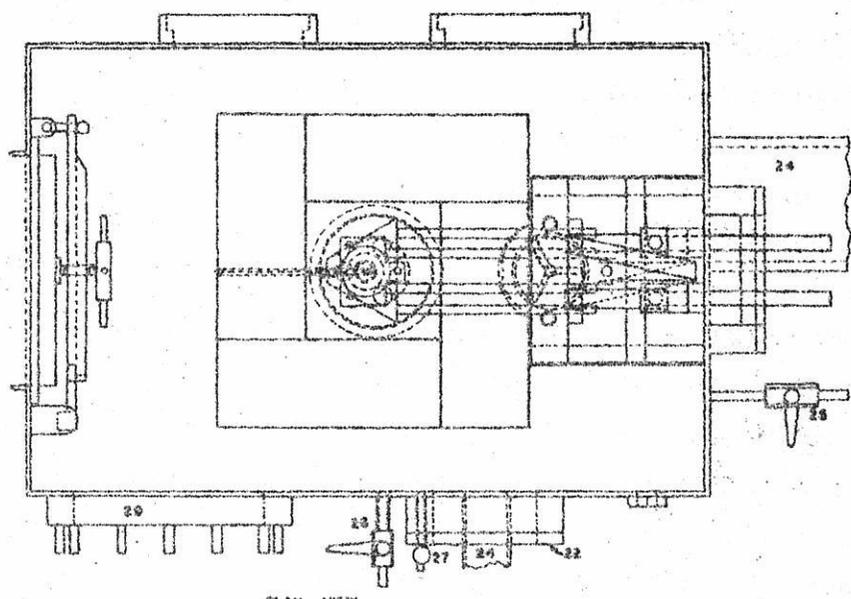
鋼鉄製 glove box : 電極室および黒鉛セルは雰囲気—温度—圧力調節をした (C. A. T. P.) 鋼鉄製 glove box の中央に位置している。glove box および air lock enclosure は $\frac{1}{4}$ インチの鍛軟鋼板で作られている。glove box の内部は巾24インチ長さ36インチ高さ26インチである。室の air lock door および glove box の air lock 入口扉は平たいゴムガスケットで封じてある。10×18インチの軟鋼扉は glove box の後部側に平たいゴムガスケットで封じてある。この glove box 入口扉は電解製錬セルや電極室を引き上げたり、取り除いたりするため取りはずされる。

glove box および air lock の内側は砂吹きされ、1%の "siliclad" 水溶液をぬってある。9ヶ月間フツ化物浴を用いての種々の溶融および電解実験の際蒸気にさらされた後も、軟鋼製 glove box の内表面には腐食は認められなかった。

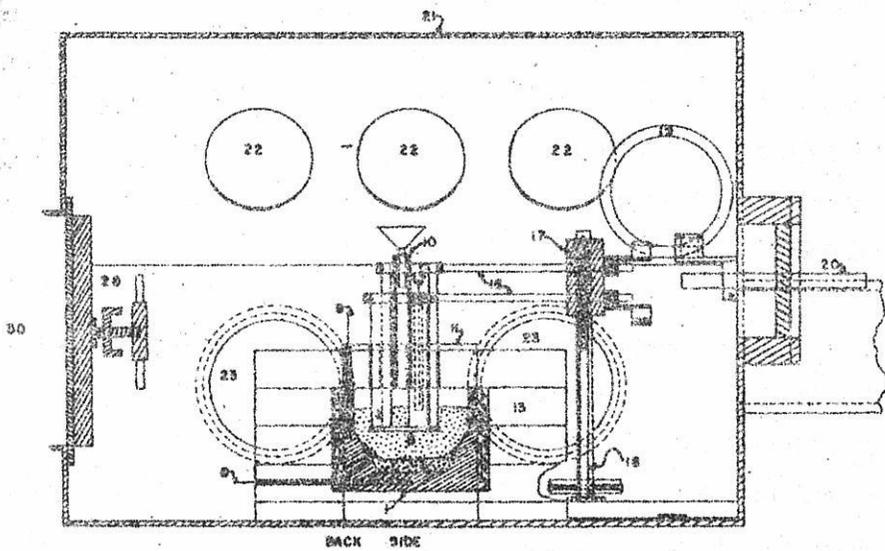
厚さ1インチの薄い安全ガラスののぞき窓は数回の電解で少し食刻され、取はずされみがいて再び透明にされる。箱の中の100ワット電球が照明に用いられる。

空気と不活性雰囲気との置換 : [図2は、オイル拡散ポンプ、鍛鋼冷タラップおよび glove box の air lock と反対側の端に連結されている4つの mechanical pump を示している。直径6インチのオイル拡散ポンプと mechanical pump が glove box を6インチの鋼管を通し、また air lock を4インチの鋼管を通して真空に引けるようになっていいる。box および air lock はまた mechanical pump 連結の2インチパイプによつても真空に引きうる。] (図2は写真版のため省略した)

アルゴンまたはヘリウムが図1に示す $\frac{1}{4}$ インチ銅パイプで glove box に入れら



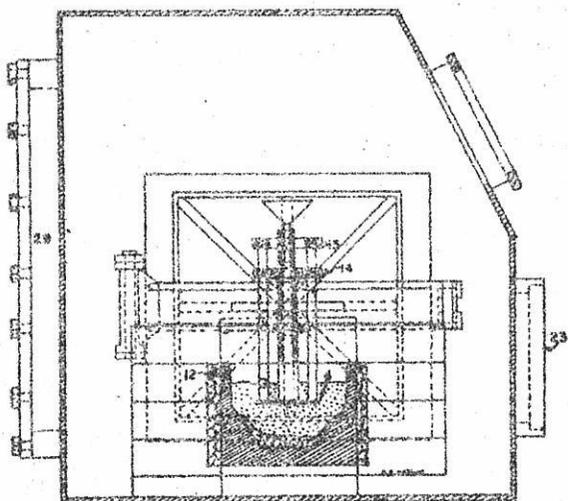
PLAN VIEW



BACK SIDE

FIGURE 1. Cerium Electrowinning Cell Type No. 5.

- | | |
|--------------------------------|-------------------------------------|
| 1. GRAPHITE CELL | 16. POWER-CONDUCTOR RODS |
| 2. CARBON ANODE | 17. TRANSITE BLOCK |
| 3. MOLYBDENUM CATHODE | 18. ELECTRODE ADJUSTING SCREW |
| 4. GRAPHITE-RING RESISTORS | 19. POWER CABLES |
| 5. MOLYBDATE-BATH | 20. POWER FEEDTHROUGHS |
| 6. FROZEN-BATH LAYER | 21. STEEL GLOVE BOX |
| 7. ANODE THERMOCOUPLE | 22. GLASS-VIEWING PORTS |
| 8. CELL-BOTTOM THERMOCOUPLE | 23. GLOVE PORTS |
| 9. CELL-WALL THERMOCOUPLE | 24. GLOVE-BOX PUMP/OUT |
| 10. KILN/ANODE FEED TUBE | 25. ARGON OR HELIUM INLET VALVE |
| 11. FIRE CLAY BRICK CELL COVER | 26. OUTLET VALVE FOR GAS SAMPLES |
| 12. FIRE CLAY BRICK GROUT | 27. MOISTURE |
| 13. INSULATING BRICK | 28. GLOVE-BOX - AIRLOCK ACCESS DOOR |
| 14. ANODE HOLDER PLATE | 29. GLOVE-BOX ACCESS DOOR |
| 15. CATHODE HOLDER PLATE | 30. AIR LOCK |



RIGHT SIDE

れる。box の気圧はこの管につけた水銀マンノメーターで測る。gas master test および Orsat ガス分析に用いる box および air lock 雰囲気試料は図1の $\frac{1}{4}$ インチバルブから取られる。湿度測定用の試料は真空ポンプ直結の銅テフロンチューブで湿度検定器に送られる。

浴の溶融

電解用セリウムフッ化物装填物は、電極底部に接している黒鉛抵抗に直流を流すことにより溶融される。40ボルト300アンペアのシリコン交直整流器が直流源である。電圧、電流を大きくするとアークが見られる。そのうえ黒鉛抵抗が存在すると溶融の初めにセリウム金属が析出し、炭化セリウムが生成する。電解中黒鉛抵抗が浴中に残っている場合のセリウム金属試料の分析値は5200 p.p.m. のCを示している。

直流で溶融する際、抵抗として帯状セリウム金属を用いる試みがなされた。すべての場合電流を通ずるに十分な溶融浴が得られるまえに回路を切つて、セリウム金属を溶かす。この問題についての仕事は将来に計画されている。

セリウム電解製錬 (CE-42)

セリウム電解製錬が、No. 5型セルを用い、交流内部溶融で、Reno フッ化物溶媒相電解液と CeO_2 溶質を用いて行われた。

上述の triangular 電極室および直径6インチの絶縁黒鉛セルを含む C.A.T.P. glove box が75ミクロンまで真空にされる。高純度のタンクアルゴンを $\frac{3}{4}$ p.s.i. glove box に入れる。box の雰囲気および高純度タンクアルゴンは gas master とくらべられ、熱伝導度が等しいことがわかった。

前回の電解製錬の古い浴を真空乾燥して作った10メツシユ以下の装填物3130gをセルに入れる。厚さ $\frac{3}{16}$ インチ外径 $3\frac{3}{4}$ インチ巾 $\frac{3}{8}$ インチの半円形黒鉛抵抗を2つ、10メツシユ以下の装填物の上におく。電極を下げ、抵抗と接触させる。抵抗はセル上部から $1\frac{3}{4}$ インチのところにおき、真空乾燥された Reno フッ化物溶媒相電解液粉末を抵抗の上に1インチの厚さにおく。抵抗を新しい粉末の上におくと浴の収縮がおこりアークが生じる。

平均7ボルト300アンペアの交流を40ボルト300アンペアの溶接用電源を用いて2時間黒鉛抵抗に流す。交流で溶融している間、供給管から手袋をした操手によつて1500gの Reno フッ化物溶媒相電解液を加える。アークは見られなかつた。電極のまわりにフッ化物浴が出来、浴温が750°Cになると Mo トングスによつて黒鉛抵抗を取

り除く。

電流は溶接用電源の交流からシリコン整流器の40ボルト200アンペアの直流に切換えられる。CeO₂ 粉を検定したガラススプーンを用い、珪線石供給箱から手袋をした操作手によつて溶融浴に加えらる。CeO₂ の供給速度は146分の電解中2g/min に保たれる。

電解中は平均直流6.7ボルト203アンペアを保つ。電極は $\frac{3}{4}$ インチに沈め、初期電流密度は陰極11.3 amp/cm²、陽極4.5 amp/cm² とする。対応する陰極、陽極は0.75インチ離し、壁から1.25インチ離す。

電解中の陽極の温度は817°C、セル底は605°Cである。

セル箱の雰囲気は15分間隔でサンプリングされ、Orsat gas 分析にかけられている。時々箱は一部吸引され、箱の雰囲気を66°Cにするように高純度アルゴンを入れる。これによつて箱内での操作が可能となる。箱の雰囲気は最高CO₂ 17.6%、CO 1.8%とする。通常ポンプ吸引とアルゴン導入のため箱雰囲気はCO₂ 12%、CO 1%以下である。Zr-アリザリンを用いての雰囲気中のフッ素イオン定量試験はnegativeであつた。

ある浴はこの操作中黒鉛セルの側面から泡をだした、少量の白い粉末状の昇華物が、浴上の陽極に集まつた。X線回折像によると、これは主としてLiFであつた。ガラスののぞき窓もまた白色粉末状昇華物でおゝわれ、少し食刻されていた。

操作が終ると浴は電極をしづめたまま、セル箱雰囲気中で凍結され15時間放置される。凍結した浴は電極によつて黒鉛セルから容易に持ち上げられる。黒鉛セルは腐食されていない様である。

大部分 $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times 1$ インチの大きさのセリウム金属塊606gが電極上の凍結浴から集められた。電極、黒鉛セルの壁や底に接触していたセリウム塊はなかつた。ほんの少量のセリウム金属がMo陰極に付着していた。

電解操作CE-42中でMo陰極No.2の下のセリウム金属塊は空気中でみがかれ、1つまたは2つの光沢面を得た。みがかれた表面は空気中に40時間放置後、拡大鏡で検査された。あるものは光沢を失ひ、他のものは銀色のまゝであつた。表2は銀色表面の塊2Sと、光沢を失つた表面の塊2Tを比較したものである。

TABLE 2. - Analytical comparison of two cerium nodules from run CE-42

Run No.	Nodule No.	Elements, weight-percent							Elements, P.P.m.				Total impurities, weight percent	
		Fe	Si	Al	Ca +		Ba	Li	Mo	C	O	N		H
					Mg									
CE-42	2 S	0.03	(1/)	(1/)	(1/)	(1/)	0.01	(1/)	207	569	6	9	0.12	
CE-42	2 T	.06	(1/)	0.08	(1/)	(1/)	.01	0.05	55	594	6	4	.27	

1/ Not detected.

この方法は種々の電解操作による低品位および高品位のセリウム金属を分類するのに用いた。一般に銀色表面を持つ塊は、光沢を失う塊より高純度である。空気浸食による分類法の研究は継続されている。

生成セリウム金属の量から計算した電流効率は94%であつた。装填物として再使用した古い浴の量および小さいセルや短期間の電解に特有の他の因子によつて電流効率は70~94%の範囲を示した。

セル箱ガスの分析

No. 3~5型セルでの各操作中ガス分析を行つた。ガス試料は両端にストップコックをもつた直径 $1\frac{1}{2}$ インチ長さ10インチの真空にしたガス試料ビンによつてセル箱から取られる。試料ビンは20ミクロン以下に減圧され、短いゴム管でglove box上部中心にあるバルブに連結される。管をアルゴンで洗い、空気を除去した後、バルブおよびストップコックを開き、glove box 雰囲気試料を試験管に引き入れる。試料はOrsat装置に導かれCO₂、CO、O₂を標準Orsat法により分析する。Orsat装置は容量50mlで、0.1mlまたは全ガス体積の0.2%まで体積を測ることが出来る。またFeiglに依つて作られたZr-アリザリン溶液にbox gasの試料をbubbling することによりHFおよびF₂の定量分析も行つた²⁾。

電解による主な生成ガスはCO₂であり、少量のCOが存在する。この点からセリウムセルの電流はアルミニウムセルに似ている。アルミニウムセルでは、主陽極ガスはCO₂で、少量のCOがCO₂の陽極炭素または金属霧^{18) 14)}によつて還元され生成する。COの量はしばしばglove boxの全ガス量の2%以上となるが、通常は全操作中0.8~1.6%に保たれている。CO₂濃度は操作が進むにつれて増大する。時々glove

box を一部減圧にし、純アルゴンを加えることにより、操手は CO_2 および CO を希釈し、box の雰囲気調節する。各操作中 CO_2 最大濃度は 18% であつた。 CO_2 含有量と金属純度との相関関係が研究される予定であり、もつと CO_2 の濃度が大きであつてもさしつかえないかも知れない。

アルミニウムセル⁵⁾ やウランウムセル¹³⁾ の廃ガス中に CF_4 があることが報告されている。450°C 以上の温度で炭素陽極を用いたフッ化物浴の電解では、 F_2 よりも存在している可能性が大きいと思われる¹⁰⁾。

ウランウムセルの場合、 CF_4 は通常 0.19% 以下の濃度で存在している。アルミニウムセルの場合、ガスはセル中の Al_2O_3 の減少によつて起る陽極効果の現れる間だけ認められている。

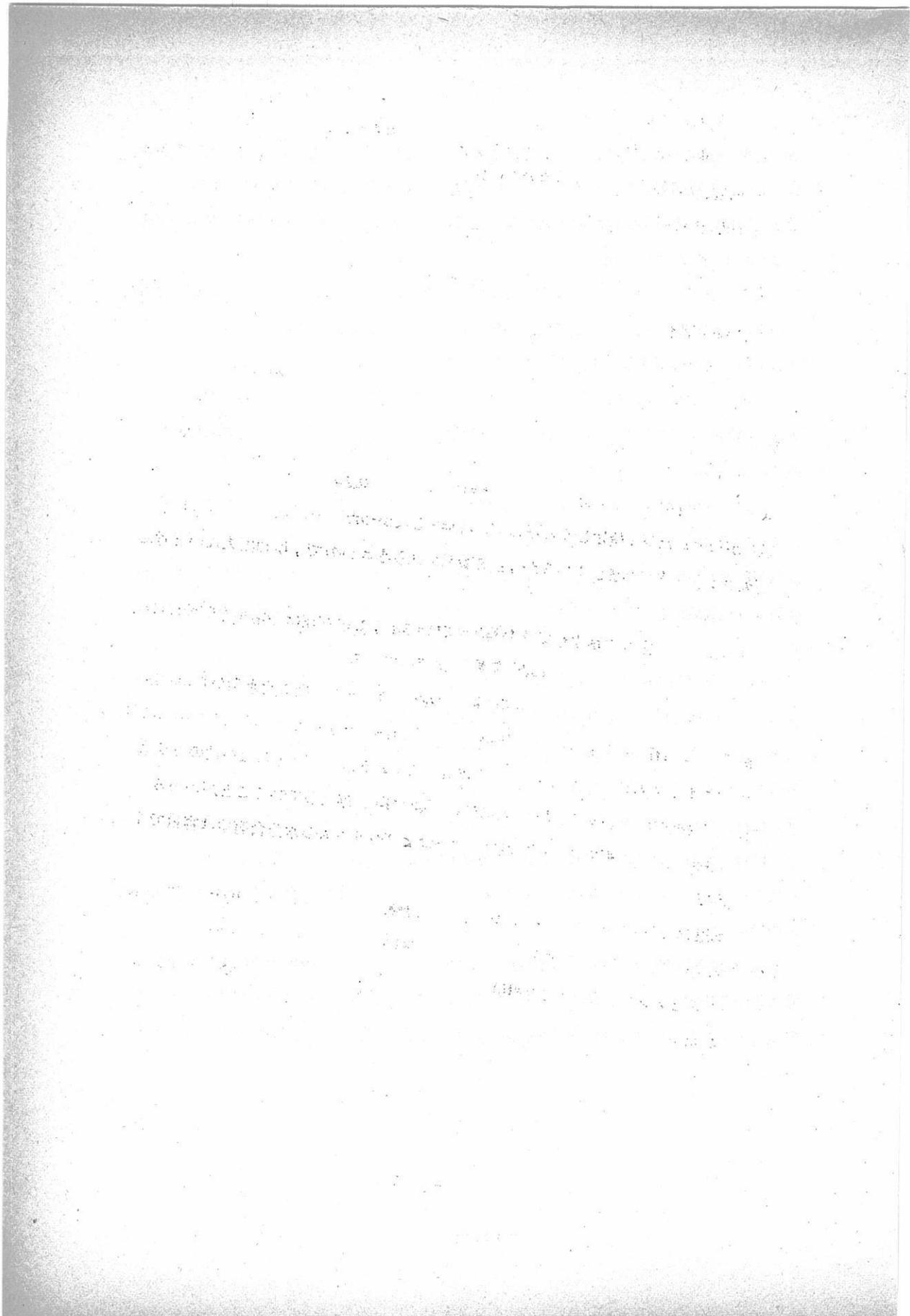
フッ化炭素は非常に不活性なので、都合の良い化学的試験法がない。セリウムセルのガスについて質量分光分析を行う計画がされている。液体酸素トラップで CF_4 を捕集する試みが行われたが、検知しうる量のガスは存在しなかつた。セル廃ガス中に CF_4 や他の高級フッ化炭素が存在しているが、その量があまり小さいので、検知出来ないと考えられる。

box ガス試料中の酸素が時々検出されているが、この存在は通常操作開始後に生じた glove box の小さな漏れを検知するのに用いている。

アルミニウムセルの廃ガス中には、フッ化物浴の水分と陽極炭化水素からの水素による最低 1% の HF の存在が報告されている⁵⁾。Reno セリウムセルの廃ガス中には HF 、 F_2 は見出されなかつた。しかし、ガス試料管、ガラスのぞき窓および他のガラス装置が徐々に食刻されていることから、非常に少量の HF が存在していることがわかる。

典型的な湿分分析では、高純度アルゴンおよびヘリウムの水分含有量は容量で 10 p.p.m. 以内であつた。

溶融および電解前のセル箱ガスの純度は、標準ガスと試料ガスの熱伝導度を比較する装置によつて決定された。標準ガスとしては高純度アルゴンおよびヘリウムが使われた。箱のガスとタンクのガスの熱伝導度が合致したとき、箱の雰囲気は十分純粋になつたと考えられた。



チタンスラグの粘性と溶融性への チタンの低級酸化物の影響の研究

イ. ア. カリヤジン ベ. ア. レジニチエンコ

チタンとその合金 (第4集) ; ソ連科学アカデミー 1960年出版 p.73~88

イルメナイト精鉱の電気炉溶解の結果, 高チタンスラグがえられる。このスラグは金属チタンをうるための最初の原料となるものである。

チタンスラグの組成と性質は鉱石還元電気炉溶解の正常なプロセスを制約する。チタンスラグの基本的特性として, 粘性, 溶融性, 結晶化特性がある。チタンを含んだ装入物の溶解プロセスにおいてチタンの低級酸化物は sesquioxide と同様の役割をえんずる。

この研究はチタンの低級酸化物, FeO, MgO, CaO が存在するとき, チタンスラグの粘性溶融性へのチタンの低級酸化物の影響を明らかにするためである。

我々は三元系スラグの研究を計画した。この三元系スラグの組成はイルシンスキー, イルメナイト精鉱を溶解したときにえられた, 現場のチタンスラグの組成と合わせてある。研究には, 第1表に示す3つの合成スラグがえられた。

第 1 表

合成チタンスラグの組成

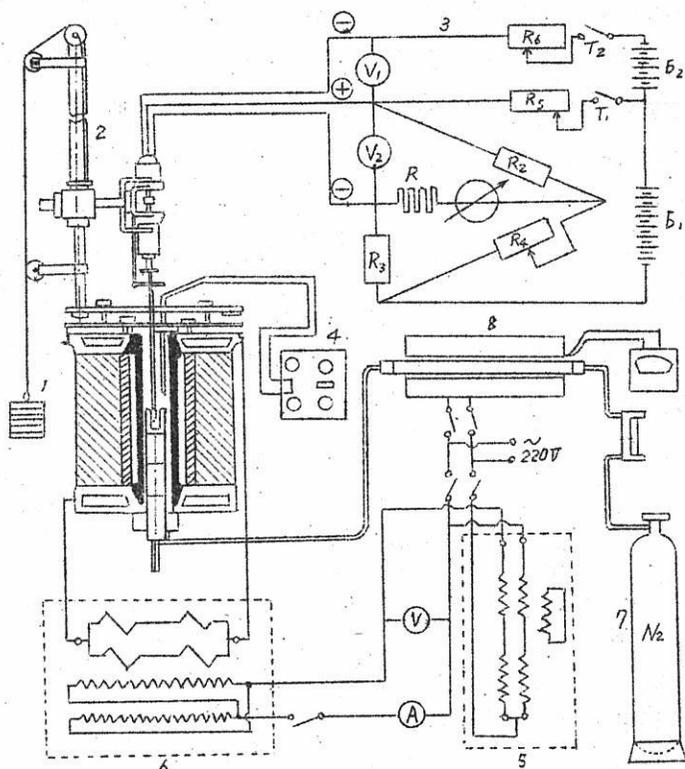
成 分	含 有 量 %		
	第1の系	第2の系	第3の系
TiO ₂	22-92	18-88	19-89
Ti ₂ O ₃	0-70	0-70	0-70
FeO	0-20	0-20	3
CaO	0	0	0-20
SiO ₂	4	4	4
Al ₂ O ₃	2	2	2
MgO	2	6	2

スラグの粘性の研究としては実際の溶鋳炉生産において広く利用されているMac-Caffery¹⁾の研究があるが、これと同様な方法によつて、チタンスラグの場合も粘性、溶融性に関する解析的ダイヤグラムが作られた。

合成スラグの原料としては純粋な TiO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、硫酸第一鉄、 TiO_2 を実験的に還元してえた Ti_2O_3 ²⁾を用いた。

実験には、これらの原料が混合され固められた。

スラグの粘性は回転式電気粘性計によつて測定した。スラグの粘性測定装置の概略を第1図に示す。



第1図 スラグの粘性測定装置

1. 黒鉛発熱体炉
2. 粘性計
3. 粘性計の電気回路
4. W-M。熱電対によるポテンシオメーター
5. AOSK-25/0.5
トランス
6. OCV-40/0.5トランス
7. N_2 ポンペ
8. 脱酸素炉

スラグはモリブデンの粉末を焼結して作ったルツボ中で溶解した。ルツボは脱酸素した窒素ガスの雰囲気、タンマン炉で加熱した。とけたスラグの温度の調節はW-M。熱電対によつて行なつた。

熔融スラグ中においてFeOとTi₂O₃ とからFeとTiO₂ とがえられる相互反応がおこる。測定後のスラグはTi₂O₃ , Fe が化学分析された , がスラグの組成としては合成時のものを用いた。それは熔融状態にある時間が15~20分で上記の反応は第2表に示すようにそれほど進行しないからである。

第2表 実験中におけるチタンスラグ組成の変化

No	実験までのスラグ組成 %*			実験後の金属鉄の含有量 %	実験後のスラグ組成 %*			Ti ₂ O ₃
	Ti ₂ O ₃	FeO	TiO ₂		Ti ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	TiO ₂
1	50	20	22	0.16	49.60	19.80	22.25	2.24
2	50	14	28	0.29	49.10	13.58	28.47	1.72
4	50	2	40	0.08	49.80	1.90	40.13	1.24
6	44	41	34	0.08	43.80	13.90	34.13	1.28
23	20	8	64	0.11	19.70	7.85	84.15	0.31
35	2	8	82	0.09	1.80	7.90	82.13	0.02
55	38	20	30	0.16	37.60	19.80	30.23	1.24
71	56	8	24	0.11	55.73	7.85	24.15	2.30
72	62	2	24	0.60	60.38	1.20	24.90	2.42

* 各々のスラグは4% SiO₂ , 2% Al₂O₃ , 2% MgOを含む。

すべての研究されたスラグについて鉱物学的研究を行なつた。

実験におけるスラグの熔融性の温度についてはスラグが5ポアーズの粘性をもつときの温度を採用した。

I 第1の系 SiO₂・4% , Al₂O₃・2% , MgO・2% を含むTiO₂-SiO₂-Al₂O₃-Ti₂O₃-FeO-MgO系

この系のスラグは、鉍石還元用電気炉中において、イルシンスキー、イルメナイト鉍石

を還元溶解したときえられるスラグと同様の化学組成を有している。

50のスラグ組成について試験した。これらのスラグにおいて $Ti_2O_3 : TiO_2$ の比は0~3, FeOは0~20% であつた。その化学組成, 粘性のデータを第3表に示す。

第3表 第1の系のチタンスラグの粘性

No	スラグ組成 %*			Ti_2O_3 TiO_2	粘 性 ポアーズ			5.ポアーズ のときの 温度 $^{\circ}C$
	Ti_2O_3	FeO	TiO_2		1500	1550	1600	
1	49.60	19.80	22.25	2.24	31	3.8	2.1	1540
2	49.10	13.58	28.47	1.72	58	3.8	2.1	1542
3	49.70	7.85	34.18	1.45	+	+	2.9	1581
4	49.80	1.90	40.13	1.24	+	+	+	1650
5	42.10	19.05	29.05	1.45	17	2.8	2	1520
6	43.80	13.00	34.13	1.28	2.7	2.1	2	1534
7	43.70	7.85	40.18	1.10	+	+	4.7	1598
8	43.70	1.85	46.18	0.95	+	55	2.5	1576
9	37.60	19.80	34.25	1.10	2	1.9	1.8	1475
10	37.60	13.80	40.25	0.93	54	2.2	2	1525
11	37.70	7.85	46.18	0.83	30	2.2	2	1523
12	37.80	1.90	52.13	0.72	+	8	2	1555
13	31.40	19.70	40.34	0.78	4	2	1.8	1496
14	31.50	13.75	46.18	0.68	4.5	2.1	2	1486
15	31.70	7.85	52.18	0.61	28.1	4.8	2.3	1548
16	31.60	1.80	58.23	0.54	+	9	1.8	1554
17	25.00	19.80	46.18	0.55	2.2	2.1	2	1472
18	25.60	13.80	52.25	0.49	6.2	2	1.8	1504
19	25.70	7.65	58.18	0.44	+	4.2	2	1548
20	25.70	1.85	64.18	0.40	+	19	2.2	1572
21	19.50	19.70	52.25	0.37	2.3	2	1.8	1466
22	19.50	13.75	58.23	0.34	15	2	1.8	1541
23	19.70	7.85	64.15	0.31	8.5	2	1.8	1507
24	19.50	1.78	70.25	0.27	+	+	3	1584
25	13.40	19.70	58.34	0.23	3.6	2.4	2.3	1488
26	13.65	13.80	64.20	0.21	4.8	2	1.8	1478
27	13.70	7.85	70.18	0.19	+	5.5	2.2	1552
28	13.60	1.80	76.23	0.18	+	+	3.1	1586
29	7.65	19.82	64.20	0.12	12	5	3	1550
30	7.45	13.75	70.25	0.10	21.5	5	2.6	1548

31	7.60	7.80	76.25	0.10	+	+	2.1	1568
32	7.60	1.80	82.23	0.09	+	14	4.8	1596
33	1.70	19.85	70.15	0.02	6	2.5	2	1509
34	1.60	13.75	76.25	0.02	15	4	2.2	1542
35	1.80	7.90	82.13	0.02	+	8	2.8	1577
36	1.10	1.55	88.50	0.01	+	46	7	1613
37	0	16.00	76.00	0.00	4.5	2	1.9	1496
38	0	10.00	82.00	0.00	+	37	2.8	1584
39	0	4.00	88.00	0.00	+	5.3	2.2	1552
40	59.85	7.90	24.10	2.48	+	+	+	1704
41	59.73	1.90	30.15	2.00	+	+	+	1664
42	53.78	9.90	28.13	1.91	+	72	9.5	1823
43	45.73	9.90	36.15	1.26	25	4	2	1544
45	21.70	9.85	60.18	0.36	22	2.4	2	1531
46	9.65	9.80	72.20	0.13	+	10.5	2	1564
47	9.70	3.85	78.18	0.12	+	8.2	2.3	1560
48	21.53	3.83	66.23	0.32	48	7	2	1556
49	33.73	3.85	54.15	0.62	+	40	2.1	1574
50	53.80	3.90	34.13	1.57	+	+	68	1647

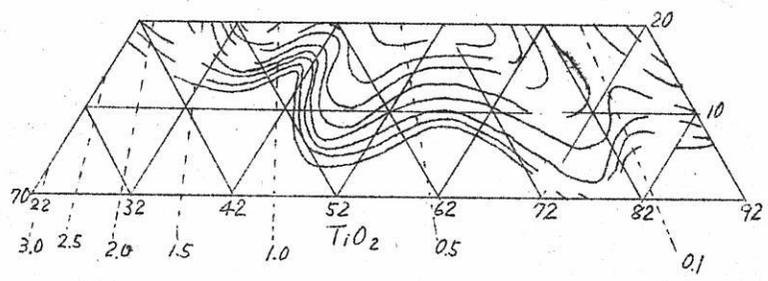
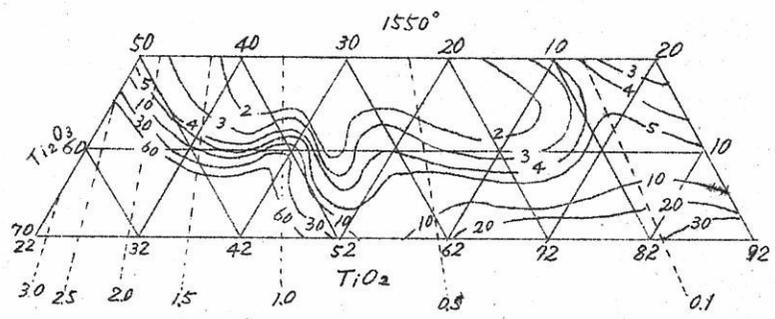
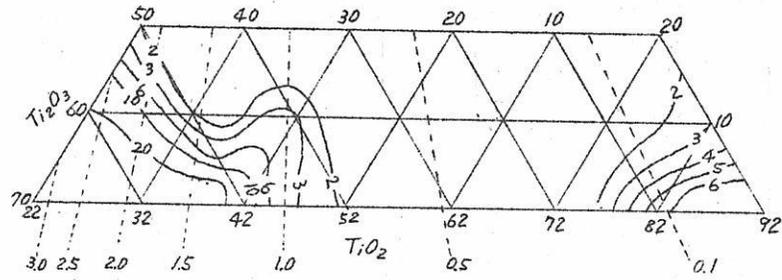
* 4% SiO₂ , 2% MgO , 2% Al₂O₃ を含むスラグ

**

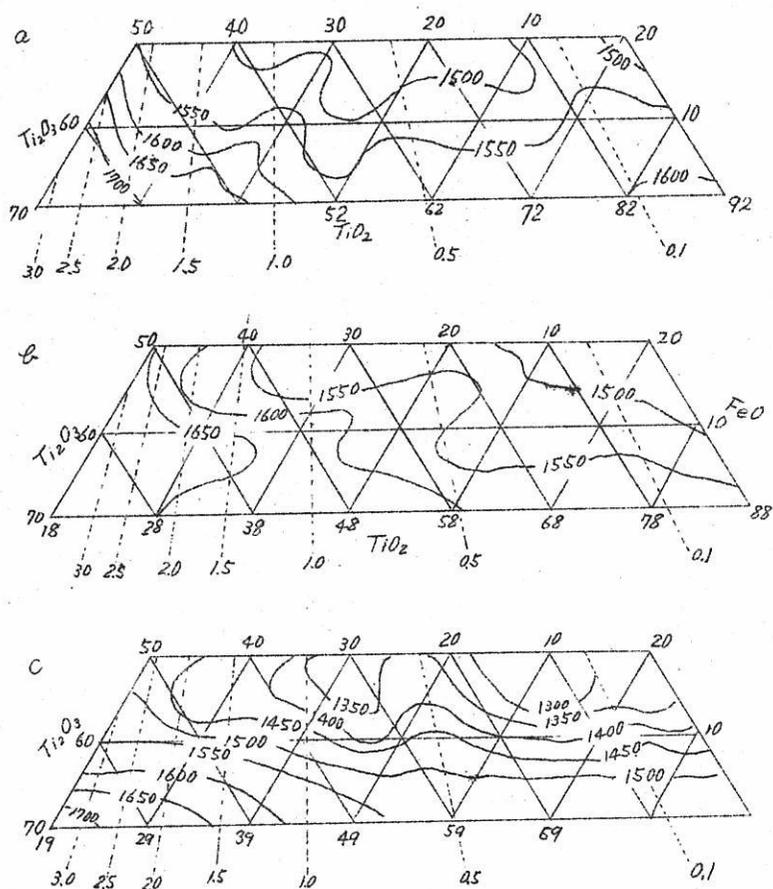
えられた結果から、1500、1550～1600℃の各温度における等粘性曲線を記入したダイヤグラムを第2図に示す。又この系のスラグの溶解性を記入したダイヤグラムを第3図に示す。これらの結果から、スラグの粘性、溶解性が系中のFeOの含有量の減少によつて増加することを示している。FeOの含有量の一定のときには還元状態の段階(Ti₂O₃:TiO₂)が0.7～1.1以上では増加する、しかもFeOが2%までではスラグの粘性に著しい影響はない。

第4図には1550℃におけるFeOの含有量0、2、5、10、15、20%の場合の等粘性曲線図を示す。この図からFeOの含有量が0～10%まで増加すると還元段階がTi₂O₃:TiO₂=0～0.9の範囲ではスラグの粘性は減じる。10%以上FeOを含むとスラグの粘性は急激に減少する。

第5図にはスラグの熔融性温度と還元状態(Ti₂O₃:TiO₂比)とFeOの含有量との関係を示す。

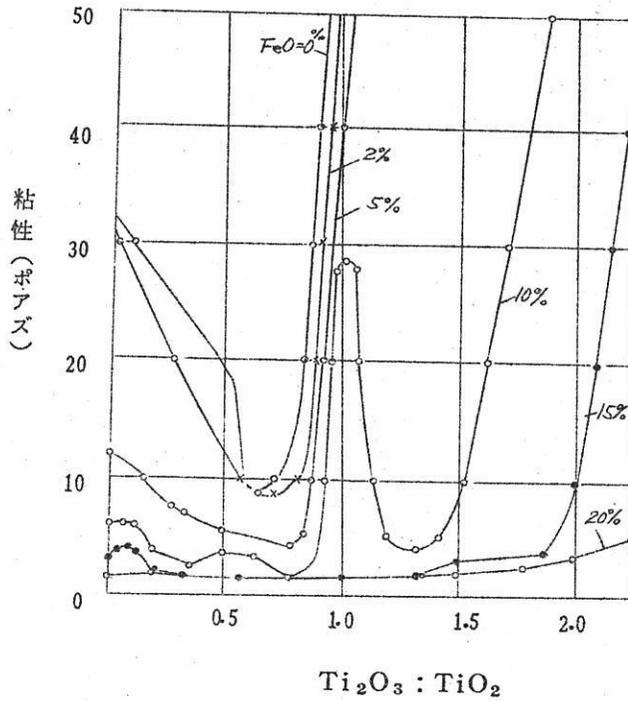


第2図 4% SiO₂ , 2% Al₂O₃ , 2% MgO を含む
 TiO₂ - SiO₂ - Al₂O₃ - Ti₂O₃ - FeO -
 MgO 系の 1600 , 1550 , 1500 °C における
 等粘性曲線 (点線は Ti₂O₃ : TiO₂ 比)

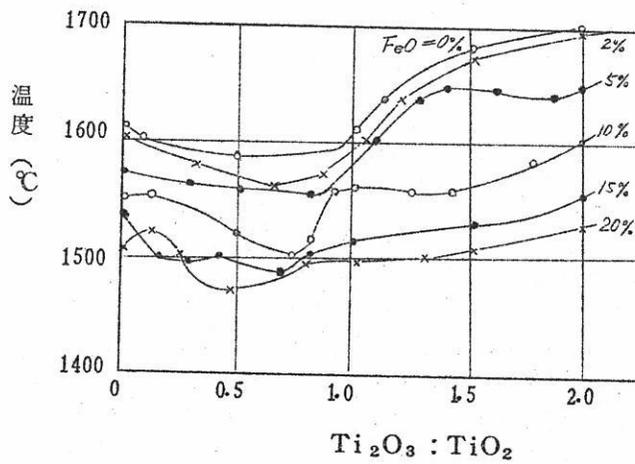


第3図 各スラグ系の等溶融性曲線図

- a. $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{MgO}$
(4% SiO_2 , 2% Al_2O_3 , 2% MgO)
- b. $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{MgO}$
(4% SiO_2 , 2% Al_2O_3 , 6% MgO)
- c. $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{FeO} - \text{MgO}$
(4% SiO_2 , 2% Al_2O_3 , 3% FeO , 2% MgO)
点線は $\text{Ti}_2\text{O}_3 : \text{TiO}_2$ 比



第4図 1550°Cにおける第1の系のスラグの粘性とFeOの含有量と $Ti_2O_3 : TiO_2$ 比の関係



第5図 第1の系のスラグの溶融性温度とFeOの含有量， $Ti_2O_3 : TiO_2$ 比の関係

図から明らかなように FeO の添加によつてスラグの溶融性温度は減少する。スラグの還元状態が 0~1 に変化し、FeO の含有量が 0~20% 変る間に、スラグの溶融性の温度は大体 100°C スラグの還元状態が 1~2 では 140~160°C 低下する。

加えるに、第 5 図から FeO の含有量が一定のときには、溶融性の良好なチタンスラグはスラグの還元状態 ($Ti_2O_3 : TiO_2$) が 0.4~1.0 のときに工合が良い。

チタンスラグの塩素処理のために行なつた実験の結果によると FeO の最少量は 2~3% にせねばならない。又、スラグの溶融性、流動性の良好な適当な組成範囲を示すと、47~82% TiO_2 、0~45% Ti_2O_3 、0~5% FeO、でこの場合 SiO_2 4%、 Al_2O_3 2%、 MgO 2% を含む (第 2, 3 a 図参照)。

かくして 4% SiO_2 、2% Al_2O_3 、2% MgO を含む $TiO_2 - SiO_2 - Al_2O_3 - Ti_2O_3 - FeO - MgO$ 系のスラグの研究の結果から次の結論がえられる。

1. FeO はチタンの低級酸化物が任意の含有量のさいのチタンの粘性と溶融性を低下させるに著るしく影響がある。
2. Ti_2O_3 はチタンスラグの重要な特性である粘性と溶融性を増大させ、その上 Ti_2O_3 と TiO_2 の比はチタンスラグの還元状態を特徴づけることが観察された。
3. 10~20% の範囲にある FeO はチタンスラグの物理的性質への Ti_2O_3 の悪い影響を消す。
4. スラグの塩素処理に適するためには、FeO の含有量が 2~3% になければならない。又溶融性の温度が 1550~1600°C のスラグをえるためには、スラグの還元状態は 1.0 より大きくてはいけない。

II. 第 2 の系、4% SiO_2 、2% Al_2O_3 、6% MgO を含む $TiO_2 - SiO_2 - Al_2O_3 - Ti_2O_3 - FeO - MgO$ 系

この系のスラグは、もし融剤に MgO が用いられるならばイルシンスキー・イルメナイト精鉱を電気炉溶解で還元したときのスラグの化学組成を有している。(このような MgO はスラグ中に入って炉のレンガを破壊することがある。)

スラグの化学組成と粘性との関係を第 4 表に示す。研究したスラグの $Ti_2O_3 : TiO_2$ との比は 0~3.0 で FeO は 0~20% の範囲にある。

1650, 1600, 1550, 1500°C における等粘性曲線を第 6 図に示し、溶融性のダイヤグラムを第 3 b 図に示す。

第4表 第2の系のチタンスラグの粘性

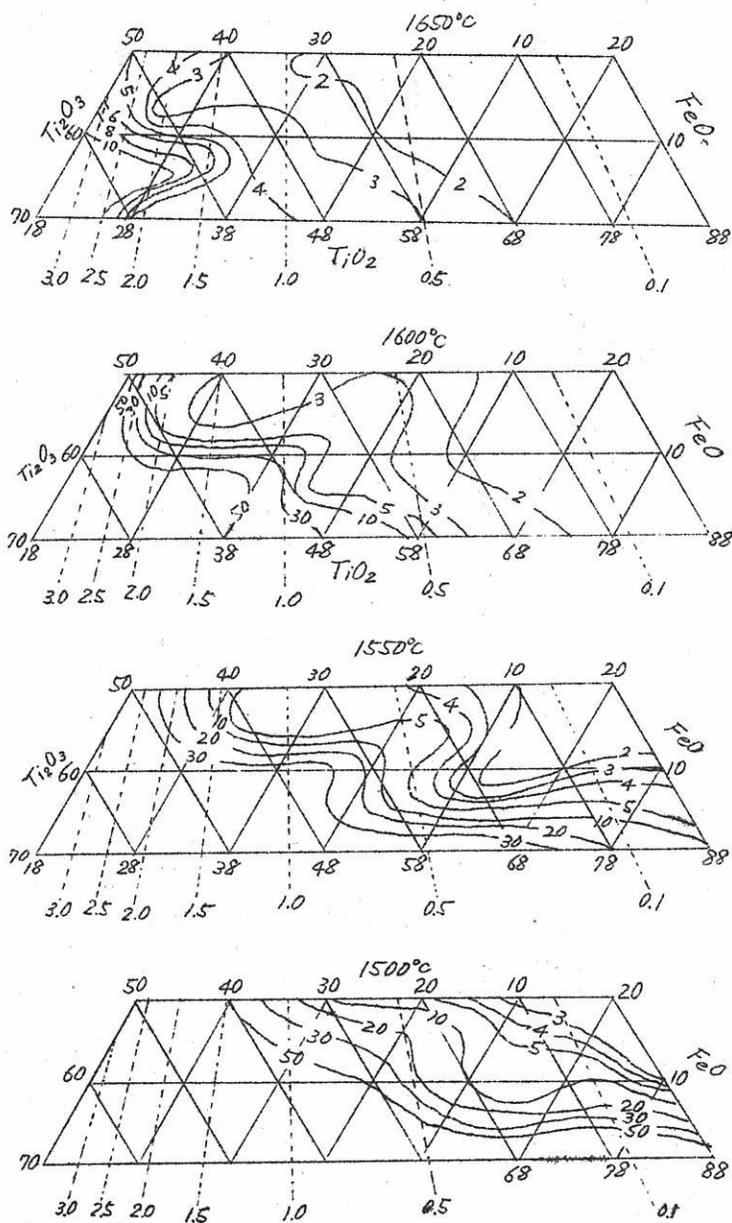
No.	スラグ組成 %*					Ti ₂ O ₃		粘性ポアーズ				5ポアーズの温度 °C
	Ti ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	TiO ₂	1500	1550	1600	1650	
51	49.73	19.85	18.15	2	6	2.74	+**	+	60	5.4	1652	
52	49.73	13.85	24.15	2	6	2.06	+	37	5	3	1600	
53	49.73	1.85	36.15	2	6	1.37	+	+	+	3.3	1638	
54	43.78	7.88	36.13	2	6	1.21	+	+	54	3.8	1643	
55	37.80	19.80	30.23	2	6	1.24	48	4.4	2.8	2	1543	
56	37.85	13.93	36.08	2	6	1.05	50	4.6	2.8	2	1545	
57	37.85	1.93	48.08	2	6	0.78	+	+	23	3.8	1636	
58	31.80	7.90	48.13	2	6	0.66	+	10.5	3.3	2.5	1570	
59	25.73	19.85	42.15	2	6	0.61	7	4.6	3.2	2.5	1539	
60	25.70	13.85	48.18	2	6	0.53	27	3	3.5	2.5	1575	
61	25.85	1.93	60.08	2	6	0.43	+	37	3	2.5	1582	
62	19.75	7.88	60.15	2	6	0.33	10	2	1.8	1.6	1526	
63	13.65	19.83	54.20	2	6	0.25	3.5	2.5	2	1.8	1484	
64	13.78	13.88	60.13	2	6	0.23	11.5	2	1.8	1.7	1515	
65	13.88	1.93	72.08	2	6	0.19	70	18	2	1.8	1561	
66	7.78	7.78	72.13	2	6	0.08	+	4	2.6	2	1541	
67	7.88	1.93	78.03	2	6	0.10	46	10	2	1.8	1558	
68	1.55	19.78	66.08	2	6	0.02	2.3	2	1.9	1.8	1468	
69	1.75	13.88	72.15	2	6	0.02	2	1.9	1.8	1.7	1469	
70	1.88	1.93	84.08	2	6	0.02	+	10	2.3	2	1567	
71	55.73	7.85	24.15	2	6	2.30	+	+	+	10	1673	
72	60.38	1.20	24.90	2	6	2.42	+	+	54	14	1668	

* 4% SiO₂ を含む

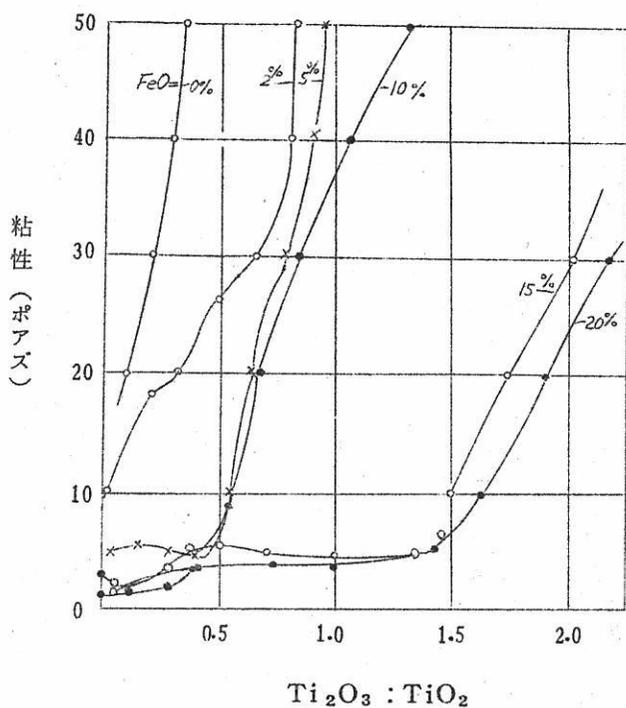
** +印の温度では固体

えられたデータにもとづけばスラグの粘性の増加はスラグ中の FeO が減少し、スラグの還元状態の段階の進行のとき (0.5~0.6以上) にみとめられる。

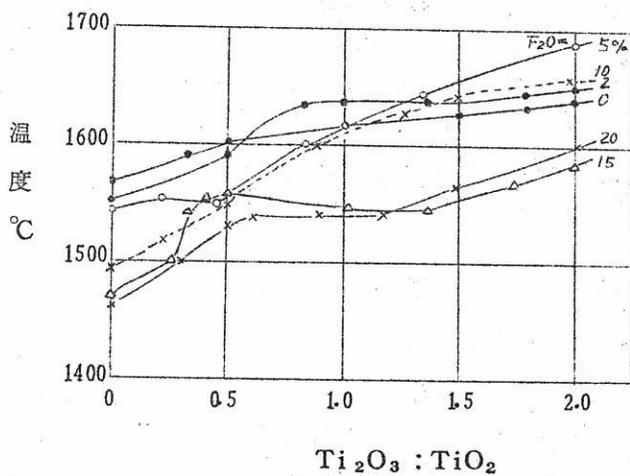
第7図は FeO をそれぞれ 0, 2, 5, 10, 15, 20% 含んだ場合の 1550°C の等粘性曲線である。この図から、スラグの粘性は FeO の増大によつて減少し、しかも、初めの FeO 5% で Ti₂O₃ : TiO₂ が 0~0.5% までの範囲では 5ポアーズまでスラグの粘性は低下する。FeO の含有量が 15~20% まで増加すると Ti₂O₃ : TiO₂ の比が 1.5 までスラグの粘性は大きく増加しない。



第6図 4%SiO₂ , 2%Al₂O₃ , 6%MgOを含むTiO₂-SiO₂-Al₂O₃-
 Ti₂O₃-FeO-MgO系の等粘性曲線図(1650, 1600, 1550,
 1500°C) 点線はTi₂O₃:TiO₂比



第7図 第2の系のスラグの粘性と、FeO含有量
 $Ti_2O_3 : TiO_2$ 比との関係 (1550°C)



第8図 第2の系のスラグの溶融性温度とFeO含有量
 $Ti_2O_3 : TiO_2$ 比との関係

スラグの熔融性の温度と還元状態の段階や FeO の含有量との関係を第 8 図に示す。第 8 図はすべての FeO の含有量の場合のスラグの還元段階の進行はその熔融性の温度の増大とほぼ比例的に増大する。

この系の結果から熔融性、流動性の良好な組成範囲は、4% SiO₂、2% Al₂O₃、6% MgO を含む場合、58~88% TiO₂、0~30% Ti₂O₃、0~5% FeO である (第 6, 3σ 図)

4% SiO₂、2% Al₂O₃、6% MgO を含む TiO₂-SiO₂-Al₂O₃-Ti₂O₃-FeO-MgO 系 スラグの結果から、先に示した系との比較をもふくめて、次のことがあきらかになった。

1. FeO はスラグの粘性と熔融性に著しく影響を与える。
2. スラグの還元状態の段階の進行の度合によつて、粘性、溶解性は増大の傾向にある。
3. 6% MgO と 2~3% FeO を含むスラグをえるためには、還元状態を 0.5 以上に増加することが良い。
4. 2% と 6% MgO を含むそれぞれのスラグの観察から、MgO がスラグの粘性や熔融性を、還元状態が進行するにつれて著しく増大させる。
5. もしスラグが著しく還元されると MgO はチタンスラグの粘性、熔融性を低下させる。
6. 6% MgO を含む系において FeO の影響は 2% MgO を含む系におけるより弱い。

第 3 の系 4% SiO₂、2% Al₂O₃、3% FeO、2% MgO を含んだ TiO₂-SiO₂-Al₂O₃-Ti₂O₃-CaO-FeO-MgO 系

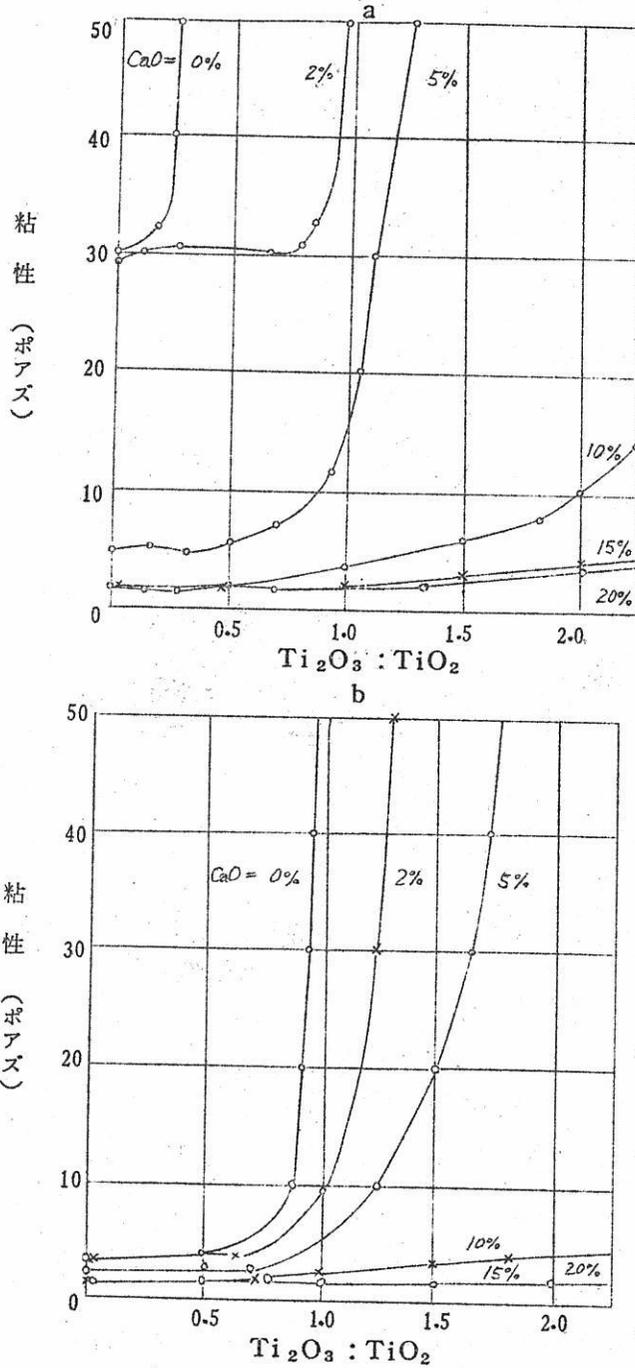
この系のスラグ組成は融剤が CaO を含む場合のイルシンスキー、イルメナイト精鉱の電気溶解の場合のスラグと一致する。

研究に用いたスラグ中の Ti₂O₃:TiO₂ の比は CaO が 0~20% の範囲で 0~3.0 でその化学組成と系の粘性を第 5 表に示す。

この系における 1600, 1550, 1500, 1400, 1300°C におけるスラグの等粘性曲線をダイアグラムに示したものが第 9 図であり熔融性の等温線を第 3 b 図に示す。このダイアグラムから CaO はスラグの粘性や熔融性を低下させるに役立つことが明らかである。

スラグの還元状態の進行の度合は、CaO の含有量が一定のときには粘性や熔融性を増大させる。

第10図には温度が1500~1550℃におけるCaOの含有量と $Ti_2O_3 : TiO_2$



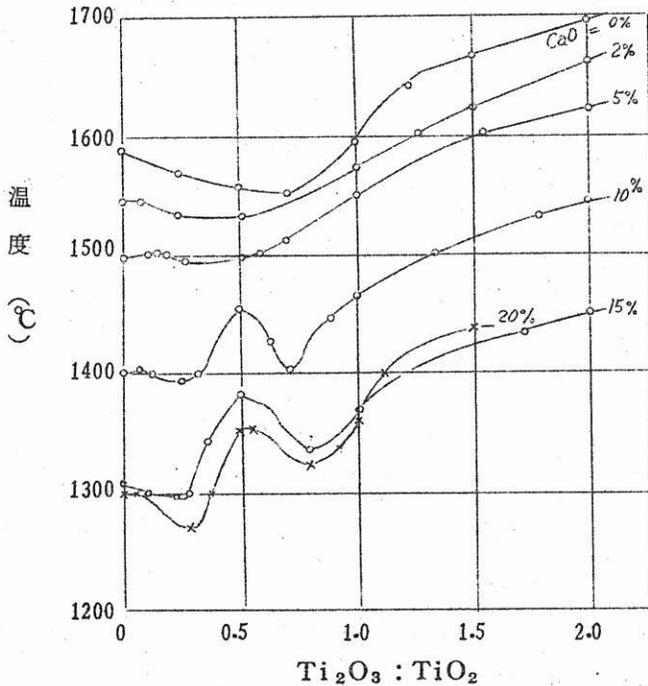
第10図 第3の系のスラグの粘性と $Ti_2O_3 : TiO_2$ 、CaO含有量との関係 (a) 1500, (b) 1550°

比とスラグの粘性との関係を示す。図から 1500°C において、2% CaO までの場合には $\text{Ti}_2\text{O}_3 : \text{TiO}_2$ の比が 0~0.8 の間ではスラグの粘性は約 30 ポアズであり、5% CaO ではスラグの粘性は 5~10 ポアズであることが明らかである。10% CaO では粘性は $\text{Ti}_2\text{O}_3 : \text{TiO}_2$ の比が 2.0 以上で 10 ポアズ以上になり 15~20% の CaO の添加では $\text{Ti}_2\text{O}_3 : \text{TiO}_2$ の比が 0~2.0 の範囲で粘性は低い。1550°C でスラグの還元段階が $\text{Ti}_2\text{O}_3 : \text{TiO}_2$ 比が 0.6 以上で CaO の添加による粘性への影響がある。この範囲でのスラグの粘性は 2~4 ポアズである。

かくして CaO はスラグの還元段階が 0.7 までスラグの物理的性質に影響を与えずに一定のスラグをえることを可能にした。

この系のスラグの溶融性の温度に対する CaO と還元状態の関係を第 11 図に示す。この場合スラグの還元段階の進行は CaO のどのような含有量の場合でもその溶融性温度を上昇させる。スラグ中の CaO の含有量が 10% までではどんな還元状態でも約 200°C 降下する。

この系において良好な溶融性と流動性を有するスラグの組成の範囲は 4% SiO_2 ,



第 11 図 第 3 の系のスラグの溶融性の温度と $\text{Ti}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$, CaO 含有量との関係

2% Al₂O₃, 3% FeO, 2% MgO, 34~89% TiO₂, 0~50% Ti₂O₃,
0~10% CaO である。(第9, 3b図)

4% SiO₂, 2% Al₂O₃, 3% FeO, 2% MgO を含む TiO₂-SiO₂-Al₂O₃-
Ti₂O₃-CaO-MgO-FeO 系のスラグの研究の結果, 次のことが明らかとなつた。

1. CaO はスラグ中の Ti₂O₃ がどんな含有量であつても, 粘性と溶融性温度を低下させる。
2. Ti₂O₃ はスラグの還元段階が 0.7 以上の場合, CaO の含有量のいかんにかゝらず, チタンスラグの粘性と溶融性を増大させる。
3. CaO を 5~10% 含むチタンスラグをえるために融剤を用いるには, スラグの還元状態を 1.2~1.3 以上に高めてはならない。

総 括

1. Ti₂O₃ はチタンスラグの粘性或溶融性の上昇を促進する, そのさい, Ti₂O₃ :
TiO₂ の比はチタンスラグの重要な特性であり, スラグの還元段階を知ることができ
る。

2. 第1, 第2の系では FeO はスラグの粘性或溶融性の低下への著しい影響を示
す, そのさい, 系中に 6% MgO を含むときはその影響は 2% MgO を含む系の場合より
弱い。

3. スラグの溶融性或流動性が良好な組成の範囲を各系のスラグについて示すと

第1の系では, 4% SiO₂, 2% Al₂O₃, 2% MgO を含んで 47~82% TiO₂,
0~45% Ti₂O₃, 0~5% FeO .

第2の系では, 4% SiO₂, 2% Al₂O₃, 6% MgO を含んで, 58~88% TiO₂,
0~30% Ti₂O₃, 0~5% FeO

第3の系では, 4% SiO₂, 2% Al₂O₃, 3% FeO, 2% MgO を含んで 34~
89% TiO₂, 0~50% Ti₂O₃, 0~10% CaO .

4. CaO, MgO, FeO の影響の対比から, CaO が融剤中にあるときえられるチタ
ンスラグは良好な溶融性をもつともはつきりと示す, 5% より多く CaO を含有する場合
チタンスラグへの影響が顕著である, ことがわかつた。

5. チタンスラグの物理的性質への Ti₂O₃ の悪い影響は多くの場合, 系中に CaO を
含まない場合や, 系中に MgO の含有量が多いときに現われる。

2% MgO を含むスラグでは $Ti_2O_3 : TiO_2$ 比が 1.0 に近いときであり, 6% MgO を含むスラグでは 0.5, 5% CaO を含むスラグでは 1.2 ~ 1.3 であった。

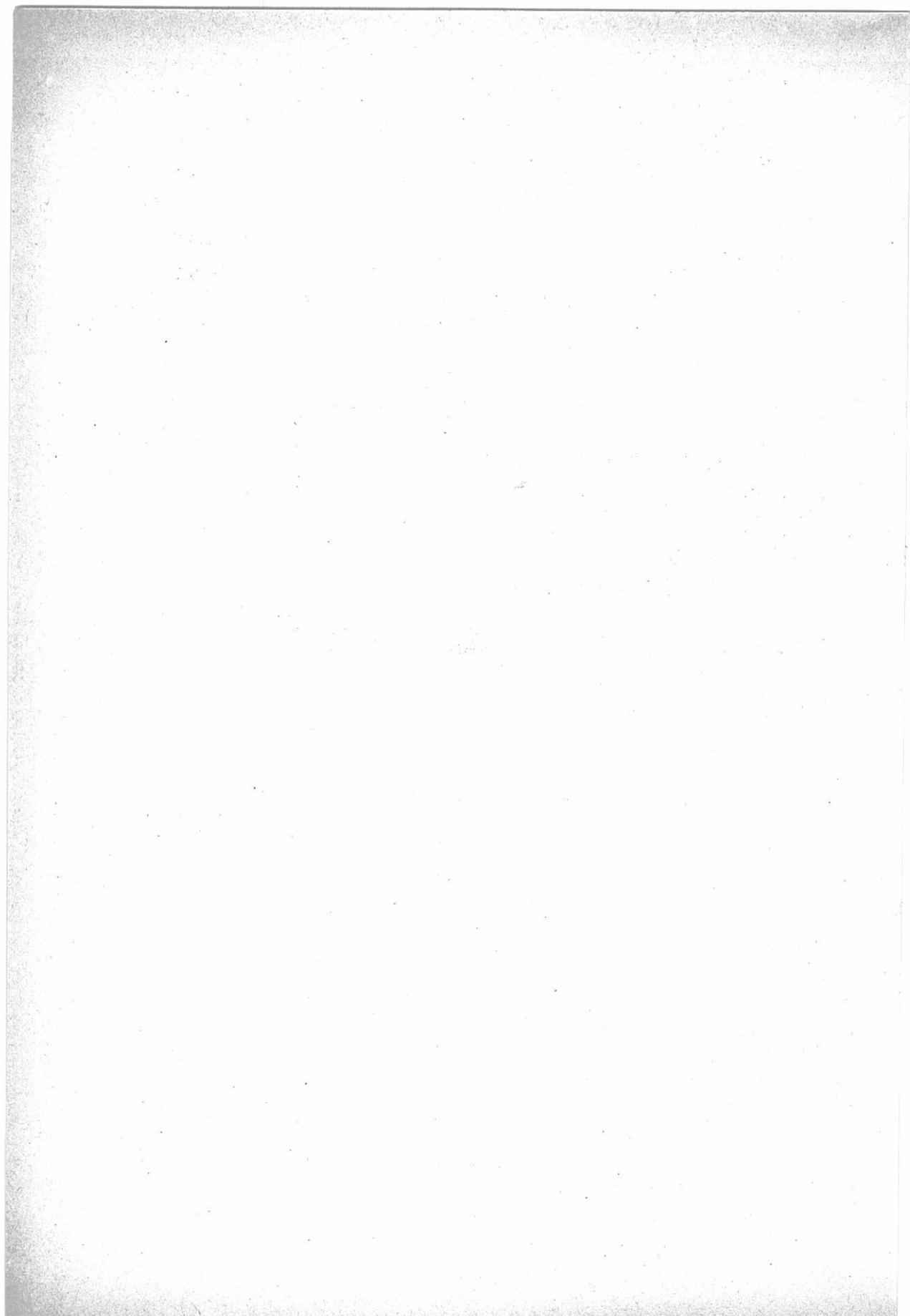
6. もつとも経済的に生産的に精鉍を電気溶解するのは融剤として CaO を用いることである。

スラグの塩素処理の場合にこのようなスラグ組成では難溶融性の $CaCl_2$ を生じるのでスラグ中の CaO が 10% 以上にならないように装入物に対する融剤の量を定める必要がある。

文 献

1. R.C. Mac-Caffery Trans. AIME, 190, (1932)
2. M.S. Model. T.P. Ukolova Zhur. Neorg. Khim 11, (1957)
3. Z. Ia. Anosov. S. Ia. Pogodin: 物理化学分析の初歩
ソ連科学アカデミー, 1947年出版

(訳 阪大工学部, 冶金学教室 足立 影, 荻野和己)



高純度食塩

(Calteira Mencia)

高純度食塩

記 會 員 委 員 會 記
 融 塩 委 員 會 記
 記 會 員 委 員 會 記

高純度食塩工業製法會社



高純度食塩工業製法會社
 高純度食塩工業製法會社
 高純度食塩工業製法會社

白金・金・銀

の 子 貴 金 一 萬 一 兩

與・銀・鍍・金・銀・金・銀・金・銀
 與・銀・鍍・金・銀・金・銀・金・銀

山 商 會 社

山 商 會 社
 山 商 會 社

○イオン交換樹脂による希土類元素の分離精製 14:30-15:30

第4報 Laの分離精製

第5報 Smの分離精製

第6報 Ceの分離精製

阪大工 石野俊夫 ○塩川二郎 他3名

休けい 15:30-15:40

特別講演

火焰溶融法による酸化物単結晶の製造

15:40-16:50

富士チタン工業(株) 大阪工場長 中住譲秀

懇親会 15:20-19:30

美々卯別館(東区道修町5丁目)にて懇親会を行う。大阪名物の一つである名代のうどんすきに舌づつみをうちながら,談笑の一刻を過し,第1日目の日程を終了する。

第2日 2月17日(土)

研究報告討論会 於 松下会館講堂

○溶融珪酸塩の電気分解による陰極析出物について 9:30-10:10

阪大工 足立 彰 ○荻野和己

○不均一化反応による金属珪素の生成

10:10-10:50

京大工 吉沢四郎 ○古見良平

特別講演

鉄冶金スラグについて 10:50-12:00

阪大工学部 教授 足立 彰

見学会

○蛋白質研究所見学 12:30-14:00

委員会々場の松下会館に隣接する蛋白質研は,その斬新,且つ豊富な研究設備の点で既に著名の研究所以である。研究所の見学に先立ち,所内の研究設備の紹介をとりいれた学術啓蒙映画(色彩)“代謝こそ生命の本質である”を鑑賞し,ついで角戸教授はじめ所員の方々の案内を受けながら各研究室を見学する。

午後2時蛋白質研の見学を終り,阪大スクールバスにて武庫川尻の日本油脂(株)尼崎工

場に向う。

○日本油脂(株) 尼崎工場見学 15:00-17:00

同工場会議室において、会社の概要に関する説明を受けたのち、広大な敷地に建設された各作業場を見学する。典型的な軽化学工業である上に製品が家庭の日用品であるためか、製造装置にも身近かなものを感じられた。同工場の見学は約2時間をもって終了し、おみやげもの(同社製品)を頂戴して工場を辞去する。ふたたびスクールバスにて阪神国道を帰路に向う。午後6時国鉄大阪駅に到着、解散する。

以上をもつて第17回溶融塩委員会の全日程を無事終了したが、本委員会の成果のより一層の向上に御尽力いただいた特別講演講師足立 彰教授、並びに中住工場長に対し、また本委員会をより一層有意義なものとするために御助力いただいた蛋白質研究所、角戸教授はじめ所員の皆様方、並びに日本油脂株式会社、尼崎工場関係者各位に対し、深甚なる謝意を表する次第である。

第17回 溶融塩委員会出席者名簿 (ABC順)

石野俊夫	(阪大工)	武内	(久松委員代理)(東大工)
吉沢四郎	(京大工)	山手有	(京大工)
有森毅	(京工繊大)	柳忠	(品川委員代理)(阪大工)
足立彰	(阪大工)	古見良平	(京大工)
早川保昌	(埼玉大)		
林忠夫	(大府大)	柳田彦次代理	(新日本金属化学)
林禎一	(名工試)	阿部光伸	(日本碍子)
功刀雅長	(京大工)	江口満	(太陽鋳工)
桐原朝夫	(名工試)	藤田栄一	(住友金属鋳山)
倉知三夫	(京大工)	広瀬恪二	(太陽鋳工)
幸塚善作	(京大工)	古川一夫	(日本カーボン)
西原清廉	(京大工)	石原英雄	(近代化学工業)
西朋太	(京大工)	稲並富士幸	(三徳金属)
中村恵吉	(河村委員代理)(金材研)	岩橋俊之	(住友化学工業)
塩川二郎	(阪大工)	井下守也	(大阪曹達)

是松 栄	(日本曹達)	高野 宏 晃	(大阪曹達)
栗田 隆 夫	(近代化学工業)	宇梶 六 夫	(大阪金属工業)
宮尾 信 昭	(富士鋼業)	矢島 孝 二	(日本曹達)
大矢 重 文	(昭和電工)	横田 範 之	(大阪曹達)
沖 恒 治	(大興製作所)	吉田 才次郎	(富士鋼業)
谷岡 健 一	(三徳金属)	横井 元 吉	(日本軽金属)
徳田 普 吾	(大阪曹達)		

才 5 卷 溶 融 塩 才 2 号

昭和 37 年 5 月 10 日印刷

昭和 37 年 5 月 18 日発行

編集兼
発行者 大阪大学工学部応用化学教室内
溶融塩委員会
塩 川 二 朗

印刷所 京都市左京区川端通今出川下ル
北斗プリント社
(7) 0231

発行所 大阪大学工学部工業化学教室内
溶融塩委員会
(351) 6351~7

カウビネツヤ外糖

(Calcinea Magnesia)

高純度

工業用
業務用
溶解用

記 員 会 委 員 会
融 塩 委 員 会
工業用

株式会社 糖業工業材料会

東京市中区柳橋一丁目1番1号 TEL: 03-3433-1111
大阪府大阪市東淀川区西中島4丁目1番1号 TEL: 06-6644-1111
出 産 地 別 特 許 証 領 有 者

白 金 金 驗 一 萬 貴 州 の 子

糖 業 工 業 用 器 具 糖 業 工 業 用 器 具 糖 業 工 業 用 器 具

糖 業 工 業 用 器 具 糖 業 工 業 用 器 具

株式会社

山 崎 商 事

東京都中央区柳橋一丁目1番1号

TEL: 03-3433-1111



酸化マグネシウム

(Calcinea Magnecia)

高純度

1. 医薬用
2. 工業用

ゴム用
窯業用
絶縁用
その他

協和化学工業株式会社

東京都中央区日本橋兜町2ノ55(第三共同ビル) 電話(866)8037~8
 大阪市北区橋之上町38藤ビル 電話(361)9736(341)8451
 工場 高松・屋島・坂出

白金・金・銀 その他貴金属一般

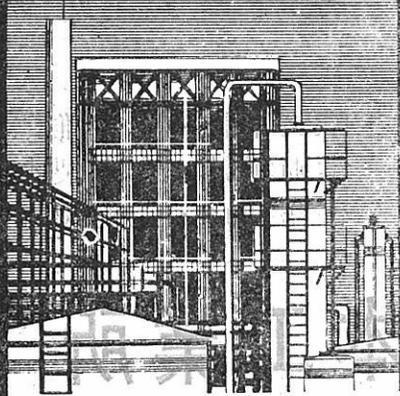
塊・鋳・線・管・理化学用器具・各種電気接点
 理化学用器具 製作加工迅速

株式会社

山崎商店

京都市中京区柳馬場蛸薬師下ル

TEL 京都 ㊟ 168・6260



化学を通じて
あらゆる産業に
奉仕する...

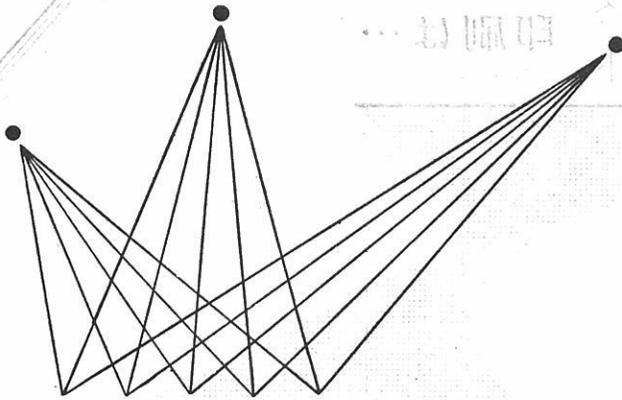


曹達・無機・有機
農薬・医薬・油脂
金属・ハイドロ-T-メタル

日本曹達

本社 東京都千代田区大手町2-4
支店 大阪市東区北浜2-90

出張所 札幌・仙台・福岡
工場 二本木・高岡・会津



アルミニウム
フエロアロイ
電 極
研 削 材
化 学 肥 料
有 機 薬 品
無 機 薬 品
合 成 樹 脂
石油化学製品

伸びゆく総合化学工業



昭和電工

本社 東京都港区芝宮本町34

通称・京都製本

欧文雑誌・和文雑誌
学術雑誌・合本製本
書籍補修・美術製本

京都特殊製本工業所

京都市左京区田中樋ノ口町57 電話 ⑦ 3582

(市バス・北白川仕伏町行樋ノ口町停前)

(京都大学理学部物理学教室北隣)

⑦3582番へお電話いただければ直ぐ参ります。

学位論文
講義テキスト

印刷は…

有限会社 北斗プリント社

京都市左京区川端今出川下ル TEL (7) 0231



特徴・用途

エレマ	発熱体	最高使用温度1600°C 発熱容量大(ニクロム線の10倍) 無誘導抵抗(5~100.000Ω) コットレル収容 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
	抵抗体	
	ノズル	
高級耐火物 ダルマイト	A〔電融アルミナ質〕	耐火度SK38以上 熱間強度大、化学的強度大 炉用内張煉瓦、ソルトバス用内張煉瓦
高級耐火物 ダイヤライト	C〔炭化珪素質〕	耐火度SK40以上 耐スポーリング性大 熱伝導大(シャモットの10倍) マッフル炉床板
電気炉	エレマ炉	発熱体エレマ、熱効率高 温度調節簡単(500~1500°C) 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 焼付用 調整雰囲気各種発生装置
	ニクロム炉	
	ガス雰囲気炉	
	保護ガス発生炉	



東海高熱工業株式会社

本社 東京都千代田区神田旭町2 (電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)

所

各種自動制御盤・設計製作



千野・計装用温度計

電子管式自動平衡温度計
熱電・抵抗・光・輻射温度計
オートメーション機器



上島・材料試験機

ゴム・プラスチック・塗料試験機
ショッパ式抗張力試験機
U-F式ロータメータ



日立理化学機器

日立分光光電光度計
日立ガスクロマトグラフ
日立～堀場 pHメータ



株式会社

北濱製作所

KITAHAMA WORKS, LTD.

代表取締役 青井捨三

本社 / 大阪市東区北浜3丁目30 TEL (23) 1097・4701

分室 / 大阪市東区船越町2丁目39 TEL (94) 0034・3516

新居浜出張所 / 新居浜市敷島通6丁目 TEL 3980

岩国出張所 / 岩国市麻里布中通57 TEL (2) 0831