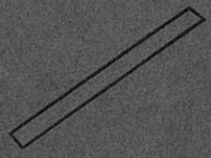
溶融塩

1962. 8　　Vol. 5, No. 3

溶融塩委員会

C.C Ceramicon

セラミコン〔熔射被膜用棒〕



3φ×500㎜

Ⅰ. 種　類

A 1	アルミナ＞97%	高純度
A 2	〃　＞70〃	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。

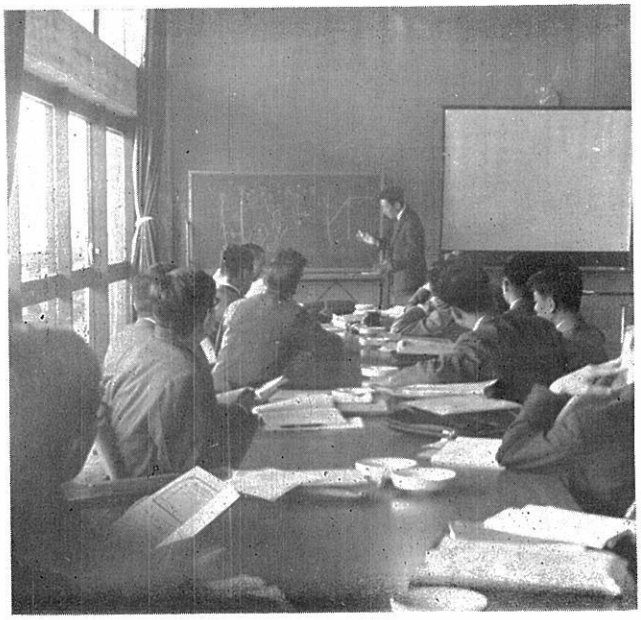
Ⅲ. 用　途

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

日本化学陶業株式会社

営業所　大阪市東区高麗橋二丁目５２

第18回 溶 融 塩 委 員 会　昭和37年5月18・19日）



第１日　研究発表討論会（京都会館）



第２日　工場見学（宝酒造京都ビール工場）

目　　次

○ Chemical Abstract 1962年 Vol.56 No.1～11
までの抄録 …… 905

○ 関係外国雑誌目次 …… 1055

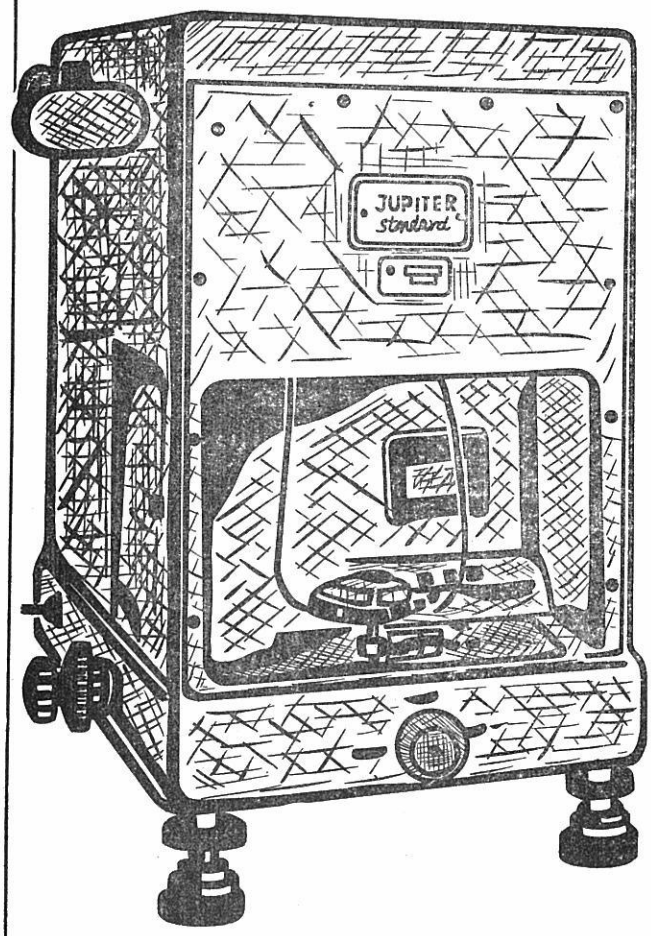
○ 研究報告・講義・特別講演 …… 1087

○ 文 献 紹 介 …… 1189

○ 溶融塩委員会記 …… 1229

既に数百台の納入実績をもつ

直示天秤ジュピター



等ひ型・不等ひ型

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

—其の他営業品目—

自動化学天秤ジュピターオートマット・天秤型高温粘度計

投影化学天秤ＤＰ－１型・微量天秤ＵＤＰ－２Ｒ型

株式会社 長計量器製作所

京都市上京区西洞院通上長者町下ル

電話 (44) ４４６３ (45) ４４０１

第２０回 溶融塩委員会プログラム

〔期　日〕　昭和３７年１１月３０日（金），１２月１日（土）

〔会　場〕　大阪大学工学部 大会議室

１１月３０日（金）　午前　　実行抄録合同委員会

午后　　工場見学，　懇親会

１２月　１日（土）　　研　究　発　表

〔申込締切日〕　昭和３７年１１月１５日（木）

〔参　加　費〕　業界　¥1,500　　学界　¥８００

１１月３０日（金）

実行，抄録合同委員会

午前１０時 ～ １２時　　阪大工　中会議室

工　場　見　学

午后　1時 ～　4時

住友電気工業株式会社　　大阪製作所

大阪市此花区貴島南元町６０（市電，春日出車庫前）

集合場所　　大阪駅西口（付図参照）

集合時間　　午后１時　（阪大スクールバスにて行きますが，西口駐車許可時間が余りありませんので時間厳守願います。）

懇　親　会

午后5時半 ～ 7時半

於　大　新　楼　　Tel（441）１６６１

（大阪　肥後橋交叉点西入ル）

１２月　１日（土）

於　大阪大学工学部　大会議室

大阪市都島区東野田町九丁目　　Tel（351）６３５１～7

講　　議

9：30～10：10　　溶融珪酸塩中のイオンの輸率について

阪大工　　足　立　　彰　　○荻　野　和　己

研究報告討論会

10:10～10:50　溶融塩電解法によるチタンボライドの製造

昭和電工（株）中研　矢野友三郎　○小松昭利

特別講演

11:00～12:00　帰朝談

京大工　渡辺信淳

12:00～13:00　昼食

研究報告討論会

13:00～13:40　溶融塩の粘性に関する研究　第1報

（NaCl－KCl－LiCl系）

京大工　西原清廉　○松村嘉高　朝木善次郎

13:40～14:20　イオン性液体の構造

Ⅱ．アルカリ・ハライド

日本原研　古川和男

14:30～15:10　ベリリウム鍍金について

日本碍子（株）研究所　阿部光伸　○中村孝夫

15:10～15:50　熱線法による熱伝導度の迅速測定

京工繊維大　上井勲　福井雅男

特別講演

16:00～17:00　ガラスの溶融過程に関する諸問題

（第6回国際硝子会議の研究報告より）

京大工　功刀雅長

解散

17:00

〔事務局住所〕

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

〔送金方法〕

三和銀行　網島支店

普通預金通帳　№1172

溶融塩委員会　塩川二朗

Chemical Abstract 1962年 Vol.56
No.1～11までの抄録

抄　録　目　次

1. 理論，物性，測定法 …… 907
2. アルミニウム …… 944
3. アルカリ，アルカリ土類 …… 953
4. Be，Ti，Zr，Hf …… 968
5. B，Si，Nb，Ta，V，In …… 985
6. R.E.，Th，U …… 997
7. ハロゲン …… 1014
8. 耐火物，硝子，Slag …… 1020
9. その他 …… 1041

A：研究抄録
B：特許抄録

〔注〕

本抄録はChemical Abstractの次の分類項目から溶融塩に関係ある分をまとめたものである。

（*）印は長すぎるか難訳のため抄訳したものである。

3. General Physical Chemistry.
4. Surface Chemistry and Colloids
6. Phase Equilibriums,Chemical Equilibriums and Solutioms.
7. Thermodynamics,Thermochemistry,and Thermal Properties.
8. Crystallization and Crystal Structure.
9. Electric and Magnetic Phenomena.
10. Spectra and Some Other Optical Properties.
11. Radiation Chemistry and Photochemistry.
13. Nuclear Technology.
14. Inorganic Chemicals and Reactions.
15. Industrial Inorganic Chemicals.
17. Ceramics.
18. Mineralogical and Geological Chemistry.
19. Extractive Metallurgy.
21. Nonferrous Metals and Alloys.
22. Electrochemistry.
25. Apparatus, Plant Equipment, and Unit Operations and Processes.

リチウム化合物と金属

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

1 H
3 Li
5 B

LITHIUM

SALTS & METALS

19 K
29 Cu
Ti
32 Ge
30 Y
49 In
56 Ba
80 Hg

株式会社

本荘亜鉛工業所

本社　大阪市福島区大開田町1の71　電話 大阪 (46) 3551～5

1．理論，物性，測定法

A.

石英および cristobalite の溶融の動力学　(C.A. 56, 27h)

N.G.Mackenrie 他1名; J.Phys.Chem., 65, 1718–24 (1961)

電子顕微鏡を用いて，石英の単結晶および，クリストバライトの溶融の研究がなされた。溶融は最大の過熱においても不均一で，過熱度は石英については300°，クリストバライトは40°であつた。

溶融は自由表面や，相境界からはじまり，決して結晶の内部からはおこらない。表面から内側に伝播して来る。石英一溶融シリカの界面の伝播速度は過熱度の函数として測られた。

これは一定温度では，時間に無関係で，温度による変化の形は溶融シリカの粘度より計算で求められた関係とほぼ同じである。生長速度は計算で求められたものよりも大である。

溶融塩の熱伝導度　II　純粋塩についての理論および結果

(C.A. 50, 34d)

A.G.Turnbull; Australian J.Appl.Sci., 12, 324–9 (1961); Cf.CA., 55, 15096g

溶融塩の熱伝導度の算出についての一理論が提案された。これは拡散の寄与と熱振動の寄与の和としてあつかわれている。拡散の寄与は全体の数%にしかすぎない。KNO_3, $AgNO_3$, $ZnCl_2$, KCNS, NH_4HSO_4, $KHSO_4$, $NaHSO_4$ etc の溶融状およびmpに近い固体における熱伝導の実測では理論に一致することがたしかめられた。

相転移速度　　(C.A. 56, 60e)

V.N.Vigdorovich 他2名; Zhur.Fir.Khim. 35, 1752−8 (1961)

多相平衡の一般的な場合における相転移速度が濃度および温度の函数として方程式で示されている。

混合溶媒による種々の金属硝酸塩の抽出　　(C.A. 56, 67g)

V.M.Vdovenko 他2名; Radiokhimiya 2, 531−6 (1960)

4.0M $Ca(NO_3)_2$ − 1.0M HNO_3 溶液からの微量のCe, Zr, Nb, Ru 硝酸塩の抽出が研究された。種々の混合溶媒：Et_2O-C_6H_6；$(ClCH_2CH_2)_2O$-C_6H_6；AcPh-C_6H_6；Bu_2O-$(ClCH_2CH_2)_2O$；Et_2O-AcPh が用いられた。すべての場合，溶媒の効果は加成的ではない。即ち混合溶媒での硝酸塩の抽出は単独溶媒として各成分が働いた場合の和よりも優れている。抽出曲線が異つていることは，種々の元素が，適当な混合物を抽出剤として用いることによりもつと効果的に分離出来るとができるという結論を導いた。

emf法による2成分金属系の熱力学的性質の研究　Ⅶ　液

液体　Fe−Sb 合金　　(C.A. 56, 71i)

A.A.Vecher 他2名; Zhur.Fir.Khim. 35, 1578−85 (1961); Cf.CA, 55, 8025c

emf の測定が次の系につき行なわれた。

Fe 固相 | Fe^{++} (KCl + LiCl の融体) | Fe−Sb(Cliq.alloy) 0〜25原子数%のFe。

1125°K におけるα−Fe の融解の自由エネルギー，エントロピー，エンタルピーはそれぞれ2550 cal/g-atom, 2-91eu/g-atom. 5830 cal/g-atom Fe と Sb は金属間化合物を作るから，理想溶液から負のずれを生ずる。

高温における Li_2O および BeO のエンタルピー　　(C.A. 56, 76e)

E.N.Rodigina 他1名; Zhur.Fir.Khim., 35, 1828-31 (1961)

Li_2O および BeO のエンタルピーが夫々 373.2〜1124.2°K, 363.44〜

1127.9°K について得られた。結果は，夫々次式で示される：$H_T - H_{298.15} = 63.44T + 0.001171T^2 + 14.09 \times 10^5/T - 24168$ j/mole，$H_T - H_{298.15} = 36.36T + 7.56 \times 10^{-3}T^2 + 1.36 \times 10^6/T - 1600$ j/mole.

固溶体の構造と性質　　(C.A. 56, 80g)

J.M.Sivertsen 他1名；Progr. in Materials Sci. (Bruce Chalmers, editor. Pergamon Press) 9, 305-89 (1961)

総　説

$NH_4NO_3 - KNO_3$ 系の固溶体　　(C.A. 56, 81f)

J.M.Crewe；Nature 190, 1190－1 (1961)

$xKNO_3 - NH_4NO_3$ の固溶体が，x＝1～3の時に100～130° で形成される。

$PbCl_2 + PbBr_2 + 4Tl \rightarrow 2TlCl + 2TlBr + 2Pb$ 系の反応

(C.A. 59, 159i)

A.P.Palkim 他1名；Zhur.Neorg.Khim. 6, 1172－7 (1961)

$CaO-MgO-SiO_2$，$CaO-Al_2O_3-SiO_2$，$CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 系スラグ中のCaOの活量　　(C.A. 56, 215c)

M.R.Kalyanram 他2名；J.Iron Steel Inst. (London), 195, 58－64 (1960)

$CO-CO_2-SO_2$ のガス混合物間のSの平衡および $CaO-Al_2O_3-SiO_2$，$CaO-MgO-SiO_2$，$CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 系のスラッゲが1500° で研究された。この結果はこれらスラツグ中のライムの活量を計算するのに用いられ，データは $A_{CaO} = (a_{CaO}\ \gamma^0_{CaS})/(\gamma_{CaS})$ で示される A_{CaO} で表わされている。A_{CaO} の値は $[N_{CaO}+(N_{MgO}/2)]/[N_{SiO_2}+(N_{Al_2O_3}/3)]$ の簡単な函数である。結果は製鉄中の脱硫と関連して検討されている。

ジルコニア－稀土類酸化物系の状態図　　(C.A. 986)

R.Collongnes,外2名；Bnll.Soc.Chim.France 1961, 70－4

ZrO_2－M_2O_3 (M：Y, La, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb)系についてのX線回折およびdilatometric 法による研究。

NH_4F－HF系の状態図および熱的性質　　(C.A. 987)

R.D.Enler 外1名；J.Phys.Chem., 65, 1291－6 (1961)

NH_4F－HF系について熱分析を行なつた。RnffおよびStanbeにより報告されている$NH_4H_2F_3$ 化合物の生成は認められなかつた。4つの組成について低温における熱容量の測定および熱分析から$NH_4H_2F_3$ は固溶体と考えられた。

$NbCl_5$－Nb_2O_5 系の圧力－温度曲線　　(C.A. 987)

G.Meyer 外2名；Rec.Trav.Chim.80, 502－12 (1961)

$NbOCl_3$ (s)－$NbCl_5$ (s)－gas (158－202°), $NbOCl_3$ (s)－liquid－gasおよび$NbOCl_3$ (s)－Nb_2O_5 (s)－gas (183－351°) について 圧力－温度曲線を測定。

HfO_2－BaO, HfO_2－SrO, HfO_2－CaO系の電子顕微鏡的ならびにthermographic studies　　(C.A. 987)

E.K.Keler 外2名；Zhur.Priklad.Khim. 34, 1769－75 (1961)

HfO_2 とMCO_3 (M：Ba, Sr, Ca)の等モル混合物を800°, 1000° に加熱，いずれの系でも$MHfO_3$ が生成する。(*)

融解状態における1族，2族硝酸塩，亜硝酸塩の反応。$AgNO_3$－$Cd(NO_3)_2$－$LiNO_3$ 系　　(C.A. 989)

P.I.Protsneko；Uchenye Zapiski Rostov.-na-Donu Gosudarst.Univ. 40, No.8, 149－57 (1958)

$AgNO_3$ (Ⅰ), $Cd(NO_3)_2$ (Ⅱ), $LiNO_3$ (Ⅲ) の2成分および3成分系の反応について研究。(Ⅰ)－(Ⅲ)系では共融混合物としてⅢ－25.5モル%, Ⅰ－74.5モル%, m.p.168°, (Ⅱ)－(Ⅲ)系では Ⅱ－53モル%, Ⅲ－47モ

ル%，m.p. 190°。(*)

融解状態における硝酸塩と亜硝酸塩の反応　(C.A. 989)

P.I.Protsenko ; Uchenye Zapiski Rostov.-na-Donu Gosudarst.Univ. 40, No.8, 159-62 (1958)

融解状態における硝酸塩と亜硝酸塩の反応の系統的研究から，共融混合物，固溶体，化合物の分類は単に便宜的なもので反応は同じ作用によっておこり，たゞその程度が異なることをのべている。

融解K_2TiF_6中におけるTiO_2の溶解度　(C.A. 991)

F.M.Kolomitskii 外2名；Izvest.Akad.Nauk Kazakh.S.S.R., Ser.Met.,Obogashchen i Ogneuporov 1961, No.1, 26-32

K_2TiF_6およびK_2TiF_6-NaCl中におけるTiの溶解度を測定。5，5.5，10，14，15%TiO_2-K_2TiF_6および60，64%K_2TiF_6-NaCl-TiO_2について研究。K_2TiF_6中におけるTiO_2の最高の溶解度は7%。K_2TiF_6-12.5% TiO_2系についての状態図。

アルカリハロゲン化物および融解状態中におけるK_2SiF_6の構造　(C.A. 992)

C.Bourlange 外1名；Compt.Rend.252, 2833-5 (1961)

溶融KBr中におけるK_2SiF_6および純粋な液体K_2SiF_6について研究。溶液についてのCryometic な研究から，

$$[SiF_6]^{--} \rightleftarrows SiF_6 + 2F^- \quad \text{および} \quad SiF_4 \rightleftarrows Si^{4+} + 4F^-$$

の平衡が考えられた。完全解離は溶液が非常にうすいときにのみ起こる。Si^{4+}のSolvationは認められなかつた。

V_2O_5-CaO，V_2O_5-MgO系の粘度および密度　(C.A. 996)

V.L.Zyazev 外1名；Izvest.Sibir.Otdll Akad.Nauk.S.S.S.R. 1958, No.9, 3-9

比重，粘度および活性化エネルギー曲線からV_2O_5-CaOおよびV_2O_5-MgO

系の構造はV_2O_5・CaO，V_2O_5・2CaO，$2V_2O_5$・3MgO およびV_2O_5・3MgOに類似しておることを認めた。

$PbO-V_2O_5$，$PbO-SiO_2$，$PbO-V_2O_5-SiO_2$ 系の表面張力および密度　　(C.A. 996)

B.M.Lepinskikh 外2名；Zhur.Neorg.Khim., 5, 642－8 (1960)

$PbO-V_2O_5$，$PbO-SiO_2$ および$PbO-V_2O_5-SiO_2$ 系について100°Cにおける表面張力および密度を max.bubble pressure method で測定した。

酸化アルミニウムの構造（$\alpha-Al_2O_3$）　　(C.A. 1023)

F.Euler；U.S.Dept.Com.Office Tech Serv.PB Rept 144216, 40pp.

サファイア（$\alpha-Al_2O_3$）のイオン構造についてのべている。

NiO－Li_2O系の20－900°における電導度　　(C.A. 1029)

G.K.Stepansv 外1名；Izvest.Sibir Otdel.Akad.Nauk. S.S.S.R. 1961, No.6, 67－70 (1961)

LiO_2 を0－20 モル%含むNiO－Li_2O 系の電導度を20－900℃ で測定した。2.0%のLi_2Oを含む場合最も電導度高く，比抵抗は ～0.1 ohm－cm (20℃)，<0.01 ohm-cm (700－900°C)。

NiO－Li_2O をシンタリングする温度により電導度も異なり，1100－1200℃のシンタリングでは5%Li_2Oを含むとき，最高の電導度を示す。(20℃)

$BaTiO_3-CoZrO_3$ 系の電気的性質　　(C.A. 1034)

B.K.Chernyi；Fiz.Dielektrikov Sbornik. 1960, 385-92.

$BaTiO_3-CoZrO_3$ を合成し，X線的研究および誘電恒数の温度効果の測定から$CoZrO_3$ が≦30 モル%のときは，置換によつて固溶体をつくることを認めた。(*)

融解リン酸塩核燃料 Ⅲ　融解縮合リン酸ナトリウム中における金属のガス腐食生成物の質量分析による確認　(C.A. 1116)

L.F.Grantham 外3名；U.S.At.Energy Comm. NAA-SR-5927, 30p.p.（1961）

融解リン酸塩中における不活性合金（high Ni）および活性合金（high Fe）の腐食について，生成するガスを質量分析法によりしらべた。

700°C 以上では融液は環状3リン酸塩ナトリウムを形成しているが，揮発性のリン酸塩は質量分析では検出できなかつた。

$Li[AlSi_2O_6]$-$Li[GaSi_2O_6]$ 系　(C.A. 1128)

N.A.Toropov 外1名；Zhnr.Neorg.Khim. 6, 928-32 (1961)

$Li[GaSi_2O_6]$ の合成

$Li[AlSi_2O_6]$-$Li[GaSi_2O_6]$ の状態図の測定。

融解塩の性質　(C.A. 1128)

P.I.Protyenko 外1名；Izvest.Vysshikh Ucheb.Zavedenii, Khim.i Khim.Tekhml. 4, 345−8 (1961)

$KCl-CdCl_2$ および $TlCl-CdCl_2$ 系の電導度の測定。

440, 460, 480, 500, 520, 540°…… ($KCl-CdCl_2$)

460, 470, 480, 490, 500° …… ($TlCl-CdCl_2$)

各温度における電導度を一覧表にしてある。

Bi-$BiCl_2$ 融解塩中における起電力の測定　(C.A. 1281)

L.E.Topol 外2名；J.Phys.Chem. 65, 1511-16 (1961)

C, Bi (N_1), $BiCl_3$ ($1-N_1$)//$BiCl_3$ ($1-N_2$), Bi (N_2), C 系について，238, 270, 300, 325, 350°における起電力を測定した。（*）

W-Vycor 微小電極を用いる NaCl-KCl 融解塩中におけるポーラログラフィー　(C.A. 1289)

L.Maricle 外1名；Anal.Chem., 33, 1188−92 (1961)

NaCl－KCl融解塩中，738°C でW微小電極を用いNi，Ag，Fe (Ⅱ)，Cu (Ⅰ) のポーラログラフ測定を行なつた。限界電流密度は5－8％の精度で濃度に比例することがわかつた。$E_{1/2}$ と濃度との関係は理論式に合わなかつた。Ni (Ⅱ) を除いて他の金属ではポーラログラフ波の解析からnの値を求めることができた。

融解塩電解 Ⅰ　LiCl－KCl中における炭素極の塩素過電圧　(C.A. 1289)

A.M.Shams El-Din；Electrochimica Acta. 4, 242-50 (1961)

乾燥LiCl－KCl 融液のつくり方。温度のかなり広い範囲で炭素陽極の過電圧は次式を満足した。

$$\eta = RI.$$　(Rは融液の抵抗および電極表面におけるガス皮膜の抵抗)

K_2SO_4 のような無関係塩の添加によつて濃度分極を生じ，抵抗Rが増加した。

融解塩化物浴における金属の電気化学的性質　(C.A. 1289)

R.Littlewood 外1名；Electrochimica Acta. 4, 155－69 (1961)

NaCl－KCl (等モル溶液) 融液700°C，アルゴン気流中で，Fe とNi の電位を測定した。

$NaNO_3$ を含む塩化物浴ではFe は不働態化した。NO_3 を含まない融液ではFe，Ni とも不働態化しない。

高温用照合電極　(C.A. 1291)

G.Danner 外1名；Electrochimica Acta. 4, 274－87 (1961)

Ag/Ag^+ 系を用いる照合電極，Ag の融点960° まで使用可能。電極を改造することにより，1300°まで使用できる。

Bi，Seの熱伝導度　(C.A. 2895i)

M.I.Aliev, M.I.Veliev, I.G.Kerimov；Izvest.Akad.Nauk Azerbaidzhan.S.S.R., Ser.Fiz-Mat.i. Tekh.Nauk 1961.

No.179

77～300°KでBi，Se の熱伝導度を求めた。Bi のkを温度に対してplotすると温度の上昇と共に減少し，120°K（Debye 温度）までは殆んど光子の影響をうけ，それより高くなると光子以外に電子の移動による影響が現われはじめ，室温では全く電子の移動によつた。Se の結晶についてはamorphousな場合には増加し，その伝導度は全く光子によるものある。その為にSe の結晶では自由行路の減少に伴つて伝導度は減少する。

W_2C 上のBaの吸着，移動，蒸発について　　(C.A. 2898a)

Yu.V.Zubenko ; Fiz.Tverdogs Tela 3, 528 (1961)

電場放射を用いて，炭化物表面におけるBa の挙動をしらべた。Ba の吸着はBa berylla teでMo 箔を被つたものを用い，800°Kに加熱するとBa はW_2C 上をす早く移動し一様に表面を被つた。層の厚さが増えると陽極電圧はある値まで下り，それ以後電圧は増加した。Ba 膜の仕事函数は2.25eV.Ba の蒸発現象を調べて，3段階で蒸発し，夫々の蒸発熱は3.9，2.5，5.6 eVであつた。（*）

$K_2SO_4-Cs_2SO_4-Al_2(SO_4)_3-H_2O$ 系の25°に於ける平衡及び固相の研究　　(C.A. 2935b)

L.A.Khripin ; Zhur .Neorg.Khim.5, 180-9 (1960)

$K_2SO_4-Al_2(SO_4)_3-H_2O$，$Cs_2SO_4-Al_2(SO_4)_3-H_2O$，と$K_2SO_4$ とCs_2SO_4 はこの様な条件では固溶体をつくらない。$K_2SO_4-Cs_2SO_4-Al_2(SO_4)_3-H_2O$ 四元系の25°に於ける塩の平衡及び Cs 明礬，K明礬とK_2SO_4 の結晶化をしらべた。$CsSO_4$ と$Al_2(SO_4)_3$ の結晶化領域は実際には見られない。Cs 明礬の溶解度，K明礬の1／400でありこの四元系ではCs 及びK明礬の固溶体はなかつた。

$Li_2SO_4-Na_2SO_4-MgSO_4-H_2O$ 系の75°に於ける溶解度

(C.A. 2936b)

I.N.Lepeshkov, N.N.Romashova ; Zhur .Neorg.Khim. 5, 2512-17 (1960)

$BeO-TiO_2-MgO$三元系　　(C.A. 4147d)

Franco Massozza ; Ann.Chim. 51, 78～87 (1961)

$BeO-TiO_2-MgO$ 系の顕微鏡的，X線的研究から三成分からなる化合物の存在しないことが示される。

$BeO-MgO\cdot TiO_2-MgO\cdot 2TiO_2$ および $BeO-MgO\cdot 2TiO_2-TiO_2$ の間に2つの共融物が形成される。試料は純 $BeCO_3$，MgO，および TiO_2 を混合，1400～1600° に加熱することによつて調製した。

BeOは常に $MgO-TiO_2$ 系の化合物 (MgO，$2MgO\cdot TiO_2$，$MgO\cdot TiO_2$，$MgO\cdot 2TiO_2$，TiO_2) と共存する。 (*)

$PbBr_2-NaBr$ 系溶融塩の熱力学的性質　　(C.A. 4162h)

M.F.Lantratov 外1名；Zhur.Neorg.Khim. 6, 192～8 (1961)

CA 54, 9473i 参照

$PbBr_2-NaBr$ 系溶融塩の熱力学的性質を次の化学電池：

(グラファイト) $Pb \mid PbBr_2 (a_1, N_1) + NaBr (a_2, N_2) \mid Br_2$ (グラファイト) の起電力から計算した。ただし a_1 および a_2 はそれぞれの成分の活量であり，N_1 および N_2 はモル分率である。$N_1 = 1.0 \sim 0.3$ の範囲で380～590° の温度で計算を行なつた。得られた計算値を理論値と比較しRaoultの法則から多少はずれていることがわかつた。

PbBr－NaBr系の諸性質を $PbBr_2-KBr$ 系と比較した。

元素からの $MgSeO_4$ の生成熱　　(C.A. 4164b)

N.M.Selivanova 外2名；Zhur.Neorg.Khim. 6, No.1, 27～33 (1961)

$MgSeO_4\cdot 6H_2O$ と $AgNO_3$ の反応熱と $MgSeO_4$ と H_2O，$4H_2O$ および $6H_2O$ の溶解熱を求めた。これらの値から元素からの生成熱の計算値はつぎのようである。$MgSeO_4$：−235.02，$MgSeO_4\cdot H_2O$：−313.16，$MgSeO_4\cdot 4H_2O$：−526.96，および $MgSeO_4\cdot 6H_2O$：−667.76 KCal/mole。

4種のハロゲン化チタンの二三の熱力学的数値　(C.A. 4164e)

E.G.King 外3名；U.S.Bur.Mines.Rept.Invest. No.5799, 20pp (1961)

生成熱および生成の自由エネルギーを$TiCl_3$（c）および$TiBr_3$（c）に対しては298.15～800°Kの範囲で，$TiBr_4$（c，l，g）に対しては298.15～1100°K の範囲で表記する。

高温におけるGa，SbおよびGaSbの熱容量　(C.A. 4167e)

N.M.Kochetkova 外1名；Voprosy Met.i Fiz.Poluprovod., Akad.Nauk S.S.S.R.,Trudy 4-go Soveshchaniya,Moscow 1961，34～7

20～700° の温度範囲にわたる熱容量の測定から次の数値が得られた。すなわちGa に対して，$Cp = 0.09228 - 5.340 \times 10^{-6} T$，Sbに対して$Cp = 0.05908 + 1.589 \times 10^{-5} T$，GaSbに対して $Cp = 0.04351 + 4.635 \times 10^{-5} T$ cal/g.degree である。

これらの数値と既報の測定値との差について論じている。

$K_4P_2O_8$ (potassium peroxodiphosphate) の溶解度および熱的安定性　(C.A. 4346b)

I.I.Vol'nov 外2名；Zhur.Neorg.Khim. 6, 268～70 (1961)

$K_4P_2O_8$ の溶解度は0，25および45° でそれぞれ42.19，45 および51.18 wt %である。$K_4P_2O_8$，KH_2PO_4 および$K_2S_2O_8$ の加熱曲線を比較する。$K_4P_2O_8$ は340°で$K_4P_2O_7 + 1/2\,O_2$ に分解する。KH_2PO_4 は100，175，250°で吸熱反応を示す。$K_2S_2O_8$ は200°で分解して$K_2S_2O_7 + 1/2\,O_2$ となる。

$K_2SO_4 - K_2CrO_4 - K_2MoO_4 - K_2WO_4$ 四元系　(C.A. 4355e)

A.Mateiko 外1名；Zhur.Neorg.Khim. 5, 2071～5 (1960)

表記四元系において，固溶体から4種の塩の結晶が析出することを確めた。

Zr－Gd 系平衡図　　(C.A. 4485d)

M.I.Copeland 外2名；U.S.Bur.Mines,Rept.Invest.No.5850, 13 pp.(1961)

平衡図の研究から示された共融物の組成はGd 82 wt % であり1220° であらわれる共融等温線はGd 12～99 %にひろがつている。Peritectoid 等温線は890° ではじまり，Gd 2～99 %に およんでいる。 (*)

Hfを含む二成分系　　(C.A. 4486a)

H.Nowotny 外2名；Radex Rundschau 1960, 367～72

Hfと非金属元素および金属元素との合金，たとえばHf－C，Hf－N，Hf－B，Hf－O，およびHf－W，Hf－Si，Hf－Ge，Hf－Al，Hf－Sn の性質を述べ，それらの製造法を引用し，組成図を示す。Hf 合金は対応するZr 合金に非常に異なつており，たとえばHf－CはZr－CよりTa－Cに類似している。

14の引用文献を含む。

950～1200°の温度範囲における高純度ニツケルの酸化機構

(C.A. 4497g)

J.A.Sartell 外1名；J.Inst.Metals 90, 92～6 (1961)

NiO スケールは明りように区別できる内層と外層とからできており，これは外層を通つて行なわれるカチオンの拡散速度の相違によるものである。

超　高　真　空　　(C.A. 4548d)

T.A.Vanderslice；Chem.Eng.News 39, No.51, 86～94, 104 (1961)

10^{-8} mm 以下の超高真空をつくり出すことおよびその測定，さらにこのような真空下での諸現象や気体の性質を取扱う一般的な総説。

高温真空熱量計　　(C.A. 4548i)

N.N.Serebrennikov 外2名；Zavodskaya Lab. 26, 109～11 (1960)

100～1700°の温度範囲で金属や合金の熱含量，転移熱を測定するのに用いることのできる装置について述べる。その主要部分はSkuratov 型の熱量計，加熱炉および電気計器系からなる。

焔の温度を測定するための光学的方法　(C.A. 4548 i)

Vlastimil Novobilsky 外1名；Chem.Listy 55, 1409～23 (1961)

54の引用文献を含む総説。

高温X線粉末カメラ　(C.A. 4549 f)

W.Johnson；J.Sci.Instr. 38, 373～4 (1961)

試料の支持用および温度測定用に直径0.004吋 の熱電対を用いた。

X線回折計　(C.A. 4558 d)

A.I.Zakhavov；Pribory i Tekh.Eksperimenta 6, No.4, 109～13 (1961)

薄片状の半結晶性物質を対象として-196～600°の温度範囲で研究することのできるX線回折計について述べる。

融点測定装置　(C.A. 4563 i)

Carlton S.Graves；J.Chem.Educ. 38, 634 (1961)

密度の温度変化を透過放射線の吸収により決定する方法 (C.A. 5412)

L.G.Berezkina 外1名；Zavodskaya Lab. 26, 171－2 (1960)

密度の温度変化を決定するための非接触法を述べている。この方法は試料を透過するγ放射線強度の減少に基くものである。これによれば1つの試料について液態物質の密度の温度による変化および固態の密度におよぼす冷却速度の影響も又決定することが出来るのである。

液体金属の表面性質，Bi，Pb-Bi，Sn　(C.A. 5419)

B.H.Bradhurst 外1名；Australian J.Chem. 14, 417 (1961)

液体金属Bi，Pb-Bi，Sn の表面張力γと接触角θを決定するためにSessile-drop 法が用いられた。(*)

起電力測定法によるOを含む塩の熱力学的函数の決定　(C.A. 5458)

T.N.Razukhina 外3名；Zhur.Fiz.Khim. 35, 1367－9 (1961)

塩類の熱力学的性質の研究に起電力測定法が適切なことを1090－1373°におけるPt|$Fe_{0.95}O$, Fe| 固溶体電解質 |$CaWO_4$, CaO, W|Pt なる電池について例示されている。殆んどの実験において固体電解質としては$CaO-ZrO_2$ 系の混合結晶が用いられ，ある種の実験では$La_2O_3-ThO_2$ の混合結晶が用いられた。この方法によつて得た熱力学的函数は平衡実験によつて得られた結果と2％以内でよく一致する。

溶融塩中のComplexイオン：溶媒陽イオンの影響　(C.A. 5458)

H.M.Garfinkel 外1名；J.Phys.Chem. 65, 1629-31 (1961)

Ag^+Cl^- と$AgCl_2^-$ の生成恒数が$NaNO_3$ と混合したKNO_3 (N_{K^+}) のいろんなモル分率に対するCl^- の添加による起電力の変化を求める方法によつて溶媒陽イオン濃度の函数として決定された。Complex イオンの生成恒数は次の方程式を用いることによつて決定することが出来る。$(-10^{-\Delta EF/2.30RT}-1)T_{Cl^-}=\theta=K_1+K_1K_2\ T_{Cl^-}$ この式で$-\Delta E$はNernstの値と，Cl^- 添加後の起電力の測定値との差異であり，T_{Cl^-} は全Cl^- 濃度である。またK_1 とK_2 はつぎのように与えられる。$K_1=[Ag^+Cl^-]/[Ag^+][Cl^-]$；$K_2=[AgCl_2^-]/[Ag^+Cl^-][Cl^-]$。 Ag^+Cl^- と$AgCl_2^-$ 生成の平衡恒数の変化は多分クローム効果にもとずくものである。

溶融硝酸塩中の塩化銀の溶解度とComplexイオンの生成 (C.A. 5458)

R.A.Osteryoung 外2名；J.Phys.Chem. 65, 1951－4 (1961)

等当量溶融塩KNO_3-NaNO_3 溶媒中のAgCl の溶解度を208°でCl^- のいろんな過剰量が存在する状態で研究した。その結果はAgCl と$AgCl_2^-$ が生成さ

れることによつて説明し，これらの生成恒数を決定した。

高温度におけるジルコニウム炭化物の揮発性と熱力学的安定性

(C.A. 5458)

B.D.Pollock；U.S.At.Energy.Comm. NAA-SR-5439, 15pp. (1961)

揮発過程における性質について検討し，化合物の高温度における安定性を決定するためにKnudsenとLangmuir法によつて2620－747°K の温度範囲でこれらの性質を研究した。2675°K において生成の標準自由エネルギーは－38.9 (± 1.5) Kcal/mole である。その適応係数は殆んど1である。モル炭化物は特別重要ではない。自由エネルギー函数が決定され生成熱を求めた。

$\Delta H^{\circ}_{298} = -47.7 \pm 5.0$ Kcal/mole 。

カリウム化合物の生成熱 (C.A. 5460)

P.G.Maslov；Zhur.Neorg.Khim. 5, 1669－75 (1960)

固態および25° における溶液状の多くのカリウム化合物の生成熱と他の熱力学的性質を計算するための近似式が考えられた。それらは前に発表されたデーターにもとずいたものである。上の式で計算された ΔH^{0} の値は文献のデーターと0.2－1％以内，特別の場合でも5％以内でよく一致する。

増殖炉燃料の溶融塩相平衡 I. $LiF-BeF_2-UF_4-ThF_4$ 系

(C.A. 5600)

C.F.Weaver；U.S.At.Energy Comm. ORNL-2896, 60pp (1961)

この系の相平衡関係がその四元系に関する有用な研究結果とともに詳細に記されている。限られたいくつかの系に関する結果から下された結論が実験によつて支持された。その相の光学的性質，顕微鏡的性質，X線回析像が表示されている。

Na，K，Baの弗化物と塩化物の四元系の安定断面 (C.A. 5615)

G.A.Bukhalova 外1名；Zhur.Neorg.Khim. 5, 2503－8 (1960)

非鉄金属の溶接に使用されるフラックスの研究にこの系は重要である。この系の組

成プリズムはつぎの5つの四面体に分けることが出来る。$K_2Cl_2 - BaF_2 - Na_2F_2 - K_2F_2$, $K_2Cl_2 - BaF_2 - Na_2F_2 - BaF_2 \cdot BaCl_2$, $K_2Cl_2 - Na_2F_2 - BaF_2 \cdot BaCl_2 - Na_2Cl_2$, $K_2Cl_2 - Na_2Cl_2 - BaF_2 \cdot BaCl_2 - K_2Cl_2 \cdot BaCl_2$, $BaF_2 \cdot BaCl_2 - K_2Cl_2 \cdot BaCl_2 - Na_2Cl_2 - BaCl_2$, 始めのものだけが四元共晶点をもつ簡単な四元系から出来ている。

溶融塩化物中の腐蝕に関する熱力学 (C.A. 5753)

R.Littlewood 外1名; Silicates Inds. 26, 447－53 (1961)

溶融塩化物中では塩化物の相互溶解とmiscibility のために電気化学的不働態と云う現象は殆んど考えられない。そのような融体中の高度の耐蝕性は貴金属だけにしか満たされない。不働態に対する平衡状態が耐火性ライニングと接触する貴金属塩化物の安定度によつて決定された。 (*)

高温度の腐蝕性媒介における金属のポテンシヤルの測定 (C.A. 5754)

V.A.Titov 外1名; Zavodskaya Lab. 26, 839－42 (1960)

耐酸性Ta-Ni合金について, カロメル標準電極を用いて250°以下のH_2SO_4 中でのポテンシヤル測定を行なつた装置について述べている。広い温度範囲にわたつて再現性のある結果を得た。

融体中の拡散係数のクロノポテンシヨメトリツクな測定 (C.A. 6681i)

Yu-K.Delimarskii, 外2名; Collection Czechoslov.Chem. Communs. 25 3056～60 (1960)

拡散係数の測定に開するLaitinen.Fergusonのオツシログラフ法が改良され記述されている。0.95×10^{-5}～3.8×10^{-5} g.equiv/ccの濃度範囲にある沈下のイオンの拡散係数が710°C においてNaCl＋KClの融体の背影として測定された。電流の範囲は1～10ma, 結果を次下に示す。

Pb $(7.0 \pm 0.3) \times 10^{-5}$, Zn $(2.3 \pm 0.2) \times 10^{-5}$, Ag $(4.5 \pm 0.2) \times 10^{-5}$

Ni $(1.4 \pm 0.1) \times 10^{-5}$, Cd $(3.7 \pm 0.4) \times 10^{-5}$ cm^2/sec.

固体物質の高温における熱容量の計算　(C.A. 6726d)

L.I.Ivanova ; Izvest.VUZ.Tsvetnaya Met.4, No.4, 45～52 (1961)

もし熱容量が種々な温度，T＝Tt，T＝0.9 Tt，T＝0.8 Tt，こゝにTは温度 Tt＝物質の状態の変化の温度，における元素について比較されるならば，同様なT/Tt において，多くの元素の熱容量は同様の値をもつ，Cp とT/Tt との間の依存性は高融点材料の高温の Cp の計算にもちいられる。Cr_2O_3，MgO，UCl_3 の Cp（高温の）が Cp＝n（5.283＋1.987 T/Tt）：nは原子/モル比，から計算された。

NiOにおける電気伝導と熱力学的平衡　(C.A. 6753f)

S.P.Mitoff ; J.Chem.Phys.35, 882－9 (1961)

酸素分圧10^{-4}～1 atm までの範囲において600～1350°にわたつて測定がなされた。濃くないNiOの電導度はNi^{+++}イオンの濃度に比例する。熱力学的平衡が考慮されるとき，この濃度はまわりの雰囲気や温度によつて変る。いまだ平衡に達しない温度においてはNi^{+++}は以前の熱的プロセスによつて決る。低温においては ln K と 1/T との間のスロープから活性化エネルギーの算出できる。高温ではスロープはNi の原子価とNi^{++}イオンの創造のため，活性化エネルギー＋熱力的エントロピーを決めることになる。空孔の濃度は0.1％より高くなくNiOとして評価できる。

黒鉛セル中の溶融塩の分解電圧の測定　(C.A. 7046b)

I.N.Sheiko 外1名 ; Ukrain.Khim.Zhur. 27, 473～8 (1961)

陽，陰両極間に薄い多孔質なグラハクトダイアフラグムが用いられるとき，Cl は陰極において低いポテンシヤルのとき検出されなかつた。これはダイアフラグムがバイポーラー電極として作用しなかつたためである。分解電圧を測定する条件の下において，このようなダイヤフラグムは方法の精度を改めることはない。厚く又孔のないダイヤフラグムはバイポーラー極として働き，Cl は陰極室において現れた。

溶融炭酸塩電解質：物理的性質，構造，電気伝導の機構 (C.A. 8018c)

G.J.Janz 他1名；J.Electrochem.Soc. 108, 1052－8 (1961)

溶融Li_2CO_3，Na_2CO_3，K_2CO_3 および若干の混合物の表面張力，密度，電導度を750－1000°の温度範囲で測定した。表面張力は相応する塩化物に対する値の約2倍であり，密度と電導度は塩化物の値と全くにかよつている。溶融炭酸塩のイオン的性質はそれらの性質に基礎をおいた物理－化学的方法で調べられている。そして電気輸送の機構は現代の理論的概念に照して考察されている。Na_2CO_3－K_2CO_3混合物について表面張力とモル比体積が示されている。しかし熱力学的理想混合物に対する予想からわずかかたよつている。

溶融塩系における相平衡：Mg，Ca，Sr，Ba等の塩化物と塩化プルトニウム（Ⅲ）との二成分系 (C.A. 8066c)

K.W.R.Johnson 他2名；J.Phys.Chem. 65, 2226－9 (1961)

熱分析，示差熱分析に冷却した溶融塩の顕微鏡による観察を補足的に用いて，次のような二成分系に対する状態図を調べた。$PuCl_3$－$MgCl_2$，$PuCl_3$－$CaCl_2$，$PuCl_3$－$SrCl_2$，$PuCl_3$－$BaCl_2$。 $PuCl_3$－$MgCl_2$ と$PuCl_3$－$CaCl_2$系は一つの共融点をもち，$PuCl_3$－$SrCl_2$と$PuCl_3$－$BaCl_2$系は包晶転移と固溶体がある。M_3PuCl_9 (M＝Srあるいは Ba) 型の化合物は包晶転移と関係しており，固溶体は$SrCl_2$あるいは$BaCl_2$の多い成分中に生ずる。

$TaCl_5$－$FeCl_3$－NaCl と$ZrCl_4$－$FeCl_3$－NaCl 系の熱的と蒸気圧の研究 (C.A. 8067c)

I.S.Morozov 他1名；Zhur.Neorg.Khim. 6, 937－43 (1961)

$TaCl_5$－$FeCl_3$－NaCl 系の熱分析の結果が与えられており，蒸気圧の測定によつて照合されている。それらはNaCl の存在において蒸留によつて$TaCl_5$と$FeCl_3$を分離することが可能であることを示した。 $ZrCl_4$－$FeCl_3$－NaCl 系に対しての同じような研究では分離のこの方法はその系に対してはできなかつたことを示した。

$Li_2F_2-CaF_2-SrF_2$ の三成分系　　(C.A. 8067e)

Z.A.Mateiko 他1名；Zhur.Neorg.Khim. 6, 1728－30 (1961)

この系は740°，22％SrF_2，21％CaF_2，57％Li_2F_2における共融点をつくる。$Li_2F_2-CaF_2$の二成分系は766°，34％CaF_2における共融点をつくる。$Li_2F_2-SrF_2$の二成分系は761°，23％SrF_2における共融点をつくる。CaF_2-SrF_2の二成分系については研究しなかつた。しかし$Li_2F_2-CaF_2-SrF_2$系の等温線は固溶体の連続の系がCaF_2-SrF_2系においてつくられていることを示している。

$Na_2O\cdot 2B_2O_3$ 融液中へのSiO_2溶解の動力学　　(C.A. 8078a)

J.Hlavac 他1名；Silikaty 5, 302－8 (1961)

融液中への固体溶解の理論的仮説を証明するために動力学的研究をした。$Na_2O\cdot 2B_2O_3$の融液中にSiO_2のうすい板を垂直に入れ，それから板を900－1200°C溶解させた。拡散層の生成に必要な時間後は重量損失と浸漬時間との間に直線関係がみつかつた。過程の正規の相は28kcal/moleの活性化エネルギーである。境界層を通しての拡散は溶解を制御する過程であることを示した。

$CaO-FeO-Fe_2O_3$ 融液中における酸化物の活量　　(C.A. 8078f)

E.T.Turkdogan；Trans.AIME 221, 1090－5 (1961)

CaO，FeO，Fe_2O_3の活量をFe－Ca－O融液のOの活量についての従来の実験データーから計算した。酸化物活量データーから計算されたFe_3O_4と$Ca_2Fe_2O_5$の生成自由エネルギーは熱力学的データーから導かれた値と約3kcal以内で一致した。(*)

溶融塩化鉛中に溶解した過剰の鉛のポーラログラフ的研究 (C.A. 8078i)

J.J.Egan；J.Phys.Chem. 65, 2222－4 (1961)

518°で液状のAu－Pb合金と平衡した溶融$PbCl_2$中に過剰のPb溶解の組成をポーラログラフ技術の助けによつて研究した。陽極としてのPt微小電極におけるsubhalideの酸化に対する限界電流が測定され，溶解した過剰のPbの濃度の測定に用いられた。溶解した過剰のPbはPbの活量に比例していることがわかつた。

そして過剰のPbはPb_2^{++}イオンとして溶融塩中に溶解していると結論した。

NaFの凝固点降下。アルカリ土類フツ化物の効果　(C.A. 8079a)

S.Cantor；J.Phys.Chem. 65, 2208－10 (1961)

0.25モル分率までのアルカリ土類フツ化物の添加によつて起るNaFの凝固点降下が測定された。一定の濃度において，より小さいアルカリ土類カチオン半径は理想溶液挙動からより大きくかたよつた。測定値から計算されたNaFの溶融の過剰の partial molal free energy $(\bar{F}-F^\circ)^E_{NaF}$ はすべてマイナスであり，NaFのモル分率が1に近づくに従つて漸近線的にゼロに接近した。一定濃度における $(\bar{F}-F^\circ)^E_{NaF}$ は$U+nI_2$に経験的に関係していた。ここでUはアルカリ土類フツ化物の格子エネルギー，nは任意の常数，I_2はアルカリ土類の2次のイオン化ポテンシアルである。

溶融塩の電気化学　(C.A. 8456)

Richard W.Laity；J.Chem.Educ. 39, 67 (1962)

18文献を含む総説。

耐火金属からつくられた熱電対の熱電気性質　(C.A. 8493i)

G.V.Samsonov 他2名；Izmeritel.Tekh. 1961, No.10, 32－4

ZrCとZrB_2エレメントからつくられた熱電対の起電力の変化を2000－2350°の最高温度でHあるいはH+COの混合ガス中で10と20時間後に測定した。それら熱電対の起電力が温度の関数としてグラフで示されている。そして結果が考察されている。

KNO_3-NaNO_3共融物中におけるヨウ素－銀錯体の電位測定的研究

(C.A. 56 9502)

A.M.Golub 外1名；Zhur.Neorg.Khim 6, 2344－6 (1961)

$NaNO_3$(45.5%)－KNO_3(54.5%)を溶媒として$AgNO_3$－KI系の起電力測定を230～290°Cで行なつた。230°Cにおいて溶媒1Kg中に$AgNO_3$を0.004モル添加し，これにKIを0.004，0.008，0.020モル/Kg溶媒添加する

と電位は±0.00から順次－0.3564，－0.5360，－0.5863と変つていく。log〔KI〕とlog〔Ag^+〕をプロットすると直接関係が得られる。この直線の勾配は，$Ag_nI^-_{n+1}$で表わされるAg：I比がほゞ1：1の錯イオンが型成されたことを示す。nの値は大体7～24であつた。

アルカリ金属塩化物－稀土類元素塩化物二成分系の熱力学的研究

(C.A. 56, 9503)

A.K.Baev 外1名；Zhur.Neorg.Khim 6 2610－11 (1961)

KClと希土類元素塩化物（La，Ce，Nd）二成分系をthermographic methodによつて研究した。この系の共融点，および二成分化合物の融点および分解温度が決定された。25℃における二成分化合物とそのエントロピー，生成エンタルピーが熱量測定および統計力学的方法で決められた。（*）

起電力データから得られたコバルトアンチモナイドの熱力学的性質

(C.A. 56 9505)

V.A.Geiderikh 外1名；Doklady Akad Nauk S.S.S.R. 140 391－3 (1961)

下記の電池を組立て，その起電力測定により，固体コバルトアンモナイド生成に対する熱力学的諸則定値を得た。

(－) Co | $CoCl_2$＋KCl＋LiCl (fusion) | アンチモナイド (solid heterogeneous melt) (＋)

$CoSb_3$　$\Delta F = -3.48 - 0.02 \times 10^{-3} T$ (Kcal)

$\Delta F_{850°K} = -3.50 \pm 0.11$ (Kcal)

$\Delta H = -3.5 \pm 0.6$ (Kcal)　$\Delta S = 0.0 \pm 0.7$ e.u.

$CoSb_2$　$\Delta F = -3.80 - 0.17 \times 10^{-3} T$ (Kcal)

$\Delta F_{850°K} = -3.94 \pm 0.17$ (Kcal)

$\Delta H = -3.8 \pm 0.7$ (Kcal)　$\Delta S = 0.2 \pm 0.8$ e.u.

CoSb　$\Delta F = -3.99 \pm 0.52 \times 10^{-3} T$ (Kcal)

$\Delta F_{850°K} = -4.43 \pm 0.18$ (Kcal)

$\Delta H = -4.0 \pm 0.6$ (Kcal)　$\Delta S = 0.5 \pm 0.9$ e.u.　(*)

塩化第二鉄の蒸発熱および融解熱　　(C.A. 56 9507)

Charles.M.Cook ; J.Phys.Chem. 66 219－22 (1962)

Fe_2Cl_6 (l) －$FeCl_2$ 溶液上でFe_2Cl_2の蒸気圧を300～470°C にわたつて測定した。これらのデータから液体Fe_2Cl_6 上では

$$\log P_{Fe_2Cl_6}\ (mm) = 8.57 - 12.55 \log T - 6373/T$$

$$\Delta H_{580.7}\ (Fe_2Cl_6\ vaper) = 14.6 \pm 0.5\ Kcal/mol\ Fe_2Cl_6$$

$$\Delta S_{580}\ (Fe_2Cl_6\ vaper) = 24.8 \pm 1.0\ eu/mol\ Fe_2Cl_6$$

となる。

沸点は315°C である。滴下式カロリメーターで測定した融解熱は

$\Delta H_{580.7} = 9.0 \pm 0.4$ Kcal/mol $FeCl_2$ である。

結晶化合物の高温エントロピーの計算　　(C.A. 56 9512)

N.N.Drozin ; Zhur Fiz.Khim 35 2472－4 (1961)

二原子又は三原子化合物，アルカリ金属の硫酸塩，炭酸塩，二価金属の硫酸塩，炭酸塩，硝酸塩，ケイ酸塩，金属間化合物等のエントロピーの計算方法が示されている。

酸素塩浴中において用いるための高温用比較電極　　(C.A. 56, 9875a)

C.Deportes and M.Darcy ; Silicates Inds. 26, 499～504 (1961)

ZrO_2 電極として，Pt in O(1atm.) | CaO－stabilized ZrO_2 | salt melt，のような溶融物からO原子への$O^=$ イオンの交換によって働らく組合合せが推奨されている。酸素はアルミナの細管によって電極へ導入される。

ZrO_2 は1700°まで純粋なイオン伝導性を示す。この電極の電位は普通の酸素電極，即ちPt, O(1atm.) | Salt melt のそれに等しい。

電解質としてNa_2SiO_3を用いて再現性，安定性，及び可逆性について一定温度1200° で検討した。

ここで得られた結果は，電解質としてNa_2SO_4, $NaPO_3$, $NaKCO_3$, $NaBO_2$ 及び$Na_2Si_2O_5$ の溶融物を用いた場合及び種々の温度で行なった場合の結果と比較されている。その結果$SO_4^= > PO_4^= > CO_3^= > SiO_4^{4-}$の順序で非常に著しい$O^=$の活性化過電圧が認められた。

これはセルの電流を断つた後に分極電流が減衰する時間が減少するのに対応している。一般にZrO_2電極の作動状態は満足すべきものであつた。ZrO_2中の不純物の影響，腐食などについては尚研究が必要である。Ptの代りに更に不溶性の金属を用いることができれば比較電極として重要な技術的可能性をもたらすであろう。

ねじれ角，温度連続記録装置付粘度測定装置　(C.A. 56 9906)

Kh.S.Valeen 外2名；Zavodskaya Lab. 27 472－4 (1961)

ガラス，耐火物，その他の静止粘度および流動粘度測定用記録粘度計について述べてある。測定温度および粘度範囲は夫々20～1350°Cおよび10^8～10^{14}ポイズである。

$CaO-MnO-SiO_2$系における融解物の粘度　(C.A. 10932)

Sh.M.Mikiashvili, A.Yu.Arsenishvili, A.G.Bukhrashvili；Soobshcheniya Akad.Nauk Gruzin.S.S.R. 27, 313～20 (1961)

CaO 0－40%，MnO 10－70%，SiO_2 20－60% なる組成の$CaO-MnO-SiO_2$液体の粘度について1150－1550°に渡る温度範囲での研究が行なわれた。一般に研究された範囲に於てはSiO_2が増加すると粘度が高くなる傾向にある。最低粘度は約30%のSiO_2の時に観察された。即ち10 CaO＋60 MnO＋30 SiO_2の粘度（単位Poise）は1300°で2.4 1500°で1.2であるのに対し20 CaO＋20 MnO＋60 SiO_2ではそれぞれ102.0と23.0である。

$BaTiO_3-Pb_3(PO_4)_2$，$PbTiO_3-Ba_3(PO_4)_2$系における木目のX線分析　(C.A. 10979)

L.N.Aver'yanova, I.N.Belyaev；Zhur.Neorg.Khim. 6, 501－3 (1961)

X線分析によると$BaTiO_3-Pb_3(PO_4)_2$は不安定な組合せである。安定な塩の形成反応は固相で始まり，平衡は950－1000°に5hr加熱したのちに達する。

InとPbの原子容の差とInとPbの原子結合の存在に依るものと考えられる。
(Kubaschewshi, CA 50, 3870d)

700～2337°のモルブデンのエンタルピーの実験的決定　(C.A. 11002)

V.A.Kirillin, A.E.Sheindlin, V.Ya.Chekhovskin ; Doklady Akae.Nauk S.S.S.R. 139, 645－7 (1961)

700から2337° の温度範囲のモリブデンのエンタルピーが決定された。保温被覆のついた熱量計を使用し，混合法に基いた実験装置が用いられた。32の実験的な点が得られ，これはGaegerとVeenstraによって700－1554°で求められたものと(CA 28, 2984^{7}, 4973^{1}) 0.5%以内で一致した。Wuest (CA 14, 1241)の結果はこゝで得られたものより幾分高い。

X線吸収による耐火物質中の密度分布の決定　(C.A. 11250)

A.N.Lyulichev, E.V.Levintovich ; Sbornik Nauch.Trudov Ukrain.Nauch.-Issledovatel.Inst.Ogneuporov 1960, No.4, 288－95

耐火物質 (厚さ20－40mm) 中の密度分布をそれらを破壊することなしに測定する方法が与えられている。この方法は0.03 g./cc. の精度をもつている。Dinas板とマグネシツトレンガ (Cを含むブロツク) についてこの方法が適用され，Al.Dinasレンガは均一な密度分布をもつていることがわかつた。
From.Referat.Zhur.,Khim. 1961, Abstr.No.17K208

溶融金属中の不純物の電気輸送　(C.A. 11330)

D.K.Belashchenko, G.A.Grigor'ev ; Izvest.Vysshikh. Ucheb.Zavedenii,Chernaya Met. 1961, No.11, 116－21

種々な金属溶媒 (SnについてはPbとTl，AgとAuについてはCd，In，Sn，Hg，Tl，Pb，Bi) 中の$Sn^{113-123}$，Ag^{110}，Au^{198}の電気輸送に対する対流，温度，電流密度，毛細管直径，保持時間の影響がしらべられた。毛細管法によるPb中のSnの拡散係数が種々の毛細管直径 (0.64－2.09mm) に対して決定された。表面拡散は無視され得，電気輸送には何の影響もない。同じ方法でAg^{110}

と Au^{198}（上述の溶媒中の）の電荷が350°で決定された。これらの電荷は溶媒金属が第5周期のものから第6周期のものに変ると，より陽極になり，このことはAg又はAuと溶媒金属の混合エネルギーの増加と関係している。Hgとでは電荷は極度に高い。これはAgやAuのような金属がHgの中にとかされると，Hgの電気抵抗が低下することに依る。

金属溶融物の性質　XVI．アルミニウム合金共融物の内部摩擦　(C.A. 11333)

E.Gebhardt, K.Detering; Z.Metallkunde 50, 379－85 (1959)

二成分系Al-Zn，Al-Si，Al-Mg中の粘度試験の結果；粘度の温度と濃度に対する依存性；粘稠な溶融物の活性化エネルギーが検討されている振り粘度計か測定に用いられた。Al-ZnとAl-Si系の共融範囲においては，粘度一成分等温線はいわゆる溶液あるいはL-系に相当する。粘稠溶融物の活性化エネルギーの濃度依存性はどの系でも変則性は示さなかつた。Al-Mg系では金属間化合物Al_3Mg_2が形成される。20－43％Mg　の濃度範囲において化合物あるいはV-系の性質が見られた。Al_3Mg_2　化合物の効果は次の性質からわかる。粘度－濃度等温線はAl_3Mg_2組成のところで明確な極大を示して通り，又，この組成で活性化エネルギーが最も高い値を示す。

溶融炭酸塩における酸素過電圧　(C.A. 11350)

G.J.Janz, F.Colom; u.s.Dept.Com., Office Tech.Serv., P B Rept. 148,566, 10 pp. (1959)

三成分混合系（溶融$Na_2CO_3-Li_2CO_3-K_2CO_3$）中のPt電極におけるO発生反応の過電圧が420－1000°において研究された。過電圧とlog（電流密度）の関係は全温度範囲に渡り，二つの明瞭な領域を示した。高電流密度（$>10^{-3}$ amp/sq. cm）に於てはTafelの直線が全反応$CO_3^{--} \rightarrow CO_2+O+2e^-$に従つて保たれており，O発生のための活性化熱は10.4±1.1 Kcal/moleである。低電流密度では過電圧は明らかに温度に依存し，複雑な問題である。高温域（>600°）におけるこの電流密度範囲のこの関係の一部はこのような溶融物中の可逆的CO_2-O電極としての

Pt電極の性質を参考にして理解することができる。

溶融塩の構造と電気化学的性質の関係　(C.A. 11351)

M.Abraham, J.Brenet ; Compt.Rend. 251, 2921−3 (1960)

二元系塩の溶融の分子エントロピーと溶融に際し生ずるホールの数の増加の間の関係がひき出された。これは混合のエントロピーの古典的な定義と溶融塩の構造のホール理論に基ずくものである。熱データの表からKClとNaClの溶融分子エントロピーはそれぞれ5.3と6.7 cal/mole-degree である。このひき出された関係と溶融の際の容積変化の文献値から同様の値は5.5と6.0と計算された。

溶融塩にFermi-Dirae統計的計算を応用すると溶融物中のホールの濃度に関係した電子濃度を含む式が得られる。陽性のホールは電子を捕獲して放電し，これが電子流を示すということが仮定される。溶融塩からの電解析出に於て100％以下の電流効率がしばしばみられる。これは通常放電したイオンが異常な原子価を有すると仮定して説明される。このような電解精錬データの他の説明は電解中二種の流れ即ちイオン性のものと電子性のものとがあるということである。前者はイオンの放電を含み後者は含まない。データの両説明は電流効果が100％以下の場合には矛盾しない。

溶融塩中の金属の天然硫化物と硫化ナトリウムの分解電位　(C.A. 11353)

I.T.Gul'din, A.M.Egorov, A.V.Buzhinskaya ; Zhur.Priklad. Khim. 34, 2674−80 (1961) ; cf.CA 54, 8368g

先に仮定された方鉛鉱の分解機構が同様な条件下の他の硫化物の還元に適用されるか否かを決めるために，Mor MS|KCl+NaCl+Na_2S|(S_2) C 電池の起電力Eが700±0.5°で求められた。天然のMS＝FeS_2, PbS, $CuFeS_2$, ZnSの実験分解電位は0.44, 0.49, 0.56, 0.78 V であつた。これらの値は算出値より0.1−0.2 V高い。これは陽極と陰極でNa_2Sの濃度に差があるためである。M＝Pb, Zn, Cu, Feの相当する値は0.97, 1.03, 1.04, 1.05 Vであり，計算値は1.2221 V であつた。MSの還元は金属Naに依るのではなく，陰極で固体状態でイオン化しているMSのS^{--}と反応するNa^+に依るのであり，その結果Na_2Sを生じM^{++}を還元し，陽極にSを遊離させる。全反応は$MS_{(s)} \rightleftarrows M+$

$0.5S_2$ (g) で示される。CuSのような不純物は方鉛鉱の還元が実際上終了ののちに還元される。他方sphaleriteはより高いEで還元される。このことは通常の試験においてPb中の不純物が少ない事実を説明することができる。(CA 54, 10591d)

溶融塩のポーラログラフィーⅢ.
滴下鉛電極を用いた塩化リチウムと塩化カリウム中の合金のポーラログラフィー (C.A. 11354)

I.I.Naryshkin, N.A.Minin.; Zhur.Priklad.Khim. 34, 2353−6 (1961) cf.ibid. 2102, 2104,

Zn, Al, Mn, Be イオンの還元が450°において塩化リチウム及カリウム共融物中にとかしたそれぞれの塩化物中で滴下Pb電極を用いて研究された。log ik/(ir−ik) 対Eとir対濃度曲線は直線関係である。(loc.cit.); ikとirはそれぞれ陰極電流と限界電流である。Zn, Al, Mn, Beの$E_{1/2}$値はそれぞれ−1.93, −2.28, −2.36, −2.53Vである。それぞれの原子価変化は1.81, 1.98, 1.15, 2.12である。

1〜300 atmでの$CaO-CO_2$系 (C.A. 12362)

E.H.Baker; J.Chem.Soc.1962, 464−70

高圧下の$CaCO_3$の分解反応と$CaCO_3$とCaOの共晶点を研究する目的で特別に設計された高圧電気炉で測定した。

$CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g)$の1〜39.5 atmの$\Delta G° = 38{,}000 - 32.4T$で$CaCO_3-CaO$の共晶点は1242°±3°, 39.5±0.5 atmであり, 組成は$CaCO_3$ 88.3, CaO 11.7モル%である。

$CdBr_2-NaBr$系溶融塩の熱力学的性質 (C.A. 12369)

M.F.Lantratov 他1名; Zh.Psikl.Khim. 34, 2570−3 (1961)

Cd (黒鉛) | $CdBr_2$ (N_1) + Ba Br (N_2) | Br_2 (黒鉛) 電池の起電力をN_1 = 1.0〜0.2, 600−700°で測定した。全域でEは過度と直線でdE/dTはN_1とともに増大する。これから計算される熱力学的特性は理想溶液から少し正にずれてい

ることを示している。塩化物にかわると負にずれる。

溶融NaBr中の$FeBr_2$の活量におよぼすハロゲンイオンの影響
(C.A. 12372)

H.Kuehnl ; Z.Anorg.Allgem.Chem. 313, 48－56 (1961)

NaBr－$FeBr_2$ 溶融塩中のFe^{++}の活量を起電力法でI^-, Cl^-, F^- を変化させて測定したが，特定な錯イオンはみられなかつた。

高温におけるロジウム－塩素系 (C.A. 12372)

E.Bell,他2名; J.Phys.Chem. 66, 490－4 (1962)

700°～1500°, 0.01～1.0 atm. の$Rh－Cl_2$系を研究した。$RhCl_3$だけが唯一の固体塩化物である。分解圧は970°で1atm. 気相には$RhCl_2$と$RhCl_3$が存在する。1504°, Cl_2 1atmの場合，$P_{RhCl_2}=6.5\times10^{-3}$ atm. $P_{RhCl_3}=15\times10^{-3}$ atm. 970°以下では$RhCl_3$(s)が凝縮相となる。807°では$P_{RhCl_3}=4\times10^{-7}$atmと急に小さくなる。

構造欠陥模型は溶融塩に適用できるか (C.A. 12373)

H.Flood 他1名; Acta.Chem.Scand. 15, 1626－7 (1961)

MgO－Al_2O_3系その他の溶融塩で陽イオン対陰イオンの半径比と原子価比がFeO－Fe_2O_3系ににている溶融塩に対しては，陰イオン欠陥の模型はその熱力学的性質を説明するのに適当である。

溶融弗化カドミウムからの結晶成長 (C.A. 12381)

D.A.Jones 他1名; Proc.Phys.Soc. 79, 351-7 (1962)

径15 cm，長さ12 cmのものがStockbarger法 (CA 43, 9395h) でえられた。浴の蒸発，分解と表面の凝固のため困難があつた。2mm Hgの減圧下で行ない，分解したCd金属は蒸発させて，操業した。えられたものは2060 Aまで透過性があつた。

溶融塩中の陰極線ポーラログラフィー　(C.A. 12661)

G.J.Hills 他2名；Silicates Ind.26, 559−63 (1961)

溶融塩中の電極反応の迅速測定法として固体電極を用いたポーラロ法を検討した。非常に速い加電掃引を行ない，撹拌，電極の廻転，電析物の蓄積の影響を受けぬようにした。LiCl−KCl浴中の数種のイオン特にAgClについて測定した。1モル/ℓ以上の濃度では電流が大きすぎる。

純$ZnCl_2$溶融塩の中の輸率　(C.A. 12662)

A.Lunden；J.Electrochem.Soc. 109, 260−7 (1962)

RIトレーサー法で測定した。$t^+ = 0.6 \pm 0.1$ (420°〜b.p.) で錯イオンによる電流は認められない。(*)

輝度平衡法による表面温度の測定　(C.A. 12687)

V.D.Burlakov；Nekotorye Vops.Eksperim.Fiz. 1959, No.1, 13〜21.

単色光高温度計を測定しようとしている試料の表面輝度に近い標準黒体に常に較正する。3mm径の小さいTa，Wのターゲットを試料に入れておく。すべての測定は真空中，Wのコイル発熱体，Wの多重反射板により加熱，断熱して行う。測定に先立ち高温計はTa標準ターゲットあるいは黒体に対し較正し，3〜63°の正の補正を行なう。この補正により測温誤差を±4°以下にすることができる。

高温で使用する白金抵抗温度計　(C.A. 12688)

C.R.Barber 他1名；J.Sci.Instr. 38, 17−19 (1961)

高温で使用する白金抵抗温度計の設計と性能。1063°で1時間加熱し，0.002°の安定性がある。

熱電対材料　(C.A. 12688)

F.R.Caldwell；Nat.Bur.Standards (U.S), Monograph No. 40, 43pp (1962)

128の文献を引用した総合報告。

光電式光高温計　(C.A. 12688)

J.Middlehurst 他1名; J.Sci.Instr. 38, 202−4 (1961)

輝度合せを光電的方法で行なう光高温度計。

1063° の全点で±0.02° の感度と±0.1° の再現性がある。

酸化物抵抗体をつかつた高温炉　(C.A. 12689)

E.Rothwell ; J.Sci.Instr. 38, 191−3 (1961)

2,400°C までの酸化気圏中で使用できるトリヤ基体の酸化物抵抗炉，最高使用温度は酸化物抵抗体附近の空気のイオン化で制限され，これを除く簡単な方法も示されている。この形式の炉は高温酸化気圏の特殊研究に有用である。

炉気制御された状態下で粉体を均一加熱混合する炉　(C.A. 12689)

H.Monk 他1名; J.Sci.Instr. 37, 397−8 (1960)

1ポンド以上の白色顔料を焼成するために設計された実験室用電気炉。

真空中で示差熱分析を行なう装置　(C.A. 12689)

O.Cerny ; Silikaty 6, No.1, 81−90 (1962)

真空中で示差熱分析を行なう装置についての記述。

小型真空炉　(C.A. 12689)

J.H.Priest ; J.Sci.Instr. 38, 80−2 (1961)

この炉の主な特長はTa の発熱体の利用，構造簡単，炉内水冷の廃止，2,200°で2.5 KWという比較的小電力消費という点である。

昇華法で結晶成長させるのに使用する，温度勾配を精密に制御できる真空ふく射炉　(C.A. 12689)

A.C.Prior ; J.Sci.Instr. 38, 198−201 (1961)

775° でPb の セレン化物単結晶を成長させるのに使用するために設計された炉，高度の温度均一性があり，0.1°／cm，0.25°／10 cm 以下である。75分で定常温度となり数分で冷却される。この性能は発熱体の重量を減らすことと反射板の応用

でえられたもので，0.1° の温度調節が行なわれる。発熱体合金の蒸発のため940°が最高使用温度であるが，これは他の材料を利用することで上げられる。

一般熱分析および複合熱分析曲線記録用の電子管式電位差計

(C.A. 12691)

A.K.Kuznetsov；Zh.Fiz.Khim. 35, 2807－10 (1961)

熱分析における試料の減量，示差熱温度，試料温度を同時記録する装置。

示差熱分析用トランジスター化自動熱天秤 (C.A. 12696)

Z.Formanek 他1名；Silikaty 6, No.1, 113－18 (1962)

減量，示差熱，温度を同時記録する完全自動装置。

B

真空中での溶融金属の精製 (C.A. 56, 255d)

Deutsche Gold-und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler；Ger. 1,103,032 (Cl.40a). Appl.Mar. 26, 1960

電子線を金属にあて（真空中で）てmeltし，不純物のイオンを電場をかけて除去すると，高純度にすることが出来る。必要な電圧は20Vから20,000 Vにわたるが，これは溶融金属の表面と電極の間の距離による。

最高使用温度2800°Cの熱電対 (C.A. 4584eP)

Associated Electrical Industries Ltd；Brit. 878,083. Mar.5, May29, (1958)

最高温度2800°（水素中）の使用に適した熱電対の一方の線は0.05～3.8％Reを含むW合金であり，片方の線はWまたはW－Ta 合金である。 (*)

1400°C以上の温度における熱電対　　(C.A. 7091 P)

Rolf Bahn ; Ger (East) 21, 499. Appl.May. 20, 1958

$MoSi_2$から作られた，高比抵抗の熱電対の耐酸化性が<3 μの結晶粒のSiCを30～60%添加することによつて改良された。このSiCは非常に純度が良い。普通のセラミック処理ののちに有機の可塑剤が加えられて1800°C で不活性又はわずかに還元性の雰囲気（$\frac{2}{3}$ H+ $\frac{1}{3}$ N）で焼結され非常に薄い石英の層が作られる。

高温度測定用炭化ケイ素熱電対　　(C.A. 12704P)

C.Nicholson 他1名 ; U.S. 3,007,989 Nov.7, 1961, Nov.10, 1958.

異つた熱電特性をもつたSiC からなる熱電対。一方は d = 3.00 の六方晶系のSiC で黒鉛に対し，正の熱起電力，他方は多孔質のSiC でSiC だけで焼結した再結晶SiC で黒鉛に対し負の熱起電力をもつている。このような熱電対は992°で195.4mVを示し，2210° では436mVで，酸化性状態下でも耐蝕性がある。

2. アルミニウム

A

Al製造において重要な系の物理化学的解析

V　Na_3AlF_6 – AlF_3 – Al_2O_3 – NaCl 系の cryolite angle の溶液相

(C.A. 56, 59h)

K.Matiasovsky 他1名 ; Chem.Zvesti, 15, 241－56 (1961) ; cf. CA, 55, 23263 b

Na_3AlF_6 – AlF_3 – Al_2O_3 – NaCl系（I）におけるNaCl 添加の初晶温度におよぼす影響，およびAl_2O_3 のNa_3AlF_6 – AlF_3 – Al_2O_3 系への溶解度におよぼす影響について，熱分析法によつて研究されている。（I）においてcryoliteの割合が2.75，2.50，2.25，2.00のときの液相断面図が示されているが，これ

らはNa_3AlF_6 – Al_2O_3 – NaCl 系のそれと類似している。AlF_3 は初晶温度を低下せしめ，また溶融 cryolite 中への Al_2O_3 の溶解度を減少させる。NaCl の添加は初晶温度を約 90°C 降下させる。NaCl によつて Al_2O_3 の溶解度が減少することは Cryolite の割合に影響を与え，AlF_3 濃度の増加と相対的にその割合は減少する。

Ⅵ． Na_3AlF_6 – AlF_3 – Al_2O_3 – CaF_2 – NaCl 系の cryolite angle の溶液相　　Ibid. 257－70

前報と同様の方法により Na_3AlF_6 – AlF_3 – Al_2O_3 – CaF_2 – NaCl 系について研究されている。（＊）

ボーキサイトとアルミニウム　　(C.A. 56, 245f)

Wilfred Brining ; J.Roy.Soc.Arts, 109, 877－95, Discussion, 896－8 (1961)

講　　議

氷晶石－弗化カルシウム二元系および氷晶石－弗化カルシウム－アルミナ三元系状態図　　(C.A. 2033)

Maurice Rolin ; Bull.Soc.Chim.France 1961, 1120－5.

Na_3AlF_6 – CaF_2 二元系の共晶点は CaF_2 25%，946±1° である。

Na_3AlF_6 – CaF_2 – Al_2O_3 三元系は Na_3AlF_6 78，CaF_2 17 および Al_2O_3 5% で 927° である。これらの系に関して CaF_2 2～30% の範囲にわたり報告している。

氷晶石－弗化アルミニウム－アルミナ三元系状態図 (C.A. 2033)

Maurice Rolin ; Bull.Soc.Chim.France 1961, 1112－20

Na_3AlF_6 – AlF_3 – Al_2O_3 系の三元共晶温度は 670±2° でその組成は Na_3AlF_6 60，AlF_3 37 および Al_2O_3 3% である。この点に関する過去のデータは次の二点により誤差があつた。（a）710°C の包晶点，Na_3AlF_6 585，AlF_3 365 および Al_2O_3 5% の影響，（b）AlF_3 中への Al_2O_3 の溶解速度および溶解度が小さいこと。Na_3AlF_6 – AlF_3 中への Al_2O_3 の溶解量について系統的な研究を述

$-Al_2O_3$ 融体の密度は$BaCl_2$ の増加とともに僅かに増大する。しかし融体中の10％$BaCl_2$ では密度に大きな変化がない。

界面張力と氷晶石－アルミナ溶融塩中の金属の損失に及ぼすAl中の金属不純物の影響　　(C.A. 5703)

A.I.Belyaev 外1名；Izvest.Akad.Nauk S.S.S.R.,Otdel. Tekh.Nauk,Met.i Toplivo 1961, No.5, 11－18

溶融電解浴中のAl の損失は融解した金属－電解質界面における界面張力σ_{int} によりかなり左右されるものである。σ_{int} の値は電解質中のAl の移動におよぼす各不純物の影響を決定する指数として用いられる。Al に他の金属を少量加えるとその損失が急に増加する。これはσ_{int} を減少させる。それ故Al 中の2番目の成分の含有量が増加するとともに，その化学的活量は小さくなり金属の損失は比較的減少し，σ_{int} は増加する。それは電解質とAl との結合力が減少するからである。成分状態図と損失の状態図とを比較するとAl－Cu，Al－Mn，Al－Ni合金のような場合結晶開始の温度の減少するときはσ_{int} が減少し金属の損失が増加する。しかし乍ら不純物が1－1.5％程度の微量の場合だけは修正される。

固体，液体，Al中のHの溶解度　　(C.A. 7023b)

Walter Eichenauer 外2名；Z.Metalk. 52, 682－4 (1961)

固体，液体のAl 中のHの溶解量の測定は種々な量のHを含んだ試料を急速真空脱ガスする方法でなされた。固体，Al 99,994％のHの溶解度は360～600℃ で測定された。脱ガス法は拡散の法則で支配される。試料の表面上の薄い酸化物の層は脱ガスに影響がない。液体，Al のHの溶解度の測定は≦ 1050℃ で行なわれた。この場合は，脱ガス，プロセスは拡散の法則に従わない。律速段階はよくわからないが表面反応によると考えられる。表面上に酸化物の層があると強く脱ガスに影響する。

クリオラクト－アルミナ融体の電解における電流効率の新しい測定法　　(C.A. 7075h)

Endre Balazs 他1名；Kohaszati Lapok 94, 340－4 (1961)

電流効率が高融点のW－Al 陰極と参照電池をもった比較平行電解を用いて研究さ

れた。効率における変化はアルミナ含有量，モル比及種々な添加塩によつて決定される。電流効率の最小はモル比2.6～3.0 Al_2O_3：5～6％で見られた。又，それ以下およびアルミナ飽和に近づくにつれて効率は大きくなる。これはアルミニウム損失に関係がある。MgF_2が10％添加されると良好な結果がえられた。

アルミニウム化合物の進歩　　(C.A. 9681)

H.Kretzschmar；Chemiker Ztg 85 835－40 (1961)

下記の如き見出しでアルミニウム化合物の工業技術を総説した。

アルミニウム金属；研摩用Al_2O_3；耐火物用Al_2O_3；クロマトグラフ用Al_2O_3；$Al(OH)_3$ gel；$Al_2(SO_4)$；カリ明ばん；$AlCl_3$；$Al(NO_3)_3$；AlF_3；Na_3AlF_6；染料，レーキ，油透浸用Al化合物，石けん。

Kyanite (Al_2OSiO_4) からのアルミナ製造　　(C.A. 9780)

V.V Zhukovetskii；Izvest.Vysshikh Ucheb.Zavedenii, Tsvetnaya Met., 4 No.5 110－16 (1961)

Al_2OSiO_4をCaOおよびNa_2CO_3（モル比をNa_2O：Al_2O_3＝1，CaO：SiO_2＝2となる様に）と共に1200°Cで焼結して，このケーキを1時間浸積溶解させて94.5％ Al_2O_3を得た。温度の上昇又は下降或いは溶解時間の減少はAl_2O_3の収率を悪くする。

氷晶石－アルミナ溶融体によるグラファイトのぬれにおよぼす電流密度の影響　　(C.A. 9784)

E.A.Zhemchnzhna 外1名；Izzest Vysshikh.Ucheb.Zavedenii Tsvetnaya Met. 4 No.5, 123－32 (1961)

陰極は電解質の組成および電流密度に関係なく陽極よりもぬれが良好である。グラファイトのぬれの角度は分極した陽極又は陰極に対してほゞ同じであり，10wt％Al_2O_3組成で最低値を示す。Mg^{++}，Ca^{++}又はBa^{++}をフツ化物或いは塩化物の型で添加すると分極した電極上の表面活性を増大させる。

電流効率に及ぼす陰極電流密度および電解質中の氷晶石比の影響

(C.A. 9784)

A.I.Belyaev 他3名；Izvest.Vysshikh Ucheb Zavedenii. Tsvetnaya Met. 4, No.5 117～22 (1961)

電流効率，陰極電流密度およびNa_3AlF_6比の間にはある一定の関係が存在する。電解最適条件は高電流密度，低Na_3AlF_6比（2.2～2.3）或いは低電流密度，比較的低い酸性度（2.6～2.7）のところにある。電解質に酸性度の低いCaF_2又はそれより更に良好なMgFを加えると電流効率およびAlの収量は良好となる。

溶融氷晶石の電解における陽極効果に及ぼす因子 (C.A. 11356)

P.Merganlt,A.Ahmadi；Compt.Rend. 254, 483－5 (1962)

純氷晶石に1020°において陽極効果をもたらすに要する電解の時間は，電流の対数の対数函数である。或る電流以下では陽極効果は現われるのに時間がかかるのみならず（116分）より高い電流を用いた時に比べ突然でない。低電流密度における前電解は黒鉛陽極上の隔膜の性質に影響を与えるが，それが現われるに必要な時間には何の影響もない。陰極電流密度の影響は溶融塩浴中の金属霧の分散の効果に関する前述の（ibid.250,849 (1960)）仮説を確認する隔膜はAlと触れると破れる。陽極電流密度が高くなると陽極効果をもたらすのに必要な時間は短くなり，全電気量は少なくなる。

アルミナに対する水の化学吸着 (C.A. 12337)

M.Gery 他3名；Compt.Rend. 254, 128～9 (1962)

5×10^{-4} mmHgで脱水したアルミナを534－723°の吸着等温線を測定した。1mg H_2O／g.Al_2O_3までは，Freunalichの式に従う。これ以上では吸着機構はLangmuir型で，2.35mg H_2O／g.Al_2O_3でAl_2O_3の全表面が水で被われる。

$AlPO_4$の示差熱，X線的研究 (C.A. 12387)

O.W.Flaerke 他1名；Ber.Deut.Keram.Ges. 39, 55－62 (1962)

$AlPO_4$はSiO_2と同様な多種変態がある。石英，クリストバライト，トリヂマ

イトの構造が$AlPO_4$にもあることがD.T.A. X線で確かめられた。 (*)

水酸化アルミニウムと酸化アルミニウム Ⅶ 純水酸化アルミニウムの熱分解 (C.A. 12537)

K.Torkar 他3名; Monatsh.Chem. 92, 512－24 (1961)

$Al(OEt)_3$ から調製した＞1μの純バイアライトを熱分解した。220°でベーマイト，240°で$\eta-Al_2O_3$ が生成しはじめる。420°では ベーマイトは分解しはじめ450°ではH_2O はなくなる。$\theta-Al_2O_3$ が720°で現われ，$\alpha-Al_2O_3$ は800°で生成しはじめる。バイアライトの熱分解エネルギーは50 kcalである。(*)

$Al_2(SO_4)_3-H_2SO_4-H_2O$ 系とHClガスとの反応 (C.A. 12595)

T.Kubo 他2名; Kogyo Kagnku Zasshi 63, 1677－9 (1960)

$Al_2(SO_4)_3$ を含む廃酸にHCl ガスを吹込んでAl^{+++}を回収する方式を確立するために$H_2SO_4-HCl-H_2O$ 系の$Al_2(SO_4)_3$ の溶解度を測定した。HClの濃度が増すと$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$が生成し$Al_2(SO_4)_3$ の溶解度が減少し同時に$AlCl_3 \cdot 6H_2O$ も生成しスラリー状となる。15％H_2SO_4 中の$Al_2(SO_4)_3$ 飽和溶液からこの方法で97％Al^{+++} が回収される。

アルミナを自動的に供給する方法と装置 (C.A. 12599)

E.Balazs 他2名; Izv.Vysshikh Uchebn.Zavedenii, Tsvetnaya Met. 4, No.5, 179－85 (1961)

ゼ式電解炉の垂直スパイク式と水平ペグの両型式のためのAl_2O_3 自動供給装置 (*)

流動層によるアルミナの塩素化方式の自動制御 (C.A. 12623)

R.F.Pomm; Vestn.Tekhn.i Ekon.Inform.Nauch-Issled. Inst.Tekhn-Ekon.Issled.Gos.Kom.Soveta Min.SSSR po Khim No.2, 72－6 (1959)

与えられた種類のアルミナに対し，蒸気相の$AlCl_3$の容積濃度を一定に保つように制御するための塩化炉の熱的条件を示す式を検討している。 (*)

酸化プルトニウムの揮発性　　(C.A. 12636)

R.N.R.Mulford 他1名；Plutonium 1960,Proc.Intern.Corf. Plutonium Met.,Grenoble,France 1960, 411–21 (1961)

クヌーゼン法でPuO_2の揮発性を測定した。セルはTa 製でWの箔を内張りしPuO_2がTa で還元されるのを防いだ。PuO_2 が揮発すれば少量のPu_2O_3 が生成し，2000°～400°K のPuO$_2$ の蒸気圧は log P(atm) = −29,240/T+8,072 で表わされ，蒸発熱は133.8±2.4 kcal/mol，蒸発のエントロピーは2000～400°K で36.9±2.4 kcal/mol/deg. である。

B

アルミニウム電解用熱炉　　(C.A. 4585bP)

Aluminium-Industrie-A-G.；Ger. 1,099,180. Mar. 18, 1959.

ボーキサイトあるいはケイ酸塩鉱物からアルミナの抽出 (C.A. 8295 P)

Jean Barlot；Fr.1,251,226. Appl.Sept. 30, 1957

ボーキサイトあるいはケイ酸塩を NaOH および Ca(OH)$_2$ の水溶液でオートクレーブ中で処理すると可溶性のアルミン酸ナトリウムと不溶性の$CaSiO_3$ がえられる。1Kg のカオリン組成がほぼ$2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2H_2O$のものを Ca(OH)$_2$ 600gと NaOH 400g で2ℓの水の中で，200°，12気圧，30分間処理する。冷却後倍容量にうすめ，濾過し，濾液を常法によつて処理し，Al_2O_3 を沈澱させる。収率は90%以上である。

電解による初相アルミナ　　(C.A. 56 9885e (P))

L.N.Antipin 他3名；U.S.S.R. 141,310, Oct. 6, 1961, Appl.Mav. 8, 1961

クリオライト−Al_2O_3 系溶融物の溶融温度，密度，粘度を下げるために4～6%

のMg Cl_2 が電解浴に加えられた。クリオライトとAl_2O_3の比は2.6～2.8：1である。　〔Byull.Izobretenii 1961, No.18, 44より〕

3．アルカリ，アルカリ土

A

KNO_2－NaOHおよびKOH－KNO_2 系の溶融　(C.A. 56, 57f)

N.A.Reshetnikov 他1名；Zhur.Neorg.Khim., 6, 1381－4 (1961)

KNO_2－NaOHおよびKNO_2－KOH系の溶融状態図が加熱曲線および冷却曲線を示差法でえがくことによつて得られた。35の系が測定された。KOH－KNO_2系で，あるかぎられた範囲で固溶体が存在し，この安定性は温度と共に急速に減少する。mp.176° のKOH－KNO_2 の複化合物（double compd）はこれら二成分の化学的な相互作用にもとずくものである。たぶん低温でKOHを主成分とする不安定な固溶体が生成するのであろう。KNO_2 を主成分とする固溶体は見出されていない。

LiOH－$NaNO_3$ およびLiOH－KNO_3 系の溶融図　(C.A. 56, 57h)

N.A.Reshetnikov 他1名；Zhur.Neorg.Khim., 6, 1397－1400 (1961)

LiOH－$NaNO_3$ およびKNO_3－LiOH の和につき相図の研究がなされた。反応は$M'NO_3 + M''OH \quad M'OH + M''NO_3$ で示される。ここでM′およびM″はアルカリメタルである。この系では溶融体は主としてLiOH より成り，温度が下れば，この濃度は急速に小となる。アルカリメタルの水酸化物とこれらの塩との固溶体になる傾向，およびこれら固溶体の安定性は反応に関与するカチオンの量による。

$Li_2CO_3 - Na_2CO_3 - K_2CO_3$ 系についての固－液相の平衡

(C.A. 56, 59c)

George J. Janz 他1名; J. Chem. and Eng. Data, 6, 321－3 (1961)

$Li_2CO_3 - Na_2CO_3$, $Li_2CO_3 - K_2CO_3$ の2成分系の固－液相の平衡についての古くからの文献値が示されている。液相についてもデータが示され，$Li_2CO_3 - Na_2CO_3 - K_2CO_3$ の3成分系の共融点は397±1°C でその時の組成はそれぞれ43.5，31.5，25.0mole% である。

$MgSO_4$ の熱安定性

(C.A. 56, 155d)

A.Kh. Bronnikov; Izvest. Vysshikh Ucheb. Zavedenii., Khim. i Khim. Tekhnol. 4, 433－6 (1961)

$MgSO_4$ の急激な熱分解は1120～50°C の範囲においてのみおこる。1120°C になると熱分解速度はことのほか激しくなり，3～4分間温度上昇はみられない。これは吸熱分解のため大量の熱を必要とするためである。$MgSO_4$ の分解度は強熱の時間に依存し，15分，2時間でそれぞれ 29.1%，90%の分解度であつた。1150～1200°C では最初の15分間に激しい分解がおこつた。isobaric potential は1373°K であつた。

$MgSO_4 = MgO + SO_2 + 0.5\,O_2$ なる反応は熱力学的に起り得る。また温度の上昇によつて，isobaric potential の減少が認められ，$MgSO_4 = MgO + SO_3$ の反応の可能性を示した。SiO_2 の存在は$MgSO_4$ の分解温度を大巾に低下せしめる。0.5mole SiO_2/mole $MgSO_4$ の SiO_2 の存在は$MgSO_4$ の分解を著しく促進せしめる。～1100°C では SiO_2 の量が0.5moleから2mole (/mole $MgSO_4$) に増加してもその影響は少ない。$MgSO_4 - SiO_2$ 系では熱分解が起る許りでなく，Mg-silicates の固相が形成し，SO_3 ガスが発生する。$MgSO_4$ の分解は空気または水蒸気－空気の気流中で激しくおこり，1000～1200°C でことに著しい。これは生成ガスの拡散速度の増大による。1150～1200°C では $MgSO_4$ が著しく分解し，最初の15分間で88～90%分解する。その後は徐々に進行する。$MgSO_4$ を急速に1150～1200°C に加熱するときは激しい分解を伴ないながら溶融する。

塩化マグネシウム水和物の示差熱分析　(C.A. 56, 158f)

W.K.Behl 他1名; Proc.Natl.Inst.Sci.India 27, Pt.A, No.1, 33−7 (1961)

$MgCl_2 \cdot 6H_2O$および$MgCl_2 \cdot NH_4Cl \cdot 6H_2O$ の示差熱分析の結果がのべられている。両者におけるピークの相変化は種々の情報によつて説明されている。上の結果は，$MgCl_2 \cdot NH_4Cl \cdot 6H_2O$ の脱水と分解によつて無水$MgCl_2$の製造を行なうための最適条件の決定に役立つた。

Pollucite−spodumene濃縮物からCs_2CO_3の製造　(C.A. 56, 165g)

Ya.G.Goroshchenko 他3名; Tsvetnye Metally 34, No.5, 55−7 (1961)

pollucite-spodumene 濃縮物からのCs の回収は固液の比1：5で，SiO_2 1モルに対し，$Ca(OH)_2$ 3モルの割合でオートクレーブに220° 20気圧に4時間保つことによつて行なわれる。Li の溶液を抑制するため濃縮物は焼かない。Cs_2O〜10およびLiO_2〜0.2 g/l含む溶液は明バン中へ入れられ，4回再結晶し，CO_2 で処理して$CsCO_3$ を沈でんさす。実験抽出では75％であつたが87％には増大できる。

$LiCl-NaCl-KCl-H_2O$四成分系の状態図とその応用

(C.A. 2034)

Chih Kao,他5名; Su-Ch'uan,Tsa Hsueh Hsueh Pao Tzu, Jan K'o Hsueh 1959, No.2, 73−8

上記4成分系の状態図を25°および100° についてしらべている。これらの図によればLiCl は経済的に分離できる。KCl とNaCl の溶解度はLiClの存在で，特にNaCl は，可成り減少する。LiCl の相対的な溶解度は温度の上昇とともに減少する。したがつて100°でのLiCl の結晶が存在する領域は25°に比して大きい。100°で固相，液相が平衡した飽和溶液を蒸発すれば可成りのH_2Oが除かれ，KCl が晶出し，あとでNaClが晶出する。更に蒸発すればLiClが完全に晶出する。

ガス状のアルカリ土のハライドのエネルギー　(C.A. 2047)

Daniel D.Cubicciotti, Jr.; J.Phys.Chem.65, 1058-9 (1961)

ガス状のアルカリハライド分子に対するRitterの改良したBorn Mayer理論 (CA 46,792g) を用いて，アルカリ土のハライドについて $MX_2(g) = M^{++}(g) + 2X^-(g)$ なる反応のエネルギーを計算した。ここにMはBe，Mg，Cs，SrおよびBa で，XはF，Cl，BrおよびIである。計算は Ar^{-n} なる反撥エネルギー項を用いた方が $Ae^{-r/\rho}$ なるそれを用いた場合よりもよく実験値に一致した。ここに r はカチオン－アニオン間の距離，A，nおよび ρ は常数である。このことは現在の重復反撥に関する知見が未だ不充分であるためであるとしている。この計算をさらにすゝめて，Berkowiz (CA 53,6758b)で行なつたような計算をほとんどのアルカリハライドについて行なつている。

LiF 単結晶の密度に及ぼす不純物の影響　(C.A. 2049)

B.P.Aleksandrov 外1名; Fiz.Tverdogo Tela 3, 2445-50 (1961)

LiF の溶体にNa，K，Ca，Ba，Fe，Ni，Cu，AlおよびMn の弗化物を少量添加してもその溶体から生長する結晶の密度は $\pm 5\times10^{-6}$ の相対誤差範囲内で変化しない。前記の最初の4つの不純物については，この結果はイオン半径の相違にもとづく不溶性のためである。LiF-NaF系およびLiF-KF 系についての計算結果は，その不溶性はNaFやKF の非常にわずかな量であつても (約 3×10^{-3} mole %以下) 確かであることを示している。MgF_2 の少量は結晶の密度を増し，LiOH，Li_2CO_3 および $LiNO_3$ は減少せしめる。それは結晶に Li_2O または LiOH として混入するためである。

2族元素の弗化物の過熱蒸気による分解 (Ⅱ)　反応の機構

(C.A. 2143)

M.A.Mikhailov 他1名; Soobshcheniya Dal'nevostoch. Filiala im.V.L.Komarova Akad.Nauk S.S.S.R.1959, No. 10, 11-18

2族金属の塩化物および弗化物の過熱蒸気との反応の機構についてしらべた。この

反応において含水錯化合物の生成する塩の可能性について，結晶の負のイオンと双極子の正極との間に反応を誇張することは誤りのように考えられる。塩化物や弗化物の高温加水分解反応の機構は水分子に吸着された塩の陽イオンと酸素イオンとの相互分極あるいはM（OH）－塩化物のような型の不安定な中間化合物のようなものと酸素イオンとの相互分極にあると考えられる。

高純度カルシウムの製造　　(C.A. 2149)

Marian Orman 外1名；Nukleonik. 5, 551～7 (1960)

原子炉用高純度カルシウムの製造法につき研究した。

粗カルシウム（6～7kg）を820～30°において0.07mm 以下の圧力で，凝縮温度を680から550℃ に変化させて蒸留した。適当な純度のカルシウムの収率は57％であつた。

塩化ナトリウム－臭化ナトリウム－水，系の25°に於ける平衡

(C.A. 2934f)

A.K.Zhdanov；Uzbek.Khim.Zhur.1959,No.5, 39－44

NaCl-NaBr-H_2Oの25° での溶解度を測定し，溶解度変化に対する指数方程式を導き出した。

$x_2 = 50.14 - 1.9743x_1 + 0.00243556x_1^2$

但　x_2 はNaCl，NaBr飽和溶液中のNaBr組成（wt ％）

x_1 はNaBr飽和溶液に加えたNaClの量（wt ％）　(*)

25°，50°，90°，100°におけるLiCl-NaCl-H_2O三元系の溶解度

(C.A. 2935c)

K'e-Yuan Hu；Zhur.Neorg.Khim. 5, 190 (1960)

25° におけるLiCl-NaCl-H_2O 系の等温線には2つの分れた結晶化がある。即ちNaClとLiCl・H_2O である。他の文献では2NaCl.LiCl.H_2O はできない。同じように50°，90°でのLiCl.H_2OへのNaClの固溶体はみられなかつた。50°，90° の等温線にもNaClとLiCl.H_2Oの結晶化があり，NaCl と固溶体をつくるLiCl の結晶化はこの三元系では100° でみられた。94° では

$LiCl.H_2O$ が LiClの変化がおこり，94°以上では LiCl へ NaCl が固溶して固溶体ができる。

真空加熱による活性酸化マグネシウムの製造　(C.A. 4364a)

R.Valverde 外1名；Nature 192, 653−4 (1961)

真空加熱により低温度で最大表面積の大きいMgOが得られる。

LiH の性質．V．LiH融液中におけるステンレススチールの腐蝕

(C.A. 4469f)

Frank H.Welch；U.S.At.Energy Comm.ApEX-673, 69pp. (1961)

CA 55, 19718b 参照

CaC_2 のX線的研究　(C.A. 5474)

M.A.Bredig；Z.Anorg.u.Allgem.Chem. 310, 338−40 (1961) (in English)

CaC_2の立方相Nの格子定数は447±2°で5.880±0.005A であり，変換温度は450±2° である。

結晶アルカリハロゲン化物によるX線の吸収　(C.A. 5534)

A.D.Shchelokov；Izvest.Tomsk.Politekh.Inst.im.S.M. Kirova 95, 296−301 (1958)

LiF，NaCl，KCl，KBr，NaBr，RbCl，KI についてX線吸収の一次係数μを決定した。これらの結晶に対して得られたμの値は$\mu = 1.95 \times 10^{-2} \rho \lambda^{2.8} [(A_1 Z_1^{2.58} + A_2 Z_2^{2.58}) / (A_1 + A_2)]$ なる式とよく一致する。この式でρは密度，λはAにおけるX線の波長であり，A_1 とA_2 はアルカリハロゲン化物の二つの原子の原子量であり，Z_1 とZ_2 は原子番号である。

アルカリハロゲン化物の固溶体によるX線の吸収について (C.A. 5534)

A.D.Schelokov.；Izvest.Tomsk.Politekh.Inst.im.S.M.

Kirova 95, 302－5 (1958)

KCl-KBr, KCl-RbCl, NaCl-NaBr等のいろんな化合物の固溶体についてX線吸収μ_{AB}の一次係数が求められた。前の実験結果を用いて与えられた固溶体の組成を6％以内で決定することが出来る。μ_{AB}の値の加算性からの偏倚が論議され，2つの修正パラメーターが考えられている。

Li_2O_2 の水蒸気と炭酸ガスとの反応　(C.A. 5622)

K.I.Selezneva ; Zhur.Neorg.Khim. 5, 1688－95 (1960)

この反応について23－308°の温度で研究された。23－200°では主にLi_2O_2の水和がおこり，$Li_2O_2 \cdot H_2O$と多少の$LiOH \cdot H_2O$が出来る。200°以上では$LiOH \cdot H_2O$がかなり生成し，300°でLi_2O_2の熱分解が始まる。Li_2O_2と乾燥CO_2との炭酸化反応は200°以上でおこり，この反応は拡散を妨げるLi_2CO_3の生成のためにおそくなる。H_2O蒸気の存在のもとでの炭酸化反応を行なうときCO_2の吸収が200°で始まる。低温度においてはCO_2はLi_2O_2の水和によって出来るLiOHによって吸収される。

液状ナトリウム中の鉄および鋼の腐蝕　(C.A. 5749)

C.Tyzack. ; Iron Steel Inst. (London) Spec.Rept.No.69, 179－206 (1961)

9つの参考文献紹介

Li, Naの水酸化物と炭酸塩の相互系　(C.A. 6711b)

O.G.Perfil'eva ; Uchenys Zapiski, Buryatsk.Mong Gosudarst.Pedagog.Inst.1957. No.12, 147～61.

Li, Naの水酸化物－炭酸塩系の相平衡が研究された。この系の液体表面は13分野あり，Na_2CO_3, Li_2CO_3, LiOH, $2NaOH \cdot Na_2CO_3$, NaOH.LiOH, α－NaOH, β－NaOH, $Li_2CO_3 . 6LiOH$, $Na_2CO_3 . 2LiCO_3$, $2LiOH . 3NaOH$, $Na_2CO_3 . Li_2CO_3$ とK_1, K_2 の中間化合物である。3元共晶は232°，358°C である。

若干の溶融アルカリ硝酸塩二成分系における混合の容積変化

(C.A. 56 9438)

B.F.Powers 外2名；J.Phys.Chem 66 103－5 (1962)

$NaNO_3$ とLi，K，Rb又はCs 硝酸塩の液体における混合による容積変化が測定された。容積変化は全て正であり，次の実験式によつて表わされる。

$$\Delta V^E = 2.2\times10^4\times(1-X)\left[(d_1-d_2)/(d_1+d_2)\right]^4 \quad cc/mol$$

ここでXは混合物のモル分率，d_1 d_2 はそれぞれの純塩に特有なイオン間距離である。

アルカリチオシアネートの融解機構 (C.A. 56 9440)

Elijabeth Rhodes.；Pure.Appl.Chem. 2 257～61 (1961)

アルカリチオシアネートの融解機構に関する信頼出来うる実験事実について総説しそれらが非常に低融点を有することを説明する1つの理論を提出した。チオシアネートが融解する際には先ず位置および配向の乱れが起る。又会合錯体の生成および固体中における純融解も重要な寄与をする。

有機酸塩を含む系の物理化学的分析 (Ⅲ)カリウムおよびナトリウムの臭化物および酢酸塩相互系 (C.A. 56 9475)

I.I.Ilyasov 外1名；Zhur.Obshchei Khim 31 368-70 (1961)

KOAc-NaBr-NaOAc-KBr系状態図の断面が二つの対角線と五つの内部面について示された。安定な対角線系はKBr-NaOAcである。12％KBr 308℃で単一共融点が観察された。又9％ NaBr 275℃に一変点が存在する。NaOAc-NaBr-KBr 三成分系では294°に共融点を有する。NaOAc-NaBr系では65％KOAc 319℃に共融点を有する。NaBr-KBr 系では固溶体が存する。 (*)

KF-LaF-K_2BeF_4 系の熱分析 (C.A. 56 9477)

Chihtzu Hu 外1名；Zhur.Neorg Khim 6 2148－57 (1961)

KF-LaF-K_2BeF_4 三成分系を示差熱分析で研究した。この系およびこのうちの二成分系の状態図が示された。LaF_3-BeF_2 系では，LaF_3 は1000℃

迄は，融解BeF_2中に溶けないことが見い出され，X線分析により証明された。LaF_3の融点は1000℃以上である。$KF-BeF_2$系では735±5℃にK_3BeF_5の折出を示し，又705±5℃ 81mol % KFで共融点を示した。又三成分系内の6つの断面について研究した。 (*)

メタホウ酸カリウム—メタリン酸カリウム—硫酸カリウム三成分系の状態図 (C.A. 56 9479)

I.Ya.Edossev ; Zhur.Neorg.Khim 5 917～19 (1960)

$KBO_2-K_2SO_4$二成分系は32mol %K_2SO_4 860℃に共融点を有する。三成分系を11の断面について研究した結果，次の共融点の存在を認めた。(1)KPO_3 20，K_2SO_4 12，KBO_2 68モル% 740℃，(2) KPO_3 67，K_2SO_4 5，KBO_2 28 モル% 630℃。これら二つの共融点は780℃，KPO_3 35，KBO_2 50，K_2SO_4 15モル%に最大をもつ曲線によつて結ばれている。

ハロゲン化ナトリウムおよび炭酸ナトリウム融体中の鉄の酸化 (C.A. 56 9698)

V.P.Kochergin 外1名；Zhur.Neorg.Khim 6 2126－31 (1961)

Na_2CO_2-NaX溶融体中のFeの酸化速度は時間と共に減少する。40mol% NaX 中ではその速度はNaI，NaBr，NaF，NaCl の順で減少する。酸化速度はNaXが約40mol %のところで最大であるがNaCl だけは約80mol%に最大速度をもつ。

CO_2生成速度も又時間と共に減少しBr，F，Cl の順である。酸化機構としては次の如く考えられる。即ち発生したCO_2がFeをFe_3O_4に酸化し，これが次にハロゲンイオンによりFeOに還元される。ハロゲンイオンは遊離のハロゲンとなりFeを攻撃する。尚$Fe|Na_2CO_3-NaX|Pt$なる電池の起電力を測定してこの機構を検討した。 (*)

金属と溶融アルカリ土類塩化物の平衡 (C.A. 56 9699)

Helene Feschotte-Ostertag ; Ann.Chim (Paris) 6 791-833

1000℃で次の反応が研究されそれらの平衡恒数が計算された。

$Ca + SrCl_2 = Sr + CaCl_2$　　$K = 3.85 \times 10^{-2}$

$Ca + BaCl_2 = Ba + CaCl_2$　　$K = 5.89 \times 10^{-3}$

$Sr + BaCl_2 = Ba + SrCl_2$　　$K = 1.55 \times 10^{-1}$

$Mg + CaCl_2 = Ca + MgCl_2$　　$K = 1.58 \times 10^{-7}$

平衡において二つの均一相即ち微量の塩を含んだ金属相および多量の金属を溶解した溶融塩相が存在する。この系の組成分析はその中の各種類のメタルイオンコンプレックスのスペクトル分析によつた。上記第四番目の反応については714℃で$CaMg_2$が生成することが示されたがこれは1000℃では分解すると考えられる（*）

溶融$Li_2SO_4 - K_2SO_4$共融物中における電極電位（C.A. 56, 9874i）

C.H.Liu；J.Phys.Chem. 66, 164～6 (1962)

$Li_2SO_4 - K_2SO_4$共融物（80 mol % Li_2SO_4；m.p. 535°）は，625°における電気化学的研究に用いる溶融溶媒として適当であることがわかつた。

共融物を調整する手順が確立された。この溶融塩中における参照電極としてはAg（I）－Ag系のものが十分な性能を有する。

Cu (I) －Cu，Cu (II) －Cu (I)，Pd (II) －Pd及びRh (II) －Rhの系の標準電位がAg参照電極に対して直接ポテンシオメトリックに測定された。これらの何れの系においてもNernstの式が成立する。

溶融電解質中における陽極臨界電流密度

I　NaCl，KCl，NaCl－$CaCl_2$及びNaCl－$BaCl_2$－$CaCl_2$電解質中における陽極臨界電流密度　　（C.A. 56, 9878℃）

S.A.Zaretskii 他2名；Zhur.Priklad.Khim.34, 2478～82 (1961)

溶融塩中における臨界電流密度icrに対する組成，温度，及び黒鉛陽極の型の影響についての研究が，陰極を兼ねた黒鉛容器中で塩素雰囲気中で行なわれた。NaCl－$CaCl_2$系では850±3°においてicrは$CaCl_2$濃度が0～95%に増すに従つて増大し，又炭素陽極の場合より大きかつた。

NaCl 43%－$CaCl_2$ 57%の電解質では温度が600°から850°に，NaCl 39%－$CaCl_2$ 40%－$BaCl_2$ 21%の電解質では630°から850°に，790～

900°におけるKClでは820℃以上に，夫々上昇すると共にicrは減少した。何れの場合にも，icrは陽極が異なると，次の順序で高くなつてゆく。

炭素 ＞ アルカリの電解製造に用いられた黒鉛 ＞ 金属Na及び金属Mg製造に用いられた黒鉛。

ナトリウム，カリウム，鉛のシユウ化物の三成分系の融解図 (C.A. 10977)

I.I.Il'yasov, G.G.Shchemeleva, A.G.Bergman; Zhur.Neog. Khim. 5, 1254−6 (1960)

この系の9つのinternal sectionsが研究され，融解図が画かれた。

塩化カドミウム−塩化カリウム融解物の組成 (C.A. 10994)

M.A.Bredig; Eleetrochim.Acta 5, 299−300 (1961)

$CdCl_2$−KCl融解物中のCd^{++}の自己拡散の測定から$CdCl_3^-$が存在すると結論したBockrisとAngell (CA 54, 2045h) とは異なり，誘電率とラマン分光分析によつて得たデータによれば$CdCl_4^-$の存在が考えられる。

応答 J.O'M.Bockris. Ibid. 300−陰イオンが$CdCl_3^-$或いは$CdCl_4^-$のどちらを選ぶかということには無関係に説明される。その後の研究（未発表）によると最初の説明が正しいと考えられる。

KCl−LiCl, KCl−$BaCl_2$, KCl−$CaCl_2$系のRbClの結晶係数におよぼす錯塩の影響 (C.A. 12372)

V.R.Klokman 他3名; Radiokhimiya 2, 386−92 (1960)

(I) KCl−LiCl, (II) KCl−$BaCl_2$, (III) KCl−$CaCl_2$系のRbClの結晶係数を求めた。(II), (III) ではK_2BaCl_4, $KCaCl_3$が生成するのに，(I), (II), (III) ともに係数は平均0.45であつた。(*)

ケイ素還元による岩石からのマグネシウムの採取 (C.A. 12596)

J.Topol; Hutnicke Listy 17, No.1, 49〜52 (1962)

Solvakドロマイトをケイ素還元にマグネシウムを製造するパイロツト試験を行な

つた。製品Mgは99.9％で電力消費12KWH／Kg－Mg　還元時間7時間であり，従来の平均値は99.95％以下，20KWH，48時間であるのでこれらと比較して成功であつた。

塩素化反応に対する弗化カルシウムの添加　　(C.A. 12596)

A.W.Henderson 他1名；U.S.Bur.Mines,Rept.Invest. 5919, 19pp (1962)

Fを供給する物質の存在下の塩素化反応を研究した。Ta，Nb，Zr を含有するスラグを500°で塩素化すればこれらの塩化物の収量は5％である。これに少量のCaF_2を加えて行なうとTa とNbは95％，Zr とHf は27％にも達する。この効果を示すCaF_2 濃度 はわずか0.2である。

ドロマイト還元におけるMgの分圧　　(C.A. 12597)

R.Komatsu；Nippon Kogyo Kaishi 77, 899～904 (1961)

1200°，1hr乾燥されたドロマイトを還元剤（フエロシリコン，Al，Al－Si合金，Fe－Al－Si合金）と混ぜ2500Kg／cm^2で成型，650°，1hr 乾燥して，これを流動式の蒸気圧測定器に入れた。Mg分圧はFe－Si（75％Si）1100°で15mmHg，1200°と1300°ではそれぞれ36と105mmである。

FeSi のSi，25，40，90％の1200°の値では5，33，37 mmであり，Alでは1000°と1100° で20と100mm である。$2MgO \cdot CaO + Si = 2Mg + Ca_2SiO_2$ の平衡恒数を算出した。

B

K 鉱 の 浮 遊 選 鉱　　(C.A. 56, 170d P)

A.A.Zhelnin 他1名；U.S.S.R.137,842.Appl.Oct. 24, 1960

C_{16}～$_{20}$ アミンの混合物をcollectorとして用い，poly vinyl alc. をfrotherとして用いた。

Mg (C.A. 56, 220i P)

Vereinigte Metallwerke Ranshofen-Berndort A.-G.; Ger. (East) 20809 (Cl.40a), Appl. Sept. 17, 1957.

MgO, SiおよびAlからなる線状の反応混合物を管状反応炉の予熱および反応域に垂直に通す。反応および予熱域は不活性ガスで充されているか，真空にされており，反応混合物の形は直径の小さな線状か，または周囲と横断面の比が非常に大きい大きな線状のものである。（これは十字型か星型にするとよい）炉は電気またはガスで熱され，鋼鉄か耐火物で造られている。Mgは気体として反応域から出て，冷却器で液体として集められる。そこから取り出される。固体の反応生成分はvacuum lockによつて炉の下端から取り出される。

溶融塩電解によるLi同位元素の分離 (C.A. 4523e P)

Eiichi Saito; Ger. 1,098,932, Dec. 3, 1958

W字型の電解槽の足部を電極とし，中央部は開口する。

$LiNO_3$ を含む電解槽の作業温度は280～300°である。生じたLiを中和するために陰極にNH_4NO_3 を加える。

3日間80Vで0.1 amp/dm^2 の電流を通すことにより両極間で3%の濃度差を生じた。この方法は制御が容易で隔膜におけるガス発生を避けることができる。

金属ナトリウムの精製 (C.A. 56, 9788 P)

Manufactures de Produits Chimiques du Nord; Fr. 1,172,643 Feb. 12 (1959)

溶融Naからコロイド状Ca不純物を低周波電場効果によつて除去し，高純度金属Naを得る。電場は槽の周囲に巻いたコイルによつて発生させるが，これは又，槽の熱源としても役立つ。Caは槽の内側にゆるく附着した層となる。その他の不純物，特にNa_2OおよびNa_2O_3も又同様な操作で除去される。水冷管と温度制御装置により槽温を最適温度150°Cに保つ。この工程により，Na中のCa含有量は0.007%以下となる。

4．Be，Ti，Zr，He

A

Ti－C（＞5％）系の相平衡図　　(C.A. 57d)

N.N.Kurnakov 他1名；Zhur.Neorg.Khim.,6, 1347-50 (1961)

1％以上のCをふくむTi合金の熱解析によって，Tiの $\alpha \rightleftarrows \beta$ 転移温度がCの濃度が大になるにつれて高くなることがわかつた。およそ910°にもなる。600°で徐冷し，別の温度でやきもどしした合金の微細構造を調べると600°CにおけるCの溶解度は0.1％，900°Cでは0.4％であつた。Cの含量がもつと多くなると，α とTiCの二相が出来る。

1100°Cよりやきもどした0.1％Cの合金では β_0，Cが0.18％以上では β＋TiC。0～0.45％Cの合金は885°～910°では $\alpha+\beta$ 包晶反応は1700°Cでおこる。

Ti－V－TiFe系の状態図　　(C.A. 57e)

Ch'ing-Hua Pi 他1名；Zhur.Neorg.Khim., 6, 1351－4 (1961)

Ti－V-TiFeの系について，X線および微細構造解析によつて研究された。(1000°および800°C)　1000°Cでは三つの単一相の領域（β，γ，δ）と三つの二相平衡の領域（$\beta+\gamma$，$\gamma+\delta$，$\beta+\delta$）および一つの三相平衡の領域（$\beta+\gamma+\delta$）がみられる。800°では四つの単一相の領域（α，β，γ，δ）四つの二相平衡の領域（$\alpha+\beta$，$\beta+\gamma$，$\beta+\delta$，$\gamma+\delta$）および一つの三相平衡の領域（$\beta+\gamma+\delta$）。

Ti:Fe＝84.:16でVの含量をかえていつた場合の相変化についても研究された。

$ZrO_2-TiO_2-SiO_2$ 系　　(C.A. 58i)

A.Cocco etal；Chim e Ind (Milan) 42, 480－3 ('60)

1650°におけるTiO_2-ZrO_2への少量のSiO_2の添加の影響について研究された。電子顕微鏡およびX線的研究によれば1650°CにおいてはSiO_2は，TiO_2とZrO_2の比をかえないで全量の5～10%の割合で融体を作る。このSiO_2の量は数%。この三成分系の1400°Cにおける相平衡の研究によれば二相平衡の一線と，2相が存在する三つの領域と三相が存在する三つの領域がある。

塩基性硝酸Be　　(C.A. 155c)

C.C.Addison 他1名；Proc.Chem.Soc. 1961, 242

Zrの塩基性炭酸塩　　(C.A. 160a)

V.A.Mikhailov 他1名；Zhur,Neorg.Khim., 6, 1484-7 (1961)

$ZrOCl_2-Na_2CO_3-H_2O$および$ZrOCl_2-K_2CO_3-H_2O$の系（$ZrOCl_2$濃度0.025M，25°C）について研究された。pH 3.8でジルコニアが沈澱した。

Zrとその応用　　(C.A. 245e)

F.Sperner；Metall, 15, 892-4 (1961)

Hfのないは熱中性子の吸収断面積が非常に小さい。このZrの調製，および純金属，合金に関する研究が非常に進んでいる。耐腐蝕性が大なること，機械的，物理的性質が良好なので用途は広い。

原子炉材，化学装置，電子工学およびヒーターへの応用について論じている。

Na_2ZrSiO_5の製法　　(C.A. 1121)

V.G.Chukhlantsev 外1名；Zhnr.Neorg.Khim.6,1332-7 (1961)

Na_2ZrSiO_5を$ZrSiO_4$をAg (or Ni) のオートクレーブ中290°で，NaOH (60%) と処理してつくった。

$$ZrSiO_4+2NaOH \rightleftarrows Na_2ZrSiO_5+H_2O$$

Na_2ZrSiO_5は$ZrSiO_4$とNaOHとの溶融では生成しない。

高温におけるBeの酸化　V．　CO_2 および CO 中における酸化

(C.A. 12.68)

S.J.Gregg,外2名；J.Nuclear Materials 4, 46－58 (1961)

電解フレークのBe をCO_2 および CO中，500－750℃，および600-700℃でガス圧10 cm (1.2 cm H_2O を含む) の下で酸化をしらべた。反応は

$Be + H_2O = BeO + H_2$　(in CO_2)

$Be + CO_2 = BeO + CO$

前者がおこりやすく，600℃までは酸化が防止できる。

融解低原子価Ti複塩からの金属Tiの電着　(C.A. 1290)

S.Okada 外2名；工業化学雑誌，63, 48－51 (1960)

MTi (Ⅱ) Cl_4 or M_2Ti (Ⅱ) Cl_4 のような複塩を$TiCl_4$ をアルカリ金属あるいはそのアマルガムで約100℃で還元してつくつた。(ベンゼン又はトルエン中)

化学分析およびX線分析の結果から二種類の複塩の存在が考えられた。

この塩は$TiCl_3$ より安定で，電解により99%のTiを生ずる。

Be箔の製法　(C.A. 2898e)

V.M.Amonenko,A.A.Kruglykh,V.S.Pavlov；Zavodskaya Lab.26, 625 (1960)

10^{-6} mmHg程度の真空中でBe を蒸発され，研磨したMo 板上にうすいBe 膜をつくつた。この際蒸着条件が箔の可塑性にどのような影響があるかを調べた。

三元系Zr－Co－O，Zr－Ni－O に於けるジルコニウム側コーナー

(C.A. 2933d)

Michael V.Nevitt,J.W.Downey；Trans.AIME 221, 1014－17 (1961)

Zr－Co－O，Zr－Ni－O 系の950°等温断面の相境界を50～100 a/o Zr の組成範囲で決定した。二相は広い固溶相を持たず，非常に類似した相関係をもつ。　(*)

BeO中における酸素の拡散　　(C.A. 4113a)

S.B.Austermann 外2名；U.S.At.Energy Comm.NAA-SR-6427, 20pp (1961)

ポリクリスタルBeOについてその表面層からのO^{18}の拡散を1600～1900°で調べた。

表面から35 μ以内での拡散係数Dは$5.2\times10^{-7}\exp(-4.29\times10^{3}/RT)$ cm^2/secであり，それ以上では約10倍大きくなる。

高温におけるTiCの熱伝導度　　(C.A. 4114e)

R.E.Taylor；J.Am.Ceram.Soc. 44, 525 (1961)

TiCの熱伝導度をsteady state radial heat flow furnace中で測定し，これが560～2100°で0.09～0.11 cal/cm.degree secの間でほぼ直線的に変化することを確め，従来の測定値と一致しない点について論ずる。

ハロゲン化ヂルコニウムの熱化学　　(C.A. 4164e)

A.G.Turnbull；J.Chem.Phys. 65, 1652～4 (1962)

$ZrCl_4$, $ZrBr_4$, ZrI_4および$HfCl_4$とNaOHおよびH_2Oとの反応における反応熱を測定した。得られた結果を次のΔH°_{298}の値（Kcal/mole）を計算するのに用いた。

$ZrBr_4$：-181.6±0.6，ZrI_4：-115.9±0.9，含水ZrO_2：-260.3±0.6および$ZrO(OH)^{+}_{aq}$：-270.7±0.5。

スポンジ状チタンからTiNの製造　　(C.A. 4362h)

T.S.Verkhoglyadova；Metallokeram.Materialy i Metody ikh Issledovaniya, Akad.Nauk Ukr.S.S.R., Inform. Materialy 1959, 45.

粒子径2～5 mmのスポンジTiを1200°で2時間窒化することによりTiNを製造する。

550～750°におけるCO_2とZrとの反応　(C.A. 4497e)

S.J.Gregg 外2名；Corrosion 17, 575t-578t (1961)

C^{14}を含むCO_2中におけるZrの酸化機構を真空微量天秤により550，650および750°で調べた。

CO_2中での酸化に際して試料表面上に析出する炭素の量はどの温度において全重量増加量の約2%にすぎない。CO_2中では酸化速度は時間とともに最初は減少し，ついで増加する。　(*)

イルメナイトから酸化チタンの調整　(C.A. 5631)

Hsia Men Univ.；K'o Hsueh Chin Chan 1958, No.2, 11

TiO_2 1－38%を含んだFukin洲の南海岸から出る鉱石を粉砕し砂分および鉄不純物を分離する。5%の$(NH_4)_2SO_4$を含んだH_2SO_4(88%)が試料を溶かすのに1：1だけ使用した。溶液は－2°まで冷却し，$FeSO_4 \cdot 7H_2O$を分離した。濾液は91°まで加熱し，97°で4～5倍の水を注入する。加水分解生成物は830°で1時間仮焼しTiO_2となる。

塩化法による高純度ベリリウムの製造　(C.A. 5702)

I.E.Vil'komirskii 外3名；At.Energ.(U.S.S.R) 11, 233-9 (1961)

純粋なBeOがデキストリンとか澱粉を粘結剤として煉瓦状に成形する。その煉瓦状のものを乾燥し，600°で焼くと50～60%の気孔率のものとなり，ガス透過率は0.046 l/min となる。それから石英管内において650－700°でCCl_4で処理し，出来た$BeCl_2$をNi又はNi合金から出来ているコンデンサーに集める。(*)

KF－ZrF_4系　(C.A. 6708c)

A.V.Novoselova.，外2名；Doklady Akad.Nauk.S.S.S.R., 139, 89.2～4 (1961)

熱分析，X線回析によつて相状態図が作られた。状態図は28の分野よりなり，新しく見出された反応は848℃において

K_3ZrF_7 + (KF , ZrF_4 の融体) $\rightleftarrows$ $K_5Zr_2F_{13}$

585°C において， K_3ZrF_7 + (KF , ZrF_4 の融体) $\rightleftarrows$ K_2ZrF_6

K_2ZrF_6 の相変態を次のようにまとめることができる。

$$\alpha\text{-}K_2ZrF_6 \overset{240}{\underset{130}{\rightleftarrows}} \beta\text{-}K_2ZrF_6 \overset{298}{\rightarrow} \gamma\text{-}K_2ZrF_6 \overset{445}{\rightleftarrows} \delta\text{-}K_2ZrF_6 \overset{585}{\rightleftarrows} melt + K_3ZrF_7$$

K－Zr－Fを含んだある塩類の溶融状態図 (C.A. 6708 i)

I.N.Sheiko ; Ukrain,Khim,Zhur.27, 469～73 (1961)

KCl－K_2ZrF_6 , K_2ZrF_6－KF系においてK_3ZrF_6Cl (m.p. 730°) K_3ZrF_7 (m.p. 921°C) が見出された。KCl－K_3ZrF_7 とKCl－NaClの等モル混合物とK_3ZrF_7 系の共晶は660° (23 %K_3ZrF_7)，630° (21 %K_3ZrF_7)である。NaCl－K_2ZrF_6系 は3つの液相線があり，固相はNaCl，K_3ZrF_6Cl ，K_3ZrF_7 で28 %K_2ZrF_6 で550°，79 %K_2ZrF_6 で630°Cである。

$BaTiO_3$－$BaSnO_3$ 固溶体，$PbTiO_3$の単結晶の性質と生成

(C.A. 6727 d)

M.L.Sholokhovich 外1名；Rost Kristallov,Akad.Nank. S.S.S.R.,Inst,Krist.3, 463－7 (1961)

$BaTiO_3$＋5～20 % $BaSnO_3$ (I) の単結晶が次下に示す物質を含んでいるKF溶液中から白金ルツボ中で生成された。(a) KFにとかすまえに1200°Cで加熱した $BaTiO_3$+SnO_2，(b) $BaCO_3$+TiO_2+SnO_2；1200°C で圧縮加熱されてある。(c) $BaTiO_3$+$BaCO_3$+SnO_2；焼結することなしにKFにとかされる。13%の (I) を含んだ大きな結晶が (c) においてのみえられた。これらの結晶の透電恒数ϵは，キユリーポイントにおいてより急激に増加する。弱い電場ではεは1750，2KV／cm では30,000 になる。$PbTiO_3$の単結晶は PbO+B_2O_3+TiO_2 から生成する。この場合960°まで5時間加熱，950°Cで20時間加熱，600°Cまで15～20°／hrで冷却すると単結晶がえられる。低温におけるεは80であつた。

$BaTiO_3$ - $PbTiO_3$, $BaTiO_3$ - $BaSnO_3$ 系における固溶体の単結晶の生成　(C.A. 6728d)

A.M.Cherepanov ; Rost.Kristallov, Akad.Nauk.S.S.S.R., Inst.Krist. 3, 457－9 (1961)

5.0, 10.0, 15.0 mol %. $PbTiO_3$ (I) を含んだ $BaTiO_3$-$PbTiO_3$ の単結晶が Pt ルツボ中で K_2F_2 の溶液中で 1000～1400°C に 8～20 時間加熱され，900～800°C まで 20～50°／hr で冷却され，室温まで 50°／hr で冷却されて生成させられた。5% (I) を含んだ結晶は固体成分と K_2F_2 溶液の界面において白金ルツボの底で成長する。　(*)

液状，固体電極への Zr の電着における消極作用　(C.A. 7046c)

A.K.Krasovskii 外1名 ; Zhur.Fiz.Khim. 35, 1230－4 (1961)

K_2ZrF_6 20, NaCl 80 WT %の融体から Cu, Ni, Sn, Ag への電着の際の消極作用，P が 850° で Zr の活量を測定するために実施された。分解電圧 E の急速測定が I－E plot (0.5～15秒で実施された) によってなされた。

結果は濃淡分極の存在を示している。陰極電流密度 D_K は E にて直線的に増大する。増加速度は $D_K > 500$ ma／sq cm で減少する。これは陰極層近くの放電イオンの濃度の減少，P の減少によるものである。P が高いと Cu への Zr の析出がみられる。Zr 47, Cu 52.7 %の低溶融共晶が 850°C, 2.4 V, 4.05 amp でえられた。

ベリリウムとハフニウムの化合物の結晶構造と性質　(C.A. 8102)

P.I.Kripyakevich 外2名 ; Zhur.Strukt.Khim. 2, 424-33 (1961)

ハフニウム含有量 0.05～51.64 at.%のベリリウム・ハフニウム合金をアルゴン気流中で製造した。X線写真の結果，ハフニウム 0～2.44 at % のところで純ベリリウムと $HfBe_{13}$ を認めた。$HfBe_{13}$ は面心立方で，a 9.985±0.002 KX である。ハフニウム含量 7.74～51.64 at % では純ハフニウムと $HfBe_2$ を生じる。$HfBe_2$ は六方晶系で a 3.775, c 3.157±0.001 KX である。ハフニウム 20.90 at.% では $HfBe_5$ を生じる。(*)

フツ化ベリリウム鉛の結晶構造およびそれとフツ化ベリリウムバリウムとの固溶体 (C.A. 8104)

M.Cannas 外1名；Gazz.Chim.Ital. 91, 919 (1961)

X線回折によつて斜方晶系 $PbBeF_4$ の結晶構造をしらべた。また $PbBeF_4$ と $BaBeF_4$ の固溶体の構造もしらべた。100% $BaBeF_4$ の格子常数は a 8.89, b 5.31, c 7.01 であり，60.5/39.5 $BaBeF_4/PbBeF_4$ のそれは a 8.75, b 5.32, c 7.00 で，29.0/71.0 $BaBeF_4/PbBeF_4$ は a 8.58, b 5.325, c 6.94 である。100% $PbBeF_4$ は a 8.435, b 5.341, c 8.875 である。

クロマトグラフによるジルコニウムとハフニウムの分離 (C.A. 8282)

I.N.Marov 外3名；Zhur.Neorg.Khim. 5, 2844 (1960)

カチオン交換樹脂KU－2を用いて，0.025M クエン酸と1M過塩酸あるいは1M硝酸の混合液によるジルコニウムとハフニウムの分離について実験した。カラムは250mm 長さで樹脂粒子の大きさは0.25～0.30 mm である。ハフニウムとジルコニウムの分離係数は $\alpha=5$ として計算した。硫酸，塩酸および硝酸がmax.volume と分離効果に与える影響を求めた。 (*)

溶融 K_2TiF_6-NaCl-TiO_3 の電解により陰極に生ずる析出物からの金属の抽出 (C.A. 9784)

V.S.Mirochnikov；Titan i ego Splavy Akad Nauk SSSR Inst Met im A A Baikova 1961 No.6 116－23

FおよびNa 塩を溶出させることによつて金属が分離される。分離の程度はHClの濃度，固一液比および操作の時間に依存する。酸化剤 (HNO_3, $NaNO_3$) のHCl 溶液を加えると水素含量の低い金属が得られる。

溶融塩化物中における $TiCl_4$ の電解 (C.A. 9876i)

A.I.Ivanov 他3名；Titan i Ego Splavy, Akad.Nauk S.S.S.R., Inst.Met.im.A.A.Baikova 1961, No.6, 145－52.

溶融塩化物中における $TiCl_4$ の連続的及び半連続的電解用のパイロット電解槽に

ついて述べられているが，設計上のウイークポイントとして空気のしや断が不十分なこと。$TiCl_4$ にチャージを与える方法，電着物の付着力が不十分なこと。陰極の保護が不十分なこと，等が示されている。

溶融塩化物中におけるTiO_2の電解　　(C.A. 9880 a)

A.I.Ivanov 他1名；Titan i Ego Splavy, Akad.Nauk S.S.S.R., Inst.Met.im.A.A.Baikova 1961, No.6, 131～5

TiO_2，ルチル，又は$CaCl_2$，NaCl，$BaCl_2$ からなる溶融電解質のTi に富んだスラグ等を電解することによつて金属Ti が得られた。この過程は電解質をTiO_2で飽和させること，原料の連続的供給，CaO，$CaO \cdot Ti_2O_2$，TiO_2 などでよごれた電解質を周期的に取りかえることなどからなる。温度は750°，電流1500amp，陰極電流密度8 amp／cm^2 である。よごれた電解質は精製塩素化によつて再生できる。このプロセスは陰極への電着力が弱いこと，電解液の循環がよくないこと，非常に敏感なこと，空気のしや断が不十分なこと，電解槽の接触抵抗の大きいこと，等の欠点があるが，ルチル精鉱やTiO_2から金属Tiを製造するには経済的にすぐれていると思われる。

Ti 精製用電解浴の調製　　(C.A. 9880 c)

V.G.Gopienko；Titan i Ego Splavy, Akad.Nauk S.S.S.R., Inst.Met.im.A.A.Baikova 1961, No.6, 194～202

Ti を電解精製するには，低原子価のチタン塩化物で飽和した電解液が要求される。電解液の調製は，塩類（NaCl 又はNaCl-KCl）の溶融物中で$TiCl_4$ をスクラップのTi スポンジで還元して行なわれた。温度は600°になる。この電解液の調整には，通常のMg 又はNa 還元によるTi の製造に用いられるレトルトを使用できる。

融解ホウ砂中のチタン，モリブデン，タングステンの酸化物の溶解度

(C.A. 10993)

Ts'in-Nang Shen, Yu.K.Delimarskii；Ukrain.Khim.Zhur. 27, 454－7 (1961)

900°において$Na_2B_4O_7$ 中にMoO_3 とWO_3の溶解度はそれぞれ60.8と68.8%

である。TiO_2 の溶解度は800°で8.33％，900°で10.86％，1000°で15.92％である。溶解度は溶質の融点と溶媒の融点との差が少なくなるにつれ増大する。これらの溶解度はSchroederの関係（cf.Andreeva, CA 52, 15220e）に従わないので溶質と溶媒の間に相互作用がある。

Ti^{++}/Ti^{+++} 系の酸化還元電位と溶融塩化物中の反応 $2Ti^{+++}+Ti \rightleftarrows 3Ti^{++}$ の平衡恒数　　(C.A. 11350)

M.V.Smirnov, L.A.Tsiovkina, N.A.Loginov; Doklady Akad.Nauk S.S.S.R. 136, 1388-91 (1961)

前報（CA 54, 8366b, 23631d）にひきつづき，溶融等モル混合物NaCl-KCl 中にとけた $TiCl_3$ につき，700°で還元剤として金属Ti を用い電位差滴定を行なつた。Ti^{++}/Ti^{+++} 系の酸化還元電位はCl 照合電極に対し−1.726±0.005V であつた。反応 Ti^{+++}（溶融）$+ {}^{1}/_{2}$ Ti（固体）$= {}^{3}/_{2}\, Ti^{++}$（溶融）の平衡恒数（K）は $\log K = -2.888 + (3.251/T)$ の関係で与えられる。温度上昇に伴なうKの減少は溶融物中のTi の拡散と容器の壁への金属の析出に依ると考えられる。From Referat.Zhur.,Khim.1961, Abstr. No.19B 492.

溶融塩化物中の四塩化チタンの電気分解　　(C.A. 11351)

A.I.Ivanov,N.A.Frantas'ev; Titan i ego Splavy,Akad. Nauk S.S.S.R.,Inst.Met.im.A.A.Baikova 1961, No.6, 153-60

NaCl 50, $CaCl_2$ 35, $BaCl_2$ 15% より成る電解質中で $TiCl_4$ の電気分解を行なうとFe, C, O, Si, Al, Mg, Cl の混入したTi が得られる。混入物の源として浴の鋼部分（Fe），黒鉛電極（C），ライニング（Si, Al, Mg）不完全な気密性（O, N, H），電析物からの塩の不完全な分離があげられる。Fe の混入を妨ぐには浴の金属部分を気相の部分をエナメル3132（SiO_2 50, Al_2O_3 2.2, B_2O_3 26.1, Na_2O 11.9, K_2O 1.0, CaO 1.2, MnO_2 0.6, NiO 0.6, CaF_2 5.0％, $CaO/MgO = 1.1$）を塗り，又陰極を空気又は水で冷却することである。大粒の陰極沈澱物の不純物の少いTi をうるために，また粗製の原料

の利用度を高めるために原料をたえず浴の中に注入することがよい。

溶融塩化物中の四塩化チタンの電気分解　(C.A. 11352)

A.I.Ivanov,O.A.Lebedev,V.V.Timofeev V.B.Vinokurov, N.A.Frantas'ev ; Titan i ego Splavy,Akad.Nauk S.S.S. R.Inst.Met.im.A.A.Baikova 1961, No.6, 136－44

アルカリ金属とアルカリ土類の塩化物中の$TiCl_4$の電気分解によるTiの中間試験による製造の工業技術の基礎が発表せられた。最長継続電気分解は～100hrつづきこの間析出物のついた陰極は50回とりのぞかれた。多くの欠陥（不完全な気密性，黒鉛電極，金属陰極の非能率な冷却，ライニングからのSiO_2とAl_2O_3の混入）によつて高純度の金属は得られず（1.5－4.0％不純度）過程の電流効果は良くなかつた（60－70％であつた）。

炭化ハフニウムの熱電特性　(C.A. 12414)

J.H.Ingold ; J.Appl.Phys. 32, 2651 (1961)

1300～2100°KでのHfCの熱電子放射特性をしらべた。飽和電流を温度の関数として現わし，仕事函数は4V，リチャドソンの常数は40 A/cm².deg² がえられている。

TiC－TiN 固溶体中のTiのX線K吸収の微細構造　(C.A. 12434)

E.E.Vainshtein 他1名 ; Dokl.Akcad.Nauk SSSR 140, 560－2 (1961)

TiCとTiNの混合物はNaCl型の単一相を示している。平均のK吸収は $\mu(\lambda)=\mu_1(\lambda)x+\mu_2(\lambda)(100-x)$に従い，$\mu_1$と$\mu_2$はTiCとTiN中のTiの吸収係数，xは固溶体中の一成分の濃度である。

種々の還元剤で調製したジルコニウムの純度　(C.A. 12598)

G.W.Elger ; U.S.Bur.Mines,Rept.Invest.5933,20pp (1962)

$ZrCl_4$をNa，Mg，NaとMg混合物の三種の還元剤でバッチ方式で還元してえたZrの純度を比較した。化学分析とアーク溶解した試料の硬度でしらべた。Naと

Mg混合物が最もよく，Mgの方がNaよりすぐれている。

四塩化ジルコニウムのアルカリ金属による低温熱還元 (C.A. 12598)

J.Valecek 他1名；Jaderna Energie 8, 21−2 (1962)

Naの還元剤を19mm径の鋼球の入れてある反応器中に入れ，この球を100〜で電磁的に振動させて常に新しいNaの面がでるようにし，反応熱も取去るようにして反応させる。Naでは49°，Liで99°，Kで32°で反応させることができ，条件は鋼球の径と振巾できまる。この方法の利点は耐圧容器が不要である点などである。

スポンジチタニウム製造の場合の蒸気除去用固体吸着材 (C.A. 12598)

Y.M.Lipkes 他2名；Titan i ego Splavy,Akad.Nauk SSSR, Inst.Met.1961, No.6, 84−7

最も効果的な吸着材は50%活性炭，50%Ti屑を800°にまで熱したもので，H_2O，HClのすべてを吸着する。

内筒をつかわないレトルト方式で四塩化チタンをマグネシウム還元する技術の進歩 (C.A. 12598)

E.E.Lukashenko 他3名；Titan i ego Splavy,Akad.Nauk SSSR, Inst.Met.1961, No.6, 23−6

内筒なしのレトルト方式の方が生産性の50〜60%の増加，工数の30%の節約，四分毎のTiスポンヂの50〜60%の収量増加がありコストも低い。スポンヂの品位は両者とも同じである。

溶融塩化物浴中のTiCの電気化学的挙動 (C.A. 12659)

M.V.Smirrov 他1名；Zh.Neorgan.Khim.5, 1241-7 (1960)

LiCl-KCl 浴に少量の$PbCl_2$を加えた電解浴について400〜700°CでのTiCのアノード溶解を研究した。0.02A/cm² 以上では$TiCl_4$が主反応生成物である。5×10^{-4}〜1A/cm²の範囲ではCl_2発生電位より0.6〜1.4V卑である。$Ti|TiCl_2, TiCl_3, LiCl, KCl|Ti_{1+x}\cdot C$の425〜725°の文献値からTi−C系のδ相の組成とΔF，ΔH，$\Delta S'$の関係を決定した。

B

$TiCl_4$ のカーバイトによる還元法での $TiCl_3$ の連続的製造法

(C.A. 168h P)

Badische Anilin-& Soda-Fabrik A-G; Ger. 1,086,219 (Cl. 12i) Appl. July 18, 1959

$TiCl_3$ は気相の $TiCl_4$ を不活性ガスで適当に希釈し，600～750° の CaC_2 上に導くことにより作られる。5～10mmの CaC_2 (純度84.3%) 粒を750°に熱したV2Aの鋼管に入れる。$TiCl_4$ (99.5%) はフラスコで沸とうさせ不活性ガスを通じて反応管中に導かれる。出てきた $TiCl_3$ と $TiCl_4$ の混合物は，650°C以上に熱した石英ウールのフイルターを通してほこりを除き，冷却して後固体の $TiCl_3$ を $TiCl_4$ と分ける。後者は再び沸とう容器へ送る。空気および湿気を十分除去すれば，純度99.2%の $TiCl_3$ か赤紫色の結晶粉末として得られる。新しい CaC_2 は水冷のair-lockの助けにより行程を連続させたまゝ反応管へ入れることができる。

イルメナイトの塩素化

(C.A. 169e)

British Titan Products Co.Ltd; Brit. 872,865. Appl. Jan. 16, 1957

titaniferous ore の塩素化反応装置からの廃気ガスは，液体，気体または昇華した固体などの循環冷塩素化生成物との接触によつて400°Cに冷却される。こうすることによつて廃気管の $FeCl_2$ による閉塞を防ぐことができる。

TiO_2

(C.A. 56, 170d P)

Laporte Titanuim Ltd; Brit. 873,611. Appl. Aug. 30, 1956

TiO_2 100 に対して0.5以上の Cr_2O_3 を含む鉱石から TiO_2 100 に対し，

0.5以下のCr_2O_3を含むTiO_2を製造する行程が与えられている。200メッシュの網を通るように粉砕されたイルメナイト鉱石200gを鉄のなべに入れ83%H_2SO_4 393gを入れる。Feのなべはオイルバス中で160°に保たれ，混合物も160°Cに1時間保たれる。反応生成物は冷水中に加えられ，TiO_2が加水分解により沈澱する。この固体の部分は鉱石中に初め含まれていたTiO_2の83.5%およびCr_2O_3の8.6%を含んでいる。イルメナイト鉱の組成は：TiO_2 48.7，Cr_2O_3 0.85，FeO 30.4，Fe_2O_3 15.3，MnO 2.0，V_2O_5 0.22，P_2O_5 0.035，SiO_2 0.3%である。沈澱したTiO_2は鉱石中のパーセントが1.75%であったにかゝわらず，TiO_2 100に対し，0.18のCr_2O_3を含んでいた。

ZrO_2 (C.A. 170f P)

William M.Harris 他2名；U.S. 2,996,369. Appl.Oct.10 1958

良好なガラス研磨材の製造のため，SiO_2で安定化されたcubic cryst. ZrO_2の製造法がのべられている。

原鉱からBeおよびCsの抽出 (C.A. 219h P)

Nippon Gaishi Kaisha.Ltd ; Japan. 9904 ('60), July 26.

BeとCsは原鉱から二段階にイオン交換を行なつて収率よく回収できる。1Kgの緑柱石と1KgのNa_2SiF_6の混合物を700～900°で半融し，H_2Oで浸出する。浸出液はスルホン基をもつ陽イオン交換樹脂をゆつくりとおす。流出液はNa_2BeF_4を主に含み，Fe，Mn，Mg，Ca，Cs等の他の陽イオンは樹脂に吸着される。0.2～2ml/min-cm^2の速度で通した時，最もよい結果が得られた。回収されたNa_2BeF_4溶液はNH_4OHまたは$NaOH$で中和し，$Be(OH)_2$を沈澱させ，濾過，乾燥し焼く。純度98%以上のBeOが収率90%以上で得られる。樹脂に吸着された陽イオンはKClまたはNaClの10～20%水溶液を流して溶離する。溶離速度が1～10ml/min.cm^2のときCsは溶出液の最初の部分に濃縮されている。溶出液中のOH^-濃度は$NaOH$またはKOHを加え0.01～4Mに

調節する。そしてアンバーライトIR－100 のようなフエノール基をもつた陽イオン交換樹脂に通し，樹脂にCs を吸着させる。Cs を充分吸着させた後，H_2O またはNH_4OH を通してK，Na，Rb 等を溶出し，次いで1～5NのHCl 溶液を20 ml/min・cm² で流し，Cs を溶出する。これは濃縮され濾過される。濾液には$SbCl_3$を添加して3Cs Cl．$2SbCl_3$を沈澱させる。0.1～4mmHg で200～300°に沈澱を熱することにより純度98％のCsClを70％の収率で得る。

四塩化チタン製造における塩化鉄の除去　(C.A. 2154 P)

British Titan Products Co.Ltd；Brit. 875,156. Appl. Apr.9, 1957

鉄を含む原料より塩化法により四塩化チタンを製造する際の鉄の除去法を述べている。例えばイルメナイトの塩化塔から発生する高温ガスを350℃ に急冷する。この際に次の分離を行ない灰分と未反応物とともに塩化鉄の一部分を除去する。次いでそのガスを分離機に通し，170℃に間接熱交換器を用いて冷却して殆んどの塩化鉄を凝縮せしめる。この折出した塩化鉄を円錐状の下部に孔を有する分離機で毎時70 lb で排出し，26％NaCl 残$FeCl_3$ の溶体の350　中に導く。この溶体を250～80°Cに攪拌しながら保ち，3時間経過後とりだすと溶体の組成は82.2％$FeCl_3$ 1.2％$FeCl_2$ となる。これを再処理してNa Cl および$FeCl_3$ を分離する。(*)

$TiCl_4$ 蒸気から固体の分離　(C.A. 4370a P)

British Titan Products Co.Ltd.；Brit. 875,157. Sept. 23，1957.

イルメナイトの塩素化によつて生じた気体を700～1000° から120°に冷却し，

鉄および微量金属の塩化物を結晶化させる。ついで生じた固体をガラス繊維により濾過除去する。

Ti 保護被膜製造用電解浴　　(C.A. 4523a P)

V.G.Gopienko 外3名；U.S.S.R. 138,745, July 11. 1960

チタン電解槽の内張り内面上にチタン保護被膜が形成される。すなわち，$TiCl_2$ 15～20％を含む混合比3：1のKCl＋NaCl 融液から電解チタンにより950～1000°でその表面を被覆するのである。

二酸化ケイ素から二酸化ジルコニウムの分離　　(C.A. 8304 P)

Feldmuehle Papier und Zelstoffwerke A.G.；Ger. 1,118,178 Nov.30, 1961

蒸留水，ラウソン酸，合成発泡剤を用いる浮遊選別法によつて，こまかく砕けた粉末を効果的に分離した。ZrO_2 は Fe_2O_3 と TiO_2 とともに泡の中に残る。

溶融塩電解による純粋な延性のある大粒の結晶性チタンの連続的製造

(C.A. 11366 P)

Timax Associates (by H.L.Slatin)；Ger. 1,101,773 (Cl. 40 c) Appl.Oct.25, 1956；U.S.Oct.26, 1955

還元室を備えた電解槽と精製室の中で，二段階電解が行なわれる。TiO_2 と TiO を含む塩溶融物が還元室中で電解される。陰極としてチタン鉄合金溶融物が用いられ，これは第二の室（即ち精製室）では陽極として使われる。この室の溶融物はアルカリ金属塩化物と（又は）とけた低原子価Ti ハロゲン化物を含むアルカリ土類塩化物よ

り成る。純粋な粒状結晶Ti が精製室の固体陰極上に析出する。

金属チタンの連続製造法　　(C.A. 12600)

A.J.Kallfelz ; U.S. 3,022,158, Feb. 20, 1962, Appl. Sept. 24, 1959

純粋な空中で十分安定な粒状のTi を連続的に細いTi 粉から製造する方法，Ti 細粉を含むNaCl とNa ，Ti の低原子価塩化物とを35Ni－15Cr製のベルトの上で850～950゜で分解し，NaCl 溶融塩と焼結したTi スポンジを得る方法。(*)

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

A.

Th－Ta系の相平衡　(C.A. 56, 57 b)

O.D.McMasters 他1名; J.Less-Common Metals, 3, 312－20 (1961)

Th－Ta 系の相図がX線回析，電気抵抗，熱的測定および金属組織学的に調べられた。この図は，単純な共融点をもち，共融の反応は，$\alpha-\beta$の転移である。

共融点は1565±10°で4.0±0.5重量% Taの場合である。共融点におけるTh中のTaの溶解度は～0.4重量%，1340°C以下では0.2重量%以下。共融点におけるTa中のThの溶解度は0.2%以下。

$TaCl_5$－Fe_2Cl_6および$NbCl_5$－Fe_2Cl_6系　(C.A. 56, 58 h)

Charles M. Cook, Jr. 他1名; J.Phys.Chem., 65, 1467－8 (1961)

熱分析法で得た相平衡図によれば，共融点は$TaCl_5$－Fe_2Cl_6系では14.5mole%Fe_2Cl_6，203°C；$NbCl_5$－Fe_2Cl_6系では9.5mole%Fe_2Cl_6，191°Cであることがわかつた。

Nbの液－液抽出における塩析剤の影響Nb－hydrofluoric acid－hexone系　(C.A. 56, 67 C)

Isao Kushima 他2名; Suiyo Kaishi 14, 266－9 (1961)

高純度Nb_2O_5をHFにとかし，溶液の酸度をHFとH_2Oで調節する。硫酸塩，硝酸塩，塩化物，フツ化物，無機の塩等を加えた後，Nbは，水溶液として等量のヘキソンによつて抽出される。そして各層のNb含有量は，NH_4OHで沈澱，濾過，焼却，秤量して求められる。硫酸塩，硝酸塩，塩化物，フツ化物はすぐれた塩析剤ではない。し

かし同じ電荷のものでは，イオンの大きさが小さい程，抽出効果はよい。HCl，H_2SO_4 HNO_3は強い塩折効果を示す。硫酸のそれは，fluoroniobateイオンのまわりの方向性をもつたH_2O 二極のからとして，結合したH_2O 分子の結合によるのであろう。

Nb－oxideの熱力学的特性（水素との平衡および電気化学的測定）

(C.A. 56，71h)

V.I.Lavrent'ev，他2名；Doklady Akad.Nauk S.S.S.R. 136，1372－5（1961）

Nb_2O_5 のNbOへの還元および，NbOとNbとの間のe.m.f. が研究された。1200～1500° までのNb酸化物とHとの平衡が研究された。Nbの酸化物を金属に還元する試みは失敗に終つた。

Nb－carbideの燃焼熱　(C.A. 56，74b)

Elmer J. Huber, Jr. 他4名；J.Phys.Chem., 65，1846－9（1961）

一連のNb-carbide NbCx が酸素ボンベカロリメーター中で焼された。carlideはx＝0.489からx＝0.984のはんいにある。8つの化合物（$NbO_{0.686}$～$NbC_{0.984}$）から得られた$\Delta H = 660 - 709.5x + 307.5x^2$ のカーブを外挿してNbC の生成熱として－33.6±0.6 kcal/mole が得られた。Nb_2C の生成熱は－46.6±1.2 kcal/mole である。Nb 金属粉末の燃焼により，Nb_2O_5の生成熱は，－454.4±1.6 kcal/mole が与えられた。これらの値が他の研究者の値と比較してある。

$SiCl_4$の水素還元による高純度Siの製造　(C.A. 56，155b)

Masanao Nakagawa；Kogyo Kagaku Zasshi，62，177－81（1959）

加熱フイラメント上で$SiCl_4$ ガスを水素で還元する方法で高純度Siを製造した。Si の収率はフイラメントの大きさと形状，H：$SiCl_4$の割合，水素ガス流速，温度等によつて影響される。還元反応は

(1) $SiCl_4 + H_2 \rightleftarrows SiCl_2 + 2HCl$

(2) $2SiCl_2 \rightleftarrows Si + SiCl_4$

(3) $SiCl_2 + H_2 \rightleftarrows Si + 2HCl$

で示される。H：$SiCl_4$の割合が大きいときは，反応(3)が進行する。

溶融酸素酸塩とNb_2O_5との反応　(C.A. 59，159g)

G.P.Budova 他1名；Zhur.Neorg.Khim.，6，1369－74 (1961)

Nb_2O_5と$Na_2B_4O_7$；Li－，K－，Na-sulfates；Na－，k-chromates；$NaPO_3$との反応について研究された。液相中のNb_2O_5は温度の上昇および実験時間の増加（最高72時間）とともに増大した。溶融物中へ入るNb_2O_5の量はLi_2SO_4，Na_2SO_4，Na_2CrO_4－K_2CrO_4，K_2SO_4，$Na_2B_4O_7$，$NaPO_3$の順に増加した。X線による解析結果ではすべての場合，化学反応の起つたことを示していた。$NaPO_3$を除いて他のすべての場合，metaniobates が形成していた。$NaPO_3$のときは他の化合物－orthophosphates ではない－を形成した。

気相におけるBCl_3のZnでの還元によるBの製造Ⅰ熱力学研究および予備実験　(C.A. 56，163i)

Kei Higashi；Kyushu Kozan Gakkai-Shi，29，209－14 (1961)

高純度Bの製造についてBCl_3のZnによる還元をflow system で行ない，理論的および実験的に研究した。850～950 °C における気相反応によつて塊状の結晶Bを得た。収率は70～90％であつた。純度は80～96％で，主としてZnおよびSiで汚染されていた。

Tetraborane　(C.A. 56，165h)

J.P.Faust；Advances in Chem.Ser.，No.32，69－77 (1961)

総　説

$SiCl_4$－PCl_3，$SiCl_4$－$POCl_4$および$SiCl_4$－PCl_5系

(C.A. 2031)

L.A.Liselʹson他1名；Zhur.Neorg.Khim.5，1139－45 (1960)

$SiCl_4$，PCl_3 および $POCl_3$ の蒸気圧曲線を90－1026㎜の範囲で決定した。$SiCl_4-PCl_3$ および $SiCl_4-POCl_3$ 系における n を測定した。気－液平衡を一気圧下で測定し，$SiCl_4-PCl_3$ および $SiCl_4-POCl_3$ 系では理想状態からいちじるしく偏異していることをみとめた。P化合物の無限稀釈度における相対蒸気圧を外挿し $SiCl_4-PCl_3$ 系では1.4，$SiCl_4-POCl_3$ 系では2.7を得た。$SiCl_4-PCl_5$ 系の溶融点はその溶液中での成分の不明確な相互作用を示した。

一酸化ケイ素の熱力学　(C.A. 2047)

H.F.Ramstad外2名；Trans.AIME 221，1021－8 (1961)

反応 (a) $SiO_2+H_2=SiO+H_2O$ および (b) $Si+SiO_2=2SiO$ について，夫々の反応の平衡について1425～1600° および1310～1485°についてしらべた。標準自由エネルギー変化は夫々次式で与えられる。(a) $\Delta G^0_{1700-1900\,°K}=127,100-45.07T\pm1000$ cal.，(b) $\Delta G^0_{1550-1685\,°K}=162,930-77.25T\pm1500$ cal，$\Delta G^0_{1685-1800\,°K}=151,300-70.07T\pm1500$ cal．この二式より $Si(\ell)+O_2=SiO_2$ なる反応に対しては $\Delta G^0_{1685-1800\,°K}=-222,800+47.62T\pm2000$ cal となる。この式を用いて SiO_2，Siを含むFe中での平衡関係について高温度における異常なデータを補正している。参考文献21

NbO_2 の結晶構造　(C.A. 2064)

Bengt Olov Marinder；Acta Chem.Scand. 15，707－8 (1961) (in English)

NbO_2 の結晶構造をWeissenbergのデータから決定した。

四塩化炭素とSodium methylateとの反応　(C.A. 2145)

Ryszard Piekos；Roczniki Chem. 35，775～82 (1961)

$MeOSiCl_3$ (収率52.5％)，$(MeO)_2SiCl_2$ (22.4％)，$(MeO)_3SiCl$ (15.6％) および $(MeO)_4Si$ (66.9％) を，無水のキシレン中に懸濁させた。NaOMeに SiO_2 を加えて撹拌しながら冷却しつつ造つた。これらの生成物は分溜によつて分離した。

収率は $SiCl_4$ の添加速度に影響され，出来るだけ速かに添加する必要があるが，冷

却速度に制限される。

高純度Siの製法　(C.A. 3099a)

S.S.Alikvov, L.P.Shklover ; Zhur.Neorg.Khim. 5, 513 (1960)

$SiHCl_3$ 及び $SiCl_4$ の還元についての熱力学的data から求めた平衡恒数によれば $SiHCl_3$ がより容易に還元できる。理論的に70%の収量は1050～1100°で H_2 と $HSiCl_3$ を60：1の混合比で，95cm/secの流速で反応領域をとおすと得られた。H_2 量を減じ，温度を下げるとSiの収量は急に減少した。(*)

CrB_2 の焼結　(C.A. 3230g)

P.S.Kislyi, V.S.Neshpor ; Metallokeram.Materialyi Metody ikh Issledo-vaniya, (1959) 11

CrB_2 を8～10′dia，10～20 long の円柱状にC-鋳型でHot-pressした。この時の条件は2000°Cで180Kg/cm²，10～12mmで行い，3%の気孔度であつた。他に正方形，H型に焼結する場合，加圧力，温度をかえて夫々得られた焼結体の気孔率及び他の条件を調べた。(*)

酸化バナジウムの生成熱と生成の自由エネルギー　(C.A. 4163g)

Alla D. Mah外1名；U.S.Bur.Mines, Rept.Invest. №5858, 11 pp. (1961)

バナジウムの各種酸化物VO，V_2O_3，VO_2 および V_2O_5 に対して2000°Kまでの温度で燃焼熱量計によつて得られた生成熱に関する新しい測定値を列記する。

高温度におけるVCの解離圧と熱力学的諸性質　(C.A. 4166g)

Shiro Fujishiro : Trans.Japan.Inst.Metals 1, 125～9 (1960)

VC(s) ⇄ V(g)+C(グラファイト)の反応における気体Vの平衡圧を2346-2545°Kの範囲でKnudsen-cell effusion法によつて測定した結果，次式を得た。

$$\log P\ (atm) = 7.50 - 30,400/T$$

この式から2400°Kにおける反応でのΔH°，ΔF°およびΔS°はそれぞれ140.9 Kcal/mole，568 Kcal/mole，35 entropy units である。

溶融ニオベートの表面層の構造　(C.A. 4180 i)

A.I.Monakov外2名；Doklady Akad.Nauk S.S.S.R. 136，644～6 (1961)

空気－融液界面におけるポテンシャル（ε_S）と表面張力（ε）の変化をCs_2O－Nb_2O_5，K_2O－Nb_2O_5系について調べた。 *

ニオビウム酸およびタンタル酸の銅塩のイソメリズム　(C.A. 4345 e)

E.I.Krylov外2名；Doklady Akad.Nauk S.S.S.R. 130，556～8 (1960)

TaおよびNb酸のCu塩はつぎの二つの反応によつて得られる。

$$Cu_2O + M_2O_5 \xrightarrow{1000^\circ} 2\,Cu^{I}M^{V}O_3$$

$$CuO + MO_2 \xrightarrow{700^\circ} Cu^{II}M^{IV}O_3 \quad (M=Nb, Ta)$$

これらのCu塩は磁気化学的に，X線回折により確認された。実験データから得られた化合物はValence isomer であることが示された。

Nb　(C.A. 4482 a)

Donald Reckner；Materials in Design Eng. 54，No.7，107～16 (1961)

ニオビウムの利用，ニオビウム合金の製造にともなう諸問題およびその将来性について総説する。

電子線溶融によるTa単結晶の製造　(C.A. 4576 b)

Barry L. Mordike；Z.Metallk. 52，587～91 (1961)

zone refining法における熱源として電子線照射を用いる実験用装置について述べる。

精錬は高真空において行なわれ，この方法は耐熱金属に適している。この装置を用いて

Ta 単結晶をつくり，その機械的性質を確めた。

V_2O_5 の還元過程における中間生成物　(C.A. 5615)

P.V.Gel'd，外2名；Zhur.Neorg.Khim. 5，1678－87（1960）

V_2O_5 を200－1200°で水素還元する場合の中間生成物について試験した。還元は V_6O_{13}，V_2O_4，V_2O_3 と階段的に進行する。酸化物 $VO_{1.67}$ が存在するが，その濃度は非常に少なく確認することが出来ない。

$HF-H_2SO_4$－メチルイソブチルケトン系によるTaとNbの分離

(C.A. 5697)

S.L.May 外2名；U.S.Bur.Mines,Rept.Invest. №5862，31 pp.（1961）

99％以上の純度のNbとTaの化合物が，この系によつて得ることが出来，それは大規模な装置で行われる場合に非常に効果的である。この系は出発物質中の比率に関係なくTaとNbのすべての混合物に適用することが出来る。（*）

バナジウム塩化物の熱還元法　(C.A. 5697)

F.E.Block 外2名；U.S.Bur.Mines,Rept.Invest. №5722，17 pp.（1961）

VCl_3 の還元によつて靱性バナジウムが得られる。最純バナジウムは一般に VCl_3 から作られる。VCl_3 の1～4Kgが1回のバツチで作られV回収率は90％以上である。4365Kgの VCl_3 のロットが化学量論的な量の144％のMgと反応して86％のVを生産し，43 Rockwell 硬度をもつ，化学量論的な量の200％のNaで VCl_3 を還元すると97％のVを生産し，Rockwell硬度は67である，NaとMgを結合させたものは両金属酸化物の低融点混合物を作るからもつと低い温度で反応を完成さすことが出来る。スポンヂから溶融したVボタンは，それがRockwell B硬度で85以下ならば直接薄板に圧延することが出来る。

Nb_2O_5 のCによる還元　(C.A. 5699)

Ernest Roger Stevens外1名；U.S.At.Energy Comm. 1S－339, 40 pp.（1961）

Nb金属はNb_2O_5 を1μ以下の真空に引き乍ら1800.°で直接C還元することによつて作ることが出来る。反応が完全に行われた場合は金属中に残つている成分は主にNb_2C とNbO である。残留Oは真空で2000°でNb の低級酸化物を揮発させることによつて金属中から除去することが出来る。それ故Nb_2O_5の簡単な直接還元を行ない，それを電弧溶解することによつて工業的な規模でNb金属を製造することが出来るだろう。

Nb_2O_5 －ZnO系　(C.A. 6920c)

A.J.Pollard；J.Am.Ceram.Soc. 44，630（1961）

ZnO－Nb_2O_5 系の状態図が研究された，化合物は3ZnO・Nb_2O_5（m.p. 1308°）ZnO・Nb_2O_5（m.p. 1400°C）Nb_2O_5が20，32，60 の各%に共晶があり，そのm.p. は1300，1285，1365°C である。

溶融塩電解によるボロンの製造　(C.A. 7046i)

D.Z.Hobbs 外2名；U.S.Bur.Mines,Rept.Invest.№5893，17 pp（1961）

純Bを得るための非経済性の方法である。多くの浴のうち2ケだけがBをえるために有効であつた。1つはkF，LiF，KBF_4，B_2O_3，他の1つは，KF，KCl，B_2O_3 である。このうち前者の方が良好であつた。これらの浴から90～5%のBがえられた。ルツボ材料としてはNational carbon.A.T.J.Graphite が良好であつた。lowC-ironは良好な陰極材料であつた。適当な浴温は800～50°C。

溶融塩電解によつて得た2種類の新しいホウ素化マンガン　(C.A. 8457)

Suzanne Alenard；Compt.Rend. 253，1213（1961）

950°アルゴン気流中でKBF_4，Mn_3O_4，KF を電解し陰極でMnB_{10} とMnB_4 を得た。MnB_4 は正方晶系で単位格子中に8分子が存在し，a＝6.34Å，C＝4.5Å である。MnB_4はMn_3B_4，MnB_{10} または12と混在しているとき化学的方法では分離することができない。MnB_4 とMnB_{10} またはMnB_{12}のデバイシエラー図と強度を示した。

酸化バリウム－5酸化ニオブ二成分系の相平衡　(C.A. 56　9480)

R.S.Roth 外1名；J.Research.Nath.Bur Standards 65 A. 337－44 (1961)

$BaO-Nb_2O_5$ 系の状態図を，その溶融挙動およびX線分析データから作製した。$BaO:Nb_2O_5$ 比が5：2，1：1，6：7，3：5，および1：3の個所で5ケの化合物が観察された。又，6：1の化合物が推定された。1：1化合物は融点が1455°Cであり，唯一つの安定な同質多形を有する。しかし第二の準安定な型は作られ得ない。5：2化合物は1452°Cでcongruentlyにとける。6：7，3：5および1：3の相は夫々1330°　1290°および1315°Cでincongruentlyに融解する。

6：1化合物の相関係は決定出来なかつた。

窒化ホウ素の高温における熱力学的性質と特性　(C.A. 10997)

V.V.Fesenko；Poroshkovoya Met., Akad.Nauk Ukr.S.S.R. 1，№4，80－5 (1961)

化学反応 BNsolid → Bsolid ＋½ N_2 の平衡状態におけるkcal で示した "isobaric potential"（第一番目の数字），反応速度定数の－log（第二番目の数字），雰囲気のN圧（第三番目の数字），は1500°Kで29.4，4.29，2.62×10^{-9}，2300°Kで12.7，1.21，3.76×10^{-3}，BNsolid → Bgas＋½ N_2 では2500°Kで23.2，2.03，2.80×10^{-2}；2900°Kで1.8，0.14，5.12×10^{-1} であつた。反応BNsolid＝BNgas に対して報告された値は　　とBNの蒸気圧は2500°Kで44.4，1.14×10^{-4}；3000°Kで22.6，2.10×10^{-2} である。2500－3000°Kでは標準解離熱は163で，標準昇華熱は160Kcal/moleである。BNを≧2500°Kに加熱すると，気体のN，B，とBN（N＋Bの相互作用から）が形成される。しかし，BNの圧力はNの平衡圧よりも二桁小さい。

ケイ素化マンガンと塩化マンガンの熱力学的性質　(C.A. 11001)

L.Rossemyr，T.Rosenqvist；Trans.AIME 224，140－3 (1962)

$Mn+2HCl=MnCl_2(g)+H_2$ の平衡状態が1090°において純粋なMnとMn－Si 合金について研究された。この反応では標準自由エネルギー$-\Delta F^\circ_{1363}=$

$-19{,}700 \pm 300$ calが観察された。他の熱的データと合せて$Mn(S, \beta) + Cl_2 = MnCl_2(g)$なる反応の標準自由エネルギーが次式のように導かれた；$\Delta F^0 = -56{,}140 + 9.78T \times \log T - 40.10T$。種々のケイ素化マンガンの形成に対しては次のような自由エネルギーが得られた。

$5Mn + 3Si = Mn_5Si_3$，$\Delta F^0_{1363} = -4\,15 \pm 1.5$；$Mn + Si = MnSi$，$\Delta F^0_{1363} = -10 \pm 0.5$；$Mn + 2Si = MnSi_2$，$\Delta F^0_{1363} = -1\,1.500 \pm 0.5$ kcal

耐酸化性のホウ素化物の組成　(C.A. 11249)

P.T.B.Shaffer；Am.Ceram.Soc.Bull. 41，96－9 (1962)

10 mole%$MoSi_2$と90%ZrB_2の固溶体が作られ，これは熱伝導及電気伝導率が良く，良高温強度をもち，3500°Fで4 hr. の酸化にも抵抗性がある。この組成のものは塊状で用いられ，或いは，SiC被覆のような種々の酸化される基質に対し保護剤として用いられる。

火焔焼成法におけるSiCの安定性　(C.A. 12556)

Z.Basus；Sklar Keram. 11，30－2 (1961)

酸素，空気，水蒸気，CO，CO_2気流中のSiC粒子の挙動について記述されている。SiCの種類，粒度分布，による酸化試験の結果，酸化反応物の中のSiCの含有量について述べられている。

B.

高純度Si　(C.A. 56，168f P)

W.C.Heraeus G.m.b.H.；Ger. 974,625，(Cl.12i) Appl.Mar. 20，1953，

高純度Siは$SiCl_4$のようなハロゲン化ケイ素を1000～1300°で未精製のSi

に作用させることにより製造される。$SiCl_4$の圧力は0.01～10 atmまで変化する。反応室の壁は，石英ガラスである。フラスコで$SiCl_4$の液体を熱することによつて生じた$SiCl_4$の蒸気は，1250°の石英管中の低品位Siの上を通る。$Si+SiCl_4(g) \rightleftarrows 2SiCl_2(g)$の反応によつて生じた$SiCl_2$の蒸気は管の冷い部分（1000°）で分解してトランジスターに使われる高純度のSiの結晶となる。粗Siは，SiとSiO_2を真空中で熱して得られるSiOによつて置きかえることができる。SiOはSiとSiO_2に変化し，生成したSiが$SiCl_4$と反応する。SiO_2を用いると，酸化物の不純物が，SiO_2中に入るという利点がある。$SiCl_4$は，反応室中でSiとClから作られる。この方法は，$SiCl_4$蒸気を担体ガスで循環させて，工業化することができる。

メラミンからBN（ボロンナイトライド）の製法　(C.A. 1147p)

Union Carbide Corp.; Ger. 1,087,578 Dec. 3, 1958

B_4Cの製法　(C.A. 1147p)

United States Borax & Chemical Corp; Brit. 870,083 Feb.13, 1958

BNの製法　(C.A. 1147p)

United States Borax & Chemical Corp.; Brit. 870,084 Mar.24, 1958

窒化硼素　(C.A. 4367i)

Hitachi, Ltd.; Japan. 11,822, Aug.24 (1960)

硼酸塩20gとNH_4Cl 5.6g の混合物をNH_3気流中850°で2時間電気炉内で加熱し，生成物をH_2O中で煮沸し，NaClおよびその他の不純物を溶かし去る。BN（4.5g）の粉末状結晶を得る。

溶融塩電解によるNbの製造　(4524aP)

Ernst Adalbert Pokorny; Brit. 879,839, Dec.10, 1958

Nb_2O_5 100 g あたりCa 60 , Mg 36 , Al 25 , Zn 75 , 希土類金属105 g をハライド，オキシハライドまたは酸化物として融液に加えることによりNbの低級酸化物の場合に比べてNbの析出がより確実に行なわれる。

炭素鋼の電解法による硼化反応　(C.A. 4525fP)

N.N.Nogtev ; U.S.S.R. 138,638 , Sept. 3 , 1960

硼化反応は55～65 % の溶融B_2O_3および45～35 % の無水$Na_2B_4O_7$ の媒体中で行なわれる。

高純度シリコン　(C.A. 6901i)

Siemens & Halske A.-G. ; Ger. 1,102,117 Appl. May. 18 , 1954.

例えば，$SiHCl_3$ やSi塩化物とHとの混合物のようなガス状のSi化合物の熱分解によつて，Si元素が長い，熱いSiを含んだwire 上に，集められた。wire には加熱電流が直接流される。

純．Nb , Ta , W , V , Re　(C.A. 6971P)

E.I.du Pont de Nemours & Co ; Ger. 1,111,835 Nov. 14 , (1957)

$NbCl_5$, $NbBr_5$, NbI_5 , $TaCl_5$, $TaBr_5$, $ReCl_5$, WCl_6 はSiO_2 で作られた反応管中で800 °CにおいてH_2 , H_2とAr又はHe との混合ガス，によつて連続に還元できる。ガスの量はハロゲン1モルに対して20～200 モルでガス中に金属の粒子が常に浮遊している。代表的反応としては$2NbCl_5 + 5H_2 \rightarrow 10HCl + 2Nb$ 金属粒子は，～0.5 mm まで成長し，反応管外に持出される。

タンタルをニオブから分離する方法　(C.A. 12600)

R.S.Aries ; Brit. 890,463 , Feb. 28 , 1962

酸化物を塩素化あるいは臭素化してそれらの五ハロゲン化物を分別蒸溜して分離する。760 mmHgのb.p. は$TaCl_5$ 239.3 °, $NbCl_5$ 254.0 °, $TaBr_5$ 348.8 °, $NbBr_5$ 361.6 °である。17.2 % Ta , 10.1 % Nb を含む鉱石360 g を塩素化し

7 hr 蒸溜した。238°C以下で38 g；238～40°で114 gの$TaCl_5$，240～52° の中間溜分88 g，252～5°で72 gの$NbCl_5$，255～300° で16 gの溜分がえられた。＞98％の Ta の収量は65.5％，＞97％ Nbは62％である。〔*〕

6. RE，Th，U

A.

高温における Th と ThO_2 の反応および ThO_2 の蒸気圧

(C.A. 56，32e)

A.J.Darnell 他1名；U.S.At.Energy Comm.，NAA-SR-6498，18 pp.（1961）

Th と ThO_2 の溶融混合物の蒸発について ThO_2 をライニングしたWの噴出セル（effusion cell）を用いて研究した。（1984°～2564°K）マススペクトルによれば，この混合物より出て来る気体の最も多いものは，ThO であつた。ThO の蒸気圧は $\log P_{atm} = -(22{,}200 \pm 700)/T. + (4.70 \pm 0.31)$ 溶融状 Th 中の ThO_2 の溶解度は，試料を真空溶融し冷したのち，Oを分析して，求められたが，2090°Kで 3.5重量％であつた。

固体の ThO_2 の蒸気圧は，2268－593°KでWセルを用いて噴出法で測定した。これは，$\log P_{atm} = -(35{,}500 \pm 1100)/T + (8.16 \pm 0.47)$。Th の蒸気圧については $\log P_{atm} = -27{,}960/T + 5.575$ 溶解度について研究したところ，Th(ℓ) と ThO_2(s) の mix からの Th および ThO_2 の分圧は，上記の Th(g) および ThO_2(g) の圧の式から得た値よりも小である。

溶融 ThF_4 および UF_4 の密度　(C.A. 56，33b)

A.D. Kirshenbaum 他1名；J.Inorg. & Nuclear Chem.，19，65－8（1961）

Mo 製ルツボおよび沈みを用いて1300～1700°Kにおける ThF_4 および UF_4 の

密度を測定し，それぞれ 7.108－0.0007590 Tおよび 7.784－0.0009920 Tなる値を得た。これらの値から，溶融液の分子容および熱膨脹係数が計算された。

UO_2 の熱伝導度におよぼす固溶体添加の影響　(C.A. 56，35 a)

Richard M.Powers 他2名；U.S.At.Energy Comm.SCNC-317，128 pp.（1960）

UO_2 に CaO，Y_2O_3，Nb_2O_3 を添加すると熱伝導度がさがる。0.65 μ における発光スペクトル度（spectral emissiuities）は 0.7～0.8 で，添加に関係はない。添加物は 680 °F，2500 lb/sg in の蒸気のもとでも腐蝕速度に影響を与えない。

Y_2O_3 や CaO の原子数％が増すにしたがつて格子定数が減少する。

$PuCl_3$－RbCl および $PuCl_3$－CsCl 系の相平衡　(C.A. 56，58 g)

R.Benz 他1名；J.Phys.Chem.，65，1461－3（1961）

熱分析法の外に光学およびX線データを参考として相平衡図を求めた。そして，つぎの化合物を確認した。Rb_3PuCl_6，Rb_2PuCl_5，$RbPu_2Cl_7$，Cs_3PuCl_6，$CsPu_2Cl_7$

希土類元素の malonates および succinates の溶解度およびそれらの錯塩の安定度　(C.A. 56，62 a)

I.M.Korenman 他1名；Trudy po Khim. i Khim. Tekhnol.，3，278－83（1960）

TBP による Am の抽出　(C.A. 56，66 i)

V.I.Zemlyanukhin 他1名；Radiokhimiya 3，411－16（1961）

純粋な $(BuO)_3PO$ による NO_3^- 溶液からの Am の抽出が，室温（20±2°）で有機相と水相の容積比 1：1 について研究された。水相中の Am の初期濃度は 0.1 mg/ℓ 以下であつた。分配係数（α＝平衡時の有機相中の Am／水相中の Am）が NO_3^- 濃度，および水相中のカチオンの性質の函数として測定された。一般に α は，NO_3^- の濃度が増すと増大する。しかし，増大の速度は一定でない。そして HNO_3 濃度が 2～

11Mのときαの値は不規則に変動する。種々の硝酸塩溶液に対して，6.0M のNO_3^-に対するαの値は：$Al(NO_3)_3$ 250，$Cr(NO_3)_3$ 85，$Fe(NO_3)_3$ 32，$Mg(NO_3)_2$ 177，$Mn(NO_3)_2$ 52，$Ca(NO_3)_2$，235，$LiNO_3$ 240，$NaNO_3$ 54およびNH_4NO_3 165 である。異つた塩の塩析効果は，それぞれのカチオンのイオン化電位が減ずると増大する。Al，Mg，およびNa の硝酸塩に対する $\log[NO_3^-] - \log\alpha$ のプロットは直線になる。もしHNO_3がAmを含む 1.1～5.5M の$NaNO_3$ 溶液に加えられると，αの値はHNO_3濃度が 0～3.3M の範囲で増加すると減少する。HNO_3を含まない 2.3M$NaNO_3$に対してαは 2.5 であり，3.3M のHNO_3を含む同じ溶液では 0.34 である。Amおよび硝酸塩の水相中の活量係数（γ）の計算値は，イオン強度 4 で，$LiNO_3$，$NaNO_3$，NH_4NO_3 の溶液では夫々，γ_{Am} 0.48，0.34，0.25，$\gamma_{NO_3^-}$ 0.79，0.52，0.48であつた。有機相中で$Am(NO_3)_3$ n〔$(BuO)_3PO \cdot mHNO_3$〕なる型のコンプレツクスが存在し，水相中にAm-HNO_3 のコンプレツクスが存在していないことが，実験データに基いて想像される。

TBPによる$UO_2(NO_3)_2$の抽出における希釈剤の性質の影響

(C.A. 56，67e)

M.F.Pushlenkov他2名；Radiokhimiya 2，537－40（1960）

$(BuO)_3PO$（I）の抽出性は希釈の程度，希釈剤の性質に依存する。$UO_2(NO_3)_2$ の抽出の実験が，Iおよび，希釈剤として$CHCl_3$，1.2－ジクロロエタン，EtBr，CCl_4，$(CCl_2F)_2$ および $(CCl_2)_2$ を用いて行われた。Iの抽出能率は，希釈剤のこの順序で増加する。しかし，それらの物理的性質例えば，誘電恒数nや，双極子能率には直接関係しない。純粋なIおよびCCl_4，$CHCl_3$，PhBr 溶液中のIの赤外スペクトルの研究により，分子間のエネルギーは各場合で相違していることが分つた。このため，研究の結果は，理想とは大きく相違している。

Organophosphorus compdsによる希土類元素の抽出：Diamylphosphoric acid (C.A. 56，67h)

E.N.Patrusheva 他2名；Radiokhimiya 2，541－8（1960）

$(AmO)_2P(O)OH$（I）による抽出におけるYとEuの分配係数をHNO_3（0.1～12M溶液），H^+（C_6H_5 中におけるIの濃度 0.90－0.98M溶液またはhydro-

genated naphtha 中の 2.45 MI溶液，pH 2～5，$NaNO_3$ の添加によつて NO_3^- 濃度一定），Iおよび NO_3^- 濃度の関数として求めた。その結果，弱酸性溶液では，Iによる抽出における R.E の分配係数 K_p は有機相における溶媒の濃度の3乗に比例し，水溶液相では H^+ 濃度の3乗に逆比例し，NO_3^- 濃度には無関係であることがわかつた。

$UO_2 + 1/2\,C\,(gr) + Cl_2\,(g) = UOCl_2(s) + 1/2\,CO_2(g)$ に関する emf 法による熱力学的研究　　(C.A. 56, 73 f)

M.V.Smirnov 他3名；Doklady Akad.Nauk S.S.S.R., 130, 581－4 (1960)

UO_2+C+$UOCl_2$／溶融NaCl+KCl+UCl_4／Cl_2，C セルの e.m.f. の温度による変化が測定され，このデータが，$UO_2(s) + 1/2\,C\,(graphite) + Cl_2(g) = UOCl_2(s) + 1/2\,CO_2(g)$ の反応の Δz の計算に用いられた。

$\Delta z = (-32{,}900 - 22\,T)$ cal./mole $UOCl_2$ この値から文献のデータを用いて，$UOCl_2$ の ΔHformation と ΔS が計算された。$H^0 = -255{,}900$ cal./mole；$S^0 = 49.2$ e.u. これらは，使用した文献値とよく一致するので，この方法は，オキシクロライドを生成する塩素化反応の熱力学研究に適している。

R.E.-boratesの製造および性質　(C.A. 56, 157 b)

E.J.Felten；J.Inorg. & Nuclear Chem., 19, 61－4 (1961)

ABO_3 (A=Y, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb or Lu) はそれぞれの酸化物を 1200～400 °C で反応させて製造された。イオン半径の小さいイオン（YおよびSm～Y）の borates は vaterite (μ－$CaCO_3$) と同形の構造であつた。ABO_3 は 1400 °C 以上で接触する。

Alkyl-phosphate による Nd と Pr の抽出　(C.A. 56, 159 a)

G.K.Eremin 他2名；Zhur.Inorg.Khim. 6, 1487－8 (1961)

NbおよびPrの trialkylphosphate－$LiNO_3$ と H_2O－$LiNO_3$ 間への分配係数が表に示されている。tributyl phosphateおよびtriamyl phosphateが用いられた。

Dodecylphosphoric acidによるUの抽出　(C.A. 56, 159b)

Tadeusz Urbanski ; Nukleonika 5, 341－53 (1960)

20 °CでUO$_2$SO$_4$溶液（Ⅱ）からUをdodecylphosphoric acid（Ⅰ）で抽出する研究を行つた（Ⅰ/Ⅱ＝1：7）。15～20分で平衡に達し，1：U（Ⅱの飽和溶液と平衡にあるU）のモル比は1.65：1であつた。抽出係数$E^\circ = C_I/C_{II}$はⅡ中のUの初濃度に逆比例した。H_2SO_4（Ⅲ）濃度（moles/ℓ）の函数として$\log E^\circ = -0.244 C_{H_2SO_4} + \text{const.}$で示され，ⅡのpHは$\log C_{II}$と直線的関係を示し，抽出は，それより低い値を示した。Ⅲの添加によつてpHを変え，Na_2SO_4の添加によつて〔SO_4^{--}〕（Ⅳ）を一定に保つときは次の関係式が得られた。

pH＜2のとき $E^\circ = a/[H^+]$ ； pH＞2のとき $E^\circ = a/\sqrt[3]{[H^+]}$。

Ⅳが1MまではE°への影響は少ないが，Ⅳ；Uのモル比が＜4：1のときはE°は急上昇を示した。Fe^{++}は10 g/ℓまではE°への影響はなく，Al^{+++}の影響は極くわずかである。またFe^{+++}の影響も僅少である。Fe^{+++}：U＞1（モル比）のとき，E°は一定となる。Uは10 NHClによつてⅠから簡単に（2分間で）逆抽出し得る。Ⅰ中にUを14日間保つても逆抽出には影響がなかつた。

希土硝酸塩とtri－またはdibutyl phosphateを含む系における錯塩の形成　(C.A. 59, 164c)

L.Coghi 他1名；Ateneo Parmense 31, Suppl. №2, 132－8 (1960)

ランタニドの硝酸塩とBu_3PO_4（TBP）およびBu_2HPO_4（HDBP）間の錯塩形成について，CCl_4中のphosphateの種々の濃度の溶液によつて1－3MHNO_3溶液から抽出される希土の量についてのpartition coeffs.を求めることによつて研究された。TBPとは$M(NO_3)_2 \cdot 3$(TBP)（Ⅰ），（M＝La, Nd, Y or Yb）の，過剰のHDBPとは$M(DBP)_3 \cdot 3$(HDBP)（Ⅱ），（M＝La or Pr）の錯塩が見出された。形成定数；KはⅠについては～1（決定法はFomin, et al., CA, 53, 11953g）；Ⅱ（M＝Pr）については$\log K = 15$であつた。希土類元素のTBP, mono-, dialkyl phosphate, dialkyl pyroph osphateなどによる抽出について総説がのべられている（49 references）

希土類元素金属　(C.A. 56, 245 b)

E.M.Savitskii ; Metalloved. i Termichesk. Obrabotka Metal. 1961, №9, 19－33

総　説

カルシウムによる四弗化ウランの還元の熱力学　(C.A. 2046)

N.P.Galkin外2名 ; At. Energ. (U.S.S.R) 11, 257－60 (1961)

CaによるUF_4の還元反応の反応熱，自由エネルギーおよび平衡恒数の対数を種々の温度において算出した。夫々の値を示す（ ）内は温度

－137.6, －134.3, 98.49 (298) ; －135.5, －125.7, 27.46 (1000) ; －147.3, －118.9, 17.32 (1500) ; －274.9, －98.3, 10.74 (2000)

および－273.5 Kcal/mole, －54.3 Kcal/mole, 4.74 (2500 °K) 熱力学的計算による数値はCaによるUF_4の還元がMgによるよりもすぐれていることを示している。

U－B－C系　(C.A. 2064)

L. Toth, 外3名 ; Monatsh, 92, 794－809 (1961)

U－B－Cの3元系合金について850 °Cおよび1300 °Cに数時間熱処理したのち，X線回析によつて測定した。以前から知られていたUB_2, UB_4 およびUB_{12}の存在をU－B系で確めるとともにU－C系でUCおよびUC_2を確めた。しかし，U_2C_3は認められなかつた。3成分系においてはほゞUBCなる組成の三成分の単一相がみとめられた。この結晶形は可成り広い範囲でUC, UC_2, C, UB_2 およびUB_4 とともに平衡して安定に存在した。*

UB_4 と ThB_4　(C.A. 2898 f)

K.J. Matterson, H. Jones ; Trans. Brit. Ceram. Soc. 60, 475 (1961)

UB_2, UB_4, ThB_4の物理的性質を調べた。その中には，熱膨脹，熱伝導，密度，気孔度，硬度，融溶温度，破壊強度，気体による耐蝕性等が求められた。ThB_4は1～5％ThO_2と1～5％ThB_6を，UB_2とUB_4は1～2％UO_2を夫々含んだものである。

UB_{12}の合成　(C.A. 3101f)

Yu.B.Paderno ; At.Energ. (U.S.S.R.) 10, 396 (1961)

単一相のUB_{12}の生成について研究した。硼化物は酸化ウラニウムを真空中，1300～1900°に於て，Bで処理することによつて，希土類の硼化物を使用する方法でつくられる。生成物は灰色の金属粉末状である。1300～1900°で充分加熱すると単相生成物が得られる。結晶硼化物はa＝7.472A である。これは単相のUB_{12}を生成する方法として簡単で，実用的である。

一炭化ウラニウムの粉末冶金　(C.A. 3228b)

M.Korchynsky ; U.S.At.Energy Comm. TID－7614, 66－92 (1961)

製造方法がUC粉末の性質にどの様な影響を及ぼすかについての研究である。製造方法は600～800°に於ける気体炭化水素（CH_4，C_3H_8）によるUの炭化，1600～1800°でののUO_2＋C の化学量論的反応，C＋U或はC＋UO_2 の化学量論的アーク熔解がある。冷間成型の主な方法，固態焼結に及ぼす因子，1800°以上でおこる化学的，構造的変化，Uの蒸発，UCの熱分解について述べられている。液態焼結或は熱間圧縮によつて焼結温度を下げることが有望と見られる。

ウラン，Beの焼結に及ぼす表面特性 (C.A. 3229－a)

J.Williams, J.W.S.Jones, K.H.Westmacott ; Powder Met. 7, 167 (1961)

U，Be 粉末の焼結は表面膜の性質によつて強く影響される。HNO_3処理を行うとこれら粉末の焼結特性が改良される。

炭化ウランの製造法　(C.A. 4362h)

Herbert S.Kalish ; U.S.At.Energy Comm. TID－7614, 93～116 (1961)

製造法の総括を述べる。

U＋C，UO_2＋グラファイト，U＋CH_4 および U＋C_3H_8 の各反応について総説する。

電弧溶融品にはUO_2＋グラファイト反応，粉末製品にはU＋alkane反応がそれぞれ好結果をあたえると考えられる。

U_2O_5による金属の高温腐食　Ⅵ．迅速酸化に対する抵抗と合金の化学組成との関係　(C.A. 4495 b)

A.Burdese ; Metallurgia Ital. 53, 370～6 (1961)

CA 53. 9980 g参照

V_2O_5 を含む雰囲気にさらされた場合の耐熱合金の耐酸化性におよぼす微量の金属(Mn, Mo, Cu, Be, Zr) の影響について調べた。V_2O_5とこれらの金属の酸化物との熱平衡図からV_2O_5蒸気に侵蝕されやすい合金に対しては，これらの金属酸化物が保護被膜を形成する可能性が認められる。

UC中のUとCの拡散係数　(C.A. 5414)

Walston Chubb外2名；U.S.At.Energy Comm. BM1－1551, 16 PP. (1961)

UC中のC^{14}の拡散速度が1200－2000° の温度で$D_C = 0.02 \exp(-50{,}000/RT)$ なる式で表わされる。液状Uと黒鉛の間で生成されるUC中の内部拡散の速度を決定する研究が充分な分析技術のないため失敗していた。UC相の生長速度は1200－2000°の温度範囲で速度式$KD = X^2/t = 166 \exp(-71{,}300/RT)$ で表わされる。

稀土類の塩化物と硝酸塩の水和物の融点について　(C.A. 5417)

Wesley W.Wendlandt外1名；Texas.J.Sci 8, 231－4 (1961)

稀土類の塩化物，硝酸塩の水和物の融点を毛細管法によつて求めた。水和の水をもつた金属硝酸塩と塩化物の融点は各々La 70° ($6H_2O$), 94° (740)；Ce 96° ($6H_2O$), 94° ($6H_2O$)；Pr 60° ($6H_2O$), 113° ($7H_2O$)；Nd 70° ($6H_2O$), 127° ($6H_2O$)；Sm 68° ($6H_2O$), 143° ($6H_2O$)；Eu 91° ($4H_2O$), 152° ($6H_2O$)；Gd 94° ($4H_2O$), 148° ($6H_2O$)；Tb未決定，153° ($6H_2O$)；Dy 90° ($4H_2O$), 155° ($6H_2O$)；Ho 84° ($4H_2O$), 160° ($6H_2O$)；Er 84° ($4H_2O$), 153° ($6H_2O$)；

Tm 90°（4H_2O），154°（6H_2O）；Yb 溶融せず，155°（6H_2O）；Lu 溶融せず，150°（6H_2O）；Y 88°（6H_2O），160°（6H_2O）

溶融ウラニウム塩化物からの有機抽出　（C.A. 5609）

M.Taube 外1名；Nature 192，745－6（1961）

KClとCuCl（1：2モル比）の共晶混合物中に溶解したUCl_4（1.4％）を180°で抽出するために（n－C_8H_{17}）$_3$N（TOA），Bu_3PO_4（TBP），又はBu_2HPO_4（HDBP）を含んだ燐酸塩が用いられた。（＊）

化学的なウラニウム分離のための液々抽出の利用　（C.A. 5609）

I.Kiss外2名；Magyar Kem. Lapja 16，341－50（1961）

Capryl pirosphateを用いた抽出実験と一般的なU分離に関する調査

稀土類のハロゲン化物と酸化物の調整と金属還元について

（C.A. 5613）

T.T.Campbell 外3名；U.S.Bur.Mines，Rept.Invest.№5880，29 PP（1961）

Sm，Eu，Yb を除いた稀土類金属はその酸化物を無水の塩化物又は弗化物に変化し，その稀土類金属のハロゲン化物をCaで還元して作られた（＊）

UF_4の酸素との反応　（C.A. 5622a）

C.J.Mandelberg外1名；J.Inorg. & Nuclear Chem. 20，58－61（1961）

600°以上でUF_4＋乾燥O→UF_6，800°では$2UF_4+O_2=UF_6+UO_2F_2$が優勢となりU_3O_8とおそらくU_4F_{17}も生成される。ガラスと石英中では残留水蒸気加水分解は隔離することの出来るUF_6の量を減少する（＊）

セリウム族，イットリウム族金属の電解製錬　（C.A. 5759）

E.Morrice 外4名；U.S.Bur.Mines，Rept.Invest.№5868，39 pp.（1961）

普通使用されているよりももつと高純度のCeが6 inch 径の電解槽で0.8 lb/hr. の速度で生産された。（＊）

溶融塩浴中のウラニウム電解精製機構について　（C.A. 5759）

G.Boisde外3名；Electrochim.Acta 5，54－71（1961）

LiCl－KCl 共晶組成に30％位のUCl_3 を溶解したものを電解質とし，陰極にはMoを用い，アルゴンガス雰囲気中で400－50°の温度と云う条件で電解精製することによつて非常に純粋なウラニウムを得た。（＊）

結晶化ウランの構造　（C.A. 6738b）

A.H.Cash.外2名；Acta.Cryst. 14，313～14（1961）

粉末写真がZn，Cr，Niからの Ka線を用いて，うつされ，格子定数が計算された。　a　2.848±0.004，　b　5.861±0.007

c　4.957±0.005，　z ＝ 4

計算された密度は　19.1

Pr，Ndのオルソ，タンタル塩　（C.A. 6874h）

E.I.Krylov 外1名；Zhur.Neorg.Khim. 6，235～6（1961）

$PrTaO_4$，$NdTaO_4$ が化学的純粋なTa_2O_5 とPr－酸化物，Nd_2O_3 とから1200°C，30分，コランダムルツボ中で加熱して合成された。これらの塩の磁気的性質がGouy法で測定された。これらの塩は，常磁性であつて，Curie-weiss 法則に従う。

溶融硝酸塩中のNp（VI）　（C.A. 6874i）

Donald Cohen；J.Am.Chem.Soc. 83，4094（1961）

溶融，KNO_3－$LiNO_3$ へ，時にはO_3 を吹込みによつて，NH_4NO_3 を添加し，Np（V）の共晶溶液をNp（V）～Np（VI）に酸化した。Np（VI）は，スペクトルによつて検出できた。Np（VI）は融体中，高温で不安定である。硝酸塩へのNH_4NO_3 の添加は，不溶性の酸化物，NpO_2，UO_3 を含んだ，をとかしこむことができる。

UO_2-ZrO_2 系　(C.A.6919g)

P.E.Evans；J.Am.Ceram.Soc.44，631（1961）

UO_2-ZrO_2 系に関する種々な研究者間の相異が低温部，ZrO_2の多い範囲にある。

液状ウラニウムの密度　(C.A.7026f)

A.V.Grosse 外2名；J.Am.Chem.Soc.83，4665～6（1961）

水溶液中における稀土類塩化物の物理的性質　(C.A.8076c)

V.W.Saeger他1名；U.S.At.Energy Comm. IS－338，202pp.（1960）

0.1Nから飽和までの濃度範囲における稀土塩化物$LaCl_3$，$NdCl_3$，$SmCl_3$，$GdCl_3$，$DyCl_3$，$ErCl_3$，$YbCl_3$の電導度，モル比体積，活量係数が25°で測定された。100gH_2Oに対するRCl_3の溶解度（g）は，それぞれ95.55，98.50，93.47，94.65，97.62，103.49，111.84である。固相は$LaCl_3$の場合の7水化物であるのを除いて6水化物である。密度の測定から得られた見掛けのモル体積（cc/mole）は$\phi_v = A+B_m^{1/2}+C_m+D_m^{3/2}+E_m^2$の形で表わされている。各塩に対する係数A，B，C，D，E，が与えられている。平均偏差は±0.06cc/moleである。また当量電導度が0.06Nから飽和までの濃度範囲で測定された。さらに滲透圧と活量の係数も測定されている。（＊）

Zone再結晶における硝酸アンモニウム中でのランタン族の分布係数
(C.A.8282)

E.G.Avvakumov；Izvest.Sibir.Otdel.Akad.Nauk S.S.S.R.1961，№9，117

硝酸アンモニウムとLa，Pr，Nd，Sm，Erの酸化物との混合物のzone再結晶によつて，進行する溶融部分へ酸化物が移行する相対的傾向は固体相と液体相の間の酸化物の分布系数に関連づけられる。この操作によつてLa_2O_3は最も均一に分布する傾向があり，Er_2O_3は溶融管の長さの方向に最も不均一に分布する。

スクラップUF_4よりウラニウムの回収，水酸化ナトリウムによる湿式法　(C.A. 8289)

E.P.Grattan 外1名；U.S.At.Energy Comm. MCW－1466，11 pp. (1961)

不純なUF_4を23％NaOH溶液で処理し，$UO_2 \cdot 2H_2O$とする。傾瀉法によりNaFを除去し，濾過する。沈殿は硝酸に溶解し，溶液はプラントへもどす。酸化物中にはフッ素は1％以下しか存在しないのでUF_4の反応はほとんど完全であることを示している。

トリアおよびトリア耐火物の融解　(C.A. 8317)

Osamu Yonemochi外3名；Kogyo Kagaku Zasshi 63，1133 (1960)

シュウ酸トリウムを1000°で加熱してえたThO_2の粉末を灰分0.004％以下の炭素電極を備えた開放型アーク炉で加熱した。高温でThO_2が炭素と反応するのを防止するために酸素ガスを20 ℓ/min の割合で炉に通じた。ThO_2の溶融結晶（d 9.98 で n 2.10）を粉砕して0.5㎜のふるいを通過する程度にし，ついでボールミル中で25～30 hr 湿式で細粒にした。（＊）

水溶液および溶融塩からのウラニウムおよびウラニウム化合物の電着　(C.A. 8453)

Roland W. Ohse 外1名；J.Less-Common Metals 3，349 (1961)

水溶液からウラニウム化合物を電着させる実験を行ない，溶融塩から金属ウラニウムを電析させる方法について簡単な解説を行なつた。ウラニウム電析の熱力学的仮定について論じ，最も重要な反応を表示した。X線のデータ，電子回折図および顕微鏡写真についてみると，酢酸ウラニル亜鉛浴およびホウフツ化物の浴から電析した金属亜鉛の中にはウラニウム化合物とくにUO_2とUF_4が均一に含有されている。比色分析によると電着層中には最高40％（重量）のウラニウムが存在する。

トリウムーウラニウムーホウ素系　(C.A. 9478)

L.Toth 外3名；Monatsh chem. 92，945－8（1961）

Th－U－B三成分系がX線により測定されその状態図が800°Cおよび1500°Cで作られた。三成分共晶は見られなかつた。ThB_4 と UB_4 は連続的な固溶体を型成する。他の全ての結晶はごく限られた溶解性を示すのみであつた。

ランタンー三塩化ランタンの状態図　(C.A. 9479)

E.J.Keneshea 外1名；J.chem.Eng.Data 6 507－9（1961）

La－$LaCl_3$ 系における溶解度の関係が既知の試料の熱分析，過剰なLaと平衡にある $LaCl_3$ 液相の試料採取および急冷した物質の分析によつて求められた。826°における共融点が4～90 mol % La組成にわたつて見られた。それ故この系においては少くとも775°Cまでは低原子価のLa塩化物は存在しない。低原子価のLa化合物が液相中に存在するか否かは現在のデータでは決められない。La，Ce，Pr およびNdのそれらの塩化物中への溶解度が920°Cにおいて比較された。（これらの系は全て二つの液相から成つていると考えられる）共融点で比較して見ると，LaとCeは同じ溶解度（9 mol %）を有するが，Prは17%でNd（15%）より大きい。La含有量大の混合物では，固溶体の有在か，Laに $LaCl_3$ を添加しながら $\beta-\gamma$ 転移温度を低めていくことにより示された。

金属酸化物ー窒化物擬二成分系の共融点の生成　(C.A. 9479)

Pierre Blum 外2名；Compt.Rend 253，1053－5（1961）

U_2O/UN（I），ThO_2/ThN（II）および ThO_2/UN（III）擬二成分系の共融点について述べた。これらの系はアーク電気炉中，窒素気流中で金属酸化物および窒化物を溶融して調製した。（I）の共融点は UO_2 50，UN 50モル% 2200°C，（II）のそれは ThO_2 15，ThN 85モル%，（III）では ThO_2 25，UN 75モル% であつた。唯一つの金属を含む系では例えば $2UO_2 + 2C + \frac{1}{2}N_2 \rightarrow UO_2 + UN + 2CO$ の如くにして酸化物とカーボンを用いて調整した。

塩化ビスマスおよび塩化第二セリウムの高温におけるエントロピーとエンタルピー　(C.A. 9511)

G.E. Walden 外1名；U.S.Bur Mines Rept.Invest №5859 4 pp. (1961)

ブンゼンのアイスカロリメーターでエンタルピーを測定した。エンタルピーの式から計算した$BiCl_3$および$CeCl_3$の融解熱は，夫々5.60および12.78 kcal/molであつた。エンタルピーとエントロピーの増大が$BiCl_3$に対しては融点から650 °Kまで，$CeCl_3$に対しては融点から1200 °Kまで測定された。

LiCl-KCl共融物中におけるUCl_3溶液の調製と精製（1.5 Kgスケール）　(C.A. 9684)

B.A.Partridye；At.Energy Research Estab. (Gt Brit) Memo AERE-M 813 11 pp. (1961)

LiCl-KCl 共融混合物に500 °Cで30 wt %UCl_3を混じた高純度溶液の調整法（1.5Kgスケール）について述べた。又，大規模処理に適した操作技術について概略を説明した。調製されたUCl_3溶液は3 run で夫々89，94 および99 %の収率で必要とする純度を満たすものである。

フツ化ウランの化学　(C.A. 9684)

I.V.Tananaev 外3名；Uspekhi Khin 30 1940-52 (1961)

UF_3，UF_4，UF_6，UO_2F_2およびその中間生成物，フツ化物錯化合物の物理的および化学的性質について取扱つた1960年の総説

融解系：KCl-$AlCl_3$-Al におけるアクチナイド元素の分配　(C.A. 10994)

R.H.Moore，W.L.Lyon；U.S.At.Energy Comm. HW-59147，36 pp (1959)

元素90－96 のそれらの塩化物の溶融塩溶液と溶融Alとの間の725 °における分配に関するデータが報告されている。この溶融塩溶液は塩化アクチナイドを含む$AlCl_3$とKCl の混合物である。すべての場合，分配係数は系の化学量論関係によつて大きく

変化し，$AlCl_3$ と KCl が均等モルの時最大となる Th，Pu，Am，Cm の分配は 0.02－0.5 範囲の同じオーダーであるが Np のそれは約10倍大きく，U は約100倍，Pa は約300倍大きい。

シンターされた UO_2 の熱エッチング　(C.A. 11250)

B.M.Gibbs, H.Rawson ; Trans.Brit.Ceram.Soc. 60, 854－7 (1961)

磁器の熱エッチングはしばしば通常用いられている過程の不確実性を除去することがある。Ar 中 1200－1600°に5分間加熱しても，エッチング作用は起らない。エッチングは H 中で 1600°に5分加熱して観察される。スクラッチは除かれ粒子表面の粗雑性が現われる。

ランタニド及アクチニドの酸化物の高温耐火系　(C.A. 11250)

S.G.Tresuyatokii, A.M.Cherepanov ; Zhur.Vsesoyuz.Khim. Obshchestva im.D.I.Mendeleeva 6, 612－18 (1961)

参考文献　30

電解ウランの溶融　(C.A. 12633)

R.Chazot 他1名 ; Vide 16, 333－4 (1961)

電解ウランは樹状晶で非常に酸化され易い。この電析物を洗滌，乾燥してうすい Mg 内張りのゴム円筒に入れ 1200 Kg/cm² の圧力で成型する。円筒の底は U あるいは Mg の栓でとざし，全 U は2～3 Kg である。この成型棒を水冷銅ルツボ中で電子線溶融する。圧力は 10^{-5} mm に Mg のケッター作用で保たれる。

溶融された U 塊は20～40 P.P.M. の O を含むだけである。

高純度プルトニウムの製造　(C.A. 12664)

B.Blumenthal 他1名 ; Plutonium 1960, Proc.Intern.Conf. Plutonium Met., Grenoble, France 1960, 171－86 (1961)

ボンブ中の還元で 300 p.p.m. の純度の Pu が得られ，電解精製では 1000～4000 P.P.M. の純度のアノードをつかつて Mo，Ta カソードに析出させ 65 P.P.M のもの

がえられる。収量は６０％以上，PuF_4 －LiCl －KCl 浴，400－470°，0.6～8.3A/cm²，0.16～2.0 V である。〔＊〕

B.

Pu－過酸化物の沈殿　(C.A. 167dP)

James G. Barrick 他1名；U.S. 2,996,352，Appl. Jan. 26，1954

Pu は，無機酸水溶液から，まずNH_4OHや$(NH_2)_2$のようなNを含む還元剤のわずや過剰で処理して Puの四価の状態とし，次いで一部，還元して，三価とし水で $PuO_4 \cdot H_2O$ として沈殿さす。

UF_4　(C.A. 169aP)

Wayne C. Haren 他1名；U.S. 2,994,580，Appl. Jan. 24，1957

H_2O，Mo を含まない純粋なUF_4 は，3価の形でUを含むところの有機抽出剤から，HFガスによつて沈殿してつくられる。カルノタイトのH_2SO_4処理の結果等により得られた液からUを電解的にあるいはFe，Zn，Mg 等によつて還元してから抽出するのにいくらかのありふれた有機抽出剤が用いられたが，2-ethylhexyl phosphoric acid のような側鎖alkyl phosphateがBu_3PO_4 を用いたり，用いたりせずにケロシンや同様な水に不溶の溶媒の５～１０％溶液として用いられた。抽出したものは水や酸で洗い，温Nで乾し，冷い無水のHFを通じる。UF_4 の濾過しやすい結晶性沈殿が生じ，オクチルアルコールで有機リン酸塩がなくなるまで洗われる。このようにして Znアマルガムで還元した浸出液からの成品は200 p.p.m. の Znを含みMoは含んでいない。UをUF_4 として有機抽出液から回収するのに NH_4F 水溶液を用い，UF_4 をEtOH で洗滌すると，これは，Z 500，Mo 1000，P 1000 p.p.m. を含む。

アルカリ金属炭酸塩によるゼノタイムの処理　(C.A. 169fP)

Larry K. Duncan 他1名；U.S. 2,995,420 Appl. May 21, 1958

微粉砕されたゼノタイムは，その重量の0.78倍のNa_2CO_3 または他のアルカリ金属炭酸塩と混合される。これを700～800°C に加熱し，希土リン酸塩を水に不溶性の炭酸塩に変える。加熱処理された混合物はNa_3PO_4 または類似のリン酸塩を除くために水に浸漬される。そして不溶残渣は酸で処理され希土を溶出する。最良の結果は，原鉱を5～10μに粉砕し，重量約倍のNa_2CO_3 で処理されたときに得られた。ロータリーキルンで，20～60 lb. ore/hr が700～60°C で60～90 分処理され，含有希土の90～5％が酸溶液中に抽出することができた。

希土類元素リン酸塩含有鉱石の処理　(C.A 218iP)

Shigenori Tomioka；Japan 10,111 ('60)，July 28

51.2部のモナズも（R_2O_3 58.13％；ThO_2 7.97％；U_2O_3 0.08％；P_2O_3 29.80％；Fe_2O_3 0.90％；SiO_2 2.32％）と33.8部のmill scale（Fe_2O_3 99.5％）および15.0部のcharcoal を混合し，クリプトル炉で1370°C，1時間加熱すると，28.8部の金属相（21.3％P含有）と34.1部のslag（R_2O_3 82.2％；ThO_2 11.3％，U_3O_7 0.11％，SiO_2 2.6％，P 0.15％含有）を得られた。金属酸中のPおよびslag中のR_2O_3 の収率はそれぞれ92.0％および94.0％ であつた。

アクチナイド系金属およびそれらの合金　(C.A. 219f)

Erich Fitrer；U.S. 2,985,528 Appl. July 17, 1957

アクチナイド系金属は，それらのハロゲン化物をHgまたZnのような金属の過剰に用いて合金として得た。その后，合金を真空で加熱し，アクチナイド金属を得た。このようにして，O－free UCl_5 は750°C でNaおよびZnで還元され，さらに，600°，15 atm でCa－amalgamで還元された。UはZn－Hg 溶融液から分離された。

U　(C.A. 220hP)

William H. Cooke 他1名；Can. 617,076. Appl. Oct. 6, 1943

塊状Uを得るのにUF_4をアルカリ金属またはアルカリ土類金属（Mgを含む）で還元された。40～60 mole％過剰に還元剤（金属）は用いられた。

UO_2とPuO_2の分離　　(C.A. 4524fP)

Glen E. Benedict 外1名；U.S. 3,011,865, Aug. 22, 1960

UO_2とPuO_2を800 °でKCl－NaCl融液の等モル混合物中に溶解するグラファイト電極を用いて電解し，電極上にUの27％およびPuの0.25％が酸化物として折出した。*

UF_6のNa還元による溶融U　　(C.A. 6969P)

U.S.Atomic Energy Co.；Brit. 883160 Apr. 21. (1960)

空気のない耐火物でライニングされた反応炉中において，1130～1200 °Cで，UF_6蒸気がNaの蒸気によつて還元され，溶融Uが連続的に生産された。反応炉は850 °Cまで予備加熱され，UF_6とNaとの反応熱によつて，所定の温度に保たれる。炉のライニングは，黒鉛又はMgO，UF_6 100 g，Na，45 gが毎分反応炉に入れられ，毎分99.6％のUが生産され，反応炉が750 °Cにて，予備加熱されたときは，生成されたUはNaFから，分り出来ない（*）

7. ハロゲン

A.

KBr，TlBr，PbBrの三元系溶融状態図　　(C.A. 5446)

A.G.Bergman 外1名；Zhur.Neorg.Khim. 5, 1135－8 (1960)

visual－polythermal法によつて実験した。ある限られた安定度の固溶体がKBrとTlBrの間に存在し，TlBr，$2PbBr_2$と$KBr \cdot 2PbBr_2$なる組成の間に安定な連続的な一連の固溶体が存在する。相平衡図は3つの不変点，2つの共晶と1つの転移点をもつた三角形の5つの相に分れている。

塩化物溶液から炭酸塩の晶出　(C.A. 5463)

Rost Kristallov; Akad. Nauk S.S.S.R., Inst. Krist. 3, 421-7 (1961)

Calcite (I), rhodochrosite (II), Spherocobalite (II) の25%VaCl又は10%LiCl からの晶出を，内部にPt又はTiのホルダーをもつた200ccのオートクレーブ中で研究した。(*)

アルカリ塩化物溶融による四塩化ハフニウムの精製　(C.A. 5696)

A. Adams 外1名; U.S. Bur. Mines, Rept. Invest. No. 5870, 13 PP. (1961)

クロール法により得られるHfの品質は$HfCl_4$の純度により決まる。$HfCl_4$はKClとNaClで溶融するか，又は$HfCl_4$，KClとNaClの溶融混合物を通して，それを泡立たせるかすることによつて精製された。Fe，Cr，Al，Mnの金属不純物は減少し，Pb，Ti，Zn，Niも又少しではあるが減少する。FeとCrは還元する時不透鋼の装置から入つてくるが，精製する時にこれら2つの不純物については何の改良もなされていない。Oの含有量は低くなるが充分な試験がなされていないから改良法を正確に決定することは出来ない。

溶融弗化物中の酸化物の溶解度の決定　(C.A. 5702)

Bernard Porter 外1名; U.S. Bur. Mines, Rept. Invest. No. 5878, 8 PP. (1961)

融解浴が高純度の反応性のよい金属を調整する場合によく用いられる。融解した弗化物電解質からなる浴を扱う場合の重要なパラメーターは融体中に溶解している酸化物の量である。溶解した酸化物だけが陽極で反応に利用される。1250°においてUF_4 55，BaF_2 40，SrF_2 5%からなる融解塩は0.47%のOと4%のUO_2を溶解して含んでいる。UF_4 40，BaF_2 45，CaF_2 15%の場合1250°では0.36%Oと3%UO_2である。CaF_3 63，BaF_2 16，LiF 21%を含んだ850°Cの浴は0.36～0.39%Oと1.9～2.1%CeO_2を含んでいる。LaF_3 84とLiF 16%を含んだ950°における融解塩は0.39%Oと2.6%La_2O_3を溶解する。

AgCl－KBr系の融点以下の固溶体の形成　(C.A. 6707h)

Ginette Watelle－Marion，外2名；Compt.Rend. 252，3595～7 (1961)

固体における最初の反応は，AgCl＋KBr ⇄ AgBr＋KClである。KClはX線回析では明らかでない。Ag(Cl・Br) の2つの固溶体とK(Cl・Br)の1つの固溶体は，イオン拡散によつて形成される。固体と液体が平衡にある温度において加熱すると，固溶体は完全な融解の後に得られたものと同様のものがえられる。

Rb，Csの塩化物と$CaCl_2$によつて作られる系の溶融状態図　(C.A. 6707i)

I.V.Shakhno 外1名；Zhur.Neorg. Khim，5，1172－3 (1960)

RbCl－$CaCl_2$，CsCl－$CaCl_2$ 系の状態図が研究された。この系にはMCl，$CaCl_2$ (M＝Rb，Cs) が存在する。RbCl・$CaCl_2$は855°Cにて溶解し580°(825mol%RbCl) 678°(825mol $CaCl_2$) において凝固する2つの共晶がある。CsCl・$CaCl_2$は910°で溶解し，612°(89mol%CsCl) 705°(89mol%$CaCl_2$)において結晶化する共晶がある。

NaF－PuF_3，NaF－CeF_3系の相平衡　(C.A. 6708h)

C.J.Barton 外2名；J.Inorg. & Nuclear Chem. 20，45－52 (1961)

PuF_3－NaF系は，24%PuF_3で共晶 (727°) があり，$NaPuF_4$ (m.p. 842°) なる化合物がある。

CeF_3－NaF系は28mol%CeF_3 で共晶 (726°) $NaCeF_4$のm.p.は810°Cである。

Snのハロゲン塩の分子イオン中の結合の性質と活動イオンの運動エネルギー　(C.A. 6751b)

P.A.Akishin 外1名；Vestnik Moskov.Univ.，Ser.Ⅱ，Khim，15，№6，3～6 (1960)

Cs_2X_2の破片である，Cs^+，CsX^+，Cs_2X^+ イオンの速度分布が高温における

マス・スペクトルで測定された。Cs^+ Cs_2Cl^+ は$CsCl^+$イオンの部分であるがごとく過剰速度をもつ，他のハロゲンについてえられた結果は，$CsBr^+$，CsI^+ イオンについては，過剰速度をもたないことを示している。マススペクトル中のCsX^+ の比較的強さは，破片の運動エネルギーが減じると，CsF，CsIから来ると，増大するCsX^+中の結合は弱いhomeo polar である。

溶融塩化銀電池におけるイオンの移動のエントロピー

(C.A. 7039d)

S.Senderoff 外1名；J.Electrochem.Soc. 109 56～61 (1962)

Ag|AgCl(ℓ)|AgとCl|AgCl(ℓ)|Clのセルのe.m.fが測定され，これによつてサーモ，ガルバニツク，ポテンシャルに対する一般式中の，移動のエントロピーの大きが評価された。e.m.fは500～900°，40～400° の温度範囲で測定された。測定の精度の限界は，可逆性の熱力学的量によつて左右される。不可逆的量は小さいが，無視できない。系における輸率と独立なSeebeck Coeff. が実験的に認められた。

溶融LiCl-NaCl系中におけるPt，Bi電極の二重層容量

(C.A. 7042i)

H.A.Laitinen 外1名；Collection Czechoslov. chem. Communs. 25，3065～7 (1960)

Pt に対するポテンシャルと二重層容量との関係はブリッジ測定からの延長値とよく一致した，曲線の形は－0.8～－1.0Vの範囲で，高容量の二重層から低容量の二重層への移動を示す。正電圧における高容量は，この範囲においてCl⁻の吸着のあることを示す。Bi 表面における二重層の容量はPt表面のより大きい。曲線の鋭さは＜－1.0Vにおいて，上昇する。ポテンシャルはBi(Ⅱ)／Biのポテンシャルより，より負になる。

電解フッ素化によるエステルからパーフルオロカルボン酸の製造

(C.A. 8456)

Shunji Nagase 外1名；Bull.Chem.Soc.Japan 34，1468 (1961)

陽極電流密度を大にすると収率が増加した。エステル中のアルキル基側よりもアシル基側からのほうが，カルボン酸の生成が容易である。また，アシル基側あるいはアルキル基側の炭素原子数が多いほど裂化の度合が大きい。

$LiF-BeF_2-UF_4$ 三成分溶融塩系における相平衡　(C.A. 9478)

L.V.Jones 外6名；J.CAm.Ceram.Soc. 45，79－83 (1962)

$LiF-UF_4$ 系に BeF_2 を加えると次の2つの低温三成分共融点が出来る。(1) LiF 48，BeF_2 51.5 UF_4 0.5モル% 350 ℃，(2) LiF 69.5 BeF_2 22.5 UF_4 8モル% 427 ℃。BeF_2 は UF_4 と（化合物を型成したり）或いはその三成分系において固溶体中に入つたりする傾向はない。

カルシウム，バリウムおよびアルカリ金属フッ化物三成分系

(C.A. 9699)

G.A.Bukhalova 外2名；Zhur Neorg Khim 6 2359－63 (1961)

Na，Ca，Ba//F および K，Ca，Ba//F 三成分系を visual polythermal method で研究した。三成分共融点は前者の系では738 ℃，Na_2F_2 33，CaF_2 34 % BaF_2 33 %，後者では680 ℃ K_2F_2 53，CaF_2 14，BaF_2 33 %の点である。867 ℃の遷移点の組成は K_2F_2 18，CaF_2 35，BaF_2 47 %である。最も大きい結晶領域を占めていると思われる K (CaF_3) はこの三成分系内では一定の融点をもたない。

CsとNaハロゲン化物の二成分系の融解性　(C.A. 10980)

R.G.Samuseva，V.E.Plyushchev；Zhur.Neorg.Khim. 6，2139－41 (1961)

NaとCs のハロゲン化物の二成分系が磁製と石英の皿に入つたPt–PtRh 熱電対のついたKurnakov 高温計を用いて研究された。結果にもとづいて得られた表とグ

ラフによると，次に示すような組成の二成分系それぞれに一つの共融点があることがわかる。即ち，NaCl－CsCl 系における34.5 mol％NaCl m.p.490°，NaEr－CsE 原における37.5 mol％NaBr m.p.460°，NaI－CsI系における45 mol.％ NaI.m.p.435°NaF－CsF系における20 mol.％NaF m.p.615°である。

B.

弗化水素　　(C.A. 4370dP)

Robert Palmer Ruh 外1名；U.S. 3,006,727. July 3，1958

Hと炭化弗系を汚性炭触媒上を800～1100°Cで2.5～5秒 間通すことにより大量のHFを含むガスを生成する。

不純物は慣用法で容易に除去することができる。

触媒汚性体としてたとえばPt，Fe，Co，Ni，Cu，V，またはCrが報告されている。

溶融燐酸塩工業の排ガスからのフッ素の回収　(C.A. 56,9713(P))

Hinode Chemical Industry Co.Ltd.；Japan 14,209 (1960)

Appl. Dec.11 (1959)

HF，SiF_4，およびH_2SiF_6として排ガス中に存在するフッ素が次の方法でCaF_2として良好な収率でもつて回収される。即ち，Ca源としてのCaO，Ca $(OH)_2$ 又は$CaCO_3$，および水溶性アルカリ金属塩を添加した水でガスを洗い，その際生成した沈澱を回収する。カルシウム化合物の量は，洗液の pHを4－8に上げるのに充分でなければならない。*

溶融ハロゲン化物媒体中の酸素指示電極　(C.A. 11360P)

Societa d'Electrochimie, d'Electrometallurgie et des Acieries Electriques d'Ugine (by M.Rolin, J.J.Gallay) ; Fr. 1,256,640. Appl. Feb. 5, 1960

Al_2O_3が唯一の酸化物である氷晶石浴中において，酸化物含量は，不溶性の酸化物電極と参考電極間の電位差を測定することによつて継続的に記録される。1010°における$Al_2O_3^-$氷晶石については，SnO_2電極とWのフイラメントの間の起電力は660－780 mV でAl$_2$O$_3$が0から11％に変化すると180 mV変化する。他の酸化物電極としてはThO_2，Cr_2O_3，Fe_2O_3，Fe_3O_4がある。

8. 耐火物，硝子，Slag

A.

平炉中の酸性スラッグの粘度　(C.A. 56, 217C)

S.V.Shteugal'meier 他1名；Izvest.Vysshikh Ucheb.Zavedenii, Chernaya Met. 1961 №7, 72～7

平炉の温度での酸性スラグの粘度は，塩基性スラグの10倍である。SiO_2／(FeO＋MnO)の比が1600°で0.8-1から1.93に増加すると，平炉スラグの粘度は20倍に増加する。1600°で酸性スラグ中のCaO濃度が4.60から14.60％に増加すると，スラグの粘度は8.5から28.8ポアズに変化する。CaOの軟化作用は，Al_2O_3の数倍大きい。

溶融ケイ酸塩のアワ立ち　(C.A. 56, 217d)

C.F.Cooper 他1名；J.Iron Steel Inst (London) 193, 48－55 (1959)

ケイ酸塩スラグのアワ立ちに関する文献の確認実験によつて，基礎的な原因に関する，満足な結論が得られなかつた。それ故，CaO－SiO_2－P_2O_5の合成溶融物について

実験が行われた。$CaO-SiO_2$二成分系の溶融物については，アワ立ちはなかつたが，50％SiO_2を含む溶融物にP_2O_5を添加すると，著しくアワ立ちがみられた。アワの安定性は，(a) P_2O_5の割合（0～1.8％），(b) SiO_2の割合（50～63％）温度の低下によつて増大する。表面張力は，Moジエットを用い最大泡圧法によつて測定され，これによつてSiO_2とP_2O_5が表面活性な成分であることが分つた。$CaO-SiO_2$溶融物に対して表面層の成分が計算された。この系においてアワ立ちの仮説は，P_2O_5が表面，弾性の度合に関連があるが，溶融物が粘性でないと，アワ立ちを支持するのに十分ではないという仮定にもとづいている。

溶融ケイ酸塩中のMgOの活量　(C.A. 56，243h)

K.P.Abraham; J.Iron.Steel Inst (London) 196，82－9 ('60)

SiO_2，$CaO+SiO_2$および$CaO+SiO_2+Al_2O_3$の溶融体中におけるMnOの活量が1500～1650°で測定された。MnOはSiO_2とFeOよりも強く反応する。$CaO+SiO_2$との三成分系では活量は$FeO+CaO+SiO_2$の場合と同型であらわされる。SiO_2のモル分率が0.42よりも大なる場合，SiO_2と等モル分率のシリケイトをまぜることにおいては，理想状態に近い。SiO_2の量が少なる場合，混合の自由エネルギーは過剰となり酸化物1モルにつき－2Kcalにもなる。これらはMnがO^{2-}やSiO_4^{4-}と又Caが$Si_2O_7^{6-}$やこれ以上のcomplexionと会合すると云うことで説明される。

過剰の自由エネルギーを求める半経験的方法によれば$FeO+CaO+SiO_2$の場合は，±200 calの範囲で，$MnO+CaO+SiO_2$の場合は±400 calで求まる。

$CaO+SiO_2+Al_2O_3$の四成分系では1650°CにおけるMnOの活量係数は，MnOのmol％が0.07以下の場合一定で，他の三成分の比がかわると変る。

$K_2Pb_2Si_2O_7$およびPb－シリケートガラスの構造　(C.A. 1023)

I.Naray-Szabo 外1名; Silikat Tech. 12，316－18 (1961)

Zachariasenの理論は$O/Si=3$以上のPb－シリケートガラスには適用されなく，Pb－Oの距離が小さいときは（2.2－2.3Å）結合が共有結合で，距離が大きいとき（2.5－2.8A°）はPbが周囲のO^{--}とb－12のイオン結合をなしていると

考えた。(*)

リチウムガラスのDevitrification (C.A. 1161)

R.J.Jaccodine ; J.Am.Ceram.Soc., 44, 472－5 (1961)

30％Li_2O-SiO_2 ガラスのDevitrification をエッチング法によつて，$Li_2Si_2O_5$ の結晶の大きさ，数などによつてしらべた。

520，560，600° において最高結晶生長速度は 7.5×10^{-4}，8×10^{-3}，3×10^{-2} cm/hrとなつた。結晶生成の活性化エネルギーは約49 K.cal./mole.

ガラス製造の新しい制御方法および研究方法 (C.A. 1161)

V.V.Pollyak ; Trudy 1-go 〔pervogo〕 Soveshchaniya Rabotnikov Stekol'n.Prom.Belorus.S.S.R., Minsk. 1957, 60－6 (1958)

ガラスの密度と均質性を制御する方法

ガラス溶解炉の組成の動きをしらべるには螢光指示物質を用いるのがもつともよい。

ルビーガラスおよびセレン含有原料中のセレンの留晶検出した

Ⅰ．原料中におけるセレン　Ⅱ．信号燈用ガラス中のセレン

(C.A. 1161)

Z.Karch ; Szklo i Ceram. 12, 6－12 (1961)

ibid., 169－77 (1961)

原料中のSeは

$Na_2SeO_3+2SO_2+H_2O+2HCl=Se+2H_2SO_4+2NaCl$ によりSeをコロイド状に沈殿，比色分析する。

ガラスの場合は，$HF+H_2O_2$ によりガラスを溶解し，さらに $Se+2H_2O_2=H_2SeO_3+H_2O$ とする。

あるガラスにおけるBとAlの配位結合のスペクトル的研究

(C.A. 1161)

A.A.Kefeli 外2名 ; Zhur.Neorg.Khim. 5, 1768－73 (1960)

Co 着色ガラスにアルカリ金属のハロゲン塩を加えると，Coの配位結合が6（CoO_6）から4（$CoCl_4$）に変化する。

$K_2O-B_2O_3-SiO_2$ および$K_2O-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ ガラスについて実験した。

LiBaSiOガラスの合成および性質　(C.A. 1162)

M.A.Bezborodov 外1名；Szklo i Ceram. 12，161－4 (1961)

$Li_2O-BaO-SiO_2$系について，Li_2O 5－45，BaO 5－65，SiO_2 30－75モル% 範囲をしらべた。（＊）

電導度測定による溶融ガラスの粘度の測定　(C.A. 1163)

E.Nagy；Veszpremi Vegyipari Egyetem Kozlemenyei，4，375－6 (1960)

工業的作業条件でガラス融液中に電極を置き，抵抗を測定することによつて100－10,000－poise領域の溶融ガラスの粘度を連続的に測定した。

粘度（V）と電導度（K）との間には$VK \cdot n = const$ の関係が認められた。nは温度に無関係。

ケイ酸塩ガラスの強度　(C.A. 1163)

B.N.Narzullaev；Doklady Akad,Nauk Tadzhik.S.S.R. 4，3－9 (1961)

モリブデン，ホーケイ酸，および窓ガラスの強度を，引張りおよび屈曲試験でしらべた。

Na蒸気処理による板ガラスの表面のクラックについて

(C.A. 1163)

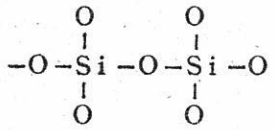
J.Nakayama；J.Phys.Soc.Japan 14，1107－13 (1959)

350 °C真空中でNa蒸気で処理したソーダーライムーシリカ板硝子上に生ずる表面クラックについてしらべた。（＊）

ガラスおよびガラス繊維の熱処理におけるX線的研究　(C.A. 1163)

A.Wlochowicz, 外1名; Szklo i Ceram. 12, 165－9 (1961)

SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, TiO_2, Na_2O, K_2O, CaO, MgO, BaO, B_2O_3 を含むガラスについて研究，熱処理および線に引くことによつて微視的な構造変化がおこる。微結晶は時効によつて高分子状の錯化合体型の化合物となり，単位構成因子としてつぎの型のものを含む



合成ルビー，および準安定Al_2O_3相の成長，性質，および色調

(C.A. 1169)

A.Neuhaus, 外1名; Fortschr. Mineral. 39, 353 (1961)

非晶質の $(Al, Cr)_2O_3 \cdot nH_2O$ から生成される安定な相は250－430°，220－3000気圧ではboehmite だけである。445－480°では，赤色のコランダムが安定，結晶状態は圧力によつて異なり，高温では赤色のプリズム状結晶が約70ミクロンの大きさに生長する。

Na_2O－CaO－MgO－Al_2O_3－Fe_2O_3－SiO_2 系から成る硝子について

(C.A. 2159)

M.R.Marinov and T.S. Modeva; Khim. i. Ind. (Sofia) 33, №3, 77－80 (1961)

この研究で用いられた成分は，Na_2O 0～16，CaO 18－30，MgO 0～18，Al_2O_3 0～24，Fe_2O_3 4～24，SiO_2 39～65％である。

希望の処方を得るため，次の比が用いられた。

Fe_2O_3：CaO：SiO_2 (1：6：13) 60～100，及びNa_2O：Al_2O_3 (2：3)＋MgO：Fe_2O_3 (9：11) 0～40。硝子は1350～1400°Cで2時間熔融され，金属板上に注がれ，室温まで冷却された。

$CaO-Ca_2O_3$ 系　　(C.A. 2159)

J.Jeevaratnam and F.P.Glasser (Uni.Aberdeen,Scot) ; J.Ame.Ceram.Soc. 44, 563～6 (1961)

$CaO-Ca_2O_3$ 系の化合物は1263°Cで CaO と融液になる $3CaO \cdot Ga_2O_3$ (I), $CaO \cdot Ga_2O_3$ (II) は1369°C及び1504°C の $CaO \cdot 3Ga_2O_3$ (III) であり，共晶は1245°C で(I)と(II)，これは，37.5％Ga_2O_3 である。そして，1323°C で57.0％Ga_2O_3 の(II)と(III)及び1457°Cで68.0％Ga_2O_3 の(III)と $\beta-Ga_2O_3$ である。包晶反応は36％で1263°C にある。

$K_2O-PbO-SiO_2$ 系のガラス中のNiイオンの配位平衡

(C.A. 2160)

T.I.Veinberg ; Stroenie Veshchestva i Spektroskopiya Akad.Nauk S.S.S.R. (1960), 84～92

Niイオンの配位は，硝子中に生じる化学的及び構造上の変化の鋭敏な指示をする。$K_2O-PbO-SiO_2$ 系に於いては，Niイオンの配位平衡は初期は他の2つの酸化物に対する SiO_2 の比よりも，むしろ PbO に対する K_2O の比により多く依存している。

60～80mol％SiO_2 及び K_2O と PbO の等濃度にては，多くのNiイオンは，4つの酸素原子によつて取り囲まれている。

シリカ硝子の粘性　(C.A. 2162)

Jean Yovanovitch ; Compt.Rend. 253, 853～5 (1961)

シリカ硝子の粘性 η は，1000～1200°Cで測定された。粘性 η に対する150 p.p.m 添加 TiO_2 の影響は小さかつた。他方，200 p.p.m 添加水分は，温度にして60°C上げるに等しい量だけ η を減じた。

高温に於ける硝子の電気伝導度の測定　(C.A. 2162)

Boleslaw Ziemba ; Szklo i ceram 11, 131－5 (1960)

硝子試料は電極間に保持され，330°Cに加熱された。硝子の電気伝導に対する温度の影響の計算式が誘導された。

計算値と実験値の平均の差異は3％である。

$PbO-SiO_2$ の溶解　(C.A. 2931C)

Hisashi Ito, Tsutomu Yanagase ; Trans. Japan Inst. Metals 1, 115 (1960)

$Pb-SiO_2$ 系の電気伝導度，粘性，密度を図示すると，$2PbO \cdot SiO_2$(I)，$PbO \cdot SiO_2$(II)で曲線が不連続になる。このmeltsは溶融NaClと同じような温度係数とイオン伝導度をもつている。分解電圧は温度上昇及び PbO の成分がますとe.m.f.の減少を示す。X－線解析と熱分析の結果，SiO_7^{-6}，SiO_4^{-4} などのanionがあり，$3PbO \cdot 2SiO_2$なる新しい化合物がみとめられ，650°以上でI，IIの混合物に分解した。

$PbO-PbSO_4$ 系の研究　(C.A. 3107C)

E.V.Margulis, N.I.Kopylov, A.E.Karnaukhov ; Sbornik Nauch Trudov Vsesoyuz.Nauch.Issledovatel.Gornomet. Inst.Tsvetn.Met. (1960) №6, 183

熱分析，X－線，化学分析によつて $PbO-PbSO_4$ のいろんな成分比の系について研究した。その主な状態図が塩基性の $PbSO_4$ が PbO と $PbSO_4$ との相互反応の結果いろんな温度で得られた事を説明するものであつた。この反応は500°以上では速く進行する。その結果PbOがPbの濃度の大きいものを溶解する温度で $PbSO_4$ が存在すると遊離した形では存在する事ができない。

0℃における $TiCl_4-HCl-H_2O$ 系　(C.A. 3107h)

G.M.Toptygina, I.S.Morozov ; Zhur.Neorg.Khim. 6, 1685 (1961)

$TiCl_4$ が0℃でHCl溶液（0～162％）に溶かすと TiO_2 の水酸化物が析出し溶液中の Ti 濃度は全く少くなり162％HClで0.93％ TiO_2 になる。162～36％HCl での溶解度は30％ TiO_2 以上にまで上昇し，結晶性固体相は $H_2Ti(OH)_3Cl_3$ となる。加熱するとそれらの水酸化塩化物は H_2O を失い，125℃で吸熱的に水素化が起り，340℃で非晶質から結晶性 TiO_2 へ発熱変化が起る。

鉛ガラスの表面電気伝導度　(C.A. 3133f)

A.Ya,Kuznetsov ; Zhur.Fiz.Khim. 35 , 1935 (1961)

成分Pb , $PbO \cdot 2SiO_2$ 量をかえて鉛ガラスの電気伝導度を時間に対して20°C , 50～90% の湿度で測定した。測定はGutkin らの compensation method で行つた。はじめの1～3時内では一増加するが , それ以後減少し , 6～8時間後 , 各ガラスの一定な特性に到した90%の湿度では～10^{-8}～10^{-9}/Ω−cm であつた。

耐火材料間の反応　(C.A. 3135C)

T.S.Busdy, J.Eccles ; Glass Technol. 2 , 201～8 (1961)

11種類の市販の耐火物を互に接触して , 1500°までの温度で試験した。ジルコニヤーコランダムームライト材料は1200°以上でガラス状の相が出来る。シリカ及びアルミノー珪酸塩は1500°迄は安定であるが , 1500°で反応がおこり , シリカが増えるにしたがつて反応がすすむ , マグネシヤを含む材料は1500°で若干の反応を示し , 特に高シリカの材料とは著るしい。高アルミナ材料は最も安定である。

高温被膜　(C.A. 3135g)

Robert J. Fabian,Ray L. Hauser ; Materials in Design Eng. 54 , №6 , 127 (1961)

工業材料を5つの分野に分けて報告する。プラズマアークから新しい被膜 , 耐熱金属に対する被膜 , 新しい金属拡散被膜 , 奪格被膜 , 及び他のセラミツクの被膜について報告する。

TiO_2 を含むガラスの物理化学的性質　(C.A. 4380d)

I.I.Kitaigorodski 外1名 ; Trudy Mookov. Khim-Tekhnol. Inst.im.D.I.Mendeleeva 1959 №27 , 6～22

実用ガラス3S－4 (組成SiO_2 55.3 , Al_2O_3 1.7 , PbO 30 , K_2O 9.2 , Na_2O 3.8%) を基礎ガラスとしてTiO_2を含むガラスをつくつた。SiO_2 を TiO_2 , BaO および PbO と連続的に最大限まで置換することにより6系列のガラスを得た。ガラスの溶融 , 清澄は1450°で行なつた。Ti含有ガラスの色はTiO_2の濃度の増加とともに黄白色から黄色 , 褐色に変化する。barite chrom型のガラスは

flint型のガラスよりも結晶しやすい。結晶速度は800～900°の温度範囲で最大となる。TiO_2濃度の増加とともに化学的安定性は増加する。Pb－Tiガラスは Ba－Tiガラスよりも化学的に安定である。熱膨脹係数は 89×10^{-7} から 125×10^{-7} に変化する。透電恒数は TiO_2 PbO および BaO の濃度とともに大きくなる。

ガラス融液の粘度測定装置　(C.A. 4381c)

W.Weber 外1名；Rheol.Acta 1，538～44 (1961)

半球状の底部を有する円筒型容器中で白金球を回転させる装置について述べる。

$PbO-Fe_2O_3$ 系の研究　(C.A. 5445)

E.V.Margulis 外1名；Zhur.Neorg.Khim. 5，2471－6 (1960)

$PbO-Fe_2O_3$ 系について熱分析，X線，顕微鏡試験を行なつた結果，融点1140°の $PbO\cdot4Fe_2O_3$ なる一定組成の化合物だけを作ることが認められた。PbO：Fe_2O_3 が5：1 である共晶組成は融点720° であり，$PbO\cdot4Fe_2O_3$ は ferromagneticであり，6.05の密度をもつ。又薄い層では赤色不透明で層が厚くなると黒くなつてくる。結晶格子はaが6.62，cが10.19Aのパラメーターをもつ六方晶晶系である。$PbO\cdot4Fe_2O_3$ の組成と性質は天然の磁性Plambateとferrite $PbO\cdot Fe_2O_3$ に似ている。

$CaO-ZrO_2-TiO_2$ 系の固態における相関係　(C.A. 5447)

A Cocco 外1名；Chim. e. Ind. (Milan) 43，1115－21 (1961)

反射顕微鏡による研究とX線回析法によつて $CaO-ZrO_2-TiO_2$ 系の1400°恒温状態図と $CaO\cdot TiO_2-ZrO_2-2TiO_2$ を含んだ範囲の1600°恒温状態図を研究した。その状態図は $CaO\cdot ZrO_2\cdot 2TiO_2$ と四つの固溶体範囲，10の2相範囲，それに6つの3相範囲を示している。立方晶系の固溶体はホタル石型の格子をもつた Zr^{4+} が Ti^{4i} によつて置換し陽イオン空孔の存在することを示す。

$TeO_2-Al_2O_3$ 系中のガラス生成　(C.A. 5614)

V.P.Zlomanov 外2名；Zhur.Neorg.Khim. 5，1632－3 (1960)

アランダムルツボ中で800° に0.5－2時間 TeO_2 を融解しゆつくり冷却することに

よつて，6.4％Al_2O_3を含んだ薄黄色又は緑色のガラスが得られる（＊）

Ⅱ族金属酸化物のアルミナ硼酸塩ガラスの性質について　Ⅰ．ガラスの生成と熱膨脹　(C.A. 5645)

Chikara Hirayama；J.Am.Ceram.Soc. 44，602－6（1961）

Ⅱ族の金属酸化物のアルミナ硼酸塩ガラスの生成はその酸化物の原子量とイオン電気的配列によるものである。ⅡB族のアルミナ硼酸塩はⅡA族の塩よりもより高度の液態immiscibilityと，より小さい均一ガラス生成範囲をもつ，アルミナ硼酸塩ガラスの一次の熱膨脹を測定した結果，Zn，Cd，Mg，イオンはnetwork 生成に関与すると云うことを示した。22の参考文献

ガラス中のバリウムを決定する迅速法　(C.A. 5645)

J.Minczewski 外2名；Zavodskaya Lab. 27，277－9（1961）

試料1gを$HClO_4$とHFの混合物中で溶解した后，半酸化物（Sesquioxides）を分離し，濾液の分液を0.01M Trilon B（I）でエリオクロムブラツクTの存在のもとでBa，CaとMgの合計を標定し，KCNがmasking 剤として用いられた。他の分液はBaが0.1NH_2SO_4として沈殿させ，CaとMgはpH 調整后，沈殿が存在する状態で（I）により滴定する。Baの含有量はその差から求められる。

ガラスにおける中性子－α粒子反応の影響　(C.A. 5645)

J.Paymal；Verres et Refractaires 15，259－69（1961）

73の参考文献紹介

MgO－MgF_2－SiO_2系の液相分離について　(C.A. 5649)

Wilhelm Hinz 外1名；Silikat.Tech. 12，422（1961）

ガラス相をもつた焼入試料の混濁はMgO－MgF_2－SiO_2－SiF_4なる相互系中のMgO－SiO_2系の二液相範囲から比較的大きく離れていることが観察される。混濁したガラスの電子顕微鏡試験の結果，比較的低い平衡温度において境界線$MgSiO_3$／／／SiO_2の近くの組成で2液相が生成すると云うことを確認した。

液状冶金スラグの構造と性質について　(C.A. 5697)

O.A.Esin ; Akad.Nauk S.S.S.R., Inst.Met.im.A.A.Baikova 1959, 3－46

69の参考文献紹介

溶融スラグからCrとVの電解析出　(C.A. 5703)

B.M.Lepinskikh 外2名 ; Izvest.Akad.Nauk S.S.S.R., Otdel Tekh.Nauk, Met.i Toplivo 1961, №5, 19－21

CaO 40, Al_2O_3 15, MgO 40およびSiO_2 40％ を含み，それに10−20％ V_2O_5又は5％Cr_2O_3 と5％V_2O_5 を加えた溶融スラグについて，Cr.とV を別々に電析させる研究が行われた。SiO_2 23％，Cr_2O_3 11，V_2O_5 1.2，TiO_2 18，MgO 1.5，Al_2O_3 2.5，CaO 1.6とFe 35％ を含んだ工業的なスラグからCrとVを還元することについて研究された。Vは 1.1 Amp./cm^2 以下の電流密度で陰極に析出し，1.1 Amp./cm^2 以上ではCrが析出する。工業的スラグからのVの抽出は黒鉛陽極を用い，0.8－0.9 Amp./cm^2 の電流密度で行なうことによつて増加することが出来る。

SrO−Al_2O_3 系の熱力学的研究　(C.A. 6725f)

F.Massazza ; Ann.chim (Rome) 51, 898－903 (1961)

4SrO (Al_2O_3) x 1.130 ≧ x ≧ 1.00，1300 ℃なる固溶体と同様な，4SrO Al_2O_3のα，β，両相について4NHCl 溶液への溶解熱が測定された。その結果次の値をえた。

α−4SrO (Al_2O_3)	11.2 ± 1.2 Kcal/mol
β−4SrO Al_2O_3	10.2 ± 1.1 〃
β−4SrO (Al_2O_3)$_{0.065}$	13.65 ± 1.3 〃
β−4SrO (Al_2O_3)$_{1.13}$	15.0 ± 1.2 〃

鉱物のX線回析による研究　(C.A. 6742c)

E.N.Eliseev ; Mineral Sbornik, L'vov. Geal.Obshchestvo L'vov. Gosudarst Univ, im l.Franko (1960) №14 402～28

ガラス状態において水化されたNa－珪酸塩の構造　(C.A. 6875d)

M.A.Mateev；Trudy.Mookov.Khim-Tekhnol.Inst.D.I.Mendeleeva (1959) №27, 129～36

ガラス状のNa－珪酸塩の試料が稀薄法によつて水化の研究がなされた。結晶相の大多数は水化によつて高度に水化する。水化された試料中にみられる新結晶は片状，針状，プリズム状である。水化のていどが低いときには，スペルライト状で晶出する。水化された試料の顕微鏡観察もなされている。

$Na_2O-P_2O_5-V_2O_5$系におけるガラスの磁気化学的研究

(C.A. 6919d)

K.P.Azarov 外2名；Zhur.Priklad.Khim. 34, 2560～2 (1961)

$Na_2O-P_2O_5-V_2O_5$ ガラスの磁気的性質がこのガラスのVの状態を測定して研究された。磁気的モーメント，$\mu=283\{(100/p)\times AT\}^{0.5}$（ガラス中のP＝%V；A＝Vの原子，重量）；は3.14から5.36ボーア・マグネトン変化する。これはVの原子価が5より小さいことを示している。P_2O_5の減少によるガラス中のV_2O_5の増加はNa_2O が一定のときμが小さくなる。これは，ガラス中のV^{4+}の割合の増加による。

溶融シリカのスリップキヤスト　(C.A. 6922c)

J.D.Fleming；Am.Ceram.Soc.Bull. 40, 748－50 (1961)

SiO_2の大きい形の，製造について記されている。それには，スリップ，キヤスト，乾燥，2000～2300°Fでの加熱についてのべてある。

クロマグ煉瓦と溶融酸化鉄との反応　(C.A. 6923d)

S.M.Zubakov；Izvest.Akad.Nauk.Kazakh.S.S.R., Ser.Met., Obogashchen. (Ogneuporov 1961, 92～101)

クロマグ，煉瓦と純酸化鉄融体又は他の酸化物との混合物との反応において複雑な物理化学プロセスが成分，構造，ペリクローズの性質，等について変化をおこす。クロムスピネロイドと溶融，酸化鉄との反応において，固溶体中のFeO，Fe_2O_3 は増大し，MgO，Cr_2O_3，Al_2O_3 は減じる（＊）

FeO－FiO_2 系融体の電気伝導度　(C.A. 6966b)

V.S.Balikhin 外1名；Izvest.Akad.Nauk S.S.S.R., Otdel.Tekh, Nauk., Met. i Toplivo 1961 №4, 24－8

イルメナイト鉱石は，Tiの主な原料であり，電気炉中で製錬され，TiO_2 90％を含むスラグと銑鉄が作られる。このスラグの電気抵抗は，スラグ中の電極挿入深さや，過熱条件のために重要であるTiO_2スラグの電気伝導度は1900℃にて測定され，その値は一定温度でTiO_2 の含有量に対して，klot されている。TiO_2 は，大きな，電導度を有している。オルソ，メタのFe－チタネイトに相当する。組成ではFeO－TiO_2系の電気伝導度に屈曲点が存在する。電気伝導の大きい理由は部分的に欠乏している酸素による，欠陥によるものである。

アルミナ生産のための適当な高炉スラグ　(C.A. 6977a)

V.V.Mikhailov. 外3名；Vestnik.Akad.Nauk Kazakh.S.S.R. 17，37～44 (1961)

ゲヘレナイトのないスラグ中に存在するような，Ca－アルミネイトは，Na_2CO_3 によくとける。このスラグはSiO_2 12～14，Al_2O_3 27～9，CaO 52～4，S 18～1.9％で，高炉生産において良く用いられる。スラグ量は580～600kg/ton 良好な脱硫力をもつている。アルミナーシリケイトスラグも用いることができるがこれでは，高炉のスラグ量が多く，コークス比も高い。ゲヘレナイト，Caダイアルミネイトスラグ（SiO_2 1288～29.02，Al_2O_3 39.45～47.70，CaO 22.08～38.44，MgO 0.61～4.90％）の実験室的研究は，これらを用いてTiO_2 が45～65％還元，SiO_2は15～30％のみ還元し，CaO：SiO_2 が2から1でSの低下は85～75％であつた。これらスラグの粘性は通常のものより高い。

塩基性転炉の普通管理中のスラグの相分離　(C.A. 6978g)

Hans vam Ende 外1名；Stahl u Eisen 81 641～5 (1961)

CaO が異常に低い塩基性平炉スラグは2相に分れる。この研究では，CaO 12～14％含むスラグをノルマルとした。スラグ試料を「焙ドロップ」前後でとつて分析した。分離は明日にはみられなかつた，しかしスラグ試料は，「ドロップ」後にえられた場合，細いFeO を含んでいた，これは分解によるものと考えられる。これらは「ドロップ」

後の脱燐と酸化によるものである。この時期において添加されたCaO の一部は，スラグにとけ相分離のための条件は都合がより，FeO ドロップには不溶解の CaO の粒界に集り，CaO に対しflux として働くので，スラグは急に CaO にとみ脱燐は速む。

サイホン装置による溶融スラグの吸上げ (C.A. 7072d)

M.I.Beilinov ; Sbornik.Trudov Dneprodzerrhinskogo Vech. Met.Inst. 2, 101～4 (1960)

1つの容器から他の容器へサイホンを利用して溶融スラグを吸上げる方法が，パイロットプラントで試験された。この方法は冶金装置においてスラグを除去するのに有効である（*）

ムライトの組成および融解挙動の観察 (C.A. 56, 9471)

J.H.Welch ; Trans.Intern.Ceram.Congre. 7th London. Engl. 1960, 197～206 (Pub. 1961)

高温顕微鏡で$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$を観察し，その初相が$2Al_2O_3\,SiO_2$であることを認めた。これは一定の融点をもたず融解してコランダムと液相とに別れる。包晶点は約1880°C，75%Al_2O_3 である。更に温度が低くなるにつれて$2Al_2O_3 \cdot SiO_2$ はSiO_2 量を増加して固溶体となる。$Al_2O_3-SiO_2$系では$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$は固相線温度以上で平衡相とはならない。

溶鉱炉溶融帯の溶融スラグ中の亜鉛，鉛，銅およびイオウの分布 (C.A. 56, 9781)

N.S.Krysenko 外3名 ; Izvest.Vysshikh Ucheb. Zavedenii, Tsretnaya Met. 4, №5 97～100 (1961)

溶鉱炉の溶融帯の函数として仕込物中のZn，Pb，Cu およびSの分布状態のフローシートを示した。

$La_2O_3-Fe_2O_3$ 系の状態図 (C.A. 10977)

Y.Goto, T.Kitamure, T.Takada, S.Kachi ; Funtai Oyobi Funmatsuyakin 7, 227-31 (1960)

$La_2O_3-Fe_2O_3$系の状態図がX線回折，融点測定，顕微鏡観察によつて決定された。試料として純度99.99％の$\alpha-Fe_2O_3$と99％の$La_2(C_2O_4)_3\,10H_2O$を用い，これらをダイアモンドモーターで混ぜ，粒状に鋳造した。これを1400°に3時間O_2雰囲気中加熱し，徐々に冷却するか目的の温度にまで加熱した。平衡に達したのち，空中で室温にまで冷却する。このように処理した標品を粉砕し，それぞれの標品にある相をFeKα X線を用いる回折によつて同定した。固相温度はPt–Pt 10％Rh 熱電対又は光学高温計によつて測定した。共融反応$LaFeO_3+Fe_2O_3 \rightleftarrows$液体 と"peritectic"反応 即ち$La_2O_3+\eta \rightleftarrows LaFeO_3$がそれぞれ1490，83.3mol％$Fe_2O_3$と1850° で観察された。この系の唯一の中間化合物は$LaFeO_3$である。$La_2O_3-LaFeO_3$と$LaFeO_3-Fe_2O_3$はそれぞれ1850，1490° で二つの固相を形成する。

"FeO"–MnO–SiO_2系の一部における相平衡 (C.A. 10979)

P.V.Riboud, A.Muan ; Trans. AIME 224, 27–33 (1962)

等容のCO_2とH から成るガス混合物の中に在るような強い還元性状態の下における$FeO-MnO-SiO_2$系の$2FeO\cdot SiO_2-FeO\cdot SiO_2-MnO\cdot SiO_2-2MnO\cdot SiO_2$という組成範囲についての相律図をしらべるために，冷却方法が用いられた。研究された組成範囲の多くの混合物の液相及固相温度は1173°から1345°の範囲内にある。

$Al_2O_3-ZrO_2$とNa_2O-ZrO_2系 (C.A. 10980)

H.Suzuki, S.Kimura, H.Yamada, T.Yamauchi, ; Yogyo Kyokai shi 69, 52–9 (1961)

第一の系においては，化合物も固溶体も存在せず，共融点は1890±5°でその組成はAl_2O_3 45，ZrO_2 55％ である。第二の系では，1180°以上で融解する$Na_2O\cdot ZrO_2$ という化合物があり，この形成温度はNa_2CO_3の分解温度より低い。

$Ca_2Al[AlSiO_7]-Cd_2Ga[GaSiO_7]$系 (C.A. 10980)

N.A.Toropov, Tsu–Hsiang Ling ; Zhur.Neorg.Khim. 5, 2466–70 (1960)

全組成$Ca_2Al_mGa_nSiO_7$（m，n に対する値はそれぞれ，2.0；1.6，0.4；1.1；0.4，1.6；0，2）の溶融物が熱分析によつて研究された。溶融物を冷却して得られた結晶標品について顕微鏡とX線による分析で研究された。すべての場合固溶体が形成された，液相及固相線は非常に接近しているので差がみとめられにくい，融点はAl 化合物の1590°からGa化合物の1465°まで変化する。Gaが増えるにつれ，nも増加する。

市販ガラス中に酸素泡の溶解　(C.A. 11246)

I.Kitano, C.H.Greene ; Yogyo Kyokai Shi 69, 11－16 (1961)

1気圧で0泡を4種類のガラスに導入した：Ba－Al－アルカリ金属ケイ酸塩，ソーダ石灰窓ガラス，As_2O_3 又はNaCl で〃fine〃された硬質ホウ素ガラス。前者三つのガラスでは1100～1300° で泡は時間の平方根に比例して収縮するのに対し，最後のガラスにおいては，泡の吸収速度は非常に限られ時間の1乗に比例する。

$Li_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 系のガラスから作られる多結晶性物質の強度に関する熱処理の効果　(C.A. 11248)

S.Sakka, M.Wada, M.Wada ; Yogyo Kyokai Shi 69, 35－43 (1961)

多結晶性物質の中でLi_2O 4，MgO 15，Al_2O_3 23，Si_2O 62を含むガラスから作られるものは最も高い破壊点を示す（1550Kg/sq.cm）上記のガラスの示差熱及びX線解析によると，β－ eucryptite が先づ850° 付近で沈澱し，次いでβ－spodumeneが1000°で沈澱する。標品をβ－eucryptite沈澱する800－900° で徐々に加熱することが標品の強度を増すのに必要である。強度はまた，最大保持温度を高めることによつて増す。

アルミナのシンタリング　Ⅱ．添加物としてのマグネシアの影響　(C.A. 11249)

K.Hijikata, K.Miyake ; Funtai Oyobi Funmatsuyakin 7, 112－17 (1960)

Al_2O_3の収縮又はシンタリングの始まる温度はMgOを添加することにより少し下がる。これは～900－1000°であつた。　尖晶石生成もこの温度で起りやすい，MgOを添加すると，等温シンタリングの間の収縮の度合は増すが，収縮速度は低下する。このことは，MgOがシンタリングを促進するという見解を支持する。粒子成長もMgO添加によつて増大する。シンタリング温度が高いほどMgO添加の効果も大きい。収縮は特に設計された高温膨脹計によつて測定された。

アルミナのシンタリング　Ⅰ．シンタリングに対する粒子の大きさと，雰囲気の影響　(C.A. 11249)

K.Hijikata, K.Miyake ; Funtai Oyobi Funmatsuyakin 7, 9－14 (1960)

種々な温度と，種々な雰囲気の下で，非常に細かい高純度の$\alpha-Al_2O_3$の連続的収縮が観察された。収縮の始まる温度は粒子の大きさや　の雰囲気に関係なく，1000－50°である。粒子が細かいほど収縮の進行が速い。収縮は空中でよりもAr中の方が速く起り，この差は高温ほど著しい。試料の高さの収縮の速度は，空中とAr中1200，1360，1500°における等温収縮曲線から計算された。速度は時間の1/5乗に比例する。この速度は，粗い粉末に関して測定し，計算されたものより小さく溶液の拡散式より計算された値よりも小さい。これはこの実験に非常に細かい粉末を用いたことに依るものと考えられる；シンタリングの最初の段階はこの実験のシンタリング処理の前に室温で行われた。

純酸化物より作つた耐火物質の熱安定性　(C.A. 11250)

O.M.Margulis ; Sbornik Nauch.Trudov Ukrain.Nauch.-Issledo-vatel.Inst.Ogneuporov 1960, №4, 50－62

純すいな酸化物より作られた耐火物質の熱安定性を決定する方法が与えられる。熱安定性は構造に関係する。2つ又はそれ以上の型の結晶を含む物質は，より高い熱安定性をもつ。結晶の熱膨脹係数のちがいが微少亀裂を生じさせ，これが，個々の粒子が加熱に際し，より自由に膨脹する可能性を生じ，亀裂の分布を妨ぐのである。

From Referat.Zhur., Khim. 1961, Abstor. №17K206

耐火物質の熱安定性　(C.A. 11250)

I.S.Kainarskii, E.V.Degtyareva ; Sbornik Nauch.Trudov Ukrain.Nauch.-Issleds- vatel.Inst.Ogneuporov 1960, №4, 5-17

Dinasケイ素カーバイド，マグネシトークロム鉄鉱，及マグネシトー尖晶石耐火物質が熱安定性と熱伝導率の間に直線的に反比例する量的関係があることが実験的に示された。微少亀裂の生成が，熱的安定性を確保するのに決定的である；これは種々な技術的な過程によつて得られる。例えば2つ以上の相をもつた混合物を使うことによつて得られる。From Referat Zhur., Khim. 1961, Abstr. №17K207

耐火金属に対する電子線の適用　(C.A. 11323)

W.A.Aschoff, E.F.Barock ; J.Metals 14, 204-7 (1962)

綜　説

溶融ケイ酸鉛の表面張力　(C.A. 12333)

H.Ito 他3名 ; Nippon Kogyo Kaishi 77, 895～8 (1961)

0～60モル% SiO_2のケイ酸鉛溶融塩の表面張力を円筒沈浸法により自動天秤をつかつて測定した。SiO_2濃度の全域にわたり，表面張力は温度とともに増大し，0.02 dyne cm/deg の傾きである。$2PbO \cdot SiO_2$，$PbO \cdot SiO_2$ の組成のところにわずかの不連続性がみられる。

溶融ケイ酸の表面張力　(C.A. 12333)

O.Jo ; Nippon Kogyo Kaishi 77, 468-70 (1961)

抗張力σと表面張力γは，半径rのSiO_2がきれる目方Wとの間に$W=\pi r^2\sigma + 2\pi r\gamma^2$の関係があり，$r=0.3\mu$～0.1mmで$\sigma$は6.5kg/mm^2，$\gamma=1.34\times10^6$ dyne/cmである。

ガラス製造原料の反応研究への示差熱天秤法の応用　Ⅲ．炭酸カルシウムーシリカ系　(C.A. 12551)

F.W.Wilbarn 他1名 ; Phys.Chem.Glasses 2, 126-31 (1961)

SiO_2 と$CaCO_3$の混合物は 1000 °以下では単純な$CaCO_3$ の分解反応のみ示すが1000 °以上でSiO_2の混合比に応じた種々の挙動がみられる。〔*〕

溶融状態のケイ酸に関する二，三の考察　(C.A. 12597)

C.F.Copper 他1名；Met.Soc.Conf. 7，117～31，discussion 131－2 (1961)

溶融ケイ酸の泡立ちを静めるために界面活性のある酸化物をスラグに添加する。泡立ちに関する二，三の考察を行い，効果的な酸化物は陽イオンの原子価対イオン半径の比が5～6であることが明らかとなつた。

溶融ケイ酸塩の中のアルカリ金属の自己拡散　(C.A. 12633)

V.I.Malkin 他1名；Dokl.Akcad.Nauk SSSR 141, 1127－30 (1961)

Li^+，Mg^{++}，Ca^{++}，Sr^{++}，Ba^{++}のケイ酸塩の中のK^+とNa^+ の拡散係数をK^{42}，Na^{24}をつかつて測定した。$D=Doe^{-E/RT}$ のArrheniusの式に10％以内で従つている〔*〕

B

溶融Al用容器のライニング材としての耐火レンガ　(C.A. 56，179 a)

Howard A. McDonald 他1名；U.S. 2,997,402 Appl. Apr. 23, 1958

溶融Alの浸食抵抗の大きいAlまたはAl合金鋳造用の耐火物が，CaO 5～50，Be_2O_3 15～80，Al_2O_3 2～60，SiO_2 10％を含む均一なガラス質物質から作られた。耐火物の乾燥重量を基準にして5～15％のガラス質物質をつくり，次いで耐火材料をよく混合し，それに結合剤を入れ，望む型に成型する。耐火物は，粘度，Al_2O_3，$MgCO_3$，$FeO \cdot Cr_2O_3$，$MgO \cdot Al_2O_3$，$SiC \cdot MgO$ のように酸性，非酸性，中性，および塩基性である。上の混合物のレンガは成型，乾燥し，38.°/hr

で1375°まで加熱し，最高温度で1時間保持する。

フッ素化合物を加えたリン酸塩ガラス　(C.A. 8320p)

Jenaer Glaswerk Schott & Gen.; Ger. 1,088,674 Sept. 8, (1960)

フッ素を含有するリン酸塩ガラスを製造した。このガラスはアルカリ金属およびベリリウムを含んでいない。良好な組成は$Mg(PO_3)_2$ 2.92～23.83 で最小限$Al(PO_3)_3$ 0～16.60 $Ba_3(PO_4)_2$ 0～39.76％ を含む。したがつて最小限リン酸塩含有量は20％である。この混合物にAlF_3 5.48～10.23％ および他のフッ素化合物を加える。その量は15％あるいはそれ以上でBaF_2 および SrF_2 である。

〃cellular〃高ケイ酸ガラス　(C.A. 11253P)

Pittsburgh Corning Corp. (by W.D.Ford); Ger. 1,115,117 Oct. 12,1961, Appl. May 26,1953; U.S. May 28, 1952

ガラスを形成する不純物又はB_2O_3 とC のような添加ガラス型を含む石英砂が≦1800°まで加熱されると，閉じ込められた泡をつくり，これはそのまゝの形で冷却，凍化される。もし混合物が細かく粉砕されていたならば，細粉SiC を添加することによつて1427－1621° で泡形成を始めることができる。0.1－5％添加で充分である。1715－815° に加熱している間に泡は閉じられ，この塊を980°に雰囲気にさらすことなく，冷却する。混合物中0.05～1％のB_2O_3 の使用が特に有効である。

耐火性マグネシット－クロム鉄鉱レンガ　(C.A. 11254P)

E.A.Naidovskii, N.Beda; U.S.S.R. 141,877, Nov. 15, 1961, Appl. June 3, 1960

鋼の溶融炉や転炉等のライニングに適したこのレンガは，種々な型のホールを含んでいる。この材質はクロム鉄鉱又はrO_2 で相互に層を成している。

From Byull. Izobretenii 1961, №20, 21

固い耐火性の結晶性物質　(C.A. 11254P)

Carborundum Co. (by R.F.Adamsky, C.F.Cline); Ger. 1,115,634 (Cl.80b), Oct. 19, 1961; U.S. Appl. Dec. 29, 1958

SiB_{12} は結晶性で，高度に耐火性であり非常に固い。

～80％のB含量，～20％の Si 含量の他に，これは1－8％のCを含むことができ，これが高度に耐火性で，固い三成分化合物を形成することの出来る原因である。これは室温では HF，HNO_3，HCl によつて認められうるほどの変化は受けない。B或いはBと Siのカーバイドよりも固いので 2－10 ohm-cm.の電気抵抗を示す。Cを含まぬSiB_{12} のm.p.は2250°でC含有SiB_{12}は2175°である。この材質は，研磨剤として，又，耐火石として，又，ベアリングの表面のような，耐磨剤として有用である。B含量が高いので核エネルギー使用の際の良いしやへい剤となる。

ジルコニア耐熱性材質　(C.A. 11256P)

M.Hirabayashi, K.Inamori ; Japan. 15,368 ('60) ,Oct.14, Appl.June 7,1956

1.4－5.5％MgO を 2.4－9.0％CaOとZrO_2 の粉末混合物を1350－480°に焼くと，改良された耐熱性の材質が得られる。MgOとCaOは$MgCO_3$ と $CaCO_3$ で代用することができる。

窯業用材質　(C.A. 11256P)

British Ceramie Research Assoc. (by D.B.Binns) ; Brit. 889,222, Feb.14,1962,Appl.July 7,1959

"amblygonite" ($LiF.AlPO_4$) 35－55，粘土30－65，Al_2O_3 0～30％の混合物を成型し975－1225°で焼くと熱膨脹係数+250～－30×10^{-8} (at 20－500°)の無孔性の製品が得られる。使用する成分を変えたり，焼く温度を変えると，多孔性の製品が得られる。

9. その他

A.

非水溶液中の溶質としてのLi塩，Li－perchlorateの溶解度の傾向

(C.A. 65 h)

Meyer M.Markowitz，他3名；J.Chem.Eng.Data，6，325－7 (1961)

種々の有機溶媒中における$LiClO_4$の飽和溶解度の測定が行われた。これは溶媒の構造と溶解度を知るためになされたものである。$LiClO_4$は純粋な炭化水素や塩素化した炭化水素にはとけない。溶解度が大となるのは，OやNなど電気陰性度の大なる，負の電荷をもつ基があるような溶媒中である。アルコール，酸，アミン，エーテル，ニトリル，エステル，ケトン，アルデヒドなどは一般に良溶媒。

10種のアルコールについて測定されたが，溶質の平均モル分率は0.354±0.019 Li^+と溶媒の双極子の相互作用をつよめるような因子があれば$LiClO_4$の溶解度は増す。

液態アンモニア中のNaの容積膨脹 (C.A. 69 e)

E.Charles Evers 他1名；J.Am.Chem.Soc.，83，3337 (1961)

NH_3 中へのNaの溶解による容積膨脹が測定された。データは1N以下の濃度について与えられている。膨脹は，ΔV＝(溶液の容積－成分の容積)／Naグラム原子で定義される。無限希釈の際，ΔVが大きくなることはNa金属が溶媒和したエレクトロンと，金属のイオンとに解離することを暗示している。Naの濃度を増すと，ΔVが極小になる。このとき始めて金属の性質が見られる。極小を超えて増加すると，エレクトロンは，溶媒へ放たれているのか，示唆される。

液態アンモニア中の濃厚Na－thiocyanateの物理化学的性質

(C.A. 69e)

George Constantin ; Univ.Microfilms (Ann Arbor, Mich.) Order №61-3625

185pp. ; Dissertation Abstr.22, 748－9 (1961)

溶融Pb－$PbCl_2$中における腐食試験 (C.A. 1268)

N.D.Stolica, 外2名 ; U.S.At.Energy Comm. IDO.14555, 20pp. (1961)

Mo, Nb, Ta, Croloy 21/4, Incoloy 804, 外18種の各種試料を528℃, Ar気流中でPb－$PbCl_2$－$PbCl_2$蒸気にさらし腐食試験を行なつた結果，つぎのものが腐食速度9ミル／月以下で腐食性がよいことがわかつた。

Ta. Incoloy 804, Hastelloy F. Carpenter 20 (Nb), Haynes Alloy 25, Haynes Mnltimet.

炭素管状炉 (C.A. 1311)

C.J.W.Baker ; Sper.Ceram.Proc.Symposiun Brit.Ceram. Research Assoc., Stoke-on-Trent. 1959, 289－304 (pub 1960)

炭素管発熱体による電気炉。1500～2500°の高温に使用できる。

700－1300°範囲における精密過度制御用電気炉 (C.A. 1311)

A.Z.Borucka ; Spec.Ceram.Proc.Symposium Brit.Research Assoc., Stoke-on-Trent, 265－78 (pub.1960)

垂直型電気炉，アルミナ管にPt－10%Rh線を巻いたものを使用，1270℃で±0.5°の温度制御可能

高温熱素子 (C.A. 1311)

M.Cole 外2名 ; Spec.Ceram.Proc.Symposium Brit.Ceram. Reseach Assoc., Stoke-on-Trent 1959, 279－88 (pub.1960)

1800℃ まで加熱できる電気炉，Moをヒーターに使用，電源の制御，使用条件など記載。

液体水銀の構造　　(C.A. 2070)

G.Voigtlaender-Tetzner ; Naturwissenschaften 48, 520－1 (1961)

X線強度のデータを用いてFourier法により，液体水銀の原子間距離や他の構造に関するパラメータを算出した。三次元空間を用いたモデルと比較して，単原子液体は稠密構造を形成し，その集合体の中ですべての格子および格子間の分離がおこることを示している。

無水塩化クロムの製造　　(C.A. 2141)

S.N.Basmanova ; Gidroelektromet.Khroma, Akad.Nauk Gruzin.S.S.R., Inst.Priklad.Khim.i Elektrokhim., Sbornik Rabot. 1959. 99－105

Cr 19.02％，Fe 0.22％残り水分の$CrCl_3 \cdot 6H_2O$からとCr 60％，Fe 26.9％のフエロ・クロムよりCr_2O_3のCCl_4による塩化を行ない純粋な$CrCl_3$を製造した。過剰のCCl_4は蒸溜装置により$CrCl_3$の紫色結晶を残して蒸溜除去した。$FeCl_3$も同時に蒸発し凝宿器の器壁に褐色結晶となつて析出する。この蒸溜の条件；温度CCl_4消費ならびにCCl_4の流速の影響についてしらべた。最良の結果は，650～700°(80～90％歩留り)，流速0.2～0.3 ml/min CCl_4 消費は1g/1g $CrCl_3$ であつた。(*)

$PbCl_2$－KCl系の融解　　(C.A. 2932e)

T.N.Sumarokova, T.P.Modestova ; Zhur.Neorg.Khim. 5, 2477 (1960)

$PbCl_2$－KClの液相系から比較的緩慢に錯塩ができる。液相のdiagramでは層分離と$PbCl_2$及びKClからなる非晶質な変態が現われ，$PbCl_2 \cdot 2KCl$及び$KCl \cdot 2PbCl_2$なる化合物が存在する事を示している。この層の分離は反応前の液相のはじめの状態に相当している。

$Pb(NO_3)_2$の水への溶解度　(C.A. 2943 i)

A.A.Kazantsev ; Zhur.Neorg.Khim. 5, 1598 (1960)

$Pb(NO_3)_2$ の水に対する溶解度を0～100°で測定した。その結果0°, 20°, 40°, 60°, 80°, 99.8° で夫々26.9, 35.7, 42.3, 47.8, 52.8, 56.8% (wt) の値をえた。この値はMichelやKraftらの結果と一致している。この値と一致していない他の研究者らの結果は恐らく $Pb(NO_3)_2$ の非化学量論的な試料を用いたためであろう。

炭化チタニウム－モリブデン合金の製造　(C.A. 3227 c)

V.N.Eremenko, T.Ya.Velikanova ; Metallokeram.Materially i Metody ikh Issledovaniya, Akad.Nauk Ukr.S.S.R., Inform.Materialy 1959, 25－6

TiC－Mo 合金は高温高真空での焼結及び熱間圧縮によつてつくられる。圧力は60～95 w/o TiCでは7.5 ton/cm², 5～40 w/o のTiCに対しては5 ton/cm² である。TiC が0～15, 15～20, 60～80 w/o の場合, 焼結は2050～2100° で2時間, 2200° でも2時間, 2300° では1時間が適当である。

セレン化鉛の製造　(C.A. 4346 a)

V.P.Zlomanov 外2名 ; Zhur.Neorg.Khim. 6, 1730～1 (1961)

$PbSeO_3$ をHにより350～850° で還元することによつてPbSe が得られる。500～600° における反応のPbSeの収率は97.5～100%であつた。

原料品である$PbSeO_3$ は H_2SeO_3 と $Pb(NO_3)_2$ の等モル混合物を加熱することによつて得られる。

燃料電池材料　II. 炭素電極　(C.A. 5751)

Prank Rusinko 外3名 ; Proc.Ann.Power Sources Conf. 15, 9－12 (1961)

燃料電池電極は多くの種類の充填剤としての原料, 粘結剤としてのコールタールピッチから用意される。触媒化され防湿された電極の電気化学的性質はH－O燃料電池中で測定される。電極性能と全気圧率, 気孔寸法の分散, それに焼いたCの透過性との間に

仮説的な相関々係が見出された。焼いた物質に比較して黒鉛化された物質はH－O燃料電池の電極としてはあまりよい特質は示さない。電極の性能におよぼす電極の表面積の影響はパラフインで防湿することによつて175 m^2/g から1 m^2/g まで表面積を減少するのと同じ程防ぐことが出来る。

燃料電池材料　Ⅰ．イオン交換膜　(C.A. 5751)

Harry P.Gregor ; Proc.Ann.Power Sources Conf. 15, 4－9 (1961)

イオン交換膜の機能と性質について述べている。イオン交換膜に対する基本的な予備操作と，ガス，液体両電池におけるそれらの函数について論議されている。考えられる所の性質を改良したイオン交換膜による技術についても又論議されている。

燃料電池の最近の進歩　(C.A. 5751)

Odile Bloch-Chaude ; Bull.Soc.Chim.France 1961, 2447－52

43の参考文献紹介

燃料電池　(C.A. 5751)

A.M.Moos 外2名 ; Ind.Eng.Chem. 54, №1, 65－8 (Intern.Ed. №1, 63－6 (1962))

燃料電池材料　Ⅲ．触媒　(C.A. 5752)

G.Cohn. ; Proc.Ann.Power Source Conf. 15, 12－16 (1961)

燃料電池中の触媒としてはPt，Pd，Ru，Ir，Os，Au 金属およびPt－Ru，Pd－Ru，Pd－Au，Pt－Pd－Ru 合金が用いられる。これらのC粉末上に5～10％つけられ（1000 m^2/g）陽極および陰極部において純粋なOとHをもつた H_2SO_4 電解液中で用いられる。ポテンシヤルと電流密度の関係は(1)純粋金属の中ではPtが最高その次はPdが高い電圧を示し，続いてIr，Ru，Osと小さくなり，Auは殆んど触媒的な効果を示さない(2)合金では電圧曲線は組成の％と純金属の曲線から計算することが出来る。(3) Pt濃度は1－10 mgPt/cm^2 の範囲内では重要な因子ではない。

硝酸塩融体中へのガスの溶解度　(C.A. 6720b)

J.P.Frame 外2名；Trans.Faraday Soc. 57, 1075～7 (1961)

$NaNO_3$，KNO_3，$CsNO_3$ 中へのO，N，H_2Oの溶解度がgas-liguid平衡条件の下において，f.p.の低下を観察することによつて測定された。O，Nについては降下は見出されなかつた。融体中への溶解度は，$<10^{-4}$ mol/mol であつた。H_2Oの圧力が20㎜Hgで溶解度は，10^{-3} mole/moleのorderである。溶融硝酸アルカリへの水の溶解度は，H_2O の双極子の影響によるものである。融体へのカチオン，アニオン塩の2価イオンの添加はほんのわずか溶解度を増加させる。

fluorophlogopiteの結晶化へのKFの添加の影響　(C.A. 6730e)

S.Naka 外1名；Kogyo Kagaku Zasshi. 63, 954－6 (1960)

KFが5～20％添加されたfluorophlogopite の結晶化温度，過冷が時間－温度曲線を用いて研究された。5％KFで1369°のm.p.を有する，10％KFでは，1362°，20％KF では1290°であつた。5％KFの試料は純率のfluorophlogopite と同様完全な過冷を示す。10％KFの添加によつては熱履歴に対して少し影響を与えるが冷却速度が少さくても過冷はおこらない。

fluorophlogopiteの結晶化への融体の熱履歴の影響

(C.A. 6730f)

S.NaKa. 外1名；Kogyo Kagaku Zasshi. 63, 946～9 (1960)

fluorophlogopite の結晶化は，溶融の初めに容易であるが，溶融が進行するとだんだん困難になるついには不可能になる。結晶化は融点にあげるか，溶融状態においておく時間が永いと再び容易になる。これらの試験は融体における構造変化にもとづくと考えられる。

結晶化質中の結晶相へのfluorophlogopite融体の熱経過の影響

(C.A. 6730h)

S.Naka. 外1名；Kogyo Kagaku Zasshi. 63, 950～3 (1960)

1387°－1455°Cで5～120分間加熱されたfluorophlogopiteが5～7.5°/min の冷却速度で冷却されてえられた結晶は，顕微鏡，X－線的に研究された。

比較的低温で短時間溶融されたときには大きな結晶がえられ，長時間，高温では，結晶は細かくワツクス質（chondodite を含む）とガラス相がえられる。より高温で長時間加熱すると，chondoditeの結晶は減少し，fluorophologopiteは細い結晶となる。

Zn_2SnO_4 の性質と識別　（C.A. 6875c）

N.A.Filippova，外2名；Zhur.Neorg.Khim. 5，1423－7（1960）

モル比で ZnO と SnO_2 とが1：1，2：1，3：1の混合物がコランダムのルツボ中で4～8時間1200 °C に加熱された。生成物は ZnO をとかすために，NH_4Cl 溶液で処理され，SnO_2はNH_4Cl 処理でも残留するので HCl で処理された。Zn_2SnO_4 は，固体反応で80％まで形成でき，面心立方体（a＝8.63 Å）として結晶する。

金属，中間化合物の純化の方法　（C.A. 6895f）

Sherman Susman；U.S.Dept.Com.，Office Tech.Serv.PB Rept. 164，415，7 pp（1959）

高温において，どのような不純物が移動するかヾ，SiC，ThO_2，ZrO_2 等について研究された。そのため，高温における ThO_2，ZrO_2 の熱伝導度，熱起電力，電気抵抗が測定された。ZrO_2 は ThO_2 にくらべて電気抵抗がきわめて低い。ThO_2 に CeO_2 が加えられると電気抵抗は小さくなる。CeO_2で安定化された ZrO_2 は CaO で安定化された ZrO_2 より構造的に複雑である。多結晶体中の不純物の移動が，誘導カツプリングやスペクトル拡散法によつて研究され純化効果は，SiC 中の Ca，Al について328，8.4 であつた。単結晶 SiC については，Cu，Ca，Al に対する値は，113，194，58 であつた。（＊）

エナメルの粘性試験　（C.A. 6924d）

K.H.Clemens；Mitt.Ver.Deut.Emaiefachleute 9，97－106（1961）

6つのエナメルについて，その流動性が5つの異つた方法で測定された。第1の方法は，比較溶融法で最も簡単な方法であるが主観的方法である。第2の方法は滴流試験法によると試料間の比較値が得られる。第3の方法は高温顕微鏡による観察および高温に

おける形状寸法から流動性，焼結域，表面張力等の性質をしりうる。第4には圧力下におけるエナメルの軟化現象，第5には粘性の測定が行われた。（＊）

固体のFe－Te合金の熱力学的特性　(C.A. 7005h)

V.A.Geiderikh，外2名；Doklady Akad.Nauk S.S.S.R., 137, 1399－401 (1961)

Fe－Te (0～50 at.% Fe)の固体合金の熱力学的性質が濃淡電池，⊖Fe|$FeCl_2$ (melt)，(KCl＋LiCl)|Fe－Te (固体) ⊕のE.M.F.を測定することによつて行われた。E＝A＋BT A，Bは相成分によつて変化する定数，α；γ相の形成のエントロピーは正，β相の場合は負である。この現象はFe－Sb 系における場合と同様。

Ti，Zr，Nb，Ta等の窒化物の酸に対する抵抗性と分析方法

(C.A. 8077h)

O.I.Popova 他1名；Zhur.Neorg.Khim. 5, 930－4 (1960)

室温と加熱されたいろいろな酸混合物に対するTi，Zr，Nb，Ta等の窒化物の溶解度を調べた。同じ実験がいろいろなアルカリとアルカリH_2O_2の混合物についてなされた。窒化タンタルはいろいろな試薬に対して最も安定であるようであり，窒化ジルコンは最も広い範囲の攻撃をうける。窒化物の溶解度は分析試料の分解に適用された。分析方法を発達させた。

Network liquid (網状液態) の粘度－温度関係　(C.A. 56 9438)

J.D.Mackenzie；J.Am.Ceram.Soc. 44, 598～601 (1961)

液体B_2O_3，SiO_2，およびBeF_2の流動の活性化エネルギー－E_pは温度に依存する。又，見掛上の液体GeO_2の流動挙動は異常である。B_2O_3及びSiO_2の温度によるE_pの変化は複雑であつて普通の会合液体の経験的な式に従わない。

塩化コバルト－硫酸コバルト系の状態図　(C.A. 56 9473)

P.I.Fedorov；Zhur Neorg Khim 5, 757－8 (1960)

$CoCl_2$－$CoSO_4$二成分系は$CoSO_4$ 25%，690 °Cに共融点を有する。690 °C

線は$CoCl_2$軸までは延びていない。これは固溶体が型成されることを示す。この系の組成は同質多形転位を起さないので状態図のα＋$CoSO_4$の上の水平線は固相$CoCl_2 \cdot 3CoSO_4$のところまで伸びている。同様な化合物がEvseevaとBergmanによつて$ZnCl_2 - ZnSO_4$系で見出されている。

$Ga_2O_3 - SiO_2$二成分系　　(C.A. 56, 9480)

N.A.Toropov 外1名；Zhur.Neorg.Khim 5, 2462－5 (1960)

$Ga_2O_3 - SiO_2$系状態図を，20～90wt％SiO_2 範囲で溶融物の焼戻試料および急冷凍結試料について顕微鏡観察およびX線解析を行つて製作した。それによればこの系は87wt％SiO_2，1565±10°C に共融点をもつ単一共融系である。

nの変化は純SiO_2 1.467から65wt％SiO_2 1.526の間で直線的であつた。これらの二成分化合物は溶融体の凝固，又は水熱的な条件の下でも見られなかつた。

塩化ニッケル－塩化セシウム状態図。新化合物$CsNiCl_5$中の四面体構造$NiCl_4^-$イオン　　(C.A. 56, 9481)

E.Iberson 外2名；J.phys.chem. 66, 65－9 (1962)

$NiCl_2 - CsCl$ 二成分系の状態図が示差熱分析により研究された。この系には522，541および747°Cにおける共融点を有すると同時に，$CsNiCl_3$ (m.958) Cs_3NiCl_5 (m547) の二つの一定融点をもたぬ化合物が存在する。上記の共融点は夫々$NiCl_2$ 19，27および55mol％の組成である。Cs_3NiCl_5 は青色であつてCs_3CoCl_5と同型である。これら3：1化合物においては，遷移金属イオンは4ケのCl^- によつて四面体状に囲れている。417°C でCs_3NiCl_5は固体のまゝで分解され$CsCl$ と$CsNiCl_3$ (黄色) に別れる。$CsNiCl_3$ 中のNiは8面体状に配位されている。

この二つのことを考慮すると，8面体結晶場における安定エネルギーは他の既知の$CsCl - MCl_2$ 系と同様に$CsCl - NiCl_2$における相安定に大きな役割を果していることがわかる。遷移金属塩化物錯塩中のClの多面体配位の立体化学について，結晶場の理論およびJahn-Teller distortionの点から検討した。

塩化インヂウム（Ⅲ）の塩化スズ（Ⅱ）および塩化鉛との反応

(C.A. 56, 9693)

P.I.Fedorov 外1名；Zhur.Neorg.Khim 6, 29605−6 (1961)

$InCl_3-SnCl_2$系(1)および$InCl_3-PbCl_3$系(2)について熱分析データからその組成について調べた。この両系は共融点をもつ(1)の共融点は218 °C 90 wt % $SnCl_2$であり(2)のそれは400 °C 61 wt % $PbCl_2$である。(1)においては固溶限をもつ固溶体が存在する。

三元合金Pb−Na−Kの製造への炭素及び黒鉛陽極の応用

(C.A. 56, 9878e)

A.F.Shishkina 他2名；Trudy po Khimii i Khim.Teknol. 4, 407〜11 (1961)

電解浴の中のNa_2CO_3の層の上にKCl 溶融物をおき，その中に浸された溶融Pbの層を陰極として使用した。電解浴中には6〜10個の陽極（炭素又は黒鉛）が保持された。電流12000〜18000 amp，電圧6.2〜6.5 Vという実験条件の下では，電流効率（54〜63 % に対し53〜55 %），合金生成量（1340〜1620 Kg に対し1330〜1370 Kg/24 hrs），及び陽極の寿命（720〜840時間に対し710〜720時間）等を考慮に入れて，黒鉛の方が炭素に比べ陽極としてすぐれていた。硫酸塩，鉄，水蒸気などの不純物は，電流効率を下げ，電解の進行速度を下げ，陽極の分解速度を大きくする。最もよい電流効率を与える陽極及び陰極電流密度は夫々1.23及び0.26 amp/cm² である。

イオン化溶媒としての溶融三シユウ化アンチモン　(C.A. 11200)

E.C.Puente；Anales Real Soc.Espan.Fis.y Luim (Madrid) 57, 259−76 (1961)

溶融$SbBr_3$はS_8とI_2を反応せずにとかす。2,4,6,−コリジン−HBr（Ⅰ）は$SbBr_3$中での強塩基である。SbN・$2SbBr_3$（Ⅱ）はSbNと$SbBr_3$からつくられる。SbF_3を添加するとSbN・$SbBrF_2$・$3SbBr_3$が沈澱する。Sb(OAc)$_3$を$SbBr_3$に添加すると$3SbBr_2^+ + 3AcO^-$の溶液となる。$SbBr_3$中のSb(OAc)$_3$の溶液をⅠで処理するとⅠとSb(OAc)$_3$の間には何の反応も起らない。ⅠとⅡも反

応しない。IのSbBr$_3$溶液をBBr$_3$と処理すると最初の溶液の伝導度は過剰のBBr$_3$加えることによつて一定の値に減少する。2，4，6－collidinium bromoborateの形成が仮定される。SbBr$_3$をSb$_2$O$_3$，Sb$_2$S$_3$，Sb$_2$Se$_3$又はSb$_2$Te$_3$と処理するとそれぞれSbOBr，SbSBr，SbSeBr，Sb$_3$Te$_4$Brとなる。これらの化合物は溶液から沈澱する。SbBr$_3$はHgO，HgS，HgSe，HgTeと溶媒和し，HgO，3SbO·Br，Hg$_3$SbS$_3$Br$_3$と2HgSe，3SbSeBr，SbBr$_3$又はHgSe，HgBr$_2$－4SbSeBr又はHgTe，Sb$_3$Te$_4$Br，2SbBr$_3$のいづれかを形成する。SbBr$_3$はH$_2$Oに似たイオン化酸性溶媒である。

耐火材料としての二ケイ素化モリブデン　(C.A. 11250)

A.S.Sbornik, K.N.Repenko, I.A.Getman, N.V.Gul'ko; Sbornik Nauch.Trudov Ukrain.Nauch.-Issledovatel.Inst. Ogneuporov 1960, №4, 296－317

MoSi$_2$の合成が化学量論量の粉末MoとSiからH雰囲気中1200－600°で，加圧なしに研究された。MoSi$_2$の実験室標品が予備合成無しに，黒鉛の鋳型中で40Kg/sq-cmで熱加圧して得られた。1700°で200Kg/sq.cmの熱加圧によつては，7%の気孔率のMoSi$_2$標品が得られた。真空炉で煅焼したMoSi$_2$標品は20から1580°の熱膨脹係数は122×10^{-6}であつた。固い標品は加熱の際に0雰囲気に最大の抵抗性を示した。20°では圧縮強度は4500－10,000Kg/sq.cmでこれは充填物の粒子組成と焼温度に依る。1650°では圧縮強度は350－525Kg/sp.cmである。1650°では2と10Kg/sq.cmの積荷では何の変型もみられなかつた。MoSi$_2$は耐火材料として用いられる。From Referat.Zhur.,Khim. 1961, Absts. №17K200

溶融塩電解による重金属の製造　V．溶融塩電解における電解晶出

(C.A. 11354)

S.Bolik, J.Lindau, F.Sauerwald; Z.Physik.Chem. (Leipzig) 218, 141－2 (1961); cf.CA 45, 477f

Agの溶融電解において，密度の高い金属団体又は固体被覆を得るための最適条件は，それぞれ，(1)一方の成分が僅少の低電導率をもつ二つの成分より成る電解質を使用すること，例えばAlBr$_3$とAgBr，最低温度を使用すること，非対称交流を使用，回転

関係外国雑誌目次

J. Electrochem. Soc., Vol.109, №7～9 (1962) 1057

Z. Elektrochem., Band 66, Nr.4～6 (1962) 1064

Z. Metallkunde, Band 53, Nr.1～3 (1962) 1073

J. Appl. Chem. USSR, Vol.34, №11, 12 (1961) 1077

ベリリア磁器

酸化ベリリウム

昭和３２年、わが国最初のベリリウム銅の工業化に成功した当社は、引続き金属ベリリウム・酸化ベリリウム等の開発を行ない、ベリリウム工業のパイオニアとして多方面に亘る研究を続けている

ベリリウム主要製品

当社はベリリウム関係製品として次のものを生産している

ベリリア磁器（酸化ベリリウム）
ベリリウム銅母合金・鋳鍛造用合金
ベリリウム銅各種鋳造製品
金属ベリリウム

ベリリア磁器の特長と用途

ベリリア磁器は次の特長を持っている
(1)耐火度が高く熱衝撃に強い
(2)優れた熱伝導性
(3)良好な高周波特性と高温の電気絶縁性
(4)機械的にも強く耐摩耗性が大きい
(5)核持性に優れている
ベリリア磁器はこのような多くの特長を備えているので、高純度金属熔解用ルツボ、熱電対保護管、半導体部品や真空管部品などの電子機器部品、ロケット噴射孔さらに電子炉の反射材・減速材などに用いられる

尚、当社では次の二種類の酸化ベリリウムを用意している

● 酸化ベリリウムの成分

成分＼種類	BeO－1（一般工業用）	BeO－2（試薬用）
BeO	95～98	99.5～99.9
Fe	0.030%以下	0.005%以下
Al	0.020 〃	0.010 〃
Si	0.750 〃	0.030 〃
B	0.0002〃	0.0002〃
Ca, Mg, Na その他	2.2～4.2%	0.16～0.46〃
粉末粒度		0.05～0.1 μ

NGK 日本碍子株式會社

名古屋市瑞穂区堀田通２の１

J. Electrochem. Soc., Vol. 109. No. 7 (1962)

CONTENTS

EDITORIAL

Annals of Science 158C

TECHNICAL PAPERS

Raney Type Transition Metals as Fuel Electrode Catalysts. H. Krupp, H. Rabenhorst, G. Sandstede, and G. Walter 553

Determination of the Internal Resistance of Leclanche Cells by Square-Wave Method. A. Tvarusko 557

Oxidation Studies on 304 Stainless Steel. E. A. Gulbransen and K. F. Andrew 560

Growth of Halide Layers on Copper Single Crystals. A. Goswami 565

Manganese-Activated Cadmium Pyrophosphate Phosphors. R. C. Ropp 569

The Interface between Germanium and a Purified Neutral Electrolyte. W. H. Brattain and P. J. Boddy 574

Investigation of Some Uncommon Surface Treatment on Germanium. W. A. Albers, Jr., and A. M. Rickel..... 582

Selection of Germanium Transistor Parameters by Control of Moisture at Low Levels within the Device Encapsulation. R. J. Gnaedinger, Jr., S. S. Flaschen, M. A. Hall, and E. J. Richez 589

The Role of Seleninum Vapor Pressure in the Formation of Silver Doped Manganese Selenide. W. D. Johnston.... 595

Electrical Conductivity of Nonstoichiometric α-Nb_2O_5. E. H. Greener and W. M. Hirthe 600

Cross Sections and Ohmic Resistance of Diffusion Pipes in Silicon. A. Goetzberger and C. Stephens 604

Hysteresis in the Large-Signal Field Effect in Semiconductor Surfaces. D. R. Frankl 608

Thermodynamic Functions for the Tantalum-Hydrogen System. M. W. Mallett and B. G. Koehl 611

New Experiments on Thermoosmosis. C. W. Carr and K. Sollner 616

Anodic Oxidation of Methanol on Platinum, I. Adsorption of Methanol, Oxygen, and Hydrogen on Platinum in Acidic Solution. M. V. Breiter and S. Gilman 622

Studies on Alternating Current Electrolysis, IV. Mathematical Treatment of Reversible Electron Transfer with Alternating Voltage Control and Distorted Current. A. E. Remick and R. A. Marcus 628

TECHNICAL NOTES

The Discharge Properties of α-PbO_2 in Dilute H_2SO_4 Electrolyte. H. B. Mark, Jr 634

Electrolytic Polarization Resulting from Longitudinal Current in Electrodes. W. W. Harvey 638

The Anodic Dissolution of Nickel in Acetonitrile. T. C. Franklin and C. R. Parsons 641

On the Crystallinity of GaAs Grown Horizontally in Quartz Boats. L. R. Weisberg, J. Blanc, and E. J. Stofko 642

Epitaxial Silicon Thin Films. K. J. Miller, R. C. Manz, and M. J. Grieco 643

Extent of Solid Solution in the GaSb-InSb System from Crystal Pulling Experiments. F. A. Trumbore, P. E. Freeland, and A. D. Mills 645

Preparation of Small Samples of Ductile Titanium and Zirconium from the Isotopic Oxides by Iodide Refining. N. D. Veigel and J. M. Blocher, Jr. 647

A Transistorized 60 cps Sine Wave Commutator for Resistance and Potential Measurements. G. F. Pollnow and R. M. Kay 648

BRIEF COMMUNICATION

Directional Thermal Expansion Coefficients of β-MnO_2. R. C. Bradt and J. S. Wiley 651

FEATURE SECTION

Scientific Versus Humanistic Thought-Presidential Address. H. B. Linford 161C

CURRENT AFFAIRS 164C-176C

J. Electrochem. Soc., Vol. 109, No. 8 (1962)

CONTENTS

EDITORIAL

Engineering Research Needs 178C

TECHNICAL PAPERS

The Sodium Tin Liquid-Metal Cell. R. D. Weaver, S. W. Smith, and N. L. Willmann 653

Formation of Porous Metal Plates by Electrolytic Reduction, I. Electrolytic Reduction of Metal Compounds under Controlled Physical Pressure. C. M. Shepherd and H. C. Langelan 657

Formation of Porous Metal Plates by Electrolytic Reduction, II. Electrode Pasting, C. M. Shepherd and C. H. Langelan 661

Multiple Rate Transitions in the Aqueous Corrosion of Zircaloy. B. Griggs, H. P. Maffei, and D. W. Shannon 665

The Growth of Electrodeposits. J. M. Keen and J. P. G. Farr 668

Decay of Cathodoluminescence and Nonradiative Processes in Manganese Activated Phosphors. G. F. J. Garlick and M. Sayer 678

Transient Effects in Cadmium Sulfide-Cadmium Selenide Type Photoconductors. R. D. Weiss 683

The Dember Effect in ZnS-Type Materials. F. F. Morehead and A. B. Fowler 688

The Effect of the Phosphor-Embedding Medium on the Performance of Electroluminescent Cells. G. P. Katona 695

Neutron-Activation Study of Gallium Arsenide Contamination by Quartz. W. Kern 700

Evaluation of Germanium Epitaxial Films. J. R. Biard and S. B. Watelski 705

Thickness Measurement of Epitaxial Films by the Infrared Interference Method. M. P. Albert and J. F. Combs 709

Ultrafine Tungsten and Molybdenum Powders. H. Lamprey and R. L. Ripley 713

Effect of Adsorbed Anions on Reduction Processes on Passive Stainless Steel. F. A. Posey and R. F. Sympson 716

A Solid Electrolyte Fuel Cell. J. Weissbart and R. Ruka 723

Studies of the Electrochemical Kinetics of Indium, I. Kinetics of Deposition and Dissolution in the Indium + Indium Sulfate System. B. Lovrecek and V. Markovac 727

TECHNICAL NOTES

A Continuous Flow Cell for Electrochemical Synthesis. M. J. Allen 731

Thermal Oxidation of GaAs. H. T. Minden 733

Solid Solubilities of Antimony, Arsenic, and Bismuth in Germanium from a Saturation Diffusion Experiment. F. A. Trumbore, W. G. Spitzer, R. A. Logan, and C. L. Luke 734

A Simple Technique for Seeding and Growing Oriented, Relatively Unstrained, Single Crystal Antimony, Square-Sectioned Rods. S. Epstein 738

Steady-State Evaporation Method for Composition Control of Thin Films Prepared by Halide Reduction. H. C. Theuerer 742

Nature of the Damaged Layer on Abraded Silicon Specimens. R. Stickler and G. R. Booker 743

Silver-Silver Chloride Electrodes Using Optical Silver Chloride Crystals. J. Greyson 745

Ionic Conductivity of Zirconium Phosphate. R. P. Hamlen. 746

BRIEF COMMUNICATIONS

The Chemical Polishing of Rare Earth Tellurides. P. Bro. 750

Gallium Phosphide Crystal Growth by Vapor Phase Iodide Transport. A. S. Roy 750

BOSTON MEETING PROGRAM 185C-217C

CURRENT AFFAIRS 218C-232C

Diffusion Doping of Phosphorus in the Base of Silicon Tunnel Diodes. C. L. Gravel, A. D. Kurtz, and I. Berman 874

Undamaged Germanium Surfaces of High Optical Quality. T. M. Donovan and B. O. Seraphin 877

Chemical Polish for Lead Telluride. P. H. Schmidt 879

BRIEF COMMUNICATION

A Polishing Etchant for III-V Semiconductors. C. S. Fuller and H. W. Allison 880

CURRENT AFFAIRS 233C-252C

Z. Elektrochem. Band 66, Nr. 4 1962

Inhalt der Nummer 4

Burckhardt Helferich zum 75. Geburtstag. Von Kl. Schäfer 285

Beiträge zur Kenntnis der Stromverteilung in porösen Elektroden. Von A. Winsel 287

Vergleichende Untersuchungen der elektromotorischen Eigenschaften und des chemischen Verhaltens von Glaselektroden mit Hilfe radioaktiver Indikatoren. II. Untersuchungen im Gebiet des Säurefehlers. Von K. Schwabe, H. Dahms, Q. Nguyen und G. Hoffmann.... 304

Über auswählende Solvatation von Ionen in Lösungsmittelgemischen. II. Von H. Schneider und H. Strehlow 309

Einfluss der Liganden R auf die elektrolytische Leitfähigkeit metallorganischer Verbindungen vom Typ MR_2. Von W. Strohmeier, F. Seifert und H. Landsfeld..... 312

Über den Mechanismus der Dunkel- und Photoleitfähigkeit von Rhodamin B. Von K. Hauffe und J. Kaufhold. 316

Randschichtgleichgewichte und Diffusion von Frenkelfehlstellen in Halogensilberkristallen. Von R. Matejec 326

Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplex- und Ionenbildung bei der Wechselwirkung von N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin mit Tetracyanäthylen. Von W. Liptay, G. Briegleb und K. Schindler 331

Polarisation der Elektronenbanden von Aromaten. 6. Mitteilung: Wechselwirkung benachbarter Elektronenbanden. Von H. Zimmermann und N. Joop 342

Die Leitfähigkeit von KCl in Blausäure-Wasser-Mischungen bei 0°C. Von G. Kortüm und H. Reber 345

Diffusion in binären Gemischen mit Volumenänderung. Von F. Sauer und V. Freise 353

Zum Bildungsmechanismus zweiphasiger Oxydschichten auf Eisenlegierungen bei hohen Temperaturen. Von A. Rahmel 363

Untersuchungen an Zirkonverbindungen niedriger Wertigkeitsstufen. 2. Über das Disproportionierungsgleichgewicht des Zirkontribromids. Von H. L. Schläfer und H. Skoludek 367

Zur pH-Abhängigkeit des Elektronenaustausches zwischen Thallium (I) und Thallium (III) in perchlorsaurer Lösung. Von H. J. Born, H. Vogg und G. Vogt 372

Buchbesprechungen 374

Nachrichtenteil 377

AUTORENVERZEICHNIS

Born, H. J., H. Vogg und G. Vogt: Zur pH-Abhängigkeit des Elektronenaustausches zwischen Thallium (I) und Thallium (III) in perchlorsaurer Lösung 372

Briegleb, G., siehe W. Liptay und K. Schindler 331

Dahms, H., siehe K. Schwabe, Q. Nguyen und G. Hoffmann 304

Freise, V., siehe F. Sauer 353

Hauffe, K., und J. Kaufhold: Über den Mechanismus der Dunkel- und Photoleitfähigkeit von Rhodamin-B..... 316

Hoffmann, G., siehe K. Schwabe, H. Dahms und Q. Nguyen 304

Joop, N., siehe H. Zimmermann 342

Kaufhold, J., siehe K. Hauffe 316

Kortüm, G., und H. Reber: Die Leitfähigkeit von KCl in Blausäure-Wasser-Mischungen bei 0°C 345

Landsfeld, H., siehe W. Strohmeier und F. Seifert 312

Liptay, W., G. Briegleb und K. Schindler: Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplex- und Ionenbildung bei der Wechselwirkung von N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin mit Tetracyanäthylen 331

Matejec, R.: Randschichtgleichgewichte und Diffusion von Frenkelfehlstellen in Halogensilberkristallen.. 326

Nguyen, Q., siehe K. Schwabe, H. Dahms und G. Hoffmann 304

Rahmel, A.: Zum Bildungsmechanismus zweiphasiger Oxydschichten auf Eisenlegierungen bei hohen Temperaturen 363

Reber, H., siehe G. Kortüm 345

Sauer, F., und V. Freise: Diffusion in binären Gemischen mit Volumenänderung 353

Schäfer, Kl.: Burckhardt Helferich 285

Schläfer, H. L., und H. Skoludek: Untersuchungen an Zirkonverbindungen niedriger Wertigkeitsstufen. 2. Über das Disproportionierungsgleichgewicht des Zirkontribromids 367

Schindler, K., siehe W. Liptay und G. Briegleb 331

Schneider, H., und H. Strehlow: Über auswählende Solvatation von Ionen in Lösungsmittelgemischen.... 309

Schwabe, K., H. Dahms, Q. Nguyen und G. Hoffmann: Vergleichende Untersuchungen der elektromotorischen Eigenschaften und des chemischen Verhaltens von Glaselektroden mit Hilfe radioaktiver Indikatoren. II. Untersuchungen im Gebiet des Säurefehlers..... 304

Seifert, F., siehe W. Strohmeier und H. Landsteld 312

Skoludek, H., siehe H. L. Schläfer 367

Strehlow, H., siehe H. Schneider 309

Strohmeier, W., F. Seifert und H. Landsfeld: Einfluss der Liganden R auf die elektrolytische Leitfähigkeit metallorganischer Verbindungen vom Typ MR_2 312

Vogg, H., siehe H. J. Born und G. Vogt 372

Vogt, G., siehe H. J. Born und H. Vogg 372

Winsel, A.: Beiträge zur Kenntnis der Stromverteilung in porösen Elektroden 287

Zimmermann, H., und N. Joop: Polarisation der Elektronenbanden von Aromaten. 6. Mitteilung 342

Z. Elektrochem. Band 66, Nr. 5 1962

Inhalt der Nummer 5

Polarographische Reaktionsgeschwindigkeitsmessungen. II. Mitteilung: Theorie reaktionsbedingter Diffusionsstrom-Zeit-Kurven für einfache chemische Reaktionen in Lösung. Von K. E. Reinert 379

Die Kinetik der Hydratation von α-Ketocarbonsäuren. Von H. Strehlow 392

Über die Wirkungsweise von Inhibitoren bei polarographischer Reduktion organischer Verbindungen. II. Von L. Holleck, B. Kastening und R. D. Williams 396

Die Stromspannungskurve des Eisens in Schwefelsäure beim Übergang von aktiven in den passiven Zustand. Von J. Osterwald 401

Vergleich des Wasserstoff isotopenaustausches, der para-Wasserstoffumwandlung und der Knallgasverbrennung an wässrigen Suspensionen von Edelmetall-Aktivkohle-Katalysatoren. Von U. Schindewolf, M. Kenawy und E. G. Mahadevan 406

Zur phänomenologischen Theorie der Transporterscheinungen in Salzschmelzen. Von H.-J. Schönert und C. Sinistri 413

Beitrag zur Untersuchung des Zusammenhanges zwischen dem Akkommodationskoeffizienten und der Physisorption. Von X. Duval und D. Schuller 424

Der Einfluss adsorbierten Sauerstoffs auf die katalytische Wirksamkeit von Platin und Platin-Gold-Legierungen bei der Umwandlung von Parawasserstoff. Von D. Menzel und L. Riekert 432

Kernresonanzuntersuchungen über Protonenaustauschreaktionen bei einigen Azolen. Von N. Joop und H. Zimmermann 440

Das Verhalten binärer flüssiger Mischphasen. 4. Mitteilung: Über das dielektrische Verhalten der flüssigen Mischaphasen aus Tetrachloriden. Von H. Sackmann und H. Kehlen 446

Buchbesprechungen 452

Nachrichtenteil 457

AUTORENVERZEICHNIS

Duval, X., und D. Schuller: Beitrag zur Untersuchung des Zusammenhangeszwischen dem Akkommodationskoeffizienten und der Physisorption 424

Holleck, L., B. Kastening und R. D. Williams: Über die Wirkungsweise von Inhibitoren bei polarographischer Reduktion organischer Verbindungen 396

Joop, N., und H. Zimmermann: Kernresonanzuntersuchungen über Protonenaustauschreaktionen bei einigen Azolen 440

Kastening, B., siehe L. Holleck und R. D. Williams 396

Kehlen, H., siehe H. Sackmann 446

Kenawy, M., siehe U. Schindewolf und E. G. Mahadevan.... 406

Mahadevan, E. G., siehe U. Schindewolf und M. Kenawy.... 406

Menzel, D., und L. Riekert: Der Einfluss adsorbierten Sauerstoffs auf die katalytische Wirksamkeit von Platin und Platin-Gold-Legierungen bei der Umwandlung von Parawasserstoff 432

Osterwald, J.: Die Stromspannungskurve des Eisens in Schwefelsäure beim Übergang vom aktiven in den passiven Zustand 401

Reinert, K. E.: Polarographische Reaktionsgeschwindigkeitsmessungen. II. Mitteilung: Theorie reaktionsbedingter Diffusionsstrom-Zeit-Kurven für einfache chemische Reaktionen in Lösung 379

Riekert, L., siehe D. Menzel 432

Sackmann, H., und H. Kehlen: Das Verhalten binärer flüssiger Mischphasen. 4. Mitteilung: Über das dielektrische Verhalten der flüssigen Mischphasen aus Tetrachloriden 446

Schindewolf, U., M. Kenawy und E. G. Mahadevan: Vergleich des Wasserstoffisotopenaustausches, der para-Wasserstoffumwandlung und der Knallgasverbrennung an wässrigen Suspensionen von Edelmetall-Aktivkohle-Katalysatoren 406

Schönert, H.-J., und C. Sinistri: Zur phänomenologischen Theorie der Transporterscheinungen in Salzschemlzen 413

Schuller, D., siehe X. Duval 424

Sinistri, C., siehe H.-J. Schönert 413

Strehlow, H.: Die Kinetik der Hydratation von α-Ketocarbonsäuren 392

Williams, R. D., siehe L. Holleck und B. Kastening 396

Zimmermann, H., siehe N. Joop 440

Z. Elektrochem. Band 66, Nr. 6 1962

Inhalt der Nummer 6

Spontane Bildung von Silberkeimen am Halogensilber beim Belichten mit hohen Lichtintensitäten. Von R. Matejec 459

Verzögert Fluoreszenz bei Cyaninfarbstoffen. Von J. Kern, F. Dörr und G. Scheibe 462

Messungen der kernmagnetischen Resonanz an aromatischen Aminen, Ammoniumsalzen und Diazonumsalzen. Von H. Suhr 466

Polarographische Untersuchungen über die Kinetik der Entladung von Zink-Tartrat-Komplexen. Von H. Matsuda und Y. Ayabe 469

The Application of Lagrange's Theorem in Electrochemical Kinetics. I. General Theory. By P. J. Gellings..... 477

The Application of Lagrange's Theorem in Electrochemical Kinetics. II. Single and Cyclic Current Step Polarization. By P. J. Gellings 481

Über die Abhängigkeit der Wasserstoffüberspannung vom Aggregatzustand des Galliums. Von St. G. Christov und Sv. Rajceva 484

Keimbildung und Kristallwachstum bei der anodischen Bildung von Silbersulfatdeckschichten auf Silber in Schwefelsäure. Von J. Osterwald 492

Eine elektrochemische Knudsenzelle zur Untersuchung der Thermodynamik von Selendampf und über die Zersetzung von Ag_2Se. Von R. J. Ratchford und H. Rickert 497

Zur Morphologie der Reaktionsschichten bei Reaktionen im System Ag_2S-Sb_2S_3 in Gegenwart von Schwefeldampf. Von H. Rickert und C. Wagner 502

Thermodynamische Untersuchungen an binären Flüssigkeitsgemischen von Methylchlorid, Methylbromid, Propan. Von W. Kappallo und K. Schäfer 508

Präzisionsmessungen der Dielektrizitätskonstanten von fünf Eichsubstanzen zur DK- und Dipolmomentbestimmung. 4. Mitteilung: Messung der DK von Cyclohexan, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Fluorbenzol und Di-n-butyläther im Mikrowellenbereich bei 9000 MHz. Von R. Mecke, G. Klingenberg und W. Mecke 514

Buchbesprechungen 520

Nachrichtenteil 525

AUTORENVERZEICHNIS

Ayabe, Y., siehe H. Matsuda 469

Christov, G., und Sv. Rajceva: Über die Abhängigkeit der Wasserstoffüberspannung vom Aggregatzustand des Galliums 484

Dörr, F., siehe J. Kern und G. Scheibe 462

Gellings, P. J.: The Application of Lagrange's Theorem in Electrochemical Kinetics. I. General Theory..... 477

Gellings, P. J.: The Application of Lagrange's Theorem in Electrochemical Kinetics. II. Single and Cyclic Current Step Polarization 481

Kappallo, W., und K. Schäfer: Thermodynamische Untersuchungen an binären Flüssigkeitsgemischen von Methylchlorid, Methylbromid, Propan 508

Kern, J., F. Dörr und G. Scheibe: Verzögerte Fluoreszenz bei Cyaninfarbstoffen 462

Klingenberg, G., siehe R. Mecke und W. Mecke 514

Matejec, R.: Spontane Bildung von Silberkeimen am Halogensilber beim Belichten mit hohen Lichtintensitäten 459

Matsuda, H., und Y. Ayabe: Polarographische Untersuchungen über die Kinetik der Entladung von Zink-Tartrat-Komplexen 469

Mecke, R., G. Klingenberg und W. Mecke: Präzisonsmessungen der Dielektrizitätskonstanten von fünf Eichsubstanzen zur DK- und Dipolmomentbestimmung. 4. Mitteilung: Messung der DK von Cyclohexan, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Fluorbenzol und Di-n-butyläther im Mikrowellenbereich bei 9000 MHz 514

Mecke, W., siehe R. Mecke und G. Klingenberg 514

Osterwald, J.: Keimbildung und Kristallwachstum bei der anodischen Bildung von Silbersulfatdeckschichten auf Silber in Schwefelsäure 492

Rajceva, Sv., siehe G. Christov 484

Ratchford, R. J., und H. Rickert: Eine elektrochemische Knudsenzelle zur Untersuchung der Thermodynamik von Selendampf und über die Zersetzung von Ag_2Se 497

Rickert, H., siehe R. J. Ratchford 497

Rickert, H., und C. Wagner: Zur Morphologie der Reaktionsschichten bei Reaktionen im System Ag_2S-Sb_2S_3 in Gegenwart von Schwefeldampf 502

Schäfer, K., siehe W. Kappallo 508

Scheibe, G., siehe J. Kern und F. Dörr 462

Suhr, H.: Messungen der kernmagnetischen Resonanz an aromatischen Aminen, Ammoniumsalzen und Diazoniumsalzen 466

Wagner, C., siehe H. Rickert 502

Z. Metallkunde, Band 53, Heft 1 1962

INHALT:

Seite

Verfahrenstechnik der Nichteisenmetall-Halbzeugindustrie XII. Die Problematik neuzeitlicher Metallwalzverfahren (2. Teil) 1
Von O. H. C. Messner in Zürich

Grundtatsachen des Dämpfungsverhaltens der Metalle 9
Von Peter Schiller in Stuttgart

Die Dämpfungsmessung als Hilfsmittel metallkundlicher Forschung 17
Von Werner Köster in Stuttgart

Mechanische Dämpfung infolge magnetischer Vorgänge 27
Von Hermann Franz in Hanau/Main

Beiträge zur Kurzzeitermüdung 37
Von Georg Sachs + und Volker. Weiss in Syracuse, N.Y., USA

Stickstofflegierungen der T-Metalle Mangan, Eisen. Kobalt und Nickel mit Gallium. Germanium, Indium und Zinn 48
Von Hans H. Stadelmaier und Anna C. Fraker in Raleigh, N. C., USA

Gesellschaftsnachrichten 52

Bücherschau 54

Z. Metallkunde, Band 53, Heft 2 1962

INHALT:

Seite

Erich Scheil + ... 55

Die von den Kristallbaufehlern und insbesondere von den Versetzungen verursachten Dämpfungserscheinungen... 57
Von Kurt Lücke in Aachen

Metal Fatigue 71
Von Norman Thompson in Bristol, England

Überblick über den derzeitigen Stand des Pulverwalzverfahrens 78
Von Hermann Franssen und Norbert Franssen in Krefeld

Beitrag zur Technologie nicht rostender Sinterstähle.... 86
Von Rudolf Reinstadler in Krebsöge/Rheinland

Untersuchungen im System Ruthenium-Rhenium 90
Von Erwin Rudy, Bernhard Kieffer und Horst Fröhlich in Reutte/Tirol

Einige Eigenschaften von geschmolzenem und gesintertem Tantal 93
Von Ernst Raub und Erich Röschel in Schwäbisch Gmünd

Die Vickershärte von technischen Molybdän und Wolfram... 104
Von Hans-Jürgen Booss in Berlin

Röntgenographische Untersuchungen zur plastischen Verformung von Sinternickel 108
Von Klaus Kolb und Eckard Macherauch in Stuttgart

Erholung und Rekristallisation von Nickel nach Kaltverformung 115
Von Friedhelm Bell und Otto Krisement in Düsseldorf

Die Ausbreitung flüssiger Metalle auf der Oberfläche fester Metalle I. Die Ausbreitung unter Deckschichten 122
Von Theo Heumann und Karl Forch in Münster/Westfalen

Über das Wachstum und die Orientierungen nadelförmiger Wolframkristalle. 130
Von Hans Ahlborn und Günter Wassermann in Clausthal-Zellerfeld

Beitrag zur Erforschung des Lichtbogen-Metallspritzprozesses 138
Von Alexander Matting und Hans-Dieter Steffens in Hannover

Gesellschaftsnachrichten 144

Z. Metallkunde, Band 53, Heft 3 1962

INHALT:

Seite

Paul Brenner zum 65. Geburtstag 147

Leitkupferguss 149
Von Ernst Brunhuber in München

Untersuchungen über das Ausscheidungs- und Aushärtungsverhalten übersättigter Kupfer-Titan-Mischkristalle 152
Von Ulrich Heubner und Günter Wassermann in Clausthal-Zellerfeld

Über den Zusammenhang zwischen Eigenspannungen, Textur und Härte in elektrolytisch erzeugten Kupferschichten 161
Von Horst Binder und Hellmuth Fischer in Karlsruhe

Eine Verformungsapparatur zur Messung des elektrischen Widerstands von Metallen bei tiefsten Temperaturen und Untersuchungen über das plastische Verhalten von Kupfereinkristallen 172
Von Wolfgang Schule, Otto Buck und Eberhard Köster in Stuttgart

Elektronenmikroskopische Untersuchungen über den Zerfall der unterkühlten β-Phase einer Bronze mit 21 Gew.% Sn 178
Von Johanna Hunger und Wolfgang Dienst in Berlin-Dahlem

Zur Frage der rontgenfluoreszenzanalytischen Bestimmung des Siliziums in Aluminium-Silizium-Legierungen 186
Von Franz Lihl und Johann Fischhuber in Wien

Aufbau und Eigenschaften von Silber-Kadmium-Zink-Legierungen II 189
Von Günter Petzow in Stuttgart und Ewald Wagner in Pforzheim

Magnetische Messungen im System Wismut-Kobalt 196
Von Ralf Damm, Erich Scheil und Ernst Wachtel in Stuttgart

Der K-Zustand einiger ferromagnetischer Legierungen..... 203
Von Peter Muth in Dresden

Gesellschaftsnachrichten 207

Bücherschau 209

J. Appl. Chem. USSR Vol. 34, No. 11 (1961)

CONTENTS

	PAGE	RUSS. PAGE
The Role of Applied Chemistry in the Future Industrial Growth of the USSR	2245	2365
The Salt Deposits of Ketmen'-Tyube and Prospects for Their Utilization. I. G. Druzhinin and I. E. Batyrchaev	2249	2370
Synthesis and Purification of Boron Bromide and Iodide. B. N. Ivanov-Emin, L. A. Nisel'son, and I. V. Petrusevich	2256	2378
Crystallization of Calcium Sulfate During the Interaction of Monocalcium Phosphate with Sulfuric Acid in Phosphoric Acid Solution. M. E. Pozin, B. A. Kopylev, V. L. Varshavskii, and I. Pinter...	2261	2384
Selective Chlorination of Chromfum Ore. I. A. Magidson, G. V. Karsanov, T. V. Kalmykova, and M. I. Gerasimova	2266	2391
Sublimation and Collection of Selenium and Arsenic During Sulfating of Metallurgical Dusts. L. S. Getskin and V. P. Savraev	2274	2398

Extraction of Uranium from Waste Waters of Chemical Plants and Scientific Research Laboratories. L. D. Skrylev and S. G. Mokrushin 2278 2403

The Role of Sodium Ferrite in the Leaching of Aluminate Sinters. M. F. Malyshev and G. V. Kazabrodskaya 2282 2407

Interaction of Strontium and Lead Glazes with Earthenware Body. Yu. G. Shteinberg and K. K. Evstrop'ev 2287 2413

Use of Complex-Formation Chromatography for Concentration of Microquantities of Lead and Other Metals from Solutions. P. F. Andreev, L. T. Danilov, and G. O. Keshishyan 2292 2419

Sorption of Molybdenum by Activated Carbons and Anion-Exchange Resins. I. A. Kuzin, T. G. Plachenov, and V. P. Taushkanov 2298 2426

Use of Polyelectrolytes for Extraction of Gold from Waste Waters. J. Kutil, F. Juracka, and J. Simek 2302 2430

Thermodynamic Properties of Liquid Metallic Solutions in the Systems Na-Ga and K-Ga. M. F. Lantratov and E. V. Tsarenko 2306 2435

Liquid-Vapor Equilibria in Binary and Ternary Systems Formed from C_5 Hydrocarbons and Dimethylformamide. S. K. Ogorodnikov, V. G. Kogan, and M. S. Nemtsov 2311 2441

Electrical Conductivity of the Selenium-Arsenic System in the Glassy State. L. A. Baidakov, Z. U. Borisova, and R. L. Myuller 2316 2446

Investigation of the Use of Carbonated Calcium Metasilicate in the Production of Dry Galvanic Cells. M. G. Manvelyan, N. M. Grigoryan, L. F. Pen'kova, G. O. Grigoryan, and E. G. Apirina 2324 2455

Inhibitors of the Corrosion of Carbon Steel in Carbon Tetrachloride. V. M. Chistyakov and S. A. Balezin 2329 2460

Effect of Heat Treatment on the Corrosion Resistance of Titanium Alloy Type VTZ-1 in Sulfuric Acid Solutions. I. S. Anitov and B. D. Kukalenko. 2235 2466

Corrosion Behavior of Zirconium in Distilled Water at 85°. V. V. Gerasimov, A. I. Gromova, and E. T. Shapovalov 2341 2473

Anodic Critical Current Densities in NaCl, KCl, NaCl-$CaCl_2$ and NaCl-$BaCl_2$-$CaCl_2$. S. A. Zaretskii, V. B. Busse-Machukas, and A. A. Karakhanov.. 2346 2478

Investigation of the Anode Process on Graphite in the Electrolysis of Sodium Chloride in Presence of Sulfate Ions. M. M. Flisskii, I. E. Veselovskaya, R. V. Dzhagatspanyan, and O. V. Chernyavskaya 2351 2483

Electrochemical Investigation of the Passivation of Zirconium in Acid Solutions. A. Ya. Shatalov and T. P. Bondareva 2355 2487

Reaction Kinetics of the Alkaline Process for Production of Hexachloran (Hexachlorocyclohexane). F. F. Krivonos 2362 2496

Effect of Hydrogenation on the Properties of Polybutadienes. A. I. Yakubchik, V. N. Reikh, B. I. Tikhomirov, and A. V. Pavlikova 2368 2501

Investigation of the Packing Density of Certain Native Holocelluloses. V. I. Sharkov, V. P. Levanova, and I. S. Artem'eva 2374 2508

Electron Microscope Studies of the Fine Structure of Viscose Fibers. E. A. Abramova, B. S. Tuchkov, and E. B. Fedorova 2381 2516

Investigation of the Hydraulic-Main and Condenser Fractions of Chamber Shale Tar Intended for Wood Preservation. G. E. Shaltyko 2389 2525

Resin Distribution in the Sulfite Pulp Cooking Process. S. S. Malevskaya, Yu. F. Lyamtseva, and D. Y. Lyamtsev 2396 2533

Effects of Phenols and Amines on Sediment Formation in Fuels Containing Cracking Components. V. N. Zrelov and V. M. Melekhin 2400 2537

Study of the Dehydrogenation of Alcohols over a Copper-Calcium Catalyst. I. B. Rapoport, V. M. Gol'dberg, and L. B. Itsikson 2407 2544

Preparation of the Fungicide Captan. N. N. Mel'nikov, E. M. Sokolova, P. P. Trunov, and G. I. Brusenina 2412 2550

BRIEF COMMUNICATIONS

Investigation of the Hydrolysis of Carnallite During Preliminary Dehydration. E. I. Savinkova, T. F. Sukhova, T. A. Degtyareva, and A. I. Orekhova 2417 2555

Effect of Calcination on the Ion-Exchange Capacity of Vermiculite. V. F. Bagretsov, V. V. Pushkarev, A. R. Beketov, and V. M. Nikolaev 2420 2558

Magnetochemical Investigations of Glasses in the System Na_2O-P_2O_5-V_2O_5. K. P. Azarov, V. V. Balandina, and V. A. Lyutsedarskii.... 2422 2560

Separation of Chlorine Isotopes by the Chemical Exchange Method. K. I. Matveev, O. V. Uvarov, and N. M. Zhavoronkov 2425 2563

Nature and Properties of the Surface Film Formed on Titanium During Pickling in Acids. S. M. Burdina and A. G. Samartsev 2428 2566

Certain Physicochemical Properties of Rhenium Carbonyl. A. A. Ginzburg 2431 2569

Thermodynamic Properties of Salt Melts in the System $CdBr_2$-NaBr. M. F. Lantratov and T. N. Shevlyakova 2433 2570

Absorption of Sound of Final Amplitude in a Coagulating Aerosol. B. F. Podoshevnikov and B. D. Tartakovskii 2437 2573

The Compound Formed at the Anode During Electrolysis of Alkaline Vanadate Solutions. A. S. Goncharenko 2439 2575

Equilibrium Vapor and Lipuid Phase Compositions of Binary Solutions of Phosgene in Chlorobenzene and in 1, 2, 4-Trichlorobenzene. N. A. Gol'dberg and V. A. Gorbushenkov 2441 2577

Fractionation of Cellulose. L. S. Bolotnikova, S. N. Danilov, and T. I. Samsonova 2443 2578

Bonding of Polyethylene to Metals and Rubber. A. I. Yakubchik, S. Ya. Grilikhes, B. I. Tikhomirov, and V. S. Purlova 2445 2579

Effect of Thiourea on Leveling During Nickel Plating. A. A. Voronko and V. A. Kaikaris... 2447 2582

Mechanism of the Initiating Action of Potassium Naphthenate in Oxidation of Paraffinic Hydrocarbons. V. K. Tsyskovskii, B. G. Freidin, and E. K. Prokof'ev. 2451 2586

LETTERS TO THE EDITOR 2454 2588

J. Appl. Chem. USSR Vol. 34, No. 12 (1961)

CONTENTS

	PAGE	RUSS. PAGE
Mikhail Vasil'evich Domonosov--the Outstanding Chemist of the Eighteenth Century. V. P. Barzakovskii	2455	2589

Application of Infrared Spectroscopy to Studies of the Oxidation of High Polymers. B. V. Stolyarov 2577 2726

Low-Molecular Dioxane Lignin. M. M. Chochieva and N. I. Nikitin 2584 2733

Hydrolysis of Cellolignin by 44-45% Hydrochloric Acid Solutions in a Diffusion Battery. N. V. Chalov, A. E. Leshchuk, N. V. Korotkov, E. F. Goryachikh, A. Kh. Aman, L. B. Paasikivi, and O. A. Aleksandrova 2587 2737

Effects of the Formation Conditions on Fiber Density, Swelling, and Hygroscopicity. E. A. Abramova, O. Ya. Bufetchikova, and N. P. Nikitina 2594 2746

Preparation of Benzenepolycarboxylic Acids from Hydrolytic Lignin by Oxidation with Alkaline Permanganate. M. I. Chudakov and A. P. Krasnova 2601 2754

Preparation of Benzenencarboxylic Acids from Hydrolytic Lignin by Oxidation with Nitric Acid. M. I. Chudakov and A. P. Krasnova.... 2606 2760

Effects of Various Factors on the Formation of Furfural from Plant Wastes by the Dnepropetrovsk Process. V. G. Panasyuk, V. P. Repka, and L. V. Panasyuk 2610 2764

Quantitative Determination of Certain Organic Compounds with the Aid of Dioxane-Sulfur Trioxide Addition Compound. O. S. Otroshchenko, A. S. Sadykov, and N. I. Salit 2614 2768

Preparation and Partial Xanthation of Tetrahydropyranyl-β-D-Glucopyranoside. P. Garegg, B. Lindberg, G. Petropavlovskii, and O. Theandev 2617 2771

2-Anilino-1,4-Naphthoquinones. L. Kh. Vinograd, V. V. Karpov, and G. V. Shalimova 2621 2775

BRIEF COMMUNICATIONS

Interaction of Chromium Oxide and Carbide with Formation of Metallic Chromium. G. V. Samsonov and T. Ya. Kosolapova 2626 2780

Solubility of Carbon Oxysulfide in Titanium Tetrachloride. T. A. Zavaritskaya and I. A. Zevakin 2629 2783

Kinetics of Hydrogen Absorption by Titanium. A. E. Grodshtein 2630 2784

Use of an Automatic Reducing Valve in Laboratory Practice. L. A. Zakharov 2633 2786

Electrochemical Synthesis of Cyclohexylhydroxylamine. V. G. Khomyakov, M. Ya. Fioshin, I. A. Avrutska, and E. Shin-chih 2635 2788

Alkaline Cooking of Spruce Wood with Added Salts. D. V. Tishchenko and E. N. Lozovskaya 2638 2791

Relationship between the Deviations of the Refractive Index and Density of Mixtures of Hydrocarbons and Polar Substances from Additivity and Deviations from Ideality in these Systems. S. K. Ogorodnikov, V. B. Kogan, M. S. Nemtsov, and A. I. Morozova 2639 2792

Quantitative Determination of Alkaloids with the Aid of Dioxane-Sulfur Trioxide Addition Compound. O. S. Otroshchenko, A. S. Sadykov, and L. S. Smirnova. 2643 2797

Determination of Cyclopentanone and Cyanimine in Adiponitrile. A. S. Maslennikov 2647 2800

Preparation of Certain Pyrazolones from Acetoacetamide and Sodium Acetoacetate. P. A. Levin 2650 2803

Author Index, Vol. 34, Nos. 1-12 2655

Tables of Contents, Vol. 34, Nos. 1-12 2663

研　究　報　告

イオン性液体の構造

Ⅱ．アルカリ・ハライド　1089

（日本原研）　吉　川　和　男

ベリリウムのメツキ　1111

（日本碍子）　阿部光伸・中村孝夫

熱線法による固体の熱伝導度の測定　1117

（京工芸大）　上井　勲・福井雅男

溶融塩の粘性に関する研究

（第Ⅰ報　LiCl－NaCl－KCl系）　1128

（京大工）西原清廉，○松村嘉高，朝木善次郎

講　　義

溶融珪酸塩中のイオンの輸率について　1149

（阪大工）　足立　影，荻野和己

特　別　講　演

溶融塩化ナトリウム中の異種イオンの拡散　1173

（東圧）吉川真平　（京大工）渡辺信淳

ガラスの溶融過程に関する諸問題

（第６回国際硝子会議の研究報告より）　1183

（京大工）　功　刀　雅　長

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8.89cm $^{kg}/_{cm^2}$
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、ノッズル、紡績用糸道絶縁用碍子
高周波絶縁物、耐酸アルカリ容器

天然マイカー（印度産）

株式会社 大興製作所

京都市下京区塩小路石井町壱番地
電話　下(37) 1119番

イオン性液体の構造

II. アルカリ・ハライド

日本原子力研究所・原子力工学部　古川和男

§1. はしがき

先に本誌 Vol.3, No.3 の報告[1]（これを才一報とする。）に於て，単原子液体及びイオン性液体一般につき考察した。典型的イオン性液体のアルカリ・ハライド液体の構造についても予備的考察を行つたが，その後明かにしえた所を取まとめて報告したいと考える。その一部はすでに Faraday Society の General Discussion Meeting (Sept.1961) で発表[2]した。次報では，今少し複雑な2元系イオン性液体のアルカリ金属硝酸塩・亜硫酸塩・硫酸塩及び炭酸塩の構造について述べる。

これらの物質系に於て共通な事は，前報で指摘したように，アルカリ金属イオンが充分安定化されたイオンであつて，共有結合的性格は無視してよいと思われる点である。Electronegativity の差から推定すると，アルカリ・ハライドのイオン性は殆ど皆100%で，最も弱い NaI でも約90%となる。[1]

一般に液体構造の最も直接的且つ信頼性ある情報はX線又は中性子線廻折強度のFourier解析でえられる動径分布曲線である。本報告でもそれが中心となる。しかしその精度については特別の注意が必要であるので，この技術及び data の綜合解説がその内発表される予定である[3]ので，参照していただければ幸いである。

なお，問題は専ら融点直上に於ける構造に限定する事とする。そして先に単原子液体の研究[1)4)]に於て有効であつた諸方法が今回も採用された。

§2. 動径分布曲線から見たアルカリ・ハライド液体の構造

融点直下に於けるアルカリ・ハライドの結晶構造は，殆ど皆 NaCl 型であるが，NaCl 型とした場合の仮想的諸物性が融点直下につき比較的容易に推定出来る。[5]以下の考察からも分るように，融点直上の融体は皆 NaCl 型結晶と平衡していると仮想して矛盾を来すように見えないのは極めて有利な条件である。

アルカリ・ハライド液体の構造解析は，高い融点・蒸気圧及び低い表面張力の為，極め

て困難であるが，Lark–Horovitz 等の KCl の予備的解析[6]の他，最近，仏の St.Gobainのガラス研究所の Zarzycki[7]のX線，及び Oak Ridge National Laboratory の Levy 等[8]のX線・中性子線による研究が発表された。これらの曲線の内，精度の良いと思われる1組の曲線及び，主な数値を才1図及び才1表に示した。一般的に Levy等のX線による data はかなり精度が高いようである。しかし LiI，LiBr はよくない（後述）。それは，原点から才一 peakまでの間の密度分布が理論的に要請される零からどれだけはづれて波打つているかを見て判定出来る。

これらの data から，どれだけの事が分るか見て行こう。

§2.1　才1極大

融点Tm直下に於ける結晶の data と比べ次の事が分る。

（a）才1最近接配位数 n_1 は，融解で6から4～5にへる。（才1表）

（b）液体の最近接距離 r_1^l は，固体のTmに於ける r_1^s より少し短い。（才1表）

〔偶然，標準イオン半径の和（r_c+r_a）と r_1^l はほゞ等しくなつている。〕

この事実は，結晶化学の "イオン間距離は配位数が減ると短くなる" という一般則と対応する。Zachariasen によると，n_1 が6から4にへると r_1 は約0.1A°へるという。実験誤差（r_1 で±0.1A°，n_1 で±10%）を考慮に入れると充分よく一致する。

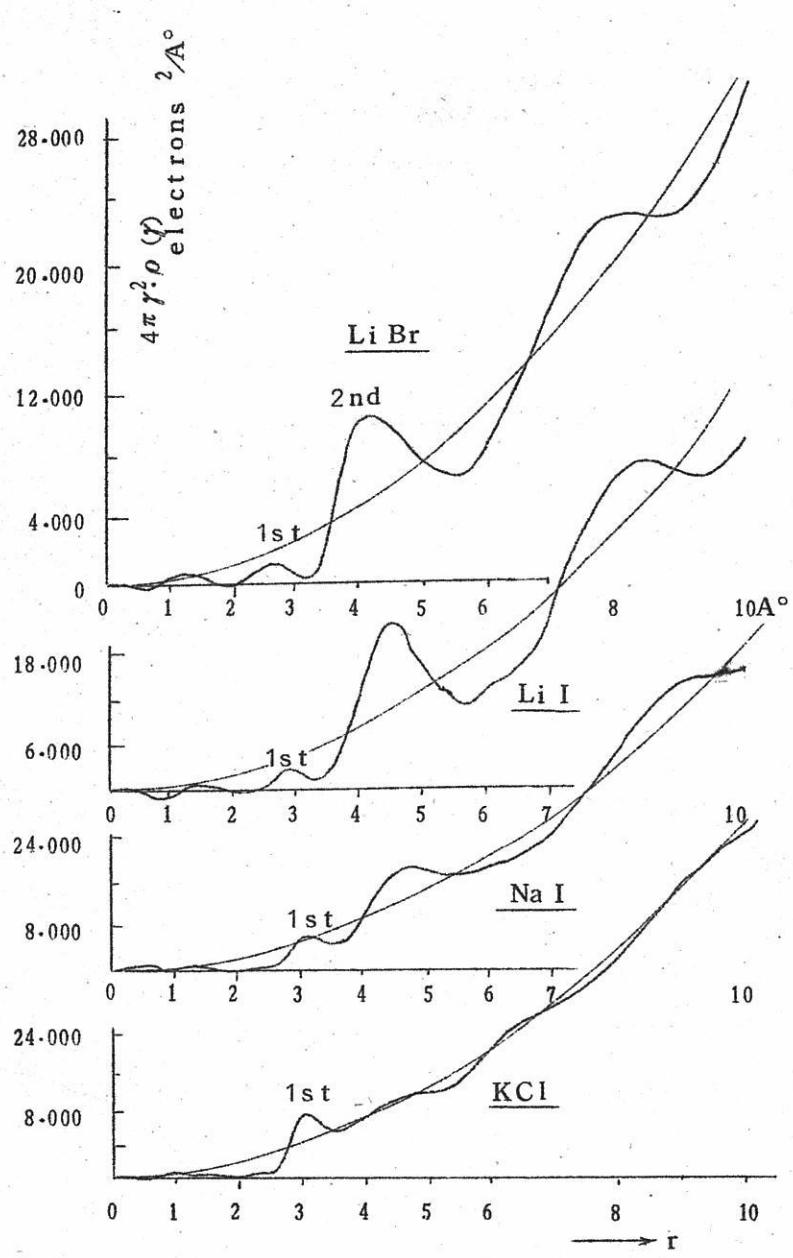
融点Tmに於ける n_1 と r_1 及び分子容Vmの間には密接な関係がある筈である。しかし3次元不規則構造につき，この関係を求める事は困難である。たゞ $n_1^l=4$ の時を diamond 又は zincblende 型充塡で近似出来るとすると，NaCl 型充塡との密度比は

$$\left[r_1/(2r_1/\sqrt{3})\right]^3=6/3.9 \simeq 6/4 \qquad (1)$$

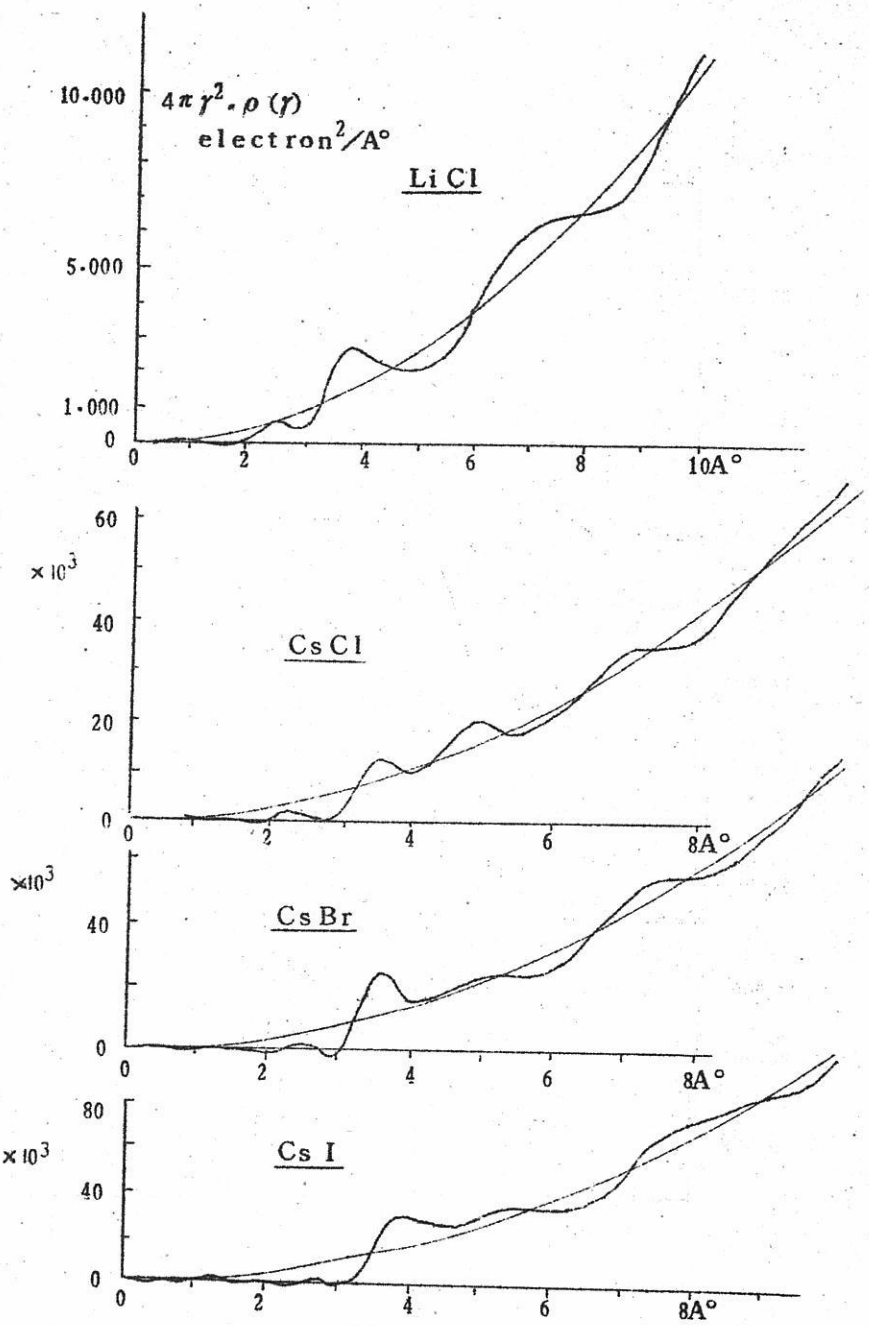
で，略 n_1 の比 6/4 に近いから，固・液体間には

$$\frac{Vm^s}{Vm^l}=\left(\frac{r_1^s}{r_1^l}\right)^3\frac{n_1^l}{n_1^s} \qquad (2)$$

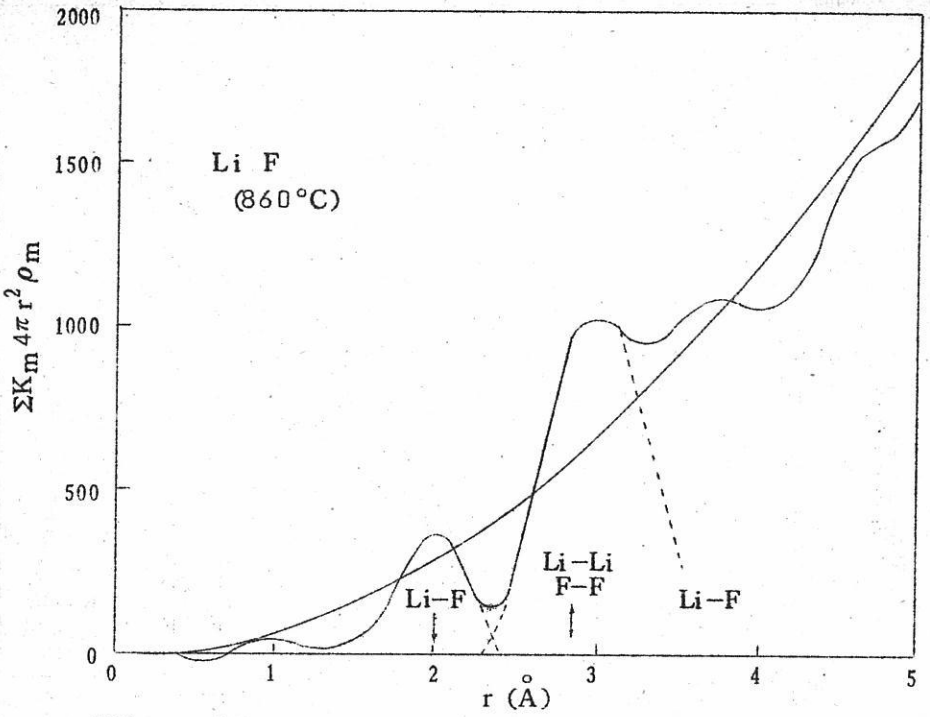
なる比例関係があるものとする。これから計算された n_1^l（calc.）を才1表に示してあるが，観測値 n_1^l（ob）とかなりよく一致する。たゞLiBr と LiI が著しい例外となつている。これは既に指摘したように，Li と Br 又はIのX線散乱因子が著し

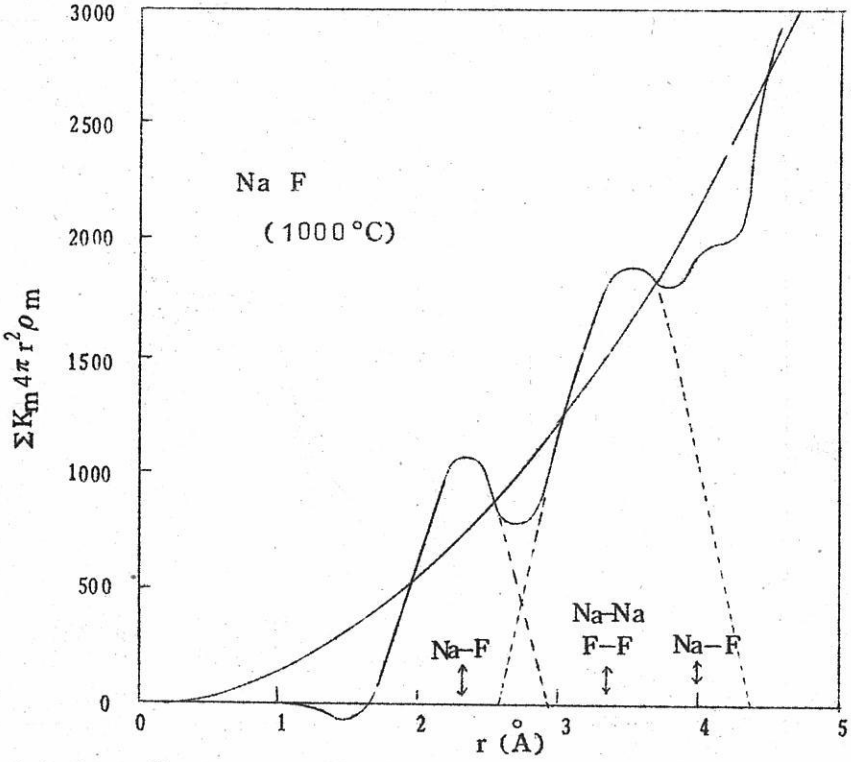


第1a図　X線解析によるアルカリ・ハライド液体の動径分布曲線
〔Levy et al. (1960)〕[8]

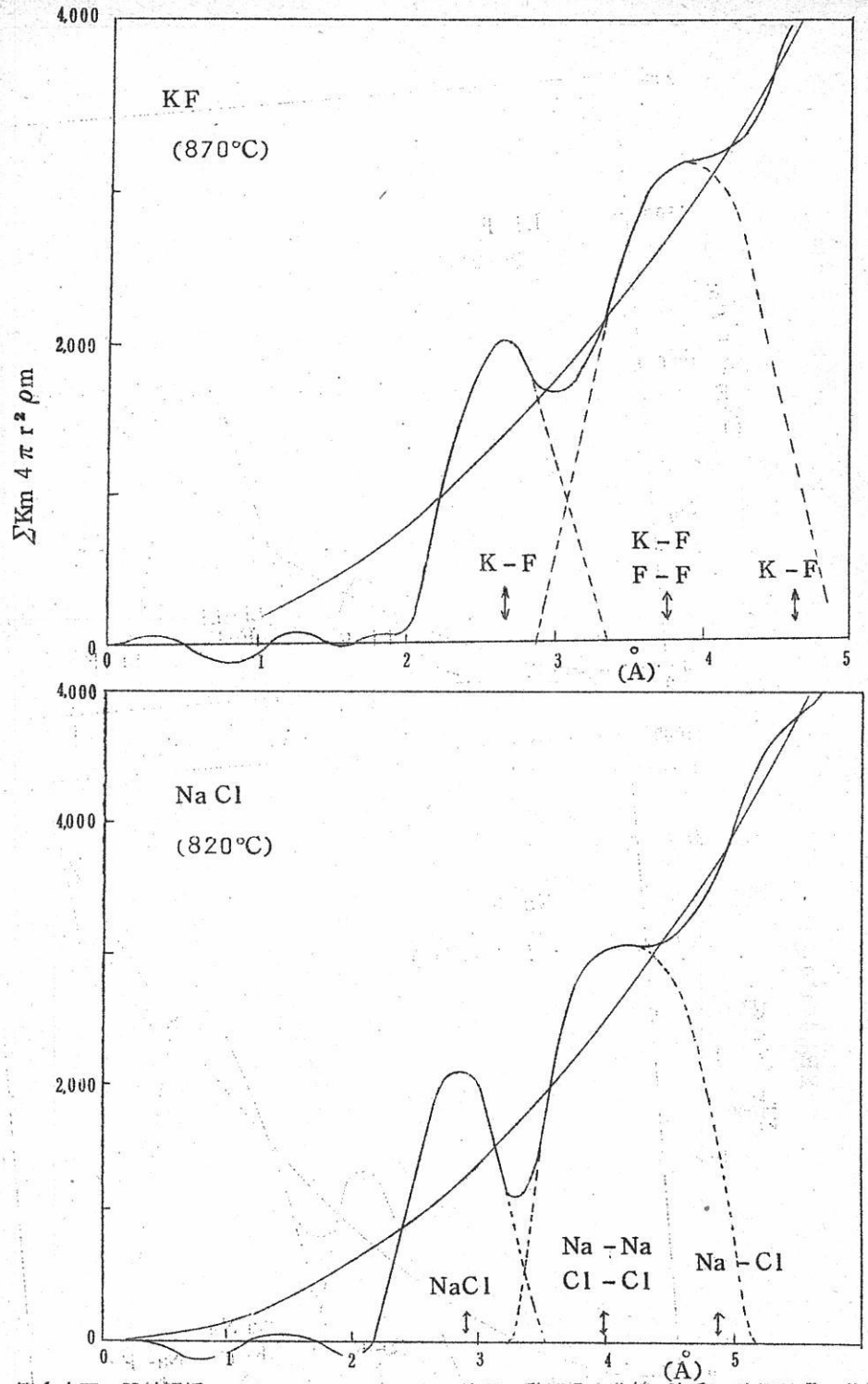


第1b図　X線解析によるアルカリ・ハライド液体の動径分布曲線
〔Levy et al. (1960)〕[8]





オ1c図　X線解析によるアルカリ・ハライド液体の動径分布曲線（矢印は室温結晶の位置）〔Zarzycki (1957)〕[7]



第1d図　X線解析によるアルカリ・ハライド液体の動径分布曲線（矢印は室温結晶の位置）
〔Zarzycki (1957, 1958)[7]〕

第1表　X線及び中性子解析によるアルカリ・ハライド液体の data

	r_c/r_a	1st peak (metal−halogen)							2nd peak ($\frac{\text{metal−metal}}{\text{halo−halo}}$)		x	$\frac{x}{A}$	$\frac{\Delta Vm}{Vm^s}$	文献
		(r_c+r_a)	r_1^s	r_1^l	Δr_1	n_1^s	n_1^l	n_1^l(calc)	r_2^l	r_2^l/r_1^l				
LiI	0.28	2.76 A°	3.12 A°	2.85 A°	0.25	6	5.6	(3.9)	4.45 A°	1.56	0.3 A°	11.8%	(20) %	x, 8
LiBr	0.31	2.55	2.85	2.68	0.17	6	5.2	4.0	4.12	1.51 1.54	0.38	16.5	22 43	x, 8
LiCl	0.33	2.41	2.66	2.55	0.11	6	4.1	4.2	3.9	1.53	0.3	13.3	26.2	x, 7
				2.47	0.19		4.0	3.9	3.85	1.56	0.33	15.4		x, 8
				2.45	0.21		3.5	3.7	3.80	1.55				n, 8
LiF	0.44	1.96	2.10	2.00	0.10	6	3.7	4.0	3.0, 3.75	1.50, 1.87	0.3	17.6	29.4	x, 7
NaI	0.44	3.11	2.39	3.15	0.24	6	4.0	4.1	4.80	1.52	0.33	11.7	18.6	x, 8
NaCl	0.525	2.76	2.95	2.88	0.07	6	4.7	4.5	4.2	1.46	0.47	19.5	25.0	x, 7
NaF	0.70	2.31	2.40	2.30	0.10	6	4.1	4.1	3.5, (4.0)	1.52, (1.74)	0.45	24.3	27.4	x, 7
KCl	0.735	3.14	3.28	3.20	0.08	6	5.2	4.7	(4.4)	(1.37)	0.47	17.2	17.3	x, 7
				3.10	0.18		3.7	4.3	(4.0−5.0)	(1.29−1.61)	0.38	14.0		x, 8
				3.10	0.18		3.5	4.3	(4.6)	(1.48)	0.4	15		n, 8
				3.14	0.14		3.8	4.5	4.3?	1.37?				x, 6
CsI	0.79	3.81	(3.94)	3.85	0.09	8 (6)	4.5	5.1	(5.0−5.8)	(1.30−1.51)	0.46	13.6	(10.3) 28.5	x, 8
CsBr	0.85	3.60	(3.72)	3.55	0.17	8 (6)	4.6	4.8	(4.5−5.5)	(1.27−1.55)	0.47	15.2	(9.2) 26.8	x, 8
				3.55	0.17		4.7	4.8	4.8−5.4	1.35−1.52	0.4	12.7		n, 8
CsCl	0.91	3.29	3.57	3.53	0.04	6	4.6	5.2	4.5−5.3	1.27−1.50	0.42	13.5	10.5	x, 8
KF.	0.98	2.69	2.80	2.65	0.15	6	4.9	4.3	(3.6−4.2)	(1.36−1.58)	0.45	20.4	17.2	x, 7

く異る為，実験誤差が大きいと考えるべきである。又，r_1^1が正しいとすれば，〔n_1^1よりr_1^1の方が誤差が入りにくい。[3]〕これらでは6に近いような大きな n_1^1 は幾何学的に許されない。例えば LiI の r_1^1＝2.85A° で標準イオン半径の和2.87A° と一致するが，rLi／rI＝0.28 で，配位数6を許す最小半径比0.414よりも4を許す最小比0.225に近いからである。従つて n_1^1(calc.) の方が信頼しうる値であろう。

以上の考察でもすでに次の事が予想されている。即ち

（c）才1極大は，陽イオンと陰イオンの相互作用から生じている。

これは，才1極大の巾が小さい事からも支持される。才1極大の立上り曲線が，才1極大の高さの約30％の高さになつた時のrをAとすると，(r_1^1－A)＝x及びx／Aの値を才1表に示したが，

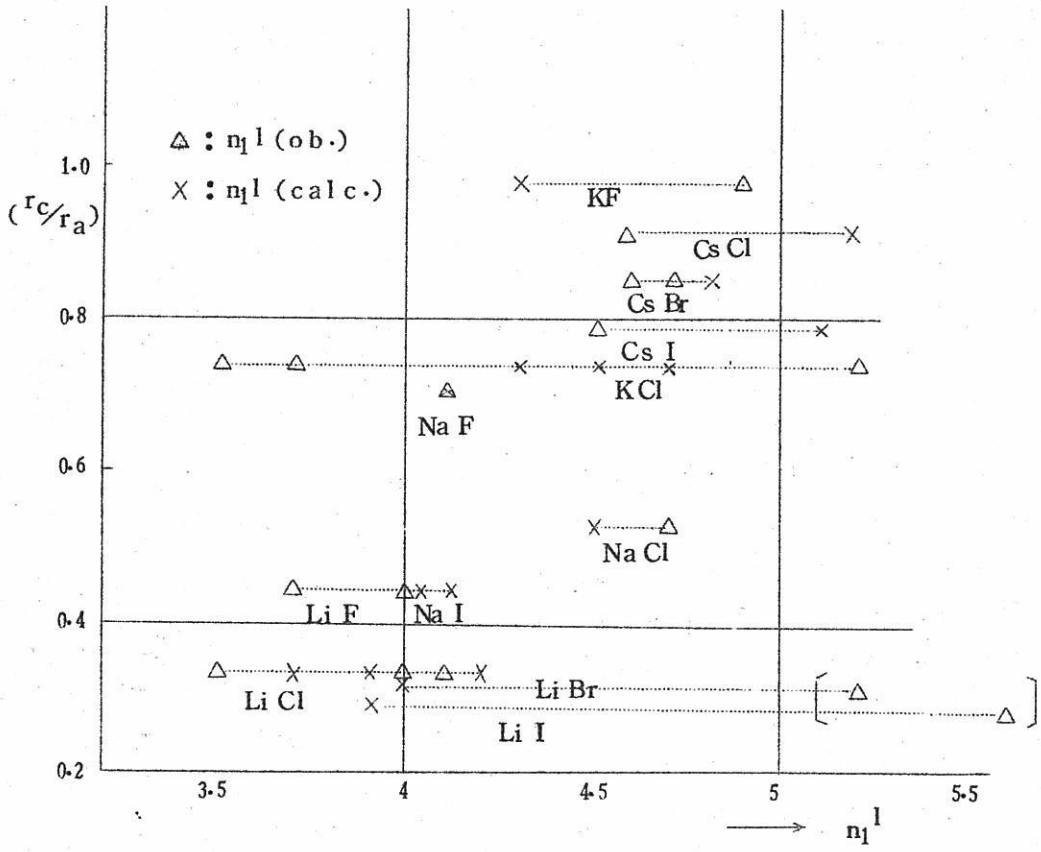
（d）x／Aは約15％である。

このAは物理的には，r_1^1 から陰・陽各イオンの振動振巾の2乗平均の和を差引いた残り[1)4)]を意味し，1種の剛体球イオン半径の和と考えてよいであろう。なお，これが原原子液体の値に近く[4]，又 Lindemann[10] が融解前の結晶格子振動の解析からえた値と近いのは興味ある事である。これと流動性との関係は§3.3で述べられるであろう。

（e）ハライド系列に於て Li から Cs に行くにつれ（即ち陽・陰イオン半径比 r_c/r_a が大きくなるにつれ），n_1^1 は増大するようである。

その関係は才2図に示した。LiI，LiBr が4に近い値を取るであろう事はすでに（b）の所で述べたが，一般的証明は今後に残された最も困難な課題の一つである。又実験精度も悪くこれ以上の論義は不可能であるが，次節§2.2の融解に於ける体積変化$V_m^l - V_m^s = \Delta V_m$ の考察に於て定性的に示されるであろう。

以上のように才1極大に関する data は，Tm直下の NaCl 型結晶構造とは全く異なつたものであつて，大部分が NaCl 型結晶構造の微結晶からなるとする模型や，hole 模型などを否定するものである。そして逆に，"液体とは，何らの結晶的領域や他分子を入れるに充分な程の穴もない homogeneous, coherent and essentially irregular assemblages である"とする Bernal の基本的思想[11)12)]と一致するものであらう。この事は，次のように才2極大の位置を考察する事により，一層明確となるであろう。



オ2図　最近接イオン数 n_1^l とイオン半径比の関係

§ 2.2　オ2極大

ここで言うオ2極大は r_1^l の約1.3～1.7倍の距離に対応する領域で，NaCl 型又は Zincblende (又はWurtzite) 型の結晶ではオ2配位群 (n_2 ＝12) に対応する。(オ2表)

オ2表　NaCl 又は Zinc-Blende 型構造のイオン配列

	Na Cl 型				Zinc-Blende 型		
配位殻	1	2	3	4	1	2	3
イオン対	C-A	C-C or A-A	C-A	C-C or A-A	C-A	C-C or A-A	C-A
距離 $(\frac{r_i}{r_1})$	1	$(2)^{1/2}$=1.41	$(3)^{1/2}$=1.73	2.00	1	$(8/3)^{1/2}$=1.63	$(11/3)^{1/2}$=1.91
配位数	6	12	8	6	4	12	12

C＝cation; A＝anion

（a）第2極大は同符号イオン間の干渉から生じたものである。

その位置 r_2^l は第1表に示してあるが，

（b）r_c/r_a が小さい（0.3～0.5）時は peakは鋭く明確で1.52～1.56 r_1^l に現れているが，r_c/r_a =0.7～1.0 では peak は遙かに broadで，誤差が非常に入りやすい（それらは括弧で示した）。r_c/r_a が小さいものでは，大きい陰イオン同志が略直接触れ合い，$I^- - I^-$ = 4.32A°，$Br^- - Br^-$ = 3.90A°，$Cl^- - Cl^-$ = 3.62A° の最近接距離近くを保持しつつ，その間隙に小さい陽イオンを入れているから鋭くなるのであろう。又 r_c/r_a が1.0近くなると，この制約が解け，陰イオン間及び陽イオン間距離が共に揺ぎやすくなり peakは非常に平たくなるのであろう。

（c）r_2^l/r_1^l は，Na Cl型の1.61と Zinc-blende の1.41の中間にある。

アルカリ・ハライド液体は2元系ではあるが，§2.1の（b），(c)，(d) から明かなように，第1極大は鋭く $r_1^l \simeq (r_c + r_a)$ であつて，この r_1^l は単原子液体の r_1^l と一応等価な役割をしていると考えてよいであろう。これは，イオン間に働く強い静電力から考えても合理的である。勿論，r_c/r_a が小さい時は，n_1^l につき2元系特有の制約が生じて来る事はすでに述べた所であるが。

この近似が許されるとすると，1元系剛体球不規則配置に於ける r_2/r_1 と n_1 及び n_2 の幾何学的関係に対する Bernal[11] の計算結果がすぐ利用出来る。（Bernalの計算は n_1が4～6ではかなり精度がいいと考えられる。）それによると，n_1=5.5，4.8，4.3に対し，r_2/r_1 = 1.46，1.52，1.56といつた値になる。これは観測された r_2^l/r_1^l （第1表）と実によく対応する値である。

§2.3 結 論

以上，融点附近の動径分布曲線の考察から明かになつた事は，次の様に要約出来るであろう。

（a）平均最近接距離 r_1^l は，陽・陰イオン間距離に等しく，これが液体の幾何学的構造をきめる基本的長さとなつている。たゞし，固体のTmに於ける r_1^s より少し短かくなつている。その原因は，配位数 n_1^l が n_1^s より小さい事である。

（b）融解に於ける体積膨脹は，主として平均最近接配位数 n_1の減少による。

（c）n_1^l は4～5で，各ハライド系列で Li から Cs に行くにつれ大きくなる。

r_c/r_a に依存するばかりでなく，イオンの電子分極率αの函数であろう（§3参照）。

（d）第1極大の巾から，イオンの振動状態が推論出来る。

（e）第2極大の位置 r_2^1 は，Bernal の1元系液体模型に対する計算とよく一致する。

従つて，アルカリ・ハライド液体の構造は，Na Cl 型結晶領域を仮想する微結晶模型[7]や hole 模型[13]を否定し，Bernal の提案しているような一般的に乱れた不規則構造を支持する。[11)12)]

§3. 融点附近の諸物性から見たアルカリ・ハライド液体の構造

原子動径分布曲線（これは密度の知識を含んでいる）から以上のように構造が明かとなつたが，まだ精度が不充分な為，各物質による差異は詳細に論議出来なかつた。その実験精度を上げて行くべきは勿論であるが，この点については他の諸物性の検討からかなり補う事が出来るであろう。

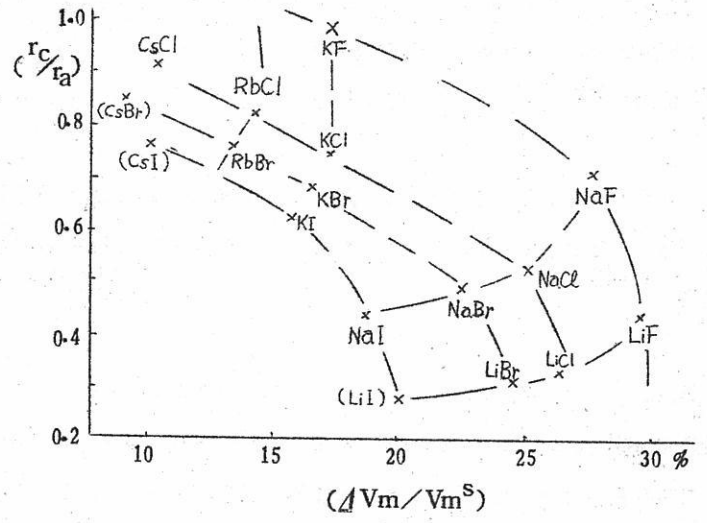
§3.1 融点に於ける体積変化

既述のように，融点直下の結晶構造は皆 Na Cl 型と考えてよいので，まず融解前後の物性の変化を調べるのが液体構造を知るのにも非常に役立つであろう。

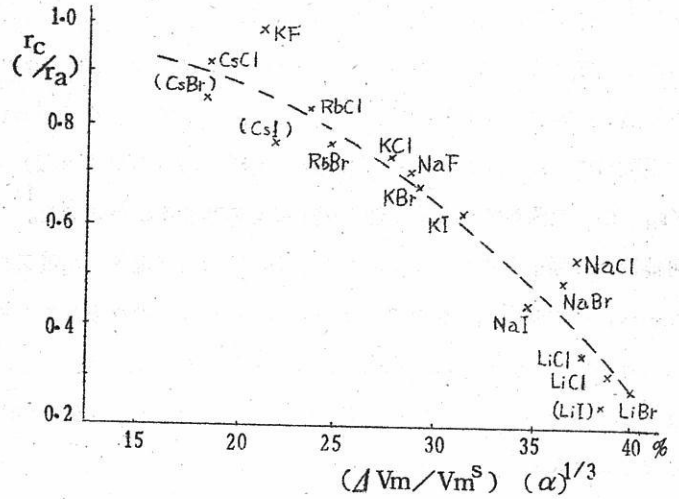
現在，信頼おける広範囲な data が得られているのは，融解による体積変化ΔVm[14]のみである。今，無次元量$\Delta Vm/Vm^s$ を半径比 r_c/r_a に対して plot して見ると，各イオン系列毎に systematic な分布を示したが，（第3a図），$\Delta Vm/Vm^s$ は r_c/r_a のみの函数ではなく，他の因子にも依存する事が分つた。[1)] それでまづ，今1つの可能性ある因子として，イオンの電子分極率 α_i（電子雲の電気的変形率）を取上げて見た。α_i は加成則に従うので，アルカリ・ハライドのαとして陽・陰イオンの α_i の和を取る事とする。数値は Tessman 等[15]のを用いた。そして $(\Delta Vm/Vm^s)\cdot(\alpha)^{1/3}$ なる量を r_c/r_a に対して plot して見ると，殆どすべての点は一曲線上に乗るように見える。[1)]

これから，（a）r_c/r_a が小さい程，（b）αが小さい程，$\Delta Vm/Vm^s$ は大きいと結論出来る。

（a）は次のように説明されよう。即ち，例えば r_c/r_a が小さい LiCl（r_c/r_a =0.33）では，Cl^- と Cl^- が直接触れ合いながらほゞ最密充填しており，その間隙を Li^+



オ３ａ図　　アルカリ・ハライド液体の融解による体積変化（⊿Ｖm）と
イオン半径比（r_c／r_a），融点（Ｔm）との関係



オ３ｂ図　　アルカリ・ハライド液体の⊿Ｖm，r_c／r_a，Ｔm　及び
電子分極率（α）の関係

が占めているので，イオンを球と考えた場合，結晶の持っている空隙は全体積の23.3%にすぎないが，CsCl（$r_c/r_a=0.91$）では空隙は47.2%もある。従って，液体となり，Cl^-の位置交換が容易に起りうる為には，LiClの方が大きい体積膨脹を必要とするのであろう。

又（b）の方は，αが大きいものでは，α_iの大きいイオンが，液体中の不規則構造の為生じた非対称的電場で，かなり歪んだ球形となるであろうが，その大きさが，標準的イオン体積より小さい事が予測される。したがつて，比較的小さい$\Delta Vm/Vm^s$でよくなるのであろう。

一般に，これら大きな$\Delta Vm/Vm^s$は液体の特性である所の流動性を生み出す原因となつている。しかしその定量的考察は困難である。

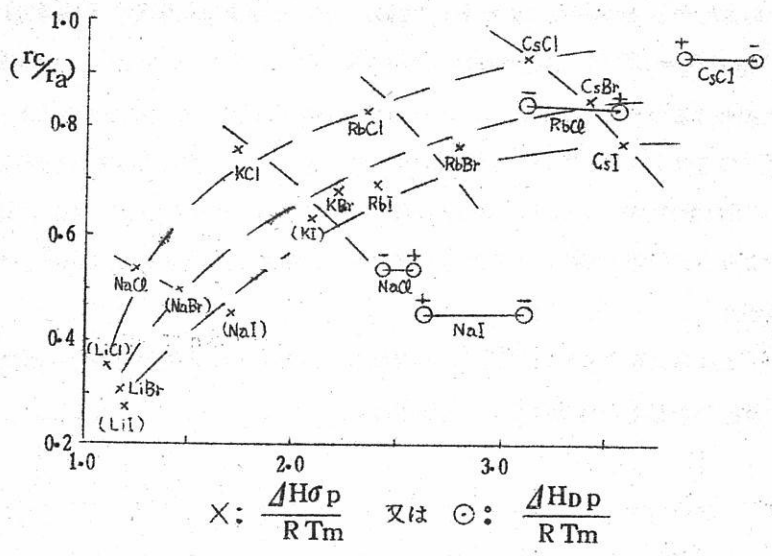
§ 3.2　電導活性化エネルギー

オ3a，3b図で見出されたような関係は，恐らく他の物性に於ても発見されるべきであろう。自己拡散係数は，最も重要な液体の物性であつて，しかも球対称的単原子液体では，Tmに於ける自己拡散の定容活性化エネルギー$\Delta H_{Dv}/RTm$は非物質定数となる。[4] 従つて，今の場合にもこの量が考察に用いられるべきであるが，定圧のΔH_{Dp}がNaCl，RbCl，CsCl及びNaIに対して得られている[16]のに過ぎないので，比較に使えない。〔これらは§ 3.3で取上げる。〕

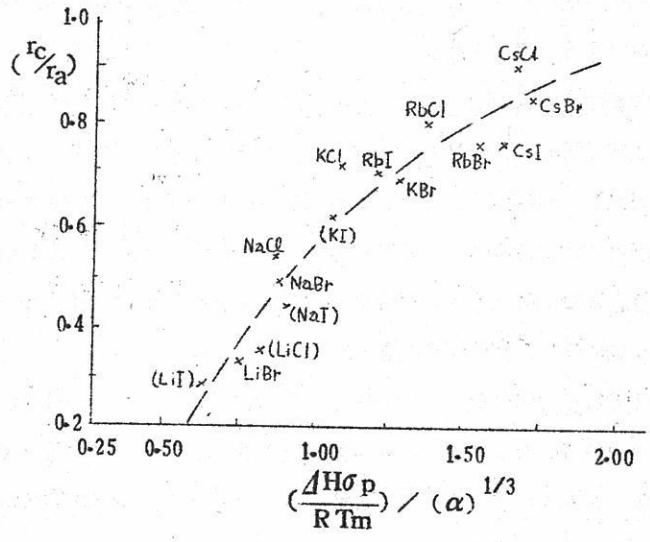
代りに融点に於ける電導度の活性化エネルギーΔH_σが考えられるが，定容値はないので，一応定圧の値$\Delta H_{\sigma p}$[17]をRTmで割つたものをr_c/r_aに対しplotする事とした（オ4a図）。[1] LiCl，LiI，NaI及びKIの値はTm附近で異常を示している[17]が，原因は不明であるので，高温からの外挿値を用いた。この点はさらに検討を要する所であろう。なお，陽・陰イオンの自己拡散に関する$\Delta H_{Dc}/RTm$及び$\Delta H_{Da}/RTm$をオ4a図に示したが，同傾向を示している。

オ4b図は$(\Delta H_{\sigma p}/RTm)/(\alpha)^{1/3}$を$r_c/r_a$に対しplotしたものであるが，やはりオ3b図のように，ほゞ1曲線上に乗つてくる。$\Delta H_{\sigma p}/RTm$は，（a）r_c/r_aが小さい程，又（b）αが小さい程小さな値を持つている事が分る。

この原因は，一応次の様に考えられるであろう。（a）はr_c/r_aが小さい場合，その小さなイオンが動きやすい為と言つてもよいのかも知れないが，恐らくそれよりも，n_1^1がより小さくなつているのが活性化エネルギーを小さくする原因ではなかろうか？（§ 3.3参照）



オ4 a図　アルカリ・ハライド液体の融点に於ける定圧・電導活性化エネルギー（$\Delta H\sigma p$）と半径比（r_c/r_a）融点（Tm）の関係
（⊙は定圧イオン拡散活性化エネルギー）



オ4 b図　アルカリ・ハライド液体の$\Delta H\sigma p$，Tm，r_c/r_a及び電子分極率（α）との関係

又（b）は，α_i の大きいイオンは他イオンをよく捕え，拡散過程をさまたげる為であろう。

以上のように，$\Delta Vm/Vm^s$ 及び $\Delta H\sigma p/RTm$ は，(r_c/r_a) 及び $(\alpha)^{1/3}$ の函数である。そして

$$\Delta Vm/Vm^s = f\left(\frac{r_c}{r_a}\right)/(\alpha)^{1/3} \qquad (3)$$

$$\Delta H\sigma p/RTm = f'\left(\frac{r_c}{r_a}\right)\cdot(\alpha)^{1/3} \qquad (4)$$

と書けよう。ここで $f(r_c/r_a)$ 及び $f'(r_c/r_a)$ は，r_c/r_a の函数である。今，α が0にされるなら，$\Delta Vm/Vm^s \to \infty$，$\Delta H\sigma p/RTm \to 0$ となり，イオン半径が0になつた事を意味するであろう。〔プラズマ状態になつた電子と陽子の集団はこれに相当するのかも知れない。〕

§ 3.3　自己拡散係数

Bockris 等[16]は，最近放射性トレーサーを含んだ大きい塩浴中に，不活性塩を充した毛細管（内径／mm）を漬け，それに浸入した放射能から自己拡散係数Di を求めた。さらに彼等はこのDiは当量電導度Λとの間に成立する筈の Nernst-Einstein の式：

$$\frac{\Lambda}{\sum_i Di} = \frac{nF}{RT} \qquad (5)$$

を満足しない事を知り，その原因として，電荷移動を伴わない拡散過程が存在するものと考え，陰陽イオンが対をなして拡散するものも混つているのであろうとした。[18] この考えには従つていいと考えられる。彼等の得た値は次3表に示してある。

Bockris 等[18]が1957年に NaCl に対して得た値は，ΔH_{Dc}＝4.0 Kcal/mole，ΔH_{Da} ＝8.5 Kcal/moleであつたが，新しい値は，表から分るように，ΔH_{Dc} と ΔH_{Da} が実験誤差内で一致するように見える。

なお最近，進歩した技術により求められた熔融硝酸塩（$LiNO_3$，$NaNO_3$，KNO_3，$CsNO_3$）[19]及び合金液体（Sn-In，Pb-In）[20]の活性化エネルギーについても同様な事が報告されているが，これが，2元系一般に成立するものであるかどうか，極めて

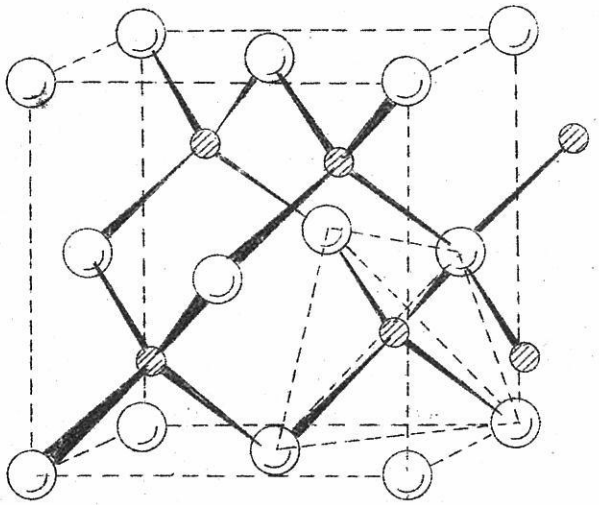
才3表　アルカリ・ハライドの自己拡散係数に関連した数値

	r_c/r_a	$(\alpha)^{1/3}$	n_1^l	r_1^l	(r_2^l/r_1^l)	r_2^l	融点	測定温度[16]	$\times 10^4$ cm²/sec Dc	Da	Dp	t_c	t_a
Na I	0.44	1.88	4.0	3.15 A°	1.52	4.8 A°	935 °K	670～806 °C	943 °K 0.68	0.36	0.04	0.56	0.44
									1067 0.93	0.51	0.01	0.61	0.39
Na Cl	0.525	1.47	4.5	2.88	1.46	4.2	1073	830～990	1111 0.84	0.55	0.11	0.53	0.47
									1250 1.10	0.71	0.32	0.55	0.45
Rb Cl	0.82	1.68	(4.9)	(3.29)	(1.50)	(4.93)	990	740～880	1010 0.40	0.35	0.64	0.47	0.53
									1163 0.64	0.52	0.14	0.47	0.53
Cs Cl	0.91	1.79	5.2	3.52	1.50	5.3	915	668～794	943 0.28	0.31	0.06	0.66	0.34
									1063 0.43	0.49	0.10	0.64	0.36

	(Kcal/mole) ΔH_{Dc}	ΔH_{Da}	平均値 $\overline{\Delta H_D}$	$\times 10^3$ cm²/sec D_{oc}	D_{oa}	$\times 10^{-13}$/sec ν	$\ln\gamma + (\frac{\Delta S_{Dc}}{R})$	$\ln\gamma + (\frac{\Delta S_{Da}}{R})$	$\frac{\overline{\Delta H_D}}{RTm}/(n_1^l \cdot \alpha^{1/3})$	$\frac{\overline{\Delta H_D}}{RTm}$	$(\frac{\Delta H_{\sigma p}}{RTm}+1)_{calc.}$
Na I	4.9	5.8	5.35	0.91	0.78	2.9	−4.29	−4.45	0.382		1.11
Na Cl	5.3	5.2	5.25	0.91	0.57	5.88	−4.74	−5.20	0.378		0.96
Rb Cl	7.0	6.2	6.6	1.30	0.76	3.6	−4.17	−4.71	0.406		1.03
Cs Cl	7.0	7.5	7.25	1.16	1.64	2.1	−3.89	−3.55	0.431		1.04
									const.		1.00

興味がある。従つて今少し，アルカリ・ハライドに関して考察しておこう。

今，あるアルカリ・ハライド液体の n_1^1 が4であるものとするなら，Zinc–Blende 型のイオン配置（オ5図）で，短範囲に於ける平均的なイオン配置が予測出来るであろうが，ここでは或るイオンはそれと反対符号の4ケのイオンで正四面体的に取囲まれ，その籠から抜出す事により拡散過程が行われると考えられる。正四面体の各面は，正三角格子の一部で（III）面又はそれに等価な面に平行である。この面の平均的充填状態を知るには，§2.1の（d）で定義したAを利用するとよい。



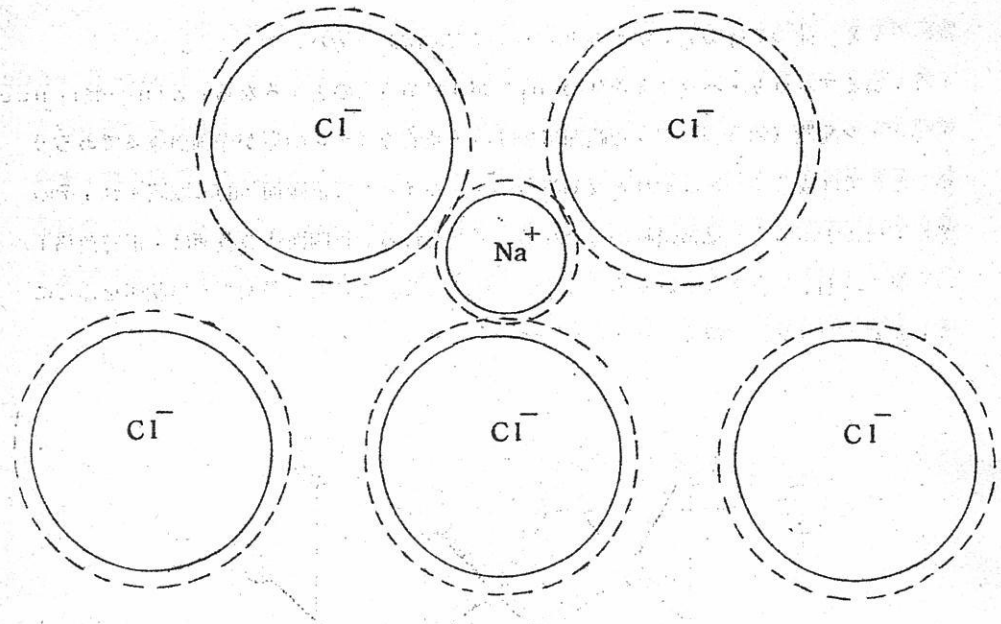
オ5図　Zinc–Blende 型結晶構造

今 r_c，r_a は陽・陰イオンの標準イオン半径とすると，

$$\frac{r_c}{r_c + r_a} = \frac{r_c'}{A} \quad , \quad \frac{r_a}{r_c + r_a} = \frac{r_a'}{A} \qquad (6)$$

で定義される r_c'，r_a' は一種の剛体球半径となる。$r_c' + r_a' = A$ であり，陰・陽イオンは熱振動により瞬間的にはこの程度までは近より合えると考えてよい。今具体例として，NaCl 液体の場合につき，上記の正三角格子が Cl^- からなつているものを描いて見よう。（オ6図）ここで $r'_{Na^+} = 0.82A°$，$r'_{Cl^-} = 1.58Å$ となつている。点線の円は $r_{Na^+} = 0.95$，$r_{Cl} = 1.81$ を示したものである。

したがつて，充填は極めてゆるやかで，Na^+ イオンは van der Waals 斥力に何



第6図　拡散の機構

らさまたげられる事なく通り抜けうるといえよう。しかし実際のポテンシヤルエネルギーは最近接イオンのみを考えても何も分らない。静電力は遠達力であるからである。従つて第1近接イオンにより静電ポテンシヤルは，最初の $n_1^1=4$ から3に変り近距離になる為約4e.V.高くなるが，もつと遠距離のイオンも考慮すれば，実測された活性化エネルギーの5Kcal／moleに近よるのであろう。

上記のような機構は，通り抜けるイオンが正であろうと負であろうと等価であるべきで，ΔH_{Dc} と ΔH_{Da} が略等しくなるのは当然となる。

自己拡散係数Dc，Daは次の様に現せよう。[4]

$$D_i=\gamma\cdot\nu_i\cdot\overline{(r_2^1)^2}\cdot\exp\left(\frac{\Delta S_{Di}}{R}\right)\cdot\exp\left(\frac{-\Delta H_{Di}}{RT}\right)\qquad(7)$$

ν_i は振動数，ΔS_{Di}，ΔH_{Di} は活性化エントロピーとエネルギーである。$\gamma\cdot\overline{(r_2^1)^2}$ はある方向への跳躍距離の二乗平均で，γ は構造による。今もし $\nu_c=\nu_a$ で（後で検討する），Tmに於ける結晶のνに等しいとすれば D_i，r_2^1，ΔH_{Di} の実験値から，$\gamma\cdot\exp\left(\frac{\Delta S_{Di}}{R}\right)$ 又は $\ln\gamma+\left(\frac{\Delta S_{Di}}{R}\right)$ が第3表のように得られる。この値の陽・

陰イオンによる差は大きくない。さらに$\Delta S_{Di} < 0$と思われる点は単原子液体と同じ[4]である。

単原子液体と異り，2元系では当然物質により$\Delta H_D / RTm$や$\ln \gamma + (\Delta S_D / R)$の値が異るが，それは$r_1^{-1}$には依らないが，$r_c / r_a$（従つて$n_1^{-1}$——幾何学的条件）及び$\alpha$に関係する（§2. §3.参照）からである。静電ポランシヤル・エネルギーは近似的にn_1^{-1}に比例するであろうから，$\Delta H_D / RTm$もn_1^{-1}及び$(\alpha)^{1/3}$に比例するとすれば，

$$\Delta H_D / RTm \propto n_1^{-1} \cdot (\alpha)^{1/3} \qquad (8)$$

この関係は才3表から分るように±7%位で充される。

又 Nernst-Einstein の関係〔(5)式〕より$\sum_i D / \Lambda \propto T$で，

$$D_i = D_{oi} \exp(-\Delta H_{Di} / RT)$$

$$\Lambda = \Lambda_o \exp(-\Delta H_\Lambda / RT) \text{ とすれば}$$

$$1/\Lambda = C' T \cdot \sum_i \exp(\Delta H_{Di} / RT)$$

$$\therefore \Delta H_{Di} / RT = (\Delta H_\Lambda / RT) + 1 \qquad (9)$$

才4b図の曲線からr_c / r_aの値を用いて$(\Delta H_\Lambda / RTm) + 1$を計算して見ると，(8)式の場合と同程度に成立する。（才3表）

たゞここでもう一度考えて見なければならない事は，ΔH_{Dc}は略ΔH_{Da}と等しいかも知れないが，D_{oc}とD_{oa}が等しいとしてよいであろうか？ それでは$D_c = D_a$となる。D_cとD_aを用いて輸率tが

$$t_c = \frac{D_c}{D_c + D_a} \quad , \quad t_a = \frac{D_a}{D_c + D_a} \qquad (10)$$

により計算出来るが，その値[16]（才3表）が皆0.5になるのであろうか？ 著者はそうである必要はないと考える。何故ならば，結晶内とはちがい液体では(7)に於けるν_cとν_aは等しくなくてよいと考えられるからである。

§4. むすび

以上のように，原子動径分布曲線・密度・融解による体積変化・電気伝導度・自己拡散係数等の考察からアルカリ・ハライド液体中のイオンの配列状態及び運動状態が著しく明かにされて来た。今後さらに精度の高い分布曲線及び自己拡散係数などが求められる必要がある（例えば Levy等は，陽イオンと陰イオンの分布曲線を，中性子に対する isotope 効果により分離する試みを進めているそうで，成果が期待される。）と同時に，もつと定量的な理論的基礎を確立する仕事が必要であるが，これは決して容易でないかも知れない。その理由の1つは，その理論には少くも因子（r_c/r_a）と同時に，イオンの電子分極率 α_i 又はそれと同等なものを含んで居なければならない事が，この報告で示されたからである。両者の影響力は同程度であるので一方を無視する事は不可能である。液体中では各イオンの周りの場が対称的でないので，α_i を取り入れるのは極めて困難であろう。最近 Stillinger, Kirkwood[21] 等は，この困難を避ける為，平均的電媒定数を用いて圧縮率などの計算を行つているが，これでは液体で最も大切な動的性質や構造は明かにされえないであろう。新しい理論の出現が待たれる。

正統的理論とはいいがたいかも知れないが高性能の電子計算機を用いて Monte Carlo法や連立運動方程式を解かせる方法も近道かも知れない。これも困難であるなら，物理模型実験を実行するのも我々の理解を深めるのに役立つかも知れない。最初は2種の半径の多数の plastic balls の中心に2種の点電荷を与え，それらを見かけ密度の等しい液体中に分散させ，電磁的攪乱を与えて見る。次に変形しうる balls を用い，大きさを持つた電荷を与えて見るなら polarizability の影響がしらべられるかも知れない。

— 1962.3.25記 —

文　　献

1) 古川和男: 溶融塩 3, №3 (1960.7) p.587.
"溶融塩の構造—X線構造解析を中心として"

2) K.Furukawa: Disc. Faraday Soc. №32 (Sep. 1961)

3) K.Furukawa: "Reports on Progress in Physics" (1962) (In Prepa.)

4) K.Furukawa: Nature, 184 (1959) 1209, Sci. Rep. Research Inst. Tohoku Uni., A12 (1960) 368.

5) J.W.Johnson, P.A.Agron & M.A.Bredig: J.Am.Chem. Soc. 77 (1955) 2734.

6) E.P.Miller & K.Lark-Horovitz: P. Rev. 51 (1937) 61

7) J.Zarzycki: J. Phys, Rad. (Suppl. Phys. Appl.) 18 (1957) 65A, 19 (1958) 13A.

8) H.A.Levy, P.A.Agron, M.A.Bredig & M.D.Danford: Ann. New York Acad. Sci, 79 (1960) 762.

9) Kittel, "Intro. Solid State Phys." 2nd Ed. (1956) p.81

10) F.A.Lindemann: Phys. Z. 11 (1910) 609; J.H.C.Thompson: Phil. Mag. 44 (1953) 131.

11) J.D.Bernal: Trans. Faraday Soc. 33 (1937) 27.

12) J.D.Bernal: Nature, 183 (1959) 141; 185 (1960) 68.

13) J.O.M.Bockris & Richards; Proc. Roy. Soc. A241 (1957) 44. Bockris, Crook, Bloom & Richards, ibid. A255 (1960) 558.

14) H.Shinke & F.Sauerwald: Z. anorg. allg. ch. 287 (1956) 313. ref.

15) J.R.Tessman, A.H.Kahn & W.Shockley: Phys. Rev. 92 (1953) 890.

16) J.O'M.Bockris & G.W.Hooper: Disc. Faraday. Soc. №32 (Sept. 1961)

17) I.S.Yaffe & E.R.van.Artsdalen: J.Phys. Chem. 60 (1956) 1125.

18) A.Z.Borucka, J.O'M.Bockris & J.A.Kitchener: Proc. Roy. Soc. A241 (1957) 554.

19) A.S.Dworkin, R.B.Escue & E.R.van Artsdalen: J.Phys. Chem. 64 (1960) 872.

20) A.Paoletti & M.Vicentini: Nuo. Cim. 14 (1959) 748; Vicentini & Paoletti: ibid. 14 (1959) 1373.

21) Stillinger, Kirkwood & Wojtowicz: J. Chem. Phys. 32 (1960) 1837; Stillinger: ibid. 35 (1961) 1581.

ベリリウムのメツキ

日本碍子株式会社研究所

阿部光伸・中村孝夫

1. ベリリウムメツキの目的

原子力を平和的に利用する一方法として，原子力発電があるが，最近は，液体金属にて冷却する高温原子炉の開発が進められている。この原子炉について大きな問題点とされているのは，熱交換器に於ける高温液体金属（ビスマス）に対する耐蝕材料である。本研究は安価にして強靱な軟鋼等に，ビスマスに対する耐蝕力の大なるベリリウムをメツキして，ビスマスに耐え，強靱かつ安価な原子力発電用熱交換器を開発することを目的とした。

2. 外国の状況

上記のビスマスにて冷却する高温原子炉の開発は外国でも盛んに行われているが，これらの材料については殆んど発表されていない。従つてその熱交換器部分の構造や材料については日本独自で研究をすゝめる必要がある。本研究は日本原子力研究所の要望もあり科学技術庁の原子力平和利用補助金を受けて行つたものである。

3. 金属ベリリウムメツキの各方法の概観

a） 水溶液による電気メツキ

水溶液中ではベリリウムはメツキすることは出来ないといわれている。

b） 非水溶液（とくに有機溶媒）による電気メツキ

硼水素化物を用いるメツキ浴では３０％の硼素を含む合金メツキが得られるが，硼素を含むメツキは原子炉に不適である。

又，ジメチル又はジエチルベリリウムのような有機金属化合物を用いるエーテル浴から９０％のベリリウムを含むメツキが得られるが，粉末状晶になる欠点があつて実用に供されていない。

c） 溶融塩浴による電気メツキ

$5BeF_2 \cdot 2BeO$ に NaF を加えたものを浴とし被メツキ金属を陰極としてメツキする方法があるが，例えば鉄にメツキする場合は浴温を900°C にして行うので，被メツキ材質の変質，電解用容器等の損傷及び適切な材料の入手難，熱費が嵩むこと，浴の損耗，弗素が危険であることの欠点がある。

4. メツキ試片による研究

被メツキ体に軟鋼，13クローム鋼，18－8ステンレス鋼，銅の四種類をえらび，前処理条件として脱脂酸洗を研究した。電気メツキ設備として付図2を組み立て使用した。メツキ浴には付図3 $BeCl_2$－NaCl 系を検討し，電流密度，通電方法，電解時間について実験を行つた。

メツキ浴の組成としては融点の最も低い $BeCl_2$ 57%，NaCl 43% のものを用いこれに弗化物を添加してメツキを行いメツキ膜の表面状状態を観察した。結果は才1表の通りで NaF，KF，BeF_2 等を少量添加した浴により良好な結果をえた。

才1表　各種条件とメツキ状態

浴組成	通電方法	電流密度 mA/cm²	通電時間 時間	メツキ状態
$BeCl_2$ 57% NaCl 43%	直流通電	20～100	1	結晶状，剝離しやすい
	〃	100～1000	1	樹枝状，不可
	〃	20	1～6	結晶状，剝離しやすい
	〃	20	7～10	樹枝状，不可
	直流極性変換	3～5	1	黒灰色の光輝ある光沢，膜厚5μ程度
	〃	10～100	1	結晶状又は樹枝晶
	〃	50	1～7	結晶状
	〃	50	7～10	〃
$BeCl_2$ 57% NaCl 43% +NaF 1.0～2.0%	直流極性変換	5～200	1～8	微細な結晶状，固く緻
		400	1	密につく　樹枝状
$BeCl_2$ 57% NaCl 43% +KF 2.5～4.0%	交直併用	50	1～8	微細な結晶状，金属色
$BeCl_2$ 57% NaCl 43% +BeF_2 3.0～4.5%	交直併用	50	1～8	同上

弗弗化物を添加した浴により得られたメツキ膜の性能は才二表の通りであつた。

才2表　　メツキ膜の性質

平　滑　度	やゝ凹凸はあるが概して平滑
色　　調	黒灰色（ベリリウム色）
光　　沢	にぶいベリリウム色，磨くと光沢が出る。
ピンホール	銅にメツキしたものについては非常に少い。 鉄等についてはピンホールの適切な試験方法がないので不明
メツキ層の厚さ	0.050～0.070㎜
メツキ層 メツキ層と素地金属との間の } 剝離強度	曲げると亀裂が入るが数回曲げを繰返しても剝離しない。
メツキ層の純度	分光分析結果　ベリウムが多量に存在し不純物としてアルミニウム，マンガン，ナトリウムが極く微量に存在する。他の元素は認められない。

5.　パイプのベリリウムメツキ

被メツキ体に外径1″φ長さ200㎜の軟鋼，13クローム鋼，18－8ステンレス鋼銅，軟鋼に銅の下地メツキを施したものの，5種類を選んでチヤツクで固定し回転しつゝメツキを行つた。電流密度，廻転方法を変化させて実験した。

得られたものゝ性能は，メツキ面は平滑で，膜厚は0.05㎜程度であつた。

しかしながら，現在のところ時として部分的にピンホールがあるので改善しなければならない。

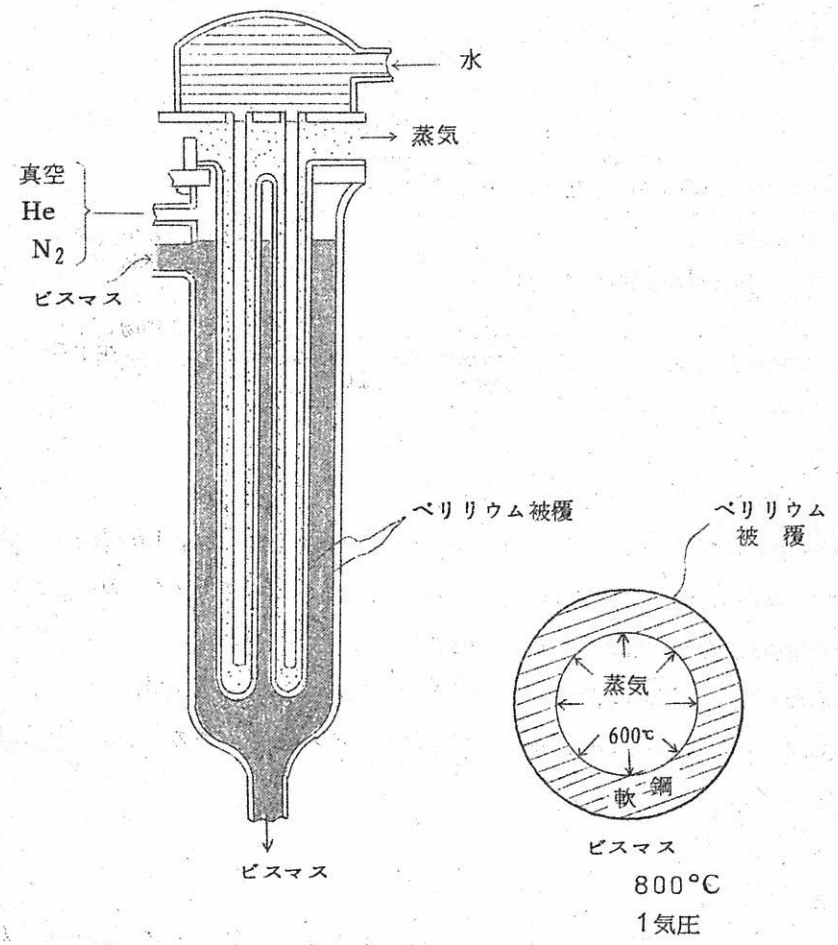
6.　結　　言

a）　軟鋼，13クロム鋼，銅等のメツキ試片及びパイプに平滑にして比較的厚い（0.05～0.07㎜）素地から剝離しないベリリウムメツキを行い得た。

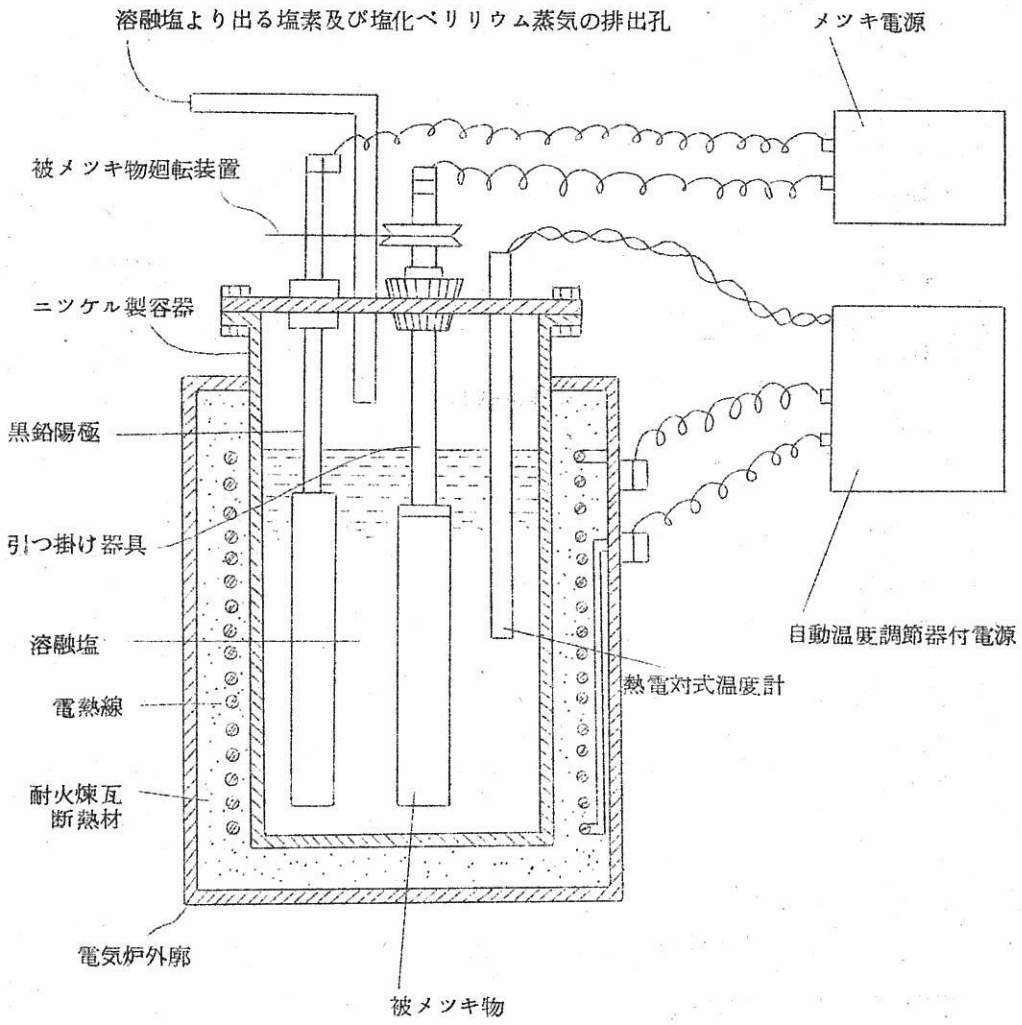
b）　ピンホールはせまい面積ではなくし得るのであるが，広い面積にメツキした場合時として部分的に発生することがあり，今後の改善が必要である。

本研究は科学技術庁の昭和35年度原子力平和利用研究補助金を交付して頂きそのお蔭によつて行い得たものである。この機会に厚くお礼申し上げる。

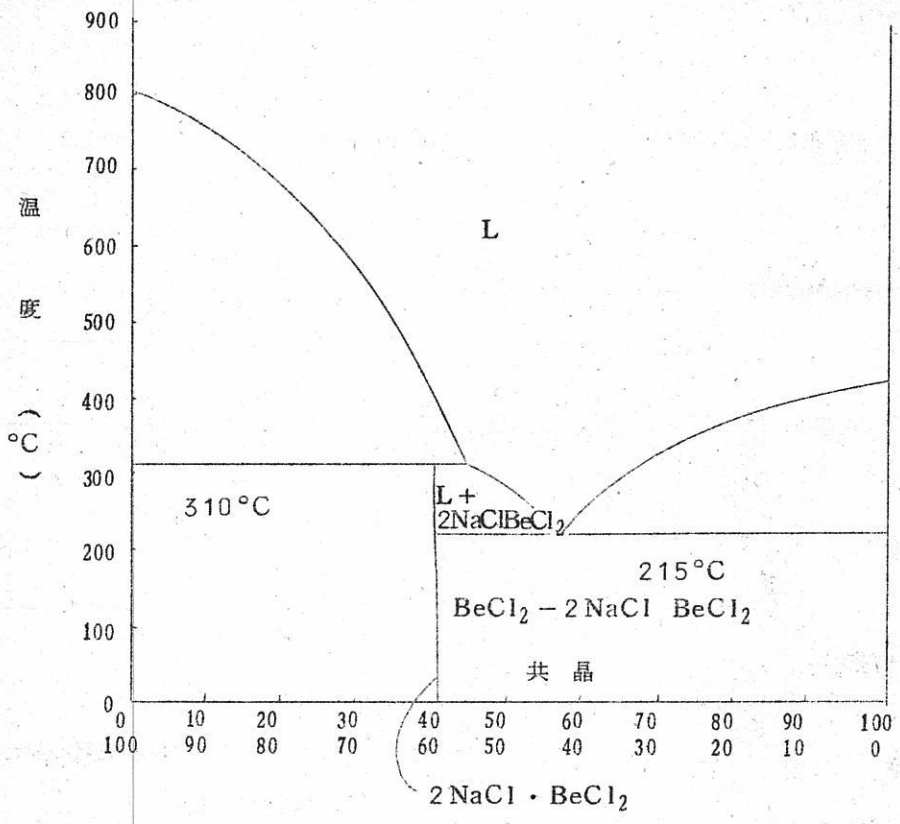
又終始御指導を賜つた日本原子力研究所上田半均質炉室長並びに東大三島良績氏，名大久恒中陽氏に深く感謝の意を表します。



付図 1.　ベリリウムメツキを行う熱交換器部図面



付図2.　　ベリリウムメツキ実験装置図



付図3.　$BeCl_2$－NaCl 状態図

$BeCl_2$ － NaCl 系

I	Iの融点	II	IIの融点	共晶細成	共晶点	化合物	2NaCl $BeCl_2$ の融点
$BeCl_2$	404°C	NaCl	800°C	NaCl 49 mol%	215	2NaCl $BeCl_2$	310

熱線法による固体の熱伝導度の測定

京都工芸繊維大学窯業教室　上井　勲・福井雅男

まえおき

固体の熱伝導度測定法に関しては多くの研究報告がなされているが，現在のところではまだ決定的な標準測定法が確定されていない。それは計算に際して仮定された熱流の状態と正しく一致した熱流が，実際には得難いことによる。今までの文献に報告されている数値にかなりの違いが見受けられるのもこのためであろう。

測定法を大別して，定常熱流法（静的方法）と週期熱流法（動的方法）とがあるが，この種の測定に当つての困難性としては，測定時間が非常に長くかかることや，大きな試片，高価で複雑な大型装置を要求されることなどが挙げられる。ところがW．E．Haupin[1)]は熱線法（Hot Wire Method）によつて極めて短時間に簡単な装置で，耐火材料および保温材料の熱伝導度を測定し，その値が従来の平行定常熱流法（ASTM．C201～47）による測定値とよく一致したと報告している。この方法はASTM法とは測定原理の異る不定常法であつて，種々の形や大きさの試片に適用でき，装置，操作が簡単で製作費は安価である。また従来の定常熱流法で得られる熱伝導度は，試片の高温面と低温面の平均温度に対する値であるが，この方法では試片の温度自体に対しての値が得られるところにも特長がある。

本研究はHaupinの実験を追試して，その正確度，再現性を検討し，高温における熱伝導度測定に応用することを目的とするが，現在ではまだ最終的な結論をくだす段階には達していない。

しかしかなり有望なものと思われるので，ここに第1報として装置，測定法を紹介し，二三の実験結果を述べる。

熱線法の原理

物体中で均一な直線的熱流が定常状態にある時，その熱流の方向に対して垂直な断面を通過する熱量は次式によつて示される。

$$Q = \lambda \frac{f}{x}(\theta_1 - \theta_2)\ ,\ \lambda = \frac{Q}{f}\ \frac{x}{\theta_1 - \theta_2} \qquad \cdots\cdots(1)$$

こゝに，Q：ある断面を通過する熱量（cal／sec）

f：熱流方向に垂直な断面の面積（cm^2）

x：熱流の通る厚さ（cm）

$\theta_1 - \theta_2$：物体の両面間の温度差（℃）

比例常数λが熱伝導度で，その単位は cal／cm.sec.℃である。

被測定物が液体である場合には，対流が生ずるため定常熱流のもとでの測定は困難である。そこでE．F．M．Van der Held，F．G．Van Drunen[2] は，液体中に置いた細長い金属線（ϕ 0.3㎜のマンガニン線）に電流を通じて加熱し，対流の影響が入つてこない程の短時間のうちに，液体の温度上昇を測る方法によつて熱伝導度を求めた。すなわちこれは不定常熱流法である。加熱線で発生した熱は，その線の周りにcylindrical な温度場を作るが，液体の温度上昇はその熱的性質により決定することに基いている。このような原理は古く1890年頃より考えられていたが，これによつて熱伝導度を測り得る可能性をはじめて提示したのはStälhane，Pyk[3] である。彼らは線の加熱前後の温度差が次式の関係にあることを見出した。

$$\theta = A \frac{q}{\lambda} \ln\left(\frac{r_0^2}{t} + B\right) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (2)$$

こゝに，θ：加熱前後の線の温度差（℃）

q：線の発熱量（watt／cm）

r_0：線の半径（cm）

t：加熱時間（sec）

A，B：常数

その後Stälhane の経験式はE．F．M．Van der Held[4] によつて数学的に解析され，加熱中の二つの異つた時間（t_1，t_2）に対しての各々の温度（θ_1，θ_2）をとつて，

$$\theta_2 - \theta_1 = \Delta\theta = \frac{q}{4\pi\lambda} \ln \frac{t_2}{t_1}, \quad \lambda = \frac{q}{4.\pi.\Delta\theta} \ln \frac{t_2}{t_1} \cdots (3)$$

なる基礎式が提出されるに至つた。これより温度上昇θに対してlntをプロットして得られた直線の勾配 $\frac{q}{4\pi\lambda}$ をはかれば，熱伝導度λが求められる。しかしこの式が誘導さ

れる過程において，線の半径がゼロで，無限大の媒質中に無限長さの理想的熱源が置かれたとの仮定が入つており，式を簡単化するための省略も行われているので補正をする必要がある。それにはFig 1のように，測定値 $\theta - t$ の関係曲線において t_0 なる時間的ずれがあるから，t_0 を求めて補正項として加えればよい。発生した熱は加熱線自身の温度を上げるためにも消費されるから，実際には t_0 だけ長い時間を要し，曲線2となつて観測されるわけである。

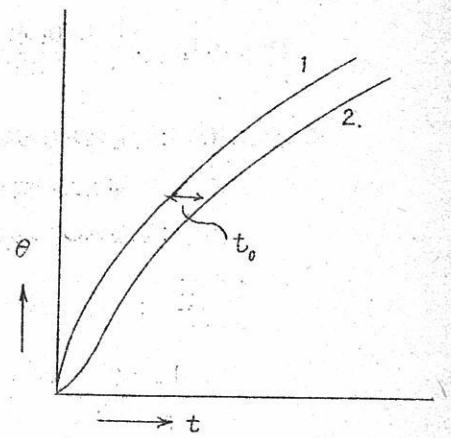


Fig. 1

かくして，

$$\theta_2 - \theta_1 = \frac{q}{4\pi\lambda} \ln \frac{t_2 - t_0}{t_1 - t_0} \quad \cdots\cdots(4)$$

となり，上式を微分して逆数をとれば，

$$\frac{\partial t}{\partial \theta} = \frac{4\pi\lambda}{q}(t - t_0) \quad \cdots\cdots(5)$$

従つて $t - \frac{\partial t}{\partial \theta}$ をプロットするとその勾配は $\frac{q}{4\pi\lambda}$ となり，$\frac{\partial t}{\partial \theta} = 0$ の点（すなわち $t = t_0$）をとれば補正値 t_0 が求まる。実測で得られるのは熱起電力Eと時間tの曲線であるから，計算式には熱電能 $\frac{dE}{d\theta}$ を導入すると都合がよい。

計算式は(4)式を変形して工学単位に換算し，次のようになる。

$$\lambda = \frac{q}{4\pi} \cdot \frac{d \ln(t - t_0)}{d\theta}$$

$$= \frac{q}{4\pi} \cdot \frac{dE}{d\theta} \cdot \frac{d \ln(t - t_0)}{dE}$$

$$= \frac{0.860 \cdot R_0(1 + \alpha\theta) I^2}{4\pi} \cdot \frac{dE}{d\theta} \cdot \frac{2.303\, d \log(t - t_0)}{dE}$$

$$= 0.1576\, R_0(1 + \alpha\theta) \cdot \frac{dE}{d\theta} \cdot I^2 \cdot \frac{d \log(t - t_0)}{dE}$$

$\frac{dE}{d\theta}$ より前を一括してCと置けば，

$$\lambda = C \cdot I^2 \cdot \frac{d \log (t - t_0)}{dE} \left(Kcal/m \cdot hr \cdot ℃ \right) \cdots\cdots (6)$$

ここに，R_0 ：0℃における熱電対の抵抗（Ω／m）

α ：熱電対の抵抗の温度係数

θ ：：加熱線の測定時平均温度（℃）

$\frac{dE}{d\theta}$ ：熱電対の熱電能（mV／℃）

$\frac{d \log (t - t_0)}{dE}$ ： E－logtをプロットした直線部の勾配

熱電対の検定曲線より $\frac{dE}{d\theta}$ を求め，種々の温度に対するCの値を算出して係数曲線を作つておくと便利である。

熱線法に対する研究としては，F．C．Hooper，F．R．Lepper[5] D．D．Eustachio，R．E．Schreiner[6] C．P．Lentz[7] J．H．Blackwell[8] G．Mann，F．G．E．Forsyth[9] A．H．Lachenbruch[10] W．Woodside[11,12] ら多くの研究者によつて理論的あるいは装置の構成に関しての発表が行われているが，Haupin の装置は加熱線と熱電対を兼用し，固体の熱伝導度測定に応用して正確度，再現性が非常によかつたものである。

測 定 装 置

測定装置としては，まずHaupin の用いたのと同様のものを組立てたが，この装置では交流が僅かに電位差計回路に混入し，検流計指針に微振動を生じたので大容量のC_4 を入れてこれを除去した。（図には14000μFを用いてあるが，これはあり合せのものを使用した。）

定電圧装置は100 V±0.2％の範囲に調整できると称するものを用いたが，この程度でも測定中に変動が起れば加熱電流が変るので，さらに精度のよいものが望まれる。

HJを熱接点とし，CJを冷接点とするクロメル－コンスタンタン熱電対（TC）はA～B間が試片加熱線に兼用される。その周囲を試片で緊密につつまねばならない。それには試片にTC線がちようど埋るような溝をつけ，合せ目を平滑にして上下より金具で締め

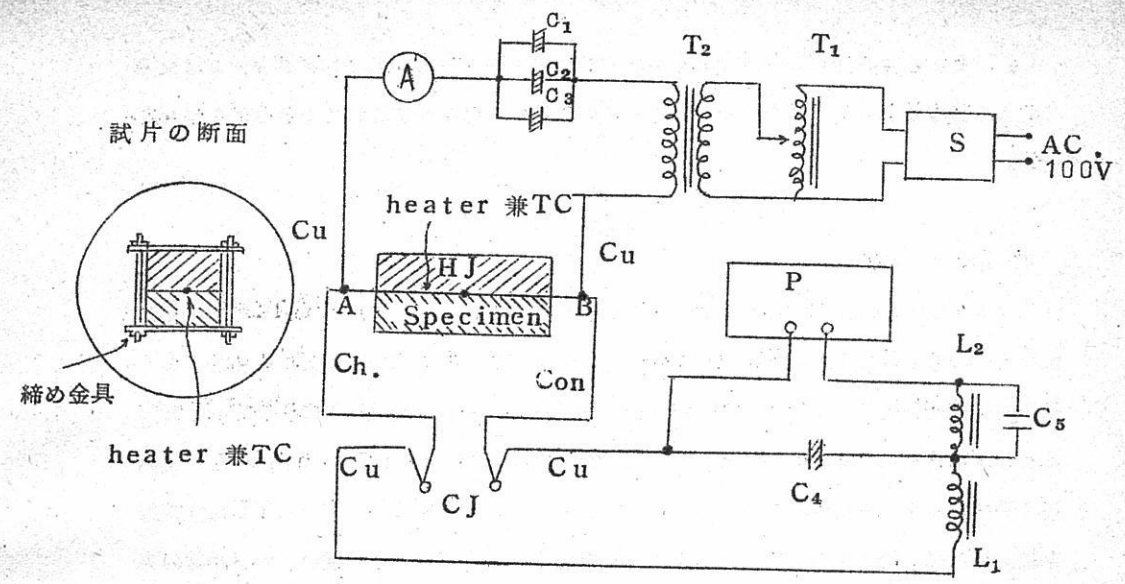


Fig. 2

S ：定電圧装置 $100^{V} \pm 0.2\%$，60∞，200VA

T_1 ：スライダック 0～100^{V}

T_2 ：変圧器 100 → 25^{V}

C_1，C_2，C_3：AC電解コンデンサー，250μF，25^{V}

A ：AC電流計 0～5A，0.5級

Ch：クロメル線 #20，ϕ 0.788㎜

Con：コンスタンタン線，#22，ϕ 0.630㎜

Cu：銅 導 線

C_4 ：電解コンデンサー，14000μF，40^{V}

C_5 ：ペーパーコンデンサー，0.35μF，1000^{V}

L_1 ：チョークコイル，10H，20mA

L_2 ：チョークコイル，20H，20mA

P ：K型電位差計

つける。硬い試片ではTC線を扁平なリボン状に圧延して（厚さ 0.1～0.2㎜）使用する。TC線はA，Bを端子として加熱電流が与えられるので，HJを中点とする左右の線は出来るだけ同じ抵抗値を持つことが必要である。そのため線径の違つたものを組合せて調節する。リボン状TCも同様である。しかし線の抵抗の温度係数が違うから，各温度において全く同一の抵抗値を持つものは作れない。

交流により加熱されたTCで生じた熱起電力（DC）の時間的変化を電位差計で読みとり，加熱線中央（試片中央）の温度変化を追跡する。

C_1 ～C_4 のコンデンサーは直流をふさぐためのもので，L_1 のインダクタンスは交流の混入を遮ぎる。６０∞に合せたL_2 とC_5 の共振回路は僅かに漏れてくる交流を消滅させる。

測 定 方 法

1. まずはじめに使用する熱電対の特性を知らねばならない。すなわちTC線の平均抵抗値とその温度係数を実測し，また熱起電力 — 温度特性は定点測定により検定しておく。熱電対は線径が約0.16㎜違つた線が接合されている。その熱接点は元の線径と同じであることが望ましい。それにはFig 3のようなcapacitor discharge 法で，内径1㎜位のガラス毛細管内で熔接し，接合部をやすりで修正する。リボン状TCは熔接部を焼鈍した後，接合部の太さの違いをやすりで修正し，線がやゝ太く硬いクロメル線の方よりローラーにかけると作り易い。

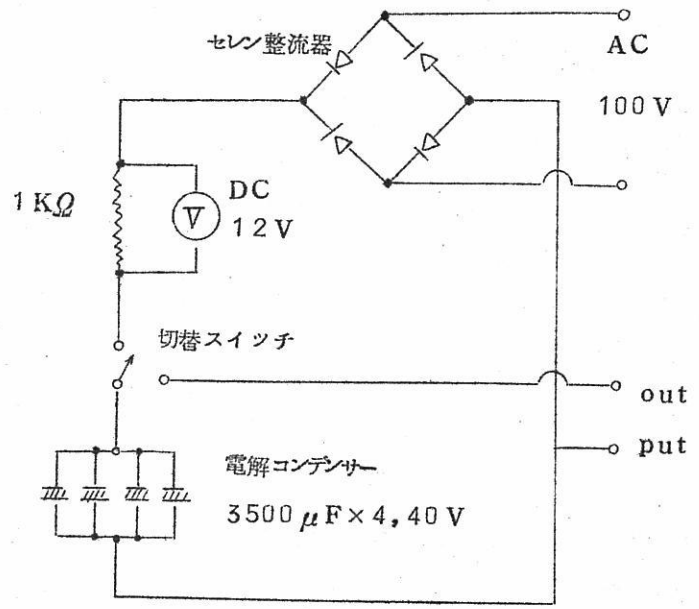


Fig. 3

2. 試片の大きさ，形については，ある最小の大きさが必要とされる以外は特に制限はない。

Haupin によれば15 B.t.u／f t²hr·°F／in までの熱伝導度を持つ試片を測

るには，TC熱接点から少くとも2 in 以上の放射状の拡がりと，軸方向に3 in 以上の拡がりがあればよいとされている。これを換算すれば1.86 Kcal/m．hr．℃までのものに対して（この値は一般の耐火物の値[13] よりかなり大きい）大体半径5 cm，長さ8 cmの試片を用いればよいことになる。熱伝導度がこれより小さいものではさらに小型にしてもよいわけである。

3. 加熱電流および測定時間は試片の大きさと熱伝導度によつて適当な値がきまることになる。これは温度上昇の追跡がしやすいこと、内部に発生した熱が表面に散逸するまでの間に測定を終るような条件を選ぶ。われわれの実験では10分間にTCの熱起電力が約0.3 mV（5℃）上昇する程度が適当で，10分間位で1回の測定を完了した。Haupinは適当な加熱電流を，試片の熱伝導度との比較で示し，$\sqrt{\lambda}$ の1～1.5倍（このλの単位はB．t．u/ft²．hr．°F/in）の電流がよく，リボン状ではこの $\frac{3}{4}$ であるとしている。

4. 試片は充分よく乾燥する。多孔質のものは吸湿せぬように乾燥剤を入れた密封容器中に置いて測定する。これによつて外部状態（例えば風）の影響も防がれる。

5. 測定順序は次のようである。

予備試験により加熱電流を何アンペアにするかを決め，スライダックをその位置にしたまゝスイッチを切る。試片とTCをしつかり圧着させ，室温に対する熱起電力を測り，電位差計のダイヤルをこれより0.025 mV高い方に廻しておく。スイッチを入れると同時にmV－tを読みとつて行くのであるが，普通の起電力測定法のように，検流計を左右に振らせながらバランスをとるやり方では，はじめのうちの早い温度上昇について行けない。そこでこのようにダイヤルを先行させておき，電鍵を押して指針の振れが減少して行つてついにゼロをさす時間をすばやく読み，次の0.025 mV高い所を同じ要領で読む。このような順序をとれば一人で測定することができる。

6. 測定終ればE－tをグラフに画く。これより $\frac{dt}{d\theta}$ （便宜上 $\frac{dt}{dE}$ ）を求め，tに対するグラフを作る。これは最初と終りの方が少し曲るが大体直線関係となり，直線部をt軸に外挿して交点 t_0 をとる。次にE－log（t－t_0）のグラフの直線部分の勾

配 $\frac{d \log (t-t_0)}{dE}$ を出し，(6) 式によつてλを算出する。

(6)式中の係数Cは既述のように予め計算して置くが，正確度を上げるにはCを計算で出す代りに，λ既知の標準試片で実験的に求めるのがよい。こうすれば種々の原因より入る誤差が全部この係数に含まれて補正されることになる。リボン状TCでは加熱線の形状の因子が入つて来るので一層このことが大切である。

測定結果

Tab. 1は珪藻土質保温材を線状TCで測つたものである。試片中央に溝を堀り，こゝにTCを埋める時必らずすき間が出来るので同質材料の粉末をつめた。この測定は1回毎に試片とTCの組立てをやり直し，その都度互いの接触状態が変るための影響も結果に含まれている。バラツキの平均値が1.3%，最大は2.2%，最小は0.3%であつた。測定値のバラツキがこの程度なら充分満足し得るものと思われる。

Tab. 1　常温測定結果

試片	常温熱伝導度 (λ . Kcal/m.hr.℃ at 20~25℃)					平均	バラツキ* (%)
A	0.093	0.104	0.108	0.102	0.100	0.102	2
B	0.112	0.109	0.120	0.123	0.111	0.115	2.2
C	0.167	0.180	0.172	0.175	0.185	0.176	1.6
D	0.254	0.255	0.247	0.251	0.248	0.251	0.5
E	0.163	0.176	0.179	0.162	0.160	0.168	2.1
F	0.258	0.277	0.260	0.264	0.277	0.268	1.4
G	0.397	0.394	0.391	0.391	0.395	0.394	0.3
H	0.297	0.291	0.300	0.310	0.298	0.299	0.9
I	0.392	0.388	0.379	0.387	0.371	0.383	0.8

平均：1.3%

* バラツキ: $\frac{\sqrt{\Sigma (\bar{X}-X)^2}}{n \cdot \bar{X}} \times 100$

Tab. 2は同じ試片を高温で測つたものである。この場合，恒温器の温度変化を厳重に除く必要がある。測定までに充分な時間をかけて平衡状態にし，測定中（数分間）に恒温器の温度が殆んど変化しないことを確めて後に行つた。　そのため測定そのものは短時間にできるが，平衡状態にするまでに長時間を消費した。なお試片は組立替を行わず，全部

同じ接触状態での測定であるためか，前掲の常温試験よりもバラツキが少くなつている。

Tab. 2　高温測定結果

試片	測定温度 (℃)	高温熱伝導度 (λ. Kcal/m.hr.℃ at. 230~260℃)				平均	バラツキ (%)
B	230	0.120	0.124	0.126	0.124	0.124	1.4
C	260	0.230	0.230	0.226	0.227	0.229	0.3
D	230	0.284	0.271	0.280	0.281	0.279	0.9
E	240	0.200	0.210	0.201	0.205	0.204	0.9
F	240	0.283	0.280	0.280	0.282	0.281	0.3
G	250	0.418	0.426	0.421	0.421	0.421	0.3
H	230	0.396	0.394	0.396	0.398	0.398	0.2
I	230	0.405	0.406	0.408	0.406	0.406	0.2

平均：0.6%

Tab. 3　各測定値の比較

試片	熱線法 (at.150℃)	JIS. R2611法 (at. 150℃)	メーカーの測定値 (at.350℃)
B	0.121	0.260	0.16
C	0.205	0.400	0.17
D	0.268	0.380	0.18
E	0.189	0.295	0.23以下*
F	0.276	0.390	0.27 〃 *
G	0.410	0.410	0.31 〃 *
H	0.359	0.450	0.27
I	0.395	0.370	0.32

*カタログより

Tab.3は各種の測定値の比較である。JIS. R2611による方法とは定常熱流 — 絶対法[14] によるものである。これらの値は標準値がわからないので，どれが最も正しいかは判断できないが，参考値として掲げた。

Tab.4 は板ガラスをリボン状TCで測つたものである。リボン状TCの係数Cを，便宜上このガラスのλが0.84 Kcal/m.hr.℃（この値は旭硝子K. K.の製品カタログによる。平板比較法の標準ガラス板も0.8である。[13]）であるとし，測定の平均値が0.84になるようにCを選び，その値を使つて更めて個々の測定値を出した。従つて真の基準値

は不明である。ガラス板の厚さは0.8cmでこれをTCの上下に3枚づつ重ねた。3種の加熱電流について行つたが，いずれも満足し得る再現性を示している。最もよいのは1.90Aであるが，これはλ：0.84 (Kcal/m.hr.℃) に対し，$Amp = \sqrt{\lambda} \times 208$ の関係にある。

Tab. 4 板ガラス測定値

測定回数	加熱電流 (A)		
	1.85	1.90	1.95
1	0.844	0.863	0.818
2	0.817	0.811	0.871
3	0.851	0.845	0.875
4	0.816	0.850	0.816
5	0.879	0.840	0.822
平均	0.84	0.84	0.84
バラツキ (%)	1.25	1.07	1.42

ま と め

1. 熱線法による固体の熱伝導度の測定は，操作が簡単で所要時間少く，装置も安価で非常に有用なものと思われる。

2. 二三の試片について実験した結果では，充分満足し得る再現性を示した。

3. 真の値と測定値との差を確認するため，標準試片により種々検討を加える必要があるが，測定条件（試片の大きさ，加熱電流等）が決定されゝば，広範囲の材料に適用の可能性がある。

4. 測定技術にやや熟練を要し，読取誤差の入るおそれがあるため，今後次のような装置改良を考えている。

a．温度変化を電子管式検流計で直読する。

b．温度 — 時間変化を自動記録する。

参 考 文 献

1) W.E.Haupin : J.Am.Cer.Bull., 39 [3] 139–41 (1960)

2) E.F.M.Van der Held, F.G.Van Drunen : Physica, 15 865–81 (1945)

3) Stälhane, Pyk : Teknish Tidskrift (1931)

4) E.F.M.Van der Held : Warmte – Techniek (1932)

5) F.C.Hooper, F.R.Lepper : Trans. Am.Soc. Heating & Ventilating Eng., 56 309–24 (1950)

6) D.D.Eustachio, R.E.Schreiner : ibid, 58 331–39 (1952)
7) C.P.Lentz : Canadian J. Technol., 30 153–66 (1952)
8) J.H.Blackwell : J.Appl. Phys., 25 (2) 137–44 (1954)
9) G.Mann, F.G.E.Forsyth : Modern Refrigeration, June, 188–91(1956)
10) A.H.Lachenbruch : Trans. Am.Geophysical Union, 38 (5) 691–97 (1957)
11) W.Woodside : Heating, Piping & Air Conditioning ASHAE Jour. Sect., 30 (9) 163–70 (1958)
12) W.Woodside, J・H・Messmer : J.Appl. Phys.,32 (9) 1699–706 (1961)
13) 吉木：耐火物工学，p.p.159–66 (1962)
14) 稲垣：窯協，66 (12) 305–10 (1958)

溶融塩の粘性に関する研究
(オ1報　LiCl－NaCl－KCl系)

京都大学工学部　西原清廉
〃　松村嘉高
〃　朝木善次郎

1. 緒　言

アルミニウム，マグネシウム，ナトリウムなどの電解工業，ガラス工業など溶融塩に関係のある諸工業の発展にもかゝわらず，溶融塩の粘性，密度および電気伝導度などに関する基礎的研究は未だ充分でなく，なかでも粘性に関する研究は極めて少ない。

冶金関係では鉄，銅，鉛など各種金属製錬のカラミ並びに溶融金属およびアルミニウム，マグネシウムなどの溶融塩電解浴の粘性が問題となる。これらのうち，銅および鉛の製錬においてのカラミの粘性については，A·M·Aksog,[1] P·Kozakevitch,[2] H·Winterhager[3] などにより測定されている。また田辺，奥，本多[4][5] などは MgO, MnO および Al_2O_3 が高炭素フエロマンガンの製錬によつて生ずるカラミの粘性に及ぼす影響を研究している。これらの他にもカラミの粘性に関する研究は散見されるが，溶融塩電解浴の粘性に関する研究は殆んど行なわれていない。

溶融塩の粘性は組成および温度によつて著しく変化すると考えられる。その上，溶融塩電解浴，殊にハロゲン塩においては浴中に塩基性塩が生じたり，金属霧が生成すると浴の粘性が変化し，同時に電流効率も変化するなどの種々の影響を電解に及ぼすことが経験されている。

従つて，本研究では溶融塩電解浴としてまず融点が低く，また取り扱いの容易なLiCl－NaCl－KCl 三元系について，組成および温度による粘性の変化を検討し，今後の溶融塩電解浴の粘性の研究の基礎とし，かつ溶融塩電解機構の解明の一助とすることとした。

2. 実験装置および測定操作

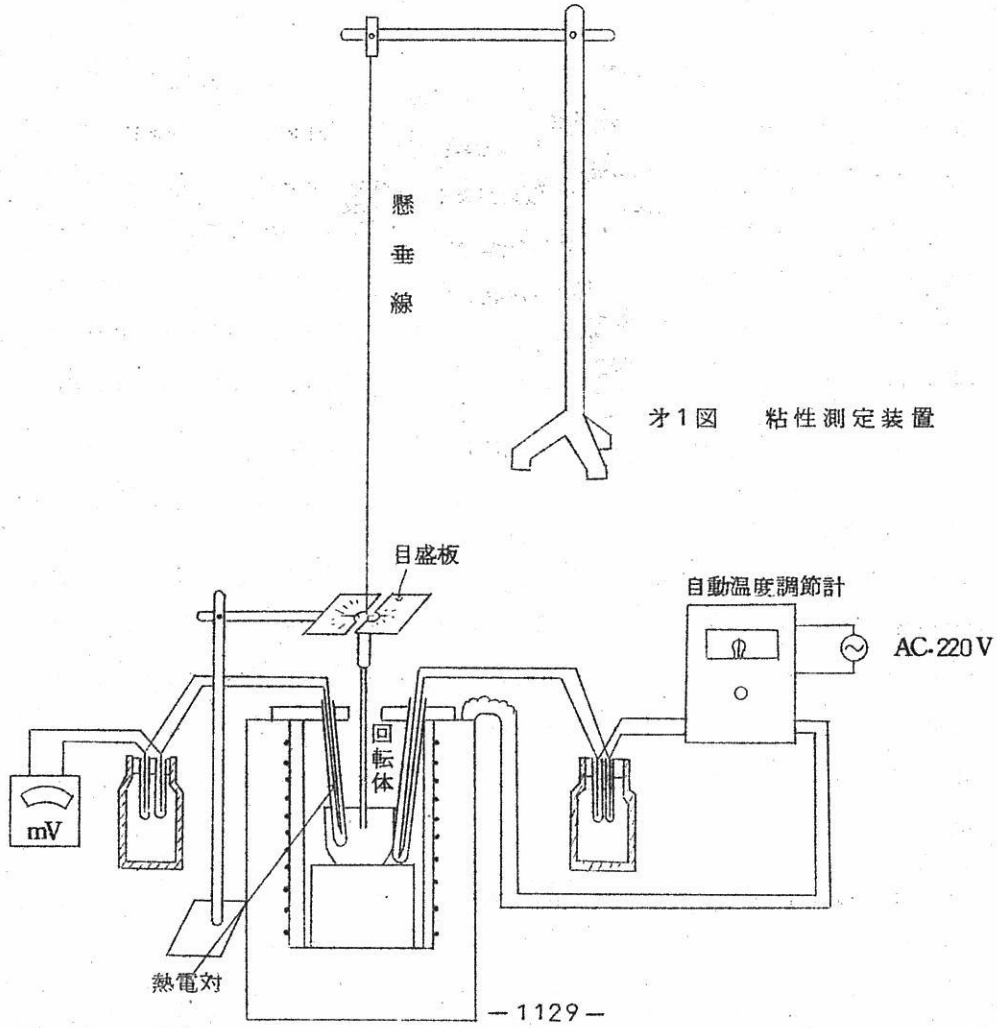
溶融塩の粘性測定法としては，回転円筒法，毛細管法，球体落下法，球体引き上げ法および減衰振動法などが考えられる。それらの測定適用範囲は次の如くである。[6]

回転円筒法	$10^{-1} \sim 10^{4}$	Poise
毛細管法	$10^{-2} \sim$	〃
球体落下法	$10^{1.5} \sim 10^{5}$	〃
球体引上法	$10^{1.5} \sim 10^{5}$	〃
減衰振動法	$10^{-2} \sim$	〃

一般に溶融塩電解溶の粘性は数 centi poise 程度であり，この程度の粘性を測定するには毛細管法および減衰振動法が適用できる。本研究においては毛細管法に比して減衰振動法の装置が簡単で操作も容易であるので減衰振動法を用いた。

i）実験装置

本実験に用いた測定装置を第1図に示す。回転振動体は外径30㎜，厚さ3㎜の白金円



第1図　粘性測定装置

板の中央に直径2㎜，長さ１５０㎜の白金製の柄を固定したものを用い，これを真鍮性チヤツクによつて直径0.3㎜，長さ1,０６０㎜のステンレス鋼線に接続し，第１図に示す如く懸垂した。

第１図において振動角の測定にはチヤツクに指示針を固定し，目盛板の上に指示針が来るように目盛板の位置を調節した。目盛板にはアルミニウム板を用い，中央に直径１０㎜の穴をあけ，角度目盛は放射状に５°間隔で目盛つた。

試料の容器には外径６７㎜，高さ５３㎜の半溶融アルミナ製ルツボを用い，これをニクロム線抵抗電気炉に入れ加熱溶融した。温度測定にはアルメル・クロメル熱電対を用い，炉内温度は容量１５Aの自動調節温度計で調節した。なお，第１図に示すように，炉内と試料の温度を別々に測定し，炉内温度を調節することによつて試料の温度の均一化を計かつた。

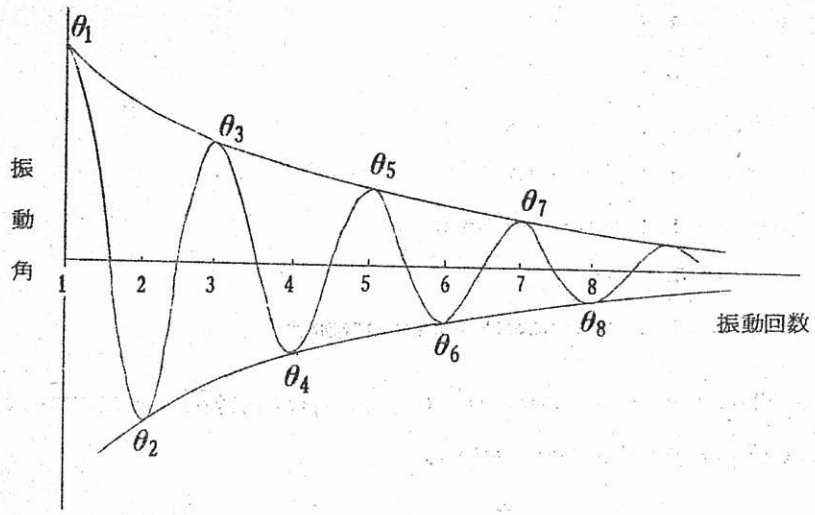
ii）測定操作

回転振動体を浴中に浸漬し，静止した状態で目盛板の０°を指示針に合わせる。ついで，指示針で回転体を静かに90°回転させ暫らくその状態で指示針を固定し，回転体の僅かな横振れがなくなるのを待つ。回転体の横振れがなくなれば試料温度を測定し，直ちに固定していた指示針を静かに放すと，回転体は懸垂線に与えられていた“振れ”によつて減衰振動を始める。こののち振動角が10°以内に入るまでの振動数を測定する。但し，振動数の測定は回転体が９０°回転されていたときを１として数える。振動数の測定が終れば直ちに試料温度を測定し，前後二回の温度測定の結果の平均値を測定時の試料温度とする。測定の結果その温度差は０°～３°Cの範囲にあつた。

3. 減衰振動法の理論

第１図に示すような装置において回転振動体を静止の状態からθ_1なる角度だけ回転させ懸垂線に“振れ”を与える。その後，静かに回転体を放し減衰振動を起させる。その振動角を順次θ_2，θ_3，θ_4，……とするとそれらの角度は第２図に示す如く対数函数曲線をなしながら減衰することが理論的に求められている。即ち振動角の対数値は直線的に減少する。ｉ回目の振動角をθi，（ｉ＋１）回目の振動角を$\theta i+1$とすると(1)式が成り立つ。

$$\mathrm{In}\,\theta i - \mathrm{In}\,\theta_{i+1} = \lambda \ (=\mathrm{const}) \qquad (1)$$



オ2図　対数減衰

(1) 式において，定数値λの値がiの値に関係なく一定であることが減衰振動法の基礎条件となり，これを対数減衰率という。i＝1，2，3，……，(n－1) の場合について対数減衰率λを求めるとつぎのようになる。

$$
\left.\begin{array}{ll}
i=1\text{のとき} & \lambda_1 = \mathrm{In}\,\theta_1 - \mathrm{In}\,\theta_2 \\
i=2\ 〃 & \lambda_2 = \mathrm{In}\,\theta_2 - \mathrm{In}\,\theta_3 \\
\cdots\cdots\cdots & \cdots\cdots\cdots\cdots \\
\cdots\cdots\cdots & \cdots\cdots\cdots\cdots \\
i=n-1\ 〃 & \lambda_{n-1} = \mathrm{In}\,\theta_{n-1} - \mathrm{In}\,\theta_n
\end{array}\right\}
$$

上の (n－1) 個の式の辺々を加えると，

$$\lambda_1 = \lambda_2 = \cdots\cdots = \lambda_{n-1} \ (=\lambda)$$

を満足しているとしてつぎの (2) 式が求まる。

$$\lambda = \frac{1}{n-1}\left(\mathrm{In}\,\theta_1 - \mathrm{In}\,\theta_n\right) \qquad (2)$$

一方，回転体が円板の場合にはO.E.Meyer[12]が対数減衰率λと粘性係数ηとの間に (3) 式に示す関係があることを理論的に求めている。

$$\eta = \frac{2}{\pi\rho\tau}\left\{\frac{2I\left\{\frac{\lambda}{\pi} + \left(\frac{\lambda}{\pi}\right)^2 + \cdots\cdots\right\}}{R^4 + 2R^3 d}\right\}^2 \qquad (3)$$

但し
- λ ： 対数減衰率
- ρ ： 試料の密度
- R ： 円板の半径
- d ： 円板の厚み
- $\mathfrak{T}$ ： 回転体の慣性能率
- η ： 粘性係数
- τ ： 空気中における回転体の振動時間

Thielmann と Wimmer[7] は上式より λ が $\sqrt{\eta\rho}$ に比例していることに注目し（4）式の如き実験式を導いたいる。

$$\lambda = x_1 (\eta\rho)^{\frac{1}{2}} + x_2 (\eta\rho) + x_3 (\eta\rho)^{\frac{3}{2}} \qquad (4)$$

但し
- η ： 粘性係数
- ρ ： 試料の密度
- λ ： 対数減衰率
- x_1 , x_2 , x_3 ： 実験恒数

以上の（2）式と（4）式とより（5）式を得る。

$$\frac{1}{n-1} \ln \frac{\theta_1}{\theta n} = x_1 (\eta\rho)^{\frac{1}{2}} + x_2 (\eta\rho) + x_3 (\eta\rho)^{\frac{3}{2}} \qquad (5)$$

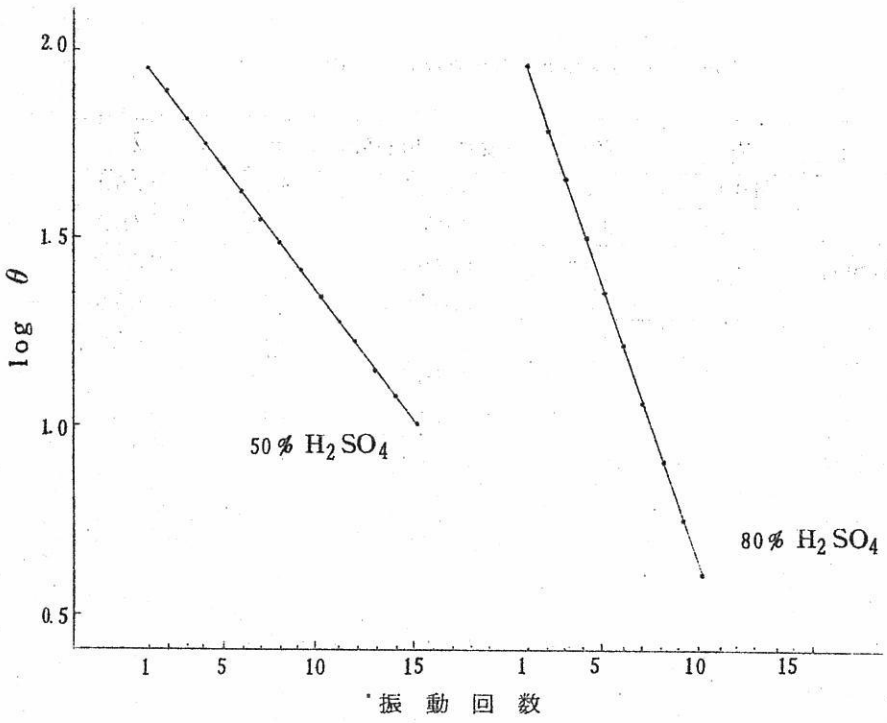
従つて，回転体の振動角が対数減衰をなしているならば，初期振動角 θ_1 と終期振動角 θn とを規定しておけば試料密度 ρ と振動数 n の値を知ることによつて粘性係数 η を算出することができる。

4. 予備実験

試料の粘性測定に先立ち，オ1図に示した装置が減衰振動法の条件を満足しているか否かを検討し，更に測定に当つての諸条件を決定することとした。

1）振動角の減衰状況

減衰振動法では前述の如く，回転体の振動角が対数減衰をなしていなければならないので，５０％および８０％硫酸水溶液を試料とし，測定操作の項で述べた如くにして，回転体を振動させ，その振動角を測定した。その結果をオ3図に示す。この結果によれば振動



オ3図　　振動角減衰の状況

角の対数値と振動回数とは直線的関係にあり，(1)式に示したλがiの値に関係なく一定であるという条件を満足していることが判つた。従つて，初期振動角θ_1と終期振動角θnとを規定すれば振動数nのみを測定することによつて粘性係数ηが得られる。

なお，各試料について繰り返して測定した結果オ3図に示す直線と同一勾配をなした。このことは粘性一定の試料においては，対数減衰率λが一定であることを示し，本研究に用いた測定装置に再現性のあることを示している。

2）初期振動角の対数減衰率に及ぼす影響

初期振動角θ_1の増減が対数減衰率λにどのような影響を及ぼすかについて検討した。試料には50%および95%硫酸水溶液を用いた。初期振動角θ_1を180°，150°，90°，70°および40°の各角度とし，終期振動角θnを10°として振動数nを測定し（2）式を用いて対数減衰率λを求めた結果をオ1表に示す。その結果，初期振動角θ_1を40°～180°の範囲で変化させてもλの値はほぼ一定の値を示すと共に，その僅かな変化に傾向だつた変化が認められなかつたので，θ_1には40°～180°の範囲で任意の角度をとり得ることが判つた。初期振動角を小さくとると，振動数が少なくなるので，

オ1表　初期振動角と対数減衰率との関係

試　料	θ_1	θn	$\log\theta_1-\log\theta_n$	n	λ
50%H_2SO_4	180°	10°	1.255	39	0.0760
	150°	10°	1.176	37	0.0752
	90°	10°	0.954	31	0.0732
	70°	10°	0.845	27	0.0748
	40°	10°	0.602	19	0.0768
95%H_2SO_4	180°	10°	1.255	15	0.222
	150°	10°	1.176	14	0.208
	90°	10°	0.954	12	0.199
	70°	10°	0.845	10	0.216
	40°	10°	0.602	8	0.198

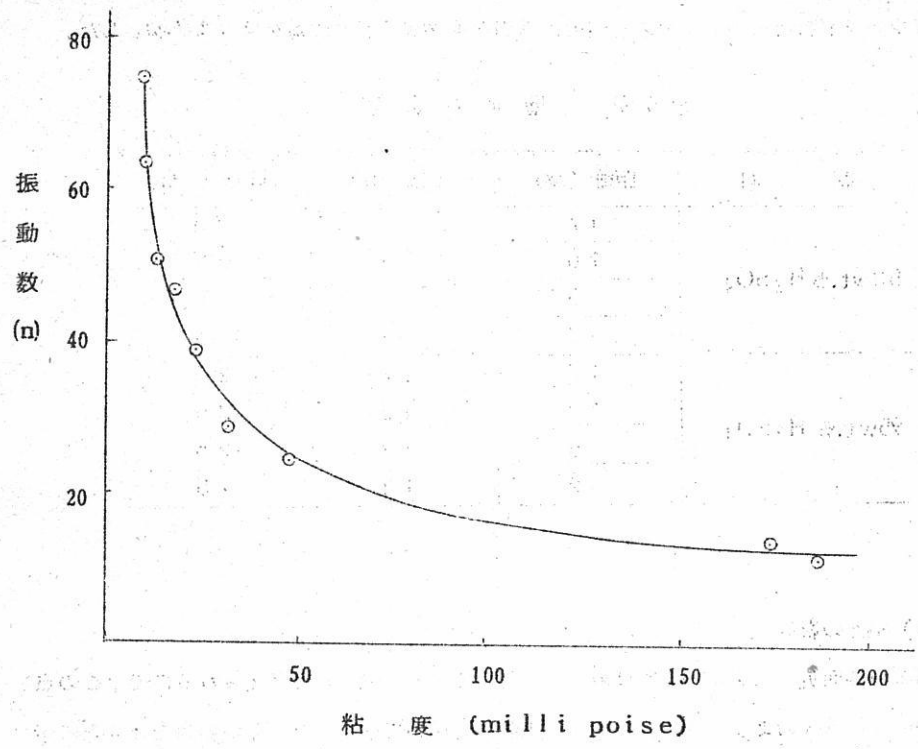
初期振動角として90°を用い，振動数を或る程度多くして測定精度を上げた。

3）粘性測定可能範囲

振動数と試料との関係は，振動体の懸垂線の直径および長さによつて変化し，測定可能範囲が若干変化するので，直径0.3㎜のステンレス鋼線の長さを適当に調節し，その装置の粘度と振動数との関係を粘度既知の硫酸水溶液を用いて求めた。各試料の硫酸濃度，密度[8]，粘度[9]，および振動数の測定値をオ2表に示す。粘度と振動数との関係はオ4図に示

オ2表　硫酸水溶液の密度と粘度

硫酸濃度 (wt.%)	温　度 (°C)	密　度 (g/cm³)	粘　度 (milli poise)	振度数 (n)
0	27	0.9965	8.551	75
10	27	1.0639	10.347	64
20	27	1.1347	12.795	51
30	27	1.2143	17.670	47
40	27	1.2976	23.002	39
50	27	1.3888	31.947	29
60	27	1.4915	49.174	25
80	27	1.7201	173.585	14
95	27	1.8266	187.267	12



オ4図　粘度－振動数曲線

す如くであり，粘度が１００millipoise 以上になると，粘度の変化に対して振動数の変化が小さく，測定精度は著しく低下する。従つてこの装置は１００millipoise 以下の粘性の測定に適していることが判る。

４）ルツボ壁面の影響

回転体の回転振動に及ぼす壁面の影響を５０％および９５％硫酸水溶液を用いて検討した。その結果を第3表に示す。オ3表において〝間隔〟は円板外周とルツボ壁面との間隔を示すもので，円板をルツボの中央においたときのこの間隔は１７㎜である。５０％硫酸水溶液を用いた場合には，円板の外周をルツボ壁面より２㎜の所まで近ずけても振動数の値は変らない。高粘性の９５％硫酸水溶液では２㎜に近ずけた場合に振動数は減少し，１７～５㎜の範囲では変化しなかつた。この予備実験により，１００millipoise 以下の試料では円板の外周とルツボ壁面との間隔が５㎜以上であれば振動数は一定していると考えられる。

従つて，円板の位置については厳密に規定する必要がないと考えられるが，本研究では

円板をルツボのほゞ中央に懸垂し円板の外周とルツボ壁面の距離をほゞ17㎜とした。

オ3表　　壁面の影響

試　　料	距離（㎜）	振動数（n）	温度（°C）
50wt.% H_2SO_4	17	29	25
	10	29	25
	5	29	25
	2	29	25
95wt.% H_2SO_4	17	12	25
	10	12	25
	5	12	25
	2	11	25

5）浴面の影響

円板が浴面近くに来た場合には浴の表面張力の影響を受けると考えられるので，この点について83%および71%グリセリン水溶液を用いて検討した。その結果をオ4表に示す。これによれば，浴面から円板の上面までの深さが4～16㎜であれば振動数は同じ値を示す。従つて，測定に当つては円板を浴面下約10㎜の所に位置させた。

オ4表　　円板の浴面からの距離の影響

試　　料	深さ（㎜）	振動数	温度（°C）
83wt.% グリセリン	4	14	25.0
	10	14	25.0
	16	14	25.0
	26	14	25.0
	30	15	25.0
71wt.% グリセリン	4	21	25.5
	10	21	25.5
	15	21	25.5
	27	22	25.0

6）測定条件および実験式

以上の予備試験の結果から，本装置は減衰振動法による粘性測定の条件を満足し，かつその測定可能範囲は１００ millipoise 以下であることが判つた。測定に際しては，初期振動角θ_1 を９０°とし，終期振動角 θ_nを１０°とした。円板の位置はルツボのほぼ中央に，浴面下約１０㎜の深さに懸垂することとした。

なお，オ２表に示した硫酸水溶液を用いた予備実験での測定結果に基ずいて（５）式の実験定数 x_1，x_2 および x_3 を求めるとつぎのようになる。

$$\begin{cases} x_1 = 1.0 \times 10^{-2} \\ x_2 = -3.3 \times 10^{-4} \\ x_3 = 1.3 \times 10^{-5} \end{cases}$$

従つて，（５）式において$\theta_1 = 90°$，$\theta_n = 10°$とおいて次式を得た。

$$\frac{2.195}{n-1} = 1.0 \times 10^{-2} (\eta p)^{\frac{1}{2}} - 3.3 \times 10^{-4} (\eta p) + 1.3 \times 10^{-5} (\eta p)^{\frac{3}{2}} \qquad (6)$$

5. 試　料

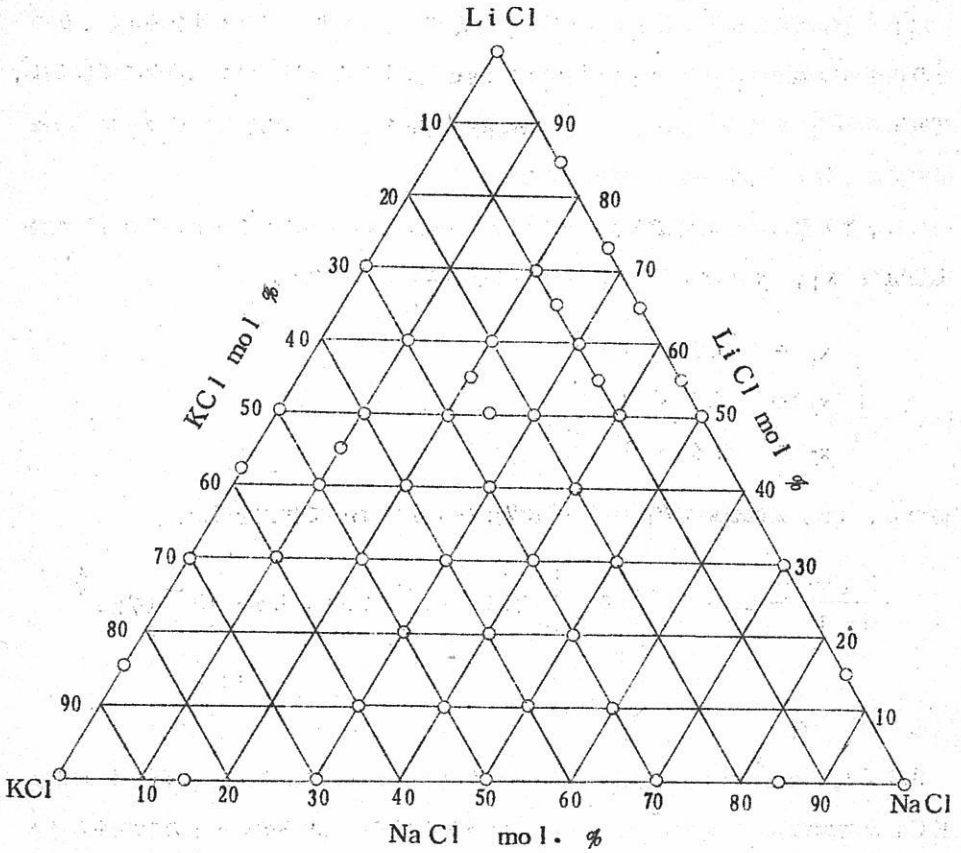
LiCl，NaCl および KCl はいずれも化学試薬一級品を用いた。NaCl および KCl は加熱溶融して脱水した。LiCl は吸湿性があり加水分解を起すので特殊の脱水方法を要する。HCl ガス中で脱水する方法で良好な結果を得ている例[10]であるがNH_4Cl を用いる方が操作が簡単である。

LiClを水に溶かし，脱水中に加水分解が起るのを防ぐため NH_4Cl を加え，完全に溶解し濾過する。これを蒸発乾涸し，更に３５０°C に加熱し NH_4Cl を除き純白の無水 LiCl を得た。

これらの無水 LiCl，NaCl，KCl などの試料の秤量および混合は乾燥した室内（湿度５５～５０％）で行なつた。

6 測定結果

LiCl－NaCl－KCl 系の粘性が，その組成と温度によつて変化する様子を測定した。その組成をオ５図に示す。



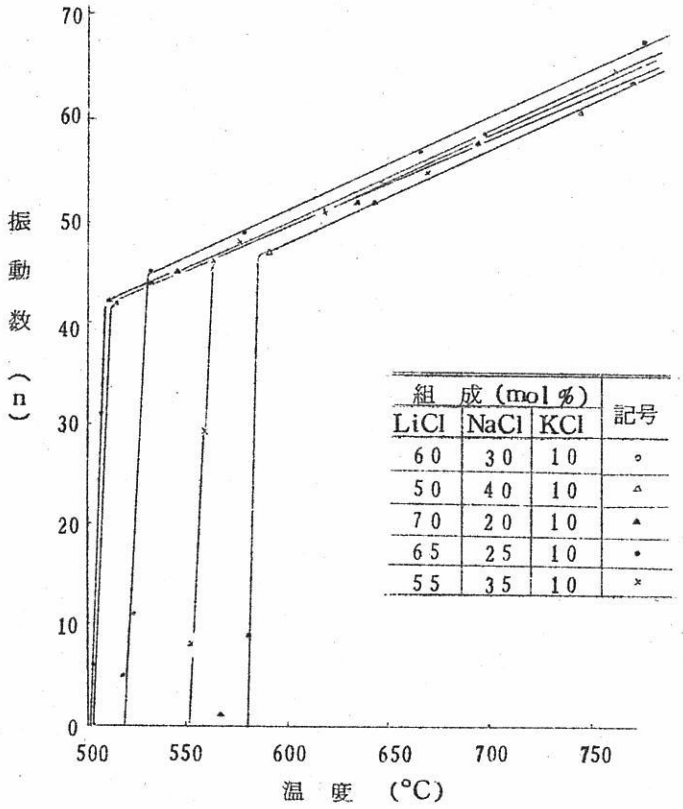
オ5図　　LiCl－NaCl－KCl 系測定

各組成について５００～８５０°C の温度で振動数を測定し温度－振動数曲線を求めた。その例として５種類の組成の温度と振動数との関係をオ６図に示す。

振動数は温度の低下に伴ない直線的に減少し凝固点附近で急激に減少する。他の試料についてもこれと同じ結果を得た。

ついで各試料の温度－振動数曲線より，振動数が等しい場合の各試料の温度を求めて，等振動数曲線を作成した。NaCl－KCl，LiCl－NaCl および LiCl－KCl 系についての等振動数曲線をオ７図に示す。

NaCl，KCl および LiCl の単味の密度については，これまで Klemm，Sauerwaldなどにより種々測定されており，KCl－NaCl 系および KCl－Li

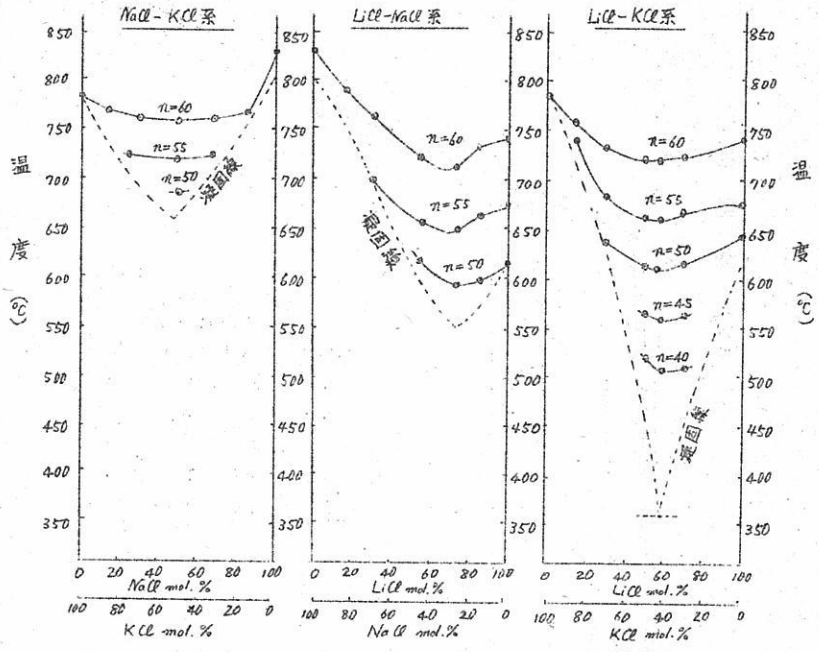


オ6図　　温度－振動数曲線

Cl 系の混合塩については E.R.Van Artsdalen および L.S.Yaffe らが報告している。NaCl－KCl系および LiCl－KCl系について，これらの文献記載の組成および密度の計算式をオ5表およびオ6表のオ2行に示す。これらの表に示した組成の試料が，振動数63，60，55，50および45を示す温度をオ7図より求め，これらの振動数と温度とをオ5表およびオ6表のオ3行およびオ4行に示す。更にこの温度におけるこれらの組成の密度の計算値と，この密度の値を用いて（6）式を用いて算出した粘度の値をオ5表およびオ6表のオ5およびオ6行に示す。

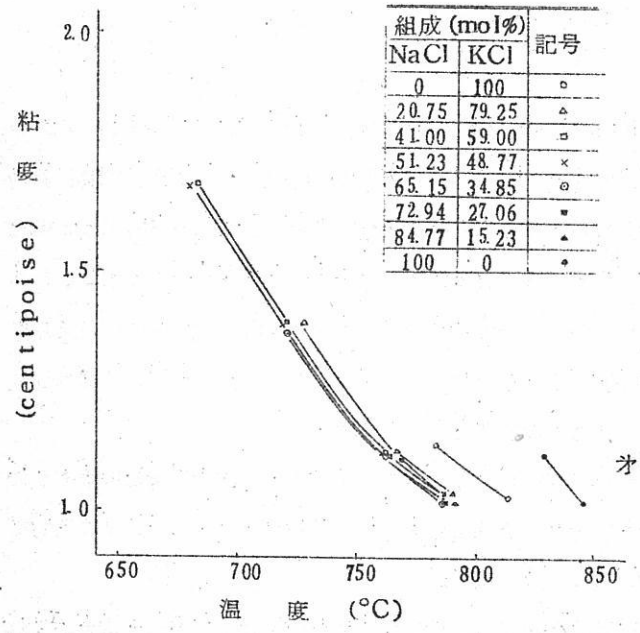
この粘度の計算値を用いて温度－粘度曲線を求めるとオ8図およびオ9図に示すようになる。これらの結果によれば，温度による粘度の変化は650°C 以上ではほゞ直線的で低温になるほど粘度の増加率は若干大きくなる。

オ9図に示す LiCl－KCl系では650°C 以下において粘度が著しく増大している。



オ7図　NaCl−KCl, LiCl−NaCl, LiCl−KCl系等振動数曲線

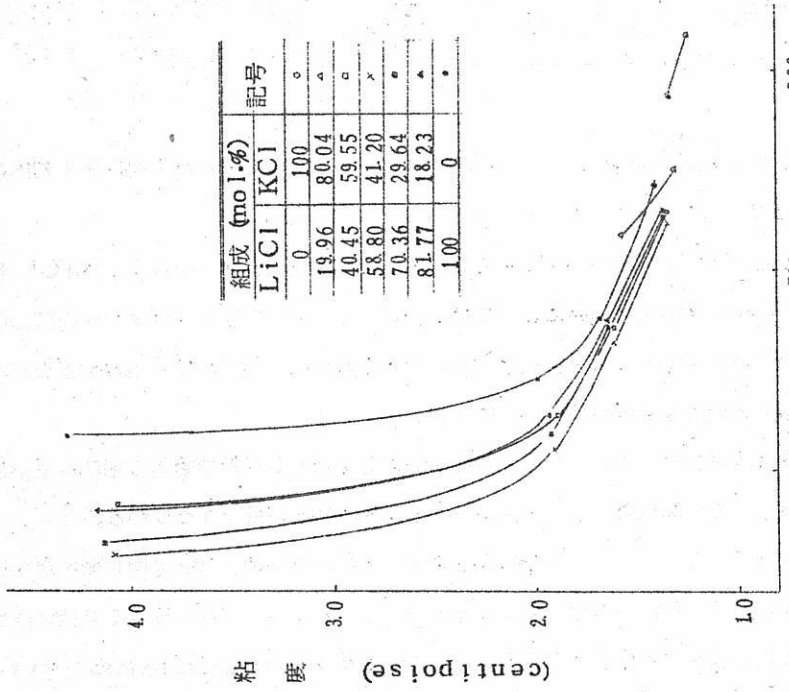
組成 (mol%)		記号
NaCl	KCl	
0	100	□
20.75	79.25	△
41.00	59.00	□
51.23	48.77	×
65.15	34.85	⊙
72.94	27.06	■
84.77	15.23	▲
100	0	●



オ8図　NaCl系温度−粘度曲線

才5表　NaCl－KCl系の密度および粘度

組成（mol%）	密度計算式	温度（℃）	振動数(n)	密度(g/cm³)	粘度(c.p.)
100KCl	$1.9767-0.5831\times10^{-3}t$	814	63	1.502	1.024
		783	60	1.521	1.137
79.25KCl－20.75NaCl	$1.9737-0.5815\times10^{-3}t$	791	63	1.519	1.032
		766	60	1.534	1.127
		727	55	1.556	1.396
59.00KCl－41.00NaCl	$1.9774-0.5750\times10^{-3}t$	788	63	1.524	1.028
		762	60	1.539	1.123
		720	55	1.563	1.389
		682	50	1.585	1.679
48.77KCl－51.23NaCl	$1.9764-0.5680\times10^{-3}t$	787	63	1.529	1.024
		760	60	1.545	1.120
		719	55	1.568	1.383
		679	50	1.590	1.672
34.85KCl－65.15NaCl	$1.9815-0.5574\times10^{-3}t$	786	63	1.543	1.016
		762	60	1.557	1.111
		720	55	1.580	1.372
27.06KCl－72.94NaCl	$1.9851-0.5559\times10^{-3}t$	786	63	1.547	1.012
		764	60	1.560	1.109
15.23KCl－84.77NaCl	$1.9891-0.5542\times10^{-3}t$	792	63	1.550	1.011
		769	60	1.564	1.106
100NaCl	$1.9911-0.5430\times10^{-3}t$	845	63	1.532	1.022
		829	60	1.541	1.121



才9図　LiCl－KCl系温度－粘度曲線

才6表　LiCl－KCl系の密度および粘度

組成（mol.%）	密度計算式	温度(℃)	振動数(n)	密度(g/cm³)	粘度(c.p.)
100 KCl	$1.9767 - 0.5831\times10^{-3}t$	814	63	1.502	1.042
		783	60	1.521	1.137
80.04 KCl－19.96 LiCl	$1.9892 - 0.5781\times10^{-3}t$	748	60	1.557	1.111
		715	55	1.575	1.377
59.55 KCl－40.45 LiCl	$1.9234 - 0.5610\times10^{-3}t$	726	60	1.516	1.140
		669	55	1.548	1.402
		626	50	1.572	1.691
		582	45	1.596	3.875
41.20 KCl－58.80 LiCl	$1.8851 - 0.5275\times10^{-3}t$	721	60	1.504	1.148
		662	55	1.536	1.412
		609	50	1.564	1.700
		558	45	1.591	3.885
29.64 KCl－70.36 LiCl	$1.8559 - 0.5074\times10^{-3}t$	724	60	1.489	1.161
		670	55	1.516	1.432
		617	50	1.543	1.722
		563	45	1.570	3.940
18.23 KCl－81.77 LiCl	$1.8354 - 0.4893\times10^{-3}t$	727	60	1.480	1.167
		673	55	1.506	1.441
		626	50	1.529	1.740
		580	45	1.551	3.985
100 LiCl	$1.7660 - 0.4328\times10^{-3}t$	740	60	1.445	1.196
		674	55	1.474	1.471
		644	50	1.487	1.789
		617	45	1.499	4.125

才8図および才9図より各組成について等粘度を示す温度を求めこれと組成とを対応させた等粘度曲線を才10図に示す。

才11図によれば NaCl－KCl系では組成による粘性の変化が少なく，NaCl 量が20～85 mol %の組成範囲においては，一定温度では浴の粘度はほゞ一定の値を示す。しかし凝固温度近くになると粘性は急激に大きくなり同温度における他の凝固温度のより低い組成の粘度よりも遙かに高粘性になる。

LiCl－KCl系では組成による粘性の変化が著しくなり共晶組成附近で粘度は最小値を示し，全体として NaCl－KCl系におけるよりも粘度が低くなつている。

才10図と才7図とを比較すると，等粘度曲線と等振動数曲線とはほゞ同じ形になり振動数をもつてしても，粘性の変化の傾向を充分表現し得ることが判る。従つて以後は振動数をもつて粘性の変化の傾向を表わすものとした。LiCl-NaCl-KCl系においてLiCl

を40，50および60mol％に保ち NaCl および KCl の量を変化させた場合の等振動数曲線を第11図に示す。

第12図によれば，凝固温度の高低に関係なく同温度においてはほゞ同じ振動数をもつもののようである。例えば第12図cに示す凝固温度が370°C である60mol％LiCl－40mol％KCl と，第12図aに示す凝固温度が570°C である40mol％LiCl－40mol％NaCl－20mol％KCl とが振動数60を示す温度は，ともに720°C である。従つて凝固温度の近傍を除けば，浴の粘性は凝固点からの温度差の大小によつて変化しないようである。

NaCl 量を10，20および30mol％に保ち LiCl および KCl の量を変化させた場合，各温度において振動数を測定して等振動数曲線を求めた結果では NaCl 量が10および20mol％の場合には LiCl 50mol％ で粘度が最小になり NaCl 量が30mol％になると LiCl 60mol％ で粘度が最小になる。またKCl を30，40および50mol％に保ち LiCl および NaCl の量を変化させた場合，各温度において振動数を測定して等振動数曲線を求めた結果では，KCl 量が30および40mol％の場合はいずれも LiCl 50mol％ 附近で粘度が最小になり KCl 50mol％になると LiCl 40mol％ で最小値を示すことが明らかとなつた。

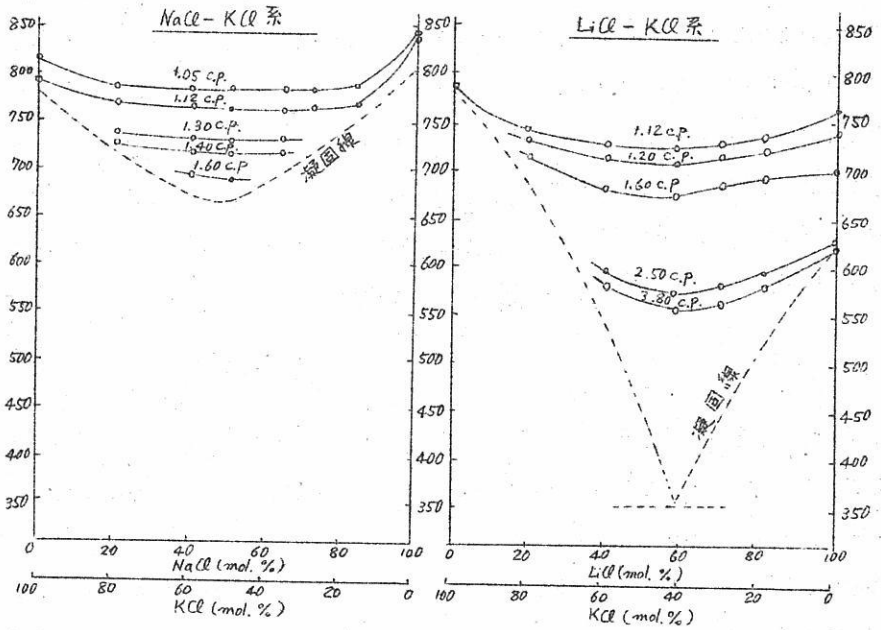
以上の第7図，第11図および上記の結果より各組成について振動数45，50および55を示す温度を求め，それぞれを LiCl－NaCl－KCl 3元系にまとめて等温線を作成した。振動数55，50および45の場合の等温線をそれぞれ第12図，第13図および第14図に示す。これらの図において破線は凝固線を示し，一点鎖線は3元系と2元系との測定値より内挿したことを示す。

振動数55の場合の第12図では，60mol％LiCl－30mol％NaCl－10mol％KCl 附近で粘度は最小になるようである。このことは振動数50の第13図においても同様である。振動数45の第14図では粘度が最小になる組成が50mol％LiCl－30mol％NaCl－20mol％KCl 附近にある。

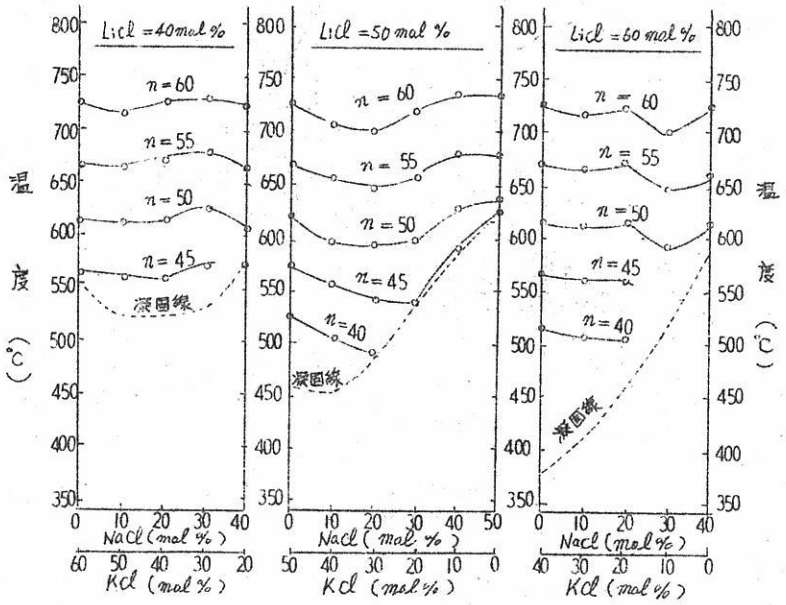
また第12図によれば NaCl－KCl 系では組成による粘性の変化は殆んどなくLiCl 添加量が増加するにしたがつて NaCl 30～60mol％の組成範囲では KCl－NaCl の辺に平行して粘性が減少するようである。

第12図，第13図および第14図で最も粘度の低い組成範囲を1つにまとめると第16図に示すようになる。振動数55の場合の粘度の最小値を示す組成位置と，振動数50の

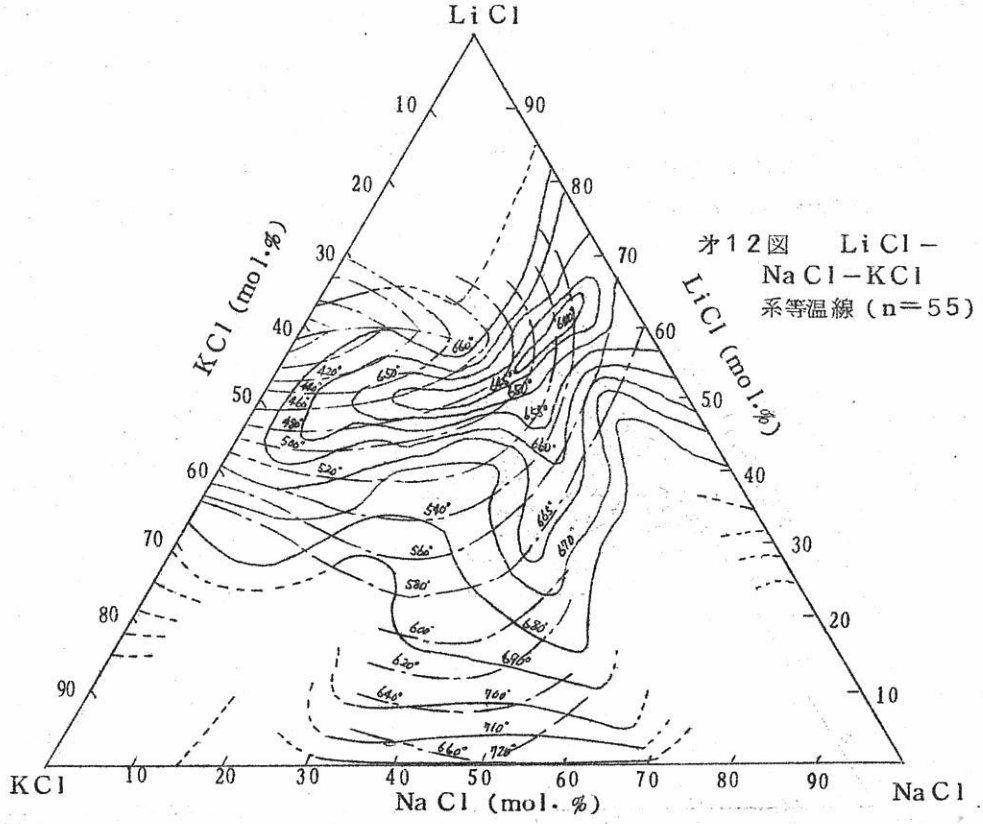
場合のそれとはほゞ同じであるが組成範囲は振動数５５の場合に比して若干狭くなつている。振動数４５の場合では粘度の最小値を示す組成位置が移動してくる。この現象はＬｉＣｌ－Ｎａ Ｃｌ －ＫＣｌ系において粘度が最も低いところは６０ｍｏｌ％ＬｉＣｌ－３０ｍｏｌ％Ｎａ Ｃｌ －１０ｍｏｌ％ＫＣｌ 附近にあるが，温度が５３０°Ｃ 程度に低下すると凝固温度に近くなり，凝固温度に近い温度では粘度は急激に高くなるので粘度の最も低い組成範囲は，凝固温度のより低い組成に移動して行くものと考えられる。



第１０図　ＮａＣｌ－ＫＣｌおよびＬｉＣｌ－ＫＣｌ 系
等粘度曲線

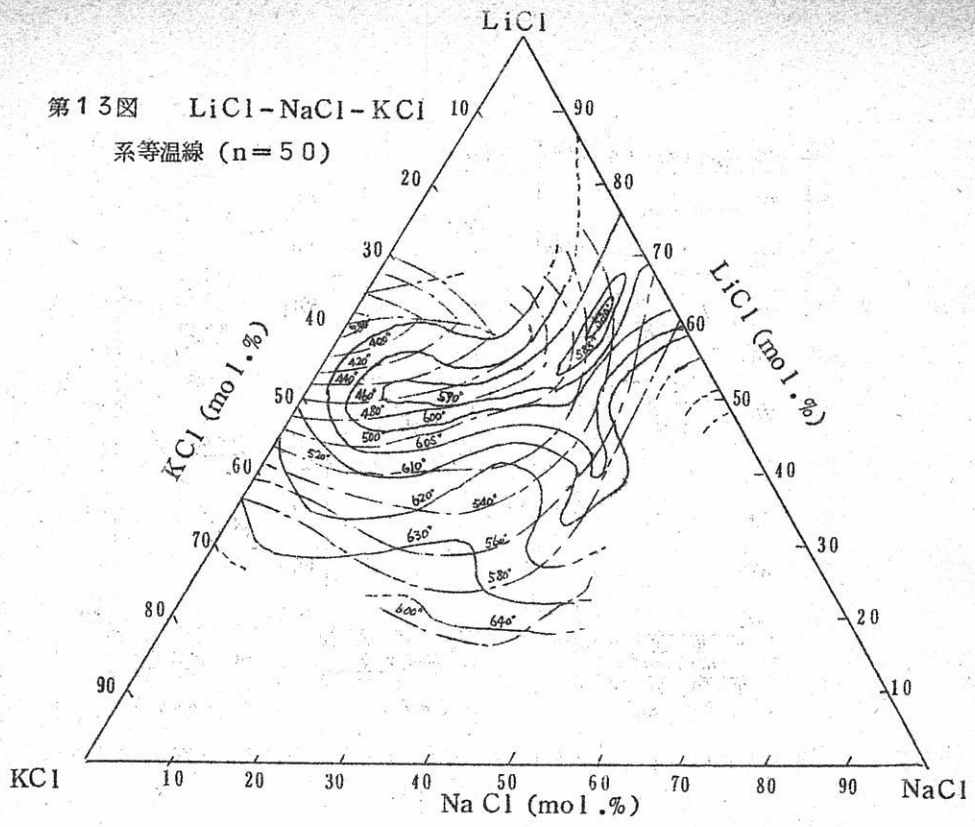


オ１１図　　Li Cl－Na Cl－KCl 系等振動数曲線

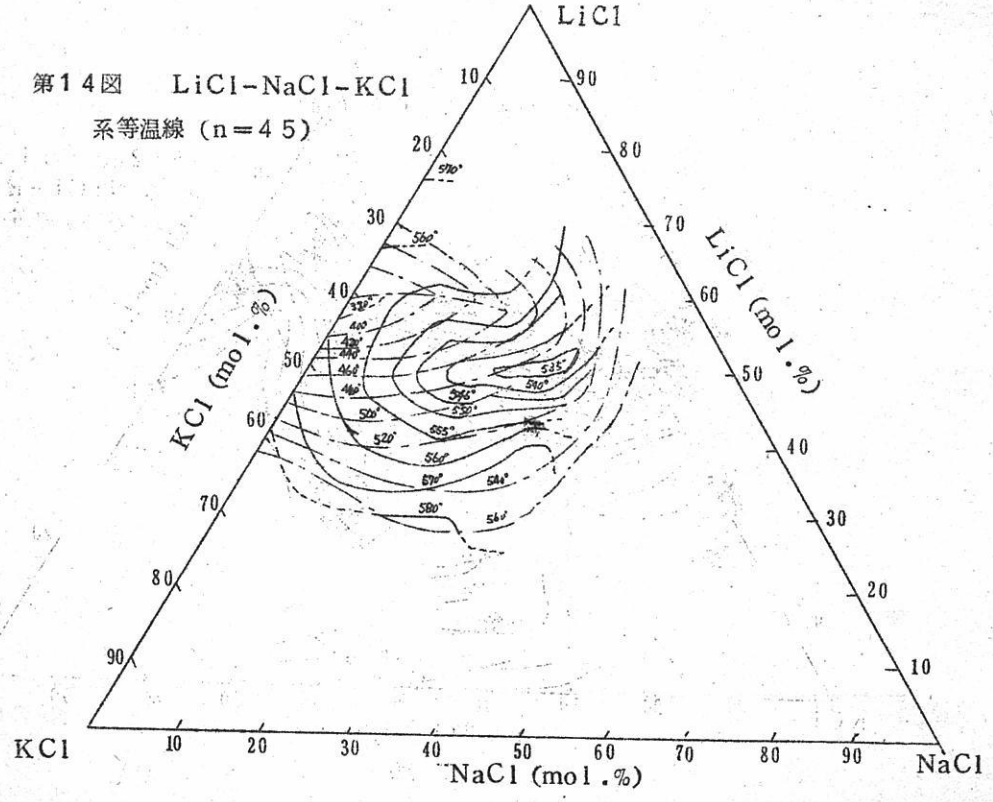


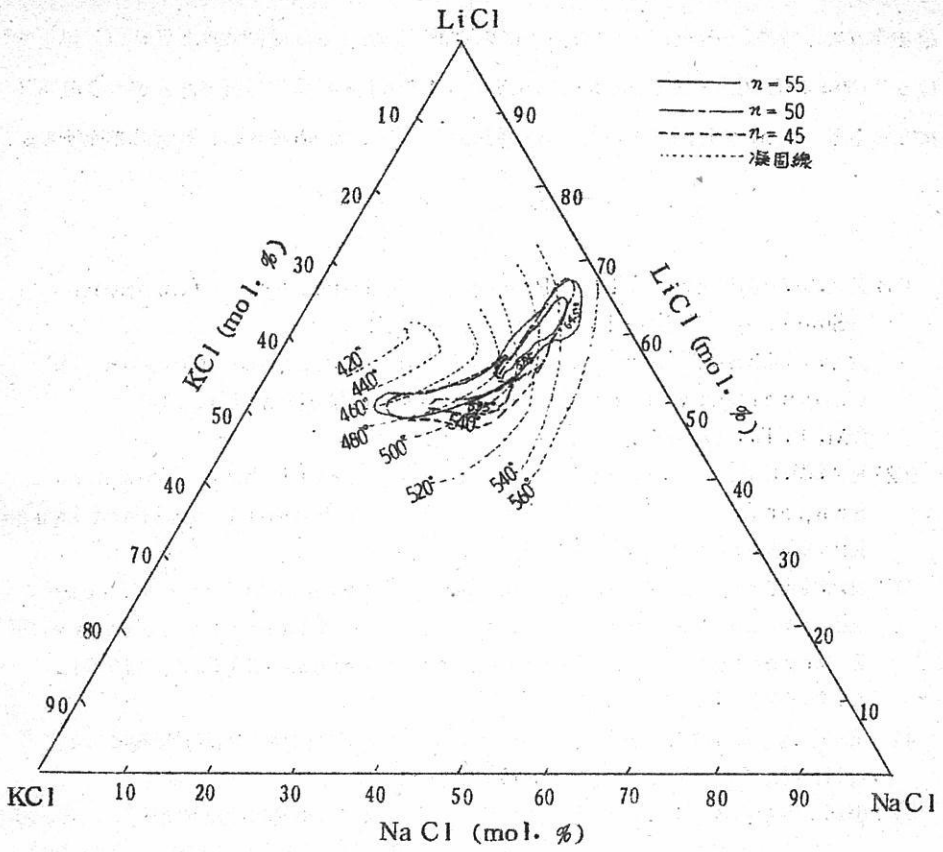
オ１２図　　Li Cl－Na Cl－KCl 系等温線（n＝55）

第１３図　LiCl-NaCl-KCl
系等温線（n＝５０）



第１４図　LiCl-NaCl-KCl
系等温線（n＝４５）





オ１５図　　LiCl－NaCl－KCl 系最小粘性領域

7. 総　括

減衰振動法によつて LiCl－NaCl－KCl について浴組成ならびに浴温度の変化による粘性の変化を検討した。その結果，つぎのようなことが明らかとなつた。

1）浴温度が低下するにしたがつて振動数は直線的に減少し，粘度が低下する傾向を示した。凝固点附近で振動数は急激に減少する。

2）NaCl–KCl 系では，NaCl３０～７０mol.% の組成範囲で，浴組成による粘度の変化は殆んどなく一定温度においてはほゞ一定の粘度を示す。

LiCl－NaCl 系および LiCl－KCl 系では，浴組成による粘性の変化は著しく，それぞれ凝固温度の最も低い７３mol. % LiCl－２７mol. %NaCl ５８mol % LiCl－４２mol % KCl で粘度は最低値を示す。

3）LiCl－NaCl－KCl 系では，凝固が最低になる組成領域と粘度が最低になる

組成領域との位置が一致しない。その上に粘度が最低になる組成領域は５８０°C 以上では６０mol %LiCl－３０mol %NaCl－１０mol %KCl 附近であるが５４０°C になると５０mol %LiCl－３０mol %NaCl－２０mol %KCl 附近に移動する。

文　献

1) R.W.Ruddle, "The Physical Chemistry of Copper Smelting" London (1953) 102;
A.M.Aksoy "An Investigation of Copper Losses in Copper Reverberatory Slags" S.D.Thesis, M.I.T., (1943)
2) R.W.Ruddle, ibid. 104; P.Kozakevitch, "Tension Superficielle et Viscosite des Scoris Synthetiques" Rev. Metal, 46 (1949)
3) H.Winterhager u. R.Kammel; "Struktur und Eigenschaften vor Schlacken der Metallhüttenprozesse Ⅲ" Z.Ergbergbau u. Metallhüttenwesen, XIV〔7〕(1961) 319～328.
4) 田辺，奥，本多；"高炭素フエロマンガンスラグの粘性に及ぼす影響について" 電気化学，28〔11〕(1961) 617～621.
5) 田辺，奥，本多；"高炭素フエロマンガンスラグの粘性に及ぼす酸化マンガンおよびアルミナの影響について" 電気化学，28〔12〕(1960) 681～686.
6) W.D.Kingery; "Property Measurements at High Temperature" (1959) 216～228
7) H.Thielmann u. A.Wimmer; "Über die innere Reibung vonflüssigen Roheisen" Stahl u. Eisen, 47〔10〕(1927) 389～399
8) International Critical Tables Ⅲ
9) ibid Ⅴ
10) H.A.Laitinen, W.S.Ferguson and R.A.Osteryoung; "Preperation of Pure Fused Lithium Chloride-Potassium Chloride Eutectic Solvent" J.Electrochem. Soc., 104〔8〕(1957) 516～520
11) E.R.Van Artsdalen and L.S.Yaffe., "Electrical Conductance and Density of Molten Salt Mixtures: KCl-LiCl, KCl-NaCl and KCl-KI" J.Phys. Chem., 59〔19〕(1955) 118～127
12) O.E.Meyer; Pogg. Ann. 13, (1861), 55, 139u. 383

溶融珪酸塩中のイオンの輸率について

大阪大学工学部　足立　彰
〃　〃　荻野和巳

Ⅰ はしがき

珪酸塩は溶融状態において，次のごとき実験事実即ち，i）電気伝導度が温度の上昇と共に増加する．ii）電気分解によつて分解電圧を有すること，iii）電気分解の際，陰陽両極に濃度変化が生じること，等によつてイオン性溶液であることは明らかにされており，溶融状態において珪酸塩は，その組成によつて種々なイオン解離していると考えられている．一般に塩基性酸化物は金属陽イオンと酸素イオンに解離し一方酸性酸化物は塩基性酸化物の解離にて生じた酸素イオンとで複雑な陰イオンを作ると考えられ，溶融珪酸塩の組成に応じて種々なイオンが存在している．

これらの種々なイオンを含んでいる溶融珪酸塩中における各種イオンの移動に関する知識特に電気的移動に関する知識は溶融珪酸塩の電導機構を考察する上に重要なだけでなく，溶融珪酸塩の構造についても有用な手掛りを与える．このように溶融珪酸塩中のイオンの電気的移導に関する測定はイオンの輸率の測定を行うことによつて行いえる．しかし水溶液と異つて溶融珪酸塩はその存在温度が高いために，イオンの輸率の測定は非常に困難であつて，その報告も少ないが，最近R I.を利用しての測定が活潑に行われつゝあるので，それらの測定方法，装置および測定結果についてのべる．

Ⅱ. 溶融珪酸塩中のイオンの輸率の測定方法

溶融珪酸塩中のイオンの輸率の測定方法は，次の２つに大別される．

i）イオンの移動を化学分析又はR・I を利用して知り，それより輸率を求める．

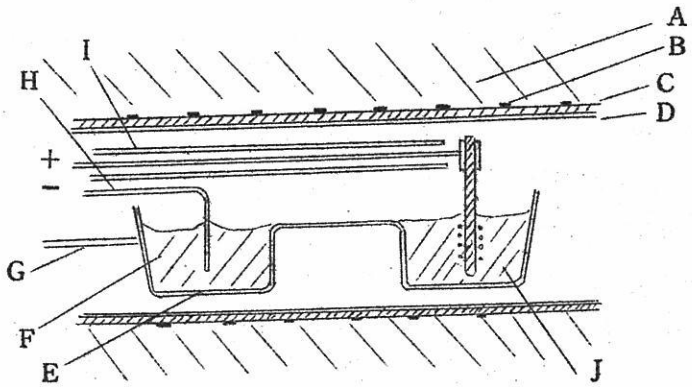
ii）動境界面法によつて輸率を求める。

これら2つの方法のうち現在主として実施されているのはi）の方法，特にR.Iを利利用する方法である。これらの諸方法についてその実験装置ならびに測定方法についてのべる。

Ⅲ. 溶融珪酸塩中のイオンの輸率の測定装置と輸率の計算方法

i）イオンの移動量を化学分析によつて知り輸率を求める場合

これはJ.O'M.Bockris[1]によつて実施された方法で第1図に示すごとき半H型ルツボ（長さ4in）に試料を入れ中央部の連絡橋の部分において両方の室が溶融珪酸塩で連絡するようにする。陰極は2㎜φのMo棒で，陽極には直径3㎜の黒鉛棒を使用しMo棒によつて支持されている。温度はPt－Pt.Rh（13%）熱電対によつて測定し，炉の雰囲気には，25% H_2+75% N_2 の混合ガスを用いた。電解



A furnace packing.
B Mo.tape winding.
C ⊿RR alumina tube.
D Mo.tube.
E ⊿RR.alumina cell.
F silicate
G Mo. insertion rod.
H Mo.cathode.
I alumina insulater.
J crrbon anode.

第1図 K_2O-SiO_2，Li_2O-SiO_2系融体中のK^+，Li^+
イオンの輸率の測定装置

電流　0.2～0.3Aを1時間通じ，実験終了後，ルツボの陽陰両室を分離し秤量，分析がそれぞれについて実施され次式の計算によつて輸率を求める．

$$n_K = \frac{\frac{m_1 \cdot m_2'}{47.09 m_2} - \frac{m_1'}{47.09}}{F}$$

m_1 , m_1' ；Fファラデイ通電前後の陽極液中のK_2Oの含有量

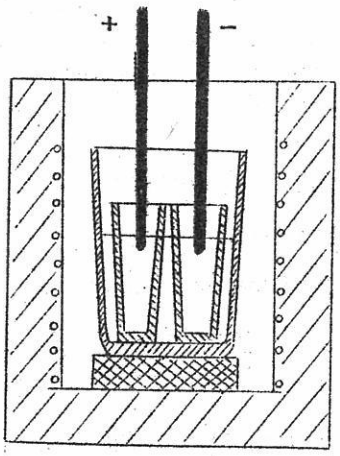
m_2 , m_2' ；　〃　　〃　　〃　　のSiO_2 の含有量

n_K　：陽極液より求めたK^+イオンの輸率

ii) R.I. を利用してイオンの移動量を知り輸率を求める．

この方法は近年ソ連において盛んに実施されている方法で，R I.を用いてわずかの濃度変化やイオンの移動を正確に知ることが出来るので，溶融珪酸塩の輸率の測定にとつてきわめて有用な方法と考えられる．

この場合の実験装置は種々なものがあるが一例として$CaO-P_2O_5$系融体の測定例を示す．[2] 実験装置は第2図に示すように大きなルツボとその中に入る2つの小さ



第2図　$CaO-P_2O_5$ 系融体中のCa^{++}イオンの輸率を
Ca^{45} を利用して測定する装置

いルツボよりなつている。この小さいルツボには直径1.0～1.5㎜の小孔があり大きいルツボ中の溶融珪酸塩と小さいルツボ中の融体との連絡孔となつている。これら2つの小さいルツボはそれぞれ陽極室，陰極室であり，大きいルツボは中間室の役をなしている。陰，陽両室融体中に直径数㎜の黒鉛電極が挿入されて電気分解が行われる。融体にはあらかじめ所定イオンのR.I.が入れてあり電解によるR．I．の放射能の強さの変化を知ることによつて計算で輸率を求める。この場合の計算方法を次に示す[3]。今

S_H, S_K. — 電解前後の陽極液の重量（g）

p. — 電解前のCa^{2+}イオンの濃度

k. — 通電量（F）

э — Ca^{2+}イオンのグラム当量

$I_{исх}$. — 融体中の初めのR．I．の強さ

$I_{анл}$. — 融〃 の実験後のR．I．の強さ

n. — Ca^{2+}イオンの輸率

とすると

電解前の陽極液中のCa^{2} の量は $p.S_H$

電解後の 〃 〃 $p\ S_H - k\ э.n$

〃 〃 の濃度は $\dfrac{p\ S_H - k\ эn}{S_K}$

こゝに $\dfrac{p.S_H - k\ э.n}{S_K} = \dfrac{p\ I_{анл}}{I_{исх}}$

今$O_{анл}$を陽極液の測定前後の重量差とすると

$S_H = S_K + O_{анл}$.

$I_{исх}.p\ (S_K + O_{анл}) - S_K.p.I_{анл} = I_{исх}.k.э.n$

$\therefore\ p.S_K\left(1 + \dfrac{O_{анл}}{S_K} - \dfrac{I_{анл}}{I_{исх}}\right) = k.э.n$

$\therefore\ n = \dfrac{p.S_K}{k.э}\left(1 - \dfrac{I_{анл}}{I_{исх}} + \dfrac{O_{анл}}{S_K}\right)$

融体中に2種類の陽イオンを含む系においては，例えば$K_2O \cdot CaO \cdot 4SiO_2$融体では次式によつて求める[4]。

$$n = \frac{\frac{p_K}{\ni_K}\left[\frac{M_A}{k}\left(1-\frac{I_{анл}\ (K)}{I_{исх}\ (K)}\right)+\ni_{ca}+\ni_o\right]}{1-p_K+\frac{p_K\ni_{ca}}{K}}$$

$$n_{ca} = \frac{\frac{p_{ca}}{\ni_{ca}}\frac{M_A}{k}\left(1-\frac{I_{анл}\ (Ca)}{I_{исх}\ (Ca)}\right)+\ni_K+\ni_o\Big]}{1-p_{ca}+\frac{p_{ca}\ \ni_K}{\ni_{ca}}}$$

こゝに

n_K, n_{ca} ; K , Ca^2 イオンの輸率

p_K , p_{ca} ;

K ; K^+ イオンのグラム当量

$\ni_{ca}$; Ca^{2+} イオンのグラム当量

$\ni_o$; O^{2+} イオンのグラム当量

M_A ; 陽極液の重量 (g)

k ; 通電量 (F)

$I_{исх}$ (K) ; 電解前の融体中の K^{42} の放射能の強さ

$I_{исх}$ (Ca) ; 〃 の 〃 Ca^{45} の放射能の強さ

$I_{анл}$ (K) , $I_{анл}$ (Ca) ; 電解後の陽極液中の K^{42} , Ca^{45} の放射能の強さ

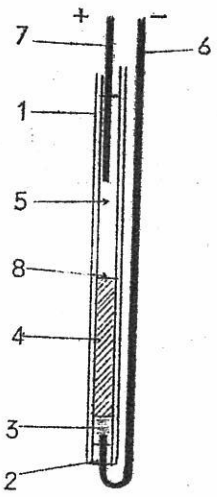
iii) 動境界面法によるイオンの輸率を求める場合

測定せんとする電解質と共通イオンを有する他の電解質との間に出来た境界面が電解電流の通電によつて移動する。この移動量より輸率を求める方法である。

この方法を溶融珪酸塩に適応したのはT.Baak であつて，彼は第3.4図に示すごとき実験装置（ルツボの部分のみ）によつて$FeO-SiO_2$, $CoO-SiO_2$系の輸率の測定を行つた[5]。

下部電解質となる珪酸塩は，一端をとじたアルミナ管（長さ10cm）中でとかされ冷却後，底は切りとられ管中約10㎜が取除かれる。こゝにAg を装入し陰極として用いこれよりMo線によつて電解回路に導き，アルミナ，セメントで底を封じ

る。下部電解質（珪酸塩）の長さが測定され，その上に上部電解質の粉末が装入され，Moの陽極をその中に挿入し，所定の温度に加熱電解電流を流し，実験後，冷却し，



1 Alumina tube
2 Alumina cement
3 Siluer cathode
4 Botlom electrolyte
5 Top electrolyte
6 Mo wire
7 Mo anode
8 Boundary

第3図　動境界面法による$2FeO \cdot SiO_2$融体のイオンの輸率測定装置

ダイヤモンドで直径方向に縦切断し，境界の動きを測定し次式によつて輸率を求める。

$$I \cdot \frac{f}{F} \cdot = \frac{\pi r^2 \, h \, d}{E}$$

d ；　下部電解質の密度

E ；　当量

r ；　管の直径

h ；　境界の移動した距離

f ；　通電量

F ；　96500クーロン

I ；　イオン電導の割合

この実験に使用した上部および下部電解質の組成を第1表に示す。

第1表　動界面法の場合の上，下電解質の組成

下部電解質	上部電解質
2.00 $FeO \cdot SiO_2$	$Li_2O \cdot CaO \cdot SiO_2$
1.33 $FeO \cdot 0.67\,CaO \cdot SiO_2$	$Li_2O \cdot CaO \cdot SiO_2$
2.50 $CoO \cdot SiO_2$	1.25 $CaO \cdot 1.25\,MgO \cdot SiO_2$
2.75 $CoO \cdot SiO_2$	1.25 $CaO \cdot 1.50\,MgO \cdot SiO_2$
3.00 $CoO \cdot SiO_2$	1.50 $CaO \cdot 1.50\,BaO \cdot SiO_2$

Ⅳ. 測　定　結　果

1. 二元系融体の輸率

二元系珪酸塩融体については，すでにその諸性質，即ち，電気伝導度[6]，表面張力[7]，粘性[8]等については詳細に検討が加えられている。電気伝導度の測定結果より，一般にこの二元系珪酸塩においてはSiO_2 の含有量の増加と共に電導度の減少がみられ，又，SiO_2 は融体中で複雑な陰イオンとして存在する事から電導にあずかるのは陽イオンのみであろう事が推察される。

二元系珪酸塩において輸率が測定されているのは，K_2O-SiO_2[1]，Li_2O-SiO_2[1]，$CaO-SiO_2$，[9]$FeO-SiO_2$[5] [10] [11]，$CoO-SiO_2$[5] である。

a) K_2O-SiO_2[1]，Li_2O-SiO_2[1]

J.OM. Bockris は K_2O-SiO_2系において存在するイオン種をK^+，O^{2-}，SiO_4^{4-} と仮定し，それらのイオンの移動の条件について種々の組合せによつて考察し，それによつて考えられる陽極，陰極各室の変化を実測と比較して電解質の移動がK^+イオンのみによるものと考え，他のイオンは何ら移動に関与しないことを示した。かくして陽，陰両極液より計算によつてK^+イオンの輸率を求めた。この値を第2表に示す。(実験装置方法は Ⅲ(i) 参照)。

この結果よりK^+ イオンの輸率が1に近くK^+の移動は大きな珪酸陰イオンにくらべて非常に大きいことを示すもので加えて，O^{2-} イオンやSi^{4+}イオンの存在のないことを示している。

第2表　K_2O-SiO_2 融体中のK^+の輸率

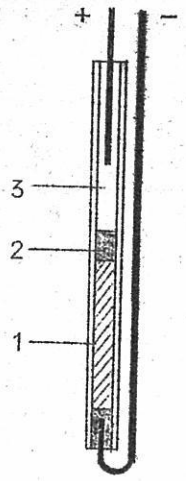
	組　成 (wt %)			通電量(F)	陰極側より求めた n_K	陽極側より求めた n_K
	陽極側	陰極側	最初の組成			
K_2O%	43.39	44.77	45.64	–	–	–
1 SiO_2 %	56.61	55.23	54.36	0.0118	0.59	0.97
wt.in g	13.15	14.50	–	–	–	–
K_2O%	30.34	31.27	31.31	–	–	–
2 SiO_2 %	69.66	68.73	68.69	0.00602	0.97	1.07
wt.in g	22.05	20.48	–	–	–	–
K_2O%	30.06	31.24	31.31	–	–	–
3 SiO_2%	69.94	68.74	68.69	0.0122	1.00	0.76
wt.in g	24.12	26.74	–	–	–	–
K_2O%	29.94	31.28	31.31	–	–	–
4 SiO_2%	70.06	68.72	68.69	0.0123	1.00	0.76
wt in g	22.30	23.12	–	–	–	–

第3表　Li_2O-SiO_2 系融体中のLi^+の輸率

	最初の組成	陽極側	Li の移動量 g当量	通電量(F)	n_{Li}
Li_2O	32.0	30.3	–	–	–
SiO_2	68.0	69.7	0.013	0.016	0.81
wt.in g	–	10.2	–	–	–

b) Li_2O-SiO_2

K_2O-SiO_2 系と同様 J.O'M.Bockris が同一方法で実験を行つたがアルミナルツボとこの系の融体との反応が大きく測定は困難であつたとされている。この場合の結果を第3表に示す。

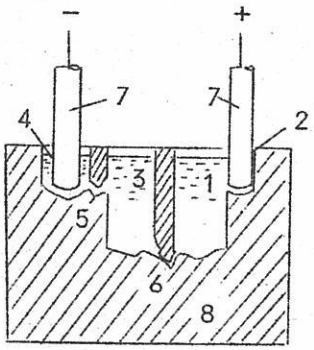


1 Botlom electrolyte
2 0.5 CoO+top electrolyte
3 Top electrolyte

第4図　動境界面法による$CoO-SiO_2$系融体の輸率の測定装置

c) $CaO-SiO_2$系[9]

$CaO-SiO_2$系についてはO.A.Esin が Ca^{45} を用いてCa^{2+}イオンの輸率を第5図のごときルツボを用いて測定した。その測定結果を第4表に示す。この結果より測定時間が永びくとCa^{2+}イオンの輸率は低下する傾向がみられる，これはルツボ材のMgO がこの系の融体中にとけこみCa^{2+}イオンの移動をMg^{2+}イオンが制限するのではないかと考えられている。それにしてもMgO の溶解の少ない場合$CaO-SiO_2$系において



1　陽極室
2　黒鉛陽極用くぼみ
3　中間室
4　陰極室
5　連絡孔
6　連絡孔
7　黒鉛電極
8　マグネシヤルツボ

第5図　$CaO-SiO_2$系融体中のCa^{2+}イオンの輸率測定装置

第4表　$CaO-SiO_2$ 系融体における Ca^{2+} イオンの輸率

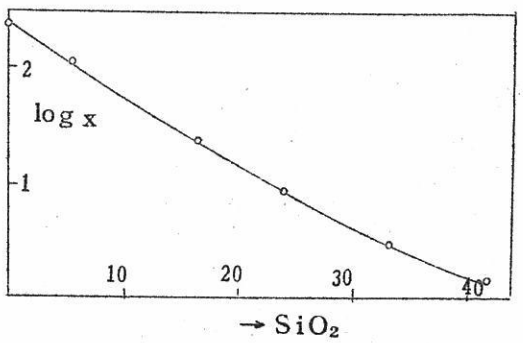
組成 (wt%)		温　度	輸　　率		
CaO	SiO_2	°C	10分	20分	30分
40	60	1450	1.0	0.9	0.8
40	60	1450	1.1	0.9	0.8
40	60	1540	0.9	0.7	0.5
45	55	1560	1.1	0.8	0.6
45	55	1560	1.1	0.8	0.5

は Ca_2^{2+} イオンの輸率は1.0に近く，Ca^{2+} イオンのみが電導にあづかつていることが確認された。

d) $FeO-SiO_2$ 系

この系は先の三つの系とくらべて電気伝導度も大きく特に FeO を多く含む場合には極めて大きな値を示す。(第6図参照) 電気伝導度[12] 電流効率の測定値のみからでも普通のイオン伝導の他に電子伝導の存在が推定されている。

Derge[11] は SiO_2 の飽和した $FeO-SiO_2$ 融体を第7図に示す装置によつて Fe^{2+} イオンの輸率を測定した。Derge の実験は SiO_2 飽和の $FeO-SiO_2$ 融体を細い石英管内に吸上げ (約10cm) 陽極を上面より $1/2''$ 融体に浸し電気分解を行い，冷却後石英管を3等分し化学分析によつてイオンの移動を測定し，それより輸率を求めた。



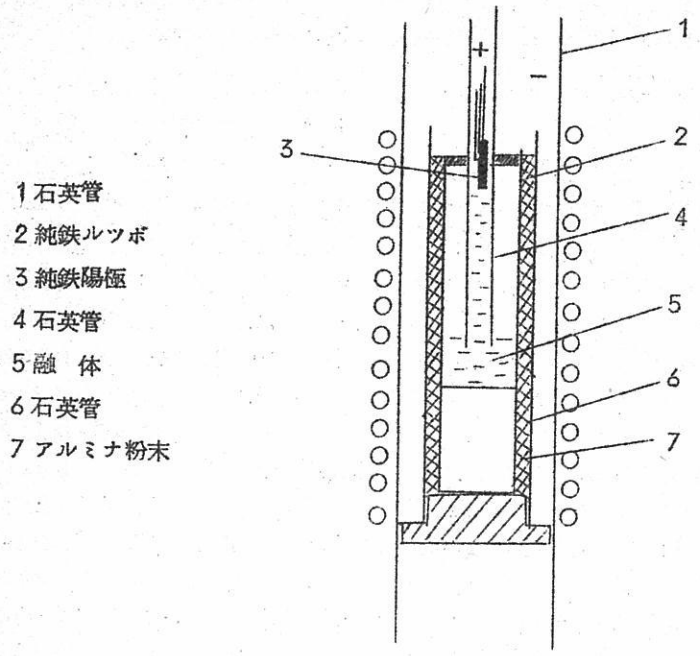
第6図　$FeO-SiO_2$ 系融体の電気伝導度

第5表　SiO_2 飽和FeO–SiO_2 融体中のFeイオンの輸率

Anode	Current, Amp	Time Min	Temperatura °C	Slag Composition		Slag Composition in Silica Tube				Anode Weight Loss, Grams	Fe Transport Number
						Top Half		Lower Half			
				PctFeO	PctSiO_2	PctFeO	PctSiO_2	PctFeO	PctSiO_2		
Fe	0	7.5	1300	57.0	42.4	57.1	42.0	57.3	42.1	0.0003	–
〃	2.0	7.5	〃	57.9	42.3	58.1	41.4	58.4	40.9	0.261	1.0
〃	0	7.5	1200	57.0	42.3	57.6	41.8	57.5	42.2	0.0002	–
〃	2.0	7.5	〃	57.5	42.0	57.8	40.9	57.2	42.6	0.259	1.0
〃	0	10	1300	56.8	42.7	58.8	41.0	57.2	41.9	0.0001	–
〃	1.5	10	〃	57.6	41.9	58.0	40.9	58.1	41.4	0.2422	1.0
〃	0	10	1200	55.7	43.5	55.9	43.4	56.0	43.0	0.0004	–
〃	1.5	10	〃	55.9	43.2	55.5	43.8	56.2	42.9	0.2431	1.0
〃	0	15	1300	56.8	43.0	57.2	41.9	56.9	43.2	0.0005	–
〃	1.0	15	〃	57.1	42.0	57.6	42.3	57.0	42.6	0.2538	1.0
〃	0	15	1200	58.1	41.6	58.3	40.9	57.9	42.0	0.0003	–
〃	1.0	15	〃	57.2	42.8	58.5	41.3	58.4	41.0	0.2581	1.0
〃	2.0	7.5	1250	57.4	42.1	57.9	41.8	58.0	41.7	0.2597	1
〃	0	7.5	〃	57.1	42.1	57.4	41.9	57.3	42.0	0.0005	–
〃	0	7.5	1300	57.2	42.1	57.4	41.8	57.0	42.4	0.0002	–
〃	2.0	7.5	〃	58.0	42.1	58.3	40.9	58.2	41.0	0.2578	1
〃	0	9	1250	55.4	43.7	55.7	43.3	55.0	44.0	0.0005	–
〃	1.5	9	〃	55.9	43.6	54.8	44.0	55.5	43.5	0.2877	1
〃	0	10	1280	57.9	41.8	57.6	42.0	57.3	42.2	0.0003	–
〃	1.5	10	1275	58.0	41.8	58.1	41.6	58.4	40.9	0.2418	1
〃	0	10	1285	57.0	42.6	57.3	41.8	56.7	43.0	0.0006	–
〃	1.5	10	〃	56.7	42.8	58.0	41.5	57.2	41.9	0.2427	1
Pt	1.5	10	1250	56.6	42.1	58.1	39.2	56.4	41.0	0.0001	–
〃	1.5	10	〃	56.6	42.2	60.3	38.9	56.8	41.5	+0.0002	–

その結果を第5表に示す．これより，この組成の融体ではFe^{2+}イオンの輸率が1で，イオン的流れはこのイオンのみによつてはこばれることが明らかである．O.A.Esin [10] も SiO_2 の飽和した FeO－SiO_2 融体におけるFe^{++}イオンの輸率をFe^{59}を用い第8図の装置で測定した．その結果を第6表に示す．

Bååk[5]も動境界法によつて2FeO・SiO_2融体のFe^{++}イオンの輸率を測定している．この結果を第7表に示す．



1石英管
2純鉄ルツボ
3純鉄陽極
4石英管
5融　体
6石英管
7アルミナ粉末

第7図　SiO_2 飽和　FeO–SiO_2 系融体の輸率の測定装置

第6表　SiO_2 の飽和したFeO–SiO_2 融体中のFeイオンの輸率
(1300℃)

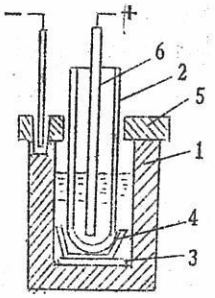
No	重量 (g)		放射能の強さ $\frac{count}{min.loo.ng}$			通電量	輸率
	陽極液	陰極液	陽極液		陰極液	a−h	n
			最初	最後			
1	7.5	30	1500	1350	36.7	0.185	0.7
2	7.3	30	1350	1280	33.4	0.175	0.8
3	30	7.5	870	740	52.5	0.163	1.1
4	20.5	5.3	2710	2465	281	0.22	1.1

これら種々の方法によつて行われた$FeO-SiO_2$ 系でSiO_2 の飽和又はSiO_2 の含有量の多い組成においてはFe^{2+}イオンの輸率は1に近い値を示し，電導は主にFe^{2+}イオンによることが明らかとなつた。

第7表　$2FeO.SiO_2$融体の輸率（動境界面法による）

Temp °C	Diameter of the tube mm	change of boundary mm	Electricity passee coulomb	Ionic conductance
1210	4.0	7.8	840	0.95
1230	5.4	2.5	490	0.96
1250	5.4	4.9	950	0.96
1300	3.2	10.8	715	0.99
1380	3.2	5.5	350	1.03
1400	5.4	5.9	1120	0.98

一方$FeO-SiO_2$系においてSiO_2の含有量が変化したときのこの系のFe^{2+}イオンの輸率について，O.A.Esin[10]がFe^{59}を用い第9図の装置で測定を行つている。その結果を第8表に示す。この結果から明らかなようにSiO_2の含有量の減少に従つてFe^{2+}イオンの輸率は低下する。これはFe^{2+}イオンの他にO^{2-}イオンや電子伝導が電導にあづかるためと考えられ，第6図において示したSiO_2の少い$FeO-SiO_2$融体の電気伝導度の大きい原因をなしていると考えられる。



1　鉄ルツボ
2　SiO_2 ルツボ
3　アランダムの台
4　ルツボ
5　マグネシヤの蓋
6　陽極

第8図　SiO_2 飽和 $FeO-SiO_2$ 融体中の Fe^{2+} イオン輸率の測定装置

e) $CoO-SiO_2$ 系[5]

Bååk は動界面法を用いて種々な組成の$CoO-SiO_2$ 系融体中のCo^{2+}イオンの輸率を測定した。その結果を第9表に示す。Co^{2+}イオンの輸率はCoO の含有量の増大と共に急激に減少し，3・$CoO\cdot SiO_2$の組成では0になり多分この組成では半導体的電導が主になつているものと考えられる。

第8表　$FeO-SiO_2$ 系融体中のFe^{2+}イオンの輸率

スラグ組成 (wt %)				重量 g		g ion / Fe	RIの強さ		Q a.h	t °C	a_k	$\pm\frac{n}{0.15}$
FeO	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	陽極液	陰極液		陽極 ν_a	陰極 ν_k				
62	34.5	1.4	2	15	31	0.27	1150	55	0.65	1300	0.8	0.
				15	30	0.28	900	42	0.50			0.
				32	16	0.14	350	74	0.57			0. 5
				32	16	0.14	865	78	0.62			
71	23	4	2	15	30	0.32	1120	30	0.73	1320	0.75	0.75
				10	32	0.32	865	45	0.84			0.8
							9					
75	15	5.3	4	30	15	0.15	975	49	0.43	1340	0.6	0.5
				30	15	0.15	1010	55	0.54			0.5
79	7	8.1	6	15	30	0.33	800	18	0.01	1360	0.5	0.4
				15	30	0.33	850	21	0.68			
84	1.4	8.6	0.5	16	32	0.38	980	13	0.74	1400	0.5	0.2

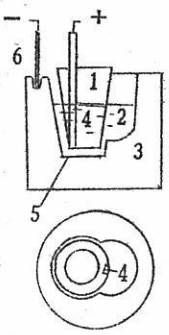
第9表　$CoO-SiO_2$ 系の輸率

組　成	温度 (°C)	密度	管の直径 (mm)	境界面の変化 (mm)	通電量 (クーロン)	イオン電導の割合
2.5 $CoO.SiO_2$	1440	4.36	2.0	4.7	106	0.95
2.5 $CoO.SiO_2$	1400	4.36	2.0	3.9	89.5	0.93
2.75 $CoO.SiO_2$	1450	4.52	2.0	6.0	171	0.72
3.0 $CoO.SiO_2$	1450	–	2.0	0.0	239	0.00

f) $CaO-Al_2O_3$

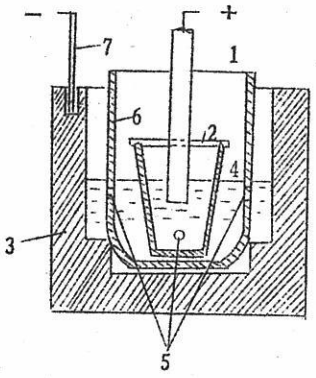
この系におけるCa^{2+}イオンの輸率をO.A Esi [9] は第10図に示す装置によつてCa^{45}を用いて1450°C で測定した。その結果を第10表に示す。

この場合Ca^{2+}イオンの輸率は1に近い。



1 アランダム・ルツボ
2 くぼみ
3 鉄ルツボ
4 連絡孔
5 空 隙
6 陰 極

第9図 $FeO–SiO_2$ 系融体のFeイオンの輸率の測定装置



1 黒鉛陽極
2 Wo 線の支え
3 黒鉛ルツボ
4 アランダム・ルツボ
5 連絡孔
6 アランダム・ルツボ
7 Wo 線

第10図 $CaO–Al_2O_3$ 系融体中のCa^{2+}イオンの輸率測定装置

第10表 CaO:50%, Al_2O_3:50%の融体中のCa^{2+}イオンの輸率

時間 (min)	Pa=10 Pc=35 Pk=18g t=1450℃. Q=088a–h				Ca^{2+} ion の輸率
	拡散	陽極液	中間液	陰極液	
5	2	1762	19	1	–
10	4	1704	33	0	0.98
15	7	1570	48	3	–
20	5	1558	55	0	1.02
25	1	1461	72	1	–
30	6	1450	77	2	0.96

第１１表　$CaO-P_2O_5$（27%CaO, 73%P_2O_5）融体中の
Ca^{2+} イオンの輸率（1000°C）

No	通電量 (F)	最初の放射能の強さ (count/min)	陰極液の重量 (g)	陰極液の放射能の強さ (count/min)	陽極液の重量 (g)	陽極液の放射能の強さ count/min	輸率
1	0.0194	892	18.55	952.	23.4	831	1.06
2	0.0244	3154	26.25	3411	39.4	2997	1.04
3	0.0169	3009	22.1	3078	43.2	2912	1.06

第１２表　$CaO-P_2O_5$ 系融体中のCa^{2+}，P^{5+} イオンの輸率

組成 CaO	組成 P_2O_5	isotop	n_{Ca}	n_P	温度	陽極
27	73	Ca^{45}	0.8	–	1060	graphite
33	68	P^{32}	–	0.3	1160	〃
30	70	P^{32}	–	0.3	1160	Cu–P (10%)
30	70	Ca^{45}, P^{32}	0.6	0.3	1160	〃
30	70	P^{32}	–	0.3	1160	〃

g）$CaO-P_2O_5$ 系

この系についてもV.I.Markin, L.A.Schwartsman[3], O.A.Esin[14]らがCa^{45}，P^{32} を用いてCa^{2+}イオン，P^{5+} イオンの輸率の測定を行つている。その結果を第１１，１２表に示す。しかし，これらの結果の間には同一組成にもかゝわらず若干の相異がみられる。

この系は$CaO-SiO_2$，$CaO-Al_2O_3$系と比較してCa^{2+}イオンの輸率が１でなくCa^{2+} イオンのみによる電導とは考えられない。

2. 三元系融体の輸率

二種類の陽イオンを含む三元系融体中のイオンの輸率の測定は，これら陽イオン間の相互関係を知る上にも重要である。又Al_2O_3 MgOのように両性酸化物と考えられる酸化物

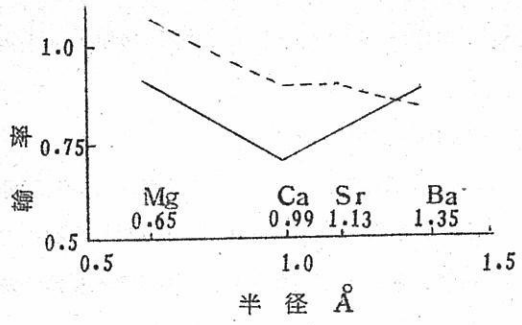
を含む三元系融体中のイオンの輸率の測定はこれら酸化物の両性的挙動を知る上に重要な手掛を与える。

a）2種類の陽イオンを含む珪酸塩融体中のイオンの輸率

Markin[15] はNa^+, K^+, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, 等の陽イオンを二種類含んだ珪酸塩融体中のイオンの輸率をNa^{24}, K^{42}, Ca^{45}, Sr^{89}, Ba^{140} を用いて測定した。その結果を第13表に総括して示す。その結果，同一イオンの輸率も共存する他のイ

第13表 $Na_2O \cdot MeO \cdot 4SiO_2$, $K_2O \cdot MeO \cdot 4SiO_2$, $Li_2O \cdot MeO \cdot 4SiO_2$ (MeO:MgO, CaO, SrO, BaO) 中の陽イオンの輸率

溶体	陽イオン	イオン半径 (Å)	配位数	輸率
$Na_2O \cdot MgO \cdot 4SiO_2$	Na^+	0.95	6	0.90
	Mg^{2+}	0.65	6	
$Na_2O \cdot CaO \cdot 4SiO_2$	Na^+	0.95	6	0.70
	Ca^{2+}	0.99	6 (8)	0.35
$Na_2O \cdot SrO \cdot 4SiO_2$	Na^+	0.95	6	0.78
	Sr^{2+}	1.13	8	0.19
$Na_2O \cdot BaO \cdot 4SiO_2$	Na^+	0.95	6	0.87
	Ba^{2+}	1.35	8	0.11
$K_2O \cdot MgO \cdot 4SiO_2$	K^+	1.33	8	1.02
	Mg^{2+}	0.65	8	—
$K_2O \cdot CaO \cdot 4SiO_2$	K^+	1.33	8	0.89
	Ca^{2+}	0.99	6 (8)	0.10
$K_2O \cdot SrO \cdot 4SiO_2$	K^+	1.33	8	0.89
	Sr^{2+}	1.13	8	0.12
$K_2O \cdot BaO \cdot 4SiO_2$	K^+	1.33	8	0.84
	Ba^{2+}	1.35	8	0.14
$Li_2O \cdot CaO \cdot 4SiO_2$	Li^+	0.60	6	—
	Ca^{2+}	0.99	6 (8)	0.40
$Li_2O \cdot SrO \cdot 4SiO_2$	Li^+	0.60	6	—
	Sr^{2+}	1.13	8	0.21
$Li_2O \cdot BaO \cdot 4SiO_2$	Li^+	0.60	6	—
	Ba^{2+}	1.35	8	0.14



第１１図　アルカリ土類金属のイオン半径とK^+, Na^+イオンの輸率との関係

オンの種類によつて大きく変化することは明らかであり，それら共存イオンのイオン半径との関係を$Na_2O \cdot MeO \cdot 4SiO_2$, $K_2O \cdot HeO \cdot 4SiO_2$について示すと第11図の如くである。図に示されるように$Na_2O \cdot MeO \cdot 4SiO_2$中の$Na^+$イオンの輸率はまづアルカリ土類金属イオンのイオン半径の増加で減少し，その後増加する。$Na_2O \cdot CaO \cdot 4SiO_2$融体中の$Na^+$イオンの輸率が$Na_2O \cdot MgO \cdot 4SiO_2$融体中にくらべて減少するのは$Ca^{2+}$イオンが複雑な陽イオン中の酸素イオンと$Mg^{2+}$イオン程強く関係しないためと考えられている。しかしCa^{2+}から$Sr^{2+} \rightarrow Ba^{2+}$へとイオン半径が増加すると$Ca^{2+} \rightarrow Sr^{2+} \rightarrow Ba^{2+}$へとイオンの活動性が減少するために$Na^+$イオンの輸率は増大する。

$K_2O \cdot MeO \cdot 4SiO_2$中の$K^+$イオンの輸率は$Na^+$イオンの場合と比較して$K_2O \cdot MgO \cdot 4SiO_2$, $K_2O \cdot CaO \cdot 4SiO_2$までは$Na^+$イオンと同様の傾向を示すがそれ以上MeOの$Me^{2+}$イオンのイオン半径が増加しても$K^+$イオンの輸率は減少する。これは融体中の陽イオンの配位数と密接な関係があり，配位数に差があるときはその差の大きい程，強く配位しようとし，その陽イオンの移動は障害をうけ，それはイオン半径の増大によつてより大きくなる。Na^+とSr^{2+}, Ba^{2+}とは配位数が異るがK^+とSr^{2+}, Ba^{2+}とでは配位数は等しい。このため，$Na_2O \cdot SrO \cdot 4SiO_2$, $Na_2O \cdot BaO \cdot 4SiO_2$では$K_2O \cdot SrO \cdot 4SiO_2$, $K_2O \cdot BaO \cdot 4SiO_2$にくらべて緻密な構造を持つていると考えられる。

先に示した系は電荷の異つた二種の陽イオンを含んだ融体であつたが，同一電荷を有する二種類の陽イオンを含む珪酸塩融体のイオンの輸率についてV. I. Markin, L.A. Schwartsman[16]が$Na_2O \cdot K_2O \cdot 4SiO_2$について測定を行つている。

この組成についてはNa^{24}, K^{42}, を別々に融体に入れて９５０℃でそれぞれの輸率を測定した。その結果を第１４表に示す。この場合それぞれの輸率は等しく大体0.5であつて，K^+, Na^+の陽イオンが融体中では同当に電気的移動を行つていると考えられる。

第14表　$Na_2O \cdot K_2O \cdot 4SiO_2$ 融体中のNa^+,K^+イオンの輸率

No	通電量 (F)	最初の放射能の強さ count/min	陽極液の放射能の強さ count/min	陽極液の重量 (g)	n_{Na}	n_K
1	0.01258	4085	3881	14.5	0.49	
2	0.01150	2151	2013	9.95	0.52	
3	0.01130	1427	1288	8.87	0.57	
4	0.01193	2100	2001	14.89	0.49	
					平均0.52	
5	0.01100	1427	1320	10.45	—	0.56
6	0.01163	4741	4319	7.50	—	0.49
7	0.01125	3999	3861	15.00	—	0.42
8	0.01085	2295	2060	9.95	—	0.53
						平均0.50

第15表　$2Na_2O \cdot CoO \cdot 6SiO_2$ 融体中のイオンの輸率

No	K (F)	I count/min	Ia count/min	M(g)	n_{Na}	n_{Co}
1	0.01122	2438	2279	19.35	1.09	
2	0.01164	3297	2827	7.9	1.06	
3	0.01227	3207	2882	18.95	1.12	
4	0.01208	2294	1983	1.35	1.09	
5	0.01195	2294	1996	29.95	0.96	
6	0.00870	729	742	20.95		− 0.04
7	0.01181	729	747	12.6		− 0.05
8	0.00590	729	747	5.7		− 0.12
9	0.01122	768	777	9.8		−10.07
				平均	1.06	−0.03

V.I.Markin[17] は又 $2Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$ 融体中のCo^{2+},Na^+の輸率

についてNa^{24}，Co^{60} をそれぞれ別々に融体にいれ１２００℃ で輸率を測定した。その結果を第１５表に示す。この場合SiO_2 の含有量が多いためNa^+,Co^{2+} とも移動が起ると考えられるが測定の結果はNa^+; 1.06，Co^{2+}については－0.03 で Na^+ イオンのみの移動が観察されCo^{2+}は O^{2-} を配位して陰イオンになる傾向が非常に大きいことを示している。

b)　両性酸化物Al_2O_3，MgOを含む珪酸塩融体中のイオンの輸率

Al_2O_3，MgOは 両性酸化物として珪酸塩やスラグ中ではその組成に応じて酸性ともなり塩基性ともなるこの事実は活量，起電力の測定等によつて推定されている。これら酸化物の挙動を正確につかむことは，珪酸塩，スラグ融体の構造を考える上に重要だけでなく実際操業の場合においても重要である。そのため，これら酸化物を含む融体についてその中でのイオンの輸率の測定が行われている。

$CaO-SiO_2-Al_2O_3$ 系

この系についてはCa^{45}を用いてCa^{2+}イオンの輸率がV.I.Markin, L.A.Schwartsman [18],O.A.Esin [9]によつて測定されている。その結果を第１６，１７表に示す。

これらの結果より，$CaO-SiO_2-Al_2O_3$ 系におけるCa^{2+} イオンの輸率は組成に

第１６表　$CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 系融体中のCa^{2+} イオンの輸率（1550℃）

Alag compn (wt%)			Ман	K, (F)	$I_{исх}$ umn/min	$I_{ан}$ umn/min	n_{ca}	n_{ca} 平均
CaO	Al_2O_3	SiO_2						
23	18	59	15.65	0.01632	2201	2067	0.68	0.66
			13.55	0.01000	1106	1061	0.66	
			7.45	0.01080	1122	1030	0.66	
			11.10	0.00930	1906	1818	0.63	
23	32	45	10.25	0.01218	2621	2512	0.47	0.44
			12.00	0.00762	2425	2381	0.41	
			12.05	0.00808	2223	2177	0.43	
37	18	45	19.35	0.01170	1619	1575	0.89	0.89
			27.05	0.01008	2567	2527	0.89	

第17表 CaO:38% SiO_2:42% Al_2O_3:20%のCaO–SiO_2–Al_2O_3 系融体中のCa^{2+}イオンの輸率

実験要項	時間 (分)	放射能の強さ (count/min) 陽極室	中間室	輸率 n
陽極液の重量 8g	5	1644	30	–
中間室液の重量 25g	10	1612	39	1.0
陰極液の 〃 15g	15	1496	52	–
陽極室中のCaの濃度				
0.054グラムイオン	20	1468	57	0.9
通電量 0.49	25	1400	63	–
温度 1530°	30	1380	75	0.85

よつて大きく変化することが明らかである。この系の融体では半導体的電導は考えられないからCa^{2+}イオンの輸率の少さい組成ではCa^{2+}イオン以外のイオンの移動が考えられねばならない。この傾向はAl_2O_3／CaO比が大きいときにいちじるしい。これは多分両性酸化物であるAl_2O_3がSiO_2の多いとき又は塩基性酸化物が少ないときに塩基性として挙動し，Al^{3+}として移動に役立つているためと考えられる。

CaO–MgO–SiO_2，CaO–MgO–Al_2O_3–SiO_2 系

MgOおよびAl_2O_3を含んだ珪酸塩融体中のCa^{2+}イオンの輸率がCa^{45}を用いてV.I.Markin[19]によつて測定されている。その結果を第18表に示す。

CaO·MgO·3.25SiO_2の組成ではCa^{2+}イオンの輸率は1.1であるが，そのMgOの半分がAl_2O_3で置換されると輸率は0.68に減少する。このことはAl_2O_3がこの場合，塩基性として挙動しAl^{3+}イオンがCa^{2+}イオンの移動を制限するものと考えられる。

次にCaO·MgO·3.25 SiO_2のSiO_2の一部がAl_2O_3で置換されたCaO·MgO·1.5Al_2O_3·1.75 SiO_2ではCa^{2+}イオンの輸率は0.22に減少し，Ca^{2+}以外にMg^{2+}，Al^{3+}の各イオンが移動にあづかると考えられる。

第18表　CaO–MgO–SiO_2 系，CaO–MgO–Al_2O_3–SiO_2 系
融体中の Ca^{2+} イオンの輸率

$CaO \cdot MgO \cdot 3.25\,SiO_2$

	通電量 (F)	J	Ja	Ma(g)	n_{ca}	n_{cp}
1	0.00916	1751	1600	14.85	1.15	
2	0.00700	1443	1321	9.0	0.94	
3	0.00786	1409	1260	9.0	1.03	
4	0.00451	1299	1173	7.0	1.24	1.10
5	0.00359	1573	1507	12.0	1.16	
6	0.00547	1019	940	10.0	1.11	

$CaO \cdot 0.5\,MgO \cdot 0.5\,Al_2O_3 \cdot 3.25\,SiO_2$

	通電量 (F)	J	J_a	Ma(g)	n_{ca}	n_{cp}
1	0.00550	1,051	968	6.7	0.76	
2	0.00310	1,159	1124	7.05	0.57	
3	0.00456	1,103	1039	6.8	0.74	0.68
4	0.00440	1,054	1021	11.0	0.64	

$CaO \cdot MgO\ 1.5\,Al_2O_3 \cdot 1.75\,SiO_2$

	通電量 (F)	J	Ja	Ma(g)	n_{ca}	n_{cp}
1	0.00902	1382	1353	7.2	0.20	
2	0.00610	1148	1137	9.5	0.19	0.22
3	0.00569	943	930	12.2	0.23	

J ：ブランク室液の放射能の強さ　　n_{ca}　Ca^{2}　イオンの輸率
Ja：実験後の陽極液の放射能の強さ　　n_{cp}　輸率の平均値
Ma：陽極液の重さ（g）

V. あ と が き

以上，溶融珪酸塩中のイオンの輸率の測定方法，装置および測定結果を簡単に記した。これらの結果より輸率の測定が溶融珪酸塩中のイオンの移動について有用なデータを与え，さらにその構造の究明にあたつても重要な手掛りを与えることが明らかであり，今後さらに広く深い研究が期待される。

文　　献

(1) J.O'M.Bockris, J.A.Kitchener, and. A.E.Davies. Trans. Faraday.Soc.,48 (1952) 536.

(2) V.I.Markin, L.A.Schwartsman; 製鋼の物理化学的基礎，1957年ソ連科学アカデミー出版，p433.

(3) V.I.Markin, L.A.Schwartsman, Doklad.Akad. Nauk.,S.S.S.R.,102 (1955) №5，961.

(4) V.I.Markin,; Zhur.Fiz.Khim.,32 (1958) №4，838.

(5) T.Bååk ; Acta.Chem.Scand.,8 (1954) 166.

(6) 例えば J.O'M. Bockris, J.K.Kitchener, S.Ignatowicz and J J.W.Tomrinson; Trans.Faraday.Soc.,48 (1952) 75,

(7) 例えば R.E.Boni, G.Derge ; J.Metals,8 (1956) 53.

(8) 例えば J.O'M.Bockris, J.D.Mackenzie, and J.A.Kitchener. Trans.Faraday Soc.,51 (1955) 1734.

(9) O.A.Esin, A.K.Kirianov ; Izvest.Akad.Nank. S.S.S.R. Otdel.Tekh.Nauk. (1955) №12,28.

(10) O.A.Esin, A.K.Kirianov. Izvest.Akad.Nauk S.S.S.R. Otdel.Tekh.Nauk. (1956) №8，20.

(11) M.T.Simnad.G.Derge.and.I.George ; J.Metals 6 (1954) 1386.

(12) H.Inouye, J.Tomlinson.J.Chipman ; Trans. Faraday. Soc.,49 (1953) 796.

(13) O.A.Esin, P.M.Shurygkn ; Doklad.Akad.Nauk.S.S.S.R., (1954) №6，1145.

(14) O.A.Esin, G.A.Geterin ; Doklad.Akad.Nauk.S.S.S.R. 128 (1959) №3，569.

(15) V.I.Markin,V.V.Pokidyshev, 製鋼の物理化学的基礎，1961年ソ連科学アカデミー出版，p.246.

(16) V.I.Markin, S.F.Khokhlov, L.A.Schvartsman. Zhnr. Fiz.Khim.,31 (1957) №11,2485.

(17) V.I.Markin,V.V.Pokidyshev ; Izvest.Akad. Nauk. S.S.S.R.Otdel.Tekh.Nauk. (1957) №5 , 129.

(18) V.I.Markin, L.A.Schvartsman,S.F.Khokhlov. 冶金と金相学，1958年 ソ連科学アカデミー出版，p.23.

(19) V.I.Markin,S.F.Khokhlov ; Izvest.Akad.Nauk. S.S.S.R.Otdel. Tekh. Nauk, (1958) 108.

帰　国　報　告

京都大学　　渡辺信淳

昭和３６年９月より一年余り，米国ペンシルバニア大学，ボツクリス教授に招かれ，「酸素溶解反応」の研究を行ない，今年１０月末帰国しました。留学にはボ教授の要請により吉川真平氏を同伴致しました。吉川氏は私が最初に受持つた学生で，三回生の卒論には溶融塩の物性測定を担当し，卒業后もよく相談に来られる親しい間柄であつた為，第一番目に彼の留学をお世話致しました。渡米前の話では二人共溶融塩の研究をするということでしたが，ボ研究室に到着しますとこの方面の希望者が多く，小生のみ電極反応もやれるという理由により，到着一ケ月后に前記のテーマに変更させられました。

本委員会のプログラムは私とは無関係につくられたものですが，留守中の責の一端をつぐなうべく，溶融塩の研究をやられた吉川氏の論文を御紹介することに致しました。私の研究内容はこの委員会とは少し違うようですから，又別の機会に御批判戴く積りです。

ボツクリス研究室の研究は大体次の３つの分野に分れています。

1. 溶融塩に関する研究	指導者	Dr．ボツクリス
2. 界面とくに半導体に関する研究	〃	Dr．グリーン
3. 電極反応に関する研究	〃	Dr．デバナサン

この３分野の最高指導者は勿論ボ教授です。

溶融塩の研究は，イオン構造に関してラマンスペクトルを用い，又拡散に関してはラジオアイソトープ，又はスペクトルにより，最近では恒容下の拡散を高圧下でやられているのは興味のある問題です。溶融塩の電解反応は今のところやつておりませんが，燃料電池の高温型に応用する努力はなされているようです。

本日はボ研究室の研究方法と，その研究室の設備および他の大学，研究室等をスライドを用いて御話し申し上げ，残つた時間で吉川氏の研究を御紹介致したいと考えております。

溶融塩化ナトリウム中の異種イオンの拡散

（東圧）吉川真平　（京大）渡辺信淳

ABSTRACT:

溶融NaCl中でのLi, Na^{22}, K^{42}, Rb^{86}, Cs^{134} の拡散係数を温度の函数として測定した。その結果拡散係数Dは与えられた温度に於てイオンの大きさが増大する程減少し，拡散の活性化エネルギーはイオンの大きさが増大する程増大することが解った。

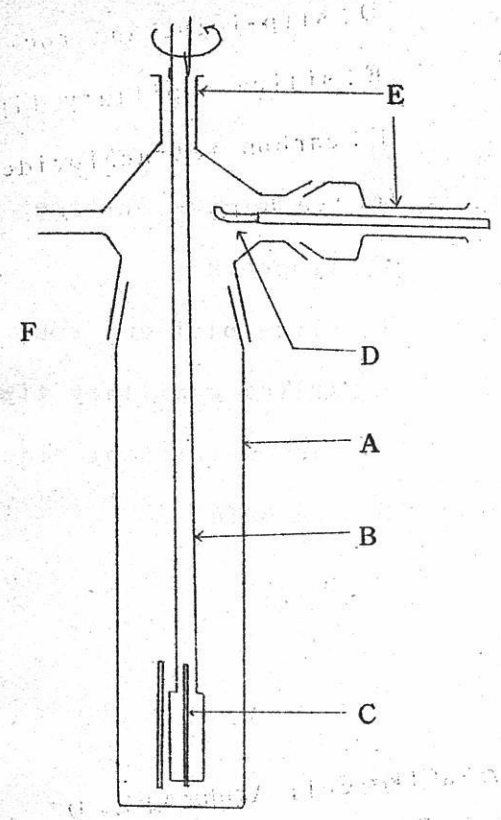
溶融食塩中での第1族カチオンの塩化物の恒圧下の拡散係数を温度に関して測定してイオンの大きさの影響を調べるのを目的とした。

最近の論文に於て，Bockris と Hooper に実験結果に基いてアルカリ塩化物の融点に於るhole 形式エネルギーはその融点に比例すると仮定した。（$(\Delta H_H)m = 3.55\,RTm$）液体のhole 説によると恒圧下の移動現象の活性化エネルギーは大部分hole 形式のエネルギーよりなり，そのholeへのjump の為のエネルギーは極めてわずかである。従つてイオンの大きさの活性化エネルギーへの影響を調べる事によりこの仮説を検討することができる。

EXPERIMENTAL:

方法は Bockris-Hooperの"into-the-capillary"法[1]でそれに多少の変更を試みた。

装置：　第1図の様なcell を作製する。これは直接加熱部で透明溶融シリカ管である。その外はpyrexからなり接合部はすべてスリ合せか溶融接続した。A部は内径26 m/m 長さ14 inch Capillary holder　BはAlip-joint E を経てモーターに直結される。このCapillary holder は中空になつておりこゝに白金ー白金ロヂウム熱電対を押入してCapillary部の温度を測定できる。このholder の下部は少し太く10 m/m になつていてその表面に溝があり，Capillary 3本を90° 間隔に取付け保持を容易にする。tracer はpelletとしてSpoon D に入れこのSpoonを回転することによりcell の底にpellet を落下さす事ができる。



A : Silica tube
B : silica capillary holder
C : silica capillaries
D : Pyrex spoon
E : presision lore Pyrex slip joint
F : to vocuum live and nitrogen supply

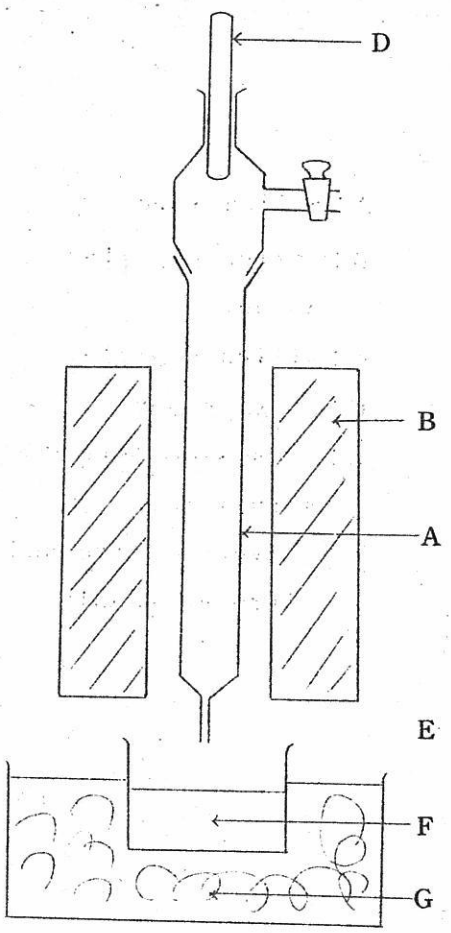
Drffusion Cell

第　1　図

炉はKanthal 線を内管外管の二重に巻付け，巻付位置と電流を調節することによりCapillaryの上部が底部より約30°C 温度が高くなる様にし，Capillary中でのmelt の対流を防止する。実験中の温度変化もWeelco model 407 を用い±0.5°C に調節できた。

試験品は分析級のNaClと99.1％LiCl を再精せずに用いた。又tracer としてのradioactive isotope はNa^{22}，K^{42}，Rb^{86}，Cs^{134} を塩化物水溶液として購入した。

tracer は pelletの形で用いたが，これは取扱いが便利なのと粉塵による人体および実験への影響を防ぐ為である。（実験への影響とはtracer 投入時に拡散によらず濃厚なtracer がCapillaryに直接入る事）。このpelletをつくる装置として第2図に示した様な装置を用いた。あらかじめNaClにLiCl あるいはradioactive



A : silica tube

B : resistance farnace

C : stopcock

D : slip-joint and rocl

E : silica capillary tip

F : carbon tetrachloride

G : ice bath

Cell for preparation
of radioactiue pellets

tracer 水溶液を浸し赤外線ランプで乾燥したNaCl粉をCell Aの中に入れる。D部は内径約1m/m の毛管でNaCl で封じてある。Bは普通のニクロム線炉で温度を調節し融点より少し高目に保つ。溶融後約30分保つて全体を均一なmelt にし，slip-joint D を引上げてコックCを閉める。下部に氷水中に浮べたビーカーに四塩化炭素を入れpellet 受とする。Cell を持上げてE部をhot zone に移し封のNaClを溶かす。Dを引上げた為Cell 上部の温度が少し下がり内部が減圧になつている為流れ出て来ない。Slip-jointのrod を除々に下げる事によりピストンの作用でdrop-wiseにmelt を滴下させ，均一な大きさの球状に近いpellet を作る事が

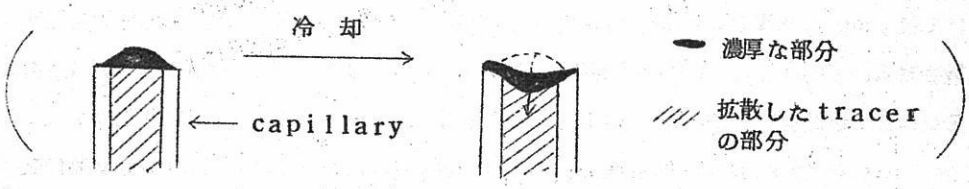
できる。Pelletの大きさは約0.1grで5～10ケを1実験に使用する。約15～20μcurieに当る。

操作：

内径1m/m肉厚1m/mのシリカ製capillaryを4cmの長さに切断し，管の一端を酸水素焔で封じる。この様なcapillaryを3ケcapillary-holderに開口部を上にして，白金線で結びつける。一方cellにNaCl 40grを入れ，このcapillary-holderを取付ける。（スリ合せに真空グリース使用）第1図Fを通して真空ポンプに継ぎ，減圧にして後コック操作で窒素ボンベに継ぎ乾燥窒素を充す。この間Capillary底部はNaCl接触してない。（この一連の操作中のcapillaryとmeltとの位置関係について参考図参照）この様にして窒素を充したcellを炉内に入れ約30分NaClを溶融さす。この間に塩に吸着している酸素，水分等が出て来る為，前述の真空，窒素充満の操作を2～3回cell上部に水滴が着かなくなる迄繰返す。全体が所定温度近傍の均一なmeltになれば，cell内を真空にし，capillary holderを下げることによりcapillaryをmelt中に浸しN_2を入れてcapillaryを完全にNaCl meltで充す。これを再びmeltの上部液面より約4cm上まで持ち上げる。こゝで予めspoonに入れたpelletをspoonに廻転する事により落下投入する。これを溶融均一化さす為約45分放置する。（均一化されたかどうかは予備試験で確認した。）この際約5℃温度を上げる。これで次にcapillaryをtreacerの入つたmelt中に入れて拡散させる際，capillary挿入時にcapillary内にすでに充されたNonradioactive NaClがこの5℃の温度上昇の為外部に体膨脹の為押出す結果，濃厚なradioactive bath meltがcapillary内に入らない。次いで底部がmeltに接触するまでcapillaryを下げて1分間そのまゝ保ちcapillary内のNaCl温度を殆んどbath meltの温度に近づけて後，meltに浸す。capillary開口部が液と接した時刻を出発点とし約2時間拡散させる。capillary開口部に接するbath meltの濃度（radioactivityあるいはLiの濃度）をこの間変化させず均一にするためモーターによりcapillary holderを25r.p.m.に回転さす。（この回転速度は厳密にはcapillary開口部の線速度で表されるべきであるが装置が常に同じ大きさでHooperの場合とも同じであつた為，Hooperの予備試験をそのまゝ使用した。遅すぎると濃度を均一に保てず低下する。これは開口部近傍のtracerがcapillary中に拡散して入る為，速すぎると拡乱によ

り拡散以外の毛管内へのtracer 移動が起りDの値が高くなる。適当な回転速度は5～50r.p.m) またこの間温度およびその勾配を白金ー白金ロヂウム熱電対にて数度測定し，capillary中央に於ける温度を以つて実験温度とする。拡散終了後までcapillaryをcapillary holder に引き上げる事によつてmeltの外に出しcell を炉から外す。holderとcellを分離し冷却後capillaryは蒸留水でよく洗いholderから外してcapillary開口部の縁および外壁を蒸留水で湿した濾紙でよく扱い3本のcapillaryを別々のビーカーに入れ，乳棒で粉砕し蒸留水で溶出 10 cc のmicro-flaskに移す（シリカ片はビーカー内に残る）その1部をmicropipette で濾紙を敷いたplancket により赤外線ランプで乾燥し，Baird Atomic Gas flow proportional counter でradioactivityを測定，別にbathサンプルを2ケとり計量後水に溶解し同様な操作を行なつてそのradioactivityを測る。Li の場合はBeckman D.B.flamephotometer を用いその濃度を測定した。（この場合多量のNaClの為妨害があるが分析サンプルのNaCl 濃度を一定にしブランク測定値を差引く事により±3％位の誤差 counter の場合と同程度）

拡散係数測定に宿命的な問題は境界を作る時および切る時に起る拡散以外のtreacerの交換である。これを補正する為に20秒間の短時間ブランクテストを行ない，この交換量をtracer の濃度およびcapillaryの内径の大きさの函数として求め各tracerについて行なつた。（この20秒間の拡散量についてはsuccessive approximationにより求めて差引いた。このnondiffusive transferの量はtracerの種類によつては変らない）。この拡散以外のtracer の移行の大きなものは気相より，tracer 均一化45分内の移行と，capillaryをbath meltより引上げた時にcapillaryが低温部に達して少し収縮する様capillaryの開口部の縁に表面張力により留められている濃厚なbath液が管内に入る為である。



気相よりの移行は測定の結果殆んど無視できる。（これをnon-diffusive exchange or transfer と称しこれの補正を無視すると係数Dの誤差は5％増

す。これ以外に考えられる誤差が約10％あり，3ケのcapillaryの平均値をとる事により減少される。（しかし誤差の項の書類未着の為正確な事が云えません）

RESULTS：

Bath tracer 濃度と拡散時間を調節する事によつて一定濃度より無限長の円筒管への拡散として取扱う事ができFickの法則の適応が容易である。境界より距離xに於ける時間t後の濃度Cはbath 濃度Co とすると次式で表わされる。

$$C(x, t) = Co\ \mathrm{erfc}\ \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$$

全拡散量Qは毛管の断面積をAとすると

$$Q = 2\,Co\,A\sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$$

今拡散係数測定値Dを次式で表わすと，

$$D = A\exp\left[-\Delta E/RT\right]$$

但し A：const

ΔE：拡散の活性化エネルギー

T：絶対温度

R：gas constant

最小二乗法によりAおよびΔEが求まる。これを第1表に示す。第3図に実験結果を図示した。（$\ln D$ vs $\frac{1}{T}$ の図の勾配が $-\frac{\Delta E}{R}$ であるがこの図は $\log_{10} D$ vs $\frac{10^4}{T}$ で示されている為，計算の際に変換が必要である。）

第 1 表

Tracer	10^3A	ΔE kcal mole^{-1}	Temp range°C
Li	1.76	6.02±0.31	816～975
Na^{22}	1.73	6.26±0.36	837～973
K^{42}	2.14	6.76±0.34	831～967
Rb^{86}	2.26	7.08±0.32	832～975
Cs^{134}	3.95	8.58±0.47	831～974

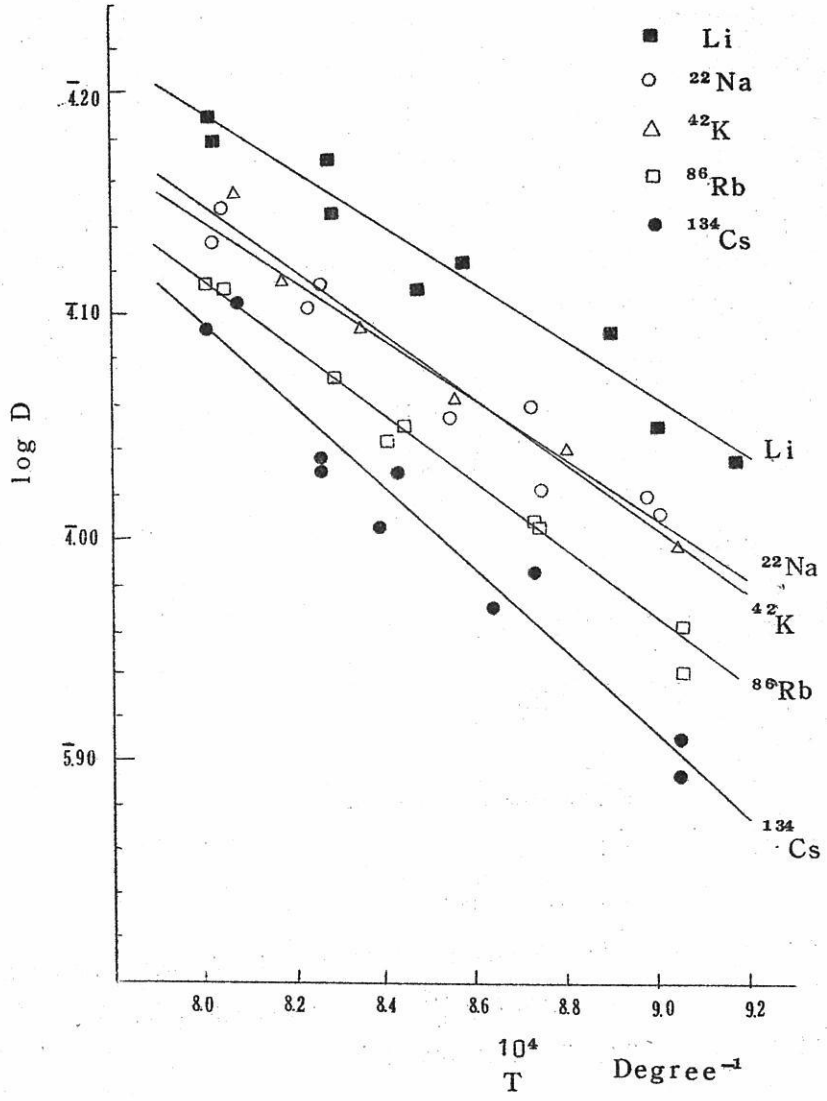


図　3

DISCUSSION:

定性的にイオンの大きさの影響の方向は仮説に合致し，その影響が大きくないことは活性化エネルギーは大部分hole 形式エネルギーであるというhole 説を支持する様である。しかし定量的な理論的説明は目下検討中の段階である。（J.of Electrochem. Soc. に発表の予定ですが，相当困難）。当量電導度と拡散係数との関係は理論的に

Stockes-Einstein equetion として与えられBockrisとHooperは実験値の喰い違いをpaired jump という考えを導入し，single jump は電導に寄与するがpaired jump は中性でdiffusionの測定に現れる電導度の測定には現れないからとして解決したのですが，我々の実験テーマを設定した時その問題を考慮してなかつた為討論の段階で異種イオンにその考えをapplyできずこれの説明に苦慮しています。次いでHooper の実験に既にこのイオンsize の影響が内蔵されています。例えばNa^+とCl^- は電荷が反対方向というだけです。残念乍らこの２者の活性化エネルギーは同じであるとして理論的に進めて居り，Paired ion の活性化エネルギーはNaClの場合非常に高くhole 説の説明に私のData からは都合がよいのにこのHooperのDataおよびpaired ion の場合の説明ができず，非常に独創的なpaired ion が目下かえつてhole 説を説明し難くなつています。

文　　献

1) Bockris Hooper;

The structure and properties of ionic melts, a general discussion of the Faraday Society 1961. Hole theory etc.

2) Crank;

Mathematics of Diffusion (Oxford Univ. Press 1957)

3) Ubbelohde;

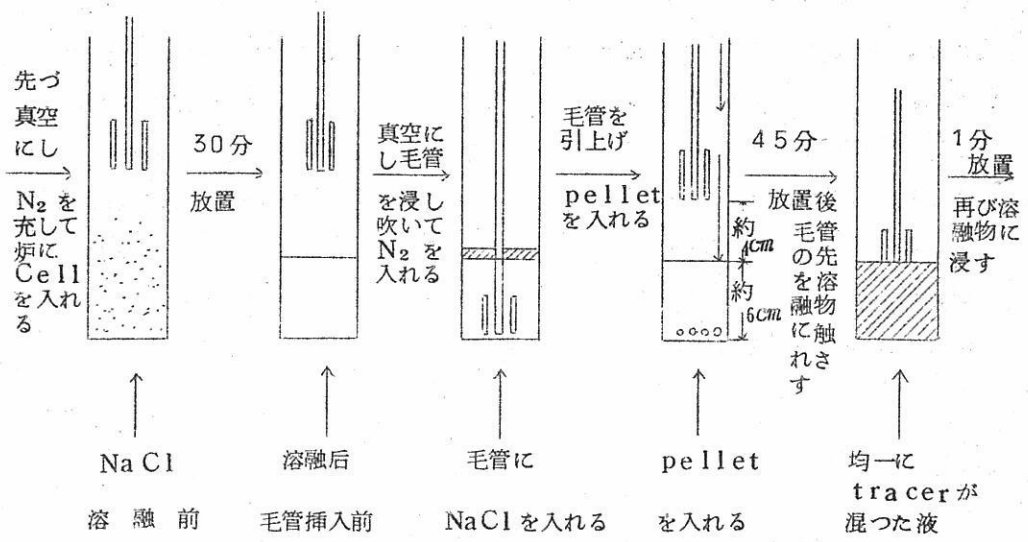
Proc.Chem.Soc., 1930, 8332

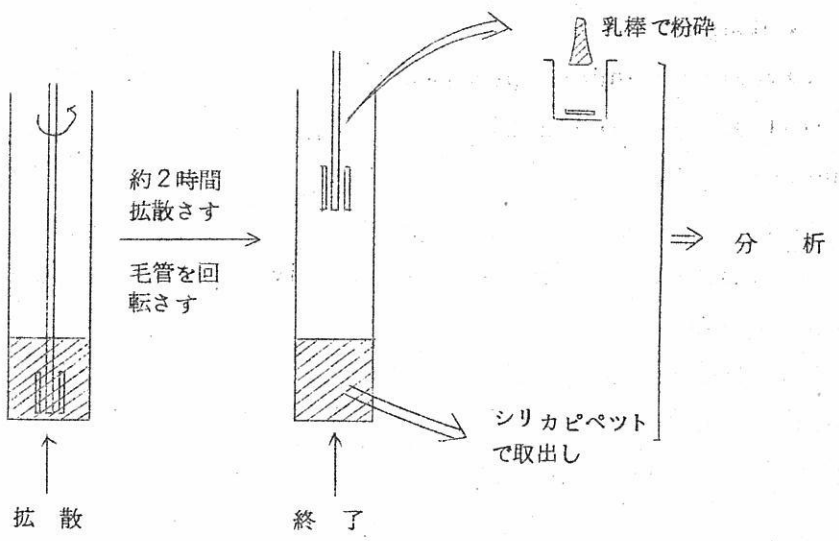
4) Hildebrand;

Disc.Faraday Soc., 1953, 15 p9.

参 照 図

Capillaryと溶融物との関係位置





ガラスの溶融過程に関する諸問題

(第6回国際硝子会議の研究報告より)

京大工　功刀雅長

第6回国際硝子会議は本年7月8日より14日まで米国のワシントンで開催された。18ヶ国から約700名が参加した。第5回までは欧州で開催されており，米国でははじめて行われた関係もあつて，米国の窯業協会，硝子業界は非常に力を入れたようである。

7月9日からはじまつた学術講演会では，つぎのような部門にわかれて46の研究が発表され[1)]，さらにこのほかに締切り後に申し込んだ人の報告や最近の研究速報が30ほど発表された。

第1表　学術講演会の各部門の題目

Technical Sessions

1. Process Principles during Melting and Forming.
2. Structure.
3. Process Principles in Continuous Melting.
4. Diffusion Phenomena.
5. Properties of New Glasses.
6. Mechanical Properties.
7. Metal–Glass Interactions during Conditioning and Forming.

これらの研究発表からどのような問題がガラスに関して興味がもたれているかをうかがい知ることができるが，こゝでは主としてガラスの溶融に関連のある研究について紹介することゝしよう。

まず，英国のG.E.の中央研究所のOldfieldらは硼珪酸ガラスを溶融するときの各

種の成分の揮発について熱天秤を使用して研究した結果を発表した．ガラスの組成の例を次の表に示す．

第2表　揮発の研究に使用されたガラスの組成の例（重量%）

	A	B	C	D	E
SiO_2	75.2	62.5	65.3	71.2	51.9
R_2O_3	2.3	3.9	6.5	5.5	24.9
BaO	–	–	2.5	2.9	2.7
CaO	–	0.6	0.6	0.4	13.2
ZnO	–	–	1.3	0.4	–
B_2O_3	16.2	25.9	16.3	10.2	7.1
Na_2O	4.5	4.4	4.2	7.8	0.1
K_2O	1.4	2.8	1.6	0.2	1.2

Aの組成のガラスについて1200°～1500°Cの間の加熱時間と揮発量との関係を熱天秤によつて求めた結果を第1図に示す．

溶融ガラスの表面には，硼酸やアルカリ分の揮発が進むにつれて，もとのガラスとは組成の違つたうすい層ができ，揮発分はこの層を拡散して表面へでなければならないので，揮発の速度はおそくなる．また揮発分の組成は$Na_2O \cdot B_2O_3$，$Na_2O \cdot 2B_2O_3$，$K_2O \cdot 2B_2O_3$などであることを確めている．

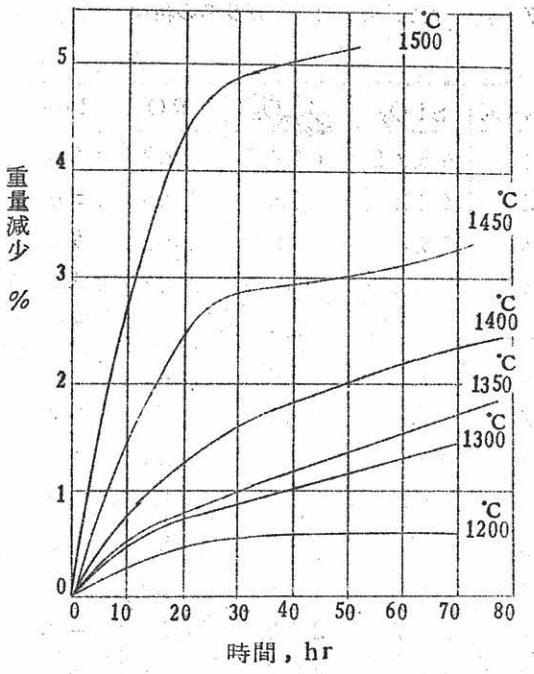
同じように熱天秤を使用した研究として，Corning Glass Works の Harrington らの研究がある．シリカ－炭酸アルカリ系の固相間の反応について585～782 °Cの温度範囲で究明し，拡散が支配的であるとして誘導されたGinstlingらの式

$$1-\frac{2}{3}G-(1-G)^{\frac{2}{3}}=\frac{Kt}{R^2}$$

が，この場合にも適用できると述べている．ただしGはt時間に反応した酸化物のfraction，Rはシリカ粒子のはじめの半径の自乗，Kはrate const．である．反応生成物についてはX線解析および化学分析の結果からメタ珪酸塩ができることを推定して

いる。

つぎにポーランドのChmielenskiらは光学ガラスの溶融の際の耐火物の侵蝕についての基礎的研究を行つた。



第1図　ガラスバツチよりの揮発

第3表に示すような組成のガラスをるつぼで溶融し，冷却してから5～6㎜の厚さのガラスを切断してとりだし，泡の数，コードの状態，るつぼの侵蝕の程度をしらべている。ついで小型のタンク窯でガラスを溶融し，いわゆる実用試験をも行つている。

ベルギーのPlumatらの研究は，普通のガラスの溶融温度（1400～1500°C）よりも低い温度（1200～1300 °C）で品質の良いガラスをうる目的で真空（150～5㎜Hg）でガラスを溶融し，その目的が可能であることを発表した。

第2の部門である「ガラスの構造に関する研究」では，これは溶融の研究ではないが，各種のガラスについてNMRやEPRのスペクトロメーターなどを利用する新しい研究手段をとり入れて，それらのガラスの構造，とくに修飾イオンの挙動を論じた研究が発表さ

れた。

第3の部門では，ガラスタンク窯でガラスを連続溶融する際の基礎的問題について討論が行われた。

第3表　浸蝕試験を行つたガラスの組成

Glass№	SiO_2	R_2O_3	RO	R_2O
1	63.75	11.65	2.9	17.4
2	64.2	5.3	12.5	18.0
3	59.4	3.6	24.0	13.0
4	56.8	—	21.1	13.0
5	45.2	0.4	46.5	8.6
6	62.5	3.8	11.6	19.5
7	66.8	4.7	6.9	18.9
8	45.0	0.4	46.0	8.8
9	53.9	0.8	34.9	10.4
10	40.7	1.0	51.0	6.2
11	53.9	15.0	22.4	8.7
12	38.7	21.2	42.2	—
13	39.4	10.2	52.8	—
14	33.9	20.3	52.0	—
15	37.3	10.3	49.1	—

Plumat らの研究では，珪砂と溶融ガラスとの間の境界層の状態を顕微鏡，放射性物質を利用したオートラジオグラフィーなどによつて究明し，珪砂の周囲でおこる拡散現象を解析している。

この部門で，私も「模型実験による溶融ガラスの流れおよび混合現象の究明」について発表したのであるが[2)]，同じような研究が米国のOwens Illinois 社の研究所のHamilton らによつても報告された。彼らの研究では模型流体としてAEROCLOR 4465を使用し，230～250 Fの温度で実験を行い，この温度範囲での模型実験が溶融ガラスの2400～2700 Fにおける粘性と温度との関係を満足できることを確め，興味ある研究結果をえている。

M.I.T.の Cooper はガラスの溶融に関しての重要な三つの問題として原料バッチの溶融，泡の放出および耐火物の浸蝕について論じ，これらは境界層の問題として統一して解明することができるとして，化学工学的な取り扱いを行つている。

次に興味深い研究の一つは，ガラスをリチウムの溶融塩の浴中に数分ないし十数分間つけてその表面を強化する研究である。この研究に使用したガラスの組成の例を第4表に，それらのガラスの性質を第5表に示す。

第4表　表面の強化の試験用ガラスの組成

Component	Glass №				
	1	2	3	4	5
SiO_2	57.2	66.2	64.0	61.0	65.0
Al_2O_3	23.7	20.4	22.0	22.0	19.0
Na_2O	11.0	5.10	4.44	7.25	6.22
Li_2O	1.10	2.56	3.06	3.25	4.28
TiO_2	6.20	5.70	6.40	6.00	5.00
As_2O_3	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50

第5表　表面の強化の試験用ガラスの性質

Parameter	Glass №		
	1	2	3
Softening point	947 °C	934 °C	934 °C
Annealing point	703 °C	678 °C	686 °C
Strain temperature	652 °C	631 °C	636 °C
Expansion coefficient	$727 \cdot 10^{-7}$/°C	$566 \cdot 10^{-7}$/°C	$518 \cdot 10^{-7}$/°C
Density	2.490	2.391	2.400
Liquidus	1206–1223 °C	1232 °C	1252 °C
Viscosity at liquidus	65,000p	–	28,000p

これらのガラスを95%Li_2SO_4+5%Na_2SO_4の浴中で860℃，3～15分間処理した後のガラスの性質を第6表に示す．

第6表　Li_2SO_4(95%) の溶融塩で処理したガラスの性質

ガラスのNo.	1	2	3	4	5
処理条件	860℃ 5分	860℃ 15分	860℃ 15分	860℃ 15分	860℃ 3分
外観	透明	半透明	透明	乳白	乳白
強度 (kg/mm^2)	63.8	41.3	39.7	61.7	27.9
exp.coeff. $\times 10^7/℃$	72.0	30.6	30.0	70.0	34.4

$SiO_2-Al_2O_3-Na_2O$系のガラスでは，このガラスをリチウムの溶融塩につけると，Li^+とNa^+との交換がおこり，ガラス中へLi^+が拡散して入るが，このガラスにTiO_2を添加した$SiO_2-Al_2O_3-Na_2O-TiO_2$系のガラスでは，さらにβ－eucryptite ($Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)の微結晶がガラスの表面層中に生成する．

国際硝子会議終了後，米国各地の大学，研究所および窯業関係の工場を訪問して廻ったので，二，三の見聞談を披露して小生の講演を終ることゝする．

参　考　文　献

1) Advances in Glass Technology, Tech. Papers of 6th International Congress on Glass (1962).

2) 功刀，高橋；溶融塩，4 (3) 617～630 (1961)．

文　献　紹　介

Reference Electrodes in Nonaqueous Solutions 1191

ベルトーロ
ゲルマニウム
シリコン
セレン

各種電解用
直流電源!!

整流器

良心的な技術を誇る!!
豊富な経験

配電盤/各種自動制御機器

株式会社 中央製作所

型録贈呈
誌名記入

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

普通型　振盪型
攪拌型　大阪労働基準局缶体検査証付

オートクレーブ

電気定温乾燥機

乾燥に
滅菌に!　研究に!
調節度、分布度の精密を誇る

可搬型
竪型　側面型
あらゆる液体の攪拌には

佐竹式攪拌機

R K

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

Reference Electrodes in Nonaqueous Solutions※

G.J.Hills

I.Introduction 433
II.General Considerations Relating to Nonaqueous Systems 435
A.Experimental Techniques 435
B.The Range of Electrolyte Solutions 436
C.The Range of Electrodes 438
D.Standards of Electrode Potential 440
III.Reference Electrodes in Individual Solvent Systems 440
A."Inert" Organic Solvents 441
B.Acidic Organic Solvents 447
C.Aliphatic Amides 452
D.Liquid Ammonia 454
E.Anhydrous Hydrazine 457
F.Pyridine and Organic Amines 458
G.Inorganic Solvents 459
IV.Conclusions 460
References 460

※ D.J.G.Ives, G.J.Janz, "Reference Electrodes" Chap.10 (1961)

(大阪大工　林　忠夫　訳)

したがつてこの方面の研究をする人は一種類の電極だけに注目せず，溶媒の性質をよく考えてどのような電極系が適当なものか検討してみることが大切である。

Ⅱ. 非水溶液系についての一般的考察

A. 実験技術

非水溶液中における大低の電位測定は室温で行なわれ，電極およびセルも水溶液の場合と同じような形，構造をしている。たゞ，問題になるのは溶媒の製法ならびに精製である。

この溶媒の精製は水溶液の場合と異なつて，中々よい方法がなく，溶媒の大部分を精製の過程で捨てゝしまう"Conductance Stills"は実用的でなく，結局再分別蒸溜，再結晶のような何かきまつた方法を用いる以外にない。勿論，これらの操作は，各溶媒に特有の化学的精製法を行なつてから用いる必要がある。

さらに，もう一つの難点は多くの非水溶媒には有害な不純物が混在することである。ただ，一つの例外（水）を除いて，通常の精製法でなお残存する不純物は電気化学的に活性でないことは幸いである。例外というのは，いたるところに存在する不純物，水で，周囲の大気から入つてくるもので，ほんのわずかの水分でも非水溶液における電解質の性質に著しい影響を及ぼし，その分子量が小さいばかりでなく，イオンが水と溶媒和しやすいために，イオン化を増大させる。しかし，ある場合には，水は必要な不純物となり得て，ガラス電極の操作を容易にさせることがある。

完全無水の系で，とくに水と反応しやすい場合は，完全密閉型容器が必要である。また溶媒蒸気が有害のときは，Fig1（a）に示すようなガラス容器を用いるとよい。これは，密閉系における電気化学的測定装置として最も適している。

Fig.1（b）には附属装置を示してある。

この装置は，フランジの結合部，自由に曲がるボールとソケットの接合部，小さなシリンジの附属部品を有し，真空中または不活性雰囲気中で自由に動かすことができ，操作しやすいようにしてある。測定においては電極電位の測定が一番簡単になつてしまい，溶液の濃度を決定することの方がずつと厄介になる場合が多い。非水溶液の組成は通常の製法，分析などとともに測定系の外部で行なうことになる。一方，溶液をある密閉系内でつくり，その組成は試料の分取り，または導電度の測定により行なう方が便利である。また，特殊な電解液を使用する場合，電量滴定でその量をかなり精密に測ることができる。（たとえ

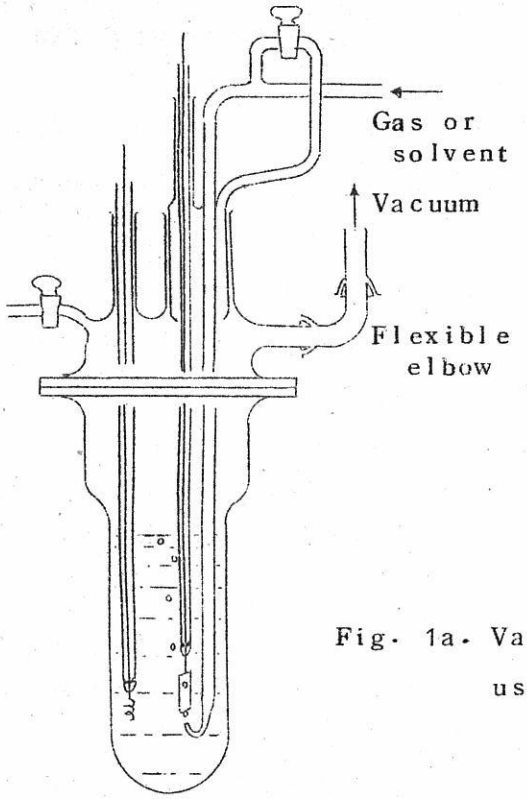


Fig. 1a. Vacuum-tight envelope for use with elosed systems.

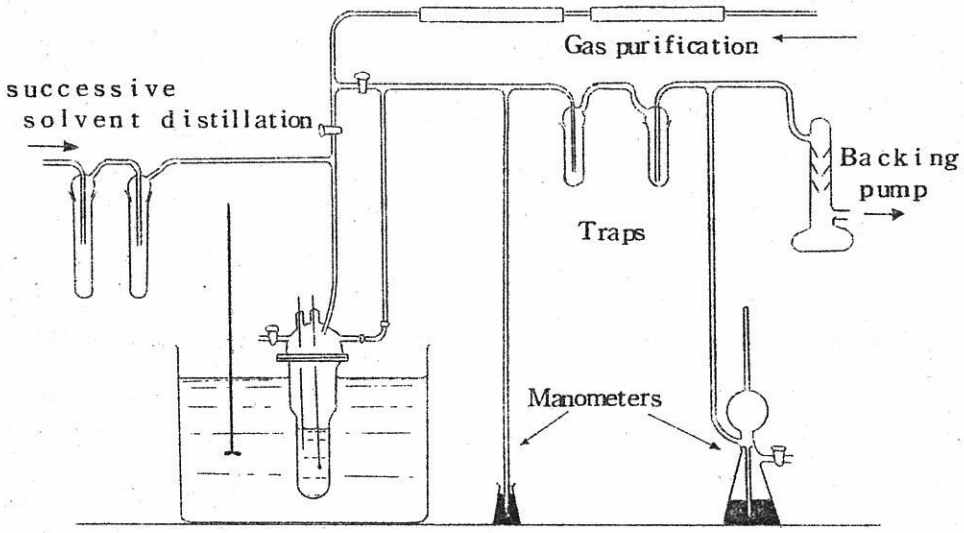


Fig. 1b. Ancillary equipment for use with a closed system.

現在用いられている "Liquid junction" を用いない二つの代表的なセルを示すとつぎの通りである。

(1)	Ag/AgCl	Chloride solution in an hydrous solvent	Hg_2Cl_2/Hg
(2)	Hg, M (N_1)	metal salt solution in an hydrous solvent	Hg, M (N_2)

但し，N_1，N_2 はアマルガム中における金属のモル分率を示す。

このいずれのセルも非水溶液系について何等の熱力学的意味を与えていない。なぜならば，両方のセルの起電力は理論的には電極を分離している溶液相には依存していないから。

しかし，この系では理論的な emf・の値が全然別のデータから計算できること，また，実測値の妥当性をしらべたり，また各種の電極の再現性，可逆性を検討することのできる利点もある。

たゞ，こゝでのべておきたいことは，非水溶液系において最もよく用いられるのは通常の水溶液カロメル電極で，非水溶液と塩橋でつないで用いる。勿論連液部では異なつた溶媒の混合，あるいは内部拡散があるが液間電位差は多くの非水溶液の場合で2－3mVの精度で一定値を与える。

各種の溶媒系において，emf・の測定をある特別の半電池について得られたものと他の系の電位と照合するのは何等理論的な利点はない。同じようなことが非水溶液系の電位差滴定によく用いられるガラス電極についてもいえる。

ガラス電極の場合は他の溶媒の汚染という問題はないが，無水の溶媒中でこの電極が果して満足に動作しているかどうかはつきりした証拠はない。ガラス電極は酢酸溶液中の測定においてさえ，"各種の滴定"に使用できるといわれるが（13），ほんのわずかの内部の水の存在によつておこる著しい電極の劣化が認められている。

通常のガラス電極は水和した水素イオンのみに対応するもので，ガラス電極の内・外を同じ非水溶液として用いる試みは失敗に終つている。（14），たゞ，溶融塩のように高温ではガラスはアルカリメタルイオンのみを通す隔膜の役目をしている。

合成樹脂の隔膜を選択透過性の膜として非水溶液系に用いることも考えられているが（16），この方面の研究はほとんど進展していない。

これらの二つの照合電極は勿論のこと，単一な線電極として Pt，Au，Mo その他の金属が電位差滴定によく用いられている。これらは非水溶液においてもある程度 pH の値に対応する値を示し，酸一塩基滴定でははつきりした終点を示す。この問題については最近の総説に詳しい。（11,17－22）

D. 電極電位の基準

非水溶液中における emf. の測定では，すべて熱力学的基礎から考える必要がある。また，標準状態の選択，理想状態からのずれなども同じように考慮してよい。

いかなる溶媒中においても個々の電極電位は同じ溶媒中における標準水素電極に照合して測定することが望ましい。幸い，水素電極は多くの非水溶液系に適用でき，他の電極との組み合わせが可能である。勿論ある場合には液間電位差が入つて測定が不正確になる欠点もある。

もし，水素電極との組み合わせができないときは，他の作用電極を標準電極として用いることができる。

標準電位は常法により Debye-Hückel の理論にもとずいて，外挿法で求めることができる。こゝで注意しなければならないことは，濃度単位をはつきりさせておかねばならないことで，水溶液以外の溶媒中では molar および molal スケールで標準電位の値が非常に異なつてくるから。

Ⅲ. 個々の溶媒系における照合電極

溶媒系は水溶液と類似性の少ないものから順次述べることにする。すなわち，

A. "Inert" organic solvents
   1. Hydrocarbons
   2. Acetone
   3. Diethzlether
   4. Acetonitrile
   5. Nitrobenzene

B. Acidic Organic solvents
   1. Acetic Acid
   2. Formic Acid Solutions

C. Aliphatic Amides

1. Formamide

2. Other Amides

D. Liquid Ammonia

E. Anhydrous Hydrazine

F. Pyridine and Organic Amines

G. Inorganic Solvents

1. Sulfur Dioxide

2. Hydrogen Fluoride

非水溶液系についての水素電極，キンヒドロン電極，およびガラス電極の適用性については Cruse (22) の総説，また，同様なアンチモン電極については Deal, Wyld (23) の報告がある。

A. "不活性" 有機溶媒

1. 炭化水素

炭化水素およびそれに類似の溶媒中における指示電極，電位差滴定については広汎な研究が行なわれているが，主として燃料油や潤活油中における酸性度を直接求めるためのものである。

これらの研究（11, 19, 24－26）では，指示電極と水溶液の照合電極とを組み合わせて用い，満足すべき結果を得るために他の溶媒としてアルコールなどを加えている場合が多い。

二，三の例外として直接照合電極を用いて，Nernst 式を導くものがある。すなわち，Ag/Ag picrate 電極（27）および，Cu/Cu oleate 電極（28）を用いて，直接炭化水素溶液あるいはジオキサン溶液に浸漬しているが，測定値は定性的な意味しかもたない。

非常に誘電恒数の小さい溶媒中では emf の測定がいかにむずかしいかということは La Mer, Downes の研究（29）をみるとよくわかる。彼等は，ベンゼン中でトリクロル酢酸をジエチルアミンで滴定することを試みたが，二つのキンヒドロン電極を "liquid junction" により連結して用いた。すなわち，

Pt	quin hydrone diethylamine, 0.0413m tetraisoamylammonium iodide (satd) trichloracetic acid, 0.165m	quin hydrone diethylamine (x) tetraisoamylammonium iodide (satd) trichloracetic acid, 0.165m	Pt

in benzene solution

再現性をよくするために，二つの大きな平滑白金電極を用い，"liquidjunction"を支えるように，濾紙を用いて両側から電極をはさむようにした。(Fig. 2 参照)

両液は tetraisoamylammonium iodide の飽和溶液を用い，液間電位差および溶液のオーム損を減少するようにしてある。それでも抵抗はかなり高く，大きな電

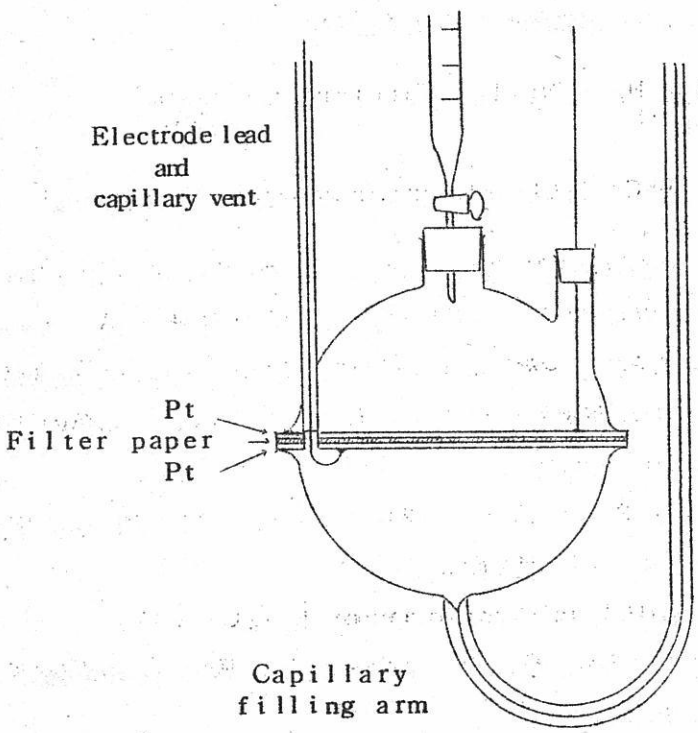


Fig. 2. The cell of La Mer and Downes for acid–base titrations in benzene solution.

極を近接して用いても通常のガルバノメーターを用いることができない。したがつて，セルの emf はセルの電圧を一旦コンデンサーに充電し，しかるのち，ballisitic ガルバノメーターを用いて放電する際に測定するようにした。このようにして，emf を±0.1mVまで測り，明瞭な変曲点を有する滴定曲線を得た。

2. アセトン

水を加えたアセトン溶液を電解質として電極電位を測定する実験では正確な値が多く報告されているが（3.30），無水アセトン溶液中の測定は非常に少ない。

水ーアセトン溶液についての研究からわかるように，水素電極，キンヒドロン電極，Ag/Ag Cl 電極はアセトンの存在の下でも十分作用するが，ただ，難点としてアセトンが白金表面で徐々に水添されることである。しかし，無水のアセトン溶液ではこのような現象ははつきりしていない。

Ulich, Spiegl（31）はつぎのアマルガムセル（a）は再現性がよいが，Ag/Ag Cl セル（b）は再現性の悪いことを指摘している。

$$\underset{(N_1)}{Na,\ Hg} \mid Na\ I\ in\ aretone \mid \underset{(N_2)}{Na,\ Hg} \qquad (a)$$

$$Ag \mid AgCl \mid Chloride\ solution\ in\ acetone \mid Hg_2Cl_2 \mid Hg \qquad (b)$$

セル（b）の再現性の悪いのは，主としてカロメル電極側にあり，とくに Hg_2 イオンの不均一化反応に基因すると思われる。Ag/AgCl 極はまた，Ag Cl の錯塩をつくるものとも考えられる。しかし，ある錯塩ができても，カロメルおよび Ag Cl のアセトン溶液における溶解度は LiCl を加えると非常に増大し，Ag/Ag Cl 電極は再現性が悪くなるとは思われない。

Everett, Rasmussen（32）はつぎのセルを用いてアセトン中における HCl の解離度を研究し見事な結果を得た。

$$Pt,\ H_2 \mid HCl\ in\ an\ hydrons\ acetone \mid AgCl \mid Ag$$

Ag/Ag Cl 電極は Güntelberg（33）の推奨している銀の沈澱と Ag Cl とを混合したものを用いている。

水素電極は白金板に白金黒をつけたものを用いている。測定系に24時間以上も水素を通じてもアセトンの還元は認められず，セルの emf は±0.1mVの再現性が得られた。セルの抵抗が高いので，測定には電子管式電位差計を必要とする。セルの emf は次式で

与えられる。

$$E=E^\circ - \frac{2RT}{F} \ln \alpha\, m_{HCl}\, \gamma_{\pm} \qquad (2)$$

酸の解離恒数は次式で与えられるので，

$$K=m_{HCl} \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)} \frac{\gamma_{\pm}^2}{\gamma_{HCl}} \qquad (3)$$

(2) 式から

$$E=E^\circ - \frac{RT}{F} \ln m_{HCl} - \frac{RT}{F} \ln k - \frac{RT}{F} \ln (1-\alpha) - \frac{RT}{F} \ln \gamma_{HCl} \qquad (4)$$

kは小さいので ($\sim 10^{-8}$)，$(1-\alpha)$ は1とおいて差支えない。したがつて，

$$E + \frac{RT}{F} \ln m_{HCl} = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln k - \frac{RT}{F} \ln \gamma_{HCl} \qquad (5)$$

(5) 式の左辺は m_{HCl} に対して直線関係をなし，モル濃度0に外挿すると，$E_0 - RT/F \ln k$ の値が得られる。kの値としてあまり正確なものがないので，一応，10^{-8} mole kg^{-1} とすると，

$E_m^\circ = 0.53$ abs·volt· となる。

文献では，カロメル電極はアセトン溶液には適しないといわれるが，Hg–Hg I 電極はかなりよい結果を与えている。Yoshida (34) はつぎのセルの emf を測定し，溶液としてアセトンに CdI_2 を溶かしたものを用いた。(勿論，他のアルコール，水についても検討している。)

$$Cd\cdot Hg \,|\, CdI_2\text{, Satd. Solution in acetone} \,|\, Hg_2I_2 \,|\, Hg$$

セルの emf は二，三日たつと一定になり，以後再現性は±0.5mV以上となり，数ケのセルの平均値は0.05mV以内に安定し，理論値とよく一致してくる。Hg_2I_2 は少量

のアルコールの存在の下で，Hg と I_2 をよくまぜ合わせてつくり，アルコールを後で蒸発し去つた。

3. ジエチルエーテル

エーテルは有機反応の溶媒として広く用いられており，この溶媒中における電位差の測定は有機合成化学の一端を反映していろいろ工夫がなされている。

Berglund，Sillen (35) の測定はグリニヤ反応を解明するためになされたもので，最初はカロメル電極および Ag/Ag Cl 電極を照合電極として用いた。

すなわち

$$Ag \mid Ag \mid Cl \quad LiCl + LiClO_4, \text{an hydrous ether} \mid Hg_2Cl_2 \mid Hg \qquad (a)$$

および

$$Ag \mid AgCl \mid LiCl\,(C_1), NLiClO_4 \parallel LiCl\,(C_2), NLiClO_4 \mid Hg_2Cl_2 \mid Hg \qquad (b)$$

両者のセルは十分満足できるもので，(a) では一定な emf を与え，(b) では emf が LiCl の濃度比 (C_1/C_2) の変化によつて簡単な Nernst 式で与えられる。

$$E = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln \frac{C_1}{C_2} \qquad (6)$$

大過剰の $LiClO_4$ を加えているのは，二つの溶液の活量係数を変化させることなく，液間電位差も常に一定に保つためである。

ついで，彼等はつぎの電極系についても検討した。

$$Hg, Mg \mid Mg(ClO_4)_2 \quad \text{in an hydrons ether} \quad \cdots\cdots$$

このセルも可逆的に働き，電位は期待されるように，$Mg(ClO_4)_2$ の濃度によつて変化する。

このセルは，それ以前に測定の行なわれた Scherer，Newton (36) のセルに対応するものである。

$$\underset{\text{(Solidrod)}}{Mg} \left| \begin{array}{l} MgBr_2 \cdot 2(C_2H_5)_2O \\ \text{satd soln in} \\ \text{an hydrons ether} \end{array} \right| Hg_2Br_2 \mid Hg$$

このセルの emf も再現性がよく，1.561±0.004 int volts (25°C) が与えられている。

Bent, Gilfillan (37) はつぎのセルの emf を測定したが，再現性は±0.1 mVよりすぐれ，理論値とよく一致する値が得られた。

K,Hg	potassium triphenyl	K,Hg
(N_1)	in an hydrons ether	(N_2)

4. アセトニトリル

アセトニトリルを溶媒として使用する場合の emf の測定も数種類行なわれているが，通常用いられている照合電極はアセトン溶液の場合と類似している。最も古く行なわれた研究は Ulich, Spiegl (31) のもので，つぎのセルの再現性をしらべた。

$$Ag \mid AgCl \mid \text{chloride solutions in acetonitrile} \mid Hg_2Cl_2 \mid Hg$$

その結果は非常に悪く，カロメル電極は再現性がないと結論した。しかし，Ag/AgCl 電極は±0.2mVの再現性があり，つぎのようなセルの emf は理論値と非常によく一致した。

$$Hg,Tl \mid TlCl \text{ in acetonitrile} \mid AgCl \mid Ag$$

Hg | Hg halide 電極がアセトニトリル溶液ではうまく使えないということは，Cruseら (38) の研究によつて後年たしかめられた。彼等は，アルカリハロゲン化物およびアルキンアンモニウムハロゲン化物のアセトニトリル溶液について検討し，測定値が理論値と±50mVも異なることを認めた。同じような誤差は他の非水溶液について塩化物を取扱う場合にも認められ，その原因についてはつぎのように考えた。すなわち，水銀ハロゲン化物電極は Hg_2^{2+} イオンの不均一化反応に異常的な敏感性を有し，Hg ハロゲン化物がアセトニトリルのハロゲン化物溶液に著しく溶けるためにその影響をうけるものと考えられる。

AgCl もアセトニトリル中で可溶性の錯塩をつくるが，Hg_2Cl_2 よりその傾向が少ない。Ag/AgCl 電極の安定性は，つぎのような照合電極として用いることができるのでもわかる。(40)

$$Ag \left| AgCl \right| \begin{matrix} Me_3\ Et\ N\ Cl,\ satd \\ solution\ in\ CH_3CN \end{matrix} \left| \quad \right. \cdots\cdots$$

この系で用いられる他の照合電極としてつぎのような Pleskov（41）の提案したものがある。

$$Ag \left| AgNO_3, 0.01\ N\ solution\ in\ CH_3CN \right| \cdots\cdots$$

この $Ag/AgNO_3$ 半電池は再現性をあり，温度変化に対しては前述の $Ag/AgCl$ 電池より敏感でない。

このアセトニトリル溶液中でもガラス電極を用いる測定が行なわれており，(24，42) ごく最近の例としては，Römberg，Cruse（42）のものがあり，結果も大変よく，少なくとも電位差滴定には使用できるものと思われる。

この著者らは，さらに水素電極と $Ag/AgBr$ 電極を電位差滴定の指示電極に用い，弱酸と弱塩基による中和滴定における pH 曲線を求めているが大低の場合，非常によい結果を与えている。しかし，その場合に，水素電極，ガラス電極の可逆性，再現性の目安となるような emf の値については何等ふれていない。水素電極はアセトニトリル溶液では，多くの場合，安定性が十分でなく，平衡電位として emf を与えるほどには再現性がない。（41）

Janz，Taniguchi（42a）ならびに Strehlow（42b）は水素電極はアセトニトリル溶液ではすぐに被毒されてしまうことを認めている。したがつて，種々の他の電極の電位を水素電極に対して照合するような試みはまだ行なわれていない。

5. ニトロベンゼン

ニトロベンゼン溶液における電位の測定は，つぎの二つの酸一塩基滴定に限られている。（43，44）

水素電極ではニトロベンゼンが容易に還元されるので使用はではなく，キンヒドロン電極が通常用いられている。キンヒドロン電極の電位は白金電極の表面状態によつて変りやすい欠点がある。

Schaal（43）は白金板の電極をまず焔で白熱し，軽く白金黒をつけ，洗浄，乾燥後，使用するまでニトロベンゼン溶液中に保存しておくことを推奨している。

同様に処理した電極を酢酸を含むニトロベンゼン溶液に浸漬し，キンヒドロンを加えて用いると，電位は±5mV以内で良く一致するといわれる。

B. 酸性の有機溶媒

これらの溶媒は，"super-acid function"（超強酸因子）としてとくに興味が深い。水溶液中では H_3O^+ が最も強い酸で，溶媒としての水は，$HClO_4$，HNO_3，HBr などのような強酸相互の区別はできない。いいかえれば，水はこのような酸性の溶質からプロトンを完全に取り去ることのできる強塩基で水溶液中では完全に解離しており，水はしたがつて，"Leveling solvent"（45，46）となる。しかし，酢酸のような溶液中では様子が変わつてくる。

酢酸，CH_3COOH は水より弱い塩基で，$CH_3COOH_2^+$ は H_3O^+ より強い酸となる。この溶媒中では，$HClO_4$，HNO_3，HBr は同じ程度の酸性を示さず，溶媒は，"differentiating solvent"（47）となる。

同じような理由で，水溶液中ではわずかに解離していない塩基も，酢酸中では完全に解離し，シヤープな終点を示すことになる。（17，18）

酢酸溶液中では，水素電極，キンヒドロン電極，および改良型クロラニル電極が用いられている。

1. 酢酸

Huthison, Chandlee（48）はつぎのセルの電位を25°Cで測定した。非常に簡単なH型のセルを用い，

$$Pt, H_2 \,|\, H_2SO_4 \text{ in an hydrons } CH_3COOH \,|\, Hg_2SO_4 \,|\, Hg$$

電極は常法により製し，H_2SO_4 の濃度は0.0025—0.9モルについて測定した。再現性は±1mV以内で Hg/Hg_2SO_4 電極の電位として+0.1811 int.voltを得た。

このデータは後に追試され（49），結局 E°_m として0.338 int.volt. が得られ，現在もこの値が用いられている。

さらに最近，Mukherjee（50）はつぎのようなセルについて35°Cで測定を行なつた。

$$Ag \,|\, AgCl \,|\, HCl \text{ in an hydrons aceticacid} \,|\, H_2, Pt$$

水素電極には白金板を用い，常法で白金黒をつけた。また，Ag–Ag Cl 電極はNoyes & Ellis(51) の方法で作製した。HCl の濃度は0.0005－0.00009モルの範囲で，その場合の emf の値は±0.1mVの再現性が得られた。測定値を無限希釈に外挿し，酢酸中における HCl の解離度の既知の値を利用して Ag/Ag Cl 電極の標準電位を求めた。

$$\left.\begin{aligned} E_c^\circ &= -0.6180 \quad \text{abs volt} \\ E_m^\circ &= -0.6241 \quad 〃 \quad 〃 \end{aligned}\right\} 35°C$$

水素電極はこの溶媒中でよく作用するが，代用としてキンヒドロンおよびクロラニル電極を用いる方が便利な場合がある。クロラニル電極は Conant ら（53）によりはじめて考案され，酢酸溶液に用いられた。

テトラクロルベンゾキノンおよび相当するキノールはセミキノン型をつくらないので，この両者の飽和溶液を用いる必要があり，溶液に AuまたはPt を浸漬すると水素イオンの活性度を定量的に示すようになる。白金電極は灼熱したのち，クロラニルを含む溶液に静置させてつくる。飽和溶液が容易に得られるように～50°Cに加温し，室温に放冷して使用する。電極の種類による電位のばらつきは±1mV以内である。（54－56）

クロラニル電極の標準電位は Heston, Hall（57）によりはじめてつぎのようなセルから測定された。

$$\mathrm{Ag}\,|\,\mathrm{AgCl}\,|\,\mathrm{HCl}\text{，chloranil，in an hydrous aceticacid}\,|\,\mathrm{Pt}$$

このセルの25°Cにおける標準 emf の値が，La Mer, Eichelberger (49) の方法で計算された。すなわち，セルの起電力はクロラニル電極に対して＋0.680 int volt (25°C) となつた。この値は他の溶媒中の値と異なつており，反応をつぎのように考えると例外的な値であることがわかる。

$$\underset{(固)}{\text{tetrachlorbenzoquinone}} + \underset{(気)}{H_2} \rightleftharpoons \underset{(固)}{\text{tetrachlordhydroquinone}}$$

この場合，この系の遊離エネルギー変化は，各成分を溶解する溶媒には無関係となつてくる。

しかし，無水酢酸溶液中では，tetrahydroquinone は固体の $C_6Cl_4(OH)_2 \cdot 2CH_3CO_2H$ をつくり，したがつて相当する E° の値もこの溶媒系では特異なものとなる。

酢酸溶液中ではこの他，数種の標準" reference half-cell " が用いられている。はじめは，水溶液カロメル電極を用い，酢酸系とは酢酸中に LiCl を飽和した溶液で両者を結合していた。（53－55）

後になつて，酢酸だけを用いる半電池が考案された。

Brucken stein, Kolthoff （59）はつぎのようなセルを用いた。

$$Hg \mid Hg_2Cl_2 \mid NaCl,\ NaClO_4 \text{ in } CH_3COOH \mid \cdots\cdots$$

無水酢酸中における NaCl の溶解度（25°C）はわずか 0.0125 モルで非常に小さいので，溶解度の大きな $NaClO_4$ を加え，液間電位差を減少させるとともに，塩橋の役割を果すようにしている。

液間電位差が試料溶液のそれぞれに対してあまり変わらないと考えれば，標準電位 emf はこの半電池と他の任意の電極とを適当に組み合わせて容易に測定できる。

このようにして，つぎのセルの25°Cにおける標準 emf を求めた。

S.C.E. in CH_3COOH	Chloranil in CH_3COOH	Pt	+0.9095	±0.0002 abs. volt.

また，つぎのようなセルについても測定された。

S.C.E. in CH_3COOH	Chloride in CH_3COOH	AgCl	Ag	+0.3928	±0.0002 abs. volt.

Ag/AgCl 電極も照合電極として用いられている。（60，61）

$$Ag \mid AgCl \mid KCl \text{ sat.soln in } CH_3COOH \mid \cdots\cdots$$

上記セルは Glenn(62) により使用されているが詳細は Fig.3 に示してある。

$Hg_2(OAc)_2$ 電極（63）もつぎのような使用例がある。

$$Pb, Hg \mid Pb(OAc)_2 \cdot 1/2HOAc \parallel Pb(OAc)_2 \cdot 1/2HOAc \mid Hg_2(OAc)_2 \mid Hg$$

（$Pb(OAc)_2 \cdot 1/2HOAc \parallel Pb(OAc)_2 \cdot 1/2HOAc$：酢酸飽和溶液）

このセルの emf は±0.1mVの再現性があり，数ケ月間一定で 0.7290 int.

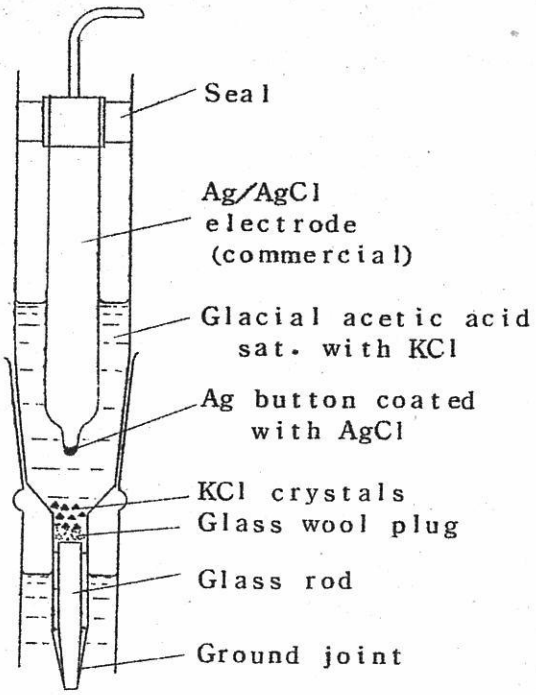


Fig. 3. Silver-silver chloride half-cell for use in glacial acetic acid solutions.

volt を示す。

Izmailov, Shkodin を中心とするソ聯の研究グループは非水溶液，とくに無水酢酸およびギ酸中において電極電位の測定および電位差滴定について広汎な研究を行なつている。主としてキンヒドロン電極が用いられ，場合によつては水溶液カロメル電極を用い，塩橋には $LiCl-CH_3COOH$ を用いている。（64，65）また，このような溶媒中でガラス電極が用いられるかどうかについても綿密な実験を行なつている。（13，65）ガラス電極は，酢酸あるいは水溶液中に放置しておいた場合でも電位差滴定のはじめのうちは満足できる使用条件を保つことができるが，同一の電極で数回滴定をくり返すと電位の誤差がいちじるしくなり時間によつて再現性のある結果は得られない。

Tomicek, Heyrovsky（66，67）も無水酢酸中でガラス電極を使用している。非常に感度の高い電子管式電圧計を用いて，酸一塩基滴定および酸化一還元滴定の当量点をはつきり測定しているが，このガラス電極は，アンチモニー電極およびテルル電極と同様に，このような溶媒中では Pd付－金電極水素極より動作状態がはるかに悪いことを指摘している。

このような滴定には，水溶液カロメル電極も用いられるが，酢酸－水溶液との連結はアスベストの隔膜を用い，$LiCl-CH_3COOH$ の塩橋を用いている。

モノクロル酢酸およびジクロル酢酸中における電位差測定の報告もあるが（68，43）いずれもクロラニル電極が用いられている。

クロラニル電極および水素電極はまた，酢酸と無水酢酸の混合溶液にも用いられ（69，70），クロラニル電極の標準電位は＋0.680 int.volt.と測定された。

水素電極，ガラス電極が酢酸－ピリジン溶液に用いられている。（71）

酢酸溶液の電気化学については最近，Jander，Klaus により総説が報告されている。（72）

2. ギ酸溶液

無水のギ酸溶液についての電位差測定は非常に少ないが，結果は酢酸の場合とよく似ている。

Mukherjee（50）はギ酸溶液について熱力学的研究を行ない，つぎのようなセルの起電力を測定した。

$$Ag\left|AgCl\right|HCl \quad \text{in anhydrous formic acid}\left|H_2, Pt\right.$$

測定は35°Cで行ない，濃度は0.00033－0.017モル溶液の広範囲を用いた。ギ酸溶液における HCl の解離度の既知の値を用いて（73），測定値を無限大希釈まで外挿し，Ag/AgCl 電極の標準電位を求めた。すなわち，

$$\left.\begin{aligned} E^\circ_c &= -0.1199_5 \pm 0.0001 \quad \text{abs. volt.} \\ E^\circ_m &= -0.1302 \pm 0.0001 \quad 〃 \quad 〃 \end{aligned}\right\} \ 35°C$$

ギ酸溶液における最初の電位測定は Hammett，Dietz（74）により行なわれ，キンヒドロン電極がよいことを見出した。金電極を使用すると白金極と異なつて，製法も簡単な上に再現性のよいことを認めた。白金がよくないのはギ酸を接触的に分解してしまうためである。

しかし，Pinfold，Sebba（75）は白金極でも十分使用できるとのべており，つぎのようなセルについて研究したものがある。

$$Hg\left|Hg_2Cl_2\right|\begin{array}{l|l} \text{Sat.KCl} & \text{キンヒドロン，0.05M} \\ \text{in HCOOH} & \text{ギ酸ナトリウム (0.25M)} \\ \multicolumn{2}{c}{\text{HCOOH}} \end{array}\Bigg| Pt$$

キンヒドロンの濃度は一応0.05Mとしているが，多少の変化によつてもセルの起電力は変化しないといわれる。ギ酸ナトリウムはセルの抵抗を減少させるために加えるものでセルの起電力にはほとんど影響がない。このセルの起電力は，25°Cで＋0.5384±0.0005abs.volt.となる。

Pinfold，Sebbaはキンヒドロン電極をポーラログラフ測定の照合電極とすることを推奨している。

このキンヒドロン電極は可逆的に働き，再現性もよく，分極しない利点がある。

キンヒドロン電極はギ酸溶液中における酸－塩基滴定にも用いられている。(76)，(65)

Izmalovら（65）はさらに，このギ酸溶液においてもガラス電極を用いており，その挙動は酢酸溶液の場合と類似していることを認めた。

C．脂肪族アミド類

液体あるいは溶融状態の脂肪族アミド類は透電恒数が高く，各種の電解質をよく溶かし強イオン化溶液を形成する。このような溶媒については多くの電導度の測定，ポーラログラフ的測定が行なわれているが，電位の測定はほとんどない。

たゞ，Pavlopoulos，Strehlow の研究（77）は注目すべきもので，この型の溶媒中における電位差測定も可能なことを暗示している。

1. フオルムアミド

Pavlopoulos らはフオルムアミド，$HCONH_2$ 中における HCl，および種々のイオン性金属塩化物溶液についての測定を行なつた。まず最初に銀塩化銀電極およびカロメル電極の再現性について検討を加えたが，いずれも満足な結果が得られず，その理由として溶媒自身がHgあるいはAgイオンにより酸化されてしまうものと結論した。ついで，Cd–$CdCl_2$ 電極を照合電極として用い，つぎのように水素電極と組み合わせて用いた。

Cd–$CdCl_2$ 電極はClイオンに対しては可逆的に働き，溶液中におけるCdイオン濃度はほとんど無視できる状態にある。

$$Cd\,|\,CdCl_2\ (solid)\,|\,HCl\ \text{in anhydrous}\ HCONH_2\,|\,H_2, Pt$$

このセルの起電力は±1mV以内の再現性があり，無限大希釈にほぼ外挿して標準電位として $E^{\circ}_{CdCl_2}$ ＝－0.617±0.004 abs.volt（25°C）が得られる。

$CdCl_2$ 電極はつぎのような他の電極と組み合わせて用いることができる。

$K, Hg \mid KCl$ in anhydrous $HCONH_2$ $CdCl_2$ Cd

Pavloponlos, Strehlow の求めた標準電位を Table I. に示す。

Table I. Standard Molar Electrode Potentials in Formamide[a,b]

Electrodesystem	Standard potential (volts)
K	−2.872±0.005
Rb	−2.855±0.005
Zn	−0.757±0.008
$Cd/CdCl_2$	−0.617±0.004
$Cd/CdCl_2/KCl$[c]	−0.608±0.006
Cd	−0.408±0.009
Tl	−0.344±0.014
Pb	−0.193±0.012
Cu/Cu^{2+}	+0.279±0.012

a. At 25°C, $E^{\circ}_{H} = 0$

b. Pavlopoulos, Strehlow (77)

c. Saturated solution in formamide

Ag | AgCl 電極はフオルムアミド中では明らかに不安定であるが，最近，Mandel, Decroly (78) により，つぎのセルについて測定が行なわれた。(25°C)

$Pt, H_2 \mid HCl$ in anhydrous $HCONH_2 \mid AgCl \mid Ag$

この測定では少くとも±1mVの再現性があり，外挿によつて標準電位，$E^{\circ}_{AgCl} = +0.204 \pm 0.002$ abs.volt. を得た。さらに，測定を15°−45°Cまで拡張し，上記セルを用いてフオルムアミド中における弱酸の解離恒数を測定している。(78a)

2. 他のアミド類

他の脂肪族アミド類についての電位差測定はほとんど無視できる位少ない。たゞ，ジメ

チルフオルムアミド中における有機酸のKOH水溶液による中和反応をしらべるのにクロラニル電極を用いた例（７９），また，溶融アセトアミド溶液中においてM_O 棒を電極とした酸－塩基滴定の実験（８０）がある。M_O 電極の場合には酸化物層のために，丁度アンチモン電極とよく似た挙動を示すといわれる。（８０，８１）

D. 液体アンモニア

液体アンモニアはとくに興味ある非水溶媒で，水と類似し，小さな極性分子を形成し，そのイオンは容易に溶媒和する。したがつて，非常に多くの無機ならびに有機電解質を溶解する。しかし，透電恒数が小さいので（E＝２２，at －33°C），水溶液にくらべてイオン対をつくる傾向が著しく，不完全解離を起こしやすい。

一方，こゝで述べた非水溶媒のうちで，液体アンモニアは水とその性質が最も異なり，その化学反応性および電解質溶液の挙動については今後さらに研究を進める必要がある。

液体アンモニアについての参考文献としては，Franklin (82) の総説，Yost，Russel の "Systematic Inorganic Chemistry of the Fifth and Sixth Groups of the Non-metallic Elements" (83)，および Hnizda，Kraus の電導度・測定の報告がある。

液体アンモニア溶液を用いる測定における実験法は他の電解質系で使用されるものとかなり異なつているが，測定は加圧下，室温で行なうことができ，－33°Cあるいはそれ以下で実験すれば一層安全である。

装置としては，低温恒温槽が必要であるが，最近では性能のよい冷凍機が市販されているので問題はない。たゞ，完全密閉型の測定系を必要とするが，Fig. 1 に示したようなものでよい。

電極には水溶液で使用できる数種のものが液体アンモニアの場合にも適用できる。水素電極は２－３mVの再現性がある。（８５，８６）たゞ，電位の絶対値は水素の分圧に非常に敏感で，溶媒の沸点近くではそれをコントロールすることがむずかしい。キンヒドロン電極も液体アンモニア中で再現性がよいといわれている。（８７）しかし，ガラス電極は再現性が悪い。

Heyn，Bergin（１４）はつぎのようなセルについて詳しい研究を行なつたが，ガラス電極を用いる場合は，いかに電極を溶融アンモニウム塩中で前電解しても，NH_4NO_3 の濃度変化に対応する電位変化を測定することができなかつた。

$$\underbrace{\mathrm{Pb}\left|\begin{array}{l}\mathrm{Pb(NO_3)_2, NH_4NO_3, C}\\ 0.1\,\mathrm{M}\end{array}\right|\begin{array}{l}\mathrm{glass}\\ \mathrm{membrane}\end{array}\left|\begin{array}{ll}\mathrm{NH_4NO_3, Pb(NO_3)_2}\\ 0.1\,\mathrm{M}\quad 0.1\,\mathrm{M}\end{array}\right|\mathrm{Pb}}_{\text{all in liq. } NH_3}$$

液体アンモニア中における電極電位の測定，およびセルの emf の測定についての系統的研究がないのは，使用条件を満足するような才2種の照合電極がないためである。

Ag あるいはHg 塩を用いる電極系は全く用いられていなく，それはこれらの塩類がアンモニアと反応したり，あるいはアンモニアに溶解するためである。大ていの金属硫酸塩はアンモニアに不溶性であるが，硫酸アンモニウムも不溶性で使用できない。たゞ，TlCl のみが必要条件を充たしてくれるだけである。　TlCl はアンモニアにわずかに溶け，Tl–Hg/TlCl 電極はCl イオンに対して可逆性を示す。したがつて，この電極系を用いて Elliot, Yost (88) は液体アンモニア中における最初の emf を測定した。後年，Garner および共同研究者によつてさらに詳細な研究が行なわれた。(89)

用いたセルはつぎのようなもので，emf の測定は1mV以内の再現性を示した。

$$\mathrm{Pt, H_2}\left|\mathrm{NH_4Cl, in\ liquid\ NH_3}\right|\mathrm{TlCl\ (solid)}\left|\mathrm{Tl, Hg}\right.$$

この場合，TlCl 電極の標準 emf が常法では求められないので，無限大希釈に外挿して求めるより他ない。

一方，蒸気圧から求めた溶解 NH_4Cl の活量係数を用いて，一定の濃度に相当する電位を求めることができる。(90) こゝで問題となるのは蒸気圧の測定で，Yost, Hunt は正確な値を求めることができなかつた。後になつて，Ritchey, Hunt (91) により TlCl の標準電位が計算しなおされた結果，他の電極についての値が Garner, Green, Yost らの値と異なることが指摘された。しかし，後者の値の方がより妥当なものと思われる。(11) すなわち，

$$E^{\circ}_{\mathrm{Tl/TlCl(molar)}} = 0.10_0 \quad \text{int volt, } 25^{\circ}\mathrm{C}$$

さらに，つぎの型のセルについて精密な測定が行なわれ，その emf の値は±0.1mV以内で一定となり，電解質の濃度には無関係なことが認められた。たゞ，このような場合でも，水素極を基準にした標準電位そのものに Tl／TlCl 電極の最初の基準化に際する誤差が入つてくる。すなわち，

$$E^{\circ}_{Zn}\ \left|\ \begin{matrix}ZnCl_2\cdot 6NH_3\\ solid\end{matrix}\ \right|\ \begin{matrix}Chloride\ solution\\ (molar\ scale)\end{matrix}\ \left|\ \begin{matrix}=-0.729\ int\ volt\\ =-0.369\ \ 〃\end{matrix}\right\}25\,^{\circ}C$$
$$E^{\circ}_{Cd}\ \left|\ \begin{matrix}CdCl_2\cdot 6NH_3\\ solid\end{matrix}\ \right|\ \ 〃\ \ \ \

このセルは，原理的には $Pb|Pb(NO_3)_2$ 照合電極と似ている。（96－100）

$$Pb|Pb(NO_3)_2,\ 0.1N\ \text{in liq. } NH_3|\ \cdots\cdots$$

液体アンモニア中における NaCl および KCl の活量係数はアマルガムセルを用いた他の測定から決定された。（101）

E. 無水ヒドラジン

この溶媒はその性質が多くの点で液体アンモニアに類似している。しかし，水とほとんど同じ温度範囲で液体をなすので液体アンモニアよりずつと取扱いやすい。それにも拘わらず，この溶媒中における電位の測定はほんの二，三件しかない。

Anderson（102）はつぎのアマルガムセルについて測定を行なつた。

$$\underset{(N_1)}{Ba,Hg}|\ BaCl_2\ \text{in hydrazine}|\ Ba,Hg$$

この形式のセルの emf は非常に再現性がよく，少くとも±0.01mVで，アマルガム相についての正確な熱力学的データを提供する。

さらに詳細な研究が後になつて Ulich，Biostoch（103）により行なわれ，電極系としてつぎのものが再現性のよいことを見出した。

$$\left.\begin{array}{l} Cd,Hg\ |\ CdSO_4\ \text{solid}\ |\ \text{sulfate solution} \\ Zn,Hg\ |\ ZnSO_4\ \text{solid}\ |\ \text{sulfate solution} \end{array}\right\}\ \text{in anhydrous hydrazine}$$

この場合，固体の硫酸塩は不溶性で，才2種硫酸塩電極として働いている。$Zn|ZnSO_4$ 電極を用いてヒドラゾニウム 硫酸塩の種々の濃度に対して0°C におけるつぎのセルの emf を測定し，Debye–Hückel 式を用い，測定を無限大希釈に外挿して，$Zn|ZnSO_4$ の標準電位を求めた。

$$Zn,Hg\ |ZnSO_4|H_2SO_4\cdot N_2H_4\ \text{in anhydrous hydrazine}|Pt,H_2$$

$$E^{\circ}_{Zn,ZnSO_4} = -0.7100\ \text{int volt},\ 0°C$$

F．ピリジンおよび有機アミン類

アンモニアの簡単な有機誘導体はすべて有効な溶媒で，電解液として使用できる。このような溶液中における電位差の測定もわずか行なわれているが，ほとんどすべてアマルガム電極，およびアマルガムを用いるものである。

エチレンジアミン（104－107）およびピリジン（108－113）溶液についての測定は大変古く，非水溶液中における最初のものといえる。

ピリジン溶液については，水素極（60，114），Ag/AgCl 極，カロメル電極（31）および $Ag/AgNO_3$ 電極（115，116）が照合電極として用いられているが，有効に作用するようである。たゞ精度の点では十分とはいえない。

ピリジン溶液中の水素電極についてはつぎのようなセルを用いて研究が行なわれた。

$$Pt, H_2 \mid \text{pyridinesolution} \parallel \text{LiCl 0.88 N in pyridine} \mid AgCl \mid Ag$$

白金黒付の線を半分溶液に漬し水素極として用いたが，測定は初めのうちだけ満足なものが得られるが，すぐに汚染されて，1時間以内で使用できない状態になる。（60）

Gupta (115) もピリジン溶液における Ag/AgCl 電極の電位を決めるために水素電極を用いた。この場合は通常の白金黒付白金板を電極に使用しているが，必ず新しく白金黒をつけたものを用いることを注告している。この電極は動作状態が時間とともに急激に悪化する。また，$Ag/AgNO_3$ 電極を用いて，銅電極につき，銅化合物の錯塩生成について検討し（115），また，ピリジン溶液中におけるキノン ― キノール系の酸化還元電位を測定した。（116）

Moss ら（116）は無水エチレンジアミン中における酸―塩基滴定を行なつているが，電極は水素電極を水溶液カロメル電極と組み合わせて用いている。

種々のフエノール類，弱いカルボン酸などを Na_amino-ethoxide のエチレンジアミン溶液で滴定した。この場合，水素極は金メツキした白金に，常法により白金黒をつけたものを用いた。他の電極としてステンレスのパイプの先端にポーラスな焼結したスチールの板をつけ，パイプ内部から水素を液中に通すような電極を用いたが，有効に作用することを認めた。しかし，この溶媒ではアンチモン電極が pH に対しては最も敏感であろうといわれる。

このことは，Schaal（43）が，ガラス電極，キンヒドロン電極，あるいはクロラニル電極はこの溶媒には使用できないと結論したことゝよく一致する。

G. 無機溶媒

1. 無水亜硫酸（SO_2）

液体の無水亜硫酸は広範囲の電解質をよく溶かすので，電導度の測定，電位差滴定などの溶媒に用いられている。

Wickert（117）はこの溶媒における酸素極，および Hg Br 電極について測定を行なつている。

同様な研究が Cruse（118）によつても行なわれているが，Ag/Ag Cl 電極は可逆的で，再現性もよいが，Ag/Ag Br 電極の方がいく分性能が劣る。これに対し，Ag/Ag I 電極は時間とともに電位が変化する。

水素電極は無水の SO_2 溶液中で再現性がよくつぎのようなセルについて電位の測定が行なわれた。

$$Pt, H_2 \mid HCl \text{ in liquid } SO_2 \mid AgCl \mid Ag$$

および

$$Pt, H_2 \mid HBr \text{ in liguid } SO_2 \mid AgBr \mid Ag$$

2. フツ化水素

無水のフツ化水素溶液についても emf の測定が行なわれている。Hg| Hg F 電極は可逆的に作用し，つぎのような形式のセルについて各種の金属一金属フツ化物系の電位の測定が行なわれている。Cu，Cd，Ag，Pb などの金属系の測定がある。

$$M \mid MF_2, HF, NaF \mid Hg_2F_2 \mid Hg$$

さらに，Koerber，Devries（119）はつぎのセル

$$pt, H_2 \mid HF, KF \mid F_2 \cdot pt$$

についても測定した。（120）

References

1. MacInnes, D. A., "Principles of Electrochemistry." Reinhold, New York, 1939.

2. Harned, H. S., and Owen, B. B., "The Physical Chemistry of Electrolyte Solutions." Reinhold, New York, 1958.

3. Feakins, D., and French, C. M., J. Chem. Soc. 3168 (1956); 2284, 2581 (1957).

4. Izmailov, N. A., Zhur. Fiz. Khim. 23, 639, 647 (1949).

5. Strehlow, H., Z. Elektrochem. 56, 827 (1952).

6. Pavlopoulos, T., and Strehlow, H., Z. physik. Chem. (Leipzig) 202, 474 (1954).

7. Pleskov, V. A., Uspekhi Khim. 16, 254 (1947).

8. Walden, P., Trav. congr. Jubilaire Mendeleev 1, 493 (1936).

9. Kraus, C. A., J. Franklin Inst. 225, 687 (1938).

10. Kraus, C. A., Science 90, 281 (1939).

11. Fischer, L., Winkler, G., and Jander, G., Z. Elektrochem. 62, 1 (1958).

12. Robinson, R. A., and Stokes, R. H., "Electrolyte Solutions." Butterworths, London, 1959.

13. Izmailov, N. A., and Aleksandrova, A. M., Zhur. Obshcheĭ Khim. 19, 1403 (1949); 20, 2127 (1950).

14. Heyn, A. H. A., and Bergin, M. J., J. Am. Chem. Soc. 75, 5120 (1953).

15. Bockris, J. O'M., Hills, G. J., Inman, D., and Young, L., J. Sci. Instr. 33, 438 (1956).

16. Bergin, M. H., and Heyn, A. H. A., J. Am. Chem. Soc. 76, 4765 (1954).

17. Fritz, J. S., "Acid-Base Titrations in Non-Aqueous Solvents." G. Frederick Smith Chemical Company, Columbus, Ohio, 1952.

18. Beckett, A. H., and Tinley, E. H., "Titration in Non-Aqueous Solvents," 2nd ed. The British Drug Houses Ltd., Poole, England, 1957.

19. Stock, J. T., and Purdy, W. C., Chem. Revs. 57, 1159 (1957).

20. Palit, S. R., Das, M. N., and Somayajulu, G. R., "Non-Aqueous Titration" (A monograph on acid-base titrations in organic solvents). Indian Association for Cultivation of Science, Calcutta, India, 1954.

21. Riddick, J. A., Anal. Chem. 28, 679 (1956).

22. Cruse, K., Arch. tech. Messen Lfg. 248, 203 (1956); Lfg. 249, 217 (1956).

23. Deal, V. Z., and Wyld, G. E. A., Anal. Chem. 27, 47 (1955).

24. van der Heijde, H. B., and Dahmen, E. A. M. F., Anal. Chim. Acta 16, 378, 392 (1957).

25. Lykken, L., Porter, P., Ruliffson, H. D., and Tuemmler, F. C., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 16, 219 (1944).

26. Gemant, A., J. Chem. Phys. 12, 79(1944).

27. Gemant, A., J. Chem. Phys. 10, 723 (1942).

28. Gemant, A., Trans. Electrochem. Soc. 78, 49 (1940).

29. La Mer, V. K., and Downes, H. C., J. Am. Chem. Soc. 53, 888 (1931); 55, 1840 (1933).

30. Izmallov, N. A., and Zabara, I. F., Zhur. Fiz. Khim. 20, 165 (1946).

31. Ulich, H., and Spiegel, G., Z. physik. Chem. 177, 103(1936).

32. Everett, D. H., and Rasmussen, S. E., J. Chem. Soc. p.2812 (1954).

33. Güntelberg, E., Z. physik. Chem. 123, 199 (1926).

34. Yoshida, T., Sci. Repts. Tohoku Univ. 17, 1279 (1928).

35. Berglund, U., and Sillén, L. G., Acta Chem. Scand. 2, 116 (1948).

36. Scherer, G. A., and Newton, R. F., J. Am. Chem. Soc. 56, 18 (1934).

37. Bent, H. E., and Gilfillan, E. S., Jr., J. Am. Chem. Soc. 55, 247 (1933).

38. Cruse, K., Goertz, E. P., and Petermoeller, H., Z. Elektrochem. 55, 405 (1951).

39. Janz, G. J., and Taniguchi, H., Chem. Revs. 53, 397 (1953).

40. Popov, A. I., and Geske, D. H., J. Am. Chem. Soc. 79, 2074 (1957).

41. Pleskov, V. A., Zhur. Fiz. Khim. 22, 351 (1948).

42. Römberg, E., and Cruse, K., Z. Elektrochem. 63, 404(1959).

42a. Janz G. J. and Taniguchi, H., unpublished, 1954.

42b. Strehlow, H., private communication to G. J. Janz, 1954.

43. Schaal, R., J. chim. phys. 52, 719 (1955).

44. Wolf, J.-P., Ann. chim. (Paris) 8, 201 (1953).

45. Hantzch, A., Ber. deut. chem. Ges. 58, 612 (1925).

46. Hantzch, A., Z. physik. Chem. 134, 406 (1928).

47. Walden, P., and Birr, E. J., Z. physik. Chem. 163, 263 (1933).

48. Hutchison, A. W., and Chandlee, G. C., J. Am. Chem. Soc. 53, 2881 (1931).

49. I a Mer, V. K., and Eichelberger, W. C., J. Am. Chem. Soc. 54, 2763 (1932).

50. Mukherjee, L. M., J. Am. Chem. Soc. 79, 4040 (1957).

51. Noyes, A. A., and Ellis, J. H., J. Am. Chem. Soc. 39, 2532 (1917).

52. Kolthoff, I. M., and Willman, A., J. Am. Chem. Soc. 56, 1007 (1934).

53. Conant, J. B., Small, L. F., and Taylor, B. S., J. Am. Chem. Soc. 47, 1959 (1925).

54. Hall, N. F., and Conant, J. B., J. Am. Chem. Soc. 49, 3047 (1927).

55. Conant, J. B., and Hall, N. F., J. Am. Chem. Soc. 49, 3062 (1927).

56. Hall, N. F., and Werner, T. H., J. Am. Chem. Soc. 50, 2367 (1928).

57. Heston, B. O., and Hall, N. F., J. Am. Chem. Soc. 55, 4729 (1933); 56, 1462 (1934).

58. Konig, W. J., prakt. Chem. 70, 33 (1904).

59. Bruckenstein, S., and Kolthoff, I. M., J. Am. Chem. Soc. 78, 2974 (1956).

60. Yvernault, T., Moré, J., and Durand, M., Bull. soc. chim. Belgrade 16, 542 (1949).

61. Mniczewski, J., and Lada, Z., Roczniki Chem. 29, 919 (1955)

62. Glenn, R. A., Anal. Chem. 25, 1916 (1953).

63. Tarbutton, G., and Vosburgh, W. C., J. Am. Chem. Soc. 55, 618 (1933).

64. Shkodin, A. M., Izmaĭlov, N. A., Zhur Obshcheĭ Khim. 20, 39 (1950).

65. Shkodin, A. M., Izmailov, N. A., and Dzyuba, N. P., Zhur. Obshckeĭ Khim. 20, 1999 (1950); 23, 27 (1953).

66. Tomiček, O., and Heyrovsky, A., Collection Czech. Chem. Commun. 15, 984, 997 (1950).

67. Tomiček, O., Collection Czech Chem. Commun. 13, 116 (1948).

68. Prytz, M., Acta Chem. Scond, 1, 507 (1947).

69. Russell, J., and Cameron, A. E., J. Am. Chem. Soc. 60, 1345 (1938).

70. Isgarischev, N., and Chandlee, G. C., Z. Elektrochem. 36, 457 (1930).

71. Tutundzić, P. S., and Putanov, P., Bull. soc. chim. Belgrade 20, 157 (1955).

72. Jander, G., and Klaus, H., J. Inorg. & Nuclear Chem. 1, 228 (1955).

73. Schlesinger, H. I., and Martin, A. W., J. Am. Chem. Soc. 36, 1589 (1914).

74. Hammett, L. P., and Dietz, N., J. Am. Chem. Soc. 52, 4795 (1930).

75. Pinfold, T. A., and Sebba, F., J. Am. Chem. Soc. 78, 2095, 5193 (1956).

76. Tomiček, O., and Vidner, P., Chem. listy 47, 576 (1953).

77. Pavlopoulos, T., and Strehlow, H., Z. physik. Chem. (Frankfurt) 2, 89 (1954).

78. Mandel, M., and Decroly, P., Nature 182, 794 (1958).

78a. Mandel, M., and Decroly, P., Trans. Faraday Soc. 56, 29 (1960).

79. Kirrmann, A., and Daune-Dubois, N., Compt. rend. acad. sci. 236, 1361 (1953).

80. Jander, G., and Winkler, G., J. Inorg. & Nuclear Chem. 19, 32 (1959).

81. El Wakkad, S. E. S., Rizk, H. A., and Ebaid, J. G., J. Phys. Chem. 59, 1004 (1958).

82. Franklin, E. C., "The Nitrogen System of Compounds." Reinhold, New York, 1935.

83. Yost, D. M., and Russell, H., "Systematic Inorganic Chemistry of the Fifth and Sixth Groups of the Non-Metallic Elements." Prentice-Hall, New York, 1944.

84. Hnizda, V. F., and Kraus, C. A., J. Am. Chem. Soc. 59, 466 (1955).

85. Pleskov, V. A., and Monossohn, A., J. Phys. Chem. (U.S.S.R.) 6, 1299 (1935).

86. Payne, R., and Hills, G. J., Unpublished results.

87. Zintl, E., and Neumayr, S., Ber. deut. chem. Ges. 63B, 237 (1930).

88. Elliott, N., and Yost, D. M., J. Am. Chem. Soc. 56, 1057 (1934).

89. Garner, C. S., Green, E. W., and Yost, D. M., J. Am. Chem. Soc. 57, 2055 (1935).

90. Hunt, H., and Larsen, W. E., J. Phys. Chem. 38, 801 (1934).

91. Ritchey, H. W., and Hunt, H., J. Phys. Chem. 43, 407 (1939).

92. Russell, J. B., and Sienko, M. J., J. Am. Chem. Soc. 79, 407 (1939).

93. Kraus, C. A., J. Am. Chem. Soc. 36, 864 (1914).

94. Laitinen, H. A., and Nyman, C., J. Am. Chem. Soc. 70, 3002 (1948).

95. Watt, G. W., and Sowards, D. M., J. Electrochem. Soc. 102, 545 (1955).

96. Pleskov, V. A., and Monossohn, A. M., J. Phys. Chem. (U.S.S.R.) 4, 696 (1933).

97. Monossohn, A. M., and Pleskov, V. A., J. Phys. Chem. (U.S.S.R.) 3, 221 (1932).

98. Pleskov, V. A., and Monossohn, A. M., Acta Physicochim. U.R.S.S. 2, 621 (1935).

99. Pleskov, V. A., J. Phys. Chem. (U.S.S.R.) 20, 163 (1946).

100. Pleskov, V. A., Acta Physicochim. U.R.S.S. 21, 235 (1946).

101. Sedlet, J., and De Vries, T., J. Am. Chem. Soc. 73, 5808 (1951).

102. Anderson, P. A., J. Am. Chem. Soc. 48, 2285 (1926).

103. Ulich, H., and Biostoch, K., Z. physik. Chem. 178, 306 (1937).

104. Lewis, G. N., and Kraus, C. A., J. Am. Chem. Soc. 32, 1459 (1910).

105. Lewis, G. N., and Keyes, F. G., J. Am. Chem. Soc. 34, 119 (1912); 35, 340 (1913).

106. Lewis, G. N., and Argo, W. L., J. Am. Chem. Soc. 37, 1983 (1915).

107. Tamele, M., J. Phys. Chem. 28, 502 (1924).

108. Cady, H. P., J. Phys. Chem. 2, 551 (1898).

109. Richards, T. W., and Garrod-Thomas, R. N., Z. physik. Chem. 72, 165 (1910).

110. Müller, R., and Knaus, W., Z. anorg. Chem. 130, 173 (1923).

111. Müller, R., Z. Elektrochem. 35, 240 (1929).

112. Müller, R., Monatsh. Chem. 53, 215 (1929).

113. Müller, R., and Schmidt, H. J., Monatsh. Chem. 53, 224 (1929).

114. Gupta, A. K., J. Chem. Soc. 3473, 3479 (1952).

115. Bertocci, U., Z. Elektrochem. 61, 434, 440 (1957).

116. Moss, M. L., Elliott, J. H., and Hall, R. T., Anal. Chem. 20, 784 (1948).

117. Wickert, K., Z. Elektrochem. 44, 410 (1938).

118. Cruse, K., Z. Elektrochem. 46, 571 (1940).

119. Koerber, G. G., and De Vries, T., J. Am. Chem. Soc. 74, 5008 (1952).

120. Krefft, O. T., Inaug. Diss., Greiftswald Inst. für Phys. Chem., Greifswald, Germany, 1939.

溶融塩委員会記

協和

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
その他用

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
大阪市北区梅之上町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・鈑・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 ㉒ 168・6260

第１９回　溶融塩委員会記

第１９回溶融塩委員会は昭和３７年８月２４日，２５日の２日間長野県にて開催された。第１日は松本市郊外の御母家にある昭和電工株式会社翠明荘にて熱心な研究発表討論および特別講演が行なわれ，引きつづき懇親会を開いた。第２日は黒部第４ダムを見学し，大町駅で解散して有意義な会合の幕を閉じた。

第１日　８月２４日（金）

研究報告討論会

○アルカリ硼酸塩融液の粘度について　（９：００～９：４０）

京大工　功刀雅長，○山手　有，竹内昌三

○アルミニウム電極反応の研究（第２報）　（９：４０～１０：２０）

アノード分極曲線の測定 — その２

横国大　○高橋正雄，天田祐治，木崎明彦

○溶融ガラスの電気伝導度測定　（１０：３０～１１：１０）

京繊維大　有森　毅，井原将昌，山本徳治

講　義

○溶融塩（高温フッ化物）ボーラロについて　（１１：１０～１２：１０）

埼玉大　早川保昌

昼　食

研究発表討論会

○溶融塩電解における過電圧の測定（1）　（１３：００～１３：４０）

名大工　桐原朝夫

○マグネシウム電解浴の物性に関する２，３の測定結果について

（１３：４０～１４：２０）

住友化学工業（株）　池田八郎，山川　彊，門田昌三

特別講演

○帰朝談　（１４：３０～１５：３０）

東大工　向坊　隆

○溶融アルミナ製品について　　(15：40～16：40)

昭和電工（株）　大　藪　　淳

懇　親　会

懇親会では向坊先生のユーモラスなスペインの斗牛談が披露された。

第2日　8月25日（土）

黒部第4ダム見学（貸切バスにて）

第母家発	8：30	御前沢ダム発	12：10
大　町	10：10	ダム事務所着	12：50
御前沢ダム着	11：20	ダム事務所発	13：30
		大町にて解散	14：00

終りに本委員会開催に当り，種々御高配，御援助頂いた昭和電工株式会社に委員一同とともに深く御礼申し上げるとともに，実際の運営に御尽力下さつた昭和電工株式会社，大藪，正親町，尾嶋諸委員をはじめ各位に深謝の意を表します。

第19回溶融塩委員会出席者名

（ABC順）

氏名	所属名	氏名	所属名
石野俊夫	（阪大工）	江口満	（太陽鉱工）
吉沢四郎	（京大工）	深谷武	（八幡溶接棒）
友成忠雄	（横国大）	古川一夫	（日本カーボン）
天田祐治	（横国大）	花岡暉夫	（昭和電工）
早川保昌	（埼玉大）	浜辺直彦	（三菱金属工業）
林禎一	（名工試）	広瀬恪二	（太陽鉱工）
井原将昌	（京工繊維大）	池田八郎	（住友化学）
桐原朝夫	（名大工）	小松昭利	（昭和電工）
小島林平	（名工試）	松村東市	（鉄興社）
向坊隆	（東大工）	水上一郎	（日本軽金属）
小原聖事	（東工大）	大薮淳	（昭和電工）
佐野忠雄	（阪大工）	尾嶋正治	（昭和電工）
塩川二朗	（阪大工）	平敏雄	（日曹製鋼）
関根太郎	（東工大）	宇梶六夫	（大阪金属）
田村英雄	（阪大工）	矢田信也	（住友化学）
高橋正雄	（横国大）	山川彊	（住友化学）
山手有	（京大工）	矢野友三郎	（昭和電工）
山本徳治	（京大工）	横田範之	（大阪曹達）
		吉野晴方	（橋本化成）
柳田彦次	（新日本金属化学）	吉田才次郎	（住金溶接棒）
浅野	（昭和電工）		

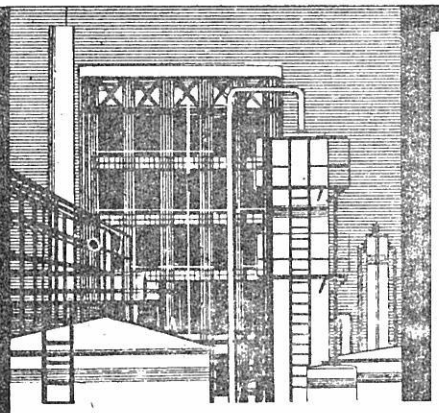
第 5 巻　溶　融　塩　第 4 号

昭和 37 年 11 月 20 日印刷
昭和 37 年 11 月 30 日発行

大阪大学工学部応用化学教室内
編集兼発行者　溶融塩委員会
塩　川　二　朗

京都市左京区川端通今出川下ル
印刷所　北斗プリント社
京都 (7) 0231

大阪大学工学部応用化学教室内
発行所　溶　融　塩　委　員　会
大阪 (351) 6351～7

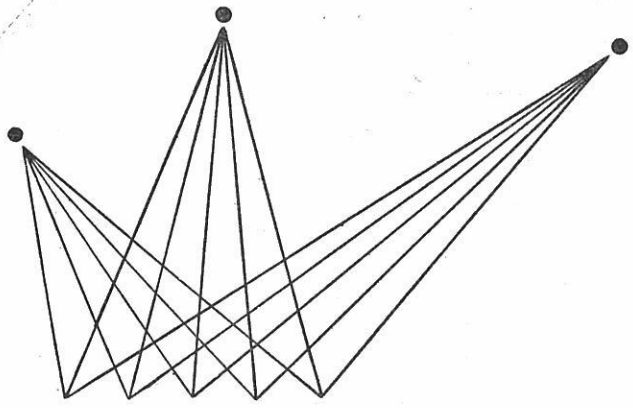


化学を通じて
あらゆる産業に
奉仕する…

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　　出張所　札幌・仙台・福岡
支店　大阪市東区北浜2—90　　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

TKK

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）
	抵抗体	無誘導抵抗（５～100.000Ω） コットレル収？ 水銀整流器、充電抵抗
	ノズル	超硬質、耐摩耗大〔鋳物の数十倍〕 サンドブラスト、ロケット
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）
	ニクロム炉	発熱体ニクロム 低温用各種炉（～1000°C）
	ガス雰囲気炉	単体並びに変性ガスによる各種炉
	保護ガス発生炉	光輝焼入、焼鈍、滲炭、窒化及び蝋付用 調整雰囲気各種発生装置

TKK 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）

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・プラスチックス・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