

溶融塩

1962. 12

Vol. 5, No. 4

溶融塩委員会



の SSA 磁器



SSA アルミナ磁器

SSA アルミナ磁器は、純アルミナ磁器 ジンテルコールドを目標として、当社で研究、製造した特殊磁器であり、高純度な Al_2O_3 の微結晶を主体に高温焼結した緻密なコランダム結晶質であります。アルミナ磁器の特性である、高温耐熱性・化学的抵抗性・機械的強度・耐磨耗性等の諸性質を利用して各種用途に応じ、H・G・Sの三種類の素地に区分して製作を致しております。



- SSA-H 高温に於ける耐熱性と化学的抵抗性が大である。
 SSA-G 機械的強度と耐磨耗性に優れている。
 SSA-S 完全なコランダム結晶を呈し化学的抵抗性がSSA-Hより優秀である。

特 性 と 用 途

	SSA-H	SSA-G	SSA-S
化学成分 %	$\text{Al}_2\text{O}_3 > 95$ $\text{SiO}_2 < 5.0$	$\text{Al}_2\text{O}_3 > 93$ $\text{SiO}_2 < 7.0$	$\text{Al}_2\text{O}_3 > 99.5$ $\text{SiO}_2 < 0.3$
比 重	3.8	3.6	3.9
吸 水 率 %	0-0.02	0-0.02	0-0.02
耐 火 度 °C	1920	—	2000
機 械 的 強 度 kg/cm ²	7000	7000	—
熱 膨 脹 係 数 (20-1000°C)	7.8×10^{-6}	—	8.1×10^{-6}
硬 度	—	モース9	—
用 途	金属熔解冶金研究用坩堝 アルカリ熔融用坩堝 硝子研究用坩堝 パイロメーター用保護管・絶縁管・燃焼管・ボート・その他	乳鉢・ボットミル及ボール・人絹用糸道 サンドブラスト用ノズル・その他	冶金研究用坩堝・ボート アルカリ熔融用坩堝
摘 要	1600°C 以上の高温に耐え高温における電気絶縁性が高く、耐酸・耐アルカリ性が大きい	特に耐磨耗に優れている。	耐酸・耐アルカリ性がH素地より優秀である

SSA-H 素地の耐酸・耐アルカリ試験

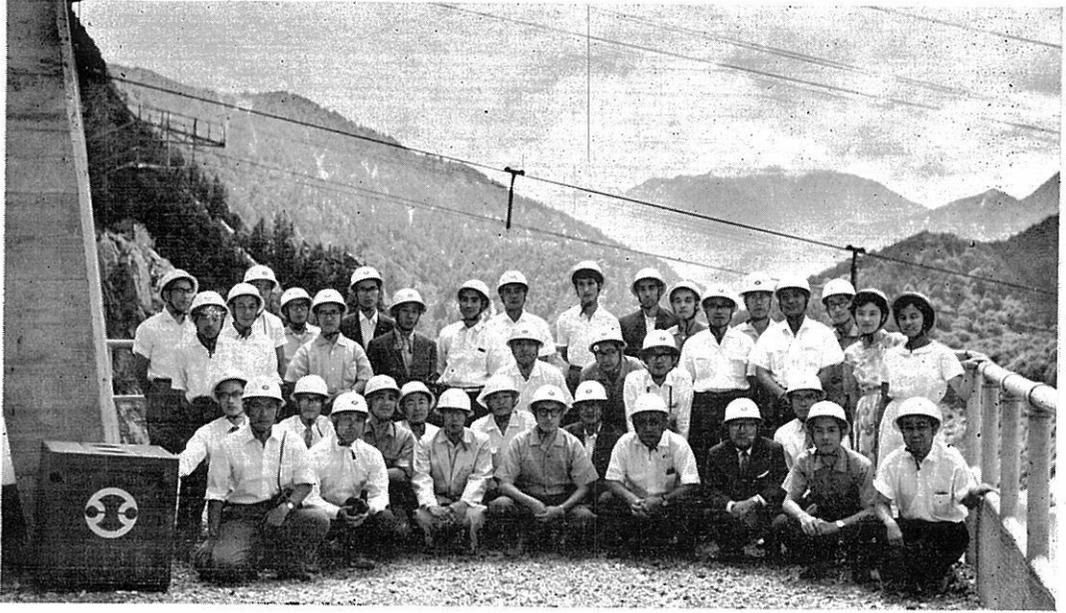
	塩 酸 35%	硫 酸 96%	硝 酸 63%	苛性ソーダー 20%	クローム酸ソーダー 20%
減 量 率 %	0.03	0.02	0.04	0.10	0.04

上記試験は、SSA-H素地を(20-40mesh/inch)の粉末となし温度50°Cで50時間浸漬した時の減量率であります。

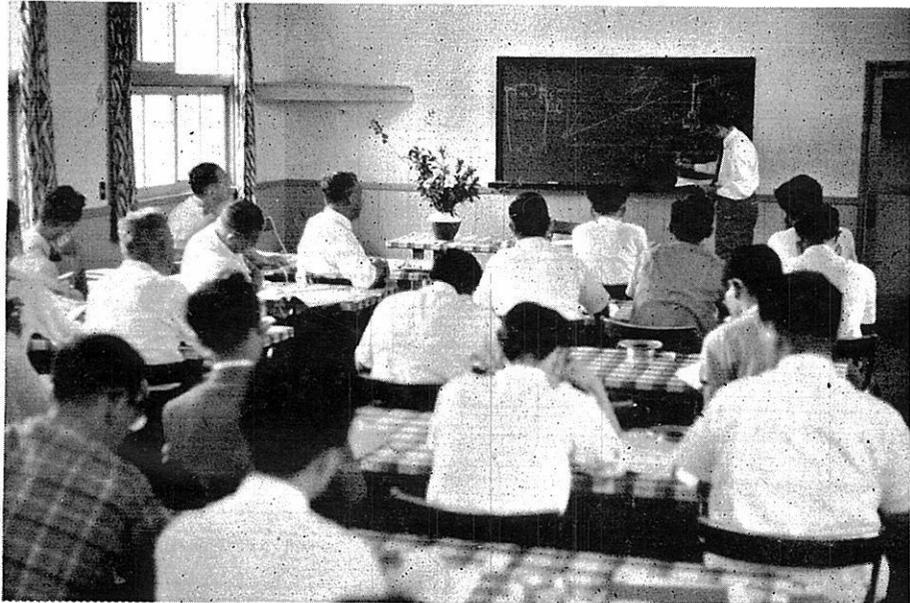
日本化学陶業株式会社

大阪市東区北浜3丁目3 Tel 大阪 ②③ 1414

第19回 溶融塩委員会 (昭和37年8月)



黒部第4ダム見学 (於ダム展望台)



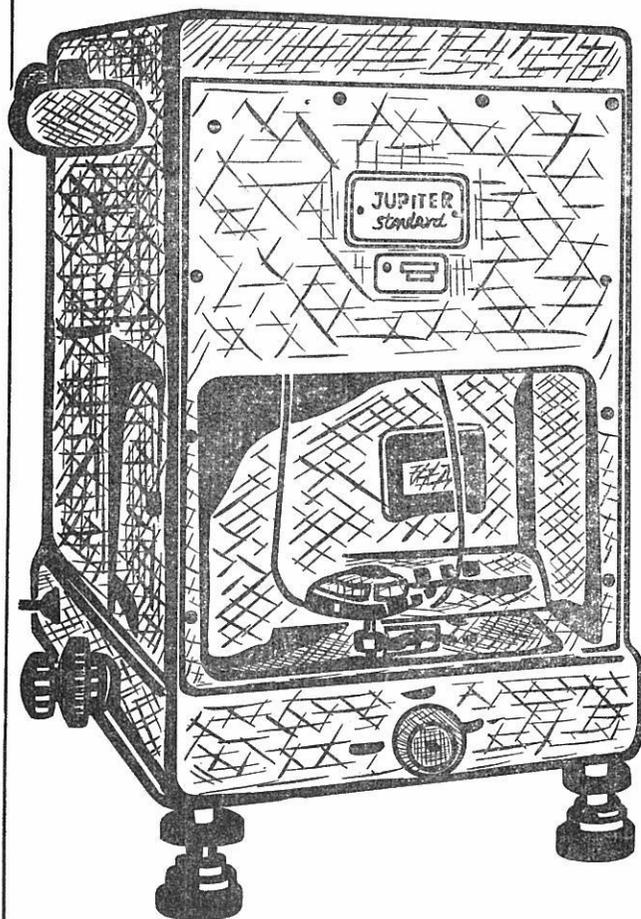
会 場 風 景

THE HISTORY OF THE

目 次

○ Chemical Abstract 1961年 Vol. 55 № 19~26 までの抄録	589
○ 関係外国雑誌目次	695
○ 研究報告・講義	751
○ 文献紹介	829
○ 溶融塩委員会記	893

既に数百台の納入実績をもつ
直示天秤ジュピター



等ひ型・不等ひ型

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

— 其他営業品目 —

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

株式 長計量器製作所
会社

京都市上京区西洞院通上長者町下ル

電話 (44) 4463 (45) 4401

第 19 回 溶融塩委員会プログラム

〔期 日〕 昭和 37 年 8 月 24 日 (金) , 25 日 (土)

〔会 場〕 松本地区 昭和電工株式会社 御母家寮 (付図参照)

8 月 24 日 (金) 午前 研究発表, 講義
午後 研究発表, 特別講演, 懇親会
25 日 (土) 黒部第 4 ダム見学

〔申込締切日〕 昭和 37 年 7 月 20 日 (金)

〔参加費〕 業 界 〃 1,500 学 会 〃 800

8 月 24 日 (金)

研究報告討論会

9:30~10:10 アルカリ燐酸塩融液の粘度について
京大工 功 刀 雅 長
〇山 手 有
竹 内 昌 三

10:20~11:00 アルミニウム電解反応の研究 (第 2 報)
アノード分極曲線の測定 — その 2
横国大 高 橋 正 雄
〇天 田 祐 治
木 崎 明 彦

講 義

11:10~12:10 溶融塩 (高温沸化物) ポーラロについて
埼玉大 早 川 保 昌

12:10~13:00 昼 食

研究報告討論会

13:00~13:40 熔融塩電解における過電圧の測定 I

名大工 桐原 朝夫

13:50~14:30 熔融ガラスの電気伝導度測定

京繊維大 有森 毅

14:40~15:20 マグネシウムの電解浴の物性値に関する2,3の測定結果について

住友化学工業(株) 池田 八郎

山川 疆

門田 昌三

特別講演

15:30~16:30 題未定

昭和電工

懇親会 17:30:19:30

8月25日(土)

黒部第4ダム見学(貸切バス使用)

御母家発	8:30	御前沢ダム発	13:00
松本	9:00	大町着	14:00
大町	10:10	松本着	15:10
御前沢ダム着	11:20	松本にて解散	

備考

- 宿舎の都合上, 40名限りで受付を締め切り度いと存じます。
- 前日(23日)夜, 昭和電工御母家寮に宿泊御希望の方はその旨, 申込書に御記入下さい。

人員数 約30名限り

宿泊費 700

Chemical Abstract 1961年 Vol. 55

No.19~ 26までの抄録

抄 録 目 次

1. 理論, 物性, 測定法	591
2. アルミニウム	610
3. アルカリ, アルカリ土	616
4. Be, Ti, Zr, He	626
5. B, Si, Nb, Ta, V, In	638
6. RE, Th, U	647
7. ハロゲン	661
8. 耐火物, 硝子, Slag	671
9. そ の 他	683

A : 研 究 抄 録

B : 特 許 抄 録

〔註〕

(*) 印は長すぎるか難訳のため抄訳したもの。

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

参考のためChemical Abstractの分類番号を次に示す。

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

リチウム化合物と金属

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

H

³Li

⁵B

LITHIUM

SALTS & METALS

¹⁹K

²⁹Cu

Ti

³²Ge

³⁰Y

⁴⁹In

⁵⁶Ba

⁸⁰Hg



株式会社

本 庄 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.

高温ガスクロマトグラフ (C.A.18204h)

Douglas Alexander 外1名; Gas Chromatog., Intern. Symposium, 2nd, East Lansing, Mich. 1959, 163~9

高温用クロマトグラフ分析装置の製作に際して生ずる諸問題について述べる。また600°までの沸点をもつ試料の分析について論ずる。

分子結晶の溶融理論 I 廻転抑制の効果 (C.A.18227a)

J.A.Pople 外1名; Phys and Chem.Solids 18, 28~39 (1961)

分子の配向性と位置に関して秩序—無秩序現象を認めるという溶融理論を展開している。配向性無秩序状態と物理的無秩序とが組合されて固体状態における廻転転移と溶融転移が生ずる。この理論から溶融の熱力学に基き固相の廻転転移を定量的に予言することができ、その結果は実験と近似的に一致する。

ゲルマニウム, シリコン, ダイヤモンドの表面張力

(C.A.18227f)

V.Belogurov; Zhur.Fiz.Khim. 34, 440-3 (1960)

固体元素の表面張力についての実験式が得られた。

式中には任意常数を含まず、多数の元素に関して満足し得る数値を得た。

La, Pr, Nd, Smの電気抵抗 (C.A.18228f)

J.Alsted 外3名; Phys.Rev. 121, 1637~9 (1961)

La, Pr, Nd, Smの結晶試料について1.3~300°Kの温度範囲における電気抵抗を報告する。Laは5.8°Kで転移を起し超電伝性となる。Prに関する抵抗曲線は61および95°Kでゆるやかな変化を示す。Nd曲線は5および20°Kで小さいピ

一クを示し, Sm曲線は 14 および 106°K でゆるやかな変化を示す。

SnO₂ の誘電的性質 (C.A. 18229a)

L.V. Deshpande 外 1 名; Nuovo cimento 19, 816~17 (1961)

SnO₂ の誘電的性質を既報 (C.A. 54, 4087e, 20382a; Valasek, C.A. 16, 4124) の方法で研究した。焼結 SnO₂ セラミックスおよび高圧加圧 SnO₂ 粉末の誘電恒数は 100000 程度の極めて高い値を示す。これは音波領域の振動数変化に関しては顕著に変化せず, 試料にかけた電圧とともに増加する。

Si 結晶中における酸系の役割 (C.A. 18236b)

J. Suchet; J. Chim. phys. 58, 455~63 (1961)

Si-O 系におけるイオン-共有結合に関して述べる。上記系の構造欠陥に対して総括的な見解を示す。

熔融塩の表面張力に関する理論 (C.A. 18241h)

H. Reiss 外 1 名; J. Chem. Phys. 34, 2001~3 (1961)

H. Reiss らによつて得られた結果 (C.A. 54, 12701d 参照) と相応状態の理論に基く理論について述べる。この理論によればイオン核の直型と一定温度における塩の密度が既知であればその塩の表面張力を計算することができる。

イオン性融液における反応機構 (C.A. 18256a)

A.G. Kennan; U.S. Dept. Com., office Tech. Serv., PB Rept. 138,490, 13 (1957)

紫外スペクトル分析法により熔融 NH₄NO₃ についての研究を行なつた。純熔融 NH₄NO₃ に対し反復実験を行なつた結果, 二三のスペクトルを得た。もつともすぐれたスペクトルは 175°における測定から得られた。試料厚さは 0.2mm である。気泡のため試料膜は不均一である。融点附近では NH₄NO₃ 融液は単純なイオン系であると考えられる。

La - B 系 (C.A. 18273g)

Robert W. Johnson 外1名; J. Phys. Chem. 65, 909~15 (1961)

熱的, 金属顕微鏡的, X線のおよび電氣的測定結果から La-B 系の相平衡図を示した。La-B 系では LaB_4 および LaB_6 が生成されることを認めた。

溶融塩における分配に関する研究

I KNO_3 - AgCl 間および $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ - AgCl 間における
 TlCl の分配 (C.A. 18275b)

John H. Kennedy; J. Phys. Chem. 65, 1030~3 (1961)

相互不溶解生の溶融塩を見出し, 2相間における溶質の分配について調べた。

Nb_2O_5 の生成熱 (C.A. 18278b)

F.G. Kusenko 外1名; Zhur. Obshechi Khim. 30, 3847~8
(1960)

(Morozova & Getskina, C.A. 53, 21123h 参照) Nb_2O_5 の生成熱に関する新測定値は 45.51 Kcal/mole である。

ガス状金属酸化物の解離エネルギー (C.A. 18278d)

Leo Brewer 外1名; Chem. Revs. 61, 257~63 (1961)

Si, Ti, Zr, Th, V, Ta, Cr, Mo, W, U, Ru, Rh, Ir, Pd, および Pt のガス状酸化物に関する解離エネルギーを示す。

TeO_2 の生成のエンタルピー (C.A. 18278d)

A. Schneider 外1名; Z. anorg. u. allgem. Chem. 308, 290~4
(1961)

熱量計内における Te の燃焼から TeO_2 の生成熱 ΔH_{298} は, $-7.69 \pm 1.2 \text{ Kcal/mole}$ である。

溶融塩電解中での陰極における同位元素の影響 (C.A. 18391d)

A. Lundén; Z. Naturforsch. 16a, 326 (1961)

LiBr 融液の電解に際して陰極残渣中に重質同位元素の量が増加する現象を生ずる。金属中と熔融塩中における Li^7/Li^6 の比はそれぞれ 1.2.2.6 および 1.2.3.1 である。

Nb-C-O系の相平衡 (C.A.18486h)

F.G.Kusenko 外1名; Izvest.Vysshikh Ucheb.Zavedenii, Isvetnaya Met. 4, No.2, 43~52 (1961)

NbO₂ のNb₂O またはNbO への還元は常圧で炭素を用いてそれぞれ1230°K以上または1650°K以上で起る。はじめ温度を連続的に上昇させることは炭化物の生成に好都合であるが2860°Kに達すればNb金属を生ずる。Nb金属の工業的製造はNb₂Oを真空中1550°で炭素を用いて還元することによつて行なうことができる。

熔融亜鉛の酸化機構 (C.A.18500i)

J.O.Cope; Trans.Faraday soc. 57, 493~503 (1961)

酸化機構を恒圧圧力法により440~700°にわたつて調べた。測定結果から反応はParabolic lamに従うことが確かめられた。速度恒数kは $2.2 \times 10^{-5} \exp(-1.08/kt)$ cm²/secである。ただし活性化エネルギーはe.v.で示す。スペクトル分析によりZn中にはAlまたはLiなどの不純物を全く含まないことが示された。Znの酸化は過剰Zn中に存在する欠陥の拡散に支配され、この問題をZnO結晶中におけるZnとOの自己拡散に関して論ずる。

AlNの熱力学的性質 (C.A.18510b)

Alla D.Mah 外3名; U.S.Bur.Mines, Rept. Invest.No.5716, 8, (1961)

熱力学的数値から2000°Kにおいても分解に関して安定であることが示される。またこの温度では計算から単独加熱の場合No圧は 1.4×10^{-4} , 液体アルミニウムと加熱した場合 1.25×10^{-5} 気圧である。

TiCl₃-TiCl₂-NaCl 系の密度, 粘度および電気伝導度
(C.A. 18520c)

B.G.Korshunov 外1名; Izvest.Uysshikh Ucheb.Zavedenii,
Tsvetnaya Met.4, No.2, 102~106 (1961)

一般に密度はTiCl₃の量の増加とともに大きくなり, 粘度はTiの低級塩化物の濃度の減少とともに低下する。電気伝導度は塩化チタン(0~9.2%)の増加とともに低下し, 温度とともに大きくなる。

熔融石英中のヘリウムの拡散係数 (C.A. 19390)

D.E.Swets, R.W.Lee, and R.C.Frauk (Geu.Motors Re.hab.);
J.Chem.Phys. 34, 17-22 (1961)

熔融石英の凹んだ円筒への拡散が, 質量分光器の使用により研究された。拡散過程は簡単で, Fick の法則からわずかに偏倚しているのが観察された。拡散係数Dは,

$$24-300^{\circ}\text{C} \text{で } D = 3.04 \times 10^{-4} \exp(-5580/RT) \text{ cm}^2/\text{sec.}$$

$$300-1034^{\circ}\text{C} \text{で } D = 7.40 \times 10^{-4} \exp(-6613/RT) \text{ cm}^2/\text{sec.} \quad (*)$$

熱電対の起電力に及ぼす圧力の影響 (C.A. 19399)

F.P.Bundy (Gen.Elec.Research Lab., Scheuctady, N Y);
J.Appl.Phys. 32, 483-8 (1961)

“圧力”が熱起電力が0~72 Kbarと100°CのΔTにてコンスタント, pt Ni, アルメル, pt-10% Rh, Cu, クロメル及びNi-18% Moについて測定された。これらの金属対から出来ている熱電対の圧力の相関関係が推論される。 (*)

酸化亜鉛と酸化ビスマス混合物の電氣的性質 (C.A. 19399)

M.S.Kosman & I.A.Gesse; Uchenye Zapiski Leningrad.
Gosudarst.Pedagog.Inst.im A.I.Gertsena 148, 85-90
(1958)

電媒定数を電気伝導度σが研究されている。またσの温度依存性についても測定されている。ここで高いε (to 2000)になる特異な性質がある。初期に於いてはεは~10位の値である。試料の電気容量が10⁶ c/secの周波数でkdGの方法で測定さ

れた。(CA 52 11575d) (*)

低温度に於ける MnBr_2 の熱的及び磁氣的性質 (C.A.19406)

J.W.Stout, Wayne B.Hadley, and C.L.Brandt; U.S.Dept.Com.,
Office Tech.Serv., PB Repts, 143420, 4pp (1958)

MnBr_2 の熱含量が $1.7 - 2.0^\circ\text{K}$ の範囲にて測定されている。 2.16°K にて,
 30 cal/deg.mol の過剰のとき, 熱含量に鋭いピークが生じる。
 2.16°K にて, 磁気エントロピーは $0.49 R \ln 6$ であつた。

MnO , MnSe , 及び MnTe の高温磁気感応度 (C.A.19406)

John J.Banewicz, Robert F.Heidelberg and Allan H.Huxem;
J.Phys.Chem. 65, 615-617 (1961)

χ が $27 - 297^\circ\text{C}$ で測定され, $800 - 1500 \text{ oe}$ であつた。Weiss-Curie
定量 C_m 及び 327°C 以上のデータから計算された θ が次に与えられている。 C_m :
 3.78 (MnO), 3.68 (MnO), 4.02 (MnSe), 4.46 (MnTe)₁,
 θ : 461 (MnO), 430 (MnO), 297 (MnSe), 584 (MnTe)₀

塩化コバルトの磁氣的相遷移 (C.A.19407)

W.Van der Lugt & N.J.Poullis; Physica 26, 917-21
(1960)

Neel温度が $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の単結晶に対して外部磁場の関数として測定され
た。外部磁場は $0 - 10000 \text{ oe}$ であり, 選択軸に沿つて示しており, 及びそれ
に対して垂直な方向に沿っている。

単結晶のかなり正確な迅速格子定数測定 (C.A.19413)

Charles W.Tucker, Jr., and Peter Senico; U.S.At.Energy
Comm.AECU-3428, 5pp (1956)

基準試料として CdO を用い, 制限角度内で振動させることにより立方単結晶の格
子定数が測れた。結果は hiF , MgO , KCl , KBr , NaCl , KI 及び Ge について得られ
た。平均値からの平均偏倚は 0.006% のみであつた。 (*)

溶融塩混合物 (V) 溶融塩系で蒸気圧測定から活量の決定

(C.A. 19443)

H. Bloom and B. J. Welch (Uni. Auckland, N.Z) ; Trans. Faraday Soc. 57. 61-8 (1961)

1003°K で蒸気圧測定が $\text{CdCl}_2 + \text{AgCl}$, $\text{PbCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$, $\text{CdCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$, $\text{NaCl} + \text{PbSO}_4$ 及び $\text{CdCl}_2 + \text{PbSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ 系に対してなされた。アルゴンが搬送ガスとして用いられた。混合物の揮発成分は二価金属塩化物であった。 (*)

起電力法を使用した固体酸化物の伝導度の性質についての研究

(C.A. 19556)

S. F. Pal'gueo and A. D. Neuimin ; Trudy Inst. Elektrokhim., Akad. Nauk S. S. S. R. Ural. Filial 1960 No. 1, 111-18

次の固体電解質が研究された。 $\text{ZrO}_2 - \text{CaO}$, $\text{ThO}_2 - \text{CaO}$, $\text{CeO}_2 - \text{MgO}$, $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$, $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{CaO}$ 。次のセルの e, m, f が示されている。

$\text{Pt} | \text{Fe}, \text{FeO} | \text{電解質} | \text{Cu}_2\text{O}, \text{Cu} | \text{Pt}$ 。温度は 600-1000°C, また、次の二つの電解槽が研究されている。 $\text{Fe}, \text{FeO} | \text{固体電解質} | \text{CuO}, \text{Cu}$ 及び $(\text{Pt})\text{O}_2 | \text{固体電解質} | \text{O}_2(\text{pt})$ 。気体として純粋酸素, 空気アルゴンと空気のいろいろの割合の混合物が用いられた。 (*)

溶融塩電解に於ける残余電流と陰極電流効率 (C.A. 19554)

M. V. Smirnov ; Trudy Inst. Elektrokhim., Akad. Nauk S. S. S. R., Ural Filial 1960 No. 1, 3-6

低原子価の金属のイオンの濃度は零であるという仮定がある。実験的にも, この仮定は, 陰極及び陽極空間の分け前なく開放容器中の電解にて, ほとんど達せられた。このことから, 次のことが云える。残余電流は電解質の金属イオンの濃度の増加と共に増える。 (*)

アルミニウム金属の量を測定するための放射性同位元素

(C.A. 19558)

L.Bozóky and D.Vödrös (Research Inst.Phys.,Budapest) ;
Act.Tech.Acad.Sci.Hung 28,133-44 (1960) (in English)

電解炉中の金属アルミニウムの量の決定を同位元素とする最もよい方法が試験された。完全な均一化が電解炉中で約1時間起る。照射の危険を減らすために短い半減期の同位元素が好まれる。Fe⁵⁹及びAu¹⁹⁸が適当であると思える。 (*)

炎光分析の最近の状態及びその非鉄金属の性質の研究への
応用 (C.A.20527)

M.E.Britske ; Spektre Analiz v.Tsvetnoi Met (Moscow)
Sbor. 1960 10~17

最近炎光分析の傾向について概観した。

(Referat zhur khim 1961 Abrut No.1031 より)

半導体の光度計の性能を上げる為に反射能を下げる被覆物
(C.A.20528)

J.R.Jenness, J.r ; J.Opt.Soci Am.51 798 1961

Faber (et.al) の技術 (C.A.55 12033h) をレポートした。

溶融物からの結晶成長の成長条件における理想度 (degree
of ideality) の影響 (C.A.20562)

H.Piebst ; Z.Physik.Chem., 216, 304~33 (1961)

溶融物からの結晶成長が理論的に考察され、新しい観点から説明された。理想度を決定する因子が発見された。実際的な実験でCaF₂結晶が "sinking" 法で成長させられた。このようにして得られた結晶の ideality の研究は理論と実際がよく一致することが判つた。

高温 X 線回折の研究 II UC と UC₂ (C.A.20568)

I.F.Ferguson, R.S.Street, T.N.Waters, ; At. Energy
Research Estab., Memo.M-819 5pp (1961)

X線の粉末法による回折の研究でUC_{0.83} と UC_{1.82} の格子定数が温度の比例函

数であることが示された。UC_{0.83} に対しては 20°~690° までは $a_t = 4.9592 [1 + (10.98 \pm 0.08) \times 10^{-6} t] \text{ \AA}$ 。UC_{1.82} に対しては 20°~935° まで $a_t = 3.5256 [1 + (16.56 \pm 0.23) \times 10^{-6} t] \text{ \AA}$, $c_t = 6.0014 [1 + 10.43 \times 10^{-6} t] \text{ \AA}$

鉄-アルミニウム, 鉄-バナジウム, 鉄-モリブデン系の
 $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ 平衡曲線と熔融曲線の解析への正則溶液の理論の適用

(C.A.20586)

A.G.Lesnik & V.P.Skvorekuk; Dopovidi Akad.Nauk Ukr.
R.S.R.1960, 1408-12

高温に於ける Fe-Al, Fe-V, Fe-Mo の相平衡曲線と熔融曲線が研究された。相平衡に関しては正規溶液の平衡の等式が用いられた。溶液は合金の低濃度の範囲と述べられた化合物の m.p. の範囲では正則であるとみなすことができた。原子間相互作用のパラメーターに対して得られた結果と理論的平衡及び熔融曲線は実験の結果と一致した。

熔融物と吸湿性ガラスの赤外線スペクトル分析 (C.A.20619)

J.D.Mackenzie, R.S.McDonald, W.K.Murphy; Rev.Sci.Instr.
32, 118-21 (1961)

室温におけるガラスとその 1000° に於ける熔融物の赤外線吸収の測定に二つの方法が発展させられた。垂直のフィルム装置の中で脱水と試料の厚さの調節が同時に行なわれる。高温に於ては流動中のフィルムの破損は、水平なフィルムの装置によつてとりつくろうことができる。適当な薄いフィルムの形成によつて急速な水の吸収が妨げられる。これらの方法は常法である KBr 錠剤法の適当でないような高吸湿性物質に対して特に適している。2つの方法の利点はガラス様と溶液の B₂O₃ を 1000° まで測定することによつて示された。

マンガンを含む亜鉛の合成ケイ酸塩の相組成と発光性と構造

(C.A.20747)

V.V.Osiko; Zhur.Nesrg.Khim. 5, 297-305 (1960)

ZnO と Zn_2SiO_4 の間の組成範囲において合成混合物は、独立相としてこれら二つの成分を含む。 $Zn_2SiO_4-SiO_2$ 範囲内の組成は単一の相を形成する ($100-x$) $ZnO \cdot xSiO_2 \cdot 1.2MnO$ の組成の活性化試料は $1000-350^\circ$ にシンターすることによつて調製される。これは偽平衡相を形成していると考えられる。発光の組成に対する依存性を説明するために Si イオンの Zn による置換を基にして結晶学的モデルが提出された。

鉛融解物と炭素飽和鉄融解物間の銅の分配 (C.A.20851)

G.Urbain.; Arch.Eisenhütew. 32, 303-4 (1961)

Pb と C 飽和 Fe を黒鉛のルツボで $1415 \pm 5^\circ$ に加熱し, Cu を加える。Fe 中の Cu は抽出後比色定量し, Pb 中の Cu はポーラログラフイーで定量する。
Cu (Pb) / Cu (Fe) の実験的平均値は 2.05 であつた。

ジルコニウム酸化物の蒸発 (C.A.21710a)

M.M.Nakata 他 2 名; U.S.At.Energy Comm. NAA-SR-6095, 10 PP (1961)

$2410 \sim 2830^\circ K$ におけるジルコニウム配化物の蒸発速度が Knudsen 流出法によつて測定された。その蒸気の組成は質量分光計によつて決定された。これらの結果と文献から得られる熱力学的性質とを用いてジルコニウム配化物の解離エネルギーを計算した。
 $D(ZrO) = 7.8 \pm 0.2 \text{ e.V.}$ $D(ZrO_2) = 14.9 \pm 0.2 \text{ e.V.}$

KF の揮発 (C.A.21711f)

A.I.Zatsarin 他 1 名; Soobshcheniya Dalnevostoch.Filiala im,V.L.Komarova, Sibiv Otdel, Akad, Nauk S.S.S.R. 1960, No.12, 43-7

KF は $850-900^\circ$ で分析目的に対して溶融剤として有用であるが、実際にはその融点までは揮発しない。融点以上 50° で著しい蒸発が始まる。温度上昇は蒸発速度をかなり増加し、最大値は 1200° で達せられる。溶融 KF の蒸発は溶融 NaF の揮発に関して得られた方程式によつて表わされる。

金属溶液の浸透圧 (C.A. 21714i)

A. Krupkowski; Bull. acad. polon. Sci, Classe 1 V5, 313-22
(1957)

物質の "ersatz pressure," なるものが考えられた。それを純粋成分と液状混合物に適用した。金属混合物中に存在する成分が浸透圧を働かせると考えた。熱力学的考えにもとづいて浸透圧と関係する成分の活量との関係を表わす方程式が求められた。それ故、もし活量が既知ならば浸透圧が計算し得る。理想溶液に対しては浸透圧は $P_{osm} = RTN_1/V_{01}$ なる関係から計算される。この式で V_{01} は純粋成分のモル容積である。例として、1300°K における Ag-Pb 合金溶液について計算された。

凝固点近くの粘性と密度 (C.A. 21714f)

F. P. Kesamanly; Izvest. Akad. Nauk. Azerbaidzhan. S. S. R.,
Ser Fiz-Mat. i Tekh. Nauk 1959, No. 6, 53-6

PhCl, PhBr と PhI の凝固点近くの温度における粘性と密度の温度による影響が求められた。液体の分子量が大きいほどその粘性は大であり、凝固点近くで顕著な増加を示す。PhBr と PhI の粘性は指数法則に従うが、PhCl は凝固点近くである程度の偏倚を示す。これは多分この温度において PhCl の分子構造が変化するためであろう。

溶融塩の電気伝導度 (C.A. 21728b)

Michel Bizouard; Compt. rend. Congr. Soc. Savantes Paris
et depts, Sect. Sci 84 123-6 (1959)

溶融塩電池の抵抗を測定する場合の電極の分極現象を少なくする方法が考えられた。標準抵抗を横切る電圧と溶融塩中の二つの電極間の電圧とが高いインピーダンス回路で 10^{-3} Amp 程度の同じ電流で比較された。LiNO₃ と NaNO₃ の混合物に対しては比電導度は加算的性質を示す。ある温度における混合物の比電導度はその温度における純粋塩の比電導度を結んだ直線上になる。

Na-K-Cl-Br 三元素の固態平衡状態図 (C.A. 21736i)

Nauyen - Ba Chanh; J. Chim. Phys 58, 500-5 (1961)

格子常数と $111/200$ 線の比較強度の X 線粉末研究がその系の分析に用いられた。(*)

KCl-KBr 固溶体のその欠陥に関する二、三の性質について
(C.A.21739f)

M.N. Treskina 他 1 名; Izvest. Vysshikh Ucheb Zavedenii
Fiz 1961. No. 2, 55-9

固溶体の物理的性質におよぼす成分の影響をきめる Schottky 型欠陥の役割が溶融混合物から出来る KCl-KBr 固溶体の結晶によつて検討された。290 と 620° におけるイオン伝導 σ と KCl 濃度 N_{KCl} との関係は $N_{KCl} = 4.4 \text{ mol\%}$ の最少値と、 $N_{KCl} = 1.6 \text{ mol\%}$ の最高値を示す。vacancies の濃度 X_v 、線膨脹係数、それと融点は $N_{KCl} = 4.0 - 5.0 \%$ の組成で最大値を示す。微細硬度 H_u は $N_{KCl} = 4.0 - 5.0 \%$ で最高であり、この組成は σ の最小値に相当する。最高欠陥は KCl の少量を含んだ溶液に認められ、 X_v の同じ値の時、 H_u は N_{KCl} とともに増加し、同じ N_{KCl} に対しては X_v の増加とともに σ が減少し、 H_u が増加する。

LiF の可塑性におよぼす不純物の影響に関する格子定数の研究
(C.A.21742a)

W.L. Phillips; J. Appl. Phys. 32 751-2 (1961)

LiF の格子定数 a の温度を函数としたデータが Johnston と Gilman の理論によくあう。

K_2TiCl_6 の結晶構造 (C.A.21744b)

J.A. Bland 他 1 名; Can. J. Phys. 39, 941-4 (1961)

K_2TiCl_6 の結晶構造が X 線回折によつて求められた。立方格子で Space group は $Fm\bar{3}m$ であり $9.792 \pm 0.005 \text{ \AA}$ の Cell edge をもつ相互間隔は Ti-Cl が $2.35 \pm 0.03 \text{ \AA}$ 、K-Cl が $3.46 \pm 0.03 \text{ \AA}$ である。

起電力測定結果から $PuCl_3-KCl$ 系の二三の熱力学的性質
(C.A.21778i)

R. Benz; J. Phys. Chem. 65, 81-4 (1961)

Pu(1) | PuCl₃-KCl(1) | Cl₂(g)型の可逆型電池で起電力測定実験を行ないPuCl₃の生成自由エネルギーを650-800°の温度とPuCl₃-KCl溶液組成の函数として示した。1気圧における過冷却の純液体PuCl₃の生成自由エネルギーは $\Delta F_1^0 = -206 + 0.03858T$ Kcal/mol (958~1014°K) によつて与えられる。固態PuCl₃の標準生成自由エネルギーは $\Delta F_1^0 = -221 + 0.05328T$ Kcal/mol (958~1014°K)によつて与えられる。

電解質溶液の統計力学 (C.A.21905b)

G.Kelbg; Termodinamika i Stroenie Rastvorov, Moskov. Akad. Nauk S.S.S.R., 1959, 28-35.

二元強電解質のモル電導度に対して一つの式がOnsager-Falkenhagen法によつて理論的に求められた。 $A = A_0 - A_1 - A_{11}$, $A_1 = \{(|e_1 e_2| A_0 \alpha) / (3DKT)\} (q/1-q) A_i(\xi)$, $A_{11} = \{[(\nu_1 e_1^2 + \nu_2 e_2^2)] / (54\pi 10^{14} \eta)\} B_i(\xi)$, ここで A_0 は無限稀薄溶液のモル電導度, $q = (w_1 e_1 - w_2 e_2) / [(e_1 - e_2)(w_1 - w_2)]$, w_i は i イオンのマサツ性, ν_i はこのタイプのイオンの数, η は溶液の粘性, L は Loschmidt の数, D は誘電恒数, 函数 $A_i(\xi)$ と $B_i(\xi)$ は変数 $\xi = \phi \alpha$ に従つて K によつて表示されている。この式で ϕ は Debye の変数で α はイオン結合の原理にもとづいて Short-range force を特徴づける変数である。 $U_{ij} = (e_i e_j / Dr) (1 - e^{-\alpha r})$ その結果を他の理論および実験結果と比較した。

Al の陽極としての特性 (C.A.21906b)

Jozsef Kem; Folyoirat 67, 97-9 (1961)

Al の電極電圧に関する因子についての議論, 電圧におよぼす接解金属の影響についての解説がなされた。

電解質固溶体の分解電圧の測定 (C.A.21910i)

S.F. Pal'guev 他2名; Trudy Inst. Elektrokhim; Akad. Nauk S.S.S.R., Ural. Filial 1960, No. 1, 105-10

方程式 $E_1 - E_3 = E_0$ (E_0 は左の電解液の分解電圧) が数学的に解析され, つぎの型の電池を考へてみることによつてこの式を検討した。Ag | AgBr | 固溶体, AgBr.

て理想的である。イオンが同じ大きさならば configurational entropy は理想溶液と等しい。又イオンが同一の原子価と結晶型をもつなら内部エネルギーは変化しない。理想溶液が半径の異なるイオンと共存するということは溶融塩の組織欠陥によつて説明し得る。(*)

組成 31 の粘度の測定 (C.A. 25400i)

S. I. Cohen 他1名; U.S. At. Energy Comm. CF-55-12-128(Del.), 3 pp (1955)

組成 31 (NaZrF_5) の粘度は 550° の ~ 1.13 cp. から 850° の ~ 2.9 cp. まで変化した。Nuclear Sci. Abstr. 14, Abstr. No. 83 (1960) による。

酸化物系の高温熱分析 (C.A. 25386c)

P. P. Budnikov 他1名; Poroshkovaya Met., Akad. Nauk Ukr. S.S.R. 1, No. 1, 75-81 (1961)

酸化物系の高温熱分析について考察されている。1500-2400 $^\circ$ の温度範囲において凝固と溶融温度を測定するために W-Mo 細片のジャンクションに Mo 板を溶接し、試料ホルダーとして利用できる W-Mo 熱電対が都合がよい。黒鉛の加熱管をもつ炉は 2400 $^\circ$ まで加熱するのに用いられている。管は炉の上から下に不活性ガス (酸素を含んでいない Ar, He, N) を循環させるために特別なキャップがつけてある。このキャップの使用は熱電対とルツボ中に入れたものに炭素が入るのを防ぐ。この方法は 2400 $^\circ$ 以下の温度で Mo と反応しない物質に対して良い結果を与える。

CdCl₂-ZnCl₂-Al と CdCl₂-TlCl-Al 系における相互反応

(C.A. 25445c)

A. P. Palkin 他2名; Zhur. Neorg. Khim. 5, 637-41 (1960)

安定な3成分セクションの状態図が与えられている。系における反応は次のように非可逆的に進む。 $3\text{CdCl}_2 + 3\text{ZnCl}_2 + 4\text{Al} \rightarrow 4\text{AlCl}_3 + 3\text{Cd} + 3\text{Zn}$;

$\text{CdCl}_2 + \text{TlCl} + \text{Al} \rightarrow \text{AlCl}_3 + \text{Cd} + \text{Tl}$. (*)

起電力測定による溶融 $PbO-Na_2O$ 中の PbO の活量の決定

(C.A. 25657i)

V.V.Khlynov and O.A.Esin; Trudy Vrol.Potitekhn. Inst. im.S.M.Kirova No.91, 114-27 (1960)

種々な成分を有するスラッグ ($Pb/PbO, Na_2O, SiO_2/MgO/SiO_2$) 電解浴を二つ直列に連らねて $880 \sim 920^\circ C$ において E.M.F の測定を行なった。溶融スラッグ中の PbO に対する活量, 蒸発中の等圧, 等温下のポテンシャルの変化が E.M.F の資料から計算された。計算値の活量は液相シリケートからの Pb の還元資料から得られた値と一致する。 PbO の液相珪酸塩液は理想溶液から多くかけはなれていない。しかし $PbO-Na_2O$ 系では Na_2PbO_2 によつて大きくそれる。 (*)

第四周期の溶融金属 (Mn, Fe, Co, Ni, Cu) 中の炭素の溶解度

(C.A. 25666d)

B.P.Burylen.; Izvest.Vyshikh Ucheh.zavedenii, Chernaya Met, 1961, N 6

液相の Mn, Fe, Co, Ni, Cu 中の炭素の溶解度の式が誘導された。計算値は文献の資料とよくあつている。炭素の計算値による濃度と共融温度は次の如くである。

$Ni-C, 1314^\circ C \quad 2.0\% C; Co-C, 1319^\circ C \quad 2.7\% C; Fe-C, 1153^\circ C \quad 4.27\% C; \quad (*)$

ゲルマニウム中における Fe, Ag の拡散と溶解度

(C.A. 25670b)

A.A.Bugai, V.E.Kosenko, and E.G.Miselyvk; Akad.Nauk S.S.S.R, Tcrndy 3-go Soveshchaniya, Mo Scow 1957, 52-6 (Pub. 1959)

周期律表 I と VIII の金属の拡散, 溶解度係数と III と V のそれとは異つている。実験資料はゲルマニウム中の Fe と Ag に対する拡散, 溶解度係数の大きさ, 一般的な形は Cu, Ni のそれと類似していた。この場合機構はインターノードの拡散であると思われる。資料は *wert* と *zener* によつて提唱されたインターノード (*internode*) 拡散論から得られた計算値と比較された。

塩化物熔融内での酸化マグネシウムの塩素化の速度

(C.A. 26382h)

Ya, E. Vil'nyamskii, E. I. Savinkova., L. A. Borov-Skikh; Trudy
ural Politekh. Inst. im. S. M. Kirava 1960, No. 96, 74-81

700 - 1200°Cで4%のコークスを含む熔融光鹼石中に懸濁しているMgOの塩素化反応速度は $\%MgO_s = (g - Pr)^3$. Pは反応速度定数gは懸濁しているMgOの最初の含有量(%)の立方根を示す。この関係の図表的な表現は完全な塩素の時間の決定, 反応過程の反応速度定数を決定することが可能である。

自動DTA(示差熱分析)の簡単な装置 (C.A. 26553i)

V. Šatava 他1名; Silikáty 4, 272-7 (1960)

自動温度調節計の簡単な設計とDTA曲線の直接記録装置が示されている。半導体が両方の装置をつくるのに用いられている。

KCl-K₂SO₄ 熔融塩系; 密度, 表面張力, 関連性質

(C.A. 26583c)

R. W. Neithamer 他1名; J. Chem. Eng. Data 6, 197-9 (1961)

KCl-K₂SO₄ 熔融塩系の表面張力と密度を全成分範囲について測定された。表面張力はmax-bubble-pressure法をsingle-tube, single-bubbleにかえて測定し, Schroedinger式によつて計算した。密度はhydrostatic-weighing法をかえて測定した。いろいろな熔融塩成分の密度の直線を外挿し, 1100°における密度が得られた。結果は純粋なKClの密度に対し $d_4^t = 1.502 - 0.00058(t - 800^\circ) \text{ g/ml}$ の式で表わされる。熔融K₂SO₄の密度は $d_4^t = 1.858 - 0.00055(t - 1100^\circ) \text{ g/ml}$ である。純粋なKClの表面張力は $\gamma_t = 96.0 - 0.071(t - 800^\circ) \text{ dynes/cm}$ であり, K₂SO₄ に対しては $\gamma_t = 140.2 - 0.072(t - 1100^\circ) \text{ dynes/cm}$ である。熔融塩に対する温度係数とmolal free surface energyが1100°で与えられている。

熔融体の密度測定 (C.A. 26555c)

B. A. Glagovskii; Izmeritel'naya Tekh. 1960, No. 12, 48-50

高温における容器中の溶融体のレベルを測定するために用いた装置を高温溶融体の密度を測定するために使用した。(ibid.1959, No.10, 54-6). 溶融体の体積は装置によつて測定され,そしてこの測定された体積は重量がわかつており,溶融体の密度がきまる。装置は手動あるいは自動的に操作することができる。

無機の溶融塩と溶液の分子音速度 (C.A.26587d)

S.V.Subrahmanyam 他1名; J.Phys.Soc.Japan 16, 1447-9 (1961)

超音波と密度のデータから LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3 , LiCl , NaCl , KCl , LiBr , NaBr , KBr , NaI , KI 溶融塩において,モル体積 (M/ρ) と音速度 V の間に $MV^2/\rho = S$ の関係がある。ここで S は温度に関係しない常数である。分子音速度 S は加成性がある。 (*)

溶融塩中の超音波の吸収と速度 (C.A.26587f)

R.W.Higgs 他1名; J.Acoust.Soc.Am. 32, 1108-15 (1960)

測定はパルスを用いて,溶融 KNO_3 , AgNO_3 , LiNO_3 , CdCl_2 , $\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3$ 混合物などについてなされた。それらの塩は会合液体として振舞つた。 (*)

起電力データから $\text{PuCl}_3 - \text{NaCl}$ 系の熱力学的性質

(C.A.26634h)

R.Benz 他1名; J.Phys.Chem. 65, 1056-8 (1961)

温度 (640-755°) と組成 (PuCl_3 のモル分率 0.5-0.75) の函数としての起電力データは可逆電池 $\text{Pu}(l) | \text{PuCl}_3 - \text{KCl}(l) | \text{Cl}_2(g)$ に対して報告されている。ポーラスな ThO_2 の隔壁は Pu 電極と電解質の相互溶解速度をへらすために用いられている。ラウルの法則から無視できる偏倚が $\text{PuCl}_3 - \text{NaCl}$ 系に起る。固体 PuCl_3 生成の導かれた標準フリーエネルギーは以前に求められた値 (C.A.55, 21778i) と一致している。

溶融塩の研究 III

硝酸銀 - 硝酸アルカリ混合物における混合熱 (C.A.26638f)

O. J. Kleppa 他2名 ; J. Chem. Phys. 35, 175-80 (1961)

Li, Na, K あるいは Rb 硝酸塩と AgNO_3 の二元液状混合物における混合のエンタルピーが測定されている。混合のエンタルピー (ΔH^M) は Li と Na 硝酸塩のプラスの値から K と Rb 硝酸塩のマイナスの値まで規則正しく変化した。2次の影響は無視して混合のエンタルピーは次のような半数式関係によつて示される。

$$\Delta H^M \cong -X(1-X)[140\delta^2 - 24(\delta - 0.01)] \text{ kcal/mole}$$

パラメーター δ は $(d_1 - d_2)/(d_1 + d_2)$ である。ここで d_1 と d_2 は二つの純粋な成分のイオン間距離の特性を示した値である。この表現において δ^2 の項は多分実質的にイオンであるところの二元アルカリ硝酸塩に対する平衡からとつた。

溶融浴中での反応のケミカルポテンシャルの計算

(C.A. 26794)

Mauric Abraham 外2名 ; Compt. rend. 252, 4148-50 (1961)

(*)

2. アルミニウム

A.

クリオライト-アルミナ融液の電気伝導度におよぼす炭素の影響

(C.A. 18391c)

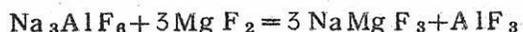
M. M. Vetyukov 外1名 ; Nauch. Doklady Vyssei Shkoly, Met. 1958, No. 1, 247-51

クリオライト-アルミナ浴中での電解には不純物として存在する炭素が重要である。C (5%) は伝導度35%低下させる。電解が長時間にわたれば電気伝導度は元の値に近づく。Al₄C₃ が生ずるという根拠が見出された。

アルミニウム浴中の電解液の性質に及ぼす酸化マグネシウムの影響 (C.A. 18393b)

E.A.Zhemchuzhina 外3名; Izvest.Vyssshikh Uchb.Zavedenii, Tsvetnaya Met.4, No.1, 71-6 (1961)

電解液にMgOを添加すればAlF₃がMgOによつて中和されるためにMgOは急速に消費される。MgOの量を7%に保持した場合、



なる反応は妨害されることなく進行する。

AlB₂の製造およびその安定性 (C.A. 18407a)

H.J.Becher; Z.anorg.u.allgem.Chem. 308, 13-22 (1961)

AlとBをH, Arまたは真空中で加熱することによりAlB₂を製造する場合の条件について調べた。微粉末状成分のペレット混合物を800°Cで処理することにより最大収率が得られる。反応生成物はAlB₂, 未反応Alおよびβ-rich相(AlB₃₀₋₄₅)を含む。AlB₂の収率が不十分であるのは安定かつ反応性のないAlB₃₀₋₄₅相の生成に起因する。弗化物の安定性はAl > Mg > Liの順に減少する。

アルミナ製造におけるNa₂SO₄の利用 (C.A. 19159i)

Z.S.Tkacheva; Materialy Vsesoyuz.Soveshchaniya po Khim.i Tekhnol.Glinozema, Akad.Nauk S.S.S.R., Sibir, Otdel., Novosibirsk 1958, 195-203

Bayer法で用いられる原料および燃料から生ずるSは反応過程を妨害し、生産性を低下させる。これはボーキサイトをNa₂SO₄と加熱することによつて避けることができる。

純溶融氷晶石のイオン構造

(I)真空昇華による純無水弗化アルミの製法 (C.A. 19356)

M.Rolim(I.N.S.A.); Bull.Soc.Chim.France 1960, 267-70

1050°Cで真空昇華によるAlF₃の製法のための処法と装置が記されている。

B.

α -Al₂O₃ (C.A. 19070 f P)

Deutsche Gold- und Silber-Scheidenanstalt vorm.
Raessler; Ger. 1,062,689, Aug. 6, 1959

触媒または担体として適当な純 α -Al₂O₃の製造について述べる。すなわち空気、酸素または酸素を含む混合ガス流中700~1000°でAlF₃を熱分解することによつて α -Al₂O₃が得られる。

廃ガスからクリオライトの製造 (C.A. 19166)

Grady Tarbutton 外3名; U.S. 2,981,598, Apr. 25, 1961

F:P₂O₅の比が5:1以上であるような硫酸溶液にNaおよびAlの硫酸塩を加えることによりNa₃AlF₆が得られる。生成物はF<85, P₂O₅<0.1, SiO₂<0.6, Fe₂O₃<0.25, SO₃<5.0%を含む。

Al₂O₃ (C.A. 19169 c P)

Pechiney-Compagnie de produits chimiques et electro-metallurgiques; Fr. 1,212,794, Mar. 25, 1960

Alアマルガムを用いて、見掛け比重0.01の純Al(OH)₃と比重0.07, 比表面積285m²/g, 粒子の大きさ10m μ のAl₂O₃が製造される。すなわち0.1%のAlを含むアマルガムを不活性雰囲気中で300°から30°に冷却すればHg表面上のAl膜は湿潤空気によつてAl(OH)₃を生成する。これを剥離し500°で焼成すればAl₂O₃を得る。

陽極的にアルミニウム被覆されたステンレススチール

(C.A. 20732 P)

S. Narita; Japan. 8918 ('60) July 11

例えば18-8 SSがNa₃AlF₆ 3.25, NaF 17.5, NaCl 25, KCl 25% 700°の溶融塩につけられることによつて予熱され, Be 0.4-0.6と非炭素鉄

0.5—0.8 %を含んだ720° の溶融アルミニウムの中に約5分20KCで振動して漬けるNの中で740—750° で過剰のAlをその表面から除くために振動させる表面のAl層の厚さは0.01—0.012mm で合金の層は0.002—0.0025mmであった。

(*)

高純度アルミニウムの製造における電解槽 (C.A. 21922dP)
Vereinigte Metallwerke Rarshofer-Berndorf Akt-Ges ;
Ger. 1, 092, 668, Nov. 10, 1960

高純度アルミニウムが電解槽中で正確な寸法の陽極を適当にはなして電解することによつて造られた。好結果は少くとも1400mmの長さで700—1000mm巾、陽極間隔は40—50mm, 10,000—20,000 Ampの電力であつた。

蒸溜法によるAlの精錬 (C.A. 24508-h)

A.I. Belyaev and L.A. Firsanova ; U.S.S.R. 136,567 Mar
14, 1961.

溶融Al上をNaClの蒸気を通して精錬することに成功した。これらのプロセスは真空中で行なわれ、グラファイトの筒状形をした反応装置からなっている。このグラファイトの筒の底の部分はNaClの蒸発系、中央部は反応系、上部は凝縮系となつている。NaClを1000°Cに保たれた反応系を通するとAlと反応してAlCl₃とNaになり、共に上部まで蒸発していき、800°Cに保持した凝縮系で更に反応してAlとNaClになり、Al中に含有しているFe, Si, Cu, Mg等が除去できる。

アルミニウム製造用電気炉 (C.A. 26800P)

Rheinstahl Union Brückenbau Akt.-Ges ; Ger. 1,088,234
Sept. 1, 1960

炭素陽極の構造および支持法を改良した。

3. アルカリ，アルカリ土

A.

アルカリハライド結晶の接触溶融速度 (C.A.18226i)

P.A.Savintsev 外2名; Izvest.Vyssshikh Ucheh.Zavedenii.
Fiz. 1960, No.4, 107~9

KCl-KI, NaCl-KI, NaBr-KI系混合物の焼結過程および電気伝導度の研究から接触溶融の初期状態は最低溶融温度をもつ成分が生成される瞬間まで固相成分の相互溶解からなるということが示された。液相との接触面で固相は溶解し、溶融が進行する。

溶解速度は液体中における拡散速度に関係する。混合物の接触溶融速度は次式で示すことができる。

$$V = k e^{-U/RT} \quad (*)$$

アルカリ金属の溶融炭酸塩の電気伝導度

(I) $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$ 系 (C.A.19551)

S.V.Karpachev and G.V.Vorobev; Trudy Inst.Elektrokhim.,
Akad.Nauk,S.S.S.R.Ural.Filial 1960 No.1 61-4

溶融混合物はpt ルツボ中に保たれている所のアランダムから出来ている小さい管の中で電解が行なわれた。電極は白金，温度は700-1000°C温度と比電気伝導度との関係がある。また，875°Cにて溶融 Na_2CO_3 と K_2CO_3 のいろいろの混合物の比伝導度及び等伝導度をも示めている。 (*)

溶融アルカリ塩中への金属ナトリウムの溶解度 (C.A.19551)

Shiro Poshizawa and Nobuatu Watanabe; Tech.Repts.Engr.
Research Inst.,Kyoto Uui. 10,201-9 (1960)

NaOH-NaBr-NaI浴からアマルガム法により電析したNaは溶解及び分散又はNaOHとの化学反応のために浴中に再び戻る。NaIは浴の表面張力を増加させ

るのに役立つ。そしてNaの分散を妨げる。 (*)

アルカリ塩化物の電解の工業的進歩 (C.A.19557)

Jaroslav Sucharda (Spolek pro chemickou a hutní výrobu, Usti n.L., Czech); Chem. průmysl 11, 225-9 (1961)

水銀陰極での電解は40,000 Aまで進歩した。陽極面積は2.28 m², 槽の大きさは1.27 × 1.45 m Hgは955 Kg 充せる。そして水銀の平均の厚さは3.5 mmである。最大消費量は陰極効率95%で3130-3200 Kw·h 塩素の濃度は0.2-0.6%の水素をもつた98.7-99.2% NaOHの濃度は48-50%であった。

30000 Kg/cm² までの圧力下でのリチウム及びナトリウムの融点の研究 (C.A.20555)

E.G. Poponyatovskii; Fiz Metal i Metalloved Akad Nauk S.S.S.R. 11 476-7 (1961)

Li (99.8%) 及びNa (99.8%)の融点を求めた。圧力をマンガニンマンノメーター(精度±100 Kg/cm²)で測定し温度をFe-ニクロム熱電対(精度±1.5°C)で測定した。Li 及びNaの融点は各々1気圧での値182°及び97.5°C から30000 Kg/cm²で234°及び248°Cに単調に上昇した。溶融曲線上でS.P点は全く見出されなかつた。

アルカリハライド結晶のための接触溶融の性質 (C.A.20561)

P.A. Savintsev, V.E. Avericheva, V.Ya. Zlenko; Doklady Akad Nauk S.S.S.R. 127, 828-30 (1959)

アルカリハライド結晶の混合物のX線の研究が高温でKuznetsovによつて述べられた装置(C.A.51, 5544a)によつて研究された。KCl-NaCl混合物に対してのX線図は600°までならそれぞれの組成を示すがこれらの線は630°以上になると消えて固溶体の線になる。KCl-KIの共融混合物の場合は均一な固溶体を生成しないことがわかつた。この場合共融混合物と共融解物とのX線図は同じとなる。拡散過程がKCl-KBr, NaCl-NaBr, KCl-KIの単結晶の接触融解物の各温度に対して研究された。固溶体の生成に必要な時間は接触融解温度が近づくと共に減少する。

拡散過程がKCl-NaCl, KCl-KBr, NaCl-NaBr等の固溶体KCl-KIの如き共融混合物を形成する結晶の接触融解に先決するということを実験的に示した。

バリウム・フェライトの構造 (C.A.20569)

Z. Ziolkowski; Prace Inst. Hutniczych, 12, 193~7 (1960)

バリウムフェライト $BaO \cdot 6Fe_2O_3$ を基体とした磁性体の新しい組成が分離され $BaFe_2O_4$ と決定された。この化合物は淡褐色で非磁性体である。それは Zenantio-tropic で polymorphic α, β, γ に結晶し、その空气中酸素中での m.p. はそれぞれ 1421° と 1435° であった。 920° まで安定な α 層の種々の性質が決定された。すなわち針方晶系で $a=8.878$, $b=23.00$, $c=5.168$, \AA $Z=9.65$ X線 4.92 .

炭酸マグネシウムと炭酸カルシウムの熱分解の動力学

(C.A.20581)

L. Bachmann, E. Cremer; Z. anorg. u. allgem. Chem. 309, 65-70 (1961)

$MgCO_3$ と $CaCO_3$ は $810-30^\circ$, $P_{CO_2} = 500\text{mm}$ で 25-67% 分解された。酸化物層を希酢酸で溶解したのち、残った炭酸塩を同方法で分解する。分解の速度は酸化物を除去することによつて変化しない。分解の増加に伴う炭酸塩の分解速度の減退は炭酸塩表面の減少と炭酸塩結晶それぞれに異なる反応性に帰せられ、酸化物層の阻害に依るものではない。分極と電子顕微鏡を用いての実験に依ると分解の際形成される酸化物結晶の大きさは温度と P_{CO_2} に依る。或る条件下における大きさは、炭酸塩表面上での核成長の速度(律速段階)と、酸化物粒子の成長の速度との相互作用の結果決められるものである。

溶融 LiCl-KCl 共融混合物におけるイオウの種々の酸化状態の pO^{--} に対する理論見かけ上のポテルンシヤル図

(C.A.20723)

R. Molina; Bull. soc. chim. France, 1961, 1001

溶融 LiCl-KCl 共融混合物の 400° の溶液における種々の酸化状態にあるイオウ

の種類が述べられている。それらが行なう種々の反応が総説されている。これらの実験事実の説明は O^{2-} 濃度の $-\log$ の函数として種々の酸化還元系の見かけ上のポテンシャルの理論量に相当する線図に基いている。

KClO₃ の熱分解 (C.A. 20741)

S. Tobisawa; Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 89-90 (1961)

KClO₃ の熱分解の示差熱分析が成された。分解は500°で始まる。

アルカリ土類硫酸塩の熱分解 (C.A. 21501)

A. Rehman, A. Chughtai, Badaruddin; Pakistan J. Sci. Ind. Research 3, 52-6 (1960)

酸化金属, SO₂, Oへの硫酸塩の分解はSiO₂ によつて促進される。無定形SiO₂ の普通の資源である珪薄土は通常手に入らないので煙突塵が充分代用しうる。Ba, Ca, Mg, Sr の硫酸塩は煙突塵の存在下において分解が実質的に増加した。

MgF₂ の電解 (C.A. 21914d)

William E. Shaw; U.S. At. Energy Comm. NLCO 827, 69 pp (1961)

U金属製造の副産物としてMgF₂ スラグから有用物を回収するためにMgF₂ の電解実験を行なつた。UF₄ の還元剤として用いられるMg金属とUF₄ 製造に用いられるHF, F₂ 等弗化物について検討した。又スラグ中に少量のUを含んでいるから、それを容易に回収出来るように電解残渣中のU量が濃縮出来ると好都合である。電池の形状はMgCl₂ の電解と本質的には同じである。陽極の形状、陽極物質は実験中に消耗してくる。全実験の陰極はすべて電解槽である。MgF₂, CaF₂ とLiFの三共晶はMg金属を集めるのに非常によいものである。陰極生成物Fは一般に陰極をおかし、陰極物質の弗化物を作る。H飽和陰極を用いると陰極を保護し、都合のよいHFを生ずる。Uは低濃度で対流がない場合はスラグ中に濃縮する。

Mg 電解におけるエネルギー精算 (C.A. 21915d)

M. A. Eidenzon; Trudy Vsesoyuz. Alyumin Magnievyi Inst

1960, No 44, 151-6

電解槽の外部寸法が変わらないで電極の作用表面だけが増加することによつて電解槽の能力を高くする場合も陰極ガスにおける熱損失は実際には変化しない。 (*)

溶融アルカリ炭酸塩のイオン性 (C.A. 21937e)

Max.R.Lorenz; Univ.Microfilms, L.C.Card No.Mic 60-4528, 177pp.

溶融したアルカリ, アルカリ土類金属塩化物, 炭酸塩中での鉄の腐蝕 (C.A. 22055h)

V.P.Kochergin 他2名; Zhur.Priklad.Khim, 34, 1258-66 (1961)

溶融塩化物, 炭酸塩混合物中のアームコ鉄の腐蝕速度 (V) を重量法によつて測定した。Vは時間とともに減少するが2-2.5時間は殆んど一定値を示す。スケールをX線分析してみた結果, 主としてWüstiteとMagnetite からなること知つた。 (*)

溶融炭酸塩電解質における陽極分極曲線 (C.A. 23121f)

G.J.Janz, 外 1名; J.Electrochem. Soc. 108, 669-71 (1961)

500-900°C $10^{-8} \sim 10^{-2}$ amp/sq.cm で溶融炭酸塩電解質に対する Pt·Au, Ag の陽極分極曲線が報告されている。測定は Li, Na, $K/CO_3 = 4:3:3$ の三元混合物 (m.p. 397°) についてなされた。測定は Pt 電極と比較された。陽極での酸素の発生に寄与する種々なプロセスの理想的, 動力学的解析がなされた。600°C では速度を決定するプロセスは $MO + O^{2-} \rightarrow M + O_2 + 2e$ であり, 高温では金属析出, 陽極酸化物層の還元のごとき競走プロセスが陽極分極曲線の性質から注目されるように, より重要である。

Carnallite の電気分解による Mg の生産 (C.A. 23121h)

Wei-Tao Lio, 外7名; Ssu chuan Ta Hsueh Hsueh Pao-Tzu Jan K' o Hsueh (1959) No.4, 41-50

溶融カルナライトの電解によつてMgがえられた。カルナライトは最初110°Cで

4~5時間加熱され、その後250~300°Cに加熱、その上で3%のNH₄Clを添加し350~450°で加熱された。NH₄Clは蒸発してのちカルナラクトは750~800°Cに加熱され、完全に脱水、溶融する。700°Cにて0.5時間MgOを除き、750°Cで電解する。4-4.5V, 0.4(陽極) 1.0(陰極) amp/sq. cmで行なう産出量は-80%

石灰-五酸化リン系 (C.A. 24182e)

Gerhard Trömel, Wolf Dietrich Fix; Arch. Eisenhüttenw. 32, 209-12 (1961)

CaOが44-62%のCaO-P₂O₅系の液相線を熱分析によつて決定、種々の相の微晶構造は1200, 1400, 1500°に於いて磷酸塩カルシウムのX線回折によつてしらべた。2CaO, P₂O₅の融点は1350°, 3CaO, P₂O₅の融点は1810°で、1110°で α - β 変態をもつ、重 α -3CaO, P₂O₅は1470°以上で存在し、4CaO, P₂O₅は1710°の融点をもつ。

NaCl-KCl-NaF系中で適当な塩化物の溶融混合物の電気分解により工業用電池(固体陰極をもつ)によるNa-K合金の製造 (C.A. 24323d)

L.M. Monastyrskii; Trudy po Khim. i Khim. Tekhnol. 2, 657-9 (1959)

Na-K合金を溶融塩化物の直接電解によつて、Na製造用の標準工業用電解電池中で製造する条件が研究された。NaCl, KCl, NaFの混合物が電解質として使用された。電流は6500~7000 ampで陽極では0.36 amp/cm² 陰極では0.68 amp/cm²である。 (*)

高純度金属の製造に関する研究 (C.A. 24454-a)

W. Brenner, C. J. Marsel; U.S. Dept. Com., Office Tech. Sezv., PB Rept. 144, 572, 38p (1959)

Snの塩化物をEt₂O中にあるLiAl水素化物で還元して純度の高いSnを得た。又同じ媒質を用いてGaCl₃から分離した。Ba水素化物はBaのアマルガムとHとの

反応によりSbの水素化物から純度の高いSbを得た。

水酸化—炭酸アルカリ系 (C.A. 25445 f)

R. Cohen-Adad 他3名; Bull. soc. chim. France 1961, 356-9

$\text{LiOH-Li}_2\text{CO}_3$, $\text{NaOH-Na}_2\text{CO}_3$, $\text{KOH-K}_2\text{CO}_3$, $\text{RbOH-Rb}_2\text{CO}_3$
系の液—固平衡状態図が直接あるいは示差熱分析によつて測定された。系は単純な共融混合物をつくることを示した。そして限られた系列においてさえ、混合した結晶を与えるようにはみえない。LiOHに対するのを除いてすべての水酸化物はそれらの同質異像転移を示した。LiOHの場合には報告されている転移は真に炭酸塩の存在による共融である。

過塩素酸塩の示差熱分析 V. $\text{LiClO}_4\text{-KClO}_4$ 系

(C.A. 254456)

M. M. Markowitz 他3名; J. Phys. Chem. 65, 261-3 (1961)

CA 35, 14042d を参照。 $\text{LiClO}_4\text{-KClO}_4$ 系は 207° , LiClO_4 76 mole% で共融する簡単な共融型である。示差熱分析は分極と液相生成の影響の観点から考察された。

セシウム, ルビジウムおよびカリウムの四フッ化ハロゲン
錯化合物 (C.A. 25565)

L. B. Asprey, John L. Margrave, and Merlin E. Silverthorn;
J. Am. Chem. Soc. 83, 2955-6 (1961)

アルカリハロゲン化物をフッ素化すると MF_3 のような三フッ化物は得られないで、アルカリ四フッ化ハロゲン錯化合物 MClF_4 ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) が得られる。 MBrF_4 および MIF_4 はそれぞれ臭化物および沃化物をフッ素化することによつて MClF_4 の場合と同様にして得られる。これらの錯化合物は強力な酸化剤である。熱分解によつて MClF_4 からは ClF および ClF_3 が、 MBrF_4 からは BrF_3 が、 MIF_4 からは IF_5 がそれぞれ得られる。安定度の順位は $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K}$ であり、 H_2O との反応性の順位は $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ である。

熔融ハロゲン化金属中のそれら金属溶液の電導度 II

Na-NaI, K-KI, K-KF (C.A. 26589d)

H.R. Bronstein 他1名; J. Phys. Chem. 65, 1220-4 (1961)

CA 52, 14289i を参照。アルカリ金属-ハロゲン化物系の研究を NaI-Na, KI-K, KF-K にまでひろげた。結果は特別な試験温度において Na と K 溶液の挙動に著しい差違のあることを確めた。溶解した金属の当量電導度は K の場合には純粋な金属の場合に対して単調に増加する。しかし Na の場合は極小の谷をとる。後者の場合には電子は Na₂ 分子の共有結合中に捕獲されていると考えられる。稀薄溶液中の金属の当量電導度 A_M^∞ におよぼす陰イオンの分極を強める影響がまた示されている。たとえば 900° で A_M^∞ は KF-F では 800, しかし KI-K では 8100 ohm⁻¹ cm² equiv⁻¹ である。大きい I⁻ 陰イオンを分極するための陽イオン Na⁺ と K⁺ の力の相違とかくして電子運動に対する電位の障壁を低下させることは KI-K の 8100 に対して NaI-Na では 16,000 ohm⁻¹ cm² equiv⁻¹ の A_M^∞ の差に反映している。

カルボン酸によるセシウムの抽出 (C.A. 26760)

S.M. Karpacheva 外2名; Radiokhimiya 3, 272-83 (1961)

硝酸塩水溶液とカルボン酸 C₇-C₉(I) の間の Cs¹³⁴ の分配について 25° で水溶液の pH および硝酸ナトリウムの濃度 (II) の函数として求めた。一定の濃度 (II) では分配係数 α ($\alpha = \text{Cs concn. org.} / \text{Cs concn. aq.}$) は pH が高くなるとともに増加する。濃度が 2 モルのときの測定値の一例をあげると () の中は pH 値, 1.74 × 10⁻³ (0.3), 2.58 × 10⁻³ (2.14), 1.34 × 10⁻² (3.05), 8.43 × 10⁻³ (4.04) となる。pH 1.5 までは log α は一定で pH 5~6 までは直線的に増加する。 (*)

熔融塩化物電解による金属ナトリウム製造用の円筒形電槽の陽極中の循環用チャンネルの形状および表面の影響

(C.A. 26785)

L.M. Monastyrskii 外1名; Trudy po Khim. i Khim. Tekhnol. 3, No. 1 147-9 (1960)

次のような種類の陽極を用いた。

(1)中心に穴をあけたもの。(2)横断型のチャンネル。(3)穴をあけてないもの。

電解浴の組成はNaCl 42% CaCl₂ 58%である。陽極電流密度は1.12 A/cm²、陰極電流密度は0.85 A/cm²。Naの最高電流効率は、陽極(1)では69.9, (2)では63.2, (3)では70.9であつた。小電力の電解(10 kAmpまで)では穴をあけてない陽極を使用するほうが有利である。 (*)

溶融硝酸塩の電導度の機構 (C.A. 26789)

Frederick R. Duke 外1名; J. Am. Chem. Soc. 83, 3337-8
(1961)

多孔質のガラス板あるいは石英板で陰陽両極室を分離したU字型電槽を用い、陽極室にはLiNO₃とKNO₃の混合物を入れ、陰極室には純粋なNaNO₃を入れた。電解を行なつて陽イオン移動量を測定した。実験誤差の範囲内で、電解終了時の陰極室内のK:Liの比は電解前に陽極室に入れた両者の比と一致した。したがつて両イオンは同じ速度で移動することが明らかとなつた。 (*)

超軽リチウム合金 (C.A. 26964)

E.M. Saotitskii V.F. Tepckhova O.P. Naumkin; Tsvetrye
Metally 34, No. 5 58 (1961)

W, Zr, Ti, Al, C, Si, Be, Mg, Sr, CaとLi合金の比重が示してあるLiとMg-Al-Siの二元三元合金の14種の比重が示され合金の作り方が示されている。比重0.8~1.1 g/ccの合金は空気中で不安定でカナダバルサムで被フクして酸化を防がねばならぬ。比重1.05-1.30 g/ccの5Li-Mg, Li-Mg-Al合金の0°-80°の線膨脹係数、硬度、強度、圧縮と引ばりの延性を決定している。Mg-Alを増すと延性はへるが耐圧力はふえる。Alをふやすと3% NaCl および90%の温度の空気に対する耐食性をます。Al 7-15, Li 15-25, Hg 60-80%はパイプの充填や軸中の振動板等軽比重の要求されるものに有用である。

B.

ドロマイトからMgの熱的抽出法 (C.A.23287a)

Knapsack-Griesheim Akt-Ges ; Ger. 1,083551, Jun. 15,
(1960)

MgOに対し化学量論的な割合でFe-Si によつて還元することによつて仮焼したドロマイトからMgが得られた。不純物 Fe_2O_3 、 MnO 、 TiO_2 、 ZnO やアルカリはシリサイドになる。装入例としては38%MgOを含む100Kgのドロマイトが17KgのFe-Si (75% Si) と2% Ca Fe とで焼成され、Mgの80%がこの混合物中にえられ、Fe-Si (35%) が残留する。

Mn と Zr を含んだ Mg - 合金 (C.A.23294h)

Magnesium Elektron Ttd. ; Ger. 1091341. Oct 20, 1960

$MnCl_2$ 12~33, $ZrCl_4$ 33~45 アルカリ金属又はアルカリ土類金属の塩化物、例えば KCl 33~45, $BaCl_2$ 0~20% よりなる混合塩がMgに加えられた。合金は $\geq 10\%$ Zr, $\geq 5\%$ Mnを含んでいる。

アルカリ金属アイソトープ特にリチウムアイソトープの分離 (C.A.25535p)

Commissariat a l'energie atomique ; Ger. 1,081,439,
May 12, 1960

溶融硝酸塩中のアイソトープの速度差を利用している。アルカリ金属の硝酸塩は装置の陰極部において HNO_3 によつて regenerate される。陰極は耐熱性の鋼、陽極は白金よりなる。添加される濃硝酸はあらかじめ $120\sim 30^\circ$ に加熱したものである。 $LiNO_3$ 20g のコンセントレーションファクターは72時間後陽極で1.95, 陰極で10.80である。

無水溶融塩化マグネシウム (C.A.27807P)

Günther Wehner, Ingo Merbeth ; Ger 1,102,122 Mar 16,

1961

第1段で溶液 (MgCl_2 100g/l以上) を噴射乾燥し0.5~2 mol H_2O 1 MgCl_2 を得、第2段で間接加熱の縦炉でHCl ガスを上向にながし第1段の試料と交流させて下に熔融 MgCl_2 を得る。第1段の溶液は5気圧以上でいれ、流体ガス (300~500°C) と共に上方からスパイラルの蒸発部におくる蒸発器の上方半分は250°~300°C で蒸発器から出るガスには MgCl_2 の水化物の分解によるHCl がふくまれる。これを筒の中で第4段の挿入液と熱交換をさせ、HCl を溶解させる。第2段の高温縦炉での脱水は数秒で縦炉の入口の温度は300°以上である。

4. Be, Ti, Zr, He

A.

ZrH₂ と CCl₄ との反応 (C.A. 18410h)

Takuya Hata 外1名; Nippon Kagaku Zasshi 81, 677 (1960)

ZrH₂ と CCl₄ との反応を室温から250°の温度範囲で調べた。CCl₄ の沸点以下では反応生成物はZrCl₄ とC₂Cl₆ であるが沸点以上ではZrCl₄ とCである。

Ni と TiC との反応 (C.A. 18498a)

V.N. Eremenko 外1名; Voprosy Poroshkovoi Met. i Prochnosti Materialov, Akad. Nauk ukr. S.S.R. 1959, No. 7, 3~6

TiCとNとの反応中におけるCの分離の可能性を確かめるための研究を行なった。組成図を網羅する試料を粉末冶金法によつてつくつた。すなわちNiとTiC粉末を加圧成形して得たブリケットを3時間1150°, 10⁻⁴ mm以上の真空中で焼成した。冷却后8 ton/cm² の圧力で加圧し、1200~1250°でふたたび真空焼成した。

空気によるZrの酸化に関する研究 (C.A. 18526)

T. Maekawa 外2名; Nippon Kinzoku Gakkaishi 22, 150-3

(1958)

1気圧650~900°での空気によるZrの酸化機構に関する研究から反応速度は最初時間の立方根に比例することが示される。800~850°で酸化皮膜は分解し、その後時間と直線的な関係で酸化が進行する。活性化エネルギーの計算値は48,400 cal/moleである。

溶融塩浴中のチタニウムの陽極溶解 (C.A.19545)

M.V.Smirnov and L.A.Tsiovkina.; Izvest.Sibir.Otdel. Akad.Nauk S.S.S.R. 1958. No.9, 17-25 cf. CA 51 1750g

NaCl-KCl等モルの溶融混合液中でチタニウム陽極の分極が温度700,750,及び800°C,電流密度 10^{-2} ~ $6-8$ A/cm² アルゴ気流中で研究された。0.01~0.1 A/cm²の間では $\phi = \text{const} + 2.3RT/2F \log i$ ϕ :陽極電位 i :電流密度,高電流密度即ち $2-3$ A/cm²では,陽極電位は,拡散相の厚さの増加のために,非常に急速に増える。 (*)

溶融等モルNaCl-KCl中に於けるZrの平衡電位

(C.A.19551)

V.E.Komarav, M.V.Smirnov and A.N.Baraboshkin; Trudy Inst. Elektrokhirn., Akad. Orauk S.S.S.R. Ural. Filial 1960 No.1 17-20

0.16-6.8 wt% Zrを含んだ等モルNaCl-KClで,実験は電極消極剤としてCl₂ gasにより石英試験管中で687-978°Cで行なわれた。hiイオンとNaイオンとの交換はZrの平衡電位をより負値にすることがわかる。そしてZrCl₂及びZrCl₄の生成熱を増加させる。温度と電極電位との関係は次のようである。

$$E_{Zr/Zr^H}^{\circ} = -255 + 6.7 \times 10^{-4} T; E_{Zr/Zr^4T}^{\circ} = -268 + 6.7 \times 10^{-4} T;$$

$$E_{Zr/Zr^4T}^{\circ} = -2.69 + 6.7 \times 10^{-4} T$$

ベリリウムの電解精製 (C.A.19555)

G.F.Silina and L.L.Grinberg; Tsvetnye Metally 33.

No. 12, 47-53 (1960)

熔融 Be-Na-K ハライト浴中での Be の電解精製の実験的及び工業的な実験が記述されている。最も良い浴は NaCl+KCl 共晶中に ~50% BeCl₂ を含んだものである。BeCl₂ 量が 30~50% に増加させると、粒度及び電析物の純度を増す。工業的な試験では浴電圧 5.5 V 電流効率は約 80% 陰極析出物は輝きがあり均一な大きさを 15×20 mm. (*)

δ-相 Zr-H と Zr-D の比熱 (C.A. 20594)

W.G. Tomasch; Phys. Rev. 123, 510-14 (1961)

面心立方体の ZrH_{1.58} と ZrD_{1.58} の比熱が 30-500°C の範囲で測定された。H と D の比熱寄与に対する調和振動体モデルでデータは説明される。このモデルは、最近の非弾性中性子の研究と一致するものであり、水素化物の値に対し、 $1/\sqrt{2}$ の割合で、重水素化物の Einstein 温度が低下することを予言する。30-200°C にわたってデータとモデルは定量的に一致する。それ以上の温度に於ては重水化物の比熱が予想されるよりいく分低い。用いた試料の中に特に重水素化物には非立方 γ-相物質が含まれておることがわかっており、これが偏差の原因と考えられる。150°C に於ける重水素化物と水素化物の比熱の相異から計算された水素化物の Einstein temp は 1500 ± 300°K でこれは非弾性中性子分散値 1500 ± 60°K と比較される。

熔融塩における三価チタン TiF₆³⁻ のような弗錯陰イオンの生成の熱力学 (C.A. 20724)

M.V. Smirnov, Yu.N. Krasnov; Turdy Inst. Elektrokhim. Akad. Nauk S.S.S.R. Ural. Filial 1960, No. 1, 17-22

この実験を行なうために TiO₂ がグルコースの水溶液と混合され、その混合物は乾燥するまで蒸発され、粉末になり、種状の電極の形に加圧された。これらは空気に触れることなく、C が析出するように 800° まで加熱された。このようにして得られた電極は 52.93% Ti と 11.64% C であつた。これらの電極が熔融アルカリ金属塩化物電解質の中に漬けられると、次の反応が生ずる。: $TiO_2 + C + \frac{3}{2} Cl_2 \rightarrow TiCl_3 + CO_2$, $TiO_2 + C - 3e = Ti^{+++}$ そして Cl 電極においては $\frac{3}{2} Cl_2 + 3e = 3Cl^-$ 他の実験では 0.50 wt.% NaF が用いられた。この実験は 700-900°

で行なわれた。Cl 電極に対して測定せられたC-TiO₂ 電極の電位が示されている。NaF のある場合と無い場合の電位の差は $\Delta \epsilon = (0.393 - 2.83 \times 10^{-4}) \pm 0.008$ であつた。フッ化物と塩化物の混合物におけるTi⁺⁺⁺ のF錯塩の生成反応の平衡恒数はLogK=10,154+5.946/Tであつた。

一定電流密度における溶融塩の電解に対する定常状態への到達時間 (C.A. 20724)

A.N.Baraboshkin, N.V.Smirnov; Turdy. Inst. Elektrokhim. Akad. Nauk S.S.S.R. Ural Filial, 1960, No. 1, 7

電解質(溶媒)のイオン濃度が放電イオンの濃度に比して比較的高い溶融塩電解の理論と実験が研究された。拡散層を通してのイオンの輸送は拡散によつて行なわれる。C, D.が増すと定常状態に達する時間が極大にまで増加する。この時間はC, D.が極大値をわずかに越えた時,むしろ大きい,これらの関係の定量的な試験は拡散層の厚さが一定的に保たれた時,即ち回転面電極について行なわれた,溶融NaCl-KCl 800°溶液にZrを1.4 wt %含む場合Zrの陰極析出陽極溶解について実験が行なわれた。
(*)

四塩化チタンとその酸化物の炭素存在下における反応

(C.A. 21499)

D.M.Chizhikov, G.N. Zviadadze, V.N. Korsunskaya; Tsvetnye Metally 33, No. 12, 42-6 (1960)

C存在下でTiO₂とTiCl₄の反応は, TiCl₃とCOを生ずるが900°で始まり, 1000°以上で著しい速度で起る。その混合物におけるTiCl₄の分圧をA_rで300mmまで増すと反応が促進される。更に分圧を上げることはほとんど効果ない。TiCl₃収量はTiO₂とCのモル比が1:1の時である。反応速度論の研究によると, TiOを中間生成する2段階不均一反応機構を示唆する。

6~304°KにおけるTiF₄の熱容量と熱力学的性質

(C.A. 21775b)

Robert D. Euler 他1名; J. Phy. Chem 65, 132-4 (1961)

熱力学的函数が $10^{\circ} \sim 50^{\circ} \text{K}$ では 5° 間隔 $50^{\circ} \sim 300^{\circ} \text{K}$ では 10° 間隔で表示された。
 298.15°K では次のような値が得られた。 $C_p = 27.31 \text{ cal}/^{\circ} \text{mol}$, $S^{\circ} = 32.02$
 $\text{ cal}/^{\circ} \text{mol}$, $H^{\circ} - H_0^{\circ} = 4841 \text{ cal}/\text{mol}$, $(F^{\circ} - H_0^{\circ})/T = -15.78 \text{ cal}/^{\circ} \text{mol}$
 TiF_4 と他の三弗化物の熱容量を比較すると結晶構造が分子 CF_4 型と共有 ZrF_4 型
 の中間的なものであることが推測される。

高温におけるチタニウム酸化物の熱含量 (C.A. 21775 c)

M. S. Erofeeva 他 2 名; Zhur. Fiz Khim 35, 772-5 (1961)

$291 - 1082^{\circ} \text{K}$ における $\text{TiO}_{1.00} - \text{TiO}_{1.20}$ 系の平均熱含量は実際には $\text{TiO}_{1.00}$
 と $\text{TiO}_{1.50}$ の混合物の平均熱含量と同じである。 TiO の平均熱含量と均一相境界内の
 組成との関係形式は化学量論的組成点で変化する。実験材構は Southard (CA 36
 Z^8) によつて記述されたのと同じ型である。

熔融塩化物混合物の電解における低位チタニウム酸化物と カーボン酸化物陽極 (C.A. 21905 d)

M. V. Smirnov 他 1 名; Trudy Inst. Elektrokhim., Akad. Nauk

S. S. S. R., Ural. Filial 1960, No. 1, 35-41

TiO は粉状の Ti と TiO_2 をよく混合し 1200° , $3000 \text{ Kg}/\text{cm}^2$ で $20 \sim 24$ 時
 間加熱して作られた。得られた純 TiO は次の反応に必要な C の化学量論的な量だけの濃
 ブドウ糖溶液で粉砕された。 $2 \text{TiO} + \text{C} - 2 \text{ne} = 2 \text{Ti}^{2+} + \text{CO}_2$ 電極は粉状の乾燥
 した混合物を圧縮し、 900°C で空気の流通のない状態で仮焼した。同じ方法で Ti_2O_3
 電極が作られた。電極の分極が 800°C , NaCl と KCl 等モル混合物の電解槽中で研究
 された。分極電流にスイッチする瞬間の陽極に関するポテンシャルをグラフで示す。電流
 密度は $10^{-3} \sim 10 \text{ Amp}/\text{cm}^2$, 陽極電圧の高い程 Ti が多く電解液中に Ti^{4+} として
 とける。つぎの式で $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ が表わされる。

$$E = E_{\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}}^{\circ} + (RT/F) \ln (\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}) \quad (*)$$

チタニウム塩化物を含んだ NaCl 中の Na の溶解

II チタニウム中に侵入型酸素溶液を用いた電極電位の測定

(C.A. 21915 a)

I. Hornstein; U.S. At. Energy Comm., AFOSR-TN-58-89,
23 pp (1958)

溶融したNaCl中に溶解したNaは電気化学的活量をもち、それは濃度の冪の指数関数で示される。電極電位によつて決定されたNaCl, TiCl_xの電解浴中のNaの濃度はPbのextdによつて決められた値とよく一致する。Ti電解浴中にかなりのNaが含有されている。

TiO₂ 中のFeの拡散 (C.A. 22966b)

V. I. Izvekov 外2名; Inzhener-Fiz. Zhur., Akad. Nank Belorus SSR, 4, No. 3, 119~22 (1961)

TiO₂ 粉末が150気圧でペレットされ、1100°Cで空気中で50時間加熱されたペレットの粗表面はエメリー、ペーパーで滑らかにされ、25時間均一化される。ペレットは10⁻⁵ mmHgでFe⁵⁹でコートされ、950, 1000, 1050°Cで加熱される。拡散係数Dの対数が1/T × 10⁴に対してプロットされ、D = 2.04 × 10⁻² exp(-33.4/RT)である。

ベリリウム酸化物のある性質 (C.A. 22969g)

J. Lillie; U.S. At. Energy Comm. VCRL, 6457, 23pp (1961)

多結晶 BaTiO₃ の電気伝導度の機構 (C.A. 22974h)

O. I. Prokopola 外1名; Uchenye Zapiski Fiz-Mat. Fak. Rostov-na-Donu Univ 46 No. 7, 33-8 (1959)

BaTiO₃に対して異なつた温度(T)において時間による電流(L)の減少が、電気伝導度(σ)による定温中の電流の変化の法則を知るために測定された。

eu σと1/Tの間には40~350°Cでは不連続点がなく、この範囲では同じ粒子が電流をはこんでいる。

高温における炭素によるBeOの還元反応における平衡

(C.A. 23234e)

F. Sh. Muratov 外1名; Doklady Akad. Nauk S.S.S.R. 129,

334~6 (1959)

1400~1200°Cの温度において、Be-C系における平衡に関する研究が気圧法によつて行なわれた。平衡圧は1700~1950°Kにおいてのみ到達できる。これらの温度における反応生成物はBe₂C, C, BeOを含んでいる。高温においてはCO圧はすぐに最高に達してのち急激に減少し一定値になる。温度と自由エネルギーの関係は直線的である。1700~1950°Cにおいて、 $\text{BeO (s)} + \frac{3}{2} \text{C (s)} \rightarrow \frac{1}{2} \text{Be}_2\text{C (s)} + \text{CO (g)}$ に相当する反応が起つている。高温にては $\text{Be}_2\text{C (s)} \rightarrow 2\text{Be (g)} + \text{C (s)}$ や、 $\text{Be (g)} + \text{CO} \rightarrow \text{BeO (s)} + \text{C (s)}$ なる反応があるだろう。高温では最初の反応が右へ移行する。

Zr の窒化物 (C.A. 25176-h)

K. I. Portnof and Yu. V. Levinskii ; Zhur. Priklad. Khim. 34, 1413 (1961)

ZrO₂ と ZrN の生成熱を利用して Zr-粉末を直接窒化した。乾燥した Zr 上に N₂ を通しても 1200°C 以下では発熱反応のためできなかつた。反応系内に 1.05~3.45g の H₂O があると酸化の臨界値が 34°~50° で得られ、0.15g H₂O まで減少するにつれて 420~600°C まで臨界温度が上昇した。450~600°C で 15 分間 Zr 上に N₂ を流すと 9.5~10.2% N を含んだ生成物がえられた。これは均一なもので f. c. c a = 4.57~4.59 Å であつた。

蒸気と熔融状態における ZrCl₄ と HfCl₄ の密度

(C.A. 254006)

L. A. Nisl' son ; Zhur. Neorg. Khim. 6, 1242-4 (1961)

蒸気と熔融状態の ZrCl₄ と HfCl₄ の密度を visual polythermal 法によつて測定した。得られた結果から臨界温度 ZrCl₄ 499°, HfCl₄ 445°, 臨界体積 ZrCl₄ 1.33, HfCl₄ 0.905 cc/g, 臨界圧力 ZrCl₄ 56.8, HfCl₄ 60.7 atm. であることがわかつた。ZrCl₄ と HfCl₄ の直接分別の可能性に対する上限の温度範囲は 470-5° (もし上部において HfCl₄ が ≤ 25-30% であれば) であり、下限の範囲は 440-5° であつた。

水冷却動力用原子炉に使用するジルコニウム合金

(C.A. 25522)

W.R. Thomas ; Fuel Element Fabric. Proc. Symposium 1,
3-18 (1960)

カナダの動力用原子炉NPDおよびCANDUはいずれも燃料容器およびプレッシャーチューブにジルコニウム合金を使用することになっている。原子炉中におけるこれらの合金の難点は二つあって、その一つは照射による脆化であり、もう一つは腐食中のHピツクアツプである。ジルコニウム中の水素の熱拡散について調べ、さらに運転温度でのジルカロイ-2の中性子照射がその機械的性質に与える影響を明らかにした。 (*)

Be⁺/Be²⁺系のアルカリ金属塩化物中における酸化還元電位

(C.A. 25547)

M.V. Smirnov and N. Ya. Chukreev ; Doklady Akad. Nauk S.S.
S.R. 127, 1066-9 (1959)

Beを0.023, 0.169あるいは1.13%含有する塩化リチウムと塩化カリウムの共融混合物からなる電解液中で380~940°での金属ベリリウムの平衡電位を測定した。E⁰_{Be/Be⁺}, E⁰_{Be/Be²⁺}およびE⁰_{Be⁺/Be²⁺}さらにBe⁺/Be²⁺の酸化還元電位を測定した。E⁰_{Be/Be⁺} = -2.212 + 4.0 × 10⁻⁴T また E⁰_{Be/Be²⁺} = -2.702 + 6.4 × 10⁻⁴T.

チタニウムオキシクロライド TiOCl₂ (C.A. 25566)

Kurt Dehnicke ; Z. anorg. u. allgem. Chem. 309, 266-75
(1961)

TiOCl₂は黄色吸湿性の結晶粉末で、密度は2.45 g/ccであり、TiCl₄とガス状のCl₂Oから得られる。またCCl₄中でTiCl₄とCl₂Oから無定形粉末として得られる。TiOCl₂はエーテルの入った塩酸に溶解し不安定なクロロ錯塩を生じ、この溶液を蒸発させるとTiOCl₂ · Et₂Oがえられる。180°以上では分解してTiO₂, TiCl₄およびEt₂Oとなる。 (*)

四塩化チタンの電解還元生成物間の平衡 (C.A. 25568)

B. F. Markov 外1名; Ukrain. Khim. Zhur. 27, 146-51 (1961)

熔融塩 $\text{KCl}-\text{NaCl}$ (1:1), $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{BaCl}_2$ (当量ずつ), MgCl_2 ,
および CsCl などの中での 2TiCl_3 (熔融) + Ti (固) $\rightleftharpoons 3\text{TiCl}_2$ (熔融) なる
反応の平衡について調べた。平衡は電解液の性質によつて変る。 $\text{TiCl}_4 + \text{TiCl}_2$
(熔融) $\rightleftharpoons 2\text{TiCl}_3$ (熔融) なる反応の平衡は TiCl_3 が多量 (全 Ti 量の 60~
65%) になると比較的速かに安定する。 (*)

T. B. P 抽出による Zr より Hf の分離 (C.A. 26382i)

T. Patzek; Prace Inst. Hutniczych 13, No. 2, 73-5 (1961)

Bu_3PO_4 60, Mepasin 40 Vol% を含む溶媒抽出法による Hf を含む Zr
の製造についての簡単な過程が述べられている。 *
溶液の濃度は $80\text{ g. ZrO}_2/1$ が用いられたが、 $60\text{ g. ZrO}_2/1$ が最適と考えら
れる。

チタンの電気化学的腐食のメカニズム III 硫酸および塩酸
中でのチタンおよびチタン合金の腐食と電気化学的挙動

(C.A. 26768)

N. D. Tomashov 外2名; Zhur. Fiz. Khim. 35, 1068-77 (1961)

チタンに白金およびパラジウムを1%と2%加えた合金をつくることによつてチタンの
腐食に対する安定性を増大できるかどうか、ポテンシオスタットを用い、分極曲線を求
めて検討した。最も安定な合金はチタンに2%のパラジウムを加えたものである。 (*)

熔融塩中での電解結晶析出への寄与

ジルコニウムの特殊ケースへの応用 (C.A. 26785)

R. Winand; Elektrolytische Abscheidung und Elektro-
kristallisation von Metallen, 1954

熔融塩の電解結晶析出についてのフィツシャーの理論の妥当性を検討した。 NaCl
と ZrF_4 の混合物の電解を行ない、金属の結晶構造を電極上での反応機構に関連づけ
た。電解液中の錯陰イオンの構造を調べ、陽極および陰極の分極曲線を写真によつて記

録した。実験結果をフィッシャーの理論によつて解析した。連続電析の実験的条件を推論した。

チタン熔融塩電解における電極反応 (C.A. 26785)

A. J. Kolk, Jr.; PB Rept. 138422, 150 pp. (1956)

熔融塩中での電析中の結晶成長に関連したいろいろの現象ならびに熔融塩中での定電流ヴォルタメトリについて論じている。この中には陰極析出のキネティクス、電気二重層および熔融塩中の輸率などが含まれている。NaCl中のフッ化チタンカリウムの分極曲線、種々のチタン化合物の金属チタンへの還元、および数種のチタン化合物の陰極および陽極の分極曲線などについての実験データが示されている。

高温材の物理的性質 II ジルコニウム

ジルコニウムの水素化物、クラッド材の0~900°Cの比熱、

Zr-H系の熱力学諸進への関係 (C.A. 26932)

T. B. Douglas A. C. Victor; U.S.A.E.C. WADC-TR-57-374
81 pp (1957)

正確な装置と滴下法を用いてZr, 5つのZr水素化物(NH 1.34~4.14)および316ステンレスの熱容量を0~900°Cで求めた。ステンレスの値Mo, Nbの文献値を用いて水素化物のクラッド材の熱容量を計算した。水素化物の熱履歴性を調べた。不純物の補正をしたが550~800°Cで2種の水素化物は相の組成が系統的に異っていた。比熱の測定値は水素を直接定量して得た値よりもZr-H系の水素の平衡値から求めたものといふ関連性をしめした。結果については十分の考察がなされ結晶構造についても論じてある。(*)

B.

TiおよびZrの電解による脱酸 (C.A. 18398 iP)

Leo Goldenberg; U.S. 2,986,502, May 30, 1961

熔融MgCl₂浴の電解において酸素含有TiまたはZrを陽極とする。電解に際しTi,

Zr は陰極に析出する。過剰酸素は乾燥HCl または補助炭素電極を用いて電解液から除去する。9%の酸素を含む金属から5%酸素を含む陰極析出物が得られる。2%酸素を含む陽極から0.5%酸素の析出物を得る。

Zr の電解製造 (C.A. 18399 cP)

Leonard W.W. Gendril ; U.S. 2,985,569, May 23, 1961

600~950° の熔融塩浴中でZrCl₄の電解により粗結晶Zr が得られる。たとえば熔融NaCl浴中900° でZrCl₄を電解すればZrの87%が粗結晶状に陰極に固着して得られる。

高純度酸化ジルコニウム (C.A. 19170 eP)

Gerd Rossmly ; U.S. 2,980,507, Apr. 18, 1961

ZrCl₄を不飽和脂肪酸エーテルで処理し、中間物ZrCl₄·2ROR'を生成させることにより高純度ZrO₂を製造することができる。すなわち、この中間生成物を1~40時間100~300°に加熱して分解すればZr化合物の重合体を得られる。これは300~500°の蒸気で処理し、1000°以下の温度で焼成することにより容易に純ZrO₂に変化する。

ハライドからチタンの電解回収 (C.A. 19561)

Metallgesellschaft Akt-Ges. Cby. Vollprecht Stein and Werner Zschaage) ; Ger. 973,578, Mar. 31, 1960 (CA. 40c)

AlBr₃をもつたチタン・ハライド錯塩がPOCl₃又はピリジンの存在のもとで電解される。例えばTiCl₄が多量のピリジン中に入れられ、そこで固体の錯化合物が得られる。これはTiCl₄とピリジンから出来ている。加熱により溶ける。この溶液からTiが電解により析出される。 (*)

電弧炉に於けるTiI₄からチタンの製法 (C.A. 19562)

Slavomir Suva and Artur Tietz ; Czech. 88,791, Feb. 15 1959

処法はTiI₄のTiとIへの解離に基礎が置かれている。反応は炉中の二極間で生

じる。 TiI_4 は一定の循環をしている不活性雰囲気中でこの炉中に供給される。 (*)

Zr-Si 化合物の塩化による $ZrCl_4$ (C.A. 22734 h, P)

British Titan Products Co Ltd; Brit. 867,188, May 3, 1961

ジルコンのような Zr-Si 化合物から $ZrCl_4$ が造られる場合、熱量は Si を含んだ添加剤と Cl の発熱反応によつて調節される。これは高温反応を外部加熱の使用なしで行なうことを可能にする。Si 含有添加剤はフェロシリコン、SiC、或いは石英鉱物を還元して得られる不純な Si のようなものである。その反応は Zr-Si 原料と C、CO のような還元剤および 2-50% 重量の Si 含有添加剤を含んだ流動床反応塔で行なわれる。床は予め 1100° に加熱され、その温度は Si を含んだ添加剤と Cl の発熱反応によつて保たれる。

抵抗炉におけるイルメナイトの製錬 (C.A. 23130 i)

J.H. Brennan; Brit. 868,717 May, 25, 1961

59% TiO_2 と 26% Fe を含んだイルメナイトがコークス 14, オガクズ 8, H_2O 6% とが 37 時間、断面 4 sq. ft. 長さ 12 ft. の炉で製錬される。生成物は 100 mesh にくだき磁気分離して、Ti 68.08, Fe 1.96, C, 9.34% を含むものがえられる。さらに磁選して Ti 98%, Fe 3% 以下のものがえられる。

TiO_2 について (C.A. 23958 g)

Laparte Titanium, Ltd; Brit 866,363, Apr. 26, 1961.

$TiCl_3$ の蒸気相酸化による TiO_2 の生産において、反応は $750 \sim 1500^\circ C$ で流動耐火物粒子の床で進行する。この床を形成する粒子の分布は、 Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 の流動粒子の添加を伴う床からの粒子の撤去によつて調整される。床からの撤去される粒子の平均の寸法は、添加粒子の大きさより大きい。細かい TiO_2 は流動ガスによつて床からはなれ pigment として調整粒子として床にもどってくる。このようにして大きい TiO_2 は床からのぞかれる。

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

A.

硼素化合物の金属との反応による硼素の製造研究

(C.A. 18413g)

J.S. Spevack 外1名; U.S. At. Energy comm. A-1246, 56,
(1944)

B_2O_3 およびB-F化合物と活性金属との反応によりBが製造される。 BF_3 とNaとの反応による結晶性Bの製造は工業的に可能であると考えられる。

CeO_2 , NbO_2 の高温熱含量とエントロピー (C.A. 19450)

E.G. King & A.U. Christensen; U.S. Bur. Mines, Rept. Invest.
No. 5789, 6pp (1961)

実験値は298-1800°K 以下の範囲で与えられている。

溶融酸化物からバナジウムの析出に於ける陰極分極について

(C.A. 19551)

V. I. Mnsikhim, O. A. Esin and B. M. Lepinskikh; Doklady Akad
Nauk S. S. S. R. 126, 1037-40 (1959)

FeとVについて陰極分極曲線が得られた。これは2溶媒(CaO 42.5, Al_2O_3 50.0, MgO 7.5%及びCaO 40.0, Al_2O_3 25.0, SiO_2 28.0, MgO 7.0%)に1.5及び3.0%, 1.4及び2.8% V_2O_5 が加えられている。研究はVの電解析出に於ける限界の性質及び放電イオンの変化を探究するためになされている。 (*)

UF_4 の電気化学的製造 (I) 低温電解槽 (C.A. 19552)

A. L. Allen, R. W. Anderson, R. M. Megill and E. W. Powell
(Carbide & carbon Chemicals Corp., O. R. Tenn); U.S. Af.

Energy Comm, K-680, 75pp (1950) (Declassified 1957)

UO₃ から UF₄ の低温での電気化学的製法が研究された。35°C 以下にて UO₂F₂ 溶液 (HF 中に UO₂ を溶かしたもの) の還元が過剰の HF の存在の下で UF₄ 水和物 (UF₄ · 2.5 H₂O) を生じた。この水和物は連続的に濾過され、洗滌され、乾燥され脱水された。 (*)

K₂NbF₆ から Nb の電解析出に於ける電極反応及び酸素の影響
(C.A. 19554)

L. E. Ivanovskii and M. T. Krasil'nikov; Trudy Inst. Elektrokhim., Akady. Nank S. S. S. R. Ural. Filial 1960 No. 1 49-54

希土類元素を作るために以前の研究に於いて、酸素による汚染が観察された。それ故に現在の実験は陽極及び陰極分極が電流密度 $10^{-3} \sim 6$ A/cm² で研究された。K₂NbF₆ は 5~30 wt % の濃度である。また使用前に完全に乾燥された。 (*)

高純度ニオブ金属の製法の反応過程の研究 (C.A. 19558)

Merle E. Silbert (Hovizons, Inc., Cleaveland, Ohio); U.S. At. Energy Comm. AECU-3798, 79pp (1958)

適当なアルカリハライド中に溶解した K₂NbF₇ の熔融浴で粗ニオブを電解精製することが進められた。粗ニオブの製法は Nb₂O₅ を炭素還元によつている。テルミット型還元は充分でなかつた。 (*)

蒸気圧を制御してシリコン中にリンを拡散させる方法

(C.A. 20554)

M. J. Coupland (Serv. Eleet. Res.); Proc. Phys. Soc. (London) 73 577-84 1959

P の Si 中への拡散を研究した。そして P の表面濃度と周囲の P の蒸気圧との関係を与えた。表面濃度を $3 \times 10^{15} \sim 5 \times 10^{18}$ atoms/c.c. の範囲で制御する方法を指摘した。上限を作る原因を解明し 10^{20} atoms/c.c. まで制御領域を広げる方法を研究した。この結果を Miller, Smits の理論 (CA, 52 824 D) に基いて検討した。

輸送反応によるシリコンの精製 (C.A. 20741)

R. Lesser, E. Erben; Z. anorg. u. allgem. Chem. 309, 297-303
(1961)

温度勾配 1000/800°, 1300/1100°又は1400/1200°をもつ封管中で SiCl₄ と不純のSiを加熱すると cool zone にSiが非常に金属の混在少く得られ も良い結果は1000-1300°の範囲で得られた。これより低温では収量が悪くこれより高温の場合はOが混在するようになる。又、金属含量は不純なSi中を1150°で流動化したSi上のSiI₄の気圧が50mmを保つに充分なIを含んだArを流すことによつて低めることができる。

ケイ酸塩の化学的研究 XXV

水和化ケイ酸バリウム, BaO · SiO₂ · 6H₂O の溶解積と水酸化バリウムの電解的解離 (C.A. 20742)

G. Krüger, E. Thilo; Z. anorg. u. allgem. Chem. 308, 242-53
(1961)

結晶性BaO · SiO₂ · 6H₂O (I) のNa₄SiO₄, Na₂H₂SiO₄, NaH₃SiO₄, BaCl₂, Ba(OH)₂, NaCl, NaOHの0.005-0.03M 溶液中の溶解度が測定された。以前にはBa(H₂SiO₄) · 5H₂Oと考えられていたI (cf. Funk, CA 53, 953h) は今度HOBaH₃BiO₄ · 4H₂Oとみなされ溶液中ではBa(OH)⁺とH₃SiO₄⁻が平衡していると考えられる。上述の化合物のIの溶解度に対する効果はBa(OH)⁺の濃度に対するこれらの影響に関係している。0.0166-0.0723MのBa(OH)₂溶液中でのpH測定からBa(OH)⁺の解離定数は6 × 10⁻³である。Iの溶解積定数(KSP)は水, 又はNa₂H₂SiO₄, Na₃HSiO₄ 又はNaOH中で11.8 × 10⁻⁶である。一定ではあるがいく分高目の値がBa(OH)₂溶液中でIのKspとして得られるが, NaCl又はBaCl₂ 溶液中のKspは濃度と共に直線的に増加する。平衡について考察されている。

ニオブの窒化物相 (C.A. 20742)

G. Brawr, R. Esselborn; Z. anorg. u. allgem. Chem. 309, 151
(1961)

Nbの窒化物がNH₃又はNの気流中で800—1200°で加熱するか、Nb粉末をNH₃の気流中で759—1000°又はN雰囲気中で1200—300°で加熱することによつて作られた。その性質が化学分析およびX線粉末回折法によつて研究された。Nb—N相を研究する新しい方法が提案された。最初の三つの合成法ではα相Nbが連続的にβ相Nb₂N δ'相NbN 2相NbNに変る。(*)

リン酸ニオブとその水和物 (C.A. 20743)

A. P. Shtin; Izvest. Sibir. Otdel. Akad. Nauk S. S. S. R. 1961, No. 3, 68—74

リン酸ニオブが215.6 g · H₂SO₄/l., 0.795 g Nb₂O₅と(NH₄)₂HPO₄/l (Nb₂O₅:P₂O₅ = 1:15の割で)を含む溶液から沈澱すると、その沈澱は2Nb₂O₅ · P₂O₅ · 6H₂O (I) という組成をもつ。長時間洗浄すると、加水分解が起り、組成は無水物として3Nb₂O₅ · P₂O₅に近くなる。Iを加熱すると243°で3モルのH₂Oを失い、396°で更に2モルの水を失い、874°で最後の1モルを失い、この間一連の異つた水和物を形成する。Iの密度は2.832で、900°で力焼して得られる無水物では4.047である。Iを800°で焼いて一水和物よりやや少めの水をもつたものについてX線回折データが与えられている。

VCl₂の熱解離 (C.A. 21778d)

S. A. Shchukarev 他3名; Zhur. Neorg. Khim 5, 8—11 (1960)

VCl₂+H₂ ⇌ V+2HCl なる反応の平衡恒数を前述(CA 51, 6309h)の方法で750—825°の温度で決定した。解離の自由エネルギーから298°KにおけるVCl₂の生成熱とエントロピーが-110±1 Kcal/mole, -37±1 e.u.であると計算した。

B₂O₃のBCl₃への変化 (C.A. 21944b)

R. K. Pearson 他6名; U.S. At Energy Comm. CCC-1024-TR-234, 11 pp (1957)

BCl₃はB₂O₃にCとSiCl₄ · PCl₃およびSClを反応させることによつて造られる。B₂O₃を塩化合物に変えることがうまく出来ないのはHCl, NH₄Cl,

MeCl, CoCl_2 , POCl_3 と HSO_3Cl である。B-Cl 結合は B_2O_3 と Na, Ca, Hg^{++} , Zn, Fe^{+++} , As^{+++} の塩素との反応によつて生成される。HCl とか NaCl を $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ と反応させても B の塩化化合物は出来ない。Trimethoxybovovin は C 又は CoCl_2 , LiCl との反応によつて塩化化合物に完全に変わることは出来ないので BCl_3 とはならない。

Nb 沃化物の生成と解離 (C.A. 22015d)

D.M. Chizhikov 他 1 名; *Issledovaniya po Zharoproch Splavam, Akad. Nauk, S.S.S.R, Inst. Met. im A.A. Baikova 5, 240-4 (1959)*

前述 (CA 54, 8391d) の方法によつて行なわれた Nb 沃化物の X 線の研究により、組成は変化しているのであるが、単一の格子構造が存在することが示された。比較的低温度 (800-1400°) で真空中の解離がおこり Pb, Sn (<0.001%), C, N を含みぬ高純度金属が得られた。Nb 沃化物は高い微細硬度 (60-80 Kg/mm^2) と高い靱性を有する。沃化物の解離を調節することによつて Nb 被覆を利用することが出来る。

低温におけるケイ素の熱伝導度 (C.A. 23025a)

B.A. Younglove; *Univ. Microfilms (Ann Arbor, Mich), L.C. Card No. Mic 61-1381 59 pp.*

タンタルから稀土類元素の分離 (C.A. 24356b)

O.V. Larionov, M.K. Nikitin; *Vestnik Leningrad Univ. 16, No. 10, Ser. Fiz. i Khim. No. 2, 73-6 (1961)*

タンタルから担体なしに稀土類元素をクロマトグラフィによる分離或は稀土類の同位元素からタンタルの完全な精製について研究した。 (*)

KOH 溶解によるタンタライト-コロンバイトの分解による Ta, Nb の酸化物の生成 (C.A. 24440-d)

V.I. Konstantinov; *Tsvetnye Metally 34, No. 4, 35 (1961)*

Nb_2O_5 の還元にはアセチレンを用いて二段階で行なわれた。段階2では 900°C で $\text{Nb}_2\text{O}_5 + 5\text{C} \rightarrow 1.43\text{NbC}_{9,6} + 0.573\text{NbO}_2 + 3.85\text{CO}$ の反応がはじまり、 $1200 \sim 1300^\circ\text{C}$ でははげしく反応する。 $1400 \sim 1450^\circ$ では尤もよく反応し、その生成物は容易に粉末になる。そのため第2段階で酸化物とCとの混合物はbinderとともに固められて $2.3 \times 10^{-3}\text{ mmHg}$ で30min間 $1450 \sim 1500^\circ$ で加熱される。その結果、 $\text{Nb} 9.941 \sim 9.8$ C 0.5 ~ 0.1 O < 0.1%の生成物が得られた。

シリコンの飽和蒸気圧の測定 (C.A. 25400c)

A.V.Tseplyaeva 他2名; Vestnik Moskov. Univ., Ser. 11, 15, No. 5, 36-8 (1960)

Knudsenの流出法により $1212 \sim 1320^\circ$ でSiの蒸気圧を測定した。そして昇華熱と 0°K におけるSiの ΔH_0° を計算した。Si蒸気の凝縮した量は光電比色法によつて定量した。結晶Siの蒸発速度は実験の条件に対する温度と加熱時間による。蒸気圧は $1485 \sim 1593^\circ\text{K}$ で $1.435 \times 10^{-3} \sim 10.082 \times 10^{-3}\text{ mmHg}$ であつた。 $\log P = 9.602 - (18,588/T)$ の式が導かれた。P=圧力, mmHg, T= $^\circ\text{K}_0$ 圧と ΔH_0° の測定の相対誤差はそれぞれ18.65と1.6%であつた。 ΔH_0° は $90.6 \pm 1.5\text{ kcal/mole}$ であつた。

SiCl₄の水素還元による epitaxial Si フィルム

(C.A. 25501g)

H.C.Theuerer; J. Electrochem. Soc. 108, 649-53 (1961)

n-あるいはp-型で、適当な厚さと抵抗をもつたSiのepitaxialフィルムを PCl_3 あるいは BBr_3 で適当に処理した SiCl_4 の水素還元によつてつくることができた。そのようなフィルムの成長に関連する基礎化学と反応動力学がくわしく考察されている。

ホウ素とガリウム、インジウム、タリウム、ゲルマニウム、スズおよび鉛との反応 (C.A. 25565)

G.V.Samsonov 外4名; Zhur, Strukt. Khim. 1, 458-63 (1960)

Ga, In, TlとBとの反応を次のような方法で実験的に研究した。すなわち、(1)真

空中でのBによる金属酸化物の還元，(2)金属酸化物とBとの混合物のHによる還元，(3)酸化物と B_2O_3 の混合物のCによる還元，(4)酸化物の B_4C による還元，(5)金属とBとの直接反応，反応生成物はホウ素化合物および金属中のBの固溶体のいずれも含有していない。Ge，Sn，PbとBとの反応を調べたが同様にネガティブな結果が得られた。

(*)

VCl_2 の飽和蒸気圧 (C.A. 26584g)

M.A.Oranskaya 他1人; Zhur, Neoy, Khim. 6, 257-8 (1961)

VCl_2 の蒸気圧を910-1100°の温度範囲で測定し，つぎの式が導かれた。

$\log P_{VCl_2} = 5.725 - 920.71T$ (atm)。それから ΔH と ΔS (昇華)はそれぞれ 44 ± 1 kcal/mole, 2.61 ± 0.5 e.u. と計算された。1126°までの加熱において VCl_2 はdisproportionation, 著るしい解離, 溶融などはしなかつた。1100°以上で VCl_2 は反応容器の石英と反応し初め V_2O_5 をつくつた。

シリコンの蒸気圧とSiCの解離圧 (C.A. 26636a)

S.G.Davis 他2名; J.Chem.Phys. 34, 659-64 (1961)

Siの蒸気圧とSiCの解離圧はKnudsenの流出セルでの全重量損失の実験から得られた。わかっているエンタルピーと測定されたデータから298°Kにおいて次の値が得られた。SiのSi原子への昇華熱108.4 kcal/mole, $SiC(S) = Si(g) + C(S)$ の反応熱126.0 kcal/mole。圧力の実験と凝縮相Si-C系に対する相平衡からSiCの等軸晶系と六方晶系変態の両方に対する生成熱は-15.0 kcal/moleと計算された。

B

溶融塩浴から硼素の析出 (C.A. 18395ep)

Hugh S.Cooper; U.S. 2,984,605, May 16, 1961

B_2O_3 と KF_4 からなる融液浴の電解により陰極にBを析出させる改良法について述べる。浴組成に関しては B_2O_3 を20%以下に保つ必要がある。2~15%が望ま

しい。すなわち B_2O_3 800 g, KF_4 16 Kg を陽極となる黒鉛のつぼ中で溶解する。陰極は鉄板である。電解完了後陰極上のBの酸化を防ぐためにNaClでおおう。Bの収率は98%である。

In および Te から得られる半導体 (C.A. 18542fP)

Minnesota Mining and Manufg Co.; Ger. 1,069,263, Nov. 19, 1959

これらの半導体は電気抵抗の温度係数が負であつて、その組成は3.76~8.5% In および6.24~1.5% Te (重量百分率)である。この組成の融液を鑄造し、水素中550°で15時間加熱する。

超高純度シリコン (C.A. 19168iP)

Pechiney-Compagnie de produits chimiques et electro-metallurgiques; Fr. 1,217,812, May 5, 1960

汚染をさけるための高純度ライニング用としての超高純度シリコンの製造法について述べる。Ar, H, He またはN中 および高純度水蒸気で飽和した同種不活性ガス気流中でTrichlorsilane から SiO_2 のライニングが得られる。生じた SiO_2 層を800~1000°で徐々に乾燥する。折出したSiは種々の幾何学的形態をとる。

ニオブとタンタルの電解製法 (C.A. 19560)

Fritz Kern (to CIBA Ltd); U.S. 2,981,666, Apr. 25, 1961

$NbCl_5$ の蒸気が陽極効果に対する臨界値以下であるような速度で酸素のない弗化物の溶融塩中へ通された。cf. U.S. 2,956,936 (CA 55, 4205c)

溶融塩電解による Nb, Ta の製造 (C.A. 23131c)

CIBA Ltd.; Ger. 1,092,217 NOV. 3, 1960

NaCl, KCl の共晶混合物融体に連続的に $Nb_3Cl_8 \cdot Ta_3Cl_8$ が添加される。例えば陽極は黒鉛のルツボ (a) で100 ml の容量、このルツボの底には小さいコランダム (b) が固定されている。このルツボ (b) には上から同質の管が入つてい

る。Ni電極が管の中央部にある。このセルは15gの Nb_3Cl_8 と135gの等量のKCl, NaClとで一杯になる。電解は850°Cで20Aで実施され5分後電圧は6.5~6.8Vにのぼる。27分後に6.8~7.2Vになる。(b)の中に約3.6gのNbがえられる。

高純度ケイ素インゴット (C.A. 23954f)

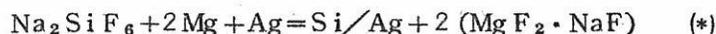
Pechiney-Compagnie de produits Chimiques et electro-metallurgiques; Fr. 1246889, Feb. 15, 1961.

純粋なSiが溶解され、ゆつくりと SiO_2 ルツボで冷却される。このルツボはHF, H_2SiF_6 又はアルカリ, アルカリ土類, 塩よりなる糊状物質でコートされている。又このルツボは黒鉛ルツボ中におかれて加熱される。

高純度珪素 (C.A. 23954i)

Jean Lucien Andrieux, Etienne Bonnier, and Henri Pastor; Fr. 1234746, oct. 19, 1960

高純度ケイ素がアルカリ金属, アルカリ土類, Mgの弗化珪酸塩と金属還元剤によつてえられる。液体金属へのSiの溶解とこのえられた合金の分離は真空中で行なわれた。Na, K, Ca, Mgは適当な還元剤である。Sb, Agは溶質としてえらばれる。分離の温度はSiの融点よりわずかに上であり, 真空度は 1μ の程度である。かくしてSiはNaの弗化珪酸塩から次のようにえられる。



TaからNbの分離について (C.A. 24506-i)

John Choi Li; U.S. 2,992,095, July. 11, 1961

Cu, CuO or TiO_2 が重量%で Nb_2O_5 の10%程度入っている場合, thermite typeの反応によつてNbをTaから分離できた。9.99 KgのColumbite 鉍石と, 1.93 KgのCuO, 2.27 KgのAl粉末を混合して燃焼させる。その結果, 反応後の生成物は3.19 KgでNbが5.31%含んでいた。更に之を酸化し, Cu-thermite reactionで処理し, 稀 HNO_3 で処理すると99.5%のNbが得られた。

6. RE, Th, U

A.

塩化物融液中における U-UCl₃ 系の可逆電極電位

(C.A. 18386f)

D. Inman 外 1 名; Can. J. Chem. 39, 1161~3 (1961)

U/UCl₃, LiCl-KCl || LiCl-KCl, AgCl/Ag 系の電池の起電力測定から U/UCl₃ couple に対して 1.416~1.472 V の数値が得られた。これは Flengs の測定値を外挿して得られた数値に対応する。

粗ウランの電解精製

(C.A. 18387d)

I. R. Higgins; U.S. At. Energy Comm. CF-56-6-158, 9 (1956)

UO₂F₂-HF 溶液を電解還元し、水和 UF₄ にする。この場合 Hg 電極を用いて 99% の還元を行なう場合の電流効率は 90% である。

ウラニウムテトラハライド混合物

(C.A. 18409h)

J. W. Gates 外 3 名; U.S. At. Energy Comm. CD-460, 2 (1944)

U:F:Cl 比が 1:2:1.63 であるような UF₂Cl₂ 化合物を弗素化および塩素化反応によってつくった。すなわち弗素化反応は UO₃ と HF 水溶液の反応により、塩素化反応は CCl₄ を用いて 450° における気相反応によって行なつた。

UO₂ の酸化機構に関する研究

(C.A. 18414g)

Joseph Weissbart; U.S. At. Energy Comm. AECU-3729, 34 (1957)

UO₂ 酸化生成物の X 線のおよび密度に関する研究結果から UO₂ は表面に γ -tetragonal U₃U₇ 相を生成して酸化することが認められる。この過程は第 2 相を通る酸素の拡散によって変化する。300° 以下での UO₂ 中の O の溶解度は UO₂ モル当り 1 atom% 以下である。U₃O₇ の安定性や別の結果に対する解釈について論ずる。UO₂ U₄O₉ U₃O₇ および U₃U₈ に関する X 線廻折データを表記している。

AlCl₃とウラニウム化合物との反応 (C.A. 18414h)

Sherman Fried; U.S. At. Energy Comm. U-2128, 2 (1945)

UF₄とAlCl₃との反応式は次のとおりである。



この反応は封入管中250~500°で起る。UF₄, UCl₄, AlCl₃およびAlF₃の生成熱をそれぞれ-446, -251, -167および-329 Kcalとすればこの反応の反応熱は熱力学的計算から約-60 Kcalであることが示される。

LiまたはNaアマルガムを用いた直接還元によりUF₆から
金属ウランの製造 (C.A. 18486c)

O.C. Dean; U.S. At. Energy Comm. ORNL-2270, 25 (1961)

Uの量3~16g程度の規模で、Ar中に導いたUF₆の蒸気をLiまたNaアマルガムで処理すればそれぞれ86または40%の収率でUHg₄を得る。これを真空炉中で分解させ金属ウランを得る。不純物含有量は282 p.p.m. Hgの場合を除いて電解ウランよりすぐれている。この方法は通常用いられている方法よりも簡単であると主張している。

ThCl₄とMgCl₂, CaCl₂, CeCl₃, AlCl₃, FeCl₃,
NbCl₅およびNbOCl₃の反応 (C.A. 18519f)

B.G. Korshunov外3名; Izvest. Vysshikh Uchb. Zavedenit,
Tsnetnaya Met., 66, 114~18 (1960)

ThCl₄と表記各種塩化物およびオキシクロライドとの二成分系およびThCl₄-FeCl₃-NbCl₅三成分系に関する熱分析結果から各系は共融混合物であることが示される。各成分間の化学的不活性および蒸気圧の差を利用して分離を行なうことができる。

ウランと珪素の合金 I. U-Si系相図 (C.A. 18521d)

B.D. Cullity; U.S. At. Energy Comm. CT-3310, 31 (1945)

U-Si合金系は4種の固溶体(α, β, γUおよびδSi)と6種の間相(Si 23原子百分率を含むε, U₅Si₁₃, USi, U₂Si₃, USi₂およびUSi₃)

からなる。ε相は peritectoid 反応により 930° で生成する。他の中間相は直接融液から、または $1500\sim 1700^{\circ}$ における peritectic 反応によつて生成する。

酸化トリウムの中間試験的製造 (C.A. 19160a)

W.H.Carr; Energy Comm. CF-56-1-50, 27 (1956)

Thorex 中間試験工場における ThO_2 の製造について述べる。まず $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ を $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ に変え、これを焼成して酸化物にする。試薬級の $(\text{CO}_2\text{H})_2$ を 40° で $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 溶液に加え、 $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ を沈殿させる。1時間攪拌した後スラリーを炉過し oxalate を洗滌する。oxalate の焼成温度は $370, 520$ および 800° である。

硝酸ウラニール及び硝酸浴の密度と沸点 (C.A. 19369)

R.H.Perkins (Am.Cyanamid Co., Idaho Falls Idaho);

U.S.At.Energy Comm. IDO-14246, 14 pp (1953)

635mmHg に於ける沸点及び 91°C に於ける密度が $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 0.75, 1.5 及び 2.0 mol, と HNO_3 , 0, 2 及び 5% を含む溶液系に測定された。

四弗化ウランの磁氣的性質 (C.A. 19406)

M.J.M.Leask, Darrell W.Osborne d.W.P.Wolf (Uni.Oxford Engl); J.Chemi.Phys. 34, 2090-9 (1961)

四弗化ウランの磁気感応度が $1.3\sim 20.4^{\circ}\text{K}$ の範囲で測定された。測定方法は Mckim d Wolf (C.A. 51.9221g) の相互インダクタンス法によつている。試料は高純度であるけれども、初期の測定値は 4.2°K 以下で空気磁気感応度とのかなりの差異がある。

真空中修酸第一セレンの熱分解 (C.A. 20746)

O.K.Srivastava, A.R.Vasudeva Murtuy; J.Sci.Ind. Research (India) 20 B, 96-101 (1961)

$\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ の熱分解が二つの方法によつて研究された。(a) 試料を次第に高

温に加熱し、特定の温度範囲でガス生成物を集め、分析する。(b)各々の異つた試料をとり、定められた温度にまで加熱したのち気体と固体残渣を分析する。250°までは何も放出されなかつた。600°まで加熱するとCO₂とCOが種々の割合で放出され、270°で48時間加熱すると、88%のCe₂(C₂O₄)₃が残るが320と350°ではそれぞれ16と10%しか残らない。高温では分解反応機構が非常に複雑でまだ解つていない。検出された他の反応生成物は過酸化塩、炭酸塩、CeO₂、Cであつた。320°ではセレンパーオキシジオキサレート²の生成が仮定される。

融解；亜鉛—マグネシウム合金での酸化ウラニウムの還元
(C.A. 20834)

G.F.Hewitt; At. Energy Research Estdf. (Gt. Brit) Mem.
AERE-M800 8pp. (1961)

この反応は800°で酸化物と還元合金と共に攪拌し、反応容器の底の多孔性C炉過器を通して、溶液合金を分けることによつて研究された。化学量論的量のMgを使うことによつてUO₂又はUO₃の20%のみ6時間攪拌したのち還元された。合金に於けるMgが6%に増加した時、反応速度は極大に達し、Mgが30%になるまで低下する。この増加はUO₂の改良されたwettingに依るものであり、その後の低下はUの溶解速度が限界に来ることに依ると思われる。Mg—Zn合金中の800°におけるUの溶解度と、U—ZnとMg—Znのいくつかの合金の密度が与えられた。

陰イオン交換樹脂により塩酸溶液中の6価のUと4価のTh
の分離について (C.A. 21752d)

Emil Maleczki他1名; Veszpiemi. Vegyipari Egyetem
Közleményei 4, 169—77 (1960)

長さ200mm、直径4mmのカラムにハンガリヤ製陰イオン交換樹脂の中、特製のものとMykion PAをそれぞれ充填して6価のUと4価のThを分離した。前者の方がよい結果を得た、選択溶離液は1.0と0.1MHClをそれぞれ用いた。分離は4滴/分の流速でよい結果を得た。

UF₄ の生成熱 (C.A. 21776a)

V.A.Maltsev他2名; Zhur.Neorg.Khim 5, 228-9 (1960)

$UCl_4 + aHCl_{aq} = [UCl_4 + aHCl]_{aq} + \Delta H_1$, $[UCl_4 + aHCl]_{aq} + bHF_{aq} + 2.5H_2O = UF_4 \cdot 2.5H_2O + [(a+4)HCl + (b-4)HF]_{aq} + \Delta H_2$, $[aHCl + bHF]_{aq} = aHCl_{aq} + bHF_{aq} + \Delta H_3$ なる反応のエンタルピーがそれぞれ熱量測定によって決められた。 $\Delta H_1 = -4347 \pm 0.10$, $\Delta H_2 = -20.98 \pm 0.33$, $\Delta H_3 = 530 \pm 0.12$ Kcal/mol これらと関連する文献データより, UF₄ の生成熱が -449.3 ± 4.1 Kcal/mol と計算された。

低原子価希土類の酸塩化物 (C.A. 21914f)

L.E.Ivanovskii他3名; Trudy Inst.Elektrokhim,Akad.Nauk S.S.S.R.Ural.Filial 1960 No.1 55-60

希土類の熔融塩化物とOおよび希土類の結合性を説明するために先ず一連の実験がなされ *misch metal* の *m.p* を得た。塩化物の混合物は希土類のすべての塩化物をCの存在下において gas 状の塩素で塩化することによって作った。それから塩化物は *misch metal* と混合され, 850-70° で電解した。2-3時間後薄黒い熔融塊を得, それは水に溶解する。その時, 低原子価の水酸化物の沈殿がおこり次第に酸化する。顕微鏡写真によれば, 暗赤色の酸塩化物の混合物を含んだ残留粉を示す。生成物は M₂OCl₂ であり, M=La, Ce, Pr, Nb である。水中に水とされた混合物は高原子価の水和物を作ることがある。実験の他の系列では隔膜によって分離された陽陰極部をもった電池で実験され上と同じ結果を得た。結局その反応は塩化物およびOと希土類が次のように書かれる。 $4MCl_2 + 3O_2 + 8M = 6M_2OCl_2$

Al-AlCl₃-アルカリ塩化物系中のウラニウムの分配におよぼす陽イオン効果 (C.A. 21947f)

R.H.Moore: U.S.At.Energy Comm.HW-67574, 23pp (1960)

原子番号90-95のアクチウム元素を熔融したAlとKCl, AlCl₃の混合融体の間に分配する。アルカリ金属塩化物は簡単な不活性稀釈剤ではなく, それらの化学的性質は陽イオンの分極作用による。金属塩化物-AlCl₃-Al系中のUの分配は陽イオンの大きさが増加するにつれて次第に金属相によくなる。CsCl-AlCl₃-Al系

においては UCl_3 の金属への還元は等相比で 99% 以上にすることが出来る。 $\text{KCl}-\text{AlCl}_3-\text{Al}$ 系における U の分配は KCl を LiCl 又は NaCl の 60% まで置きかえても変化しない。 U の分配は AlCl_3 / アルカリ金属塩化物のモル比が 1.0 の点において最大値を示す (*)

反応性 ウラニウムカーバイドの酸化について (C.A. 21948 i)

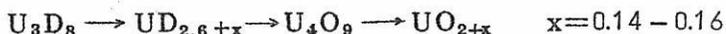
E.W. Murbach; U.S. At. Energy Comm. NAA-SR-6331, 11pp
(1961)

ウラニウムカーバイドの O_2 , 空気, 水蒸気による酸化が 600° までの温度で研究された。電弧溶解し鑄造したウラニウムカーバイドは酸化現象を示し, それはそのカーバイドの生成過程によりきまるようである。反応性のよいウラニウムカーバイドは O_2 中で約 275° で空気中では約 350° で点火する。始めの酸化物は UO_{2+x} のようである。連続加熱によつて U_3O_8 が出来る。初期の酸化反応の活性化エネルギーは $400-600^\circ$ で 10 mm O_2 の状態で 7.1 Kcal であることが確められた。

U_3O_8 , UO_4 の水素による還元 (C.A. 21950 g)

V.N. Strekalovskii 他 1 名; Zhur. Priklad. Khim. 34 38-43
(1961)

$\text{UO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を 600°C で加熱することによつて得られた U_3O_8 の水素による還元を $450-700^\circ$, $\text{PH}20-400 \text{ mm}$ で検討した。還元は 2.5 から 37.5 分間連続して反応が終つた。最終生成物は $\text{UO}_{2.10} - \text{UO}_{2.14}$ であつた。その結果は 500° 以上において次の様に段階的に起こることを示した。



ナトリウムとジルコニウム弗化物混合物からウラニウムの回収, 揮発用パイロットプラント系列 L-1~L-9 (C.A. 22011h)

C.L. Witmarsh; U.S. At. Energy Comm. CF-59-9-2, 72pp
(1959)

ARE 燃料と同じであるが, たゞ放射化はされていない $\text{Na}-\text{Zr}$ 弗化物塩混合物約 606 Kg が揮発パイロットプラントに戻され再処理された。供給物中に濃縮されたウラ

ニウムの7228KgはUF₆として99.2%回収され、その時の処理損失は0.01%であった。回収されたUF₆はウラニウム金属を造る場合の原料として充分規格に合致するものであった。 (*)

モナザイトから純粋なトリウムとウラニウムの硝酸塩を造る過程。トリウム硝酸塩の精製と次の過程のトリウム酸化物の製造 (C.A. 22730f)

G.L.Bridger他6名; U.S.At.Energy Comm ISC-134, 35pp
(1951)

モナザイト石から純粋なトリウムとウラニウム硝酸塩を製造するための新しい方法について記されている。この方法は酸浸出、中和、トリウムの多い部分とウラニウムの多い部分をそれぞれ精製することからなっている。高純度のトリウムとウラニウムの完全回収を得ることが出来た。硝酸トリウムの精製と酸化トリウムの製造の段階もまた得られた。

PuF₄の蒸気圧 (C.A. 22968h)

C.J.Mavdlerberg. 外1名; J.Chem.Soc. 1961, 2031-7

クヌードセン法によつてPuF₄の蒸気圧が測定された。700~1200°Cにおける蒸気圧は

$$\log p (\text{mmHg}) = 558 - 10,040/T$$

1200°C以上では

$$\log p (\text{mmHg}) = 36.1 - 54,180/T$$

1200°C以上の残留物はPuF₃、蒸発するものはPuF₅と考えられる。

希土類塩とその錯塩系のポーラログラフピツクな研究

(C.A. 23122d)

N.A.Kostromina, sf 1名; Zhur.Neorg.Khim. 3 2506~11

(1958)

YbCl₃溶液のE_{1/2}が測定され、Yb⁺⁺⁺の拡散-電流曲線の高さが他の希土類と比較された。LaCl₃、CeCl₃、La₂(SO₄)₃、Ce₂(SO₄)₃溶液のポーラロ

グラフィックな挙動が研究された。Na塩と YbCl_3 との複雑な挙動が研究され次の形が仮定された $[\text{Yb}(\text{II})\text{A}_6]^{n-}$ $[\text{Yb}(\text{I})\text{A}_4]^{m-}$ Yb錯塩の解り恒数が計算された。

陽極スラツヂからSeの回収 (C.A. 23235i)

Ceyozo Varhegyi; Femipari Kutato Intezet Közlemenyei
4, 353~61 (1960)

電解銅製錬や CuSO_4 工業における陽極スラツヂの約0.86% Seを回収するため、スラツヂは1時間 500°C にて乾燥され、20% H_2SO_4 にて $150\sim 300^\circ\text{C}$ にて SeO_2 にするために処理され、 470°C で焼成される。粗Seの精錬は、真空処理法でなされた。

UO_2 の酸化平衡への統計熱力学的研究 (C.A. 23243g)

S. Takeuchi 外1名; Trans. Japan. Inst Metals 1 61, 1-8
(1960)

UO_2 の均一相における酸化プロセス、酸化平衡が研究された。 UO_2 の酸化速度は $175\sim 360^\circ\text{C}$ において、熱天秤で測定された。酸化の活性化エネルギーの測定、酸素濃度と格子常数との関係等から酸化が UO_2 の表面における反応でO-原子から生じたOイオンの拡散によって進行することが明らかになった。 (*)

Naによる UF_6 の直接還元法 (C.A. 24443-a)

C.D. Scoff; ORNL-3012, 27pp (1961)

UF_6 を 1200°C 以上の温度で純度99.9%の金属ウランを生成率120g/minで還元することができた。この方法は化学的にも容易であった。反応に関する熱力学的考察を行い、それについて論じた。 UF_4 による反応装置の腐蝕についても論じた。

サーマルサイクリングによる α -Uの構造変化 (C.A. 24460-e)

R. Salice, F.N. Zein; CNEN-52, 16pp (1961)

$500\sim 100^\circ\text{C}$, $630\sim 100$, $630\sim 400$ のサイクリングによる α -Uのmacro, およびmicroな変化を研究した。温度勾配の大きい $630\sim 100$ での変化

が一番著しい。サイクリングストレスの為、粒界が粗くなり、粒相互の変形が起り、粒界に刻んだピンは粒界のmigration以上に変化しやすい。

熔融フッ化物燃料の状態図上の性質 (C.A. 25521)

R.E.Thoma, H.Insley, H.A.Friedman, and C.F.Weaver; U.S. at. Energy Comm. TID-7610, 147-56 (1960)

安定なフッ化物の中で純粋なLiFとBeF₂が最良の特性を有している。MSREではこれらのフッ化物の混合物をUF₄およびThF₄の冷却材および減速材として使用している。この系の状態図では共融点が表示されている。UF₄ 28%までを含むLiF-BeF₂-UF₄系の広範囲の溶融物は500°以下の融点を示している。 (*)

PuF₄の昇華 (C.A. 25400g)

Rene Berger 他1名; Helv. Chim. Acta 44, 1084-8 (1961)

1000-1300°KにおけるPuF₄の蒸気圧の測定は昇華物が高温までPuF₄であることを示している。しかしdisproportionationは高温で起るか、あるいは二次のdisproportionationはガス相で起ることは例外とすることはできなかった。

希土類金属酸化物の熱電子放出と蒸気圧 (C.A. 25475d)

B.S.Kulvaskaya 他1名; Radiotekh. i Elektron. 5, 1254-60 (1960)

いろいろな温度で希土類金属酸化物からつくった陰極の熱電子放出の測定結果が示されている。

またLa, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Ga, Dy, Ho, Er, Lu等の酸化物の蒸気圧が流出法によって測定された。log p = B/T - Aの式に対するpと定数が計算されている。ΔH₀ (Kcal/mol)と1980-2400°の温度範囲における希土類金属酸化物の常数AとBの値が与えられている。 (*)

溶融アルカリ塩化物中での2, 3のウラニウム化合物の化学的性質 (C.A. 25569)

Roger Molina; Bull. Soc. chim. France 1961, 1184-90

溶融KCl-LiCl.中での種々の酸化程度のウラニウムの性質を明らかにした。400ないし800 $m\mu$ の U^{4+} のスペクトルおよび380ないし550 $m\mu$ の UO_2^{2+} のスペクトルを得ている。 UO_3 および UO_2 と $Na_2S_2O_7$, HCl , $NaHSO_4$, NH_4Cl , V_2O_5 , U^{4+} , MgO , ZnO および CO_3^{2-} の交換反応を調べた。 UO_3 の酸化および $U^{4+}-U^{6+}$ 系の酸化還元について論じている。 (*)

無水硝酸ウラニウムに対するフェニールマグネシウムブロマイドの作用 (C.A. 25569)

Jean Pierre Morizur 外1名; Compt. rend. 252, 3076-7 (1961)

窒素気流中, Et_2O 中で無水硝酸ウラニウム0.2モルに $PhMgBr$ 0.2モルを加えると, C_6H_6 , ピフェニル (収率25%) および UO_3H_2O (23~25%収率)を得る。 $UO_3 \cdot H_2O$ を800-850°で2時間加熱すると U_3O_8 となる。ピフェニルの生成を説明するのにフリーラジカル反応が考えられる。

ポンベを使用した還元法によるウラニウム金属 (C.A. 25654i)

R.M.Paine, A.E.Ruehle and G.W.Lewis; V.S.At. Energy Comm. NYO-1335, 19pp

UF_4 とマグネシウム蒸気の反応が500~800°Cに於いて研究された。それによると二段の還元が行なわれる。中間化合物として UF_3 が生成される。 UF_3 は室温で空気中においてわずかに安定であった。

トリウム中の炭素の拡散 (C.A. 25671c)

Danid T. Peterson; Trans. Soc. Metals 53, 765-73 (1961)

アルゴン気流中でタンタルのカプセルの中で, グラファイトとThを接触させて加熱し, 表面の層の中の炭素の濃度を測定することによつて1000°Cで 7.4×10^{-9} 1100°Cで 2.8×10^{-8} , 5.7×10^{-8} Sg.cm/secの拡散係数が決定された。

ウラニウムとカルシウムの複弗化物による少量の金属ウランの製造 (C.A. 25671e)

A. Accary, M. Albert, and E. LeBoulbin; Mem. Sci. vev. met 58, 203-8 (1961)

マグネシウムによる $UF_4 \cdot F_2Ca$ の還元によつて高純度原子炉用のUを得た。U 20gの量で99%の収率であつた。

ウラン分析のための改良されたフロリメーター

(C.A. 26554g)

E. N. Haran; J. Sci. Instr. 38, 273-7 (1961)

光を安定化する回路は±1%以内で励起された紫外線を保持する。ドリフトは螢光の a.-c. 成分のみを測定することによつて最小に減少されている。フロリメーターの感度は 10^{-9} g. U/ 溶融ペレットよりよい。

希土類酸化物の蒸発 (C.A. 26584h)

M. B. Panish; J. Chem. Phys. 34, 2197-8 (1961)

2000-2500°Kの温度範囲で Gd_2O_3 , Tb_2O_3 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 , Lu_2O_3 の蒸発を Ir 流出セルから流出する species を Bendix time-of-flight 質量分析計で分析することによつて研究された。20-e.v. 電子流で誘導された金属とモノオキシドによるイオン流の比 (I_{M+}/I_{MO+}) は La から Eu まで原子番号が増加するにつれて増加した。Gd で急に殆んどゼロになり、Gd から Yb までは増加した。Yb₂O₃ の場合は Y⁺ イオンのみ観察された。この増加は蒸発の様式が $M_2O_3 \rightarrow 2MO(g) + O(g)$ から $M_2O_3 \rightarrow 2M(g) + 3O(g)$ にかかわることによるのでであると説明されている。

UF₄ の高温熱含量 (C.A. 26633h)

E. G. King; U.S. Bur. Mines, Rept. Invest. No. 5709, 4 pp. (1961)

熱含量は 298°K の 2773 cal/mole degree から 1330°K の 350 まで増加する。融点は 1330°K, 融解熱は 10,240 cal/mole と測定された。融解のエン

トロピー $7.70 \text{ cal/mole degree}$ は大部分の無機ハロゲン化物より小さい。これは融点近くの液体中にコンプレックスイオンの存在することを示している。液状 UF_4 の熱含量は $40.0 \text{ cal/mole degree}$ が採用された。

カチオン交換膜を用いる塩酸中での U (VI) から U (IV) への電解還元 (C.A. 26769)

B.N.Laskorin 外 1 名; At. Energ. (U.S.S.R.) 10, 530-1 (1961)

KU-2 型および種々のプラスチック, アンバーレックス C-1 およびパーマプレックス C-10 などのカチオン交換膜を用いる電気透析を塩酸溶液中での U (VI) から U (IV) への電解還元を利用した。陽極電解液は $0.5 \text{ NH}_2\text{SO}_4$ である。0.1~0.2 N HCl 溶液中では U (VI) の還元は行なわれなかつた。0.3 N ではいくらか還元が行なわれ陰極部に緑色がかつた沈殿の生成を認めた。1.5, 1.6, 1.8, 2.5 および 3.7 N では 98~100% が還元された。 (*)

高温燃料用 Nb-U 合金の開発 (C.A. 26966)

J.A.DeMastry, D.P.Moak, S.G.Epstein, A.A.Bauer R.F.
Dickerson; USAEC B M I-1536 62pp (1961)

既法 (B M I-1400) に引きつづき加工特性物理機械的性質 NaK, Na, H_2O に対する耐食性を U 60% 迄の Nb-U 合金について研究している。合金は消耗, 非消耗電極を用いたスカル溶解で鑄造した。25% U 以上の合金の難加工性は鑄造の際の偏析による Nb 4.38, 14.3, 20% U 合金の 2000°F の抗張力 16,880 22,370 28,600 ld/sq in. 抗張力もクリープ張力ともに酸素量に敏感であるすべての合金が 1600°F の NaK 1500°F の Na に対し耐食性がある。600 $^\circ\text{F}$ では H_2O に対し 336 日のテストですべての合金の重量変化は無視できた。680 $^\circ\text{F}$ 140 日のテストでは重量変化をみとめたが被服燃料としては十分である。Nb の熱, 電気伝導率は U が入るとわるくなる。しかし熱膨脹性は殆んど影響されぬ。90% 冷間加工した Nb 4.38, 14.3, 20, 25, 30% U 合金の再結晶温度は 2300, 2300, 2400, 2300, 2200 $^\circ\text{F}$ である。100~1000 ppm の O は Nb-U 合金の不溶性領域の範囲には影響をあたえない。

B.

希土類元素とイットリジウムの電解製法 (C.A. 19562)

Harvey L. Slatin (to Timax Corp.); U.S. 2,961,387
Nov. 22, 1960

銅と希土類元素の液体合金が2つに区切った槽の中の二極として熔融塩電解による希土類元素の電解採取と電解精製の役目をする。YCl₃ は連続的にCaCl₂ 60.8 CaF₂ 10.5 YF₃ 3.5 及びYCl₃ 25.2% から出来ている電解質の陽極槽に供給される。 *

希土類の分離 (C.A. 22730gp)

Compagnie des produits chimiques et electrometallurgiques Alais; Fr. 1,209,251, Mar. 1, 1960

二価の状態に還元するとSm, Eu又はYbがNH₄OH 中に溶解し他の還元されない不溶性希土類と分離することが出来る。又NH₄OHに硫酸塩イオンを予め加えると不溶性硫酸塩としての2価の希土類と不溶性水酸化物としての三価の希土類が沈殿してくる。酸化すると三価の希土類が溶解し, 不溶性の2価の希土類は濾過によつて分離することが出来る。

鉍石からのトリウムの回収 (C.A. 25708d)

Clifford J. Lewis and Edward Siegel; U.S. 2,993,752,
July 25, 1961

Thは13% H₂SO₄ 溶液で鉍石からろ過される。このろ液からビス(2-エチルフェニル)りん酸で, Feの抽出を防ぐためpH0.5にしてThを抽出する。抽出されたThを~6MH₂SO₄ に入れ>90°Cに加熱すると, Th(SO₄)₂ · H₂Oが沈殿する。

酸性溶液からのトリウム・ウラニウムの抽出 (C.A. 26388d)

Keith B. Brown and Danid J. Crouse; U.S. 2,990,244

June 27, 1961

炭素の原子数が10以上ある第1及び第2アミンによつてトリウムが硫酸塩，りん酸塩で抽出分離される。好ましいpH範囲は0.5—1.5である。N原子に隣接している炭素原子を少なくとも1つ有する第二アミンはThよりUを強く抽出する。第1アミン，その他の第二アミンはUよりThの抽出がよく行なわれる。第3アミンはUに対しては強く押出するがThは抽出しない。Thは Cl^- ， NO_3^- ， CO_3^{--} を含む水溶液によつて有機物からきりはなされるかもしれない。第三アミン，第2アミンを好果的に仮つて酸性溶液からThとUを分離，回収することが出来る。

酸化トリウムの精製 (C.A. 19170 cP)

Simens-Schuckert-Werke Akt-Ges.; Ger. 1,084,254,
June 30, 1960

不純物として含まれるB, Ir, Re, W, Os, MoおよびRuを酸化させるために1200°で，またVに対しては1500°で酸素雰囲気中において加熱する。各酸化物は不活性気体中で除去し，ついで ThO_2 を水素雰囲気中で加熱してCd, Hg, In, Se, Sb, Te, As, Ta, Ga, Zn, Pb, BiおよびPoを蒸発させる。またAg, GeおよびSnに対しては1500°で加熱する。得られた ThO_2 は原子炉用燃料として用いられる。

テルルや水銀のない粗Seの製錬 (C.A. 23954 d)

Sieghert Löschan; Ger (East) 20,124 oct. 19. 1960

電氣的な目的のための高純度Seが粗Seを1N NaOH又は10% W_2CO_3 溶液中で90—100°処理することによつてえられた。

粗Seは，Se 99.50, Cu 0.007, Pb 0.015, Zn 0.010, Ni 0.001, Ag 0.005, As 0.10, Sb 0.04, SiO_2 0.15, Al_2O_3 0.018, Fe_2O_3 0.12, CaO 0.02, MgO 0.002, $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$: 0.009, Cl : 0.002% 処理後のSeは，Se 99.69, Cu 0.007, Pb 0.001, Zn 0.003, Ni : 0.001, Ag 0.005, As 0.001, Sb 0.001, SiO_2 : 0.05, Al_2O_3 0.012, Fe_2O_3 0.12, CaO 0.01, MgO 0.002, $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$: 0.01, Cl : 0.001% これが不活性ガス中で処理されて最後には99.995% Se, Ag 0.00006,

Fe, 0.0007, Cu, 0.0001, As, 0.0001, Sb, 0.00005, Sn, 0.00012% になる。

溶媒抽出によるトリウムよりウラニウムの分離

(C.A. 25536P)

William H. Reas; U.S. 2877,092, Mar. 10, 1959

多量のトリウムから微量のウラニウムを水溶液中で次式のような有機化合物による抽出によつて分離した。

$\overline{AN \cdot N(R') \cdot C(R) : C(R'') \cdot CO}$ ここでRとR'はC₁~₁₂のアルキルラジカルで、R''は水素原子またはハロゲン原子、アルキルラジカル、置換したアミノグループあるいはニトロソグループであり、Aはアリルラジカルである。 (*)

7. ハロゲン

A.

2PbCl₂ · KCl の近傍の溶融 PbCl₂—KCl 混合液中の Pb²¹⁰ と Cl³⁶ の拡散係数 (C.A. 19390)

Gerald Perkins, Jr., R.B. Escue, James, Fhamb.; J. Phys. Chem. 64, 1911—14 (1960)

測定は 252, 333 及び 370 mol % KCl でされた。Cl³⁶ の拡散は組成に独立である。Pb²¹⁰ の拡散係数は組成と共に変化して、この同位元素の拡散は特に 2PbCl₂ · KCl の組成で妨げられる。

CeF₃ — LaF₃ 中の Ce イオンの磁氣的性質 (CA. 19407)

Helena Kubicka (Politech., Wroclaw, Poland); Roczniki Chem. 35, 385—8 (1961)

同型で常磁性 LaF₃ 中に溶解することにより弱められた内部磁場をもつ Ce⁺⁺⁺ の

磁氣的性質が確められた。Ce⁺⁺⁺ の有効磁気モーメントは一定で100から10 mol % CeF₃ にて、251で、5% CeF₃ にて256 Bohr magneton に増加する。

塩化ナトリウム単結晶についての劈開構造 (C.A. 19412)
H. Bethge, G. Kästner, and M. Krohn (Dent. Akad. Wiss.,
Borlin); Z. Naturforsch. 16a, 321-3 (1961)

(100)-NaCl の劈開構造が Au シヤドウ法により研究された。新しい劈開構造は高真空中にて劈開され、調整された結晶について発見された。大気及び真空劈開との差異は濃縮水蒸気及び飽和溶液膜の主成とに原因している。

RbU₆F₂₅ の結晶構造 (C.A. 19415)

L.A. Hawis (Oak Ridge Natl. Lab., Oak Ridge, Tenn); U.S.
At. Energy Comm. CF-58-5-63 4pp. (1958)

この化合物は $a_0 = 8.195 \pm 0.002$ $c_0 = 16.437 \pm 0.002 \text{ \AA}$ の格子定数をもつた六方結晶構造である。この化合物は KU₆F₂₅ 及び KTh₆F₂₅ と同型のもものと信じられる。

Rb₃UF₇ の結晶構造 (C.A. 19415)

L.A. Hawis (ORNL); U.S. At. Energy Comm. CF-58-1-26
3pp (1958)

この化合物は光学的に等方性単相物質であることが観察された。

ペラウスカイトに似た弗化物 (I) KMnF₃, KFeF₃, KCoF₃,
KNiF₃ 及び KZnF₃ の構造 (C.A. 19415)

Kerro Knox (Bell Teleph. Lab., Maway Hill, N.J.); Acta
Cryst. 14. 583-5 (1961)

KMnF₃ · KFeF₃, KCoF₃, KNiF₃ 及び KZnF₃ の構造は粉末及び単結
晶法により分かるように理想的ペラウスライトである。格子定数は KMnF₃ 4.182
KFeF₃ 4.120, KCoF₃ 4.071, KNiF₃ 4.012 及び KZnF₃ 4.055 Å

300—450°Cで強電場内に於けるアルカリハライド結晶の挙動 (C.A. 19398)

V.F.Pisareuko; Uchenye Zapiski Leningrad Gosadarst. Pedagog. Inst. inr A.I.Gertsen 141, 233—50 (1958)

上昇温度にて、強電場内に長時間置かれたKBrの電気伝導度は不可逆的な増加を示す。NaCl, KCl及びKBrに於ける樹枝状生成物に関する問題も実験されている。試料は(8×15×15mm) Kyropoulos'の方法で生成された単結晶から劈開面に沿って取り付られている。

PbCl₂—TiCl系 の 溶 融 浴 の 電 気 伝 導 度 (C.A. 19438)

M.F.Lantratov d O.F.Moiseeva; Zhur.Priklad. Khim. 34. 1169—71 (1961)

TiClを0~1モル分率(N)含んでいるPbCl₂—TiCl₄溶融液の電気伝導度(k)が450~700°Cで測定された。kはNの増加と共に減少する。N=0.7—0.8即ち3TiCl—PbCl₂の生成のとき、最小を通る。kの温度係数はこの範囲で最大になる。

CsF—ThF₄系に於ける相平衡 (C.A. 19443)

R.E.Thoma d T.S.Carlton (ORNL); J.Inorg.d Nuclear Chem. 17. 88—97 (1961)

熱分析及び急冷処理及び岩石学及びX線回折法は、3CsF·ThF₄, 2CsF·ThF₄, CsF·ThF₄を各々980, 869及び830°Cで相一致をそれぞれ示めしている。2CsF·3ThF₄, CsF·2ThF₄及びCsF·6ThF₄はそれぞれ842, 860及び1010°Cで示めしている。 (*)

CdBr₂—KBr系中の溶融塩溶液の熱力学的性質

(C.A. 19443)

M.F.Lantratov d T.N.Shevlyakova; Zhur.Priklad.Khim. 34, 1065—71 (1961)

(黒鉛) Cd || CdBr₂ (Ni) + KBr (N₂) || Br₂ (黒鉛) の起電力が580—

720 °Cにて測定された。Niが1.0~0.2の範囲では、起電力は温度に直線的な函数であつた。

CaF₂, MnF₂, CoF₂ 及び ZnF₂ 結晶の熱伝導度 (C.A. 19450)
Glen A. Slack (Gen.Elec.Resear.Lab) ; Phys. Rev. 122,
1451-64 (1961)

CaF₂, MnF₂, CoF₂ 及び ZnF₂ の単結晶の熱伝導度が3-300 °K の範囲の温度にて測定された。この系で、CaF₂ 及び ZnF₂ は常磁性であり MuF₂ 及び CoF₂ は非強磁性である。これら四つの結晶は室温ではほとんど等しい熱伝導度をもつておるが、低温では異なる。

不活性電極における塩素と塩化水素の電解質溶液

(C.A. 20724)

L.E. Ivanovskii, G.K. Stepanov, M.T. Krasil'nikov, O.S.
Petnev ; Izvest. Sibir. Otdel Akad. Nauk S.S.S.R. 1961,
№4, 48-53

熔融塩電解質に於ける電極の分極がCl又はHClをふきこんだ陰極を用いることによつて測定せられた。電解質はふつう、等量のNaCl-KClの混合物が用いられた。C陽極と陰極がPb照合電極と共に用いられた。多孔質及び非多孔質陰極が研究された。分極の研究は0.001~4.5 A/sq. cmの電流密度について行われた。非多孔質陰極では、濃度分極が支配的であつた。多孔質電極では0.4 A/sq. cm以下では如何なる場合でも分極が認められなかつた。Clの流量を増加させると非分極範囲は約3 A/sq. cmまで広がつた。Cl電極の電位は、Cl流が無い場合のClから0.001 A/sq. cmでは0.7 V Cl電極から異なる。HClの導入は非多孔性電極の場合陰極的に如何なるガスも導入されない系から電気化学的挙動に於て、非常に僅かしか差異がみとめられなかつた。多孔性陰極にHClを使用すると分極が減じた。分極効果は0.001~0.5 A/sq. cmのC.D.が増加する場合わづか0.5 Vにすぎなかつた。熔融塩において二、三のClの溶解度が報告されている。60 KCl+40 LiClでは500°で0.0038%, 600°では0.0023%, 60 KCl+40 MgCl₂では600°で0.0036%, 700°では0.0023% 熔融塩では、Clを約3~4時間通すと、平衡濃度に至る。

融解したフッ化リチウム中に溶解したフッ化クロミウム，マグネシア，酸化亜鉛のイオン化 (C.A. 20746)

P. Mergault, R. Jacond; Compt. rend 250, 1637-9 (1960)

様々の量の MgO を LiF 中又は NaF 中の CrF_3 の溶液に加えた時，又，ZnO を LiF 中の CrF_3 の溶液に加えた時に得られる沈殿の粉末 X 線回折パターンは，この二つの酸化物が同様に反応していることを示した。MO と CrF_3 の相対的な量に依つて Cr_2O_3 から MCr_2O_4 に至る組成をもつた沈殿が固定され，このことは，反応機構が先に述べたものに従うことを支持する。(CA 154, 14881i, 14882a)

弗素化学の工業的概要 (C.A. 22727g)

A.K. Barbour; Chem & Ind. (London) 1961, 958-72

参考文献 82

パッチとカラム系におけるハロゲン化物のイオン交換吸着 (C.A. 21753b)

Yu. A. Tolmacheva 他 1 名; Khromatog. ee Teoriya i Primenen, Akad. Nauk S.S.S.R., Trudy Vsesoyuz. Soveshchaniya.

Moscow 1958, 170-5

ハロゲン化物と硫酸塩イオンで N-0 飽和された樹脂状陰イオン交換剤との間の交換反応を研究した。0.012 から 0.075 cm までの粒度の樹脂と KBr KCl および KI の 0.025 N 溶液におけるイオン交換機構はその反応が主としてフィルム拡散によつてきめられるものであることを示す。拡散速度は $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^-$ の順に多少増加する (*)

PdCl_2 の蒸気圧と解離圧 (C.A. 22969b)

M. A. Oranskaya. 外 1 名; Zhur. Neorg. Khim. 5, 12-15 (1960)

ガス飽和法によつて，883~1030 °K で解離圧が測定された。

蒸気圧として $\log \text{PpdCl}_2 = 886 - 74525/T$ (883~953 °K)

$\log \text{PpdCl}_2 = 632 - 50318/T$ (953~1030 °K)

解り圧として $\log \text{PCl}_2 = 863 - 67285/T$ (883~953 °K)

$\log \text{PCl}_2 = 726 - 50229/T$ (953~1030 °K)

$\text{PdCl}_2 \rightleftharpoons \text{Pd} + \text{Cl}_2$ $\Delta H = -33 \pm 1 \text{ Kcal/mol}$ 融点以下

$\Delta S = -28 \pm 1 \text{ eu}$

融解のエントロピーは 1.5 Kcal/mole

-665-

MoF₆—NaF 混合物の解離圧の測定 (C.A. 22969h)

F.R.Groves, Jr; U.S.At.Energy.Comm ORNL-3088, 19pp

(1961)

MoF₆ がNaF を吸収したとき形成する混合物の解離圧の上, 下限界が測定された。100°Cで0.4~4.6 mmHg 150°Cでは8.4~27 mmHg 200°Cの低限界は64 mmHg この方法のチェックとしてUF₆・3NaFの解離圧が100, 200, 240°Cで測定された。

LiF—YF₃ 系中の相平衡 (C.A. 22983h)

R.E.Thoma, 外5名; J.Phys.Chem. 65, 1096-9 (1961)

LiF—YF₃ 系の相平衡状態図が示されている。データは加熱, 冷却曲線と高温よりの急冷試料によつてえられた。 (*)

塩の固溶体中の化学ポテンシャル (C.A. 22985i)

A.N.Kirginfsev; Izvest Silir.Otdel.Akad Nauk SSSR.

1960, No.11.71-6

固溶体は2つの型にわけられる。(I)陽イオンの移動がアニオンの移動なしにおこる。又は移動するアニオンの数が無視できる。(II)カチオンの移動がアニオンの同時移動なしにおこらないが, 多数のアニオンが移動する。

溶液のエントロピーは一般式として $\Delta S = k \ln W^- + k \ln W^+$, ここに W^- , W^+ はアニオン, カチオンの移動数, (I)の場合 $W^- = 1$, (II)では0である。例えば $[\text{Fe}(\text{CN}_6)]_3 - \text{CS}_4$ $[\text{Fe}(\text{CN}_6)]$ は第Iの型, $\text{LaF}_3 - \text{RaF}_2$ や $\text{LaF}_3 - \text{ThF}_4$ は第IIの型である。

TlCl—KCl 系や PbCl₂ 層の光学的吸収性について

(C.A. 23068c)

K.J.Best; Z.Physik 163, 309-20 (1961)

PbCl₂ の無定形層の吸収曲線が示され, 定常状態のPbCl₂ のスペクトルと比較された。長波長域におけるPbCl₂の結果のするどい励起バンドが無定形層のスペクトルで著しく広がった。無定形から定常状態への移行は260°Kにおける吸収曲線における可逆変化から示される。

TlCl-KCl 系の蒸発層の光学的吸収曲線が測定された。純TlClの3.46-e.v がKCl:燐化TlのAバンドに位する。TlClの582 e.v とKCl:Tl の既知のバンドとの間の関連性はない。

LiF と NaF の 基本的 吸収性 (C.A. 23068e)

R.Onaka, 外2名; J.Phys.Soc.Japan, 16, 340 (1961)

約10Åの薄いフィルムが真空スペクトロホトメーター中で研究された。LiFは127±0.1 e.v. においてピーク135±0.1 e.v においてくぼみのある強い吸収バンドがある。注目すべき非対称性がバンドシャープにおいて見出された。NaFの基本は吸収性スペクトルが与えられ、バンドのピークは約10.5 e.v. にある。

溶融 Bi (III) 塩化物中における Bi の ポーラログラフィー

(C.A. 23122e)

L.E.Topol 外1名; J.Electrochem.Soc. 108, 573~6 (1961)

ポーラログラフィックな研究が溶融BiCl₃中のBi溶液に対し240~350°Cで実施された。黒鉛電極でBiCl₃の還元によつて、Biがえられる。ポーラログラムは溶液の本質の酸化を示す陽極曲線を示し、BiCl₃中のBiが約0.2%までBiの濃度と比例的に陽極限界電流曲線を示す。電極反応は多分可逆的であり、電流限界プロセスの活性化エネルギーは5.8±1.1Kcalである。

溶融塩化物中のアルカリ土類金属の燐酸塩、ヒ素塩、バナジウム塩の挙動 (C.A. 23141e)

R.Klement 外1名; Chem.Ber. 94, 1452~6 (1961)

Ba, Sr, Caの燐酸塩, ヒ素塩, バナジウム塩が溶融NaCl or NaBr中で生産される。それぞれアパタイトM₅(XO₄)₃Y, 例外としてBa₃(VO₄)₂はNaBrとは、反応しない、アパタイトは溶融NaIからは遊りしない。

プルトニウム塩化物の製造と性質 (C.A. 23145e)

V.V.Femin, 外2名; Zhur.Neorg.Khim 3. 1999-2005 (1958)

少量のUO₂, 又はそれ以外のPuO₂の塩化がCCl₄蒸気によつて、H型の容

器内で1気圧の下で行われた。酸化物は500°Cに加熱されている。このような条件において、 CCl_4 の圧力の最高は、3気圧であつた。 UO_2 、 PuO_2 が UCl_4 、 PuCl_3 に変わるのそれぞれについて350~450と500°Cであつた。500°Cでは、副反応で CO_2 が生じる。しかし低温における UO_2 の場合には COCl_2 が良く生じる。 PuCl_3 の密度は533 g/ccである。 PuO_2 や RbCl を CCl_4 中で750°Cに加熱すると Rb_2PuCl_6 が生じる。

LiCl-KCl 共融溶液中の UCl_3 稀溶液の熱力学的性質

(C.A. 24214g)

B.A.Partridge; At. Energy Research Estab. (Gt. Brit)
R-3682, 15pp (1961)

LiCl-KCl 共融溶液中の U/UCl_3 // LiCl-KCl 共融溶液中の AgCl/Ag の電池で440-550°で測定した起電力はLiCl-KCl 中で UCl_3 が3.5 wt% 以下の熱力学的性質を知るために使用された。 UCl_3 はLiCl-KCl 共融溶液中でラウールの法則からはずれることを示しており、無限稀積度で500°に於て作用係数は約0.3である。

均一原子炉用の溶融フッ化物燃料系の可能性, I. 諸言および NaF-PbF₂-UF₄ 系 (C.A. 26728)

J.K.Dawson 外1名; U.S. At. Energy Comm. AERE-C/M-198, 8
(1954)

文献調査の結果中性子クロスセクションの低いフッ化物の2種ないし3種混合物の使用できることが判明したが、それらの共融点の低いことおよび UF_4 の溶解度が均一原子炉に使用できるかどうか調べる必要がある。共融点500°以下のNaF-PbF₂に UF_4 がよく溶解する。熱分析の結果3成分系の共融点は472°で16モル%の UF_4 を含んでいる。

溶融塩化物中での電位測定 (C.A. 26792)

W.K.Behl 外1名; J. Sci. Ind. Research (India) 20B, 183
(1961)

MgCl₂ - NaCl - KCl (50 : 30 : 20 モル%) の共融混合物中で 475° に
おける次のような系の標準還元電位を測定し次の結果を得た。すなわち Au (I) -
Au (0) , Cr (III) - Cr (II) , Ag (I) - Ag (0) , Ni (II) - Ni (0) ,
Co (II) - Co (0) , Sn (II) - Sn (0) , および Pb (II) - Pb (0) はそれ
ぞれ次の値を示す。+0.193 , -0.602 , -0.763 , -0.791 , -0.970 ,
-1.147 および -1.171 V. 照合電極は Pt (II) - Pt (0) である。

フッ素ポンプカロリメトリー II. MoF₆ の生成熱

(C.A. 25448e)

J.L.Settle 他 2 名 ; J.Phys.Chem.65, 1337-40 (1961)

CA55, 23023c を参照。MoF₆ の生成熱をポンプ熱量計中でその元素を直接
結合することによって測定した。25° における MoF₆ (g) の ΔH_f° は -3723.5
± 0.2 kcal./mole である。

B.

弗化物混合液が弗化炭素及びナトリウムの電解製法

(C.A. 19561)

E.I.du Pont de Nemours & Co ; Brit.863,602 Mar.22.
1961

800°C で (50 : 30 : 30) NaF , CaF₂ 及び MgF₂ 混合液を炭素陽極で電
解すると , Na は 88% 収率であり 30 - 40 wd % CF₄ , 50 - 60 mol % C₂F₆ ,
5 - 10 % C₃F₈ 及びそれより高い mol - wt 化合物の痕跡の 92% の収率を得た。

ハロゲン化金属インゴット (C.A. 21503p)

R.A.Lefever ; U.S.2984,626, May 16, 1961

ハロゲン化アルカリ金属のような溶解性物質のインゴットは赤外線スペクトル分析
における使用のための光学系の作製に適し , 又活性剤を含む時には , 放射エネルギー
の測定に適しているが , これらは , 円筒形の容器の中で材料を熔融することによって
調製される。この容器はこの容器にそつて動くことのできるような同心円状の加熱装

置と、容器の軸にそつて動く棒の先に円板のついた攪拌装置をそなえている。一例を示すと 150 - 180 g. NaI と 0.75 - 0.9 g. TII を直径 1.25 インチの溶融 SiO₂ 容器の中に入れ、Ar. の雰囲気中で溶融する。この融解物を、1 ストローク 0.25 - 0.5 インチで 200 ストローク/分の速度で垂直に動く棒の端についている溶融 SiO₂ 円板 (直径 0.5 インチ) によつて動かす。熱は 690 - 750 ° に保たれるよう同心円状バーナーで供給され、m. p. は 660 ° である。容器の底で固体化が始まるまで攪拌速度を下げる。ゆつくり攪拌速度を下げバーナーによる熱供給をゆつくり下げると、固体-液体界面は、1 インチ/時間の割合でバーナーに向つて進んで作られる。3 インチ/hr. という高速度が得られた。固体インゴットが 1.25 - 1.5 インチ成長したのち、容器を傾け、残つている溶融物を注ぎ出す。インゴットの容器と接触した外部表面はインゴットがしたたり落ちないように少しばかり接続している以外は、融解し去る。容器とインゴットは、次に内部の熱ストレスを最少にし、分解をさけるため、650 ° の炉に入れ、4 - 5 hr. のうちに室温にまで冷す。

電流発生用電池 (C.A. 23126h)

Mine Safety Appliances co; Ger. 1,094,830, Dec. 15.
(1960)

Li 電極, H 電極, 電解質として LiCl と LiF との共晶混合物の融体とを用いる。LiH は 850 °C で分解する。一方の電極が Cu で作られると他は H, 電解質は CaF₂, CaCl₂ の共晶融体で 650 ° に加熱する (*)

希土類金属の錯弗化物, 重弗化物 (C.A. 23950h)

Molybdenum Carp. of America; Ger. 1,077,200 Mar 10, 1960

錯化合物は 657 ~ 71 の希土類金属側のアルカリ, 金属と F とよりなつている。化合物は Cu の性質を改良するため適当である。このような弗化物は塩化物からの二重反応によつてえられる。これらは、モル比で 1 : 1 ~ 3 の割合でアルカリ金属と弗化物とが 1300 ~ 1400 ° で溶解される。 (*)

金属塩化物の精鍊 (C.A. 23952c)

Arthur Charles Ellsworth; Brit. 849,172 Sept. 21, 1960

液状の TiCl_4 (I) と固体 FeCl_2 (II) とが室温で可動体中 (例えば砂) に入れられ、 360°C に余熱される。I は蒸発し、II は移動体についてのぞかれる。II は、スクリーン又は、化学的方法によつて移動体 (砂) からのぞかれる。

8. 耐火物，硝子，Slag

A.

クロムを含んでいるスラッグの伝導度及び陰極分極

(C.A. 19554)

I.N.Zakharov and O.A.Esin; Doklady Akad Nauk S.S.S.R.
126,605-7 (1959)

溶融非鉄スラッグの比伝導度 κ 及び限界電流に対する Cr (II) 及び Cr (I) の影響が CaO 40-55, SiO_2 45-30, Al_2O_3 8 及び MgO 7% 含んでいる試料について研究された。40% CaO 及び 10% Cr_2O_3 を含んでいる試料の伝導度は Cr (I) の存在下では著しく高い。 *

1200° に於ける EMF 法による PbO— SiO_2 系の溶融物の性質の研究 (C.A. 20727)

V.I.Minenko, S.M.Petrov, N.S.Ivanova; Izvest.Vyssshikh, Ucheb.Zavedenii Khim.i.Khim.Tekhnol. 4, №1, 3 (1961)

$\text{Pt}/\text{PbO}_{c1} + \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 + \text{PbO}_{c2}/\text{Pt}$ なる濃淡電池が研究された。この場合一方の電極の成分が一定 (29.6 wt % SiO_2) に保たれた。他の電極を 25~100M% PbO_2 に変えた。電池の EMF は PbO_2 濃度の増加と共に増加する。

(*)

Na₂O—Al₂O₃—SiO₂ の三成分系

(C.A. 20747)

M.G.Manvelyan, A.V.Abramyan, A.A.Abramyan; Materialy Vsesoyuz.Soveshchaniya po Khim.i Tekhnol.Glinozema, Akad.Nauk S.S.S.R., Sibir.Otdel., Novosibirsk 1958, 157—62 (Pub.1960)

Na₂O:Al₂O₃:SiO₂=1:1:1 と Na₂O:Al₂O₃:SiO₂=1:1:2 の混合物を加熱した (600~1350°) (107—157時間) 顕微鏡とX線分析によるデータによると, 1:1:1混合物は1:1:2混合物とは異つた生成物を生じること示している。Na₂O, Al₂O₃·SiO₂ と Na₂O·Al₂O₃·2SiO₂ 化合物はじめて別々の酸化物 andalusite, シアン化物 nepheline 濃縮物から調製された。

ウラルの Berezova 鉱の利用

(C.A. 20832)

V.D.Mishin, Yu.A.Yablonskic; Trudy Ural.Politekh. Inst.im.S.M.Kirova №98, 80—9 (1960)

この鉱石は Pb 8224, S 1325, Zn 0.15, Cu 1.41, Fe 0.75, SiO₂ 1.12, CaO 0.05, As 0.22, Sb 0.43, Al₂O₃ 0.65%, Au 1820, Ag 23200 g./ton 含んでいる。沈殿精製が行われた: PbS+Fe=Pb+FeSi Pb の 90.50—95.50% が粗 Pb として得られる。過剰の鉄くずは 16%, 温度は 1200° 放置時間は 10 分であつた。得られた粗 Pb は Cu と Fe から 450—500° で溶融して精製される。これは Au 33, Ag 3000 g./ton 含んでた。貴金属 (90%) が Pb の中に抽出された。Ag と Au の除去は 2% Zn を二部 650° で加えることによつて成された。泡は 350—60° で除かれる。精練された Pb は Ag 60.5 Au 0.3 g./ton 含んでいた。Au の一部分除去は, また理論量の 20% ばかりの Fe による予めの沈殿精練の際成される。大部分の Au (94%) は, 得られた Pb の一部 (20%) に入り込んでいる。残りの Pb は 15% 過剰の Fe での第二次精練の際沈殿する。精製 Pb は, PbO 91.15%, Au 0.15—0.20, Ag 1.9—3.2 g./ton であつた。

銅スラッグにおける磁鉄鉱の形成 II (C.A. 20840)

N.Asano, S.Nojima; *Suiyokaishi* 14, 27-30 (1959); cf. CA 53, 11140f.

銅精選鉱の焙焼において Fe が先づ磁鉄鉱に酸化され、次に外部から、赤鉄鉱となる。これらの酸化物率は力焼物中の硫化物 S が 16-17% (700-800°) 又は 11% (900°) まで焙焼することによつて低下し、この時力焼物が突然割れるが、この時まで残っている硫化物に付着している。そして、磁鉄鉱の量は、減少はじめる。800°以上では、酸化銅の形成 (おそらく CuO と Cu₂O) と銅フェライトがこの点でみとられるようになり、700°以下では CuSO₄ の形成が優勢である。

融解鉄合金の真空中脱硫化 (C.A. 20843)

V.T.Burtsev, R.A.Karasev, A.M.Samarin; *Primene. Vakuuma v Met., Akad.Nauk S.S.S.R., Inst. Met. im. A.A.Baikova* 1960, 223-29

融解 Fe-S を 3-4 分 0.01-0.001 mm, に保ち、これの分離率が決定された。S 0.25% で分離は 153 でこの時、真空蒸溜によつて得られる Fe の最小 S 含量は 0.0165% と計算された。C 4.5, S 0.25% を含む Fe-C-S 融解物は 10 分 1250-1300° に保たれ、分離率は 33, 従つて、真空蒸溜によつて得られる銑鉄の最小 S 含量は 0.007% である。理論からのこの偏差は、真空中の金属の飛散によつて説明される。K と S の仕事 (CA 51, 986c) から、Si 1.8 と S 0.07% の時平均分離率は 42 従つて、最小 S 含量は 0.002% である。Si の存在は脱硫を大きく改良している。Si の悪い場合、銑鉄は 20 分で真空中で S の 40% を失うのみであるが 1.8-1.9% の Si の存在で同条件下で 76-80% の S を失う。Mn も脱硫に好く、特に S 含量が高い時に良い Bessemer と銑鉄を真空中 (0.01-0.05 mm) に 1250-1300° に保つことによつて、實際上すべての S を除去する。しかし、このことはトーマス鉄については可能ではない、おそらく高い P の蒸気圧の故であろう。

鑄造用材料の高温熱物理的性質 (C.A. 20844)

K.L.Sheptunov; *Isvest.Vyssshikh Ucheb. Zavedenic, Mashinostroenie* 1960, №4, 114-18

熱伝導係数 (α') の研究は鑄造に使われる材料は次のグループに属することを示した：(1) α' が Δt が $40 - 60^\circ$ まで上昇するにつれ増加し、更に Δt が上昇すると、減少する。(2) Δt の上昇に伴い連続的に α' が減少する。(粘土、セメント、他の水分含有材料がこのグループに属する)。種々の粒の大きさの粘土を含まぬ石英の研究は、 Δt が増加するに伴い、 α' は最初増加し次に減少する。石英を再結しても α' にわずかな影響しない鑄造性に対する温度上昇変化に依る α' の過小評価の危険性が説明されている。

耐熱性に関するいくつかの問題 (C.A. 20845)

M.Yu. Bal'shin, Shon-Hui Tai; Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Tekh. Nauk, Met. i Toplivo 1961, 463, 73-6

電気伝導の測定は、金属の熱に対する抵抗性とくり返しの熱処理の効果の評価に用いることが出来る。実験により、くり返しの熱処理の間、温度変化によってひき起される内部ストレスは粒子の接触表面を減少させることになることが示された(電気抵抗の増加になる)分散粒子によって充たされた小さな空間の存在によってひきおこされる圧縮ストレスは逆の効果を持っている：電気抵抗の減少と接触表面の増加である(シスター効果又は回復効果)耐熱性は材料の性質に依るのみでなく、その大きさと形にも依る。表面被覆はその物体の耐熱性を増加させる。

マンガン含有鉄とその酸化物の石灰ルツボ中 $1600 \sim 1800^\circ$ に於ける反応 (C.A. 20854)

W.A. Fischer, H.J. Fleischer; Arch. Eisenhüttenw. 32, 305-13 (1961)

CaO 飽和 FeO-MnO 鋳滓と Mn^{2+} と O を含む Fe 融解物の中の Mn と O の分配は $1600 - 1800^\circ$ で誘導炉の中で研究された。この三成分系は FeO-MnO-CaO である。Fe 融解物の脱酸素化に対する Mn 濃度と CaO 含量の効果が研究された。 1600° に於て、CaO-飽和 FeO-MnO 鋳滓層との Fe の融解物は 0.065% の O と約 0.3% の Mn を含んでいた。

化学工業に於けるガラスの使用 (C.A. 21420)

J.P.Davezac: Genie chim. 85, 158-64 (1961)

主要タイプのガラスの物理的性質が表にされ、綜説されている。化学工業におけるホウ素ガラスの使用について調査されている。

化学工業に於けるシリカガラスの使用 (C.A. 21421)

A.Lucazean: Genie chim. 85, 217-22 (1961)

熔融SiO₂の熱的性質、誘電性、化学的性質と引張り、鋳込み、高温整形、低温加工等によるその製造と、その化学工業における種々の利用が綜説されている。

化学工業に於けるガラスの使用：耐熱性のガラスパイプ

(C.A. 21421)

F.Samour: Genie chim. 85, 188-99 (1961)

耐熱性ガラスキャップ、石綿、圧縮ゴムパッキング、鋳鉄のフレンジ、テフロン接合子、パイプ接合子、テフロン階膜付バルブ、コック等の設計と組立て等が述べられている。

CaO-SiO₂-CaS 溶融物の粘性 (C.A. 22013 i)

A.S.Panov 他2名: Izvest.Akad.Nauk S.S.S.R., Otdel. Tekh.Nauk, Met. i Toplivo 1961, 43, 25-30

CaO-SiO₂-CaS 系について粘性を研究し、CaSの影響をしらべた。CaO-SiO₂ 系中にCaSを加えると、スラグの固相線、液相線及び粘性は減少する。しかしながらCaSの濃度が飽和溶解度以上になると性質は逆になる。CaSの影響は塩基性スラグよりも酸性スラグに対して大である。これはCaS添加によつてSiO₂ 複塩の粘度を減少することが示される。スラグ中CaSの溶解度は塩基度の増加と共に増大する。溶解状態はCaS添加後の固相的の減少することと鋳物学的解析によつて偽似珪灰石として存在することが確認された。粘性流の活性化エネルギーと他の性質は溶解度範囲内で最小の値を示す。

CaO-MnO-SiO₂ 系スラグ融体の表面張力 (C.A. 22014b)

Sh.M.Mikiashvili: Trudy Inst.Met., Akad.Nauk Gruzin.

S.S.R. 10, 39-45 (1960)

CaO (10, 20, 30, 40) - MnO (60, 50, 40, 30, 20, 10) - SiO₂ (30, 40, 50, 60) の溶融物の表面張力が液滴法によつて測定された。組成と温度によつて表面張力は 700 (CaO 10, MnO 60, SiO₂ 30) から 385 dynes/cm (MnO 10, CaO 30, SiO₂ 60) まで変化する。MnO と CaO を SiO₂ によつてかえると表面張力は 7-10 dynes/cm も減少し, CaO を SiO₂ でかえると 3-5 dynes/cm だけ減少する。表面張力の変化はスラグ融体のイオン説によつて説明される。

Si-Cr 製造のスラグと合成滓の粘性 (C.A. 22014e)

N.L.Shilo: Izvest.Akad.Nauk S.S.S.R., Otdel.Tekh.

Nauk, Met. i Toplivo 1961 №3, 17-24

Si-Cr をスラグ法によつて製造する場合に困難なのは高粘性スラグの問題である。スラグ法に利用され得る最少の粘性をもつスラグの粘性と組成は MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系を研究することによつて明らかにされる。Si-Cr の製造において用いられるスラグがその系に相当する。MgO-SiO₂-Al₂O₃ 系の三元状態図に 1675, 1600, 1550, 1450° における等粘性曲線を示した。1550° において 40-5% SiO₂ 含のスラグが最少粘性を示し MgO と Al₂O₃ 含有量によつて大きな変化をする。40% SiO₂ 含の MgO:Al₂O₃=1.15-1.3 なるスラグの粘性は 1550° で 10-3 poise である。SiO₂ 45%, MgO:Al₂O₃=1.1-1.6 なるスラグは 1550-1675° で 8-3 poise である。スラグ中に SiC が増加すると粘性を増大し, 融点を高くする。Si-Cr 製造に際し, CaO と CaF₂ のかなりの量を添加すると MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系の合成滓に比較して低粘性組成の範囲が増加する。

珪酸塩ガラス中の分極と拡散 (C.A. 22966d)

R.J.Charles: J.Appl.Phys 32, 1115-26 (1961)

アルカリ珪酸ガラス中のアルカリイオンの自己拡散が構造, 移転, 等について考察

されている。これらの欠陥は、アルカリ弗化物のフレンケル欠陥や氷中のブジェリウム欠陥によつて示される性質との関連性を示している。 (*)

ガラス融体中に共存するあるアルカリ化合物の蒸気圧と分解圧 (C.A. 23235c)

Carl Kroger 外1名; *Glastech. Ber.* 34, 311~20 (1961)

Na_2CO_3 , K_2CO_3 , K_2SO_4 , Na_2SO_4 , Na_2O , B_2O_3 , $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ と $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 35:\text{O}_2$ の等モル化合物蒸気圧について, Na_2CO_3 , K_2CO_3 , K_2SO_4 については, 分解圧が knudsen effusion 法によつて 10^{-5} mm の真空, $750 \sim 1150^\circ\text{C}$ で測定された。

蒸気圧は $10^{-5} \sim 10^{-2}$ の間に変化し, 分解圧は $0.01 \sim 2.0$ mmHg であつた。K 化合物は一般に Na 化合物より蒸気圧が高く, 共に蒸発のエントロピーは高いが K_2SO_4 は, 低い蒸気圧と低いエントロピーを有している。 $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ は蒸発のエントロピーは最高であり, 温度による蒸気圧の上昇は最高である。 900°C における全圧は, $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ が最高である。 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ と $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ の 1:1 の等モル混合物の蒸気圧は 900°C では最低である。 1450°C には数 mmHg よりは大きくないだろう。 (*)

電気製鋼における酸性スラグの粘性 (C.A. 23238g)

A. I. Kholodov 外1名; *Izvest. Vysshikh Ucheb. Zavedenit. Chernaga Met.* 1961, №4 53~8

7つの現場スラグと6つの合成スラグの粘性が電気粘性によつて測定された。現場スラグは電気炉から溶解に応じて採取された。一定温度では, スラグの粘性は溶解の進行につれて増大する, 炉の温度が上昇すれば粘性は減少しより反応性となる。酸性スラグにおける SiO_2 の増大は (30~50%) 10% SiO_2 について3ポアーズ粘性が増大する。10~30%の範囲で CaO の増大は10% CaO について, 1ポアーズの粘性の増加を伴なう, 還元期における酸性スラグの粘性は塩基性スラグより大きい。

溶鉱炉操業へのスラグの影響とその組成 (C.A. 23238i)

K.C.Sharp; J.West.Scot.Iron and Steel Inst.67.

15~44 (1959-69)

溶鉱炉スラグの構成について記述してある。高塩基度のスラグは溶鉱炉操業において円滑操業を保証する。すぐれた脱硫力を示し、鉄中の Si の含有量が少なかった。

スラグコントロールと鋼中の水素量へのスラグの影響

(C.A. 23239a)

Li-Jen Tung; Pei-ching Kang T'ieh King Yeh Hsueh

Yüan Hsiueh Pao 1957 4 18~25

鋼とスラグとの水素の分析から、それらの間の、水素の平衡分配が示されている。スラグ中における水素のコントロールは製鋼中の後期における鋼中の水素をコントロールする。

溶融 Fe-珪酸塩の密度 (C.A. 23253b)

J.Hendersen 外 3 名; Trans .AIME 221, 807~11 (1961)

FeO-SiO₂ 系の融体の密度が 1258~1416° の温度範囲で 0~37% SiO₂ の成分範囲で最大泡圧法によって測定された。純 "FeO" における O のネットワーク中の Fe イオンの分布と、珪酸ネットワーク中の Fe イオンの分布の相異からオルソ珪酸塩組成において構造が変る。

溶融ガラスの圧縮率 (C.A. 23960e)

M.A.Matveev 外 1 名; Zhur .Priklad.Khim. 34, 1485~90

(1961)

NaOH・KOH や無水珪酸から wet alkali 法によって合成された溶融ガラスの圧縮率 (β) が測定された。得られたデータは希薄電解質の圧縮率に関する式 $\beta = \beta_0 - A\beta S + B\beta S^{3/2}$ によって説明される。常数と SiO₂ 率 (M) との関係は、Na ガラスでは $-10^{12} A\beta = 16.08 + 1.383M$ $10^{12} B\beta = 4.13 + 0.718M$ K ガラスでは $-10^{12} A\beta = 14.92 + 1.313M$ $10^{12} B\beta = 3.50 + 0.695M$ 断熱圧縮 (β) の実測値と計算値はよく一致する。無限希薄における、分子圧縮率 (K₀)

は Na ガラスについては $10^{-9} K_0 = 1706 + 0.476M$ Na ガラスについては
 $-10^9 K_0 = 1520 + 0.189M$ である。

ガラスの電気伝導度への B_2O_3 の影響 (C.A. 23960 i)

A.Ya.Kuznetsov; Zhur Fiz Khim. 35, 1478~80 (1961)

ガラスと金属との結合の基本 V. 溶融ケイ酸ソーダによる鉄
の "ぬれ" (C.A. 23961 h)

R.W.Clime 外 2 名; J.Am.Ceram.Soc. 44, 423~8 (1961)

Fe と Na の disilicate ガラス (I) との間の接触角は真空中で $900 \sim 1000^\circ\text{C}$ において $55 \pm 2^\circ$ で附着性にとぼしい。(I) と Fe_3O_4 との接触角は $2 \pm 1^\circ$ であり, 附着性はすぐれている。(I) が表面の酸化した Fe 上に滴下されると, 最初の接触角は低いが急速に 55° に上昇する。これは酸化鉄が (I) にとけこむためである。(I) が十分, 酸化鉄をとかずと Fayalite になりこのとき接触角は $15 \sim 35^\circ$ である十分な, 附着性を有する。

ガラスと金属との結合の基礎 VI. 金属鉄と溶融珪酸ソーダ
ガラスとの反応 (C.A. 23961 i)

Lucy.G.Hagen 外 1 名; J.Am.Ceram.Soc 44, 428~9 (1961)

溶融珪酸ソーダガラスと, 鉄粉が真空中で $935 \sim 1000^\circ\text{C}$ で結合され, Na の蒸気と FeO とが形成され, FeO はガラス中に残留した。

ガラスと金属との結合の基礎 VII. 酸化鉄を含んだ溶融ケイ
酸ソーダによる鉄の "ぬれ" (C.A. 23961 i)

R.B.Adam 外 1 名; J.Am.Ceram Soc 44, 430~3 (1961)

Na ダイシリケートガラス (I) 中の Fe の濃度は, Pt 金属への (I) の附着性や接触角への影響がない。(I) 中の Fe の濃度の増大は Fe との接触角の減少 (55 から 22° へ) への原因となる。(I) と Fe との附着性は (I) の中に Fe のないときは少さいが, Fe の含有量とともに増加する。Fe が多くなると (I) の中に Fe_2SiO_4 が生じる。Fe と (I) との境は, よく接触しており Fe の表面の粗さは (I) 中の Fe 含有量とともに増加する。

高温における溶融岩石の粘性 (C.A. 23962b)

Jan. Lehner; Silikaty 3, 104~9 (1959)

測定方法, 粘性の計算のための公式が記述されている。

Mansfield 高炉スラグから懸濁金属或は金属化合物の分離

(C.A. 24446f)

Willy Lindenlanb; Bergakademie 10, 393 (1958)

沈殿によつて銅を分離することは, 銅の組成が0.1%以下のときには, スラグ温度1400°で数時間置いても, スラグ温度を変えない限り不可能である。銅は又電解によつてもスラグから分離出来ない。スラグ中に懸濁する金属化合物は粘性率1000ポアズの時遠心分離法によつて分離し得る。遠心分離したスラグはCu 0.01, Ni 0.004 Co 0.004, V 0.063%を含む (*)

CaO—MgO—SiO₂—Al₂O₃系におけるSiO₂とAl₂O₃の活性度の測定 (III) (C.A. 24447-b)

Koji Sanbongi and Yasuo Omori; Sci. Repts. Research Inst., Tohoku Univ., Ser. A13, 175 (1961)

Al₂O₃の濃度を一定にした時, SiO₂のactivity coeffはMgOをCaOと置換するにつれて増加し, MgOを添加するとSiO₂のactivityはRaoultの法則に従うようになった。MgOの濃度を一定にするとAl₂O₃のamphoteric性はCaO—SiO₂—Al₂O₃系では明瞭になり, α Al₂O₃と塩基度の間に一つの密接な関係が存在する。塩基度を $N_{CaO+MgO}/N_{SiO_2}$ によると $\log \alpha-Al_2O_3$ と塩基度の間に1つの関係がみられた。

スラグ中のFe—Ti滴の落下速度の測定 (CA. 24447-e)

Yu. L. Pliner and S. I. Suchil'nikov; Doklady Akad. Nauk S.S.S.R. 135, 1187 (1960)

スラグ中での金属の落下速度はBagotskayaとFerunklinによつて夫々の粘性度から計算されている。スラグと金属との摩擦を考えに入れないとStokesの式にあてはまる。Fe—Tiの粘性度は4 poiseでslag中での落下速度を計算し

てみると Stokes の理論値の 1.25 倍になった。

金属スラッグの結晶化学的安定度 (C.A. 26919)

S.P.Leiba B.G.Petrenko ; Doklady Republik. Soverhchoniya po Voprosam Ispol'zovon.met.Shlakov v Strilel. Kiev 1961 127

CaO 45% 以上では β - γ -Ca₂SiO₄ の変態とこれにともなう 12% の体積変化のためにスラッグのダステンク (dueting) がおこる。Thilo, Funka の一般則にもとずいて安定剤の系統的な研究を Na₃PO₄, Na₂SiF₆, Ca₃(PO₄)₂ ホスホライト, Fアパタイトについて行つた。これらのうち手易く手に入る Fアパタイトがもっとも有効であつた。助剤として他の添加物は相当安定剤のはたらきを促進する, アパタイトと砂の混合比 1 : 2 の混合物の場合アパタイト 0.25 ~ 0.30% の添加が安定化剤としてもっとも効果がある。

アルミナの高いチタニア, マグネシアスラッグの物理化学的性質 (C.A. 26920a)

V.Ya.Millek, N.M.Babushkin ; Stahl 21 391 (1961)

SiO₂ : Al₂O₃ の比が 1.09 で (CaO+HgO)/(SiO₂+Al₂O₃) なる塩基度が 0.66 ~ 1.05 で Al₂O₃ 19 ~ 30% のものと SiO₂ : Al₂O₃ の比が 1.73 上記塩基度が 0.70 ~ 1.20 で Al₂O₃ 15 ~ 19% もの (いずれも TiO₂ 12%) について粘度をトージョンバランスで測定し, 脱硫力をしらべた。脱硫作用は塩基度とともにます。塩基度 0.80 ~ 0.95 の範囲では分配係数は 12 ~ 19 で SiO₂ を Al₂O₃ で置換すると同一塩基度において分配係数がよくなる。

B.

高温鋼 (C.A. 20889p)

A.V.Merlina, A.M.Borzykai V.N.Petropavlovskaya ; U.S.S.R. 135,893, Feb.28,1961

この鋼は C 0.10 - 0.25, Si ≤ 0.7, Mn ≤ 0.5, Cr 11.0 - 12.0, Mo 0.40 -

1.50, W 0.30 - 1.0, V 0.15 - 0.30 % 含む。この鋼の耐熱性は Nb 0.2 - 1.0, B \leq 0.005, Ni 最高 0.3 % 付加することにより更に改良される。

熱間加工され得る耐酸性の鉄 - ニッケル - ケイ素合金

(C.A. 20891 p)

R.A.Perkins, C.R.Bishop; Brit. 868, 112, May 17, 1961

28 - 60 % の Ni と 9 - 12 % Si を含む Fe の合金はクラッキング無しに 900 - 1075° で熱間加工され得る。そして、沸とう H₂SO₄ に良い抵抗性を示す望ましい組成は 30 - 50 % Ni 10 - 12 % Si でこれは 55 % の酸中、1ヶ月に \leq 0.07 インチの浸蝕又は 77 % 中で 0.026 インチの浸蝕を示す。従つて、30 % Ni と 9.3 % Si を含む合金 (これは、空气中で MgO 中に高周波融解され、1050° で 0.75 インチ平方の棒に鍛えられ、直径 0.5 インチに巻かれ、1100° で焼きなまされ、空冷したもの) は 78,300 lb./sq. in. 収率で 130,000 のひっぱり強さをもち、1 インチにつき 2 % の伸張度、3 % の面積収縮力をもつ。

酸化鉄触媒融解物

(C.A. 21423 p)

Lentina G.m.b.H. (by F. Thoma, H. Hinrichs) Ger. 1,076, 632, Mar. 3, 1960 (Cl. 12 g)

NH₃ 合成或いは高圧水素化のための酸化鉄触媒は MgO 又は他の弱塩基性の耐火物で内張りされた高周波炉の中で溶解され、混ぜ合わされる。この炉は 500 ~ 10,000 cycles/sec. の割合で運転される。触媒は、大量の活性剤を含むことになる。これらは容易に破壊され高収量で望みの粒の大ききで得られる。従つて、活性剤として 1.0 % の MgO を含んだ酸化鉄触媒がマグネサイトで内張りした誘導炉の中で融解され、この融解物は内張りから MgO を取り去らない。

9. その他

A.

蒸着法によるチタン酸バリウム単結晶の製造 (C.A. 18230 g)

H.T.Arend; Czechoslov.J.Phys.10, 971 (1960)

1.5モルの BaCO_3 と1モルの TiO_2 を3モルの BaCl_2 に溶し、これを酸素ガスを含んだコランダム容器中 $1200\sim 1300^\circ$ で連続等温蒸発させることにより(100)面の良く発達した BaTiO_3 結晶を製造した。

バリウムフェライト単結晶の生長 (C.A. 18230 g)

R.J.Gambino 外1名; J.Am.Ceram.Soc.44, 221-4 (1961)

5.6gまでの重量をもつ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 単結晶を 1250° 附近から冷却することによつて生長させた。融液は $20\sim 6.3\text{ mole \%}$ の Na_2O と $10\sim 20\text{ mole \%}$ の BaO を含み、 Na_2CO_3 フラックス中で Fe_2O_3 と平衡をたもつ。 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 組成の範囲で $\text{BaO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系の相図を示した。

Crの高級酸化物の分解 (C.A. 18410 f)

Takekazu Kubota; J.Am.Ceram.Soc. 44, 239~48 (1961)

高酸素圧下における無水 CrO_3 の分解による Cr_3O_8 , Cr_2O_5 , CrO_2 および Cr_2O_3 の生成について調べた。各種クロム酸化物の物理的、化学的性質を示す。 CrO_2 はルチル型の結晶構造を有する。 Cr_3O_8 , Cr_2O_5 , CrO_2 はそれぞれ 325 , 380 , 450° で分解をはじめ Cr_2O_3 になる。各クロム酸化物に対する相図を示す。

SrO₂ の熱還元におよぼすアルミン酸ストロンチウム生成の影響 (C.A. 18499f)

V.V.Zhukovetskii; Izvest.Vyssikh Ucheb.Zavedenii. Tsvetnaya Met. 3, №6, 119~23 (1960)

Sr は還元温度においてOおよびNとはげしく反応する。したがって不純物を含まない重質金属を得るために還元は真空中低温で行なわれる。

Mg₂GeO₄-Ni₂GeO₄ 及び Mg₂GeO₄-Co₂GeO₄ 系中の固溶体について (C.A. 19412)

A.E.Ringwood (Australian Natl.Uni., Cauberra); Australian J.Sci. 23, 378-9 (1961)

Mg₂GeO₄-Ni₂GeO₄ 系の1408°Cに於ける固溶体の相と格子定数が表にされている。また、1313°Cに於けるMg₂GeO₄-Co₂GeO₄系についても行われている。

弗化珪酸塩ナトリウムの構造 (C.A. 19415)

P.Piret (Univ.Louvain,Belg); Bull.Soc.Chemi.Belges 70, 193-5 (1961)

Na₂SiF₆ のX-線粉末法は次のことを暗示した。六方格子である。(a=8838±0.008及びc=5027±0.007) これは、単位胞につき三モルもっている。平均密度は2.755 g/cc, 測定密度は2.75 g/cc (*)

UO₂ (NO₃)₂-HNO₃-H₂O-T.B.P.-ケロシン系中に於ける第三相の生成 (C.A. 19450)

A.S.Solovkin,N.S.Povitskii L.K.P.hunichkina; Zhur. Neorg.Khim. 5, 2115-18 (1960)

硝酸溶液の等濃度が9Mより大きいと、第2の有機相はH(UO₂(NO₃)₃)·2Bu₃PO₄を生成する。第3相の生成はH⁺の濃度に存在しているが、UO₂(NO₃)₂には依存しない。ケロシンがCCl₄と置換されると、第3相は現われない。

熔融塩電解中に炭素と TiO_2 の親密な混合物から出来ている陽極の挙動について (C.A. 19551)

M.V.Smirnov and S.F.Palguer; Trudy Inst.Elektrokhim., Akad.Nauk.S.S.S.R., Ural.Filial 1960, №1, 29-33

炭酸チタニウムの陽極を持った電解が密閉された容器中で行われた。電流密度は、 10^{-4} から $1A/cm^2$ まで徐々に増加した。隔膜で陽極及陰極電解室を分けている。純粋な塩化物融液 ($NaCl-KCl$ の等モル混合液) の実験では温度は、 $700^{\circ}C$ に保れた。弗化物-塩化物融液 (20 wt % NaF をもつた等モル $NaCl-KCl$ 融液) では $750^{\circ}C$ に保された。測定は一定電位に達してから 2-3 時間後にされた。 (*)

陽極効果の自動的記録と信号装置 (C.A. 19557)

E.S.Trosyan; Tsvetnye Metally 34, №2 53-55 (1961)

アルミニウム電解の陽極効果の記録と音声的で光りの信号のための自動電氣的装置が記されている。

自焼式電極の懸垂方法 (C.A. 19558)

B.V.Parfanovich, I.I.Gnedin d D.I.Erofeev.; Tsvetnye Metally 34, №1 48-52 (1961)

溶融合成スラッグで取鍋中にて鋼を処理することにより鑄造の性質の改良 (C.A. 19655)

D.K.Butakov; Trudy Ural.Politekeh.Inst. im.S.M.Kirova №91 68-83 (1960)

高衝撃強度の下で使用される $Cr-Ni-Mo$ 鋼の機械的強度を増加するための試みがなされた。合成スラッグの四種類が試みられた。 $Ti-SiO_2$, Na_2O-SiO_2 , $CaO-Al_2O_3$ 及び CaO 。 (*)

樹脂状ゲルマニウムの簡単な成長装置 (C.A. 20525)

R.F.Lever 他三名 (Philco corp); Rev.Sci.Instr. 31 1334~5 (1960)

ゲルマニウム結晶を引上げる為の簡単な抵抗加熱装置を記した。二つの異なつた型の成長型が得られた。正しい条件の下では成長は無限に続く。典型的な生成物は2 mの長さの均一なりボンで巾1.5~3 mm厚さ0.1 mmであつた。

メタンの転換過程におけるニッケル触媒の熱処理の効果

(C.A. 20576)

A.G.Leibush, B.G.Lyudkovskaya, E.V.Yanykina, A.M.Gol'dman
; Khim.Prom.1961, 90-6

CH₄とO₂とH₂Oとの反応に用いられる触媒として力焼 α -Al₂O₃ペレットをNi(NO₃)₂溶液に浸して400~500°でNiOに変えて用いる。非還元性雰囲気
で1300°までの加熱効果は還元速度・触媒の活性等を支配する。 (*)

溶融塩から元素の析出 I. 溶融硝酸アンモニウムからのいくつかの元素の析出 (C.A. 20748)

V.K.Val'tsev, S.M.Artamonova, N.F.Didora, L.Kh.Kravenko ; Izvest.Sibir.Otdel.Akad.Nauk S.S.S.R.1961, 4, 38-42

水溶液から沈殿させるのと全く同じ様にして適当な試薬を加えることにより、溶融NH₄NO₃中の溶液から、金属陽イオンを沈殿させた。陽イオンは酸化物又は硝酸塩として導入された。La₂O₃, Nd₂O₃, Er₂O₃, Dy₂O₃, MgO, CaO, SrO, BaO, UO₂(NO₃)₂, Th(NO₃)₄が研究された。これらの物質を170-80°でNH₄NO₃中に2-5%溶液となるようにとかけた。これ以上の温度では事実上溶媒の分解を来すと考えられる。酸化物は容易に溶融物にとけ、交換反応を行つて、相当する硝酸塩を形成する。ThとUの酸化物はとけない。これらの硝酸塩の水溶液をNH₄NO₃と処理し、生成物(明らかに複塩)を250°で乾燥しなければならない。これら複塩は容易にNH₄NO₃にとける。沈殿剤は固体のまま加え(普通はNH₄⁺塩として)溶融物を180°でガラスウールを通して濾し、沈殿剤を加えたNH₄NO₃で洗う。Mg, Ca, Srは硫酸塩として、それぞれ98, 93.4, 97.6%回収率で沈殿する。相当するリン酸塩の沈殿の値は87.5, 86.8, 90.0である。(NH₄)₂SO₄はまたNdを2Nd₂(SO₄)₃・3(NH₄)₂SO₄として、Erを2Er₂(SO₄)₃・

5 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ として, La を $2\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ として沈殿させる。Ca もまた複塩として沈殿する。U と Th は沈殿しない。 Na_2SO_4 と K_2SO_4 は $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の代りに用いられるが, 効果はより低い。 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ は La, Nd, Dy, Ca, Mg, Sr, Ba, Th を沈殿させるが, U は沈殿させない。 Nd は $\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 0.6(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ として, Dy は $\text{Dy}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 0.6(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ として沈殿する。

鉄—マンガンでの硫化カドミウムの直接還元 (C.A. 20834)
P.M. Prasad, A.A. Krishnan; J. Sci. Ind. Research, (India)
20D, 162-3 (1961)

還元 Fe—Mn を理論量用いることによつて 950° で 3—5 時間で 99% 以上の回収率を得た。

アンチモン酸鉛混合物 (C.A. 20852)

R.P. Agarwal, S.V. Suryanarayana, H.N. Das Gupta; Indian
J. Appl. Chem. 23, 226-8 (1960)

Pb 軟性化過程中に生成する廃物アンチモン酸鉛混合物 (I) は Pb 63, Sb 132, O と結合した As 6.8% の平均組成をもっている。I を有用な合金に還元する予備実験の結果が報告されている。還元剤と I と Na_2CO_3 の混合物を 1000° で 1—2 時間加熱する。木炭とデンプンが満足すべき還元を行つた。 As_2O_3 は完全に除かれた。0.75 g の木炭と 0.5 g の I と 1.0 g Na_2CO_3 を用いて, Pb と Sb の回収率はそれぞれ 94 と 75.6% であつた生成物の組成は通常のアンチモン Pb 合金のそれと匹敵する。

強塩基性陰イオン交換樹脂に対する選択係数の熱力学的計算
(C.A. 21752i)

G.E. Boyd 他 2 名; J. Phys. Chem. 65, 577-86 (1961)

Br イオンと Cl, I 又は F イオンとの交換に crosslinked polystyrene anion exchanger (quaternary アンモニウム型) によつて示される選択係数 D は Gibbs-Donnan 方程式によつて計算された, 樹脂中の陰イオンの膨

大圧と活量係数比が isoprestic 蒸気圧実験によつて行れる重量増大測定によつて決められた (*)

消費量の点からみた C 陽極の性質について (C.A. 21913 a)
A.A.Revazyan 他 1 名; Trudy, Vsesoyuz. Alyumin. Magnievyi
Inst 1960, №44, 105-12

陽極物質による陽極ガス組成について検討された。実験は底が陰極となつている黒鉛ピーカー中で行なわれた。陽極は試験される C 物質であるが、底の方にガスをながすために 4 つの孔をもつており、鋼製ガス導管に包まれている。氷晶石-Al₂O₃融体は NaF : AlF₃ のモル比が 3 であり、980° に保持されている (*)

溶融塩 - 参考文献 (C.A. 21937 d)

William E. Bost; U.S. At. Energy Comm. TID-3564 26 p.p.
(1961)

205 参考文献

クロム塩とクロム酸化物 (C.A. 23143 i)

H.Lux 外 1 名; Chem. Ber 94 1962~71 (1961)

以下に示す化合物は CrO と炭素との混合物 (I) の高真空での加熱でえられる。
Cr₂O₃ と Cr₃C₂ (650~800°); 未知の炭化物 (Cr₇C₃ ?), Cr₂O₃ (800~1000°); Cr₂₃C₆ (1000~1100°C) と Cr₃C₂ (1200°) CrC が H 中で加熱されると、次の化合物がえられる。Cr₂O₃ と Cr₃C₂ (600°); Cr₂C, CrC (650~850°); Cr₂₃C₆ (950°), αCr (1200°C)

FeS と SnO 又は Sn₂O₃ との反応 (C.A. 23236 a)

D.N.Kbushin; Zhur. Priklad. Khim 34, 1461~9 (1961)

SnO₂, SnO と FeS との反応速度が 600~900°C で研究された。600~750° では 3 SnO = Sn₂O₃ + Sn, 2 SnO = SnO₂ + Sn がおこり、750°C 以上では 4 SnO + 3 FeS = 3 SnS + Fe₃O₄ + Sn なる反応がおこる。この反応の自由エネルギーは $\Delta F = 8709 - 4646 \log T - 1.36 \times 10^{-3} T^2 +$

111.2 T, 1000°C以上では, 反応の機構は $5 \text{SnO}_2 + 6 \text{FeS} = 5 \text{SnS} + 2 \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{SO}_2$: $\Delta F = 250792 + 754 T \log T - 680 T^2 \times 10^{-8} - 1247 T$

銅 マットの吹精における硫黄の蒸発 (C.A. 23239 i)

F. Johannsen 他 1 名; Z. Erzbergbau. u. Metallhüttenw 14, 375-82 (1961)

硫化物融体からのSの蒸発は極めて少なく, それはFeS含有量によって左右される。40% Cu. マットでは, Sの蒸気圧は0.04 mm であり, Cu_2S においては0.1 mm以下である。Fe₃O₄と硫化物の代表的混合物では分解は主にSO₂として生じ, Sの蒸気圧はSの直接蒸発より大きくはない。ルツボ中で40% Cu マットを吹精すると, 7.8~11.2 体積%のSO₂含有量とSの蒸気圧は7~15 mmであった。このような条件ではガス中のSの20%はS蒸気である。

INOR-8-グラファイト-溶融塩の適合試験

(C.A. 24283 g)

R.C. Schulze 他 3 名; U.S. At. Energy Comm. ORNL-3124, 43 pp. (1961)

三成分系の塩 (LiF-BeF₂-LiF₄, 62-37-1 モル%) グラファイト及び INOR-8 (Mo 15~18%, Fe 最大5%, Cr 6-8%, C 0.4-0.8%, Si 最大0.35%, Mn 最大0.8%, Ni 残部) の原子炉操業温度 (1300°F) より少し高い点での適合性は 8850 時間のループ循環試験で証明した, その結果 (a) 流れている塩はグラファイトを侵蝕しない (b) グラファイトに対して一様な極めてわずかの浸透が見られた。 (c) INOR-8 成分は滲炭をうけない。 (d) 塩とグラファイトにさらされている INOR-8 成分は殆んど侵蝕されない。 (e) 塩は酸素による若干の汚染をのぞいていかなる化学変化をもうけない。

六弗化プルトニウムの貯蔵方法 (C.A. 24287 f)

Norval J. Hawkins; U.S. At. Energy Comm. KAPL-M-NJH-2, 9 pp. (1959)

製造されたばかりのPuF₆は石英或はガラス容器中で液体CF₄に溶かして、液体窒素の温度(-195°)より少し高めに保つ (*)

循環溶融塩燃料照射実験ループ (C.A. 24285d)

D.B.Trauger, J.A.Conlin, Jr; Nuclear Sci, and Eng. 9, 346-56 (1961)

簡潔な強性循環実験ループについて述べている。これは溶融塩燃料炉に適用出来る腐蝕のデータを得るために使用される。

溶融電解質燃料電池 (C.A. 24310a)

P.Degobart; Rev. inst. franc. petrole, et Ann, combustibles liquides 16, 747-73 (1961)

89の文献による評論

希土類元素の化学と分離 (セリウム, ランタンの分離及びプラセオジウム, ネオジウム, 重希土類の濃縮) (C.A. 24358h)

A.V.Nikolaev他二名; Redkozemel. Elementy, Akad. Nauk S.S. S.R., Inst. Geokhim. i Anal. Khim. 1958, 68-75.

原料物質(モナザイドから希土類水酸化物及びローパライトから無水塩化物)はNa-希土類復硫酸塩を通して処理した, これによつて有害なアニオンと全てのFe, Mnを取り除き, Caを減少させる。復硫酸塩は水酸化物に変質し, 容易に12% NaOHで炉過し得る (*)

EuとSmの生成について (C.A. 24443-c)

E.Meckelburg; Metall 15, 778-80 (1961)

SmとEuの酸化物をCeやAlで還元することができる。より純なSmははじめのSm₂O₃で汚染されて, この方法では得られない。しかし, Euは900°Cで相当還元できた, 又SmはZrスポンジでSm₂O₃を1450°C 1hr還元することで得られた。

塵埃スラグ中の尖晶石の電気炉による合成 (C.A. 24446 h)

M.E.Tyrrell and N.A.Pace; U.S.Bur.Mines, Rept. Invest. No. 5833, 38 pp (1961)

高融点 (2135°) 溶融金属に対する耐蝕性, 及びその硬度 (8) にもかかわらず尖晶石 (MgO, Al_2O_3) は Al_2O_3 及び MgO の溶解によつて合成される。しかしこれはコストの点から工業用炉の内張りとして大規模に使用されない, 安価な原料物質から合成尖晶石を製造する方法は U.S. 2,029,773 (CA 30, 1966³) によつて製造する方法がしらべられている。

溶融鉛を用いた金属ナトリウムの抽出 (C.A. 24460-d)

L.M.Monastyrskii; Trudy po Khim. i Khim. Tekhnol. 4, 400 (1961)

溶融鉛を用いて電解質の残滓から Na を抽出する方法は容易で且つ簡単であつた。実さいには NaK の抽出を行つた。アルカリの塩化物中では金属相は遊離していて, 酸化物は 0.4% 以下であつた。この方法で得た Pb-Na-K, Pb-Na 合金は $PbEt_4$ の合成に使う事ができる。

高温における Mo の耐酸化 (C.A. 24486-h)

Gerald Geltman; Iron Age 188, No. 14, 74 (1961)

2000°F での Mo の酸化を防ぐ方法として H 中 Cr を拡散させて得られたセラミックで被覆することである。即ちはじめ Cr で被覆し, 次にセラミックと Cr を拡散させたセラミックで被覆すると, 2200°F で 10 hr 間それらの酸化がみられなかつた。

YC の生成と性質 (C.A. 25176-f)

G.V.Samsonov, G.N.Makarenko, and T.Ya.Kosolapova; Zhur. Priklad. Khim. 34, 1444 (1961)

Y_2O_3 と C とを化学量論的に混合して 1000~2000 で 10^{-2} mm Hg の真空度で加熱して YC を得た。1900°C で 2.5~3 hr 反応させると free-C はなく, 1700°C では Y_2C_2O , 1800°C では Y_3C_4O ができる。1900°C 以上では YC は溶解

して分解し, Yは蒸発し, C-rich な液相となる。YCは空气中不安定で hardnessは $118.5 \pm 33.5 \text{ Kg/sq. cm}$; 熱膨張は $300 \sim 1100^\circ$ で $136 : 10^{-6} \%/\text{deg.}$, 抵抗は $4 \times 10^4 \Omega\text{-cm}$, e.m.fのTemp. CoeffはCuと組んだ時 $348 \mu\text{V/deg}$ でm.pは $1950 \pm 20^\circ$ であった。

黒鉛電極の粒子構造とその陽極腐食との関係 (C.A. 26785)

Sugio Otani; 工化 61, 1543-6 (1958)

陽極腐食をうけた黒鉛電極の表面を光学顕微鏡で観察した。陽極腐食に対する耐性は黒鉛電極の粒子構造に影響されることが大きい。

鉄鉱微粉の水素還元 (C.A. 26914)

S.Y.M. Ezz, R Wild; J Iron Steel Inst. (London) 194
211

$50 \sim 260 \mu$ の鉄鉱石の粉の水素還元について研究している。還元ガス中に粉が雲状にデイスパーズしている場合に還元される。粉の大きさ, 形, 鉄石の性質, 鉄石のポロシティー, 温度, 鉄石とガスの比等の還元速度への影響を求めている。

スズ鉄の二領域炉による連続還元 (C.A. 26914)

O.M.Katkov, A.A.Nagel; Sbornik Nauch Trudov, Irkutskii
Nauch-Issledovatel Inst.Redkikh Metallov 1959, №8,
294

コークスとライムの下相へ添加を続けることによつてスラッグの表面で連続的にスズ精鉄を還元する実験を行つた。 $1300 \sim 1400^\circ\text{C}$ に過熱され強くかきまぜられたスラッグ浴の表面での連続還元ができた。2領域を深くとかすことは第1領域の温度を $1500 \sim 50^\circ\text{C}$ に上げブリケットを添加する方法でできた。粗金属スズからの抽出は $85.7 - 75.7 - 71.6\%$ で一般の標準 93.5% より近いが, 粉鉄からの抽出は一般の場合の2~4倍の抽出を示した。

タングステナイトからのスカンジウムの抽出 (C.A. 26917)

L.V.Favorskoya, A.I.Piterskii; Proizvodit.Sily
Tsentral Kazakhotana Sbornik 4, 223 discussion 37
(1959)

Fe-Wを溶解するとScは完全にスラッグの方に移行し、スカンジウムスラッグ中の濃度は初期濃度の3倍となる。スカンジウムはスラッグから水溶液処理により抽出する。

塩化銀の蒸発度 (C.A. 26921)

A.I.Zazubin, B.N.Lebedev; Izvest.Akad.Nauk Kazakh
S.S.R., Ser.Met.Okogaskchen.i Ogneupopor 1960 №2, 8

塩化焙焼と塩素化の場合のAgClの蒸発度をしらべた。空気流中では600°Cからみとめられ1000°Cでは顕著になるこれは塩素中よりはなほだしい、塩素気流中では800°C以下ではごくわずかである。蒸発は時間と温度と共に増加し1000°C 2時間では88%に達するが空気の流速にはあまり影響されない。AgClとNaClの蒸発はAgCl:NaClの増加にともなつて不規則な変化をする。これは時間と共に増加し機械的混合物より融体の方が蒸発度は少い。温度-蒸発度曲線はAgCl NaClの場合S字部と平行部とからなる。Pb, Zn, Cuの塩化物はAgClの蒸発度に影響しないがFe, Ca, MgはAgClの蒸発度を減少させる。

液体燃料の組成 III Bi-フィッションプロダクト系の液相線
IV Biへのウランの溶解度に対するアルカリ金属の影響

(C.A. 26927)

D.G.Schweitzer J.R.Weeks: Am.Soc.Metals, Trans.
Quart. 54, №2 185, 201 (1961)

II] 長寿命のフィッションプロダクトSr Ba Y La Ce Pr Nd Sm Ge
Zr Mo Te Ru Rh PdのBiに対する溶解度を300~700°Cの範囲で求めた。

IV] 少量のNa, K, Csの添加はBiへのUの溶解度を増加させ、多量のNaの添加は減少させる。溶解度の増加はアルカリ金属の相対電気陰性度、相対原子

半径と直接比例関係にない。Bi に 0.6% k を加えた場合 450°C で 45% という溶解度の増加を示した。

酸化物の直接還元による金属および合金の製造(C.A. 18540dP)
Societe delectrochemie, delectmetallurgie, et des
acieries electriques d'Ugine; Fr. 1,225,647, July 1,
1960

金属鉄または鉄合金を酸化物の還元により直接製造することができる。炭素電極を装備した電気炉に鉱石、還元剤および融剤の混合物を連続的に送りこむ。スラグ層の下に液体金属を生ずるが、金属融液の過熱を防ぐために加熱の度合を調節する。スラグ表面の還元剤および電極から生じた炭素は、スラグによつて完全に消費される。製造条件の1例について述べる。

アルミナの電解炉について (C.A. 19562)
Pechiney-Compagnie de produits chimiques et electrometallurgiques; Ger. 1,083,554 June 15, 1960 (Cl. 40c)

保護ガスの流れ中で用いるための粉末状の磁気溶接用フラックス (C.A. 23300b)

Union Carbide Corp; Ger. 1,094,894 Dec. 15, 1960

粉末状フラックスは CaCO_3 , ドロマイト, MgCO_3 , BaCO_3 アスベストやマクカ 12~40 , CaF_2 又はクリオライト 5~30 , 鉄粉 10~30 , Fe-Si 3~10 , Fe-Mn , 1~5 , ルチル 0~25 , アルミナ 0~10 , SiO_2 0~10 Na又は K-珪酸塩 2~5 , Fe-Ti 3~10%より作られている。例えば一例として, CaCO_3 29.6 , クリオライト 10.3 , ルチル 24.7 , Fe-Si 9.4 , Fe-Mn 2.2 , 鉄粉 20.2 , Na-ケイ酸塩 3.6

關係外國雜誌目次

J. Electrochem. Soc., Vol. 109, №1~6 (1962)	697
Z. Elektrochemie, Band 66, Nr. 1~3 (1962)	709
Z. Metallkunde, Band 52, №11, 12 (1961)	718
J. Appl. Chem. USSR, Vol. 34, №5~10 (1961)	722

ベリリア磁器

酸化ベリリウム

昭和32年、わが国最初のベリリウム銅の工業化に成功した当社は、引続き金属ベリリウム・酸化ベリリウム等の開発を行ない、ベリリウム工業のパイオニアとして多方面に亘る研究を続けている

ベリリウム主要製品

当社はベリリウム関係製品として次のものを生産している

- ベリリア磁器（酸化ベリリウム）
- ベリリウム銅母合金・鋳鍛造用合金
- ベリリウム銅各種鋳造製品
- 金属ベリリウム

ベリリア磁器の特長と用途

ベリリア磁器は次の特長を持っている

- (1)耐火度が高く熱衝撃に強い
- (2)優れた熱伝導性
- (3)良好な高周波特性と高温の電気絶縁性
- (4)機械的にも強く耐摩耗性が大きい
- (5)核特性に優れている

ベリリア磁器はこのような多くの特長を備えているので、高純度金属熔解用ルツボ、熱電対保護管、半導体部品や真空管部品などの電子機器部品、ロケット噴射孔さらに電子炉の反射材・減速材などに用いられる

尚、当社では次の二種類の酸化ベリリウムを用意している

● 酸化ベリリウムの成分

成分	種類	BeO-1 (一般工業用)	BeO-2 (試薬用)
BeO		95~98	99.5~99.9
Fe		0.030%以下	0.005%以下
Al		0.020 "	0.010 "
Si		0.750 "	0.030 "
B		0.0002 "	0.0002 "
Ca, Mg, Na その他		2.2~4.2%	0.16~0.46 "
粉末粒度			0.05~0.1 μ



日本碍子株式会社

名古屋市瑞穂区堀田通2の1

CONTENTS

EDITORIAL

How Can a College Raise Its Standards?	20
--	-------	----

TECHNICAL PAPERS

The Influence of the Active Surface on the Cathodic Reduction of MnO_2 . N. C. Cahoon and M. P. Korver..		1
Hydrogen Absorption by Zircaloy-2 and Some Other Alloys during Corrosion in Steam. B. Cox	6
Electrical Properties of Evaporated Aluminum Oxide Films. E. M. DaSilva and P. White	12
Tin-Activated Magnesium Barium Pyrophosphate Phosphors. R. C. Ropp	15
Cathodoluminescent Characteristics of Mn-Activated $KMgF_3$. R. J. Kurtz	18
Preparation, Stability, and Luminescence of Gallium Nitride. M. R. Lorenz and B. B. Binkowski	24
X-Ray Diffraction Microscopy Study of Imperfections in Silicon Single Crystals. G. H. Schwuttke	27
Etching Ge with Mixtures of $HF-H_2O_2-H_2O$. J. Bloem and J. C. van Vessem	33
Controlled Etching of Silicon in the $HF-HNO_3$ System. D. L. Klein and D. J. D'Stefan	37
The Effect of Organic Molecules on the Adsorptive Properties of Platinum Electrodes. M. W. Breiter..		42
Electrodeposition of Gallium on Liquid and Solid Gallium Electrodes in Alkaline Solutions. J. O'M. Bockris and M. Enyo	48

Until Cell Volume Effects in Some Isomorphous Ferroelectric Systems. T. G. Dumme and G. Burns..	54
Ionic Transport Entropy in Nonisothermal Molten Silver Chloride Cells. S. Senderoff and R. I. Bretz 56
TECHNICAL NOTES	
The Electrodeposition of Iridium. E. L. MacNamara 61
Junction Delineation in Silicon. H. Robbins 63
Problems Associated with Distribution Coefficient and Solid Solubility Determinations Using Crystal Growth Techniques. W. Bardsley, D. T. J. Hurle and J. B. Mullin 64
Unusual Ternary Behavior of Transition Metal Borides. J. M. Leitnaker, N. H. Krikorian, and M. C. Krupka 66
Floating Zone Refining of Boron Using Electron Beam Melting. C. B. Hood and M. O. Thurston 66
BRIEF COMMUNICATIONS	
An Electrochemical Method for the Preparation of AuSn and Its Possible Application to Other Intermetallic Compounds. T. G. Carver and H. Leidheiser, Jr.	... 68
Niobium Solid Electrolyte Capacitors. H. W. Ling and T. L. Kolski 69
Epitaxial Silicon-Germanium Alloy Films on Silicon Substrates. K. J. Miller and M. J. Grieco 70
FEATURE SECTION	
Herbert Henry Uhlig. R. M. Burns: Conquering the Outer Space of Corrosion Science. H. H. Uhlig (Introductory Remarks and Palladium Medal Address) 70
CURRENT AFFAIRS	16C-32C

CONTENTS

EDITORIAL

A Second Publication?	340
-----------------------	-------	-----

TECHNICAL PAPERS

Oxidation of Silicon by High-Pressure Steam. J. R. Ligenza	73
--	-------	----

The Electrochemical Behavior of Uranium. J. W. Ward and J. T. Waber	76
---	-------	----

Anodic Polarization Studies in Neutral and Alkaline Solutions Containing Corrosion Inhibitors. I. NaOH-NaCl System. K. S. Rajagopalan, K. Venu, and K. Balakrishnan	81
---	-------	----

Dissolution of Zirconium in HCl-Methanol. J. R. Aylward and E. M. Whitener	87
--	-------	----

Effect of Partial Dissolution of the Oxide Film on the Aqueous Corrosion Resistance of Zircaloy-2. S. Kass and D. B. Scott	92
--	-------	----

Physical and Dielectric Properties of the Metal-Silicon Dioxide-Silicon System. J. L. Sprangue, J. A. Minahan, and O. J. Wied	94
---	-------	----

Properties of Evaporated Film Capacitors. F. S. Maddocks and R. E. Thun	99
---	-------	----

Some Effects of the Electric Contact in Films of Electroluminescent ZnS:Cu, Cl. W. J. Harper	103
--	-------	-----

Luminescence of Copper-Activated Orthophosphates of the Type ABPO, (A = Ca, Sr, or Ba and B = Li, Na, or K). W. L. Wanmaker and H. L. Spier	109
---	-------	-----

Surface Concentration of Indium in Germanium from Gaseous Diffusion. K. M. Busen, E. L. Meeks, and G. A. Shirn	114
The Chemical Polishing of Germanium. B. A. Irving	120
The Stabilization of Germanium Surfaces by Ethylation, I. Chemical Treatment. G. W. Cullen, J. A. Amick, and D. Gerlich	124
The Stabilization of Germanium Surfaces by Ethylation, II. Chemical Analysis. J. A. Amick, G. W. Cullen, and D. Gerlich	127
The Stabilization of Germanium Surfaces by Ethylation, III. Electrical Measurements. D. Gerlich, G. W. Cullen, and J. A. Amick	133
Method for Analyzing Volatile Silicon Compounds. W. J. McAleer, M. A. Kozlowski, P. I. Pollak, and R. G. Denkwalter	138
Measurement of the Depth of Diffused Layers in Silicon by the Grooving Method. B. McDonald and A. Goetzberger	141
Vapor Pressure of Gallium, Stability of Gallium Suboxide Vapor, and Equilibria of Some Reactions Producing Gallium Suboxide Vapor. C. N. Cochran and L. M. Foster	144
Reactions of Gallium with Quartz and with Water Vapor, with Implications in the Synthesis of Gallium Arsenide. C. N. Cochran and L. M. Foster	149
Electrochemical and Adsorption Measurements on Single Crystals: The Germanium-Iodide Solution System. W. W. Harvey, W. J. LaFleur, and H. C. Gatos	155
Transient Potentials of the Mercury-Aqueous Solution Interface. C. D. Spear, M. A. Cook, and M. E. Wadsworth	161

TECHNICAL NOTES

Birefringence Studies in Electroluminescent Zinc Sulfide.
F. J. Baum and F. J. Darnell 165

Junction Delineation in GaSb by Differential Chemical Etch
Rate. S. J. Silverman 166

Polarization Capacitance Determinations of Surface
Roughness. M. R. Turpin and M. K. Testerman 168

BRIEF COMMUNICATION

The Effective Duration of a Linear Slow-Cool.
D. R. Killoran 170

CURRENT AFFAIRS 37C-48C

INDEX (Vol. 108, 1961) Part II, pp. i-xii

J. Electrochem. Soc.

Vol. 109. No. 3, March 1962

CONTENTS

EDITORIAL

False and Misleading 50C

TECHNICAL PAPERS

The AgO-Ag₂O Electrode in Alkaline Solution. T. P.
Dirkse 173

Electrode Potentials and Thermal Decomposition of
Alpha- and Beta-PbO₂. R. T. Angstadt. C. J. Venuto
and P. Ruettschi 177

Oxide Films on Aluminum. I. Ionic Conduction and
Structure. M. J. Dignam 184

Oxide Films on Aluminum, II. Kinetics of Formation in Oxygen. M. J. Dignam	192
Fission Fragment Recoil Effects on Zirconium Oxidation. W. C. Yee, G. H. Jenks, and E. E. Stansbury	198
Oxidation of Zirconium and Zirconium-Oxygen Alloys at 800°C. K. Osthagen and P. Kofstad	204
Solution and Diffusion of Corrosion Oxide Film in Zircaloy. R. M. Treco	208
An Electron Optical Study of the Effect of Temperature and Environment on the Growth of Oxide Whiskers on Cold-Rolled and Annealed Copper. W. R. Lasko and W. K. Tice	211
Cell and Thermoelectric Effects of Tantalum Electrolytic Capacitors. J. M. Law and W. C. Richards	215
Gas Permeation Study and Imperfection Detection on Thermally Grown and Deposited Thin Silicon Dioxide Films. S. W. Ing., Jr., R. E. Morrison, and J. E. Sandor	221
Preparation of Solid Solutions of GaP and GaAs by a Gas Phase Reaction. F. A. Pizzarello	226
Study of Aluminum Fusion into Silicon. T.-I. Chung.....		229
The Average Conductivity and Hall Effect of Diffused Layers on Silicon. O. N. Tufte	235
Effects of Copper on Fast Surface States of Etched Germanium. D. R. Frankl	238
Double Layer Capacities of Single Crystals of Gold in Perchloric Acid Solutions. G. M. Schmid and N. Hackerman	243
Preparation of Lanthanide and Actinide Monosulfides by Fused Salt Electrolysis. R. Didchenko and L. M. Litz	247

Electroosmosis in Cation-Selective Collodion Matrix Membranes of Graded Porosity. C. W. Carr, R. McClintock, and K. Sollner	251
On the Mechanism of the Hydrogen Reaction. A. C. Makrides	256
Transport Numbers in Pure Fused Zinc Chloride. A. Lunden	260
TECHNICAL NOTES		
Vapor-Phase Doping of Silicon with Arsenic Trichloride. E. J. Mehalchick and P. K. Marshall	267
Controlled Chemical Etching in the Production of Semiconductor Dice. P. J. A. McKeown	269
Alloying to III-V Compound Surfaces. L. Bernstein	270
LOS ANGELES MEETING PROGRAM		53C-91C
CURRENT AFFAIRS		92C-104C

J. Electrochemical Soc.

Vol. 109. No. 4, April 1962

CONTENTS

EDITORIAL

Even Margins 106C

TECHNICAL PAPERS

Kinetics and Mechanism of Nickel-Sulfur Reaction.
L. Czerski, S. Mrowec, and T. Werber 273

Oxidation of Iron-Nickel Alloys, V. Influence of H₂O in
Oxidizing Gas. R. T. Foley 278

Oxidation of Refractory Metals as a Function of Pressure, Temperature, and Time: Tungsten in Oxygen. J. N. Ong. Jr.	284
The Effect of Organic Compounds on the Codeposition of Hydrogen with Nickel. T. C. Franklin and J. R. Goodwyn	288
Simultaneous Cataphoretic and Electrolytic Deposition of Nickel for Cathode Bases of Reliable Electron Tubes. P. F. Varadi and K. Ettore	292
Electron-Microscopic Observations of the Structure of Electroplated Nickel. R. Weil and H. C. Cook	295
Aging of Electrodeposited Chromium, I. Deposits from Chromic/Chromous Plating Baths. K. A. Moon and C. Levy	301
Thallium-Activated ZnS Phosphors. A. Wachtel	306
The Effect of Li and Ti on ZnS: Cu and ZnS:Ag Phosphors. A. Wachtel	309
Fabrication and Characteristics of Phosphorus-Diffused Silicon Solar Cells. J. Mandelkorn, C. McAfee, J. Kesperis, L. Schwartz, and W. Pharo	313
Purification of Tellurium by Distillation. B. D. Wedlock	318
Sources of Contamination in GaAs Crystal Growth. L. Ekstrom and L. R. Weisberg	321
Polarization Curves of Redox Systems Involving Consecutive Electron-Transfers: Some Theoretical Aspects. R. M. Hurd.	327
Cathodic Oxygen-Evolution Reaction of the Peroxo Cobalt Complex $((\text{NH}_3)_5\text{CoO}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_5)^2$. S. Barnartt and R. G. Charles	333
TECHNICAL NOTES		
Conditions for the Formation of α or β Lead Dioxide during the Anodic Oxidation of Lead. R. A. Baker..		337

The Effect of Electropolishing on the Codeposition of Hydrogen with Nickel. T. C. Franklin and A. Blackburn	338
Some Observations on Overpotential Variations during the Galvanostatic Electrodeposition of Copper. J. K. Prall and L. L. Shreir	339
Chemical Etching of Germanium in HF-HNO ₃ -H ₂ O Solutions. T. E. Burgess	341
BRIEF COMMUNICATIONS		
Mechanism of Stress Corrosion Cracking in Stainless Steels. R. Stickler and S. Barnartt	343
Sealed Solid Method for Zone Melting Decomposable Compounds. F. K. Heumann	345
Electron Diffraction Study of the Ferrimagnetic Structure of Fe ₃ O ₄ . S. Yamaguchi	346
CURRENT AFFAIRS		109C-124C

J. Electrochem. Soc.

Vol. 109. No. 5, May 1962

CONTENTS

EDITORIAL

Dangerous Radioactivity	126C
-------------------------	-------	------

TECHNICAL PAPERS

On the Polarization of the Manganese Dioxide Electrode. F. Kornfeil	349
Investigation of the Electrochemical Characteristics of Organic Compounds. IX. Pyrimidine Compounds. R. Glicksman	352

Nickel-Cadmium Cells. I. Thermodynamics and X-Ray Studies. A. J. Salkind and P. F. Bruins	356
The Thermal Runaway Condition in Nickel-Cadmium Cells and Performance Characteristics of Sealed Light-Weight Cells. A. J. Salkind and J. C. Duddy	360
The "Vicious Cycle" in Secondary Batteries--A Mathematical Approach. W. G. Eicke, Jr.	364
Tarnishing Reaction of Copper with Solutions of Thiourea and Derivatives. Study by Radiotracers. J. Llopis, J. M. Gamboa, L. Arizmendi, and F. Alonso	368
On the Oxidation of Zirconium. K. A. Sense	377
Effect of Surface Roughness on the Oxidation Rate of Iron. A. G. Eubanks, D. G. Moore, and W. A. Pennington	382
The Effect of Pressure on the Electroless Deposition Process. J. S. Sallo. J. I. Swenson, and J. M. Carr	389
The Diffusion of Phosphorous in Silicon. I. M. Mackintosh	392
The Adsorption of Water Vapor by Porous Glass. M. J. Rand	402
Etching of Abraded Germanium Surfaces with CP-4 Reagent. E. N. Pugh and L. E. Samuels	409
The Electrochemistry of V_2O_5 in LiCl-KCl Eutectic Melt. H. A. Laitinen and D. R. Rhodes	413
Improved Electrolytic Processes for the Production of Iodic Acid, Periodic Acid, and Their Salts Using a Special Lead Dioxide Anode. Y. Aiya, S. Fujii, K. Sugino, and K. Shirai	419
Reduction Mechanism of Chemisorbed Oxygen on Platinum Electrodes by Molecular Hydrogen. M. W. Breiter..	425

Continuous Coulometric Analysis of Chlorine Bleach
Solutions. E. L. Eckfeldt and E. R. Kuczynski..... 427

TECHNICAL NOTES

An Electrolytic Polish and Etch for Lead Telluride.
M. K. Norr 433

The Dissolution Reaction and Attack of Beryllium by
HF, HCl, and H₂SO₄. M. E. Straumanis and
D. L. Mathis 434

Electron Microscopic Investigations on the Structure and
Topography of Electrodeposited Nickel. B. C.
Banerjee and P. L. Walker, Jr. 436

Controlled Electrode Potential Deposition of Nickel-
Iron Films. F. H. Edelman 440

Thermodynamic Properties of the Tantalum and Tungsten
Borides. J. M. Leitnaker, M. G. Bowman, and
P. W. Gilles 441

Experimental Study of the Anode Effect When Electrolyzing
Mixtures of Fused Sodium Chloride and Zirconium
Tetrafluoride. C. Deeroly and R. Winand 443

CURRENT AFFAIRS

133C-142C

J. Electrochem. Soc.

Vol. 109. No. 6, June 1962

EDITORIAL

Diversified Interests. F. L. LaQue 144C

TECHNICAL PAPERS

Copper Corrosion. D. J. G. Ives and A. E. Rawson	
I. Thermodynamic Aspects 447
II. Kinetic Studies 452
III. Electrochemical Theory of General Corrosion 458
IV. The Effects of Saline Additions 462
Electrochemical Dissolution of Single Crystalline Copper. L. H. Jenkins and J. O. Stiegler 467
The Oxidation of Sputtered Tantalum Films. H. Basseches	475
The Influence of Residual Stress on the Magnetic Characteristics of Electrodeposited Nickel and Cobalt. R. D. Fisher 479
Preparation of Magnetic Characteristics of Chemically Deposited Cobalt for High-Density Storage. R. D. Fisher and W. H. Chilton 485
Effect of Binary Alloy Plating on Delayed Brittle Failure of Ultrahigh Strength Steel. W. Beck and E. J. Jankowsky 490
Rotating Disk Electrode Techniques for the Study of Addition Agents, I. Preliminary Studies with Cupric Sulfate Solutions. S. E. Beacom and R. N. Hollyer, Jr. 495
A Flow Synthesis of Gallium Phosphide and Some Properties of Gallium Phosphide Power Layers. L. J. Eodi 497
Preparation and Properties of ZnO Phosphors. A. Pfahnl 502
Dissolution of Germanium in Aqueous Hydrogen Peroxide Solution. N. Cerniglia and P. Wang 508
Batch Evaporation or Crystallization at Constant Composition by a Two-Container Method. W. G. Pfann, J. R. Patel, and H. C. Theuerer 512
Epitaxial Deposition of Silicon in a Hot-Tube Furnace. B. E. Deal 514

Polarography of Mercaptoalkyl Compounds and Their Disulfides. W. Stricks, J. K. Frischmann, and R. G. Mueller	518
Equilibrium Studies in the Reduction of Thorium Oxide by Aluminum. D. O. Raleigh	521
Diagrammatic Representation of the Thermodynamics of Met. Fused Chloride Systems. R. Littlewood	525
TECHNICAL NOTES		
A Pulse Measurement of the Semiconductor-Electrolyte space Charge Capacity. P. T. Wrotenbery and A. W. Nolli	534
Electrolytic Etching of Germanium in Water W. Rine and R. C. Ellis, Jr.	537
DISCUSSION SECTION		540-552
CURRENT AFFAIRS		147C-156C

Z. ELECTROCHEM. Band 66, Nr. 1 1962

Inhalt der Nummer 1

Ulrich Haberland +. Von P. Baumann	1
Verschiebungspotentiale als Biegungspotentiale fadenartiger Polyelektrolyte aufgefasst. Von J. A. Christiansen	2
Reaktionskinetische Messungen mit "sägezahnförmigen" Stromimpulsen. Von H. Hoffmann und W. Jaenicke...		7
"Über die Verdampfung von Jod aus festem Kupferjodid bei höheren Temperaturen. Von St. Mrowee und H. Rickert	14

A Radioactive Exposure Method for the Study of the Diffusion Layer in Electrode Processes. By P. Beronius	17
Heterogene Redoxreaktionen. II. Die Auflösung des wasserfreien Eisen (III)-sulfats in D_2O in Gegenwart von Eisen (II)-ionen. Von K. H. Lieser.		19
Heterogene Redoxreaktionen. III. Die Auflösung des wasserfreien Eisen (III)-sulfats in Gegenwart von verschiedenen Reduktionsmitteln in H_2O und in D_2O . Von K. H. Lieser	23
Reduktion und elektrische Leitfähigkeit von Zinkoxyd. Von W. Hirschwald, O. Knacke und I. N. Stranski...		29
Über eine verbesserte Apparatur zur Bestimmung des Dampfdrucks binärer flüssiger Mischphasen mit Differentialmanometern. Von K. Wiesener und K. Schwabe	36
Thermodynamische Messungen an binären Gemischen von Tri-iso-Butylphosphat mit organischen Nichtelektro- lyten. Von K. Schwabe und K. Wiesener	39
Richtungen der Übergangsmomente der Absorptions- banden von Acridin-, Phenazin-, Phenoxazin- und Xanthenfarbstoffen aus Dichroismus und Fluoreszenz- polarisation. Von H. Jakobi und H. Kuhn	46
IR-Untersuchungen an Benzolderivaten über die Wechsel- wirkung zwischen Substituenten und Benzoring. II. Mitteilung: Substituentenabhängigkeit der Maximal- extinktionskoeffizienten der C-H-Valenzschwingungen einiger monosubstituierter Benzolderivate. Von.....		53
Die Wechselwirkung zwischen aromatischen Polynitro- verbindungen und aliphatischen Aminen. II. s- Trinitrobenzol mit Piperidin in Cyclohexan. Von W. Liptay und N. Tamberg	59
Die Beeinflussung von Singulett-Triplett-Übergängen aromatischer Kohlenwasserstoffe durch Komplexbildung. Von J. Czékall+ und K. J. Mager	65

Buchbesprechungen	73
Nachrichtenteil	81

AUTORENVERZEICHNIS

Baumann, P.: Ulrich Haberland†	1
Beronius, P.: A Radioactive Exposure Methode for the Study of the Diffusion Layer in Electrode Processes		17
Christiansen, A. J.: Verschiebungspotentiale als Biegun- gungspotentiale fadenartiger Polyelektrolyte aufgefasst	2
Czekallat, J., und K. J. Mager: Die Beeinflussung von Singulett-Triplett-Übergängen aromatischer Kohlen- wasserstoffe durch Komplexbildung	65
Hirschwald, W., O. Kancke und I. N. Stranski: Re- duction und elektrische Leitfähigkeit von Zinkoxyd		29
Hoffmann, H., und W. Jaenicke: Reaktionskinetische Messungen mit sägezahnförmigen Stromimpulsen	7
Jaenicke, W., siehe H. Hoffmann	7
Jakobi, H., und H. Kuhn: Richtungen der Übergangs- momente der Absorptionsbanden von Acridin-, Phen- azin-, Phenoxazin- und Xanthenfarbstoffen aus Di- chromismus und Fluoreszenzpolarisation	46
Knacke, O., siehe W. Hirschwald und I. N. Stranski	29
Kuhn, H., siehe H. Jakobi	46
Leiser, K. H.: Heterogene Redoxreaktionen. II. Die Auf- lösung des wasserfreien Eisen(III)-sulfats in D ₂ O in Gegenwart von Eisen (II)-ionen	19
Lieser, K. H.: Heterogene Redoxreaktionen. III. Die Auflösung des wasserfreien Eisen (III)-sulfats in Gegenwart von verschiedenen Reduktionsmitteln in H ₂ O und in D ₂ O	23

Liptay, W., und N. Tamberg: Die Wechselwirkung zwischen aromatischen Polynitroverbindungen und aliphatischen Aminen. II. s-Trinitrobenzol mit Piperidin in Cyclohexan	59
Mager, K. J. siehe J. Czekalla†	65
Mrowec, St., und H. Rickert: "Über die Verdampfung von Jod aus festem Kupferjodid bei höheren Temperaturen	14
Rickert, H., siehe St. Mrowec	14
Schmid, E. D.: IR-Untersuchungen an Benzolderivaten über die Wechselwirkung zwischen Substituenten und Benzolring. II. Mitteilung: Substituentenab- hängigkeit der Maximalextinktionskoeffizienten der C-H-Valenzschwingungen einiger monosubstituierter Benzolderivate	53
Schwabe, K., siehe K. Wiesener	36
Schwabe, K., und K. Wiesener: Thermodynamische Messungen an binären Gemischen von Tri-iso-Butyl- phosphat mit organischen Nichtelektrolyten	39
Stranski, I. N., siehe W. Hirschwald und O. Knacke.....		29
Tamberg, N., siehe W. Liptay	59
Wiesener, K., und K. Schwabe: "Über eine verbesserte Apparatur zur Bestimmung des Dampfdrucks binärer flüssiger Mischphasen mit Differentialmanometern..		36
Wiesener, K., siehe K. Schwabe	39

Z. ELECTROCHEM. Band 66, Nr. 2 1962

Inhalt der Nummer 2

Dr. Franz Vorländer zum 70. Geburtstag. Von H. Dohse... 83

61. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für physikalische Chemie e. V. Vorläufiges Programm	85
Akustische und dielektrische Relaxation in Flüssigkeiten. II. Dielektrische Relaxationserscheinungen. Von W. Maier	87
Schallabsorption in Elektrolytlösungen als Folge chemi- scher Relaxation. I. Relaxationstheorie der mehrstufigen Dissoziation. Von M. Eigen und K. Tamm	93
Schallabsorption in Elektrolytlösungen als Folge chemi- scher Relaxation. II. Messergebnisse und Relaxationsmechanismen für 2-2-wertige Elektrolyte. Von M. Eigen und K. Tamm	107
Folien aus Polystyrolsulfonsäure und ihren Salzen. II. Mitteilung: IR-Untersuchungen über Hydratation. Von G. Zundel, H. Noller, und G.-M. Schwab	122
Folien aus Polystyrolsulfonsäure und ihren Salzen. III. Mitteilung: Zum Verständnis der Natur des Hydronium-Ions. Von G. Zundel, H. Noller, und G.-M. Schwab	129
Ramanspektroskopische Untersuchungen an flüssigen pri- mären aliphatischen Aminen. 2. Mitteilung. Eingehendere Deutung der an den NH-Valenzbanden gewonnenen Ergebnisse. Von H. Wolff und D. Staschewski	140
Die Wasserstoffbrückenassoziation von Methylamin in n-Hexan (Nach Dampfdruckmessungen). Von H. Wolff und A. Höpfner	149
Die Kernresonanzspektren von Pyridin-Derivaten. Von W. Brügel	159
Über den Mechanismus der elektrochemischen Abschei- dung und Auflösung von Kobalt in Perchloratlösungen. Von K. E. Heusler	177

The Application of a Sulphur Dioxide Electrode. Von H. Flood and N. Chr. Boye	184
Buchbesprechungen	189
Nachrichtenteil	195

AUTORENVERZEICHNIS

Boye, N. Chr., siehe H. Flood	184
Brügel, W.: Die Kernresonanzspektren von Pyridin- Derivaten	159
Dohse, H.: Dr. Franz Vorländer zum 70. Geburtstag	83
Eigen, M. und K. Tamm: Schallabsorption in Elektro- lytlösungen als Folge chemischer Relaxation. I. Relaxationstheorie der mehrstufigen Dissoziation..		93
Eigen, M. und K. Tamm: Schallabsorption in Elektro- lytlösungen als Folge chemischer Relaxation. II. Messergebnisse und Relaxationsmechanismen für 2 2-wertige Elektrolyte	107
Flood, H. and N. Chr. Boye: The Application of a Sulphur Dioxide Electrode	184
Heusler, K. E.: Über den Mechanismus der elektroche- mischen Abscheidung und Auflösung von Kobalt in Perchloratlösungen	177
Höpfner, A., siehe H. Wolff	149
Maier, W.: Akustische und dielektrische Relaxation in Flüssigkeiten. II. Dielektrische Relaxationser- scheinungen	87
Noller, H., siehe G. Zundel und G.-M. Schwab	122
Noller, H., siehe G. Zundel und G.-M. Schwab	122
Schwab, G.-M., siehe G. Zundel und H. Noller	12
Schwab, G.-M., siehe G. Zundel und H. Noller	12

Staschewski, D., siehe H. Wolff	140
Tamm, K., siehe M. Eigen	94
Tamm, K., siehe M. Eigen	107
Wolff, H. und D. Staschewski: Ramanspektroskopische Untersuchungen an flüssigen primären aliphatischen Aminen. 2. Mitteilung: Eingehende Deutung der an den NH-Valenzbanden gewonnenen Ergebnisse	140
Wolff, H., und A. Höpfner: Die Wasserstoffbrücken-assoziatio <u>n</u> von Methylamin in n-Hexan (Nach Dampfdruckmessungen)	149
Zundel, G., H. Noller und G.-M. Schwab: Folien aus Polystyrolsulfonsäure und ihren Salzen. II. Mitteilung	122
Zundel, G., H. Noller und G.-M. Schwab: Folien aus Polystyrolsulfonsäure und ihren Salzen. III. Mitteilung	129

Z. ELECTROCHEM. Band 66, Nr. 3 1962

Inhalt der Nummer 3

Programm der 61. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft	197
Die Beeinflussung des Zeitgesetzes einer heterogen katalysierten Reaktion durch Simultanreaktionen. Von L. Riekert	201
Die Veränderung der Katalysatoreigenschaften beim Ameisensäurezerfall am Platin und ihre Beeinflussung durch adsorbierte Gase. Von L. Riekert	207
Schnelle Ionenreaktionen in Lösungen. I. Die Bildung des Aluminiumsulfatokomplexes. Von B. Behr und H. Wendt	223

Schnelle Ionenreaktionen in Lösungen. II. Die Bildung einiger einfacher Komplexe des Eisen-III-ions (1a). Von H. Wendt und H. Strehlow	228
Schnelle Ionenreaktionen in Lösungen. III. Die Kinetik der Bildung des binuklearen Eisen-III-hydroxokomplexes $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Fe}^4$. Von H. Wendt	235
Präzisionsmessungen der Dielektrizitätskonstanten von fünf Eichsubstanzen zur DK- und Dipolmomentbestimmung. 1. Mitteilung. Reinheitsprüfungen an Cyclohexan, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Di-n-butyläther und Fluorbenzol mit Hilfe moderner physikalisch-chemischer Reinheitskriterien. Von R. Mecke, R. Joeckle und G. Klingenberg	239
Präzisionsmessungen der Dielektrizitätskonstanten von fünf Eichsubstanzen zur DK- und Dipolmomentbestimmung. 2. Mitteilung. Beschreibung der Messapparatur. Von R. Mecke und W. Ludwig	248
Präzisionsmessungen der Dielektrizitätskonstanten von fünf Eichsubstanzen zur DK- und Dipolmomentbestimmung. 3. Mitteilung. Die Messungen bei 100 kHz (statische DK) Von R. Mecke und R. Joeckle	255
Die Dichte von Chlorwasserstoff bis 400 C and 2000 bar. Von K. Mangold und E. U. Franck	260
Berechnung von Metall-Schlacken-Gleichgewichten sowie Gleichgewichten zwischen binären flüssigen oder festen Legierungen und festen Oxyden oder Sulfiden mit einer Anwendung auf das System Ag-Sb-S. Von N. Birks, H. Rickert und C. Wagner	266
Rotationsisomerie bei 3-Nitrosalicylsäureestern. Von H. Hoyer und R. MacDonald	269
Messungen des Kerreffekts von Dipolflüssigkeiten im Impulsbetrieb. Von R. Küster	273
Buchbesprechungen	276
Nachrichtenteil	283

AUTORENVERZEICHNIS

Behr. B., und H. Wendt: Schnelle Ionenreaktionen in Lösungen. I. Die Bildung des Aluminiumsulfatokom- plexe 223
Birks. N., H. Riekert und C. Wagner: Berechnung von Metall-Schlacken-Gleichgewichten sowie Gleich- gewichten zwischen binätem flüssigen oder festen Legierungen und festem Oxyden oder Sulfiden mit einer Anwendung auf das System Ag-Sb-S 266
Franck, E. U., siehe K. Mangold 260
Hoyer, H., und R. MacDonald: Rotationsisomerie bei 3-Nitrosalicylsäureestern 269
Joeckle, R., siehe R. Mecke und G. Klingenberg 239
Joeckle, R., siehe R. Macke 255
Klingenberg, G., siehe R. Mecke und R. Joeckle 239
Küster, R.: Messungen des Kerreffekts von Dipol- flüssigkeiten im Impulsbetrieb 273
Ludwig, W., siehe R. Mecke 248
MacDonald, R., siehe H. Hoyer 269
Mangold, K., und E. U. Franck: Die Dichte von Chlorwasserstoff bis 400°C und 2000 bar 260
Mecke, R., R. Joeckle und G. Klingenberg: Prä- zisionsmessungen der Dielektrizitätskonstanten von fünf Eichsubstanzen zur DK- und Dipolmomentbestim- mung. 1. Mitteilung: Reinheitsprüfungen an Cyclo- hexan, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Di-n-butyläther und Fluorbenzol mit Hilfe moderner physikalisch- chemischer Reinheitskriterien 239
Mecke, R., und W. Ludwig: Präzisionsmessungen der Dielektrizitätskonstanten von fünf Eichsubstanzen zur DK- und Dipolmomentbestimmung. 2. Mitteilung: Beschreibung der Messapparatur 248

Mecke, R., und R. Joeckle: Präzisionsmessungen der Dielektrizitätskonstanten von fünf Eichsubstanzen zur DK- und Dipolmomentbestimmung. 3. Mitteilung: Die Messungen bei 100 kHz (statische DK)	255
Rickert, H., siehe N. Birks und C. Wagner	266
Riekert, L.: Die Beeinflussung des Zeitgesetzes einer heterogen katalysierten Reaktion durch Simultanreaktionen	201
Riekert, L.: Die Veränderung der Katalysatoreigenschaften beim Ameisensäurezerfall and Platin und ihre Beeinflussung durch adsorbierte Gase	207
Strehlow, H., siehe H. Wendt	228
Wagner, C., siehe N. Birks und H. Rickert	266
Wendt, H., siehe B. Behr	223
Wendt, H., und H. Strehlow: Schnelle Ionenreaktionen in Lösungen. II. Die Bildung einiger einfacher Komplexe des Eisen-III-ions (Ia)	228
Wendt, H.: Schnelle Ionenreaktionen in Lösungen. III. Die Kinetik der Bildung des binuklearen Eisen-III-hydroxokomplexes $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Fe}^{4+}$	235

Z. Metallkunde Band 52. November 1961. Heft 11

INHALT

Werner Köster zum 65. Geburtstag	Seite 711
Leitfähigkeit und Hallkonstante XV. Die Mischkristalle des Nickels mit seinen Nachbarelementen im Periodischen System	713
Von Werner Köster und Werner Gmöhling in Stuttgart		

Leitfähigkeit und Hallkonstante	
XVI. Die Mischkristalle des Palladiums mit seinen Nachbarelementen in Periodischen System	721
Von Werner Köster und Dieter Hagmann in Stuttgart	
Leitfähigkeit und Hallkonstante	
XVII. Anwendung des Zweibändermodells auf die elektrischen Eigenschaften des Palladiums....	727
Von Dieter Hagmann in Stuttgart	
Aufbau und Eigenschaften von Silber-Kadmium-Zink-	
Legierungen I.	736
Von Günter Petzow in Stuttgart und Ewald Wagner in Pforzheim	
Über Bauprinzipien des CaZn_2 -Gitters	743
Von Gustav E. R. Schulze und Jochen Wieting in Dresden	
Einfluss einer Kaltverformung auf den Gefügebau der	
Ausscheidungsstellen bei der diskontinuierlichen Ausscheidung	746
Von Horst Böhm, Manfred von Heimendahl und Gabriele Vierling in Clausthal-Zellerfeld	
"	
Über die Zwischenphase bei der Aushärtung von Kupfer-	
Beryllium-Legierungen	750
Von Hans Thomas in Hanau/Main	
Elektronenoptische Untersuchung der Kristallbaufehler	
in galvanischen Nickelschichten auf Kupfer-	
Einkristallflächen	753
Von Ludwig Reimer, Joachim Ficker und Thomas Pieper in Münster/Westfalen	
Über ternäre Verbindungen von Übergangsmetall, B-Metall	
und Metalloid	758
Von Hans H. Stadelmaier in Raleigh, N.C., USA	
Wanddickenverlauf beim Tiefziehen ohne Niederhalter....	763
Von Galal S. A. Shawki in Stuttgart	

Verfahrenstechnik der Nichteisenmetall-Halbzeugindustrie	
IX. Gesichtspunkte bei der Auswahl und Bemessung von induktiven Bolzenerwärmungsanlagen	768
Von Hans Essmann in Lammersdorf	
Verfahrenstechnik der Nichteisenmetall-Halbzeugindustrie	
X. Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen bei Walzenzapfenlagerungen	775
Von Max Wrba in Düsseldorf	
Gesellschaftsnachrichten	782

Z. Metallkunde Band 52 Dezember 1961 Heft 12

INHALT

	Seite
Elektronenmikroskopische Untersuchung von Leerstellenglomeraten in abgeschreckten kubisch flächenzentrierten Kristallen, insbesondere in Nickel-Kobalt-Legierungen	785
Von Siegfried Mader, Alfred Seeger und Eberhard Simsch in Stuttgart	
Zur spontanen Magnetisierung kollektivparamagnetischer Bereiche und dünner Schichten	795
Von Adolf Kanppwost und Gerhard Rust in Hamburg	
Experimentelle Untersuchungen über magnetische Eigenschaften und die Ausscheidungskinetik von Eisen-Kupfer-Legierungen	799
Von Abdul Haq Qureshi in Aachen	
Über die elektrischen Eigenschaften technischer Nickel-Chrom-Legierungen	813
Von Hans Thomas in Hanau/Main	
Leitfähigkeit und Hallkonstante	
XX. Eine Anordnung zur Messung der Temperaturabhängigkeit der Hallkonstante	817
Von Teodoro Halpern in Bariloche, Argentinien	

Leitfähigkeit und Hallkonstante XXI. Gold-Palladium-Legierungen Von Werner Köster in Stuttgart und Teodoro Halpern in Bariloche, Argentinien	821
Die Verbesserung der Federungseigenschaften von Kupfer- Zink-Legierungen durch anomale Härtung Von Heinrich Sebastian in Menden/Sauerland 825
Die Nickel-Ruthenium-Legierungen Von Ernst Raub und Dorothea Menzel in Schwäbisch Gmünd 831
Zum Problem der Spannungskorrosion homogener Mischkristalle VI. Zur Auslösung von Spannungskorrosion bei Messing Von Ludwig Graf und Wolfgang Richter in Stuttgart 834
Über das Haften von Niob, Titan und Zirkonium an Härteprüfdiamanten Von Kuno Kirner in Stuttgart 836
Zur Sphärolithenbildung in Eisenschmelzen Von Hans Abrecht in Basel, Schweiz 837
Verfahrenstechnik der Nichteisenmetall-Halbzeugindustrie XI. Kontinuierliches Ziehen und Glühen von Kupfer- und Messingdrähten Von Dieter Ferschl in Schwabach/Mfr 838
Gesellschaftsnachrichten 840
Bücherschau 842

CONTENTS

	Page	Russ. Page
A Study of the Chlorination of Chromium Ore. <u>I. A. Magidson, G. V. Karsanov,</u> <u>M. I. Gerasimova, and T. V. Kalmykova</u>	923	953
Preparation and Certain Properties of Hafnium Carbide. <u>G. V. Samsonov and V. N. Padeno</u> ..	931	963
Production of Ammonium Sulfate Without the Use of Sulfuric Acid	937	969
Investigation of the Elastic and Acoustic Properties of Silicate Glasses. <u>A. A. Appen, E. I.</u> <u>Kozlovskaya, and Gan'Fu-si</u>	942	975
Solubility of Boehmite in Alkaline Solutions at 250 and 300°. <u>V. A. Bernshtein and</u> <u>E. A. Matsenok</u>	948	982
Crystallization in Presence of Seed Crystals. <u>L. N. Matusevich</u>	952	986
Crystallization of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ from Metastable Solutions in the System $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-HNO}_3\text{-}$ H_2O . <u>M. E. Pozin, B. A. Kopylev, Van Li-shen,</u> <u>and S. I. Kaganovich</u>	958	994
Use of P^{32} Phosphorus Radioisotope for Investigation of Composition and Wear Resistance of Phosphate Coatings at Various Depths. <u>V. S. Lapatukhin</u> <u>and Yu. M. Ovchinnikov</u>	965	1002
Extraction of Gallium with Butyl Acetate from Sulfuric Acid Solutions. <u>S. S. Korovin,</u> <u>R. V. Ivanova, O. V. Saakova, and K. A.</u> <u>Bol'shakov</u>	969	1007

Alloys in the System B-Ti-Fe. <u>V. F. Funke, S. I. Yudkovskii, and G. V. Samsonov</u>	973	1013
Extraction of Gallium and Aluminum from Hydrochloric Acid Solutions by Oxygen-Containing Organic Solvents. <u>K. A. Bol'shakov and G. V. Seryakov</u>	979	1021
Influence of the Surface State of the Metal on the Composition of Phosphate Films. <u>I. I. Khain</u>	985	1028
A Possible New Method for Diminishing Pickling Embrittlement. <u>V. I. Zykov</u>	988	1031
Dependence of Chemical Absorption on Carbon Dioxide Concentration and Temperature and the Influence of Ultrasound. <u>L. M. Zapol'skaya, A. G. Bol'shakov, and G. N. Gasyuk</u>	995	1040
Interfacial Area and Relative Drop Volume in Dispersion by a Bubbling Gas. <u>V. N. Sokolov and A. S. Reshanov</u>	1001	1047
Inhibiting Effect of Polyacrylamide on Iron and Steel in Pickling Solution. <u>I. E. Titova and N. Rogozina</u>	1006	1052
Effects of Hydrogen Sulfide and Polarization on Plasticity of Steel. <u>G. V. Karpenko and V. T. Stepurenko</u>	1010	1057
Interphase Turbulence and Mass Transfer Phenomena. <u>V. V. Kafarov</u>	1013	1061
Thermodynamic Properties of Solutions of Fused Salts in the System $CdBr_2-KBr$. <u>M. F. Lantratov and T. N. Shevlyakova</u>	1017	1065
Electrolytes of Low Corrosiveness for Anodizing of Large Surfaces and Articles of Complex Configuration. <u>N. D. Tomashov, A. V. Byalobzheskii, N. N. Ignatov, and V. D. Val'kov</u>	1023	1072

- Use of a Silver Chloride Reference Electrode for Continuous Regulation of the pH of Ammonium Nitrate Solutions at High Temperatures. Ya. I. Turyan and N. A. Anikina 1028 1077
- Effects of Various Chemical Additives on the Protective Properties of Waste Water from Coke Ovens. N. G. Chen 1032 1081
- Saturated Vapor Pressure of Highly Concentrated Fuming Nitric Acid. I. M. Kaganskii, M. M. Karavaev, B. P. Sukachev, and T. V. Lyubchenko 1037 1087
- Existence of a Low Velocity of Detonation in Tetranitromethane-Diesel Fuel Mixtures. V. A. Odintsov 1042 1092
- Liquid-Vapor Equilibrium in Binary and Ternary Systems Formed by C₅ Hydrocarbons and Acetonitrile. S. K. Ogorodnikov, V. B. Kogan, N. S. Nemtsov, and G. V. Burova 1046 1096
- Determination of Chloropicrin and Dichloroethane by Thermal Decomposition in Presence of Iron Oxide Catalyst. G. A. Zakharenko 1052 1103
- Refining of Highly Unsaturated Gasoline in Presence of Activated Alumina. M. M. Pavlovskii and D. V. Makarov 1056 1107
- Preparation of Polymetric Tertiary Amines and Chemical Conversion of These Compounds into Quaternary Pyridinium Bases. A. B. Davankov, L. B. Zubakova, and A. B. Antonova 1059 1110
- Vinylation of Acenaphthene and Anthracene by Acetylene. P. P. Karpukhin, A. I. Levchenko, and E. V. Dudko 1065 1117
- Determination of 1,2 Units in Polymers of 4-Methylpentadiene-1,3. I. A. Livshits and V. I. Stepanova 1069 1122

Effects of Dye Concentration and of DTSM Fixing Agent on Light Fastness Dyeings and on Resistance of Dyed Fibers to Photodegradation.	1073	1126
<u>Ya. A. Legkun</u>			
Inclusion Treatment of Cellulose Swollen in Liquid Ammonia.	1079	1133
<u>V. I. Sharkov, O. A. Dmitrieva, and N. P. Potapova</u>			
The Variable Hydrolysis Rate of Easily Hydrolyzable Polysaccharides in Plant Tissue Hemicelluloses.	1084	1139
<u>I. I. Korol'kov</u>			
Chemical Changes in the Cooking Liquor and Wood Residue During the Production of Sulfite Pulp.	1087	1143
<u>Yu. N. Nepenin and P. A. Demchenkov..</u>			
Nature of the Resin Acids in the Oleoresin of the Siberian Cedar--Pinus Sibirica (Rupr.)	1092	1147
<u>Mayr. I. I. Bardyshev, Kh. A. Cherches, and Zh. F. Kokhanskaya</u>			
BRIEF COMMUNICATIONS			
Blowing Out of Iodine from Solutions in the Catalytic Oxidation of Arsenous Compounds by Atmospheric Oxygen with Nitrogen Oxides.	1095	1152
<u>D. Ya. Evdokimov</u>			
Isolation of Gold from Etching Solutions.	1098	1154
<u>V. P. Ivanov and I. M. Shestakov</u>			
Solubility of Sodium Metasilicate in Alkaline Solutions at 15, 20, 30, and 40°.	1099	1155
<u>B. Kh. Shvartsman and N. S. Volkova</u>			
Effect of Quartz on the Temperature Dependence of the Elasticity Modulus of Porcelain Bodies.	1101	1157
<u>E. V. Basin and D. I. Levin</u>			
Critical Equation for the Extraction Process.	1103	1158
<u>A. K. Lileeva and N. I. Smirnov</u>			
Influence of Temperature on the Corrosion Resistance of Aluminum in Acid Solutions.	1108	1153
<u>V. A. Khitrov and V. I. Shatalova</u>			

Corrosion of Stainless and Carbon Steels in H ₂ SO ₄ Solutions at Low Concentrations. <u>S. D. Kvakin</u>	1110	1164
Effect of the Conditions of Steel Surface Oxidizing on the Quality of the Oxide Film. <u>S. A. Gintsberg, A. V. Shreider, and Hsieh Ui-yu</u>	1112	1166
Electrical Conductivity of Solutions of Fused Salts in the PbCl ₂ -TlCl System. <u>M. F. Lantratov and O. F. Moiseeva</u>	1115	1169
Electrical Conductance of Phenol and Aqueous Phenol Solutions. <u>V. I. Zaionts and E. A. Guseva.</u>	1118	1172
Equilibrium between Solution and Vapor in the Systems Triethylamine-Phenol and Phenol- Water at 15°. <u>N. P. Markuzin</u>	1121	1175
Reaction of Gossypol with o-Aminobenzoic (Anthranilic) Acid. <u>V. P. Rzhekhin and A. B. Belova</u>	1123	1176
Use of β -Chloroethyl Ether Mixed with Dichloroethane for Deparaffinization of Aviation Oil. <u>A. K. Seleznev and S. I. Stepuro</u>	1126	1179

J. Appl. Chem. USSR

Vol. 34, No. 6 June, 1961

CONTENTS

	Page	Russ. Page
Hydrodynamics of a Fluidized Catalyst Bed Under Pressure. <u>I. P. Mikhlenov, D. G. Traber, E. S. Rummyantseva, and V. M. Pomerantsev...</u>	1129	1181

Study of Nickel-Magnesia Hydrogenation Catalysts Prepared by Decomposition of Oxalates. I. B. Rapoport, V. V. Fomina, and A. I. Michan	1133	1186
Investigation of Heat and Mass Transfer in Distillation in Presence of an Inert Liquid Coolant. M. E. Aerov, T. A. Bystrova, N. I. Zelentsova, E. P. Darovskikh, and A. A. Kovalev	1139	1193
Hydrogenation Catalysts Based on Aluminosilicates. A. V. Lozovoi, D. L. Muselevich, T. M. Ravikovich, S. A. Senyavin, and V. F. Cherkasova	1146	1200
Differential Thermal Analysis of the Ternary System MgO-MgCl ₂ -H ₂ O. I. P. Vyrodov	1153	1208
of Freezing on the Sorption Properties of Ferric Hydroxide and Manganese Dioxide V. V. Vol khin and V. L. Zolotavin	1163	1218
Thermal Method for Measurement of the Dynamics of Adsorption and Desorption of Moisture by Silica Gel. I. P. Lychkin, Z. M. Rivoz, and O. M. Todes	1169	1225
Radioactivity Methods for Investigating the Kinetics of the Formation of Phosphate Coatings. V. S. Lapatukhin and Yu. M. Ovchinnikov....	1174	1231
Flow of Liquid Films Over Vertical Surfaces. L. Ya. Zhivaikin and B. V. Volgin	1178	1236
Measurement of the Brightness of Electrolytic Metal Deposits. O. E. Panchuk and R. M. Morgart	1185	1243
Surface Tension of Solutions of Fused Salts in the Systems NaCl-CaCl ₂ and NaCl-CaCl ₂ -BaCl ₂ . M. F. Lantratov	1190	1249

Corrosion of Iron in Fused Chlorides and Carbonates of the Alkali and Alkaline-Earth Metals. V. P. Kochergin, L. V. Bormotova, N. M. Pryakhina, and E. P. Asanova 1198	1258
Some Electrochemical Properties of Titanium in Solutions of Fluoboric Acid. F. K. Andryushchenko and I. E. Vlasenko 1205	1266
Cathodic Reduction of Magnetite Ores. V. P. Galushko, E. F. Zavgorodnyaya, and V. I. Afanasenko 1210	1271
Accelerated Impregnation of the Plates of Alkaline Cells with Active Material. M. F. Skalozubov, F. I. Kukoz, and V. I. Matsokin 1214	1275
Electrolytic Production of Rhenium Coatings from Aqueous Solutions with the Use of Current of Alternating Polarity. S. I. Sklyarenko, I. I. Lavrov, and Yu. P. Shamagin 1219	1281
Investigation of the Mechanism of Anodic Oxidation of Aluminum and the Structure of the Oxide. E. Likhtenberger 1224	1286
Limiting Current in Electrodeposition of Iron. N. T. Kudryavtsev, N. I. Mikhailov, and M. M. Yarlykov 1229	1291
Effect of Admixtures of Copper on the Surface and Structure of Cathodic Zinc in Electrolysis of Sulfate Solutions. G. N. Znamenskii, V. V. Kardashevskii, and V. V. Stender.....	1235	1298
Characteristics of the Simultaneous Discharge of Zinc and Cobalt from Sulfate Solutions. G. N. Znamenskii, A. F. Mazanko, and V. V. Stender 1240	1305
Investigation of the Mechanism of Action of Asymmetric Alternating Current in Charging of a Zinc-Silver Cell on the Form of Its Dis- charge Curve. V. V. Romanov 1248	1312

Causes of the Differences in the Behavior of Nickel Oxide and Silver Oxide Plates in Zincate Solutions. V. V. Romanov	1252	1317
The Synergic Action of Certain Metal Stearates in Stabilization of Polyvinyl Chloride. Z. V. Popova and D. M. Yanovskii	1258	1324
The Chemical Composition of Reed. Cr. Simionescu and D. Feldman	1263	1330
Determination of Volatile Organic Acids in Hydrolyzates of Grain Coats. M. S. Dudkin and N. G. Shkantova	1269	1337
A Study of the Hydrolysis of the Reaction Products of Gossypol and Anthranilic Acid. V. P. Rzhekhin and A. B. Belova	1274	1342
BRIEF COMMUNICATIONS			
The Composition of Chromite Charges. M. V. Kireeva and E. P. Klyukina	1280	1348
Some Characteristics of Temperature Variations in the Reduction of Titanium Tetrachloride by Sodium. A. I. Voinitskii, O. V. Perfil'ev, V. A. P'yankov, and R. A. Sandler	1283	1351
Sorption of Organomercury Compounds in a Multiplate Adsorber with Fluidized Beds of Activated Carbon. I. F. Zemskov, A. S. Stepanov, and V. I. Gnezdov	1287	1354
Wetting of Molybdenum by Various Silicate Melts. S. S. Kayalova	1290	1357
Continuous Process for Production of Ammonium Carbonates with the Aid of Horizontal Rotary Continuous Absorbers. S. N. Ganz	1293	1359
Extraction from Single Drops. A. K. Lileeva and N. I. Smirnov	1295	1361

Effect of Copper Concentration in Anodized Aluminum- Based Alloys on Their Corrosion Rate. T. V. Matveeva, M. N. Tyukina, and V. A. Pavlova 1299	1365
Current Efficiency in Chromium Plating of Anodized Aluminum. V. L. Khudyakov 1302	1367
Anticorrosion Properties of Chromium Coatings Formed in a Cold Tetrachromate Electrolyte. B. Sh. Shteinberg 1304	1369
Influence of Nitrogen Oxides on the Decomposition of Nitroglycerin. K. K. Andreev and V. P. Shelaputina 1307	1371
Liquid-Vapor Equilibrium in the Water-Acrolein System at 200 mm Hg. R. P. Kirsanova and S. Sh. Byk 1310	1373
Simple Method for Determination of Trimethylcarbinol with the Use of Deniges Reagent. N. G. Polyanskii and E. D. Safronenko 1313	1376
Decontamination of Air Containing Methanol by a Combustion Method. V. P. Cherepanov. N. P. Drozdov, and V. M. Kisarev 1316	1378
Condensation of Acetylene with Phenol in Presence of KU-2 Cation-Exchange Resin. V. L. Vaiser, V. D. Ryabov, and B. M. Piryatinskii 1319	1380
Preparation of Polyesters from Fluorene-9,9- dipropionic Acid. A. E. Okhramovich and A. E. Kretov 1321	1381
Preparation of 9,9-Di-(β -cyanoethyl) fluorene and Its Derivatives from Crude Fluorene. A. E. Kretov and A. E. Okhramovich 1326	1386
Synthesis of Pregnan-3 α -ol-11,20-dione-3-Acetate from Desoxycholic Acid. G. I. Kiprianov and L. N. Volovel'skii 1329	1389

Preparation of γ -Methoxypropylamine and γ - Diethylaminopropylamine. I. L. Boguslavskaya, L. Kh. Vinograd, and Ya. B. Shteinberg.....	1333	1392
Synthesis of $\Delta^{5,16}$ -Pregnadienol- 3β -one-20 Acetate from Diosgenin. N. N. Dykhanov	1334	1393
Grain Quality of Spring Wheats. T. K. Gaponenkov and S. M. Poroiskaya	1337	1396

BIBLIOGRAPHY

Review of Investigations of the Electrochemistry of Molten Salts in 1960. A. G. Morachevskii..	1339	1398
---	------	------

J. Appl. Chem. USSR

Vol. 34, No. 7 July, 1961

CONTENTS

	Page	Russ Page
Preparation of Technical Zirconium Nitride. K. I. Protnoi and Yu. V. Levinskii	1355	1413
Interaction of Clinker Silicates with Barium Oxide. I. I. Kholin, Z. B. Entin and Yu. S. Malinin	1360	1419
Behavior of Lead Selenide in Oxidizing Roasting and in Sulfating Roasting With Sulfuric Acid. L. S. Getskin, Yu. S. Remizov and E. V. Margulis	1369	1430
Production of Potassium Sulfate from Kara-Bogaz- Gol Brines. G. S. Sedel'nikov, A. A. Trofimovich and Kh. B. Fradkina	1375	1437

Preparation and Properties of Yttrium Monocarbide. G. V. Samsonov, G. N. Makarenko and T. Ya. Kosolapova 1381	1444
Elution of Thorium from Sulfonated Cation Exchangers. E. I. Kazantsev and V. N. Perevozov 1385	1448
Effect of Added Titanium and Silicon Oxides on the Rate of Leaching of Aluminum Hydroxides. V. A. Derevyankin, S. I. Kuznetsov and O. K. Shabalina 1392	1456
Study of the Reactions of Stannous and Stannic Oxide with Ferrous Sulfide. D. N. Klushin and O. V. Nadinskaya 1396	1461
Crystallization of Strontium-Magnesium Glazes. Yu. G. Shteinberg 1404	1470
Pore Structure of Etching Films and Chemical Durability of Optical Glasses. D. P. Dobychin and A. K. Pogodaev 1410	1477
Compressibility of Water Glasses. M. A. Matveev and A. I. Rabukhin 1417	1485
Study of the System $\text{NaAlO}_2\text{-KAlO}_2\text{-KOH-NaOH-K}_2\text{SO}_4\text{-}$ $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ($\text{K}^+\text{-Na}^+\text{-AlO}_2^-\text{-OH}^-\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$). B. Kh. Shvartsman and N. S. Volkova 1422	1490
Prevention of Incrustations in Equipment and Pipelines of the Distillation Unit in Soda Production. E. T. Gromova 1433	1502
Chemical Equipment Design Calculations. N. I. Taganov 1439	1509
Effect of Potassium and Sodium Chloride and Sulfate Concentrations on the Rate of Electrodeposition of Vanadium Compounds. A. S. Goncharenko 1444	1515

Simultaneous Electrochemical Discharge of the Main Metal and Impurities, with the Depolarization Effect Taken into Account. V. L. Kheifets, A. L. Rotinyan, O. P. Kalganova and P. G. Levenfish 1448	1519
Electrolytic Formation of Compact Lead Deposits from Aqueous Nitrate Solutions. D. N. Gritsan, D. S. Shun and L. N. Serpukhova 1456	1528
Polarization of a Liquid Bismuth Cathode in Chloride Melts. I. F. Nichkov, S. P. Raspopin and Yu. V. Bazhkov 1460	1533
Investigation of the Effect of Electrolysis Conditions on the Stability of Graphite Anodes in the Chlorine Cell. L. I. Krishtalik, G. L. Melikova, and E. G. Kalinina 1464	1537
Investigation of the Effect of Electrolysis Conditions on the Stability of Graphite Electrodes in the Chlorine Cell. L. I. Krishtalik, G. L. Melikova and E. G. Kalinina 1470	1543
Effect of Superposition of Alternating Current on Electrode Processes in Zincate Electrolytes. V. N. Flerov 1474	1547
Electrochemical Investigation of the System Gallium-Zinc-Mercury. A. T. Nizhnik and M. I. Bykova 1480	1554
Influence of the Nature of Organic Sulfur Compounds in Oil on Running-In and Initial Wear of Metallic Friction Surfaces. M. G. Voronkov, G. P. Sharonov and V. V. Dolbin 1487	1562
Mass-Spectrometric Method for Determination of Five- and Six-Membered Naphthene Hydrocarbons in Gasolines. A. A. Polyakova and R. A. Khmel'nitskii 1494	1569
Decomposition of Isopropylbenzene Hydroperoxide in Presence of Adsorbents. R. V. Kucher and V. A. Soroka 1498	1573

Alkylation of Phenol Ethers by Olefins in Presence of Cation-Exchange Resins as Catalysts. V. I. Isagulyants and E. V. Panidi	1503	1578
Synthesis of Cyanuric Acid from Urea. N. I. Malkina and S. N. Kazarnovskii	1508	1583
Improved Synthesis of Phenylethylmalonic Diamide. N. N. Dykhanov	1513	1588
The Vulcanizing Action of Certain Heterocyclic N- Thiocarbamylsulfendialkylamides. I. I. Eitingon, M. S. Fel'dshtein and D. M. Pevzner	1517	1591
Production of Pulp With The Use of Sulfite Liquor Containing A Mixture of Sodium Bisulfite and Sulfate. Yu. N. Nepenin and P. A. Demchenkov	1522	1597
Hydrolysis of the Hemicellulose Components of Pine Wood With 30-36% Hydrochloric Acid. N. V. Chalov and A. Kh. Aman	1525	1601
Determination of the Structural Regularity of Isoprene Rubbers from the Nature of the Linkage of 1,4 Units. A. I. Yakubchik, S. K. Zykova, V. M. Vlasova and I. D. Shostatskaya	1531	1608
Sulfomethylation of Phenols. D. Tishchenko and A. Kislitsyn	1535	1612

BRIEF COMMUNICATIONS

Fourth All-Union Conference on Physicochemical Analysis. L. K. Simonova	1540	1617
Oxidation of Aqueous Ammonia Solutions by Oxygen at 320°. Lev Pika	1545	1621
The Action of Oleum on Tetrachloropyrene. E. P. Gendrikov	1546	1623

Isolation of Sulfonyl Chlorides from Reaction Mixtures. B. Yu. Gordinskii	1549	1625
Condensation of Acetone to Mesityl Oxide and Phorone by the Action of Alkoxy Magnesium Bromides. Yu. Yu. Tsmur	1551	1628
Synthesis of Cyanuric Acid from Urea. N. I. Malkina	1554	1630
Synthesis of Tetra-n-Butylammonium Iodide. A. G. Pozdeeva	1556	1632
Proazulenes from Artemista Macrocephala Jacq. N. V. Nazarenko	1558	1633
Concerning S. S. Nazarova's Paper: Preparation of Trimethylcarbinol from Petroleum-Conversion Gases by the Sulfuric Acid Method and Its Dehydration to Isobutylene (1). N. E. Vishnevskii and R. D. Dergacheva	1561	1637
Synthesis of Methylphenylcarbinol Xanthate. V. V. Sal'nikov and Z. K. Pan'shina	1563	1638
Search for Solubilized Vat Dyes Giving Red Dyeings. V. Ya. Fain, L. M. Golumb and Val. L. Plakidin	1565	1640
Preparation of 1-Methylantraquinone by Diene Synthesis. Val. L. Plakidin, V. Ya. Fain and V. I. Trunov-Krasovskii	1568	1643
The Chemistry Faculties of the V. I. Lenin Khar'kov Polytechnic Institute (On the 75th Jubilee of the Institute).....	1570	1645

BOOK REVIEWS

L. S. Genin, Electrolysis of Common Salt Solutions	1575	1649
A. I. Levin, Theoretical Principles of Electrochemistry	1576	1650

H. Stupel, Synthetic Detergents and Cleaning Agents	1577	1651
D. W. F. Hardie, Electrolytic Manufacture of Chemicals from Salt	1579	1652

J. Appl. Chem. USSR

Vol. 34, No. 8 August., 1961

CONTENTS

		Page	Russ Page
Production of Superphosphate from Kara-Tau Phosphorites by a Process without the use of a Den (from "Nonthickening" Pulp). <u>M. E. Pozin, B. A. Kopylev, and A. Seitmagismov</u>	1581	1653
Adsorption of Cobalt from Ammoniacal Solution. <u>G. O. Kasherimov</u>	1589	1662
Investigation of the Reactions of Stannous and Stannic Oxides with Iron Disulfide. <u>D. N. Klushin and O. V. Nadinskaya</u>	1594	1668
Interaction of $ZrTiO_4$ with Compounds of Oxides of Metals in Groups II, III, and IV of the Periodic Table at High Temperatures. <u>L. P. Mudrolyubova</u>	1604	1679
Nature of the Ferromagnetic Products Formed by Oxidation of Siderites. <u>S. K. Grebnev, N. A. Vasyutinskii, and L. I. Vasyutinskaya</u>		1614	1690
Thermal Method for Fine Purification of Sulfur. <u>G. G. Devyatykh, A. I. Odnosevtsev, and V. A. Umilin</u>	1619	1696

Comparative Evaluation of the Physicochemical Properties of Soviet and Foreign Ion-Exchange Membranes. <u>B. N. Laskorin and N. M. Smirnova</u>	1623	1700
Effect of Moisture on the Chemical Resistance of KU-2 Cation-Exchange Resin to Radiation. <u>I. A. Kuzin and A. M. Semushin</u>	1632	1710
Solubility of Calcium Sulfate in $H_3PO_4 + H_2SO_4$ and $H_3PO_4 + H_2SiF_6$ Acid Mixtures. <u>O. I. Kurteva and E. B. Brutskus</u>	1636	1714
Investigation of the Aqueous Reciprocal System of Sodium and Calcium Chromates and Nitrates. <u>E. N. Pinaevskaya, N. L. Antoshkina, and G. G. Guseva</u>	1642	1722
Dissociation Kinetics of Uranium Oxides. <u>V. G. Vlasov and A. G. Levedev</u>	1657	1739
Thermodynamics of the Formation of SO_4^{2-} and HSO_4^- Ions in Aqueous Solutions at Various Temperatures. <u>I. E. Flis</u>	1662	1744
Determination of the Coefficient of Diffusion of Water in Thin Films on the Surface of Glass. <u>D. P. Dobychin and A. K. Pogodaev</u>	1665	1748
Rates of Coupled Reactions During the Electrodeposition of Chromium. <u>Z. A. Solov'eva and Yu. S. Petrova</u>	1669	1752
Investigation of the Buffer Properties and Electrical Conductivity of Chromium Chloride Electrolytes and of the Cathode Process in these Electrolytes. <u>S. E. Orlova, G. V. Karsanov, V. N. Mikhina, and A. S. Vorob'eva</u>	1675	1759
Electrochemical Production of Highly Pure Cadmium. <u>D. P. Zosimovich, K. B. Kladnitskaya, and A. A. Grisevich</u>	1680	1764

Investigation of Solid-phase Reactions in the Oxide Systems $\text{HfO}_2\text{-BaO}$, $\text{HfO}_2\text{-SrO}$ and $\text{HfO}_2\text{-CaO}$ by Electron Microscopy and Thermographic Analysis. <u>E. K. Keler,</u> <u>N. A. Godina, and M. G. Degen</u>	1684	1769
Use of Pyrophosphate Electrolyte for Coppering of Steel Wire. <u>A. I. Levin and V. V. Gurylev.</u> 1689	1775	
Estimation of the Efficiency of Anodic Oxidation of Aluminum Alloys by Means of the Coating Ratio. <u>A. V. Shreider</u>	1692	1779
Effect of the Composition of a Ferromanganese Anode on Formation of Potassium Permanganate. <u>R. I. Agladze, Ya. N. Muzhiri, and</u> <u>L. I. Topchiashvili</u>	1698	1786
Anodic Behavior of Lead and Certain other Metals and Alloys in Acid Lead Nitrate Solution. <u>O. A. Khan and V. I. Solov'eva</u>	1704	1793
Influence of the Structure of Thick-Layered Anodic Oxide Films on Their Properties. <u>N. D. Tomashov and F. P. Zalivalov</u>	1709	1799
Investigation of the Influence of Electrolysis Conditions on Stability of Graphite Anodes in the Chlorine Cell. <u>L. I. Krishtalik</u>	1716	1800
Influence of Gelatin on Variations of Cathode Polarization During Electrodeposition of Copper. <u>A. F. Vozisov, V. N. Lapp, and</u> <u>L. Ya. Dubrovskaya</u>	1722	18
Cathodic Reduction of Cupric Oxide. <u>V. P. Galushko,</u> <u>E. F. Zavgorodnyaya, V. I. Semeryuk, and</u> <u>and Z. E. Batura</u>	1726	1819
Effect of the Corrosion Medium on the Characteristic Form of the Polarization Curve in Corrosion Cracking of Metals. <u>N. I. Kudinova and</u> <u>V. V. Romanov</u>	1731	1825

Study of Extraction Equilibria in Certain Systems. <u>F. A. Kuznetsov, A. K. Lileeva, and N. I. Smirnov</u>	1735	1829
Kinetics of the Catalytic Conversion of Methane-Hydrogen Mixture with Steam. <u>V. P. Rozhdestvenskii and M. V. II'ina-Veselova</u>	1740	1834
Polarographic Determination of Anthracene, Phenanthrene, and Carbazole in Coal-Tar Products. <u>A. G. Pozdeeva</u>	1746	1842
Alkylation of Phenol by Isobutyl Alcohol in Presence of a Cation-Exchange Resin (A New Method for Preparation of tert-Butylphenol). <u>V. I. Isagulyants and E. V. Panidi</u>	1753	1849
Oxidation-Reduction Processes and Concentration of Silver on Electron-Exchange Polymers. <u>A. B. Davankov, T. A. Aptova, and Z. M. Giterman</u>	1755	1852
Theoretical Combustion Temperatures and Flammabilities of Certain Polyesters Used in the Production of Glass-Reinforced Plastics. <u>I. M. Al'shits, N. M. Grad, and I. E. Flis</u>	1760	185
Distillation Residues in the Production of Phthalic Anhydride. <u>E. E. Shkol'man and N. M. Voroshilova</u>	1764	1861
Separation of a Mixture of Ethyltoluenes into the Individual Isomers. <u>Ya. I. Leitman and I. N. Diyarov</u>	1770	1868
Synthesis of Monomethyl Ethers of Ethylene Glycol and Diethylene Glycol. <u>E. D. Korneva and A. I. Rybnikova</u>	1776	1875
BRIEF COMMUNICATIONS			
Platinizing of Titanium and Its Alloys. <u>Yu. V. Baimakov and K. P. Batashev</u>	1780	1879

Investigation of Thermistors based on $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Mn}_3\text{O}_4$. <u>E. V. Kovalenko, V. A. Lyutsedarskii, and</u> <u>T. A. Ryshikina</u>	1782	1880
Influence of Iron Oxides on the Coefficient of Thermal Expansion of Ground Enamels. <u>K. P. Azarov and V. E. Gorbatenko</u>	1785	1883
Absorption of Slightly Soluble Gases in a Foam Layer. <u>E. Ya. Tarat and S. A. Bogatykh</u>	1788	1886
Activities of the Solvent in Solutions of Picric Acid in Methyl Alcohol in the 5-50° Temperature Range. <u>K. P. Mischenko and</u> <u>M. K. Fedorov</u>	1792	1889
Electrolytic Method for Deposition of Tantalum on Aluminum Foil. <u>V. N. Gurin and</u> <u>A. P. Obukhov</u>	1794	1891
An Experiment on Introduction of the Au^{198} Isotope into the Anodic Oxide Film on Aluminum. <u>A. F. Bogoyavslenskii and N. K. Matyazh....</u>	1796	1892
Dehydrochlorination of Dichloroethane in Columns without Packing. <u>S. V. L'vov, A. V. Starkov,</u> <u>V. B. Fal'kovskii, and N. K. Tikhonova.....</u>	1798	1894
Reaction Products of 3-Aminocarbazole and β - Hydroxynaphthoic Acid. <u>V. I. Shishkina,</u> <u>Z. V. Pushkareva, and T. N. Igon'kina</u>	1800	1895
Saponification of Polyvinyl Acetate by Dimethyl Sulfate. <u>L. Z. Kazaryan and T. O. Zaprosyan</u>	1803	1898

	Page	Russ Page
Transfer of Sulfur Compounds from the Charge into Calcium Carbide during Production of the Latter in the Electric Furnace. V. A. Ershov and I. A. Pagnueva 1809	1901
Use of EDE-10 Anion Exchanger in the Hydroxyl Form for Separation of Lanthanum from Rare-Earth Elements (RE). A. I. Ryabinin and Yu. A. Koz'min...	1816	1907
Principal and Side Processes Taking Place during Synthesis of a Zinc Strontium Phosphate Phosphor in a Reducing Atmosphere. R. A. Shtrikhman, D. N. Shoikhet, and L. Ya. Markovskii 1820	1912
Study of the Kinetics of Sulfonation of Hemimellitene (1,2,3-Trimethylbenzene) and of Hydrolysis of Its Sulfonic Acid. Ya. I. Leitman and I. N. Diyarov 1828	1920
Study on the Processes Taking Place during the Interaction of Cadmium Salts with Thio-sulfate. I. V. Riskin and T. V. Rogova....	1833	1926
Chemical Stability of the Carbides of Transition Elements of Groups IV, V, and VI. V. P. Kopyleva 1842	1936
Absorption of Carbon Dioxide by Water under Foam Conditions. E. Ya. Tarat and S. A. Bogatykh	1846	1940
Investigation of Molecular Sieves by Means of Gas Chromatography. N. M. Turkel'taub, A. A. Zhukhovitskii, and N. V. Porshneva...	1852	1946
Study of Extraction in an Experimental Spray Column. F. A. Kuznetsov and N. I. Smirnov.	1859	1954

- Investigation of the Longitudinal Transfer of Iodine in Various Solvents during the Motion of a Liquid Stream Through a Granular Glass Bed. I. M. Stoyanovskii..... 1863 1958
- Criteria Equations for Flooding in Countercurrent Extraction Columns. V. I. Konovalov, V. O. Shtrobel', and P. G. Romankov 1869 1966
- Certain Equilibrium Phases in the System $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. E. Z. Vydrevich and E. L. Gal'perin 1875 1971
- Influence of Mechanical Surface Treatment on H_2O_2 Liberation during Atmospheric Corrosion of Metals. I. L. Roikh and V. V. Ordynskaya 1882 1979
- Formation of Incrustations in the Distillation Column in Soda Production. E. K. Ovechkin, N. N. Drozin, M. I. Kutsyna, L. A. Shostakova, and E. I. Gerasimenko 1889 1987
- Effect of Surface Treatment on the Resistance of Metals to Corrosion Cracking. V. V. Romanov 1897 1995
- Comparative Investigations of Certain Electrochemical Properties of Germanium and Tin. A. N. Sysoev and N. N. Gavyrina 1902 2001
- Effect of Chromic Acid Concentration on the Electrodeposition of Chromium. Z. A. Solov'eva, Yu. S. Petrova, and A. T. Vagramyan 1907 2007
- Effect of Alternating Current on the Electrodeposition of Zinc. R. Yu. Bek and N. T. Kudryavtsev 1912 2013
- Effects of Periodic Reversal and Pulsation of Current on the Electrodeposition of Zinc from Zincate Solutions. R. Yu. Bek and N. T. Kudryavtsev 1919 2020

Electron and X-Ray Diffraction Studies of the Passive Surface of Iron and Certain Steels. V. F. Gladkova, E. I. Antonovskaya, and Yu. D. Kondrashev	1925	2028
Copper Oxide Cells with Increased Discharge Voltage. V. N. Flerov	1929	2032
Copper Plating of Steel Articles in an Oxalate Electrolyte. N. P. Gausin and Z. I. Belova	1935	2038
Electrochemical Behavior of Activated Porous Nickel Electrodes. N. N. Voronin, E. Kh. Ignatenko, and I. B. Barmashenko	1939	2043
Influence of the Chemical Composition and Structure of Organic Compounds on Their Ability to Inhibit Corrosion. I. L. Rozenfel'd, V. P. Persiantseva, P. B. Terent'ev, and M. N. Polteva	1942	2047
Vapor Pressures of Volatile Inhibitors. I. L. Rozenfel'd, M. N. Polteva, V. P. Persiantseva, and P. B. Terent'ev	1950	2056
Influence of Quinoline and Iodide Ions on the Corrosion of Steel in Sulfuric and Hydrochloric Acids. E. I. Pogorel'skii.....	1955	2062
Chromatographic Removal of Thiophene from Benzene. S. Yu. Elovich and O. G. Larionov	1960	2067
Vulcanization Activity of Sulfenamide Derivatives of 2-Mercaptobenzothiazole and Their Ability to Exchange Thiobenzothiazolyl Radicals with Radioactive DI-2-benzothiazyl Disulfide. M. S. Fel'dshtein, I. G. Chernomorskaya, E. N. Gur'yanova, and I. I. Eitingon	1967	2073
Preparation of Guanidine Salts from Urea and Ammonium Salts in Presence of Silica Gel. S. N. Kazarmovskii and R. I. Spasskaya.....	1973	2079

Chromatographic Investigation of Lignin. A. A.
 Sokolova, E. V. Nazar'eva, and L. A.
 Semakova 1978 2084

BRIEF COMMUNICATIONS

Effects of Ammonia Concentration in Solution
 and the Degree of Carbonation on the
 Chemical Absorption of Carbon Dioxide by
 Aqueous Ammonia Solutions. L. M.
 Zapol'skaya, A. G. Bol'shakov, and
 G. N. Gasyuk 1988 2096

Hardening of Magnesium Oxychloride Cements.
 I. P. Vyrodov 1992 2099

Polarography of Melts in Presence of Lithium and
 Potassium Chlorides with the Use of a
 Stationary Electrode. I. I. Naryshjin and
 A. E. Bazhenov 1995 2102

Polarography of Melts in Presence of Potassium and
 Sodium Chlorides with the Use of a Stationary
 Electrode. I. I. Naryshkin and V. M.
 Mogilev 1998 2104

Kinetics of Electrode Processes on Chemically Pure
 and Technical Tin in Sulfuric and Hydro-
 chloric Acid Solutions at Various Temperatures.
 V. A. Khitrov and V. I. Shatalova 2001 2106

Quantitative Relationships of the Extraction
 Process. F. A. Kuznetsov and N. I. Smirnov 2006 2111

"Fluidized" Layer in a Liquid-Liquid System.
 Hsiu Kuo-ching and N. I. Smirnov 2009 2113

Some Data on the Influence of Cathodically
 Reduced Hydrogen on the Properties of Iron
 and Nickel. O. S. Popova and A. T.
 Sanzharovskii 2013 211

Some Data on the Influence of Cathodically Reduced
 Hydrogen on the Properties of Electrolytic
 Nickel. A. T. Sanzharovskii and O. S.
 Popova 2017 2126

Synthesis of Certain Diamino Ethers and of
Polyamides Based on Them. V. M. Savinov
and L. B. Sokolov 2021 2124

Synthesis of Hydroquinone-0,0'-diacetic and 2,2-Bis
(4-hydroxyphenyl)-propane-0,0'-diacetic Acids,
and Use of These Acids for Preparation of
Polymers. L. I. Pokrovskii and S. S. Frolov 2024 2126

J. Appl. Chem. USSR

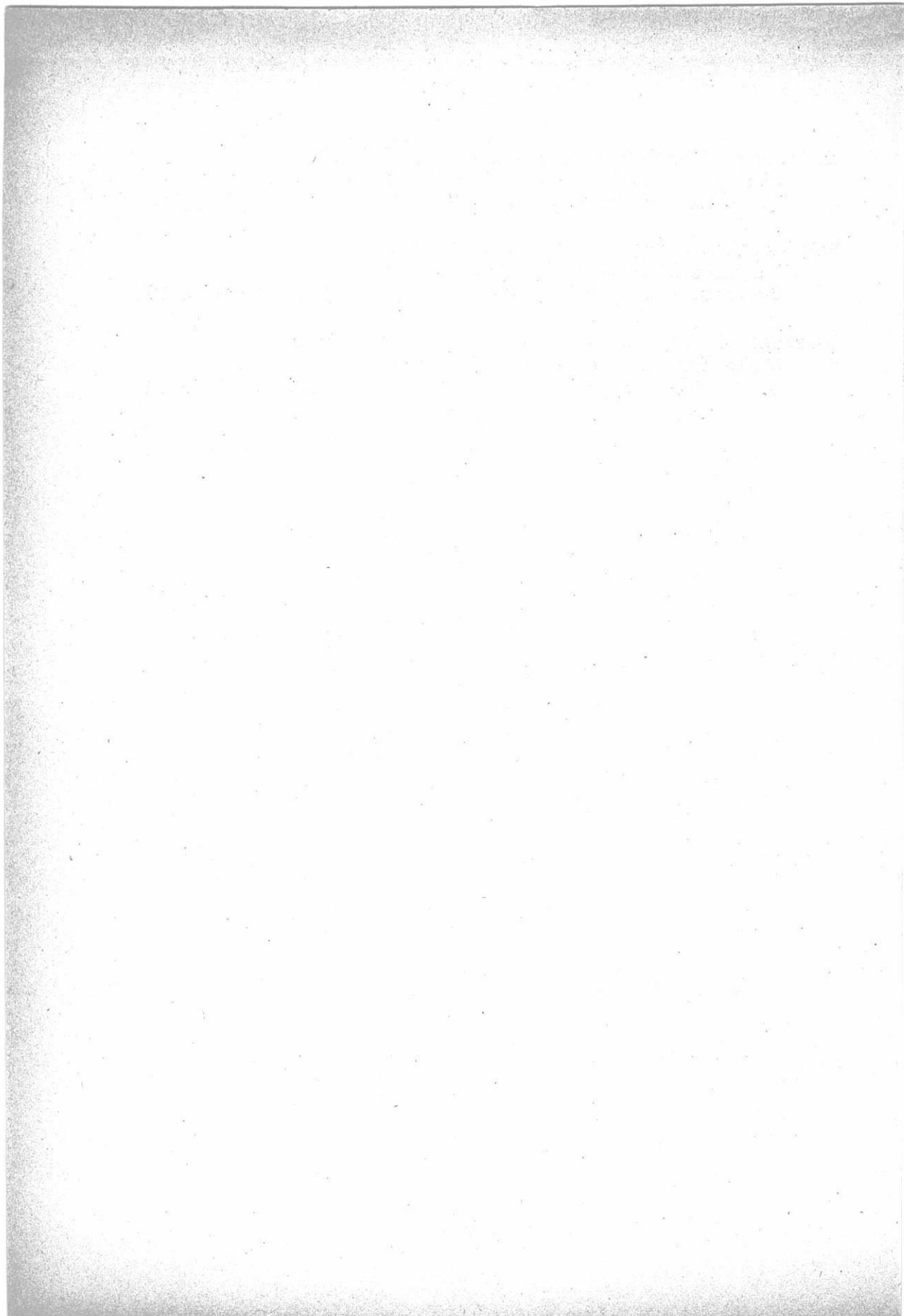
Vol. 34, No. 10 October, 1961

CONTENTS

	Page	Russ Page
Toward the 22nd Congress of the Communist Party of the Soviet Union	2031	2129
Physicochemical Analysis and the Technology of Mineral Fertilizers. S. I. Vol'fkovich....	2034	2133
Synthesis and Physicotechnical Properties of Strontium and Barium Zirconates. E. K. Keler and A. K. Kuznetsov	2044	2146
Crystallization of $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ from Solutions Containing Silica, Caustic Soda, and Caustic Potash. M. G. Manvelyaa, G. G. Babayan, E. A. Sayamyan, S. S. Voskanyan, and E. B. Ovanesyan	2050	2154
Transfer of Sulfur Compounds from the Charge into Calcium Carbide during the Electric Furnace Process. V. A. Ershov and I. A. Pagneuva..	2055	2159
Chemical Mechanism of the Oxidation of Bornite. E. V. Margulis	2060	2164

Method for Preparation of Stable Pastes of Vat and Other Dyes. A. P. Antykov	2193	2316
Action of Nitric Acid on the Polysaccharides of Seed Coats and Husks. M. S. Dudkin, N. S. Skornyakova, and N. G. Shkantova.....		2197	2320
Some N-Substituted Derivatives of Benzimidazole and Their Flotation Properties. G. N. Tyurenkova, E. I. Silina, and I. Ya. Postovskii	2203	2327
Use of Tar Made by Semicoking of Cheremkhovo Coal for Flotation of Iron Ores. G. A. Bekhtle, A. I. Gritsaenkol, M. K. D'yakova, and M. N. Zharova	2208	2332
Certain Reactions of Methylene Chloride Con- ducted in High-Boiling Solvents Without Use of Pressure. E. D. Laskina and T. A. Devitskaya	2214	2338
Influence of Cation Exchangers on the Stability of Aluminate Solutions. S. I. Kuznetsov, O. V. Serebrennikova, and G. N. Kozhevnikov		2217	2342
Electrolytic Separation and Chemical Analysis of β -Titanium from VTZ-1 Alloy. E. M. Zhilina and N. S. Dombrovskaya	2221	2345
Physicochemical Investigation of Calcium and Magnesium Carbonates in Relation to the Conditions of Sovolit Production. O. K. Yanat'eva, G. S. Rapoport, I. S. Rassonskaya, and M. B. Ustinova	2223	2347
Role of Sodium Ferrite in the Production of Aluminate Sinters. M. F. Malyshev	2226	2350
Polarography of Melts in Presence of Lithium and Potassium Chlorides with the Use of a Dropping-Lead Electrode. I. N. Naryshkin and N. A. Minin	2230	2353

Influence of Carbon on the Resistance of Cr18Ni9 Stainless Steel to Corrosion Cracking. B. V. Linchevskii and V. V. Romanov	2233	2356
Relationship between the Coefficients of the Margules Equations for Three-Component Systems. V. A. Mikhailov	2236	2359
Increase of the Toxicity of Oven Collecting-Main Shale Tar for Use in Wood Preservation. G. E. Shaltyko	2239	2362



研 究 報 告

アルカリ硼酸塩溶液の粘度について 753

京都大学工学部

功刀雅長・山手 有・竹内昌三

アルミニウム電解反応の研究 (第2報) 763

アノード分極曲線の測定 その2

横浜国立大学工学部

高橋正雄・天田祐治・木崎明彦

熔融塩電解における過電圧測定 I 783

名古屋大学工学部

桐 原 朝 夫

熔融ガラスの電気伝導度の測定 785

京都工芸繊維大学工学部

有森 毅・井原将昌・山本徳治

マグネシウム電解浴の密度測定 808

住友化学工業株式会社

池田八郎・山川 壘・門田昌三

講 義

高温沸化物の熔融塩ポラロについて 817

埼玉大学

早 川 保 昌

石英ガラス

石英(透明・不透明)ガラス＝特性及用途

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

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

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

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

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

天然マイカー (印度産)

株式
会社

大興製作所

京都市下京区塩小路石井町壱番地

電話 下 (37) 1119番

アルカリ硼酸塩融液の粘度について

京都大学工学部 功刀雅長・山手 有・竹内昌三

(1) 緒 言

ガラス融液と一般の溶融塩との物性上の本質的な相違は粘性においてもつとも顕著に認められる。すなわち、溶融塩の場合には十分高い温度から凝固温度直前にいたるまで、その粘度は $10^{-2} \sim 10^{-3}$ ポイズ程度であつて、ほとんど大きく変化しないのに反して、ガラス融液では、温度の低下とともに粘度は急激に増大し、明確な凝固点を示すことなく固化状態に移行する。このように高度の溶融状態において、ガラスの粘性の温度依存性の大きいことは、ガラス融液中に生じた構造変化に関係するものと考えることができる。したがつて各種ガラス融液の構造上の特色を知るためにはそれらの粘性に関する詳細な知識を得ることが望ましい。またガラスの粘性はその組成の影響を受けやすく、たとえばガラス網目修飾イオンのガラス融液中における挙動を調べる場合にも粘度のデータから有力な手がかりを期待することができる。

しかしながら、高温における溶融ガラスの粘度の測定は比較的困難であつて、粘性に関する理論的な取扱いを行なう場合には、目的に応じて、必要な精度を有する粘度計を利用できることが前提条件の一つとなる。

著者らがすでに本委員会で報告した測定法¹⁾ すなわち特殊天秤を用いた球引上げ式粘度測定法によれば、その装置および測定操作に適当な考慮を払うことにより、十分高い精度で測定し得ることが明らかにされたので、これを用いて、アルカリイオンを含む簡単な組成の硼酸塩融液の粘度測定を行ない、得られた実験結果から、この種の融液の粘度特性に関して簡単な構造論的解釈を行なつた。

(2) 実験条件および実験結果

粘度の測定は容器におさめた融液中における球体の運動速度を求めることによつて行なうのであるが、実際には、容器として容量 50 cm^3 (高さ 60 mm , 直径 45 mm) 程度の小型白金るつぼを用いたので、球の運動に対する容器壁や底面の影響を一定にするために、るつぼ中における球は各測定毎に常に一定の位置を占めるように注意した。なお球には直径 8 mm の白金球を用いた。

供試融液は3種のアルカリ弗化物を含む二成分系硼酸融液，すなわち $\text{LiF}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系， $\text{NaF}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系および $\text{KF}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系融液である。

試料融液の調製はすべて特級試薬によつて行ない， B_2O_3 の原料には H_3BO_3 を用いた。

粘度の測定実験では，粘度の温度変化が非常に大きいことから明らかなように，温度測定に十分留意しなければならない。著者らの行なつた実験では，Pt-Pt·Rh (13%) 熱電対の先端がわずかに融液中に浸るという状態で温度測定を行なつた。

なお予備実験として，すでにShartsisら²⁾によつて測定値の提出されている $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系融液について粘度測定を行ない，両者の測定結果を比較し，これらに大きい差のないことを確めた。図1に $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系融液の 800°C における粘度と組成の関係をShartsisらの測定値とあわせて示した。図から両者の測定値はかなり良好一致していることが認められる。

図2 a · b · c にそれぞれ3種のアルカリ弗化物-硼酸系融液の粘度と組成の関係を示す。これらの融液では，それぞれの混合塩について，均一熔融状態をとり得る組成範囲をもつて測定限界とした。

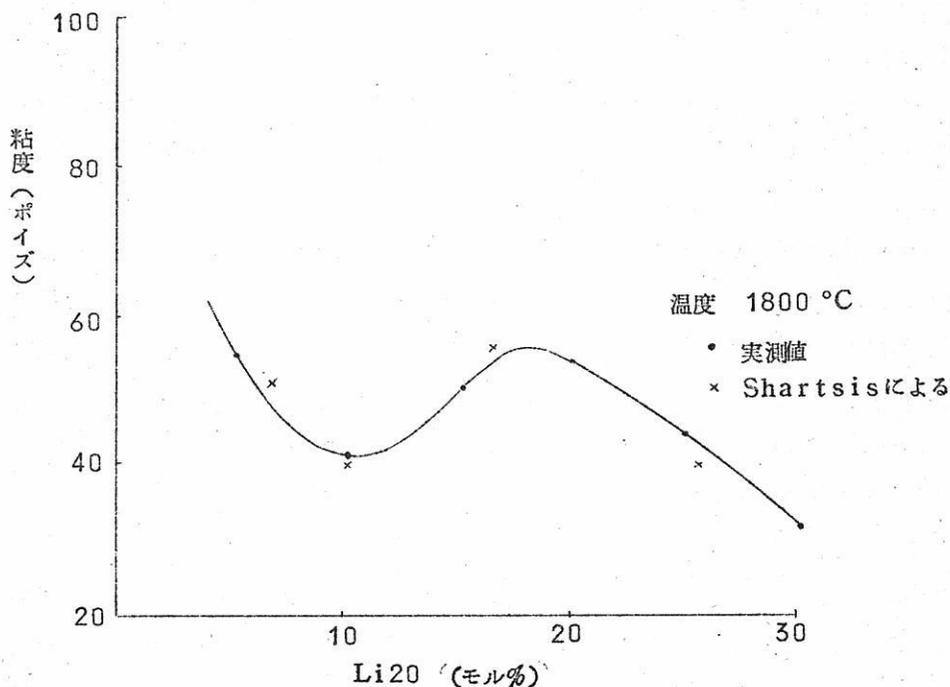


図1 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系融液の粘度と組成の関係

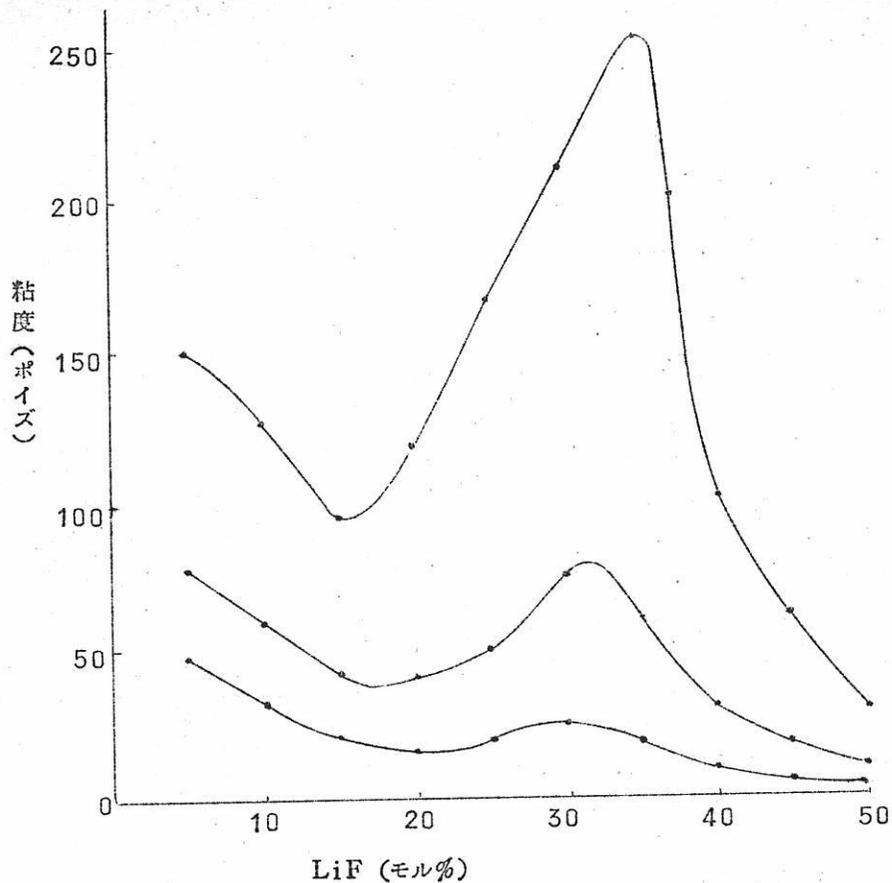


図2-a LiF-B₂O₃系融液における粘度と組成の関係

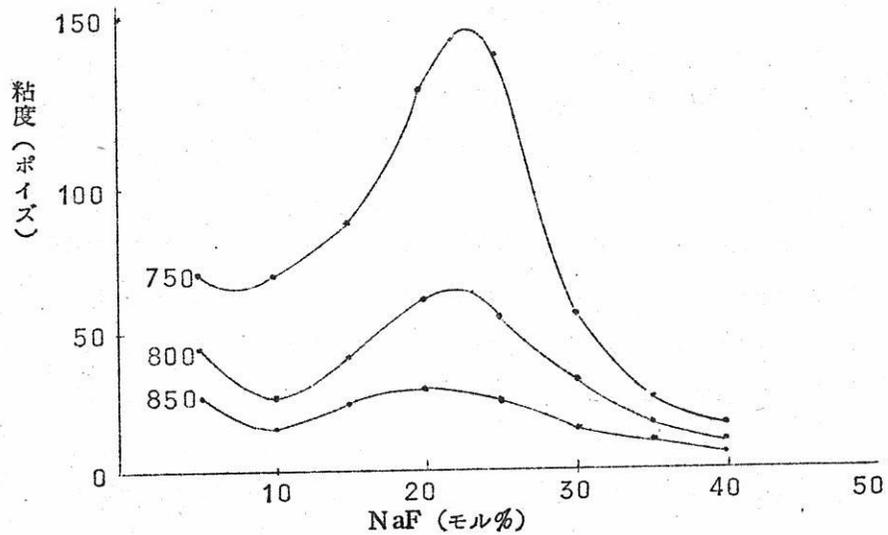


図2-b NaF-B₂O₃系融液における粘度と組成の関係

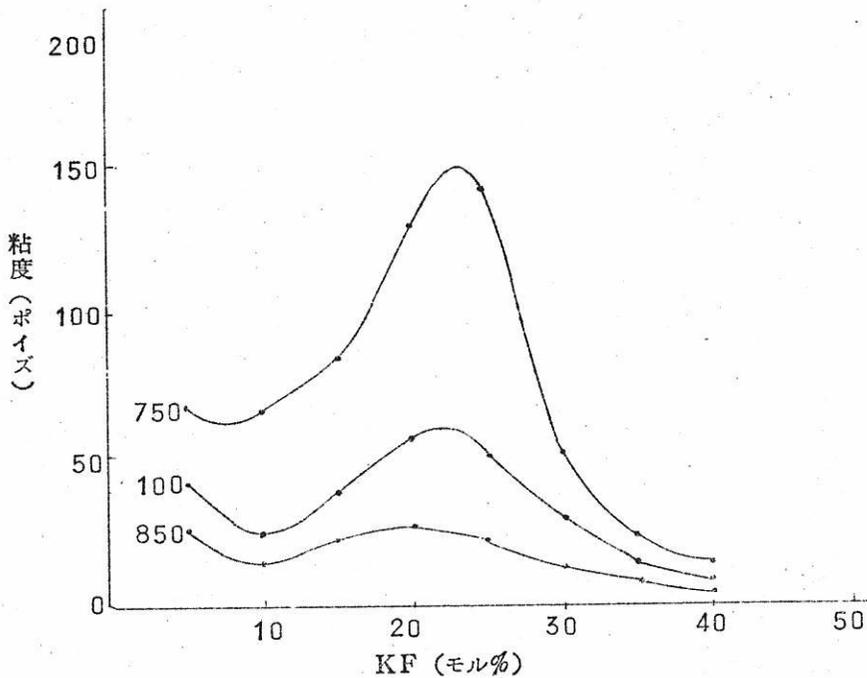


図2—C KF—B₂O₃系融液における粘度と組成の関係

[3] 実験結果の考察

一般にB₂O₃を含むガラスでは、その組成と性質の間に、珪酸塩系ガラスに比べて特異な関係が存在し、このことは硼酸異常現象^{3) 4)}として広く知られている。

このような異常現象は粘性の場合には、かなり高温の溶融状態においてもなお継続していることがアルカリ酸化物—硼酸系がガラス融液については既に確認されている。^{5) 6)}

本研究では酸化物のかわりに弗化物を用いた場合について測定を行なつたが、この場合にも同様の現象が認められた。

すなわち、図2に見られるようにRFの組成20~35モル%附近のところでは粘度—組成の関係を示す曲線にピークを生じている。またアルカリイオン種に関してはLi, Na, Kの順にピークは弗化物の高濃度側に移行する傾向を示すとともに温度が高くなるとともに低下してきている。より高温では、このピークは解消し、硼酸異常現象としての粘性に関する特異性は全く消失するものと予想されるが、そのような高温では試料融液の粘度が極端に低下するので、著者らの用いた粘度測定装置の性能上、明確な結果を得ることができなかった。

つぎに粘度の測定結果から求めた粘性の活性化エネルギーについて述べる。ガラス融液に関する粘性の活性化エネルギーの計算を行なうにあたっては、

Andrade の粘度式

$$\eta = A e^{E\eta/RT}$$

$$\log \eta = \log A + \frac{E\eta}{2.3 RT}$$

ただし η : 粘度 (ポイズ) A : 常数

$E\eta$: 粘性の活性化エネルギー

T : 絶対温度

を用いた。すなわち、本研究室で粘度測定を行なった温度範囲のうち、800~1000 °C の範囲では粘度の対数と絶対温度の逆数との関係がほぼ近似的に直線で表わされ、この直線の勾配をもつて、粘性の活性化エネルギーとした。

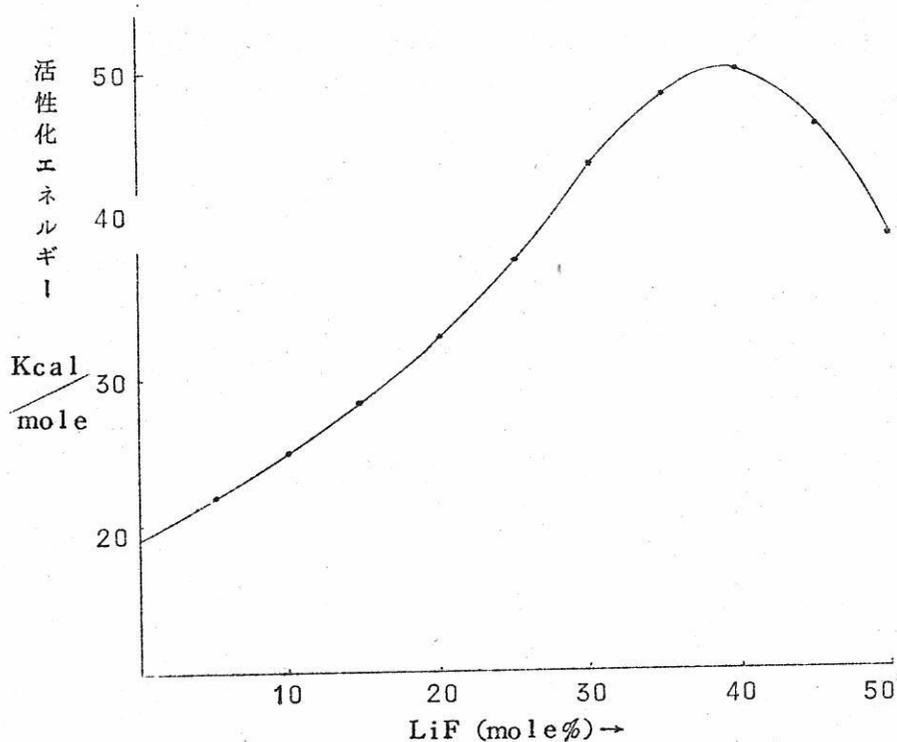


図3-a LiF-B₂O₃系融液における活性化エネルギーと組成の関係

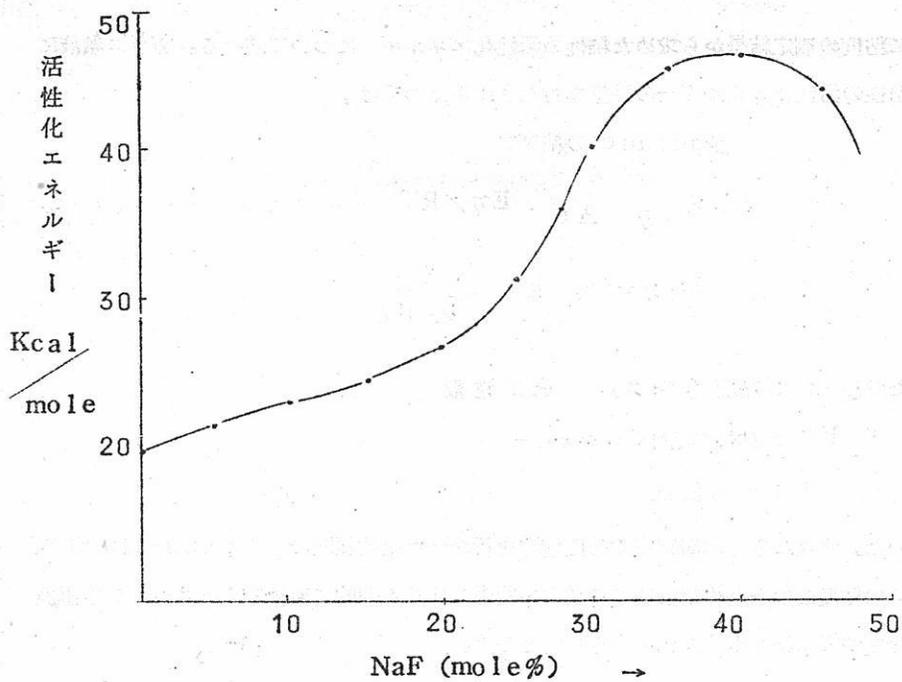


図3-b NaF-B₂O₃系融液における活性化エネルギーと組成の関係

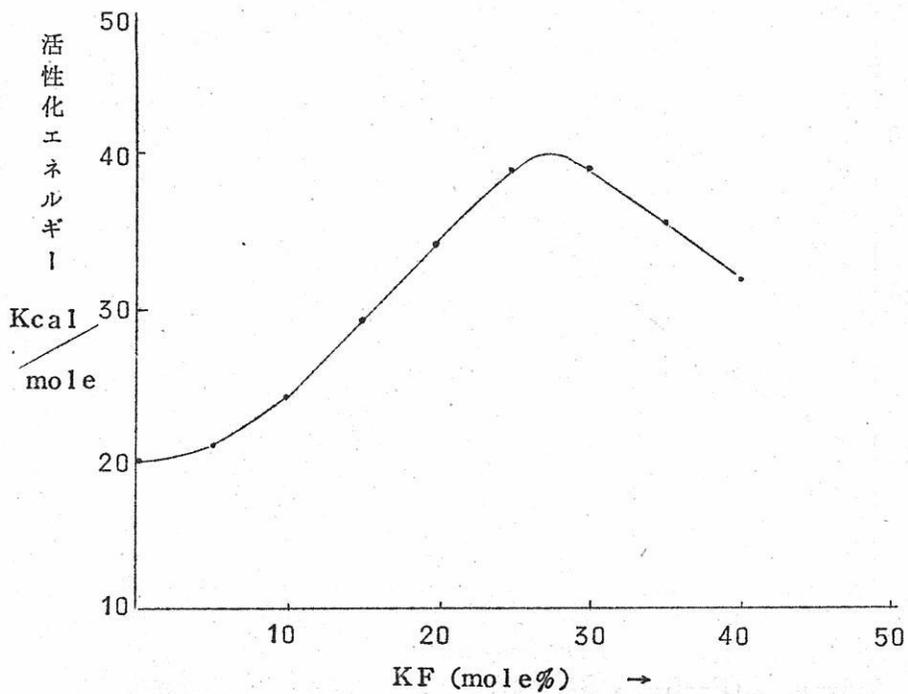


図3-c KF-B₂O₃系融液における粘性の活性化エネルギーと組成の関係

図3 a, b, cはLiF—B₂O₃系およびKF—B₂O₃系融液について、粘度の実測値に基いて計算したそれぞれの系の粘性の活性化エネルギーと組成の関係である。なお、比較のためにShartsisらの測定値から計算したLi₂O—B₂O₃系, Na₂O—B₂O₃系およびK₂O—B₂O₃系融液に関する粘性の活性化エネルギーと組成の関係を求め、これを図4に示した。

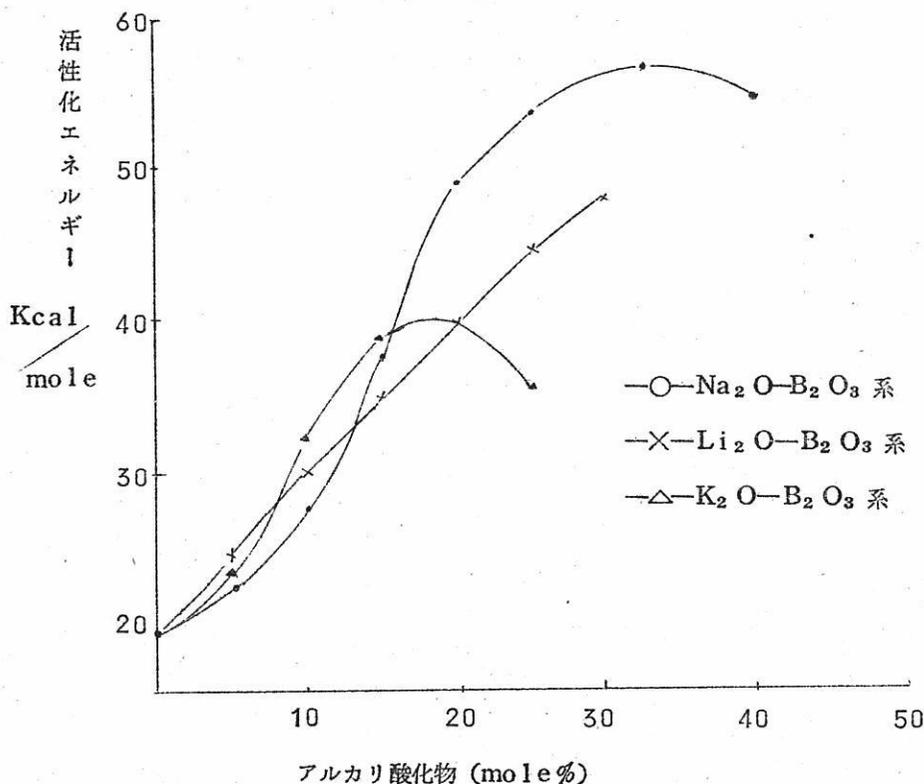


図4 アルカリ酸化物—硼酸系融液における粘性の活性化エネルギーと組成の関係

これらの曲線では、弗化物系、酸化物系の双方ともアルカリ化合物の濃度（モル百分率）が増加するとともに粘性の活性化エネルギーは増加し、20～40モル%附近で極大値を示す傾向が認められた。これに対して既報のデータ^{7) 8)}から求めたSiO₂およびGeO₂

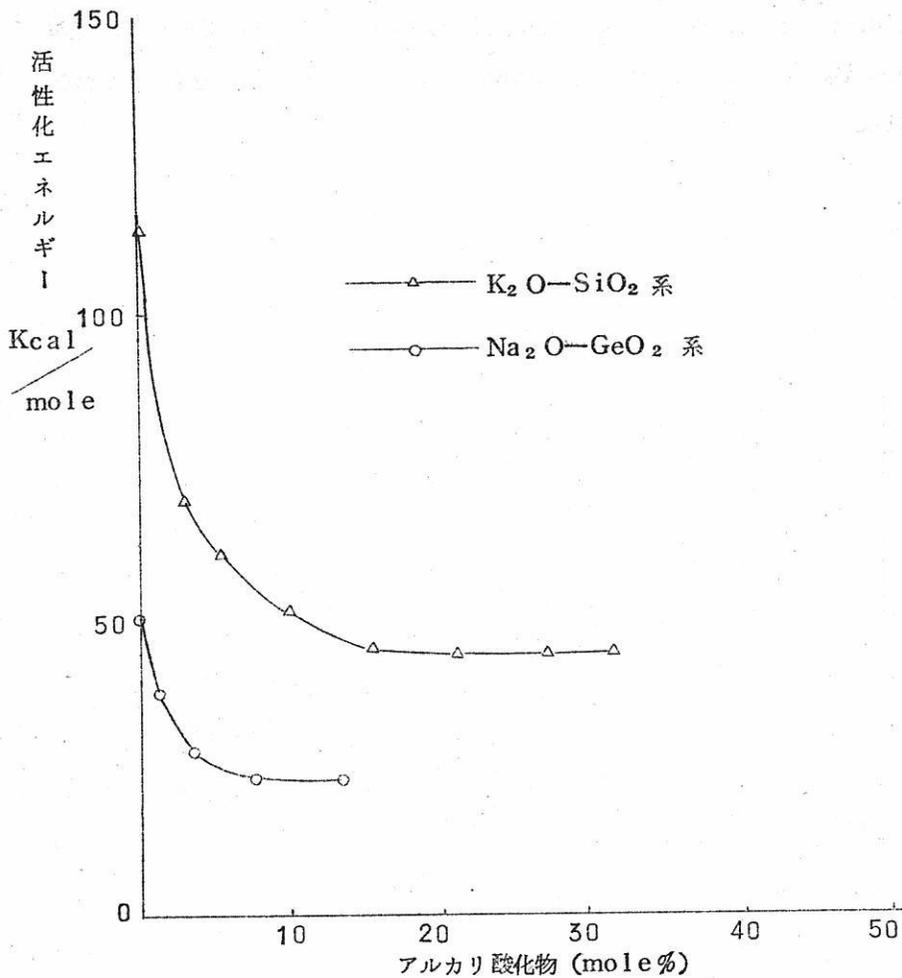


図5 K_2O-SiO_2 系および Na_2O-GeO_2 系融液
における活性化エネルギーと組成と関係

をガラス構成酸化物として含むガラス融液についての同様の関係は図5から明らかなように、それぞれの系の活性化エネルギーは修飾酸化物の濃度の増加とともに急激に減少している。この現象に対して次のような考察を試みた。すなわち、粘性のエネルギーの大小は、融液が流動する場合の流動単位の大きさに関係するものとするれば、ガラス構造におよぼす修飾カチオンの影響に関して、次のような二つの現象が考えられる。まず SiO_2 の連続網目構造

に修飾カチオンが加えられた場合にはカチオンの増加とともに、連続構造を形成する結合は各所で切断され、流動単位はしだいに小さくなり、したがって粘性の活性化エネルギーは一方的に減少する。これはガラス網目構成酸化物が GeO_2 の場合にも同様である。

これに対して B_2O_3 構造では、硼素イオンの酸素イオンに関する配位関係から、修飾カチオンの添加は、それにともなつてガラス中に導入される酸素イオンまたは弗素イオンなどのアニオンが連続構造を破壊することなく逆に構造の強化に寄與すると考えることができる。すなわち B_2O_3 融液の温度がある程度低下し、融液中にガラス構造が形成される場合には4面体連続構造がより安定であつて、 B_2O_3 融液がこのような構造をとるにあたり、不足する陰イオンが修飾化合物から供給される結果と考えられる。もちろん、修飾化合物の添加量がある程度以上増加すれば、連続構造は破壊され、粘性の活性化エネルギーもまた減少するのは珪酸塩融液の場合と同様である。

(4) 総 括

アルカリ硼酸塩融液の粘度特性を調べる目的でさきに著者らの試作した粘度測定装置により、主としてアルカリ弗化物—硼酸系融液の粘度測定を行なつた。

得られた実験結果およびAndradeの粘度式を用いて求めた粘性の活性化エネルギーに関するデータを比較対照することにより、それらの間に関連性のあることを確め、硼酸塩融液の流動的性質についての特異性に関する理論的考察を行なつた。

引 用 文 献

- 1) 功 刀 雅 長, 山 手 有:
溶融塩 2 99 (1959)
- 2) L. Shartsis, W. Capps, S. Spinner:
J. Am. Cesam. Soc., 36 319 (1953)
- 3) J. Biscoe, B. E. Warren:
J. Am. Cesam. Soc., 21 287 (1938)
- 4) 安 倍 俊 夫:
窯協誌 58 421 (1950); J. Am. Cesam.
Soc., 35 284 (1952)
- 5) 山 手 有:
溶融塩 1 107 (1958)
- 6) L. Shastsis, W. Capps, S. Spinner:
J. Am. Cesam. Soc., 36 35 (1953)
- 7) J. D. Mackenzie
Chem. Rev. 56 455 (1956)
- 8) C. R. Kurkjian, R. W. Douglas
Dhys. Chem. glasses 1 19 (1960)

アルミニウム電解反応の研究 (第2報)

アノード分極曲線の測定 その2

横国大・工 高橋正雄・天田祐治・木崎明彦

[1] 緒言

現在工業的に行われているアルミニウム電解のアノード反応の基礎的研究の一部として、前報¹⁾では黒鉛とゼ式炭素の二種類のアノード材質について、そのアノード分極特性を測定した結果について報告した。その結果は Fig. 9 の曲線 (A) が示している。これは、試験アノードに流しているアノード電流密度の対数と電解中のアノード電位を浴中に構成したアルミニウム基準電極に照合した値との関係を示している所謂 Tafel の関係をあらわすものである。電位と電流密度の対数との関係は大体直線であるが、電流密度が大きくなるにつれて正にかたより Tafel の関係式からはずれている。見掛けの電流密度をおなじにしてくれば黒鉛の方が炭素質のアノードより分極が大きいことがわかり、分極特性を示す Tafel 線の傾斜は電流密度によつてかわり、電流密度の小さい部分 ($10^{-2} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2} \sim 4 \times 10^{-1} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$) で黒鉛の $0.35 \text{ V} / \log_{10} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、炭素の $0.22 \text{ V} / \log_{10} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、電流密度のやゝ大きい範囲 ($4 \times 10^{-1} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以上) で黒鉛の $0.17 \text{ V} / \log_{10} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、炭素の $0.20 \text{ V} / \log_{10} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ のような値が一応えられている。しかし、電流密度が大きくなるにつれて直線関係から正にずれていることは、この範囲で測定される直接法の分極電位の中に (1) 測定しているアノードと照合電極との間に存在する電解電流による電圧降下分や (2) アノード中の電圧降下、(3) アノード表面のガス被膜による電圧降下分などが大きく加わってくるため、これらは電流密度に対し直線的に増加するので、電流密度の対数にとつた Tafel 線を正に大きくずらせる結果となる。本報告はこれらの不確かさを解明するために、Fig. 9 (A) を求めた直接法に対し、間接法すなわち、電解電流を一瞬間遮断し、前述の電圧降下分がすべて消滅した状況の下で、しかも活性化過電圧、濃度過電圧はほとんど減衰しない遮断直後の値を求めたものである。その結果は、前報の直接法によつて求められた電流密度が大きくなると正にずれている曲線 (A) はずつと直線である直線 (B) となり、電流密度の高

い領域まで Tafel の関係が成立していることが明らかとなった。

すでに述べたように、ある基準電極に照合した電解中の電極の電位を直接に測定する直接法によつて求められる分極電位の中には求めようとしている活性化や濃度の過電圧の外に (1) 電流が電極を流れるための電圧降下 (2) 電極と照合電極の間にある電圧降下これは溶液中を電解電流が流れるための電圧降下の中で電極と照合電極の間に存在するものなどが加わっている。(1)は電極の抵抗から電極内の電圧降下を算出して補正し、リード線の接触抵抗は電流のリードと別に電位測定のリードを接続することで、ほぼ除くことができ (2)は水溶液系の測定では、所謂 Luggin 細管を測定しようとする電極に近づけておき、照合電極を溶液内の電圧降下の小さい場所に設定したと同じ効果をあげようとしたり、また、この細管の尖端と電極面との間の距離を変化させて分極電位を測定しこの結果から距離を \square に外挿した値を推定して除くなどの工夫がなされていることはよく知られているところである。

電極の表面でガスがはげしく発生する場合などでは電極表面の上のガス被膜のための抵抗や、ガスが溶液中に分散しているための溶液の電導性の低下によつて、通常の状態の溶液の比電導度と幾何学的関係から予想される抵抗より、いちじるしく大きな抵抗値を示すことが高電流密度の領域の測定で予期される。この (2) の誤差は直接法の重大な欠点で、このため過大な値がえられる怖れがあり高電流密度では直接法が適当でないとされる点である。熔融塩系の測定では、電解浴の電導性は水溶液にくらべ一般には相当に大きいという利点はあるが、一方、水溶液系で巧につかっている Luggin 細管などは簡単に使えないのと、熔融塩系では高電流密度の測定を問題にすることが多く、これらに直接法を適用する場合の問題点がある。したがつて、熔融塩系で高電流密度での過電圧を測定するには間接法で行うのが無難である。

間接法は電解を行っている場合に急に電解電流を遮断し、すばやく分極電位を測定する方式で、この電解、遮断、測定を周期的に繰返して行うことが多い。この方法²⁾は、古く 1932 年 Newbery が回転円板型の開閉装置で行つた所謂コンミュテーター法から始つたもので、電解電流を非常に短い時間内に急に遮断する電流のスイッチング装置と、この非常に短い時間内の電位の変化を測定する装置とからなつている。Newbery のこの機械的の方式はその性能が不満足であつたため、Hickling は (1) サイラトロンをつかつて電解電流の遮断を行う装置と (2) サイラトロンをつかつたゲート方式を巧みに利用して、電解電流遮断後の短い時間の電位を時間に対し測定することができるサイラ

トロン電位差計の方式とを活用した所謂インタラプターを開発し広汎な測定を行つた。この方式は Staicopoulos の真空管式のインタラプターへと発展した。これは真空管式の矩形波発生器の信号を電流増巾した電流で電解し、真空管式のゲート回路を用いて電位差計方式で、遮断後の刻々の電位変化をプロットするもので Hickling の方式と類似のものである。つづいて、水野、外島、安岡、市川は本格的なインタラプターをつぎつぎと試作改良していつた。これらは当時の最新のパルス技術を駆使したもので、矩形波発生器をつかつて、電解電流を最少 $4 \mu\text{S}$ の短時間に遮断し、 0.4 A の大きい電解電流がえられ、遮断後の電位の変化を増巾器を用いてオシロスコープのブラウン管上に描き出し、これを電位差計を用いて補償して、遮断後の時間に対する電位の変化をプロットすることができる。

熔融塩系の研究には Drossbach³⁾ がサイラトロン装置をつかつて広汎な測定を行っている。これは Hickling の方式に似ており、熔融塩の研究に適するように大電流容量のサイラトロンを電流開閉用としてつかい A 単位の電解を行つている。

この他にも熔融塩系の電解を適当な遮断器をつかつて遮断したり、この遮断、電解を周期的に繰返えしたりして、遮断後の電位変化を測定することも指針型電圧計の指示の変化を追う簡単なものからペン書き記録計、電磁オシログラフによるやや速い測定やブラウン管オシロスコープをつかつた非常に速い過渡現象の測定までの種々のものが、市販標準機器を組合わせて広く行われている。測定槽も実験室的な小型の電解槽をつかう場合が大部分であるが、中にはアルミニウム電解工場のボツトライン — 系列を遮断器のトリップ機構を利用して同期遮断し、電圧の変化を観測し、これを一槽当りの変化に換算して論ずるような大規模なものまでが発表されている。このように熔融塩系で直接法以外の方法が活潑に行われているのは、高電流密度での分極曲線を正確に求めるためではなく、熔融塩系の研究ではまだ水溶液系のように自由に照合電極を利用できる状況ではないので、多くは照合電極をつかわずに、電解中のアノードとカソード間の端子電圧を測定し分極特性を明らかにしようとするためである。間接法では、電解電流を遮断するので浴抵抗による電圧降下は完全に消滅する上に適当な工夫により他の極を基準電極と見なすことも可能となる。また、熔融塩系の生成電池の起電力を測定する場合に、両極の平衡反応に対応する単極を構成することが実験的に困難であつたり不可能な場合もよくあるが、この場合に電解を行つて、その分解電圧に浴中の電圧降下を補正して生成電池の起電力とするよく行われている方法の改良法として、最近インタラプターを用いて遮断後の $10 \sim 25 \text{ mS}$ の

比較的小さい減衰を測定し、この部分を $t=0$ に外挿してその電位を求めれば、これが生成電池の熱力学的な計算値と一致する例も発表されている。以上のように、熔融塩系の分極電位の測定は水溶液にくらべて(1)大電流密度で電解する場合も多く、この領域の分極特性が問題となる場合も多く(2)基準電極を水溶液系のように自由な位置に設置することができない場合、(3)適当な基準電極を設定することができない場合に被測定電極の対極自身を基準とする場合、(4)測定しようとする極に大電流を流す場合で、電極やリードの電圧降下が正確に補償できない恐れのある場合などでは直接法の測定値の信頼性は低く、間接法を応用して行うのが適当であることが明らかである。しかし、性能が十分でない装置で行う間接法の測定は、直接法の過大値に反し過小値を与える恐れがある。この点、水野、外島、安岡、市川の装置で代表される最近のインタラプターは十分に満足できる性能をもっている。しかし、この装置は標準市販品ではなく、使用者が自作するには技術的に無理で、最近まで誰でも自由につかえる道具ではなかつた。しかし、最近、各方面の要求から、各社で国産化されているシンクロスコープはこのインタラプターの電位測定部などの主要部をしめている。換言すれば、水野らのインタラプターの試作の努力の大部分はこのすぐれた性能のシンクロスコープを自作するために費されたことになる。つぎに電解電流の遮断装置としては、パルス発生器を利用することができるので、この両者の組合せでインタラプターは特殊な試作品ではなく標準機器の組合せとして手軽に使用することのできる装置となり、性能や信頼性も試作装置よりすぐれている。ただ電解には数百mA~数Aの比較的大電流を要求することが多いのでパルス発生器の出力のままでは不十分で、十分な電流を開閉できるスイッチング装置をこの出力で駆動して行う必要があり、この部分だけは目的の容量に適した方式を決定し試作する必要がある。

著者らは以上の方針で電位測定部として30MC帯域のシンクロスコープを採用し、 $0.1\mu\text{S}$ の現象を2mVの精度で測定することを目標にした。電解電流は5A位を目標にするので真空管式は無理で、Drossbach の行っているサイクロン式というところであるが、最近開発されたメサ型シリコントランジスタの高周波電力用のものに高速スイッチング用として適するものが市販され出したのでこれを採用してみた。これを電解回路に直列に入れて、これにパルス発生器からの信号を入れON、OFFを行わせるものである。これらの装置からなるインタラプターを用いてアルミニウム電解のアノード反応の分極曲線を再検討してみたのでその結果を報告する。

〔2〕 実験方法および装置

前報に記載した通りで、小型の黒鉛円管を測定用電解槽とし槽の底をカソードとする。試験アノードは黒鉛棒のリードの下端に接着されて上部から浴中に挿入されている。アノード電流密度を所定の範囲に変化させて電解し、それぞれの電流密度に対するアノード電位を浴中に設定したアルミニウム基準電極に照合して測定するもので前報の直接法に対し本報では間接法を併用して行った。

測定用電解槽は前報で使用したものとほとんど同じもので Fig. 1 に示されている。電解槽は内径4.5mm、外径6.0mm、高さ12.0mmの不透過黒鉛製の円筒で、この内側には内径3.2mm、外径4.2mmのシンターアルミナの円筒がアルミナセメントで接着されている。この円筒の下部に電解浴が入り、黒鉛円筒の底面がカソードとなっている。円筒にカンタル線を締めつけ外部に引出してリードとしている。電解槽の上部には蓋があり、これの穴を通して測温用P R熱電対の入っているシンターアルミナ製保護管、シンターアルミナ管に封入されているアルミニウム照合電極と分極を測定する試験アノードが入ってくる。数十時間位の使用では、この電解槽は溶融塩がもらえないが、保護のために、これを耐熱鋼製の円筒の中に入れて電気炉の中に設置されている。

電気炉はこの耐熱鋼管が入る内径8.0mm 外径9.0mmのアルミナ質の炉芯管にカンタルAの電熱線を巻き、これを外側に補熱用の炭化ケイ素の棒状発熱体をつかつた電気炉の中に入れたものである。内側のカンタル線の加熱電力を調節して電気炉の温度を調節する。

試験アノードは原子炉用高純度黒鉛から切出した黒鉛質のものと工業用ゼ式アノードと類似の試料として、工業用ゼ式ペーストを7日間かけて980°Cまで搗成した炭素質の二種類の試料で、直径1.5mm、高さ2.0mmの円筒形に仕上げたものである。この試験アノードにアーク用炭素棒をカーボンセメントで接着し、この棒の上部にアノードのリードをとつた。

アルミニウム照合電極は内径4mm、外径6mmのシンターアルミナ管の中に溶融した高純度アルミニウムを入れ、これにアルミニウムが溶融している間に上部からタングステン線を中ほどまで挿入してリードとした。この照合電極を浴中につければ、浴中の部分とその上部はアルミニウムの融点以上の温度となるため溶融状態で、上部は固化したままである。このため、照合電極の先からアルミニウムが流出することはほとんどなく、長時間にわたり安定な電位を示している。

電解浴は天然氷晶石にアルミナを15%加えて高純度黒鉛製のルツボの中で溶融し、十

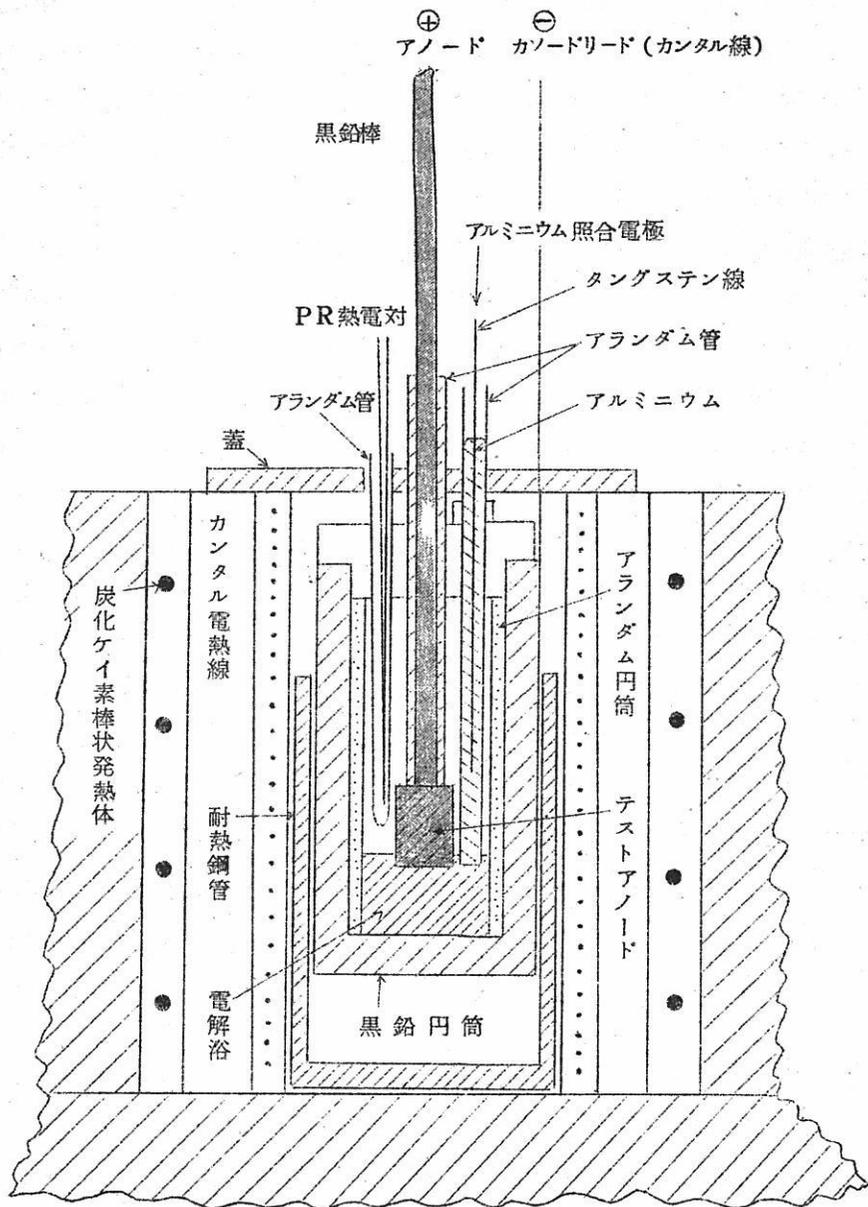
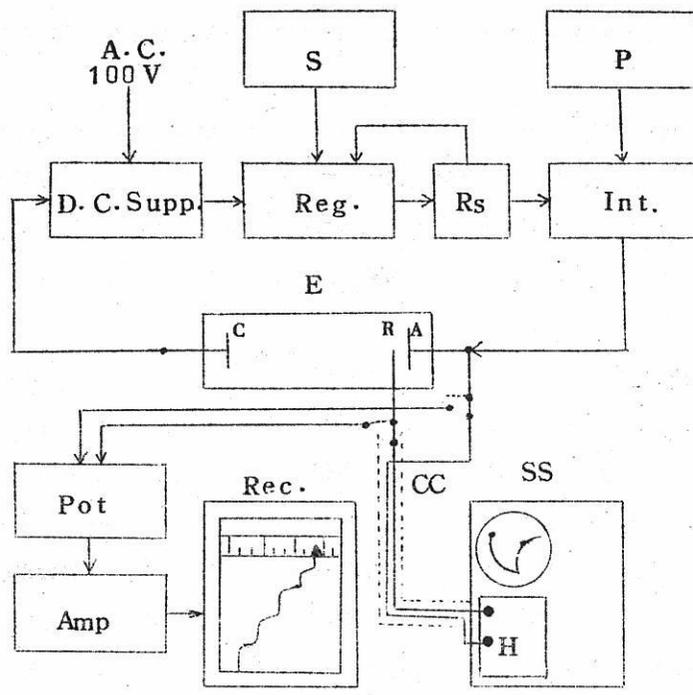


Fig. 1 測定用電解槽



- D. C. Supp シリコン整流器 0~20V, 10A, S5B25, 10,000 μ F \times 2
- S 定電流設定器 ノッチ式電位差計
- Reg. 定電流制御部 5A_{max}, パワートランジスタH-10 (新電元)
- Rs 電流値検出標準抵抗
- P パルス発生器 6RHH2 \times 2, 6MHH3
- Int インタラプター 5A_{max}, 2SA78 \times 4, 2SC42 \times 2 (ソニー)
- E 電解槽
- A アノード
- R アルミニウム照合電極
- C カソード
- SS シンクロスコープ SS-5302 (岩崎通信機)
- H プリアンプ SP-30H ()
- CC 同軸ケーブル
- Pot 電位差計
- Amp 直交変換式増巾器
- Rec 電子管式記録電位差計

Fig. 2 分極曲線測定装置ブロック線図

分に均一化したものを固化させて、粉碎したものを貯えておき、これを測定の度に溶融させてつかつた。

温度測定、制御は電解浴のすぐ上にPR熱電対をシンターアルミナの保護管に入れて挿入して、浴温度を検出し、これを冷接点を経て電子管式記録調節電位差計5mVに接続する。この場合に記録計の零点移動用のmV発生用電位差計を直列に挿入しておく。設定温度と記録温度との偏差に応じて、電気炉の内側カンタルヒーターの加熱電力を調節して浴温の調節を行う。

分極曲線の測定装置として、直接法で測定する部分は前報に報告した通りでこれに間接法の装置が加わつた Fig. 2 に示すものである。電解はシリコン整流器(D.C. Supp)で行われ、これはチョークと20,000 μ Fも大容量のコンデンサーで完全に平滑化されインピーダンスも小さくなつている。この直流で電解槽(E)のアノード(A)、カソード(C)を通して電解が行われるが、電極の表面状態その他の変化で電解電流が変動するので、これを防ぐために、定電流に制御する定電流装置(Reg.)が直列に挿入されている。これは標準抵抗(Rs)の電圧降下を検出し、これと定電流設定器(S)で設定した値との偏差がなくなるようにパワートランジスターH-10(60V, 10A, コレクター損失80W許容)のコレクター、エミッター間の電圧降下を自動的に調節して、電解槽の内部抵抗の変化があつても常に設定した電解電流を自動的に流すもので、設定器はノッチ式の電位差計であるから、これを廻すことにより、速に測定全範囲の分極電流を階段状に流すことができ、これに対応するアノード(A)の電位を照合電極(R)に照合し、記録計(Rec)で記録すれば、迅速に直接法での分極曲線の測定をすることができる。この場合の記録計は入力抵抗が低いので、高入力抵抗の前増幅器(Amp)(入力抵抗10Meg. 直交変換式)を用い、記録計の零点移動のために電位差計(Pot)を直列に入れて、測定範囲を拡げている。これらの装置による直接法で測定すると同時に間接法の測定を本研究では行つた。間接法は設定電流に保たれた直流電解を行いながら50 \sim の周期でごく短時間(1 μ Sから30 μ Sの間可変)だけ電流を遮断するインタラプター(Int)をつかい、電流遮断直後の電位をシンクロスコープ(SS)で測定する。アノード、照合電極間の起電力は同軸ケーブル(CC)でシンクロスコープの垂直軸増幅器(H)に接続されている。インタラプターはパルス発生器(P)の矩形波パルス信号で駆動されている。この間接法で測定する場合には電気炉の加熱電源の主開閉器を開放した状態で行う必要がある。測定時間は短いので、その間の温度変化はわずかである。

シンクロスコープは間接法測定装置の主要部であり、国産品として最もよく用いられている岩崎通信機製SS-5302を採用したが、これは十分すぎる性能であった。周波数帯はD.Cから30MCで $0.1\mu\text{S}/\text{cm}\sim 15\text{S}/\text{cm}$ の24段切換の掃引ができ、インタラプター用として、電流の遮断と同時に掃引をはじめるとリガー掃引、電流を一度だけ遮断して電位のDecayを観測する場合につかう単掃引も勿論シンクロスコープの特徴として可能である。電位が入る垂直軸増巾部は立上り時間 $10\text{m}\mu\text{S}$ で広帯域高利得前置増巾器(Fig. 2 H) SP-30H-Aをつかつて最高 $5\text{mV}/\text{cm}$ の感度が得られ立上り時間は $20\text{m}\mu\text{S}$ であるから、この種の研究では問題にならない。入力抵抗は1Megである。ブラウン管は像を撮影することを考えて、螢光青で残光の短い5BHP11を使用しているので、接写装置をつけて、 $50\times$ の繰返し像は勿論、Decayを観測するための一度だけの遮断時の電位変化も $0.5\mu\text{S}/\text{cm}$ の非常に速い掃引で $F=1.4$ 、SSS使用で撮影することができる。 $50\times$ の繰返し像の場合は撮影をしなくても静止像であるから、ブラウン管面にフィルターと目盛板を取付けて、読取することもできるし、トレースすることもできる。また、このシンクロスコープは掃引時間と垂直軸の感度を自由に校正できる矩形波発振器を内蔵しているので信頼性がある。

インタラプターはFig. 3のように電解回路に直列に挿入されている高周波電力用トランジスタ-2SC42(2石並列)を $50\times$ 毎にOFFの状態にして電解電流を遮断する装置である。2SC42(ソニー)はNPN二重拡散接合型シリコントランジスタでTV水平出力回路や中速度大電力スイッチング用として開発されたもので、コレクター、ベース間耐電圧(V_{CBO})は 150V 、コレクター電流 5A 、コレクター損失(P_{c}) 50W (フランジ温度、 T_{a} 、 20°C)ジャンクション温度(T_{i})は 150°C まで耐えることができる。直流電流増巾率 $h_{\text{FE}}=185$ 、 $I_{\text{c}}=1\text{A}$ のものまでえられ、コレクター飽和抵抗(R_{s})は $I_{\text{c}}=2\text{A}$ 、 $I_{\text{B}}=500\text{mA}$ で 2Ω 以下であり、このトランジスタを回路に入れてONの状態におけば電圧降下は小さく数V以下で使用できることがわかる。問題の高周波特性は遮断周波数 $f_{\alpha\text{b}}$ は 20Mc であり、スイッチング定数として問題のOFFとなる場合の立下り時間 t_{f} (90% → 10%)は $T_{\text{i}}=25^{\circ}\text{C}$ で $0.5\mu\text{S}$ 、 $T_{\text{i}}=100^{\circ}$ でも $1.0\mu\text{S}$ であるから満足できる性能である。このスイッチングはパルス発生器(6RHH 2×2 、6MHH 3×1)の矩形波パルス(5V)でトランジスタ-2SC42 $\times 4$ 石を駆動し1A出力のパルスに増巾し、これで2SA42を作動させ5Aの出力を得ている。パルス発生器の出力をシンクロスコープで

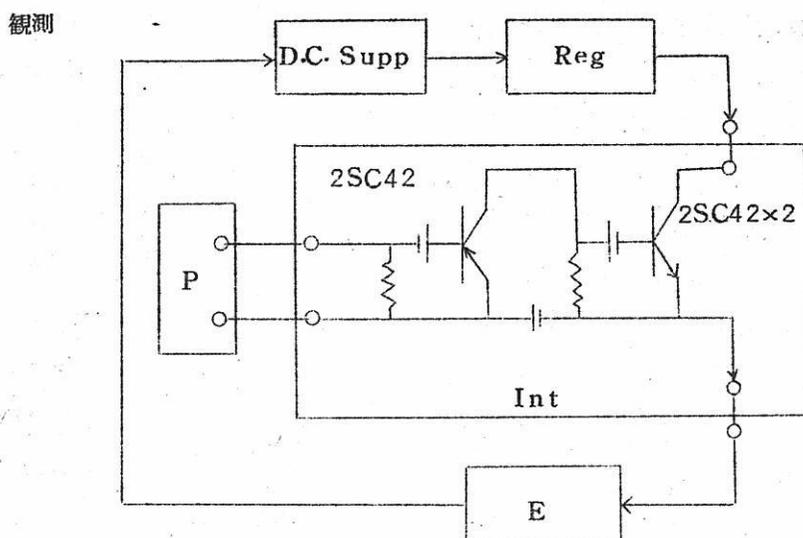
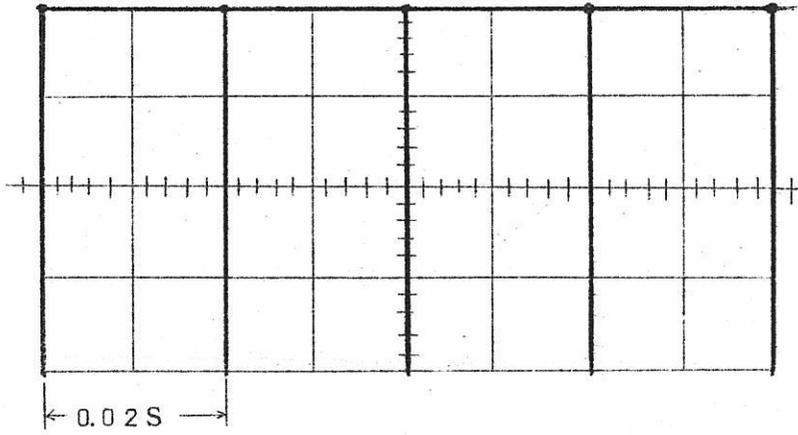
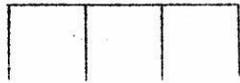


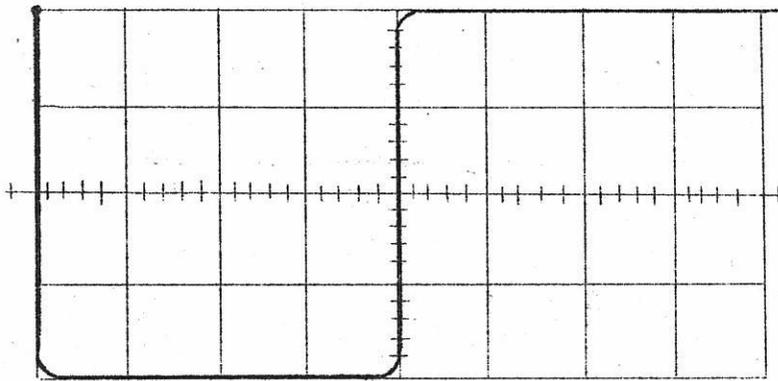
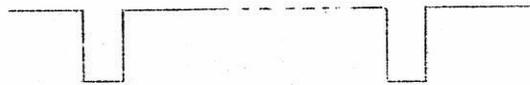
Fig 3 インタラプターブロック線図

観測すれば Fig 4 のように、(A) は $50 \text{ } \infty$ 毎のパルスを示している。この一つのパルスを拡大すれば (B) の $2 \mu\text{S}/\text{cm}$ の掃引が示すように $8 \mu\text{S}$ の矩形波パルスであることが明らかで、(C) の $0.5 \mu\text{S}/\text{cm}$ の掃引をして観測すれば、このパルスの立下り時間は約 $0.1 \mu\text{S}$ の速いものであることが明らかとなる。つぎに 2SC42 を通した電解電流の波形は Fig 5 の (A) が示す掃引時間 $5 \mu\text{S}/\text{cm}$ と Fig 6 (A) の $1 \mu\text{S}/\text{cm}$ の観測結果が示すように立下り時間は約 $0.5 \mu\text{S}$ であるが、電解回路を特に工夫していないのでインダクタンス分があるようで、このため立下りの部分で振動がみられる。OFF につづく ON の立上りは、Build up は問題にしないため立上り特性を無視したので約 $5 \mu\text{S}$ と非常に悪い。このような断続電解で示す電位波形は Fig 5 (B) Fig 6 (B) が示すような抵抗分による電圧降下の急激な消滅とつづいておこるゆるやかな Decay がみられ、振動がみられる。Decay の部分を左へ向つて $t \rightarrow 0$ に外挿して、抵抗による電圧降下分を求め、この値をこれを含めて測っている直接法の過電圧の値から差引いて過電圧とすればよい。また、電解波形は $2 \times 10^{-2} \text{ sec}$ 毎に $1.3 \times 10^{-5} \text{ S}$ 遮断するだけであるから 99.94% の直流電解で直流と全く同じである。

A



B



$2 \mu\text{S}$

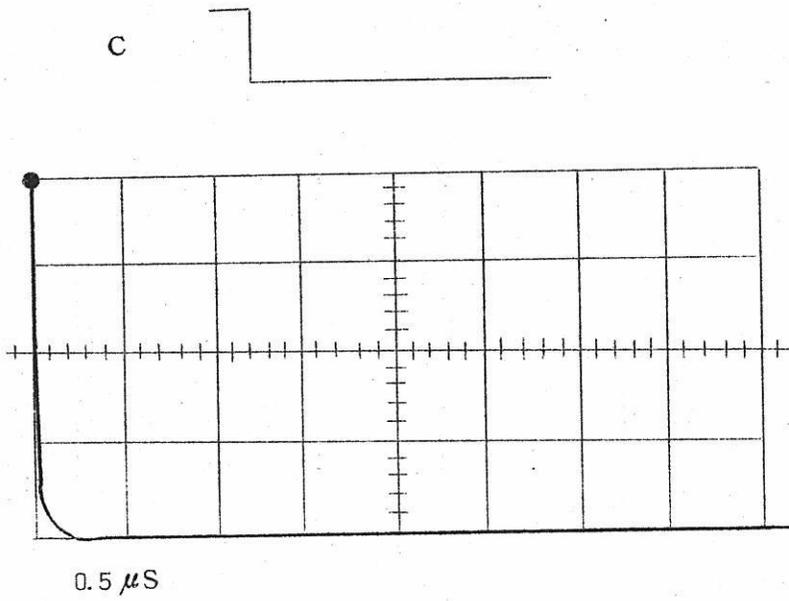
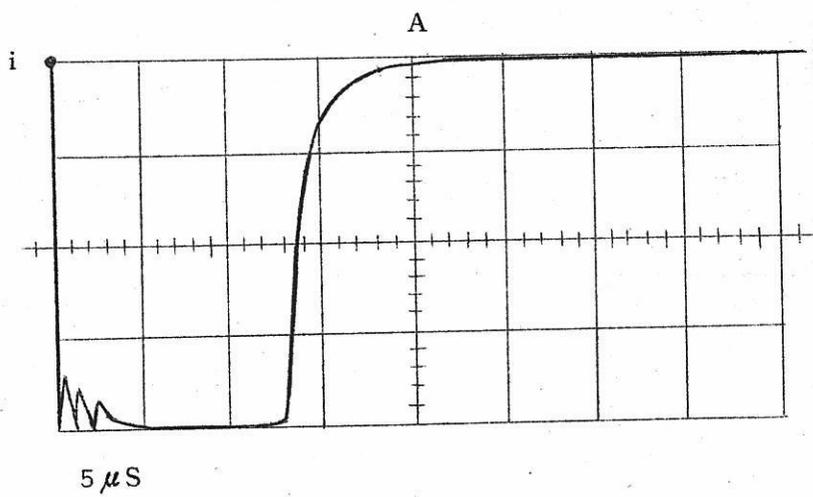


Fig 4 パルス発生器の矩形パルス波形



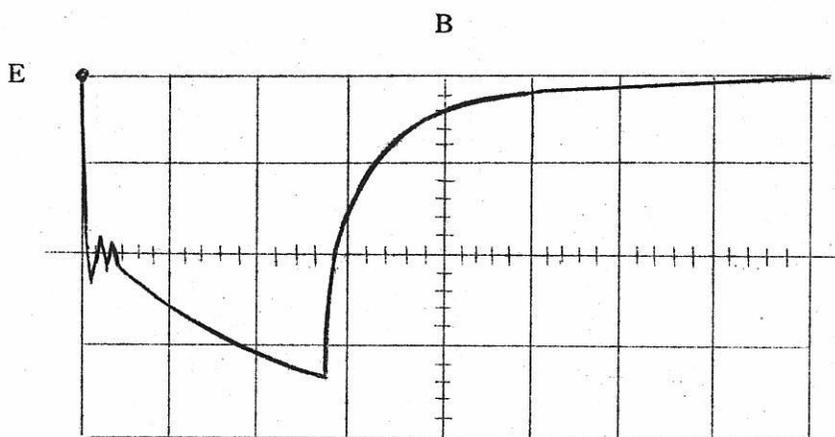
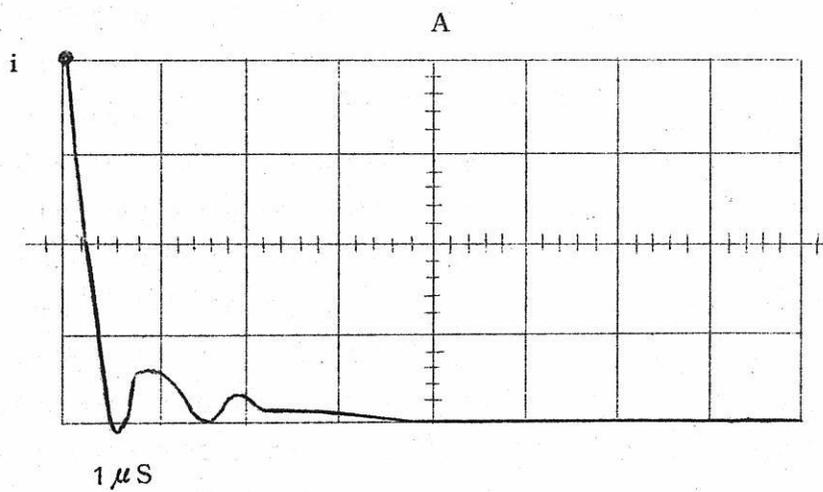


Fig 5 電流 - 電位 波形 (1)

掃引速度 $5 \mu\text{S}/\text{Div}$



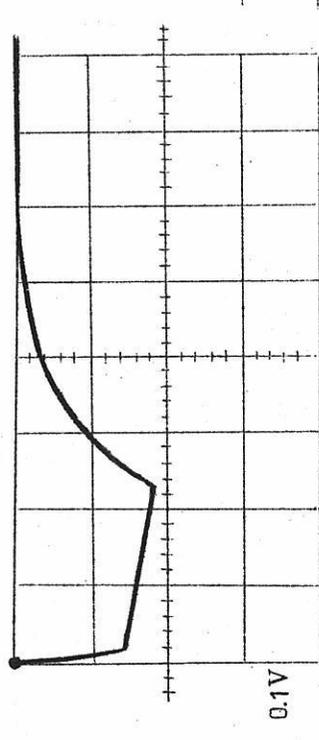
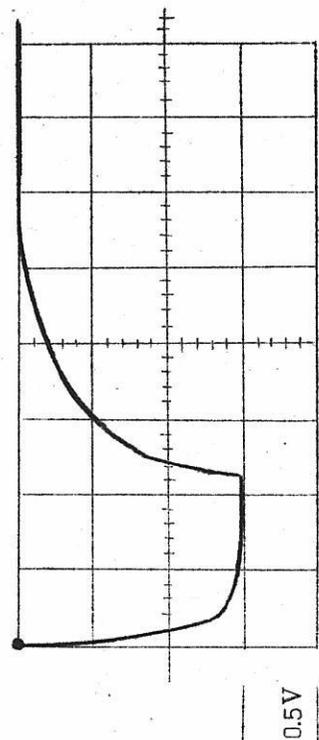
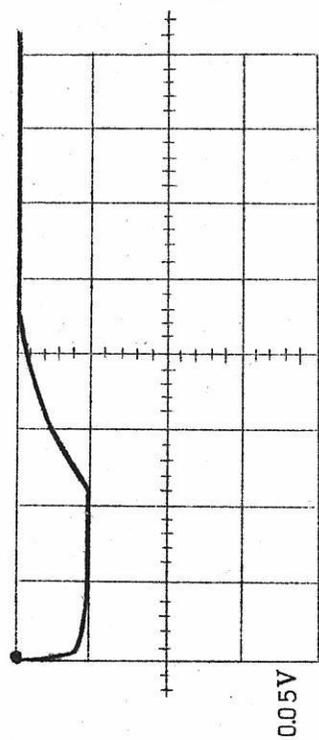
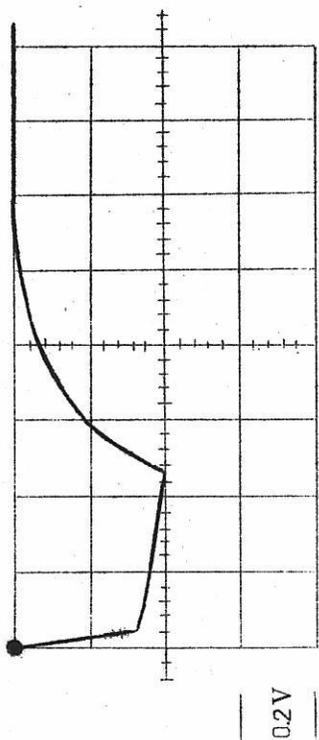


Fig. 8 ゼ式炭素アノードの電位波形

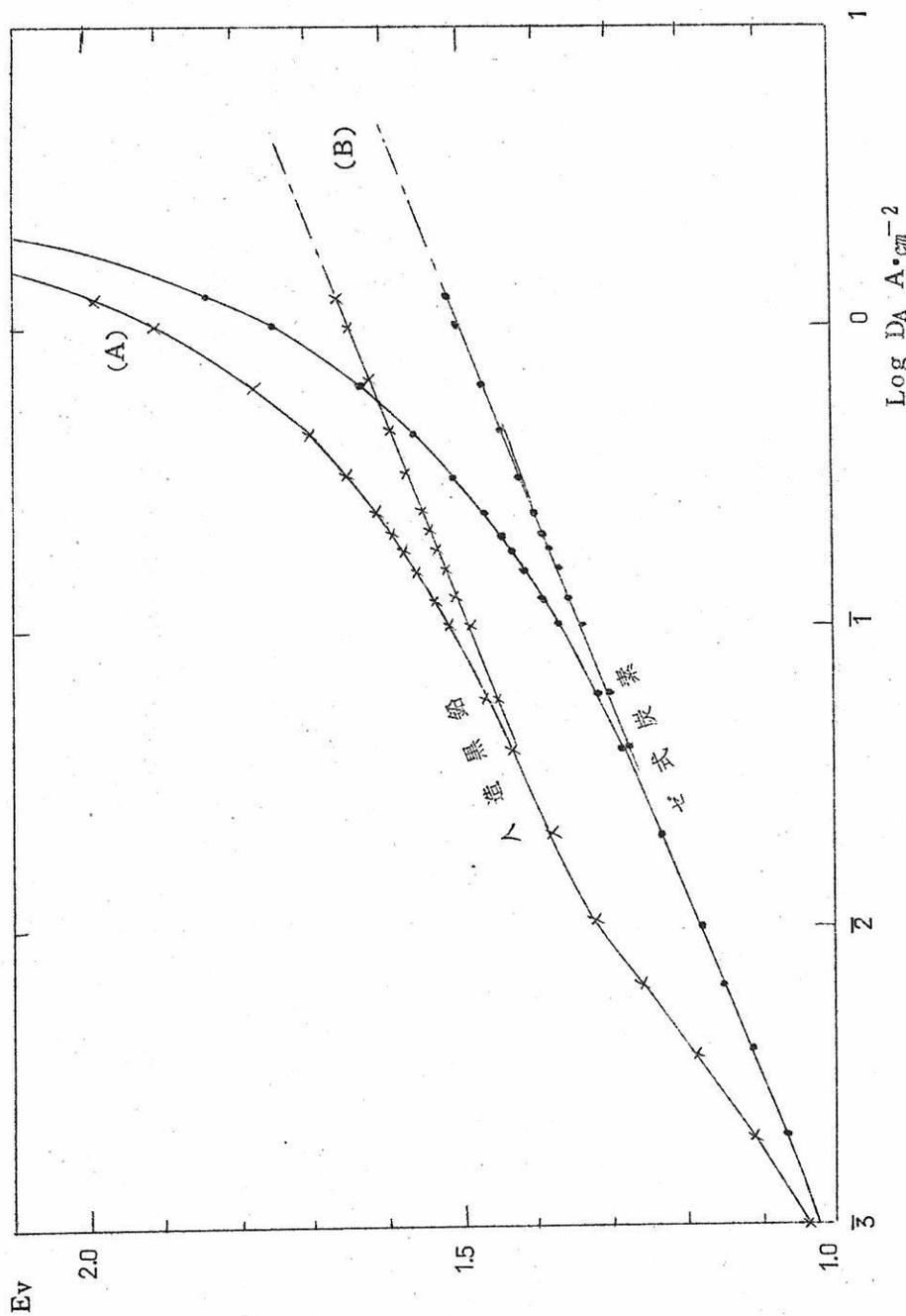


Fig. 9 アルミニウム電解浴中の黒鉛質および炭素質アノードの分極特性

A 直接法 B 間接法

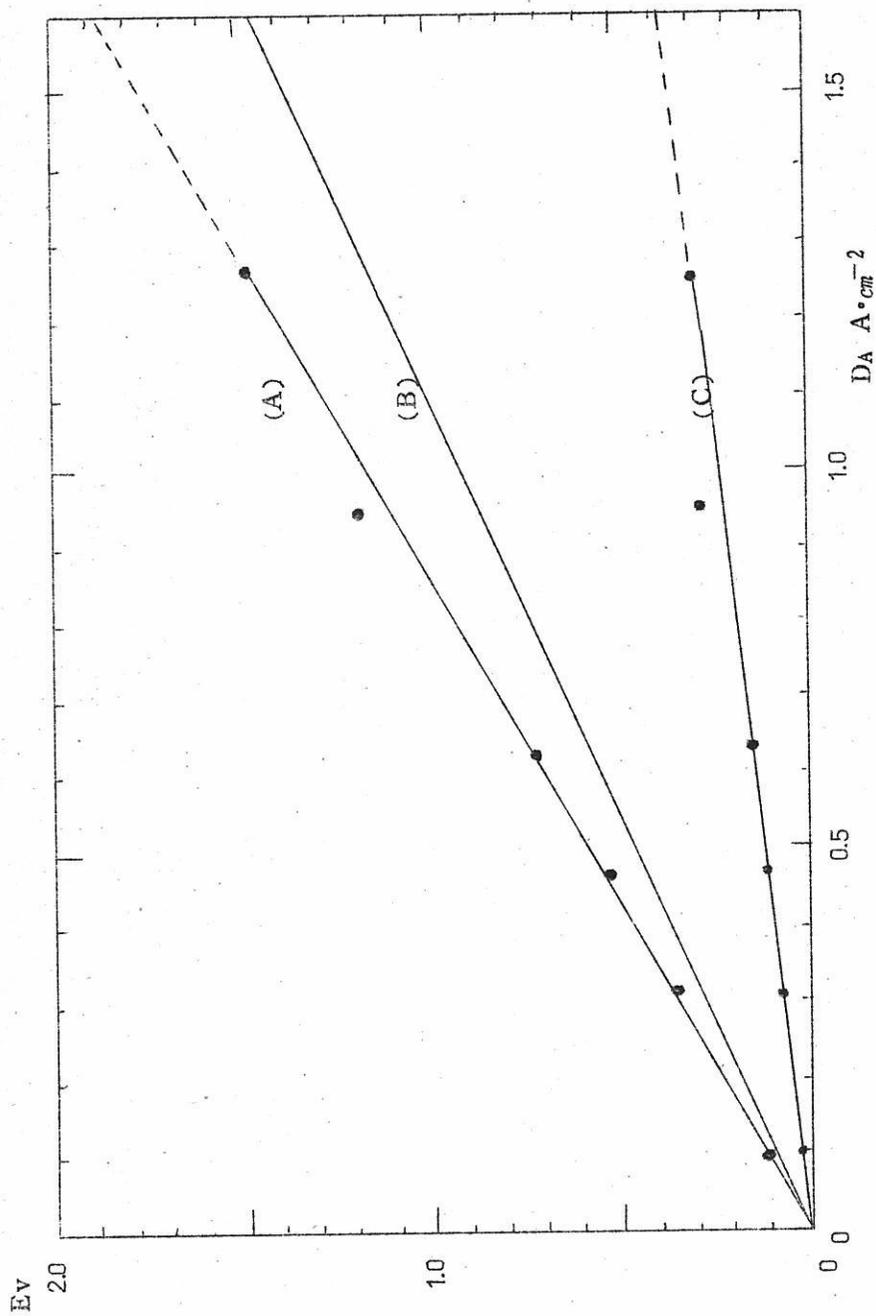


Fig. 10 分極電位測定における抵抗分による電圧降下

〔3〕 測定結果

前報とおなじように黒鉛とゼ式炭素の二種のアノードについて950°Cで、電流密度 $10^{-3} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2} \sim 1.3 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ の範囲の分極特性を測定した。電流を定電流の設定器のノッチを廻して順次すばやく設定して電解し、それぞれの電流密度に対応する直接法の過電圧をペン書きの記録計で測定しつつ、同時にシンクロスコープに切替えて遮断時の電位変化をすばやく観測して測定を終るものである。Fig. 9 の (A) は前報に示した直接法の値で黒鉛棒のリード部分の電圧降下は除いてある。(したがって実際の測定値はこの分だけ大きく、曲線は図より上向いている。) Fig. 8 はシンクロスコープでの観測結果の例で、ブラウン管面の像をトレースしたもので、遮断時の振動の認められる部分は中心を結び平滑化して示したものである。遮断時の急激な減衰には黒鉛棒リードの電圧降下分が含まれている。この電圧降下分と電流密度とをプロットすれば Fig. 10 (A) が示す直線となり、電流に比例して直線的に増加することを示している。黒鉛棒のリード部の抵抗を測定しておき、電流の値から電圧降下を算出したものが (B) である。(A) から (B) を差引いた (C) は電極の抵抗以外に原因する電圧降下分である。Fig. 9 (A) の直接法の過電圧に対し Fig. 10 (C) の電圧降下を差引けば本研究の目標であつた抵抗の除かれた過電圧 (B) が求められる。

〔4〕 測定結果の考察

Fig. 9の直接法、間接法の分極曲線 (A), (B) を比較すれば、電流密度の小さい範囲では一致しているが、電流密度が大きくなるにつれて、直接法の値が上向きにずれていることが明らかで、これは予期するところと一致している。したがって、前報の直接法の結果では (A) の示すように Tafel の直線関係は電流密度の大きい範囲で成立しなくなるのに、間接法の (B) は全範囲にわたって直線となっており、黒鉛、ゼ式炭素ともに平行で傾斜は $0.16 \text{ V}/\log_{10} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ である。この傾斜は前報の直接法の値 (A) から求めれば、すでに述べたように電流密度の小さい領域で黒鉛の0.35炭素の0.22や電流の大きい領域で黒鉛の0.17、炭素の0.20のようになつたが、これらは抵抗分の電圧降下が混入していたため、本研究では広い範囲に直線の分極曲線と一定の傾斜 $0.16 \text{ V}/\log_{10} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ がえられた。また、Fig (A), (B) の分極曲線は見掛けの電流密度を同じにして、比較しているもので、もし、黒鉛の方が炭素より真の電流密度が10倍大きいとすれば、両者の分極曲線は完全に一致することにもなる。

〔5〕 結言

アルミニウム電解のアノード反応の研究の第一段階として、アノード分極特性を測定しようとして、前報では、アルミニウム照合電極をつかつて電解中のアノードの単極の電位を測定する方法や迅速法による分極曲線の測定などの熔融塩系の電極電位測定一般の実験的検討を行った。結果として直接法でアノード分極曲線を求めたが、これが高電流密度では Tafel の直線関係から正にひどくかたよっているので、抵抗による電圧降下分の混入によるものと予想し間接法を併用する必要を認めた。本報ではこの目標に対し、市販の機器を組合せて安定で信頼性のあるインタラプターを構成する経過を述べ、その性能を検討した結果、熔融塩の研究用に適当であると認められた。この装置をつかつて行った間接法による分極曲線を求め前報の不確な点を明らかにすることができた。この研究は現在行っている途中であり、本報では装置の性能について解説するに止り、実験結果は不十分である。この点は今後の機会に補足したい。

本研究を行うに当り御指導をいただいた友成教授に感謝するとともに、本研究は、大阪大学石野教授を代表者とする昭和36年度文部省総合研究「熔融塩の物性測定に関する研究」の一部として行ったもので石野教授はじめ熔融塩委員会の御指導に感謝する。研究費の一部は前記文部省研究費によつたこともあわせて感謝する。

文 献

- (1) 高橋, 天田, 織戸 熔融塩 4 421 (1961)
- (2) 武井編 実験電気化学(昭30) 丸善
- (3) P. Drossbach, Z. Elektrochem. 57 548 (1953)

溶融塩電解における過電圧測定 I

名大工 桐原朝夫

概要

溶融塩電解における金属の析出反応の定常状態における過電圧の測定について、図1に示す埋め込み型の照合電極 (P) と極間に置いた照合電極 (R) を用いた場合について述べる。浴塩は AgCl 70%, KCl 30% を用い、極は Ag (99.9% 以上) を用いて 400, 450, 500°C について測定した。

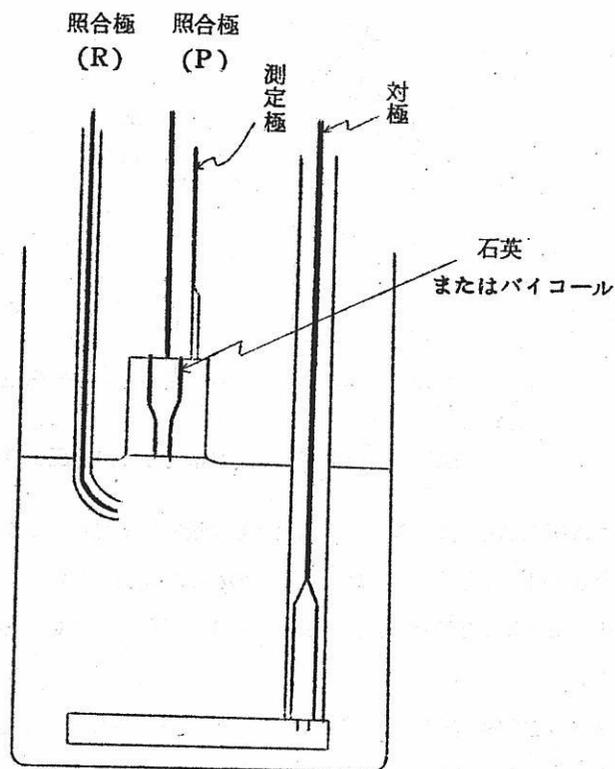


図1 測定極配置略図

その結果

1. 埋め込み型の電極の方が位置が固定しているためと極の近傍に照合極があるため、

測定値の変動が少く実測値も小さいので精度が高い。(図2)

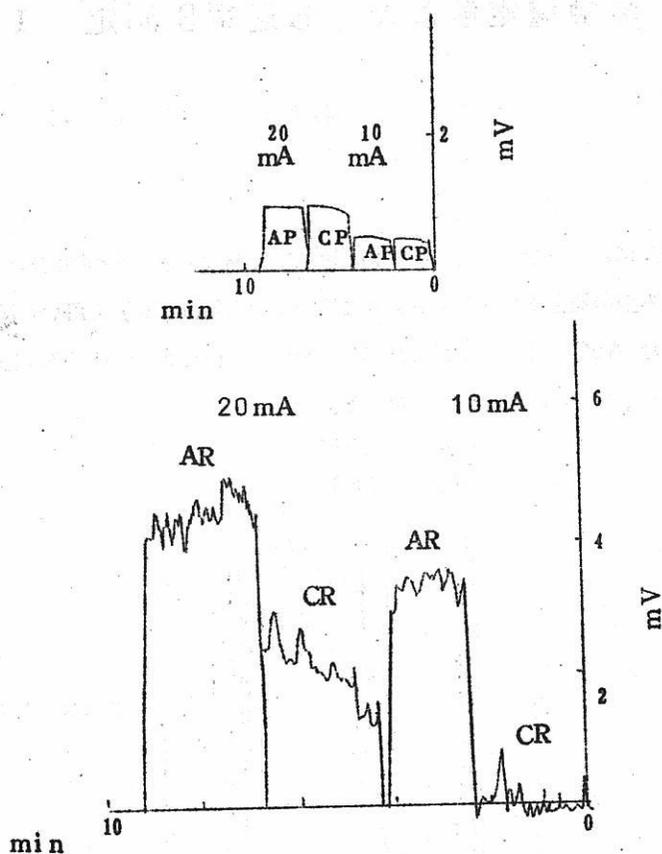


図2 照合電極P, Rに対する過電圧測定値

2. いずれの測定法についてもさきに提案した過電圧係数 α , β を求め遷移係数を求めるが, R極を用いた場合一般には過電圧値の小さい測定値の精度が悪く β を求めるには難点があり, 従って β を求めて遷移係数を求めても信頼度が低い。しかし J_0 の値は十分求められる。

3. 埋め込み型の電極では照合電極と測定極間の石英がしばしば絶縁不良となることが起るのでこの点十分注意を必要とする。

4. R極を用いて理論的な取扱を行なうためには, R極を測定極に近接させるか, パツクサイド型として用いるのがよい。

さらにR極に H_f を用い金属ハフニウムの電析, 溶出の過電圧の測定を750, 800, 850°Cで行ない, 定性的に低価塩間の反応が析出溶出反応にあづかっていることを示した。

溶融ガラスの電気伝導度の測定

京都工芸繊維大学・工芸学部

有森 毅・井原将昌・山本徳治

§ 1. 緒言

溶融状態における物質の物理化学的な特性を知る手掛りとして、高温での電気伝導度の測定は Lorenz^D 以来多くの研究が発表されているが、まだ数多くの問題点が残っている。

その問題の大部分は、測定装置の精度が劣り、且つ再現性が充分でないということで、これは高温において測定槽（セル）を一定温度に保持することや、温度分布を均一にすることが困難なことから、測定する溶融塩の導電率が非常に小さいため、測定装置のいわゆる内部抵抗の影響を受けやすいことなどに起因する。

これらの問題点を一つ一つ検討して、測定方法は従来のものに比べてあまり複雑にならずに、測定誤差を5%以内におさまるような装置を考案するのが本実験の主目的であつて、併せて、この装置を用いてアルカリ—シリカ系ガラスの電気伝導度の測定を行つた結果について報告する。

§ 2. 測定装置および方法

1) 電気回路

測定電気回路は、通常 Kohlraush 法といわれる交流ブリッジ回路を採用した。配線の模式図を図1に示す。

こゝで特に注意したことは、撓動抵抗にポーラログラフ用のマンガニン抵抗線ドラムを利用したことである。抵抗線は径0.5mm で長さは約1150cm でドラムに20周巻付けてあり、全抵抗は約25Ωである。導線は、高温部を除いてすべて2芯シールド線を用い、充分に電氣的に遮蔽するとともに、対の2芯は等長になるように注意した。

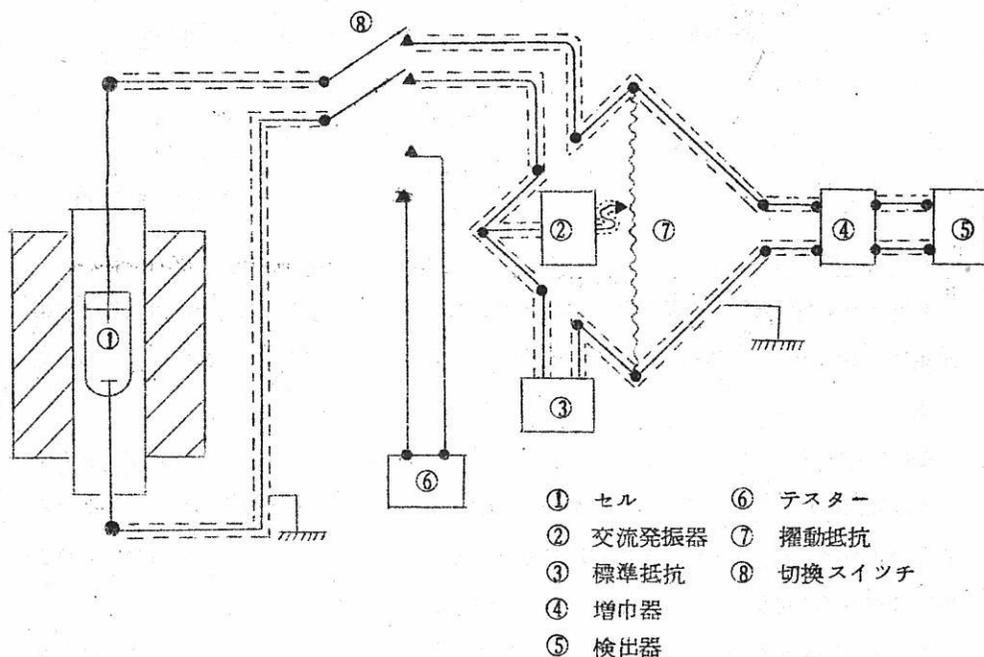


図1 測定装置の模式図

2) 加熱炉

セル部分は、最高 1500°C まで加熱出来、且つ温度分布が出来るだけ均一なことが必要であるため、目的にかなう炉を種々検討したが、経済的な面も考慮して、シリコニット高熱工業KK製の複螺旋管形シリコニット電気炉を選んだ。

用いた炉の諸元は、最大電力 3.9 kW で炉心管外径 60 mm 有効長さ 300 mm であり、図2にその断面図を示す。これに必要な複螺旋シリコニット発熱体は図3に示すようなもので、その構造より温度分布は比較的良好と思われ、事実測定した結果、中央部 100 mm の範囲での温度差は $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 以内であった。

3) 測定槽 (セル)

高温において、二成分系ガラスのような熔融塩におかされ難い材質を選ぶ必要から、日本化学陶業KK製のコランダム質(SSA-H)のルツボヤタンマン管を利用した。

セルは始め、図4 aのようなルツボを用い電極配置も簡単であったが、槽恒数が小さく

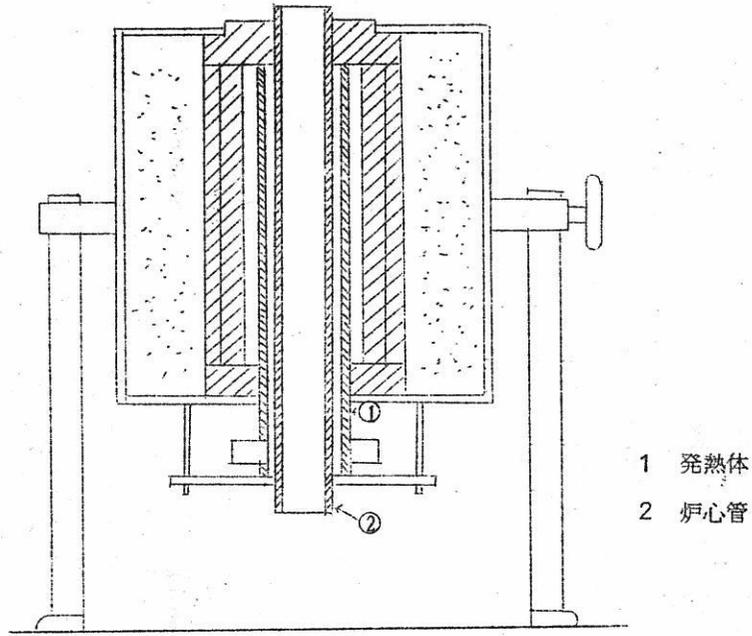


図2 加熱炉 [縮尺 約 1/10]

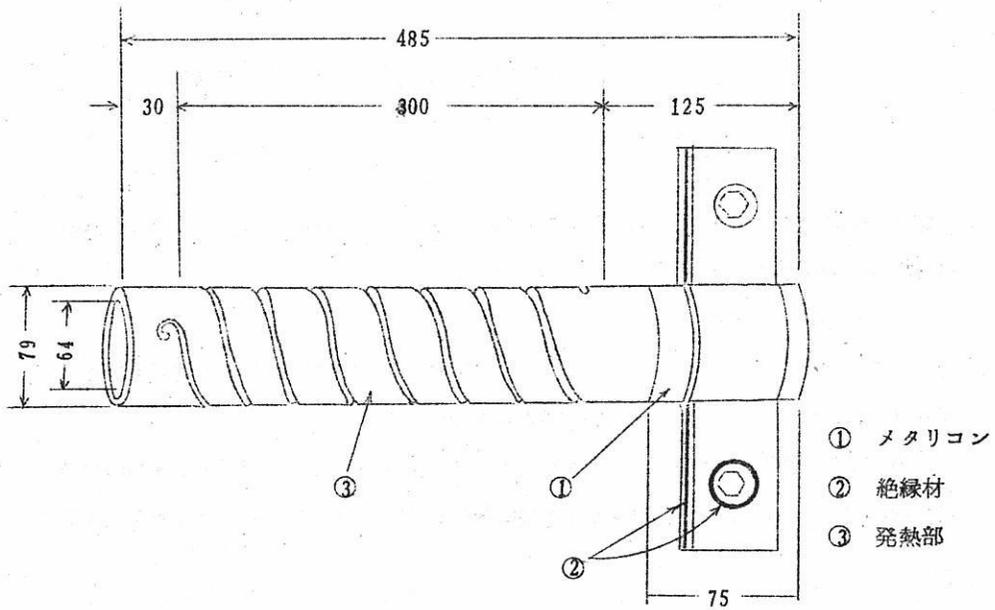


図3 複螺旋管形シリコンイト発熱体 [縮尺 約 1/5]
単位 mm

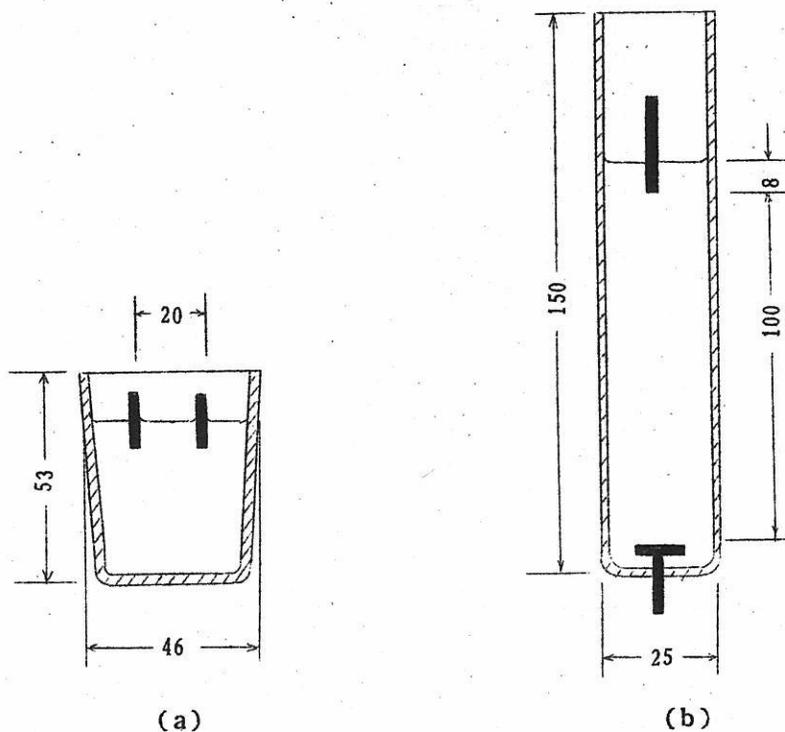


図4 セルおよび電極配置 単位 mm

測定誤差の原因になると考えられるので、図4 bのようなものに改造した。電極間距離は約10 cmで槽恒数も前者に比べて4~5倍大きくなった。

4) 電極および電極保持装置

電極の材質は、13%ロチウム含有白金（以下Rh(13%) - Ptと略記）である。電極は図5の如きもので、その配置は図4 bに示す。

高温で電極間距離を常に一定に保つことは非常に困難である。そのため、電極の保持方法には特に注意をはらい、図6のような電極昇降装置を作成した。副尺目盛を利用すると0.1 mmまで読みとることが出来る。

5) 測定方法

とくにセル附近の構造を図7に略図で示す。

測定方法を簡単に列記すると次のようである。

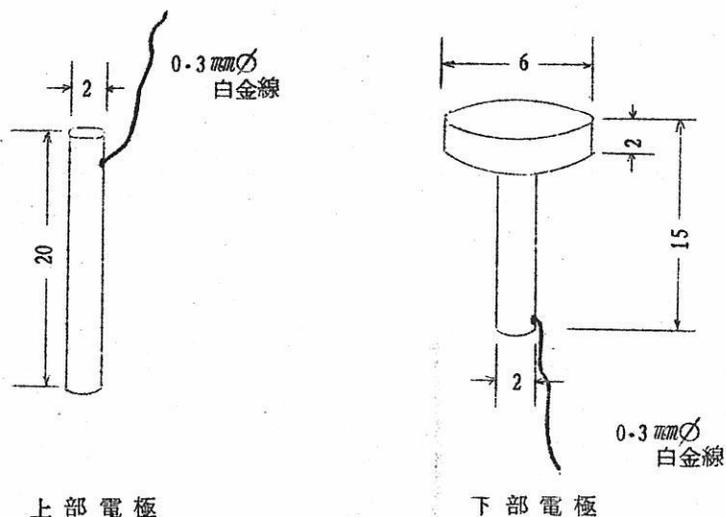


図5 電極 Rh (13%) - Pt 製 単位 mm

- ① まづ試料を入れないセルを炉に挿入して、約 1000°C に加熱してから図1に示す切換えスイッチを導電測定器 (テスター) 側に短絡しておき、上部電極を図6の昇降装置を利用して徐々に下降させ、下部電極に接触させる。その時の位置を読みとる。
- ② 次に上部電極を充分上げてから、あらかじめ溶解しておいた均質な試料ガラスのカレットを一定量入れ、 1500°C で完全に泡がなくなるまで再溶解する。
- ③ 後、 1450°C に温度をさげてから一定時間保ち、上部電極を徐々にさげて電極の先端と溶解ガラス表面の接した点を、テスターおよび昇降装置で読みとる。これより更に 8.0 mm 電極を溶解ガラス中に挿入する。この操作により正確な電極間距離がわかる。
- ④ 図1の切換スイッチを測定回路側に接続して、電導度の測定を開始する。検出部はレンジャー、およびマジックアイを利用した。
- ⑤ 50°C 毎に温度を下げ、その温度に $15\sim 20$ 分保つてから測定を繰返し行う。約 800°C まで測定を行なつた。
- ⑥ 槽恒数は、通常の方法により CO_2 を含まない電導度水を作り、これを用いて KCl 標準溶液を調製して測定を行つた。

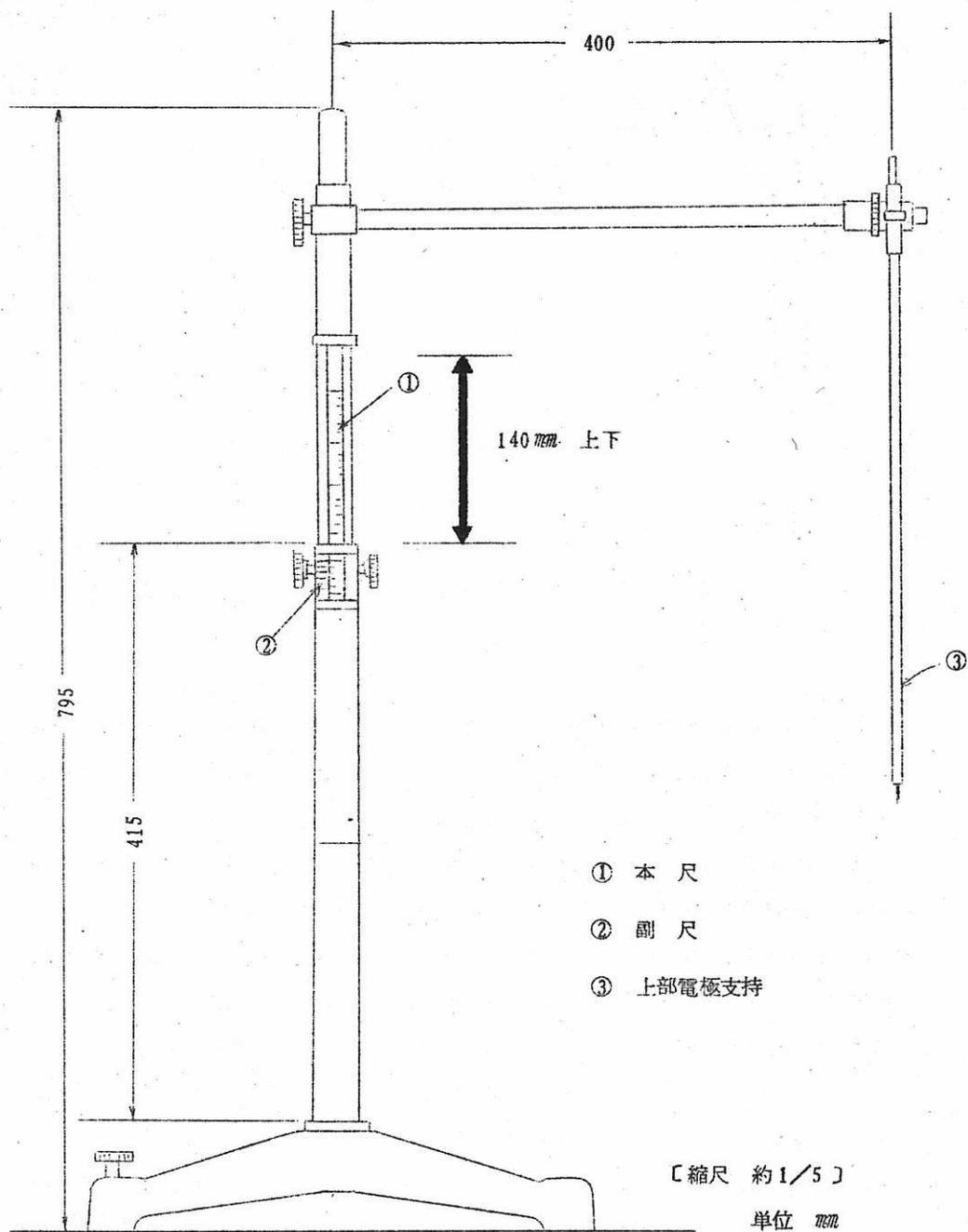


圖6 電極升降裝置

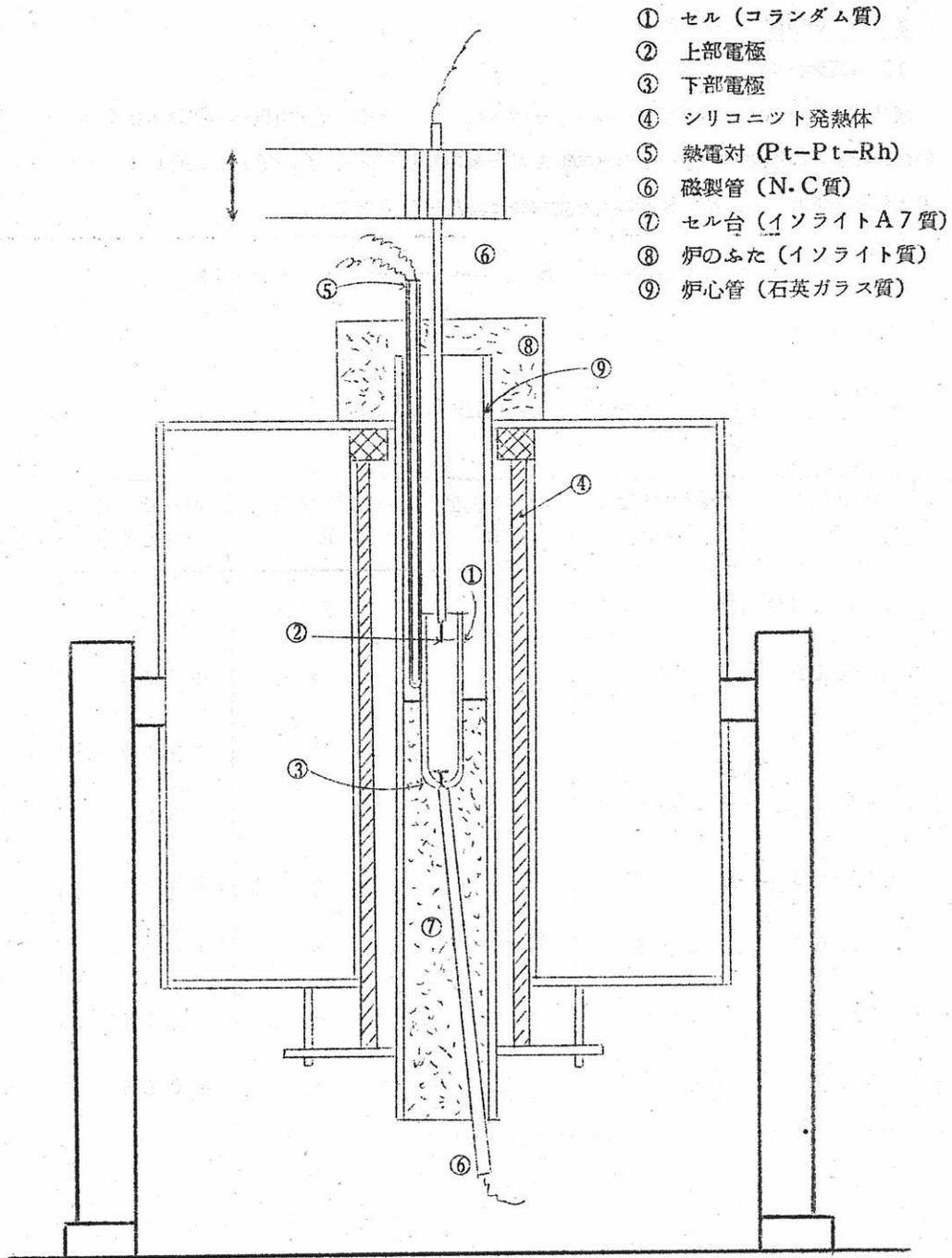


図7. セル附近の略図

[縮尺 約1/5]

§ 3 誤差原因とその対策

1) 撓動抵抗による誤差

図8のように結線して撓動抵抗の誤差を調べた。こゝでRに抵抗値既知の標準抵抗を用いたので、Sの可変標準抵抗を順次切換えたときの撓動抵抗比 l_1/l_2 を測定して(1)式より測定値R'を求め、Rとの差を比較した。結果を表1に示す。

$$R' = l_1/l_2 \cdot S \quad \dots\dots\dots (1)$$

表1 撓動抵抗による測定値の変動

可変抵抗 S	撓動抵抗比 l_1/l_2	測定値 R'	標準抵抗 R	測定差 (R-R')
7.00Ω	1.40	9.80Ω	9.77Ω	+0.03Ω
8.00	1.23	9.81	◇	+0.04
9.00	1.08	9.76	◇	-0.01
10.00	0.98	9.77	◇	0.0
11.00	0.89	9.78	◇	+0.01
12.00	0.82	9.79	◇	+0.02
13.00	0.76	9.80	◇	+0.03
14.00	0.70	9.82	◇	+0.05

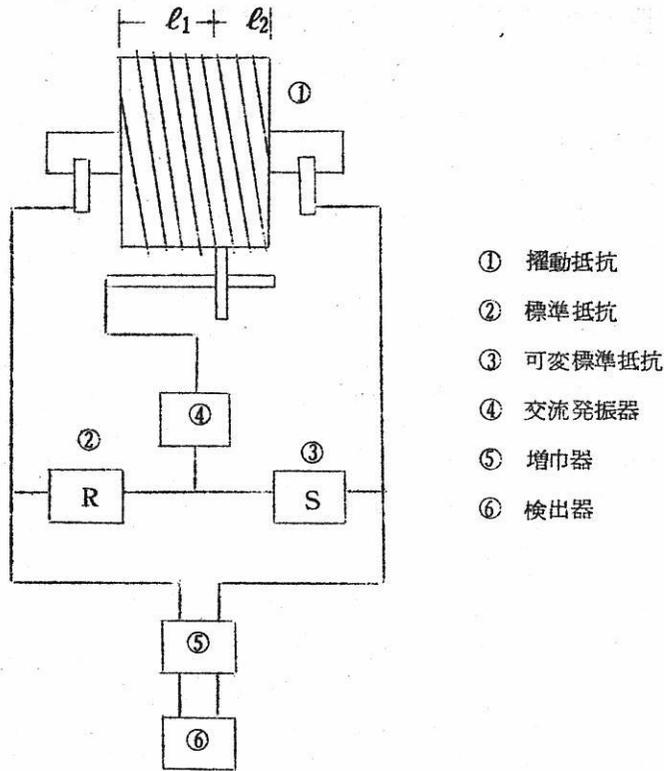


図8 撓動抵抗の誤差測定用回路図

これより、 l_1/l_2 が $3/2 \sim 2/3$ のとき、誤差は0.5%以下と非常に小さいので、撓動抵抗による誤差は考える必要はない。

2) 分極抵抗

常温において、イオンを含む溶液に金属電極を浸けると電位差が現われ、特に電流を通すと、その強さに比例して電位差が大きくなり、これが見掛上の抵抗値として測定値に混入され誤差となる。²⁾ 同じことが多量にアルカリイオンを含むガラス融液中でも起るものと思われる。

分極抵抗を R_s とすると、

$$R_s = \frac{R \cdot T}{n^2 \cdot F^2 \cdot A \cdot c} \left[\frac{1}{K_s} + \left(\frac{2}{\omega D} \right)^{1/2} \right] \dots\dots\dots (2)$$

なる関係が成立する。³⁾ ここで n は移動しやすいイオン数 F はファラデー、 A は電極面

積, c はイオン濃度, K_s は電極反応速度定数である。今同じ試料を用い, 同じセルや装置を用いて測定するならば,

$$R_s \propto (2/\omega D)^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (3)$$

となる。こゝで $\omega = 2\pi f$ (f : 周波数), D は拡散定数であるので (3) 式をさらに簡単にすると次式のようになる。

$$R_s \propto 1/\sqrt{2\pi f} \dots\dots\dots (4)$$

すなわち, 分極抵抗 R_s は電気回路の発信器周波数の影響を受けやすいことがわかる。

実験の結果, 800 c/s での値と, トリオ製低周波発信器 AG-8 型を用いて, 10~40 kc/s での測定値を表 2 に示すが, 約 7% の誤差があつた。

表 2 分極抵抗による導電率の影響の一例

試料	Na ₂ O · 2SiO ₂ ガラス			
測定温度	900°C			
電極間距離	9.62 cm			
槽恒数	3.56 cm ⁻¹			
周波数	40 kc/s	20 kc/s	10 kc/s	800 c/s
導電率	0.318 Ω ⁻¹ /cm	0.318	0.315	0.296

このように, 二成分系ガラスのように, アルカリイオンを多く含む試料では, 出来るだけ周波数の高い交流発信器を用いて, 分極抵抗を少なくする必要がある。

3) 導線の抵抗

常温附近では, 装置の項で述べたように, 相当断面積の大きい (60 芯燃り線・銅製) 2 芯シールド線を用いているので問題はないが, 高温部の導線として用いた白金線に問題がある。

本実験では Rh (13%) - Pt 線を使用した。この比抵抗, および温度による比抵抗の増加は表 3⁴⁾ のようである。測定に用いた白金線は直径 0.3 mm で, 上部は 45 cm, 下部は 35 cm の長さであるが, この抵抗を計算で求めると 2.13 Ω (0°C) となる。この

表3 Rh (13%) - Pt の比抵抗の変化

比抵抗	$19.0 \mu\Omega \cdot cm = \rho_0$							
温度°C	800	900	1,000	1,100	1,200	1,300	1,400	1,500
ρ_t/ρ_0	2,157	2,287	2,414	2,538	2,660	2,780	2,898	3,014

白金線がある温度に均一に加熱されたと仮定して、その温度における抵抗値を計算で求めたものと、上部電極と下部電極を短絡しながら実測した抵抗値を表4に比較する。

表4 高温における Pt 線の抵抗値

温度°C	800	900	1,000	1,100	1,200	1,300	1,400	1,500
計算値Ω	4.72	5.01	5.35	5.57	5.83	6.09	6.35	6.58
実測値Ω		4.72	5.14	5.42	5.57	5.83	6.20	

この表から二つの重要なことが推定出来る。その一つは、計算値と実測値がほぼ同じということ、初めに仮定したように白金線全部がその温度に加熱されていると考えてよく、そのため銅線との接触部も相当高温になっているので、その部分で熱起電力が現われていることは充分予測される。他の一つは、細い白金線を用いると線自体の抵抗が大きく、且つ温度の影響を受けやすいことがわかる。このことより、導線として利用する白金線は、直径0.5mm以上のもので、出来るだけ長いことが望ましい。

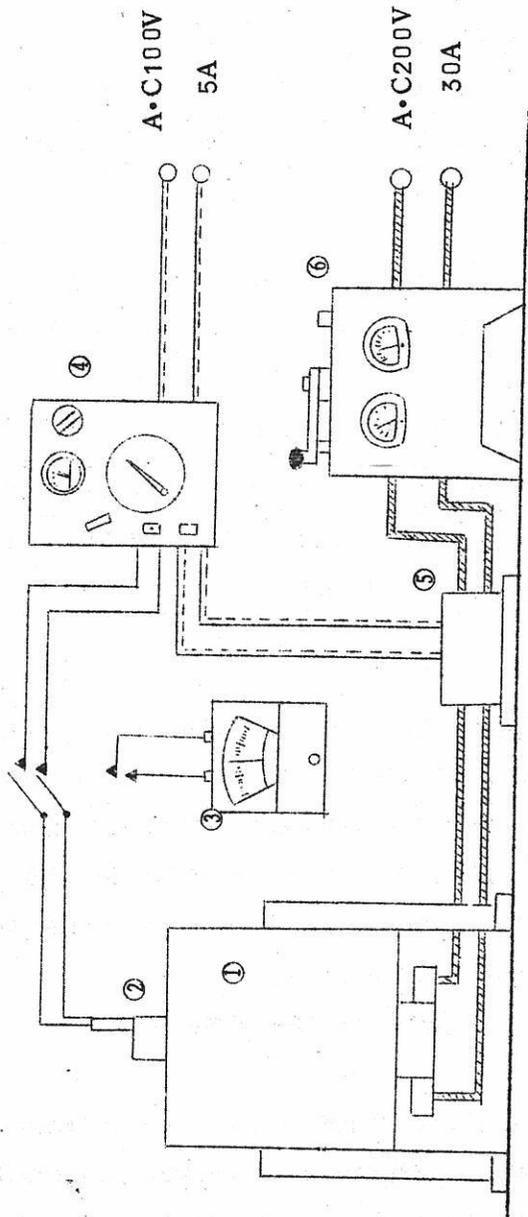
なお抵抗の実測には、東亜電波製・真空管電圧計PM-10型を用いた。

4) 測定中の温度変化

加熱炉の温度を一定に保つため、図9のように千野製・電位差式自動温度調節計、および電磁開閉器を利用した。しかし測定時の消費電力が2.5~3.5kWであり、これがON-OFFの二作動であるため、どうしても±10°Cの温度変化は避けられなかった。

この温度変化による導電率の変化は、平均して約4%であった。このことより更に再現性のよい測定値を得るためには、炉の加熱方法も一考する必要がある。

なお図7に示したように、セル保持部分における温度分布は、±5°C以内であった。



④ 自動温度調節計
 ⑤ 電磁開閉器
 ⑥ 変圧器

① 加熱炉
 ② 熱電対
 ③ 温度指示計

図9 加熱炉の温度調節用配線図

5) 熱膨脹による電極間距離の変化

図7からもわかるように、熱膨脹によつて電極間距離に影響を与えるものは、セル保持台、試料及びセル、上部電極保持用磁製管であるが、特に影響を与えると思われるのは、台と磁製管である。台はインソライト A-7 質を利用し、磁製管は高アルミナ質である。

測定方法の項で述べたように、導電率の測定は 1450°C から始め、順次温度をさげて行なつた。今、1450°C における台の長さを規準として850°C まで温度を下げたときの収縮を実測すると表5のようになる。同様に、磁製管(長さ40cm)の収縮を計算で求めると表6のようである。⁹⁾

表5 インソライト製台の収縮(実測値)

温度 °C	1,450	1,370	1,270	1,130	1,050	850
収縮 mm	0.00	0.35	0.60	1.40	1.61	2.10

表6 アルミナ質磁製管の収縮(計算値)

膨脹率	$\alpha = 4.9 \times 10^{-6} \text{ cm/cm/}^\circ\text{C}$					
温度 °C	1,450	1,350	1,250	1,150	1,050	850
収縮 mm	0.00	0.20	0.39	0.59	0.78	1.15

これより 1,450 °C から 850 °C の測定中における電極間距離の変化は最大 3.3 mm で、変化率は約 3% である。これによる槽恒数の変化は表7の実測値よりわかるように、 0.091 cm^{-1} で約 2.5% の誤差である。

表7 槽恒数測定の一例

電極間距離 cm	9.0	9.5	10.0	10.5	11.0
槽恒数 cm^{-1}	3.359	3.546	3.659	3.796	3.908

6) 熔融試料中の泡

試料ガラスのカレットを再溶解するのであるが、応々にして電極に泡が附着することがある。

これは測定開始前に1500°Cで十分に試料ガラスを清澄しておくのであるが、なお測定中に急に導電率が高くなれば、泡が電極に附着したと考え、炉中のセルを観察するようにした。その結果、泡を発見すればその測定値は破棄して再び1500°Cに加熱し、脱泡後測定するようにした。

7) 試料中に溶出する不純物

試料ガラスを溶解するルツボより、 Fe_2O_3 、 SiO_2 などが溶出してくると考えられるが、ルツボに接しない部分を試料ガラスとして採取し、また Fe_2O_3 による着色より恐らく0.1%以下であると考えられるので、ルツボよりの溶出は無視した。

しかし、導電率測定中、コランダム質セルよりは Al_2O_3 が溶出して試料組成が変動し、導電率も変化することは明らかであるが、化学分析を行なっていないので Al_2O_3 がどれだけ溶けこんでいるかははっきりしない。後述するが、一部の試料ガラスでは導電率が異常に悪くなっているのがあり、これは Al_2O_3 の影響と考えている。

§4 アルカリ-シリカ系ガラスの電気伝導度測定とその考察

1) 試料ガラス

用いた試料ガラスは表8のように、アルカリ-シリカ二成分系で、計15種類である。

表8 試料ガラス

$\text{Li}_2\text{O} \cdot 1.5 \text{ SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 1.5 \text{ SiO}_2$	$\text{K}_2\text{O} \cdot 1.5 \text{ SiO}_2$
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 1.75 \text{ SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 1.75 \text{ SiO}_2$	$\text{K}_2\text{O} \cdot 1.75 \text{ SiO}_2$
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2.0 \text{ SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2.0 \text{ SiO}_2$	$\text{K}_2\text{O} \cdot 2.0 \text{ SiO}_2$
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 3.0 \text{ SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 3.0 \text{ SiO}_2$	$\text{K}_2\text{O} \cdot 3.0 \text{ SiO}_2$
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 3.5 \text{ SiO}_2$		
	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 4.0 \text{ SiO}_2$	$\text{K}_2\text{O} \cdot 4.0 \text{ SiO}_2$

何れも最純試薬を用いて調合し、エレマ電気炉で充分溶解して約250gのガラスを得、その内ルツボに接しないガラス約100gを試料として使用した。

2) 温度による導電率の変化

一般に熔融塩の導電率 k (Ω^{-1}/cm)と、温度 (T °K)との間には、せまい温度範囲では Arrpenius の実験式が成立する。⁶⁾

$$k = A \exp(-E/RT) \dots\dots\dots (5)$$

E は見掛上の活性化エネルギーで、 A は頻度因子ともいわれる定数である。従つて当然のことであるが、グラフの縦軸に $\ln k$ 、横軸に $1/T$ をとれば近似的に直線になる。^{*}

実際に測定した一例を図10に示す。この傾きより E 、すなわち活性化エネルギーを求めると図11の如くなつた。 Li_2O -および K_2O-SiO_2 系の E も附記する。図11で SiO_2/M_2O 比が1.5の測定値が不正確であるが、これは試料ガラス中に相当多量の Al_2O_3 が溶けこんだためと推定出来る。

見掛上の活性化エネルギー E は

$$E = b + m \dots\dots\dots (6)$$

と考えることが出来る。この b は網目構造中のアルカリオンと酸素イオンの結合エネルギー ($M-O$)で、 m は網目構造中のアルカリオンの移動しやすさ (イオン半径に比例する)である。これらを図12に模式的に示すが図11と比べて、 $E \propto b$ でなく、 $E \propto m$ であることより、高温におけるアルカリ-シリカ系ガラスでは、結合エネルギーよりアルカリオンの移動し易さの方が見掛上の活性化エネルギーに大きな影響を与えることが推定できる。

このことについては後述する。

3) アルカリイオンの挙動

従来的高温におけるアルカリ-シリカ系ガラスの導電率は殆んどアルカリイオンが支配的だといわれて来た。この点をイオン性よりたしかめた。

SiO_2 のみのいわゆる熔融シリカの導電率は1700 °Cにおいて約 $10^4 \Omega^{-1}/cm$ ⁷⁾

* 厳格には $E = RT^2 (\Delta \ln k / \Delta T)$ となり温度の影響をうける。

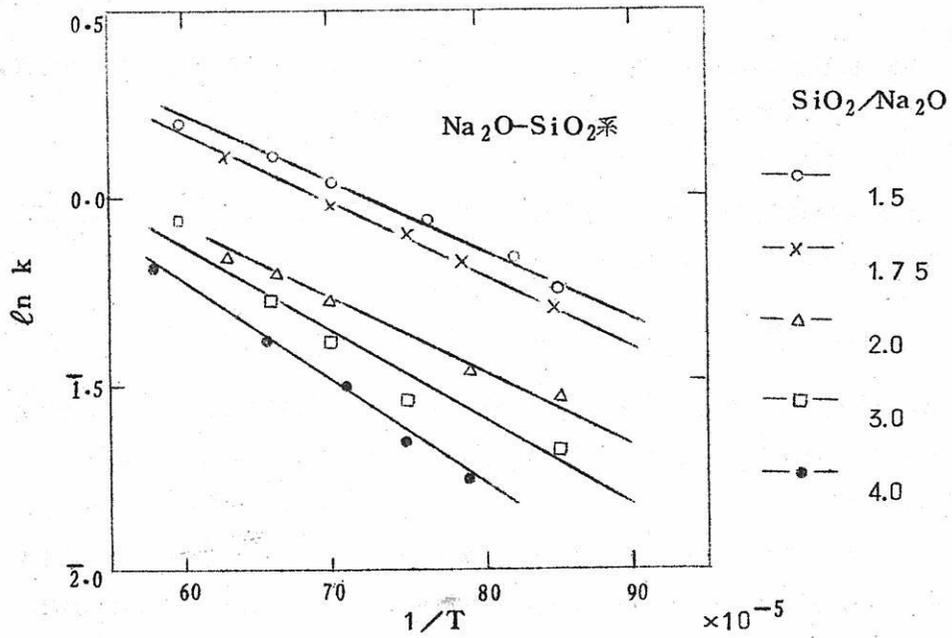


図10 温度による導電率の変化の一例

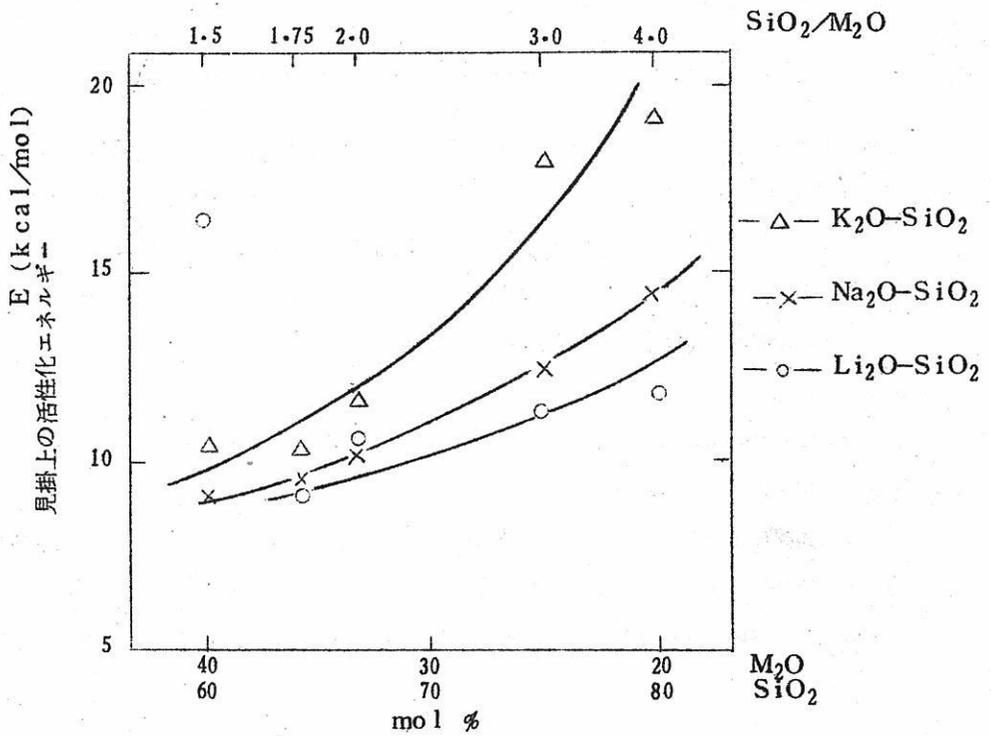


図11 活性化エネルギーの算出

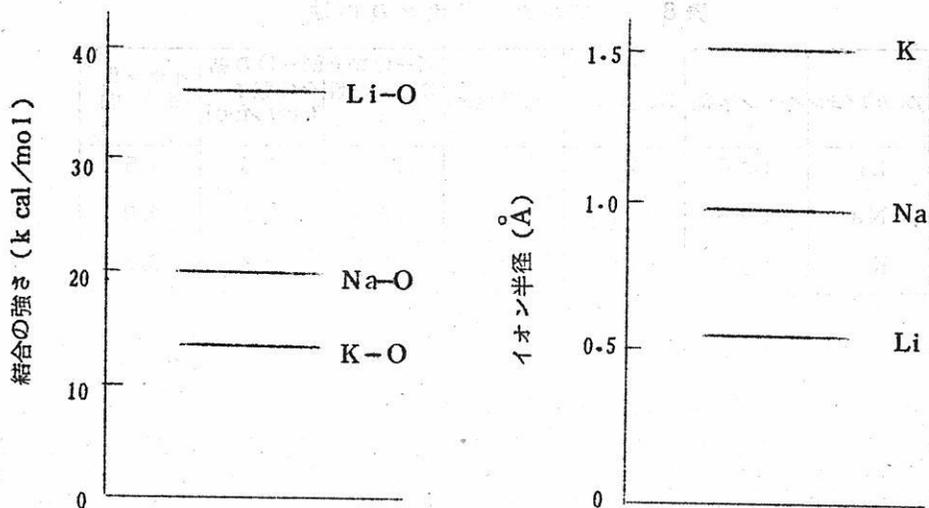


図12 アルカリイオンの物性模式図

である。アルカリシリカ系ガラスの導電率の約 10^4 倍である。そこで試料ガラス中のアルカリイオンが理想的なイオン電導をしていると仮定して導電率との関係を考察してみた。すなわち、(6)式にもあつたようにイオンの動き易さ m との間に次式が成立すると考えた。

$$m = C \cdot \frac{i \cdot p}{r} \quad \dots\dots\dots (7)$$

i はガラス中の $M-O$ のイオン結合と共有結合より考えられるイオン性 (Ion:c character)⁸⁾ p は酸素イオンに対するアルカリイオンの量すなわち M/O 比, r はアルカリイオンの半径である。 C をガラス構造による定数と考えると、導電率 k との間に

$$k \propto m \quad \dots\dots\dots (8)$$

の関係が成立すると考えるのである。これを証明する。

まず表8, 表9の値を用いて m を計算し, これを図13に示す。図14には 1300°C における $\text{SiO}_2/M_2\text{O}$ 比による導電率の変化を示した。図14における屈曲については後程くわしく述べるが, 要するに $\text{SiO}_2/M_2\text{O}$ 比が2.0以下であれば, 即ちアルカ

表8 アルカリイオンの物性

アルカリイオン	イオン半径 r	電気陰性度	配位数	M-O結合 のイオン性 i	M-Oの結 合の強さ kcal/mol	イオン化 傾向
Li	0.60	2.5	4	0.75	36	1.5
Na	0.95	2.6	6	0.80	20	1.0
K	1.50	2.7	9	0.81	13	0.75

表9 M/O 比の算出

SiO ₂ /M ₂ O	1.0	1.5	1.75	2.0	3.0	3.5	4.0
M/O=p	0.333	0.250	0.222	0.200	0.143	0.125	0.111

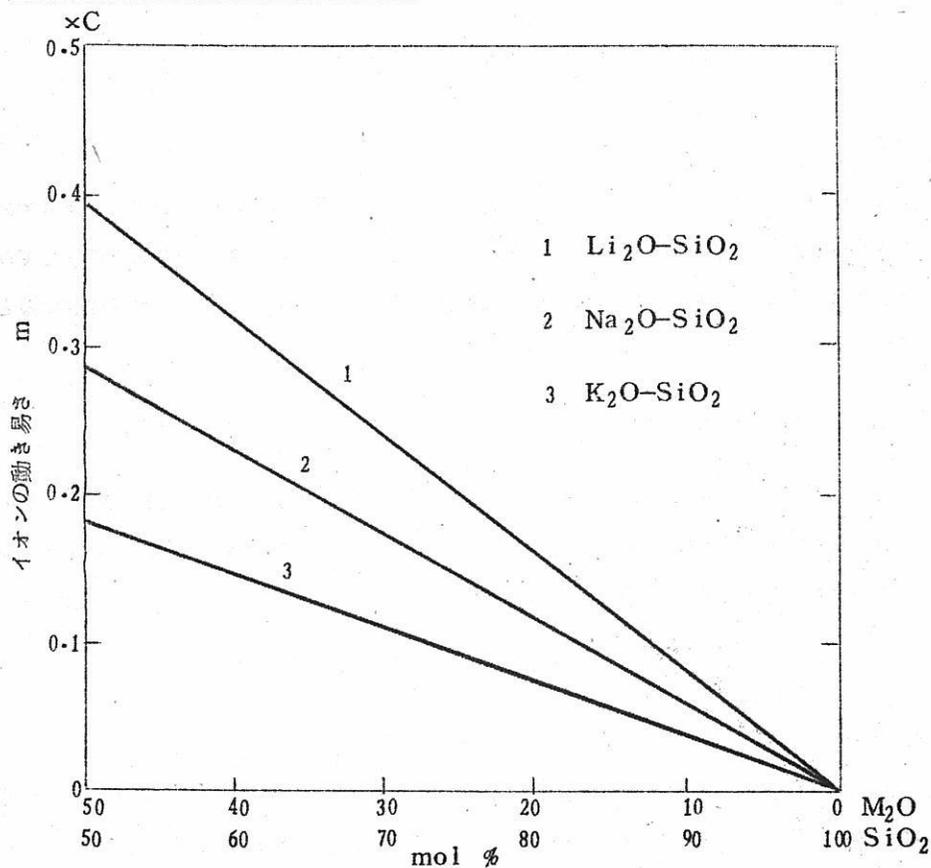


図13 アルカリイオンの挙動

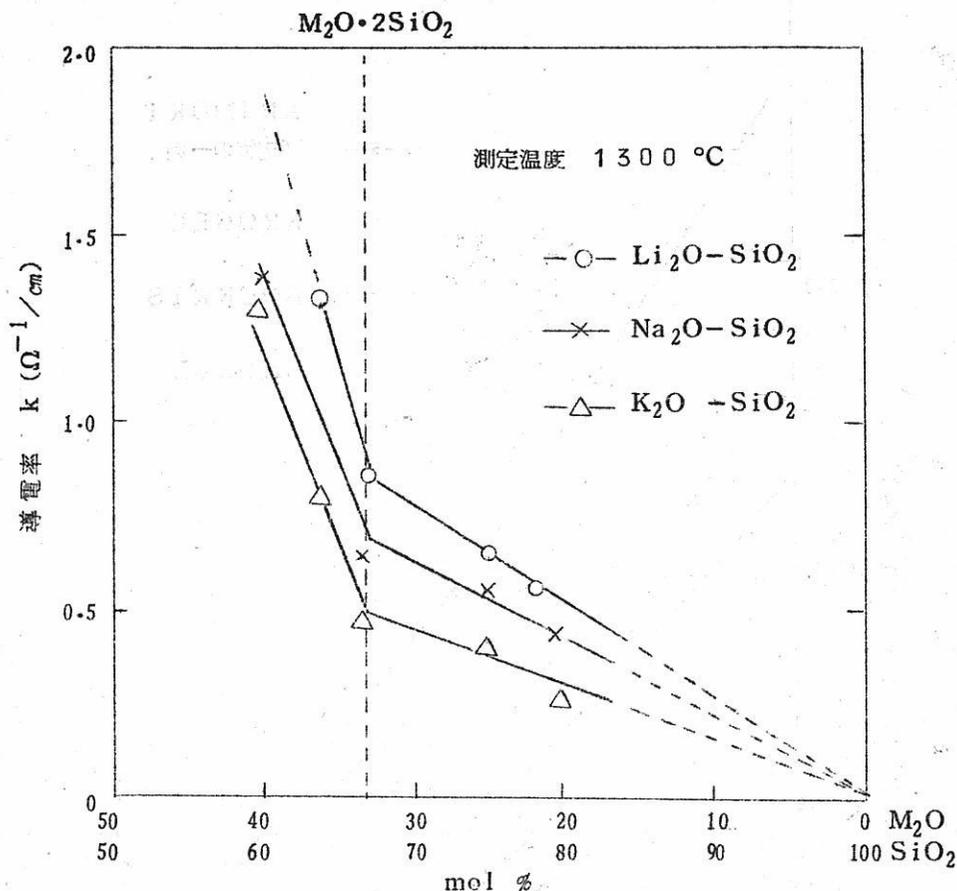


図 14 SiO_2/M_2O 比による導電率の変化

リが多くなれば，ガラスの構造が急に变化して，(7) 式の C の値が異なると考えると，図 13，図 14 より導電率は，イオンの動き易さが支配的で，殆んどがイオン電導によることは明らかである。

4) 組成による導電率の変化

Na_2O-SiO_2 系ガラスの組成による導電率の変化は，L. Kroger⁹⁾ などによつて発表されている。これらの値と今回の測定値とを比較すると図 15 のごとくなり，大体 Bockris の測定値と一致する。しかし， $Na_2O \cdot 2SiO_2$ を境にして，演者らの実測値に屈曲があると思われるので，この点をくわしく調べた。結果を図 16 に示す。

Li_2O-SiO_2 系の測定値はやゝ不正確であるが，何れも SiO_2/M_2O 比が 2.0

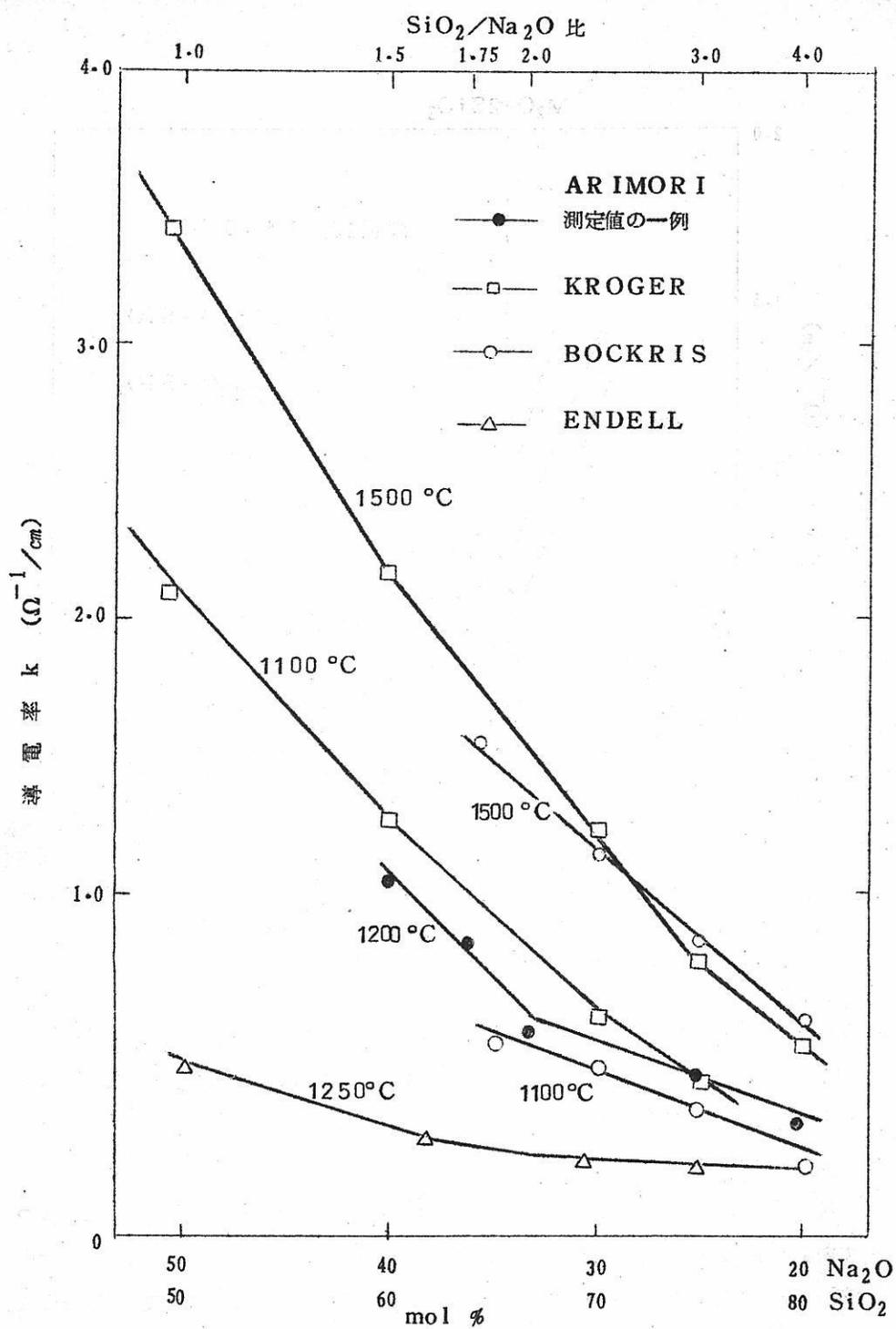


図15 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系の導電率の測定例

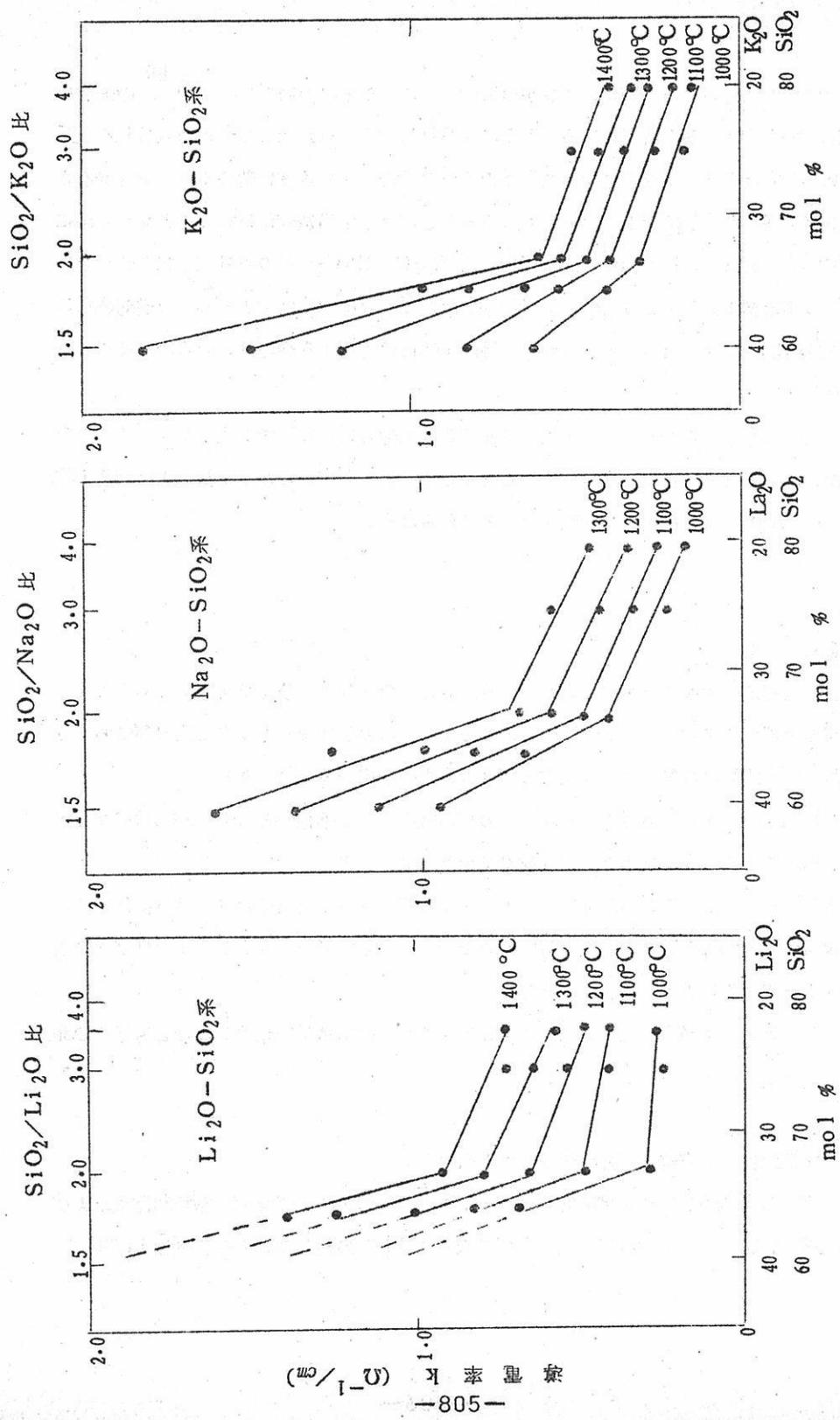


図 16 組成による導電率の変化

を境にして、導電率の曲線が折りがついている。このことについては、横田¹⁰⁾の著書に $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系で説明してあるように、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 比 2.0 すなわち Si/O 比が 0.40 では平均してシリコンのまわりの 4 個の酸素のうち 3 個は他のシリコンと共有されるが、残りの 1 個はナトリウムと共有することになり、構造変化が起ることを明らかにしている。更に I. Simon¹¹⁾ は、同じく $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系の赤外線吸収とラマン線吸収の測定結果より、33 mol % Na_2O 附近では急に $\overleftarrow{\text{Si}}-\overrightarrow{\text{O}}-\overleftarrow{\text{Si}}$ の逆対称振動 (赤外活性) がなくなる一方、ラマン活性の Na_2O による変角振動が表われることを発表している。

以上のように、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ の組成では、網目構造の外側がナトリウムイオンでみたされ、ガラス構造に変化のあることを示している。同様のことが、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ および $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ でも起り得ると考えられる。

§ 5 結 言

- 1) 測定装置はまだ改造の余地がある。その一例として、分極抵抗を少なくするため、交流発信器は周波数 20 kc/s 附近のものを用いるのが望ましく、また高温部における導線 (白金線) は直径が太く、出来るだけ長いものを用いる必要がある。
- 2) 試料ガラスは熔融や、セル内での再溶解のとき、不純物として Al_2O_3 などが溶けこんできた。これを出来るだけ防ぐ必要がある。
- 3) 当然のことであるが、アルカリ-シリカ系ガラスの高温における導電率は、イオン電導が支配的である。これは計算で求めた活性化エネルギー、およびイオン性よりの計算値と一致することより明らかである。
- 4) $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ 比が 2.0 を境として、ガラスの構造が変化することを導電率の測定からたしかめた。

本研究は文部省機関研究の一部として行つた。

測定装置に関し、種々御便宜をお計り下さつた大阪大学・工学部 萩野和己氏および実験を担当下さつた元本学々生 今池俊夫・森 周二の両氏に厚く御礼申し上げる。

文 献

- (1) R. Lorenz
Die Elektrolyse geschmolzener salze (1960)
- (2) 実験化学講座 基礎技術 I (下) 300頁
(昭32年 丸善刊) など
- (3) 化学大辞典 8巻 171頁 (昭36年 共立出版刊)
- (4) 岡田辰三・後藤良亮 共著
白金族と工業的利用 369頁 (昭31年 産業図書刊)
- (5) 日本化学陶業区カタログ (昭36年刊)
- (6) 足立 彰・萩野和己
熔融塩 4〔1〕 151~168 (1961)
- (7) A.E. Owen 他
Glass Techn., 43 159T~178T (1959)
- (8) Hand book of Glass Manufacture Vol II p 215
(1960. Ogden Publishing Co 刊)
- (9) L. Kroger
Z. physik. Chem., 18 90~108 (1958)
- (10) 横田良助ら著
物性物理学講座 11巻下 89頁 (昭36年 共立出版刊)
- (11) I. Simon ら著
Modern Aspects of the Vitreous State I p135
(1960年 Butterworths 刊)

マグネシウム電解浴の密度測定

住友化学 池田八郎
山川 彊
門田 昌三

1. 緒 言

マグネシウムを電解的に製造する場合電解成績特に電流効率を向上させるためにこれに影響をもつ個々の因子の解明が必要であり、その一つとして電解浴の密度がある。

すなわちマグネシウム電解製造の場合は析出マグネシウムを電解浴上に浮上させこれを捕集することとなるが、この場合電解浴の密度が大きすぎれば浮上したマグネシウム液塊の浴面上に露出される部分が大となり雰囲気中の塩素、酸素、あるいは水分と反応し $MgCl_2$ として再電解されるか、 MgO となつて一層電流効率を低下させることとなる。

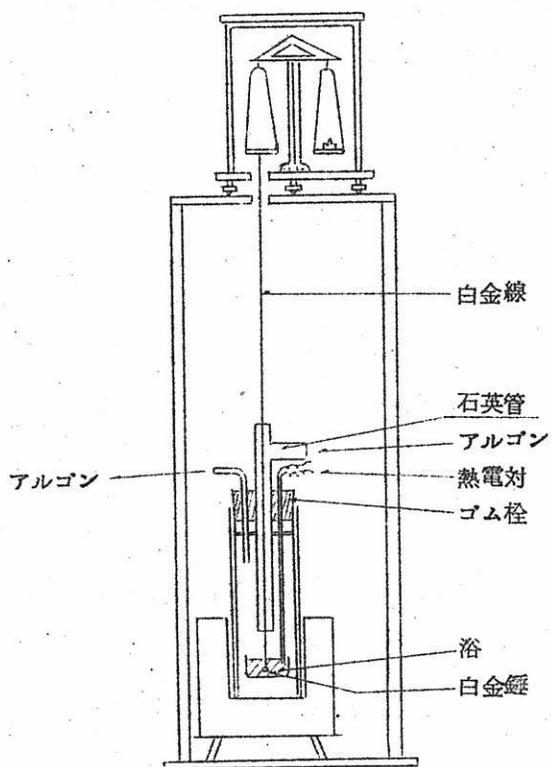
また浴の密度が小さすぎれば当然マグネシウムの浮上性が悪くなり、たとえば、不純物として導入される少量の Fe その他重金属の電析物、あるいは、浴中に浮遊するスラッジの付着、巻込みなどにより逆に槽底に沈降しやすくなり捕集困難となつて、電流効率を低下させることとなる。

著者らは一般に電解浴として採用される $NaCl-KCl-MgCl_2$ 系ならびに $NaCl-NaCl_2-MgCl_2$ 系混合溶融塩の適性判定の基礎資料とするためにその密度を測定した。

2. 測定装置および方法

測定装置は Brunner¹⁾、Jaeger²⁾ などが考案し、以来高温溶融状態にある物質の密度測定に多く用いられている白金錘による浮力法を採用しこれに第1図に示したように若干の改良を加えて使用した。すなわち電気炉内に設置された内径 $80\text{ mm } \phi \times 500\text{ mm}$ の不透明石英管は下端が封じられたもので上部にはゴム栓を用い雰囲気調整用の Ar ガスの送尿管、排気管ならびに測温用熱電対を装置し、その下部は黒鉛防熱板によつて保護されたものである。

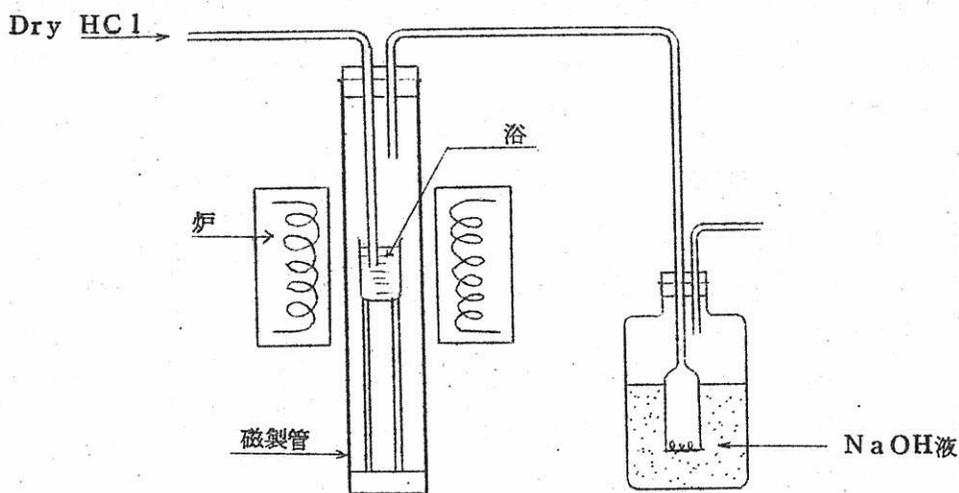
白金錘は $0.015\text{ mm } \phi$ の白金線により装置上部に設置された精密天秤から吊されている。白金線は測定中の上昇気流による誤差をさけるために、Ar 送尿管中を通し測定試料とし



第1図 密度測定装置

ての NaCl 、 KCl 、ならびに CaCl_2 は市販試薬特級品を使用し MgCl_2 は大阪チタン製無水物を使用した。上記純塩をそれぞれの組成に配合したものを第2図のような試料調製装置により熔融混合すると同時に試料中に含まれている水分および MgO を除去するために充分乾燥した HCl ガスを吹込んだ。

試料調製用坩堝は高アルミナ質半融磁器を用いこれに250grの試料を入れ熔融後200cc/minで HCl ガスを2時間送入した。なお上記のように調製された混合塩の組成は化学分析の結果配合組成と充分一致していることを確かめた。



第2図 試料調整装置

測定の方法は前記と同質の坩堝に試料を入れ所定温度に保ち重量約 9.39 gr の白金錘を懸吊して測定した。

測定した結果は Jaeger²⁾ の提案した式により算出整理した。

$$d = \frac{P - p + \alpha\gamma}{v} + 0.0012$$

ここに

P = 白金錘の常温における空気中の重量 [gr]

p = 白金錘の溶融浴中の重量 [gr]

v = 白金錘の体積 [cm³]

γ = 浴の表面張力 [dyne/cm]

α 白金線の太さによつて決まる恒数

白金錘体積の決定

0°C に於ける白金の密度を 21.485 g/cm³²⁾ とし、その膨張係数を Holborn & Day の値³⁾ をとり白金線の浴に浸漬される部分を含めてその体積を

$$v = \frac{W_1 + W_2}{21.485} (1 + 8.868 \cdot 3 \cdot 10^{-4} t + 1.324 \cdot 3 \cdot 10^{-9} t^2)$$

恒数 α の決定

溶融塩の表面張力により白金線に附着して盛上る溶融塩の重量は前述のように αγ で表わされるために使用した白金線について恒数 α を決定する必要がある。今回は密度および表面張力の知られている KCl について浮力測定を行ない α を逆算決定した。その結果を第 1 表に示す。

第 1 表 溶融 KCl の浮力測定結果

t	P _{-p}	D _{KCl}	αγ	γ	α × 10 ⁻⁵	f
(°C)	(gr)	g/cm ³	(g)	dyne/cm		(cm ³)
800	0.6664	1.509	0.0011	95.8	1.2	0.0008
828	0.6588	1.492	0.0009	93.8	1.0	0.0007
872	0.6475	1.464	0.0007	90.6	0.8	0.0006
					平均 1.0	

前記諸数値のうち密度 d_{KCl} は Jaeger の式²⁾

$$d_{KCl} = 1.539 - 0.0005947 (t - 750)$$

より算出し、表面長方もやはり Jaeger の測定値を用いた。

測定結果によれば附着盛上り量は平均 0.001 g でありその体積 f は 0.0007 cm^3 である。
恒数 α として平均 1.0×10^{-5} を得たので以後の測定にはこの値を採用した。

混合熔融塩の表面張力

$\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{MgCl}_2$ および $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{MgCl}_2$ 系各混合熔融塩の表面張力を知る必要があるが、それぞれの組成物の測定値はきわめて少なくわずかに向坊、松野⁴⁾ による測定が $\text{MgCl}_2-\text{KCl}-\text{NaCl}$ 系についてあるが、著者などの測定組成と異つているため以下述べる純塩の表面張力からそれぞれ各成分毎の按分により求めることとした。

NaCl および KCl については Jaeger の値²⁾、 CaCl_2 については伏屋、大内⁵⁾ により検討された値、 MgCl_2 については Zhivov & Desyatnihou の値を用いた。

3. 測定結果

上記混合塩 35 種類について行つた測定結果をその組成とともに第 2 表および第 3 表に示す。

第 2 表 $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{MgCl}_2$ 系混合塩の密度

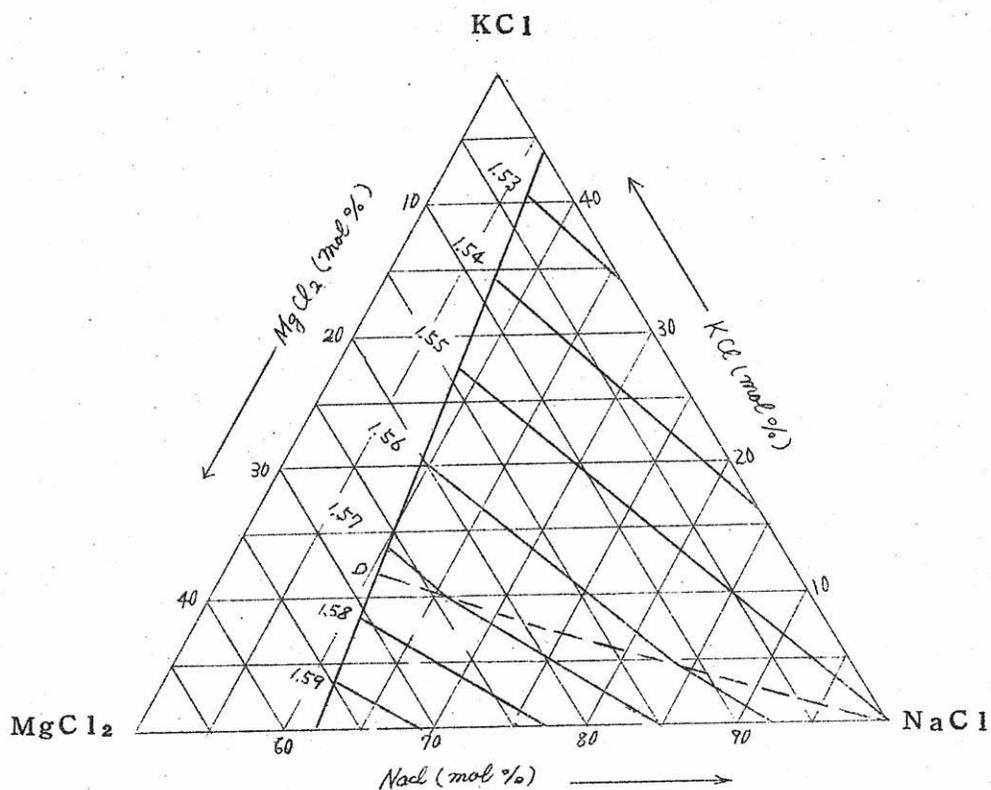
試料 番号	混合組成 (wt%)			密 度 測 定 値							
	NaCl	KCl	MgCl ₂	675°C	700°C	725°C	750°C	775°C	800°C	825°C	850°C
2	90		10	-	-	-	-	-	1,563	1,548	1,532
4	80		20	-	-	-	1,601	1,585	1,569	1,554	1,538
7	70		30	-	-	1,622	1,607	1,592	1,576	1,560	
11	60		40	1,668	1,652	1,635	1,620	1,604	1,588	1,572	
16	50		50	-	1,661	1,644	1,628	1,612	1,596	1,580	
O	90	10		-	-	-	-	-	-	1,528	1,513
J	80	20		-	-	-	-	1,556	1,540	1,524	
F	70	30		-	-	-	1,566	1,551	1,536	1,521	1,506

試料 番号	混合組成 (wt%)			密度測定値							
	NaCl	KCl	MgCl ₂	675°C	700°C	725°C	750°C	775°C	800°C	825°C	850°C
C	60	40		-	-	1,574	1,559	1,544	1,530	1,514	1,500
A	50	50		-	1,584	1,569	1,555	1,540	1,525	1,501	1,496
N	80	10	10	-	-	-	-	-	1,552	1,536	1,522
I	70	20	10	-	-	-	1,578	1,562	1,547	1,531	-
E	60	30	10	-	-	-	1,575	1,559	1,544	1,529	-
B	50	40	10	-	-	-		1,550	1,536	1,521	1,506
M	70	10	20	-	-	-	1,594	1,578	1,562	-	-
H	60	20	20	-	-	-	1,586	1,570	1,555	1,539	-
D	50	30	20	-	1,611	1,596	1,580	1,565	1,549	-	-
L	60	10	30	-	1,631	1,616	1,599	1,583	1,567	-	-
G	50	20	30	-	1,623	1,607	1,591	1,576	1,561	1,545	-
K	50	10	40	-	1,638	1,622	1,607	1,591	1,575	1,560	-

第3表 NaCl-CaCl₂-MgCl₂系混合塩の密度

試料 番号	混合組成 (wt%)			密度測定値							
	NaCl	CaCl ₂	MgCl ₂	675°C	700°C	725°C	750°C	775°C	800°C	825°C	850°C
3	90	10		-	-	-	-	1,603	1,599	1,572	1,562
6	80	20		-	-	-	1,644	1,636	1,623	1,610	1,596
10	70	30		-	-	-	-	1,688	1,673	1,659	1,644
15	60	40		-	-	-	-	1,727	1,715	1,702	1,690
21	50	50		-	-	-	-	1,783	1,766	1,752	1,736
5	80	10	10	-	-	-	-	1,608	1,594	1,580	1,567
8	70	10	20	-	-	1,654	1,640	1,627	1,614	1,601	-
12	60	10	30	-	-	-	1,648	1,635	1,621	1,608	1,595
17	50	10	40	-	-	1,679	1,666	1,651	1,637	1,623	1,608
9	70	20	10	-	-	-	1,670	1,656	1,643	1,628	-
13	60	20	20	-	-	1,698	1,682	1,667	1,651	1,637	-
18	50	20	30	1,742	1,726	1,712	1,696	1,680	-	-	-
14	60	30	10	1,755	1,741	1,726	1,711	1,697	1,682	1,666	1,651
19	50	30	20	1,769	1,753	1,738	1,722	-	-	-	-
20	50	40	10	-	-	1,776	1,760	1,745	1,729	1,714	-

上記測定結果を三角図表上に等密度線で整理 (mol%) して第3図および第4図をえた。

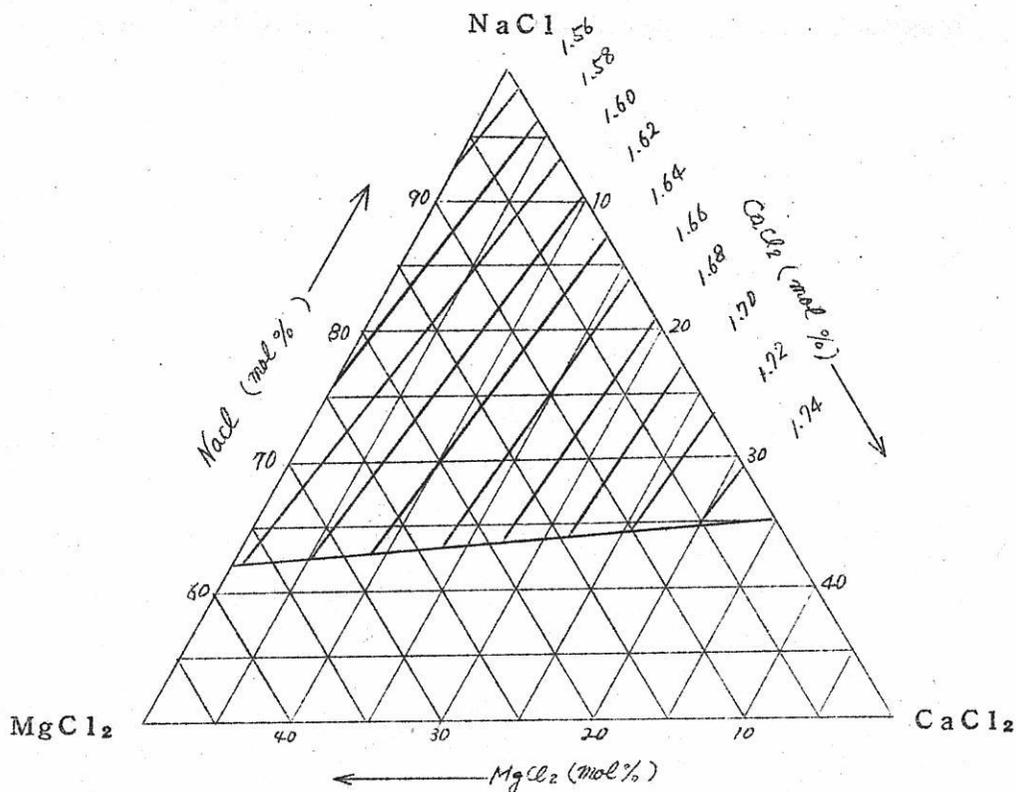


第3図 $\text{MgCl}_2 - \text{NaCl} - \text{KCl}$ 800°C

4. 実験結果の考察

マグネシウム製造用電解浴をその密度の面から見た場合、 $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{MgCl}_2$ 系では MgCl_2 濃度が高いほど密度は大となり $\text{NaCl} - \text{CaCl}_2 - \text{MgCl}_2$ 系では CaCl_2 濃度が高いほど密度が大となる。

$\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{MgCl}_2$ 系の場合には第3図に示すように MgCl_2 、 $\text{KCl} = 7:3$ のmol比の部分に等密度線の屈折が見られる。これはこの混合塩の密度が通常の混合法則にしたがわない場合の一例として興味のある現象である。今回の測定結果によれ



第4図 $MgCl_2 - NaCl - CaCl_2$

ばこの屈折線は $MgCl_2 : KCl = 7 : 3$ のmol比を保ちつつNaClの頂点に向つて
 いることはここになんらかの錯塩が形成されていることが推定される。 $MgCl_2 - KCl$
 系混合溶融塩中に錯イオンが存在することについては、 $MgCl_2$ にNaClおよびKCl
 を添加した場合 $MgCl_2$ の活量係数の低下が認められ、ことにKClが顕著であることを
 明らかにした土屋⁷⁾の研究にも $MgCl_2$ および $MgCl_4$ のような錯イオンの存在が論
 議されている。また $MgCl_2$ 電解浴の分解電圧についても篠原、坂井⁸⁾はKClおよび
 NaCl添加による電圧の上昇を認めKClの場合がその程度大であり、上記同様30%附
 近に屈折点のあることを報告している。

以上のように混合溶融塩に $MgCl_2$ あるいは $MgCl_4$ のような錯塩が存在することは
 マグネシウム電解に種々の影響を与えるものであり今後総合的に検討を加える必要がある。

$\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{MgCl}_2$ 系の混合塩の場合は著者らの測定組成範囲内では特に異状現象は認められなかったが、縦軸に密度をとった三角柱に第4図に示した等密度線で形成される平面を延長して求められる MgCl_2 ならびに CaCl_2 の密度は文献値に比しいずれも若干大きくなることから推察すればこの系においても NaCl 50 wt%から以下の組成域で何らかの錯イオンの形成が考えられる。

$\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$ 系混合浴については伏屋、大内⁸⁾が NaCl 54 mol%において等密度線の彎曲点を認めていることから推定できる。

5. 結 語

白金錘を用いた浮力法により $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{MgCl}_2$ ならびに $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{MgCl}_2$ 系混合溶融塩の密度を測定し次の事項を明らかにした。

$\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{MgCl}_2$ 系においては MgCl_2 濃度が高いほど密度は大となる。

$\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{MgCl}_2$ 系においては CaCl_2 濃度が高いほど密度は大となりその値も前者より大である。

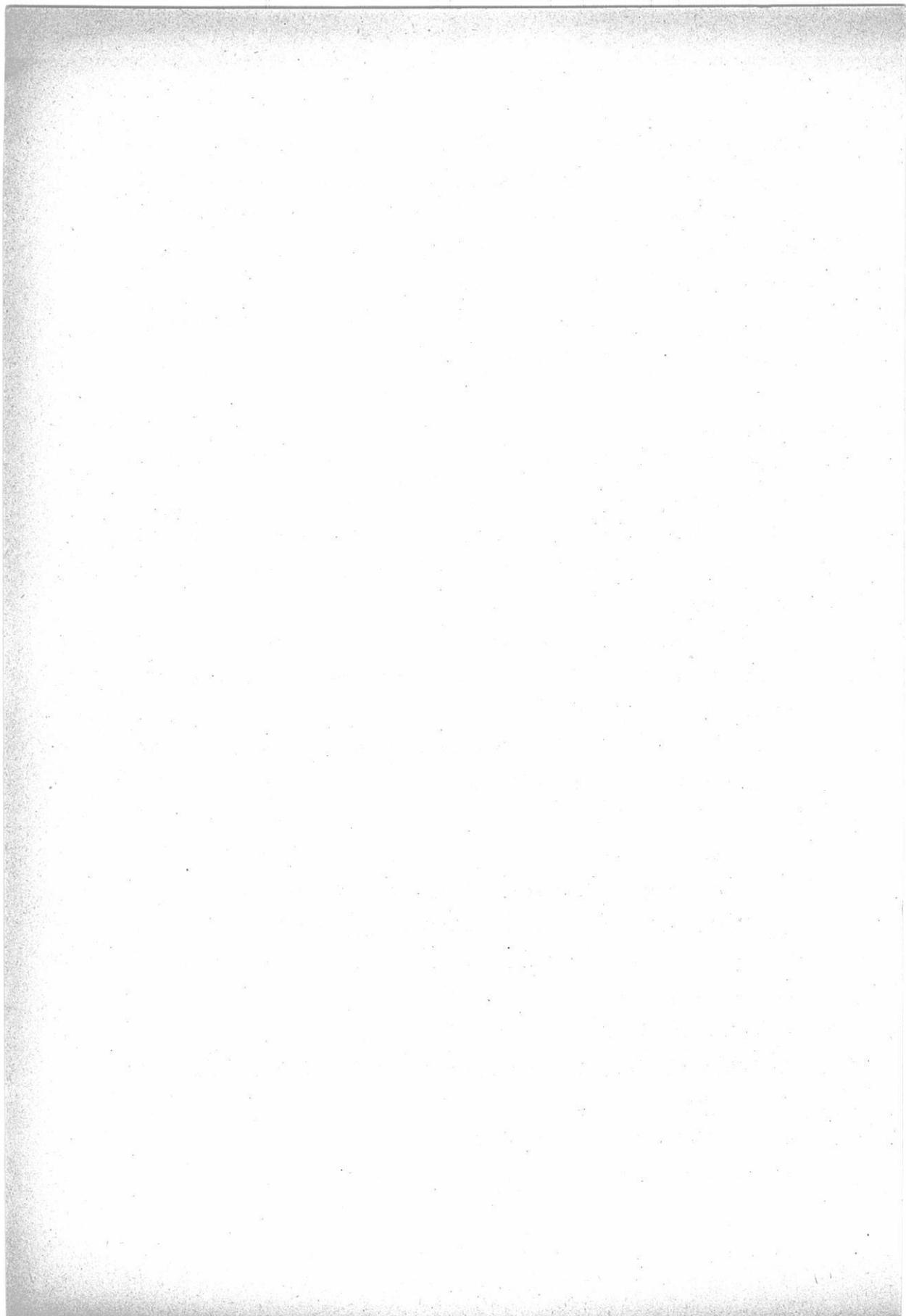
各組成の混合塩密度—温度関係曲線は直線である。

$\text{MgCl}-\text{KCl}$ 系混合塩において KCl 30 mol%附近に Mg 錯イオンに起因すると考えられる異状点を認めた。

$\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{MgCl}_2$ 系混合塩については今回の測定範囲内では異状点を認めなかったが範囲外では錯イオンの存在が推察される。

文 献

- 1) E. Brunner ; Z. anorg. Chem., 38, 350 (1904)
- 2) F. M. Jaeger ; Z. anorg. Chem., 101, 49 (1917)
- 3) Hollom & Day ; Ann. Phys. Chem., 4, 104 (1901)
- 4) 向坊, 松野 ; 電化, 17, 127 (昭24)
- 5) 伏見, 大内 ; 電化, 17, 254 (昭24)
- 6) Zhivov, Desyatnikov ; Zhur. Prik. Khim., 29, 6870 (1956)
- 7) 土屋 ; 電化, 17, 76 (昭24)
- 8) 篠原, 坂井 ; 電化, 10, 16 (昭17)



高温沸化物の熔融塩ポーラロについて

早 川 保 昌

1. 結 言

水溶液のポーラロは滴水銀陰極，甘汞基準電極，およびKClなどの支持電解質を用いて得られる。特に滴水銀は電解中もたえず純粋な水銀が電極として与えられる点で非常に優れている。しかし熔融塩では事情が水溶液とは非常に異なるので色々の考慮が必要となる：——

1) 温度 a) 陰極，Nachtriebなどは¹⁾ $\text{LiNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 熔融塩系について125～150°Cで滴水銀陰極を用い水溶液同様にポーラログラムを得た。高温ではHgが使えないが滴下するBi, Pb, Al, Ag, Taなどにより滴水銀風のポーラログラムが得られている，また場合によっては固体のPt, W, C, Cu, Niなども使用されるが，回転させたり，振動させたりして陰極面に析出した物質を電解素外に除く考慮が払われている。

b) 基準電極 Nachtriebなどは²⁾ $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3$ 熔融浴にて160°Cで甘汞電極を使用している。しかし高温の熔融塩では甘汞電極は使用できないから，基準電極としてはAg/ハロゲン化銀，Pt/Pt^{II}などを使わねばならない。場合によつてはいわゆる基準電極の適当なものがなく，陽極は対陰極の意味しかないこともある。

c) 容器など低温熔融浴ではガラスが，高温浴ではホウ素ガラスや石英ガラスが，特殊の場合にはC, Ptなどが使用される。

2) 溶媒 水溶液を溶媒とするポーラロでKClのようなものを支持電解質として添加するが，熔融塩では塩自身が溶媒であるから，支持電解質を特に加えることをしない。

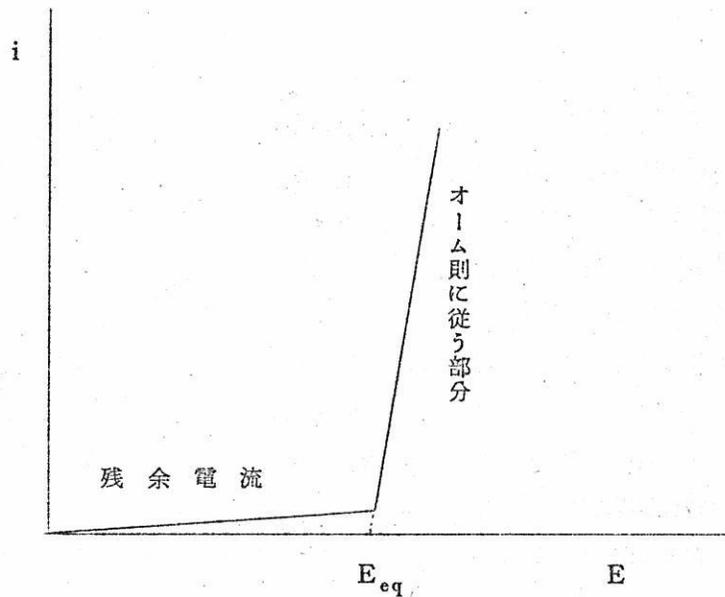
3) 沸化物 容器，電極 電極の絶縁物など普通用いられている材質の多くは，熔融沸化物に侵されるので，Pt, Cなど極く限られたものしか使用できない。

以上のような諸点から高温の溶融沸化物の場合には微小白金棒 ($\phi 1\text{mm}$, 長さ 15cm) を陰極とし, これを垂直振動させ, Ptの尖端を浴外に出し Pt上に析出した成分を酸化し系外に出すようにした。 2) 基準電極には適当なものがないので, 陽極としては面積の広いPtを用いるため Pt坩堝をそのまま電極とした。 3) 容器は容量 50ml の白金坩堝を使った。

2. 溶融塩ポラロの特徴

1) 波形 溶融塩に溶解している金属イオンが電解により析出したとすると, この過程はオーム法則に従うから, 電流を i , 系の全抵抗を R , 両極に与えた電圧を E とすると

$$i = E/R \quad \text{..... (1)}$$



第 1 図

しかし一般には残余電流といわれている部分は電位増加に対して電流増加がほとんどないから, この部分を除くと

$$i = (E - E_{eq})/R \quad \text{..... (2)}$$

ここに E_{eq} は平衡電位を表わす。すなわち電解が行われるためには陽極電位 E_+ は E_{eq+} より貴、陰極電位 E_- は E_{eq-} より卑でなければならない。

陽極面積が甚しく大きく陰極面積が甚しく小さい場合には、陰極における $E_{eq-} - E - 1$ が陽極における $E_+ - E_{eq+}$ に比較して極めて大きく、 $E_+ - E_{eq+}$ を無視することができるから(2)式は

$$i = (E - E_{eq})/R = \{(E_+ - E_{eq+}) - (E_{eq-} - E_-)\}/R \\ = (E - E_{eq-})/R \quad \text{..... (3)}$$

今溶液中の金属イオンの初濃度を C_0 とすると平衡電位は

$$E_{eq-} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln C_0 \quad \text{..... (4)}$$

ここに E_0 は濃度 1 のときの標準電極電位を表わす。

実際に電解が起つて金属イオンの析出が行われる場合には電極附近の濃度を C とすると

$$E_- = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln C \quad \text{..... (5)}$$

分解電圧からの距りを ΔE とすると

$$\Delta E = E_- - E_{eq-} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C}{C_0} \quad \text{..... (6)}$$

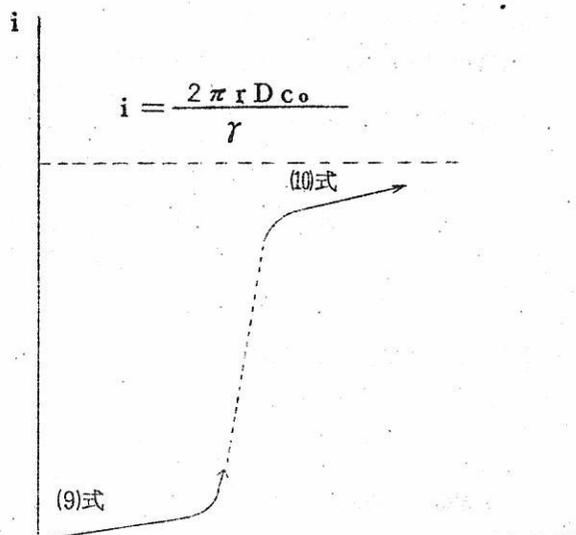
$$C/C_0 = e^{\frac{nF}{RT} \cdot \Delta E}, \quad C = C_0 \cdot e^{\frac{nF}{RT} \cdot \Delta E} \quad \text{..... (7)}$$

分解電圧より高い電位で電解が行われるとき次式が成立する、 $C = C_0 - i\gamma/2\pi rD$ (8) ここに γ はその物質の $1 \text{ A} \cdot \text{sec}$ で析出する量、 D は拡散係数、 r は中心より拡散層までの距離である。(7)と(8)より C_0 を消去して

$$i = \frac{2\pi rDC}{r} \left(e^{\frac{nF}{RT} \cdot \Delta E} - 1 \right) \quad \text{..... (9)}$$

ΔE の僅かな増加により i は指数函数的に急激に上昇する。(9)式は溶解している金属イオンの初濃度の如何に関せず成立する。

電解が進行し、電極附近の金属イオン濃度が減少し、拡散によつて濃度 C が保たれている場合は初濃度 C_0 が拡散源として重要な因子となるから、(7)と(8)より C を消去して



第 2 図

$$i = \frac{2\pi rDC_0}{\gamma} \left(1 - e^{-\frac{nF}{RT} \cdot \Delta E}\right) \quad (10)$$

ΔE の増加により i は極く僅か増加するだけで、しかもこれは一定値 $i = 2\pi rDC_0/\gamma$ に近づく。

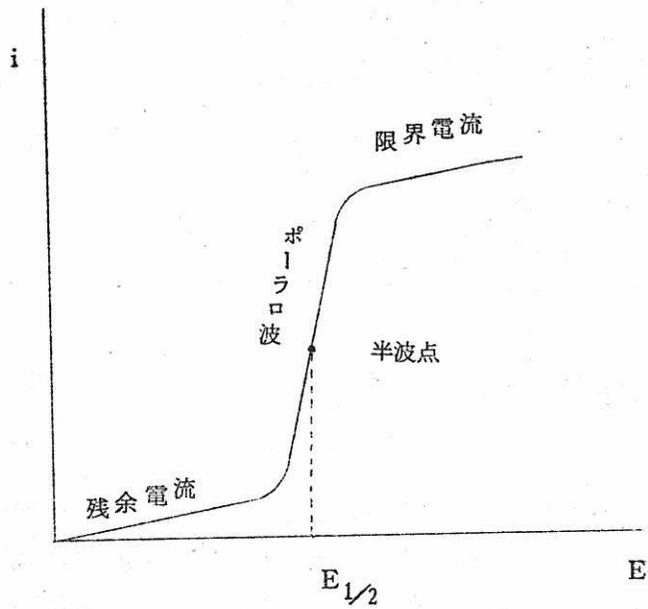
熔融塩の場合にも微小陰極を使用するならば、 $i-E$ 曲線を画くことによりいわゆるポーラログを得ることができる。この波形は温度、金属イオンの種類と濃度、その熔融塩溶液中における金属イオンの拡散定数、拡散層の距離によつて規定される。

2) 半波電位 以上のように規定された波形は、平滑な残余電流と限界電流との間に狭まれた急上昇する部分（ポーラログラフ波）を持ち、この中間点の電位を半波電位という。

いま金属 M のイオン溶液が電解されたとき



$$\text{電解電圧 } E \text{ は } E = E_M^\circ - \ln \frac{a_M}{a} \quad \text{..... (2)}$$



第 3 図

ここに E_M° は電極上における金属Mの標準電位, a_M は電極上におけるMの活量で, a は電極面附近における溶液中の M^{n+} イオンの活量である。

$$E = E_M^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_M \cdot c_M}{f \cdot c} \quad \text{..... (3)}$$

電解電流 i は電極面における金属イオンの濃度 C と溶液中の初濃度 C_0 との差に比例するから $i = k(C_0 - C)$, $C = C_0 - i/k$ (4)

電流 i が増加して一定の限界電流 i_d に到達したとすると, C は一定の最小値をとり, C_0 に比較して無視しうるから, (4)式より

$$i_d = k C_0 \quad \text{..... (5)}$$

$$(4) \text{と} (5) \text{より} \quad c = (i_d - i) / k \quad \text{..... (6)}$$

また電解によつて電極面に生ずる金属Mの濃度も i に比例するから

$$C_M = h i \quad \text{..... (7)}$$

(6)と(7)を(3)に代入して

$$E = E_M^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{f_M \cdot h \cdot k}{f} \cdot \frac{i}{i_d - i} \right) \quad (8)$$

$$\text{半波点では } i = i_d/2 \quad (9)$$

であるから、半波電位 $E_{1/2}$ は(9)を(8)に入れて

$$E_{1/2} = E_M^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_M \cdot h \cdot k}{f} \quad (10)$$

$$\text{従つて(8)は } E = E_{1/2} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{i}{i_d - i} \quad (11)$$

となる。

半波電位は(10)式に示されるように、 E_M° 、 f_M 、および f によつて決まるから、金属が同一ならば略々一定値となる。しかし厳密には f_M と f によつて影響を受けるが、金属の析出が少く電極表面における金属濃度が小さければ f_M はほとんど1と考えられる。

しかし f は溶液中における M^{n+} の濃度によるよりもむしろ全電解質濃度によつて影響される。熔融塩では電解質濃度が甚しく高いから、 $f \ll 1$ と考えられる。 M^{n+} の濃度変化によつて熔融塩の全電解質濃度はほとんど変化しないから、 f の値もほとんど一定と考えられる。

3) 支持電解質 ポーラログ波を得るに適当な溶質濃度は $10^{-2} \sim 10^{-5}$ モル/l 程度である。水溶液の場合にはこれでは電解浴の電気抵抗が大きすぎるから、安定な塩類を加えて適当な導電度にして円滑な電解が行われるようにする必要がある。

また電極附近ではイオンの吸引と反撥とが行われるから、水溶液で溶質が微量のときには電極面の拡散層を拡散力だけで静かに通過することは困難であるが、支持塩が十分であればこの吸引と反撥とはこれが引受けて溶質は静かに拡散して電極に近付くことができる。このような理由で KCl 、 $N(CH_3)_4Cl$ などの比較的放電々位の低い(後放電性の)物質を $0.1 \sim 1$ モル/l 以上添加する。

水溶液の場合もし支持塩が十分でないと、溶質によつて電気が運搬され、電極付近の反撥と吸引のため拡散が円滑に行われなくなる。このため支持塩が十分にある場合の電流値(主として拡散電流 i_d) とは異つた電流値(限界電流 i_1) が与えられる。

$$i_1 = i_d \pm i_m$$

ここに i_m は泳動電流で電極附近の吸引と反撥のために起るものである。

熔融沸化物の場合には水溶液とは異なり、浴の基体となる沸化物が2~10モル/ℓ存在するし、導電度も良好であるから、沸化物自身が水溶液における支持塩の効果果を果している。

4) 基準電極 水溶液のポーラログラフイでは飽和甘汞電極を外部電極として用いるが、これは水銀留が電解浴に対して有する電極電位を測定して、見掛けの電位から滴下水銀極の電位を求める。

基準電極として水溶液で普通用いているものは飽和甘汞電極であるが、熔融塩では温度が一般に高いのでAg|AgClのようなものが用いられる。

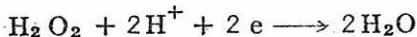
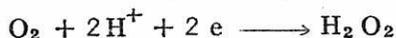
しかし高温の熔融沸化物の場合には基準電極により浴と陽極間の電位を補正して陰極電位のみを求めることは技術的に不可能である。

5) 残余電流 溶質の分解電圧に達しない電圧でも電流が流れる。残余電流 i_r は極が浴との界面につくる電気二重層に基く蓄電器電流 i_c と、浴中にある不純物の酸化還元による電解電流 i_f との和であるから

$$i_r = i_c + i_f$$

水溶液の場合には残余電流が非常に小さく、溶質濃度が 10^{-5} モル/ℓ程度に相当する限界電流値に重疊して影響を与える位である。しかし熔融塩の場合には一般に不純物が多くて残余電流が大きくなるので、陰極面積をなるべく小さくして蓄電器電流をなるべく小さくする。

6) 極大波 a) 酸素極大波、水溶液では溶存酸素があると陰極電位0の近くで特有なピークを与える。支持塩濃度がかなり小さい時にあらわれ、0.02%ゼラチンを添加すると抑制できる。この酸素波は



に相当するものであるから、熔融塩の場合にはあらわれない。

b) 毛管性極大波、水溶液では水銀滴と水銀留との間に電位(約0.6V)がある。陰極電位が-0.6Vより貴な電位で出る極大波を正極大波(Tl^+ では $E_{1/2} = -0.46$, Pb^{++} では $E_{1/2} = -0.39$ V), -0.6Vより卑な電位で出るものを負極大波(Ni^{++} では $E_{1/2} = -1.1$, Zn^{++} では $E_{1/2} = -1.2$ V)といい、正極大波を抑制するには負コロ

イドまたは陰イオンを、負極大波を抑制するには正コロイドまたは陽イオンを用いたり、両波に対して極性のないゼラチンを用いたりする。この毛管性極大波は水銀滴の電気二重層が原因であり、微小白金極を用いる溶融塩ではあらわれない。

3. 溶融塩中における陰極限界電流

陰極と陽極とに挟まれて溶融塩の電解が行われる際、限界電流は溶融塩中に溶解している溶質の濃度とその溶質の拡散係数に比例し、電気化学当量に反比例し、極間距離の大きい程小さくなることをP. Drossbach³⁾が理論的に導いた。

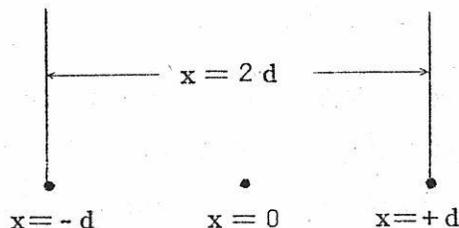
1) 両極が平行板の場合⁴⁾ 溶融塩溶媒に微量の析出すべき溶質を加えて平行な対極間で電解を行う場合、陰極付近での単位時間のイオン増加 dc_i/dt は、単位距離をイオンが電氣的に移動させられる量と他から拡散する量との和に等しい。移動量はイオン i の移動度 l_i 、濃度 c_i および電位勾配 $d\phi/dx$ に比例し、拡散量は拡散係数 D_i と濃度勾配 dc_i/dx に比例するから、陰極附近

での単位時間のイオン増加は

$$dc_i/dt = d \left(D_i \frac{dc_i}{dx} + l_i c_i \frac{d\phi}{dx} \right) \quad (1)$$

ここに $D_i = k l_i$ (k は比例定数)

$$\dots\dots\dots (2)$$



第 4 図

電解が定常状態に達すれば(限界電流)、陰極付近での濃度変化がないから

$$dc_i/dt = 0 \quad (3)$$

で、しかも移動と拡散とによつて、 I_g なる限界電流密度で γ_i なる量の析出が起るから

$$k l_i \cdot dc_i/dx + l_i c_i \cdot d\phi/dx = -I_g \gamma_i \quad (4)$$

今溶質陽イオン、溶媒陽イオンおよび陰イオンを夫々1, 2, 3の数字で示すと、(4)は(6)式の如くなる。ただし溶媒陽イオンおよび陰イオンでは析出が起らないから

$$I_g \gamma_i = 0 \quad (5)$$

$$\begin{cases} kl_1 \cdot dc_1/dx + l_1 c_1 \cdot d\varphi/dx = -J_g \gamma & (6a) \\ kl_2 \cdot dc_2/dx + l_2 c_2 \cdot d\varphi/dx = 0 & (6b) \\ kl_3 \cdot dc_3/dx - l_3 c_3 \cdot d\varphi/dx = 0 & (6c) \end{cases}$$

陽イオンと陰イオンのイオン濃度は等しいから

$$C_1 + C_2 = C_3 \quad (7)$$

$$(7)を(6)に入れて \quad 2kl_1 \frac{dc_3}{dx} = -I_g \gamma \quad (8)$$

$$(2)と(8)より \quad 2D_1 \cdot dc_3/dx = -I_g \gamma \quad (9)$$

これを積分して、両極の中央 ($x=0$) での濃度は初濃度と変わらないから $C_3 = C_3(0)$

$$とすれば \quad C_3 = C_3(0) - I_g \gamma x / 2D \quad (10)$$

また (6b) と (6c) より夫々

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{k}{c_2} \cdot \frac{dc_2}{dx} + \frac{d\varphi}{dx} = 0 \quad (11b) \\ \frac{k}{c_3} \cdot \frac{dc_3}{dx} - \frac{d\varphi}{dx} = 0 \quad (11c) \end{array} \right.$$

$$従つて \quad dc_2/c_2 = -dc_3/c_3 \quad (12)$$

$$(12)を積分して \quad \ln \frac{c_2}{c_2(0)} = \ln \frac{c_3(0)}{c_3} \quad (13)$$

$$c_2 = c_2(0) \cdot c_3(0) / c_3 \quad (14)$$

(10)を(14)に代入して

$$c_2 = \frac{c_2(0) \cdot c_3(0)}{c_3(0) - I_g \gamma x / 2D_1} \quad (15)$$

(10)および(15)を(7)に代入して

$$\begin{aligned} c_1 &= c_3 - c_2 \\ &= c_3(0) - \frac{I_g \gamma}{2D_1} x - \frac{c_2(0) \cdot c_3(0)}{c_3(0) - I_g \gamma x / 2D_1} \quad (16) \end{aligned}$$

陰極 ($x=d$) では溶質陽イオンはほとんどないから $c_1=0$ である。今 $I\gamma x/2D_1 = g$ とおけば(16)は

$$C_1 = C_3(0) - g - \frac{C_2(0) \cdot C_3(0)}{C_3(0) - g}$$

$$= \frac{C_3^2(0) - 2g \cdot C_3(0) + g^2 - C_2(0) \cdot C_3(0)}{C_3(0) - g} \quad (17)$$

$g^2 = 0$, $C_3(0) \gg g$ であるから

$$C_1 = \frac{C_3^2(0) - 2g \cdot C_3(0) - C_2(0) \cdot C_3(0)}{C_3(0) - g}$$

$$= C_3(0) - 2g - C_2(0) \quad (18)$$

両極の中央 ($x=0$) では $C_1(0) = C_3(0) - C_2(0)$ であるから, これを(18)に入れると次の如くなる, $C_1 = C_1(0) - 2g = C_1(0) - 2 \frac{I\gamma}{2D_1} x$

$$= C_1(0) - I\gamma x/D_1$$

$$= C_1(0) - I\gamma x/l_1 k \quad (19)$$

従つて $I = \frac{C_1(0) - C_1}{\gamma} \cdot \frac{D}{x} \quad (20)$

$$I \doteq C_1(0) \cdot D/\gamma x$$

または $C_1(0) - C_1 = I\gamma x/D$

2) 両極が同心円筒の場合³⁾ 軸より r なる距離において単位時間中に拡散によるイオン増加は $\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (1)$

電解が定常状態に達すれば, 陰極附近では濃度変化がないから

$$\partial c / \partial t = 0 \quad (2)$$

従つて(1)は $\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r} = 0 \quad (3)$

今この方程式の一つの特殊解を

$$c = a + b \cdot \ln r \quad \text{..... (4)}$$

しかも定常状態では拡散（濃度勾配に比例する）によつてのみ溶質は陰極付近に運ばれ、これが I_g なる陰極電流密度で γ_i なる量の析出をするから

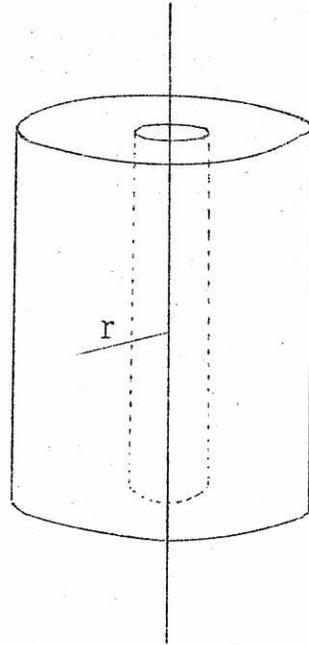
$$D \frac{\partial c}{\partial r} = - \frac{I_g}{2\pi r l} \gamma_i \quad \text{..... (5)}$$

$$(5) \text{より } dc = - \frac{I_g \gamma_i}{2\pi l D} \cdot \frac{dr}{r}$$

$$\text{これを積分して } c = - \frac{I_g \gamma_i}{2\pi l D} \ln r + \text{const} \quad \text{..... (6)}$$

$$(4) \text{と}(6) \text{より } b = - I_g \gamma_i / 2\pi l D \quad \text{..... (7)}$$

$$\text{従つて}(4) \text{は } c = a - I_g \gamma_i \cdot \ln r / 2\pi l D \quad \text{..... (8)}$$



第 5 図

ここに電解開始時 ($t=0$) では $C=C_0$, $I_g=0$ であるから(8)は

$$C_0 = a \quad \text{..... (9)}$$

$$\text{従つて}(8) \text{は } C_0 = C + I_g \gamma_i \cdot \ln r / 2\pi l D \quad \text{..... (10)}$$

$$\text{または } I_g = \frac{(C_0 - C) \cdot 2\pi l D}{\gamma_i \cdot \ln r}$$

一般解は Bessel 函数を用いて求めねばならない。

3) 両極が同心半球の場合⁵⁾ 中心より r なる距離にある点において、拡散によるイオン濃度の単位時間における変化 $\partial c / \partial t$ は

$$\partial c / \partial t = D \left(\partial^2 c / \partial r^2 + \frac{2}{r} \partial c / \partial r \right) \quad \text{..... (1)}$$

電解が定常状態に達すると、陰極近くでは濃度変化がないから

$$\partial c / \partial t = 0 \quad \text{..... (2)}$$

従つて(1)は

$$D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) = 0 \quad (3)$$

この微分方程式の一つの特殊解は

$$c = a + b/r \quad (4)$$

定常状態で陰極面に $I_g \gamma_i$ なる量の析出が行われ、これは陰極へ拡散によつて運ばれるイオンの量 $D \cdot 2\pi r^2$ (dc/dr) に等しいから

$$2\pi r^2 D \left(\frac{dc}{dr} \right) = I_g \gamma_i \quad (5)$$

(5)を積分して

$$c = -I_g \gamma_i / (2\pi r D) + \text{const} \quad (6)$$

(4)と(6)より $b = -I_g \gamma_i / (2\pi D) \quad (7)$

従つて(4)は $c = a - \frac{I_g \gamma_i}{2\pi D} \cdot \frac{1}{r} \quad (8)$

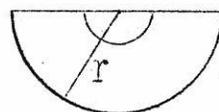
ここに電解の開始時 ($t=0$) では $c=c_0$, $I_g=0$ であるから(8)は

$$c_0 = c + \frac{I_g \gamma_i}{2\pi D} \cdot \frac{1}{r} \quad (9)$$

一般解を求めるにはBessel 函数を用いねばならない。

文 献

- 1) N.H.Nachtrieb, M.Steinberg: J.A.C.S. 70, 2613 (1948)
- 2) Ibid: ibid. 72, 3558 (1950)
- 3) P.Drossbach: Z.Elektrochem. 58, 66, 95 (1954)
- 4) P.Drossbach: Z.Elektrochem. 58, 66 (1954); 早川等: 電化 26, 289 (昭33)
- 5) 早川等: 電化 28, 592 (昭35)



第 6 図

外国文献紹介

Lithiothermic還元および真空精製 831

Thermo Dynamics of Rare-Earth compounds.

Electrotronegativities of the Rare-Earth element.

(part I) 850

(part II) 877

ベルト一口
ゲルマニウム
シリコン
セレン

各種電解用
直流電源!!

整流器

良心的な技術を誇る!!
豊富な経験

配電盤/各種自動制御機器

株式会社 中央製作所

型録贈呈
誌名記入

本社工場 名古屋市瑞穂区内浜町二丁目75番地 TEL 代表(81) 3 1 6 6
東京出張所 東京都港区芝浜松町四丁目2番地 TEL (431) 2177 6257

普通型
攪拌型
大阪労働基準局台体検査証付

オートクレーブ

乾燥に!
滅菌に!
調節度、分布度の精密を誇る

電気定温乾燥機

可搬型
縦型 側面型
あらゆる液体の攪拌には

佐竹式攪拌機



佐竹化学機械工業株式会社

本社 大阪市東区京橋2/29 電話 東(94) 2916~2918
出張所 東京都台東区二長町208 電話 下谷(831)3310・6190
工場 大阪府守口市東光町2/32 電話 城東(33) 394・3991

Bureau of Mines

Report of Investigations 5549 (1960)

Metallurgical Laboratory Data on Reduction
and Refining of Ceric Oxide and Cerous
Fluoride to Cerium Ingot

By

E. Morrice, J. Darrah, E. Brown, C. Wyche,

W. Headrick, R. Williams and R. G. Knickerbocker

CONTENTS

Lithiothermic reduction and vacuum refining.....	21
Ceramics.....	23
Electrical conductivity of cerium metals.....	25
Investigation with Chamber No.1.....	26
Investigation with Chamber No.2.....	28
Discussion.....	29
Future work plans.....	33

Li thiothermic 還元および真空精製

多くの研究者によつて、無水 CeF_3 および $CeCl_3$ が, metallothermic 還元によるセリウム regulus 製造の研究に用いられてきた。P. M. J. Gray⁴⁾ はモリブデン罐中でのリチウム (ポンベ) による $CeCl_3$ の還元によつて、薄く分散したセリウムをつくつただけである。 CeF_3 の同じような還元によつて、彼はボタン状のセリウム regulus (塊) を少量得た。彼は塩化物還元で金属が分散して失敗したのは、金属表面に酸化物や酸塩化物の被膜ができるためと考えた。この被膜は $CeCl_3$ の脱水、または充填の際混入した空気からの少量の水によるものである。

Renoの実験では、無水塩をつくるのが比較的容易であり、かつ常温空气中で安定な CeF_3 が選ばれた。 CeF_3 は $CeCl_3$ よりも蒸気圧が低い。LiFスラッグは低い融点 ($870^\circ C$) をもつので、セリウムの還元剤としてリチウム金属が用いられ、セリウムの融合が容易になつた。カルシウム及びマグネシウムのフッ化物は、それぞれ 1360° 、 $1390^\circ C$ で溶ける。 $CeCl_3$ のカルシウム還元によつて得たセリウムは2%以下のカルシウムを含み¹⁾、マグネシウムはセリウムと合金をつくる²²⁾。

塊状セリウムは溶接モリブデンおよびタンタル罐、ライム内張りの鋼管反応器またはポンベ中でGlobar 抵抗炉を用い無水 CeF_3 のリチウム-ヨウ素還元によつてつくられた。P. M. J. Gray⁴⁾ はモリブデン罐中でリチウムによるポンベ還元でつくつたセリウム金属は無視しうる程度のモリブデンを含んでいると報告している。Spedding¹⁹⁾ はタンタルルツボ中でカルシウム還元によつてつくつたセリウムは0.05%以下のタンタルを含んでいることを見出している。モリブデンおよびタンタル罐中でつくつたRenoポンベセリウム中には2.7%のモリブデンと0.3%のタンタルが含まれていることが、X線蛍光分析でわかつた。

適当につくられたモリブデンやタンタルの貯槽中で生じる蒸気圧がポンベ還元効率の主要な因子となるので、モリブデンおよびタンタル罐製造技術をこの研究所で発達させた。罐はglove box 中で特殊な直流タングステンアーク溶接器を用い乾燥アルゴン気流中で溶接する。

ポンベ還元により一操作で50gのセリウム塊を作ることができる。CeO₂ の ammonium bifluoride による熱フツ化によつてつくられたCeF₃ は42ミクロンの真空下300~400°Cで12時間加熱し、水分と他のガスを除く。0.005インチのシートのタンタルおよびモリブデンでつくられた直径1 $\frac{3}{4}$ インチ高さ2 $\frac{1}{2}$ インチの罐は底と側面を溶接してつくる。罐は誘導炉中で脱ガスされ、アルゴン気流のglove box 中にうつし、78.17gのCeF₃、9.6gの銀色のリチウム金属、20gの昇華精製したI₂ からの充填物をうすい層にして充填する。glove box 雰囲気の高純度タンクアルゴンとガスマスターを用いて比較し、制御されている。モリブデンおよびタンタルのプラグが罐の上部にあり、罐は内径2 $\frac{1}{4}$ インチ高さ8 $\frac{3}{4}$ インチのライム内張りの加工鉄パイプの中につめる。反応管は溶接された底をもっており、ねじを切つたパイプの蓋でリサーチとグリセリンを用いて封をしている。

ポンベは乾燥アルゴン雰囲気のglove box から取り去られ、1280°CのGlobal 炉に入れられた。もし還元を冷たい炉ではじめるとLiF-LiIスラッグ中に細く分散したセリウム金属が生成した。パイプの外側は1100°~1150°Cに40分保たれた。反応器は炉から取出され、15時間空気放冷されてから開かれた。

塊状セリウムの収率は50~95%であつた。LiF-LiIスラッグはセリウム粒より容易に取除かれた。モリブデン罐を使うとモリブデンがセリウムに附着してモリブデンをセリウム粒から取除く必要がある。タンタル罐をつかうとタンタルはセリウム粒から容易に脱離するが、罐は還元されて侵された。

モリブデンおよびタンタル罐の栓のもれおよびライムパッキングのすきまから反応ガスが未還元物を還元反応帯外に運び出すので、これがつねに高い還元効率を再現出来ない主な原因となつている。モリブデンやタンタルの貯槽およびポンベをつくつたり充填したりするのにさらに注意が望まれている。

タンタルおよびモリブデン罐中でCeF₃ をLi-Iポンベ還元して得たセリウム塊は石英真空誘導炉および真空抵抗炉を用いて溶融し、精製することができる。

直径1インチ高さ4インチのタンタルおよびモリブデン罐は0.005インチゲージのシートからReno 研究所でアルゴン雰囲気のglove box 中で溶接してつくられた。これらは石英管誘導炉中で脱ガスされた。

ポンベセリウム塊の数片をスラッグと酸化物をモリブデンナイフできれいに取つてから、アルゴン雰囲気のglove box で脱ガスされたタンタルおよびモリブデン罐に入れた。そ

してこの罐はアルゴン気流中の直径3インチの石英管誘導炉にうつされた。

真空誘導炉の低温範囲の制御をより確かにする為に炉のコイルに並列に2次コイルを連結させた。このコイルはセリウム塊の脱ガスを融点以下で行い、ガスが突然放出されて溶融セリウムが飛び出すことを防いでいる。真空精製の実験は、抵抗を石英管のまわりにまいて、セリウムを室温から融点までゆつくり上げて行つた。

典型的な真空精製の実験は、冷石英管を3ミクロンまで減圧し、セリウムの温度をオプティカルパイロメーターによつて測つて740~920°Cまで変化させて4.65時間脱ガスさせた。真空度は3ミクロンから230ミクロンまで上げ実験の終りには1.5ミクロンまでおとす。Reno 電解セリウム金属の真空精製では前に述べた如く、真空度はほんの数ミクロン変化させただけであつた。

教片のセリウム塊を溶融し、上部に多くの気泡をもつた一つのインゴットにした。精製セリウムインゴットからモリブデンを除くには、機械的操作がいるが、タンタルはすぐに取り除くことができる。これらのインゴットのあるものは、アルゴンの気流中で冷間圧延され、電気伝導度研究用に0.1×0.2×1インチの試料をつくつた。

表3にはタンタル罐中で真空精製前後のReno ボンベセリウムがReno 電解セリウム

TABLE 3. -Analytical comparison of cerium metals

Type of cerium	Elements, weight percent								
	Total rare earths, weight-percent	Fe	Si	Al	Ca + Mg	Li	Ba	Ta or Mo	I
Reno bomb cerium regulus	0.05	0.05	0.06	0.01	(1/)	1.00	(1/)	0.20	0.31
Reno bomb cerium regulus, refined01	.05	.06	(1/)	(1/)	.01	(1/)	.30	(1/)
Reno electrocerium04	(1/)	.02	.02	.01	.001	.005	.02	(1/)
Commercial cerium metal <u>3/</u>	3.1	.12	.05	.01	.16	(1/)	(1/)	(1/)	.05

Type of cerium	Elements, p.p.m				Total impurities percent
	C	O	H	N	
Reno bomb cerium regulus	(2/)	(2/)	(2/)	(2/)	1.68
Reno bomb cerium regulus, refined	(2/)	(2/)	(2/)	(2/)	.42
Reno electrocerium	100	20	3	15	.12
Commercial cerium metal <u>3/</u>	36	147	11	15	3.49

1/ Not detected.

2/ Not determined.

3/ Commercial metal is prepared from an intermediate chloride salt, which may account for the high concentration of other rare-earth metals.

セリウムおよび市販セリウム金属を分析学的に比較されている。

セラミックス

市販セリウム金属の真空精製にチタンオキシナイトライドルツボがRenoでつくられ使用された。L. S. Foster³⁾はチタンおよびジルコニウムのオキシナイトライドルツボの製法および真空下でこれらルツボ中のセリウム金属について述べている。Fosterによるとセリウムはルツボを侵さないが、セリウムの汚染についてはデータが与えられていない。

重量で70%の硝酸チタンと30%の酸化チタンをCarbowaxと混ぜたものを溶融して加圧下で鋼製鑄型に入れた。緑色のルツボはCarbowax バインダーを除くために250°Cでやいて、次に1550°C~1600°Cの誘導部中乾燥アルゴン雰囲気中で焼成した。

市販セリウム金属はチタンオキシナイトライドルツボで、石英管誘導炉をもちいて真空溶融された。約20gのセリウムが各ルツボで溶融され、約1000°Cの温度が得られた。セリウムがルツボの壁および底に附着し、分光分析でセリウムのチタンによる汚染が重量で0.01%のTiであることがわかった。

Foster³⁾は、彼の実験結果の要約中でセリウム溶融にはCeSがTiNやZrNに決して優つていないと述べている。

ある種の黒鉛が810°Cでのセル構造材として満足なものであることがRenoセリウム電解行程で明らかにされた。バイコールガラスや鉄とちがつて溶融フツ化物電解質によつておかさねることはない。黒鉛表面がReno フツ化物電解質でぬれることがないので、凝固した電解質は容易に取除くことができ、黒鉛セルの再使用が可能である。

ある種の炭素のセルを使つたセリウム電解行程では炭化物が生成し、溶融セリウムが炭素に接触した時亀裂を生じて電解質の損失がおこつた。黒鉛セルを用いた同じ条件では、溶融セリウムは黒鉛と接触して炭化物をつくるが、810°Cでは亀裂が生じなかつた。

45型セルのように、黒鉛の次に凝固した電解質の層ができるときには、炭素不純物の少い電解セリウムを適当に制御された雰囲気および温度で黒鉛セル中につくることができる。

Renoでのフツ化物用管状炉のセラミックの内張りとしてCeF₃を使用する研究の進歩については前に報告してある。

セリウム金属の電気伝導度

Bureau's Physics of Metals は室温から液化酸素温度までのセリウムの電気伝導度の再現値を得るための装置の設計、製造、使用について非常な努力をしている。そ

の目的は、(1)電解セリウムの相対純度評価、(2)この温度範囲でのセリウムの真の電気伝導度の決定である。この目標への進歩および発展は次の如くである。

セリウム試料の相対純度はその伝導度によつて測ることができる。というのは、原子番号71までの元素のほとんどは温度とともに直線的ではないが電気抵抗を減じ、ついには温度に無関係な一定値に達するからである。この低温における残余抵抗は金属の純度、歪、断層の函数である。したがつて、もし歪や断層が減少させられるか又は大体一定値にすることができれば、電気伝導度が純度の非常に鋭敏な測定法となる。歪の程度や断層を制御するのはそれほどむづかしい問題ではないので、以前の研究に従つて純度は最も感度よく求められる⁸⁾。

不純物による複雑化に加えてセリウムの電気伝導度は、融点から絶対零度の間でおこる少くとも三つの可逆的な同質異形変化によつて、さらにむづかしくなる。文献によると、金属の内部状態は一つの平衡状態にあるのではなく、これらの異形のもの二つまたはそれ以上同時に共存している。

装置は広範囲の温度変化速度が得られるようにしてあり、ヒステリシス面積が温度変化速度の函数として研究されている。

Reno 電解セリウムには主な研究者が取上げたセリウム中の主不純物であるカルシウムおよびマグネシウムは分光学的には含まれていない。以前の同質異形転移の研究²²⁾はカルシウムおよびマグネシウムが特に妨害となる不純物であることを示しているので、この研究で得られた電気伝導度の値はかなりの重要性を示す。

この種の相関々係が他の元素についても研究され大きな成功をおさめた。例えば、Bell Telephon Laboratories は最近の報文でバリスター型の高純度銅の低温抵抗について報告をしている。

近い将来、種々のバリスター銅を選んで、さらに進んだ相関々係を求める計画がある。しかし、この方法はバリスター銅を選ぶには有用であるが、現在の報告は低温抵抗測定を金属の相対純度測定に実際に使用する特殊な例として注意を引いている。それ故、この方法は一般に認められている以上に純度の基準としてもつと使用されていると思われる。

セリウムの真の電気伝導度を得ることは、希土類元素の原子構造を知ることからも重要なことは明らかである。希土類元素は同じような電子構造をもっているが、それらの核の構造は違っている。この系列では原子量が増加するに従つて、少しの例外を除いては原子

容が規則的に減少する。

電子構造の函数である希土類元素の化学抵抗性は全く同じである。物理的性質は他の因子と同様核の構造によるものであり、重要な相違を示している。かくしてそれらは現在の金属の理論を検討し、金属の性質とその構造の相関々係について考える機会を与えた。しかしそれらは非常に反応性とみ、また少量の不純物も著しくそれらの性質を変えるので、それらの性質の正確な再現性のある測定は現在欠けている。

Chamber No. 1による研究

最初の室は内径3インチ長さ7インチの鋼パイプの底を溶接して閉じ、内径3インチ外径5インチのリングのわくを上を溶接して作った。蓋は直径5インチ厚さ $\frac{1}{2}$ インチのベークライトの円盤であり、それにブリッジ回路がしつかりと取つけられていた。ブリッジは試料の一端と銅コンスタンタン熱電対で接し、電流と電位を別々に測定した。試料はスプリングをつけたベークライト板で接触端にしつかりむすんだ。蓋はまたテスト室を減圧にするための出口と、液化酸素ビン中に室を支持するための直径 $\frac{1}{2}$ インチの鋼パイプの底を溶接して閉じ、内径3インチ外径5インチのリングのわくを上を溶接して作った。蓋は直径5インチ厚さ $\frac{1}{2}$ インチのベークライトの円盤であり、それにブリッジ回路がしつかりと取つけられていた。ブリッジは試料の一端と銅コンスタンタン熱電対で接し、電流と電位を別々に測定した。試料はスプリングをつけたベークライト板で接触端にしつかりむすんだ。蓋はまたテスト室を減圧にするための出口と、液化酸素ビン中に室を支持するための直径 $\frac{1}{2}$ インチの真鍮棒をもっている。真空どめをした電気接続は、導線がベークライト蓋を通りぬける所を冷間凝固プラスチックで封をしてつくる。

試料温度は可変電熱で制御する。その一つは試料片をテスト室の底に結んでいる壁のうすい銅管中にあり、もう一つはリングのわくとベークライトの蓋の間にある。

抵抗の測定にはKelvinブリッジ回路が使われた。なぜならば、示零器法によつて、接触抵抗による誤差を減少させるからである。セリウムのような反応性の金属について行うとき、これらの抵抗が存在し、試料の全抵抗が小さいので、誤差が大きくなる。

ブリッジは試料へ接する電流および電位を別々に測定できる。試料による電位降下は、Rubicon B型電位計で測定される。5個の6ボルト低放電型の蓄電池によつて供給される電流は1オームの抵抗を通した場合の電位降下によつて測られる。

試料の抵抗Rはオームの法則によつて電位降下と電流の商として与えられる。標本の固

有抵抗 ρ は $\rho = \frac{RA}{L}$ の関係から計算される。ここで A は断面積であり、 L は電位接点間の距離である。試料の温度は試料の両端にある二つの銅コンスタンタン熱電対によつて示される。

電気伝導度を比較する標本は次の如くしてつくられた。Reno 電解およびポンベセリウム金属および市販セリウム金属の試料を、脱ガスされた内径 $\frac{1}{2}$ インチのタンタル罐で真空熔融した。そしてこれらの試料はアルゴン雰囲気 glove box 中で X 線格子定数および電気伝導度測定用につくられた。厚さ $\frac{1}{4}$ インチの円盤を直径 $\frac{1}{2}$ インチのセリウムシリンダーからボルトカッターで切りとる。円盤はロールミルで厚さ $\frac{1}{8}$ インチの帯に冷間圧延される。帯は鋼製やすりで大体 $0.2 \times 0.1 \times 1$ インチの試料に切りとられ、 $1/0$ の金剛砂ペーパーでみがく、これら機械的操作、ローリング、みがき、および試料調製はアルゴンガス中で行う。

№1 室で得られた三つの方法によるセリウム金属の伝導度値は異つた純度との相関々係を示している。

TABLE 4. —Electrical conductivity and purity comparisons of vacuumrefined, cold-rolled cerium metal samples at 0°C .

Metal, type	Conductivity, ohm. $^{-1}$ -cm. $^{-1}$	Cerium percent
Reno electrolytic cerium.....	8.3×10^4	99.8
Reno lithiothermic cerium.....	2.7×10^4	98.5
Commercial cerium.....	2.5×10^4	95.8

装置は予備データを集めるには有用だが、種々の欠点をもっている。(1)操作のはじめに温度の動揺なしに熱の流れをなくすることがむずかしい。セリウム金属の抵抗は、金属の熱履歴の函数であるから、各操作でこのサイクルをくり返す必要がある。(2)熱が主として試料の一端から逃げるので、試料の温度勾配を望ましい最高値 $\frac{1}{2}^{\circ}\text{C}$ に保つことが出来ない。(3)ブリッジ回路が等温域にないので、熱電気効果の危険がある。(4)最後に熱サイクルを再現するのが非常に困難である。

この装置からこれらの欠点を除こうという努力が行われたが、基礎的設計において思い

切つた変化が必要なることが明らかになり、No. 2室が設計され製造された。この室は大変良いことがわかつた。

Chamber No. 2による研究

No. 2室は高伝導度銅でできており、同時に三つの試料を操作することができる。室は数インチの発泡ポリスチレンでかこまれ、温度は槽の外側に固定されたコイルに種々の温度のガスを通じて制御する。No. 1室に用いたと同じブリッジ回路がNo. 2室でも用いられた。装置について詳細を述べている報文は現在発行準備中である。試料を作る時に宝石商用の小さい旋盤を用いたので、ロールほどの断層はおこらなかつた。

不純物を加えないようにセリウムを再溶融するのは現在困難なので、伝導度試料の長さは粒の大きさに限定される。伝導度試料の平均は大体直径0.125インチ長さ1インチである。断面の均一性および電位端の間の0.8インチの測定は、伝導度計算値において最大限±1.5%の変化を示した

試料ができるだけ長くなるよう不均一な粒の長い所を軸にえらぶ。冷間凝固プラスチックを $\frac{3}{4}$ インチの円筒管として粒の軸がシリンダーの軸になるように粒のまわりに巻きつける。シリンダーは宝石商用旋盤にのせ、最後のカツの時のために端にプラスチックのこぶを残して、金属をふくむ部分を約0.135インチに真空油を用いてけずる。半分完成した試料はデシケーター中に保存した。測定の直前に再び旋盤上にのせ0.125±0.005インチにけずり、不活性雰囲気テスト室へ入れる。多結晶試料では、粒の大きさ、方向、歪の程度、断層等について、多くのなすべき仕事があるが、最初の研究ではこれらの因子は大体一定であることが示されている。

No. 2室でReno 電解セリウムと市販セリウムを液化酸素の温度で比較することができた。比較に用いられた試料は機械でけずられ同時に測定された。実験中1分間に0.2°Cの一定温度変化が使われた。そして試料は帰りのサイクルがはじまる前に充分平衡に達するように、低温で36時間保持する。No. 1の場合と同様No. 2での伝導度も純粋な金属ほど大きい(表5参照)。

温度および試料の製法がちがつていたので、No. 1とNo. 2の室での実験データの直接の比較はできない。No. 1でのブリッジ回路の大きい温度勾配によつて、得られた値はおそらく影響をうけたらう。

市販金属では、低温での移転もヒステリシスもなかつた。Reno電解セリウム(CE-

TABLE 5. -Electrical conductivity and purity comparisons of machined cerium metal samples at -187°C.

Metal, type	Conductivity, ohm. ⁻¹ -cm. ⁻¹	Cerium, percent
Reno electrolytic cerium (Sample No. CE-42-2S)	17.8 × 10 ²	99.9
Commercial cerium	13.0 × 10 ²	95.8

42-2S) は-90°Cに相当する点で正常の転移およびヒステリシスを示した。同じ操作で作った粒がそれぞれ異つているのでCE-42-2Sに与えられた測定値はこの試料についてのみ正しい。例えば、他の試料CE-42-2では18.0 × 10² ohm⁻¹cm⁻¹の伝導度をもっている。

考 察

凝固した電解質で内張りをした№4および№5型のセルを用い、アルゴン-CO₂-COセル雰囲気で高純度のセリウム塊をつくつた。表1および表6に示されたセリウム電解製錬操作中の陽極およびセル底温度の制御は溶融セリウムが黒鉛に接触するのをふせいでいる。

金属、非金属、およびガス状の不純物の分析は、異つた操作からの粒と同様に同一電解操作からの粒同志でも大変組成が変化していることを示す(表1参照)。各分析は試料とした粒をのみ代表しており、セリウム金属が大変反応性にとむことを示している。

著者はセリウム中の炭素は陽極で発生したCO₂ガスから来るものであると信じている。粒の炭素含有量の変化はセル箱雰囲気組成、電解液の温度、粘度を注意深く制御する必要があることを示している。例えば、CE-30からの金属セリウム粒試料が、電導度炭素分析器を用いてRolla (Mo.) Station of the Federal Bureau of Mines で分析された。10個の炭素定量は最低20 p.p.m., 最高6200 p.p.m. 平均1590 p.p.m.である。粒は空気にさらされ 表面腐食が最も少い4つの粒をとり上げて定量したが、最低20 p.p.m., 最高50 p.p.m., 平均35 p.p.m., であつた。

電解セリウム中のAl, SiおよびFeの不純物は主として耐火レンガ製のセル蓋および炭素溶接棒陽極から来たものである。Feはまた、古い電解質を再製するために:

だく時入ってきたのかも知れない。セリウム中のLiおよびBaの不純物はそれらのフッ化物が溶媒相電解質の成分であるけれども、少い。モリブデン陰極および溶融後黒鉛抵抗を取除くのに使用したモリブデンの道具が、電解セリウムのモリブデン汚染の原因となっている。

3.65時間の電解の間oxyfluoride含有量あるいはカチオンとアニオンのバランスに関して、電解質が平衡に達しているかどうか疑わしい。分離したセリウム粒の分析がかなり異っているのは、電解質の精製が完全に行われていないことを示している。

浴温度、セル箱雰囲気温度、圧力浴平衡および浴組成と電解セリウム中の不純物量との関係を求めるために、72時間以上の半連続操作のセリウム電解セルが設計された。このセルを操作するには CeO_2 が機械的に供給された。

金属表面の条件および金属と電解質の表面強力、粘度、および相対密度、 CO_2 供給法、およびその他の因子によって金属の融合がおこるかどうかがきまる。著者は電解質域が深い大きなセルでセリウム金属の融点以上の温度で長時間操作すれば、粒が融合すると考えている。

Reno 研究所での仕事は、フッ化物電解質、 CeO_2 からのセリウム電解製錬、 CeF_3 のlithio-thermic還元に限られていた。塩化物系での希土類元素金属の融合の問題については、他の研究者によって報告がされている。

P. M. J. Gray⁴⁾ はリチウム金属による $CeCl_3$ のmetallothermic還元について報告をしている。

この反応は三フッ化物の還元と非常に類似した方法が進むが、それほど成功はしていない。各操作で反応は満足する位起るが、生じた金属は融合せずに反応ケーキ中に分散して残る。金属粒が融合しなかつた原因は、ほとんどは酸化物や酸塩化物が存在して金属表面に不溶性の皮をつくるからである。

表6は3回のセリウム電解操作の見掛け電流効率を比較している。操作が短期間であること、古い電解質の存在すること、電解される化合物中のセリウムの真の電荷に関する知識が欠けていること、およびその他の条件によって真の電流効率の計算ができない。例えば、CE-30の操作では、浴は交流によって外部加熱され溶融されている一方、CE-41およびCE-42の操作では電解にも熱エネルギーにも直流が使われた。

全直流電流および4価のセリウムに基礎をおいて計算した見掛けの電流効率は、一つの電解操作を他の操作と比較するには有用だが、絶対的な値と考えるべきではない。

TABLE 6. -Typical data and results of electrowinning cerium from Reno electrolyte

Run No.	Apparent current efficiency, percent ^{1/}	Electrolyte composition,		Current density, $a\sqrt{C_m}^2$ ^{2/}	
		Fresh Reno solvent-phase electrolyte	Old electrolyte		
				Anode	Cathode
CE-303/	85	48	52	1.5	4.8
CE-414/	78	80	20	4.1	10.0
CE-424/	94	37	63	4.5	11.3

Run No.	CeO ₂ added		Electrode immersion, inth	Ampere-minutes $\times 10^{-3}$
	Amount, g.	Rate, g./min.		
CE-303	227	0.6	1.00	10.0
CE-414	444	1.8	.75	43.4
CE-424	575	2.2	.75	32.4

- 1/ Calculated using the weight of cerium ingot recovered, the ampere-minute value of the run, and a valence of cerium.
- 2/ Calculated using the weighted average amperage for the run and the starting electrode curved surface areas.
- 3/ Cell type No. 4.
- 4/ Cell type No. 5.

CE-30, 41, および42, 操作のセル箱雰囲気中のCO₂, およびCOの平均および最大値はセリウム金属粒中の炭素および酸素含有量と相関々係にはない(表7参照)

現在の研究では73%CeF₃, 15%LiF, 12%BaF₂の混合物が溶媒相電解質として満足すべきものであることがわかっている。しかし、長期間の操作では蒸発による損失のためLiFに代るものを見出すことが必要である。

かなりのセリウムおよびミツシユメタルは、セル蓋に凝固電解質を用い、空気中でCeCl₃の電解によつて工業的に作られている。現在CeCl₃はモナズ濃縮物からトリウムを取る操作の中間生成物であるので、CeO₂よりも安価であると報告されている。

将来この報告で述べたと同様の雰囲気および温度条件下で $CeCl_3$ を用いて高純度セリウム金属を電解する研究がやりがいがあるだろう。

TABLE 7. -Typical cell-box atmosphere and cerium nodule analyses

Run No.	Nodule No.	Cell-box-atmosphere volume, percent				Cerium nodule, p.p.m.	
		Maximum	Average	Maximum	Average	C	O
		CO ₂	CO ₂	CO	CO		
CE-30.....	1	15.2	8.4	0.8	0.6	100	20
CE-41.....	1	15.2	7.9	2.0	.7	34	523
CE-42.....	2 ^S	17.6	9.3	1.8	1.0	207	569
CE-42.....	2 ^T	17.6	9.3	1.8	1.0	55	594

工業的アルミニウムセルと Reno 研究所でのセリウム電解の基礎的電気化学およびイオン移動の機構の間には多くの重要な類似点があるけれども、研究所の研究で二つの重要な相違があることが明らかである。

第一の相違点は工業用アルミニウムセルの容量とくらべてセリウムのパイロット電解セルの容量が直径6インチと小さいことである。小容量による最も直接的で有害な効果は、それがセルを間歇的に操作せねばならないことである。即ち、電解時間は、電極より下端面とセリウム金属を集めるための凝固電解質保護層の上面によつて占められる容積により限定される。例えば、CE-41のテスト操作では、3.65時間の電解で716gのセリウム金属が得られた。そしてこの期間中に出来た120のセリウム粒の占める容積は大体50 in³であつた。セリウム粒を集めるのに利用出来る全容積は67 in³であつた。空間が限られていることと黒鉛セルの底の上部で電解質の凝固した保護層を保つていなければならないことのために温度勾配が著しく急であるから、粒はおそらく垂直陰極の下端で一つの塊に融合することはないだろう。(図1参照) 電解中CE-41テスト操作での黒鉛陽極端の温度は752~822°Cの範囲にあり、平均785°Cであつた。電流密度はそれぞれ10.0および4.1 amp/cm² だつたので、陰極表面の温度は陽極より高かつた。陽極電流密度は電解前の陽極の大きさや形によつて定められる。CE-41のテスト操作では、黒鉛セル底の温度は630~728°Cで平均675°Cであつた。同じ温度における熔融金属滴

の融合は、表面張力、粘度および金属と電解質の相対密度によつて左右される。溶融セリウム金属は円い陰極上に析出し、棒の端まですべりおちてそこで電解質中に沈み、大体 $\frac{1}{4} \times \frac{1}{2} \times \frac{3}{4}$ インチの大きさの不規則な円みをおびた粒となる。

直径6インチの黒鉛パイロットセリウムセルと工業用アルミニウムセルとその他の重要な相違は電極配置とその陰極生成物への影響である。

アルミニウムセルは垂直炭素陰極と溶融水平アルミ陰極をもっている。この電極配置では、陽極と陰極が平行して垂直になつている直径6インチのセリウムパイロットセルと比べて、陽極ガスが溶融アルミニウムにふれないで自由に放出される。さらにセリウム金属の溶融滴が陰極表面を離れるや否やそれは温度の低い域に沈み近くにある粒と融合するのをふせぐ。溶融アルミニウム陰極層は水平でアルミニウムの融点以上であるので、この温度勾配の問題はもっていない。

セリウム電解セル用の他の電極および電極配置は将来研究される予定である。

電気伝導度データは Physics of Metals での最初の6ヶ月の研究の結果であり、種々の種類のセリウム金属と電気伝導度との関係の確立に進歩を示しただけである。

将来の研究計画

酸化物から電解セリウムインゴット製造行程の発展への次の主な問題は、溶融の安全状態あるいは平衡条件を改善することである。次期の操作は半連続的なものであるが、浴の容積は、この報文に報告されたどれよりも5倍も長い間操作できるだけの大きさである。しかして、連続セルの場合に何を期待すべきかを予言することができるだろうし、研究は工業化の可能性に近づくような条件へ導くデータを与えるだろう。現在の計画では、直径12インチ深さ12インチのセルを使う。セルは、箱の雰囲気組成、温度および圧力を細かく調節し、セルおよび溶融浴の温度も細く調節できるように設計された大きなセル箱中に入れられるだろう。またセルには連続機械的な酸化物の供給装置がそなえつけられるだろう。酸化物を均一な制御された速度で供給することが、溶融浴の平衡を保つのに必要であるから、この供給装置は重要な進歩であろう。

最後にインゴットセリウムをセル箱に結合した不活性雰囲気室にうつす方法が進歩するだろう。こうして更に連続的なセル操作ができるだろう。

12インチセルおよびそれに付属した装置での長時間の操作と安定した条件によつて、電解質の選択的精製をもつとよく制御しなければならないし、また小さいセルでは得られないような行程の様子、例えばインゴット1ポンド当りのワット時、電流効率、電流密度等のデータがえられる。更に大きな浴では金属の融合が改善されるだろう。この進歩は大量の金属生成と共に均一な質の金属を与えるだろう。No. CE-46の操作で1055gの金属の50%が融合した時融合に必要な条件が得られる自信が得られた。

目的のセルが操業に入るまでには数ヶ月が過ぎるだろう。その間、他の操作上の要因を研究する計画が行われている。それらの要因のうちには、酸化物供給速度、箱雰囲気中に許されるCO₂の量、高純度炭素陽極およびヘリウムによるセル付属装置の冷却が含まれている。

結局供給速度の可能な最大値を決定することが望まれる。その後の操作で、この報文に述べた操作で用いたよりも速い供給速度が可能になったことがわかった。3 $\frac{1}{2}$ 時間のテスト操作では276アンペアで1分間に5.2gのCeO₂の供給速度で行い成功を収めた。

将来の電解の研究では、現在使われている電解質についてCeO₂の溶解度のような熔融状態で性質を測定する努力がつけられるだろうし、またCeO₂電解の間におこる現象の性質について研究が続けられるだろう。

高級セリウムインゴットの電気伝導度の研究は、純度と汚染度との関係についてさらに詳細なデータを得、また高純度セリウムの真の固有抵抗のデータを発展すべく続けられるだろう。研究はセリウムの個々の粒の融合について超音波を用いてはじめられるだろう。ヘリウムによる電解セル箱および付属装置の冷却法も進歩するだろう。

文献^{8/}

1. AEMANN, D. H. Metallurgy of the Rare Earths With Particular Emphasis on Cerium. Ames Lab., Iowa State College, Ames, Iowa. AECD-3205, Feb. 14, 1950, pp. 3-79.
2. FEIGL, F. Qualitative Analysis by Spot Tests. Nordemann Pub. Co., Inc., New York, N. Y., 1939, pp. 170-171.
3. FOSTER, L. S. The Preparation of Crucibles From Nitrides. AECD-2942, July 1945, 60 pp.
4. GRAY, P. M. J. The Production of Pure Cerium Metal By Electrolytic and Thermal-Reduction Processes. Trans. Inst. Min. Met. (London), vol. 61, 1951-52, pp. 141-170.
5. HENRY, J. L., AND HOLLIDAY, R. D. Mass Spectrometric Examination of Anode Gases From Aluminum Reduction Cells. Jour. Metals, vol. 9, October 1957, pp. 1384-85.
6. HIRSCH, A. The Preparation and Properties of Metallic Cerium. Trans. Am. Electrochem. Soc., vol. 20, 1912, pp. 57-102.
7. HONIG, J. M. Literature Review on Properties of Praseodymium and Cerium Oxides. Dept. Chem., Purdue Univ., Lafayette, Ind., January 1953, 49 pp. (ASTLA Rept. ADL48098).
8. JAMES, N. R., LEGVOLD, S., AND SPEDDING, F. H. The Resistivity of Lanthanum, Cerium, Praseodymium and Neodymium at Low Temperature. Phys. Rev., vol. 88, Dec. 1, 1952, p. 1092.
9. JUKKOLA, E. E., AUDRIETH, L. F., AND HOPKINS, B. S. Observations on the Rare Earths. XLI. Electrolytic Preparation of Rare Earth Amalgams. 3. Amalgams of Lanthanum, Neodymium, Cerium, Samarium, and Yttrium. Metallic Lanthanum, Neodymium, and Cerium by Thermal Decomposition of Their Amalgams. Jour. Am. Chem. Soc., vol. 56, 1934, pp. 303-304.
10. KROLL, W. J. Anhydrous Fluorides in Metallurgy. Metal Ind. (London), vol. 83, Aug. 21, 1953, pp. 141-143.

^{8/} Titles in parentheses are translations from the language in which the item was published.

11. KUNZLER, J. E., AND SCAFF, J. H. Use of Resistivity of Copper at Low Temperatures to Evaluate Purity in Relation to Performance of Copper-Oxide Varistors. Trans. Met. Soc. AIME, vol. 212, No. 5, October 1958, pp. 635-637.
12. LA BLANCHETAIS, C. H. (Magnetic Properties of Iron-Free Cerium). Compt. rend., vol. 220, 1945, pp. 392-394.
13. LAWSON, A. W., AND TANG, Y. T., Concerning the High-Pressure Allotropic Modification of Cerium. Phys. Rev. vol. 76, 1949, pp. 301-302.
14. MEGGERS, W. F., ed. Key to Periodic Chart of the Atoms. W. M. Welch Scientific Co., Chicago, Ill., 1954, 48 pp.
15. NEIDRACH, L. W., AND DEARING, B. E. Electrowinning of Uranium From Its Oxides. KAPL-1761, General Electric Co., Knolls Atomic Power Lab., Schenectady, N.Y., Apr. 30, 1957, 53 pp.
16. PEARSON, T. G., AND WADDINGTON, J. Electrode Reactions in the Aluminum Reduction Cell. Disc. Faraday Soc., vol. 1, 1947, pp. 307-320.
17. PETAR, A. V. The Rare Earths. Bureau of Mines Inf. Circ. 6847, 1935, 46 pp.
18. POPOV, A. I., AND KNUDSON, G. E. Preparation and Properties of the Rare Earth Fluorides and Oxyfluorides. Jour. Am. Chem. Soc., vol. 76, Aug. 5, 1954, pp. 3921-3922.
19. SPEDDING, F. H., AND DAANE, A. H. Production of Rare Earth Metals in Quantity Allows Testing of Physical Properties. Jour. Metals, vol. 6, May 1954, pp. 504-510.
20. STERN, H., AND HOLMES, G. T. Mechanism of Anode Thermal Reactions in Aluminum Reduction Cells. Jour. Electrochem. Soc., vol. 105, August 1958, pp. 478-483.
21. TROMBE, FELIX. Preparation et proprietes des metaux des terres rares. (Preparation and Properties of the Rare Earth Metals.) Chim. et ind. Technol., vol. 77, No. 2, February 1957, pp. 277-288.

22. ---. Les Metaux des terres rares. (The Rare Earth Metals.)
Revue de metallurgie, January 1956, pp. 1-36.
23. TROMBE, F. AND FOEX, M. (The Action of Impurities on
Different Varieties of Metallic Cerium). Compt. rend.,
vol. 223, 1946, pp. 949-950.
24. VON WARTENBERG, H. "Über einige höhere Fluoride (PbF_4 ,
 CeF_4 , BiF_5). (Some Higher Fluorides: PbF_4 , CeF_4 , BiF_5)
Ztschr. anorg. allgem. Chem., vol. 244, August 1940,
pp. 337-347.
25. YIM, E. W., AND FEINLEIB, M. Electrical Conductivity of
Molten Fluorides. I. Apparatus and Method. Jour. Electro-
chem. Soc., vol. 104, October 1957, pp. 622-626.
26. ZADRA, J. B., ENGEL, A. L., AND SHEDD, E. S. Concentration
of Bastnasite and Other Cerium Ores. Bureau of Mines
Rept. of Investigations 4919, 1952, 15 pp.

Bureau of Mines

Report of investigations 5468 & 5577
(1959) (1960)

Thermo Dynamics of Rare-Earth compounds.

Electronegativities of the Rare-Earth element.

by

R. L. Montgomery

京大工 桐原朝夫 訳
中川一兵

Part I

CONTENTS

	Page
Summary	1
Introduction	1
Discussion	2
Metals	2
Oxides	2
Chlorides	3
Oxychlorides	3
Iodides	3
Sulfates	4
Sulfides	5
Hydrides	5
Alloys	5
Hydroxides	6
Other compounds	6
Fusion and Vaporization Data	6
Aqueous Solution	6
Bibliography	16

Tables

	Page
1. Heats, Entropies, and Free energies of formation rare-earth oxides 9
2. High-temperature heat capacities, heat contents, and entropies of La_2O_3 , Pr_6O_{11} , and Nd_2O_3 10
3. Average heat capacities of CeO_2 , Er_2O_3 , Yb_2O_3 , Y_2O_3 10
4. Heats, free energies and entropies of formation of rare-earth chlorides 11
5. Heats, free energies, and entropies of formation of rare-earth oxychlorides 11
6. Heats, free energies and entropies of formation of rare-earth Iodides 12
7. Heats, free energies and entropies of formation of rare-earth sulfates 12
8. Heat capacities of rare-earth sulfates 13
9. Heats, free energies, and entropies of formation of rare-earth sulfides 13
10. Heats, free energies, and entropies of formation of rare-earth hydrides 13
11. Heats, free energies, and entropies of formation of other rare-earth compounds 14
12. Heat capacities of other rare-earth compounds 14
13. Heats, free energies, and entropies of formation and electrode Potentials of rare-earth ions 15
14. Heats of reaction between rare-earth ions and complexing ions in aqueous solution 15

要 旨

文献を調査して、希土類化合物の298°Kにおける生成熱と生成自由エネルギーを再計算した。また水溶液中の希土類のイオンの熱力学的性質を計算した。

結 言

最近希土類化合物に関する熱力学データの蓄積は、問題を再検討したり、以前よりもつと一致した信頼できる情報を得ることを可能にしている。従来希土類金属の溶解熱と燃焼熱はよく一致した結果を与えなかつたが、BommerとHohman⁷⁾によつて与えられた溶解熱は、燃焼熱のデータ^{24,25,46,67,69,70,79)}とかなりよく一致した結果を与え、N.B.S (the National Bureau of Standard)⁷⁸⁾のTableの編集に際して、この値が用いられた。しかし極く最近の溶解熱の測定値は、Bommer Hohmanの値と一致せず、Huberら^{27~35)}による燃焼法で得た値と一致している。この値は炭素、酸素、窒素等の不純物を分析した純粋な金属を用いている。従つてBommer、Hohmanの溶解熱の値と共に以前の燃焼熱の値も廃棄された。

この論文中には、Speddingら^{84,88)}の結果を取り入れた。それには溶解熱に対する塩酸濃度の効果が、考慮されている。本論文の生成熱は、選択した燃焼熱の値とが一致するものを再計算してもとめた。特に言及しない場合を除いて、298°Kを標準温度とした。また必要な希土類元素を含まない化合物の生成熱は、N.B.S Circular 500⁷⁸⁾から引用した。

考 察

金 属

緒元素の熱力学的性質については、StullとSinke⁹⁴⁾による最近の数表を参考にした。彼等の研究以来Tm⁸²⁾の蒸気圧、低温におけるTm³⁷⁾とHo²⁰⁾の熱容量が測定されている。Pr、Ndの蒸発熱、Ndの融解熱が、質量分析器³⁸⁾を用いて測定されている。

酸 化 物

BeckとBriltz⁴⁾が報告したLa₂O₃の溶解熱は、Matignon, Montgomery⁶⁶⁾の値より数Kcal低い。非常に吸湿性な酸化物のためかかる低い値をなしたのであろう。後者の報告した値(-114.6と-113.38 Kcal)の方が信頼できる。

Stubblefield, Eick, Eyring⁹²⁾ と Eyring, Cunningham, Lohr¹⁷⁾ は硝酸へのPr₂O₃の溶解熱を測定した。彼等の値は, Matignon⁶⁰⁾, Prandtol と Hutter⁷⁷⁾ の値より信頼性があるので選択した。

Matignon^{57,64)}, Spedding, Miller⁸⁸⁾ のNd₂O₃の溶解熱の測定値は -423 Kcal/moleである。燃焼熱の値は-432.15 Kcal/moleで, 他の酸化物の生成熱の値から見て信頼性が高い。Stubblefield, Eick, Eyring⁹¹⁾ は, 硝酸へのTb₂O₃の溶解熱を決定した。酸化物の生成熱は, Tbの算定した溶解熱を用いて計算した。

TABLE 1. -Heats, entropies, and free energies of formation of rare-earth oxides

Oxide	Heat of formation, kcal./gm.-atom metal	Entropy of formation, e. u./gm.-atom metal	Free energy of formation, kcal./gm.-atom metal
1/2La ₂ O ₃	-214.28±0.10	1/(-36)	1/(-204)
1/2Ce ₂ O ₃	1/(-218 ±4)	(-39)	(-206)
CeO ₂	-260.18±.16	(-51)	(-245)
CeO ₃ (hydrated)	(-240 ±10)	(-75)	(-218)
1/2Pr ₂ O ₃ , hexagonal	-217.9 ±.8	(-40)	(-206)
1/2Pr ₂ O ₃ , cubic ...	-218.4 ±.8	(-40)	(-207)
PrO _{1.703}	-223.5 ±.8	(-44)	(-210)
PrO _{1.707}	-224.0 ±.9	(-44)	(-211)
PrO _{1.804}	-226.5 ±.8	(-46)	(-213)
1/6Pr ₆ O ₁₁	-227.6 ±.8	(-47)	(-214)
PrO ₂	-230.6 ±.9	(-51)	(-215)
1/2Nd ₂ O ₃	-216.08±.12	(-40)	(-204)
1/2Sm ₂ O ₃	-216.94±.24	(-38)	(-206)
1/2Gd ₂ O ₃	-216.97±.43	(-38)	(-206)
1/2Tb ₂ O ₃	-218.4 ±2.0	(-39)	(-207)
TbO _{1.71}	-223.3 ±2.0	(-44)	(-210)
1/4Tb ₄ O ₇	-224.8 ±2.0	(-45)	(-211)
TbO _{1.8}	-226.4 ±2.0	(-46)	(-213)
TbO ₂	(-231 ±2)	(-50)	(-216)
1/2Dy ₂ O ₃	-222.92±.46	(-40)	(-211)
1/2Ho ₂ O ₃	-224.78±.58	(-40)	(-213)
1/2Er ₂ O ₃	-226.80±.22	(-39)	(-215)
1/2Yb ₂ O ₃	-216.84±.26	(-38)	(-205)
1/2Y ₂ O ₃	-227.72±.27	(-36)	(-217)

1/ Values in parentheses are estimated.

溶解熱が知られていないので、酸化物は燃焼熱の値を示す。酸化物のエントロピーを、Latimer⁵⁾の法則*を使つて算定し生成エントロピーを計算した。酸化物の生成熱、生成自由エネルギー、生成エントロピーを表1に示す。Blomeke, Ziegler⁶⁾が測定した高温の熱含量を表2に示す。Nilson, Pettersonによつて測定された平均比熱は、表2の値より相当大きい。表2に示していない酸化物についてはこの値を表3に示す。

TABLE 2. - High-temperature heat capacities, heat contents, and entropies of La_2O_3 , Pr_6O_{11} , and Nd_2O_3

Substance	1/2 mole La_2O_3			1/6 mole Pr_6O_{11}	
	Temperature, °K.	Cp, cal./deg.	H _T -H ₂₉₈ , cal.	S, e. u.	H _T -H ₂₉₈ , cal.
298.15	12.7	0	1/(14.60)	15.4	0
400	14.0	1380	(18.59)	16.7	1640
500	14.5	2820	(21.78)	17.4	3350
600	14.9	4290	(24.46)	18.1	5120
700	15.2	5790	(26.78)	18.6	6960
800	15.4	7320	(28.82)	19.1	8850
900	15.6	8870	(30.65)	19.6	10780
1,000	15.8	10440	(32.30)	20.1	12770
1,100	16.0	12030	(33.82)	20.6	14800
1,200	16.2	13640	(35.22)	21.0	16880

Substance	1/2 mole Nd_2O_3			
	Temperature, °K.	S, e. u.	Cp, cal./deg.	H _T -H ₂₉₈ , cal.
298.15	1/(15.40)	13.0	0	1/(14.60)
400	(20.13)	14.3	1400	(18.63)
500	(23.93)	15.1	2880	(21.92)
600	(27.17)	15.6	4420	(24.72)
700	(30.00)	16.1	6000	(27.17)
800	(32.52)	16.5	7630	(29.34)
900	(34.80)	16.8	9300	(31.31)
1,000	(36.89)	17.2	11000	(33.10)
1,100	(38.83)	17.5	12730	(34.75)
1,200	(40.64)	17.8	14490	(36.29)

1/ Values in parentheses are estimated.

* Latimerの法則

化合物のエントロピーは、298 Kにおけるカチオン、アニオンのエントロピーを用いて、分子中のカチオン又はアニオンの数の積の和で算定される。

例 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ $S_{298} = 2 \times 8.0 + 3 \times 13.7 = 57.1 \text{ cal/deg}$

TABLE 3. - Average heat capacities of CeO_2 ,
 Er_2O_3 , Yb_2O_3 , Y_2O_3 , and Sc_2O_3
 between 273° and $373^\circ K$.

Oxide	Average heat capacity, cal./deg./gm.-atom metal
CeO_2	15.1
$1/2 Er_2O_3$	12.4
$1/2 Yb_2O_3$	12.8
$1/2 Y_2O_3$	11.6
$1/2 Sc_2O_3$	10.6

塩化物

Spedding等^{84,85,87,88)}の測定した溶解熱は, Bommer, Hohman⁸⁾, Matignon^{57,59,60,61,62,63,64)}等の値より信頼性が高い。然し $PrCl_3 \cdot H_2O$, $SmCl_3$ の生成熱の計算にはMatignonの値を用いた。 $YbCl_3$ の生成熱は算定したものである。 $LaCl_3$ の稀釈熱は, Nathan, Wallace, Robinson⁷¹⁾によつて測定されているが, ここではSpedding, Flynnの測定した稀釈熱を用いた。2塩化物の生成熱は, Machlon等⁵⁴⁾の結果から計算された。 $CeCl_3$, $NdCl_3$ の生成熱は, N. B. S circular 500⁷⁸⁾中にある塩酸への溶解熱を用いて再計算された。Latimerの法則を用いて塩化物のエントロピーを算定し, 生成エントロピーの計算に用いた。塩化物の生成熱, 生成自由エネルギー, 生成エントロピーを表4に示す。

オキシ塩化物

Koch等^{41,42,43)}は, 水蒸気と3塩化物からオキシ塩化物と塩酸を生ずる反応における平衡定数を決定した。298°Kに外挿して得た彼等のデータと表4から計算したオキシ塩化物のデータを表5に示す。

沃化物

稀土類の沃化物の溶解熱は, HohmanとBommer²⁶⁾によつて報告された。測定濃度から稀釈濃度までの稀釈熱は, 0.5 Kcal/モルと算定した。沃化物の生成熱は, 塩化物の生成熱, 溶解熱, 沃素, 塩素イオンの生成熱を用い計算した。

TABLE 4. - Heats, free energies, and entropies of formation of rare-earth chlorides

Chloride	Heat of formation, kcal./mole	Entropy of formation, e. u./mole	Free energy of formation, kcal./mole
LaCl ₃	-255.91±0.30	1/(-59)	1/(-238)
LaCl ₃ ·7H ₂ O	-759.50±.30	(-383)	(-645)
CeCl ₃	-252.98±.30	(-62)	(-234)
CeCl ₃ ·7H ₂ O	-758.63±.30	(-386)	(-644)
PrCl ₃	-252.09±.30	(-63)	(-233)
PrCl ₃ ·H ₂ O	-325 ±1	(-109)	(-292)
PrCl ₃ ·6H ₂ O	-687.80±.30	(-341)	(-586)
PrCl ₃ ·7H ₂ O	-758.76±.30	(-387)	(-643)
NdCl ₃	-245.71±.30	(-63)	(-227)
NdCl ₃ ·6H ₂ O	-638.69±.30	(-341)	(-582)
SmCl ₃	-245 ±3	(-61)	(-227)
SmCl ₃ ·6H ₂ O	-685.69±3	(-339)	(-585)
SmCl ₂	-195.6 ±3	(-39)	(-184)
GdCl ₃	-240.09±.30	(-61)	(-222)
GdCl ₃ ·6H ₂ O	-684.37±.30	(-338)	(-583)
ErCl ₃	-229.07±.30	(-62)	(-210)
ErCl ₃ ·6H ₂ O	-677.19±.30	(-340)	(-576)
YbCl ₃	1/(-224 ±3)	(-62)	(-206)
YbCl ₃ ·6H ₂ O	-674.57±3	(-339)	(-573)
YbCl ₂	-185.5 ±3	(-39)	(-174)
YCl ₃	-232.69±.30	(-59)	(-215)
YCl ₃ ·6H ₂ O	-679.87±.30	(-337)	(-579)

1/ Values in parentheses are estimated.

TABLE 5. - Heats, free energies, and entropies of formation of rare-earth oxychlorides

Oxychloride	Heat of formation, Kcal./mole	Entropy of formation, e. u./mole	Free energy of formation, Kcal./mole
LaOCl	-242.6 ±0.5	1/(-41)	1/(-230.4)
PrOCl	-242.8 ±.5	(-45)	(-229.2)
NdOCl	-237.1 ±.5	(-45)	(-223.6)
SmOCl	1/(-238 ±3)	(-43)	(-225)
GdOCl	-234.8 ±.5	(-43)	(-221.9)

1/ Values in parentheses are estimated.

Matignon^{57,64)}は, NdI_3 の溶解熱を測定し, $-153\text{Kcal}/\text{モル}$ を得た。しかるに Hohman, Bommer の結果は $-151\text{Kcal}/\text{モル}$ である。生成エントロピーは Latimer の法則を用いて算定した。沃化物の生成熱, 生成自由エネルギー, 生成エントロピーを表6に示す。

TABLE 6. - Heats, free energies, and entropies of formation of rare-earth iodides

Iodide	Heat of formation, Kcal./mole	Entropy of formation, e.u./mole	Free energy of formation, Kcal./mole
LaI_3	-160 ± 3	$\surd(-4)$	$\surd(-159)$
CeI_3	-158 ± 3	(-7)	(-156)
PrI_3	-157 ± 3	(-8)	(-155)
NdI_3	-152 ± 3	(-8)	(-150)
SmI_3	$\surd(-149 \pm 4)$	(-7)	(-147)
GdI_3	-142 ± 3	(-6)	(-140)
ErI_3	-137 ± 3	(-7)	(-135)
YbI_3	(-130 ± 4)	(-7)	(-128)
YI_3	-137 ± 3	(-4)	(-136)

\surd Values in parentheses are estimated.

硫酸塩

Matignon^{56,58)}は, 幾つかの希土類酸化物の硫酸への溶解熱, 硫酸塩の溶解熱, 水和した硫酸塩, 酸性硫酸塩の溶解熱を測定した。 $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ に対して, Matignon の結果は $-941\text{Kcal}/\text{モル}$ で, Montgomery⁶⁶⁾は $-939.8 \pm 3.1\text{Kcal}/\text{モル}$, 水和熱 $-32.5 \pm 3.5\text{Kcal}/\text{モル}$ を得た。Pr, Ndの硫酸塩化合物の生成熱は, Matignon の値から計算された。

Montgomery⁶⁶⁾らの基礎研究では $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$ の生成熱は, $-930 \pm 3\text{Kcal}/\text{モル}$ Matignon のデータから $-922 \pm 5\text{Kcal}/\text{モル}$ を得た。

Wulter, Latimer¹⁴⁾は, $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ の溶解熱を測定した。生成

熱は、稀釈熱を算定して計算された。GdCl₃の生成熱、溶解熱、塩化物、硫酸イオンの生成熱を用いて計算された。

Walter, Devries¹⁰³⁾は、CeとHgSO₄が反応して、HgとCe₂(SO₄)₃を生ずる反応熱を報告した。8,000H₂Oへの溶解熱が-841Kcal/モルでは高すぎる。Thomsen⁹⁷⁾は、水和したCe₂(SO₄)₃の溶解熱、水溶液Ba塩との反応熱を測定した。しかしLa₂(SO₄)₃に対して後の同一のデータは誤差の多い結果になっており、おそらくCe₂(SO₄)₃も同様誤差が多いと思われる。

Pissarjewsky⁷⁶⁾は、硫酸への水和したCeO₂の溶解熱を測定した。Beck¹⁾は、硫酸溶液でCe(OH)₄の沈澱生成熱を決定した。データを調査した結果セリウムの硫酸塩化合物の信頼できる生成熱は彼等のデータから計算できない。

硫酸塩のエントロピーをLatimerの法則から算定した。生成熱、生成自由エネルギー、生成エントロピーを表7に示す。硫酸塩の熱容量を表8に示す。これらの大部分の値は、Kelleyの論文⁴⁰⁾から引用した。

TABLE 7. - Heats, free energies, and entropies of formation of rare-earth sulfates

Sulfate	Heat of formation, kcal./mole	Entropy of formation, e. u./mole	Free energy of formation, Kcal./mole
La ₂ (SO ₄) ₃	-941±4	1/(-275)	1/(-860)
La ₂ (SO ₄) ₃ ·9H ₂ O	-1587±5	(-692)	(-1382)
Pr ₂ (SO ₄) ₃	-937±5	(-283)	(-853)
Pr(HSO ₄) ₃	-771±5	(-320)	(-676)
Nd ₂ (SO ₄) ₃	-931±5	(-283)	(-847)
Nd ₂ (SO ₄) ₃ ·5H ₂ O	-1301±5	(-514)	(-1148)
Nd ₂ (SO ₄) ₃ ·8H ₂ O	-1507±5	(-653)	(-1312)
Nd(HSO ₄) ₃	-770±5	(-320)	(-675)
Sm ₂ (SO ₄) ₃	-930±3	(-280)	(-846)
Gd ₂ (SO ₄) ₃ ·8H ₂ O	-1507±2	(-638)	(-1317)

1/ Values in parentheses are estimated.

TABLE 8. - Heat capacities of rare-earth Sulfates

Sulfate	Heat capacity, cal./deg./mole	Temperature range, °K.	Entropy at 298.15°K., e.u./mole	Source of data
La ₂ (SO ₄) ₃	66.9	273-373	-	1/(73)
La ₂ (SO ₄) ₃ ·9H ₂ O ...	152.0	273-319	-	(73)
Ce ₂ (SO ₄) ₃	66.4	273-373	-	(73)
Ce ₂ (SO ₄) ₃ ·5H ₂ O ...	131.6	273-373	-	(73)
Eu ₂ (SO ₄) ₃ ·8H ₂ O ...	146.3	298	160.6	(53)
Gd ₂ (SO ₄) ₃ ·8H ₂ O ...	140.5	298	155.8	(78)
Er ₂ (SO ₄) ₃	64.8	273-373	-	(73)
Er ₂ (SO ₄) ₃ ·8H ₂ O ...	138.6	273-319	-	(73)
Yb ₂ (SO ₄) ₃	65.9	273-373	-	(73)
Yb ₂ (SO ₄) ₃ ·8H ₂ O ...	139.2	273-319	-	(73)
Y ₂ (SO ₄) ₃	61.5	273-373	-	(73)
Y ₂ (SO ₄) ₃ ·8H ₂ O ...	137.7	273-319	-	(73)
Sc ₂ (SO ₄) ₃	62.0	273-373	-	(73)

1/ Numbers in parentheses refer to bibliography.

硫 化 物

塩酸への希土類の硫化物の溶解熱について, Biltz^{3,4)} によつて (La₂S₃, LaS₂, Ce₂S₃, CeS₂), Matignon によつて^{5,6,4)} (Nd₂S₃) Evans¹⁶⁾ によつて CeS, Ce₃S₄, Ce₂S₃) が測定された。生成熱, 算定した生成自由エネルギー, 生成エントロピーを表9に示す。

TABLE 9. - Heats, free energies, and entropies of formation of rare-earth sulfides

Sulfide	Heat of formation, kcal./gm.-atom metal	Entropy of formation, e.u./gm.-atom metal	Free energy of formation, kcal./gm.-atom metal
La ₂ S ₃	-146 ± 8	1/(-9)	1/(-143)
LaS ₂	-149 ± 8	(-10)	(-146)
CeS	-109.1 ± 1.0	(-5)	(-107.5)
Ce ₃ S ₄	-131.6 ± 1.0	(-10)	(-128.8)
Ce ₂ S ₃	-142.0 ± 1.0	(-12)	(-138.3)
CeS ₂	-146.3 ± 2.0	(-13)	(-142.4)
Nd ₂ S ₃	-138 ± 5	(-13)	(-134)

1/ Values in parentheses are estimated.

水素化物

Sieverts, Gotta, Dialer, Rothe¹⁵⁾ は、純粋な希土類金属よりむしろ混合物に富んだものを用いて、溶液熱量測定で、水素化物の研究を行なった。多数の圧力-温度-組成 (P-T-C) の研究もある。最近 Mulford, Holley⁶⁸⁾ Study, Mulford⁹⁵⁾ は、広範囲に亘って P-T-C のデータをj得て次の如く結論した。

1. 水素は、低温において金属中に僅かに溶ける。溶解度は温度と共に増加する。
2. 大略 MH_2 の組成の化合物が、低温で形成される。水素の割合は、理由は明らかでないが高温では少なく、過剰の水素は、 MH_2 相に溶ける。表 10 に示した MH_2 の値は、Mulford, Holley の測定による水素の蒸気圧から計算した。

TABLE 10. - Heats, free energies, and entropies of formation of rare-earth hydrides

Hydride	Heat of formation, kcal./mole H_2	Entropy of formation, e.u./mole H_2	Free energy of formation, kcal./mole H_2
LaH ₂	-49.7±3	1/-49	-35.0
La ₃ H ₈	-40.1±3	-	-
CeH ₂	-33.9±10	-35	-23.4
Ce ₃ H ₈	-42.3±10	-	-
PrH ₂	-47.8±3	-47	-33.8
Pr ₃ H ₈	-39.5±3	-	-
NdH ₂	-44.8±3	-43	-32.0
GdH ₂	-46.9±3	-40	-34.8

1/ The entropies of formation are probably too negative, but results in agreement with experiment are obtained when the free energies are extrapolated to higher temperatures.

圧力の対数対温度の逆数を作図すると、実験誤差内の直線を得た。最も低い温度は 500°~600°C である。計算する場合は、直線を 298°K に外挿した。低温において、相は組成 H と MH_2 に近い。依然、水素を飽和した金属の結晶構造の変化、作図の歪みのため誤差がある。

前述した事柄は、水素化物に対して不合理に小さい値を示すので、生成エントロピーは、恐らく数単位低すぎると考えられる。 M_3H_8 の生成熱は、Sieverts, Gattaの結果から取った。

熱量測定、蒸気圧測定でCe-水素系の研究をしたDialer, Rotheは、 CeH_2 の生成熱は -47 Kcal/モル しかも、水素1モル当りの生成熱は、化合物中の水素に比例して、増加することを発見した。このため、 CeH_2 に対するMulford, Holleyの値は、他の総ての研究者の値と比較すると低く、他の水素化物と比較しても低い。

合 金

Kubaschewski, Gatterall⁴⁷⁾が、希土類の合金の生成熱を報告している。Evans¹⁶⁾も $CePt_2$ の生成熱を $-50 \sim -60 \text{ Kcal/モル}$ と算定した。

水 酸 化 物

$La(OH)_3$ のLewis⁵⁾の研究、 $Nd(OH)_3$ 、 $Pr(OH)_3$ のTokiasとGarrettの研究は、3価の希土類イオンがアルカリ溶液中で加水分解することを示した。それ故、アルカリで希土類溶液の滴定を行なつたのでは正確な溶解度積の値を与えない。TobiasとGarrett⁹⁹⁾は、 $Nd(OH)_3$ の生成自由エネルギーを計算するのに適した溶解度のデータを報告している。彼等の熱力学的な溶解度積の値 $(8.7 \pm 4.7) \times 10^{-24}$ から $Nd(OH)_3$ の生成自由エネルギー $-301 \pm 3 \text{ Kcal/モル}$ を得る。従つて酸化物の水和水の自由エネルギーは $-30 \pm 6 \text{ Kcal/モル}$ となる。もし水和水のエントロピーが塩の結晶 $(-36 \text{ e.u./モル 気相状態の水})$ と同じと仮定すると、分解温度は、 580°K と算定される。Vickery¹⁰¹⁾は、 483°K で低い水和水物に分解すると云つている。

他 の 化 合 物

Kury⁴⁸⁾は、半水和水した CeF_3 の沈澱生成熱と決定した。Glassner²¹⁾は、幾つかの希土類化合物の生成熱、生成自由エネルギーを算定した。

Neuman, Kroger, Kunz⁷²⁾は、塩酸への La 、 LaN 、 Ce 、 CeN の溶解熱を決定した。 Ce 、 Nd の硝酸塩の生成熱は、SpeddingとMiller⁸⁸⁾によつて測定された。彼等の値は、 \quad の生成熱とN.B. S circular 500⁷⁸⁾からの水溶液塩酸の値を用いて再計算された。生成熱、算定した生成自由エネルギー、生成エントロピーを表11に示す。種々の化合物の熱容量を表12に示す。これらの大部分は、Kelley⁴⁰⁾の論文から引用したものである。

TABLE 11. - Heats, free energies, and entropies of formation of other rare-earth compounds

Compound	Heat of formation, Kcal./mole	Entropy of formation, e.u./mole	Free energy of formation, kcal./mole
CeF ₃ · 1/2 H ₂ O	-438.1 ± 0.5	1/(-87)	1/(-412)
LaN	-74 ± 3	(-26)	(-66)
CeN	-79 ± 3	(-28)	(-70)
Ce ₂ (C ₂ O ₄) ₃ · 9H ₂ O	-1553.1 ± 1.0	(-678)	(-1351)
Nd ₂ (C ₂ O ₄) ₃ · 10H ₂ O	-1614.2 ± 1.0	(-726)	(-1398)

1/ Values in parentheses are estimated.

TABLE 12. - Heat capacities of other rare-earth compounds

Compound	Heat capacity, cal./deg./mole	Temperature range, °K	Entropy at 298.15°K., e.u./mole	Source of data
LaH ₃	12.3	298	-	1/(39)
La(CHO ₂) ₃	79.7	298	-	(100)
La ₂ Mg ₃ (NO ₃) ₁₂ · 24H ₂ O	483.2	298	525.2 ± 2.6	(19)
La ₂ (MoO ₄) ₃	86	273-297	-	(11)
LaN	11.0	298	-	(39)
La(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	100.7	273-289	-	(96)
CeH ₃	12.7	298	-	(39)
Ce ₂ (MoO ₄) ₃	96.0	273-297	-	(11)
CeN	11.1	298	-	(39)
Y ₂ (MoO ₄) ₃	105	273-297	-	(11)
Y(NO ₃) ₃	75.7	273-289	-	(96)
Sc(CHO ₂) ₃	53.7	298	-	(100)
Sc ₂ (C ₂ O ₄) ₃	122.3	298	-	(100)
ScF ₃ · 3NH ₄ F	90.0	273-289	-	(96)
CeCl ₃	15.4 + 0.0175T	298-573	-	(44)

1/ Numbers in parentheses refer to bibliography.

融解，蒸発のデータ

希土類化合物に対する融解，蒸発のデータは，Brewer⁹⁾，N. B. S. circular 500⁷⁸⁾に総括されている。その後，Harrison²³⁾の蒸気圧が公刊されている。

水 溶 液

無限希釈における希釈熱は，数種の塩化物について得られている。生成熱，無限希釈における溶解熱，塩化物イオンの生成熱から，イオンの生成熱が計算できる。Fontana¹⁸⁾は，0.5Mの過塩素酸中のCe(III) - Ce(IV)の反応熱を測定し， $\pm 30 \text{Kcal/モル}$ を得た。この値は，Noyes, Garner⁷⁴⁾によつて与えられた。1+の硝酸中で電極電位の温度係数と実験誤差内で一致している。然し，無限希釈におけるイオンの性質は，適度の濃度の稀酸中のイオンの性質とかなり異つている。Sherrill, King, Spooner⁸⁰⁾は，Ce(III) - Ce(IV)の電位は，0.5M過塩素酸中で， -1.677V であるとした。Wadsworth, Duke, Goetz¹⁰²⁾は，電位のデータを再検討し，イオン強度2における標準電位に対し， -1.74V の値を選んだ。電位は，存在するアニオンに敏感であるが，恐らく錯塩を作るためであろう。Eyring, Cunningham, Lohr¹⁷⁾は，Pr(III) - Pr(IV)の電位を -2.86V と算定した。Sm(II) - Sm(III)⁹⁸⁾，Eu(II) - Eu(III)⁶⁵⁾，Y(II) - Y(III)⁴⁹⁾の電極電位の概略の値も得られている。2価のSm, Ybイオンの生成熱は，Machlan, Stubblefield, Eyring⁵⁴⁾の結果から計算されている。希土類イオンのエントロピーは，正確には知られていないが三つの実験値がある。溶解熱，希釈熱8水和の硫酸塩のエントロピーから計算されたGdのエントロピーは， -43cal/deg/モル ⁵⁰⁾である。溶解熱，硝酸塩溶液の自由エネルギーから計算されたCe(III), Ndイオンのエントロピーは， $-51, -56 \text{cal/deg/モル}$ である。表13に示したエントロピー値は，二つの方法から得た平均値である。

電極電位にしたがえば，Eu(II)イオンは，Sm(II), Yb(II)イオンよりもつと安定でなければならない。これは，stubblefield, Eyring⁹³⁾の結果が半定量的なものであつた為である。イオンの生成熱，生成自由エネルギー，生成エントロピー，エントロピー，電極電位を表13に示す。

多くの希土類の塩化物，臭化物の活量係数が測定されている。Shedlousky, MacInnesの測定，Harned, Owen²²⁾が再計算した LaCl_3 の活量は，他の希土類の塩化物も研究したSpedding, Porter, Wrightの値とよく一致している。Spedding, Yaffeは，多くの活量係数を報告しSpedding, Dyeは，更に多

TABLE 13. - Heats, free energies, and entropies of formation and electrode potentials of rare-earth ions

Aqueous ion	Heat of formation, kcal./mole	Entropy of formation, e.u./mole	Free energy of formation, kcal./mole	Entropy of ion, e.u./mole	Electrode potential, volts
La(III)	-168.77±0.40	1/(-13)	1/(-165)	1/(-46)	1/(2.38 vs. metal)
Ce(III)	-167.33±.40	(-17)	(-162)	(-47)	(2.34 vs. metal)
Ce(IV)	1/(-122)	(-38)	(-111)	(-84)	(-1.74 vs. Ce(III))
Pr(III)	-167.69±.40	(-19)	(-162)	(-48)	(2.34 vs. metal)
Pr(IV)	(-108)	(-41)	(-96)	(-86)	(-2.86 vs. Pr(III))
Nd(III)	-163.12±.40	(-20)	(-157)	(-49)	(2.27 vs. metal)
Sm(II)	-124 ±6	(-3)	(-123)	(-18)	1.55 vs. Sm(III)
Sm(III)	-165 ±3	(-20)	(-159)	(-50)	(2.30 vs. metal)
Eu(II)	(-150)	(-3)	(-149)	(-18)	.43 vs. Eu(III)
Eu(III)	(-164)	(-20)	(-158)	(-50)	(2.28 vs. metal)
Gd(III)	-163.01±.40	(-19)	(-157)	(-50)	(2.27 vs. metal)
Er(III)	-158.79±.40	(-22)	(-152)	(-51)	(2.20 vs. metal)
Yb(II)	-123 ±5	(-4)	(-122)	(-18)	1.15 vs. Yb(III)
Yb(III)	(-156 ±3)	(-23)	(-149)	(-53)	(2.15 vs. metal)
Y(III)	-161.31±.40	(-20)	(-155)	(-55)	(2.24 vs. metal)

1/ Values enclosed in parentheses are estimated.

くの測定をし、以前の値の幾つかを再決定した。これらの活量係数は、0.03~0.04重量モル濃度まで拡張される。塩化物のデータは、Harned, Owenによつて再計算されたMasonの結果により拡張されるだろう。0.1重量モル濃度までの溶液における活量が、Debye-Huckelの理論とよい一致を示して以来、Spedding, Jaffe⁸⁶⁾は、希土類の過塩素酸塩、硝酸塩の活量係数を計算するために適すように、イオンの最近接値(コングタクタンスのデータから)を報告した。

Connick, Mayer¹³⁾は、過塩素酸、過塩素酸ソーダ、塩酸、硝酸、硫酸ナトリウム溶液中のce(III)の相対的な活量係数を決定した。

塩化物イオンとの錯塩形成は、塩酸が存在する場合は希土類塩化物の溶解熱の減少を説明

できた。塩化物の活量係数について、錯塩の影響が認められないことは興味深い。

希土類イオンの錯塩に関する文献については本論文の範囲外であるが、錯塩の熱効果が決定されている研究は含んでいる。Martell⁵⁵⁾は、EDTAイオン⁴⁾と希土類イオンとが1:1の錯塩を作る反応熱を測定した。彼の結果は、La, Nd イオンとEDTA錯塩との交換反応を研究し、エンタルピー変化は殆んど零であることを発見したBetts, Dohlinger, Munro²⁾の値と実験誤差内で一致する。Izatt, Fernelium, Block³⁶⁾は、ce とアセチルアセトン塩のイオンとが1:1, 1:2の錯塩を作る反応熱を決定した。錯化剤と希土類イオンの反応熱を表14に示す。

TABLE 14. - Heats of reaction between rare-earth ions and complexing ions in aqueous solution

Complexing agent	Mole ratio complexing agent/metal	Metal ion	Heat of reaction, kcal./gm.-atom metal
Ethylenediaminetetraacetate, charge -4 . . .	1 : 1	La (III)	-8.8±3
	1 : 1	Ce (III)	-8.1±3
	1 : 1	Pr (III)	-7.2±3
	1 : 1	Nd (III)	-6.8±3
	1 : 1	Sm (III)	-8.1±3
acetylacetonate ion . .	1 : 1	Ce (III)	.0±1
	2 : 1	Ce (III)	1.0±1
fluoride ion	1 : 1	Sc (III)	.4±1.5
	2 : 1	Sc (III)	-.8±1.6
	3 : 1	Sc (III)	-2.1±1.6

文 献 ^{4/}

1. BECK, G. Thermodynamische Beziehungen zur Konstitution von Verbindungen dreier und mehrwertigen Elemente. Ztschr. anorg. allgem. Chem., vol. 174, 1928, pp. 31-41 (German).
2. BETTS, R. H., DAHLINGER, R., AND MUNRO, M. A Radiochemical Study of Some Kinetic and Thermodynamic Properties of Complex Ions of the Rare Earths, United Nations Educational, Scientific, and Cultural Organization UNESCO/NS/RIC/212, 1957, 18 pp.
3. BILTZ, W. Über die Sulfide der seltenen Erden. I. Mitteilung: Über Cersulfide und ihre Existenzgebiete. Ber. deut. chem. Gesell., vol. 41, 1908, pp. 3341-3350 (German).
4. ———. Über die Sulfide der seltenen Erden. II. Über die Sulfide des Lanthans und Praseodyms. Ztschr. anorg. Chem., vol. 71, 1911, pp. 427-438 (German).
5. BILTZ, W., AND PLEPER, H. Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. XXVII. Über die Bildungswärmen intermetallischer Verbindungen. IV. Ztschr. anorg. allgem. Chem., vol. 134, 1924, pp. 13-24 (German).
6. BLOMEKE, J. O., AND ZIEGLER, W. T. The Heat Content, Specific Heat, and Entropy of La_2O_3 , Pr_6O_{11} , and Nd_2O_3 Between 30° and 900°. Jour. Am. Chem. Soc., vol. 73, 1951, pp. 5099-5102.
7. BOMMER, H., AND HOIMANN, E. Zur Thermochemie der seltenen Erden. I. Die Lösungswärmen der Metalle der seltenen Erden. Ztschr. anorg. allgem. Chem., vol. 248, 1941, pp. 357-372 (German).
8. ———. Zur Thermochemie der seltenen Erden. II. Die Lösungs- und Bildungswärmen der wasserfreien Chloride der seltenen Erden. Ztschr. anorg. allgem. Chem., vol. 248, 1941, pp. 373-382 (German).
9. BREWER, L. The Fusion and Vaporization Data of the Halides. Nat. Nuclear Energy Ser., Div. IV, vol. 19B, 1950, pp. 193-275.

^{4/} Titles enclosed in parentheses are translations from the language in which the item was published.

10. BREWER, L., BROMLEY, L. A., GILLES, P. W., AND LOFGREN, N. L. The Thermodynamic Properties of the Halides. Nat. Nuclear Energy Ser., Div. IV, vol. 19B, 1950, pp. 76-192.
11. CANE, E. Ricerche calorimetriche su alcuni sali. Rend. accad. sci. fis. e mat. (Soc. reale Napoli), vol. 32, 1926, pp. 83-86 (Italian).
12. CANNERI, G., AND ROSSI, A. Il calore di formazione dei composti tra praseodimio e magnesio e tra praseodimio e alluminio. Gazz. chim. ital. vol. 62, 1932, pp. 182-185 (Italian).
13. CONNICK, R. E., AND MAYER, S. W. Ion Exchange Measurements of Activity Coefficients and Association Constants of Cerous Salts in Mixed Electrolytes. Jour. Am. Chem. Soc., vol. 73, 1951, pp. 1176-1179.
14. COULTER, L. V., AND LATIMER, W. L. The Heat of Solution of Gadolinium Sulfate Octahydrate and the Entropy of Gadolinium Ion. Jour. Am. Chem. Soc., vol. 62, 1940, pp. 2557-2558.
15. DLALER, K., AND ROTHE, W. Das System Cer-Wasserstoff. Ztschr. Elektrochem., vol. 59, 1955, pp. 970-976 (German).
16. EVANS, M. W. The Heats of Formation of CeS , Ce_2S_4 , and Ce_2S_3 at $25^\circ C$. Nat. Nuclear Energy Ser., Div. IV, vol. 19B, 1950, pp. 312-320.
17. EYRING, L. CUNNINGHAM, B. B., AND LOHR, H. R. Heats of Reaction of Some Oxides of Americium and Praseodymium With Nitric Acid and an Estimate of the Potentials of the Am(III)-Am(IV) and Pr(III)-Pr(IV) Couples. Jour. Am. Chem. Soc., vol. 74, 1952, pp. 1186-1190.
18. FOMIANA, B. J. The Heat of Reaction of the Cerous-Ceric Couple in 0.5 Molal Perchloric Acid at $25^\circ C$. Nat. Nuclear Energy Ser. Div. IV, vol. 19B, 1950, pp. 321-329.
19. FORNOFF, F. J., PITZER, K. S., AND LATIMER, W. L. The Heat Capacity and the Entropy of Hydrated Lanthanum Magnesium Nitrate. Jour. Am. Chem. Soc., vol. 67, 1945, pp. 1444-1446.

20. GERSTEIN, B. C., GRIFFEL, M., JENNINGS, L. D., MILLER, R. E., SKOCKDOPOLE, R. E., AND SPEDDING, F. H. Heat Capacity of Holmium From 15° to 300° K. *Jour. Chem. Phys.*, vol. 27, 1957, pp. 394-399.
21. GLASSNER, A. The Thermochemical Properties of the Oxides, Fluorides to 2,500°K. AEC. ANL-5750, 1957, 75 pp.
22. HARNED, H. S., AND OWEN, B. B. The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions. Reinhold Pub. Co., New York, N. Y., 3d ed., 1950, 645 pp.
23. HARRISON, E. R. Vapor Pressures of Rare-Earth Halides. *Jour. Appl. Chem.*, vol. 2, 1952, p. 601.
24. MARTMANN, H., AND ECKELMANN, W. Das Lanthanocyanamid, seine Darstellung und Eigenschaften. *Ztschr. anorg. Chem.*, vol. 257, 1948, pp. 183-194 (German).
25. HIRSCH, A. The Preparation and Properties of Metallic Cerium. *Trans. Electrochem. Soc.*, vol. 20, 1911, pp. 57-102.
26. HOHMANN, E., AND BOMMER, H. Zur Thermochemie der seltenen Erden. III. Die Lösungs- und Bildungswärmen der wasserfreien Jodide der seltenen Erden. *Ztschr. anorg. allgem. Chem.*, vol. 248, 1941, pp. 383-396 (German).
27. HUBER, E. J., HEAD, E. L., and HOLLEY, C. E. The heats of combustion of Dysprosium and Ytterbium. *Jom. Phys. chem.*, vol. 60, 1956, pp. 1457-1458.
28. ---. the heat of combustion of Evbium. *Jom. Phys. Chem.*, vol. 60, 1956, p. 1582.
29. ---. the heat of combustion of Yttrium. *Jour. Phys. Chem.*, vol. 1957, pp. 497-498.
30. ---. the heat of combustion of Holmium. *Jour. Phys. Chem.*, vol. 61, 1957, pp. 1021-1022.
31. HUBER, E. J., and HOLLEY, C. E. the heat of combustion of Neodymium. *Jour. Am. Chem. Soc.*, vol. 74, 1952, pp. 5590-5531.

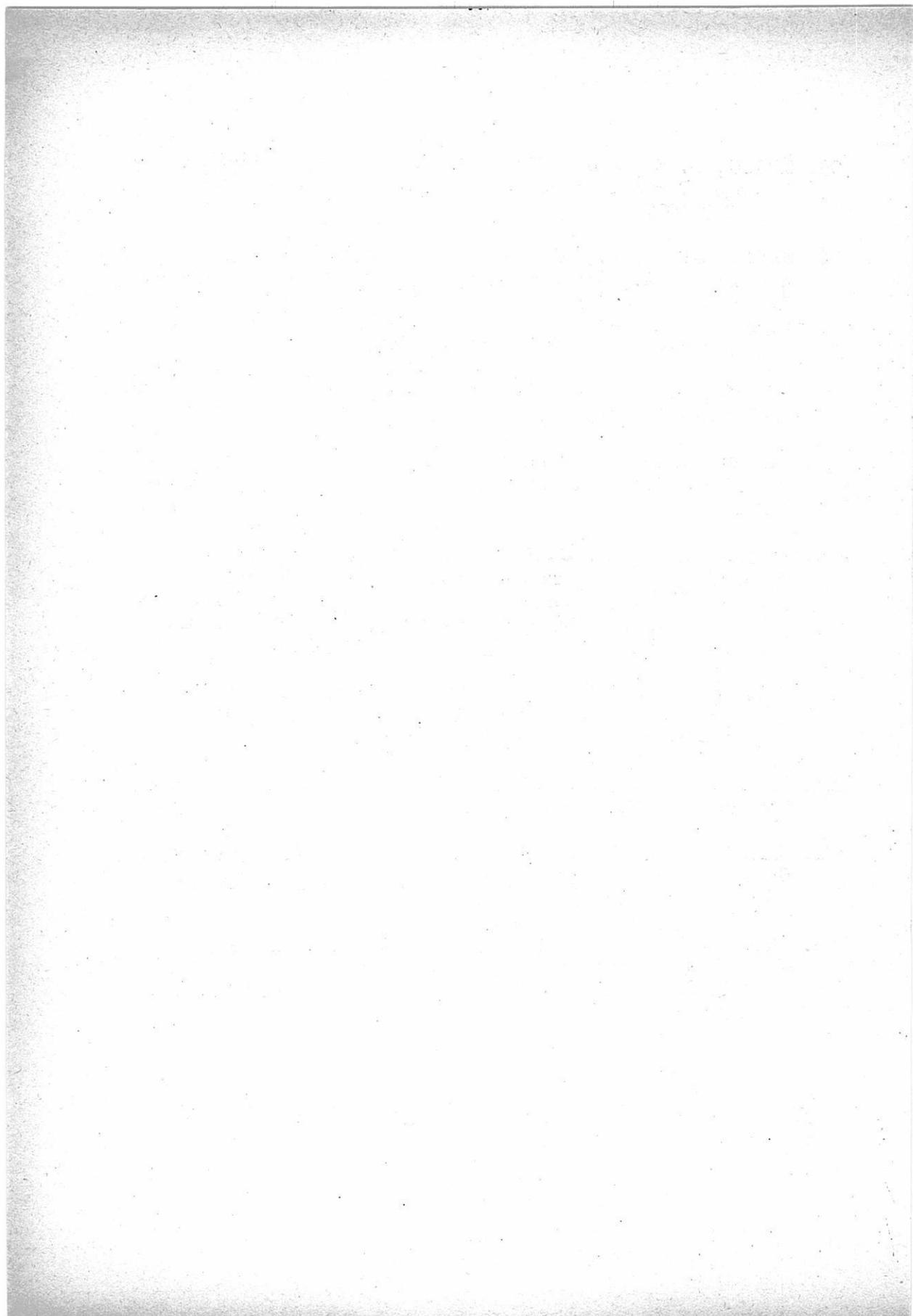
32. -----, the heat of combustion of cerium. Jour. Am. Chem. Soc., vol. 75, 1953, pp. 5645-5647.
33. -----, the heat of combustion of Lanthanum. Jour. Am. Chem. Soc., Vol. 75, 1953, pp. 3594-3595.
34. -----, the heat of combustion of Gadolinium. Jour. Am. Chem. Soc., Vol. 77, 1955, pp. 1444-1445.
35. HUBER, E. J., MATHEWS, C. O., and HOLLEY, C. E. the heat of combustion of Samarium. Jour. Am. Chem. Soc., Vol. 77, 1955 pp. 6493-6494.
36. IZAAT, R. M., FERNELIUS, W. C., and BLOCK, B. P. Studies on coordination compounds. XIV. the Determination of Enthalpy and entropy Values for several Bivalent Metal ions and cerium (III) with the Acetylacetonate ion. Jour. Phys. Chem., vol. 59, 1955, pp. 235-237.
37. JENNINGS, L. D., STANTON, R. M., and SPEDDING, F. H. heat capacity of Terbium from 15° to 350°K. Jour. Chem. Phys., vol. 27, 1957, pp. 909-913.
38. JOHNSON, R. G., HUDSON, R. E., CALDWELL, W. C., SPEDDING, F. H. and SAVAGE, W. R. mass spectrometric study of phase changes in Aluminium Praseodymium, and Neo Dymium. Jour. Chem. Phys., vol. 25, 1956, pp. 917-925.
39. KELLENBERGER, F., and KRAFT, K. Spezifische ^{II}wäre einiger cer und Lanthan-Verbindungen. Ann Chem. Liebigs., Vol. 325, 1902, pp. 278-281 (German).
40. KELLEY, K. K. contributions to the Data on theoretical Metallurgy X. High-temperature Heat-content, Heat capacity, and, Entropy Data for inorganic compounds. Bureau of Mines Bull. 476, 1949, 241. pp.
41. KOCH, C. W., BROIDO, A., AND CUNNINGHAM, B. B. the Vapor Phase Hydrolysis of Rare-Earth Halides. I. Heat and Free Energy of the Reaction: $\text{LaCl}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{LaOCl}(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{g})$. Jour. Am. Chem. Soc., vol. 74, 1952, pp. 2349-2351.

63. ———. Le chlorure d'yttrium. *Ann. chim. phys.*, vol. 8, (ser. 8), 1906, pp. 433-440 (French).
64. ———. Thermochemie du neodyme. *Ann. chim. phys.*, vol. 10, (ser. 8), 1907, pp. 104-118 (French).
65. MCCOY, H. N. Contribution to the Chemistry of Europium. *Jour. Am. Chem. Soc.*, vol. 58, 1936, pp. 1579.
66. MONTGOMERY, R. L. Heats of Formation of Lanthanum Chloride, Lanthanum Sulfate, and Lanthanum Sulfate Enneahydrate. Bureau of Mines Rept. of Investigations 5445, 1959, 12 pp.
67. MOOSE, J. E., AND PARR, S. W. A Re-determination of the Heats of Oxidation of Certain Metals. *Jour. Am. Chem. Soc.*, vol. 46, 1924, pp. 2656-2661.
68. MULFORD, R. N. R., AND HOLLEY, C. E. Pressure-Temperature-Composition Studies of Some Rare-Earth Hydrogen Systems. *Jour. Phys. Chem.*, vol. 59, 1955, pp. 1222-1226.
69. MUTHMANN, W., AND BECK, H. Über einige Legierungen des Cers und des Lanthans. *Ann. Chem. Liebigs.*, vol. 331, 1904, pp. 46-63 (German).
70. MUTHMANN, W., AND WEISS, L. Untersuchungen über die Metalle der Cergruppe. *Ann. Chem. Leibigs.*, vol. 331, 1904, pp. 1-46 (German).
71. NATHAN, C. C., WALLACE, W. E., AND ROBINSON, A. L. Heats of Dilution and Relative Heat Contents of Solutions of Lanthanum Chloride and Lanthanum Sulfate at 25°C. *Jour. Am. Chem. Soc.*, vol. 65, 1943, pp. 790-794.
72. NEUMANN, B., KROGER, C., AND KUNZ, H. Über die Bildungswärmen der Nitride. III. Die Lösungswärmen einiger Metalle und Metallnitride in Säuren. *Ztschr. anorg. allgem. Chem.*, vol. 207, 1932, pp. 133-144.
73. NILSON, L. F., AND PETERSON, O. Sur la chaleur et le volume moléculaires des terres rares et de leurs sulfates. *Compt. rend.*, vol. 91, 1880, pp. 232-235 (French).
74. NOYES, A. A., AND GARNER, C. S. Strong Oxidizing Agents in Nitric Acid Solution. I. Oxidation Potential of Cerous-Ceric Salts. *Jour. Am. Chem. Soc.*, vol. 58, 1936, pp. 1265-1268.

75. PAUL, A. The Fluoride Complexing of Sc(III), Cu(II), Pb(II), Zn(II), Hg(II), Sn(II), and Ag(I) in Aqueous Solution. Thesis, Univ. of California, Berkeley, Calif.; AEC UCRL-2926, 1955, 163 pp.
76. PISSARJEWSKY, L. (Peroxides of Zirconium, Cerium, and Thorium. Thermochemical Investigation.) Jour. Russ. Phys.-Chem. Soc., vol. 32, 1900, pp. 609-627 (Russian).
77. PRANDTL, W., AND HUTNER, K. Über die schwarzen Oxyde des Praseodyms. Ztschr. anorg. allgem. Chem., vol. 149, 1925, pp. 235-262 (German).
78. ROSSINI, F. D., WAGMAN, D. D., EVANS, W. H., LEVINE, S., AND JAFFE, I. Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties. Nat. Bureau of Standards Circ. 500, 1952, 1268 pp.
79. ROTH, W. A., WOLF, U., AND FRITZ, O. Die Bildungswärme von Aluminiumoxyd (Korund) und von Lanthanoxyd. Ztschr. Elektrochem., vol. 46, 1940, pp. 42-45 (German).
80. SHERRILL, M. S., KING, C. B., AND SPOONER, R. C. The Oxidation Potential of Cerous-Ceric Perchlorates. Jour. Am. Chem. Soc., vol. 65, 1943, pp. 170.
81. SIEVERTS, A., AND GOTTA, G. Über die Eigenschaften einiger Metallwasserstoffe. Ztschr. anorg. allgem. Chem., vol. 172, 1928, pp. 1-31 (German).
82. SPEDDING, F. H., BARTON, R. J., AND DANNE, A. H. The Vapor Pressure of Thulium Metal. Jour. Am. Chem. Soc., vol. 79, 1957, pp. 5160-5163.
83. SPEDDING, F. H., AND DYE, J. L. Conductances, Transference Numbers, and Activity Coefficients of Aqueous Solutions of Some Rare-Earth Chlorides at 25°C. Jour. Am. Chem. Soc., vol. 76, 1954, pp. 879-881.
84. SPEDDING, F. H., AND FLYNN, J. P. Thermochemistry of the Rare Earths. II. Lanthanum, Praseodymium, Samarium, Gadolinium, Erbium, Ytterbium, and Yttrium. Jour. Am. Chem. Soc., vol. 76, 1954, pp. 1474-1477.

85. ———. Integral Heats of Solution of Some Rare-Earth Trichlorides. *Jour. Am. Chem. Soc.*, vol. 76, 1954, pp. 1477-1480.
86. SPEDDING, F. H., AND JAFFE, S. Conductances, Transference Numbers, and Activity Coefficients of Some Rare-Earth Perchlorates and Nitrates at 25°. *Jour. Am. Chem. Soc.*, vol. 76, 1954, pp. 884-888.
87. SPEDDING, F. H., AND MILLER, C. F. The Heat Capacities and Heat Contents of Solutions of Cerium and Neodymium Chlorides at 25°. *Jour. Am. Chem. Soc.*, vol. 74, 1952, pp. 3158-3162.
88. ———. Thermochemistry of the Rare Earths. I. Cerium and Neodymium. *Jour. Am. Chem. Soc.*, vol. 74, 1952, pp. 4195-4198.
89. SPEDDING, F. H., PORTER, F. E., AND WRIGHT, J. M. Activity Coefficients of Rare-Earth Chlorides in Aqueous Solutions at 25°C. *Jour. Am. Chem. Soc.*, vol. 74, 1952, pp. 2781-2783.
90. SPEDDING, F. H., AND YAFFE, I. S. Conductances, Transference Numbers, and Activity Coefficients of Some Rare-Earth Halides. *Jour. Am. Chem. Soc.*, vol. 74, 1952, pp. 4751-4755.
91. STUBBLEFIELD, C. T., EICK, H., AND EYRING, L. Terbium Oxides. II. The Heats of Formation of Several Oxides. *Jour. Am. Chem. Soc.*, vol. 78, 1956, pp. 3877-3879.
92. ———. Praseodymium Oxides. III. The Heats of Formation of Several Oxides. *Jour. Am. Chem. Soc.*, vol. 78, 1956, pp. 3018-3020.
93. STUBBLEFIELD, C. T., AND EYRING, L. On the Reaction of Europium Dichloride With Solutions of Hydrochloric Acid. *Jour. Am. Chem. Soc.*, vol. 77, 1955, pp. 3004-3005.
94. STULL, D. R., AND SINKE, G. C. Thermodynamic Properties of the Elements. *Am. Chem. Soc.*, (Washington, D. C.), 1956, 234 pp.

95. STURDY, G. E., AND MULFORD, R. N. R. The Gadolinium-Hydrogen System. Jour. Am. Chem. Soc., vol. 78, 1956, pp. 1083-1087.
96. SWIETOSLAWSKI, W., SALCEWICZ, J., USAKIEWICZ, J., ZMACZYNSKI, A., AND ZLOTOWSKI, J. Sur la chaleur spécifique de quelques minéraux et des sels des éléments des terres rares. Roczniki Chem., vol. 15, 1935, 12 pp (Polish with French title and summary).
97. THOMSEN, J. Thermochemistry. Longmans, Green & Co., London, England, 1908, 495 pp.
98. TIMNICK, A., AND GLOCKLER, G. The Half-Wave Potential of Samarium. Jour. Am. Chem. Soc., vol. 70, 1948, pp. 1347-1350.
99. TOBIAS, R. S., AND GARRETT, A. B. The Thermodynamic Properties of Neodymium Hydroxide ($\text{Nd}(\text{OH})_3$) in Acid, Neutral, and Alkaline Solutions at 25°; the Hydrolysis of the Neodymium and Praseodymium Ions Nd^{+3} , Pr^{+3} . Jour. Am. Chem. Soc., vol. 80, 1958, pp. 3532-3537.
100. TURSKA, E. Ciepło właściwe kilku związków skandiu i lantanu oraz monocyту. Roczniki Chem., vol. 14, 1934, pp. 760-763 (Polish with French summary).
101. VICKERY, R. C. Chemistry of the Lanthanons. Acad. Press, New York, N. Y., 1953, 296 pp.
102. WADSWORTH, E., DUKE, F. R., AND COETZ, C. A. Present Status of Cerium (IV)-Cerium (III) Potentials. Anal. Chem., vol. 29, 1957, pp. 1824-1825.
103. WALTERS, G. C., AND DEVRLES, T. The Cerium Amalgam Electrode and the Thermodynamics of Aqueous Cerium (III) Sulfate Solutions. Jour. Am. Chem. Soc., vol. 65, 1943, p. 119.



Part 2

CONTENTS

	Page
Summary	1
Introduction	1
Results	2
Discussion	5
Conclusions	10
Bibliography	111

Illustrations

Fig.

1. Halides : Dependence of heat of formation on electronegativity difference	3
2. Oxides and Sulfides : Dependence of heat of formation on electronegativity difference	5
3. Nitrides and hydrides Dependence of formation on electronegativity difference	6
4. Periodicity of electronegativities	7
5. Homogeneous series method of estimating heats of formation	8
6. Sulfates Dependence of heat of formation on electronegativity difference	10

Tables

	Page
1. Square roots of energy in electron volts per bond for normal-valence compounds, calculated for single bonded gaseous electronegative components	4
2. Comparison of electronegativity values	6
3. Comparison of estimated heats of formation	7
4. Relationship between electronegativities and the heats of formation of sulfates	9

要 旨

希土類元素の電気陰性度を生成熱から計算した。電気陰性度の値は同一の元素でも化合物により広く変化した。Pauling の電気陰性度の理論は、基本的にはイオン性の結合に対して適用され、多くの化合物が、この理論の法則に従う。電気陰性度において Mg に近い希土類金属も含めて、より電氣的に貴な元素に対して、改訂された値が、与えられた。未知の生成熱の算定値を電気陰性度から求め、他の算定値と比較した。

結 言

希土類元素の電気陰性度の計算は、希土類金属と他の金属の間の関係、各希土類金属間の関係を見ること、また恐らく希土類元素の熱化学的データの体系化を可能たらしめるだろうということに興味がある。

Pauling⁶⁾ は、彼の電気陰性度の尺度を詳細に述べているが、簡略に、その骨子を次に記すと

1. 通常2-電子の化学結合は、完全な共有結合を完全なイオン結合の間の共鳴の結果である。この場合の結合エネルギーは、イオン結合又は共有結合だけの場合よりも、共鳴の効果によつて、大きい。
2. 共有-重結合の元素の共存-重結合の化合物の生成熱は零と仮定する。実際の結合エネルギーは、部分的なイオンの性質から生じ、そのエネルギーは“extro ionic resonance energy”といわれる。
3. 標準状態において元素は、酸素、窒素（これらの補正値は既に計算されている。）を除いて、共有-重結合であると仮定される。
4. 電気陰性度は、各元素について決められている。電気陰性度の差は、大略 $\text{ev}/\text{結合当りの生成熱の平方根}$ に等しいとされている。

結 果

希土類元素の電気陰性度を、前報⁵⁾の生成熱を用いて計算した。然し、計算した電気陰性度の値は、一致しなかつた。例えば、La は、アニオンにより 0.9~1.6 の範囲に亘つており、計算した電気陰性度の値は、一般に原子番号と共にわづかに増加し、酸化物から得た値は、減少した。他の電氣的に貴な金属も同じ傾向の相違を示した。電気陰性度の理論の体制を用いて希土類元素を取り扱う試みを行なつた。Pauling は、約 1.7 の電

電気陰性度の差は、50%イオニックな性質になると算定しており、電気陰性度の差が1.5より大きい場合、計算した結合エネルギーは、大き過ぎるということを述べている。

共鳴エネルギーは、共鳴構造の関与が等しいときに最大であるから、電気陰性度の差が大きくなるに従って共鳴エネルギーは減少する。そして化合物はイオニック結合になる。同時にイオン結合の大きな関与は、イオン結合がこれに相対する共有結合のエネルギーより大きいことを示す。この大きなエネルギーは、減少した共鳴エネルギーを減少させる傾向にある。定性的に結合エネルギーは、電気陰性度の差が大きくなる場合、電気陰性度の差に比例して急激には増加せず、電気陰性度が相当大きくなつた場合には、逆に減少することすら起る。もしこれの因子を考慮すると、各元素に与えられた電気陰性度は、変わるに違いない。

アニオンの電気陰性度対生成熱の平方根を作図し、原点を、水平に移動して、曲線と交れらせ、横座標と縦座標が等しい曲線の範囲で電気陰性度の値を求めた。

希土類、Yの化合物の生成熱は、前報⁵⁾から、Seの化合物の生成熱は、Bremer²⁾等、 AlCl_3 は、Coughlin³⁾、その他は、Circular 500⁷⁾から引用した。Scの値は、大き過ぎる¹⁾と思われる。無水のセリウムのはつ化物の生成熱は、水和の生成自由エネルギーは零と仮定して、 -403 Kcal/モル ⁵⁾である。Bremer²⁾等、溶解熱の算定、Spedding, Miller⁸⁾の値は、 -409.5 Kcal/モル である。ここでは後者の値を用いた。

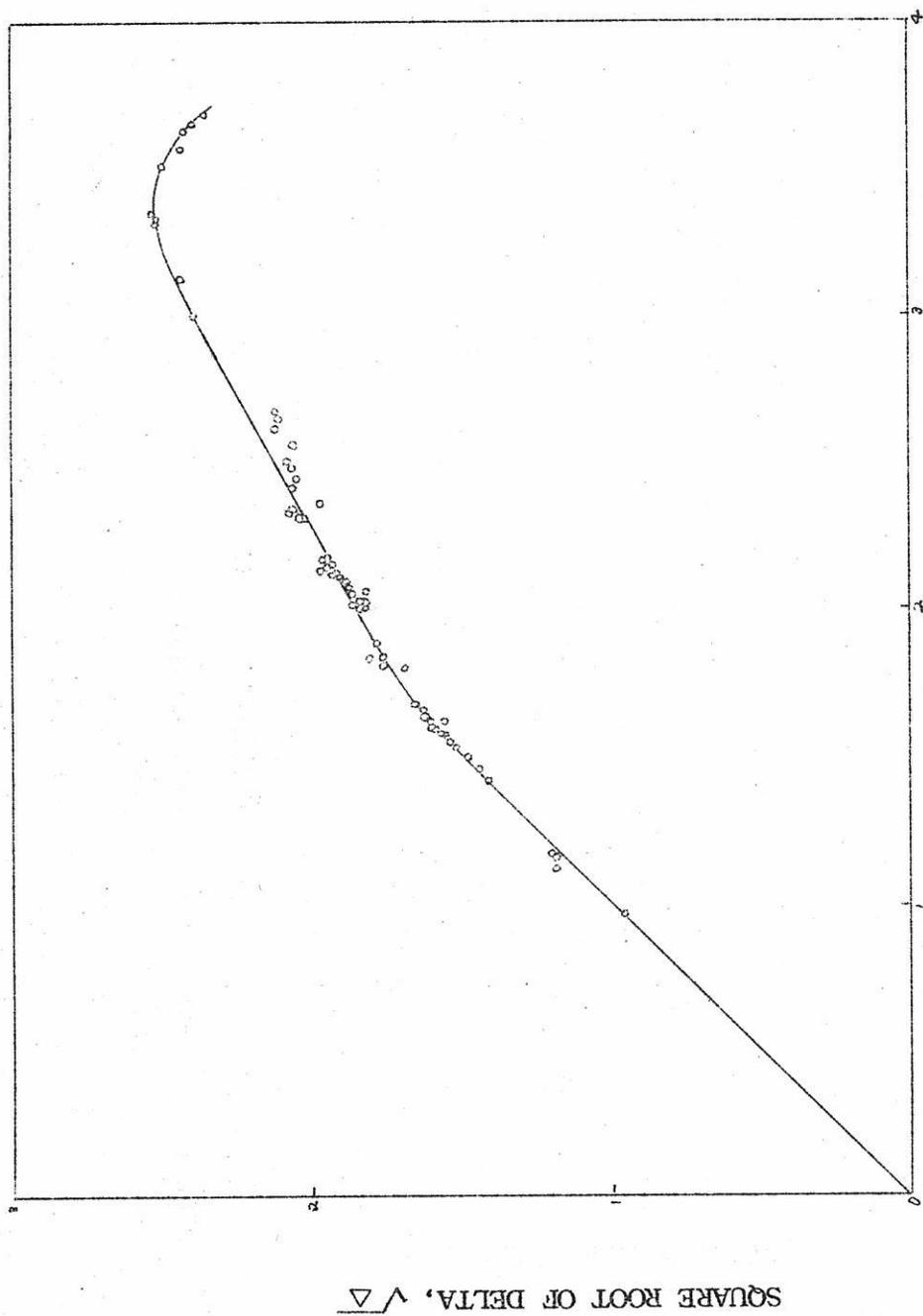
図1, 2, 3中の生成熱は、 eV/結合 (記号 Δ)について計算した。共有一重結合状態に対する補正値は、Pauling⁶⁾の値から引用した。電気陰性度の差による効果を最小にするために、標準状態に臭素、沃素、硫黄を $\text{Br}_2(\text{g})$, $\text{S}_8(\text{g})$ を採用した。標準状態は、唯 Δ 値を計算するために用いられているに過ぎない。 ΔH_f° の値は、普通の標準状態を基準にしている。

換算は、次の式でなされる。

$$(1) \Delta H_f^\circ = 242 n_o + 55.1 n_N + 602 n_S + 744 n_I + 367 n_{Br} - 2306 \Sigma \Delta$$

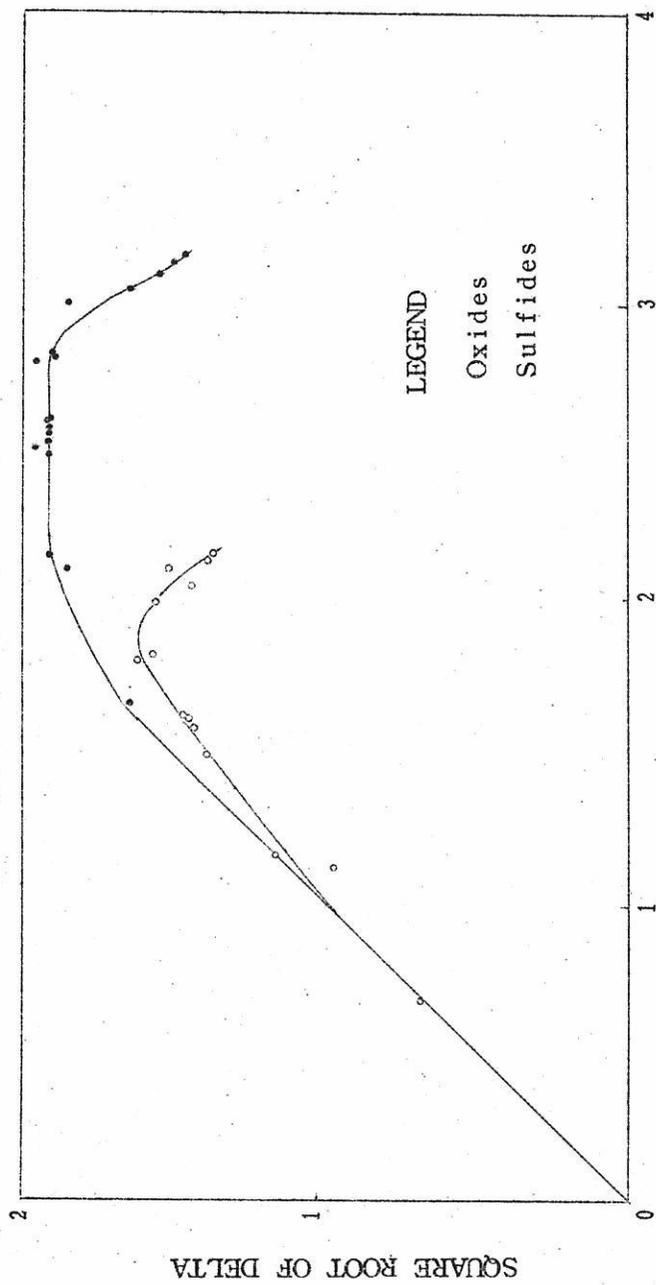
ここで n は、化合物中の元素の原子の数

$\Sigma \Delta$ は、分子中の結合の総和である。



ELECTRONEGATIVITY DIFFERENCE

FIGURE 1 -Halides: Dependence of Heat of Formation on Electronegativity Difference.



ELECTRONEGATIVITY DIFFERENCE

FIGURE 2. -Oxides and Sulfides; Dependence of Heat of Formation on Electronegativity Difference.

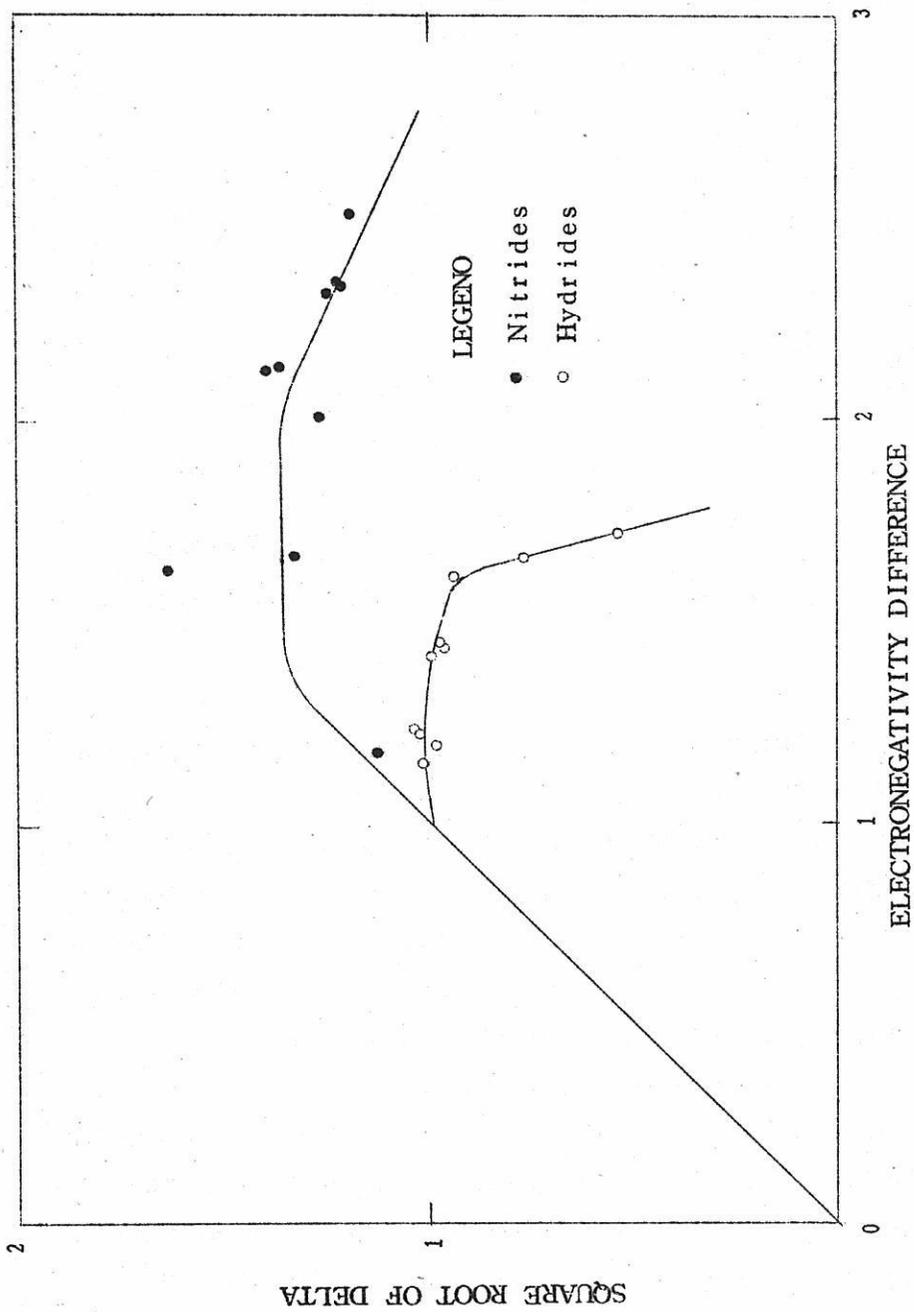


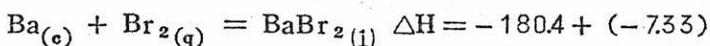
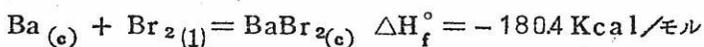
FIGURE 3 -Nitrides and Hydrides: Dependence of Heat of Formation on Electronegativity Difference.

例えば, BaBr_2 の Δ の計算は, (1)式から

$$-180.4 = (367)(2) - (2306)(2) \Delta$$

$$\Delta = \frac{180.4 + (367)(2)}{2306} = 407$$

又は, 各段階に区分すると



$$= -187.73 \text{ Kcal/モル}$$

$$= -9386 \text{ Kcal/結合のモル}$$

$$= \frac{-(9386)}{2306} = 407 \text{ ev/結合}$$

表1は, 図1, 2, 3, の作図から得た結果である。()の値は, 図の曲線を内挿して求めた。

考 察

表2に, 新しい電気陰性度の値と Pauling の値を比較するために示す。これらの値は, Pauling の値より小さく, 金属ではもつと大きい差を示している。

希土類金属は, Mg に近いから Cu と Mg の間にあり, Mg に近い。表1, 2 に示した 21 元素に対しては, ここで用いた方法が良く適用されている。然し, その他の金属に対しては, 適用できない。これらの金属で成功したのは, 此等の元素が1つの重要な原子価を持つており, しかも正常イオンが最外殻に d 電子を持つていないという事実のためである。即ちこの場合には遷移金属の場合より条件が簡単である。

図4は, 電気陰性度と周期律表の関係を示したものである。

曲線からの Δ の平均の偏差は 0.03 以下である。それ故, この曲線から生成熱を算定することができる。表3に, 電気陰性度から求めた幾つかの生成熱と他の算定値との比較を示す。Brewer²⁾ 等の BI_3 , YBr_3 の算定値が, 恐らく最も信頼できる。なぜなら, 彼等は, 直接に生成熱を算定するよりむしろ, 格子エネルギーを算定したからである。他の場合は, 彼等は生成熱を算定した。然し, 希土類化合物に用いた, 幾つかの実験データは, 高過ぎる。¹⁾ 電気陰性度からの算定値と Brewer 等の値の間で重大な不一致を示す

TABLE 1. -Square roots of energy in electron volts per bond for normal-valence compounds, calculated for single-bonded gaseous electronegative components

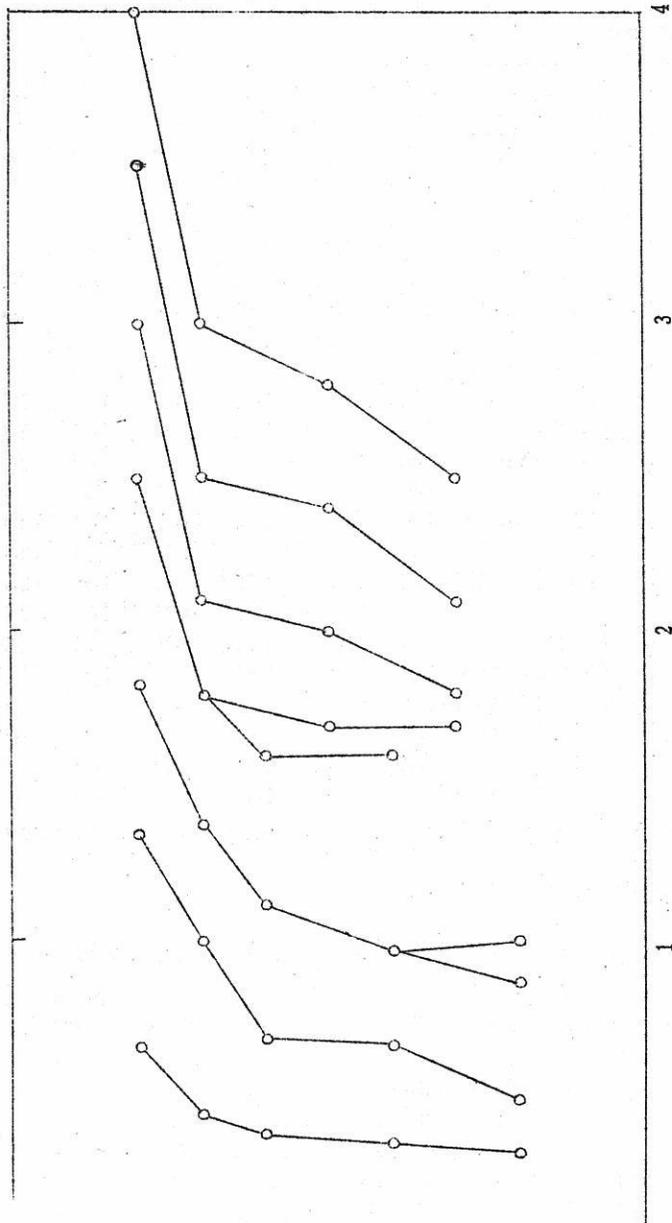
Electro negativity	Element	2.1 H	2.5 S	2.5 I	2.8 Br	3.0 Cl	3.0 N	3.5 O	4.0 F
0.32	Cs	✓(0.30)	1.37	1.95	2.06	2.12	(1.07)	1.47	2.35
.35	Rb	(.41)	1.39	1.93	2.05	2.11	(1.08)	1.50	2.39
.38	K	.54	1.52	1.93	2.06	2.12	(1.10)	1.55	2.42
.44	Na	.77	1.44	1.82	1.97	2.06	(1.13)	1.64	2.43
.49	Ba	.94	1.56	1.86	2.02	2.08	1.19	1.85	2.49
.66	Li	.97	(1.59)	1.77	1.95	2.06	1.22	1.90	2.52
.67	Sr	.96	1.57	1.81	1.97	2.07	1.21	1.89	2.51
.69	Ca	.99	1.62	1.76	1.91	2.03	1.24	1.95	2.51
.87	La	1.03	1.47	1.62	(1.81)	1.92	1.36	1.90	(2.45)
.88	Ce	(1.01)	1.45	1.61	(1.80)	1.91	1.39	(1.91)	2.43
.88	Pr	1.02	(1.46)	1.61	(1.80)	1.91	(1.32)	1.92	(2.45)
.91	Nd	.98	1.43	1.58	(1.79)	1.88	(1.33)	1.91	(2.43)
.92	Sm	(1.01)	(1.44)	1.57	(1.78)	1.88	(1.34)	1.91	(2.42)
.95	Gd	1.01	(1.42)	1.54	(1.77)	1.86	(1.34)	1.91	(2.41)
.97	Er	(1.01)	(1.40)	1.52	(1.76)	1.82	(1.35)	1.95	(2.40)
.97	Y	(1.01)	(1.40)	1.52	(1.76)	1.83	(1.35)	1.95	(2.40)
1.00	Mg	(1.00)	1.39	1.48	1.69	1.82	1.26	1.91	2.39
1.00	Yb	(1.00)	(1.38)	1.48	(1.74)	1.80	(1.35)	1.91	(2.39)
1.12	Sc	(.98)	(1.28)	(1.38)	1.66	1.79	(1.35)	(1.91)	(2.32)
1.34	Be	(.76)	1.16	1.19	1.44	1.63	1.33	1.92	(2.20)
1.38	Al	(.72)	.97	1.19	1.41	1.56	1.63	1.85	2.12
1.83	B	2/	.69	(.67)	.96	1.20	1.12	1.64	1.96

✓Values in parentheses have been taken from figures 1, 2, and 3.

2/Forms 3-electron bonds.

TABLE 2. -Comparison of electronegativity values

Element	New values	Pauling's values	Element	New values	Pauling's values
Cesium.....	0.32	0.7	Neodymium.....	0.91	—
Rubidium.....	.35	.8	Samarium.....	.92	—
Potassium.....	.38	.8	Gadolinium....	.95	—
Sodium.....	.44	.9	Erbium.....	.97	—
Barium.....	.49	.9	Yttrium.....	.97	1.3
Lithium.....	.66	1.0	Ytterbium.....	1.00	—
Strontium.....	.67	1.0	Magnesium.....	1.00	1.2
Calcium.....	.69	1.0	Scandium.....	1.12	1.3
Lanthanum.....	.87	—	Beryllium.....	1.34	1.5
Cerium.....	.88	—	Aluminum.....	1.38	1.5
Praseodymium..	.88	—	Boron.....	1.83	2.0



ELECTRONEGATIVITY

FIGURE 4. - Periodicity of Electronegativities.

TABLE 3. -Comparison of estimated heats of formation

Compound	- ΔH_f° , kcal./mole			
	From electronegativities	From Brewer and coworkers		From homologous series
		Original estimate	Corrected estimate ^{1/}	
BI ₃	8	28		8
ScF ₃	372	367		359
ScI ₃	109	127		131
YF ₃	398	397	390	382
YBr ₃	203	197		189
GdF ₃	402	404	398	394
GdBr ₃	206	203	197	194
Sc ₂ O ₃	432	411		432

1/ Using revised heats of formation of aqueous ions (5).

のは、沃化物とSc₂O₃である。体積変化，同族列からの生成熱の算定値は，kubaschewski, Evans⁴⁾によつて検討された。

図5に，II_aの金属のハライド，オキシドの生成熱を作図した。ハライドに対しては Yates⁹⁾の作図法を用いた。生成熱対，元素の原子番号を作図した。曲線を，Alの点と直線になるところまで，原子番号の軸に平行移動した。(AlはII_a金属中で，金ハライドの生成熱が知られている唯一のものである。)この様にして得たる次元の表現法は未知の生成熱を外挿する場合，アニオン，カチオンによる生成熱の変化が同時に分る。体積変化による算定法については，生成熱に対して，最密構造における固体の状態にある総ての密度をとり，成形の体積収縮率を作図する。実験データは，通常最密構造又は，殆んど最密構造に結晶する金属に対して用いられる。

水素，酸素，窒素等に対しては，密度は，配位数によるイオン半径の変化を算定補正した値を用いなければならない。

電気陰性度法によれば，硫酸塩の様なイオンでも生成熱を計算できる。硫酸塩のラジカルが，仮説的に共有一重結合の生成熱-165 kcal. 電気陰性度2.8と与えられると，表4，図6に示された相互の関係が良く結びつく。

注 Yatesの作図法
三次元の図形 (アニオンの 原子番号 - カチオンの 原子番号 - 生成熱) を投影して二次元の図形に表現する。
図5を参照

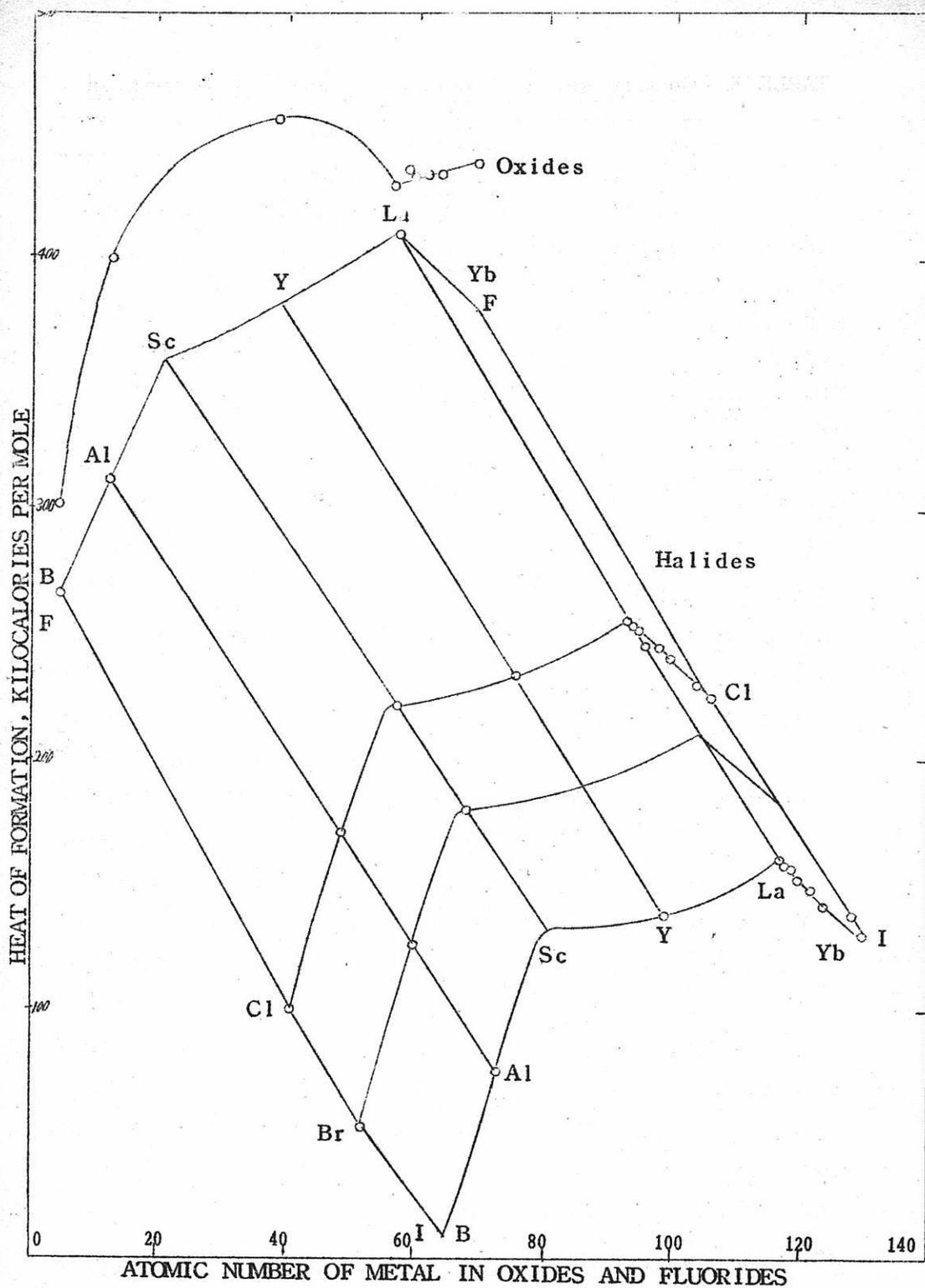


FIGURE 5.-Homologous Series Method of Estimating Heats of Formation.

TABLE 4. - Relationship between electronegativities and the heats of formation of sulfates

Element	Electronegativity difference	$\sqrt{\Delta} 1/$
Lithium.....	2.14	1.96
Sodium.....	2.36	1.89
Potassium.....	2.42	1.96
Rubidium.....	2.45	1.95
Cesium.....	2.48	1.94
Beryllium.....	1.46	1.62
Magnesium.....	1.80	1.74
Calcium.....	2.11	1.89
Strontium.....	2.13	1.91
Barium.....	2.31	2.00
Aluminum.....	1.42	1.53
Lanthanum.....	1.93	1.79
Praseodymium.....	1.92	1.78
Neodymium.....	1.89	1.77
Samarium.....	1.88	1.77

1/ Square roots of heats of formation (electron volts per bond) from metal and hypothetical covalent single-bonded sulfate ion.

電気陰性度から生成熱を求める方法で、その精度に影響する因子は、

- (1) 基礎になる数表の誤差...この点についてはPauling によつて検討されている。
- (2) 温度による生成熱の変化、理論は0°K で適用すべきである。
- (3) 化合物の蒸発熱を除外していること、これらの因は、Brewer の算定値と一致しない大きな原因になっている。

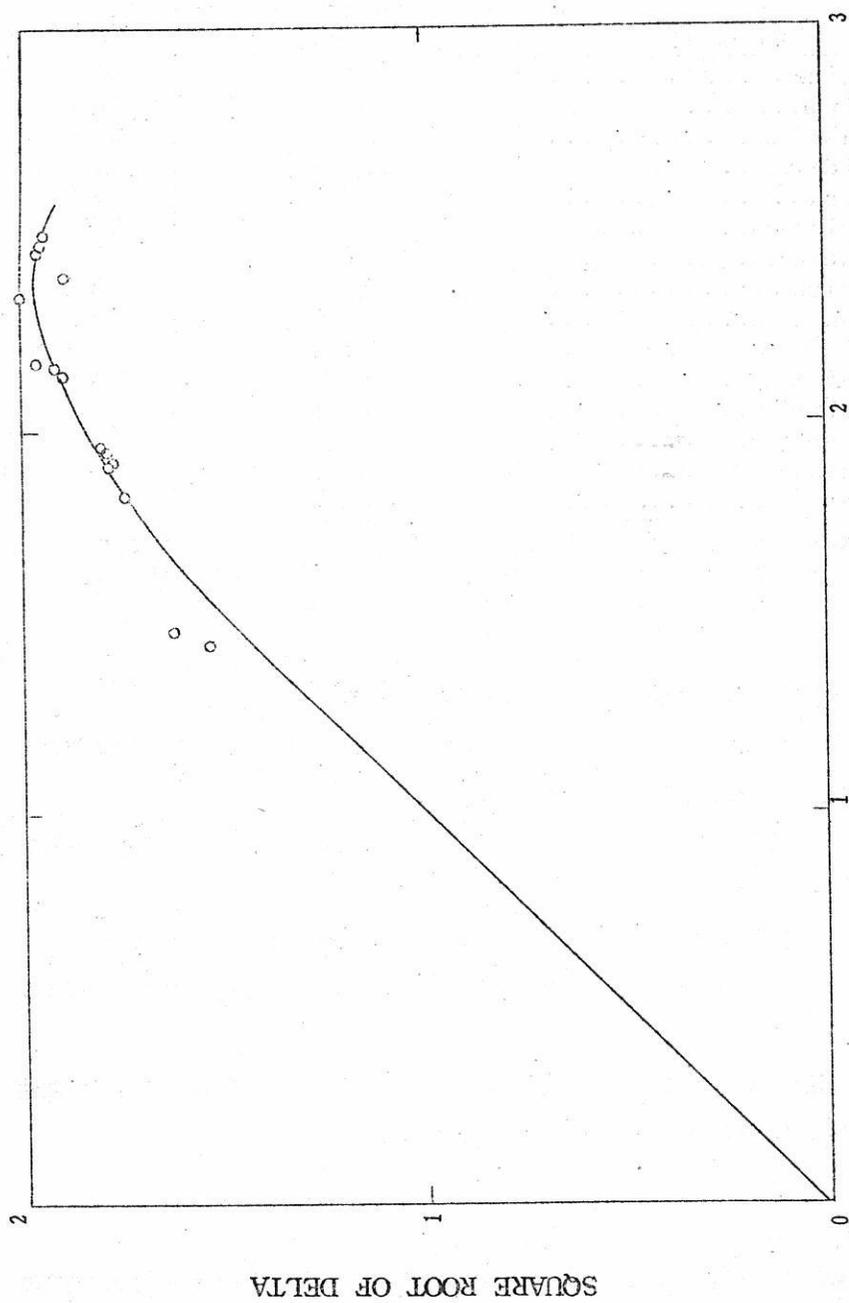
蒸発熱は、結合エネルギーのみから計算されるより、もつと化合物を安定にする。

蒸発熱の因子は、沃化物の様に、生成熱が小さい場合には、誤差を生む大きな原因になる。

本論文に述べられた生成熱と電気陰性度の関係は、実験的なものであるので、電気陰性度の数長は、必ず正しい値であると示すものではない。

結 論

希土類金属は、高度にイオンの結合であると制限すれば、Pauling の電気陰性度の範囲に入る。理論値と実験値がよく一致したのは周期律表の I_a II_a III_a の金属に対して



ELECTRONEGATIVITY DIFFERENCE

FIGURE 6. Sulufates : Dependence of Heat of Formation on Electronegativity Difference.

得られた値のみであるが、未知の生成熱を概算するには充分である。高度にイオンの結合した化合物は、結果は、他の算定値とよく一致する。主として共有性結合の化合物の結果は、最もよく利用されている算定値より低い。これは結晶中への集合した分子熱を低く見積つたことに起因する。

文 献

1. BREWER, L. the thermodynamic properties of the oxides and their vaporization processes. *chem. Rev.*, vol. 52, 1953, pp. 1-66.
2. BREWER, L. BROMLEY, L. A., GILLES, P. W., and LOFGREN, N. L. the thermodynamic Properties of the halides. *chemistry and metallurgy of miscellaneous Materials: thermo dynamics*. L. L. quill, ed. *Nat. Nuclear energy series, DIV. IV*, vol. 19B, McGraw-Hill Book Co, New York, N. Y., 1950, pp. 76-192.
3. COUGHLIN, J. P. heats of formation and hydrolysis of anhydrous Aluminium chloride. *Jour. phys. chem.*, vol. 62, 1958, pp. 419-421.
4. KUBASCHEWSKI, O., and EVANS, E. L. *Metallurgical thermochemistry*. John wiley & sons, inc., New York, N. Y., 1956, 410 pp.
5. MONTGOMERY, R. L. thermodynamics of rare-earth compounds. Bureau of mines Rept of investigation
6. PAULING, L. nature of the chemical bond. *cornell univ. Press*, I thaca, N. Y., 1948, 450 pp.
7. ROSSINI, F. D., WAGMAN, D. D., EVANS, W. H., LEVINE, S., and JAFFE, I. selected values of chemical thermodynamics Properties. *Nat. Bureau of standard circ. 500*, 1952, 1268 pp.
8. SPEDDING, F. H., and MILLER, C. F. thermochemistry of the rare earths. I. Cerium and Neodymium. *Jour. Am. chem. soc.*, vol. 74, 1952, pp. 4195-4198.

9. YATES, A. H. Carpets and Lattices--A novel method of three-Dimensional Plotting of experimental results on a two-Dimensional Medium. Aircraft engineering, vol. 18, 1946, p. 8.



日本化学会誌

記 員 會 委 員 會 融 溶

高 純 度

新 時 分 學 工 務 務 會 分 會

白 金



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
絶縁その他

協和化学工業株式会社

東京都中央区日本橋兜町2ノ55(第三共同ビル) 電話(866)8037-8
大阪市北区樋之上町38 藤ビル 電話(361)9736 (341)8451
工場 高松・屋島・坂出

白金・金・銀

その他貴金属一般

塊・鋳・線・管・理化学用器具・各種電気接点

理化学用器具 製作加工迅速

株式会社

山崎商店

京都市中京区柳馬場蛸薬師下ル

TEL 京都 ② 168・6260

第18回溶融塩委員会記

第18回溶融塩委員会は昭和37年5月18日、19日の2日間京都にて開催された。第1日は京都会館にて熱心な研究発表討論会が行なわれ、第2日は京大及び宝酒造向日町工場を見学、引きつづき宝ビヤホールにて懇親会を開き、有意義な会合の幕を閉じた。

第1日 5月18日(金)

開会の辞 石野委員長
新入会員紹介 帝国人造絹絲株式会社
三菱金属鋳業株式会社 鋳業研究所

研究報告討論会

・合金溶液について (9:40~10:15)

京大工 森山徐一郎 ・幸塚善作

・溶融塩ポラログラフイーに関する2,3の問題について(10:20~11:10)

京大工研 西朋太 ・一瀬光之尉

休 け い 10 分

特別講演

滞米雑感 (11:20~12:40)

阪大工 田村英雄

昼 食

研究報告討論会

・インピーダンス測定によるアルミナ溶融塩電解の陽極反応機構について

(13:20~14:00)

ミュンヘン工科大学 電気化学研究所

・端野朝康 Dross bach

第 5 卷 溶 融 塩 第 3 号

昭和 37 年 8 月 15 日印刷

昭和 37 年 8 月 24 日発行

編集兼
発行者

大阪大学工学部応用化学教室内

溶 融 塩 委 員 会

塩 川 二 朗

京都市左京区川端通今出川下ル

印刷所

北 斗 プ リ ン ト 社

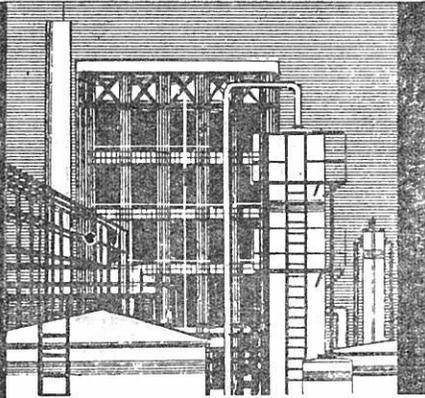
京 都 (7) 0231

発行所

大阪大学工学部応用化学教室内

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…

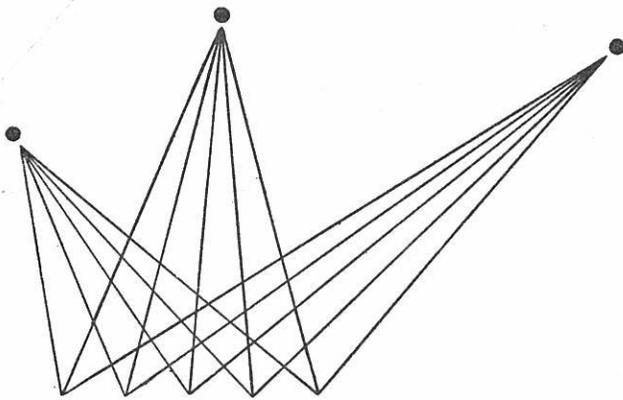


曹達・無機・有機
農薬・医薬・油脂
金属・ハイドロ-T-メタル

日本曹達

本社 東京都千代田区大手町2-4
支店 大阪市東区北浜2-90

出張所 札幌・仙台・福岡
工場 二本木・高岡・会津



アルミニウム
フエロアロイ
電 極
研 削 材
化 学 肥 料
有 機 薬 品
無 機 薬 品
合 成 樹 脂
石 油 化 学 製 品

伸びゆく総合化学工業



昭和電工

本社 東京都港区芝宮本町34

通称・京都製本

欧文雑誌・和文雑誌
学術雑誌・合本製本
書籍補修・美術製本

京都特殊製本工業所

京都市左京区田中樋ノ口町57 電話 ⑦ 3 5 8 2

(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)

⑦ 3 5 8 2 番へお電話いただければ直ぐ参ります。

学位論文
講義テキスト

印刷は…

有限会社 北斗プリント社

京都市左京区川端今出川下ル TEL (7) 0 2 3 1



特徴・用途

エレマ	発熱体	最高使用温度1600°C 発熱容量大(ニクロム線の10倍) 無誘導抵抗(5~100,000Ω) コットレル収? 水銀整流器、充電抵抗 超硬質、耐摩擦大(鑄物の数十倍) サンドブラスト、ロケット
	抵抗体	
	ノズル	
高級耐火物 ダルマイト	A[電融アルミナ質]	耐火度 SK38以上 熱間強度大、化学的強度大 炉用内張煉瓦、ソルトバス用内張煉瓦
高級耐火物 ダイヤライト	C[炭化珪素質]	耐火度 SK40以上 耐スポーリング性大 熱伝導大(シャモットの10倍) マッフル炉床板
電気炉	エレマ炉	発熱体エレマ、熱効率高 温度調節簡単(500~1500°C) 発熱体ニクロム 低温用各種炉(~1000°C) 単体並びに変性ガスによる各種炉 光輝焼入、焼鈍、滲炭、窒化及び 蠟付用 調整雰囲気各種発生装置
	ニクロム炉	
	ガス雰囲気炉	
	保護ガス発生炉	



東海高熱工業株式会社

本社 東京都千代田区神田旭町2 (電251-5131(代))

営業所 大阪市東区南本町2の18(明治屋ビル) 大阪営業所(電26-2465)
(名古屋) (福岡) (広島) (東北) (仙台) 7513

工場 京都市南区唐橋経田町40 京都工場(電5-5362,9922)
(名古屋)

AS

各種自動制御盤

設計製作

千野・計装用温度計



電子管式自動平衡温度計
熱電・抵抗・光・輻射温度計
オートメーション機器

上島・材料試験機



ゴム・プラスチック・塗料試験機
ショッパ式抗張力試験機
U-F式ロータメータ

日立理化学機器



日立分光光度計
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 / 新居浜市数島通6丁目 TEL 3980
岩国出張所 / 岩国市麻里布中通57 TEL (2) 0831