

# 溶融鹽

1963. 2      Vol. 6, No. 1

溶融鹽委員會

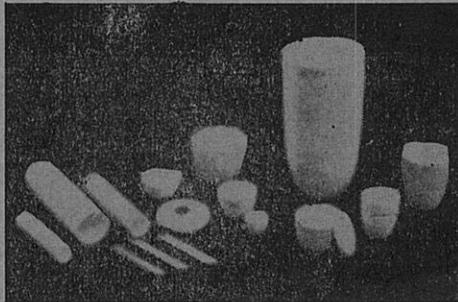


の SSA 磁器



## 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ルンドを目標として、当社で研究、製造した特殊磁器であり、高純度な  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  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/cm²	7000	7000	—
熱膨脹係数 (20-1000°C)	$7.8 \times 10^{-6}$	—	$8.1 \times 10^{-6}$
硬度	—	モース9	—
用途	金属熔解冶金研究用坩埚 アルカリ熔融用坩埚 硝子研究用坩埚 パイロメーター用保護管・絶縁管・燃焼管・ポート・その他	乳鉢・ポットミル及ボール・人絹用糸道 サンドブラスト用ノズル・その他	冶金研究用坩埚・ポート アルカリ熔融用坩埚
摘要要	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。

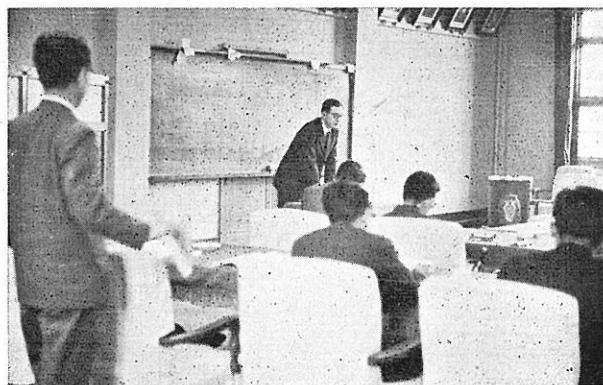
日本化学陶業株式会社

大阪市東区北浜3丁目3 Tel 大阪 (23) 1414

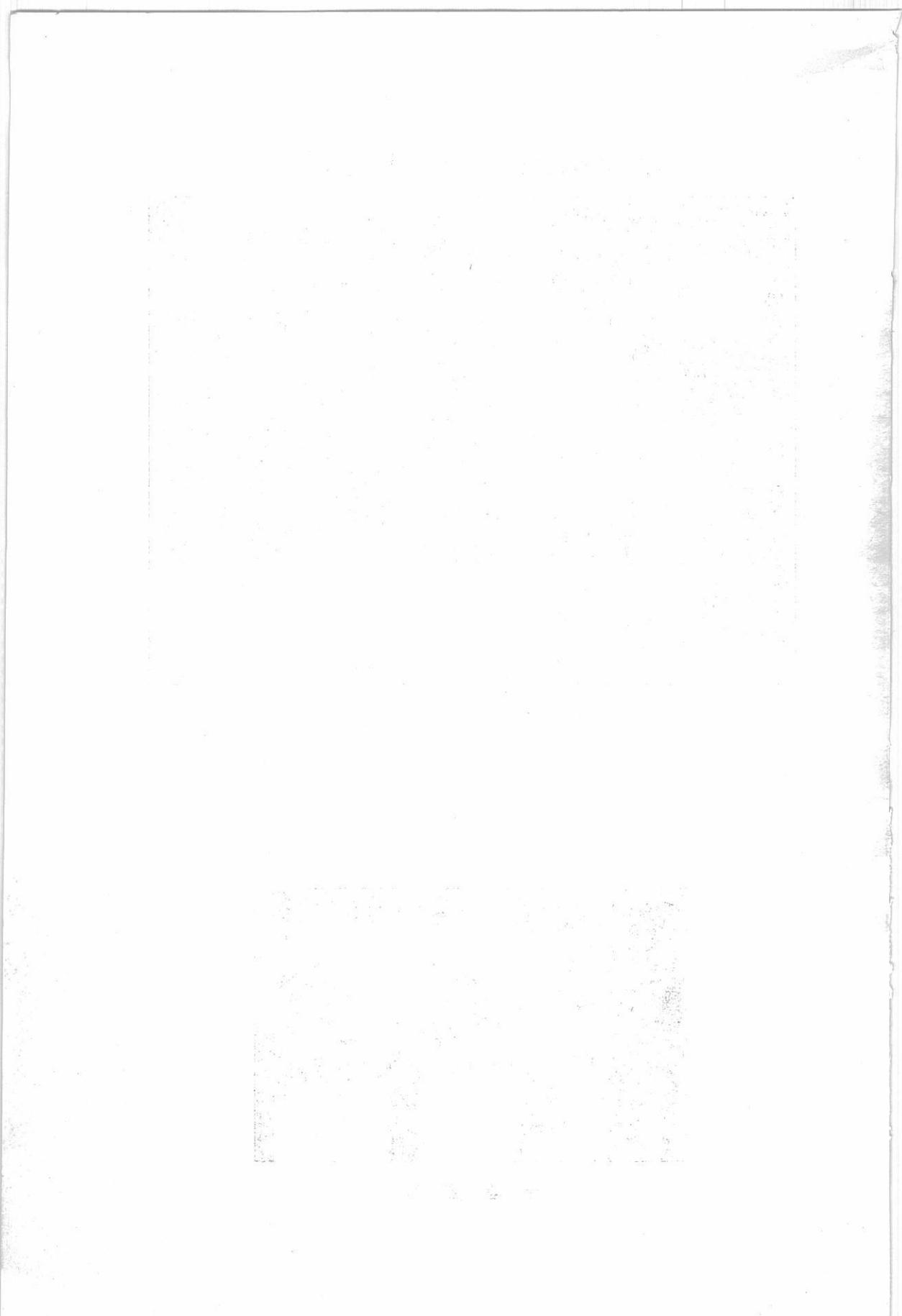
第20回溶融塩委員会 (昭和37年11月)



住友電気工業株式会社見学



会場風景



## 目 次

○ Chemical Abstract Vol.56 №12~13, Vol.57 №1~5までの抄録 .....	3
○ 講義・研究報告・特別講演 .....	91
○ 文 献 紹 介 .....	175
○ 溶融 塩 委 員 会 記 .....	227

# 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  
ベリリウム銅各種铸造製品  
金属ベリリウム

## ベリリア磁器の特長と用途

ベリリア磁器は次の特長を持っている  
(1)耐火度が高く熱衝撃に強い  
(2)優れた熱伝導性  
(3)良好な高周波特性と高温の電気絶縁性  
(4)機械的にも強く耐摩耗性が大きい  
(5)核持性に優れている

ベリリア磁器はこのような多くの特長を備えているので、高純度金属熔解用ルツボ、熱電対保護管、半導体部品や真空管部品などの電子機器部品、ロケット噴射孔さらに電子炉の反射材・減速材などに用いられる

尚、当社では次の二種類の酸化ベリリウムを用意している

## ● 酸化ベリリウムの成分

成 分	種 類	BeO-1(一般工業用)	BeO-2(試薬用)
BeO		9.5~9.8	9.9.5~9.9.9
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

## 第 21 回 溶融塩委員会プログラム

[期 日] 昭和 38 年 2 月 22 日 (金), 23 日 (土)

[会 場] 大阪大学工学部 大会議室

2月 22 日 (金) 午前 実行, 抄録合同委員会

午後 研究発表, 懇親会

2月 23 日 (土) 午前 研究発表

午後 工場見学

[申込締切日] 昭和 38 年 2 月 16 日

[参加費] 業界 ¥1,500, 学界 ¥800

### 2月 22 日 (金)

#### 実行, 抄録合同委員会

午前 10 時 ~ 12 時 於 阪大工, 中会議室

#### 総 会

13:00 ~ 13:10 於 阪大工, 大会議室

#### 講 義

13:10 ~ 14:00 溶融塩を用いる同位体分離

阪大工 教授 品川 暉明

#### 研究報告討論会

14:10 ~ 14:50 ハフニウムの低価塩の電解製造について

名工試 中川 一兵, 名大工 桐原 朝夫

15:00 ~ 15:40 単体ボロンの製造について

東大工 明石和夫, 河村和孝, 湯瀬源市, 久松敬弘

#### 特別講演

15:50 ~ 16:50 (題未定)

大阪アサヒメタル 吉富省平

#### 懇 親 会

阪大工学部, 学生ホール

2月23日(土)

研究報告討論会

9:30 ~ 10:10 溶融アルカリ炭酸塩の電気伝導度の測定

阪大工 石野俊夫, 田村英雄, 塩川二朗, 塩田公一, 能田 誠

10:10 ~ 10:50 溶融塩電解に依るUO<sub>2</sub>の製造(第1報)

三菱金属, 鉱業研究所 浜辺直彦

特別講演

11:00 ~ 12:00 タングステン冶金についての二,三の問題

松下電子工業研究所 小 笹 稔

工場見学

13:00 ~ 17:00

13:00 阪大スクールバスにて委員会会場出発

17:00 大阪駅解散

松下電子工業株式会社 高槻工場

(国鉄摂津富田駅, 西出口より徒歩7~8分)

〔事務局住所〕

大阪市都島区東野田町九丁目

大阪大学工学部応用化学教室内

電気化学協会 溶融塩委員会

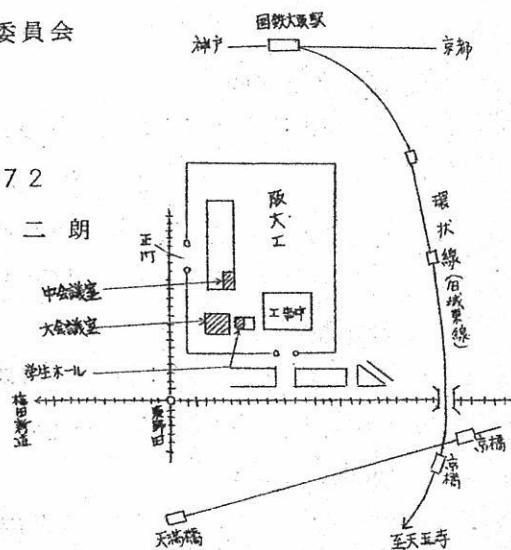
〔送金方法〕

三和銀行 網島支店

普通預金通帳 161172

溶融塩委員会 塩川二朗

溶融塩委員会々場



Chemical Abstract 1962年 Vol. 56 No. 12~

13, 1963年 Vol. 57 No. 1~5までの抄録

抄 錄 目 次

1. 理論, 物性, 測定法	3
2. アルミニウム	22
3. アルカリ, アルカリ土類	27
4. Be, Ti, Zr, Hf	36
5. B, Si, Nb, Ta, V, In	44
6. R.E., Th, U	49
7. ハロゲン	61
8. 耐火物, 硝子, Slag	67
9. その他	85

A : 研究抄録

B : 特許抄録

[注]

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

(\*) 印は長すぎるか難訳のため抄訳したものである。

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

# 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、窓用板  
熱電対保護管、水銀灯、赤外線ランプ、投込ヒーター  
透明石英タンクステン電球、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/cm<sup>2</sup>
- 2 膨張係数  $6.60 \times 10^{-5}$  (室温800°C)
- 3 耐酸性、耐アルカリ性大

用途;

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

天然マイカ (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

## 1. 理論, 物性, 測定法

### A.

溶融塩系  $PbBr_2-KBr$  系の蒸気張力と熱力学的活量 (C.A. 13561)

I.G.Murgulescu, 外1名; Rev.Chim., Acad.Rep. Populaire Roumaine 6, 317-22 (1961)

$CdCl_2$  の蒸気圧は  $655^{\circ}$  で  $13.8$ ,  $756^{\circ}C$  で  $62.53\text{ mmHg}$  であつた。蒸発熱は  $29.4\text{ Kcal/mole}$  であつた。 $700^{\circ}C$  における  $PbBr_2$  の蒸気圧は, 純物質  $PbBr_2$  に対しては,  $44.67$ ,  $0.3\text{ mole}\cdot PbBr_2$  のものに対しては  $1.84\text{ mmHg}$  であつた。 $PbBr_2$  の割合が  $1$  と  $0.8$  の間では省略できる Raoult の理想溶液からのわずかの偏差が測定された, しかし  $PbBr_2$  の割合が低いときには, この偏差は大きくなる。これは錯イオン ( $Pb_2-Br_5$ )<sup>-</sup> の存在を示している。

希土類ハロゲン化物の蒸気圧の測定 (C.A. 13561)

E.Shimazaki, 外1名; Z.Anorg.Allgem.Chem. 314, 21-34 (1962)

$LaCl_3$ ,  $CeCl_3$ ,  $PrCl_3$ ,  $NdCl_3$ ,  $LaBr_3$ ,  $CeBr_3$ ,  $PrBr_3$ ,  $NdBr_3$ ,  $PrI_3$ ,  $NdI_3$  の昇華圧について研究がなされた。Knudsen 法がこの決定に使われた。 $\log P$  の値が温度について表に作られ, 昇華圧が計算された。  
 $LaCl_3$  の溶融熱は  $9.0\text{ Kcal/mole}$ , 他の塩のそれは  $8.0\text{ Kcal/mole}$  であつた。昇華熱, 自由エネルギー, エントロピー変化 (at  $298^{\circ}K$ ) と  $m.p$  が表に表わされ,  $b.p$  と蒸発熱が計算された。 (\*)

$MoO_3-NaPO_3$ ,  $WO_3-NaPO_3$  および  $Na_2O \cdot 2WO_3 \cdot P_2O_5-Na_2O \cdot 2MoO_3 \cdot P_2O_5$  系 (C.A. 13600)

P.I.Fedorov, 外2名; Zh.Neorgan.Khim. 7, 76-80 (1962)

$\text{MoO}_3\text{-NaPO}_3$  (I),  $\text{WO}_3\text{-NaPO}_3$  (II),  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{WO}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O}\cdot 2\text{MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$  (III) 系についての熱学的研究。I系はB at  $616^\circ$ とD  $598^\circ$ の二つの共融点を示す。Bは $\text{MoO}_3$  75と $\text{NaPO}_3$  25 mole %又は50%  $\text{MoO}_3$ と50%  $\text{NaPO}_3\cdot\text{MoO}_3$ より成る。Aは,  $\text{MoO}_3$  15と $\text{NaPO}_3$  85%より成る。Iと同様II系は,  $\text{WO}_3$  70と $\text{NaPO}_3$  30%より成るm.p.  $843^\circ$ の共融体と $\text{WO}_3$  10と $\text{NaPO}_3$  90%より成る。m.p.  $594^\circ\text{C}$ の共融体の二つをもつ $\text{WO}_3\text{-NaPO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ と $\text{NaPO}_3\cdot\text{WO}_3\text{-NaPO}_3$ の二重系と考えられた。III系は固溶体の連続したものより成っている。m.p.は,  $\text{NaPO}_3\cdot\text{MoO}_3$ の成分が増加するにつれて減少していく。

#### KOH-KBH<sub>4</sub> 系の溶融状態について (C.A. 13601)

V.I.Mikheeva 外2名; Dokl.Akad.Nank SSSR 142, 1086-7 (1962)

$\text{KBH}_4\text{-KOH}$  系に対する溶融状態図が分解温度  $690\sim 700^\circ\text{C}$  近くまで熱せられた混合物の冷却曲線をもとにして作られた。

加熱曲線は吸収された水の  $100^\circ\text{C}$  での蒸発と, 固体と部分的には液体の平衡相をつくる中間の状態に関する不可逆的な効果を示す。

KOH-KBH<sub>4</sub> の混合物の加熱過程と, 水への溶融物の溶解により突然  $\text{H}_2\text{gas}$  を放出した。これは二つの成分の特性ではない。これは, 特別の変換反応,  $\text{KBH}_4 + \text{KOH} \rightarrow \text{KBH}_3\text{OH} + \text{KH}$  が起っていることを示している。(\*)

#### BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2成分系について (C.A. 13601)

G.Purt; Radex Rundschau 1960, 198-202

相状態図が決定され, 構造がX線分析によつてしらべられた。四つの共融体と同一のm.p.をもつ化合物が見出された。これらは,  $\text{BaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $3\text{BaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  である。結果は他の著者の文献と一致している。

#### 合成スカンジウム珪酸塩 (C.A. 13601)

N.A.Toropov 外1名; Kristallografiya 6, 968-72 (1961)

m.p.  $2470 \pm 50^\circ$ , density = 3,860の $\text{Sc}_2\text{O}_3$ と $\text{SiO}_2$  (99.9%) から

Ar 中で混合してつくられる  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  系について研究がなされた。orthosilicates は存在せず、次の二つの化合物は同種である；  $\text{Sc}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ , m.p.  $1950^\circ$ , d. 3.420,  $n_\gamma$  1.850,  $n_\alpha$  1.803;  $\text{Sc}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , m.p.  $1850^\circ$ , d. 3.390,  $n_\gamma$  1.803,  $n_\beta$  1.785,  $n_\alpha$  1.754. 68.5 から 97 mole %  $\text{SiO}_2$  まで共融液の領域が  $1700^\circ\text{C}$  から  $2060^\circ\text{C}$  の間で存在した。次の 4 つの共融体が存在する； m.p.  $1850^\circ$ , 45 mole %  $\text{SiO}_2$ ;  $1770^\circ$ , 55 %,  $1660^\circ$ , 68.3%;  $1700^\circ$ , 97 %。

PbCl<sub>2</sub>-NaCl 系の溶融状態について (C.A. 13601)

T.N.Sumarokova 外 1 名; Zh.Neorgan.Khim. 6, 679-81 (1961)

系は熱分析法で研究された。相状態図は、 $410^\circ\text{C}$  で， $\beta$ -PbCl<sub>2</sub> at 30 mole % NaCl の安定な共融体と， $390^\circ$  で  $\alpha$ -PbCl<sub>2</sub> at 28 mole % NaCl の第二に安定な共融体が存在することを示した。

NaCl 溶融液は，NaCl<sub>1.2</sub>PbCl<sub>2</sub> 化合物が初期に生成されることを示している。

Na-K-Tl // 3 元系の溶融状態について (C.A. 13602)

I.I.Ilyasov, 外 2 名; Zh.Neorgan.Khim. 6, 699-701 (1961)

CO<sub>2</sub> 気流中で融された Na-K-Tl // I 三元系について研究された。

共融体は NaI 3.5, KI 8, Tl I 88.5 % で生じ， $426^\circ\text{C}$  で融る。

沃化物の固溶体は  $510^\circ\text{C}$  で分解しはじめる。

希土類元素のケイ酸塩，I. La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系の状態図 (C.A. 13603)

N.A.Toropov. 外 1 名; Izr.Akad.Nauk SSSR, Otd.Khim.Nauk 1960, 153-6

La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 係の相状態図が得られた。その特徴は 2 つの共融点をもつことである。1 つは， $1700^\circ\text{C}$  で  $2\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$  (I) と La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (43.7 mole % SiO<sub>2</sub>) の間で，もう 1 つは  $1600^\circ\text{C}$  で I と Cristobalite (75.3 mole % SiO<sub>2</sub>) の間で存在する。

I が合成され研究された。I は  $2020 \pm 50^\circ\text{C}$  の m.p. をもち， $a = 11.23$ ，

$c = 4,674 \text{ KX}$ ,  $c/a = 0.42$  のセルパラメーターをもつ六角形結晶で, 密度は  $5.31 \text{ g/cc}$  である。又 I は La の orthosilicate で, 化学的に不安定である。  
(\*)

#### WC<sub>16</sub>—AlCl<sub>3</sub>—FeCl<sub>3</sub> の溶融状態図 (C.A. 13603)

B.G.Korshunov 外 1 名; Zh.Neorgan.Khim. 6, 2815-6 (1961)  
三角形溶融状態図が前に決定された 3 つの二相状態図と共に示されている。  
最低の m.p. は, AlCl<sub>3</sub>—WCl<sub>6</sub> 共融体の m.p. (168°) である。  
最高の m.p. は, FeCl<sub>3</sub> の m.p. (303°) である。

#### U—Be—C および Th—Be—C 系における固相平衡 (C.A. 13604)

C.Brisi 外 1 名; Ann.Chim. 51, 1404-8 (1961)  
UC, Be, C or Th, Be, C の二つの混合物を 1100 ~ 300°C で, 真空又は Ar 霧囲気中で反応させ, そしてすばやく冷却する。Be<sub>2</sub>C を含む第一系の共存相は, Be—Be<sub>2</sub>C—UBe<sub>13</sub>, UBe<sub>13</sub>—Be<sub>2</sub>C—UC, Be<sub>2</sub>C—UC<sub>2</sub>—UC である。第二系も同じ相をもつ。

Be<sub>2</sub>C と UBe<sub>13</sub> 又は ThBe<sub>13</sub> を得るために, Be と UC 又は ThC を反応させるとき, 700°C 5 時間では, 50%; 1.5 時間後には 25%; 600°C 100 時間では 60 ~ 70% が反応する。500°C では, 反応は見られなかつた。

#### SiCl<sub>4</sub>—POCl<sub>3</sub>—BCl<sub>3</sub> 系について (C.A. 13604)

L.A.Nisel'son 外 1 名; Zh.Neorgan.Khim. 7, 360-3 (1962)  
BCl<sub>3</sub>—POCl<sub>3</sub> 二元系における BCl<sub>3</sub>—POCl<sub>3</sub> 化合物の融液 (m.p. 83.8°C) の小さいわん曲のは化合物が溶融液に溶ることを示した。解離定数 K が,  $\delta = (\lambda/8KT^2)/a$  によって計算された。但し  $\lambda$ : 融解潜熱, T: m.p. °K, a: モル分率で表された定数。二元系や三元系の液相では混合物の解離は 100% であつた。これは, 溶融 SiCl<sub>4</sub> 中の POCl<sub>3</sub> と BCl<sub>3</sub> の存在が SiCl<sub>4</sub> の揮発性に影響を与えないことを示した。SiCl<sub>4</sub> 中への化合物の溶解熱は,  $1/T$  に対する溶解度の直線グラフの傾きから計算され  $4.6 \text{ Kcal/mole}$  を得た。

Cd, Na, Pb の塩化物の 3 元系溶融状態図について (C.A. 13604)

I.I. Il'yasov 外 1 名; Zh. Neorgan. Khim. 7, 356-9 (1962)

Cd, Na, Pb/Cl<sub>3</sub> 系の結晶表面は、次の四つの領域より成る。

Na<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 56.27%, CdCl<sub>2</sub> 21.45%, PbCl<sub>2</sub> 13.84%, CdCl<sub>2</sub>·2NaCl  
8.44%。共融点 (323°C) での領域では、Na<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 10, CdCl<sub>2</sub> 40, PbCl<sub>2</sub>  
50% を含み、332° での転移点では、Na<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 17.5, CdCl<sub>2</sub> 35, PbCl<sub>2</sub> 47.5  
% を含む。Na<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-PbCl<sub>2</sub> 系の中の Na<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 融液における固形遷移は、438°C,  
20% Na<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> で検査された。CdCl<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 系における、CdCl<sub>2</sub>·2NaCl  
化合物は 433°C で溶け、423°C での転移は 37.5% Na<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> を含んでいた。(\*)

Li, K, NH<sub>4</sub> || NO<sub>3</sub> 3 元系の溶融状態図について (C.A. 13604)

A.G. Bergman 外 1 名; Zh. Neorgan. Khim. 7, 351-5 (1962)

突出た結晶の表面は共融体に融合する 7 つの領域と 6 つの転移点より成る。

LiNO<sub>3</sub>·NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-LiNO<sub>3</sub>·KNO<sub>3</sub> 二元系の不調和化合物は、固溶体の一つ  
の領域をつくる三元系内に深くしみ透る。LiNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub> 系では、共融体 (m.p  
135°) は、59.5% の KNO<sub>3</sub> を含み、141°C での転移は 52.5% KNO<sub>3</sub> に相  
当した。186°C における融液の LiNO<sub>3</sub> branch 上の同形遷移は、36.5%  
KNO<sub>3</sub> に相当した。(\*)

SiCl<sub>4</sub>-BCl<sub>3</sub> および SiBr<sub>4</sub>-BBr<sub>3</sub> 系の相平衡について

(C.A. 13605)

L.A. Nisel'son 外 1 名; Zh. Neorgan. Khim. 6, 748-9 (1961)

この二つの系は、程んど理想的な zeotropic 混合物をつくる。純物質の b.p  
と m.p は次の如くである。SiCl<sub>4</sub>: 57.2°, -68°; BCl<sub>3</sub>: 12°, -107°;  
SiBr<sub>4</sub>: 153.2°, +5°; BBr<sub>3</sub>: 91.8°, -46°。二つの融点状態図は、共融  
タイプであり、共融点の配位化合物は、-113°, 84 mole % BCl<sub>3</sub>, と -57°,  
80 mole % BBr<sub>3</sub> である。

混合熱は、SiCl<sub>4</sub>-BCl<sub>3</sub> 2 Kcal/mole, SiBr<sub>4</sub>-BBr<sub>3</sub> 2.9 Kcal/mole  
である。蒸気圧は次式で与えられる。BBr<sub>3</sub>: log P (mmHg) = 7.59 - 1720/T  
(100-1200 mm); SiBr<sub>4</sub>: log P = 7.70 - 2060/T (100-1250 mm)

溶融状態における Li , Rb , Cs 硝酸塩の反応について (C.A. 13605)

P.I. Protsenko, 外1名; Uch. Zap. Rostov -na- Donu Cos.

Univ. 60, No. 10, 135-42 (1959)

三元系  $\text{LiNO}_3$ - $\text{RbNO}_3$ - $\text{CsNO}_3$  には,  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{RbNO}_3$  と  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{CsNO}_3$  の固溶体,  $\text{RbNO}_3$  と  $\text{CsNO}_3$  の固溶体の三つの結晶化範囲が存在することが特徴である。  $\text{LiNO}_3$  と  $\text{CsNO}_3$  が共融体をもつという Pushin と Randocic の理論は誤りである。系の成分物質は,  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{CsNO}_3$  化合物をつくる。これは m.p. で大きな解離度を示す。

### PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および MnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2成分系の熱力学的性質

(C.A. 13622)

B.M. Lepinskikh 外1名; Zh. Neorgan. Khim. 6, 1223-6

(1961)

Pb (1) | PbO, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> | Pt | O<sub>2</sub>(g) タイプのセルの E.M.F. が測定された。 PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> では  $Q = -2.75 \text{ Kcal/mole}$ ,  $q = -3.37 \text{ Kcal/mole}$  である。 MnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> では,  $Q = -5.73 \text{ Kcal/mole}$ ,  $q = -4.48 \text{ Kcal/mole}$  である。ここで  $Q$  は orthoborate の生成に伴つて生じたエネルギー変化であり,  $q$  は diborate の生成と B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の高分子化に伴つて生じたエネルギー変化である。

### SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO 系の熱化学的測定

II. SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の生成熱 (C.A. 13627)

F. Massazza; Ann. Chim. 51, 1375-81 (1961)

0~100%範囲の CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> への (CaO, SrO) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の溶解熱が, 4N HCl 中で熱化学的に測定された。生成熱 (酸化物又は元素からの) や混合熱 ( $x (\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) + y (\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) = (x \text{ CaO}, y \text{ SrO}) \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , 但し  $x+y=1$ ) は, 物質のモル比の関数として計算された。 SrO, 2 CaO・3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は混合熱で極大値をもつ。この方法で推定された熱力学的安定性は, 顕微鏡と X線測定法と一致している。

$\text{Ca}^+$ ,  $\text{Mg}^+$ ,  $\text{Si}$  酸化物融液中における  $\text{CaS}$  の溶解度 (C.A. 13927)

A.S. Panov, 外2名; Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Tekhn. Nauk, Met. i Toplivo 1962, No. 1 42-5

$\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$  融液中の  $\text{CaS}$  の溶解度が研究された。[( $\text{CaO}+\text{MgO}+\text{CaS})/\text{SiO}_2$ ] の比が 0.9, 1.2, 1.4 の三つのタイプの浴が使われた。 $\text{MgO}$  を  $\text{CaO}$  と置換すると概して  $\text{CaS}$  の溶解度は減少した。又  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$  中の  $\text{CaS}$  の溶解度は温度の上昇と共に増加した。飽和状態での  $\text{CaS}$  の活動度係数は、 $\text{MgO}$  の成分の増加と温度の上昇に伴つて増加した。 $\text{Mg}$  と  $\text{Ca}$  の硅酸塩中への  $\text{CaS}$  の溶解熱が決定された。溶解熱は,  $\text{MgO}$  の % が 0.5, 10, 15 % に従つて 18.0, 22.2, 30.8, 49.2 Kcal/mole となつている。

溶融塩化物中における  $\text{Pb}$  のフアラデーインピーダンス (C.A. 13955)

E.A. Ukshe 外1名; Zh. Fiz. Khim. 35, 2689-94 (1961)

$\text{KCl}$  と  $\text{NaCl}$  の当量と色々の濃度の  $\text{PbCl}_2$  三成分浴中での溶融-Pb 極のフアラデーインピーダンスが, インピーダンスブリッヂにより 720°C で測定された。

$R_p$  (オーム抵抗) と  $C_p$  (容量抵抗) がセルのフアラデーインピーダンスに相当した。

$R_p$  及び  $C_p$  の直線的増加は次の理論式で示された。

$$R_p = [RT/Z^2 F^2 Co] [(1/Ko) + (2/\omega d)^{1/2}] \quad 1/\omega C_p = b/F$$

電気化学反応の Sp. rate  $K_o = 1/z F Co$ ,  $d = \text{Pb}^{++}$  の拡散係数,  $Co$ : 電極反応にあずかるイオン数。周波数  $w = 2\pi f$ . (\*)

溶融  $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{BaCl}_2$  系の粘性 (C.A. 14947)

I.G. Murgulescu, St. Zuca; Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii, Tsvetn. Met. 4, No. 6, 33-7 (1961)

$\text{Na}_3\text{AlF}_6$  に  $\text{BaCl}_2$  を加えると突然粘度は低くなる ( $\text{BaCl}_2$  がない時は 2.82 poise であり, 10% 加えると 1.90 poise である)  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  の粘性は温度の函数として次の式で表わされる。

$$D = 2.11 - 0.0009 (T - 1000)$$

表面活性による溶液の螢光の消失 (C.A. 14955)

Emanoil Lucatu (Inst.Phys.Acad., Bucharest, Romania) ;  
J.Chim.Phys. 59, 128-31 (1962)

Chemisorption の分光学的研究 (C.A. 14957)

Michel Vital Mathieu; Chim.Mod. 6, 277-87 (1961)

金属及び酸化物に吸着した分子の分光測定の理論と実際について述べられている。  
得られたうちでの主な結果は吸着分子の赤外及び紫外のスペクトルについて細かく概  
括している。触媒機構の研究に於いてこれらの測定は有用である。

溶解度と溶解積の関係 (C.A. 14988)

L.P.Adamovich; Ukr.Khim.Zh. 27, 713-18 (1961)

二元系鉄一硫黄, コバルト一硫黄, ニッケル一硫黄中の金属の活量

(C.A. 15266)

T.F.Remen, V.L.Kheifets, S.E.Vaisburd; Izv.Vysshikh  
Uchebn.Zavedenii, Tsvetnaya Met. 4, No.6, 58-64 (1961)

金属硫化物中の Ni, Co, Fe の活量を  $E = 2.3 RT / 2 F \log a_M$  の式から計算  
した値は既に発表されたものと一致する。Raoult's の法則からのズレは化学量論  
的な硫化物に近い化合物では無視し得る。(\*)

溶融金属の熱物理的性質 (C.A. 15266)

Yu.P.Os'minin; Inzh.-Fig.Zh., Akad Nauk Belorussk.  
SSR 5, No.2, 108-12 (1962)

或る種の溶融金属熱物理的性質について二次の実験式が得られた。Sn, Bi, Hg  
については熱伝導度, 热拡散係数, 表面張力が温度及び融点の函数として一つの関係  
式で表わされる。同様の式は Na と K の熱伝導度についても得られる。これらの式を  
外挿すると実験的に不可能な温度範囲の熱物理的諸量が求められる。

イオンの特性、極性、電気陰性度 (C.A. 61)

J.K.Wilmshurst ; J.Chem.Educ. 39, 132~4 (1962)

錯化合物の対称 (C.A. 63)

I.B.Bersuker ; Dokl.Akad.Nauk SSSR 132, 587-90 (1960)

中心イオンの周りの ligands の部分における実際の分布にもとづいた定量的計算と最高の対称の位置から ligands の偏倚の近似的な定量的算出法が与えられ、近似的なイオン-イオン又はイオン-双極子の中心イオンとの引力が推定される。(\*)

セリウムハロゲン化物の質量分析計による研究 (C.A. 65)

P.A.Akishin 他2名 ; Dokl.Akad.Nauk.SSSR 135, No.1, 113-16 (1960)

Ce のハロゲン化物の dimetric mols の解離熱と蒸気の組成を質量分析計によつて検討した。つぎのような dimetric Cs ハロゲン化物の解離熱を得た ( $\Delta E$  は Kcal/mole)  $Cs_2F_2$   $36.4 \pm 0.9$ ,  $Cs_2Cl_2$   $32.4 \pm 1.3$ ,  $Cs_2Br_2$   $31.2 \pm 0.6$ ,  $Cs_2I_2$   $31.2 \pm 0.1$ , 熱量は  $704 - 909^{\circ}\text{K}$  で測定した。これら化合物の monomers と dimers の蒸気圧比  $P_d/P_m$  は Milne の方法によつて求められた。 $Cs_2F_2$  0.14 ( $793^{\circ}\text{K}$ ), 0.11 ( $813^{\circ}\text{K}$ ) ;  $Cs_2Cl_2$  0.07 ( $810^{\circ}\text{K}$ ), 0.07 ( $828^{\circ}\text{K}$ ) ;  $Cs_2Br_2$  0.05 ( $826^{\circ}\text{K}$ ), 0.03 ( $829^{\circ}\text{K}$ ) ;  $Cs_2I_2$  0.03 ( $787^{\circ}\text{K}$ ), 0.04 ( $820^{\circ}\text{K}$ ) 質量分析計スペクトル中の Cs ハロゲン化物のイオン流の強度と蒸気の組成との間の相関々係を研究した結果、比率  $I_2/(I_0 + I_1)$  が  $P_d/P_m$  と非常によく一致した。(\*)

溶融アルカリ塩の冰点測定法

I. 溶融 NaCl に関する測定 (C.A. 68)

R.Riccardi 他1名 ; Gazz.Chim.Ital. 91, 315-25 (1961)

$800^{\circ}\text{C}$  において再現性のあるデーターが得られる装置について述べ、それを用いて NaCl 溶媒中に多くの塩 ( $CsCl$ ,  $RbCl$ ,  $BaCl_2$ ,  $CdCl_2$ ,  $PbCl_2$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $BaSO_4$ ,  $SrSO_4$ ,  $PbSO_4$ ,  $K_2SO_4$ ,  $CaSO_4$ ,  $Na_2CrO_4$ ,  $BaCrO_4$ ,  $SrCrO_4$ ,  $K_2CrO_4$ ,  $NaF$ ,  $CaF_2$ ,  $CdF_2$ ,  $PbF_2$ ,  $CaCO_3$ )

を加えた時の氷点降下を測定した。これらの塩は融体中で理想溶液を構成はしていないけれども完全に解離しているようである。 $\text{NaCl}$  の融解熱は氷点降下が 20.4 と云うことから  $6.55 \text{ Kcal/mole}$  と計算され、最近の実験値と非常によく一致する。

### 多元系の相対揮発性係数の決定にクロマトグラフィーの応用 I.

(C.A. 130)

S.K.Ogorodnikov 他 1 名; Zh.Prikl.Khim. 35, 461-4 (1962)

第3成分の存在するとき、成分 2 と 1 の相対揮発度に対する方程式は  $\alpha_{21}^{(3)} = K_1/K_2$  なる式から導き出され、またクロマトグラフのデーター  $K_1 = (V_R^{(1)}/V_C) - 1$  と  $K_2 = (V_R^{(2)}/V_C) - 1$  (Simpson らの CA 48, 2423e を参照) なる式にもとづくものである。この式で  $V_R^{(1)}$  と  $V_R^{(2)}$  は各成分の最大濃度の通過する時  $t_{\max}^{(1)}$ ,  $t_{\max}^{(2)}$  にクロマトグラフのカラム中に残っているガスの容積である。これにもとづいて  $\alpha_{21}^{(1)} = (V_R^{(1)} - V_C)/(V_R^{(2)} - V_C)$  (1) 又は  $V_R > V_C$  に対して  $\alpha_{21}^{(2)} = V_R^{(1)}/V_R^{(2)}$  又は  $\alpha_{21}^{(3)} = t_{\max}^{(1)}/t_{\max}^{(2)}$ 。C<sub>2</sub> 炭水化物のクロマトグラフのデーターは方程式(1)による計算値を与える、それは液-蒸気平衡データーから得た値とよく一致する。他の 2 つの式からの計算値は低くすぎるようである。

### 相互塩系の溶融混合物中の活量の熱力学的数値 (C.A. 140)

K.Grjotheim 他 2 名; Trans.Faraday Soc. 57, 1949-57

(1961) 1 倍とそれ以上の原子価をもつイオンからなる 2 つ以上の陽イオン、陰イオンの溶融イオン性混合物中の一つの成分塩類の活量を示す式を求めた。溶融塩中の活量としては Temkin 定義 (CA 40, 5621) を用いた。 $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{O}^{--}$  の仮想的な溶融混合物について研究した。凝二元系  $(2\text{Na}, \text{Ca})\text{Cl}_2(\ell) + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{Cl}_2(g) + (2\text{Na}, \text{Ca})\text{O}(\ell)$  中の陰イオン交換反応と、実際の二元系  $2\text{NaCl}(\ell) + \text{Ca}(g) = 2\text{Na}(g) + \text{CaCl}_2(\ell)$  と  $\text{Na}_2\text{O}(\ell) + \text{Ca}(g) = 2\text{Na}(g) + \text{CaO}(\ell)$  中の陽イオン交換反応に対して、全組成範囲で理想的な平衡恒数を実験的に決定すれば、熱力学的方程式が与えられ、任意の組成における 4 つの活量係数を計算することが出来る。

化学結合を生成している溶融塩混合物中の熱力学的活量の溶融状態図からの決定 (C.A. 142)

S.Sternberg 他1名; Acad. Rep. Populare Romine, Studii Cercetari Chem. 9, 653-61 (1961)

水点法と電位差法の比較研究を、最高値をもつ溶融塩混合物にまで拡大した (CA 53, 8788 f)  $PbCl_2+KCl$  (I),  $AgBr+RbBr$  (II),  $PbCl_2+RbCl$  (II)なる系について検討した。 (\*)

溶融塩から Ag の樹枝状結晶の生成と電気的結晶化 (C.A. 151)

A.M.Shams El-Din 他1名; Electrochim Acta 7, 79-90 (1962)

先に水溶液で行なつた方法 (CA 54, 13893 c) を用いていろんな添加剤を加えた。硝酸塩と塩化物から析出した Ag デンドライトの形態について研究した。生長方向は [110] と [112] である。これらの方向のいろんな結びつきにより、非常に多くのちがつた型の デンドライトを与える。硝酸塩融体に中性の塩  $NaNO_3$  を加えて電流と同じようにデンドライト形態には僅かしか影響を与えない。温度を上昇すると 325° 位で [110] から [112] に変化する。 (\*)

溶融塩混合物中の相互作用 (C.A. 158)

下地光三; Discussions Faraday Soc. 1961, 128-37

溶融塩混合物中のイオンの相互作用に関する研究に準格子モデル法を用いた。静電エネルギー変化と非規則性の度合が実験中にしらべられた。空間の生成と格子欠陥位置が計算され、その結果容積に関するデーターが説明されている。格子欠陥-イオン錯塩生成と電気的中性度との間の相関関係が注目され、その結果、溶融塩混合物の説明に対して修正した、準格子モデルがより便利な方法であることを確認した。 (\*)

溶融塩の高温 X 線回析的研究

溶融アルカリ炭酸塩と硫酸塩の構造 (C.A. 175)

G.Zarzycki; Discussions Faraday Soc. No. 32, 38-48 (1961)

つぎに示すアルカリ硫酸塩と炭酸塩のそれぞれの温度におけるX線回析模型と基分布曲線が与えられた。 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ (750°),  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ (900°),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (900°),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (1000°),  $\text{K}_2\text{CO}_3$ (900°),  $\text{K}_2\text{SO}_4$ (1100°), 基分布曲線から  $\text{CO}_3$  と  $\text{SO}_4$  の存在が液態においても示された。液体の簡単なモデルを陰イオンの周りの陽イオンの分布を説明するために考えたのである。Li 塩からK塩に移す場合, その陽イオンは陰イオンのコーナーにもつと近い位置にあるようである。これは溶融状態において Na と K 塩では陰イオンの自由な回転がもつとよく起ると云うことを意味するのである。(\*)

#### 溶融塩の電気伝導度と粘性との間の相互関係の定量的な決定

(C.A. 195)

O.K.Sokolov; Izv.Vysshikh Uchebn.Zavedenii,Tsvetnaya Met., 4, No. 6 79-84 (1961)

融体の電気伝導度を  $F = Z_1 \cdot Z_2 e^2 / D^2$  なる式から No. 6 79-84 (1961) 定量的に決定した。 $Z_1$ ,  $Z_2$  は陽, 陰イオンの原子価,  $e$  は電荷,  $D$  は結晶内での陰イオンと陽イオンの中心間距離である。融体の電気伝導度は反対のイオン間の引力によつてきまる。粘性もまた陰, 陽イオンの引力によつてきまる。それ故二つの相において, 電気伝導度と粘性は反対のイオンの引力の函数である。単原子価陽イオンをもつた塩の電気伝導度は融体の粘性とともに増加し, 多原子価陽イオンをもつた塩ではこの関係が逆になる。

#### 溶融塩の分光光度計による研究 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{K}_2\text{CrO}_4$ 系の吸收

(C.A. 284)

I.G.Murgulescu 他1名; Acad.Rep.Populare Romine, Studii Cercetari Chim., 9, 413-18 (1961)

溶融  $\text{KNO}_3$  中の  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  と  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  の溶液について石英板間にねじる毛細管によつて得られた層で吸収曲線を研究した。溶融  $\text{KNO}_3$  中で  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  が  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  まで通過しても  $370 \text{ m}\mu$  と  $270 \text{ m}\mu$  での最高吸収に対する値が温度によつて変化しないように改良した。

溶液中の金属と常磁性イオンの磁気的共鳴 (C.A. 304)

J.Brown ; U.S.At.Energy Comm. UCRL-9944, 69 PP. (1961)

MnCl<sub>2</sub>, MnCl<sub>2</sub>, 4H<sub>2</sub>O, ZnCl<sub>2</sub> 中の MnCl<sub>2</sub>, LiCl-KCl 中の MnCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub> 中の CrCl<sub>3</sub>, LiCl-KCl 中の CrCl<sub>3</sub>, LiCl-KCl 中の NiCl<sub>2</sub>, LiCl-KCl 中の FeCl<sub>3</sub>, LiCl-KCl 中の VOCl<sub>2</sub> なる系について 25-500° でエレクトロンスピニン共鳴を研究した。溶液中で共鳴は Mn (II) と Cr (III) にだけ認められた。Mn (II) 溶液に対しては線巾は温度が高くなるにつれて、また濃度が増大するにつれて減少する。Cr (III) の溶液では線巾は温度によつて変化しないことを認めた。Cr (III) 溶液の線巾と同じ濃度の混合粉末の線巾とは同じであった。Li I 中の Li 系は共鳴を示さない。

起電力測定に固態電解質の使用 (C.A. 576)

V.I.Musikhin 他 2名; Zhur.Fiz.Khim. 35, 2710-12 (1961)

先の実験 (CA 46, 9452h) を証明するために同じ電池元素で CaO 40, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 40, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 15, MgO 5% なる電解質を用いて 1250° で起電力を測定した。その結果は固態電解質 (CA 52, 16077d) で、同じ組成の融体に対して得られた値とよく一致した。方程式  $E = 0.1 \log (1/a_{Al})$  は固態の電解質と同じように液態の電解質を用いて Al | Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 5% Clay | Fe なる電池の E をはかり、その値から Al の活量を正しく決定することが出来る。

溶融塩中の電気的二重層の電気容量 (C.A. 577)

E.A.Ukshe 他 2名; Dokl.Akad.Nauk.SSSR, 135, 1183-6 (1960)

先の報告は電極として溶融 Pb と Cd を用い、NaCl と KCl の等モル混合物について 700-800° で Ar 中で行ない、d.c. と a.c. (20-200 KC/sec.) を用いた実験に関するものである。すべての場合、電気容量とポテンシヤル曲線は明らかな最小値をもち、最小値におけるポテンシヤルは金属によるものであるが、温度と a.c. 周波数には影響されないものである。電気容量と電池の抵抗はこの周波数によって変化する。最少容量の場合のポテンシヤルは electrocapillary 曲線における最大値に近い。電気容量対ポテンシヤル曲線の二重積分は先の実験点とよく一

致する electrocapillary 曲線を与える溶融電解質における電気的二重層の電気容量は金属電極のO電荷のポテンシャルにおいて最小を示す。電気容量対ポテンシャル曲線において認められる最小値の原因について議論した。(\*)

#### 溶融塩中の自己拡散の測定 (C.A. 1574i)

L.E.Walliv ; Z.Naturforsch. 17a 191~5 (1962)

溶融塩の2つの化学的に同一なコラムがあり、その1つにはラジオ・アクティブであつて、他の一方へ毛細管を通じて拡散していく、拡散は底からの凝固によってさまたげられる。数式が妨げられた濃度分布を計算するために導かれている。これは固体上の融体中において、Poisenille の流れに凝固に関する濃度がもとづいているという仮定によっている。

#### 溶融 $ZnBr_2$ 中の $Zn$ イオンの自己拡散 (C.A. 1575a)

L.E.Wallin ; Z.Naturforsch. 17a, 195~8 (1962)

溶融  $ZnBr_2$  中の  $Zn$  の拡散係数が  $400 \sim 565^\circ$  の範囲で diffusion-couple 法で測定された。その結果、値は以前の値より小さい傾向がある。

$$D_0 = 0.405 \text{ sq.cm/sec.}$$

$$D = D_0 \exp(-Q/RT) \text{ の関係があると } Q = 19000 \text{ cal/mole}$$

#### 1200 ~ 2500°Kにおける $\alpha-Al_2O_3$ の溶解熱、融点、溶解エンタロピーの実験的測定 (C.A. 1632d)

P.B.Kantor 他3名 ; Ukr.Fiz.Zh. 7, 205~10, (1962)

1005~2476°Kにおける  $Al_2O_3$  の含熱量とエンタルピーの測定結果が記されている。測定は高温真空炉で恒熱熱量計でなされた。温度は光高温度で  $\pm 2^\circ C$  にて測定、熱量計中の温度変化は Pt 抵抗温度計や特殊測熱ブリッヂでなされた。その誤差は  $0.001^\circ$ 、液体コランダムのエンタルピーの測定において試料は特殊形状の Mo の容器に入れられる。固体、液体状の  $Al_2O_3$  のエンタルピー、含熱量の値が表に示されている。 $Al_2O_3$  の m.p は  $2315 \pm 4^\circ C$  でその融解熱は  $28.30 \pm 0.55$  Kcal/mole.

溶融石英の電気的性質

(C.A. 1673d)

B.I.Vorozhtsov; Izv.Tomskogo Politekhn.Inst. 95,  
314-30 (1958)

石英の電気伝導度はその中のイオン性不純物に影響される。石英の電気伝導度の温度依存性はイオン性を示す。溶融石英の電気伝導度は周波数と電場の強さによって決り、溶融石英は絶縁体の1つであり、それは広い温度範囲にわたって安定である。溶融石英の短所はガス気泡の形成があり、それがイオン化欠損の原因となる。

Ag/AgNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub> (融体) 系の電流密度変化を測定するためのミリマイクロ秒単位で適応できる単一パルス検流法 (C.A. 1972h)

D.Inman他2名; J.Electroanal chem. 2, 506~14 (1961)

Ag | AgNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub> 系の溶融塩について、電流密度の変化が単一パルス検流法で測定された。この方法は1回の測定で二重層の電気容量と交換電流変化が評価できる。この方法の測定の適応範囲は以前評価されたものより少さい。詳細な解析がのせてある。

PbO-Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 融解物の熱化学的研究 (C.A. 2925)

G.A.Toporishchev外2名; Izv.Vysshikh Uchebn.Zavedenii, Tsvetn.Met. 5, No.1, 50.(1962)

断熱热量計(混合法)中で次の系の  $\Delta H_{298}^T$  と Cp を測定した。すなわち PbSiO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, PbSiO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O·3PbO·6SiO<sub>2</sub> および Na<sub>2</sub>·2PbO·3SiO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> などの系の 400~1000°における値である。

融点近傍での融解塩の構造 (C.A. 2955g)

Kazuo Furukawa; Discussions Faraday Soc. No.32, 53  
(1961)

溶融ハロゲン化アルカリおよびアルカリ硝酸塩の構造をX線図および中性子回析から論じた。これらのデータは他の物理的性質たとえば密度、移動現象などによって検討した。ハロゲン化アルカリ(溶融)は典型的なアイオニック液体構造を有している。溶融硝酸塩は統計的な意味で会合したアイオニックグループを含んでおり、この事は

Ubbe lohde らの結果と一致している。 (\*)

純粋な融解塩中での輸率測定法の改良 (C.A. 3195)

Herbert H.Kellogg 外1名; J.Phys.Chem. 66, 191-2 (1962)

電解中の物質移動の測定を行なつた。装置は中程度の多孔性(孔の直径は10-15μ)のフリットしたホウケイ酸塩をつめた管で連結した両極室を有する電解槽からなつてゐる。両極室の中心間の距離は分析用記録天秤の腕の長さに等しく、電解槽は天秤皿の下に懸垂してある。両極材料は銀である。電解槽は±1°に調節できる炉の中に入れる。測定は溶融したAg NO<sub>3</sub>について行なつた。 (\*)

単原子金属溶融物の回折図の研究 (C.A. 4045)

H.Richter,G.Breitling; Z.Physik 168, 69-73 (1962);  
cf. CA 55, 21730 h

$\gamma_1$  曲線を構成するために i(s) 曲線の極大と極小がこれまで用いられて來た。  
i(s)曲線の零点も使われるということが証明される。単原子溶融物の立体モデルの最短原子間距離の決定にもう一つのチェックとなる。溶融An, Ag, Hg, Ar の  $\gamma_1$  曲線が与えられている。

CuAl<sub>2</sub> の物理的性質 (C.A. 4047)

V.A.Yurkov, L.A.Ivaninskaya; Izv.Vysshikh Uchebn.  
Zavedenii, Fiz., 1962, No.1, 138-43

真空中電気炉で純粋な成分を溶融することにより調製された多結晶Cu Al<sub>2</sub>試料の  
微硬度, 热膨脹, 比熱, 電気伝導度が 300°まで決定され, 純粋な成分のそれと比較  
した。電気伝導度は金属的であり, この化合物は常磁性でその微硬度は 535.0 Kg/sq.  
mm. で Cu の 84.2, Al の 56.0 と比較される。

溶融塩とその混合物に対する構造的モデル

第11回 Spiers 記念講演 (C.A. 4055)

H.Bloom; Discussions Faraday Soc. 1961, 7-13

引用 17文献

ニホウ化ジルコニウムの高温における蒸発と熱力学的性質

(C.A. 4060)

J.M.Leitnaker, M.G.Bowman, P.W.Gilles; J.Chem.Phys.,  
36, 350-8 (1962)

$ZrB_{1.906}(s) = Zr(g) + 1.906 B(g)$  の気化が 2000°Kで Zr の分圧  $2.38 \times 10^{-10}$  atm. で起り、第三法則熱  $458.3 \text{ Kcal/mole}$  と計算される。蒸発係数は 0.025 という値が得られた。気体状の分子の存在に対しては何の証拠も得られなかつた。

In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 中の沈澱現象

(C.A. 4091)

P.J.Holmes, I.C.Jennings, J.E.Parrott; Phys.Chem.  
Solids 23, 1-5 (1962)

In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> の結晶は普通、顕微鏡的或いは準顕微鏡的次元において不均一物を含むものである。赤外透過顕微鏡によつて観察されるより大きな不均一物質は主に、おそらく InTe と思われる針状の沈澱物で、ラウエ写真で見出されるより小さな不均一物質は板状様である。これはおそらく格子欠損の集りか、一成分元素の局部的過剰の集合と思われる。秩序立つた In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> は常に高密度の針状をもち、低密度の準顕微鏡的欠陥をもつてゐる。秩序をこわすために 620°以上に焼きなますと状態が逆になる。これらの事実に基いて、また、最近の文献中の知見によれば、In-Te に対する In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> の領域における修正された状態図が提出されている。

不純物を含む溶融物の方向化された結晶化. I (C.A. 4115)

I.O.Kulik, G.E.Zil'berman; Kristallografiya 4, 613-17 (1959)

成長しつゝある結晶中における不純物の分布が研究された。この時混合する時の対流は重要でなく、不純物の移動の基本的な機構は拡散である。この問題は周期函数によつて解かれる積分方程式を導いた。この問題の由来は二つ以上のパラメーターに依る。

3 %以下の濃度のガラス中における  $B_2O_3$  の測定 (C.A. 4338)

C.Joris, P.Mayanx; Chim.Tech. 8, No.2, 5-9 (1961)

BをB(OMe)<sub>3</sub>としたのち電位差滴定によって測定する方法が1.5%以上の酸化ホウ素の範囲で、ガラス中のBの測定に提案されている。カルミン試剤による比色方法は、更に低濃度の場合に提案されている。アルカリ溶融によって試料をとかす。標準はBを含まぬガラスにBを既知量とかして作る。

ガラスとケイ酸塩中におけるナトリウムとカリウムのX線回折による

分析 (C.A. 4339)

S.Hirano, H.Sasuga; Kogyo Kagaku Zasshi 64, 77-81 (1961)

ガラス又はケイ酸塩をHFとHClO<sub>4</sub>酸で処理すると、含まれているNaとKは、過クロム酸塩となり、これらは500-600°で熱分解して塩化物に変えることができる。種々の試料のNaとKの量は、最終生成物中の塩化物のX線回析解析によって決定された。石英又はBaF<sub>2</sub>が標準物質として用いられた。

黒鉛ルツボ中の溶融塩の分解電位 (C.A. 4449)

Yu.Ya.Gorenbein, M.S.Kavets kii; Naut.Pratsi, Ukr.Akad. Sil's'kogospodar.Nank 17, No.12, 167-9 (1960)

DelimarskiiとGrigorenkoの方法及び結果(CA 50, 9176h)と、HCl又はNiCl<sub>2</sub>の水溶液と二室の黒鉛ルツボを用いた実験とを比較した。仕切はチャンネル有又は無である。黒鉛電極を用いての分解電位の値は電解産物による二極性電極の飽和の程度によつて異なる。そのような電極の使用はまちがつた結果を与える。

溶融炭酸塩中酸素と二酸化炭素の混合物に浸された白金電極の挙動

(C.A. 4452)

G.K.Stepanov, A.M.Trunov; Dokl.Akad.Nauk SSSR 142, 866-9 (1962)

次のような電池の起電力が720±5°で測定された;(1)Pt( $p_{CO_2}=0.2$ ,  $p_{O_2}=2.0$ ) | CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> | ( $p_{O_2}=x$ ,  $p_{CO_2}=0.2$ ) Pt; (2)Pt( $p_{CO_2}=0.2$ ,  $p_{O_2}=$

0.2) |  $\text{CO}_3^{--}$  | ( $p_{\text{O}_2} = 0.2$ ,  $p_{\text{CO}_2} = x$ ) Pt ; (3) Pt ( $p_{\text{CO}_2} = 0.67$ ,  $p_{\text{O}_2} = 0.33$ ) |  $\text{CO}_3^{--}$  | ( $p_{\text{O}_2} = x$ ,  $p_{\text{CO}_2} = 1 - x$ ) Pt. すべての電池において Pt 電極は  $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Li}_2\text{CO}_3$  共融混合物中に浸され、分圧  $p$  の気体中に浸されている。(1)と(2)の電池では N が充填気体として用いられた。電池を操作している間に電極が酸化物のうすい密な層でおおわれ、これによつて電極が酸性よりもむしろ中性の行動をするようになることが注目された。次の電池について、750—1200°K における起電力の温度依存性が決定された。(4) Pt ( $p_{\text{CO}_2} = 0.104$ ,  $p_{\text{O}_2} = 0.234$ ) |  $\text{CO}_3^{--}$  | ( $p_{\text{CO}_2} = 0.81$ ,  $p_{\text{O}_2} = 0.19$ ) Pt ; (5) Pt ( $p_{\text{CO}_2} = 0.182$ ,  $p_{\text{O}_2} = 0.148$ ) |  $\text{CO}_3^{--}$  | ( $p_{\text{CO}_2} = 0.215$ ,  $p_{\text{O}_2} = 0.785$ ) Pt 起電力の温度に対する直線的依存性が  $(5) = 0.53 \text{ mV}/\text{degree}$  であつた。炭酸塩溶融物中の  $\text{O}_2$  と  $\text{CO}_2$  気体に浸つた Pt 電極において、 $\text{CO}_3^{--} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2e$  の平衡が成り立つてゐる。

#### 溶融塩の電気分解における金属損失と電流効率に対する流体力学的因素の効果 (C.A. 4463)

A.A. Gal'nbek ; Tsvetn. Metal. 34, No. 12, 54—9 (1961)

溶融  $\text{PbCl}_2$  の電気分解に対する機械的攪拌の効果が試験された。流体力学的因素は機構には著しい効果があるが、金属の電気化学的損失には影響が無い。金属の電気化学的損失（不足量）は溶融の間の電気分解の陰極生成物の移動には関係がない。このことは、この損失が溶融物中の部分的電子伝導によつて説明されるという仮設を支持するものである。金属不足量  $\Delta m$  は  $c I^n s_k + b I$  によって示され、 $c$  は単位電流当りの金属損失に等しい恒数であり  $I$  は amp. で示した電流  $n$  は 1 より小さい恒数、 $s_k$  は  $\text{sq.cm.}$  で示した陰極金属面積、 $b$  は  $\text{g./amp.hr.}$  で示した析出金属の損失である。電流効率は  $\eta$  は  $1 - (1/K)(c I^{n-1} s_k + b)$  で示され、 $K$  は  $\text{g./amp.hr.}$  で示された電気化学的等量である。

#### 融解の理論 (C.A. 5309)

L.A. Rott ; Fiz. Tverd. Tela 4, 577—81 (1962)

立方晶系の分子性結晶の融点を算出することができる。

液体金属の粘度と粘性の活性化エネルギーと融点との関係 (C.A. 5316)

A.V.Grosse ; J.Inorg.Nucl.Chem.23, 333-9 (1961)

$$\eta_{m.p.} \text{ (センチポアズ)} = 5.7 \times 10^{-4} ((AT_{m.p.})^{1/2} V_A^{2/3})$$

$A = \text{at.wt}$ ,  $V_A = m.p.$  での液体の容積, が成立する。

電気で加熱して耐熱金属の融点を測定する技術 (C.A. 5317)

Robert D.Sillen ; Nature 193, 769-70 (1962)

耐熱金属の  $m.p.$  を光高温計で求めることは困難である。代りの方法は薄い試片を電気で加熱してその熱を近くの物体にふく射で移動させて測定するものである。 [\*]

電子衝撃加熱法による溶融金属の表面張力測定法 (C.A. 5319)

Susumu Nambu 他1名 ; Proc.Symp.Electron Beam Technol., 4th, Boston, Mass. 1962, 95-104.

金属の棒の尖端に電子ビームの焦点を結ばせ, 溶けた金属を Mo 盤の中落し目方を測定して表面張力を測定する。

Ti 1460 dyne/cm, Ta 1910, Zr 1390, Mo 2080, Ni 1670, Fe 1510 であつた。

## 2. アルミニウム

### A

溶融塩化物浴における無水塩化アルミニウム製造残渣の塩素化

(C.A. 13789)

G.L.Groshev, 外2名 ; Tr.po Khim.i Khim.Tekhnol.3, 344-51 (1960)

溶融塩化物 ( $KCl$ ,  $NaCl$ ,  $AlCl_3$ ) と還元剤としての石油コーカスの中の  $Al_2O_3$  と  $SiO_2$  の塩素化。温度, 酸化物, 還元剤の量, 試料と還元剤の分散度, float

の組成、塩素の供給速度と分圧などの変化の影響が決定された。塩素化力は750～1050°C の間で、温度の上昇と共に増加した。塩素化の速度はfloat中のコークスの量、Cl<sub>2</sub>−空気やCl<sub>2</sub>−窒素混合ガス中のCl<sub>2</sub>ガスの濃度又はCl<sub>2</sub>ガスの供給速度の増加と共に増す。（\*）

水溶液中に於てAlイオンとエチレンジアミン四酢酸との相互反応

(C.A. 14988)

G.S.Savchenko, I.V.Tananaev; Zh.Neorgan.Khim. 5,  
2593−7 (1960)

AlCl<sub>3</sub>−Na<sub>x</sub>H<sub>4−x</sub>A−H<sub>2</sub>O 系に於て、pHを測定し、Na<sub>x</sub>H<sub>4−x</sub>A:AlCl<sub>3</sub>に対してプロットした。酸と酸の塩では、pHは比が凡そ1になるまでは増加し、それ以上では減少する。Na<sub>2</sub>Aでは、比の増加と共にpHも増加する。

水晶石とNaF−AlF<sub>3</sub>融体の構造 (C.A. 521)

W.B.Frank他1名; Met.Soc.Conf. 8, 893−902 (1961)

溶融水晶石の組成を理論的生成物に対する解離の標準点から考えた。（\*）

Al電解における分極した陰極の安定性へのある添加物の影響

(C.A. 1976g)

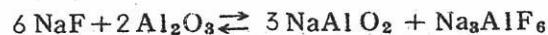
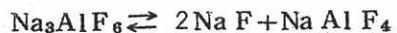
M.B.Rapoport他1名; Tr.Vses.Nauchn.-Issled Alyum-Magnievyi Inst (1961) No.47 71−5

NaF:AlF<sub>3</sub>のモル比が3:1で5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含んだ融体において、CaF<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub>, LiF, NaClの5, 10, 25%の影響が測定された。黒鉛電極への影響が電極の変形、寸法の変化等に対して測定された。さらにこの電極の安定性への添加物の影響が観察された。（\*）

酸化アルミニウムの水晶石あるいはフッ化ナトリウム融解浴中の溶解度 (C.A. 3118)

H.Ginsberg外1名; Z.Erzbergbau Metallhuettenw. 15,  
199 (1962)

水晶石中の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  溶解の反応は次のようにある。



生成した  $\text{NaAlO}_2$  は 溶融水晶石に可溶である。

アルミニウムダイカスト用改良合金：ニッケル添加による熱的性質の  
改良

(C.A. 3152)

H.K. Barton ; Metalworking Prod. 104, 441 (1960)

Si 20% を含む通常のアルミニウムダイカスト合金に Ni および V を添加すると熱伝導性が改善され、時効の傾向が小となる。顕著な改良点として熱膨張係数が小となり鉄と同程度となつて内燃機関部品に最適である。

水酸化アルミニウムゾルとケイ酸ゾルの相互沈殿 (C.A. 5326)

F.Krleza 他3名 ; Glasnik Drustva Hemicara Technol.NR Bosne Hercegovine 9, 29-38 (1960)

活性なゾルの相互作用を研究した。 (\*)

水晶石+アルミナ系状態図と融体の成分 (C.A. 5345)

J.Brynestad 他4名 ; Discussions Faraday Soc. No. 32, 90-6 (1961)

従来までの  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0-17.5%までの状態図を検討した。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  の固溶体は存在しない。凝固点降下は 1 モルの  $\text{Al}_2\text{O}_3$  に対し 3 単位を示している。現在までの実験値からでは  $\text{AlF}_6^{4-}$ ,  $\text{AlF}_4^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Al}_{1-x}\text{F}_x\text{O}_z^{(y+2z-3x)^-}$  が考えられる成分である。

液体金属間の分配 I. アルミニウム-カドミウム系 (C.A. 5362)

Fred A.Cafasso 他2名 ; J.Phys.Chem. 66, 1028-30 (1962)  
溶融 Al と Cd の相互溶解度を測定し、これらの中への Pd, La, Ce, Pr, U の分配を検討した。 (\*)

アルミニートの炭酸化速度による水酸化アルミニウム中の炭酸アルミニウムの含有量の影響  
(C.A. 5579)

B.Kh.Shvartsman 他1名; Zh.Prikl.Khim. 35, 906-8 (1962)  
RAI<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (R=Na, K) の炭酸化による分解速度と炭酸アルミニウムの生成について  
75°で研究した。2-3 hr で分解する急速析出では 63~72% の炭酸アルミニウムが見られるが、7-8 hr で種子分解を行えば 10~13% に減少する。

Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 系の 270° の反応

(C.A. 5580)

E.V.Banlbaev 他1名; Khim.i Tekhnol.Glinozema, Inst.  
Met.i Ofogoshch., Akcad.Nank Kaz.SSR, Tr.Vses.  
Soveshch., Alma-Ata 1959, 3-5 (Pub. 1961)  
粘土からアルミナを製造するための基礎研究。(\*)

Calatele (Romania) 附近のボーキサイトの示差熱分析的研究  
(C.A. 5619)

Ioan Treiber; Studia Univ.Babes-Bolyai Ser.2 1960

No. 1, 73~80

ボーキサイトの深紅色, 紫, 淡赤, 白色の各部について, 分析した結果, 無定形 Al(OH)<sub>3</sub> とダイアスボア, ギブサイト, 無定形シリカ, カオリナイト等を含有していることが明らかとなつた。

ダイアスボア型ボーキサイトの溶解性の悪い原因について  
(C.A. 5640)

S.I.Beneslavskii; Dokl.Akad.Nank SSSR 144, 216-18 (1962)

ダイアスボア型ボーキサイトはその成因から Al-Si のゲル → ベーマイト → ダイアスボアとなつたもので, ゲルから次第に結晶が完全になるにつれてその溶解性は悪くなる。(\*)

化学工業へのアルミニウムの利用 (C.A. 5670)

S. Black ; Brit. Chem. Eng. 7, 518-25 (1962)

製油、醸造工業の各種熱交換器、核工学への応用について各種Al合金の化学的耐久性、疲労強度、応力破断、のび等の性質を考慮して論じた。

B

フッ化アルミニウムで絶縁した導体 (C.A. 2980 P)

Steward S. Flaschen 外1名; U.S. 3,028,447, Apr. 3, 1962,  
Appl. Oct. 22, 1958

清浄な金属アルミニウムを  $550^{\circ}$  でフッ素化合物を含有する気体中に 20 分間さらしておくと、厚さ約  $1\ \mu$  の柔軟で密着のよい  $\text{AlF}_3$  薄膜が生成するこの薄膜の電気抵抗は約  $10^{11}$  オームであり絶縁破壊電圧は 450V である。同様の条件で金属銅の表面に生成されるフッ化銅薄膜は類似の性質を有している。しかし絶縁破壊電圧が低い点で異なっている。

微細な孔のある金属酸化物 (C.A. 5589 p)

Sven Palmqvist ; U.S. 3,024,088, Mar. 6, 1962.

数  $\mu$  から  $1\ \mu$  までの細孔のある金属水酸化物、炭酸塩の製造法。320 g の焼成  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  と 342 g の  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  を 1800 ml の水に溶かす。攪拌してできた  $\text{Al}(\text{OH})_3$  を洗滌し  $48-50^{\circ}$  で乾燥する。得られた粉は  $1-3\ \mu$  で比表面積  $1-2\ \text{cm}^2/\text{g}$  見掛け比重  $\sim 200\text{ g}/\text{l}$  である。

### 3. アルカリ，アルカリ土

#### A

溶融塩化物と金属マグネシウムとの反応 (C.A. 13755)

N.G.Bukun, 外1名; Zh.Neorgan.Khim. 6, 913-19 (1961)

溶融塩化物へのMgの溶解が，塩と金属相にに対する電解質中のMgの濃度決定によつて研究された。次のような塩化物や混合塩化物へのMgの溶解についてしらべられた。 $MgCl_2$  at  $720\sim1000^\circ$ ;  $LiCl$ ;  $NaCl$ ;  $KCl$  at  $800^\circ$ ;  $CaCl_2$  at  $830^\circ$ ;  $SrCl_2$  at  $920^\circ$ ;  $BaCl_2$  at  $1000^\circ$ ;  $MgCl_2-LiCl$ ,  $MgCl_2-NaCl$ ;  $MgCl_2-KCl$  at  $800^\circ$ ;  $MgCl_2-CaCl_2$  at  $800^\circ$ ;  $MgCl_2-SrCl_2$  at  $800\sim20^\circ$ ;  $MgCl_2-BaCl_2$  at  $800\sim900^\circ$ ;  $MgCl_2-NaCl-KCl$  at  $800^\circ$ . (\*)

アルカリ土類塩化物と  $LiBH_4$  との反応 II (C.A. 13759)

K.Rossmannith, 外1名; Monatsh. 92, 600-4 (1961)

テトロハイドロフラン (THF) 中で無水  $MCl_3$  ( $M=Gd, Tb, Dy, Er, Y$ ) と  $LiBH_4$  を反応させて,  $MCl(BH_4)_2$  を得た。類似の Sm と Y の化合物をつくるのに以前使われた方法を改良した。分子比  $MCl_3 : LiBH_4 = 1 : 2$  を反応させることにより  $MCl(BH_4)_2$  が得られる。収率は  $MCl_3 + 2 LiBH_4 = MCl(BH_4)_2 + 2 LiCl$  の反応によって生ずる  $LiCl$  をいかにして除去するかによる。高収率は、ベンゼンの添加を増し、高温のまま濾過することによつて得られる。(\*)

溶融アルカリ土類塩化物と溶融Mg との反応 (C.A. 13765)

F.Trombe, 外1名; Compte Rend. 254, 474-6 (1962)

溶融アルカリ土類塩化物と溶融Mgの反応によつて  $11\sim12\%$  のアルカリ土類金属を含む合金を生じるときの当量関係の精密な計算。

$\text{Na}_2\text{SO}_4$ — $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ — $\text{H}_2\text{O}$  系の  $25^\circ$  に於ける相互の溶解度

(C.A. 14980)

A.V.Makin ; Uch.Zap.Yaroslavsk.Gos.Ped.Inst. 32, 291—6 (1959)

固溶体或は化合物は生成されなかつた。系の等温線は  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  及び  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  の結晶に相当する二つの枝から成る。

三元系  $\text{NaCl}$ — $\text{KCl}$ — $\text{H}_2\text{O}$  に於ける準安定平衡 (C.A. 14981)

E.I.Akhumov, E.V.Pylikova ; Zh.Neorgan.Khim. 5, 1819—26 (1960)

$\text{NaCl}$ — $\text{KCl}$ — $\text{H}_2\text{O}$  の  $50^\circ$ ,  $75^\circ$ ,  $100^\circ$  に於ける最大の可能な過飽和状態について研究した。その方法は前に (C.A. 51, 3341d; 54, 73206; 52, 193766) あきらかにした。 (\*)

ナトリウム, タリウム及び硫酸鉛によつて形成される三元系

(C.A. 14981)

E.L.Bakunskaya, V.V.Keropyan, A.G.Bergman ; Zh.Neorgan. Khim. 6, 1652—5 (1961)

$\text{Na}$ ,  $\text{Tl}$ ,  $\text{Pb} \neq \text{SO}_4$  系について視覚的に研究した。この結果から種々の化合物の化学的挙動と存在範囲を求めることが出来る。

$\text{Tl}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{PbSO}_4$  は  $14\%$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  が存在すると分解する。

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{PbSO}_4$  は  $652^\circ$  でつくられ, 状態図ではせまい長い範囲を占める。

ナトリウムの放射化学 (C.A. 15097)

W.T.Mullins, G.W.Leddicoiffe ; U.S.At.Energy Comm. NAS-NS 3055, 44pp. (1962)

三元系, ナトリウム, カリウム, セシウム塩化物の溶融線図

(C.A. 15113)

I.I.Ilyasov, 他1名 ; Zh.Neorgan.Khim. 7, 695—6 (1962)

NaCl—CsCl系 (m. 493°, 34% NaCl) の eutectic は Zhemchuzhnui 及び Rambach のデーターと一致した。しかしこの線の液相線はいくぶん凸状である。CsCl—KCl系は連続した固溶体から成り, 606°, 36% KCl で最低となる。(\*)

### 单及びニ・ナトリウム磷酸塩の熱脱水に於ける三磷酸塩生成の反応

(C.A. 15120)

N.M.Dombrovskii; Zh.Neorgan., 7, No.1, 95—103 (1962)

Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O と Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> · 12H<sub>2</sub>O の熱脱水の過程は熱線図的或は X—線, クロマトグラフ, 化学分析でじらべた。5 Na<sub>2</sub>O · 3 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の熱線図的測定によると, 185—90° と 200—10° で ortho—磷酸塩からピロ—磷酸塩への変移がおこる。(\*)

### LaF<sub>3</sub>—NaF 系

(C.A. 120)

F.Matthers 他1名; Z.Chem., 2, 22—3 (1962)

LaF<sub>3</sub>—NaF 系に水晶石に相当する Na<sub>3</sub>LaF<sub>6</sub> が存在するか否かを研究した。その系の熱分析と, いろんな混合物の X 線回析の結果, そのような化合物は存在しないことを認めた。

### Na と K の弗化物, 塩化物, 炭酸塩の複雑相互系 (C.A. 122)

N.N.Volkov; Izv.Fiz.-Khim.Nauchn.-Issled.Inst.Pri Irkutskom.Univ., 4, No.1, 81—93 (1959)

上記系の状態図について研究した。Na と K の塩化物の連続固溶体と相互系内の Na と K の炭酸塩とは制限された固溶学に分解する。複雑な相互系の組成のプリズムは 4 つの四面体に分けられる。Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>—Na<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>—K<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>—Na<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 四元点 530°; Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>—K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>—K<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>—Na<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 四元系 514°; Na<sub>2</sub>F<sub>2</sub>—K<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>—2K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>—K<sub>2</sub>F<sub>2</sub>—K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 四元点 500° と 510°; 四元点のない Na<sub>2</sub>F<sub>2</sub>—K<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>—2K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>—K<sub>2</sub>F<sub>2</sub> (\*)

アルカリ金属とアルカリ土類ハロゲン化物の間の平衡の解析

(C.A. 126)

F. Matthes 他 1名; Z. Chem. 1, 367-701 (1961)

主として相律を用いて  $2\text{NaCl} + \text{Ca} = \text{CaCl}_2 + 2\text{Na}$  なる平衡について Rinck (CA 27, 180-6), Lovenz, Winzev (CA 24, 1015) と Suski (CA 52, 1810 a) の結論の間に不一致な点のないことを示している。

リチウムと 3 倍のチタニウムの複酸化物 (C.A. 368)

A. Lecerf; Compt. Rend. 254, 2003-4 (1962)

$\text{Ti}_2\text{O}_3$  と  $\text{Li}_2\text{O}$  を 1:1 のモル比で, アルゴン雰囲気中で 4 時間,  $1000^\circ$  に加熱すれば, 僅かの  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  を含んだ  $\text{LiTiO}_2$  を生成する。

$\text{Ti}_2\text{O}_3$  を過剰の  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  と真空中で  $900^\circ$  まで加熱すると  $\text{LiTiO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  の混合物を生成する。  $\text{LiTiO}_2$  は  $a = 4.140 \pm 0.001\text{\AA}$  の面心立方格子をもち, Space-group は  $\text{Fm } 3\text{m}$  である。

カリウムの水素との反応 (C.A. 373)

V. I. Mikheeva 他 1名; Zh. Neorgan. Khim. 7, 463-8 (1962)

大気圧下で K は  $180^\circ$  で H を吸収し始め,  $350^\circ$  では KH が生成し始める。その反応の速度は温度とともに急速に増加し, また K の蒸気圧の増加にも左右されるものである。最適温度  $400^\circ$  では純白, 針状結晶の生成物が 98% KH を含み収率は 18% である。収率は温度とともに連続的に増加するが生成物中の KH の比率は減少する。 KH の解離は 3-4 気圧 H でオートクレーブ中でその反応を行なうことによつて制止される。この条件では最適温度は  $200-50^\circ$  であり, 1% 機械油が存在すれば K の 97-8% が 2 時間に反応し, 暗褐色の粉末を生ずる。攪拌速度を増加すれば 20-5 分時間を短縮し得る。  $20-400^\circ$  における KH の熱膨脹係数は  $36 \times 10^{-6}$  であり, K のそれは  $83.8 \times 10^{-6}$  である。 NaH と Na のその値は  $64.0 \times 10^{-6}$ ,  $72 \times 10^{-6}$  である。この差異が K のより強い水素化を証明するものである。

$\text{NaClO}_4-\text{LiClO}_4$  系の溶融状態図

(C.A. 397)

I. A. Zakharova 他 2 名; Zh. Neorgan. Khim. 2, 914-16 (1960)

融点を visual-polythermal 分析法によつて求めた所、 $\text{NaClO}_4$  含有量が 9.32 から 83.56 モル % まで変化するにつれて、233°から 416° に増加した。

83.56 モル % 以上ではこの系は溶解する時解離を伴なう。Na と Li の過塩素酸塩は 71.5 モル %,  $\text{LiClO}_4$  の点で簡単な共晶をもち、共晶融点は 204.5° である。この系には固溶体が存在する。 $\alpha$ - $\beta$   $\text{NaClO}_4$  同質多像変態の温度は 308° から 219° に減少する。

$\text{LiPO}_3$ - $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$  系における液相 (C.A. 1611d)

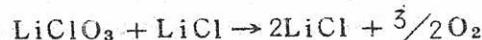
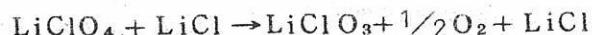
M.M. Markonitz 他 2 名; J. Inorg. Nucl. Chem. 22, 293-6 (1961)

$\text{LiPO}_3$ - $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$  が高温顕微鏡、示差熱分析によつて研究された。共晶型で 84.5 mol %  $\text{LiPO}_3$  で 603°C であつた。569°C の停点は固相線域における高度の複磷酸塩のためである。液相線域における高度の複磷酸塩の欠乏がこの系の特徴である。

$\text{LiClO}_4$  の熱分解 (C.A. 1846i)

T. Asaba 他 1 名; Kogyo Kagaku Zasshi 63, 1890-3 (1960)

$\text{LiClO}_4$  の熱分解が示差熱分析によつて 400~50°C で測定された。溶融  $\text{LiClO}_4$  の熱分解は  $\text{LiCl}$  の生成によつて自己触媒化される。2 つの反応がおこると考えられる。



活性化エネルギーは 52 Kcal (前者)、後者のものは 40 Kcal である。

溶融塩、アルカリ中における鋼、銅、アルミニウムの腐食の挙動

(C.A. 1924e)

V.A. Khitrov; Izv. Voronezhsk. Gos. Ped. Inst. 29, 175~88 (1960)

これらの金属の腐食速度はおそい。Al は溶融  $\text{NaNO}_3$  では腐食されない。融体の空気混入、加熱、試料の表面の機械的処理の効果や、溶融  $\text{NaNO}_3$  中の Cu

の腐食速度への  $\text{Cl}^-$  の効果について研究された。

### $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{RbSO}_4$ および $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Cs}_2\text{SO}_4$ の熱分析

(C.A. 2907 g)

V.E.Plyushchev 外2名; Zh.Neorgan.Khim. 7, 860 (1962)

$\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Rb}_2\text{SO}_4$  系は  $700^\circ$   $\text{Rb}_2\text{SO}_4$  25 モル% で相交わる2種の固溶体からなつてゐる。冷却すると固溶体は分解する。 $566^\circ$ 以下  $\text{Pb}_2\text{SO}_4$  67~85%で $\alpha_1$ と $\alpha_2$ の固溶体を生じる。 $550^\circ$ で $\text{Rb}_2\text{SO}_4$ の低温度変態に富んだ $\beta$  固溶体が生成する。 $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Cs}_2\text{SO}_4$  係は  $615^\circ$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  70%で共融点をもつ。そして  $662^\circ$ での固溶体 ( $\text{Cs}_2\text{SO}_4$  に富む)に分解する  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cs}_2\text{SO}_4$  を生じる。

### $\text{Li}_2\text{F}_2 - \text{BaF}_2 - \text{Na}_2\text{Cl}_2$ 系の融解ダイヤグラム (C.A. 2908)

V.I.Vereshchagina; Zh.Neorgan.Khim. 7, 873 (1962)

$\text{Li}, \text{Na}, \text{Ba} \parallel \text{F}, \text{Cl}$  系の  $\text{Li}_2\text{F}_2 - \text{BaF}_2 - \text{Na}_2\text{Cl}_2$  の不安定段階について研究した。2種類の2成分系  $\text{Li}_2\text{F}_2 - \text{Na}_2\text{Cl}_2$  と  $\text{BaF}_2 - \text{Na}_2\text{Cl}_2$  は4成分系の組成プリズムの矩形面の2本の対角線をなしてゐる。前者は共融系であつて共融点は  $\text{Na}_2\text{Cl}_2$  57%で  $688^\circ$  であり、後者は3本の枝からなつてゐる。すなわち  $\text{Na}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$  および  $\text{BaF}_2$  で,  $\text{BF}_2$  32%および  $702^\circ$ ,  $\text{BF}_2$  62%および  $768^\circ$  で相交わつてゐる。(\*)

### 融解硝酸アルカリ中での電位的研究 (C.A. 2921)

H.J.Arnikar 外2名; Vijnana Parishad Anusandhan Patrika 4, 161 (1961)

溶媒融解物  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  および  $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$  中に入れた融解  $\text{Ag} - \text{AgNO}_3$  電池は  $350^\circ$  で等しい起電力を示した。

上記3種のメディア中における  $\text{AgCl}$  の溶解積  $(1.7 \pm 0.2) \times 10^{-4}$  を計算するため  $\text{NaCl}$  を添加後、電位測定を行なつた。 $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$  に  $\text{CdCl}_2$  を加えた場合の測定結果から錯塩生成が推察できた。

## 2成分系融解硝酸塩の熱化学 (C.A. 2924)

O.J.Kleppa 外1名; Discussions Faraday Soc. No.32, 99  
(1961)

純粋なアルカリ硝酸塩および固体  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  の融解混合物の  $350^\circ$  における生成熱を微分微小熱量計 (CA 55, 18275 h) を用いて測定した。アルカリ硝酸塩は,  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  および  $\text{RbNO}_3$  であつて, 融解物中の  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  のモルフラクションはおよそ 0.05 から 0.5 の範囲内にある。 $\text{KNO}_3$ - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  系のデータから  $4\text{KNO}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  という複塩の存在が考えられる。(\*)

## リチウム一ケイ素合金 (C.A. 3152)

P.I.Fedorov 外1名; Izv.Vysshikh Uchebn.Zavedenii,  
Tsvetn.Met., 5, No.1, 127 (1962)

$\text{Li}_4\text{Si}-\text{Li}_2\text{Si}$  系の研究に熱的方法と微細構造的方法を用いた。状態図に3本の液相線がある。ABとBCは  $\text{Li}_4\text{Si}$  の2つの変態  $\beta$  と  $\beta'$  の結晶の始まる線でCDは  $\gamma$  相の結晶バウンダリを示す。 $\gamma$  相は Si 含量が多く  $\text{Li}_2\text{Si}$  に相当するものである。50%以上 Si を含有している合金は  $\text{Li}_4\text{Si}$  と  $\gamma+\text{Li}_4\text{Si}$  の混合物である。ケイ化物は強力な還元剤である。赤熱状態で Fe, Cr, Mn の酸化物を金属に還元する。

## ガス拡散電極を有する融解炭酸アルカリ電池 (C.A. 3181)

David L.Douglas; Ind.Eng.Chem. 52, 308 (1960)

多孔質の電極と溶融アルカリ炭酸塩を用いる高温電池 ( $500 \sim 650^\circ$ ), H, CO, および O を消費するものであるが, を試作した。電解浴は Li, Na, および K炭酸塩を 4:3:3 の比で混合したものである。電極は焼結金属からつくつた。陽極はステンレスか Ni で陰極金属は Ni, Ag, または Au である。多孔度は 32 ~ 60% で孔の直径の平均は  $10 \sim 30 \mu$  である。多孔性の Au あるいは AgO 電極を照合極に用いたが  $\pm 20 \text{ mV}$  内で安定であつた。(\*)

溶融物からの結晶化の際のカリウムと銀の硫酸塩とモリブデン酸塩の  
相互作用 (C.A. 4093)

I.N.Belyaev, A.K.Doroshenko; Uch.Zap.Rostovsk.-na Donu  
Gos.Univ. 60, No.10, 217-23 (1959)

$K_2MoO_4$ - $Ag_2MoO_4$  系が先ず研究された。共融状態が  $458^\circ$  で  $30.5\% K_2MoO_4$  の時に観察された。 $K_2MoO_4$  の多形態転換は  $474^\circ$  で  $37.5\% K_2MoO_4$  の時に観察された。 $Ag_2SO_4$ - $K_2SO_4$  系と  $Ag_2MoO_4$ - $Ag_2SO_4$  系はそれぞれ  $647^\circ$  で 2 分間,  $10\% K_2SO_4$  の時に, 及び  $500^\circ$  で  $32.5\% Ag_2SO_4$  の時に一連の固溶体を示した。これらの結果は著者たちによつて前に確立された溶融塩の混合物に関する一般則を確実にするものである。 (CA 51, 6244c)

三成分系：醋酸カリウム，ナトリウムとチオ硫酸塩とこれらの金属の  
チオシアン化物とチオ硫酸塩 (C.A. 4094)

M.S.Golubeva, A.G.Bergman, E.A.Grigor'eva; Uch.Zap.  
Rostovsk.-na-Donu Gos.Univ. 41, No.9, 145-54 (1958)

三成分系  $CNS^-$ ,  $S_2O_3^{2-}$  |  $Na^+$ ,  $K^+$  (I) と  $AcO^-$ ,  $S_2O_3^{2-}$  |  $Na^+$ ,  $K^+$  (II) が熱解析法方法によつて研究された。II に於て新化合物  $2KOAc \cdot NaOAc$ , m.  $240^\circ$  が見出された。両系において種々の化合物が見出された。

溶融状態における塩化ネオジムと塩化ナトリウム及カリウムとの反応  
(C.A. 4094)

Z.N.Sheetsova, L.A.Kottser, B.G.Korshunov; Izv.Vysshikh  
Uchebn.Zavedenii,Tsvetn.Met. 5, No.1, 121-6 (1962)

$NdCl_3$ - $NaCl$ - $KCl$  系に対して液相表面が形成され, このことは結晶領域の境界を示し, 液相表面以下の変換を示している。平衡状態にある共存相が決定された。

溶融塩の中の硝酸塩-亜硝酸塩交換 II. ナトリウムとバリウム硝酸塩, 亜硝酸塩系 (C.A. 5345)

A.Ya.Malakhova 他 1 名; Uch.Zap.Rostovsk.-na-Donu Gos.  
Univ. 60, No.10, 143-50 (1959)

Ba (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - Ba (NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> と Ba (NO<sub>2</sub>) - NaNO<sub>2</sub> 系を研究した。前者には 252°, 後者には 181° の共晶点があり, これらは鋼の熱処理に有用である。

カリウム一水銀系状態図 (C.A. 5347)

H. Schuhmann 他 1 名; Z. Physik. Chem. 219, 168-70 (1962)

K-Hg 系の 72 ~ 78 at % Hg にて KHg<sub>3</sub> が認められ, 包晶温度は 195° である。

黒鉛とナトリウムの反応生成物の X 線解析 (C.A. 5563)

M.K. Voidillo; Tr. Kirgizsk. Sel'skhoz. Inst. 1957, No. 10, 209-16

黒鉛粉を成型圧縮して 650, 850, 1000° でナトリウム蒸気と反応させた試料について行なつた。天然黒鉛では斜方晶系の格子をもつた黒鉛とナトリウムの合金が認められ, 人造黒鉛では立方晶系の別の化合物が認められた。

400° での溶融鉛中での Ca と Mg の相互溶解度 (C.A. 5685)

P.I. Fedorov 他 1 名; Zh. Neorgan. Khim. 7, 1473-5 (1962)

0.45% Ca と 4.38% Mg の共晶, CaPb<sub>3</sub>, Mg<sub>2</sub>Pb の化合物, Pb-Mg では Ca を加えれば Mg の溶解度が 2.24% から 4.38% に増加することが明らかとなつた。

B

溶融物の電気分解のための電解槽, 特に塩化ナトリウムからナトリウムの調製のためのもの (C.A. 4469)

CIBA Ltd. (by A. Koehl, G. Fuellmann, E. Kaegi); Ger. 1,128,673 (Cl. 40a), Apr. 26, 1962, Appl. Mar. 19, 1960; 4 pp.

電解槽は断熱性 Fe の壁と陶製の底をもつてゐる。新しくとりかえることのできる

黒鉛陽極板が中央の底の盛り上つた通電のための黒鉛に放射状又は腕のつけ根にとりつけられている。（もし、溶融物を循環させるのなら）。これらの板の向う側に円形Fe陰極がある。陰極と陽極面は仕切り板や壁で仕切られてはいない。

#### 4. Be, Ti, Zr, He

##### A

###### チタニウム II. チタニウム酸化物 (C.A. 163)

C.Kurylenko; Cakiers Phys. No. 92, 163-74 (1958)

TiO, TiO<sub>2</sub>, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> の鉱物学的，結晶学的，光学的性質について再調査した。TiO<sub>2</sub> と Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> についてはX線K吸収スペクトルが測定され，ルテイルの状態で酸化物不純物の影響がいろんな温度で研究された。

###### 高温度における Ti, V, Zr の酸化物の結晶化学 (C.A. 164)

A.Magneli 他4名; U.S.Dept.Com.Office Tech.Serv., 145, 923, 82 pp. (1961)

X線により 25-1000° の温度範囲で Ti-O, V-O 系は TiO<sub>0.1-2.0</sub> と V<sub>0.5-2.0</sub> について，Zr-O 系は ZrO<sub>0.5</sub> まで研究した。 (\*)

###### 酸化ベリリウムのCによる還元平衡 (C.A. 369)

F.Sh.Muratov 他1名; Dokl.Akad.Nauk.SSSR 143, 599-602 (1962)

先に筆者は Prescott の方法により，BeO<sub>solid</sub> + 3/2 C<sub>graphite</sub> ⇌ 1/2 Be<sub>2</sub>C<sub>solid</sub> + CO<sub>gas</sub> の反応の平衡を 1700-1950°K の温度で求めた結果を報告している。それによれば平衡は示された間でしか得られないことを示している。この研究をさらに拡げ，上の反応量の特性を決めるために試料の脱ガスとか，機械的強度のような因子が考えられていないことを示した。1800-2000°K における平衡を

決定するための実験は上の因子を特別に考慮して行なわれた。1800—200°K の還元反応のもつと正確な熱力学的特性を求め、それを表示し、この反応の平衡恒数を温度の函数としてプロットした。

ルテイリの還元酸化機構 (C.A. 524)

J.B.Moser ; Univ. Microfilms, Order No. 62-864, 162pp.,  
Dissertation Abstr. 22, 3145-6 (1962)

TiCl<sub>3</sub>—MCl 二元塩系における輸率 (C.A. 577)

Yu.K.Delimars'kii 他1名; Dopovidi Akad.Nauk.Ukr.RSR.  
1961, 1508-9

TiCl<sub>3</sub>—MCl 系について 750° で TiCl<sub>3</sub> の輸率と電流効率を決定した。Mとしては Na, K, Pb 又は Cs である。TiCl<sub>m</sub><sup>m-</sup> 型の錯塩の存在することが確認され TiCl<sub>6</sub><sup>6--</sup> はもつと確実なものである。この錯塩の安定度は NaCl との系から RbCl との系まで増加する。CsCl 溶液では錯塩の組成が変化するから異常な輸率が認められた。つぎのようないろんな塩における 20—4 モル% TiCl<sub>3</sub> に対して n<sub>Ti</sub><sup>+++</sup> が報告されている。NaCl 0.73, KCl 0.85, RbCl 1.14, CsCl 0.61。

K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>—NaCl—TiO<sub>2</sub> 系融体の粘性 (C.A. 1577e)

Yu.M.Putilin 他2名; Izvest.Akad.Nauk Kazakh SSR. Ser.  
Met, Obogaschcheni Ogneuporov (1961) No. 3, 66~78

650~850°C の温度範囲において、ギヤビラリー法によつてこの系の粘性が測定された。816°における NaCl を標準としてとり、K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>—NaCl—TiO<sub>2</sub> 系の粘性が測定された。K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> が 50~80% で、温度が 700~50°C では粘性は 1.5~2.5 cp. でクリオラクトーアルミネートよりもいちじるしく低い。

高温における周期率表の II, III, IV グループの酸化物の化合物と ZrTiO<sub>4</sub> との反応 (C.A. 1668d)

L.P.Mudrolyubova, ; Zhur.Priklad.Khim, 34, 1679-90  
(1961)

$ZrTiO_4$  と 16 種類の酸化物の混合物が  $1400 \sim 1500^{\circ}C$  で 2 時間焼結されたが、これらのうち次のものは反応せず、機械的混合を示した。 $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  ,  $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  ,  $ZnO \cdot Al_2O_3 \cdot MgTiO_3$  ,  $BeO$  。他の化合物は  $ZrTiO_4$  を解りする。透電恒数  $t$  や  $dE/dT$  は  $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  ,  $ZnO \cdot Al_2O_3$  では酸化物の量と共にほど直線的に変化した。 $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  の含有量が 70 wt % 又は  $ZnO \cdot Al_2O_3$  が 100 % まで増加すると、 $E$  は減じ  $dE/dT$  は増加する。 $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  が 15 % までふえると、 $dE/dT$  は負で透電損失は増大する。

(\*)

#### アルカリ金属、アンモニヤの塩化物と $TiCl_3$ との化合物 (C.A. 1834 h)

I.S.Morozov 他 2 名; Zh.Neorgan.Khim. 6, 2528-35 (1961)

$Ti$  の塩化物とアルカリ、アルカリ土類金属の融体から電気分解によって  $Ti$  を抽出するために低  $Ti$  塩化物を含む系の研究である。

$TiCl_3-NaCl$  ( $0 \sim 22.5\%$   $TiCl_3$ ) ,  $TiCl_3-KCl$  ( $0 \sim 33\%$   $TiCl_3$ ) および  $TiCl_3-KCl-MgCl_2$  ,  $TiCl_3-NaCl-KCl$  系の一部について熱分析がなされ、それらの系に存在する。 $M_3TiCl_6$  ,  $M_2TiCl_5$  ,  $MTiCl_4$  の化合物について検討が加えられた。 (\*)

#### $Zr-O$ 系 I.O の多い $Zr$ の電気抵抗 (C.A. 1938 a)

E.Gebhardt 他 2 名; J.Nucl. Materials 4, 241-54 (1961)

この固溶体は  $1600 \sim 2030^{\circ}K$  で  $1.5 \times 10^{-3}$  mm の酸素と  $Zr$  の針金とで作られた。この試料の抵抗の温度依存性が、純  $Zr$  から 30 at % O の範囲まで、室温から  $2030^{\circ}K$  にわたって測定された。3.8 at % O 以下の  $\beta-Zr$  では温度依存性は直線的で Matthiesen の法則に従う。 $d\rho/dT$  は O の濃度に無関係で  $2.3 \times 10^{-8}$  ohm-cm/ $^{\circ}K$  。 18-30 at % O の  $\alpha-Zr$  に対しては溶解 O は  $p-T$  曲線のスロープを減じる Matthiesen の法則に従わない。ある温度以上では負の温度係数をもち、その温度は 18 at % O で  $550^{\circ}K$  である。

#### イオン交換樹脂によるチタン (IV) の吸着 (C.A. 2880)

B.I.Nabivanets; Zh.Neorgan.Khim. 7, 417 (1962)

HCl および H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> からイオン交換樹脂によつて Ti (IV) を吸着することを発生H量およびpHの効果によつて研究した。pHが1.3以下では TiO<sup>2+</sup> が存在し、pHが1.4～1.6では TiO(OH)<sup>+</sup> が存在する。TiO(OH)<sup>+</sup> の18°における解離定数は  $K_i = [TiO^{2+}][OH^-]/[TiO(OH)^+] = 1.5 \times 10^{-8}$  である。 $C_{HCl} > 4\text{N}$  では TiOCl<sub>2</sub> が吸着される。10～11N HCl 溶液では  $[TiCl_6]^{2-}$  が生成する。 (\*)

#### Mgによる TiCl<sub>4</sub> の還元で起りうる反応の熱力学的計算

(C.A. 2927)

R.A.Sandler ; Tr., Vses.Nauchn.-Issled.Alyumin.-Magnievyi Inst. 1961, No.47, 10

MgCl (MgCl<sub>2</sub>ではない) が生成する反応について特に注意をはらつた。可能な副反応とくに Ti と TiCl<sub>4</sub> あるいは Ti と Ti の低塩化物の反応について論じた。

#### 窒化チタンの電気的性質に及ぼす酸素の影響 (C.A. 2957)

G.V.Samsonov 外3名 ; Dokl.Akad.Nauk SSSR 142, 862 (1962)

種々の TiO 含有量 (60モル%まで) の TiN の電気的性質を調べた。熱起電力および Hall 系数は 20 モル%まで最小値を通り、電気抵抗は 30 モル%までで最小値を通る。比抵抗は温度の増加とともに大となり 1000～1200°で最大値に達する。この最大値の数値は TiO 含有量の増加とともに減少する。

#### 陽イオン交換樹脂によるベリリウムの精製 (C.A. 3073)

Katsuzo Kida 外1名 ; Kogyo Kagaku Zasshi, 64, 157 (1961)

陽イオン交換樹脂により Al および Fe イオンを Be<sup>2+</sup> から分離する方法を検討した。緑柱石鉱石を Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> で処理した抽出液から Na-型 陽イオン交換樹脂を用いて Be<sup>2+</sup> を分離することにより 97～9% の収率で 97～8% 純度の BeO を得ることができる。

## フツ化ベリリウムナトリウム水溶液から水酸化ベリリウムの製造

(C.A. 3076)

Katsuzo Kida 外1名; Kogyo Kagaku Zasshi 64, 160 (1961)

フツ化ベリリウムナトリウム水溶液からNH<sub>4</sub>OH あるいはNaOHで沈澱させた水酸化ベリリウムの収率と純度について実験した。緑柱石鉱石から水酸化ベリリウムの製法について考察した。緑柱石から高収率で高純度の水酸化ベリリウムをつくることができる。鉱石をNa<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>で処理した抽出液に1-8Nの水酸化ナトリウムを加えpH 11で水酸化ベリリウムを一たん沈澱させる。完全に溶解させ、沸騰するまで加熱し、アンモニア水を徐々に加えて、水酸化ベリリウムを沈澱させる。

## 硫酸チタン溶液の加水分解

(C.A. 3077)

Noboru Sakai 外3名; Kogyo Kagaku Zasshi, 64, 613 (1961)

含水チタン酸化物を得る目的で硫酸チタンの加水分解に影響する因子について実験した。種の調製、硫酸塩溶液の濃度、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:TiO<sub>2</sub>の比、FeSO<sub>4</sub>:TiO<sub>2</sub>の比、温度、および加水分解の時間などである。この反応の操作上の最適条件を求めた。

## 四塩化チタンのナトリウム還元による金属チタンの製造 (C.A. 3115)

Ioan Niederkorn; Acad. Rep. Populare Romine, Studii

Cercetari Met. 6, 209 (1961)

TiCl<sub>4</sub>でNaで還元するときの化学反応を実験室規模で定性的および定量的に検討した。0~1250°でのTiとNa、TiおよびMgの反応の自由エネルギーの変化を計算した。TiCl<sub>4</sub>のNaによる還元は数段階を経て起る。中間物としてTiCl<sub>3</sub>とTiCl<sub>2</sub>が生成する。しかしこれらの中間物はNaの存在下では金属チタンにまで還元される。したがつてNaが充分過剰に存在するときはTi中にこれらの中間物が混入することはまれである。(\*)

## ベリリウムの誘導融解と鋳造

(C.A. 3147)

R. Goossey 外2名; J. Less-Common Metals 4, 199 (1962)

真空鋳造し誘導融解したBeインゴット中に一般的に存在する欠陥について研究した。欠陥は金属の履歴に応じて分類することができる。欠陥を除去できる程度は鋳造

条件の如何によるもので、たとえば注湯温度、鋳込速度、原料の予備処理などが関係する。熱的に還元した金属に存在する center - line 欠陥は不純物とくに Ti の分離に起因するものようである。なおこの欠陥は溶融状態である限界量では合金化することによつて除去することができる。

#### 塩酸中で溶解中のベリリウムの崩壊 (C.A. 3166)

M.E. Straumanis 外1名; J. Less - Common Metals 4, 213  
(1962)

0.5 N以下の濃度の塩酸中での金属 Be の溶解速度を測定している間に、黒色物質が母体 Be から分離して落下するのを認めた。HCl 濃度が 0.5 N 以上の場合には黒色物の生成を認めなかつた。この黒色物は顕微鏡でしらべると輝いた金属のスポンジのように見えた。X線によるとこの黒色物は金属ベリリウムであることがわかつた。

(\*)

#### フツ酸、塩酸、硫酸によるベリリウムの溶解反応と侵され方

(C.A. 3172)

M.E. Straumanis 外1名; J. Electrochem. Soc. 109, 434  
(1962)

Be の溶解は発生した水素量の測定によつて推定した。HF と H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> によつて徐々に浸されると、ある表面構造があらわれる。0.5 N以下の濃度の HCl 中では Be の表面は黒化し、溶解の始まる前に金属 Be の小粒子が母体 Be から分離する。この碎解は作用の差異の一つの説明となる。

#### TiCl<sub>4</sub> から TiOCl<sub>2</sub> を除去して TiCl<sub>4</sub> を精製する方法

(C.A. 3248)

T.A. Zavaritskaya 外1名; Tr. Vses. Nauchn.-Issled. Alyumin.-Magnievyi Inst. 1961, No. 47, 85

TiCl<sub>4</sub> 中での TiOCl<sub>2</sub> の溶解度を -20 から 20° の温度範囲で測定した。溶解度は 0.17 から 0.34 重量% (20° のとき) まで変化する。溶液は赤外スペクトルで分析した。温度範囲 136 ~ 7° で、TiCl<sub>4</sub> 中に 0.14 および 3.2% TiOCl<sub>2</sub> が溶

解した溶液上の  $TiOCl_2$  の蒸気圧を測定した。 $TiCl_4$  中に  $TiOCl_2$  が 3.24 % 溶解した液上の  $TiOCl_2$  の蒸気圧は沸点で 1 mm 以上にはならない。

準三成分系  $Ti - Ti_3Sn - Zr$  の相平衡 (C.A. 4092)

V.V.Glazova, N.N.Kurarakov; Dokl.Akad.Nauk SSSR 138, 835-8 (1961)

溶融物の出発物質は  $Ti$  (99.89 %) ( $Mg$  灼熱剤過程によつて調製されたもの), 純度の  $Zr$  (99.9 %),  $Sn$  (99.9 %) である。

すべての溶融物は精製された  $He$  中で誘導溶融によつて作られた。標品は 10-20 % 変形され, 850° と 800° で 2700° 時間, 高温で拡散する空気を吸収するため壁の間に入れた  $Ti$  一スポンジ捕獲器で  $10^{-4} \text{ mm.Hg}$  にまで真空化した二重壁のアンプル中で焼きなました。800° でホモゲナライズした後, すべての合金を 500° に 1000 時間加熱し,  $H_2O$  で急冷した。顕微鏡下ですべての標品は单一相の多面体構造を示す。すべての合金はまた 800°, 1000°, 1200°, 1560° で 1700, 100, 2 時間処理された。より低温に於て,  $Ti - Ti_3Sn - Zr$  系は固溶体の連続するシリーズを形成する。より高温においては相平衡は三つの二成分系図より成る複合体として記述される。このうちの二つである  $(\beta - Ti) - Ti_3Sn$  と  $Ti_3Sn - (\beta - Zr)$  は固体状態中へ限られた溶解度をもつ共融状態図であり, 残りの  $(\beta - Ti) - (\beta - Zr)$  は連続する一連の固溶体をもつ構造的状態図である。

ニホウ化ハフニウムの高温蒸発様式と熱力学的性質 (C.A. 4111)

M.C.Krupka; U.S.At.Energy Comm. LA-2611, 137 pp. (1962)

2175-500°K におけるニホウ素化ハフニウムの蒸発を研究するために Knudsen 噴出法が用いられた。ニホウ素化ハフニウムとタンクステン噴出セル物質との間に 2520°K で低融点の合金が形成するので, この方法はこれ以上の温度で使用出来ない。 $1 \times 10^{-12}$  気圧, 又はそれ以上のオーダーの真空を作ることのできる超高真空装置が設計され作成された。ニホウ素化ハフニウムは非化学量論的な組成  $HfB_{1.955 \pm 0.010}$  で 2730°K で蒸発する。Motzfeldt 法 (CA 49, 5188 g) により蒸発係数は  $0.098 \pm 0.010$  であり,  $HfB_{1.955}$  上の  $Hf$  の 2500°K における平衡分圧は

$3.1 \times 10^{-1}$  気圧±10 % であつた。 $\text{Hf B}_{1.955}(\text{s}) = \text{Hf(g)} + 1.955 \text{B(g)}$  の方程式に従つてニホウ素化ハフニウムは蒸発する。蒸発の第三法則標準熱  $\Delta H_0^0$  が  $477.8 \pm 5.5 \text{ Kcal/mole}$  であること。2000°Kにおける測定エントロピー変化  $\Delta S^0$  2000が  $100.3 \text{ e.u.}$  であることがこの反応について決定された。Hf 金属の蒸発熱は  $142 \pm 7 \text{ Kcal/mole}$  であると推論される。

溶融塩化ナトリウムと四フッ化ジルコニウムの混合物の電気分解の陽極効果 (C.A. 4456)

C.Decroly, R.Winand; J.Electrochem.Soc., 109, 443-6 (1962)

溶融  $\text{ZrF}_4$  と  $\text{NaCl}$  の  $780-950^\circ$  における電気分解において陽極が充分に大きいと、高い陽極電流密度が得られる。温度、 $\text{ZrF}_4$  の濃度、 $\text{ZrO}_2$  の添加、陽極の直径と回転の影響について研究された。25 wt.%  $\text{ZrF}_4$  と 75 wt.%  $\text{NaCl}$  に対しては、それ以下では陽極効果のみられなくなる限界電流密度 ( $1.2 \text{ amp/sq. cm}$ ) が存在する。一般に陽極効果の存在を決定する最も重要な因子は溶融電解質による電極のしわりやすさと放出される気体の性質と流体力学である。

Ti-Al 合金の電気化学的分離 (C.A. 5705)

V.S.Balikhin 他 1 名; Izv.Akcad.Nauk SSSR, Otd.Tekhn. Nauk, Met. i Toplivo 1962, No.2, 49-55

$\text{NaCl}$  溶融塩の中での Ti と Al の電位が接近していることから考えて両者の有効な電解分離は期待できない。

$\text{AlCl}_3$  の溶解度の小さい  $\text{CaCl}_2$  浴をつかえば電解精製ができる。(\*)

KCl-LiCl 溶融塩中での  $\text{K}_2\text{TiCl}_6$  の生成と熱力学的性質

(C.A. 5553)

J.H.Mui 他 1 名; Can.J.Chem., 40, 997-1008 (1962)

$\text{TiCl}_4$  は  $\text{KCl}-\text{LiCl}$  溶融塩に徐々にとけて  $\text{K}_2\text{TiCl}_6$  を生成する。420°では 1.5% 500°では 5%  $\text{TiCl}_4$  は溶解する。 $\text{K}_2\text{TiCl}_6(\text{s})$  と平衡する  $\text{TiCl}_4$  の蒸気圧は  $\log P^0 \text{cmHg} = (-5930/T) + 9.3636$  で飽和溶融塩中の圧

力は  $\log P^1 \text{ cm Hg} = (-6006/T) + 9.7328$  である。 (\*)

## B

縦型、或は傾斜反応室中においてアルカリ土類金属による 4 塩化チタンの還元によつてえられる Ti. (C.A. 1916 p)

F.K. Intezet; Ger. 1,124,247. Feb. 22, 1962;

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

### A

$\text{Et}_3\text{Al}$  の存在におけるホー素ハロゲン化物の  $\text{NaH}$ ,  $\text{KH}$  による還元による  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{KBH}_4$  の製法 (C.A. 13748)

L.I. Zakharkin, 外 1 名; Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim.

Nauk 1962, 173-4

乾燥した支持物  $\text{PhMe}$  中の  $\text{NaH}$  50 g 在  $\text{N}_2$  ガス下で, 3 ml の  $\text{Et}_3\text{Al}$  を加えて混合物は 80~5°C に熱する。80~95°C に混合物を保ち得る速さで  $\text{BCl}_3$  を加える(53 g) 90~5°C で 20 分間加熱して, 冷却濾過し,  $\text{Et}_2\text{O}$  で洗浄, diglyme で抽出すると 83% の  $\text{NaBH}_4$  が得られる。 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  との似たような反応は収率 81% である。75~80°C で  $\text{KH}$  と  $\text{BCl}_3$  から  $\text{KBH}_4$  ができる。 (\*)

固態又は液態に於けるバナジウム及びニオビウムの五酸化物の半導体的性質 (C.A. 15036)

A.I. Manakov, O.A. Esin, B.M. Lepinskikh; Dokl. Akad. Nauk SSSR 142, 1124-7 (1962)

$\text{V}_2\text{O}_5$  (I) と  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (II) の電気伝導度  $\sigma$ , 热電気効果  $\alpha$ , 及びホール常数  $R$  を

(I) IC対しては600°から1400°まで、(II)では1000°から1600°の各の融点の上下で測定している。(\*)

溶融塩電解によるTaの製造 I. Taの溶解度 ( $Ta_2O_5 - KF -$

$K_2TaF_7$  と  $Ta_2O_5 - KCl - K_2TaF_7$ ) (C.A. 117)

T.Iuchi他1名; Sci.Repts.Res.Inst.Tohoku Univ.Ser.A 13,  
456-65 (1961)

$K_2TaF_7$ , アルカリハロゲン化物,  $Ta_2O_5$  の溶融混合物の電解によつて Ta を製造した。6.8と9.4重量%  $K_2TaF_7$  の点で, それぞれ725と697°の共晶点をもつ  $KF - K_2TaF_7$  系中に錯塩  $KF \cdot K_2TaF_7$  が生成する。5.7と9.5重量%  $K_2TaF_7$  でそれぞれ69.6と69.7°の共晶点をもつ  $KCl - K_2TaF_7$  系では錯塩  $KCl \cdot K_2TaF_7$  が生成する。  $KCl$  中の  $Ta_2O_5$  の溶解度は900°で0.1%以下であり,  $KF$  中では856°で2.0%である。 $Ta_2O_5 - KF - K_2TaF_7$  系は722°で  $Ta_2O_5$  7,  $KF$  30,  $K_2TaF_6$  63%なる組成で三元共晶を示す。 $KCl - K_2TaF_7$  中の  $Ta_2O_5$  の溶解度は  $K_2TaF_7$  濃度の増加とともに増大する。

ボロンの塩化物とVA族の化合物との反応 (C.A. 382)

A.G.Garrett; Univ.Microfilms (Ann Arbor, Mich.) Order  
No. 61-5242, 61pp 論文アブストラクト 22, 2975-6 (1962)

密閉容器中での吃水の揮発性金属ハロゲン化物の調製: I. B と  $AgCl$  から吃水の  $BCl_3$  の調製 (C.A. 392)

K.H.Lieser他3名; Z.Anorg.Allgem.Chem. 313, 193-8  
(1961)

調製は真空容器中で行なわれた, 固態のBは溶融  $AgCl$  と反応する。Bは密度が小であるから融体の表面に浮び, 反応は接触面上の2つの物質の間で行なわれる。その反応は反応熱によつて加速され, 固態のAgの沈澱によつて減速される。Agは蒸発する  $BCl_3$  によつて押し出され, 流体の  $AgCl$  を通して装置の底に沈む。この妨害は600°で変化する。この温度以下では非常にゆっくりとしか加速されないが600°以上では速くなる。約70%の化学量論的な混合物から得られる最適収率は

650°で得られる。この方法は高活量の放射性揮発性金属ハロゲン化物の調製に有用である。

#### BとSiのハロゲン化物の調製 (C.A. 392)

K.H.Lieser 他3名; Z.Anorg.Allgem.Chem. 313, 199-206 (1961)

その調製は高真空中で  $BCl_3$  の場合と同様に行なわれる。 $M+nAg \times (nCuX) \rightarrow MX_n + nAg (nCu)$  ( $M=B$ 又は $Si$ ,  $X=Cl$ ,  $Br$ , 又は $I$ ) なる反応は一気圧では進行し得ないものもあるが高真空では容易に行なわれる。つぎのような  $Bi$  と  $Si$  のハロゲン化物について記載され, 検討されている。 $BCl_3$ ,  $BBr_3$ ,  $SiCl_4$ ,  $SiBr_4$ ,  $SiI_4$  ( $Si_2I_6$  を含む)。 $AgCl$  と  $Ge$  の反応は  $GeCl_4$  と  $GeCl_2$  を生じ  $AgCl + Sn$  は  $SnCl_4$  と  $SnCl_2$  の混合物を生ずる。 $AsCl_3$  と  $SbCl_3$  は同じような反応によつて得ることができる。

#### $SiCl_4$ と $SiHCl_3$ の精製に錯塩生成添加剤としてアセトニトリルの利用 (C.A. 409)

S.S.Alikberov 他3名; Zh.Neorgan.Khim. 5, 2258-60 (1960)

$SiCl_4$  (I) に対する抽出方法の利用 (cf.Ger.955,415, CA 53, 4673e) が確立されたが  $SiHCl_3$  (II) にはまだ示されていない。それは  $CH_3CN$  (III) と完全に混合することを認めた。1-2容積%含んだ(II)を蒸溜すると  $Cu$ ,  $Fe$ ,  $Al$  の塩化物の含有量を5-50倍に減少する。ホルムアミドも I と II の蒸溜に用うれば同じような効果がある。

#### $LiCl-KCl$ 共晶融体中の $V_2O_5$ の電気化学 (C.A. 581)

H.A.Laitinen 他1名; J.Electrochem. Soc. 109, 413-19 (1962)

$LiCl-KCl$  共晶融体中の  $V_2O_5$  の電気化学をいくつかの電気分析法を用いて検討した。 (\*)

KBF<sub>4</sub>—B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系の熱分析 (C.A. 1975 b)

V.G.Selivanov; Tr.Dnepropetr.Khim.-Tekhnol.Inst.

(1959) pt.1, No.12, 171-3

Bの電気分解による生産に用いられる系であつて、KBF<sub>4</sub> の m.p は 514° で共晶点は 17.5% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> で 260°C である。それで電解浴の温度は、500 ~ 600 より 300 ~ 400°C に低められた。

熱処理したケイ素の光学的吸収 (C.A. 2969)

Toshihiro Arai; J.Phys.Soc.Japan 17, 246 (1962)

450°, 真空中で 20 時間, 热処理したケイ素の結晶について液体窒素の温度で赤外吸収の新しい 9.6 μ のバンドを認めた。このバンドは四面体の SiO<sub>4</sub> コムプレックスの。

Cr—Nb と NbCr<sub>2</sub>—Ni<sub>3</sub>Nb 系の平衡状態図の定義

(C.A. 4091)

V.M.Pan.; Dopovidi Akad.Nauk Ukr. 1961, 332-4

化合物 NbCr<sub>2</sub> は 1590° で無定形の転換を行なう。Cr—Nb 系では 1585° における共融的転。1625° における包晶変換が発見された。これらの転換は NbCr<sub>2</sub> の一つのモディフィケーションから他のものへの遷移と関係している。NbCr<sub>2</sub>—NiNb の状態図では, β—NbCr<sub>2</sub> の領域の Mg Cu<sub>2</sub> 型の格子への割り込みが見られた。ε 相 (Nb(Cr, Ni)<sub>2</sub>) の分布の広範囲が Mg Zn<sub>2</sub> 型の化合物の格子と共に現われる。

高温における液体 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と炭素の反応 (C.A. 4108)

P.M.Rentzepis, D.White; U.S.Dept.Com., Office Tech.

Serv., PB Rept. 154,959, 9 pp. (1959)

1350—1650°K における B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ℓ)+C の反応が B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(g) の形成熱の最低限界を知るために研究された。B<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の形成熱の最高限界をおそらく示している文献の今までのデータと, こゝに報告されている値とを合せると, ΔH<sub>of</sub> (B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(g)) は -108 ± 3 Kcal/mole の範囲にあると考えられる。

ホウ化マグネシウムの化学的性質とマグネシウム還元法によるホウ素の  
製造法での役割 (C.A. 5553)

L.Ya.Markouskii 他1名; Zh.Prikl.Khim. 35, 723-9 (1962);  
cf. CA 54, 13962g

ホウ化マグネシウムとO, 空気, N, C の反応を検討した。空気中では 400°~600°で  $Mg B_{12} > Mg B_6 > Mg B_2$  の順に安定性が減ずる。 $Mg B_{12}$ ,  $Mg B_6$  の酸化は 550°~575° でおこり, N とは 1000~1300°まで反応しない。黒鉛とは 1800°まで反応しない。これらの結果から  $Mg B_{12}$  が B の溶剤として適当であることが分つた。

B

高純度ケイ素 (C.A. 3080p)

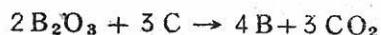
Knapsack-Griesheim A.-G.; Ger. 1,129,145 (Cl. 12 i),  
May 10, 1962 Appl. July 7, 1960

高純度のハロゲンシランを 850~1000°C 加熱した壁の上で分解させた。このシランはハロゲン化ケイ素  $Si X_4$  と大過剰の高温水素との反応で生成させたものである。混合ガスの速度は > 100 m/sec. 反応生成物は低温凝縮によつて過剰の水素から分離し、未反応の  $Si X_4$  と高級シランを分離した。得られた  $SiHCl_3$  を 1000°に加熱した石英管中に通し、ケイ素を得た。 (\*)

ホウ素の電解による製造 (C.A. 3204p)

David R.Stern; U.S. 3,030,284, Apr. 17, 1962, Appl.  
Nov. 3, 1960.

アルカリ金属のホウ酸塩から得た  $B_2O_3$  を含む溶融浴から次の反応式によつて純度のよい B を得ることができる。



最小の  $B_2O_3$  量はアルカリホウ酸塩中の  $B_2O_3$  よりも 3% 多く、最大量は 9.5% 多い。  $B_2O_3$  量の多いときの方が純度のよい B が得られる。粘度を下げ、電流密度を大にするために 10% 以下のフッ化アルカリまたはホウフッ化アルカリを加える。陽極には炭素を、陰極には軟鋼を用いる。 (\*)

## 6. RE, Th, U

### A.

U-233のUO<sub>2</sub>への拡散 (CA. 13733)

R.Lindner 外1名; Z.Naturforsch. 16a, 1378-8 (1961)

UO<sub>2</sub>へのU<sup>233</sup>の自己拡散は、X線吸収と濃度分配の直接測定法により測定された。

1300~1600 °Cで拡散係数は (H<sub>2</sub>雰囲気); D=0.23 exp (-1046 Kcal./RT) cm<sup>2</sup>/sec. である。Ar雰囲気中で900~1200 °C の範囲でわずか 52Kcal./mole の活性化エネルギーが見出された。UO<sub>2</sub> 焼結物を碎くことによつて薄いフィルムを得る工夫が述べられている。

Nb合金をクラットしたウラニウムカーバイド燃料 (CA. 13733)

J.J.Finley, 外3名; U.S.At.Energy Comm. ORO-501, 79 pp. (1961)

実験操作は、UC粉の冷間圧搾と焼結、真空熱間圧搾と液層焼結とスリップキャスティングについて述べられている。酸素の無いところでは、UCはNbと共に存し、又Nb 74% 合金やNb-0.75%Zr合金などと1000 °C 程度で共存する。

液体アンモニア中におけるUおよびU化合物の酸化 (CA. 13759)

C.J.Kershner; Univ.Microfilms, Order M61-5687, 91 pp.

溶融塩浴を用いる溶融Zn陰極へのThの電着 (CA. 13947)

R.E.Johnson; U.S.At.Energy Comm. NAA-SR-6802, 13 pp. (1962)

600 °Cの溶融LiCl-KCl-ThCl<sub>4</sub> (15% ThCl<sub>4</sub>) 浴を使って、電流効率ほとんど100%で、Thが溶融Zn陰極中に電着される。15% Th in Zn のものが得られ、Th<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub> の組成をもつている。

稀土類酸化物を含む系に於ける相平衡III  $\text{Eu}_2\text{O}_3 - \text{In}_2\text{O}_3$

(CA. 14981)

S.J.Schneider ; J.Research Natl. Bur. Standards 65A,  
429-34 (1961)

$\text{Eu}_2\text{O}_3 - \text{In}_2\text{O}_3$  系の平衡状態図を決定した。種々の混合物は焼入れした試料を X 線回折を行つて測定した。 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  と  $\text{In}_2\text{O}_3$  の融点は各々  $2240^\circ$  と  $1910^\circ$  である。融点のデータから 1:1 化合物の生成は m.  $1745^\circ$  になる。この化合物は擬六方晶で a : 3.69, c :  $12.38\text{\AA}$  である。7.3 mol %  $\text{In}_2\text{O}_3$  で  $1730^\circ$  に於ける共晶点が観察された。（\*）

高速増殖炉用核燃料としての溶融 Pu 及び U の塩化物

(CA. 15101)

M.Taube ; Symp.Power Reactor Expt., Vienna, Austria  
1961, M.1, 353-62

U と Pu を含む高速 2-region 増殖炉に対する溶融塩成分の選択の基準について論じられている。核的な基準としては、中性子吸収断面積と対数的なエネルギー減少についてであり、化学的な基準としては電気陰性度、生成自由エネルギー、融点及び蒸気圧である。（\*）

U-Th, Th-稀土類元素、及び Th-Pa-U の小型イオン交換カラムによる放射化学的分離 (CA. 15106)

M.Gasior, J.Mikulski, I.Stronski ; Nukleonika 6,  
757-64 (1961)

液態の 0.8M  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ , 0.1~0.16m $\ell$  は強酸性カチオン交換樹脂 KU-2 と Wofatite F に吸着され、 $\text{UO}_2^{++}$  は 2.2 及び 2M HCl で溶出する。残留している  $\text{Th}^{234}$  (IV) は 0.2 及び 0.3M クエン酸アンモニウムで溶出する。 $\text{Th}^{232, 234}$  (IV),  $\text{Pa}^{233}$  (V) 及び  $\text{UO}_2^{++}$  イオンの混合物は強塩基性交換体 ASD-2 によって 11.7M·HCl, 9M·HCl+M·HF, 0.1M·HCl の連続溶出で分離される。

ウラニュウムからブルトニユウムの分離 (C.A. 15109)

Forsvarets Forshningsanstalt (by H.J.A.Rydberg) ; Swed.

176,695, Sept. 26, 1961, Appl. Jan. 12, 1956.

Pu ( $\leq 1\%$ ) は、四価と 6 価の Pu の hexone に対する溶解性と三価の Pu の不溶解性を利用して、分裂生成物及び U から分離される。一方法では、U, Pu 分裂生成物を含む固態の reactor mass は、 $HNO_3$  と  $Ca(NO_3)_2$  で分解されて、 $U^{6+}$ ,  $Pu^{4+}$ ,  $Pu^{6+}$  を生成する。hexone と  $HNO_3$  を更に加えると、分裂生成物は水相に移り、 $U^{3+}$ ,  $Pu^{4+}$ ,  $Pu^{6+}$  は hexone 相に移る。分離後、 $U^{4+}$  と  $HNO_3$  の溶液に hexone 溶液を加えると、 $Pu^{4+}$  と  $Pu^{6+}$  は  $Pu^{3+}$  に還元される。(\*)

濃縮鉱酸中のランサナイトとアクチナイトのイオン交換に関する研究

(C.A. 15119)

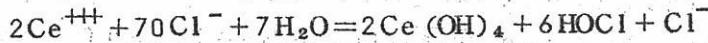
Gregory R. Choppin, Robert H. Dinius ; Inorg. Chem. 1,  
140-5 (1962)

媒質として Dowex-50 4% DVB を使って  $HCl$ ,  $HBr$ ,  $HI$ ,  $HCIO_4$  中でランサナイトとアクチナイトによつてつくられた complex に関する過去の研究を実証する試みがなされている。放射性同位元素は、正確で敏速な結果が得られる時に使用している。結果と一致せず、新しい解釈を提議している。

セリウムと次亜塩素酸化合物の反応 (C.A. 15119)

A.A. Ivakin ; Zh. Prikl. Khim. 35, 245-50 (1962)

$CeCl_3$  と  $NaOCl$  の  $25^\circ$  に於ける反応を、種々の量の  $H_2O$  と  $50m\ell$ . 0.058M.  $CeCl_3$  から  $100m\ell$  の  $NaOCl$  を加えることによつてしらべている。 $NaOCl$  :  $CeCl_3$  のモル比  $R > 0.6$  の溶液では pH はごくわずか減少するが  $R$  が  $4 \sim 5$  では pH は急激に減少する。活性 Cl 量は  $R \sim 0.5$  の時に増加する。残留物中の Ce の量は  $R$  と共に増加する。結果は次の反応で示される。



Aspartic acid によるランタン, セリウム, プラセオジユウム及び  
ネオジユウムの complexes の安定性 (CA. 15119)

I.M.Batyaev, S.V.Larionov, V.M.Shul'man; Zh.Neorgan. Khim. 6, 153-6 (1961)

complex  $MA^+$  と  $MA_2^-$  ( $M=La, Ce, Pr, Nd$ ;  $AH_2$ =aspartic acid) の安定常数  $K_1 = [MA^+] / [M^{++}] [A^-]$  と  $K_2 = [MA_2^-] / [MA^+]$  ( $A^-$ ) を  $0.001MAH_2$  と  $0.1M \cdot MCl_3$  (分子比; 各々  $1:1$  と  $2:1$ ) の  $0.1N KOH$  液による  $25^\circ$  の電圧滴定によつて決定した。グラフと計算から次の値を得た。  
 $La$  5.0 と 4.2,  $Ce$  5.2-5.3 と 4.6,  $Pr$  5.4-5.5 と 4.8,  $Nd$  5.5-5.6 と 4.9。(\*)

ウラニウムの化学濃縮の簡素化 (CA. 15120)

N.P.Galkin, V.A.Shubin, A.S.Krylov; Zh.Neorgan. Khim. 6, 2325-8 (1961)

H による U (VI) の還元を  $M_2(UO_2)_2SO_4(OH)_4$  (I), ( $M=NH_4^+$  or  $Na^+$ ) でしらべた。I は  $80^\circ$  に於て  $50\%$  の  $UO_2SO_4/\ell$  を含む溶液から  $NH_4OH$  或は  $NaOH$  で沈澱させてつくる。I ( $M=NH_4^+$ ) を H 中で加熱すると分解して  $UO_2SO_4$ ,  $UO_3$ ,  $2NH_3$ ,  $3H_2O$  が出来る。 $550^\circ$  で,  $3UO_3 \rightarrow U_3O_8 + 0.5O_2$  がおこる。 $UO_2$  と  $U_3O_8$  は H で還元されて  $UO_2$  と  $H_2O$  になり,  $UO_2SO_4$  は  $UO_2$ ,  $H_2O$ ,  $H_2S$  に還元される。 $Na_2(UO_2)SO_4(OH)_4$  (II) の熱分解は階段的におこり, 最初に  $NaOH$ ,  $UO_3$ ,  $H_2O$  が出来, 更に  $NaOH$  は  $UO_3$  と反応して  $Na_2U_2O_7$  をつくり,  $UO_2SO_4$  と反応して,  $Na_2SO_4$  と  $UO_3$  をつくる。(\*)

陽イオン交換樹脂による Th の吸着 (CA. 95)

A.I.Zhukov. 他 2 名; Zh.Neorgan. Khim. 7, 915-20 (1962)

加水分解していない Th イオンのミリ当量 x で現わされる Th の吸着能に対する Th イオンの加水分解の影響を KU-1, KU-2, Wofatite, SBS-1 と云うイオン交換樹脂を用いて  $18^\circ C$  で研究した。吸着した Th は  $N \cdot NH_4NO_3$  又は  $NH_4Cl$  ( $pH 5.0$ ) で溶離した。溶離は  $2nH_2SO_4$  でも完成される。 $Cl^-$  と  $NO_3^-$  溶液から求めた x の値は異なる。吸着した Th の量はイオン交換樹脂中の OH グループによつ

て計算することは出来ない。ある量の Th は加水分解した型で吸着されているようであり、x は溶液の pH とイオン交換樹脂の膨潤性の函数となるように思われる。（\*）

硫酸溶液からシクロヘキシルとベンジルアルキルアミンによる U (VI) の抽出 (C.A. 132)

T.Sato ; J.Appl.Chem. (London) 12, 130-5 (1962)

硫酸溶液と  $\text{CHCl}_3$  又は  $\text{C}_6\text{H}_6$  シクロヘキシルとベンジルーアルキルアミン溶液間の U (VI) の分配について研究した。

得られた有機相は赤外線スペクトルにより検討し、ウラニウムの抽出機構について議論した。

TBP による硝酸トリウムの抽出 (C.A. 135)

K.Pan 他2名 ; J.Chinese Chem.Soc.Ser. 117, 11-19 (1960)  
(in English)

$\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  - TBP の拡散比 (I) を EDTA による滴定と  $\text{UX}_1$  を追跡子とした放射化分析によって研究した。（\*）

水溶液中でのアルカリとアルカリ土類ウラン酸塩の生成

(C.A. 373)

A.Chambionnat ; Compt.Rend. 254, 2345-7 (1962)

常温での  $\text{UO}_2^{++}$  塩水溶液と  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  との反応を電位差測定、電導度測定、化学分析などによって研究した。つぎの反応を主張した。

- (1)  $6\text{UO}_2\text{Cl}_2 + 10\text{MOH} \rightarrow 10\text{MC}_1 + \{ (\text{UO}_2(\text{OH})_2)_5\text{UO}_2 \} \text{Cl}_2$ ,
- (2)  $\{ (\text{UO}_2(\text{OH})_2)_5\text{UO}_2 \} \text{Cl}_2 + 4\text{MOH} \rightarrow 2\text{MC}_1 + \text{M}_2 \{ \text{U}(\text{UO}_2(\text{OH})_2)_5\text{UO}_2\text{O}_2 \} + 2\text{H}_2\text{O}$
- (3)  $\text{M}_2 \{ (\text{UO}_2(\text{OH})_2)_5\text{UO}_2\text{O}_2 \} + 4\text{MOH} \rightarrow 3\text{M}_2 \{ (\text{UO}_2(\text{OH})_2)_5\text{UO}_2\text{O}_2 \} + 4\text{H}_2\text{O}$

$\text{M}$  は  $\text{Li}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ , 又は  $1/2 \text{Ca}$  である。  $\text{Ca}$  の場合,  $\text{Ca} \{ (\text{UO}_2(\text{OH})_2)_5\text{UO}_2\text{O}_2 \} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{Ca}(\text{UO}_2)\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

E<sub>r</sub>とTmのイオン交換分離におよぼす温度と流速の影響

(C.A. 380)

I.L.Sellers他1名; U.S.At.Energy Comm. 1S-220, 49 pp.  
(1960)

イオン交換樹脂を用いたE<sub>r</sub>とTmの分離におよぼす流速と温度の影響はイオン交換機構の理論を推察する。(\*)

トリウム製造の冶金学 (C.A. 478)

B.Prakash他2名; Rev.Ser.Intern.At.Energy Agency  
1962, 9-56

参考文献 80

NaCl-KCl融体中のU<sup>+++</sup>/U<sup>4+</sup>系の酸化・還元ポテンシャル

(C.A. 582)

M.V.Smirnov他1名; Dokl.Akad.Nauk.SSSR 141, 904-7  
(1961)

NaCl-KCl等モル融体中で690~810°温度範囲においてU<sup>+++</sup>/U<sup>4+</sup>の酸化還元ポテンシャルを決定した。標準電極としては、Cl電極を選び、電位決定は金属ウラニウムでNaCl-KCl融体中のUCl<sub>4</sub>を電位差滴定する方法を用いた。電解液を攪拌するために連続的に回転したPt又はMo線をポテンシャル測定のための指示電極として用いた。実験的に求めた関係E<sub>u<sup>+++</sup>/u<sup>4+</sup></sub>= -1.906 + 4.83 × 10<sup>-4</sup> T ± 0.003 V (Cl電極を標準)が温度の函数としてポテンシャルを現わしている。NaCl-KCl融体中のUの平衡電位を測定することによって(標準Cl電極) E<sub>u<sup>0</sup>/u<sup>+++</sup></sub>= -3.010 + 6.65 × 10<sup>-4</sup> T Vと云う関係を得た。これから標準のU/U<sup>4+</sup>電極電位E<sub>u<sup>0</sup>/u<sup>4+</sup></sub>= -2.734 × 6.14 × 10<sup>-4</sup> T Vの値を計算することが出来る。NaCl-KCl融体中のUCl<sub>4</sub>の状態を示す多くの熱力学的数値が、この最後のポテンシャル値から計算される。

ウラン酸化物系における相関係と平衡相 (C.A. 1610 b)

L.E.J.Roberts, 他1名; J.Inorg.Nucl.Chem. 22, 213-29

(1961)

$\text{UO}_{2.00 \sim 2.30}$  の範囲における  $\text{UO}_{2+x} - \text{U}_4\text{O}_9 - \text{UO}_{2.61}$  固体平衡において、  
1000 ~ 1450 °C の範囲で測定された酸素の平衡圧は 1123 °C で空点を示す。この  
温度において  $\text{U}_4\text{O}_9$  は  $\text{UO}_{2.25}$  より O の多い化合物ではない。この相状態図部分が作ら  
れ、 $\text{UO}_2$  と  $\text{U}_3\text{O}_8$  の間のすべての相に対するデータから熱力学的函数が計算された。

厚子炉燃料としての  $\text{UO}_2$  (C.A. 1817c)

L.Halle 外 1名; Atompraxis 8, 74-9 (1962)

$\text{UO}_2$  の性質とその準備が記されている。その方法は、 $\text{UO}_2$  ペレットを造る ASEA  
の方法である。

溶融  $\text{UO}_2$  の予備、照射 (C.A. 1819b)

G.Rolland; U.S.At.Energy Comm. DP-662, 29 pp. (1962)

O/U の比が 20.87, 2:18.2 の  $\text{UO}_2$  融体の 4 つの型にはめられた棒が 3.7 ~ 7.9  
kw/ft のパワーで 1580 ~ 3390 Mw-day/ton. の照射がなされた。寸法における  
変化や、損失はなく、N・CO<sub>2</sub> が主な照射生成物であつた。内部の結晶粒粗大が示  
され、燃料の最高使用温度は 1500 ~ 1700 °C である。

ウラン炭化物燃料の酸化還元再生 (C.A. 1822i)

W.G.Smiley; U.S.At.Energy Comm. NAA-SR-6976, 21 pp

(1962)

1300 ~ 1700 °C で真空中で実施する黒鉛粉末による  $\text{UO}_2$  の炭素熱還元の研究を  
含む、UC の酸化還元再生の研究である。

$\text{UO}_2 + 3\text{C} \rightarrow \text{UC} + 2\text{CO}$  の反応速度は CO の発生に対して 2 次的でありその速度  
恒数  $k(\text{hrs}^{-1})$  は  $\log k = 9.82 - 1.0082/T$  である。

データは活性化エネルギーが吸熱反応の反応熱と等しいという仮説とよく一致した。(\*)

溶融 KC<sub>1</sub>-LiCl/Zn 系中の酸化、還元反応によって、U から種々な  
成分の分離 (C.A. 1825i)

P.chiotti 他 1 名; U.S.At.Energy.Com. IS 286, 67 pp (1961)

ZnCl<sub>2</sub>による酸化や、Mgによる還元によって溶融塩-Zn系の二相間における、Uや、他のメタルの移行の研究であつて、測定は500~700°CでTaの容器中で実施された。KC1-LiCl共晶(44.4%LiCl)とZn相とがそれらのmp. b.p.が低いという理由でえらばれている。分配係数や、Knの値は、有用な熱力学的データであり、金属融液のあるものに対して活量係数が与えられている。(\*)

#### 酸素雰囲気中におけるアルカリ・シリケートとU<sub>3</sub>O<sub>9</sub>との反応

(C.A. 1870a)

Vikt.I.Spitsyn外3名; Issled.v Obl.Khim.Urana, Sb.Statei (1961) 203-8

次の系における色ガラスの形成のプロセスの性質が研究された。U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-Na<sub>2</sub>SiO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> (I), U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-O<sub>2</sub> (II), U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-K<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-O<sub>2</sub> (III) 800~950°ではIにおいてU:Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>のモル比が1:20~3:1;又IIにおいてU:Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>=1:5~3:1でNa<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub>が形成された。IIにおいては、K<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub>は、U:K<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の最初の比が1:5~1:4で形成される。2:1, 3:1混合物では、トリウラネイトが形成する。ウランシリケートだけでなく混合シリケートもこの系では形成される。

#### 2, 3のウラン酸塩のX線回折による研究 (C.A. 3063)

L.M.Kovba外3名; Issled.v Obl.Khim.Urana, Sb.Statei  
1961, 15

単結晶を用いてβ-CdUO<sub>4</sub>, PbUO<sub>4</sub>およびα-Na<sub>2</sub>UO<sub>4</sub>の結晶構造を調べた。前2結晶はそれぞれU<sub>3</sub>O<sub>8</sub>と過剰のCdCl<sub>2</sub>あるいはPbCl<sub>2</sub>を溶融して得たものである。β-CdUO<sub>4</sub>およびα-Na<sub>2</sub>UO<sub>4</sub>の構造は共通の軸を有する八面体間の(UO<sub>2</sub>)O<sub>2</sub>のエンドレスチエンからなっている。U-U間の最短距離がこれらのチエンの長さに相当する。(\*)

#### 乾式法によって得たウラン酸カリウムの組成 (C.A. 3063)

K.M.Efremova外2名; Issled.v Obl.Khim.Urana, Sb.Statei  
1961, 37

モル比3:1から1:6までの $K_2CO_3$ - $UO_3$ 混合物およびモル比3:1から1:2の $K_2CO_3$ - $U_3O_8$ の混合物を温度記録図およびX線分析によって分析した。最初の組成とは無関係にまず $K_2U_2O_7$ を生じる。このものは過剰の $K_2CO_3$ あるいはウラニウム酸化物と反応して $K_4UO_5$ ,  $K_2UO_4$ および $K_2U_3O_{10}$ を生成する。後者は $U_3O_8$ と反応してテトラおよびヘキサウラン酸塩を生じる。(\*)

#### 無水ウラン酸リチウム (C.A. 3064)

K.M.Efremova 外2名; Issled.v.Obl.Khim.Urana,Sb.Statei  
1961, 55

モル比3:1から1:6で混合した $Li_2CO_3$ と $UO_3$ の反応で, 600~50°あるいは1000°で $Li_2UO_5$ ,  $\beta-Li_2UO_4$ ,  $\alpha-Li_2UO_4$ ,  $Li_2U_2O_7$ および $Li_2U_3O_{10}$ がえられる。最初にあげた化合物の格子パラメータは  $a=5.62$ ,  $C=12.26\text{ \AA}$ , 計算値で  $d=7.62$  実測値  $d=7.23$ ,  $z=2$  である。 $\alpha-Li_2UO_4$ を1300°で6h加熱すると $\beta-Li_2UO_4$ 六方晶系に変わる。 $a=3.904$ ,  $C=16.49\text{ \AA}$ ,  $z=3$ , 実測値  $d$  は4.84である。(\*)

#### 無水ウラン酸セシウム (C.A. 3064)

K.M.Efremova外2名; Issled.v.Obl.Khim.Urana,Sb.Statei  
1961, 50

$Cs_2CO_3$ - $UO_3$ 系において次の化合物を確認した。 $Cs_2UO_4$ ,  $Cs_2U_2O_7$ ,  $Cs_2U_3O_{10}$ ,  $Cs_2U_4O_{13}$ および $Cs_2U_6O_{19}$ ・ $Cs_2UO_4$ である。これらは中間物の $Cs_2U_2O_7$ を経て生成する。後の3者は985~1000°で分解する。

#### 乾式法によって得られたウラン酸ルビジウムの組成 (C.A. 3064)

E.A.Ippolitova 外4名; Issled.v.Obl.Khim.Urana,Sb.Statei  
1961, 44

$Rb_2CO_3$ と $UO_3$ から次の化合物を得た。 $Rb_4UO_5$ ,  $Rb_2UO_4$ ,  $Rb_2U_2O_7$ ,  $Rb_2U_4O_{13}$ および $Rb_2U_6O_{19}$ である。前2者は中間物 $Rb_2U_2O_7$ を経て生成する。 $Rb_4UO_5$ の格子パラメータを正方晶系と仮定して計算すると  $a=8.16$ ,  $C=13.7\text{ \AA}$  で, 計算値で  $d=6.00$ , 実測値は5.61である。 $z=4$  (\*)

イタリヤ産鉱石よりウラニウムの抽出 (C.A. 3114)

Antonio Catino ; Ann. Chim. (Rome) 52, 160 (1962)

ウラニウム含有量の少ない (~0.2%) 鉱石からウラニウムを抽出する方法について実験した。2成分混合液  $\text{AcCH}_2\text{COCH}_3 - \text{CHCl}_3$  を用いて向流法によつて抽出した。 $\text{HCl}$  で浸出してえられる大部分の不純物は前記の混合液 (1:1) による  $\text{pH} \sim 0.65$  での抽出によつて除去することができる。 $\text{Cu}^{2+}$  は鉄粉によつて沈殿する。その他の不純物は  $\text{HCl}$  で  $\text{pH} \sim 1.65$  に酸性とした水溶液と前記混合物 (1:1) との向流混合によつて分離できる。(\*)

金属サマリウムとユーロピウムの精製条件 (C.A. 3152)

Charlotte Henry la Blanchetais ; Compt. Rend. 254, 2785 (1962)

金属EuとSmはDaane らの方法 (CA 48, 69 b) で製造した。これらの金属中にはそれぞれ相当量の  $\text{EuO}$  あるいは  $\text{SmO}$  が含まれていた。これらの金属は昇華法によつて精製することができた。温度は Eu の場合は  $800^\circ$  以下, Sm の場合は  $800 - 50^\circ$  以下である。昇華金属は再融解した。

ウラニウム酸化物の融解塩電解による铸造金属ウラニウムの製造

(C.A. 3153a)

W.Ratalski 他1名 ; Polish Acad. Sci., Inst. Nucl. Res. Rept. M 204/IV, 1 (1960)

铸造金属ウラニウムは,  $\text{BaF}_2$  40モル%,  $\text{MgF}_2$  40モル%,  $\text{UF}_4$  20モル%の混合物とウラニウム酸化物の電解によつて製造した。電解条件は温度  $1200^\circ$ , アルゴン気流中で, モリブデンを陰極とし,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  隔膜によつて陰極と陽極を分離し, ニッケル製ルツボを陽極として用いた。電流密度は  $350 \sim 400 \text{ A}/\text{dm}^2$  である。電流効率は 40.6% であつた。(\*)

周期的加熱によるウラニウム試料の組織とその大きさの変化の関係

(C.A. 3154)

S.F.Kovtun外1名 ; Fiz. Metal. i Metalloved. 13, 316 (1962)

種々のU(ロールしたもの, 引きのばしたもの, 鋳造したもの)を直径3.75mm, 長さ60mmの丸棒にして周期的(最高320サイクル)に加熱した。加熱方法は温度上昇速度40°/minで950°とし15minその温度に保つた後空気中で室温まで冷却する。周期的加熱を行なつた試料は顕著な組織を有している。試料の長さの相対変化( $\Delta l/l\%$ )を3種のUの周期的加熱回数の函数とすると長さの変化の値はUの経験によつて變る。 (\*)

#### ウラニウム含有量の多いウラニウム-ケイ素-アルミニウム合金の組織

(C.A. 3157)

Guenter Petzow 外1名; Z.Metallk. 53, 248 (1962):

3成分系U-Si-Alの細片を調べるために種々の物理的方法例えは熱分析, X線写真, 微小カタサ測定などを用いた。次方程式で示されるような4種類の4相反応が認められた。960°で溶融するもの =  $\gamma$ -U + U<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> + UAl<sub>2</sub>,  
800°で  $\gamma$ -U + U<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> = U<sub>3</sub>Si + UAl<sub>2</sub>,  
730°で  $\gamma$ -U =  $\beta$ -U + U<sub>3</sub>Si + UAl<sub>2</sub>,  
580°で  $\beta$ -U =  $\alpha$ -U + U<sub>3</sub>Si + UAl<sub>2</sub> (\*)

#### 核的純度の金属ウラニウム中の含有物 (C.A. 3158)

Heraldo Biloni 外3名; Arg., Rep., Com.Nac. Energia At., Informe #51, 3 (1951)

核的純度のウラニウム中の含有物を全相学的に分析した。含有物はUC, UH<sub>3</sub>, CaF<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub>, UO<sub>2</sub>, UO, UN および錯化合物などである。ウラニウム中に一般的に存在するmol. structureの存在を考察し, AlおよびFe含有量の低いU-Al合金, およびU-Fe合金の分析例を示した。

#### 再結晶による希土類元素の塩の精製 (C.A. 3248 a)

N.N.Mironov 外1名; Tr. po Khim. Tekhnol. 2, #3, 527 (1959)

希土類の塩の再結晶による精製について検討した。FeおよびMn不純物は希土類硫酸塩から2~3回の再結晶によつて分離できる。Mnは1回の再結晶で除去できるし,

FeおよびMn イオンは硫酸塩溶液を酸性にして再結晶すると効果的に除去することができる。

トリウムの粉末を製造する水素化合物法 (C.A. 5679)

R.H.Witt 他2名; U.S. At.Energy Comm. SEP-221, 30 pp.

(1956)

ThH<sub>2</sub> と ThH<sub>4</sub> の低高水素化物のサイクルを用いるトリウムの製造法 (\*)

希土類金属の精製 (C.A. 5757)

Benard Love 他1名; Ultrapurif. Semicond. Mater.,

Proc. Conf., Boston, Mass. 1961, 145-63 (Pub. 1962)

希土類金属の精製法について混合希土類元素の分離と分離されたものの金属への還元の二つの観点から、種々な方法について論議した。 (\*)

## B.

Th, Pu から U の分離 (C.A. 1828g)

W.L.Lyon; U.S. 3,030,176. Apr. 17 (1962)

Th や Pu から、U が溶融塩混合物中で攪拌することによって分離された。この場合、塩化法で融体にとけやすい  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  にしておかれる。  $\text{ThO}_2$  は不溶解、  $\text{PuO}_2$  は不溶解に近いので濾過で除かれる。この濾過は Mg, Zn にて処理することによってなされる。 $\text{UO}_2$  は沈殿し、濾過で回収される。塩は、NaCl-KCl 共晶と、actinide 酸化物とより成り 700~800 °C で操作される。

## 7. ハロゲン

### A.

Na と Cd の臭化物と沃化物の相互系の溶融状態図 (C.A. 122)

I.I.Ilyasov 他3名; Zh.Neorgan.Khim. 7, 618-20 (1962)

visual-polythermal 法によつて Na, Cd || Br, I 系について研究した。

Na<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>-CdI<sub>2</sub> と CdBr<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>I<sub>2</sub> の対角面は 316° の融点をもつ 24%

Na<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> なる点と融点 333° の 3.15% Na<sub>2</sub>I<sub>2</sub> なる点の共晶において交わる 2 つの部分からなる。7 つの内面によつて決定される 2NaI · CdI<sub>2</sub> の結晶範囲は Na<sub>2</sub>I<sub>2</sub> 24.5%, CdBr<sub>2</sub> 20%, CdI<sub>2</sub> 55.5% を含んだ 312° の点で結合する。その系の液相面は 固溶体 Na<sub>2</sub>(Br<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>), Cd(Br<sub>2</sub>I<sub>2</sub>) と化合物 2NaI · CdI<sub>2</sub> の結晶範囲からなる。(\*)

数種の金属塩化物の臭化反応 (C.A. 380)

V.A.Khromava; Uch.Zap.Krasnoyarsk. Gos.Ped.Inst. 15, 136-45 (1959)

250, 300, 350°において Br の分圧が 35-107 mm の時, Na, K, Pb, Cs, Sr, Ba の塩化物は一部それぞれの臭化物に変化する。これらの臭化反応の速度は 塩化物中に含まれる陽イオンの原子量によって左右され, そして平衡条件によつて左右されるようにも思われる。塩化物の臭化物に変化する度合が Br 蒸気の 35~100 mm と云う圧力によると云うことを現わす実験式が求められた。その結果より臭化反応の機構について考察した。

NdCl<sub>3</sub>-FeCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>2</sub>-NaCl, FeCl<sub>2</sub>-KCl, FeCl<sub>2</sub>-CsCl, NbCl<sub>3</sub>-FeCl<sub>2</sub>-KCl 系の熱分析 (C.A. 397)

V.I.Ivanov 他2名; Zh.Neorgan.Khim. 5, 1248-53 (1960)

FeCl<sub>2</sub>-NaCl, FeCl<sub>2</sub>-KCl, FeCl<sub>2</sub>-CsCl の溶融状態図は FeCl<sub>2</sub> と

アルカリ金属塩化物との化合物の安定性が Na から Cs まで増加することを示している。

FeCl<sub>2</sub> - NdCl<sub>3</sub> と NdCl<sub>3</sub> - FeCl<sub>2</sub> - KCl 系について研究したところ、緒者はその化合物が全濃度範囲にわたって拡がっていることを認めた。

#### KBr - CdBr<sub>2</sub> - PbBr<sub>2</sub> 三元系の溶融状態図 (C.A. 397)

I.I.Ilyasoy 他2名; Zh.Neorgan.Khim. 5, 664-7 (1960)

visual-polythermal 分析法によつて KBr - CdBr<sub>2</sub> - PbBr<sub>2</sub> 系について研究した。錯塩生成の能力の差異と臭化物系間の三角形について研究した。錯塩生成の能力の差異と臭化物系間の三角形について研究した。同じ金属の塩化物系は既に研究されているが、共晶温度は臭化物系の方が低く、最低は塩化物系の場合が 320 °であるが臭化物系は 273 °である。

#### 1600 ° ~ 2500 °K における溶融金属弗化物の密度の実験的決定

(C.A. 1573h)

J.A.Cahill; U.S.Dept.Com., Office.Tech.Serv., P.B

Rept 145, 363, 43 p (1959)

アルカリ土類と二つの希有元素の弗化物の融体の密度の測定が黒鉛ルツボと、Wの沈みの変化によつて 1600 ~ 2500 °K でなされた。これら弗化物の密度の値は、次式による。

- (1) MgF<sub>2</sub>, D = 3.2350 - 5.238 × 10<sup>-4</sup> T ; (2) CaF<sub>2</sub>, D = 3.1792 - 3.194 × 10<sup>-4</sup> T ; (3) SrF<sub>2</sub>, D = 4.7843 - 7.508 × 10<sup>-4</sup> T ; (4) BaF<sub>2</sub>, D = 5.7746 - 9.988 × 10<sup>-4</sup> T ; (5) LaF<sub>3</sub>, D = 5.7926 - 6.820 × 10<sup>-4</sup> T ; (6) CeF<sub>3</sub>, D = 6.2531 - 9.360 × 10<sup>-4</sup> T 熱膨脹とモル容積が計算された。モル容積の値は、アルカリ土類弗化物では週期率表の週期に対して直線的である。

#### UF<sub>6</sub> - NH<sub>4</sub>F 系 (C.A. 1613b)

B.Valavsek; Croat.Chem.Acta. 33, 181-6 (1961)

UF<sub>6</sub> - gas (I) と NH<sub>4</sub>F (固体) (II) との反応は、(I) と (II) の比によって生成物に限界がある。I : II の比は、1 : 1.60 ~ 1 : 4.46 にわたつて変化された。

C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> 中に浮遊している II 中に I が凝集することによって NH<sub>4</sub>UF<sub>6</sub> (III) がえられる。

X線は観察によれば I は立方正形で ( $a = 13.11 \text{ \AA}$ ) で II , I とは異つている。

### 溶融アルカリ金属ハロゲン化物の熱力学 (C.A. 1630 a)

J. Lumsden ; Dis. Faraday Soc., 32, 138-46 (1961)

共通アニオンをもつた2つの溶融アルカリ金属ハロゲン化物の混合熱が、イオン間隔カチオン内の分散力に対するロンドン常数、アニオンの分極から計算された。

これらの計算から求めた熱力学的性質は他の実験データとよく一致した。この処理は多成分系へ拡張された。

### ZrF<sub>4</sub> の高温エントロピー・含熱量、溶融熱、融点 (C.A. 1632 b)

R.A. McDonald 他2名; J. Chem. Eng. Data 7, 1, 83 (1962)

300 °K から 1200 °K における ZrF<sub>4</sub> のエンタルピーと、含熱量が測定された。融解熱は、15,350 ± 100 cal/mole で m.p は 1205 °K ± 2 °K

### 2属元素の酸化物、ハロゲン化物の電気伝導度 (C.A. 1673 h)

A.A. Vorob'ev. 外1名; Izv. Tomskogo Politekhn. Inst. 95, 325-30 (1958)

Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn の酸化物、Ca, Sr, Ba のハロゲン化物の電気伝導度の温度による変化が測定され、比較が、結晶格子エネルギーによってなされた。

同一実験条件の下では、電導度は物質の結晶の格子エネルギーの減少によって増大する。電流の流れの活性化エネルギーは、結晶格子エネルギーの減少で減ずる。電気伝導度や活性化エネルギーは、物質の基本的化学特性と関連があり、化合物中の結晶格子のエネルギーによって決定される。

### 溶融塩中の Pt の電極機能 (C.A. 1975 d)

Yu.K. Delimarskii 外2名; Ukr. Khim. Zh. 27, 760-6 (1961)

Sn-Na 合金 | ガラス | NaNO<sub>3</sub>-NaCl 融体 | ガラス | Sn-Na 電池の1つの電極成分が空気と接触するならば Ar とでも影響がない、Pt | NaNO<sub>3</sub>-NaCl 融体 | ガラス | Sn-Na 電池の電圧は 550 °Cにおいて、空気と接觸する方が Ar より 0.073-0.108 V 大きい。電圧は、NaCl の増大によって、減少する。KC1 の

含有量の増大によって，Pt | PbCl<sub>2</sub> - KC<sub>1</sub> 融体 | Pb。電池は 550 °Cにおいて，空気との接触では変化はないが，Ar では，K の影響によって増大する。同様の事が Pt | AgCl - KC<sub>1</sub> | アスペスト | AgCl - KC<sub>1</sub> | Pt 電池でもある。Pt | Pt<sup>++</sup> (LiCl - KC<sub>1</sub>) || Pt<sup>++</sup> (LiCl - KC<sub>1</sub>) | Pt 電池は，正常に挙動する。Pt の表面は，酸化物でおわかれず，イオンに対して滲透的である。

#### BiCl<sub>3</sub> とアルカリ塩化物との反応 (C.A. 1848e)

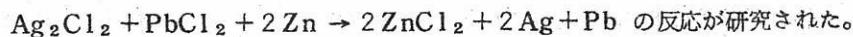
I.F.Nichkov. 外2名; Dokl Akad Nauk SSSR. 141, 1113-16 (1961)

NaCl : KC<sub>1</sub>, 1:1 の混合物に Bi が 1.13, 3.05, 12.06 wt % 含まれた混合物の e.m.f が 700 - 850 °C で測定され，次のとく与えられる。  
 $-1.438 + 2.78 \times 10^{-4} T = E_1$ ,  $-1.404 + 2.73 \times 10^{-4} T = E_2$ ,  $-1.370 + 2.83 \times 10^{-4} T = E_3$

試験式では  $E_1 = 1.001 - 0.0650 \log [Bi](700^\circ\text{C})$ ,  $E_2 = 0.983 - 0.0665 \log [Bi](750^\circ)$ ,  $E_3 = 0.963 - 0.0695 \log [Bi](800^\circ)$  でネルンスト式とよく合う。

#### Si, Pb の塩化物と Zn との反応 (C.A. 1849b)

A.P.Palkin 外1名; Zh.Neorgan.Khim. 5, 1555-8 (1960)



反応中の金属の置換は，段階的でおこり，Ag は Zn で初めに置換される。反応は ZnCl<sub>2</sub> - Ag - Pb 安定系の形成のため不可逆である。

#### 溶融ハライドから K の多い濃縮液によって Na - K 合金の電極沈殿の特性 (C.A. 1978d)

L.M.Monastyrskii; Tr.po.Khimii i Khim. Tekhnol. 2, 340-3 (1960)

電解が 1.6 m<sup>3</sup> の容積のパイロットプラントでなされた。7.9 V にて，7000 A で陰極の電流密度は 0.68 A/cm<sup>2</sup> である。NaCl - KC<sub>1</sub> - NaF 混合物が電解され，K の濃度は 20 から 88 % に 31 日内で上昇する。そして，20 日で 20 % に減ずる。合金中

のkの濃度は、KC1が~60%に達すると、10%までは直線的に増加する。電流効率は合金中のkが2%で50%であり、kが30%では30%に減じる。(\*)

NF<sub>2</sub>の赤外スペクトル (C.A. 2994)

Frederic A. Johnson外1名; Inorg. Chem. 1, 431 (1962)

N<sub>2</sub>F<sub>4</sub>共存下でNF<sub>2</sub>の赤外スペクトルを調べた。2フツ化アミノラジカルNF<sub>2</sub>は920, 980および730cm<sup>-1</sup>で強いバンドを示した。また1100cm<sup>-1</sup>で弱い拡がったピークを有している。

フッ素とオゾンの光化学反応 (C.A. 3006)

E.H. Staricco外2名; Z. Physik. Chem. 31, 385 (1962)

0°と20°で3650 Åの光線を用い、F-O<sub>3</sub>系を試験した。大きいチエン長さの連鎖反応における照射中に生成するフッ素原子によってオゾンは分解される。O<sub>3</sub>の分解の速度方程式は-d(O<sub>3</sub>)/dT=k(J<sub>abs</sub>)である。20°での量子収率は4.6×10<sup>-3</sup> mol s/hνである。反応の温度係数は1.19/10°である。(\*)

NdCl<sub>3</sub>-FeCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>2</sub>-NaCl, FeCl<sub>2</sub>-KC1, FeCl<sub>2</sub>-CsCl, NdCl<sub>3</sub>-FeCl<sub>2</sub>-KC1系の熱解析 (C.A. 4094)

V.I. Ionov, I.S. Morozov, B.G. Korshunov; Zh. Neorgan. Khim. 5, 1248-53 (1960).

Nd, Na, K, Csの塩化物とFeCl<sub>2</sub>との系の状態図が冷却曲線から決定された。NdCl<sub>2</sub>-FeCl<sub>2</sub>は59.8 mol.% FeCl<sub>2</sub>で共融状態ありm. 608°である。FeCl<sub>2</sub>-NaClは44.0 mol.%で共融状態あり,m. 370°である。FeCl<sub>2</sub>-KC1は二つの化合物をつくる。即ちKFeCl<sub>3</sub>(m. 385°)とK<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub>(367°で包晶点)また二つの無定形転化物を322°と240°においてつくる。(\*)

SiI<sub>4</sub>-BI<sub>3</sub>とSiI<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>I<sub>6</sub>系 (C.A. 4095)

L.A. Nisel'son, V.N. Chernyaev; Zh. Neorgan. Khim. 5, 1564-6 (1960)

SiI<sub>4</sub>-BI<sub>3</sub>とSiI<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>I<sub>6</sub>系の相平衡が熱解析法によつて研究された。こ

これらの系は液相曲線が Shreider 方程式に合致する限り、理想的である。またこれらの系は沸点からみられる限りにおいては Raoult の法則に従う。これらの系の熱解析に関する表と沸点と、相平衡図が示されている。

#### 溶融ハロゲン化物中の $\text{CO}_2$ の溶解度について (C.A. 4106)

K. Grjotheim, P. Heggelund, C. Krohn, K. Motzfeldt; Acta Chem. Scand. 16, 689-94 (1962)

溶融  $\text{NaCl}$  と  $\text{KCl}$  中の  $\text{CO}_2$  の溶解度が  $810 - 950^\circ$ ,  $\text{CO}_2$  1気圧の下で決定された。溶媒  $m\ell$  につき  $\text{CO}_2$  のモルで示された溶解度は  $850^\circ, 950^\circ$  においてそれぞれ,  $\text{NaCl}$  中  $4.6 \times 10^{-6}$ ,  $6.0 \times 10^{-6}$  と  $\text{KCl}$  中  $4.0 \times 10^{-6}$ ,  $7.0 \times 10^{-6}$  である。

溶解熱は,  $\text{NaCl}$  中及  $\text{KCl}$  中にそれぞれ 7.1 と  $148 \text{ Kcal/mole}$  である。

#### フッ化リチウム、ナトリウム、カリウム、バリウムより成る四成分系の融解状態図 (C.A. 4292)

V.T. Berezhnaya, G.A. Bukhalova; Zh. Neorgan. Khim. 6, 687-98 (1961)

$\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{BaF}_2$  系が熱解析法によつて研究された。 $\text{LiF} \cdot \text{BaF}_2$  なる化合物が四成分系内においても独立な融解相を保つてゐる。 $\text{LiF}, \text{NaF}, \text{KF}$  と, 第二属の金属フッ化物との間の複合体の形成能力は陽イオンの分極の性質に依る。

### B.

#### 溶融塩化物中のカーバイドの溶解 (C.A. 1855 p)

W.A. Barber 他1名; US. 3,031,413 Apr. 24, 1962

$\text{Li}$  の溶融ハライドが  $\text{CaC}_2$  に対する不活性溶媒として役立つ。 $\text{LiCl} \cdot 3$  に対して  $\text{CaC}_2$  1の割合の混合物がステンレスの板上におかれる。Ar が  $820^\circ\text{C}$  にて, 2-3時間流通される。加熱がおわると板が冷却され, 17 wt % の  $\text{CaC}_2$  を含んだ灰色の物質が凝固する。

金属の電気精錬 (C.A. 1987 p)

R.S.Dean ; U.S. 3,029,193 Apr. 10, 1962

Be, V, Ta, Mo, Zr, Ti や Al の溶融塩化物や、プロム化物がアルカリ金属塩化物にとかしこまれて、電気分解され、粗陽極から陰極へそれぞれの金属が析出される。多孔質の黒鉛の分割部は、浴の回路電圧より少し低く保たれる。金属より貴なる不純物は陰極に沈殿する。

粗 Ti をもつた電解槽は、多孔質カツプが分割部となって 850 °C に加熱されている。回路電圧は 0.5 V で多孔質カツプはこれよりわずかに低目にされる。融体は 4.2 V, 250 amp で電解され、Ni, Fe の不純物は、黒鉛カツプに沈殿する。Ti の陰極折出物に 0.005% Fe, 0.0005% Ni を含むのみである。

## 8. 耐火物, 硝子, Slag

A.

CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系のガラスの生成 (C.A. 13821)

M.R. Marinov, 外 2 名; Compt. Rend. Acad. Bulgare Sci. 14, 807-10 (1961)

5 CaO · 2 MgO · 6 SiO<sub>2</sub> - 3 CaO · 2 SiO<sub>2</sub> - CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の三元系が、アルカリをほとんど含まないか全然含まぬガラスの研究に使われた。ガラスの形成は次の濃度範囲で見られた。CaO 39-56; MgO 0~11.2; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0~29; SiO<sub>2</sub> 28~50%, SiO<sub>2</sub> の温度が 28% 以下又は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の濃度が 29% 以上であるガラスは形成されない。

Li<sub>2</sub>O-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系ガラスの Dériftrification

(C.A. 13821)

S. Sakka, 外 1 名; Yogyo Kyokai Shi 69, 109-18 (1961)

ZnO+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SiO<sub>2</sub>=100 に対する Li の量を Li<sub>2</sub>O として 4, 6, 8,

12, 16 と変化させて、1300~1400 °Cでガラスが形成され、完全結晶体が、再加熱によって生じる化合物の割合が決定された。Li 含有量が低い時、ZnO の量が結晶の変形に著しい影響を与えた。低 Li 含有の結晶に対する初結晶は、Willemite 型であった。一方高 Li 含有の結晶は、 $\text{Li}_2\text{O}, 2\text{SiO}_2$  のような Li 化合物より成る。

ガラスの結晶核、結晶の成長 (C.A. 13821)

W.Kleber; Silikat Tech. 13, 5-10 (1962)

パイロラセム工業の詳細において、過冷却溶融液からの均一性結晶核の成長と incubation (結晶核潜伏) のオストワルド・マイヤー範囲についての理論的討論

シリカ融液における拡散係数の測定 (C.A. 13821)

V.I.Malkin, 外1名; Zavodsk.Lab. 28, 291-6 (1962)

着色ガラスの溶融Ⅱ.  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  によるルビーガラスの着色

(C.A. 13824)

S.Akagi, 外1名; Kagaku To Kogyo 35, 473-6 (1961)

Sb ルビーガラスは、着色剤として  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  とガラスへの還元剤として少量の S と C を加えることにより得られる。Base glass は、 $\text{SiO}_2$  70,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  3,  $\text{B}_2\text{O}_3$  3,  $\text{CaO}$  4,  $\text{ZnO}$  2,  $\text{Na}_2\text{O}$  18 (wt.%) の組成である。ガラスは溶融した後冷し、充分着色させるため再び加熱する。スペクトルの伝播は視界内で測定される。色合は、Se ルビーガラスに似ている。ルビーガラスの還元剤として C は S よりも一層鋭敏に働く。

Celsian ( $\text{BaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$ ) の合成と性質

(C.A. 13826)

M.Starczewski; Prace Inst. Hutniczych 1961, 185-92.

$\text{SiO}_2$  28.63,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  27.15,  $\text{BaO}$  40.85% の混合物を、1200 °C で 2 時間焼き、粉碎した後、1550 °C で 3 時間再焼する。X線は、 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、ガラス状物質、少量の Celsian の存在を示す。1360 °C 以下では Celsian は形成され

ない。HClに浸漬した $\text{SiO}_2$ ，一級 $\text{BaCO}_3$ ， $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ （クロマトグラフィク・グレイド）を上の如く混合し $1200^\circ\text{C}$ で3時間焼き，粉にした後 $1550^\circ\text{C}$ で4時間再焼すると六角形の微結晶のCelsianが得られる。二つの組成は， $\text{SiO}_2$  40.51～40.69， $\text{Al}_2\text{O}_3$  26.90～27.05， $\text{BaO}$  32.74～32.24%，trace alkaliesであつた。

### 堅型溶煉による鉛スラグの鉱物学的研究 (C.A. 15173)

I.A. Stroitelev; Sb.Nauchn.Tr.Vses.Nauchn.-Issled.Inst.  
Tsvetnoi Met. 1960, 66, 241-64

堅型溶煉による鉛スラグの研究結果について述べられている。スラグ生成鉱物の化学的組成とスラグによるPb損失について特別の注意が払われている。スラグ中には次の鉱物が存在する；酸化物，Zn尖晶石，wustite 磁鉄鉱；珪酸塩，黄長石，鉄かん襷石；硫化物，Zn硫化物，斑銅鉱，硫銅鉱，黃銅鉱，磁硫鐵鉱；及び金属，PbとCuである。

### $\text{TiO}_2-\text{Bi}_2\text{O}_3$ と $\text{CaTiO}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3-2\text{TiO}_2$ 系の物理化学的研究

(C.A. 117)  
V.Friebergs 他2名; Uch.Zap.Rizhsk.Politekhn.Inst. 2,  
107-14 (1959)

上記の系の試料の耐火性と透電性について研究した。相X線と熱分析の結果 $1150-1280^\circ$ において $\text{TiO}_2-\text{Bi}_2\text{O}_3$ なる系中に新しい相の生成することが示された。 $10-40\%$   $\text{Bi}_2\text{O}_3$ を含んだ $\text{Ti}_2\cdot\text{Bi}_2\text{O}_3$ 系の試料はオツシレーターと同じような透電性を有する。40モル%以上 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ を含んだ組成では，透電恒数(E)は温度のみによる。透電損失は $100^\circ$ 以上で急速に増加する。 $10-40\%$ モル， $\text{Bi}_2\text{O}_3-2\text{TiO}_2$ を含んだ $\text{CaTiO}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3-2\text{TiO}_2$ は純粋な $\text{CaTiO}_3$ よりも高いEの値をもつ，Eの温度による変化は $-100\sim+100^\circ$ 範囲では近似的に直線関係を示し， $\text{CaTiO}_3$ の含有量の増加とともに+の値から-の値まで一様に温度係数が変化する。

$\text{UO}_2 - \text{PuO}_2$  系の液相線 (C.A. 122)

T.D.Chikalla; U.S. At. Energy Comm. HW-69832, 23 pp.  
(1961)

$\text{He}$  霧囲気中の  $\text{UO}_2$  と  $\text{PuO}_2$  の融点はそれぞれ  $2730 \pm 30^\circ$  と  $2280 \pm 30^\circ$  であることを認めた。10重量%  $\text{PuO}_2$  で最高の融点をもつと云うこと以外は液相線が連続的に変化し、熱力学的データーからの計算値とよく一致する。融けた  $\text{PuO}_2$  と  $\text{UO}_2 - \text{PuO}_2$  関する X線データーは融ける間に  $\text{O}_2$  が発生することを示しているが二番目の相として  $\text{Pu}$  の亜酸化物が生ずるまで還元はしないことを示す。融けた  $\text{PuO}_2$  の  $\text{O} : \text{Pu}$  の原子比は 1.62 である。融けた  $\text{UO}_2 - \text{PuO}_2$  試料の格子常数は組成とともに直線的に変化するが、予想されるよりも 0.2% 大きい。 $(\text{UO}_2 a_0 = 5.4682 \text{ \AA}, \text{PuO}_2 a_2 = 5.3960 \text{ \AA})$

$\text{PbO} - \text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$  融体の熱化学的性質 (C.A. 140)

G.A.Toporishchev 他 2 名; Izvest. Vysshikh Ucheb. Zavedenii 4, № 3, 37-43 (1961)

$\text{SiO}_2$  含有量が 62.5~6.7モル% の  $\text{Na}_2\text{O} - \text{PbO} - \text{SiO}_2$  三元系の比熱  $C_p$ 、エンタルピー  $\Delta H_{298}^T$  を  $400 - 1200^\circ$  の温度で決定した。研究したすべての融体は、 $\Delta H$  が温度とともに直線的に増加する。 $\Delta H$  と  $C_p$  の等温値は化合物  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{PbO} \cdot 7\text{SiO}_2$  (安定) と  $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{PbO} \cdot 11\text{SiO}_2$  (不安定) に相当する組成で最小値を示す。 $\Delta H$  の等温値は加法則によって得られる直線よりも低下すると云うのは発熱して生成する安定な原子群が融体中に存在することを示すものである。 $C_p$  等温値は加法則によって得られる直線より上の値をとり、これは主に  $\text{SiO}_2$  の解重合によっておこる原子の自由度数の増加を示すものである。その結果はまた  $\text{Si}$  と  $\text{O}$  原子の強い均一極性結合が融体中に錯陰イオンの型で存在することを示す。

溶融状態の石英と  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  中の放射効果 (C.A. 313)

W.Dale Compton 他 1 名; Discussion Faraday Soc. № 31, 130-9 (1961)

溶融状態の石英と  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  について欠陥生成機構の研究を行なつた。(\*)。

### BeO-SiO<sub>2</sub>系の反応 (C.A. 369)

E.N.Isupova 他1名; Zh.Neorgan.Khim. 5, 1126-31 (1960)

BeO:SiO<sub>2</sub>を1:1, 1:2, 1:3で混合したものを鉛化剤(ZnO, MnO<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を添加することなく, 1000-1600°で焼結した。X線, 熱グラフ法, 顕微鏡, 光学的等の分析を行なつた結果 BeO-SiO<sub>2</sub>系は2%鉛化剤を加えた場合だけ鉛物 phenacite に相当する Be<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> を生成すると云ふことを認めた。Be<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> の収率は85%以上である。

### 実験室的化学ガラス製品と装置用の熱的により安定なガラス

(C.A. 430)

S.K.Dubrovo 他3名; Zh.Prik.Khim. 35, 669-71 (1962)

Cf. CA 51, 6963e, 13336d

SiO<sub>2</sub> 75.0, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 8.0, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3.2, BaO 4.8, CaF<sub>2</sub> 1.7, Na<sub>2</sub>O 6.8, Li<sub>2</sub>O 0.5% 含有のガラス AT-24 と, SiO<sub>2</sub> 72.6, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6.8, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4.5, BaO 5.0, CaO 0.5, CaF<sub>2</sub> 2.5, Na<sub>2</sub>O 7.8, Li<sub>2</sub>O 0.75% 含んだガラス BT-24 は 1460-80°で作製された。これらのガラスの直線的な膨脹係数  $\alpha_{20-400} \times 10^{-7}$  はそれぞれ, 53-5 と 58-60 である。沸騰した NH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub> 又は 2NNaOH 中の重量減少は 0.3 と 65 mg/100 cm<sup>3</sup> である。軟化温度は 560-75°である。このガラスはガラス吹きに充分である。

### cryolite の粘性 (C.A. 1576c)

I.G.Margulescu, 他1名; Acad.Rep.Populare Romine Studii Cercetari Chim. 9, 61, 55-61 (1961)

Cryolite の粘性と温度の関係が研究されている。粘性計には, ねじり粘性計を用いた。その精度は, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> や, 溶融塩でチェックされ±3%以下であった。粘性は, 次式にもとづいて計算された。 $d = 2.11 - 0.0009(T - 1000) \log \eta$  と  $1/T$  との関係は 1030-1151°において直線であり  $\eta = Ae^{E/RT}$  に従い, それより E は 12480 cal であり  $A = 0.2 \times 10^{-3}$  である。もし  $A = 1.09 \times 10^{-3} (d^2_3 T^3_2) / M^{1/6} \cdot \Delta E_{vop}$  なる関係が適応されるとし  $d = 2.0 \%$ ,  $T = 1350^\circ K$  とすれば計算にて  $A = 16,1480 \text{ cal/mole}$  となる。

$\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  融体の  $1600 \sim 2100^\circ\text{C}$  における粘性

(C.A. 1577 g)

P.Kozakevitch ; Met.Soc.Conf. 7, 97 ~ 116 (1961)

$\text{Al}_2\text{O}_3$  が  $0 \sim 100\%$  ,  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  が  $0 \sim 60\%$  にわたって変化させられた ,  $\text{Al}^{3+}$  イオンの配位数は変化が  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CaO} = 1 : 1$  のモル比の線に沿つた粘性値の嶺によって理由づけられる。  $\text{Al}_2\text{O}_3$  融体の粘性は  $\text{CaO}$  の添加によって , わずかに変化する。  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  の融体の粘性は , 実質的には  $40\% \text{SiO}_2$  によるものである。

$\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{13}-\text{K}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$  系の状態図

(C.A. 1610 c)

P.I.Fedorov ; Zh.Neorgan.Khim. 6, 1009 ~ 11 (1961)

$\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$  の m.p. は  $930^\circ\text{C}$  で  $\text{K}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$  は  $460^\circ\text{C}$  である。液相 , 固相の成分为表示されている。  $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{WO}_3 \cdot 2\text{MoO}_3$  の化合物は  $590^\circ\text{C}$  で形成され  $780^\circ\text{C}$  で溶融する。共晶は  $522^\circ\text{C}$  で  $\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{13} \cdot 82\text{ mol \%}$  である。  $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{WO}_3 \cdot 2\text{MoO}_3 + \text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3$  の固溶体は低温で形成され ,  $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{WO}_3$  ,  $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3$  ,  $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{WO}_3 \cdot 2\text{MoO}_3$  の X-線的研究がなされた。

$850 \sim 1150^\circ\text{C}$  における  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  の CO による還元反応の平衡

(C.A. 1612 b)

B.G.Lebedev. 他 1 名 ; Zh.Fiz.Khim. 36, 630 - 32 (1962)

$0.5 \text{Fe}_2\text{SiO}_4 + \text{CO} = \text{Fe} + 0.5 \text{SiO}_2 + \text{CO}_2$  反応における  $\text{CO}_2 + \text{CO}$  の混合平衡が  $850 \sim 1150^\circ\text{C}$  で測定された。 $\log K_p : 1/T$  との間には直線関係が成立し , それは ,  $K_p = 58/T - 0.841$  である。反応熱 , 自由エネルギーは計算された。

$2\text{FeO} + \text{SiO}_2 = \text{Fe}_2\text{SiO}_4$  に対しては  $\Delta H_{298}^{\circ} = -10.3 \text{ Kcal/mol}$   $\Delta F_{298}^{\circ} = -9.1 \text{ Kcal/mol}$  .

$2\text{Fe} + \text{SiO}_2 + \text{O}_2 = \text{Fe}_2\text{SiO}_4$  に対しては  $-138.3$  ,  $-127.4$

$2\text{Fe} + \text{Si} + 2\text{O}_2 = \text{Fe}_2\text{SiO}_4$  ,  $-343.7$  ,  $-319.8$

$\text{NaCl}$  型酸化物中の 2 値と 3 値の Fe , Ni の平衡 (C.A. 1612 h)

M.Fayrrd ; Cempt.Rend. 254, 302 - 4 (1962)

$A_x = A_x^{\circ} + 2\chi\alpha (R_{Fe}^{2+} - R_{Fe}^{3+} - R_{Ni}^{3+})$   $\alpha$ : Fe<sup>++</sup> にまで還元した Fe<sup>+++</sup> の割合,  $A_x^{\circ}$  は  $x=0$  のときの  $A_x$  で  $Ni^{++} + Fe^{+++} \rightleftharpoons Ni^{+++} + Fe^{++}$  (固体状態の  $Li_xFe_xNi_{(1-x)}O$  に相当) 反応の平衡恒数の値より決定される。室温における反応の自由エネルギーは 0.7 Kcal/mol. である。

### CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系の高温における研究 (C.A. 1622f)

J.H.Welch. 他1名; J.Chem.Soc. 1961, 4442~4

2CaO · P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - CaO 部分系の修正状態図が示されている。液相線は, 53 wt % CaO 47 wt % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の組成近くで 1777 °C において, max に達する。2CaO · P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> と 3CaO · P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>との間には, 不混和部分があり, CaO と 4CaO · P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 4CaO · P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> と 3CaO · P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> との間に固溶体はない。 $\alpha$ -3CaO · P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> と 3CaO · P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> と 2CaO · P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> との間の固溶体の領域において, 新しい相が組入された。

### Ti-O 系のX線的研究 (C.A. 1650g)

N.F.H.Bright.; Advan. x-ray Anal. 4, 175~93 (1961)

TiO が Ti-TiO<sub>2</sub> ペレットから, 溶融, 固体焼結の二方法で作られた。Ti/O の比は X線と化学分析で測定された。特に TiO に完全になるように調製して X線, 顕微鏡で観察された。 (\*)

### CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系の化合物と, マグネシアとの化学反応

(C.A. 1844g)

T.Nishio, 他1名; Yogyo Kyokai Shi 69, 43~52 (1961)

$\chi$  CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\chi=1, 1.25, 1.5, 1.75$ ) の混合物が加熱され, X線的に研究された  $d=2533\text{ \AA}$  の回折線は CaO · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> で  $d=2.71$  と 280 は 2CaO · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $2CaCO_3 + MgO + Fe_2O_3$  や  $CaCO_3 + MgO + Fe_2O_3$  の混合物が 1000-1300 °C で加熱された。化合物 2CaO · MgO · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> はハンセンが明らかにした CaO · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2CaO · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と MgO · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の混合物であることが報告されている。

電気炉における  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  の還元限界への不純物の影響

(C.A. 1851e)

J.Hawliczek, : Chem. Stosowana 6, 63-78 (1962)

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2-\text{SiO}_2$  系 [CaO/SiO<sub>2</sub> の比が (a) 0.8, (b) 1.108] の粉末と次の添加物 (1)  $\text{CaF}_2$  8%, (2) (2.8:1)  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$  10%; (3)  $\text{Na}_2\text{O}$  2, 4, 8, or 10%, (4)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  4~8%, (5)  $\text{NaCl}$ : 4~8% と木炭とが混合され, これらの試料は 1200~1500 °C で 15 分間加熱される。還元限界は  $[1 - (\text{スラグ中のP}_2\text{O}_5)/\text{試料中のP}_2\text{O}_5)] \times 100\%$  で与えられる。(\*)

Bi-Pb を多く含んだガラス (C.A. 1865i)

M.Imaoka; Kogyo Kagaku Zasshi 64, 871~8 (1961)

$\text{B}_2\text{O}_3-\text{CdO}-\text{PbO}-\text{Bi}_2\text{O}_3$  系で 5 mol % (1.4 wt %) の  $\text{B}_2\text{O}_3$  を含んだガラスは 密度 7.0~8.4 膨脹係数  $11.1 \sim 14.3 \times 10^{-6}$ , 变形温度 255~377 °;  $n=2.18 \sim 2.42$ , Abbe's 11~16; 透電恒数 238~34.6 であつた。これらの物理的特性へ加えうるべき性質が研究され, 成分因子が計算された。系に b-グループの金属イオンが添加されると, ガラス中において, B 原子との内部結合が増加する。

ガラス中の U-珪酸塩の形成 (C.A. 1869h)

D.N.Kravtsov, 外 2 名; Issted. v Obl.Khim.Urana,Sb.statei (1961). 194-202.

$\text{UO}_2-\text{SiO}_2-\text{Na}(\text{K})_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{UO}_2-\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $\text{UO}_2-\text{SiO}_2$  系において形成される。透明なグリーンのガラスが長時間加熱によって, 作られたガラスの X-線的研究で研究された。これらのガラスの形成は, 溶融 Li, Na-ダイ・シリケイト中の  $\text{UO}_2$  の溶解によるものである。 $\text{UO}_2$  の溶解度は, 温度で増大する  $\text{UO}_2$  は  $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  には不溶解で 1750~1800 °C では  $\text{SiO}_2$  は反応しない。又, とけた  $\text{NaCl}$  中とも低温で反応しない。U(IV) 塩のアルカリ・シリケートによる分解の反応は, U(IV) シリケートを形成しない。

BaO-SiO<sub>2</sub>系の状態図にかんする新事実 (C.A. 1870 h)

R.G.Grebenshchikov. 外1名; Izv. Akad. Nauk SSSR. Otd. Khim. Nauk (1962) 545-53.

BaO-SiO<sub>2</sub>系中のBa<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-BaSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>領域について研究された。58.5~62.5 mol % SiO<sub>2</sub>の範囲の固相線下では、Ba<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub>を基にした種々な成分の相の領域が見出された。62.5~6.7 mol % SiO<sub>2</sub>の範囲では、Ba<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub>とBaSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の固溶体よりなる二相の平衡がある。1425 °Cで包晶平衡があり、液相線は1447°のBa<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub>のm.p.で最高になる。

アルミ・シリケートの熱伝導度、熱膨脹の研究 (C.A. 1872 g)

D.P.Zegzhda. 外1名; Nauchn. Tr. Dnepropetr. Met. Inst. 1958, №36, 95-104.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·4SiO<sub>2</sub>が純粋、又は2%の鉱物化物質の添加状態において研究された。半乾燥状態で150 kg/sq.cmで成形され、1300~1400 °Cで焼かれた。鉱物化物質の添加がない試料では高い熱膨脹性を示した。SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の比の変化は、膨脹特性に影響しない。MgO, TiO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>Oの鉱物化物質は、熱膨脹性を減じる。

CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>系スラグの相構造へのCaSの影響

(C.A. 1941 h)

A.V.Rudneva 外1名; Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Khim. Nauk 1962, 533~7.

試料の各シリーズ中のMgOの含有量は、5~15 wt %の範囲で変化させられた。CaSの濃度は8~10%以下であった。測定成分をもつた酸化物、硫化物の溶融混合物のFuされた試料は岩石学的に研究された。CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>-CaSのスラグの鉱物学的成分において、2つの相が決定された。主としてα-CaSiO<sub>3</sub>とCaSに基づいた固溶体である。CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>-CaSのものが、CaO-SiO<sub>2</sub>-CaS系のものと比較されたが4元素のものは3元素のものにくらべてきわだつて変っている。研究されたスラグの構造はCaMgSiO<sub>6</sub>, Ca<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>に属する。この珪酸塩中のCaSの溶解度は限度がある。(\*)

## リチアーアルミナシリカ硝子に及ぼす高圧力の効果

(C.A. 3087)

R.A.Eppler 外2名; J.Am.Ceram.Soc. 45, 218 (1962)

$\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  および  $\text{SiO}_2$  の混合物を溶融したガラスは 30,000 気圧ではなはだしく損傷する。先に合成したガラスが加熱に際して失透するのは同様の高圧で防止される。溶融物から直接合成できない  $\alpha$ -リチア輝石が  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  ガラスを高圧下で加熱することにより少量ではあるが生成する。

## ジルコン含有うわ薬の粘度 (C.A. 3089)

H.Jurine; Trans. Brit. Ceram. Soc. 61, 104 (1962)

ガラス相に溶解したジルコンは種々の含有量の  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ , および  $\text{ZrSiO}_4$  を含有するうわ薬の真の粘度を増大する。ジルコンうわ薬の見かけの粘度は結晶相の割合とともに増大する。ジルコン型のうわ薬は対応する unground frit よりも見かけ粘度が低い。というのは焼成したうわ薬中の結晶が unground frit 中のものよりこまかいからである。

## シリカゲルの構造と、フリッティング (C.A. 4066)

G.Fraissard, B.Imelik; J.Chim.Phys. 59, 415-18 (1962)

; cf. CA 55, 26612 c

$\text{SiO}_2$  のエロゲルとキセロゲルを  $25 - 1150^\circ$  に真空中で加熱してとつた赤外線スペクトルを、無定形と結晶状の  $\text{SiO}_2$  のそれと比較した。X線回折では、検出出来ない小さな秩序立つた領域が処理によって異なる構造を持つている。エロゲル領域は、石英と類似の構造をもつことで顕著である。キセロゲルは、クリストバリット又はトリシミット型の構造をもつ。石英型の構造をもつゲルはクリストバリット型やトリシミット型のゲルに比べてより低い温度でフリッティングする。石英型からトリシミット型への転換は  $600 - 800^\circ$  で起る; クリストバリット型は、もう少し高温で現われる。クリストバリット型領域をもつゲルは、加熱しても構造は変らず、フリッティングは Tamann 温度付近においてのみ起き始める。

### CaO+SiO<sub>2</sub>系Ⅲ. CaO成分の増大する反応性の原因

(C.A. 4091)

B.S.Brcic, L.Gohic, J.Jernejaic, J.Sibtar, B.Volausek;

Monatsh.Chem. 93, 550-65 (1962); cf.CA. 48, 12533 f

SiO<sub>2</sub>-Ca(OH)<sub>2</sub>-Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>とSiO<sub>2</sub>-CaO-Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>系が

Ca(OH)<sub>2</sub>-Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>とCaO-Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の比率, 反応時間, 温度を変えることによって, また, 反応を封管中で行い, 又, 空中で行うことによつて研究された。

### MgO-ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>系における準固相線相関係 (C.A. 4094)

A.Cocco, N.Schromek; Amr.Chim.(Rome) 51, 1194-1201

(1961)

およそ100の混合物について, 冷却法に基き1400±20°に対する等温図が与えられた。

分析は, 反射光学顕微鏡法と, X線回析によつた。三つの三元系固溶体が見出され, このうちの1つは立方構造のものであり, 他の二つはMgO·2TiO<sub>2</sub>とMgO·TiO<sub>2</sub>構造のものであつた。状態図は10の二相部分と6つの三相部分とを示している。

### 二成分系, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> (C.A. 4094)

M.Ibrahim, N.F.H.Bright; J.Am.Ceram.Soc. 45, 221-2

(1962)

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>系は最低温度1695°の5-80%Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>に渡る広範囲な2-液態領域をもつてゐる。共融状態は95%Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 1448°と, 5%Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 1695°で起る。

### 溶融塩中への酸化マグネシウムの溶解度 (C.A. 4106)

R.L.Martin, J.B.West; J.Inorg.Nucl.Chem. 24, 105-11

(1962)

種々の溶融塩中へのMgOの溶解度が, 熱解析法によつて決定された。冰晶石又はメタリン酸ナトリウムを含む混合物のみが0.2%以上のMgOを溶かすことが見出された。

酸化タリウム存在下での  $PbF_{12}O_{19}$  単結晶の形成 (C.A. 4116)

H.Makram, R.Krishnan; Compt.Rend. 254, 3340-2 (1962)

( $Fe_2O_3$  と  $Y_2O_3$  を含む溶融塩の混合物を  $PbO$  を溶剤として存在の下に冷却させると)  $PbFe_{12}O_{19}$  は  $1235^\circ$  で結晶化しはじめ、收率は  $1000^\circ$  で最高となる。

溶剤として  $PbO$  と  $PbF_2$  の混合物を用いると、 $PbFe_{12}O_{19}$  の收率は下る。 $Y_2O_3$  を  $Tl_2O_3$  でおきかえるとよく結晶した  $PbFe_{12}O_{19}$  が得られ、最も良い收率は溶剤として  $PbO$  を用い  $1235^\circ$  と  $900^\circ$  の間で得られる ( $3PbO + 4PbF$ ) と ( $5Fe_2O_3 + 3Tl_2O_3$ ) を含む系の融解図が与えられている。 $1000$  と  $900^\circ$  の間で

$PbFe_{12}O_{19}$  の単結晶が得られる。 $Tl_2O_3$  の効果を  $Fe_2O_3/Tl_2O_3$  の比を  $1.5$  から  $11$  まで変えて調べた。 $3PbO$ ,  $4PbF_2$  と  $3Fe_2O_3$  を含む系から粉末  $PbFe_{12}O_{19}$  が得られた。

マグネシット耐火物の反応機構への応用をともなう  $MgO - MgO$ ,  $Al_2O_3 - (MgO \cdot Fe_2O_3) - 2MgO \cdot SiO_2 - 2CaO \cdot SiO_2$  系の熱平衡

(C.A. 4335)

S.Solacolu; Acad.Rep.Populare Romine, Studii Cercetari Met. 6, 425-50 (1961)

マグネシット耐火物が四又は五成分系に混ぜられた、液相と、マグネシット耐火物の性質との間に直接の相関関係が成り立つ。高温では、又固相との間に  $MgO$  の採鉱との間に相関々係がある。

ガラ中の結晶成長のための装置 プラチナを巻きつけた硬質化炉

(C.A. 4335)

D.A.Richardson; Platinum Metals Rev. 6, 49-51 (1962)

記録された温度勾配  $\sim 10^\circ/CM$  によって数種のガラス試料が同時に研究出来る炉が述べられている。結晶成長は目盛のついた顕微鏡の台の上に、試料ホルダーをのせることによって、明らかに、温度と関係があることがわかつた。

高温におけるホウ素ケイ酸塩ガラスからの成分の蒸発 (C.A. 4335)

L.F.Oldfield, R.D.Wright; Glass Technol. 3, 59-68

(1962)

少くともそれぞれ拡散によって制御される二つの蒸発経路がある。第一のものは、自由なガラス表面で起り、特に  $1400^{\circ}$  以上で顕著である。第二のものは、通常は予めの蒸発によって作られるシリカに富んだ表面層によって制御される。

溶融の際に、赤鉛-カリ-砂バッチ中の反応 (C.A. 4335)

B.Rosenkrends, B.Simmingskold; Glass Technol. 3, 46-51 (1962)

砂-カリの反応は砂-酸化鉛の反応よりも速くすゝみ酸化鉛に富んだ相の分離は起らない。

容器ガラス中に酸化ポウ素の使用: 工場試験 (C.A. 4336)

M.C.Patrick, G.H.Bowden; Glass Technol. 3, 52-8 (1962)

実際の工場生産で 12 週試験をして、その結果、適当な条件下で少量の  $B_2O_3$  をガラスの中に入れて用いると、生産高が高まり、燃料がより有効に使われることがわかつた。

高温顕微鏡で観察された正常バッチ成分からのガラスの精製

(C.A. 4336)

H.J.Marwede1, W.Buss; Sprechsaal 95, 199-212 (1962)

種々のガラスの精練が、 $1500^{\circ}$  以上で、特に設計された顕微鏡で観察された。

参考文献 19

ガラス溶融炉の寿命の増加 (C.A. 4336)

B.G.Pronin, F.A.Oblival'nyi, A.L.Vainshtein; Stehlo i Keram. 19, № 4, 1-7 (1962)

1956年以来 Lisichansk ガラス工場で用いられている耐火物の化学的組成と、物理工学的性質が述べられている。溶融と精製部分の上部に  $2.33 - 2.34 g/cm^3$  の密度の高トリシミット Dinas レンガを用いることによつて、このガラス溶融炉を修理することなしに、 $1520^{\circ}$  で 40 ヶ月又は  $1560^{\circ}$  で 28 ヶ月使うことができる。このガラスの組成は  $SiO_2$  71.6-1.8,  $R_2O_3$  1.8-2.0,  $CaO$  6.6-7.2,  $MgO$  3.8-4.3,

$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  14.9 - 15.1,  $\text{SO}_3$  0.3 - 0.5 % である。

ケイ酸ガラスと塩溶融物の間の境界面における物質の交換速度と、  
ケイ酸塩溶融物中の物質の移動の反応速度 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  とその分解産物を  
考えて) III.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の熱的化学的分解とケイ酸塩溶融物と  $\text{SO}_2$  含有  
雰囲気の間での物質の交換 (C.A. 4337)

R.Brueckner; Glastech.Ber. 35, 93-105 (1962); cf CA  
56, 4379 c

液体と接触した  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶融物と原則的には同様にしてガラスは相境界を通して物  
質の交換反応を行う。ガラスは又  $\text{SO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  (燃焼炉雰囲気) と接触して溶融し、ガ  
ラスからアルカリが除かれる。物質交換は  $\text{H}_2\text{O}$  の存在によつてかなり促進される (実  
験を行つた分圧 0, 7.5, 32%)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の分解圧の測定が転換法を用いて述べら  
れてある。 (Hofmaister, et al., CA 54, 19065 c)

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{O} + \text{SO}_3$  の反応に対して熱力学的数据が計算されている。 (\*)

エナメルガラスのいくつかの性質 (C.A. 4338)

G.I.Belyaev; Ukr.Khim.Zh. 28, 263-5 (1962)

ホウ酸塩又はケイ酸塩被覆の塩基性が増すにつれ、又、ホウ酸塩並にケイ酸塩に対する  
O-イオンの比が増すにつれ、Fe 土台金属の腐食が増し、全 Fe イオンに対する  
 $\text{Fe}^{++}$  イオンの比が減少する。 $\text{Fe}^{++}/(\text{Fe}^{++} + \text{Fe}^{+++})$  の比は BeO から MgO,  
 $\text{CaO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{BaO}$  を通つて次第に減少する。土台金属の腐食はアル  
カリ土類酸化物に対するイオン半径と共に、又 Zn と Cd 酸化物に対するイオン半径と  
ともに増加するが、別の一連の実験では、最後の二つはより腐食性であつた。比はまた  
 $\text{F}^-$  濃度と共に増加し、6% F で最高となる。

磁製体におけるガラス層の凝結範囲 (C.A. 4338)

K.H.Karsh; Sprechsaal 95, 250-5 (1962)

ガラスの緩慢な冷却と素早い冷却の間に非常にちがいがあり、特に、その容量と、粘  
度に及ぼす影響について示す結果が与えられている。

耐火性酸化物に対するガラスの侵蝕の基礎 (C.A. 4338)

W.A.Weyl ; Sprechsaal 95, 243-50 (1962)

粘度とその他の速度現象の理解のための、理論的解釈としてのスクリーニングの概念の発展によつて、ガラスやスラッジによる耐火物の腐食のいくつかの面をとり扱うこと出来るようになつた。酸度-塩基度の概念、腐食における電子現象、溶解度、配位数の重要性が考察されている。

$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  系に対する修正状態図 (C.A. 4340)

S.Aramaki, R.Roy ; J.Am.Ceram.Soc. 45, 229-42 (1962)

$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  状態図は、貴金属封管容器中の冷却炉のデータに基いて修正された。ムーライトは  $1850^\circ$  で融解し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $1840^\circ$ 、67 mole %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  で共融混合物をつくる。ムーライト構造の固溶体が平衡状態で 60 から 63 % にわたり、準安定状態では ~67 mole % に及ぶ。以前合成アンダルサイトと考えられていた新しい無水相は、今では  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  組成の無定形であると考えられる。文献 26.

Baker-33 …… ガラス溶融炉のための高度に安定な電気溶融された新しい耐火物 (C.A. 4346)

N.M.Galdina, Yu.S.Yanovskii, N.G.Kuznetsova, M.A. Babadzhanyan ; Steklo i Keram. 19, № 4, 15-18 (1962)

$\text{Al}_2\text{O}_3$  (44-50 %) -  $\text{ZrO}_2$  (30-40 %) -  $\text{SiO}_2$  (10-13 %) 系が研究された。化学的組成、微細構造、密度、みかけ上の多孔性、熱膨脹、熱加重強度、窓ガラス組成に対する安定度が測定され、33 %  $\text{ZrO}_2$  を含む組成のものがえらばれ Bakor-33 と命名された。鉱物分析によれば、それはバデライトと綱玉とから成り立つている。Bakor-33 はガラス溶融炉に対し、改良された耐火剤であることが示されている。

起電力測定による酸化物の熱力学的性質の研究 (C.A. 4449)

Ya.I.Gerasimov, I.A.Vasil'eva, T.P.Chusova, V.A. Geiderikh, M.A.Timofeeva ; Zh.Fiz.Khim. 36, 358-61 (1962)

固体の電解質でうめられた酸化物電極間に生ずる起電力の測定のための電池の作成の  
詳細が述べられている。測定は  $W$ ,  $WO_2$  | 0.85  $ZrO_2$ , 0.15  $CaO$  |  $Fe_{0.95}O$ ,  $Fe$   
(943–1230 °Kで) の電池及, 902–1158 °Kで  $WO_{2.72}$  | 0.85  $ZrO_2$ , 0.15  
 $CaO$  |  $Fe_{0.95}O$ ,  $Fe$  の電池について行われた。熱力学的函数が元素から  $WO_2$  と  
 $WO_{2.72}$  の形成に対し, 計算された。この結果を不均一平衡の方法によつて得られたも  
の (CA 55, 11167 d) と比較した。

#### 溶鉄炉スラッグの電気化学的性質 (C.A. 44 66)

V.A.Chechulin; Liteinoe Proizv. 1962, №3, 28–31

溶融  $MgO$  実験用電池は, 直径 2 mm チャンネルと接続した直径 15–18 mm の陽極性, 中性, 陰極性の円筒形のスラッタを充填した部分をもつている。中性と陰極性の部分は底に, 鋳鉄又は Cu の陰極をもつている。この電池を, 1360–400 °C に耐性炉中 0.5–3 amp. に 1.5–3.5 時間 N<sub>2</sub> 気流中で保つ。スラッタの組成は  $CaO$  33.5–34.9,  $MgO$  7.9–8.1,  $Al_2O_3$  17.6–18.9,  $Fe_2O_3$  0.32–3.15,  $FeO$  0.18–1.71 % であつた。冷却後陰極を分析したスラッタ中に 10 % 以下の Fe 酸化物があると  $Al$ ,  $Si$ ,  $Fe$  と一緒に析出し, 10 % 以上では  $Al$ ,  $Si$  は析出しない。陰極の分極は電流密度と,  $Fe_2O_3$  扩散に依る。Fe の析出電位は  $Al$  又は  $Si$  のそれよりずっと低いので Fe 酸化物をスラッタに加えると, 後者の析出を完全に抑えることができる。 $FeO$  と  $Fe_2O_3$  のイオンは酸化還元反応の中間体として働く。電気分解の可能性は, 金属とスラッタの間の電気化学的関係を暗示している。

#### $ZrO_2$ – $CaO$ 系固溶体の分解 (C.A. 53 44)

B.Ya.Sukharevskii 他 2 名; Dokl Akad.Nauk SSSR 140, 884–7 (1961)

立方晶系  $ZrO_2$ – $CaO$  固溶体の不安定化の条件と原因を研究した。 $CaO$  を 2.5~45 モル %, 处理温度 1000, 1200, 1300, 1600, 1750 °C の試験では立方晶系型は  $CaO$  が増す程, 烧成温度が高いほど増すことが認められた。

#### $Al_2O_3$ – $Nb_2O_5$ の状態図と誘電体的性質 (C.A. 53 46)

Egon K.Mueller 他 1 名; J.Am.Ceram.Soc. 45, 250–1 (1962)

$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$  には  $\text{AlNbO}_4$  が中間相として認められ小さい誘電率を持つている。

特別の安定剤を用いないで  $\beta$ -ケイ酸カルシウムの安定型を製造する条件  
(C.A. 5379)

V.V. Manzhurnet 他1名; Dopovidi Akcad. Nauk Ukr. RSR  
1962, 223-5

700°-1200°で合成された  $\beta - 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  の安定性について研究した。

1160°では徐冷しても  $\alpha$ 型に転移しない  $\beta$ 型が合成できる。 $\beta - 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  は  $\text{SiO}_2$  と  $\text{Ca(OH)}_2$  を量論比に混ぜて 700-1200°に加熱して製造される。無定形  $\text{SiO}_2$  を用いると 1160°以下、結晶  $\text{SiO}_2$  を用いると 1100°で生成する。

大型電極を用いるスラグの電気再溶融にみられる電極金属の滴下

(C.A. 5702)

M.M. Klyuev 他2名; Avtomat. Svarka 15, №5, 44-8 (1962)

アームユ鉄、鋼でつくった 200mm までの径の電極を用い、 $\text{CuF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ スラグで 61V, 7000~500A で電解する場合にスラグの  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が 1%~30% まで次第に増すと、毎秒滴数は 7~6.5~7 となり、1滴の重量は 6.9~11.7g となる。

溶融金属の温度測定用浸漬型熱電対の尖端保護管 (C.A. 5735)

K.S. Kulateladze 他2名; Ogneupory 27, 223-5 (1962)

粘土と Al 粉を混ぜて成型、乾燥し N 気流中 1400°, 2 hr 焼成した保護管で 1620°の鋼に 40 回、1450°の銑鉄に 40 回、1320°のフェロマンガンに 15 回、1000°の Al に 200 回、耐える。耐火温度は 1850°, d = 1.8 g/cm<sup>3</sup>, 気孔率は 38.4%, 吸水率 21.3% である。[\*]

銅合金溶融用の炭化ケイ素-黒鉛ルツボ (C.A. 5738)

T.A. Alekhsandrova 他1名; Ogneupory 27, 208-11 (1962)

炭化ケイ素、ルツボ用黒鉛,  $\text{SiO} + \text{Si}_2\text{O}$ , 粘土を亜硫酸廃液を粘結剤として 500kg で成型、高周波加熱焼成する。焼成中  $\text{SiO} + \text{Si}_2\text{O}$  は  $\beta - \text{SiC}$  となる。気

孔率は 19.8 % , 電気抵抗  $0.0044 \Omega \text{m}^2/\text{m}$  , ガス透過率  $0.02 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{mmH}_2\text{O}$  で ,  $800^\circ$  の熱伝導率は  $8.5 \text{ kcal}/\text{m} \cdot \text{hr} \cdot \text{deg}$  .  $1650^\circ$  で 40 回の溶融に耐え , ルツボの壁は金属でねれない。 (\*)

## B.

### 耐火ルツボ (C.A. 5603p)

Compagnie pour l'Etude et la Realisation de Combustibles Atomiques (C.E.R.C.A.) Fr. 1,278,632 , Mar. 22 , 1962 .

高純度溶解用のルツボとして  $\text{CaZrO}_3$  で被覆したルツボの製造法。  $\text{ZrO}_2$  と  $\text{CaCO}_3$  の等モル混合物を溶解して  $\text{CaZrO}_3$  を調製し , これを粉にして ,  $\text{H}_2\text{O}$  , alc ,  $\text{SiEt}_4$  ,  $\text{SiMe}_4$  などの揮発性溶剤に懸濁させ , これを表面を粗にした黒鉛ルツボなどに吹付けたり , 刷で塗つたりし , 真空 , 不活性気流中で焼付ける。

### ガラス溶融炉の耐火ライニングの侵蝕防止法 (C.A. 5603p)

Compagnie de Saint-Gobain ; Fr. 1,277,999 Mar. 12 , 1962 .

ガラス等の溶融ケイ酸塩に接する部分の  $\text{ZrO}_2$  を電気防食する方法。 Pt , Mo , 不銹鋼を対極とし , 耐火物に  $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$  の電流を流して防食する。

### 耐火物 (C.A. 5603p)

Compagnie de Saint-Gobain ; Fr. 1,278,722 , Mar. 22 , 1962

$\text{SiO}_2$  ルツボの上に Si を析出させこれを N 気流中  $1300^\circ$  で焼成し Si のチッ化物を生成させる方法。 (\*)

### 工業炉の耐火ライニングをふく射から防ぐ方法 (C.A. 5603p)

Institut de Recherches de la Siderurgie ; Fr. 1,277,355 ,

Mar. 12, 1962.

Cの含有量の多い炭化水素を炉壁近くに流入させ、これをクラッキングさせて生ずる炭素のスクリーンでふく射熱を吸收させ炉壁を保護する方法。

## 9. その他の

### A.

溶融状態における GaSb と Ge との反応 (C.A. 13755)

V.M.Glazov ; Zh.Neorgan.Khim. 6, 933-6 (1961)

Ge と GaSb の溶融状態における内分子反応を粘度法によって研究した。二元素の粘度等温線上に、極大値が一つの安定な化合物に相当して生じる。この極大値は解離が増すにつれてしだいに分散していき、より粘性のある化合物の方向に移る。三元系でも同様のことが予期できる。

粘度と濃度、温度の相互関係が特性を持ち、似たような三元系にもそれが適応され得ることが述べられている。(\*)

溶融塩中における過塩素酸塩の分解 (C.A. 13759)

H.W.Otto ; Oniv.Microfilms:Order #61-6804, 193 pp.

高温燃料電池の電解質として溶融ハロゲン化物の利用

(C.A. 13943)

R.Barde, 外2名 ; Compt.Rend. 254, 1627-9 (1962)

LiCl-KCl 共溶融浴を電解質として使い、高温燃料電池の研究を、amp 対 V をプロットすることにより行っている。

燃料としては、CO, ether vapor, ブタン, ヘキサン等。

疑二成分系  $\text{Ag}_2\text{Te} - \text{Sb}_2\text{Te}_3$  に対する状態図 (C.A. 4095)

J.P.McHugh, W.A.Tiller, S.E.Haszko, J.H.Wernick; J. Appl.Phys. 32, 1785 (1961)

固溶体の熱力学的性質 IV. 銅十亜鉛十ニッケルの銅に富んだ固溶体

(C.A. 4109)

G.A.Chadwick, B.B.Argent: Trans.Faraday Soc. 57, 2138-42 (1961); cf.CA 55, 23266 b

蒸気圧は測定され、前に報告された (CA 53, 2723d), Cu+Zn+Ni系の Cu に富んだ固溶体中の Zn の部分モル自由エネルギーが Zn の蒸気圧から計算された。Zn の混合の過剰自由エネルギーは、電子密度と格子のひずみとに関係している。 $R T \ln f_{zn} = K' [(e/a) - 1] + K'' D + K'''$  ここで D は合金の格子パラメーターと kX 中の純粋な Cu の格子パラメーターの差であり、(e/a) は電子/原子の比、K', K'', K''' は恒数である。

ゲルマニウム-ケイ素合金の結晶化の際の微溶離 (C.A. 4117)

V.G.Fomin, O.V.Bogorodskii; Kristallografiya 6, 455-9 (1961)

帯域溶融によって調製された合金中のミクロ溶離に対するその成分と結晶化の速度の効果が研究された。溶離の程度は Cu 放射を用いてデバイ法によってとつた X 線写真的最終線の鋭さの減退によって測定した。化学的組成によるミクロ溶離の分布の変化曲線は、フーリエ解析によって作成された。Si の含量と、結晶速度はミクロ溶離の程度と、非均一域次元に影響を及ぼす。これらの域の形成の機構が提出されている。

いくつかの金属亜硫酸塩の熱分解 II. 亜鉛、カドミウム、マンガン

(II) の亜硫酸塩 (C.A. 4286)

M.Cola, S.Tarantino; Gazy, Chim. Ital. 92, 174-88 (1962); cf.CA 56, 9691 h

Zn, Cd, Mn の亜硫酸塩を N 中、管状炉とオートクレーブ中で加熱し、分解産物を分析した。600°まで  $\text{ZnSO}_3$  と  $\text{CdSO}_3$  は酸化物と  $\text{SO}_2$  に分解し、少量の硫化

物と硫酸塩を与えるにすぎない。MnSO<sub>3</sub>はSO<sub>2</sub>, MnS, MnSO<sub>4</sub>を300°までに作る。より高温(420°)では大量のMn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>が作られる。

液体銅の表面張力に対する溶解, 硫黄, 酸素, セレン, テルルの影響

(C.A. 5319)

Kaizo Monma 他1名; Trans. Japan Inst. Metals 2, No. 3, 148-53 (1961)

表面張力は不純物が入ると減少し, 温度が下ると減少する。S, O, Se, Te は界面活性物質である。〔\*〕

PbTiO<sub>3</sub>-LaFeO<sub>3</sub>系のX線的, 電気的研究 (C.A. 5343)

S.A. Fedulov 他3名; Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz. 26, 357-61 (1962)

PbCO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>とLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を800-1100°と1100-1400°との二回加熱する。一連の固溶体, 23モル% LaFeO<sub>3</sub>までの四方晶系, 23~75モル% LaFeO<sub>3</sub>までの擬单斜晶系I, 75%以上での擬单斜晶系(II)がみられる。これらの誘電率と損失角を測定した。

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-KPO<sub>3</sub>系の状態図 (C.A. 5343)

V.V. Illarionov 他2名; Zh. Neorgan. Khim. 5, 2802-3 (1960)

KPO<sub>3</sub>·V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (I) と 4KPO<sub>3</sub>·V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (II) とが固相反応で合成される。(I) は300°で生成し m.p. 534°, (II) は380°で生成し, m.p. 846°

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-CaSO<sub>4</sub>融体のX線的熱的研究 (C.A. 5346)

E.I. Speranskaya 他1名; Zh. Neorgan. Khim. 6, 1392-6 (1961)

Na<sub>4</sub>Ca(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>が唯一の化合物。49% CaSO<sub>4</sub>に918°の共晶点がある。

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>とCaSO<sub>4</sub>は加熱する場合, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の多結晶変態の温度以上ですでに反応をはじめることがX線的に認められている。

高温でのダイヤモンドの熱容量 (C.A. 5367)

Andrew C.Victor ; J.Chem.phys. 36, 1903-11 (1962)

273 ~ 1073 °K のエンタルピーを測定した。測定値と理論値との比較を行つた。

[\*]

ケイ素溶液中での炭化ケイ素の生成 (C.A. 5374)

Allen H.Smith ; Met.Soc.Cont. 12, 431-41 (1961)

Si を黒鉛ルツボに入れ A  $\leq$  800 lb/in<sup>2</sup>, 1500 - 2000 °で溶解して自然核発生を行わせると有用な  $\beta$ -SiC は得られない。

ルツボの上部と底部の温度勾配を適当にすれば完全なものが得られる。純度は 3 p.p.m の Ca, Fe, Mg を含む程度である。 [\*]

気相分解法による立方晶系炭化ケイ素单結晶の成長 (C.A. 5374)

Ray C Ellis ; Met.Soc.Cont. 12, 443-9 (1961)

Si と C を発生するガスの熱分解で立方晶系 SiC が成長する。 SiCl<sub>4</sub> とトルエンを 1950 °の最適温度の炭素上で分解する。実験中 Si : Cl = 1 : 204 の比をもち分子量約 600 の新しい液体が認められた。この組成は (SiCl<sub>2</sub>)<sub>x</sub> を推定される。

炭化ケイ素高純度单結晶の製造 (C.A. 5377)

D.R.Hamilton 他 5名 ; V.S.Dept.Com., Office Tech.Serv., P.B.Rept.154, 308, 1-89 (1960)

2800 °までの高温で SiC 单結晶を製造する電気炉の設計と操作について論じている。純度は  $10^{16} - 10^{14}$  atoms/cc にまで達した。不純物添加, 結晶型, プラズマジェットの応用をも記載している。 [\*]

耐熱金属の細い網を製造する技術 (C.A. 5667)

J.Gross ; Rev.Sci.Instr. 32, 1409 (1961)

Ni などの細い網の上に Os, Ir, Re 等を電着して製造する。これらの網は電子鏡やクライストロン, 電子レンズなどに応用される。

200°近くでの水素とプロパンの電気化学的活性 (C.A. 5702)

Rene Vancher 他1名; Compt.Rend. 254, 3676-8 (1962)

一部脱水したH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, d = 1.80 g/cc を用い水素, プロパンの燃料電池としての電位測定から各種金属の触媒能を検討した。 [\*]

溶融ホウ酸塩の電気化学的研究 (C.A. 5709)

Yu.K.Delimarskii 他2名; Electrochim.Acta 6, 215-22  
(1962)

820° の溶融ホウ砂の中へCuO, CdO, ZnO, GeO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO, NiOをとかしてポーラログラフ的挙動をしらべた。

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とWO<sub>3</sub>については階段的還元がみられた。 [\*]

種々のハロゲン化物に溶解したMnCl<sub>2</sub>の電気化学的研究

(C.A. 5713)

Michel Bruneaux 他2名; Compt.Rend. 254, 2967-9 (1962)

NaCl, NaCl-KCl, KCl, のそれぞれにMnCl<sub>2</sub>をとかした溶融塩の MnCl<sub>2</sub> の活量係数を Pt(Mn) | MnCl<sub>2</sub>, XC1 | C(Cl<sub>2</sub>) 電池の起電力を測定し決定した。

浴中のMnCl<sub>2</sub>の4H の大部分は錯イオン生成による項である。 [\*]

温度勾配による炭化ケイ素の精製効果 (C.A. 5756)

R.S.Braman 他3名; Uetrapurif.Semicond.Mater., Proc. Conf., Boston; Mass. 1961, 205-18 (pub. 1962)

SiC の単結晶, 多結晶について950° から SiC の分解温度までの領域での温度勾配による不純物の移動を研究した。

一般に不純物は温度の低い方向へ移動し, その程度は不純物の種類と温度によって決まる。不純物の拡散を研究するための分光学的方法について検討した。 [\*]

遷移金属のケイ化物の調製，精製法 (C.A. 5757)

R.M.Ware ; Ultrapurif.Semicond.Mater., Proc.Conf., Boston, Mass. 1961, 192-204 (Pub 1962)

CoCl<sub>2</sub> から [Co(Mf<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>6</sub> を調製し，これを電解液として Ta 上に金属 Co を析出。不純物は 5 p.p.m. この Co 板と Si を水冷 Cu 上で高周波加熱で 反応させケイ化物とする。この精製は帯域精製で行う方式で，Cr, Mn, Fe, Ni, Rh, Ir 等のケイ化物調製に応用できる。 [\*]

高純度クロムの製造 (C.A. 5757)

N.Silcox 他 2名 ; Ultrapurif.Semicond., Proc.Conf., Boston, Mass. 1961, 164-72 (Pub. 1962)

高純度クロムの製造法の二つの方法について検討した。高温でのヨウ化物熱線分解法 と常温の CrO<sub>3</sub> の電解法で 10 ~ 15 P.P.M の不純物を含むものが得られる。 [\*]

核燃料炭化物の製造 (C.A. 5548P)

Communaute Europeenne de l'Energie Atomique Euratom ; Belg. 610,252, May. 14, 1962

U, Th, Pu の炭化物をそれらの酸化物 (1 - 5 μ) と炭素を混ぜ，アルキルセルローズ，フルフラルアルコール等の有機結合材を用いて成型，これを V の場合は 1 気圧 A 中 1800 - 1900 ° で加熱して，Th では真空中 2000 ° 以上に加熱して製造する 方法。 [\*]

鉱石から亜鉛その他揮発性金属を蒸発させる方法 (C.A. 5644P)

Beteiligungs-u. Patentverwaltungs G.m.b.H. ; Ger. 1, 130,602, May 30, (1962)

原料中の目的金属だけ還元するに十分で鉄化合物は還元しない程度の還元材を鉱石に 混ぜ，1100 ° 以下で廻転炉で還元する方法

## 講 義

溶融塩を用いる同位体の分離法 ..... 93

(阪大工) 品川睦明

## 研 究 報 告

低塩化ハフニウムの電解製造 ..... 111

(名大工) 桐原朝夫・永田興三

(名工試) ○中川一兵

溶融混合アルカリ炭酸塩の電気伝導度の測定 ..... 120

(阪大工) 石野俊夫・田村英雄

塩川二朗・○塩田公一

能田 諭

単体ボロンの製造について ..... 125

(東大工) 明石和夫・河村和孝

湯瀬源市・久松敬弘

溶融塩電解によるUO<sub>2</sub>の製造(第1報) ..... 155

(三菱金属鉱業研) 浜辺直彦

## 特 別 講 演

Pb, Bi, Te, Sbの帶融製精の実際と問題点 ..... 167

(大阪アサヒメタル工場) 吉富省平

ベルト一口  
ゲルマニウム  
シリコン  
セレン

配電盤/各種自動制御機器

各種電解用

直流電源!!

整流器

良心的  
豊富な  
経験  
技術を誇る  
!!

株式会社 中央製作所

型録贈呈  
誌名記入

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

普通型 搅拌型  
標準型 搅拌型  
大阪労働基準局出検査証付  
オートクリーブ  
可搬型  
堅型 側面型  
あらゆる液体の攪拌には  
電気定温乾燥機  
乾燥に、研究に、  
滅菌に、分析度の精密を誇る  
調節度、分布度の精密を誇る

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

# 溶融塩を用いる同位体の分離法

阪大工品川陸明

## 1. 緒言

溶融塩の中で同位体を分ける方法は、水溶液で電気泳動法によつて行う試みとよく似ている。Kendall<sup>1)</sup>は1923年に寒天橋で電気泳動を行つて塩素の同位体を濃縮しようとしたが成功しなかつた。同様なことは他の研究者によつても試みられたが、元素間の分離のはずは成功しないまま Brewerなどがウランの同位体について試みた第2世界大戦頃までは注目をひく研究も行われなかつた。Madroskyらは1947年になつて、向流式の電気泳動 (countercurrent electromigration) を適用して、K, Cl, Cuなどの同位体濃縮に成功した。これによつて向流式のよいことがわかり、溶融塩においても Klemm の優秀な研究が1944年頃より多く発表され、Lunden の研究も1956年頃より加つてこの方面を盛んにした。また Klemm は1947年には  $\alpha$ -AgIに通電して固体中の同位体を泳動法で濃縮した。

Chemula はかつての Kendall の方法をとりあげ、同位体濃縮に成功し、溶融塩の中においても向流法によらないで単純な電気泳動法により、1956に至つて成功した。

これらの総説は引用の Separation of Isotopes<sup>3)</sup> 中に H.C.Cole と H.London によつて行われているが、ここでは、それに数論文を加えて紹介してみよう。

## 2. 質量効果

電気泳動でイオンが分れるのは、その易動度、解離度あるいは錯化などが主な原因となっている。あの2つは焦点クロマトグラフ法<sup>4)</sup>などの場合には問題が大きいが、ほと

んどが易動度の差によるものと見て差しつかえない。易動度  $I$  は、

$$I = F n v$$

であり、フアラデーイオン価、単位電場下の平均速度（移動速度）の積である。イオンのうごきは mean free path や molecular velocity によって左右され、また vibrating molecule を場とする場合は jumping potential barrier によって規制されるから、イオンの質量に関係する。そのため易動度ないしは移動速度はイオン質量の平方根に比例する。

このような質量効果 (mass effect) はつきの  $\mu$  であらわされている。

$$\mu = \frac{\Delta v}{v} / \frac{\Delta M}{M}$$

ここで  $v$  は移動速度、 $M$  は質量、 $\Delta v$ 、 $\Delta M$  はそれぞれの同位体についての差である。

一般に水溶液中では  $\mu = -0.01 \sim -0.07$  程度であるが、 $^1\text{H}$ 、 $^2\text{H}$  では  $-1, 8$  という例外的に大きい値をとる。溶融塩中では水溶液中より大きく  $\mu = -0.4 \sim -0.15$  の程度である。これは溶融塩が同位体分離に適することを端的に表わしている。これらの値の負号は軽い同位体が重い同位体よりも早く移動することから来ている。

Klemm は陽イオンの質量効果  $\mu^+$  は、その質量  $m^+$  と陰イオンの質量  $m^-$  によることを見出し、つきの実験式を与えた。

$$\mu^+ = -0.15 \left( 1 + \frac{1}{2.1} \frac{m^+}{m^-} \right)^{-1}$$

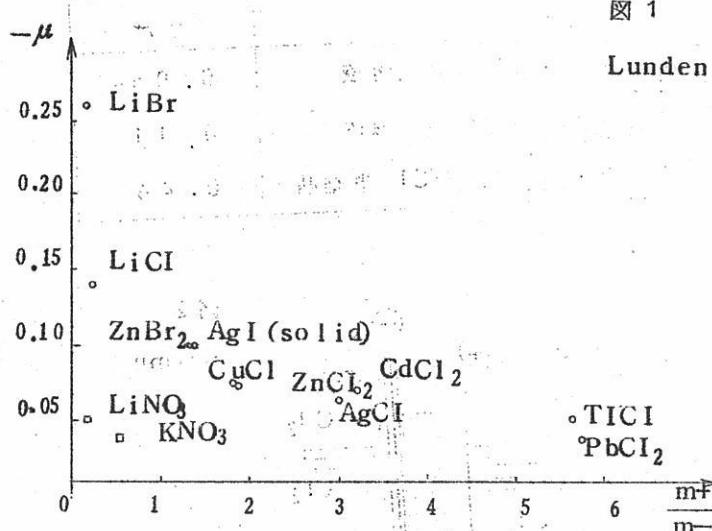
これは溶融状態の  $\text{LiCl}$ 、 $\text{CdCl}_2$ 、 $\text{TiCl}$ 、 $\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{AgCl}$ 、 $\text{CuCl}$  および、固体状態の  $\alpha-\text{AgI}$  中の電気泳動にあてはまるが、溶融  $\text{PbCl}_2$  では少しきいちがう。

Lunden<sup>5)</sup> は各塩についての諸研究者の結果を図 1 のようにまとめ、 $\mu$  と  $m^+/m^-$  の関係を通覧し、Klemm<sup>6)</sup> の理論から予測されるような分布をすることを見た。しかしこの理論によると  $m^+/m^-$  が質量効果に及ぼす影響は軽元素には小さいはづである。ところが  $\text{LiBr}$  の  $\mu$  は高く出ている。しかし Lunden 自身はこの測定の方が正しくなかつたことを  $\text{LiI}$ 、 $\text{LiBr}$  などの調査から認めている。また硝酸塩はそれに対応する塩化物に比して  $\mu$  の値が低い。

また  $\mu$  値は温度によって違うもので、Herzog ら<sup>7)</sup> は  $\text{TiCl}$  中の塩素の場合、つきのような実験式を与えた。t は温度  $^{\circ}\text{C}$  とする。

図 1

Lunden



$$\mu = -0.077 [1 - 0.00192 (t - 565)]$$

Klemm<sup>8)</sup>は図2のようなセルで  $\text{PbCl}_2$ - $\text{LiCl}$  の各様の混合割合のカラム中での  ${}^6\text{Li}-{}^7\text{Li}$  の  $\mu$  をしらべ図3のような結果を得た。これによると  $\text{LiCl}$  が  $\text{PbCl}_2$  中に少しある場合は質量効果が大きい。これは  $\text{PbCl}_2$  中を  $\text{Li}^+$  が動くとき質量によつて差があるためと考えられている。

Klemm はまたいま述べた  $\alpha\text{-AgI}$  などのような格子構造の物質でのイオンの動きを考察して、実験式として

$$\mu = -\frac{1}{2} \cdot V \cdot \frac{Z_s}{Z} \left(1 + \frac{m}{M}\right)^{-1}$$

をえた。ここで、Z は可動イオンが格子中で単位時間に jump する全数、 $Z_s$  は誘発によらないで自から jump するものの数、m は問題の同位体の質量、M は周囲のイオンの質量、V は輸率をあらわす。溶融塩では輸率の知られた塩が少ないのでこの式を試めずに至つていない。

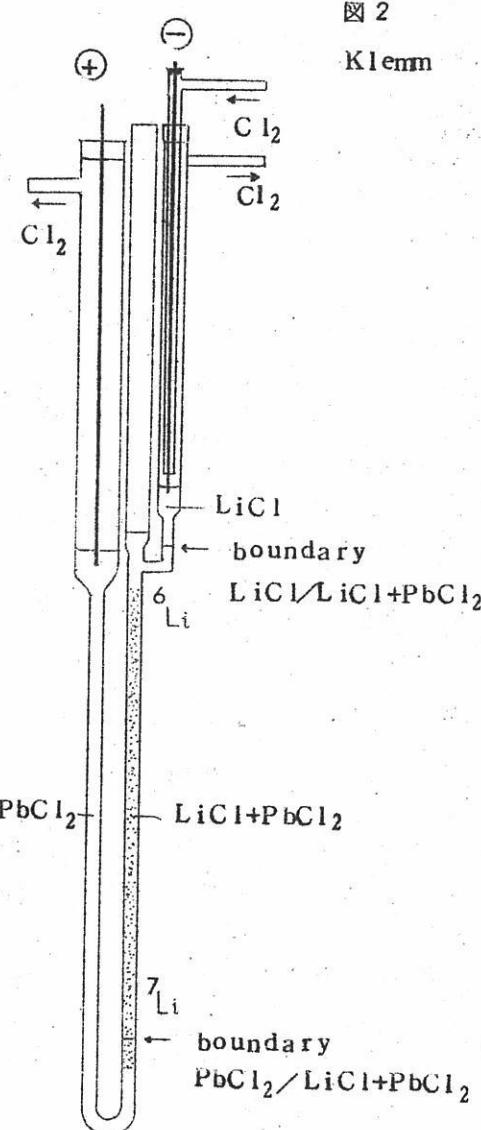
なお、水溶液、溶融塩および結晶の3つの場合についての質量効果を  ${}^{22}\text{Na}-{}^{24}\text{Na}$  について Chemula が比較したところによると、表1のようになる。

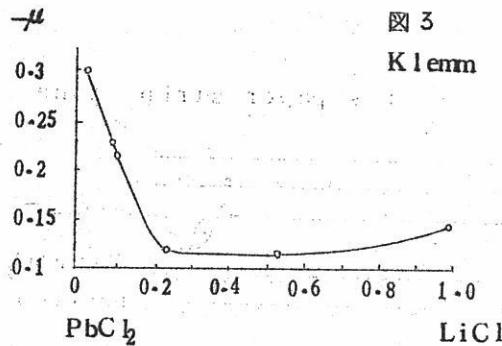
表 1 表 1

	$- \mu$
NaNO <sub>3</sub> 10% 水溶液	0.034
NaNO <sub>3</sub> 300°C 融体	0.11
NaCl または KCl 単結晶	0.46

図 2

Klemm





### 3. 単純な電気泳動

初期の Kendall の実験で同位体の分離がよく行かなかつたのは、イオンの水和によることと、同位体の分別検出の技術が発達していなかつたことによるものであることを指摘して、Chemula は水溶液について各種の実験に成功した。

放射性同位体の  $^{22}\text{Na}$ - $^{24}\text{Na}$  を用いて、これでラベルした  $\text{NaCl}$  溶液をペーパーストリップ上で泳動させて、 $\Delta v/v = 0.3\%$  なる値を得た。また  $^6\text{Li}$ - $^7\text{Li}$  について行い、四塩化炭素中に浸したペーパーストリップには、あらかじめ  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  10% 液を浸しておき、さらに紙の両端は同液を容れた陰陽両極室にみちびいておいて、陰極室に近い方の紙上に  $\text{LiNO}_3$  帯を設け、数時間泳動したのち紙を 5 mm づつに切ってじべた。 $\Delta v/v = 0.38\%$  をえている。

このほか Chemula と Arnikar は寒天中の Kendall の実験を再検討し、1%  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  寒天柱中で陽極に近く 10 mg  $\text{LiNO}_3$  帯を設け、24 時間通電後、柱の両端では  $^6\text{Li}/^7\text{Li}$  の天然比 11.2 が 8.8 と 13.2 になつていて、 $\Delta v/v = 0.36\%$  であることを認めた。

このようなことから Chemula はさらに、溶融塩についての仕事<sup>9, 10, 11)</sup> に移つて、つぎに述べるような極めて有用な成果をあげた。すなわち図 4 に見るように長さ 62 cm、巾 12 mm、厚さ 0.3 mm のアスベスト紙ストリップをまづ焼いて有機物をのぞき、約 35 mg/cm<sup>2</sup> の程度に  $\text{NaNO}_3$ - $\text{KNO}_3$  溶融体を浸み込ませ、両端は陰陽極室中の同じ混塩浴中に入れ、10 mg ほどの試料塩の帯を一極の近くの紙上に設けて通電し

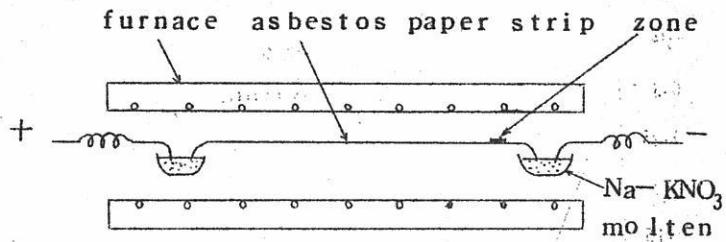


図 4  
Chemula

泳動させる。これら装備は300~350 °Cの炉中におさめてある。電場は10 v/cm, 予備電解は2ないし3時間である。諸結果を表2のようにまとめられる。

表 2

塩	温度 °C	泳動時間 hrs	$\frac{\Delta v}{v}$	$-\mu$	両端の同位体比
22.24 Na NO <sub>3</sub>	300	4	0.01	0.115	1.9-0.6
6.7 Li NO <sub>3</sub>	300	2	0.03	0.195	14.9-5
85.87 Rb NO <sub>3</sub>	350	2.5	0.0016	0.068	3-2.4
131.137 Cs NO <sub>3</sub>	350	3	0.0036	0.080	0.75-0.35

表2に見るように LiNO<sub>3</sub> の本法での質量効果は 0.195 であり、図1のように Lunden が恒流式でえた値 0.05 に比してずっと大きいことがわかる。  
ただしこの方法は生産法として発展させるにはいろいろ困難が予想せられる。

#### 4. 結晶の中の電気泳動

溶融塩の話ではないが、原子の配列が正しい格子構造であるか否かの差だけであると考えれば、結晶がむしろ溶融塩の理想形であるとでも言うことができよう。Klemm<sup>12)</sup> はこのような見地から電気泳動を  $\alpha$ -AgI 結晶の中で行わせることにより  $^{107}\text{Ag}$ - $^{109}\text{Ag}$  の分離を試みた。装置は図5に見るように AgI ベレットを重ねたもので、陽

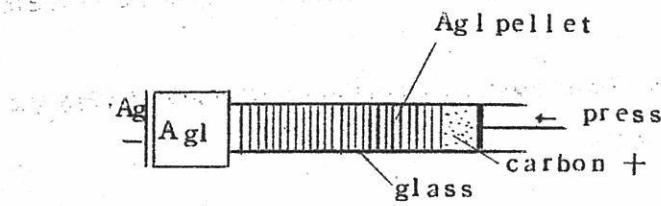


図 5  
Klemm

極は炭素粉、陰極は銀である。 $230^{\circ}\text{C}$ ,  $2\text{A}/\text{cm}^2$ ,  $24\text{ hrs}$  の通電を行うが、陰極には銀が折出し、陽極には塩素が発生するから、 $\text{AgI}$  は消耗する。そのためベレット柱はつねに押しつけて、すき間のあかぬ仕組みにしてある。実験の結果、陽極端の結晶中では  $^{107}\text{Ag}/^{109}\text{Ag}$  の比は 4% 減っていた。この端から  $2.3\text{ cm}$  のところまでは次第にこの比が変って、ついに天然比となる。しかし陰極端では  $^{107}\text{Ag}$  が濃縮されていて、結局  $\mu = -0.11$  となる結果をえている。

Chemula<sup>13)</sup> は  $\text{NaCl}$  結晶をグラファイト電極間にさんで行つた。結晶の厚みは  $0.3\text{ cm}$ 、実験温度  $750^{\circ}\text{C}$ 、泳動時間  $2.1\text{ hrs}$ 、電場  $20\text{ v}/\text{cm}$  の条件であるが、結晶の陽極側面には、前もつて  $^{22}, ^{24}\text{NaCl}$  の薄層を沈析させておいて、通電後表面より次第に内層に向つての  $^{22}\text{Na}/^{24}\text{Na}$  の比を測定する。 $0.12\text{ cm}$  の下層では  $\mu = -0.46$  となり、理論値  $0.5$  に近い値をえている。 $\text{KCl}$  中の  $\text{Na}$  の泳動も同様である。

## 5. 向流式の電気泳動

### 5. 1 溶融塩を使う上の特徴

溶融塩では、前々節の単純な電気泳動の場合もそうであるが、イオンの泳動速度は大きくて、 $\text{LiCl}$  中の  $\text{Li}^+$  では 10 倍も水溶液の場合より大きい。それゆえ、電気伝導度も 50 倍だから、電流密度も大きい。その上に  $\text{Li}^+$  によって運ばれる電気量は水溶液の場合は全体の 30% ぐらいである。それだから結局これらの効果が集つて分離係数は

1000倍も水溶液に比して大きい。質量効果についても溶融塩ではすぐれていることは前にも述べた。

このようなわけで、分離のために電力が次式による計算のようにかかつても、溶融塩による方がなにお益するところが多い。

$$W = \frac{1}{t\eta} \cdot \frac{4RT}{\epsilon^2} \cdot \frac{\tau_0 \ln q_\infty}{4n_0(1-n_0)}$$

ここでWは電力、tは輸率、 $\eta$ は拡散による逆流を考慮した場合としない場合の HETP の比、Rはガス定数、Tは絶対温度、 $\epsilon$ は濃縮定数、 $\tau$ は同位体の最初の単位時間移動量、 $q_\infty$ は最後の濃縮度、 $n_0$ と $1-n_0$ は両種同位体の初めのモル分率。

ところが溶融塩では実験の操作や材料面で困難な点がいろいろと伴つてくる。すなわち、まづ高温であることから、炉を準備することは言うに及ばないが、耐熱性材料や耐食性材料の問題がある。溶融塩や溶融金属は腐食性が強く、電気泳動では比較的実験時間が長いから材料の選び方が大切である。このため Pyrex ガラスは 400°C 以下程度のものに用ひ、これ以上では Supremax ガラスが用いられる。これらは器壁材としても、後に述べるパッキング法の充填材としても用いられる。器壁としては数日間の連続使用には耐えるが、1回の実験きりで再度用いない。

電極物質としてはアークランプ用炭素がよく用いられる。これは塩素や臭素が発生する陽極材としてはとくに他材にまさる。ただし金属リチウムが析出する場合などは、細穴に入つた金属によつて炭素は粉末になつてしまふ。このような場合はハロゲンガスなどと早く再結合して塩になるように仕組まねばならない。溶融金属も電極材としてよく用いる。これは陽極に陰イオンから析出するガスと再結合させて塩にもどし向流を起させるような場合ではとくに必要である。

また高温作業となるべく低い温度に持つて行くために、混合塩を用いることがあるが、電気伝導度の似た塩でないと、同位体の分離効果があらわれないうちに塩が分離してしまう始末になることがあるから注意を要する。

## 5.2 向流式電気泳動法

Brewer, Madorsky<sup>2) 3)</sup> は KCl 水溶液を用いて図 6 のような装置によつて

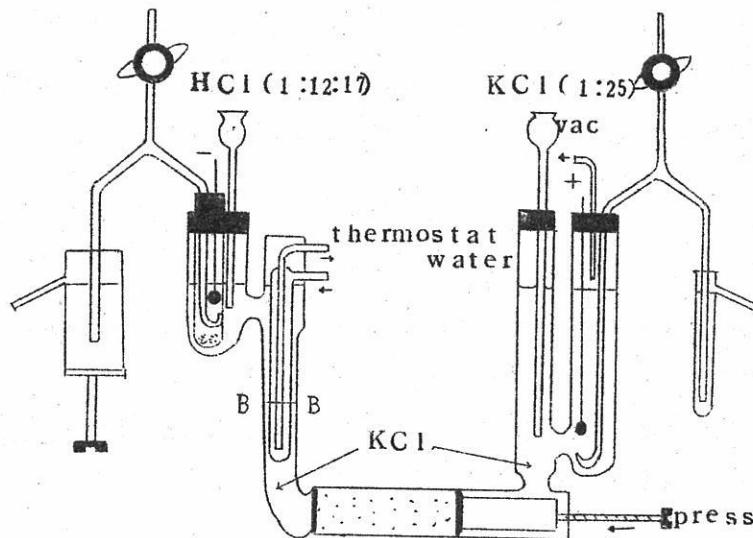


図 6

Brewer · Madorsky

向流式電気泳動法を行い  $K^+$  の同位体分離を試みた。この装置は要するに U 字管の底部を充填セル (Packed Cell) として、この部分で充填剤によつて対流を防ぎながら泳動を起させるのであるが、それにつながる U字管の両端の部分はそれぞれコンスタントレベル装置を具えた液の補給口と見なされる電極室である。すなわち陰極側には HCl を、陽極側には KCl 溶液を補給する仕組みであり、KCl 溶液は充填泳動槽を経て陰極室よりの HCl と図の BB 線で境界 (boundary) を形成して接している。電解がはじまると  $K^+$  は BB を越境して陰極室に入るが  $Cl^-$  は共通であるから KCl 液が BB を越えて行つたことになる。ところがこの境をつねに BB 位置に保つように両極の補給液を加減しているとすれば、越えて進むべき KCl 液は押し返されていることになるから KCl 液が陽極室に向つて電解の速度でもつて流れていることになる。これが向流 (Counter current) であつて、軽い  $K^+$  はその流れに打ち勝つて BB の側に集まるが、電解の速度を通電量によつて適当に調節すると、重い方の  $K^+$  は押し返されて B から陽極に向う流れに乗り、両種の  $K^+$  は分かれることになる。

これらの理論については Longworth<sup>3)</sup> や Harned<sup>3)</sup> などのよい報告がある。

また泳動部分の別の型として細い管を用いれば対流も問題でなくなるところから、内径 $0.43 \sim 0.78\text{ mm}$ のものを用いてウランの同位体分離を行つた例もある<sup>3)</sup>。

このような向流式では B.B の調節は大切な技術であつて、上例では  $\text{HCl}$  濃度  $C_1$  と  $\text{KCl}$  溶液濃度  $C_2$  との比が  $\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$  の輸率の比であり、

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{t_{\text{H}^+}}{t_{\text{K}^+}}$$

であれば境界が鋭く、 $\text{HCl}$  1 当量の容量を陰極室に常に補給するようすれば定常位置に保つことができる。このはが  $\text{pH}$  によって調整することも行われる。

ところが後述の溶融塩での向流式では、この境界の調整は至極簡単に行うことができる。これまた溶融塩の特長であると言うことができる。

### 5. 3 リチウムの実験例

さきに述べた図 2 の例は、充填セルを用いてないが、やはり  $\text{PbCl}_2$  中の  $\text{Li}^+$  の質量による泳動速度の差から混融セルの両端に濃縮がおきる。

Klemm<sup>8)</sup>は充填セルとしては図 7 のように、炭素陽極を耐熱性管に入れ、非電気伝導

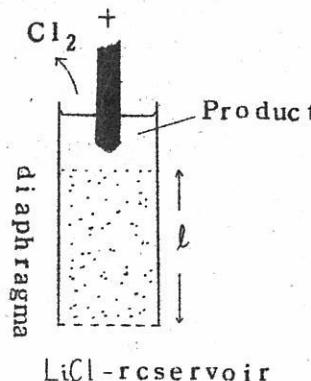


図 7

Klemm

性粒をつめ、管底は細孔板とし、管内外の溶融 LiCl を電解して陽極近くに  ${}^7\text{LiCl}$  を集めた。陽極には  $\text{Cl}_2$  が発生する。9 Amp/cm<sup>2</sup> の電流密度、11 KWh/Li の電力で、99.974%  ${}^7\text{Li}$  の濃縮体を得た。これは天然のものに対し分離係数 300 に当る。いま  ${}^6\text{Li}-{}^7\text{Li}$  の1日の移動速度差  $\Delta u$  が  $5 \text{ cm/d}$ 、拡散定数  $D = 10 \text{ cm}^2/\text{d}$  であるから、図8の実験結果から、最適操作条件は  $U_p D / (\Delta u)^2 l = 0.049$ 、 $\Delta u l / D = 11.4$  とわかるから、充填セルの長さ  $l = 22.8 \text{ cm}$ 、生成体の速度  $U_p = 2.8 \text{ cm/d}$  であることがわかりセルの設計ができる。

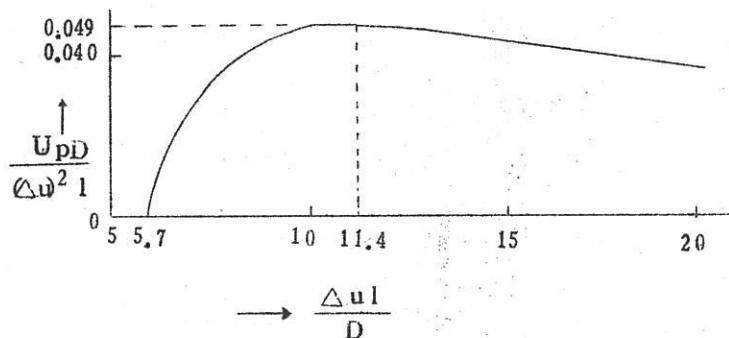


図 8

Kle mm

Lunden<sup>14, 15)</sup> は図9のような装置で、 $\text{PbBr}_2$  を陽極室とし、これに  $\text{LiBr}$  を含む充填セルを入れ、細孔板で境界とする。中空の陰極近くには  $\text{LiBr}$  を満し極の内外より  $\text{Br}_2$  を補給して、電解によって生ずる金属  $\text{Li}$  をただちに  $\text{LiBr}$  に再結合させる仕組みとしている。向流は充填セル中に上から下へ向い陰極側に  ${}^6\text{Li}$  の濃縮がある。Klemm<sup>17)</sup> はまた泳動法による実用的方法を報告している。

#### 5. 4 Benarie の ${}^6\text{Li}$ 量産実験<sup>16)</sup>

Benarie は彼の hollow graphite cathode と称する塩素飽和式の炭素陰極を用いてデカグラム量の  ${}^6\text{Li}$  の生産実験を行つた。この電極は図10のようなもので陰極であると同時に、塩素を  $3.5 \sim 4.0 \text{ atm}$  で圧入して、底の薄板 ( $1 \sim 2 \text{ mm}$ ) よりにじみ出させ、その部分の炭素を塩素の飽和した陰極としておけば、陰極面に来る  $\text{Li}$

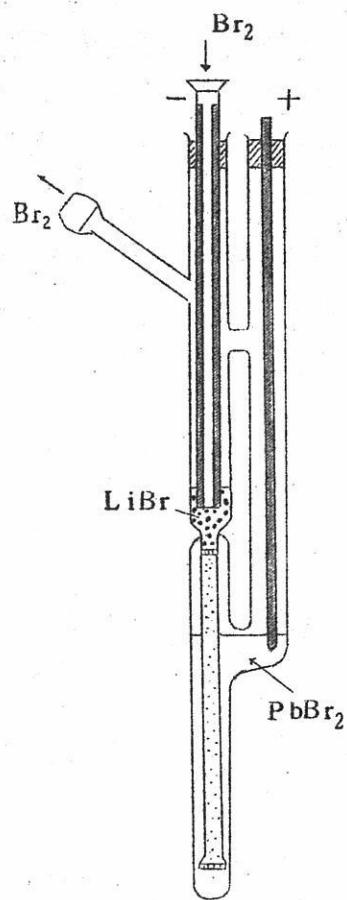


図 9  
Lunden

は金属状態になるひまもなく再結合して  $\text{LiCl}$  となることをねらいとしている。この再結合は  $\text{Br}_2$  の場合よりも易くし、定量的に進行しガス自身も安価であるからとても経済的である。

何故このように再結合させないといけないかというと、金属  $\text{Li}$  は腐食性が大きく  $\text{Fe}$  または  $\text{Fe}$  合金ならかなりよいが、これも  $600^\circ\text{C}$  では工合がわるい。また炭素であつても金属  $\text{Li}$  は炭素の生地の中に入つて破壊し細粉にしてしまう。それは電流密度が大きいと数秒ないし数分で破壊してしまうほどであるから、どうしても  $\text{Li}$  を再結合によつて出来るかたわら  $\text{LiCl}$  としてやらねばならない。量産時の陰極電流密度

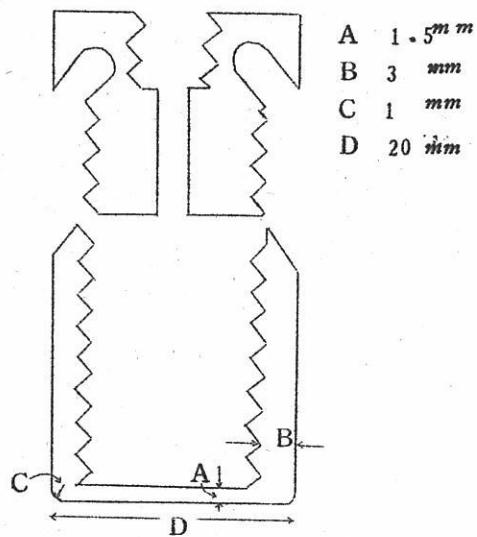


図 10

Benarie

は  $20 \text{ A/cm}^2$  のていどである。 $1 \text{ Amp.sec}$  は  $\frac{1}{3} \text{ mg Cl}_2$  に当るから、 $7 \text{ mg Cl}_2/\text{cm}^2/\text{sec}$  となり、これを  $650^\circ\text{C}$  で溶かすには  $1g \approx 0.7 \text{ cm}^3 \text{ LiCl}$  が必要であり、同位体濃縮を成功させるには、これくらいの  $\text{LiCl}$  が陰極室にあることが必要である。

この極を充填セル中に入れて操業するが、セルは  $4\text{W/cm}^3$  で加熱される。このとき温度を  $\text{LiCl}$  の  $b, p_s = 1655^\circ\text{K}$  に近づかせると、 $\text{LiCl}$  蒸気や吸着ガスの気泡のため放電し破壊する恐れがある。このセルの直径が  $10 \text{ mm}$  以下ならば、伝導や輻射による放熱はかなり行われ、 $5 \text{ A/cm}^2$  のとき中心は外の空気より  $120^\circ\text{C}$  高い。直径の大きいセルでは空冷用空気を多く要するが、セルをとりまく陽極室では発生する  $\text{Cl}_2$  でまぜる方式をとるとよいから、セルの外は同心円筒式に陽極室を設ける。ここでは温度は  $900^\circ\text{K}$  程度であり、中心部の約  $1655^\circ\text{K}$  より半径方向への温度分布が  $900^\circ\text{K}$  にまで至るわけである。ところが、溶融塩の電気伝導度は絶対温度に指數関数的に関係するから、セルの中心は壁面におけるよりも 6 倍伝導度がよく、それだけイオンがよく移動するわけである。またそれだけ分離能がよいわけであるから、一般的に言って

細いセルは太いセルで内部の半径方向の温度傾斜がゆるやかな場合よりも同位体の分離能がよい。そこで濃縮係数  $\epsilon$  は電流密度に比例し、セルの直径に逆比例することがわかる。アランダムを充填した Sup remax ガラス管でセルを作ったときの直径 1.0 ~ 1.5 mm の場合は  $\epsilon = 3 \sim 4$  , 3.0 mm の場合は  $\epsilon = 2$  となつてゐる。

いま長さ 20 ~ 30 cm のセルを用いたときの結果をまとめたものを引用すると表 3 のようである。

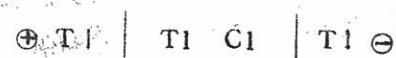
表 3

全時間 hrs	得た LiCl g	Ahr/g	直径 cm	電流密度 1/cm <sup>2</sup> セル	Li %	濃縮 係数 $\epsilon$
104	2.5	41.5	0.8	4.5	10.5	1.45
509	3.0	17	1.8	3	19.5	2.63
110	6	18	1.2	4	15.4	2.08
760	6	127	1.5	3.7	29.2	3.94
730	15	48.5	3.0	1.9	15.8	2.14

### 5. 5 塩素の実験例

Lunden<sup>14)</sup> は図 11 のような槽を 500 °C の炉中に入れて  $^{35}\text{Cl}$  -  $^{37}\text{Cl}$  の分離を試みた。充填セルは Sup remax ガラス管に Sup remax の粒と粉をまぜてつめ、 $\text{ZnCl}_2$  を満たし、陽極は金属 Zn、陰極も金属 Zn で  $\text{ZnCl}_2$  に接触させ析出 Zn は蓄積される仕組になつてゐる。通電によつてセル下端の Zn と  $\text{ZnCl}_2$  の境界では陽極に向う  $\text{Cl}_2$  は直ちに再結合して  $\text{ZnCl}_2$  にもどるから、向流は図の下より上へ向いておこり、軽い  $^{35}\text{Cl}$  は下に、 $^{37}\text{Cl}$  は上に集まる。その濃度は 8 日間の運転後、セルを図のように区分して切りとり分析する。

Klemm<sup>8)</sup> は全く上と同様にして Zn と Ti を置きかえたもの、すなわち



の系で、0.51 Amp. 26 日運転ののち  $^{35}\text{Cl}$  を 98.4% にまで濃縮し、分離係数は対天然物 2.0 をえた。

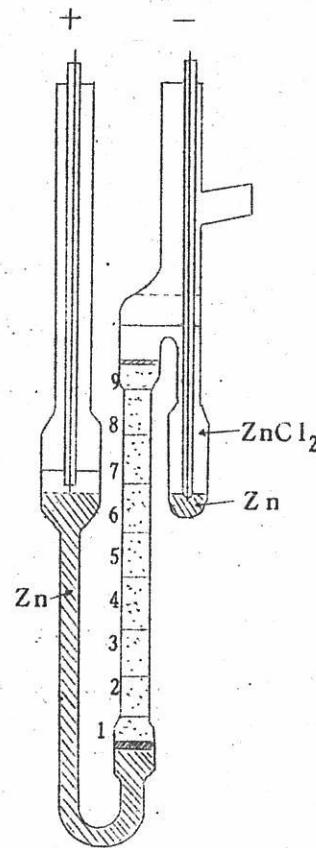


図 11

Lunden

### 5.6 実験例のまとめ

諸家の向流式電気泳動法をまとめたものを London の書<sup>3)</sup>によつて紹介すると表 4, 5 のようである。

表 4 陽イオン分離のデータ

塩	$-\mu^+$ 実験値	$-\mu^+$ 理論値	HETP cm	充填物 粒子大 mm	充填物	実験時間 hr	著者
LiCl	0.135	0.137	—	0.1	Q	48	Klemm
LiCl	0.141	0.137	—	—	—	—	Monse
LiBr	0.148	0.144	—	0.2—0.25	S	—	Lunden
LiI	0.15	—	—	0.2—0.25	S	—	Lunden
LiNO <sub>3</sub>	0.05	—	0.15	0.1—0.12	Q	48	Lunden
		—	0.2	0.2—0.25	Q	74	
KNO <sub>3</sub>	0.037	—	0.1	0.2—0.25	Q	145.5	Lunden
CuCl	0.080	0.0809	0.05	0.2—0.25	S	80	Lunden
			0.1	0.15—0.2	Q	70	
ZnCl <sub>2</sub>	0.078	0.0799	0.02	0.15—0.2	S	72	Klemm
ZnBr <sub>2</sub>	0.11	0.108	0.09	0.15—0.2	Q	58	Klemm
AgCl	0.064	0.0617	—	0.1—0.12	S	50	Floberg
CdCl <sub>2</sub>	0.067	0.0598	—	0.1	Q	50	Klemm
TlCl	0.040	0.0401	0.03	0.3	S	190	Klemm
PbCl <sub>2</sub>	0.024	0.0397	0.02	0.2—0.25	S	169	Lunden
PbCl <sub>2</sub>	0.024	0.0397	0.02	0.15—0.2	S	235	Lunden

Q = Quartz , S = Supremax

表5 隣イオン分離のデータ

塩	$-\mu^-$	HETP cm	充填物 粒子大 mm	充填物	実験時間 hr	著者
ZnCl <sub>2</sub>	0.043	0.04	0.1—0.12	S	198	Lunden
TICl	0.086	0.03	0.15—0.22	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	141	Herzog
PbCl <sub>2</sub>	0.052	0.03	0.1—0.12	S	168	Klemm
PbBr <sub>2</sub>	0.044	0.03	0.1—0.12	Pyrex	187	Cameron
TICl	0.079	—	0.1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	Herzog
TICl	0.060	—	0.1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	Herzog

## 文 献

- 1) J. Kendall, Phys. Rev., 21, 389 (1923)
- 2) S. L. Madrosky et al., J. Res. nat. Bur. Stand., 38, 137, 185 (1947), 41, 41 (1948)
- 3) H. London, "Separation of Isotopes", p. 381—410, (1961). G. Newnes Ltd., London.
- 4) 品川, 木曾, 分析化学, 10, 912—920 (1961)
- 5) A. Lunden, "Proceeding of the Symposium on Isotope Separation", p. 283 (1957). North Holland Pub. Co., Amsterdam.
- 6) A. Klemm, Physikertagung Wiesbaden (1955), p 73~89.
- 7) H. Herzog and A. Klemm, Z. Naturforschung, 13a, 7 (1958).
- 8) A. Klemm, "Proceeding of the Symposium on Isotope Separation", p. 275~282 (1957). North Holland Pub. Co.,

Amsterdam.

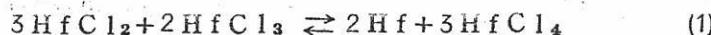
- 9) M. Chemula, Proc. Int. Symp. on Isotopes, Sept. (1957), p288 (1958).
- 10) M. Chemula, A. Bonnin, C. R. Acad. Sci. Paris, 241, 1288 (1955).
- 11) M. Chemula, ibid. 242, 1450 (1956).
- 12) A. Klemm, Z. Naturforschung, 2a, 9 (1947).
- 13) M. Chemula, P. Sue, C.R.Acad. Sci. Paris, 236, 2397 (1953).
- 14) A. Lunden, Thesis, Akademisk Avhandling., Lund (1956).
- 15) A. Lunden, Z. Naturforschung, 11a, 590 (1956).
- 16) M. M. Benarie, J. Inorg. Nucl. Chem., 18, 32~41 (1961).
- 17) A. Klemm, Angew. Chem. 70, 21 (1958).

# 低塩化ハフニウムの電解製造

名大工 桐原朝夫  
名工試 ○中川一兵  
名大工 永田興三

## 1. 緒 言

ハフニウムの電解精製は(1)式の不均衡化反応により電解浴中に低価塩を生成させてこれを媒体として電解する。

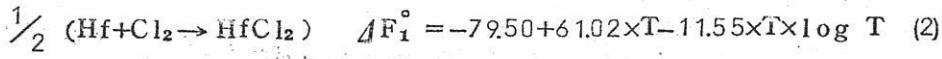


四塩化ハフニウムは吸湿性が強くオキシクロライドを生じ易い。その結果精製金属中に酸素を固溶し加工性を悪くする原因となる。四塩化ハフニウムの投入を避け直接浴中に低価塩を作れば上記の酸素の混入を防ぐことができると考え本実験を遂行した。

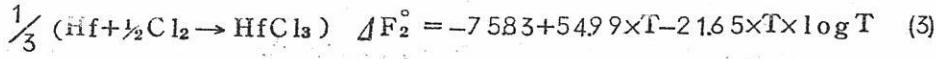
低価塩の製法としては金属と塩素ガス、塩素水素混合ガス、塩酸ガス等によって製造する方法、および正価塩をそれと同種の金属、マグネシウム、ナトリウム等によって還元する方法があるが、筆者らは反応速度の遅い塩酸ガスを用い電解還元を重畠する方法について検討した。

低価塩製造の主要な因子として負荷電圧、電極面積比、電流密度、塩酸ガス流量、反応温度が考えられ、最適条件のもとでは無加電の場合より反応量が多く電解還元を重畠する方法が有利であることがわかつた。本法で製造した低価塩を電解精製し良好な結果を得た。

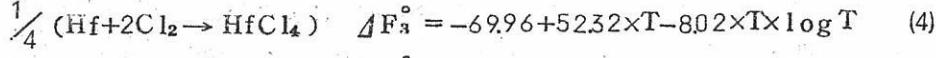
## 2. ハフニウム低価塩製造反応の熱力学的計算



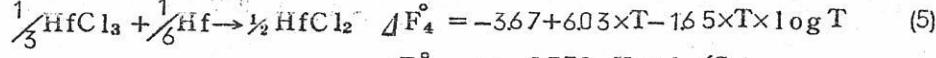
$$\Delta F_{1123}^\circ = -50.52 \text{ Kcal/C1}$$



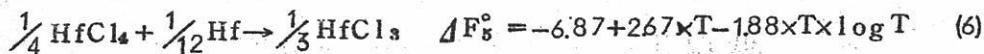
$$\Delta F_{1123}^\circ = -47.99 \text{ Kcal/C1}$$



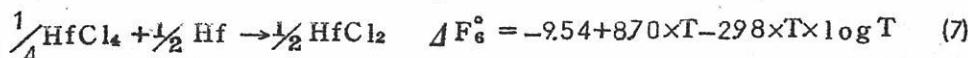
$$\Delta F_{1123}^\circ = -38.66 \text{ Kcal/C1}$$



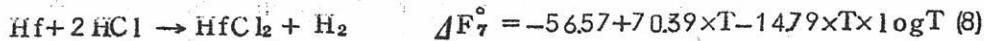
$$\Delta F_{1123}^\circ = -2.778 \text{ Kcal/C1}$$



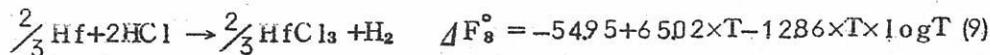
$$\Delta F_{1123}^\circ = -18.66 \text{ Kcal}/\text{Cl}$$



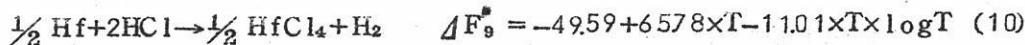
$$\Delta F_{1123}^\circ = -24.72 \text{ Kcal}/\text{Cl}$$



$$\Delta F_{1123}^\circ = -26.89 \text{ Kcal}/\text{Cl}$$



$$\Delta F_{1123}^\circ = -25.98 \text{ Kcal}/\text{Cl}$$



$$\Delta F_{1123}^\circ = -13.38 \text{ Kcal}/\text{Cl}$$

### 3. 実験結果及び考察

ヘフニウム単位面積当りの反応量をW, 電流密度をJとすると陰極, 陽極いづれに於いても

$$W = k \times J / nF \quad (11)$$

(11)式の対数をとると

$$\log W = \log k + \log J - \log n - \log F \quad (11')$$

k… 電極反応によって決まる常数

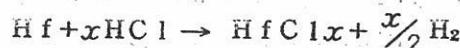
n… 酸化または還元における原子価の変化

F… ファラディー常数

(11')式の関係から図1, 表1の $\log W$ 対 $\log J$ を作図すると図2, 図3を得る。同様にして,  $\text{Mo}^{\oplus 4} - \text{Hf}^{\ominus}$ の結果を示すと図4となる。

図1～4, 热力学的計算, (11)式から陽極反応, 陰極反応について考察すると

陽極反応は



陽極電流密度が低い場合には $x < 3$ , 高い場合には $3 < x < 4$ となり, 図1～4に示す2つの直線関係は(11')式のn, kが異なっていることを示していると考える。図3の直線関係Iの場合は平均原子価はいずれも1～3以内, IIでは3～4以内であつた。

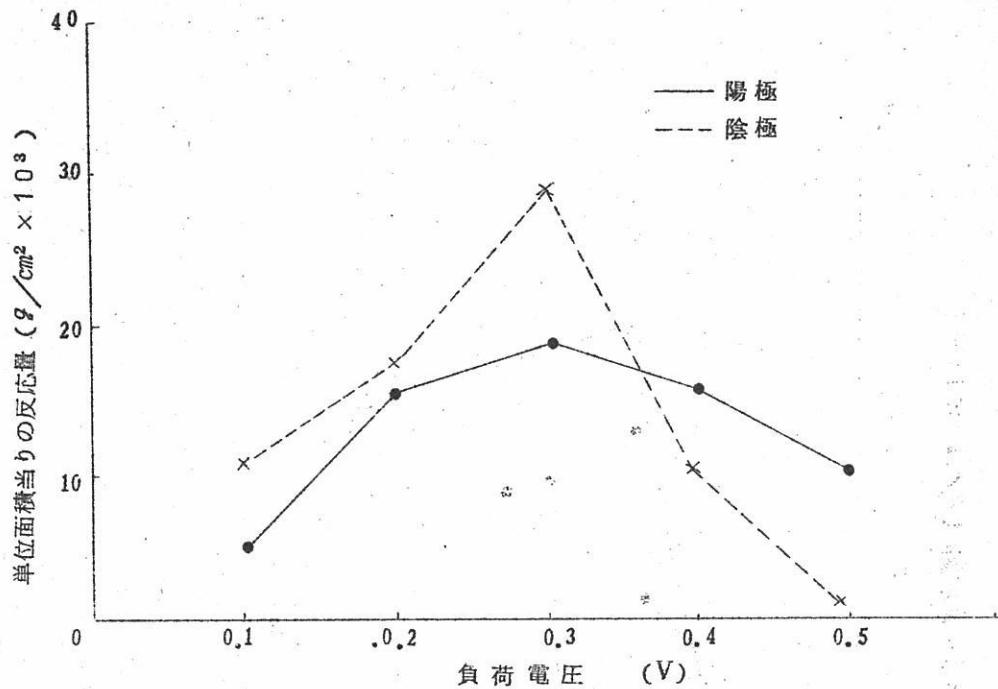


図1 負荷電圧と単位面積当たりの反応量

条件  $\left\{ \begin{array}{l} \text{反応温度} \quad 850^\circ\text{C} \\ \text{反応時間} \quad 1 \text{ hr} \\ \text{Hf}^+/\text{Hf}^- \quad \frac{2}{1} \\ \text{塩酸ガス流量} \quad 10 \sim 15 \text{ cc/hr} \end{array} \right.$

表 1

実験番号	Hf <sup>+</sup> /Hf <sup>-</sup> 比	陽極減量 (g)	陰極減量 (g)	陽極電流密度 (A/dm²)	陰極電流密度 (A/dm²)	電気量 (A.h)	浴中のHf %	平均原子価
1	1/2	0.2403	0.3119	0.31	0.15	0.05	0.41	1.1
2	2/1	0.6505	0.4519	0.28	0.60	0.09	0.84	-
3	1/4	0.1179	0.0507	0.43	0.10	0.04	0.13	2.1
4	4/1	0.3012	0.1747	0.20	0.84	0.07	0.36	1.3
5	2/1	0.6100	0.0445	1.33	2.89	0.29	0.41	3.5
6	2/1	0.5838	0.0462	1.16	2.62	0.26	0.42	3.7
7	2/1	0.7599	0.0460	1.63	3.53	0.36	0.54	3.1

条件：反応温度 850°C, 反応時間 1時間, 負荷電圧 0.2~0.3V, 塩酸ガス流量 10~15cc/hr

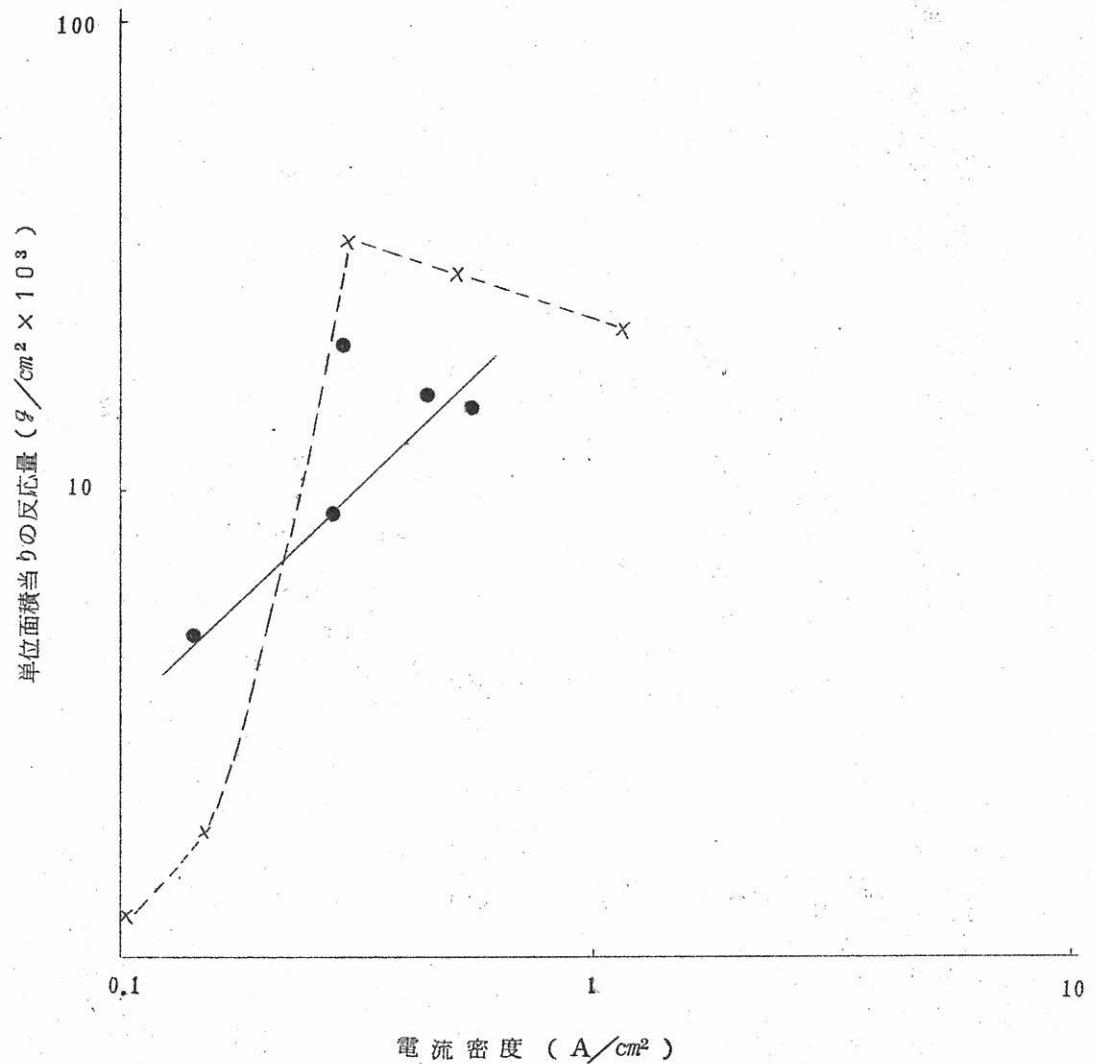


図2 電流密度と反応量

— Hf陽極  
- - Hf陰極

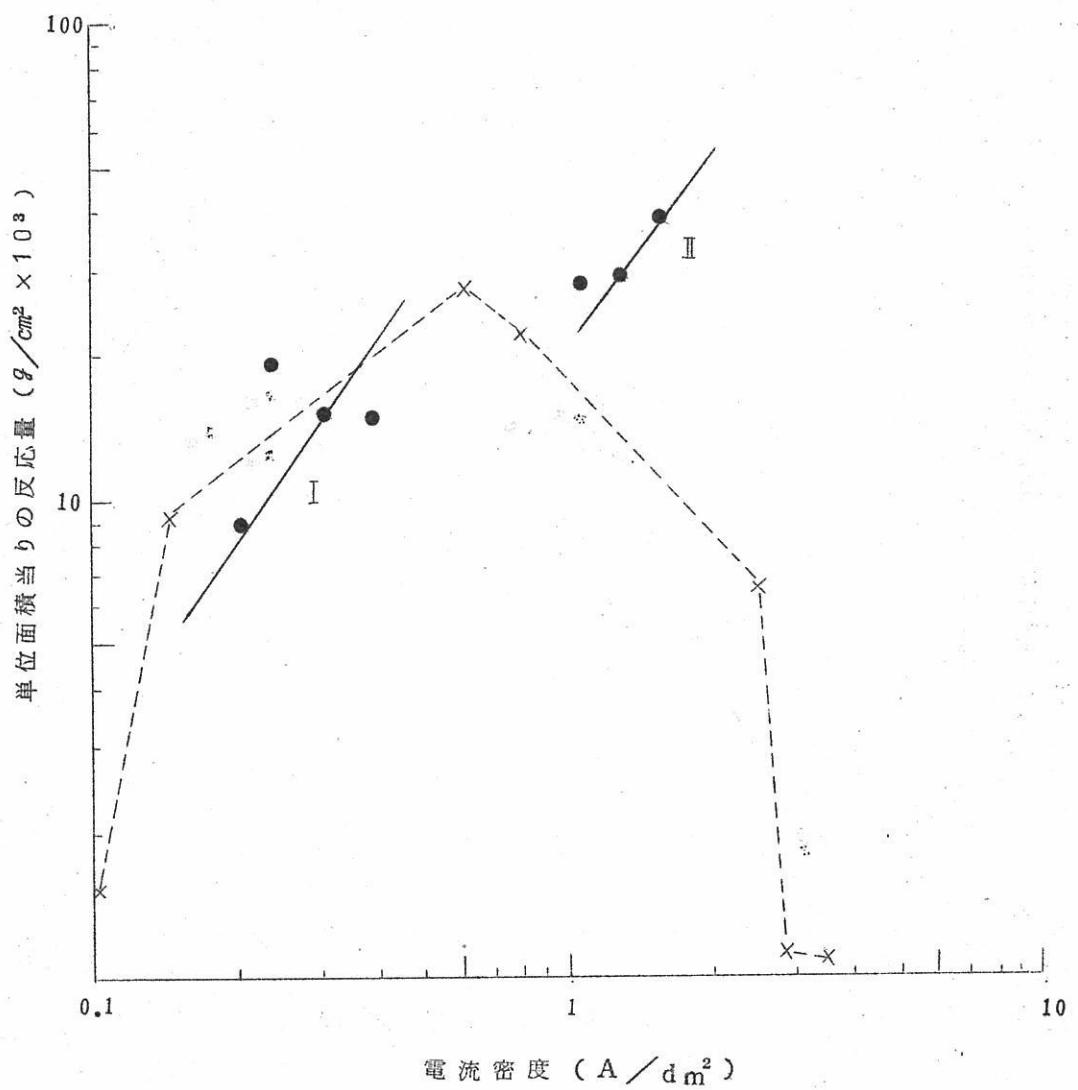


図 3 電流密度と反応量

Hf 陽極  
Hf 陰極

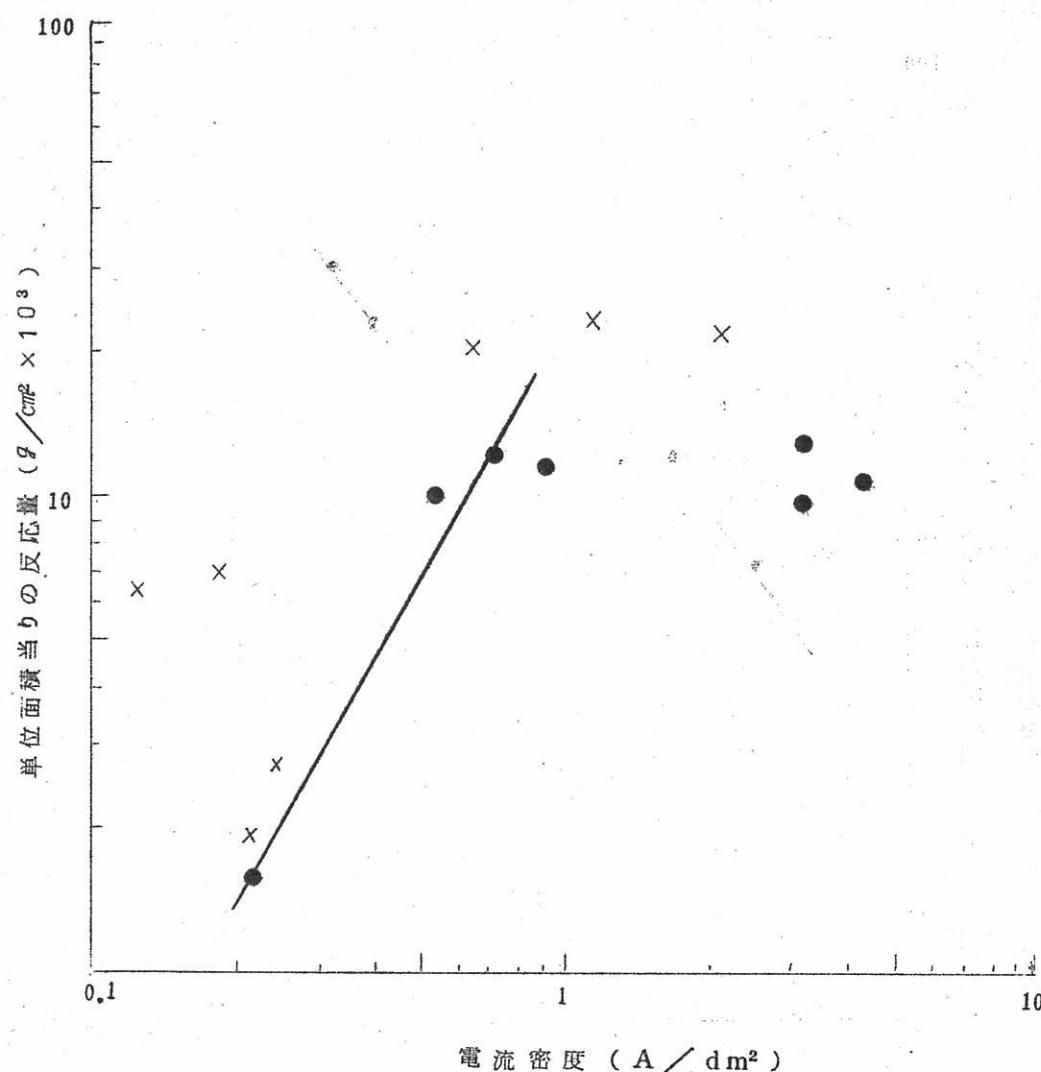


図 4 電流密度と反応量

— Mo 陽極  
- - - Hf 陰極

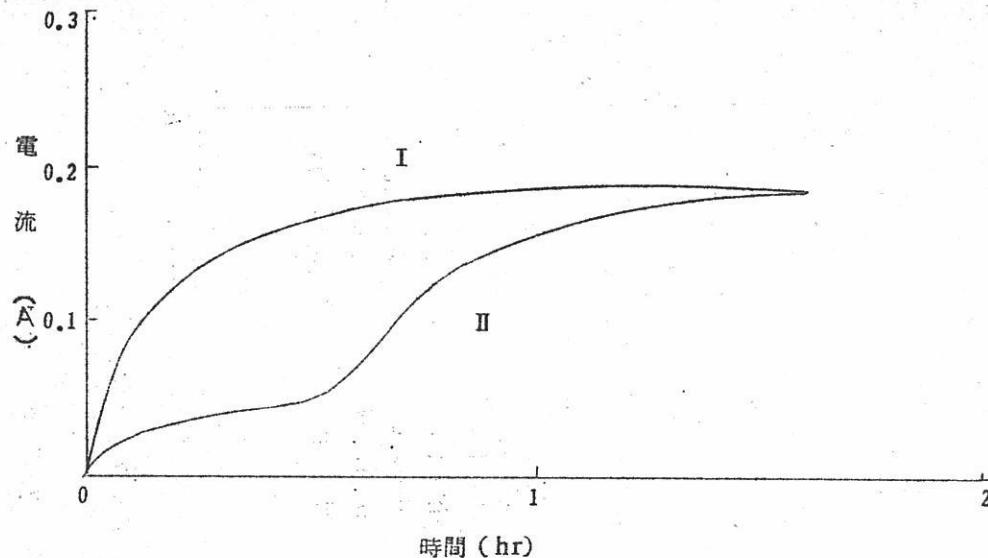


図 5 反応の電流変化

陰極反応は

- ①  $Hf + xHfCl_1 \rightarrow HfCl_x + \frac{x}{2}H_2$
- ②  $HfCl_4 + Hf \rightarrow 2HfCl_2$
- ③  $2HfCl_2 + Hf \rightarrow 3HfCl_2$
- ④  $3HfCl_4 + Hf \rightarrow 4HfCl_3$

この中で標準自由エネルギーの絶対値の大きい②, ③の反応が主反応と考えられ、(1)の反応は陰極に過電圧がかかる状態においては抑えられる。②, ③, ④も過電圧の増加と共に  $Hf$  の反応量は減少し、やがて低価値の金属への還元が進む。いずれにしても陰極反応は陽極反応に支配されていると考える。

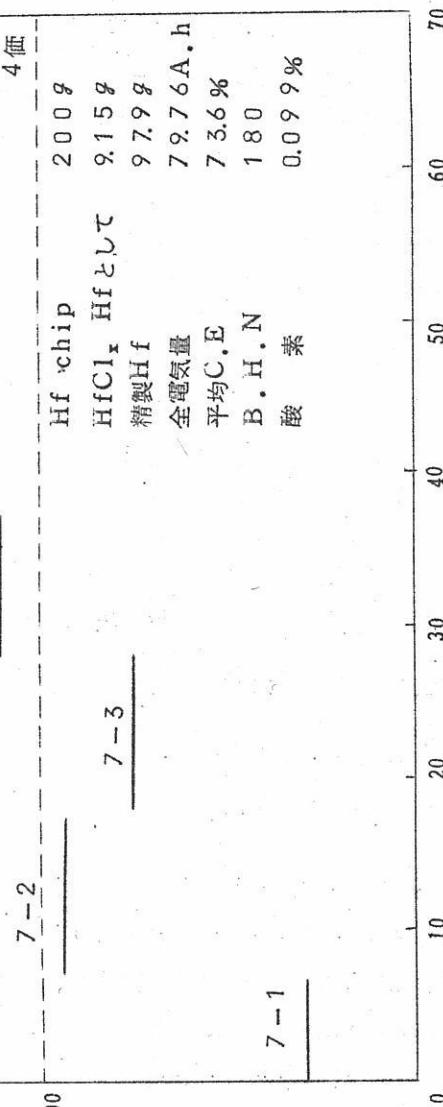
尚、平均原子価の計算は下式で行なつた。

$$\text{平均原子価} = (A \times x + C \times y) / (A + C) \quad (12)$$

A… 陽極の減量                    x… 原子価（陽極）

C… 陰極の減量                    y… 原子価（陰極）

電流効率(%)



ヘフニウムチップ量に対する収率(%)

図6 電解精製の実験結果

### 3. まとめ

陰極反応、陽極反応について反応の標準エネルギー値並びに陰極、陽極の反応量と負荷電圧、電流密度との関係を検討した結果、陽極反応は過電圧の増加と共に増加し  
 $Hf + x HCl \rightarrow HfCl_x + \frac{x}{2} H_2$  の反応が進行する。

陰極においては過電圧の増加と共に、上記の反応が逆方向に進行するが、 $HfCl_4$ 、  
 $HfCl_3$  の還元の際  $Hf$  が反応にあづかり、 $3HfCl_4 + Hf \rightarrow 4HfCl_3$ 、  
 $2HfCl_3 + Hf \rightarrow 3HfCl_2$  の反応がおこり、陽極において生成する  $HfCl_3$ 、  
 $HfCl_4$  の増加と共に陰極  $Hf$  の反応量は増す。さらに陰極の過電圧が大となると  $Hf$  の反応量は少くなりやがて低価塩の金属への還元が進む。

ハフニウムの低価塩製造の最適電解条件として電極面積比（陽極／陰極） =  $\frac{2}{1}$ 、負荷電圧  $0.3 V$ 、陽極電流密度  $0.5 A/dm^2$  以下、陰極電流密度  $2.5 A/dm^2$  以下を得た。

上記電解条件で低価塩を  $KCl$  溶浴中にて製造し、これを用いて電解精製を行ない良好な結果を得た。

# 溶融混合アルカリ炭酸塩の電気伝導度の測定

阪大工 石野俊夫, 田村英雄, 塩川二朗

・塩田公一, 能田 豪

## まえがき

$\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  の二成分系又は三成分系の組成をえた混合物について融点及び電気伝導度と温度の関係について測定した。溶融混合アルカリ炭酸塩は高温型燃料電池の電解質として重要であり<sup>1)</sup>, その諸性質を知ることが必要である。特に電導度は電池の放電特性に大きな影響を与えるのでこれを測定した。電気伝導度に関してはイオン伝導と電子伝導との分離に問題が残るが殆どイオン伝導と考えられる<sup>2)</sup>のでここでは問題としなかつた。試料の融点は冷却時間-温度曲線から求めた。

## 実験方法

第1図の装置を用いた。<sup>3)4)5)</sup> 電気炉のふたはイソライト練瓦を切削して作成しこれにU字管をつるした。U字管の材質にはアルミナと高融点ガラスを用いたが, 機械的強度の点でアルミナを主に使用した。U字管は鉄パイプの内部におき温度分布を一様に近づけた。U字管のセルコンスタントは $\text{KNO}_3$  を標準試料とし  $410^\circ\text{C}$ ,  $450^\circ\text{C}$  及び  $500^\circ\text{C}$  における既知体積固有抵抗値を次式により決定した。

$$R = K_t \frac{1}{s} \quad (1)$$

R : 測定抵抗値 K<sub>t</sub> : 温度 t における体積固有抵抗値 S : U字管断面積 l : U字管中の電極間距離。

$$C = \frac{1}{s} = \frac{R}{K_t} \quad (2)$$

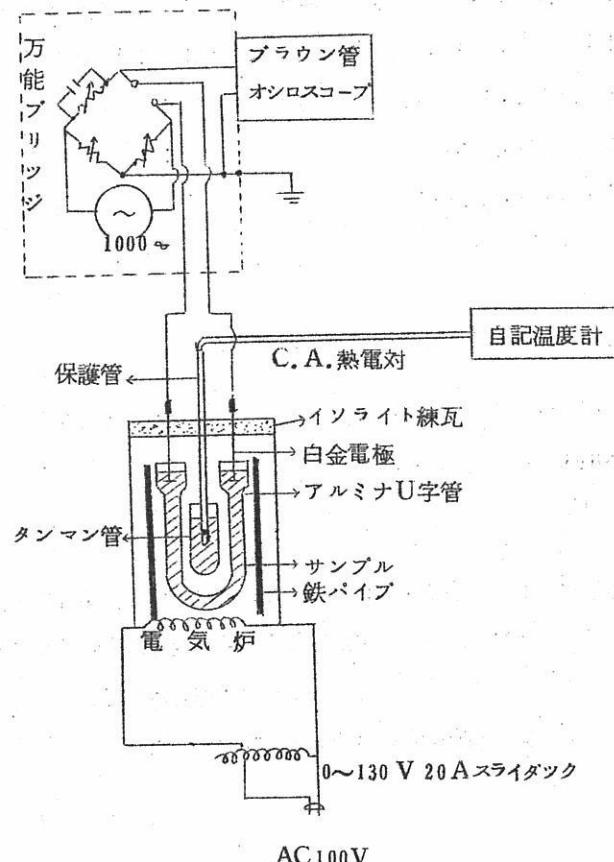
C : セルコンスタント。

測定は万能ブリッジ(横川製)を用い,  $1000\text{c/s}$  の交流発振器を電源とし, プラウン管オシロスコープを検出器として使用した。容量補正を行ない, 所定温度における抵抗値を測定した。測定終了後溶融状態の $\text{KNO}_3$  を流し出し, U字管を放冷後12時間水洗し, 各管について同様の測定を3回行ない, 得られたデータの平均値をもつてセルコン

スタンダードした。使用した4本のU字管のセルコンスタントはそれぞれ57.6, 54.3, 42.5, 42.4であつた。被測定試料は粉末状態でU字管につめ、炉内で加熱する。体積が減少したとき粉末試料を追加し、平滑白金電極が完全に試料内にあるようにした。電極及びU字管保持器具は常に一定状態を保ちセルコンスタンダードの変動を防止した。温度は第1図のタンマン管と同じ試料を入れ、クロメルーアルメル熱電対で測温し、この温度をもつてU字管各部の温度を代表させた。抵抗測定はセルコンスタンダード測定と同じ方法を用い次式より体積固有抵抗を求めた。

$$R_c = \frac{R}{C} \quad (3)$$

$R_c$  : 体積固有抵抗  $R$  : 測定値  $C$  : セルコンスタンダード



第1図 実験装置

温度上昇は1分1°Cの割で行ない、融点付近から50°Cごとに850°C迄測定した。各試料について同様の実験を3回以上行なつたが十分な再現性を得た。実験中は炉内に炭酸ガスを送入し、炭酸塩の酸化を防止した。測定終了後溶融状態の試料を流し出し、U字管を放冷後希塩酸と水で洗滌し次の測定に供した。全測定終了後再びセルコンスタンツトを測定したところその変動は0.7%以内であった。

### 実験結果

試料の組成と融点を第1表に示す。

第1表 試料の組成と融点

試 料	モル比	±6°C 融点 C°
$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Na}_2\text{CO}_3, \text{K}_2\text{CO}_3$	4 : 3 : 3	394
$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Na}_2\text{CO}_3, \text{K}_2\text{CO}_3$	1 : 1 : 1	397
$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Na}_2\text{CO}_3, \text{K}_2\text{CO}_3$	3 : 2 : 1	408
$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{K}_2\text{CO}_3$	1 : 1	453
$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Na}_2\text{CO}_3$	1 : 1	483
$\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{K}_2\text{CO}_3$	1 : 1	708

参考のため単塩の融点を示すと次のようになる。

$\text{L}_2\text{CO}_3$	726°C <sup>3)</sup>	(筆者らの測定でも確認)
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	851°C <sup>2)</sup>	
$\text{K}_2\text{CO}_3$	891°C	

当然三成分系が低融点であり、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ を含むことが必要条件であることが判る。

温度電気伝導度特性を第2図に示す。これによるとこの温度範囲では温度上昇に従い、ほぼ直線的に電導度が増加するといえる。これはイオン伝導としての特性がいちぢるしいことを示している。この関係に溶融塩の電気抵抗の一般式

$$R = K T^{-m} \quad (4)$$

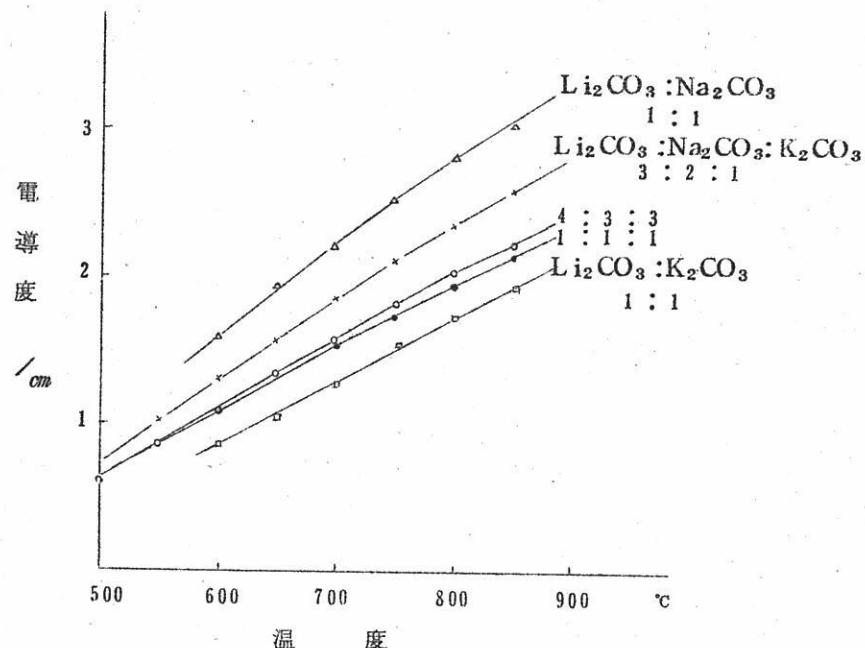
R : 抵抗 (Ω) T : 温度 (°K) k, m : 定数

を適用すれば、 $m \neq 1$  であり、 $K$  は組成により変化するが本実験の試料では 160 ~ 340 程度である。

測定周波数は 1000  $\text{c/s}$  のみを用いたが、無限周波数における非分極抵抗値との誤差は单塩の場合外挿法で測定した結果によると 0.2 % であるといわれている。<sup>3)</sup>

電導度の序列は  $\text{Li}_2\text{CO}_3 > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{K}_2\text{CO}_3$  となっているが、これは各イオン半径の大きさの序列と逆関係にあり、定説に合致する。

本実験データにおいて絶対値は U 字管各部の温度分布が一様でないための誤差を含む。プリッジの確度は ± 0.5 % であった。



第2図 混合炭酸塩の温度 - 電導度曲線

### ま と め

U字管を測定ソウとし、交流プリッジ法によって  $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$  について浴組成の変化による融点と温度電導度特性について測定した。その結果本文の如き結果を得て各試料の比較には十分な再現性を得た。

文 献

- 1) J. Young 「Fuel Cells」 Reinhold (1960)
- 2) 化学便覧, 日本化学会 p. 865
- 3) G. J. Janz & M. R. Lorenz, J.E.C.S 108, 1052 (1961)
- 4) 国富, 日化, 64, 670 (1943)
- 5) 岡田, 吉沢, 渡辺, 表, 工化, 60, 670 (1957)

# 単体ボロンの製造について

東大工 明石和夫, 河村和孝

湯瀬源市, 久松敬弘

## I. 緒言

Bは合金元素や脱酸剤などの用途の他に、炭化物、窒化物、金属化合物などの高融点、高硬度、化学的安定性が注目されて耐熱材、超硬質材としての用途が開拓され、宇宙工学関係ではロケット燃料、原子力関係では中性子吸収剤として用いられるが、更に高純度のB製造が可能となれば、BN、BPなどの化合物も含めて、半導体材料としての将来性も期待出来る。

Bの製法には、 $B_2O_3$ のAl、Mg還元、 $KBF_4$ のNa還元、 $BCl_3$ のH<sub>2</sub>還元或はZn還元、 $BCl_3$ 、 $Bi_3$ 、 $BBf_3$ のフィラメント熱分解、水素化物の熱分解、溶融塩電解等があり、現在の所比較的純度の高いBを工業的に製造するためには電解法が、更に高純度のBを得るには熱分解法が適当と考えられるが、最近の報告では $BCl_3$ のZn還元、H<sub>2</sub>還元が注目される。

電子衝撃溶解法と帶溶融法は、上述の方法で得たBの精製法として有望である。我々はB製法の研究の第一段階として、電解法と還元法の一部を試みたので、従来の文献の概要と共に、その実験結果を簡単に御報告したい。

## II. 溶融塩電解によるBの製造法

電解浴に弗化物や硼酸を用いるので、黒鉛るっぽを溶融塩の容器兼陽極とし、その中央に金属棒或は黒鉛棒を懸垂して陰極とする形式の電解槽が普通である。

比較的最近の報文を主体に、浴組成により電解法を分類してみる。

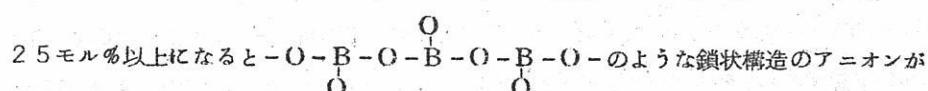
### II.-A. $Na_2O - B_2O_3$ 系<sup>1)2)3)</sup>(第1表)

$Na_2O$ の代りに他のアルカリ又はアルカリ土類金属を用いても同様である。*Andrieux*<sup>3)</sup>によるとBは二次的反応すなわち陰極に最初に析離したNaにより $B_2O_3$ が還元されて生成する。Bの純度が低い事から、Naは $B_2O_3$ の還元剤としては不適当であると結論している。第1表にはMg塩やAl塩を添加した彼の実験例も併せ記したが、B中に多量のMg、Alが混入するようである。 $Na_2O - B_2O_3$ 系では $B_2O_3$ の濃度が高くなると著しく浴の粘性が増大し電

第 1 表

浴組成(重量比)	温度 (°C)	電圧 (V)	電流 (A)	分析値(%)					陰極
				B	Fe	Si	O	C	
Na <sub>2</sub> O/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 31/69	1000	4.0	3	56.3					Fe
" 13/87	950	9.0	4.5	80.2	2.1				"
KF/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 70/30	880	3.0	13	81.7	3.38	1.6	13.32		"
KCl/KF/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 66.5/25.0/2.5	800	3.0	14	87.8	4.2	0.9	7.6		"
NaCl/NaF/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 66.5/25.0/8.5	800	3.5	14	50.9	5.6	1.5			"
KCl/KF/Na <sub>2</sub> O·2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 66.5/25.0/8.5	800	3.5	14	44.4	3.7	1.8			"
KCl/KF/K <sub>2</sub> O·2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 66.5/25.0/8.5	800	3.5	14	32.2	4.2	1.54	12.06		"
KCl/AlF <sub>3</sub> /B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 66.6/23.3/10.1	825	4.2	13	67.9	2.8	Al 3.3			"
MgCl <sub>2</sub> /MgF <sub>2</sub> /B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 83.3/84/84	800	5.5	18	87.8		Mg 4.9			"
KCl/MgCl <sub>2</sub> /MgF <sub>2</sub> /MgO·2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 52.5/33.6/6.9/6.9	800	4.0	14	79.8					"
KCl/LiF/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 83.3/83/8.3	830	4.5	17	65.6					"
KCl/LiF/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 80.0/12.0/8.0	850	4.5	14	64.6					"

解が困難となる。Rockris<sup>4)</sup>は、M<sub>2</sub>O(アルカリ酸化物)-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系で、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が



増加して浴の粘性が急激に増加すると述べている。

II.-B. KCl-KBF<sub>4</sub>系 3) 5) 6) 7) 8) 9)

第2表

実験者	浴組成 (重量比)	温度 (°C)	電圧 (V)	電流 (A)	分析値(%)					陰極	電流効率 (%)
					B	Fe	Si	C	O		
5) Cooper	KCl/KBF <sub>4</sub> 83/17	800 850	6 ~ 12	3000	99.4	0.20		0.29		Cu, Mo	75
6) Cooper	" BC <sub>13</sub> 吹込み	800	5.5 ~ 8.0	400	99					Fe	
3) Andrieux	"	820	3.5	7	93.0	2.63	0.15		4.22	"	
8) Samsnab	"	800	3.5	$\left(\frac{1\text{A}}{\text{cm}^2}\right)$	93.0	11		0.5		"	50
9) 矢野	"	850	3.6 ~ 4.3	$\left(\frac{2\text{A}}{\text{cm}^2}\right)$ 90 ~ 95.41	74.56					"	74.9
7) Miller	KCl/KF/KBF <sub>4</sub> 70/12/17.8	750 ~ 850	5 ~ 6	$\left(\frac{0.8\text{A}}{\text{cm}^2}\right)$ 550 ~ 97.7	94.0					Cu, モネル	74.0

(1) Bの生成機構

Cooperは陰極に析離したKによりB弗化物が還元される( $3\text{K} + \text{KBF}_4 \rightarrow 4\text{KF} + \text{B}$ )と考え、全反応を $2\text{KBF}_4 + 6\text{KCl} \rightarrow 2\text{B} + 3\text{Cl}_2 + 8\text{KF}$ とした。KFが浴中に蓄積すると陽極効果を生ずるので、 $\text{KCl}/\text{KF} = 3 \sim 6$ の範囲にある事が必要であるが、BC<sub>13</sub>を浴中に吹込むと、 $2\text{BCl}_3 + 8\text{KF} \rightarrow 2\text{KBF}_4 + 6\text{KCl}$ の反応が生じて、全反応は $2\text{BCl}_3 + \text{KBF}_4 + \text{KCl} \rightarrow 2\text{B} + 3\text{Cl}_2 + \text{KBF}_4 + \text{KCl}$ となり連続的に電解を行なう事が出来る。<sup>6)</sup>しかしMiller<sup>7)</sup>は、浴組成の変化と、陽極に発生するガスの分析結果から、全反応を $4\text{KBF}_4 + 2\text{KCl} \rightarrow 4\text{B} + 6\text{KF} + 5\text{F}_2 + \text{Cl}_2$ とし、電解の機構は不明であると述べている。我々の分解電圧の測定結果(800°Cで約2.2V)では、KClの分解電圧(810°Cで2.80V:溶融塩恒数表No.2,p157,1959.11.溶融塩委員会)より大分低い値を得ている。

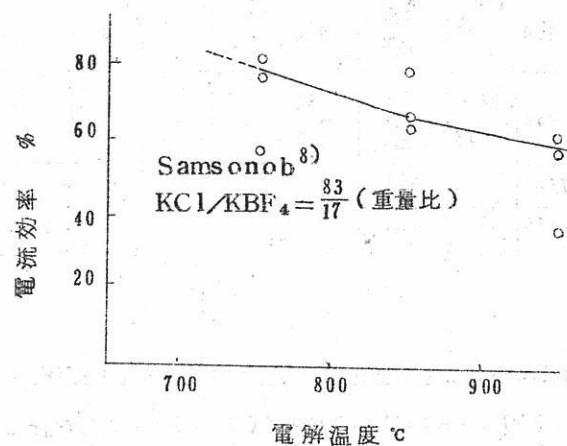
Bの電子構造は(1s<sup>2</sup>)(2s<sup>2</sup>2p)で、電子1ヶを得てB<sup>-</sup>になればC型の電子配

置となり、 $\text{BF}_4^-$ はsp<sup>3</sup>の混成で四面体構造を有する。<sup>10)</sup>従つて $\text{KBF}_4$ は溶融状態で $\text{K}^+$ 、 $\text{BF}_4^-$ に解離し、陰極での最初の析出物はKと考えられる。陽極でもし $\text{BF}_4^-$ が放電すれば $\text{BF}_4 \rightarrow \text{BF}_3 + \frac{1}{2}\text{F}_2$ ,  $\text{KF} + \text{BF}_3 \rightarrow \text{KBF}_4$ 結局 $\text{BF}_4 + \text{KF} \rightarrow \text{KBF}_4 + \frac{1}{2}\text{F}_2$ が予想される。

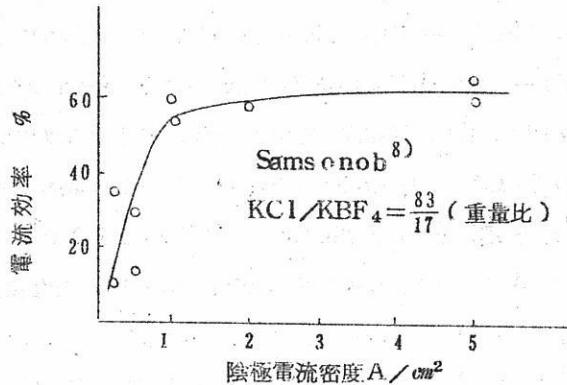
#### (ロ) 電流効率とBの純度

Bの純度は、電解槽や電極の材質、塩の純度、析出物の洗滌法等に著しく影響される。

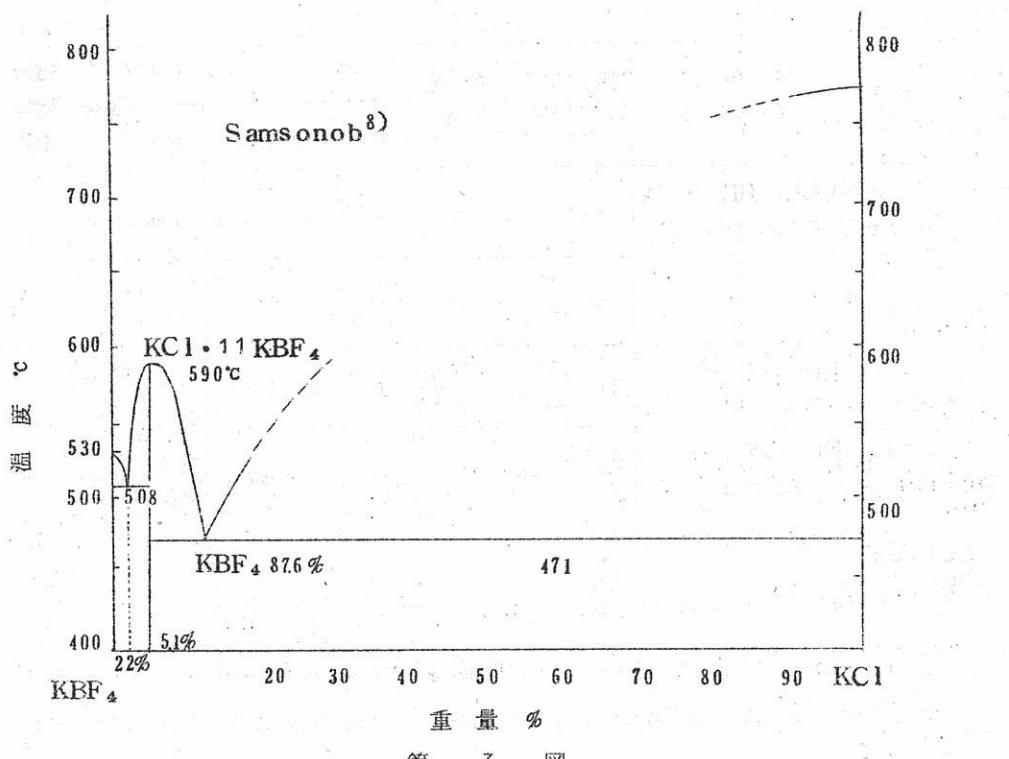
porosityの小さい灰分の少ない黒鉛るっぽ（陽極）の反復使用によりB中へのC混入量を減らすことが出来る。<sup>8)</sup>陰極には内部冷却したモネル棒が推賞されるが<sup>7)</sup>、Feを使う例が多い。浴上雰囲気にはAr, He或はH<sub>2</sub>を用いる。Miller<sup>7)</sup>は浴中に1%程度の水（又はK）を添加するとK<sub>2</sub>Oが蓄積し、陽極効果を抑制し、Bの収率と純度を、むしろ向上させると述べているが、浴中の酸化物についての問題は興味深い。析出Bの粒度と純度



第 1 図



第 2 図



第 3 図

度の間にも相関関係が認められる(矢野<sup>9)</sup>)。電流効率と電解温度或は陰極電流密度との関係は Somsenob<sup>8)</sup>により求められている。(第1図, 第2図)。彼は又KC1-KBF<sub>4</sub>系の状態図(第3図)を決定し, KBF<sub>4</sub>の濃度の高い側での電解(低温度)を勧めている。

I. - C. KC1-KBF<sub>4</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>又はKBF<sub>4</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系<sup>11)12)13)</sup>(第3表)。

#### (イ) B の生成機構

KC1-KBF<sub>4</sub>或はKBF<sub>4</sub>中に溶解したB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が電解により消費され, 陰極にBが析出し, 陽極には酸素が発生するので, 浴中のB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の解離機構はアルミナのそれに類似していると考えられる。B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が浴中に不足すると陽極効果を生ずるので, 時々補給する必要がある。

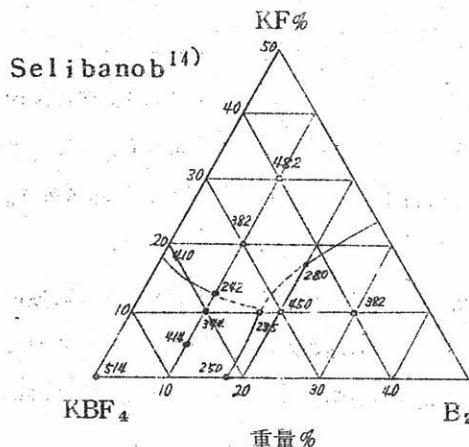
#### (ロ) 電流効率とBの純度

KC1-KBF<sub>4</sub>系よりも電流効率は高いようである。B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を30%以上含む高粘度の浴では, 陽極より黒鉛微粒子が生成して浴中に懸濁しBを汚染する傾向が強くなる。

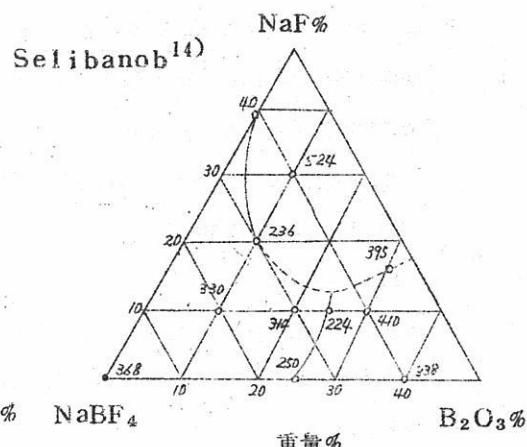
第3表

実験者	浴組成 (重量比)	温度 (°C)	電圧 (V)	電流 (A)	分析値(%)				陰極	電流効率 (%)
					B	Fe	C	他		
11) Cooper	KCl/KBF <sub>4</sub> /B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 70/22.5/7.5	850		500	99.5	0.28	0.16	0.06	Fe	
9) 矢野	"	850	4.7 ~5.5	90	90.36 ~95.82				"	90.4
12) Cooper	KBF <sub>4</sub> /B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 95.3/4.7	700	7.4 ~7.7	(0.75 A) cm <sup>2</sup>	98	0.64	0.20		アルミニウム 鉄	
13) 矢野	KBF <sub>4</sub> /B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 72/28	500 ~666	5~6	30	96.9		微量	酸素 微量	Mo	90
Seliba- nob <sup>14)</sup>	KBF <sub>4</sub> /KF/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400 ~600								90 ~92

Seliba nob<sup>14)</sup> は類似の浴組成, KF-KBF<sub>4</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NaF-NaBF<sub>4</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系の状態図(第4図, 第5図)を決定し, 三元共晶近傍の組成の浴による電解を勧めている。



第4図



第5図

II.-D.  $B_2O_3$  を原料とする各種電解法(第4表)

第 4 表

実験者	浴組成(重量比)	温度( $^{\circ}C$ )	電圧(V)	電流(A)	分析(%)			陰極	電流効率(%)
					B	C	O		
15) Murphy	$K_2O/KBF_4/B_2O_3$ 37/49/14	850		$(\frac{0.6A}{cm^2})$	85.1	5.8	9.1	F e	
	$Na_2O/NaBF_4/B_2O_3$ 2.55/4.55/2.90	873		15~20	88.7	7.3	4.0	"	
	"	770		15~20	71.5	10.8	17.7	"	
	$K_2O/NaBF_4/B_2O_3$ 3.45/4.0/2.55	855		20	82.3	21.3	"	"	
16) Borax Consol.	$KCl/KF/B_2O_3$ 3.45/4.0/2.55	775 930		$0.77 \sim 1.5 A/cm^2$	97.5			"	
	$KCl/K_2O/B_2O_3$ 59/21/20	882	4.3 ~5.4	560 ~780	65.0			"	1
	$KCl/KF/K_2O/B_2O_3$ 2.35/3.15/2.15/2.35	857	4.2 ~5.3	570 ~800	79.3			"	31
	$KF/K_2O/B_2O_3$ 50/20/30	849	4.5 ~5.5	495 ~775	78.0			"	55
17) Nies	"	850	3.8 ~4.7	600 ~740	87.8			"	81
	$KF/B_2O_3$ 85/15	877	2.6 ~3.2	310 ~355	90.7			"	28
	$KCl/KBF_4/B_2O_3$ 7.0/22/8	827	3.5 ~3.7	295 ~360	95.0			"	79
	$KCl/NaCl/NaF/B_2O_3$ 2.05/3.2/2.75/2.0	909	2.7 ~3.4	295 ~340	85.9			"	56
18)19) 矢野	$NaCl/NaF/B_2O_3$ 3.9/3.6/2.5	836	3.7 ~3.9	340 ~370	79.4			"	27
	$MgF_2/KF/B_2O_3$ 1.1/7.9/1.0	906	3.5 ~3.2	315 ~360	84.3			"	18
	$KCl/KHF_2/B_2O_3$ 7.0/2.1/9	800 850	3.5 ~4.2	90	98.3			"	70.1
	$KCl/K_2O \cdot 4BF_3/KHF_2/B_2O_3$ 7.45/12/12/1.5	800	3.0 ~4.2	90 $1A/cm^2$	98			"	75
20) Ellis	$HPO_3/NaPO_3/NH_4BF_4+B_2O_3$ 8.0/15/5 (2%)				50/45/5 (2%)				
	$KH_2PO_4/HPO_3/KBF_4+B_2O_3$ 4.0/4.0/20 (2%)				200~350°C, Cu 陰極				

(1)  $K_2O(Na_2O) - KBF_4(NaBF_4) - B_2O_3$  系<sup>15)</sup>

$K_2O$ ,  $Na_2O$ 等は炭酸塩の形で添加し, 900~950°Cに加熱すれば良いが, 浴中に  $CO_2$  が残存することは避けられない。Na塩はK塩より吸湿性が少なく, 金属陰極の腐食と黒鉛陽極の浸食を減少させるが, 電解温度が低いとB中にNaが混入するので, Naの沸点880°Cより高い方が望ましい。

(2)  $KCl-KF-B_2O_3$  系<sup>16)17)</sup>

Nies<sup>17)</sup> は第6図の○印の組成の浴を, Borax Consolidated社<sup>16)</sup> は斜線部の組成の浴を用いる。浴が空気につぶれると酸化して浴の alkalinity が増すので,  $HCl$ ,  $HF$ ,  $Methylchloride$ ,  $KHF_2$  等を導入する事がある。電解温度はKの沸点(760°C)より高い方がよい。

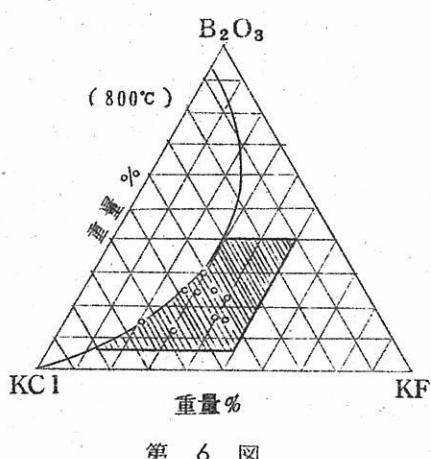
(3)  $KCl-KHF_2-B_2O_3$ ,  $KCl-K_2O \cdot 4BF_3-KHF_2-B_2O_3$  系

矢野氏<sup>18)19)</sup>により好結果が報告されている。

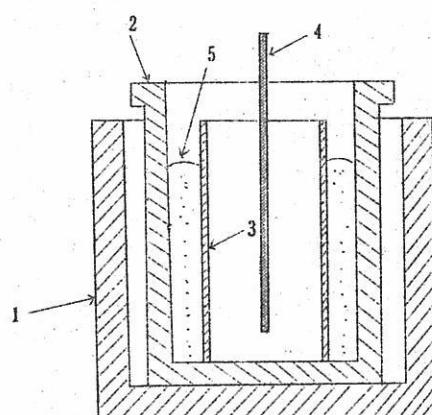
その他も第4表に一括したが, 得られたBの純度が低いので省略する。

II.-E.  $B_4C$  を陽極にする方法<sup>21)</sup> (第7図, 第5表)

$KBF_4$ をcarrier saltとし, 陽極の $B_4C$ よりBを回収する一種の電解精製法で, 多孔質の黒鉛隔壁の使用,  $B_4C$ の純度, 低電圧操業の必要等問題点が多いが, 新しい試みとして注目される。



第6図



1. dense carbon cup  
2. porous carbon bascket  
3. porous carbon diaphragm  
4. cathode  
5.  $B_4C$

第7図 (Stern<sup>21)</sup>)

第 5 表

(B<sub>4</sub>C陽極と黒鉛陽極を用いた場合の電圧とB生成の有無。Nies<sup>17)</sup>

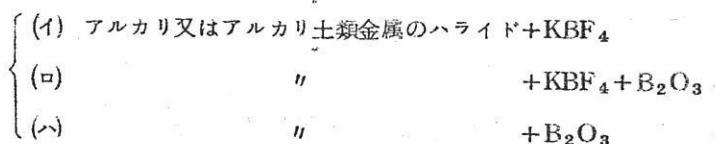
	陽 極	電 圧	B生成 k
KCl-KBF <sub>4</sub> -NaCl	黒 鉛	< 1.0	-
KCl-KBF <sub>4</sub> -NaCl	"	> 1.3	+
KCl-KBF <sub>4</sub>	"	< 1.0	-
KCl-NaCl	B <sub>4</sub> C	2.2	-
KCl-NaCl	"	3.2	-
KCl-NaCl-NaF	"	1.2	-
KCl-KBF <sub>4</sub>	"	< 1.0	○
KCl-KBF <sub>4</sub> -NaCl	"	< 1.0	○
LiCl-KF-KBF <sub>4</sub>	"	2.8	+
KCl-KF-KBF <sub>4</sub>	"	< 1.1	○

\* - 生成認められず      ○ 良 好  
 + 若干あり

II.-G. 以上のに他に電解採取と電解精製を組合せた特殊電解法が<sup>22)</sup>ある。KBF<sub>4</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系につき黒鉛るつぼを陰極、黒鉛棒を陽極として、るつぼの内壁にBを析出させ、次にるつぼを陽極、低炭素鋼棒を陰極として電解精製を行ない、99%以上の純度のBを得る。

### III. 電 解 実 験

上述の諸報文の結果を総合して電解浴の組成として現在適當と考えられるものは、



等で、この範囲内でB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に対する新しい溶媒、KBF<sub>4</sub>以外のB化合物の利用、浴組成等を検討する事に絞られているが、現状ではKCl-KBF<sub>4</sub>或はKCl-KBF<sub>4</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の

優秀性を認めざるを得ない。我々は重点を一応  $B_2O_3$  を含まぬ浴組成に置き、 $KCl-KF-KBF_4$  系につき従来の実験で明らかにされていない点を再検討し、K 塩以外の塩を含む浴についても 2, 3 の実験を行なつた。

### III.-A. $KCl-KF-KBF_4$

#### 系の小規模実験

電解装置を第 8 図に、電解条件 B 収率、B 純度等については、他の系の結果と共に第 6 表に示した。又電流効率と生成 B 中の C 量に及ぼす諸因子を検討し、次の結論を得た。

#### (1) 電流効率 - 電解

##### 温度 (第 9 図)

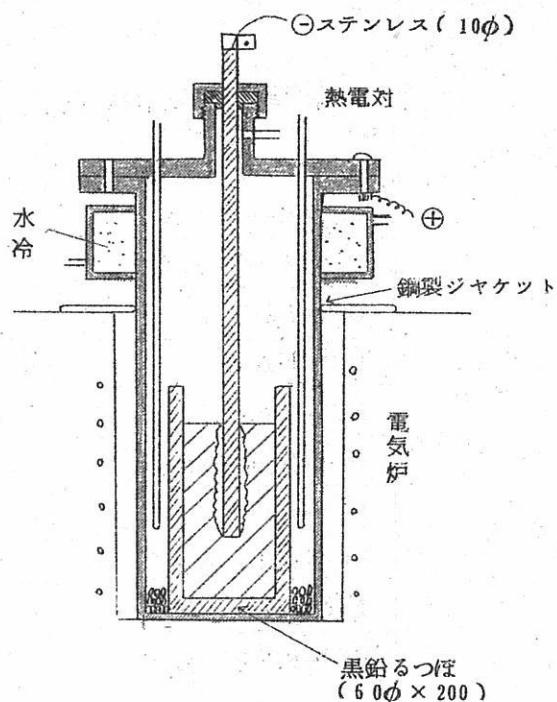
700°C の成績が良く、高温になると電流効率は低下する。Samsonob<sup>8)</sup> は、750~900°C の電解で、高温度程電流効率が低下することを指摘したが、750°C 以下は検討していない。

(III.-A.-(口))

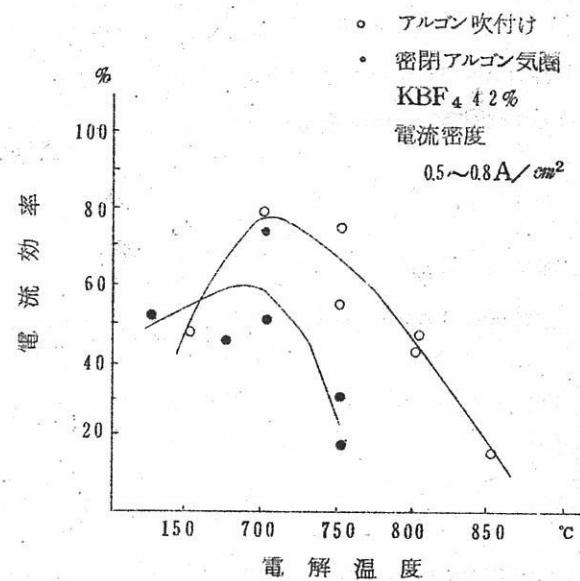
#### (口) 電流効率 - $KBF_4$

##### 濃度 (第 10 図)

$KBF_4$  濃度の比較的高いものが良い。従来の実験は、 $KCl/KBF_4 = 83/17$  (重)



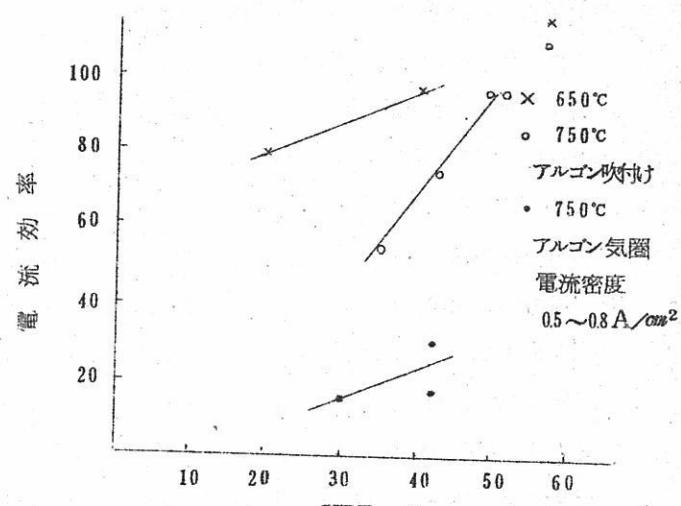
第 8 図



第 9 図

量比)の浴組成に関するものが大部分であるが, Samsonob<sup>8)</sup>も我々の結論と同様に KBF<sub>4</sub>高濃度側での低温度電解を考えている。KBF<sub>4</sub>の揮発性が著しいので、その意味でも低温度の方が望ましい。

(ア) 電流効率-雰囲気(第9図, 第10図)



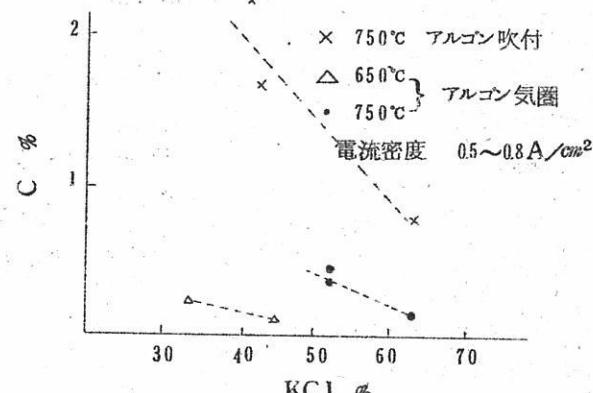
第10図

アルゴン吹付けよりも密閉アルゴン気圧中の方が電流効率が低いような傾向が出たが、陽極に生成したCl<sub>2</sub>(或はF<sub>2</sub>)が、系外に排出される前に析出Bと反応して再び浴中に失なわれる可能性が後者の方が大であつたのかも知れない。雰囲気についてはMiller<sup>7)</sup>以外特に問題にしている人が少ないが、高温では空気中のO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>とEとの反応が活発になるので<sup>23)</sup>、不活性雰囲気が望ましい。

(イ) B中のC量-KCl濃度(第11図)

KCl濃度が高い(弗化物の濃度が低い)程B中のC量は低下する。その意味ではKBF<sub>4</sub>の濃度を過大にすることは問題があろう。又電解の進行に伴ない、浴中にKFが蓄積していくので、その影響で黒鉛陽極からのCの脱落混入量が増える事が予想されるが、電解時間とC量との間に特に関係は得られなかつた。

(ホ) B中のC量-電解回数  
黒鉛るつぼの反復使用によりB中のC量を減じ得る事<sup>8)</sup>は既に述べたが、我々の小規模実験からは明らかでない。



第11図

但し後述の中間規模実験ではその傾向を認めた。

(ヘ) B中のC量 - 雰囲気(第11図)

アルゴン吹付けの方が密閉アルゴン気圧中よりもC量が多い。これは黒鉛るつぼの酸化に伴ない、Cが脱落して浴中に混入する量が多いためであろう。

III.-B. KC1-KBF<sub>4</sub> 中間規模実験

一例を第6表\*印欄に示した。陽極兼塩容器には、内径20cm、高さ27cmの黒鉛るつぼ(鋼製保護円筒付)を、陰極には直径3cmのステンレス棒を用い、密閉式電気炉内(ニクロム電熱線使用、アルゴン雰囲気)で約90分予備電解し、一旦陰極を引上げて交換し、本電解に切換えた。電解終了後陰極析出物を剥離し、1:1HCl(60~70℃)、沸騰水で2~3回洗滌後真空乾燥を行なつた。

予備電解と本電解で得た析出物の分析例を第7表に示した。予備電解でFe%が特に高い一因は、陰極に軟鋼棒を使用したためであろう。B%とFe%と酸に不溶分を合計しても95%程度で、残りは不明である。Andrieux<sup>3)</sup>は、B, Fe, Si, C以外を酸素と考えているが断定は出来ない。

析出物の純度の向上手段としては、念入りな洗滌が不可欠で、本系以外の或る浴の電解で得た洗滌不十分の析出物(B8.7.9%)を濃塩酸中で長時間煮沸後上澄を流し去り、大量の熱湯で数回洗滌を繰返した結果、B9.8.4%に向上した例がある。

III.-C. KC1-KBF<sub>4</sub> 系以外の電解実験(第6表)

(イ) KBF<sub>4</sub>-KC1系に分解電圧の高い比較的安定なLiCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>を添加したが、結果は芳しくない。アルカリ又はアルカリ土類金属の塩化物は大抵吸湿性が著しい欠点があり、浴の融点を低下させる目的だけでは添加の意味がないと云える。Li, Baが陰極に析出してB化合物を還元するとしても、これ等がKより優れているとは考えられない。Miller<sup>7)</sup>は浴中にK<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CaCl<sub>2</sub>, AlF<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, Al, Ni, インコネル等を少量添加して電解した結果、AlF<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>Oを除きいずれもBの純度を低下させると述べている。

(ロ) Na塩(NaCl, NaF, NaBF<sub>4</sub>)添加の影響を検討したが、結果は否定的であった。陰極析出物は電極に固着せず浴中に脱落し易く、浴温が低い程その傾向が著しいようである。又浴温が低いとB中に多量のNaが含まれて来ると考えられるが、高温高真空処理で或る程度除去出来るかも知れぬ。

その他種々の浴組成が考えられ、好成績を得たものもあるが、現在実験中で資料不足の

第 6 表

浴組成(重量%)	浴温 °C	電圧 V	電流 A(AH)	電流密度 A/cm <sup>2</sup>	電流効率 %	分析値(%)			Ar l/min	備考
						B	C	他		
KBF <sub>4</sub> /KC1/KF 42/52/6	650	2.8 ~4.0	12 (36)	0.47	98	95.28	2.04		5	Ar吹付け ステンレス陰極
"	700	2.8 ~	12 (24)	0.80	65	97.20	1.70		55	"
"	750	2.3 ~3.6	12 (36)	0.40	64	96.53	1.65		6	"
"	800	2.7 ~3.6	12 (36)	0.46	47	98.09	1.79		7	"
"	850	2.4 ~3.6	12 (36)	0.54	17	98.32	1.32		6	Ar吹付け モネル陰極
" 50/42/8	750	2.6 ~	13 (42)	0.73	≈100	84.39	1.80		8	Ar吹付け ステンレス陰極
" 57/36/7	750	2.5 ~3.5	10 (33)	0.60	65	70.32	1.99		6	"
KBF <sub>4</sub> /KC1/KF 30/62/8	750	2.5 ~3.4	10 (50)	0.33	14	91.68			5	密閉容器 ステンレス陰極
" 40/53/7	700	3.2 ~4.3	12 (60)	0.68	43	90.07			5	"
" 50/43/7	650	3.1 ~4.2	12 (42)	0.49	44	91.64			5	"
KBF <sub>4</sub> /KC1* 70/30	750		100	0.67 ~ 0.81	63.8	92.51	insol 0.80	Fe 171	4	"
KBF <sub>4</sub> /KC1/LiCl 15/50/35	700	2.1 ~3.8	10 (35)	0.40	77	50.04		Li 混入	3	"
" 18/72/10	750	2.2 ~3.5	10 (45)	0.39	59	88.45	0.28	"	3	" モネル陰極
KBF <sub>4</sub> /KC1/BaCl <sub>2</sub> 30/50/20	770			0.5		77.09	Ba 5.88	Fe 0.94		開放 ステンレス極
"	855	2.5 ~3.8	10 (30)	0.52		79.53	insol 11.35	455		"

浴組成(重量%)	浴温 °C	電圧 V	電流 A(AH)	電流密度 A/cm <sup>2</sup>	電流効率 %	分析値(%)			Ar l/min	備考
						B	C	他		
KBF <sub>4</sub> /NaCl 20/80	780	2.3 ~4.1	5.15 (20)	0.5	89				3	Ar吹付け ステンレス極
" 20/80	895	2.7 ~3.2	25 (20)	0.5	48				3	"
" 70/30	670	3.2 ~4.1	20 (40)	0.8	17				3	" 電着物脱落
" 70/30	850	3.5 ~4.5	20 (40)	0.6	82	8156 12.38	Fe 2.79		3	"
NaBF <sub>4</sub> /KCl/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20/70/10	850	2.2 ~3.0	10 (30)	0.5	50				開放	鉄陰極 軟電着
NaBF <sub>4</sub> /KCl/KF/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20/50/10/10	820	2.0 ~2.2	10 (40)	0.5	47				"	"
KCl/NaF/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 75/20/5	830	3.0 ~3.2	20 (60)	0.88	93				Na 析出	開放 鉄陰極 B浴中に落下
" 70/20/10	880	3.7	30 (90)	1.0	99				"	" B脱落
"	915	2.5 ~2.6	10 (30)	0.5	74				"	" 軟電着
NaCl/NaE/KBF <sub>4</sub> /B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 50/10/20/20	824	2.0 ~2.3	10 (30)	0.48	25				"	" B電着少ない
連続電解	KBF <sub>4</sub> /KCl 50/50	800	1.2 ~2.6	0.45 (7)	0.20	100	90.78		3.5	ステンレス極 パルス電流
	"	"	1.2 ~2.6	10 (40)	0.5	81	83.53		3	"
	"	"	1.8 ~3.0	10 (40)	0.5	100	64.92		3	"
	"	"	3.1 ~3.7	10 (40)	0.3	100	78.60		3	"

第 7 表

	試料NO.	分析値			合計
		B %	Fe %	不溶解分*	
予電 解	1	84.39	3.16	5.40	92.95
	2	82.77	7.34	5.50	95.61
本 電 解	1	92.51	1.71	0.80	95.02
	2	92.49	2.99	0.34	95.82
	3	92.51	1.49	0.70	94.70

\* 混酸 ( $\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$ ) に不溶分

ため省略した。

以上から  $\text{B}_2\text{O}_3$  を含まない  $\text{KB}\text{F}_4$  を主体とした系では、 $\text{KB}\text{F}_4$  濃度、電解温度、添加塩、雰囲気等種々の因子を考慮し十分注意して電解しても、99%に達するBは得難い。この点は  $\text{B}_2\text{O}_3$  を含む浴でも同様で、現在の電解法の限界であろう。

#### IV. ボロンハライド ( $\text{BCl}_3$ ) の水素還元法

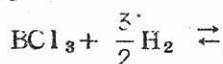
IV.-A. Weintraub<sup>24, 25, 26)</sup> の方法(第12図)

反応室内の水冷式銅電極

間の交流アーキ下で、 $\text{BCl}_3$

と  $\text{H}_2$  の混合気を反応させ

る。

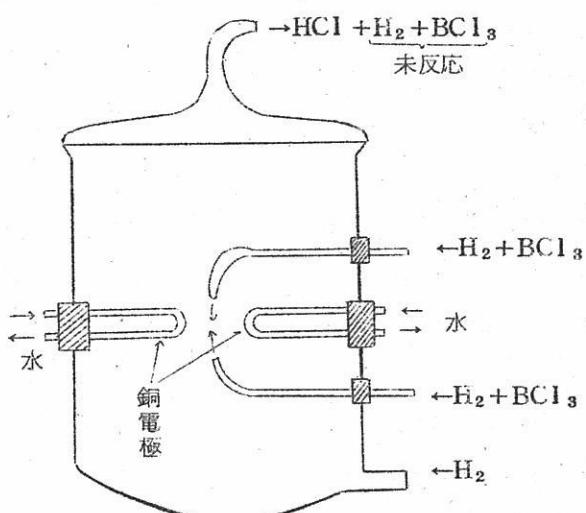


反応生成物の  $\text{HCl}$  を速かに反応帯より除去する。

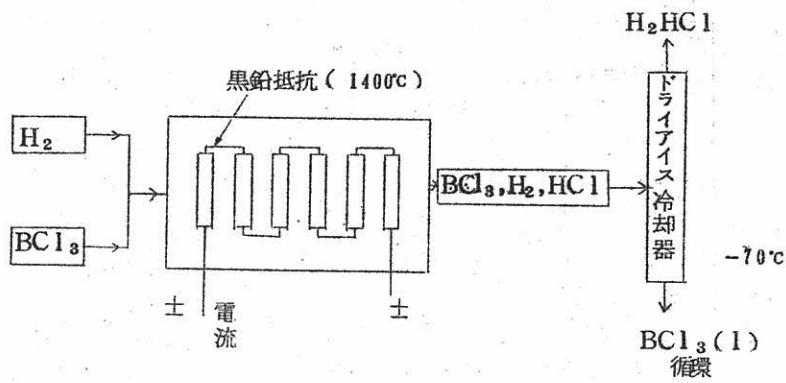
IV.-B. Fetterly

の方法<sup>27)</sup>(第13図、

第8表)



第12図 Weintraub<sup>24)</sup> の装置



第13図 Fetterly<sup>27)</sup> の装置

鋼製密閉反応器(容量100立方フィート)を用い、電流で1400~1500℃に加熱した黒鉛棒上にBを析出させる。この方法の問題点は、

(イ)  $\text{BCl}_3$  の吸湿性と  $\text{H}_2$  の乾燥不完全により、 $\text{BCl}_3$  が加水分解し、硼酸を生成して装置を閉塞する。

(ロ) 未反応の  $\text{BCl}_3$  と  $\text{H}_2$  の回収、再循環使用

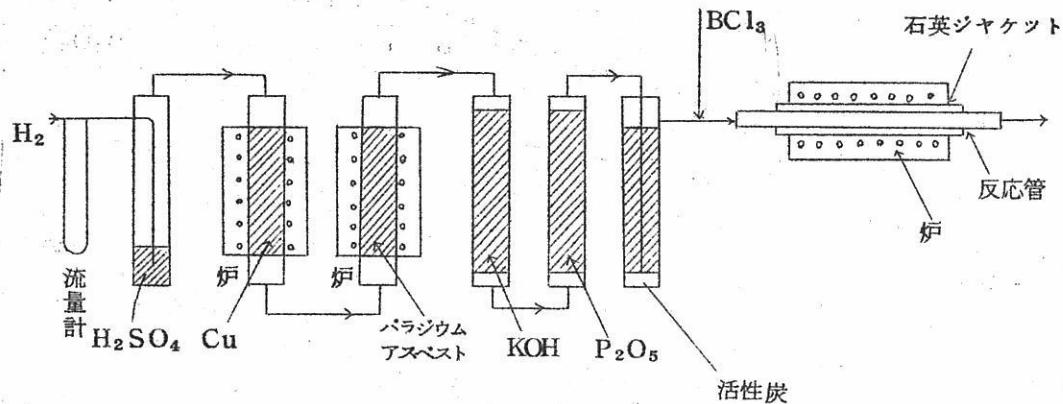
(ハ) 空気混入による爆発の危険性

(ホ) 黒鉛抵抗棒(発熱体)の破損

(ヘ) BのCによる汚染等である。

#### IV. - C. Niemski の方法<sup>28)29)</sup>(第14図)

$\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{C} + 3\text{Cl}_2 = 2\text{BCl}_3 + 3\text{CO}$  の反応で得た  $\text{BCl}_3$  を、ラシピリングを充填した直径2.8cm、高さ200cmの硝子製蒸溜塔で3回蒸溜後、 $\text{H}_2/\text{BCl} = 35/1 \sim 45/1$



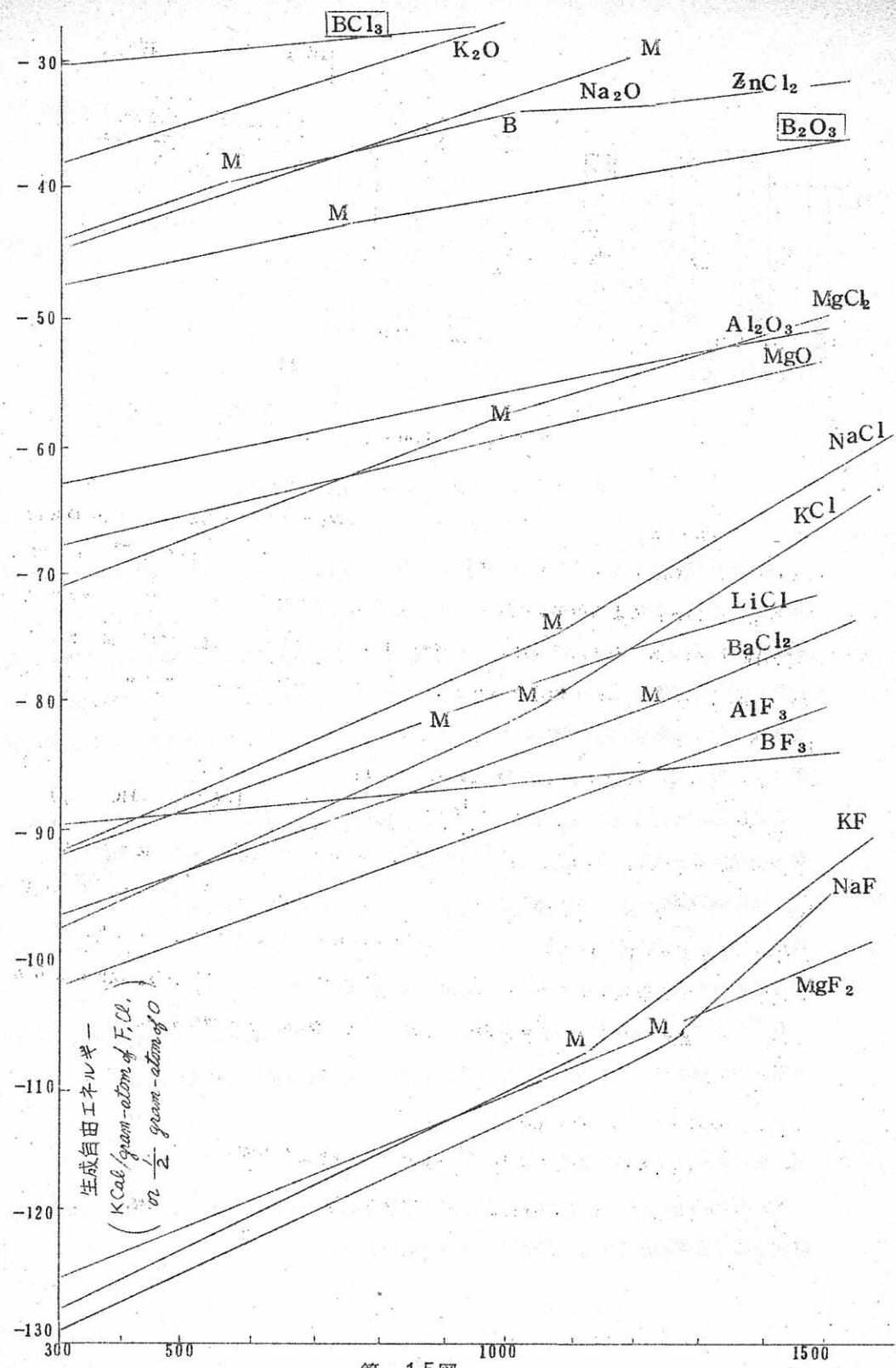
第14図 Niemski<sup>29)</sup>の装置

(モル比)の混合気を、1100~1200°Cの透明石英管内で反応させ、内壁にBを析出させた。B収率は42~50%，不純物はSi( $10^{-2}$ ~ $10^{-4}$ %), Mg( $10^{-5}$ %)のみで、石英管壁からのSiによる汚染が問題となる。この方法の特徴は、(1) 精溜による極めて高純度のBCl<sub>3</sub>の製造、(2) BCl<sub>3</sub>に対する過剰のH<sub>2</sub>の使用等で、工業的には多量のH<sub>2</sub>の精製、回収、循環使用等が問題にならうが、99.999%のBを得る可能性を示した事は特筆すべきである。

この反応の平衡達成率を計算で求めてみる。BCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>=2モル/70モル(1/35)から出発すると仮定する。反応は  $2\text{BCl}_3(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = 2\text{B}(\text{s}) + 6\text{HCl}(\text{g})$  (2-2x) (3-3x) (2x) (6x) で、反応後の気体の全モル数は72+xとなり、全圧を1気圧とすれば反応の平衡定数  $K_p = \frac{432x^6}{(5x)^5(72+x)}$  を得る。例えば1500K(1227°C)におけるこの反応の自由エネルギー変化  $\Delta G = +3980\text{cal}$  (Glassner<sup>30)</sup> の値利用により、 $K_p = -0.26$  従つて  $x = 0.4$ 、つまり BCl<sub>3</sub>の約40%が反応することが分かる。反応によりガス組成のモル数が増加する系で多量のH<sub>2</sub>を用いると平衡達成率が増加する。

#### V. ポロンハライドの金属還元法

Na, Ca, Mg, Al 等いずれもBと分離が困難な硼化物を生成するので、理論上は還元が可能(第15図参照)でも、高純度のBが得られない。



第 15 図

V.-A.  $\text{BF}_3$  の Na 還元<sup>31)</sup>

Khachishvili 等<sup>31)</sup> は不銹鋼製密閉反応器を用い、 $\text{BF}_3$  (流量 51/min) と溶融 Na を 600 ~ 850°C, 圧力約 500 mmHg で反応させた。 $\text{BF}_3(g) + 3\text{Na}(l) \rightarrow \text{B}(s) + 3\text{NaF}(s)$  NaF を 0.5%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液 (80°C) で溶解し、デカンテーション後、濾過、水洗、真空乾燥を経て、B を回収する。B は無定形の微粒子で、Na や装置の材料からの Al, Mg, Ca 等で汚染される。高温の反応では  $\text{NaBF}_4$  を生成して  $\text{BF}_3$  の損失を招く。 $\text{BF}_3$  の代りに  $\text{BCl}_3$  を用いて Na, Mg, Al 還元等を行なつた例は、AE C の報文中 (J. S. Spevack U. S. at Energy Comm. A-1246 (1944)) にあるかも知れないが、未入手のため不明である。なおボロンハライドの物理的性質を第 9 表に、還元 B の分析例を第 10 表に示した。

第 9 表

ハライド	色	比重	融点 °C	沸点 °C
$\text{BF}_3$	無色	1.769 (-127°C)	-129	-100
$\text{BCl}_3$	"	1.434 (0°C)	-107	12.5
$\text{BBr}_3$	"	2.650 (0°C)	-47	91
$\text{BI}_3$	"	3.350 (0°C)	43	210

V.-B.  $\text{BCl}_3$  の Zn 還元

B のハライド中で比較的取扱い易い  $\text{BCl}_3$  に対して還元能力を有し、且つ硼化物を作り難いと云われる Zn を選ぶ着想で、 $\text{SiCl}_4$  の Zn 還元法<sup>32)</sup> からも類推出来る。

Angelo di Loreto<sup>33)</sup> は、Ar 気流に乗せた  $\text{BCl}_3$  と Zn の蒸気を 900°C 以上で反応させ、中性子吸収剤に利用出来る高純度 B を得る可能性を指摘し、J. M. Finn<sup>34)</sup> は 950°C で  $\text{BCl}_3$  と Zn を反応させ、99.99% の B を得たと報告しているが；いずれも詳細な実験結果は提出されていない。我々も本法に着目し、実験を行なつたが、九大伊藤研究室の東氏の発表<sup>35), 36)</sup> もあり、その結果を併せ借用させて頂き、検討を試みた。

第10表  
(BF<sub>3</sub>のNa還元の結果, Khachishivili<sup>31)</sup>)

還元 温度°C	精製 処理	B 収率 (%)	B 形態	分析例 (%)							
				B	Si	Fe	Mg	Al	Ca	Na	計
850	水	95	細	850	4.47	Fe+Al 1.06	0.36		0.3	1.9	92.99
850	HCl	72	"	86.7	4			0.38	0.4	1.0	92.48
600	水	96	細75%	90	2.0	3.0	0.23	0.8	0.17	tr.	96.2
			粗25%	94	0.2	0.165	0.09	0.006		tr.	94.41
600	HCl	87	粗	99.5	0.2		tr.			tr.	99.7
600	"	84	細	93	2.0	0.2	0.13	0.6	0.16	tr.	99.09
600	"	84	細	88.1	2.0	0.2	0.13	0.6	0.16	tr.	91.19

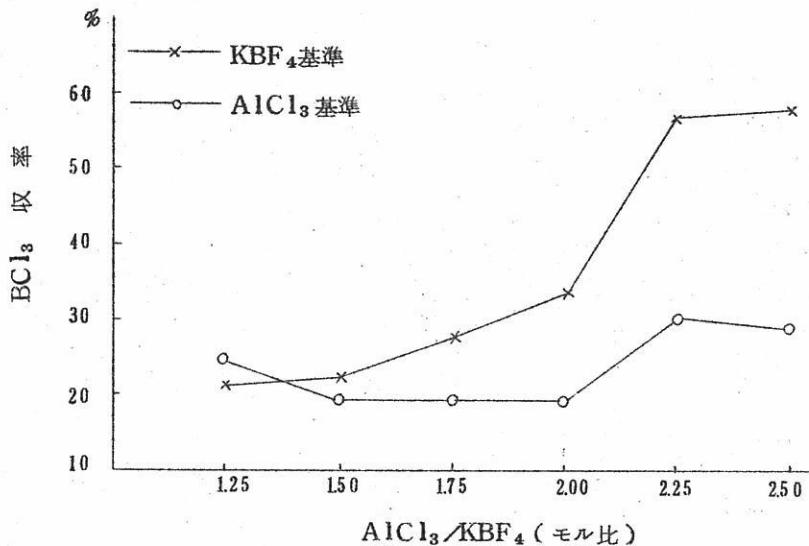
## VII. 還元実験

### VII.-A. BC<sub>l</sub><sub>3</sub> の製造

- (イ)  $B + \frac{3}{2} Cl_2 = BC_{l_3}$  (ロ)  $2 B + 6 HCl = 2 BC_{l_3} + 3 H_2$
- (ハ)  $Na_2O + 2 B_2O_3 + 7 C + 7 Cl_2 = 4 BC_{l_3} + 7 CO + 2 NaCl$
- (ダ)  $B_2O_3 + 3 C + 3 Cl_2 = 2 BC_{l_3} + 3 CO$
- (ホ)  $B_4C + 6 Cl_2 = 4 BC_{l_3} + C$  (ヘ)  $BF_3 + AlCl_3 = BC_{l_3} + AlF_3$
- (ト)  $KBF_4 + AlCl_3 = KF + BC_{l_3} + AlF_3$
- (チ)  $2 B_2O_3 + 3 CCl_4 = 4 BC_{l_3} + 3 CO_2$

等の反応の利用が考えられるが、(ト)<sup>37</sup>が実験室的に最も手軽にBC<sub>l</sub><sub>3</sub>を得るのに適しており、これを採用した。

試薬一級のKBF<sub>4</sub>と無水のAlCl<sub>3</sub>（瀬戸乳鉢で粉碎後2時間常温真空乾燥）を十分に混合し、セバラブルフラスコに入れ、マントルヒーターで150°C以上に徐熱反応させた。反応時の発熱でフラスコ内の温度はAlCl<sub>3</sub>の沸点180°Cを超えるので、この状態では加熱は不要になる。BC<sub>l</sub><sub>3</sub>は乾燥窒素気流に乗せ、ドライアイス+アルコールで-70°Cに冷却した硝子製凝縮管内に導き液化させた。BC<sub>l</sub><sub>3</sub>の収率は余り高くない。（第16図）この反応はBC<sub>l</sub><sub>3</sub>の生成を伴なわなければ、AB+CD=AD+BC型の固相置換型に



第16図

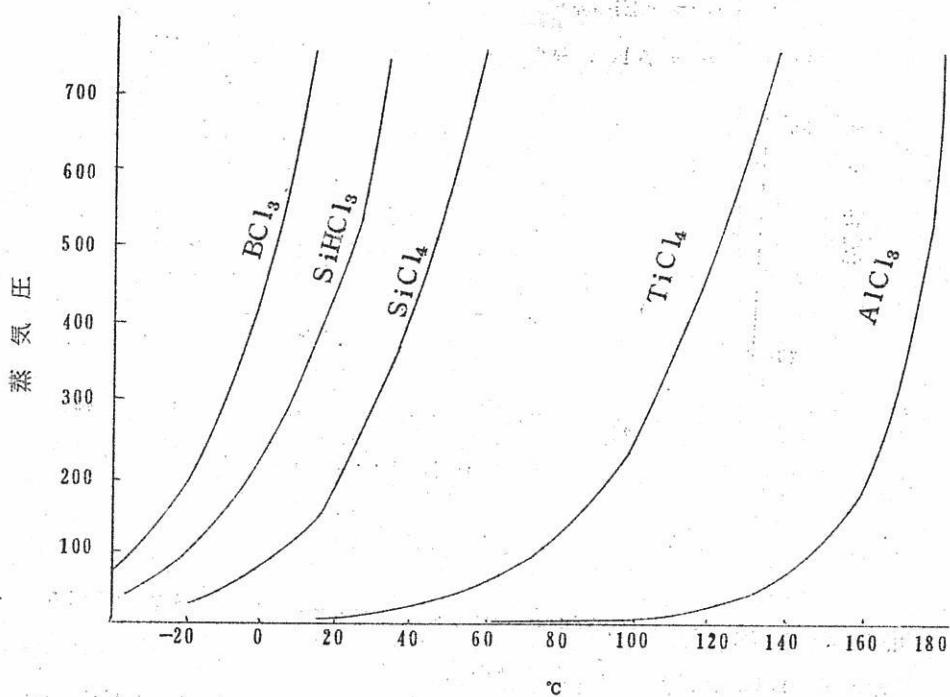
類似し、2種の生成物層 $\text{KF}, \text{AlF}_3$ を反応物が拡散する形になる。 $180^\circ\text{C}$ 以上では、昇華した $\text{AlCl}_3$ と $\text{KBF}_4$ の気相-固相反応になる。

市販の $\text{KBF}_4$ は98%以上が50メッシュ以下であるが、 $\text{AlCl}_3$ 結晶は粉碎し難い上に著しく吸湿性で厄介である。適当な手段で $\text{AlCl}_3$ を細かく粉碎し、 $\text{KBF}_4$ に対して過剰に混合するのが、効率の良い方法と考えられる。

#### VII.-B. $\text{BCl}_3$ の精製

$\text{KBF}_4, \text{AlCl}_3$ より $\text{BCl}_3$ 中に $\text{Fe}, \text{Si}, \text{Mg}, \text{Al}, \text{Cu}, \text{Ca}$ 等が混入する。簡単な硝子製凝縮器を使用し2回単蒸溜( $13 \sim 14^\circ\text{C}$ 、前後溜分排棄)しただけで、 $\text{Si}$ 以外は殆ど除去出来た。(  $\text{BCl}_3$ は加水分解して酸化物の形にし、スペクトル分析を行なつた。

東<sup>35)36)</sup> は小硝子管を充填した小型精溜塔で蒸溜を行なつたが、Niemski<sup>29)</sup>の例のように、理論段数の多い精溜塔を用い、装置、充填材の材質に注意すれば、 $\text{Si}$ の極めて少ない $\text{BCl}_3$ が得られる。第17図には一部の塩化物、弗化物の蒸気圧曲線を示した。 $\text{BF}_3, \text{SiF}_3, \text{HCl}, \text{Cl}_2$ 等沸点の低いものは初溜中に入る。 $\text{SiHCl}_3, \text{SiCl}_4$ 等との分離が最も問題になる。 $\text{BCl}_3$ に沸点が近いBのOxichlorideの存在は確認されていない。 $\text{BCl}_3$ 中の $\text{Cl}_2$ は、加熱した銅網や、 $\text{B}_4\text{C}$ で除去する例もある。



第17図

#### VI.-C. Zn還元(気相)

##### (1) 热力学的検討

ZnとZnCl<sub>2</sub>の沸点は、907°C, 732°Cで、907°C以上ではBを除き反応系も生成系も気相である。

$BCl_3 + \frac{3}{2} Zn = B + \frac{3}{2} ZnCl_2$  の自由エネルギー変化は、Glassner<sup>30)</sup>の値を利用すると、

$$\begin{aligned}\Delta G &= -68500 + 222T \log T - 1.28 \times 10^{-3}T^2 - 1.37 \times 10^5 T^{-1} \\ &\quad + 8.98T (1180\text{~K} \sim 2313\text{~K})\end{aligned}$$

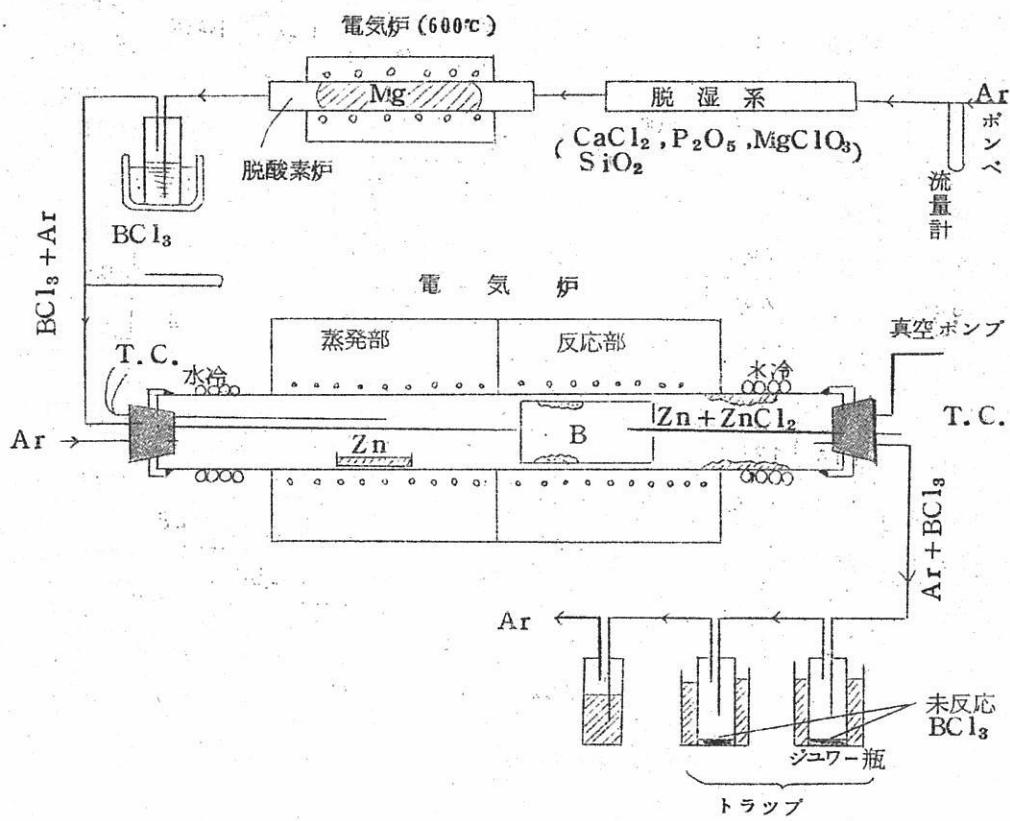
で、910°Cで-52.3Kcal, 1000°Cで-51.1Kcalを得る。全圧1気圧とするとき平衡達成率は1000°Cで90%以上である。反応の結果ガス組成のモル数が減少するので、BCl<sub>3</sub>をAr気流に乗せると平衡達成率が減少するが、我々の実験( $\frac{BCl_3}{Ar} > 2$ )

モル比)では計算の結果殆ど差がなかつた。

(ロ) 実験方法(装置は第18図)

石英平底ポート( $4\text{cm} \times 9\text{cm} \times 2\text{cm}$ )に所定量のZnを入れ、石英反応管( $6.4\text{cm}\phi \times 200\text{cm}$ )内のZn蒸発部に置き、装置全体を真空にし、Arで置換後、Ar流量を極端に減少させて反応帯を反応温度に急熱し、同時にZn蒸発部の温度を $910^{\circ}\text{C}$ に保つ。沸点以下の適温に保つた $\text{BCl}_3$ 中にArを通じ、 $\text{BCl}_3$ の蒸気を含ませて反応部に送り、Zn蒸気と反応させ反応部に置かれた $5\text{cm}\phi \times 10\text{cm}$ の石英管(内部にスプリング状のTa線を置くこともある。)内にBを析出させた。

Znは純度99.99%。(分光分析で検出される不純物はPb,Cd,Fe,Ag,As等)のものを使用し、蒸発速度はLangmuirの理論式 $\mu(\text{g/cm}^2 \text{sec}) = \alpha P \sqrt{\frac{\mu}{2\pi RT}}$ (P:蒸気圧 R:気体定数  $\alpha$ :凝縮率=1)から略算出来るが、本実験ではZnの減



第18図

量より蒸発量を推定し、それに見合つた量のBCl<sub>3</sub>を供給した。

(一) 実験結果(第11表、第19、20図)

供給BCl<sub>3</sub>-排出系トラップに溜つたBCl<sub>3</sub>を一応BCl<sub>3</sub>の反応率とすると、900～1000℃で殆ど差はない。単位時間当りのZn蒸発量に対し供給BCl<sub>3</sub>量が増大すると反応率が減少する。Znの蒸発量が、供給したBCl<sub>3</sub>を還元するに必要な理論量の3倍程度になると、反応率は約90%以上に達する。

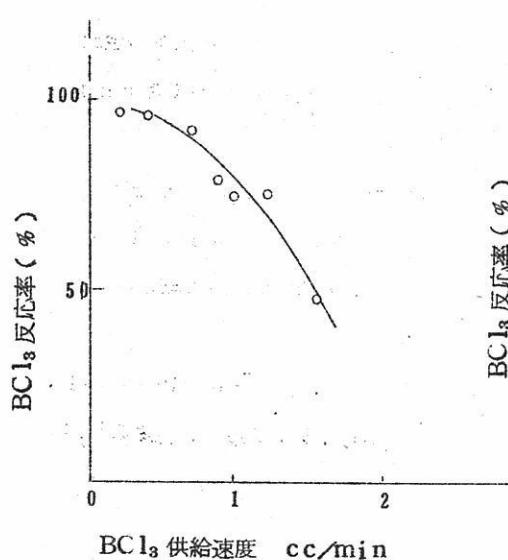
(二) Bの析出状態、収率、純度(第12表)

黒色塊状で極めて硬く破面が金属光沢を有するもの(BCl<sub>3</sub>送入端、Ta線上に固着)、黒褐色粉末(排気系にZn、ZnCl<sub>2</sub>と混在)、黒色片状(反応部壁面に付着)、黒色針状

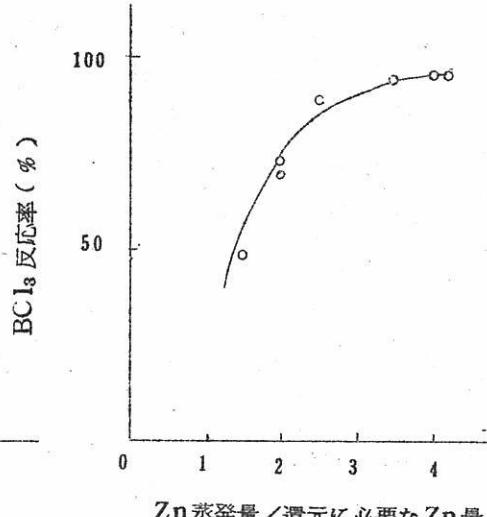
第11表 BCl<sub>3</sub>のZn還元実験結果

温度℃	BCl <sub>3</sub> 供給量 (g)	BCl <sub>3</sub> 反応量 (g)	BCl <sub>3</sub> 反応率 (%)	Zn 蒸発量 (g)	Zn理論 必要量 (g)	Zn 倍率 (%)	B収量 (g)	B収率 (%)	Ar 流量 l/min
980	152	120.0	79	236	127	1.8	4.69	40	0.2
950	52	36.5	99	257	61	4.2	2.01	40	0.15
950	82	79.0	97	271	68	4.0	4.46	57	0.2
950	142	69.0	49	184	118	1.5			0.2
950	143	112.0	79	276	143	1.9	7.10	64	0.2
950	104	97.0	90	345	97	3.6			0.2
940	143	125.0	87	291	120	2.4	6.90	54	0.2
930	154	126.0	78	243	128	1.9	6.12	45	0.2
930	161	119.0	74	270	134	2.0	5.90	48	0.15
920	140	126.0	90	400	117	3.4	4.50	35	0.2
900	146	131.5	90	395	110	3.6			0.2
900	81	75.5	90	352	67	5.3	4.17	56	0.2

$$Zn\text{倍率} = \frac{\text{Znの蒸発量}}{\text{還元に必要なZn量}}$$



第19図



第20図

第12表

試 料*	B %	Zn %	Si %	他
器 壁 上	7 9.1 3	1 3.4 8	6.4 4	Fe, Al
樹 枝 状	8 2.1 8	1 2.6 3	5.1 9	"
BC <sub>13</sub> 送入 部 直 下	8 1.1 0	1 3.8 0	4.3 7	"
Ta 繩 上	5 6.0 5	2.3 3	Ta-Boride+Si, Fe, Al, Zn	

\* 1/1 HClで処理後水洗乾燥したもの

又は樹枝状(反応部入口に極めて少量)等に分類出来る。ZnやZnCl<sub>2</sub>中に混在するBの回収は著しく困難で、従つてBの収率はBC<sub>13</sub>の反応率に比べて可なり低くなつている。

単蒸溜したBC<sub>13</sub>中には約0.04%のSiが存在するので、これが全部B中に入ると仮定すると、約0.45%に達するが、実際は遙かに多量のSiが見出された。東<sup>35)36)</sup>はSiCl<sub>4</sub>として0.05%含むBC<sub>13</sub>を99.999%のZnで還元した所、B中に多量のSi(1.1~

1.4 %) が混入したので、その原因として、 $\text{BCl}_3$  と器壁の  $\text{SiO}_2$  の反応を挙げているが、我々も同意見である。

Ta 線上に析出した B は、著しく Ta で汚染されているらしい。Ta 以外の大抵の金属が硼化物を作ることから、高純度の B を金属表面に析出させることは相当困難であると予測される。

Zn は硼化物を作らないと云われたが、塩酸で長時間処理しても除去出来ない。試料の X 線回折試験を行なつても、B の無定形が確認されるのみで、Zn の硼化物らしい回折線が認められないので完全な硼化物ではないのかとも知れない。(電解で得た B も無定形であるが、 $\text{B}_4\text{C}$  に相当する回折線が微かに見られるものもある)

東<sup>38)</sup>は、8~15% Zn を含む試料を真空処理(1100°C,  $10^{-3}\text{mmHg}$ )すれば、0.5% 以下に低下させることが出来、同時に Si も多少減少し、99% 以上の純度の B が得られる事を見出された。

以上の結果結論として、

- (a) 理論段数の多い精溜塔による  $\text{BCl}_3$  の精製、特に Si 化合物との分離。
- (b) 送入  $\text{BCl}_3$  に対し或る程度過剰の Zn 蒸気の供給による  $\text{BCl}_3$  の反応率の向上。
- (c) 高温での  $\text{BCl}_3$  と器壁の  $\text{SiO}_2$  との反応による B の汚染(反応容量の材質)に対する注意。
- (d) B 中の Zn の高温高真空処理による除去。
- (e) Zn,  $\text{ZnCl}_2$  による装置の閉塞防止。

等がこの方法の問題点と考えられる。

## VII. 帯溶融法精製法、電子衝撃溶解法 (B の精製)

B の帯溶融実験は Greiner<sup>39)</sup>, Horn<sup>40)</sup>, Medcalf<sup>41)42)</sup> 等の実験例があり、特に Medcalf は フローティング・ゾーン精製を行なつている。

我々は電解法で得た B の一部につき電子衝撃溶解を試みた(第 13 表)。これ等の方法は未だ実験例に乏しく、今後の研究に待つ所が多い。

## VIII. B の分析法

### VIII-A. B の定量

B の定量法は既に本誌<sup>3</sup> (1960) に矢野氏の詳しい発表があり、A. S. T. M.<sup>43)</sup>

第13表

装 置		溶 解 条 件	
日本真空製 ERMF		真空度	$5 \times 10^{-5}$ mmHg
陰極ヒーター	直流 3KV, 500mA	ビーム出力	10KV, 500mA
炉フィラメント	単相 4V, 50A	試料移動	15 mm/min
電子ビーム	直流 10KV, 500mA	る つ ぼ	銅製ボート
真 空 度	$1 \times 10^{-5}$ mmHg	溶 解 時 間	30 min
試 料 重 量	13g → 6.25g (溶 解 後)	純 度 の 向 上 例	B 90.75% → 99.38% C 1.85% → 0.06%

の方法に準ずるのが普通であるから省略し、実際に試料を扱う場合の注意を2, 3述べる。

試料は通常混酸に溶解する前に、めのう乳鉢で200 メッシュ以下に粉碎するが、Bの硬度が高いと多量の  $\text{SiO}_2$  が乳鉢から混入し誤差の原因となる。

Bが炭化物、窒化物、金属硼化物の形で含まれると酸溶解が困難で多量の残渣を生ずる。白金るつぼでアルカリ溶融を行なつて試料を分解すれば良いが、白金も浸食され、又試料の数が多いと厄介である。これに代るものとして、粉碎した試料を約10倍量のCaO, MgO或はBaCO<sub>3</sub>と混合し、予めこれ等の酸化物の少量を底に敷いた素焼きの磁製るつぼ又はニッケルるつぼ内に入れ、マツフル炉で950～1000°Cに1～1.5時間焼結してBを完全に酸化させ、焼結物をHCl中に溶解する方法<sup>44)</sup>があり、我々も混酸溶解法と併用して好結果を得た。これにより全Bの定量が出来る。

KIO<sub>4</sub>又はKIO<sub>3</sub>のHNO<sub>3</sub>又はHCl酸性溶液でBを溶解する方法<sup>45)</sup>もある。

( $3\text{KIO}_4 + 2\text{B} = 3\text{KIO}_3 + \text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{KIO}_3 + 2\text{B} = \text{B}_2\text{O}_3 + \text{KI}$ ) Mg, Ca, Ba 等の硼化物中のB分析に適する。

B化合物中のBと別に free のBを定量する方法<sup>46)</sup>も提案されている。この2種類のBに対する酸化剤の酸化能力の差を利用するもので、30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>とHNO<sub>3</sub>の混合液を用いて溶解を行なつている。

Zn還元で得たB中には、両性元素のZnが含まれるので、東<sup>38)</sup>はZn量既知の場合、硼酸の滴定に消費されるNaOH量の補正を提案している。Si, Zn, Fe の定量には種々の既知の方法の適用が考えられる。Cの分析は、鉄鋼中のC分析に準じ、燃焼法を用い

る。

## IX. 総 括

種々の電解法、還元法を比較し、我々の実験結果を検討すると結論は次のようになる。

(イ) 電解法では今後99%以上のBを経済的に生産するために、浴組成その他を含めた諸因子を検討しつつ実験を続ける必要があり、電解精製の手段にも注目すべきである。

(ロ) ポロンハライド特に $B Cl_3$ の $H_2$ 還元に再び注意を向ける必要がある。

尙使用目的によつては必ずしも高純度のBを必要としないが、少なくとも半導体方面への利用を考えるならば、物理的精製の前段階で相当高純度のBであることが必要である。

## 文 献

- 1) J.-L. Andrieux: B.F. n°638,345, dec. (1925)
- 2) J.-L. Andrieux: Rev. met., 45, 49~60 (1926)
- 3) J.-L. Andrieux et W.-J. Deiss: Bull. Soc. chim. France, 838-841 (1955)
- 4) Bockris and Mellors: J. Phys. chem., 60, 1321 (1956)
- 5) H.S. Cooper: U.S. Patent, 2,572,248, Oct. 23 (1951)
- 6) H.S. Cooper: U. S. Patent, 2,918,417, Dec. 22 (1959)
- 7) G.T. Miller: J. Electrochem. Soc., 106, 815~818 (1958)
- 8) G.V. Samsonov, B.A. Obalonchik and G.N. Kulichikina: Zhur. Priklad. Khim., 33, 1365~1368 (1960)
- 9) 矢野友三郎: 溶融塩, 3, 609~616 (1960)

- 10) R.W.G.Wyckoff:Cryst.Structures., Vol.II(1957), ChapIII  
table, p.3
- 11) H.S.Cooper:U.S.Patent, 2,572,249, Oct. 23(1951)
- 12) H.S.Cooper:日本特許, 昭36-17606(昭36, 9, 28)
- 13) 矢野友三郎:日本特許, 昭36-3856(昭36, 4, 24)
- 14) B.G.Selivanob:Zhur.Neorg.Khim., 3, 447(1958)
- 15) N.F.Murphy and R.S.Tinsley: U.S.Patent, 2,848,396, Aug.  
19(1958)
- 16) Borax Consolidated Limited:Brit.Patent, 781,873, Aug.  
28(1957)
- 17) N.P.Nies:J.Electrochem.Soc., 107, 817~820(1960)
- 18) 矢野友三郎:日本特許, 昭37-6609(昭37, 6, 30)
- 19) 矢野友三郎:日本特許, 昭37-12503(昭37, 8, 31)
- 20) R.B.Ellis:U.S.Patent, 2,810,683, Oct. 22(1957)
- 21) D.R.Stern:J.Electrochem.Soc., 107, 441~5(1960)
- 22) 矢野友三郎:日本特許, 昭36-7005(昭36, 6, 8)
- 23) H.-F.Rizzo:Proceedings of the Conference on Boron,  
175~189(1960)
- 24) F.Weintraub:Trans.Am.Electrochem.Soc., 16, 105(1909)
- 25) F.Weintraub:Ind.Eng.Chem., 3, 300(1911)
- 26) F.Weintraub:Ind.Eng.Chem., 5, 106(1913)
- 27) G.H.Fetterly:Proceedings of the Conference on Boron,  
15~26(1960)
- 28) J.Niemski,Z.Olempska and F.Sosnowski:Proceedings of  
the Conference on Ultrapurification of Semiconductor  
Materials, 67~79(1961) April.
- 29) J.Niemski and Z.Olempska:J.Less-Common Metals, 4, 235~  
243(1962)
- 30) A.Glassner:U.S.At.Energy Comm., ANL-5197(1953)
- 31) V.I.Khachishvili,T.G.Mozdokeli,B.Ya.Smolyar and Ya.V.

- Asatiani:Zhur.Neorg.Khim., 6, 1293~1296(1961)
- 32) D.W.Lyon,C.M.Olson and E.D.Lewis:J.Electrochem.Soc., 96, 359~363(1949)
- 33) Angelo di Loreto,Energie Nucleaire,289~290(1958)
- 34) J.M.Finn:U.S.Patent,2,850,494,Sept 2 (1958)
- 35) 東敬:九州鉱山学会誌, 29, 209(1961)
- 36) 東敬:九州鉱山学会誌, 29, 368(1961)
- 37) E.L.Gamble:J.Am.Chem.Soc., 62, 1257~1258(1940)
- 38) 伊藤尚,柳瀬勉,東敬:日本鉱業会誌, 78, 667~672(1962)
- 39) E.S.Greiner:J.Appl.phys., 30, 598~599(1959)
- 40) F.H.Horn:Proceedings of the Conference on Boron, 59~69(1960)
- 41) R.J.Starks and W.E.Medcalf:proceedings of the Conference on Boron, 70~74(1960)
- 42) W.E.Medcalf:Met. Soc.Conf., 12, 381~392(1962)
- 43) C.A.Hampel:Rare Metals Handbook,80~82(1956)
- 44) K.D.Modyleuskaya,M.D.Lyvtoya and T.N.Nazarchuk: Zavodskaya Lab., 27, 1345~1346(1961)
- 45) L.Ya.Markovskii,G.B.Kapytobckaya:Zavodskaya Lab., 24, 1065~1066(1958)
- 46) E.E.Kotlyar and T.N.Nazarchuk:Zhur.Anal.Khim., 15, 207~210(1960)

# 溶融塩電解による $\text{UO}_2$ の製造 (第1報)

三菱金属鉱業研究所 浜辺直彦

## 1. 緒 言

結晶性  $\text{UO}_2$  の製造に関する興味が最近数年高まつてきているが、これは結晶性  $\text{UO}_2$  が動力炉燃料としての重要性を増し、その特性と挙動に関する基礎情報の必要性の増加した為<sup>1)</sup>、及び基礎研究の分野では種々の基礎的なデータが大きな単結晶に依つて容易に得られる為<sup>2)</sup>であつて、特殊な技術、例えば振動充填法と云つた技術に依る  $\text{UO}_2$  燃料要素の製造の為の高密度粗粒を得る為には種々のアプローチ例えば flame fusion であるとか溶融塩浴中に於けるウラニールの電解還元法等が強力に研究されている。基礎研究の為の大きな  $\text{UO}_2$  単結晶の製造に関しては、Lierde<sup>3)</sup> 等は 4~12 m/m 大の蒸着  $\text{UO}_2$  単結晶を製造しており、R.G. Robins<sup>2)</sup> は  $\text{NaCl}-\text{KC1}$  浴中の塩化ウラニールを電解して 3 m/m の単結晶を、F.A. Scott<sup>1)</sup> 等は、 $2.5 \text{ KC1}-\text{PbCl}_2$  浴中の塩化ウラニールを電解して最大重量 4 gr. にも及ぶ  $\text{UO}_2$  単結晶を製造する事に成功した。

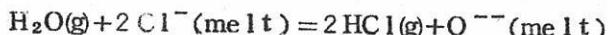
$\text{UO}_2$  の電解に依る製造法は W. Hampe に依つて 1888 年にすでに報告されているが、溶融塩電解法による  $\text{UO}_2$  燃料要素としての結晶性  $\text{UO}_2$  の製造に関して、J.R. Chalkley<sup>4)</sup> は、電解法による結晶性  $\text{UO}_2$  が燃料体として使用される場合、フィッショングスの保持が良好であると云つた利点があるとし、ウラン精鉱を原料として  $\text{NaCl}-\text{KC1}$  共晶浴中で塩化し次いで電解により高品位の結晶性  $\text{UO}_2$  を得る事に成功した。しかし精鉱を原料物質とした方式は大規模の場合以外は経済性のあるものではなく、電解原料は現在の conventional な製造工程から純酸化物を採るのが好ましいと報告した。W.L. Lyon<sup>5)</sup> 等及び F.A. Scott<sup>1)</sup> 等は使用済原子燃料処理の塩サイクル法研究の一部として塩化物浴中に於けるウラン酸化物を塩化しこの浴の電解に依り結晶性  $\text{UO}_2$  を得た。

本報に於ては、ウラニールハライド電解による  $\text{UO}_2$  製造の際の原料調整、電解条件、電槽構造材、製造  $\text{UO}_2$  の性状等これ迄の研究結果を第 1 報として報告する。

## 2. 電解浴と電解条件

水溶液に於ける電位 - pH 図に対比される溶融塩化物浴中に於ける電位 -  $pO^{--}$  図は R. Molina<sup>6)</sup> により各種酸化状態の U について検討され、この見掛けの電位と  $pO^{--}$  との関係が第 1 図の如く示されている。

浴中に於ける微量の水は

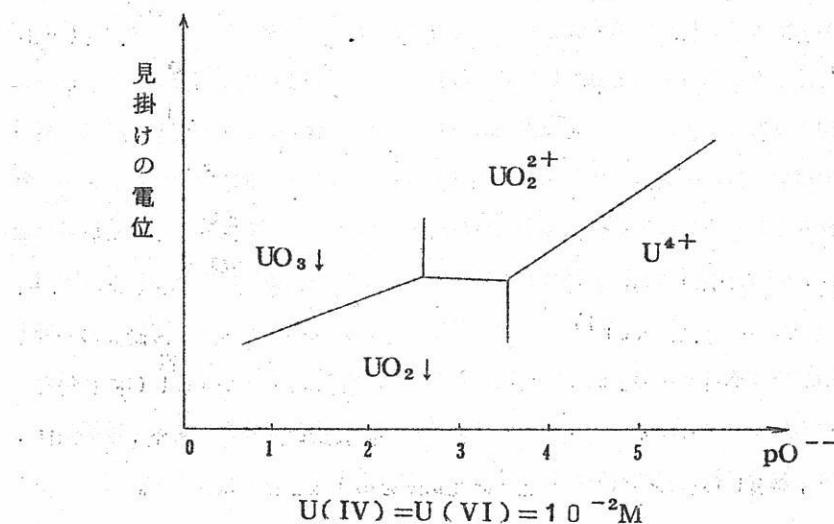
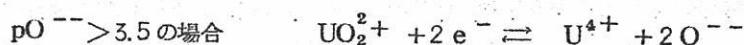


により  $O^{--}$  の形で浴中に入ると考えられ、又塩化物浴中に溶解する hydroxide は  $OH^-$  として存在せず



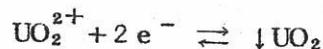
の反応により  $O^{--}$  が生成すると推定されている<sup>7)</sup>ので、電位 -  $pO^{--}$  図は浴の dryness 決定の上から極めて重要である。

Molina は  $|U^{4+}| = |UO_2^{2+}| = 10^{-2}M$  の場合



第 1 図

$3.5 > \text{pO}^{--} > 2.6$  の場合



$\text{pO}^{--} < 2.6$  の場合

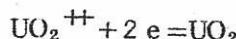


と報告している。

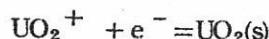
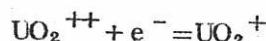
最近久松<sup>8)</sup>は第2図で示される様な電位-pO<sup>--</sup>図を示した。この図から  $\text{UO}_2^{++}$  より  $\text{UO}_2$  を電解析出せしめる塩素電極基準の陰極電位及び  $\text{pO}^{--}$  が推察可能である。 $\text{UO}_2$  の析出電位に関しては、D. L. Hill<sup>9)</sup>等は  $\text{UO}_2(\text{VI})-\text{UO}_2(\text{IV})$  電位を  $\text{Pt}_{(II)} - \text{Pt}_{(0)}$  電極基準 - 0.285 V, 即ち  $\text{Pt}_{(II)} - \text{Pt}_{(0)}$  及び  $\text{Cl}_2$  電極の差を 0.216 V として  $\text{UO}_2(\text{VI})-\text{UO}_2(\text{IV})$  の標準電位として  $\text{Cl}_2$  照合電極基準 - 0.501 V を与えているが, Smirnov 及び Ivanovsky に依る希薄 550°C  $\text{UO}_2(\text{VI})-\text{UO}_2(\text{IV})$  電位,  $\text{Cl}_2$  電極基準 - 0.57 V より低い値が得られた事は, Hill 等が 450°C の低温を使用した事と濃度の異なる為と説明されている。

なお電解の実施例としては, Scott<sup>1)</sup> 等は 2.5 KCl-PbCl<sub>2</sub> 浴中に於ける 500°C 電解で, 陰極電位を Ag(1M)-AgCl 電極にて -0.5 V にコントロールして電解した。Ag-AgCl 極と  $\text{Cl}_2$  極の電位差を約 0.85 V とすれば,  $\text{Cl}_2$  照合電極基準 - 1.35 V で電解した事となろう。

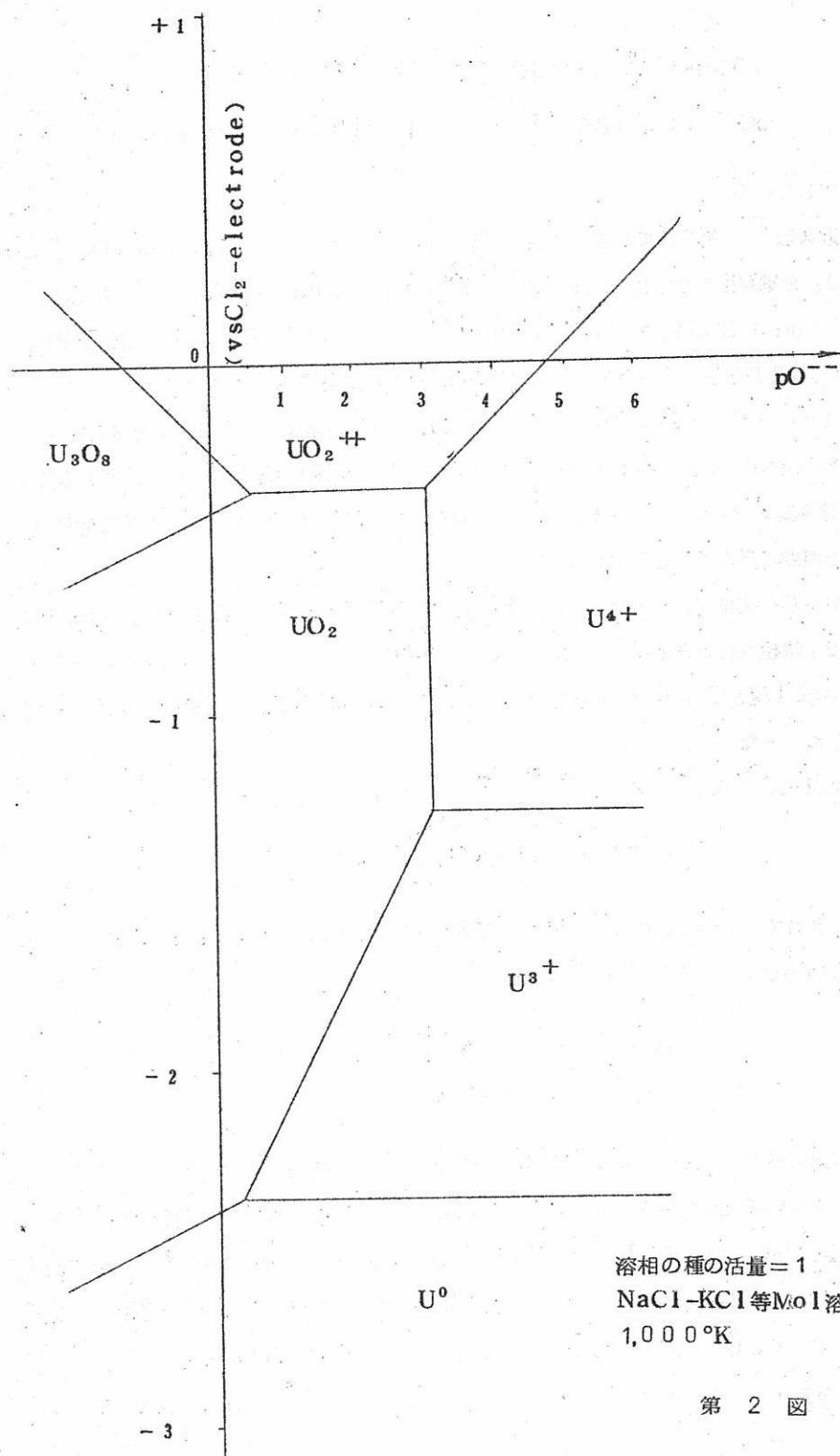
NaCl-KCl 系に於ける  $\text{UO}_2^{++}$  の還元は一般に



と表現されているが, これは direct two-electron transfer ではなく, 次の 2 step からなる事が報告<sup>10)</sup> されている。

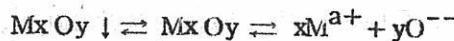


抑以上述べた事から明かなように  $\text{UO}_2$  電折の Feed は  $\text{UO}_2^{++}$  を供給するものでなければならぬ。文献例からみると, Chalkley<sup>4)</sup> は NaCl-KCl 共晶浴中 800°C での  $\text{UO}_2$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8$ ,  $\text{UO}_3$  の  $\text{Cl}_2$  ガス直接塩化による  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$ , Robins<sup>2)</sup> は支持塩中に於ける  $\text{UO}_2$  の  $\text{Cl}_2$  による塩化で  $\text{UO}_2$  を, Lyon<sup>5)</sup> 及び Scott<sup>1)</sup> はウラン酸化物を溶融ハライド中で  $\text{Cl}_2$  により塩化して  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  を得ているが, Chalkley<sup>4)</sup> が塩化工程の終点を分析によりコントロールし特に黒鉛の存在下に於ける  $\text{U}^{4+}$  の生成をおさえている意



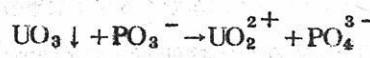
第 2 図

殊は第2図の電位-pO<sup>--</sup>図よりよく理解する事が出来る。即ちpO<sup>--</sup>を大にし過ぎると即ちdrynessを高め過ぎると、UO<sub>2</sub>の析出域より外れてしまうので適切なpO<sup>--</sup>域に保持する事が必要である。R. Molina<sup>6)</sup>は種々の金属酸化物の溶解度積Sを実験により求めて、



$$|M^{a+}|^x |O^{--}|^y = S$$

$|M^{a+}| = 10^{-2} M$  として酸化物をpO<sup>--</sup>の順に次の第3図の如く示し donor側とacceptor側では例えば次の様な置換反応のある事を示した。

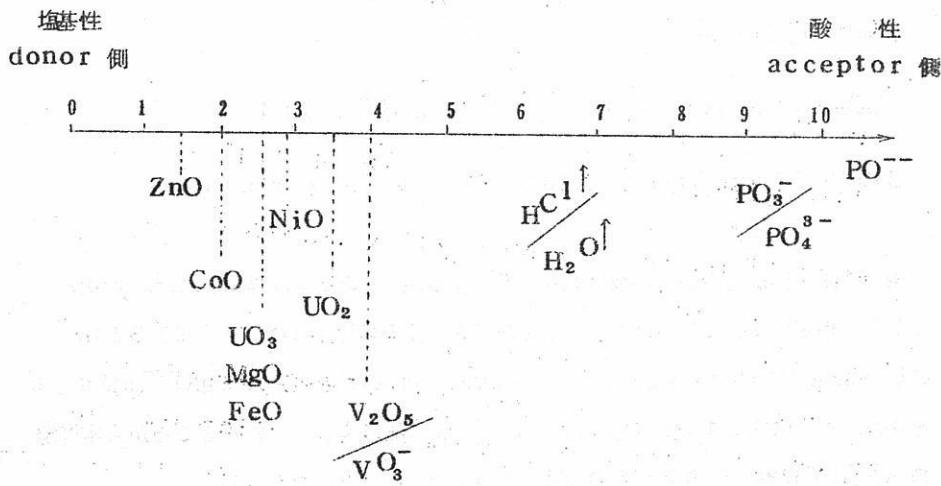


donor acceptor

このMolinaの結果は浴のpO<sup>--</sup>コントロール上重要である。本報に於けるFeed Preparationは以上の考察をもととして行なわれた。

#### 実験とその結果

本項の電解浴に関する実験には4.2 m/m dia × 250 m/mの透明石英製電解槽が使用され、この内に5.0 × 2.0 × 1のPt陰極板及び2.10 × 2.0 × 5黒鉛陽極板が電極として置かれ、電槽をアルゴンガスで置換の後電気炉で加熱された。



第3図

(1) 湿式法による  $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  を Feed とした場合

前述の如くこれ迄の報文では乾式塩化による  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  のみを電解原料としているが、湿式法による  $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  で浴の  $\text{pO}^{--}$  を 1~3 にする事が可能かどうか、即ちこれを用いて  $\text{UO}_2$  を析出せしめ得るかを実験の目的とした。原料には当所 ADU 法による  $\beta - \text{UO}_3$ <sup>11)</sup> を  $\text{UO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{UO}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$  により溶解後濃縮乾燥した。

電解条件：浴組成 3 gr  $\text{UO}_2\text{Cl}_2 / 100\text{gr KC1-NaCl}$  共晶浴

電解温度 750°C, 陰極電流密度 4 mA/cm<sup>2</sup>

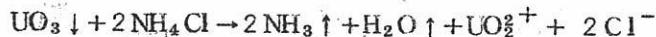
雰囲気 Ar ガス、電解時間 10hr ( $\text{UO}_2^{++} \rightarrow \text{UO}_2$  の electro-chemical equivalent は 0.1985 Amp-hr/gr.)

結果： $\text{Cl}_2$  電極基準で陰極電位をコントロールすべきであるが、本報の実験に於ては定電流電解を行なつた。槽圧は 1.0 ~ 1.00 mV の間で電解時間と共に増加した。析出物の  $\text{UO}_2$  identification には格子常数の測定を行ないこれが 5.4705 Å で  $\text{UO}_2$  である事が確認された。本報で得られた  $\text{UO}_2$  は octahedral な  $\text{UO}_2$  単結晶であり、 $1.05 \mu$  (150 mesh) +  $53 \mu$  (270 mesh) 80% の粒度分布を示した。従つて湿式法による  $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  は電解原料として良好であり、且つこの製造は容易である。

(2)  $\text{UO}_3$  を Feed とし acceptor を加えた場合

$\text{UO}_3$  を Feed として acceptor として  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{KPO}_3$  を加えて実験を行なつた。

i)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  を acceptor とした場合



電解条件：3 gr.  $\text{UO}_3 + 3\text{gr. NH}_4\text{Cl} / 100\text{gr. KC1-NaCl}$  共晶浴

その他(1)に同じ。

結果：析出物の格子常数は 5.4703 で  $\text{UO}_2$  である事が確認された。形状は 250 μ 程度の octahedral な单結晶であり、その光学顕微鏡観察によると  $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  による  $\text{UO}_2$  よりも美しい单結晶であった。Molina の  $\text{pO}^{--}$  順位による acceptor としての  $\text{HCl} \uparrow$  により  $\text{pO}^{--}$  は 6 度迄引上可能なところから本電解の  $\text{pO}^{--}$  は(1)の場合より高いものと思われる。

ii)  $\text{V}_2\text{O}_5$  を acceptor とした場合



電解条件: 3 gr.  $\text{UO}_3$  + 1.5 gr.  $\text{V}_2\text{O}_5$  / 100 gr.  $\text{KCl-NaCl}$  共晶浴

その他(1)に同じ。

結果: 析出物の格子常数は 5.467 で  $\text{UO}_2$  と認められるが (ceramic  $\text{UO}_2$  の格子常数に近い)  $\text{UO}_2$  の回折線以外のものが認められ  $\text{V}_2\text{O}_3$  と推定された。 $\text{V}_2\text{O}_5$  が acceptor として働き  $\text{UO}_2^{2+}$  が形成される事は確認されたけれども, 析出物には不純物が多く含まれ,  $\text{UO}_2$  の製造の為の浴としては適当でない。

### iii) $\text{KPO}_3$ を acceptor とした場合



電解条件: 3 gr.  $\text{UO}_3$  + 1.5 gr.  $\text{KPO}_3$  / 100 gr.  $\text{KCl-NaCl}$  共晶浴

その他(1)に同じ。

結果: 現在迄のところ結晶性  $\text{UO}_2$  を得るに到っていない。

#### (3) $\text{UO}_3$ のみを Feed とした場合

この場合の電解析出物は黒褐色の粉末で X 線回折の結果から

$\text{UO}_2$  よりやや格子常数の大きな物質 2 種

$$a = 5.5_5 \text{ \AA} \text{ 及び } 5.5_1 \text{ \AA}$$

$\text{UO}_2$  より格子常数の小さな物質

$$a = 5.4_4 \text{ \AA} \quad (\text{U}_4\text{O}_9)$$

( $\text{U}_3\text{O}_7$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8$  は認められない)

が含まれる事が明かとなつた。

湿式法による  $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  を Feed とした実験が最も多く行なわれたが, 60 回の実験例中, 浴が  $\text{U}^{4+}$  の青色に着色した場合 4 例,  $\text{U}^{3+}$  の赤色に着色した場合 1 例が観察された。この事から  $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  を Feed として使用した場合  $\text{pO}^{--}$  は 3 以上になる場合もある事がわかる。照合電極を用い陰極電位を種々に変化させ, 浴の青色又は赤色に着色する電位から電位 -  $\text{pO}^{--}$  図により浴の  $\text{pO}^{--}$  を推定する実験を現在実施中である。又溶融塩ボーラグラフィで D. L. Maricle<sup>12)</sup> 等は  $\text{KCl-NaCl}$  浴中に於ける hydroxide を検出しているが, 浴の  $\text{pO}^{--}$  とボーラグラムとの定量的関係を求め現在実験中であるのでこれらに関しては次報に於て報告致したい。

### 3. 電槽構造材と析出 $\text{UO}_2$ の品位

電槽及び電極材質の析出 $\text{UO}_2$  品位に及ぼす影響ははなはだ大きい。実施例からみると、電槽構造材はLyon<sup>5)</sup>, Chalkley<sup>4)</sup>, Robins<sup>2)</sup> はsilica potを, Piper<sup>13)</sup> は石英管中の黒鉛ルツボを電槽兼陰極に, Scott<sup>1)</sup> は透明石英管又はバイコールを, ANL<sup>14)</sup> は高純度Uメタル製造用にHastelloy C電槽を使用しており, 桐原<sup>15)</sup> はInconel, Inor-8(Ni, 17Mo, 7Cr, 5Fe), Ni, Cu等が特に弗化物の場合耐食性が良好であると述べている。電極材質は実施例よりすると, 陽極にはLyon<sup>5)</sup>, Chalkley<sup>4)</sup>, Robins<sup>2)</sup>, Scott<sup>1)</sup> は黒鉛を, Piper<sup>13)</sup> は $\text{UO}_2$ -carbonを, ANL<sup>14)</sup> U製造用には金属ウランアノードを使用, 陰極にはLyon, Chalkley. Piperは黒鉛を, Robins, Scottは白金極, ANLのU製造用にはジリコニウムが使用されている。Piper<sup>13)</sup> は構造材について総括的に報告し, 実験室規模では黒鉛が最も満足すべき構造材料であり, これは溶融弗化物に耐え1,150°Cに於けるUに若干おかされるに過ぎない。アルミニウム, ベリリウム, マグネシウム, トリウム, ウランのオキサイドは1,150°Cに於ける弗化物浴には非常に浸蝕されると報告し, 窒化ポロン及び窒化アルミニウムは短時間の電解では安定であるが, 陰極として使用される場合, 両者とも電気伝導性ある膜を形成すると報告している。以上述べた材質の $\text{UO}_2$  品位に及ぼす影響を定量的に報告した例は少ないが, 上記報告例からみると次の様になる。

第1表 文献よりみた $\text{UO}_2$ 中の主な不純物

研究者	浴	陰極	陽極	電槽	(ppm)						
					Fe	K	Na	C	Cl	Pb	
Chalkley	KCl-NaCl	黒鉛	黒鉛	石英	20	150	400	130	150		
Piper	弗化物	黒鉛	$\text{UO}_2$ -C	黒鉛	60			320			
Robins	NaCl-KCl	白金	黒鉛	石英	10	100	50		10		
Scott	2.5KCl $\text{PbCl}_2$	白金	黒鉛	石英		50			200	50	

### 実験とその結果

前述した如く本電解を精製工程の一部として使用する事は現在のところ経済性が無いから本電解のフィードは精製工程を経た reactor grade のものである。従つてそれ以

上不純物を増加させぬ為に塩化物浴の場合は石英槽を弗化物浴の場合は黒鉛槽を使用せざるを得ないのが現状である。本研究に於いては工業規模で使用可能な耐塩化物、耐弗化物電槽を得る事を目的として試験研究を行なつた。考えられる構造材料としては、前述の如く各種あるが、入手の容易な事から現在迄に試験されたものは石英、黒鉛、Hastelloy B sus27ステンレス、グラスカーボン(G.C.)であつてG.C.がこの目的に最適である事が明かとなつた。

本項の電槽の構造材に関する実験では  $110\text{m}^3/\text{media}$  のsus 27製気密容器中に  $100\text{m}^3/\text{media}$  の各種試験容器を入れ、アルゴン気流中で電解した。

電解条件:  $20\text{gr. UO}_2\text{Cl}_2$  (湿式法で製造したもの) /  $300\text{gr. KC1-NaCl}$

陰極電流密度  $20\text{mA/cm}^2$  電解時間 6 hr.

電解温度  $750^\circ\text{C}$

電解終了後析出  $\text{UO}_2$  は凝固した支持塩と共に取出され、洗滌する事によって支持塩と分離される。第2表に代表的な分析例を示した。

石英電槽及びG.C.電解が最も良い結果を与えた。はじめ、陰極とした中心極に  $\text{UO}_2$  を析出せしめる事を試みたが、本報の電解条件の範囲では、電解終了後の析出  $\text{UO}_2$  は約 70% 中心極の陰極に約 30% は電槽底に脱落した。Chalkley<sup>4)</sup> は Saw cut を陰極黒鉛板に入れ脱落を防止し、又電解条件により crust 状の  $\text{UO}_2$  (この場合は単結晶でない) を陰極に生成せしめて脱落を防止しているが、結晶性  $\text{UO}_2$  の場合にはある程度の槽底への脱落はまぬがれぬものと思われる。そこでむしろ電槽底に析出物を集中せしめる目的で電槽を陰極兼用とした方式が本報で行なわれたが、次の諸点で好都合であつた。即ち第2表中 G.C. 槽の結果から比較される如く、電槽を陰極兼用とした方が陽極を電槽兼用としたものに比較し陰極電流密度の低下の為析出品位が良好である。又特に G.C. 電槽については支持塩の凝固後、支持塩と電槽との分離が完全であるので、電槽自身を陰極としても、Cが不純物としてほとんど入らない。黒鉛を電槽とした場合には、メルトと黒鉛槽と凝固後分離しないので析出  $\text{UO}_2$  を充分回収する為に黒鉛槽中で水洗滌を行なう為、 $2,100\text{ppm}$  にも及ぶ黒鉛を  $\text{UO}_2$  析出物中に含有せしめる事となる。かかる析出物に対しても Chalkley<sup>4)</sup> の如く elutriation column により充分分離を行なわねばならない。G.C. 槽を使用した場合には電槽底に支持塩と共に集中した  $\text{UO}_2$  を容易に得る事が出来るので、 $\text{UO}_2$  の析出物の集中した部分を切取り水洗滌し  $\text{UO}_2$  を得、他の支持塩のみの部分は繰返し使用している。支持塩と  $\text{UO}_2$  の分離には、溶融時に於ける濾

第2表 構造材の析出 $\text{UO}_2$ 品位に及ぼす影響

(ppm)

電槽及 電極材質	分析値															格子 常数	
	Na	K	Cd	Si	B	P	Fe	Mn	Ni	Cr	Cu	V	Mo	Al	C	Cl	
原 料 $\text{UO}_2 \text{C l}_2$	8	<8	<0.3	80	<0.2	<15	14	2	2	<3	2	<5	3	4			
石英電槽 黒鉛(+) 白金(-)	<50		<0.25	125	<0.2	<20	<10	<0.5	<6	<8	3	<10	4	70		5.4705	
黒鉛電槽(+) 黒鉛棒(-)	400		<0.3	260	<0.3	<15	120	44	24	<3	5	<5	3	54	200	5.471	
Hastelloy 電槽(-) 黒鉛棒(+)	400	630	<0.3	125	<0.3	<5	14	6	110	10	5	5	51	14	232	5.471	
sus27 電槽(-) 黒鉛棒(+)	200	125	<0.3	80	<0.3	<15	520	100	110	95	51	20	20	4	120	5.4706	
G.C.電槽(+) G.C.パイプ(-)	500	170	<0.3	<80	<0.3	<15	130	12	24	14	5	5	2	4	400	40	5.4708
G.C.電槽(-) G.C.パイプ(+)	200	110	<0.3	<80	<0.2	<15	130	12	12	14	2	<5	<2	4	50	35	5.4708

別を実施すべく現在準備中である。

かくして得られた $\text{UO}_2$ 粒は $500\mu\sim 50\mu$ の大きさのcubo-octahedralな黒色の光沢を有する単結晶で肉眼及び光学顕微鏡で $\{111\}$ 及び $\{100\}$ が明に観察される。ウラン酸化物の単結晶に関しては、高橋<sup>6)</sup>の総括的な報文があり、溶融塩電解法による $\text{KC1-NaCl}$ 浴中の $\text{UO}_2$ 単結晶は $\{111\}$ と $\{100\}$ を持つcubo-octahedral habitを持つが、浴中の酸素濃度が高い方へ傾くと、 $\text{UO}_2$ 単結晶は $\{111\}$ 、 $\{100\}$ の他に $\{113\}$ 、 $\{133\}$ の様なより高次指数面を持つ様になると述べられている。Scott<sup>1)</sup>は $2.5\text{KC1-PbCl}_2$ 及び $\text{KC1-NaCl}$ 系に於ける析出を写真により観察したが、析出は針状晶で始まり、速かに $\{111\}$ が成長し、dry melts中に於ては $\{100\}$ 、 $\{110\}$ が発達しcubicとなる。wet meltsに於ては、針状

結晶生長し cubic にならないと報告している。又浴中に hydroxide 或は oxide 不純物が存在すると、crystal branching の傾向が増大し branching は  $\text{UO}_2^{++}$  以外の種即ち  $\text{U}_3\text{O}_8^{++}$  の如き ものの還元析出によるものであろうと述べている。

本法によつて電解析出した単結晶粒の断面の光学顕微鏡観察によると、内部にほとんど pore が見出されない事が特徴で、規則正しい cubo-octahedral な表面形状のものには全く pore が見出されず、形状が不規則となると若干 pore が表れる。この事は電子顕微鏡観察によつても確認された。電解条件による析出物の物理的性質の研究は今後の問題で以上の結果に基づいた kg 規模の電解試験により明かにされるであろう。

#### 4. 結 言

本研究は現在も続行中であるが、すでに述べた様に析出電位と浴の酸性度の厳密なコントロールが最も重要であり、これと析出物の物理的性質の関連性を明にする事に現在力がそそがれている。これらに関しては近い機会に報告出来る事を期待致したい。

(1962年12月27日 記)

#### 文 献

- 1) F.A.Scott,L.K.Mudge,HW-SA-2645 (1962)
- 2) R.G.Robins,Journal of nuclear material 3,No.3,294 (1961)
- 3) W.Van Lierde et al,Journal of nuclear material 5, No.2,250 (1962)
- 4) J.R.Chalkley,Journal of Less-Common Metals,3,98(1961)
- 5) W.L.Lyon,E.E.Voiland,HW-62431(1959)
- 6) R.Molina,Bull,Soc.Chim.France,1184(1961)
- 7) 藤永太一郎,佐藤昌憲,化学第17巻第2号,71(1962)
- 8) 久松敬弘,原産化学グループ,37年11月
- 9) D.L.Hill,J.Perano,R.A.Osteryoung,J.of Electrochem. Soc.,Aug,1960,p698

- 10) Reactor Fuel Processing, July, 1962, p. 34
- 11) Hoekstra and Siegel, J. Inorg. Nucl. Chem., 1961, 18, 154
- 12) Maricle and Hume, J. of Electrochem. Soc., April, 1960, 354
- 13) R.D. Piper and R.F. Leifield, I&EC Process Design and Development, Vol. 1, NO. 3, July 1962, 208
- 14) Reactor Fuel Processing, p. 71, Jan. 1962
- 15) 桐原朝夫, 電気化学 第28巻 p. 28 昭35年
- 16) 高橋修一郎, 第2回核燃料分科発表会, 1962年11月2日

# Pb, Bi, Te, Sb の帶融製精の実際と問題点

大阪アサヒメタル工場 吉 富 省 平

[1] 半導体工業の発展はめざましく今後は半導体の時代とも言われ現在日本に於ける半導体工業は世界的地位を占めているが、そのかけには高純度金属材料の精製技術の進歩にあずかる所が多い。

現在 99.999 ~ 99.9999 % 以上の超高純度の半導体材料は一、二の例を除いて帶融精製法が採用せられて居るものが多い。Ge, Si は言うに及ばず此の方法は Pb, Bi, Te, Sb 等の半導体関連金属の精製法としても仲々効果的な方法と言える。しかし之等の金属は Ge, Si と異り帶融精製法が唯一の精製法とは言い難くいくつかの精製方式の最終的精製仕上げとしては最も効果的方法であるとも言える。

帶融精製法はその対称となる素材の融点によって大体 3 つの群に大別出来、夫々偏折の挙動、装置も異つて金属の融点が高くなる程複雑高価な装置が必要となつてくる。

## (1) 融点 700°C 以下の金属

Sb, Al, Te, Zn, Cd, Pb, Bi, Sn, In, Se, Ga

## (2) 融点 700°C ~ 1500°C 位の金属

Ge, Si, Fe, Cu, Ag

## (3) それ以上の金属

W, Ti, Mo, Nb, Ta

## (2) 装置、方法

i) 帯融精製法における熱源は先述の分類による融点により異なるが 5 mm ~ 50 mm の融帶 (Molten-Zone) (これは試料の径により適当に決定される) に出来るだけ温度勾配をつける加熱法が取られる。

### (1) 融点 700°C 以下の金属

ニクロム線ヒーター、カントル線ヒーター、等を使用し、Al, Sn, Ga, In の如きは固相部を冷却する装置を必要とする。

### (2) 融点 700°C ~ 1500°C

## Si-C系発熱体 白金線ヒーター

高周波加熱(直接加熱, 又は浮游加熱)

(3) 融点 1500°C 以上

アーク加熱式, 電子衝撃式加熱

以上, いずれも融点の高低熱伝導性ガスとの反応性を考慮し, 融帯を均一に保持するには夫々の困難と工夫が必要である。

### II) 試料容器

試料容器は容器よりの汚染を避ける為に出来るだけ高純度のものが要求される。浮游式は直接容器との接触を避ける点で理想的ではあるが, 低融点金属の場合は高純度黒鉛又は経済性の点から考慮して石英, バイコール, テレツクス, パイレツクス等の耐熱硬質ガラスを容器として用いる場合が多い。又容器へのチャーチは金属の種類に応じて真空封入真空後不活性ガス置換封入, 又きれいな金属表面を得るために高純度パラフィン, 油を試料と一緒に封入することもある。

### III) 融帯の移動と調節

融帯(Molten-Zone)の移動には小型電動機で歯車で減速し, 試料又は熱源を移動させる。

1) 融帯を一端より他端に通過させる方法。

2) 融帯を往復させる方法(Reciprocating Process) 装置が許せば前者の方が好ましく後者の場合, 融帯引継点に不純物の残留するおそれがある。融帯巾の調節は低融点金属に於ては仲々困難な仕事である。電圧調整器で熱量を加減して調節する。又, Al, In, Sn の如く熱伝導性の良い金属は固相部に冷却帯を設け融帯の調節と温度勾配をつける工夫が必要である。

## 帶融精製の実際

### 鉛(Pb)の精製

電気鉛として市販される鉛の純度は表1に示すようにかなり純度の高いものであるが, 半導体用鉛としての高純度品を得るには減圧蒸留法, 热分解還元法, 再電解法が採用され 99.999% 程度の高純度品が得られる。更に之等の鉛を帶融精製した超高純度鉛(表2)が半導体工業としては最も多量に用いられる。半導体工業用鉛の用途としては Pb-Sn 半田錫, Pb-Au線, Pb-Sb, Pb-Au-Sb 合金としてトランジスターのドオビ

ング剤の担体としての用途が多い。

表

試料中の不純物含有量 (p.p.m)

Pb	Ag	Cu	Ni	Zn	Bi	Sb	Fe	Sn
99.998%	1	4	1	1	2	2	<1	

表 2

p.p.m

Pb	Ag	Cu	Ni	Zn	Bi	Sb	Fe	Sn
99.999%	—	<0.5	—	—	<1	—	<1	—

試料→高純度黒鉛ルツボ溶解→試料成型→真空封入→帶融精製

試料:  $\text{HNO}_3 - \text{HCl}$  混酸で表面の酸化物夾雜物を溶解除去後蒸溜水で数回洗滌,

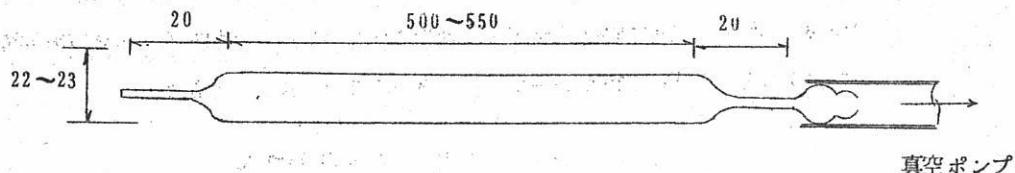
$\text{N}_2$  ガス中で乾燥する。

溶解: 高純度黒鉛ルツボを使用し,  $\text{N}_2$  ガス中で溶解

試料成型: 試料は  $18 \sim 20 \text{ mm/m}$  硝子管(図 1)に真空吸引して成型する。吸上硝子

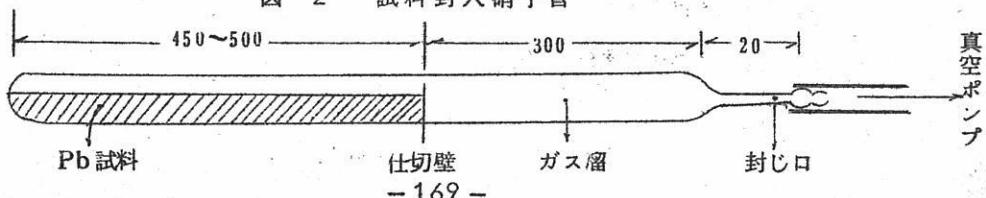
管は鉛との密着を防止する為高純度パラフィンを塗布使用する。

図 1 試料引上硝子管



試料封入: 硝子管に吸上げた試料は硝子管をこわして試料を取り出し, 先ず後端部を切り落し長さ  $450 \sim 500 \text{ mm/m}$  に揃えアセトンで洗滌後(図 2)に示すような封入硝子管(パイレツクス)に真空封入する。封入に際しては高純度流動パラフィンを同時に封入し, 真空ポンプで  $10^{-4} \text{ mmHg}$  に減圧封入する。

図 2 試料封入硝子管



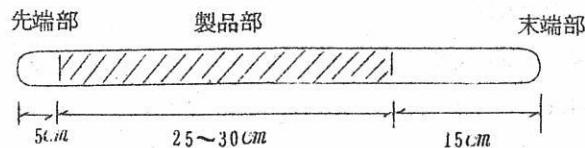
## 帶 融 精 製

- ・加熱方法：ニクロム線環状ヒーター3個直列
- ・移動：減速機，ヒーター移動，移動速度は  $4.5 \sim 6 \text{ cm/hr}$
- ・融帶の調節：電圧調整用スライダツクで個々のヒーターの電圧を調整し加熱温度を加減して融帶巾を調節する融帶巾は  $2 \sim 2.5 \text{ cm}$
- ・精製回数：ゾーン回数としては15回

### 不純物の挙動

素材鉛中に含有せられる不純物Ag, Cu, Bi, Sb, Sn, Znの殆んど全部が試料の末端部に掃き寄せられたように凝集していくがBiはその偏折係数が  $K \leq 1$  なる為精製の効果はあるにはあるがAg, Cu等に比べて試料の全域に亘り残留する。Feは  $K > 1$  なる為試料の先端部に多く集まる。そのため試料  $45 \sim 50 \text{ cm}$  のうち先端部  $5 \text{ cm}$ , 末端部  $15 \text{ cm}$  を切捨て、中央最高純度部  $25 \sim 30 \text{ cm}$  を製品として採取する。

図 3 製品の採取



### 蒼鉛(Bi)の精製

市販 Bi は低融点合金、医薬品としての用途があり純度としては表 3 に示す 99.99 % 程度である。最近は固体電子工学の進歩に伴なつて熱電冷却素子、熱発電用金属間化合物の成分として Te と同様高純度 Bi の材料的 requirement が強まつてきた。

表 3 ビスマスの分析例

Bi	Ag	Cu	Ni	Pb	Fe	As	Sb
99.99 %	$5 \sim 10$	$10 \sim 20$	5	10	5	<1	<1

### 高純度 Bi の精製法

- ・再電解法
- ・減圧蒸溜法

・乾式アルカリ処理法

等が採用されているが更に高純度の Bi を得るには帶融精製法は最も効果的方法である。

Bi の帶融精製法

Bi の帶融精製方式は Pb の場合と全く同じであるが Bi は凝固に際して異状な膨張を示すので、封入硝子管は Pb に比べて 2 ~ 3 m/m 大径管を使用する。

不純物の挙動

不純物中 Ag , Cu , Pb , Sn , Ni , Mg , Ca , Zn , Si は試料末端部 , Fe , Sb は  $K > 1$  を示し試料の先端部へ集まる。製品部は Pb 同様、中央最高純度部を探る。

表 4 帯融精製ビスマス分析例

Bi	Ag	Cu	Ni	Pb	Fe	As	Sb
99.999%	<0.5	<0.5	-	<0.5	<1	-	-

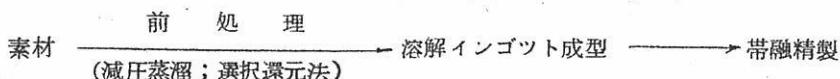
テルル (Te) の精製

Te は従来 99.5 ~ 99.9 % 程度のものが製造されていたが熱電冷却用素材としてその重要性が認められて以来高純度品の需要が急激に増加した。普通純度に随伴する不純物は Cu , Pb , Ag , Fe , Sb , Hg などでこの外常に同類の Se を 0.1 % 前後含有する場合が多い。精製法としては

- ・蒸溜法 : Cu , Ag , Hg , Fe が除去され減圧蒸溜法ではその溜出量を 85 % に止める事で As の大部分を残渣中に残す事が出来る。
- ・再電解法
- ・選択還元法 (Se の除去に特に有効で  $H_2 TeO_3$  の溶液を  $SO_2$  還元を行なう際 , Se が優先的に折出する性質を利用した法)

帶融精製法

Te の帶融精製は市販 99.9 % ~ 99.99 % 程度の素材を原料として行なうが 99.9 % 程度のものを直接帶融精製してもその効果は半減される。Te に就いては必ず帶融精製に効果的純度 99.995 % up に前処理して行なう事が不可欠である。前処理としては減圧蒸溜法と特に Se を除去せねばならない時には選択還元法が併用される。



溶解インゴット成型：減圧蒸溜その他で前処理して得られたTeは針状粉状の状態で得られるからこれを不活性ガス中で帶融精製に適した棒状試料として溶解する。

帶融精製：試料は図4に示す様な型に成型し、石英ポートに入れて帶融精製を行なう。

熱源：高周波又はニクロム線ヒーター

移動：ヒーター移動

融帯の調節：電圧調整スライダツク

融帯巾は15~20mm

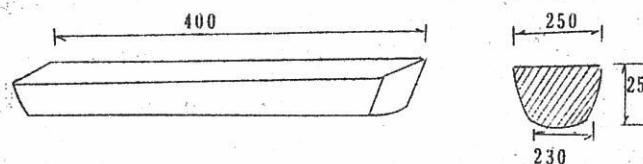
移動速度6~8cm/hr

精製回数：ゾーン回数12回以上

#### 不純物の挙動

前処理で残つたAg,Cu,Pb,Al,Ni等は効果的に除去出来るが、Mg,Siは試料末端部に多く集る事は明かであるが試料の全域にわたり不均一に残留する傾向がある。得られた最高純度はAg 0.5,Cu 0.5,Ni 0.5,Pb 0.5 PPM以下に純化された素材に比較した時、その電気抵抗値は図5に示すような変化を示す。

図4 テルルの型状



#### アンチモン(Sb)の精製

市販Sbは純度99~99.9%程度でホワイトメタル活字合金硬鉛等の原料であるがその高純度品は半導体工業用資料として興味ある存在である。トランジスターのN型ドオピング材Bi,Teと同様、熱電素子材として多く用いられる。又、近時金属間化合物半導体In,Sbとしてもその高純度品が要求されるようになつてきた。Sbの精製法としては、

・減圧蒸溜法：99.995%以上

・化学精製：SbCl<sub>3</sub>の蒸溜精製後電解採取するか、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として水素還元して金属状Sbとする。99.999%

### 帯融精製法

Sb も Te 同様帯融精製する為には必ず前処理して素材を 99.995% 位に精製してより行なう必要がある。特に As を除去する必要のある場合は Sb Cl<sub>3</sub> の蒸溜を併用し前処理で As を完全に除去せねばならない。Sb 中の As は K=1 なる値を示し帯融精製では、その精製効果が望めないからである。精製行程としては Te と全く同じ方法が採られる。

### 帯融精製による不純物の挙動

Ag, Cu, Pb, Ni, Bi, Sn, Al, Si 等は試料の末端部に集る。As は K=1 なる値を示すので帯融精製の効果は望めないが Sb の試料に Al を 0.1% 添加後帯融精製を行なうと As は末端部に集つてくる。表 5 に帯融精製した Sb の純度を示す。

表 5 高純度アンチモン

p.p.m.

Sb	Ag	Cu	Ni	Bi	Pb	Fe	As
99.999	<1	<1	<0.5	-	<1	<1	5
99.9999	-	<0.2	-	-	-	<0.2	<0.5

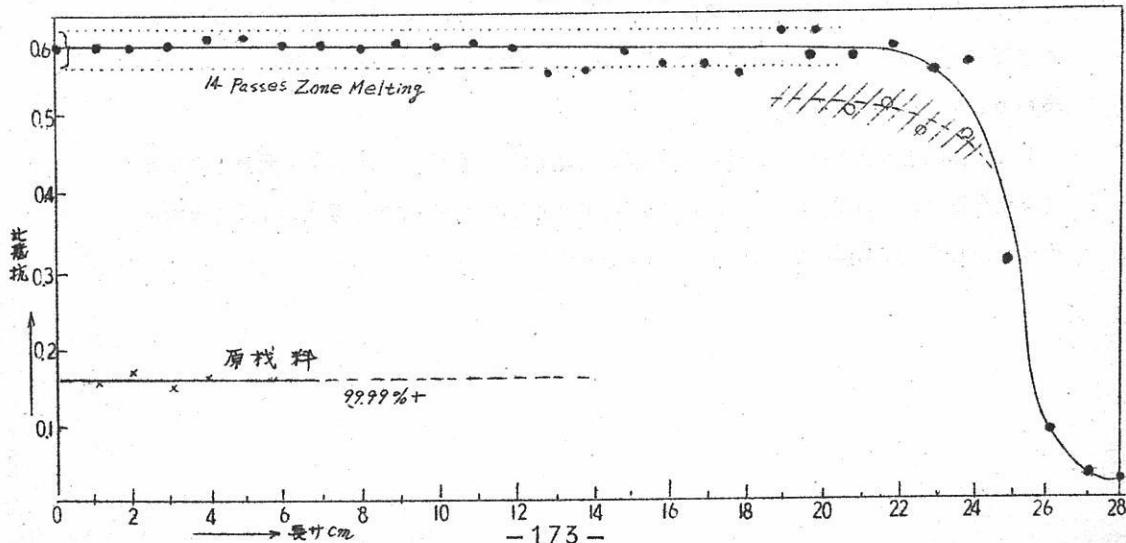
### 分析法

高純度金属の分析法としては

#### (1) 比抵抗の測定

Te の如き比抵抗値の大きい半導体金属についてはその比抵抗値により精製純度の判

図 5 Te の帯融精製と比抵抗



定が出来る。図5は四点式法により室温で14回帯融精製したTeの比抵抗値をその長さに亘つて測定した図を示す。

- (2) 高感度ポーラグラフ
- (3) 質量分析
- (4) 比色分析
- (5) 高感度分光分析法

#### 帯融精製法の問題点

##### ① 大量生産方式に適しない

- (イ) 帯融精製法は連続方式も文献には見られるが現況に於ては単一操作一バッチシステムで作業が行なわれるので不能率である。
- (ロ) 一回の試料の大きさに限定を受け商業的採算サイズが明確でなく通常一回の仕込1～3Kg程度で行なわれる。

(ハ) 融帶の移動速度が5～10cm/hr程度が常識で作業のスピード化が望めない。

(ニ) 偏析係数の関係である種の元素に就いては精製効果が望めずその為前処理に相当の行程を必要とする。

(ホ) 高純度なるために副資材に石英その他高価なものが必要である。

(ヘ) 製品の收率が悪く2/3を越える事がない。

(ト) 以上のような理由で価格が高価である。

##### ② 半導体金属間化合物半導体への応用

A. 半導体（トランジスター、ダイオード）のドオビング材の如く純度の特に高いものを必要とする場合には普通の精製方式（再電解、化学処理）得られた高純度品より更に帯融精製した金属の方が好まれる。

B. 金属間化合物半導体 InSb GaAs PbTe 等の如く二元以上の元素を必要とする化合物半導体の場合は夫々の元素の純度が出来るだけ高い事を必要とし、又化合物半導体と為して更に精製の方式としては最も帯融精製方式が優れている。

## 文 献 紹 介

Bureau of Mines

Report of Investigations 5445

Heat of Formation of Lanthanum Chloride, Lanthanum Sulfate, and Lanthanum Sulfate Enneahydrate

By R. L. Montgomery

Bureau of Mines

Report of Investigations 5525

Thermochemistry of Samarium

By R. L. Montgomery and T. D. Hubert

Bureau of Mines

Report of Investigations 5659

Heat of Formation of Yttrium Chloride

By R. L. Montgomery and T. D. Hubert

Bureau of Mines

Report of Investigations 5892

Thermochemistry of Erbrium

By R. L. Montgomery and J. M. Stuve

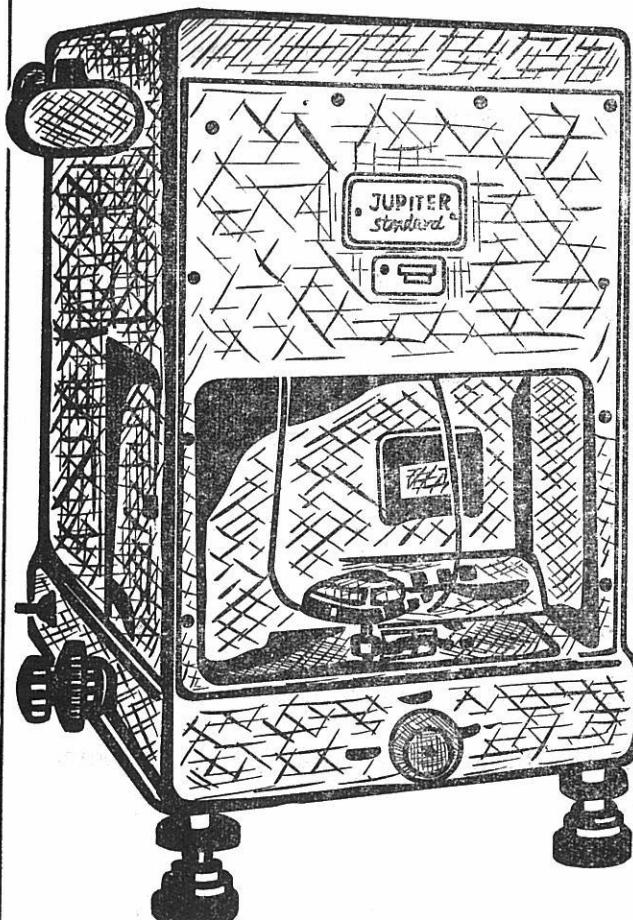
(名工試 中川一兵  
阪大工 塩川二朗) 訳

既に数百台の納入実績をもつ

## 直示天秤ジュピター

### 等ひ型・不等ひ型

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



### 一其他営業品目一

自動化学天秤ジュピターオートマット・天秤型高温粘度計

投影化学天秤D P-1型・微量天秤U D P-2 R型

株式会社 **長計量器製作所**

京都市上京区西洞院通上長者町下ル

電話 (44) 4463 (45) 4401

Bureau of Mines

Report of Investigations 5445

Heat of Formation of Lanthanum Chloride, Lanthanum  
Sulfate, and Lanthanum Sulfate Enneahydrate

By R. L. Montgomery

Bureau of Mines

Report of Investigations 5525

Thermochemistry of Samarium

By R. L. Montgomery and T. D. Hubert

Bureau of Mines

Report of Investigations 5659

Heat of Formation of Yttrium Chloride

By R. L. Montgomery and T. D. Hubert

Bureau of Mines

Report of Investigations 5892

Thermochemistry of Erbrium

By R. L. Montgomery and J. M. Stuve

(名工試 中川一兵)  
(阪大工 塩川二朗) 訳



Report of Investigations 5445  
(1959)

HEATS OF FORMATION OF LANTHANUM

CHLORIDE, LANTHANUM SULFATE, AND  
LANTHANUM SULFATE ENNEAHYDRATE<sup>1/</sup>

By

R. L. Montgomery<sup>2/</sup>

CONTENTS

	Page
Summary .....	1
Introduction .....	1
Materials .....	2
Methods .....	3
Discussion of results .....	6
Bibliography .....	11

ILLUSTRATIONS

<u>Fig.</u>	
1. Calorimeter .....	4
2. Thermometer circuit .....	5
3. Heater circuit .....	5

TABLE

1. Experimental data .....	7
----------------------------	---

1/ Work on manuscript completed July 1958.

2/ Physical chemist, Bureau of Mines, Region II, Reno, Nev.

## 要　　旨

$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$  および  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  の生成熱は、それぞれ  $-939.8 \pm 3.1$  および  $-1587.1 \pm 3.2 \text{ kcal/mole}$  であり、水和熱は  $-32.5 \pm \text{kcal/mole}$  であった。これらの値は La の酸化物およびその他の塩類の溶解熱の測定によって得られた。

$\text{LaCl}_3$  の生成熱は  $-256.18 \pm 0.28 \text{ kcal/mole}$  であることも同様にして求められた。La-met al の溶解熱および燃焼熱はともに一致した  $\text{LaCl}_2$  の生成熱をえた。これらについて以前に文献に報告されている値の不一致は不純物に帰因するものと思われる。

## 緒　　言

1953, L. Brewer<sup>4)</sup> は希土類元素の thermochemical data についての総説において、これらの諸元素およびそれらの化合物についての熱力学的データは歎かわしい状態にあると結んでいる。彼は過去に発表された La に対する燃焼熱の値は余りにも高すぎるとのべ、溶解熱から得た生成熱のデータと燃焼熱の測定に基づくそれらのデータとの間に重大な相違のあることを例証している。Bonner & Hohmann<sup>3)</sup> が報告した溶解熱のデータは 1952, Bureau of Standards<sup>12)</sup> によって出版された値に基づくものであった。これらの文献に発表された溶解熱は 8~10 kcal 大きすぎると Brewer は評価し、誤差の原因は希土類金属中に残存する K によるものとした。

Huber & Holley<sup>5)</sup> は 0.10% 以下の不純物— $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  および  $\text{H}_2$  を含む—を含有する La の燃焼熱を測定した。得られた燃焼熱の値は  $-428.57 \pm 0.19 \text{ kcal/mole}$  であつて、酸化物についての溶解熱<sup>1) 2) 10)</sup> および金属の溶解熱<sup>7) 11) 13) 14)</sup> から求めた値と大体一致している。

この研究の第一の目的として酸化物から塩化物への生成熱を求めることが計画された。高純度  $\text{La}_2\text{O}_3$  は容易に利用できる。また  $\text{La}_2\text{O}_3$  中の不純物は La-met al 中の固有の不純物よりも少なくすることができ、さらに La-met al の製造および取扱いの難点も省略することができる。

solution calorimetry による酸化物から塩化物への生成熱の評価には酸化物の生成熱についての Huber & Holley の燃焼熱の値を用いた。Spedding & Flynn<sup>14)</sup> は La-met al についての solution calorimetry によって  $\text{LaCl}_3$

の生成熱 ( $-255.9\text{ kcal/mole}$ ) を決定した。

研究の第2の目的は酸化物から solution calorimetry による  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_2$  および  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{ H}_2\text{O}$  の生成熱の決定であつた。Thomson<sup>17)</sup> は水中における水和  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$  の溶解熱および  $\text{BaCl}_2$  との溶液反応熱を測定した。

Thomson の値、Bureau of Standards Circular 500からのデータ、および Spedding & Flynn<sup>14)15)</sup> の観察に基づけば、 $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{ H}_2\text{O}$  の生成熱は  $-159.2\text{ kcal/mole}$  である。

Matignon<sup>9)</sup> は希硫酸溶液中の  $\text{La}_2\text{O}_3$  やび水中における  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$  の溶解熱を決定した。彼の値および Bureau of Standards Circular 500からのデータによつて計算された生成熱は  $-941\text{ kcal/mole}$  である。

$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{ H}_2\text{O}$  の生成熱は、異なる時期と研究者によつて得られた数種の化合物についての生成熱および溶解熱を用いて間接的に計算された。Matignon は彼の研究に用いた La の濃度を報告していないし、また、硫酸塩を希硫酸中へではなく水中に溶解している。したがつて、 $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$  やび  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{ H}_2\text{O}$  の生成熱は或る程度不確実であり、直接的な根拠または測定によつたものではない。

## 試 料

試料の  $\text{La}_2\text{O}_3$  やび  $\text{LaCl}_3$  の分光分析結果では、Li, Na, K, Mg, Ca やび Ba の含有量の総計は 0.03% 以下であつた。Y や希土類元素の濃度は極めて低く、検出されなかつた。したがつて、これらの元素の総計は 0.5% 以下であつた。この研究に用いられた試料は水和硫酸塩を除いてすべて、吸湿性で特殊の取扱法が要求された。試料は実験に使用するまでは Ar 雰囲気中に保存された。試料の秤量および封入はできるだけ迅速に行なわれた。

$\text{La}_2\text{O}_3$  は水分と  $\text{CO}_2$  を除去するために真空中で  $1000^\circ\text{C}$  で強熱された。 $25 \sim 60$  分強熱された試料についての溶解熱には問題になるほどの差異がなかつたので、短時間の強熱を行なつた。極端な長時間の強熱は、酸化物の refractory character を増加せしめ、溶解速度を減少せしめる。酸化物の X-ray patterns によつて hexagonal form であることが確認された。<sup>16)</sup> Löhberg<sup>6)</sup> によれば  $650^\circ\text{C}$  以上で上記の結晶形をとると報告されている。

$\text{LaCl}_3$  の水和物は  $420^\circ\text{C}$ 、無水  $\text{HCl}$  気流中で乾燥された。加熱のみによる乾燥では

加水分解を起こす。次に  $\text{LaCl}_3$  上に Ar を流し、150 °C にて過剰の HCl を除いた。その後、冷却した。得られた生成物を水に溶かした結果、清澄な溶液が得られ、7.6 g / 1 の濃度の溶液は pH 5.2 であった。

$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$  の水和物は塩化物からつくられた。塩化物に過剰の濃硫酸を加え、HCl の蒸気の発生が終るまで加熱され、その後水を加え水和硫酸塩を晶出させた。硫酸塩の結晶は過剰の酸を除くために水洗され、空气中で乾燥後、容易に水にとけるように粉末にされた。生成物をとかして得た清澄溶液は、2.6 g / 1 の濃度で pH 5.4 であった。

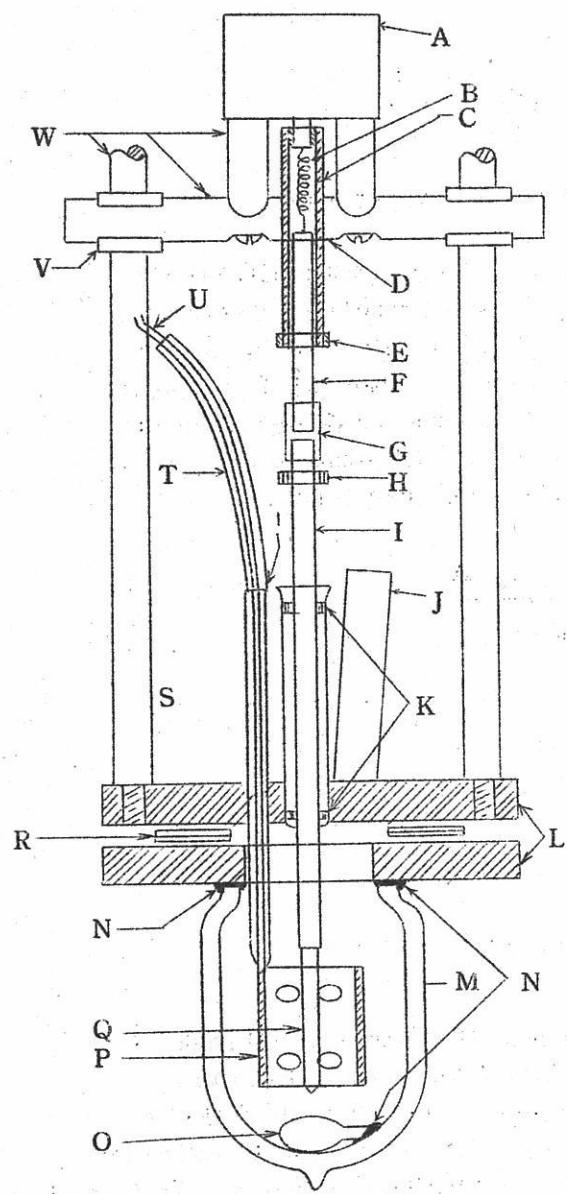
$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$  は水和物を 450 °C で 40 分間加熱してつくった。発生蒸気は dry ice-aceton の冷却トラップ中に集められた。凝縮蒸気中には硫酸は検出されなかつた。重量減少は、 $9.02 \pm 0.02 \text{ mole of H}_2\text{O} / \text{mole of La}_2(\text{SO}_4)_3$  in hydrated sulfate に相当した。

### 実験方法

calorimeter (fig. 1) は 250 ml のデュワーピンからなり、その中に攪拌器と銅製シリンダーを内蔵している。calorimeter の加熱線および測温用線はシリンダーに巻き付けられている。直径 0.5 inch の管が上部の Al 板を通して取付けられ、操作中の calorimeter に接近し得るようにしてある。金属構成部は化学的な腐食を最小限にするため Tygon paint で塗装されている。

攪拌器は定電圧装置を付備する Shaded-pole induction motor にて約 300 r.p.m. の定速で回転された。溶質をいれた小さいガラスバルブは calorimeter の底にワックスで取着けられ、スプリングを備付けた攪拌器の軸で破られた。攪拌軸が攪拌操作を中止することなく、バルブを破るために下げるここと出来るようにボルベアリングが設けられている。

fig. 2 の manganin reference coil (R2) の e.m.f. は抵抗箱 (R3, R5) によって 100,000 microvolts が設定され、Cu-thermometer coil (R1) の e.m.f. は温度決定のため測定された。e.m.f. 測定のためには、Rubicon six-dial potentiometer および photoelectric galvanometer が用いられた。galvanometer の感度は 0.07 micro volt/nm で、測定は 0.01 microvolt 付近まで行なわれた。25.0 °C に相当する e.m.f. は Bureau of Standards で補正された水銀温度計と比較して決定された。resistance



- A Motor
- B Spring
- C Slotted tube
- D Pin
- E Collar
- F Copper tubing
- G Tygon tubing
- H Ball bearing
- I Stainless steel tubing
- J Access tube
- K Needle bearings
- L Aluminum plates
- M Dewar vessel
- N Connections made with Apiezon wax
- O Glass bulb containing solute
- P Copper cylinder
- Q Glass stirrer
- R Neoprene gasket
- S Stirrer well,stainless steel
- T Flexible shield
- U Leads from heater and thermometer
- V Clamp
- W Aluminum rods

**Fig. 1 Calorimeter**

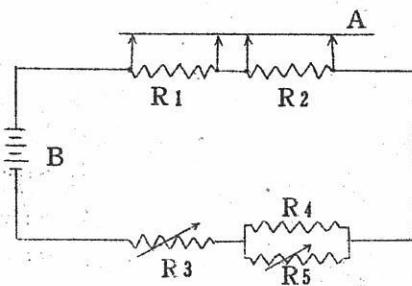


Fig. 2 Thermometer Circuit

A, to Rubicon 6-dial potentiometer; B, 6-volt storage battery; R<sub>1</sub>, thermometer coil, No. 40 copper, 104.32 ohms at 25°C.; R<sub>2</sub>, reference coil, No. 38 manganin, 103.04 ohms at 25°C.; R<sub>3</sub>, resistance box, 0-9999 ohms in 1-ohm steps; R<sub>4</sub> manganin resistor 100.0 0.1 ohms at 25°C.; R<sub>5</sub>, resistance box, 0-9999.9 ohms in 0.1-ohm steps

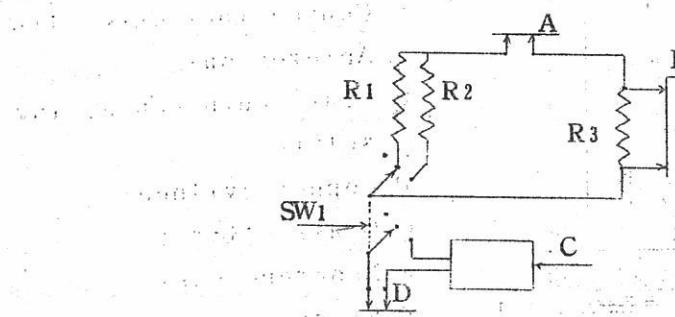


Fig. 3 Heater Circuit

A, 6 to 30 volts d.c. from storage batteries; B, to Rubicon type-B-potentiometer; C, electric timer; D, 120 volts a.c.; R<sub>1</sub>, dummy heater, No. 38 manganin, approx. 100 ohms at 25°C.; R<sub>2</sub>, calorimeter heater, No. 38 manganin, 103.60 ohms at 25°C.; R<sub>3</sub>, manganin standard resistor, 0.10000 00000 ohm at 25°C.; SW1, 2-deck switch, mechanically coupled to a stopwatch

thermometerの感度はMaier<sup>8)</sup>によつて提示された式から390 microvolt/°Cであると計算された。

calorimeterの電気的測定のための配線図を、fig. 3に示した。最初スイッチ(SW1)を中央に位置せしめバッテリーを"dummy heater"(R1)に連絡する。バッテリーの電圧が一定になつた後、スイッチは右側の位置へ廻転される。スイッチの回転は同時に機械的にstopwatchとして働き、electric timerが始動し、calorimeter heater(R2)に電流が流れる。timerとstop watchの偏差は共に平均0.06 sec.であつた。calorimeter heaterを流れる電流はRubicon type-B potentiometerで0.1-ohm standard resistor(R3)のe.m.f.を求ることによつて測定された。calorimeterへの入力は電流と、経過時間と、予め測定された加熱体の抵抗(103.60 ohms)から計算された。またcalorimeterの熱容量は入力と上昇した温度とから計算された。

calorimeterとwater bathとの間の熱の交換および攪拌による熱に対する補正は次式によつてなされた。

$$dT/dt = k(T' - T)$$

T: calorimeter内の溶液の温度

t: 時間

k & T': 定数

この方程式は、化学的または電気的な熱の供給のおこらない期間における温度変化を示している。T' と k はいちいち溶解熱測定時の温度一時間のデータから評価される。そして、この式は化学的または電気的な熱の関与しない温度変化の部分の計算に用いられた。k の値は 0.0029/min で日によつて極く僅かの変化があつた。

T' と k は一つの実験中は定数であり、熱容量の測定は calorimeter の温度が浴温度より低いときは 4°C またはそれ以上で再現性があつた。浴温度は calorimeter が 25.0°C で操作されるのに対し、浴温度は 26.9 ± 0.002°C に保たれた。

溶解熱は熱容量測定の前後の上昇温度とその時の熱容量の積として求めた。結果は thermochemical calories で示した(1 cal=4.1840 absolute joules)。

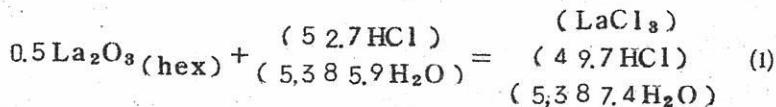
実験の全体にわたつての不確実さは温度計の非直線性による誤差が 0.1%，電力測定時

の誤差が 0.1%，溶積の重量による誤差が 0.1%，k の不確実さおよび温度変化測定時の 0.28 microvolt の不確実さによる熱交換に対する補正の誤差が 1.5% として推算される。これらの誤差の平方の和の平方根が不確実さ（偏差率）となる。この値は早い熱量の多い反応では約 0.3% となる。

### 考察および結果

実験データは table 1 に総括して示した。純水中における  $\text{LaCl}_3$  の溶解熱の測定値は  $-32170 \pm 90 \text{ cal/mole}$  であり，Spedding & Flynn<sup>15)</sup> が同濃度のものについて測定した値  $-32220 \text{ cal}$  とよく一致する。

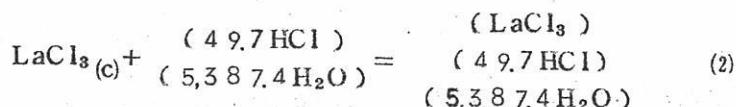
$\text{La}_2\text{O}_3$  の希酸への溶解熱は次のとく書かれる。



$$\Delta H_1 = -56690 \pm 190 \text{ cal}$$

実験誤差範囲内で塩酸中の  $\text{LaCl}_3$  の溶解熱はその濃度に無関係である。

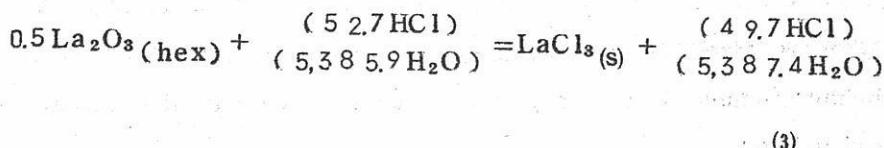
(1)式と同濃度の溶液についての方程式を表示すると次のとくである。



$$\Delta H_2 = -31070 \pm 90 \text{ cal}$$

酸の濃度に対する補正是，溶解熱が酸の規定度と直線的関係で変化するとの仮定の下でなされた。しかし，補正值は僅かに 70 calories にしかすぎず誤差の導入は小さい。

(1)式と(2)式とから，この研究で測定された全工程に対する方程式が得られる。



$$\Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2 = -25620 \pm 210 \text{ cal}$$

TABLE I. Experimental data

Solute	Final salt molality	Solvent	Final acid molality	Heat of solution, cal. per mole	Temperature, °C.
LaCl <sub>3</sub> .....	.001346	H <sub>2</sub> O	-	-32,090 ± 80	24.5
Do. .....	.01204	do.	-	-32,250 ± 100	25.5
Do. .....	.01745	HCl	.543	-31,020 ± 80	24.9
Do. .....	.01161	do.	.543	-30,990 ± 100	25.0
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	.00971	do.	.514	-113,380 ± 290	25.1
Do. .....	.01095	do.	.510	-113,500 ± 470	25.0
Do. 1/ .....	.01025	do.	.512	-113,250 ± 360	24.9
La <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 9 H <sub>2</sub> O	.001496	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	.556	-5,000 ± 1,500	25.0
Do. .....	.001454	do.	.556	-3,400 ± 2,000	25.0
Do. 2/ .....	.001776	do.	.552	-12,200 ± 3,600	25.0
La <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 9 H <sub>2</sub> O	.001583	do.	.551	-5,800 ± 3,900	25.0
La <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .....	.001832	do.	.551	-37,760 ± 1,900	24.9
Do. .....	.001719	do.	.551	-36,550 ± 2,900	25.0
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	.001674	do.	.551	-119,930 ± 1,900	25.2
Do. .....	.001871	do.	.551	-121,170 ± 2200	25.0
Do. .....	.001740	do.	.551	-118,410 ± 1,500	25.0

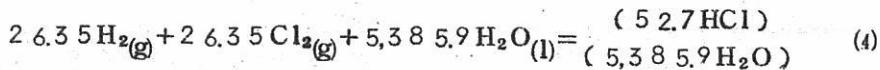
Averages

LaCl <sub>3</sub> .....	.01275	H <sub>2</sub> O	-	-32,170 ± 90	25.0
Do. .....	.01453	HCl	.543	-31,000 ± 90	25.0
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	.01030	do.	.512	-113,380 ± 370	25.0
Do. .....	.001762	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	.551	-119,840 ± 1,900	25.0
La <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 9 H <sub>2</sub> O	.001511	do.	.554	-4,700 ± 2,500	25.0
La <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .....	.001776	do.	.551	-37,160 ± 2,400	25.0

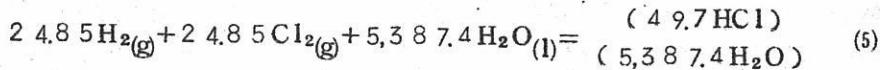
1/ Ignited 60 minutes instead of 25

2/ The result of this measurement was rejected as too high

Bureau of Standards tables<sup>12)</sup>から次の生成熱が得られる。



$$\Delta H_4 = -2,093,030 \pm 2,640$$



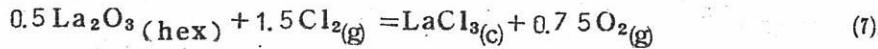
$$\Delta H_5 = -1,974,280 \pm 2,490$$



$$\Delta H_6 = -6,8817.4 \pm 5$$

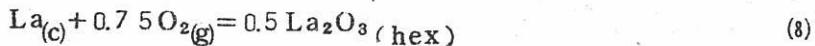
$\Delta H_4$ と $\Delta H_5$ の不確実さは 50 cal/mole と評価される。したがつて差の不確実さは 150 cal である。

(3)～(6)式から



$$\Delta H_7 = \Delta H_3 + \Delta H_4 - \Delta H_5 - 1.5 \Delta H_6 = -4,1894 \pm 2,60 \text{ cal}$$

Huber & Holley<sup>5)</sup>は La の燃焼熱を与えていた。



$$\Delta H_8 = 214,285 \pm 95$$

現実験と Huber & Holley の燃焼熱から  $\text{LaCl}_3$  の生成熱の値が計算される。



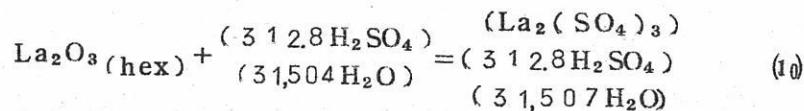
$$\Delta H_9 = \Delta H_7 + \Delta H_8 = -256,179 \pm 2,80 \text{ cal}$$

$$\therefore \Delta H_f^\circ = -256.18 \pm 0.28 \text{ kcal/mole at } 25^\circ \text{C}$$

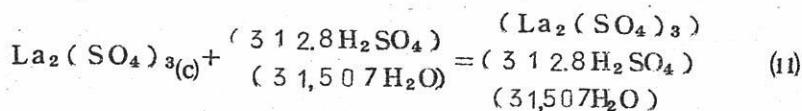
この値は Spedding & Flynn<sup>14)</sup>が La metal を用い solution calorimetry

metryによって求めた値 - 255.91 kcal とよく一致する。このようにこれら燃焼熱および溶解熱のデータは互に矛盾がなく、また酸化物を用いた solution calorimetry は金属を用いた calorimetry と同様の結果を与える。

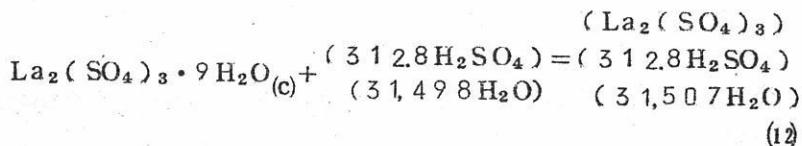
硫酸溶液中の測定については



$$\Delta H_{10} = -119,840 \pm 1,900 \text{ cal}$$



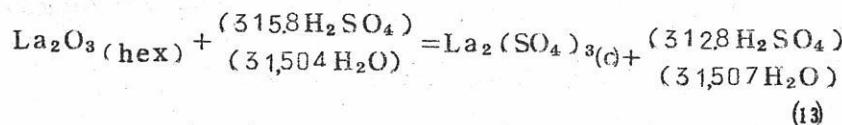
$$\Delta H_{11} = -37,160 \pm 2,400 \text{ cal}$$



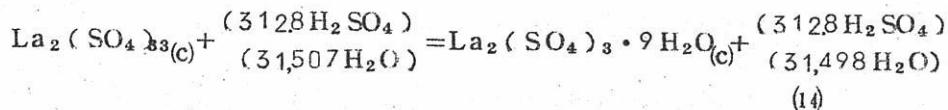
$$\Delta H_{12} = -4,700 \pm 2,500 \text{ cal}$$

溶解速度が遅いから塩化物の場合よりも不確実さが大きい。

全実験工程は

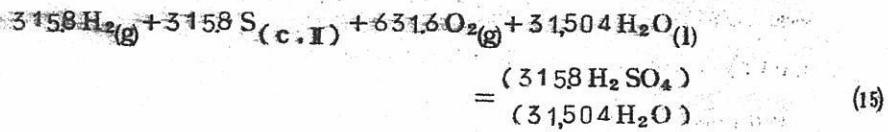


$$\Delta H_{13} = \Delta H_{10} - \Delta H_{11} = -82,680 \pm 3,100 \text{ cal}$$

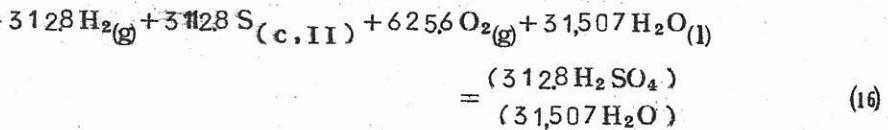


$$\Delta H_{14} = \Delta H_{11} - \Delta H_{12} = -32,460 \pm 3,500 \text{ cal}$$

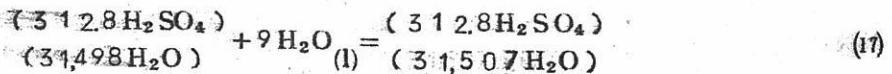
Bureau of Standards tablesによると



$$\Delta H_{15} = -66,819,490 \pm 15,800 \text{ cal}$$



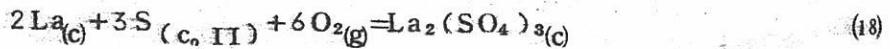
$$\Delta H_{16} = -66,185,980 \pm 15,600 \text{ cal}$$



$$\Delta H_{17} = 0$$

$\Delta H_{15}$  と  $\Delta H_{16}$  の不確実さは  $\pm 50 \text{ cal/mole}$  したがつて差のそれは  $\pm 150 \text{ cal}$  である。

$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$  の生成熱は



$$\Delta H_{18} = 2\Delta H_8 + \Delta H_{13} + \Delta H_{15} - \Delta H_{16} - 3\Delta H_6 = -939,808 \pm 3,100 \text{ cal}$$

$$\Delta H_f^\circ = -939.8 \pm 3.1 \text{ Kcal/mole at } 25^\circ \text{C}$$

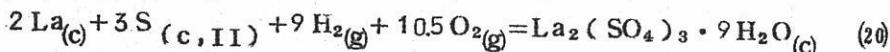
水和熱は



$$\Delta H_{19} = \Delta H_{14} + \Delta H_{17} = -32,460 \pm 3,500 \text{ cal}$$

$$\Delta H_{\text{hyd}} = -32.5 \pm 3.5 \text{ kcal/mole at } 25^\circ \text{C}$$

9 水塩の生成熱は



$$\Delta H_{20} = \Delta H_{18} + \Delta H_{19} + 9 \Delta H_6 = -1,587,125 \pm 3,200 \text{ cal}$$

$$\Delta H_f^\circ = -1,587.1 \pm 3.2 \text{ kcal/mole at } 25^\circ\text{C}$$

無水硫酸塩の溶解熱に含まれる不確実さが  $\Delta H_{20}$  から消去されるので  $\Delta H_{19}$  の不確実さよりも小さくなる。

以上の結果は、硫酸塩については文献値とよく一致するが水和硫酸塩については一致していない。Thomsen<sup>17)</sup>は水和硫酸塩の溶解熱を  $-4.0 \text{ kcal/mole in } 2400 \text{ H}_2\text{O}$  と報告しているが、これは本測定結果と一致している。Matignon<sup>9)</sup>は彼の実験した場合の La の濃度を報告していないが、彼の得た  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$  の水への溶解熱は  $-34.6 \text{ kcal/mole}$  であった。彼の結果から計算した  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$  の生成熱はここに報告された値と一致するので、本実験結果と Matignon の結果との差は多分濃度の差に帰因するものと思われる。

文 献

1. BECK, G. Thermodynamische Beziehungen zur Konstitution von Verbindungen drei- und mehrwertigen Elementen (Thermodynamic Relationships in the Constitution of compounds of polyvalent elements). Ztschr. anorg. allgem. Chem., vol. 174, 1928, pp. 31-41 (German).
2. BILTZ, W. Über die Sulfide der seltenen Erden. II. Über die Sulfide des Lanthans und Praseodyms (On the Sulfides of the Rare Earths. II. On the Sulfides of Lanthanum and Praseodymium). Ztschr. anorg. allgem. Chem., vol. 71, 1911, 427-438 (German).

3. BOMMER, H., AND HOHMANN, E. Zur Thermochemie der seltenen Erden. I. Die Lösungswärmen der Metalle der seltenen Erden (On the Thermochemistry of the Rare Earths. I. The Heats of Solution of the Rare-Earth Metals). Ztschr. anorg. allgem. Chem., vol. 248, 1941, pp. 357-372 (German).
4. BREWER, L. The Thermodynamic Properties of the Oxides and Their Vaporization Processes. Chem. Rev., vol. 52, 1953, pp. 1-66.
5. HUBER, E. J., JR., AND HOLLEY, C. E., JR. The Heat of Combustion of Lanthanum. Jour. Am. Chem. Soc., vol. 75, 1953, pp. 3594-3595.
6. LOHBERG, K. Über die C-modifikation der Sesquioxide von Neodym und Lanthan (On the C-Modification of the Sesquioxides of Neodymium and Lanthanum). Ztschr. physikal. Chem., vol. 28B, 1935, pp. 402-407 (German).
7. LOHR, H. R., AND CUNNINGHAM, B. B. The Heat of Reaction of Americium Metal With 1.5 M Hydrochloric Acid and a Note on the Heats of Formation of  $\text{La}^{+3}$  (aq.) and  $\text{Pr}^{+3}$  (aq.). Jour. Am. Chem. Soc., vol. 73, 1951, pp. 2025-228.
8. MAIER, C. G. Resistance Thermometers for Chemists. Jour. Phys. Chem., vol. 34, 1930, pp. 2860-2868.
9. MATIGNON, C. Les sulfates des metaux rares (The Sulfates of the Rare Metals). Compt. rend., vol. 142, 1906, pp. 276-278 (French).
10. \_\_\_\_\_. Le Chlorure de lanthane (Lanthanum Chloride). Ann. chim. phys., series 8, vol. 8, 1906, pp. 426-432 (French).
11. NEUMANN, B., KROGER, C., AND KUNZ, H. Über die Bildungswärmen der Nitride. III. Die Lösungswärmen einiger Metalle und Metallnitride in Säuren (On the Heats of Formation of Nitrides, III. The Heats of Solution of Some Metals and Metallic Nitrides in Acids). Ztschr. anorg. allgem. Chem., vol. 207, 1932, pp. 133-144 (German).

12. 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.
13. SIEVERTS, A., AND GOTIA, G. Über die Eigenschaften einiger Metallwasserstoffe (On the Properties of Some Metal Hydrides). Ztschr. anorg. allgem. Chem., vol. 172, 1928, pp. 1-31 (German).
14. SPENDDING, 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.
15. \_\_\_\_\_. Integral Heats of Solution of Some Rare Earth Trichlorides. Jour. Am. Chem. Soc., vol. 76, 1954, pp. 1477-1480.
16. SWANSON, H. E., FUYAT, R. K., AND UGRINIC, G. M. Standard X-ray Diffraction Powder Patterns, Nat. Bureau of Standards Circ. 539, vol. III, 1953, p. 33.
17. THOMSEN, J. Thermochemistry. Longmans, Green & Co., London, England, 1908, 495 pp.

Report of Investigations 5525  
(1959)

THERMOCHEMISTRY OF SAMARIUM<sup>1/</sup>

By

Robert L. Montgomery and Theodore D. Hubert<sup>2/</sup>

CONTENTS

	<u>Page</u>
Summary .....	1
Introduction .....	1
Materials .....	2
Experimental methods .....	2
Results .....	3
Discussion .....	5
Conclusions .....	6
Bibliography .....	7

TABLES

1. Heats of solution in hydrochloric acid. Final concentrations: 0.02973 m SmCl <sub>3</sub> and 0.476 m HCl	3
2. Reaction scheme for samarium (III) Chloride ..	4
3. Heats of solution in sulfuric acid .....	4
4. Reaction scheme for samarium (III) sulfate ...	5
5. Heats, entropies, and free energies of formation of samarium compounds at 25° C .....	6

<sup>1/</sup> Work on manuscript completed May 1959.

<sup>2/</sup> Physical chemist, Bureau of Mines, Region II, Reno, Nev.

## 要　　旨

$\text{Sm}_2\text{O}_3$ および $\text{SmCl}_3$ の塩酸中への溶解熱， $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ， $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$ および水和硫酸塩 $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ の硫酸中への溶解熱を測定した。この吸湿性の酸化物の溶解熱は他の文献値も大きい。これは多分，本研究で用いられた酸化物がより完全に脱水されたからであろう。

Smの燃焼熱についての文献値から $\text{SmCl}_3$ ， $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_2$ の生成熱を求めるときそれぞれ $-244.18 \pm 0.41$ および $-928.5 \pm 1.6 \text{ kcal/mole}$ である。また $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$ の水和熱は $-34.7 \pm 1.0 \text{ kcal/mole}$ である。他のSm化合物の生成熱についても新しいデータを用いて再計算した。

## 緒　　言

$\text{Sm-met al}$ を用いる反応についての熱量測定はたつた二つしか行なわれていない。それらの中の一つ——塩酸中への溶解熱<sup>1)</sup>——はNational Bureau of Standards tables<sup>16)</sup>中のSm-dataの計算に用いられた。しかしながら，Brewer<sup>2)</sup>は用いられた $\text{Sm-met al}$ 中にはかなりのKが含有されていた筈であり，そのため溶解熱の値が余りにも大きくなつたに違いないと指摘している。 $\text{Sm-met al}$ を用いたもう一つの測定は，Huber, Matthews & Holley<sup>5)</sup>による燃焼熱の決定である。彼等の実験に用いた高純度Smは金属不純物の分析と同時にC, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>およびN<sub>2</sub>についても分析されている。彼等の中の2人のLa<sup>4)</sup>についての実験は溶解熱のデータ<sup>12)</sup>とよく一致していることが示された。したがつて，このSmについての燃焼熱の値も多分正確なものと思われる。

溶解熱の測定と燃焼熱のデータとの関連を得，またその生成熱を求めるためには，酸化物および他の化合物の同一濃度での同一溶媒への溶解熱を知る必要がある。文献に見られる溶解熱測定における試料純度，濃度，温度，装置による誤差などがまちまちであるため信頼すべき生成熱の計算に困難が伴なう。本研究は三つの生成熱をより直接的にしかも正確に決定するように計画されたものであり，同時に現存する溶解熱のデータから正確に計算できるように企画されたものである。

## 試　　料

分光分析によつて $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 中のアルカリ，アルカリ土類および他の希土類元素が分析さ

れたが、他の希土類元素 0.04% を含有するのみで他の不純物は検出されなかつた。

塩化物、水和および無水硫酸塩は前報<sup>12)</sup>と同様の方法でつくられた。無水硫酸塩の製造の際の重量減から  $8.003 \pm 0.003$  moles water/mole of compdなることがわかつた。

水和硫酸塩以外の他の試料はすべて、ガラスバルブに封入して貯え、水分の吸収を防いだ。

### 実験方法

calorimeter は既報<sup>12)</sup>と同じものを用いた。溶質は非常に吸湿性があるので予め定めた量を秤量することは困難であつた。しかし、溶媒の量を適当に調節することによつて、同じ濃度で実験を反復することができた。

resistance bridge<sup>9)</sup> は Cu と manganin(各々約 100 ohm) を交互に巻いたものであつて、実験後は取り替えられた。bridge には  $1,000 \pm 0.001$  ohm resistor が直列に入れられ、その両端における e.m.f. を調節することによつて約 2 ma の電流が流された。

実験開始時の温度は  $25^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$  以内の範囲であり、熱容量は完全に溶解後測定された。従つて測定温度は  $25^\circ\text{C}$  ということになる。

実験結果の不確実さは  $2 \sqrt{\sum d^2 / n(n-1)}$  で表示した。ここで d は各測定値の平均値からの偏差があり、n は測定回数である。この算出法は Rossini & Deming<sup>15)</sup> によつて推奨されているものである。

### 結果

塩酸中における溶解熱の測定結果が table 1 に報告されている。Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は  $1,000^\circ\text{C}$  で真空中で 1 時間強熱され、その後真空中で冷却された。各実験の最終濃度は SmCl<sub>3</sub> は  $0.02973\text{M}$ 、塩酸は  $0.476\text{M}$  であった。水分の影響を検討するために 2 つの実験が追加された。強熱前の酸化物についての溶解熱は約 16 kcal 低かつた。 $100^\circ\text{C}$  で 1 時間強熱後、Mg-perchlorate 上で冷却し、その後 10 分間空気中に放置した酸化物は、その間約 0.05%/5 min の重量増を示した。このものを用いての溶解熱は約 2 kcal 低い値を示した。

SmCl<sub>3</sub> の生成熱の計算を table 2 に示した。Solution A は酸化物を溶解した

TABLE 1. Heats of solution in hydrochloric acid  
Final concentrations: 0.02973 m SmCl<sub>3</sub> and  
0.476 m HCl

solute	Weight, gram	Heat of solution cal/mole	Average heat of solution, cal/mole
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.1106	-97,940	-97,710±340
	1.0534	-97,420	
	.9684	-98,050	
	1/1.0499	-97,420	
SmCl <sub>3</sub>	1.5632	-37,890	-37,890±240
	1.5646	-37,870	
	1/1.4774	-38,200	
	1/1.5386	-37,600	

1/Determined with resistance bridge thermometer

塩酸で, Solution B は SmCl<sub>3</sub> を含む最終溶液である。また Solution C は塩化物を溶解した希塩酸溶液である。

反応 1, 2 は実験的に測定された反応で、これらを合わせると本実験で測定せる全反応 3 が得られる。反応 4, 5 の反応熱は Circular 500<sup>16)</sup> から、また反応 6 の反応熱は Huber, Matthews & Holley<sup>5)</sup> の実験から得た。反応 7 は反応 3~6 を加え合わせすことによつて得られる。この反応の熱量は -244.18 ± 0.41 kcal/mole で、これは SmCl<sub>3</sub> の生成熱である。

硫酸中における溶解熱の測定結果は table 3 に示されている。最終濃度は 0.001942 m Sm<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> および 0.550 m H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> であつた。

Sm<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> の生成熱の計算を table 4 に示した。Solution A は酸化物を溶解した硫酸、Solution B は各実験の最終溶液、Solution C は硫酸塩を溶解した希硫酸である。反応 4, 5 の熱量は Circular 500 から、反応 6 の熱量は Huber, Matthews & Holley の実験結果から得た。反応 7 の熱量、-92.85 ± 1.6 kcal/mole は Sm<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> の生成熱である。

TABLE 2. Reaction scheme for samarium(III)  
chloride

Reaction	Heat of reaction, calories
<b>Experimental:</b>	
(1) $\frac{1}{2} \text{Sm}_2\text{O}_3 + (\text{solution A}) = (\text{solution B}) \dots \dots \dots$	$-48,860 \pm 170$
(2) $\text{SmCl}_3 + (\text{solution C}) = (\text{solution B}) \dots \dots \dots$	$-37,890 \pm 240$
<b>Experimental result:</b>	
(3) $\frac{1}{2} \text{Sm}_2\text{O}_3 + (\text{solution A}) = (\text{solution C}) + \text{SmCl}_3 \dots \dots \dots$	$-10,970 \pm 290$
<b>Literature:</b>	
(4) $1 - \frac{1}{2} \text{H}_2 + 1 - \frac{1}{2} \text{Cl}_2 + (\text{solution C}) =$ $(\text{solution A}) + 1 - \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} \dots \dots \dots \dots \dots \dots$	$-118,750 \pm 150$
(5) $1 - \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} = 1 - \frac{1}{2} \text{H}_2 + \frac{3}{4} \text{O}_2 \dots \dots \dots \dots \dots \dots$	$+102,480 \pm 10$
(6) $\text{Sm} + \frac{3}{4} \text{O}_2 = \frac{1}{2} \text{Sm}_2\text{O}_3 \dots \dots \dots \dots \dots \dots$	$-216,940 \pm 240$
<b>Result:</b>	
(7) $\text{Sm} + 1 - \frac{1}{2} \text{Cl}_2 = \text{SmCl}_3 \dots \dots \dots \dots \dots \dots$	$-244,180 \pm 410$

TABLE 3. Heats of solution in sulfuric  
acid

Solute	Weight, gram	Heat of solution, cal/mole	Average heat of solution, cal/mole
$\text{Sm}_2\text{O}_3 \dots \dots \dots \dots \dots$	0.1404 .1167 <u>1/</u> .1327 <u>T/</u> .1350	-104,000 -102,300 -103,300 -105,200	$-103,700 \pm 1,200$
$\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \dots \dots \dots$	2.191 2.310 2.389 1.988 <u>1/</u> 2.314	<u>2/</u> -34,900 -38,000 -39,200 -37,000 -38,000	$-38,100 \pm 900$
$\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \dots \dots$	2.734 2.693 <u>1/</u> 2.859 <u>T/</u> 2.909 <u>T/</u> 2.793	-3,000 <u>2/</u> -1,700 -3,200 -3,700 -3,800	$-3,400 \pm 400$

1/ Measured with resistance bridge thermometer

2/ Rejected

過剰の水によるSolution C の溶解熱は、既にその中に水和硫酸塩を含んでいるので無視し得る。したがつて、水和熱は硫酸塩の溶解熱との差に等しく、その値は $-34.7 \pm 1.0 \text{ kcal/mole}$ となる。

TABLE 4. Reaction scheme for samarium(III) sulfate

Reaction	Heat of reaction, calories
<b>Experimental:</b>	
(1) $\text{Sm}_2\text{O}_3 + (\text{solution A}) = (\text{solution B})$ .....	$-103700 \pm 1200$
(2) $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 + (\text{solution C}) = (\text{solution B})$ .....	$-38,100 \pm 900$
<b>Experimental result:</b>	
(3) $\text{Sm}_2\text{O}_3 + (\text{solution A}) = (\text{solution C}) + \text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$ .....	$-65,600 \pm 1,500$
<b>Literature:</b>	
(4) $3\text{H}_2 + 3\text{S} + 6\text{O}_2 + (\text{solution C}) = (\text{solution A}) + 3\text{H}_2\text{O}$ .....	$-633,970 \pm 150$
(5) $3\text{H}_2\text{O} = 3\text{H}_2 + 1 - 1/2\text{O}_2$ .....	$+204,950 \pm 20$
(6) $2\text{Sm} + 1 - 1/2\text{O}_2 = \text{Sm}_2\text{O}_3$ .....	$-433,890 \pm 480$
<b>Result:</b>	
(7) $2\text{Sm} + 3\text{S} + 6\text{O}_2 = \text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$ .....	$-928,510 \pm 1,600$

### 考 察

塩化物についての結果は前報<sup>13)</sup>の評価値( $-245 \pm 3 \text{ kcal/mole}$ )と一致するが、硫酸塩については前報での値 $-9.22 \pm 5 \text{ kcal/mole}$ はかなり低い。

Matignon<sup>10)</sup>は最終濃度 $0.016 \text{ M}$   $\text{SmCl}_3$  および $0.45 \text{ M}$   $\text{HCl}$ についての  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  の溶解熱を測定している。本報の結果は、Spedding & Flynn<sup>18)</sup>の測定と同様に純水中における塩化物の溶解熱および希釈熱によって上記と同度の場合の値が計算され得る。溶解熱に対する塩酸の影響はそのmolalityと直線的関係にあり、 $\text{Sm}$ 濃度とは無関係である。補正值は $-420 \text{ cal/mole}$ であるので、 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ の溶解熱は $-98,130$

cal/moleとなる。一方Matignonは-94630 cal/moleなる値を得ている。

Matignon<sup>10)</sup>はSmCl<sub>3</sub>の水中への溶解熱を測定し-37400 cal/moleを得たが、これはSpedding & Flynnの得た値よりかなり低い。Matignonの得たデータから計算された生成熱は本報の結果に近似している。それは、彼の求めた各溶解熱が本報の結果から期待される各値よりも低いからである。

塩化物についてのデータはつぎのようにして硫酸塩についてのデータのチェックに使用し得る。無限希釈溶液におけるSm<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>の生成熱は、Circular 500から得られる塩化物および硫酸塩イオンの生成熱およびSpedding & Flynn<sup>18)</sup>の求めたSmCl<sub>3</sub>の溶解熱を用いることによつて-978.8 kcal/moleと計算される。0.0019m濃度からのSm<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>の希釈熱は、La<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub><sup>14)</sup>の場合と同様にして、-7.7 kcal/moleと推定される。固体硫酸塩の生成熱と0.0019m硫酸塩水溶液との生成熱の差が溶解熱となる。本報の結果では溶解熱は約-42 kcal/moleであり、Matignonによれば約-49 kcal/moleである。前者の値はMatignonの溶解熱の直接測定値(-38.8 kcal/mole) (濃度不記)と比較してもよりよき一致を示している。不一致の原因の大部分は、Matignonが0.25mH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中で得た酸化物の溶解熱(-97.4 kcal/mole)の測定の中に存していると考えられる。

いずれの例においても、本報で得られた酸化物の溶解熱の値はMatignonの値より大きい。これは多分本研究ではより完全に水分を排除したためであろう。

Sm<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>・8H<sub>2</sub>Oの溶解熱についてはまだ測定例がないので比較のしようもないが、その溶解度のデータ<sup>6)</sup>から推定すると、水中への溶解熱は-2,690 cal/moleとなる。

## 結論

文献に報告されているSm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の溶解熱の値は余りにも低い。これは多分水分の汚染によるものと思われる。Sm化合物の生成熱の値は、SmCl<sub>3</sub>についての採用した値によつて左右される。これらの値は最近の総説<sup>13)</sup>において述べた考えに従つて再計算した。

table 5にSm化合物の生成熱、エントロピーおよび遊離エネルギーを総括して示した。

TABLE 5. Heats, entropies, and free energies  
of formation of samarium compounds  
at 25 °C.

Compound	$-\Delta H_f^\circ$ kcal/mole	$-\Delta S_f^\circ$ e.u./mole	$-\Delta F_f^\circ$ kcal/mole	References
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · · · · ·	433.89 ± 0.48	1/(76)	1/(411)	Huber(5)
SmCl <sub>3</sub> · · · · ·	244.18 ± .41	(61)	(226)	
SmCl <sub>3</sub> · 6 H <sub>2</sub> O · · ·	684.87 ± .41	(339)	(584)	Spedding(17)
SmCl <sub>2</sub> · · · · ·	194.6 ± 1.0	(39)	(183)	Machlan(8)
SmOC1 · · · · ·	237.2 ± .5	(43)	(224.5)	Koch(7)
SmI <sub>3</sub> · · · · ·	148.0 ± 3.0	(7)	(146)	Hohmann(3)
Sm <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · · · ·	928.5 ± 1.6	(280)	(845)	
Sm <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 8 H <sub>2</sub> O	1,509.7 ± 1.4	(651)	(1,316)	
Sm <sup>+++</sup> (aq.) · · · ·	164.04 ± .41	(20)	(158)	Spedding(18)
Sm <sup>++</sup> (aq.) · · · ·	123.0 ± 5.0	(3)	(122)	Machlan(8)

1/ Values enclosed in parentheses are estimated

### 文 献

1. BOMMER, H., AND HOHMANN, E. Zur Thermochemie der seltenen Erden. I. Die Lösungswärmen der Metalle der seltenen Erden. (On the Thermochemistry of the Rare Earths. I. The Heats of Solution of the Rare-Earth Metals). Ztschr. anorg. allgem. Chem., vol. 248, 1941, pp. 357-372(German).
2. BREWER, L. The Thermodynamic Properties of the Oxides and Their Vaporization Processes, Chem. Rev., vol. 52, 1953, pp. 1-66.

3. HOHMANN, E., AND BOMMER, H. Zur Thermochemie der seltenen Erden III. Die Lösungs- und Bildungswärmen der wasserfreien Jodide der seltenen Erden. (On the Thermochemistry of the Rare Earths. III. The Heats of Solution and of Formation of the Anhydrous Rare-Earth Iodides). Ztschr. anorg. allgem. Chem., vol. 248, 1941, pp. 383-396 (German).
4. HUBER, E. J., AND HOLLEY, C. E. The Heat of Combustion of Lanthanum. Jour. Am. Chem. Soc., vol. 75, 1953, pp. 3594-3595.
5. HUBER, E. J., MATTHEWS, C. O., AND HOLLEY, C. E. The Heat of Combustion of Samarium. Jour. Am. Chem. Soc., vol. 77, 1955, pp. 6493-6494.
6. JACKSON, K. S., AND RIENACKER, G. The Solubilities of the Octahydrates of the Rare-Earth Sulfates. Jour. Chem. Soc. (London), 1930, pp. 1687-1691.
7. KOCH, C. W., AND CUNNINGHAM, B. B. The Vapor Phase Hydrolysis of the Rare-Earth Halides. II. Heat and Free Energy of the Reactions:  $\text{SmCl}_3(s) + 2 \text{H}_2\text{O}(g) = \text{SmOCl}(s) + 2\text{HCl}(g)$  and  $\text{GdCl}_3(s) + \text{H}_2\text{O}(g) = \text{GdOCl}(s) + 2\text{HCl}(g)$ . Jour. Am. Chem. Soc., vol. 75, 1953, pp. 796-797.
8. MACHLAN, G. R., STUBBLEFIELD, C. T., AND EYRING, L. Heats of Reaction of the Dichlorides of Samarium and Ytterbium With Hydrochloric Acid. A. Microcalorimeter. Jour. Am. Chem. Soc., vol. 77, 1955, pp. 2975-2978.
9. MAIER, C. G. Resistance Thermometers for Chemists. Jour. Phys. Chem., vol. 34, 1930, pp. 2860-2868.
10. MATIGNON, C. Le chlorure de samarium. (Samarium Chloride.) Ann. chim. phys., vol. 8 (ser. 8), 1906, pp. 402-426 (French).
11. \_\_\_\_\_. Les sulfates des metaux rares. (The Sulfates of the Rare Metals.) Compt. rend., vol. 142, 1906, pp. 276-278 (French).
12. 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.

13. \_\_\_\_\_. Thermodynamics of Rare-Earth Compounds. Bureau of Mines Rept. of Investigations 5468, 1959, 23 pp.
14. NATHAN, C. G., 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.
15. ROSSINI, F. D., AND DEMING, W. E. The Assignment of Uncertainties to the Data of Chemistry and Physics, With Specific Recommendations for Thermochemistry. Jour. Washington Acad. Sci., vol. 29, 1939, pp. 416-441.
16. 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.
17. 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.
18. \_\_\_\_\_. Integral Heats of Solution of Some Rare-Earth Trichlorides. Jour. Am. Chem. Soc., vol. 76, 1954, pp. 1477-1480.

report of investigations 5659  
( )

HEAT OF FORMATION OF YTTRIUM CHLORIDE<sup>1/</sup>

By R. L. Montgomery and T. D. Hubert<sup>2/</sup>

CONTENTS

	<u>Page</u>
Summary and introduction .....	1
Materials .....	1
Methods .....	3
Results .....	3
Discussion .....	5
Conclusions .....	7
Bibliography .....	9

TABLES

1. Preparation of anhydrous yttrium chloride .....	2
2. Reabsorption of water by yttrium chloride .....	3
3. Heat of solution of yttrium oxide in hydrochloric acid .....	4
4. Heat of solution of yttrium chloride in water ..	4
5. Heat of solution of yttrium chloride in hydrochloric acid .....	4
6. Heats of solution of insufficiently heated yttrium chloride .....	5
7. Reaction scheme for the heat of formation of yttrium chloride.....	5
8. Reaction scheme for the heat of solution of yttrium in hydrochloric acid .....	6
9. Heats of solution of yttrium chloride in water by different researchers .....	6
10. Heats of solution of yttrium metal in hydrochloric acid by different researchers .....	7
11. Heat of formation .....	8

1/ Work on manuscript completed February 1960.

2/ Physical chemist, Metallurgy Research Center, Bureau of Mines, Reno, Nev.

## 要旨および緒言

塩化イットリウムおよび酸化イットリウムの塩酸への溶解熱がBureau of Minesの研究者によって測定された。BureauはYの燃焼熱を用いて塩化イットリウムの生成熱を計算し $-239.16 \pm 0.50 \text{ kcal/mole}$ を得た。またBureauの実験によれば、文献値から得た塩化イットリウムの溶解熱は水とオキシタロライド不純物かまたはそのいずれか一方が存在するため、ひくすぎることがわかつた。

Yの燃焼熱<sup>8)</sup>および塩酸への溶解熱<sup>2)14)</sup>が測定された。以前の溶解熱の測定はKの混入の可能性<sup>1)</sup>があり、あまり信頼出来ない。塩化イットリウムの溶解熱はこれまで三人の研究者<sup>3)9)15)</sup>によって測定されているが、いずれも相当ちがつた値を得ている。

Spedding & Flynn<sup>14)</sup>はこの溶解の研究より、塩化イットリウムの生成熱を $-232.69 \text{ kcal/mole}$ と報告している。

本研究においてはこれまで報告された塩化イットリウムの生成熱を再検討し、酸化イットリウムの溶解熱を求めた。この測定によりYの溶解熱のデータや燃焼熱を相互に比較することが出来る。

## 試 料

酸化イットリウムはReno Metallurgy Research Center のイオン交換研究室製のものである。この物質の分光分析を行ない、アルカリ、アルカリ土類および希土類の不純物を鉄などと同様に検出を行ない次の結果を得た。

Al	0.001 %	Ca	0.01 %
Cu	0.01 %	Si	0.02 %

この酸化物を塩酸にとかした。この一部を結晶させて塩化イットリウムの水和物をつくり、のこりは蔴酸塩として沈殿させ、水でよく洗つた。この蔴酸塩を空气中で加熱し炭素の酸化を促進した。もはや炭素による色が認められなくなれば真空にし温度を所定の焼化温度にあげた。強熱ののち、試料を真空中でひやり、ガラスバルブ中で秤量し封じた。

$800^{\circ} \sim 850^{\circ}\text{C}$ （それぞれ60分および30分）再び秤量した。ひくい温度で焼化した場合の重量の減少は、残留水分として $0.5 \pm 0.1\%$ に相当していた。

塩化イットリウムの水和物結晶を塩化水素の気流中で加熱した。この場合温度はゆつくりとあげ、所定の温度にした。つぎに $150^{\circ}\text{C}$ にて再び加熱し、アルゴンで過剰の塩化水

TABLE 1. - Preparation of anhydrous yttrium chloride

Temperature, ° C.	Approximate time at temper- ature, hours	Loss of weight, percent of final weight <sup>1/</sup>	Remarks
95-135.....	93	Large	Faint yellow-green color in wet crystals and saturated liquid.
140-150.....	11	3.3	No weight loss or visible condensa- tion during the last 2 hours. <sup>2/</sup>
160-200.....	14	1.0	Visible condensation at 195°-200° C.
205-230.....	23	6.0	Color, slightly off-white.
240-270.....	6	.5	
270-290.....	5	.6	
310-385.....	6	.2	
400-440.....	6	.1	Color became pure white.
445.....	5	.0	
450-530.....	8	.0	Trace of yellowish solid condensed; weight increase .0.1 percent.
530-540.....	5	.0	

<sup>1/</sup> Approximate weighings were made of a large vessel containing the sample and hydrogen chloride gas.

<sup>2/</sup> Condensation was watched for in the cool tube through which the hydrogen chloride passed after flowing over the sample.

TABLE 2. - Reabsorption of water by yttrium chloride

Time, hours	Weight increase, percent	Mole ratio $H_2O/YCl_3$
0.00.....	0.0	0.00
.10.....	1.2	.13
.19.....	2.4	.26
.25.....	3.1	.34
.34.....	4.0	.43
.45.....	5.1	.55
.56.....	6.2	.68
.65.....	7.1	.77
.75.....	8.1	.87
.88.....	9.3	1.01
1.03.....	10.8	1.17
1.33.....	13.4	1.45
2.92.....	27.2	2.95
3.84.....	34.7	3.76
4.85.....	41.4	4.49
6.25.....	48.8	5.29
21.67.....	55.1	5.98

素ガスをのぞき冷却した。無水塩化イットリウムをガラスバルブに入れて秤量したのち封じた。

最高温度360°Cおよび500°Cで作つた塩化イットリウムのX-ray粉末パターンについて比較し，Templeton & Carter<sup>16)</sup> の報告している構造とよく一致することを見い出した。

測定に用いた塩化物の前歴をTable. 1に示す。この物質は真空中で強熱したとき，部分的に加水分解していた重量減が塩化水素の脱離によるものだとすると，水分量は0.1 percentと推定される。Table. 2に表面積～5000cm<sup>2</sup>/mole，温度～22°C，相対温度～21%のような条件下における塩化物の再吸水率を示す。したがつて最初の秤量の所要時間中に水の吸収が起こる。このことから実験結果を用いて計算した組成と理論的な組成(YCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O)とのちがいが説明することが出来た。

### 実験方法

本研究室に使用した装置および方法は，前に述べたところである。<sup>10)</sup> 抵抗温度計の代りにそれぞれ約100Ωのマンガニン-銅の抵抗プリッヂを用いた。塩化物についての測定では同型の230Ωプリッヂを用いて行なつた。

### 結果

実験結果をTable. 3～Table. 6に要約した。それぞれの場合の塩化イットリウムの最終濃度は，0.01397Mで，塩酸がもし存在するときはその濃度は，0.503Mであつた。

Table. 3は酸化イットリウムを塩酸にとかした場合の結果を示す。すべての場合，溶解の速度は小さい。800°C～850°Cで焼いた試料では溶解するのに1時間を要した。1000°Cで焼いた場合は2時間を要し，ある場合は2時間でも完全にとかすことが出来なかつた。2時間と云う時間は長すぎてこの装置では正確な結果を得ることが出来ない。それで1000°C焼化の物質を用いて得られた結果は除外した。1000°Cの場合の値は他の場合よりも小である。これはたぶん溶解が不完全であつたためであろう。高温に加熱した試料を顕微鏡でみてみると平均粒子径は約5ミクロンであつた。

低温で焼化した酸化物の測定値の平均は-92.140±640 kcal/moleである。水和熱を-12 kcal/mole H<sub>2</sub>O<sup>11, p 6)</sup>と仮定して水の補正值を求めるとき，1,220±

TABLE 3. - Heat of solution of yttrium oxide in hydrochloric acid

Ignition temperature, ° C.	Time at temperature, minutes	Sample size, gram	Heat of solution, cal./mole	Temperature of measurement, ° C.
800-850.....	60	.3219	-92,380	25.1
800-850.....	60	.3134	-91,300	25.0
800-850.....	60	.3138	-92,080	25.2
800-850.....	60	.3149	-92,810	25.0
1000.....	30	.3138	-82,340	25.1
1000.....	30	.3078	1/-74,880	25.0

1/ Inspection after this experiment showed that solution was incomplete.

TABLE 4. - Heat of solution of yttrium chloride in water

Sample size, gram	Heat of solution, cal./mole	Temperature of measurement, ° C.
0.4921.....	-52,960	25.1
.5484.....	-52,500	25.0
.5495.....	-52,930	25.0

TABLE 5. - Heat of solution of yttrium chloride in hydrochloric acid

Sample size, gram	Heat of solution, cal./mole	Temperature of measurement, ° C.
0.5461.....	-51,330	25.0
.5550.....	-51,370	25.0
.5524.....	-51,190	25.0
.5334.....	1/-51,310	25.0
.5304.....	-51,550	25.0

1/ Final concentrations 8 percent too high.

TABLE 6. - Heats of solution of insufficiently heated yttrium chloride

Maximum temperature during preparation, ° C.	Heat of solution, cal./mole	Number of measurements	Temperature, ° C.
In water:			
410.....	-51,410	1	25.2
500.....	-51,800	2	26.6
In hydrochloric acid:			
360.....	-49,190	1	26.3
410.....	-50,550	2	25.2
500.....	-50,910	2	26.4

300 cal/moleとなる。故に酸化イットリウムの塩酸への溶解熱は $-93.36 \pm 7.10$  cal/moleとなる。

Table. 4およびTable. 5に塩化イットリウムの水および塩酸への溶解熱の測定結果を示す。Table. 6は低い最終温度で加熱した塩化物より得た結果を示す。高温で加熱した塩化物の水および塩酸への溶解熱の平均値はそれぞれ $-52.80 \pm 3.00$  cal/moleおよび $-51.35 \pm 1.60$  cal/moleである。熱量計のヒータの抵抗の変動のため、わずかながら不確実さがみられる。一方、実験値の平均に付随する不確実さは Rossini & Denning<sup>12)</sup> の方法により求めた。

水による補正值は水和熱を $-7$  kcal/mole H<sub>2</sub>Oと仮定<sup>14)</sup>すると、 $130 \pm 40$  cal/moleとなる。故に補正した溶解熱はそれぞれ $-52.93 \pm 3.00$  および $-51.48 \pm 1.60$  cal/moleとなる。

### 考 察

Table. 7は塩化イットリウムの生成熱の計算で求めた値を示す。反応(1)および(2)は実験的に求めた溶解熱を示す。反応(3)は本測定における全体のプロセスを示す。反応(4)および(5)の熱は Bureau of Standards tables<sup>13)</sup> より引用したもので反応(6)は、Huber, Head & Holley<sup>8)</sup> によるものである。反応(7)は塩化イットリウムの生成熱をあらわし、これは $-239.16 \pm 0.50$  kcal/moleである。

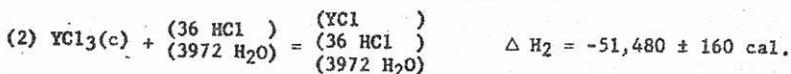
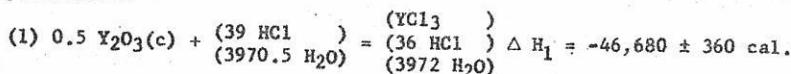
イットリウム金属の溶解熱は Table. 8 に示すがごとく計算することが出来る。本研究においては反応(1)の反応熱を測定し、反応(2)のそれは Huber, Head & Holley の値から、反応(3)および反応(4)のそれは Bureau of Standards table から引用した。

反応(5)の反応熱は $-171.93 \pm 0.45$  kcal/moleである。

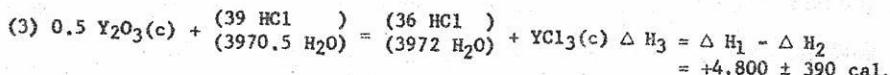
Table. 9において塩化イットリウムの溶解熱の値を種々の研究者のものについて比較してある。最近の研究で得られた値はもつとも負で(負の方に大きく) Bonner & Hohmann の結果とよく一致する。負の方に小さい値は塩化イットリウムの中に水およびオキシクロライドが存在するか、又はそのいずれか一方が存在するかであると考えるのがよからう。本研究において、塩化水素の雰囲気中で塩化イットリウムの脱水を行なうには高温で長時間加熱が必要であり、また無水物が水を再吸収するのも急速であることがわかつた。故に吸湿などいわゆる汚染を防ぐためには充分な注意が必要であ

TABLE 7. - Reaction scheme for the heat of formation of yttrium chloride

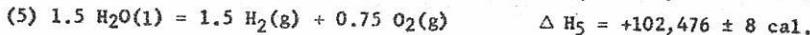
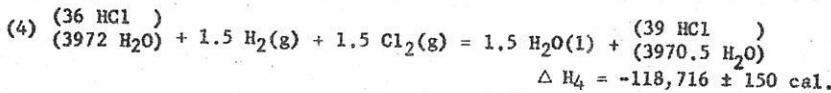
Experimental:



Experimental result:



From the literature:



Result:

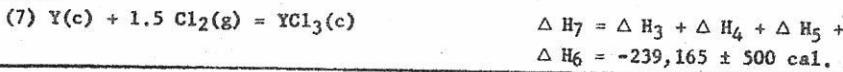
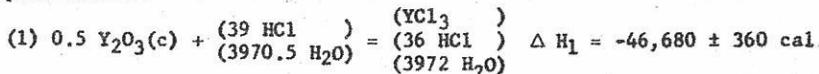
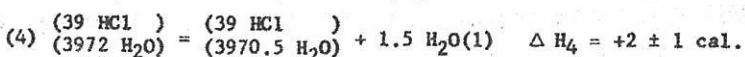
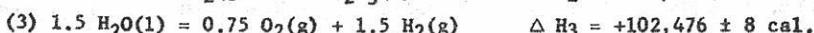


TABLE 8. - Reaction scheme for the heat of solution of yttrium  
in hydrochloric acid

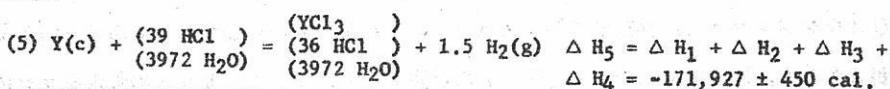
Experimental:



From the literature:



Result:



る。X-rayの測定によつては溶解熱の違いを説明出来るような結晶構造上の違いは見い出されなかつた。Spedding & Flynn<sup>15)</sup>は乾燥の最高温度を360°～400°Cにしている。また彼らの1.44m塩酸中での溶解熱の測定値は純水の場合よりもわずか1240 cal ひくい値であつた。本研究の結果ではもつとうすい0.503mの場合でも1450 cal/mole 低い。オキシクロライド(これは酸にとけ、水にはとけない)が存在すると、酸における溶解熱の減少の割合を小さくするらしい。Table 9, Table 10では、イットリウム金属の塩酸への溶解熱とTable 8において間接的に求めた計算値が比較してある。後者は Bonner & Hohmann<sup>4)10)11)</sup> によって測定された Rare earth metal の溶解熱が一般に負に大きすぎるとみられる。メタル中に存在する不純物の影響を補正してあるのでたぶん燃焼熱にもとづく値が最良であろう。溶解で求めた値は不純物についての補正がなく、試料の純度もわかつていい。

溶解で求めた値に含まれることが予想される誤差の大きさを説明するために燃焼熱の測定に用いた金属の溶解熱は分析結果より求めた。<sup>8)</sup> すなわち、HはYH<sub>2</sub>として存在し、YCl<sub>3</sub>およびH<sub>2</sub>(g)に溶解する。NはYNとして存在し、これはYCl<sub>3</sub>およびN<sub>2</sub>(g)に溶解する。C, CaおよびMgは結合せずに存在するとの仮定のもとに溶解熱を求めると、-166 kcal/mole である。YH<sub>2</sub>およびYNの生成熱は文献<sup>11)</sup>と同様に計算し-45および-65 kcal/mole, CaおよびMgの溶解熱は、無限希釈の場合の値をとつた。<sup>13)</sup> 故にかなり純粋な金属においてもかなりの誤差が予想される。

### 結論

文献にみられる塩化イットリウムの溶解熱は正の方にずれている。たぶん水およびオキシクロライドが存在するか、あるいはこのうちのいずれかが存在するからであろう。イットリウム金属の溶解熱の文献値は燃焼熱より計算した値よりも低い。燃焼熱より求めた値はたぶんよいであろう。

最近のデータを用いて文献(11)で計算したイットリウム化合物の熱力学的性質を改訂しこれをTable 11に示した。

三価のランタニド化合物の生成熱を原子量と対応させて plot すると一定の傾向をもつたスムーズなカーブがえられる。しかしイットリウム化合物の生成熱をこのように plot しても、一定のところにはこない。このことはYがランタニドとは基本的にちがうことを見ている。塩化エルビウムおよび酸化エルビウムの溶解熱の測定を行ない、熱化学的性

TABLE 9. - Heats of solution of yttrium chloride in water  
by different researchers

Reference	Molality	Heat of solution, cal./mole	Temperature, ° C.
Matignon (9).....	0.033	-45,380	16
Spedding and Flynn (15) ..	.014	-47,940	25
Bommer and Hohmann (3) ...	.009	-52,300	20
This report.....	.014	-52,930	25

TABLE 10. - Heats of solution of yttrium metal in hydrochloric acid by different researchers

Reference	Final molality of HCl	Final molality of YCl <sub>3</sub>	Heat of solution, kcal./mole	Temperature, ° C.
Bommer and Hohmann (2).....	0.79	0.011	-168.3 ± 0.7	20
Spedding and Flynn (14).....	1.44	.007	-162.1	25
This report <sup>1/</sup> .....	.50	.014	-171.9 ± 0.4	25

<sup>1/</sup> Indirect value based on the heat of combustion (8).

TABLE 11. - Heat of formation

Compound	Heat of formation, kcal./mole	Entropy of formation, units/mole	Free energy of formation, kcal./mole	References
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	-455.45 ± 0.54	-71.1 ± 1.0	-434.25 ± 0.62	(1, 5, 8)
YCl <sub>3</sub> .....	-239.16 ± .50	1/(-59)	1/(-222)	This report.
YCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O.....	-691.45 ± .49	(-337)	(-591)	(14).
YI <sub>3</sub> .....	-148 ± 3	(-4)	(-147)	(6).
Y <sup>+++</sup> (aq.).....	-172.77 ± .63	(-20)	(-167)	(14).

<sup>1/</sup> Values in parentheses are estimated.

質においては重希土がYに非常に類似していることを確かめようと計画している。エルビウムのイオン半径はYのそれに近く、その燃焼熱および酸への溶解熱はすでに測定されている。<sup>2)7)14)</sup>

1. AMES LABORATORY STAFF. Semi-annual Research Report in Chemistry. January-June 1957. AEC, Ames Laboratory ISC- 902, Office of Technical Services, Washington, D.C., 1957, 67 pp.
2. BOMMER, H., AND HOHMANN, E. Zur Thermochemie der seltenen Erden. I. Die Lösungswärmen der Metalle der seltenen Erden. (On the Thermochemistry of the Rare Earths. I. The Heats of Solution of the Rare-Earth Metals) Ztschr. anorg. allgem. Chem., vol. 248, 1941, pp. 357-372.
3. -----. Zur Thermochemie der seltenen Erden. II. Die Lösungs- und Bildungswärmen der wasserfreien Chloride der seltenen Erden. (On the Thermochemistry of the Rare Earths. II. The Heats of Solution and of Formation of the Anhydrous Rare-Earth Chlorides) Ztschr. anorg. allgem. Chem., vol. 248, 1941, pp. 373-382.
4. BREWER, L. The Thermodynamic Properties of the Oxides and Their Vaporization Processes. Chem. Rev., vol. 52, 1953, pp. 1-66.
5. GOLDSTEIN, H., WALSH, P. N., AND WHITE, D. Vaporization of Rare-Earth Oxides. Paper presented at the 61st ann. meeting, Am. Ceram. Soc., Chicago, Ill., May 19, 1959.
6. HOHMANN, E., AND BOMMER, H. Zur Thermochemie der seltenen Erden. III. Die Lösungs- und Bildungswärmen der wasserfreien Jodide der seltenen Erden. (On the Thermochemistry of the Rare Earths. III. The Heats of Solution and of Formation of the Anhydrous Rare-Earth Iodides). Ztschr. anorg. allgem. Chem., vol. 248, 1941, pp. 383-396.
7. HUBER, E. J., HEAD, E. L., AND HOLLEY, C. E. The Heat of Combustion of Erbium. Jour. Phys. Chem., vol. 60, 1956, p. 1582.
8. \*-----. The Heat of Combustion of Yttrium. Jour. Phys. Chem., vol. 61, 1957, pp. 497-498.

9. MATIGNON, G. Le chlorure d'yttrium. (Yttrium chloride). Ann. chim. phys., vol. 8 (series 8), 1906, pp. 433-440.
10. 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.
11. -----. Thermodynamics of Rare-Earth Compounds. Bureau of Mines Rept. of Investigations 5468, 1959, 23 pp.
12. ROSSINI, F. D., AND DEMING, W. E. The Assignment of Uncertainties to the Data of Chemistry and Physics, With Specific Recommendations for Thermochemistry. Jour. Washington Acad. Sci., vol. 29, 1939, pp. 416-441.
13. ROSSINI, F. D., WAGMAN, D. D., EVANS, W. H., LEVINE, S., AND JAFFE, I. Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties. National Bureau of Standards Circ. 500, 1952, 1268 pp.
14. 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.
15. -----. Integral Heats of Solution of Some Rare-Earth Trichlorides. Jour. Am. Chem. Soc., vol. 76, 1954, pp. 1477-1480.
16. TEMPLETON, D. H., AND CARTER, G. F. The Crystal Structure of Yttrium Trichloride and Similar Compounds. Jour. Phys. Chem., vol. 58, 1954, pp. 940-944.

## report of investigations 5892

( )

THERMOCHEMISTRY OF ERBIUM<sup>1/</sup>By R. L. Montgomery<sup>2/</sup> and J. M. Stuve<sup>3/</sup>

## CONTENTS

	<u>Page</u>
Summary and introduction .....	1
Materials .....	1
Methods .....	3
Results .....	3
Discussion .....	5
Conclusions .....	8
Bibliography .....	9

## TABLES

1. Preparation of erbium chloride .....	2
2. Experimental data for erbium chloride .....	4
3. Experimental data for erbium oxide .....	4
4. Calculation of the heat of formation of erbium chloride from the heat of combustion of erbium.	6
5. Calculation of the heat of formation of erbium chloride from the heat of solution of erbium ..	6
6. Comparison of heats of solution and combustion of rare-earth metals .....	7

<sup>1/</sup> Work on manuscript completed April 1961.<sup>2/</sup> Physical chemist, Reno Metallurgy Research Center, Bureau of Mines, Reno, Nev.<sup>3/</sup> Physical science technician, Reno Metallurgy Research Center, Bureau of Mines, Reno, Nev.

## 要旨および緒言

塩化エルビウムの水および塩酸に対する溶解熱および酸化エルビウムの塩酸に対する溶解熱を測定した。その結果によれば、Er の燃焼熱と文献に報告されている Er の溶解熱との間に  $10.5 \text{ kcal/g-atom}$  のちがいがみられる。これまでの Er の燃焼熱はつと負である。

Er の燃焼熱<sup>1)</sup> および塩酸への溶解熱<sup>1) (18)</sup> はすでに報告されている。塩化エルビウムの溶解熱もすでに二つの研究がなされ、測定されている。<sup>2) (19)</sup> 本研究においてはこれまでに報告された塩化エルビウムの溶解熱を再検討し、酸化エルビウムの塩酸への溶解熱を測定した。この酸化エルビウムの塩酸への溶解熱をみると Er の燃焼熱および溶解熱の相互の一致性を比較することが出来る。また Y と Er の熱化学の類似性の度合をきめることが出来る。

## 試 料

酸化エルビウムは Bureau of Mines Reno Metallurgy Research Center のイオン交換研究室から得たものである。

分析は Technical Services Group of center で行つた。アルカリ不純物はイオン交換による濃縮ののち、炎光分析により定量した。他の元はアークによる発光分光分析により求めた。その結果は次の通り

元素	%
Al .....	0.01 - 0.1
Ca , Fe , Mo , Si .....	0.001 - 0.01
Cu .....	< 0.001
As , Be , Bi , Cd , Co , Cr , Mn , Ni , Pb , Sb , Sn , Ti , Zn , Li , Na , K , Mg , Sr , Ba , Ce , Pr , Nd , Sm , Eu , Gd , Tb , Dy , Ho , Tm , Tb , Ln , Y ,	これらは検出されず。

酸化物の一部を塩酸にとかし次にほとんど蒸発乾固し乾燥した。塩化水素気流中で加熱し、無水の塩化物にかえる。この加熱を行つている管は適当な間隔をおいて秤量し、加熱の各段階において残っている水分量を計算した。この結果は Table 1. に示す。ここで時間および温度はそれほど精度はよくない。と云うのは加熱を数日間にわたつて数時間づつ行つたからである。約  $340^{\circ}\text{C}$  で黄色の固体が管の冷たい部分で凝縮はじめ、

470 °Cで塩化エルビウムの色が出はじめた。黄色の固体は酸性のチオシアノ化カリ溶液で濃い赤色になる。したがって多分これら 대부분は  $\text{FeCl}_3$  であつたと思われる。最後の秤量ののち3時間加熱して生じた塩化エルビウムは純アルゴン気流中で冷やす。

TABLE 1. - Preparation of erbium chloride

Temperature, <sup>1</sup> °C,	Time interval, <sup>1</sup> hour	$\text{H}_2\text{O}/\text{ErCl}_3$ , <sup>2</sup> mole ratio
100 .....	6	6.00
100 .....	38	5.00
100 .....	40	4.00
100 .....	48	3.00
100 .....	66	2.00
100 .....	28	1.43
115 .....	35	1.00
115-180 .....	28	.91
180-200 .....	39	-.05
200-465 .....	51	-.05
465-530 .....	18	0

<sup>1</sup>Approximate.

<sup>2</sup>Calculated.

乾燥した酸化エルビウムを作るため、修酸塩および水酸化物の焼化の条件を検討した。水分量を数%以下にするためにあまり十分焼化すると酸化物は溶解しにくくなる。熱量測定に用いる酸化物は別のものからの酸化物を硝酸にとかし蒸発乾固し、サンドバス上で約400 °Cにて蒸気がやむまで加熱する。次に710 °C~720 °Cで蒸気がやむまで加熱する。(10~15 min) この温度で真空にしさらに45~50分加熱する。かゝる方法によつて作られた試料 一ただし最高温度600 °C 一について brucine (一種のアルカロイド, 感度 0.01 percent) で硝酸塩の検出を行つたが何も反応はなかつた。

酸化物および塩化物の試料はガラスバルブ中で手ばく秤量し、直ちに封をした。

### 実験方法

装置および方法は前にのべたもの<sup>13)</sup>と同じである。抵抗温度計のかわりに230オームの銅—マンガニンの抵抗プリツデ温度計を用いた。電流は2mAで、感度は約892  $\mu\text{V}/^{\circ}\text{C}$  であった。

### 実験結果

実験結果は、Table 2. およびTable 3. に要約してある。水溶液中における塩化エルビウムの最終濃度は0.01016 mole。塩酸における測定では、塩化エルビウムは0.01104 molal 塩酸は1.434 molal であった。塩化物および酸化物を封入したバルブの一つを真空中で強熱しその水分量を求めた。しかし塩化物の試料を真空中で加熱する際、はげしく攪乱され、いく分かは容器よりとび出したので、水分量を求めることが出来なかつた。塩化イットリウム<sup>16)</sup>の場合と比較して考えると水分量は多分0.2%以下でこれは溶解熱における300 cal/mole 以下の誤差に相当する。この誤差は Spedding & Flynn<sup>18)</sup> によって報告された塩化エルビウムの6水和物の溶解熱を用いて計算した。塩化エルビウムを水にとかしたときほんの少しある液は曇りを生じなかつた。したがつてオキシクロライドの量は非常に小であつた。

酸化物の焼化から得た結果は

	水分量%	誤差 cal/mole
バルブ中で測定しなかつた回分	0.21	700
Batch II バルブ 7	4.3	14900
Batch II ののこり	<1.3	<4500
Batch II バルブ 1	0.65	2.200
Batch II バルブ 4	0.91	3.100

焼化は850 °から1000 °Cで1~2時間行つた。重量減はすべて水分によるものと考えた。

この結果によると上にのべた方法で作った酸化物は、わずか0.2%の水分をふくむのみであるけれど、雰囲気中より水分を吸収する速度は非常にはやく管につめたり、秤量したり、封じたりする間にかなりの量の水分の吸収を防ぐことは出来なかつた。これに相当する誤差は水和熱を-12 kcal/mole H<sub>2</sub>O<sup>14, P 6)</sup>として計算した。水分の量についての補正はしなかつたので溶解にもとづくデータのいくつかは数 kcal/mole 正にずれ

TABLE 2. - Experimental data for erbium chloride.

Solvent	Solute weight, grams	Temperature change from solution, <sup>1</sup> microvolts	Time, days	Heater <sup>2</sup> resistance, ohms	Electrical energy, calories	Temperature change from electrical energy, microvolts	Heat of solution, cal./mole	Temperature, ° C.	
	Total	Corrected			Total	Corrected			
H <sub>2</sub> O.....	0.5536	419.89	408.94	0	102.28	94.085	381.66	374.73	-50,750
Do.....	.5662	419.97	409.34	7	(102.28)	94.706	374.40	367.88	-50,930
HCl solution	.5818	446.31	432.04	14	(102.28)	95.181	409.36	400.88	-49,250
Do.....	.5186	461.10	428.83	18	(102.28)	102.29	95.251	450.85	-49,530
Do.....	.6685	457.86	437.96	21	(102.28)	95.419	362.79	344.15	-48,010
Do.....	.5998	503.09	435.29	26	(102.28)	95.100	399.19	356.32	-48,210
				30	(102.28)				

<sup>1</sup> Temperature scale is thermometer output.  
<sup>2</sup> Interpolated values are enclosed in parentheses.

TABLE 3. - Experimental data for erbium oxide.

Solute batch No.	Solute bulb weight, grams	Temperature change from solution, <sup>1</sup> microvolts	Time, days	Heater <sup>2</sup> resistance, ohms	Electrical energy, calories	Temperature change from electrical energy, microvolts	Heat of solution, cal./mole	Temperature, ° C.		
	Total	Corrected			Total	Corrected				
I.....	1	0.4398	714.81	394.19	6	102.94	101.287	408.58	390.17	-89,010
I.....	2	.4096	614.10	396.19	32	(103.86)	96.334	406.54	394.34	-90,390
I.....	3	.4216	705.42	399.54	34	(103.93)	61.572	261.42	246.35	-90,610
I.....	4	.3981	740.69	368.73	39	(104.11)	59.125	269.42	251.23	-87,910
				40	(104.15)					
				46	(104.35)					
				67	(104.35)					
II....	3	.4189	649.50	390.86	96	(104.63)	90.205	364.58	360.47	-89,320
II....	4	.4211	672.34	396.43	98	(104.65)	89.983	372.13	365.79	-88,590
II....	5	.4177	585.77	383.70	102	(104.70)	135.587	560.16	554.92	-85,860
				104	(104.74)					
II....	2	.3980	669.35	392.90	109	(104.77)	89.405	388.91	383.87	-87,950
III...	2	.4240	551.45	392.27	124	(104.93)	88.890	365.01	358.89	-87,660
III...	3	.4033	570.58	354.67	130	(104.99)	88.695	343.26	337.03	-88,530
				133	(105.01)					

<sup>1</sup> Temperature scale is thermometer output.

<sup>2</sup> Interpolated values are enclosed in parentheses.

<sup>a</sup> Heater repaired.

<sup>b</sup> Final concentrations 0.00980 molal ErCl<sub>3</sub> and 1.440 molal HCl (error in measuring acid for this experiment).

ている。最も正の方に大きかつたのは Batch II バルブ 5 の場合でこの値は最も負に大きいものより  $4,750 \text{ cal/mole}$  も大である。

酸化物の測定の場合，calorimeter のヒータの抵抗が急速に変動した。それぞれ一連の測定がおわったのち，この変動を測定し変動の速度が等しいと仮定して測定中の抵抗値を概算した。

この抵抗値変動の誤差は酸化物の溶解速度がひくいことにもとづく誤差や，水分の変動にもとづく誤差にくらべてそれほど大きくなはない。

塩化エルビウムの水への溶解熱の平均値は  $-50,840 \pm 180 \text{ cal/mole}$  であった。また，これの塩酸への溶解度は  $-48,250 \pm 210 \text{ cal/mole}$  であった。酸化エルビウムの塩酸への溶解熱の平均は  $-88,580 \pm 880 \text{ cal/mole}$  で不純物としての水の影響により真の値はこれより， $3000 \sim 4000 \text{ cal/mole}$  負に大きいであろう。

### 考 察

Bommer & Hohmann<sup>2)</sup> は塩化エルビウムの塩酸への溶解熱は塩化エルビウム  $0.001 \text{ molal}$ ，酸濃度が  $0.05 \text{ molal}$  のとき  $20^\circ\text{C}$  で  $-49,550 \text{ cal/mole}$  であると報告している。

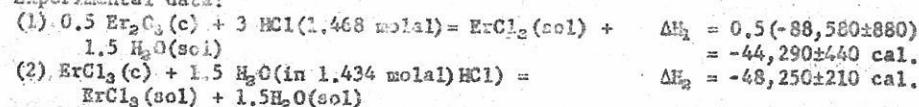
Spedding & Flynn<sup>19)</sup> は塩化エルビウム濃度  $0.01016 \text{ molal}$  で純水中での溶解熱は  $25^\circ\text{C}$  で  $-49,174 \text{ cal/mole}$  であることを見い出した。これらの値は，今回の実験の結果と  $1,670 \text{ cal/mole}$  の範囲で一致している。塩酸中では塩化エルビウムの溶解熱を正の方にずらすので，Bommer & Hohmann<sup>2)</sup> の得た値はおそらく純水の場合よりもやゝ正となつたであろう。Spedding & Flynn<sup>18), 19)</sup> は前処理において塩化エルビウムをわれわれの場合ほど強熱しなかつたので含水量がやゝ多い。それで正にずれたのであろう。希釈熱については本研究の結果では， $1,434 \text{ molal}$  塩酸中では塩化エルビウムの溶解熱に対して  $2,570 \text{ cal/mol}$  の影響をもつ。Spedding & Flynn<sup>18), 19)</sup> は  $1,472 \text{ molal}$  の塩酸につき  $2,910 \text{ cal/mol}$  であることを見い出した。したがつて Spedding らの塩化エルビウムが加水分解をおこしている証左はない。加水分解がおこるとオキシクロライドの生成によって溶解熱に対する塩酸の影響を減少させる。オキシクロライドは塩酸にはとけるが水には不溶である。

酸化エルビウムの溶解熱の測定については未だ行われていない。

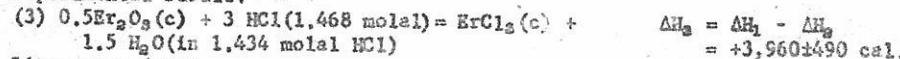
Table 4. は Er の燃焼熱<sup>4)</sup> と本実験によって得られたデータとから塩化エルビウム

TABLE 4. - Calculation of the heat of formation of erbium chloride from the heat of combustion of erbium

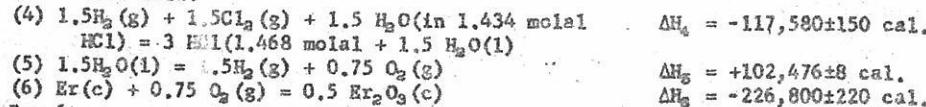
Experimental data:



Experimental result:



Literature data:



Result:

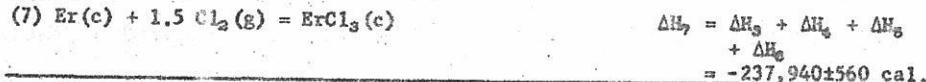


TABLE 5. - Calculation of the heat of formation of erbium chloride from the heat of solution of erbium

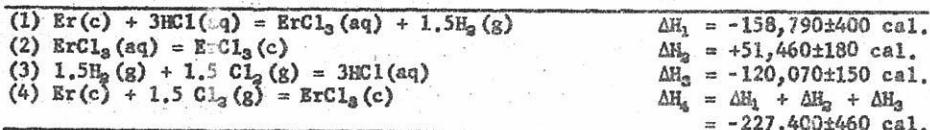


TABLE 6. - Comparison of heats of solution and combustion of rare-earth metals

Metal	Heat of combustion, <sup>1</sup> kcal./gram-atom	Heat of solution minus heat of combustion, <sup>2</sup> kcal./gram-atom	Heat of solution calculated from heat of combustion, kcal./gram-atom	Heat of solution measured, kcal./gram-atom	
				Spedding and others <sup>3</sup>	Bommer and Hohmann <sup>4</sup>
La...	-214.28	45.30	-168.98	-168.67	-176.5
Ce...	<sup>5</sup> -213.50	<sup>6</sup> (47.1)	(-166.4)	-167.33	-173.7
Nd...	-216.08	(50.3)	(-165.8)	-163.12	-171.4
Sm...	-216.94	52.81	-164.13	-	-
Gd...	-216.97	(54.8)	(-162.2)	-163.01	-168.8
Dy...	-222.92	(56.2)	(-166.7)	-	-166.0
Ho...	-224.78	(56.9)	(-167.9)	-	-164.0
Er...	-226.80	57.57	-169.23	-158.79	-162.6
Y...	-227.72	55.08	-172.64	-161.31	-168.3

<sup>1</sup> Huber and others (3-11).

<sup>2</sup> Montgomery and others (13, 15, 16).

<sup>3</sup> (18, 21).

<sup>4</sup> (1).

<sup>5</sup> From Mah (12) (heat of combustion of Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to CeO<sub>2</sub>) and Huber and Holley (9) (heat of combustion of Ce to CeO<sub>2</sub>). This value represents the hypothetical heat of combustion of Ce to Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

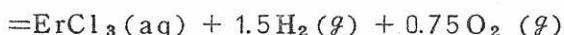
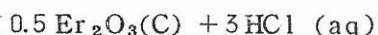
<sup>6</sup> Values in parentheses are estimates.

の生成熱の計算法を説明している。反応(1)および(2)の熱量は本実験で測定された実験値である。反応(3)は本実験の全体のプロセスである。反応(4)および(5)の熱量は National Bureau of Standards Circular 500<sup>17)</sup> から引用したものであり、また反応(6)の熱量は Huber, Head & Holley<sup>4)</sup> の報文の値である。反応(3)～(6)から反応(7)を得、塩化エルビウムの生成熱を求める。その値は  $-237.94 \pm 0.56$  kcal/mole である。

Table 5. で Er の溶解熱<sup>18)</sup> より塩化エルビウムの生成熱を計算する方法を説明する。反応(1)は Er の塩酸への溶解熱をあらわす。この場合塩化エルビウムおよび塩酸は無限希釈に外挿した。この値は Spedding & Flynn<sup>18)</sup> によって報告され、水和した Er イオンの生成熱と同じになる。反応(2)では無限希釈における塩化エルビウムの溶解熱をあらわす。この反応熱は本実験における溶解熱の実測値と Spedding<sup>19)</sup> らによつて報告されている希釈熱から計算される。(3)の反応熱は National Bureau of Standards Circular 500<sup>17)</sup> からとつたもので、水和した塩素イオンの生成熱の 3 倍に等しい。(1), (2)および(3)を組合せて(4)を得る。これより塩化エルビウムの生成熱が得られる。この値は  $-227.40 \pm 0.46$  kcal/mole である。

溶解熱や燃焼熱から計算した塩化エルビウムと塩化イットリウム<sup>16)</sup> の生成熱の間には大きな開きがあるので、これらのデータの一貫性を再検討するには有益である。

Table 6. に示されたデータは同じ研究者によつて測定されたものである。この表におけるすべての溶解熱は Spedding<sup>19), 20)</sup> らによつて測定された希釈熱を用いて無限希釈に外挿したものである。溶解熱から燃焼熱をひいたものは次の反応の反応熱である。



これは無限希釈した場合の酸化エルビウムの溶解熱の外挿値および水の生成熱から計算出来る。

La, Ce, Nd および Gd について Huber<sup>3)～11)</sup> らのデータは Spedding らのデータとよく一致している。Bommer & Hohmann<sup>1)</sup> の値は  $6 \sim 8$  kcal/mole ほど負に大きい。これは Bommer らの用いた金属はおそらくカリウムが混入していたのであろう。しかし Dy, Ho, Er, Y では、くいちがいが大きい。燃焼熱から得た溶解熱は Bommer & Hohmann<sup>1)</sup> の値よりもさらに負に大きい。いずれの (Spedding, Bommer) 溶解熱の値をみてもランタニド系列においては金属の原子番号が増加するに

つれ正に近くなる。(負に小さくなっている。) YはGd, Er の間のどこかに入る。燃焼熱より計算した溶解熱は La から Gd まではこの傾向がみられるが、それからは逆になり、原子番号が大きくなるにつれ負に大きくなる。Yの溶解熱は、他のすべてのランタニドよりも負となる。

Dy, Ho, Er およびYに至る Huber らの値と、Spedding らの値の差異については何故こうなるかはよくわからない。酸化物の溶解熱の場合はこのようなくいちがいは著るしくはない。と云うのは酸化物は金属よりも純粋にしやすいからである。酸化物の溶解熱をはかる場合の最もおこりうる誤差は水分およびCO<sub>2</sub> など不純物にもとづくもので値を正の方にずらせる。これによりくいちがいのみかけの値を小さくするのであろう。

金属の溶解熱には大きな誤差が伴っている。これは測定に用いた金属の中の非金属の不純物たとえば、H<sub>2</sub>, C, N<sub>2</sub> などについて分析していないからである。しかしながら Bommer & Hohmann<sup>1)</sup> が用いた金属にKを含んでいたとしても、なぜ重希土およびYの場合もつと大きく正にずれるのか説明はむずかしい。

Huber<sup>3)~11)</sup> らが燃焼熱の研究に用いた金属については、金属および非金属の不純物の分析がしてあり、大体他の実験の場合と本質的に同じ方法がとられた。Yb<sup>3)</sup> についての測定のあとで Dy の測定を再び数回行つた。故に熱測定から来る両者の燃焼熱の実測値の間に大きなちがいはありそうにもない。もしこれらの値が誤差をもつとすれば、それはたぶん検出出来なかつた 不純物によるものだろう。

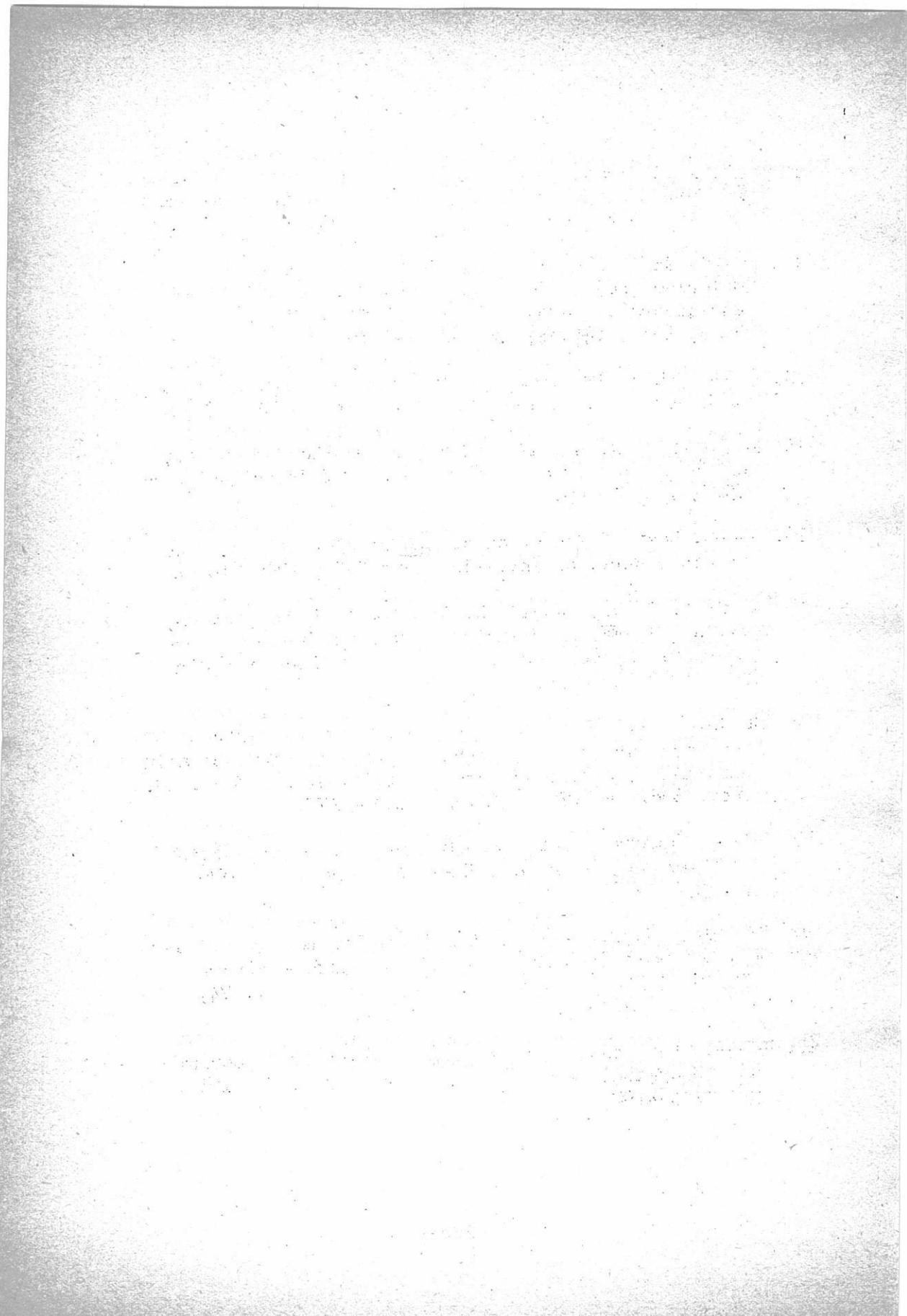
### 結論

重希土金属およびYの溶解熱と燃焼熱には相互に一貫性がない。これはたぶん検出できなかつたり定量できなかつた不純物によるものであろう。

文 献

1. BOMMER, H., AND HOHMANN, E. Zur Thermochemie der seltenen Erden. I. Die Lösungswärmen der Metalle der seltenen Erden. (On the Thermochemistry of the Rare Earths. I. The Heats of Solution of the Rare-Earth Metals.) Ztschr. anorg. allgem. Chem., vol. 248, 1941, pp. 357-372. (German)
2. ——. Zur Thermochemie der seltenen Erden. II. Die Lösungs- und Bildungswärmen der wasserfreien Chloride der seltenen Erden. (On the Thermochemistry of the Rare Earths. II. The Heats of Solution and of Formation of the Anhydrous Rare-Earth Chlorides.) Ztschr. anorg. allgem. Chem., vol. 248, 1941, pp. 373-382. (German)
3. HUBER, E. J., HEAD, E. L., AND HOLLEY, C. E. The Heats of Combustion of Dysprosium and Ytterbium. Jour. Phys. Chem., vol. 60, 1956, pp. 1457-58.
4. ——. The Heat of Combustion of Erbium. Jour. Phys. Chem., vol. 60, 1956, p. 1582.
5. ——. The Heat of Combustion of Yttrium. Jour. Phys. Chem., vol. 61, 1957, pp. 497-498.
6. ——. The Heat of Combustion of Holmium. Jour. Phys. Chem., vol. 61, 1957, pp. 1021-1022.
7. HUBER, E. J., AND HOLLEY, C. E. The Heat of Combustion of Neodymium. Jour. Am. Chem. Soc., vol. 74, 1952, pp. 5530-5531.
8. ——. The Heat of Combustion of Lanthanum. Jour. Am. Chem. Soc., vol. 75, 1953, pp. 3594-3595.
9. ——. The Heat of Combustion of Cerium. Jour. Am. Chem. Soc., vol. 75, 1953, pp. 5645-5647.
10. ——. The Heat of Combustion of Gadolinium. Jour. Am. Chem. Soc., vol. 77, 1955, pp. 1444-1445.
11. HUBER, E. J., MATTHEWS, C. O., AND HOLLEY, C. E. The Heat of Combustion of Samarium. Jour. Am. Chem. Soc., vol. 77, 1955, pp. 6493-6494.

12. MAH, A. D. Heats of Formation of Cerium Sesquioxide and Bismuth Sesquioxide by Combustion Calorimetry. Bureau of Mines Rept. of Investigations 5676, 1961, 7 pp.
13. 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.
14. ----. Thermodynamics of Rare-Earth Compounds. Bureau of Mines Rept. of Investigations 5468, 1959, 23 pp.
15. MONTGOMERY, R. L., AND HUBERT, T. D. Thermochemistry of Samarium. Bureau of Mines Rept. of Investigations 5525, 1959, 8 pp.
16. ----. Heat of Formation of Yttrium Chloride. Bureau of Mines Rept. of Investigations 5659, 1960, 10 pp.
17. 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.
18. 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.
19. ----. Integral Heats of Solution of Some Rare-Earth Trichlorides. Jour. Am. Chem. Soc., vol. 76, 1954, pp. 1477-1480.
20. 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. 2781-2783.
21. ----. Thermochemistry of the Rare Earths. I. Cerium and Neodymium. Jour. Am. Chem. Soc., vol. 74, 1952, pp. 4195-4198.



中華人民共和國鹽業總局

(五十年代中期—六十年代初)

溶融鹽委員會記

中華人民共和國鹽業總局

第一屆全國鹽業委員會

烏魯木齊市，1956年1月1日—1958年1月1日

中國鹽業公司烏魯木齊分公 司

烏魯木齊市

烏魯木齊市

烏魯木齊市

烏魯木齊市

烏魯木齊市



高  
純  
度  
,

## 酸化マグネシウム (Calcinea Magnecia)

1. 医薬用
2. 工業用

ゴム  
窯業  
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  
大阪市北区梅之上町38藤ビル電話(361)9736(341)8451  
工場 高松・屋島・坂出

## 白金・金・銀 その他貴金属一般

塊・鉢・線・管・理化学用器具・各種電気接点  
理化学用器具 製作加工迅速

株式会社  
**山崎商店**

京都市中京区柳馬場蛸薬師下ル  
TEL 京都 ②2 168-6260

## 第20回溶融塩委員会記

第20回溶融塩委員会は、昭和37年11月30日、12月1日の両日大阪にて開催された。第1日は住友電気工業株式会社大阪製造所を見学、同夕大新樓にて懇親会を開いた。第2日は阪大工にて研究発表討論会および特別講演が行なわれた。

第1日 11月30日(金)

### 工場見学

住友電気工業株式会社大阪製造所

### 懇親会

大新樓

第2日 12月1日(土)

### 講 議

溶融珪酸塩中のイオンの輸率について

阪大工 足立 彰 ○ 荻野 和己

### 文献紹介

Reference Electrodes in Nonaqueous Solutions

by G.J.Hills

(非水溶液における照合電極)

大府大 林 忠夫

### 特別講演

帰 朝 談

京大工 渡辺 信淳

### 昼 食

### 新入会員紹介

松下電器産業株式会社 中央研究所

### 研究発表討論会

溶融塩の粘性に関する研究 第1報 (NaCl-KCl-LiCl系)

京大工 西原清康 松村嘉高 朝木善次郎

イオン性液体の構造 II. アルカリ・ハライド

日本原研 古川和男

バリリウム鍍金について

日本碍子(株)研究所 阿部光伸 ○中村孝夫

特別講演

ガラスの溶融過程に関する諸問題

(第6回 国際碍子会議の研究報告より)

京大工 功刀雅長

研究発表討論会

熱線法による熱伝導度の迅速測定

京工繊維大 上井 熱 福井雅男

## 第 20 回 委員会出席者名

林 忠 夫 (大 府 大)	金 谷 泰 宏 (大阪曹達)
古 川 和 男 (日本原研)	小 松 昭 利 (昭和電工)
福 井 氏 (上井委員代理) (京工繊維大)	難 波 正 三 (住友化学)
功 刀 雅 長 (京 大 工)	中 村 孝 夫 (日本碍子)
森 山 徐一郎 ( " )	西 脇 英 司 (日本曹達)
荻 野 氏 (足立委員代理) (阪大工)	仁 加 保 幸 雄 (大阪曹達)
佐 野 忠 雄 (阪 大 工)	持 田 好 晴 (森田化学)
品 川 瞳 明 ( " )	大 橋 渉 (帝 入)
塩 川 二 朗 ( " )	千 田 収 (古河マグネシウム)
杉 三 原 氏 (伊 藤 委員代理) (九大工)	平 敏 雄 (日本製鋼)
田 村 英 雄 (阪 大 工)	武 繩 主 一 (日本カーボン)
渡 辺 信 淳 (京 大 工)	徳 田 晋 吾 (大阪曹達)
山 手 有 ( " )	矢 野 友 三 郎 (昭和電工)
渡 辺 治 (東 北 大)	吉 田 才 次 郎 (住金溶接棒)
明 石 氏 (久 松 委員代理) (東大工)	米 山 宏 (松 下 中 研)
柳 田 彦 次 (新日本金属化学)	
秋 山 享 (大阪金属)	
渡 辺 直 彦 (三菱金属)	
平 井 竹 次 (松下中研)	
磯 部 龍 雄 (昭和電工)	
内 田 昌 三 (住友化学)	
金 子 誠 治 (八幡溶接棒)	

## 実行・抄録合同委員会

昭. 37.11.30 10:00~12:30

於・阪大工・中会議室

昭和37年11月30日 第20回委員会開催に先立ち、実行、抄録合同委員会を開き、次の諸事項について協議した。

- 1) 昭和37年度事業報告
- 2) 昭和38年度事業予定

委員会回数	日時	地区	場所
第21回	22月	大阪	阪大工
22	5月	京都	京大工又は京都会館
23	8月	大阪	阪大工
24	11月	(名古屋)	

- 3) 昭和38年度、役員選出の件

次年度役員を次のごとく選出し、第21回委員会の総会に承認を得ることに決定。

委員長 石野俊夫 (阪大)

副委員長 柳田彦次 (新日本金属化学)

友成忠雄 (横国大) 吉沢四郎 (京大)

実行委員 学界 業界

有森毅 (京工繊維大) 江頭二三男 (橋本化成)

井上嘉亀 (神大) 堀子恒雄 (日本曹達)

小島林平 (信大) 石崎敬三 (八幡溶接棒)

功刀雅長 (京大) 貴田勝造 (日本碍子)

向坊隆 (東大) 松尾吉郎 (住友化学)

久松敬弘 (東大) 中田弘 (鉄興社)

向正夫 (東工大) 正親町栄彦 (昭和電工)

西原消康(京大) 武繩主一(日本カーボン)  
早川保昌(埼玉大) 藤田栄一(住友金属鉱山)  
田村英雄(阪大) 平敏雄(日曹製鋼)  
渡辺信淳(京大)

抄録委員

有森毅(京工機維大) 足立彰(阪大)  
佐野忠雄(阪大) 品川睦明(阪大)  
山手有(京大) 森山徐一郎(京大)  
端野朝康(京大) 倉知三夫(京大)  
林忠夫(大府大) 桐原朝夫(名大)  
林禎一(名工試) 高橋正雄(横国大)  
塩川二朗(阪大)  
事務局 塩川二朗(阪大)

4) “溶融塩”の内容について

印刷費節減の意味で“関係外国雑誌目次”の項を廃止

5) “ニュース”的取扱について

事務局

経費の問題、投稿の状況から定期的出版は困難なため不定期刊行とする。

出版については事務局一任。

6) “溶融塩物性表”出版について

a) 状況報告

初稿グラ刷殆んど完了

電気化学協会会长武井氏より“溶融塩物性表出版にあたつて”的原稿を頂く。

b) 調達金

c) 予約数 } 共に申込件数少なく、再度依頼状を発送する。

d) 寄付、広告

製品紹介の項を巻末に設け、出来るだけ集める。

1頁 1000円

2頁以上の時は 900円/頁

本文1000字。写真一枚程度で1頁(A5判)

e) “物性表”寄贈先について事務局案を提示。

7) 電気化学便覧改訂版の出版について

編集幹事から

3. 電気化学定数の中に新しい項目として

3.1.1 溶融塩関係の定数

の執筆依頼があり、この件について協議の結果、出来るだけ協力することに決定、

詳細は、事務局で問合せの上、“物性表”執筆者に連絡することとした。

8) 電気化学協会編集委員の件

事務局担当の関係上、塩川委員が引き続き留任することに決定。

### 実行・抄録合同委員会出席者名

石野俊夫(阪大工)

柳田彦次(新日本金属化学)

佐野忠雄(阪大工)

田村英雄(阪大工)

桐原朝夫(名大工)

渡辺信淳(京大工)

山手有(京大工)

端野朝康(京大工)

幸塙善作(京大工)

井原将昌(京工織維大)

松村嘉高(京大工)

塩川二朗(阪大工)

古川和男(日本原研)

荻野和己(阪大工)

井上良彦(日本カーボン)

金子誠治(八幡溶接棒)

## 事務局ニュース

37. 12. 4. 電気化学協編集委員会

文部省大学学術局情報主任官室を訪問 "溶融塩物性表" 出版に当り、卷末に製品紹介欄を設ける件につき当委員会の希望をのべ、了承を得る。

12. 25. 溶融塩物性表の製品紹介欄寄稿依頼状の第一次発送

38. 1. 12. 同第二次発送

1. 19. 松下電器産業中央研究所を訪問。天野、平井委員を通じ松下電子工業梯高根工場の見学を申込み、承諾を得る。

1. 21 京大 森山、渡辺、山手委員等と会合、製品紹介欄寄稿の依頼の件につき打合せ。

化学同人 曽根氏と物性表出版について打合せ

1. 23 京大 吉沢委員来局、第22回溶融塩委員会の大要につき打合せ  
第22回溶融塩委員会

5月24日(金)

京大工

25日(土)

工場見学、懇談会………寿屋山崎工場

1. 25 製品紹介寄稿依頼状第三次発送

第21回委員会プログラム発送

2. 4. 電気化学協会 編集委員会

溶融塩に関する特集号出版について編集委員と大要を打合せ

2. 8 石野委員長は阪大工照井教授および寿屋本多常務を通じ第22回溶融塩委員会の工場見学及び懇親会開催について依頼

2. 9 寿屋より上記の件について内諾を得る。

お知らせ

河村和孝委員

科学技術庁原子力局の命により米国プリンストン大学化学教室に客員研究員として  
出張

出張先 c/o Dr. Richard W. Laity Frick Chemical  
Laboratory Princeton University Princeton,  
New Jersey, U.S.A.

留守宅 横浜市南区弘明寺町233

河村文一方 河村久子

Tel. 横浜(73) 5263

---

## 第6卷 溶融塩 第1号

昭和38年2月15日印刷

昭和38年2月20日発行

大阪大学工学部応用化学教室内

編集兼  
発行者 溶融塩委員会

塩川二朗

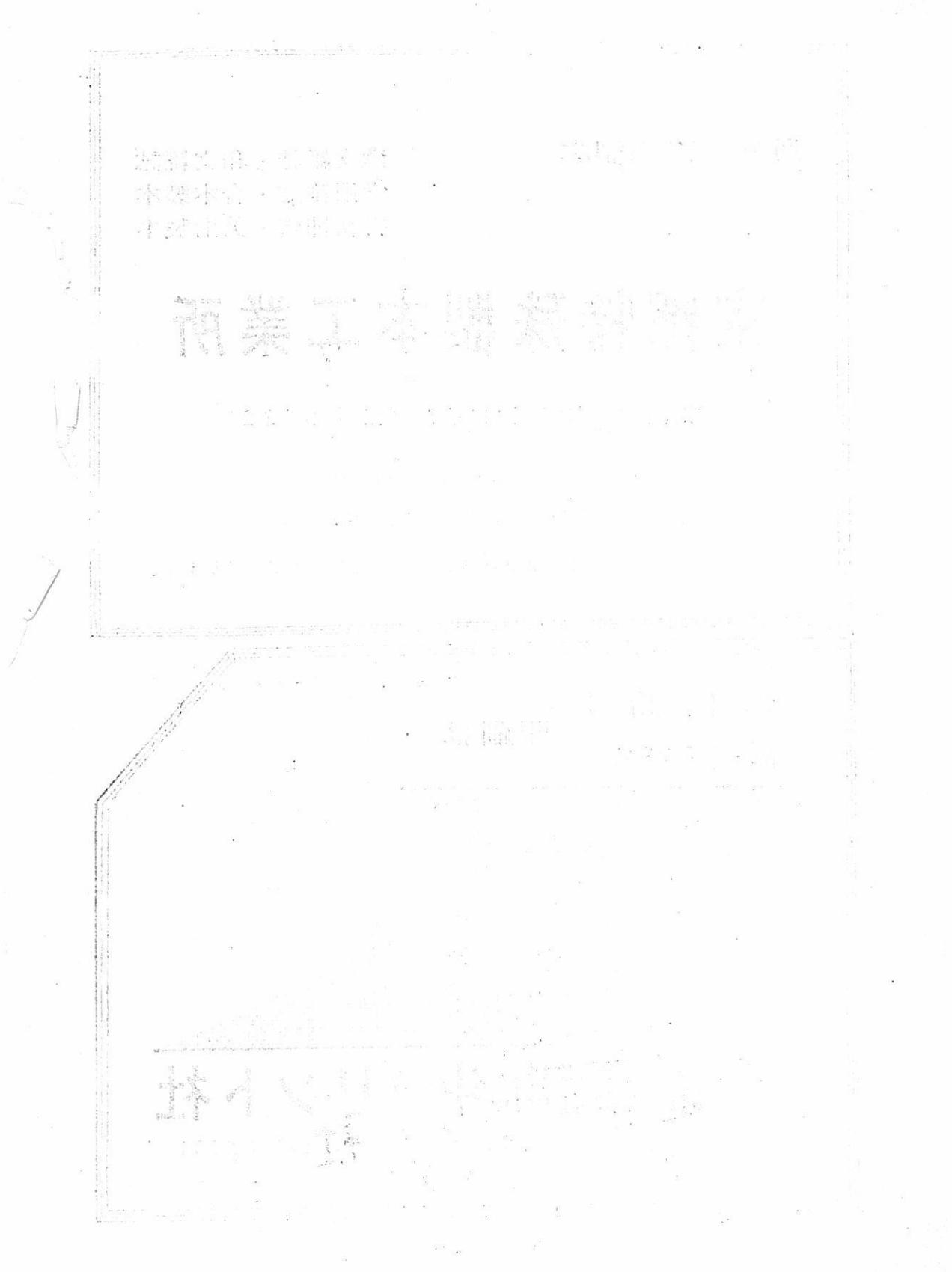
京都市左京区川端通今出川下ル

印刷所 北斗プリント社  
京都(77)0231

大阪大学工学部応用化学教室内

発行所 溶融塩委員会  
大阪(351)6351~7

---



通称・京都製本

欧文雑誌・和文雑誌  
学術雑誌・合本製本  
書籍補修・美術製本

# 京都特殊製本工業所

京都市左京区田中樋ノ口町57 電話 ⑦ 3582

(市バス・北白川仕伏町行樋ノ口町停前)

(京都大学理学部物理学教室北隣)

⑦ 3582番へお電話いただければ直ぐ参ります。

学位論文 印刷は…  
講義テキスト

有限会社 北斗プリント社

京都市左京区川端今出川下ル TEL (7) 0231



## 特徴・用途

エ レ マ

発 熱 体

抵 抗 体

ノ ズ ル

最高使用温度  $1600^{\circ}\text{C}$   
発熱容量大 (ニクロム線の10倍)  
無誘導抵抗 ( $5\sim100,000\Omega$ )  
コットレル収?  
水銀整流器、充電抵抗  
超硬質、耐摩耗大 [鉄物の数十倍]  
サンドブラスト、ロケット

高級耐火物  
ダルマイト

A [電融アルミナ質]

耐火度 SK38以上  
熱間強度大、化学的強度大  
炉用内張煉瓦、ソルトバス用内張  
煉瓦

高級耐火物  
ダイヤライト

C [炭化珪素質]

耐火度 SK40以上  
耐スボーリング性大  
熱伝導大 (シャモットの10倍)  
マップル炉床板

電 气 炉

エ レ マ 炉

ニ ク ロ ム 炉

ガス 雰 囲 气 炉

保 護 ガ 斯 発 生 炉

発熱体エレマ、熱効率高  
温度調節簡単 ( $500\sim1500^{\circ}\text{C}$ )

発熱体ニクロム  
低温用各種炉 ( $\sim1000^{\circ}\text{C}$ )

単体並びに変性ガスによる各種炉  
光輝焼入、焼鉈、渗炭、窒化及び  
蠍付用  
調整雰囲気各種発生装置



# 東海高熱工業株式会社

本社 東京都千代田区神田旭町2 (電251-5131(代))

営業所 大阪市東区南本町2の18 (明治屋ビル) 大阪営業所 (電26-2465, 7513)  
(名古屋) (福岡) (広島) (東北) (仙台)

工場 京都市南区唐橋経田町40 京都工場 (電5-5362,9922)  
(名古屋)

各種自動制御盤・設計製作



## 千野・計装用温度計

電子管式自動平衡温度計  
熱電・抵抗・光・輻射温度計  
オートメーション機器



## 上島・材料試験機

ゴム・プラスチックス・塗料試験機  
ショッパ式抗張力試験機  
U-F式ロータメータ



## 日立理化学機器

日立分光光電光度計  
日立ガスクロマトグラフ  
日立～堀場pHメータ

株式会社

# 北濱製作所

**KITAHAMA WORKS, LTD.**

代表取締役 青井捨三

本社／大阪市東区北浜3丁目30 TEL (23) 1097・4701

分室／大阪市東区船越町2丁目39 TEL (94) 0034・3516

新居浜出張所／新居浜市敷島通6丁目 TEL 3980

岩国出張所／岩国市麻里布中通57 TEL (2) 0831