

# 溶融塩

1963. 8      Vol. 6, No. 3

溶融塩委員会

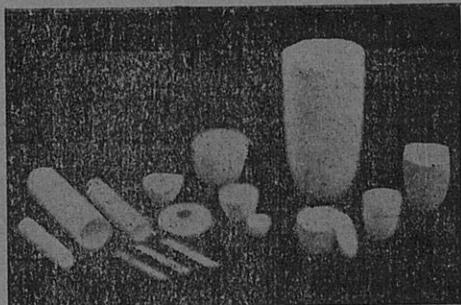


の SSA 磁器



## SSA アルミナ磁器

SSA アルミナ磁器は、純アルミナ磁器ジンテルコ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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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 高温にお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 %                    | $\text{Al}_2\text{O}_3 > 95$<br>$\text{SiO}_2 < 5.0$              | $\text{Al}_2\text{O}_3 > 93$<br>$\text{SiO}_2 < 7.0$ | $\text{Al}_2\text{O}_3 > 99.5$<br>$\text{SiO}_2 < 0.3$ |
| 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<br>$\text{kg/cm}^2$ | 7000  | 7000   | —  |
| 熱膨脹係数<br>(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<br>アルカリ熔融用坩埚<br>硝子研究用坩埚<br>パイロメータ用保護管・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<br>サンドblast用ノズル・その他               | 冶金研究用坩埚・ポート<br>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

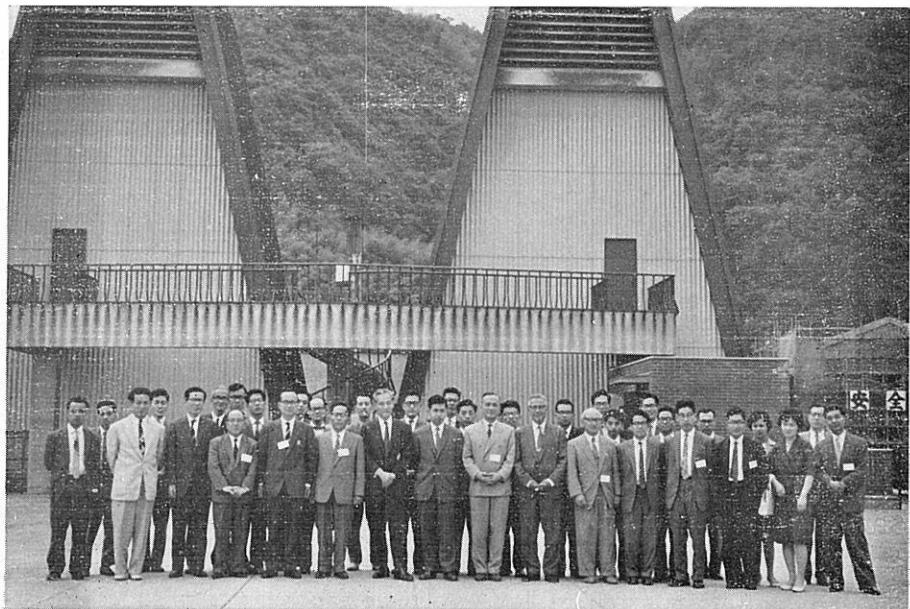
|       | 塩酸 35% | 硫酸 96% | 硝酸 63% | 苛性ソーダー 20% | クローム酸ソーダー 20% |
|-------|--------|--------|--------|------------|---------------|
| 減量率 % | 0.03   | 0.02   | 0.04   | 0.10       | 0.04          |

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。

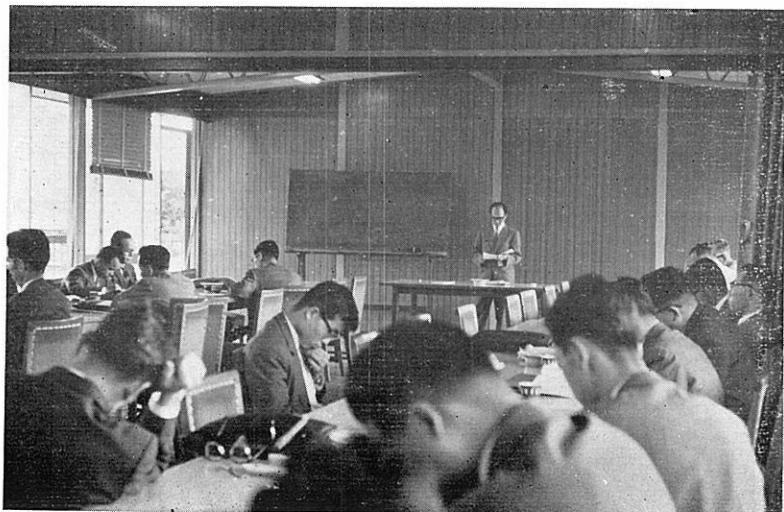
日本化学陶業株式会社

大阪市東区北浜3丁目3 Tel 大阪 (23) 1414

第22回 溶融塩委員会 (昭和38年5月)



(於 サントリー株式会社山崎工場)



(会 場 風 景)



## 目 次

|   |     |
|---|-----|
| ○ Chemical Abstract 1962年 Vol. 57, №12~15 ..... | 435 |
| 1963年 Vol. 58 №1~5までの抄録                         |     |
| ○ 研究報告・特別講演 .....                               | 533 |
| ○ 文 献 紹 介 .....                                 | 645 |
| ○ 溶融塩委員会記 .....                                 | 665 |

# 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<sup>kg/cm<sup>2</sup></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

# 第23回溶融塩委員会プログラム

〔期日〕 昭和38年8月28日(水)

〔会場〕 横河電機製作所 大阪支店 会議室

大阪市北区梅田八番地

新阪急ビル十階 Tel. (361) 2251 7138

〔申込期日〕 昭和38年8月10日(土)

〔参加費〕 業界 ₩ 1,200, 学界 ₩ 600

8月28日(水)

## 開会の辞

### 研究発表討論会

10:00～10:30 ケイ素と四塩化チタンの不均一化反応

阪大工 石野俊夫・松本昭

10:40～11:20 溶融塩電解に依る $UO_2$ の製造(第2報)

三菱金属鉱業K.K.(研) 浜辺直彦

## 特別講演

11:30～12:30 仮題 “帰朝談”

阪大工 佐野忠雄

## 昼食

### 研究発表討論会

13:30～14:00 ゼノタイムの分解条件について

阪大工 石野俊夫・塩川二朗・足立吟也

14:10～14:40 溶融塩化物溶媒中でのE-pO<sup>2-</sup>図とその $UO_2$ 電解への応用

東大工 増子昇・岡田雅年・久松敬弘

## 休憩

### 事務報告

研究発表討論会

15:10～15:50

ガラス化反応過程における固相反応について—鉛ガラスの  
ガラス化反応

京大工 功刀雅長。山手有

特別講演

16:00～17:00

仮題“溶融塩電気化学の基礎的研究について”

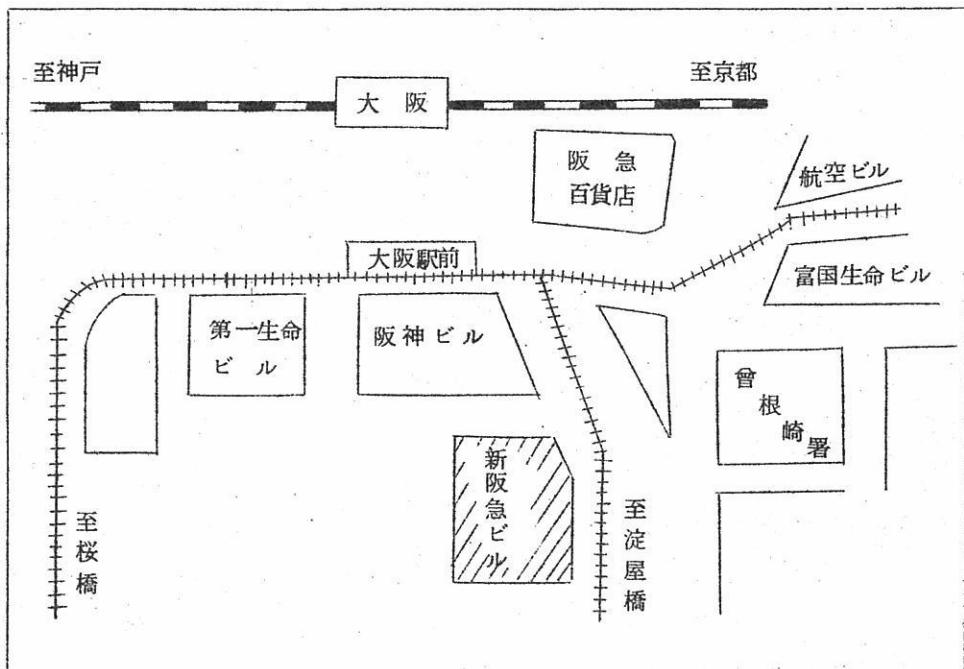
横国大工 高橋正雄

懇親会

15:30～17:00

於 レストラン パレス

(新阪急ビル 12階)



送金方法

三和銀行 網島支店

普通預金通帳 No. 1172

溶融塩委員会 塩川二朗

Chemical Abstract 1962年 Vol.57

NO.12~13, 1963年 Vol.58 NO.1~5

抄 錄 目 次

|                               |     |
|-------------------------------|-----|
| 1. 理論, 物性, 測定法 .....          | 437 |
| 2. アルミニウム .....               | 466 |
| 3. アルカリ, アルカリ土 .....          | 473 |
| 4. Be, Ti, Zr, He .....       | 483 |
| 5. B, Si, Nb, Ta, V, In ..... | 495 |
| 6. RE, Th, U .....            | 502 |
| 7. ハロゲン .....                 | 516 |
| 8. 耐火物, 硝子, Slag .....        | 520 |
| 9. その他 .....                  | 524 |

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.

# 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、引き続き金属ベリリウム・酸化ベリリウム等の開発を行ない、ベリリウム工業のパイオニアとして多方面に亘る研究を続けている

### ベリリウム主要製品

当社はベリリウム関係製品として次のものを生産している

ベリリア磁器（酸化ベリリウム）  
ベリリウム銅母合金・鋳鍛造用合金  
ベリリウム銅各種鋳造製品  
金属ベリリウム

### ベリリア磁器の特長と用途

ベリリア磁器は次の特長を持っている

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

ベリリア磁器はこのような多くの特長を備えているので、高純度金属熔解用ルツボ、熱電対保護管、半導体部品や真空管部品などの電子機器部品、ロケット噴射孔さらには電子炉の反射材・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      | 9.95~9.99  |
| 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

## 1. 理論，物性，測定法

### A

希土類及びイットリウム柘榴石におけるエネルギー準位の熱量の決定

(C.A. 14499e)

A.Brooks Harris and Horst Meyer; Phys.Rev.127, 101-18 (1962)

Y, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu を含む鉄, 柘榴石の熱容量を  
1.3 °～20.6°K の間で測定し, 热量的に決定した。エネルギー準位を光の吸収及び  
磁性のデータから引用した値と比較した。

溶融塩混合物の過剰自由エネルギー及び混合熱 (C.A. 14500f)

Milton Blander; J.Chem.Phys. 37, 172-3 (1962)

溶融塩混合物の過剰自由エネルギー及び混合熱に対する Reiss = et al.

(CA 57, 6696a) の変動理論の3次項, 4次項を計算した。

Reiss の値より大きいもつと一般的なカチオン-アニオンの相互作用を有する溶  
融塩に対して式を誘導することができた。

溶融塩化物中における白金陰極への  $Mn^{++}$ ,  $Fe^{++}$ ,  $Sn^{++}$  のポーラログ  
ラフ的還元の速度 (C.A. 14879 i)

V.V.Kuz'movich; Akad Nauk Ukr.SSR, inst.Obshch. i  
Neorgan.Khim. 1962, 30-40

溶融塩化物中 710 °C で  $MnCl_2$ ,  $FeCl_2$ ,  $SnCl_2$  の白金陰極上へのポーラロ  
グラフ的還元は可逆的である。 $MnCl_2$ ,  $FeCl_2$  の還元波はイルコビツチの式に従  
う。電気化学的過程にある生成物の活量が一定でない場合には,  $E = E_0 + (RT/nF$   
 $\log L_{id-i})$  がなりたつことが証明された。

溶融ビスマス-ビスマストリブロマイドにおける、起電力、ポーラログラフ、クロノポテンシオの研究 (C.A. 14880d)

L.E. ToPoL and R.A. osteryoung ; J.Phys.Chem. 66,  
1587-91 (1962)

C, Bi (N<sub>1</sub>), Bi Br<sub>3</sub> (1-N<sub>1</sub>) || Bi Br<sub>3</sub> (1-N<sub>2</sub>), Bi (N<sub>2</sub>), C のセルに関して E · m.f., ポーラログラフィーの測定を 226, 235, 250, 275, 300, 350°C で行なつた。\*

溶融塩における電極反応の動力学 (C.A. 14881)

Yu.K. Delimarskii (inst.Gen and inorg.Chem., Kiev); Akad.Nauk SSSR, Ural'sk, inst.Elektrokhim., Tr.Vses. Soueschch., Sverdlovsk 1960, 7-21 (Pub.1962)

溶融塩の理論 (C.A. 57, 15813, a)

Donald A Mc Quarrie ; J.Phys.Chem. 66, 1508~13 (1962)

Lennard-Jones-Devonshire の液体理論を 1-1 型の溶融塩に適用し、臨界定数、エントロピーの関係式を導いた。その結果は; T<sub>c</sub> = (12.76/σ) × 10<sup>3</sup>; V<sub>c</sub> = 15σ<sup>3</sup>; P<sub>c</sub> = (149.5/σ<sup>4</sup>) × 10<sup>2</sup>, ここで σ は正負イオンの半径の和である。ΔS<sub>v</sub> (実測値) / ΔS<sub>v</sub> (計算値) = 0.47 ~ 0.70, ΔS<sub>f</sub> (計算値) / ΔS<sub>f</sub> (実測値) = 0.70 ~ 0.91 又は 0.74 ~ 1.44 (これは、実測値の差のためである) 但し, v; 蒸発, f; 溶融を意味する。(\*)

非還元性雰囲気に於ける PuO<sub>2</sub> の揮発性 (C.A. 57, 15819, i)

Stan J.Paprocki 外3名; U.S.Atomic Energy comm. BMI-1591, 14 pp. (1962)

PuO<sub>2</sub> の蒸気圧を空気, Ar, 酸素雰囲気で、蒸発法によつて, 1450 ~ 1775° の温度範囲で測定した。1気圧の酸素中での蒸発に対する ΔH<sub>298</sub>° は, 153, 800 cal/mole である。ガス状 PuO<sub>2</sub> の生成の標準自由エネルギーは ΔG<sub>f</sub>° = -121,000 + 10.7 T cal/mole (1227 ~ 1827°) 酸化又は中性雰囲気に於ける Pu の揮発性は, 1705° で, 腐蝕速度 3 mils/yr. である。(\*)

高温における  $HfCl_4$  の蒸気密度 (C.A. 57, 15820, e)

V.I.Tsirel'nikov 外3名; Dokl.Akad.Nauk SSSR 145,

1081-4 (1962)

$HfCl_4$  の蒸気密度を種々の条件下で測定した。測定は, 定圧 (0.5, 1.0, 1.5 atm) で, 391~1000° の温度範囲ならびに定温 (398, 467, 865°), 100~1240 mmHg の圧力範囲で行なつた。

$Hf^{181}$  で指示された  $HfCl_4$  が使われた。高温, 低圧では, 蒸気は單一分子理想気体として振舞う。圧力を増し (1気圧以上) 温度を下げるとき (昇華温度附近), 凝縮温度附近での非理想気体としての性質のために, 蒸気密度は, 10% 減少した。

液体金属VII. 液体バリウムの密度 (C.A. 57, 15821, b)

C.C.Addison 外1名; J.Chem.Soc. 1962, 3873-6;

液体バリウムの密度を 740~930° で測定した結果, 密度は次式で示された;

$$\rho = 3.476 - (2.14 \times 10^{-4}) t ; \text{ここで } t \text{ は } ^\circ\text{C}.$$

液体バリウムの化学的活性と高温で測定するために, 測定は困難であつた。鋼鉄性の容器と重りを使って, アルキメデス法で行つた。雰囲気としての Ar の精製と液体バリウムによる容器の浸食が考察された。

$K_2CO_3-Na_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3-Li_2CO_3$ ,  $K_2CO_3-Li_2CO_3$  溶融塩系の密度と電導度 (C.A. 57, 15821, e)

G.V.Vorob'ev 他2名; Fiz.Khim.Rasplavlen,Soleiishlakov, Akad.Nauk SSSR, Ural'sk.Filial, Inst.Elektrokhim., Tr.Vses.Soveshch,Sverdlovsk 1960, 135-45

標題の二成分系の混合物の密度を 875° で  $CO_2$  の流れの中で, 温度と成分の函数として測定して次の関係を得た。密度と温度の関係は直線関係を示した。同温度, 異成分の融解塩の密度は, ほぼ直線的に変化するが少し直線からはずれた。これら全ての二成分系において, 混合物が純粋な塩から成っている時は, 体積附加性が維持された。電導度はほぼ温度と直線関係になつた。更に, 添加物の電導度に対する影響を調べた。(\*)

多結晶体アルカリハライドの熱拡散 (C.A. 57, 15827, i)

Donald O.Whittemore; Am.Ceram.Soc.Bull. 41, 513-15  
(1962)

12のアルカリハライドに対して、一次熱拡散係数を20~320°で、抵抗的に加熱される膨脹計を使って決定した。係数は  $(38.3 - 55.5) \times 10^{-6}/\text{deg}$  で、カチオンの大きさに逆比例し、アニオンの大きさに比例する。又、沸点、融点には反比例した。

液体金属の表面張面 (C.A. 57, 15829, e)

V.N.Eremenko; Ukr.Khim.Zh.28, 427-40 (1962)

液体金属の表面張力と他の物理定数、周期律表における金属の位置との相関関係を考察した。最もよい相関関係は融点と昇華熱に対するものであつた。

溶融塩の表面張力 (C.A. 57, 15829, f)

Richard B.Ellis 外1名; U.S.At.Energy.Comm. TID-7622,  
128-36 (1962)

溶融塩の表面張力の格子エネルギー及び分極エネルギーに対する相関関数を提出した。アルカリハライドに関しては良い実験的一致が得られたが二価の金属ハロゲン化合物では、表面エネルギーに対する相関関数はカチオンによって分類される傾向を示した。

NbOCl<sub>3</sub>-NaCl, NbOCl<sub>3</sub>-KCl系の研究 (C.A. 57, 15867, e)

S.A.Shchukarev 外2名; Zh.Neorgan.Khim. 7, 2217-19  
(1962)

NbOCl<sub>3</sub>-KCl系の研究は、融点440°のKNbOCl<sub>4</sub>、及び486°で非相合的に溶融するK<sub>2</sub>NbOCl<sub>5</sub>、融点388, 422°の共融物の存在を示した。

NbOCl<sub>2</sub>-NaCl系は融点430°のNaNbOCl<sub>4</sub>、融点380と410°の共融物から成り立つていた。

共役溶液は760°以上 状態図のNaCl側近くに形成した。

PbO-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 三成分系

(C.A. 57, 15867, h)

Takuro Ikeda; Japan. J. Appl. Phys. 1, 218-22 (1962)

三成分系 PbO-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> で、種々の組成の試料を固相反応によつて作り、X線回折法によつて解析した。そして反応ダイアグラムを提出した。いくつかの化合物 ZrTiO<sub>4</sub>, PbTiO<sub>3</sub>, PbZrO<sub>3</sub> と固溶体 Pb(Ti-Zr)O<sub>3</sub> は既に知られてゐる、他の化合物はここでも見られなかつた。ペロブスカイト型構造の単一相が期待されたよりかなり広い範囲に渡つて、Pb(Ti-Zr)O<sub>3</sub> のまわりに広がつてゐた。これらの相に属する耐火材料試料について、それらの誘電特性、圧電気特性に関して調べた。

UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 系の状態図

(C.A. 57, 15869, g)

N.M.Voronov, 他2名; Tr. Inst. Met. im A.A.Baikova (Stroenie Splavov Nekotorykh Sistem. S Uranomi Toriem) 1961, 467-81

0~51.3 モル% の ZrO<sub>2</sub> を含む UO<sub>2</sub> は 2000° から冷却された試料に対して格子定数が 5.455 から 5.286 Å まで変化する面心立方結晶に基づいた連続的な固溶体を形成した。52.1 から 100 モル% の ZrO<sub>2</sub> までは、ZrO<sub>2</sub> の高温の正方晶格子に基づいた連続的な固溶体であつた。1675° 以下で、13.5 から 8.6 モル% の ZrO<sub>2</sub> を含む固溶体は二つの固溶体に分れた、一つは 13.5 モル% の ZrO<sub>2</sub> を含み、他は (140° で) 8.6 モル% 含んでいた。正方晶形の固溶体の单斜晶形への転移温度は純粋な ZrO<sub>2</sub> の場合の 1040° から 14.0 モル% の UO<sub>2</sub> を含む溶液の場合の 140° まで変化した。

K, Ba と Ti の塩化物の三成分系

(C.A. 57, 15870, b)

M.V.Kamenetskii 外2名; Fiz.Khim.Rasplavlen,Soleiishl-akov., Akad.Nauk. SSSR, Ural'sk.Filial, Inst.Elektrokhim., Tr.Vses.Soveshch,Sverdlovsk.1960, 54-9

KCl-TiCl<sub>3</sub> に対して報告された状態図と一致しなかつた、それ故に、この系を ≤ 40 モル% TiCl<sub>3</sub> の範囲で研究した。共融は 14.8 モル% TiCl<sub>3</sub> で起つた。

3 KCl·TiCl<sub>3</sub> の相合融点は 760° であつた。33 モル% TiCl<sub>3</sub> で非相合的に融

ける $2\text{KCl} + \text{TiCl}_3$  が見られた。又、40%  $\text{TiCl}_3$  で転移点、580°で  
 $\text{K}_2\text{TiCl}_5 \rightleftharpoons \text{Liquid} + \text{K}_3\text{TiCl}_6$  の反応によつて進む転移が見られた。  
三成分系  $\text{KCl}-\text{TiCl}_3-\text{BaCl}_2$  が研究された。 $3\text{KCl} + \text{TiCl}_3 - 2\text{KCl} + \text{BaCl}_2$   
と  $3\text{KCl} + \text{TiCl}_3 - \text{BaCl}_2$  が生じ二成分共融系の性質を示した。 $3\text{KCl}-\text{TiCl}_3$   
が溶融塩  $\text{KCl}$  と  $\text{BaCl}_2$  中に 安定に存在することが確かめられた。

溶融  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$  中のカチオンの輸率 (C.A. 57, 15881, g)

V.I.Malkin 外1名; Zh.Neorgan.Khim. 7, 2277-8 (1962)

溶融  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$  中の  $\text{Na}^+$  と  $\text{K}^+$  の 輸率  $n$  が以前報告した方法によつて決定した。 $n_{\text{Na}} = n_{\text{K}} = 0.53$ ; 和は ~ 1.0 である。これは、電場に於ては、  
珪酸塩におけると同様硼酸塩中に於てもアルカリ金属のカチオンの易動度は溶融塩中の他の全ての備電粒子のそれよりもかなり高いことを示している。

珪酸ナトリウムの溶融塩中に於ける  $\text{Na}^+$  イオンの輸率の測定

(C.A. 57, 15884, c)

B.I.Malkin 外1名; Sb.Tr.Metalloved.i Fiz.Metal., Tsentr.  
Nauchn.-Issled.Inst.Chernoi Met. 6, 311-13 (1959)

溶融珪酸ナトリウム中での  $\text{Na}^+$  イオン の輸率を測定した。その際、放射性  $\text{Na}^{24}$  を含む組成  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  のスラグを使用した。実験は、コランダムのルツボ内で 1000°で行なつた。電極は炭素棒である。これらのスラグ中に於ける輸率は 1 に近かつた。この事実は、珪酸塩中の大きなカチオンの電導性を示している。

溶融状態に於ける硝酸塩及びそれらの混合物の電導度の温度依存性

(C.A. 57, 15885, g)

N.P.Popovskaya 外1名; Zh.Neorgan.Khim. 7, 2237-40  
(1962)

熱的に安定な金属の硝酸塩及びそれらの混合物の比電導度  $K$  を、Markov と Tardsenko の推定を考慮して決定した。 $1/T$  に対する  $\log K$  は、固溶体を形成する次の二成分系に対しては、直線であつた；  $\text{TlNO}_3-\text{RbNO}_3$ ,  $\text{RbNO}_3-\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3-\text{AgNO}_3$  と  $\text{NaNO}_3-\text{NaNO}_2$  わずかのずれが  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$

-NaNO<sub>3</sub> 及び Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-LiNO<sub>3</sub> の系によつて示された。 LiNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub>, LiNO<sub>3</sub>-TlNO<sub>3</sub>; NaNO<sub>3</sub>-RbNO<sub>3</sub> と Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-LiNO<sub>3</sub> の系に於いては  $1/T$  軸に対して凸面であつた。化合物の生成を伴なう系に對しては、  $1/T$  に對する log K は直線でなかつた。

## 二成分系溶融塩の物理化学的解析の新方法 (C.A. 57, 15886 e)

Yu.K.Delimarskii 外1名; Zh.Neorgan.Khim. 7, 2275-7  
(1962)

Pt電極と二成分系溶融塩の境界に於ける電気二重層の構造がこの系の平衡の良い指標であることが示された。 PbCl<sub>2</sub>-KCl と PbCl<sub>2</sub>-NaCl の容量抵抗 X が 540° と液相線の 50° 上の所で決定された。最初の系の組成 C に対する X は 540° に於て 77~52% PbCl<sub>2</sub> の濃度範囲では水平線になつた。液相線の上 50° に於ける等温線は 2 つの共融混合物に相等する C の所を通過した。 (\*)

## 純粋な溶融塩中における輸率 (C.A. 57, 15886, g)

Cesare Sinistri; J.Phys.Chem. 66, 16001-1 (1962)

純粋な溶融塩中のカチオンとアニオンの輸率の意義を論じ、特に参照系の重要性を指摘した。純粋な溶融塩中に於いては輸率は任意の量で速度に対する参照のフレームが決まると自動的に定まることが示された。

## 溶融珪酸塩中のイオンの活量度 (C.A. 57, 15887, a)

G.W.Toop 外1名; Trans AIME 224, 878-87 (1962)

酸性及び塩基性珪酸溶融塩中の珪酸アニオンの会合の程度を決定する問題が二成分及び三成分珪酸スラグにイオン理論を適用するために研究された。一重結合した O, 二重結合した O, 自由 O を含む平衡定数の項で酸性, 塩基性スラグにおける会合は示された。イオンの Gibbs-Duhem 式を使って, 1600° の CaO-FeO-SiO<sub>2</sub> 系中の Fe<sup>++</sup>, Ca<sup>++</sup> と O<sup>--</sup> の活量度とカチオンとアニオンの混合の自由エネルギーを計算した。 (\*)

## 放射線による溶融塩の研究

(C.A. 57, 15887, h)

A.I.Belyaev; Fiz.-Khim., Rasplavlen. Solei i Shlakov,  
Akad.Nauk. SSSR, Vral'sk.Filial, Inst.Elektrokhim.,  
Tr.Vses.Soveshch., Sverdlovsk 1960, 162-76

溶融塩及びそれらの混合物を通過する $\gamma$ 線の吸収の研究から、 $\gamma$ 線の減衰が塩のカチオンとアニオンの原子番号及びそれらの密度と共に増加することが示された。 $\gamma$ 線の吸収と溶融塩及びそれらの混合物の体積電子密度との間にかなりよい一致が得られた。 $\gamma$ 線の吸収と溶融塩系（特にNaF-AlF<sub>3</sub>, LiF-AlF<sub>3</sub>, Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> そして Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>-BaCl<sub>2</sub>）の電子密度との間に十分な一致が見られたが密度との間には見られなかつた。（\*）

## 溶融NaPO<sub>3</sub> 及び Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> に溶解した酸化物の熱力学的性質

(C.A. 57, 15889, e)

Yu.K.Delimarskii 外2名; Fiz-Khim.Rasplavlen. Solei i Shlakov, Akad.Nauk. SSSR, Ural'sk.Filial, Inst. Elektrokhim., Tr.Vses Soveshch., Sverdlovsk 1960, 442-53

溶融Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>に溶解したPbOとBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と溶融NaPO<sub>3</sub>中のPbO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiOの熱力学的性質を電池M1soIn.10<sub>2</sub>の起電力によって720~820°で研究した。過剰の自由エネルギー $\Delta Z_{\text{excess}}$ 及び $\log^1/N$  ( $N$ =モル分率)に対するE等を調べた。PbO及びBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のNa<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>との反応は類似していた。しかし生成した化合物は不安定であつた。Pbのポリホウ酸塩PbO·3Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>はBiのそれよりかなり安定であつた。（\*）

## Mg-Al系の融解液の熱力学的性質

(C.A. 57, 15891, h)

V.N.Eremenko 外1名; Ukr.Khim.Zh. 28, 462-2 (1962)

AlとMgに対する,  $a$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta F$  (excess)=4.576 T log (a/N)とMgのN(モル分率) 0.1から0.8までのMg-Al混合物に対する $\Delta F$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta F$  (excess),  $\Delta S$  (excess)= $\Delta S - R(N_{\text{Mg}} \ln N_{\text{Mg}} + N_{\text{Al}} \ln N_{\text{Al}})$ , と起電力測定によって決定された $-\Delta H$ を与えた。この系は理想からわずかにずれていた。

$\Delta F$  (excess),  $\Delta S$  (excess) と  $\Delta H$  の最大値は Mg の 0.4 モル分率で,  
140 cal/mole, 0.30, -415 cal/mole であつた。

### 溶融硫酸水素カリウムのラマンスペクトルの研究と $S_2O_7^{--}$ 基の振動数

(C.A. 57, 16005, d)

G.E.Walrafen 外 2 名; J.Chem.Phys. 37, 662-70 (1962)

300~700° における溶融  $KHSO_4$  のラマン強度及び振動数から,  
 $2HSO_4^- \rightarrow S_2O_7^{--} + H_2O$ ;  $S_2O_7^{--} \rightarrow SO_4^{--} + SO_3$ ; の反応を確  
認した。融点から 620° の温度範囲で得られた  $HSO_4^-$  イオンのラマン振動数と分極  
をそれの水溶液の場合と比較した。観測された差を H 結合の項で論じた。~620° で  
得られた溶融  $KHSO_4$  のラマンスペクトルから  $S_2O_7^{--}$  の振動数を与えた。(\*)

### アルカリハロゲン化物の固溶体に於ける核四極子相互作用

(C.A. 57, 16020, c)

T.P.Das; Phys.Rev. 127, 1063-76 (1962)

稀薄アルカリハロゲン化物固溶体における核四極子相互作用を，“溶質イオンの周  
りのイオンの緩和効果及び分極に関する”前の論文の計算結果(CA.57, 13240f)  
を使って研究した。固溶体  $NaCl-Br$ ,  $NaBr-Cl$ ,  $KBr-Na$  に於ける核磁気  
共鳴スペクトルの一次, 二次効果に関する実験データーを  $Na^+$  と  $Br^-$  イオンに対する  
非遮蔽効果係数の計算値を使って説明した。更にイオンの電子分極を調べ, 他の文  
献の実験値及び計算値の結果と比較した。(\*)

### 回転及び定常白金電極上の銀のイオン電荷のポーラログラフィー的決定

(C.A. 57, 16323, g)

N.G.Chovnyk; Polyarografiya Rasplavlen.Solei, Akad.  
Nauk Ukr. SSR, Inst. Obshch i Neorgan.Khim 1962.  
51~8

$ZnSO_4-NaCl-KCl$  三成分系共融混合物中の Ag のポーラログラフを 340°  
~65° で調べた。電解槽の構成は次のようにある; Ag |  $ZnSO_4-KCl-NaCl$ ,  
AgCl(3重量%) | ラスベスト |  $ZnSO_4-KCl-NaCl$ , AgCl (x 重量%) | Pt.

印加電位が 0.27 V/min よりも速く変化した時、定常白金電極で得られた曲線は十分発達した最大を示した。回転白金電極で測定された電流は回転数と溶融塩の温度に依存した。電位電流曲線の解析から、電極反応は可逆で Ag は電極で  $\text{Ag}^+$  として反応することが示された。

溶融電解塩のオツシログラフ的研究 (C.A. )

O.V.Gorodis'kii 外2名; Fiz.Khim.Rasplavlen.Solei i Shlakov,Akad.Nauk. SSSR, Ural'sk.Filial,Inst. Elektrokhim., Tr.Vses.Soveshch Sverdlovsk 1960, 317-26

電流電圧曲線を微分曲線；  $d\varphi/di$  に対する  $i$  ,  $d\varphi/di$  に対する  $\varphi$  ,  $di/d\varphi$  に対する  $\varphi$  そして(回路を変えることによって)  $t$  に対する  $\varphi$  又は  $t$  に対する  $d\varphi/dt$  曲線として記録した。この低周波ポーラロ法では分極曲線は、与えられた変数の時間の一次変化に依存しなかつた。時間的な電極電位の変化を二重層の容量  $C$  を計算するのに使って次式を導いた；  $t = \text{const} - C(\varphi_c/i) \ln(\varphi_c - \varphi)$  。更に電子線オツシログラフで溶融塩中の Pb , Zn , Ag , No , Cd , の拡散係数を決定した。

(\*)

固態および液態の元素の性質を研究するための中性子分光器の使用

(C.A. 28 )

M.M.Bredov ; U.S.At.Energy Comm. AEC-tr-4879, 195-8 (1960)

中性子分光器の使用法について多くの指示を与えており、これにより解明される、あるいは研究される問題としては、固体の磁気的構造、結晶の微細構造、Phonon の分光、通常の振動分散方程式、および液体の Phonon Rath の長さ； Short-range dynamics、臨界点近くの液体の動き、固体の磁気的動力学、結晶の欠陥に関することがあげることが出来る。

溶融塩の表面張力 (C.A. 39)

N.K.Voskresenskaya 他2名; Fiz.Khim.Rasplavlen. Solei

i Shlakov, Akad. Nauk SSSR, Ural'sk. Filial, Inst.  
Elektrokhim., Tr. Vses. Soveshch., Sverdlovsk 1960, 152  
-61 (Pub. 1962)

塩類と錯塩系に関する文献値を Semenchenko の理論と状態図との関係から論議した。表面張力の理論値を 15 の混合物について計算した。その値は理想値より負の偏倚を示す。BaCl<sub>2</sub>-NaCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaBr に対する等温度における表面張力を決定した。多くの系に対する等温度における値は Reshetnikov の加算方程式によつて適当に表わされる。吸着は Gibbs の方程式によつて計算される。

BaCl<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 融体中で Ba<sup>++</sup> と K<sup>+</sup> が優勢であり, BaCl<sup>+</sup> と KSO<sub>4</sub><sup>-</sup> は弱い。

#### 金属溶液の一定温度および各種温度における表面張力 (C.A. 40)

N.L. Pokrovskii; Ukr. Fig. Zh. 7, 845-53 (1962)

Sn-Na, Hg-Cs (Rb, K, Na, Li, Ba, Sr, Mg), Sn-Te, Sn-Sb, Sn-Bi, Sn-Tl 金属溶液の等温度における表面張力を測定した。溶解成分の吸着値 ( $\Gamma$ ) を Gibbs の方程式から計算し, 純金属と Sn-Sb, Sn-Tl, Sn-Te 溶液の温度による表面張力変化を同時に決定した。Sn 中の Bi, Tl, Sb, Te の吸着熱を計算した。

#### 单原子価陽イオンを有する溶融塩の電気伝導度 (C.A. 65)

O.K. Sokolov; Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Tekhn. Nauk. Met. i Toplivo 1962, No. 4, 56-8

单原子価陽イオンをもつ溶融塩 (NaCl, CaCl<sub>2</sub>, LiCl, MgCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>, KC<sub>1</sub>, NaF, KF, NaBr, KBr, NaI, KI) の電気伝導度におよぼす温度の影響をイオンの易動性によつて決定した。電気伝導度 (x) を決定するための方程式は  $x_2 = x_1 (3V_2 - 2V_1) / V_2$ ; で, この式の  $x_2$  は温度  $t_2$  における電気伝導度,  $x_1$  は温度  $t_1$  における値であり,  $V_1$  は温度  $t_1$  における分子容,  $V_2$  は温度  $t_2$  における分子容である。計算値は実験値とよく一致する。

電解液としての溶融硝酸塩・構造と物理的性質 (C.A. 70)

G.J.Janz 他1名; *Electrochim. Acta* 7, 427-34 (1962)  
(in English)

アルカリハロゲン化物の性質を説明するのに用いられる理論をアルカリ硝酸塩に適用する時におこる欠陥について論議している。2.3 Åの半径をもち、2.2 Åの厚さをもつ硝酸塩イオンの円板状モデルを考えた。このモデルは溶融アルカリ硝酸塩の性質を論議するのに用いた。

溶融 CsNO<sub>3</sub> の輸率 (C.A. 71)

I.G.Murgulescu 他1名; *Z.Płupik.Chem.* 221, 39-43 (1962)

溶融CsNO<sub>3</sub> 中のCs<sup>+</sup>の輸率をトレーサー法により決定した。焼結ガラス膜によつて分けた電極をもつた電池内で、450°で0.4と云う値を得た。この値は輸率とイオン半径(0.57)との関係式から求められる値よりも小さい。それ故電流の移動は溶融塩中の膜によつて低下しているのである。

溶融塩中の錯塩生成と熱力学的函数の濃度依存性 (C.A. 72)

M.F.Lantratov 他2名; *Fiz.Khim.Rasplavlen.Solei i Shlakov, Akad.Nauk SSSR, Ural'sk.Filial, Inst. Elektrokhim., Tr.Vses.Soveshch., Sverdlovsk* 1960, 185-90 (Pub. 1962)

アルカリおよびアルカリ土類塩化物中のPbCl<sub>2</sub>, CdCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>又はAgCl系 およびアルカリ金属臭化物中のPbBr<sub>2</sub>, CdBr<sub>2</sub>, 又はAgBr系について研究した。溶質の活量係数とモル分率についてプロットした。全過剰等モルポテンシャル( $\Delta Z^{\ddagger}$ )もまたプロットした。 $(-\Delta Z^{\ddagger})$ は生成した錯塩陰イオンの安定性が増すにつれて、即ち中心イオンのイオン半径が減少し、アルカリ金属のイオン半径が増加するにつれて増加する。Cl系からBr系になるにつれて理想状態より負の偏倚度が増加する。熱力学的性質の傾向に関しては溶融塩溶液は溶融金属溶液とよく似ている。混合のための微分的および全エントロピーは理想値と非常に異なつておらず、故に溶融塩溶液は正則溶液ではない。

イオン結晶中の拡散に対する相関効果 (C.A. 82)

Robert J.Friauf ; J.Appl.Phys. 33, 494-505 (1962)

拡散と電気伝導度の測定実験を行ない、イオンの動きをみるとことによつて一般の Einstein の関係から普通は偏倚していることを示した。(\*)

溶融塩に対する高温度標準電極。

石英，Sn-Na，白金電極。 (C.A. 232)

A.A.Kolotii 他2名; Fiz-Khim.Rasplavlen.Solei i Shlakov., Akad.Nauk SSSR, Ural'sk,Filial Inst.Elektrokhim., Tr.Vses.Soveshch.,Sverdlovsk 1960, 288-94 (Pub.1962)

高温度における石英，Na-Sn，白金標準電極の作用に関する研究について報告している。石英の保護膜を用いた改良型のSn-Na電極は500°で溶融NaNO<sub>3</sub>中で行なわれ、ガラスの代りにより可逆性が高く、より高い温度で使用することが出来る。パイレックスおよび石英のSn-Na標準電極で得られる電池回路のe.m.f.データを比較するとよく一致する。溶融電解浴中につけたPtは混合した電極函数をもつた電極として作用する。そのポテンシャルはガスと塩相の組成に強く影響される。融体中に空気が存在し、Pb塩がない場合、Ptは空気(O)電極として作用する。

ポーラログラムの理論的型について (C.A. 233)

Robert Pointeau ; J.Chim.Phys. 59, 815-27 (1962)

参考文献40

溶融塩電解 II 溶融KHSO<sub>4</sub>中のPtとAuの水素過電圧について

(C.A. 233)

A.M.Shams ; Electrochim.Acta 17, 613-19 (1962)

(in English)

溶融KHSO<sub>4</sub>中のPtとAu陰極におけるH<sub>2</sub>の発生に対する過電圧を広い温度範囲にわたつて測定し、分極電流密度の函数として示すとTafelの式に従つた。その結果を水溶液中で得た値と比較すると金属表面におけるH原子の接触反応結合がもつとも可能性のある速度を決定する反応であることを示す。この結論は過電圧の減

少する様式と反応に伴なう活性化エネルギーの低いことより確かめられる。

不均一同位体交換による二酸化チタン，二酸化ケイ素および熔融石英中の酸素の移動度 (C.A. 943 e)

R.Haul 他1名; Z.Electrochem. 66 636-41 (1962)

不規則の型と上記の酸化物中の酸素の自己拡散の機構の知識は，温度，周囲の酸素，他の酸化物の存在を考えに入れながら，知ることができる。 $TiO_2$  のデータは陰イオン空孔の存在を示す。溶融石英中では分子の型の酸素の移動度は交換反応過程の特色である。 $SiO_2$  結晶中の酸素の自己拡散は溶融石英中よりずっと少ない。

酸化層を通してボロンのシリコンへの拡散 (C.A. 944 e)

Shiro Horiuchi 外1名; Japan.J.Appl.Phys. 1 314-33 (1962)

熱的に生成した酸化膜を通して  $Si$  への  $B$  の拡散が開管拡散法で研究された。実験データは  $Z$  境界拡散モデルにより説明され， $Si$  酸化物への  $B$  の拡散定数はいろいろの温度で決定された。1150°で得られた拡散定数は  $1.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$  で活性化エネルギーは  $\Delta H = 78 \text{ kcal/mol}$  である。(\*)

ジルコニウムの薄膜上への化学吸着と電気抵抗の変化 (C.A. 946 d)

N.Hansen; Z.Elektro chem. 66 726-31 (1962)

超高真空中で蒸気凝縮によりえられたジルコニウムのフィルムの表面が調べられた。CO吸着の動力学と電気抵抗の変化が研究された。四つのちがつた吸着機構が区別される。

- (1) 293°K CO/Zr が  $1/2$  まで  $\Delta H = 80 \text{ kcal}$
- (2) 293°K CO/Zr が  $1/1$  まで  $\Delta H = 20 \text{ kcal}$
- (3) 77°K CO/Zr が  $1/2$  まで  $\Delta H = 35 \text{ kcal}$
- (4) 77°K 物理的多層吸着  $\Delta H = 1.8 \text{ kcal}$

(1)～(4)の電気抵抗の変化は CO と Zr 表面の原子のある個数による化合物生成によるとされる。

低温低圧における二硫化ニッケルの酸化の動力学的研究 (C.A. 959c)

Jean.Claude.Colson 外1名; Compt.Rend. 255 1612-14

(1962)

$\text{NiS}_2$  の酸化は  $\text{NiS}_{(s)} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NiS}_{(s)} + \text{SO}_2$  の機構にしたがつて  $280^\circ$  で始まる。 $280 - 320^\circ$  では  $\text{NiS}$  と  $\text{SO}_2$  だけが生じる。 $380^\circ$  では  $\text{NiS}$  が酸化しはじめ、反応はもつと複雑になる。 $32 \text{ kcal}$  の界面化学反応の活性エネルギーでもつて酸素は表面を均一におかす。速度は  $v = k_T S = m_0 h (1-x)^{2/3} P(\text{O}_2)^\theta \exp(-E/RT)$  で与えられる。 $m_0$ :はじめの質量,  $v$ :速度,  $x$ :t 時間後に消えたはじめの層の割合。 $P_0$ : $t=0$  の酸素の分圧,  $S$ :さらされている表面積。

空気中と炭酸ガス中における種々の精製グラファイトの酸化の反応速度

(C.A. 959d)

Francois Michel Lang; Compt.Rend. 255 1511-13 (1962)

黒鉛化の程度は種々のグラファイトの酸化にとって重要な因子ではない。乾燥した気体中の酸化反応速度は大体同じである。湿った空气中での酸化は固体の多孔度により正あるいは負の触媒作用をする。

セレン化カドミウムの非化学量論とカドミウム-セレン系の平衡

(C.A. 968d)

A.Reisman 外2名; J.Phys.Chem. 66 2210-14 (1962)

$\text{Cd}-\text{Se}$  の凝縮系では  $\text{Cd}/\text{Se}$  のモル比が  $1.010 \sim 1.015$  にあたる  $\text{CdSe}$  への  $\text{Cd}$  の固溶度には限界がある。この系は  $\text{Se}$  の多いところでは2液相領域の生成を示し、 $\text{Cd}$  の多いところでも同じような傾向がある。セレン化物の融点は  $1239 \pm 3^\circ$  であった。X線螢光法を使って、最初化学量論的  $\text{CdSe}$  の真空熱処理後の生成物を調べたが、この化合物は不均一に蒸発し、 $\text{Cd}_1 + \delta \text{ Se}$  の固-液-気の3相線に沿つて定常的に蒸発することが結論されている。

無機化合物の生成熱と生成自由エネルギーの測定法 (C.A. 979g)

Darrell E. Wilcox; U.S.At.Energy Comm. UCRL 10397,

120 p.p. (1962)

イオン化合物の生成熱と生成自由エネルギーは

$$-\Delta H_f^\circ = n_{AB}(X_B - X_A)^2 + n_A Y_A + n_B Y_B + (n_{AB})(W_B/W_A)$$

の式にあてはまる。

$n_{AB}$  : 分子中の二重結合の数

$n_A$ ,  $n_B$  : 分子中のAまたはB原子(基)の数

$X$ ,  $Y$ ,  $W$  : パラメーター

パラメーターは表にしてある。 (\*)

### 希土類金属の冶金学的反応のエンタルピーの近似計算法 (C.A. 980a)

A.N.Krestovnikov; Razdelenie Blizkikh po Snoistam

Redkikh Metal 1962, 255-64

近似法の考察が行なわれており,  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$  そして  $\text{TiO}$  について生成熱が計算されている。

### テルル化ニッケル $\text{NiTe}_{1.00}$ – $\text{NiTe}_{1.50}$ の生成エンタルピー

(C.A. 981b)

M.S.Soboleva 外1名; Vestn.Leningr.Univ. 17, No.16, Ser. Fiz. i Khim.No.3, 153-5 (1962)

900–1000°における元素からの  $\text{NiTe}_{1.00}$ ,  $\text{NiTe}_{1.10}$ ,  $\text{NiTe}_{1.18}$ ,  $\text{NiTe}_{1.25}$ ,  $\text{NiTe}_{1.30}$ ,  $\text{NiTe}_{1.35}$ ,  $\text{NiTe}_{1.40}$  そして  $\text{NiTe}_{1.50}$  の生成エンタルピの平均値は 12.8, 13.9, 14.1, 15.3, 15.6, 15.7, 16.2, そして 17.3 kcal/mol. であると, それぞれきめられた。  $\text{NiTe}_x$  の生成エンタルピーは  $x$  の直線的な函数である。

### アンチモンインジウム–アンチモンアルミニウムの固溶体の熱電気的性質 (C.A. 998e)

Ya.Agaev; Izv.Akad.Nauk Turkm. SSSR, Ser.Fiz.-Tekhn., Khim. i Geol Nauk 1962 No.3, 115-7

$\text{InSb}$ – $\text{AlSb}$ , 25%  $\text{InSb}$ –75%  $\text{AlSb}$ ,  $\text{InSb}$ ,  $\text{AlSb}$  (すべてP型) のゼーベツク係数  $\alpha$  が 90–700°K で定められた。 (\*)

高温における耐火化合物の電気抵抗 (C.A. 1000 f)

G.V.Samsonov 外1名; Porokovaya Met., Akad.Nauk Ukr.

SSR 2 No.4 59-62 (1962)

$M'x\text{Cy}$  と  $M''x\text{By}$  の電気抵抗の温度係数  $\alpha$  が  $2000-300^\circ$ まででしらべられた。 $M' = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Mo}, \text{W}$ ,  $M'' = \text{Ti}, \text{Zr}$ , 初め急激に増加し、その後、電気抵抗は温度とともに直線的に増加する。 (\*)

溶融あるいは固体のトリニウムーマグネシウム共融物の電気抵抗

(C.A. 1000 g)

Douglas M. Provom 外1名; U.S. At.Energy Comm. IS-437, 16 pp. (1962)

39重量% Th-Mg 合金について室温から  $900^\circ$ まで、電気抵抗  $\rho$  がはかられた。 $\rho$  は室温から  $400^\circ$ までゆつくり増加し、 $589-900^\circ$ でゆつくり減少する。 $400^\circ-589^\circ$ で固体からの Mg の蒸発による  $\rho$  の急な増加が存在した。

臭化カリーア化カリ混晶の F バンド (C.A. 1008 f)

Robert A.Reitz 外2名; J.Chem.Phys. 37, 1893-4 (1962)

$298^\circ\text{K}$  と  $97^\circ\text{K}$ において KBr-KI 混晶系について F バンドの吸収が測定された。測定内容は F バンド吸収の型、吸収の極大の位置  $\nu_{\max}$ 、そしてその極大の位置における半値巾  $\gamma = (\nu_{1/2} - \nu_{1/2})/\Delta F$  である。F-センタの密度はおよそ  $2 \times 10^{16}/\text{cc}$  であつた。データはもし着色後すぐに急冷するなら非常に再現性が高い。

金属および半導体の溶融中におけるキャリア移動度の変化 (C.A. 1015c)

A.R.Regel; Ukr.Fiz.Zh 7 883-5 (1962)

固体または液体の Na-K, Rb, Hg, Sb, Te,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , InSn の電気伝導度とホール係数が集められている。すべての場合これらの移動度は  $1-100 \text{ cm}^2/\text{V.sec}$  であつた。移動度の変化(融解中における)は InSn の場合を除いて 10 倍以下である。InSn についてはホール係数(負)が大きく減少するので、およそ 100 倍であつた。明らかに融解中に起きる結合の変化が移動度よりも多くキャリア濃度に影響

をおよぼす。

#### 液体金属の構造と性質

液体の Fe-C 3元溶液の表面張力と表面吸着 (C.A. 1202e)

T.J.Whalen 外2名; Am.Soc.Metals.Trans.Quant. 55, 778  
-85

Fe-C-Si, Fe-C-Cr, Fe-C-Y, Fe-C-Ni の合金についてのデータ。

#### 液体金属の構造と性質。

表面張力の正確な測定法の理論と実験 (C.A. 1202e)

D.W.G.White; Am.Soc.Metals.Trans.Quart. 55 757-77  
(1962)

表面張力測定方法の評価。

#### 液体金属の構造と性質

液体 Zr- 希土類合金の表面張力の研究 (C.A. 1202f)

Francis Shunk 外1名; Am.Soc.Metals.Trans.Quart. 55  
786-9.

Zr と Y, Nd, Er, Ho, Dy の合金のデータ。

#### 液体金属の構造と性質

粘度の正確な測定法の理論と実験 (C.A. 1202f)

H.R.Thresh; Am.Soc.Metals.Trans.Quart. 55 790-818  
粘度測定法の評価。

#### 液体金属の構造と性質

溶融金属 プルトニウムと Pu-Ce-Co 共融物の粘度と密度 (C.A. 1202f)

L.V.Jones 外3名; Am.Soc.Metals.Trans.Quart. 55 819-25  
なし。

## 液体金属の構造と性質

液体金属中における粘度と原子的移動度 (C.A. 1202f)

Harry J.Saxton; Am.Soc.Metals,Trans.Quart. 55 826-  
43.

なし。

## 液体金属の構造と性質

液体スズの融点から沸点までの密度とその臨界定数の推定 (C.A. 1202g)

A.D.Kirshenbaum 外1名; Am.Soc.Metals,Trans.Quart. 55  
844-8

密度の温度依存性は直線関係であり、

$d = 7.309 - 6.127 \times 10^{-4}T$  ( $\pm 0.011\text{g/cc.}$ ) , (Tは $^{\circ}\text{K}$ ) で表わさ  
れる。

## 液体金属の構造と性質

液体アンチモンの密度 (C.A. 1202g)

A.D.Kirschenbaum 外1名; Am.Soc.Metals,Trans.Quart. 55  
849-52

密度の温度依存性は直線関係ではなく、

$d_{1\text{ig}} = 6.596 + 2.022 \times 10^{-4}T - 3.629 \times 10^{-7}T^2\text{g/cc.}$   
で表わされる。 (Tは $^{\circ}\text{K}$ で表わす。)

## 液体金属の構造と性質

液体合金 Pb-Zn 中の Zn の自己拡散 (C.A. 1202g)

T.F.Kassver 外2名; Am.Soc.Metals,Trans.Quart. 55,  
858-65

0.1~1.5% の Zn を含む Pb の合金についてのデータ。

## 液体金属の構造と性質

室温以上における液体ビスマス中の電気移動度の測定 (C.A. 1202 h)

John D.Verhoeven 外1名; Am.Soc.Metals,Trans.Quart.

55 866-76

液体ビスマス中の Cu, Ni, Mg, Zr, Pd, U について大体 500°で実験を行なつてある。

## 液体金属の構造と性質

アルカリ金属 Rb, Cs, NaK の 100 lb/in<sup>2</sup>までの蒸気圧 (C.A. 1202 h)

Charles F.Bonilla 外2名; Am.Soc.Metals,Trans.Quart.

55 877-90

なし。

## 液体金属の構造と性質

Hg-In 合金の組成 (C.A. 1203 a)

G.L.Eggert.; Am.Soc.Metals,Trans.Quart. 55 877-90

In の 0.5 ~ 72.5 % (原子パーセント) の組成範囲における状態図が示されている。

(文献の数 320 位)

## GaP 中への Zn の溶解および拡散 (C.A. 1920)

H.W.Allison; J.Appl.Phys. 34, 231-8 (1963)

GaP 中への Zn の溶解度および拡散係数を 700 ~ 1300° で測定した。Zn の最大溶解量は  $\sim 4 \times 10^{20}$  atoms/cc (1200°)。拡散も GaAs 中への Zn の場合と類似し,  $D = 1.0 \exp(-2.1/kT)$  により求められる。

## 融解塩 (および酸化物) の表面活性の測定 (C.A. 1924)

O.K.Sokolov; Izv.Vysshikh Uchebn.Zavedenii, Tsvetn.

Met.5, No.3, 67-70 (1962)

融解塩の表面および界面張力をイオンと対電荷との吸引力から求め, Coulomb 式から計算した。

液体金属 VI. 液体Na中にBa, Caが溶解した場合の表面張力

(C.A. 1925)

C.C.Addison 他2名; J.Chem.Soc., 1962, 3868-73.

BaはNa中への溶解度が大きい。Ba 29 at% (71wt%)までのNa-Baの表面張力 $\gamma$ を100-400°で測定。液体Na中にBaを加えると、 $\gamma$ は最初減少しBa 4%で最小となり以後増加する。これはBa-Naの状態図とよく一致する。CaはNa中への溶解度小さく(6at%, 700°), Ca-Naの表面張力も規則性がない。

融解炭酸塩 IV.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ およびNa, K/ $\text{CO}_3$

の表面張力 (C.A. 1925)

G.J.Janz 他1名; U.S.Dept.Com., Office Tech.Serv., PB

Rept. 156,860, 18 pp. (1960)

$\text{LiCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ および $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{K}_2\text{CO}_3$ 系融解塩の表面張力を広範囲に測定した。これらの炭酸塩系の表面張力を相当する塩化物系と比較した。表面張力のアニオン, カチオンの種類による変化を融液のイオン構造から記明した。

$\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{K}_2\text{CO}_3$ 系についてはGuggenheim式(CA.39,3717)と比較検討した。

融解炭酸塩 VI.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ の導電度

(C.A. 1925)

G.Janz.他1名; O.S.Dept.Com. Office Tech.Serv., PB.Rept.

156,836 23 pp. (1960)

$\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ の導電度を $\text{CO}_2$ 気流中そのm.p.から1000°の間で測定した。当量導電度の温度係数は:

$$\text{Li}_2\text{CO}_3 (740-845^\circ), A = 755.3 e^{-440/RT} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \cdot \text{equiv}^{-1}$$

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 (865-970^\circ), A = 485.2 e^{-4140/RT} \quad "$$

$$\text{K}_2\text{CO}_3 (910-1010^\circ), A = 541.6 e^{-4640/RT} \quad "$$

アルカリハロゲン化物および類似した融解塩についての結果と比較した。

Li, Tl, Pb 硫酸塩三成分系 (C.A. 1943)

A.G.Bergman 他2名; Zh.Neorgan.Khim., 7, 2447-9 (1962)

Li, Tl, Pb || SO<sub>4</sub> 3成分系の状態図を測定。534°で 50% Tl<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> -

50% K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> → Pb SO<sub>4</sub> 系の共融点があり, Pb SO<sub>4</sub> 17, Tl<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 41.5  
を含む準二成分系となつた。 (\*)

Li, Na, K-ビロリン酸塩三成分系 (C.A. 1944)

A.G.Bergman 他1名; Zh.Neorgan.Khim., 7, 2444-6 (1962)

Li, Na, K || P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 3成分系の状態図を測定。液相は LiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> および  
(Na, K) P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> を含む結晶領域が存在し, 800°以下では固溶体は分解し,  
Li<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 28, K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 36, Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 36% を含む共融混合物を得た。化  
合物の生成は認められなかつた。

NbCl<sub>5</sub>-AlCl<sub>3</sub>-KCl, NbCl<sub>5</sub>-KTaCl<sub>6</sub>-KAICl<sub>4</sub>, KNbCl<sub>6</sub>-KTaCl<sub>6</sub>  
-KAICl<sub>4</sub> 系 (C.A. 1944)

I.S.Morozov 他1名; Zh.Neorgan.Khim., 7, 2400-10 (1962)

NbCl<sub>5</sub>-AlCl<sub>3</sub>-KCl 3成分系はつきの5つの結晶領域を有する:

KCl, KNbCl<sub>6</sub>, KAICl<sub>4</sub>, NbCl<sub>5</sub>, AlCl<sub>3</sub>.

KNbCl<sub>6</sub>-KTaCl<sub>6</sub>-KAICl<sub>4</sub> 系はつきの2つの結晶領域:

KAICl<sub>4</sub> および KMCl<sub>6</sub> (M=Nb, Ta) (\*)

Li および K のモリブデン酸塩およびタンクステン酸塩系 (C.A. 1945)

V.D.Baranskii 他1名; Izv.Irkntskogo Sel'skokhoz.Inst.

1960, No.16, 191-201

Li, K のモリブデン酸塩およびタンクステン酸塩3成分系について Visual  
polythermal method を用い融点曲線を求めた。 (\*)

Li, Na, Ca-塩化物三成分系 (C.A. 1946)

G.A.Bukhalova 他1名; Zh.Neorgan.Khim., 7, 2230-2 (1962)

Li, Na, Ca | Cl 系の状態図を求めた。LiCl·2NaCl および Li<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

$\text{Na}_2\text{Cl}_2$  化合物の存在が確認された。

$\text{Na}_2\text{Cl}_2 - \text{CaCl}_2$  の共融点 :  $479^\circ$ で、47%  $\text{Li}_2\text{Cl}_2$  を含み、 $\alpha - \beta$ への転移が  $565^\circ$ で起こり、 $\text{CaCl}_2$  の含量は 20%となつた。

$\text{Li}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}$  成分の異なる  $\text{MgO}-\text{MgF}_2-\text{SiO}_2$  系 (C.A. 1946)

H.R.Shell; U.S.Bur.Mines, Rept.Invest.No.6076, 16 pp  
(1962)

2および4%  $\text{Li}_2\text{O}$  と 3.8 および 7.7 wt %  $\text{Na}_2\text{O}$  を含む系について  $1200^\circ$  で固体反応をしらべた。 (\*)

$\text{InBr}$  の状態図 (C.A. 1946)

W.Morawietz 他2名; Z.Anorg.Allgem.Chem. 316, 220-30  
(1962)

$\text{In}-\text{InBr}_3$  の状態図を熱分析により  $600^\circ$ まで測定した。確認された化合物：

$\text{InBr}$  mp.  $285.2^\circ$ ,  $\text{InBr}_{1.40}$  m.p.  $234.6^\circ$

$\text{InBr}_{\sim 1.75}$  m.p.  $199.2^\circ$ ,  $\text{InBr}_2$ , m.p.  $197.1^\circ$

$\text{InBr}_3$  m.p.  $419.7^\circ$ .

$\text{NaOH}-\text{NaH}$  および  $\text{KOH}-\text{KH}$  系の固溶体 (C.A. 1946)

V.I.Mikheeva 他1名; Zh.Neorgan.Khim. 7, 2411-18 (1962)

$\text{NaOH}-\text{NaH}$  ( $\text{NaH} \sim 60\%$ ) および  $\text{KOH}-\text{KH}$  ( $\text{KH} \sim 48\%$ ) 系について研究した。室温では 18%  $\text{NaH}$ , 14%  $\text{KH}$ まで均一性が認められた。この均一性領域は高温において拡大される。MHの溶解度は MOH 溶液中で増大し、MHの使用は温度  $500 - 550^\circ$  で有効なことが認められた。

$\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$  系の融解物 (C.A. 1947)

T.Kanazawa 他1名; Kogzo Kagaku Zasshi 65, 872-7  
(1962)

$\text{CaO}-\text{Na}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$  系について X線回折およびクエン酸塩の溶解度の測定などによつて研究した。 (\*)

融解状態における  $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{TeO}_2$  三成分系の研究 (C.A. 1953)

P.G.Rustamov 他2名; Azerb.Khim.Zh., 1962, No.4, 57-63

$\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{TeO}_2$  系,  $\text{TeO}_2-\text{Li}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{TeO}_2-\text{KCl}$  系の融解塩について組成状態図を作成した。2成分系では,  $2\text{LiCl}\cdot\text{TeO}_2$ , および  $2\text{KCl}\cdot\text{TeO}_2$  の生成が認められた。3成分系では四つの固体領域が存在する。

$\text{LiCl}, \text{KCl}, 2\text{LiCl}\cdot\text{TeO}_2-2\text{KCl}\cdot\text{TeO}_2, \text{TeO}_2$ .

$\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$  系融解塩の熱力学的性質 (C.A. 1953)

M.F.Lantratov 他1名; Zh.Prik.Khim. 35, 1964-71 (1962)

$\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$  融解塩の熱力学的性質を  $\text{Fe} | \text{NaCl} (a_1, N_1) + \text{CaCl}_2 (a_2, N_2) | \text{Cl}_2$ , グラファイトのセルを用い起電力  $E_0$  の測定からしらべた。  
 $\text{Na} | \text{NaCl} | \text{Cl}_2$  では  $E_0 = 3.220 - 1.48 \times 10^{-3} (t - 800)$ , 820-970°.  $E_0$  は  $3.22 (N_1 = 1.0) \rightarrow 3.48 (N_1 = 0)$  に増加した。 $E_0$ , isobar pot.,  $\Delta Z$ , および  $\text{Na} + 0.5 \text{Cl}_2 \rightarrow \text{NaCl}$  は  $25 - 1250^\circ$ 範囲で実験値と理論値がよく一致した。

Hf-HfC 系の組成図 (C.A. 1954)

R.G.Avarde 外6名; Zh.Prik.Khim. 35, 1976-80 (1962)

Hf-HfC 系の組成状態図には, 11.8と50.0 wt % (HfC) との間に不連続的な性質がある。m.p.はHfCの濃度により  $2500 \rightarrow 3520 \pm 30^\circ$  に増加した。  
(\*)

$\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{CaCO}_3$  融液からの Calcite の析出 (C.A. 1955)

J.Liebertz 外1名; Chem-Ingr.-Tech. 34, 701-3 (1962)

$\text{LiCl}-\text{CaCO}_3$  および  $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{CaCO}_3$  融液からの Calcite の析出, とくに単結晶の析出について研究した。

$\text{U}_3\text{O}_8-\text{UO}_2$  における U-O 系の電気的性質 (C.A. 1975)

V.M.Zhukovskii 他2名; Fiz.Metal.i Metalloved. 14, 319-20 (1962)

$U_3O_8 - UO_2$  酸化物系の電気伝導度 ( $x$ ) を  $25 - 600^\circ$  で求めた。

$x = A \exp(-\Delta E/2kT)$  の関係が得られ、 $\log x$  と  $1/T$  とはすべての試料について  $\sim 150^\circ$  で転移点が認められた。つぎの組成の酸化物の生成が考えられる。



電気的陽性金属の融解塩溶液：電子電導および金属ハロゲン化物の

Stoichiometry (C.A. 1978)

M.A.Bredig; J.Chem.Phys. 37, 914-15 (1962)

電子電導と (電子密度/Z) との関係は  $KCl-K$ ,  $LaCl_3-La$ ,  $CeCl_3-Ce$  溶液について同じ結果を与えた。

$SrCl_2-Sa$  系のみ他の系と非常に異った結果が得られた。

融解塩スペクトロフオトメトリー III.

温度変化による Isosbestic points. (C.A. 2016)

J.R.Morrey; J.Phys.Chem. 66, 2169-73 (1962)

融解塩のスペクトルの温度依存性についてしらべたところ、数種の系において

isosbestic point が存在することがわかつた。

試料の温度を上昇させると、相当するスペクトルが温度に無関係の数種の波長を与えることがわかつた。 (\*)

Gd により活性化されたガラスからの UV の強制放射 (C.A. 2016)

H.W.Gandz 他1名; Appl.Phys.Letters 1, No.1, 25-7

(1962)

$Li-Mg-Al-SiO_3$  ガラスに  $Gd^{+++}$  activator (1 mol %) を加えると、 $3125\text{ \AA}$  で強制放射が得られた。最高放射量は励起後  $500\mu\text{sec}$ . でおこり、ピークは  $78^\circ\text{K}$  を示した。

$Eu$  (3 p.p.m) が不純物除去として存在した。 $450\mu\text{F}$  のキャパシタンスをもつ  $Xe$  フラッシュを用いた。

果  $A=B$  の予想が正しいことを示した。これらの値は  $\pi=100\text{ mm}$  では 0.4100,  $\pi=5\text{ 気圧}$  では 0.1496 となつた。Cd の部分溶解熱が  $\Delta\bar{H}_{\text{Cd}} = 200\text{ N}_{\text{Zn}^2}$  で Zn のそれが  $\Delta\bar{H}_{\text{Zn}} = 200\text{ N}_{\text{Cd}^2}$  とすれば,  $\log \gamma = \Delta\bar{H}/4576\text{ T}$ , ここに  $\gamma$  は活動度係数である。 $\pi=100\text{ mm}$ ,  $N_{\text{Cd}}=0.5$  のとき  $b.p.=906^\circ$  である。この偏差は  $\pi$  が 5 atm に増加すれば 15 % に増加する。 $N_{\text{Cd}}=0.7$  および 0.05 の混合物に対しては、この偏差は夫々 4.7 および 58.4 % となる。1 atm では 5.6, 5 atm では 26.4 % である。

#### 溶融塩の研究用オッショグラフ (C.A. 3099)

Yu.K.Delimarskii 外 1 名; Dokl.Akad.Nauk SSSR 146,  
391-3 (1962)

固体電極を使用する新方法を開発した。

再現性のある i-E ポーラログラムを得ると同時に微小白金電極での陰極反応および陽極反応を求める結果を示している。この方法は, KCl-NaCl 溶融塩中の  $\text{Cd}^{++}$  について 720°C で行なつており,  $\text{Cd}^{++}$  の還元は可逆的であり, 還元にあづかる電子数は 2 であることを示している。

#### 状態図にもとづく溶液の熱力学的性質の計算 (C.A. 3962)

R.Hagege; Comm.Energie At.(France).Rappt.No.2052,  
125 pp (1962)

二成分が全く混ざらない場合にはおこらない反応も, 溶液でおこるので, 化学冶金にとつて, 溶液の性質は重要である。二成分系の数学的取扱い法, 測熱的方法, 平衡模型パラメーターについて述べ, Sn-Zn 系への適用例も示した。

#### 酸素, チッ素に敏感な金属の研究用の高温 X 線廻折装置 (C.A. 3972)

R.H.Willens; Rev.Sci.Instr. 33, 1069-76 (1962)

$2 \times 10^{-6}\text{ m.mHg}$ , 1200°C で使用でき, 格子常数は 40,000 分の 1 まで正確。650°までの Ti の熱膨張の研究に使つた詳細の記述がある。

融体中の電気二重ソウのインピーダンス (C.A. 4159)

O.V.Gorodiskii 他2名; Dokl.Akad.Nauk SSSR 146,  
129-30 (1962)

電極間距離を変化させて、CR直列回路でインピーダンスを測定した。420°の  
 $KNO_3$ , 280°の $KNO_3-NaNO_3$ 共晶について 500~, 150 mV の印加電  
圧で測定した。

溶融, フッ化物, 酸化物, 炭酸塩用の毛細管式電導度ソウ (C.A. 4174p)

G.J.Janz 他1名; U.S.Dept.Com., Office Tech.Serv., PB  
Rept. 156,834, 8 pp (1960)

MgO 製の毛細管と An-Pd 合金の電極をもつた電導度ソウを試作した。MgO  
の単結晶をダイヤモンド砥石と超音波加工ドリルで仕上げた。MgO は溶融塩に侵さ  
れない。このソウで測定すれば周波数依存性が 1%以下になる。

高温での貴金属熱電対の不安定性について (C.A. 4178)

B.E.Walker 他2名; Rev.Sci.Instr. 33, 1029-40 (1962)

熱起電力が経時に不安定となる原因是、おもに、保護管の耐火物中の不純物と熱  
電対金属との反応による。アルミナ質の保護管の純度をいろいろかえて、不安定化を  
しらべた。Ir-50%Rh は Fe に対し、すぐれた耐久性を示している。(\*)

非金属高温熱電対 (C.A. 4179)

E.Franko; Temp.Meas.Control Sci Ind.3,pt.2, 189-94  
(1962)

Gr-SiC-W の組合せの熱電対で、Gr に対しては不純分の B が熱起電力を大き  
くする。1500°以上の炭酸性 atm 中で用いられ、SiC は 1700°までの酸化  
atm でも用いられる。(\*)

B

高温用照合電極

(C.A. 2146 p)

Societe d'Electro Chimie, d'Electro-Metallurgie et  
des Acieries Electriques d'Ugine; Fr.Addn. 76,342,  
Jan.23 (1962)

Fr. 1,233,024 (CA. 57, 7022 f) 追加特許。

2. アルミニウム

A

溶融水晶石と塩化物の反応

(C.A. 14693d)

A. I. Belyaev 外2名; Fiz Khim.Rasplavlavlen.Solei i  
Shlakov, Akad.Nauk SSSR, Ural'sk. Filial, Inst.  
Elektrokhim.Tr.Vses.Soveshch.Sverdlovsk 1960, 88-97  
(1962)

水晶石が  $MgCl_2$ ,  $BaCl_2$ ,  $NaCl$  と反応するときに起りうる反応の可能性を確認するために、等圧ボテンシャルの熱力学的計算を  $950$ ,  $1000$ ,  $1050^\circ$  での反応について行なつた。その結果によると、(1)  $NaCl$  の生成反応は  $AlCl_3$  の生成反応よりも可能性が大きい。(2) 水晶石は  $MgCl_2$  と最も反応しやすく、 $NaCl$  とは反応しにくい、 $BaCl_2$  とは両者の中間である。(3) すべての場合塩化物は  $NaF$  と反応しやすく、 $AlF_3$  との反応は起りにくい。(\*)

バイヤーアルミナ法での蓄積塩類の除去

(C.A. 14705a)

Zoltan Osvald 外2名; Femip.Kut.Int.Kozlemen 5, 53-62  
(1961)

$\text{Na}_+$ , 硫酸塩, およびフッ素含有物の一部は濃溶液を  $80 \sim 100^\circ$  で濾過して除去する。P, V, およびフッ素含有物の一部は  $40 \sim 50^\circ$  で濾過して除去する。

アルミナにおける相転移 (C.A. 57, 16128.g)

H.G. Eding 外2名; U.S. At. Energy Comm. IDO-14580, 81pp  
(1962)

研究所で作られた合成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は,  $\text{HNO}_3$  と水蒸気の存在のもとでは  $400 \sim 700^\circ$  で  $\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3$  に転移しなかつた。パイロットプラントで製造された無定形  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は  $\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3$  に転移した。多くの添加物は特別に影響しなかつた。Li は  $\beta-\text{Al}_2\text{O}_3$  を形成した。磷酸塩ははつきりした相を形成しなかつた。Zn は Zn アルミニ酸塩を作つた。硫酸塩は他の添加物よりも多くの水分と少ない硝酸塩含量を促進し, 一つの試料でナトロアルナイトを形成した。

種々の条件下のアルミナ電解における浴電圧の変化 (C.A. 57, 16319 g)

Z.Horvath 外1名; Nehezipari Muszaki Egyet. Idegennyelv Kozlemeny., Banyaszat Kohasz. Gepeszet 22, 203 - 23  
(1962)

AI 電解の場合に於ける, 分解電圧, 電解液, 電線, 接触抵抗にまさるに必要な電圧; 陽極効果によつて生じた電圧増加; 酸素と陽極物質との反応によつて生じた過剰電圧について調べた。全ての電圧は, 電解が次の条件下で行なわれる時低くなることがわかつた; 高温, 陽極消費量が大きいこと,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  に富んだ良電導性の電解液, 低電流密度, 電極間距離の小なること, 電線及び接触抵抗が小なる時, 陽極効果の小さい時; 等である。(\*)

$\text{AlF}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{NaAlF}_4$  と水蒸気との間の反応の熱力学

(C.A. 73)

V.P. Mashovets 他1名; Izv. Vysshikh Ucheln. Zavedenii, Tsvetn. Met. 5, No. 4, 95 - 105 (1962)

$\text{AlF}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{NaAlF}_4$  の生成熱,  $\text{NaAlF}_4$  のエントロピーを水蒸気との平衡反応から決定した。その値はそれぞれ  $-355.2^\circ \pm 0.50$ ,  $-784.29 \pm 0.50$ ,

$-502 \pm 2.0 \text{ Kcal/mol}$ ,  $32.5 \pm 2.0 \text{ cal/deg.mol}$  である。 $1300^\circ\text{K}$ で  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  の  $\text{NaAlF}_4$  と  $\text{NaF}$  への解離度は 0.061 である。 $\text{NaAlF}_4$  の  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  と  $\text{AlF}_3$  への解離度は 0.651 である。生成熱として新らしく得られた値は  $\text{AlF}$  に対して  $-61.18 \pm 0.50 \text{ Kcal/mol}$  である。

#### アルミニウム電解槽を設計する場合の電流密度の計算に相似理論の適用

(C.A. 232)

M.A.Korobov ; Tsvetn.Metal. 35, No. 6, 63-6 (1962)

近似的な相似特に熱量分野の相似にもとづいた電流密度の計算方法について述べている。いろんな陽極面積に対する電流密度をこの方法で計算し、それを熱精算にもとづいて計算した値、相似計算器を用いることによつて発達したモデルにもとづいた値と比較したがよく一致した。

#### アルミニウム電槽中の電圧の電気化学的成分 (C.A. 233)

A.G.Arkad'ev ; Tsvetn.Metal, 35, No. 6, 51-9 (1962)

Al 電槽の電気化学的電圧成分の決定に関するいろいろな方法について論議している。

#### Weipa, Queensland のボーキサイトの特徴 (C.A. 279)

S.B.Hudson ; Australia,Commonwealth Sci.Ind.Res.Organ Mining Dept., Univ. Melbourne,Ore Dressing Invest., Rept.No.625, 9 pp (1961)

粉碎し、篩別けしたボーキサイトの  $\text{SiO}_2$  含有量をかなり減少する。

#### 溶融 $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ 中の陰極還元における Na の役割 (C.A. 284)

Rudolf Proft.; Freiburger Forschungsh. B 67, 131-44 (1962)

Al 原料のパイロットプラント電解の条件のもとでは Al の析出電位は Na の析出電位よりも、もつとプラスであるだろう。 $1200^\circ$ において Na と Al 塩類の溶融混合物中では Al と Na のポテンシヤルは同じである。即ち電流の 50% は Na の析出に必要である。これは  $1100^\circ$  で 50% の電流効率で実験的に求めたことから理解出

来る。6つの別々の結果によれば、1120-1150°で溶融NaF-AlF<sub>3</sub> 中でNaのポテンシャルはAl ポテンシャルよりももつとプラスである。

アルミニウム還元に関する2,3の進歩 (C.A. 284)

T.G. Edgeworth.; Can. Mining Met Bull. 55, No. 604, 583-6 (1962)

アルミニウムのゾーン精製 (C.A. 1015a)

R. Splitek; Hutnicke Listy 17 495-503 (1962)

半導体製造のためのAl のゾーンメルティングによる精製法が研究された。製造能力の最大を求め、Cu 含有量を 5 p.p.m. Fe と Mg の含有量を 10 p.p.m. 以下にすることを目的としている。(\*)

融解 Al と融解塩との境界における界面張力 (C.A. 2142)

E.A. Zhemchuzhina 他1名; Fiz.-Khim. Raspiavien. Solei i Shlakov, Akad. Nauk. SSSR, Ural'sk. Filial, Inst. Elektrokhim., Tr. Vses. Soveshch., Sverdlovsk 1960, 207-14 (1962)

NaF/AlF<sub>3</sub> モル比の異なるAl-(NaF+AlF<sub>3</sub>) 系の界面張力 (a) を測定した。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の存在のいかんにかゝわらず, MgF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, MgO により  $\sigma$  は増加したが, NaCl では減少した。(\*)

融解水晶石-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶液におけるAl の損失と電流効率 (C.A. 2143)

E. Balazs 他1名; Kohasz. Lapok 95, 403-5 (1962)

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の濃度が飽和に近づくと、電流効率は 100% になる（実験室的データ）また工場実験では 80% となつた。

Al の損失と  $x$  NaF +  $y$  AlF<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の組成との関係は電流効率と組成との関係と同じになつた。

NaF-AlF<sub>3</sub>系の性質と構造 (C.A. 2143)

M.M.Vetyukov; Fiz.-Khim.Rasplavlen.Solei i Shlakov,  
Akad.Nauk.SSSR,Ural'sk.Filial Inst.Elektrokhim.,  
Tr.Vses.Soveshch.,Sverdlovsk 1960, 77-87 (1962)

22の文献について解説。

放射性同位元素を用いるアルミニウム電解浴の電流効率の測定

(C.A. 2145)

A.Bruckman 他5名; Krajowe Symp.Zastosowan Izotopow  
Tech., Rogow, Pol. 1960, Art R-47, 10pp. (1961)  
Au<sup>198</sup> を用い, Al析出の電流効率を求めた。

Al(OH)<sub>3</sub> ゲルのコロイド的性質 I

(C.A. 2870)

Ildiko Tar 外2名; Magy.Kem.Folyoirat 68, 413-17 (1962)  
Al(OH)<sub>3</sub> ゲルの性質と構造およびその熱分解生成物について研究した。ゲルの  
色素吸着はフロインドリッヒの式に従うことをみとめた。  
電子顕微鏡とX線回析によりゲルを観察した結果。ゲルは大略クリストバライト  
とからなり, 热処理によりペーマイトを含むゲルに変化することをみとめた。

GaCl<sub>3</sub>-AlCl<sub>3</sub>系の液相線図

(C.A. 2901)

A.P.Palkin 外1名; Zh.Neorgan Khim. 7, 2635-6 (1962)  
示差熱分析法によりGaCl<sub>3</sub>-AlCl<sub>3</sub>系の液相線を決定した。この系では一つの  
共晶点がある。m.74°で94mo 1% GaCl<sub>3</sub>を含んでいる。固相においては70°  
までは何らの屈曲点もない。

GaAs合成用のチッ化アルミニウム製容器

(C.A. 4002)

G.Long 他1名 (Aluminum Co.of Am.); J.Electrochem.Soc.  
109, 1176-9 (1962)

GaAsをSiの汚染なく合成するために用いる。室温の易動度 7000-8000  
sq.cm/v-sec. のものが, このルツボをつかえばできる。

## B

アルミニウム製造電解炉の装置の設計 (C.A. 57, 16332, f.(p))

Aluminium Industrie A-G; Ger. 1,137,563 (Cl. 40 C),

Oct. 4, 1962;

アルミニウム電解 (C.A. 57, 16332, f, (p))

"Montecatini" Societa Generale per l'Industria Mineraria e Chimica; Ger. 1,137,563 (Cl. 40 c) Oct. 4, 1962

Al 製造に於ける電解炉への、Al 酸化物の連続的装填行程で、浴へのアルミニウム酸化物の供給口を電解中水平及び垂直に動かした。この文献には、電解槽及び供給口装置を示した。

Al の弗化物 (C.A. 273)

Donald C.Gernes 他 1名; U.S. 3,057,681, (Cl. 23-88)

Oct. 9, 1962

約  $40\mu$  に細かく碎いた  $\text{Al}(\text{OH})_3$  を  $60-70^\circ$  で約 8 % の  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  を含み、約 5 : 1 の Fe : Si モル比をもつ循環液中に約 1 時間ゆづくりと加えた。用いた比率は  $2\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{SiF}_6 = 2\text{AlF}_3 + \text{SiO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  なる式に対して。  
2-5 %  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  過剰である。溶液は少なくとも 2 時間  $60-70^\circ$  で浸漬され  $\text{SiO}_2$  を除くために濾過する。濾過はシードし、 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  が  $65-80^\circ$  で結晶する。その結晶は分離し、母液の方は始めの段階にかえす。結晶は  $110^\circ$  で乾燥し、加水分解を防ぐために、乾燥空気で  $700-50^\circ$  で約 50 分仮焼し精製する。この生成した  $\text{AlF}_3$  は  $\text{H}_2\text{O}$  含有量が 0.2 % 以下である。

Al の塩化物 (C.A. 274)

Jost Frey; U.S. 3,052,518 (Cl. 23-93), Sept. 4, 1962;

$\text{AlCl}_3$  は融けた Al を充たしたルツボ中で通風管の底部に Cl を通すことによつて作られる。  $\text{AlCl}_3$  蒸気は回収し、凝縮する。Fe のような Al 中の不純物は通風管の外部で融けた Al の上にスラグとして集まる、ルツボの輻射加熱は塩化の熱を除

き、この操作を連続するのに固体の Al を加える。

フィツション生成物よりアルミニウムの回収 (C.A. 3080)

Raymond E Blanco 外 1名; U.S.P. 3,065,044 Nov. 20, 1962

0.71MAI ( $\text{NO}_3$ )<sub>3</sub> の廃物を 0.5M にうすめ、pH を 2 にして煮沸し、0.01%  $\text{Fe}^{+++}$  と 0.01%  $\text{Mn}^{++}$  (硝酸塩として添加) とを混合し、沈殿が生成するまで数滴の  $\text{KMnO}_4$  を加える。沈殿を濾過後、濾液に  $\text{NH}_2\text{OH}$  および  $\text{HNO}_3$  を夫々 0.1M を添加する。24 時間放置して  $\text{Pu}^{6+}$  や  $\text{Pu}^{4+}$  を  $\text{Pu}^{3+}$  に還元して、Dowex-50 イオン交換樹脂塔に通し、 $\text{Pu}^{+++}$  が流出液に出てくるまで吸着せしめる。この流出液は最初の  $\text{Al}^{3+}$  の 99% を含む。これを 5.6ℓ の水で 0.1M に希釈し、0.016M の  $(\text{CO}_2\text{H})_2$  にて、他のコロイド状のフィツション生成物、Zr, Nb などを錯化し、Dowex-50 に通し、Al を吸着せしめ、これを 0.4M  $(\text{CO}_2\text{H})_2$  で脱着する。脱着した溶液は乾燥するまで蒸発せしめ、過剰の  $(\text{CO}_2\text{H})_2$  を追出し、70%  $\text{HNO}_3$  で処理して Al ( $\text{NO}_3$ )<sub>3</sub> を得る。Al の收率は 98%，除染係数は Ca 10<sup>4</sup>，Ru 10<sup>2</sup>，Zr 10<sup>3</sup>，Nb 10<sup>3</sup>，Sr および希土類は 10<sup>4</sup> である。

アルミナゲル (C.A. 3932 p)

C.P.Wilson (W.R.Grace Co); U.S. 3,066,012. Nov. 27, 1962

明礬に  $\text{CaCO}_3$  を加えて塩基性硫酸アルミ溶液とし、つぎに  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を加えアルミナゲルを生成、これを噴霧乾燥し、再び水に入れ、デカンテーションで脱イオン 300°F で乾燥。Na<sub>2</sub>O 0.027%，SO<sub>4</sub> 0.41%，CaO 0.041%，比表面積 322 m<sup>2</sup>/g.

半導体としてのリン化アルミニウム結晶 (C.A. 4018 p)

N.V.Philips' Gloeilampenfabriken; Ger. 1,138,744. Oct. 31, 1962.

ダイオード、フォトダイオード、p-n 接合用の Al<sub>p</sub> 結晶の製法。Al のプロツクを水素中で溶融し、H<sub>2</sub> を pH<sub>3</sub> で置換し 1200°C に保つ。(\*)

アルミニウム電解精製用の固体導体 (C.A. 4170 p)  
British Aluminium Co., Ltd ; Ger. 1,139,984 (Nov. 22, 1962)

$O_2 < 1\%$ 以下の Ti C は特に Al 中の溶解度が小さいので、これを電極として用いる。

カーバイトと混ざつたアルミニウムからの回収 (C.A. 4262 p)

C.D.Menegoz (Pechiney Comp.) ; U.S. 3,068,092 Dec. 11, 1962.

$Al_2O_3$  を C で  $> 2300^{\circ}C$  で還元し、Al と Al - カーバイトの混合物の粘度の高い融体を得。これを NaCl - KCl のような融剤と共に  $900^{\circ}C$  に加熱し、Al を回収する方法。(\*)

### 3. アルカリ、アルカリ土

#### A

Li と Na の溶融塩化物及び臭化物の反応 (C.A. 57, 16118, a)

A.S.Arabadzhan 外 1 名; Zh.Neorgan.Khim. 7, 2226-9 (1962);

二成分系 LiCl - NaCl, LiBr - NaBr 系に於て、二つの非相合化合物 LiX.

NaX と LiX.2NaX が形成した。Cl<sup>-</sup>系に於ては、融点  $551^{\circ}$  の共融混合物は、24.5% の NaCl を含んでいた。 $572^{\circ}$  及び  $622^{\circ}$  に於ける転移は、それぞれ 36 及び 50% NaCl に相等した。Br<sup>-</sup>系では、融点  $507^{\circ}$  の共融混合物は 17% NaBr を含み  $512^{\circ}$  及び  $537^{\circ}$  に於ける転移はそれぞれ NaBr 29, 40.5% に相等した。三分成系 K, Na, Li/Cl についても調べた。(\*)

溶融塩化物の電解によるナトリウム製造における陽極の減極

(C.A. 57, 16324, h)

K.Ya.Grachev 外 1 名; Fiz Khim.Rasplavlen.Solei i Sklakov, Akad.Nauk SSSR Ural'sk.Filial Inst.Elektrokhim.,

Tr.Vses.Soveshch.,Sverdlovsk 1960, 266-70

金属ナトリウムの製造のための  $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$  及び  $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{BaCl}_2$  系において、電解液中の 1 % の O を有する不純物の陽極の減極への影響を Cl 参照電極を用い、分極曲線をオッショグラフで描いて調べた。陽極は黒鉛、陰極は石英管で絶縁された Mo 線であつた。電解液中の不純物 (1%) ( $\text{NaO}$ ,  $\text{CaO}$  アルカリ及び  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) が陽極の減極を引き起こした。減極は 0.1 ~ 0.3 V の範囲内で、低電流密度 ( $<0.25 \text{ amp/cm}^2$ ) の時高かつた。 (\*)

#### 溶融塩の電解による固体及び液体陰極上へのカリウム析出時の陰極反応

(C.A. 57, 16325,g)

B.I.Skirstymonskaya 外 1 名; Fiz.Khim.Rasplavlen.Solei  
i Shlakov, Akad.Nauk SSSR,Ural' Sk.Filial Inst.  
Elektrochim., Tr Vses.Soveshch., Sverdlovsk. 1960,  
248-56

KCl 分解電圧を黒鉛陽極と試験陰極との間で測定した。その大きさは事実上一定で 3.44 V であつた。陰極の減極曲線から黒鉛陰極上への K の析出が、黒鉛表面への K の吸着によると考えられるかなりの分極にもかかわらず起るということが示された。液体金属陰極上に析出した K 金属はその中に溶解して液体金属溶液を作つた。金属の分離電位は、次式で表わせる。 $\varphi = \varphi_0 + (RT/nF) \ln [(a_M^{n+}/a_M) + \eta]$  , ここで  $a_M^{n+}$  は電解液中の金属イオンの活量である。  $a_M$  は金属溶液中の金属の活量,  $\eta$  は分極の項である。 (\*)

#### 高温度における KCl の熱膨脹

(C.A. 39)

Frank D. Enck 他 2 名; J.Appl.Phys. 33, 2070-2 (1962)

常温から融点近くまでの温度における KCl の線熱膨脹を Fizeau 干渉計を用いて測定した。その結果を以前の結果と比較した。

#### Li, K, Ba の塩化物からなる三元系

(C.A. 59)

M.A.Zakharchenko 他 1 名; Zh.Neorgan.Khim. 7, 1964-6 (1962)

Li, K, Ba の塩化物からなる三元系を 13 の内面によって決定した。結晶表面

は各成分と  $2\text{KCl}\cdot\text{BaCl}_2$  の4つの部分からなる。 $2\text{KCl}\cdot\text{BaCl}_2$  の分野は  $418^\circ$  で分けられ、組成としては  $\text{Li}_2\text{Cl}_2$  40,  $\text{BaCl}_2$  20,  $\text{K}_2\text{Cl}_2$  40% である。他の3つの分野は  $\text{Li}_2\text{Cl}_2$  51,  $\text{BaCl}_2$  12,  $\text{K}_2\text{Cl}_2$  37% なる組成の点で  $320^\circ$  で区切られる。

### CdSe 中への不純物の入り込みと、CdSe-CdCl<sub>2</sub> 系の平衡

(C.A. 60)

A.Reisman 他1名; J.Electrochem.Soc. 109, 1111-13 (1962)

CdSe-CdCl<sub>2</sub> 系の相平衡状態図を示差熱分析によつて求めた。CdSe の  $\text{CuCl}_2$  と  $\text{AgCl}$  による反応について論議した。これらの塩化物は Cu と Ag で処理する場合のもとになるものとして用いられる。薬品を入れる容器の材料の影響をしらべるために,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  を主とした材料,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と CdSe, CdO との反応について研究した。

### 溶融 $\text{KNO}_3$ 中における $\text{Ag}(\text{I})$ と $\text{Cl}^-$ イオンの会合恒数 (C.A. 63)

D.L.Manning 他2名; J.Phys.Chem. 66, 2069-70 (1962)

$350^\circ$  と  $436^\circ$  における溶融  $\text{KNO}_3$  中の  $\text{AgCl}$  と  $\text{AgCl}_2^-$  の生成会合恒数を報告している。これら恒数と  $Z = 4, 5, 6$  の場合の理論的表現とを比較すると,  $\Delta E_1$  と  $\Delta E_2$  の値が求まる。

### KCl-NaCl-CdCl<sub>2</sub> 系における液と固溶体の熱力学的性質

(C.A. 71)

A.V.Storonkin 他2名; Fiz.Khim.Rasplavlen.Solei i Shlakov, Akad.Nauk SSSR, Ural'sk.Filial, Inst.Elektrokhim., Tr.Vese.Soveshch., Sverdlovsk 1960, 177-84  
(Pub. 1962)

$540^\circ$  において KCl-NaCl 固相と平衡にある KCl-NaCl-CdCl<sub>2</sub> 液相の組成を決定し、その結果を三元相状態図として表わした。平衡状態における液相の組成におよぼす  $\text{CdCl}_2$  の活量の影響を表わす実験データーを起電力測定法によつて得た。540°における KCl-NaCl 固相の活量係数と生成自由エネルギーを実験データー

ターから計算し、液相中の KCl と NaCl の活量係数を固相中の KCl と NaCl の活量から計算した。

#### アルカリハロゲン化物の固溶体理論 (C.A. 77)

B.G.Dick 他 1 名; J.Appl.Phys. 33, 2815-20 (1962)

NaCl - NaBr 系の稀薄固溶体について考察した。最近接およびつきの近接、さらに 3 番目の近接の置換を顕微鏡学的に考え、残りの媒体は連続弾性媒体として考えた。溶解の熱量と格子常数の変化を計算し、実験値と比較した。不純物の周りの結晶のゆがみのために不純物の近傍において核はかなりの field-gradients をあらわす。これらの field gradients を計算し、これらの固溶体の核磁気共鳴の研究によつて得た 2, 3 の有用な実験結果と比較した。

#### マグネシウムハロゲン化物の質量分光分析計による研究 (C.A. 119)

J.Berkowitz 他 1 名; J.Chem.Phys. 37, 1853-65 (1962)

四つのマグネシウムハロゲン化物の蒸発成分を Knudsen セルから流出する蒸気を質量分析することによつて研究した。各々の場合、~1% dimer と 0.01% trimer を認めた。昇華熱は第 2 および第 3 法則によつて求めた。2 つの方法の間の差異は Mg I<sub>2</sub> に対して 2 Kcal/mol と云う値から Mg F<sub>2</sub> に対して 5 Kcal/mol まで変化し、その間、第 3 法則法によれば一貫して低い値を与える。monomers のイオン化熱の実験値はイオンモデルにもとづいて計算した値とよく一致する。その弗化物の模型もアルカリハロゲン化物系とよく似ている。測定したイオン化断面は陰イオンの電気的分極性と非常によく一致する。 (\*)

#### アルカリハロゲン化物結晶格子中のアジ化物イオンの赤外線分光

(C.A. 151)

James L.Bryant 他 1 名; J.Chem.Phys. 37, 1069-77 (1962)

KI, KBr, KCl と NaCl 格子中の不純物として含まれるアジ化物イオンの赤外線活性振動の振動数を温度の函数として求めた。試料は加圧円板法によつて作った。それぞれ加圧円板のスペクトルと水溶液から得た単結晶状の試料のスペクトルとを比較した。個別の振動数が温度により変化し、2 つの型の試料の格子は加圧円板状の場

合、格子混合の強い現象を生ずる。不純物イオン格子の引力は単純な静電的モデルを表わす。誘導的力クーロン力、ショートレンジの力はすべて殆んど格子の振動によるものである。アジ化物イオンに関する2次および3次の力定数の近似計算に用いられ静電的モデルの検討のために用いられる。(\*)

ナトリウム冶金スラグの物理化学的性質 (C.A. 283)

A.A.Fofanov.; Fiz.-Khim.Rasplavlen.Solei i Shlakov,  
Akad.Nauk SSSR, Ural'sk.Filial, Inst.Elektrokhim.,  
Tr.Vses.Soveshch., Sverdlovsk 1960, 399-405(pub.1962)  
鋳鉄の脱磷中に生成する  $\text{Na}_2\text{O}$  40.91,  $\text{SiO}_2$  23.70,  $\text{MnO}$  18.05,  $\text{FeO}$  2.37,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  1.10,  $\text{P}_2\text{O}_5$  2.04,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  3.23, S 3.77% を含んだナトリウムスラグが Na を抽出することの出来る資源として、又工業的エナメルの成分として研究された。分解したスラグは  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  やび Na の硫化物・硫酸塩からなる。 $\text{Na}_2\text{O}$  34.35-44.34,  $\text{SiO}_2$  14.90-31.67, Mn 10.98-16.51% 含んだスラグの m.pt は 945-990° である。粘性はスラグの塩基度が増すにつれて減少する。

気相-固相交換反応：亜鉛の蒸気と多結晶酸化亜鉛 (C.A. 958 h)

E.A.Secco; Proc.Intern.Symp.Reactivity Solids.4th  
1960, 188-94

Zn に蒸気と多結晶  $\text{ZnO}$  の交換反応は  $8.5 \times 10^{-2} \sim 2.5 \times 10^{-1}$  気圧の間では圧力に固体中の Zn のモル比が 0.4 ~ 0.6 の間ではそのモル比には無関係である。初期の交換段階は 1 次速度式  $k = 4.6 \times 10^5 \exp(-39.5 \text{ Kcal}/RT) \text{ sec}^{-1}$  にしたがう。720° ~ 780° では

$D = 10^2 \exp(-73.0 \text{ Kcal}/RT) \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$  であり 800°C になると,  $D = 10 \exp(-73.0 \text{ Kcal}/RT) \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$  にかわる。(\*)

四元系  $\text{CaO}-\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ .

$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - 2\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  系 (C.A. 965 h)

Franco Massazza; Ann.Chim.(Rome) 52 589-98(1962)

$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - 2\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  系の状態図を光学顕微鏡を用いて求めている。 $2\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  は  $1580^\circ$  で不均一にとけ、 $2\text{SrO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  と液体に分解する。 $1610^\circ$  では  $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  と液体だけが残存する。 $1710^\circ$  で溶融は終結する。 (\*)

#### 四元系 $\text{SrO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

$2\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - 2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$  系 (C.A. 966f)

Franco Massazza; Ann. Chim. (Rome) 52 599-610 (1962)

$2\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  (I) -  $2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$  (II) 系が顕微鏡(光学)により調べられた。IとIIの相互溶解度が  $1400^\circ$  以上の温度で観察されている。IIは  $1630^\circ$  で不均一にとけ  $3\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$  と液相に分解する。

$1700^\circ$  のあたりで溶解は完結する。 (\*)

#### 四元系 $\text{CaO} - \text{SrO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$

$2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 - 2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$  系 (C.A. 966g)

Franco Massazza; Ann. Chim. (Rome) 52 611-19 (1962)

$2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$  (I) と  $2\text{SrO} \cdot 2\text{SiO}_2$  (II) の混合物が高温で燃やされ、急冷し、(I)-(II)の状態図を完成するため光学顕微鏡でしらべられた。17%のIIを含む混合物の融点  $1430^\circ$  が最小である。 (\*)

#### 塩化亜鉛水溶液のX線回折 (C.A. 974g)

R.F.Kruh 外1名; Inorg.Chem. 1 No.4, 941-3 (1962)

$\text{H}_2\text{O} : \text{ZnCl}_2$  の比が  $2:1$  より小さい重量モル濃度が  $27.5$ ,  $8.5$  および  $5.0$  の  $\text{ZnCl}_2$  の水溶液のX線散乱が報告されている。その結果、非常に高濃度の溶液では Zn は配位数4を持つていて、 $\text{ZnCl}_2$  の Cl のところが  $\text{H}_2\text{O}$  で置換した結晶中の配位と非常によく似ている。

#### $\text{LiCl} - \text{KCl}$ 共融物中の $\text{V}_2\text{O}_5$ の電気化学 (C.A. 1127)

David R.Rhodes.; Univ. Microfilms, Order No. 62-667,  
80 pp Dissertation Ahstv. 23 49 (1962)

なし。

融液から引き上げ法により作製したアルカリハロゲン化物の表面状態

(C.A. 1959)

J.L.Sampson 他1名; J.Appl.Phys. 34, 142-3 (1963)

溶融状態から引上げ法によつてNaCl, KClの単結晶をつくる場合の結晶生長  
状態を実験的にたしかめた。

NaHおよびKHの20-400°におけるX線的研究 (C.A. 1967)

V.G.Kuznetsov 他1名; Zh.Strukt.Khim. 3, 553-8 (1962)

X線解析の結果, NaH, KHにおいては熱分解温度まで相転移が起らぬこと  
をたしかめた。

熱膨脹係数を20-400°で求めつきの結果を得た。

$$\alpha_{\text{NaH}}^{20-400} = 64 \times 10^{-6}, \quad \alpha_{\text{KH}}^{20-400} = 38.9 \times 10^{-6}$$

La酸化物からの融解Laの電解採取 (C.A. 2140)

E.Morrice 外2名; U.S.Bur.Mines, Rept.Invest. No. 6075,  
9 pp (1962)

LaF<sub>3</sub>-LiF-BaF<sub>2</sub>浴にLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を加え, 950°Cで電解し, 高純度の  
La金属を得た。不純物の含量は0.1~0.2%。LaF<sub>3</sub>(60%), LiF(27%),  
BaF<sub>2</sub>(13%)の浴を用いた。そのm.p.は750°, 比重は3.2(950-1050°)。  
この浴にLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(2.3%)を溶解した。

弗化カルシウムの蒸気圧および昇華熱 (C.A. 2863)

David A.Schulz 外1名; J.Phys.Chem. 67, 103~6 (1963)

CaF<sub>2</sub>の蒸気圧を1400~1850°Kでtorsion-effusion法により測定  
した。β-CaF<sub>2</sub>の蒸気圧(気圧)は次式で与えられる。log P = -19.973/T +  
7.8717 計算による沸点は2786°K, 298°Kにおける昇華熱は101.2 Kcal.

(第三法則による) 101.4 Kcal (第二法則による)。

希土類金属-希土類金属の塩化物系. III.

$\text{CaCl}_2$ -Ca,  $\text{CaBr}_2$ -Caおよび $\text{CaI}_2$ -Ca系 (C.A. 2903)

H.H.Emons 外3名; Z.Chem. 2, 313-15 (1962)

cf.CA 57, 13400 f

$\text{CaCl}_2$ -Ca,  $\text{CaBr}_2$ -Caおよび $\text{CaI}_2$ -Ca系の状態図について熱分析およびX線により塩化物の溶融熱について計算し, 実験値と比較した。

ナトリウム, セシウム, カドミウム塩化物三元系 (C.A. 3948)

I.I.Ilyasov.; Zh.Neorgan.Khim. 7, 2604-5 (1962)

二元系には  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{CsCl}$ ,  $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{CsCl}$  があり, これらのm.p.も測定し直した。三元系の11の断面も明らかにしている。 (\*)

溶融アルカリ金属フッ化物中への Ti, Zr, Hf 二酸化物の溶解度

(C.A. 3960)

Y.K.Delimarskii 外1名; Ukr.Khim.Zh. 28, 565-70 (1962)

$\text{TiO}_2$  に対し,  $\text{LiF}$  中, 1000, 1100, 1200°で 0.13, 0.23, 0.55, モル%,  $\text{NaF}$ ,  $\text{KF}$  中にはそれぞれ, —, 14.65, 18.72, 26.17, 37.94, 50.40,  $\text{ZrO}_2$  に対しては, 0.011, 0.022, 0.038, —, 0.019, 0.044, 0.070, 0.099, 0.135,  $\text{HfO}_2$  はこの溶媒にはとけない。  $\text{TiO}_2$  に対しては Schroeder の式に一致している。

Mg-Zn系溶液の熱力学的性質

(C.A. 3961)

V.N.Eremenko 他1名; Ukr.Khim.Zh. 28, 570-4 (1962)

Mg (S)/Mg<sup>++</sup> in KCl-LiCl | Mg in Zn 電池の起電力測定をZn中のMgのモル分率0.1~0.9にわたって行なつた。Mg-Znの組成で過剰のエントロピーは-0.6 cal/g.atm.degとなる。

バリウムカーバイドの製造

(C.A. 4142)

G.V.Samsonov 他2名; Zh.Obshch.Khim. 32, 2753-5 (1962)

BaO; BaO<sub>2</sub>をCと量論比に混せて, 1000~2000°に加熱しても atmに注意しなければBaC<sub>2</sub>は生成しない。BaO<sub>2</sub>+4Cでは10~15% BaC<sub>2</sub>収率。BaCO<sub>3</sub>+3C, 1800~1900で80~90% 収率。真空中5%過剰のCと混ぜ1350°に加熱すれば好収率。

CsCl/CrCl<sub>2</sub>系

(C.A. 4147)

H.J.Seifert 他1名; Naturwissenschaften 49, 539 (1962)

CsCl-CrCl<sub>2</sub>系をD.T.A.で研究し状態図をつくつた。CsCrCl<sub>3</sub>

(m.p. 709°), Cs<sub>2</sub>CrCl<sub>4</sub> (m.p. 563°)の二つの化合物がある。

(\*)

燃料電池用の溶融炭酸塩、電極としてつかえる金属

(C.A. 4154)

P.Degobart 他1名; Bull.Soc.Chim.France 1962, 1887-92

Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の600°の共晶溶融塩の中で, Ag/Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>極を照合電極として627°Cの金属のE°を決定した。O, H. 不活性atm. 中で

行ない、pt - Ir 10% , pt - Rh 10% , pt , Pd , Au , Ag , Cu , C , Co , Ni , stainless steel , Fe の順に昇となる。 (\*)

アルミニウムカーバイドによるアルカリ土金属の還元 (C.A. 4206)

A.S.Burnazyan 他1名; Izv.Akad.Nauk Arm. SSR , Khim.

Nauki 15, 25~32 (1962)

SrOとBaO を1250°でAl<sub>4</sub>C<sub>3</sub> で5時間で還元した。SrOに対しては  
2.5%のSrF<sub>2</sub>をBaOには5%のBaF<sub>2</sub>を加え、收率はそれぞれ 61.5%と  
61.6%であつた。反応中、アルミネートとCが生じ、これは金属と逆反応でカーバ  
イドをつくる。

## B

ナトリウムの電解 (C.A. 4174 p)

J.L.Kroon 他1名 (Dow Chemical Co; U.S. 3,072,544, Jan.  
8, 1963.)

5~25 mol% NaCl, 20~55 mol% KC1, 40~75 mol% LiCl,  
溶融塩を450~500°C でFe とC電極を用いダウズ電解ソウで電解、Naは  
Li, Kと蒸溜で分ける。

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

##### A

###### チタニウムーテルリウム系 (C.A. 14515)

Finn Raaum, Fredrik Gronvold 他二名; Z. Anorg. Allgem. chem. 317, 91-104 (1962)

Ti-Te 系のX線回折から  $Ti_5Te_4$  (正方晶系,  $a$  10.164,  $c$  3.7720 Å., Te の%が 55.4-66.67 の範囲では  $Ti_{2-x}Te_2$  ( $x = 0.39-1.00$ ), 55.4-60 では,  $Ti_{2-x}Te_2$  は单斜晶系であつた。Te 55.4-9.2 %では  $a$  6.954,  $b$  3.836-3.850,  $c$  12.716-12.658 Å.,  $\beta$  90.63-90.42°であつた。

Te 60-66.67 % では  $Ti_{2-x}Te_2$  は六方晶系であつた。\*

###### TiC 単結晶の Hall 効果 (C.A. 14568g)

John Piper (Union Carbide Res. Inst.); J. Appl. Phys. 33, 167, 2394-5 (1962)

42~313 °K での TiC の単結晶の Hall 系数  $R$  および固有抵抗を測定した。 $R$  の磁場依存性は認められなかつた。Hall 効果は 4 °K で 1 から 12 キロガウスで最高 1 %以下であつた。不純物として N が存在すると hot-press した材料では  $R$  の温度依存性を非常に少なくする。(\*)

###### チタンスラッグの電気伝導度 (C.A. 14529)

V.S. Balikhin 外 1 名; Titani. ego Splavy, Akad. Nauk SSSR. Inst. Met. 1961, 165, 95-101

融解点での Ti スラッグの電気伝導度を新しい装置で測定した。高  $TiO_2$  スラッグ (75~90 %) で  $TiO_2$  の代りに 3 % の FeO および  $SiO_2$  を入れたものあるいは 2 % の  $Al_2O_3$  および MgO 入れたものおよび CaO 含有量が 0 から 15 % のものについ

て実験を行なつた。

ベリリウムの有機錯化合物の赤外スペクトル (C.A. 14602 C)

V.V.Korshak 外2名; Izv.Akad.Nauk SSSR,Otd.Khim.Nauk  
1962, 813-15

830  $\text{cm}^{-1}$  での吸収帯はBe-O結合の振動によるもので force constant  
は  $23 \times 10^5$  dynes/cm である。

TiOCl<sub>2</sub> の製造とその TiCl<sub>4</sub> 中での溶解度 (C.A. 14681 i)

Paul Ehrlich 外1名 (Univ.Giessen, Ger.) ; Z.Anorg.  
Allgem.Chem. 317, 21-4 (1962)

As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と液状TiCl<sub>4</sub> を反応させると AsCl<sub>3</sub> と TiOCl<sub>2</sub> ができる。 TiCl<sub>4</sub>  
中の TiOCl<sub>2</sub> の溶解度は 25°で 25% 130°で 5.6% の範囲内にある。 溶解熱は  
1.75~2.3 Kcal/mole である。 加熱すると TiOCl<sub>2</sub> は TiO<sub>2</sub> とに分解するが  
180°で 50 hr 後も平衡に達しなかつた。

バナジウム属のベリリウム化合物の 2, 3 の性質 (C.A. 14692 a)

Oscar H.Krikorian ; U.S.At.Energy Comm.UCRL-5989-T,  
9 pp (1960)

バナジウム属のベリリウム化合物を調製し、X線回折と結晶学的方法によつて研究  
した。 Ta および V のベリリウム化合物の相および焼結の研究が含まれている。

SrO-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 系の固相反応 (C.A. 14696 b)

Kh.Sh.Iskhakov 外1名; Zh.Neorgan.Khim. 7 1946-57 (1962)

SrO-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> の3成分系について混合物を加圧し、1700°で焼成した。  
50モル%以下のSrOを加えた混合物では他成分の含量に関係なく SrTiO<sub>3</sub> がえ  
られる。 1200~1300°では SrZrO<sub>3</sub> あるいは ZrTiO<sub>4</sub> ができる。 SrTiO<sub>2</sub>  
は SrZrO<sub>3</sub> と反応して 1200~1400°で立方体構造の一連の固溶体をつくる。  
50%以上の TiO<sub>2</sub> を含む混合物では融点 1400°で SrTiO<sub>3</sub>+ZrTiO<sub>4</sub>+TiO<sub>2</sub>  
からなつている。 (\*)

ジルコニウムおよびハフニウムの塩化物の分離 (C.A. 14703 h)

V.S. Emelyanov 外3名 ; Met. i Metalloved. Chistykh Metal.,  
Sb. Nauch. Rabot 1961, №3, 17-27

ZrあるいはAlによる選択還元によって分離した。ZrCl<sub>4</sub>およびHfCl<sub>4</sub>は低塩化物に還元し、加熱によって disproportionateした。ZrCl<sub>4</sub>の最も強く還元されるのは400°である(92%)、他方HfCl<sub>4</sub>は390°である(17%)。不均衡の最良の条件は550°である時間加熱することである。この条件ではHfCl<sub>4</sub>を0.029%含むだけのZrCl<sub>4</sub>が得られた。Alによる還元では400°よりも330~50°が分離に適している。しかし精製したZrCl<sub>4</sub>の収量は低下する。(\*)

緑柱石の分解の温度の減少 (C.A. 14775 d)

K. Vetejska and J. Mazacek ; Sb. Praci Ustavn Vyz Rud  
4, 153-56 (1962)

石灰を用いる新しい緑柱石の分解が提案され、緑柱石の分解、反応温度について研究がなされている。この方法に従えば1Kgの緑柱石の分解に5Kgの石灰を必要とし、緑柱石の分解時間は1000°Cで2時間である。

ジルコニウム-ベリリウムおよびそれと関連のある系の状態図

(C.A. 14480 b)

Ray G. Bedford ; U.S. At. Energy Comm. UCRL-5991-T,  
7 pp. (1960)

Be-Hf, Be-TiおよびBe-Zrについて状態図を作つた。HfおよびZrを含む系は類似しており、Be-Ti系はBe-Nb系に類似している。NuCl. Sci. Abstr. 14, Abstr. №18179 (1960) より引用した。

Ti-O-H合金の熱力学的性質 (C.A. 14844 i)

Malcolm T. Hepworth and R. Schuhman ; Trans. AIME  
224, 928-35 (1962)

Ti-O合金について水素の溶解度を測定し、800°CでのTi-O-H系の溶解度を決定した。酸素とTiの活量を、三元のGibbs-Duhemの積分を使って水

素の測定して得た活量から計算した。二元合金 Ti-O 系の熱力学的性質を得るためにデータを外挿し、 $\alpha$ -TiO の固溶度と浸入型モデルから予知された値と比較した。

高い腐食抵抗を有する Zr 合金 (C.A. 14866 b)  
U.S.Atomic Energy Commission; Brit. 904, 590, Aug. 29,  
1962; U.S.Appl.Feb. 26, 26, 1960

熱水、蒸気に対して良い腐食抵抗を有する Zr 合金の成分は、Al 3-10%，Mo 0.1-4%，Be 0.05-1%，B  $\leq$  1% である。溶融試験は他の Zr, Ti 合金と同じであつた。

Al 8.66%，Mo 1.89%，Be 0.42%，B 0.15% よりなる Zr 合金は、45-50 ロツクウェルで、680 °F で水中にて 14 日間、750 °F で蒸気中で 14 日間後の腐食を調べ、欠陥がなかつた。\*

溶融塩電解における金属損失の機構 (C.A. 14879 h)  
A.A.Gal'ndek and A.L.Rotinyan; Zh.Priklad.Khim., 35,  
16, 1314-22 (1962)

PbCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub> を 550-750 °C で電解し、Pb 及び Zn の損失  $\Delta m$  は陰極電流密度の減少と共に減少し、 $(\Delta m / \Delta c, d)_T = b$  は温度と指数函数的に減少する。\*

第 V, VI 族の遷移金属及びそれらの酸化物を用いた立方晶形の ZrO<sub>2</sub> の生成 (C.A. 57, 15870, a)

Michael Hoch 外 1 名; J.Am.Ceram.Soc. 45, 373-5 (1962)

正方晶形の ZrO<sub>2</sub> と第 V, VI 族の遷移金属又はそれらの一酸化物から 1500 °で等軸晶形の ZrO<sub>2</sub> を生成するためには多量の TiO<sub>2</sub> の存在を必要とした。擬似三成分系 ZrO<sub>2</sub> - TiO<sub>2</sub> - VO の 1500 °の等温線が研究され等軸晶形の ZrO<sub>2</sub> の単一相の大さが決定された。Ta - Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系に於ては、低次の酸化物 TaO と Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は、Ta と Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の混合物を 1450 と 1815 °の間で熱することによつては作られなかつた。

NaCl-TiCl<sub>3</sub>-BaCl<sub>2</sub> の三成分系 (C.A. 57, 15872, C)  
M.V.Kamenetskii 外2名; Fiz.Khim.Rasplavlen.Soleiish-lakov, Akad.Nauk SSSR, Tr.Vses.Soveshch., Sverdlovsk, 1960, 60-2

標題の系の部分的状態図を提出した。研究は、Tiの電解の电解液として使用する範囲で行なつた。TiCl<sub>3</sub> 20.8, BaCl<sub>2</sub> 14.2, と NaCl 65 モル%の組成のものに対して三成分共融点 540° であつた。NaCl-TiCl<sub>3</sub>二成分系に対する結果も又報告した。

### 溶融KCl中における TiCl<sub>2</sub> と TiCl<sub>3</sub> の平衡反応

(C.A. 57, 15877, f)

S.I.Sklyarenko 他一名; Izv.Vysshikh Uchebn.Zavedenii, Khim.i Khim.Tekhnol. 5, 383-6 (1962).

反応 2 TiCl<sub>3</sub> + Ti ⇌ 3 TiCl<sub>2</sub> (1) の平衡恒数は溶融塩 KCl 中では温度 (800-1000°) に事实上無関係であつた。(1)の平衡定数の数値の不安定さは TiCl<sub>3</sub> のみが 800~1000° で KCl と反応する事実によるものである。反応 TiCl<sub>3</sub> + KCl の  $\Delta H$  は -9.0 Kcal/mole であつた。800°C に於ける溶融 KCl 中での TiCl<sub>3</sub> の活量度の TiCl<sub>3</sub> 濃度に伴う変化、及びいくつかの単純化の仮定のもとでの平衡定数の値に関して計算した。

### NaCl 溶融塩中の Na°-TiCl<sub>2</sub>-TiCl<sub>3</sub> の平衡

(C.A. 57, 15879, h)

Alex.Boozenny; Trans. AIME 224, 950-6 (1962)

NaCl-TiCl<sub>3</sub> 溶融塩中の Ti 電極と黒鉛-C1 参照電極間の電位差測定及び NaCl-Na° 溶融塩中の Ti 電極と黒鉛-C1 参照電極間の電位差測定の結果は次式が TiCl<sub>2</sub> と 850° の稀薄 NaCl 溶融塩中に溶解した、モル分率で表わされた、金属 Na の濃度との間の平衡を表していることを示した。 $C^2 Na^0 CTiCl_2 = 1.6 \times 10^{-15}$ 。同様な方法によつて、850° の稀薄 NaCl 溶融塩中の TiCl<sub>3</sub> と TiCl<sub>2</sub> 濃度 (モル分率) 間の平衡に対して次式を導いた;  $C^2 TiCl_3 / C^3 TiCl_2 = 2.0 \times 10^{-2} (*)$

ZrCl<sub>4</sub> の溶融塩精製法 (C.A. 57, 16261, h)

D.R. Spink ; Trans, AIME 224, 965-70 (1962)

高純度金属に還元されうる、純度の高い原料物質を製造するためにいくつかの方法が発展した。Carborundum Metals Co等による初期の研究から或る種の溶融塩が気体状ZrCl<sub>4</sub>から不純物を取除くのに効率のよいことがわかつた。純度の高いZrCl<sub>4</sub>を製造するのに使用出来る連続及び高効率の精製装置に使う有効な溶融塩が発展させられた。精製したZrCl<sub>4</sub>から作られた金属は純度の点では結晶棒の金属に近かつた。

Ti の熱処理のための溶融塩浴 (C.A. 57, 16305, a (P))

Robert L. Hewson (Imperial Chemical Indust. Ltd) ; U.S. 3,053,705, Sept 11, 1962

TiとTiを基礎とした合金を溶融Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>又は二つの混合物中で800~950°で熱処理したしかし、もし溶融塩が6~20重量%又はそれ以上のLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を含むと表面の重大な損傷は起らなかつた; 10% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の場合≥30分、腐蝕は起らなかつた。Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を含むかかる混合物の融点は十分805°より低かつた。K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 42, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 33, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 25%含む混合物の融点は436°; Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 7% , Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 15% の融点は720°であつた。

金属 Zr の電解的製造 (C.A. 57, 16320, d)

Viorica Craiu 外二名; Rev. Chim (Bucharest) 11, 509-14 (1960)

溶融塩K<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>-NaCl系でTiを電解析出させる実験を行い次の事柄を調べた。  
I) 電流密度 II) 温度 III) 電解液組成 IV) 電解時間 V) 陰極の形 VI) 陰極の性質等。

最適条件下でCr~10<sup>-3</sup>, Cu~10<sup>-3</sup>, Mn~10<sup>-3</sup>, Sn 10<sup>-3</sup>, Al ≤ 10<sup>-2</sup>, Si ≤ 10<sup>-2</sup>, Fe > 0.1 Hf > 0.01 (スペクトル分析による) そしてZr 99.9% Zr (X線分析) のZrが得られた。 (\*)

クロノーポテンシオ法による溶融塩中の Zr イオンの拡散係数の決定

(C.A. 57, 16320, g)

A.N.Baraboshkin 外2名; Fiz.Khim.Rasplavlen,Soleii

Shlakov,Akad.Nauk SSSR, Ural'sk Filial, Inst.

Elektrokhim.,

Tr.Vses.Soveshch., Sverdlovsk 1960, 301-5

拡散係数は次式で示される;  $D = 1.37 \times 10^{-6} (M/aS\rho)^2 \tau \text{ sq.cm/sec}$

ここで a は重量 % でのイオン濃度, M は分子量,  $\rho$  は電解液の密度 I は電流強度, S は陰極面積である。Zr (90~5%) は二価であつた。

$$D_{Zr}(I) = 4.5 \times 10^{-3} \exp(-10,200/RT) \text{ sq.cm/sec}$$

$$D_{Zr}(I) = 6.3 \times 10^{-3} \exp(-10,000/RT) \text{ sq.cm/sec}$$

$$D_{Zr}F_6^- = 36 \times 10^{-3} \exp(-14,900/RT) \text{ sq.cm/sec}$$

$H_f$  に対してはその係数は  $(4.0 \pm 0.3) \times 10^{-5} \text{ sq.cm/sec}$  (\*)

高純度 Ti 又は Zr の電解的製造 (C.A. 57, 16332 d)

Titangesellschaft.m.b.H.; Ger. 1,137,564 (Cl. 40 c)

Oct 4, 1962

溶融ハロゲン化物塩の電解液を含む電解槽での高純度 Zr 又は Ti の製造の連続電解行程に於て, (この場合 Zr 又は Ti の 4 ハロゲン化物の蒸気は, 電解液の表面下に管を使つて導き, その管の浸漬した端は穴のあいた陰極バスケットで囲んだ) 陰極を, 電解液を通過する電流が穴のあつた壁面の一部又は大部分に制限出来るように並べた。その結果電流は陰極から陽極への流れに垂直にある壁の部分に限られた。

溶融 NaCl-ZrF<sub>4</sub> 混合物の電解中の電極反応

(C.A. 57, 16323, h)

R.Winand; Electrochim.Acta 7, 475-508 (1962)

二つの陽極反応, 即ち錯アニオンの酸化, Cl<sup>-</sup> の放電, が可能である。陰極反応は, 電解の終点に達していざ, 電流密度が余り高くない場合, Na を含まない Zr の析出反応である。Zr<sup>4+</sup> は低次の原子価の段階を通らないで一段で放電して Zr<sup>0</sup> になつた。自由 Zr<sup>4+</sup> の濃度が小さいために, 放電は, 非常に小さい陰極電流密度の時の

み可逆的に起つた。電流密度が増加するにつれて最初濃度過電圧，次に重要な活性化過電圧が連続的に現われた。更に，恐らく，陰極表面に形成する高い抵抗膜によつて生じたと思われる抵抗過電圧が現われた。(\*)

#### TiCl<sub>4</sub>から生成したTiO<sub>2</sub>のゾルの安定性 (C.A. 46)

P.I.Medvedev; Lakokrasochnye Meterialy i ikh Prime-nenie 1962, №4, 38-9

チタン酸のHClによる解膠作用はつきの式によつてあらわされる。 $Ti(OH)_4 + 4HCl = TiCl_4 + H_2O$ ,  $Ti(OH)_4 + 2HCl = TiOCl_2 + 3H_2O$ ,  $TiCl_4 \rightleftharpoons Ti^{4+} + 4Cl^-$ ,  $TiOCl_2 \rightleftharpoons TiO^{2+} + 2Cl^-$ , ゾルの安定性はつきのような解膠条件によつてきまる。即ちHCl : TiO<sub>2</sub>比, そのゾルの濃度, 解膠作用の終りにおけるpHによつてきまる。Ti(OH)<sub>4</sub>からpH 4で生ずるゾルはpH 7で生ずるものよりも安定である。HCl濃度の低いゾルはHCl濃度の高いゾルよりも安定である。

#### Na, KとZrの塩化物, 弗化物系溶融状態図 (C.A. 66)

I.N.Sheiko他2名; Fiz.Khim.Rasplavlen.Solei i Shlakov, Akad.Nauk SSSR, Ural'sk.Filial, Inst.Elektrokhim., Tr.Vses.Soveshch., Sverdlovsk 1960, 72-6 (Pub. 1962)

金属Zrの電解製錬における電解浴として用いるZrを含む多くの溶融塩系の間でもつとも有望な系はKとNaの弗化ジルコン塩とKCl又はNaClとの混合物である。これら重要な電解浴の相状態図はNaF-Zr<sub>2</sub>F<sub>4</sub>系を除いては, ほんの僅かしか研究されていない。この報告はつきの系の溶融状態図の系統的研究の第一歩である。即ちK<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>-KCl, K<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>-NaCl, K<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>-KF, K<sub>3</sub>ZrF<sub>7</sub>-KCl, K<sub>3</sub>ZrF<sub>7</sub>-KCl-NaCl, K<sub>3</sub>ZrF<sub>7</sub>-NaCl (\*)

#### TiOとTi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の化学的性質

#### Ti<sup>+++</sup>の新しい酸素飽和三元化合物の生成とその研究

(C.A. 212)

André Lecerf; Ann.Chim.(Paris) 7, 513-35 (1962)

$TiO_{0.6-1.25}$  は  $HCl$  ガスと S 处理によって dismutation をうける。これらの傾向と X 線的検討により  $TiO$  が本当に 2 原子価酸化物ではないと云うことを知つた。しかし乍ら金属電の酸化物は  $\beta-Ti$  の面心立方格子中の O の固溶体として作用する。 $TiO$  は  $TiN$ ,  $TiC$  と類似しており、それらと混合した結晶をなす。 $Ti_2O_3$  は本当に 3 原子価酸化物として作用する。 $Fe_2O_3$ ,  $LiTiO_2$  の  $Li_2O$  との場合と同様に他の 3 原子価酸化物と同じように  $MgO$ ,  $MnO$  とスピネル  $MgTi_2O_4$ ,  $MnTi_2O_4$  を与える。このような三元酸素飽和化合物の中では  $Ti^{+++}$  は 6 価の同位体となる (\*)

#### 塩化物の電解における陽極、陰極作用および $Zr$ と $Hf$ を含んだ弗化物 - 塩化物融体について (C.A. 29)

M.V.Smirnov 他 3 名; Fiz.Khim.Rasplavlen.Solei i Shlakov.  
Akad. Nauk SSSR, Ural'sk.Filial.Inst.Elektrokhim.,  
Tr.Vses.Soveshch., Sverdlovsk 1960, 257-65 (Pub. 1962)

800 °における  $KCl-NaCl$  の当量混合物中の陽極曲線は電流密度  $10^{-4}$  -  $10$  Amp/cm<sup>2</sup> から連続的にポテンシャルを増加することを示している。これは予備電解相中に  $Zr$  濃度が連続的に増加することを示している。 $Zr$  と  $Hf$  陽極に対する分極曲線の傾向は溶融塩化物中の  $Ti$  と  $Th$  に対する場合と同様である。 $3 \times 10^{-3}$  Amp/cm<sup>2</sup> 以下では実際には電解電流が自己溶解電流 (腐蝕) よりも低いから濃度分極はおこらない。 $3 \times 10^{-3}$  -  $1$  Amp/cm<sup>2</sup> 以上では直線からの偏倚は  $\log$  (電流密度) によばずポテンシャルの影響として認めることが出来る。陰極分極の一つの系列において  $ZrCl_4$  と  $HfCl_4$  の一定量を加えて実験した。2 番目にそれぞれの金属を陽極溶解によって融体中に入れてみた。

#### 溶融 $TiCl_2$ の特性と、そのメツキする場合の重要性について

(C.A. 232)

A.M.Budnevskii 他 3 名; Fiz-Khim.Rasplavlen.Solei i Shlakov, Akad.Nauk. SSSR, Ural'sk.Filial Inst. Elektrokhim., Tr.Vses.Soveshch., Sverdlovsk 1960, 344-52  
(Pub. 1962)

$TiCl_4$  の金属 Tiとの直接反応および副産物特に $TiCl_3$ との反応によつて $TiCl_2$ を得る方法が行なわれた。金属チタンの存在する場合と存在しない場合、融けた塩化物中で Ti のメツキを行なう場合の 2, 3 の問題を説明するために融体中の $TiCl_2$ の作用について実験した。融けた低原子価塩化物を電解することにより電解液組成と、そのメツキの特性の変化することが認められる。 $KCl-TiCl_2$  相状態図を決定している。

$TiCl_4$  の精製 (C.A. 269)

T.A.Zavaritskaya; Titan i ego Splavy, Akad.Nauk SSSR, Inst.Met. 1961, №5, 195-200

$TiCl_4$  中の不純物の検定に赤外線吸収スペクトル法を用いた。 (\*)

高温度における Ti 合金の塩類による腐蝕 (C.A. 315)

E.L.Kochka 他 1 名; U.S.Dept.Com., Office Tech.Serv., AD 255,871, 192 pp (1961)

1100°F 以下の温度で塩による Ti の腐蝕はつきのような段階で進む全面的な酸化である、(1) 塩化物は Ti と反応し、表面の酸化物は遊離した Cl と反応する。(2) Cl は Ti 金属を侵し、(3) Ti 塩化物は酸化する (\*)

ペリリニウムと塩化物とによる錯陰イオンの安定性に対する溶融塩溶媒中の陽イオンの性質の影響 (C.A. 970 a)

M.V.Smirnov 外 1 名; Fiz.-Khim. Rasplavlen. Solei i Shlakov, Akad.Nauk SSSR, Ural'sk.Filial, Inst.Elektrokhim., Tr.Vses.Soveshch., Sverdlovs 1960, 227-35  
(Pub. 1962)

溶融塩中の錯塩生成の際の陽イオンの性質が、アルカリ金属の溶融塩中における Be の平衡ポテンシアルを測定して研究されている。 (\*)

溶融珪酸塩ガラスに溶解した  $TiO_2$  のポーラログラフ的研究

(C.A. 1126d)

T.N.Kaptsova ; Fiz.-Khim.Rasplaven.Solei i Shlakov,  
Akad.Nauk SSSR, Ural'sk.Filial, Inst.Elektrokhim.,  
Tr.Vses.Soveshch., Suerdlousk 1960, 469-73 (Pub.  
1962)

$SiO_2$  72.6%  $Al_2O_3$  1.0%  $CaO$  5.6%,  $MgO$  3.5%,  $Na_2O$  16.3%,  
 $K_2O$  1.0% を含むガラス中に  $TiO_2$  としてとけている  $Ti$  のポーラログラフィック  
な性質を  $1110 - 1260^\circ$  で研究している。 (\*)

Hf および  $HfO_2$  の蒸発に関する熱力学 : Hf の解離圧

(C.A. 2863)

M.B.Panish 外1名 ; J.Chem.Phys. 38, 253~6 (1963)

Langmuir の蒸発法と Knudsen の流出法とに放射性トレーサーおよび質量  
分析法とを組合せて Hf および  $HfO_2$  の蒸発について研究した。 $2050 \sim 3000^\circ K$   
における Hf の蒸気圧は  $\log P_{pum} = 9.765 - 31,250/T$  で示される。蒸発熱は  
 $\Delta H_{298}^\circ = 145.5 \pm 1.0 \text{ kcal/mole}$ . Hf の沸点の推定値は  $4575 \pm 150^\circ K$   
 $HfO_2$  が蒸発するときに観察された化学種は  $HfO$  のみであつた。  
 $HfO_2(s) \rightarrow HfO(g) + O(g)$  なる反応の  $\Delta H_{298}^\circ$  は  $349 \pm 3 \text{ kcal/mole}$ .  
 $HfO$  の解離エネルギーは  $D^\circ(HfO) = 182.6 \pm 6 \text{ kcal/mole}$  と推定される。

$Y_2O_3 - ZrO_2$  系における相関係 (C.A. 2889)

Fu-Kang Fang 外2名 ; Izv.Akad.Nauk SSR, Otd. Khim.  
Nauk 1962 1141-6

$\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$  系には  $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  なる化合物が存在することがたしかめられた。

99.5%  $\text{ZrO}_2$  と 99.9%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  を用い、この化合物を製造した。X線、顕微鏡、電気伝導度、比重などによつて同定した。このm.p.は  $2530 \pm 30^\circ$  で  $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  は化学的に安定で、 $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HF}$  および王水にも、濃原子KOHやNaOHにも安定である。

#### 電解ジルコニウムの精製 (C.A. 3171)

L.Kolditz 外1名; Z.Chem. 2, 312 (1962)

溶融塩 ( $\text{K}_2\text{ZrF}_6$ ) の電解により抽出した電解ジルコニウムの粉末を  $\text{NaCl}$  中にて Na 又は K の炭酸塩溶液で処理し、ついで 10% の亜酸で処理して精製する。純粋な Zr の収率は 88% であつた。

#### Ti の新しいカーバイドの構造 (C.A. 4146)

S.Ramar 他1名; Current Sci. 31, 321-2 (1962)

エチレンと  $\text{TiCl}_4$  を高温で反応させ、新しいカーバイド ( $\text{TiC}_2$ ) を発見した。これは単純立方晶系で  $a = 3.13 \text{ \AA}$ , d.range 1.5~3.5, 35% Ti 含有量、湿氣があると不安定、 $\text{Ti}-\text{C}$  と  $\text{C}-\text{C}$  の距離は  $2.34 \text{ \AA}$  と  $1.56 \text{ \AA}$  である。

## B.

#### Ti スクラップをフェロチタン、シリコチタンにする方法

(C.A. 4265 p)

H.R.Grady (Vanadium Corp. of America); U.S. 3,063,831, Nov. 13, 1962

Fe, steel, Fe-Si 合金を  $> 2800^\circ\text{F}$  以上で溶解し、これをチタンスクラップ上に注ぐ。0.5~3.4%, C で Ti 15~25% のフェロチタンが得られる。

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

### A.

ニオブ, タンタルの五臭化物, 金属ハライドの生成熱

(C.A. 14497i)

P.Gross, C.Hayman 他二名; Trans.Faraday Soc. 58, 890-4  
(1962)

金属と液体臭素を 110 °C にて反応させ生成熱を決定した。その結果は Nb Br<sub>5</sub> (134.42 ± 0.06 Kcal/モル), Ta Br<sub>5</sub> (144.42 ± 0.10 Kcal/モル) で不純物に対する補正は各々 -0.13 Kcal/モル, +0.01 Kcal/モル であつた。標準生成熱は Nb Br<sub>5</sub> ΔH<sub>298</sub>° = -132.85 Kcal/モル, Ta Br<sub>5</sub> ΔH<sub>298</sub>° = -142.96 Kcal/モル であつた。金属ハライドの結合力は計算により Nb Cl<sub>5</sub> (98 Kcal), Ta Cl<sub>5</sub> 102.4 Kcal, Nb Br<sub>5</sub> (82 Kcal), Ta Br<sub>5</sub> (86.5 Kcal) であつた。

高圧下における CdS の結晶化及び単結晶の性質 (C.A. 14505)

B.I.Maksakov and K.K.Dubenskii; Akad.Nauk SSSR,  
Materialy simpoziuma 1960, 206-11 (Pub. 1962)

1000 °C, 1600 気圧のガス圧の下で純粋な CdS を結晶させた。冷却速度は 3 °/min である。最良の結晶は 10<sup>10</sup> Ω/cm の抵抗を示した。赤外部から 0.53 μ まで良い透明を有した。

ホウ素を含有するセラミック及びサーメットに関する照射効果

(C.A. 14667 g)

J.G.Morgan, P.E.Reagan, and M.T.Morgan; U.S.At.  
Energy Comm. ORNL-2522, 20 pp. (1958)

2つのセラミック (B<sub>4</sub>C, BN), 3つのステンレスで被覆したサーメット (BN-

$\text{Ni}, \text{CaB}_6 - \text{Fe}, \text{Ca} - \text{B}_4\text{C}$  の照射効果について研究した。

$\text{B}_4\text{C}$  は  $815^{\circ}\text{F}$  まで燃焼し  $0.1\%$  の寸法の安定性を保持した。照射された BN の性質の変化及びガスの蒸発を熱間圧延、粉末として測定した。BN-Ni, CaB<sub>6</sub>-Fe は低温照射で  $38\%$  の燃焼で損傷を示した。Cu-B<sub>4</sub>C は  $420^{\circ}\text{C}$  以上で損傷を示した。

Si の帶融自動装置 (C.A. 14697i)

T.Vlasak; Elektric 16, 135~7 (1962)

内容の記載なし

四ヨウ化ケイ素の熱分解あるいは四塩化ケイ素の水素還元による高純度ケイ素の回収 (C.A. 14700C)

Hideo Kaneko 外1名; Nippon Kinzoku Gakkaishi 23, 26-30 (1959)

両反応は異質のものであつて、加熱表面で進行する。 $\text{SiI}_4$  の分解は石英セルに導入した I,  $\text{SiI}_4$  の温度、および分解時間の函数として調べた。水素による  $\text{SiCl}_4$  の還元によつて得られる Si の收率を、反応物の温度、水素の流速、および還元温度の函数として調べた。水素によつて回収される Si は I によつて回収されたものより純度がよい。

ボーキサイト中のニオブ (C.A. 14746g)

D.N.Pachadzhyanov; Geokhimiya 1962, 164-70

種々のボーキサイト中のニオブの分布を調べた。粘土片岩および珪質粘土岩中の matrix rock であるボーキサイト中に最も多量のニオブが存在した。single deposit 中のニオブの分布の特色は均一に分布していることである。USSR のボーキサイトのニオブ含有量を他国とのものと比較した。

真空中でのタンタルの蒸発速度 (C.A. 14848)

Erich Gebhard 他2名; Z.Metallk. 53, 524-5 (1962)

直径  $50\mu$  と  $200\mu$  のタンタル線の蒸発速度を、 $2900 - 3150^{\circ}\text{K}$ 、真空中で、

電流加熱したタンタル線の電気抵抗の変化から求めた。タンタルの蒸発速度は、

$6 \times 10^{-6} \text{ mm Hg}$  で  $10^{-6} \text{ g/sq.cm sec}$  であつた。

NbCl<sub>4</sub>-NaCl-KCl 溶融塩の熱分析 (C.A. 57, 15871d)

B.G.Korshunov 外1名; Zh.Neorgan.Khim. 7, 1974-8

(1962)

安定な擬似二成分系 K<sub>2</sub>NbCl<sub>6</sub>-NaCl は NbCl<sub>4</sub> 12, NaCl 64.0, KCl 24.0 % を含む融点 605 ± 3° の共融混合物から成り立つていた。安定な系 K<sub>2</sub>NbCl<sub>6</sub>-Na<sub>2</sub>NbCl<sub>6</sub> は, NbCl<sub>4</sub> 33.3, NaCl 45.0, と KCl 21.7 % から成る融点 545 ± 3° の共融混合物を含んでいた。545°での K<sub>2</sub>NbCl<sub>6</sub> の多型転移への影響は共融混合物を融解する際に生じた。これら二つの安定な面が系を三つの三成分系に分けた; NaCl-KCl-K<sub>2</sub>NbCl<sub>6</sub> (I), NaCl-K<sub>2</sub>NbCl<sub>6</sub>-Na<sub>2</sub>NbCl<sub>6</sub> (II), と Na<sub>2</sub>NbCl<sub>6</sub>-K<sub>2</sub>NbCl<sub>6</sub>-NbCl<sub>4</sub> である。 (\*)

SiCl<sub>4</sub> 分解による Si 結晶生長の動力学 (C.A. 79)

E.G.Bylander; J.Electrochem.Soc. 109, 1171-5 (1962)

代表的な不均一反応理論を論議するために水素中で SiCl<sub>4</sub> を分解した (\*)

Nb と Ta の化学 XXX. 化学移動反応, 8. ニオブ酸化物の生成とその温度勾配による移動 (C.A. 222)

Harold Schaefer 他1名; Z.Anorg.Allgem.Chem. 317, 321-33 (1962)

I. (又は Nb の沃化物) の存在する時, Nb, NbO, NbO<sub>2</sub> それから "Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>" がガス相を経て移動する。これらの反応はつきのような生成および精製法としてしうべられた。Nb と NbO はそれぞれ 725/1000, 950/1100° と云う温度勾配で加熱帯まで移動する。NbO<sub>2</sub> は 950/1100° の温度勾配では加熱帯への移動はほんの僅かであるが出発物質の結晶性は改良される。Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は 740/650° の勾配で冷帯へ移動する。その時の生成物は実際に Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ではなくて NbO と Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> が 3:1 と 1:2 モル比のものである。それは 900° でそれぞれ NbO と Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の量を生成物が NbO よりも僅かに O が多く, NbO<sub>2</sub> よりも少ないように調整すること

によつて、もつとも上手に出来る。それを  $900^{\circ}$  で加熱し、 $950/1100^{\circ}$  の温度勾配にすると  $\text{Nb O}$  は移動物質となる。また  $\text{Nb}$  と  $\text{Nb O}_2$  を冷ねよび熱なる端において、それぞれ  $970/1100^{\circ}$  の温度勾配にすると  $\text{Nb O}$  と  $\text{Nb O}_2$  がそれぞれ熱よび冷端に与えられる。 $\text{Nb}$  と  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  から  $\text{Nb O}$  を生成することはまた Cl 又は H の存在する状態で  $900^{\circ}$  で行なわれる。後の場合は化学量論的な量が用いられ、生成物は  $\text{Nb O-Nb O}_2$  混合物であり、それは I を用いる時のように容易に分けることは出来ない。

ニオブのオキシトリクロライドの塩化ナトリウムまたは塩化カリウムとの複塩の生成エンタルピー (C.A. 981g)

T.S. Shemyakina ; Vestn. Leningr. Univ. 17, № 16, Ser. Fiz. i Khim. № 3, 155-7 (1962)

$\text{Nb OCl}_3 \cdot \text{NaCl}$ ,  $\text{Nb OCl}_3 \cdot \text{KCl}$ , および  $\text{Nb OCl}_3 \cdot 2\text{KCl}$  の生成エンタルピーは  $1.1 \pm 0.6$ ,  $-7.2 \pm 0.6$ , および  $-45 \pm 0.4 \text{ kcal/mol.}$  とそれぞれ計算された。複塩は固体  $\text{Nb OCl}_3$  を固体  $\text{NaCl}$  あるいは  $\text{KCl}$ と共に 12~15 時間  $500^{\circ}\text{C}$  で密封した中で加熱してえられた。 (\*)

塩化物融液中における Ta の陽極溶解 (C.A. 2142)

I.F. Nichkov 他 2 名; Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii, Tsvetn. Met. 5, № 4, 132-6

電流密度を  $0.03$  から  $1.0 \text{ A/dm}^2$  に増加することにより高原子価の Ta イオンの溶出が増大したが、電流効率は減少した。アルカリ金属フッ化物を加えることにより陽極電位は負の方向に変化し、高原子価イオンの生成により Ta の転移を安定化した。

硫酸イオンを含む溶液中のインジウムのイオン交換性 (C.A. 2869)

E.P. Tsintsevich 外 2 名; Vestn. Mosk. Univ., Ser. II, Khim. 17, № 5, 45-9 (1962)

$\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  および  $\text{Mg}^{2+}$  の硫酸塩の溶液中のインジウムをバツチ式にイオン交換せしめて、その交換性についてしらべた。陽イオン交換樹脂は KU-2, KU-1 および SBS ( $\text{H}^+$  型), 陰イオン交換樹脂は EDE-10 P ( $\text{SO}_4^{2-}$  型) で

ある。陽イオン交換樹脂では  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度が増すほど In の交換性は悪くなる。これはアニオニックな錯塩を形成するためである。このことは EDE-10 P の陰イオン交換樹脂を用いてたしかめた。塩の濃度が 0.2M 以上では In は定量的に吸着される。陽イオン交換樹脂-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液系では In の吸着は酸濃度の増加とともに減少し、1.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ではほとんど吸着されない。しかし、EDE-10 P 樹脂によつてはこの溶液中の In は吸着されない。1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中の  $4 \times 10^{-3}$  M の In 溶液の電気泳動は約 90% の In は陰極に、8% は陽極に、約 2% は U 型管の中間部に残ることを示した。

### Ta-W-C 系 (C.A. 2894)

Erwin Rudy 外 2 名 ; Monatsh. 93, 1176-95 (1962)

加圧燃結およびアークメルトした Ta-W-C 系について X 線によりしらべた。Ta-W は状態図により連続固溶することがわかる。Ta C は WC<sub>1-x</sub> (W<sub>3</sub>C<sub>2</sub>) の 30 mol % 以上、その平衡温度で溶ける。均一相の範囲は、W<sub>2</sub>C から約 23 mol % Ta<sub>2</sub>C までひろがつている。WC 中への溶解度は決定できなかつた。Ta<sub>2</sub>C や W<sub>2</sub>C 相の分解エネルギーを、相平衡から計算した。熱力学的データから計算した相と実験より得たものとはよく一致した。

### TaCl<sub>5</sub> と NaCl, KCl との反応 (C.A. 2903)

A.P. Palkin 外 1 名 ; Zh. Neorgan. Khim. 7, 2388-93 (1962)

Cf. CA 54, 8399 a. NaCl および KCl と TaCl<sub>5</sub> の反応の挙動について、TaCl<sub>5</sub>-NaCl-KCl の溶体 (I) からの同時晶出の過程を熱分析および目視法によりしらべた。(I) には 5 つの不变面がある。KTaCl<sub>6</sub>-NaCl 面は m, 388°, NaCl 1.8, TaCl<sub>5</sub> 49.1 および KCl 49.1% の共晶である。KTaCl<sub>6</sub>-NaTaCl<sub>6</sub> 系は連続固溶体をつくる。これらの化合物は 312 および 223° で多形変態があり、m 180° の共折がある。この点は KCl 20, NaCl 30 および TaCl<sub>5</sub> 50% である。TaCl<sub>5</sub>-NaCl 二元系では、mel t + NaCl  $\rightleftharpoons$  固溶体  $\alpha$  - NaTaCl<sub>6</sub> +  $\alpha$  - KTaCl<sub>6</sub> の包晶変態 488° であり、これが m 388 の共析へ移行する。\*

バナジウム酸化物とCO<sub>2</sub>-CO混合気体との平衡 (C.A. 2903)

S.M.Ariya 外1名; Zh.Obshch.Khim. 32, 2081-3 (1962)

Cf.CA 54, 18146-f, 49, 7354 g : Andersson, CA 49, 7354 d.

980 °では, VO<sub>1.5</sub>-VO<sub>2.0</sub> と COならびにCO<sub>2</sub> との反応により, 次のような化合物が得られる: V<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, V<sub>4</sub>O<sub>7</sub> およびV<sub>8</sub>O<sub>15</sub> これらの間およびVO<sub>1.5</sub>又はVO<sub>2.0</sub> との間に何ら固溶体は形成しない。

VO<sub>1.51</sub> + 0.16 CO<sub>2</sub> → VO<sub>1.67</sub> + 0.16 CO の反応に対する熱力学的数値は, 955 °Cにおいて, ΔH = 1.03 kcal, ΔS = 0.82 e.u. である。

質量分析計によるボロン酸化物の蒸発熱の決定 (C.A. 2910)

O.T.Nikitin 外1名; Dokl.Akad.Nauk SSSR 145, 1294-6 (1962)

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>蒸気の質量分析で, B<sup>+</sup>, BO<sup>+</sup>, B<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>+</sup>イオンを検出した。これらの相対強度は, 夫々 2, 7, 7, 100 である。log (IT) と 1/Tとの関係を示す図から B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の蒸発熱を計算した。実験的に得られた蒸発熱は, 1315~1529 °K で 1 mol 当り, ΔH<sub>T</sub> = 845 ± 0.5 cal である。

シリコンの高温での膨張のX線的研究 (C.A. 3919)

B.Dayal 他1名; J.Sci.Res.Banaras.Hindu Univ. 12, 162, 205-8 (1961-62)  
23, 350, 530 °C での膨張を測定した。

四塩化ケイ素の抽出精製 (C.A. 4146)

V.N.Chernyaev; Zh.Prikl.Khim. 35, 2161-5 (1962)  
SiCl<sub>4</sub>のH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>とSbCl<sub>3</sub> 他を利用した精溜法, Fe, Al, Ti, Cu, Ca が実用上除去される。 [\*]

乾食→ホウ素の酸化 (C.A. 4148)

M.Tugtepe 他1名; Istanbul Univ.Fen Fak.Mecmuasi Ser. C, 27, 1, 41-53 (1962)

1 μ以下のB結晶の粉末を 950 °Cの乾燥空気中で酸化した。O/B 比は加熱温度

が高くなるにつれて大きくなる。純Bは550 °で0.2, Mgを含むBは850 °で0.4, Bの酸化の活性化エネルギーは41,400 Cal. (\*)

ケイ酸カルシウム溶融中に炭化ケイ素が生成すること

(C.A. 4198)

N.E.Filonenko 他1名; Inst.Khim.Silikatov,Leningrad  
1961, 260-5

カーバイドスラグ中に $\beta$ -SiCが生成することがある。 $\alpha$ -SiC(I)は $\beta$ -SiCの再結晶,あるいはCaO richのスラグ中で1500~2100°で生成する。2250°C以上で安定な $\alpha$ -SiC(II)は電極附近に生成している。(\*)

## B.

NbおよびTaの分離 (C.A. 3177)

Manufactures de Produits Chimiques du Nord, Etablissements Kuhlmann; Fr. 1,303,630 Sept. 14, (1962)

$NbCl_5$ と $TaCl_5$ の混合物よりこれらを分離する方法,還元金属で $TaCl_5$ には反応せず,また $NbCl_3$ や $TaCl_5$ から容易に分けられるような還元生成塩化物をつくるようなもの,例えば金属Nbの存在のもとで300~600°Cに減圧下で加熱する。 $TaCl_5$ は昇華するのでこれを分離し,残りはほとんど $NbCl_3$ からなるから適当な方法で金属Nbを得る。 $NbCl_5$ :Nbの適当な比は1.60~1.8である。

炭化ケイ素p-n接合 (C.A. 4018 p)

C.Z.Le May 他1名 (Westinghouse Elect.Corp); U.S.  
3,063,876. Nov. 13, 1962.

SiC単結晶上にPt 96, B 2, Sn 2%を蒸着させ,真空中1850°Cに2分間加熱,100°/秒で冷却してつくる。1から10Vで18,000の整流比を示す。

高純度シリコンとゲルマニウムの棒 (C.A. 4019 p)

Siemens & Halske A.-G.; Ger. 1,139,813 Nov. 22, 1962.

熱分解法で棒をつくる場合に光電池で棒の温度を各部にわたつて測定しつつ、棒を流す電流を調節し、温度を一定に保ちつつ、分解生成させる方法。

## 6. RE, Th, U

### A.

希土類のケイ酸塩 (C.A. 14489 e)

I.A.Bondar 外2名; Izv.Akad.Nauk SSSR,Otd.Khim.Nauk  
1962, 377-82

Ⅶ. La のケイ酸塩と Sm のそれおよび Gd のケイ酸塩と Dy のそれを組み合せた固溶体。

希土類のケイ酸塩をその構造の型にしたがつて分類した。

Ⅷ. La のケイ酸塩および Yb のそれを組み合せた固溶体,  $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  系および  $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - \text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  系について調べた。

溶融塩増殖炉 (C.A. 14600 a)

H.G.Macperson; U.S.At.energy Comm. CF-59-12-64  
25 pp (1960)

溶融塩熱中性子増殖炉の建設に関する問題が再検討された。最も可能性のある構造は、グラファイト管中の炉心に燃料塩を流す外部冷却炉である。炉心の体積に対して燃料塩 15%, 5% の塩を有する原子炉は 1.06 の増殖率を示す。出力は約 3.0 Mw (th)/K<sub>f</sub> U<sup>233</sup>, U<sup>235</sup> である。\*

マグネシウムで被覆した燃料 (C.A. 14677 a)

United Kingdom atomic Energy Authority ; Belg. 611,  
268, June 7, 1962; Brit. Appl. Dec. 8, 1960 : 10 pp

Mg (Magnox AL 80)で被覆した焼純したU。または、U合金燃料は照射中の性能を改善できる。

黒色酸化物 ( $U_3O_8$ ) の焼結 (C.A. 14681 d)

Karl J. Notz (Nat'l. Lead Co of Ohio) ; U.S. At. Energy-Comm., NLCO-684, 33 pp. (1957)

加熱による脱硝酸した  $UO_3$  から調製した  $U_3O_8$  すなわち (a) 热分解して  $U_3O_8$  にしたもの (b) 水素還元して  $UO_2$  としついで空気酸化して  $U_3O_8$  にしたもの焼結性を比較した。試料は空気中で 15~210 分間 500~950 °の定温に保つた。全温度において焼結が起り、表面積が縮小したが、最も顕著な変化は 600 °以上で始めの 5 分間に起つた。 (\*)

金属亜硫酸塩の熱分解

III ランタンおよびサマリウムの亜硫酸塩 (C.A. 14683 d)

Carla Castellani Bisi 外 1 名 ; Gazz. Chim. Ital. 92  
447-53 (1962)

200~450 °での  $La_2(SO_4)_3$  および  $Sm_2(SO_4)_3$  の熱分解について研究した。  
 $La_2(SO_4)_3$  と  $La_2S_3$  あるいは  $Sm_2(SO_4)_3$  と  $Sm_2S_3$  ができるディスプロポーション反応と  $La_2O_3$  と  $SO_2$  あるいは  $Sm_2O_3$  と  $SO_2$  のできる分解反応が同時に起る。結晶水は反応して  $H_2S$  を生じる。 (\*)

$UO_2$  と Zr の反応 (C.A. 14697 g)

M.T. Robinson ; U.S. At. Energy Comm. CF-57-6-42,  
12 pp (1957)

Zr で被覆した  $UO_2$  を  $HNO_3$  に溶解したときの爆発的な反応の原因を調べた。そのような反応は当然考えられるものである。反応を緩和する方法を示唆した。

ガドリニウムと鉄、コバルトの金属間化合物 (C.A. 14543)  
William M.Hubbard 外1名; J.Phys.Soc.Japan. 17, Suppl.  
B-1 143-6 (1962)

Gd-Co 系について熱磁測定およびX線測定を行なつた結果，Nesbitt らの実験結果と同様に antiferro-magnetic interaction のあることがわかつた。Gd-Fe系にはVickery らの報告とは異なり，ただ2種類の金属間化合物  $GdFe_2$  と  $GdFe_5$  を認めた。(\*)

六フッ化ウランの精製 (C.A. 14703f)  
A.L.Allen 外1名; U.S. At. Energy Comm. K-739 11 pp  
(1951)

金属不純物を含む  $UF_6$  を精製するのにバツチ式蒸留塔を用いた。精製された度合は蒸留したものと蒸留前のものの分光分析結果を比較して測定した。実験結果は信頼限界 95 %で表にまとめてある。

熱処理による  $UO_2$  の空気酸化の防止 (C.A. 14707c)  
J.W.Stevenson; U.S. At. Energy Comm. NYO-5251, 12 pp  
(1952)

貯蔵中の  $UO_2$  の酸化速度は，620 °で調製した  $UO_2$  が最大で，中間の酸化速度は 620 °で調製し，815 °で熱処理したものであり，815 °で調製したものが最小である。熱処理の温度が加熱時間よりも影響が大きい。すなわち，815 °で2時間処理したものは15分間処理したものと大差はないが，900 °で処理したものは 815 °のものより酸化速度が小さい。

TBPによる抽出で濃縮した含 Th Uの精製 (C.A. 14774h)  
Carl w. Huntington; U.S. At. Energy Comm. NLCO-692, 31 pp (1957)

TBPによる Th と Uの分離に際し，再元素に対する溶媒の高い選択性に起因する複雑さは水溶液中で Th が優先的に錯塩を作る磷酸塩を用いることによつて克復された。2 % Th ( $U_3O_8$ ) の原料から <50 p.p.m. Th を含有する Uを得た。他の Th -

U系の分離の研究は磷酸塩の場合より劣る。

ThO<sub>2</sub>とZrO<sub>2</sub>の合金の構造 (C.A. 57, 15909 f)

N.M.Voronov, 外二名; Tr. Inst. Met. im. A.A.Baikova 1961,  
457-66

Ruff, et al の結果に反して, ZrO<sub>2</sub>-ThO<sub>2</sub> 系に於て, 25モル% ThO<sub>2</sub>, 2500°で共融物が存在した。

包晶混合物に於て約 2550°で二つの固相が存在した, 即ち, 87モル% ZrO<sub>2</sub> を含む等軸晶形溶液と 10.5モル% ThO<sub>2</sub> を含む正方晶形である。等軸晶形相の分解は 1900°で始まつた。4モル% ThO<sub>2</sub>, 720°で单斜晶形の固溶体が形成された。

U-Pu 固溶体の結晶格子のパラメーターの測定

(C.A. 57, 15919, h)

H.Paruz: J.Nucl.Mater. 6, 127~9 (1962)

固体試料の結晶パラメーターをフィルターされた CuK $\alpha$  線とガイガーミューラー計数管を用いて, 高角回折計で測定した。Puを0, 5, 10, 15 重量%含む化合物に対するそれぞれのパラメーターは,  $a_0 = 2854, 2859, 2860, 2864$ ;  $b_0 = 5.872, 5.869, 5.867, 5.863$ ;  $c_0 = 4.959, 4.961, 4.964, 4.967$  Å; 計算値の d は  $d = 19.023, 18.996, 18.988, 18.967$  であつた。

(\*)

15~30日間崩壊させた, 照射された UO<sub>2</sub> を用いる溶融塩沸化物揮発法 (C.A. 57, 16089, g)

G.I.Cathers 外二名; U.S.At.Energy Comm. ORNL-3280,  
29 pp (1962)

15~30日間 崩壊させた後の照射された UO<sub>2</sub> 燃料からの U を溶融塩沸化物揮発法によつて短い寿命の核分裂生成物から除染した。

溶融塩溶解行程で放射性の I, Te, Nb, Ru, Zr, Mo が消失したことは, 溶解反応器の上部での沈殿, 挥発, 凝縮が容器から運ばれる物質も殆どなしに起つたことを示している。

種物質として使用したシリカロイー2で包まれた照射された $\text{UO}_2$ の溶解速度は照射されていないものと得られた結果とはほぼ同じであつた。

#### ThF<sub>4</sub> の溶解積の決定 (C.A. 63)

N.S.Nikolaev 他1名; At.Energy (USSR) 12, 334-6 (1962)

25°におけるHClO<sub>4</sub>水溶液中のThF<sub>4</sub>の溶解度はつきのような値をとる。カツコ内はHClO<sub>4</sub>の濃度を示す。0.099 (0.10), 0.149 (0.25), 0.186 (0.50), 0.159 (0.75), 0.156 g/l (1.09M), ThF<sub>4</sub>の解離はつきの方程式に従つて進行する。 $\text{ThF}_4 + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{ThF}^{+++} + 3\text{HF}$  その解離反応の平衡恒数は $8.1 \times 10^{-11}$ である。実験データに基いて、また錯塩の生成と加水分解を考えて計算したThF<sub>4</sub>の平均溶解積(S)はHClO<sub>4</sub>濃度0.75Mまでは $4.5 \times 10^{-26}$ であり、1.09MのHClO<sub>4</sub>濃度では $0.24 \times 10^{-26}$ である。

#### 稀土類元素の分離 (C.A. 211)

I.I Angelov 他1名; Tr.Vses.Nauchn.-Issled.Inst.Khim.Reaktivov №22, 168-73 (1958)

ニトリルトリアセテート錯塩溶液から亜酸塩を分別沈殿することによつてNdと分離する。錯塩添加物を発見した。CeはCe(IV)酸化物として沈殿することによつて分離出来る。その方法は他のランタノイドからCe, La, とNdを急速に分離できると考えられる。

#### ThとHClとの反応によつて生成する固体の組成と性質

(C.A. 212)

Ray S. Newbury 他1名; Inorg.Chem. 1, 794-8 (1962)

Thを熱した12NHC1と反応させる時に生ずる固体は $\text{ThO}_{1.3}\text{Cl}_{0.7}\text{H}_{1.3}$ なる組成をもつ。300°以下の温度で加熱すると2.3Kcal/mol.H<sub>2</sub>の活性化熱で、可逆的にHを発生する。もう少し高い温度に加熱するとHは25Kcal位の活性化でもつて発生する。800°まで加熱すると昇華したThCl<sub>4</sub>とThO<sub>2</sub>の残渣とThを生ずる。主なる初めの反応生成物は多分Th(IV)酸化物-水素化物-塩化物の混合した結晶であり、それは内部反応 $\text{H}^- + \text{OH}^- = \text{O}^- + \text{H}_2$ によつてゆつくりとHを発

生する。

### Zn - Th合金の溶融塩電解生成における陰極反応の機構について

(C.A. 233)

W.Rafalski 他1名; Nukleonika 7, 161-8 (1962) (in Russian)

ThF<sub>4</sub>, CaF<sub>4</sub>, ZnF<sub>2</sub> の溶融混合物を電解する場合の電子電流条件について検討した。この現象のおこる条件について論議している。

### 高純度稀土類金属の生成 (C.A. 304)

Bernard Love; U.S.Dept.Com., Office Tech.Serv., AD 267, 102, 53 pp (1961)

高純度稀土類金属の生成に関する文献を調査した。元素の発見に関する問題が考えられ、それらの発見、分離、還元、精製、分析の問題について考えられた。有効な酸化還元、およびイオン交換法が一般に稀土類分離の最良の方法である。元素金属の生成法として一般にもつともよく用いられるのは金属熱還元法である。

### 三酸化ウラン-八三酸化ウランの間のウラン-酸素系の電気的性質

(C.A. 996g)

V.M.Zhukovskii 外2名; Fiz.Metal.i Metalloved., 14 475-8 (1962)

UO<sub>3</sub>-U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> の間で酸化ウランの電気伝導度 (x) が 25-200° で測定された。どの場合も、x は  $x = A \exp(\Delta E / 2kT)$  の式にしたがつて温度上昇とともに増加する。またウラン酸化物の超電導の研究は UO<sub>3</sub> ~ UO<sub>2.67</sub> の間に規則性の小さい UO<sub>3</sub> 系から規則性の高い U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> への転移の存在することを示している。(\*)

### 耐火ウラン化合物と金属の高温反応 (C.A. 1188f)

Seymour Katz; J.Nucl.Mat., 6, 172-81 (1962)

種々の金属 (Al, Cr, Fe, Mo, Nb, Th, Ti, V, Zr, 304 ステンレススティール) とウラン化合物 (UC, UC<sub>2</sub>, UN) との固体間反応が高温で研究

された。反応領域の拡つていく速度が測定され、反応の進んだ系の生成物は同定された。

UO<sub>2</sub>の低温シンタリシング (C.A. 2091)

N.Fuhrman, 他2名; U.S.At.Energy Comm., UNC-3006,  
78 pp (1962)

UO<sub>2</sub>ペレットの製造法として従来のH<sub>2</sub>中1600-1700°でシンターするかわりにN<sub>2</sub>中1200-1300°でシンターする方法を見出した。(\*)

セラミックコーティングした核燃料 (C.A. 2091)

J.M.Blocher,Jr., 他4名; U.S.Atm.Energy Comm., TID-7622,  
57-73 (1962)

UO<sub>2</sub>核燃料ペレットをAl, Be, Mg およびpyrolytic C でカバーする方法を見出した。

金属酸化物はH, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O の存在でハロゲン化物を高温で熱分解することによりつくつた。

CはCH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>の熱分解によつた。

融解Zn陰極中への Thの融解塩による電解析出 (C.A. 2135)

R.E.Johnson; J.Electrochem Soc., 109, 989-91 (1962)  
CA.56, 13947 i参照

陰イオン交換樹脂上への Thの吸着 (C.A. 2869)

J.L.Carroll; U.S.At.Energy Comm., HW-70536, 33 pp.  
(1961).

Permutite SK (20~50 メッシュ) アニオン交換樹脂による Thの硝酸塩溶液からの吸着について, HNO<sub>3</sub>濃度 Th濃度, 温度などの影響をしらべた。Thの樹脂層中への拡散係数は, HNO<sub>3</sub>又は Thの濃度が高いほど小さくなる。7M HNO<sub>3</sub>と2g Th/l.を含む溶液の分配係数は25°で76.7であつた。一方4MHNO<sub>3</sub>溶液に対しては5.34に減少した。樹脂中の Thの拡散速度は8MHNO<sub>3</sub>

では  $78.4 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ , 0.5M  $\text{HNO}_3$  中では,  $5.1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$  であった。温度が上昇すると吸着速度は急激に上昇する。この上昇の度合は樹脂へ Th の硝酸塩 (アニオン) が吸着活性化エネルギーに担当する。これは約 2.64 kcal/mol である。

KCl-LnCl<sub>3</sub> ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) 系における希土類の塩化物の蒸発に関する特性 (C.A. 2889)

G.I.Novikov 外 1 名; Vestn.Leningr.Univ. 17, № 16, Ser. Fiz. i Khim. № 3, 89-97 (1962)

effusion-chamber, マススペクトル法および化学分析法により, この系の蒸発の特性についてしらべ, 升華生成物をたしかめた。1 モルづつの混合単純塩化物および複塩 ( $\text{KCl} \cdot \text{LnCl}_3$ ) を加熱して蒸発せしめた。

実験データにより, 蒸気組成をたしかめ, 蒸気相中の複塩の分解に関する熱力学的数式を算出するとともに, 複塩の昇華に関する熱力学的数式を求めた。この式により計算した結果は複塩の 1 気圧における昇華温度は, 各々の構成単純塩化物 (希土類および KCl) の沸点や昇華温度よりも低い。

1200~1800°C におけるウラン酸化物の平衡 (C.A. 2895)

Anne Marie Anthony 外 2 名; Compt.Rend. 255, 1606-8 (1962)

$\text{U}_3\text{O}_8$  を 1200~1800°C の間で, 一定温度に保ち, N<sub>2</sub> や O<sub>2</sub> 気流中で保持し, 水でテンパーし, 乾燥後, 粉碎した。試料中の O/U の比を 700°C で H<sub>2</sub> 還元してその重量減から求めた。より高い温度では,  $\text{UO}_{2.25}$  ( $\text{U}_4\text{O}_9$ ) の固溶体が安定で, 所定の O 分圧で一定温度では,  $\text{UO}_{2.25} - \text{UO}_{2.60}$  の平衡が一定となる。O/U = 2.25~2.60 の組成範囲では 2 相が存在することが X 線によりたしかめられた。T = 1400~2000°K では,  $\text{UO}_{2.60} \rightarrow \text{UO}_{2.25} + (7/40)\text{O}_2$  の分解が  $\log P_{\text{O}_2} = -(20.920/T) + 10.94$  に従う。この分解反応の反応熱, 自由エンタルピーおよびエントロピーの計算値は  $\text{UO}_{2.60}$  1 モル当り  $\Delta H^\circ = 16.75 \text{ kcal}$ ,  $\Delta G^\circ = -0.77 \text{ kcal}$ , および  $\Delta S^\circ = 8.76 \text{ e.u.}$  である。

## 非混合範囲における硝酸ウラニル-水-硝酸-T.B.P系

(C.A. 2901)

A.V.Nikolaev 外1名; Dokl Akad. Nauk SSSR 145, 1064-7  
(1962)

Cf.CA. 56, 5455 a. 22° でのこの系の非混合範囲を図示した。

水溶液相-有機溶媒相の組成をその範囲について表示した。

有機溶媒相によつてUの抽出される4つの範囲は、座標軸の近くでは抽出率が低い、ウラニル塩が<1%で30~40%HNO<sub>3</sub>の範囲が最も抽出率が高い。また座標軸の近くになると殆んど抽出しない、中間程度の抽出率は、この相図の中央部のほとんどにひろがつている。

## Thイオンの易動度 (C.A. 2902)

K.N.Kovalenko 外1名; Zh.Fig Khim. 36, 814-15 (1962)

Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>水溶液の電気伝導度を25°Cで0.0001~0.005Nの濃度範囲について測定した。溶液のpH値を測定してその加水分解の程度を計算した。Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>の無限希釈度における当量伝導度とTh<sup>4+</sup>の易動度は夫々、 $\lambda_{\infty}^{25^\circ} = 116.5 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2$ および $\lambda_{1/4} \text{ Th}^{4+} = 45.1 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2$ であつた。

## ウラニウムガスの熱力学的性質 (C.A. 2906)

W.B.Kendall; J.Chem.Eng.Data 7 pt 1, 540 (1962)

中性ウラン原子のエネルギーレベルを示したKatzおよびRabinowitch (The Chemistry of Uranium, 1951 (CA. 46, 3894 g)の表から電子計算機を用いて298.15~5000°Kの範囲で一連の熱力学的性質を求めた。

## ウランおよび炭化ケイ素の管の崩壊 (C.A. 3066)

W.S.Blackburn; J.Nucl.Energy Pt AdB 16, 391-3 (1962)

濃縮ウラン棒によつてかこまれたSiCの長い管が高圧下で冷却されるときにおこる変形について考察した。

4f の希土類の無水の造塩化物 (C.A. 3083)

Moddie D.Taylor ; Chem.Rev. 62, 503~11 (1962)

112の参考文献を集録している。

希土類金属のチオシアソ塩の製造 (C.A. 3089)

K.Rossmannith ; Monatsh. 93, 1121~7 (1962)

結晶性で、非常に吸湿性のある希土類金属のチオシアソ塩を無水塩化物とKSCNとをテトラハイドロフラン(THF)中又はTHFとC<sub>6</sub>H<sub>6</sub>の混合液中で反応せしめて製造した。

これらの化合物の性質は高真空中で測定した。その構造式は、M(SCN)<sub>3</sub>・3THF・C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (M=Yb) とM(SCN)<sub>3</sub>・4THF (M=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Y, HoおよびEr) 溶媒和したエーテルは150°で除去することが出来る。

三酸化ウランの化学反応性 (I) (C.A. 3091)

R.M.Dell 外1名 ; Trans.Faraday Soc. 58, 1590~607

(1962)

UO<sub>3</sub>はHやCOによりUO<sub>2</sub>に還元される。この還元は界面反応でUO<sub>2,6</sub>相とCOとの反応はHとの反応よりも容易に進行する。UO<sub>2</sub>とHFとの反応性は表面積に関係し、表面積が大となれば還元温度も低くなる。またUO<sub>3</sub>の硫酸塩の不純物の存在も影響する。U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>から造つたUO<sub>2</sub>とHFとの反応速度はUO<sub>3</sub>から直接に造つたUO<sub>2</sub>よりも大きくその還元温度には無関係である。U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>からのUO<sub>2</sub>のHFとの反応はUO<sub>3</sub>からU<sub>3</sub>O<sub>8</sub>への分解温度を高めることによつて好都合となる。HFに対する反応性を与えるためには、UO<sub>2</sub>は>2m<sup>2</sup>/gおよび粒内の有孔率が充分である必要がある。

UO<sub>2</sub>の大きな単結晶は650°でさえ、HFと非常にゆるやかにしか反応しない。

500°ではUF<sub>4</sub>への変化は3時間でわずか10%であつた。

溶融水晶石中のアルミナ濃度測定用不溶性酸化物電極の使用 (C.A. 3099)

M.Rolin 外1名 ; Electrochim Acta 7, 153~78 (1962)

水晶石の融体中で溶解量の最も少ない酸化物は、SuO2, Cr2O3, Fe2O3,

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  である。これらのものは、焼結によりロッドに成型できる。しかし  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  は不規則な値を支え、また  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  は熱衝撃に対して弱い、成型したロッドは、インコネルのクランプで鉄線とむすびつけ、炉の外で銅線と結線する。一方の極は、最初は、黒鉛ルツボ中へ溶融アルミニウムの粒を入れたものを用い、このアルミニウム粒に鉄線をとりつけた。溶融塩とアルミニウムと黒鉛とが接触することにより "parasitic" e.m.f. が出てくる。これは、黒鉛と溶融塩との接触を防ぐことによつてさけられる。すなわち、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  製のルツボ中でアルゴン気流中でアルミニウムをとかし、黒鉛ルツボのまわりにアルミニウムの粒をひき、小さな孔で上記のルツボと接触せしめ、次いで水晶石を加える。あるいは Al を 50% Fe の合金とすることも出来る。これは  $1010^\circ$  で溶解しない。この合金ロッドは実際には、溶融 Al と同様な e.m.f. を示す。この結線の熱起電力は実験の結果  $< 10 \text{ mV}$  であつた。(\*)

#### 赤泥を溶融還元したスラッタからアルミナおよびアルカリの除去

(C.A. 3118)

L.P.Khodak 外2名; Izv.Sibirsk.Otd.Akad.Nauk.SSSR.

(1962), №7, 64~70.

$\text{Al}_2\text{O}_3$  34.8~38.0,  $\text{SiO}_2$  18.5~20.4,  $\text{CaO}$  28.6~29.0,  $\text{TiO}_2$  4.9~5.4,  $\text{FeO}$  1.0~4.0,  $\text{MgO}$  2.3~3.0,  $\text{SO}_3$  0.37~0.58 および  $\text{Na}_2\text{O}$  3.0~3.7% を含む赤泥と石灰とを  $\text{CaO} : \text{SiO}_2$  (モル比) = 2 および  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $\text{Na}_2\text{O}$  となる):  $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$  (モル比) = 1 になるように混合し、回鈑して白金ルツボ中で焼結し、水で浸出した。良好な焼結条件は  $1000 \sim 1150^\circ$ , 1.0~1.5 時間である。浸出は、種々の溶液について検討している: パルプ比は (10:1~3:1)  $60 \sim 90^\circ\text{C}$ , 15~40分 の浸出を行なつている。

#### アルミナを含むアルカリ浸出液からのケイ酸の除去 (C.A. 3119)

R.V.Lundquist 外1名; U.S.Bur.Mines,Rept.Invest.

№6100, 18 pp (1962)

石灰-ソーダ焼鉱の浸出によつて得た溶液をオートクレーブ中で加熱した。石灰の存在のもとで  $200 \text{ lb./in}^2$  のゲイジ圧下で 30 分加熱すれば比較的  $\text{SiO}_2$  を含

まない溶液が得られた。

石灰の添加はケイ酸除去に役立つが、その除去速度および効率は用いた石灰の品質によつて影響される。適当な石灰添加量は約 $6\text{ g}/\ell$  であり、これ以下だと、脱ケイ酸が少なく、これ以上の過剰を加えると、アルミナのロスが大きくなるばかりで脱ケイ酸には何ら役立たない。

### アルミニン酸塩溶液から赤泥の回収〔II〕

アルミニン酸溶液および赤泥の粘性 (C.A. 3119)

T.T.Buravlev 外1名; Zh, Prikl.Khim 35, 1661-6 (1962)

cf.CA 55, 12789 b. 赤泥の形成する各種の工業的段階で採取したアルミニン酸塩溶液の粘度を $27^\circ$ および $85^\circ$ で測定した。その結果、溶液とコロイド状溶液との間に平衡関係のあることを示している。この粘度はドル分吸機における沈降性の悪いことに対する因子の1つであつた。

### アルミナ工場の蒸発管の洗滌 (C.A. 3119)

Karoly Nemeth.; Kohasz.Lapok 95, 412-16 (1962)

Vogelbusch-型蒸発 の第1段の管に折出するものを、 $90^\circ$ の水でそそぎ、次いで $90^\circ$ で40%NaOHで洗滌した。この方法により、通常希塩酸で洗滌することをはぶいたので、管の寿命を長くすることが出来た。

### 炭酸溶液から陰イオン交換樹脂によるウラニウムの回収

(C.A. 3131)

Edmundo Guillermo Macchiaverna; Rev.Fac.Cienc. Quim., Univ. Na Cl.La. Plata 33, 81-93 (1961)

$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$  と  $\text{Na}^+$  を含む浸出液を各種の陰イオン交換樹脂中を過した。他の不純イオンの影響もしらべた。

ウラン鉱の浸出液は U:  $0.85\text{ g}/\ell$ , V:  $1.03\text{ g}/\ell$ , Mo:  $0.07\text{ g}/\ell$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :  $51\text{ g}/\ell$ , pH 11.8 である。

Uの吸着は、不純イオンを減少させることと、 $[\text{SO}_4^{2-}] < 40\text{ g}/\ell$ ,  $[\text{NO}_3^-]$  又は  $[\text{Cl}^-] < 2\text{ g}/\ell$ , pH値  $11.5 \sim 12$  なる条件で行うのが適当である。

希土類の構造 (C.A. 3973)

A.Fert.; Bull.Soc.Franc.Mineral.Crist. 85, 463,  
267-70 (1962)

Y, Ho, Er, Yb の粉末中性子線回折による構造決定 [\*]

MoO<sub>3</sub> 単結晶の電導度の温度依存性 (C.A. 3984)

N.M.Gvilava. 他2名; Tr.Tbilissk.Gos.Univ. 86, 459-64  
(1960)

-60 °～+250 °にわたり測定し, log σ と 1/T が直線関係の 220～80 °K, 活性化エネルギー, 0.47 ev. と 380 °～430 °K 0.87～1.12 ev. が認められた。

[\*]

ヨウ素法によるゲルマニウムの析出 (C.A. 3994)

G.A.Kurov; Kristallografiya 7, 957 (1962)

三部の加熱帯に分けられている電気炉に石英管を入れ, H<sub>2</sub> を流し, (I) の部分にヨウ素を入れた, ポートをおく。中央に 40 Ω-cm 位の Ge 多結晶を, 下部に 10 Ω-cm の n 型 Ge 単結晶をおく。50 μ の Ge が成長し, n 型である。[\*]

TiC, ZrC, HfC, VC, NbC, TaC の磁気的研究

(C.A. 4011)

H.Bittner 他1名; Monatsh. 93, 1000-4 (1962)

透磁率の測定 [\*]

希土類酸化物 (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) とケイ酸との固相反応

(C.A. 4150)

E.K.Keler 他2名; Izv.Akad.Nauk SSSR,Otd.Khim.Nauk  
1961, 1728-35

SiO<sub>2</sub>-M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M=La, Nd, Gd) を固相反応で生成させる条件について研究した。1200～1400 °C で 2M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 3 SiO<sub>2</sub>, M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + SiO<sub>2</sub> が生成し, 1500～1650 °では M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2 SiO<sub>2</sub> ができる。

酸化ウランの高圧下のフッ素化 (C.A. 4152)

R.E.Greenl 他1名; J.Inorg.Nucl.Chem. 24, 393-8 (1962)

Uの酸化物を  $UF_6$  にフッ素化する新しい方法。Fを~1000 lb/in<sup>2</sup> にし、95% の收率で、15 min. 以内でできる。 [\*]

混合フッ化物中の酸素と不活性ガス中溶融法で測定する方法

(C.A. 4161)

J.L.Potter 他2名; Anal.Chem. 34, 1635-8 (1962)

Uや希土類の電解製造用のフッ化物を黒鉛ルツボに入れ、2050 °C で溶融する。生成するCOは Ar で追い出される。COは  $I_2O_5$  と加熱されて  $CO_2$  になる。0.040~0.324 % の  $O_2$  が、1.30~283 % の標準偏差、-5~+6 % の相対誤差でえられる。

ニオブのヨウ素法による精製 (C.A. 4209)

V.S.Emelyanov. 他2名; Met., i Metalloved. Chistykh Metal., Sb.Nauehn.Rabot 1961, №3, 127-36

350~700 °C での Nb のヨウ素法の析出速度を決定した。650 °C~700 °C では  $22.8 \times 10^{-3} mm/min$  で 350 °C の 19~20 倍である。 [\*]

B.

$UF_4$  を含んだ混合液から U の抽出 (C.A. 277)

United States Atomic Energy Commission; Ger. 1, 128, 843 (Cl. 12 n), May 3, 1962

有機溶媒中にジアルキルアミンを 5~30 % とかした液で  $Fe^{++}$ ,  $Al^{+++}$ ,  $Mo^{+++}$ ,  $Zn^{++}$ ,  $Mg^{++}$ ,  $V^{++}$  を含んだ混合物から U (IV) を選択的に抽出する。試料を蒸発し、Uは Al で U (IV) に還元し、HCl で 10M まで処理する。トルエン中に 10 % didodecylamine をとかした液で抽出する。逆抽出は水で行ない U は弗化物溶液で  $UF_4$  として沈殿する。

高純度のウラニウム塊 (C.A. 1131g)

Roger D. Piper ; U.S. 3,052,611 (Cl. 204-15), Sept. 4,  
1962 Appl. Apr. 25, 1961, 5 pp.

高純度のウラニウム塊が重量パーセントで 40~75% の Ba F<sub>2</sub> または Ca F<sub>2</sub> , 15~45% UF<sub>4</sub> , 10~20% Li F または Mg F<sub>2</sub> を含む電解質中で 115°~75° でウランの酸化物から電解により生成された。陽極はウランの酸化物と炭素を 1:2 の比で含んでいる。

陰イオン交換樹脂によるウラニウムの回収 (C.A. 3124)

United Kingdom Atomic Energy Authority ; Brit. p.  
906,020 Sept. 19, 1962.

三塩化ブルトニウムを還元し、金属、合金をつくる方法

(C.A. 4264p)

J.G. Reavis 他3名 (U.S. Atomic Energy Commission) ;  
U.S. 3,063,829 Nov. 13, 1962  
10% TiO<sub>2</sub> を含む Mg O ルツボ中で, Pu Cl<sub>3</sub> 75.3, Na Cl 19.5, Ce Cl<sub>3</sub> 2.5, La Cl<sub>3</sub> 2.7% を 700 °C に溶融し, Cl で還元する。Pu 98.9, Ce 1.1, La < 0.004% が得られ, Cl 含有量は還元剤としての当量に対し, 過剰に加えれば増加する。加える量で Cl 含有量が調節できる。

## 7. ハロゲン

### A.

フッ化セリウムのフッ酸中の溶解度 (C.A. 14489a)

K. Rakhmatullaev 外2名; Dokl. Akad. Nauk Uz. SSSR 19, 64,  
46-9 (1962)

HF 14.99 - 40.08 重量%の範囲内で 20° のときの液相および沈殿中の HF と Ce を分析して溶解度を調べた。HF 14.99% 以下ではコロイド溶液となりきわめて徐々に沈殿を生じる。この系の状態図によると  $\text{H}\text{CeF}_5$  の生成が考えられる。これは褐色のゲルの生成下での沈殿中に存在するもので水中に入れると HF と  $\text{CeF}_4$  に分解する。

四フッ化硫黄 (C.A. 14691h)

William C. Smith; Angew. Chem. 74, 742-51 (1962)

65 文献による総説

四フッ化キセノン (C.A. 14692b)

Howard H. Claassen 外2名; J. Am. Chem. Soc. 84, 3593 (1962)

Ni 容器中で Xe と過剰の (1:5)  $\text{F}_2$  を 400° に加熱して  $\text{XeF}_4$  を得た。分子式は Xe と反応した F の比および  $\text{XeF}_4$  を 400° で Hとともに加熱したときの HF と Xe の比によつて求めた。 $\text{XeF}_4$  は無色の固体であつて蒸気圧は 3mm, 100° 以下では溶融しない。容易に昇華し,  $n-\text{C}_7\text{F}_{16}$  には不溶で反応もしない。

(\*)

溶融電解質中の対流拡散 (C.A. 38)

I.D. Panchenko 他2名; Fiz. Khim. Rasplavlen. Solei i Shlakov, Akad. Nauk SSSR, Uralsk, Filial, Inst. Elektrokhim. Tr. Vses. Soveshch. Sverdlovsk 1960, 306-10 (Pub. 1962)

溶融電解質について、固体の回転円板状の電極を用いたポーラログラフィーによる研究を行なつた。水溶液中の電極のような対流拡散が溶融電解質にも適用されている。420 ± 2°で Ag, Pb, Cd, Ti, Mn, Bi の塩化物について溶融共晶 LiCl-KCl 電解質中で研究した。1mm 直径の Pt のミクロ円板を陰極として用い、陽極としては 4cm<sup>2</sup> の表面をもつた Pt 板を用いた。500 r.p.m の電極回転速度においてよい波形が観察された。限界電流と攪拌速度は  $i_d = K\omega^{0.58}$  によって与えられ、こ

の式で  $K$  が一定で  $\omega$  は回転電極の角速度である。研究したすべての塩化物に対して基礎的なポーラログラフ的依存が認められた。 $i_d = KC$  : この依存は一般的なポーラロと誘導ポーラロによつて確められた。ある塩化物の  $Copp_{tn}$  もまた研究した。つぎのような拡散係数を得た ( $cm^2/sec \times 10^6$ )  $Cd^{++} 0.7$ ,  $Mn^{++} 0.6$ ,  $Tl^{+} 0.5$ ,  $Pb^{++} 0.4$ ,  $Bi^{+++} 0.3$

IV族の四ハロゲン化物間の同形関係, V.2.3 の四臭化物と四沃化物の  
2元系の凝固平衡, 四臭化物の同質多像に関する説明 (C.A. 59)

H.Sackmann 他2名; Z.Anorg.Allgem.Chem. 318, 257

$TiBr_4-SnBr_4$ ,  $SiBr_4-SnBr_4$ ,  $SiBr_4-TiBr_4$ ,  $CBr_4-SnBr_4$ ,  $CBr_4-TiBr_4$ ,  $CBr_4-SiBr_4$ ,  $SnI_4-SiI_4$  系について熱分析を行ない  $F-P$  曲線を決定した。固体は顕微鏡でしらべた、完全な混合性が液状態に存在する。 $SnBr_4$  は birefringent 型で結晶する。Biltz と Jeep によれば  $-6^\circ$  における相変化は認められないとしている。

溶融状態での相互置換系における金属と塩類との反応の特性

(C.A. 222)

A.P.Palkim 他2名; Fiz.Khim.Rasplavlen.Solei i Shlakov, Akad.Nauk SSSR,Ural'sk. Filial.Inst.Elektrokhim., Tr.Vses.Soveshch., Sverdlovsk 1960, 191-8 (Pub. 1962)

溶融塩から金属を置換する系列はそれら塩化物の生成熱量によつて金属を並べた順になつてゐる。金属も塩も溶融している場合はその金属と塩との反応はもつと活発である。つぎの系について熱的図表を示した。60%当量  $CuCl$  - 40%  $Pb$ , 1% 当量  $CdCl_2$  - 0.5  $TlCl$  - 1  $Al$ , 1% 当量  $TlCl$  - 1  $Al$ , 60% 当量  $CdCl_2$  - 40%  $Al$ , 1% 当量  $CdCl_2$  - 1  $ZnCl_2$  - 2  $Al$ , 50% 当量  $CuCl$  - 50%  $Zn$ , 60% 当量  $CdCl_2$  - 40%  $Al$ , 図表はまた  $PbCl_2 + Mg = MgCl_2 + Pb$  と  $Tl_2Cl_2 + Zn = ZnCl_2 + 2Tl$  系に対して与えられている。あの系において,  $3TlCl \cdot ZnCl_2$  と  $2Tl \cdot ZnCl_2$  化合物が 344 と 368 で一度に融解する。 $Tl \cdot 2ZnCl_2$  は  $260^\circ$  で一度に融解しない。

溶融状態におけるNbCl<sub>3</sub>のRbClおよびCsClとの反応

(C.A. 224)

V.V.Safonov 他2名; Zh.Neorgan.Khim. 7, 1979-82 (1962)

NbCl<sub>4</sub>-RbCl系はm.pt 802°のRb<sub>2</sub>NbCl<sub>6</sub>なる化合物と83モル%

RbClに相当するRbClとその化合物とのm.pt 630°の共晶からなる。

NbCl<sub>4</sub>-CsCl系はCs<sub>2</sub>NbCl<sub>6</sub> (m.pt 822°) と共に (m.pt 595と

282°) からなる。前者は化合物と90% CsClに相当するCsClとからなり、

後者は43% CsClに相当するNbCl<sub>4</sub>をもつた化合物からなる。計算はRbCl

系中の[NbCl<sub>6</sub>]<sup>-</sup>の存在を示し、CsCl中に[NbCl<sub>5</sub>]<sup>-</sup>と[NbCl<sub>6</sub>]<sup>-</sup>

が存在することを示す。

NaCl+KCl溶融混合物中のMn, Fe, Snイオンのポーラロ

グラフによる研究 (C.A. 234 b)

V.V.Kuz'movich 他1名; Fiz.Khim.Rasplavlen.Solei i

Shlakov,Akad.Nauk SSSR,Ural'sk 1960, 327-36 (Pub. 1962)

溶融NaCl-KCl中におけるMn, Fe, Snのイオン構成、静止したP<sub>t</sub>電極

の存在のもとでのこれらイオンの還元機構へ、この還元反応の動力学的規則性につい

て研究した。Fe, Mn, Sn 塩化物のポーラログラムを例示し、論議した。Mn,

Fe, Sn のポーラログラフ曲線の動力学的特性を指摘している。

溶融アルカリ硝酸塩中の臭素酸塩の接触分解 (C.A. 954 f)

Frederick R. Duke 外1名; J.Phys.Chem. 66, 2114-16

(1962)

$2\text{BrO}_3^- + \text{Br}^- \rightarrow 3\text{Br}^- + 3\text{O}_2$  の反応は溶融したNaNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>または

NaNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub>混合物中で340~370°の温度範囲で測定可能な速度で進行す

る。反応の動力学的研究は、 $\text{BrO}_3^- + \text{Br}^- \rightarrow \text{BrO}_2^- + \text{BrO}^-$ のおそい律促段

階により分解が進行することを示している。溶融NaNO<sub>3</sub>中の反応の活性化エネルギー

がきめられ、反応速度におよぼす陽イオンの効果が証明された。(\*)

$F_2$  の電解製造 (C.A. 2141)

C.Firoiu. 外2名; Rev.Chim. 13, 395-400 (1962)

$KHF_2$  または  $KF + 40\%HF + 2\%LiF$  を用い,  $250^\circ$ ,  $14-16V$ ,  $19-22A/dm^2$  の電解で  $F_2$  を製造した。 $H_2O$  は 前電解で除いた。 (\*)

8. 耐火物, 硝子, Slag

A.

溶融スラグ中の拡散係数 (C.A. 232)

V.I.Musikhin 他1名; Fiz.-Khim.Rasplavlen.Solei i Shlakov, Akad.Nauk. SSSR, Ural'sk.Filial Inst. Elektrokhim., Tr. Vses.Soveshch., Sverdlovsk 1960, 383-90 (Pub. 1962)

対流の影響が無視出来る条件のもとで極限電流のポーラログラフ的測定結果にもとづいて,  $1550-60^\circ$  におけるアルミナ塩中の Ti, Zr, Si, P, B, V, Co, Ni, Fe, Mn, Nb, Cr,  $1450-60^\circ$  におけるシリカ塩中の V, Co, Ni, Fe, Mn, Nb, Cr の拡散係数 (D) を求めた。 (\*)

ガラス融体中のガスの化学的溶解と物理的溶解の測定 (C.A. 326)

Horst.Scholze 他3名; Tech.Papers.Intern.Congr.Glass, 6 th, Washington, D.C. 1962, 230-48 (in German)

いろんな2元および3元ガラス融体に関する,  $1200^\circ-1480^\circ$  における He の溶解度と  $1250-1750^\circ$  における  $H_2O$  蒸気の溶解度について検討した。 He の Ostwald の溶解係数は  $0.012-0.035$  であり,  $H_2O$  に対しては  $7-45$  である。 He の溶解度は O イオンの容積によりきまる融体の密度が減少するにつれて増加し, He の溶解度は一定アルカリ濃度でアルカリイオンの半径が増大するにつれて, また温度が高くなるにつれて増加する。

金属とガラスの溶融界面における時間と温度の関係に関する測定と  
計算

(C.A. 326)

M.Coenen ; Tech.Papers Intern. Congr. Glass, 6 th.  
Washington, D.C. 1962, 93-102 (in German)

金属と溶融ガラス界面の温度を接触時間の函数として小型の熱電対と赤外線放射法  
によつて測定した。始めと終りの温度の間の差異の比率は熱量浸透値の比率に逆比例  
すると仮定して計算した値は実験値とよく一致する。鋳型中の薄い酸化膜と、なめら  
かな残渣相の影響、鋼の鋳型から周囲への輻射と熱損失は無視される。金属の熱浸透  
値は大きくなり、正の温度係数をもつ。

CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 系の液状スラッグの 1300~1600° の粘度

測定 (C.A. 12021)

Hermann Schenck 外1名; Arch.Eisenhuettew. 33 421-5  
(1962)

CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 系の液状スラッグの粘度を回転粘度計を用いて測り、粘度  
に対する温度の影響が研究された。スラッグは TiO<sub>2</sub> の加える量を増すとより液体状  
態になる。液状スラッグの構造が論じられている。

融解鉄鋼スラッグの密度 (C.A. 2202)

Ting-Fen Wu, 他2名; Izv.Vysshiskii Uchebn.Zavedenii,  
Chernaya Met. 5, 169, 66-75 (1962)

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaO-FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系のスラッグの密度 ( $\rho$ ) を求める式をガラス  
に用いられている Huggins 法で求めた。

$$\frac{1}{\rho} = V = 0.45 (\% \text{SiO}_2) + 0.286 (\% \text{CaO}) + 0.204 (\% \text{FeO}) + \\ 0.35 (\% \text{Fe}_2\text{O}_3) + 0.237 (\% \text{MnO}) + 0.367 (\% \text{MgO}) + \\ 0.48 (\% \text{P}_2\text{O}_5) + 0.402 (\% \text{Al}_2\text{O}_3)$$

三成分系ガラスの物理的-機械的性質の測定 (C.A. 2253)

F.K.Aleinikov 外2名; Lietuvos TSR Moskslu. Akad.  
Darbai, Ser B, 1962, 162, 69-93

実験的ガラス試料の微小硬度 (H) をDiamond pointer法 (PMT-3法) で求め,  $H = 1854 p/d^2$  を得た。

p:荷重, g d:圧痕長さ,  $\mu$  (\*)

AlF<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系のmullite生成の動力学 I. SiF<sub>4</sub>および3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・2SiO<sub>2</sub>生成の温度特性 (C.A. 2255)

B.Locsei; Acta Chim Acad Sci Hung. 33, 197-210 (1962)

セラミック化合物中のmullite生成機構を明らかにするのに適する方法について検討した。 (\*)

高チタンスラッグ中の固溶体の形成 (C.A. 2894)

M.S. Model; Dokl Akad Nauk SSSR 146, 871-3 (1962)

MO-TiO<sub>2</sub>およびM<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>系の錯塩によって出来るスラッグ中の固溶体の形成過程をこれらの系の相平衡図の作成および固体相の結晶構造の決定によって研究した。2価のM<sup>++</sup>イオンの同様なイオン半径をもつもの (Ti 0.76 Å; Mg 0.78 Å; Fe<sup>++</sup> 0.75 Å) は MO-TiO<sub>2</sub>系の相平衡図では同じような形となる; この系のすべての場合, 錯塩は, MO:TiO<sub>2</sub> = 2:1, 1:1および1:2 のものが形成された。このことは, M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·TiO<sub>2</sub>, こゝでは Ti<sup>+++</sup> 0.69, Fe<sup>+++</sup> 0.67 および Al<sup>+++</sup> 0.59 Å のイオン半径をもつが, 同様なことが認められた。この系における錯塩は M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:TiO<sub>2</sub> = 1:1 であつた。

結晶構造から錯塩は [m(Ti, Mg, Fe)O·2TiO<sub>2</sub>·n(Fe, Ti, Al)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·TiO<sub>2</sub>] および [m(Ti, Al, Fe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·n(Fe, Mg, Mn)O·TiO<sub>2</sub>] が形成されていることがみとめられた。\*

ケイ酸三カルシウムの多形 (C.A. 3967)

N.Yannaquis 他3名; Bull. Soc. Franc. Mineral. Crist. 85, 271-81 (1962)

Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>が常温から 1100°Cまでに6形態をとることがX線回折から明らかにされた。

615°, 750°, 917°, 973°, 1050°に可逆的に変態する。 [\*]

ケイ酸塩ガラスの赤外スペクトルの説明 (C.A. 4049)

Gouq-Jen Su 他2名; Phys.Chem.Glasses 3, №5, 167-76  
(1962)

標準Wilson. F-G マトリックス法を  $\text{SiO}_2$  四面体構造に応用して計算した。

[\*]

$\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  スラグの粘度 (C.A. 4207)

A.G.Shalimov 他1名; Izv.Akad.Nauk SSSR, 1962, №5,  
43-51

$\text{SiO}_2$  と  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  が増加すれば粘度が増大する。  $\text{MgO}$  が入ると下る。

$\eta = -23.428 + 0.683 (\% \text{CaO}) + 0.0213 t - 0.000044 (\% \text{CaO}) t$ ,  
t: 温度の粘度実験式がえられている。

$\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  系スラグの粘度に対する  $\text{CaO}$  と  $\text{CaF}_2$  の

効果 (C.A. 4207)

N.L.Zhilo; Inst.Met.Cheleyab.Sovnarkhoza 1961, №4,  
101-14

$\text{Si}-\text{Cr}$  製錬の  $\text{SiO}_2$  26-57,  $\text{MgO}$  15-37,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  11-43% のスラグに対し, >45%  $\text{SiO}_2$  では  $\text{CaO}$  が, 粘度を下げる効果があり, 組成により効果なし, かえつて増大する範囲もある。  $\text{CaF}_2$  は粘度を下げる。 [\*]

シリケートスラグの新しいイオン的概念 (C.A. 4208)

G.W.Toop. 他1名; Can.Met.Quart. 1, №2, 129-52 (1962)

1600°での  $\text{CaO}-\text{FeO}-\text{SiO}_2$  系中の  $\text{Fe}^{++}$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{O}^-$  の活量を算出した。

[\*]

## 9. そ の 他

### A.

$\alpha$  線照射による空気中のオゾン生成 (C.A. 14613)

N.N.Tantsova : Geomagnetizm i Aeronomiya 2, 732-6  
(1962)

反応は  $A(1 - e^{-kt})$  で示され, AはO<sub>3</sub>の濃度, Kは時間による定数である。  
P<sub>o</sub><sup>210</sup> で30 °C, 724 mmHg 下の測定値は A = 10 p.p.m (200 mc) で 80 -  
500 mc の範囲では放射能に比例する。この場合 K は 1.1/sec である。AとK  
の温度依存性について 5 ~ 40 °C の範囲で研究した。

照射されたアルカリハライドの結晶の線膨張係数 (C.A. 14615 b)

I.N.Anokhina, I.G.Berzina and P.A.Savintsev :  
Kristallografica 7, 637-9 (1962)

NaCl, KCl, KBr の線膨脹係数は, Ra の放射能放出の結果減少する。相対  
的な減少は露出時間の指數函数の関係にある。

炭素と黒鉛 (C.A. 14700 a)

Malcolm W. Riley ; Mater Designn Eng. 56 No. 3, 113-28  
(1962)

新しい材料例えば熱分解で得られる黒鉛, 热加工法で得られる再結晶した黒鉛, 織  
物あるいは紡績糸を黒鉛化 (5400 °K 以下) してつくつた黒鉛織物, および "PT"  
すなわち繊維で補強した炭素や graphite-refractory metal composite  
などのような複合物などについて論じている。

塩化物溶液より稀土類元素の抽出 (C.A. 14774 d)

Yu.S.Kuznetsova 他2名; Izv.Akad.Nauk SSSR,Otd.Tekhn.

塩酸により溶解した稀土類元素をビス-2-エチルヘキシル磷酸(ケロシン30%で稀釈した)で抽出した。稀土類の塩は酸の型より水溶液中の水素イオンの濃度に關係があることを示した。水溶液中の過剰の塩酸の作用に関して、 $\text{La}_2\text{O}_3$ の抽出曲線から、0.03Nの塩酸濃度において $\text{La}_2\text{O}_3$ の抽出率は100%であり、pHの増加は、 $\text{La}_2\text{O}_3$ の抽出率は減少する。0.15Nの塩酸濃度では $\text{La}_2\text{O}_3$ の抽出率は、たつた52%であつた。

### イオン性溶液からの樹枝状結晶の電解的成長

(C.A. 57, 15901, C)

J.L.Barton 外1名; Proc.Roy.Soc.Ser. A 268, 485-505  
(1962)

液体 $\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3$ 中の $\text{Ag} - \text{AgNO}_3$ 系からの樹枝状結晶の $\text{Ag}$ 球上への電解的成長に関して測定した。導入のための電位、電流密度を溶液の濃度と純度の関数として決定した。成長速度は、一定の過電圧に於ける電位の関数として測定した。先端の半径は電子顕微鏡によつて決定した。

### 溶融硼珪酸塩中の鉄及びMn酸化物のポーラログラフィー的研究

(C.A. 57, 16323, e)

Yu.K.Delimarskii; Zh.Neorgan.Khim 7, 1757-61 (1962)  
溶融 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ (I)中の $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の還元と $\text{MnO}$ の酸化のポーラログラムを定常の $P_t$ 電極を用いて1000°で調べた。(I)の分解電圧は1.34Vであつた。酸化物の拡散電流 $i_d$ はモル分率Nの一次函数であつた。 $\log(i/i_d - i)$ に対するEは $\log(i_d - i)$ に対するEよりも直線に近かつた。 $E_{0.5}$ は $\log N/2$ の一次函数ではなかつた。この結果から次の反応が推定された;  
 $\text{Fe}^{+++} + 3e = \text{Fe}$ ,  $\text{Mn}^{+++} - 3e = \text{Mn}^{6+}$

### ハロゲン化遷移金属の液体アンモニアに対する溶解度

(C.A. 972 e)

A.Schneider 外1名; Naturissenschaften 49 467 (1962)

Mn, Fe, Co, Ni および Zn の液体アンモニアに対する溶解度が  $-75 \sim -40^{\circ}\text{C}$  で測定された。これらの沃化物の溶解度はおよそ臭化物の 100 倍であり、臭化物は塩化物のおよそ 10 倍である。臭化物の溶解度は  $\text{Mn Br}_2 > \text{Fe Br}_2 > \text{Co Br}_2 > \text{Ni Br}_2$  の順である。沃化物と臭化物の温度係数は塩化物のそれが 0 かわずかに正であるのに負である。 $\text{Fe Br}_3$  と  $\text{Fe Cl}_3$  は  $\text{Fe Br}_2$  と  $\text{Fe Cl}_2$  よりもつとけやすかつた。

#### 溶融塩化物の混合物中における鋼と Ni-Cr 合金の腐蝕

(C.A. 1127h)

S.I. Stepanov 外 1 名; Zh. Priklad. Khim. 35, № 8 1852-5  
(1962)

$\text{Mg Cl}_2$  52,  $\text{KCl}$  42,  $\text{NaCl}$  6% の混合物の溶融したものの中での鋼のいろいろなものの重量損失を  $700^{\circ}$  で研究している。(\*)

#### Zn を含む単結晶ヘキザゴナルのフェライトの生長 (C.A. 1957)

A. Tanber 他 3 名; J. Appl. Phys. 33, 1381-2 (1962)

$\text{Na}_2\text{FeO}_4$  flax を用い、融解塩からの再結晶によつて、 $\text{Ba}_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ,  $\text{Ba}_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ ,  $\text{Ba}_3\text{Zn}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ ,  $\text{Ba}_4\text{Zn}_2\text{Fe}_{36}\text{O}_{60}$ ,  $\text{Ba}_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$  および  $\text{Zn Fe}_2\text{O}_4$  の単結晶をつくつた。

#### $\text{Na}_2\text{O}-\text{CoO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 三成分フラツクス系からの Co-フェライトの生長 (C.A. 1957)

W. Kunnmann 他 2 名; J. Appl. Phys. 33, 1364-5 (1962)

$\text{MO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$  三成分フラツクス系からフェライトスピネル ( $\text{M}^{++}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) をつくつた。

$\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{O}_4-\text{Co Fe}_2\text{O}_4$  および  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CoO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$  系においては液-固相が認められた。

$\text{Co Fe}_2\text{O}_4$  の結晶は 1.5 M モル  $\text{Co Fe}_2\text{O}_4$  + 1 モル  $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$  混合部から pt 線を用い冷却法でつくつた。

融解状態からの ZnS の生成およびその結晶の性質 (C.A. 1958)

A.G.Fischer ; J.Electrochem. Soc., 106, 838-9 (1959)

ZnS 系の結晶はその構造から融解塩から加圧下でのみ生成される。ルツボ材はグラファイト, Zr, 融解石英が好ましい。

ZnSe m.p.  $1515 \pm 20^\circ$ , CuGaS<sub>2</sub> m.p.  $1280^\circ$

蒸気圧の測定は新しい直接法を用いた。 (\*)

PbO-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> 系の X線的研究 (C.A. 1962)

N.Ahmed ; Pakistan J.Sci. Ind.Res., 5, 124-8 (1962)

顔料Naples YellowをPbO-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub>系についてしらべた。各種の組成物を  $700 - 1100^\circ$  に熱し, X-線およびスペクトル分析を行なつた。

A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> or M<sub>4</sub>O<sub>7</sub> の一般式をもつ pyrochlore 型の固溶体を得た。

アルカリ炭酸塩高温燃料電池の化学的, 電気化学的特性

(C.A. 2132)

Y.L.Sandler ; J.Electrochem. Soc., 109, 1115-18 (1962)

融解炭酸塩浴に H<sub>2</sub> を燃料として使用すると, ( $580^\circ$ ), 生成物が H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> と反応して 2 次生成物として CO, CH<sub>4</sub> を生ずる。

CO<sub>2</sub> は CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> の分解によつて生ずる。

この融解塩中における反応, および起電力について検討を加えている。 (\*)

融解塩化物浴の電解による Cr の製造 (C.A. 2140)

V.N.Mikhina 外3名 ; Zh.Prikl.Khim. 35, 2093-8 (1962)

NaCl-KCl (1:1) に CrCl<sub>3</sub> を加えた融解塩の電解 ( $740 - 60^\circ$ ) により Cr を得た。9% CrCl<sub>3</sub> を含む, 浴から MO 陰極上に  $50 - 200 \text{ A}/\text{dm}^2$  の電流密度で得られた電流効率は 37-40% となつた。改良セルを用い, NaCl-KCl (1:1) および NaCl-KCl-NaF (1:0.45:0.3) に CrCl<sub>3</sub> (4-9%) を加えたで  $700 - 800^\circ$  浴で電流効率 86% が得られた。

Na, K, Zr の塩化物 - フッ化物浴 (C.A. 2144)

A.I.Evstyukhin 他2名; Ibid., 1960, 63-71 (1962)

KF-ZrF<sub>4</sub>, NaF-ZrF<sub>4</sub>, NaCl-K<sub>3</sub>ZrF<sub>7</sub> の状態図の解離から塩化物 - フッカ物浴による Zr のメツキ法を検討した。 (\*)

Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub>-PbO 系 (C.A. 2890)

N.P.Smolyaninov 外1名; Zh.Neorgan.Khim. 7, 2591-5  
(1962)

cf.CA 56, 11017 c 上記三元系の液相線を visual-polythermal 法により決定した。Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub> 二元系側は、(Sillen and Lundborg, CA 38, 3563<sup>2</sup>) に熱分析によりたしかめられている。これには Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·WO<sub>3</sub> (I) 融解温度 1011°; Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·WO<sub>3</sub> m. 1064°; および Bi<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, m. 842°, (I) と Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·WO<sub>3</sub> の固溶体と Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·WO<sub>3</sub> と Bi<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> の固溶体は 988° および 830° で 35 および 71.5 mol % に相当するところで一致する。PbO-WO<sub>3</sub> 二元系では, 50% WO<sub>3</sub> 以上の所では, Jaeger and Gerns (CA 16, 1190) とよく一致した。50% WO<sub>3</sub> 以上では, 67.5% WO<sub>3</sub> のところに m. 930° の共晶点がある。この共晶点の存在は PbWO<sub>4</sub> より酸性の強い化合物はこの系では形成されないと示している。\*

KCl-CrCl<sub>2</sub> および CsCl-CrCl<sub>2</sub> 系二元状態図

(C.A. 2894)

R.Gut 外1名; Chimia (Switz) 16 289-90 (1962)

示差熱分析により, KCl-CrCl<sub>2</sub>, CsCl-CrCl<sub>2</sub> を測定した。495° と 481° では KCrCl<sub>3</sub> と K<sub>2</sub>CrCl<sub>4</sub> がみとめられた。また三つの共晶点: 30 mol % CrCl<sub>2</sub> 475°, 39 mol % CrCl<sub>2</sub> 467° および 64 mol % CrCl<sub>2</sub> がみとめられた。CsCl-CrCl<sub>2</sub> 系では, 718° で Cs<sub>2</sub>CrCl<sub>4</sub> が 565° で Cs<sub>2</sub>CrCl<sub>4</sub> がみとめられた。二つの共晶点は 72 mol % CrCl<sub>2</sub> 582°, 19.5 mol % CrCl<sub>2</sub> 518° でみとめられた。

溶融金属による腐食に関する文献集 (C.A. 3173)

(1957~Sept 1962)

Helen J. Chick ; U.S. At. Energy Comm. LAMS-2779,  
39 pp (1962)

pyrolytic graphiteのX線的研究 (C.A. 3896)

O.J. Guentert ; J. Chem. phys. 37, 884-91 (1962)

1700°~2500°で析出したパイログラファイトについて測定した。1700°のものは10:1のオリエンテーション, 100 Å の結晶子, 1900°のものは $10^3$ :1から $10^4$ :1であり層の規則性はまだ乱雑である。[\*]

硫化鉛中のS-35の自己拡散 (C.A. 3916)

M.S. Seltzer 他1名; U.S. Dept. Com., Office Tech. Serv.  
AD 268,251, 31 pp. (1961)

PbS 単結晶中のS<sup>35</sup>の拡散を77-1023°Kにわたり測定した。PbSとしては $3 \times 10^{18}$  excess S atoms/c.c から $5 \times 10^{18}$  excess Pb atoms/c.c. のものまで測定し S excess のものはSの拡散が速かである。

高圧下における黒鉛の融解 (C.A. 3920)

F.P. Bundy ; J. Chem. Phys. 38, 618-30 (1963)

コンデンサーの放電で7 msec. の通電により高圧セル中の黒鉛を融解させる。  
9 Kb では4100°Kのm.p. が70 Kbでmax.の4600°になり, 125 Kb  
では4100°に下る。

48 Kb では融解熱は25 kcal/mol., 黒鉛/ダイヤモンド/液体の三重点は  
4000~4200°K, 125~130 Kb である。

黒鉛酸の比表面積の決定 (C.A. 3924)

W. Ziechmann 他1名; Z. Pflanzenernaehr. Bodenk.  
99, No. 1, 1-8 (1962)

BET法による比表面積の測定 [\*]

$\alpha$ -Fe中のSbの熱力学的活量の決定 (C.A. 3953)

I.A.Tomilin; Radioisotopes Phys. Sci. Ind. Proc. Conf., Use, Copenhagen 1, 225-33 (1960)

液体PbとFe 中への Sb の分配平衡から測定した。[\*]

テルルの単結晶の製造 (C.A. 3963)

R.Link; Z.Physik.Chem. 221, 274-80 (1962)

Te 単結晶の製法と装置について種々の方法が記述されている。

$\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>のスパイラル結晶の生成 (C.A. 3964)

O.Glemser 他1名; Naturwissenschaften 49, 538-9 (1962)

無色の $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>のスパイラルな結晶が, SiC<sub>4</sub> の粉に Fe を混ぜ純NH<sub>3</sub> を流し, 1440°で 7時間処理すれば得られる。このスパイラルは 1.5mm の中に 4mm の長さで弾力がある。最初の 5分間 1480°に上げないと針状になる。

金属不純物を含むKClの電子電導 (C.A. 3983)

V.F.Pisarenko; Uch.Zap.Kabardino-Balkarsk.Univ.

1961, №13, 130-5

Ca, Mg, Al, Cu, Cr, Zn, Ni, Ce, La を含むKClの300-500°の $\sigma$ を測定した。電流を通すと結晶は褐色となる。電流で 500°に熱すると F 中心がみられる。[\*]

溶融アルカリ硝酸塩中のマンガンの酸化状態 (C.A. 4133)

R.M.Bennett 他1名; Can.J.Chem. 41, 108-11 (1963)

溶融アルカリ硝酸塩の中に Mn (II) を入れると MnO<sub>2</sub> に酸化される。MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> は分解し MnO<sub>2</sub> となる。MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> は MnO<sub>4</sub><sup>2-</sup> まで止り, OH<sup>-</sup> が存在すれば MnO<sub>4</sub><sup>3-</sup> となる。

MnO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, MnO<sub>4</sub><sup>3-</sup> の溶融塩の中のスペクトルは水溶液中のものによく似ている。

## B.

帶融による精製装置 (C.A. 14912 i P)

Centre National de la Recherche Scientifique (by

Robert Reich) ; Fr. 1,281,269, Apr. 24, 1962, Appl Oct.

14, 1960

溶融帯の長さを一定に保つために、管の数ヶ所で自記させた温度にしたがつて、  
加熱を自動的に調節するようにした。

ニッケル電極 (C.A. 57, 16302 d (P))

International Nickel Co. (Mond) Ltd; Belg. 613,222,  
July 30, 1962

多孔性 Ni 電極を、Ni カルボニル粉末 A を厚さ約 0.1 mm の剛体支持板にしその上  
に Ni カルボニル粉末 B を 0.1 ~ 1 mm の厚さの層につけて作った。この粉末 A  
(d = 2 g/cc., 粒子直径 4.4 μ) を直径 2.5 cm, 表面スピード 6 ft/min のロ  
ーラで巾 7.5 cm, 厚さ 0.013 cm の帶にし H<sub>2</sub> 置換気で 1150 °に加熱した。有孔率は  
30 % であつた。この上に B をつけ H<sub>2</sub> 置換気で 15 分間 200 °に焼成した。その結果  
有効率は 82.3 % になつた。 (\*)

高純度クロムの電解的製造 (C.A. 57, 16332, g, (P))

Societe d' Electro-Chimie, d' Electro-Metallurgie, et,  
des Acieries Electriques d' UGINE; Belg. 616, 978,  
May 15, 1962

陽極として用いる合金中に Cu, Si, Ti, 又は Sn を導入することによつて Fe  
と Cr の析出電位の差を増し Fe/Cr 合金から非常に純粋な Cr を作り出した。添加  
金属と鉄との重量比は, Cu に対しては ≥ 2.64 Ti に対しては 233, Sn に対し  
ては 1.42, Si に対しては 2 である。アルカリ又はアルカリ土金属の塩化物を含む  
NaCl, 平均原子価 2 ~ 3 を有する Cr 塩化物と 0.01 ~ 5 % の自由 Na との混合  
物, から成る溶融塩浴を使用した。分析例は: Fe 0.75 % 他の不純元素 0.004 % で  
あつた。 (\*)

ガリウムを含む溶液からガリウムの回収 (C.A. 3176)

Vereinigte Metallwerke Ranshofen-Berndorf A.-G.;

Brit. 901-878. July 15, 1962.

バイヤー法によりボーキサイトより得たアルミニン酸ソーダ溶液から Ga を回収する方法,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と同時に沈殿しないので, 抽出液中には Ga 濃度が漸次増加してくる。この抽出液に ~0.2% Na を含む Na アマルガムを 0.5~1.5mm 径の粒の形で入れる。このアマルガムは溶液と反応してアルカリ濃度が増し, Ga や他のより貴な金属類は減少する。Ga は水銀によって捕集される。このアマルガム粒子を溶液に通したのち, 底部にあつめ, Na 含有量が約 0.02% になるまでつゞける。Na 含有量の減少したアマルガムをとりだし, この中に捕集された Ga を回収する方法。

電解質精製法 (C.A. 1131e)

Aisaburo Yagishita; U.S. 3,061,537 (Cl. 204-275) Appl.

Sept. 28, 1960. 8 pp.

なし

溶融塩からの純粋なクロムの陰極析出 (C.A. 1132g)

Reginald S. Dean 外 1 名; Brit. 909,473, Oct. 31, 1962,

Appl. Nov. 3 1958, 4 pp.

Cr の塩化物とアルカリまたはアルカリ土金属を含むアルカリまたはアルカリ土金属の塩化物の溶融塩の電解により陰極へ純粋な Cr を析出させて得た。

(Cr の多い合金を陽極として用いた。) \*

# 研究報告

ケイ素と四塩化ケイ素の不均一化反応 ..... 535

(阪大工) 石野俊夫, 松本 昭, 山岸貞夫

溶融塩電解による  $UO_2$  の製造 (第2報) ..... 545

(三菱金属鉱業研) 浜辺 直彦

ゼロタイムの分解条件について ..... 560

(阪大工) 石野俊夫, 塩川二朗, 足立吟也

溶融塩化物浴に於ける  $E - pO_2$  図とその  $UO_2$  電解への応用 ..... 570

(東大工) 増子 畏, 岡田雅年, 久松敬弘

ガラス生成過程における固相反応について—鉛ガラスのガラス化反応

..... 583

(京大工) 功刀雅長, ○山手 有

## 特別講演

溶融塩電気化学の基礎的研究 ..... 595

(横国大工) 高橋正雄

日本化学会年会

0-150-390 駒大 駒大 駒大 駒大 駒大 駒大 駒大 駒大

0-150-398 京東 京東 京東 京東 京東 京東 京東 京東

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

T  
豊富な  
良心的な  
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

静置型 搅拌型  
懸吊型 搅拌型  
大阪労働基準局検査証付  
オートクリーラー  
可搬型  
豎型 側面型  
あらゆる液体の攪拌には  
乾燥に、研究に、  
減圧に、分布度の精密を誇る  
調節度、

佐竹式攪拌機



佐竹化学機械工業株式会社

本社・工場 大阪府守口市東光町2-32 電話 大阪 992-0371~9

東京支店 東京都台東区二長町208 電話 東京 832-3311~5

# ケイ素と四塩化ケイ素の不均一化反応

阪大工 石野俊夫, 松本 昭, 山岸貞夫

## 概 要

静的測定法による蒸気圧測定装置を用いて、ケイ素と四塩化ケイ素の高温にて生ずる不均一化反応を検討した。H. Schäfer<sup>1)</sup> の装置と略同様の装置を使用し、その測定感度は 0.2 mmHg であった。

99.999% の粉末ケイ素と蒸溜せる四塩化ケイ素を使用した。加熱速度 3°C/min で 1300°C まで加熱し、その間の圧力変化を測定し解析した結果、反応は  $\text{Si} + \text{SiCl}_4 = 2\text{SiCl}_2$  なる反応式で表わされ、反応熱は  $74.2 \pm 0.5 \text{ Kcal}(1500^\circ\text{K})$  であった。

## 1. 緒 言

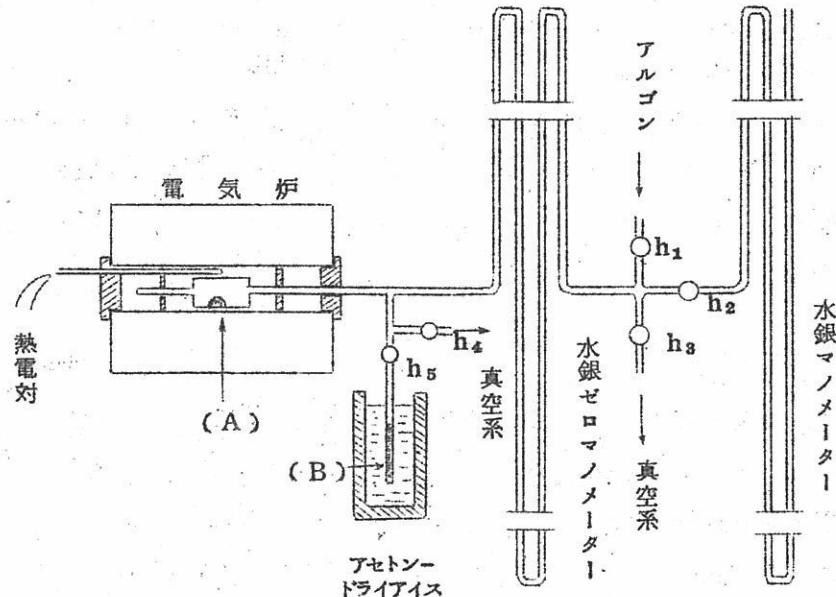
高純度ケイ素の製造法としては種々の方法があり既にいくつかの方法で工業的生産が続けられている。四塩化ケイ素の亜鉛還元<sup>2)</sup>(du Pont 法)、およびその水素還元<sup>3)</sup>(Texas Instrument 法)、シランの熱分解<sup>4)</sup>(S.T.C. 法)、トリクロルシランの水素還元<sup>5)</sup>(Siemens 法)およびその熱分解<sup>6)</sup>(Pechiney 法)、四ヨウ化ケイ素の水素還元<sup>7)</sup>(Sylvania 法)等が工業的製造方式として実用化されている。

本実験では四塩化ケイ素の亜鉛還元法の検討を試みた。本報では亜鉛還元反応を検討するに際し、高温で生ずるといわれる四塩化ケイ素とケイ素の不均一化反応を明かにし、亜鉛還元反応を検討する上の基礎資料とした。蒸気圧測定法のうち静的測定法による H. Schäfer の実験装置を参考にした装置を試作し、反応中における圧力変化を各温度に対して測定する事により不均一化反応の検討を試みた。既に H. Schäfer によりケイ素の不均一化反応は検討されているが、本報では同じ装置を使用して還元反応を検討する際の還元反応と不均一化反応との関連性を検討し、更に不均一化反応自体を確認する目的で試みた。

## 2. 実験

使用原料は 99.999% の高純度ケイ素粉末で、アルミニウム、銅、マグネシウムを 0.001% 以下含有する。四塩化ケイ素は蒸溜して使用した（溜出温度 56~57°C）。不純物として鉄 0.027%，アルミニウム 0.065%，その他銅、マグネシウムが分光分析で検出される程度に存在するのみであつた。

実験装置を図 1 に示した。



h コック, (A) 石英反応管, (B) 四塩化ケイ素容器

図 1 蒸気圧測定装置

(35 mmφ × 80 mm) の不透明石英製円筒反応管を電気炉の均熱部分におき、反応管の一端は圧力測定の水銀ゼロメーターに連結し、反応管内の圧力変化をゼロメーターのヘッド差としてとらえた。コック h<sub>1</sub> を開いてアルゴンを導入し、水銀ゼロメーターのヘッド差がなくなった時の圧力を水銀マノメーターで読みとつた。本装置の測定感度は 0.2 mm Hg であつた。電気炉は (55 mmφ × 550 mm) の螺旋型シリコニット電気炉で中央部分の 100 mm に温度均一帯を有する。電気炉外の配管はすべてテレックスガラス (内径 3 mm)

を使用し、連結部は弗素グリースを用いた摺合せを使用した。温度測定は白金、白金ロジウム熱電対およびパイロメーターを使用し夫々亜鉛、塩化ナトリウム、銀の融点について補正して使用した。

実験操作としては反応管(A)に約0.5 gr のケイ素粉末を充填する。その後コック $h_3$ 、 $h_4$ を開いて反応装置全体を $10^{-4} \sim 10^{-5}$  mmHg で一日放置して脱ガスする。同時に四塩化ケイ素を(B)に入れアセトン、ドライアイス寒剤で冷却し(B)を真空にする。それからコック $h_5$ を開いて反応管(A)に四塩化ケイ素を充填する。水銀ゼロメーターに表われた圧力差に相当するアルゴンを $h_1$ より供給して初圧をマノメーターで読み $h_5$ を閉じて電気炉温を $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で上昇させる。約10~20分間 $1300^{\circ}\text{C}$ で放置し、続いて同速度で冷却する。この間の圧力変化を各温度に対して測定する。尙装置の再現性を調べるために、アルゴン、四塩化ケイ素について夫々初圧をかえて温度と圧力の変化を測定したが、その際は反応管(A)に夫々アルゴン又は四塩化ケイ素のみを導入した。

### 3. 結果および考察

図2、図3にアルゴンおよび四塩化ケイ素の圧力変化曲線を示した。

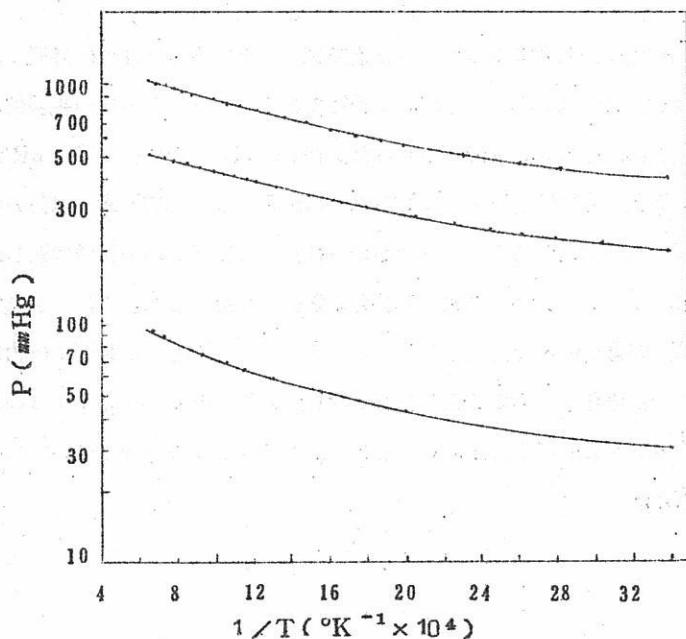


図2 アルゴンの圧力曲線

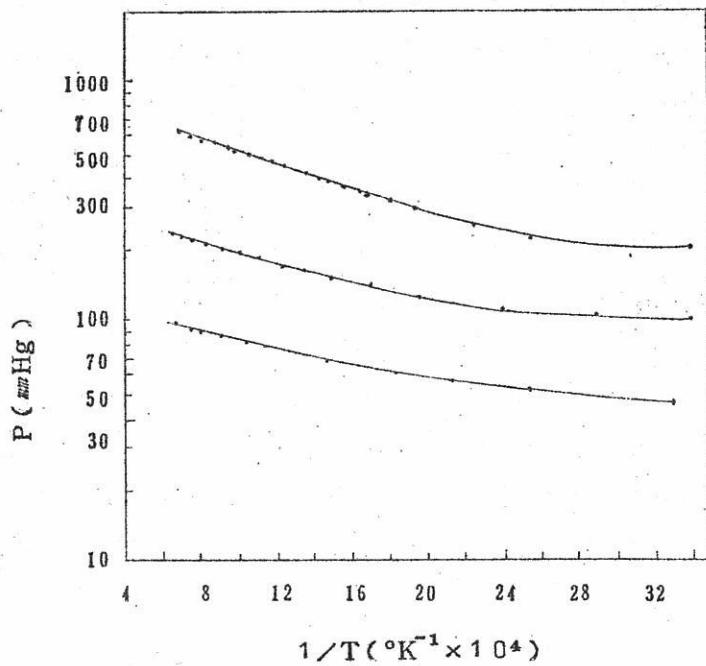


図3 四塩化ケイ素の圧力曲線

圧力変化を絶対温度の逆数に対して対数目盛でプロットすると各曲線は昇温，降温いずれの場合も一致し，且つ高温部では略直線で平行である。これより装置の再現性と共に四塩化ケイ素の高温における安定性が認められた。但し理想気体の場合  $PV = nRT$  により温度と圧力とは簡単な直線性を示す筈であるが，本装置では反応管(A)以外の空間部分が比較的大きく半対数グラフにて直線関係が得られたので以後これで比較検討した。

図4にケイ素および四塩化ケイ素共存の場合の圧力変化を示した。これによれば、圧力変化は温度と共に略直線的に上昇し， $1000\sim1100^{\circ}\text{C}$  附近から更に圧力増加が認められる。ここで四塩化ケイ素の初圧が  $8.16\text{ mmHg}$  の場合を(1)， $11.8\text{ mmHg}$  の場合を(2)， $14.0\text{ mmHg}$  の場合を(3)とおく。この(2)の場合についてこれを図5に拡大して示した。

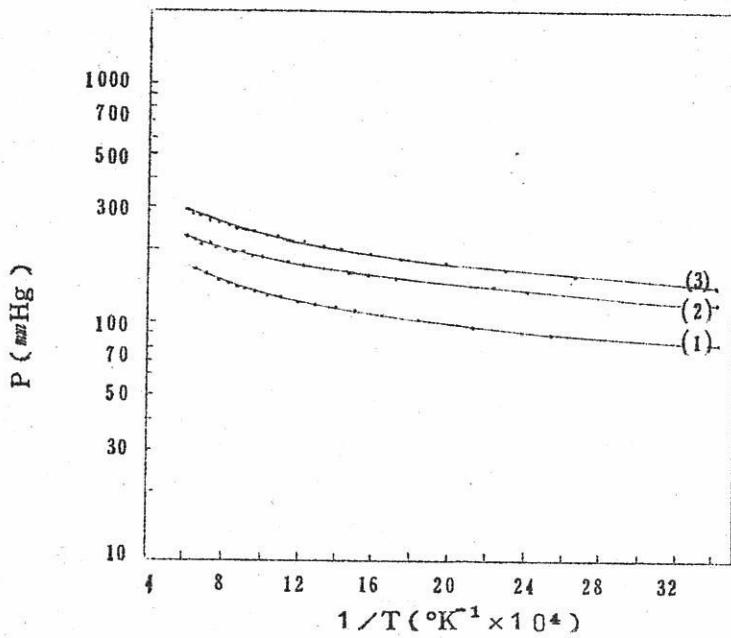


図4 ケイ素+四塩化ケイ素の圧力曲線

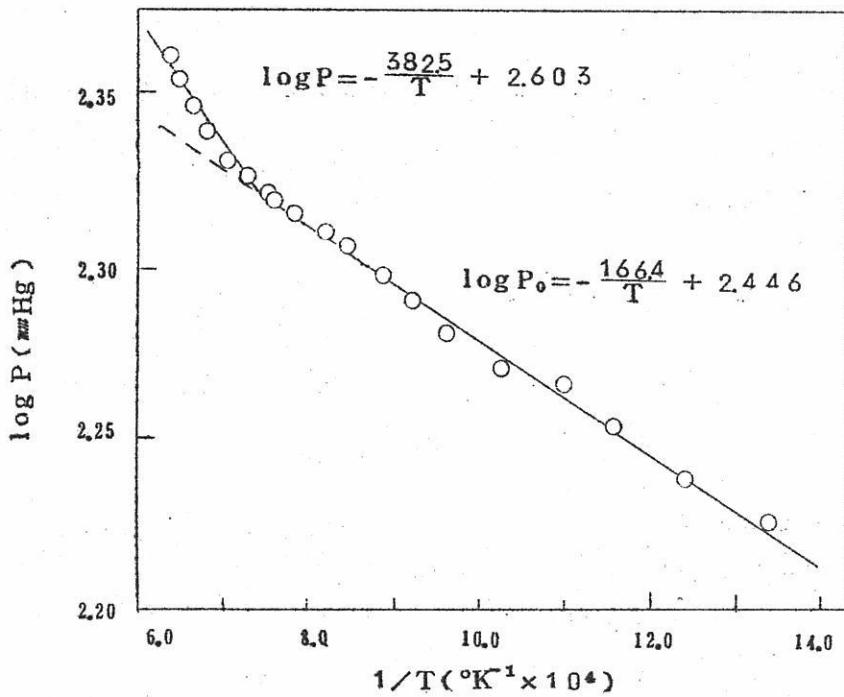


図5 初圧 118mmHg の圧力変化

これによれば  $743\sim1328^{\circ}\text{K}$  および  $1370\sim1573^{\circ}\text{K}$  の間で夫々二本の直線として表わされ、そこでこの直線の方程式を最小自乗法により算出した。前者の低温側の圧力を  $P_0$ 、後者を  $P$  で示すと直線の方程式は

$$\log P_0 = a_0 + \frac{b_0}{T}$$

$$\log P = a + \frac{b}{T}$$

で表わされ(1)(2)(3)の夫々について算出せる定数  $a_0$ ,  $b_0$ ,  $a$ ,  $b$  を表1に示した。

表1. 方程式の定数

|       | (1)    | (2)    | (3)    |
|-------|--------|--------|--------|
| $a_0$ | 2.394  | 2.446  | 2.563  |
| $b_0$ | -263.3 | -166.4 | -187.8 |
| $a$   | 2.523  | 2.603  | 2.705  |
| $b$   | -434.9 | -382.5 | -379.4 |

図5に於いて低温側の直線  $P_0$  を延長し、高温側の直線  $P$  との差を各温度について  $\Delta P$  で表わすとすると  $\Delta P = P - P_0$  で  $\Delta P$  はケイ素と四塩化ケイ素で生ずる化学反応によるものと考えられる。ここで  $\text{Si} + \text{SiCl}_4 = 2 \text{SiCl}_2$  なる反応方程式を仮定すると、この反応の平衡恒数  $K$  は



$$K = \frac{P_{\text{SiCl}_2}^2}{P_{\text{SiCl}_4}} = \frac{(2 \Delta P)^2}{P - 2 \Delta P} = \frac{4 \Delta P^2}{P_0 - \Delta P}$$

で表わされる。依つて  $4 \Delta P^2 = K \cdot P_{\text{SiCl}_4}$  となり図6に示す如く、各温度で四塩化ケイ素の圧力に対して  $\Delta P^2$  をプロットすると直線関係が得られ、 $\text{Si} + \text{SiCl}_4 = 2 \text{SiCl}_2$  で示される反応方程式の正しい事が認められる。

その他ケイ素と四塩化ケイ素との反応で図4に示した如き圧力增加を示す反応方程式は、

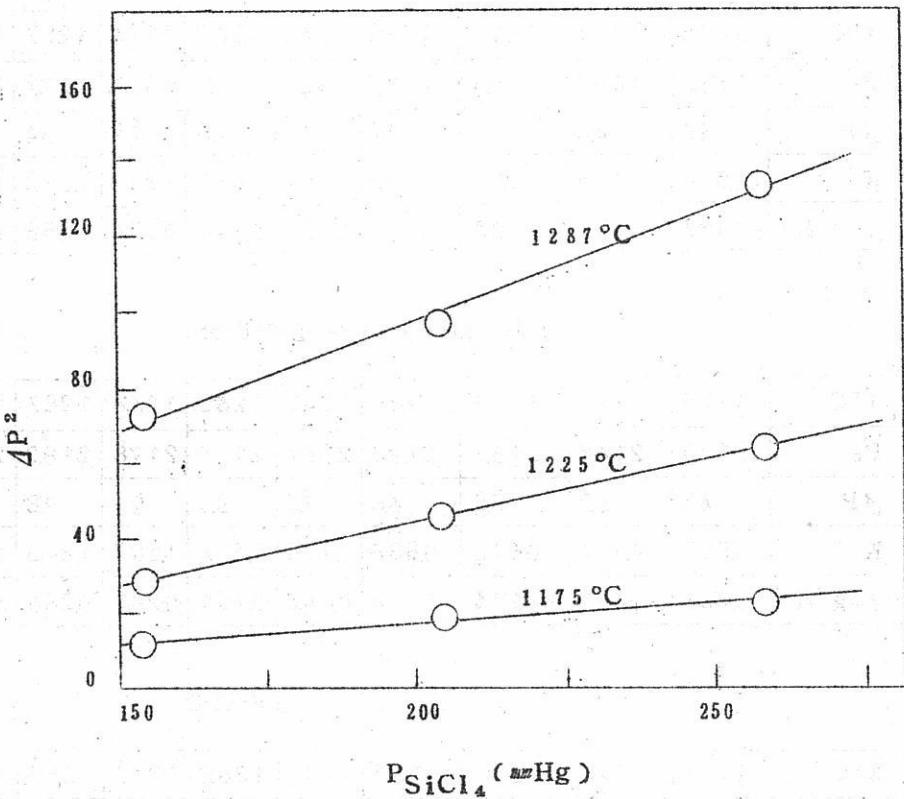


図6  $\Delta P^2 : P_{\text{SiCl}_4}$  の関係



等があるが、いずれも直線関係が得られない事からケイ素と四塩化ケイ素の不均一化反応として考えられる反応方程式は二塩化ケイ素を生成する反応となる。

更に  $\Delta P$  および  $P_0$  を各温度について平衡式に代入して平衡恒数を算出した結果を表2, 3, 4に示した。

表 2 初圧 8.16 mmHg の場合

| t°C            | 1175   | 1193   | 1210   | 1225   | 1245  | 1262  | 1276  | 1287  | 1300  |
|----------------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| P <sub>0</sub> | 163.0  | 163.8  | 164.6  | 165.2  | 166.1 | 166.9 | 167.4 | 167.9 | 168.4 |
| ΔP             | 3.6    | 4.3    | 5.0    | 5.4    | 6.5   | 7.5   | 7.9   | 8.4   | 9.0   |
| K              | 0.326  | 0.463  | 0.627  | 0.730  | 1.059 | 1.411 | 1.564 | 1.812 | 2.032 |
| log K          | -0.487 | -0.334 | -0.203 | -0.137 | 0.025 | 0.150 | 0.194 | 0.258 | 0.308 |

表 3 初圧 11.8 mmHg の場合

| t°C            | 1175   | 1193   | 1210   | 1225   | 1245  | 1262  | 1276  | 1287  | 1300  |
|----------------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| P <sub>0</sub> | 214.0  | 214.8  | 215.5  | 216.0  | 216.7 | 217.4 | 217.8 | 218.2 | 218.6 |
| ΔP             | 4.3    | 5.0    | 5.8    | 6.8    | 7.6   | 8.6   | 9.1   | 9.8   | 10.4  |
| K              | 0.353  | 0.477  | 0.642  | 0.884  | 1.105 | 1.417 | 1.587 | 1.843 | 2.078 |
| log K          | -0.453 | -0.322 | -0.193 | -0.054 | 0.043 | 0.151 | 0.201 | 0.266 | 0.318 |

表 4 初圧 14.0 mmHg の場合

| t°C            | 1175   | 1193   | 1210   | 1225  | 1245  | 1262  | 1276  | 1287  | 1300  |
|----------------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| P <sub>0</sub> | 271.5  | 272.4  | 273.4  | 274.2 | 275.2 | 276.1 | 276.7 | 277.4 | 278.0 |
| ΔP             | 4.9    | 6.1    | 7.0    | 8.1   | 9.0   | 10.4  | 10.9  | 11.6  | 12.5  |
| K              | 0.360  | 0.559  | 0.736  | 0.987 | 1.217 | 1.630 | 1.789 | 2.024 | 2.356 |
| log K          | -0.444 | -0.253 | -0.133 | 0.005 | 0.095 | 0.212 | 0.261 | 0.314 | 0.372 |

この log K 値を同様の半対数グラフにプロットすると図 7 の如く直線関係が得られた。

依つて表 2, 3, 4 より最小自乗法により直線の方程式を算出し, 方程式の定数を表 5 に示した。

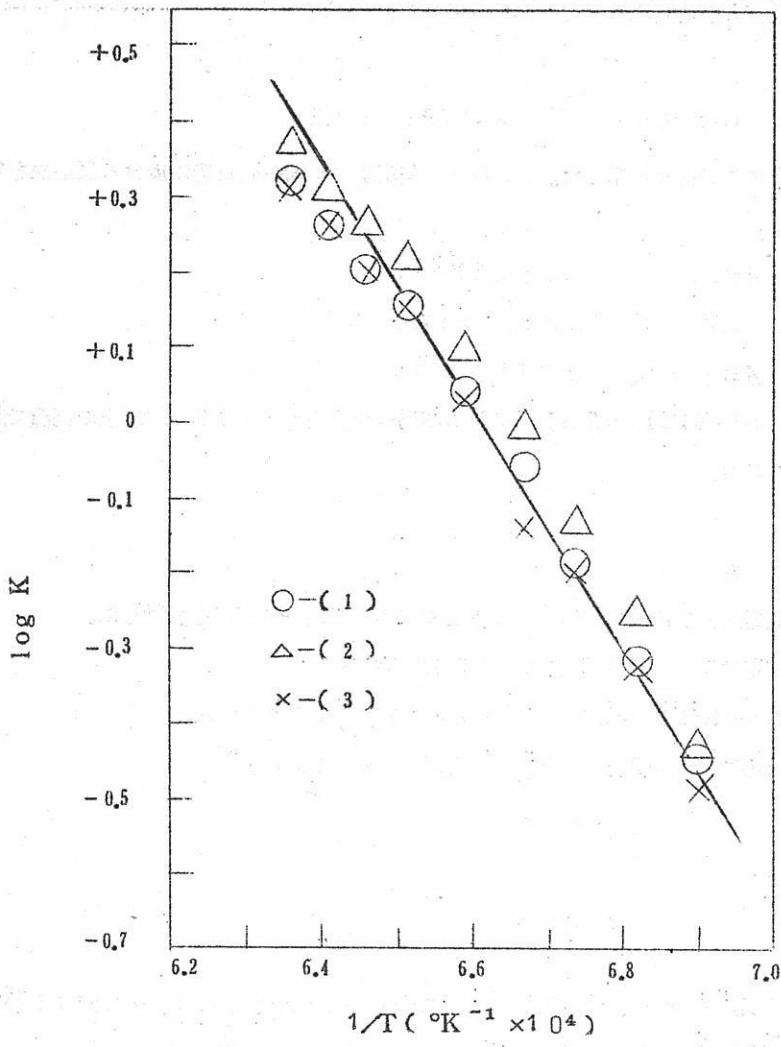


図7  $\log K : \frac{1}{T}$  の関係

表5 方程式の定数

|     | a     | $b \times 10^{-3}$ |
|-----|-------|--------------------|
| (1) | 1.072 | -16.29             |
| (2) | 1.076 | -16.32             |
| (3) | 1.067 | -16.10             |

これより  $a = 1.072 \pm 0.05$ ,  $b \times 10^{-3} = -16.21 \pm 0.11$  が得られ, 直線の方程式は

$$\log K = - \frac{16.21}{T} \times 10^3 + 10.72$$

となり図7にこの直線を示した。この直線の勾配より不均一化反応に於ける反応熱を算出した結果、

$$\Delta H_{1500^\circ K} = 74.2 \pm 0.5 \text{ Kcal}$$

を得た。以上の如くして得た値は H. Schäfer の値、

$$\Delta H_{1500^\circ K} = 75.2 \pm 1.4 \text{ Kcal}$$

と一致し、 $\text{Si} + \text{SiCl}_4 = 2 \text{SiCl}_2$  なる不均一化反応が  $1100^\circ \text{C}$  以上の高温で起る事が認められた。

#### 4. 総 括

蒸気圧測定装置を用いて四塩化ケイ素とケイ素の不均一化反応を検討した。

- 1) 反応は  $1100^\circ \text{C}$  以上の高温で認められる。
- 2)  $\text{Si} + \text{SiCl}_4 = 2 \text{SiCl}_2$  なる反応方程式で表わされる。
- 3) 反応熱は  $74.2 \pm 0.5 \text{ Kcal}(1500^\circ \text{K})$  である。

#### 文 献

- 1) H. Schafer, L. Nickel: Z. anorg. Chem., 274, 250 (1953)
- 2) D. W. Lyon, C. M. Olson, W. A. Streaker: Trans Electro Chem. Soc., 96, 353 (1949)
- 3) H. C. Theuerer: Bell Lab. Record, 33, 327 (1955)  
Texas Inst: 昭和 34-6, 405 (1959.7.24)
- 4) H. Wartenberg: Z. anorg. Chem., 99, 71 (1913)  
D. A. S. 1042553
- 5) J. S. Smatko: PBレポート 30863  
M. N. Wien: PBレポート 95679
- 6) D. A. S. 1054436 (1959.4.9.)  
昭和 34-6, 406 (1959.7.24)
- 7) G. Szekely: J. Electro Chem. Soc., 104, 663 (1957)

## 溶融塩電解による $\text{UO}_2$ の製造（第2報）

三菱金属鉱業研究所 浜辺直彦

### 1. 緒言

さきに第1報<sup>1)</sup> にてウラニールハライド電解に依る  $\text{UO}_2$  製造の際の原料調整、電解条件を報告したが、電解条件を更に掘下げて研究するには溶融塩ポーラログラフィーに依ることが適切であると考えられる。浴の電解電位、精製度、酸性度、浴中に於けるウラニールハライドのイオン性及び熱分解の有無といった事柄に対してこれが有力な知見を提供するであろう事が期待される。

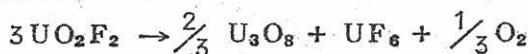
塩化ウラニール浴の場合には可成の基礎的データ及び電解例があり、J. R. Chalkley<sup>2)</sup> は 20%  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  ( $\text{KCl}-\text{NaCl}$ ) 800°Cを、R. G. Robins<sup>3)</sup> は最高 20%  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  ( $\text{KCl}-\text{NaCl}$ ) 840°Cを、W. L. Lyon 等は<sup>4)</sup> 1M  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  ( $\text{KCl}-\text{NaCl}$ ) 725°Cを、F. A. Scott 等<sup>5)</sup> は 30%  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  ( $2.5\text{KCl}-\text{PbCl}_2$ ) 500°Cをそれぞれ電解条件として採用しており、又 W. H. Reas 等<sup>6)</sup> の報告に依ると  $\text{NaCl}-\text{KCl}$  (等モル) 浴中に於ける  $\text{UO}_2(\text{s})+\text{Cl}_2(g)=\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{sol})$  の Cell reaction の起電力測定が第1表に示す如く 1.37 V ウラニール浴で行なわれて居り、実用例の限界とは一一致して対応している。

第1表 99.5°Kに於ける熱力学的数値

Uranyl (VI)  $- \Delta F$  左の  $\Delta F$  が報告されており  $E = - \Delta F / 2F$  から  $E$  を  
molar conc. cal/mole 計算すると下記の如くなる

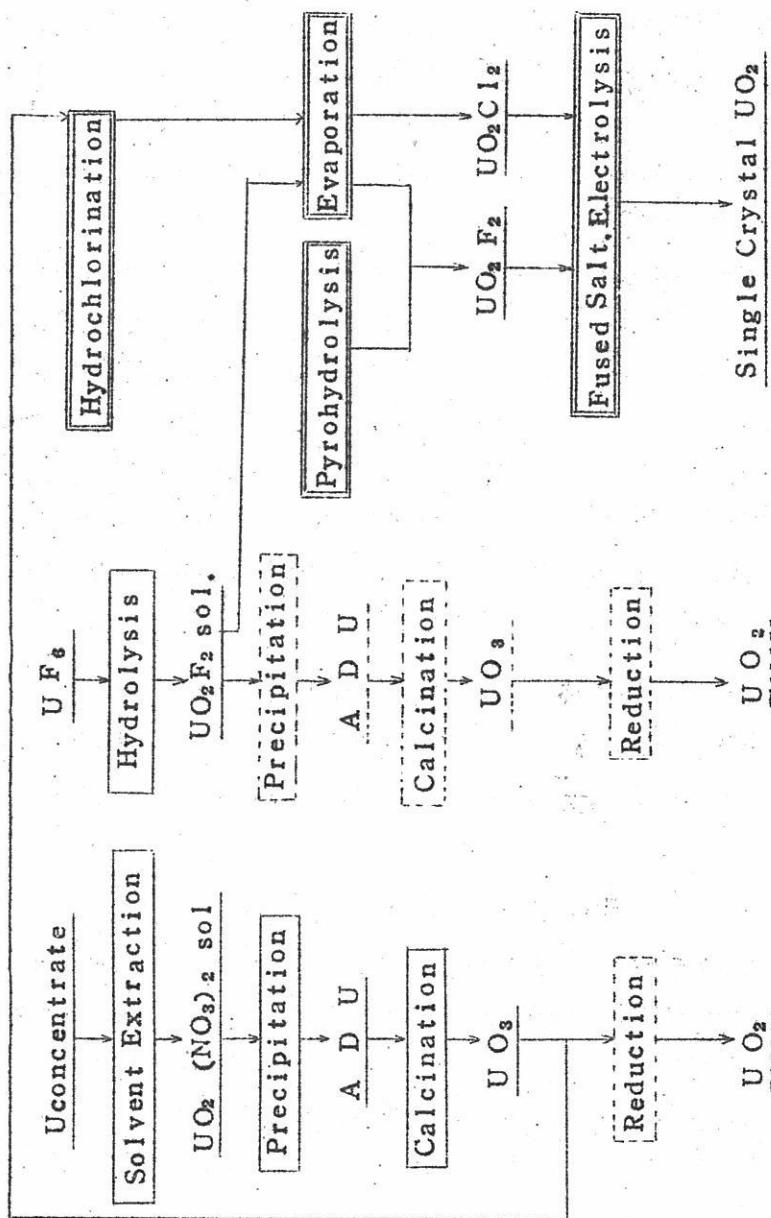
|       |         |          |
|-------|---------|----------|
| 0.074 | -31,900 | -0.691 V |
| 1.37  | -24,600 | -0.533 V |

一方弗化ウラニール浴を使用する場合についてはアルカリハライド溶融点上に於ける  $\text{UO}_2\text{F}_2$  のイオン性とかその濃度限界を知る報告はない。又  $\text{UO}_2\text{F}_2$  は単体の場合 700 °C~900 °C の間で



なる熱分解反応を生ずると報告<sup>7)</sup> されて居るので、支持塩中に於ても同様な熱分解が起る

第1図

UO<sub>2</sub>溶融塩電解の Flowsheet

造する工程についてはArgonne 研究所等で開発されているPyrohydrolysis に依るものと従来法の加水分解に依る  $\text{UO}_2\text{F}_2$  sol<sup>1)</sup> の加熱濃縮に依る湿式法に基くものとがあつて現在我々の研究室では湿式法に依る  $\text{UO}_2\text{F}_2$  を容易に得る事が出来るが、これを原料として第1報<sup>1)</sup> の浴調整を行なう事に依り格子常数  $54.70 \sim 54.71 \text{\AA}$  の結晶  $\text{UO}_2$  が得られて居り、原子力学会38年会<sup>8)</sup> に於て報告した。本報告に於てはウラニールハイド電解のポーラログラフィーを中心として現在迄の研究結果を報告する。

## 2. ポーラログラフィー実験装置

### 電解槽

ステンレス製気密容器中に約100ccの容量の黒鉛製電槽が固定され、この内に熱電対、対極及び微少極が入れられ、アルゴン気流中で外側の電気炉に依り最高1,000°C迄加熱可能である。静止及び廻転電極の使用が可能であり、廻転電極装置を使用した場合には100, 250, 500, 750, 及び1,000r.p.m. 6段切換となつて居る。第2図にその概略を示す。電気炉の温度コントロールは重要な問題であつて、常用温度750°Cで±1°C以内に調整した。測定中の温度変動はポーラログラムに影響を与えるので、Sensitivity の高いポーラログラムを得る場合には温度調整は厳密に行なわれねばならない。

### 電極

#### 1) 白金板電極

$20 \times 50 \times 1 \text{ mm}^3$  大の白金板に白金のリード線をつけたもの

#### 2) 塩素電極

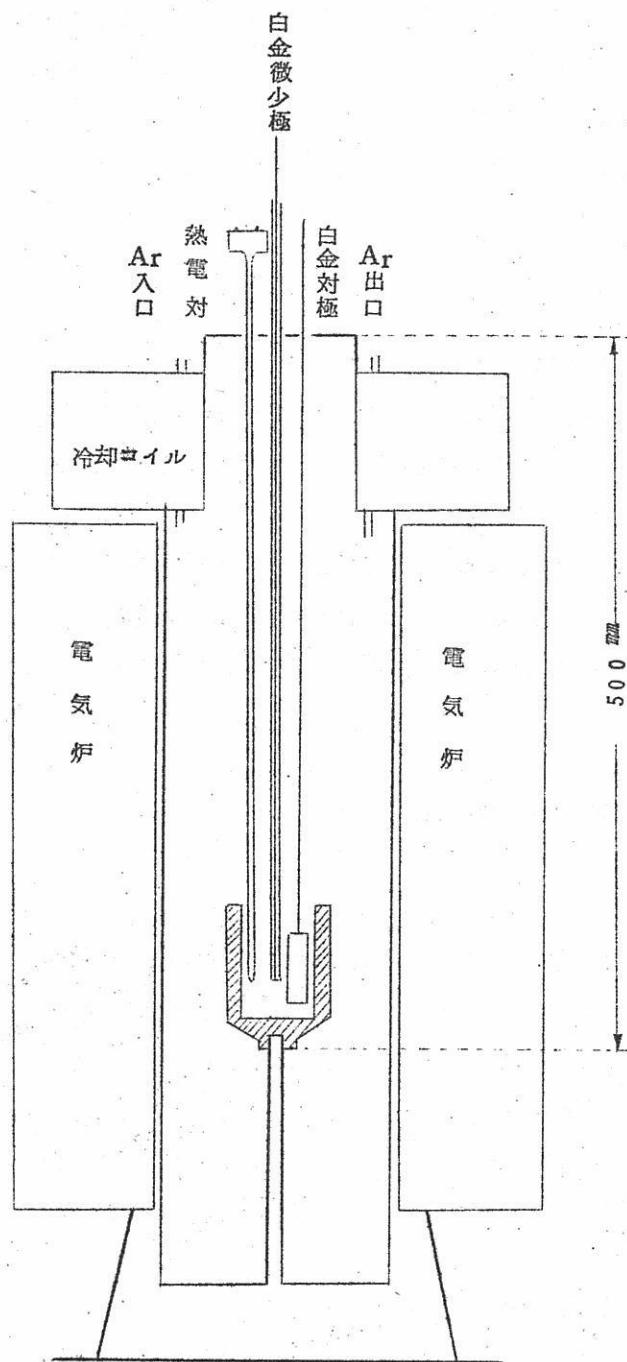
西・瀬の報告<sup>9)</sup> の塩素照合電極を参考として類似のものを製作した。

3) 石英管封入白金微少電極。750°C電解に耐える電極として  $0.5 \text{ mm}^3 \phi$  (断面積  $0.198 \text{ mm}^2$ ) の白金線を石英管を封入したもので先端で断面を磨き出したものであるが、膨張係数の異なる白金線を石英管に充分封入する事は困難で数回の実際に耐えるが封入部分に支持塩が浸入しポーラログラムの再現性がなくなる。

4) バイコール管封入白金微少電極。バイコールを使用すると750°C使用中若干軟化の傾向があるが、封入はほど完全になり相当長時間再現性ある電極として使用可能である。

5) バイレックス管封入白金微少電極。400~500°C近辺の電解可能なLiCl-KCl 及びPbCl<sub>2</sub>-KCl系の場合はバイレックス封入白金極の使用が可能であつてこの場

第2図 電解槽の概略



合には封入は完全で長時間  
再現性ある電極として使用  
出来る。

6) バイコール封入タン  
ゲステン微少電極 D. L.  
Maricle 及び D. N.  
Hume<sup>10)</sup> が NaCl +  
KCl 溶液 740°C で使用し  
て居る tungsten in  
Vycor microelectrode を参考として製作  
した。

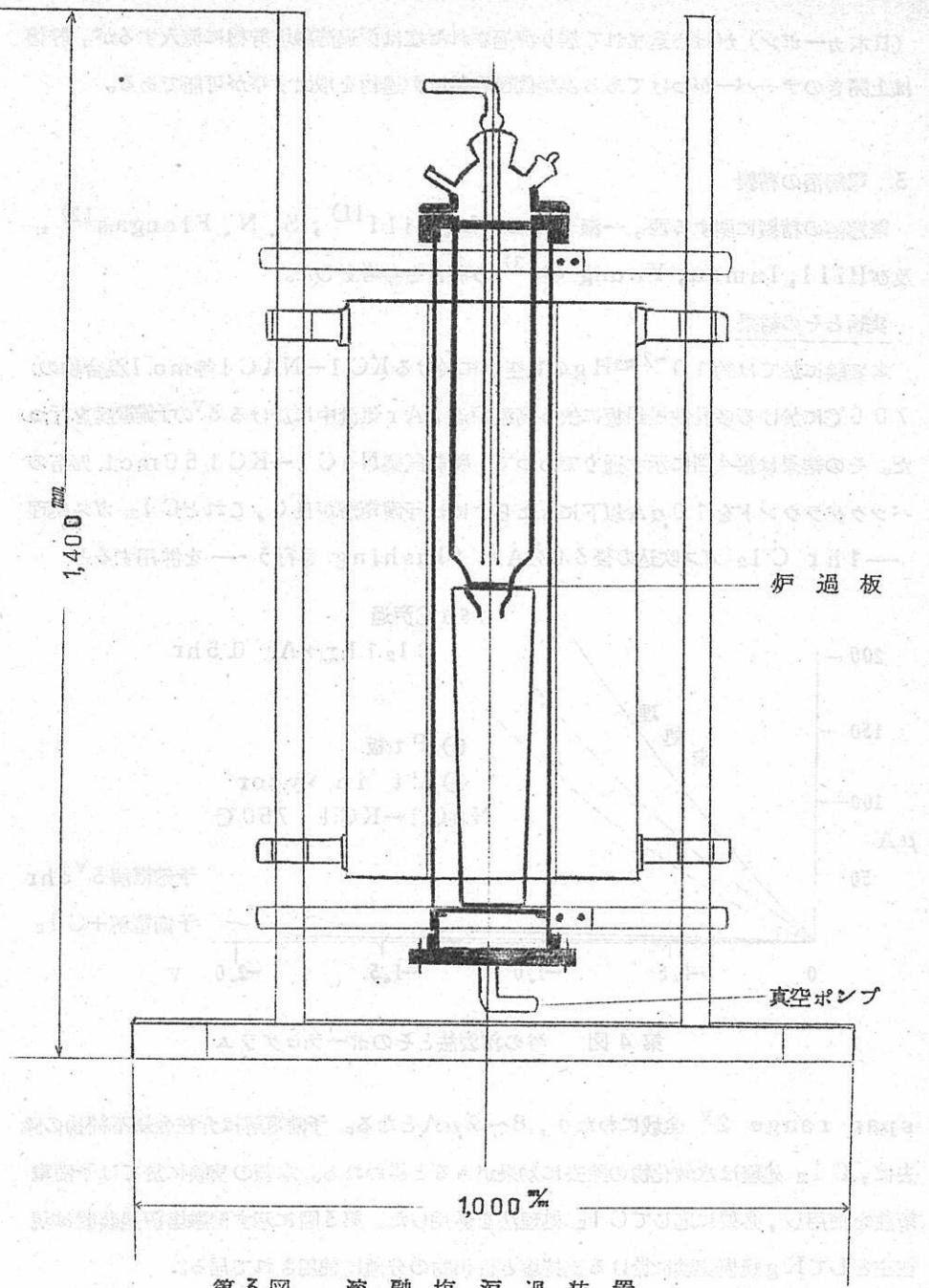
7) UO<sub>2</sub> 電極。焼結  
UO<sub>2</sub> 棒或は Pt 板上に析  
出した UO<sub>2</sub> 単結晶粒子を  
電極として使用した。

#### ポーラログラフ

柳本ポーラログラフ PB  
-105型電子管式自動平  
衡記録計 感度  $2 \times 10^{-9}$   
 $A/\text{mm} \sim 2 \times 10^{-5} A/\text{mm}$   
のものを使用。

#### 汎過装置

D. L. Hill 等<sup>11)</sup> が  
浴の精製に使用した汎過装  
置を参考として製作した。  
第3図にその概略を示すが  
最高 900°C、常用 750°C  
のニクロム線電気炉中にス  
テンレス製真空容器が入れ



第3図 溶融塩汎過装置

られ、この中に石英製の溶融塩溶解槽及びその下部に汎過溶融塩貯槽が置かれて居る。溶融塩溶解槽の下部のくびれた部分にはポーラスカーボン製の汎過板  $55\phi \times 5, SEG-AF$

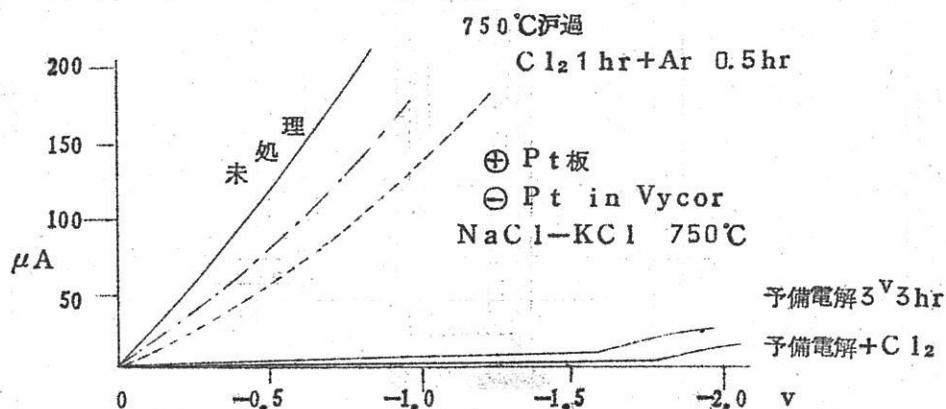
(日本カーボン) がはめ込まれて居り沪過された塩は沪過溶融塩貯槽に流入するが、貯槽は上開きのテーパーがつけてある為凝固後容易に沪過物を取出す事が可能である。

### 3. 電解浴の精製

電解浴の精製に関する西、一瀬<sup>9)</sup>、D. L. Hill<sup>11)</sup>、S. N. Flengas<sup>12)</sup>、及びHill, Inman, Young 等<sup>13)</sup> の報告を参考とした。

#### 実験とその結果

本実験に於ては約  $10^{-2}$  mmHg の真空中に於ける KC 1-NaCl 等 mol 1 混合物の  $700^{\circ}\text{C}$  に於ける多孔性黒鉛板に依る高温沪過、Ar 気流中に於ける  $3\text{V}$  の予備電解を行つた。その結果は第4図に示す通りであつて、特級試薬 NaCl-KCl 50 mol % 沸のバックグラウンドを  $10 \mu\text{A}$  以下にもたらすには予備電解が良く、これと Cl<sub>2</sub> ガス処理 — 1 hr Cl<sub>2</sub> ガス吹込の後 30 分 Ar flushing を行う — を併用すると



第4図 浴の精製法とそのポーラログラム

span range  $2\text{V}$  全域にわたり、 $8 \sim 9 \mu\text{A}$  となる。予備電解は介在金属不純物の除去に、Cl<sub>2</sub> 処理は水酸化物の除去に効果があると思われる。本報の実験に於ては予備電解法を使用し、必要に応じて Cl<sub>2</sub> 処理法を併用した。第3図に示す溶融塩沪過装置は現在主として Kg 規模実験に於ける支持塩と析出物の分離に使用されて居る。

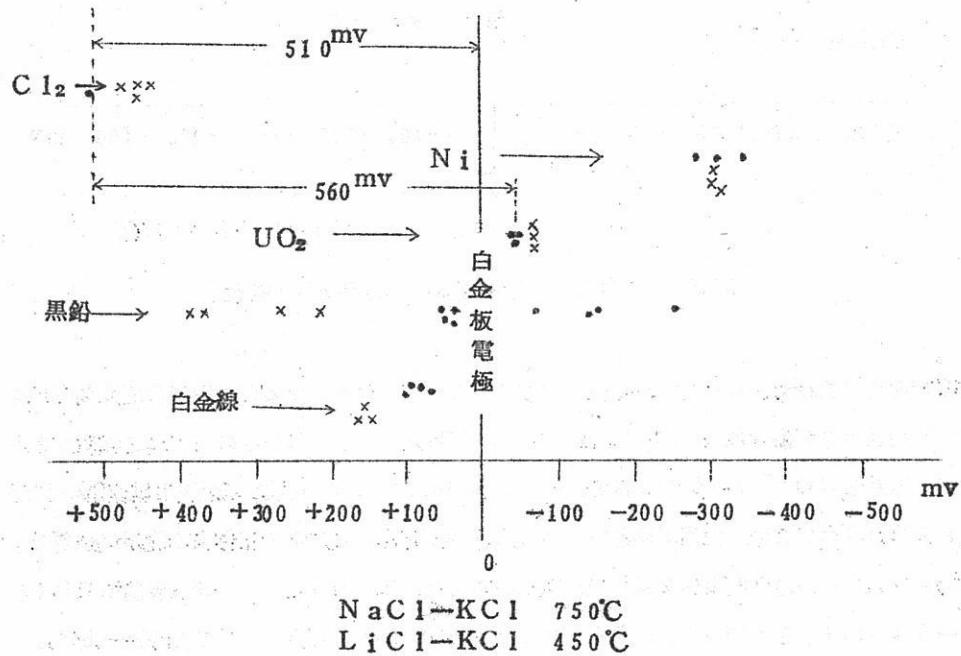
### 4. 各種電極の自然電位

UO<sub>2</sub> 電解の場合、電極材質として黒鉛、ガラスカーボン、Ni 等を、ポーラログラフ

イーに於ては黒鉛、塩素、白金、 $\text{UO}_2$  電極等を使用するので、これら電極類相互間の自然電位の関係を知る事が必要と考えられ、次の測定結果を得た。

#### 実験とその結果

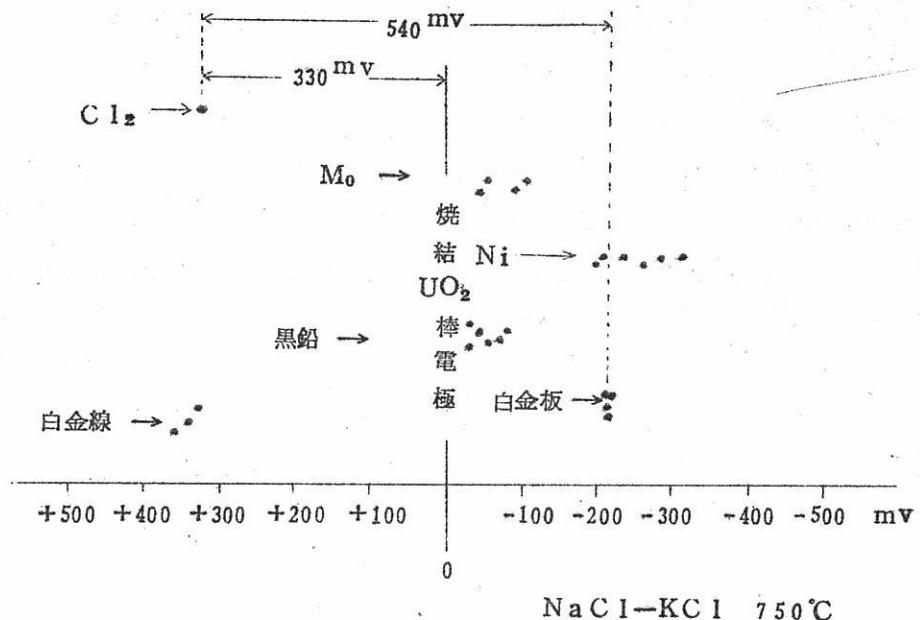
$\text{NaCl}-\text{KC1}$  (5.0 mol %) 沸750°C,  $\text{KC1}-\text{LiCl}$  (4.17-5.83 mol %) 沸450°Cに於て各種極の白金板電極との電位差を測定した結果は第5図に示す通りである。別の実験浴を使用して別の日に測定した場合の自然電位のバラツキを示すものであつて、黒鉛極の電位は非常に流動する。従つてか様な黒鉛を使用した塩素電極を照



第5図 白金板極基準の各種極の電位

合電極として使用可能な安定値にもたらす事は相当に困難で、本報の研究に於ては10 mV程度の安定性で充分と考えられたが、か様な塩素電極ではこの辺りが限度とみられる。白金板電極、白金線電極間に50~150 mVの電位差が生ずる事は注目すべきであるが、 $\text{UO}_2$  電極が白金板電極に対して安定値を示した事は興味がある。第6図は $\text{UO}_2$  焼結棒を基準とした場合の測定値を示す。

第5図及び第6図から各種極の電位の関係の概略を知る事が出来るが、対極としては塩



第6図  $\text{UO}_2$  電極基準の各種極の電位

素極の外に白金板又は $\text{UO}_2$  棒が適当であろうと推察される。塩素極は取扱の厄介な事に加えて塩素ガスが浴中にに入るのを完全に防止する事は難しく、これが浴の強力な乾燥剤であるところから $\text{PO}^{2-}$  1~3の電解域をもつ $\text{UO}_2$  電解<sup>1)</sup>では小容量の電解槽に塩素電極を入れる事は具合が悪い。使用が容易であつてある程度照合極として使用出来る電極が必要で、充分ではないが白金板電極又は $\text{UO}_2$  電極が考えられる。第5図から塩素電極基準でPt板 $-510\text{mV}$ 、第6図から塩素電極基準でPt板( $\text{UO}_2$ を照合極として使用) $-540\text{mV}$ とは $\pm$ 一致した値を示して居る。従つて本報に使用される白金板は5時間程度の電解実験ではある程度安定な照合電極として使用する事が出来よう。次に $\text{UO}_2$  電極であるが、第5図からわかる様に $\text{UO}_2$  電極は非常に再現性ある電位を示して居るが、 $\text{UO}_2^{++} + 2e = \text{UO}_2$  の平衡電位Eは $1,000^\circ\text{K}$ で $E = -0.36 + 0.1 \log \alpha_{\text{UO}_2^{++}}$ となり、<sup>14)</sup> 第5図の $\text{UO}_2$  極の $\text{C12}$  電極基準 $-560\text{mV}$ は $\alpha_{\text{UO}_2^{++}} = 10^{-2}$ であり、第6図の $\text{UO}_2$  極の $\text{C12}$  電極基準 $-330\text{mV}$ は $\alpha_{\text{UO}_2^{++}} = 1$ に近い。測定時の約30分浴にdipした場合が $-560\text{mV}$ ( $\alpha_{\text{UO}_2^{++}} = 10^{-2}$ )で3時間基準極としてdipした場合が $-330\text{mV}$ ( $\alpha_{\text{UO}_2^{++}} = 1$ )である。本報に於てはポーラログラフィの対極兼照合極として白金板電極を最も多く使用し、塩素電極及び $\text{UO}_2$  電極を必要に応じ併用した。

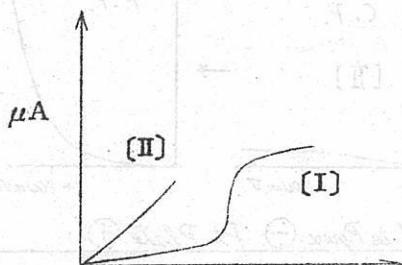
## 5. $\text{UO}_2$ の析出とそのポーラログラム

$\text{UO}_2$  (VI) -  $\text{UO}_2$  (IV) の標準電位は報告例を第1報<sup>1)</sup>に記述した如く - 300 ~ - 600 mV (塩素電極基準) である。ところが実際の電解に於ては陽極に黒鉛を(分極した塩素電極とみる事が出来る) 使用して R. S. Wilks<sup>15)</sup> は 15 mV といつた低い槽圧で  $\text{UO}_2$  結晶が Pt 陰極上に析出する事、又 R. G. Robins<sup>3)</sup> は 70 mV で  $\text{UO}_2$  が析出し最適適用電圧として 100~250 mV が良いと報告して居る。著者の実験結果<sup>1)</sup> に於ても槽圧 10~100 mV の間で格子常数 5,470<sup>5</sup> Å の  $\text{UO}_2$  が電析して居る。

以下のポーラログラムは  $\text{UO}_2$  の析出とその電位の関係を明かにする。

### 実験とその結果

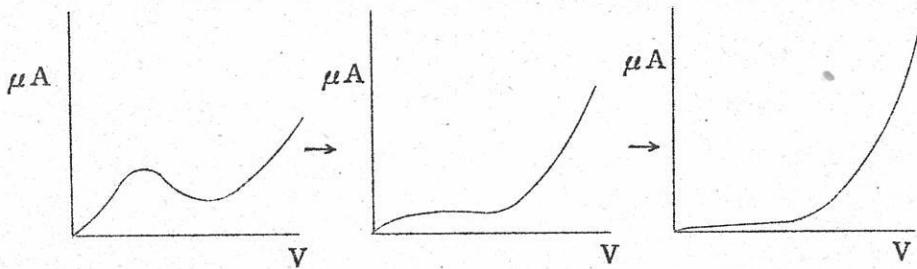
KCl-NaCl 及び LiCl-KCl 溶液中に  $\text{UO}_2^{++}$  を  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  又は  $\text{UO}_2\text{F}_2$  の



第7図 ポーラログラムの2つの型

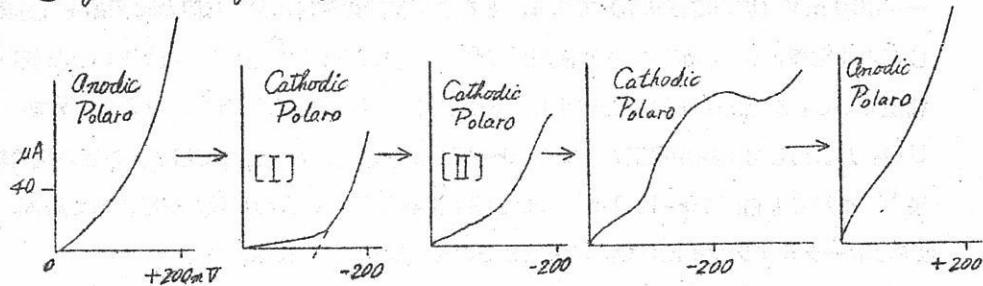
形で添加した浴について得られたポーラログラムは第7図に示される様に2つの傾向をもつ曲線に分類する事が出来る。詳細に観察すると同濃度に於ても、全く  $\text{UO}_2$  の析出して居ない微少極を使用した場合には [I] の曲線が得られ [I] のポーラログラムを描せた後直ちに  $\text{UO}_2$  の析出している微少極を使用すると [II] のポーラログラムが得られる。第9図に LiCl-KCl 溶液中に  $\text{UO}_2^{++}$  を  $\text{UO}_2\text{F}_2$  として添加した場合のポーラログラムの詳細を例示する。

まず最初に第8図に示す Anodic Polarogram をとつて微少極上に全く  $\text{UO}_2$  の残つて居ない事を確認する。 $\text{UO}_2$  の存在する Pt 微少極の Anodic Polarogram は左端に示す如きもので  $\text{UO}_2$  が strip されるに従つて右の方のグラフに進み完全に strip されて右端の様になる。そこで Cathodic Polarogram を描かせる前

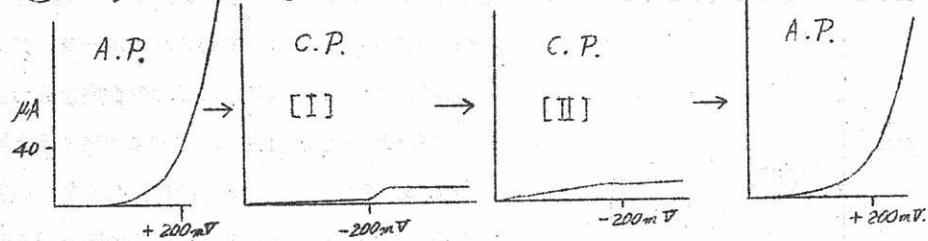


第8図 Anodic Polarogram

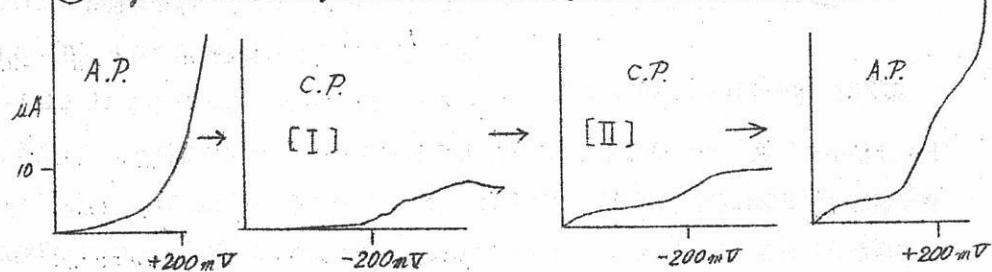
(A)  $1g \text{UO}_2\text{F}_2 / 150\text{gr} \text{LiCl-KCl} 460^\circ\text{C}$  Pt in Pyrex  $\ominus$  Pt Plate  $\oplus$



(B)  $0.1\text{gr} \text{UO}_2\text{F}_2 / 150\text{gr} \text{LiCl-KCl} 450^\circ\text{C}$  Pt in Pyrex  $\ominus$  Pt Plate  $\oplus$

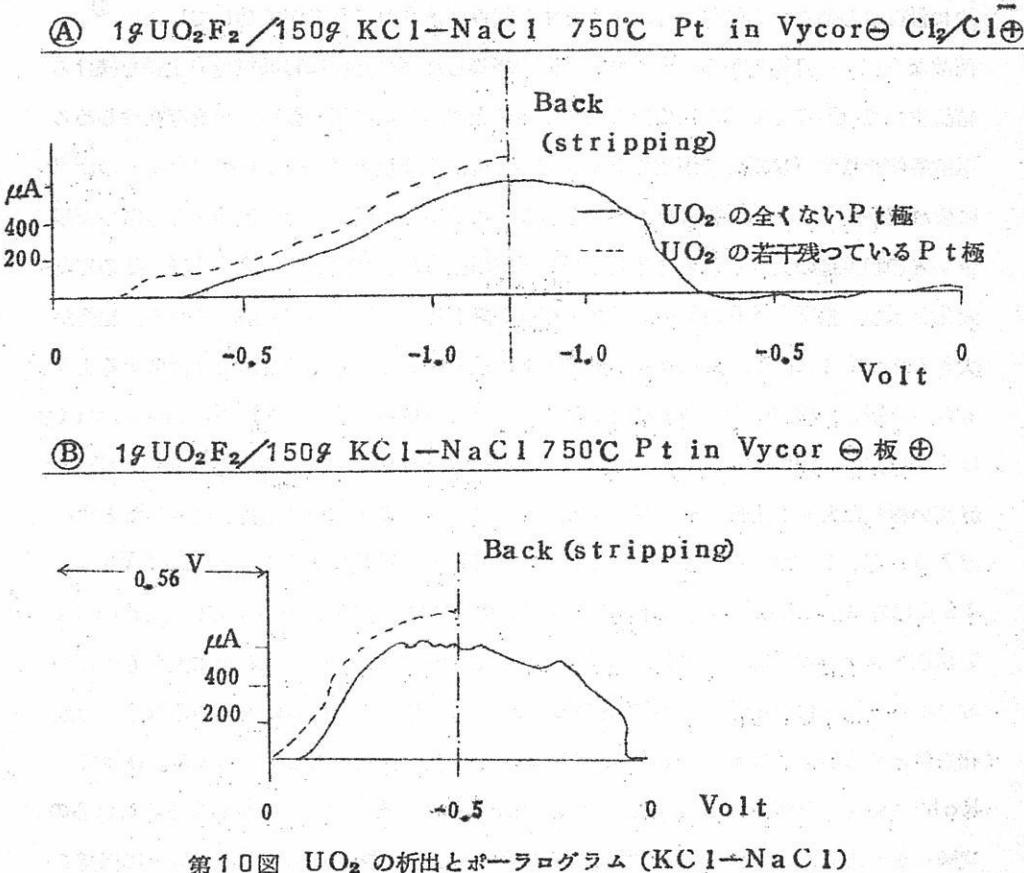


(C)  $0.1\text{gr} \text{UO}_2\text{F}_2 / 150\text{gr} \text{LiCl} 450^\circ\text{C}$  Pt in Pyrex  $\ominus$  Pt Plate  $\oplus$

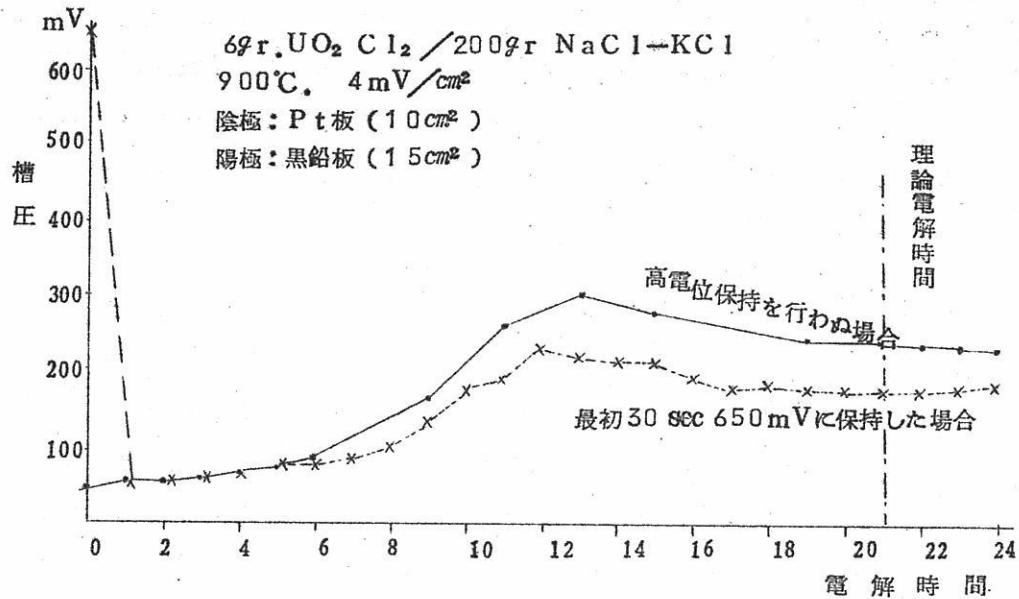


第9図  $\text{UO}_2$  の折出とポーラログラム ( $\text{LiCl+KCl}$ )

に必ず Anodic Polarogram を得て微少極上に  $\text{UO}_2$  が残留して居らぬ事を確認する。第8図左側では  $\text{UO}_2$  (IV)  $\rightarrow \text{UO}_2$  (VI) のアノード波に  $\text{Pt}(0) \rightarrow \text{Pt}(\text{II})$  及び  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  が加わつたものであり、右端では  $\text{Pt}(0) \rightarrow (\text{II})$  の若干の波と  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  の波が合成されたものとなる。第9図の [I] のグラフから析出電位を読み取る事が出来た。**(A)**の場合  $-120\text{mV}$ , **(B)** **(C)**の場合  $-200\text{mV}$  であり第5図から得られる  $\text{LiCl}-\text{KC1} 450^\circ\text{C}$  における  $\text{Cl}_2-\text{Pt}$  板電位差約  $450\text{mV}$  を考えると、**(A)** の場合は塩素電極基準  $-570\text{mV}$ , **(B)** **(C)** の場合は  $-650\text{mV}$  となる。比較的低温で実験の容易な  $\text{LiCl}-\text{KC1}$  系で上記の結果が得られたので  $\text{NaCl}-\text{KC1}$  系  $750^\circ\text{C}$  で同様のポーラログラムを描せた。その結果を第10図に示す。この場合 Stripping Curve がセンシブルである。析出電位は塩素電極基準約  $-0.7\text{V}$  と読み取る事が出来、第1表の値に近い。これらの結果を総合すると、全く  $\text{UO}_2$  の核のない白金微少極に  $\text{UO}_2$  を析出せしめるには  $-0.6 \sim -0.7\text{V}$  の電位が必要で、これがポーラログラムにはつきりと



現れ、析出電位として報告されて居る値とは一一致する。ところが核の発生して居る極を発生直後(30 sec 程度)に再度陰極として使用すると、析出電位以下で電流値が増加する事が観察される。これは  $\text{UO}_2^{++}$  の析出に依るものと考えてよく、新しい結晶上の所謂 Kossel-Stranski の結晶成長点に析出するに必要な電位は低い為であろう。この結果は核の発生と生長を分離する可能性を意味する。先づ析出電位に電位を短時間保持し、核を発生せしめた後その析出電位直下に下げ保持すれば、与えられた電気エネルギーは核生長に主として費される事となる。この事実は金属の結晶電析について核生成の速度と生長の速度とを分離する法——電極を短時間高電位に保持して核を生成させ、次いで低い定電位に下げて核の生成を無視する<sup>16)</sup> 考え方を実証するものと思われる。ウラニールの還元に際して U—O bonds はブレークしないものと認められている<sup>17)</sup> ので、結晶生長点に於ける生長機構に興味が持たれる。一方核を 極板上に存在せしめるならば、生長時に結晶が互に干渉して大きく生長する事は不可能となる。この為小さな単結晶を人工的に散在せしめこれを生長せしめようとする試みが為されて居るが成功していない<sup>5)</sup>。何故ならば、一旦電槽から取出されて時間の経過した単結晶粒には低電位で生長を続ける結晶生長点は残存して居ないのである。極板上に適当な間隔を置いて核を存在せしめる電解条件を探す事は極めて困難である。實際上析出電位以上(ポーラログラフィーの所見に依れば、約 700 mV 数秒でよいであろう)に保持した後低電位に保持して電解した場合、どの程度迄の大きさの単結晶粒を得る事が出来るか、実験した。第 11 図にその経時変化を示す。槽圧 230 mV に達した後電位が降下した事は次の様に解釈される。結晶が大きくなつて IR 降下が大になり、析出電位に近くなると、も早結晶面上に析出するよりもむしろ新しい核が発生し槽圧は低くなる。 $\text{UO}_2$  の Electrical Resistivity は  $450^\circ\text{C} 2.5 \text{ ohm}\cdot\text{cm}$ ,  $750^\circ\text{C} 0.25 \text{ ohm}\cdot\text{cm}$  であり、<sup>18)</sup> この考慮からすれば温度が高い程核は大きく生長し易い事となる。若し白金面上に 1 cm 角の結晶が密着したとすれば  $750^\circ\text{C}, 10 \text{ m A/cm}^2$  の場合  $2.5 \text{ mV}$  ( $E = 0.25 \times 0.01 = 0.0025 \text{ V}$ )、 $450^\circ\text{C}$  の場合  $2.5 \text{ mV}$  の IR 降下となるが、實際には結晶は cubo-octahedral で電極面とわずかに接触して居るに過ぎないから、實際の IR 降下ははるかに大きなものとなるであろう。次に第 11 図上に電解開始時に特別に電位保持を行はぬ場合の電解電位の変化を併示するが、300 mV, 13 時間以降新しい核が発生したと解釈出来る。従つて Robins が 100~250 mV を最適適用電圧とした事をうなずく事が出来る。これらの実験に依り生じた  $\text{UO}_2$  は 0.3 mm 大のものであつた。電解開始時に析出電位以上に保持す



第11図 電解中の経時変化

持する事なくUO<sub>2</sub>結晶を生じた事については次の様に解釈する事が出来よう。R. S. Wilks<sup>15)</sup> の実験及び討議、その他の研究者等の観察に依れば、 $6\text{UO}_2\text{Cl}_2 + 3\text{C} \rightleftharpoons \text{UO}_2 + 5\text{UOC}\text{I}_2 + \text{C}\text{I}_2 + 2\text{CO}_2 + \text{CO}$ なる反応でUO<sub>2</sub>が生ずる。又W. L. Lyon等<sup>4)</sup>は、KC1-NaCl浴中に於てUO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>は介在金属に依つて容易にUO<sub>2</sub>に還元される事を示した。即ち

$\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{l}) + x\text{M}(\text{l}) \xrightarrow{700^\circ\text{C}} \text{UO}_2(\text{s}) + \text{M}_x\text{Cl}_2(\text{l})$  でBi, Pb, Sn, Cd, Zn, Mg等に顕著に認められる。浴中に介在不純物は少いから、主に前者に依るUO<sub>2</sub>が主と考えられるが、これが結晶核となるものと思われる。しかしポーラログラフィでは清澄な微少極の使用に際しては必ず最初には〔I〕のポーラログラムが得られた。微少極は浴中で下向に露出して居り、ここで述べた電解以外で生じた核の附着する可能性はない。

かような解釈をすると、Robinsの電解実験に於て黒鉛陽極を平板状の白金陰極より上のレベルに置いた事に興味がある。

初製造化学上UO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>又はUO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>の形で加えられたUO<sub>2</sub><sup>++</sup>が完全にelectroactiveな状態として存在する事をチェックする事が必要である。D. L. Maricle等<sup>10)</sup>の結果に依るとNaCl-KCl系でAg(I), Ni(II), Fe(II), Cu(I)ポーラログラムに於て限界電流は5~8%の精度で直接に濃度に比例する事が示されている。

即ち  $i_1 = K_s C_s$  なる関係式が成立し、 $i_1$  は限界電流、 $C_s$  は浴中に存在する electroactive な species の濃度  $K_s$  は電極面積に関する比例常数である。第9図から  $1\% \text{UO}_2\text{F}_2$  の場合  $i_1 = 9.2 \mu\text{A}$ 、 $0.1\% \text{UO}_2\text{F}_2$  の場合  $8 \mu\text{A}$  で  $C_s$  の 10倍に対して  $i_1$  は 1.15倍となつて居る。現在  $\text{KC1-NaCl}$  系につき各種濃度の ポーラログラムを得る研究が続行中である。

## 6. 結 言

本報に於て主として溶融塩中に於ける  $\text{UO}_2^{++}$  のポーラログラフィを行つて、電解電位と析出との関係を明かにした。このポーラログラフィの研究は緒についたばかりではじめに述べた如く多くの研究課題が残されて居る。これらに關して近い機会に報告出来る事を期待致したい。

## 文 献

- 1) 浜辺直彦, 溶融塩 Vol. 6 № 1 (1963年2月) p. 155
- 2) J.R.Chalkley, J.of Less-Common Metals, 3 (1961) 98
- 3) R.G.Robins, J.of nuclear materials 3, № 3 (1961) 294
- 4) W.L.Lyon, E.E.Voiland, HW-62431 (1959)
- 5) F.A.Scott, L.M.Mudge, HW-SA-2645 (1962)
- 6) Reactor Fuel Processing, Vol. 5, № 4, Oct. 1962, p. 46
- 7) L.M.Ferris, F.G.Baird, J.of the Electrochem. Soc., April 1960, 305
- 8) 浜辺直彦, 伊藤忠孝, 日本原子力学会年会要旨集, 38年, p. 47
- 9) 西朋太, 一瀬光之尉, 溶融塩 Vol. 5, № 2 (1962年5月) p. 472
- 10) D.L.Maricle, D.N.Hume, Analytical Chemistry, Vol. 33, № 9 Aug. 1961, 1188
- 11) D.L.Hill, J.Perano, R.A.Osteryoung, J.of Electrochem. Soc., Aug. 1960, 698
- 12) S.N.Flengas, Can. J. Chem. Vol. 39 (1961) 773
- 13) G.J.Hills, D.Inman, L.Young, Proc. International Committee of Electrochemical Thermodynamics and

Kinetics 8 th meeting (1958)

- 14) 久松敬弘, 原産化学グループ, 37年11月
- 15) R. S. Wilks, J. of nuclear materials 7, 162 (1962)  
157
- 16) 前田正雄, 電極の化学 p. 285
- 17) R. W. Stromatt, HW-SA-2697
- 18) Uranium Dioxide, Properties and Nuclear Applications, USAEC, p. 218

## ゼノタイムの分解条件について

阪大工 石野俊夫・塩川二朗・足立吟也

概要 ゼノタイムより希土類元素を抽出する工程のうち、原鉱の硫酸およびカセイソーダによる分解について検討した。

試料としたゼノタイム鉱の組成は、 $R_2O_3$  47.39,  $ThO_2$  0.69,  $SiO_2$  1.16,  $Ta_2O_5 + Nb_2O_5 + TiO_2$  13.60,  $P_2O_5$  20.90, その他の酸化物 14.77(%) で粒度は 100~200 メッシュであった。

分解の最適条件はつきの通りである。

- 1) 硫酸の場合、試料 10g, 濃硫酸量 30cc, 処理温度 260°C, 加熱時間 2時間
- 2) カセイソーダの場合、試料 3.5g, カセイソーダ濃度 50%, 使用量 20cc ( $NaOH$  として 15.39g), 処理温度 250°C, 加熱時間 1.5時間, カセイソーダの場合、反応系はできるだけ早く乾固状になることがのぞましい。

### 1. 緒言

希土類元素は最近、新しい材料として注目をあびており、その分離精製についての研究は非常な進歩をとげている。

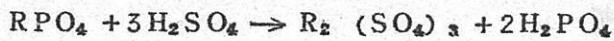
数ある希土類含有鉱物のうち、ゼノタイムはイットリウムを主とする重希土を磷酸塩の形で含んでいるものである。

本研究はこれより希土類元素を経済的に抽出しようとするもので、その最初の段階である原鉱の分解について検討したものである。

ゼノタイムの分解法についての研究はきわめて少なく、わずかに塩素化法<sup>1)</sup>, 硫酸法<sup>2)</sup>について若干の報告がみられるのみである。

しかしそノタイムと化学組成を同じくするモナズ石については、硫酸法、アルカリ分解法など多くの報告が見られ<sup>3)</sup>、当然これらの方法はゼノタイムにも適用されるものと考えられる。したがつて本報でこれら諸方法のうち工業的に応用し得る可能性の大きい硫酸法とカセイソーダ分解法について検討した。

硫酸の場合はその分解反応は

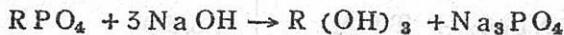


10 5.2

と考えられる。

希土類元素の平均原子量を 110 とすると、理論硫酸量はゼノタイム 10 に対し、5.2 となる。

カセイソーダ水溶液の場合



3.5 1.5

と考えられ、理論カセイソーダ量は 1.5 g<sub>r</sub> となる。

硫酸法での諸実験条件は著者らが行なつたモナズ石分解の経験<sup>4)</sup> にもとづくものである。

この方法では硫酸蒸気の発生があり、大規模な操業においては問題となる。

アルカリによる分解は、従来は溶融法とかオートクレーブ法が用いられていたが、高温を要するため、容器の選定がむつかしい。

本実験においては、硫酸法およびカセイソーダ法、とくにまだ未開拓であるカセイソーダ水溶液法を中心に検討し、希土類元素を完全に、しかも経済的に抽出できる条件をみい出そうとするものである。

## 2. 試 料

### 2.1 試料の粒度分布

試料として使用したものは、すでに粉碎されており、表 1 に示す粒度分布をもつ。

第 1 表 試料の粒度分布

| Mesh  | Wt % |
|-------|------|
| + 48  | 0.57 |
| + 80  | 8.54 |
| + 100 | 14.4 |
| + 145 | 18.1 |
| + 200 | 31.8 |
| 200 < | 22.8 |

## 2.2 化学分析

化学分析結果は表2に示す。

第2表 試料の分析値

|                             |        |
|-----------------------------|--------|
| $R_2O_3$                    | 43.39% |
| $TbO_2$                     | 0.69   |
| $SiO_2$                     | 1.16   |
| $Ta_2O_5 + Nb_2O_5 + TiO_2$ | 13.60  |
| $P_2O_5$                    | 20.90  |
| その他の酸化物                     | 14.77  |

## 3. 実験

### 3.1 実験の方法

分解の工程は図1(a)および(b)に示す通りである。容器は硫酸の場合は、径が9cmの磁製蒸発皿、カセイソーダの場合には同形のステンレス製皿を用いた。加熱はサンドバスおよび電気炉中で行なつた。

### 3.2 抽出率

抽出率は図1の工程で抽出された希土類酸化物と酸化トリウムとの合計の、その試料中にふくまれている全希土類酸化物と酸化トリウムの総量に対する百分率をもつて示した。

## 4. 結果および考察

### 4.1 硫酸による分解

試料を10g精粹し、これについて、加熱温度、硫酸使用量、および加熱時間などの分解条件を検討した。

#### 4.1.1 加熱温度の影響

濃硫酸量30cc、加熱時間2時間で、温度をかえて分解を行なつた。結果を図2に示す。

260°Cで完全に希土を抽出することができる。

#### 4.1.2 加熱時間の影響

濃硫酸量30cc、加熱温度260°Cで、加熱時間をかえて分解を行ない、図3に示す結果を得た。この条件で2時間以上加熱を行なえば完全である。

硫酸法

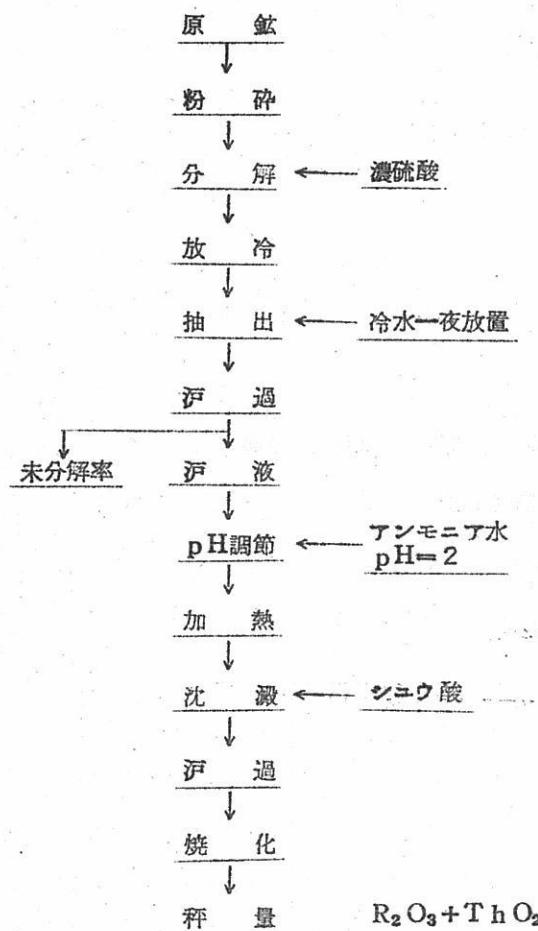


図1 (a) ゼータイムの分解工程図

カセイソーダ法

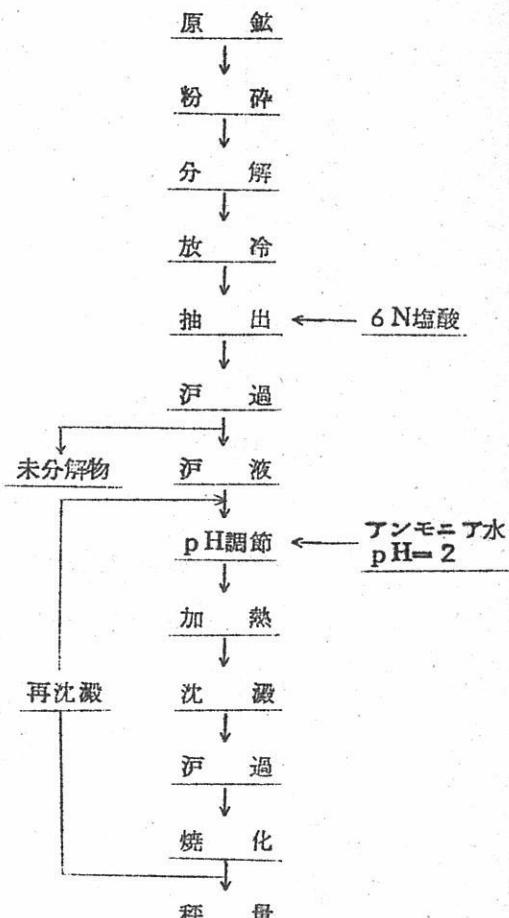


図1 (b) ゼータイムの分解工程図

#### 4.1.3 濃硫酸使用量の影響

加熱温度260°C, 加熱時間2時間で濃硫酸使用量をかえて, 分解の状態をみた。

この結果, 図4にみられるごとく, 30cc以上であればよい。これは硫酸の比重を1.98とすると, 理論量の10倍となる。

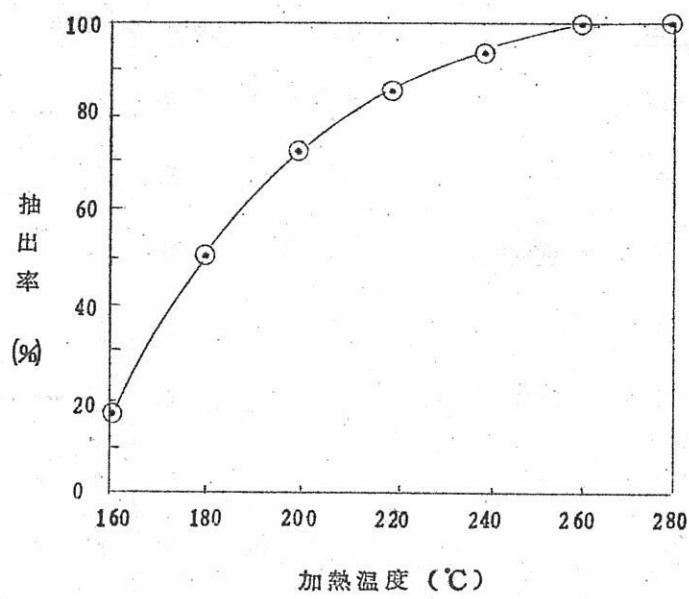


図2 加熱温度と抽出率の関係

硫酸量30cc, 加熱時間2時間 試料10g

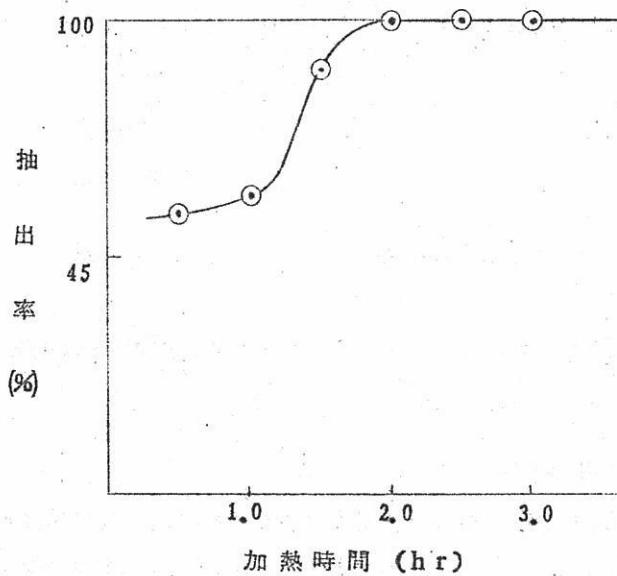


図3 加熱時間と抽出率の関係

温度 260°C 硫酸量30cc 試料10g

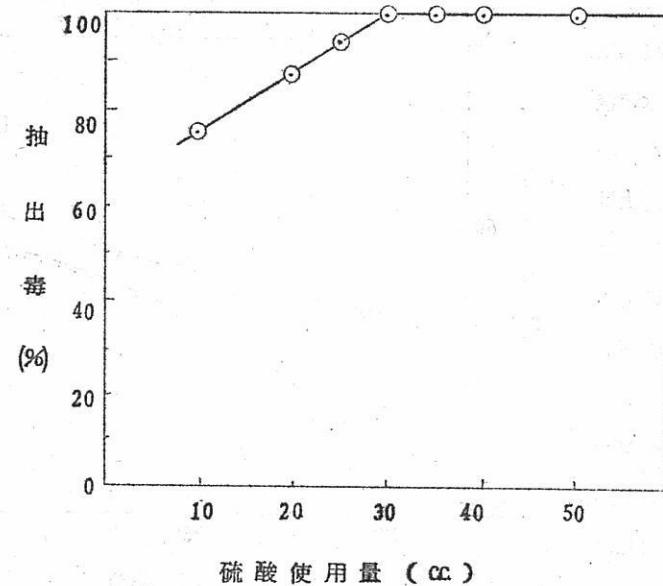


図4 硫酸使用量と抽出率の関係

温度 260°C 加熱時間 2 hr 試料 10 g

#### 4.2 カセイソーダ水溶液による分解

硫酸の場合と同様の因子を、カセイソーダ濃度 50% (比重 1.5), および 20% (比重 1.2) のものについて分解の実験を行なつた。

ゼノタイムは 3.5 g 用いた。

##### 4.2.1 加熱温度の影響

200°C から 350°C にわたりて, カセイソーダ量および加熱時間をかえて実験した。この結果を図5, 図6に示す。

まずカセイソーダ濃度 50% のものについては, 20 cc

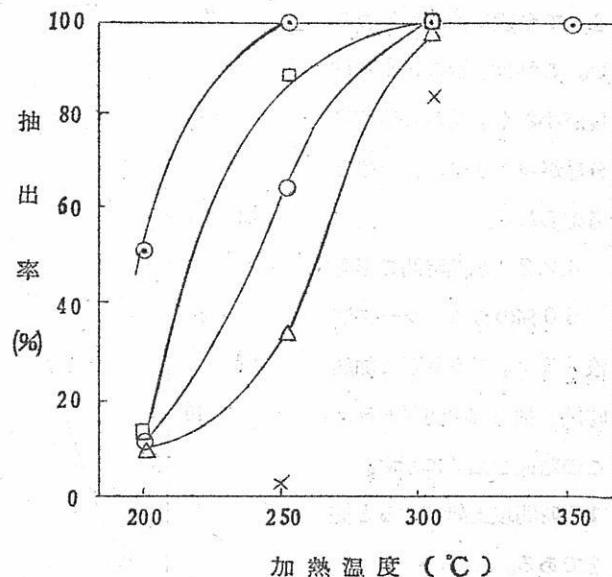


図5 加熱温度と抽出率関係

○ NaOH 濃度 50%, 使用量 20 cc, 加熱時間 1.5 hr  
 □ " " " 40 cc, " "  
 ○ " " " 20 cc, " 1.0 hr  
 △ " " " 40 cc, " "  
 × 固体NaOH

1.5時間がもつとも収率はよく、カセイソーダ水溶液の使用量を増やしても、かならずしも抽出率の向上はみられない。当然のことながら、1.5時間加熱の方が1時間の場合よりも収率がよい。

また、固体のカセイソーダを使用した場合、250°Cではほとんど分解されなかつた。

20%のカセイソーダ水溶液の場合は、50%に比べて全般に抽出率がわるい。これは、液の比重や粘度が小さく、試料と溶液の分離がおこりやすいためと考えられる。

#### 4.2.2 加熱時間の影響

50%のカセイソーダ溶液20cc、250°Cで加熱時間と抽出率の関係をみた。この結果を図7に示す。

1.5時間以上処理すると完全である。

#### 4.2.3 カセイソーダ水溶液使用量の影響

250°C、1.5時間の加熱条件で、50%カセイソーダ水溶液の使用量を増やしても、かならずしも抽出率の向上はみられない。当然のことながら、1.5時間加熱の方が1時間の場合よりも収率がよい。

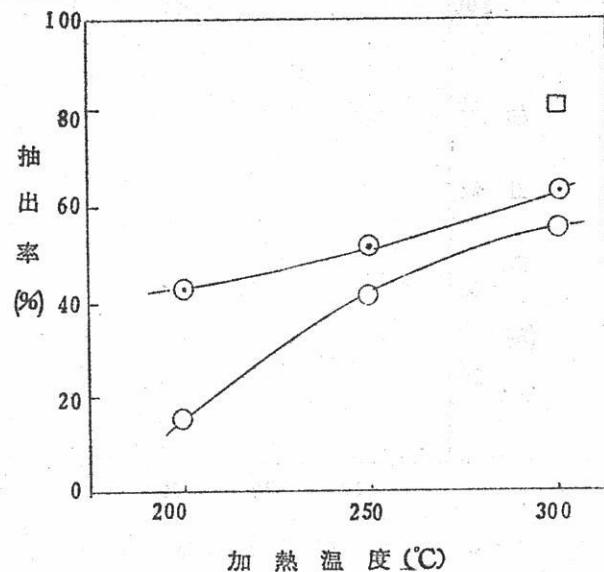


図6 加熱温度と抽出率の関係

○ NaOH濃度20%，使用量10cc，加熱時間1.5 hr  
○ " " " 1.0  
□ " " " 4.0cc

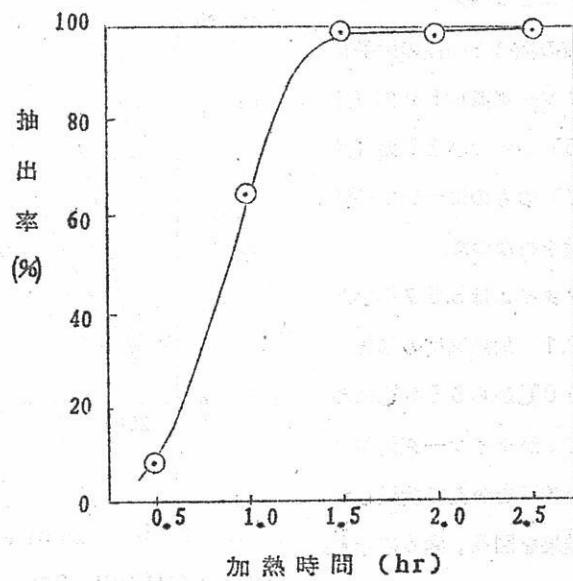


図7 加熱時間と抽出率の関係

50%NaCl Soln. 20cc, 250°C加熱

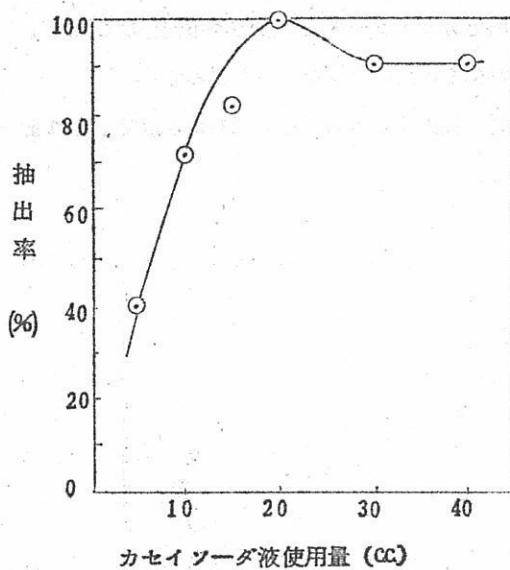


図8 カセイソーダ液使用量と抽出率の関係  
50%NaOH soln. 250°C 1.5hr 加熱

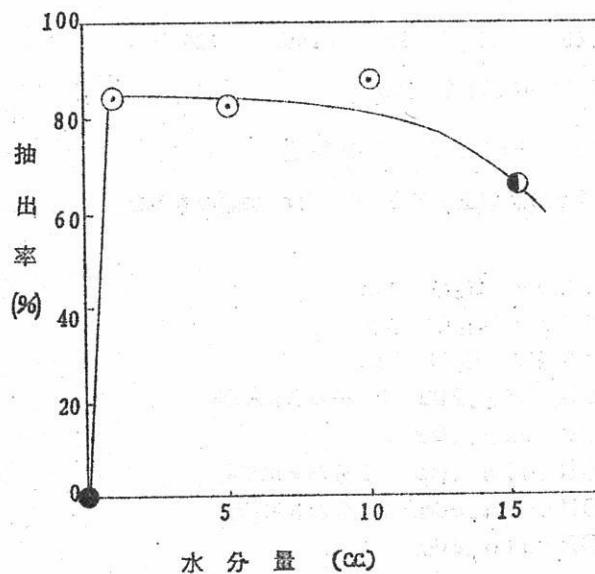


図9 水分量と抽出率の関係

- ◎ NaOH 13.5gに水を加えた。 250°C 1hr 加熱
- 固体のNaOH " "
- 50%NaOH soln. 20cc "

ダ溶液の使用量をかえて分解を行なつた。この結果を図8に示す。最も収率がよいのは20ccの場合である。これはカセイソーダの重量として15.3gに相当し、理論量の約10倍になる。

このように最適値が存在するのはつきのような理由によるものと考えられる。

高抽出率を得るような条件下では、反応の終結時においては、もはや液相は存在せず一種の固相反応が起つているものと考えられる。したがつて試料3.5gに対しカセイソーダ溶液を30ccとか40cc使用した場合、蒸発乾固するまでに時間がかかりすぎ、反応が充分行なわれないのであろう。また、この量が少なすぎても不充分である。

図9はこれまでの条件よりさらに水分量が少ない場合である。カセイソーダの量はすべて50%溶液20ccに相当する。

これから明らかな通り、水分量は少な方がよいしかし固体のカセイソーダをそのまま使用しても分解

はほとんど行なわれない。これは第一に試料とカセイソーダとの接触が不充分なことと、わずかに生じた反応生成物が系外に除去されにくいためではないかと思われる。

図10は反応系が蒸発乾固するまでの時間と抽出率との関係を図示したもので、これまでの推論を充分裏づける結果が示されている。

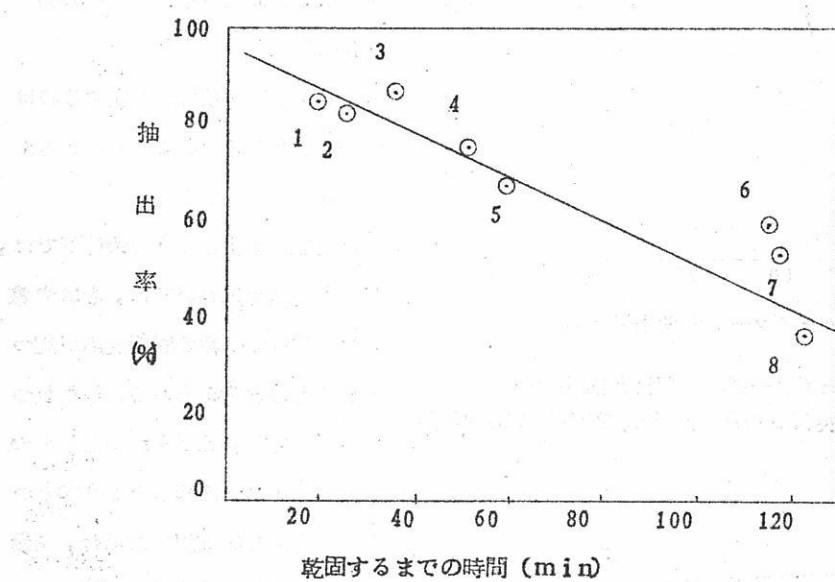


図10 乾固するまでの時間と抽出率の関係

カセイソーダ量15.3g以上, 250°C 1 hr 加熱のものをプロットした。

- ① NaOH 13.5g H<sub>2</sub>O 1cc
- ② NaOH 15.3g H<sub>2</sub>O 5cc
- ③ NaOH 15.3g H<sub>2</sub>O 10cc
- ④ 50%NaOH soln. 20cc 10分おきに攪拌
- ⑤ 50%NaOH soln. 40cc
- ⑥ 50%NaOH soln. 40cc 5分おきに攪拌
- ⑦ 50%NaOH soln. 40cc 10分おきに攪拌
- ⑧ 50%NaOH soln. 40cc

#### 4.2.4 攪拌の影響

図11の示す通り、カセイソーダ液使用量が大なるものについてはかなりの攪拌効果がみられた。

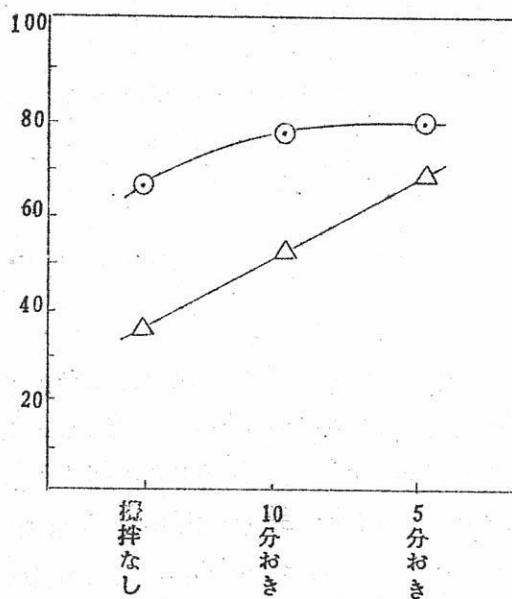


図11 搅拌の影響

○ 50%NaOH soln. 20 cc 250°C 1 hr 加熱  
 △ 50%NaOH soln. 20 cc 250°C 1 hr 加熱

## 5. 総括

ゼノタイムの硫酸およびカセイソーダ水溶液による分解の実験を行ない、つきの結論を得た。

硫酸の場合、試料10gにに対し濃硫酸30cc、加熱温度260°C、加熱時間2時間で完全であつた。

カセイソーダ水溶液による分解では、試料3.5gにに対し、濃度50%のものを20cc用い、250°C、1.5時間加熱すると充分であつた。この場合、固相反応が主となるので、系をできるだけ早く乾固させることがのぞましいが、はじめから固体のカセイソーダを用いたのでは分解できない。

搅拌の効果については、カセイソーダ液の量が多い場合に顕著である。

## 文 献

- 1) F.R.Hartley, A.W.Wylie, Nature 161 241 (1948); J.Appl. Chem. 2 24 (1952)
- 2) 佐藤, 工化 65 1499 (1962)
- 3) J.W.Mellor, "A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry Vol V." Longmans (1929) p545
- 4) 石野, 塩川 工化 53 144 (1950); 65 524 (1962)

# 溶融塩化物浴に於ける E - pO<sup>=</sup> 図と その UO<sub>2</sub> 電解への応用

東京大学工学部冶金教室 増子 昇・岡田雅年・久松敬弘

## [1] 緒 言

近年特に原子力開発の方面で溶融塩化物浴の利用が盛んに企図されるようになり、溶融塩溶液に関するデータの蓄積が盛んに行なわれるようになって来た。このような溶液中の“oxide-anion”は強い“base”として溶液中の金属イオンの挙動に大きな影響を及す。又この影響の差を巧みに利用した酸化ウラン燃料体の再処理法の開発研究も進んでおり、<sup>1)</sup> この“oxide-anion”的挙動の解明はこのような溶融塩溶液の実用に際して重要な課題である。この方面の研究はLaitinen<sup>2)</sup>, Molina<sup>3)</sup>, Littlewood<sup>4)</sup>, などの報告がある。

われわれはこのような溶液系でのイオンの化学ポテンシャルの意味を考えた上で、O<sup>=</sup>イオンの化学ポテンシャル及び酸化物の溶解度積の推定を行ない、更にE - pO<sup>=</sup>図に基づく酸化物核燃料体再処理法の解析を行ない、O<sup>=</sup>イオンの挙動を論ずる際にE - pO<sup>=</sup>図のような平衡の図式表示による整理が有用であることを示す。

## [2] イオンの化学ポテンシャル

例を次の4種のイオンから成る融体にとる。K<sup>+</sup>, Ba<sup>++</sup>, Cl<sup>-</sup>, O<sup>=</sup>, それぞれの存在量を n<sub>K<sup>+</sup></sub>, n<sub>Ba<sup>++</sup></sub>, n<sub>Cl<sup>-</sup></sub>, n<sub>O<sup>=</sup></sub> で示すと、全系のギブス自由エネルギーGは、

$$G = G(P, T, n_{K^+}, n_{Ba^{++}}, n_{Cl^-}, n_O=) \dots \dots \dots (1)$$

イオンの化学ポテンシャルは形式的には次のように定義される<sup>5)</sup>。

$$\mu_{K^+} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_{K^+}} \right)_{P, T, n_{Ba^{++}}, n_{Cl^-}, n_O=} \dots \dots \dots (2)$$

所で互の間には次の電気的中性条件の制約があるから

$$n_{K^+} + 2n_{Ba^{++}} = n_{Cl^-} + 2n_O= \dots \dots \dots (3)$$

P, Tの他に独立にとれる変数は構成成分のイオンの種類より1少なく、イオンのμをすべて実験的に決めるることは原理的に不可能である。

成分の独立変数は上の例であるから、電気的に中性な分子式で表わされる3ヶの成分を変数に選べば系の熱力学的記述は完全に行なえる。成分のえらび方は幾通りがあるが、例えば (KC1, K<sub>2</sub>O, BaCl<sub>2</sub>) をとることにすると、その存在量を N で表わして G は、

$$G = G(P, T, N_{KC1}, N_{K_2O}, N_{BaCl_2}) \dots \dots \dots \quad (4)$$

このような中性成分の  $\mu$  は実験的に決定出来る。

$$\mu_{KC1} = \left( \frac{\partial G}{\partial N_{KC1}} \right)_{P, T, N_{K_2O}, N_{BaCl_2}} \dots \dots \dots \quad (5)$$

仮想的に考えた、物理像のあまりはつきりしない中性分子式成分に対しては一義的に化学ポテンシャルが求められるのに反し、融体中に実在するイオンについてはその  $\mu$  が一義的に決らない所が問題になる。しかしこのような関係式は常に成立する。

$$\begin{aligned} \mu_{KC1} &= \left( \frac{\partial G}{\partial N_{KC1}} \right) = \left( \frac{\partial G}{\partial n_K^+} \right) \left( \frac{\partial n_K^+}{\partial N_{KC1}} \right) + \left( \frac{\partial G}{\partial n_{Cl^-}} \right) \left( \frac{\partial n_{Cl^-}}{\partial N_{KC1}} \right) \\ &= \mu_K^+ + \mu_{Cl^-} \end{aligned} \dots \dots \dots \quad (6)$$

同様に  $\mu_{K_2O} = 2\mu_K^+ + \mu_O^-$  (7)

$$\mu_{BaCl_2} = \mu_{Ba}^{++} + 2\mu_{Cl^-} \quad (8)$$

イオンの化学ポテンシャルを定義するには何か熱力学以外の論義や、任意性のある規約の導入が必要になる。しかし、(6)～(8)の関係式を一般的に成立させるような形でモデルが選ばれなければならない。

ある1つの分子式成分が圧倒的に多量に存在する場合（希薄溶液）を考えると、例えば上の例では

$$N_{KC1} \gg N_{BaCl_2}, N_{K_2O} \quad (9)$$

溶媒 KC1 の  $\mu$  は殆んど純溶媒の化学ポテンシャル ( $\mu_{KC1}^\circ$ ) に等しいとすることができ、溶質については、重量モル濃度で表した濃度に対して次の形で化学ポテンシャルが書ける。

$$\mu_{BaCl_2} = \mu_{BaCl_2}^\theta + RT \ln(C_{BaCl_2}) \quad (10)$$

$$\mu_{K_2O} = \mu_{K_2O}^\theta + RT \ln(C_{K_2O}) \quad (11)$$

このような溶液系では、イオン状態の基準として  $\text{Cl}^-$  イオンをとり、次の規約を置くことが無理なくできる。

$$\mu_{\text{Cl}^-} = 0 \quad (12)$$

一旦 (12) 式を採用すれば他のイオンの化学ポテンシャルは(6)～(8)式によって決った値をとる。例えば  $\text{O}^-$  イオンに対しては

$$\mu_0^- = \mu_0^{\theta} + RT \ln (\text{O}^-) \quad (13)$$

$$\mu_0^{\theta} = \mu_{\text{K}_2\text{O}}^{\theta} - 2\mu_{\text{KCl}}^{\theta} \quad (14)$$

$\mu_{\text{K}_2\text{O}}^{\theta}$  という値は、実験的に求めるのが困難であるから、 $\mu_0^{\theta}$  を知るには溶解度積測定のような手段が必要である。(12) 式を要請すれば  $\mu_0^{\theta}$  が実験的に決った値をとることは当然である。Littlewood<sup>4)</sup> は  $\mu_{\text{K}_2\text{O}}^{\theta}$  の代りに純物質の  $\mu_{\text{K}_2\text{O}}^{\circ}$  を使つて形式的に (13) 式を使つてているため、平衡図式表示による考察の利点は保存されているが、実用的には不便である。

以下の議論はすべて (12) 式に基づきおいた希薄溶液系のイオンの化学ポテンシャルの取扱いをする。濃度は重量モル濃度を採用する。

### [3] 450°C LiCl-KCl 中での酸化物の溶解度積

$\text{A}^{++}$  を2価金属イオンとして、次の反応が溶液中で起る。



反応の平衡条件は

$$\mu_{\text{A}^{++}} + \mu_0^- = \mu_{\text{AO}}^{\circ} \quad (16)$$

溶解度積を  $L$  とすると

$$\log L = \log (\text{A}^{++}) (\text{O}^-) = (\mu_{\text{AO}}^{\circ} - \mu_{\text{A}^{++}}^{\theta} - \mu_0^{\theta}) / 23RT \quad (17)$$

$\mu_{\text{A}^{++}}^{\theta}$  は実験的に求められている量で Laitinen<sup>6)</sup>, Yang<sup>7)</sup>, 高橋<sup>8)</sup> の測定値は互いにかなりよく一致している。 $\mu_{\text{AO}}^{\circ}$  は 450°C に於ける酸化物の標準化学ポテンシャルで、Glassner<sup>9)</sup> の値から計算した。(17) の右辺のうち次のように定義される  $\phi$  は既

$$\phi = (\mu_{\text{AO}}^{\circ} - \mu_{\text{A}^{++}}^{\theta}) / 23RT \quad (18)$$

知量であり(17)式は、

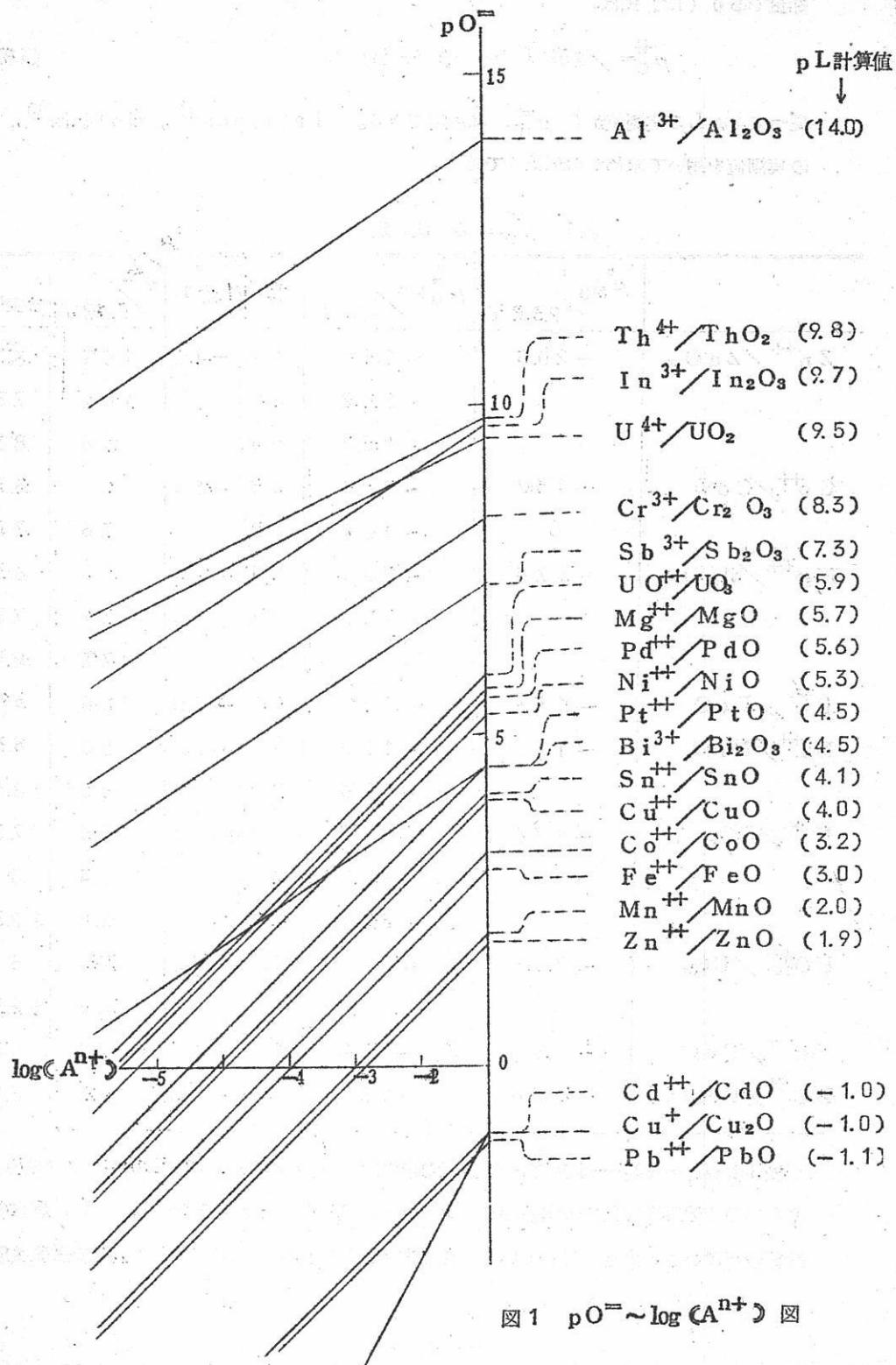
$$\mu_0^\theta = \phi - \log L \quad (19)$$

従つて  $\log L$  の実測値から  $\mu_0^\theta$  は決定できる。Laitinen<sup>2)</sup>, Molina<sup>3)</sup>, の実測値を用いて求めたのが表1である。

表1  $\mu_0^\theta$  の決定

|                   | $\mu_{MO}^\theta / 2.3RT$ | $\mu_{M^{++}}^\theta / 2.3RT$ | $\phi$ | $\log L$ | $\mu^\theta / 2.3RT$ | 文献   |
|-------------------|---------------------------|-------------------------------|--------|----------|----------------------|------|
| $Zn^{++}/ZnO$     | -20.0                     | -26.1                         | 6.1    | -4.0     | 10.1                 | 6.3  |
|                   |                           | -26.2                         | 6.2    |          | 10.2                 | 7.3  |
|                   |                           | -25.4                         | 5.4    |          | 9.4                  | 8.3  |
| $Co^{++}/CoO$     | -13.2                     | -18.1                         | 4.8    | -4.4     | 9.2                  | 6.3  |
|                   |                           | -16.4                         | 3.2    |          | 7.6                  | 7.3  |
| $Mg^{++}/MgO$     | -37.8                     | -40.1                         | 2.3    | -5.0     | 7.3                  | 6.3  |
|                   |                           | -40.5                         | 2.7    |          | 7.7                  | 7.3  |
|                   |                           | -40.0                         | 2.2    |          | 7.2                  | 8.3  |
| $Fe^{++}/FeO$     | -15.6                     | -20.6                         | 2.0    | -5.0     | 10.0                 | 6.3  |
| $Ni^{++}/NiO$     | -12.6                     | -15.3                         | 2.7    | -5.3     | 8.0                  | 6.3  |
|                   |                           | -15.3                         | 2.7    |          | 8.0                  | 8.3  |
| $U^{4+}/UO_2$     | -67.6                     | -64.5                         | -3.1   | -9.6     | 3.3                  | 7.3  |
|                   |                           | -62.7                         | -4.9   |          | 2.4                  | 3    |
|                   |                           | -63.5                         | -4.1   |          | 2.8                  | 12.3 |
| $UO_2^{++}/UO_3$  | -73.7                     | -75.8                         | 2.1    | -5.2     | 7.3                  | 3    |
|                   |                           | -76.1                         | 2.4    |          | 7.6                  | 12.3 |
| $Pd^{++}/PdO$     | -4.8                      | -7.2                          | 2.4    | -4.6     | 7.0                  | 6.2  |
| $Bi^{3+}/Bi_2O_3$ | -25.6                     | -18.1                         | 10.6   | -13.9    | 8.2                  | 6.2  |

表1の  $\mu_0^\theta$  は皆一定値をとることが期待されるのであるが、 $\log L$  の精度があまり良いないので現段階ではこの程度のバラツキは一応認められるものと考える。 $UO_2$  からの計算値だけが少々大きく外れている。沈澱生成する酸化物が必ずしもその温度で基準状態



にとつた酸化物と同じであるという保証はない。

逆に一定値の  $\mu_0^{\text{O}^-}$  が得られれば (19) 式を使って,  $\log L$  の推定が行えるわけで、現段階では  $\log L$  の目安を与えることは意味があると考え、図 1 に計算値を図示した。ここで  $pL$  は次の定義による。

$$\frac{1}{n} \log L = \frac{1}{n} \log (A^{n+})^2 (O^-)^n \equiv -pL \quad (20)$$

なお表 1 の値から一応  $\mu_0^{\text{O}^-} / 23RT = 8.0$  として計算を行なつた。 $pO^-$  は次の定義に従つた。

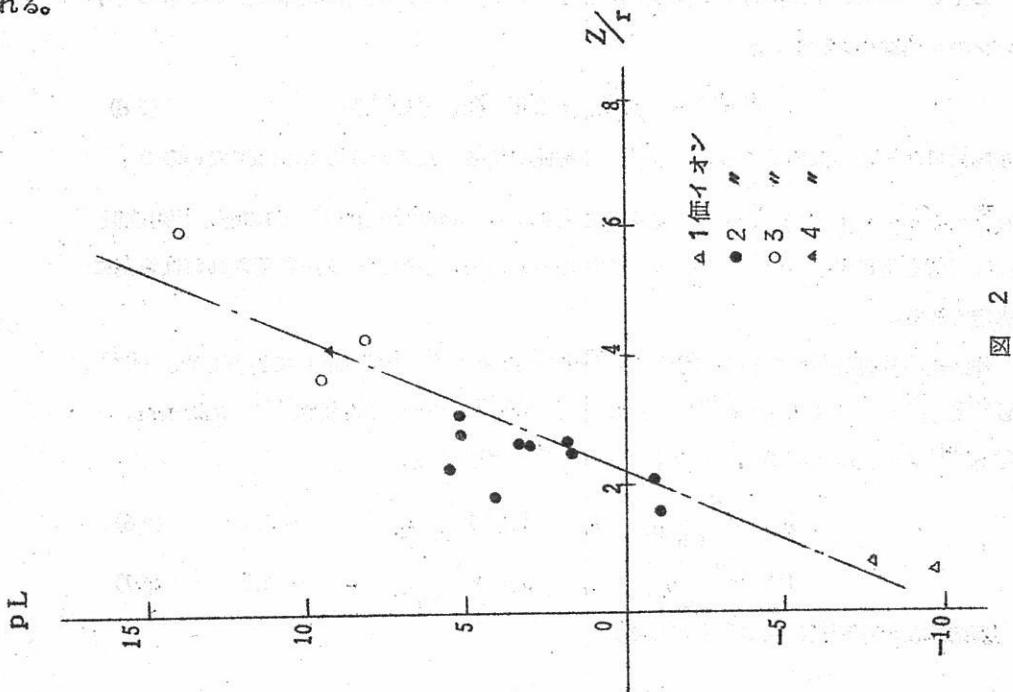
$$pO^- \equiv -\log(O^-) \quad (21)$$

(15) 式に示されるような沈澱生成反応の平衡は次の形をとる。

$$pO^- = pL + \frac{n}{2} \log (A^{n+}) \quad (22)$$

図 1 は金属酸化物間の  $O^-$  交換反応の起りやすさの目安を与えると共に、2種電極による  $pO^-$  測定の可能な範囲などを推測することができる。

$pL$  は「 $O^-$  イオン受容体」としての金属イオンの強度を表しており金属イオンの“acidity”的一つの尺度とも云える。 $pL$  大なる程“acidity”大になるわけで、図 2 に示すように金属イオンのイオンポテンシャル  $Z/r$  との間にはかなりの相関がみられる。



#### [4] 電位

450°C LiCl-KCl溶液中での電位について考えてみる。イオン状態の基準として(12)をとることは、考え方の筋道は少々異なるが、「標準塩素電極電位を零とおく」という規約と実質的に同等である。例えば次の反応の平衡を考えると



$$\mu_{Cl_2} + 2\mu_e = 2\mu_{Cl^-} \quad (24)$$

ここで、 $\mu_{Cl_2}$ 、 $\mu_{Cl^-}$ は定義された意味のある量であるから「電子の化学ポテンシャル $\mu_e$ 」も又(24)式を通して意味を持つ。このような $\mu_e$ を使うと所謂塩素極基準の電位Eは結局の所、 $E = -\mu_e/F$ で表わされる。

$O_2/O^-$ の反応は次のようにかける。



$$E = -\mu_e/F = -0.57 + 0.036 \log P_{O_2} + 0.07 pO^- \quad (26)$$

$$E = -\mu_e/F = -0.57 + 0.036 \log P_{O_2} + 0.07 pO^- \quad (27)$$

#### [5] 1000°K (727°C), NaCl-KCl溶液中のU, Pu, Th, のE-pO<sup>-</sup>図

LiCl-KClに於けると同様NaCl-KCl等モル混合溶媒中に於いてもO<sup>-</sup>イオンの化学ポテンシャルが

$$\mu_{O^-} = \mu_{O^-}^{\theta} + RT \ln(O^-) \quad (28)$$

の形に書けることは期待できる。 $\mu_{O^-}^{\theta}$ の推測をするにたるだけのdataがないので

$\mu_{O^-}^{\theta}/23RT = \varphi$ とおいて論ずることにする。 $\varphi$ はE-pO<sup>-</sup>図の形、相対位置には影響を及さず、pO<sup>-</sup>軸の原点を決めるもので、実験データが蓄積されれば容易に決定できる。

作図上の基礎的数値を表2に示した。Glassner<sup>9)</sup>の値に基いて計算した。U<sup>3+</sup>, U<sup>4+</sup>の $\mu^{\theta}$ は、Flengas<sup>10)</sup>の実験値、UO<sub>2</sub><sup>++</sup>については文献<sup>11)</sup>によつた。Th<sup>3+</sup>等については次の仮定を行なつて $\mu^{\theta}$ を求めた。

$$\log \gamma_{Th^{3+}}^{\circ}, \log \gamma_{Pu^{3+}}^{\circ} = -1.0 \quad (36)$$

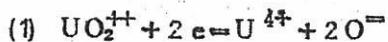
$$\log \gamma_{Th^{4+}}^{\circ}, \log \gamma_{Pu^{4+}}^{\circ} = -1.5 \quad (37)$$

反応式及び平衡式は次のようになる。

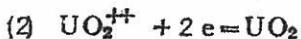
表2 1000°Kに於ける化学ボテンシャル

| Species     | $\mu^\circ / 2.3 RT$ | $\mu^\oplus / 2.3 RT$ | 文献 |
|-------------|----------------------|-----------------------|----|
| $U_3O_8$    | -151.0               | -                     | 9  |
| $UO_2$      | -47.5                | -                     | 9  |
| $UO_2^{++}$ | -                    | -53.3                 | 11 |
| $U^{4+}$    | -41.3                | -43.8                 | 10 |
| $U^{3+}$    | -35.0                | -37.2                 | 10 |
| <br>        |                      |                       |    |
| $ThO_2$     | -54.2                | -                     | 9  |
| $Th^{4+}$   | -47.0                | -49.7                 | 9  |
| $Th^{3+}$   | -38.6                | -40.8                 | 9  |
| <br>        |                      |                       |    |
| $PuO_2$     | -45.4                | -                     | 9  |
| $Pu_2O_3$   | -70.9                | -                     | 9  |
| $Pu^{4+}$   | -36.0                | -38.7                 | 9  |
| $Pu^{3+}$   | -37.9                | -40.1                 | 9  |

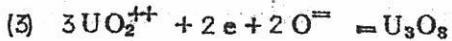
## U-系



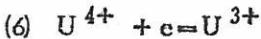
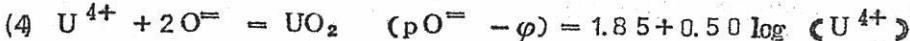
$$E = -0.94 + 0.20(pO^- - \varphi) + 0.20 \log(UO_2^{++}) / (U^{4+})$$



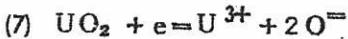
$$E = -0.57 + 0.10 \log(UO_2^{++})$$



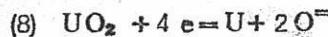
$$E = -0.88 - 0.20(pO^- - \varphi) + 0.30 \log(UO_2^{++})$$



$$E = -1.31 + 0.20 \log(U^{4+}) / (U^{3+})$$



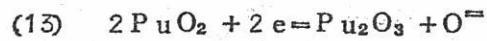
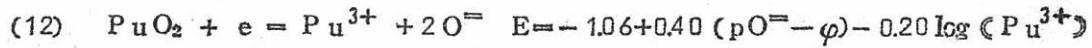
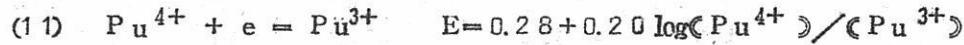
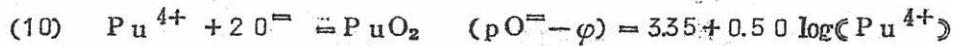
$$E = -2.04 + 0.40(pO^- - \varphi) - 0.20 \log(U^{3+})$$



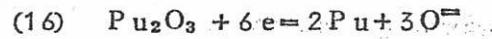
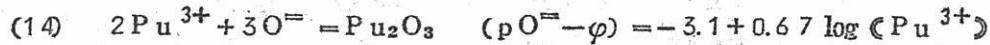
$$E = -2.36 + 0.10 (\text{pO}^- - \varphi)$$



Pu系

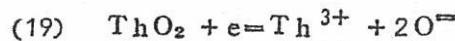
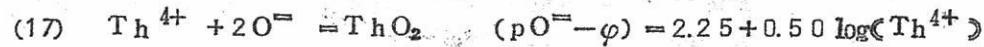


$$E = -1.97 + 0.10 (\text{pO}^- - \varphi)$$

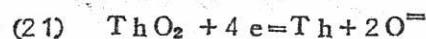
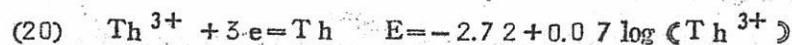


$$E = -2.34 + 0.10 (\text{pO}^- - \varphi)$$

Th系



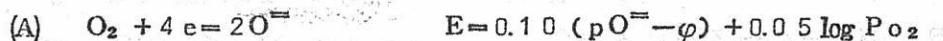
$$E = -2.68 + 0.40 (\text{pO}^- - \varphi) - 0.20 \log (\text{Th}^{3+})$$



$$E = -2.71 + 0.10 (\text{pO}^- - \varphi)$$

溶相イオンの活量を1とした時の図を図3に示した。この図からU, Pu, Th, の溶融塩浴媒中での挙動の特徴が読みとれる。

又この溶液中での酸素の酸化力は



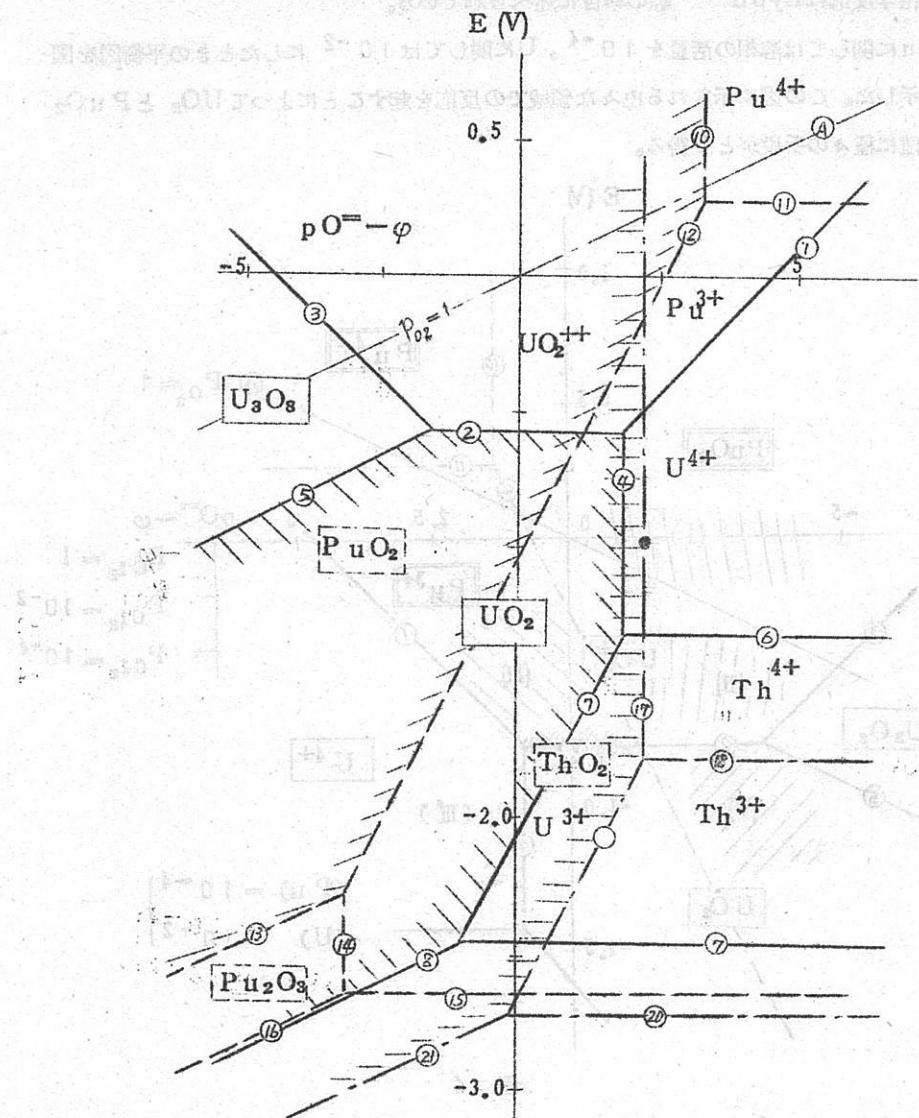


図 3

### [6] NaCl-KCl 溶媒を利用する酸化物燃料再処理法

この方法は「塩サイクル法」と呼ばれ Hanford で開発中で Reactor fuel processing に毎号その状況が紹介されている<sup>10</sup>。UO<sub>2</sub>-PuO<sub>2</sub> 混合酸化物を Cl<sub>2</sub>, HC<sub>1</sub> によって NaCl-KCl 溶媒中に溶解しウランの一部を UO<sub>2</sub> として電解分離し PuO<sub>2</sub> に富んだ oxide 混合物として Pu を回収する方法である。その基礎

的な化学反応は Lyon<sup>13)</sup> 等の報告に述べられている。

Puに関する溶相の活量を  $10^{-4}$ , Uに関しては  $10^{-2}$  にしたときの平衡図を図4に示した。この図に示される色々な領域での反応を起すことによって  $\text{UO}_2$  と  $\text{PuO}_2$  の分離に種々の手段がとり得る。

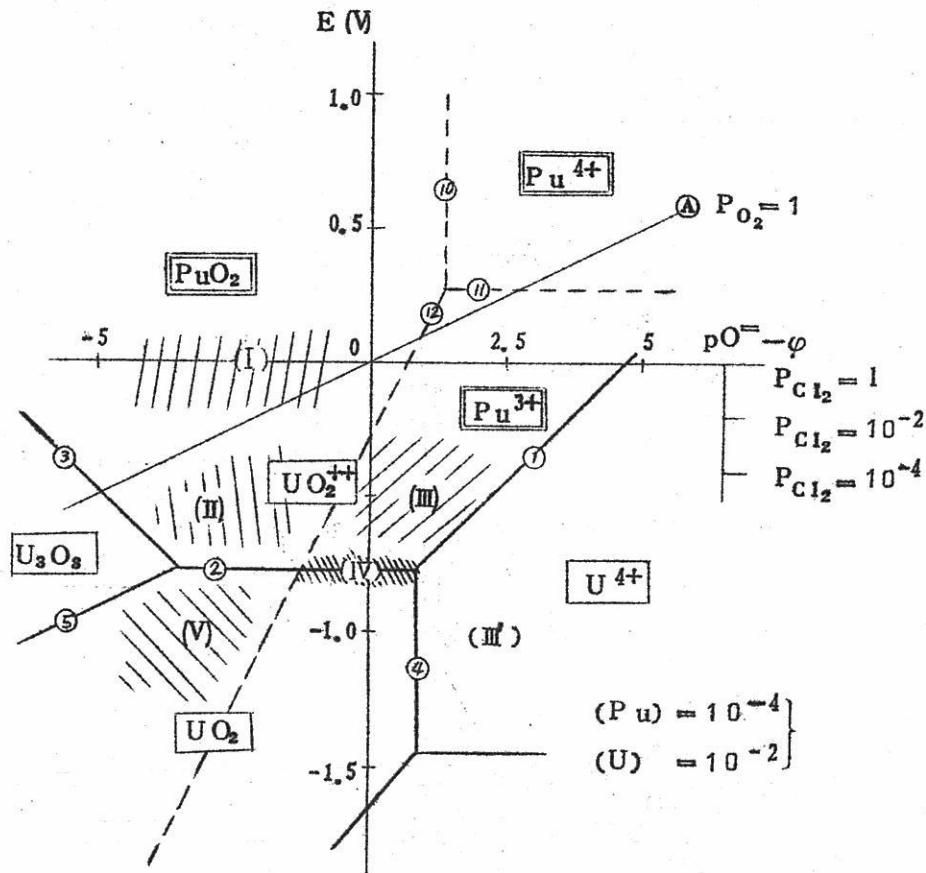


図 4

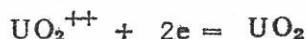
$\text{UO}_2 - \text{PuO}_2$  混合酸化物を湿った  $\text{CCl}_4$  で塩化溶解させると図4の領域(I)の状況で反応が起り  $\text{UO}_2$  のみを選択的に溶解できる。このように  $\text{UO}_2^{++}$  という形での溶解はウランに特有でこの性質が大いに利用される。Lyon<sup>13)</sup> によると  $\text{UO}_2 - \text{PuO}_2$  5 : 1 モル比混晶で選択溶解による分離係数は 5.8 である。

乾いた塩素 ( $\text{CCl}_4$  と  $\text{HCl}$ , 又は  $\text{AlCl}_3$  の添加) による溶解では  $\text{PuO}_2$  も溶解し,  $\text{Pu}^{3+}$  を生ずる。[(III)の領域], このように  $\text{Pu}^{3+}$  と  $\text{UO}_2^{++}$  との共存する

溶液からは(IV)に示す領域で  $\text{UO}_2$  のみを電解分離することができる。このようにウランの一部をはじめ分離したのち(V)の領域で  $\text{PuO}_2 - \text{UO}_2$  の混合結晶を沈澱させる方法が最近とられているようである。又(III)の領域に溶解したのち湿つた空気または  $\text{SnO}_2$  で酸化することにより(II)領域で  $\text{PuO}_2$  として沈澱分離することも試みられている。

$\text{AlCl}_3$  のような強い酸を用いて溶解するとウランは  $\text{U}^{4+}$  として (III') の領域に溶解する。浴中に  $\text{Pu}^{4+}$  を作るのは仲々困難で  $\text{Cl}_2$  の酸化力ではだめであるが、非常に乾燥した浴ならば、 $\text{O}_2$  の酸化力で作ることができるであろう。

$\text{PuO}_2$  と  $\text{UO}_2$  の分離ばかりなく、 $\text{ThC}_2$  との分離、他の核分裂生成物との分離などの面でもこの「塩サイクル法」は有望視されているが、この方法が工業的にも重要視されるのは一つは溶融塩中で次の反応により  $\text{UO}_2$  を電解生成させることができるという事



実によっている。この  $\text{UO}_2$  電解はそれ自身製造化学の立場から興味を引く問題であり、我国でもすでに浜辺<sup>14)</sup> が、 $E - p\text{O}^{\ominus}$  図による解析の上に立つて実験を行いつつある。

## 文 献

- 1) Reactor Fuel process. 6 M2, 34, (1963)
- 2) H.A.Laitinen, B.B.Bhatia J.Electrochem. Soc, 107 705 (1960)
- 3) R.Molina, Bull. Soc. Chin. Fr, (1961) 1184
- 4) R.Littlewood. J.Electrochem. Soc, 109, 525 (1962)
- 5) K.G.Denbigh "Chemical Equilibrium" Cambridge Univ. Press (1957) p.301
- 6) H.A.Laitinen, C.H.Liu, J.Am. Chem. Soc, 80, 1015 (1958)
- 7) L.Yang, R.G.Hudson, Trans. AIME, 215, 589 (1959)
- 8) 高橋正雄 電化, 29, 95 (1961)
- 9) A.Glassner, AEC Rept, ANL-5750
- 10) S.N.Fengas Can.J.Chem. 39, 773 (1961)
- 11) Reactor Fuel Process. 5 M 4, 46, (1962)
- 12) D.L.Hills, J.Perano, R.A.Osteryoung, J.Electrochem,

Soc, 107, 698 (1960)

- 13) W.L.Lyon, E.E.Voiland, AEC Rept, HW-62431 (1959)
- 14) 浜辺直彦, 溶融塩, 6, (A1) 155, (1963)

# ガラス生成過程における固相反応について

## —鉛ガラスのガラス化反応—

京大工 功刀雅長・山手有

### 1.はじめに

鉛ガラスは従来、光学ガラス、装飾用ガラス、あるいは高級容器ガラスとして用いられておりが、さらにその加工性や電気的特性が優れているという理由で、管球用ガラスとしても広く使用されている。

鉛ガラスにとって不可欠の成分である一酸化鉛 ( $PbO$ ) はガラスに光沢を与え、屈折率を大きくするとともに、バッヂ、すなわち原料混合物から加熱によって均一ガラス融液を得るに際して、その溶融温度を下げ、またガラスを“長くする”などの利点を有する反面、 $PbO$  の融点 ( $886^{\circ}\text{C}$ ) が低く、揮発しやすいことや反応性の大きいことがかえつて、炉材の侵蝕を激しくし、ガラスの組成を不安定にするなど。実際の操業面から見れば難点の多い成分の一つに数えあげることができる。

鉛ガラスが生産量の比較的小い光学用ガラスや高級装飾用ガラスなどのように、通常るつば窯によつて製造される場合はしばらくおくとして、管球用ガラスなどのように、タンク窯を用いて連続的に操業を行なう場合には、多量の  $PbO$  を含むことに原因があると考えられるような、いくつかの面倒な問題を生じ、技術的な見地から、鉛ガラスの製造はかなり困難なものとされているようである。

事実、たとえば製品ガラスに一定量の  $PbO$  を含有させるためには、調合原料には、飛散、揮発などによる  $PbO$  の損失を見こして、何%かの余分の  $PbO$  を混入させなければならぬことや一般のソーダ・石灰・珪酸系のガラスに比べて、鉛ガラスは炉材を強く侵蝕し、炉の寿命を短かくする上に、侵蝕を受けた炉材が融液中に溶けこむことによって、製品ガラスの組成に変動を来たすなど、操業をよほどげんみつに行なわなければ安定した品質のガラスは得られないと考えられる。

本研究では、これらの点に着目し、鉛ガラスの構造に対して新しい知見を得ることおよび鉛ガラス製造における技術的な指針の一つを得ることを目的として、鉛ガラスにおけるガラス化反応を取りあげ、とくに  $PbO$  消失の模様を熱天秤、X線廻折など二、三の測定手段を

つぎに各温度で調合原料を加熱処理した場合の減量の時間的変化を測定した結果を図2に示す。この場合にも570°C以下では目立った減量は観測されず、また720°C以上では約1時間以内で全CO<sub>2</sub>の放出に対応する8.6%の減量をかなり上廻っていることが示される。

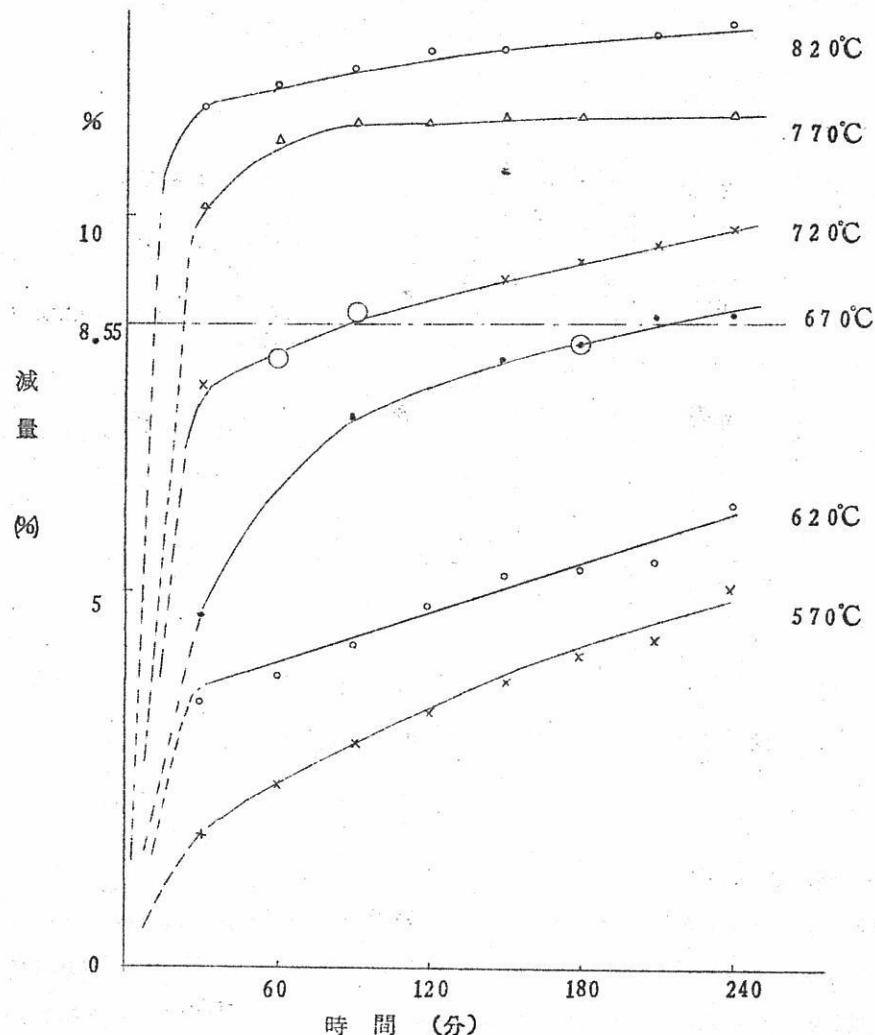


図2 調合原料の加熱処理による減量曲線

調合原料（珪砂粉末、酸化鉛、炭酸カリの混合物）  
から得られるガラスの組成：

SiO<sub>2</sub> 60, PbO 20, K<sub>2</sub>O 20 (重量百分率)

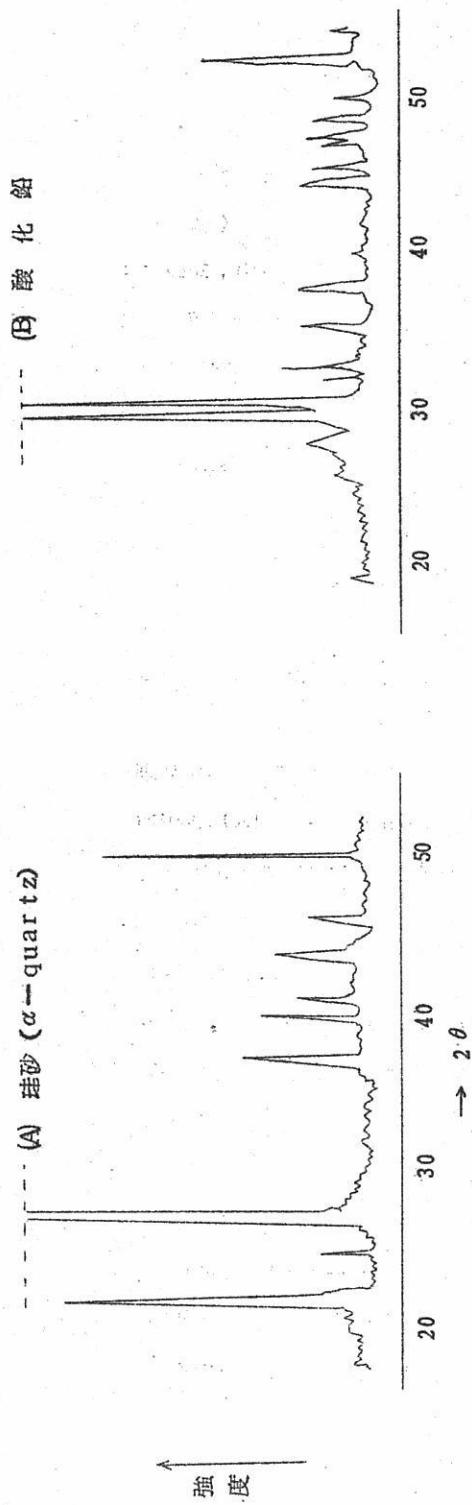
すなわち、この程度の温度では、アルカリ酸化物やシリカの揮発はほとんどないので、 $720$ ,  $770$ , および  $820^{\circ}\text{C}$ で、それぞれ1時間熱処理を行なつた場合には、すぐなくとも各処理条件に対して、それぞれ  $0.5$ ,  $2.5$  および  $3\%$  の  $\text{PbO}$  の消失が考えられる。

結局、鉛ガラスの場合には、原料成分間において行なわれる固相反応の段階で、すでに  $\text{PbO}$  の揮発が観測され、その程度は温度が高くなるほど顕著になることが示された。

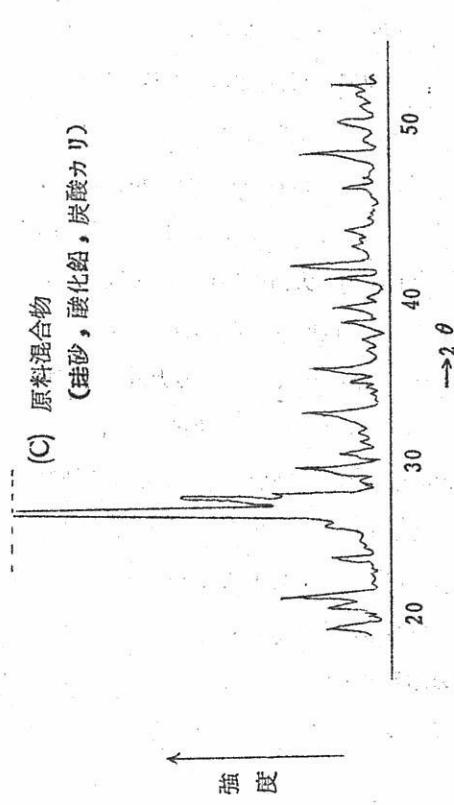
このような低温における鉛ガラスの調合原料間の反応の模様をさらに詳しく調べるために、粉末法X線回折による定性的分析法を採用した。すなわち、原料成分中、珪砂はほとんど  $\alpha$ -quartz からなり、 $2\theta = 26.6^{\circ}$  のところに、また  $\text{PbO}$  では  $2\theta = 29.2^{\circ}$  の位置に最大強度の回折ピークが存在する。したがつて、原料混合物のX線回折曲線と一定条件で加熱処理を行なつた調合原料からなる試料の回折曲線とを比較することにより、ある程度定性的に反応の進行の模様を明らかにすることができます。図3に原料成分である珪砂と酸化鉛、原料混合物を溶融して得られるガラス粉末、および種々の条件で加熱処理を行なつた各試料についての粉末法X線回折曲線を示す。予想されるようにガラス粉末の回折曲線はガラスが無定形であるために、各成分に対応するピークはもちろんのこと、新しい特性線を示すことなく、全般的にみて平滑であり、結晶性物質からなる原料混合物の場合ときわめて対象的である。

さて、加熱処理を行なつた試料についてみれば、処理温度  $570^{\circ}\text{C}$  では4時間処理を行なつたものも特性線に目立つた変化は認められず、 $\alpha$ -quartz や  $\text{PbO}$  に対応するピークは明瞭に残存していることが観察される。処理温度  $620^{\circ}\text{C}$  では1時間以内の短時間では特性線の変化は大して観測されないが、処理時間が2時間ないし4時間になれば、 $\alpha$ -quartz の最大強度のピークを残して、ほとんどの特性線は消失または大幅に減少している。処理温度が  $670^{\circ}\text{C}$  になれば特性線の変化は際立つて著しくなり、 $2\theta = 26.6^{\circ}$  に示される  $\alpha$ -quartz の最大強度の回折線もかなり小さくなることが示される。しかし  $700^{\circ}\text{C}$  以上の処理温度の場合には、重量減に関する実験結果や処理後における試料の状態に関する肉眼的観察から認められる結果とは異なり、 $670^{\circ}\text{C}$  の場合の回折曲線と比べてあまり大きい差は生じていないようである。このことは、ここで取上げた三成分系のガラス化反応では、 $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{SiO}_2$  間の反応よりも  $\text{PbO} - \text{SiO}_2$  間の反応がより低温で行なわれること、換言すれば  $\text{PbO}$  はその融点  $886^{\circ}\text{C}$  よりもかなり低い温度で特定の結晶形を有する化合物を生成することなく、 $\text{SiO}_2$  と反応するものであることを示している。

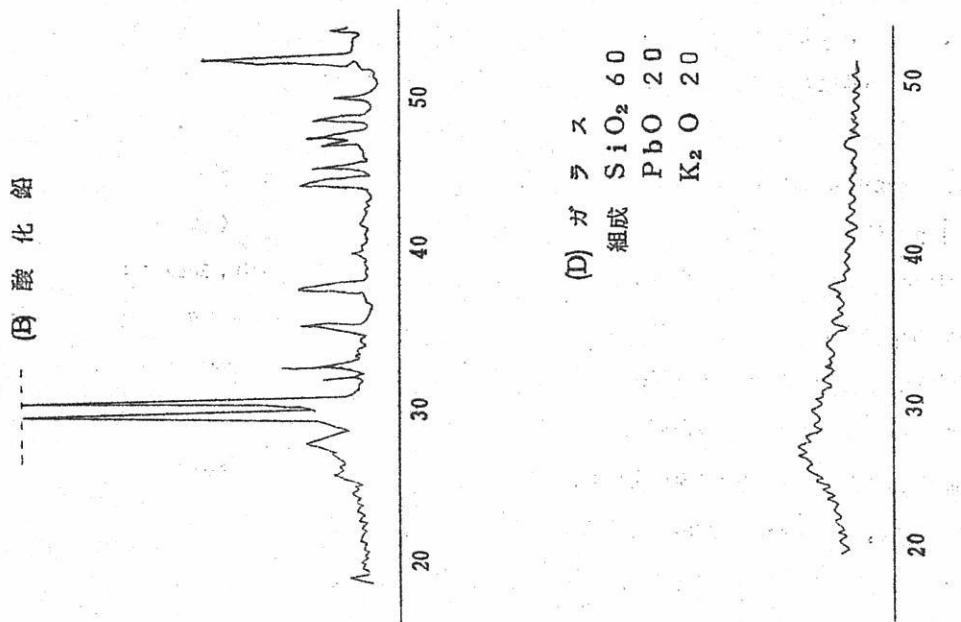
(A) 硅砂 ( $\alpha$ -quartz)



(C) 原料混合物  
(珪砂, 酸化鉛, 炭酸カリ)

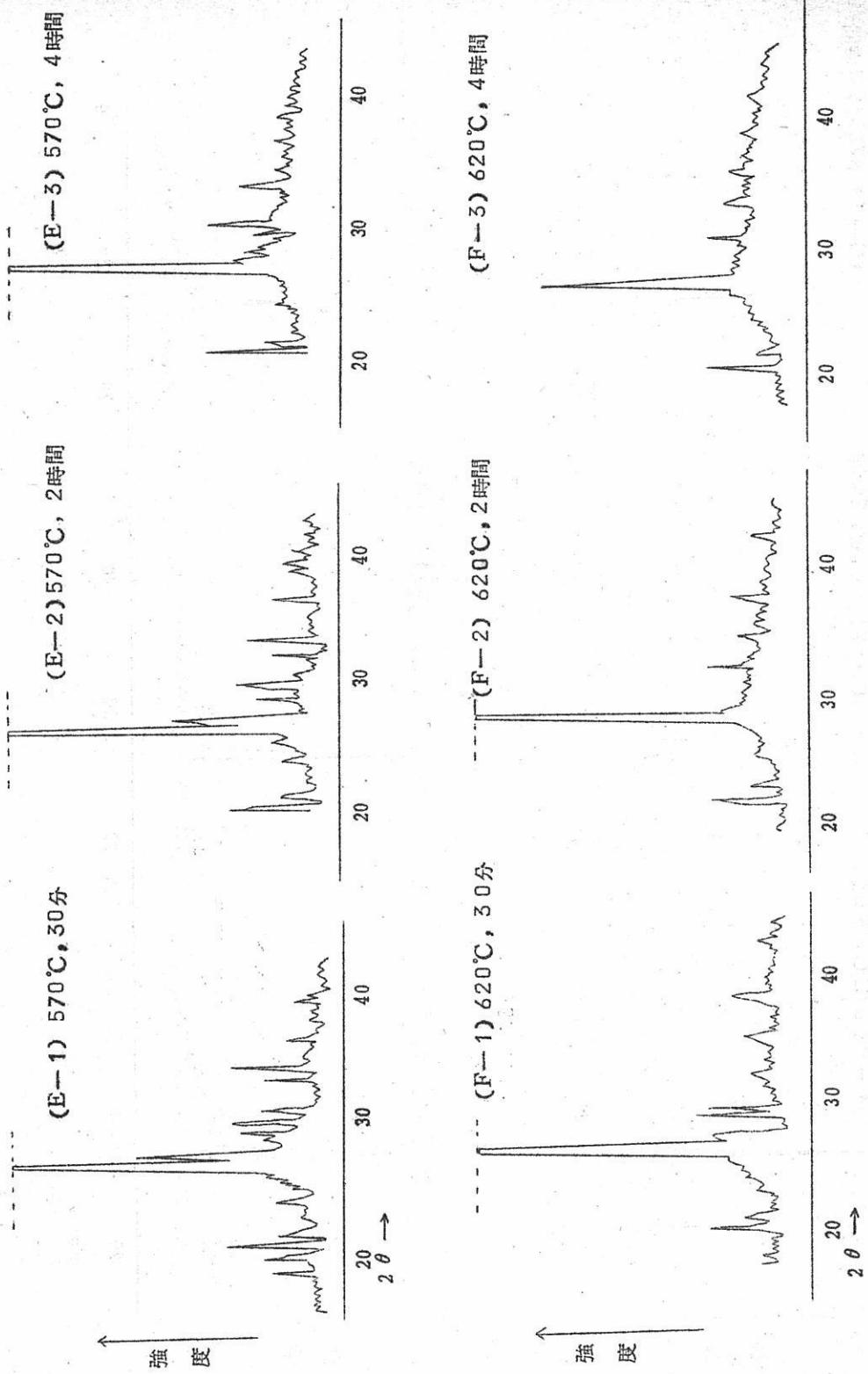


(B) 酸化鉛



(D) ガラス  
組成  $\text{SiO}_2$  60  
 $\text{PbO}$  20  
 $\text{K}_2\text{O}$  20

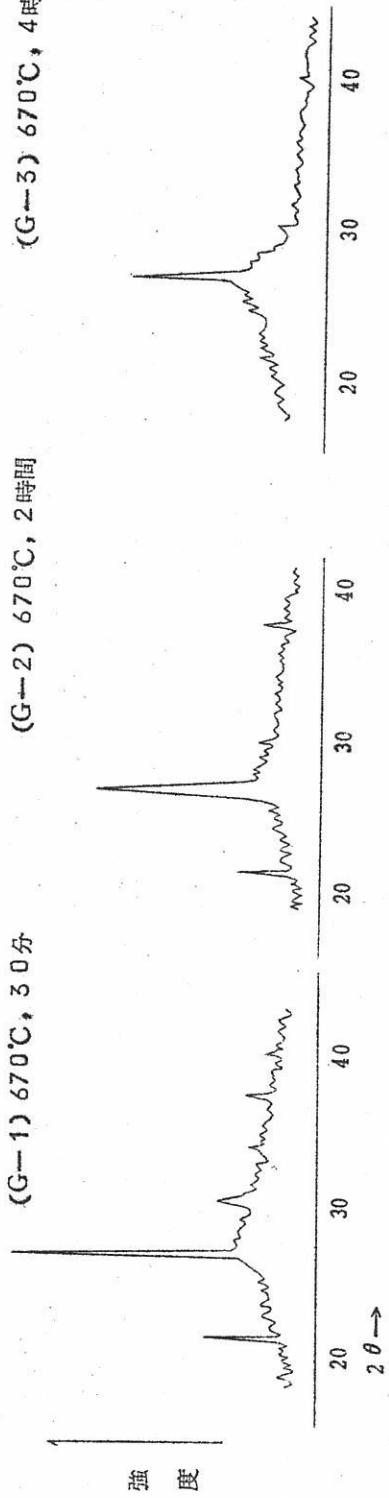
図3 各種試料の廻折曲線



(G-1) 670°C, 30分

(G-2) 670°C, 2時間

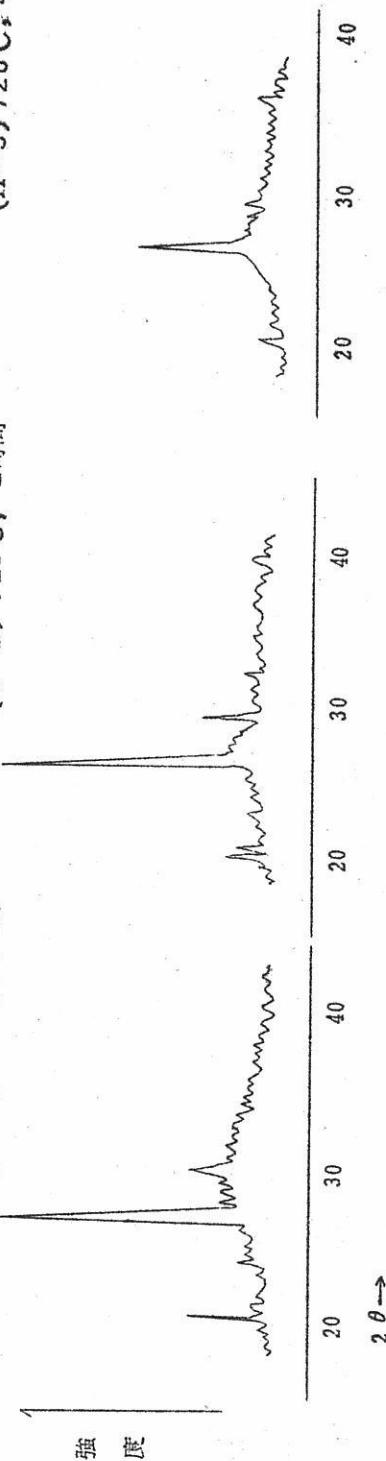
(G-3) 670°C, 4時間



(H-1) 720°C, 30分

(H-2) 720°C, 2時間

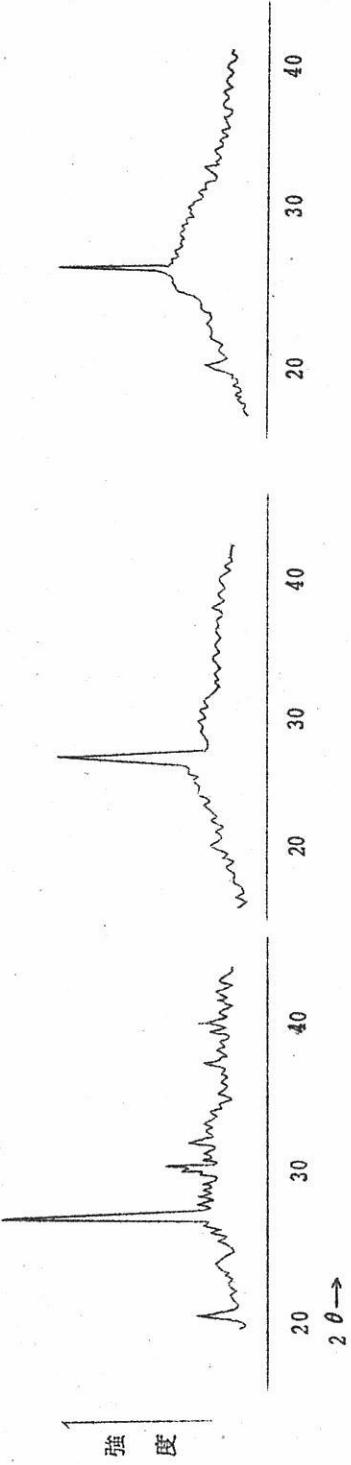
(H-3) 720°C, 4時間



(I-1) 770°C, 30分

(I-2) 770°C, 2時間

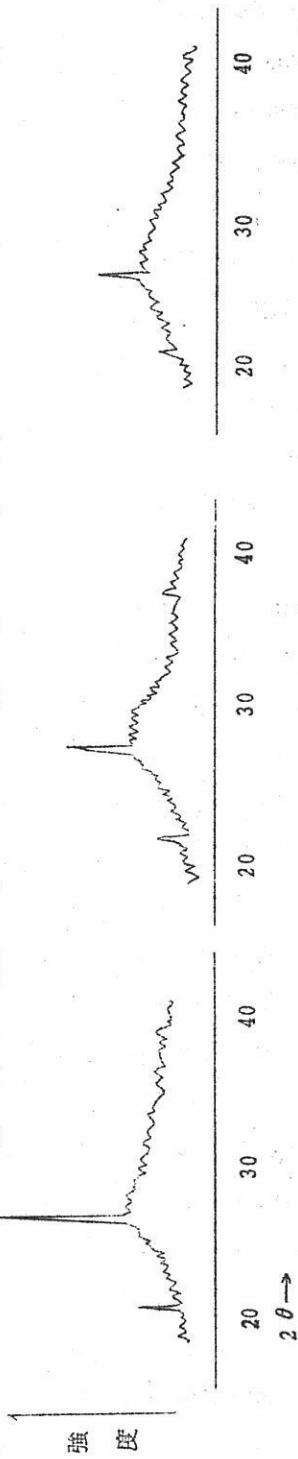
(I-3) 770°C, 4時間



(J-1) 820°C, 30分

(J-2) 820°C, 2時間

(J-3) 820°C, 4時間



このような実験事実は  
鉛ガラスの製造における  
技術上のいくつかの問題  
を解決する上に何らかの  
示唆をあたえるものでは  
ないかと考えられるので  
あつて、この点をさらに  
深く追求するために、溶  
融過程中における重量減  
を熱天秤法について測定  
した結果について述べる。  
ここで、先に行なつた加  
熱処理の場合の減量と溶  
融過程時における減量と  
の和が調合原料からガラ  
ス融液にいたるまでの総  
減量となり、これより  
 $\text{CO}_2$  分を差引いた残り  
をもつて、 $\text{PbO}$  の損失  
を考えることができる。  
図 4 に異なる条件のもと  
で処理を受けた試料をさ  
らに高温度で溶融し、溶  
融過程中における減量の  
時間的変化を示した。図  
から示されるように、調  
合原料をそのまま約 1300°  
C 附近の温度で溶融した  
場合の  $\text{PbO}$  の減量は  
5.5% に相当する。これ

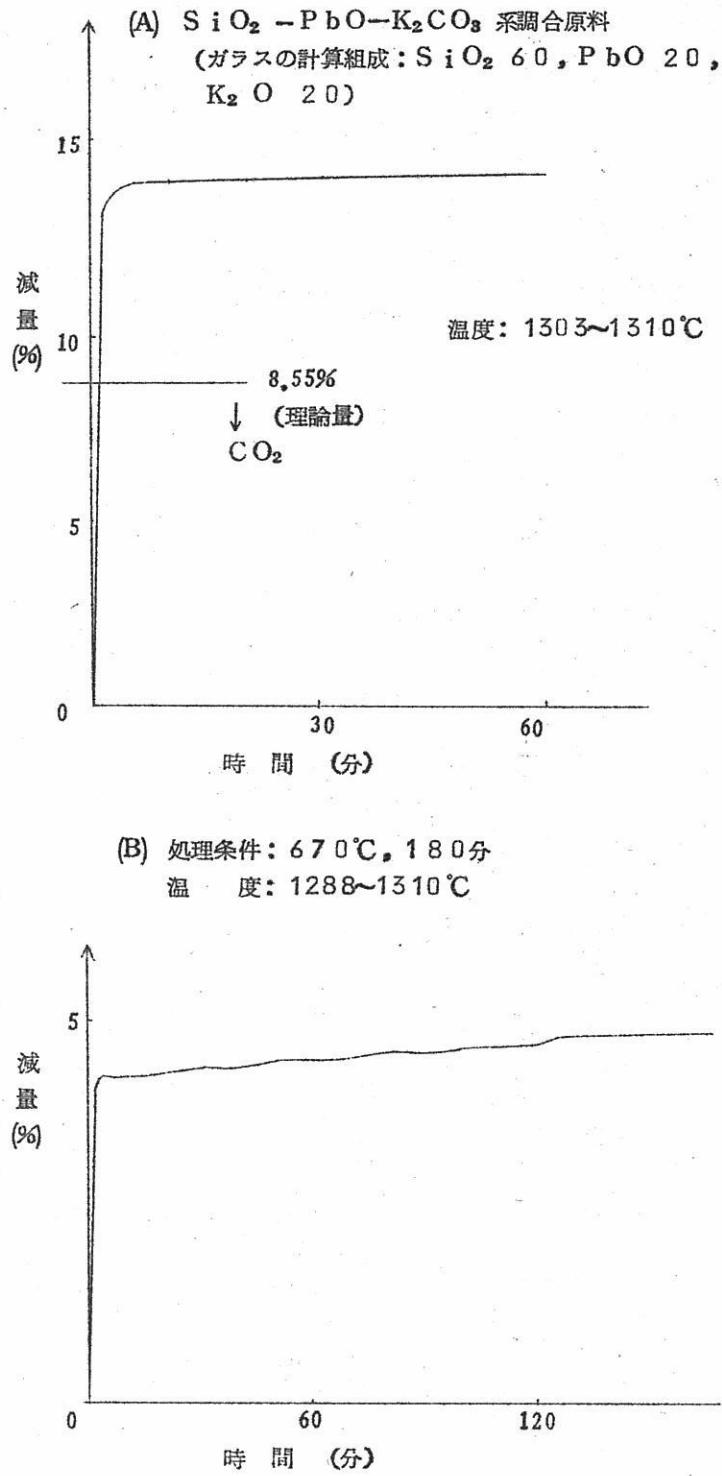
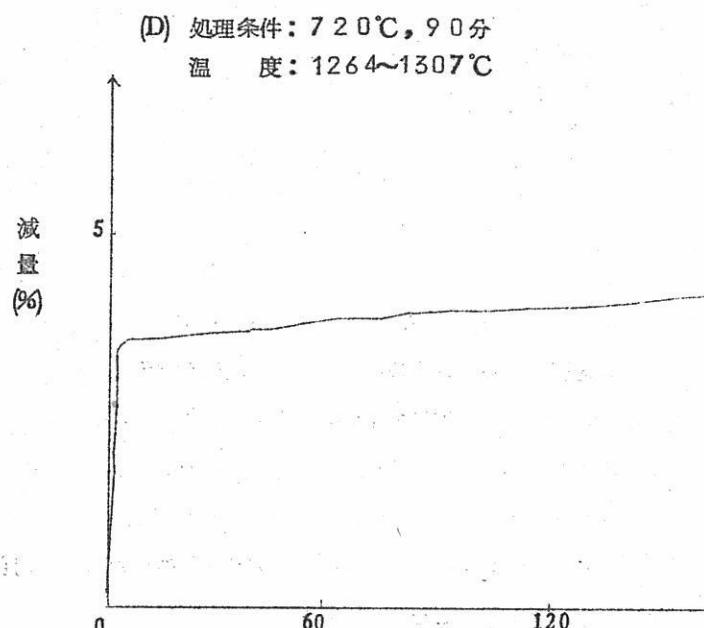
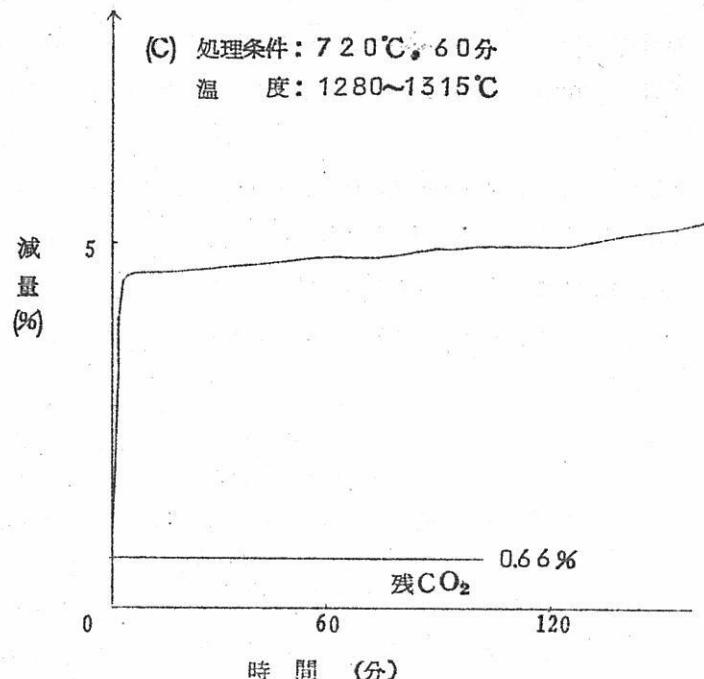


図 4 各種試料の溶融時における減量曲線

に対して、表1に示されるように、適当な加熱処理を行なつた場合、同じく  $1300^{\circ}\text{C}$  附近の温度で溶融を行なつた場合、前述のような見解について計算される  $\text{PbO}$  の減量は  $1.5 \sim 2\%$  程度であることが示された。

結局、適切な加熱処理を行なうことによつて、低温で  $\text{PbO}$  をある程度まで  $\text{SiO}_2$  と反応させることにより、爾後の過程における  $\text{PbO}$  の損失をかなり軽減できることが示されたわけである。

現在までに得られた実験結果から  $650^{\circ}\text{C}, 2$  時間または  $670 \sim 680^{\circ}\text{C} 30$  分という前処理条件が  $\text{PbO}$



の損失に対して好結果をあたえるようである。また先に示したように、ガラス化の反応はX線回折曲線からみて、相當に進行しており、PbOの特性線はほとんど消失していることがわかる。

要するに、鉛ガラスの製造に際し、調合原料間の固相反応を適當な条件のもとで利用することにより、反応性の強いPbOを低温の、したがつて反応速度の遅い状態で、ガラス化反応に際してもつとも頑強なSiO<sub>2</sub>と結合させ、継続して行なわれる溶解過程中におけるPbOの揮発を多少とも阻止しようとする試みに対して、ある程度の結論が得られたものと思われる。

表1 原料混合物の前処理条件と減量との関係

ガラスの計算組成(重量百分率) : SiO<sub>2</sub> 60, PbO 20, K<sub>2</sub>O 20

| 温度°C | 時間分 | 処理条件       |     | 溶融による減量% | 総減量%<br>CO <sub>2</sub> の理論減量=8.6 |
|------|-----|------------|-----|----------|-----------------------------------|
|      |     | 低温処理による減量% |     |          |                                   |
| 1    | 未処理 |            | —   | 14.1     | 14.1 (5.5)                        |
| 2    | 650 | 120        | 3.3 | 8.9      | 10.2 (1.6)                        |
| 3    | 670 | 30         | 1.8 | 9.4      | 10.2 (1.6)                        |
| 4    | 670 | 180        | 8.4 | 4.9      | 13.3 (4.7)                        |
| 5    | 680 | 30         | 1.8 | 8.7      | 10.5 (1.9)                        |
| 6    | 720 | 60         | 7.9 | 5.1      | 13.0 (4.4)                        |
| 7    | 720 | 90         | 8.8 | 4.2      | 13.0 (4.4)                        |

#### 4. むすび

一定組成(SiO<sub>2</sub> 60, PbO 20, K<sub>2</sub>O 20)のガラスを得るための調合原料を調製し、これらの原料成分間の反応を熱天秤およびX線回折法を用いて調べた結果、650°C附近の温度で、かなり顕著に固相反応が進行することを確めた。また実験室的なか小規模溶融における種々の加熱条件に対して、670±20°C, 30~120分という条件がPbOの揮発を阻止するという点で好都合であることを確めた。

このことは、さらに実用的な鉛ガラス製造に対して、何らかの修正を加えた上で有効に応用できるものと思われる。

# 溶融塩電気化学の基礎的研究

横浜国立大学工学部

高 橋 正 雄

## 目 次

|  |     |
|--|-----|
| S 1 はじめに                               | 596 |
| S 2 溶融塩生成電池の起電力測定による混合溶融塩<br>溶液の熱力学的研究 | 598 |
| S 3 溶融塩系の単極電位とイオン活量                    | 617 |
| S 4 溶融塩系の電位平衡図の作製とその応用                 | 631 |
| S 5 溶融塩系の分極特性の測定                       | 635 |
| S 6 おわりに                               | 641 |

## §1 はじめに

溶融塩を対象とした基礎研究の歴史は古く、約60年以上もさかのぼることができる。その研究はつぎの二つの大きな興味が原動力となつて推し進められて今日に至つている。その一は液体状態の一形態としての溶融塩を物理化学的に研究しようとするものである。溶融塩はその構成要素がほとんどイオンだけであるから、場の力がほとんどクーロン力だけであるという液体状態の一Branchをなしている。また混合溶融塩溶液は正則溶液の性質を示すことが古くから認められ、このような点で、溶融塩は物理化学者に、他の系にみられない液体論的、溶液論的な興味をずっと与えつづけており、着実な研究成果が積み上げられて今日に続いている。したがつて、この方面的研究は、溶融塩の構造とか溶融塩溶液の熱力学的性質の解明というような根本問題に取組んでおり、その研究の方法手段として電気化学的な方法を採用して行なつているものはあつても、溶融塩の電気化学的研究を直接の目標にして行なつているものはほとんどない。また、取扱つている系も理論的解析に都合のよい系に限られており、実際の電解などの行なわれている系についての基礎的な知見をこれから求めることは期待できない。

溶融塩の基礎的な研究を推進してきたもう一つの原動力は、溶融塩が工業的な電解の浴として古くから用いられたため、これらのプロセスを考察するために必要な溶融塩に関する基礎的知識の重要性に対する認識であり、工学からの要請である。したがつて、この方面からの基礎研究は新しい溶融塩電解工業が発展する気運や既成の電解工業の消長に影響されて盛衰がみられる。現在、溶融塩を浴として行なつている電解工業には電解採取としてナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、電解精製としてアルミニウムがあり、これらはいずれも古い歴史をもつプロセスとなつていて。これらのプロセスは、当時の溶融塩に関する物理化学的な基礎知識から導かれて完成されたものではなく、いずれも天才的な発明家の努力によつて完成されたものであり、溶融塩の基礎知識は、その後のプロセスの改良、合理化に役立つていて。このようにして、生れた溶融塩を応用した工業の合理化を進めるための工学的研究には関連する溶融塩の基礎的な知識、とくに電気化学的な知見の重要性が認められ、このような応用を目的とした工学上の要求から一部の基礎研究、とくに電気化学的研究が促進されて今日に至つている。カストナー法とよばれる苛性ソーダの溶融塩電解による金属ナトリウムの製造が工業となつた1900年初頭には各種の溶融

塩電解の基礎実験や電導度、分解電圧に関する測定が活発に行なわれ、Lorenz の名著が 1905 年に発刊されている。アルミニウムが大工業として発展期に入つた 1930 年代はアルミニウム電解に関連して、種々の弗化物系溶融塩の研究が活発となり、希土類金属の新用途の開発研究について、これらの新金属の溶融塩電解もまたつぎつぎに研究されて、溶融塩として取扱う領域が拡大された。1938 年には Drossbach の名著がこれらの成果の上に発刊されている。第二次大戦中から、アルミニウム、マグネシウムなどの溶融塩電解工業の合理化のために溶融塩の電気化学的研究は推進されたことは勿論のこと、大きな特長は、従来はその用途も考えられなかつた種々の uncommon metals が、特殊な要求の下につぎつぎと製錬されたり、高純度の精製を行なわれることが要求され出した。これらの製錬や精製のプロセスの一つとして、溶融塩電解法の適否が必ず検討されるようになつた。このため、広い溶融塩の知識と従来は取扱われたこともなかつた種種の系の測定値が急に要求されだした。適当な電解浴を探究するためには溶融塩の構造にまですか上つた知識が不可欠となり、電解条件の決定や電解精製などで選択的な溶解や析出の可能性を検討するためには、各種の単極の電極反応の知識や混合溶融塩の熱力学的性質の解明が要求されてきて、巾の広い組織的な基礎研究が各方面で活発に行なわれ出し、溶融塩の電気化学は従来にない発展を遂げようとしている。これらの電解としての工学的応用の他に、高温の熱媒体としての溶融塩、溶融金属の利用や、高温燃料電池の開発、溶融スラグが関係する冶金反応を溶融塩の中での金属イオンとの反応として解明する研究の進展なども溶融塩の基礎研究の重要性を強調している。

溶融塩は水溶液とちがつて、ある一成分の塩を溶融しただけのイオン性液体である点が特長であるが、単独では融点が高すぎたり、融点以下で分解したり、あるいは単独では電導性が小さすぎたりするような塩の場合には、これらをよく溶かす低融点、高電導性の溶融塩溶媒にとかして、目的塩の電解を行なうことがよく行なわれている。これらの混合溶融塩溶液の多くは理想溶液とはならないので、それら各成分の熱力学的性質を示す成分の活量の知識が重要となる。また混合系の電極反応や溶融塩の中での金属の腐食現象などの考察には単極電位の概念やその序列および分極特性が必要となることは水溶液系と同様である。

本報告は、溶融塩電気化学の基礎的研究の一部として、上述のような工学的な要求から著者が行なつて來た研究の概要を、他の研究者による最近のこの方面的研究の動向と結び合わせて解説するものである。

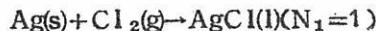
§2 溶融塩生成電池の起電力測定による混合溶融塩溶液の  
熱力学的研究

§§2・1 溶融塩電池の分類

溶融塩電池をその形式から分類すれば水溶液と同様に下記のとおりである<sup>1)</sup>。

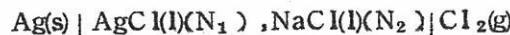
I. イオン移動を伴わぬ電池

I. a. 一成分系生成電池



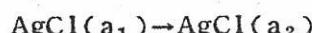
$$E = - \Delta F^\circ / nF r$$

I. b. 多成分系生成電池



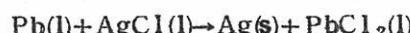
$$E = E^\circ - (RT/nFr) \ln a_{AgCl}$$

I. c - 1 イオン移動を伴わない濃淡電池



$$E = - (RT/nFr) \ln(a_1/a_2)$$

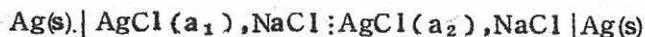
I. c - 2 イオン移動を伴わないダニエル電池



$$E = - (\Delta F^\circ_{PbCl_2} - \Delta F^\circ_{AgCl}) / nFr$$

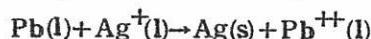
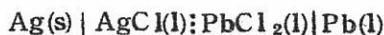
## II. イオン移動を伴う電池

### II. a. 濃淡電池



$$E = - (RT/nFr) \ln(a_1 Ag^+ / a_2 Ag^+)$$

### II. b. ダニエル電池

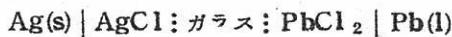


$$E = - (\mu_{Pb}^{++} - 2\mu_{Ag^+}) / 2Fr$$

### II. c. 塩橋のある電池

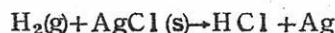
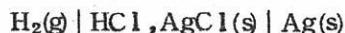


### II. d. イオン選択性膜のある電池

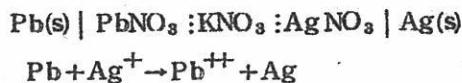


これらの電池の中で I に属するものだけが平衡状態の熱力学的取扱い対象となり， II に属するものは，液間起電力とか膜電位を含むもので非平衡状態の熱力学が取扱い対象であることは水溶液と同様である。また， I の電池は起電反応に金属とか塩とかが現われ，起電力は金属および塩の熱力学的性質で決定されるのに反し， II の電池では個々のイオンが起電反応に関係し，起電力はイオンの熱力学的性質と対応している。

水溶液系でも I に属する



の起電力は  $H_2$ ,  $AgCl$ ,  $HCl$ ,  $Ag$  の熱力学的性質に対応し，個々のイオンの性質は現われない。 II に属する



の起電力には  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{++}$  のようなイオンの熱力学的性質が関係する。IIに属する電池のもつ熱力学的意義は小さいが、工学上の実用的に有用な概念である単極電位やイオン個個の活量などのような陰、陽イオン個々に割り振った熱力学的量に關係して実用上大きい意義がある。従つて溶液論的な物理化学的研究は主として I の電池、実用的な電気化学的研究は II の電池が取扱っている。

### §§ 2・2 溶融塩電池の起電力測定法

測定法としては(a)可逆電池構成法(b)分極法がある。

#### (a) 可逆電池構成法

可逆電池が構成できる系は限られており、代表的な塩化物生成電池、 $\text{M} | \text{MCl}_n | \text{Cl}_2$ についていえば、金属電極として銀、鉛ぐらいが確度の高い測定対象となり士 1 mV の測定が可能である。多少確度の下がることを覚悟すれば亜鉛、アルミニウム、マグネシウムなど約 10 位の系について可逆電池を構成することができる。可逆電池が構成できない原因は金属と溶融塩との間の金属霧や溶融塩中の除去不充分による残留水分による障害である。 $\text{Ag} | \text{AgCl-KCl} | \text{Cl}_2$  に示されるように、 $\text{AgCl}$  を  $\text{KCl}$  で希釈した場合は、金属霧の傾向の強いカドミウムや亜鉛も可逆電極を構成することができるようになる。しかし、非常に希釈してしまうと、平衡する金属イオンの活量が非常に小さくなり、 $\text{Ag} + \text{K}^+ \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{K}$  の交換反応により、銀電極表面に Bulk 濃度以上の銀イオンが生成し、Bulk の銀イオンの活量に対応する電位を示さなくなる。このためか、古くから物理化学者による測定は 0.1 モル分率位でやめ、これ以下の希釈度での測定はみられない。著者はこの限界を上述の交換反応による局部電池作用で説明した<sup>2)</sup>が、最近 Wagner<sup>3)</sup>も  $\text{A} | \text{A-salt} | \text{A-B}$  の電池で A が B より卑である場合に、この電池の起電力から A-B 合金中の A の活量を求めることがよく行なわれているが、この方法の誤差について詳細に論じている。主な誤差は合金中の貴な成分 B と溶融塩 A-X との置換反応



で A-B 合金の組成、A-X の濃度が変化するためにおこり、これらを理論的に取扱い、著者の扱つた [LiCl-KCl] 系について実験的に検討している。

以上のように可逆電池の構成できる系には限りがあり構成できるものでも、金属霧の障害で濃厚な部分はできなかつたり、また、あまり希薄になると溶媒塩との交換反応のため平衡反応に対応しない反応がおこるためなどから測定可能な濃度の範囲に制限があることが明かである。

#### (b) 分極法

可逆電池が構成できない系の場合やできても簡便な測定の目的で電池構成の手数を省く場合には、電解しその逆起電力を測定して行なうことがよく行なわれている。この場合に測定される起電力Eは

$$E = E_{rev} + E_{ir} + E_{IR}$$

で求める可逆電池の起電力 $E_{rev}$ の外に不可逆的な $E_{ir}$ とオームの電圧降下 $E_{IR}$ を含んでいる。(1)直接法では、Eを測定しながら同時に交流ブリッジで浴抵抗を測定し $E_{IR}$ を求めて引去り、 $E_{ir}$ が小さくなるような分極条件で測定するなどの工夫により、 $E_{rev}$ に近い値を求める。(2)間接法では、分極電流を遮断した直後の $E_{IR}$ のない状態での起電力を測定するもので、遮断と同時に、活性化過電圧は非常に速く減衰し、濃度過電圧はややゆるやかに減衰する。可逆起電力を示す分極生成物による逆起電力自身 $E_{rev}$ も、遮断と同時にゆるやかに減衰する。したがつて、この方法では遮断後の測定時間の選び方が重要な点となる。しかも、これは、それぞれの電極系に固有なもので一般的には決められない。一例として、最近のWilden<sup>4)</sup>の報告を紹介する。可逆電池が構成できるAg|AgCl|Cl<sub>2</sub>系を間接分極法で測定した例がFig. 2・1である。横軸は遮断後の時間で縦軸が起電力である。3ms位で $E_{IR}$ と $E_{ir}$ の大部分が消滅し、5ms位から以後ゆるやかに減衰し可逆起電力より小さくなることが明かである。この部分は時間に対し直線的に減衰しているので、これを時間零に外挿してみると、この値が可逆電池を構成して測定した起電力にはほぼ等しいことが明かとなつた。

しかし、この系は可逆電池を構成しようとする代表的な系であり、この系で間接分極法が成功したからといって、一般的な不可逆な系に適用できるとはいえないし、特にそれぞれの系に応じ、減衰曲線のどの部分を外挿するかが問題であり、今後の解明が期待される。

このように、可逆電池の構成、測定にはいろいろの困難がある。これは溶融塩系だけの問題ではなく、水溶液系でも±1mVまでの確度を要求すれば、実測可能な系はNa, Ag,

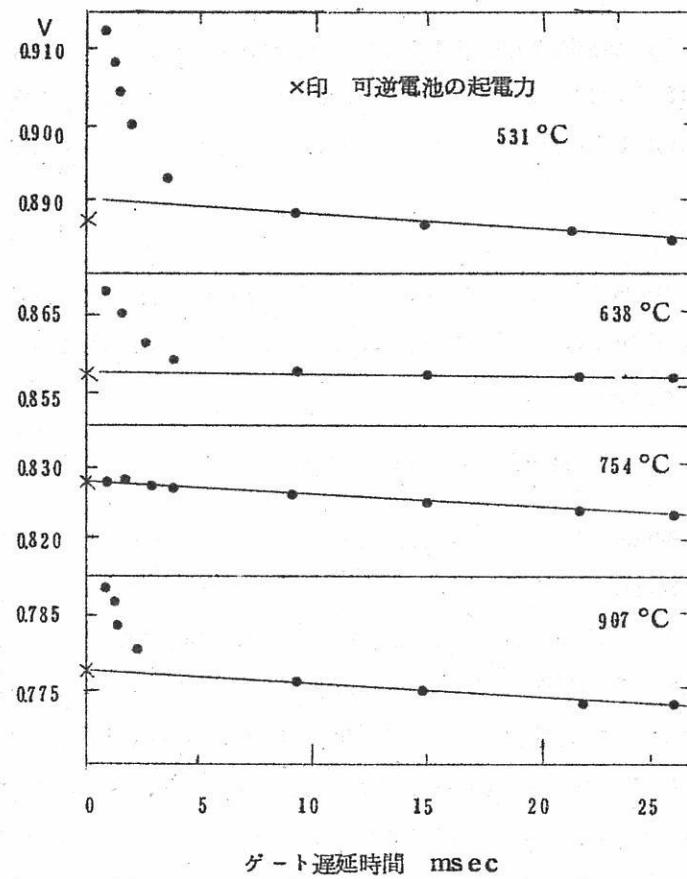


Fig. 2・1  $\text{Ag}|\text{AgCl}| \text{Cl}_2$  系の間接分極法による  
測定 (A. F. Wilde)

$\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}, \text{Tl}, \text{Pb}, \text{Cl}_2, \text{Br}_2, \text{I}_2, \text{H}_2$  の 11 の系だけである。

### § 2・3 $[\text{LiCl}, \text{KCl}]$ (共晶) 系溶融塩化物溶液の生成電池の 起電力測定

従来、行なわれた代表的な研究は Hildebrand 一派の行なつたもので、可逆性のよい  $\text{Ag}|\text{AgCl}| \text{Cl}_2$ ,  $\text{Ag}|\text{AgBr}| \text{Br}_2$ ,  $\text{Pb}|\text{PbCl}_2| \text{Cl}_2$ ,  $\text{Pb}|\text{PbBr}_2| \text{Br}_2$  のような生成電池の塩を  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{NaBr}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{LiBr}$  などで希釈した

溶液として、その起電力を組成に対して測定し、これから溶液の熱力学的性質を明かにし、溶液論的検討を加えている。しかし、これらは溶液論的な物理化学的興味を満足させるために行なわれたもので、電気化学的な実用性は望めない。著者は、溶融塩溶媒として、塩化リチウムと塩化カリウムの共晶塩を探り上げて、これに種々の溶媒塩を溶かした溶液中の各種生成電池の起電力をできる限りの系について測定しようとした。この[LiCl, KCl](共晶)塩は工業的な電解用の浴としては利用されそうにもないが、融点が353°Cと低く、しかも電導度も大きく、種々の塩をよく溶かすので、実験室的な電解や種々の溶融塩電気化学の基礎研究に手軽なため最も広く利用されている。したがって、著者はこのような基礎実験用の普遍な溶媒を用いた溶液をまず研究対象として採り上げた。測定した系はすべて塩化物で、まず(1)銀<sup>2)</sup>(2)鉛<sup>5)</sup>(3)亜鉛<sup>6)</sup>でこれまでHildebrandらによつて取扱われている。つぎは金属霧に悩まされながら(4)カドミウム<sup>7)</sup>つぎに(5)コバルト<sup>8)</sup>(6)ニッケル<sup>9)</sup>(9)マンガン<sup>10)</sup>(8)マグネシウムを測定した。後の(4)以下は、金属霧とか測定温度範囲の関係で、溶液の全組成にわたる測定は行なえなかつた。これらの実験の詳細は著者の原報告<sup>2), 6)~11)</sup>を参照していただき、本報告では、代表的な銀と鉛についてその概要を説明し、他の系は測定結果だけを表示して説明したい。

### 測定法概要

測定温度範囲が400°C~600°Cであるから電極槽はすべてテレツクスガラス製で、Fig. 2・2が示すように黒鉛を電極にした塩素電極と銀電極あるいは鉛などでは液状にして底に沈め上部からリードを挿入する電極からなつてゐる。これを温度が制御されてゐる電気炉内に入れて、所定の温度に保ち、電位差計でその起電力を測定する。予め測定しておいた各部の熱起電力を差引いて補正する。

### 測定結果

このようにして測定された塩化銀の例はFig. 2・3で400°C~600°Cの間の起電力がAgClの組成、N<sub>1</sub>に対してそれぞれ示されている。N<sub>1</sub>=1から次第に溶媒で希釈していくと、起電力は次第に大きくなり、N<sub>1</sub>=0すなわち純溶媒の中の電池はKで、この場合、溶液のBulkにはAgClは存在していない筈であるのに

$$E_{cell\text{K}} = E_{cell\text{A}} - (RT/F) \ln a_{\text{AgCl}}$$

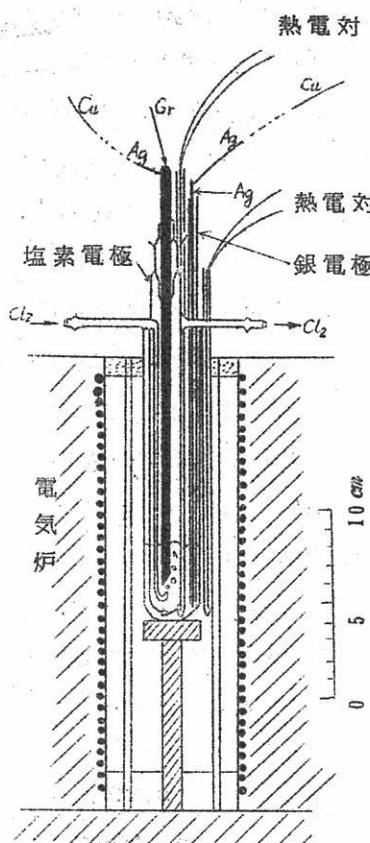


Fig. 2・2  $\text{Ag}(\text{s})|\text{AgCl},$   
 $[\text{LiCl}, \text{KCl}]| \text{Cl}_2(\text{g})$   
 C 電池

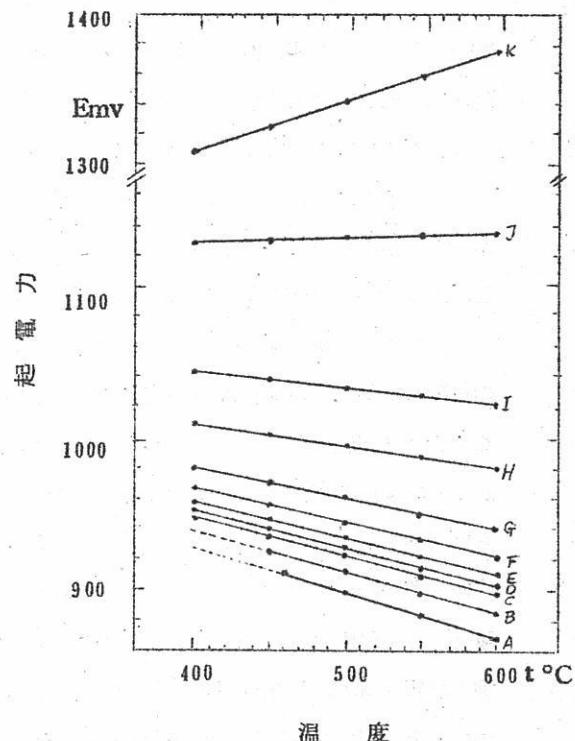


Fig. 2・3  $\text{Ag}(\text{s})|\text{AgCl}(N_1),$   
 $[\text{LiCl}, \text{KCl}](N_2)| \text{Cl}_2(\text{g})$  電池の起電力  
 と温度、組成との関係

cell A~K の  $\text{AgCl}$  のモル分率,  $N_1$  はそれぞれ A, 1.000; B, 0.803; C, 0.600; D, 0.500; E, 0.401; F, 0.301; G, 0.200; H, 0.100; I, 0.050; J, 0.010; K, 0.000 である。

から計算すれば、電極表面に  $1.2 \sim 1.4 \times 10^{-3}$  モル分率の塩化銀が存在していることを示している。これは、すでに述べたように、 $\text{Ag} + \text{LiCl} \rightarrow \text{AgCl} + \text{Li}$  の交換反応で、ごくわずかの  $\text{AgCl}$  が銀の表面に生成するためで、この  $10^{-3}$  モル分率が無視できる位の高濃度まではしか、bulk の  $\text{AgCl}$  と起電力は対応しないことを示している。したがって、 $N_1 = 0.1$  位まではしか熱力学的計算にはつかえないことが見込まれる。

つぎに、この起電力とその温度係数から算出される熱力学的数値は Tab. 2・1 に示さ

Tab. 2・1 AgCl(N<sub>1</sub>)-[LiCl, KCl](共晶)(N<sub>2</sub>)

系溶液の熱力学的性質(500°C)

$\Delta F_1$ ,  $\bar{F}_1$ は溶液中でのAgClの生成および希釈の遊離エネルギー,  $\Delta S_1$ ,  $\bar{S}_1$ はそれぞれのエントロピー,  $a_1$ ,  $f_1$ はAgCl,  $a_2$ ,  $f_2$ は[LiCl, KCl]のそれぞれ活量, 活量係数。

| Cell   | A      | B      | C      | D      | E      | F      | G      | H      |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| N <sub>1</sub>   | 1.000  | 0.807  | 0.600  | 0.500  | 0.401  | 0.301  | 0.200  | 0.100  |
| N <sub>2</sub>   | 0.000  | 0.193  | 0.400  | 0.500  | 0.499  | 0.699  | 0.800  | 0.900  |
| Ev   | 0.900  | 0.911  | 0.922  | 0.928  | 0.935  | 0.945  | 0.962  | 0.995  |
| $\Delta F_1$<br>(cal·mol <sup>-1</sup> )                   | -20755 | -21030 | -21282 | -21413 | -21574 | -21810 | -22190 | -22982 |
| $\bar{F}_1$<br>(cal·mol <sup>-1</sup> )                    | 0      | -275   | -528   | -658   | -819   | -1055  | -1435  | -2227  |
| $dE/dT$<br>mv·deg·c <sup>-1</sup>                          | -0.288 | -0.272 | 0.267  | -0.245 | -0.238 | -0.223 | -0.200 | -0.147 |
| $\Delta S_1$<br>cal·deg·c <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> | -6.64  | -6.28  | -6.16  | -5.65  | -5.49  | -5.15  | -4.61  | -3.39  |
| $\bar{S}_1$<br>cal·deg·c <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>  | 0      | 0.34   | 0.48   | 0.99   | 1.15   | 3.49   | 2.03   | 3.25   |
| $a_1$  | 1.000  | 0.836  | 0.711  | 0.651  | 0.585  | 0.504  | 0.393  | 0.235  |
| $f_1$  | 1.000  | 1.041  | 1.18   | 1.30   | 1.46   | 1.68   | 1.96   | 2.35   |
| $a_2$  | —      | 0.394  | 0.582  | 0.649  | 0.709  | 0.769  | 0.833  | 0.907  |
| $f_2$  | —      | 1.97   | 1.46   | 1.30   | 1.18   | 1.10   | 1.04   | 1.01   |

この溶液の性質を概観するために、溶質、溶媒すなわちAgClと[LiCl, KCl]の活量が溶液の組成でどのように変化するかをみたものがFig. 2・4, Fig. 2・5, Fig. 2・6である。いずれも理想溶液の直線より上方に凸で、活量係数は1より大きいことを示している。また、温度が上れば、400°C より 600°C の方が、理想溶液の直線に近づくことをも示している。これらの溶融塩溶液の多くは、正則溶液であることがHildebrandらによってすでに詳細に研究されている。正則溶液では、活量係数  $f_1$  は組成 N<sub>1</sub> とともに

$$f_1 = \exp\left(-\frac{w_{12}}{RT}\right) (1 - N_1)^2$$

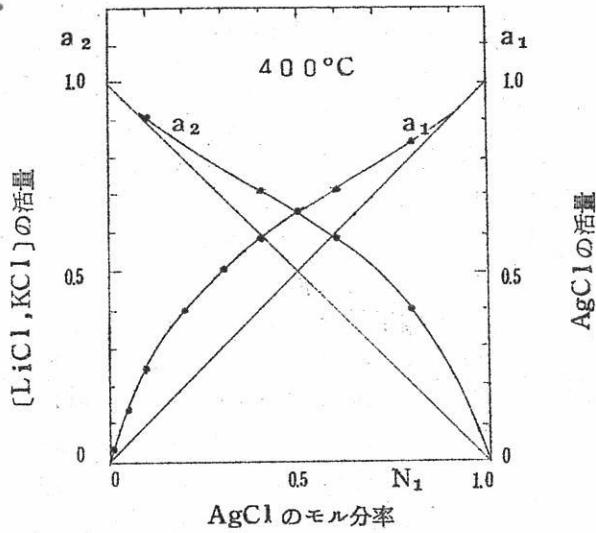


Fig. 2・4  $\text{AgCl}-[\text{LiCl}, \text{KCl}]$  系溶液の  $\text{AgCl}$ ,  $[\text{LiCl}, \text{KCl}]$  の活量  $400^{\circ}\text{C}$

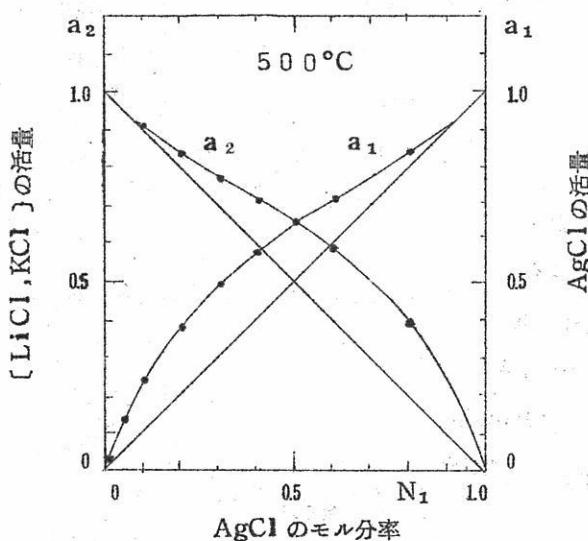


Fig. 2・5  $\text{AgCl}-[\text{LiCl}, \text{KCl}]$  系溶液の  $\text{AgCl}$ ,  $[\text{LiCl}, \text{KCl}]$  の活量  $500^{\circ}\text{C}$

に従つて変化するもので、希釈の遊離エネルギーの変化  $\bar{F}_1$  の中で理想混合の分率  $f_1^i$  を差引いた分は  $(1 - N_1)^2$  に比例している。

$$\bar{F}_1 - \bar{F}_1^i = RT \ln f_1 =$$

$$W_{12} (1 - N_1)^2$$

Fig. 2・7 は  $F_1 - F_1^i$  と  $N_2^2 = (1 - N_1)^2$  をプロットしたもので  $N_1 = 1 \sim 0.1$  までは直線関係がみられ、正則溶液の性質を表わしているが、 $N_1 < 0.1$  では、前述の溶媒との交換反応による電極表面の  $a_1$  の増加により、それが現われている。

Fig. 2・7 の直線部を  $N_1 \rightarrow 0$  に外挿した値から無限希釈度での活量係数  $f_1$  が得られる。これら

の活量係数を組成に対して

プロットすれば Fig. 2・8

で、純塩を基準にした活量

係数であるから  $N_1 = 1$  で

$f_1 = 1$  であるものが、溶

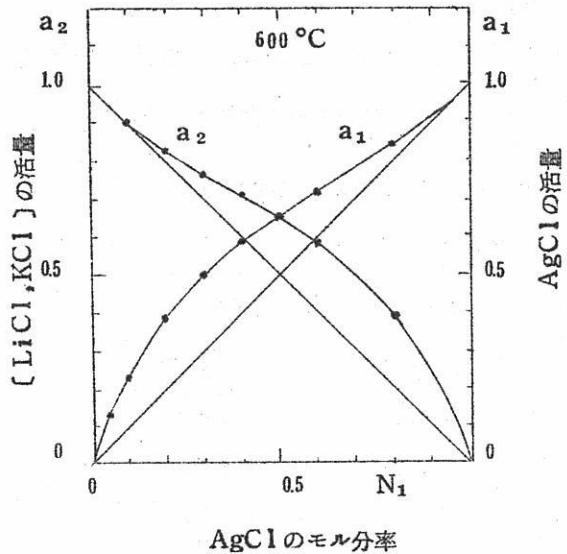


Fig. 2・6 AgCl-[LiCl, KCl]  
系溶液のAgCl, [LiCl, KCl]の活  
量 600 °C

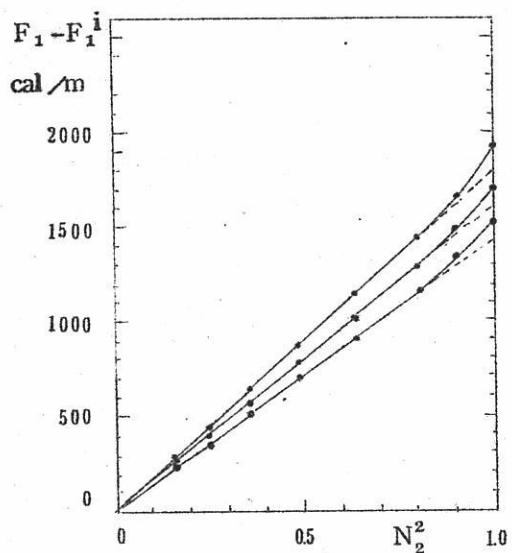


Fig. 2・7 AgCl-[LiCl, KCl]系  
溶液の $F_1 - F_1^i = RT \ln f_1$  と  $N_2^2 = (1 - N_1)^2$  との関係

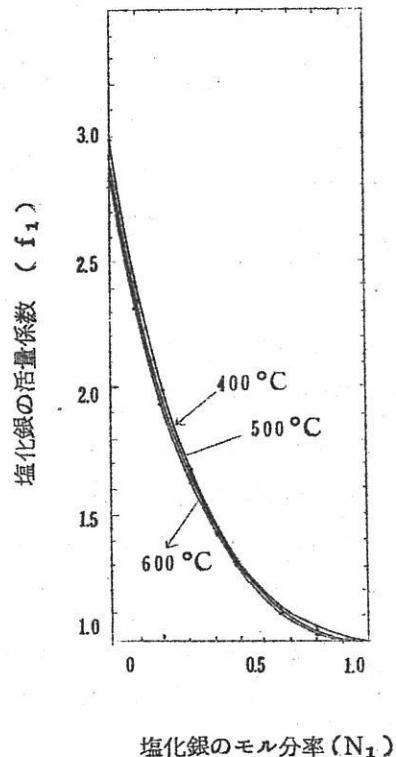


Fig. 2・8 塩化銀の活量係数  
 $f_1$  と組成との関係

媒が次第に希釈していくと  $f_1$  より大きくなり  $N_1 \rightarrow 0$  では  $f_1 \rightarrow 3$  近い値にもなる。

溶質、溶媒が単独に存在している場合とこれが混合して溶液となつた場合の混合のボテンシヤルエネルギーの変化、 $W_{12}$  は Tab. 2・2 で RT に近い値であることが分る。

Tab. 2・2 AgCl-[LiCl, KCl] 系溶液の

混合のエネルギー、 $W_{12}$

| t °C  | $W_{12} \text{ cal/mol}^{-1}$ |             | RT<br>$\text{cal/mol}^{-1}$ |
|-------|-------------------------------|-------------|-----------------------------|
|       | AgCl                          | [LiCl, KCl] |                             |
| 400 ° | 1438                          | 1430        | 1337                        |
| 500 ° | 1620                          | 1620        | 1536                        |
| 600 ° | 1802                          | 1815        | 1735                        |

AgCl と [LiCl, KCl] は混合することにより、エネルギーが増加している。活量係数は 1 より大きくなっている。混合により溶液中の AgCl の微分分子容が小さくなり圧縮されていることも測定されており、これは溶融塩液体の約 1/5 を占める空孔が混合によつて減少することに対応している。活量係数が 1 より大きくなり、エネルギーが増す理由もここに求めることができる。

つぎに PbCl<sub>2</sub>-[LiCl, KCl] 系の測定結果を示せば、起電力は Fig. 2・9 である。

活量と組成の関係は Fig. 2・10, Fig. 2・11, Fig. 2・12 で希釈により活量係数は 1 より小さくなり、理想溶液の直線より下方に凹である。この場合も、温度の高い 600°C の方が理想溶液に近い。起電力とその温度係数の値から Tab. 2・3 の熱力学的数値が算出される。

$F_1 - F_1^i = RT \ln f_1$  と  $(1 - N_1)^2$  とをプロットしたものは Fig. 2・13 で、直線関係が  $N_1 = 1 \sim 0.1$  の範囲で成立している。 $N_1 < 0.1$  でずれているのは、Pb + LiCl → PbCl<sub>2</sub> + Li の交換反応により、電極表面の PbCl<sub>2</sub> が Bulk より濃くなるためである。

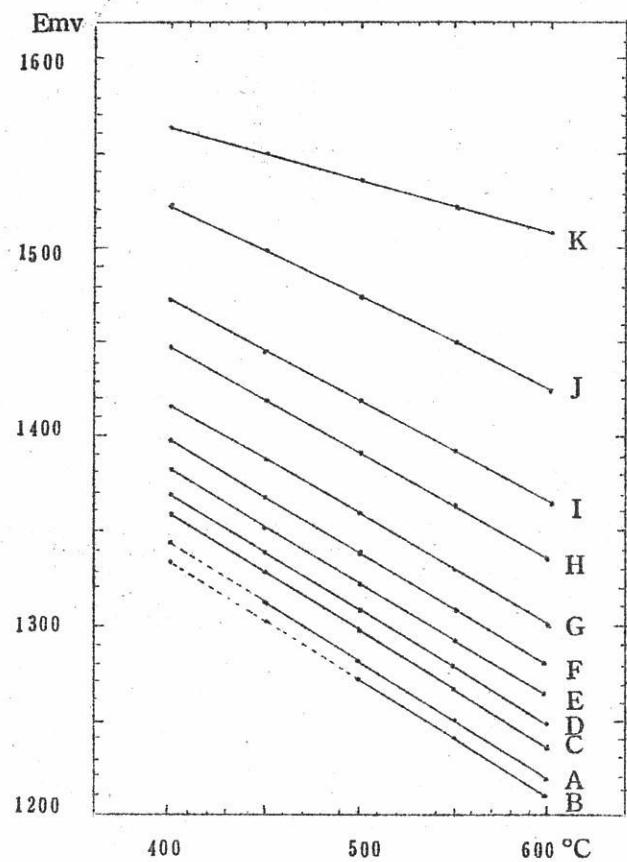


Fig. 2・9  $\text{Pb(l)} | \text{PbCl}_2(\text{N}_1), (\text{LiCl}, \text{KCl})$

$(\text{N}_2)/\text{Cl}_2(\text{g})$  電池の起電力と温度、組成との  
関係

Cell IA~Kの $\text{PbCl}_2$  のモル分率、 $\text{N}_1$  はそ  
れぞれ A, 1.000; B, 0.800; C,  
0.601; D, 0.500; E, 0.402; F,  
0.300; G, 0.201; H, 0.100; I,  
0.050; J, 0.010; K, 0.000である。

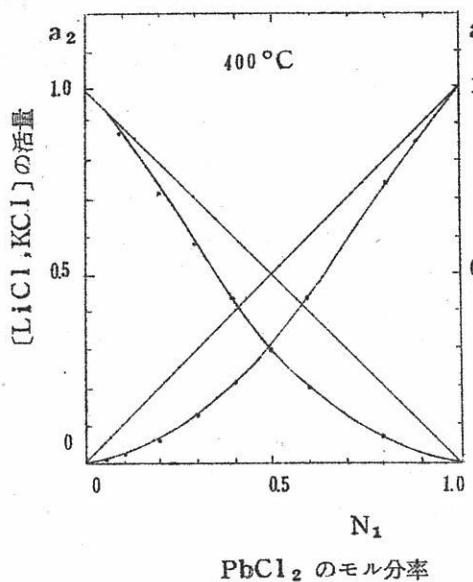


Fig. 2.10  $\text{PbCl}_2 - [\text{LiCl}, \text{KCl}]$   
系溶液の  $\text{PbCl}_2$ ,  $[\text{LiCl}, \text{KCl}]$  の活  
量  $400^\circ\text{C}$

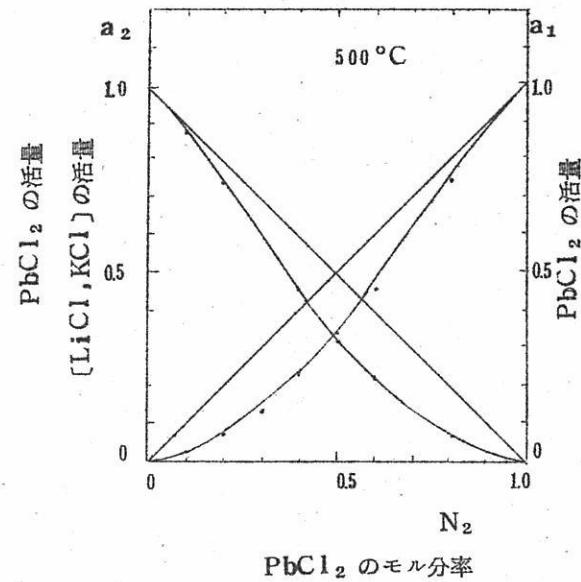


Fig. 2.11  $\text{PbCl}_2 - [\text{LiCl}, \text{KCl}]$   
系溶液の  $\text{PbCl}_2$ ,  $[\text{LiCl}, \text{KCl}]$  の活  
量  $500^\circ\text{C}$

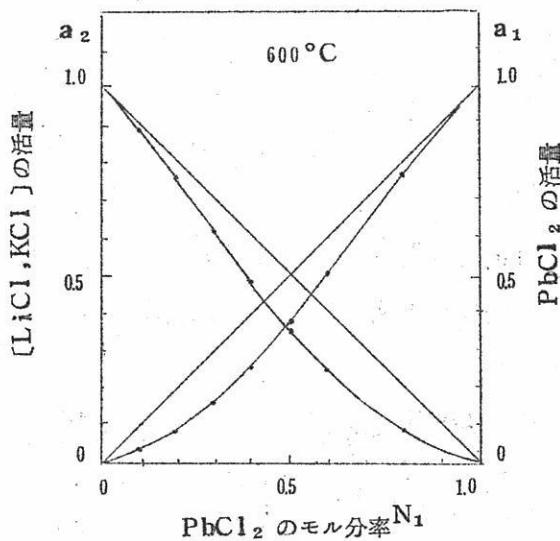


Fig. 2.12  $\text{PbCl}_2 - [\text{LiCl}, \text{KCl}]$   
系溶液の  $\text{PbCl}_2$ ,  $[\text{LiCl}, \text{KCl}]$  の活  
量  $600^\circ\text{C}$

Tab. 2・3  $\text{PbCl}_2(\text{N}_1)-[\text{LiCl}, \text{KCl}]$ (共晶)( $\text{N}_2$ )系溶液の熱力学的性質(500°C)

$\Delta F_1$ ,  $F_1$ は溶液中での  $\text{PbCl}_2$  の生成および  
希釈の遊離エネルギー,  $\Delta S_1$ ,  $S_1$ はそれぞれ  
のエントロピー,  $a_1, f_1$ は  $\text{PbCl}_2$ ,  $a_2, f_2$   
は  $[\text{LiCl}, \text{KCl}]$  のそれぞれ活量, 活量係数

| Cell  | A      | B      | C      | D      | E      | F      | G      | H      |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $\text{N}_1$  | 1.000  | 0.800  | 0.601  | 0.500  | 0.402  | 0.300  | 0.201  | 0.100  |
| $\text{N}_2$  | 0.000  | 0.200  | 0.399  | 0.500  | 0.598  | 0.700  | 0.799  | 0.900  |
| $E_v$   | 1.273  | 1.283  | 1.299  | 1.309  | 1.323  | 1.339  | 1.361  | 1.393  |
| $(\frac{\Delta F_1}{\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}})$                               | -58746 | -59208 | -59946 | -60408 | -61054 | -61792 | -62807 | -64238 |
| $(\frac{\Delta F_1}{\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}})$                               | 0      | -462   | -1200  | -1662  | -2308  | -3046  | -4061  | -5492  |
| $(\frac{dE}{dT})$<br>$(\text{mv} \cdot \text{deg} \cdot \text{c}^{-1})$               | -0.62  | -0.61  | -0.61  | -0.61  | -0.60  | -0.59  | -0.58  | -0.56  |
| $(\frac{S_1}{\text{cal} \cdot \text{deg} \cdot \text{c}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}})$ | -28.6  | -28.6  | -28.2  | -28.2  | -27.7  | -27.2  | -26.8  | -25.8  |
| $(\frac{S_1}{\text{cal} \cdot \text{deg} \cdot \text{c}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}})$ | 0      | 0      | +0.4   | +0.4   | +0.9   | +1.4   | +1.9   | +2.8   |
| $a_1$   | 1.000  | 0.741  | 0.457  | 0.339  | 0.223  | 0.136  | 0.071  | 0.027  |
| $f_1$   | 1.000  | 0.926  | 0.761  | 0.679  | 0.553  | 0.454  | 0.35   | 0.27   |
| $a_2$   | —      | 0.069  | 0.225  | 0.345  | 0.461  | 0.601  | 0.747  | 0.883  |
| $f_2$   | —      | 0.35   | 0.563  | 0.690  | 0.770  | 0.859  | 0.935  | 0.982  |

混合によるボテンシャルエネルギーの変化  $W_{12}$  は Tab. 2・4 で  $-RT \sim -2RT$  である。

活量係数と組成との関係は Fig. 2・14 で,  $\text{PbCl}_2$  は溶媒で希釈されると, 活量係数が 1 より小さくなり, 無限希釈度では 0.2 という小さい値になる。

このように, 混合により溶液中で安定化するのは, 前の  $\text{AgCl}$  系の場合と反対である。この説明としては Fig. 2・15 の  $\text{PbCl}_2-\text{KCl}$  系状態図にある  $4\text{KCl} \cdot \text{PbCl}_2$ ,  $2\text{KCl} \cdot \text{PbCl}_2$ ,  $\text{KCl} \cdot \text{PbCl}_2$  から推定し, 溶融塩の中でも  $\text{PbCl}_6^{4+}$ ,  $\text{PbCl}_4^{2-}$ ,  $\text{Pb}_2\text{Cl}_5^-$  のような錯イオンあるいは, このような配位をとり易い傾向を考えている。

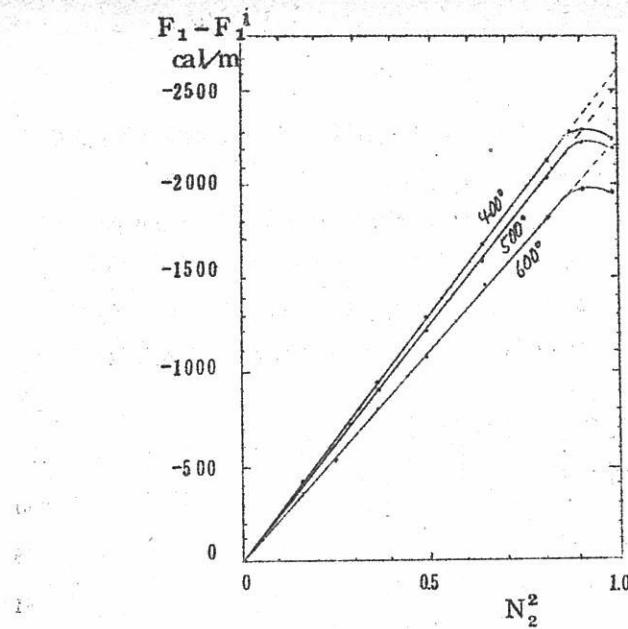


Fig. 2・13  $\text{PbCl}_2\text{-}[\text{LiCl}, \text{KCl}]$  系溶液

$$\partial F_1 - F_1^i = RT \ln f_1 \text{ と } N_2^2 = (1 - N_1)^2 \text{ との関係}$$

Tab. 2・4  $\text{PbCl}_2\text{-}[\text{LiCl}, \text{KCl}]$  系溶液の混合のエネルギー,  $w_{12}$

| $t^\circ\text{C}$ | $w_{12} \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$ | $-RT \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
|-------------------|--|---|
| 400               | -2630                                      | -1337                                   |
| 500               | -2525                                      | -1536                                   |
| 600               | -2245                                      | -1735                                   |

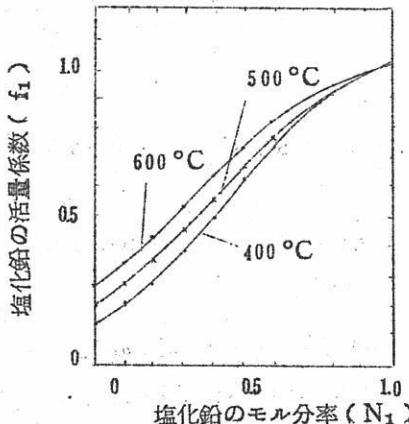


Fig. 2・14 塩化鉛の活量係数  $f_1$  と組成との関係

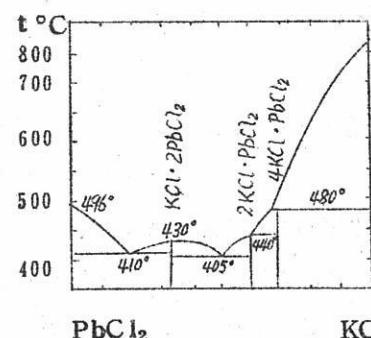


Fig. 2・15  $\text{PbCl}_2\text{-}\text{KCl}$  系状態図

$\text{AgCl}$  系のように混合のエネルギー  $|W_{12}|$  が  $RT$  であれば、溶質と溶媒は完全に無秩序の混合配位をしているが、 $\text{PbCl}_2$  系のように  $|W_{12}|$  が  $2RT$  に近くなっているものは、特定のイオンの配位が考えられる。しかし、 $600^\circ\text{C}$  の高温であるため運動のエネルギーも大きいので、水溶液系のような強固な錯イオンとしては存在しない。 $\text{PbCl}_2 - \text{KCl}$  系の当量電導度の等温線も、特定の化合物組成で加成値からのずれを示している。

つぎに、(3)亜鉛、(4)カドミウム、(5)コバルト、(6)ニッケル、(7)マンガン、(8)マグネシウ

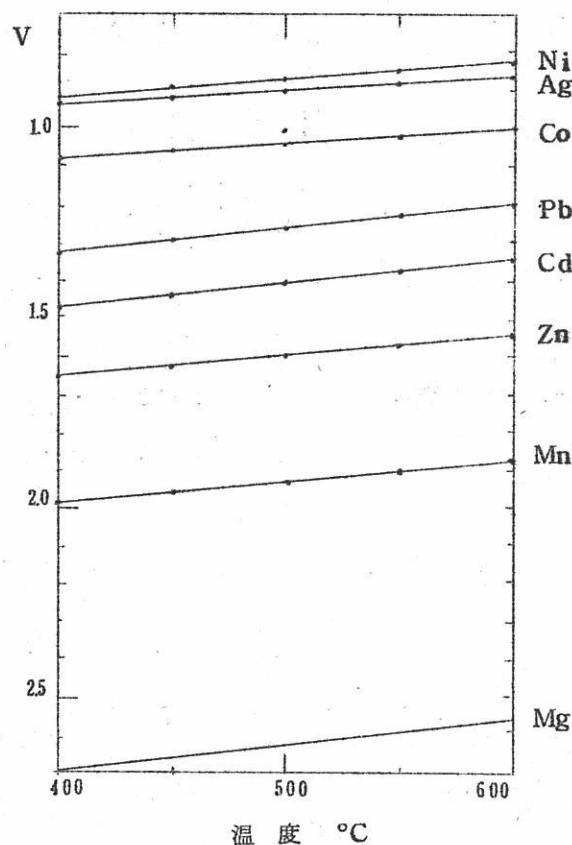


Fig. 2.16  $M(s,l) | MCln(N_1=1)$ ,

$[\text{LiCl}, \text{KCl}](N_2) | \text{Cl}_2(\text{g})$

の起電力と温度との関係

$M = \text{Ag, Pb, Zn, Cd, Co, }$

$\text{Ni, Mn, Mg}$

ムの各系について同様な測定を行なつた結果をまとめて、各系の  $N_1 = 1$  の場合の起電力  $E_0$  を図示すれば Fig. 2・16 である。

組成をかえて起電力を測定し、これから求めた活量係数と組成との関係は、Fig. 2・17~2・22 である。

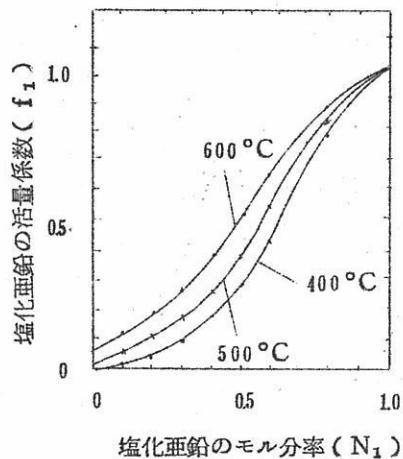


Fig. 2・17 塩化亜鉛の活量係数  $f_1$   
と組成との関係

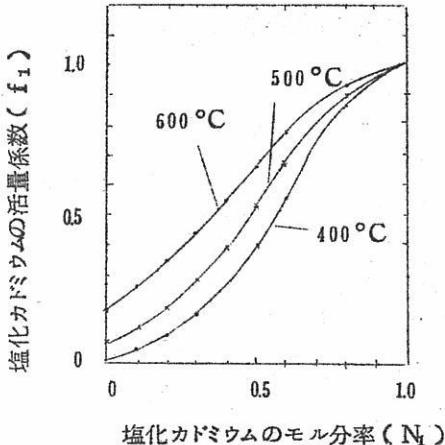


Fig. 2・18 塩化カドミウムの活量  
係数  $f_1$  と組成との関係

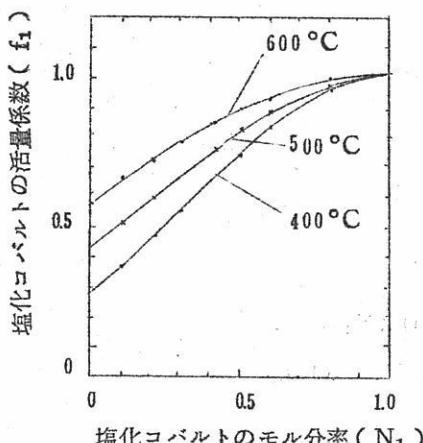


Fig. 2・19 塩化コバルトの活量  
係数  $f_1$  と組成との関係

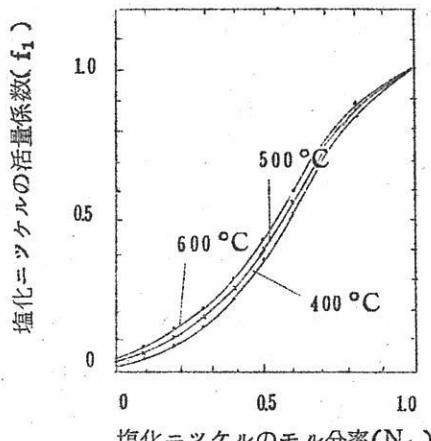


Fig. 2・20 塩化ニッケルの活量  
係数  $f_1$  と組成との関係

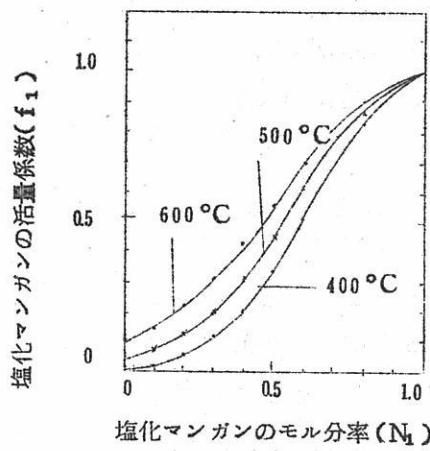


Fig. 2・21 塩化マンガンの活量係数  $f_1$  と組成との関係

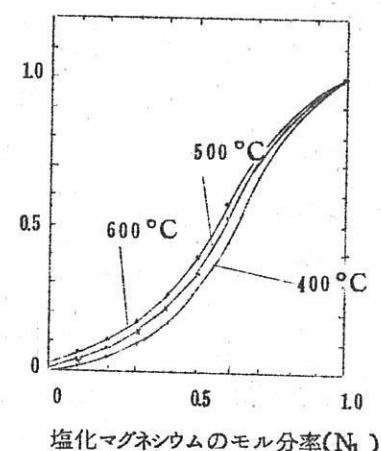


Fig. 2・22 塩化マグネシウムの活量係数  $f_1$  と組成との関係

これらの系は、いずれも希釈により、活量係数が 1 より小さくなっている。混合のエネルギー、 $W_{12}$ をまとめて表示すれば Tab. 2・5 で、500°C での活量係数を組成に応じて、表示したものが Tab. 2・6 である。

Tab. 2・5 混合のエネルギー  $-W_{12}$  の値

溶媒 [LiCl (43.9wt%), KCl ]

| 溶質       | 温 度 (°C) |        |        |      |
|----------|----------|--------|--------|------|
|          | 400      | 500    | 600    |      |
| 塩化銀      | 1,438    | 1,620  | 1,802  | (2)  |
| 塩化鉛      | -2,630   | -2,525 | -2,245 | (6)  |
| 塩化亜鉛     | -5,936   | -4,972 | -4,067 | (7)  |
| 塩化カドミウム  | -4,969   | -4,005 | -2,928 | (8)  |
| 塩化コバルト   | -1,615   | -1,265 | -873   | (9)  |
| 塩化ニッケル   | -5,369   | -5,538 | -5,711 | (10) |
| 塩化マンガン   | -7,073   | -5,940 | -4,809 | (11) |
| 塩化マグネシウム | -6,557   | -6,451 | -6,345 | (12) |
| RT       | 1,337    | 1,536  | 1,735  |      |

Tab. 2・6  $MCl_n(l)(N_1)$ , [LiCl(43.9wt%)],  
 $KCl(l)(N_2)$  溶液中の  $MCl_n$  の活量  
 係数,  $f_1$  500°C

| $MCl_n \backslash N_1$ | 1.0  | 0.8  | 0.6  | 0.4  | 0.2   | 0.1   | 0.01  | 0     |
|------------------------|------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|
| 塩化銀                    | 1.00 | 1.04 | 1.18 | 1.46 | 1.96  | 2.35  | 2.81  | 2.87  |
| 塩化鉛                    | 1.00 | 0.93 | 0.76 | 0.55 | 0.35  | 0.27  | 0.20  | 0.19  |
| 塩化亜鉛                   | 1.00 | 0.88 | 0.60 | 0.31 | 0.13  | 0.073 | 0.040 | 0.038 |
| 塩化カドミウム                | 1.00 | 0.90 | 0.66 | 0.39 | 0.19  | 0.12  | 0.078 | 0.074 |
| 塩化コバルト                 | 1.00 | 0.97 | 0.88 | 0.75 | 0.67  | 0.59  | 0.45  | 0.44  |
| 塩化ニッケル                 | 1.00 | 0.87 | 0.56 | 0.27 | 0.11  | 0.054 | 0.029 | 0.027 |
| 塩化マンガン                 | 1.00 | 0.83 | 0.53 | 0.26 | 0.085 | 0.044 | 0.023 | 0.021 |
| 塩化マグネシウム               | 1.00 | 0.84 | 0.53 | 0.23 | 0.070 | 0.033 | 0.016 | 0.015 |

Fig. 2・16の500°Cでの  $E_0^P$  の値が Tab. 2・7 に示されている。

Tab. 2・7  $M(s, l) | MCl_n(l)(N_1)$ , [LiCl(43.9wt%)],  
 $KCl(l)(N_2)$ , | atm  $Cl_2(g)$  | C の起電力 500°C

| $MCl_n$ | $AgCl_1$ | $PbCl_2$ | $ZnCl_2$ | $CdCl_2$ |
|---------|----------|----------|----------|----------|
| 起電力     | 0.900V   | 1.273V   | 1.601V   | 1.409V   |

| $MCl_n$ | $CoCl_2$ | $NiCl_2$ | $MnCl_2$ | $MgCl_2$ |
|---------|----------|----------|----------|----------|
| 起電力     | 1.043V   | 0.874V   | 1.933V   | 2.628V   |

以上の数値の組合せで [LiCl, KCl] を溶媒としたいいくつかの溶融塩系について、その溶液の性質を生成電池の起電力測定から明かにすることことができた。活量などの熱力学的数値もすべて溶媒のない純塩の溶融塩を基準として表わしているが厳密に取扱えたものはわずかで、カドミウムとかニッケルの系のように  $N_1 < 0.3$  のような比較的希薄な溶液だ

けの実測と  $N_1 = 1$  の熱力学的計算値とを組合せ、中間は内挿法で求めているものある。この点は、さらに扱う系を拡張しようとすれば考えなければならない問題で、 $N_1 < 0.1$ だけしか測定できない場合も多い。この場合には、前述の溶媒との交換反応による障害をどう扱うかが問題で、これを無視し、ただ測定された起電力が希薄な Bulk の注目イオンと平衡反応をしているためのものと勝手に決めて扱うことには無理がある。

### §3 溶融塩系の単極電位とイオン活量

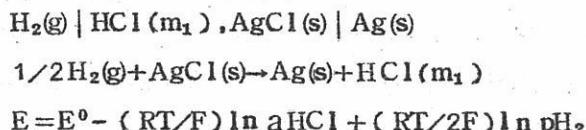
溶融塩あるいは溶融塩溶液の中での生成電池の起電力から、溶融塩の中での塩の生成反応や溶融塩溶液中の溶質、溶媒塩の熱力学的性質を明かにすることことができた。しかし、電気化学的な要求は、これらの塩としての生成反応や塩の熱力学的性質ではなく、陰、陽の単極でのイオンの生成反応の尺度である単極電位やイオン活量のようなイオン個々の熱力学的性質に関する知識である。

このような、塩としての生成起電力を陰、陽イオンの生成反応に単極電位として割り振ろうとしたり、塩としての理想溶液からのずれを示す活量係数を構成イオンに割り振つたりすることは、物理的には意味のことである。しかし、その概念は、単極の反応を考えたり、相互に比較したりする上に非常に便利であるから、不完全さを承知の上で、実用上の便利さの故に広く用いられている。

溶融塩系で、これらをどのように定義して、便利につかつたらよいかという問題も、やつと最近になつて論議されるようになつてきた。ここでは、まず水溶液系では、どうなつてゐるかを概観し、つぎに溶融塩系について考察してみよう。

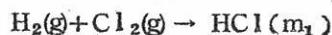
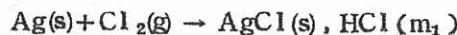
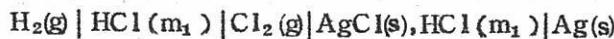
#### §3・1 水溶液系の単極電位とイオン活量

よく例に引かれる水素-塩化銀電池で説明すれば



ここで、 $E^0$  は  $a_{\text{HCl}} = 1$ 、 $p_{\text{H}_2} = 1$  の場合の値であり、溶液の濃度単位に mol/l

kg-H<sub>2</sub>O を採り、無限希釈溶液で活量係数が 1 になる定義で  $a_{\text{HCl}}$  を決めて、 $E^{\circ}$  が決定される。この電池は H<sub>2</sub> と AgCl(s) から Ag(s) と HCl(m<sub>1</sub>) の生成する反応で、溶融塩電池の分類では I.C. - 2 イオン移動をともなわないダニエル電池に入るものである。



$$\begin{aligned} E &= E_{\text{Ag}|\text{AgCl}(\text{s}), \text{Cl}}^{\circ} - E_{\text{H}_2|\text{HCl}|\text{Cl}_2}^{\circ} - (\text{RT}/\text{F}) \ln a_{\text{HCl}} \\ &= E^{\circ} - (\text{RT}/\text{F}) \ln a_{\text{HCl}} \end{aligned}$$

また、これを単極電位とイオン活量の概念をつかって表わせば、

$$\begin{aligned} E &= [E_{\text{Ag}|\text{AgCl}(\text{s}), \text{Cl}^-}^{\circ} - (\text{RT}/\text{F}) \ln a_{\text{Cl}^-}] - \\ &\quad [E_{\text{H}_2/\text{H}^+}^{\circ} + (\text{RT}/\text{F}) \ln a_{\text{H}^+} - (\text{RT}/2\text{F}) \ln p_{\text{H}_2}] \\ &= (E_{\text{Ag}/\text{AgCl}(\text{s}), \text{Cl}^-}^{\circ} - E_{\text{H}_2/\text{H}^+}^{\circ}) - \\ &\quad (\text{RT}/\text{F}) \ln a_{\text{HCl}} + (\text{RT}/2\text{F}) \ln p_{\text{H}_2} \end{aligned}$$

となる。 $E_{\text{H}_2/\text{H}^+}^{\circ} = \pm 0.000 \text{ V}$  と定義すれば、 $E_{\text{Ag}|\text{AgCl}(\text{s}), \text{Cl}}^{\circ}$  の単極電位は、測定値  $E$  と  $a_{\text{HCl}}$ ,  $p_{\text{H}_2}$  から決定することができる。このように、M/MX(s), X 型の単極電位は液間起電力を含まない電池の起電力と HX の活量の値から厳密に決定することができ、±1 mV の正確度で Ag, Pb, Hg などの系が決定されている。

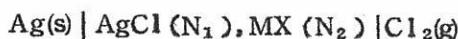
しかし、 $E^{\circ}$  は厳密に決定されていても、この値を示す電極、Ag/AgCl(s), Cl<sup>-</sup> ( $a_{\text{Cl}^-} = 1$ ) を具体的に考えようすれば、AgCl(飽和)に対し、これを入れる  $a_{\text{Cl}^-} = 1$  の溶液を考える必要があるために、イオン単独の活量に関して不確な部分が入る。これは、あくまで H<sub>2</sub> 電極と組んで  $E_{\text{Ag}|\text{AgCl}(\text{s}), \text{HCl}(a_{\text{HCl}}=1)|\text{H}_2}^{\circ}$  を考え、 $a_{\text{HCl}}$  として、 $a_{\text{Cl}^-}$  が表われるようにした場合だけが厳密で、単極電位として分けてしまうと、形式上厳密に分け得られても、 $a_{\text{Cl}^-} = 1$  という仮空の溶液中の単極電位を示すだけになる。Ag/AgCl(s), Cl<sup>-</sup> の単極電位は一般に

$$E = E_{\text{Ag}|\text{AgCl}(\text{s}), \text{Cl}^-}^{\circ} (a_{\text{Cl}^-} = 1) - (\text{RT}/\text{F}) \ln a_{\text{Cl}^-}$$

であり、任意の溶液中の値を知るためには  $E^\circ$  の外に  $\gamma_{Cl^-}$  の値を必要とする。 $\gamma_{HCl} = \gamma_{H^+} \cdot \gamma_{Cl^-}$  の関係から  $\gamma_{HCl}$  の実測値を  $\gamma_{H^+}$  と  $\gamma_{Cl^-}$  に割り振る方法には任意性があり、 $\gamma_{H^+} = \gamma_{Cl^-} = \gamma_{\pm HCl}$  と陰・陽イオンとも相等しいものと何のイオンに対しても割り振る方法と  $KCl$  だけ  $\gamma_{K^+} = \gamma_{Cl^-}$  とする方法などが行なわれている。さらに一般的に、 $M$  とそのイオン  $M^{n+}$  の単極電位を、水素電極基準で求める場合は



の電池であり、 $a_{H^+}$ 、 $a_{M^{n+}}$  を決定することおよび液間起電力を見積ることが必要で、厳密には決定できない。このような点から、水溶液の数多い電極系の中で ± 1 mV の確定で決定されているもの僅か 12、± 10 mV は 22 でその他の確度はさらに低い。また、± 1 mV の  $E^\circ$  でもこれを用いて具体的な溶液中の値を算出しようとすれば、イオンの活量係数の見積り方で任意性が入ってしまう。水溶液系では幸い希薄溶液は理想溶液に近づくので希薄溶液であれば取扱いは楽である。しかし、電解などの工学的な問題の論議に単極電位の数値をつかう場合には、溶液は濃厚なことが多く、イオン活量の見積りは非常に不確であり、したがつて、これらの数値を基にした論議がどこまで役立つか疑問である。溶融塩系の大部分の溶質と溶媒は希薄溶液にしても本質的に理想溶液とはならないので、さらに困難である。溶融塩系の単極電位は



に例をとれば、ある特定の  $Ag^+$  の状態に平衡する銀電極と、ある特定の状態の  $Cl^-$  と平衡する塩素電極の単極電位で形式的には表わすことができる。

### 3.2 溶融塩系のイオン活量

$MX_n$  塩の水溶液中のケミカルボテンシャルは陰・陽イオンのケミカルボテンシャルの和で、

$$\mu_{MX_n} = \mu_{M^{n+}} + n \mu_{X^-}$$

$MX_n$  の活量、 $M^{n+}$ 、 $X^-$  の活量との関係は、

$$\mu_{MX_n} = \mu_{MX_n}^0 + RT \ln a_{MX_n}$$

$$\mu_{M^{n+}}^0 = \mu_{M^{n+}}^0 + RT \ln a_{M^{n+}}$$

$$\mu_{X^-}^0 = \mu_{X^-}^0 + RT \ln a_{X^-}$$

である。 $MX_n, M^{n+}, X^-$  の溶液中の組成表示は、g・モル/kg-H<sub>2</sub>O, g・イオン/kg-H<sub>2</sub>Oを採用し、溶質が、 $MX_n$  だけでなく他の塩もとけていても、 $MX_n$ -H<sub>2</sub>Oだけの組成表示、 $M^{n+}$ イオンの組成表示も、他のイオンが存在しても、 $M^{n+}$ とH<sub>2</sub>Oだけの組成表示を採っている。活量係数は、理想溶液となる希薄溶液で、それぞれ1となるような基準状態の取り方である。溶融塩系でも $MX_n-NYm$ 中の $MX_n$ のケミカルボテンシャル、 $M^{n+}, X^-$ のケミカルボテンシャルおよびそれらの活量、活量係数については、水溶液と同様に形式的に扱われるが、

$$\mu_{MX_n}^0 = \mu_{MX_n}^0 + RT \ln a_{MX_n}$$

で、 $\mu_{MX_n}^0$ は純粋の $MX_n$ だけの溶融塩の場合の値で、水溶液の場合のように $a_{MX_n} = 1$ モル/kg-H<sub>2</sub>Oの値ではない。

$$\mu_{M^{n+}}^0 = \mu_{M^{n+}}^0 + RT \ln a_{M^{n+}}$$

で示されるイオンの標準ケミカルボテンシャルを示す $\mu_{M^{n+}}^0$ は純粋の $MX_n$ 溶融塩の中の値とすれば、 $MX_n, MYm, \dots$ とM塩でも陰イオンの種類でちがう $\mu_{M^{n+}}^0$ が独立にできてしまい、水溶液と様子がちがう。水溶液では、 $M^{n+}$ の相手の陰イオンが何であっても一義的に $\mu_{M^{n+}}^0$ を決めている。 $AgCl(N_1), MX(N_2)$  系を例にして、塩とイオンの濃度活量、活量係数の関係を示せば、

$$a_{AgCl} = N_{AgCl} \cdot f_{AgCl}$$

$$a_{AgCl} = a_{AgCl} \cdot a_{Cl^-}$$

$$N_{AgCl} = N_{AgCl} \cdot N_{Cl^-}$$

$$f_{AgCl} = f_{AgCl} \cdot f_{Cl^-}$$

で表わされ、 $AgCl$ の濃度、活量の単位はモル分率で、 $Ag^+, Cl^-$ の濃度、活量の単

位は

$$N_{Ag^+} = n_{Ag^+} / \sum \text{cation}$$

$$N_{Cl^-} = n_{Cl^-} / \sum \text{anion}$$

で表わされる cation および anion 分率をそれぞれ採ることにする。この場合、

$$a_{AgCl} = N_{AgCl} / f_{AgCl} = (N_{Ag^+} + N_{Cl^-}) / (f_{Ag^+} + f_{Cl^-})$$

で、 $N_{AgCl} = 1$  を標準状態として、 $f_{AgCl} = 1$  にとり、 $a_{AgCl} = 1$  とするので、この状態の  $N_{Ag^+}, N_{Cl^-}$  も 1 となり、 $f_{Ag^+}, f_{Cl^-}$  も 1 となる。これが、 $AgCl$  および  $AgCl$  中の  $Ag^+$  と  $Cl^-$  のイオンの基準状態となる。塩  $AgCl$  の基準状態は溶媒の種類に無関係に一義的に決まるが、イオンの方は  $AgCl$  中の  $Ag^+$  と  $Cl^-$  の基準状態として決められただけで、 $Ag^+$  は相手の  $Cl^-$ ,  $Cl^-$  は相手の  $Ag^+$  の制限をうけることが水溶液系とちがつている。したがつて、 $AgCl, AgBr, AgI \dots$  中の  $Ag^+$  のケミカルボテンシャルはそれぞれ、

$$\mu_{Ag^+}^{AgCl} = \mu_{Ag^+}^0 + RT \ln a_{Ag^+}$$

$$\mu_{Ag^+}^{AgBr} = \mu_{Ag^+}^0 + RT \ln a_{Ag^+}$$

$$\mu_{Ag^+}^{AgI} = \mu_{Ag^+}^0 + RT \ln a_{Ag^+}$$

となり、 $\mu_{Ag^+}^0$  は  $AgCl, AgBr, AgI, \dots$  のように陰イオンの種類でそれぞれ独立の値となる。これを統一的に定義するためには、 $Ag^+$  の基準状態を  $Ag^+$  だけが存在し、陰イオンはすべて取り除かれた溶融塩を仮想し、この状態にとる<sup>13)</sup>。こうすれば、

$$\begin{aligned} \mu_{Ag^+}^0 &= \mu_{Ag^+}^0 + W_{Ag-Cl}^+ \\ &= \mu_{Ag^+}^0 + RT \ln \gamma_{AgCl}^+ \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mu_{Ag^+}^0 &= \mu_{Ag^+}^0 + W_{Ag-Br}^+ \\ &= \mu_{Ag^+}^0 + RT \ln \gamma_{AgBr}^+ \end{aligned}$$

となり、 $\text{Cl}^-$ についても同様に

$$\begin{aligned}\mu^0 \text{AgCl}_{\text{Cl}^-} &= \mu^0 \text{Cl}^- + W_{\text{Ag}-\text{Cl}} \\ &= \mu^0 \text{Cl}^- + RT \ln \gamma_{\text{AgCl}}^-\end{aligned}$$

$$\mu^0 \text{AgCl} = (\mu^0 \text{Ag}^+ + \mu^0 \text{Cl}^-) + RT \ln \gamma_{\text{AgCl}}^+ \gamma_{\text{AgCl}}^-$$

となる。この基準状態の採り方に従えば水溶液、非水溶液、溶融塩系の如何を問わず、全部統一的に取り扱うことができる。しかし、実際にはこれが $\mu^0 \text{AgCl}$ ,  $\mu^0 \text{AgBr}$ ,  $\mu^0 \text{KCl}$ ,  $\mu^0 \text{KBr}$ ... の差を $W^+$ ,  $W^-$ あるいは $\gamma^+$ ,  $\gamma^-$ の形にして、矛盾のないように割り付ける作業を必要とするので、仲々困難である。

### SS 3・3 溶融塩系の単極電位

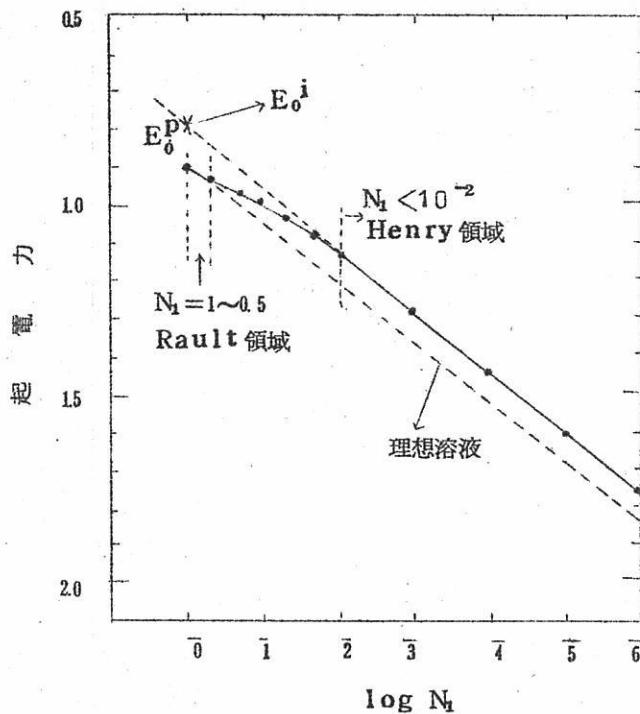
$M | MXn(N_1), NXm(N_2) | X_2$  型の  $NXm$  を溶媒、 $MXn$  を溶質とする溶融塩溶液中の  $MXn$  の生成電池、例えば、 $\text{Ag}(\text{s}) | \text{AgCl}(N_1), \text{KCl}(N_2) | \text{Cl}_2(\text{g})$  の起電力と  $MXn$  の濃度  $N_1$  との関係は Fig. 3・1 に示すようである。

横軸の  $N_1 = 1$ 、すなわち純粋の  $MXn$  の場合の起電力を  $E_p^0$  とすれば、希釈につれて、理想溶液であれば、横軸の  $\log N_1$  に対し直線的に起電力が変化する。希薄溶液中の  $MXn$  の活量係数が純塩を基準にして 1 より大きい場合、 $\text{AgCl} - [\text{LiCl}, \text{KCl}]$  系の  $\text{AgCl}$  では上方に凸でしばらくして、理想溶液の場合の直線に平行な直線、また希薄溶液の活量係数が 1 より小さい場合、 $\text{PbCl}_2 - [\text{KCl}, \text{LiCl}]$  系の  $\text{PbCl}_2$  の場合には、下方に凹で、しばらくして、やはり理想溶液の直線に平行な直線となる。この二つの直線部を外挿し、 $N_1 = 1$  の軸と交る点を  $E_i^0$  とする。一般に  $N_1 = 1 \sim 0.5$  位の間は

$$\begin{aligned}E &= E_p^0 + (RT/nF) \ln a_{\text{MCl}_n} \\ &= E_p^0 + (RT/nF) \ln N_{\text{MCl}_n}\end{aligned}$$

と、 $E_p^0$  と  $N_{\text{MCl}_n}$  で近似的に表わされ、この領域を Rault 領域とも名付けられている。<sup>14)</sup> また、 $N_1 < 10^{-2}$  では

$$E = E_i^0 + (RT/nF) \ln N_{\text{MCl}_n}$$



AgCl のモル分率

Fig. 3・1  $\text{Ag}|\text{AgCl}(N_1), [\text{LiCl}, \text{KCl}](N_2)\text{Cl}_2(\text{g})$   
電池の起電力と AgCl のモル分率との関係  
( $500^\circ\text{C}$ )  $N_1 < 10^{-2}$  は  $f_1$  からの計算値

で表わされ、この領域を Henry 領域とも名付けられている<sup>14)</sup>。この  $E_p^0$  と  $E_i^0$  は理想溶液、すなわち無限希釈溶液中の  $\text{MCl}_n$  の活量係数  $f_1$  が  $N_1 = 1$ 、すなわち純粋の  $\text{MCl}_n$  の溶融塩の場合の値、1 と相等しい場合には、同一であり、 $f_1$  が 1 より大きくなるいは小さくへだたる程その差異が大きい。一般に数 mV から数百 mV にもなる。この二つの標準生成電池の起電力、 $E_p^0$  と  $E_i^0$  をつかえば、活量係数の値なしで、溶液中での生成電池の起電力を略算することができる。すなわち、Rault 領域では  $E_p^0$  と  $N_1$  で Henry 領域では  $E_i^0$  と  $N_1$  で、中間領域は両者の計算値の中に入る値として見積る。

Fig. 3・1 のように全濃度範囲にわたって測定されているものは、活量係数も全域にわたって測定されているものであるから、上述の略算の要はない。一般には、電池構成の都

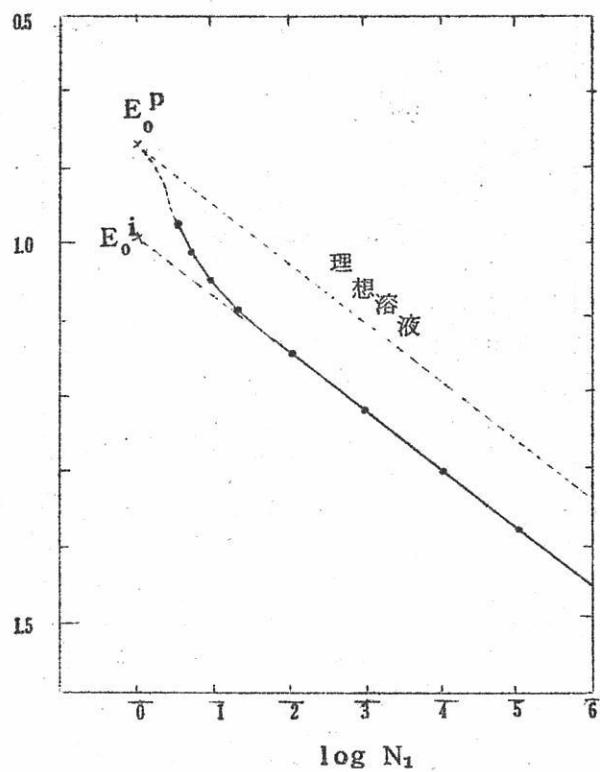


Fig. 3・2  $\text{Ni}(\text{s}) \mid \text{NiCl}_2(\text{N}_1), [\text{LiCl}, \text{KCl}](\text{N}_2) \mid \text{Cl}_2(\text{g})$  電池の起電力と  $\text{NiCl}_2$  のモル分率との  
関係 ( $500^\circ\text{C}$ )

$\text{N}_1 > 0.3$  は  $500^\circ\text{C}$  では固体のため実測不能。  
過冷した場合の計算値,  $\text{N}_1 < 10^{-1}$  は  $f_1$   
からの計算値

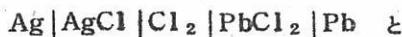
合で希薄溶液の測定だけが可能な Fig. 3・2 のような場合で、この場合の  $E_p^0$  は測熱値  
から計算で求めた値である。このような場合に上述の略算で見積る必要がある。

$E_p^0$  は一義的に決まる起電力であるが、 $E_p^0$  は溶媒  $NXm$  の種類で、同一の  $MXn$  でも  
ちがつた値となる。また、この起電力から  $M/MXn$  電極の単極電位を考えれば、Raoult  
領域では純  $MXn$  の中の  $X_2$  電極の電位に照合した  $M/MXn$  の電位となり、Henry

領域では、純溶媒 $NXm$ の中の $X_2$ 電極に照合した $M/MXn$ の電位を考えることができ。照合しているこの二つの $X_2$ 電極、例えば塩素電極は、 $Cl^-$ の濃度は変化することなく、つねに $NC1^- = 1$ であるが Rault 領域から Henry 領域で相手の陽イオンの種類が $M^{n+}$ から次第に $N^{m+}$ 例えば $Ag^+$ から $Li^+$ へと入れ替つていくので、この状態での $Cl^-$ のケミカルポテンシャルは必ずしも等しくはない。Fig. 3・3(A)のスケールは、これらの電位関係の概念図である。このように、起電力から電位へと考えを進めれば、まず電位の基準となる電極の問題と溶融塩のイオン活量とが問題となる。溶融塩系のこれらの問題点については統一的な論議もありされておらず、明確な規約もまだない。しかし、個々の研究者により、水溶液系の場合に似た規約を暗々の中に採用して、単極電位やイオン活量の概念をつかつたと同じ内容の論議の数々がみられる。これらをまとめて整理してみると(1)溶融塩系の本質上一成分系である点から溶質塩だけあるいは、この濃厚溶液を本質と考える方法(Rault 領域)、(2)水溶液の場合の方法が適用できるように、溶融塩の本質から離れて、溶媒塩で希釈された、比較的希薄溶液を取扱う方法(Henry 領域)である。

#### (1) 濃厚溶液系(Rault 領域)基準

塩化物溶融塩の場合では、電位基準として、 $NC1^- = 1$ の溶融塩の中での1気圧塩素電極電位を探る。 $NC1^- = 1$ であれば、 $Cl^-$ の相手の陽イオンは何であつても $Cl^-$ のケミカルポテンシャルには変化がないと規約する。この変化分はすべて、陽イオンの方のケミカルポテンシャルに割り当ててしまう。このようにすれば、生成電池の起電力に負の符号をつければ、金属電極の電位となる。Fig. 3・3(B)のスケールから明かなように、 $Ag|AgCl|Cl_2$ の起電力は $Ag/AgCl$ の電位、 $Pb|PbCl_2|Cl_2$ の起電力は $Pb/PbCl_2$ の電位で、 $Cl_2/AgCl$ も $Cl_2/PbCl_2$ も相等しいとする。この規約は



液間起電力のない

$Ag|AgCl;PbCl_2|Pb$  の起電力を相等しいとしていることであり、液間起電力に妨げられず上の生成電池の起電力の差から $Ag^+$ と $Pb^{++}$ のケミカルポテンシャルの差を求められるとしている。また、前述の Rault 領域から Henry 領域へと塩素電極電位が変化するとした Fig. 3・3(A)も、この規約では(C)のように一定の塩素

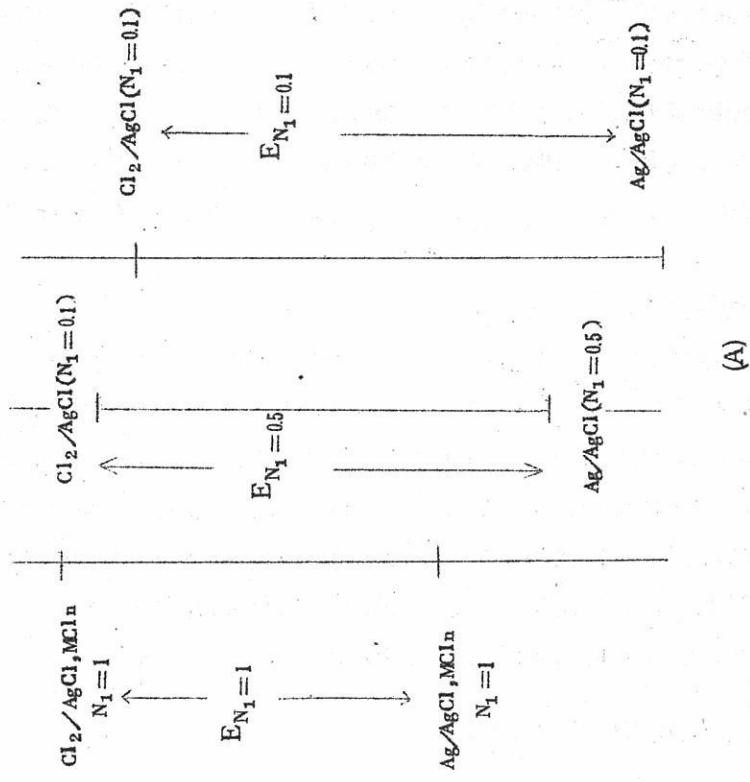


Fig. 3. 3(A) 溶融塩系単極電位の概念図

(A)

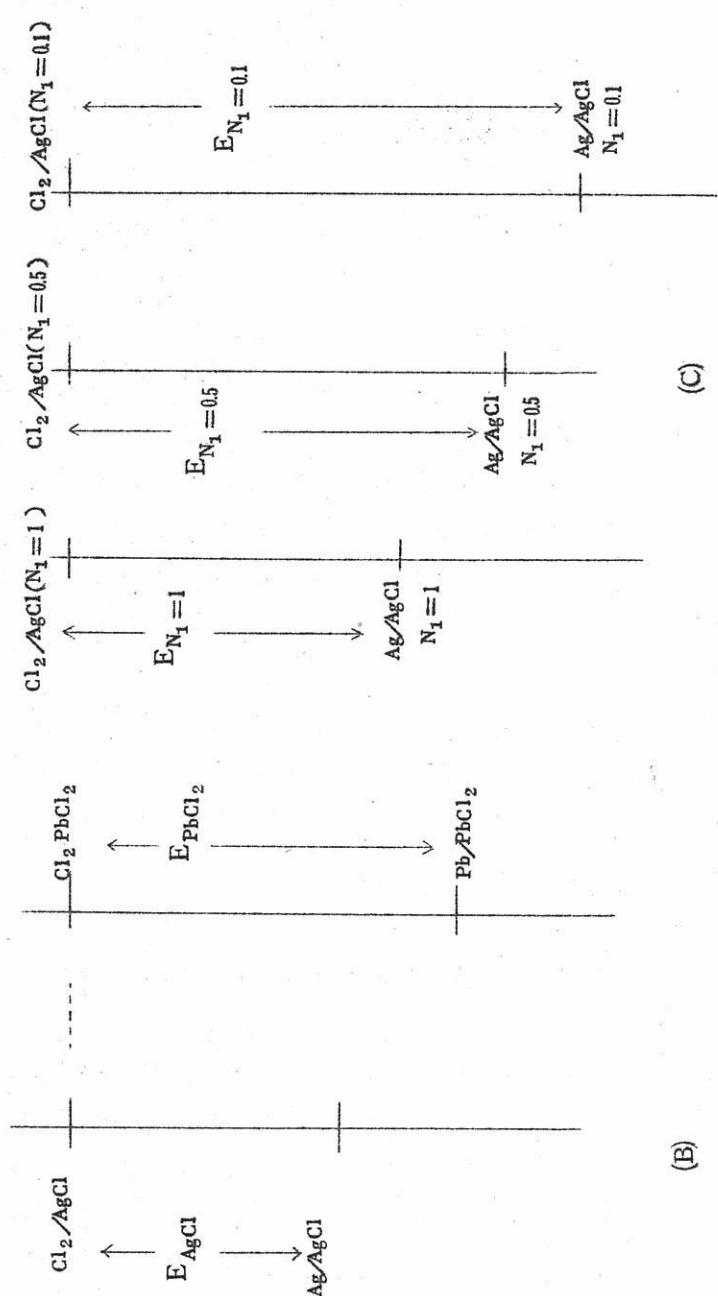


Fig. 3・3 溶融塩系単極電位の概念図 (B)(C)

電極電位で、単極電位を示していることになる。この規約を採用した単極電位を  $E_0^P$  で表わせば、

$$E^{pCl_2/Cl^-}(NCl^- = 1) = E_0^{pCl_2/Cl^-}(NCl^- = 1) + (RT/F) \ln a_{Ag} +$$

$$= E_0^{pCl_2/Cl^-}(NCl^- = 1) + (RT/F) \ln a_{AgCl}$$

となり、 $NCl^- = 1$  である限り  $a_{Ag} = a_{AgCl}$  となる。 $E_0$  は純  $AgCl(N_1 = 1)$  の場合の値であるから、実測できない系は、測熱値からの計算で求められ Hamer<sup>15)</sup> により 96 種の塩化物の値が常温から 1500°C まで求められている。濃厚溶液ではこれらの  $E_0$  とモル分率濃度  $N$  を活量  $a$  の代りにつかつて、単極電位を近似的に見積ることができる。このように濃厚溶液基準の規約は実測によらず、熱力学的計算だけで求められる利点があり、つきの(2)希薄溶液基準は必ず実測が必要であるので(1)が便利である。しかし、(1)は金属電極の電位といつても、水溶液とちがつて  $Ag/AgCl$  の電位で、一般的な  $Ag/Ag^+$  ではない。このため  $Ag/AgCl, Ag/AgBr, Ag/AgI \dots$  で  $N_{Ag^+} = 1$  の溶融塩でも陰イオンの種類で、それぞれ独立の  $E_0^P$  を決めなければならないし、電位基準の関係から、塩化物系を他の弗化物系などへ換算することに困難がある。しかし、この規約が最も広く用いられているようで、約束の内容を確めることもなく当然の自明のことのようつかわれている。

## (2) 希薄溶液系 (Henry 領域) 基準

水溶液系の単極電位の規約にしているもので最近になって便利さのため、これがつかわれだした。ある特定の溶媒、 $MCl$  系の溶液に例をとれば  $Ag|AgCl(N_1), MCl(N_2)|Cl_2$  の起電力は Fig. 3.1 のようになり希薄溶液では理想溶液と平行な  $\log N_1$  に対し電位が Nernst の傾斜を示す直線となる。理想溶液の直線より上方、貴な場合は、溶質塩、 $AgCl$  の溶液中の活量係数、 $f_1$  が 1 より大きい場合、下方、卑な場合は活量係数が 1 より小さい場合である。いずれも  $N_1 < 10^{-2}$  では、活量係数は一定値になり  $N_1 = 0$  の無限希釈溶液の値にはほぼ等しい。したがつて、起電力、 $E$  は

$$E = E_0^P + (RT/F) \ln a_{AgCl}$$

$$= E_0^P + (RT/F) \ln f_1 N_1$$

であり、 $N_1 = 10^{-2} \sim 0$  の範囲は  $f_1$  が  $N_1$  で変化しないほとんど  $N_1 = 0$  での値  $f_1$  に近い値であるから、

$N_1 = 10^{-2} \sim 0$  の範囲では

$$\begin{aligned} E &= E_0^P + (RT/F) \ln a_{\text{AgCl}} \\ &= E_0^P + (RT/F) \ln f_1 N_1 \\ &= [E_0^P + (RT/F) \ln f_1] + (RT/F) \ln N_1 \\ &= E_0^i + (RT/F) \ln N_1 \end{aligned}$$

となるので、 $E$  と  $\log N_1$  は直線で、これを外挿して  $N_1 = 1$  と交る点が  $E_0^i$  である。この場合の起電力に負の符号をつければ金属電極の単極電位となることは(1)と同様で、基準電極は 1 気圧塩素電極であり、 $\text{AgCl}(N_1 = 10^{-2} \sim 0)$ ,  $\text{MCl}(N_2 = 1)$  である純溶媒の中の塩素電極となり、(1)の場合のような  $\text{Cl}^- = 1$  であれば陽イオンは何になつても  $\text{Cl}^-$  のケミカルボテンシャルは相等しいと規約する必要はなくなる。したがつて、希薄溶液系に限ればこの定義が便利である。しかし、注意すべきいくつかの点がある。(1)  $E_0^i$  と  $N_1$  から  $E$  が求められるからといつて、ここに扱う濃度範囲が理想溶液というわけでは決してない。ただ、この範囲では活量係数が一定値を示すというだけである。したがつて、例えば  $\text{AgCl}, \text{MCl}$  溶液中の  $\text{AgCl}$  の  $E_0^i$  は溶媒  $\text{MCl}$  の種類で、それぞれ独立の値となる。溶媒が  $\text{LiCl}, \text{KCl}$  や  $[\text{LiCl}, \text{KCl}]$  では  $f_1$  が 1 よりずっと大きくなり、 $\text{NaCl}$  では反対に 1 より小さくなり、適当に  $\text{KCl}-\text{NaCl}$  を混ぜれば、丁度 1 となるよう変化し、決して希薄溶液は理想溶液ではない。 $E_0^i$  の値も  $E_0^P$  (これはただ一つの値) にくらべて、 $\text{LiCl}, \text{KCl}$  や  $[\text{LiCl}, \text{KCl}]$  では貴となり、 $\text{NaCl}$  では卑、 $\text{NaCl}-\text{KCl}$  系では  $E_0^i$  と  $E_0^P$  が相等しいというようになる。(2) このように、 $E_0^i$  は溶媒系に応じて、必ず実測して求めるもので、 $E_0^P$  のように熱力学的な計算だけでは求められない。(3) 測熱値もない新しい系について、希薄溶液の中での起電力の実測を行なつて、 $\log N_1$  のプロットをとり、Nernst の傾斜を確認して、外挿し  $N_1$  での値として  $E_0^i$  を求めて、これから生成の遊離エネルギー、温度係数からエントロピーなど算出することも最近行なわれているが、この場合は  $E_0^i$  であり、 $E_0^P$  ではないので、 $N_1 \rightarrow 1$  に外挿したとしても、純粋塩の熱力学的性質を求ることはできないので注意する必要がある。 $E_0^P$  と  $E_0^i$  は

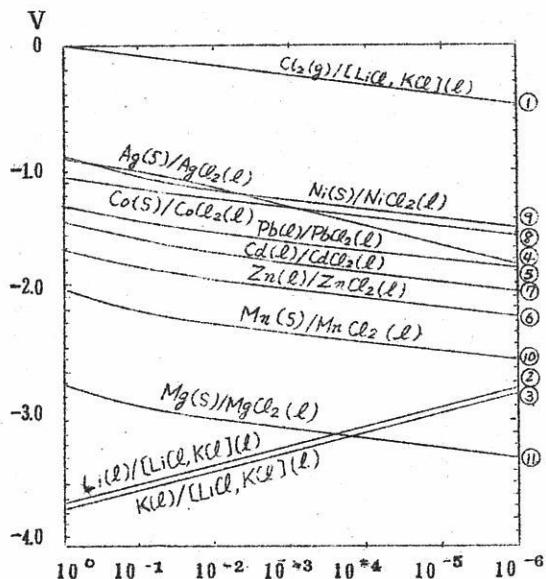
活量係数が 1 となる基準状態の採り方にちがいがあり、 $E_0^P$  は純粋塩、 $E_0^i$  はその塩が溶媒塩で無限に希釈された状態である。したがつて、 $E_0^i$  は溶媒の種類によりちがつた値となり、 $E_0^P$  はただ一つの値である。最近は  $400^\circ \sim 600^\circ\text{C}$  位の溶融塩溶媒、例えば  $[\text{LiCl}, \text{KCl}]$  にそれ自身では溶融塩とならない塩、 $\text{BeCl}_2, \text{GdCl}_3, \text{YCl}_3, \text{ZrCl}_4, \text{HfCl}_4, \text{LaCl}_3, \text{NdCl}_3$ などをわずかに溶かして生成電池の起電力測定を行なうことなどが行なわれている<sup>16)</sup>。これらの取扱いは  $E_0^i$  で行なうのが便利である。

以上、溶融塩系の単極電位やイオン活量の概念について説明したが、最初に述べたように、これらの概念は水溶液系でも厳密な物理的意味は認められてはおらず、ただ便利な操作上の意義の故によくつかわれているものである。単極の反応の考察には是非必要であるし、別々に  $n$  個の単極の反応の電位が決定されていれば  $n(n-1)$  個の両極反応の起電力がこれから求められる利点もある。単極電位とイオン活量を扱うためには、イオンの標準状態の採り方と塩の活量をそれを構成するイオンへ割り振る方法が問題点である。溶融塩系では、すでに述べたように、 $\text{Ag}^+$  に例をとれば(1)  $\text{Ag}^+$  だけで相手の陰イオンを除いた仮想上の溶融塩の状態(2)  $\text{AgCl}$  とか  $\text{AgBr} \dots \dots$  とかの純粋の銀塩の溶融塩をそれぞれ独立した標準状態とする(3)  $\text{Ag}^+$  をある溶媒で無限に希釈した状態、すなわち、 $\text{AgCl}$  でも  $\text{AgBr}$  でも  $\text{Cl}^-$  や  $\text{Br}^-$  は希薄なため影響はなく、ただ  $\text{Ag}^+$  と溶媒だけで決まる標準状態の三方法が考えられ、それに基づく活量係数や標準単極電位が決められる。この中で(1)は最も合理的で、ただ溶融塩系だけでなく、水溶液系も溶融塩の溶液系もすべて、この定義で統一的に表わされるが、実際の作業は容易ではないし、まだつかわれていない。(2)は濃厚な Rault 領域でよく用いられ、(3)は希薄な Henry 領域で用いられるが、溶媒の種類で標準単極電位の値が独立な値となる。これは水溶液系、非水溶液系の関係と全く同じである。これらの方法の外に最も実用性のある方法は、前述の方法がすべて単極電位の値を標準単極電位というように標準化しようとして困難に突き当つていることから、溶融塩系の便利な照合電極を一つ選び、これに照合した種々の単極電位を測定し、濃度と電位の関係を整理しておくに止めるやり方である。溶融塩の照合電極も系に応じて都合のよいものが開発されているので、適当なものに照合すればよい。しかし、この方法は各照合電極間の電位の換算もまだ不充分な状態であり発展させるのには限りがある。結局どうしても、前述のような標準単極電位とイオンの活量係数で整理しなくとも発展は望めないことになるので、(1), (2), (3) のどの規約を採用するか、あるいは、これ以外のものに

するか、併用するか、広く溶融塩関係の研究者の意見を総合し、最も便利で合理的な方向づけを行なう必要がある。

#### S 4 溶融塩系の電位平衡図の作製とその応用

溶融塩系でも水溶液と同じように単極電位とかイオン活量の概念がつかえるようになつたので、種々の単極の電極反応の平衡関係がこれから考察される。例えば、金属の種類と溶融塩の種類により、その金属がその溶融塩の中で受ける腐食反応の可能性についてとか、多種のイオンが存在する溶融塩溶液からの電着反応の平衡論的考察、合金の溶融塩中へのアノード溶解反応とかをこれらから平衡論的に検討することができる。この場合に、数多い系を一覧できる図で示すことが有用で、水溶液系では Pourbaix<sup>17)</sup>により行なわれた電位-pH 平衡図が、この方面の考察に有効に利用されている。溶融塩系では電位-濃度平衡図が利用される。Fig. 4・1 は前述の著者の測定結果を利用して、作製した



- ① ;  $\text{Cl}_2(\text{g})$  の分圧,  $p\text{Cl}_2$ , atm
- ② ;  $\text{Li}(\text{l})$  の活量,  $a\text{Li}(\text{l})$ , 分率
- ③ ;  $\text{K}(\text{l})$  の活量,  $a\text{K}(\text{l})$ , 分率
- ④~⑪ ;  $\text{MCl}_{\text{n}}(\text{l})$  の濃度,  $N_{\text{MCl}_{\text{n}}(\text{l})}$ , モル分率

Fig. 4・1 [LiCl(43.9wt%), KCl] 系融解塩中の電位-濃度関係図 (500°C)

[LiCl, KCl] 溶媒系溶融塩の電位-濃度平衡図である<sup>18)</sup>。①と②の間が[LiCl, KCl] 溶媒がアノード的にもカソード的にも分解されない安定域である。④～⑪の各金属の電位を示す曲線は、 $10^{-2}$  モル分率以下すべて  $\log N_1$  に対し直線になっており、この領域では  $f_i$  のほぼ一定の活量係数を示すことを表わしている。 $N_1 = 1$  の縦軸の値は  $E_0^P$  であり、前述の直線部を外挿した縦軸の値は  $E_0^i$  で一致しない。これらの曲線から各種の金属とそのイオン、溶媒のイオン相互の平衡関係を一見して理解することができる。この平衡図は扱っている全濃度範囲の濃度  $N_1$  とその活量  $a_1$  との関係が測定されなければつくることはできないし、水溶液系のように  $N_1 < 10^{-2}$  なら  $a_1 = N_1$  とすることは溶融塩系ではできないということもすでに度々指摘した通りである。したがつて、溶媒系を指定しないで一般性をもたせるために横軸を Fig. 4・1 が濃度であるのを活量にして目盛る平衡図が Littlewood<sup>19)</sup> によってつくられている。Fig. 4・2 はその一例で Scale A の左半分は  $M^{n+}$  の活量で目盛られている。したがつて、溶媒系がい

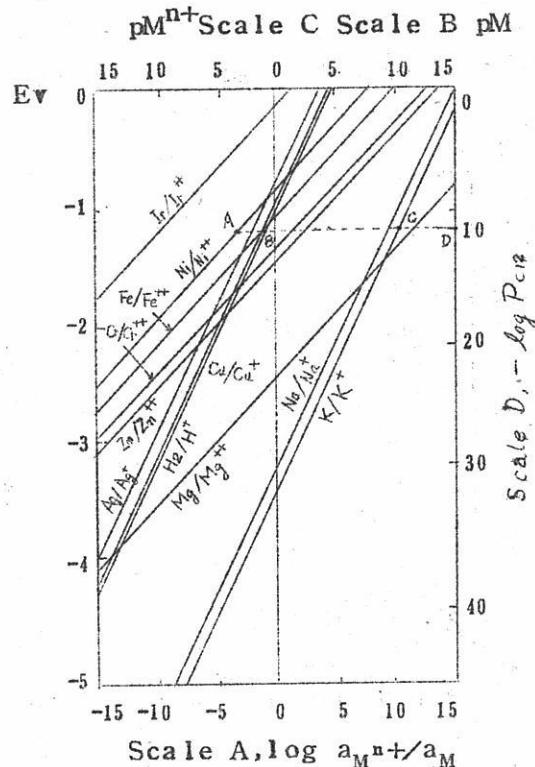


Fig. 4・2 塩化物溶融塩の中の平衡図 (800 °C)

いろいろ変わつても一般性があり、ただその場合の溶媒系での活量係数  $f_1$  を補正し、濃度に換算すればよい。

一般に、ある金属Mを溶融塩の中につけた場合に、その金属が示す電位を自然電極電位あるいは腐食電位とよび、ある一つの平衡反応に対応する平衡電位は特殊な場合である。この腐食電位は金属とその表面付近の  $M^{n+}$  との平衡電位のほか溶融塩の中に含まれているいろいろなイオン種、元素間の酸化還元反応によつて示される酸化還元電位を含む複雑な混成電位である。この混成電位を解明することは、この電位を金属上に現わしている腐食反応を解明することである。Fig. 4・2 は平衡論的にこれらを示している。Scale Dは縦軸の電位に相当する値に金属の電位を保つた場合の  $a_{Cl^-} = 1$  の溶融塩の中の塩素電極の塩素ガスの分圧、 $p_{Cl_2}$  を示している。 $p_{Cl_2} = 10^{-6}$  以下であれば、分解しないと考えてよいので、これに対応する電位より卑であれば、溶融塩はアノード的に安定である。Scale A は各種の電極系の  $\log(a_{M^{n+}}/a_M)$  とその電位を示している。Scale C は金属の活量、 $a_M$  が 1 の場合の  $a_{M^{n+}}$  と電位との関係で、Scale B はイオン活量、 $a_{M^{n+}} = 1$  の場合の金属の活量、 $a_M$  と電位の関係を示している。縦の二等分線との交点は各電極系の標準単極電位  $E^{\circ}_0$  であり、水溶液系の場合と同様に貴なものほど安定で、卑なものほど不安定である。また、ある金属に限つて考えれば、卑な自然電極電位を示している状態ほど、金属の表面で平衡しているもの金属イオンの濃度は小さいと考えられ、小さい腐食電流が流れているものと考えて、その金属は腐食傾向の小さい環境にあると推察する。

塩化カリウムの溶融塩の中に金属Mを入れた場合に現われる自然電極電位はこの(1)  $M/M^{n+}$  で示されるネルンスト電位のほかに、M金属上での各種の酸化還元反応による酸化還元電位(2)、 $Cl_2/Cl^-$  電位(3)  $K/K^+$  電位、不純物として水分や酸化物が溶融塩の中に存在すれば(4)  $H_2/H^+$  電位(5)  $O_2/O^-$  電位が現われる可能性があり、これらの(1)～(5)の混成電位が金属Mの溶融塩の中での自然電極電位である。(1)のネルンスト電位は Scale A, B, C が示し(2)の塩素電極電位は溶融塩の平衡にある塩素ガスの分圧に対し Scale D で示される。(3)のカリウム電極電位は  $a_K^{n+} = 1$  の場合であれば、Scale B で示される。この  $a_K$  は溶融塩の中の不純物としての水分や雰囲気の酸素で影響される。(4)の水素電極電位は溶融塩の中に HCl として存在するものと考えて求めたものであり、(5)の酸素電極電位は酸化物の塩化物溶融塩の中の溶解度の関係から Littlewood<sup>20)</sup> により求められている。つぎに 800°C でのニッケルを例にして、この平衡図から、そ

の腐食傾向を考察してみよう。1気圧塩素電位を基準にして、ニッケルは-0.875Vより貴な電位では安定に存在し得ない。この電位で  $Ni^{++}$  の活量は1となるためである。また、 $Ni^{++}$  を全く含まないKClの溶融塩の中にNiが浸けられている場合は、Bulkの  $a_{Ni^{++}} = 0$  であるから、ニッケルのネルンスト電位は非常に卑になるはずである。しかし、腐食反応でニッケル表面に定常的に存在する  $a_{Ni^{++}}$  に対応した腐食電位を示す。したがつて、この電位が卑であればあるほど腐食傾向は小さい環境におかれていると推定され、 $a_{Ni^{++}} = 10^{-6}$  イオン分率以下であれば、ニッケルは全く腐食されない状態におかれていると考えられ、これを *immunity*（腐食を免がれている）とよぶ。この状態は、ニッケルの電位が-1.5Vより卑になっている状態で、この-1.5Vをニッケルの完全防食電位と考える。しかし、実際にはニッケルはこれより貴な自然電極電位-1.2Vを示したとすれば、これはニッケル表面の酸化還元系によるためである。Fig. 4・2 の Ni/Ni<sup>++</sup> 線上のA点はニッケルの-1.2Vに対応するネルンスト電位を示し、この状態では、ニッケルはその表面で  $10^{-3}$  イオン分率の  $Ni^{++}$  と平衡している。溶融塩中のBulkの  $a_{Ni^{++}}$  がこれより小さい場合は、その表面の  $Ni^{++}$  は拡散その他で液の内部へと移動し、ニッケル表面での腐食反応は進行していく。また、この状態での酸化還元系を考察するためには、A点から横軸に平行線を引き、H<sub>2</sub>/H<sup>+</sup>系との交点をB、K/K<sup>+</sup>系との交点をC、Scale Dとの交点をDとすれば、これらの交点から平衡論的な考察ができる。逆にいえば、B、C、D点のどれかの酸化還元系の存在が原因となり、溶融塩中のニッケルは-1.2Vの自然電極電位を示したのである。B点は溶融塩の中に不純物として含まれている水分からの水素イオンが  $a_{H^+} = 10^{-0.6}$  イオン分率ある場合に対応する水素電極電位で、C点は  $a_K = 10^{-0.5}$  に対応するカリウム電極電位で、 $Ni + 2K^+ \rightarrow Ni^{++} + 2K$  の置換反応の限界を示している。D点は  $10^{-11} atm$  の塩素ガスの分圧と平衡する塩素電極電位である。これらのB、C、D点で示される酸化還元系のどれか一つがあればニッケルの腐食電位は-1.2Vとなり、表面にはつねに  $10^{-3}$  イオン分率の  $a_{Ni^{++}}$  が存在するような状態を維持するニッケルの腐食溶解がおこるものと推定される。

Scale AのM<sup>n+</sup>の活量を分析濃度、N<sub>1</sub>モル分率に換算するためには、希薄溶液までの活量係数を必要とし、KCl、NaCl、KCl-NaCl、あるいはLiCl-KClの各溶媒の腐食反応に応じ、実測した値を用いる必要がある。水溶液系のように希薄溶液で  $a = N$  とはならない。

## §5 溶融塩系の分極特性の測定

溶融塩系の分極特性の測定は水溶液と同様な方法で、種々の目的の研究が行なわれている。本報告では、著者が行なっている二つの研究を紹介したい。

- (1) Linear chronoamperometry<sup>21)</sup> (chronoamperometry with linearly varying potential) による金属の分極特性の迅速測法
- (2) 間接法によるアルミニウム電解アノード電極反応の測定

### §5・1 金属の分極特性の測定

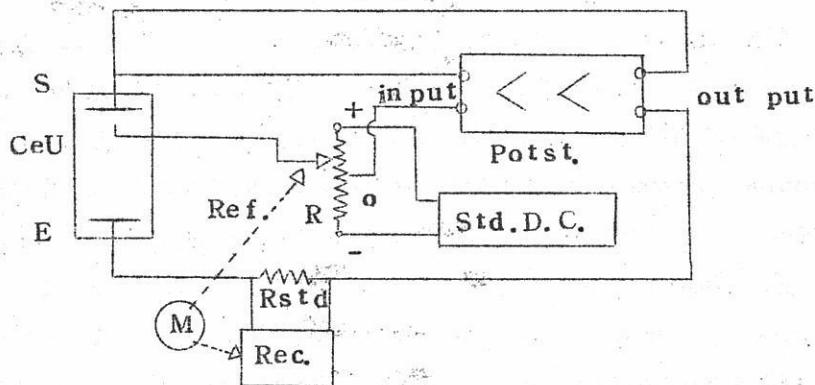
分極特性としては、電流一電位曲線を求めるのであるが、水溶液系とちがつて、電極の表面状態、溶融塩の組成なども刻々変化していくので迅速な測定が要望され、これが再現性のよい測定を行なう一つである。温度が高いため、溶融塩系の電極反応や拡散などが平衡になるに要する時間も水溶液系よりずっとみじかいので、この点も溶融塩系分極特性の測定に迅速法を適用するに好都合である。方法は Fig. 5・1 のブロック線図に示されるように、ポテンショスタットで定電位電解を行ない、その電位と電流の関係を求める常法であり、定電位の電位設定を時間に対し直線状に行なつて測定し、電流一時間曲線すなわち chronoamperometry により電位一電流関係を求める方法である。電位設定器は 10 回転ヘリポット（東芝ベックマン（株）製、AmCT 型）で中間タップ付である。スライダーとこの中間タップの間に ±3 V (10 回転) が発生するようにヘリポットには定電圧電源から 6 V が加えられている。これにより、試験電極の電位を照合電極に対し -3 V から +3 V までカソードからアノードになるまでの電位設定が行なえる。このヘリポットを毎分 1 回転の同期電動機で回転させるので  $0.6 \text{ V} \cdot \text{min}^{-1}$  の走査速度となつていて。この電位設定に応じ、試験電極が定電位になるようにアノードあるいはカソード方向の電流を流す定電位装置は自家製の出力電圧 15 V、出力最大電流 0.5 A、応答 0.1 秒、定電位精度 ±5 mV の性能のものである。この linear chronoamperometry では、金属イオンの電着などの拡散電流には極大が現われ、その値を  $i_m$  とすれば

$$i_m = k S n^{\frac{3}{2}} D_0^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}} C_s$$

に従うとされている<sup>21)</sup>。S は電極の面積  $\text{cm}^2$ 、n は電子数、 $D_0$  は拡散恒数  $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ 、

$v$ は電位走査速度,  $v \cdot \text{Sec}^{-1}$ ,  $C_s$ は濃度,  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $k$ は常数である。 $i_m$ は走査速度  $v^2$  で変化することになる。一般に  $v$  は  $0.1 \sim 2 \text{ v} \cdot \text{min}^{-1}$  がよいとされているが, 本測定では  $0.6 \text{ v} \cdot \text{min}^{-1}$  を採用した。定電位走査下の電流一時間曲線は記録計(EPR - 2 T, 東亜電波(株)製)で記録紙速度  $60 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$  で測定する。したがつて時間軸  $10 \text{ mm}$  が電位の  $1.00 \text{ mV}$  相当となっている。この記録計はフルスケール  $0.3 \text{ 秒以下}$  の速い応答を示し, この程度の走査速度ではポテンショスタットも記録計も充分に速い応答を示し, 正確な電流一電位曲線がえられることが保証される。

現在, この装置で [LiCl, KCl] (共晶) 溶融塩中の Pt, Au, Ni, Cu, W, Mo, Al 等の分極特性を測定中であり, 溶融塩に  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KHSO}_4$ ,  $\text{KOH}$ などを少量添加した場合の特性の変化など追求中である。Fig. 5・2 には代表的な例を示した。



|     |      |           |             |
|-----|------|-----------|-------------|
| S   | 試験電極 | potst.    | ポテンショスタット   |
| E   | 対 極  | Std. D.C. | 安定化直流電源 6 V |
| Ref | 照合電極 | R         | 10 回転ヘリポット  |
|     |      | R std     | 標準抵抗        |
|     |      | Rec       | 記録計         |
| M   |      |           | 同期電動機       |

Fig. 5・1 linear chronoamperometry

ブロック線図

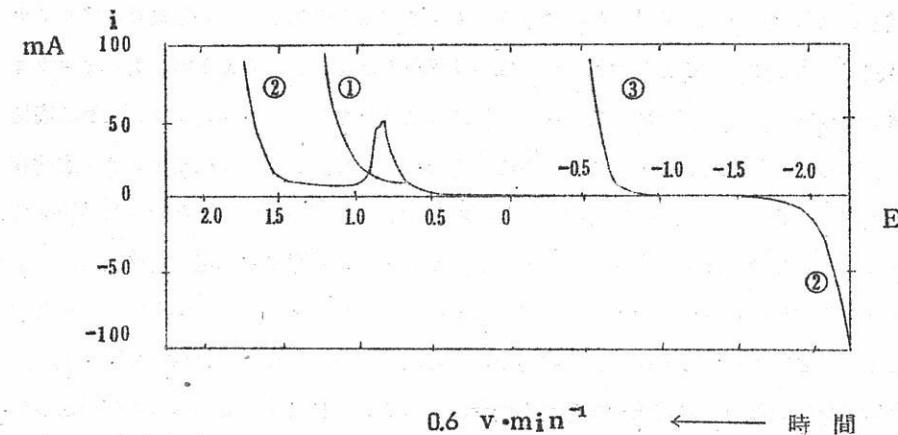


Fig. 5-2 [LiCl-KCl] 溶融塩中の黒鉛①、白金②、  
アルミニウム③の linear chrono-  
amperometry 500°C

500°Cの[LiCl-KCl](共晶)溶融塩の中の分極特性で、照合電極はAg(s)/AgCl(0.1モル分率), [LiCl-KCl](共晶)である。Fig. 5-2 の曲線①は黒鉛の結果でアノード方向で塩素の発生を示している。曲線②は白金であり、カソード方向はアルカリ金属の析出、アノード方向は一旦は溶解し、つぎに溶解が抑えられて、塩素発生となっている。曲線③はアルミニウムでアノード溶解を示している。これらの基本的曲線は前記溶融塩の添加物で非常に変化するが、これは別の機会にゆずる。

### §5-2 アルミニウム電解アノード電極反応

現在、工業的に行なわれているアルミニウム電解のアノード反応の基礎的研究の一部として行なつたもので、黒鉛およびセ式電極の過電圧を求めようとして行なつたものである。<sup>22)23)</sup> 工業的な電解の実用電流密度は  $1\text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  近くになるのでこの位の高電流密度までの測定を行なつた。この問題にはすでに数々の研究があり、最近では Welch<sup>24)</sup> らの報告がみられる。著者の方法はアルミニウムの照合電極を浴中に構成して、アノードの電解中の電位を測定する方式で、氷晶石、アルミナ(飽和)の系で行なつた。Welchは黒鉛を

電極とした $\text{CO}_2 + \text{CO}$  電極を浴中に構成して、これに照合した。この方式ではアルミニウムの濃度を自由に変えることができるが取扱いは簡単ではない。このように、アルミニウム電解での測定に照合電極を用いて行なつた例は、まだあまりみられない。Welchは直接法で測定しており、著者もはじめは直接法<sup>22)</sup>で行なつた。しかし、直接法では、水溶液系の測定のようなLuggin細管の尖端を試験電極表面に軽くつけるなどの巧な方法は溶融塩ではとれないのと、 $1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  というような高電流密度まで測定する必要があり、この部分の結果に注目しているので、どうしても不確であるという結論になつた。したがつて、間接法でやり直してみた。溶融塩系に間接法を利用することはDrossbach以来、照合電極を用いないで過電圧を測定する場合に、あるいは図2・2で述べた可逆電池の

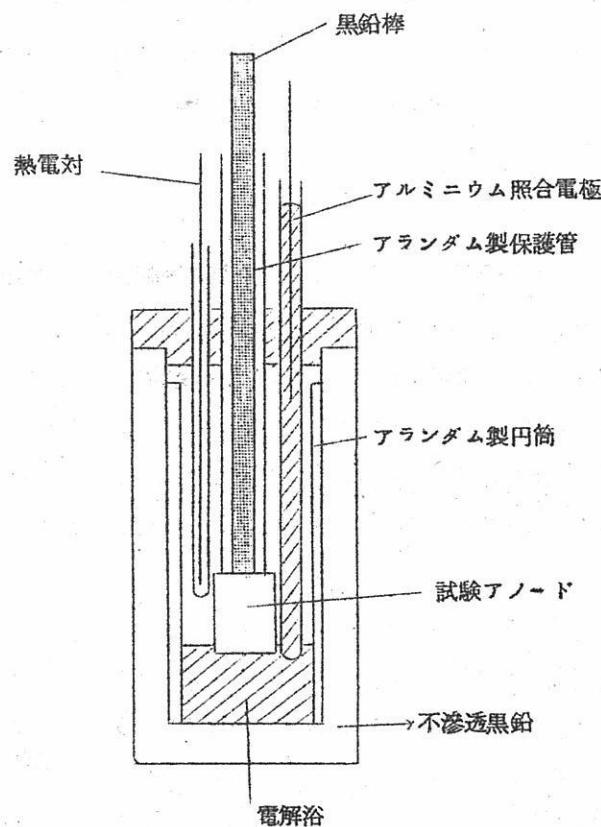
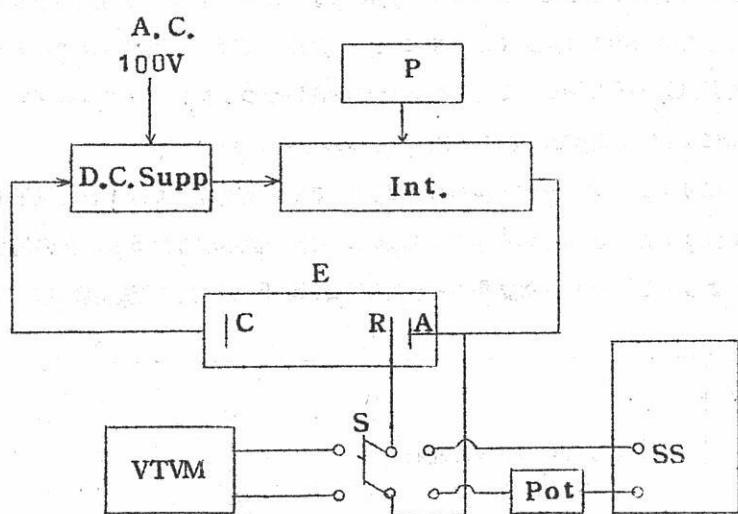


Fig. 5・3 アルミニウム電解アノード電極反応測定槽

起電力を分極法で求める場合に利用され、最近、林、石田<sup>25)</sup>により、アルミニウムの低温溶融塩電解の過電圧測定にも応用されている。著者の測定法は Fig. 5・3 に示す測定槽を用い Fig. 5・4 のブロック線図の装置で行なつている。

パルス発生器で繰返し 50~ 毎に 1~15  $\mu\text{s}$  の矩形波パルスを出し、これで電解電流のスイッチングを行なう。電解電流は規定の電流密度まで試験アノードに流せば数 A となるので、高周波電力用シリコントランジスター 2SC42(ソニー)を 2 石並列にし、これを油冷状態で動作させて、スイッチングした。5 A での遮断特性は立下り時間で 0.6~



|           |         |                 |              |
|-----------|---------|-----------------|--------------|
| D.C. Supp | シリコン整流器 | SS              | シンクロスコープ     |
| P         | パルス発生器  | SS-5302 (岩崎通信機) |              |
| Int.      | インタラプター | S               | 切替スイッチ       |
| E         | 電解槽     | Pot             | 電位差計         |
| A         | 試験電極    | VTVM            | 真空管電圧計       |
| R         | 照合電極    |                 | PM-20 (東亜電波) |
| C         | 対 極     |                 |              |

Fig. 5・4 間接法ブロック線図

$1 \mu\text{s}$  である。

このような 50~毎に  $15 \mu\text{s}$  off となる、ほとんど  $9.9\%$  の直流電解を行ない、off 時にアノードの電位をアルミニウム照合電極に対して測定する。この電位測定は、シンクロスコープ、SS-5302(岩崎通信(株)製)で行なつてある。はじめは、直接法で電解中(ON)の電位を測定しておき、シンクロスコープで off の場合の IR 降下その他を垂直軸増巾器を AC にして測定し、直接法の値からこれを除いて真の活性化過電圧とした。しかし、この方法は(1)高電流密度では直接法の値がガスの発生、気泡の脱着などでふらつき、この値をもとに差引くのでは確かでないこと(2)IR 分が大きくなると、垂直軸増巾器のゲインを低下させて、プラウン管内に収まるようにするので精度が下ることなどの欠点が認められたので、最近ではすでに水野、外島、安岡、市川が行なつたように、垂直軸増巾器を D.C. ~  $50 \text{ MC}$  にし、電位差計で補償しつつ、シンクロスコープを示零器として、直接に off の状態でのアノード電位を読みとるようにした。

電解槽リードにリアクタンス分が多少あり、電解電流の遮断が立下りは  $1 \mu\text{s}$  以下であつても約  $2 \mu\text{s}$  位まで振動がみられるので、間接法の電位の読み取りは  $3 \mu\text{s}$  後の値をとつてある。このようにして得られた結果の一例を Fig. 5-5 に示す。電流密度が大きくな

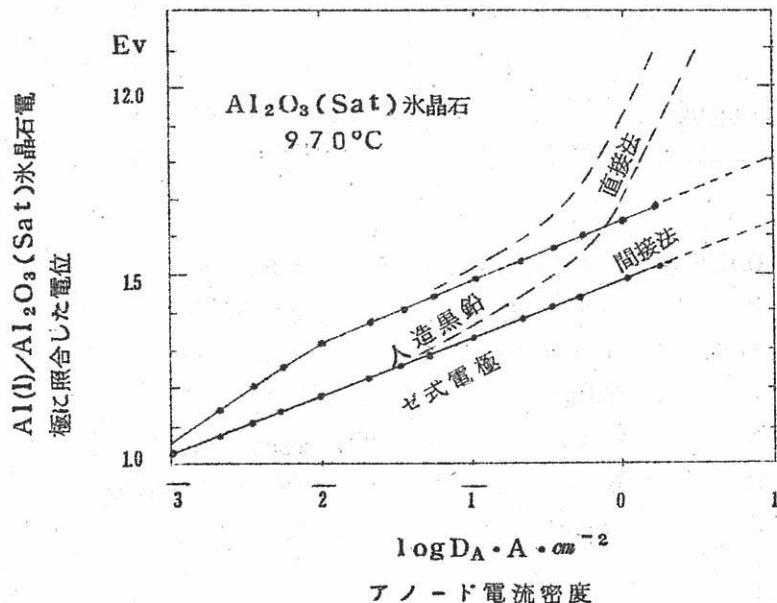


Fig. 5-5 ゼ式電極、人造黒鉛電極の分極特性、間接法、直接法

ると直接法の値は急に立ち上り出すことが明かである。Welchの値も注意して測定してはいるが直接法のため，Tafelの傾斜が大きくなっている。このような場合に間接法は有効である。

## 第6 おわりに

以上で、著者が数年来やりかけてきた溶融塩電気化学の基礎となる研究のあらましを報告した。おもに、溶融塩系の起電力とか電位とか分極とかの狭い問題の一部をやりかけただけで、とくに後半の現在行ないつつある部分の説明は不充分であるが、これは近く別の形で報告したい。本報告で扱っている溶融塩の研究はその対象と扱い方が物理化学者の興味を引くような溶融塩の本質に触れるものではなく、むしろ、実際の電解とか溶融の中での金属の腐食や溶融塩燃料電池の電極反応とかの工学的興味につながる基礎研究のつもりで行なつているものである。しかし、どつちつかずであつたり、狙いがはずれていったり、誤りも多々あることと思われる所以御教示、御叱正を心からお願いする。

本研究は横浜国立大学工学部電気化学科で行なわれたもので、友成教授、友成研究室員の皆様の御指導、御協力に心から感謝する。

また、終始かわらぬ御指導をいただいた東京工業大学、杉野教授、舟木教授、水野教授、今は亡き小島教授に厚く感謝を捧げる。

本研究の一部は大阪大学・石野教授を代表者とする文部省総合研究「溶融塩の物性測定に関する研究」の一部として行なわれたもので石野委員長をはじめ溶融塩委員会の皆様の御指導に深く感謝する。

## 文 献

- 1) R. W. Laity; Reference Electrode, Chap. 12, Academic Press (New York) 1961
- 2) 高橋正雄; 電気化学, 25, 432 (1957)
- 3) C. Wagner, A. Werner; J. Electrochem. Soc., 110, 327 (1963)
- 4) A. F. Wilde, R. L. Seifert; J. Electrochem. Soc., 108, 1059 (1961)
- 5) 高橋正雄; 電気化学, 25, 481 (1957)
- 6) 同上; 同上, 28, 313 (1960)
- 7) 同上; 同上, 28, 577 (1960)
- 8) 同上; 同上, 28, 656 (1960)
- 9) 同上; 同上, 28, 660 (1960)
- 10) 同上; 同上, 29, 15 (1961)
- 11) 同上; 同上, 29, 90 (1961)
- 12) R. H. Fowler, E. A. Guggenheim; "Statistical Thermodynamics", p. 357, University Press (Cambridge), 1939
- 13) 坂井 渡; 電気化学, 30, 632 (1962)
- 14) 吉沢四郎, 端野朝康 "溶融塩物性表", p. 565 (1963)
- 15) W. J. Hamer, S. Malmberg, B. Rubin; J. Electrochem. Soc., 106, 714 (1959)
- 16) L. Yang, R. G. Hudson; Trans. A. I. M. E. 215, 589 (1959)
- 17) M. J. N. Fourbaix "Thermodynamics of Dilute Aqueous Solutions, (London) 1949
- 18) 高橋正雄; 電気化学, 28, 607 (1960)
- 19) R. Littlewood, E. J. Argent; Electrochimica Acta, 4, 114 (1961)
- 20) R. Littlewood; J. Electrochem. Soc., 109, 525 (1962)

- 21) G. Charlot, J. B. Lambling, B. Tremillon; "Electrochemical Reactions", Elsevier Pub. Co., 1962, p. 310
- 22) 高橋正雄, 天田祐治, 織戸 茂; 溶融塩, 4, 421 (1961)
- 23) 高橋正雄, 天田祐治, 木崎明彦; 溶融塩, 5, 763 (1962)
- 24) B. J. Welch, N. E. Richards; A. I. M. E. International Symposium on the Extractive Metallurgy of Sluminum, New York, Feb. 18-22, 1962
- 25) 林 忠夫, 吉田 誠, 石田武男; 溶融塩, 6, 355 (1963)

and the first time I have seen it.

It is a very large tree, and has a

large trunk, and a large canopy,

and it is a very tall tree, and

it is a very old tree, and it is

very large tree, and it is very

old tree, and it is very large

tree, and it is very old tree,

and it is very large tree, and

it is very old tree, and it is

very large tree, and it is very

old tree, and it is very large

tree, and it is very old tree,

and it is very large tree, and

it is very old tree, and it is

very large tree, and it is very

old tree, and it is very large

tree, and it is very old tree,

and it is very large tree, and

it is very old tree, and it is

very large tree, and it is very

old tree, and it is very large

tree, and it is very old tree,

and it is very large tree, and

it is very old tree, and it is

very large tree, and it is very

old tree, and it is very large

## 文 献 紹 介

NaCl - CaCl<sub>2</sub>系溶融塩の熱力学的性質の研究 ..... 647  
塙ひ等不・塙ひ等

(京大工) 渡辺信淳, 金谷泰宏 訳

802.4x01.8005

2000.0.201.8005

塙ひ等不・塙ひ等

NaCl, KC1, NaCl - CaCl<sub>2</sub> 及び NaCl - BaCl<sub>2</sub> - CaCl<sub>2</sub>

電解質中の陽極限界電流密度 ..... 658

(京大工) 渡辺信淳, 金谷泰宏 訳

802.4x01.8005

2000.0.201.8005

塙ひ等不・塙ひ等

2000.0.201.8005

塙ひ等不・塙ひ等

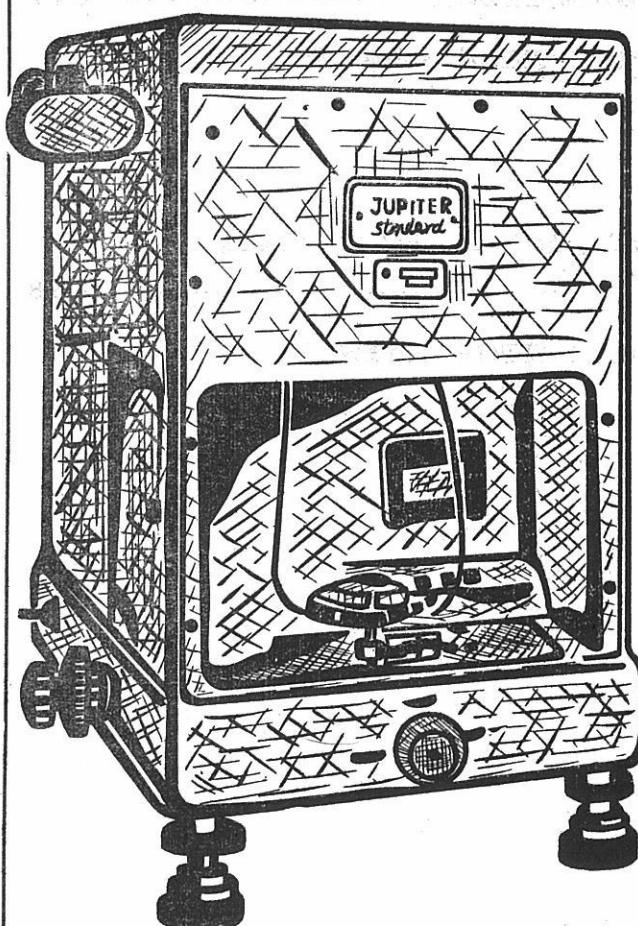
2000.0.201.8005

文 献 紹 介

既に数百台の納入実績をもつ

## 直示天秤ジュピター

### 等ひ型・不等ひ型



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

### —其の他営業品目—

自動化学天秤ジュピターオートマット・天秤型高温粘度計

投影化学天秤DP-1型・微量天秤UDP-2R型

株式会社 **長計量器製作所**

京都市上京区西洞院通上長者町下ル

電話 (44) 4463 (45) 4401

# "NaCl-CaCl<sub>2</sub>系溶融塩の熱力学的性質の研究"

M.F.Lantratov, T.N.Shevlyakova,

Zhur.Priklad.Khim.35 No.9 1964~1971(1962)

NaCl-CaCl<sub>2</sub>系溶融塩の熱力学的性質の研究は、理論的にも実際的にも興味あるものである。なぜならNaCl-CaCl<sub>2</sub>二成分系は金属Naの製造工業において使用されているからである〔1〕。

NaCl-CaCl<sub>2</sub>系溶融塩の熱力学的性質はつきの化学電池の起電力の値から計算される:(Fe)Na|NaCl(a<sub>1</sub>, N<sub>1</sub>) + CaCl<sub>2</sub>(a<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>)|Cl<sub>2</sub>(黒鉛)ここにa<sub>1</sub>とa<sub>2</sub>, N<sub>1</sub>とN<sub>2</sub>はそれぞれ成分の活量及びモル分率である。

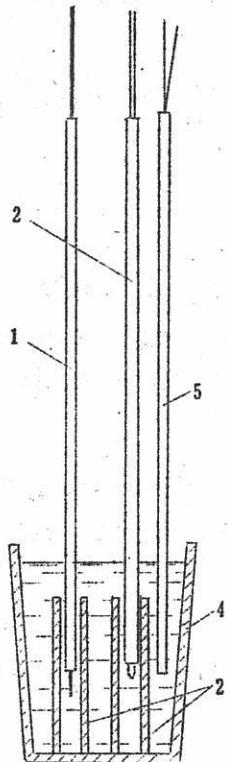
NaCl-CaCl<sub>2</sub>系の微分的及び積分的特性値の計算に利用される基本的な熱力学的関係は、前報〔2〕において述べられている。この際標準状態としては当該温度における純粋成分の状態をとつた。

## 実験の部

NaCl又はNaCl-CaCl<sub>2</sub>混合物の分解電圧測定用の槽をFig. 1に示す。外側を薄い磁製管で覆つた鉄製1及び黒鉛製2の微小電極を短い磁製管3の中に入れる。3はコランダムるつぼ4の底に接している。磁製管3は隔膜の役割をする。槽は温度一様な抵抗炉中に入れられる。

NaClの分解電圧はI-E曲線上で直線領域を電流値ゼロに外挿して求めるか、或いは分極電流を切つた後の起電力測定、即ちNa/NaCl/Cl<sub>2</sub>電池の起電力の測定によって決定される。我々は微少電極を使用しており、磁製管隔膜中に存在する電解質の量は少ないが、塩素極及びNa極のまわりの空間を飽和させるために必要な分極電流は10~100mAで、分極時間は通常は20~40分であつた。二度目の分極は10~20mAで10~15分間行なつた。I-E曲線から得られた値とNa|NaCl|Cl<sub>2</sub>電池の起電力の測定から得られた値との間には±5mVの差があつた。黒鉛製塩素電極は予め特別に作つた〔3〕。測定は

京大工 渡辺信淳 金谷泰宏 訳



- 1 - Fe 製微小電極
- 2 - 黒鉛製微小電極
- 3 - 磁製管隔膜
- 4 - コランダム製るつぼ
- 5 - 热電対

Fig.1 起電力測定槽

ボテンショメーターにより行ない、示零器としては感度  $10^{-9}$  A の鏡検流計を用いた。温度は Pt-PtRh 热電対を使用してボテンシオメーターにより測定した。温度の測定精度は  $\pm 1^\circ$  である。一級の NaCl 及び CaCl<sub>2</sub> 塩を予め脱水溶融した。溶融塩中に 0.5~1.0 時間の間乾燥 HCl を通じた。

NaCl 溶液 NaCl の分解電圧、即ち Na | NaCl | Cl<sub>2</sub> 化学電池の起電力は多く研究されている [4~12]。データを Tab. 1 に示す。

Tab. 1 から明かなように、Commutator により得られた Cambi と Devoto の値は Hamer et al. [12] が、熱力学データに基づき計算した理論値に、起電力の絶対値及び温度係数が最も近い。この値に近いものとしては Berenbrait により得られたデータ [9] がある。

NaCl の分解電圧に関する文献にみられるデータに著しい矛盾があること、及び NaCl-CaCl<sub>2</sub> 系の熱力学的データの計算のための Na | NaCl | Cl<sub>2</sub> 化学電池の正確な起電力の値の必要性を考慮して、我々は 820° ~ 970°C の温度範囲における Na | NaCl | Cl<sub>2</sub> 電池の起電力を研究し、熱力学的にその値を計算し、又 25~1250°C の温度範囲における Na + 0.5 Cl<sub>2</sub> → NaCl 反応の自由エネルギー及びエンタルピーの値をも計算した。

820~970°C の温度範囲において三つの平行して行なわれた実験による Na | NaCl | Cl<sub>2</sub> 化学電池の起電力の値 ( $E_0$ ) の我々の測定結果は次の式に従う：

$$E_0 = 3.220 - 1.48 \cdot 10^{-3} (t - 800)$$

Na | NaCl | Cl<sub>2</sub> 電池の起電力及び Na + 0.5 Cl<sub>2</sub> → NaCl の反応における自由エネルギー及びエンタルピーの変化の理論値の計算には通常の方法が用いられた [14]。

Tab. 1 食塩の分解電圧

| 起電力とその温度係数の値                         | 温 度 範 囲  | 方 法          | 年 代  | 文 献    |
|--------------------------------------|----------|--------------|------|--------|
| $2.65 - 1.46 \cdot 10^{-3} (t-800)$  | 835- 970 | I-E曲線        | 1915 | [ 5 ]  |
| $2.62 - 1.524 \cdot 10^{-3} (t-800)$ | 714- 872 |              | 1925 | [ 6 ]  |
| $3.254 - 1.47 \cdot 10^{-3} (t-800)$ | 800-1000 | 分極起電力        | 1927 | [ 7 ]  |
| $3.200 - 1.42 \cdot 10^{-3} (t-800)$ | 825-1000 | (Commutator) | 1927 | [ 7 ]  |
| $2.56 - 1.43 \cdot 10^{-3} (t-800)$  | 825- 946 |              | 1933 | [ 8 ]  |
| $3.17 - 1.51 \cdot 10^{-3} (t-800)$  | 820- 950 | I-E曲線        | 1935 | [ 9 ]  |
| 3.18                                 | 800      |              | 1935 | [ 10 ] |
| $3.347 - 1.5 \cdot 10^{-3} (t-877)$  | 877-1027 |              | 1936 | [ 11 ] |
| $3.24 - 0.972 (t-800)$               | 100- 800 | 熱力学的計算       | 1956 | [ 12 ] |
| $3.14 - 1.306 (t-900)$               | 900-1500 |              | 1956 | [ 12 ] |

もしも、 $\Delta C_p$  の温度依存性が次の式で表わされるならば、

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta c T^2 + \frac{\Delta c'}{T^2} \quad (1)$$

ここに  $\Delta a$ 、 $\Delta b$ 、 $\Delta c$  及び  $\Delta c'$  は反応  $T^2$  生成物と出発物質に対する熱容量の総和の差（化学量論的係数を考慮してとられている）である。反応の熱効果の温度依存性は次のようにになるであろう。

$$\Delta H_{oT} = \Delta H_0^0 + \Delta aT + \frac{1}{2} \Delta bT^2 + \frac{1}{3} \Delta cT^3 - \frac{\Delta c'}{T} \quad (2)$$

積分常数  $\Delta H_0^0$  は通例  $\Delta H_{298}$  の値から決定される。Gibbs-Helmholz の式を利用して

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\Delta Z_0}{T} \right)_p = \frac{\Delta H_{oT}}{T^2} \quad (3)$$

反応の自由エネルギーの温度依存性を得ることが出来る。(2)式を(3)式に代入し積分すると次のようになる。

$$\Delta Z_{0T} = \Delta H_0^0 - \Delta aT \ln T - \frac{1}{2} \Delta bT^2 - \frac{1}{6} \Delta cT^3 - \frac{1}{2} \frac{\Delta c'}{T} + IT \quad (4)$$

積分常数 I は  $\Delta Z_{298}$  の値又は他の温度における  $\Delta Z$  の値から決定される。 $\Delta Z_0 = -nFE_0$  であるから、(4)式を利用して、 $E_0$  の温度依存性の式を容易に見出すことができる。

計算に使用した  $C_p$  の温度依存性の式を Tab. 2 に示した [1]。

Tab. 2 種々の物質の熱容量

| 物 質                    | $C_p$ の式 ( cal/mo l°C )   | 決 定<br>精 度 | 温度範囲 ( °K )  |
|------------------------|---|------------|--------------|
| Na <sub>(s)</sub> .... | $C_p = 9.93555 - 0.028053T + 0.000057883T^2$                      | -          | -            |
| Na <sub>(l)</sub> .... | $C_p = 8.95811 - 0.0045788T + 0.0000024409T^2$                    | -          | -            |
| Na <sub>(g)</sub> .... | $C_p = 4.9680$  | -          | -            |
| NaCl <sub>(s)</sub> .. | $C_p = 10.79 + 4.2 \cdot 10^{-3} T$                               | ± 2 %      | 273-m, p.    |
| NaCl <sub>(l)</sub> .. | $C_p = 15.9$  | ± 3 %      | m, p. - 1250 |
| Cl <sub>2(g)</sub> ... | $C_p = 8.76 + 0.27 \cdot 10^{-3} T - \frac{0.65 \cdot 10^5}{T^2}$ | ± 1 %      | 298-2000     |

$Na_{(s)} + 0.5 Cl_{2(g)} \rightarrow NaCl_{(s)}$  の反応に対して、温度範囲 25~98.83°C で次の式を得た：

$$\Delta H_{0T} = -97991 - 352555T + 16.059 \cdot 10^{-3} T^2$$

$$- 19.294 \cdot 10^{-6} T^3 - 32500 \frac{1}{T}$$

$$\Delta Z_{0T} = -97991 + 8.1179T \lg T - 16.059 \cdot 10^{-3} T^2$$

$$+ 9.647 \cdot 10^{-6} T^3 - \frac{16250}{T} + 4.8523T$$

$$E_{0T} = 4.2494 - 0.3520 \cdot 10^{-3} T \lg T + 0.6964 \cdot 10^{-6} T^2$$

$$- 0.4183 \cdot 10^{-9} T^3 + 0.7047 T^{-1} - 0.2104 \cdot 10^{-3} T$$

積分常数  $\Delta H_0^\circ$  と I を決めるために、 $\Delta H_{298} = -98232 \text{ cal/mol}$  及び  $\Delta Z_{298} = -91785 \text{ cal/mol}$  の値を利用した [1]。

97.83~80.05°C の温度範囲における  $\text{Na}_{(l)} + 0.5 \text{Cl}_2(g) \rightarrow \text{NaCl}_{(s)}$  の反応に対し  
てはつきの式が得られた：

$$\Delta H_{0T} = -98304 - 254811 T + 4.3219 \cdot 10^{-3} T^2$$

$$- 0.8136 \cdot 10^{-6} T^3 - 32500 T^{-1}$$

$$\Delta Z_{0T} = -98304 + 5.8573 T \lg T - 4.3219 \cdot 10^{-3} T^2$$

$$+ 0.4068 \cdot 10^{-6} T^3 - 16250 T^{-1} + 8.4227 T$$

$$E_{0T} = -42629 - 0.2540 \cdot 10^{-3} T \lg T + 0.1874 \cdot 10^{-6} T^2$$

$$- 0.1764 \cdot 10^{-10} T^3 + 0.70468 T^{-1} - 0.36525 \cdot 10^{-3} T$$

Na の融解熱の計算に際しては  $\Delta H_{\text{融}} = 622.2 \text{ cal/g. atom}$  の値を使用した  
[1]。Na の融解温度 (97.83°C)においては  $E_0 = 3.912 \text{ v}$  , NaCl の融解温度  
(80.05°C) では  $E_0 = 3.2417 \text{ v}$  である。起電力の平均の温度係数  $dE_0/dT$  は  
 $dE_0/dT = 0.00095403$  に等しい。

80.05~88.3°C の温度範囲における  $\text{Na}_{(l)} + 0.5 \text{Cl}_2(g) \rightarrow \text{NaCl}_{(l)}$  の反応に対  
してはつきの式が得られた：

$$\Delta H_{0T} = -93962 + 2.56189 T + 2.2219 \cdot 10^{-3} T^2$$

$$- 0.8136 \cdot 10^{-6} T^3 - 0.325 \cdot 10^5 T^{-1}$$

$$\Delta Z_{0T} = -93962 - 5.8990 T \lg T - 2.2219 \cdot 10^{-3} T^2$$

$$+ 0.4068 \cdot 10^{-7} T^3 - 16250 T^{-1} + 37.638 T$$

$$E_{0T} = 4.2047 + 0.2558 \cdot 10^{-3} T \lg T + 0.09635 \cdot 10^{-6} T^2$$

$$- 0.1764 \cdot 10^{-10} T^3 + 0.70468 T^{-1} - 1.6321 \cdot 10^{-3} T$$

NaClの融解熱は $7400 \pm 0.1$  cal/molを採つた[1]。Naの沸点(883°C)では $E_0 = 3.1952$ V: 80.5~883°Cの範囲の平均の温度係数は $dE_0/dT = 0.0005602$ である。

883~1250°Cの温度範囲における $\text{Na}_{(g)} + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(g) \rightarrow \text{NaCl}_{(l)}$ の反応に対しては

$$\Delta H_{0T} = -120171 + 6.552T - 0.0675 \cdot 10^{-3}T^2 - 0.325 \cdot 10^5 T^{-1}$$

$$\Delta Z_{0T} = -120171 - 15.0866T \lg T + 0.0675 \cdot 10^{-3}T^2 - 16250T^{-1}$$

$$+ 86.327T$$

$$E_{0T} = 5.2112 + 0.6542 \cdot 10^{-3}T \lg T - 0.2927 \cdot 10^{-3}T^2$$

$$+ 0.70468T^{-1} - 3.7435 \cdot 10^{-3}T$$

沸点におけるNaの蒸発熱は $\Delta H_{\text{vap}} = 23400$  Cal/molを採つた[1]。883~1250°Cの温度範囲の起電力の平均の温度係数は $dE_0/dT = 0.0014324$ であり、これは我々によつて実験的に得られた値0.00148とよく一致している。

NaCl-CaCl<sub>2</sub>溶液 種々の温度と種々の溶液組成におけるNa|NaCl<sub>(N<sub>1</sub>)</sub>+CaCl<sub>2(N<sub>2</sub>)</sub>|Cl<sub>2</sub>化学電池の起電力(E)の値をTab. 3に、また算出された微分的及び積分的熱力学特性値をTab. 4, 5及びFig. 2~4に示した。

Tab. 3 種々の温度におけるNa|NaCl<sub>(N<sub>1</sub>)</sub>+CaCl<sub>2(N<sub>2</sub>)</sub>|Cl<sub>2</sub>電池の起電力

| 組成(モル分率) |     | 起電力の温度<br>係数<br>(dE/dT) | 起 電 力 |       |       |       |       |       |
|----------|-----|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|          |     |                         | 700 ° | 750 ° | 800 ° | 850 ° | 900 ° | 950 ° |
| 1.0      | 0.0 | $1.48 \cdot 10^{-3}$    | -     | -     | 3.220 | 3.146 | 3.072 | 2.998 |
| 0.8      | 0.2 | $1.55 \cdot 10^{-3}$    | -     | -     | 3.245 | 3.167 | 3.090 | 3.013 |
| 0.6      | 0.4 | $1.366 \cdot 10^{-3}$   | 3.426 | 3.357 | 3.289 | 3.221 | 3.152 | 3.084 |
| 0.4      | 0.6 | $1.23 \cdot 10^{-3}$    | 3.483 | 3.420 | 3.360 | 3.300 | 3.237 | 3.177 |
| 0.2      | 0.8 | $0.75 \cdot 10^{-3}$    | 3.505 | 3.460 | 3.430 | 3.393 | 3.355 | -     |
| 0.0      | 1.0 | $0.6 \cdot 10^{-3}$     | -     | -     | 3.480 | 3.450 | 3.420 | -     |

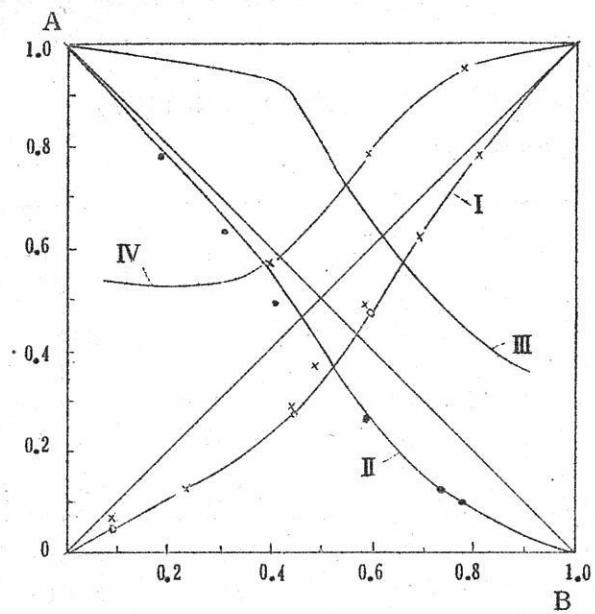
Tab. 4 800°C NaClに対するNa|NaCl<sub>(N<sub>1</sub>)</sub>+NaCl<sub>(N<sub>2</sub>)</sub>|Cl<sub>2</sub>

電池の起電力と微分的熱力学特性値

|   | NaCl のモル分率            |                       |                        |                       |                       |
|---|-----------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|
|   | 1.0                   | 0.8                   | 0.6                    | 0.4                   | 0.2                   |
| E <sub>0</sub> , E.....                 | 3.220                 | 3.245                 | 3.289                  | 3.36                  | 3.43                  |
| ΔE.....                                 | 0.0                   | 0.025                 | 0.069                  | 0.14                  | 0.21                  |
| -lg a <sub>1</sub> .....                | -                     | 0.11492               | 0.31717                | 0.64350               | 0.96529               |
| a <sub>1</sub> .....                    | 1.000                 | 0.767                 | 0.471                  | 0.226                 | 0.108                 |
| γ <sub>1</sub> .....                    | 1.000                 | 0.959                 | 0.785                  | 0.565                 | 0.5415                |
| ΔZ <sub>0</sub> , ΔZ <sub>1</sub> ..... | -74270                | -74850                | -75865                 | -77480                | -79120                |
| ΔZ <sub>1</sub> .....                   | 0                     | -580                  | -1600                  | -3210                 | -4850                 |
| ΔZ <sub>1</sub> <sup>X</sup> .....      | 0                     | -105                  | -510                   | -1260                 | -1410                 |
| dE/dT.....                              | 1.48·10 <sup>-3</sup> | 1.55·10 <sup>-3</sup> | 1.366·10 <sup>-3</sup> | 1.23·10 <sup>-3</sup> | 0.75·10 <sup>-3</sup> |
| ΔS <sub>0</sub> , ΔS <sub>1</sub> ..... | -34.14                | -35.75                | -31.50                 | -28.37                | -17.30                |
| ΔS <sub>1</sub> .....                   | 0                     | -1.61                 | +2.64                  | +5.77                 | +16.84                |
| ΔS <sub>1</sub> <sup>X</sup> .....      | 0                     | -2.05                 | +1.63                  | +3.95                 | +13.64                |
| ΔH <sub>0</sub> , ΔH.....               | -110900               | -113210               | -109670                | -108400               | -97680                |
| ΔH <sub>1</sub> .....                   | 0                     | -2310                 | +1230                  | +2500                 | +13225                |

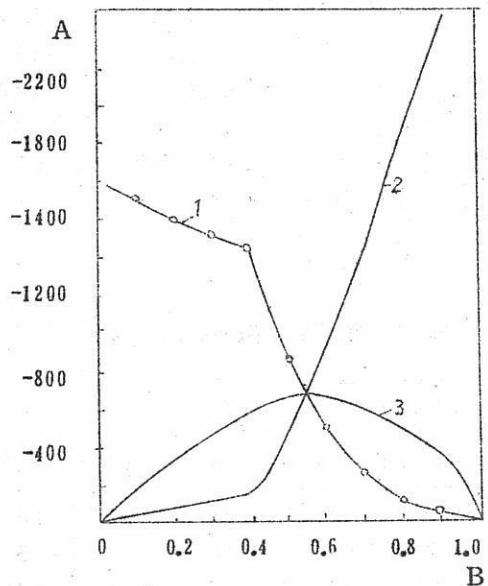
Tab. 5 800°C におけるNaCl-CaCl<sub>2</sub> 系の熱力学性質

|                                    | NaCl のモル分率 |        |       |       |       |       |       |       |       |
|------------------------------------|------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                                    | 0.9        | 0.8    | 0.7   | 0.6   | 0.5   | 0.4   | 0.3   | 0.2   | 0.1   |
| ΔZ <sub>1</sub> <sup>X</sup> ..... | -55        | -105   | -270  | -510  | -860  | -1260 | -1310 | -1410 | -1500 |
| ΔZ <sub>2</sub> <sup>X</sup> ..... | -2160      | -1840  | -1196 | -900  | -475  | -146  | -110  | -73   | -38   |
| ΔZ <sup>X</sup> .....              | -266       | -452   | -592  | -667  | -667  | -592  | -470  | -340  | -184  |
| ΔZ.....                            | -960       | -1520  | -1890 | -2100 | -2150 | -2030 | -1770 | -1410 | -877  |
| ΔS.....                            | 0.51       | 2.18   | 4.05  | 5.36  | 5.90  | 6.12  | 5.92  | 4.88  | 3.02  |
| ΔS <sup>X</sup> .....              | -0.14      | 1.19   | 2.84  | 4.02  | 4.52  | 4.78  | 4.71  | 3.88  | 2.37  |
| ΔH.....                            | -420       | +830   | 2490  | 3660  | 4150  | 4540  | 4590  | 3830  | 2360  |
| T·ΔS....                           | 540        | 1510   | 4340  | 5750  | 6310  | 6570  | 6360  | 5250  | 3240  |
| a <sub>1</sub> .....               | 0.890      | 0.767  | 0.625 | 0.471 | 0.340 | 0.226 | 0.159 | 0.108 | 0.053 |
| γ <sub>1</sub> .....               | 0.978      | 0.959  | 0.893 | 0.785 | 0.680 | 0.565 | 0.530 | 0.540 | 0.530 |
| a <sub>2</sub> .....               | 0.036      | 0.0844 | 0.157 | 0.261 | 0.405 | 0.560 | 0.665 | 0.773 | 0.884 |
| γ <sub>2</sub> .....               | 0.363      | 0.422  | 0.525 | 0.653 | 0.806 | 0.934 | 0.950 | 0.966 | 0.982 |



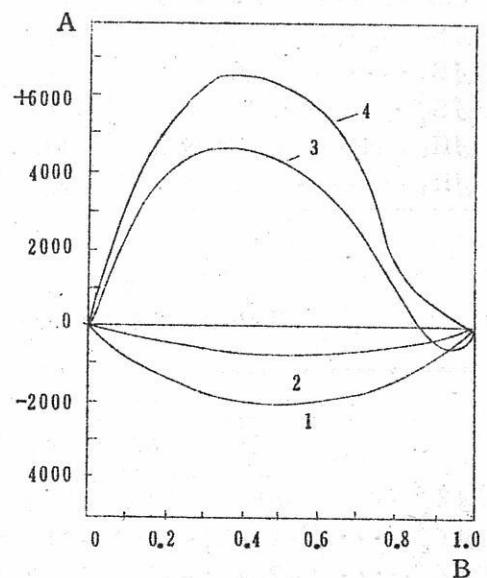
A - 活量 or 活量係数  
B - NaCl モル分率  
・と+ - データ [15, 16]  
I -  $a_{\text{NaCl}}$ , II -  $a_{\text{CaCl}_2}$   
III -  $\gamma_{\text{NaCl}}$ , IV -  $\gamma_{\text{CaCl}_2}$

Fig. 2 800°Cに於ける NaCl - CaCl<sub>2</sub>系の活量及び活量係数の等温線



A - 超過自由エネルギー (cal/mol)  
B - NaCl モル分率  
1 -  $\Delta Z^*_{\text{NaCl}}$ , 2 -  $\Delta Z^*_{\text{CaCl}_2}$   
3 -  $\Delta^*$

Fig. 3 800°Cに於ける NaCl - CaCl<sub>2</sub> 系の超過自由エネルギーの微分及び積分曲線

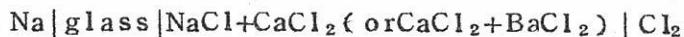


A - 自由エネルギー - 又は混合熱 (cal/mol)  
B - NaCl モル分率  
1 -  $\Delta E$ , 2 -  $\Delta Z^*$ , 3 -  $\Delta H$ ,  
4 -  $T\Delta S$

Fig. 4 800°Cに於ける NaCl - CaCl<sub>2</sub> 系の自由エネルギー - 及び混合熱の積分曲線

$\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$  溶液の全ての組成に対して起電力の温度への依存性は一次であることが観察された。起電力の温度係数  $dE/dT$  は  $\text{CaCl}_2$  の含量の増加と共に最初若干増加し、ついで減少する。800°Cに於いて  $\text{Na}|\text{NaCl}+\text{CaCl}_2|\text{Cl}_2$  電池の起電力は、溶液中の  $\text{NaCl}$  含量の減少と共に、3.22 ( $N_1=1.0$ ) から 3.48 V ( $N_1=0.0$ ) まで増加する。

最近 Grachev と Zhuryutina [13] は、620~700°Cの温度範囲において、 $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$  (42 wt%  $\text{NaCl}$ ) 及び  $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{BaCl}_2$  (夫々 32.0, 42.0 及び 26.0 wt%) 溶融塩中の  $\text{NaCl}$  の分解電圧を決定した。この場合には彼等はつぎのような化学電池の起電力を測定した：



この二つの電解質に対して起電力(分解電圧)の温度依存性は、誤差  $\pm 0.01$  以下で一つの共通の式で表わされる。

$$E = 3.43 - 0.78 \cdot 10^{-3}(t - 650)$$

この式によれば 800°Cにおける  $\text{NaCl}$  の分解電圧は 3.313 V で、これは我々のデータ (42 wt%  $\text{NaCl}$  組成は  $N_1=0.6$  に相当する) とよく一致している。

Fig. 2には  $\text{NaCl}$  と  $\text{CaCl}_2$  の活量と活量係数の等温線 (800°C) を示した。状態図から [15-17] 計算して得られたデータをも併せ示している。このように起電力法によつても  $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$  溶液中の冰点法のデータからの計算によつても、800°Cにおいては理想的な挙動から負への偏倚が少し認められる。 $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$  溶液のこのような挙動は他の物理化学的性質の研究結果と一致する。電導度の等温線 [18] は 10~20 mol%  $\text{NaCl}$  を含む組成領域で最小値をもつ。電導度の温度係数の曲線はこの組成領域で最大値をとる。分子容と比重の等温線 [18, 19] は加成値から少し正の方へ偏倚することを示す。粘度の等温線は S 字型の特性を示す [18, 19]。表面張力の等温線は著しい負の偏倚特性を示す [20]。このような  $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$  溶液の挙動は、錯形成への傾向の存在 [18] によつて説明され得る。系の状態図からは、 $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$  溶液中に錯イオンの形成及び存在の可能性に関する明白なる指示が与えられないけれども ······。 Pichugin [21], Vereshchetina et al. [19], Sholikha [22], Bergman et al. [23] 及び Matiashevskii [24] のデータによれば、 $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$  系は簡単な共融系である。ただ Menge [25] のみが、605°C で分解を伴つて

溶融する化合物  $4\text{NaCl} \cdot \text{CaCl}_2$  を見出している。

Fig. 3 には  $800^{\circ}\text{C}$  における超過自由エネルギーの微分及び積分値を示した。

積分的超過自由エネルギーの曲線は  $N_1 = 0.55$  で  $-640 \text{ cal/mol}$  の最小値をとる。

Fig. 4 には積分値  $\Delta Z$ ,  $\Delta Z^X$ ,  $\Delta H$  及び  $T\Delta S$  を示した。混合熱は全ての組成領域に対して正である:  $N_1 = 0.35$  における最大値は  $+4.7 \text{ kcal/mol}$  である。 $\Delta H$  の正の値はエントロピー成分  $T\Delta S$  によるものである。

### 結 論

1.  $820 \sim 970^{\circ}\text{C}$  の温度範囲の  $N_1 = 1.0 \sim 0.0$  に対する  $\text{Na} | \text{NaCl}(N_1) + \text{CaCl}_2(N_2) | \text{Cl}_2$  化学電池の起電力を測定し,  $800^{\circ}\text{C}$  において電池の起電力は  $3.22 (N_1 = 1.0)$  から  $3.48 \text{ V} (N_1 = 0)$  に増加することが分った。
2.  $25 \sim 1250^{\circ}\text{C}$  の温度範囲における  $\text{Na} + 0.5\text{Cl}_2 \rightarrow \text{NaCl}$  の反応に対する  $\text{Na} | \text{NaCl} | \text{Cl}_2$  電池の起電力及び自由エネルギーの理論値を熱力学的に計算し, 実験的に得られたデータは熱力学的計算値と一致することが示された。
3.  $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$  溶液は理想的な挙動から少し負に偏倚している特性を有する。 $\Delta Z^X$  の極値は  $N_1 = 0.55$  のとき  $-640 \text{ cal/mol}$  に等しい。
4. 溶液の生成には吸熱効果を伴う。 $\Delta H$  の最大値は  $N_1 = 0.35$  のとき  $+4700 \text{ cal/mol}$  に等しい。

## 文 献

- [1] А. Ф. Алабышев, К. Я. Грачев, С. А. Зарецкий, М. Ф. Ландратов. Натрий и калий. Госхимиздат, Л. (1959). — [2] М. Ф. Ландратов, Т. Н. Шевякова, ЖПХ, XXXIV, 2570 (1961). — [3] М. Ф. Ландратов, А. Ф. Алабышев, ЖПХ, XXVI, 263 (1953). — [4] П. Ф. Антипин, А. Ф. Алабышев, Б. П. Артамонов, В. П. Барзаковский. Н. А. Белозерский. Электрохимия расплавленных солей. ОНТИ (1937). — [5] В. Neumann, E. Bergvare, Z. Elektroch., 21, 143, 152 (1915). — [6] В. Neumann, H. Richter, Z. Elektroch., 31, 287 (1925). — [7] L. Cambi, G. Devato, Gazz., 57, 836 (1927). — [8] И. П. Твердовский, Тр. НИИС-алюминия, 4, 71 (1933). — [9] В. М. Геренблит, Тр. ВАМИ, 11—12, 141 (1935). — [10] В. С. Молчанов, Легкие мет., 5, 28 (1935). — [11] В. С. Ляшенко, Металлург, 1, 95 (1936). — [12] W. J. Nather, M. S. Malmberg, B. Rubin, J. Elektroch. Soc., 103, 8 (1956). — [13] К. Я. Грачев, В. Я. Журютина, ЖПХ, XXXII, 214 (1959). — [14] М. Х. Карапетьянц. Химическая термодинамика. Госхимиздат (1949). — [15] Л. Суский, ЖФХ, 32, 1785 (1958). — [16] A. Koprkowski, Bl. Acad. Polon. Sci et Letteres, Commission sci Techn., 1, 15 (1950). — [17] I. G. Murgulescu, S. Steenberg, Revue de chimie Acad. R. P. R., 2, 251 (1957). — [18] М. Ф. Ландратов, О. Ф. Моисеева, ЖПХ, XXXIII, 2225 (1960). — [19] И. П. Верещетина, Н. П. Лужная, Изв. сектора физ.-хим. анализа 25, 188 (1954). — [20] М. Ф. Ландратов, ЖПХ, XXXIV, 1249 (1961). — [21] Техническая энциклопедия, 7, М., 193 (1931). — [22] K. Scholich, Neues Jahrbuch Min. Geog., Beil. Band, 43, 251 (1920). — [23] А. Г. Бергман, С. Н. Павленко, ДАН СССР, 27, 972 (1940). — [24] K. Matiašovský, Chem., zvesti, 13, 69, 78 (1959). — [25] O. Mengen, Z. anorg. Ch., 72, 162 (1911).

Поступил в Редакцию  
6 июня 1961 г.

# "NaCl-KCl-NaCl-CaCl<sub>2</sub> 及び NaCl-BaCl<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub> 電解質中の陽極限界電流密度"

S.A. Zaretskii, V.B. Busse-Machukas, A.A. Karakhanov,  
Zhur. Priklad. Khim. 34 2478~82 (1961)

溶融塩電解の実際においては陽極効果の現象がしばしば観察される。陽極効果が発生すると電槽の端子電圧の著しい上昇、電流値の低下、電気エネルギー消費の増大及びその他種々の有害な現象を伴う。それ故各々の溶融塩電解の場合に対して陽極限界電流密度を決定することは實際上興味がある。

アルカリ金属及びその合金を得るのに利用される溶融電解質中の陽極限界電流密度に関する正確なデータは文献には見当らない。Na の製造に使用される電解質中の陽極効果の現象の研究に Lantratov と Alabyshev [1] の仕事があるのみである。彼等は 585~685°C の温度範囲において NaCl-CaCl<sub>2</sub>-BaCl<sub>2</sub> 電解質の三つの組成： 30, 14 及び 9.7% NaCl のものについて陽極限界電流密度を決定した。最高の陽極限界電流密度は 685°C で 9.7% NaCl + 55% CaCl<sub>2</sub> + 34.8% BaCl<sub>2</sub> の組成に対して 16 A/cm<sup>2</sup> と得られた。Lantratov と Alabyshev よれば、その電解質中における陽極限界電流密度は、Daniel の電解質 (NaCl-KCl-NaF) 中よりも 10~14 倍大きいことが示されている。

遺憾乍ら、彼らは使用した電解質中の酸化物の含量を調べず、陽極限界電流密度を測定した黒鉛の種類を示さず、又測定結果の再現性にも言及していない。

陽極効果の現象の研究のうちでは、Abramov らの研究 [2] を除いては陽極限界電流密度の決定の際の再現性には殆ど注意が払われていないことは注目すべきことである。

本報においては NaCl, KCl, NaCl-CaCl<sub>2</sub>, NaCl-CaCl<sub>2</sub>-BaCl<sub>2</sub> 溶融電解質中の陽極限界電流密度の値に及ぼす電解質組成、温度、黒鉛の種類の影響の研究結果を記した。

実験方法 我々の行つた陽極限界電流密度の測定方法は、最近実験室で行なわれている方法 [3, 4] とは異なつたものである。

京大工 渡辺信淳 金谷泰宏訳

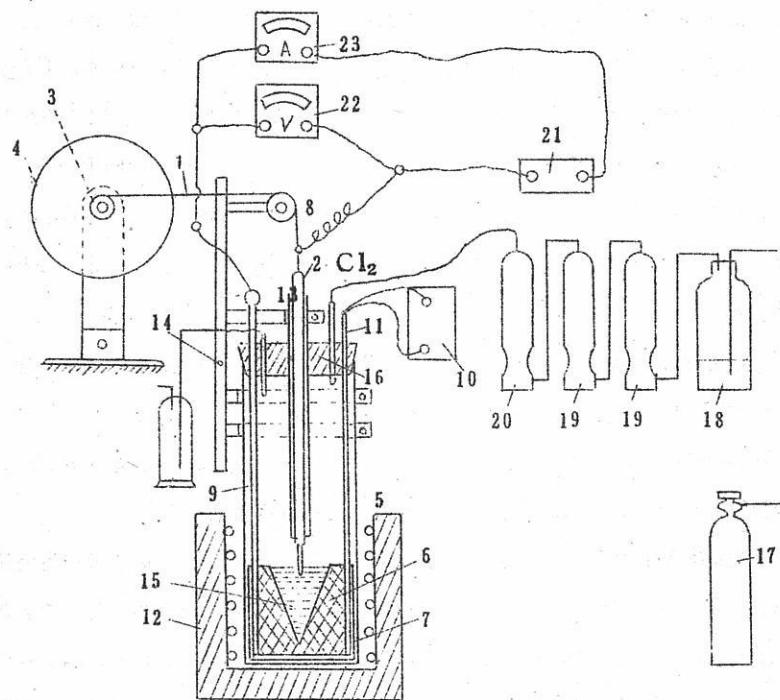


Fig. 1 測定回路

- 1 - 直径 0.1 mm の鋼線 , 2 - 陽極 , 3 - 小円板 , 4 - 大円板 , 5 - 石英シリンダー
- 6 - 黒鉛溶器 , 7 - 磁製容器 , 8 - 陽極へのリード , 9 - 陰極へのリード
- 10 - ボテンショメーター , 11 - 热電対 , 12 - るつぼ型炉 , 13 - 陽極のための基準石英管 , 14 - 中心にとめる装置 , 15 - 電解質 , 16 - 樹脂製栓 , 17 - 塩素ポンベ , 18 - 塩素用乾燥剤 ( $H_2SO_4$ ) , 19 - 塩素用乾燥剤 ( $CaCl_2$ ) , 20 - 塩素用乾燥剤 ( $P_2O_5$ ) , 21 - 電源 , 22 - 電圧計 , 23 - 電流計

陽極限界電流密度の決定に際しては、陽極と溶融塩との接触面積の計算に著しい誤差が起り得る〔2〕。陽極の浸漬深さの固定及び接触面積の計算は、支持台に対して陽極保持体を移動させるか或いは陽極表面に残つた電解質の痕により求める。この2つの方法は陽極の浸漬深さの決定に必須の正確さを保証出来ない。境界の部分はしばしば侵され、測定に著しい困難が起つたり、作用面積の計算に著しい誤差を生じたりする。Fig. 1には陽極限界電流密度の測定に我々が利用した装置を示す。陽極の浸漬深さの決定は、陽極を吊り下げた直径0.1mmの細い鋼線の長さによって行われた。小さな円板から線をほどく際に十分なる正確さを保証するために、周に目盛をつけた大きな円板に結合した。円板の直径は、大きい円板上の1つの目盛(1mm)が、0.0758mmの線のはどきしろに対応するように選んだ。

空気の影響を除くために、密閉した石英シリンダー中にCl<sub>2</sub>雰囲気中で測定を行つた。装置の充満度はOrsatの装置によりコントロールした。

磁製容器に特に弗化物を含む溶融物を長い間入れておくと磁器の破壊が起り、電解槽材料の崩壊生成物によつて溶融塩混合物の汚れを生じる。

それ故測定は黒鉛容器中で行われ、黒鉛は同時に陰極となる。その上黒鉛を使用すると陰極の形に応じて電流分布が一様となるように種々の形の容器を作ることができる。黒鉛の容器は石英容器を溶融物の作用から防ぐために磁製の容器中に入れる。陽極へのリードは柔軟な線を、陰極へのリードは黒鉛棒を用いた。予め純物質(Pb, KCl, NaCl)の融点で検定したアルメル・クロメル熱電対を使用し、ボテンショーメーターで補償法により温度の測定を行なつた。温度の変動は2~3°Cであつた。熱電対は石英管に入れ、その下端を黒鉛容器の中程に来るようとした。加熱用にはるっぽ型炉を使用した。温度制御の正確さは±3°Cであつた。

使用した塩は一級である。測定が行なわれる溶融塩は、脱水及び酸化物除去のために数時間Cl<sub>2</sub>またはHClで予め処理した。

黒鉛の容器は各実験の前には、研究される電解質に応じてNaClまたはKCl溶融塩中で容器に完全に滲透するまで仮焼される。

陽極の浸漬深さの固定及び限界電流密度の決定は次のようにしておこなわれる。鋼線に吊り下げられた陽極は、中心にとめる装置に固定された基準石英管中に挿入され、溶融電解質表面まで下げられる。接触の瞬間はミリポルトメーターの指針のふれたことによつて決定され、その後陽極は予め決定された深さにまで下げられる。陽極と電解質との接

触面積は  $0.34 \sim 0.86 \text{ cm}^2$  であつた。

回路の電流を徐々に増大させると陽極効果が起る。電流計としては精度 0.5 級のものを使用した。

限界電流密度の測定に対して若干の研究者は円錐形陽極を使用することをすすめている〔2〕。陽極を円錐形にすると、陽極ガスの除去が自由になり、電流分布がより均一になり、接触面積の測定がより正確になり、電解質表面と陽極との接点の決定が正確になり、また実験の再現性が円柱形陽極よりもよくなる。陽極の成型は特別な工作機械で行なわれ、標準の円錐形が保証される。

以下に示した陽極限界電流密度の曲線は同種の黒鉛製の 3~4 個の陽極上での 3~5 回の実験の平均値から求められたものである。

NaCl-CaCl<sub>2</sub> 電解質中における陽極限界電流密度 Fig. 2 には金属 Na を得るのに利用される NaCl-CaCl<sub>2</sub> 電解質中の陽極限界電流密度の決定の実験結果を示した。

この一連の実験は CaCl<sub>2</sub> 濃度の全変化範囲に対して 850 °C で行なわれたものである。

陽極材料としては金属 Na 及び Mg の製造に利用されている黒鉛 A 及び電解アルカリ製造用黒鉛 B を使用した。比較のために炭素陽極上で測定を行なつた。

電解質中の CaO の量は 0.001% 程度であつた。実験後は CaO 含量は減少した、或る場合には完全に酸化物がなくなり、電解質中に溶解した塩素のために酸性反応を示した。

図から分るように、電解質中の CaCl<sub>2</sub> 含量が増加すると限界電流密度は増大する。最大の限界電流密度の値は Na と Mg

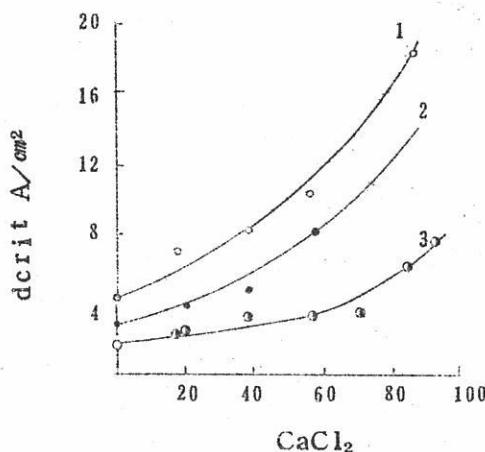


Fig. 2 NaCl-CaCl<sub>2</sub> 電解質中 850 °C に於ける陽極限界電流密度 d<sub>crit</sub> の CaCl<sub>2</sub> 含量 (%) への依存性

1 - 黒鉛 A

2 - 黒鉛 B

3 - 炭素陽極

Fig. 3~5についても同様

を得るのに利用される黒鉛Aに対して得られた。

限界電流密度の変化の温度依存性を調べるために、現在金属Naの电解製造のために利用されている $\text{NaCl}-43\%$ ,  $\text{CaCl}_2-57\%$ の組成を選んだ。Fig. 3 には陽極限界電流密度の変化の温度依存性を示した。温度の上昇と共に限界電流密度は低下する。種々の黒鉛では温度が $850^{\circ}\text{C}$ から $600^{\circ}\text{C}$ に下ると陽極限界電流密度は2~2.5倍に増大する。

### $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{BaCl}_2$

#### 電解質中の陽極限界電流密度

この電解質中の限界電流密度の決定のために我々は金属Naの製造に利用されている組成に近い組成 (Alabyshevの電解質) :  $\text{NaCl} 39\%$ ,  $\text{CaCl}_2 40\%$ ,  $\text{BaCl}_2 21\%$ を選んだ。この電解質中の酸化物の含量は  $\text{CaO}$ に換算して 0.003% であった。

Fig. 4 には実験結果を示した。測定は $630 \sim 850^{\circ}\text{C}$  の範囲の種々の温度に対して行なわれた。 $\text{NaCl}_2-\text{CaCl}_2$  電解質とは異つて 2種の黒鉛上での限界電流密度の値に大きな差はなかつた。炭素陽極上での限界電流密度の値は黒鉛のそれの殆ど $1/2$  であつた。

#### 溶融 $\text{KCl}$ 中の陽極限界電流密度の決定

溶融 $\text{KCl}$  は Pb合金として Kを得

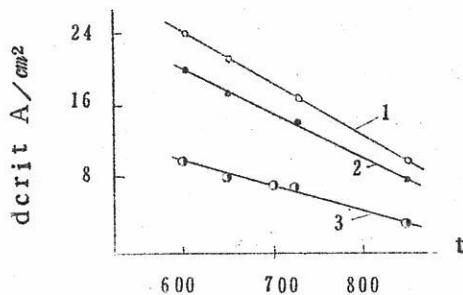


Fig. 3  $43\%\text{NaCl}+57\%\text{CaCl}_2$  電解質中の陽極限界電流密度  $\text{dcrit}$  の温度  $t$  への依存性

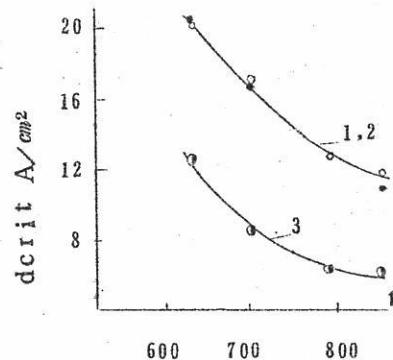


Fig. 4  $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{BaCl}_2$  電解質中の陽極限界電流密度  $\text{dcrit}$  の温度依存性

るための安価な原料として利用され得る〔5〕。これに関連してこの電解質中の陽極限界電流密度を決定することは興味深い。

Fig. 5に得られた結果を示した。790~900°Cの温度範囲で行なわれた測定によれば、820°Cから始めて温度の増加と共に限界電流密度は徐々に低下することが分る。黒鉛A上での限界電流密度の値は黒鉛Bに対するものよりも若干大きい。

### 結果の考察

陽極効果の発生に関する研究は数多いけれども、今のところ文献においては、その現象の発生原因について意見の一致をみていかない〔3, 4, 6〕。我々の意見によれば、溶融塩化物電解質に対して、より信すべきものとして、陽極効果の発生を決定するものは電解質による陽極のヌレの変化であるという仮定が挙げられる。しかし乍ら陽極効果の発生により、電解中に起る多くの副次的現象、例えば陽極での電析物の生成、陽極の遮蔽、陽極上に発生するガスの容積など、が促進され得る。

本報で限界電流密度と温度との関係を決定するに際して、温度の上昇と共に電解質の表面張力は下り、従つてヌレの条件はよくなるにも拘らず、温度の上昇と共に限界電流密度が減少することが明かにされた。我々によつて観察された現象は、陽極に発生するガスの容積が限界電流密度の値に影響を及ぼし、このように温度の上昇の際に起る変化はお互に相殺され得ると考えるOsterheldとBrunner〔7〕の見地に基いて説明され得る。例えば温度の上昇は表面張力を下げる(ヌレがよくなる)が、同時に陽極に発生するガスの容積を増大させる。恐らく我々の場合には温度の上昇に伴うガス容積の増大が限界電流密度の低下に及ぼす影響の方が、同じ温度範囲における表面張力の減少が限界電流密度の増大に及ぼす影響よりも大きいものと思われる。同様な現象は弗化物電解質からPb-Na-K合金を得る工業電解の場合においてもしばしば観察される。温度の上昇は陽極効果の発生を促進する。

黒鉛上での我々の実験においては、限界電流密度の値は炭素陽極上の2~3倍であつた。

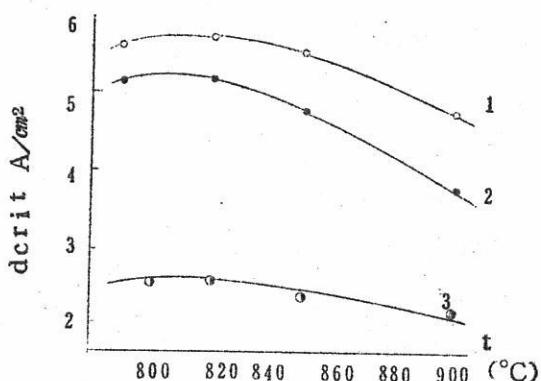


Fig. 5 溶融KCl中の陽極限界電流密度  $d_{\text{critic}}$  の温度依存性

このような限界電流密度の差は、我々の使用した黒鉛の品種が著しく多孔質であるためと説明され得る。炭素と黒鉛の物理的性質の違いは勿論限界電流密度の値に影響を及ぼし、陽極の電解質によるヌレ易さが相違している。

## 結 論

1. 再現性のよい測定値の得られる陽極限界電流密度の決定のための改良された方法が提案された。
2.  $\text{NaCl-NaCl-CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl-CaCl}_2-\text{BaCl}_2$  及び  $\text{KCl}$  電解質中の限界電流密度の測定が行なわれた。
3. 炭素陽極及び2種類の黒鉛陽極上の限界電流密度を測定した。限界電流密度は黒鉛の種類に依存することが分つた。最高の限界電流密度の値は黒鉛Aにおいて得られた。
4.  $\text{NaCl-CaCl}_2$  電解質に対しては、限界電流密度は  $\text{CaCl}_2$  含量の増大と共に増加する。
5. 研究された電解質中では、温度の上昇と共に陽極限界電流密度は減少する。
6. 工業的に使用される電解質に対しては次のような陽極限界電流密度が決定された。黒鉛A, Downsの電解質 ( $43.0\% \text{NaCl} + 57.0\% \text{CaCl}_2$ ), 温度  $600^\circ\text{C}$ ,  $d_{\text{crit}} = 24 \text{ A/cm}^2$ : Alabyshevの電解質, 温度  $630^\circ\text{C}$ ,  $d_{\text{crit}} = 20 \text{ A/cm}^2$ :  $820^\circ\text{C}$  に於ける溶融  $\text{KCl}$  に対しては  $d_{\text{crit}} = 5.7 \text{ A/cm}^2$ 。

## 文 献

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] М. Ф. Ландратов, А. Ф. Алабышев. Реф. докл. и сообщ., № 3, VIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Секция теоретической и прикладной электрохимии, 118 (1958). — [2] Г. А. Абрамов, М. М. Ветюков, И. П. Гунало, А. А. Костюков и Л. Н. Ложкин. Теоретические основы электрометаллургии алюминия. Металлургиздат, М. (1953). — [3] Л. Н. Антипов, Н. Г. Тюрин. ЖФХ, 5, 1103 (1957). — [4] А. И. Беляев. Физико-химические процессы при электролизе алюминия. НТИ, М. (1947). — [5] С. А. Зарецкий и В. Б. Буссе-Мачукас. ЖПХ, XXXIII, 8, 1828 (1960). — [6] А. И. Беляев, Е. А. Жемчужина, А. Д. Герасимов. ЖПХ, XXIX, 12, 1843 (1956). — [7] J. Osterheld u. K. Bginperg. Z. Electroch., 22, 38 (1916).

Поступило в Редакцию  
6 декабря 1960 г.

# 溶融塩委員会記

通称・京都製本

歐文雜誌・和文雜誌  
學術雜誌・合本製本  
書籍補修・美術製本

通称 京都製本

# 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。

新開印刷専門店



有限会社 北斗プリント社

京都市左京区川端今出川下ル 電話 ⑦ 0231 番

## 第22回溶融塩委員会記

第22回溶融塩委員会は、昭和38年5月24日(金)、25日(土)の両日京都にて行なわれた。2日間にわたる委員会の詳細はつきのごとくである。

第1日 5月24日(金)

於 日本材料学会 2階 会議室

### 開会の辞

石野委員長 挨拶

新入会員(大阪工業技術試験所 桜井泰部長)の紹介

### 研究発表討論会

水平陽極回転式電解槽によるナトリウム・アマルガムより金属ナトリウムの製造研究

京大工 吉沢四郎・渡辺信淳  
(株) 鉄興社 三浦正直・山田易宏

溶融スラグと溶鉄との間の界面張力の測定(I)

阪大工 足立彰・荻野和己・井上尚志

### 休憩

休憩時間を利用し、事務局より、つきの事項に関し報告、および依頼があつた。

1) "溶融塩物性表"出版についての支収決算中間報告

同書のPRおよび販売について依頼

2) "電気化学"昭和39年2月号 "溶融塩特集号"についての編集委員会での打合事項の内容および中間報告

### 特別講演

アフリカに於ける類人猿について

京大人文科学研究所 助教授 伊谷純一郎

### 工場見学及び懇親会

於 サントリー株式会社 山崎工場

13:30 バスにて出発  
14:30 サントリー株式会社 山崎工場着  
16:00 まで 同工場見学  
18:00 同工場内にて懇親会

オ 2 日 5月25日(土)

於 日本材料学会 2階 会議室

研究発表討論会

蒸気圧測定の二、三の試み

京大工 森山 徐一郎・幸塚 善作・竹内 紀政

文献紹介

含バナジウム原料のソーダ塩焙焼について

太陽鉱工(株) 浅野 貞治郎・広瀬 格二

研究発表討論会

融解塩浴を用いるアルミニウムの電着

大府大工 林 忠夫・吉田 誠・石田 武男

昼 食

研究発表討論会

転移域以上の温度におけるガラスの熱的特性について

京大工 功刀 雅長・山手 有・竹内 昌三

特別講演

欧米における電熱化学工業

横国大工 友成忠雄

委員会は若葉の映える古都、京都にて静かな雰囲気中で熱心な討論が続けられた。また、特別講演は、京大伊谷助教授から、日本猿一類人猿一未開民族についての非常に興味ある話を、また横浜国立大学友成教授からは、欧米における電熱化学工業の現状を日本の現状および立場を引用されながら、有益な講演を拝聴することができ、有意義な2日間を終了した。両氏に謝意を表します。

また、今回委員会の工場見学会、懇親会の開催に当り、種々御高配下さつたサントリー

株式会社本多常務および関係者各位に感謝の意を表します。

第22回 委員会 出席者名簿

| 委員名   | 所 属     | 委員名   | 所 属      |
|-------|---------|-------|----------|
| 石野俊夫  | 阪大工     | 千田収   | 古河マグネシウム |
| 友成忠雄  | 横国大工    | 有家潤二  | 東洋曹達工業   |
| 吉沢四郎  | 京大工     | 日比野文男 | "        |
| 足立彰   | 阪大工     | 矢守勝二  | "        |
| 功刀雅長  | 京大工     | 広瀬恪二  | 太陽鉱工     |
| 森山徐一郎 | 京大工     | 米山宏   | 松下電産     |
| 上井黙   | 京工芸繊維大  | 山川彊   | 住友化学     |
| 林忠夫   | 大阪府立大工  | 灘波正三  | "        |
| 渡辺信淳  | 京大工     | 安藤武雄  | 鉄興社      |
| 田村英雄  | 阪大工     | 仁加保幸雄 | 大阪曹達     |
| 小島林平  | 信大工     | 持田好晴  | 森田化学工業   |
| 山手有   | 京大工     | 稻並富士幸 | 三徳金属工業   |
| 幸塚善作  | 京大工     | 本多俊三  | "        |
| 荻野和己  | 阪大工     | 福島直久  | 近代化学     |
| 上野    | 大工試     | 花岡暉夫  | 昭和電工     |
| 塩川二朗  | 阪大工     | 水谷暢夫  | "        |
| 柳田彦次  | 新日本金属化学 | 矢島孝二  | 日本曹達     |
| 荻野寂   | 荻野化学    | 秋山享   | 大阪金属工業   |
| 武繩主一  | 日本カーボン  | 三浦正道  | 鉄興社      |
| 宇梶六夫  | 大阪金属工業  | 山田易宏  | "        |
| 平敏雄   | 日曹製鋼    | 大橋涉   | 帝人       |

## 事務局ニュース

38. 5. 24 } 第22回溶融塩委員会開催（於京都）  
25 }
6. 10 横河電機製作所大阪支店を訪問。  
第23回委員会々場の件につき高堂課長と面談。  
同社会議室を拝借することに決定。
6. 21 "溶融塩特集号"について準備委員会開催  
特集号に応募の報文（17）の整理および特集号掲載の総説、資料  
など依頼原稿について協議  
出席者：田村、渡辺、山手、幸塚、塩川各委員
6. 28 電気化学協会編集委員会に塩川委員出席。  
溶融塩特集号についての準備委員会での協議事項を報告。特集号編  
集の大要を編集委員会で決定。詳細については特集号編集幹事と打  
合せ。  
特集号編集の大要。 ..... 総頁数 94頁
- |         |              |     |
|---------|--------------|-----|
| 卷頭言     | (委員長)        | 1   |
| 総 説     | 2 (石野、吉沢)    | 12  |
| 資 料     | 1 (三菱金属鉱業浜辺) | 6   |
| 報 文     | 14           | 70  |
| 委員会活動報告 |              | 1~2 |
| 予 備     |              | 3~4 |
8. 7 横河電機製作所大阪支店にて第23回委員会々場の打合せ。
8. 8 徳山へ塩川委員 出張。  
東洋曹達工業（株）井本利一郎委員、徳山曹達（株）三好千八委員  
と会合。両社の御後援により第24回委員会を徳山にて開催するこ

とに決定。大要について協議。井本、塩川両委員は工場見学先などの下検分を行なつた。

開催予定日 ..... 11月25~30日の中の2日間

### お 知 ら せ

#### 新入会員紹介

○ 住友金属工業株式会社 中央技術研究所

所在地 尼崎市西長洲本通1丁目3番地 Tel 401-6201

代表者 竹原勝治郎

○ 工業技術院 大阪工業試験所

第4部長 桜井泰

所在地 大阪府池田市才田町 313番地

大阪工業技術試験所内 Tel 池田 6-8621

#### 住 所 変 更

○ 松下電器産業株式会社 中央研究所

新住所 門真市大字門真 1006 Tel 992-1121

旧住所 大阪府北河内郡門真町大字3番710

## 第6卷 溶融塩 第3号

昭和38年8月15日印刷

昭和38年8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

# Actinomycetes

### (Sponges) (continued)

# 支那——黄金的斗争



高  
純  
度  
,

## 酸化マグネシウム (Calcinea Magnecia)

1. 医薬用

2. 工業用

用  
業  
縁  
の  
ゴ  
ム  
窯  
絶  
そ  
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  
大阪市北区池之上町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



## 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 ( $5\sim100,000\Omega$ )

コットレル取?

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

耐スポーリング性大

熱伝導大 (シャモットの10倍)

マッフル炉床板

電気炉

エレマ炉

ニクロム炉

ガス雰囲気炉

保護ガス発生炉

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、滲炭、窒化及び  
蠟付用

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<sup>2465</sup>-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～細場pHメータ

株式会社

# 北浜製作所

KITAHAMA WORKS. LTD.

代表取締役 齋井清三

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