

# 溶 融 塩

1963. 11      Vol. 6, No. 4

溶 融 塩 委 員 會

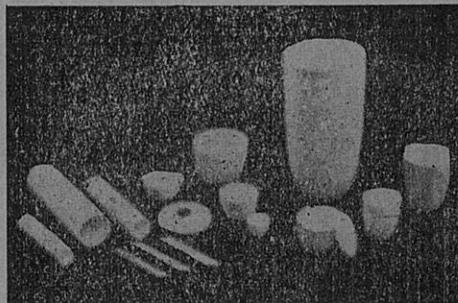


の SSA 磁器



SSA アルミナ磁器

**SSA** SSA アルミナ磁器は、純アルミナ磁器ジンテルコルンドを目標として、当社で研究、製造した特殊磁器であり、高純度な $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$  の微結晶を主体に高温焼結した緻密なコランダム結晶質であります。アルミナ磁器の特性である、高温耐熱性・化学的抵抗性・機械的強度・耐磨耗性等の諸性質を利用して各種用途に応じ、H・G・Sの三種類の素地に区分して製作を致しております。



SSA-H 高温に於ける耐熱性と化学的抵抗性が大である。

SSA-G 機械的強度と耐磨耗性に優れている。

SSA-S 完全なコランダム結晶を呈し化学的抵抗性がSSA-H より優秀である。

## 特性と用途

	SSA-H	SSA-G	SSA-S
化学成分 %	$\text{Al}_2\text{O}_3 > 95$ $\text{SiO}_2 < 5.0$	$\text{Al}_2\text{O}_3 > 93$ $\text{SiO}_2 < 7.0$	$\text{Al}_2\text{O}_3 > 99.5$ $\text{SiO}_2 < 0.3$
比重	3.8	3.6	3.9
吸水率 %	0-0.02	0-0.02	0-0.02
耐火度 °C	1920	—	2000
機械的強度 $\text{kg/cm}^2$	7000	7000	—
熱膨脹係数 (20-1000°C)	$7.8 \times 10^{-6}$	—	$8.1 \times 10^{-6}$
硬度	—	モース9	—
用途	金属熔解冶金研究用坩埚 アルカリ熔融用坩埚 硝子研究用坩埚 パイロメーター用保護管・絶縁管・燃焼管・ポート・其の他	乳鉢・ポットミル及ボール・人絹用糸道 サンドプラスト用ノズル・其の他	冶金研究用坩埚・ポート アルカリ熔融用坩埚
摘要	1600°C 以上の高温に耐え高温における電気絶縁性が高く、耐酸・耐アルカリ性が大きい	特に耐磨耗に優れている。	耐酸・耐アルカリ性が H 素地より優秀である

## SSA-H 素地の耐酸・耐アルカリ試験

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

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

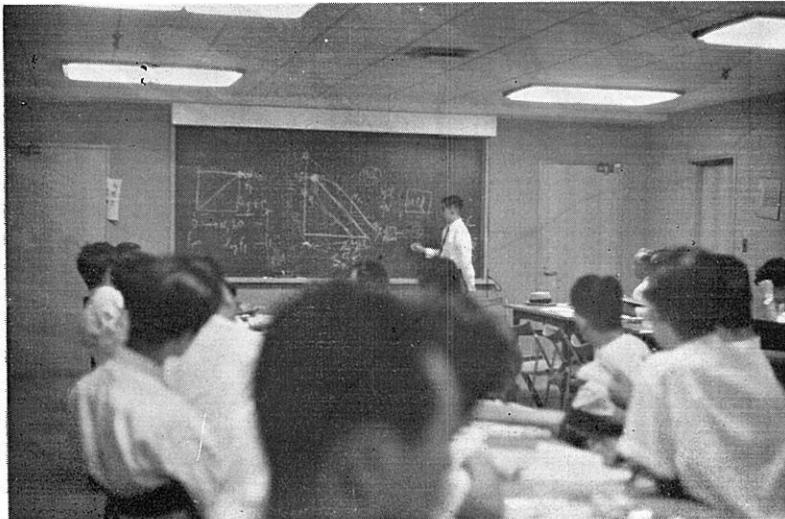
日本化学陶業株式会社

大阪市東区北浜3丁目3 Tel 大阪 (23) 1414

第23回 溶融塩委員会 (昭和38年8月)



(於 横河電機製作所大阪支店会議室)



(会 場 風 景)

201

CH 3-30 62

## 目 次

○ Chemical Abstract 1963年 Vol. 58 , No. 6~10 .....	679
○ 研究報告・特別講演 .....	755
○ 文 献 紹 介 .....	831
○ 溶融塩委員会記 .....	867

ベルト一口  
ゲルマニウム  
シリコン  
セレン

各種電解用

直流電源!!

整流器

配電盤/各種自動制御機器

良心的  
富な技術  
経験を誇る!!

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 振盪型  
大阪労働基準局検査証付

オートクリーナー

可搬型 壓型 側面型  
あらゆる液体の攪拌には

乾燥に研究に  
滅菌に分布度の精度を講ずる  
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

## 第24回 溶融塩委員会プログラム

[期 日] 昭和38年11月29日(金), 30日(土)

[会 場] 徳山地区 徳山曹達(株)健康保険会館

秋吉台 若竹荘

11月29日 午前 研究発表, 講義

午後 講義, 工場見学,懇親会

11月30日 午前 特別講演, 秋芳洞見学

午後 1時頃解散

[申込み切日] 昭和38年10月31日(木)

[参 加 料] 業界 ¥1,500 学界 ¥800

11月29日(金) 於 徳山曹達(株)健康保険会館

開会の辞 9:15

研究発表討論会

9:20~9:50 アルミニウム電解炉における電磁力の影響について

住友化学(名古屋製造所)。沓沢春雄, 加藤祥三

10:00~10:30 ハフニウムおよびシリコニウムと塩素の系に関する研究

東工大。舟木好右衛門, 内村孝太郎, 与名本 純

講 義

10:40~11:40 炭素陽極反応過電圧——陽極効果とその解決法に関する私見

京大工 渡辺信淳

11:40~12:30 昼 食

講 義

12:30~13:30 溶融塩錯体のボルタンメトリー

阪大工 品川陸明

工場見学

13:40~15:00 出光興産(株)徳山精油所

(観光バス利用)

17:00 秋吉台 若竹荘（国民宿舎）着

( )

懇親会

18:00～20:30 若竹荘 広間

懇親会終了後 同所にて宿泊

11月30日(土)

於 秋吉台 若竹荘

特別講演

9:30～10:50 秋吉台の溶食地形

山口大学教育学部 教授 浜田清吉

秋芳洞見学

11:00～12:30

解散

13:00

小郡行のバス用意(小郡着 14:10)

(かもめ上り 小郡発 14:38)

- 
- [備考] 1) 宿舎の都合上40名限りで受付を締切り度いと存じます。  
2) 前日(28日)夜、徳山市泊の方のために徳山市略図および旅館を別紙に  
記しておきました。ごらん下さい。  
3) 個人会員の28日夜、宿泊希望の方は東洋曹達、徳山曹達、両社の御好意  
により、寮をお世話して頂くことになりました。  
寮の都合により約10名ほど受付致します。

[送金方法] 三和銀行 綱島支店 普通預金帖 №1172

溶融塩委員会 塩川二朗

(大阪市都島区東野田町九丁目)

大阪大学工学部応用化学教室内 電気化学協会 溶融塩委員会

# Chemical Abstract 1963年 Vol.58

## NO.6 ~ 10までの抄録

### 抄録目次

1. 理論, 物性, 測定法 .....	681
2. アルミニウム .....	696
3. アルカリ, アルカリ土類 .....	700
4. Be, Ti, Zr, Hf .....	705
5. B, Si, Nb, Ta, V, In .....	715
6. RE, Th, U .....	721
7. ハロゲン .....	737
8. 耐火物, 硝子, Slag .....	739
9. その他 .....	744

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。

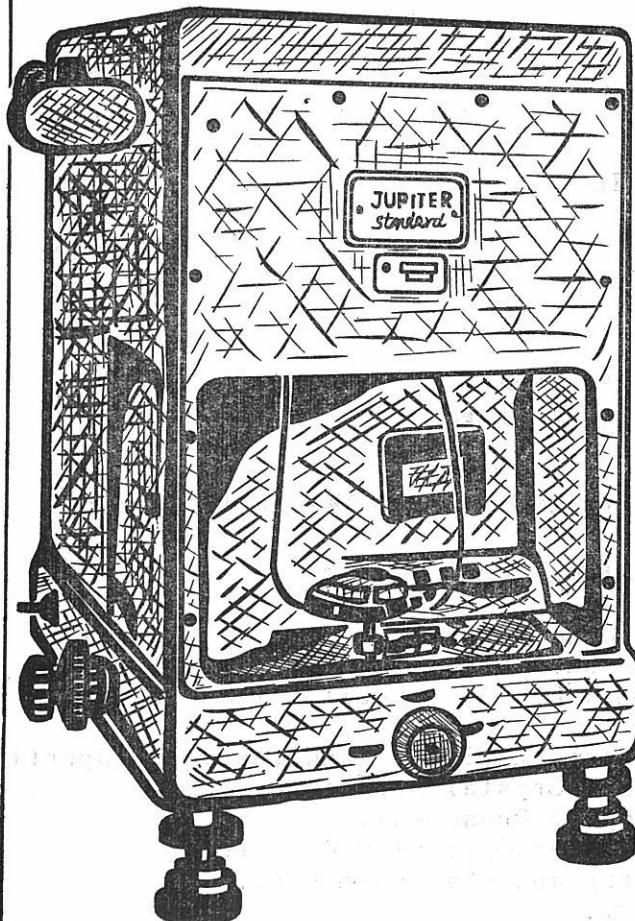
(\*) 印は長すぎるか難訳のため抄訳したものである。

3. General Physical Chemistry.
4. Surface Chemistry and Colloids.
6. Phase Equilibriums, Chemical Equilibriums and Solutions.
7. Thermoynamics, 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. Electrochemistry.
16. Apparatus, Plant Equipment, and Unit Operations and Processes.
17. Industrial Inorganic Chemicals.
18. Extractive Metallurgy.
21. Ceramics.
25. Mineralogical and Geological Chemistry

既に数百台の納入実績をもつ

## 直示天秤ジュピター

### 等ひ型・不等ひ型



- 秤量 200 g, 100 g, 20 g  
感量 0.1mg, 0.01mg

- 鮮明で正確な広範囲の投影目盛 (120本)
- 左右側面に集中された使い安い分銅加除ダイアル
- 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

## 1. 理論，物性，測定法

### A

$\text{UO}_2$  の熱伝導度 (C.A. 5055 a)

J.E.May, M.J.F.Notley 他2名; At energy Can.Ltd. AECL-1641, 3 pp (1962)

シリカロイを被覆して約17日間  $990 \pm 50 \text{ W/cm}$  で操作することによつて，焼結  $\text{UO}_2$  の円柱状の粒子を生長させた。

$\text{UO}_2$  単結晶の高い熱伝導は，粒子界面のないことに起因するのではなく，次化学量論的な成分（過剰のU）によるものである。

照射された核燃料元素中においてしばしば得られる円柱状の粒子は，必ずしも高い熱伝導度を持たないが，単結晶を製造しなくてもUを調整をすることによつて達成できる。

$\text{Mg}_2\text{Si}, \text{Mg}_2\text{Ge}$  の熱伝導度 (C.A. 5055 c)

Richard J.Labotz and Donald R.Mason; J.Electrochem. Soc. 110, 121-6 (1963)

比較的大きな均一な  $\text{Mg}_2\text{Si}, \text{Mg}_2\text{Ge}$  の熱伝導度を熱量計で  $0 - 300^\circ\text{C}$  の範囲に亘つて測定した。両者共  $\lambda T = \text{const}$  の関係があり， $\text{Mg}_2\text{Si}, \lambda T = 23.4$ ,  $\text{Mg}_2\text{Ge}, \lambda T = 19.8 \text{ W/cm-sec}$  である。

溶融ニオベートの表面張力，ポテンシャル，密度 (C.A. 5056 h)

A.I.Manakor 他2名; Zh.Fiz.Khim. 36, 2317-21 (1962)

$\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{MxOy}$  二元系の表面張力，密度を  $1450 - 1650^\circ\text{C}$  で測定した。また表面ポテンシャル  $\epsilon_s$  の変化を  $150.0^\circ\text{C}$  で Goyot-Fronkin の方法で測定した。10モルパーセントの  $\text{K}_2\text{O}$  を添加すると  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  の表面張力  $\sigma$  は 220 から 170 エルグ/ $\text{cm}^2$  に減少する。 $\sigma$  と  $\text{K}_2\text{O}, \text{C}_{s_2}\text{O}$  のモル%Nの関係は同一である。

$\text{Nb}_2\text{O}_5$  と  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の二元系において,  $\sigma$  は N と直線的に増加する。10%  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}$  での  $\sigma$  が著しく減少することは, 表面層が  $\text{K}^+$  または  $\text{Cs}^+$  で飽和されることを示す。\*

### 表面張力 (I. 金属) の理論 (C.A. 5059 e)

V.V.Demchenko; Zh.Fiz.Khim. 36, 2524-6 (1962)

金属の表面張力の関係式  $\sigma \approx 12 R_o \rho v^2 / \beta$  を導いた。 $\beta$  は,  $\beta = C_p / C_v$ ,  $R_o$  は, 原子半径,  $v$  は光の速度である。 $d\sigma/dT = 2(\gamma - \alpha)\sigma$   $\alpha$  は線膨張係数,  $\gamma = (1/v)(du/dT) < 0$ :  $\sigma$  はダイーン/cm の単位である。結晶格子のエネルギー  $w$  は  $\sigma = 5.33 w / R_o^2$  ergs/cm<sup>2</sup> である。

多くの金属の表面張力の理論値と実験値は良く一致する。Cu, Fe, Ni の計算値は, 実験値より 20~30% 低い。

### 溶融塩における電気二重層 (C.A. 5067 b)

E.A.Ukshe, N.G.Bukum, and D.I.Leikis; Zh.Fiz.Khim. 36, 2322-8 (1962)

cf.CA 55, 1312 d; cf.CA 57, 577 f.

$\text{KCl}-\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}-\text{LiCl}$ ,  $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$  の等量モルの混合物中の Cd, Pb, Sn, Sb, Bi, Tl, In, Al, Mg の電気二重層の容量 C を, 周波数 200 Kc まで, 温度 700~800, 500, 600 で測定した。 $C_{\min} = 36 - 37 \mu\text{F}/\text{sq.cm}$  の  $\varphi_{\min}$  のもとで通過した。金属のボテンシャル  $\varphi$  対 C の曲線の形は, 温度, 周波数, 電解質の成分にわずかであるが影響を受ける。Pb, Cd, Tl, Ag の  $\varphi_{\min}$  は,  $\pm 0.1 \text{ V}$  以内で同一であった。\*

### 溶融アルカリ金属の塩化物と $\text{MCl}-\text{TiCl}_3$ の混合物の比電気伝導度

(C.A. 5095 f)

R.V.Chernov and Yu.K.Delimarskii; Fiz.Khim.Rasplavlen. solei i Shakov, Akad.Nauk SSSR, Ural'sk.Filial Inst. Elektrokhim., Tr.Vses.Soveshch., Sverdlovsk 1960, 146-51 (1962)

800°CにおけるMC<sub>1</sub>-TiCl<sub>3</sub>系の比電気伝導度を研究した。Mは、Na, K, Rb, 又はCsである。800°CにおけるM<sub>3</sub>TiCl<sub>6</sub>, MTiCl<sub>4</sub>型のアルカリ金属の塩化物の比電気伝導度はカチオンのモーメントと密接な関係があり、半実験的な式で表わすことができる。又、 $\sigma \propto \text{対} P_a P_k$  ( $P_a$ ,  $P_k$ は、各々アニオン, カチオンの重量) の対数で表わすことができる。比電気伝導度の位置は800~1000°Cまで温度に無関係である。

M<sub>3</sub>TiCl<sub>6</sub>, MTiCl<sub>4</sub>型の化合物の電離度の相対的な度合は、Cs→Naの順序に従つて減少する。

#### 溶融ナトリウムシリケート中のナトリウムの輸率の測定 (C.A. 5095 h)

V. I. Malkin and L. A. shvartsman; i Fiz. Metal. Tsentral. Nauchn.-Issled. inst chernoi Met. 6, 311-13 (1959)

Na<sub>2</sub>O·2SiO<sub>2</sub>の輸率を、1000°CでラジオアイソトープNa<sup>24</sup>を使って濃度の微少の変化を測定して求めた。Na<sup>+</sup>の輸率は約1(0.98-1.06)であつた。

Ret. Zh., Khim. 1962, Abstr. No. 12 B 557より。

#### Nernstの熱理論と熱力学第2法則 (C.A. 5101 e)

V. N. Masyukor; Zh. Fiz. Khim. 36, 2428-31 (1962)

量子論に基づくNernstの熱理論は、熱力学第2法則、または、熱力学第1, 第2法則から導くことはできないことを理論的に示している。

#### 溶融金属、スラッグ、熱力学第三法則 (C.A. 5106 a)

J. Chipman; Pure Appl. chem. 5, 669-82 (1962)

高温における酸化物、スラッグ、金属に関するデータに熱力学第三法則を適用し、相互関係を論じている。直接の熱量測定は、種々の物質、例えばCO, N<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>D, ClO<sub>3</sub>F, のエントロピーの値に対しては不適当である。

信頼できるエントロピーの値は、分光、構造、平衡のデータからのみ得られる。

熱容量の測定で高温、例えば1500°C, のエントロピーを決定することは充分とはいえない。

液体金属ガリウム中の電子移動の性質 (C.A. 5117 h)

N.E.Cusack, 他2名; Phil.Mag. 7, 1745-52 (1962)

液体ガリウムのホール係数、熱電子等について報告している。液体金属ガリウムの今迄に知られている電子移動の性質を集録し、Ziman (CA 56, 9554 d) の最近の理論の関係について議論している。以前に公表されなかつたX線回折の観察の結果を引用し、使用している。

Ag, K || Cl, Br 系の電気伝導度 (C.A. 5122 e)

B.F.Markor and V.D.Prisyazhnyi; Ukr.Khim.Zh. 28, 653 (1962)

AgCl-KBr, AgBr-KCl の 800 °C における電気伝導度と活性化エネルギーを求めた。

溶融イオン性化合物の熱電気効果 (C.A. 5126 b)

R.H.Detig and P.H.Archer; J.Chem.phys. 38, 661-6 (1963)

溶融 PbCl<sub>2</sub>, PbBr<sub>2</sub>, AgNO<sub>3</sub>, NaCl, KC1 の熱電気力の実測値が 200 - 1000 °C の範囲で報告している。

もし研究しているこれらの物質の移動のエントロピーが無視できるならばホルタング不可逆の熱力学の原理から導いた理論的な関係式は、厳密にいえば実験値をチェックできない。一般的にこのような仮定は正しくないようである。

The new atomic-weight unit C<sup>12</sup> (C.A. 58, 6199 c)

Vladimir Zatka; Chem.Listy, 57, 1-4 (1963)

A review.

Zn および Cd アマルガムの構造、粘度、電導度間の関係

(C.A. 58, 6209 h)

O.Z.Golik 他1名; Stroenie i Fiz.Svoistva Veshchestva v Zhidkem Sostoyanii.Min.Vysshego i Srednego Spets.

Obrazov, Ukr. SSR. Kievsk. Gos. Univ., Materialy 4-go  
(Chetvertogo) Soveshch., Kiev 1959, 96-100 (Pub. 1962)

Zn および Cd アマルガムの粘度、密度、および電気伝導度が 100°-600° の温度で水銀中の Zn あるいは Cd の種々の濃度について測定された。

実験結果の解析から液体金属の short-range order structure 粘度、電気伝導度間の明確な関係が示されている。

#### メタノール中に溶解した第一遷移元素金属の塩化物の粘度

(C.A. 58, 6210 a)

M.M. De Maine; J. Chem. Eng. Data 8, 91-3 (1963)

次のものを MeOH に溶解したときの粘度を測定した。  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{COCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (以上は 20° および 45°)  $\text{ZnCl}_2$  (5° および 25°) これらの塩につき, Q (45° におけるモル粘度に対する 20° のモル粘度の比) は 塩の濃度に無関係である。Q は又, CO や Ni の塩化物の水和の度合にも無関係である。これらのデータを用いて, Jones-Talley の式および Dams on-Zimmerman の式を検討した。

第一遷移元素の塩化物の粘度およびコンダクタンスを比較した。

#### 高温における C-O-U 系の相平衡

(C.A. 58, 6240 g)

John Richard Piazza; Univ. Microfilms (Ann Arbor, Mich.),  
Order No. 62-2777, 173 pp.; Dissertation Abstr. 23, 192  
(1962)

溶融  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  およびそれらの混合物の密度および  
溶積

(C.A. 58, 6251 d)

A.L. Grigoryan; Nauchn. Tr., Nauchn.-Issled. Gorn-Met.  
Inst., Sov. Nar. Khoz. Arm. SSR 1960, No. 1, 91-8

陰極生成物と電解質との間にごく微小の密度差があつても電解質から陰極生成物の完全分離は困難である。とくに金属が powd. form で分離される場合には困難である。

る。600-1200°での $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 及び $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ の個々の溶融物の密度, 及び同じ温度範囲に於ける $\text{MoO}_3-\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 及び $\text{MoO}_3-\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ の溶融系の密度はhydrostaticな方法により求めた。

溶融混合物の密度は加成性の原則に従わない。予期された通り両方の系に於いては、密度の温度依存性は溶融物中の $\text{MoO}_3$ の減少と共に減少していく。

Ga I-Ga<sub>2</sub>I<sub>4</sub>-Ga<sub>2</sub>I<sub>6</sub>系の溶融塩の化学 (C.A. 58, 6252 f)

Eugene F.Riebling; Univ.Microfilms (Ann Arbor, Mich), Order No.62-2895 51pp.; Dissertation Abstr 23, 589-90 (1962)

高温溶融反応の熱分析 (C.A. 58, 6438 d)

L.Erdey他1名; Talanta 10, 23-36 (1963) (in English)

高温における固相および溶融相における酸-塩基反応のDerivato graphic investigationが行なわれた。

熱天秤, 示差熱分析のピークは反応において形成されたり, 切れたりする結合の強さに対応するものである。

Lewisの電子説が高温の酸塩基反応にも拡張されている。ゾーダとの溶融反応およびLawrence Smith fusionについてderivato graphic methodや他の分析法で研究された。

溶融NaClまたはNaCl-KCl共融物中で得られるポーラロ波からFeイオンの放電ポテンシヤルの測定 (C.A. 58, 6450 e)

Saul Ziolkiewicz他1名; Compt.Rend. 255, 3411-12 (1962)

FeCl<sub>2</sub>を含んだ溶融NaClまたはNaCl-KCl共融物中でのpolarogramの測定のための炉及び槽の装置図あり, 陽極はnuclear grade graphite, 陰極は高純度Feである。ほとんどの場合, 再現性が制限されるのでそのイオンの放電ポテンシヤルの値には20 mVの不信がある。

合成スラグ中の ZnO の活量 (C.A. 58, 6471 g)

B.V. Lebed 他 1 名; Dokl. Akad. Nauk SSSR 147, 159-61

(1962)

合成 Cu スラグ (Cu blast furnace slag に同じ) 中の ZnO の活量は  
スラグ中に含まれる Zn 量に関して、飽和 Zn 及び ZnO 蒸気の圧力を測定すること  
により決定された。Ruff の熱力学的方法 (R. and Bergdahl, CA 13,  
3054) はスラグの融点での温度を保つこと及び沸点での圧力を測定することにより  
この目的のため修正した。通常の工業的な Zn の濃度 (5-7%) に於ける ZnO 活  
量係数の計算値は約 2 であつた。Cu スラグの熱力学的特性は Pb スラグのそれと大  
きく異なつてはいなかつた。

純金属の再溶融効果 (C.A. 58, 6523 h)

B. Predel; Naturwissenschaften 49, 463-4 (1962) (in  
German)

m.p. 以上における液体金属の性質や、金属の溶融の際の構造変化についてはほと  
んど知られていない。

Gd, In, Sn, Bi, Tl, Cd, Pb, Zn, Sb および Al 等の純金属の加熱  
および冷却曲線をとつた。m.p. 以上での種々の金属のエンタルピーはこれら金属  
の性質にかなり影響する。これは、金属の構造に再溶融効果がみられるからである。

溶融及び凝固時における固-液界面の微視的研究 (C.A. 58, 7382 g)

Leo John Thomas; Univ. Microfilms (Ann Arbor, Mich.),  
Order No. 62-2977, 207 pp., Dissertation Abstr. 23,  
565-6 (1962)

小試料の相分析用装置 (C.A. 58, 7417 d)

B.N. Egorov 他 2 名; Zh. Fiz. Khim. 36, 170-5 (1962)

各種速度で 10.1 ~ 6.4 %/min - 150 ~ 350° の温度範囲の直線的加熱および  
冷却を行なわせる温調装置について記述した。又この温度間隔での温調も可能である。  
熱プロックは小さい熱含量を有し、实际上慣性的効果なくして、速度変化および温度

変化の方向変化が可能である。この装置は  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  の相転位による膨脹の研究に使用され、この結果は他のデータとよく一致した。

### 塩類蒸気の相変化 II (C.A. 58, 7419 c)

E.R.Buckle 他1名; Trans.Faraday Soc. 58, 1939-48 (1962);  
cf.CA 55, 19380 a

高温用霧箱を用いて霧の lifetime 各粒子の光の反射性および、沈降粒子の形態について検討した。エアロゾル中での相変化の臨界温度は、abs Scale で m.p の分数として表はして、 $\text{NaI}$  0.82,  $\text{CuBr}$  0.74,  $\text{AgI}$  0.81,  $\text{CdI}_2$  0.82,  $\text{PbF}_2$  0.68,  $\text{PbCl}_2$  0.77,  $\text{PbI}_2$  0.84 であつた。 $\text{NaI}$  の臨界効果は溶融小滴の自然の凝固のためであつた。又  $\text{AgI}$  では凝固境界を示す。残留化合物の溶融体の凝固は明確な境界を変えなかつた。

### 溶融塩の相平衡研究用の熱分析、徐冷装置および技術 (C.A. 58, 7430 g)

H.A.Friedrnan 他2名; U.S.At.Energy Comm. ORNL-3373,  
32 pp. (1963)

フツ化物混合塩の製造、脱水、溶融、冷却についてのべられている (CA 53, 15515 d)。徐冷、冷却曲線測定用炉について固定熱電対、移動熱電対の配置とともに記述されている。

### 高温カロリメーターの設計、構造および測定；無機化合物の高温における熱力学的性質 (C.A. 58, 7433 c)

James Richard Welty; Univ.Microfilms (Ann Arbor, Mich.),  
Order No.62-5614, 86 pp., Dissertation Abstr. 23, 2047  
-8 (1962)

### 混合物の熱力学的性質：320°C における $\text{AgNO}_3-\text{NaNO}_3$ 溶融塩系の起電力の測定 (C.A. 58, 7433 e)

Cesare Smistri Ric.Sci.Rend.Sez.A 1, No.1, 56-66  
(1961)

可逆系  $\text{Ag} \text{ (solid)} | \text{AgNO}_3 \text{ (molten)} \parallel \text{AgNO}_3 \text{ (molten)} + \text{NaNO}_3 |$   
 $\text{Ag} \text{ (solid)}$  の e.m.f を  $290 \sim 360^\circ\text{C}$  で測定し,  $320^\circ\text{C}$  について示した  
 $\text{AgNO}_3$  中の  $\text{NaNO}_3$  のモル比を  $0.112 \sim 0.947$  まで変化させた。結果を表示  
し, これを古典熱力学で検討した。これによればこの系は regular soln で系  
の相互作用エネルギーは  $W = 1.03 \text{ kcal/mol}$  であるとするとよく一致した。

#### 溶融アルカリ金属のエントロピーおよび比熱 (C.A. 58, 7438 f)

I.M.Pchelkin; Teploperedacha, Akad.Nauk SSSR, Energ.  
Inst. 1962, 22-6

アルカリメタルは多くの一般的な熱力学的性質を示し, 热力学的に類似のグループ  
を構成する。このようなグループの各元素のエントロピーは類似のパラメーターの同  
一の函数でなければならぬ。或いはこれら元素の reduced tensys  $T = (T -$   
 $T_{m.p}) / (T_{crit} - T_{m.p})$  対 reduced entropy  $S(\tau) = (S - S_{m.p}) /$   
 $(S_{crit} - S_{m.p})$  の plot が一致しなければならぬ。 $\tau$  対  $S(\tau)$  の plot は  
 $\text{Na}, \text{K}, \text{Li}$  のデータより得られ, これらは独特の相互関係を示した。\*

#### 高温における酸化物の電気伝導度 (C.A. 58, 7462 a)

A.Cocco 他1名; Ric.Sci.Rend.Sez.A 2, No.3, 296 (1962)

欠陥のある立方格子構造を有する  $\text{CaO-ZrO}_2$  の固溶体の電導度は, 過度上昇  
において anionic なホール, 或いは gap の増加と比例して必ずしも増加しない。  
しかし, 最大値に到りそして減少する。anioni hole は free  $\text{CaO}$  効果に  
よつて生成される。そのパーセンテージは free  $\text{CaO}$  の量の函数である。過度上  
昇におけるこの挙動は O イオンの移動度のためとなしうる。この D イオンは欠陥構造  
による生ずる格子の乱れによつて影響される。

電気的挙動によれば Sintering process は, cationic な拡散の process  
によつて調節される。ここでこの cationic な拡散は anionic な拡散よりも  
おそい。

Layer melting - 化合物の精製および分離の最近の方法

(C.A. 58, 7478 c)

Szczepan Tengler 他1名; Chemik (Gliwice) 15, 336-9 (1962)

Semiconductors または scintillation counters 等に用いられている Si, Ge, InSb, GaAs, AlSb などを得る方法としてこの方法について総説 17 references.

V, Ti, Nb, Sc, Y, Re の原子吸収スペクトル (C.A. 58, 7503 e)

Velmer A. Fassel 他1名; Anal. Chem. 35, 252-3 (1963)

これらのスペクトルは fuel-rich oxy-acetylene flame によって得られ、写真によつて記録されている。

熱電対に対する nuclear radiation の影響 (C.A. 58, 7581 g)

M. J. Kelly 他2名; Temp. Meas. Control. Sci. Ind. 3, Pt 2, 265-9 (1962)

クロメルーアロメル、および白金-白金ロヂウム (10%) 热電対における  $10^{14}$  以上の nuclear flux の放果を検討した。nuclear alboying process が観察され、これは热電対出力に影響した。Mo<sup>98</sup>, Pd<sup>108</sup>, Pt<sup>194</sup>, W<sup>184</sup>, Re<sup>187</sup>, Rh<sup>104</sup>, Ir<sup>193</sup> のごときメタルは原子炉中の 1500°C 以上の温度の測定に適当である。この nuclide の選択はこれらの低い吸収断面積にもとづいている。

分析化学における溶媒としての溶融硝酸塩および放射化学的分離への

応用

(C.A. 58, 7584 a)

Fritz Weigel 他1名; Ber. 96, 188-203 (1963)

35:65 モル% LiNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub> の 132°C の共融体、および 50:50 モル% NaNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub> の 218°C の共融体がメチルの分離、および重金属硝酸塩の分解温度の決定に水溶液の代りに使用された。又、この方法は核分裂生成物の分離にも使用される。\*

**LiCl-KCl 共融物中における水素電極の potential voltage  
curves II, oxygen anions の影響 (C.A. 58, 7610 h)**

Jacques Polart 他1名; Compt.Rend. 255, 2103-5 (1962);  
cf.ibid. 515-17

LiCl-KCl共融体中で最高の水素電極を用いて, Oアニオンの添加の効果について検討した。金属酸化物によるH<sub>2</sub>の酸化反応をpotentiometric curveより検討し, O<sup>-</sup>の曲線とCe<sup>+</sup>の曲線の相互関係を明らかにした。<sup>\*</sup>

**Differential microdensitometer (C.A. 58, 7617 c)**

A.H.Cook 他1名; J.Sci.Jnstr. 36, 337-41 (1959)

密度及び密度の変化を測定し得るmicrodensitometerが述べられている。  
(From Anal.Abstr. 7, Abstr.No.2554 (1960))

**Electron-beam melting (C.A. 58, 7671 g)**

G.L.Miller; Iron Steel (London) 36, 2-6 (1963)

Electron-beam processによる耐熱金属の溶融, 精製について論ぜられている。

**液体金属中の水素の溶解度 (C.A. 8419 c)**

Martin Weinstein 他1名; Trans.AIME 227<sup>f</sup>, 285~6 (1963)

水素の溶解度はp.p.m. 単位でそれぞれ

Cr ; 6.4 1903±10°

Co ; 2.1.7 1600

Cu ; 4.8.8 1083

Fe ; 2.4.7.2 1600

Ni ; 4.0.7 1600

各々の場合につき, 温度係数  $\Delta F_1^\circ$  及び  $\Delta H$  が求められている。

**液体ビスマス中の銀の拡散 (C.A. 8420 c)**

T.V.Vasilenko 他1名; Ukr.Fiz.Zh. 7, 1345~9 (1962)

$^{110}\text{Ag}$  をトレーサーとして液体ビスマス中での Ag の拡散係数を 300~700° の範囲で測定している。

拡散係数と温度との関係式は  $D = 6.2 \times 10^{-3} \exp [ (6400 \pm 800) / RT ] \text{ cm}^2/\text{sec}$  で表わされる。

#### アルミニウム-ホウ素系の状態図 (C.A. 8447 f)

V.T.Serebryanskii 他1名; Zh.Strukt.Khim. 2, 748-50 (1961)

アルミニウムとホウ素の広範囲の成分比のものについて X-線及び熱天秤法を用いて調査している。

$\text{AlB}_2$  の生成は 650°より始まり、最適条件は 800°で 15 時間位である。 $\text{AlB}_2$  はこれまでの報告 (C.A. 48, 28 h) に反し、室温で安定である。 $\text{AlB}_2$  は 950°C より分解を始め Al と  $\text{AlB}_{12}$  ( $\alpha$ ) となる。

#### 3 成分系の液体金属の熱力学的性質に関する電気化学的研究法

(C.A. 8457 h)

M.F.Lautratov 他1名; Izv.Leningr.Elekrotekhn.Inst. 59, No.46. 228-64 (1961)

74 の参考文献を含む総説

#### 液体金属溶液の熱力学的性質 X-Pb-Tl 系 (C.A. 8460 g)

Emil Kundys 他2名; Arch.Hutnictwa 7, 233~41 (1962)

Pb-Tl 溶液の熱力学的性質を 400~600°C の範囲内で e.m.f. 測定法により調べた。使用したセルは

$Tl(1) | (0.58 \text{ LiCl} + 0.42 \text{ KCl}) + 0.05 \text{ TlCl} | Pb-Tl(\text{liq.soln})$   
Tl の種々の成分比について e.m.f. を測定し、測定値より Gibbs-Duhem 式を用いて、活量、活量係数、 $\Delta F$  及び  $\Delta H$  等を計算した。

#### 金属リボン炉を用いる高温での X-線解析技術 (C.A. 8474 c)

Deane K.Smith; Norelco Reptr. 10, No.1, 19~29 (1963)

金属リボン炉を用いてX-線解析実験で試料の温度を2400°以上にまで上げることができた(不活性ガス雰囲気中)。酸化性ガス雰囲気中では白金を使用し、非酸化性ガス雰囲気中の場合にはタンゲステン又はレニウムを使用した。リボンの厚さは一様でなければならず厚みの範囲は5~20 mm。試料の大きさも一様であるのが好ましく、375メッシュ以下のものがよい。(\*)

#### 融解塩のイオン性 (C.A. 8493 b)

George J.Janz.; U.S.Dept.Com., Office Tech.Serv.,

PB Rept.171,535. 14 pp. (1960)

1000°までの融解塩の物理的、電気的性質の精密な測定に関する実験技術について述べている。

$\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{HgBr}_2$ 等の電導度が示されている。

#### 融解塩化ナトリウム中のフッ化クロム及び種々の金属酸化物のイオン化 (C.A. 8626 a)

Pierre Mergantl 他1名; Compt.Rend. 256, 130-2 (1963)

フッ化クロムは融解塩化カドミウム中(568°)で酸化され、酸化クロムになり、又塩化カドミウム(388°)の他塩化第一銅(422°)とも反応する。

コバルト(II)(III)の酸化物の混合物は融解塩化ナトリウム中で還元され、酸化コバルト( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )を生ずる。

これらの生成物はX-線により確かめられた。

#### 融解炭酸塩電解質中の酸素の発生機構 (C.A. 8630 f)

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

PB Rept.157,336, 32 pp (1960)

融解炭酸塩電解質中で金、白金、銀電極を用いて酸素の発生について研究を行なつた。500°~900°で炭酸塩混合物( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ =433 m.p. 397°)中で電流密度 $10^{-6} \sim 10^{-2}$  Amp での技術及び測定結果が示された。酸素発生に寄与すると思われる種々の過程について速度論的解析を行ない、600°では、

$MO + O^{2-} \rightarrow M + O_2 + 2e$  なる過程が律速的であると考えている。このような高温下での酸素発生の過程は明らかに酸化物生成の速度により支配される。

融解塩化第一鉄-塩化カリ、塩化第一スズ-塩化カリ中の鉄とスズの平衡電位 (C.A. 8647)

Yu.K.Delimarskii 他2名; Sb.Tr.Tsentr.Nauchn.-Issled.

Irst.Chernoi Met. 1962 No.28, 166~72

次のような平衡電位が測定された。

① Fe | FeCl<sub>2</sub>-KCl || SnCl<sub>2</sub>-KCl | Sn at 450°

50モル%FeCl<sub>2</sub> e.m.f = -0.0783 V (Fe (+) Sn (-))

② Fe | FeCl<sub>2</sub>-KCl || FeCl<sub>2</sub>(35モル%) - KCl | Fe at 550°

50モル%FeCl<sub>2</sub>, e.m.f = 0.1650 V

③ 同様な濃淡電池でスズの場合

550° 50モル% SnCl<sub>2</sub> e.m.f = 0.0776 V (\*)

融解ケイ酸塩中の酸化物解離の速度論 (C.A. 8745 b)

P.M.Shurygin 他2名; Izo.Vysshikh Uchebn.Zavedenii,

Chernaya Met 5, No.11, 5~11 (1962)

1250°, 1430° でナトリウム又はリチウムメタケイ酸塩中で、ケイ素、マグネシウム、アルミニウムなどの酸化物の解離速度が測定された。

酸化ケイ素の融解メタケイ酸塩又は酸化鉛-酸化ケイ素(30モル% SiO<sub>2</sub>)中への移動はその溶解度のみにより、ナトリウムメタケイ酸塩中への場合はその拡散に基づくものである。酸化マグネシウム、酸化アルミニウムの上記融解塩中での解離はマグネシウムイオン及びアルミニウムイオンの拡散速度により定まる。マグネシウム、アルミニウムの拡散係数は各々  $D_{Al}^{+3} = 5.4 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ ,  $D_{Mg}^{+2} = 2.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$  1440°であつた。

蒸気圧から物質の臨界温度と圧力を求める (C.A. 9642 f)

Leonard I.Stiel 他1名; Can.J.Chem.Eng.40, 253-5 (1962)

任意の純物質の臨界温度と圧力をその蒸気圧値から指示する方法を開発した。

溶融塩系中への固体の溶解熱

(C.A. 9680e)

M.Blander 他2名; J.Am.Chem.Soc. 85, 895~7 (1963)

溶解度と起電力測定から、厳密な熱力学的方法で  $\text{AgCl}$  固体の  $\text{KNO}_3$  溶融塩中の溶解熱を計算したら  $19.2 \pm 0.6 \text{ Kcal./mole}$  であつた。この値は Flood, Foerland, Grjotheim (CA 49, 8672 a) によつて提案されたサイクルを用いて推定した値  $19.6 \pm 1.0 \text{ Kcal./mole}$  とよく一致している。これは予見するのにこのサイクルが有用であることを示している。

簡単な溶融塩系中での陰イオン混合物の熱力学

I. - 価塩化物と臭化物の対応硝酸塩中への溶解 (C.A. 9680f)

O.J.Kleppa 他1名; J.Phys.Chem. 67, 668~71 (1963)

一価塩化物および臭化物の硝酸塩融液中の溶解熱と稀しやく熱を熱量計で測定した。研究したハロゲン化アルカリ-硝酸アルカリ系は總て小さい十の混合エンタルピーを有している。このうち  $\text{Na}$  系で最も大きい効果が見られる。これらの結果は最近接イオンの次の陰イオン殻間の反癒力に基く充てんによつて説明できる。  $\text{Ag}$  と  $\text{Tl}$  塩の場合には対応のデーターがもつとこみ入つてくる。これらの場合には第2番目に近接しているもの同志の相互作用からでは説明がつかない。

B

溶融塩の温度測定装置 (C.A. 58, 6471b)

M.A.Vapnik; U.S.S.R. 150,266, Sep.26, 1962, Appl.

Oct. 23, 1961.

装置は sighting tube と removal cap をもつ radiation pyrometer かなり、測定精度の上昇と誤差を減少せしめるため、tube と cap の間に熱及び電気絶縁性のアスペストセメントが用いられている。(From Byul. Izobret. 1962, No. 18, 47)

溶融塩の温度測定

(C.A. 58, 6471c)

M.A.Vapnik; U.S.S.R. 150,267, Sept. 26, 1962, Appl.Oct.

23, 1961

溶融塩の温度はGrapbite sighting tube と同時に操作できるradiation pyrometer で測定される。測定精度を増すため、黒鉛の酸化生成物はNを吹付けて除去する。

(From Byul.Izobret.1962, No.18, 47)

## 2. アルミニウム

### A

$\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶の $\gamma$ 線照射による熱発光と影響 (C.A. 5131d)

A.F.Gabrysh, H.Eyring 他2名; J.Appl.phys. 33, 3389-91  
(1962)

Ni, Mg を含有するサファイア ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) を、液体窒素のもとで $\gamma$ 線照射したものと、Ni, Mg を添加した溶融砂の発光曲線と比較した。

発光強度は  $I = \alpha N_0 k'_{\exp} [-1/(dT/dT) \int_{t_0}^t k' dT]$  であたえられる。

低い $\gamma$ 線線量を照射したサファイアは2次の崩壊の過程の式で示される。即ち、

$I = I_0 - [b/(b+t)]^m$ .  $\gamma$ 線照射を受けたルビーは、約150, 240 °K で著しい発光をする。

Al と Na F の反応過程と固相生成物の組成

(C.A. 58, 6473d)

M.N.Smirnov.; Tsvetn.Metal. 35, No.9, 61-7 (1962)

AlF<sub>3</sub> と Na F 溶液の混合による冰晶石生成の化学について研究されている。反応条件によって NaAlF<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O (I) 及び Na<sub>11</sub>Al<sub>4</sub>F<sub>23</sub> · H<sub>2</sub>O (II) の式により示される化合物が生成した。最初に I が生成される。これは Na F を加え両フッ化

物の比を適当にすることによりⅡに変る。

溶液の混合により生ずる固相の組成は図的に決定される。固相中でのI : IIの比は  $F_{NO}$  により求められる。これはまた  $H_2O : Al$  の mol.-wt. 比により確認される。水晶石製造のアルカリ方法に於ける、反応機構は、Al-bearing material の  $NaF$  との反応により、まず  $AlF_3$  を生成することから成る。そして次に I が生成され、さらに II が生成される。

硫酸処理による Sericites から  $Al_2O_3$  の製造 (C.A. 58, 6485 f)

N.N.Ruban 他1名; Tn. Inst. Met. i Obogashch. Akad. Nauk Kaz. SSR 4, 74-81 (1962)  
sericite の焼結物の浸漬液の洗浄液及び残留液の利用の可能性と、sericite から  $Al_2O_3$  の抽出の改良法についての研究がなされている。 (\*)

Bauxite,  $Al_2O_3$ , Al (C.A. 58, 6589 d)

Smith Bracewell; Overseas Geol. Surv., Mineral Resources Div. 1962, 1-235

ボーキサイト資源およびその処理法、プラントなどの世界の生産状態についての総説。

バイヤー法におけるアルミニン酸塩溶液に対する有機物の影響 Ⅱ

(C.A. 58, 7643 b)

Jozsef Matyasi 他1名; Kohasz. Lapok 95, 343-7 (1962); cf. CA 57, 16262 h

aluminate liquor 中の有機物質は合成および industrial liquor 中のボーキサイトの溶解をさまたげる。最適モル比は有機物質の存在下で増加する。又、有機物質は 15~20% で、赤泥の沈降を低下させる。aluminate liquor の混合をさまたげる。そして液の蒸発において、高粘性のコロイド状液体を生ずる事となる。これは蒸発をより困難にし、 $Al(OH)_3$  の沈殿を減少させる。

塩基性塩化アルミの熱分解 (C.A. 9854 a)

Leone Walter-Levy 他1名; Compt.Rend., 256, 1286~9 (1963)

$\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  及びその塩基性塩4つを研究,(a)では $300^\circ/\text{hr}$ で室温から $1000^\circ$ 迄加熱,(b)では一定温度で恒量になるまでの加熱を室温から $800^\circ$ まで行つた。どの場合にも、主分解は $200^\circ$ で完了した。引続いての分解及び相変化は各出発物質によつて特長ある変化を示したがこれはより高温で起つた。

X線粉末回折図が $\text{AlCl}_3 \cdot 4 \text{Al(OH)}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{AlCl}_3 \cdot 4 \text{Al(OH)}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ;  $2 \text{AlCl}_3 \cdot 7 \text{Al(OH)}_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ について示された。

バイヤー法において、3水和アルミニュームの結晶に及ぼす不純物の影

響 (C.A. 9895 f)

James Leslie Kelly; Univ.Microfilms (Ann Arbor, Mich.), Order No.63-273, 111 pp.Dissertation Abstr. 23, 2461 (1963)

## B

Al の溶融塩電解用槽 (C.A. 58, 6454 a)

Vereinigte Metallwerke Ranshofen-Berndorf A-G;

Ger. 1,143,032 (Cl.40c), Jan.31,1963,App1.Apr.18, 1953; 2pp.

Al の溶融塩電解に於て Cell は陰極として溶融Al で満たされその上に水晶石の溶融浴を浮かべたC電解槽を用いる。そして陽極の端を上からつるして接触させる。そのような cell 中で 30 kamp 以上の電流では溶融Al の表面が電磁力の結果わん曲してもり上り陽極とショートするおそれがある。液体陽極の表面の warping effect は Al pool の端を Fe あるいは Steel で囲むことにより減少させることが可能である。またそれを陽極 C block の外側の表面につけてもよい。電流は 60 kamp. にまで達せられ得る。

## Al の製造

(C.A. 58, 6488 b)

Anacenda Co.; Belg. 618,704, Sept. 28, 1962; U.S. Appl. July 10, 1961; 16 pp

Fe 含有 Al 資源から Fe-free Al を得る。すなわち, clay を  $630^{\circ}$  で力焼し, 20% HCl で  $\geq 70^{\circ}$  で浸漬する, 液中には  $Al^{+++}$  および  $Fe^{+++}$  が含まれる。この溶液を quaternary ammonium resin (粒度: 0.3 ~ 0.84 mm) でイオン交換し  $Fe^{+++}$  を除去する。

## Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の精製

(C.A. 58, 7634 e)

Leonard N Leum 他3名; U.S. 3,073,675 (Cl. 23-14), Jan 15, 1963, Appl. Mar. 1, 1960; 4 pp.

焼成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を水中に懸濁させ, これにイオン交換樹脂を加えて混合し, ionic impurities を除いた。例えば, 0.27% Na を含む焼成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を Amberlite IR-120 で処理した。精製 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は 0.09% Na を含み, 解媒担体として使用される。

## Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> から SiO<sub>2</sub> の除去

(C.A. 58, 7635 f)

V.M. Tyrtysnyi; U.S.S.R. 150,096, Sept. 26, 1962, Appl. Nov. 17, 1960

ユニットは数個の反応オートクレーブを通列につなぎそれに加熱オートクレーブがついている。能率をあげるために, そして SiO<sub>2</sub> による反応器の障害物をのぞくために蒸気リフトを反応オートクレーブ中に挿入し, そして加熱オートクレーブを反応器の上にそなえた。

## AlF<sub>3</sub> の製造

(C.A. 58, 7637 e)

Societe d'Electro-Chimie, d'Electro-Metallurgie et des Acieries Electriques d'Ugine; Fr. 1,309,300, Nov. 16, 1962, Appl. Oct. 2, 1961; 5 pp

AlF<sub>3</sub> の製造のプロセスで部分的に脱水せる 64 - 90% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を含むアルミナ流動法で H<sub>2</sub>F<sub>2</sub> と反応させる。こゝで二重にした流動床を使用した。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は頂

上より添加され、 $H_2F_2$  は第1，第2の床の底部より添加された。

### 3. アルカリ，アルカリ土類

#### A

##### 共融 $LiCl-KCl$ 中での水素電極の電位曲線・純共融物の研究

(C.A. 5264 h)

Jacques Polart 外2名; Compt.Rend. 255, 515-17 (1962)

溶融した共融物  $LiCl-KCl$  中での Pt, Pt-Rh, Pt-Ir のガス電極について研究した。ガスとして水素を用い電流-電位曲線を測定した。その結果、試験に供した電極は  $Cl^-$  の放電電位より低い腐食電位を有していた。共融物の浴は水の存在にきわめて敏感であつた。水素反応の起こる電位は金属を通して反応領域にいたる水素の拡散によつて制約される。Pd は水素の透過性がよいので最良の反応性を示した。

##### 溶融カリウム中での自己拡散

(C.A. 5342 g)

J.Rohlin 外1名; Z.Naturforsch. 17a, 1081-5 (1962)

溶融カリウムの自己拡散を  $67 \sim 217^\circ$  で測定した。平均直線アレニウス線を計算し次の値を得た。

$$D = 1.7 \times 10^{-3} \exp(-2550/RT) \text{ sq.cm/sec.}$$

測定値には毛細管の直径が影響する。

##### 溶融炭酸塩 V. $Li_2CO_3$ , $Na_2CO_3$ , $K_2CO_3$ および $Na_2CO_3-K_2CO_3$ 混合物の密度と分子容

(C.A. 58, 6209 d)

George J.Janz 他1名; U.S.Dept.Com., Office Tech.Serv., PB Rept.156,835,12pp. (1960); cf. CA, 58, 1925 b.

$\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  及び混合物の密度の正確な値が広い温度範囲にわたつて測定された。純粋な塩及び混合塩に関して、密度及び分子容は温度に対して直線的である。式のパラメーターが報告されている。分子容の加成性の原則から少ししかずれていないことからこれらの混合塩は ideal liquids に非常に近いことが判る。この少ないずれを Complex ion による結果と解釈するよりむしろ、これらの混合塩中での asym. force field にもとづく静電的相互作用による結果であると解釈することが示されている。

溶融 Li-6 および Li-7 の粘度 (C.A. 6209 f)

Nguyen Tu Ban ; Univ. Microfilms (Ann Arbor, Mich.),  
Order No. 62-3431 89 pp.; Dissertation Abstr. 23, 264  
(1962)

溶融 Li-6 および Li-7 の粘度 (C.A. 58, 6209 f)

Nguyen Tu Ban ; Univ. Microfilms (Ann Arbor, Mich.)  
Order No. 62-397, 88 pp.; Dissertation Abstr. 23, 1051  
(1962)

Li (C.A. 58, 6512 f)

Henry Gilman 他1名; Sci. Am. 208, No. 1, 88-102 (1963)

Li の nuclear & electronic properties 及び Li 化合物の高分子合成への利用についての総説。

アルカリ土類金属-アルカリ土類金属の塩化物系

IV.  $\text{SrCl}_2-\text{Sr}$ ,  $\text{SrBr}_2-\text{Sr}$ ,  $\text{SrI}_2-\text{Sr}$  系 (C.A. 58, 7417 f)  
H.H. Emons 他1名; Z. Chem. 2, 377-8 (1962); cf. CA. 58,  
2903 e

上記系の共融組成および温度は夫々  $736^\circ$  で 18 モル%,  $594^\circ$  で 12 %,  $496^\circ$  で 12 % メタルに溶解する。メタルに溶解せる塩のモル% および monotectic temp は、夫々  $762^\circ$  で 3.5 %,  $760^\circ$  で 3 %,  $750^\circ$  で 2 % である。X線粉末写真

によれば、明確なSrのsulhalideの生成はみとめられなかつた。polymeric ionの生成が、溶融熱の計算より示される。

### 液体金属 VIII. 液体バリウムと液体カルシウムの表面張力

(C.A. 8425 e)

C.C.Addison他2名; J.Chem.Soc., 1963, 1227-31

Decalso又はDowex-50を媒体とする回分法又は連続法によるリチウム同位体のイオン交換分離 (C.A. 8600 b)

R.E.Blanco他1名; J.Nucl.Energy Pt.B 3, 161-85 (1962)

23文献を含む総説 (C.A. 56, 11139 d)

ハロゲン化アルカリ分子: ポテンシャルエネルギー曲線および結合の本質 (C.A. 9642 d)

Yatendra Pal Varshni他1名; Rev.Mod.Phys. 35, 130~44  
(1963)

81文献の総説

純アルカリ土類塩化物融液中の輸率とイオン会合 (C.A. 9668 h)

Edward D.Wolf他1名; J.Electrochem.Soc. 110, 311~14  
(1963)

純MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, SrCl<sub>2</sub>とBaCl<sub>2</sub>融液中のCl<sup>-</sup>の輸率は放射性Cl<sup>-</sup>を用いて多孔石英膜室中で測定された。これらの塩類に対する2段解離MCl<sub>2</sub> ⇌ MCl<sup>+</sup> + Cl<sup>-</sup> ⇌ M<sup>++</sup> + 2Cl<sup>-</sup>を基礎として、第2段の解離の程度を各イオンの相対的易動度を考慮しながら定性的に決定した。

硝酸リチウム、硝酸カリ共融混合物融液からハロゲン化銀(I)の沈殿

(C.A. 9674 c)

H.Ti Tien他1名; Inorg.Chem. 2, 269~72 (1963)

ガラス照合電極を使用し, AgCl, AgBr, AgIのLiNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub>系共

融混合物からの沈殿を研究した。電位差滴定によつた。各温度で適定し、溶解積や他の熱力学的性質を  $\text{Ag}^+ + \text{X}^- \rightleftharpoons \text{Ag X}_{(\text{s})}$  について計算した。Guerney の指さした方法によつて、エントロピーなどを求めた。(\*)

溶融硝酸ソーダ、硝酸カリ混合物中における鉛と臭素イオンの会合常数と偽格子説との比較 (C.A. 9675f)

D.L.Manning 他2名; Inorg.Chem. 2, 345-7 (1963)

$\text{NaNO}_3$  と  $\text{KNO}_3$  の溶融混合物中で起電力測定により  $\text{Pb Br}^+$  と  $\text{Pb Br}_2$  生成の会合常数  $K_1$  および  $K_2$  を推定した。モル分率で示した  $K_1$  と  $K_2$  は  $240^\circ$  では夫々  $250$ ,  $125$ ,  $280^\circ$  では  $190$  と  $85$ ,  $300^\circ$  で  $170$  と  $70$  であつた (溶媒が  $\text{NaNO}_3$  と  $\text{KNO}_3$  の等モルの場合) 溶媒の組成が変ると、会合常数が変化するが、これは  $\text{KNO}_3$  が増加すると結合力が増大する方向を取る。会合常数の温度変化は偽格子模型を基礎とした計算によつて示すことができる。

酸化バリウム及び酸化ストロンチウム生成熱と生成エントロピー

(C.A. 9679d)

Alla D.Mah; U.S.Bur.Mines, Rept.Invest.No.6171, 8pp (1963)

ポンプカロリメーターで Ba と Sr の燃焼熱を測定した。これら酸化物の生成熱は  $\text{BaO}: \Delta H_{298.15} = -139,060 \pm 700 \text{ cal./mole}$ ,  $\text{SrO}$  では  $\Delta H_{298.15} = -144,440 \pm 400 \text{ cal./mole}$ . 生成熱と生成エントロピーの  $298.15$  から  $2000^\circ\text{K}$  までの値の表を示す。

マグネシウム化合物の Al による還元

III.  $\text{Al}-\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  (カンラン岩) 系の Mg の蒸気圧 (C.A. 9870g)

K.Grjotheim 他3名; Can.J.Chem. 41, 739-42 (1963)

CA 56, 13560 h 参照。カンラン岩 ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) と Al の系における反応の際の Mg の蒸気圧を気体流動法で  $943 \sim 1150^\circ$  間で測定した。カンラン岩と Al は以下の式で反応する。不安定な系をつくる:  $3\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  (固) +  $4\text{Al}$  (液)  $\rightarrow$   $2\text{Mg Al}_2\text{O}_4$  (固) +  $4\text{Mg O}$  (固) +  $3\text{Si}$  (固)。しかし余分に Al があると, Al-

Si 合金ができる。この合金が次に MgO と反応する： $4\text{MgO}_{(\text{固})} + 2\text{AlSi}_{(\text{液})} = \text{MgAl}_2\text{O}_4_{(\text{固})} + 3\text{Mg}_{(\text{気})} + 2\text{Si}_{(\text{固})}$ 。

この平衡系の Mg の蒸気圧は： $\log P_{\text{mm}} = -(7643/T) + 7.06$ なる式に従う。

Al-Si 合金の Al の活量は Si 側の液相線にそつて計算された。943~1150°

ではこれは  $\log A_{\text{Al}} = (2455/T) - 2.40$  となつた。

### SrO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系平衡図 (C.A. 9939 h)

Pietro Batti; Ann. Chim. (Rome) 52, 941-61 (1962)

CA 56, 14980 g 参照。鉄-アルカリ土類系磁性セラミクス研究の途次, SrO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系の相平衡図を 1000° から 液相線迄について作つた。顕微鏡, X 線, m.p. 測定を 34 の混合物と化合物に対して行なつた。SrO·6Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (I) が存在し 1448° で域外的に溶解することが確認された。

確認されたのはこの他に, 3SrO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (II) (域外的, 1520° で分解), 2SrO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (III) (域内的, m.p. 1600°) 及び 7SrO·5Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (IV) (域外的, 1243° で分解)。4つの固溶体が見出された: SrO が III 中へ, II が III 中へ, IV が III 中へ, 及び I が IV 中へのものである。系には IV-I (m.p. 1210°) と SrO-II (m.p. 1500°) の 2 つの共融点がある。BaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系と多くの類似点がある。例えば溶融した I 中でマグネタイト生成のきざしがあるが SrO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は生成しないなど。

### B

### カリウム鉱石の利用 (C.A. 58, 6477 f)

Albert Adams 他 1 名; U.S. 3,063,562 (Cl 209-10), Nov. 13, 1962, Appl. Nov. 3, 1960; 4 pp

水に不溶性の物質の分離に利用される Aq. "sink-float" technique を halite 及び Clay から langbeinite ( $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4$ ) の分離に応用している。こゝで水の代りに langbeinite の飽和溶液を用いている。

テルミット法によるMgの回収 (C.A. 58, 6488 f)

A.I.Leonov; U.S.S.R. 70,562, Aug.28, 1962, Appl.Oct. 2, 1946.

テルミット法によつて酸化物からMgを回収する際, 装填材料は金属またはそれらの無水塩の蒸気によつて加熱される (From Byul.Izobret.1962, No.16, 87)

Spodumene から Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の回収 (C.A. 58, 7646 b)

Philip A.Chubb; U.S. 3,073,673 (Cl.23-63), Jan.15, 1963, Appl.Nov.27, 1959; 3 pp

天然産の Spodumene は粉碎物を 1850~1950°F で加熱する事により活性体となり, この生成物を H<sub>2</sub>O・CaO で抽出し, NaOH 又は Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> で 212~400°F,  $\leq 250 \text{lb/m}^2$  で振盪すると LiOH が NaOH・Ca(OH)<sub>2</sub> と共に抽出される。濾液を CO<sub>2</sub> で処理すると Li が炭酸塩として, 又 CaCO<sub>3</sub> で処理して遊離する。LiCO<sub>3</sub> を含む濾液を Ca(OH)<sub>2</sub> で処理して pH をあげると LiOH・NaOH を再生し, これは濃度調整して次の Spodumene 処理液にする。これは NaOH のみで浸出したときと同様に完全であり, ゼラチン状浸出残渣は少なく容易に濾過洗滌される。

#### 4. Be, Ti, Zr, Hf

##### A

溶融弗化物, 塩化物中における Ti の挙動 (C.A. 5098 b)

M.V.Smirnov 他3名; Akad Nauk SSSR, Ural'sk. Filial, inst.Elektrokhim., Tr.vses.Seveshch., Sverdlovsk 1960, 337-43 (1962)

2価チタン化合物の存在する溶融弗化物と Ti の反応を述べている。これらの化合物は、良く知られている  $Ti^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$  の錯塩と比較すると、アルカリ塩化物、弗化物に溶けない。これらの化物の性質、溶融塩化物、弗化物における電位の値を求めた。 $F^-$  の濃度が減少するにつれて陰極電位は、 $E = -2.88 - 0.13 \times 10^{-4} T$  で決定される値となる。

#### 酸化ベリリウムの水分を含む高温ガスによる腐食 (C.A. 5226 e)

C.C. Brown (Gen. Elec. Co., Cincinnati, Ohio); Am. Soc. Testing Mater., Spec. Tech. Publ. No. 306, 146-53 (1961)

BeO の表面が高温湿潤ガスによって腐食される機構を考察した。腐食の度合は燃料中の分裂生成物が BeO マトリックス中に分散している量を測定して行なつた。

$H_2O$  が BeO に接するのをさえぎる酸化物の使用について論じた。熱膨張という点から  $Al_2O_3$  や  $MgO$  よりも  $ZrO$  が良好である。

#### Be の金属間化合物の高温湿潤雰囲気中での酸化 (C.A. 5247)

E.A. Aitken 外1名; J. Nucl. Mater. 6, 119 (1962)

真空中で加熱プレスした Be の金属間化合物、すなわち  $ZrBe_{13}$  および  $NbBe_{12}$  を  $1000 \sim 1800^\circ F$  で乾燥空気、湿潤空気、乾燥アルゴン、湿潤アルゴン、乾燥水素あるいは湿潤水素に 100 時間あるいはそれ以下の時間あてた。これらの化合物は湿潤ガスとは反応したが、乾燥ガスとは比較的の反応しなかつた。

$ZrBe_{13}$  残留物を X 線回折したところ生成物は  $BeO$  と  $ZrO_2$  であつた。

#### 溶融塩化物およびフッ化物塩化物混合物中での Zr と Hf の平衡電位

(C.A. 5261 h)

M.V. Smirnov 外2名; Fiz. Khim. Rasplavlen. Solei i Shlakov, Akad. Nauk SSSR, Ural'sk. Filial, Inst. Elektrokhim., Tr. Vses. Soveshch., Sverdlovsk 1960, 353-60 (Pub. 1962)

溶融塩化物中での Zr と Hf の平衡電位を測定した。そしてそれぞれの塩化物の生成反応に対する  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  および  $\Delta S$  を計算した。種々の温度での起電力を測定し、 $1000$ ,  $1100$ ,  $1200^\circ K$  での電位をイオン濃度に対してプロットした。フッ化

物と塩化物の溶融混合物中でのZrとHfの平衡電位も測定した。そして $MF_6^-$ 型のフツ化錯化合物の不安定恒数を計算した。 (\*)

溶融ホウ砂中に溶解したチタン、モリブデン、タンクステン酸化物の分解電位 (C.A. 5264 g)

Ch'ing-Nang Shen 外2名; Ukr.Khim.Zh. 28, 599-604 (1962)

溶融 $Na_2B_4O_7$ 中で $TiO_2$ ,  $MnO_3$ および $WO_3$ を直接金属に還元した。 $TiO_2$ の分解電位は純 $TiO_2$ の熱力学的データから計算した値よりも低く,  $MoO_3$ のそれは計算値よりも高かつた。分解電位(種々の温度での)が記載されている。 (\*)

酸化ペリリウムより無水塩化ペリリウムの製造 (C.A. 5286 f)

B.F.Greenfield 外2名; At.Energy.Res.Estab. (Gt.Brit)

AERE-R 4149, 19 pp (1962)

$CCl_4$ も $COCl_2$ も両者ともに $BeO$ の塩素化に有効である。製造の規模は床の深さによつて制御することができる。 $BeCl_2$ の最高収率は $BeO$ の流動床を $CCl_4$ で700°において処理したときに得られた。

軽合金中へZrを結合させるための溶融塩 (C.A. 5333 b)

A.A Lebedev 外1名; Issled.Tsvetn.Metal., Akad.Nauk

SSSR, Inst.Met. 1962, No. 3, 181-6

$Mg-Al$ 合金中にZrをさらに合金化する場合, 温度を低下させ, Zrの損失を減じるために次のようなフラックスを研究した。 $nK_2ZrF_6 + mMF_x + oMCl_y$ ここで,  $n+m+o=100$   $n$ は50~85,  $m$ は13~5,  $o$ は37~10%である。最良のフラックスは $K_2ZrF_6$  66%,  $CaF_2$  8%,  $LiCl_2$  6%よりなる混合物である。 (\*)

水素含有量に対する標準チタン (C.A. 5337 a)

J.T.Sterling 外2名; J.Res.Natl.Bur.Std. 66A, 483-7

(1962)

市販純チタン板をコールドロールして0.055インチの厚さにし, 真空中で焼純し,

スケール取りを行なつたものは85 ppm のHを含有していた。このチタン板をNaHの浴中で処理し、次いで硫酸中で洗浄してHの含有量を増加させた。処理した板はサンドブラストし704±3°で、12時間、水素圧1,8あるいは40 μで平衡させH含有量が約30, 100, および200 ppmのものを得た。(\*)

### Zr および Hf の低級塩化物のエンタルピーおよび分解電圧

(C.A. 58, 6258 b)

L.P.Ruzinov 他1名; Tsvetn.Metal. 35, No.9, 85 (1962); cf. CA 54, 14914a; 55, 26773d

エンタルピー  $\Delta H_{298}$  の最も新しい計算値は  $HfCl_2 - 131 \pm 8 \text{ kcal/mole}$   $HfCl_3 - 195 \pm 8 \text{ kcal/mole}$  である。そして  $900 - 1400^\circ\text{K}$  の範囲での分解電圧は  $E_{ZrCl_2} = (2,535 - 0.525) \times 10^{-3} \text{ T}$ ,  $E_{ZrCl_3} = (2,390 - 0.500) \times 10^{-3} \text{ T}$ ;  $E_{HfCl_2} = (2,530 - 0.400) \times 10^{-3} \text{ T}$ , 及び  $E_{HfCl_3} = 2,950 - 0.866 \times 10^{-3} \text{ T}$  である。

### Ti Cl<sub>3</sub> の complexes

(C.A. 58, 6434 f)

R.J.H.Clark 他3名; J.Chem.Soc., 1963, 379-87

$TiCl_3$  はアセトニトリル, テトラハイドロフラン (THF) およびジオキサンと反応 ir,  $TiCl_3 \cdot 3MeCN$ ,  $TiCl_3 \cdot 3THF$ , および  $TiCl_3 \cdot 2Dioxane$  等の complex を作る。スペクトルや magnetic moment を測定し, Ti イオンのまわりの配位子場の八面体からのずれを求めた。

スペクトルのデータによると励起状態におけるずれは  $\sim 1200 - 2400 \text{ cm}^{-1}$  一方 magnetic moment のデータでは基底状態におけるずれは  $\sim 400 - 800 \text{ cm}^{-1}$  であった。

$VCl_3 \cdot 3MeCN$  complex のスペクトルは配位子についての平均  $Dq$  にもとづいて解析した。これらスペクトル測定の結果から spectrochemistry における溶媒分子の相対的な位置が説明できる。

### 溶融塩電解による酸化物から Zr 金属の製造 (C.A. 58, 6450 d)

Claude Decroly 他2名; Compt.Rend. 255, 2953-4 (1962)

ZrOと黒鉛の混合物をペレットにして孔のあいた黒鉛のバスケットに入れ、これを陽極とし、電解槽の黒鉛壁を陰極とする。電解条件としては650~750°よりも900~50°の方がよかつたが、しかし金属は得られなかつた。ZrF<sub>4</sub>とNaFの混合物を電解質とし、これにZrOを加えたときの電解の最適条件は950~1000°、80 amp. 5V、電流効率は<20%であつた。

Zr-H系の拡散係数

(C.A. 58, 7389 b)

Vincent Lucian Gelezunas; Univ. microfilms (Ann Arbor, Mich.) Order No. 62-4781, 149 pp.; Dissertation Abstr. 23, 1941-2 (1962)

Zr-phosphateイオン交換体の性質に及ぼす乾燥温度の影響

(C.A. 58, 7397 e)

Guilio Alberti他1名; Studi Ric. Div. Geomineraria, Comit. Nazl. Ric. Nucl. 3, 433-45 (1960)

150~800°Cの温度範囲で乾燥せるZr-phosphate Iのイオン交換体の性質を50°Cで乾燥したものと比較した。Iを50~110°Cで乾燥した時は、比交換能力は重量減少に比例して増加する110~300°Cでは、この比交換能力の偏差はpHに依存する。イオンの分配係数は高温で乾燥した時に増大し、一方反応速度は減少する。選択性において得た変化よりCs<sup>+</sup>-Sr<sup>++</sup>, Li<sup>+</sup>-Na<sup>+</sup>等のイオンの分離に使用される。これら現象は有機イオン交換体におけるcrosslinkingの効果と比較され、又構造におけるより大きな縮合を仮定することによつて説明される。

溶融carnallite中のTi slagの塩素化 (C.A. 58, 7644 c)

A.B. Bezukladnikov; Zh. Prikl. Khim. 35, 2380-5 (1962); cf. CA 55, 10250h)

TiO<sub>2</sub> 82, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4.24, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3.86, SiO<sub>2</sub> 2.1, MnO<sub>2</sub> 1.7, MgO 4.12, V 0.3%を含むスラッグ中のTiO<sub>2</sub>の塩素化速度αを750°Cで分散スラッグ、添加石油コークス、SiO<sub>2</sub>の表面S<sub>Si</sub>・S<sub>C</sub>・S<sub>SiO<sub>2</sub></sub>の函数として検討した。αはS<sub>Si</sub>・S<sub>C</sub>と共に増加し最高値を示す。SiO<sub>2</sub>の存在はS<sub>SiO<sub>2</sub></sub>の増

加と共に連続的に $\alpha$ は減少する。

### Ti の最近の進歩 (C.A. 58, 7668 h)

Paul D. Frost 他2名; J. Metals 15, 141-6 (1963)

Ti 合金の工業的特性について又発展の pilot stage にあるものとして概観されている。合金は $\alpha$ ,  $\alpha-\beta$ ,  $\beta$ 合金を含めてこの性質, および応用について, 特にロケットモーターの場合について, 強調されている。

### ベリリウム化合物の熱力学的, 物理的性質 II

#### ベリリウム (I) 弗化物 (gas) の生成熱とエントロピー (C.A. 9677 b)

Michael A. Greenbaum 他5名; J. Phys. Chem. 67 703-7 (1963)

CA 58, 2905 b 参照

分子線法によつて  $\text{BeF}_2(\text{g}) + \text{Be}(\text{S}, \text{l}) = 2\text{BeF}(\text{g})$  なる反応について 1425~1675 °Kで研究して,  $\text{BeF}(\text{g})$  の第2及び第3法測生成熱を得た。 $\Delta H$  と反応のエントロピーはそれぞれ  $91.5 \pm 3.8 \text{ Kcal/mole}$  及び  $44.3 \pm 2.4 \text{ cal/c}^{-1}\text{mole}$  である。この組成に対する利用できる熱学函数と最近得られたデーターを用いて  $\text{BeF}(\text{g})$  の  $\Delta H_{f298}$  は  $-48.3 \pm 1.9 \text{ Kcal/mole}$  となり,  $\text{BeF}$  の  $S_{298}$  に對しては  $51.1 \pm 1.2 \text{ cal/degree mole}$  となつた。 $\text{BeF}(\text{g})$  の  $\Delta H_{f298}$  の第3法則の値は  $-52.6 \pm 0.6 \text{ kcal/mole}$  である。

### 液体アンモニア中でのハロゲン化ジルコニウムとカリ及びカリアミドとの反応 (C.A. 9856 g)

M. Allbutt 他1名; J. Inorg. Nucl. Chem. 25, 67-74 (1963)

電導滴定によつて  $\text{ZrBr}_4$  と液体  $\text{NH}_3$  中の  $\text{KNH}_2$  の反応は最終のモル比が  $\text{ZrBr}_4 : \text{KNH}_2 = 1.0 : 6.0$  になることが判つた。3つの生産物の性質が判つた,  $\text{Zr}-\text{イミド}$ , モノ- $\text{K}-\text{ジルコン酸アンモン}$ , 及びデ- $\text{K}-\text{ジルコン酸アンモン}$ 。 $\text{ZrBr}_4$  と K-溶液の反応では終点はモル比  $\text{ZrBr}_4 : \text{K} = 1.0 : 4.5$  であつた。 $\text{ZrBr}_3$  と  $\text{KNH}_2$  の反応については  $\text{ZrBr}_3 : \text{KNH}_2$  のモル比  $1.0 : 3.5$  が見出された。

平均の酸化状態が +3.5 になるように  $\text{Zr}$  を含有している中間的生産物が示された。

## ペリル融液の急冷過程中的急速な相変化：その検出と特性

(C.A. 9901e)

R.A.Mercer 他1名; Nature 197, 683-4 (1963)

ペリル,  $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ , に対して融解-急冷操作を繰り返すことがBe-冶金抽出過程の基礎となる。ペリル融液を冷却するときに起る変化を研究するために高温顕微鏡法を使用した。熱電対になつた小型炉の熱起電力を調べて相生成に伴なう熱変化を知る。試料は水で急冷,  $1700^\circ$ から  $250^\circ/\text{sec}$  で冷却すると  $1320^\circ$  で  $\text{BaO}$  とムライトの同時生成に対応する熱のよどみがある。冷却速度を  $325^\circ/\text{sec}$  に増加させると, よどみ温度が  $1310^\circ$  になる。そして新しい不連続点が  $1220^\circ$  に現れる。 $435^\circ/\text{sec}$  の冷却速度では  $1220^\circ$  にのみよどみが見出される。 $1700^\circ$  から室温迄空気中で  $750^\circ/\text{sec}$  で急冷すると冷却曲線中にはよどみがなくなつて, X線的に無定形のガラスが生成される。 (\*)

## B

### 溶融塩電解による展延性の純チタンの連続製造 (C.A. 5271e)

Timax Associates (by Harvey L. Slatin); Ger. 1,139,985

低Ti ハライドから高純度のTi を製造した。電解槽は分離した陰極室と陽極室とからなつていて, 両極室は溶融したチタン含有合金のバイポーラの電極によつて接続されている。陰極室に注入したハロゲン化チタンは金属チタンに還元され, その金属チタンは溶融した電極の陰極部に溶解する。 (\*)

### 酸化ヘフニウム

(C.A. 5289g)

Harry Greenberg 外1名; U.S. 3,069,232

Hf を含有する有機物溶液（例えばメチル イソブチル ケトン）を重量%で 35~45% の硫酸水溶液で抽出した。水溶液と有機物相に抽出されたものの比は 1:10 である。Hf を含有する水溶液はアンモニアガスで処理し, 濾過に適した  $\text{Hf}(\text{OH})_4$  と  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  の共同沈殿を生じさせる。濾過後, 濾過ケーキは  $100\sim500^\circ$  に燃焼して,  $\text{HfO}_2$  を製する。

酸化チタンの製造

(C.A. 5290 c)

Fabriques de Produits Chimiques de Thann et de  
Mulhouse ; Fr. 1,307,280

気相での  $TiCl_4$  の酸化によつて  $TiO_2$  を製造する工程において、 $TiO_2$  を含む熱ガスを連続的に燃焼室から冷却した排気管を通じて排氣する。 $TiO_2$  を分離した冷却された排気ガスは再度他の管を通して燃焼室へ循環させる。燃焼室の構造が記載されている。

酸化チタン

(C.A. 5290 d)

Ray S. Long 外2名; U.S. 3,067,010

製造工程は次の順である。硫酸で処理する。液状アルキル置換リン酸による抽出、有機相からの沈殿、水和酸化物にする、煅焼、イルメナイト ( $Ti 36\%$ ,  $Fe 20\%$ ) 500 g を 96% 硫酸 420 cc に 2 時間浸漬する。この硫酸中には溶解を促進させるために 2.2 g の  $Sb_2S_3$  あるいは  $Sb_2O_3$  を入れておく。水 2100 cc を加えケーキは  $60^\circ$  で 4 時間浸漬し、濾過し、水 1280 cc で洗浄する。 (\*)

Hf-free Zr compounds

(C.A. 58, 6426 b)

Roger L. Pilloton ; U.S. 3,058,801 (Cl. 23-23), Oct.  
16, 1962, Appl. June 18, 1958; 2pp.

Zr は原子炉の構材として有用なものである。これを原子炉用とするためには Hf がふくまれていてはならない。 $HfCl_4$  を 1.6% ふくむ  $ZrCl_4$  の 7 g ( $Hf/Zr=0.023$ ) を常温で 100 cc の  $HCO_2Bu$  にとかし  $-30^\circ$  に冷す。37%  $HCl$  25 cc を 30 分かけて滴下し、この mix. を  $-30^\circ$  で 15 分攪拌する。生じた結晶性の沈殿を濾別し分析すると  $Hf/Zr=0.045$  で、母液は  $Hf/Zr=0.001$  であつた。母液中の Zr は die  $HCl$  を加えて沈殿させる。この沈殿中の Hf は 0.1% 以下である。

$TiCl_4$  の電解による分解

(C.A. 58, 6458 a)

Gottfried Truempler ; U.S. 3,067,112, (Cl. 204-61), Dec.  
4, 1962; Swiss Appl. July 31, 1959; 15 pp.

溶融ハロゲン化物電解質中での  $TiCl_4$  の直接還元は、 $TiCl_4$  の溶解度が低いた

め実用的でない。この困難は  $TiCl_4$  を浴中に最初に形成される低級  $Ti$  塩化物と接触させて、浴の外部で還元することにより解消される。

$TiCl_4$  は後者に非常によく溶ける。溶融ハロゲン化物の電解質、例えばアルカリまたはアルカリ土類金属の混合物を  $TiCl_4$  で飽和し、電解を行なう。このとき陰極に  $TiCl_3$  の如き低級  $Ti$  塩化物を生ずる。

後者を一時浴からとり出し、ガス状  $TiCl_4$  と接触させると  $TiCl_4$  は低級  $Ti$  塩化物により還元されて、 $Ti$  及び低級  $Ti$  塩化物の両方を生成して陰極に附着する。その後再び陰極を浴中に浸すと  $Ti$  塩化物は後者に溶ける。この過程を浴中の  $Ti$  塩化物がかなりの濃度に達するまでくりかえす。 $TiCl_3$  と  $TiCl_2$  の量的関係は、陰極が電解質あるいはガス状  $TiCl_4$  と接している時間により調節し得る。 $Ti$  の製造のためには、浴中にたえず浸された第2の陰極を用いる。そして  $TiCl_3$  の浴濃度は、例えば  $600^{\circ}$  で共融  $LiCl-KCl$  混合物中に  $20\text{ wt }%$  以下の如き比較的低いレベルにした。 $TiCl_3$  及び  $TiCl_2$  を回収したい場合には、濃度操作をこれらの化合物が沈殿するような点にもつっていく。

(C.A. 58, 6474c)  
 $HfCl_4$  および類似の四塩化物の精製  
Gerald W. Elger 他1名; U.S. 3,071,459 (Cl. 75-845), Jan.

1, 1963, Appl. Oct. 17, 1960; 3pp.

不純な  $HfCl_4$  vapour はこれを塩素及びアルゴン又はヘリウムと共に graphite tube の中を  $1000-1200^{\circ}$  で通すことにより oxychlorides 及び酸化物の不純物を  $CO$  を生成することによって塩化物に変え、とり除くことができる。塩化物はしかる後理論量の2倍の  $Mg$  にて  $750-850^{\circ}$  で metallic sponge にて還元できる。そして真空中  $960^{\circ}$  にて18時間加熱後、真空アーク溶融され  $350$  p.p.m の  $O$  を含み、53 Rockwell A 硬度をもつボタン状にことができる。

昇華、塩素化、及び還元のための適当な装置が描かれている。

(C.A. 58, 6480e)

$ZrB_2$   
Carborundum Co; Brit. 911,062, Nov. 21, 1962, U.S. Appl.

Mar. 21, 1960; 4pp.

$ZrSiO_4 + B_2O_3 + 6C \rightarrow ZrB_2 + SiO + 6CO$  の反応をアーク炉で

$\geq 1750^{\circ}C$  の温度で行なわせる。

(C.A. 58, 6478a)

$TiO_2$   
William L. Wilson; U.S. 3,069,281 (Cl. 106-300), Dec. 18,

1962, Appl. Oct. 26, 1959; 10 pp. Continuation-in-part  
of U.S. 2,968,529 (CA 55, 9903 f)

特殊設計のバーナで  $TiCl_4$  を気相酸化し、顔料用  $TiO_2$  の製造を行なつた。バーナは中央に酸素気流を噴出、その周囲を輪状に  $TiCl_4$  が噴出する。

$TiO_2$  (C.A. 58, 7635 g)

Eduard M. Allen; U.S. 3,069,282 (Cl. 106-300), Dec. 18,  
1962, Appl. Mar. 9, 1960, 17 pp

$TiCl_4$  より熱分解法により  $TiO_2$  を生成する際  $O_2$  と H 含量の少ない炭素質の物質を接触させ、この燃焼生成物を  $TiCl_4$  流に通すことによつて  $TiO_2$  を生成する装置およびプロセスを記した。燃焼混合物中の  $O_2$  の炭素質物質のモル数の比および  $TiCl_4$  との比は夫々 1.1 : 1, 2 : 1 であつた。燃焼混合物中の C と D のモル比は > 2 : 1 である。固体燃料はカーボンプラック、コークス、石油コークス、ガスコークス、木炭、anthracite coal および bituminous coal を含む、1400 ~ 2200°F で燃焼ゾーンで生成せるものが連結せる反応ゾーン中での反応をすゝめる。 $TiCl_4$  に対して 1 ~ 5 モル% の Al がメチル、有機化合物、或いは無機化合物として炭素質物質に添加される。

流動床における ilmenite の塩素化 (C.A. 58, 7637 a)

Earl W. Nelson 他 1 名; U.S. 3,067,005, (Cl. 23-87), Dec. 4,  
1962, Appl. July 5, 1957; 6 pp.

微粉碎、イルメナイトとコークスの混合物を流動床で 800 ~ 900°C で塩素で塩素化する際、未反応塩素、微粉の電鉱および  $FeCl_2$  が 500 ~ 700°C で凝縮して出口ダクトをふさぐ事などが床より低速で反応器のひろがつた範囲にガスを通す事により最小にされる。この部分の温度は 550 ~ 650°C でその部分には  $FeCl_3$  が床 上にはこぼれた微粉原鉱上に凝縮する。 (\*)

二酸化チタン (C.A. 9896f P)

Cabot Corp.; Belg. 618,070, Sept. 17, 1962; U.S. Appl.  
May 26, 1961; 14 pp.

直径 0.2 ~ 0.4 μ の粒状  $TiO_2$  は  $TiCl_4$  の 2 段酸化で作ることができる。 $TiCl_4$  蒸気の流れを 2 つの部分に別け一方は他方の  $\leq 1/20$  となるようにする。少ない部分を H と O を燃やして作る 343° の乱流焰の中へ導くと 0.1 μ の  $TiO_2$  が生成する。この超微小  $TiO_2$  は大部分の  $TiCl_4$  と一緒に 649° の酸化焰中に導入して、0.2 ~ 0.4 μ の  $TiO_2$  を得る。

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

### A.

KCl-LiCl共融物中のV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の電気化学 (C.A. 5264d)

D.R.Rhodes; U.S.Dept.Com., Office Tech. Serv., AD  
263,178 75 pp (1961)

450 °でV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を電気化学的に不溶解性のLi<sub>2</sub>O・2V<sub>2</sub>O<sub>4</sub>・4V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>に還元した。V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>のモル当りのエレクトロンの数は動的測定では0.5から0.67であり、平衡測定では0.8から0.85であった。測定結果のこの相違はブロンズ表面にV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>あるいはバナデイトの吸着されることによる結果であると説明される。

Vの150年 (C.A. 58, 6512e)

M.Schofcild; Metallurgia 66, 271-3 (1962) (in English)

Vの用途についての総説

リノの濃縮物を含むスラグ中のVの濃縮 (C.A. 58, 6512g)

D.A.Gitgarts他2名; Fiz.-Khim. Osnovy Proizv. Stali, Akad. Nauk SSSR, Inst. Met., Tr. 5-oi [Pyatoi] Konf. 1959, 271-6 (Pub. 1961)

これらのスラグ中にはVはV spinelとして見出される。これは concd. HCl に不溶性であるので、HCl で1時間water bath で加熱することによつて分離することができる。濃縮の度合はスラグ中のSiO<sub>2</sub>の含有量によって左右される。すなわち、 $\geq$ SiO<sub>2</sub>の場合にはV<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として10~12% 濃縮されるにすぎず、また、HCl の消費は多大となる。14~18% SiO<sub>2</sub>の場合は10~15% V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の濃縮物がえられ、HCl 消費量は2.5~3.0 g/ton of slag となり、Vの収率は80~5% である。

HF-HCl溶液からVの陰イオン吸着 (C.A. 58, 7398 b)

V.S.Pakholkov 他1名; Izv.Vysshikh Uchebn.Zavedenii,  
Tsvetn.Met. 5, №5 100-5 (1962)

alk.resin (陰イオン交換樹脂) AB-17 (strong), EDE-IC,  
AV-16 G, AN-2 F (weak) はいずれもHF-HCl溶液中のV (IV) を反  
応しないか, 反応してもごく弱い。しかし, 同じ樹脂が, HFのみを含む溶液中の  
V (V) に対しては強く吸着性を示す。これら実験に用いられた樹脂は, AB-17  
を除いて, V (V) の還元剤である。21 references

#### VC<sub>14</sub>, VC<sub>13</sub> および VOCl<sub>3</sub> の製造とその性質

(C.A. 58, 7599 b)

H.Oppermann; Z.Chem. 2, 376-7 (1962)

VC<sub>14</sub> および VOCl<sub>3</sub> が夫々, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>とCの混合物上を 800°C と 300°C で  
Cl<sub>2</sub> をとおす事により生成された。

VOCl<sub>3</sub> は又, VC<sub>14</sub> を CS<sub>2</sub> で還元して合成される。

VC<sub>14</sub>: b.p 153°, m.p -205°    VOCl<sub>3</sub>: b.p 126.7°,  
m.p -77°    VC<sub>13</sub> は比較的安定な暗紫色の結晶である。

#### V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の LiH による還元 (C.A. 58, 7603 f)

Paul Hagenmuller 他1名; Compt Rend. 256, 170-1  
(1963)

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> と LiH の乾式反応の結果, 反応温度, 時間, 反応比の函数となつた。

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は 400° で還元がはじまる。ここで V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : LiH の比は 4 以下で温度  
550° 以上では V<sup>5+</sup> は V<sup>3+</sup> となり, 比が 6 以上では, V メタルの析出となる。

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> が全部反応するには比が 12, 又はそれ以上であつた。

比に依存して, Li<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, LiVO<sub>3</sub>, Li<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, LiVO<sub>2</sub>, LiO<sub>2</sub>  
の各種の状態が観察された。

2つの型のブロンズ (Li<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) がみられた。V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : LiH が 0.21 ~ 0.62  
では单斜晶系, 0.62 ~ 1.0 では斜方晶系であつた。

珪化物の電子構造 (C.A. 9641h)

V.S.Neshpor 他1名; Poroshkovaya Met., Akad. Nauk Ukr.

SSR 2, [6] 14-19 (1962)

遷移金属が金属状から低級珪化物、さらに高級珪化物へと変化するときに起る性質の変化、そのd-殻が半分以下しか満されてないときには電子伝導の役割が大きく、それ以外のときには空孔による伝導が大きい。化学結合を作る際のSi-原子の役割が議論された。

磷酸-3-ブチルによるタンタルの抽出 (C.A. 9671e)

G.P.Giganov 他1名; Tr. Inst. Met. i Obogashch., Akad.

Nauk Kaz. SSR 5, 125~9 (1962)

磷酸-3-ブチル(TBP)でH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>のあるときとないときに、HF溶液からTaを抽出することを研究した。3MH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(水溶液相)の場合にTBP相中のTaの最大濃度は1mole/l.に達した。H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>が共存せぬときは、TBP相中のTaの最大濃度は0.81mole/l.であった。Taは有機物相の方へはHTaF<sub>6</sub>・3TBP及びH<sub>2</sub>TaF<sub>7</sub>・3TBPなる溶媒化合物となつて移行する。

カルボン酸溶液から8-ハイドロオキシキノリン錯塩の形でNbとTaの抽出 (C.A. 9671f)

I.P.Alimarin 他2名; Zh.Neorgan.Khim. 7, 2725~30

(1962)

CA 56, 4155 g 参照、酒石酸、酢酸、くえん酸及び3-オキシグルタル酸の2%溶液からNbを8-オキシキノリンのiso-AmOH溶液で抽出する。極性及び非極性溶媒の場合共にくえん酸で最良の結果が得られた。Ta-8オキシキノリン化合物は非極性溶媒では抽出されず、Oを含有する溶媒では僅かに抽出される。NbとTaの分離のための最適の溶媒はCHCl<sub>3</sub>, MePh, ジクロル・エタンであつた。pH=4.5で2%くえん酸中に5×10<sup>-4</sup>mg Nb/ml.の含有量のときに2%8-オキシキノリンCHCl<sub>3</sub>溶液で抽出すると事実上定量的な分離が行える。pH=9~10では抽出の程度はNbの濃度に関係しない。

磷酸 - 3 - プチルによる Nb の抽出 (C.A. 9671h)

G.P.Giganov 他1名; Tr. Inst. Met. i Obogashch., Akad. Nauk Kaz. SSR 5, 119-24 (1962)

(TBP) 磷酸 - 3 - プチルによって  $H_2SO_4$  と HF を含有する溶液から Nb の抽出を研究した。3M- $H_2SO_4$  では 10.0% TBP で抽出したときに得られた最大の Nb 濃度は 1 mole/l であつた。塩析剤と考えられる  $H_2SO_4$  が存在しないときには TBP 中の Nb の最大濃度は 0.74 mole/l であつた。HF 溶液で  $H_2SO_4$  の存在するときもしないときも Nb は TBP 抽出のとき 3 溶媒化合物  $HNbF_6 \cdot 3 TBP$  の形を取る。Nb について飽和していくと固相の存在する HF - 溶液から抽出すると  $H_2SO_4$  の存在するときもしないときもともに Nb は有機相の方へ  $H_2NbOF_5 \cdot 3 TBP$  と  $HNbOF_4 \cdot 3 TBP$  なる oxyfluoride の形で移行する。

オルトリん酸けい素 (C.A. 9855h)

G.B.Seifer; Zh.Neorgan.Khim. 7, 2806-7 (1962)

$SiO_2$  と  $SiCl_4$  を  $H_3PO_4$  と共に加熱し、乾固するまで蒸発して後、1200°で恒量までか焼すると  $Si_3(PO_4)_4$  となる。これは温及び冷の Conc.  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ , HCl または HF にとけぬ、しかし  $K_2CO_3$  及び  $Na_2CO_3$  と共に融解すると分解する。

ニオブ及びタンタルの磷酸化合物の物理化学的研究とその分離

(C.A. 9858b)

A.P.Shtin 他1名; Razdelenie Blizkikh po Svoistam Redkikh Metal. 1962, 107-15

$H_2SO_4$  溶液中の Nb と Ta を塩類状の  $PO_4^{3-}$  で処理すると無定形の沈殿が得られる。これは  $2M_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 6H_2O$  ( $M$  は Nb, Ta) で乾燥すると白色粉末となる。McBain-Baker 形のばね秤・熱天秤、及び X 線回折を用いて加熱変化を研究、脱水は 100°から徐々に進行する。215-35°及び 245-70°では 3 モルの  $H_2O$  がそれぞれ Ta 及び Nb の磷酸化合物から失われてゆく。370-90°Ta, 400-20°Nb でさらに残りの  $H_2O$  2 モルが失われる。これらの一水和物の脱水はゆっくりしており、900-1000°で起る。

熱分析によつて二つのピークがあつた：吸熱（ $H_2O$ の逃散）及び発熱（化合物の固体型への変態）である。X線粉末法で発熱した試料を調べると，Nbでは $800^\circ$ でTa-では $900^\circ$ で磷酸塩は無定形であつた。さらに高温で加熱するとこれらは結晶形に移行する。これらの塩の密度を調べた。TaとNbの磷酸塩の沈殿と分離のデータは $M_2O_5$ を完全に沈殿させるには10倍量の $P_2O_5$ が入用なことを示す。 $H_2SO_4$ の濃度が反応に大きく効く。 $850 \sim 1000\text{ gr }H_2SO_4/\ell$ ではTa-磷酸塩は完全に沈殿しNbから $90 \sim 5\%$ 分離される。Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>比が1:25, 1:3及び1:1.8のときにそれぞれNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>とTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の比が1:2, 1:8, 1:1.4の生産物が得られる。磷酸塩沈殿物をアルカリ処理すると $>90\%$ のTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が残る。

#### インジュームのくえん酸複塩 (C.A. 9866d)

D.I.Ryabchikov他2名; Zh.Neorgan.Khim. 7, 2716-24  
(1962)

1:1, 1:2, 及び1:3のInCl<sub>3</sub>-くえん酸(H<sub>3</sub>Cit)溶液の電位差及び高周波滴定によつて1:1の複塩が酸性及び中性溶液で生成することが示された。しかし高周波曲線の2:1 InCl<sub>3</sub>-Na<sub>3</sub>Citのところでの不連続はIn<sup>+++</sup>とくえん酸のOHが置換することに相当している。0.5M-InCl<sub>3</sub> 10mℓを乾固して, 30mℓH<sub>2</sub>Oに溶かし(pH=3)当量のNa<sub>3</sub>Citを加えEtOHで沈殿させ, 濾過して, EtOHとEt<sub>2</sub>Oで洗い, 恒量まで乾燥するとNa[InCit(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]ができる。

沈殿を完成させるために0.5M InCl<sub>3</sub> 10ccにNH<sub>4</sub>OHを加え, 沈殿に等量のH<sub>3</sub>Citを加え, In(OH)<sub>3</sub>をとかすために加熱し, Me<sub>2</sub>COで沈殿させ, 濾過し, 乾燥するとH[In(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>7</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]ができる。In<sup>+++</sup>は陰イオン交換樹脂によつてクエン酸インジュム溶液から吸収され, NaCl<sub>4</sub>溶液で洗い出され, 複塩の電荷mは $d \log k d / d \log [ClO_4^-] = m/n$ , で計算される, nはClO<sub>4</sub><sup>-</sup>の電荷で1である。結果はm=-1であつた。In<sup>+++</sup>+ H<sub>3</sub>Cit  $\rightleftharpoons$  InHCit<sup>+</sup>+ 2H<sup>+</sup>の0.1~0.2Mの酸性度の場合の平衡恒数は0.09±0.006である。

放射性トレーサー R-957 を利用して、気体状  $ZrCl_4$ ,  $HfCl_4$ ,  $NbCl_5$  及び  $TaCl_5$  と  $KCl$  との反応の研究 (C.A. 9871b)

I.Zvara 他1名; Izd. Obedin. Inst. Yadern. Issled., Lab. Yadern. Reaktsii, Dubna 1962, 11 p.

塩化物融液中のバナジウムの平衡電位 (C.A. 9878d)

V.V.Voleinik 他1名; Vestn. Akad. Nauk Kaz. SS.R. 18, [12] 28-33 (1962)

$V/VCl_2(x)$ ,  $LiCl$ ,  $KCl$  (共融物) /  $LiCl$ ,  $KCl$  /  $LiCl$ ,  $KCl$ ,  $PbCl_2(8.05\%)$  /  $Pb$  ( $x=1.19-11.12$  wt.%) の起電力を  $570-810^\circ$  で測定した。この値と既知の  $Pb/PbCl_2$  電極の電位から塩素電極に対する  $V$  電極の起電力  $E$  を計算することができる。 $E$  は温度及び融液中の  $VCl_2$  のモル分率の両者に対して一次函数である。外挿によって純  $VCl_2$  融液中の  $V$  の標準電位は  $E^\circ = -2.198 + 0.55 \times 10^{-3} T$  となった。これによつて  $V$  固体 +  $Cl_2$  気体 =  $VCl_2$  液なる反応の自由エネルギー変化  $\Delta F_1$  が計算できる。 $\Delta F_s$ , 融解熱 (8.8 cal/mole), 融解エントロピー (5.4 cal/mole- $^\circ C$ ) 及び融点 ( $1400^\circ$ ) が計算された。

## B.

Ductile electrolytic Vauadium (C.A. 58 6454g)

Donald J. Hansen 他2名; Brit 912,978, Dec 12, 1962; U.S. Appl. Apr. 15, 1960; 5 pp.

陽極の粗金属の中や、他からソウに入つて来る酸素と結合している Al の含有量が <2% なれば、粗 V を電解で精錬できる。Al の含有量が >7.5% になると、このうちのいく分かは、V と共に陰極に電着して来る。

Al のほとんどは溶融電解質の中で,  $Al_2O_3$  Sludge となつてゐる。粗 V は、粗  $V_2O_5$  の Aluminothermic reduction で作り、この分析値は次の通り

であつた。84.2% V, 12.41% Al, 0.85% Si, 0.9% Fe, 0.14% O, 0.0011% H および 0.02% N これを径 6-7mm かそれ以下にくださき、電解質にまぜグラファイトルツボに入れる。(ルツボが陽極) この電解質は 105 部の  $VCl_2$  と 520 部の溶融  $NaCl$  より作り、空気を除去して、825-50°で操作する。電流密度が 300 ~ 2500 amp/f.t<sup>2</sup> では電流効率は 50-99%。

V は鋼の陰極に樹枝状針状および微粒で電着する。これらに附着している電解質を洗いおとす。電解中、しばしば少量の Al を Scavenger としてあるいは、陽極合金の成分として加える。

Alを入れたのと入れない場合との製品の分析値は次のように違う  
 $O_2$  0.11, 0.37%,  $H_2$  0.11, 0.049%,  $N_2$  0.01, 0.03%,  
Al 0.090, 0.033%

$VCl_3$  (C.A. 58, 6480d)

Femipari Kutato Intezet; Hung. 148, 834, Dec. 31,  
1961, Appl. June 9, 1960; 2 pp.

溶媒  $CCl_4$  を使用および使用しない場合の両者について  $VCl_4$  を HI で還元して  $VCl_3$  を製造。

## 6. RE, Th, U

### A.

$UO_2-ZrO_2$  系 (C.A. 5085C)

E.Gebhardt and G. Elssner; Plansee Proc. 1961,  
133-9 (1962 in German)

$UO_2$  と  $ZrO_2$  の混合物をプレスして、適当な温度まで加熱する。冷却して 20°C/min で室温まで下げる。生成物を X 線で調べた。1650°Cにおいて、二つの酸化物の相互の溶解度は混和性のギヤップを示す。このギップは、Varonol

et al. (CA 54, 7318 e)により報告されている。4.4, 10.2, 16.3モル% $\text{UO}_2$ を含有する $\text{ZrO}_2$ を1650°Cまで加熱した結果, 正方晶形→单斜晶形の転移が起きる。16.3モル% $\text{UO}_2$ を含有する試料は正方晶形であつた。それ故, 充分の $\text{UO}_2$ を添加すれば高温の $\text{ZrO}_2$ の正方晶形は安定する。最後に種々, 粒子の大きさ(40, 125, 175μ)を変えて1:1の混合物の $\text{UO}_2-\text{ZrO}_2$ の動力学的な研究を行なつた。

#### 溶融塩比色分析 IV. 塩化物系のU (V) (C.A. 5160 h)

John R. Morrey; Inorg. chem. 2, 163-9 (1963)

種々の溶融塩化物溶媒中の $\text{UCl}_4$ の吸収スペクトルを種々の温度において, 300~2600mμの範囲で得た。

純粋の溶融塩, 固体の $\text{Cs}_2\text{UCl}_6$ の比較により,  $\text{ZnCl}_2$ を除いて, これらのすべての溶媒中において $\text{U}^{4+}$ イオンの生成が起きる。各種の溶媒中の $\text{UCl}_6^{4-}$ の安定度の順位は,  $\text{CsCl}-\text{CsAlCl}_4=\text{KCl}-\text{KAlCl}_4 > \text{CsCl} > \text{KCl} > \text{NaCl} > \text{ZnCl}_2$ である。\*

#### ウラニウムカーバイトと被覆金属の適合性の熱力学的研究

(C.A. 5223 d)

George W. Cunning 外2名; U.S. At. Energy Comm. BMI-1601, 30 pp. (1962)

$\text{Mo}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti}, \text{W}, \text{U}$ および $\text{Zr}$ のカーバイトの生成自由エネルギーを温度の関数として計算した。 $\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti}$ および $\text{Zr}$ は1000~2000°Cでウラニウムカーバイトと反応するものと予想した。 $\text{Mo}$ は反応せず,  $\text{W}$ は1800°C以下で $\text{UC}$ と反応しなかつた。上記の金属と接触した場合, ウラニウムカーバイトのうで $\text{UC}$ が最も安定で,  $\text{U}_2\text{C}_3$ と $\text{UC}_2$ は1000~2000°Cで反応するものと思われる。自由エネルギーの表を記載している。

#### 還元剤による酸化ウラニウムおよびフッ化ウラニルの還元の熱力学的特性 (C.A. 5225 C)

N.P. Galkin 外4名; At. Energ. (USSR) 12, 531~3 (1962)

ウラニウムの高酸化物および $\text{UO}_2\text{F}_2$ の $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{CO}$ などによる還元について  
熱力学的計算を行なつた。 $\text{U}_3\text{O}_8$ よりも $\text{UO}_3$ のほうが還元が容易であり,  $\text{NH}_3$ の  
 $\Delta Z_T$  ポテンシャルは他の還元剤のそれよりも高い。 $\text{CO}$ の還元力は温度が高くなる  
とともに減少する。 $\text{UO}_2\text{F}_2$ は $\text{CO}$ で還元できないが,  $\text{H}$ および $\text{NH}_3$ によつては容易  
に還元される。(\*)

#### ウラニウム回収における金属反応 (C.A. 5228 h)

John J. Park ; U.S. At. Energy Comm. NBS-7582, 19 pp  
(1962)

ウラニウム合金から $\text{Mo}$ ,  $\text{Ru}$ ,  $\text{Zr}$  および  $\text{Nb}$  の分裂生成物を除去する反応およ  
び操作について研究した。5成分の合金に  $\text{Cr}$  を添加してバツクグラウンド  $1000^\circ$   
で,  $1200^\circ$  の帶加熱を行なう。その後  $225^\circ$  で水素化物とする。水素化ウラニウム  
は  $400^\circ$  以下で分解して黒色粉末となるのでこれを水銀で処理する。他の金属は真空  
蒸留でアマルガムから分離する。回収したウラニウムは炉燃料として再使用可能であ  
る。

#### 希土類元素含有の新しい鉱石, Pravdite. (C.A. 5385 C)

A.N. Nurlybaev ; Dokl. Akad. Nauk SSSR 147, 689-91  
(1962)

中央Kazakh S.S.R. で発見されたもので成分は次のとおりである。 $\text{SiO}_2$  18.84,  $\text{P}_2\text{O}_5$  3.09,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  35.70,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  1.84,  $\text{ThO}_2$  4.90,  $\text{UO}_2$  0.194,  $\text{TR}_2\text{O}_3$  (希土類) 18.40,  $\text{CaO}$  15.84,  $\text{Na}_2\text{O}$  0.24 および  $\text{K}_2\text{O}$  0.57%。化学分析の結果から計算すると次のような式となる。 $4\text{CaO} \cdot \text{TR}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$  あるいは  $\text{Ca}_4\text{TR}_2\text{Al}_{10}\text{Si}_5\text{O}_{32}$  分光分析によると希土類  
は  $\text{Ce}$  10% 以下,  $\text{La}$  5%,  $\text{Nd}$  3~4%,  $\text{Sm}$  0.3%,  $\text{Y}$  0.1% および  $\text{Gd}$  0.01  
% が存在する。

#### 酸化セリウム系 $\text{CeO}_2 - \text{Ce}_2\text{O}_3$ における温度の影響

(C.A. 58, 6240 h)  
Georg Brauer 他1名; Rare Earth Res., Seminar, Lake

Arrowhead, Calif. 1960, 96-104 (Pub. 1961)

Ce-O系をO:Ceの比1.50-2.00の範囲で室温から1000°Cまでについて研究した。高温X-線写真を用いることにより $\text{CeO}_{2.0}$ と $\text{CeO}_{1.81}$ の間には400°に至るまでcubic  $\alpha$  phaseとrhombohedral  $\beta$  phaseとが存在することが判つた。400から440°の間ではこの $\beta$  phaseは一種の $\alpha$  phaseに変形する。これは $\alpha$ と同じであるが格子パラメーターが異なる。そしてこれらは温度の上昇と共に徐々に互に近づいていき685°以上では $\text{CeO}_{1.915}$ で唯一つのphaseだけ存在する $\text{CeO}_{1.81}$ と $\text{CeO}_{1.67}$ の間には分析できない数種の不明確なphaseが存在する。一方 $\alpha$  phaseは800°以上でも安定である。Oの分解圧は水蒸気を加えそして $\text{H}_2 : \text{H}_2\text{O}$ の比を測定すること及び平衡データからOの圧力を計算することにより測定された。 $4\text{CeO}_{1.50} + 0.7\text{O}_2 = 4\text{CeO}_{1.55}$ の反応について $\Delta H_T = -135 \pm 3 \text{ kcal}$ .  $2\text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 = 4\text{CeO}_2$ の反応について $\Delta H_T = -193.5 \text{ kcal}$ . Partial molar free energy, エンタルピー及びエントロピーがその系に関して与えられている。

#### tri-n-octylamineによる硫酸溶液からのU(VI)抽出の機構

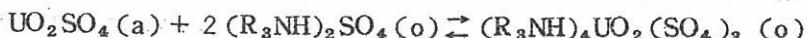
(C.A. 58, 6248b)

Taichi Sato; J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 1267-76 (1962);

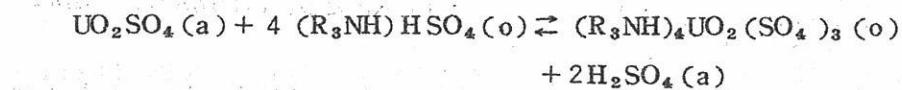
Naturwissenschaften 50, 42, 42 (1963) (in English)

U(VI)の $\text{H}_2\text{SO}_4$  solnとtri-n-octylamine(I)のベンゼン溶液への分配について,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ の濃度, Uの濃度, 温度の影響を調べた。まず第一に, 分配係数は酸性度と共に急上昇し, maxに達し, これをすぎると急降下する。Uには四個のアミンが結合している。赤外スペクトルの結果によれば, amineuranyl sulfate complex が出来ており, Uranyl sulfateはamine complexを bisulfate ionで置換することによって, 生じる。化学量論的には $[(\text{R}_3\text{NH})_2\text{SO}_4]_2\text{UO}_2\text{SO}_4(\text{OH}_2)_3$

U(VI)を $\text{H}_2\text{SO}_4$  solnから(I)で抽出するときの機構は, 酸性度がひくい場合は



酸性度が高い場合



ここで (a), (o) はそれぞれ、水相、有機相と示す。  $\text{R} = \text{C}_8\text{H}_{17}$

### ランタニドの thiocyanate complex の溶媒抽出

(C.A. 58, 6248f)

H. Yoshida; J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 4257-65 (1962)

ランタニドの thiocyanate complex の溶媒抽出における挙動を  $\text{M}^{+++}/\text{NH}_4\text{SCN}/\text{TBP}$  系で研究した。分布比 (distribution ratios) を pH, temp,  $\text{NH}_4\text{SCN}$  および TBP 濃度の関数として測定した。分布比は、水相の H イオンが増加するにつれて減少する。これは、thiocyanate ion が有機層に抽出されるからである。

本報の条件では、有機層に抽出される Eu thiocyanate complex の組成はたぶん  $\text{Eu}(\text{SCN})_3(\text{TBP})_4$  であろう。Pm をのぞくすべてのランタニドについて、抽出序列とイオン交換序列とを原子番号の関数として比較した。

### R.E.-nitrilotriacetate complexes の性質

(C.A. 58, 6433b)

Charles Levy; Univ. Microfilms (Ann Arbor, Mich.), Order No. 62-3014, 86 pp.; Dissertation Abstr. 23, 428 (1962)

$\text{Pr}^{+++}, \text{Nd}^{+++}$  と  $\text{N}, \text{N}'\text{-dihydroxyethylglycine}$  のキレート形成 (C.A. 58, 6433b)

Patrick Wong; Hong Kong Baptist Coll. J. 1, 61, 85-95 (1962)

30°C, KCl 溶液 (イオン強度 0.1) における電位差滴定の結果によれば  $\text{N}, \text{N}'\text{-dihydroxyethylglycine}$  と  $\text{Pr}^{+++}$ , および  $\text{Nd}^{+++}$  とは, 1:1 および 2:1 のキレートをつくる。この安定度は小さい。安定度定数の対数は  $\text{Pr}$  キレート

については 5.35 (1:1), 3.86 (2:1) Nd については 5.48 および 4.04。

3 倍の希土金属イオンの amine polycarboxylic acid chelates の安定度についての考察 (C.A. 58, 6433c)

Therald Moellor 他2名; Rare Earth Res., Seminar, Lake Arrowhead, Calif. 1960, 3-11 (Pub. 1961)

希土イオンと種々の amine polycarboxylic acid とのキレートの安定度について、カチオンの大きさや、電子構造から考察した。

Y と重希土は軽希土キレートにおける安定度の傾向とはかなりちがう。特に E.D.T.A 以外の配位子においてそうである。

安定度のかわり方には配位子場と 4f 軌道との相互作用も関係しているものと考えられる。

SmB<sub>4</sub> および SmB<sub>6</sub> の製造と分解についての研究

(C.A. 58, 6437d)

Gordon Lynn Galloway; Univ. Microfilms (Ann Arbor, Mich.), Order #62-3169, 111 pp.; Dissertation Abstr. 23, 811 (1962)

Y, Sc, および重希土のシュウ酸塩、炭酸塩の熱分解

(C.A. 58, 6443e)

Sister M. Clarus Strouth; Univ. Microfilms (Ann Arbor, Mich.), Order #62-3192, 155 pp.; Dissertation Abstr. 23, 1193 (1962)

溶融塩中の nuclear metals の電解精製 (C.A. 58, 6487f)

G. Chauvin 他2名; Metaux (Corrosion-Ind) 37, #439, 112-26 (1962)

溶融塩化物浴から U, Be, Pu, Th, Ti の電解精製, Pu-Fe から Pu の回収, および Th-U の精製についての総説

Yの帶融精製 (C.A. 58, 6513 b)

William C. Necker; Trans. Vacuum Met. Conf. New York,  
N.Y., 1960, 299-312 (Pub. 1961)

Yの帶融性による精製技術および精製Yの性質についてのべられている。

陽イオン交換樹脂によるU(VI)の平衡吸着速度

(C.A. 58, 7398 b)

E.I.Kazantsev; Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii,  
Tsvetn. Met., 5, 105, 106-12 (1962)

イオン交換反応の基本的局面は樹脂粒内のU(VI)の拡散である。温度の上昇、樹脂粒の膨脹、溶液のpHの低下および陽イオン交換樹脂の粒径の減少等はU(VI)吸着速度を上昇させる。粒子間のU(VI)拡散の平均の係数( $D_{SR}$  sq.cm/sec)および活性化エネルギー( $E \times 10^3$  cal/mol)を計算した。

陰イオン交換樹脂による希土の分離III EDTAとのR.E. complexの分離体系に於けるScの位置 (C.A. 58, 7398 e)

Jerzy Minczewski他1名; Chromatog. 7, 568-9 (1962);  
cf. CA 57, 2831 f.

Amberlite IRA-400 ( $H_2 Y^{--}$ ) -Na<sub>2</sub>HY aq 系 (EDTAは  
Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Y)においてNa Sc Y 塩の溶解度はNa Er Y 塩のそれよりも大きく、  
Na Tm Y のそれに近い。全希土の溶出の順序はLa, Yb, Tm, Sc, Er, Y,  
Ho, La, Dy, Ce, Tb, Nd, Gd, Pm, Sm, Eu である。

LiCl-KCl共融混合物の希薄溶液中におけるUCl<sub>3</sub>の熱力学的性質 (C.A. 58, 7433 f)

A.Kisza他1名; Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim. 10,  
387-93 (1962) (in English)

可逆塩素電極をそなえたgalvanic cellを使用して性質を検討した。

-U | LiCl-KCl, UCl<sub>3</sub>(x) || LiCl-KCl | Cl<sub>2</sub>, C + log(1/x<sub>1</sub>)  
に対するUCl<sub>3</sub>の部分モル自由エネルギーを400, 450, 500, 550°Cにつ

いて plot すると, Raoult の法則より強いプラスの偏差を示した。これは,  $\text{UCl}_3$  のモル分率と活量の plot にも見られた。

この解釈は、純粋な solid  $\text{UCl}_3$  の熱力学的性質に関するより正確なデータがあればかりうる。

### 希土化合物の螢光スペクトルと寿命 (C.A. 58, 7513 f)

Foster F.Rieke 他 1 名; J.Chem.Phys. 37, 3011-12 (1962)

298°, 273°, 77°K における螢光の寿命 (in  $\mu$  sec.) が測定された。

$\text{Er}$  tris-dibenzoylmethide は 529, 529, 522;  $\text{EuCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  は 126, —, 120;  $\text{Tb}$  trianthranilate は 1067, 1093, 1144;  $\text{TbCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  は 451, —, 484 であつた。16,000~21,000  $\text{cm}^{-1}$  のスペクトルが図示されている。

### thoria-urania fuel elements の製造

(C.A. 58, 7573 g)

G.Cogliati 他 4 名; Comit.Nazl.Energia Nucl.RT/CHI (62) 19, 13 (1962) (in English)

$\text{UO}_2^{++}$  を  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  溶液より,  $\text{HCOOH}$  で,  $\text{Pt}$  水素化触媒上で還元して  $\text{u}$  (IV) とした。亜硝酸塩による  $\text{U}$  (VI) の再酸化は Urea の添加により妨げられる。連続的な還元の最適条件は pH. 0.2, 15%/ $\ell$   $\text{HCOOH}$ , 10%/ $\ell$  Urea, 15 分の接触時間で, 60°C で 1 feed/hr あたり 360 gr の触媒を使用した。

### アルカリ金属アマルガムによるランタノンの抽出 II. Sm または Yb の抽出についての向流法 (C.A. 58, 7585 c)

M.F.Barrett 他 1 名; J.Appl.Chem.(London) 13, 7-12 (1963)

希土から Sm または Yb を連続的に抽出するのに, 充填カラム中を希土溶液と希薄  $\text{Na}-\text{amalgam}$  を向流させて行なつた。生成した Sm または Yb amalgam は第 2 のカラムに導かれ, ここで  $\text{HCl}$  と作用させて解離する。

希土硫酸塩の熱分解：1400°Cまでの熱天秤および示差熱分析による  
研究 (C.A. 58, 7603d)

M.W.Nathans; J.Inorg.Nucl.Chem. 24, 869-79 (1963)

無水の希土硫酸塩の熱分解を熱天秤(TGA)と示差熱分析(DTA)で1400°Cまで検討した。TGA曲線によれば熱分解反応は2段階ですむ。第一段階で metal oxysulfate  $M_2O_2(SO_4)$  を生成し第2段階で metal oxide を生成する。

DTAによりこれを2つの吸熱のピークとして示した。この夫々の分解の熱量を DTA法で定量した。分解反応の機構に関する予備実験的知見を得た。

プルトニウムの抽出平衡の熱力学 (C.A. 8453g)

A.M.Rozen 他1名; Ekstraktsiya.Teoriya,Primenenie,  
Apparatura, Sb.Statei 1962, №2, 235~56

$H_2SO_4$ - $Bu_3PO_4$ 溶液系でのPu(IV)とPu(VI)の抽出に関してのパラメータが調査された。

特に、濃度、温度、有機溶媒等の諸効果について検討された。広範囲の実験結果が図表に示されている。

バナジウムとウラニウムの抽出分離 (C.A. 8453g)

V.I.Kuznefsov 他1名; Ekstraktsiya.Teoriya,Primenenie,  
Apparatura, Sb.Statei 1962, №2, 227~34

$H_2SO_4$ とHClの混合液中のVとU溶液からトルエン中に溶かされた酢酸アミル溶液で5価(quinquevalent)のVの抽出が研究された。VとUの分布係数の比は100~10,000であった。

実験結果と推薦すべき分析技法とが示されている。

ウラニウムカーバイドの炭酸ガスによる酸化 (C.A. 8628b)

E.W.Murbach 他1名; U.S.AEC.NAA-SR-7482, 15 pp (1962)

ウラニウムカーバイドは350°位で炭酸ガスと反応し始める。

670°以下で次の反応が起る  $UC + 2CO_2 \rightarrow UO_2 + 2CO + C$  670°以

上では炭素の酸化も起り， $UC + 3CO_2 \rightarrow UO_2 + 4CO$ となる。500°以下ではこの反応は一次反応であり，375°～500°の間では反応の活性化エネルギーは25Kcal.

希土類元素による着色ガラス (C.A. 8741h)

N.A.Yudin 他1名; Stekls i Keram. 19, №11, 37~8 (1962)

$SiO_2$ ; 76,  $CaO$ ; 8,  $Na_2O$ ; 13,  $K_2O$ ; 3% よりなるガラスに数種の希土類元素の化合物を加え 1440～50°で融かし，1200～20°で処理する。更に 580～620°で熱処理をほどこすと，添加により多くの異なつた着色ガラスが得られた。

YとSmの無水固体塩化物の蒸気圧 (C.A. 9643d)

A.S.Pashinkin 他3名; Zh.Neorgan.Khim. 7, 2811~13 (1962)

CA 54, 16971f 参照。 $YCl_3$ :<sub>mp</sub> 700°と  $SmCl_3$ :<sub>mp</sub> 678°の蒸気圧PをKnudsen 法で決定した。結果は

$$\log P_{YCl_3} = -(8796.6/T) + 8.587 \quad (771 - 898\text{°K})$$

$$\log P_{(SmCl_3)} = -(9686/T) + 9.763 \quad (774 - 855\text{°K})$$

昇華熱は： $YCl_3$  :  $\Delta H_{834}^{\circ} = 40.2 \pm 4.0$   $SmCl_3$  :  $\Delta H_{814.5}^{\circ} = 44.3 \pm 5.4$  Kcal./mole.

セシウムとセリウムの稀薄溶液から国産イオン交換樹脂によりこれらをクロマトグラフ的に濃縮すること (C.A. 9656b)

N.G.Chernorukov 他1名; Tr.po Khim. i Khim. Tekhnol. 1962, №1, 96~103

数種類のイオン交換樹脂を使用し，20°で pH 2.8～11.25の範囲で Cs と Ce の吸着機構を調べた。最も早い吸着は Cs では KB-4P2 (Na型) の陽イオン交換剤で高 pH のとき，EDTA 溶液中の Ce 陰イオンでは AN-2F 型の陰イオン交換剤で，また Ce 陽イオンでは KB-4P2 (Na型) 陽イオン交換剤の場合に得られた。稀薄溶液からの濃縮の最適条件は  $10^{-5}$  g.Cs/l の溶液を KB-4P2 (Na型) 陽

イオン交換剤で  $pH = 6.1$  で処理し,  $3\text{N}\text{HNO}_3$  で洗う。 $10^{-5}\text{ g Ce}/\ell$  の Ce-EDTA 複塩溶液を AN-2F, AN-31, 及び AB-17 型の陰イオン交換剤で  $pH = 5.54$  で処理して  $3\text{N}-\text{HNO}_3$  で洗う。

#### 硝酸溶液からウラニウム (VI) を 2 エチルヘキシル磷酸で抽出

(C.A. 9672c)

Taichi Sato; J.Inorg.Nucl.Chem. 25, 109-15 (1963)

U (VI) の  $\text{HNO}_3$  溶液と 2 エチルヘキシル磷酸 (DEHPA) 間の分配を条件を変えて研究。有機溶液の酸性の変化を測定し, 有機相の赤外スペクトルを取つた。抽出の機構を考察した。

#### 磷酸-3-ブチルによるウラニウム (VI) 抽出に対する磷酸-モノ-及び 2-ブチルの影響 (C.A. 9672f)

V.B.Shevchenko 他1名; Ekstraktsiya, Teoriya, Primenenie, Apparatura, Sb.Statei 1962 [2] 219-26: At.Energ. (USSR) 6 140 (1959); Ekstraktsiya (Moscow: Gos.Izd-At. Lit.) 1962, №2: CA 55, 17177 b 参照

$\text{BuH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Bu}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  の濃度によって,  $\text{BuH}_2\text{PO}_4$  と  $\text{Bu}_2\text{HPO}_4$  の系の中の U の分配比がどう変るかを研究。

1-6M  $\text{HNO}_3$  を含有する水溶液から  $\text{Bu}_3\text{PO}_4$  で U を抽出する際に  $\text{BuH}_2\text{PO}_4$  と  $\text{Bu}_2\text{HPO}_4$  を少量添加したときの影響を研究。

#### 強い塩基性陰イオン交換剤上でのウラニールイオンの光還元

(C.A. 9782b)

Kazimierz Majchrzak 他1名; Polish Acad.Sci.Inst.Nucl.Res.Rept., №360/V, 1 p (1962)

(英語) Dowex I-X 7.5 に吸着された  $\text{UO}_2\text{SO}_4$  複塩の還元は紫外線や日光によつて影響される。照射せずに 20 時間  $100^\circ$  に加熱しても影響はない。照射した管からの U の一部は水でたやすく洗い出せる。照射によつて樹脂のウラニール複塩に対する交換能は変わらない。

### 純耐火材質と $\text{UO}_2$ 融液との適合性 (C.A. 9841h)

William A. Sanders 他1名; NASA (Nat'l. Aeron. Space Admin.)  
Tech. Note TN D-1442, 32 pp (1963)

5000°Fで  $\text{UO}_2$  融液と W, Ta,  $\text{TaBr}_2$ ,  $\text{TaC}$  および  $\text{HfC}$  との適合性を研究した。原子炉に使用できる組合せを見出す目的である。

高純度 Ar 中で 5220°Fで 15 分試験した。 $\text{UO}_2$  を入れたルツボで試験した。

ルツボ材質と  $\text{UO}_2$  との反応の程度は X-線回析, 鉱物顕微鏡試験, 微少硬度測定及び e ピーム微少分析によつて判定した。

5 材質全部 5220°Fではとけた  $\text{UO}_2$  と反応する。W との反応は 5500°Fでも僅かであつた。Ta は W より多く反応する, しかしその反応の本質は似ている。

Ta  $\text{Br}_2$  と Ta C の反応では全  $\text{UO}_2$  が消費された。HfC の反応はこの炭化物中の B-不純物によつても一部引おこされる。

### 稀土類のグリコール酸塩 (C.A. 9854f)

J.E. Powell 他1名; Rare Earth Res. Seminar, Lake Arrowhead, Calif. 1960, 26-30 (1961刊)

軽い稀土類は二水和グリコール酸塩を作らず無水グリコール酸塩となる。この無水物は Y-群稀土類の水和グリコール酸塩よりも生成速度がおそい, 水和性の変化はガドリニウムのところで起る。これは無水及び二水和グリコール酸塩となる。この差異によつて Y-群と Ce-群の稀土類が分離できるでしよう。溶解度と分配の資料がある。

### ランタンとイッテルビウムのりんご酸複塩 (C.A. 9854g)

N.K. Davidenko; Zh. Neorgan. Khim. 7, 2709~15 (1962)

りんご酸 ( $\text{H}_2\text{MaI}$ ) の  $5 \times 10^{-3} \text{ M}$  及びりんご酸に  $5 \times 10^{-3} \text{ M LaCl}_3$  を加えたものの pH 滴定から以下の反応が判明する:  $\text{H}_2\text{MaI} + \text{La}^{+++} \rightleftharpoons \text{LaMaI}^{++} + 2\text{H}^+$  及び  $\text{HMaI}^- + \text{La}^{+++} \rightleftharpoons \text{LaMaI}^{++} + \text{H}^+$ , 滴定曲線中の第2の緩衝域は  $\text{La(OH)}\text{MaI}$  および  $(\text{La(OH})_2\text{MaI})^-$  又は  $\text{LaMaI}'$  および  $(\text{La(OH})\text{MaI}')^-$  の生成に対応している。 $(\text{MaI}' = \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_5^-)$ , りんご酸と  $\text{YbCl}_3$  の混合物に対しても類似の結果が得られた。21~2°でイオン強度 0.12 における

$\text{LaM}\alpha\text{l}^+$  と  $\text{YbM}\alpha\text{l}^+$  の安定常数は  $2.4 \times 10^{-4}$  及び  $8.3 \times 10^{-4}$  である。

ウラニウム一ネオジウム系 (C.A. 9939d)

D.Kolar 他2名; U.S.At.Energy Comm. ANL 6631, 24 pp.

(1962)

$\text{UO}_2 - \text{Nd}_2\text{O}_3$  系混合物で  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  を 5-95% 含有するものを 14,000 lb./sq.in で圧縮し, 1650°で空中及び水素中で加熱。これらの化合物を化学的, X線的及び示差熱分析的に研究した。20~60 mole %  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  を含有する空中で焼結した試料では 固溶体が容易に生成する。

H 中で焼結したものではこれが不完全にゆっくりと生成する。格子常数と存在相について  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  含有量との関係が示されている。

热水溶液からの酸化ウランの沈殿 (C.A. 9970d)

R.P.Rafalskii 他1名; Geol.Rudn.Mestorozhd. 1962, [6]

46~53.

热水条件下で  $\text{U}^{6+}$  を  $\text{Fe}^{++}$ , As 及び  $\text{S}^{--}$  で還元して, 酸性, 弱酸性及び中性媒質中で  $\text{UO}_2$  として沈殿させる。 $\text{Fe}^{++}$ , As 及び  $\text{S}^{--}$  は祖国の岩石や鉱石中に存在している。热水溶液中に炭酸塩,  $\text{CO}_2$  及び  $\text{NaF}$  が適当量存在しても, 300°における  $\text{U}^{6+}$  の還元に影響しない,  $\text{U}^{6+}$  の還元生成物の成分と形は, 酸性溶液 ( $\text{pH} < 3.5$ ) 中では, 沈殿している鉱物の組成と性質によつて変化する。それによつて  $\text{UO}_2$  や  $\text{U}_3\text{O}_8$  が生成する。溶液からの  $\text{UO}_2$  の沈殿は結晶 (uranite), 微細結晶集合物 (nasturan), 又は碎けやすいこまかく分散した沈殿 (U-black) となる。弱酸性及び中性媒質 ( $\text{pH} 4 - 7.2$ ) では還元されたUの組成と形は沈殿を生ずる鉱物の組成と性質によつて変化しない。この条件では微細な  $\text{UO}_2$  の集合物 (nasturan) がどの鉱物からも生成する。

## B.

UO<sub>2</sub> (C.A. 58, 6478 b)

United Kingdom Atomic Energy Authority; Brit. 913, 684, Dec. 28, 1962; Appl. July 8, 1958, 2 pp

UO<sub>2</sub> (化学量論的=酸化物) を加熱した空気と向流させることにより UO<sub>2.18</sub> - UO<sub>2.20</sub> などの化学量論的でない酸化物を作つた。この酸化反応は加熱された管の上部で行われ、空気を冷すととまる。

UO<sub>2</sub> の製造 (C.A. 58, 6478 b)

United Kingdom Atomic Energy Authority; Belg. 617,635, Aug. 31, 1962; Brit. Appl. May. 15, 1961; 10 pp

HFに対し反応性の強いUO<sub>2</sub>を400～25°でUO<sub>3</sub>の水素還元で製造している。(\*)

ThとYの分離 (C.A. 58, 6488 d)

William N. Vanderkooi; U.S. 3,067,004 (Cl. 23-14.5), Dec. 4, 1962, Appl. Oct. 5, 1959; 4 pp

U-ore から得られるU-free の酸性廃液はTh, Y, Fe イオンを含んでいる。pH 1.0～2.5 のこの溶液を poly ( $\alpha$ -amino carboxylic acid) type resin のカラムに通すと Th と Fe は吸着される。吸着された Th, Fe は dil. aq. HCl で洗うことによってカラムから脱離される。得られた溶液を再びカラムに通し、かかる処理を Fe-free の Th 溶液の得られるまで繰返す。Th 溶液は aq. HF で処理され ThF<sub>4</sub> · xH<sub>2</sub>O (free of Fe) が得られる。第1のカラム操作で得られた溶出液は Y を含有しているので、陽イオン交換樹脂で精製し、Fe を含まない Y の濃縮液を得ることができる。

溶媒抽出法によるランタニドから Eu の分離 (C.A. 58, 6535 c)

United States Atomic Energy Commission; Belg. 620,084, Oct. 31, 1962; U.S. Appl. July 14, 1961; 21 pp

Eu および他のランタニドを含む溶液を Zn Hg で処理し, phosphoric または phosphonic acid の org. ester の溶液および 3 倍の Cr の塩を含む水溶液で処理する。org. phase には 3 倍の希土を含有し, Eu を含む水溶液相から分離される。

Th の精製 (C.A. 58, 6536 h)

Alfred J. Darnell 他 2 名; U.S. 3,068,093 (Cl. 75-84.1),  
Dec. 11, 1962, Appl. Mar. 3, 1959; 5 pp

Oxide を O のない雰囲気で加熱すると Th O として蒸発し, 容器に condense される。1.16 wt % の Th O<sub>2</sub> を含む Th (143, 421 g) は, 1400 ppm の O を含むことになるが, この試料を Wnire (10 p.p.m O) の上におき, ガスの出入口のついた石英製の manifold に入れる。このまわりを蛇管でとりまき, 水で内容物を 1600 °C に 100 時間保持する。同時に外側を冷す。

揮発性の不純物は, 収集容器中の石英管に入れた specimen のまわりに凝縮する。圧は 10<sup>-5</sup> mm に保つ。

冷却したのち, specimen を秤量すると loss は 0.451 %。

昇華物の X 線回析を行うと, Th, Th O<sub>2</sub> の存在がみとめられた。試料を再び manifold の中に入れ, 1610° 26 時間加熱すると loss は 24.48 %。別に 100 時間 (途中分析のため, 3 度中断したが) 加熱したものでは, O 含有量は 30 p.p.m 以下であった。110 時間のものでは, もはや変化はなかつた。

真空にするがわりに, 精製したアルゴン (< 10 ppm O) を 76 mm の圧で通じ, 容器中の不純物を除去した。

金属ウラニウム (C.A. 58, 6537 g)

United Kingdom Atomic Energy Authority; Belg. 616,811,  
Oct. 22, 1962; Brit. Appl. Apr. 25, 1961; 5 pp. Addn. to  
Brit. 780,974 (CA 51,17715 d) and Brit. 805,191 (CA 53,  
9990 a)

UF<sub>6</sub> を Mg または Ca で還元する際に 1-10 mole % のアルカリ金属フッ化物を添加する。5~6 mole % NaF を加えると U の収率は 92% から 97% に増加する。

$\text{UF}_4$  の電解生成物から金属 U の分離 (C.A. 58, 6537g)

United States Atomic Energy Commission; Belg. 617,797,

Sept. 14, 1962; U.S. Appl. June 26, 1961; 14 pp.

Uの大規模の製造に Mg が利用されている。すなわち  $\text{UF}_4$ -Mg 混合物から U を得る際、U は比重が大で反応は底部に集る U 片はスラグは分離され、 $\text{HNO}_3$  で処理され、真空中で再溶融されて不純物を除かれ、鋳造される。反応の際に ~0.4% granulated Pb を  $\text{UF}_4$ -Mg 混合物に添加すると  $\text{Mg F}_2$  と U との分離は容易となる。(\*)

U から Pu の分離 (C.A. 58, 7585a)

Commissariat à l'Energie Atomique; Fr. 1,220,061, May 23, 1960, Appl. Dec. 23, 1958; 2 pp

U より Pu の分離および核分裂生成物よりの分離のために、 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  ( $\text{U} 134\%/\ell$ )  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$  ( $\text{Pu} 12.5\%/\ell$ ) を  $\text{Bu}_3\text{PO}_4$  (4-6%  $\text{HNO}_3/\ell$  を含む) にとかし、これをアスコルビン酸 0.310%/ $\ell$  の水溶液と 5 分間接触放置させる。こゝで水溶液と溶媒比は 1:5,  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$  は  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_3$  に還元され、これは  $\text{Bu}_3\text{PO}_4$  にわずかにとける。そしてこの 94.5% を水溶液相にどうす事により  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  より分けられる。

炭素被覆炭化物 (C.A. 9850c P)

Plessey Co. Ltd.; Belg. 620,246, Oct. 31, 1962; Brit. Appl. July 14, 1961; 8 pp.

核燃料として使用する炭化物 (ことに  $\text{UC}_2$  と  $\text{ThC}_2$ ) の製法、炭素質の炭化物は重合フェノール樹脂と U, Th,  $\text{UO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$  又は  $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の混合物を炭化してから、この混合物を高温で加熱して作られる。このようにして 2.1 g の重合フェノール樹脂と 0.57 g の  $\text{UO}_2$  の充分な混合物を 10,000 lb./in<sup>2</sup> の圧力で 10 分おき、生成した円板を Ar 気流中で 0.8°/hr で 160° から 200° まで加熱、5.0°/hr で 200° から 270° まで加熱 0.8°/hr で 270° から 310° まで加熱、5.0°/hr で 310° から 900° まで加熱して炭化する。室温まで冷却し、1750° まで 20°/hr で 0.2~0.5 mmHg で加熱して  $\text{UC}_2$  とする。最後に混合物はこの温度に

4時間放置してから室温迄冷却する。

### 二酸化ウランの粉末 (C.A. 9896g P)

NUKEM (Nuklear-Chemie und Metallurgie G.m.b.H.) ;

Ger. 1,142,852 (Cl. 12 n), Jan. 31, 1963; Appl. Oct. 19, 1961; 3 pp.

硝酸ウラニール溶液から  $H_2O_2$  で沈殿を作り  $1000^{\circ}$  で力焼し  $900 - 50^{\circ}$  で還元して  $UO_2$  の粉末を作る。沈殿生成の途中でできる酸は連続的に  $NH_3$  を導入して中和する。ウラニール塩溶液と  $H_2O_2$  も同時に入れる。沈殿の始めに  $UO_2$  核を沈殿室に入れる。溶液の pH は 2~3 に保つ。  $H_2O_2$  と  $NH_3$  の使用量は沈殿が 3 時間で終了するようにする。

## 7. ハロゲン

### A.

#### 溶融塩化物中の電気二重層の性質 (C.A. 5263b)

E.A.Ukshe 他2名; Fiz-Khim.Rasplavlen.Solei i Shlakov, Akad.Nauk SSSR, Ural'sk Filial Inst.Elektrokhim., Tr. Vses.Soveshch.Sverdlovsk 1960, 236-42 (Pub. 1962)

液体および固体の金属の電極面での溶融塩化物の電気二重層を研究するために電極の容量、電解浴の導電率を測定した。浴は  $LiCl - KCl$  および  $NaCl - KCl$  で電極には液体  $Cd$ ,  $In$ ,  $Pb$ ;  $Al$  および固体  $Al$  を使用した。(\*)

#### 金属-塩素間の結合の部分的イオン性 (C.A. 9637b)

Ralph G. Pearson 他1名; Inorg.Chem. 2, 358-63 (1963)

金属塩化物の結合の簡単な "イオン" モデルを調べた。これらには剛性球模型、分

極性球模型及び局在分子軌道 (M.O.) 模型に部分的に共有結合性とファンデルワールスの反発力を加味した模型を用いた。全部の積分は実験結果と照合した。M.O. 模型ではクーロン積分を  $x$  の函数と考えた。 $x$  は各結合の“イオン性”を示す。結合エネルギーは共合結合法でも分極法でもほぼ同等の精度で計算できる。

無機化学に対しては結合の絶対エネルギーの計算にも、相対エネルギー（分光学のため）の計算のためにも、半経験的な M.O. 法を発達させるのが便利であると思われる。 $x$  の最適の値が各系に対して与えられた。このイオン性は 50~90% となり無理のない値である。 $x$  に対する他の判定法、例えば電気陰性度や電気中性度の法則などを批判した。

#### 金属ハロゲン化物の蒸気圧の文献集 (C.A. 9643a)

F.D.Stevenson 他1名; U.S.Bur.Mines, Inform.Circ.  
No.8147, 35 pp (1963)

文献数 302

#### NaFを含む KF-HF 系融液の密度と粘度 (C.A. 9675e)

I.A.Semirikova 他1名; Zh.Fiz.Khim. 36, 2774-7 (1962)

CA 57, 10584 i 参照。36~44%HF と 2~7%NaF を含む KF-HF 系の密度  $d$  と粘度  $\eta$  を 80~150° で決定した。NaF が存在すると、 $d$  は温度上昇と共に減少する。NaF 含量を増すと  $\eta$  が増加する。0~2%NaF 含有系では成立する、 $\eta$  対 HF濃度の S字型の関係は 5~7%NaFにおいては事実上成立しなくなる。

#### 弗化物を含む KF-HF 系の弗化水素の蒸気圧 : I (C.A. 9675g)

Yu.I.Yusova 他1名; Zh.Fiz.Khim. 36, 2772~4 (1962)

KF-HF 溶融物の HF の蒸気圧  $p$  に及ぼす 弗化 Li, Sr 及び Na の効果を 70~110° で決定。添加物の影響は少ない。 $p$  は温度と HF の濃度  $C$  と共に増大する。100° で  $C \sim 43.0\%$  では LiF と SrF<sub>2</sub> の添加により  $p$  が 112 からそれぞれ 68 と 101.0 mmHg に低下する。

LiF と SrF<sub>2</sub> の溶解度は  $C$  とともに 1.8~2.0 wt % まで増大する。

塩化物融液中の亜鉛の状態 (C.A. 9901g)

I.F.Nichkov 他2名; Izv.Vysshikh Uchebn.Zavedenii,  
Tsvetn.Met. 5, [5] 89-92 (1962)

KCl-NaCl融液中でZnが0.123-0.318モル%の場合にZnの平衡電位を  
700-800°で測定し,Znのほとんど全部が2価の状態にあり,そのK<sup>+</sup>,Na<sup>+</sup>  
およびCl<sup>-</sup>に対する親和力は無視できることを確定した。

8. 耐火物, 硝子, Slag

A.

耐火物の溶融ガラスに対する耐食性測定のための攪拌試験

(C.A. 5357h)

C.F.Griffith 他1名; Glastek.Tidskr. 17, №5, 123-36  
(1962)

耐火物の溶融ガラスによる腐食を測定する方法として,溶融ガラスの浴中で試料を  
回転させ,一定の回転数後の重量減を求める。純粹なものや均質な試料は,侵食が少  
なく,同じ製造バッチのものでも粒度の粗いものやでこぼこのあるものは侵食の度合  
が大きい。

耐熱金属の特徴 (C.A. 58, 6529h)

L.Northcott; Niobium, Tantalum, Molybdenum, Tungsten,  
Rept.Conf., Sheffield 1960, 3-26 (Pub. 1962)

耐熱金属の ductile-brITTLE transition についての総説。

(15 references) (\*)

ガラスの最近の発展 (C.A. 58, 6541e)

Robert H. Dalton; J.Chem.Educ. 40, 99-103 (1963)

Glass ceramic materials II (C.A. 58, 6541f)

J.Robredo Glave; Verres Refractories 16, 282-9  
(1962); cf. CA. 58, 2253 b

総説

nonoxide glassesについての研究 (C.A. 58, 6541f)

W.A.Fraser; U.S.Dept. Office Com., Office Tech. Serv.,  
TB Rept. 171,526, 55 pp. (1959)

種々の金属の sulfides, selenides を乾式法で製造し, 新しいガラスの分野 Ca thiogallates, Ca thioaluminates, Ca selenogallates の研究に利用されている。Ca thiogallate ガラスの赤外線透過性, Ca thiogallate および Ca thioaluminate ガラスの熱的性質などが測定されている。

$B_2O_3 - PbO - Bi_2O_3$  のガラス系の電気伝導度

(C.A. 58, 7461b)

L.A.Kukoz; Tr.Novocherk.Politekhn.Inst. 118, 53-7  
(1961)

$B_2O_3$  56-70,  $PbO$  24-30,  $Bi_2O_3$  0.1-20 mol % の  $B_2O_3 - PbO - Bi_2O_3$  の三成分系の電気伝導度  $x$  を 200-450°C で, electrometer 法或いは, グラファイト電極を有するプリッヂで測定した。測定温度領域では方程式  $\log x = A \exp(-B/T)$  は,  $A \cdot B$  を const. として, 正しかつた。450°C で  $x$  は  $10^{-11} - 10^{-10}$  mho のオーダーであつた。活性化エネルギーは  $B_2O_3$  の濃度の増加と共に増加した。

Ceramic oxides in nuclear fuels (C.A. 58, 7573c)

D.T. Livey; J Met. Club 1959-60, №12, 48-61

A review with 44 references.

Slags & refractories (C.A. 58, 7702b)

H.M. Richardson; Refractories J., 38, 458-60, 462-3, 468 (1962)

総説

$10^5 \sim 10^{14}$  ポアズのガラスの粘度の新測定法 (C.A. 8742h)

V.T. Slavyanskii 他3名; Steklo i Keram. 19, №11, 18~22 (1962)

この方法は高温の試料ガラス中に円筒状の棒を入れ、負荷をかけたときのこの棒の沈む速度を測定することに基づく方法である。

高温用の非金属材料 (C.A. 8747b)

J.M. Kelble 他1名; Aerospace Eng. 22, 56~75 (1963)

文献30を含む総説

CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> 融液の表面張力と密度に対する硫化カルシウムの影響 (C.A. 9675h)

A.S. Pavov 他2名; Zh.Fiz.Khim. 37, 169-73 (1963)

CA 57, 1941h, 8310g, 11922h 参照。CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> 系の CaO を CaS で等量置換したときの表面張力  $\sigma$  と密度  $d$  を、モル比 R,  $(\text{CaO} + \text{MgO} + \text{CaS}/\text{SiO}_2) = 0.8, 1.0, 1.2$  の3つの場合について測定。MgO の含有量は 5~15 で CaS の含量は 10 wt % を超えない。1600°では CaS の添加は  $\sigma$  を低下させる。効果は MgO とともに増大。始め 5%まで CaS を添加したときに最も早い  $\sigma$  の減少があり、それより先では  $\sigma$  は一定の値に近づく。CaO-SiO<sub>2</sub>-CaS 系(先出)の場合と同様に明らかにこの作用は CaS の溶解度による制限である。CaS のないときは、CaO を MgO で置換しても硅酸塩融液

の $\sigma$ は変らぬ。温度の影響も少い。温度の影響はCa S の溶解度の増加で打消される。  
dはCa S の含有量の増大につれて減少する。Rの影響は少い。

### 珪酸塩の模造。VII 複塩 $2\text{Na}_2\text{BeF}_4 \cdot -\text{Na}_2\text{SiF}_6$

(C.A. 9855g)

E.Thio 他1名; Z.Anorg.Allgem.Chem. 320, 177-82 (1963)

CA 49, 5097a 参照。従来 $\text{Na}_2\text{BeF}_4$  の一つの変態であると考えられ,  
 $\text{Na}_2\text{BeF}_4$  のHF水溶液を蒸発させるとき少量得られていた針状結晶を,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   
と $\text{BeCO}_3$  のHF水溶液をガラス中で蒸発させて, 多量に作ることができた。分析  
によりこれは  $2\text{Na}_2\text{BeF}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SiF}_6$  で  $540^\circ$  で  $\text{Na}_3\text{BeF}_5$  と  $\text{SiF}_4$  に分解  
することが判明した。X線回折図から a 8.35, c 4.81 Å の六方晶形構造で,  $d_{25}$  は  
 $252 \text{ g/cc.}$ ,  $Z = 1$ ,  $n_D^{20} < 1.33$ 。

### 各種耐火性酸化物に対するアンモニアの作用 (C.A. 9871b)

Robert Collongues 他2名; Bull.Soc.Chim.France 1962,  
2113-17

$800 - 1300^\circ$  及び  $2000 - 3000^\circ$  で  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  に対する  
 $\text{NH}_3$  の作用を研究した。 $\text{NH}_3$  の作用で  $\text{TiN}$  と  $\text{Zr}-\text{窒酸化物}$  ができた。窒化アルミ及び窒酸化アルミは作用温度によっては得られることもあつた。窒酸化物における結合は, 酸化物及び窒化物における結合の種類によるようである。窒化物も酸化物も共に非金属型であれば, 窒酸化物も同じ型の結合である ( $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlN}$ 系)。窒化物が金属型であれば若し酸化物のほうが僅かにイオン的なとき ( $\text{TiO}_2 - \text{TiN}$ 系) には窒酸化物は同じ型となることができ, 酸化物が強くイオン的であれば ( $\text{ZrO}_2 - \text{ZrN}$ 系) 非金属型となる。窒酸化物構造は対応する金属酸化物から導かれる。窒酸化チタンは亜酸化チタンと同じ構造である。 $\gamma$  及び  $\delta$  窒酸化 Al は  $\gamma$  及び  $\delta$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  と同じ構造である。 $\beta'$ ,  $\beta$  及び  $\gamma$  窒酸化シリコニウムは螢石型の  $\text{ZrO}_2$  の構造である。

### 溶融珪酸塩の二相分離 (C.A. 9938h)

J.Schmitt; Verres Refractaires, 16, 344-51 (1962)

B.

耐火材料 (C.A. 8754e)

Corning Glass Works ; Fr. 1308393 M.2, 1962 Appl.  
Dec. 21, 1961; 8 pp.

ケイ酸塩を融解アルミニウム浴中に数日間浸しておくと耐火 (metallo-ceramic refractory compd) 化合物が得られた。 (\*)

融解アルミニウムに対する耐火物 (C.A. 8754e)

James L. Dolph ; U.S. 3078173, Feb. 19, 1963, Appl.  
Nov. 8, 1960; 6 pp.

1500°F の融解アルミニウムによる物理的、化学的浸蝕に対する耐火抵抗体としては  $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 50$  , アルカリ土類金属酸化物 1~30 , 少量の  $\text{SiO}_2$  , アルカリ金属酸化物 < 5 , 粘土 (ball clay)  $\leq 15\%$  を含む。

これらの物質の 50% は少なくとも 150 メッシュ よりも粗いものである。  $\text{B}_2\text{O}_3$  は組成中に存在していても良いが、アルカリ土類の金属酸化物は少略できず、好ましい量としては 2~8%。 (\*)

鋼玉のせんい (C.A. 9941b P)

Eugene Wainer 他 1 名 ; U.S. 3,077,380 (Cl. 23-142) Feb.  
12, 1963, Appl. July 24, 1959; 3 pp.

せんい状の無水の  $-\text{Al}_2\text{O}_3$  が、露点  $-30 \sim -90^\circ$  の H を、  $1370 \sim 1510^\circ$  に保たれ < 25 モル% の Ti, Zr, Nb, Ta 又は Si を含有している Al の上を通過させると生成する。このせんいはロケットやミサイルの構成材料の強化材として利用される。 (\*)

## 9. そ の 他

### A.

#### 高圧化学 I 高圧における超速反応速度 (C.A. 5047 g)

W.F.Libby ; Proc.Nat'l.Acad.sci.U.S. 48, 1475-80

(1962)

極度に大きな圧力における反応速度の理論について述べている。

メガトン気圧での圧力は、物質を普通の非金属の形から金属の状態にかえる。圧縮により膨張が起きる。これは、金属状から非金属状への逆戻りをおこす。

金属状への転位の唯一の速度限界は、圧縮の速度より速い電子の遷移である。

また電子の再配列のため、圧力の低下に基づく膨張は、金属をすみやかに非金属状態にかえる。 (\*)

#### キレート化合物の抽出及び中心原子の配位数 (C.A. 5087 f)

Yu.A.Zolotor ; acta Acad.Sci.Hung. 32, 327-35 (1962)

共有結合的な不飽和のキレート化合物は、炭化水素、または、炭化水素ハライドの誘導体よりも、活性酸素原子を持つ溶媒で効果的に抽出できる。飽和したキレート化合物は、分極性のあるいは非不極性の溶媒のどちらでも抽出できる。Np (V), Ce (II), Co (II) は、テノイルトリフルオロアセトネート, Co (II), Fe (II) は、アセチルアセトネートとして抽出される。他の多くのキレートについても試みられている。

#### 酸化物の結晶核と成長 (C.A. 5105 g)

William Harold ovc ; Univ Microfilms, order M62-5965, 181 pp.; Dissertation Abstr. 23, 1749 (1962)

CdO結晶の成長 (C.A. 5106g)

R.H.Fahwig ; J.Appl.phys. 34, 234-5 (1962)

蒸気相の堆積法で1125-40°Cにおいて長さ4mmまでのCdOを成長させた。

得られた結晶は、n型で、電気抵抗0.4オーム-cm, (100)面のものである。発光スペクトル分析で不純物の定量を行い、Mg 0.5, Ag 1, Ca 1 p.p.m を検出した。

ダイアモンド合成：生成機構の観察 (C.A. 5107e)

A.A.Giardini and J.E.Tydings ; Am Mineralogist 47,

1393-1421 (1962)

ダイアモンド合成の歴史と合成方法、ダイアモンド生成の熱力学、生成機構、天然のダイアモンド、人工のダイアモンドの起原等についての議論がなされている。

シンクプレンド型半導体のL吸収帯の励起 (C.A. 5152g)

Manuel Cardona-castro and Guenter Harbecke ; phys.

Rev.Letters 8, 90-1 (1962)

シンクプレンド構造を有する半導体は、光エネルギーの非常に強い吸収帯をもつて いる。(CA 56, 4224 b) この吸収帯は、Brillouin帯のL点における遷移に相対する。GaAs, GaSb, InAs, InSb, ZnSe, HgSe, ZnTe, CdTe, HgTeとのフィルムを作り、吸収帯と反射測定の値とよい一致を示した。

大きなSpin-orbit Splittingを持つInSb, GaSb, HgTe, CdTe, ZnTe等は温度が減少した場合励起効果を示す。(\*)

イオン交換樹脂の照射安定性 (C.A. 5180f)

E.D.Kiseleva 他2名 ; Zh.Fiz.Khim. 36, 245-64 (1962)

PhOH-HCHO系陰イオン交換樹脂Ku-1, RF, 重合ポリスチレン系樹脂KF-1, SBS-2の速電子衝撃の影響について研究した。

樹脂の照射は水又は、水溶液中で行ない、その照射の影響を活性基の結合強度により判定した。(\*)

ガリウム，インジウム，タリウム硫化物のコロイド溶液の $\gamma$ 線照射の影響  
(C.A. 5181c)

E.M.Nanobashnili and L.V.Ivanitskoya; organ.Khim.,  
Erevan 1957, 23-34 (Pub. 1962)

GaS, In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Tl<sub>2</sub>S のコロイド系に $\gamma$ 線照射を行なつた結果，分散相の凝固，または完全な溶解がおこる。硫化物は，0.01N Na<sub>2</sub>S の溶液と0.00Mの GaCl<sub>3</sub>, InCl<sub>3</sub>, TlNO<sub>3</sub>の溶液の相互作用で得られる。

GaS, In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Tl<sub>2</sub>S の照射の影響の機構は，S<sup>2-</sup>, Hs<sup>-</sup>のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>への照射化学的な酸化による。 $\gamma$ 線の作用により電解質の凝固より，もつとコンパクトなゲルが得られる。

水溶液中の鉄の照射による酸化還元反応 (C.A. 5181h)

Roman Broszkiewicz and Stefan Minc; Nukleonika 7,  
483-6 (1962)

濃度0.0001M Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.1M イソ-BuOH 中のFe<sup>+++</sup>の変化について，CO<sup>60</sup>の線源で1時間照射した結果を報告している。

Fe<sup>++</sup>→Fe<sup>+++</sup>, Fe<sup>+++</sup>←F<sup>++</sup>の酸化還元反応を観察した。

照射線量は $3.32 \times 10^{17}$  e.v./ml·min である。ポーラロ分析により，酸化，還元のG値は各々6.8, 5.5であつた。

人造エメラルド (C.A. 5384h)

R.A.Lefever 他2名; Am. Mineralogist 47, 1450-3 (1962)

MoO<sub>3</sub>をフラックスとして溶融物から種結晶なしに長さ1mmまでのエメラルドを得た。種結晶を用いるともう少し大型のものが得られる。

GaI-GaI<sub>3</sub>の溶融塩素 I 密度及び電気伝導度

(C.A. 58, 6251e)

E.F.Riegling 他1名; J.Phys.Chem. 67, 307-10 (1963)

complexion の組成の決定及びイオン的な塩(Ga<sub>2</sub>I<sub>4</sub>)と分子量な塩(Ga<sub>2</sub>I<sub>6</sub>)の間の移行を調べるために，GaI-Ga<sub>2</sub>I<sub>4</sub>-Ga<sub>2</sub>I<sub>6</sub>相系での溶融

組成の密度及び電導度が研究された。モル容積の測定結果から  $\text{Ga(I)}$  イオンが  $\text{Ga}_2\text{I}_6$  の疑格子に包まれて  $\text{Ga}_2\text{I}_4$  を形成することが判る。このことは塩化物あるいは臭化物系に於けるよりも明確である。膨脹係数のデータから  $\text{Ga}_2\text{I}_4$  はイオン的であり、 $\text{Ga}_2\text{I}_6$  は分子的であることが判る。 $\text{Ga I}_{1.6}$  から  $\text{Ga}_2\text{I}_6$  の間での分子電導度等温式は  $\text{Ga}_2\text{I}_4$  に於て極大値をもつ ( $\Lambda = 15.9 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2$  at  $212^\circ$ )。これは活性化エネルギーのピークと関連している。このことは di iodide 組成に於て tetraiodsgallate ion ( $\text{Ga I}_4^-$ ) の存在を示している。一般に溶融物中の Ga 含有量と共に電導度活性化エネルギーが増加するということは di iodide に近い溶融組成に於てクーロン力が強いことを示している。活性化エネルギーの温度依存性はおそらく溶融物内部での構造変化と関連される。 $\text{Ga}_2\text{I}_6$  の電導度が低い ( $\Lambda = 0.197 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2$  at  $214^\circ$ ) ことから溶融状態に関する分子配列を示している。電導度が  $\text{Ga}_2\text{I}_4$  と  $\text{Ga}_2\text{I}_6$  の間で直線関係から大きく正方向にずれる (20~50%)。これは化学量論の方面から説明される。

#### 黒鉛と金属塩化物の反応 (C.A. 58, 6440d)

W.Ruedorff 他3名; Angew.Chem. 75, 130-6 (1963)

A review with 35 references

#### 超高温用熱電対としての耐熱性金属の利用 (C.A. 58, 6463d)

J.C.Lachman 他1名; Temp.Meas.Control Sci.Ind. 3, pt. 2, 177-87 (1962)

W-Re 系の熱電対のいろいろなものについて較正を行い、温度一起電力表を完成了。単純な W-Re の熱電対には種々の弱点がある。2500°F 以上では、emf が漸増し測定限界は 4200°F どまりである。最初に加熱する際、W が可撓性から脆弱性に転移するので機械的強度がよわくなる。合金にしない W-Re の熱電対についてのこのような問題は、W に Re を加えて合金にすると、解決される。これは、W の可撓性がいちじるしく増大するからである。

Re を 3, 5, 10, 20 および 26% ふくむ W の合金を合金にしない W について 3000°F で較正した。最後の二つについては、4200°F および 5200°F でも測定した。

Reが10%過剰に入ったものについては、再結晶点以上に加熱したのちは、もろいので、常温におけるWの可撓性を改良する必要がある。2.6% Re-W/Wでは、次のような利点がある。少くとも5200°Fにおける熱起電力が大、融点が高い、H<sub>2</sub>不活性ガス、および真空中における化学的な安定性が大、製造が容易、コストがやすい。

- Carbide Production** (C.A. 58, 6473 b)  
E.H.Curtis; Chem.Process Eng. 43, 623-9 (1962)  
A review with 26 references.
- Rhenium** (C.A. 58, 6512d)  
J.Sagoschen; Metall 16, 1193-5 (1962)  
A review of occurrence, recovery and applications.
- Graphite technology** (C.A. 58, 7574f)  
F.Roberts 他3名; J.Nucl.Energy Pt. B 2, 105-46 (1962)  
A review with 241 references.
- Reの物理化学的性質および用途** (C.A. 58, 7687g)  
M.A.Tylkina 他1名; Renii.Tr.Vses.Soveshch.po Probl.  
Reniya, Akad.Nauk SSSR, Inst.Met. 1958, 108-26  
(Pub. 1961)  
A review with 25 references.
- 同位体分離への化学交換法の適用** (C.A. 8600c)  
J.S.Drury; J.Nucl.Energy Pt. B 3, 120~60 (1962)  
50文献を含む総説 (C.A. 56, 11139 c)
- 融解塩中でのスズメツキ** (C.A. 8644d)  
A.I.Vitkin 他1名; Sb.Tr.Tsentr.Nauchn.Issled.Inst.  
Chernoi Met. 1962, №28 146~52

実験は 50~250 amp./sq. dm., 320°で 5 秒間行つた。電解質組成は 塩化第一スズ 8.0% 塩化カリウム 2.0%。置換反応 ( $\text{Sn}^{++} + \text{Fe} = \text{Sn} + \text{Fe}^{++}$ ) により 隣極電流率は 100% を越え、電流密度の増大とともにこの値は減少した。(50 amp./sq. dm 116.5%, 250 amp./sq. dm 101.5%) 置換反応によるものを補正 すると 次のような値となる。

250 amp./sq. dm 97.0%, 50 amp./sq. dm 92.6% (\*)

#### タンクステンの融解塩電解 (C.A. 8645c)

F.R.Cattoir; U.S.Bur.Mines, Rept. Invest. #6154 10 pp.  
(1963)

高純度金属はしばしば普通のものに比べ異なる性質を示す。炭素ルツボ(陽極)に電解質を入れ陰極にタンクステン、ルツボの底にタンクステン化合物を入れる。電解質としては硼砂を用い、これに酸化タンクステン又はタンクステン酸ソーダを溶かす。900°で電解電圧及び電流値は 0.1~0.4 V 及び 1~4 amp. 適当な浴としてはタンクステンとして 8% 位を含むものである。完全に塩化物よりなる電解質はタンクステンの塩化物が揮発のため使用不可。

#### 金属銀と融解銀塩との間の接触電位差 (C.A. 8645g)

James Lewis Copeland; Unio Microfilms, Order #62-5022 245 pp.

Dissertation Abstr. 23, 1939 (1962)

#### I. よう化ガリウム-3 よう化ガリウム系溶融塩

#### II. 蒸気圧と種類 (C.A. 9674e)

E.F.Riebling 他 1 名; J.Phys.Chem. 67, 509-11 (1963)  
CA 58, 6251e 参照。蒸発法によつて  $\text{Ga}_I - \text{Ga}_2\text{I}_4 - \text{Ga}_2\text{I}_6$  系の融液状化合物の蒸気圧を測定した。得られた結果から、活量、活量係数、及びそれらの理想溶液からの偏寄を  $\text{Ga}_{(II)}$  について計算した。 $\text{Ga}_{IX}$  融液上の  $\text{Ga}_{I_3}$  の蒸気圧の式は;  $\log P_{mm} = a - (b \times 10^{-3}/T)(^{\circ}\text{K})$ ,  $I/\text{Ga} = 300$ ,  $a = 9.033$ ,  $b = 3.782$ ,  $\Delta H_{vap} = 17.3 \text{ Kcal}$  及び  $\Delta S_{vap} = 28.1 \text{ Cal/mole degree}$ .

Ga I<sub>9</sub> 融液中の Ga (II) に対する熱力学函数は :  $I/Ga = 2.50$ ,  $\alpha_{II}^{250^\circ} = 0.94$ ,  $\Delta \bar{F}_{II}^{250^\circ} = -0.07 \text{ Kcal.}$ ,  $\Delta \bar{H}_{II}^{250^\circ} = -0.1 \text{ Kcal.}$ , および  $\Delta \bar{S}_{II}^{250^\circ} = -0.06 \text{ Cal./mole degree.}$  Ga I<sub>3</sub> - Ga I<sub>2.5</sub> の区域では, 蒸発過程は  $\text{Ga}_2\text{I}_6 \rightarrow \text{Ga I}_3(g)$  だけであると考えられる。Ga I<sub>2.2</sub> - Ga I<sub>1.85</sub> 区域では過程は  $\text{Ga I}_4^-(\ell) \rightarrow \text{Ga I}_3(g) + \text{I}^-(\ell)$  に近い。Ga I - Ga I<sub>3</sub> 相の液相部分の本質についての最も簡単な考え方は, Ga I<sub>3</sub> では存在する種は  $\text{Ga}_2\text{I}_6$  でありこれから Ga が増すと以下の反応が起る :  $2\text{Ga}^0 + 2\text{Ga}_2\text{I}_6 \rightarrow 3\text{Ca}^+ + 3\text{Ga I}_4^-$ 。  
 $\text{Ga}_2\text{I}_4$  の化合物は  $\text{Ga}^+\text{Ga I}_4^-$  であるが, Ga I<sub>2.33</sub> は  $\text{Ga}^+\text{Ga I}_4^-$  各モル当たり  $\text{Ga}_2\text{I}_6$  1.5 mole を含んでいる。

#### 融液状溶液から CdS 結晶を生長させる法 (C.A. 9685e)

D.S.Bidnaya, 他2名; Zh.Neorgan.Khim. 7, 2671-3  
(1962)

CdS と CdCl<sub>2</sub>, CdBr<sub>2</sub>, CdI<sub>2</sub>, Cd(OAc)<sub>2</sub>, NaCl および NaF のうちの一成分との二成分系融液からの CdS の結晶晶出を研究した。これらのうち CdCl<sub>2</sub> との系が最適であつた。800°における CdCl<sub>2</sub> の CdS 中への溶解度は ~30% である。石英封管中で CdCl<sub>2</sub> + 30% CdS を 800~900°で 3 hr. 加熱し, 8~9°/hr で冷却したら, CdS のうすい茶色の板状物が CdS と CdCl<sub>2</sub> のこまかい結晶と共に折出した。

#### 化合物, 金属への電子線融解の影響 (C.A. 8722g)

R.L.Martin 他2名; U.S.Dept.Com., Office Tech.Serv., AD 258588, 87 pp (1961)

電子線 (electron beam) 融解の間得られる真空と高温のために, この過程は高融点物の精製法に利用できる可能性がある。

電子線融解法の効果が B, B-C 合金 B-Si 合金, Ta-カーバイド, Ti-カーバイド, ZrB<sub>2</sub>, Hf, W, Co, V, Be 等について調べられた。融解物の微細構造, 張力, 化学組成等も調べられた。(\*)

$\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$  融液中での反応と電気化学

(C.A. 9877h)

K.E. Johnson 他1名; J.Electrochem.Soc. 110, 314-18  
(1963)

Mg のような活性の金属によつては硫化物と酸化物イオンが得られるが、この溶媒を  $550^{\circ}$  で電解還元した場合には S と酸化物が得られる。重金属硫酸塩希薄溶液の電流電圧曲線の還元波は金属 (a) 又は金属硫化物及び酸化物の生成に対応するもので、反応の経過は明らかに硫化物の溶解度によつて決定される。(a) の場合に mole 尺で起電力の順序は: Pd (II), Rh (II), Cu (II), Ag (I), Cu (I), Co (II) である (Pd (II) は最も強い酸化剤である)。

高次の遷移元素酸化物の硫酸塩融液中の性質一般の酸化物融液の電解についても論及した。

接触過程の実験的研究 (C.A. 9987b)

L.N.Ovchinnikov 他1名; Eksperim. Issled. v Oblasti Glubinnykh Drotsesov, Inst. Geokhim. i Analit. Khim., Akad. Nauk SSSR, Materialy Simpoziuma 1960, 34-42  
(Pub. 1962)

花崗岩融液から、その上層の石灰石への金属気体の移行と沈着を模型を利用して研究した。陶磁器の管、直径  $30 - 40\text{mm}$ 、長さ  $1\text{m}$  のものを利用した。

管の下部には花崗岩粉末を入れて炉に入れ、上部には ( $50 \sim 65\text{cm}$ ) 大理石粉末を入れる。この部分は炉の外に出す。花崗岩は  $1300 - 1400^{\circ}$  でとかされ、 $600 - 700^{\circ}$  に冷却される。実験は  $5 \sim 120$  時間行われる。過程を活性化するために、液から離れた大理石中へ水蒸気を入れる。或る実験では、金属 (Cu, Ni, Co, Pb, W, Ag, Mo, V, Cr, Be, Zr, Rb, Ti) を  $4 \sim 5\text{mg/gr}$  - 花崗岩だけ混合した。融液の目方は  $150 - 430\text{gr}$  であつた。

大理石試料は分析のために  $2 \sim 3\text{cm}$  毎に取る。表及び図は少量成分が花崗岩から大理石へ、さらにそれを超えて強く輸送されることを示す。水蒸気の影響についても論及されている。(\*)

## B.

### 溶融浴からの電気化学的モリブデンの製造 (C.A. 5271aP)

John B. Zadra; U.S. 3,071,523 Jan. 1, 1963, Appl. Feb. 6, 1961

塊状の Mo を陰極電着物として得た。含有している不純物は 0.001% 以下の Al , Co , Cu , Mg , Si と 0.0075% 以下の B , Ca , Fe , Ni , 0.05% 以下の W , P である。これらの値は C.P. 級の Mo よりやゝ高い値である。電解浴は 41.6% Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> , 33.3% NaCl , 16.7% の Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> および 8.4% Mo O<sub>3</sub> よりなる。

(\*)

### 核分裂生成物の抽出 (C.A. 58, 6425c)

United Kingdom Atomic Energy Authority; Belg. 612,083, June 28, 1962; Brit. Appl. Dec. 30, 1960; 15 pp.

揮発性の放射性同位元素の抽出法についてである。ある種の吸着剤の上にこの同位元素をふくむ気体をみちびき、同じ天然元素の気体でおし出す。

I<sup>131</sup> - I<sup>127</sup> 系がすぐれた結果を示した。

この方法は原子番号 38 , 51 , 52 , 53 , 55 および 56 の元素につき有効である。装置図あり。

### Graphite thermocouples (C.A. 58, 6471e)

A. S. Fialkov 他 2 名; U.S.S.R. 150,177, Sept. 26, 1962, Appl. July 26, 1961

黒鉛棒をたてに切り二本の棒を得、それを紐でくくる。その棒を inert-gas medium にホウ素を加えた中で 1000° に熱する。それから inert medium 及び塩素気流中で 3000° に熱する。その棒のうち一本を水で冷却し、他方を Freon vapours で約 3000° で処理して棒からホウ素粒子を除く。また一本の棒を水で冷却し、他方を Ar 気流にホウ素を加えた中で約 3000° まで熱することも可能である。

スラッジから Se の抽出 (C.A. 58, 6488e)

A.L.Tseft 他2名; U.S.S.R. 149,765, Sept. 14, 1962, Appl.  
Sept. 29, 1961

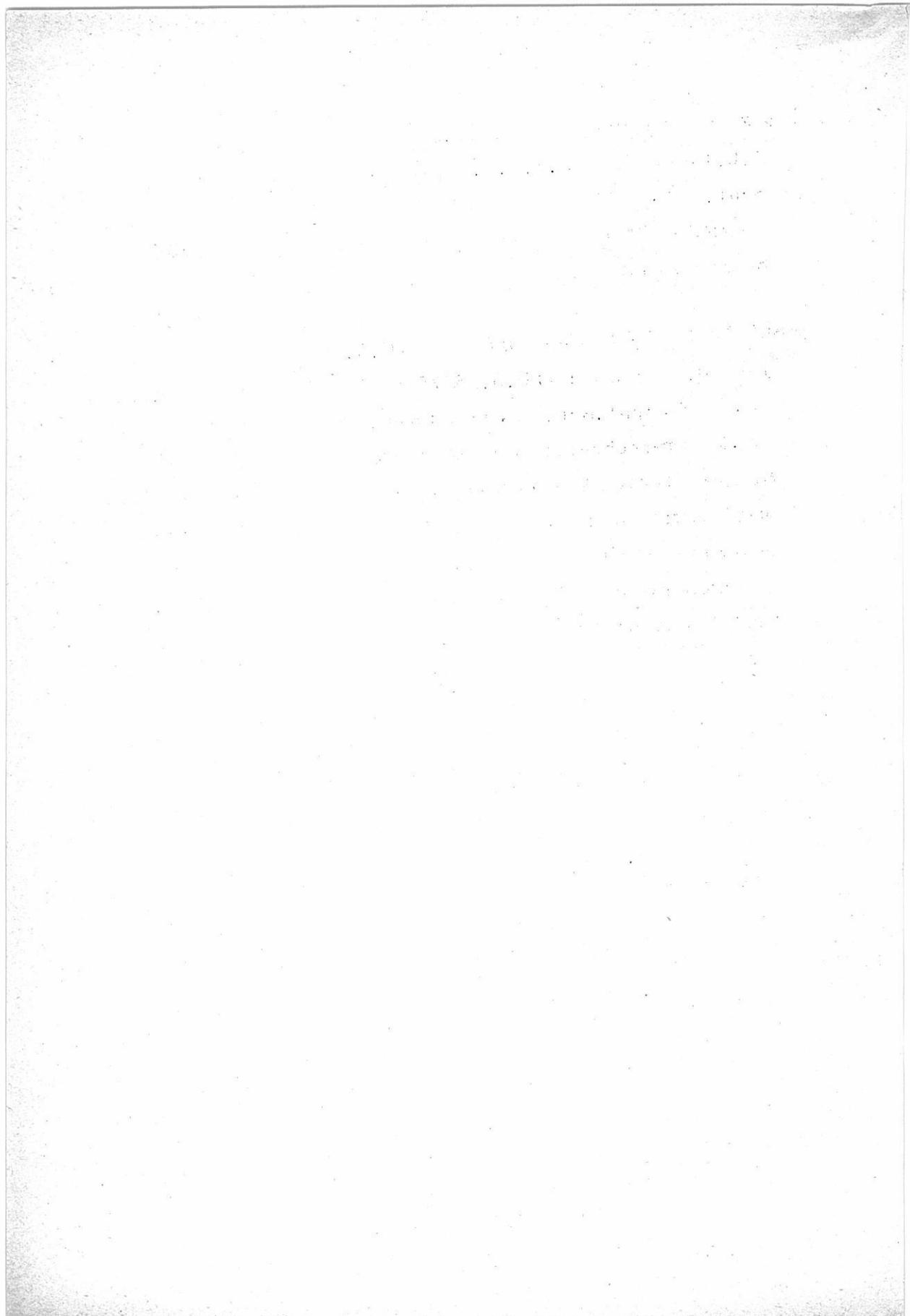
スラッジを高温処理して Se を回収するのに, Se 蒸気として回収し, 元素状の  
Se として分離, これを昇華して得る。

溶融塩電解による W から Mo の分離 (C.A. 58, 7615c)

John B. Zadra 他1名; U.S. 3,075,900 (Cl. 204-64), Jan.  
29, 1963, Appl.Nor. 25, 1960; 3 pp.

W, Mo を含む scheelite, その他原鉱より溶融塩電解により W を回収するに  
際し, 原鉱を 1 部に対し 塩 2-4 部に溶解し, 7-30 amp/dm<sup>2</sup> で W を析出させる。  
塩浴は W にはなんでもよいが NaB<sub>4</sub> は 25% の NaCl を混合しなければ粘稠すぎる。  
温度は 950~1100°C

浴として Nappyrophosphate, 50-60 Na-metaphosphate 10,  
NaCl 30-40% などが使われる。 (\*)



## 研 究 報 告

- |                           |     |
|---------------------------|-----|
| アルミニウム電解炉における電磁力の分布       | 757 |
| (住友化学) 菅沢春雄・加藤祥三          |     |
| ハフニウムおよびジルコニウムと塩素の系に関する研究 | 773 |
| (東工大) 舟木好右衛門・内村孝太郎・与名本純   |     |
| 炭素陽極反応過電圧                 | 777 |
| (京大工) 渡辺信淳                |     |
| 融解塩錯体のポルタンメトリー            | 809 |
| (阪大工) 品川睦明・柳忠             |     |
| 秋吉台の溶食地形                  | 827 |
| (山口大教) 浜田清吉               |     |

# ベリリア磁器

## 酸化ベリリウム

昭和32年、わが国最初のベリリウム銅の工業化に成功した当社は、引続き金属ベリリウム・酸化ベリリウム等の開発を行ない、ベリリウム工業のパイオニアとして多方面に亘る研究を続けている

### ベリリウム主要製品

当社はベリリウム関係製品として次のものを生産している

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

### ベリリア磁器の特長と用途

ベリリア磁器は次の特長を持っている

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

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

尚、当社では次の二種類の酸化ベリリウムを用意している

### ● 酸化ベリリウムの成分

成 分	種 類	BeO-1(一般工業用)	BeO-2(試薬用)
BeO		9.5~9.8	9.9.5~9.9.9
Fe		0.030%以下	0.005%以下
Al		0.020 "	0.010 "
Si		0.750 "	0.030 "
B		0.0002 "	0.0002 "
Ca, Mg, Na その他		2.2~4.2%	0.16~0.46%
粉 末 粒 度			0.05~0.1 μ



日本碍子株式会社

名古屋市瑞穂区堀田通2の1

# アルミニウム電解炉に於ける電磁力の分布

住友化学工業株式会社 脇沢春雄・加藤祥三

## 1. 緒 言

アルミニウム電解炉に於ける電磁力の問題、即ち溶融アルミニウム中の電流と磁界との相互作用により生ずる力によつて溶融アルミニウム表面に凹凸を発生し、或いは溶融アルミニウムの流動が生ずるという問題はアルミニウム電解炉が大型化するに従つて重要視されるようになつてきた。この問題に関しては過去に於て A/S NORSK ALUMINUM COMPANY の J. WLEUGEL 及び ELEKTROKEMISK A/S の O.C. BØCKMAN によつて研究が行なわれ、更に PECHINEY COMPANY の J.P. GIVRY は 1962 年 2 月の A.I.M.E ニューヨーク・シンポジウムに於てアルミニウム電解炉のブスバー配置の計算による決定法を発表した。当社のコンダクター配置はこの決定法に基づいているが、磁束発生源はこのブスバー電流（アノードブスバー、カソードブスバー、コネクションブスバー）以外に立上がりブスバー電流、並行炉列の電流、垂直スタッド → アノード → 浴 → カソード → カソード・コレクターバーを通る電流があり、これらがかなり大きな部分を占めていることが予想されるので著者等はこれらの磁束発生部分をも含めて 100 KA アルミニウム電解炉の溶融アルミニウム中の磁界分布を計算により求めた。更に著者等は溶融アルミニウム中の電磁力の分布をスタート後間もない時期、寿命なればで炉況の安定した時期及び寿命に近づき炉況が不安定な時期に対して求め、電解炉の一生に於て、この分布が如何に変化するかを考察した。本報告では磁界分布の計算結果及び電磁力の分布の変化について述べる。

## 2. 溶融アルミニウム中の磁界強度の計算方法

磁界強度の計算は BIOT SAVART の法則を用いて計算を行つた。即ち電流  $i$  の流れている電線の微小部分を  $dx$  とするとそこから  $r$  だけ離れた点の磁界の強さは

$$dH = \frac{k i \sin \theta}{r^2} dx$$

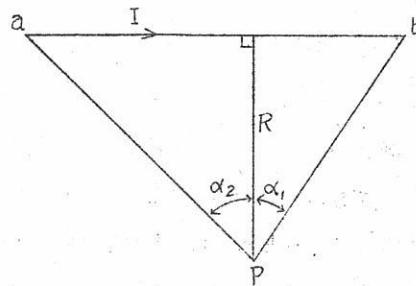
である。ここに  $\theta$  は  $dx$  と  $r$  とのなす角であり、 $k$  は定数である。

計算の際には強磁性体である鉄部分の存在によつて磁界の分布は多少歪むが、この鉄部分の影響は無視し、更にコンダクターは線状（円筒状でも同じ結果となる）のものとして行つた。

主な部分の計算方法を次に記す。

(a) コンダクターに電流が一様に流れている場合

図1のように真直なコンダクターに一様に電流が流れている場合のP点に於ける磁界は  $B = IOT / SA$   
VARTの公式を積分することにより求められる。その結果は次式のようになる。



(図 1)

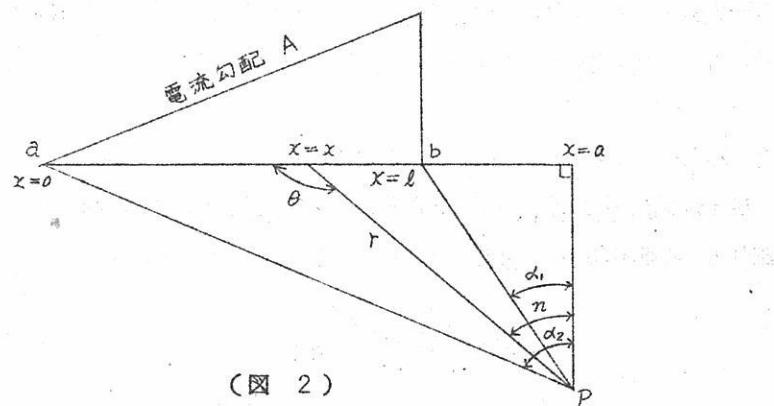
$$H = \frac{0.1 I}{R} (\sin \alpha_1 + \sin \alpha_2)$$

..... (1)

ここに  $H$  は磁界の強さで単位はガウス、方向は紙面の裏に向かつて紙面に垂直である。  
 $I$  はコンダクター電流で単位はAmps、 $R$  はコンダクターと P 点との最短距離で単位はcmである。電流が一様に流れているブスバーは各直線部分に区切つて上式にて計算を行う。

(b) コンダクター電流に勾配がある場合

図2に於けるP点の磁界は  $B = IOT / SAVART$  の公式を積分することにより求める  
ことができる。



(図 2)

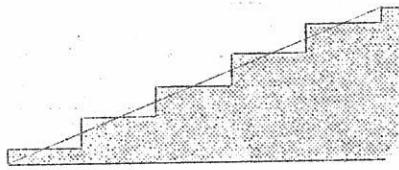
$$H = \int_{x=0}^{x=\ell} \frac{k i \cos \eta}{r^2} dx$$

ここに  $i = Ax$ ,  $r^2 = R^2 + (a - x)^2 = R^2 (1 + \tan^2 \eta)$

$$a - x = R \tan \eta, \quad dx = -\frac{R}{\cos^2 \eta} d\eta$$

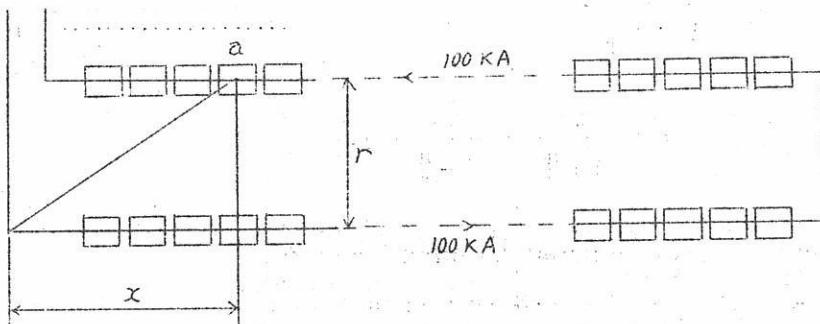
$$\therefore H = \frac{kA}{R} \{ a (\sin \alpha_2 - \sin \alpha_1) + R (\cos \alpha_2 - \cos \alpha_1) \} \quad \dots \dots \quad (2)$$

図3のようなコンダクター電流による  
磁界についても計算を行つたが計算結果  
は上記計算によつて求まる値に非常に近  
いものであつた。従つて計算を簡単にす  
るため(2)式を採用した。



(図 3)

(c) 並行炉列の電流による磁界  
並行した二つの炉列の中心間距離を  $r$   
とすると図4の a 点の磁界強度は



(図 4)

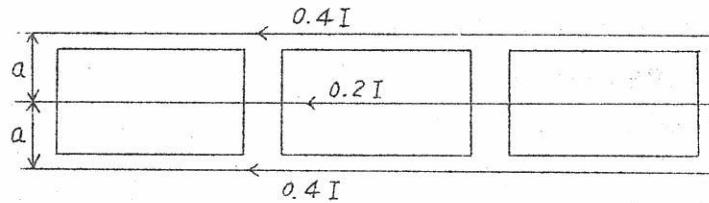
$$H = \frac{0.1 I}{r} \left( 1 + \frac{x}{\sqrt{r^2 + x^2}} \right) \quad (\text{ガウス})$$

となる。ここでは  $x/\sqrt{r^2 + x^2} \neq 1$  となるような電解炉を考えるので

$$H = \frac{0.2 I}{r} \quad (\text{ガウス})$$

となる。しかし実際には各炉に於て進行方向及びその逆方向に電流が流れている。そして結局 100 KA の電流が各炉列に流れている。従つてこのことを考慮して更正をしなければならない。この更正方法として次のような方法を取る。

見掛け上の電流は図 5 のようになつてると考えられる。従つて図 4 の a 点に於ける磁界は次のようになる。



(図 5)

$$\begin{aligned} H &= \frac{0.2 \times (0.4 I)}{r+a} + \frac{0.2 \times (0.4 I)}{r-a} + \frac{0.2 \times (0.2 I)}{r} \\ &= k \cdot \frac{0.2 I}{r} \end{aligned} \quad \dots \dots \dots \quad (4)$$

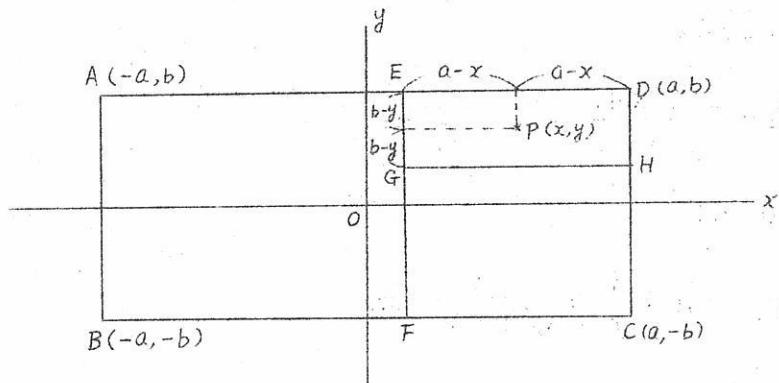
$$\text{但し } k = \frac{0.4}{1+\frac{a}{r}} + \frac{0.4}{1-\frac{a}{r}} + 0.2$$

従つて(3)式により求められた値に  $k$  を掛けて更正を行う。

#### (d) 垂直スタットド→アノード→浴→カソード電流による磁界

垂直スタットドの数はかなり多く一様に分布されているので垂直スタットドからカソードまでの電流は一様に真下に向かつて流れていると仮定して計算した。このように仮定して計算しても実際上問題になる程差は生じない。

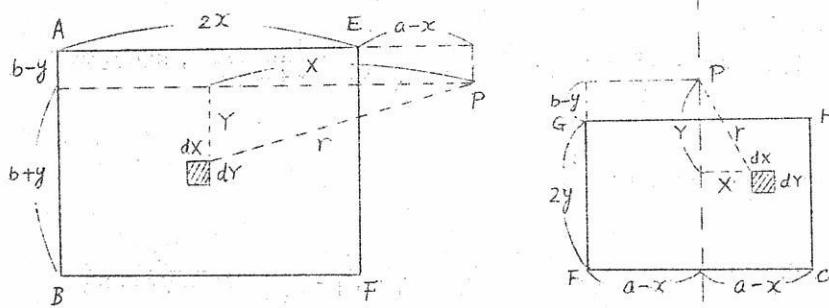
図 6 に於て矩形 E G H D の部分は P 点に関して点対称であるので E G H D の部分の電流による P 点の磁界強度は零である。従つて P 点の磁界は G F C H 及び A B F E の部分の電流により生ずる。



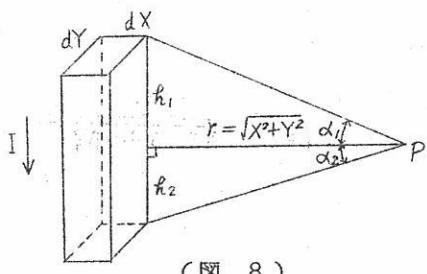
(図 6)

図8のP点に於ける磁界  $dH$  は次のようにある。

$$dH = \frac{0.1 I}{r} (\sin \alpha_1 + \sin \alpha_2)$$



(図 7)



(図 8)

電流密度を  $i$  とすると

$$dH = \frac{0.1 i dx dy}{r} (\sin \alpha_1 + \sin \alpha_2)$$

$dH$  の  $x$  方向成分は

$$dH_x = dH \cdot \frac{Y}{r} = \frac{Y}{\sqrt{x^2 + Y^2}} dH$$

$dH$  の  $y$  方向成分は

$$dH_y = dH \cdot \frac{X}{r} = \frac{X}{\sqrt{x^2 + Y^2}} dH$$

$$\therefore dH_x = \frac{0.1 i Y dx dy}{r^2} (\sin \alpha_1 + \sin \alpha_2)$$

$$dH_y = \frac{0.1 i X dx dy}{r^2} (\sin \alpha_1 + \sin \alpha_2)$$

$$\text{但し}, \quad r^2 = x^2 + Y^2, \quad \sin \alpha_1 = \frac{h_1}{\sqrt{x^2 + Y^2 + h_1^2}}, \quad \sin \alpha_2 =$$

$$\frac{h_2}{\sqrt{x^2 + Y^2 + h_2^2}}$$

$$\therefore dH_x = \frac{0.1 i Y dx dy}{x^2 + Y^2} \left( \frac{h_1}{\sqrt{x^2 + Y^2 + h_1^2}} + \frac{h_2}{\sqrt{x^2 + Y^2 + h_2^2}} \right)$$

$$dH_y = \frac{0.1 i X dx dy}{x^2 + Y^2} \left( \frac{h_1}{\sqrt{x^2 + Y^2 + h_1^2}} + \frac{h_2}{\sqrt{x^2 + Y^2 + h_2^2}} \right)$$

図7の範囲で積分すると次の結果が得られる。

$$H_x = 0.1 i \left\{ \int_{X=- (a-x)}^{X=a-x} \int_{Y=b-y}^{Y=b+y} \frac{Y dx dy}{x^2 + Y^2} \left( \frac{h_1}{\sqrt{x^2 + Y^2 + h_1^2}} + \frac{h_2}{\sqrt{x^2 + Y^2 + h_2^2}} \right) \right.$$

$$+ \int_{X=a-x}^{X=a+x} \int_{Y=-b-y}^{Y=b+y} \frac{Y dX dY}{X^2 + Y^2} \left( \frac{h_1}{\sqrt{X^2 + Y^2 + h_1^2}} + \frac{h_2}{\sqrt{X^2 + Y^2 + h_2^2}} \right) \quad \dots \dots \dots \quad (5)$$

$$H_y = 0.1 i \int_{X=a-x}^{X=a+x} \int_{Y=-b-y}^{Y=b+y} \frac{X dX dY}{X^2 + Y^2} \left( \frac{h_1}{\sqrt{X^2 + Y^2 + h_1^2}} + \frac{h_2}{\sqrt{X^2 + Y^2 + h_2^2}} \right) \quad \dots \dots \dots \quad (6)$$

(5) (6) 式により  $H_x$ ,  $H_y$  を計算した。

### 3. 計算結果

計算結果を表1に示す。表1の各点の位置は図9に示されている。

この磁界の計算結果から求めた電磁力の分布を表2, 表3, 表4及び図10-A, 図10-B, 図10-Cに示した。表2, 表3, 表4の点の位置は表1の場合と同様である。

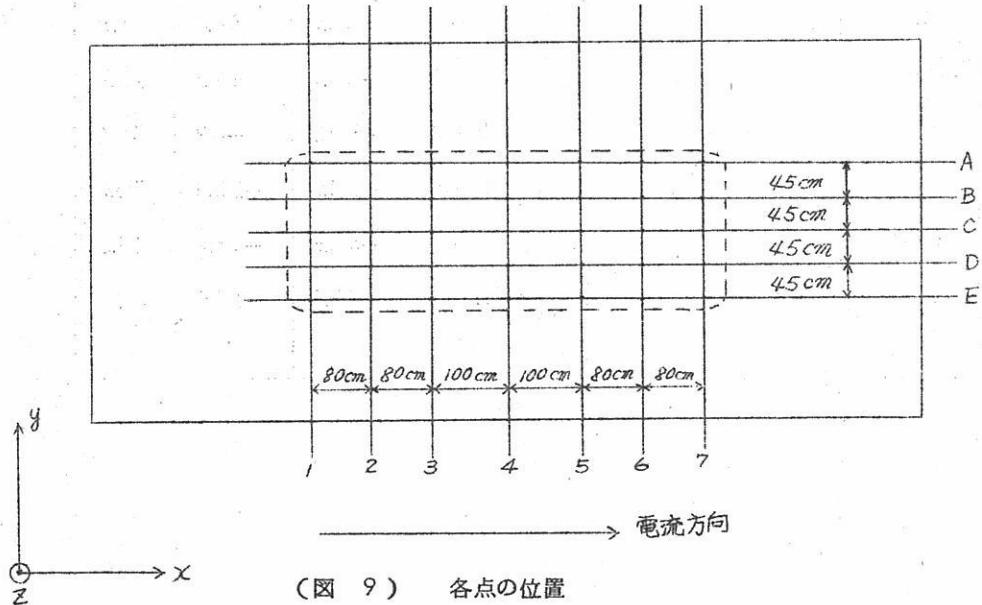


表1. 熔融アルミニウム中の磁界分布（単位はガウス）

点の位置	x	y	z	点の位置	x	y	z
A-1	33.5	61.1	31.2	C-5	0	-23.5	22.0
A-2	48.9	36.6	22.8	C-6	0	-45.0	22.0
A-3	54.9	17.2	16.9	C-7	0	-77.1	22.0
A-4	60.5	-4.2	12.0	D-1	-16.4	71.8	17.5
A-5	54.9	-25.8	11.2	D-2	-23.4	43.5	21.3
A-6	48.9	-45.4	-1.7	D-3	-26.8	22.5	24.9
A-7	35.3	-69.3	-5.6	D-4	-26.8	-0.8	27.1
B-1	16.4	71.4	26.9	D-5	-26.8	-23.9	29.5
B-2	23.4	43.5	23.1	D-6	-23.4	-44.8	33.1
B-3	26.8	22.5	19.5	D-7	-16.4	-73.3	36.8
B-4	26.8	-0.8	17.3	E-1	-35.3	61.1	11.4
B-5	26.8	-23.9	14.9	E-2	-48.9	36.6	19.8
B-6	23.4	-44.8	11.3	E-3	-54.9	17.2	25.7
B-7	16.4	-73.3	8.2	E-4	-60.5	-42	30.6
C-1	0	76.8	22.0	E-5	-54.9	-25.8	35.9
C-2	0	44.9	22.0	E-6	-48.9	-45.4	41.5
C-3	0	23.2	22.0	E-7	-35.3	-69.3	48.2
C-4	0	0	22.0				

表2. スタート後間もない時期の電磁力の分布(単位はダイン)

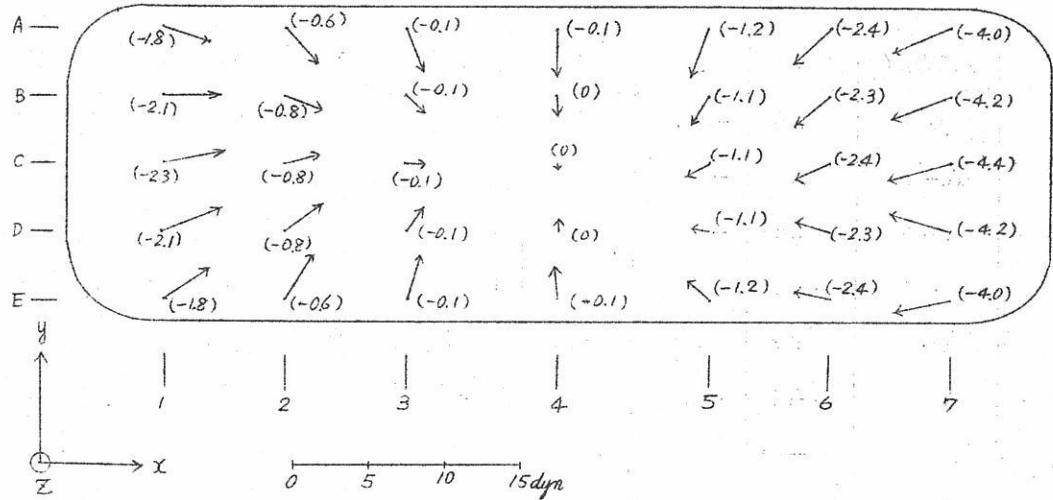
点の位置	x	y	z	点の位置	x	y	z
A-1	3.1	-0.9	-1.8	C-5	-1.3	-1.0	-1.1
A-2	2.0	-2.3	-0.6	C-6	-2.5	-1.2	-2.4
A-3	0.9	-2.9	-0.1	C-7	-4.4	-1.3	-4.4
A-4	-0.2	-3.2	-0.1	D-1	3.7	1.3	-2.1
A-5	-1.4	-3.4	-1.2	D-2	2.4	1.7	-0.8
A-6	-2.6	-2.7	-2.4	D-3	1.2	1.5	-0.1
A-7	-4.0	-1.7	-4.0	D-4	0	0.8	0
B-1	3.7	0	-2.1	D-5	-1.3	-0.3	-1.1
B-2	2.4	-0.9	-0.8	D-6	-2.5	-0.8	-2.3
B-3	1.2	-1.3	-0.1	D-7	-4.2	-1.2	-4.2
B-4	0	-1.6	0	E-1	3.1	2.1	-1.8
B-5	-1.3	-2.1	-1.1	E-2	2.0	3.0	-0.6
B-6	-2.5	-1.9	-2.3	E-3	0.9	3.1	-0.1
B-7	-4.2	-1.4	-4.2	E-4	-0.2	2.4	-0.1
C-1	3.9	0.7	-2.3	E-5	-1.4	1.3	-1.2
C-2	2.5	0.4	-0.8	E-6	-2.6	0.6	-2.4
C-3	1.3	0.1	-0.1	E-7	-4.0	-0.8	-4.0
C-4	0	-0.4	0				

表3. 炉の寿命なかばの炉況が安定した時期の電磁力の分布 (単位はダイン)

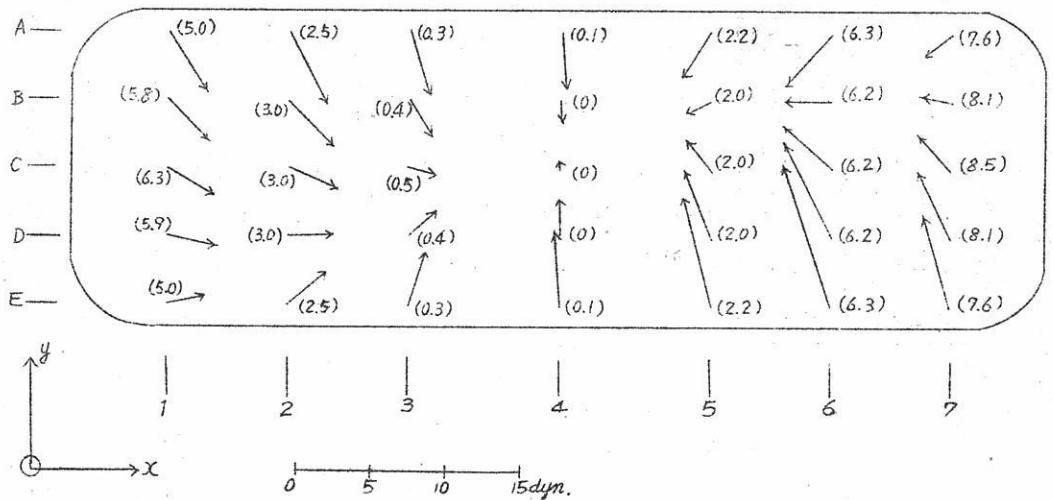
点の位置	x	y	z	点の位置	x	y	z
A-1	2.4	-4.0	5.0	C-5	-1.7	1.9	2.0
A-2	2.6	-5.0	2.5	C-6	-3.3	3.0	6.2
A-3	1.3	-4.3	0.3	C-7	-2.3	2.4	8.5
A-4	-0.3	-3.8	0.1	D-1	2.8	-0.8	5.9
A-5	-0.9	-3.1	2.2	D-2	3.1	0.3	3.0
A-6	-3.3	-3.6	6.3	D-3	1.7	1.5	0.4
A-7	-2.0	-1.6	7.6	D-4	-0.1	2.5	0
B-1	2.8	-2.8	5.8	D-5	-1.8	4.5	2.0
B-2	3.1	-3.3	3.0	D-6	-3.3	6.3	6.2
B-3	1.7	-2.4	0.4	D-7	-2.2	4.5	8.1
B-4	-0.1	-1.4	0	E-1	2.4	0.5	5.0
B-5	-1.8	-0.7	2.0	E-2	2.6	2.2	2.5
B-6	-3.3	-0.1	6.2	E-3	1.3	3.5	0.3
B-7	-2.2	0.4	8.1	E-4	-0.3	4.9	0.1
C-1	3.0	-1.8	6.3	E-5	-1.9	7.2	2.2
C-2	3.2	-1.5	3.0	E-6	-3.3	9.5	6.3
C-3	1.7	-0.4	0.5	E-7	-2.0	6.3	7.6
C-4	0	0.6	0				

表4. 炉の寿命が近づき炉況が不安定な時期の電磁力の分布(単位はダイン)

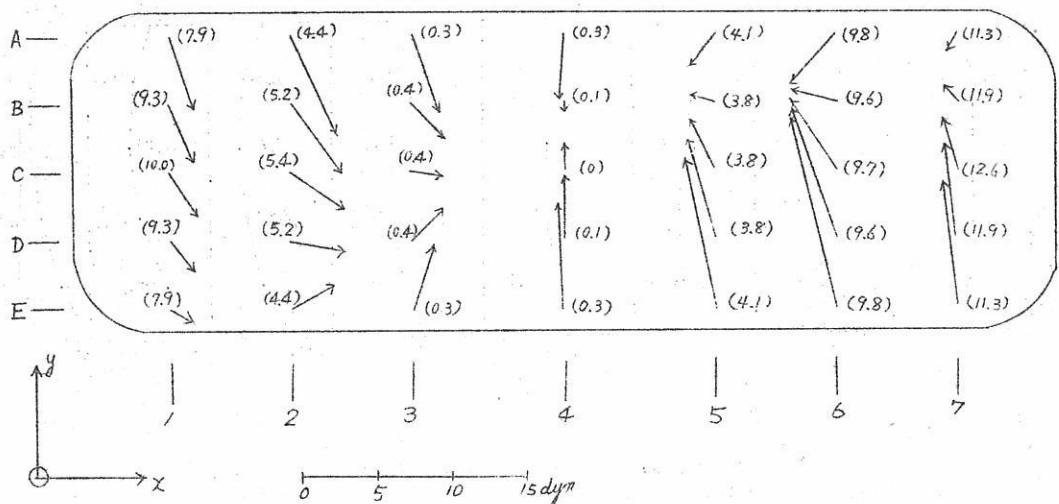
点の位置	x	y	z	点の位置	x	y	z
A-1	1.3	-4.9	7.9	C-5	-1.7	3.5	3.8
A-2	3.0	-6.7	4.4	C-6	-3.1	4.7	9.7
A-3	1.5	-5.0	0.3	C-7	-0.9	3.6	12.6
A-4	-0.3	-4.2	0.3	D-1	1.6	-1.9	9.3
A-5	-1.9	-2.3	4.1	D-2	3.5	-0.7	5.2
A-6	-3.1	-3.5	9.8	D-3	1.9	1.9	0.4
A-7	-0.8	-1.3	11.3	D-4	-0.1	4.2	0.1
B-1	1.6	-4.0	9.3	D-5	-1.8	6.7	3.8
B-2	3.5	-4.7	5.2	D-6	-3.1	8.7	9.6
B-3	1.9	-2.6	0.4	D-7	-0.8	6.2	11.9
B-4	-0.1	-0.6	0.1	E-1	1.3	-0.7	7.9
B-5	-1.8	0.4	3.8	E-2	3.0	1.6	4.4
B-6	-3.1	0.8	9.6	E-3	1.5	4.3	0.3
B-7	-0.8	1.1	11.9	E-4	-0.3	6.9	0.3
C-1	1.7	-2.9	10.0	E-5	-1.9	9.8	4.1
C-2	3.6	-2.6	5.4	E-6	-3.1	12.6	9.8
C-3	2.0	-0.4	0.4	E-7	-0.8	8.3	11.3
C-4	0	1.8	0				



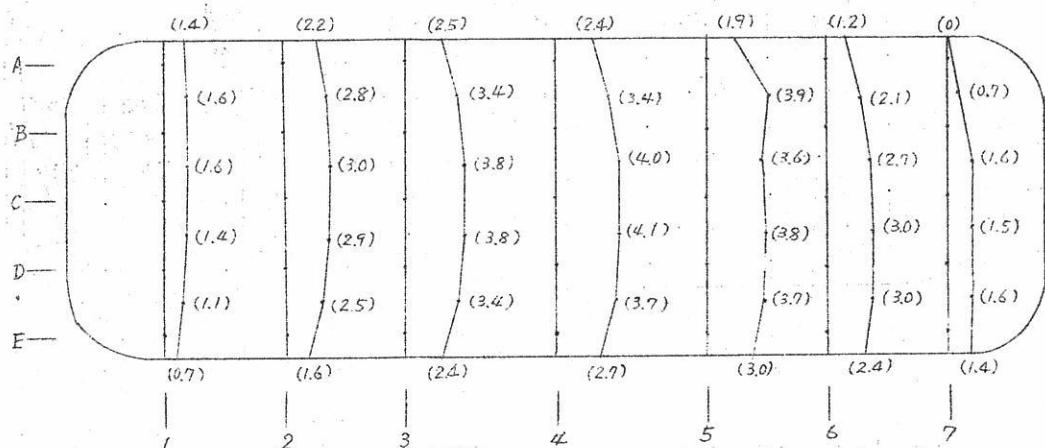
(図 10-A) スタート後間もない時期の溶融アルミニウム中の電磁力の分布 ( ) 内の数値は力の z 方向成分の大きさを表わす。単位はダイン



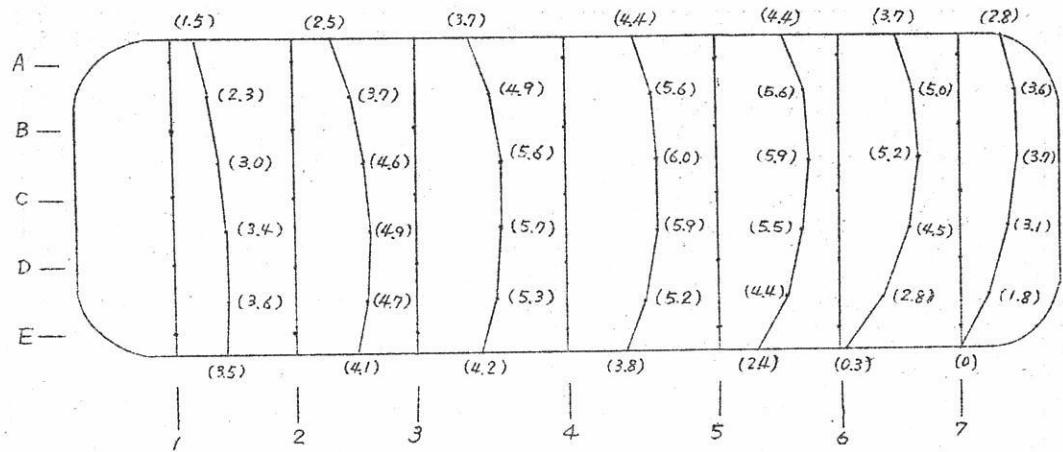
(図 10-B) 炉の寿命なかばの炉況が安定した時期の溶融アルミニウム中の電磁力の分布 ( ) 内の数及び単位は図 10-A と同様



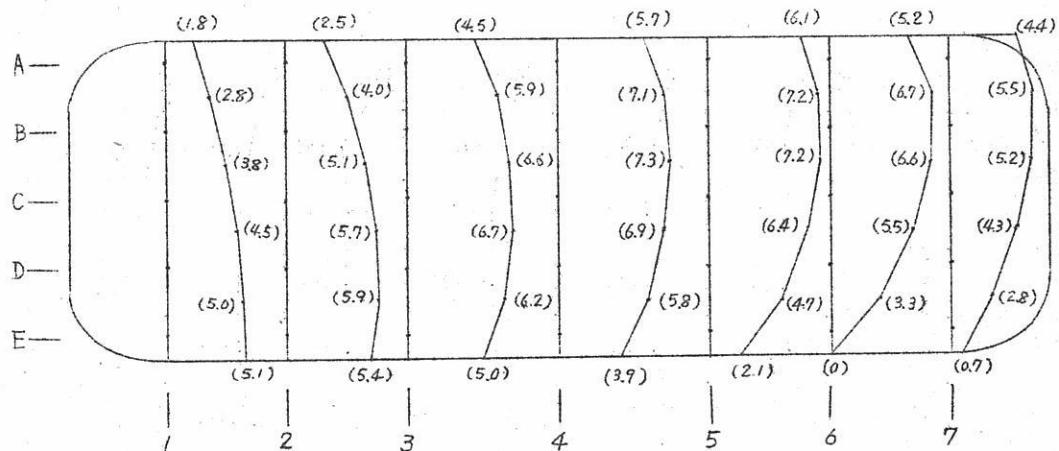
(図10-C) 寿命が近づき炉況の不安定な時期に於ける溶融アルミニウム中の電磁力の分布。 ( ) 内の数値は力の z 方向成分の大きさを表わす。単位はダイン。



(図11-A) スタート後間もない時期の溶融アルミニウム面の状態 ( ) 内の数値は溶融アルミニウム面の最低位置からの盛上がり高さを表わす。 単位はcm



(図11-B) 寿命なつかばの炉况の安定した時期の溶融アルミニウム面の  
状態。 ( ) 内の数値及び単位は図11-A と同様



(図11-C) 寿命が近づき炉况が不安定な时期の溶融アルミニウム面の  
状態。 ( ) 内の数値及び単位は図11-A と同様。

#### 4. 考察

磁界強度の計算によって溶融アルミニウム中の磁界分布が表1のようになつてゐるといふことがわかつた。しかし計算の際に鉄の存在を無視したので実際にはこの分布よりある程度歪んでいると思われる。

電磁力は電流密度と磁界とのベクトル積であり次式で示される。

ここに  $F$  は電磁力 (単位は  $\text{ダイン}$ ) ,  $i$  は電流密度 (単位は  $\text{amps/cm}^2$ ) ,  $H$  は磁界 (単位は  $\text{ガウス}$ ) である。電解炉の一生に於てカソードコレクターバー電流分布が一般的な変化を示す様な電解炉についてスタート後間もない時期、寿命なかばの炉況の安定した時期、寿命近くなつて炉況が不安定な時期の各々に対して溶融アルミニウム中の電磁力の分布を(7)式によつて求め図 10-A , 図 10-B , 図 10-C に示した。この際溶融アルミニウム中の電流密度はカソードコレクターバー電流から計算によつて求めた。更にこの電磁力の分布から溶融アルミニウム面の状態を計算し、図 11-A , 図 11-B , 図 11-C に示した。但し計算の際には溶融アルミニウムは動かないものとした。

これらの図からスタート後間もない時期に於ては電磁力はピンチ効果を表わすように分布し、溶融アルミニウム面はほぼドーム状になっているが、時間が経過し、炉の寿命のなかば頃の時期に達するとこのドームが歪み、E-1点とA-7点を結ぶ対角線上に尾根を現わし、炉の寿命が近づき炉况が不安定になる時期に達するとこの傾向が著しく現われるだろうということが予想できる。更に溶融アルミニウム面のレベル差も時間が経過するに従つて増加するだろうということも予想される。

これは炉の中央部にあるライニングに比し、端部のライニングの方が一般に侵され易く、この結果端部のライニングの電気抵抗が中央部のものより高くなり、この結果中央部分に向かう  $x$  方向電流成分が時間の経過と共に増加し、この結果として正の  $z$  方向の力の成分が増し、又 1~4 列の部分では負の  $y$  方向の力の成分、4~7 列の部分では正の  $y$  方向の力の成分が増すということに因るものである。

## 5. 結論

電磁力の計算結果から次のようなことが予想できる。

- (1) スタート後の間もない頃は溶融アルミニウム面はドーム状になっているが、時間が

経過するに従つてこのドームは歪み、E-1点とA-7点を結ぶ対角線上に尾根が現われるだろう。

(2) スタート後の時間経過と共に溶融アルミニウム面のレベル差は増加するだろう。

#### 参考文献

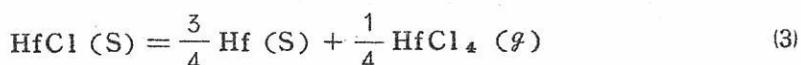
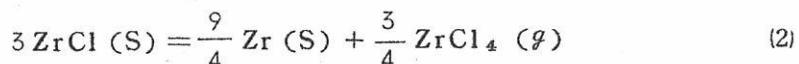
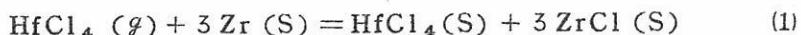
- (1) J.Wleugel and O.C. Böckman.  
"Electromagnetic forces in Aluminum furnaces and their influence on furnace operation."
- (2) J.P.Giury. A.I.M.E New-York symposium February 1962.  
"Technical and economical aspects of aluminum pots condnetors."

# ハフニウムおよびジルコニウムと塩素 の系に関する研究

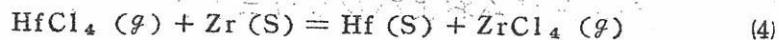
東工大 舟木好右衛門，内村孝太郎，与名本純

## 要 旨

ジルコニウムの製錬においては少量含有するハフニウムとの分離が大きな問題となつてゐる。そこで本研究ではハフニウムとジルコニウムの分離の基礎的データを得るために主としてハフニウムと四塩化ハフニウムおよびジルコニウムと四塩化ジルコニウム、ハフニウムと四塩化ジルコニウムの諸反応について石英製スプリングマノメーター（第1図 真空度  $10^{-4}$  mm Hg）を使用して研究を行つた。その結果ハフニウムと四塩化ハフニウムの反応では (1) ハフニウムスポンジ，(2) フッ酸で表面処理したハフニウムスポンジ，(3) 水素化ハフニウムを脱水素して得たハフニウム，(4) 過剰の四塩化ハフニウムとマグネシウムを同時に封入しマグネシウムで還元して生成したハフニウムのいずれの場合も，われわれの実験条件下では反応を認めることは出来なかつた。そこで以上の事実がハフニウムメタル自体によるものかそれとも四塩化ハフニウムが非常に安定であるためかを知るためにジルコニウムと四塩化ジルコニウムの反応の研究を行つた。その結果  $600^{\circ}\text{C}$  付近でかなりの圧力減少が起りこれを再度加熱すると  $860^{\circ}\text{C}$  付近で急激な圧力増加を見，反応前の気体膨張線に完全にのつた。これを冷却していくと再び  $860^{\circ}\text{C}$  付近で圧力が減少した。この加熱，冷却を数回繰り返すと次第に反応前の気体膨張線に近づくが，ある所までいくと同じ曲線上にのるようになつた。この1例を第2図に示す。以上の実験事実とついで行つたハフニウムと四塩化ジルコニウムの反応が起らなかつた事から次のような反応機構を考えた。

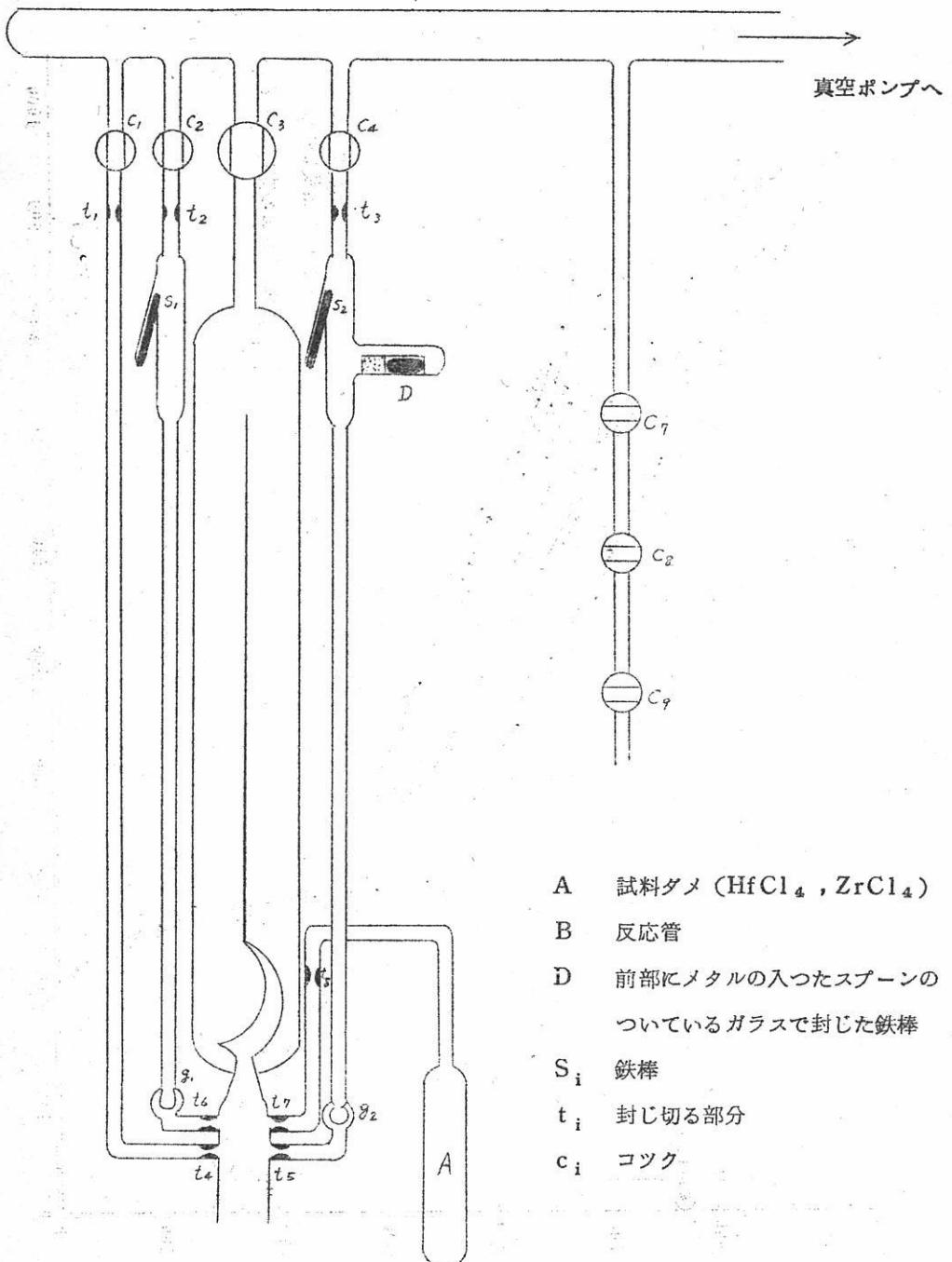


(1)(2)(3) より



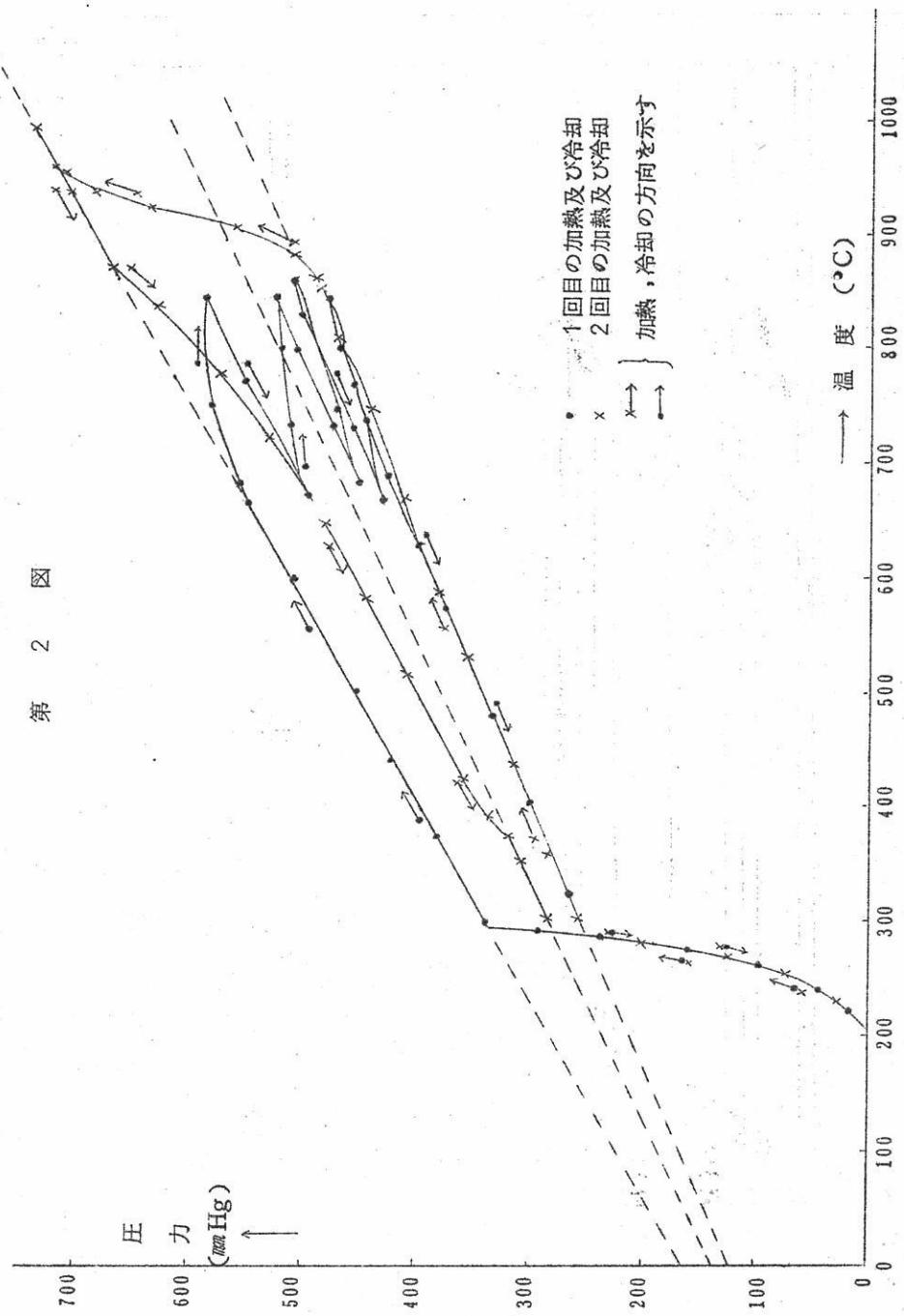
(1)式は四塩化ハフニウムとジルコニウムの反応生成物の分解曲線が一塩化ジルコニウムの不均一化反応曲線に一致していることからこの反応が考えられる。又(2)式の一塩化ジルコニウムの分解についてはすでに発表されている。ジルコニウムとハフニウムの類似性から(3)式の反応も一塩化ジルコニウムの分解温度付近で起ると考えられ結局(4)式のような気相中のハフニウムと固相中のジルコニウムの交換反応が起るものと考えられる。この機構を考えるとわれわれの得た実験結果を非常によく説明することができる。又この機構を裏付けするものとして反応前後の気相、固相中の成分を分光分析したところ反応前には固相中、気相中にそれぞれハフニウムとジルコニウムは存在しなかつたが反応後にはかなりその存在が認められた。以上の実験からハフニウムとジルコニウムの間にはかなり反応性の違いが存在すると考えられる。

以上の研究結果について詳細にのべたいと思う。



第 1 図

第 2 図



# 炭素陽極反応過電圧

京大工 渡辺信淳

## 1. 緒言

溶融塩電解における陽極効果 (anode effect) は水溶液における過電圧と異なる特異現象として多くの見方がなされてきたが、筆者らの研究結果からは、それが全く別な反応ではなく相互に関係があり、その本質については電極反応と化学反応の両面から眺めることによって、未知の分野にある程度のメスを入れることができた。従つてこの本質から当然その防止方法も考えられるので、本稿ではそれらについて筆者達のやつたフッ素電解に関する研究を紹介し、合せてその防止法等の私見を述べてみたいと思う。

## 2. フッ素電解における2種の過電圧

フッ素電解におけるインターラプター法で求めた浴電圧と時間の関係は図1に示す变化

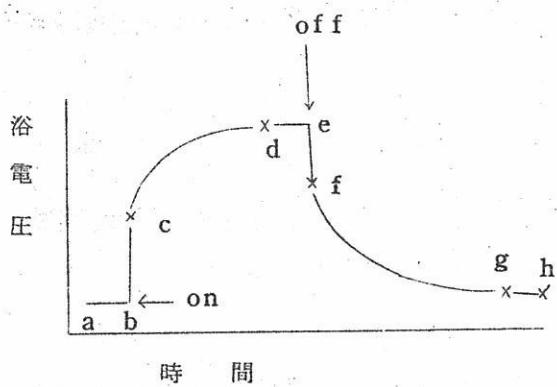


図1. 浴電圧の時間的変化

をどる。すなわち電流の変化とともに急激に変化する b c 部分や e f 部分と電流の変化があつた後、時間とともに緩慢に変化する部分 c e や f g 部分が存在する。Mashovets らはこれを二つの過電圧に分解し、b c, e f 部分に含まれる過電圧を急性過電圧、c e や f g 部分に含まれる過電圧を緩慢過電圧と便宜上名づ

けているので、ここでも一応この命名法を採用しておく。

ある陽極電流密度  $J$  に対する電解電圧 (図1の d e 部分の電圧) はつきの諸成分から成ると考えられる。

$$E_j^j = E^\circ + \eta_{aj} + \eta_{kj} + \eta'_{aj} + \eta'_{kj} + R_j \quad (1)$$

(ここで  $E_j^j$  : 電解電圧,  $E^0$  : 理論電解電圧,  $\eta_{aj}$  : 電流  $j$  における急性陽極過電圧,  $\eta_{kj}$  : 急性陰極過電圧,  $\eta'_{aj}$  : 緩慢陽極過電圧,  $\eta'_{kj}$  : 緩慢陰極過電圧,  $R_j$  : 液抵抗によるオーム損)

陰極は非分極性の十分大きな面積のものを使用し, かつ陽極陰極などの各電圧降下の電流変化曲線から陰極の過電圧  $\eta_k$ ,  $\eta'_k$  は陽極その他の測定値に対比して非常に小さく, 電流変化に対してもほとんど一定であるからこれを無視し, また濃度過電圧については, 溶媒, 溶質ともにフッ素イオンを含み (KF・2HF浴) かつ溶融塩系であるから, これも他の項に比し無視できると考える。従つて(1)式はこれらの項を省略すると,

$$E_j^j = E^0 + \eta_{aj} + \eta'_{aj} + R_j \quad (2)$$

今電流密度  $j$  から急に, 電流  $i$  に変化させた場合, その瞬間の電圧は, 緩慢過電圧に相当する抵抗値はその瞬間に不変であるから

$$E_j^j = E^0 + \eta_{aj} + \eta'_{aj} + \frac{j}{R_i} + R_i \quad (3)$$

となる。

新しい電極を用い, 無通電の状態から急に電流  $j$  を流した場合, その瞬間に緩慢過電圧の方は存在しないから, その瞬間の電圧は

$$E_j^0 = E^0 + \eta_{aj} + R_j \quad (4)$$

したがつて数個の新しい電極を用い, 電流をいろいろと変えて電圧の急変点と一定に達した電解電圧を求め, 電流を零にまで外挿したとき, 実験的な分解電圧は,

$$E_0^0 = E^0 + \eta_{ao} \quad (5)$$

となる。従つて炭素または黒鉛電極を用いた場合の最小分解電圧が求められる。(2)と(3)式から緩慢過電圧  $\eta'_{aj}$  を, (4)と(5)式および  $R_j$  (これはすでに別の方法で計算しうる) から急性過電圧 ( $\eta_{aj} - \eta_{ao}$ ) を求めることができる。

新しい電極を用いて急に通電したときの, 電圧の時間変化の例を図2に示す。図2において図1のa bの電位は陽極(炭素)と陰極(ニッケル)の自然電極電位であり, b点で急に約  $0.3 \text{ A}/\text{dm}^2$  の陽極電流密度で通電した場合, 電圧は  $c \rightarrow d \rightarrow e \rightarrow f$  のように時間とともに変化する。c点は浴中にごく微量含まれる水の分解電圧であり, これは

微量しか含まれていないため電極へ拡散してくる速度が遅く、電極近傍で拡散過電圧を生じ、ついでフッ素の発生電位  $e$  点に達する。

発生したフッ素は電極と反応、もしくは電極に吸着（付着）することにより、電極を不活性化し、電圧は緩慢に上昇し、ある時間（約 30 min ~ 3 hr.）後に一定値に達する。

ある電流密度（限界電流密度）

以上では、電圧が時間とともに一定値に達せず、ある時間後急激に上昇し、陽極効果が発生する。図 2 の  $e$  点（急変点）と、一定値に達した時の浴電圧を電流密度に対して点綴すると図 3、図 4 のようになる。

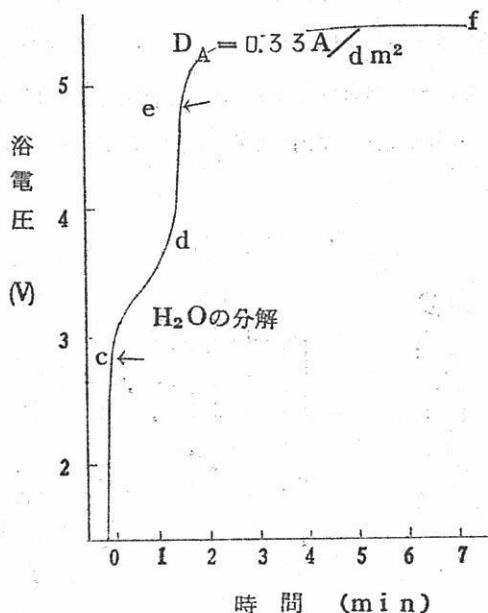


図 2. 浴電圧の時間的変化

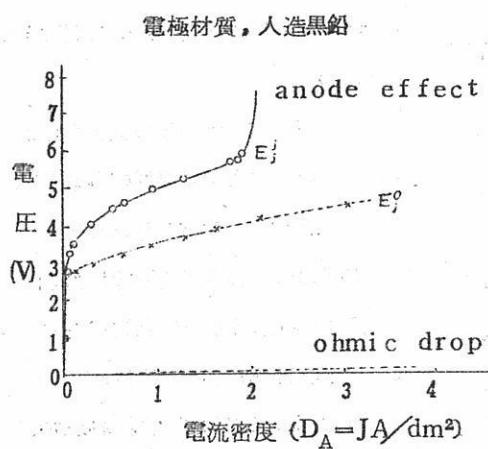


図 3. 種々の電流密度における浴電圧 ( $E_j^i$ ) と瞬間電圧 ( $E_j^o$ )

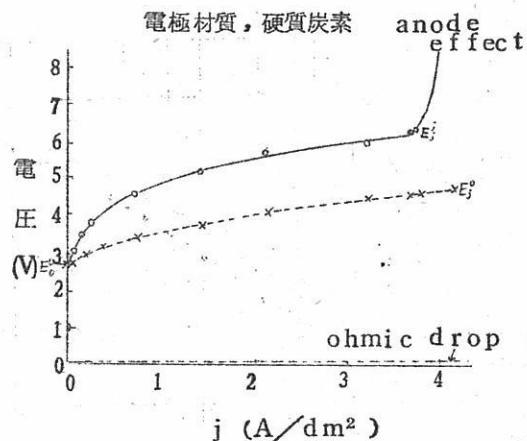


図 4. 種々の電流密度における浴電圧 ( $E_j^i$ ) と瞬間電圧 ( $E_j^o$ )

図 3 は黒鉛陽極の場合、図 4 は炭素陽極（一次焼成のみを行なつた硬質炭素で、かなり

黒鉛化が進行している)の場合で,  $E_j^0$  を電流零に外挿して得られる  $E_0^0$  はこの両者とも同じ値を示し, 約 2.6 V になる。すでに求められているこの KF-HF 系浴の比抵抗を用いてオーム損を計算し,  $(\eta_{aj} - \eta_{ao})$  を求めると, 炭素, 黒鉛の両者においてほとんど差が認められず, かつ Tafel 式に従がうことがわかつた。(図 5) したがつて急性過電圧の本質は活性化過電圧により成つていることは明白である。またこの両者の緩慢過電圧  $\eta_{aj}$  を求めると図 6 のようになる。この場合黒鉛の方がわずかであるが高いことが示された。これは黒鉛電極の方が濡れにくく, 気泡が逸散していくので, 電極が不活性化され, 過電圧が増大する事実と一致し, このことからも緩慢過電圧の本質はフッ素ガスと炭素との反応で生じる固体のフッ化炭素の生成, および気体吸着による電極表面の不活性化に基因するものと考えられる。

さらにこの種の過電圧の大きな陽極においては陽極効果が起りやすいことも示された。これはまた陽極効果の起る限界電流密度以上でも急変点(つまり急性過電圧)は求まるに対し, 浴電圧の方は求められないことからも, 陽極効果はこの緩慢過電圧が非常に大きくなつた特殊な場合だと考えられ得る。

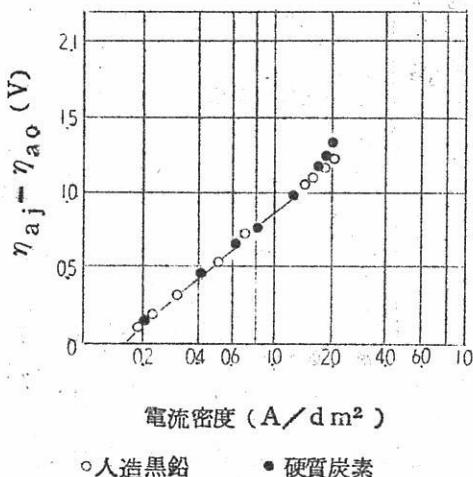


図 5 急性過電圧と電流密度の関係

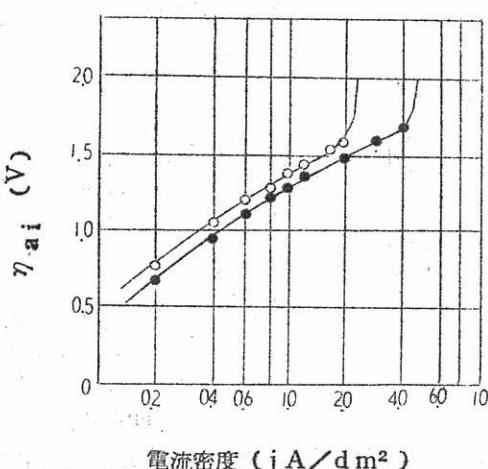


図 6 緩慢過電圧と電流密度の関係

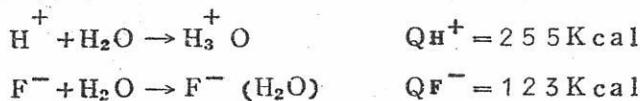
### 3. 急性過電圧（活性化過電圧）

2節で述べた理由によって生ずる急性過電圧について述べる。

フッ素の標準単極電位は水溶液の場合、25°Cで2.85Vが示されているが、この値は実験的に求めたものではなく、熱力学的データから求めた値である。筆者がKF-2HF浴中で実験的に求めた値は1.90Vである。この値はKF-HF系でHeumannが実験的に求めた値、1.90Vに近い。このように溶融塩では水溶液の場合と比較して、その電位が約1V低い。この事実は主にフッ素イオンの水およびフッ酸に対する溶媒和エネルギーの差にもとづくものと考えられる。表1にフッ素イオンの水和エネルギーと、溶媒和エネルギーの値を示す。その差25Kcalは約1Vに相当する。絶対電極電位の理論より、溶融塩の場合のフッ素の標準電位を計算すると1.77Vとなる。この値は実験値(1.90V)にかなり近い値を示すので、本実験においてはフッ素の標準電位を1.90Vとして過電圧の値を計算した。

表1. フッ素の標準単位

○ 水和エネルギー



○ 溶媒和エネルギー

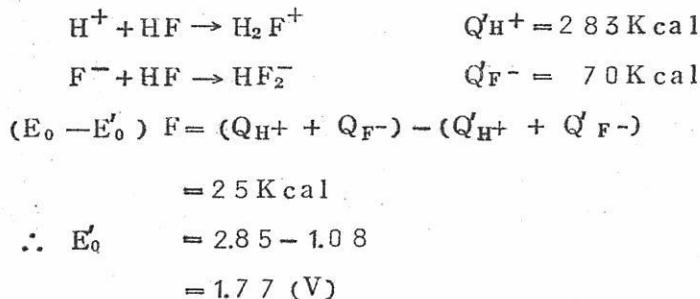


図7に炭素陽極における陽極電流密度(log i)と過電圧の関係を示した。この図からわかるように、電流密度  $10^{-4} \text{ A/cm}^2 \sim 10^{-2} \text{ A/cm}^2$  の範囲内では、Tafelの式に従つて直線的に変化する。すなわちこの範囲では、フッ素発生反応は活性化支配であると考えられる。この直線より求めたTafelのbの値は0.33Vとなる。さらにこの直線を過電圧=0まで外挿して求めた交換電流密度(i0)は  $2 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$  となり、かなり

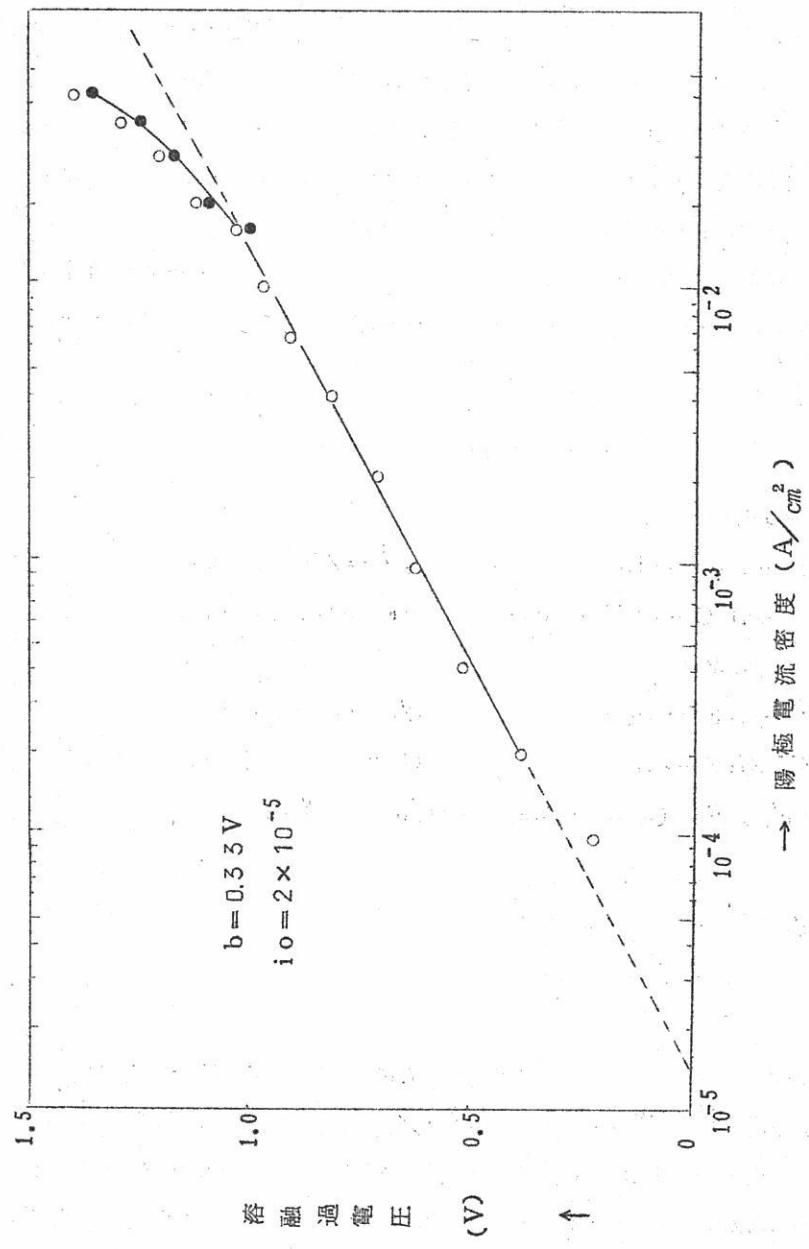


図7. 陽極電流密度と過電圧(炭素電極)

大きな値を示す。 $10^{-2} \text{ A/cm}^2$  以上の高電流密度においては、直線よりはずれて上向きになる。これは浴抵抗に基づくオーム損と考えられるので、万能ブリッジを用いて極間抵抗を測定したところ  $1.4 \Omega$  であった。この抵抗に基づく補正を行なうと図中の●印のようになる。しかし過電圧と電流密度との関係は、もはや Tafel の式に従わない。

$10^{-2} \text{ A/cm}^2$  以上の電流密度における過電圧を電流密度に対してプロットしたのが図 8 である。この範囲において電流密度(i)と過電圧の間には直線関係が示されるので、この直線の勾配から抵抗を計算すると  $5.1 \Omega$  となり、この抵抗値は別に測定した浴抵抗 ( $1.4 \Omega$ ) より大きな値となる。これは主に陽極より発生するガスによって生ずる抵抗の増加と考えられる。このような高電流密度においては、浴のオーム損とは別に 2 次的に生ずるこの抵抗過電圧が支配的になる。

つぎに黒鉛電極を用いた場合の Tafel の b の値は  $0.35 \text{ V}$  となり、また交換電流密度は  $3 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$  となる。

同様にして求めた白金電極における Tafel の b の値は  $0.32 \text{ V}$  で、交換電流密度は

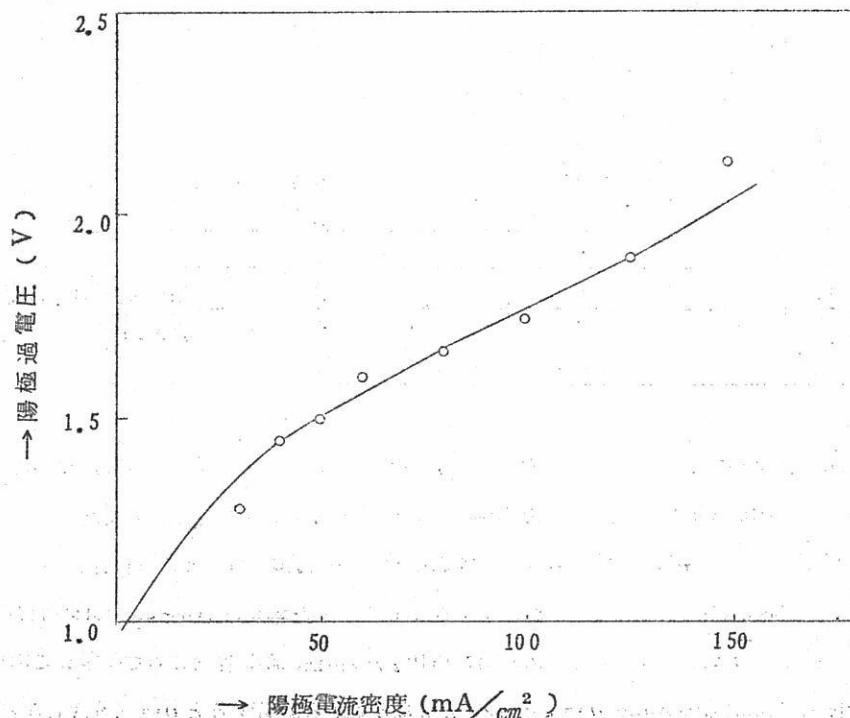


図8. 陽極電流密度と陽極過電圧

$5 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$  となる。

以上3種の電極における電極反応パラメータ ( $b$  と  $i_0$ ) は殆んど同じ値をもつが、白金電極における過電圧の値は炭素および黒鉛電極における過電圧の値に比し、同じ電流密度において約 0.1 Vだけ低い。この中には炭素と白金電極の表面積に基づく誤差も含まれるが、主にフッ素原子と炭素および白金との吸着エネルギーの差と考えられる。

つぎにフッ素電解の際の過度現象をブラウン管オッショロ用いて追跡した。電流をスイッチ・オンした直後には、二重層の充電電流のみが電極界面を流れるとして、この電位の立ち上りの勾配から二重層容量  $C$  を計算し、表2にそれらの値を示した。これらの値は理論

表2. 各種電極における二重層容量

電極	電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	( $\frac{dt}{d\eta} \cdot i$ ) = C ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )	備 考
C	1	29	
	14	22	
	27	28	
	32	30	
	55	37	
G	10	35	
	19	32	
	24	24	
	32	33	
	52	31	
Pt	16	28	
G	15	21	Anod eff. の後
C	4	62	水を添加
	17	67	(1%)

的には過電圧によって変化しないはずであるが、約  $\pm 5 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  の変動がある。このことは容量が電極表面状態や、電解浴中の不純物によって影響を受けたものと考えた。

フッ素の電気陰性度が極めて大であるためフッ素イオンは金属、炭素などと共有結合していく。いいかえると特異吸着(化学吸着)され難い。従つてここで求めた容量は外部ヘルムホルツ層に存在する溶融和したフッ素イオン、即ち重フッ素イオン( $\text{HF}_2^-$ )の存在による容量と考えられる。この容量  $C$  を用いて二重層の厚さ( $\delta$ )を  $\delta = \epsilon = \epsilon_0 / 4\pi C$  なる式から計算すると  $\delta = 0.3 \text{ \AA}$  となる。この  $\delta$  の値は  $\text{HF}_2^-$  イオンの大きさ  $2.26 \text{ \AA}$  に比し、かなり小さいが、このイオンの配向

を考慮するならばオーダとしては合理的な値と考えてよい。

つぎに一定電流で電解した後、スイッチを切った直後における電位の崩壊 (decay) をオシロで追跡した。前述したようにこの場合の電極過程が活性化支配であることを前提として、この decay curve (崩壊曲線) を解析する。第1に decay curve の最初の ( $t = 0$  における) 勾配から交換電流密度 ( $i_0$ ) を計算した。第2にスイッチを切る直前の過電圧の値から、50 mV以上崩壊した後の曲線においては、過電圧は時間とともに対数的に減衰し、図9のように過電圧と時間の対数との間には直線関係が成立する。

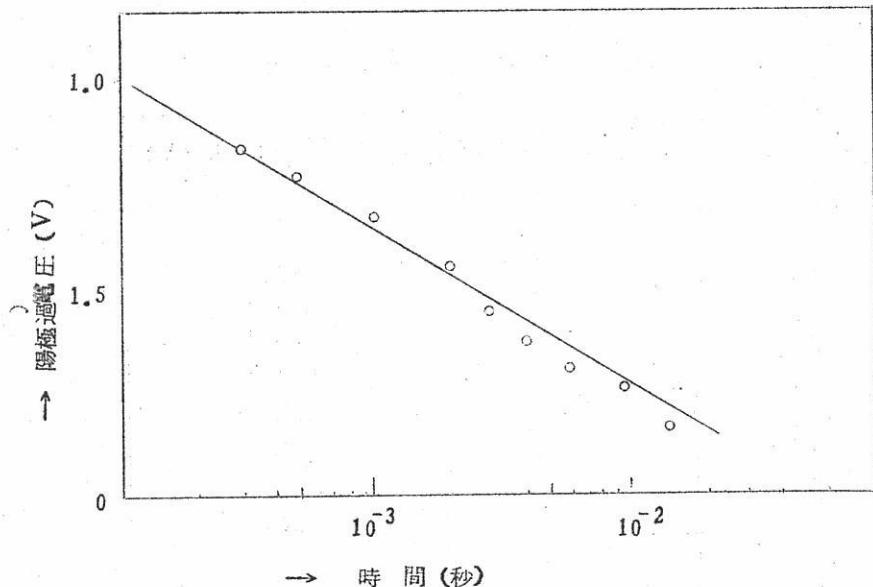


図9 過電圧と時間の関係 (黒鉛電極  $i_a = 5.8 \text{ mA/cm}^2$ )

そしてこの直線の勾配が丁度 Tafel の  $b$  の値と一致する。このようにして求めた交換電流密度の値を表3に示す。

これらの値は  $10^{-3} \text{ A/cm}^2$  のオーダで、前に求めた  $i - V$  曲線からの交換電流密度の値とほとんど一致し、また電極による差異はほとんど認められない。また decay curve から求めた Tafel の  $b$  の値を表4に示す。この場合の Tafel の  $b$  の値は 0.3~0.4 V で、先に  $i - V$  曲線から求めた Tafel の  $b$  の値とよい一致を示すことが解る。そこで電極による差異が認められないことから、炭素、黒鉛並びに白金の各種電極上におけるフッ素発生の機構は全て同一であると考えるのが妥当であろう。

表3. Decay Curve から求めた  $i_0$  の値

電極	電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	$\frac{dn}{dt} \times 10^{-3}$ (V/sec)	$i_0$ (A/cm <sup>2</sup> )
C	1	0.1	$6 \times 5$
C	10	0.7	9
G	27	1.7	9
G	24	1.0	3
Pt	16	0.7	2

表4. Decay Curve から求めた b の値

電極	$(mA/cm^2) \times 10^3$	$-(\frac{dn}{d \log t}) = b$ (V)
C	1	0.32
	2	0.45
	6	0.38
	10	0.40
	15	0.35
	20	0.35
	25	0.30
	30	0.39
	51	0.28
G	4	0.39
	24	0.34
	30	0.41
	46	0.42
Pt	1	0.28
	16	0.35
	27	0.30
	56	0.27

水溶液における水素発生の電極反応を参照して、フッ素発生反応の機構としてつきの三つの場合が考えられる。便宜上フッ素イオン源はフッ素イオンがフッ酸と溶媒和した  $H F_2^-$  とする。

(I)  $F^-$  イオンの放電が律速である場合



(II) 電極上に吸着されたフッ素原子が再結合する反応が律速である場合



(III) 吸着フッ素原子の上での  $F^-$  イオンの放電が律速である場合



上式において  $C \dots F$  は炭素電極に吸着されたフッ素原子を示す。

電極の原子状フッ素による被覆率を仮定して(I) (II) (III) の各場合の Tafel の  $b$  を計算した値と、化学量論的係数( $\nu$ )とを表5に示した。これら3つの機構のうちどの機構が律速であるかは表5の Tafel の  $b$  の値と  $\nu$  の値を実験より求め、それらを比較検討することにより決定することができる。しかし  $\nu$  についてはフッ素の陰分極の際の  $b$  の値を実験的に求

表5. フッ素発生反応の律速過程

律速過程	$b$	$\nu$
1) $F^- \rightarrow C \dots F + e$	$\frac{RT}{(1-d)F}$	2
2) $C \dots F + C \dots F \rightarrow C + F_2$	$\frac{RT}{2F}$	1
3) $C \dots F + F^- \rightarrow C + F_2 + e$	$\frac{RT}{(1-d)F}$	1

めること。または過電圧の小さな値を求めることが頗る困難であるため、その値を決定することができなかつた。そこで陽極反応より求めた  $b$  の値が  $0.3 \sim 0.4$  V の如く比較的大きいことから (II) の  $b$  は  $0.03$  V)，フッ素発生の電極過程は (I) あるいは (III) の機構を考えるのが妥当と思われる。

つぎに(I)と(IV)について考えると、フッ素原子の炭素極への吸着熱が大きければ、(I)の反応の活性化エネルギーは小さく、その反応速度は大きいであろう。すなわち電極によつてフッ素原子が吸着される際の吸着熱が大きい場合には(I)の反応が律速過程になるとは考え難い。フッ素と炭素は比較的容易に反応する事実から考えて、炭素にフッ素原子が吸着される際の吸着熱は充分大きな値であると考えられる。従つてこれらの事実から考察すると(I)の反応を律速過程と考えることは妥当でない。かかる見地から(IV)の反応が律速過程であろうと推定される。すなわちフッ素イオンの放電は比較的急速に進行し、そのフッ素原子が電極面に容易に吸着する。しかしてフッ素原子の電気化学的脱着過程が、フッ素発生の

反応速度を決定するものと考えられる。この事実は筆者らの研究結果から白金極と炭素極との0.1Vに相当する過電圧の差を説明することができる。すなわち炭素原子の中の自由電子がフッ素原子に引きつけられる結果、フッ素原子は弱い共有結合に類似した引力で吸着されるに反し、白金極ではそのような引力は炭素極に比べて小さい。従つてフッ素電極に使用する陽極が炭素質である限り、この種の過電圧を小さくすることは困難であり、また高電流密度で起る陽極効果の発生を全く防止することも極めて困難である。

#### 4. 緩慢過電圧(フッ素炭素反応)

これは時間と共に緩慢に高くなる過電圧であつて、一種の抵抗過電圧と見做される。これがいかなるものであるかを考えてみよう。

##### (1) フッ素一炭素反応

フッ素流量200cc/min.、窒素流量100cc/min.で反応させた場合の反応温度とフッ素吸收量の関係を図10に示す。このフッ素濃度では300°C以上では反応がはじまり、450°Cを越えると生成したフッ化黒鉛が更にフッ素と化合して減少していく。500°C以上の温度では時々はげしい爆発を繰返し、生成したフッ化物が分解し、すす状の残渣を残す。このフッ素分圧での重量増加をみると420°Cの温度では約5時間でフッ素量は飽和に達し、480°Cでは更にフッ素と反応し、 $CF_4$ として逸散する。

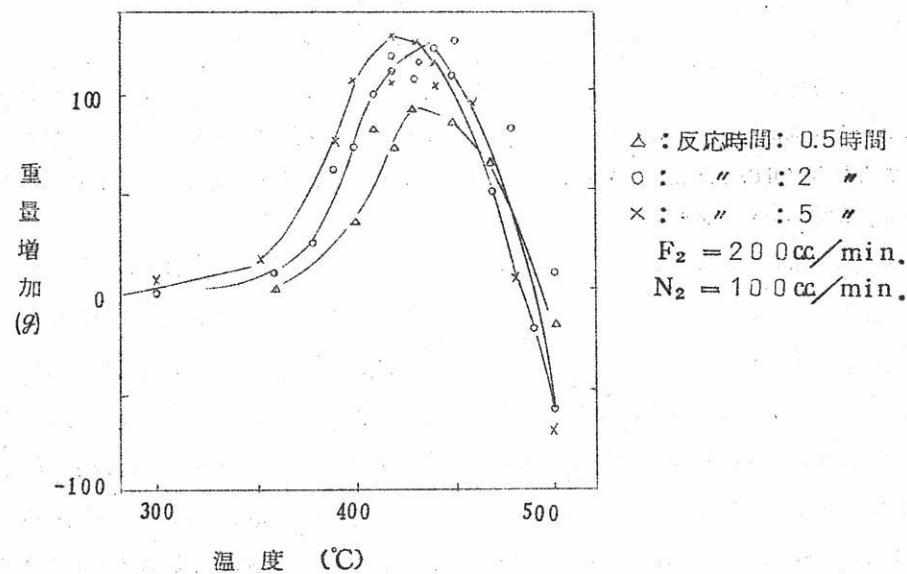
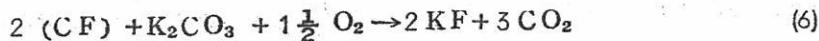


図10. 黒鉛のフッ素吸収量の温度による変化

生成フッ化黒鉛中のフッ素含量の分析は、 $K_2CO_3$  で分解し  $F^-$  を  $Tl(NO_3)_2$  で行なつた。440°C, 5時間の反応では最高フッ素含量 6.10% のフッ化黒鉛が得られる。これは  $C : F = 1 : 0.988$  に相当し、 $(CF)_n$  なる組成に極めて近い。

フッ化黒鉛と炭酸カリウムとの反応は



に従つて起る。またフッ化黒鉛と炭酸カリウムを混合して 500°C に加熱すると、加えたフッ化黒鉛中の  $CF$  重量の 13.5 ± 2% の重量減少が起る。(6)式に従つて反応が起るものと仮定すれば、 $CF$  の重量に対して 13.51% の重量減少が期待され、前述の値は実験結果とよく一致する。

## (2) フッ化黒鉛の構造と性質

生成した種々のフッ化黒鉛について、その粉末X線回析を行なつた。それによると黒鉛の面の反射はすべて消失し、それにかわつて非常に巾の広い回析線ではあるが、 $2.21\text{\AA}$  と  $7.3\text{\AA}$  の間隔をもつ反射面が認められる。中程度以上フッ素化した試料ではすべて同様な回析図を示し、フッ素化程度の低いものでは、黒鉛自身の反射面が強く現われる。フッ素化が進むにつれて、黒鉛面の反射はだんだんと弱くなるが、その位置の連続的な移動は認められない。

つぎに黒鉛化重測定用 JIS 規格の比重ビンを用い、n-Butanol を浸液としてフッ化黒鉛の真比重の測定をした。その結果を表 6 に示す。

表 6. 黒鉛およびフッ化黒鉛の真比重

試 料	アラ素含有量 (1wt%)	真比重
原料黒鉛	0.0	2.27
フッ化黒鉛 1	5.9.9	2.70
2	5.9.6	2.68
3	6.1.0	2.67
4	5.4.7	2.58
5	5.5.5	2.53

ほぼ完全にフッ素化された試料では 2.67 ~ 2.70 の値を示す。この結果を用いて  $(CF)_n$  の密度を 2.68 とすれば、フッ素原子  $1g - atom$  が黒鉛格子中にに入ることにより  $6.28cc/g atom$  の体積増加が起ることになる。これははじめの黒鉛の約 2.2 倍の体積増加に相当し、この体積増加が黒鉛の C 軸方向への膨脹のみで起ると仮定すれば、黒鉛の面間隔は  $3.35\text{\AA}$  から  $7.34\text{\AA}$  へと増大することになる。

X 線回析写真からは  $7.3\text{\AA}$  の面間隔の巾広い反射が認められ、これとはよい一致を示す。従つてフッ素原子が黒鉛の層間に入り、C 軸方向へ平均として  $3.35\text{\AA}$  から  $7.3\text{\AA}$  に伸び

るものと考えられる。またピークの不鮮明なことよりその伸びは一様でないようと思われる。

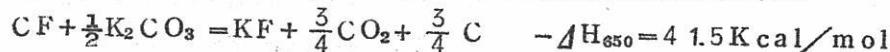
ジョール法で測定した赤外吸収スペクトル図では  $1215\text{cm}^{-1}$  に吸収極大をもつかなり強い吸収は、C—Fの伸縮振動と考えられる。ベンゼン核に直接フッ素原子の結合した化合物では、そのC—F伸縮振動は  $1100\sim1300\text{cm}^{-1}$  に多く現われ、極大の値はそれらの範囲の中にある。今黒鉛の各層平面をそれぞれ剛体と考え、その炭素原子に一個ずつフッ素原子が結合している模型を仮定し、各炭素平面はフッ素原子にくらべ、無限大の質量を持つから、これを固定してフッ素原子のみが  $1215\text{cm}^{-1}$  に相当する振動数で振動するものと仮定すると、C—F結合の力の定数は  $16.6\text{md}/\text{\AA}$  となる。一方  $\text{CF}_4$  におけるC—F結合の伸縮振動の力の定数は  $9.15\text{md}/\text{\AA}$  であるが、C—F結合が  $\text{CF}_4$  よりも強いとは考え難いから、チクロヘキサンの如きジグザグ構造をとつて振動すると考えられる。

フッ化黒鉛の  $\text{F}^{19}$  核の核磁気共鳴スペクトルをイオン結合をもつものとして  $\text{NaF}$  を選び、また共有結合状態のフッ素原子をもつものとして Poly-trifluorochloethylene を選び、これらのフッ素化合物の  $\text{F}^{19}$  核の核磁気共鳴スペクトルをとつた。これら吸収曲線は明瞭な差は認められないが、フッ化黒鉛の吸収の巾は他の二つよりもやや広い。従つて少なくともフッ素分子、あるいは弱い結合状態のフッ素原子は存在しないことがわかる。

フッ化黒鉛を加熱する  $60.0^{\circ}\text{C}$  附近で急速に発熱して不均齊化反応を起し、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$  等の低分子、フルオロカーボンと炭素とに分解する。生じた炭素はすす状でX線的観察をしても全く無定形である。

フッ化黒鉛を  $\text{KI}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{KC1}$ ,  $\text{NaI}$ ,  $\text{NaBr}$ ,  $\text{NaCl}$  などのハロゲン化アルカリと混合して加熱すると、反応してハロゲンを遊離しフッ化アルカリを生ずる。

フッ化黒鉛は炭酸カリウムと反応して  $\text{KF}$  と  $\text{CO}_2$  に分解される。この反応の示差熱分析および熱天秤の結果からそのピークをこの反応とほぼ同じ温度の融点をもつ硝酸ナトリウム (m. p.  $310^{\circ}\text{C}$ ) の溶融の示差熱曲線のピーク面積と比較して硝酸ナトリウムの溶融潜熱 ( $3.80\text{Kcal/mol}$ ) から、この反応の反応熱を計算する。



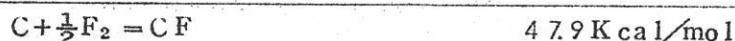
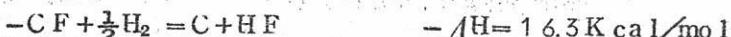
この反応熱を用いて  $\text{CF}$  の生成熱を計算すると

	$-\Delta H_{298}$	$-\Delta H_{650}$ (K cal)
$CF + \frac{1}{2} K_2 CO_3 = KF + \frac{3}{4} CO_2 + \frac{3}{4} C$	-	4 1.5
$2K + C + \frac{5}{2} O_2 = K_2 CO_3$	2 8 1.1	2 6 6.9
$K + \frac{1}{2} F_2 = KF$	1 3 4.5	1 3 5.1
$C + O_2 = CO_2$	9 4.2	9 4.5
$C + \frac{1}{2} F_2 = CF$	3 1.0	

フッ化黒鉛を水素中450～500°Cで加熱すると炭素とフッ化水素を生ずる。この反応の示差熱分析および熱天秤の結果から、この示差熱曲線のピーク面積と、重クロム酸カリウム(m.p. 398°C)の溶融ピーク面積とを比較して、重クロム酸カリウムの溶融潜熱(8.5 Kcal/mol)からこの還元反応の反応熱を求める。



上と同様にこれより CF の生成熱を求めると



これらの値とフッ素分子の解離エネルギー



を用い、フッ化黒鉛生成の際の黒鉛中のC—C結合の結合エネルギーは変化しないものと仮定して、C—F結合エネルギーを計算すれば、上の二つの値からそれぞれ 6.2.8, 7.9.7

表7 C—F結合エネルギー

CF <sub>4</sub>	11.0.2	K cal/mol
CH <sub>3</sub> F	8.9.9	"
CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	10.5.8	"
CHF <sub>3</sub>	10.3.5	"

K cal/molを得る。これと表7に示す他のフルオロカーボンのC—F結合エネルギーを比較すると、いずれの値よりもかなり小さい。

Coulsonによれば黒鉛の層平面内のC—C結合エネルギーは、ベンゼンのC—C結合とC—Cの一重結合の中間に

あり、その結合次数は1.53であり、結合エネルギーは一重結合よりも21.9 Kcal/molだけ大きい。今フッ化黒鉛が生成するとき黒鉛のC—C結合は完全な一重結合に変化するものと仮定すれば、C—F結合エネルギーはその分だけ大きくなり、上の値はそれ

それ  $84.7 \text{ Kcal}$ ,  $101.6 \text{ Kcal/mol}$  となるが、その割合について明確な値を与えることはできないが、後の値は表 7 に示す C—F 共有結合エネルギーの値とよく一致するので、それに近い値と考える方がより妥当と思う。

これらの結果からフッ化黒鉛の構造は一重結合で、六角網目につながつた各炭素原子に 1 個宛フッ素原子が共有結合によって強固に結合し、網目平面は約  $7.3 \text{ \AA}$  の間隔で平行に並んでいると考えられる。

この化合物は撥水性があり、化学的にも頗る安定である。従つて緩慢過電圧は電極上にフッ化炭素が生成し、電極活動表面が減少するものと考えることができる。

## 5. フッ素の電解

通常原料中 ( $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$ ) には水分を含むので脱水する必要があり電解脱水を行なう。

水分が 0.1 %以上電解浴に含む場合、すなわち原料無水フッ酸中にかかる水分が含む場合には、炭素電極で電解脱水するときわめて低い電流密度でも電圧が不安定で分極を起しやすい。この場合には水分の影響を受けにくいニッケル電極を用いて数日間電解を行ないほとんど脱水して炭素電極と交代するのがよい。

フッ素電解の際の電流密度—電圧曲線を図 1.1 に示す。ここに陽極電位というのは

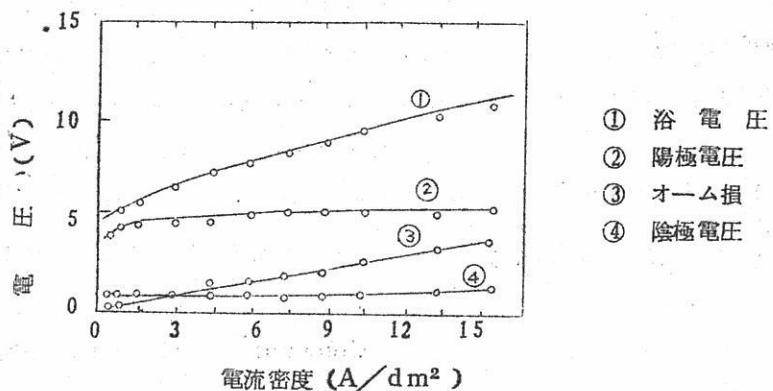


図 1.1. 電流—電圧曲線

陽極と銀補助電極との間の電位差を測定したもので絶対値ではない。つまり補助電極として他の鉛などを使用すればまたこの電位は変つてくる。陰極電位はもう 1 本の陰極の近くの銀補助電極との間の電位差を同じように測定したものである。オーム損は浴電圧

よりこれらの陽極・陰極電圧の和を差し引いた値である。このときは約  $11 \text{ A}/\text{dm}^2$  において陽極効果が起つた。電解浴へ約 2 wt.% のフッ化リチウムを添加すると陽極効果は  $11 \text{ A}/\text{dm}^2$  に達しても起らなかつたが、高い電流密度ではオーム損が無視できずこれを小さくするように電解槽構造・極間距離隔膜なども再考慮する必要がある。

図 1-1 の勾配から計算した液抵抗は  $0.033 \sim 0.035 \Omega \text{cm}$  となり、理論値の約 3 倍である。これは隔膜、気ほうの分散による抵抗などが加わつたためと考えられる。

完全に脱水されたと考えられる電解液を電解すると、約  $3.5 \sim 11 \text{ A}/\text{dm}^2$  の電流密度で突然電圧が上昇し、電流が低下して陽極効果が起り電解継続不可能となる。このとき電流を切断し、しばらく放置してあらためて低い電流密度で電解し、徐々に電流密度を上げていくとこの現象は一時中止するがしばらく電解していると再び陽極効果が起る。

#### 6. 電解条件と陽極分極

フッ素電解における陽極効果は高電流密度を採用する上に頗る困難な問題である。

著者らは陽極として黒鉛化度の種々異なる炭素、ニッケル、黒鉛にニッケルメッキを施したもの、および銅炭素合金などの電極を使用した。用いた炭素電極の黒鉛化度は粉末法による X 線解析において  $(002)$  回析線から C 軸方向の面間隔  $d_{(002)}$  を求め、一応 Franklin の P を計算し当実験としては便宜上  $(1-P) \times 100\%$  をもつて黒鉛化度を表わす測度とした。(Franklin の P は  $(002)$  n 回析線から  $d_{(002)}$  を求め、次式  $d_{(002)} = 3.440 - 0.086(1-P^2)$  により求められるが、黒鉛化過程の中途にあるカーボンの層間距離が黒鉛と Franklin の仮定的な無定形炭素の層間距離の中間の値を持つてるので P は未黒鉛化および不黒鉛化カーボンの分率に相当する訳であり、 $(1-P) \times 100$  は別に意味はないがこれをもつて黒鉛化度を表わす目印とした。)

図 1-2 に黒鉛化度の異なる炭素陽極で電解した場合の I-V 曲線を示す。この場合は黒鉛化の高いものほど低電流密度で陽極効果を生じ、特に黒鉛化度が約 50% (Franklin の P は実験技術の不十分なために精度が悪く 1 桁がせいぜい求められる程度であつた。したがつて当実験ではたとえば黒鉛化度が 10 ~ 30% の間というようにかなり定性的な表わし方をした。) を過ぎると  $2 \text{ A}/\text{dm}^2$  でも陽極効果を生ずる。

ニッケル陽極を使用してあらかじめ電解脱水し、その後炭素電極に代えて電解を行なうと陽極効果がかなり抑制され、黒鉛化度約 50% 以下では黒鉛化度による差が少なく、

$2.1 \text{ A/dm}^2$  の陽極電流密度においても陽極効果はみられないが、黒鉛化度が約 50 % 以上では比較的低電流密度で陽極効果が起つる。黒鉛化度の高い電極は、より低い電極に比べて極の消耗が大きくしばしば崩壊した。特に黒鉛化度の高い電極では陽極効果の起つる陽極電流密度以上の電流を急に流した場合に著しく、電極表面にひびが入り膨潤し崩壊した。

陽極効果は電解浴の性質が関与する。著者らは添加物を 0.1 % から順次 5 % まで加え電解を行なつた。図 13 はフッ化リチウム添加の場合の I-V 曲線を示している。LiF, CaF<sub>2</sub>, NiF<sub>2</sub> および AlF<sub>3</sub> などの添加量と、陽極効果の起つる陽極電流密度の関係をみると、何れも溶解度以上で効果を示す。すなわちフッ化リチウムの KF-2HF (100°C) への溶解度は示差熱分析の結果 0.6 ~ 0.8 % で、1 % 以上添加するときは白濁したコロイド状を呈する。添加剤の効果はコロイド状の浴液において初めて現われ、添加量がそれ以上多くてもコロイドが底に沈殿するのみでその効果は増大しない。フッ化アルミニウムはほとんど溶解せず小量の添加でコロイド状を呈する。この場合はごく少量で陽極効果抑制の効果を示すが、フッ化リチウムのように高い電流密度にまでは抑制効果が認められない。フッ化ニッケルのコロイドは、ニッケル陽極を使用したときにも生成されるので、ニッケル陽極使用の効果は以上の事実よりコロイド生成によるものであると推定される。その効果は数週間または数ヶ月におよぶといわれている。浴中に水分が多いと電極が破損しやすく浴電圧は安定しない。また発生フッ素中の不純物量が多く混入する。浴中の水分の量はカールフィッシャー試薬で求め、その水分含量と陽極効果の起つる陽極電流密度との

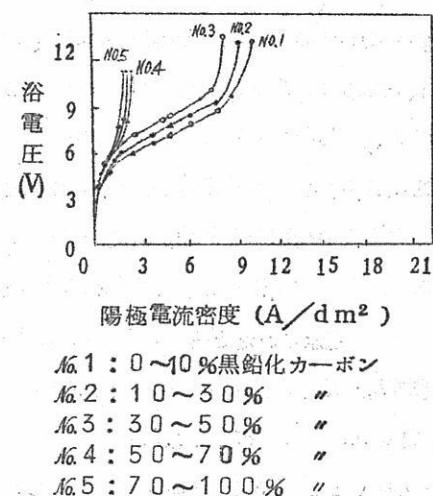


図 12. 黒鉛化と浴電圧 (100°C)

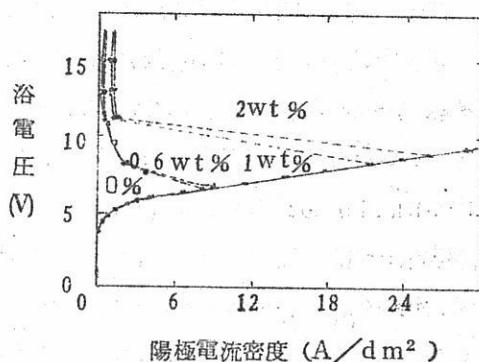


図 13. フッ化リチウム添加の場合の I-V 曲線

関係をみたが、関係はみられない。

温度は電解浴の抵抗に關係するが、陽極分極および陽極効果発生に影響するかどうか現在のところわからないが、著者らの経験ではあまり影響を与えないと考える。それゆえ工業的には加熱温度が低くフッ酸の蒸気圧損失の少ない低温で電解するのが望ましい。浴組成についてはフッ酸濃度が高いとわずかに分極は減少するが、蒸気圧が高くなる。このような見地から HF・2HF 組成のものが最適で、フッ酸濃度が 3~4% 以下になれば分極を起し、陽極効果も発生した。浴組成の表面張力は最大泡圧法を用いて測定した。フッ酸濃度の増加とともに表面張力は減少する。添加剤を加えたコロイド溶液の表面張力も測定したがあまり差は認められなかつた。

以上の結果からフッ素電解における陽極効果の原因としては、Arndt, Wartenberg その他の考え方や前述の緩慢過電圧から陽極効果発生の難易、分極の程度はすべてこの“濡れ”によって決定されるものと考え、陽極材質および電解浴の影響もこの濡れの変化によるものと考えた。つまり“濡れ”が小さければ電極は気体でおおわれ、気体は電極より放散していくので陽極効果が起りやすい。図 12において示された黒鉛化度による差異、つまり黒鉛のほうが分極されやすく、陽極効果が起りやすい原因として次のように説明される。黒鉛も炭素も新しいときは、KF・2HF (at 100°C) の浴にかなりよく濡れるが、フッ素電解に使用した後では共に浴に濡れにくくなる。この事実は電極を浴から引き上げてみると、新しい電極では電解浴が付着しているが、古い電極ではそれはほとんど付着せず、この現象は黒鉛化度の高い電極ほど著しい。この濡れの減少は炭素および黒鉛とフッ素とが化学的に反応してフッ化炭素皮膜を形成するためである。このフッ化炭素の皮膜は Ruff も指摘しているように、あるいは 4 フッ化エチレン重合体やその他のフッ素化合物において示されるように濡れを減少させる。すなわち黒鉛はフッ素と化合物をつくつて表面にとどまるのに対し、炭素ではそのような化合物をあまり生成しないことがわかる。濡れに作用するのは電極の表面の化合物であり、この化合物の多い黒鉛が炭素電極よりも濡れにくいと考えられる。したがつて黒鉛電極の方が分極されやすく、陽極効果も発生しやすい。金属電極を電解浴より引き上げてみると浴に良く濡れていることがわかる。それゆえ陽極効果は生じない。ニッケル陽極使用後の効果は陽極溶解で生成したフッ化ニッケルのコロイドによる効果と考えられる。

他の系におけるハロゲン—炭素反応によつても同じように陽極効果が起るかどうかを表 8 に示す。

表8. 陽極効果の生ずる限界電流密度

電解浴	電解温度 (°C)	限界電流密度 (A/dm²)
NaF	1000	90
NaCl	810	1030
NaBr	800	5000でも生じない
NaI	800	3000
NaCl 4.5 mol% NaF	700	165
NaCl 2.6 mol% CaCl₂	730	1520
CaF₂ 5.3 mol% NaF	850	82

臭化ナトリウムおよびヨウ化ナトリウム系では、測定した電流密度内では陽極効果は生じず、この事実から陽極効果はハロゲン塩中、塩素およびフッ素化合物系の溶融塩電解においてのみ重要な現象と考えられる。そして塩化ナトリウムではフッ化ナトリウムの約10倍の電流密度までは陽極効果は起らない。したがつて陽極効果の起る現象はハロゲンと炭素が反応し、つぎにその反応生成物と電解液との濡れに基因する現象とすれば、塩素およびフッ素以外のハロゲンはわれわれの実験条件内で反応しないということになるI-V曲線からこの現象をながめると、塩素またはフッ素は電極炭素と化合する。生成したハロゲン化炭素化合物は炭素よりも電気的抵抗が高く、その量または厚さに対応した過電圧（緩慢なる）を生じ、つぎにこれが全電極表面をおおう時電解浴と電極は全く分離する。いいかえると電極と浴はガス層を中間としたいわゆる全然濡れない状態に達し、したがつてこの間には電解電流は流れず、高い電圧のもとで電弧類似の現象が起つて突然電流が減少すると考えられる。またこの状態では電弧現象と同じく火花放電が起り、電流はわずかしか流れない。

しからばフッ素および塩素以外のハロゲンがなにゆえ炭素と反応しないかを考えねばならない。電極としての無定形炭素も黒鉛も炭素原子からなる重合度の高い分子と考えられるから、つぎに示されるごとき反応は容易に起るとは考え難い。



したがつてハロゲンは炭素構造の中へ入ることによつて何らかの形のハロゲン化炭素を生成する考え方が妥当である。炭素の構造は炭素原子の4個の原子価電子のうち3個によつて形成されるベンゼン核が層状に並び、残りの電子が層間にあつて電導性を与えるのである。ベンゼン核中における炭素原子は互いに原子価結合によつてつながつており、これは

非常に化学的に安定なものと考えうる。したがつて電導性に関係する電子のみがハロゲンとの反応にあづからねばならない。いいかえるとハロゲンは炭素の構造中の層間にはいるものと解される。この層は黒鉛のごとき結晶の発達したものほど規則正しく平行状に並び、その距離は  $3.4 \text{ \AA}$  である。これに対し無定形炭素はベンゼン核からなる層の並びが不規則になる。そのために層間の距離にかかわらずハロゲン原子の入る量、いいかえると炭素と反応するハロゲンの量は炭素よりも黒鉛の方が多いと考えてよい。今簡単にするために分極およびその他の影響を考慮せず、炭素イオンおよびこの層間に入つてできるハロゲンイオンの大きさは Pauling の値をとると、 $\text{C}^{4+} = 0.15$ ,  $\text{F}^- = 1.36$ ,  $\text{Cl}^- = 1.81$ ,  $\text{Br}^- = 1.95$ ,  $\text{I}^- = 2.16 \text{ \AA}$  となり、これが完全剛体で層間の距離も温度によつて大きな変化がないとすれば、すべてのハロゲンはその層間に入ると考えてよい。しかしこれは全く簡単な仮定で考察したものであつて、その入りやすさの順位は当然  $\text{F}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$  となることは明らかである。かかる考えを拡張すれば、電解によつて生成されたハロゲンは容易に炭素の層間に入つてハロゲン化炭素を生成する。しかしそ密に成形した炭素極の中へのフッ素の拡散はフッ化炭素生成に関する実験から明らかであるが非常に困難である。そのため電極表面にのみ生成されたフッ化炭素は、つぎの不均化反応によつて徐々に炭素と四フッ化炭素に分解される。

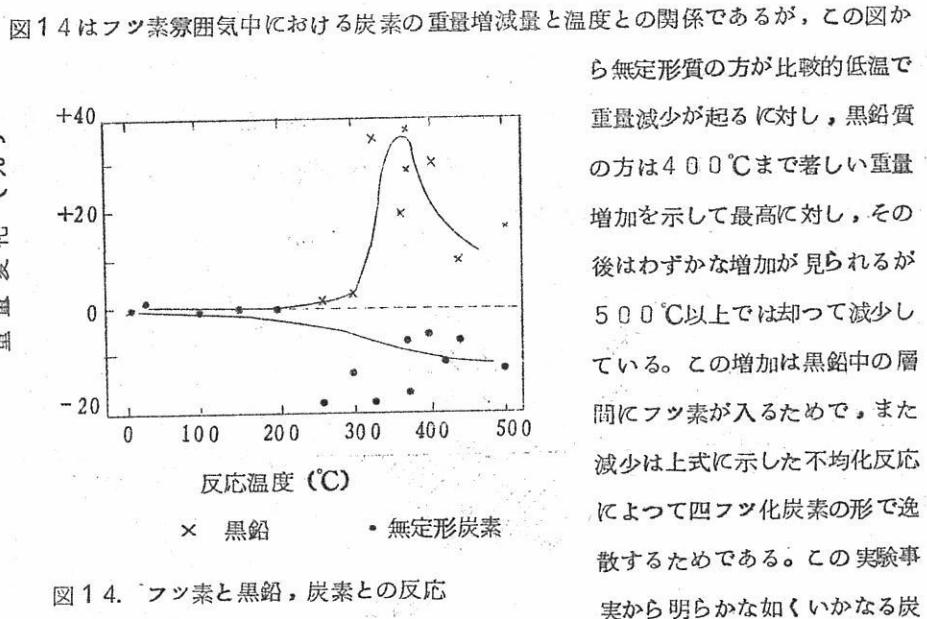
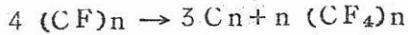


図14. フッ素と黒鉛、炭素との反応

素質のものも炭素原子の層間にフッ素が入る。しかして低温領域で炭素質の陽極効果が起り難いのは層間の並び方が不規則であるため、結晶格子の奥まで入り得ず、表面炭素粒子の、しかも格子の表面層にのみしかフッ素が入らないため不均化反応も起りやすい。したがつて撥水性を示す皮膜が生成されないため、電解浴と完全に濡れないという現象も起り難い。しかしもし無定形炭素の中に黒鉛質のものが比較的多量含まれると、無定形質のみは早く消費され電解液と接触する表面にはほとんど黒鉛質の粒子が並び、陽極効果は起りやすくなる。

一方高温で炭素質の電極を使用するとこの反応が著しく激しいため、どうしても黒鉛質のものしか使用できない。しかし便利なことに生成したフッ化炭素は不均化反応によって除かれ、新しい電極面と浴が常に接触するため濡れに基因する陽極効果は起り難いと考えてよい。しかしこれによつてある程度の電極消耗と陽極ガスが不純になることは避け得ない。

もちろんフッ素のみならず塩素の場合も同様の現象が起るが、炭素およびフッ素と塩素との反応性、さらに生成  $(CF)_n$  と  $(CCl)_n$  の濡れの差が陽極効果発生の難易の差とみられる。それゆえフッ化物を含む系の電解においてはとくに陽極効果が非常に重要な役割を演することは容易に理解できると思う。

以上より陽極効果は緩慢過電圧が極度に発達したものと考えるのが妥当と思う。

## 7. ヌレと過電圧の関係

陽極効果がヌレに関係する量であることから、つきの如き考察を行なつて実験を進めた。

図 15 に示すように電極を液体中に浸したとき、1 site の電極面に液体が附着（吸着）している割合を  $\alpha$  ( $0 \leq \alpha \leq 1$ ) とする。気体が吸着している割合は  $1 - \alpha$  である。濡れるというのは固体上に吸着している気体を押しのけて液体が固体上に吸着することであり、濡れの尺度としては断面積が単位面積の液柱と固体柱をその接觸面から引きはなす仕事（付着仕事） $W_a$  が用いられる。これは液体と固体面の親和力、すなわち濡れに際しての固一

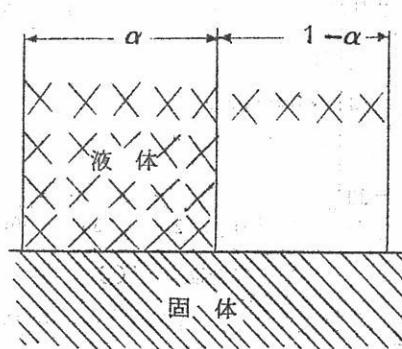


図 15.

液間の表面自由エネルギーの減少である。

$$W_a = \gamma_s + \gamma_e - \gamma_i \quad (7)$$

ここで  $\gamma_s$  は固体の表面自由エネルギー,  $\gamma_e$  は液体の表面自由エネルギー,  $\gamma_i$  は固一液界面の自由エネルギーである。

(7)式の  $\gamma_s$ ,  $\gamma_i$  は直接測定が不可能なので, Young 式を用いて接触角 ( $\theta$ ) と液体の表面張力の関数として表わす(図 16)。

$$\gamma_s = \gamma_i + \gamma_e \cos \theta \quad (8)$$

(8)式を(7)式に代入すると

$$W_a = \gamma_e (1 + \cos \theta) \quad (9)$$

また Doss らは液体が固体面を濡らす際の接触角と液体吸着量の関係を簡単な吸着模型から誘導している。つまり図 15において  $\alpha$  の割合だけ液体が吸着している単位面積の固体面から液体を引きはなす仕事は  $2\alpha\gamma_e$  となる。これが  $W_a$  に等しいとおく。

$$2\alpha\gamma_e = W_a \quad (10)$$

したがって  $W_a$  は気体吸着量  $\alpha$  と比例関係にあると考えられる。( (10)式は理論的には明白であるが実験的には特殊な場合しか認められていない。)

つぎに(9)式と(10)式より

$$2\alpha\gamma_e = \gamma_e (1 + \cos \theta) \quad (11)$$

$$\therefore \alpha = \frac{1 + \cos \theta}{2} \quad (12)$$

したがって気ほうの電極面上の接触角 ( $\theta$ ) (常に液側から測定する) を測定することによって、電極面上で気体の占める割合 ( $1 - \alpha$ ) が測定できる。気体が付着している面の中である分子層以上の気体が吸着している面は電流に対して絶縁面に近いものと考えられ、電解浴中では液体の表面張力との関係で吸着している気体は常にある分子層以上、つまり絶縁被膜となつて付着して電極を不活性化しているとすれば、電極面で電流の流れうる面の割合は  $\alpha$  となる。したがつて接触角 ( $\theta$ ) の大きな電極においては  $\alpha$  が小さく、電極面の大部分が気体の絶縁被膜でおおわれ、実際電極として作用しうる活性な表面の割合は少ないと考えうる。フッ素電解における陽極効果が起つたときというのは  $\theta = 180^\circ$

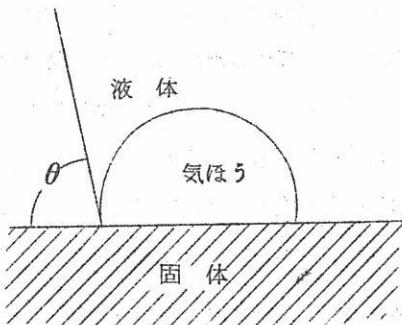


図 16

( $\alpha = 0$ ,  $Wa = 0$ ) つまり気体の絶縁被膜で電極が完全におおわれてしまつたときとなる。

つぎにガス発生を考えると陽極効果の発生の難易は、電極から気体の離脱の難易によるのであって、この気体の離脱の難易は電極の濡れ ( $Wa$ ) のある種の関数と考えられ、電極が濡れやすい程、つまり  $Wa$  が大きい程気泡は容易に極面を離れる。すなわち電極が浴に良く濡れ、 $Wa$  が大きいときは後で報告するように気泡の形は小さく、球形となしておらず、電極面から離れやすい。一方濡れにくく  $Wa$  が小さいときは気泡は大きくレンズ状に付着しているため電極からの逸散は困難である。気泡が小さければ電極に付着している時間は短かく、気泡が大きければその成長時間が長いため付着時間は長くなる。接触角 ( $\theta$ ) と気泡の大きさは Kabanov, Frumkin によれば接触角が大きくなる程気泡の大きさは放物線的に増大する。したがつて接触角 ( $\theta$ ) を測定することによって電極からの気泡の逸散速度の大小が判定できる。

以上のような考えのもとに電極の濡れ ( $Wa$ )、接触角 ( $\theta$ )、気泡の大きさ、形および単位時間のガス発生数などを電極材質、液の表面張力、電流密度、電圧および電極面にできる化合物などを考慮に入れて観察測定し、これらのデータより陽極分極および陽極効果の現象を説明した。

溶融塩電解では電極面より発生する気泡の形は水溶液の場合と著しく異なる。今同じ電極を用いてフッ素発生の気泡と食塩水電解における塩素発生の気泡とを比較すると前者の直径が 10  $\mu$ m に対し、後者のものは 1  $\mu$ m 以下となり、しかもフッ素気泡は一般にレンズ状をなし、被膜を形成して極面に付着している。つまりフッ素電解の電極では食塩水電解の場合より電極が浴に濡れ易いことを示すものである。

今気泡発生の状況を写真で観察し、これを模型化して画くと図 17 と図 19 のようになる。

図 17 a と b は同じ電極において浴組成の異なる場合の気泡の形で、a の方が  $\theta$  やや小さい。これは浴の表面張力が約 10 dyne/cm 小さいための効果と考えられる。図 c と d はニッケル極を用いた場合で、何れの場合も炭素極に比し  $\theta$  が著しく小さい。c はフッ素、d は水素気泡であるが、水素気泡の方が幾分大きいのはハイドライドの方がフロライドより濡れ難いためであろう。図 c は図 a と同じ炭素極でも水素を発生させると同様に小さくなることを示している。図の f と g は電極として黒鉛を用いた場合で、f はフッ素、g は水素の気泡の発生状態で、炭素の場合よりも濡れ難いことが  $\theta$  の大きさに

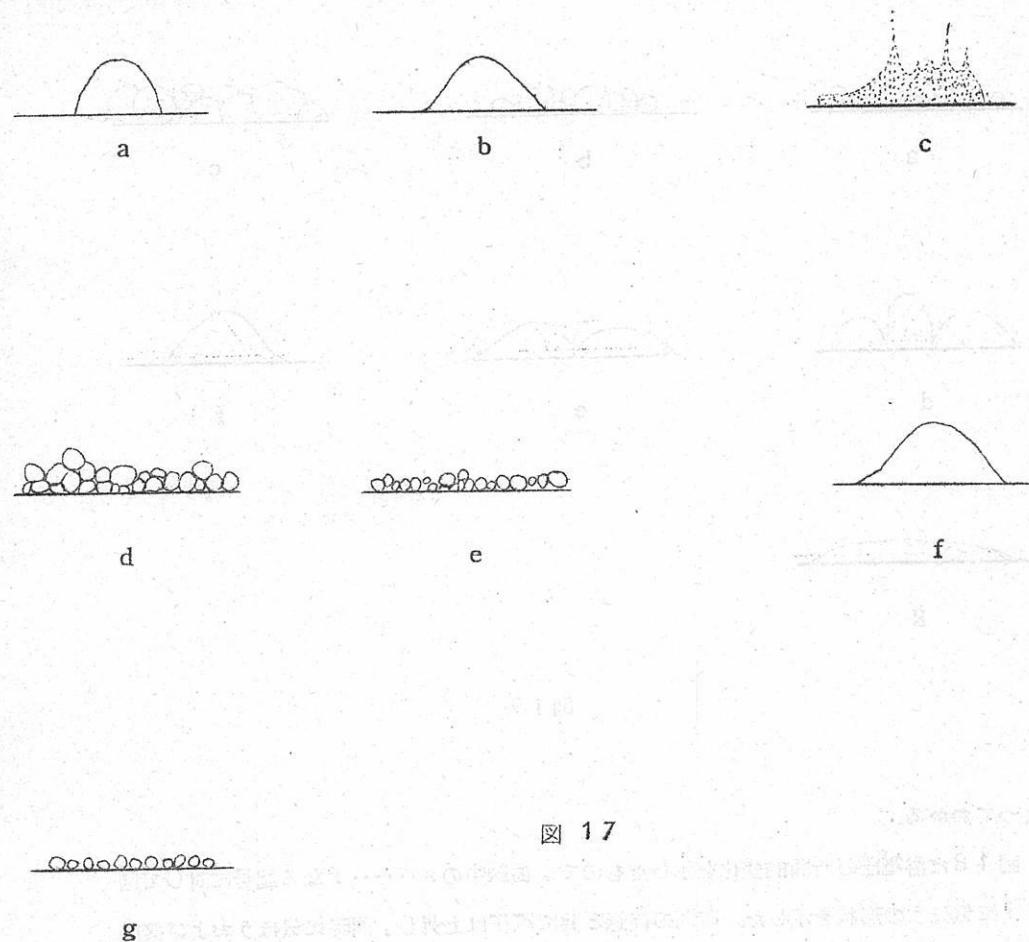


図 17

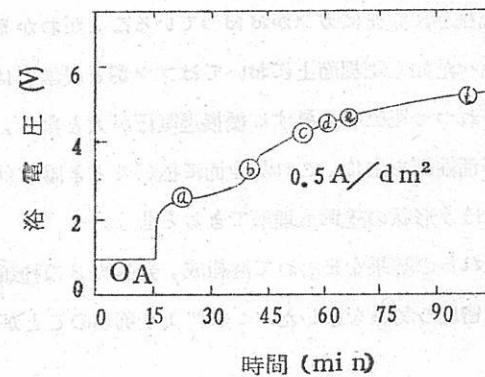


図 18. 溶電圧の時間的変化

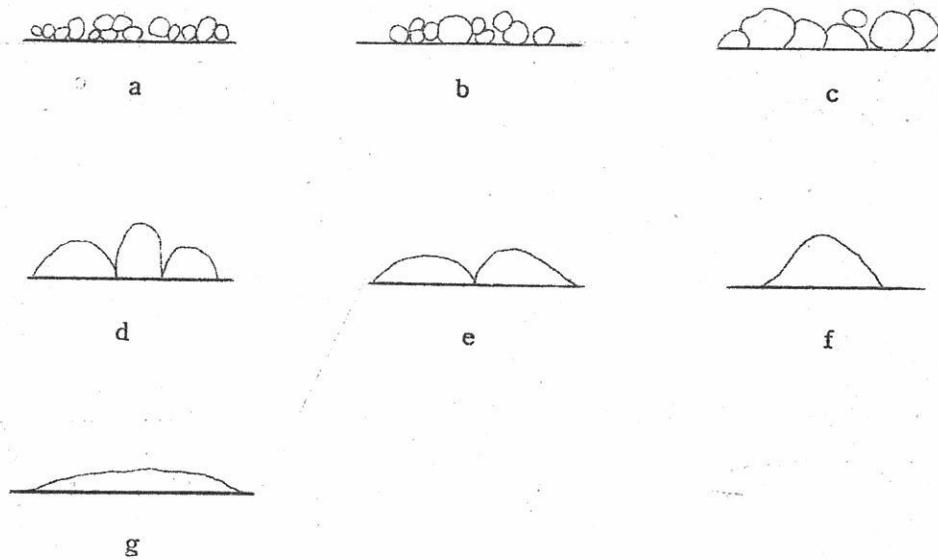


図 19

よつてわかる。

図 18 は浴電圧の時間的変化を示したもので、曲線中の a …… f なる記号に対して図 19 に気ほうの形状を示した。時間の経過と共に電圧は上昇し、同時に気ほうおよび接触角が大きくなることがわかる。図 g は陽極効果発生直前のもので、電極が浴に全然ぬれないなり、電極面に完全にガスがおおつていることがわかる。

すでに述べた如く電極面上においてはフッ素と炭素とは反応し、固体状のフッ化炭素被膜が形成されつつ電圧が上昇する緩慢過電圧が大となり、この被膜は浴をぬらさないため電極面に不活性面を生じ、これが全面に拡がるととき陽極効果を発生する。従つて電極の相違による気ほう形状の差異も理解できると思う。

表 9 にこれらの結果をまとめて浴組成、発生ガスの種類、接触面、気ほうの大きさおよび限界電流密度の関係を示した。これにより前述のこととが更に理解できたと思う。

表9. 濡度と気泡の大きさおよび陽極効果の起る限界電流密度の関係

電極材質	解電浴	発生気体	浴の表面張力 (ダイン/cm) (rl)	接触角 (θ)	濡度 $W_a = r_l(1 + \cos \theta)$	気泡の大きさ (cm³)	限界電流密度 (A/dm²)
ニッケル	KF・2HF	F₂	100	≈0°	200	$1 \times 10^{-6}$	≈∞
炭素	飽和食塩水	Cl₂	70	≈0°	140	$3 \times 10^{-7}$	≈∞
炭素(新)	KF・2HF	F₂	100	30~60	180~150	$1 \times 10^{-4}$	—
炭素	KF・2HF	H₂	100	10~40	198~164	$1 \times 10^{-4}$	—
黒鉛	KF・2HF	H₂	100	10~40	198~164	$1 \times 10^{-4}$	—
ニッケル	KF・2HF	H₂	100	30~90	180~100	$4 \times 10^{-3}$	—
炭素(古)	KF・2HF	F₂	75	160	17	0.095	6~8
炭素(古)	KF・2HF	F₂	100	150~170	13~15	0.1~0.3	5~6
黒鉛(古)	KF・2HF	F₂	100	160~170	13~14	0.35	2~3

### 8. 添加剤の効果

KF-2HF浴の電解によりフッ素を発生させた場合  $10^{-2} \text{ A/cm}^2$  以下の低電流密度では、その過電圧は Tafel の式に従い、活性化過電圧が支配的であり、 $10^{-2} \text{ A/cm}^2$  以上の高い電流密度では、ガス被膜に關係する抵抗過電圧が支配的となる。

電解浴にフッ化リチウムを添加した場合と添加しない場合における Tafel の b の値、交換電流密度 ( $i_0$ ) の値は殆んど変わることから、フッ化リチウムはフッ素電解の活性化過電圧に關係せず、陽極効果に關係する部分の緩慢な抵抗過電圧に影響を及ぼすものと考えてよい。すなわちフッ化リチウムはフッ素ガスが電極上に発生して後の陽極効果発生過程において抑制作用を發揮するものと想像される。そこでフッ化リチウムの抑制機構を調べるために電解浴に浴濃度以上のフッ化リチウムを添加し、ポーラスカーボン製の隔膜により陽極室と陰極室を分離し、陽極室ではフッ化リチウムのコロイドが存在する場合としない場合について、陽極効果発生の限界電流密度を測定したが、電解浴にフッ化リチウムが充分溶解してもそれがコロイドとして存在しない場合には、添加しない場合と殆んど差がない。この事実から電解浴中にフッ化リチウムが存在していても、コロイドとして存在しなければ、陽極効果に直接抑制効果を示さないことが理解される。

つぎにカーボンに電流の空孔ヘフッ化リチウム含浸電極を用いて KF-2HF 浴の電解を行なつたときの i-V 曲線を図 20 に示した。陽極効果の起つた電流密度は実線の i-V 曲線と破線との交点であり、破線の側に書いた数字は電極中に含浸したフッ化リチウムの電極に対する含有率である。

電極中のフッ化リチウム含浸量と陽極効果の生ずる限界電流密度との関係を図 21 に示

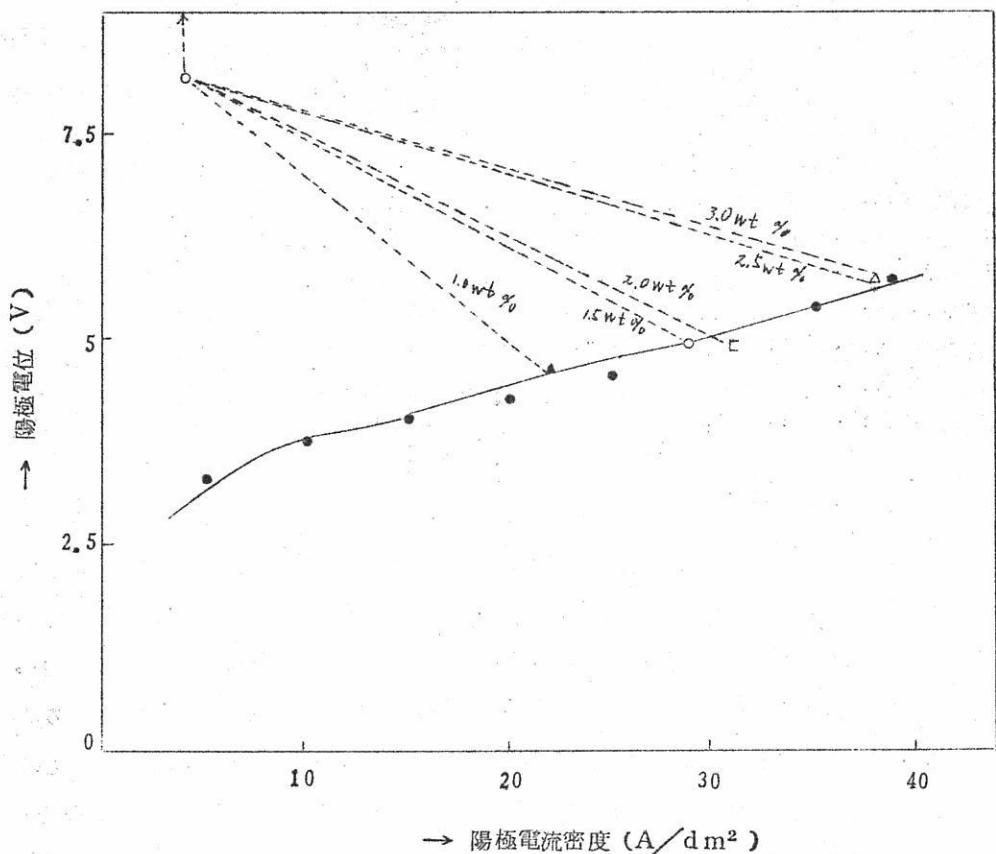
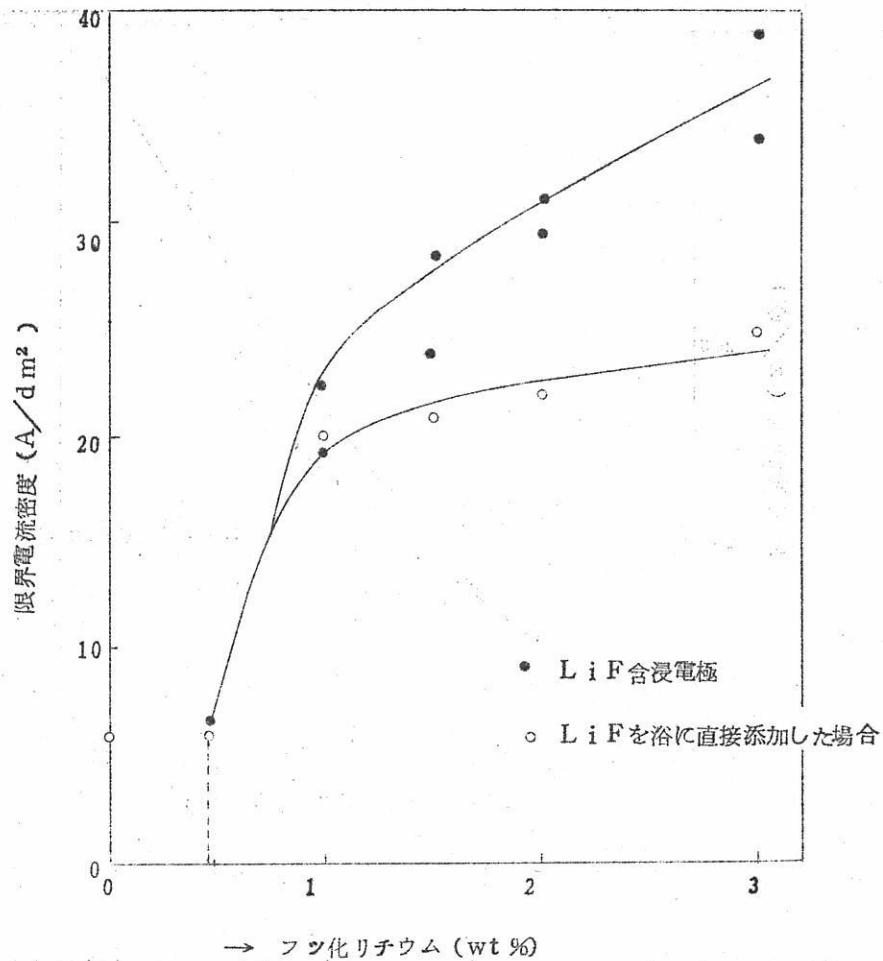


図20. 含浸電極における電流密度と電位の関係

す。この中へ比較のため浴の直接フッ化リチウムを添加した場合の限界電流密度も一緒に示した。この結果電極中のフッ化リチウム含浸量が多い程限界電流密度の値が高くなるが、一方電解浴に直接フッ化リチウムを添加した場合はその添加量を増加しても、陽極効果の起る限界電流密度の値が余り高くならないことがわかる。以上の事実からフッ化リチウムコロイドは電極面において、とくにフッ素ガス気泡と溶液との界面において、陽極効果抑制に大きな役割を果していることが理解できる。

以上の実験事実からフッ化リチウムの如きコロイドが電極表面において陽極効果防止に重要な役割を演じていることが解った。その作用機構をつぎのように考える。すなわち最大泡圧法による液体の表面張力測定法から解るように、気ほうが液中に安定に存在するときは、気—液の界面張力と気ほうの内部圧とがつり合つていなければならない。電解の



第2.1. フッ化リチウム含浸量と限界電流密度

進行と共にフッ素ガス気泡の体積が増加し、同時に浮力は大となる。その結果浮力はその気泡の電極に対する付着力に打ち勝つので気泡は電極から離れ液中を上昇する。この場合コロイドが気一液界面近くに存在するとそれらのコロイドは気泡に吸着し、吸着エネルギー一分だけ界面張力を減少させる結果。フッ素ガス気泡の生長はコロイドが存在しないときより容易になる。いいかえると気泡内のフッ素ガスの内部圧力はコロイドの存在することによって減少していく。同時にフッ素ガス気泡が一定の体積にまで生長し、電極より離れて液中を浮上するに要する時間はコロイドの存在により短縮される結果、一定電流におけるフッ素の電解では、フッ素気泡の発生数は増加する。この事実は図2.2

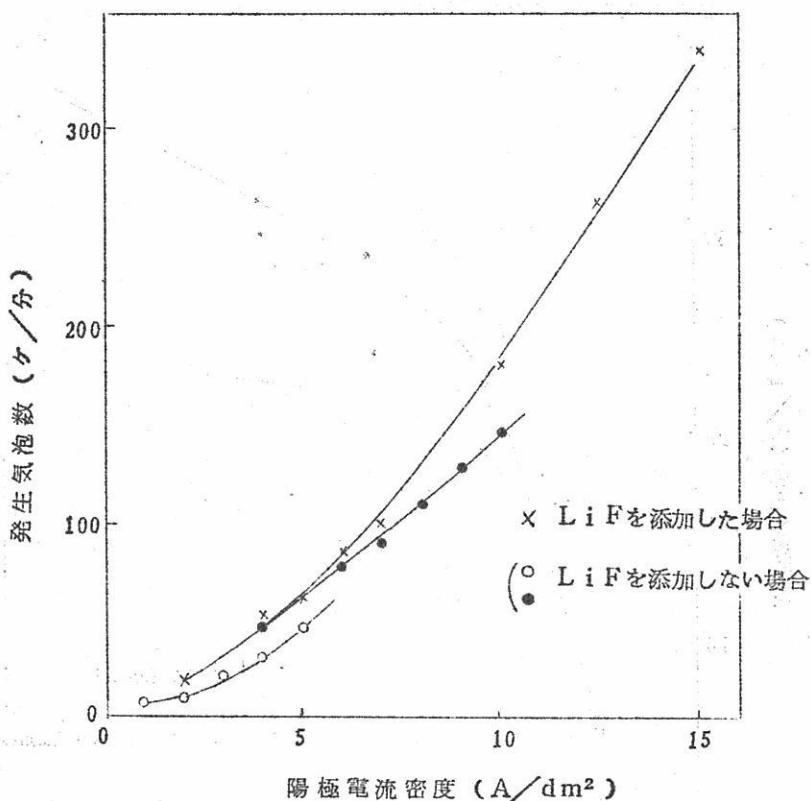


図2.2. 陽極電流密度と気泡数

の実験結果とよく一致する。図から知れるようにフッ化リチウムのコロイドが存在するときは、フッ素ガス気ほう数はコロイドの存在しないときよりも多い。これはフッ素ガスがコロイドの存在によって電極面に長くとどまることなく脱離しやすいことを意味する。又フッ素ガスの気ほうが帶電していると仮定する。すなわち電極上に生成したフッ素ガス気ほうは負に帶電し、静電的な力で陽極にひきよせられ電極からの脱離を困難にする。一方電極表面に存在するフッ化リチウムコロイドは正の荷電をもち、気ほうのもつ負の荷電を打ち消すように気ほう表面に吸着される。その結果気ほうの電荷は電気的に中和され、電極との静電的な引力は弱くなり気ほうの脱離が容易となると考えることができる。筆者達の測定精度内ではコロイドのもつシータ電位を求めるることはできなかつたけれども、気ほう脱離の役割を演ずる程度の電位を考えることは矛盾しないと思う。かくしてフッ化リチウム含浸電極の効用はフッ素ガスの逸散を速めることにある。前述のこの2つの効用――

(1)コロイドの気ほうへの吸着による界面エネルギーの減少と、これに伴う気ほう内のフッ素ガス圧力の減少および電極とフッ素ガス気ほうの接触時間の短縮。(2)コロイドのもつジータ電位による気ほうと電極との静電気的な引力の減少。——が溶液中にコロイド粒子が存在する場合よりも供給速度が速いので、その効果が顕著に表われるものと思う。電解溶中にコロイドを生成しても効果はあつたが、ある時間内に凝聚沈殿し、その効果を失う。これはフッ化リチウムコロイドのもつジータ電位がフッ素ガス気ほうに吸着し、電荷を失なう結果、コロイドが凝聚しやすくなつて沈殿すると考えられるから、電極に含浸させることによつて常に電極近傍に速くコロイドを補給させ、その効果をより發揮させることができたものと考えられる。

## 9. 結 言

フッ素発生反応における反応過程、その過電圧、また陽極効果等についてのべ、その結果から推察した陽極電位を低下させたり、陽極効果を防止する方法について若干の私見を述べた。これらの現象はフッ素発生のみならず、ハロゲン発生を伴う他の電解にも共通するものと思われる所以ここに紹介した次第である。

## 引 用 文 献

- |            |    |    |      |      |       |
|------------|----|----|------|------|-------|
| 渡辺, 夫, 吉沢  | 電化 | 29 | 245, | 1961 | (第1報) |
| 渡辺, 石井     | 電化 | 29 | 364, | 1961 | (総説)  |
| 渡辺, 石井, 吉沢 | 電化 | 29 | 492, | 1961 | (第2報) |
| 渡辺, 石井, 吉沢 | 電化 | 29 | 497, | 1961 | (第3報) |
| 渡辺, 石井, 吉沢 | 電化 | 30 | 171, | 1962 | (第4報) |
| 渡辺, 藤井, 吉沢 | 電化 | 31 | 611, | 1963 | (第6報) |
| 渡辺, 井上, 吉沢 | 電化 | 31 | 698, | 1963 | (第7報) |
| 渡辺, 小山, 吉沢 | 電化 | 31 | 756, | 1963 | (第8報) |
| 渡辺, 井上, 吉沢 | 電化 | 31 | 762, | 1963 | (第9報) |



# 融解塩錯体のボルタンメトリー

阪大工 品川睦明・柳 忠

## I. 緒 言

表題にボルタンメトリーとしたのは、本稿では数種の電気化学的方法で融解錯体が研究せられているところを紹介しようとして、その総称の意味で使つてみた。そもそも Voltammetry というのは P. De la Hay<sup>1)</sup>あたりが Polarography の意味を拡張して好んで使い出した用語であつて、電池を形成している系について電流-電位特性を観察しようとする方法の一般名としては便利さをもつてゐる。ただし彼は Polarography の意味をただ滴下水銀電極を用いるもののみに限つたのは賛成しかねる。電流-電位 ( $i - E$ ) 特性を見ようすれば、必ず対称としているものの濃度  $C$ 、測定あるいは与電の時間経過  $t$  が入つてくる。この  $i$ ,  $E$ ,  $C$ ,  $t$  の組合せによつて非常に多くの測定形式が生れていて方法の分類が困難なほどである。ところが IUPAC の分化部会電化資料委員会では用語の混乱を整理するために比較的入念な草案を発表している<sup>2)</sup>。これについて詳しく述べるのは、本稿の趣旨ではなが、融解塩についての調査が進むについてもやはり主として水溶液で知られている各手法にのつとるのであるから、方法の枠としての展望にも役つと思われる所以、かいつまんで紹介しておこう。

まづ(I) 電極反応が起つても、それを考慮する必要のない方法。すなわち conductometry, dielectric constant conductometry, high frequency conductometry およびこれらの滴定。ついで(II) フラーレー電流  $O$  で、電気二重層の現象のみが関与する方法。すなわち界面張力や微分容量の測定などである。最後に(III) 電極反応が関与する方法である。これは広い意味では Voltammetry と云われるものと思うが、この新語は相当の批判をうけたらしく表2に見るように狭い意味に限られている。(IV) はさらにフラーレー電流  $O$  の potentiometry およびその滴定と、フラーレー電流が  $O$  でない場合とに分けられ、後者はさらにつきの表1, 2, 3 のように分類されている。

表 1 定常状態でない電極過程の場合

規制量	測定量	方法名
C, E	I-t	Chronoamperometry, ic titration
C, E	I-t	potential-sweep chronoamperometry
* C, I	E-t	chronopotentiometry, ic titration
* d.m.e	C,E	polarography, ic titration
	△E	bi-polarographic titration (示差)
	c,I	controlled current polarography
	I	contr.cur.polaro.titr., bi-polaro.titr. at contr.cur.
*	E	polarographic coulometry

表 2 定常状態の電極過程の場合

規制量	測定量	方法名
* C	I-E	voltammetry
I	E-c	controlled current potentiometry, ic titr.
E	I-c	amperometry, —ic titration
△E	I-c	bi-amperometric titr. (含dead-stop end point)
E	Q	controlled potential coulometry
I	Q	controlled current coulometry, ic titr.
E or I		electrogravimetry electrolytic separation electrography

表 3 交流または交流電圧を重ねた電極過程の場合

規制量	測定量	方法名
$C, E_{D.C.} + E_{A.C.} \sin \omega t$	Z	Faradaic impedance measurement, 同滴定
$C, I_{D.C.} + I_{A.C.} \sin \omega t$	$E_{A.C.} \sin \omega t$	A.C. Chronopotentiometry
* $C, E_{D.C.} + E_{A.C.} \sin \omega t$	$Z, R$ (faradaic), $I_{A.C.} \sin \omega t$	A.C. polarography, — ic titration
C, 矩形波	I	square wave polarography, — ic titr.
* C, 直線的電位 変化の多重掃引	$I - t$ $(I - E, E - t, \frac{dE}{dt} - E)$	oscillographic polarography, multisweep polarography
* $C, I_{D.C.} + I_{A.C.} \sin \omega t$	$E_{D.C.} + E_{A.C.} \sin \omega t$	A.C. oscillographic polarography

融解塩では、未だ図1, 2, 3の全般の方法が利用されているわけではないが、\*印のものは報告がよく見受けられる。

融解塩中の錯体の研究については、塩化物系および硝酸塩系について主に調べられており、蒸気圧、分子容、粘度、冰点降下、溶解度、あるいは分光光度の測定などが電気化学的測定法のほかに試みられている。電気化学的には、電導度測定や上述の広い意味での各種のボルタシメトリー的方法がある。<sup>10)</sup>

以下ではポーラログラフ法とクロノポテンシオメトリーのほか起電力測定法によるものもあわせて紹介する。後者は電流0のときのポテンシオメトリー(表2参照)とも見なせるからあえて取上げてみた。

## II. ポーラログラフィー

融解塩中のポーラログラフィーにおいて用いられる指示電極は<200°Cで滴下水銀を<450°Cで軟ガラスに封じた白金を、<600°Cではパイレックスに封じた白金または

ポロシリケートに封じたタンクスチレンを， $<720^{\circ}\text{C}$ ではバイコールなどの硬いガラスに封じた白金を（これは膨脹係数の不調和のため壊れやすい）， $<738^{\circ}\text{C}$ ではバイコールに封じたタンクスチレンをあげることができる。このほか滴下金属電極として，Bi，Pb，Al，Ag，Taなども試みられている。また固体電極材としてはC，Cu，Niなども用いられている。

基準電極としては，カルメル電極は $160^{\circ}\text{C}$ 程度においても用いられるが，さらに高温ではAg/AgX，Pt/Pt(II)などや<sup>4)</sup>，Cl<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup>電極<sup>6)</sup>も有効である。

ボーラログラフ波形は概して，

$$E = E_{\frac{1}{2}} + \frac{RT}{\eta F} \ln \frac{i_d - i}{i} \quad (1)$$

に従うS字形の波を出す場合が多いが，場合によつてはMariceなどのように<sup>3)</sup>，

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{\eta F} \ln (i_d - i) \quad (2)$$

従う波となる。それは図1に示す  
ような形であり，丁度水溶液のボ  
ーラログラムにおける陽性分極過  
程の波(Cl<sup>-</sup>，Br<sup>-</sup>など)と対称  
な形である。

また  $i_d$ なる限界電流が固体電  
極によつて得られる場合の理論的  
取扱はDrossbach<sup>5)</sup>によつて  
与えられている。<sup>4)</sup>

以上ごく大まかに融解塩ボーラ  
ログラフィーについて述べたが，  
錯体の研究についての紹介を主と  
してChristie-Osteryoung<sup>7)</sup>  
について行つてみよう。

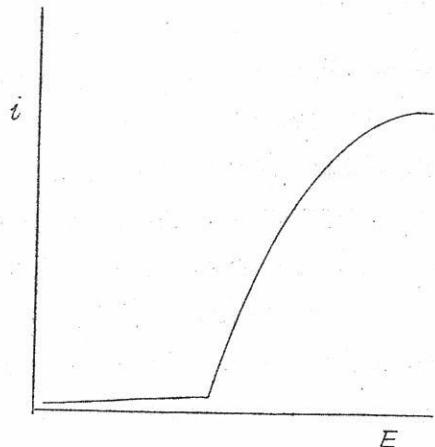


図1 NaCl-KCl ( $738^{\circ}\text{C}$ ) の  
Ni<sup>II</sup>, Ag<sup>I</sup>, Fe<sup>II</sup>, Cu<sup>I</sup>の波  
形 (W指示電極)

$\text{LiNO}_3-\text{KNO}_3$  混合融剤 ( $\text{LiNO}_3$  38.56 モル%) ,  $\text{mp} = 139^\circ\text{C}$  を用い  $180^\circ\text{C}$  で測定を行ない滴下水銀電極を使用している。そして、水溶液中の錯イオンの研究の場合にしばしば使われている De Ford らの式<sup>8)</sup>をそのままの形で適用して、鉛、カドミウム、ニッケルなどのクロロ錯イオンの各生成定数を求めている。図 2 は鉛イオンについて

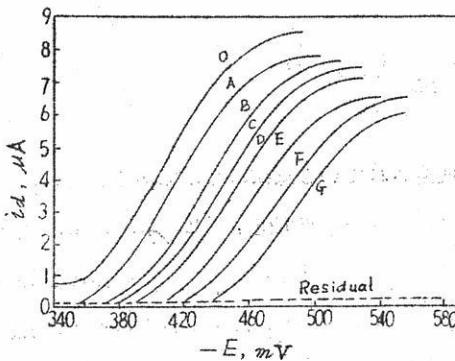


図 2. 塩素イオン濃度による波のずれ (7)

$0.01 \times 10^{-3} \text{ mol Pb}(\text{NO}_3)_2$  加えた  $\text{Cl}^-$  — O: none,

A:  $0.0248 \text{ mol}$ , B:  $0.0607 \text{ mol}$ , C:  $0.0975 \text{ mol}$ ,

D:  $0.149 \text{ mol}$ , E:  $0.225 \text{ mol}$ , F:  $0.303 \text{ mol}$ , G:  $0.743 \text{ mol}$

のポーラログラムであり、錯化剤である塩化物（塩化カリウム）の添加量によりポーラログラムの半波電位 ( $E_{1/2}$ ) の移動の様子がよくわかる。

いま金属イオンの活動度が 1 で電極反応が可逆的であると仮定すれば De Ford らの式が適用できる。実測可能な各項よりなる式を便宜的に F 関数とすると、これは次式のように定義される。

$$F_o = \text{antilog} \left\{ \frac{1}{2.303} \frac{nF}{RT} [(E_{1/2})_s - (E_{1/2})_c] + \log \frac{(i_d)_s}{(i_d)_c} \right\} = \sum_{i=0}^{\infty} \beta_i c_x - i \quad (3)$$

さらに

$$F_1 = \frac{F_0 - \beta_0}{C_x} = \sum_{i=1}^i \beta_i C_x^{-i-1} \quad (4)$$

$$F_2 = \frac{F_1 - \beta_1}{C_x} = \sum_{i=2}^i \beta_i C_x^{-i-2} \quad (5)$$

$$F_3 = \frac{F_2 - \beta_2}{C_x} = \sum_{i=3}^i \beta_i C_x^{-i-3} \quad (6)$$

上式で  $n$ ,  $F$ ,  $R$ ,  $T$  は通常使用されている意味のものである。 $(E_{1/2})_c$  は錯化剤  $(X^-)$  の存在する場合の金属イオンの半波電位,  $(E_{1/2})_s$  は系に  $(X^-)$  を含まぬ場合の金属イオンの半波電位を,  $(i_d)_s / (i_d)_c$  は  $(X^-)$  の存在しない場合と存在する場合でのおのおのの拡散電流値の比を示す。 $\beta_i$  は  $i$  番目の錯イオン生成定数を,  $C_x^-$  は  $(X^-)$  の濃度をおのおの示している。一方

$$\beta_0 = 1 \quad (7)$$

$$\beta_1 = K_1 = \frac{[MX^{n-1}]}{[M^{n+}] [X^-]} \quad (8)$$

$$\beta_2 = K_1 K_2 = \frac{[MX_2^{n-2}]}{[M^{n+}] [X^-]^2} \quad (9)$$

$$\beta_3 = K_1 K_2 K_3 = \frac{[MX_3^{n-3}]}{[M^{n+}] [X^-]^3} \quad (10)$$

ここで  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  は各錯イオン  $MX^{n-1}$ ,  $MX_2^{n-2}$ ,  $MX_3^{n-3}$  に対する連続的生成定数である。図3, 図4はカドミウムのクロロ錯イオンについての  $F$  関数を示したものである。 $F_0$  曲線の  $[C_x^-] = 0$  における縦軸の値は  $\beta_0 (= 1)$  を, その点での曲線のこう配は  $\beta_1$  を示し, 同様に  $F_1$  曲線でのそれらの値は  $\beta_1 (= K_1)$  および  $\beta_2$  である。

表4はカドミウム, 鉛, ニッケルのおおののクロロ錯イオンについて求められた生成定数を示したものである(数値の誤差は  $K_1$ ,  $K_2$  については 30 %,  $K_3$ ,  $K_4$  については 60 %)。

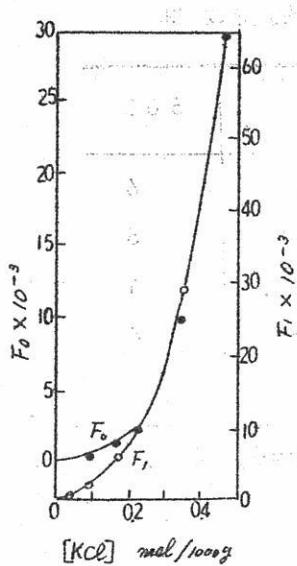


図3. カドミウム・クロロ錯体に対する  $F_0$  と  $F_1$  (7)

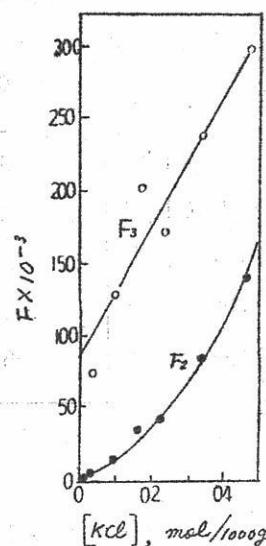


図4. カドミウム・クロロ錯体の  $F_2$  と  $F_3$  (7)

表4.  $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3$  at  $180^\circ\text{C}$ における  
クロロ錯体の生成定数 (7)

Metal ion	$K_1$	$K_2$	$K_3$	$K_4$
$\text{Ni}^{2+}$	26	2	10	...
$\text{Cd}^{2+}$	200	15	40	5
$\text{Pb}^{2+}$	42	3	...	...

表5は $\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3$  中の鉛、カドミウムのハロゲン錯体について各種の温度における生成定数を示したものである。これは表4の結果とおよその比較がつく。このように媒体が違つても、温度がちがつても定数の桁の程度は同じくらいである。融体に  $\text{KBr}$  を加えると鉛やカドミウムの波に極大をともなつて、半波電位の精細な決定がむづかしい。しかしモノプロモ錯体はそれに対応するモノクロロ錯体にくらべて、約2倍、ジプロモ錯体はジクロロ錯体にくらべて約5倍安定であることがカドミウムの場合知られている。また鉛についてはジプロモ錯体とジクロロ錯体は同程度の安定度である。

表 5.  $\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3$  中の生成定数 (9)

錯体種	250	温度 $^{\circ}\text{C}$ 275	300
$\text{Pb Cl}^+$	18	8	6
$\text{Pb Cl}_2$	2	3	3
$\text{Pb Cl}_3^-$	2	1	1
$\text{Cd X}^+$	20	—	24
$\text{Cd X}_2$	5	—	5

註:  $\text{X} = \text{Cl or Br}$

## II. クロノポテンシオメトリー

表 1 中に見るように、クロノポテンシオメトリーは、図 5 に示すように電解系に高抵抗  $R$  を通じて、直流を  $P$  より送り、指示電極 A と対極 B との間で微少一定電流に規制して電解をすれば、指示電極 A の電位は基準電極 C に対して変化する。この電位の時間変化を  $V$  に記録すると図 6 のような  $E - t$  曲線がえられる。この曲線は Sand の式、

$$\tau^{\frac{1}{2}} = \frac{\pi^{\frac{1}{2}} n F D^{\frac{1}{2}} C}{2 \cdot i_0} \quad (11)$$

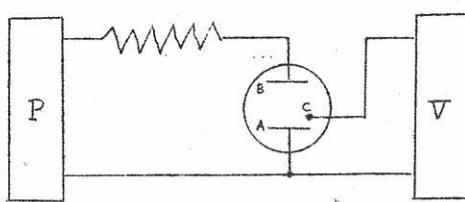


図 5. クロノポテンシオグラフ

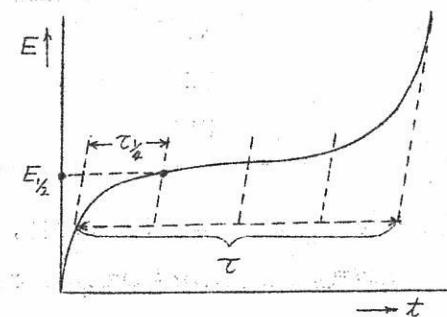


図 6. クロノポテンシオグラム

に従う。 $\tau$ は電位の平坦部分の時間で遷移時間といわれるもの，Fはフアラデー定数，Dは拡散定数，Cは濃度， $i_0$ はAにおける電流密度をあらわす。図6に示すように遷移時間の $1/4$ を示す点 $\tau_{1/4}$ はポーラログラムの半波電位 $E_{1/2}$ の電位座標をもつている。

錯化剤の添加前後のこの数値のズレ( $\Delta e_{\tau_{1/4}}$ )を各錯化剤濃度で求め，この両者間の関係式を解析することにより錯イオンの生成定数を求めることができる。この方法によりInmanら<sup>11)</sup>は融解硝酸ナトリウム-硝酸カリウム混合物(モル比=1:1)中(263°C)で銀/硝酸銀電極を対極とし，陰極に白金球状電極を用いてカドミウムのハロゲン錯イオンの安定度に関する調査を行なっている。すなわち，前記(3)式に対応してF関数は次のように示される。

$$F_0 = \left( \frac{\tau_s}{\tau_c} \right)^{1/2} \exp \left( \frac{nF}{RT} \Delta e_{\tau_{1/4}} \right) = \sum_{i=0}^{i=m} \beta_i C_{X-i} \quad (12)$$

ここで $\tau_s$ ， $\tau_c$ はおのおの錯化剤の存在の無，有の場合の遷移時間である。mは金属イオンと結合する錯化イオンの最大数である。カドミウムのハロゲン錯イオンの生成定数は塩素，臭素，ヨウ素の順に増加する。表6はこれら錯イオンの生成定数を示したものである。

表 6.  $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$  eutectic at 263°C

中のカドミウム・ハロゲン錯体の各段生成定数

Lig- and	$K_0 =$ $\beta_0$	$K_1 =$ $\beta_1$	$K_2$	$K_3$	$K_4$	$C_{\text{Cd}(\text{NO}_3)_2}$ $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
$\text{Cl}^-$	1	$100 \pm 25$	$7 \pm 3$	$35 \pm 12$	0	$0.98 \times 10^{-3}$
$\text{Br}^-$	1	$100 \pm 50$	$65 \pm 33$	$8 \pm 3$	0	$0.92 \times 10^{-3}$
$\text{I}^-$	1	$100 \pm 250$	$60 \pm 36$	$53 \pm 22$	$78 \pm 26$	$0.82 \times 10^{-3}$

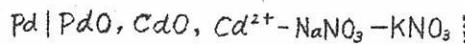
以上は錯イオンの電極反応がいずれも可逆なものであるとの仮定を設けている。しかし、実際にはこの仮定は一般に成立しにくい。それにもかかわらず、上記のように大体の値を求める方法としてはきわめて有力な方法であるということができる。

#### IV. 起電力測定法

電気化学的に適当な電池を構成させ、その起電力を測定する方法である。この方法は

これまでに述べてきた諸法と比較すると錯イオンの安定度定数をもつとも正確に測定でき、また、適用範囲も広いことすぐれている。

多くの場合、自由金属イオンの濃度の測定が必要なことであり、一方、貴金属を除いて硝酸塩の強い酸化性のために普通の金属を電極として使用することがむずかしい。測定温度も比較的に高いため（通常  $200^{\circ}\text{C}$  以上）、アマルガム電極の使用なども融点の低い融剤に限られる<sup>12)</sup>。Inman<sup>13)</sup>によれば電極にパラジウムを使用している。試料とする金属イオンも酸化物の形で加え、次のようなセルを構成させている。



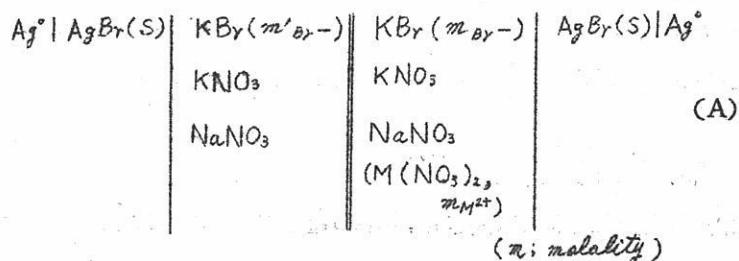
すなわち、上記セルの e.m.f. はカドミウムイオンの濃度変化により次式に示されるよう変化する。

$$\Delta E = \frac{RT}{2F} \Delta \ln [\text{Cd}^{2+}] \quad (13)$$

$$([\text{Cd}^{2+}] = k[\text{Pd}^{2+}])$$

ここで  $[\text{Cd}^{2+}]$ ,  $[\text{Pd}^{2+}]$  はおのおのの濃度を表わし、k は酸化カドミウムと酸化パラジウムの溶解積の比であり、また、セルの破線はパイレツクス製の薄い半溶融隔膜を示す。図 7 はカドミウムイオンの濃度に対する起電力の値を示したものである。直線のこう配は  $54 \sim 71 \text{ mV}$  の間で変化するが、これはパラジウム上に吸着された酸素の影響によるものと考えている。

カドミウムイオンのハロゲン錯イオンの安定度定数を求めるためには、この溶液にハロゲンイオンを加えていく、そのときの起電力の変化量を求ることにより計算することができる。Duke ら<sup>14)</sup> はつきのような濃淡電池を構成させ鉛、カドミウムのプロモ錯イオンの安定度定数を求めている。まずつきのような電解系



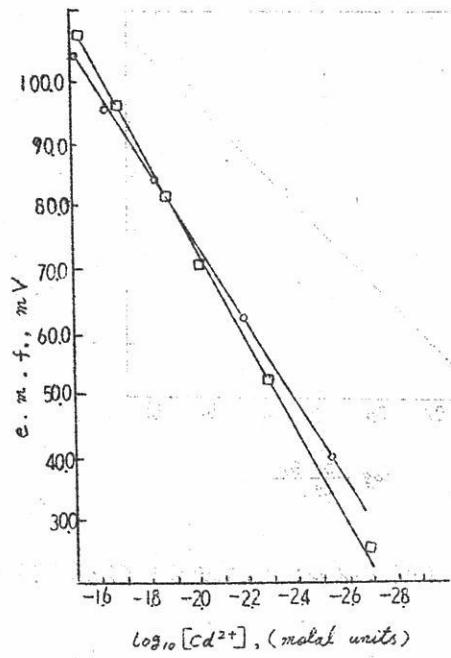


図7. e.m.f. versus  $\log_{10} [\text{Cd}^{2+}]$  (13)

$\text{NaNO}_3-\text{KNO}_3$  (1 mole : 1 mole) solvent;  
 $T = 254^\circ\text{C}$ ; Run 37 ○, slope =  $63.0 \text{ mV}$ ; Run 39  
□, slope =  $71.2 \text{ mV}$  ( $2.303 RT/2F = 52.4 \text{ mV}$  at  $254^\circ\text{C}$ )

で、左側の照合電極に対し右側に順次臭化カリウムを加えていき、各 ( $m_{\text{Br}^-}$ ) に対応する起電力 (E; ポルト) を測定すると、ネルンスト式にしたがつて E と  $\log (m'_{\text{Br}^-} / m_{\text{Br}^-})$  の関係はこう配が  $230 \text{ RF/F}$  である直線性を示す。

ついで右側の部分に金属の硝酸塩を加え、E を測定するとネルンスト式からのズレに相当する  $\Delta E$  が求められる。いまつきの反応が生ずるものと考える。



全臭素イオン濃度,  $T_{\text{Br}^-}$  は

$$T_{\text{Br}^-} = [\text{Br}^-] + [\text{MBr}^+] \quad (15)$$

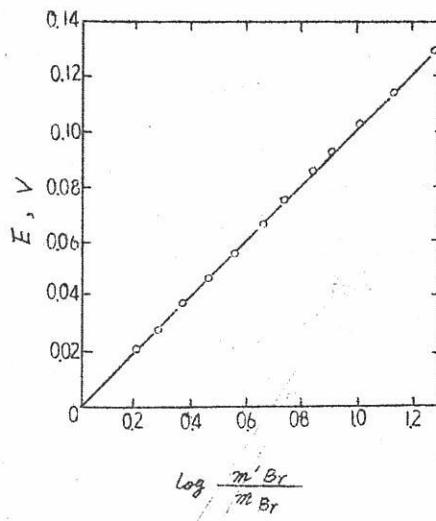


図8. セル(A)のネルンスト式テスト(261°C) (14)

ここで、かりに  $T_{M^{2+}} \gg T_{Br^-}$  であるとすれば

$$K_1 = \frac{[MBr^+]}{[Br^-] T_{M^{2+}}} \quad (16)$$

$T_{M^{2+}}$  は金属イオンの全濃度を表わす。一方、

$$\Delta E = E_{obs.} - E_n \quad (17)$$

$E_n$  は金属イオン ( $M^{2+}$ ) が存在しないときの計算値である。以上の諸式より

$$\frac{\Delta E F}{10^{2.30} R T} = \beta = 1 + K_1 \cdot T_{M^{2+}} \quad (18)$$

が導かれる。(18)式より明らかに、 $T_{M^{2+}}$ に対して  $\beta$  をとると、両者間には切片が 1 でこう配が  $K_1$  の直線性が成立する。 $[Br^-]$  と  $[M^{2+}]$  とが等しくなつければ、より高次の錯イオンの生成が考えられる。(15)式に対して

$$T_{Br^-} = Br^- + \sum_{n=1}^{\infty} n M X_n^{2-n} \quad (19)$$

$$T_{M^{2+}} = M^{2+} + \sum_{n=1}^{\gamma} MX_n^{2-n} \quad (20)$$

$$K_n = \frac{[MX_n^{2-n}]}{[MX_{n-1}^{2-n}] [Br^-]} \quad (21)$$

上式より

$$A + BK_1 + CK_1 K_2 + DK_1 K_2 K_3 + \dots = 0 \quad (22)$$

ここで

$$A = \frac{T_{Br^-} - [Br^-]}{T_{M^{2+}}} \quad C = (A - 2)[Br^-]^2$$

$$B = (A - 1)[Br^-] \quad D = (A - 3)[Br^-]^3$$

表7はこのようにして求められた各錯イオンの安定度定数を示す(希釈による補正はカドミウムのプロモ錯イオンにのみ行なつてある)。

表 7. 生成定数  $K_n$  in  $\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3$  eutectic

錯 体	$K_n$	t °C.
$\text{PbBr}^+$	$184 \pm 0.5$	255
	$142 \pm 0.4$	303
	$11.3 \pm 0.3$	319
$\text{PbBr}_2$	$62 \pm 0.6$	306
	$108 \pm 4$	256
$\text{CdBr}^+$	$95.0 \pm 6.0$	274
	$75.0 \pm 3.7$	298
$\text{CdBr}_2$	$51.2 \pm 4.0$	256
	$47.6 \pm 9.0$	274
$\text{CdBr}_3$	$10.5 \pm 3.0$	256
	$2.6 \pm 1.0$	274

さらにかれら<sup>15)</sup>はこの方法でKNO<sub>3</sub> - NaNO<sub>3</sub>中での銀のクロロ錯イオンの安定度を、硝酸カリウムの種々のモル分率(N<sub>K+</sub>)の場合につき下記のような電解系を使用してAgCl, AgCl<sub>2</sub><sup>-</sup>錯イオンの生成定数(K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub>)を算出した(表8)。

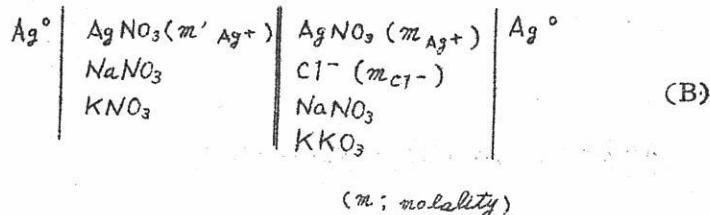


表 8. N<sub>K+</sub>(374 °C) と K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub> の変化

N <sub>K+</sub>	K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>
0.00	17.7	6.78
0.17	20.3	7.98
0.36	24.2	8.97
0.47	28.0	8.93
0.57	30.3	8.91
0.77	36.9	11.6
1.00	64.9	18.0

とくに興味深く思われるは、これらの生成定数に対する溶媒の影響に関する事がらである。図9は各N<sub>K+</sub>でのK<sub>1</sub>の値をプロットしたものである。このようにAgCl, AgCl<sub>2</sub><sup>-</sup>の生成定数が他の陽イオンの型や濃度の関数で表わされるということは、それらの結合が多分にクーロン力によるものと考えられる。このことについて、いま銀イオンがイオン対を形成している塩素イオンに接近したときのポテンシャルエネルギーをUとすれば

$$U = -\frac{Ne^2}{D} \left[ \left( \frac{1}{r_0 - \Delta r} \right) - \left( \frac{1}{r_0 + \Delta r} \right) \right] \quad (23)$$

が成立する<sup>16)</sup>。ここでr<sub>0</sub>はイオン対の双極子の中心と接近したイオン(Ag<sup>+</sup>)との間の距離を、Δrはイオン対のイオンの中心間の距離の1/2を表わし、N, e, Dはそれ

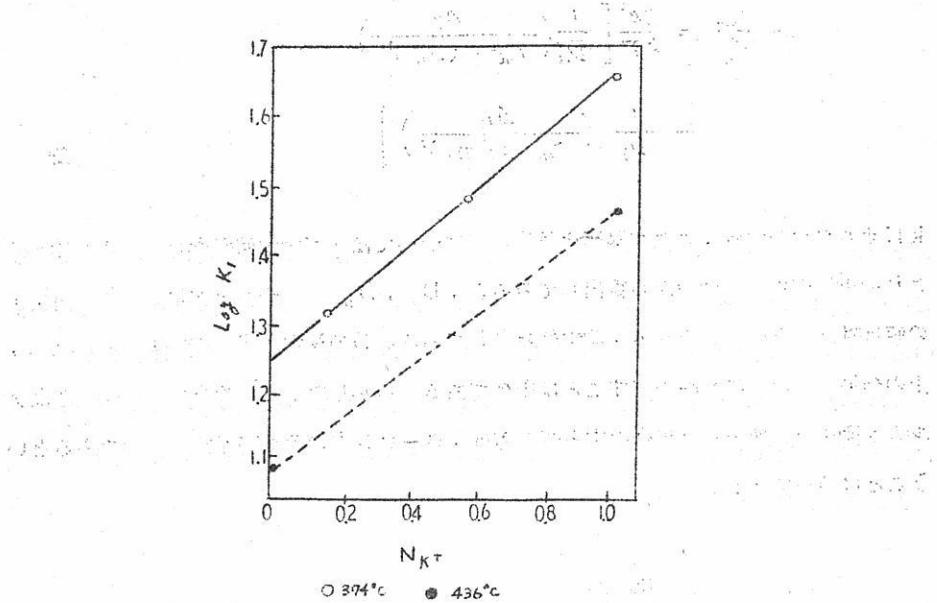


図9. 溶媒濃度とK<sub>1</sub>の関係

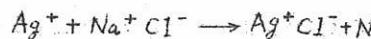
それアボガドロ数、電子の電荷、媒体の透電定数である。そして次式が成立すると仮定する。

$$\Delta F_a^0 - \Delta F_b^0 = U_a - U_b \quad (24)$$

ここで $\Delta F_a^0$ は硝酸カリウム溶媒中で下記の反応が起る場合の標準自由エネルギーの変化量を示す。



同様に $\Delta F_b^0$ は硝酸ナトリウム溶媒中でのイオン対反応



におけるそれである。 $U_a$ および $U_b$ は純粋な硝酸カリウム、硝酸ナトリウム中の場合の式(23)から求められるポテンシャルエネルギーである。一方、 $\Delta F = RT \ln K$ であるから、これらより

$$\ell_n \frac{K_{1a}}{K_{1b}} = \frac{2e^2}{kT} \left[ \frac{1}{D_a} \left( \frac{\Delta r_a}{r_{0a}^2 - (\Delta r_a)^2} \right) - \frac{1}{D_b} \left( \frac{\Delta r_b}{r_{0b}^2 - (\Delta r_b)^2} \right) \right] \quad (25)$$

$k$  はボルツマン定数、ここで融解硝酸塩の  $D$  についてはまだ測定値がない。しかしながら、この近似値を他の数値から算出してみると、 $D_a$ ,  $D_b$  とも約 6 とおける。 $K_{1a}/K_{1b}$  の値は(24)式より約 1.6 となり、測定値は 2.5 である。 $D$  の算定に多少の無理もあるため、上の結果より直ちに結論を出すことは困難である。しかしながら、溶媒に二つの純粋なアルカリ硝酸塩を使用した場合の両者間の差は、クーロン力の差に基づくものであるということは結論できる。

## V. そのほか

錯体の研究にはまだ適用されていないようであるが表 2 に見るようなクーロメトリーや、表 3 に見るような交流ポーラログラフ、オツシログラフ・ポーラログラフ、さらに交流オツシログラフ、ポーラログラフなどの有望な研究方法があり、これらはいづれも融解塩に用いられている。

クーロメトリーについては、Hill-Oster young などは LiCl-KCl および  $MgCl_2-NaCl-KCl$  中  $450^\circ C$  で U(II)-U(0), U(VI)-U(IV) などの酸化還元電位の測定に役立てている例がある。<sup>17)</sup>

オツシログラフ・ポーラログラフ法はようやく着目せられ、我国においても西教授の紹介があり<sup>6)</sup>、桐原教授<sup>18)</sup>や筆者らの研究も進行中である。

Hills など<sup>19)</sup> はオツシログラフ・ポーラログラフ法によれば電位の掃引速度が非常に早いところから、融体の対流攪乱や電極の動きにも拘わらない応答がえられるほか、電解生成物による電極履歴も問題とならないことが多いため固体電極の欠点を補うことができる点など至極重宝な点を強調している。

このような短い分極時間の研究においてはクロノボテンシオメトリーも本質的に同じであるが、オツシロ法では電位の直線的変化が要求せられるに対し、定電流が要求条件となるから技術的にやさしい点を指摘している。

Dilimarskii-Shapaval<sup>20)</sup> は上述の Hills などが LiCl-KCl ( $500^\circ C$ ) で  $300 V/sec$  の掃引電位変化速度を適用したのに対し、NaCl-KCl ( $720^\circ C$ ) で

比較的おそい掃引を行い、 $1 \sim 5 \text{ V/sec}$  の速度とし、分極速度が  $10 \sim 200 \text{ mV/min}$  のようにおそい白金線 ( $d=0.1 \text{ mm}$ ) 指示電極におけるカドミウムイオンの電極反応の可逆性をしらべている。

さらに Schmidt<sup>21)</sup>は固体電極の  $E-t$  曲線の研究に交流オツシログラフ・ポーラログラフを適用している。

### 文 献

- 1) P.Delahay, "Instrumental Analysis" Macmillan Co., (1957), p.3
- 2) P.Delahay, G.Charlot, H.A.Laitinen(IUPAC-Committee), Anal.Chem., 32, No.6, p.103A (1960), 分化涉外委員会, 分析化学, 12, No.9, p.880-884 (1963)
- 3) D.L.Marice, D.N.Hume, Analytical Chemistry, 33, 1188 (1961)
- 4) 早川保昌, 溶融塩 5, No.3, 817-828 (1962)
- 5) P.Drossbach, Z.Elketrochem., 58, 66, 95 (1954)
- 6) 西朋太, 一瀬光之尉, 溶融塩, 5, No.2, 472-482 (1962)
- 7) J.H.Christie, R.A.Osteryoung, J.Am.Chem.Soc., 82, 1841-1844 (1960)
- 8) D.D.DeFord, D.N.Hume, ibid., 73, 5321 (1951)
- 9) F.R.Duke, M.L.Iverson, Anal.Chem., 31, 1233 (1959)
- 10) 品川睦明・柳忠, 分析化学, 12, 968-978 (1963)
- 11) D.Inman, J.O'M.Bockris: Trans.Faraday Soc., 57, 2308 (1961)
- 12) M.Steinberg, N.H.Nachtrieb: J.Am.Chem.Soc., 72, 3558 (1950)
- 13) D.Inman: Nature, 194, 279 (1962)
- 14) F.R.Duke, H.M.Garfinkel: J.phys.chem., 65, 1627 (1961)
- 15) H.M.Garfinkel, F.R.Duke: ibid., 65, 1629 (1961)

- 16) T.Forland : "On the Properties of Some Mixtures of Fused Salts", ONR, Technical Report, No. 69, Penna. State U., Univ.Park, Penna., June (1956)
- 17) D.L.Hill, R.A.Osteryoung, BNL-588 Contract AT-30-2-GEN-16, Subcontract S-348, OTS, Sep.30, 11p, (1959), Nuc.Scien.Abst. (1960) #10377
- 18) 私信
- 19) G.J.Hills, J.E.Oxley, D.W.Turner, Silicate Ind. 26, 556 (1961), Chem.Abs. 56, 12661 (1962)
- 20) Yu.K. Dilimarskii, V.I.Shapoval, Doklady Akad. Nauk SSSR, 146, 391 (Sep.1962), Nucl.Science Abst., #1399 (1963)
- 21) E.Schmidt, Electrochimica Acta, 7, 179-200 (1962), Chem.Abst., 58, 2143 a (1963)

# 秋吉台の溶食地形

山口大学教育学部 教授 浜田清吉

## I 秋吉台の概観

## II 秋吉台の研究小史<sup>①</sup>

## III 秋吉台の溶食地形

### 1. 溶食地形の意義と条件

### 2. 秋吉台の溶食地形

### 3. 秋吉台カルストの特性<sup>②</sup>と地位

## IV 秋吉台の諸問題

### ① 秋吉台に関する文献抄

1903, M.N.; 山口県下美郡の大石灰洞(雑報) 地質学雑誌 10卷 123号 (石灰洞記事の初出)

1906, 山崎直方; 秋吉台カルストに就きて 他質学雑誌 13卷 157号 (カルスト地形に関する最初の論文)

1921, T.O.; 秋吉台の地表水(雑報) 地学雑誌 33卷 387号 (カルスト水理記事の初出)

1923, 小沢儀明; 秋吉台石灰岩を含む所謂上部秩父古生層の層位学的研究 地質学雑誌 30卷 355号 (秋吉石灰岩の逆転構造を論じた画期的な論文)

1925, 小沢儀明; 秋吉台の地史と地形と地下水地理学評論 1卷 1・2・3号 (カルスト地形と地下水を詳説した画期的な論文)

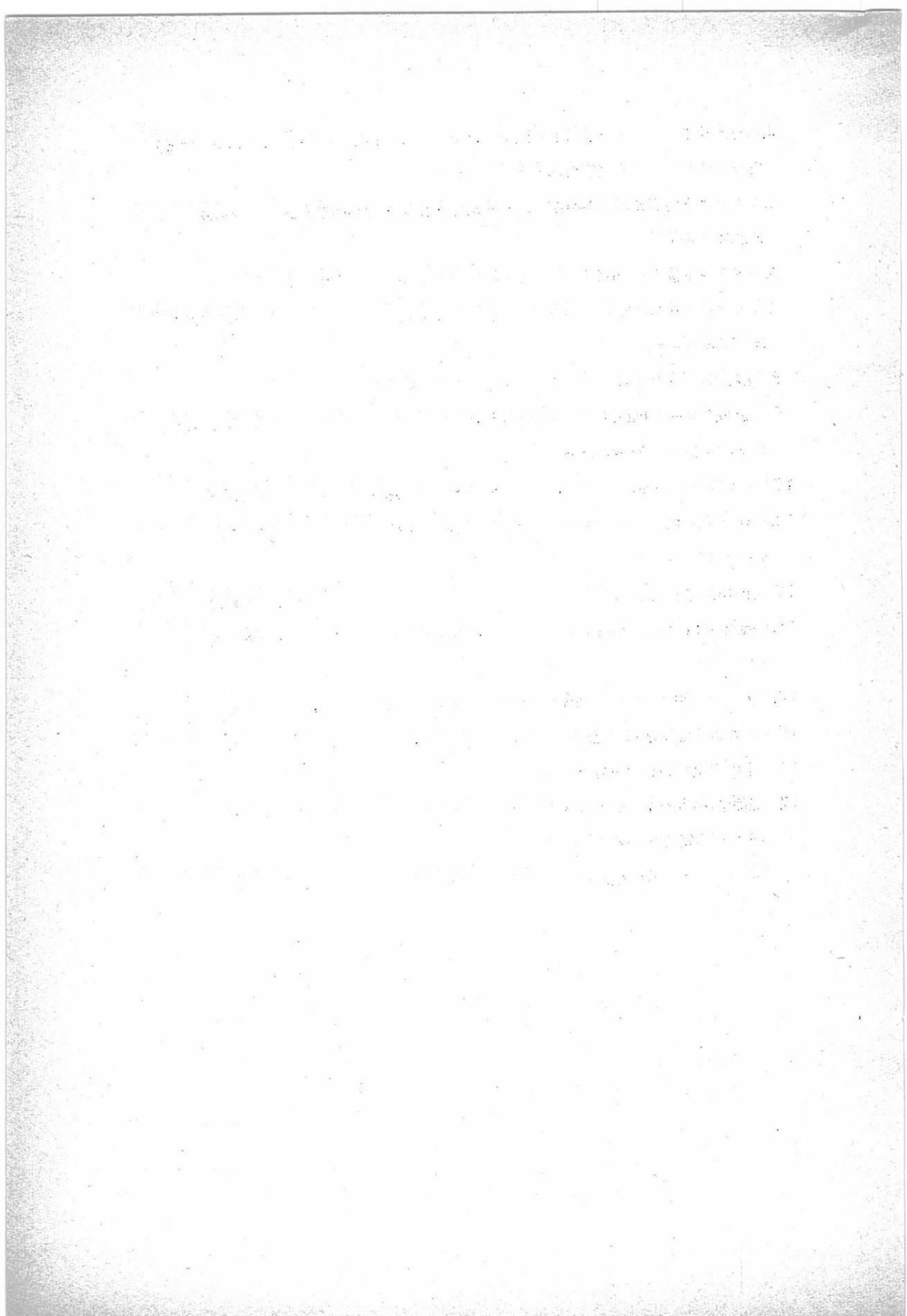
1928, 佐藤伝藏; 秋吉台のカルスト 天然記念物調査報告 地質鉱物之部 第3輯 (カルスト景観を概説し, 石灰洞の各説に及ぶ)

- 1931, 館林寛吾; 秋吉台におけるドリーネの人文地理的考察 地球 15巻 5号  
 (秋吉台カルストに関する人文地理学的研究の最初のもの)
- 1936, 織田武雄; 秋吉台のカルストのドリーネ地理教育 24巻 4・5号  
 (カルストの分析的研究として一時期を画する論文)
- 1939, 杉山敏郎; 山口県美祢郡秋吉地方の古生層の二、三の新事実について 地質学雑誌 46巻 544号 (地層の逆転していない部分のあることを指摘し, 小沢の結論の修正を必要とすとした論文)
- 1940, 浜田清吉・池田美成; 秋吉台の研究 山口県女子師範学校 (地形・水系・人文・生物を総合的に詳述した最初のもので, 堆積地ドリーネ, 洞窟動物, 台上植物などについて新知見が含まれている)
- 1941, T.KOBAYASHI; Sakawa Orogenic Cycle and its bearing on the Origin of the Japanese Islands, Jour, Fac.Sci.Imp.Unir.Tokyo sec 2, rol. 5 pt 7  
 (秋吉造山運動について詳説, クリツベ説をとる)
- 1953, 浜田清吉; 秋吉台カルスト  
 山口県秋吉村 (前出秋吉台の研究の地形・人文篇の訂補版・遺物とその発見地が加わっている)
- 1954, R.TORIYAMA; Geology of Akiyoshi Rrt I Studies of the Akiyoshi Limestone Group Mem.Fac.Sci. Kyushu Univ.Ser.D.Geol. №1 (秋吉石灰岩の詳細な論文, 小沢・小林について第三の解釈を与えたもの)
- 1957, 秋吉台学術調査団; 秋吉台学術調査報告書 山口県教育委員会 (地質・地形・洞穴・遺物の調査報告)
- 1961, 村田正文; 秋吉台の地質構造 東北大学理学部 地質学古生物学教室研究邦文報告第53号 (近年における新研究で傾斜 曲構造と解釈している)

## ② 秋吉カルストの特性

1. 日本最大の連続的カルスト地域である。
2. 複雑な地質構造をもつ古生代石灰岩よりなる隆起カルスト準平原である。
3. 日本で唯一の低位高原カルスト (Lowlying Plateau Karst) である。

4. カルスト地形の各要素 (Doline, Polje, Karrenfeld, Cave など) を具備したカルスト高原である。
5. カルスト地形発達の各時期の地形—幼年・壮年・老年地形を併せもつたカルスト地域である。
6. ドリーネ景観 (Dolinelandschaft) のカルストである。
7. ドリーネ密度が極めて大きく、世界的にも優越している。ドリーネ総数も日本では最も多い。
8. 溶食ドリーネが卓越し、ポリ工面における堆積地ドリーネも著しい。
9. 断層溶食谷 (Fault Corrosion valley) の発達が著しい。日本カルストの特性であるが特に明瞭である。
10. 台麓ポリエの発達がよく、稻作—湛水耕作とも関連して著しい特性を示す。
11. カレンフェルドの発達がよく、系統的であり、岩柱は細かく鋭い溝に刻まれ尖頂形を示している。
12. 土中溶食部の露出した岩柱がかなり多く、また裸出カルスト地域が比較的多い。
13. 残土 (Terra rossa) は厚く、植物被覆も豊かであるが、洗掘りや匍匐も著しい。
14. カルスト残土は概して従順形を示し、円頂型が卓越するが、その高度差が著しい。
15. カルスト地下水系の発達がよく、変化に富み、カルスト特有の氾濫現象も著しい。
16. 土中溶食ないし地下溶食がさかんである。
17. 石灰洞が多く、しかも大規模であり、堆積・侵食地形にも恵まれ、形態や地下流の変化にも富んでいる。
18. 少くとも新石器時代からの人間居住が推定され、カルスト景観に人間的刻印が認められる。



## 文 献 紹 介

黒鉛と金属塩化物との反応 ..... 833

MgCl<sub>2</sub> - NaCl - BaCl系融液の比重、電気伝導度および表面張力 ..... 849

## ニ ュ 一 ス

ナトリウム技術の開発 ..... (原研) 古川和男 ..... 860

# 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、温度に關係なく耐える
- 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、発熱用ボゼン、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

# 黒鉛と金属塩化物との反応

W.Rudorff, E.Stumpp, W.Spriessler, F.W.

Siecke, Angew.Chem. 75 (Nr.2) 130~136

(1963)

黒鉛は数多くの無水金属塩化物と反応して挿入化合物を生成する。これらの化合物の組成及び構造、それらの磁性及び触媒的な特性について新しい成果の概要を報告する。

## 1. 黒鉛化合物の構造

黒鉛は多数の元素及び化合物と反応して、黒鉛化合物を生成する<sup>1 a-c</sup>)。理想的な分子式  $C_8O_2(OH)_2$  を有する黒鉛酸化物はずつと以前から知られていて、黒鉛酸とも呼ばれていた。フッ素とでは反応条件によって無色のーフッ化炭素  $(CF)_X$  か或はそれよりフッ素の割合の少ない黒色の化合物  $(C_4F)_X$  が得られる。室温で臭素は臭素黒鉛を生じ、そして塩素は更に低い温度でもそれに相当した塩素化合物を生ずる。カリウム、ルビジウム、セリウムでは、発火性のアルカリ黒鉛化合物  $C_8Me$ ,  $C_{24}Me$  等が出来る。液体アンモニアの存在ではリチウム、ナトリウム、ベリリウム<sup>2)</sup>からバリウム迄のアルカリ土類金属及びユーロピウーム<sup>2)</sup>も反応する。強酸の存在で黒鉛を酸化すれば、青色の黒鉛の塩、例えば黒鉛酸性硫酸塩  $C_{24}^+HSO_4^- \cdot 2H_2SO_4$  を生ずる。黒鉛と金属ハロゲン化物—金属塩化物との間の置換は特に数が多い。これらのこととは黒鉛の反応性が著しく多方面にわたっていることを示しており、黒鉛は如何にしてそのように種々なる相手と反応することが出来るかということが問題となつてくる。

黒鉛化合物のX線的な構造決定及び導電性、Hall効果<sup>1 b)</sup>、磁性などの物理的な諸性質の研究はこれらの化合物の構造に関して、深い考察を与えた。我々はそれらを反応する相手の結合の様式によつて同極及び異極の黒鉛化合物に分けることができる。黒鉛酸化物、ーフッ化黒鉛及び四炭化ーフッ化物は第一のグループに属している。ここで結合した原子 Ligand は炭素の第四番目の原子価のところの原子結合によつて、炭素層に結合している。SP<sup>3</sup>-結合によつて前述の二つの化合物において黒鉛格子の炭素層は平面ではなく、

---

訳：（京大工） 渡辺信淳，生木久二郎

ヒドロ芳香族の化合物の様に起伏状になっている。この化合物は最早伝導性を有していない。何故なら黒鉛中で「遊離」している炭素の四番目の価電子は局在化したC-O或はC-F原子結合によつて固定されるから。化学的性質ではこれらの化合物と他の黒鉛化合物は次のことから区別される。即ち水及び有機溶媒に対して安定であつて、熱分解すればそれより低分子の炭素化合物 CO, CO<sub>2</sub> 或は CF<sub>4</sub> の様なものを生ずる。

挿入化合物と命名される他の全ての黒鉛化合物は多かれ少なかれ、著しいイオン的性質を持つている。黒鉛は電子共与体にも電子受容体にもなり得る。強い電気的陽性のアルカリ金属に対して黒鉛は受容体として作用し、その際金属の価電子は黒鉛の伝導帯中で遊離の状態である。だからその化合物は極性を有する構造、即ちグラファイト<sup>-</sup>Me<sup>+</sup>となる。強力な酸化剤に対して、黒鉛は例えばグラファイト塩の生成の如く電子共与体として作用し、炭素層は陽に帶電し、グラファイト<sup>-</sup>H SO<sub>4</sub><sup>+</sup>・2 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> となる。反応相手と炭素層との間の電子移行によつて、伝導帯、また場合によつてはその下の価電帯中の電子の濃度が変化するが、炭素平面は変化しないまゝである。これに反して黒鉛格子中では3.35 Åある層間の垂直距離が反応相手が間にはいることによつて非常に著しく増加し、ある場合には9 Åを越えることもある。

この極性の黒鉛化合物の特性は段階的な挿入である。即ち反応相手は黒鉛格子の各々の平行な層間に入ることができる〔段階1〕が、また2, 3, 4等の隙間に入ることができる〔段階2, 3, 4等〕、規則的な挿入は化合物のイオン生成的な性質から明らかである。何故なら正又は負に帶電した層は格子上でできる限り等しい距離に配列しようとするからである。水によつて多少とも分解され、熱分解、或は還元の場合、再び元のグラファイトに戻るということが、これらの化合物に共通な性質である。金属塩化物-黒鉛型の挿入化合物もまた、極性的な特性を有する化合物と考えるべきである。この化合物は最近10年間大量に製造されている。

## 2. 金属ハロゲン化物-黒鉛化合物

### a. 総論

Thiele<sup>3)</sup>は黒鉛を無水のFeCl<sub>3</sub>と共に加熱すると、その容量が増大し、ついには膨張することを観察した。300 °C以下では最大68%のFeCl<sub>3</sub>を含んだ挿入化合物の段階1が生ずる。塩化鉄は、結晶性の塩化鉄中の存在しているのと同様に、炭素平面間にFeCl<sub>3</sub>層充填の形で挿入され、それによつて炭素平面間の距離は9.40 Åに増大する<sup>4)</sup>。図1はこの構造の概要を描いており、そして原理的には他の大抵の金属ハロゲン化物-黒

鉛化合物に適用される。

Croft<sup>5,6)</sup>は多数の他の金属塩化物を黒鉛に

挿入することができる事を実証した。また若干

の塩化酸化物及び臭化物の場合にも反応が認めら

れる。Rüdorff と Zeller<sup>7)</sup>は、52～

55%  $\text{AlCl}_3$  ( $1\text{AlCl}_3/9 \sim 10\text{C}$ ) の段

階 1, 及び 2 のハロゲン化物のより少ない段階 2

及び 4 を持つ  $\text{AlCl}_3$  - 黒鉛化合物を得ること

に成功した。全ての挿入能力のある塩化物が金属

塩化物の多い段階 1 を形成するわけではないといふ

観察は奇妙なものであつて今迄説明されていない。

だから塩化インジウム(IV) は段階 2<sup>8)</sup>, 塩化水

銀 [II] は段階 3<sup>9)</sup>, そして六塩化タンクス滕

は段階 5<sup>10)</sup> のみが得られる。

黒鉛中へ金属塩化物の挿入は塩素雰囲気中のみ

で成功する。だが  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CuCl}_2$  及び  $\text{WCi}_6$  の場合は例外と思われる。これらのハ

ロゲン化物は反応温度では塩素を放出して、不活性雰囲気中でも遊離の塩素の存在下で挿

入される。塩素の存在下で若干の塩化物もまた挿入することができる。その塩化物は以前

の文献<sup>6)</sup>によれば、黒鉛と全く反応しない筈のもの、例えば  $\text{BeCl}_2$ <sup>11)</sup>,  $\text{CdCl}_2$ <sup>9)</sup>,

$\text{HgCl}_2$ <sup>9)</sup> である。

表 1 には黒鉛格子中への挿入 — 勿論多くの場合は定性的であるが — が証明されてい  
る各々のハロゲン化物の組成を掲げている。一方表 2 には黒鉛との反応が全く観察されな  
いハロゲン化物を掲げている。表 1 から主族並びに亜族の元素の塩化物が挿入されるとい  
うことがわかる。遷移元素の場合一般的に最高の酸化段階の塩化物のみが反応する。挿入  
は或る決まつた結晶構造をもつた塩化物だけとは限らない。層格子中で結合している化合  
物、例えば  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{InCl}_3$  及び  $\text{CdCl}_2$  は、分子格子を作つている化合物、例えば  
 $\text{WCi}_6$  と全く同様に挿入される。何故多くの塩化物が挿入され、一方よく似た塩化物が  
挿入されないかを説明するのは難しい。 $\text{ZnCl}_2$  は反応しない<sup>6,9)</sup>が、一方周期表で近く  
に存在する元素の塩化物、即ち  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{GaCl}_3$ ,  $\text{CdCl}_2$  及び  $\text{HgCl}_2$  は挿入化合物  
を与えることが確認されている。希土類の塩化物についての報告は非常に矛盾している<sup>6,14)</sup>。

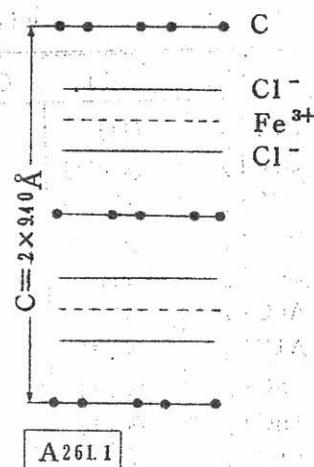


Abb. 1. Schichtenfolge  
im  $\text{FeCl}_3$ -Graphit.  
(1. Stufe)

Tabelle 1. Metallchloride, fur die eine Einlagerung in Graphit nachgewiesen ist

Chlorid	Lit.	Chlorid	Lit.	Chlorid	Lit.
BeCl <sub>2</sub>	[11]	FeCl <sub>3</sub>	[4]	ZrCl <sub>4</sub>	[6, 11]
CuCl <sub>2</sub>	[6, 12]	CrCl <sub>3</sub>	[6]	HfCl <sub>4</sub>	[6]
CdCl <sub>2</sub>	[9]	RuCl <sub>3</sub>	[6]	ReCl <sub>4</sub>	[6]
HgCl <sub>2</sub>	[9]	RhCl <sub>3</sub>	[6]	PdCl <sub>4</sub>	[6]
CoCl <sub>2</sub>	[13]	YCl <sub>3</sub>	[6]	PtCl <sub>4</sub>	[6]
AuCl <sub>3</sub>	[6]	SmCl <sub>3</sub>	[6]	SbCl <sub>5</sub>	[6]
AlCl <sub>3</sub>	[6, 7]	GdCl <sub>3</sub>	[6]	TaCl <sub>5</sub>	[6, 13]
GaCl <sub>3</sub>	[6, 7]	TbCl <sub>3</sub>	[6]	MoCl <sub>5</sub>	[6]
InCl <sub>3</sub>	[6, 7]	DyCl <sub>3</sub>	[6]	UCl <sub>5</sub>	[9]
TlCl <sub>3</sub>	[6]	EuCl <sub>3</sub>	[6]	WC <sub>6</sub>	[10]
				UCl <sub>6</sub>	[9]

Tabelle 2. Chloride, die nicht mit Graphit reagieren

MgCl <sub>2</sub>	SiCl <sub>4</sub>	AsCl <sub>3</sub>
CaCl <sub>2</sub>	GeCl <sub>4</sub>	SbCl <sub>3</sub>
BaCl <sub>2</sub>	SnCl <sub>4</sub>	BiCl <sub>3</sub>
ZnCl <sub>2</sub>	SnCl <sub>2</sub>	VCl <sub>4</sub>
Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	PbCl <sub>4</sub>	MnCl <sub>2</sub>
ScCl <sub>3</sub>	PbCl <sub>2</sub>	NiCl <sub>2</sub>
LaCl <sub>3</sub>	ThCl <sub>4</sub>	PdCl <sub>2</sub>
PrCl <sub>3</sub>	PCl <sub>3</sub>	PtCl <sub>2</sub>
NdCl <sub>3</sub>	PCl <sub>5</sub>	

恐らく Croft の実験の場合、例えば LaCl<sub>3</sub> の場合に、挿入に対する条件、とりわけ遊離上の塩素の存在の条件が充分満たされていないものと思われる。

また二つの金属塩化物が一定の割合で挿入されることが可能である。段階2の CdCl<sub>2</sub> - 黒鉛から塩素雰囲気中で InCl<sub>3</sub> と共に 400 °C に加熱することによつて 22 % の CuCl<sub>2</sub> と 424 % の InCl<sub>3</sub> を含んだ金属塩化物：炭素 = 1 : 9.3 の比の段階1の CdCl<sub>2</sub> -

$\text{InCl}_3$  - 黒鉛ができる<sup>9)</sup>。段階(5)の  $\text{WCi}_6$  - 黒鉛は  $130^{\circ}\text{C}$  で塩化アルミニウムと共に加熱することによって段階1の  $\text{AlCl}_3$  -  $\text{WCi}_6$  - 黒鉛化合物に移行する<sup>10)</sup>。

金属ハロゲン化物 - 黒鉛化合物は水、希酸、或は種々の有機溶剤と激しく反応する。

$\text{AlCl}_3$  - 及び  $\text{GaCl}_3$  - 黒鉛は酸によって更に分解され、ハロゲン化物の残りは黒鉛中に留まる。それに対して他の大抵の挿入化合物は洗滌すると、挿入されたハロゲン化物のほんの数パーセントが放出される。それらの分解は黒鉛の結晶の大きさの他に、溶剤種類にも依存する<sup>8)</sup>。小さな結晶ではそれより大きな結晶よりも多くの金属ハロゲン化物を放出する。また密度測定及びX線的研究から、その分解は結晶の縁のところにのみに限られているということがわかる。溶剤は層平面の縁のところで結晶に作用し、そこで挿入された金属ハロゲン化物を溶かし出す。金属塩化物の結晶の縁のところが弱くなると黒鉛の層間距離が収縮する。結晶は外側の薄い黒鉛の皮膜から成立ち、内部で尚分解しないでいる挿入化合物が更に侵されるのを防止する。

#### b. 挿入する場合の塩素の作用

これ迄研究された全ての黒鉛と金属塩化物との間の反応には塩素の存在が必要である。それは最初に想像されたように触媒的に作用するのではなく、一部分が金属塩化物と一緒に挿入されるのである<sup>8,15)</sup>。  $\text{AlCl}_3$  - 及び  $\text{GaCl}_3$  - graphite では附加的に結合された塩素の量は約  $\text{Cl} : \text{MgCl}_3 = 1 : 3$  の割合に相当する。

黒鉛中に少量の  $\text{AlCl}_3$  が入ると導電度が上昇すること及び Hall 常数の符号から Dzurus と Henning<sup>15)</sup> は、附加的に結合した塩素は黒鉛から電子をとると推論している。それ故黒鉛は P 導体となり、C 平面は正の電荷を保持する。それらの化合物のイオンを作る性質は段階1に対して  $n \approx 27$  とした分子式  $(\text{Cn}^+)^+ \text{Cl}^- \cdot 3 \text{MeCl}_2$  或いは  $[\text{Cn}]^+ (\text{MeCl}_4)^- \cdot 2 \text{MeCl}_3$  によって表わされる。塩素は電子受容体として作用するので、その化合物を  $\text{AlCl}_3$  或は  $\text{GaCl}_3$  の挿入によって安定化した黒鉛塩化物として考えることができる。塩素錯塩として式に表わすと、黒鉛の塩、例えば酸性硫酸塩の段階1の  $\text{C}_{24}^+ \text{HSO}_4^- \cdot 2 \text{H}_2\text{SO}_4$  の構造に似ていることが認められる。これ迄知られている唯一の金属塩化物 - 黒鉛化合物としての  $\text{AlCl}_3^-$  及び  $\text{GaCl}_3^-$  化合物は後者と同じく青色である。

受容体原子、即ち C - 原子の濃度が  $1 : 24$  から  $1 : 27$  までの場合にこの色を呈すると推量される<sup>16)</sup>。他のこれ迄研究されている全ての金属塩化物 - 黒鉛化合物においては、附加的に結合された塩素の量は、 $\text{AlCl}_3^-$  及び  $\text{GaCl}_3^-$  化合物におけるものよりも本質

的に少なく、見かけ上反応条件によつて変化する。黒鉛は塩素雰囲気中で加熱すると0.5から1.0%の塩素を吸収し、室温で真空状態にしても再び塩素は出てこないことが分析の場合の障害となる。最高の塩素含有量は、これ迄 $HgCl_2$ -黒鉛及び $CaCl_2$ -黒鉛の若干の試料に於いて見出され、 $Cl : MeCl_2 = 1 : 6$ の割合である。 $InCl_3$ -及び $CdCl_2$ -黒鉛の研究に於いて、塩素：金属塩化物の比の同様の値をDzurusとHenning<sup>17)</sup>は得た。この際天然黒鉛から作られた化合物と人造黒鉛から作られた化合物との間には、塩素含有量に明らかに相異が生じた。伝導性の測定はここでもまた受容体濃度が附加的に結合した塩素の量とほぼ等しいことを明らかにしている。だから、これらの化合物にイオンを作る性質があるとせねばならない。それらの組成は分子式 $graphite^+ [HgCl_3]^- \cdot 5 HgCl_2$ 、或は $graphite^+ [InCl_4]^- \cdot 5 InCl_3$ 等によつて表わされる。

伝導度測定から計算された受容体濃度の値はまず金属塩化物含有量の非常に乏しい試料（金属塩化物：炭素原子が1:35から1:85まで）に対してあてはまる。これらの結果を金属塩化物の濃度を10~20倍に高めた均一体I及び2の段階に転用することができるかどうかまだ確認されていない。ここで与えられたこの化合物の構造の式が正しいならば、 $AlCl_3$ 及び $GaCl_3$ の挿入の場合、なぜ受容体の濃度が他の全ての挿入し得る金属塩化物の場合の2倍という高い値になるかということが謎である。挿入が少數の塩化物に制限されているということから、塩化物と炭素平面、或はその電子との間の特別な相互作用が働いていることが推定される。この相互作用がどんなものであるか、それが附加的に結合された塩素の受容作用によつて、初めて、可能となるかどうかは明らかでない。

#### c. $CuCl_2$ -、 $CdCl_2$ -、 $HgCl_2$ -、 $CoCl_2$ -、 $UCl_5$ -及び $WCi_6$ -黒鉛

最近、詳細に研究されたこれらの化合物は普通の方法で製造される<sup>7,8)</sup>。表3から挿入するための好都合な温度及びハロゲン化物の豊富な段階の組成が分る。ここで報告するのは0.1%以下の灰分を含んだ細い鱗片状黒鉛(Kropfmühl, Passau)からの調製物と関連している。

$CuCl_2$ は窒素雰囲気中で加熱すれば、黒鉛とすぐ置換する。しかしその際、 $Cu : C$ の比が1:1.7のものが得られるのみである。従つてCu(II)と共にCu(I)も挿入されることが推論される。均一系の段階I、 $CuCl_2$ -黒鉛は塩素雰囲気中で400°Cで、8日間加熱する場合に初めて生ずる。黒鉛と $CuCl_2$ との間の反応速度の遅いのは、挿入がハロゲン化物の気相を通して進行することを明示している。なぜなら400°Cでは

$\text{CuCl}_2$  の蒸気圧はまだ比較的小さいからである。段階 I の他、段階 2 及び 4 についても証明することができる。

Tabelle 3. Zusammensetzung einiger Metall-chlorid-Graphitverbindungen

	$\text{CuCl}_2$	$\text{CdCl}_2$	$\text{HgCl}_2$	$\text{CoCl}_2$	$\text{WCl}_6$	$\text{UCl}_5$
Reaktions-Temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )	400	490	250	430	300	420
Maximaler Gehalt an Metallchlorid [%]	69,6	57,8	50	643	32	48
Verhältnis Metallchlorid:C-Atome	1:4,9	1:11,1	1:20	1:5,6	1:70	1:37
Stufe	1	1	3	1	5	2

六塩化タンクステンは窒素雰囲気中で黒鉛と反応して W (VII) 及び W (V) を含んだ挿入化合物になる。塩素の存在下で初めて、もっぱら六価のタンクステンを含んだ生成物ができる。

$\text{CdCl}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$  及び  $\text{UCl}_5$  は窒素或は塩化水素雰囲気中では反応しない。塩素の存在下での段階 1  $\text{CdCl}_2$ -黒鉛の製造には非常に長い反応時間を要する (7 日間) 540°で 15 時間加熱すると、37%  $\text{CdCl}_2$  を含んだ段階 2 を作ることができる。

表 3 の報告では、黒鉛に対する塩素の挙動について、大きな差異が認められる。銅 (II) の塩化物では、 $\text{CuCl}_2$  : 炭素原子 = 1 : 5 に到る迄、即ち段階 1 まで挿入されるのに対して、六塩化タンクステンは  $\text{WCl}_6$  : 炭素原子 = 1 : 70 の割合迄 (段階 5) 挿入することができる。この相異が何によるものであるかを明らかにするためには、更に研究が必要である。

### 3. 金属塩化物-黒鉛化合物の構造

完全な構造分析はこれ迄段階 (I)  $\text{FeCl}_3$ -黒鉛に対して行われたのみである<sup>4,18)</sup>。炭素平面の中間に存在する (図 I)  $\text{Fe}^{3+}$  イオンは、結晶化している  $\text{FeCl}_3$  中における場合と殆んど同じ  $\text{Fe}-\text{Fe}$  距離をもつた六角網をなしている。二つの網の種々なる大き

さの為一定の炭素原子に対する  $Fe^{3+}$  イオンの優先的な配置は全く存在しない。炭素平面と隣接する  $Cl^-$  イオン層との距離は  $3.36 \text{ \AA}$  に達する。 $Cl^-$  イオン層は歪されている。なぜなら  $Cl^-$  イオンの約半分が隣接した黒鉛層の炭素原子に附属した位置を占めるからである。

他の金属塩化物一挿入化合物の場合、炭素平面の配置及び挿入された金属塩化物による垂直な層間距離の増大は今迄に確実に確かめることが出来た。炭素平面の方向性は常に黒鉛の六角形の変態における場合と同じである。即ち  $AB\text{-}AB\cdots\cdots$  の如く。これはアルキル-黒鉛化合物及び黒鉛塩の場合、炭素平面の基底に平行な変位が関係しているという点において注目すべきである。

炭素平面の垂直な距離 (C軸の方向に) は、挿入された塩素によつて  $9.4$  から  $9.78 \text{ \AA}$  に迄増大する (表4)。種々の塩化物に対する値が近いけれども、相並んでいるということは、金属イオン層の隙間に存在し、 $Cl^-$  イオンが炭素平面に向うように、常に塩化物が挿入されることから、容易に理解し得る。その際、密な充填を形成している  $Cl^-$  イオンが C軸方向に挿入されたハロゲン化物の場所を本質的に決定する。

Tabelle 4. Senkrechter Abstand der Kohlenstoffebenen pro eingelagerter Metallchloridschicht

Halogenid	Schicht-abstand [ $\text{\AA}$ ]	Stufe
$CuCl_2$	9,40	1
$FeCl_3$	9,40	1
$InCl_3$	9,48	2
$CoCl_2$	9,50	1
$CdCl_2$	9,51	1
$AlCl_3$	9,54	1
$GaCl_3$	9,56	1
$WC_{16}$	9,62	5
$UC_{15}$	9,68	2
$HgCl_2$	9,78	3

二、三の挿入化合物は炭素格子には附属することが出来ないところの干渉がDebye写真で認められる。それらは挿入されたハロゲン化物層の構造について若干の知見を与える。 $\text{InCl}_3$ -黒鉛において、 $\text{In}^{3+}$ イオンの距離および配列は結晶化している塩化インヂウムと同じである<sup>19)</sup>。 $\text{WC1}_6$ -黒鉛の写真において、 $a = 6.14 \text{ \AA}$  の六角形によつて生ずる五つの(h00)及び(hk0)の干渉が現われる。 $\text{WC1}_6$ は $a = 6.10 \text{ \AA}$ の六角形の分子格子を形成する<sup>20)</sup>ので、同じ対称性が存在する場合の格子定数の一致から挿入化合物中の $\text{WC1}_6^-$ 分子は結晶性 $\text{WC1}_6$ の六角形の基底面と同じ配置をとることが結論される。しかし挿入化合物中の $\text{WC1}_6^-$ 層は、もはや規則的に互いに方向づけられていないことが分る。なぜなら、その間に五つの炭素平面があるから。

挿入 $\text{CuCl}_2$ は同じ $\text{CuCl}_2$ -連鎖を作り、そしてその連鎖から結晶性の塩化物の格子も組立てられる。これらの連鎖は挿入化合物中で $\text{CuCl}_2$ -結晶のa-, b-, 平面中におけると同様に方向づけられていると思われる。

基底平面中でのハロゲン化物格子の大きさを知れば、それと黒鉛格子中のc-原子の必要場所から、挿入化合物の $\text{MeCl}_x : \text{C}$ の最高の比が計算される。しかしこれ迄、これらの比率がどの化合物の場合にも全く到達されることが出来なかつた。金属塩化物層の占有率は最も多い場合でも約85%である。即ち挿入された層において、著しく隙間が現われる。

#### 4. 化合物の磁性

##### a) 反磁性的な塩化物の挿入化合物

黒鉛は六角形の軸(炭素平面に垂直)の方向に、異常な、即ち非常に高い反磁性を有し、その反磁性は格子中での $\pi$ 電子の特別な状態に基づくものである<sup>21,22)</sup>。例えば、他の原子の挿入という障害に対して、非常に敏感である<sup>23)</sup>。それ故、黒鉛挿入化合物の生成の場合、この異常な反磁性が変化するか、若しくは消滅するということが予想される。異常な反磁性の消滅するということは、アルカリ黒鉛化合物<sup>24)</sup>及び臭素黒鉛<sup>25~27)</sup>の場合すでに証明されているが、金属塩化物化合物に対してなんら測定されていない。これらの化合物中の黒鉛の反磁性がその構造に関する知見を与える(4bを参照)ことから、我々は先ず、反磁性的な塩化物を含んだ挿入化合物を研究する。磁化率から挿入された塩化物による反磁性の部分を差し引いて、黒鉛の反磁性が、遊離状及び挿入された金属塩化物の反磁性は同じであるという仮定の下で、計算される。

表5には化合物の組成、及び分子磁化率が示されている。 $\text{InCl}_3$ 及び $\text{CdCl}_2$ を含

んだ挿入化合物の場合，附加的に結合された少量の塩素は考慮しなくてよい。なぜなら結合した塩素は实际上重要でないからである。

Tabelle 5. Molsuszeptibilitäten  $x_{\text{Mol}} \cdot 10^6$  [cm/g] von  $\text{AlCl}_3$ -,  $\text{GaCl}_3$ -,  $\text{InCl}_3$ - und  $\text{CdCl}_2$ -Graphit und die daraus berechneten Graphit-Inkrementen, beide bezogen auf 1 g-Atom C

Verbindung	Stufe	$x_{\text{Mol}} \cdot 10^6$ bei		
		293 °K	195 °K	78 °K
$\text{C}(\text{AlCl}_3)_2 \cdot 0.009$ Graphit-Inkrement	1	-10,9 -5	-9,3 -3	-10,4 -4
	2	-10,3 -6	-9,4 -5	-
$\text{C}(\text{AlCl}_3)_3 \cdot 0.025$ Graphit-Inkrement	4	-11,6 -10	-12,2 -11	-22,7 -21
	1	-14,1 -6	-13,5 -5	-12,8 -4
$\text{C}(\text{GaCl}_3)_2 \cdot 0.101$ Graphit-Inkrement	2	-10,2 -6	-9,5 -5	-9,9 -6
	4	-12,3 -10	-13,2 -10	-18,0 -15
$\text{C}(\text{InCl}_3) \cdot 0.059$ Graphit-Inkrement	2	-13,3 -8	-13,3 -8	-
	1	-15,5 -7	-16,3 -7	-14,8 -6
$\text{C}(\text{CdCl}_2) \cdot 0.142$ Graphit-Inkrement	2	-13,4 -8	-13,7 -9	-11,5 -6

測定の重要な結果は金属塩化物-挿入化合物の段階 1 及び 2 においては、黒鉛の異常な反磁性はもはや存在しないことである。平均値として  $-6 \cdot 10^{-6}$  cm<sup>3</sup>/g pro Atom の磁化率であるとわかる。臭素黒鉛中の黒鉛の磁化率は Ubbelohde 及びその共同者<sup>27)</sup>の測定と同様な方法で測定すると同じ値となる。それ故、黒鉛の磁化率は金属塩化物、或

は臭素の挿入によって金剛石及び脂肪族化合物中の炭素において見られる値に戻る。

2つの段階4の場合、1, 2の段階よりも、黒鉛の磁化率は一層高くなり、一番低い測定温度(78°K)では一層高くなる。それ故、ここでは異常な反磁性はまだ弱くて認められないが、純粋な黒鉛と比較してより低い段階4の値は、例え金属塩化物が各4の黒鉛の層の間に挿入されていても、全格子中において電子状態が変化していることを示している。

#### b) 遷移元素塩化物の挿入化合物

反磁性的ハロゲン化物を含む四種の挿入化合物で得られる結果を一般化して、他の金属塩化物-黒鉛化合物において、1或は2の段階を形成する限り、黒鉛の異常な反磁性がもはや起らないと仮定することができる。それ故磁性の大きさから、挿入型金属-カチオンの酸化段階を決定するために、遷移元素のハロゲン化物を含む化合物の磁性の測定を利用する可能性が生ずる。

Henning<sup>28)</sup>の研究によれば、遷移元素のハロゲン化物を含む挿入型化合物において、金属カチオンの一部は電子受容体として、黒鉛に作用して、その隙低い酸化段階に移る。例えば、 $\text{FeCl}_3$ -黒鉛の構造は分子式graphite<sup>+</sup>  $[\text{Fe}^{2+}\text{Cl}_3]^- \cdot 2-3\text{FeCl}_3$ に対応する。 $\text{FeCl}_3$ -黒鉛<sup>4)</sup>における磁性の測定は挿入されている $\text{FeCl}_3$ の磁化率は遊離 $\text{FeCl}_3$ の磁化率に比較して、いく分小さいことを明らかにした。これはCurie-Weissの式におけるWeiss常数の変化に關係してくる。しかしながらこの測定は、上式に従つて挿入された塩化鉄の1/3ないし1/4がFe(II)に還元されるかどうかの問題の解決にならない。なぜなら、 $\text{Fe}^{2+}$ と $\text{Fe}^{3+}$ イオンのモーメントはそんなに離れていないからである。

我々は $\text{CuCl}_2$ -黒鉛<sup>12)</sup>、及び $\text{WC}_{16}$ -黒鉛<sup>10)</sup>について研究している。 $\text{Cu}^{2+}$ イオンは常磁性であるが、 $\text{Cu}^+$ イオンは反磁性である。 $\text{CuCl}_2$ -黒鉛が、1価及び2価の鋼を含んでいる黒鉛<sup>+</sup> $[\text{CuCl}_2]^- \cdot 2\text{CuCl}_2$ の式で示されるならば、挿入された塩化鋼の磁化率の強い減少が期待されよう。 $\text{WC}_{16}$ の場合、その関係は逆となる。即ち $\text{WC}_{16}$ は反磁性であつて、不对電子をもつ $\text{WC}_5$ 中の五価のタンクステンが温度に依存する常磁性を示す<sup>29)</sup>。graphite<sup>+</sup>  $[\text{W}^{5+}\text{Cl}_6]^- \cdot 2\text{WC}_{16}$ の構造では、挿入された塩化タンクステンに対して、温度に依存する常磁性が必要とされる。

測定は段階1の28.1%の $\text{WC}_{16}$ -を含んだ $\text{AlCl}_3$ - $\text{WC}_{16}$ -黒鉛及び段階1の69.6%の $\text{CuCl}_2$ を含んだ $\text{CuCl}_2$ -黒鉛において行われた。もつぱら $\text{WC}_{16}$ を含んでいる黒鉛化合物の測定はあきらめざるを得ない。なぜなら、これが段階5としてのみ存在し、この

場合の黒鉛の反磁性は確実に計算することができないからである。挿入されたハロゲン化物のモル磁化率の計算のために、普通の方法での測定値は反磁性に対して補正される。第4節(a)に従えば黒鉛の分け前は $-6.10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$  pro g Atom であると考えられる。

その結果を表6に示す。即ち挿入された  $\text{CuCl}_2$  の磁化率は温度依存性が少し異なつており、 $195^\circ\text{C}$ 以上では純粋な結晶性の  $\text{CuCl}_2$  の磁化率よりも少し低い値である。この偏倚は、挿入された状態で変化した結晶場とその磁気モーメントの軌道部分への影響によつて説明される。室温では磁化率の低下は3.4%に達し、約2%を示すところの測定誤差範囲以上である。 $\text{Cu}(\text{I})$  の存在は磁化率が非常に大きく下ることから分る筈である。挿入された  $\text{Cu}^{2+}$  イオンの  $1/10$ だけが還元されると磁化率は室温で約  $1220 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$  になる。即ち、11.4% 低下するはずである。挿入された銅の  $1/3$  が  $\text{Cu}(\text{I})$  である上式の分子式では、ほんの  $900 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$  の値と期待される。

Tabelle 6. Molsuszeptibilitäten  $x_{\text{Mol}} \cdot 10^6 [\text{cm}^3/\text{g}]$   
von freiem, kristallisiertem und in Graphit  
eingelagertem  $\text{CuCl}_2$  und  $\text{WCl}_6$

	78 °K	195 °K	293 °K	443 °K
$\text{CuCl}_2$ kristallisiert $\Theta = -80^\circ\text{K}$	2558	1863	1377	1035
$\text{CuCl}_2$ eingelagert $\Theta = -72^\circ\text{K}$	2748	1843	1330	981
$\text{WCl}_6$ kristallisiert	-754	-754	-754	
$\text{WCl}_6$ eingelagert	-	-92	-92	

挿入された  $\text{WCl}_6$  は温度に依存しない反磁性を有し、その値は遊離の  $\text{WCl}_6$  に対する値よりももつと大きい。従つて常磁性的な  $\text{W}^{5+}$  イオンは確実に除かれているはずである。

磁気的な測定は、これら二つの化合物においては挿入された金属塩化物のカチオンは電子受容体としては作用しないことを示している。ここでも附加的にくつついた塩素の少量は挿入可能であろう。

## 5. 触媒的特性

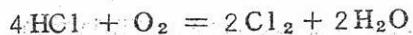
金属塩化物—黒鉛化合物の触媒的性質について、これまでほんの僅かしか知られていないかつた。しかしこれらの研究は興味がもたれる。一定のハロゲン化物を黒鉛中に挿入することによつて、選択的な性質をもつた触媒を作ることができる。

この方面の最初の実験は、黒鉛及び二つの挿入化合物、即ち  $\text{CdCl}_2$ — $\text{InCl}_3$ —黒鉛<sup>30)</sup> 在下で臭化水素を成分元素から触媒的に生成することに関係している。これらの化合物は、熱的に安定であり、そして反応相手によつてなんら侵されないことから選ばれた。ハロゲン化物の挿入によつて起された触媒的な特性の変化の尺度としては活性化熱の大きさが用いられる。Bodensteinによれば、活性熱は均一系の  $\text{HBr}$  の生成に対し、 $41 \text{Kcal/mol}$ <sup>32)</sup> になる。触媒としての黒鉛の  $12 \sim 13 \text{Kcal/mol}$  という値は、活性炭の活性化熱として Schwolz と Lober<sup>32)</sup> により得られた値  $15 \text{Kcal/mol}$  と非常によく一致している。触媒としての二つの金属塩化物—挿入化合物では活性化熱は著しく高い。それは  $\text{InCl}_3$ —黒鉛〔段階2〕に対して  $26 \text{Kcal/mol}$  また  $\text{CdCl}_3$ —黒鉛〔段階1〕に対して  $30 \text{Kcal/mol}$  を示す。

挿入によつて生じた活性化熱の増大は挿入化合物の構造を説明する。炭素上で  $\text{HBr}$  生成の接触反応の場合、臭素分子は触媒の表面層で吸着され、そして活性化されるということが知られている。これに対する意見によれば、臭素分子は少なくとも優先的に黒鉛結晶の基準面に吸着される<sup>33~35)</sup> とされる。臭素の活性化は臭素分子が黒鉛の伝導帯から電子を引き寄せ、その際  $\text{Br}_2^-$  に分極化されると考えられている。分極は化学吸着された分子から電子が奪いとられてしまう程に進行する必要はない。挿入化合物中では吸着された  $\text{Br}_2^-$  分子の方への  $\pi$  電子の移動が困難になり、活性化エネルギーが高くなる。黒鉛中に金属塩化物と共に附加的に結合した塩素は、それ自体電子受容体として作用し、伝導体中の電子濃度を低下させる。

この考えによれば、電子が化学吸着された分子から触媒の方に引っぱられる反応、即ち供与体反応は、黒鉛よりも金属塩化物挿入化合物によつてより高く触媒化されるはずである。これを証明するものとしては、蟻酸の脱水素に関する新しい研究実例がある<sup>11)</sup>。

最後に金属塩化物自身の挿入によつて、黒鉛の反応を触媒化するという可能性を述べよう。例えば触媒として  $\text{CuCl}_2$ —graphite 上での次の反応である。

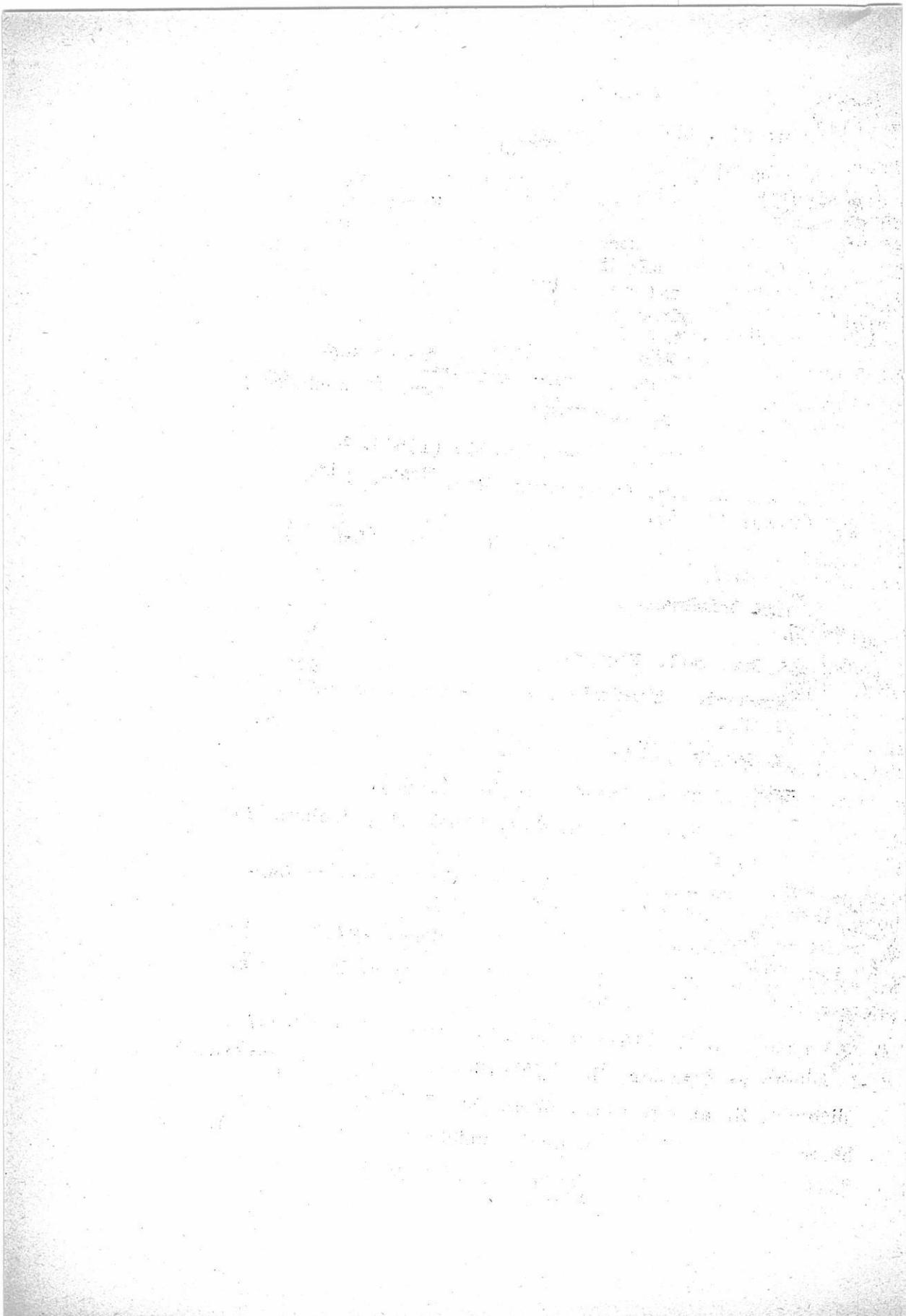


すでに  $425^{\circ}\text{C}$  では、黒鉛は強い減量を示し、塩素の他にホスゲンをも生成する。純粋な黒鉛は、この温度では、 $\text{HCl}/\text{空気}$  の混合物にはあまり著しくは侵されない。 $\text{CoCl}_2$  或は  $\text{WCl}_6$  のような他の挿入された金属塩化物もまた、黒鉛の燃焼の触媒となる。多分黒鉛と塩素との間の反応もまた挿入された金属塩化物によつて触媒化される。なぜなら、Dzurus, Henning<sup>17)</sup> の実験によると、塩素の消費は金属塩化物を挿入する場合、格子中に挿入された量よりも大きいからである。

#### 文 献

- 1) Neuere zusammenfassende Arbeiten über Graphitverbindungen: (a) W. Rüdorff, Advances inorg. Chem. Radiochem. 1, 224 (1959). - (b) G. R. Hennig, Progress inorg. Chem. 1, 125 (1959). - (c) R. C. Croft, Quart. Rev. (Chem. Soc., London) 14, 1 (1960).
- 2) W. Ostertag, unveröffentlicht.
- 3) H. Thiele, Z. anorg. allg. Chem. 207, 340 (1932).
- 4) W. Rüdorff u. H. Schulz, Z. anorg. allg. Chem. 245, 121 (1940).
- 5) R. C. Croft, J. appl. Chem. 2, 557 (1952).
- 6) R. C. Croft, Nature (London) 172, 725 (1953); Austral. J. Chem. 9, 184 (1956).
- 7) W. Rüdorff u. R. Zeller, Z. anorg. allg. Chem. 279, 182 (1955).
- 8) W. Rüdorff u. A. Landel, Z. anorg. allg. Chem. 293, 327 (1958).
- 9) W. F. Siecke, Dissertation, Universität Tübingen 1958.
- 10) W. Spriessler, Dissertation, Universität Tübingen 1960.
- 11) E. Stumpp, unveröffentlicht.
- 12) E. Stumpp, Dissertation, Universität Tübingen 1960.
- 13) H. Hansmann, Staatsexamensarbeit, Universität Tübingen 1962.

- 14) R.C. Vickery u. N.L. Campbell, J. Amer. Chem. Soc. 79, 5897 (1957).
- 15) M. Dzurus u. G.R. Hennig, J. Amer. Chem. Soc. 79, 1051(1957).
- 16) Von den Alkali-Graphitverbindungen ist die 2. Stufe  $C_{24}^{Me}$  ( $Me=K$ , Rb und Cs) gleichfalls tiefblau, während die 1. Stufe  $CoMe$  bronzefarben und die alkaliärmeren Stufen schwarz aussehen. Hier wirken allerdings die C-Schichten als Elektronenacceptoren. Auffallend ist immerhin, dass auch bei diesen Verbindungen bei einem Verhältnis von 1 Fremdatom: 24 C-Atome eine blaue Farbe auftritt.
- 17) M.I. Dzurus u. G.R. Hennig, persönliche Mitteilung.
- 18) J.M. Cowley u. J.A. Ibers, Acta crystallogr. (Copenhagen) 9, 421 (1956).
- 19) D.H. Templeton, J. physic, Chem. 58,940 (1954).
- 20) J.A.A. Ketelaar u. G.W. Oosterhout, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 62,197 (1943).
- 21) N. Ganguli u. K.S. Krishman, Proc. Roy. Soc. (London) 177, 168(1940).
- 22) R. Smoluchowski, Rev. mod. Physics 25,178 (1953).
- 23) W. Klemm: Magentochemie, Akadmische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1936, S. 222.
- 24) W. Rüdorff u. E. Schulze, Z. anorg. allg. Chem. 277,156(1954).
- 25) R. Juza, H. Lübbe u. L. Heinlein, A. anorg. allg. Chem. 258,105(1949).
- 26) M. Goldsmith, J. Chem. Physics 18,523 (1950).
- 27) F.R.M. McDonnel, R.C. Pink u. A.R. Ubbelohde, J.chem. Soc. (London) 1951, 191.
- 28) G.R. Hennig: Proceedings 1st and 2nd Conference on Carbon. University of Buffalo 1956, S. 103.
- 29) W. Klemm u. H.Zocher, Z. anorg. allg. Chem. 227,201(1936).
- 30) E. Stumpp u. W. Rüdorff Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 66,648, (1962).
- 31) M. Bodenstein u. S. Lind, Z. physik. Chem. 57,168(1907).
- 32) G.-M.Schwab u. F.Löber, Z. physik.Chem., Abt.A 186,321(1940).
- 33) W. Rüdorff, Z. anorg. allg. Chem. 245,383(1940).
- 34) U. Hofmann u. W. Höper, Naturwissenschaften 32,225(1944).
- 35) G. Ruess u. F. Vogt, Mh. Chem. 78, 222(1948).



## 文 献 紹 介

### MgCl<sub>2</sub>—NaCl—BaCl<sub>2</sub>系融液の比重、 電気伝導度および表面張力

N.B. Vondarenko and H.L. Strelez

Jhurnal prikladnoi chimi

35 1271~1276 (1962)

MgCl<sub>2</sub>—NaCl—BaCl<sub>2</sub>系融液は金属Mgを電解的に製造、または精錬する場合に用いられるだけでなく、一般の軽金属融解の際における融剤として用いることができる。

従来、こゝで取上げた系の物理化学的性質については、十分満足することのできるような測定結果の報告例は見当らず、たゞ二三の一部組成領域での個々の性質に関する報告があるにすぎない。(1—5)

#### 実 驗 の 部

##### 比重

比重の測定は液中秤量法によつて行なつた。<sup>1, 6)</sup> 表1に融液の比重、比重の温度係数および分子容を示した。

得られた測定結果は、三成分系内の区々の組成領域について行なつた既報の測定結果と十分よく一致している。<sup>2, 3, 7, 8)</sup> 融液の比重にはBaCl<sub>2</sub>がもつとも大きい影響を及ぼし、BaCl<sub>2</sub>の各10重量%は、MgCl<sub>2</sub>—NaCl—BaCl<sub>2</sub>三成分系について、800°Cで融液の比重を平均0.1~0.2 g/cm<sup>3</sup>増加させる。

表 1.  $MgCl_2 - NaCl - BaCl_2$  系融液の比重

化学組成 (重量 %)			800 °C における比重 (g/cm³)	比重の 温度係数 $\alpha \times 10^5$	750 °C における 分子容
$MgCl_2$	$BaCl_2$	$NaCl$			
90	10	-	1.760	30	56.75
80	20	-	1.895	47	55.68
70	30	-	2.032	53	55.26
60	40	-	2.166	56	55.43
50	50	-	2.311	65	55.77
40	60	-	2.490	67	55.92
30	70	-	2.667	74	56.81
20	80	-	2.868	98	57.78
10	90	-	2.993*	71	-
-	100	-	3.155**	56	-
10	10	80	1.652	53	-
20	10	70	1.660	56	-
30	10	60	1.667	56	42.41
40	10	50	1.691	61	43.92
50	10	40	1.708	61	45.74
60	10	30	1.734	61	47.64
70	10	20	1.755	52	49.82
80	10	10	1.776	40	52.39
10	20	70	1.756	56	40.13
20	20	60	1.780	58	41.49
30	20	50	1.784	60	43.52
40	20	40	1.809	59	45.31
50	20	30	1.836	60	47.75
60	20	20	1.865	61	49.73
70	20	10	1.892	55	51.94

10	30	60	1,871	62	41.28
20	30	50	1,883	63	43.21
30	30	40	1,901	64	45.28
40	30	30	1,935	64	47.15
50	30	20	1,966	64	49.57
60	30	10	2,010	58	51.81
10	40	50	2,000	70	42.79
20	40	40	2,033	68	44.55
30	40	30	2,045	71	47.11
40	40	20	2,088	67	49.39
50	40	10	2,138	67	51.81
10	50	40	2,155	70	44.38
20	50	30	2,188	71	46.69
30	50	20	2,217	73	49.47
40	50	10	2,274	71	52.10
10	60	30	2,326	70	46.77
20	60	20	2,368	73	49.52
30	60	10	2,420	70	52.62
10	70	20	2,500	75	50.31
20	70	10	2,566	82	53.50
10	80	10	2,731***	70	—

\* at 900°

\*\* at 1000°

\*\*\* at 850°

### 電気伝導度

装置図や測定法は既に二三の報告に記載されている。<sup>1,9)</sup>

表2-4に電気伝導度の測定結果を示した。本研究における測定結果は  $\text{BaCl}_2$  と、  
 $\text{MgCl}_2 - \text{NaCl}$  系とを関係づけて、示されているが、文献に見られる結果<sup>10,</sup>  
<sup>11)</sup> と一致している。  $\text{NaCl} - \text{BaCl}_2$  系に関しては、既報の結果とは根本的に異  
なっている。<sup>12)</sup> 融液の電気伝導度は  $\text{BaCl}_2$  の濃度の増加とともに増大する。  
 $\text{MgCl}_2 - \text{BaCl}_2$  系では、比電気伝導度は 50~70 重量%までは  $\text{BaCl}_2$  の濃度  
增加とともに増大するがそれ以上の濃度増加は比電気伝導度を低下させる。

表 2.  $\text{BaCl}_2 - \text{NaCl}$  系融液の電気伝導度

$\text{BaCl}_2$ 含有量 (重量%)	比電気伝導度 ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )				750°Cにおける 当量電導度
	750°	800°	850°	900°	
0	—	3470	3645	3760	—
10	—	3352	3486	3620	—
20	—	3182	3335	3460	—
30	—	3022	3153	3271	—
40	—	2948	2980	3081	—
50	—	2628	2760	2870	—
60	2259	2410	2530	2600	77.42
70	2.000	2175	2310	2440	65.27
80	1.738	1.920	2.085	2.233	57.56

表 3.  $\text{MgCl}_2 - \text{BaCl}_2$  系融液の電気伝導度

$\text{BaCl}_2$ の含有量 (重量%)	比電気伝導度 ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )					750°Cにおける 当量電導度
	700°	750°	800°	850°	900°	
0	—	1.088	1.178	1.250	1.308	30.85
10	1.083	1.187	1.289	1.380	1.470	33.70
20	1.235	1.332	1.435	1.513	1.600	37.08
30	1.335	1.452	1.570	1.660	1.758	44.12
40	1.368	1.500	1.613	1.738	1.823	41.60
50	1.335	1.500	1.642	1.760	1.840	41.83
60	1.280	1.468	1.620	1.760	1.850	41.05
70	1.250	1.430	1.590	1.730	1.870	40.62
80	—	1.357	1.535	1.670	1.820	39.17

表 4.  $MgCl_2 - NaCl - BaCl_2$  系融液の電気伝導度

含有量 (重量%)		比電気伝導度 ( $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ )					750°における 当量電導度
BaCl <sub>2</sub>	NaCl	700°	725°	750°	775°	800°	
10	80	—	—	2903	2975	3042	—
	70	2489	2571	2640	2715	2777	—
	60	2242	2305	2367	2432	2491	79.67
	50	2.059	1.120	2.179	2.241	2.302	70.68
	40	1.901	1.962	2.021	2.073	2.120	63.49
	30	1.773	1.835	1.886	1.939	1.982	57.23
	20	1.580	1.650	1.717	1.772	1.822	50.40
	10	1.380	1.442	1.501	1.558	1.600	42.74
20	70	—	—	2.695	2.773	2.865	94.54
	60	2319	2399	2477	2548	2615	83.55
	50	2.080	2.162	2.231	2.295	2.359	73.89
	40	1.922	1.997	2.061	2.121	2.178	65.40
	30	1.741	1.815	1.877	1.942	2.000	57.25
	20	1.611	1.678	1.741	1.798	1.850	51.22
	10	1.435	1.495	1.557	1.612	1.663	44.10
30	60	—	2.485	2.563	2.641	2.716	88.7
	50	2.170	2.258	2.343	2.420	2.479	78.30
	40	1.942	2.018	2.089	2.142	2.198	67.56
	30	1.762	2.839	1.905	1.949	2.028	58.91
	20	1.581	1.659	1.728	1.800	1.865	51.53
	10	1.440	1.515	1.585	1.555	1.719	45.12
40	50	2.025	2.317	2.400	2.479	2.555	81.13
	40	1.945	2.038	2.101	2.181	2.240	68.32
	30	1.755	1.841	1.988	1.989	2.053	60.36
	20	1.585	1.660	1.742	1.820	1.881	52.40
	10	1.438	1.511	1.558	1.661	1.720	45.53
50	40	1.941	2.038	2.132	2.225	2.308	70.61
	30	1.720	1.803	1.900	1.983	2.070	60.48
	20	1.573	1.661	1.748	1.827	1.988	53.28
	10	1.431	1.505	1.581	1.657	1.723	46.10
60	30	1.711	1.808	1.900	1.998	2.079	62.14
	20	1.541	1.643	1.729	1.820	1.907	53.85
	10	1.403	1.497	1.578	1.657	1.730	46.60
70	20	1.540	1.645	1.738	1.826	1.909	56.05
	10	—	1.450	1.532	1.621	1.701	46.50
80	10	—	—	1.501	1.595	1.677	46.80

## 表面張力

気相と融液の界面における表面張力の測定は最大泡圧法によつて行なつた。<sup>1, 12)</sup>

$MgCl_2 - NaCl$  二成分系の表面張力については、非常に詳しく研究されている。<sup>12)</sup>

表5 および表6 には著者らの行なつた  $MgCl_2 - BaCl_2$ ,  $NaCl - BaCl_2$  およ

び  $MgCl_2 - NaCl - BaCl_2$  系に関する測定結果を示した。  $MgCl_2$  と  $BaCl_2$

を 20~30 重量% 添加しても、実際的には表面張力は変化しないが、それ以上に

$BaCl_2$  の濃度を大きくすれば表面張力は本質的に増大するという結果になる。

$NaCl - BaCl_2$  二成分系では、 $BaCl_2$  の濃度の増加とともに表面張力はなだら

かに増大する。三成分系融液では、表面張力は  $BaCl_2$  の濃度の増加とともに増大

し、 $MgCl_2$  5.0 重量% 以上を含む  $MgCl_2$  の濃度の等しい組成領域では  $BaCl_2$

の濃度増加とともに表面張力はいくらか低下するという結果になる。

表 5. 二成分系融液の表面張力 ( $\sigma$ ) と表面張力の  
温度係数 ( $K_\delta$ )

$MgCl_2 - BaCl_2$ 系			$NaCl - BaCl_2$ 系		
$BaCl_2$ 含有量 (重量%)	$\sigma_{800^\circ}$ (erg/cm <sup>2</sup> )	$K_\delta$ (erg/cm <sup>2</sup> ·°C)	$BaCl_2$ 含有量 (重量%)	$\sigma_{800^\circ}$ (erg/cm <sup>2</sup> )	$K_\delta$ (erg/cm <sup>2</sup> ·°C)
0	67.0	0.010	0	114.0	0.070
10	67.5	0.010	10	116.8	0.073
20	68.3	0.010	20	119.0	0.078
30	74.0	0.010	30	121.7	0.081
40	81.0	0.010	40	125.0	0.080
50	89.5	0.010	50	128.5	0.082
60	102.0	0.010	60	132.0	0.080
70	117.7	0.030	70	136.0	0.080
80	136.0	0.050	80	146.0	0.085
90	149.0*	0.070	90	153.0*	0.090
100	171.8**	0.096			

\* at 1000 °C

\*\* at 900 °C

表 6.  $MgCl_2 - NaCl - BaCl_2$  系融液の表面張力 ( $\delta$ ) と  
表面張力の温度係数 ( $K_\delta$ )

化学組成 (重量%)			$\sigma_{800^\circ}$ (erg/cm <sup>2</sup> )	$K_\delta$ (erg/cm <sup>2</sup> ·°C)
BaCl <sub>2</sub>	NaCl	MgCl <sub>2</sub>		
10	80	10	1105	0.068
	70	20	1045	0.062
	60	30	99.2	0.051
	50	40	95.0	0.040
	40	50	90.0	0.032
	30	60	85.9	0.026
	20	70	81.0	0.022
20	10	80	74.0	0.015
	70	10	1123	0.073
	60	20	105.7	0.066
	50	30	101.0	0.052
	40	40	96.7	0.036
	30	50	90.8	0.031
	20	60	85.0	0.025
30	10	70	78.5	0.020
	60	10	113.0	0.072
	50	20	107.0	0.060
	40	30	102.0	0.045
	30	40	97.2	0.036
	20	50	91.2	0.030
	10	60	84.5	0.023
40	50	10	114.2	0.068
	40	20	108.0	0.054
	30	30	102.0	0.043
	20	40	98.3	0.032
	10	50	91.5	0.022
	40	10	117.0	0.068
	30	20	111.1	0.052
50	20	30	104.5	0.033
	10	40	99.5	0.021
	30	10	122.0	0.068
	20	20	116.0	0.050
60	10	30	108.5	0.029
	20	10	125.8	0.070
	10	20	122.7	0.050
70	00	10	139.0	0.070

### 測定結果の考察

$MgCl_2 - BaCl_2$  系における分子容変化の模様は  $BaCl_2$  15~20 モル%のところに極小値を有する曲線によつて示される。(図 1 における等温線 1)

このような分子容変化は  $MgCl_2$  融液中に自己錯イオンが存在する結果によるものと考えることができる。<sup>13)</sup>

融液状態で  $MgCl_2$  中に  $Ba$  イオンが入つてくれれば、イオン結合の一部は強化され、その結果、分子容は減少することになる。

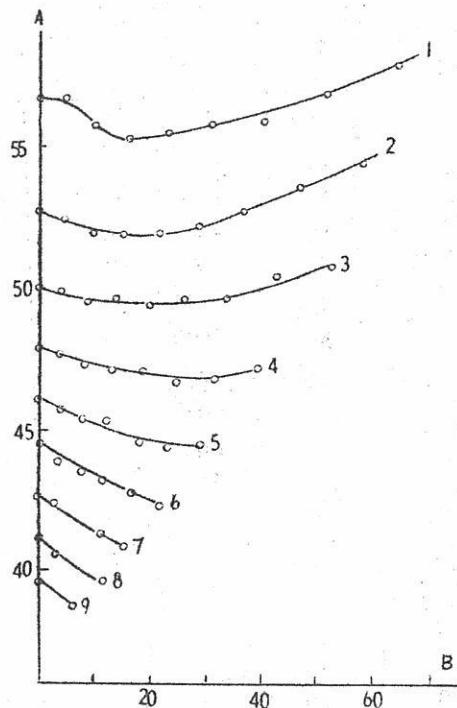


図 1  $MgCl_2 - NaCl - BaCl_2$  系融液における分子容の等粘度線 (750 °C)

A - 分子容 ( $cm^3$ ) , B -  $BaCl_2$  の含有量 (モル%)

$NaCl$  の含有量 (重量%) : 1 - 0 , 2 - 10 , 3 - 20 ,

4 - 30 , 5 - 40 , 6 - 50 ,

7 - 60 , 8 - 70 , 9 - 80 ,

$\text{BaCl}_2$  濃度がさらに大きくなれば結晶化に際して、 $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{BaCl}_2$  の組成の化合物を形成することによつて、融液の分子容は増加する。

三成分系融液の分子容は同じような変化を示している。(図1における等温線2-5)

著者らの結果から得られる解釈は三成分系融液の当量電導度(図2)や表面張力(図3)の変化の模様から確認される。

$\text{MgCl}_2 - \text{BaCl}_2$  系融液の当量電導度(図2における等温線1)は $\text{BaCl}_2$  20~30モル%のところに極小値をもつ曲線にしたがつて変化している。

またこの系の融液の表面張力の等温線には $\text{BaCl}_2$  10~15モル%のところにするとい屈曲部が存在する。

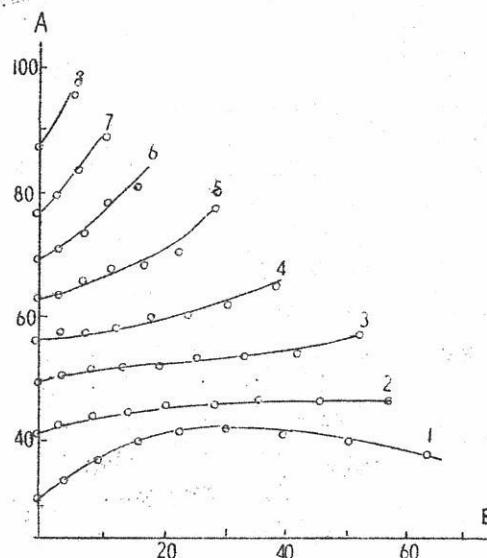


図2.  $\text{MgCl}_2 - \text{NaCl} - \text{BaCl}_2$  系融液における当量電導度の等粘度線( $750^{\circ}\text{C}$ )

A - 当量電導度  $\lambda$  ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2$ )

B -  $\text{BaCl}_2$  含有量(モル%)

$\text{NaCl}$  含有量(重量%) : 1-0, 2-10, 3-20, 4-30

5-40, 6-50, 7-60, 8-70

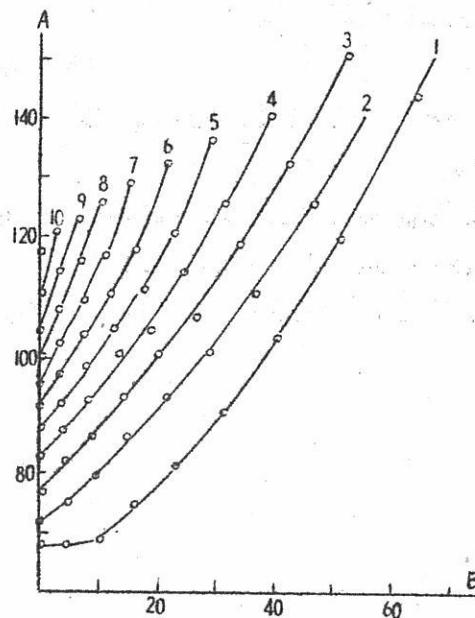


図3.  $\text{MgCl}_2 - \text{NaCl} - \text{BaCl}_2$  系融液における表面張力の等

粘度線 ( $750^\circ\text{C}$ )

A - 表面張力  $\delta$  (erg/cm<sup>2</sup>)

B -  $\text{BaCl}_2$  含有量 (モル%)

$\text{NaCl}$  含有量 (重量%) : 1-0, 2-10, 3-20, 4-30,  
5-40, 6-50, 7-60, 8-70,  
9-80, 10-90.

$\text{MgCl}_2 - \text{BaCl}_2$  系融液について、当量電導度の等温線上にみられる極大値および表面張力の等温線上にみられる屈曲部はともに  $\text{MgCl}_2$  からなる自己錯イオンのはう壊によるものであると考えられる。さらに、錯イオンのはう壊によつて  $\text{MgCl}_2$  の解離が増大し、したがつて電気伝導度と表面張力もまた増大するという結果を示すにいたる。

### 結論

- 1)  $\text{MgCl}_2 - \text{NaCl} - \text{BaCl}_2$  系では、比重、電気伝導度および表面張力広範囲にわたつて変化するが、このため 実用を目的として、操業上の要請に応じて適当

な融液を選ぶことができる。

2) 融液の比重および表面張力の増大に対しては  $\text{BaCl}_2$  が、そして電気伝導度に対して

は  $\text{NaCl}$  がもつとも大きい影響を及ぼす。

3)  $\text{MgCl}_2 - \text{NaCl} - \text{BaCl}_2$  系融液の分子容、当量電導度および表面張力の変化は

この系の成分間における相互作用の存在によって説明される。そして既報の文献中に

みられるような  $\text{MgCl}_2$  融液中に錯イオンが存在するということについての説明を確

認した。

### 引用文献

- [1] Х. Л. Стрелец, Н. В. Бондаренко, Тр. ВАМИ, 44, 261—304 (1960). — [2] И. П. Верещегина, Н. П. Лужная, ИСФХА, XXV, 188 (1951). — [3] В. П. Машовец, З. Ф. Лундина, Тр. НИИСАлюминия, 10, 5 (1935). — [4] А. А. Щербаков, Б. Ф. Марков, ЖФХ, XIII, 5, 621 (1939). — [5] Техническая энциклопедия. Справочник физико-химических величин, VI, 183 (1931). — [6] Х. Л. Стрелец, О. Г. Десятников, Тр. ВАМИ, 39, 401 (1957). — [7] K. Arndt, Geiger, Z. Elektroch., 14, 665 (1908). — [8] J. Peake, M. Bothwell, J. Am. Chem. Soc., 76, 10, 2653. — [9] Х. Л. Стрелец, О. Г. Десятников, Тр. ВАМИ, 39, 413 (1957). — [10] В. А. Коениашвили и В. П. Барзаковский, ЖПХ, XXX, 12, 1755 (1957). — [11] К. П. Батшев, Металлург, 7, 100 (1935). — [12] О. Г. Десятников, Тр. ВАМИ, 39, 439 (1957). — [13] Б. Ф. Марков, Ю. К. Делимарский, И. Д. Панико, ЖФХ, XXIX, 1, 51 (1955).

Поступило в Редакцию  
9 мая 1961 г.

## 原研の新しい展望 その6

### ナトリウム技術の開発\*

原子炉材料研究室 古川和男

高速増殖炉は、減速材が不要であるから小型になり、また、燃料倍増時間を短縮するためにも、水系の炉にくらべて高い比熱出力をもつており、炉心体積1立当たり0.4-1MW、燃料表面の1平方インチ当たり2-4KWにもなる。つまり、水系炉の5-10倍の比熱出力である。これを処理するのには減速能の小さな高性能の冷却材を必要とする。それに液体金属が最適である。液体金属は蒸気圧が低く、容易に高温高熱効率を期待できる。また、常圧系であるのも有利である。液体金属としては、現在、ナトリウム、ナトリウム・カリウム合金およびリチウムがすぐれたものとしてあげられるが、その中でもナトリウム(融点98°C、沸点883°C)が現在のところ最適かつじゅうぶんなものと考えられている。高速増殖炉開発の成否は、ナトリウム技術開発の如何にかかっているといつても過言ではない。今日は、ナトリウム技術小委員会幹事の古川和男氏に、ナトリウムの特性と、ナトリウム技術開発の現況についてうかがうこととした。

(文責 編集子)

#### 冷却材としてすぐれたナトリウム

ナトリウムが最適である理由としては、次のことがあげられる。

まず、構造材および燃料材とのコムパチビリティが非常によいことである。

- ① オーステイナイト系のステンレス、クロモリ鋼などの最も実用的かつ安価な構造材が使える。
- ② ウラン、プルトニウムやその酸化物、炭化物(不安定な炭素分は溶出する)、窒化物のすべてに耐え得る。
- ③ 650°C以上の高温を考えるなら、ニッケル、コバルトチタン、ジルコン、ニオブ、タンタル、モリブデン、タングステン、ペリリウムなどの耐熱材料が使える。

\* 「原研新聞」 昭和38年10月1日(火曜日)2頁

このように、高速炉用材料として考えられるほとんどすべてのものとナトリウムはコンパチブルであり、このような物質は他に例がない。

もちろんいろいろな条件はある。例えばナトリウム中の酸素濃度が高いと腐食現象が非常に促進され、また低温部にその溶出部やナトリウム酸化物が折出し閉塞を起こさせる。

したがつてナトリウム中の酸素濃度は 20 ppm 以下にするようじゅうぶん管理をしなければならない。

以上の説明から、ナトリウム冷却高速炉は、化学的にきわめて安定な常圧の系であるということが了解していただけるであろう。

さらにナトリウムのすぐれた性質についてのべると、これは今米国で研究中のテーマであるが—ナトリウムに接触したフィツション・プロダクトはレアガス以外は予期以上に捕獲され、ナトリウムが燃焼しても、その煙の中のフィツション・プロダクトは無視できるていどとのことである。高速増殖炉では、安全性が特に重視されることを考えるとき、ナトリウムのこのようなすぐれた性質を発見し応用していくことは、今後の高速増殖炉開発を容易にするのに大いに役立つものであり、ナトリウムをますます魅力ある存在にしている。

#### ナトリウムの弱点と危険性

しかし、今のところ、発電方式はステイームタービンにたよつてるので水と熱交換をしなければならない。この点が問題となつてゐる。ご承知のように、ナトリウムと水ははげしい化学反応をおこす。したがつて、ナトリウムが水および空気に接触しないですむような型にすればよいわけであるが発電実用炉としては、10年ていどの年月で解消されるとは考えられない。しかし、将来はメタルペーパーで直接タービンを回すことも考えられる。これについては例の SNAP 計画の一環として開発がすすめられている。これは、第1次系が液体リチウム、第2次系ナトリウムのペーパーでドライブする方式で、現在効率は 10 パーセントていどで、宇宙ロケット補助電源として水素化ジルコニウム減速の高比出力熱中性子炉と結合して試運転が行なわれつつある。さらに効率のあがるもののが考えられ小型で高性能のものが開発される可能性があろう。そのほか、熱イオン発電方式とか、メタルペーパーをタービンにかけないで、電磁的な性質を利用してメタルペーパーマグネットハイドロダイナミックメソドを開発することも考えられる。

いま一つのナトリウムの弱点はナトリウムの誘導放射能が強いことである。転換されたナトリウム<sup>24</sup> は、2.8 ミリオンボルトのガンマ線を出し、半減期は 15 時間となつて

いる。また1.4ミリオン最大のペーター線も出す。したがつてナトリウム系には、炉停止後1週間ぐらいは近寄れない。また、その強力な放射性ナトリウムがスティームデエネレーターの中を通ると水が分解されて腐食を促進する。したがつて中間ナトリウム系が必要となつてくる。つまり2ループ系が必要となるわけである。

なお、この中間系の存在は、もつと積極的に炉の安全性を高めるのに必須と考えられている。すなわち水とナトリウムが反応して衝撃波が一気に炉心に及ぶのを防ぎまた、水分が漏入して炉反応度が上昇するのを防ぐ役割があるからである。

ところでナトリウムの危険性については、よくご存知の、小量のナトリウムと水との激烈な反応から類推して過大に考えてはいけない。大量のナトリウム溜(プール)の表面が空気につさらされているとき、発火点は静止表面では300°C以上、攪拌されても200°C以上である。水分や水素ガスがまったくふくまれていない場合は500°Cでも検知しうるほどの反応を示さない。また空気中の酸素量が4%以下になるなら、530°Cまで急激な反応は起ららないといわれている。

水と反応する場合には、生成する水素と酸素との爆発的反応が重大であるが、肝心の空気(酸素)がなければ起りえないことである。事実、ふん囲気中の酸素を5%以下にすると爆発的反応とはならなくなる。また、空気中で燃えている高温ナトリウムに小量づつ水をたらしても反応は円滑で、焰の輝きは増すが爆発は起きない。

さらに、ナトリウムに水が混入して生じた水素1 ppmを、数秒内に検出する技術が最近開発されたことも安全性を高めるのに大きな役割をしつつある。

#### 世界の情勢

液体ナトリウム冷却系技術の開発は、1947-8年ごろから、米国で高速炉(ANL, LASL)潜水艦用原子炉Seawolf(G·E)ついでNa-黒鉛炉(NAA-Al)に関連して開発されたものであつて、したがつて15年という歴史の浅いものであるが、すでに世界では米、英、ソ連の数箇のナトリウム冷却炉が稼動している。とくに、ここ2,3年間のナトリウム技術の進歩はめざましい。その中心をなすのは、米国AECで1958年から始められたSodium Component Development Programで、これは「炉からの1200°F(650°C)のナトリウムを使用して、タービンに1050°F(566°C)2200psi(150気圧)の蒸気を供給できるComponentを1963年度までに完成すべくたてられた計画」であり、ほぼその目的を達成しつつあるが、より完全なものにするため今年度も続けられる予定である。火力発電でもナトリウムループを

中間に置いた方が効率がよく、かつ、Capital Costも少なくてすむといわれている。

このようにナトリウム技術の歴史は浅いが原子力関係だけでなく、さらに広汎に一般の工業技術にまで応用されようとしている。〔註　米国の1963年度ナトリウム冷却原子炉開発費は約70億円で1964年度は約3割増の予定である〕

#### 原研の進むべき道

しかし、水冷却系技術が、ワットの蒸気機関発明以来すでに200年になるが、現在でも改良のために、歴史わずかに15年のナトリウム技術よりおそらく数十倍の努力が注がれていることを考えるとき、（ナトリウムには上述のように独自のすばらしい長所があり、また不幸にして水には独自の困難性があるが）ナトリウム技術の進歩、発展の余地は測り知れないであろう。さらに、投資額当たりの進歩度は現在、最も大きい時期にもあると思われるこの技術の摂取・消化には慎重かつ積極的な方策が取られなければなるまい。結論的にいうと、もう何から何まで研究し段階的にスケールアップしてみないと信頼できないほど不安定な技術ではない。しかしでき上がつたものとして、そつくり買い取つたのでは時代遅れの古物買ひになり、しかも次に伸びる足台となるには苦勞し勉強しておく機会が与えられない。したがつて、適當な規模の実験を遂行し、かなめとなる技術的問題点を追試または再検討の形で把握し、自主的な構想・判断の下で国内業者の協力を得て基本設計を行ない、国内で時間的、経済的に及ばない面は、一部の機器、部品を輸入する形で外国技術導入を考えたらよいと思う。

この方向が、折角の努力と経費とを最も効果的に実験炉の建設・運転・使用とそれに続く独創的発電原型炉へ反映せしめる道であると考える。この方針で、われわれの「高速増殖炉研究開発計画」案は立てられており、（原研新聞99号参照）詳細はそれにゆずるが、現状および当面の計画を説明しよう。

#### 原研を中心とした

##### ナトリウム技術開発の現況

わが国におけるナトリウム技術の開発は、昭和31年ごろから日立製作所と昭和電工で実施されていた。これは、米、英、ソ連を除くとかなり早い方であつた。日立では國の助成金により河原誠二氏（現 原研技術研究室長）が中心となつて数年にわたる努力の結果、一応、取扱技術と100KW級の回路技術が開発された。また昭電では、原子炉用高純度ナトリウムの製造研究が同じく國の助成金で行なわれ、数10kg級の設備

が作られ、高純度ナトリウムが原研や日立に供給されているが、後述のわれわれの試験結果でも、極めて優秀なものであることが実証されており、大型化して実験炉用ナトリウム（数10トン）を供給することも可能と考えられる。

原研でも昭和31年ごろ研究計画が立てられたが実施にいたらず、その後昭和34年度に金属研究室から「高速度動的腐食試験装置」を発注（受注先は日立製作所）し、昭和36年初頭に完成したが、それを日立製作所日立研究所液体金属実験室内に設置して日立と共同研究を行ないつつ現在にいたつている。（今年度6月の組織改正に伴ない、この関係の業務は原子炉材料研究室が行なうことになった。）

この装置は、最高  $10 \text{ m/sec}$   $600^{\circ}\text{C}$  の試験ができ、最初は、NaK により実験を行なつていたが昨年6月から改造してナトリウムにより連続時間720時間の実験をつづけている。試験材料は18.8系のステンレスおよびクロモリ鋼で、その腐食、エロージョン、質量移行の試験等に成果をおさめつつある。現在の装置では酸素濃度管理が不充分なので、今後酸素の濃度が  $10 \text{ ppm}$  前後に押さえられる技術開発に主力が注がれるであろう。そのため今年4月に予備金によりナトリウム精製試験装置への改造を進めてきているが、来年早々には完成し、これを用いての実験が開始されよう。なお、その一端を担うものとして酸素、炭素の分析法の開発を委託研究に出す計画を立て、契約手続も終わり近々に作業が開始されることになつていている。契約先は昭和電工で、同社は製造法の開発の一環としてナトリウム分析法の開発を行なつた経験がある。その基盤を利用して技術をより高度化し、われわれの目的にそういうものを開発してくれることを期待している。さらに、ループの最も基本的な問題であるバルブについては日立製作所に研究を委託し、特に凝固軸封型の試作試験の手配をしてもらつていて。

USAECは、一昨年あたりからナトリウム技術を公開する方針に変わつたので、そのリポートから相当の技術摂取が可能である。それを中心とする文献一覧表を作り、利用しやすい形にしてあるので大いに活用されることを期待している。

前述のとおり実験は、現在でも日立製作所・日立研究所内で行なわれているが、これは早急に改めなければならないと考えられる。そのために来年末ごろまでには、原研内に実験室・処理室および貯蔵室が作られよう。そして今年度までの開発成果を集約し、準実用規模の技術開発の足がかりになるものとして、3インチ配管の小型等温回路の設置を予定している。これは次にのべる1MWループの予備試験のために用いられるとともににつづいてそれ自身ポンプ試験や流量計検定設備となり、また多量の精製ナトリウムを保持してい

るので、それを将来小容量の材料確性試験ループやバルブ試験ループ等に供給するマザーループとしようとも考えている。

#### 高速増殖炉への適用

現在計画中の高速増殖炉の冷却系は、中間熱交換器をもつた2ループ系を予定しているが、この基本となるのは1MWナトリウムループと考えている。それの初步的なデザイン・スタディを日立製作所の協力で行なった。今後もそれを続行し、製作に着手するのは昭和40年を予定している。この開発には約2億円かかるものと推定される。なお、装置部品の一部はあるていど外国に依存することも考えられるので、外国調査を委託することになった。委託先はアメリカのA・I社で、間もなく契約手続が終わることになっている。

この1MWループは、Na-Na またはNa-NaKの2ループ系で、3インチ配管ではあるが、定性的には実験炉と同じ条件下で運転される。これで、準実用規模の2ループ系の設計、建設上および運転制御上の諸問題を経験し、総合化されたナトリウム技術開発の足がかりとするのが目的である。必然的に、精製法、予熱法、漏洩検出法、各種小型部品、計測器類の開発等の、それまでいろいろなかたちで検討されて来たものの総括ができるさらに改良の場となろう。これらは事実上サイズによらないので、そのまま実験炉に持ち込むものが多いであろう。

放射性ナトリウム取扱技術や、一次系機器遠隔操作の問題もあるが、要は、ポンプ、流量計、バルブ、中間熱交換器等の大型機器で実際の開発は業界の尽力を期待するほかはないが、設計方針を明示する能力を原研が確立できるかどうかは将来のためきわめて重要なと考える。これに対しても、1MWループは大きな貢献をするであろう。

(図は、1MWナトリウムループ配管系フローシート)

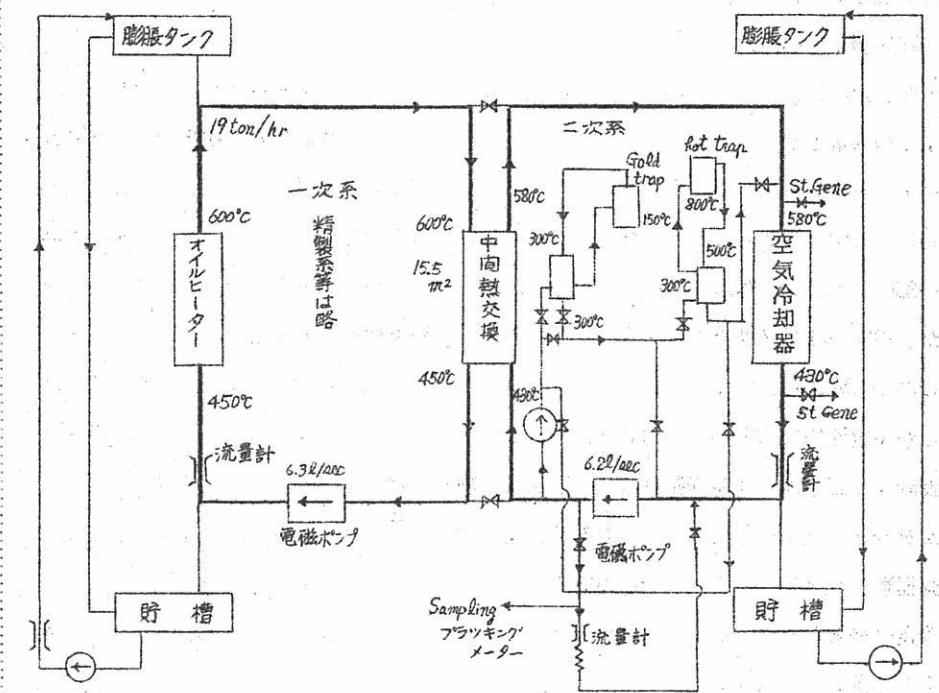
#### 〔後記〕

“原研新聞”昭和38年10月1日号に本文が掲載されておりましたので、本誌に転載の方問合せましたところ“本文が余りにも一般向きすぎるのでニュース的な取扱としてなら結構”との御返事を頂きましたので、ここに掲載致しました。

以上の点御了承お願致します。

尚、このテーマに関し加筆の上詳細を御投稿して頂く機会の近からんことを望みつつ後記と致します。

〔塩川記〕



## 溶融塩委員会記



高  
純  
度  
,

## 酸化マグネシウム (Calcined Magnesia)

主な用途

1. 医薬用

2. 工業用

ゴム用  
工業用  
絶縁用  
その他

協和化学工業株式会社

東京都中央区日本橋兜町2ノ55(第三共同ビル)電話(866)8037~8  
大阪市北区鶴之上町38藤ビル電話(361)9736(341)8451  
工場 高松・星島・坂出

## 白金・金・銀 その他貴金属一般

塊・板・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

## 溶融塩委員会記

第23回溶融塩委員会は、昭和38年8月28日(水)大阪にて行なわれた。委員会の内容の詳細はつぎのごとくであつた。

8月28日(水)

於：横河電機製作所大阪支店会議室

開会の辞 石野委員長

研究発表討論会

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

溶融塩電解に依る $\text{UO}_2$  の製造(第2報)

(株) 三菱金属鉱業(研) 浜辺直彦

特別講演

欧米帰朝談

阪大工 佐野忠雄

昼 食

研究発表討論会

ゼノタイムの分解条件について

阪大工 石野俊夫。塙川二朗 足立吟也

溶融塩化物溶媒中での $E-\text{PO}^{=}$ 図とその $\text{UO}_2$  電解への応用

東大工 増子昇 岡田雅年 久松敬弘

事務報告

1) 石野委員長より新事務員 東尾容子 の紹介。

山田祐子は家庭の事情により退職。

2) 塙川委員よりつぎの事項について報告があつた。

i) 「溶融塩物性表」収支中間報告

ii) 第24回溶融塩委員会を徳山地区で開催。

その予定案

研究発表討論会

ガラス化反応過程における固相反応について一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

溶融塩電気化学の基礎的研究

横国大工 高橋 正雄

懇親会 於: レストランパレス

今回の委員会は暑さの折柄、工場見学を中止し、1日の日程にて行なわれた。終始熱心な討論があり有意義な1日を過した。特別講演は最近原子力関係について欧米を視察されて来られた佐野教授の帰朝談で欧米の原子力関係の研究の状況を中心に特徴のある2,3の研究についての紹介もあり興味深いものであった。また高橋委員の特別講演は、今春電気化学協会の“棚橋論文賞”受賞の記念講演であり豊富な内容で益する所多かつた。

最後に委員会開催に当り、会場の貸与、その他に種々御高配下さつた横河電機製作所大阪支店の好意に謝意を表します。

第23回委員会出席者名簿

氏名	所属	氏名	所属
石野俊夫	阪大工	稻並富士幸	三徳金屬
友成忠雄	横国大工	安藤瀬恪	興社
吉沢四郎	京大大工	二哲	陽工
有森毅	京工織維	雄明	太化
増子昇 (久松委員代理)	東大大工	方昌	近代化
佐野忠雄	阪大大工	門田	住友
三宅正宣	阪大大工	大平	"
森山徐一郎	京大大工	横磯	"
田村英雄	阪大大工	田野	曹製
桐原朝夫	名大大工	大橋	阪達
山手有	京大大工	井	日本金
塩川二朗	阪大大工	竹山	碍子
幸塚善作	京大大工	大平	入帝
松村嘉高 (西原委員代理)	京大大工	米	松下電
高橋正雄	横国立大工	涉	中研
林禎一	名工試工	次	"
倉知三夫代理	京大工	宏	"
上野力	大阪工		
松本昭	阪大工		
宇梶六夫	大阪金属		
加藤薰	"		
荻野寂	荻野化学		
浜辺直彦	三菱金属		
武繩主一	日本カーボン		

## 事務局ニュース

昭和38年8月28日 第23回溶融塩委員会開催(於:大阪)

9月20日 電気化学協会編集委員会に塩川委員出席、竹盛編集幹事と溶融塩特集号について打合せ

9月28日 溶融塩特集号準備委員会開催、特集号原稿の投稿状況の報告及び報文掲載順序、審査などについて協議、また溶融塩委員会活動報告を塩川委員が執筆することに決定、その内容について打合せ。

出席者 功刀、田村、渡辺、端野、幸塚、塩川各委員  
於: 京大工

10月 1日 第24回溶融塩委員会プログラムを発送

10月 5日 化学同人にて“溶融塩物性表”出版費決算

10月16日 松野庶務理事、武井主事来学、石野委員長、塩川委員と会談。専門委員会細則起案、会員増加、製品紹介欄の件について意見の交換。

10月23日 電気化学協会にて竹盛編集幹事と溶融塩特集号について打合せ。

---

## 第6巻 溶融塩 第4号

昭和38年11月20日 印刷

昭和38年11月25日 発行

編集兼  
発行者  
大阪市都島区東野田町九丁目  
大阪大学工学部応用化学教室内  
電気化学協会 溶融塩委員会  
塩川二朗

京都市左京区端通今出川下ル

印刷所  
北斗プリント社  
京都 (77) 0231

発行所  
大阪市都島区東野田町九丁目  
大阪大学工学部応用化学教室内  
電気化学協会 溶融塩委員会  
大阪 (351) 6351~7

通称・京都製本

欧文雑誌・和文雑誌  
学術雑誌・合本製本  
書籍補修・美術製本

# 京都特殊製本工業所

京都市左京区田中樋ノ口町57 電話 ⑦ 3582

(市バス・北白川仕伏町行樋ノ口町停前)

(京都大学理学部物理学教室北隣)

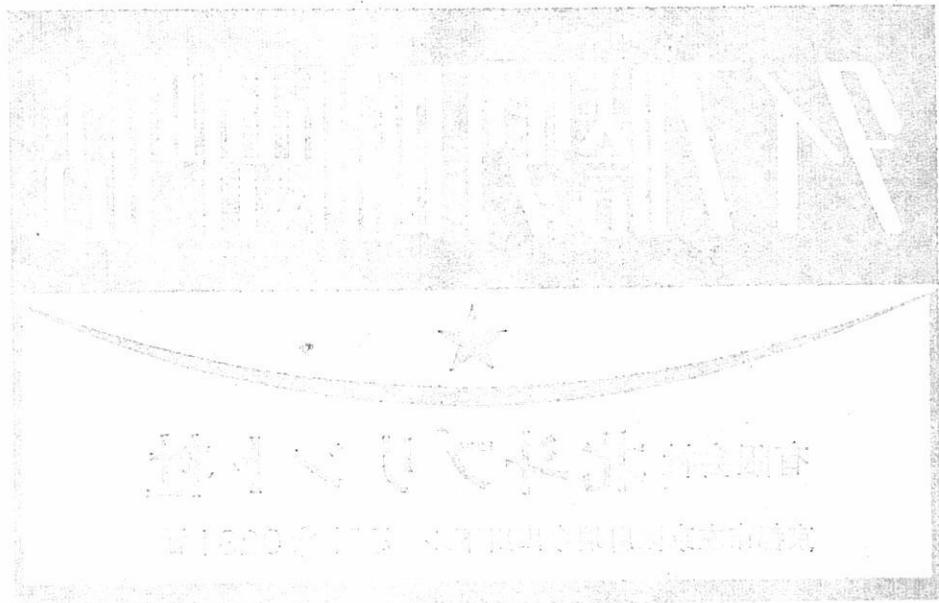
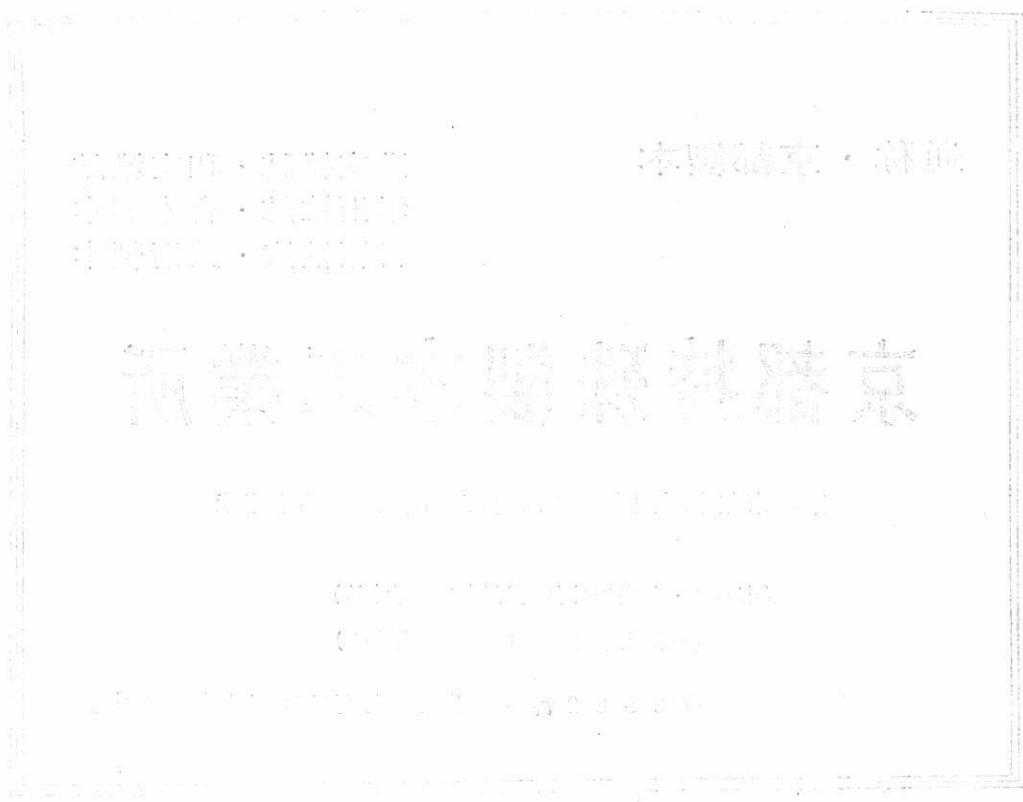
⑦ 3582番へお電話いただければ直ぐ参ります。

行勝印刷専門店



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





各種自動制御盤・設計製作



## 千野・計装用温度計

電子管式自動平衡温度計  
熱電・抵抗・光・輻射温度計  
オートメーション機器



## 上島・材料試験機

ゴム・プラスチックス・塗料試験機  
ショッパ式抗張力試験機  
U-F式ロータメータ



## 日立理化学機器

日立分光光電光度計  
日立ガスクロマトグラフ  
日立～堀場pHメータ

株式会社

# 北濱製作所

**KITAHAMA WORKS, LTD.**

代表取締役 青井捨三

本社／大阪市東区北浜3丁目30 TEL (23) 1097・4701  
分室／大阪市東区船越町2丁目39 TEL (94) 0034・3516  
新居浜出張所／新居浜市敷島通6丁目 TEL 3980  
岩国出張所／岩国市麻里布中通57 TEL (2) 0831



## 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 ( $5\sim100,000\Omega$ ) コットレル吸? 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 雾 囲 気 炉 保 護 ガ 斯 発 生 炉	発熱体エレマ、熱効率高 温度調節簡単 ( $500\sim1500^{\circ}\text{C}$ )  発熱体ニクロム 低温用各種炉 ( $\sim1000^{\circ}\text{C}$ )  単体並びに変性ガスによる各種炉 光輝焼入、焼鉈、滲炭、窒化及び 蝋付用 調整霧囲気各種発生装置



# 東海高熱工業株式会社

本 社 東京都千代田区神田旭町2 (電251-5131(代))

営業所 大阪市東区南本町2の18 (明治屋ビル) 大阪営業所 (電26.2465-7513)  
(名古屋) (福岡) (広島) (東北) (仙台)

工 場 京都市南区唐橋経田町40 京都工場 (電5-5362, 9922)  
(名古屋)