

溶融塩

1964. 2 Vol. 7, No. 1

溶融塩委員会



の SSA 磁器



SSA アルミナ磁器

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



SSA-H 高温に於ける耐熱性と化学的抵抗性が大である。

SSA-G 機械的強度と耐磨耗性に優れている。

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

特性と用途

	SSA-H	SSA-G	SSA-S
化学成分 %	$\text{Al}_2\text{O}_3 > 95$ $\text{SiO}_2 < 5.0$	$\text{Al}_2\text{O}_3 > 93$ $\text{SiO}_2 < 7.0$	$\text{Al}_2\text{O}_3 > 99.5$ $\text{SiO}_2 < 0.3$
比 重	3.8	3.6	3.9
吸 水 率 %	0-0.02	0-0.02	0-0.02
耐 火 度 °C	1920	—	2000
機 械 的 強 度 kg/cm^2	7000	7000	—
熱膨脹係数 (20-1000°C)	7.8×10^{-6}	—	8.1×10^{-6}
硬 度	—	モース9	—
用 途	金属熔解・冶金研究用坩埚 アルカリ熔融用坩埚 硝子研究用坩埚 パイロメーター用保護管・絶縁管・燃焼管・ポート・その他	乳鉢・ポットミル及ボール・人絹用糸道 サンドブラスト用ノズル・その他	冶金研究用坩埚・ポート アルカリ熔融用坩埚
摘 要	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。

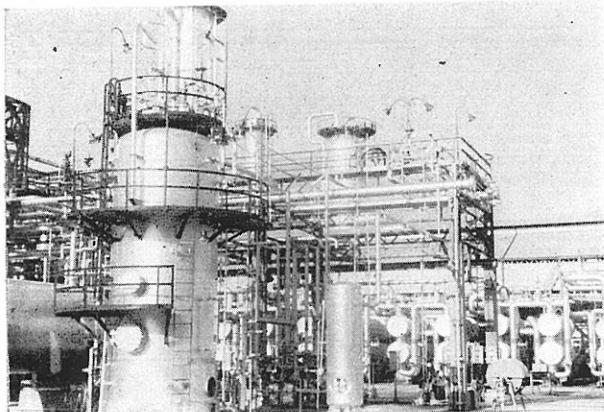
日本化学陶業株式会社

大阪市東区北浜3丁目3 Tel 大阪 (23) 1414

第24回 溶融塩委員会（昭和38年11月）



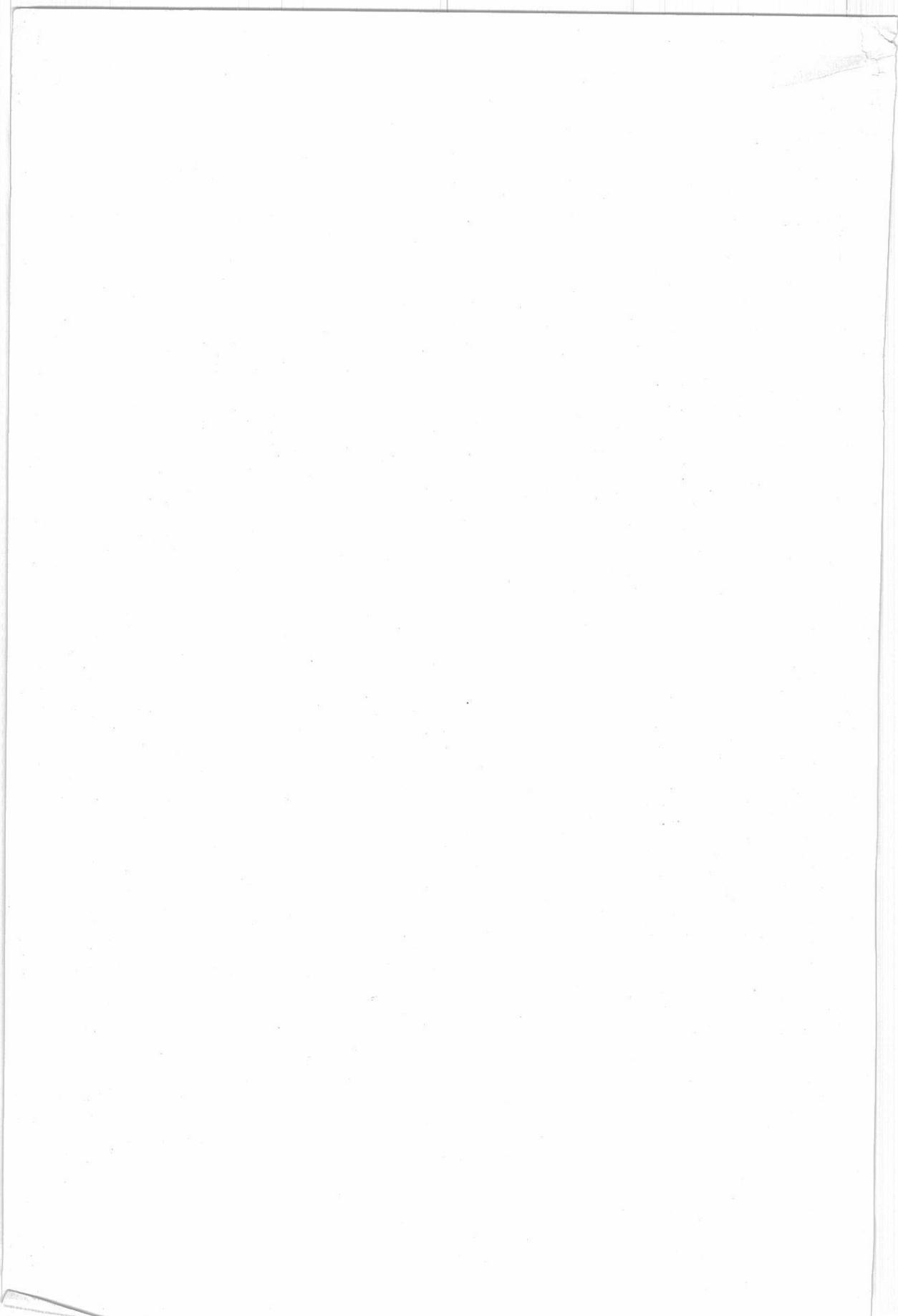
(於 徳山曹達健康保険会館)



出光興産徳山精油所



(会場風景)



目 次

○ Chemical Abstract 1963年 Vol.58 , No.11~13 , 1963年 Vol.59 , No.1~5までの抄録	1
○ 研究報告	119
○ 文献紹介	195
○ 溶融塩委員会記	265



高
純
度
・

酸化マグネシウム

(Calcined Magnesia)

1. 医薬用
2. 工業用

ゴム用
窯業用
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
大阪市北区梅之上町38藤ビル電話(361)9736(341)8451
工場 高松・屋島・坂出

白金・金・銀 その他貴金属一般

塊・鉢・線・管・理化学用器具・各種電気接点

理化学用器具 製作加工迅速

株式会社
山崎商店

京都市中京区柳馬場蛸薬師下ル

TEL 京都 22 168-6260

第25回 溶融塩委員会プログラム

〔期日〕 昭和39年2月14日(金), 15日(土)

〔会場〕 大阪大学工学部大会議室 (Tel. 351-6351)

2月14日(金) 午前 実行抄録合同委員会
午後 研究発表,懇親会

2月15日(土) 午前 研究発表
午後 工場見学

〔申込〆切日〕 昭和39年2月5日

〔参加費〕 業界 1,500円 学界 800円

2月14日(金) 於:阪大工 大会議室

実行,抄録合同委員会
午前10時~12時 於:阪大工 中会議室

総会
13:00~13:10 於:阪大工 大会議室

研究発表報告討論会
13:10~13:40 U-C-N三元系に関する研究
阪大工 佐野忠雄 ○桂正弘
13:50~14:20 塩酸塩ガラスの示差熱分析
京大工 功刀雅長 ○山手有
島津製作所 山本明
14:40~15:10 溶融塩電解による UO_2 の製造(第3報)
三菱金属鉱研究所 浜辺直彦
15:20~15:50 高温型水素-塩素燃料電池に関する研究
京大工 吉沢四郎 竹原善一郎
勝矢寛雄

特別講演

16:00~17:00 交渉中

懇親会

17:40~19:00 於 レストラン「パルナス」
大阪市北区綿屋町20
(TEL 341-0068)

2月15日(土)

於：阪大工 大会議室

研究報告討論会

10:00~10:30 Li₂O を含むガラスのP₂O₅添加による微結晶化について

大工試 長岡欣之介

文献紹介

10:40~11:50 酸化鉄を含んだ溶融スラグの物理化学的性質について

阪大工 萩野勝己 足立 彰

工場見学

12:40 バスにて出発

13:40~16:00 (株)本嘉納商店「菊正宗」見学
神戸市東灘区御影町字浜東

(TEL 神戸 85-5176)

日本酒について 講演

工場見学

きき酒、試飲

16:00 工場出発

17:00 大阪駅 西口解散

〔送金方法〕 三和銀行 綱島支店 普通預金帖 №1172

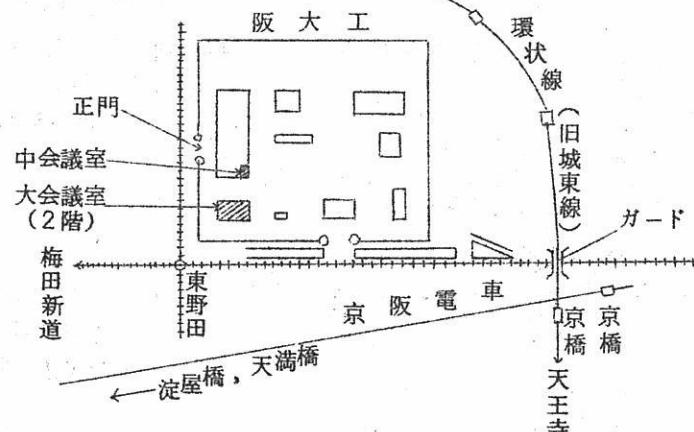
溶融塩委員会 塩川二朗

(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)

国鉄大阪駅

神戸 ← → 京都



Chemical Abstract 1963年 Vol.58

NO.11~13, 1963年 Vol.59 NO.1~5

までの抄録

抄 錄 目 次

1. 理論, 物性, 測定法	3
2. アルミニウム	36
3. アルカリ, アルカリ土類	42
4. Be, Ti, Zr, Hf	50
5. B, Si, Nb, Ta, V, In	59
6. RE, Th, U	71
7. ハロゲン	91
8. 耐火物, 硝子, Slag	97
9. その他	110

A : 研究抄録

B : 特許抄録

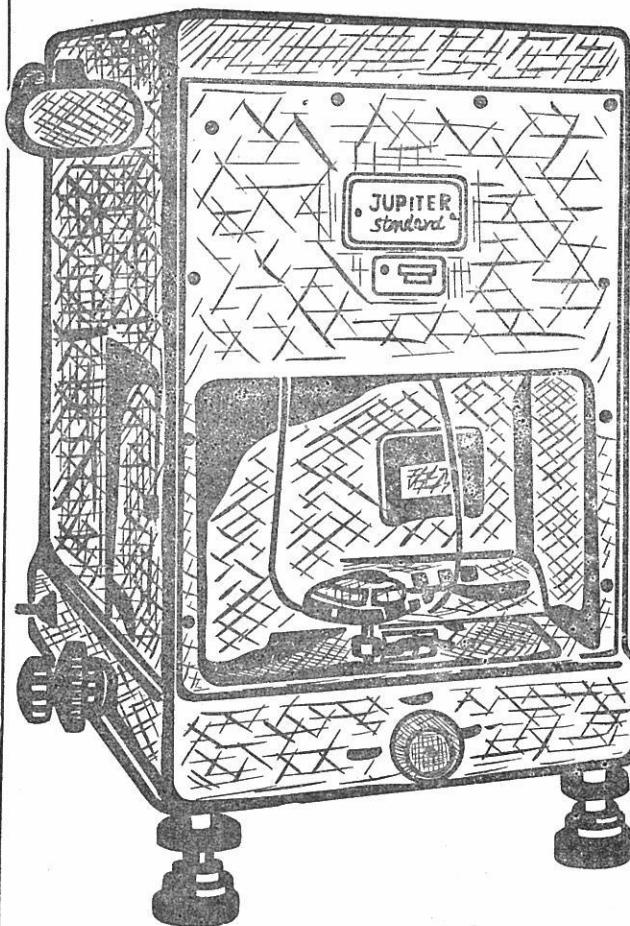
[注]

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

—其の他営業品目—

自動化学天秤ジュピターオートマット・天秤型高温粘度計

投影化学天秤D P-1型・微量天秤U D P-2 R型

株式会社 **長計量器製作所**

京都市上京区西洞院通上長者町下ル

電話 (44) 4463 (45) 4401

1. 理論，物性，測定法

A

PbS, In₂S₃ の蒸気圧 (C.A. 10745 h)

P.A. Isakova, 他2名; Zhur. Neorgan. Khim. 8 No. 1, 18~23
(1963)

In₂S₃ の蒸気圧 P が (920~1360) ±3° で測定され, その処置が PbS について試みられた。えられた結果は, $\log P_{\text{PbS}} = -(11,2425/T) + 10.08$
 $\log P_{\text{In}_2\text{S}_3} = -(12,9625/T) + 10.12$ 。昇華の自由エネルギー ΔZ_T は
 $\Delta Z_T = 59,300 + 33.12 T$ 昇華の熱, エントロピーは, T とは無関係であるとすると, $\Delta H_T^\circ = 59.3 \text{ Kcal/mol}$, $\Delta S_T^\circ = 33.12 \text{ cal/mol} \cdot {}^\circ\text{C}$

23,000 kg/cm² までの圧力における Te の溶融曲線 (C.A. 10746 g)

N.A. Tikhomirova 他1名; Zh. Eksperim. i Teor. Fiz. 43,
2321 (1962)

Te の溶融曲線は 10,800 kg/cm², 482°C で最高を示した。この条件の下では溶融は金属状態へ液体 Te が変態するため体積の減少がおこる。

高温における溶融塩の超音波の研究 (C.A. 10751 g)

M. Blan C; Compt. Rend., 255, 3131~2 (1962)

超音波の速度が測定された, 断熱圧縮性は LiF については 890~1040° で 6 つの温度で, NaF については 1025~1160°C で 5 つの温度で測定された。
音速中の減少や, 断熱圧縮性における直線的増加が溶融塩の温度の増加について測定された。種々な結果との比較で, 圧縮性における増加は Li から K 塩に変わると観察された。塩の圧縮性, そのイオンの大きさと液体の構造の間に関係がある。

溶融炭酸塩中の pO^{--} の測定 (C.A. 10779 h)

J.Dubois 他1名; Compt.Rend. 256 1762~5 (1963)

$Li_2CO_3-Na_2CO_3-K_2CO_3$ (モル比 4:3:3) の共晶混合物について 550 °Cで CO_3^{--} の挙動が研究された。 CO_3^{--} は $CO_3^{--} \rightleftharpoons CO_2 + O^{--}$ にては 塩基として, $aCO_3^{--} + O^{--} \rightleftharpoons [aCO_3^{--} O^{--}]$ 反応では酸として働く, 酸性物 質では $pO^{--} = \log P_{CO_2} + \text{const}$, こゝに CO_2 分圧は 0.02 から 1.0 atm に変る, O^{--} が $LiOH$ の添加で塩基性の浴に入れられると, $PO^{--} = -\log (C/2)$, でこの C は $LiOH$ の全モル数である。 PO^{--} は溶融炭酸塩を用いた 燃料電池においておる反応について必要である。

溶融塩中の like-charged イオンの比易動度 (C.A. 10792 a)

R.W.Laity 他1名; J.Phys.Chem. 67, 723~4 (1963)

等温の電気伝導度については溶融塩混合体の当量伝導度は一般に純粋塩融体の値の 加成性から負に偏する。 Hittorf 方式の測定についてのデータや, 移動を伴なわ ない濃淡電池の e.m.f の測定から, イオンの易動度が評価される。 比易動度は混合 物の組成に無関係で $100 (\mu_{13} - \mu_{23}) / \mu_{23}$ で示される。

$LiCl-KCl$, $LiNO_3-KNO_3$, $AgNO_3-NaNO_3$, $AgNO_3-AgCl$ について Hittorf 法で, $AgCl-KCl$, $AgBr-KBr$, $AgBr-NaBa$, $AgBr-LiBr$, $AgBr-PbBr_2$, $PbCl_2-KCl$, $AgCl-NaCl$, $NaCl-KCl$ は e.m.f. 法によつて, like-Charge θ イオンのイオン 易動度はどの濃度でも一定であつた。 $PbCl_2-LiCl$ については, 界面移動法では, この方法の値と一致しなかつた。

高 Zn^{+} アンチモナイトの熱力学的性質 (C.A. 10793 a)

V.N.Eremenko 他1名; Zh.Neorgan.Khim. 8, No. 1, 8~10 (1963)

$ZnSb$ の熱力学的性質が $Zn_L \parallel KCl-NaCl-ZnCl_2 \parallel ZnSb + Sb(s)$ の濃淡電池の e.m.f. E (420~500 °C) によつて測定された。 実験結果として $E = 0.0795 - (t - 450) 0.66 \times 10^{-4} V \pm 0.5 mV$ Solid Zn と liq Zn から固体の $ZnSb$ の生成する自由エネルギーは $\Delta G = -2,230.66 E^{\text{cal}} / \text{mole}$.

$\Delta S = 2,230.66 \alpha E / dT = -3.04 \text{ cal/mol.deg}$. 450°Cにおける生成熱
 $\Delta H = -5870 \text{ cal/mol}$. 固体成分から ZnSb のエントロピーと生成熱は,
 $\Delta H_{\text{ZnSb}} = -4130 \text{ cal/mol}$. $\Delta S_{\text{ZnSb}}^{\circ} = -0.53 \text{ cal/mol.deg}$.

溶融 Li, Ag, Ta, - 硝酸塩中の Ca, Cd 硝酸塩の溶液の熱化学的研究
(C.A. 10796 h)

O.J.Kleppa 他1名; J.Phys.Chem. 67; 902~5 (1963)

溶融 Li, Ag, Ti, 硝酸塩中の Ca, Cd の 硝酸塩の溶液について, 若干の新らしい熱量データが報告されてある。

珪酸塩表面組成と表面現象 (C.A. 10800 d)

G.W.Devare: Wyoming.Univ., Dept.Geol., Contrib.Geol.
2, 21~37 (1963)

Olivine, Orthopyroxene, anthophyllite, Phlogopite
muscovite, kaolinite, k feldspar, guortz の結晶表面のタイプ
とくに結合の破壊についてのべてある。結晶の成長のモデルが示され, Mg-Fe⁺⁺
のような対の添加の比への影響が討議された。

溶融塩の屈折率と屈折性 (C.A. 10840 f)

J.Zarzycki, 他1名; Compt.Rend. 256, 1282~5 (1963)

溶融塩の屈折率を溶融塩のプリズムを作つて測定してある。その化合物(温度) 屈折率, 分子屈折性を以下に示す。LiF (950°) 1.32, 2.89; NaF (1000°)
1.25, 3.41; KF (900°) 1.28, 5.43; LiCl (615°) 1.500, 8.32;
NaCl (820°) 1.424, 9.65; KCl (800°) 1.392, 11.75; LiBr
(570°) 1.600, 11.81; NaBr (780°) 1.505, 13.19; KBr (770°)
1.455, 15.40; LiNO₃ (280°) 1.470, 10.89; NaNO₃ (320°) 1.429,
11.48; KNO₃ (340°) 1.42, 13.70; Li₂SO₄ (880°) 1.453, 14.89;
Na₂SO₄ (920°) 1.393, 16.53; K₂SO₄ (1080°) 1.370, 20.93;
Na₂WO₄ (710°) 1.559, 24.58; Na₃AlF₆ (1000°) 1.29, 17.2;
KSCN (175°) 1.562, 19.65; TiCl₄ (470°) 2.046, 222; ZnCl₂

(320°) 1,588, 182; HgCl₂ (290°) 1,661, 22.9; PbCl₂ (530°)
2,074, 26.1.

NO₃⁻ と F⁻ の分極性における相違は、カチオンの関係なく、±2%で一致している。
又、K⁺, Na⁺ ではアニオンに関係なく、±5%で一致している。(*)

希土類金属のパイロシリケイトの振動スペクトルと構造 (C.A. 10872 a)

A.N.Lazarev. 他1名; Tr.Shestogo Soveshch.po Eksperim.
i Tekhn Mineralog.i peterogr., Akad.Nank SSSR, Inst.
Geol.RucIn.Mestorozhd.Petrogr.Mineralog.i Geokhim.
Inst., Khim.Silikatov, Leningrad (1961) 319-25

(Si₂O₇)⁶⁻ イオンが存在すると仮定された構造の R₂O₃ · 2SiO₂ シリケイトについて赤外線吸収の研究がされた。得られた赤外線曲線の比較から陽イオンの性質によつて3つのグループにわけられる。(1) La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu,
(2) Y, Gd, Dy, Ho, (3) Sc, Er, Yb, 同一グループでは、曲線はほど同一であるが、グループが異なるとはつきりと変化する。希土類金属の Y, Sc, の珪酸塩や, R₂O₃ · 2SiO₂ は R₂(Si₂O₇) ケイ酸塩である。La₂(Si₂O₇) - Yb₂(Si₂O₇) の赤外スペクトルでは, Yb₂(Si₂O₇) が 30 ~ 50, と 70 以上の mol % の成分で La, Yb ケイ酸塩結合の Superposition が見られる。基本的因子の 1 つは R⁺⁺⁺ カチオンのイオン半径における変化で他の因子としては、アニオン中の Si-O⁻, Si-O(Si) 結合の特性である。

融体中の電極電位 (C.A. 10975 a)

Kurt.H.Stem.; J.Phys.Chem. 67, 393~5 (1963)

Ag | AgCl-(X₁), NaCl(1-X₁) | Vycor glass | AgCl(X₂),
NaCl(1-X₂) | Ag. 電池で膜電圧が測定された。簡単な液体接合と比較して、
それのポテンシヤルが、この系中では O であることは、ほとんどの電流が融体の成分
とは無関係に Na⁺, T_{Na}⁺ = 0.95 % によってガラスを通して流れている。

電解液としての溶融炭酸塩；粘性と移動性 (C.A. 10975 b)

G.J.Jans. 他1名; J.Electrochem.Soc. 110, 452~6 (1963)

Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 の融体の粘性が 950°C までの温度の函数であらわされ、その温度依存性は $\eta = Ae^{\frac{E}{RT}}$ のアレニウスの式を満足し、それより求められた $A (\times 10^7)$ と、 $E (\text{Kcal/mole})$ の値は Li_2CO_3 , 141, 16.9, Na_2CO_3 , 49 と 25.7, K_2CO_3 1.35, 29.1 である。 E の実験値は、融体中で炭酸イオンによつて粘性流動がコントロールされるという仮定にもとづく移動プロセスをみとめる。炭酸塩や塩化物中の電気的移動と粘性流動が簡単に調べられた。純粹の炭酸塩にもとづく絶対流動関係は溶融混合物には応用できない。

セレン酸セシウムの加熱時の挙動 (C.A. 11968 h)

N.M.Selivanova 外2名; Izv.Vysshikh Uchebn.Zavedenii, Khim.i Khim.Tekhn., 5, 859-63 (1962)

Cs_2SeO_3 を30% H_2O_2 で酸化して得た Cs_2SeO_4 の加熱曲線は 608°C と 985°C において2つの吸熱効果を示した。同様の効果が冷却の際にも起り、このプロセスが可逆であることを示した。第1の効果は斜方晶系から六方晶系への転移によるもので、第2の効果は融点による。空気及び水蒸気中での重量減少は、 Se^{VII} が一部 Se^{IV} に還元されること及び蒸発によるものである。

液体 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ 系の粘度 (C.A. 11973 b)

Georges Urbain 外1名; Compt.Rend., 255, 3161-3 (1962)

円筒型の浮きと、0.1-50 r.p.m. で回転する円筒キヤップからなる回転粘度計が使用された。 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ 系の粘度が CaO 80%までについて 1700° , 1800° 及び 2100°C において測定された。 1700°C において、 CaO 50モル%付近で最大の粘度を示す。それより高温になると極大値は小さくなり、且つ Al_2O_3 成分の多い方へ移る。(*)

液体ビスマスの密度と臨界定数 (C.A. 11973 e)

J.A.Cahill 外1名; J.Inorg.Nucl.Chem., 25, 501-6 (1963)

液体ビスマスの密度が融点 5445°K から沸点 1832°K まで浸漬法によつて公算誤差 0.013 g/cm^3 で求められた。

密度と温度の関係式は $D (\text{g/cm}^3) = 10.665 - 11.820 \times 10^{-4} T$ で示され、

融点で 10.022 g/cm^3 , 沸点では 8.498 g/cm^3 である。融解時の体積変化は固体体積の -3.29% である。臨界定数は $T_{\text{crit}} = 4620 \pm 460 \text{ }^\circ\text{K}$, $D_{\text{crit}} = 2.60 \pm 0.3 \text{ g/cm}^3$, $V_{\text{crit}} = 80 \pm 8 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

溶融塩の表面張力 (C.A. 11977 c)

Donald A. Mc Quarrie ; J.Phys. Chem. 67, 518-19 (1963)

Prigogine と Saraga (J.Chem.Phys. 49, 399 (1952)) の修正式を用いて、分配函数より表面張力 σ が表示される。

$$\sigma = -(\text{kT}/a^2) [\ln R - (m\alpha e^2/2 ahT)]$$
 。
a はイオン間隔, α は Madelung 定数, e は電子の電荷, R は $[1 - (a/2D)]/[1 - (a/D)]$, 但し D は結晶のイオン間隔である。定数 m は $E^S V^{2/3} / \Delta H_v$ で, E^S は表面エネルギー, ΔH_v は気化熱である。 (*)

Ti 過剰領域における Ti - Al - Mo 系の状態図 (C.A. 12000 h)

Chin-Ming Ke 外2名; Zh.Neorgan.Khim. 8, 366-72 (1963)

表題の系について, Al と Mo を合せて 50% まで, 熱的, 微細構造的研究が為され, X線分析が行なわれた。固体等温線が決定された。Mo の含量 0 - 50% について溶解の開始が $1700 \text{ }^\circ\text{C}$ から $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ に進み, Al の添加によって $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ まで下がつた。 $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 転移温度に対する Mo と Al の影響が調べられた。 (*)

$\text{K}_2\text{TiF}_6-\text{NaCl}-\text{TiO}_2$ 系 (C.A. 12001 b)

Yu.M.Putilin 外3名; Jr.Inst.met.i Obogashch., Akad.Nauk Kaz.SSR 5, 82-94 (1962)

$\text{K}_2\text{TiF}_6-\text{NaCl}$ 及び $\text{K}_2\text{TiF}_6-\text{TiO}_2$ 系の二重共晶点に対する閉領域の表題の系の状態が調べられた。これらの二成分系に対する状態図が修正され説明された。調べられた領域について、表題の系の三次元図が作成された。表題の系に対して, 1, 2, 3, 及び 4% の TiO_2 について 4 つの状態図がつくられた。

$\text{MgCl}_2-\text{NaCl}-\text{KCl}$ 共融物中の電極電位 (C.A. 12168 e)

H.C.Gaur 外1名; Electrochim.Acta 8, 107-14 (1963)

3成分系溶融混合物, $MgCl_2-NaCl-KCl$ (50:30:20モル%) 中の次の系に対する標準電極電位 ($Pt(II)/Pt(0)$) が $475^{\circ}C$ において測定された。
 $Cr(III)/Cr(0)$, $Cr(III)/Cr(II)$, $Cr(II)/Cr(0)$, $Fe(III)/Fe(0)$,
 $Fe(III)/Fe(II)$, $Fe(II)/Fe(0)$, $Cu(II)/Cu(0)$, $Cu(II)/Cu(I)$,
 $Cu(I)/Cu(0)$. (*)

溶融塩の熱力学的及び電気化学的性質 (C.A. 12172 g)

M.Abraham 外3名; Electrochim.Acta 8, 125-41 (1963)

溶融塩の熱力学的、電気化学的性質の研究から、稀薄水溶液には無用の物理的仮説が導かれた。電気化学反応と熱力学方程式は、その表示法に関しては水溶液の場合に基づく。温度上昇時の異常電荷に帰されるところの、フアラディの法則からのずれが電子伝導に必要な序を暗示している。これは多分電解及び電極電位の測定の場合に一般化されるであろう。

高温における伝熱 (C.A. 12189 f)

M.Dalle Donne 外1名; Nucl.Eng. 8, 20-9 (1963)

表面温度 $150-1000^{\circ}C$ の管の中の空気の層流、転移流、乱流についての極部熱移動と平均摩擦係数に対する仮説と実験の比較がなされている。

粘性流体槽の攪拌 (C.A. 12193 d)

J.B.Gray; Chem.Eng.Progr. 59, No.3, 55-9 (1963)

200 ポイズ以上の粘度を持つ液体を混合する時の伝熱効果を増すための正しい攪拌器の選択と設計が論じられている。

溶融 KF・HF 中の HF の蒸気圧におよぼす NaF 添加の影響 II (C.A. 13157 h)

Yu.I.Yusova 他1名; Zh.Fiz.Khim. 37, 449-50 (1963)

KF-HF 融体中の HF の蒸気圧を NaF 存在のもとで測定した。NaF を 5%まで加えると HF の蒸気圧は増加するが NaF をそれ以上加えると減少する。これは KF-HF の結合を弱め、NaF-HF 系を生成するためである。

液状のNaClとKClの密度、他のアルカリハロゲン化物とNaCl, KClの限界恒数の決定 (C.A. 13158 h)

A.D.Kirshenbaum他3名; J.Inorg.Nucl.Chem. 24, 1287-96 (1962)

液態密度の正確なデーターが既知なる塩類の限界恒数を測定する方法について述べている。その方法を特に液態密度が融点から普通の沸点まで決定されているNaClとKClに適用した。密度の温度による変化はつきの式で示す。

$$D_{\text{NaCl}} = 2.061 - 4.759 \times 10^{-4} T^{\circ}\text{K} \pm 0.002 \text{ g/cc}, D_{\text{KCl}} = 2.062 - 5.350 \times 10^{-4} T^{\circ}\text{K} \pm 0.003 \text{ g/cc}$$

測定したNaClの限界恒数は $T_c = 3400 \pm 200^{\circ}\text{K}$, $D_c = 0.22 \pm 0.05 \text{ g/cc}$, $V_c = 266_{+70}^{-50} \text{ cc.}$, $P_c = 350_{+130}^{-120} \text{ atm.}$, KClに対しては $T_c = 3200 \pm 200^{\circ}\text{K}$, $D_c = 0.175 \pm 0.05 \text{ g/cc}$, $V_c = 415_{+200}^{-100} \text{ cc.}$, $P_c = 220_{+100}^{-70} \text{ atm.}$ 他のアルカリハロゲン化物に対しても限界温度を与えている。

Li, Na, K臭化物の三元系溶融状態図 (C.A. 13186 e)

A.S.Arabadzhan他1名; Zh.Neorgan.Khim. 8, 720-2 (1963)

Li, Na, Kの臭化物からなる三元溶融状態図について検討した。多分LiBr・NaBrとLiBr・2NaBrと云う組成からなる二つの融点の異なる化合物を生成することを確認した。三元共晶点は324°で三元転移点は362°と400°である。Li, Na, K臭化物の系は、これら金属の塩化物からなる前に研究した(CA 57, 16118 a) 系のようにLiとNaのハロゲン化物の類質同像が存在しないことを確かめた。

KとTaの弗化物と塩化物の三元相互状態図に関する研究 (C.A. 13187 d)

Ping-Hsin, Ts'ui他2名; Zh.Neorgan.Khim. 8, 389-95 (1963)

Taの電解製錬に重要なKF-KCl-K₂TaF₇系について試験片の溶解をAr気流中で行なうvisual polythermal法で研究した。またある場合はX線と結晶光学的分析を用いた。(*)

アルカリ金属塩の三元相互系中の弗化物-炭酸塩交換 (C.A. 13189 g)

N.N.Volkov; Izv.Fiz-Khim.Nauchn.Inst.Pri Irkutskom Univ. 5, No.2 158-71 (1961)

Na, Rb || F, CO₃ と K, Rb || F, CO₃ の非可逆相互系について研究するの visual polythermal 法を用いた。始めの系においては共晶が Na₂F₂ · Rb₂F₂ 側では 680°で 50 モル% Na₂F₂ なる点, Na₂F₂ - Na₂CO₃ 側では 684°で 23 モル% Na₂F₂ なる点で生成され、連続固溶体が Na₂CO₃ - Rb₂CO₃ 範囲で生成され、Rb₂F₂ - Rb₂CO₃ 範囲では化合物 Rb₂F₂ · 2Rb₂CO₃ が生成する。

Na₂F₂ · Rb₂CO₃ は安定な対である。後者の系においては連続固溶体が K₂F₂ - Rb₂F₂ と K₂CO₃ - Rb₂CO₃ 範囲で生じ、K₂F₂ - K₂CO₃ と Rb₂F₂ - Rb₂CO₃ 範囲内でそれぞれ K₂F₂ · 2Rb₂CO₃ と Rb₂F₂ · 2Rb₂CO₃ なる化合物を生成する。

Rb₂F₂ - K₂CO₃ は安定な対である。アルカリ金属の弗化物-炭酸塩系の性質を比較し、可溶性状態図の性質と構造は系の与えられた系列中の陽イオンと陰イオンのイオン半径の合金の比率の周期函数である。これにもとづいて Cs を含んだまだ研究されていない弗化物-炭酸塩交換系の可溶性状態図の構造について推定することが出来る。

Ca, Ba, K の塩化物からなる三元系

(C.A. 13190 a)

G.I.Nagornyi 他 2 名; Izv.Fiz.-Khim.Nauch-Issled.Inst.pri Irkutskom Univ. 5, No.2, 227-39 (1961)

Ca, Ba, K || Cl 三元系について visual-polythermal 法により研究した。状態図は 7 つの結晶分野からなり、それは CaCl₂, KCl, BaCl₂ (α と β 変態), 化合物 CaCl₂ · KCl, BaCl₂ · 2KCl, CaCl₂ · BaCl₂。それから多分 3 BaCl₂ · 2 CaCl₂ · 2KCl 又は 3 BaCl₂ · CaCl₂ · KCl なる組成からなる三元化合物である。

Na, K, Ba の塩化物からなる三元系

(C.A. 13190 b)

G.I.Nagornyi 他 1 名; Izv.Fiz.-Khim.Nauchn.Issled.Inst.pri Irkutskom Univ. 5, No.2, 30-45 (1961)

NaCl - KCl - BaCl₂ 三元系について visual-polythermal 法により

研究した。その系は二つの三元点を有する。変態点 ($43\% \text{BaCl}_2$, $30\% \text{K}_2\text{Cl}_2$, $27\% \text{Na}_2\text{Cl}_3$ 548 °) と共に ($43.5\% \text{BaCl}_2$, $29\% \text{K}_2\text{Cl}_2$, $27.5\% \text{Na}_2\text{Cl}_2$) である。 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$ 結晶分野, KCl に富んだ固溶体, NaCl に富んだ固溶体が変態点で一点に集まる。共晶点においては BaCl_2 と $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$ の結晶分野と NaCl に富んだ固溶体が一点に集まる。

Na , Rb と Tl の塩化物, 臭化物, 硝酸塩の 9 つの塩類からなる 5 元相互系における交換反応 (C.A. 13197 d)

V. I. Posypaiko 他 1 名; Zh. Neorgan. Khim. 8, 407-12 (1963)

Na , Rb , $\text{Tl} \parallel \text{Cl}$, Br , NO_3 の 9 つの塩類からなる 5 元相互系中の交換反応について研究した。型式 β に関する非平衡図が作られ、その状態図を作成した。非平衡三元系 $\text{NaBr} - \text{RbCl} - \text{TlNO}_3$ について実験を行ない、その系中にかなりの溶融範囲をもつた 5 つの結晶分野を有することを確認した。4 次元状態図の 3 次元投影の図面は Na , Rb , $\text{Tl} \parallel \text{Cl}$, Br , NO_3 系中のすべてのつなぎ目を表わす。基礎的なそして非平衡な三角形の吸引力の形は型式 B の特性である中心点に対して得た。交換反応は Na , Rb , $\text{Tl} \parallel \text{Cl}$, Br , NO_3 の 10 の塩類に対する 5 元相互系に対して推論された。(*)

溶融ハロゲン化物中の金属溶液の電気伝導度 IV. 溶融沃化物中の La , Cs , Pr , Nd (C.A. 13205 h)

A.D. Dworkin 他 4 名; J. Phys. Chem. 67, 1145-8 (1963)

沃化物中の La , Ce , Pr , Nd 系列の溶液の電気伝導度は塩化物系の場合と同様であり、析出イオン M^{++} の安定性のゆるやかな増加に影響する。例えば 15 モル % の金属を含んだ溶液では $K_{\text{S}\text{o}\text{In}} - K_{\text{Sa}\text{It}}$ が La と Ce ではそれぞれ 22 と $25 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であるが、 Pr では 4 , Nd では 0 と減少する。電子寄与がかなり大きい濃度範囲における電導度のプラスの温度依存度は溶質からの電子の熱的励起が存在することを示す。 MI_3 と MI_2 なる組成の近くの相平衡図を溶質片について論議している。 MI_3 液相線のデーターは M^{++} 溶質の仮定又は M^{+++} と陰イオンのような電子に解離すると云うことと予質しない。固態で金属のような $(\text{Mn}^{+++}(\text{I}^-)_2 \text{e}^-)$ を示す溶融二沃化物の金属特性は $\text{La} > \text{Ce} > \text{Pr}$ の順に溶融物中で減少するようである。(*)

定量示差熱分析：固一液変態の熱量と速度 (C.A. 13209 e)

D.M.Speros 他1名; Nature 197, 1261-3 (1963)

補助的な加熱器と結合している系を用いている。加熱器への入力はそれぞれ示差熱電対接点間の温度差を一定に保つために吸熱反応に対して増減する。それに必要な電気的入力 ΔQ は熱容量の変化 ΔH に比例する。熱的なバランスの条件と吸熱発熱反応での操作を示す数学的な表現について論議している。0.1~1.3 g の試料を用いる。溶融熱の平均値は純粋Ar 中でそれぞれつきのように決定した。Sn 1691, Pb 1134, Al 2577, NaNO₃ 3564 cal/mole. Pb の結晶熱はその溶融熱の±1%内であることを確認した。O次の動力学に対して、時間の函数として dQ/dt のプロットを示すために求められた形は Oから出発し $2 \Delta H/t_0^2$ に等しい勾配をもつた直線を示すだろう。この式で t_0 は溶融に必要な全体の時間である。これは Sn の実験で示している。

H F の生成熱 (C.A. 13210 f)

H.M.Feder 他3名; J.Phys.Chem. 67, 1148-50 (1963)

F ポンペ熱量計からの高精度のデーターと他の熱化学的データーとを結びつけることによってガス状のH F の生成熱を求めることが出来ることを示している。例えば $SiO_2 + 2 F_2 = SiF_4 + O_2$ なる反応熱は $SiF_4 + 2 H_2O = SiO_2 + 4 HF$ なる反応の熱量と結びつけ、 $\Delta H_{f298}^\circ (HF) = -64.92 \pm 0.12 \text{ Kcal/mole}$ と云う値を得ることが出来る。その結果は、他の方法によつて決定した二、三の最近の値とよく一致した。以前に修正した -64.2 Kcal/mole と云う値をもつと負の値とかえることを提案している。

溶融 LiF-KF 系中の混合のモルエンタルピー (C.A. 13213 c)

Robert A.Gilbert; J.Phys.Chem. 67, 1143-5 (1963)

高融点の溶融塩系の混合のエンタルピーを決定する新しい方法を示している。溶融 LiF-KF 系中の混合のエンタルピーを 875° で約 1% の実験誤差範囲内で測定した。そのデーターより混合の全モルエンタルピーと LiF のモル分率 (x) との間に下記のような関係があることを示している。

$$\Delta H_M = X(1-X) - [-3878 - 1051X - 1521X(1-X)]$$

溶融塩中の二重層容量におよぼす電解液の性質の影響について

(C.A. 13426 g)

E.A.Ukshe 他2名; Izv.Akad.Nauk SSSR,Otd.Khim.Nauk
1963, No.1, 31-6

液態のPb電極と溶融アルカリ金属ハロゲン化物の間の二重層の電気容量Cを800°で決定した。(820°でNaCl融体とともに) ポテンシヤルが増加するにつれて,Cは最少値を通るようになり,その最少値はNaとLiに対するよりもKとCs塩に対するよりもっと負のポテンシヤルの所で存在する。始めの場合,容量曲線の形は塩類の陽イオンに弗化物を除いては殆んど影響されない。

多孔性電極の吸着性をしらべるための電気化学的方法 (C.A. 13426 h)

Witold Tomassi; Przemysl Chem. 41, 634-6 (1962)

電極として設計した多孔性物質の吸着容量と吸着エネルギーを決定する電気化学的方法について述べている。その方法は電極としてPt又はCを用い,その電極上には円柱状の多孔性物質から造った粉末電極が作られている。(*)

溶融塩媒体中でのH₂拡散電極の電気化学的特性 (C.A. 13427 d)

Jacques Polart; Compt.Rend. 256, 2159-61 (1963)

0.5mm厚の同一の管(孔のあいていない)から出来ているPd電極をLiCl-KCl共晶中にひたし,H₂gasを加圧のもとで壁を通して拡散させた。240~400°で孔のあいた電極と同じ面積で電流は70ma小さい。500cc/minで管の中へH₂を循環されることによつて電流は200maまで増加し,孔のあいた電極の場合と等しくなる。電流は100~2000cc/minなる試験範囲内では時間又は流速によつて影響されない。観測した電流密度は拡散速度から計算した値と同様である。その方法は他の金属を通してのgasの拡散を測定するのに用いられるだろう。

熱電池Mg|LiCl-KCl|FeO_xNiに対する電極反応と鉄の酸化物選択について (C.A. 13427)

Sidney M.Selis 他3名; J.Electrochem.Soc. 110, 469-76 (1963)

Mg が溶解性の $MgCl_2$ なる型まで酸化され、Fe の酸化物が Li イオンを含んだ不溶性の小片まで還元され、電極効果は高くなる。Fe の酸化物試料の特性をしらべるのに特別に設計された電池が用いられる。重要なのは Fe^{+++} 含有量と Fe の酸化物粉末の比抵抗である。例えば $\gamma-Fe_2O_3$ でのエネルギー出力は一般に Fe_3O_4 での値よりも大きい。スピネル型に合成したようより高い電導度をもつ試料は格子中に Ti^{4+} を含み、電導性の C を含有し、それは SiO_2 を不純物として含むところの $\alpha-Fe_2O_3$ のように電導性の悪い試料よりもより高い電圧を与える。ある試料はより高い吸収力を示し、特別の電解液を必要とする。その結果は特に要求される電池の特性に対する試料の選択についての基礎を与えるものである。

溶融 $CaCl_2 - BaCl_2 - ZrF_4$ 混合物の電解における電極機構

(C.A. 13445 c)

R. Winand - *Electrochim. Acta* 8, 53-63 (1963) (in French)

$CaCl_2 - BaCl_2 - ZrF_4$ 混合物中の電極機構は $NaCl - ZrF_4$ 中で認められたと同様であるが、 $CaCl_2 - BaCl_2 - ZrF_4$ 混合物ではもつと安定な錯イオンを含むようである。それ故単純な Zr^{4+} の還元は低電流密度では殆んどみられない。比較的低いエネルギーでは黒鉛上の C の陽極生長は消失し、Ca の再析出が $NaCl - ZrF_4$ 混合物中の Na の場合よりもより低い陰極電流密度で消失する。

SbCl₂-KCl 系の電気化学的研究

(C.A. 13445 d)

A. Kolotii 他1名; *Zh. Neorgan. Khim.* 8, No. 1, 163-6
(1963)

つぎのような電池の起電力を $350 - 550^\circ$ で測定した。 $Sn | SnCl_2 |$ アスペスト $| x SnCl_2 - KCl | Sn$ と $Sn | NxSnCl_2 - KCl |$ アスペスト $| x SnCl_2 - KCl | Sn$ 。この式で $x = 35$ モル% $SnCl_2$ であり $Nx > x$ である。 $Sn | SnCl_2 |$ アスペスト $| NxSnCl_2 - KCl | Sn$ なる電池の起電力の計算値 E は $\log 1/Nx$ とともに増加し、 $SnCl_2 \cdot KCl$ と $3 SnCl_2 \cdot 2 KCl$ に相当する $Nx = 50$ と 60% において屈折する。 $\Delta E / \Delta T$ の Nx に対する直線は $50 - 60\%$ $SnCl_2$ で最大値を示し、次第に減少し、 $Nx = 90\%$ でサインを変化する。

溶融 $MgCl_2 - NaCl - KCl$ 共晶中のポーラログラフによる研究

(C.A. 13445 h)

H.C.Gaur 他 1名; J.Electroanal.Chem. 5, 261-9 (1963)

溶融三元共晶 $MgCl_2 - NaCl - KCl$ 中のいろんな金属イオンのポーラログラフ的作用を 475° で電極として Pt のマイクロ電極を用い、標準電極として融体中の Pt/Pt (II) を用いて研究した。限界電流はその時の温度でマイクロ電極上に液状金属として析出する金属イオン (Cd^{++} , Pb^{++} , Sn^{++}) を還元する時だけ得られた。この場合は波高が溶液中の金属イオン濃度に比例する。マイクロ電極上に固態として金属析出するような他の場合は S 字型曲線の最先端における電解電流が陽極分極の増大するにつれ、また時間とともに増加した。

溶融塩のポーラログラフィー II. $KCl - LiCl$ 共晶中のオツシログラフを用いたポーラログラフィー (C.A. 13446 c)

E.Schmitz; Electrochim. Acta 8, 23-35 (1963) (in German)

溶融 $KCl - LiCl$ 共晶中に溶解したいろんな金属塩化物の固態 Pt 電極での還元をオツシログラフを用いたポーラログラフィーの Heyrousky-Forejt 法によつて 50 サイクル/秒の 2 乗電流パルスでもつて研究した。電圧一時間曲線から得たデーターを用いて分極系の標準ボテンシャルとそれら陽イオンの拡散係数を計算した。2 重の波が生じたことは電解液／固態電極界面における金属の一重の層の生成によつて生ずるのであろう。

純粋な溶融塩での“圧力-電位差”の測定 (C.A. 13451 b)

Paul Duby 他 1名; J.Electrochem.Soc. 110, 349-50 (1963)

“圧力-電位差”と云うのは圧力勾配によつて生ずる電位差のことである。これは重力又は遠心力分野における電池の起電力に関係する。測定は溶融 $AgNO_3$ と $PbBr_2$ 中で行なつたと云うのは溶融塩は他の方法では大きな電流ボテンシャルにより結果が不明瞭になるが、これでは表面 2 重層が存在しないからである。 492° で $Pb | PbBr_2 | Pb$ なる電池に対して、圧力-電位差は $-11.6 \mu V/atm.$ である。

$Ag | AgNO_3 | Ag$ なる電池では 230° である。これらの電位差から計算した輸率の値は他の方法によつて得た値とよく一致する。圧力-電位差は表面効果のない

bulk 現象である。

希土類金属, Sc および Y の物理化学的性質 (C.A. 36)

E.M. Savitskii 他2名; Usp.Fiz.Nank. 79, 263-93 (1963)

15の希土類元素および Sc, Y の物理化学的性質についての総説。引用文献 116。

BaO - SrO - Fe₂O₃ 3成分系の研究

I. Fe₂O₃, 2BaO · Fe₂O₃ および 2SrO · Fe₂O₃ 間の 1100° における平衡状態図 (C.A. 67)

P. Battelli; Ann.Chim., 52, 1227-47 (1962)

つぎのような二成分系の存在を確認した。

2BaO · Fe₂O₃, BaO · Fe₂O₃, BaO · 6Fe₂O₃, SrO · 6Fe₂O₃,

7SrO · 5Fe₂O₃, 2SrO · Fe₂O₃

また, 三成分率としては BaO · SrO · 2Fe₂O₃ が存在。

稀土類金属-ハロゲン化物系 V. La, Ce, Pr 噴化物

(C.A. 68)

R.A. Sallach 他1名; Inorg.Chem. 2, 457-9 (1963)

La, Ce, Pr について, MBr₃+M 状態図を測定した。La, Ce の場合には 14 および 12% の含金を含む簡単な溶液となりその共融点は 728 および 687°C となつた。

Pr の場合は, 16% Pr を PrBr₃ に溶解すると, PrBr_{2.38} の化合物が得られた。

LiCl - KCl - AlCl₃ 系の非混合率 (C.A. 69)

R.H. Moore; J.Chem. Eng.Data 8, 164-7 (1963)

LiCl - KCl - AlCl₃ 系の非混合領域は 350° - 775°C となる。三成分の混合しにくい理由について定性的に討論した。

X-線法による高温二成分系状態図の測定 (C.A. 70)

B.C.Giessen, 他1名; Trans. AIME 227, 535-6 (1963)

K, Ca, Ba のフッ化物, 塩化物4成分系 (C.A. 70)

G.A.Bnkhalova 他1名; Zh.Neorgan.Khim., 8, 964-8 (1963)

K^+ , Ca^{++} , $Ba^{++} \parallel F^-$, Cl^- 系の熱的解析を行なつた結果, $CaF_2 - BaF_2 - K_2Cl_2$ 系は 710° に共融点を有することがわかつた。この系の四成分系共融点では $CaCl_2 \cdot BaCl_2 - CaF_2 \cdot CaCl - CaF_2 \cdot CaCl_2 - K_2Cl \cdot 2CaCl_2 - CaCl_2$ の組成で m.p. は 511° 。

$Tl_2Cl_2 - Tl_2Br_2 - Na_2SO_4 - K_2SO_4$ 四成分系 (C.A. 70)

A.P.Palkin 他1名; Zh.Neorgan.Khim., 8, 959-63 (1963)

Pb, Li, Cd の塩化物3成分系 (C.A. 70)

A.G.Bergman 他2名; Zh.Neorgan.Khim., 8, 954-8 (1963)

$CdCl_2 - Li_2Cl_2$ および $CdCl_2 - PbCl_2$ 二成分系および $Li, Cd, Pb \parallel Cl$ 三成分系の研究。(*)

融解塩溶液の熱力学的性質 (C.A. 75)

M.Blander; U.S.At.Energ Comm. ORNL-3293, 97 pp (1962)

Gibbs & Helmholtz の自由エネルギーおよび化学ポテンシャルの考えを融解塩溶液に適用した。(*)

Fe-アルミニートの熱力学的性質 (C.A. 76)

T.N.Resukhina 他2名; Zh.Fiz.Khim., 37, 687-8 (1963)

$Pt/Fe - \alpha-Al_2O_3 - FeAl_2O_4 | ThO_2 - La_2O_3$ 固体電解質 | $FeO, Fe | Pt$ 電池の起電力を $1235 - 1323^\circ K$ で測定。

反応, $Fe + 2Al + 2O_2 \rightarrow FeAl_2O_4$ に対してつきの値が得られた。

$$\Delta H_{298}^0 = -474.4 \pm 1.5 \text{ Kcal}$$

$$\Delta G_{298}^0 = 446.8 \pm 1.6 \text{ Kcal}$$

融解塩中における輸率

(C.A. 96)

P.F.Duby ; Univ.Microfilms, Order NO. 62-5168, 171 pp.

ZrO₂ (87%) - La₂O₃ 混合物の 1200-1650° における電導度

(C.A. 96)

A.M.Antnony 他1名; Compt.Rend. 256, 1718-21 (1963)

希土類元素酸化物を加えた ZrO₂ の電導度は La₂O₃ 13 mole % のとき最大値を示す。

これは熱イオン放射が半導体の挙動に重要な役割を果しているものと考えられる。

アルカリ金属硝酸塩融液中における Co²⁺ イオンの酸-塩基反応

(C.A. 201)

I.Slama ; Collection Czech.Chem.Commun. 28, 985-90

(1963)

Co²⁺ はアルカリ金属硝酸塩融液中で酸-塩基反応によつて CoO をつくる。 CoO は Co₃O₄ と NO₂⁺ によつて酸化される。この Co²⁺ の酸性度は Cr²⁺ の挙動と類似している。

溶融 NaCl, NaF 中における CrF₃, アルミナ, シリカのイオン化

(C.A. 201)

P.Merganlt 他1名; Compt.Rend. 256, 3060-2 (1963)

Corundum, boehmite または gibbsite を NaF 融液にとかすと, 冷却によつて Corundum を生ずる。 NaCl 融液の場合は boehmite が回収されるが, 他のアルミナは Corundum になる。 CrF₃ が融液中に存在するときは, CrO₃, cryolite, Na₃AlF₆ を生ずる。

いわゆる "β-アルミナ型" の化合物

(C.A. 203)

R.Scholder 他1名; Z.Anorg.Allzem.Chem. 321, 246-61

(1963)

K₂CO₃-Fe₂O₃ (0.1-1.0モル比) を 950°C に熱すると, KFeO₂ およ

び α -Fe₂O₃ 以外には K₂O・6 Fe₂O₃のみが生成される。この化合物は、X一線回折、熱分解、2NHC1 中の溶解度および Fe₂O₃ と KF 融液からの合成した化合物との比較によつてその構造を決定した。(*)

鉄、コバルトおよびニッケルの粘性の決定 (C.A. 1112)

Gilbert Cavalier ; Compt.Rend. 256, 1308-11 (1963) ;
cf. CA 51, 14354 c.

高純度の Fe, Ni および Co の粘性を振り振子式改良型の粘度計で測定した。測定温度範囲、粘度 η および融点における粘度を表々示した。1500~1750°, 5.28~3.92, 4.95; 1350~1700°, 5.80~3.76, 5.05; 1450~1750°, 4.46~3.03, 4.18 cp. $1/T(^{\circ}\text{K})$ と $\log \eta$ との関係はこれらの範囲では Ni および Co は直線となるが Fe は過冷却が増大するにしたがつて過冷却部分が直線からはずれる。Fe の過冷却は 20 時間以上保つことができる。過冷却の最大温度および活性化エネルギーを溶融状態の測定値から求めた: Fe 190°, 8.5; Ni 240°, 7.9; および Co 186°, 8.4 Kcal/mole.

共晶点をもつ二元系塩類の帶融法に関する物理化学的研究 (C.A. 1138)

V.M. Agoshkov ; Geokhimiya 1963, 3559

共晶点のある NaNO₃-NaCl 系, KNO₃-Ba(NO₃)₂ 系および KNO₃-Ca(NO₃)₂ 系と、共析点をもつ K₂Cr₂O₇-KCl 系および連続固溶体をもつ KNO₃-KClO₃ 系の二成分系についての帶融精製法について研究した。その結果成分濃度の分布は長さの方向に段階的な周期性のあることが判つた。その周期性は次のような因子に依存する。(1) 状態図上での共晶点の位置。(2) 全長に対する溶融帯の巾のひろさ。(3) 試料中の溶融帯サイクルの数。(4) 状態図の構成上の形。(5) 固-液相境界での冷却速度。(6) 各成分の結晶学的性質、実験結果の理論的研究では固相の成分が周期的に変化する性質は溶融帯における共晶の連続的な集合に基づくことを示している。(*)

複雑な平衡問題の計算機による解析技術 (C.A. 1141)

J.O. Mingle ; Kansas State Univ. Eng. Expt. Sta., Spec.

Rept. No. 25, 9 pp (1963)

cf. CA 58, 6247 a

多元系における成分と性質との関係に対する経験式の利用 (C.A. 1141)

G.V. Seryakov; Zavodsk.Lab. 29, No. 1, 70-5 (1963)

平衡状態における多元系の成分と性質とを記述するための経験式を提示した。この式によつて計算した結果と実験結果とを $\text{NaF}-\text{KF}-\text{LiF}$ 3元系および $\text{Ni}-\text{Cu}-\text{Mr}$ 3元系について比較した表をのせている。

溶融塩混合物の熱力学的性質 (II) (C.A. 1147)

N.L. Yarym-Agaev 外1名; Zh.Fiz.Khim. 37, 318-24, (1963)

$\text{KCl}-\text{KI}$ 系について 850° における液相組成と蒸発固体の組成との関係を研究した。溶融液相の組成と、それと平衡する飽和蒸気組成およびその分圧について測定した結果を新しい方法で処理し、 850° における恒温組成と圧力との関係は $\text{KCl}-\text{KI}$ 系液相が完全なイオン溶液とはなつてないことを示した。

高温におけるX線回析の研究. IV U_4O_9 の熱膨脹 (C.A. 1155)

I.F. Ferguson 外1名; At.Energy Res.Estab. (Gt.Brit.)

Memo AERE-M 1192, 6 pp (1963) cf CA 55, 20568 i

Unicam S 150 カメラで ($\text{UO}_{2.235}$) について高温X線回析を行なつた。この結果により前の研究者達の結果を確めた。 $1026 \pm 4^\circ$ において U_{4-y}O_9 から UO_{2+x} と U_{4-y}O_9 の混合二相に変化することが観察された。400と800°の間で試料と中間温度規準として用いた白金と反応したのか、あるいは白金がガスを吸収したのか、いずれにしても予想しなかつた変化が生じたがこれは U_4O_9 が還元されたものと考えられる。

螢石の構造に関する動力学およびその赤外吸収 (C.A. 1156)

C.V. Ramon; Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A 56, 291-311

(1963)

I. 緒言 291~293

II . 振動のフリーモード 294-300

III . ノルマルモードの活動度

IV . 分光光度計の記録 (*)

溶融塩における塩の構造と電気化学的異常性 (C.A. 1282)

Michel Bakes 外2名; Compt.Rend. 256, 2376-8 (1963)

2種の1価イオンからなる二成分塩の融解エントロピー ΔS_f は次式により求められる。
$$\Delta S_f = [-2R(1-\theta)][(1-\theta)\log(1-\theta) + \theta\log\theta - \log 2],$$
 ここで θ は溶液中のホール数で、融解時の比容積の変化 $\Delta V/V_1$ で示される。 NaNO_3 , KNO_3 , RbNO_3 , CsNO_3 および AgNO_3 の $\Delta V/V_1$ の値は、夫々 9.6, 3.2, -0.002, 10.7 および 0.6 % である。 ΔS_f の実験値および計算値は NaNO_3 , 6.3, 4.42; KNO_3 4.4, 3.48; RbNO_3 2.3, 27; CsNO_3 4.7, 4.4; および AgNO_3 5.7, 3.1 である。 $\text{Ag} | \text{AgNO}_3 \parallel \text{AgX} | \text{Ag}$ 型の電池の起電力を $180-300^\circ$ で $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ および I について測定した。この範囲では AgX は固体、 AgNO_3 は固体から液体の範囲にある。温度と $e.m.f.$ との関係を示す曲線には3つの不連続点がある: 208° , AgNO_3 の m.p. $230 \pm 5^\circ$ および $270 \pm 5^\circ$ である。 230 および 270° における ΔS の変化は夫々 1.6 および 0.5 cal/mole.degree である。

溶融炭酸塩における白金極の陽極分極 (C.A. 1282)

A.M.Trunov 外2名; Tr. Inst. Ekkstrokhim., Ural'sk, Filial

Akad.Nauk SSSR 1961, No. 2, 107-14

50% (重量) Na_2CO_3 , 27% K_2CO_3 および 23% Li_2CO_3 ならびに KCl と NaCl 0.5~5% NaCl との混合溶融塩中で $i = 10^{-6} \sim 1 \text{ A/cm}^2$ の間で Pt の陽極電位を測定した。

比較電極は、33% O と 67% CO_2 の混合気体で復極した白金極を用いた。得られた分極曲線は2つの波を示す ($-2.008 \sim -0.1 \text{ V}$ および $+0.2 \sim +0.4 \text{ V}$)。最初の最大の放電曲線は電極から融体へ CO_2^- が拡散する速度および O^{2-} が融体から陽極に拡散する速度によつて決まる。第2の最大電流は CO_3^{2-} の放電と関係がある。炭酸イオンの放電に対する考え方を述べている。

溶融 NaCl および NaCl-KCl 共晶浴中における鉄イオンの放電電位の
ポーラログラフによる決定 (C.A. 1286)

Saul Ziolkiewicz; Compt. Renel. 256, 413-15 (1963)

数水準の温度で NaCl-KCl 共晶浴および NaCl 浴での FeCl_2 の還元ポーラログラムを記録した (CA 58, 6450 e) , 外挿法により, 分解電圧を求めた。浴として NaCl-KCl 共晶浴を用いた場合には単純な直線のポーラログラムを得た。NaCl 浴では傾斜の異なる 2 本の直線が得られ, 還元は 2 段階に進行することを示している。 $\text{Fe}^+ | \text{FeCl}_3$, NaCl-KCl + C^+ (Cl_2) 型の電池の起電力を測定し二三回の加熱冷却をくりかえして温度の函数として求めた。2 回の加熱冷却のくりかえしで所定の温度での電位の再現性はなかつた。

放射性同位体を利用した金属ースラッグ系の平衡の研究 (C.A. 1333)

A.G. Shalimov 外 1 名; Zavodsk. Lab. 29, 454-6 (1963)

金属ースラッグ系で S の分布を測定するための新しい方法について述べている。S³⁵ を用いて金属およびスラッグ中の S 濃度を測定した。スラッグは CaO, Al₂O₃, MgO および SiO₂ の種々の組成のものである。(*)

磷酸塩スラッグの表面張力 (C.A. 1335)

Ting-Fen Wu, 外 2 名; Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii, Chernaya Met. 6, No. 3, 40-5 (1963)

P₂O₅ の濃度が増加すると表面張力は減少する。特に 40 mol % P₂O₅ 以上ではいちじるしい。FeO-Fe₂O₃-P₂O₅ 系では P₂O₅ の表面活動度はいちじるしく増加する。実験データに基づいて測定したすべての P₂O₅ 系のスラッグでは, SiO₂ 系のものより高い表面活動度を有することをみとめた。表面張力は結合のイオン的性質のいちじるしい減少に消費されるために減少するものと考えられる。

TcF₆ の蒸気圧と転移点 (C.A. 2179 g)

H. Selig 外 1 名; J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 64-4 (1963)

TcF₆ の蒸気圧と転移点が測定された。蒸気圧は次の式で示される。固体 I (-16.32 ~ -5.3°): $\log P = -(356.48/T) - 10.787 \log T + 4.1252$,

固体 II ($-5.3 \sim 37.4^\circ$) : $\log P = -(2178.0/T) - 2.295 \log T + 15.33427$

液体 ($37.4 \sim 51.67^\circ$) ; $\log P = -(2404.9/T) - 58036 \log T + 248087$

T_{cF_6} は -4.54° で, 固体-固体転移を行ない, 又 37.4° で溶融する。

液体水素化ゲルマニウムの蒸気圧 (C.A. 2179 h)

G.G.Devyatykh 外1名; Zh.Neorgan.Khim. 8, 265-8 (1963)

2つのGeH₄製造法が詳述してある。第1法は, LiAlH₄による還元法で, 第2法は, NaBH₄による還元法である。精製は理論段60の精製塔で行なわれた。液体GeH₄の蒸気圧は $150 \sim -80^\circ$ まで測定され,

$$\log P = -722.255/T + 3.511025 \log T - 0.0063106 T \text{ が得られた。}$$

GeH₄の蒸発潜熱及び沸点はそれぞれ $3608 \pm 2 \text{ cal/moles}$ 及び $-8.851 \pm 0.02^\circ$ である。CH₄, SiH₄, SnH₄ 及び GeH₄ の蒸発潜熱の比較より, 気化熱がモル当りの表面積に比例することがわかる。(*)

ハロゲン化アルカリ金属の結晶中の拡散及び電気伝導度

(C.A. 2185 f)

P.A.Savintsev 外2名; Izv.Tomsk.Politekhn.Inst. 105,

212-14 (1960)

異種の物質の接点では融点が下るという現象を説明するため, 固溶体をつくる塩の組合せで, 結晶間で起る拡散現象が研究された。電気伝導度の温度による影響は,

KCl : LiCl = 59.41 (モル比) KI : NaCl, 50:50, KI : NaBr : 50:50 系について研究された。電気伝導度は, 温度と共に増加し, 系の融点の近くでは, 一そう著しく増加した。これは純結晶よりも高い電気伝導度を持つ固溶体が接触点に生じたことによつて説明される。

アルカリハロゲン化物固溶体 I. 純成分の性質 (C.A. 2188 g)

Jaakko Hietala; Ann.Acad.Sci.Fennicae Ser.A VI 121, 17 pp. (1963)

Na, K, Rb の塩化物, 臭化物, 沢化物及び CsCl と CsBr の種々の物理的性質の実験値から選ばれた値が掲げられている。

熱膨張係数、圧縮度及びそれらの温度に関する誘導値が含まれている。参考文献32

GaCl₃, InCl₃, TlCl の S₂Cl₂ 中への溶解度 (C.A. 2213 c)

N.S. Fotunatov 外1名; Ukr. Khim. Zh. 29, 16-20 (1963)

76.5°以下において GaCl₃ と S₂Cl₂ とは混合し難い液相をつくる。これらの溶液を塩素化すると、不溶性の 3GaCl₃·SCl₄ をつくる。蒸留した場合 GaCl₃ は S₂Cl₂ と共にとぶ。InCl₃ の S₂Cl₂ 中への溶解度は 0.047% で蒸留によつて微量のみ混入する。TlCl は溶解もしなければ蒸留の際、漏出することもない。

Li, Pb の塩化物及び臭化物の相互系の状態図 (C.A. 2213 e)

A.G. Bergman 外1名; Zh. Neorgan. Khim. 8, 712-14 (1963)

Li, Pb/Cl, Br の相互系の溶融状態図が調べられ、2つの固溶体の結晶領域 Li₂(Cl, Br)₂, Pb(Cl, Br)₂ からなることがわかつた。これら2つの固溶体の同時結晶曲線は、Li₂Cl₂-PbCl₂ 側の共融点 406°から Li₂Br₂-PbBr₂ 側の 322°に落ちる。更に安定な Li₂Cl₂-PbBr₂ 対角線より下の見かけの隆起は 固溶体 Li₂(Cl, Br)₂ の結晶表面に出来る。最大曲率はその系の中央にある。

SnCl₂ とアルカリ金属又は NH₄Cl とによって作られる系の熱応力の研究 (C.A. 2215 h)

Chih-Fa Li 外1名; Zh. Neorgan. Khim. 8, 708-11 (1963)

SnCl₂-KCl, SnCl₂-RbCl, SnCl₂-CsCl 及び SnCl₂-NH₄Cl 系について熱応力の解析が行なわれた。

SnCl₂-KCl 系において、共融混合物は 52.6 モル% の KCl を含む。

SnCl₂-RbCl 系では SnCl₂·2RbCl が 237°で多晶系を示しながら不規則に溶ける。SnCl₂-MCl (M=K, Rb, Cs), 2SnCl₂·RbCl 及び 3SnCl₂·KCl の熱的安定度が調べられた。各々の物質の分解温度並びに分解反応の ΔH , ΔS , ΔF が計算された。

溶融塩混合物 VII. $\text{PbBr}_2 + \text{NaCl}$ 及び $\text{PbCl}_2 + \text{NaBr}$ 系の活量係数

(C.A. 2222 e)

H.Bloom 外1名; Trans.Faraday Soc. 59, 410-17 (1963)

$C/N_1 \text{PbBr}_2 (1-N_1) \text{NaCl} // N_1 \text{PbBr}_2 + (1-N_1) \text{NaCl} / \text{Pb}$ 及び,

$C/N_2 \text{PbCl}_2 + (1-N_2) \text{NaCl} // N_2 \text{PbCl}_2 + (1-N_2) \text{NaCl} / \text{Pb}$ の2つ

の電池の起電力測定より活量係数が計算された。ここで N_1 は PbBr_2 の, N_2 は

PbCl_2 のそれぞれのモル分率である。温度は $720 - 1080^\circ$ である。 $\text{PbBr}_2 +$

NaCl 及び $\text{PbCl}_2 + \text{NaBr}$ 系の実験による活量係数は正則混合物の法則に基いて

計算された値と一致する。

塩と溶融金属間のイオンの移動 (C.A. 2224 e)

Alfred Klemm; J.Chim.Phys. 60, 237-44 (1963)

固体と溶融物との間のイオン移動の同位元素効果が, とくに拡散能と濃度の関数として総括され, 論じてある。 40 参考文献

$\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{BaCl}_2$ 系の溶融物の密度 (C.A. 2224 f)

S.A.Zaretskii 外2名; Zh.Prikl.Khim. 36, 506-12 (1963)

$\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{BaCl}_2$ 系の溶融物の密度が, 白金球の置換によって 825° において測られた。低温側の密度は, $\alpha_t = \alpha_{825} + \alpha (825-t)$ によって示される。

3つの二成分系及び $\text{CaCl}_2 : \text{BaCl}_2$ の比が, 0.23 から 1.4 までの 9 つの平面に対して, α_{825} と α の値が表示してある。

15°K よりその三重点までの SiF_4 の熱力学的性質と分子学及び分光学データより求めたエントロピー (C.A. 2225 d)

E.L.Pace 外1名; J.Chem.Phys. 39 (1), 154-8 (1963)

SiF_4 の熱容量が, 99.97 % の純度の試料について, $15 - 194^\circ\text{K}$ で測定された。

三重点の温度と圧力はそれぞれ 18635°K , 及び 1679.3mm であつた。三

重点の融解熱と気化熱は各々 2242 及び 3555 cal/mole であつた。固体の蒸気

圧は $163 - 18635^\circ\text{K}$ において測定され, そのデーターは, $\log P_{\text{mm}} = -5.5025 -$

$(894.93/T) + 5.9593 \log T$ に適合した。1気圧, 186.35°K における理想

気体としての SiF_4 のエントロピーは、 $59.85 \pm 0.20 \text{ cal}/(\text{mole} \cdot \text{K})$ であつた。(*)

CdCl_2 の電気的性質 (C.A. 2245 g)

V.S.Novoseltsev 外1名; Uch.Zap.Leningr.Gos.Ped.Inst.im.A.I.Gertsena 207, 241-2 (1961)

誘電率との媒体中に置かれた半導体物質の電気的強度 U_S に対する媒体の効果が研究された。試料として多結晶の CdCl_2 が用いられた。 ϵ が 1 から 80 に増加すると、 U_S は半分に減少した。試料を電流が通つた後の放電電流はかなり上昇した。60-120°の温度範囲では、放電電流の時間関係値は鋭い極大値を示し、これは温度が上昇するにつれ、短時間値へと移動する。

液体 Ge の光学的性質 (C.A. 2285 b)

A.Abraham 外2名; Phys.Status Solidi 3, 767-72 (1963)

液体 Ge の反射度が、光子のエネルギー領域 3.1 - 5.4 e.v. で測定され、光学的及び誘電定数が反射スペクトルの Kramers-Kronig 解析によつて定められた。それらの定数と光子エネルギーの関係は自由伝達式によつてうまく述べられる。更に高エネルギーでは顕著な帶内部転移が認められる。最初の吸収帶は 5.e.v. に始まるが、そのピークは研究された領域の外にある。液体中では 4 面体結合は検出されなかつた。

CaF_2 中の光の振動数 (C.A. 2294 h)

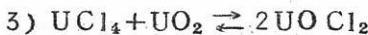
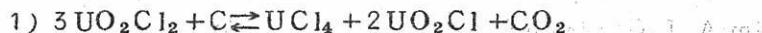
D.Cribier 外2名; Inelastic Scattering Neutrons Solids Liquids, Proc. Symp., 2nd, Chalk River, Can., 1962 2, 225-8

$q \geq 0$ の振動数が調べられた。ラマン振動数 $\nu_R = 9.66 \times 10^6 \text{ MC}$., 赤外吸収横振動数 $\nu_T = 7.75 \times 10^6 \text{ MC}$., 縦振動数 $\nu_L = 14.36 \times 10^6 \text{ MC}$. 実験誤差範囲で Lyddane-Sachs-Teller (CA 35, 3899) の補正は正しい。

NaCl-KCl 共融物中の UO_2Cl_2 の電解機構 (C.A. 2396 a)

R.S.Wilks; J.Nucl.Mater., 7, 157-64 (1962)

NaCl-KCl共融物中で, 40 ma, 90-100 mV で UO_2Cl_2 の電解を行なった場合の結果は UO_2Cl_2 の熱分解を含む機構と一致する。この時炭素及び UO_2Cl_2 の間に 3段階の反応が起る。



これらの機構は 850°での UO_2Cl_2 の分解と, C+ UO_2Cl_2 の反応について電解と無関係に決定された。

溶融塩化物-フッ化物からの Zr の陰極電析中に起る過程

(C.A. 2396 e)

L.E.Ivanovskii 外1名; Tr.Inst.Electrokhim.,Urals'k.

Filial Akad.Nauk SSSR 1961, No.2, 71-8

Mo 電極を用い, 760-80°で NaCl-KCl 等モル混合物中のカリウムフッ化ジルコン酸の電解により得られる陰極電析物について研究された。

$i = 0.01 - 0.1 \text{ amp/cm}^2$ で得られた電析物は, MZrF_4 ($M = \text{K}$ 又は Na) のみを含み金属 Zr を含まない。 $i > 0.1 \text{ amp/cm}^2$ で金属の電析が始まり, i と共に増加する。陰極電位は i の関数として測定され, MZrF_4 の電析電圧は

$i = 0.005 - 0.1 \text{ amp/cm}^2$ において, 2.2/2.4 V. であることが確かめられた。

MZrF_4 は高い電導度を持ち, 電析金属結晶に似ている。

塩化物及び塩化物-フッ化物溶融塩中に Nb を溶すとき起る陽極過程

(C.A. 2396 f)

L.E.Ivanovskii 外1名; Tr.Inst.Electrokhim.,Urals'k.

Filial Akad.Nauk SSSR 1961, (2), 29-83

Nb の陽極溶解に対して電流効率が電流密度 i と電解質組成の関数として求められた。Nb⁺⁺ と Nb⁺⁺⁺ は NaCl と KCl の等モル混合物中で, 低電流密度 (10^{-2} amp/cm^2) で作られた。Cl⁻ が F⁻ で置換されると Nb の陽極溶解は Nb⁺⁴ と Nb⁺⁵

をつくる。 $10^{-3} - 5 \text{ amp/cm}^2$ において、 $\log i$ と電圧の関係は一次関係にある。

(とき) 塩化物-フッ化物溶融物中では錯塩形成による分極は i と共に増加する。

1800°までの温度測定用の新型熱電対 (C.A. 2405 d)

A.P.Adakhovskii 外7名; Tr.Vses.Nauchn.-Issled.Inst.

Metrol. 1960 No. 42, 29-38

1500-1700°の範囲の温度測定のため種々のRh含量(1, 6, 10, 13,

20, 30, 40%)のPt-Rh熱電対の妥当性が調べられた。元素を絶縁し、補強するために用いられたZrO₂, ThO₂, BeO, 又はAl₂O₃との接触熱起電力の影響; 並びに熱電対元素の均一性がしらべられた。ThO₂, BeO及びAl₂O₃は起電力に殆んど影響を与えた。ZrO₂は絶縁材としては適当ではない。元素の直径が太くなるに従い上記の耐火物の影響は少なくなる。Rh含量が増すにつれて, これらの酸化物との接触による影響も又減少する。最良の熱電対は(Pt+6%Rh)/
(Pt+30%Rh)を少量のTiO₂を含むAl₂O₃で絶縁したものである。

Slagの融点と結晶点を定めるための高温顕微鏡 (C.A. 2428 b)

S.Temesi; Izv.Akad.Nauk.SSSR, Otd.Tekhn.Nauk.Met. ii

Gorn.Delo 1963, No.2, 67-72

熱フィラメント法は多数の利点がある。これはスラグの溶融及び結晶化の進展を直

接顕微鏡の下で観察出来る利点がある。この方法による液化温度の測定の精度は, 測

定装置の精度に關係する。加熱フィラメント法は液化温度を0.001°の精度で測定で

きる。

高温真空中での耐火物の熱伝導度測定 (C.A. 2493 e)

V.V.Pustovalov; Sb.Nauchn.Tr.Ukr.Nauchn-Issled.

Inst.Orgneuporov 1961 (5), 324-35

真空中での高温測定のために用いられた初期の装置が, 更に耐火度のある内張, 重

い銅電極, 及びWとMoの加熱装置を装備することによつて改良された。熱的に安定

なZrO₂の熱伝導度($\text{kcal/m}^2 \cdot \text{hr}^{-1} \cdot \text{deg}^{-1}$)は1000-2400°の範囲

では2.0で殆んど一定であり, 同範囲でのZrB₂のそれは約80, 又電極黒鉛のそれ

は25-35であつた。

XY_6 型分子八面体のポテンシャル場と力の定数 (C.A. 3330 h)

G.Nagarajan; Bull.Soc.Chim.Belges 71, 276-85 (1963)

(英語)

対称点群Oh の八面体 XY_6 型分子の振動の解析

対称座標の構成と方向 (F.Gマトリツクス) はWilson の方法により決定。得られた対称座標によって以下の化合物の力の定数の組を得た。 SF_6 , SeF_6 , TeF_6 , MoF_6 , WF_6 , UF_6 , NpF_6 , PuF_6 , ReF_6 , OsF_6 , IrF_6 , および PtF_6 。

自己拡散の活性化エネルギーと他の物理的性質の関係 (C.A. 3335 g)

B.N.Oshcherin; Phys.Status Solidi 3 (2), K 61-5

(1963)

活性化エネルギーを融点に結びつける半経験的な式, $E = 3.15 \times 10^{-2} T a^{-2/3}$

Kcal/mole を作った。aは充填原子の密度d。誘導の際にEを特性温度とdによつて示される相互作用のエネルギーと関連させた。aの値, E(計算値), E(実験値)は, Cu, 0.74, 52, 47; Ag, 0.74, 47.4, 44; Au, 0.74, 51.4, 53; Zn 0.73, 268, 24.3; Cd, 0.73, 23.1, 19.7; Sc 0.73, 65, -; Y, 0.73, 69, -; La, 0.72, 46.9, -; Ti, 0.72, 7.55, -; Zr, 0.71, 84, -; Hf, 0.70, 99, -; V, 0.68, 90, -; Nb, 0.68, 113, 105; Ta, 0.68, 132, 110; Mo, 0.68, 119, 115; W, 0.68, 150, 142; Mn, 0.74, 58.2, -; Tc, 0.74, 92.5, -; Re, 0.73, 136, -; Co, 0.74, 68.3, 67.6; Ni, 0.74, 66, 66.8; Ru, 0.73, 108, -; Rh, 0.71, 88, -; Pd, 0.74, 70.4, -; Os, 0.74, 114, -; Ir, 0.73, 106, -; Pt, 0.73, 78.6, 68.2; α -Th 0.68, 80, 98.8; β -Th 0.68, 87, 86; Ar 0.74, 3.2, 4.15; α -Sn 0.34, 32.6, -; β -Sn, 0.50, 23, 23; Mg 0.73, 35.7, 32.5; B 0.50, 105, -; Al 0.73, 3.62, 3.6; In 0.69, 17.2, 17.9; Tl 0.72, 22.9, 22.9; U 0.43, 77.6, -; U 0.74, 54.1, -; Si 0.34, 109, -; Ge 0.34, 77, 72.5; Pb 0.74, 23.1, 24; Sb 0.41, 51.6, -; S 0.17, 42.5, 46.8; Se 0.17, 52.5, 53; Te 0.17, 76, -; Bi 0.44, 29.4, 30; Kr 0.74, 4.46, -; Xe 0.74, 62.5, 7.4.

溶融塩混合物の熱力学的性質。 III. 平衡蒸気の組成から二成分液系の等圧ポテンシャル。塩化カリ-沃化カリ系の等圧ポテンシャル。

(C.A. 3366 d)

N.L.Yarym-Agaev.; Zh.Fiz.Khim. 37, 662-5 (1963)

CA 55, 6243c; 59, 1147 g 参照。蒸気組成と平衡液相の組成から液系の等圧ポテンシャルを計算する式を作つた。著者等のデータ(前出)を用いて KCl 及び KI のお互への溶解に対する ΔZ を 850° で計算した。 ΔZ と組成の関係を示す曲線の最大は 0.6 mole KCl のところにあり、等温線は全く非対称形である。

電子線蒸発法による酸化物膜の製造、性質及び気体吸着

(C.A. 3408 h)

W.Reichelt 他 1 名; Vakuum-Tech. 11, 235-9 (1962)

Si, Mg, Al, Be, Th の酸化物は 500°C 迄の基板温度で分解することなく揮発させることができる。MgO と Al₂O₃ の場合には分解の傾向は入射電子線の角度によつて決る。Ti, Zr, Nb, Ta, 及び Cr の低級酸化物が O を出す。GeO₂ は O を失なうと茶色になる。光学的にこれは GeO と考えられる。Nb₂O₅ は実に安定で、電子線で溶解でき、この揮発速度は極めておそい。MgO の廻折線は金属の場合と同様非常に明瞭な輪となる。晶子は 400 Å 位であることを示している。BeO と Al₂O₃ の晶子は冷い基板上に凝結させたときには ~100 Å ほどで、電子顕微鏡中で照射した後はじめて電子線廻折輪を生じる。照射後でも SiO₂ では輪が見られず、その紫外外部透過性の大きいことから、不規則な構造であると推定される。H₂O 蒸気は Al₂O₃, SiO₂ 及び MgO によって夫々 0.75, 0.75, 及び 0.23 g, H₂O/cm² 迄急速に吸着され、400° に加熱すると脱着する。

ガラス膜を用いて溶融塩の分解電圧を決定 (C.A. 3532 g)

E.Ya.Gorenbein 他 1 名; Zh.Fiz.Khim. 37, 174-6 (1962)

M | Mⁿ⁺ | ガラス | Mⁿ⁺ | M 型の電池の起電力を 300-520° で決定した。

ここに M は Ag, Zn, Sb, Pb および Al。ガラス膜の両側の M と Mⁿ⁺ の濃度は同じである。Mⁿ⁺ の溶融塩は: AgCl 又は AgBr + NaBr + AlBr₃ に Ag 電極, ZnBr₂, Al₂Br₃; SbBr₂, AlBr₃; 又は PbBr₂, AlBr₃ 又は PbBr₂ + NaBr + AlBr₃ に Pb 電極; KBr, AlBr₃ 又は NaBr, AlBr₃ に Al 電極。

Na のないときには、電流が不連続になつた直後に決定した電池の E は、それより前の電解の経過時間と共に増大する。しかし Na があれば E は無視できる。この E の増加はガラス膜を使用する溶融塩の分解電圧の決定の誤差の原因となる。

固体電解質の電極の分極の研究 (C.A. 3535 a)

A.T.Filyaev, 他2名; Tr. Inst. Elektrokhim., Akad. Nauk SSSR, Ural'sk Filial 1961, No. 2, 199-209

先報 (CA 57, 1962 g) の続きとして固体電解質の陰極及び陽極分極を研究した。電気化学的回路 $\text{CO} + \text{CO}_2 / \text{Pt} / \text{固体電解質}, 0.15 \text{CaO}, 0.85 \text{ZrO}_2 / \text{O}_2 / \text{Pt}$ を使用。静的方法、オシログラフ法で $1000 - 1100^\circ$ の温度範囲で電流を切断してから後の分極電流を測定した。陽極及び陰極の分極の電流密度による変化は Tafel の式で表せ、係数 $b = (23 RT / F)$ となる。スイッチ切断後分極がゆっくりと減少するのは、おそい拡散によるゆっくりした濃度変化又は化学過程による。Ref. Zh. Khim. 1963, Abstr. No. I B 707 より。

溶融 $\text{KCl} - \text{LiCl}$ 共融物の製造と起電力測定媒体としての利用

(C.A. 3538 c)

J.B.Raynor; Ber. Bunsenges Physik Chem. 67, 360-4 (1963) (英語)

41モル% KCl を含む $\text{KCl} - \text{LiCl}$ 混合物は 352° で融ける。塩混合物は 95° で 24 hr , 200° で 24 hr 真空で乾燥した。予備乾燥の後、塩は乾燥ガス, $\text{N}_2 + \text{HCl}$, $\text{N}_2 + \text{Cl}_2$, HCl , 又は Cl_2 の下でとかした。温度を 450° まで上昇させてこれらのガスを融液中に通泡した (2時間)。 HCl と Cl_2 は一部とけこんだがさらに 2 時間 N_2 を通すと取除けた。乾燥塩と融かした混合物は化学的に OH^- を分析し、ポーラログラフをとけた塩に対してかけた。

真空乾燥中には加水分解は起らなかつた。しかし融解の途中でこれが起り塩がとけた後まで続いた。最も有力な浄化は HCl 乾燥ガスによつて行なわれ、大部分の加水分解が除かれた。 HCl ガスは OH^- が一度出来てしまふとこれを除去するのに効くに働かなかつた。溶融 $\text{LiCl} - \text{KCl}$ を液体媒質とした濃淡電池を使用して $400 - 500^\circ$ で Ag/AgCl 照合電極の可逆性が示された。

溶融塩の分解電圧に対する温度の効果 (C.A. 3538 c)

M.G.Kher 他 1名; Indian J.Chem., 1, 185-6 (1963)

NaCl-AlCl₃ 融液系の分解電圧に対する浴槽温度の影響を塩はモル比で示し、C-陰極、黒鉛陽極を用いて研究した。分解電圧は温度に対して直線的に変化し、分解電圧と温度を示す直線から 200~660° の範囲内で得た分解電圧の温度係数は 0.000982 であった。

溶融塩の熱力学的性質をオッショグラフ法で決定: AgBr+AgCl 混合

物及び純 KBr, NaBr (C.A. 3539 b)

S.Sternberg 他 1名; Rev.Chim., Acad.Rep.Populaire

Roumaine 7, No.1, 569-77 (1962) (英語)

AgBr+AgCl 混合物及び純 KBr, NaBr の逆起電力の測定に特別な実験装置を使用した。電解セル (600° 迂硬質ガラス, 以上では磁器) の中に黒鉛電極 (直径 0.6 cm, 表面積 1 cm²) の陰極と, 0.5 × 3 cm の Ag 板陽極 (Ag 塩のとき) 又は 0.3 cm 直径の Cu 棒陽極 (ハロゲン化アルカリのとき) を入れた。電解質と熱電対を挿入してから温度を上昇し, 融液を予備的に電解する (必要な電流密度で 20~30 分) その後電流を急に切り, 電池の起電力 (電解中に生じた) を ENO-1 型の persistente trace オッショスコープで, オッショグラフで測定される電圧の一部を補償する特別な方法を用いて測定した。逆起電力は 0.0015 V の精度で読み取れる。予備電解時の電流密度は 0.3 amp. に保つた (但しハロゲン化 Ag の場合) AgBr は予備電解の間に消耗しつくされた。そして各実験において, モル分率は電解において消費された電流に合うように補正された。混合物の逆起電力 (E_p) と純物質 AgBr のそれ (E_{p0}), 热力学的活量, α , 活量係数 γ (共に AgBr の) が計算された。そして生成電池による値 (Murgulescu & Marchisdan, CA 53, 8788 c) と比較した。両法で得た熱力学的活量はモル分率 $N_{Br} > 0.4$ ではよく一致した。分極電流約 0.3 amp/dm² で $N_{Br} < 0.4$ の場合には, 濃度過電圧のためにより小さい α 値が得られた。ハロゲン化アルカリでは, 高温によって生じる分極の減少が最小になるよう特別な注意が必要であり, このようにして温度は < 800° にすべきである。純塩と混合物の比較実験の間, 分極の減少による誤差が混合物及び純物質の逆起電力の差に与える影響をできるだけ少くするために, 電極表面積は一定に保た

ねばならぬ。高温における分極減少現象は、ハロゲン化アルカリの場合には、ハロゲンのc-電極からの脱着による。

溶融塩中での誘導ポーラログラフ (C.A. 3548 b)

I.D.Panchenko; Teorya i Praktika Polyarograf Analiza,
Akad.Nauk Moldavsk. SSR, Materialy Pervogo Vses.
Soveshch. 1962, 136-8:

CA 57,9578c参照。Ag, Pb, CdイオンのKCl-NaCl 中での階段的放電の際の分解電圧、拡散電流と電極回転速度の関係および分極速度による分極曲線の性質の変化を研究した。KCl-NaClの分解電圧は-22V., E_{1/2} はAgでは-0.88V., Pbでは-0.92V., Cdでは-1.05 および-1.25V.。CdCl₂ の階段的還元は、溶液中に亜塩化物が存在するため起る。この存在は水溶液中と同じく溶融塩中でも認められた。研究した塩化物の誘導ピークの電圧はE_{1/2} の僅かのばらつきで一致する。ピークの高さは必ずしも再現性がない。100 r.p.m.の回転速度では誘導ピークは2倍の高さで、500-750 r.p.m. では3倍の高さ、1500 r.p.m. では4倍の高さとなつた(静止状態に比して)。融液では水溶液中におけるほどには攪拌が拡散電流に及ぼす影響が大きくない。これは融液の場合には温度が支配因子となるからである。さきに述べた金属イオンが共沈するときには低い分極速度(10-20 mV./min)でポーラログラフを撮つた。対応イオンの波は従来のポーラログラフでは一つになつてしまう。

三酸化硼素混合物の粘性 (C.A. 3607 e)

W.Hoehn; ZIS (Zentralinst.Schweisstech.)-Mitt. 3,
579-87 (1961)

B₂O₃-硼砂混合物の粘度は半田温度(800-1000°)では大巾な変化を示さない。

アルカリ土類金属のハロゲン化物溶融塩の圧縮率と溶融の際の容積変化

(C.A. 4562e)

J.O'M.Bockris 他2名; Rev.Chim., Acad.Rep.Populaire

Roumaine 7, No. 1, 59-77 (1962)

MgCl₂, MgBr₂, MgI₂, CaCl₂, CaBr₂, CaI₂, SrCl₂, SrBr₂,
SrI₂, BaCl₂, BaI₂, ZnCl₂, ZnBr₂, ZnI₂, CdBr₂, CdI₂, HgCl₂,
HgBr₂, HgI₂について音速測定から圧縮率を測定した。(*)

Ni, 黒鉛, W, Mo からなる熱電対の 400 ~ 1100° の熱起電力

(C.A. 4614 e)

I.F.Nichkov, 他 1 名; Tr.Ural'sk.Politekhn.Inst. 1962 (12) .

104-5

Ni-C, Ni-W, Ni-Mo, C-W, C-Mo, W-Mo の 400 ~ 1099°C の
熱起電力を測定し温度に対する直線性が認められた。

溶融金属の粘性

(C.A. 4870 h)

A.J.Anderson; Mod.Castings 44 (1), 305-14 (1963)

溶融金属の粘度測定に関する総説で、測定用円筒表面での金属酸化物の生成による
障害についても述べられている。(*)

赤外分光によるケイ酸塩中の結合の研究 (C.A. 4879 h)

A.I.Avgustinik 他 1 名; Congr.Intern.Smalto Poreellana to,
3rd, Venice 1961, 117-25

Li₂O 15, CaO 15, SiO₂ 70 と CaO 40, Al₂O₃ 8, SiO₂ 52 の
ケイ酸塩を溶融し水で急冷したものについて研究している。(*)

2. アルミニウム

A

流動媒体中の Al の熱処理 (C.A. 12244 b)

Anon; Rev. Aluminium 40, 100 (1963)

不活性粒子を懸濁させているガス気流中へ試料を浸すことによつて急速な伝熱がなされる。流動媒体と試料の間の $500 - 6400 \text{ Kcal/m}^2/\text{deg}$ という伝熱速度は塩浴中で得られるものと殆んど変りがなく、幅射炉又は対流炉より得られるものよりも 85 % 早い。悪臭及び試料の後処理はない。熱処理は均一で焼戻し、安定化等に適している。

AlF₃-NaF 系の熱力学的性質 (C.A. 13452 h)

B.F.Yudin 他 1 名; Izv.Vysshikh Uchebn.Zavedenii, Tsvetn. Met. 5, No.5, 54-61 (1962)

$2/3(n\text{NaF}.\text{AlF}_3) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 1/3\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{HF} + 2/3n\text{NaF}$ なる反応の平衡恒数を $850 - 1350^\circ\text{K}$ で $\text{AlF}_3 - n\text{NaF}$ なる系中 8 つの組成について決定した。 $\text{AlF}_3 - \text{NaF}$ 融体中の AlF_3 の活量値を温度の函数として決定した ($\log a_{\text{AlF}_3} = A/T + B$)。生成熱と融体のエントロピーを計算した。 AlF_3 の損失を永晶石浴中の水分の函数として検討した。アルミナによつて生ずる水分からの損失は無視出来る程度であり、その時の陽極の粘結済の分解により生ずる損失は工業浴中の AlF_3 の全損失の $1/2$ 以上となる。

硫酸アルミニウム-硫酸ソーダー水素の $-10 \sim 95^\circ\text{C}$ における溶解度

(C.A. 1137)

I.G.Druzhinin 外 1 名; Izv.Akad.Nauk Kirg.SSR, Ser. Estestv.i Tekhn.Nauk 4, No.9, 111-21 (1962)

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 系について $-10 \sim 95^\circ$ の範囲でしらべた。次

のような化合物を分離した。(I) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ (II) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (III) $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (IV) $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ および (V) $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。三元共晶点は -10° で、(I)と(III)および水を含む。これと平衡にある溶液は Na_2SO_4 1.69 および $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 23~64 wt % を含む。(I), (IV) および (V) を含む。共晶点は -5° で、これと平衡にある溶液は Na_2SO_4 26% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 22.8% を含む。この溶解度曲線は Smith および Walsh (CA 48, 9168 i) の得た結果とよく一致するが、(V)については全く異なる。(V)は 10° で $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2$ 29.64% 含む溶液と平衡し、 95° では 34.39% と平衡する。この曲線は 20° で (IV) の曲線と交わる。 17° 以下で安定な塩は (V) である。 27° 以上では (V) が安定である。

アルミナ製造用原料としての長石系鉱物の工業的試験 (C.A. 1304)

E.P. Khazanov 外3名; Tr. Vost-Sibirsk. Filiala, Akad. Nauk SSSR 1962, No. 43, 36-9

アルミナの原料としてアルカリ、アルミニノケイ酸塩を利用する広い計画の1つとして長石を原料とする試験がある。試験に用いた試料はすべて $1100 \sim 30^\circ$ の温度で焼結を行なつた。長石 Al_2O_3 および R_2O の含有量が低いにもかかわらず、これらの成分の回収率は高い。

ボーキサイトスラッジの塩化 (C.A. 1305)

V. Damodaran 外3名; Indian J. Technol. 1, No. 3, 132 (1963)

$\text{TiO}_2 \cdot 23-7$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 14-23$ および $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 19-34\%$ を含むボーキサイトスラッジを処理して TiCl_4 の回収を試みた。スラッジ試料はインドアルミニウム工業から得たもので塩化の前に鉄を還元し、 FeO と Fe の混合物とし、 HCl で浸出、 $\text{TiO}_2 \cdot 40-50$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 35-75$ および $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\%$ に濃縮した。この濃縮スラッジをブリケットし $400 \sim 520^\circ$ で塩化した。 TiO_2 は $80-5\%$ TiCl_4 になり塩化の効率は 55~60%， 600° 附近では Al_2O_3 が多く塩化され TiO_2 はそれに比して少ない。 MnO_2 のような触媒は塩化効率や TiCl_4 の収率を改善するものではない。

アルミニン酸溶液の脱ケイにおける白泥の比表面積および活動度の影響

(C.A. 1315)

A.T.Lainer 外1名; Izv.Vysshikh Uchebn.Zavedenii,Tsvetn. Met. 5, No.6, 71-6 (1962).

100°で得た白泥のアルミニン酸溶液からの SiO_2 除去能力は大気圧下では変らないが、オートクレーブで得た白泥の脱 SiO_2 能力は増加する。白泥の比表面積はこの除去係数に極めて大きく作用する。粒度が 0.043 mm まで小さくなれば SiO_2 の溶液中の集合は 600 であるが 60~100 g, 白泥 1 ℥の添加に対しては 700 となる。

アルミナ基のサーメット $\text{V} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ の焼結に及ぼす CaO および SiO_2 混合物添加の影響 (C.A. 1338)

Hideo Matsumoto 外2名; Nagoya Kogyo Gijutsu Shikensho Hokoku 12, 218-24 (1963). cf.CA 58, 13537 b.

$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ の緻密な焼結を得る時の Fe_2O_3 の存在する Al_2O_3 と Fe との間のねれ性を改善するために CaO および SiO_2 の混合物の添加の影響についてしらべた。

迅速な炭酸化によりアルミニン酸塩溶液よりの水酸化アルミの品質向上

(C.A. 3511h)

A.I.Lainer 他1名; Izv.Vysshikh Uchebn.Zavedenii, Jsvetn Met. 6, No.1, 90-4 (1963).

アルミニン酸溶液の急速な炭酸化(2時間)はゆっくりした炭酸化(6時間)よりも SiO_2 の少ない Al_2O_3 を与える。急速及び遅い炭酸化の Al - 水和物の Si 除去に対する効果は夫々残存 SiO_2 で示して 0.098 及び 0.0625 % であつた。

炭酸化の速度は Al - 水和物沈澱の分散及び洗練後の残存アルカリ量と関係がない。

アルミニウム合金の 10 年間大気試験 (C.A. 4874 f)

W.H.Aillor; Mater.Protect. 2(6), 30-1, 33, 36 (1963)

行つた試験法のあらましを述べ、試験後の合金の機械的性質、ピットの深さ、腐食速度について論じている。(*)

中央ウラルの Krasnogvardeisk の硫化鉱鉱床中の高アルミニナ鉱物

(C.A. 4917a)

A.V. Gorokh; Fiz-Khim. Prob. Formirovan. Govn. Porod i Rud, Akad. Nauk SSSR, Inst. Geol. Rudn.

Mestorozhd., Petrog., Mineralog. i Geokhim 2, 103-16
(1963)

50%以上 Al_2O_3 を含有する岩石が 10-20m の厚さに存在する。(*)

B.

A1 製造の為の電解還元電池 (C.A. 12181e P)

Charles E. Ransley; U.S. 3,028,324, Apr. 3, 1962

Ti, Zr, Ta, Nb の炭化物と硼化物、及びそれらの混合物が、電解槽の溶融した Al 含有物及び Al 電解質の両者に接触して働く陰極及び導体として使用される。

塩化アルミニウムの製法

(C.A. 12207d P)

Roman Martinez Gayol; U.S. 3,078,145, Feb. 19, 1963

孔のあいた板の上に乗せられた粒状 (3-5 cm. diam) Al の層に塩素ガスが通され、反応開始までに 200°C に予熱される。反応器中の温度は 200-300°C に保たれ、反応によつて生じた AlCl_3 の蒸気はアルミ線をつめた導管を通り、 AlCl_3 が壁と接触しないように設計された凝縮器に入る。

溶融電解による Al の製造のための電解槽

(C.A. 2400d P)

"Montecatini", Societa Genevale per l' Industria Mineraria e Chimica and Giuseppe De Varda; Ger. 1,148,755 (C1,40 C), May 16, 1963

Al電解還元槽 (C.A. 2400 e P)
British Aluminum Co., Ltd.; Brit. 898,449 June 6, 1962

陽極物質としてTi, Zr, Ta及びNbの炭化物又は硼化物を用いる改良型の電解槽が述べてある。

MgとAlのアルキル化合物 (C.A. 4801)
K.Ziegler; Ger. 1,150,078, June 12, 1963
MAIR₄ (M=Na, NaK混合物, R=2-6Cのアルキル) 中でMg, Alをアノードとして電解する。
100-140°C 0.5~5V, 80A/dm²まで行なわれる。 (*)

永晶石中の不純物の浮選 (C.A. 4817)
A.E.H.Bergmann (Kloeckner-Humboldt-Deutz A-G);
U.S. 3,082,872, Mar. 26, 1963
15~20% の螢石, 石英その他硫化物を不純物として含む永晶石を0.1mmに粉碎し, その250gを10kgのCuSO₄-H₂SO₄ 溶液, KEt xanthate, pH 5で浮選し, 98.12% の品位のものを93%の収率で得る方法。

β -アルミナ三水和物 (C.A. 4817 d)
L.C.Doelp. (Air Products and Chem.); U.S. 3,092,454,
June, 4, 1963.
2.5 mol Et₄NOHと0.8 mol α -Al₂O₃·3H₂Oの溶液に70°FでCO₂を通じ, 析出熱成させて β -Al₂O₃·3H₂Oをつくる方法。

低ソーダアルミナ (C.A. 4818 a)
W.H.Gitzen (Aluminum Co.America); U.S. 3,092,452, June 4, 1963
0.2~1.0% Na₂Oを含むバイヤーアルミナをNa分に相当するH₃BO₃を加えて焼成し, Naをホウ酸塩として固定し, 水で浸出して除く。焼成温度は1100~1200°Cで1275°Cを越えるとホウ酸ソーダの蒸発がおこり耐火物が傷む。

低ソーダアルミナ

(C.A. 4818 c)

W.H.Gitzen (Silmirum Co.America) ; U.S. 3,092,453 June
4, 1963.

アルミナに対し 0.15~2 % の F⁻ 鉱化剤を加え, Na に相当する H₃BO₃ を 加え 900° 以上で焼成する。F⁻ 効果で低温焼成でも結晶の発達がよく浸出に際し, ソーダが一層よく除かれる。

アルミニウム溶融塩電解

(C.A. 4879 a)

Aluminium-Industrie.A.G.; Ger. 1,149,911, June 6, 1963

垂直導電スパイク式の電解炉のスパイクとして Fe 1.75~1.9 % のアルミニウム 合金の押出し材を利用する方式。[*]

溶接用可鍛性アルミニウム合金

(C.A. 4880 p)

K.P.Mudrack (Vereinigte Leichtmetall-Werke); Ger.
1,148,754, May 66, 1963
≤ 0.7 % Li を Zn, Mg を含むアルミニウム合金に加える。[*]

アルミ電解炉の耐火内張

(C.A. 4889)

J.L.Dewey (Reynold Met. Co.); U.S. 3,093,570, June,
11, 1963

従来の炭素ライニングの代りに 40~75 % Al₂O₃ を含んだ永晶石のライニング。 この混合物を 1350° で溶融し, 粉砕して使用する。この炉は C ライニングの電流効率が 79~82 % にくらべ 88~91 % となつてゐる。

3. アルカリ，アルカリ土類

A

Hg, Li, Na, Kの蒸気圧の評価 (C.A. 10745 c)

W.T.Hicks; J.Chem.Phys. 38, 1873~80 (1963)

Hg, Li, Na, K の蒸気圧のデータが状態方程式 $PV = RT + BP$,
($B = b/T^m$ なる経験式であらわされる) を用いて関係づけられた。Bの値は
Lennard-Jones 6-9. ポテンシャル曲線から計算された2次の変化係数の
値と比較された。蒸気圧に関する計算値とフュガシティー圧力比は温度の関数として
与えられている。

Na と K の弗化物, 臭化物, 炭酸塩の相互系 (C.A. 10778 c)

R.N.Nyankovskaya 他4名; Zh.Neorgan.Khim. 8, 192-201
(1963)

$Na_2F_2 - Na_2Br_2 - Na_2CO_3$, $K_2F_2 - K_2Br_2 - K_2CO_3$, $Na_2F_2 - K_2Br_2$
 $- K_2CO_3$, $Na_2F_2 - K_2Br_2 - Na_2CO_3$ の各系における液相線, 共晶点結晶相に
ついてのべてある。 (*)

1000A電池中の塩化リチウムの電気分解 (C.A. 10974 h)

G.T.Motock.; Electrochim.Technol. 1, 122~7 (1963)

LiCl-KCl 混合, 融体, から Li の電解生産が $400 \sim 550^\circ C$, 1000~
3500A 5~9Vで行なわれた。高純度のメタルが連続的にえられ, 事前凝固なし
に直接使用にてきしている。Cl は直接又は中性化されて放棄される。操業特性とし
て, 溶融塩の準備, 温度による浴電圧の変化, 陽, 陰極電流密度, 電流効率, 物質精
算, 熱精算が決定された。

K-Na合金の製造

(C.A. 12171a)

L.M.Monastyrskii; Tr.po Khim.i Khim.Tekhnol. 1962,

No. 1, 165-9

平板陰極と円筒陽極を持つた通常の電解槽が7000 amp., 7.9 V., 678-785°Cで操作された。陰極と陽極の電流密度は各々0.36及び0.68 amp/cm²である。18-85 wt.% KのNa-K合金がNaCl-KCl-NaF及びKCl-NaF溶融物から得られた。操作条件は電解中一定に保たれ、陽極効果は見られなかつたが、黒鉛陽極にわずかの浸食があつた。 (*)

融体中のアルカリ金属塩化物と臭化物の反応 (C.A. 13207d)

N.N.Volkov 他2名; Izv.Fiz.-Khim.Nauchn.-Issled.Inst.

pri Irkutskom Univ. 5, No. 2, 152-7 (1961)

Li, Na || Cl, Br と Li, K || Cl, Br の2つの三元相互系の結晶表面を visual-polythermal法を用いて研究した。LiCl-LiBr二元系は連続固溶体をもつた系である。可溶性曲線は519°で最小値を示し、LiBr側に向つて移動する。Li, Na || Cl, Br 系の液相面は單一分野であり、一方 Li, K || Cl, Br 系に対しては連続した安定固溶体の2つの分野である。

複塩AgBr, 2TlBr; AgI, 2TlI; AgI, TlIの製造とその確認

(C.A. 13403f)

H.Hirsch; J.Chem.Soc. 1963, 1318-19

TINO₃とAgNO₃溶液と過剰のKBr又はKI、それに1%のゼラチンを60°で混合して、AgBr, AgIのTlBrとTlIとの複塩を製造した。TINO₃とAgNO₃の量を変化して共沈するので1時間に平衡に達し得る。固相の確認はX線と化学分析で決定し、分離され確かめられた化合物はAgBr, 2TlBr, AgI, 2TlIとAgI, TlI(I)である。これは a = b = 8.34, C = 7.66 Åをもつた正方晶系である。

25°および75°におけるLiCl-NaCl-MgCl₂-H₂O系の溶解度と固相

(C.A. 1137)

I.N.Lepeshkov 外1名; Izv.Akad.Nauk Kirg.SSR, Ser.

Estestv. i, Tekhn. Nauk 4, No 19, 33-40 (1962)

Voskresenskaya & Yanat'eva (CA 31, 5255¹) に従つて、相平衡図で、LiCl・MgCl₂・7H₂O、リチウムカーナライトの二元化合物の存在をたしかめた。この化合物の物理化学的性質の研究は、その吸湿性が強いために困難であった。窒素気流中でX線でしらべたところ、Li カーナライトは单斜晶系あるいは三斜晶系に属することが判つた。これはKCl, NH₄Cl, RbCl および KBr と MgCl₂との二元化合物とは同形ではない。Li カーナライトの熱分析曲線は融点、脱水および分解の段階を示している。

KCl-MgCl₂系における蒸気圧と活動度係数との関係 (C.A. 1137)

Eugene E. Schrier 外1名; J. Phys. Chem. 67, 1259-63 (1963)

KCl, MgCl₂ および CsCl の純粋な溶融塩と KCl と MgCl₂ の混合物の蒸気圧について沸点法および蒸発法によつて 900 ~ 1150 °C の範囲をしらべた。純粋な塩についての沸点法ならびに蒸発法による実験データはその蒸気の平均モル重量の算出に用いられた。

KCl-MgCl₂系に対しては、沸点法により蒸気圧を測定し、すべての温度で KCl 66.7 mole% - MgCl₂ 33.3 mole% の組成に近いところで最低の蒸気圧を示すことが判つた。KMgCl₃ の混合ダイマーあるいは化合物が蒸発法の測定によつて存在することが推測された。KCl-MgCl₂ 混合物上の蒸気に対する一つのモデルを仮定し、純粋塩のモノマーまたはダイマーと KMgCl₃ なる化合物があるとして、活動度係数を Flood と Urnes の液相モデルによつて算出し、他の研究者達の結果とこの計算結果とを比較した。

CCl₂F₂ および CCl₃F の標準生成熱 (C.A. 1149)

V.P. Kolesov 外2名; Zh. Fiz. Khim. 37, 720 (1963)

前報 (CA 58, 77 a) の CCl₂F₂ および CCl₃F の ΔH_f^0 を同様な方法でチェックした。(すなわち CCl_nF_(4-n) + 4 Na = nNaCl + (4-n) NaF + C) また反応終了後のカロリメーター中の反応生成物の組成を質量分析計で分析した。この分析により多重合生成物は存在せず、また何ら副反応もないことをたしかめた。

前報の値と平均した ΔH_f^0 は、CCl₂F₂ に対して $-112.1 \pm 1.2 \text{ kcal/mole}$ 。

CClF_3 に対して $-171.8 \pm 0.9 \text{ kcal/mole}$ となつた。

NaCl 結晶の表面における蒸発に及ぼす不純物の影響 (C.A. 1153)

Gyorgy Turchanyi; Kristallografiya 8, 290-3 (1963)

cf.CA. 54, 14852i, 56, 9516 b 57, 13238 h

NaCl の異常現象は Si 化合物のような不純物のためである。 SiCl_4 中に浸漬した NaCl 板を焙じると

高純度 Li^7F 結晶 (C.A. 1257)

C.F. Weaver 外2名; J.Appl.Phys. 34, 1827-8 (1963)

$\text{Li}^7\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ と HF と作用させて Li^7F を作った。この沈殿を濾過したのち、赤外線ランプで乾燥、品位 A の Ni 容器中で、H 気流中で溶解した。さらに無水の HF および H で脱水し、H 気流で冷却して結晶させ、さらに 900° で 3 週間 1000 mm の He 気流中で加熱した。

純粋な溶融硝酸ソーダ中の輸率 (C.A. 3362 d)

R.J. Labrie 他1名; J.Electrochem.Soc. 110 (7), 810-14 (1963)

純粋な融液状 NaNO_3 中のイオンの輸率を Na イオンを導くための円筒型隔膜の型をした陶器の足をつけた室で測定。隔膜は陰極室にのみ Na イオンを入れ陽極室からそれを取除く Na - 電極の役をする。電池の陽極室と陰極室を分離するには、硼珪酸ガラス、磁器及び銅玉の多孔質のものが使用された。

アルカリ土類ハロゲン化物の気体の熱力学函数 (C.A. 3368 b)

K.S. Krasnov 他1名; Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii, Khim i Khim.Tekhnol. 6 (1), 167-70 (1963)

アルカリ土類ハロゲン化物分子の変形振動数 ν_2 を計算した。得られた結果を、さきに計算した ν_1 , ν_3 と共に、 298°K から 2500°K までの温度範囲におけるハロゲン化物の熱力学函数の計算に利用した。

酸化硼素，酸化リチウム，メタ硼酸リチウム揮発の熱力学

(C.A. 3372 e)

D.L.Hildenbrand 他2名; J.Chem.Phys. 39 (2), 296-301
(1963)

Li_2O , B_2O_3 及び LiBO_2 の蒸気圧を流出回転法で測定した。 Li_2O では得られた圧力から蒸発によつて多くは Li_2O 分子になることが判る。 B_2O_3 の測定は最近のマトリックス分離法のスペクトル資料に基いて計算した値と一致し，そこで与えた分子常数が正しかつたことを示している。 LiBO_2 ，(二つの酸化物の 1; 1 の混合物)は分離せずに揮発して混合酸化物分子となる。蒸気圧のデータを第3法則で処理すると， 298°K における昇華熱として 103.6 ± 3 , 103.1 ± 2 及び 86.3 ± 3 Kcal/mole (Li_2O (g) 及び LiBO_2 (g) を与える) 凝縮系の資料と組み合せると， $\Delta H_{298} = -75$ Kcal が $\text{Li}_2\text{O}(g) + \text{B}_2\text{O}_3(g) = 2\text{LiBO}_2(g)$ に対して得られる。

SnCl_2-KCl (50モル%) FeCl_2-KCl (50モル%) 及び $\text{SnCl}_2-\text{KCl}-\text{FeCl}_2$ (61.5, 33.5, オよび 5 モル%) 融液の分解電圧

(C.A. 3539 a)

A.A.Kolotii 他1名; Ukr.Khim.Zh. 29, 39-42 (1963)

(ロシヤ語)

I-V図を電流Oに外挿することによつて表記電解質の 450° での分解電圧が以下のように得られた: 0.275, 0.610, オよび 0.23 (Sn) と 0.50 (Fe). 30分の電解の後では, 値は 0.585, 0.785 及び 0.325 V であつた。0.1 amp/cm² の電流密度では $\text{SnCl}_2-\text{KCl}-\text{FeCl}_2$ 浴からの Sn 沈殿中には Fe は少しもなかつた。

$\text{NaNO}_3-\text{KNO}_3$ 共融物の 250°C での硝酸塩の還元の電気化学的研究

(C.A. 3552 c)

H.S.Swofford, Jr. 他1名; J.Electrochem.Soc. 110 (7), 814-20 (1963)

$\text{NaNO}_3-\text{KNO}_3$ 共融物融液は 2.5 v. 範囲 [$+1.2 \sim -13$ v. : Ag/Ag(I)]

(0.07M) の起電力を持つており高温用溶媒として適している。そして電気化学的に基礎的な興味のある溶質を含む系の酸化還元反応の観測に利用できる。250°で行なった研究によると各種の固体微少電極や滴下Hg を使用したときの陽極の分極曲線中に～-1.65 v. で観測されるピークはNO₃⁻ の不可逆還元の始めであると見られる、これはNa₂Oの電極表面への沈殿によって制限される。ピークの後での電流を制限する過程はNa₂O膜の溶解速度で、これが定常状態を保つに必要な還元速度を決定する。陽極及び陰極の起電力の極限はNO₂ ガスの発生 (+12V) とアルカリ金属の還元 (-2.8 V) に相当している；沈殿したアルカリ金属とNO₃⁻ の反応によって無色の、臭のない気体と酸化物イオンをNが還元生成物であることを示すだけの量発生する。

アルミニウムによるバリウム、ストロンチウム酸化物の還元

(C.A. 3602 d)

G.N.Kozhevnikov; Jsvetn.Metal. 36 (2), 53-6 (1963)

Al でBaOとSrO を還元（真空加熱）するときの反応の熱力学を調べた。反応の等圧、等温ボテンシャルの温度変化を示した。各種反応の際のBa, Sr の蒸気圧温度変化 (1000 - 1700°) を図示した。Ba, Sr の回収に及ぼす温度、圧力、CaO 添加の効果を論じた。

BeF₂-ZrF₄ 系

(C.A. 4604 d)

Yu.M.Korenev 他1名; Dokl.Akad.Nank SSSR 149 (6), 1337-9 (1963)

ZrF₄ と BeF₂ のm.p.は903°, 793°, 80.5 mol% BeF₄ に580°C の共晶がある。50 mol% BeF₂ までの領域は、690°まではBeZrF₆ と ZrF₄ が共存し、710°まではβ-ZrF₄ が共存する。（*）

しめたCO₂ 中の高温でのMg の酸化

(C.A. 4875 g)

R.Darras 他2名; Compt.Rend. 256 (24), 5126-9 (1963)

500°～600°のO中の酸化とくらべ560°以下のCO₂ 中の酸化速度は小さい。これはMgCO₃ の破膜によるもので、これが金属と水分との反応を妨げている。

(*)

B

Pb-K-Na 合金 (C.A. 10980 P)

Societe Miniere et Metallurgique de Penarroya ; Fr.

1,311,228, Dec. 7, 1962. Appl. Sept. 22, 1961; 6 pp.

少量の Pb を含む Bi の精錬に特に有用な少量の Na を含んだ Pb-K 合金が 20~50% の NaOH を含んだ KOH の溶融塩電解で Pb 陰極 (溶融) と鉄陽極を用いて工業的に実施された。10% KOH までは K_2CO_3 又は KCl によって任意におきかえられる。低融点電解混合物は純 KOH よりも鉄に対して腐食しない。合金 K/Na の比は大体一定である。

Pb 100, KOH 46, NaOH 24 kg がとかされ、連続的に攪拌しながら 400°C で 8 hr 1000A で 3~3.5 V で電解され、103 kg の Pb 合金 (28% K, 0.5% Na を含む) がえられる。

ナトリウム (C.A. 10981 P)

Imperial Chem. Ind. Ltd. Brit. 918,809, Feb. 20, 1963,

Appl. Feb. 17, 1961; 3 pp

Na が $NaCl$ 28~36, $CaCl_2$ 23~35, $SrCl_2$ 10~25, $BaCl_2$ 13~30 % 含んだ混合融体の電解によつて普通の Downs Cell 中で生産された。陰極において遊離した Ca による Na の汚染は $NaCl/CaCl_2$ 電解液によつて 1~2% から 0.07~0.2% に減少した。

溶融塩浴の再製

(C.A. 13489 g P)

Imperial Chemical Industries Ltd.; Belg. 616,885, Oct.

25, 1962

Ba, Na, K の中の少なくとも 2 つの塩化物からなり、また $CaCl_2$ とまたはアルカリ弗化物を含んだ溶融塩浴はガス状の $SiCl_4$ 又は $TiCl_4$ を加え、N のような不活性ガスで混合することによつて調整される。この調整操作は 2~4 時間の操業時間の中、2~6 時間で行なわれる。

融液珪酸塩から金属Mg の電解的製造 (C.A. 3554 hP)

A.Labounski ; U.S.3,093,558 (Cl.204-70), June 11, 1963,
App.Aug.2, 1960; 3 pp.

かんらん岩やじやもん岩などから溶解金属としてMg を分離するのに，Mg よりも電気的に正なNa , K , Li , Ca , Al のような陽イオンを含む溶融塩中にMg の鉱物を溶解し，還元剤の共存の下に（例えば黒鉛ルツボ），不活性ガス下で電解を行なう。鉱物は粉碎し煅焼する。浴中に浸したFe - 棒などを陰極とし，とけたMg がC - 陽極に遊離するのをFe - 板に集める，KCl を散布して保護して，スキムと合金のための室へ導く。スラッジと鉱石の残渣は浴の底から8時間ごとに抜き出す。Mg の取出は2時間おき。適当な塩浴はKCl 22-30, 水晶石6~15, CaCl₂ は4迄, NaCl 又はLiCl は~2 parts wt. (100-mesh Mg 鉱物を3 parts 加えるとき) . 2-5 V, 2-3 amp で黒鉛ルツボ中で800-980°で35-45 分処理で回収率は約45-80%で大規模操業では60-75% になると期待される。金属の純度は再溶融なしで大ていの合金を作るに充分である。

塩化マグネシウム水和物から電解法で金属マグネシウムと塩素の製造

(C.A. 3556 fP)
Dow Chemical Co ; Brit. 923,709, April 18, 1963; U.S.
Appl.Nov.13, 1959; 11pp.

加水分解防止气体，例えば電解によって生じたCl₂などを加熱してある供給室へ送り返す。この供給室にはMgCl₂ · 4 H₂O が10-25 wt. % 含有されている。融液は電解室へ導かれる。電解質はKCl に≥ 5% MgCl₂ を加えたものでMg 金属より軽い比重を持っている（作業温度で）。温度は825°-50°である。過程は2室電解槽によつて連続的に進行する。

4. Be, Ti, Zr, Hf

A

K₂TiF₆ - NaCl - TiO₂ 系の結晶学的研究 (C.A. 10809d)

Yu.M.Putilin 外2名; Tr.Inst.Met i Obogashch.Akad.Kaz.
SSR 5, 95-107 (1962)

研究は以下の相が存在することを示している。 (1) $n_{\gamma} = 1.630$, $n_{\alpha} = 1.501$ の異方体 (2) r_m が 1.460 から 1.513 に変る等方体, (3) "primary" rutile から形成される針状の "secondary" rutile (TiO₂) (4) 高度に分散した結晶介在物としての "primary" rutile. "Primary" rutile はその含有量が溶解限をこえるときに試料中にみられる。この事実は融体中の TiO₂ の溶解度の結晶学的研究のもととなる。第 1 に, K₂TiF₆ - NaCl 融体中の TiO₂ の量を分析する結晶学的方法の採用が直接決定される。K₂TiF₆ と NaCl の比は 80 : 20。 TiO₂ の溶解度は 750° 4% 50 : 50 ではただ 2.5% である。K₂TiF₆ や NaCl があるときは溶融体中には新しい化合物は形成しない。

高純度ベリリウムの製造 (C.A. 12172a)

G.Boisde 外4名; Bull.Inform.Sci.Tech.No.62, 29-38
(1962)

450° - 500°Cにおいて BeCl₂ が LiCl - KCl 中に溶かされ Ni の平板又は円筒の陽極と不純な Be の陰極を用いて Ar 雰囲気で陰極電流密度 10 - 30 amp/dm² 陽極電流密度 2 - 10 amp/dm² で電析される。

塩溶融物中の Ti の腐食 (C.A. 12173a)

M.V.Smirnov 外2名; Tr.Jnst.Elektrokhim., Akad.Nauk SSSR,
Ural'sk Fil 1961, No.2, 135-43

種々の組成の塩溶融物中の Ti の腐食速度を、温度、気圧、及び金属の純度の函数として調べた。Ti に対する種々の腐食条件について、陽極分極曲線が描かれた。

ジルコン及びその合金の熱サイクリング (C.A. 12241 h)

D.G.Evans ; At.Energy Can.Ltd. AECL 1663, 21pp (1962)

Zr, Zr 合金 2, 及び 2 Zr-Nb 合金について熱サイクリング実験が行なわれた。調べられた変数は、転移、粒度、時間と温度及び合金の組成であつた。Zr と、Zr-29%Nb は容積的に不安定だつた。一方 Zr-0.7%Nb は安定だつた。Zr 合金-2 は変化は示したが少量の膨脹又は収縮にすぎなかつた。

K₂Ti₂O₅ 中の配位数 5 なる Ti (C.A. 13233 c)

Sten Andersson 他 1 名; Nature 187, 499-500 (1960)

K₂TiO₅ は低い対称性の大きい単位のセルを有し、それは多分灰チタン石格子から O の少しを規則正しく除くことによつて生ずる。(*)

Montenegrin ボーキサイト中に存在する赤粘土からの Ti の抽出

(C.A. 13494g)

Miodrage A.Spasica 他 1 名; Glasnik Hem.Drustva, Beograd 25-26, No. 8, 9, 10, 559-62 (1960-61)

TiO₂ を含んだボーキサイトが 220°で 2 時間 22-3 気圧でオートクレーブ中で NaOH (300 g Na₂O/l) で浸出された。Na₂O/鉱石の比は 3.4 である。回収した酸化物は Fe₂O₃ 59.45, Al₂O₃ 11.49, TiO₂ 7.79 それに Na₂O, SiO₂, MgO, CaO の少量を含んでいた。コークスは Fe₂O₃ をもつとも還元し、Al₂O₃ 40.70 と TiO₂ 20.0% を含んだ鉱石が残る。TiCl₄ は石英容器中で 650-850°で 6-10 時間塩化することによつて造られる。650-700°で 90% 以下の Ti が反応する。生成物は 2% 以下の不純物を含む。

αTi 中の β 相安定化物の溶解度 (C.A. 14247 c)

L.P.Luzhnikov 外 2 名; Metalloved. i Term.Obrabotka Metal. 1963, No. 2, 13-16

20°C.における電気抵抗によつて、 α Ti 固溶体中の Fe, Cr, Mn, Si, Cu, Mo, V, Ta の溶解度が求められた。(*)

ベリリウム化合物の熱力学的、物理的性質 (III)

BeF₂(g) の生成熱およびエントロピー (C.A. 1149)

Michael A. Greenbaum 外2名; J. Phys. Chem. 67, 1191-4
(1963) cf CA 58, 9677 c)

BeO(S) + 2HF(g) → BeF₂(g) + H₂O(g) の反応について BeF₂(g) の ΔH_{298}^f , S_{298}° を求めた。943~1243 °K の温度範囲で ΔH_f は 20.5 ± 1.7 Kcal, ΔS_f は 6.0 ± 0.3 cal/degree/mole を得た。これらの値から BeF₂(g) の第2法則の ΔH_{f298} および ΔS_{f298} の値は夫々 $-19.1.3 \pm 20$ Kcal/mole および 52.4 ± 0.3 cal/degree/mole となつた。BeF₂(g) に対する第3法則の ΔH_{f298} は $-19.1.2 \pm 0.4$ kcal/mole となつた。

緑柱石より BeO の抽出 (C.A. 1255)

C.Dragulescu 外2名; Bul. Stiint. Tehnic. Inst. Politehnica Timisoara 7, No. 2, 257-64 (1962)

12.88% Be を含む緑柱石を NaHSO₄ · H₂O で 450~900° で煅焼した。BeO の抽出率の最高は 800° の場合で、これ以上の温度では NaHSO₄ の分解が速すぎて急激に抽出は低下する。NaOH と Na₂CO₃ の混合物を用いたときは 800° で緑柱石の 9.6% が分解した。溶液から硅酸は沈澱法により除いた。

Be はこの溶液から (NH₄)₂CO₃ を含む重炭酸塩溶液で Be と K の修酸複塩として抽出した。第1の方法では BeO の収率は高かつたが、得られたものは Be と K の修酸複塩を焼いたものよりも不純物の量が多かつた。

溶融塩电解中における Zr および Hf の挙動 (C.A. 1283)

M.V.Smirnov 外2名; Tr. Inst. Elektrokhim., Ural'sk, Filial Akad. Nauk. SSSR 1961, No. 2, 23-8

Zr および Hf の塩化物浴における陰極析出および陽極溶解の反応の熱力学的分析を行ない、これらの電解分離の不可能なことを示した。Zr および Hf の分離は熱力

学的には塩化物-弗化物混合浴では可能であり、 Hf は電解浴中に残る。塩化物浴では Hf の還元率の Zr の還元率に対する依存性は酸化還元電位から決定される。

$$\log [Hf^{4+}] / [Zr^{4+}] = 1.3 + 100/T.$$

弗化物-塩化物混合浴における Ti の平衡電位と Ti の挙動

(C.A. 1283)

M.V.Smirnov 外2名; Tr. Inst. Elektrokhim., Akad. Nauk

SSSR, Ural'sk. Filial, 1961, No. 2, 29-40 cf CA 58,

5098 b

金属 Ti の Ti^{4+} および Ti^{4+} を含む弗化物-塩化物浴に対する反応について 700-1000°C で前報 (CA 53, 6833g; 54, 8366b) にひきつづき研究した。 M_2TiF_4 なる化合物が生成し、これは研究に用いた浴中には難溶性である。この化合物の溶解積は、 $L_p = [Ti^{4+}] [F^-]^4$ 、温度に依存する。
 $\log L_p = -4.868 - (2701/T)$ 。混合浴中では Ti の電極電位は浴中の Ti 濃度には関係せず、次の実験式の如く F^- 濃度によって変化する。 $E = -2.66 - (4 \times 10^{-4} T) - 3.97 \times 10^{-4} T \log [F^-] V$

ガス状 TiH_4 とチタンの塩水素化合物 (C.A. 2378e)

Peter Breisacher 外1名; J. Am. Chem. Soc. 85, 1705-6 (1963)

水銀で飽和された $TiCl_4$ と H_2 の 1:9 混合物を $2537\text{ }^{\circ}\text{A}$ の光で照射する。生成した混合物の質量分析スペクトルが、イオン化電圧 70 e.v. で、反応物の蒸気圧 30, 8 及び 4 mm で撮られた。30 mm では反応は殆んど起らず、8 mm ではガス相の主成分として $TiClH_3$ と、いくらかの $TiCl_2H_2$ が、そして 4 mm では $TiClH_3$ と TiH_4 が出来ていることが示された。

アルカリ及びアルカリ土類塩化物の存在のもとでの $TiCl_4$ と Ti の反応

(C.A. 2385a)

V.G.Gopienko; Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii, Tsuetn. Met., 6(1), 110-16 (1963)

アルカリ金属の固体及び溶融塩化物の存在の下での $TiCl_4$ と Ti の反応は $Ti + TiCl_2 \rightleftharpoons TiCl_x$ ($2 \leq x \leq 3$) である。結晶光学的研究により、食塩が存在するとき $TiCl_3$ はアルカリ金属の塩化物と結合して錯塩をつくることが示された。 $TiCl_3$ の活量を示す、 Ti^{+++} , ΣTi , は塩化物の型が異ると違つてくる。これはアルカリ金属の塩化物に対しては高い。連続的に液相を除き、急速に冷却することにより、 $TiCl_3$ のみを含むアルカリ金属塩化物の溶融物を得る。

加水分解酸化チタンの表面活性：II. 酸化チタンゲルの表面の性質の pH による変化 (C.A. 3340 d)

M.R.Harris 他 1名; J.Appl.Chem.(London) 13 (5), 198 - 203 (1963)

CA 58, 3120 c 参照。活性 TiO_2 ゲルを、 $Ti(OBu)_4$ の C_6H_6 溶液を pH 2.3 - 10.5 の緩衡溶液の共存において水蒸気で加水分解して作った。-195.8°における気体吸着測定によってゲルの表面の性質を決定した。ゲルは広い表面積を有しており多孔質であるが、pH > 8.5 で沈澱させたゲルでは表面積が急にせまくなる。

ハロゲン化ハフニウムの熱力学函数 (C.A. 3367 b)

A.M.Aleksandrovskaya 他 2名; Izv.Vysshikh Uchebn.Zavedenii, Khim.i Khim.Teknol. 6 (1), 165 ~ 6 (1963)

$HfCl_4$, $HfBr_4$, HfI_4 の熱力学函数（恒圧の分子熱容量、エントロピー、変換した等圧-等温ポテンシャル、および変換したエンタルピー）を 298.2°から 1500°K 迄 100° おきに、A. と G. の方法 (CA 56, 4217 h) によって原子間距離（同じ人のものを利用）を用いて計算した。485° と 496°K で $HfCl_4$ のエンタルピーの計算値はそれぞれ (103.0 と 103.6 cal./degree:mole) となり、熱量計による値 (102.5 と 103.1) とよく一致する。

塩化チタンの等圧生成ポテンシャル (C.A. 3369 b)

B.F.Markov 他 1名; Ukr.Khim.Zh. 29 (2), 150 ~ 5 (1963)

(ロシア語) 以下の等圧生成ポテンシャルを文献の値から計算した (Kcal/mole)。(物質,

K° に対する AZ の式、温度範囲、誤差の順) : $TiCl_4$, $-180.94 + 0.0291T$, $409 - 1153^\circ$, ± 1 ; $TiCl_3$, $-170.4 + 0.0541T$, $409 - 1000^\circ$, ± 1 ; $TiCl_2$, $-120.1 + 0.0369T$, $600 - 1000^\circ$, ± 1.5 .

亜塩化ハフニウムの溶融塩電解による製造 (C.A. 3538 e)

I.Nakagawa 他 1名; Nagoya Kogya Gijutsu Shikensho Hokoku 12, 181-6 (1963)

Oを含まぬ溶融塩中で $HfCl_2$ や $HfCl_3$ を うまく作るために、電解還元と Hf と HCl の反応を重ね合せる方法を研究し、陽極及び陰極反応を論じた。最適条件は 0.3 ~ 0.4 V., 陰極と陽極の面積比は 2 : 1, 陰極の電流密度 < 0.5 amp./dm², 陽極 < 2.5 amp./dm²。得られた $HfCl_2$ と $HfCl_3$ を溶融塩電解精製過程に使用すると、粗 Hf 中に含有されたOは 0.21 から 0.099 % となる。

金属塩から Zr 粉末の電解分極 (C.A. 3538 g)

I.N.Sheiko; Ukr.Khim.Zh. 29, 57-63 (1963) (ロシヤ語)

緻密な Zr で陽極に うまく附着するものの製造に最もよい電解質は $NaCl$, KCl , よび $ZrCl_4$ 混合物で対応する弗化物 [Zr (4~10 %) と $\leq 35\% F^-$] を含有するものである。 $KCl-NaCl-NaF$ 混合物に溶かした ZrO_2 と $NaCl$ 又は $NaCl-KCl$ にとかした $ZrCl_4$ は電解中ずつと 300 mesh くらいの細い Zr を生じる。これは始めてできた $ZrCl_2$ が Zr と $ZrCl_4$ に変化してゆくこと及びアルカリ金属の放電によって電極から離れたところで Zr の還元が起ることによると考えられる。

ZrO_2 と HfO_2 を基礎にする系の螢石型相の或る構造変化

(C.A. 3538 e)

J.Lefevre; Ann.Chim. (パリ) 8 (1-2), 117-49 (1963)

ZrO_2 と Sc_2O_3 , Y_2O_3 , La_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Yb_2O_3 , Gd_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , GeO_2 , SnO_2 , CeO_2 , HfO_2 , 及び ThO_2 , 二成分ガラス及び HfO_2-GeO_2 系の相関係を研究。単斜-正方 転移点は ZrO_2 については加熱の時の方が冷却のときより低い。両方の温度は HfO_2 の添加で上昇し, 他の 4

価金属の添加で低下する。ヒステリシスは完全な格子と比較し、結晶核の自由エネルギーが大きいことによる。 $>2000^{\circ}$ で作った $ZrO_2 - Gd_2O_3$ は $<6\text{ mole \% } Gd_2O_3$ では正方晶系であり、これより含有量の多いときには立方晶系となる。より低い温度では、濃度 $2 - 7\%$ で両相を含む envelop ができる。 ZrO_2 と Yb, Y, Gd, Sm, および Nd の酸化物との混合物は同様な 2 相区域を生ずる。 ZrO_2 は希土類を 5% 加えることにより安定化でき、原子番号の大きいものを加える程その程度が大きくなるものと考えられる。 ZrO_2 と $ZrGrO_4$ の固溶の結果、新らしい化合物 Zr_3GeO_8 ができる。 Hf_3GeO_8 も同様に生成する。 (*)

ウラン、プルトニウム溶液用のチタン製蒸発器 (C.A. 4809 d)

J. Lindley; Brit. Chem. Eng. 8, 397-400 (1963).
10 l/hr の液循環速度で $280\text{ B.t.u/hr \cdot ft}^2 \cdot {}^{\circ}\text{F}$ をもち、 $U = 30.0\text{ g/l}$, $HNO_3 = 2.54\text{ M}$ の溶液、4 時間の蒸発で 57 ml , 25 p.p.m の許容できる腐食量に止まつている。

カルシウム、ストロンチウム、バリウムのジルコン酸塩とチタン酸ジルコニウムの性質 (C.A. 4883 f)

K.N. Repenko 他 2 名; Sb. Nanchn. Tr., Ukr. Nanchn-Issled. Inst. Ogneuporov. 1962 (6), 134-44.
 ZrO_2 とそれらの金属の C 化合物とを 1000°C で反応させてつくり性質をしらべた。容積の増大と分解は $BaZrO_8 < CaZrO_8 < SrZrO_8$ の順である。

B

溶融塩中の Ti の電解生産 (C.A. 10981 P)

Lawrence J. Reimert.; U.S. 3,082,159. Mar. 19, 1963. Appl. Mar. 29, 1960; 5 pp.
 $TiCl_4$ の還元で Ti をうる従来の方法の改良であつて、浴は $LiCl$ 58, KCl 40, $NaCl$ 5 mol % の共晶組成で m.p. 350°C 陽極は C 又は黒鉛、陰極は Ni

基合金。電浴は 2.6 ~ 3.3 V の逆起電力で 550 °C で操作され、陰極液中の Ti の含有量は 2 ~ 3 wt % で行なわれた。 (*)

二酸化チタンの精製

British Titan Products Co., Ltd.; Ger. 1,121,249, Jan. 4, 1962

50 g の TiO_2 中に含まれた 酸性ハロゲン含有不純物は、乾燥粉末を攪拌しながら 0.1 % の硼酸を含んだ蒸気を 2 g/min 150 °C で 2 時間通気して除かれた。

二酸化チタンの回収

(C.A. 12206 a P)

Pittsburgh Plate Glass Co.; Belg. 621,199, Nov. 30,

1962

0.1 ~ 20 % の有機溶媒の存在のもと、酸化性ガスを $TiCl_4$ に接触すると、 $TiCl_4$ の蒸気相中に細かく分散した TiO_2 が作られる。

CaC₂ による TiO_2 の還元

(C.A. 12206 b P)

William A. Barber; U.S. 3,078,149, Feb. 19, 1963

Li, Ca, Sr のハロゲン化物中に CaC_2 を溶かし込むことが出来れば、 TiO_2 の TiO 又は TiC への還元に利用出来る。Na 又は K のハロゲン化物は流動物にはなるが CaC_2 を溶かし込まない。最初 CaC_2 又は TiO_2 の一方が塩に加えられる。不活性ガス雰囲気で、不透鋼の容器と攪拌器の使用が望ましい。製品は水で塩類を洗い流して回収される。 (*)

四塩化チタン

(C.A. 12210 b P)

British Titan Products Co., Ltd.; Brit. 921,531, Mar. 20, 1963

British 762,583 に従つて、流動床で C と イルメナイトの混合物を 塩素化して得られた $TiCl_4$ の製造過程において イルメナイトのかわりに 通常法によつて作られた酸化チタンのスラッグが、もし 流動混合物の成分が Al_2O_3 5.0, CuO 0.5, MgO 7.0, SiO_2 3.0 % 以下であれば、うまく 利用出来る。

ベリリウムの精製

(C.A. 12263 h P)

Bernard Love ; U.S. 3,083,094, Mar. 26, 1963

通常の純度 99 % の Be 中に含まれている Fe, Al, Si, O の如き不純物は、不活性ガス中の水冷銅炉床上で溶かし、攪拌して溶融金属を混ぜるか、又は重い金属と共に再溶融して、元の量の 25 - 50 % に減らされる。Yb で処理したところ不純物含有量と引張強度が 50 % 以上減少していた。Be と希土類金属の密度、融点、沸点が表に示されており、Be は最小の密度及びいずれの沸点より低い融点を持つている。

Ti 合金の電解製造

(C.A. 1292 (P))

Harvey L. Slatin ; U.S. 3,087,873 Apr. 30, 1963, Appl. June 15, 1960; 5pp

鉱石から、Ti, Zr または Hf を合金として 1100° 以下で溶融状態または流動状態で製造する方法。Fe, Si, C, Al は原理的には含まれない。合金元素は Ti, Zr または Hf より電気化学的に卑るものである。この方法は Th や U についても同様に適用できる。合金は > 5 % Ti が含まれる。電解浴は主として 8 ~ 18 % CaO, 10 - 20 % CaF₂, 残り CaCl₂ である。この浴中には TiO₂ ≤ 8 % が溶解する。(*)

溶融電解による Ti 製造のための電解槽

(C.A. 2400 d P)

New Jersey Zinc Co. (by George E. Snow) ; Ger. 1,148,757 (Cl. 40 c) May 16, 1963.

電 解 チ タ ン

(C.A. 2402 d P)

Edgar R. Wagner ; U.S. 3,083,153 (Cl. 204 - 246) Mar. 26, 1963.

酸化物の電解により Ti 金属をつくる装置が述べてある。装置は CaO 及び CaF₂ の混合物を溶融した Ti と接する耐火物として用いることを特筆している。

Ti Cl₄ の酸化による Ti O₂

(C.A. 2421 d P)

Franklin Strain 他4名; U.S. 3,068,113 (Cl. 106-300),

Dec. 11, 1962.

500-1200°に予熱された空気又は酸素と、同様に500-1200°に予熱されていた AlCl₃ 蒸気が混合され、次いで500-1200°で TiCl₄ と接触させられ、均一な粒状の塗料品質の TiO₂ を生ずる。 AlCl₃ の量は用いられた TiCl₄ に対して、0.1から1.0モル%であり、O₂ を含んだ気流中に浮遊している 0.05から 0.5 μ の Al₂O₃ 核が、0.2から 0.4 μ の TiO₂ 粒子をつくると考えられている。

酸化ジルコン

(C.A. 2421 e P)

Irvin C. Klimaszewski; Brit. 905,696 Sept. 12, 1962

ZrO (NO₃)_x, (x=2~10) の泥漿を 125°F 以上で 24 時間加熱し、それから濾過固型物を 1100-1500°F で ZrO₂ に焼成することによって密度の高い ZrO₂ が作られる。この ZrO₂ の密度は 90-100 lb/cu. ft である。

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

A

Mn B₄O₇ への H の吸着

(C.A. 10757 g)

M.H. Klwendkar 外2名; J. Indian. Chem. Soc. 40, 9-14 (1963)

MnB₄O₇ は 200~600°C で H を吸着する。600°C 以上ではホー化物が分解する。この吸着は正の温度係数を有し、200°C で 5.4 ml H₂, 300°C で 29.2 mol% H₂, 600°C では 52.3 ml H₂ である。H を吸着したのちの磁化率テストは Mn が Mn⁺ に還元したことを見ている。これはたゞ含まれた H の少しの部分である。結晶格子中の H の吸着と化学付着が平衡を説明すると考えられる。

$ZnLiVO_4$, $ZnLiNbO_4$ の構造 (C.A. 10811a)
G.Blasse; J.Inorg.Nucl.Chem. 25, 136-7 (1963)
 Li_2CO_3 と ZnO と, V_2O_5 又は Nb_2O_5 の混合物を $O_2 : CO_2 = 1 : 1$ の雰囲気において 700, 1000 °C において 24 時間, 加熱して $ZnLiVO_4$, $ZnLiNbO_4$ をえた。X-線によつてこれら生成物が研究された。 $ZnLiVO_4$ は $a = 14.18$, $c = 9.486 \text{ \AA}$ の phenacite 構造で, 圧力によつて spinel に変化する。
 $ZnLiNbO_4$ の unit cell は $a = 6.082$, $c = 8.402 \text{ \AA}$ の tetragonal である。

加圧による Pt と B の反応 (C.A. 12158f)
E.Dow Whitney 外 1名; Nature 197, 1293 (1963)
Pt と B から PtB をつくる反応は 400 °C, 10 キロバールで起る。
三塩化シリコンの水素還元による高純度 Si の製造 (C.A. 12197g)
P.Roman 外 1名; Rev.Chim. 13, 653-60 (1962)
 H_2SiCl_3 が水素中で, 1150 °C において加熱され, 47% の収量と 8 g Si/hr の生産速度を得た。還元反応は Ta フィラメント上で起り, 8-14 mm の Si 層がつき, 12-20 時間で 300-400 mm の長さに達した。 H_2SiCl_3 の導入に用いられる水素の量が増えるに従つて製造速度は増すが, 一方収量は減少する。

SiI_4 の精製法 (C.A. 12201b)
I.Niederkorn; Rev.Chem. 13, 648-52 (1962)
 SiI_4 は 650 °C に於て直接合成によつて作られ, シリカゲルによつて精製される。シリカゲルは湿つた SiI_4 と共に n-ヘプタン中に入れられる。n-ヘプタンの沸点において水蒸気で飽和された窒素を通すと純度を増す。n-ヘプタン- SiI_4 の比が増加するに従つて, SiI_4 の純度は増す。
 Ta_2O_5 と K および Ta の弗化物と塩化物からなる系における溶解度と相吸引力について (C.A. 13191d)
Ping-Hsin Ts'ui 他 2名; Zh.Neorgan.Khim. 8, 396-402 (1963)

KF-Ta₂O₅, KCl-Ta₂O₅, K₂TaF₇-Ta₂O₅, K₂TaF₇-KCl-Ta₂O₅, KCl-Ta₂O₅・2K₂TaF₇なる系における成分の溶解度と反応について述べている。Ta₂O₅とTa₂O₅・2K₂TaF₇はKCl中に僅かだけ溶解し, Ta₂O₅はK₂TaF₇中によく溶解し, Ta₂O₅・2K₂TaF₇を生成する。そのTa₂O₅・2K₂TaF₇は分解して, KFとKTaO₃に分かれる。融点状態図はK, Ta || F, Oなる系の部分からなつていて、その範囲の研究により化合物K₂TaO₂F₃とK₃TaO₂F₄の存在することが液相面等温線から認められた。実験データよりKCl, KF, K₂TaF₇とTa₂O₅との間に化学反応の生ずることを示している。

蒸気相でのSiハロゲン化物のNa還元による高純度Siの製造

(C.A. 13401f)

B.Kamenav他1名; Z.Anorg.Allgem.Chem. 321, 113-19

(1963) (in English)

Taでライニングした容器中でガス状のNaによってSiCl₄又はSiBr₄蒸気を還元する装置について記述している。非常に高純度(Mg, Cu, 時にはFeを各々1 ppm含む)なSiが, 440-60°で真空中で反応させた場合90分で90%の収率で得られた。H₂又はAr気流中でより高温度で反応させると, より悪い純度となり, もつと激しい反応となる。

低級バナジウム塩化物の熱力学的計算と電気化学的特性

(C.A. 13451d)

S.I.Sklyarenko他2名; Zh.Neorgan.Khim. 7, 2645-52

(1962)

VCl₂とVCl₃の溶融潜熱が, それぞれ9と10.5 Kcal/moleと云うTiCl₂, TiCl₃の値と同じであると仮定すれば, 別の方法で計算したVCl₃とVCl₄の生成の平均エンタルピーはそれぞれ-143と-145 Kcal/moleである。ちがつた温度T°Kにおける分解ボテンシャルE^T=ΔZ^T/nFはE_{VCl₂}=2.04-0.5×10⁻³TとE_{VCl₃}=1.68-0.383×10⁻³Tで表わされる。600-1000°Kにおける不完全分解E_{VCl₃→VCl₂}=3E_{VCl₃}-2E_{VCl₂}は温度が増加するにつれて0.85から0.77 Vに減少する。

高純度の Si と SiO_2 を造るために用いられる SiHCl_3 と SiCl_4 の精製法の違いによる影響に関するアイソトープを用いた研究 (C.A. 13482 d)

K. Akerman 他3名; Nukleonika 7, 635-48 (1962) (in Russian)

分光分析によれば 95% H_2SO_4 と 85% H_3PO_4 で抽出した後も SiHCl_3 と SiCl_4 試料中にかなりの Mg, Cu, Ti, Ca, Fe の存在が認められた。(*)

ケイ酸およびケイ素化合物の熱還元による繊維状 SiC の合成

(C.A. 1263)

John K Alley 外3名; U.S. Bur. Mines. Rept. Invest. 6220, 19 pp (1963)

繊維状 SiC をある種のケイ酸塩を含んだものを黒鉛ルツボ中で熱分解せしめて製造した。必要な温度と熱的水準を与えるために誘導加熱方式を用いた。緑色ならびに白色の繊維状 SiC はいずれも主として β -変態で、夫々の色は異なる温度範囲で生長した。 α SiC は電子回折により同定した。白色繊維は $1365 \sim 1634^\circ$ ($\pm 50^\circ$) の範囲で、緑色は $1650 \sim 1672^\circ$ ($\pm 50^\circ$) のさらにせまい温度範囲で生成した。繊維の長さおよび巾は $1.5\text{ mm} / 0.002\text{ mm}$ (白色) および $1.2\text{ mm} / 0.0035\text{ mm}$ (緑色) であった。二三の繊維の断面を測定した結果 $150 \sim 300\text{ \AA}$ であった。示差熱分析および熱天秤で測定した結果 SiC 繊維は 500° 以上で空気中で酸化されることが判つた。この SiC は立方体セルとして $a = 4.358\text{ \AA}$ であった。密度は X線のデータから 3.217 g/cc であった。

電弧中での SiC の生成

(C.A. 1282)

W.E. Kuhn.; J. Electrochem. Soc. 110, 298-306 (1963)

SiO_2 と黒鉛とからなる消耗陽極から発生させた電弧中での SiC の生成について研究した。この研究に用いた電弧炉および操作法について説明している。

陽極端子部分、電弧中および蒸気が噴出する電弧の部分で夫々おこりうる反応について熱力学的および反応速度論的に検討し、温度の境界条件として $> 3000^\circ\text{K}$, $2000 \sim 3000^\circ\text{K}$, および $< 2000^\circ\text{K}$ の3つの範囲について述べている。

(*)

塩化物浴および塩化物-弗化物浴からの Hf の電析過程での陰極反応

(C.A. 1283)

M.V.Smirnov 外3名; Tr.Inst.Elektrokhim.,Ural'sk Filial
Akad.Nauk SSSR. 1961, No.2, 63-9

Hf の電析における陰極反応についてオツシログラフを用いて研究した。実験は $10^{-4} \sim 2 \text{ A/cm}^2$, $700 \sim 900^\circ$ で行なつた。陰極は Mo 円筒で陽極は Hf の沃化物で、浴は $\text{KCl}-\text{NaCl}$ 等モル組成のものである。測定は Cl_2 比較電極を使用して行なつた。Hf の折出は Zr の折出よりもひくい残余電流を伴なつて行なわれる。浴に F^- を加えると Hf の折出電位は卑の方向に移動する。また陰極分極も増加する。特に F/Hf のモル比が 6 のときいちどらしい。

溶融ケイ酸塩の電解について

(C.A. 1283)

Akira Adachi 外2名; Technol.Rept.Osaka Univ. 12, 508-536, 423-7 (1962)

MnO を含む溶融ケイ酸塩から融けた Cu 陰極と Cu-Mn 合金陽極を用いて Mn の電解析出について研究した。MnO 63%, SiO_2 37% の浴組成で電流効率 92.8% であつた。

MnO 45%, SiO_2 35% および Al_2O_3 20% で 1316° では電流効率 94.5% であつた。電流密度の変化は $1.5 \sim 4.3 \text{ A/cm}^2$ の範囲では電流効率にはほとんど影響しない。Mn-SiO₂ の浴では電流効率は 82.7 ~ 94.8% であるが、フアラデーの法則に従わない。MnO-Al₂O₃-SiO₂ 浴では、理論からの偏差は少なく、電流効率は 9.1 ~ 6.8% であつた。

ペーリー・リム (C.A. 1333)

Peter L.Siems.; Colo.School Mines,Mineral Ind.Bull. 6, 15 pp.(1963)

多くの参考文献を引用した review.

ニオビウムの物理冶金学における最近の進歩 (C.A. 1334)

Warren I.Pollack.; Mater.Sci.Technol.Advan.Appl. 1962,

576-605

>4000°F 以上の m.p. をもつ金属の中で、その資源の多いこと、韌性のあること、比重の軽いこと、で Nb は注目される。合金にしない純 Nb は Ta, Mo および W に比して強度および弾性は低い。Nb は Zr や Hf を加えることにより時効硬化も折出硬化も可能である。Nb-1%Zr 合金はひろく研究されている。1700°F で 30 hr 時効硬化させたのち、3200°F から急冷すると硬度がいちいちしく増加する。その試料（インゴット）は (a) <100 p.p.m. O, (b) 125 p.p.m. N, (c) 175 p.p.m. C および 0.815% Zr のものが用いられた。（*）

TaCl₂ の生成エンタルピー及び熱的安定度 (C.A. 2228e)

S.A. Shchukarev 外 2 名; Dokl. Akad. Nauk. SSSR 5 (4), 14-17 (1962)

微量の H₂O と O₂ を除いた Ar 純粋気中、660-740°で、TaCl₅ の蒸気圧が、
5 TaCl₂ → 2 TaCl₅ + 3 Ta の反応の後に測定された。TaCl₂ の分解のエンタラルピー及びエントロピーが温度に無関係であるとして計算した値は、ΔH = 112 ± 1 Kcal/mole 及び ΔS = 103 ± 1 e.u. である。25°で酸化された TaCl₂ の熱量的測定及び蒸気圧のデータによるエンタルピーは各々 96 ± 1 及び 93 ± 5 Kcal/mole である。

無定形 Ta₂O₅ の研究 (C.A. 2362d)

Zdzislaw Czarny; Roczniki Chem. 37, 125-31 (1963)

100-900°に加熱された水和した Ta₂O₅ の酸性度が調べられた。酸性度は 100°C に加熱された試料で最も高く次第に減少し、300-350°で再び極大値に達する。熱曲線は H₁₃[Ta(TaO₄)₆] · 7H₂O の分解による著しい吸熱効果と、更に H₇[Ta(TaO₄)₄] による 2 つの効果を示している。X 線分析は 800°C 以上で同時に 2 種の結晶修飾物が存在するという既知の事実と一致する。

気状メタ硼酸塩、I メタ硼酸リチウム及びソーダの揮発の質量分析器による研究 (C.A. 3333d)

A. Buechler 他 1 名; J. Chem. Phys., 39 (2), 286-91 (1963)

LiBO_2 と NaBO_2 の揮発を質量分析器で研究した。これら化合物の蒸気は LiBO_2 と NaBO_2 の单分子物よりなり、二分子物及びごく僅かの3分子物が共存。この二化合物及び B_2O_3 の蒸発熱を第2法則熱が出せるように設計した Knudsen セルを使って決定した。得られた値は : $\text{B}_2\text{O}_3(\ell) = \text{B}_2\text{O}_3(g) \Delta H_{v,130} = 93.6 \pm 3 \text{ Kcal/mole}$, $\text{LiBO}_2(c) = \text{LiBO}_2(g) \Delta H_{v,1060} = 79 \pm 3 \text{ Kcal/mole}$, $\text{LiBO}_2(\ell) = \text{LiBO}_2(g) \Delta H_{v,1160} = 70 \pm 3 \text{ Kcal/mole}$, $2\text{LiBO}_2(g) = \text{Li}_2(\text{BO}_2)_2(g) \Delta H_{1120} = -67 \pm 3 \text{ Kcal/mole}$, $\text{NaBO}_2(c) = \text{NaBO}_2(g) \Delta H_{v,1070} = 73 \pm 3 \text{ Kcal/mole}$, $2\text{NaBO}_2(g) = \text{Na}_2(\text{BO}_2)_2(g) \Delta H_{1070} = -53 \pm 3 \text{ Kcal/mole}$ 。
メタ硼酸塩蒸気の組成と重合(2分子になるため)のエネルギーはハロゲン化-, 水酸化-, シアン化アルカリの場合と類似している。

気状メタ硼酸塩; II メタ硼酸アルカリ蒸気の赤外線スペクトル

(C.A. 3333 e)

A.Buechlev 他1名; J.Chem.Phys. 39 (2) 292-5 (1963)

2500~225 cm^{-1} の範囲で気状 LiBO_2 , NaBO_2 , 及び CsBO_2 の赤外吸収スペクトルを測定。 LiBO_2 , Li^6BO_2 , NaBO_2 及び CsBO_2 の場合には 1935 と 610 cm^{-1} に吸収ピークがある。 $\text{LiB}^{10}\text{O}_2$, $\text{NaB}^{10}\text{O}_2$ 及び $\text{CsB}^{10}\text{O}_2$ では 2000 と 610 cm^{-1} にピークがある。両方の振動はそれぞれメタ硼酸 BO_2 群の伸縮及び屈曲振動によるものである。これらの値が BO_2^- イオンの振動に似ていることからメタ硼酸アルカリ中に $\text{M}^+(\text{O}^- - \text{B}^+ - \text{O}^-)$ 型の結合構造の存在が考えられる。 BO_2 群の結合が組成で変化することと、アルカリ-陰イオン伸縮に対応する吸収がメタ硼酸アルカリとシアン化物の両者にないことについて討論した。

硼素の昇華圧のラングミア法による決定

(C.A. 3333 f)

R.C.Paule 他1名; J.Phys.Chem. 67 (6) 1368-70 (1963)

ラングミュア法で B の蒸気を 1781~2152 $^\circ\text{K}$ で計った。昇華圧の式は,

$\log P_{\text{atm}}(\text{固体}) = 7.239 - (28,840/T)$ B の沸点は $4050 \pm 100 \text{ }^\circ\text{K}$ と決定。 ΔH_{298}^0 (昇華) は $133.4 \pm 5 \text{ Kcal/mol}$ (第2法則) および $136.9 \pm 0.3 \text{ Kcal/mol}$ (第3法則) であった。

ニオブ 炭素系の拡散係数 (C.A. 3356a)

S.S.Nikol'skii; Izv.Akad.Nauk SSSR, Otd.Tekhn.Nauk.

Met. i Gorn.Delo 1963, No. 1, 199-200

顕微鏡研究によると、拡散係数Dは拡散する原子の2つの臨接した安定な位置の間の距離 λ による: $D = \lambda^2 k$, k は拡散速度定数。この表現を絶対反応速度論の式 ($k = x (mT/h) (F^*/F) \exp(-e_0/RT)$) と D の通常の表式 ($D = D_0 \exp(-E/RT)$) とに比較すると χ は D_0 の中の co-factor となる。AB_x 組成 (x は副格子中で格子間原子によって占められている格子点の割合) の固溶体の組成を考え、A, B 原子の易動度を考え、拡散速度の式を用いて、C の Nb 中での拡散は 10.9×10^{-6} , Nb₂C 中では 5.7×10^{-6} , Nb₇₅C₂₅ 中では 8.8×10^{-6} , Nb₉₆C₄ 中では $1.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ であることが判つた。 (*)

沃化インジウム-沃化銅系 (C.A. 3356g)

P.I.Fedorov 他2名; Zh.Neorgan.Khim. 8 (5) 1286-7 (1963)

InI₃-CuI 系について PK-52 Kurnakov 温度計を使用して、加熱曲線と示差熱曲線を得た。この系には二つの化合物がある。560°で分解して2液相となる InI₃・3 CuI, と m.p. 300° の InI₃・CuI これは包晶形。後者は InI₃ (5 mole % CuI) と共に共融物を作る。その m.p. は 170°。CuI は二つの変態を持ち; α -CuI は < 370° で存在し, β -CuI は > 370° で存在する。 InI₃・3 CuI は CuI と共に共融物 (92.5 mole % CuI) を作る、m.p. 500°, InI₃ に対する固溶体はない。

炭化硼素-炭化珪素系の相平衡 (C.A. 3357a)

D.R.Secrist 他1名; U.S.At.Energy Comm. KAPL-2216,

13 pp (1962)

B₄C-SiC 系は偽二成分系で $70 \pm 2 \text{ wt.\%}$ B₄C, $30 \pm 2 \text{ wt.\%}$ SiC の組成のところ共融点 $2300 \pm 20^\circ$ がある。SiC 中への B₄C 及び B₄C 中への SiC の固溶度は < 2 wt.% ($2300 \pm 20^\circ$) であることが X 線解析及び鉱物学的に判つた。混合物中に > 50 wt.% SiC のときには六方晶系 (α) の多形の Sic, 立方体 (β) 型 sic は < 50 wt.% sic の混合物中で安定。

1200-2900°Kでのタンタルの比熱

(C.A. 3370 h)

Ya.A.Kraftmakher ; Zh.Prikl.Mekhan.i Techn.Fiz. 1963

(2), 158-60;

CA 58, 6256 g 参照。変調法(前記文献)によつて Ta の比熱 C_p を決定し, $C_p = 5.82 + 0.0068 T \text{ cal/g 原子度}$ ($1200 \sim 2000^\circ\text{K}$)を得た。
2000°K以上では空孔の生成によつて附加される比熱は $\Delta C_p = (u^2/RT^2) A \exp(-u/RT)$ で与えられる。直線 $\log T^2 \Delta C_p$ 対 $1/T$ から空孔生成のエネルギー $u = 67 \text{ Kcal/g 原子}$ が得られる。空孔の濃度は $A \exp(-u/RT) = 230 \exp(-67,000/RT)$ 。これから $\Delta C_p = 0.54 \text{ Kcal/g - 原子}$ 。

ニオブ及びタンタルの修酸錯塩

(C.A. 3516 g)

A.N.Nevzorov 他 1 名; Izv.Vysshikh Uchebn.Zavedenii, Khim. i Khim. Teknol., 6 (1), 163-4 (1963)

100°で乾燥した水酸化 Nb を $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ の濃厚溶液中に 1:3 の割合で加熱溶解し, 溶液を KOH で pH 3~3.5 迄中和した。沈殿は事実上 Nb のない KHC_2O_4 である。これを濾過し, 濾液を 100~20 g/l, Nb 迄濃縮し, 冷却して修酸 Nb を晶出させる。この実験条件では Nb : $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ が 1:3 の (モルで) 修酸 Nb 錯塩, $\text{K}_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I) ができた。これは H_2O , 1 mole を 100°で失ない, もう一つの水を 140°で失い, 220°で CO_2 を出しながら分解する。
I の溶解度は温度によつて大きく変る。(160 および 1000 g/l; 25° 及び 100°)。I は pH 2.5~4.5 では溶液中で安定である。そしてその溶液の蒸発によつて晶出させることができる。水酸化 Nb と異なり水酸化 Ta は新らしく作つたものでも $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 中で長時間加熱しないと溶けない。溶液の pH を 3 にすると沈殿が生じるが, 加熱により完全に溶解し, 冷却すると再び折出する。濾過した沈殿を室温で乾燥したら Ta : $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$: K は殆んど 1:1:1 であつた。明らかにこの条件で生じたものは $\text{KTa}(\text{OH})_4\text{C}_2\text{O}_4$ 即ち $\text{KTaO}_2\text{C}_2\text{O}_4$ である。この化合物は水中で加水分解するが pH < 3 の溶液にはたやすくとける。

B

ハロゲン化シリコンの精製 (C.A. 12209 b P)

Wacker-Chemie G.m.b.H.; Ger. 1,134,973, Aug. 23, 1962

SiCl_4 又は HSiCl_3 は 5°C において活性ケイ酸を入れた管を 1 cm/min の速度で通す。 SiBr_4 は 25°C において活性な褐色の無定形シリコン上を 10 cm/min の速度で通す。

Na-Al 二重弗化物とシリコン又は Al-Si 合金の製造

(C.A. 12209 g P)

Aluminium-Industrie A.-G.; Ger. 1,144,010, Feb. 21, 1963.

Na-Al 二重弗化物、特に $\text{AlF}_3 \cdot \text{NaF}$ 、と Si 又は Si-Al 合金が、反応式 $3 \text{Na}_2\text{SiF}_6 + (4+x) \text{Al} \rightarrow 6 \text{NaF} + 4 \text{AlF}_3 + 3 \text{Si} (+x \text{Al})$ に従つて作られる。粉末の原料物質を固体状態で加熱して反応混合物をつくり、これを溶かして金属と塩層とにわける。 Na_2SiF_6 、Al、Na F 及び稀には Al_2O_3 が原料物質として用いられる。

ハロゲン化シラン

(C.A. 12211 g P)

Kali-Chemie A-G; Ger. 1,144,245, Feb. 28, 1963

ハロゲン化シランはシランとハロゲン化シラン、既に塩化シランとを比較的大きな表面積を持つ不揮発性物質、例えば活性炭の存在のもとで反応させて作られる。

SiH_2Cl_2 は SiCl_4 と SiH_4 を $170 - 90^\circ\text{C}$ において、酸素のない活性炭の存在のもとで作られる。

純粋なモノシラン

(C.A. 12211 h P)

Hiroshi Ishizuka ; Ger. 1,143,190, Feb. 7, 1963.

工業用珪素粉末にMg粉末を混ぜて不活性ガス中で500°Cまで加熱する。得られたMg₂Siの重量1に対して3のNH₄Clと10の無水NH₃を加える。出来たSiH₄は蒸溜により精製される。

ニオブとタンタル

(C.A. 12264 F P)

CIBA Ltd. ; Ger. 1,144,489, Feb. 28, 1963

ガス状の無水NbCl₅又はTaCl₅が650°C以上でアルカリ金属の塩化物又はフッ化物の存在のもとで過剰の水素で処理される。1モルのNbCl₅と2.5モルの水素が800°Cにおいて50モル%KClと50モル%NaClからなる溶融物の表面を流される。NbCl₅は溶融物中及び表面で結晶のNbにかわる。

LiCl又はKFの添加が反応速度を早める。

ボロン

(C.A. 1306)

Stuart Schott 外1名; U.S. 3,086,847, Apr. 23, 1963,

Appl. Dec. 17, 1958; 2 pp

不活性気体中でNaCl粒の層中でBCl₃とNa'を反応せしめ、NaClのm.p.以下少なくとも50°に保つてBを製造する方法。反応の終点において、その混合物をNaClのm.p.以上50°に加熱する。これを冷却したのち水で浸出し、Bを濾過する。 (*)

精製シリコン

(C.A. 2278 h P)

John G. Lewis 外1名; U.S. 3,090,678 (Cl. 23-293), May 21, 1963

Siは、3500-4500°Fの黒鉛抗抗炉を用い、1,000-30,000μのAr中で蒸溜され、電子トランジスター、整流器及び太陽電池に必要な97~99.5%の純度まで上げられる。不純なSiは溶融され、2500amp以下、10Vで気化され、凝縮表面はSiを濃縮する温度に保たれ、他方SiO、H₂及び他の不活性不純物は

真空ポンプによつて取り去られる。Fe の如き不揮発性不純物は坩堝中に溜る。再に高純度のものに対しては多段階蒸溜が行なわれる。 (*)

炭化シリコンの連続製造

(C.A. 2422 h P)

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler;
Belg. 622,220, Dec. 28, 1962.

ガス状の酸化シリコンと炭素化合物が空気を除いた反応器中で混合される。高温におけるこの反応により炭化シリコンの微粉末が作られる。これらの粒子は、反応の残留ガス又は付加ガスにより送られ、冷却後通常の分離器により、ガス気流から分離される。最終生成物は、Na 石鹼等によつて洗われる。この方法による炭化シリコンは Fe 又は Al を含まないから、元來の H_2SO_4 での洗滌は不要である。この方法に適用出来る炭素化合物は芳香族と脂肪族及びそれらの組合せ及び O を含んだものである。

ホウ素の電解

(C.A. 4799 b)

T.Yano 他 1 名 (Showa Denko K.K.) ; Japan. 12,503 (1962)
Aug. 31, 1961.

KCl, KBF₄, KHf₂, B₂O₃ の混合溶融塩を電解し、Bを経済的に製造する。KCl 1000, KBF₄ 160, KHf₂ 160, B₂O₃ 20 を Fe カソード、黒鉛アノード、800°C, D_A = 1 A/cm², D_C = 3.2 ~ 4.0 A/cm² で 1 時間電解する。電流効率 75%, B の純度 98% である。

高純度金属ホウ素の製造

(C.A. 4800 h)

T.Yano 他 1 名 (Showa Denko K.K.) ; Jap. 7005 (1961).
June, 8. 1960

KBF₄ と B₂O₃ とを溶融し、B₂O₃ がなくなるまで電解する。カソードにホウ素が析出する。この段階で電解電流の方向を逆にし、カソード析出ホウ素をアノードとして電解精製し高純度ホウ素を得る。

6. RE, Th, U

A.

活性化エネルギー, 融点, 実験データ, 間の一般的関係からのべられて
いる溶融プルトニウムの粘性 (C.A. 10749 a)

A.V.Grosse; J.Inorg.Nucl.Chem. 25, 137~8 (1963)

U, Pu, Thの粘性流動の活性化エネルギーと融点の間に比較がおこなわれ, Pu
について観察されたデータは良く一致した。

NaF-ThF₄-UF₄ 平衡状態図 (C.A. 10780 f)

R.E.Thema, 他4名; J.Am.Ceram.Soc. 46, 37-42 (1963)

NaF-ThF₄-UF₄ 3元系についてその相平衡の測定があり, この系の最低共晶
点は 575 °C でその割合は, 75.5 NaF - 10.5 ThF₄ - 14 UF₄ である。4 NaF,
ThF₄, 7 NaF, 2 ThF₄, 7 NaF, 2 UF₄, 3 NaF, UF₄ の結晶相と,
3 NaF, 2 ThF₄ - 5 NaF, 3 UF₄ の固溶体についてX-線回析と光学的測定が
された。

溶融塩溶媒中の溶融AlによるUCl₃の還元平衡

(C.A. 10791 g)

R.H.Moore 他2名; J.Phys.Chem. 67, 744-7 (1963)

核燃料物質の精錬の研究において, AlCl₃-KCl 混合融体中で, 溶液から Al
によって UCl₃ を還元する平衡反応は AlCl₃/KCl の比に依存する。還元された
Uの量は, AlCl₃/KCl の比が約1のときに最高になる。Cl⁻イオン濃度や錯イオ
ン形成に関する反応機構の充分な解釈を許す。この挙動の説明のために簡単なモデル
が要求された。活量係数は測定範囲で一定であつた。

$\text{UO}_{2.13}$ 中の酸素原子の位置 (C.A. 10810 e)

B.T.M.Williams; Nature 197, 755~6 (1963)

$\text{UO}_{2.13}$ の単結晶への中性子回折試験は、構成単位が $\text{U}_{1.00} \text{O}_{1.82} \text{O}'_{0.08} \text{O}''_{0.23}$ (こゝに O , O' , O'' は site の種類) であることをより完全に説明した。U 原子は、面心の位置; 000 , $1/2\ 1/2$, O , $1/2\ 0\ 1/2$, O , $1/2\ 1/2$ をしめ、O 原子は fluorite 構造の位置で $1/4$, $1/4$, $1/4$, しかし, $<111>$ に沿つて $1/2$, $1/2$, $1/2$ における浸入孔の方にわずかに移っている。浸入原子 O' , O'' は $1/2$, $1/2$, $1/2$ における浸入孔をしめす約 1 \AA はなれている。

プルトニウム酸化物の電気的性質 (C.A. 10817 C)

C.E.McNeilly; U.S. At. Energy Comm. HW-75, 120, 16 pp (1962)

$\text{PuO}_{1.70}$ - $\text{PuO}_{2.00}$ の範囲の組成にある、プルトニウム酸化物の 20°C ~ 1000°C において、電気抵抗、熱起電力が測定された。 200°C 以上では $\text{PuO}_{2.00}$ に対して、 $\log \rho$ と $1/T$ の間には、直線関係があり、その電導に対する活性化エネルギーは 1.8 eV である。 1000°C における $\log \rho = 2$ である。

普通の方法でえられた $\text{PuO}_{2.00}$ は P-型の半導体で熱起電力は $25\text{~}30\text{ }\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ である。加熱によってこの化合物は O が失われ n 型の半導体となる。低温における抵抗や活性化エネルギーは酸素含有量によって変化する。

照射 UO_2 燃料循環法 (C.A. 10941 e)

J.L.Swanson 外 3 名; U.S. at. Energy Comm. HW-69.027, 26 pp (1961)

照射された UO_2 が溶融 $\text{NaCl}-\text{KCl}$ 中にとかされ Salt Cycle Process によって循環された。U, Pu の電着法によって UO_2 , PuO_2 で覆われその酸化物は、照射生成物を減少させるためである。燃料棒中に部分的に汚染されない UO_2 の捏造と 4 本合せの燃料の結合は、遠隔操作法でなされた。(*)

溶融 $KCl-AlCl_3$ 塩中における actinide による錯塩形成の熱力学的
証明 (C.A. 10958 e)

J.R.Morrey 他1名; J.Phys.Chem. 67, 748-52 (1963)

$KCl-AlCl_3$ 溶媒中における $UCl_3(\ell) + Al(\ell) \rightleftharpoons \frac{1}{2} Al_2Cl_6(\ell)$
+ U の平衡測定が $Al_2Cl_7^-$, $AlCl_4^-$, UCl_6^{4-} の錯イオンを含むモデルにもと
づいて説明された。高速計算機でなされた計算はモデルが満足であることをみとめた。
 UCl_6^{4-} 以外の錯陰イオンを含むモデルはデータの再現性が少なかつたので、却下
された。Th, Pa, Np, Pu 塩化物の還元に関する完全なデータがないがその解析
はやはり同様の Al 種と、錯イオンよりなることを示している。

溶融塩化物からの Pu, U の電解析出 (C.A. 10975 h)

M.B.Brodsky 他1名; J.Inorg.Nucl.Chem. 24, 1675-81
(1962)

Cs_2PuCl_6 , $CsUCl_6$ の溶融塩溶液が研究された。Pu, U は溶液陽極の使用
なしに, Ta を含んだ Pu の 66 % 隅極から回収された。Pu 隅極が用いられるとき
は、溶解 Cl によって折出物の再酸化のために溶液からの回収はなかつた。U は、溶
液 Pb や、固体の Mo 隅極にたくさん折出する。Pu(II)-Pu(0) や U(II)-
U(0) の分解電圧は $PuCl_3$ や UCl_3 の溶液についての以前の結果とよく一致した。

UC_2 の熱含量 (C.A. 12016 g)

L.S.Levinson; J.Chem.Phys. 38, 2105-6 (1963)

落下熱量計を用いて, UC_2 の熱含量が $1484 - 2581^{\circ}\text{K}$ について測定された。

溶融塩媒体からの U と Pu の塩化物の抽出 (C.A. 13192 a)

M.Mielcarski 他1名; Nukleonika 7, 595-7 (1962)
(in English)

乾燥 HCl 気流と Ar 中で 180°C で溶融した Cs_2PuCl_6 , $PuCl_3$ 又は
 Cs_2UCl_6 をもつた KCl と $CuCl$ の共晶混合物 (モル比 1:2) を塩類相として
加えた有機相はビフェニル中に 3-100 % のトリー-n-オクチルアミン (I),
 Bu_3PO_4 又は Bu_2HPO_4 を含んでいた (*).

塩酸溶液からUの抽出 (C.A. 13202 b)

B.N.Laskorin他1名; Ekstraktsiya.Teoriya,Primenenie,
Apparatura, Sb.Statei 1962, №2, 209-18

つぎのような指菜による濃厚HCl溶液からのUの抽出について研究した。

- (a) 中性アルキル磷酸化合物
- (b) 酸性アルキル磷酸化合物
- (c) アルキルアミン (*)

硫酸塩溶液からアルキル磷酸による陽イオンの溶媒抽出 II. 種々の
陽イオン存在する場合の bis-(2-ethylhexyl)-磷酸でのU(VI)
とFe(III)の抽出 (C.A. 13202 d)

T.S.Urbanski他1名; Nukleonika 7, 703-13 (1962)
(in Russian)

UO_2SO_4 又は $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 水溶液を $20 \pm 2^\circ$ で, bis-(2-ethyl-
hexyl)-磷酸(I)を抽出液として用いることによりヘプタン相中に抽出した。

(*)

ウラニウム酸化物中の非化学量論性に関するX線と密度の研究

(C.A. 13237 a)

Lahmer Lynds他3名; Advan.Chem.Ser. 39, 58-65 (1963)

1100° から焼入れした非化学量論的なウラニウム酸化物の格子常数を $\text{UO}_2 \sim \text{U}_4\text{O}_9$ の組成範囲で決定した。格子常数はO含有量の函数として2つの別々の直線
関係を得た。一つは UO_{22+x} の性質をもち, もう一つは U_4O_{9-y} である。二つの
函数は $\alpha_0 = 54705 - 0.094x$ ($0 \leq x \leq 0.125$) と $\alpha_0 = 54423 + 0.029y$
($0 \leq y \leq 0.31$) ある試料に対してHe置換密度を決定し, 得た値は UO_{2+x} に対するOの侵入モデルと U_4O_{9-y} に対するO欠陥モデルとよく一致する。

(PuU)O₂ 固溶体の焼結作用と安定性について (C.A. 13387 e)

N.H.Brett他1名; Trans.Brit.Ceram.Soc. 62, №2, 97-118
(1963)

(PuU)O₂ の 1400° と 1650° における Ar, CO₂, H₂ 霧団気中の焼結性

と安定性、それから Ar 暗囲気中でアーカ溶解する場合の安定性について研究した。

(PoU) O₂ の固溶体は Po(OH)₄ と NH₄ の重ウラン酸塩の共沈を仮焼することによって作った。H₂ 暗囲気で焼結するペレットの最高密度を得るような仮焼温度は組成によって UO₂ の多い組成での~800°から、PuO₂ の多い粉末では~400°と云うように変化する。(PuU) O₂ 固溶体粉末から作られるペレットは一般に H₂ 中では Ar 又は CO₂ 暗囲気中よりもより高い密度に焼結され、10 モル% の PuO₂ ペレットは H₂ 中で焼結した UO₂ 又は 20 モル% PuO₂ ペレットよりも高密度である。

0-20 モル% PuO₂ 範囲内の組成では H 焼結およびアーカ溶解の間も単一相を保つが 40 モル% 又はそれ以上の PuO₂ を含む組成では、冷却する時多分 (PuU) O₂ と UO₂-PuO_{1.62} 固溶体の 2 相混合に変化する。これらの観測は X 線粉末回折と全相学的研究、それから O/Pu+U の比率の決定と云うことから確認された。

金属ウラニウムから乾式法による反応性 UO₂ の製造

(C.A. 13388 C)

Kavel Seidl ; Jadenvna Enevgie 8, 363-6 (1962)

より高い酸化物を還元することによって作った UO₂ の HF に対する反応性は UO₂ の製法によつてきまるものであり、それは多分 UO₂ 中の結晶面のちがつた方位に基くのだろう。反応性をよくするために集団からすべての結晶を分離し、結晶面をすべて曝すことが必要である。これは数回の酸化と還元によつて生じ、その時 UO₂ と U₃O₈ の間の大きな密度の差異によつて張力を生ずる。実験では U 棒が 300-700°で O₃O₈ に酸化され、H で 500-700°において、UO₂ に還元される。適当な温度は酸化に対しては 400°であり、還元に対しては 650°C である。その操作を完成するに要する時間は最大の張力を生ずることの出来るようになるべく短時間にされるだろう。UF₄ を製造する場合の HF に対する生成物の反応性を測定した。

ThO₂ の化学的製法 (C.A. 13388 g)

E.M.Shank ; U.S.At.Energy Comm. TID-7540, 155-63

(1957)

放射性 Th 金属を用いてパイロットプラントにより確められた Thorex 法のプロ

ーシートは均一な reactor thoria blanket slurries にも適している。

Rb 塩から微量の Cs の除去 (C.A. 13401 d)

S.B.Stepina 他2名; Zh.Neorgan.Khim. 8, 487-9 (1963)

Rb 塩から微量の Cs を分離する方法は RbI₃ とともに Cs を共結晶することからなり, Rb は CsI₃ よりも H₂O 中に 300 倍もよく溶解するのである。RbI₃ とともに Cs の共結晶する場合の係数 (Chlopin の恒数) を RbI₃ 溶液の過飽和の恒温減少によって決定した。もつとも便利な温度は 0 - 5° である。溶液を攪拌することによって精製を容易にする。Cs は分離した RbI₃ 結晶中に集められ, 一方モーターリー液は大量の Cs 汚染液で汚されることはない。

Pu 抽出の新溶媒, TLA (C.A. 13495 d)

A.Chesne; Bull.Inform.Sci.Tech.(Paris) 166, 58-64 (1963) (in French)

実験室的規模で 1 次の Bu₃PO₄ 抽出回路からとったような溶液から Pu を TLA によって抽出して, Pu の 99.9% を回収した (*)。

C₁₂ ガスを用いて貧鉱からの重金属 (特に U) の回収 (C.A. 13496 a)

I.Walther Kangro; Z.Erzberghau Metallhüttenw. 16, 107-12 (1963)

多くの重金属を貧鉱から塩化により殆んど定量的に揮発させことが出来るだろう。大量的珪石は熱量を多量に必要とすると云うことだけ不利益となる。重金属塩化物は選択的に或いはともに非常に純粋な形で揮発することが出来る。この操作で残渣中には金属は残らない。U の酸化物と Cl との平衡が高温度で研究された。これらの酸化物の塩化は 1000° 以上の温度になるまでは容易にはよい Cl 利用で進行しない。反応の熱量と UO₂Cl₂ の揮発熱量は約 92 Kcal/Kg.U である。研究した鉱石は 0.45% Ni, 0.13% Cu, 6.0% Fe を含む。100 ton の鉱石から 1000 Kg の Ni と 288 Kg の Cu が回収され存在する 13.3 ton の Fe が有用な電気鋼と

して回収されるならばこの方法は経済的な方法となる。

鉱石からUのガス状抽出 (C.A. 13496 c)

Tadeusz Adamski 他1名; Polish Acad. Sci., Inst. Nucl.

Res. Rept. M361/V, 9 pp (1962) (in French)

800°Cで固定層を通して1:4の容量比のClとCOの混合ガスを流すと微粉状の鉱石から≤86%の収率でUを抽出することが出来る。揮発したU化合物はH₂O中で溶解され、さらに溶媒抽出によって精製することが出来る。同じ流動条件での流動層での実験は60%の収率を与えた。

溶融Bi-Mg合金と液状のNaCl-KCl-MgCl₂共晶との間のUとCeの分配 (C.A. 13548 h)

F.J. Salzano 他1名; U.S. At. Energy Comm. BNL 639 (T-201)
16 pp (1962)

金属容器中で500°Cで分配を測定した。平衡は4時間内で完成する。Bi中のMg濃度におけるCeに対する係数の影響は分配した溶質とMgとの間の可逆交換反応の化学量論からなるものである。Uに対する係数は同様に作用するが、再現性はもつと悪い。Zrでも測定してみた、CeとUとの平均分離函数の値は420であつた。控え目な値としては100である。

ウランのカーバイドの性質 (C.A. 190)

D.J. Brown 他1名; Trans. Brit. Ceram. Soc., 62, 177-82
(1963)

Uカーバイドの性質として、CO₂、空気中における耐酸化性、およびNaとの反応性、硬度をしらべた。このUカーバイドはリアクターに用いられるものである。

550°CではUカーバイドはUより耐酸化性が悪いが、800°CではUよりよい結果が作られた。6週間の浸漬試験(700°C)で、6.75, 4.85, 5.10%のCを含むUカーバイドは、0.07, 0.09 および0.44%の減量が認められた。

高速リアクター用の燃料元素 (C.A. 190)
P.Brock 他2名; U.S.At.Energy Comm. HW-75,007, 18.1-
18.12 (1962)

UO₂ 燃料, Cermet 燃料, Carbide 燃料についての検討 (*)

UO₂ の成型, 成型した UO₂ の物理化学的性質 (C.A. 192)
A.Pornenf; U.S.At.Energy Comm. CEND-153 (Vol.2),
131-4 (1962)
成型およびペレット状の UO₂ は, シンターリングしたのちは同じような物理化学的性質を示す。

UO₂ の熱伝導度 (C.A. 1116)
J.L.Daniel, J.Matolich, Jr., and H.W.Deem.; U.S.At.Energy Comm. HW-69945, 39 pp. (1962)

照射をうけた UO₂ と照射をうけない UO₂ などの各種の試料について, 热伝導度を測定した。UO₂ の製造条件によって熱伝導度はかなり変化する。焼結しない高密度の結晶集合体では低い, ほとんど温度変化のない熱伝導を示すが, 焼結した UO₂ の多結晶は温度上昇に併なつて熱伝導度は減少する。UO₂ の単結晶は 700 °C 以上の温度では熱伝達速度は増加する。焼結した UO₂ を照射したものは, 100 °C 以下では, 照射しないものの室温での熱伝導度の約 50 % に減少する。温度が高くなるにつれて熱伝導度は上昇し, 照射しないものの値に近づく, この回復は 150 ならびに 400 °C 附近で生ずる。1000 °C 以上では, 焼結した UO₂ 多結晶に照射してもその影響はほとんどない。

稀土類金属のカルボン酸塩の溶解度 (C.A. 1135)
N.K.Davidenko; Khim.Rastvorov Redkozem.Elementov
Akad.Nauk Ukr. SSR Inst.Obshch.i Neorgan.Khim. 1962, №3, 182-91
溶解度表と参考文献が記載されている。

アクチナイド酸化物の中性子回析による研究 (C.A. 1162)
B.T.M.Willis; Proc.Phys.Soc.(London) Ser. A. 274,

I. 室温における UO_2 および ThO_2

II. 室温と 1100°C 間における UO_2 と ThO_2 中の原子の熱運動 (*)

照射したトリウムの処理 (C.A. 1247)

J.Travert ; Bull. Inform. Sci. Tech (Paris) 166, 52-7
(1962)

Mg でシースした Th の照射したものから U^{238} を回収するフランスでの方法を概説している。Mg は 25° で $0.2 \sim 0.5\text{N}, \text{HNO}_3$ でとかす。Th はそのうち HNO_3 , (0.05M , F^- を含む) でとかす。溶解中 O_2 を吹込む。 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ を加え、蒸留によって過剰の HNO_3 を除く。その後温度を 155° に上げ、その塩の分解を行なう。遊離の酸を除去した溶液に水を加える。このようにすれば Pa の抽出率は低下する。Pa や核分裂生成物から Th や U は Bu_3PO_4 抽出によって分離し、Th は稀 HNO_3 にて逆抽出する。最終の浄化はカチオンおよびアニオン交換樹脂により行なう。U および Th のロスは夫々 2.5×10^{-3} および 8×10^{-3} である。

二段分別抽出法による照射ウランの回収 (C.A. 1247)

R.E. Mc Henry 外 2 名 ; U.S. At. Energy Comm. ORNL-3312 , 33 pp. (1963)

核分裂生成物の同時分離および照射燃料からの U の回収を二段分別抽出法によつて行なつた。第 1 段では U-核分裂生成物を溶かした HNO_3 溶液から $30\% (\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{PO}_4$ によって連続ミキサー セット ラー 装置を用いて U を抽出した。有機溶媒は第 2 段に供給され、 $3\text{MHNNO}_3 - 1\text{MH}_2\text{SO}_4$ で第 1 段と同様の装置で抽出した。U-有機相は第 1 段に循環する。定常的な分離係数は第 1 段において Zn-Nb と U との間で > 1200 , 第 2 段では > 600 が得られた。U-Ru の分離係数は > 5000 であった。U-Eu の分離係数は有機相中の U 濃度が減少するにしたがつて 2500 から 400 に減少した。生産試験において 15 Kg の U を回収したが、その全工程での歩留は $> 99.5\%$, 除染係数は $> 10^6$ であつた。

原子力研究所における分光化学的研究 (C.A. 1251)

James K. Brody; Colloq. Spectros. Intern., 9th Lyons,
1961, 1, 231-47 (Pub. 1962)

同位体分析に光学的方法を用いるのは研究技術の一例である。この方法は U^{235}/U^{238} の比を決定するのに特に有用であつた。これは Hg や Pb の複雑な微細構造に対して、質量分析やあらかじめ分析された標準試料とは無関係に、測定する方法として開発されたものである。 U^{235}/U^{238} の比をうまく決定するためには、分光装置の条件を、ピーク強度が積分強度と比例するように設定することが肝要である。スペクトル線は他の線の重なりや部分的に分解されたスペクトル線に対して補正できるように充分検討する必要がある。高分解能を与えるシャープなスペクトル線を与えるホロカソードチューブについて研究した。 (*)

ウラニウム、タンタラムおよび錫の複酸化物 (C.A. 1255)

V.K. Trunov 外2名; Zh. Strukt. Khim. 4, 277-9 (1963)

Sn, Ta および U の酸化物を夫々化学量論的に混合し、 $1200-1800^\circ$ で加熱して夫々の複酸化物を製造し X 線分析によってしらべた。 $UO_2 - Ta_2O_5$ 系では Gasperin, (CA 55, 7173 a) のいう UTa_2O_7 および UTa_2O_8 なる化合物はみとめられなかつた。 $\leq 1200^\circ$ では $SnO_2 - Ta_2O_5$ 系および $SnO_2 - WO_3$ 系では化合物はみとめられなかつた。 $SnO - Ta_2O_5$ 系では $2 SnO \cdot Ta_2O_5 - 3 SnO \cdot Ta_2O_5$ の種々の含有量をもつ一つの相の存在することがみとめられた。 Ta_2O_5 の濃度が高いと、 $SnTa_4O_{11}$ の組成に近い相が出来る。 SnO_2 と WO_4 の化合物が生成する。

希土類の試薬級品の塩類 1.

希土類の塩化物および硫酸塩の製造 (C.A. 1257)

I.V. Vinarov 外1名; Khim. Prom., Nauk-Tekhn Zb. 1962,

№ 1, 28-30

$60-70^\circ$ で HCl (1:1) 10% 過剰溶液中に、攪拌しながら希土類の酸化物を少量ずつ加える。その溶液を濾過し、 HCl を完全に除去するまで蒸発し、水に溶解させ、さらにこれを蒸発させて結晶とする。その結晶を H_2SO_4 を入れたデシケー

タ中で乾燥する。不純物はNH₃でCaを沈殿せしめ、Feは硫酸で処理してのぞく希土類酸化物を10%過剰のH₂SO₄(10~15wt%)溶液にとかし、濾過蒸発する。その結晶をH₂SO₄がなくなるまでエチルアルコールで洗滌する(3~4kg EtOH/K₂SO₄ salt)。その後50~60°Cで空気中で乾燥する。浸出した溶液にエチルアルコールを加えて硫酸塩を沈殿せしめる(EtOH:soln.=1:3)方法ものべている。

溶融NaF中でのUF₄の分解電圧の決定 (C.A. 1258)

F.F. Grigorenko 外2名; Visn. Kiivs'k. Univ. 1960, №3,

Ser. Astron., Fiz. ta Khim. №2, 96~100 (Pub. 1961)

1000°CでNaF中に溶解したUF₄の分解電圧をI-V曲線をえがくことにより求めた。分解電圧は電極材料(C, Cu, Ni)により1.24から1.4Vに変化した。これらの曲線は2つの変曲点をもつ、第2のものは2.0~2.1VでこれはNaFの分解電圧に相当する。NaFは溶融弗化物に対する電気化学的電圧系列ではBiとFeの間に位する。

重ウラン酸アンモンと水和UO₃のアンモニア錯塩 (C.A. 1263)

M.E.A. Hermans. 外1名; J. Inorg. Nucl. Chem. 25, 461~2

(1963); cf Cordfunke, CA 57, 10575e

乾燥したNH₃ガスとUO₃·2H₂Oとの室温における反応についてしらべた。この反応により新しい1つの斜方晶系の化合物と二つの六方晶系の化合物を得た。これらの結果は溶液中あるいは乾燥気体中で生成する化合物が異なることを示すものである。

原子燃料および被覆材の冶金学 (C.A. 1264)

H.K. Hardy 外2名; Brit. Nucl. Energy Soc., Symp., Advan.

Gas-Cooled Reactor, Papers, London, Sessions 4-6,

145~54 (1963)

Windscale Advanced Gas-Cooled Reactor (WAGR)用のUO₂燃料と鋼製被覆材の製造法についてのべている。化学量論的化合物UO₂の

ペレット（比重>1045 g/cc）をADU乾燥炉により1650°で水素気流中で焼結して作つた。被覆材は、20%Cr-25%Niの不锈钢でC量の10倍量のNbを含んでいる。原子炉中のUO₂および被覆材（不锈钢）の挙動についてしらべ、WAGRに用いうることを示している。

NH₄UF₇ の熱分解 (C.A. 1265)

B.Volavsek; Croat.Chem.Acta. 35, 61-6 (1963)

NH₄UF₇ のUF₄への自己還元を含む熱分解について100~450°の範囲で研究した。示差熱分析および熱天秤による測定により熱分解反応は3段階で進行することが判つた。分解生成物は、X線回析により α -および β UF₅であることが同定された。磁化率についても186~295°Kについて測定している。

アルカリ金属の塩化物浴中におけるUO₂-C陽極の分極

(C.A. 1283)

I.F.Nichkov 外2名; Tr.Inst.Elektrokhim., Akad.Nauk SSSR, Ural'sk Fil. 1961, №2, 91-5

UO₂+C電極の溶解過程についてしらべた。(CA 56, 73g) NaCl-KCl等モル浴中で*i*=10⁻⁴-10 A/cm²で700~800°で陽極分極を測定した。
 $i = (2 \sim 5) \times 10^{-3} A/cm^2$ では陽極電位，E，はほとんど等しい，これは陽極反応としてUO₂+(1/2-x)CO_x-2e⁻+2Cl⁻→UOCl₂+(1/2-x)CO₂が起つてゐることを示す。Eが0.65-0.75VではUOCl₂の分解が始まりUOCl₂+(1/2-x)CO_x-2e⁻→U⁴⁺+(2/2-x)CO₂; およびUO₂の還元; UO₂+(2/2-x)eO_x-4e⁻→U⁴⁺+(2/2-x)CO₂ E=0.5~0.6VではUO₂-2e⁻→UO₂⁺⁺が起る。700°では*i*>1A/cm², 800°では*i*>2A/cm²でCl₂が発生し，EはCl₂電極の値に達する。

UO₂, Cの緻密な混合物陽極を用いるアルカリ金属の溶融塩化物の電解

(C.A. 1283)

S.P.Raspopin 外2名; Tr.Inst.Elektrokhim., Ural'sk, Filial Akad.Nauk SSSR 1961, №2, 85-90.

前報 (CA 56, 73 g) に引き続き、種々の方法で作った UO_2 と C の混合物 (5.27 ~ 14.50 wt % C) の陽極の電解的溶解について 680 °C で KCl-NaCl 等モル浴中で $\leq 1 \text{ A/cm}^2$ で研究した。電解槽は難溶性のガラスで石線の隔膜を用いた。U の電流効率は 0.0015 A/cm^2 では 0.025 g/A-hr , 1 A/cm^2 では 2.4 g/A-hr であった。スラリー状の U の量は電流密度が大なるほど、また陽極の C 量が多くなるほど多くなった。 0.5 A/cm^2 で 6 ~ 7 wt % C の陽極のときスラリーは最も少なかった。

NaCl-KCl 溶融浴中におけるウラニウムの平衡電位

(C.A. 1288)

O.V.Skiba 外 1 名; Tr.Inst.Elektrokhim., Ural'ok.Filial
Akad.Nauk SSSR 1961, № 2, 3 - 8

NaCl-KCl 溶融浴と UCl_3 の反応をしらべるため、NaCl-KCl の等モル混合溶融浴に 0.5 ~ 28.2 % (重量) の UCl_3 を添加し、700 ~ 390 °C で U の平衡電位を測定した。U | UCl_3 , KCl, NaCl || NaCl, KCl | (Cl_2) C, Cl_2 電極はうすい石英製試験管に入れ石綿の隔膜で覆つた。U の電極は電槽の石英壁と UCl_3 とが反応せぬようにアランダム製のルツボに入れた。補正した U の平衡電位は $E = E^\circ + (2.3 RT/3 F) \log [U^{+++}]$ で $E^\circ = -3.010 + 6.65 \times 10^{-4} T$. UCl_3 と NaCl-KCl 融体の混合熱は 9.5 kcal/mole (電気化学的測定値より計算) $2 \text{U(s)} + 3 \text{Th}^{++}(\ell) = 3 \text{Th(s)} + 2 \text{U}^{+++}(\ell)$ の平衡恒数は $\log K = \log [U^{+++}]^2 / [\text{Th}^{++}]^2 = 11342 - (5564/T)$ であった。

核燃料としての UC の製造及び運転 (C.A. 2348 d)

P.Himmelstein 外 2 名; Ber.Deut.Keram.Ges. 40, № 2,
153 - 8 (1963)

$\text{UO}_2 + 3 \text{C} \rightarrow \text{UC} + 2 \text{CO}$ に従つて、 UO_2 粉末に黒鉛粉末を混ぜ、ペレットにプレスし、真空中で誘導炉を用い、1700 °C で 20 分間加熱する。このようにして UC 2.5 Kg が作られた。

Gd と Y の金属-金属ハロゲン化物系 (C.A. 2378 f)

Jack Everett Mee; Univ.Microfilms Order № 63, 2990,
58 pp

溶融塩電解による希土類金属の分離 (C.A. 2395 h)

L.E. Ivanovskii 外3名; Tr. Inst. Elektrokhim., Ural'sk.

Filial Akad. Nauk SSSR 1961 (2), 131-4

最初の物質は KCl と無水希土類塩化物の混合物 ($La 26\%$, $Ce 53.9\%$, その他 2.1%) であつた。 $850 - 70^\circ$ において、電流密度 5 amp/cm^2 において比較的電気的に陽な金属 (Ce , Pr , La , Nd) の選択的陰極析出が起きた。 $i = 0.25 - 1 \text{ amp/cm}^2$, $560 - 700^\circ$ において, La の含量の少い, Ce を 80% 以下含む合金が得られた。10 wt % の NaF を含む KCl の溶融物の層の下で, 陰極電析物を溶かそうとする試みはうまくゆかなかつた。

溶融塩電解による炭化ウランの再処理 (C.A. 2396 g)

W.N. Hansen; U.S. At. Energy Comm. NAA-SR-7600, 16 pp
(1963)

UCを再処理する方法が実験室規模で示されている。それは3つの段階, UCの溶融塩電解, 樹枝状のウラン附着物の熱い水銀中への溶解, 及び幾分アマルガム状のUの炭化水素ガス中への蒸溜によるUCへの変換を含む。トレーサー規模で観察された近似の非汚染係数は, Sr , Ba , $R.E.$, Ce , Ru 及び Zr に対してそれぞれ 10^4 , 10^3 , 10^3 , 10^2 , 10^3 , 及び 1 であつた。

三成分系の相反応の熱力学 II (C.A. 3356 f)

E. Rudy; Z. Metallk. 54, 213-23 (1963)

CA 58, 12239 d 参照, 次の三成分系の平衡を熱力学的に推定した: $U-Th-C$, $U-Zr-C$, $U-Hf-C$, $U-Nb-C$, $U-Ta-C$, $V-Mo-C$, $V-W-C$, $Nb-Mo-C$ 及び $Ta-W-C$ 。

デイソアミン共存下で金属の枸橼酸及び酒石酸複塩の抽出

(C.A. 3363 d)

I.V. Pyatnitskii 他1名; Ukr. Khim. Zh. 28 (9), 1115

(1962) (ロシア語)

(イソーアミル)₂NH 及び枸橼酸又は酒石酸を含む溶液から $CHCl_3$ によって

$\text{Ce}^{(IV)}$, Zr , $\text{Bi}^{(II)}$, $\text{V}^{(IV)}$, UO_2^{++} , $\text{Fe}^{(II)}$ 及び $\text{Pd}^{(II)}$ が抽出される。 Ti は抽出されない。

25°における HNO_3 と $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ の水溶液に対する $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の溶解度 (C.A. 3364 d)

A.G.Kurnakova 他1名; Zh.Neorgan.Khim. 8 (5) 1249-54

(1963)

Hauser 他, CA 7, 741; Colani, CA 7, 2361; Spitsyn.

CA 17, 3291; Grinberg 他, CA 51, 17352 a, 参照。修酸-Th の水への溶解度は $1.1\text{mg}/1000\text{g}$ - 溶液; これは $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ の濃度と共に増加し, この酸が飽和するときには $18\text{mg}/1000\text{g}$ になる。修酸塩は HNO_3 溶液により多く溶ける。 HNO_3 の濃度と共にその溶解度は急増。遊離の $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ の共存は HNO_3 に対する修酸 Th の溶解を非常に減少させる。

この効果は HNO_3 の多いところで更に著しくなる。系の Th を含む固相は $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ のみである。修酸と硝酸からなる系を 25°で研究した。

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は HNO_3 69% 遼結晶する。 HNO_3 がこれより濃いと固相には無水修酸のみがある。

25°の水に対する炭酸一及び硫酸セリウムの溶解度

(C.A. 3364 e)

A.A.Trofimovich 他1名; Zh.Neorgan.Khim. 8 (5), 1259-64 (1963)

表記化合物及び二成分化合物 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$, $2\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, の熱分析及び 25°における $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 - \text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ の平衡を研究した。炭酸セリウムの熱分析曲線には 145°にはつきりした吸熱ピークがある (Ambrozhi, 他 CA 55, 3264 e) これは結晶水がとれるところで, 分子の分解を伴う。第2の吸熱は 300°にある。硫酸セリウムの方には 3つの吸熱ピークがあり, 第1のは 100~240°, H_2O のゆっくりした損失である。

最後のは 870°での無水物の融点 (Alekseenko; CA 54, 8255 h)

(*)

イオン交換による希土類の分離 II. 錫酸塩存在下でのイオン交換平衡 (C.A. 3511 e)

J.Mikler 他2名; Monatsh. 94, 124-33 (1963) cf. ibid.
93, 1388 (1962)

Y, La, Pr, Nd, Sm及びEu の錫酸塩を酸化物を HOAc に溶かさせて作った。乾燥した錫酸塩を NH_4OAc 溶液にて溶かしイオン交換平衡時の分配係数を決定した。分配は錫塩の生成、イオン強度、イオン半径比などによつて決る。

稀土類金属の窒化物、磷化物 (C.A. 3520 f)

D.E.La Valle; J.Inorg.Nucl.Chem. 24, 930-4 (1962)

かなり純粹な希土類窒化物、磷化物は大量に製造することが困難である。前者では固体と気体の反応が必要。後者では元素(固体)からの製造が必要で、ときどき爆発的な反応が起る。この報告の方法は、完璧で今迄の多くの困難点が克服された。0.5 cm³ 立方に切断した金属を不活性気体中で針金車でみがく。

金属は石英管中においたアルミナポート中で水素化物に変えられる。この反応には300~400°の温度と10~20分の予備期間が必要。水素化物は NH_3 の流れを制御してある装置中で窒化物に変えられる。稀土類金属の磷化物は金属とPの等容積混合物(化学量論の比の3倍のP)を燃焼させて作る。必要な装置を図示し、方法を詳細に説明した。

酸化ウランからウランの電解製造 (C.A. 3538 b)

D.G.Kesterke 他3名; U.S.Bur.Mines,Rept.Invest. 166226,
10 pp (1963)

弗化物浴中にて~1200°で UO_2 を融液状のUに電解還元する。電解質は BaF_2 , UF_4 および MgF_2 又は LiF より成立つてゐる。予備的な実験室規模の研究を行つた。電解中の浴に3~5時間連続して UO_2 を添加した。或場合には 1000 gr 以上の 99.8% 純度の金属が得られた。主要不純物は Al, Ba, Fe, Si, C および O である。槽の構造、寸法、浴組成の影響を調べた。槽の効率には電極配置が最も重要な因子である。

トリオクチルfosfain酸化物によるウランの抽出

(C.A. 3601 b)

B.N.Laskorin 他2名; Ekstraktsia. Teoriya, Primenenie, Appatura, Sb, Statei 1962 (1), 163-70.

トリオクチルfosfain酸化物 (TOPO) をトリアルキルfosfain酸化物の代表としてえらびU (VI) の抽出に使用したときの性質を調べた。TOPOは $3 C_8H_{17}MgBr + POCl_3 \rightarrow (C_8H_{17})_3PO + 3MgBrCl$ なる反応で作つた。

TOPOは HNO_3 と HCl を含む溶液から30-40秒で良好な能力でU (VI)を抽出した。飽和は~300mg/l. TOPOである。抽出の機構はトリプチルfosfエイト (TBP) と同じで, $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TOPO$ ができる。しかし類似の条件下での分配係数 (D) はTBPの場合よりずっと大である。Dは HNO_3 の増加 ($\leq 1.5M$) 又は HCl ($\leq 4M$) の増加と共に, 或いは又亜酸又は檸檬酸の添加によつて大きくなる。これは又Uの始めの状態 (若し始めの濃度が充分小さければ, Dは20000に達する), TOPO:Uモル比 (最適比7:1) によつても変る。

TOPOは又U (IV) も抽出する, この時はD=20. TOPOは知られている中性有機媒化合物中で最も良好な抽出剤である。

アルキルりん酸の抽出性 (C.A. 3601 d)

B.N.Laskorin, 他2名; Ekstraktsiya. Teoriya, Primenenie, Apparatura, Sb. Statei 1962 (1), 171-87.

酸性 (2-エチルヘキシル) りん酸塩又は, 焦性りん酸を抽出, ことにUに使用することを研究した。これらの酸性エステルは P_2O_5 と2-エチルヘキサノールの反応, 又はトリー (2-エチルヘキシル) りん酸塩を作りこれを部分的にけん化する方法で作つた。以下の3種の溶媒の抽出性質を調べた: モノ (2-エチルヘキシル) りん酸塩 (M2EHP) とデ (2-エチルヘキシル) りん酸塩 (D2EHP) を H_2SO_4 媒質中で使用するも, デ (2-エチルヘキシル) 焦性りん酸塩 (D2EHPP) を H_3PO_4 媒質中で使用およびこれらの溶媒の混合物をトリプチルfosfエイト (TBP), デイソアミルメチルfosfエイト (DIAMP) およびトリオクチルfosfain酸化物 (TOPO) のような中性りん酸エステルと共に使用する方法である。

M2EHPは水にとけすぎる。これは少くとも C_{12} の鎖をもつたモノアルキルりん酸

塩と置換できる。D₂EHPPはH₃PO₄中で(3-3.5Mの酸のとき)最も良好なUの抽出剤であるが、たやすく加水分解する(このNa-塩は遊離の酸よりも加水分解は減少する)M2EHPとD2EHPPの両者の場合にはFe(I)はあらかじめFe(II)まで還元しておく必要がある。D2EHPにTOPOを加え、陰イオンが多数存在するとき、又はTBP又はTBP+DIAMPを加えて陰イオン数の少いときには、Fe(II)の予備還元なしに、工業的溶液からのUの抽出に使用できる。この溶液はUに対し充分選択性がある。U(IV)もU(VI)と同様に抽出される。(NH₄)₂CO₃が溶媒の再生に使用される。

B.

Puの電気的確得法 (C.A. 10980 h)

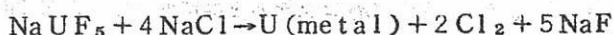
United Kingdom A.E.A.; Brit. 915,888, Jan. 16, 1963,
Appl. Jan 29, 1960; 2 pp

PuF₃又はPuCl₃をとかした混合溶融塩からPuが電解によってえられた。これは大規模生産で連続的になしうる。LiF 24.8, BaF₂ 56.3, CaF₂ 18.9%が850°Cで高真空中でとかされ溶媒となる。陰極はTaで陽極は黒鉛でそれはAl.さやで分けられている。容器は、空気の入らないステンレス鋼で作られ排気可能である。PuCl₃(40.8%)が750°Cで4.8~5Vで電解された。そのときの電流密度は4.0~10.0 amp/cm²で、溶融Puは容器の底からとり出される。電流効率は100%

ウラン製造装置 (C.A. 10981 P)

D.R. Allen 外1名; U.S. 3079324, Feb. 26, 1963.

UをうるためのU塩の電解の電解液と、セルの改良についてのべてある。反応は、次のように示される。



NaUF₅の1部とNaClの1.5部が混合されセル中で800~50°Cで70分電解される。電流は3.5~6Vで50Aに保たれるNaUF₅の188%の電解によって、

99% Uの104g がえられる。電流効率は80%であつた。

ウラン製造のための陽極 (C.A. 12180 f P)

U.S. Atomic Energy Commission; Belg. 622094, Dec. 28,
1962

細かい粒度と秀れた電気的性質を持つ陽極が UO_2 と純粹な C からなるセラミック
材料を二度焼いてつくられる。 BaF_2 65, LiF 10, UF_4 25% の組成の溶融
塩電解浴中で試験の結果、陽極は均一に減り、0.7 g/min, 0.5 g/min の U 電析
に対して、各々 22%, 19% の電流増加がみとめられた。 (*)

電解による UO_2 の結晶 (C.A. 12182 g P)

Reactor Centrum Nederland; Belg. 621053, Nov. 30,
1962

NaCl , KCl と MgCl_2 の混合物 210g が溶かされ、 500°C で乾いた HCl
ガスを 2 時間通気して除水した。 20g の細かい UO_2 粉末が加えられ HCl ガスが
15 分間通されて、深紅色の UO_2Cl_2 を生じた。これはガラスの電解槽中で 550°C
において、炭素電極を用いて、電解され、電極は冷却後 0.5% の酒石酸アルコールと
エーテルで洗い、17.3g の $\text{UO}_{2.02}$ の結晶を得た。 (*)

UC 製造用の電極 (C.A. 12210 f P)

Nuclear Materials and Equipment Corp.; Brit. 919,672,
Feb. 27, 1963

等量の U 粉末と炭素粉末及び結合剤が混ざられ、その混合物が平板又は円筒型の型
に入れられ銅板でまかれ、 1600°F で焼かれる。結合剤は気化し、C を全体に対する
結合剤として残す。固体は電弧炉中の消耗電極として用いられ、溶融されて、その
組成は UC にかえられる。 (*)

二酸化ウランの連続製造法 (C.A. 12212 g P)

Nuclear Materials and Equipment Corp.; Brit. 921,655,
Mar. 20, 1963

Brit. 921,654 の処方に従つて作られた交流回転炉中で UO_3 や U_3O_8 のような高級ウラン酸化物の粒が、水素と反応して UO_2 へと連続的に変換する。

炭化ウラン製品製造のための粉末冶金 (C.A. 2423 d P)

Fritz Theummler 外3名; Ger. (East) 24,276 (Cl. 40 b),

Nov. 26, 1962

UCと結合剤を含んだ成形物が、ウラン合金、例えば、 $\text{U}-\text{Mo}$, $\text{U}-\text{Nb}$, $\text{U}-\text{Zr}$, 又は $\text{U}-\text{Zr}-\text{Nb}$ 等を腐食及び、放射に対する抵抗力を増すための結合剤として用い、粉末冶金法によつてつくられた。

緻密な酸化ウラン (C.A. 4816 h)

Kasimir Langrod (General Telephon); U.S. 3,094,377,

June 18, 1963

$\text{UO}_2-\text{U}_3\text{O}_8$ 混合物を 1300°C で $5 \sim 10 \text{ t/in}^2$ に圧縮し、95%以上の密度のものをつくる方法。[*]

四フッ化ウランからのウラニウムの製造 (C.A. 4877 h)

United Kingdom Atomic Energy Authority; Ger. 1,148,084

May 2, 1963

UF_4 を Mg で還元する場合、二段に分けて反応させることを特長としている。第一段は真空中で $400 \sim 450^{\circ}$, 90分加熱し、つぎにアルゴンを $0.21 \sim 0.28 \text{ kg/cm}^2$ 導入し 650° で 20 分加熱する。この温度で反応がおこる、第一段の加熱で、湿気が除かれ、收量を増し、黒鉛ライニングの損傷が防がれる。

7. ハロゲン

A.

TiCl₄ の蒸気圧の測定 (C.A. 10745 b)

N.N.Ruban. 他1名; Tr. Inst. Met. i Obogashch., Akad. Nauk Kaz. SSR 4, 19-27 (1962)

TiCl₄ と他の塩化物の混合物の蒸気圧を測定する最良の方法が見出された。

Vapor-transfer法と, Swietoslawski ebulliometric法が30~133°, でこころみられた。後者の方法は良好な結果を与えたが, 前者は立証できなかつた。与えられた温度範囲において TiCl₄ の蒸発熱は Nernst の式より計算され, 57.7°で 70.50 から 135.2°で 8.96 kcal/mol であつた。TiCl₄ の蒸発のエントロピーの変化が計算されそれによるとこの温度範囲ではエントロピーは一定であつた。

CaF₂ の昇華圧と CaF の解離エネルギー (C.A. 10745 d)

Gary, D.Blue, 他4名; J.Phys.Chem., 67, 877~82 (1963)

CaF₂(s) の 1242~1667 °K における昇華熱, 昇華圧の測定が真空天秤, 質量分析計によってなされた。得られたデータより

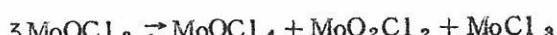
$$\log P_{\text{atm}} = - [(9546 \pm 0.49)/45.76](10^4/T) + 8.141 \pm 0.006$$

1271~1351 °K における Al と CaF₂ の反応から CaF (g) の D₂₉₈ が測定され, それは 2 から 5.4 ± 0.2 e.V である。CaF₂ の昇華については他の測定者とよく一致しており CaF (g) の解りエネルギーは大きい。

MoOCl₂ の蒸気圧と熱分解 (C.A. 10745 h)

I.A.Glukhov. 他1名; Zhur.Neorgan.Khim. 8, 100~4 (1963)

MoOCl₃ は 200 °C 以上で蒸発し,



の反応で分解する。その蒸気圧は, $\log p = 8764 - 5484/T$. であり, その昇華

の熱とエントロピーは、25 Kcal/mol と 40 エントロピー単位である。P=1 の値より MoCl₃ の b.p. は 352 ° と推定される。

KCl 中の Pb イオンの拡散 (C.A. 10750 b)

F.J.Keneshea Jr 他 1 名 ; J.Chem.phys. 38, 1952-8 (1963)

KCl の単結晶中の Pb⁺⁺ イオンの拡散が 200 ~ 475 °C において、測定されている。R.I. トレーサー技術が、次の 2 つの測定 ; PbCl₂ の表面層からの拡散 ; PbCl₂ 蒸気からの拡散が用いられている。得られた結果から、D が Pb の濃度の函数としてえられている。KCl 中の Pb の拡散係数、 $D = 102 \times 10^{-3} \exp(-23,300/RT) / \text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ この濃度の函数としての D の挙動は不純物空孔による拡散理論を支持する。

Fe, Na 稀有金属の塩化物と錫の塩化物との反応

(C.A. 10779 f)

Chch-Fa Li 他 1 名 ; Zhur.Neorgan.Khim. 7, 2765 ~ 70
(1962)

SuCl₂ と、Ce, La, Fe, Na の塩化物との反応が複雑な Sn の精鉱の塩化処理の最適条件を見出すために研究された。

CeCl₃-SnCl₂, NaCl-SnCl₂, CeCl₃-NaCl, CeCl₃-SnCl₂-NaCl, CeCl₃-SnCl₂-FeCl₂, SnCl₂-FeCl₂, CeCl₃-FeCl₂-LaCl₃-SnCl₂-FeCl₂, LaCl₃-SnCl₂, LaCl₃-FeCl₂ の各系について研究されている。(*)

InCl₃-TlCl 系の溶解状態図 (C.A. 10780 C)

A.P.Palkin, 外 2 名 ; Zhur.Neorgan.Khim. 8, 253-4 (1963)

InCl₃-TlCl 系は InCl₃, 2 TlCl (m.p. 350 °C), TlInCl₃, 3 TlCl (m.p. 480 °C) の化合物と、共晶点が InCl₃ 48% (m.p. 260 °C) 6.4 (m.p. 390 °C) mol % にある。InCl₃ · 2 TlCl の同質多形変態は 320 °C でおこる。

塩化物と臭化物の平衡 (C.A. 12011 e)

T. Forland 外5名; Acta Chem. Scand. 16, 2429-33 (1962)

800°Cにおける, $\text{LiBr}(\ell) + \text{HCl}(g) = \text{LiCl}(\ell) + \text{HBr}(g)$ の平

衡が種々の $P_{\text{HBr}}/P_{\text{HCl}}$ 比について流動法により調べられた。任意の割合の HBr と

HCl の混合物が, 800°Cに加熱された液体塩混合物 (1.s.m.) の上を 100-200

ml/min の割合で 5-6 時間通された。平衡に達した後, 系は窒素ガスで洗われ,

1.s.m. 中の Br/Cl 比が AgNO_3 で電位差滴定された。 (*)

Ga_2Cl_4 と HCl, HF の反応 (C.A. 13419 f)

F.M. Brewer 他3名; J. Inorg. Nucl. Chem. 25, 324-6 (1963)

dioxane 中で $\text{Ga(I)} (\text{Ga(II)} \text{Cl}_4)$ 溶液を通して乾燥 HCl を流す。H

を放出し, 溶液は α 相に分離する。 (*)

Pt 電極上における KHF_2 融解塩からの水素の析出

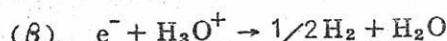
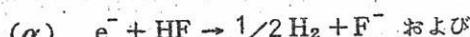
(C.A. 220)

S. Pizzini, 他2名; Electrochimica. Acta. 8, 227-32

(1963)

KHF_2 融解塩中の H_2O の含量による水素析出反応をしらべるために, 平滑 Pt

電極を用い, 定電流法で過電圧の測定を行なつた。



両反応が考えられる。

塩素中の水素の検出装置 (C.A. 1293)

U.H. Narayanan 外2名; Indian. J. Technol. 1, 164,

150-3 (1963)

アルカリ製造用 Hg 電解槽では Cl が発生するが常に 0.5-1% H₂ や CO₂, N₂ および O₂ を含んでいる。H₂ > 3% となれば爆発の危険がある。そこで Cl₂ と H₂ との二つのガスの熱伝導度の大きな差を利用して Cl₂ 中の H₂ を検出する装置を設計した。

(*)

直接合成による三フッ化コバルト (C.A. 2363 b)

G.H.Hagymas 他2名; Rev. Chim. (Bucharest) 13 (2), 760
(1962)

94-6 %のCo を含む電解コバルト粉末 (CA 58, 2132 a) と 90 %のフッ素を含む F_2 ガス (CA 58, 2141 e) が用いられた。最終生成物は CoF_2 , CoF_3 及び少量の未反応金属の混合物であつた。1600 mesh/cm² のフルイを通つた粉末を用いた場合 CoF_3 の収率は 60 %で、更に細い粉末を用いると収量は上る。一定量の Co 粉末が反応器に導かれ、密封の後、300 °の N_2 ガスを通して洗い、その後 F_2 ガスを通す。反応は 300 °で加速された後 200 - 50 °に下げる行われる。(*)

$TeCl_4$ の製造と性質 (C.A. 2364 h)

Parriz Khodadad; Compt. Rend. 256, 3480-1 (1963)

$TeCl_4$ はガラス管中の CO_2 気流中で、500 °C において、 $TeO_2 + CCl_4 \rightarrow TeCl_4 + CO_2$ の反応によつて作られる。 $TeCl_4$ (白色結晶、融点 2235 ± 0.5 °) は管の冷部に出来る。 $TeCl_4$ は容易に加水分解し、 $TeCl_4 + 2 H_2O \rightarrow TeO_2 + 4 HCl$ の反応は分析に利用できる。液体及び気体はエビ茶色で、大きな結晶はしばしば青黄色を帶びている。 $TeCl_4$ は無水メタノールによくとける。

塩化物と臭化物の 4 倍タンクステン錯塩 (C.A. 2373 h)

C.D.Kennedy 外1名; J.Chem. Soc. 1963 (June), 3392-7

130 °における乾燥状態での WCl_6 とハロゲン化アルカリ金属の反応は錯化合物 $M_2 W^{IV} Cl_6$ ($M=K, Rb, Cs, Tl$ 又は $\frac{1}{2} Ba$) を生ずる。 WBr_6 を含む同様の反応は錯臭化物 $M_2 W^{IV} Br_6$ ($M=K, Rb$ 又は Cs) を生ずる。アルカリ金属塩は $K_2 PtCl_6$ のそれに相当する単位格子を持つ。磁気的並びに化学的性質も調べられている。

4 フッ化クリプトンの製造と諸性質 (C.A. 2376 h)

A.V.Grosse 外3名; Science 139, 1047-8 (1963)

Kr と F_2 の混合物が 84 - 6 °K において電弧により、完全に KrF_4 に変換された。変換速度は銅電極の表面状態に關係する。 KrF_4 は昇華により無色透明の結晶をつくる。熱的には XeF_4 よりも不安定で元素に分解する。蒸気圧は実際に XeF_6 と平行である。蒸気圧の式が与えられている。1.00 atm における外挿昇華温度は約 70 °C である。

溶融塩化物からの含硫化合物の除去 (C.A. 2384 a)

A.F. Lozhkin 外1名; Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii, Tsvetn. Met. 6 (1), 103-9 (1963)

溶融塩化物中 700°で CO による $MgSO_4$ と $CaSO_4$ の還元がうまく行われる。6分後のイオウの除去率 (Sは反応の生成ガスとして除かれる) は各々 99.7 と 89.7% である。溶融塩化物中に遊離塩素が存在するときは高度のイオウの除去は 900°ではじめて行われる。粉末 Mg の添加は除硫を効果的にし、又 Mg と SO_4^{2-} の間の発熱反応により、必要な特別製の攪拌器を不要とするので、非常に便利である。

弗ベリル酸ストロンチウムの分解圧 (C.A. 3324 h)

A.V. Novoselova 他2名; Vestn. Mask. Univ., Ser. II, Khim. 17, (5) 36-7 (1962)

CA 53, 21106 h 参照。 $SrBeFe_4$ の分解圧をさきに述べた (CA 53, 15721 e) 方法で 915~1145°で 測定、運搬ガスとして注意して純にした N を使用。凝固物中の Be の量は重量法で調べた。Sr の量は $SrBeF_4$ の合成の時に放射性の Sr^{89} を導入して調べた。1010~1145°での分解は次式のように起る。
 $SrBeF_4$ (melt) $\rightleftharpoons SrF_2$ (液中) + BeF_2 (気体) 平衡恒数 K_p (気圧) と 温度 T の関係は $\log K_p$ (気圧) = $18162 - 6392/T$ ($1283 - 1418^{\circ}K$)
分解熱 : $\Delta H_T = 29.0 \pm 3.0 \text{ Kcal/mol}$.

不活性ガス弗化物の理論 (C.A. 3325 e)

R.K. Nesbet; J. Chem. Phys. 38, 1783-4 (1963)

CA 54, 22025 a 参照 不活性ガス弗化物の主要な結合様式は MnO のような反磁性酸化物中におけると同じ所謂超交換である。不活性ガス弗化物の安定性は核の電荷と共に増大する。 RnF_2 はこのようにして XeF_2 よりも安定である。より軽い不活性ガス弗化物が安定ではなさそう、F 中での異常に小さい結合エネルギーの役割が重要。そこで他のハロゲン化物は安定ではなさそうである。

塩化ソーダ及びカリの溶融等モル混合物中の重金属塩化物のポーラログラフによる研究 (C.A. 3540 h)

Yu.K.Delimarskii 他1名: Teoriya i Praktika Polyarograf. Analiza, Nauk Moldavsk.SSR, Materialy Pervogo Vses. Soveshch. 1962, 77-83

NaCl-KCl 1:1 混合物融液中の重金属塩化物を 710° でポーラログラフで決定した。2価の Cu, Ni および Co 以外に対しては, $E_{1/2}$ は増加し, 還元中の見掛けの電子数 (2から1へ) は電気活性種の濃度と共に減少する。これらの3種の塩では $E_{1/2}$ はかなり一定に保たれる。CuCl₂ と NiCl₂ では電子数は一定に保たれ, CoCl₂ では濃度と共にこれは1から2に増加する。活性化エネルギーを文献のデータを用いて計算した。

結果は以下の如く: 塩, モル分率 $\times 10^4$ で示した濃度範囲, $E_{1/2}$ (V), $\Delta E / \Delta \log (i_d / (i_d - i))$, Exact (Kcal./mole) の順: CuCl₂, 4~16, 0.83~0.70, 0.13~0.24, 6.53; AgCl₂, 2~8, 0.85~0.76, 0.06~0.11, —; ZnCl₂, 6~21, 0.84~0.81, 0.12~0.15—; CdCl₂, 2~11, 0.88~0.84, 0.08~0.11, —; PbCl₂, 2~12, 0.70~0.71, 0.06~0.13, 4.45; TiCl₂, 4~8, 1.39~1.32, 0.15~0.20, —; CuCl₂, 2~16, 0.84, 0.21—; NiCl₂, 3~12, 0.56, 0.09, 3.00; CoCl₂, 2.4~10, 0.70, 0.18~0.10, 4.45

B.

揮発性ハロゲン化金属 (C.A. 12207 dP)

Maris Baccaredda 外2名: Ital. 618326, Mar. 1, 1961

10 Kgの溶融混合物 (1:1 NaF-KF) に対して 0.5 Kgの U₃O₈ と 1 Kgの C が加えられ, F が 200 l/hr で通気される。24時間後 UF₆ の収量は U に対して 65%, F に対して 30% である。反応は U₃O₈ + 8 C + 9 F₂ \rightarrow 3 UF₆ + 8 CO である。同様にして B, Be, Ti, Zr, Sn, Nb, Ta, Sb 及び U の塩化物とフッ化物が得られる。(*)

8. 耐火物，硝子，Slag

A.

$\text{Na}_2\text{CrO}_4 - \text{Rb}_2\text{CrO}_4$ と $\text{Na}_2\text{CrO}_4 - \text{Cs}_2\text{CrO}_4$ 系の成分状態図

(C.A. 10779d)

R.G.Samuseva, 外2名; Zhur.Neorgan.Khim. 8, 167-71
(1963)

$\text{Na}_2\text{CrO}_4 - \text{Rb}_2\text{CrO}_4$ 2元系の液相線は Rb_2CrO_4 34 mol % で 635°C で最高, 固溶体は低温で α_1 , α_2 の飽和固溶体にわかわる。 595°C , 87% Rb_2CrO_4 において, 固溶体 α は β 固溶体と異つた組成の α 固溶体にわかれる。 Rb_2CrO_4 2, 1.5% に共晶 418, 395°C (m.p.) がある。X線的研究では $\text{Rb}_2\text{CrO}_4 \cdot 6 \text{Na}_2\text{CrO}_4$ の存在がみとめられている。 $\text{Na}_2\text{CrO}_4 - \text{Cs}_2\text{CrO}_4$ 系においては β 固溶体と融体に分解する α 固溶体 (93% Cs_2CrO_4 で 685°C で分解) によって特徴づけられる。共晶は 530°C (m.p.) 38% Cs_2CrO_4 で $\beta \text{Cs}_2\text{CrO}_4$ と $\alpha - \text{Na}_2\text{CrO}_4$ よりなつている。(*)

$\text{CaO}-\text{Mn}$ 酸化物と $\text{MgO}-\text{Mn}$ 酸化物混合体の空気中での溶融関係

(C.A. 10780d)

P.V.Ribond 外1名; J.Am.Ceram.Soc. 46, 33-6 (1963)

$\text{CaO}-\text{Mn}$ 酸化物系では, 液体と平衡する4つの結晶系, lime ($\text{CaO}-\text{MnO}$) spinel ($\text{Mn}_3\text{O}_4 - \text{CaMn}_2\text{O}_4$) と2つの3元固溶体 (CaMnO_3 , CaMn_2O_4) 包晶は $1588^\circ\pm 10^\circ$ (lime - CaMnO_3 - liquid, 40 wt % CaO を含む) と $1455^\circ\pm 5^\circ$ ($\text{CaMnO}_3 - \text{CaMn}_2\text{O}_4$ - liquid, 25 wt % CaO を含む) にある。共晶は $1439^\circ\pm 5^\circ$ ($\text{CaMn}_2\text{O}_4 - \text{Spinel} - \text{liq}$. 18 wt % CaO を含む) $\text{MgO}-\text{Mn}$ 酸化物系では, 液相と平衡する結晶相は, periclase-manganeseite 固溶体 ($\text{MgO}-\text{MnO}$) と spinel ($\text{Mn}_3\text{O}_4 - \text{MgMn}_2\text{O}_4$) である。包晶は $1587^\circ\pm 10^\circ$ で2つの結晶相と 1 wt % MgO を含んだ liq になる。

$\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系における Calcium-hexaluminate
($\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$) とその安定関係 (C.A. 10780 g)

A.L.Gentile. 他1名; J.Am.Ceram.Soc. 46, 74-6 (1963)

$\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系における安定相としての $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ の変化を
固体, 焼結, 焼入れ法によって確認した。 $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ の初晶域は, 以前に示
されたものより少さい。anorthite-corundum- $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ の不動点
は CaO 28.7, Al_2O_3 39.7, SiO_2 32.3% $1405 \pm 5^\circ$ で与えられる。

$\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$ 系の物理化学的研究 (C.A. 10780 h)

V.F.Smachnaya; Izv.VUZ.chermaya Met. 5, 11, 191-5
(1962)

ZrO_2 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 mol% を含んだ3元
系について, 虹微鏡試験, m.p. 測定が行われた。(*)

$\text{PbO}-\text{SiO}_2$ 系における酸-塩基平衡 (C.A. 10783 e)

H.Flood 他1名; J.Am.Ceram.Soc. 46, 61-5 (1963)

$\text{PbO}-\text{SiO}_2$ 溶融珪酸塩, (SiO_2 :O~60%) については, O^{2-} , SiO_4^{4-} ,
 $(\text{SiO}_3)_3^{6-}$ ($\text{SiO}_{2.5}\right)_6^{6-}$ のような比較的少さいアニオンの比較法則数よりなつ
ていると信じられる。

溶融ナトリウム, チタネイト, バナディトの反応 (C.A. 10792 b)

I.N.Belyaev, 他1名; Zr.Neorgan.Khim., 7, 2760~4 (1962)

$\text{Na}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$ 系が polythermal 法, X-ray 法によって研究さ
れた。 $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2$ 系側では $\text{Na}_8\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ m. 1042° , $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ m. ~
 1000° の存在が確認され Na_2TiO_3 m. 1027° が所存をつきとめられた。 $\text{Na}_2\text{O}-$
 V_2O_5 は $\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{V}_2\text{O}_5$ (680°) NaVO_3 (m. 627°) $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$
(m. 660°) $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ (m. 1100°), 3つの共晶 m. 650, 530,
534° は Na_2O 6.5, 39, 61% Na_2O を含む。 $\text{TiO}_2-\text{V}_2\text{O}_5$ 系のX線研究
では, 化合物はみつからない。

3元系の液相線は 18 の内面について測定され $\text{Na}_2\text{V}_2\text{O}_7 + \text{NaVO}_3 + \text{TiO}_2$,

$\text{Na}_2\text{V}_{12}\text{O}_{31} + \text{NaVO}_3 + \text{TiO}_2$ の共晶は $490, 520^\circ\text{C}$ の m.p. であつた。 (*)

Ca の珪酸塩や含水珪酸塩の熱力学 (C.A. 10793 e)

O.P.Mtschedlov-Petrossian, 他1名; Siliksat, Tech.

11, 384-6 (1960)

Fe と Mn の炭酸塩の固溶体の解離の生成物の性質

(C.A. 10803 g)

K.A.Buzdov. 外1名; Zh.Neorgan.Khim. 8, №1, 160~2

(1963)

$(\text{Fe}, \text{Mn})\text{CO}_3$ (I) の分解生成物の X-線的研究が, CO_2 露圧気で $450 \sim 500^\circ\text{C}$ においておこなわれ 2つの結晶相 $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}$ (II) と $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ (III) が存在することがわかつた。 (II) の結晶構造は NaCl 型で, (III) の構造は spinel 型で, (I) の分解の生成物中の Fe の量は (I) の中の Fe の量によって増加する。

新しい鉄酸化物相 $\epsilon-\text{Fe}_2\text{O}_3$ (C.A. 10810 c)

R.Schrader 外1名; Z.Anorg.Allgem.Chem. 320, 220-34

(1963)

この新しい相の特性と証拠について記述してある。これは, 電気アーケ中の酸化性条件の下で生成した酸化物中で見出された。新しい相の存在は電極の汚染によって限定されない。酸化条件の下で種々な Fe-酸化物相の混合物が生成され, これらから新しい相 $\epsilon-\text{Fe}_2\text{O}_3$ が分離される。空気が酸化に用いられるとき $\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$ が優勢であり, これは, 明るい褐色で, $\epsilon-\text{Fe}_2\text{O}_3$ は暗い褐色である。 500°C 以上では $\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 相中に転移がおこる。この新しい $\epsilon-\text{Fe}_2\text{O}_3$ は 225°C において磁性異常な強磁性体で格子間隙は $a = 1.297$, $b = 10.21$, $c = 8.44\text{ \AA}$. $\beta: 95^\circ 20'$, $z = 20$, $d = 4.78$

Fe_2O_3 や $\text{FeO}_{1.07}$ の函数としての $\text{CaO}-\text{ZrO}_2$ フリオライト型相の
800~1700°Cにおける電気伝導度 (C.A. 10819e)

A.Hoffman, 外1名; Z.Physik.Chem. 35, 95~108 (1962)

Fe_2O_3 , 0~5 mol %, $\text{FeO}_{1.07}$ 0~7 % 含んだ $\text{CaO}-\text{ZrO}_2$ の電気伝導度
が 800~1700°C で Air, A の雰囲気中で測定された。1300°C 以上では,
比電気伝導度の対数と $1/T$ とは直線関係を示す。 Fe_2O_3 の添加の影響はみられず
この系では、純粋の O イオン伝導であるが、 $\text{FeO}_{1.07}$ を加えた場合には電子伝導が
みられた。

$\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系融体の粘性と電気伝導度

(C.A. 11010c)

R.A.Lyutikov 外1名; Izv.Akad.Nauk.SSSR.O.T.N.Met.i
Gorn., Delo 1963 №1, 41~52

$\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系融体の粘性と、電気伝導度が 1500~1800°C にお
いて測定された。系の組成範囲は SiO_2 30~60, MgO 10~50, Al_2O_3
10~50 % であった。clinoenstatite, mulbite, cordierite の
組成範囲における構造のタイプが融体の性質の比較にもとづいて決定された。Al カ
チオンが酸素と、共有結合又は、イオン結合する範囲の境界は、 $\text{MgO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ の
比が 0.5 のところである。

スラグ系における TiO_2 の還元による相変化 (C.A. 11011a)

A.V.Rudneva, 他1名; Izv.Akad.Nauk.SSSR,Otd.Tekhn.
Nauk, Met. i Gorn.Delo (1963) №1, 59~68.

工業 Ti スラグと合成 Ti スラグ中に形成される $[2(\text{Fe}, \text{Mg})\text{O}.\text{TiO}_2,$
 $m(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Ti})\text{O}.\text{TiO}_2.n(\text{Fe}, \text{Al}, \text{Ti})_2\text{O}_3, m(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Ti})$
 $\text{O}.2\text{TiO}_2, n(\text{Fe}, \text{Al}, \text{Ti})_2\text{O}_3.\text{TiO}_2]$ の鉱物学的 X 線的研究は、それ
らの還元によるスラグの相組成の変化に 2 つの異った方向があることを示している。
 TiO_2 のみの還元において存在する同様の中間相 ($\text{TiO}-\text{Ti}_2\text{O}_2$ 系) は、 Ti イオ
ンに置換するイオンがないスラグ系における還元で次に形成される。 Ti^{++} と Ti^{+++}
と置換するイオンを含む系では還元における相変化の特徴はまったく異なり、

rutile (Ti_6O_{11} , Ti_5O_9) にもとづく構造をもつた Ti_nO_{2n-1} ($n \geq 4$) の化合物と, 低温 Ti_3O_5 変化が欠けており, これの還元の生成物は Ti_3O_5 の高温変化物にもとづく固溶体と, ilmenite と Tagirovite [$(Ti, Al, Fe)_2O_3$] の固溶体である。Al, Mg, Mn, Fe のカチオンの工業用高チタンスラグに常に存在するは溶解の初期に anosovite の沈殿の原因となり, その後の段階では tagirovite や, $Ti(O, C)$ の固溶体の沈殿の原因となる。スラグ還元の種々な段階に形成される相の性質の知識はスラグの処理のための鉱物成分の都合の良い結合を運ぶ助けとなる。

定温において, 溶融ガラス, 塩, と接触している耐火物の分極

(C.A. 11080 c)

Y. Godron; Silicates Ind. 28, 19~27 (1963)

ガラスタンク炉中における耐火物について, 観察される腐食効果の説明は local galvanic'c 電池の e.m.f の発展が有用である。実験は耐火物酸化物と溶融塩との組合せ, 複雑な成分の耐火物と 2 元系ガラス工業用板ガラスとの組合せについて実施された。Pt 電極が用いられた, 電池は Pt/耐火物/融体 | Pt, or Pt/耐火物/融体/耐火物/Pt. が用いられた (*)

PbO-B₂O₃-SO₃ 系と ZnO-B₂O₃-SO₃ 系ガラス

(C.A. 12267 c)

Pranab Kumar Gupta 外 1 名; Trans. Indian Ceram. Soc. 21, 91-4 (1962)

Pb 系においては, SO₃ 成分の増加に伴い耐化学性と熱膨張係数が増加し, その間直流抵抗と力の因数は変わらない。誘電損失と誘電係数は Pb 成分による。Zn 系においては, SO₃ 成分の増加に伴い熱膨張係数と誘電損失は増加し, 耐化学性は減少する。その間直流抵抗は変化しない。硫酸塩含有ガラスは両系において 12 μ で赤外線を透過した。

石英粉末の真空焼結によるシリカガラスの製造 (C.A. 12267 d)

Y. Moriya; Vacuum 13, No. 2, 47-52 (1963)

黒鉛の保護管中に Mo のヒーターを備えた特殊な真空炉が用いられた。窒素中で急速な冷却が行われた。60 メッシュの石英粉末が黒鉛坩堝に入れられ、1600-30 °Cにおいて除ガスされ、1720 °Cにおいて焼結された。気泡の量は充填量を幾分減らすことによつて少なくすることが出来た。

Na₂O-SiO₂-Nb₂O₅ 系ガラスの性質 (C.A. 12267 F)

V.M.Yanishevskii ; Steklo, Inform. Byul. Vses. Nauchn-Issled. Inst. Stekla 1961, № 4, 34-44

Nb₂O はガラスの製造に貴重な鉱物である。ガラスの組成に少量の Nb₂O₅ を加えるとその耐化学性を増加し、工学的性質、耐熱度、及びその性質を改良する。

フッ化物を主体としたセラミック (C.A. 12271 g)

J.D.Pedregal 外1名; Sci.Ceram. 1, 305-14 (1962)

CaF₂-MgF₂ 共融物に近い組成の新しい型のフッ化物セラミックが作られた。製造は溶融、铸造及び冷却を黒鉛又は不銹鋼製の坩堝と鋳型を用いて行う。真空又は不活性ガス雰囲気を必要とする。冷却速度の異なる品物の外観と性質が示され、それらの性質が、プレスと焼結によつて得られたフッ化物の性質と比べられる。(*)

カオリンの窒素化 (C.A. 12273 d)

K.S.Kutateladze 外1名; Zh. Prikl. Khim. 36, 283-7 (1963)

珪酸材料、殊にカオリンの Al 粉末の存在における窒素化による耐火物の製造について。1000 °C 以上において Si は N と反応し、理論的には Al₂O₃ と Si₃N₄ から成る耐火物をつくる。充分精製した N を用いて 1400 °C で 5 時間保つことによつて窒素化が行なわれた。(*)

ジルコン耐火物 (C.A. 12275 a)

T.S.Busby 外2名; Glass Technol. 3, 190-4 (1962)

全てのジルコン物質は硼珪酸ガラスと B₂O₃ 蒸気による攻撃に強い。Na₂O-SiO₂ 系ガラスに対する抵抗力は弱く、铸造物の方がプレスしたものよりも良い。全

てのシリコン物質は Na_2CO_3 をふん霧されると著しく犯される。

稀土類元素を含んだ陶器皿ガラスの合成と研究 (C.A. 13571 e)

N.A.Yudin 他1名; Steklo i Keram. 20, №2, 21-6 (1963)

いろんな稀土類化合物を含んだ14のガラスの化学組成が与えられ、その物理化学的性質が表示され論議もされている。

発光電球用ガラスの電気炉溶解中のアルカリ含有量の変化

(C.A. 13571 f)

M.G.Manvelyan 他1名; Steklo i Keram. 19, №12, 13-15

(1962)

16.04% Na_2O を含んだ4つの群のガラスを $1340 - 50^\circ$ で電気炉中で溶かし、
 $1380 - 1400^\circ$ で精製し、それから分析用にいろんな部分から試料をとる。各群のガラスは珪砂 (Ararat) 44.8, (Ertich) 27.2, 仮焼した Na_2CO_3 28.0 と Cullet 25.0 Kg 含んでいる。これらの物質の化学成分が与えられている。
19の試料の $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 含有量が与えられ、これらは試料によってわずかしか変化しないものである。 Na_2O の損失は 1.13% であり、これは火焰炉中で融かす場合の $1/3$ である。その理由についても述べている。

aluminosilicophosphate ガラスの物理化学的研究 I. RO-

$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ 系における低融点ガラスの生成

(C.A. 13571 h)

R.Berzins 他2名; Latvijas PSR Zinatnu Akad. Vestis Kim.

Ser. 1962, №1, 15-20

MgO , CaO , RO酸化物を主に研究した。また SrO , BaO , MnO , ZnO もまた研究している。RO- $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ 系中に透明ガラスの範囲を見出した。一定の ROにおいて Al_2O_3 を増加すると透明ガラス範囲は SiO_2 と P_2O_5 の増加の方向に変化する。一定の ROにおいて透明ガラスの生成は $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ のきまつた比率の時に生ずる。

溶融シリケートの性質 (C.A. 13576 g)

O.A.Esin : Sb.Nauchn.Tr., Ural'sk.Politekhn.Inst. 1961,
№122, 29-39

参考文献 40

LiF, NaF, KF, CaF₂ を含む溶融Na₂B₄O₇ 中における鉄の腐食

(C.A. 259)

V.P.Kochergin 他1名; Zh.Prikl.Khim. 36, 537-43 (1963)

Na₂B₄O₇ + MF 融解塩中における鉄の腐食について研究した。腐食速度Vは重量法によつた。910 °でVはMFの濃度によりやゝ増加, 塩の影響はLiF < NaF < KF, CaF₂ は Vに影響を与えない。Na₂B₄O₇ + 20 %MFでは腐食電度は温度(800-910 °) にはば比例した。

Na-borosilicateガラスの電子顕微鏡による構造

(C.A. 292)

Thach-Lan Tran, 他1名; Compt.Rend. 256, 3063-5 (1963)

Borosilicateガラス (SiO₂ 70, B₂O₃ 26, Na₂O 4%) を約700 °に熱すると2相に化合物を生ずる。

化学分析で, 均一質は SiO₂ 82.5, B₂O₃ 16.5, Na₂O 0.83%, 微結晶質は, 純粋なSO₂ およびNa₂O · 4B₂O₃

電子顕微鏡の測定は試料をくだけて新しい面を出して行なつたが, すべて真空中で操作した。

Na₂O-Al₂O₃-SiO₂-P₂O₅ およびMgO-CaO-Al₂O₃-SiO₂-P₂O₅ 系を用いるガラスの製造 (C.A. 292)

U.Sedmalis 他2名; Latvijas PSR Zinatnu Akad. Vestis.
Khim.Ser. 1962, №3, 341-7

ガラス製造のため温度を8 °/min の速度で, 1450 °まで上げた。

Na₂O-Al₂O₃-SiO₂-P₂O₅ 成分で, Na₂O の含量を20および30%とした系についてしらべた。

CaO-SiO_2 系 IV (C.A. 292)

B.S.Brice 他1名; Glasnik Hem. Drustra, Beograd 25/26,

1968, 9, 10, 465-8 (1960-1961)

Ca-シリケートを CaO と SiO_2 (1:1) を $300-600^\circ\text{C}$ に熱してつくる方法について述べた。たゞ、できた化合物の分析では Ca-シリケートが合成できたという証拠は得られなかつた。

アルカリシリケートガラスの電極特性と化学的安定性に及ぼす ZrO_2 の

影響 (C.A. 293)

M.M.Shults, 他2名; Vestn.Leningr.Univ. 18, №4, Ser.

Fiz.i Khim. №1, 143-8 (1963)

$\text{LiO}_2-\text{SiO}_2$ (LiO_2 27 mol %) 中に ZrO_2 を 0-9 モル% 加える場合の電極の性質に及ぼす影響をしらべた。 ZrO_2 の添加はガラスの酸性域での H 特性をより低い pH までひろげることができた。BaO を $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$ ガラスに加えるとアルカリ側の H 特性をよくした。 ZrO_2 はガラスの酸性およびアルカリ性側の安定性をよくした。

コランダムおよび類似鉱物の加圧・加熱合成によって生ずる boemite

および gibbsite の研究 (C.A. 316)

V.G.Kryukov, ; Tr.Vses.Nauchn.-Issled. Inst.Pezooptich.
Mineral'n Syr'ya 1961, №5, 91-9

ソーダ溶液の $> 415^\circ$, $1100-1500 \text{ kg/cm}^2$ で Corundum を合成する場合の副産物, Boemite, gibbsite について天然のものと比較研究した。

光学的性質, X-線回折, などは合成品と天然のものとが一致した。

Zeolite の熱分析 (C.A. 318)

A.A.Nyrkov 他1名; Tr.Shestogo Soreshch.po Eksperim.i
Tekhn.Mineralog. i Petrogr., Akad.Nauk SSSR, Inst.
Geol.Rudn.Mestorozhd., Petrogr., Mineralog. i Geokhim.,
Inst.Khim.Silikator, Leningrad 1961, 152-8 (pub. 1962)

chabazite (I) , heulandite (II) , stilbite (III) , thomsonite (IV) , harmotome (V) , mesolite (VI) , natrolite (VII) を徐々に $1000 - 1100^{\circ}$ に加熱した, 示差熱分析曲線を求め, H_2O の変化を重量法で求めた。

I - VII の化学構造を決定, 加熱の前後および途中において光学測定, X-線回析を行なつた。

イリジウム坩堝の寿命の延長法 (C.A. 2392 e)

R.S.Horwarth 外1名; J.Electrochem. Soc. 110, 467 (1963)

0.0002-in の Rh の層を電着し, 1650° で 16 時間熱処理した Ir. 坩堝は寿命が 50 時間から 300 時間へと延びた。

ウランの溶解に用いられた

CaF_2 坩堝の製法とその性質 (C.A. 2492 g)

P.Rado; Ber.Deut.Keram.Ges. 40, 85-90 (1963)

石膏鋳型に水性懸濁液を泥漿鋳込みすることによって, 密度の高い ($3.03 g/cc$, 理論密度の 95%) CaF_2 坩堝がつくられた。 CaF_2 は空気中で, 1100° 付近で焼結され, 焼結物は鋼碾臼と鉛球で粉碎された。混入した鉄分は塩酸で除かれた。泥漿鋳込みの pH は 1 以下であつた。鋳込み品は大気中で 1000° で焼結された。焼結された泥漿鋳込みの CaF_2 の物理的諸値が与えられている。

$800^{\circ}, 2000$ 気圧迄の鋼玉と Cr_2O_3 の混合性に対する水熱実験

(C.A. 3359 a)

A.Neuhaus, 他2名; Fortschr. Mineral. 40, 60 (1962)

(1963 刊)

沈殿したゲルを用いて 2000 気圧で, $480, 600, 700$ 及び 800° で水熱実験を行つた。 480° では $10 \sim 60$ mole % くらいのところに混合しないところがある。存在する相は $10\% Cr_2O_3$ を含んだ赤い $\alpha-Al_2O_3$ と $40\% Al_2O_3$ を含んだ緑の $\alpha-Cr_2O_3$ である。温度と共に不混性はへり 800° でなくなる; a は Cr_2O_3 含有量と共に直線的に増加する。

C₂H₂ 焰溶解による不満足なMgO単結晶 (C.A. 3374 h)

D.Haberland; Monatsber. Deut. Akad. Wiss. Berlin 4,

1961, 376-80 (1962)

MgO結晶製造にペルヌイ法を用いた。C₂H₂ 火焰装置を詳細に述べた。この方法の失敗は焰の圧力に大きい極少のあることと、局部的な還元による。BeO₂とZrO₂についてもこの方法を試みたが失敗であった。

メタ硼酸ソーダ融液からMgO単結晶の生成 (C.A. 3375 b)

D.Haberland; Monatsber. Deut. Akad. Wiss. Berlin 4,

1963-4, 207-8 (1962)

白金ルツボ中に2 moleのH₃BO₃と1 moleのNa₂CO₃を入れて1000°で溶解してNaBO₂融液を作つた。液の2倍量の純MgO粉末を溶解、1200°に170時間加熱したらガラスの硬さのMgOが得られた。直径1~1.5mmの八面体。マツフルは予め加熱して全ての揮発性鉄化合物を取除かねばならぬ。

高融点物質の新しい結晶成長法 (C.A. 3375 h)

P.Gerthsen; Z. Angew. Phys. 15, 301-7 (1963)

高融点物質(～2000°)の結晶成長に、ルツボを使用せず、電弧によつて融帶を作る。融液自身が電弧の電極になる。融体の抵抗が大きいときには、2つのアークを用い、融体をその一つに対し一極とし他のものに対して十極とする。この方法によると+または-一極で変換されたエネルギーは実質的にすべて熱として融体に渡されるので非常に経済的である。

融帶の安定性と放電、及び放電の開始について論じた。NiOの電極溶解に対しては、対極は簡単なNiを使用。同様に純Al電極がAl₂O₃の溶解に使用された。これによつてアークの安定な足が得られた。LaCoO₃(mp. 1750°K)、(かなり多孔質のものだが)5~10cm長さで四角な切口40~50mm²を持つ試料を2段アーク溶解法で空中で2.5 amp. 70 V. でとかした。0.2~0.3mm/分の結晶速度できずのない単結晶が得られた。結晶成長のために1mmの点の種を加えることができる。

炭化物，ケイ化物，チツ化物，ホウ化物の蒸発速度と蒸気圧

(C.A. 4560 h)

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

SSR 3, 161, 17~25 (1963)

TaC, NbC, TiC, Cr₃C₂, ZrC, WC; MoSi₂, Mo₃Si, Mo₅Si₃,

TaSi, Ta₂Si, Ta₂Si, ReSi₂; TiN, ZrN, Si₃N₄, TiB₂, LaB₆

の測定が報告され，同一の金属では蒸発速度の序列は炭化物<ホウ化物<ケイ化物<

チツ化物である。[*]

立方晶系 ZrO₂ の安定化機構 (C.A. 4605 a)

I.I.Vishnevskii 他2名; Sb.Nanchn.Tr., Ukr.Nauchn.-

Issled.Inst.Ogneuporov 1962 (6), 74~80

ZrO₂+CaO (5~19 mol %), ZrO₂+MgO (8.7~18 mol %),

ZrO₂+CeO₂+CaO, ZrO₂+CeO₂+MgO, ZrO₂+CaO+Y₂O₃ 系を研

定している。1750°, 5時間で安定化する。[*]

水蒸気による酸化物揮発性の増大 (C.A. 4764 g)

J.Neugebauer; Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 37, 247~9

(1963)

Cr₂O₅, V₂O₅の揮発性は水蒸気の存在で増大する。CrO₃とCr₂O₈の揮発性は水蒸気により影響されない。WO₂の揮発性はMoO₂の存在で低下する。

耐熱酸化物と黒鉛との反応 (C.A. 4776 b)

K.L.Komarek 他2名; J.Electrochem.Soc. 110 (7), 783~91

(1963)

Al₂O₃, MgO, スピネル, BeOと黒鉛との反応を真空中, COを測定して研究した。Al₂O₃, BeO, ThO₂については拡散律速, MgO, BeO, スピネル, TiO₂については相界面の反応が律速である。反応性はBeO, スピネル, MgO, ThO₂, Al₂O₃, TiO₂の順に大きくなる。[*]

B.

炭素製品への炭化シリコンの塗布 (C.A. 12209 c P)

Tokai Electrode Manufg. Co., Ltd. 外1社; Japan. 8363
('62), July 16

シリカ含量 20 % のシリカゾルをしみ込ませた炭素製品が繰返し乾燥された後
1700 °C において 6 時間、1 時間かけて 2000 °C まで温度を上げて、15 分間保
つ。この処理により耐酸化性のある SiC が炭素製品の上に塗布される。

炭素及び炭化ケイ素の処理 (C.A. 12209 c P)

Tokai Electrode Manufg. Co., Ltd. 外1社; Japan. 8326
('62), July 16

C 又は SiC がシリカゾルを満されて、100 – 1000 °C において乾燥される。
この処理を繰返すと細孔はシリカで埋められ不滲透性物質が得られる。これは熱に対
して 1000 °C まで安定である。

溶融耐火セラミック材料 (C.A. 2498 g P)

Sicedison Societa per Azioni; Ital. 607,920, Sept. 8,
1960

この材料はガラス状のアルミナとジルコニアから成る。ジルコニウムやコランダム
を原料とし、適当に精製したものをプレスし、焼結して耐火レンガが作られる。レン
ガは 1300 – 1600 °C で 5 – 20 時間加熱されて焼成される。この熱処理の後ゆっくり
冷却する。処理された練瓦は、化学的浸食並びに機械的熱的衝撃に対しての抵抗力
が増加していることを示した。(*)

溶融金属用のマグネサイト–クロム焼結ノズル (C.A. 4890 e)

T.W.Ratcliffe (Babcock, Wilcox Co); U.S. 3094424,
June 18, 1963

クロム鉱とマグネサイトを混ぜ、MgO 50 ~ 70, Cr₂O₃ 9.3 – 15, FeO

3.6~7.5, Al_2O_3 4~7%, 残りは他の酸化物となるようにし, 3~5%の水ガラスを結合剤とし > 2700 °F で焼成する。

9. そ の 他

A.

$\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 系の示差熱分析 (C.A. 12002 c)

J.Beretka; J.Phys.Chem.Solids 24, №1, 169-71 (1963)

種々の組成の $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 系の相の変化が, 改良された示差熱分析器を用いて 1500 °C まで調べられた。状態図が示されている。

$\text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{NdAlO}_3$ 系の状態図 (C.A. 12002 h)

N.A.Toropov 外 1 名; Izv.Akad.Nauk.SSSR,Otd.Khim.
Nauk 1963, 374-6

$\text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{NdAlO}_3$ 系の状態図を求めるため, 結晶学的方法及び X 線回折法が用いられた。この系は他の化合物がなければ共融点は 1835 °C, 62 モル% Mg に存在する。この系の断面の典型的な顕微鏡写真が示されている。

タンクステン酸のアルカリ塩の組成 (C.A. 12147 b)

Paul Caillet; Compt.Rend. 256, 1986-9 (1963)

WO_3 を K_2O 又は Na_2O と加熱しその結果を X 線と赤外線で調べると, WO_3 と K_2O の一, 二, 四タンクステン酸塩と WO_3 と Na_2O の三タンクステン酸塩が存在することがわかつた。 WO_3 の量が Na_2O については 6 : 1, K_2O については 8 : 1 を超えると, X 線, 赤外ともに過剰の WO_3 が検出された。しかし 4 : 1 と上述の限界との間では真の固溶体である。

チタン被膜による金属の保護 (C.A. 12166 g)

A.R.Statson ; Mater. Design Eng. 57, 163, 81-4 (1963)

厚さ 40 mmまでのチタン電極付着物が金属弗化物浴から作られる。高純度の電析物が種々の塩基性金属中へ拡散して、海水、塩飛沫及び化学薬品に対して強い抵抗性のある不滲透性の層をつくる。

電気炉の悪臭製御 (C.A. 12186 f)

K.E.Blessing 外1名 ; Chem. Eng. Progr. 59, 163, 60-4

(1963)

電気溶融炉からの悪臭を適当に且つ有効に制御し、集め、除くために役立つ考案が比較されている。

400°における FeCl₃ と FeBr₂ 系について (C.A. 13189 e)

N.W.Gregory 他1名 ; J.Phys.Chem. 67, 927-8 (1963)

FeBr₂ は 360° 近くで変態し、この温度以上ではハロゲンイオンをもつた FeCl₂, CdCl₂ 系 (R 3m) と同じような体心立方型構造をもつ。400°でX線粉末回折は固溶体の連続系列を作る FeBr₂ と FeCl₂ を示す。その系に対する平衡データー (CA 49, 2844 i) はその形式の反応で表わされると云うことを示す。
$$Cl^- (Fe^{++} \text{と } Br^- \text{ をもつた固溶体中の}) + HBr (\ell) = HCl (\ell) + Br^-$$

(Fe⁺⁺ と Cl⁻ の固溶体中の) 実験的に求めた平衡恒数 K=4.6 は K=4.5 と云う予期される値と比較すると、その交換反応に対する実験値 ΔG° は標準熱力学的性質から計算した値とよく一致する。

GeF₆⁴⁻ の加水分解の動力学 (C.A. 13418 g)

I.G.Ryss 他1名 ; Zh.Neorgan.Khim. 8, 342-8 (1963)

HF/GeO₃ のモル比が 6.6 なる条件で 0°において 40% HF に GeO₂ を加えることによつて H₂GeF₆ を合成した。 (*)

電弧及びゾーンメルトによるMo単結晶の製造 (C.A. 2231 e)

Nay-Ben Ming 外4名; WuLi Hs ueh Pao 19 (3), 160-4
(1963)

耐火性金属の単結晶生造のための工場規模の電弧炉について述べてある。Moの単結晶が作られ、研究された。方向制御の単結晶製造技術が述べてある。Mo結晶の表面に無数の凹凸があることを顕微鏡で知つた。これらの凹凸が蒸気によるものであることが、試験的に確かめられた。

溶融塩の電解による亜鉛の回収 (C.A. 2389 b)

Roland Kamme l; Z.Erzbergbau Metallhuett enw. 16,
113-22 (1963)

ZnCl₂, ZnO及びZnSを含む溶融原料の電解による Zn の回収法が調べられた。ZnCl₂の屑とZnS をまとめたものは電流効率が良く、金属の収量が高く、可能性がある。参考書44.

伝熱媒としての溶融塩 (C.A. 2408 b)

V.W.Uhl 外1名; Chem.Eng.Progr. 59, 165, 33-5 (1963)

NaNO₂ 40, NaNO₃ 7, KNO₃ 53% の一般的な混合物の諸性質が精査してある。これは850°Fまで安定で、炭素鋼を腐食せず、蒸気圧は無視出来て、且つ無害である。

Dowtherm 伝熱媒 (C.A. 2408 c)

A.R.Conant 外1名; Chem.Eng.Progr. 59, 165, 46-9 (1963)
bi-フェニルと bi-フェニルオキサイドの共溶混合物、Dowtherm A の諸性質が検討されている。これは液体又は蒸気として750Aまで使用でき軟鋼を腐食せず、分解せず、毒作用の問題もない。

伝熱媒としてのシリコン化合物 (C.A. 2408 c)

P.L.Geiringer 外1名; Chem.Eng.Progr. 59, 165, 50-3
(1963)

11の液体珪素化合物の性質について精査されている。これは500°Fまで安定で、蒸気圧が無視出来、毒作用が少い。

溶融塩中の分配 II. $PbCl_2$ の KNO_3 , $AgCl$ 間での分配及び
 $PbBr_2$ の KNO_3 , $AgBr$ 間での分配 (C.A. 3357 b)

J.H.Kennedy; J.Phys.Chem. 67 (7), 1432-5 (1963)

CA. 55, 18275 b 参照。 KNO_3 - $AgCl$ 系の 480°における $PbCl_2$ の分配は 3 つの平衡で決る: $PbCl_2$ 分子の 2 相間の分配定数、および $PbCl_2$ の KNO_3 中での 2 個の解離定数。二次式の常数は最小二乗法で、 KCl を加えた一連の実験から求められた。 $PbCl_2$ の $AgCl$ と KNO_3 間の分配は KNO_3 中での塩化物の濃度の函数として測定した。定数は: $K = [PbCl_2]_{KNO_3} / [PbCl_2]_{AgCl} = 0.72$; $k_1 = [PbCl^+] [Cl^-] / [PbCl_2] = 0.39 \text{ mole/Kg}$; $k_2 = [Pb^{++}] [Cl^-]^2 / [PbCl_2] = 0.02 (\text{mole/Kg})$ 。さらに $PbBr_2$ の $AgBr$ と KNO_3 間での分配が 450°で研究された。定数は $K = 0.55$, $k_1 = 0.15 \text{ mole/Kg}$, $k_2 = 0.02 (\text{mole/Kg})$

理想的でない液体混合物中の相の安定性と過剰自由エネルギー

(C.A. 3359 h)

J.M.Prausnitz 他 1 名; Chem. Eng. Sci. 18, 244-6 (1963)

二成分混合物の過剰自由エネルギーに対する Redlich と Kister の経験式を調べた。定数 A が大きい正の値のときに混合性が限られる。A の値が一定のとき、両方の符号の B の値が混合性を制限する。C の値が小さい正の値であれば相分離の傾向が減少する。

融液の前駆結晶構造 (C.A. 3376 b)

B.Eckstein; Fortschr. Mineral. 40, 124-44 (1962)

(1963 刊)

文献 18 をのせた総説

重金属半田用融剤，I 及びII (C.A. 3613 b)

E.Lueder 他1名; ZIS (Zentralinst.Schweißtechn.) -

Mitt. 3, 560-8 (1961)

Cu, 鋼, 真鍮上で7種のB₂O₃-硼砂系混合物の括り方を750-1000°で決定した。B₂O₃に富む(硼砂20及び40%)融剤は良好な括り方をするが温度と共に減少していく。60%硼砂で括り極少となる。この極少点はB₂O₃-Na₂B₄O₇相図のm.p.最大の組成に対応している。硼砂に富む融剤はその含有率が増加するにつれて真鍮上の括りの温度変化が少くなる。Cuと鋼上では硼砂含量及び温度の増加につれて括りが少くなる。II. 同上書568-78、各種半田の括りとこの融剤の種類の関係が調べられている。(*)

ヨウ化インジウムの蒸気圧 (C.A. 4561 e)

P.I.Fedoroo. 他2名; Zh.Neorgan.Khim. 8 (5), 1287-8

(1963)

200~300°の測定値は

$$\log P_{mm} = 7.875 - (4100/T) \text{ で蒸発熱は } 228 \text{ kcal/mole,}$$

300°以上では In I₃の分解が認められる。(*)

シリコンの真空蒸発 (C.A. 4811 h)

M.Richard; Vide 18 (104) 100-2 (1963)

10⁻⁶ mm 下でWヒーターで加熱されている下地に蒸発させる。600°C以下では無定形で、これ以上では結晶となる。ガラス, CrF₂, Si単結晶の上に蒸着させた。

B.

循環電解液型電解浴 (C.A. 10978 h)

E.I.du Pont de Nemours & Co; Belg.617,283, Nov.5,

U.S.Appl.May.5, 1961

陰極において溶融金属生成物がえられるような、改良形の電解浴の設計についての

べてある。陽極から隔膜によつて、陰極は分りされている。溶融電解塩は、自然対流で変つた速度で循環する。

Mg による TiCl₄ 還元の為の蓋付反応器 (C.A. 12265 bP)

V.V. Sergeev 外5名; U.S.S.R. 151469, Oct. 31, 1962

低級酸化物の生成を避け、熱を効果的に除くため、反応器の蓋が空容器の型について、その底部が反応器の中の高温部におかれている。

溶融浴電解槽 (C.A. 13455 cP)

George T. Motock; U.S. 3,085,968 (Cl. 204-247), Apr. 16, 1963

弗素の電解製造 (C.A. 1292 P)

Imperial Chemical Industries, Ltd.; Brit. 925870, May 8 1963 Appl. Apr. 5, 1961, 4 pp

KFとHFとの比が1.8~2.2の混合浴を80~110°で電解してHF濃度の少ないFを製造した。(*)

高密度黒鉛粉末 (C.A. 1306 (P))

E.I. du Pont de Nemours & Co; Ger. 1,136,677 Sept. 20, 1962, Appl. Dec 23, 1959 and Nov. 7, 1960; 6 pp
d. 1.9~2.0 g/sq.cm の黒鉛粉末を製造する爆発装置について述べている。

マンガンの溶融塩電解 (C.A. 2402 cP)

Manganese Chemicals Corp.; Brit. 925,378, May 8, 1963

C及びSiの含有量の少いMnが、50~90%CaF₂、低級酸化物としての0.5~1.0%Mn、及び種々の無機酸化物を含み、1150~1300°に保たれた溶融塩浴の電解により作られる。装置は、炭素の陽極と、外側に金属の皮をつけた溶融Mnを陰極として用いている。

研 究 報 告

U-C-N三元系に関する研究 121

(大阪大学工学部原子力工学科) 佐野忠雄・桂正弘

PbO-B₂O₃系およびPbO-SiO₂系ガラスの示差熱分析 134

(島津製作所) 山本明 (松風陶業) 大家元常

(京大工) 功刀雅長, 山手有

溶融塩電解によるUO₂の製造(第3報) 145

(三菱金属鉱業研究所) 浜辺直彦

高温型水素・塩素燃料電池に関する研究 159

(京大工) 吉沢四郎, 竹原善一郎, 勝矢寛雄

Li₂O₂を含むガラスのP₂O₅添加による微結晶化について 178

(大工試) 長岡欣之介

ベルト一口
ゲルマニウム
シリコン
セレン

配電盤/各種自動制御機器

各種電解用
直流電源!!

整流器

豊富な心的
な経験技術を誇る!!

株式会社 中央製作所

型録贈呈
誌名記入

本社工場 名古屋市瑞穂区内浜町二丁目75番地 TEL 代表(81) 3166
東京出張所 東京都港区芝浜松町四丁目2番地 TEL (431) 2177 6257

静置型 振盪型
搅拌型 大阪労働基準局告示検査証付
アートクリーブ
可搬型
・豎型 側面型
あらゆる液体の攪拌には
乾燥に、滅菌に、研究に!
乾燥に、分布度の精密を誇る
調節度、

佐竹式攪拌機



佐竹化学機械工業株式会社

本社・工場 大阪府守口市東光町2-32 電話 大阪 992-0371~9

東京支店 東京都台東区台東1丁目1番地の2 電話 東京 832-3311~5

U-C-N三元系に関する研究

大阪大学工学部原子力工学科

佐野忠雄・桂正弘

序論

ウラン、炭素、窒素の三元系(U-C-N)において、どのような反応が起り、どのような平衡状態が存在するか知ることは、UNの核燃料としての可能性、高温用原子炉の核燃料の開発などの点から重要なことである。

ウランと炭素の二元系では、 UC , U_2C_3 , UC_2 の三つの化合物が、ウランと窒素の二元系では、 UN , U_2N_3 , UN_2 の三つの化合物が存在する。これらの化合物のうち、 UC , UC_2 , UN は特に高温用核燃料として有望なものである。しかしながら、U-C-Nの三元系についてはこれまでのところ、ほとんど何も知られていない。そこで、U-C-N三元系の平衡状態の概略を知るため、熱力学的な考察を行つた。その際、 U_2C_3 と UN_2 は考えなかつた。前者はなかなか生成しにくく、後者はその生成条件として非常に高圧を必要とするからである。

J.Williams と R.A.J. Sambellにより、 UC と UN は完全固溶するということが報告されている。¹⁾ しかし、この固溶体 $UC_{1-x}N_x$ の化学的安定性は温度と窒素圧力の影響を受けるので、U-C-N三元系の平衡状態を考えようとするとき、 $UC_{1-x}N_x$ の安定性が問題の中心点となつてくる。

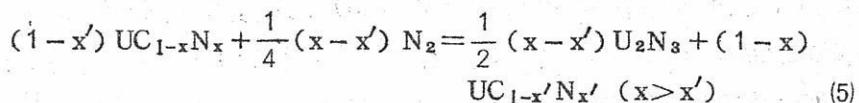
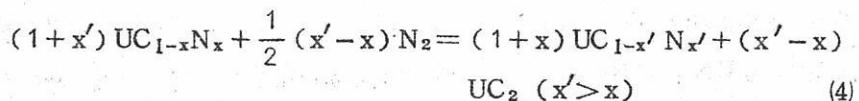
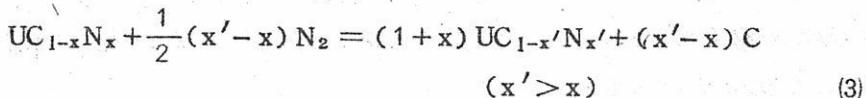
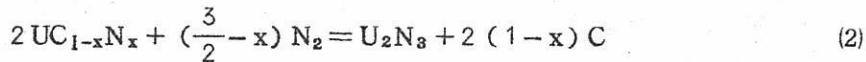
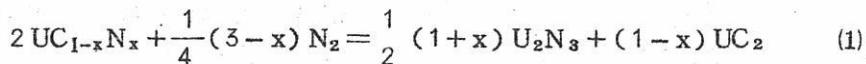
また、熱力学的考察の結果を確かめるため二・三の実験も行つた。

熱力学的計算

UC と UN の固溶体、 $UC_{1-x}N_x$ が安定に存在するための条件を考える。簡単のため温度は T (°K) であるとする。U-C-N三元系では、窒素の圧力を非常に高くしていくと、U-N二元系のある化合物と炭素が共存するようになり、 $UC_{1-x}N_x$ はおそらく存在しなくなるだろう。また非常に低い窒素圧力では、実際上、U-C二元系として考えてよいことになつてしまふ。ということは、 $UC_{1-x}N_x$ が安定に存在するときの窒素圧力にある範囲があるということである。したがつて、 $UC_{1-x}N_x$ の安定性を考えることは、ある窒素

圧のとき，固溶体 $UC_{1-x}N_x$ が安定であるか，あるいは，他の化合物が安定であるかといふことに帰せられる。

図(1)のU-C-N三元系の組成図から， $UC_{1-x}N_x$ と平衡にある窒素圧力の上限は次の反応方程式が平衡であると考えてきめられる



$UC_{1-x}N_x$ はこれらの式からきまる窒素の平衡圧力より低いとき安定であり，高いときは反応は右辺へ進行して他の化合物に分解するということが各々の式についていえる。

これらの各々の式について，窒素の平衡圧力を計算した。その際，
 $UC_{1-x}N_x$ の生成自由エネルギーは次のように仮定した。

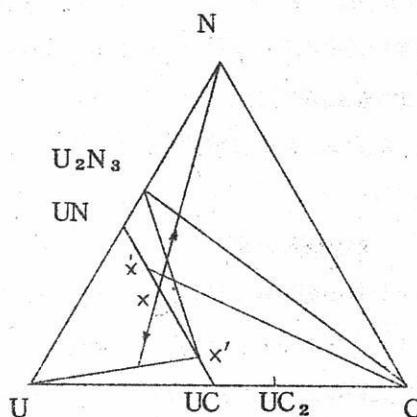


図1 U-C-N系組成図

$$\Delta F^\circ(UC_{1-x}N_x) = (1-x)\Delta F^\circ(UC) + x\Delta F^\circ(UN) \\ + RT \{ x \ln x + (1-x) \ln (1-x) \} \quad (6)$$

式(1)と式(2)の場合は計算は簡単で、次のような結果になる。

$$(3-x) \log P_{N_2}(1) = -8d + 4(1-x)(d-g-f) - 8S(x) \quad (7)$$

$$(3-2x) \log P_{N_2}(2) = -4d - 4(1-x)g - 4S(x) \quad (8)$$

ただし

$$d = \{ \Delta F^\circ(UN) - \frac{1}{2} \Delta F^\circ(U_2N_2) \} / RT$$

$$f = \{ \Delta F^\circ(UC) - \Delta F^\circ(UC_2) \} / RT$$

$$g = \{ \Delta F^\circ(UC) - \Delta F^\circ(UN) \} / RT$$

$$S(x) = x \log x + (1-x) \log (1-x)$$

式(3)の場合は次のようになる。

$$\log P_{N_2}(3) = -2g + 2 \times \frac{S(x') - S(x)}{x' - x} \quad (9)$$

式(9)によれば、 $\log P_{N_2}$ が x' の値とともに変化する。いいかえれば、(3)式の右辺の $UC_{1-x'}N_{x'}$ の組成が変化すると、窒素の平衡圧が変るわけである。しかし図(2)をみれば明らかなように、真の平衡圧は最小の窒素圧力であり、その値は $x' \rightarrow x$ という条件を式(9)に持ち込んで得られる。その結果

$$\log P_{N_2}(3) = -2g - 2 \log (1-x) + 2 \log x \quad (10)$$

となる。

同じような方法で、式(4)の窒素の平衡圧力を計算すると

$$\log P_{N_2}(4) = -2f - 2g + 2 \log x - 4 \log (1-x) \quad (11)$$

$$\log P_{N_2}(5) = -4d - 4 \log x \quad (12)$$

となる。

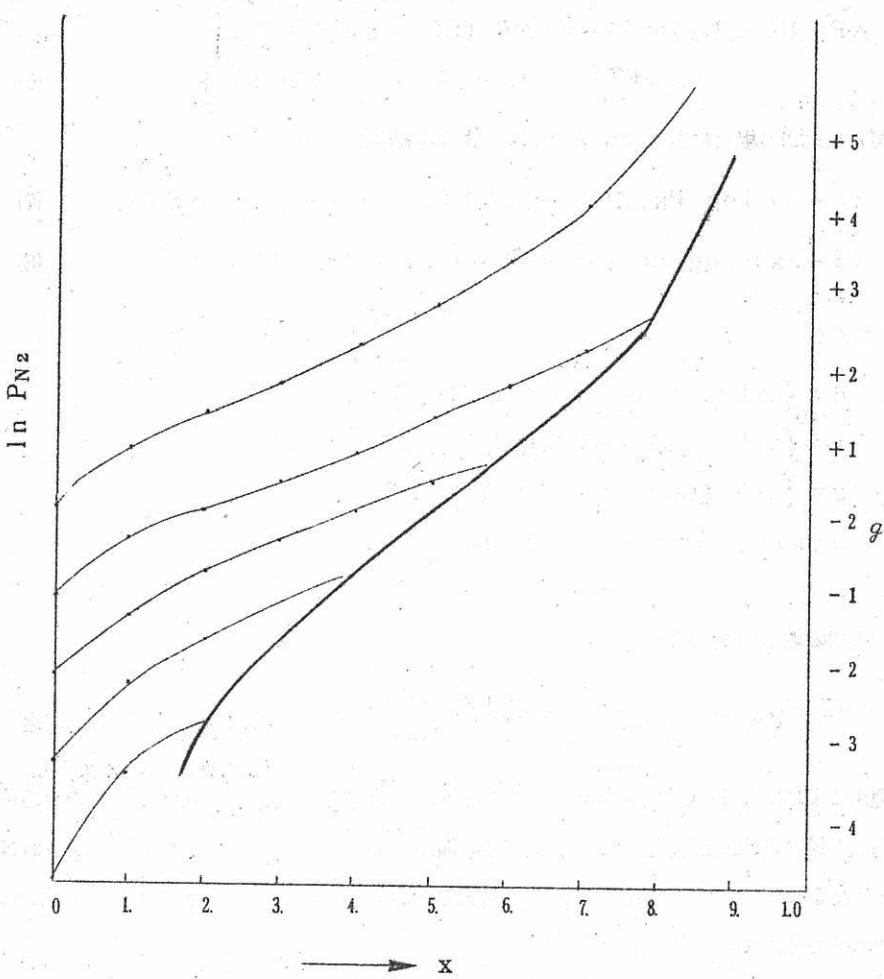


図 2

適当に選らんだ d , f , g の値を使って、 x の値により、窒素の平衡圧がどんな変り方をするか図式的に描いたのが図(3)である。そこで、式(10)の曲線と式(11)の曲線の交点 A が

$$\left. \begin{aligned} x &= 1 - e^{-f} \\ \log P_{N_2} &= -2g + 2f + 2 \log(1 - e^{-f}) \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

であることは容易にわかる。

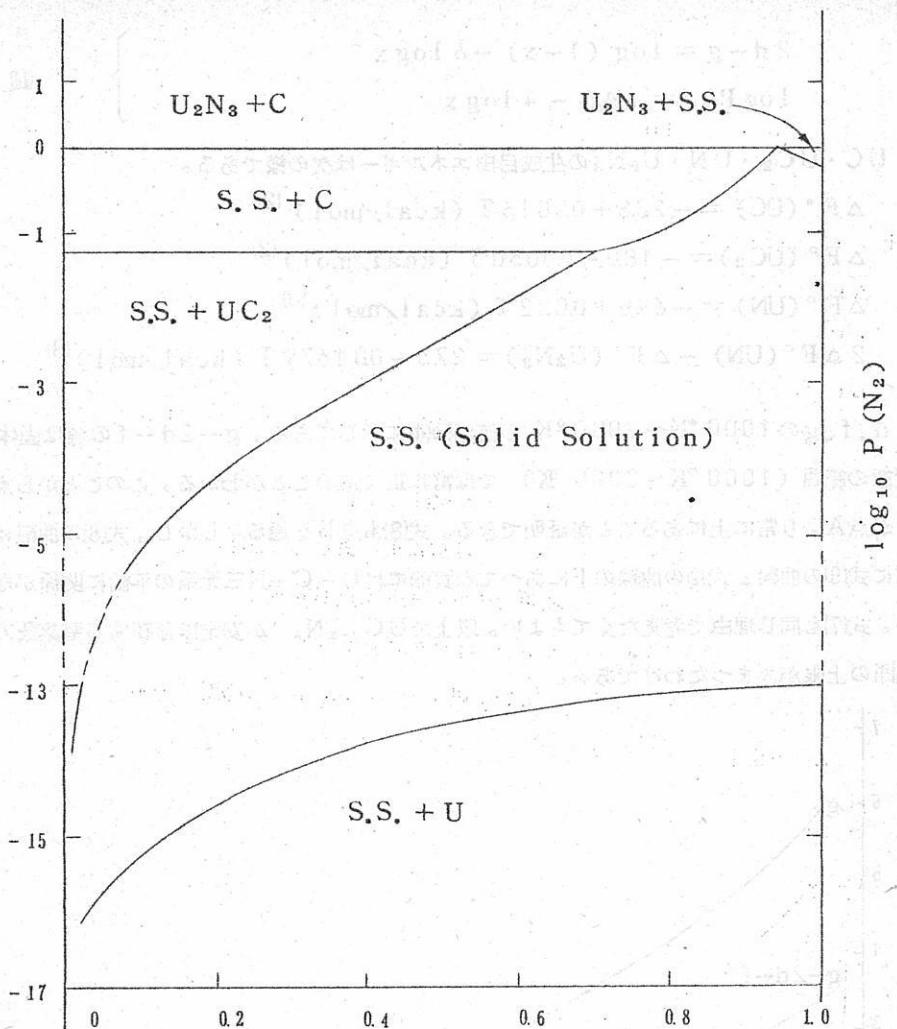


図 3. $UC_{1-x}N_x$ と平衡窒素圧

窒素の圧力がこのA点より高いときは、式(10)を考えるべきで、式(11)は全然関与しなくなる。すなわち、図(3)のS.S. (Solid, Solution) + C の S.S. (固溶体 $UC_{1-x}N_x$) は、窒素圧力がきまると、必然的に式(10)によりきまる $UC_{1-x}N_x$ になる。

A点の窒素圧力より低いときは、式(11)が平衡に関与し、式(10)は無関係になる。

式(10)はまた式(12)と点Bで交る。

$$\left. \begin{aligned} 2d - g &= \log(1-x) - 3\log x \\ \log P_{N_2} &= -4d - 4\log x \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

$UC \cdot UC_2 \cdot UN \cdot U_2N_3$ の生成自由エネルギーは次の様である。

$$\Delta F^\circ(UC) = -20.8 + 0.0013T \text{ (kcal/mol)} \quad (2)$$

$$\Delta F^\circ(UC_2) = -18.0 - 0.0030T \text{ (kcal/mol)} \quad (2)$$

$$\Delta F^\circ(UN) = -69.0 + 0.022T \text{ (kcal/mol)} \quad (3)$$

$$2\Delta F^\circ(UN) - \Delta F^\circ(U_2N_3) = 27.3 - 0.1679T \text{ (kcal/mol)} \quad (3)$$

d, f, g の $1000^\circ K \sim 2000^\circ K$ の値が図(4)に示してある。 $g - 2d - f$ の値は固体状態の範囲 ($1000^\circ K \sim 2000^\circ K$) では常に正であることがわかる。このことから点Bが点Aより常に上にあることが証明できる。式(8)も点Bを通る。しかし、式(8)の曲線は常に式(9)の曲線と式(12)の曲線の上にあって本質的には $U-C-N$ 三元系の平衡に関係がない。式(7)も同じ理由で考えなくてもよい。以上で $UC_{1-x}N_x$ が安定に存在する窒素圧力範囲の上限がきまつたわけである。

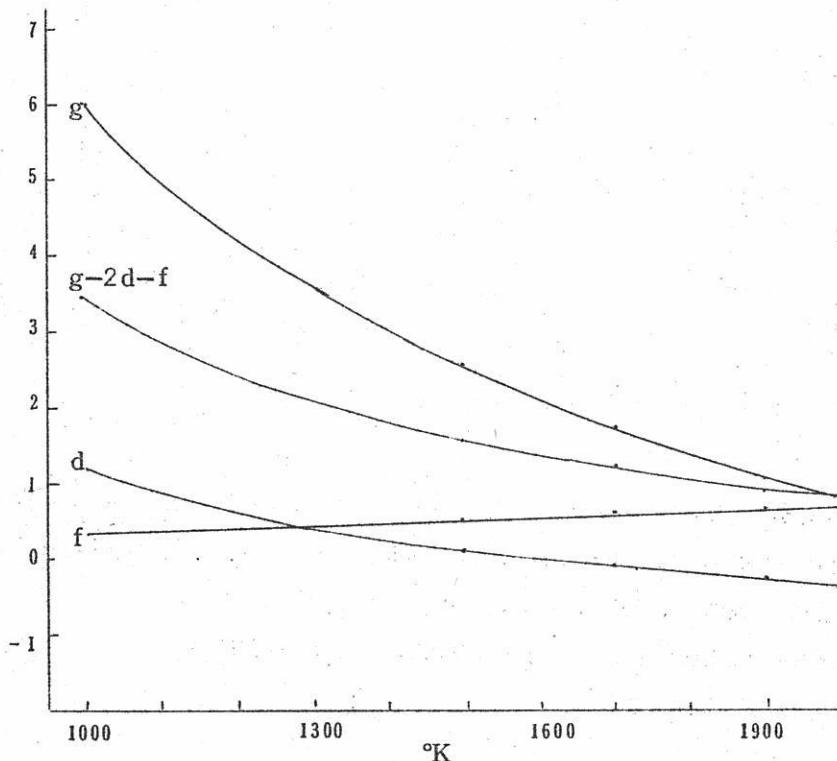


図 4. d, f, g と温度の関係

下限の窒素圧力を知るために次の式を考えればよい。

$$(1-x') UC_{1-x} N_x - \frac{1}{2} (x-x') N_2 = (1-x) UC_{1-x'} N_{x'} + (x-x') U \quad (x > x') \quad (15)$$

この式の窒素の平衡圧は計算の結果

$$\log P_{N_2} (15) = 2 \Delta F^\circ (UN) / RT + 2 \log x \quad (16)$$

となる。

UC_2 の生成自由エネルギー $\Delta F^\circ (UC_2)$ は、 UC のそれの二倍 $2 \Delta F^\circ (UC)$ より大きいので、式(10)と式(11)の窒素の平衡圧が式(16)の平衡圧より常に大きいことは容易にわかる。このことは UC と UN の間に全率固溶性があるという事実と一致する。式(16)の窒素の平衡圧より低い窒素の圧力のもとでは $UC_{1-x} N_x$ は分解して金属ウランを生じる。

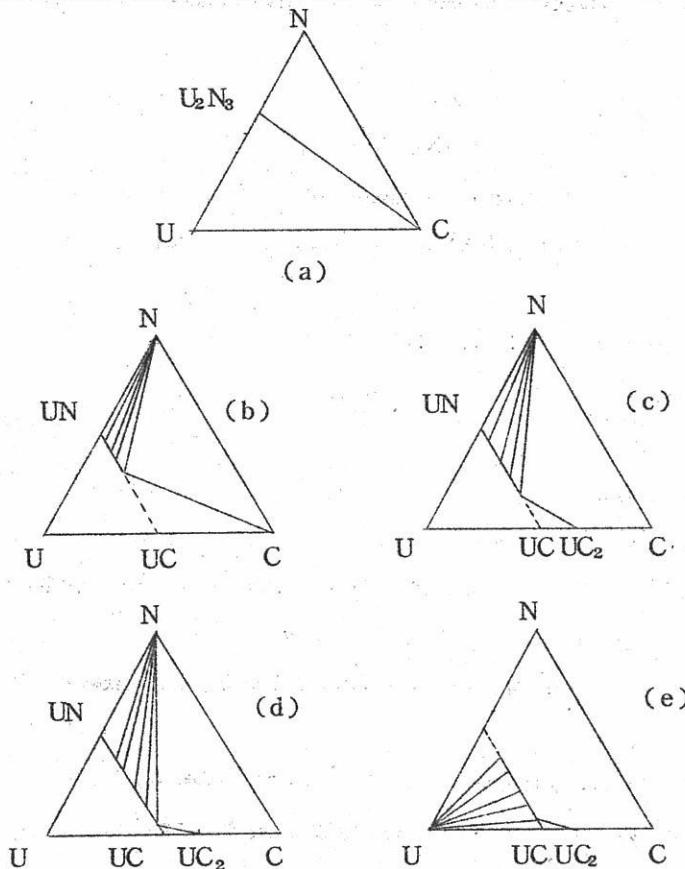


図 5. U-C-N 三元状態図

以上の熱力学的計算から、 $UC_{1-x}N_x$ が安定に存在する窒素圧力の範囲がきまつたわけである。

これらの結果から、一定温度、一定窒素圧力のもとでのU-C-N三元系の状態図が得られる。図(5)に $(\log P_{N_2})/T$ の値の大きい順にいくつかの三元状態図を示してある。

実験および実験結果

以上の熱力学的計算の結果を確かめるため、二・三の実験を行つた。

実験 1.

UC と UC_2 を約 500 mmHg の窒素雰囲気中で 800 °C に加熱した。反応生成物は X 線回折の結果、いずれの場合も U_2N_3 であつた。遊離炭素の含有量を通常の化学分析により測定したが、それらは次の反応が起つたと考えて計算した遊離炭素の含有量と比較的良く合つていた。



例えば、 UC の場合、化学分析による遊離炭素は 4.2 % であり、計算値は 4.4 % であつた。したがつてこの実験条件のもとでは、上の反応が正しいと結論される。

実験 2.

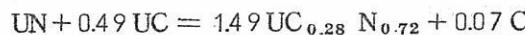
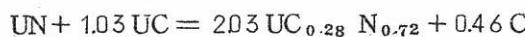
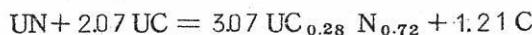
UC と UN を約 1 : 2, 1 : 1, 2 : 1 のモル比に混ぜ、ペレットにしたものをおよそ 10 mmHg の窒素中で、1250 °C で 10 時間加熱した。

反応生成物は X 線回折の結果、 $UC_{1-x}N_x$ であることが分つた。 UC と UN はともに $NaCl$ 型の結晶構造をしており、それらの固溶体である $UC_{1-x}N_x$ も当然 $NaCl$ 型である。そして、 UC と UN の固溶体 $UC_{1-x}N_x$ の格子定数は ヴィガード (Vegard) の法則にしたがう。すなわち、 $UC_{1-x}N_x$ の UC と UN のモル比と格子定数の間に直線関係がある。 UC の格子定数は 4.961 \AA 、 UN のそれは 4.890 \AA であるので、これらの値を用いて $UC_{1-x}N_x$ の格子定数から x をきめることができる。実験結果は表(1)のようであつた。

反応前の UC と UN の混合モル比が三つともちがつているにもかかわらず、反応生成物 $UC_{1-x}N_x$ はいずれも 4.911 \AA という格子定数であつた。これらはヴィガードの法則から $UC_{0.28}N_{0.72}$ の組成の固溶体であることが分る。遊離炭素量の化学分析値と次の反応式にもとづいて計算された値を比較したが、かなりよい一致を示した。

表 1. 1250 °C, 10 mm Hg N₂における反応結果（実験 2）

反応系	生成系			
	格子定数		遊離炭素	
			計算値	実験値
UN + 2.07 UC	UC _{0.28} N _{0.72}	4.911 Å	1.85 %	1.91 %
UN + 1.03 UC	UC _{0.28} N _{0.72}	4.911 Å	1.09	1.30
2UN + 0.98 UC	UC _{0.28} N _{0.72}	4.911 Å	0.28	0.31

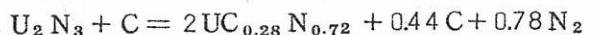
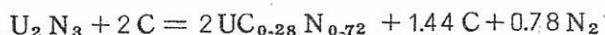
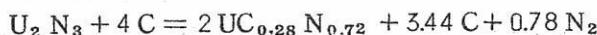


実験結果は表(1)に示してある。

実験3.

U₂N₃と炭素（グラファイト）をモル比で約1:4, 1:2, 1:1に混ぜペレットにしたもの、およびUC₂だけをペレットしたもの、合せて四つのペレットを1 mm Hgの窒素圧、1250 °Cで6時間、また別に同じようにして作ったペレット四つを7 mm Hgの窒素圧、1400 °Cで2時間反応させた。実験結果は表(2)の様になつた。

UC₂の場合を除けば、いずれの反応生成物も実験(2)のときと同じようにUC_{0.28} N_{0.72}という固溶体を生成している。遊離炭素の含有量も次の反応方程式にもとづいて計算した値と化学分析値とよく合っている。



UC₂の場合、化学分析の遊離炭素の含有量と計算値がかなりちがつているが、これはUC₂といわれている化合物が、実際には、化学量論的にUC₂でないことが主な原因であると思われる。

表 2.

1250 °C, 1 mm Hg N₂ における反応

反応系	生成系		
	格子定数	計算値	実験値
遊離炭素			
U ₂ N ₃ :C			
1:4	4.911 Å	7.49 %	7.42 %
1:2.06	4.910 Å	3.40 %	2.95 %
1:1.07	4.907 Å	1.20 %	—*
UC ₂	4.916~4.917 Å	7.23 %	6.01 %
1400 °C, 7 mm Hg N ₂ における反応			
U ₂ N ₃ :C			
1:3.87	4.910 Å	7.21 %	7.26 %
1:2.05	4.909 Å	3.39 %	3.01 %
1:1	4.910 Å	1.03 %	1.17 %
UC ₂	4.914~4.916 Å	7.23 %	6.46 %

* 試料の量が少なく分析できなかつた。

実験 4.

U₂N₃と炭素(グラファイト)をモル比で約1:4, 1:2に混ぜたもの, およびUCをペレットにし, 1400 °C, 14時間, 約 1×10^{-2} mm Hg の真空中で加熱した。実験結果は表(3)に示してある。UCの反応生成物とU₂N₃とその四倍の炭素の混合物の反応生成物は, それぞれ, 4.957 Å, 4.953 Å の格子定数のUC_{1-x}N_xであつた。これらの格子定数の値は純粋なUCのそれ4.961 Å より少し小さい。これはこの程度の真空では窒素の固溶度があることを示している。U₂N₃とその二倍の炭素の混合物の反応生成物は格子定数4.942 Å のUC_{1-x}N_xであつた。

表 3.

1400 °C, 1×10^{-2} mm Hg の真空中の反応

反応系	生成系
UC	UC ($a = 4.957 \text{ \AA}$)
$\text{U}_2\text{N}_3 + 4 \text{ C}$	UC ($a = 4.953 \text{ \AA}$)
$\text{U}_2\text{N}_3 + 4 \text{ C}$	$\text{UC}_{0.26}\text{N}_{0.74}$ ($a = 4.942 \text{ \AA}$)

実験5.

U_2N_3 と炭素(グラファイト)を約1:4, 1:2, 1:1のモル比で混ぜ,
 1×10^{-3} mm Hg の真空中で反応させた。

U_2N_3 と四倍の炭素の反応生成物は UC_2 と少量の UC (格子定数 4.958 \AA) であつた。

U_2N_3 と二倍の炭素の場合は UC (格子定数 4.958 \AA) と少量の UC_2 であつた。これらはいずれの場合にも、生成した UC の格子定数は純粹な UC のそれよりも小さい。これは 1×10^{-3} mm Hg 程度の真空でも UC への窒素の固溶性を示すものである。 U_2N_3 と等モルの炭素の混合物の反応生成物は $\text{UC}_{0.4}\text{N}_{0.6}$ 程度の組成を持つ固溶体が生成した。

実験結果は表(4)のとおりである。

表 4.

1600 °C, 1×10^{-3} mm Hg の真空中の反応

反応系	生成系
$\text{U}_2\text{N}_3 + 4 \text{ C}$	$\text{UC}_2 + \text{UC}$ ($a = 4.958 \text{ \AA}$)
$\text{U}_2\text{N}_3 + 2 \text{ C}$	UC ($a = 4.958 \text{ \AA}$) + UC_2
$\text{U}_2\text{N}_3 + \text{C}$	$\text{UC}_{0.4}\text{N}_{0.6}$ ($a = 4.92$)

考 察

実験(1)の結果は図(5)の(a)に相当する。この実験のような温度と窒素圧力のもとでは、固溶体 $UC_{1-x}N_x$ もU-C二元系の化合物も生成せず、 U_2N_3 と炭素だけが存在する。

実験(2)の場合、最初の混合比に無関係に $UC_{0.28}N_{0.72}$ という固溶体が生成している。この結果は図(5)の(b)に相当する。いいかえれば温度と窒素圧力によりきまるxを持つ $UC_{1-x}N_x$ と炭素が共存する。もしも $UC_{1-x}N_x$ の生成自由エネルギーの正確な値を知ることができると、温度と窒素圧力がきまれば、熱力学的計算から、 $UC_{1-x}N_x$ の正しい値を知ることができるだろう。

実験(3)も実験(2)と同じように図(5)の(b)に相当する。

実験(4)は図(5)の(C)に相当すると考えられるが、反応不十分のためか、反応生成物中に UC_2 は見い出せなかつた。

実験(5)の場合、 $U_2N_3 + 4C$ の反応の結果、主成分は UC_2 で少量の UC を含んでいる。図(6)において、点aは U_2N_3 と4倍の炭素の混合物にあたる。窒素を反応系からどんどんぬいて圧力を低下させるにつれ、反応は矢印のように UC_2 の点に向つて進行すると考えられる。点bは $U_2N_3 + 2C$ の反応系に相当する。この反応も窒素圧力を低くしていくと、矢印の方向に反応が進み、 UC を生成すると考えられる。点cは $U_2N_3 + C$ の反応系を示し、反応はCの点から、点dに向つて進むのであろう。このd点が $UC_{0.4}N_{0.6}$ の組成にあたる点である。

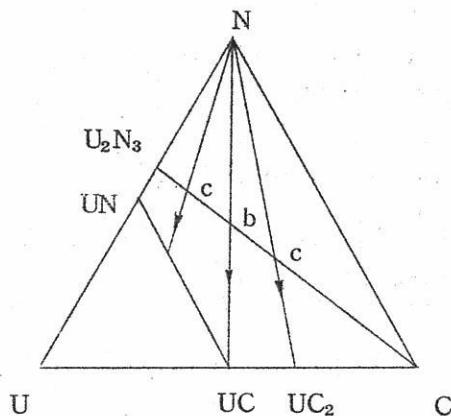


図 6. U_2N_3 と C の反応

結論

この研究は三元系 U-C-N の定性的な状態図を知るために行われた。熱力学的な考察から $UC_{1-x}N_x$ が安定に存在するための条件は温度と窒素の圧力の影響を受けることが分った。それは図(3)に示したとおりである。三元系 U-C-N で安定な化合物は $(\log P_{N_2})/T$ が大きい値から小さい値へと変るにつれて次の様に変る。

- (1) U_2N_3 , (2) $UC_{1-x}N_x + C$, (3) $UC_{1-x}N_x + UC_2$, (4) $U + UC_{1-x}N_x + UC_2$,
(5) $U + UC_{1-x}N_x$

これらの様子は図(5)のようになる。

以上の結果（熱力学的計算）を確認するためいくつかの実験を行つたが、両者の一致はかなりよかつた。

U-C-N 三元系の定量的な状態図を得るには種々の化合物の生成自由エネルギーの正確な値を知ることはもちろん、 $UC_{1-x}N_x$ の生成自由エネルギーが x の変化についてどのように変つていくか正確に知ることが必要だろう。それと同時に U-C 二元系、U-N 二元系についての知識ももつと正確に知ることが要求される。さらに U-C-N 三元系の実験データももつともつと持つべきであろう。

文献

- (1) J. Williams & R.A.T. Sambell, J. Less Common Metals 1959 1 217
- (2) E. Huber & C. Holley, Symposium on Thermodynamics of Nuclear Materials (1962) SM-26/26
- (3) P. Gross, C. Harpaman, & H. Clayton, Symposium on Thermodynamics of Nuclear Materials (1962) SM-26/7

PbO-B₂O₃ 系および PbO-SiO₂ 系ガラス の示差熱分析

○山本 明（島津製作所），大家元常（松風陶業）

、功刀雅長（京大工），山手 有（京大工）

1. まえがき

ガラスについての示差熱分析の測定結果は，その試料の設定方法および測定の条件，装置の構造などによってかなり相違するので，本研究では再現性，および定量性の信頼しうる記録の得られる装置を製作し，ガラス試料に対する測定条件を検討し，これらの結果を適用して，基礎的なガラスとしてPbO-B₂O₃系，およびPbO-SiO₂系ガラスを取りあげ，これらについて測定結果の解析を行ない，示差熱記録から種々の現象が究明できることを示そうとするものである。

2. 装置と測定条件

示差熱分析装置としては島津自記示差熱分析装置DT-2A型を用いた。¹⁾ 廉は白金ロジウム発熱体を用いた縦型管状炉で，P.I.D.三項動作によるプログラム温度制御を行ない，記録は温度経過および示差温度記録用のそれぞれのレコーダーを同調させてチャートを送り，Pt-Pt·Rh 10% 热電対の出力を示差的につないで直流増幅器をへて記録する。測定に最も微妙な影響を与える試料容器部分は直立支持型とし，試料は凹部を有する9φ×14mmの白金合金セルに入れ，ペリア磁器製ブロックに対称に開けられた試料孔に挿入する。この様式²⁾により試料の設定は定量的に精確でき再現性のある試料採取が可能である。これらにより石英の573°Cにおけるα→β転移を測定して，その転移ピークを約2.5°Cの示差温度として検出できる感度を示した。

試料は通常200メッシュ程度の粉末として白金セルに充填するが，ガラス試料の場合，その成分が結晶化しやすいものである場合には，粉末の粒度がある程度以下に細かい場合に転移温度に達した後その成分相が結晶化して発熱を示し，高温に到つてその溶融ピークが得られる。硼砂ガラスについてその試料粒度と結晶化発熱ピークの関係を模型的に図1および表1に示す。粒度が粗くなりほとんど塊状の場合にはこの結晶化ピークは得られ

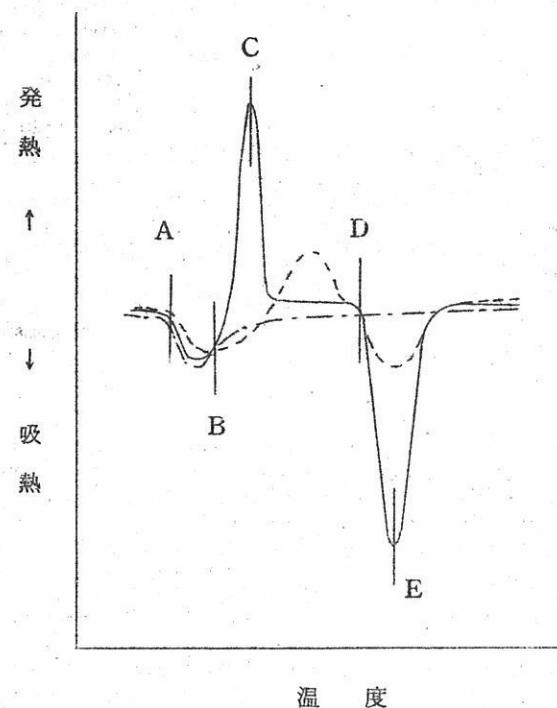


図 1. 無水硼砂ガラスのDTA曲線に及ぼす
粒度の影響の模型図

表 1. 無水硼砂ガラスのDTA曲線のピーク位置温度
(°C)に及ぼす試料粒度の影響

図1の記号 試料の粒度	A	B	C	D	E
200メッシュ以下	490	550	570	745	780
0.2~0.5mm	480	550	570	730	770
1~2mm	480	560	570	730	770
3~5mm	495	620	680	740	780
塊り	478	530	-	-	-

ないで、転移を示す吸熱とそれにつづく基線の変位を得る。この結晶化ピークはしたがつて、粉末試料の粒度にもとづくものであり、粒度を細かくすれば結晶化が起りやすくなることを示す。ガラス化反応およびガラスの転移温度域における種々な現象を測定する場合には目的に応じて粉末状で試料採取するか、融固した塊状のものを用いるかを選択しなければならない。本実験においては粉末状試料により、その成分相の結晶化の挙動を捕捉することにした。昇温速度はピーク面積の再現性およびその反応成分の比例性、ピーク温度検出のおくれ、などを別に検討し、³⁾ 10 °C/min で十分良好な測定記録がえられることを認めているのでこれによつた。

3. 測定結果

基礎的なガラスとして $PbO-B_2O_3$ 系、 $PbO-SiO_2$ 系ガラスを選び、これについて転移温度域における熱的変化の挙動を、示差熱分析により求めた。実用ガラスに用いられる調合原料は、通常炭酸塩などの形であるが、示差熱分析のためにはこのままの調合試料では、加熱中に炭酸塩の分解などによる急激な嵩変化により、発泡ふきこぼれを生じ、試料の形状が定常に保ちがたいので高感度の測定が困難である。したがつてガラスの特性を熱的に追求するための基礎的ガラスとしては、加熱による重量減少のない嵩変化の小さいものを選ぶ方が効果的である。この $PbO-B_2O_3$ 系、 $PbO-SiO_2$ 系はすでに平衡状態図として種々の化合物の存在が知られているものであるが、示差熱分析的に得られる結果からその状態図を追跡してみることとした。

図2に $PbO-B_2O_3$ 系ガラスの測定結果を示す。この系のガラスは B_2O_3 の吸湿性のために、種々の比率の調合試料によるガラス化反応の測定は行ない難いので、一度昇温してガラスとしたものについて測定したものである。

$PbO-SiO_2$ 系については SiO_2 として石英を用い、その示す 573 °C の転移の吸熱ピークによって、 SiO_2 の存在の指標とした。図3にその調合比を変えた場合のガラス化反応の示差熱記録を、また図4にはその成分比の異なるガラス試料についての測定例を示す。この場合のガラスは一旦 900 °C まで昇温し均一な融液とした後放冷したガラス試料の粉末による。

これらのいずれの場合についても、試料セル中で固化したガラスをそのままで昇温測定した場合には、10 °C/min の昇温速度では結晶化の発熱ピークは表われない。

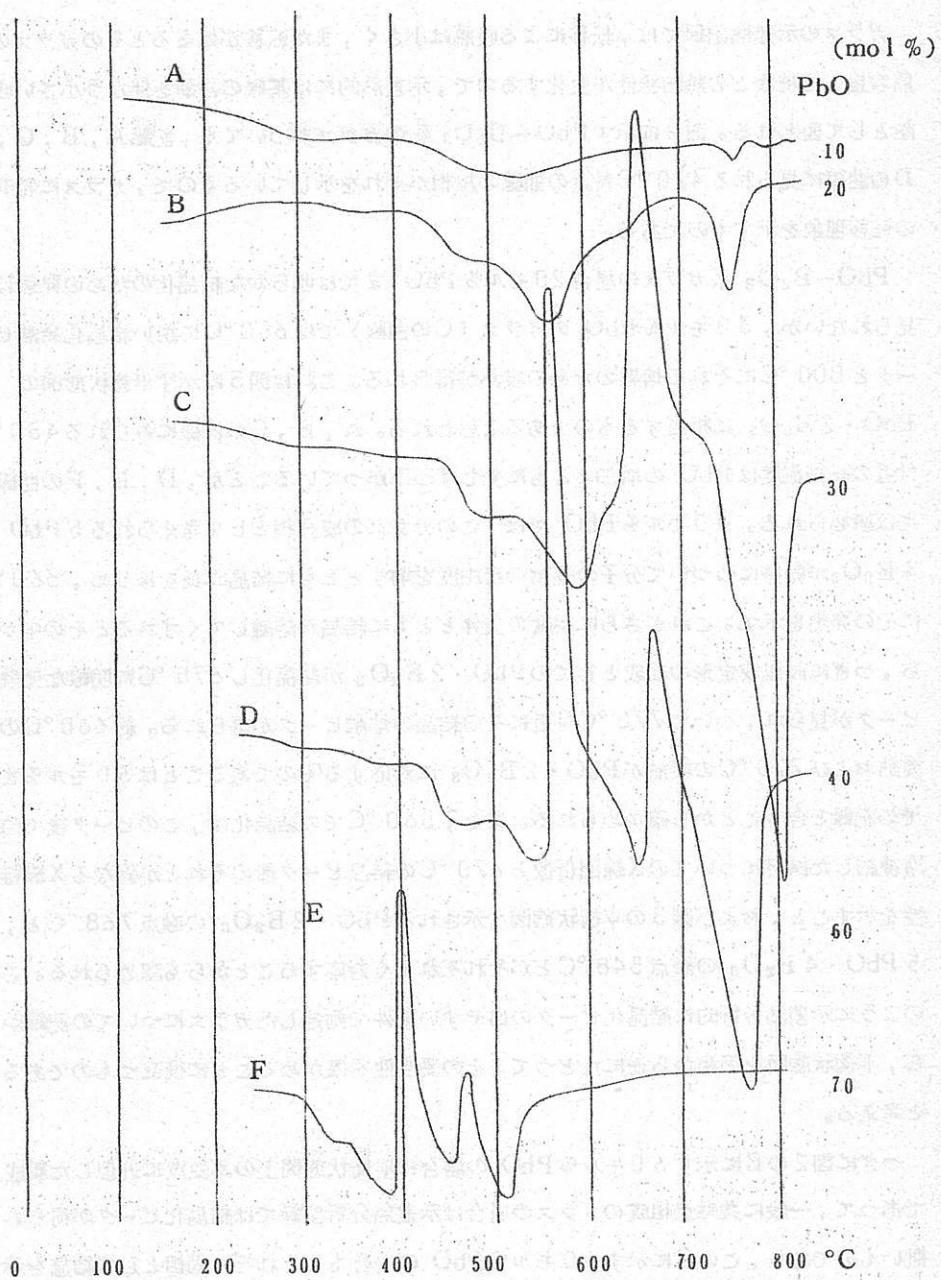


図 2. $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスの D.T.A. 曲線

4. 考 察

ガラスの示差熱記録では、転移による吸熱は小さく、また転移が始まるとそのガラスの熱容量、容積などの熱的特性が変化するので、示差熱的には基線の移動を伴なう小さい吸熱として表われる。図2に示すPbO-B₂O₃系のガラスについても、記録A, B, C, Dの曲線に見られる420°C付近の曲線の様相がそれを示しているもので、ガラスに特有の転移現象を示すものである。

PbO-B₂O₃系ガラスの場合20モル%PbOまでは明らかな結晶化のための発熱は見られないが、30モル%PbOのガラス(Cの曲線)では650°Cに鋭い結晶化発熱ピークと800°Cにそれの熔融のための吸熱が得られる。これは図5に示す平衡状態図のPbO·2B₂O₃に相当するものであると思われる。A, B, Cの曲線にみられる430°C付近の転移温度はPbOの増加とともに少しずつ下がっていることが、D, E, Fの曲線では認められる。40モル%PbOでは、このガラスの成分相として考えられる5PbO·4B₂O₃が転移につづいて分子の運動の自由度を増すとともに結晶成長をはじめ、560°Cにその発熱を示す。これがさらに温度の上昇とともに結晶が熔融していくとその中から、つぎに高温安定形の組成としてのPbO·2B₂O₃が結晶化し670°Cに明瞭な発熱ピークが見られ、ついで770°C付近にその結晶の熔融ピークが得られる。約660°Cの発熱および770°Cの吸熱がPbO·2B₂O₃に対応するものであることは30モル%までの記録と合うことから確かめられる。また、560°Cでの結晶化は、このピーク後で急速冷凍した試料についてのX線回析像と670°Cの結晶ピーク後のそれとが異なるX線特性を示すこと、および図5の平衡状態図で示されるPbO·2B₂O₃の融点768°Cと、5PbO·4B₂O₃の融点548°Cとがそれぞれよく対応することからも認められる。このように示差熱分析的に結晶化ピークの出やすい条件で測定したガラスについての記録から、平衡状態図を固相から逆にたどつて、その妥当性を確かめることに役立つものであると考える。

つぎに図2のEに示す60モル%PbOの場合は平衡状態図上の不变点に近似した組成であつて、一般に共融点組成のガラスの場合は示差熱分析記録では結晶化ピークが得られ難いものであり、このEに示す60モル%PbOの場合も、それぞれ固相として結晶を示す2PbO·B₂O₃および5PbO·4B₂O₃が結晶析出しがたく、したがつて記録は320°Cに始まる転移の吸熱のみである。図2のFに示す70モル%PbO組成では状態図に示される2PbO·B₂O₃と4PbO·B₂O₃とに対応すると考えられる結晶化にも

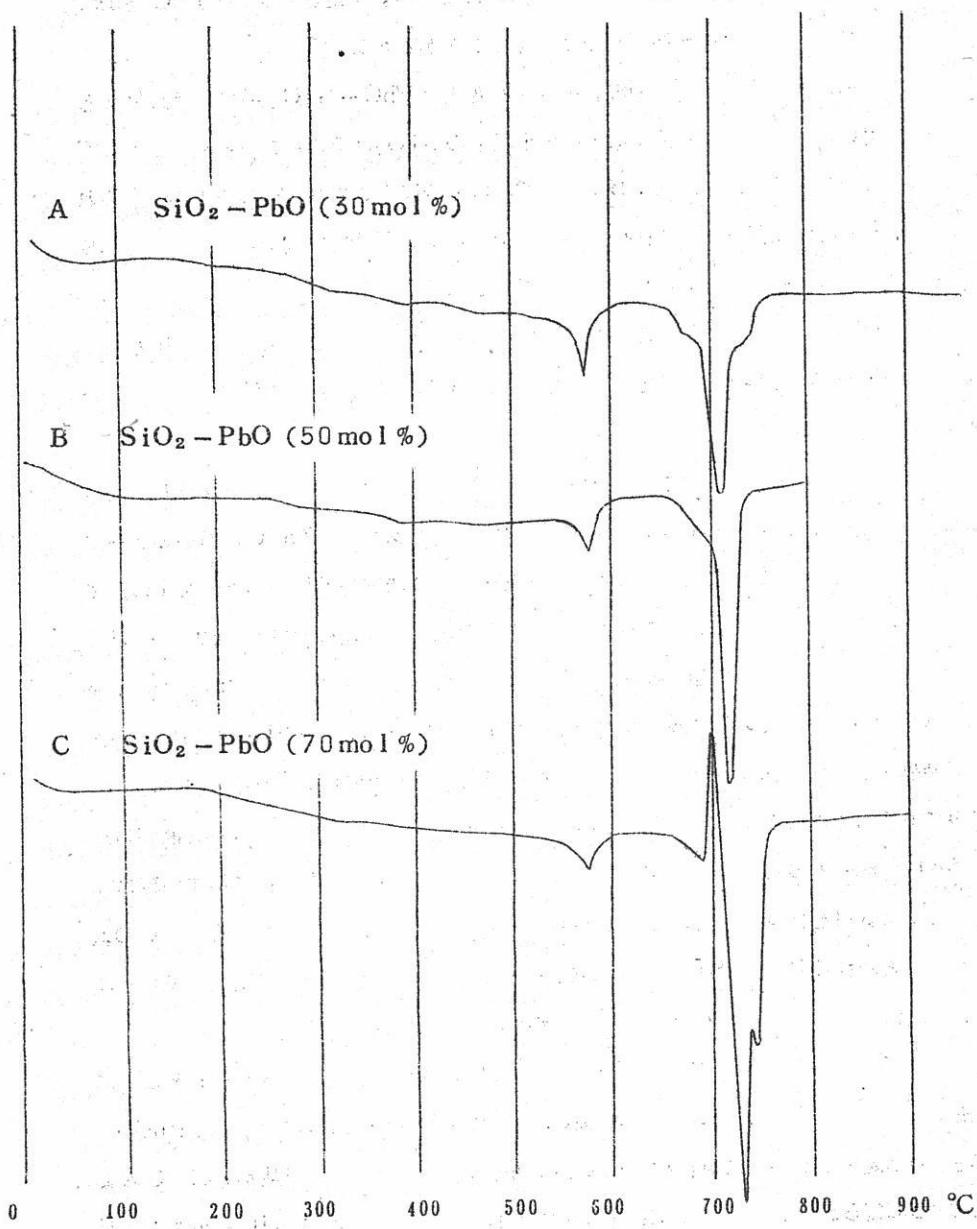


図3. $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ 系のガラスバッチのD.T.A.曲線

となくピークが400°C、および470°Cに得られている。またこの系ではPbOが増えるにしたがつてそのガラスの転移点が下ってくることがわかる。

図3に示す示差熱記録はPbOの混合モル比を変えたPbO-SiO₂系のガラス化反応で、ここで用いたSiO₂は石英であるので未反応のSiO₂はそのα→β転移が573°Cに吸熱として表われる。図3のA、B、Cいずれの場合にもこの573°Cの吸熱がみられることは、未反応の残留SiO₂が存在することを示し、670°C付近から始まる吸熱が反応の開始のためのピークと考えられる。約710°Cに見られる吸熱は反応のためのものであつて、PbOの混合比が増えるほど大きくなること、およびCに示すとくPbOの多い場合には一部反応生成物の結晶化もともないその結晶の熔融が750°Cに表われるものと考えられる。

図4にはPbO-SiO₂系ガラスの調合試料を900°Cまで昇温してガラス化した試料の粉末による記録を示す。Aに示す30モル%PbOガラスでは573°Cの石英のピークがみられ、ガラスとして460°Cに認められる転移の他に過剰のSiO₂がそのままの形で存在していることがわかる。B₁に示す50モル%PbOでは転移のあと、PbO·SiO₂の結晶化の発熱およびその熔融の吸熱が明瞭に得られている。50モル%PbOでは、完全にPbO·SiO₂組成のみで過剰な成分相の存在がないから、もしPbO·SiO₂がきわめて結晶化しやすい傾向のものであれば転移の吸熱もなく単に結晶の熔融点で吸熱を示すのみである筈であるが、このガラスの場合では転移に相当する吸熱もみられ融液が構造上の不規則の配列をのこして凍結されていたことを示している。またB₂に示す曲線はこの同一ガラス試料をブロック状のままで再度測定した記録である。こゝでは400°Cの転移について表われるPbO·SiO₂の結晶化のピークは、試料がブロック状であるためにおくれて表われ、つづいてその熔融を示す吸熱がえられている。

図4のCに示す70モル%PbO-SiO₂の場合はPbO含有量の大きくなるとともに転移温度が下がり約350°Cに吸熱が表われ、ついで4PbO·SiO₂および2PbO·SiO₂の結晶化がつづいて見られ、それぞれの結晶の融解のための吸熱が720°Cおよび750°Cに得られている。これは図6に示す平衡状態図上のPbO:SiO₂が4:1および2:1組成の化合物の融点とよく対応している。

以上の如く、ガラスを融液から凍結してその粉末試料を加熱してゆく過程で、ガラス中に存在する固相の結晶化および熔融が平衡状態図を低い温度からたどる結果によく対応する示差熱記録が得られることがわかつた。このことから逆に平衡状態図上の固相の不明な

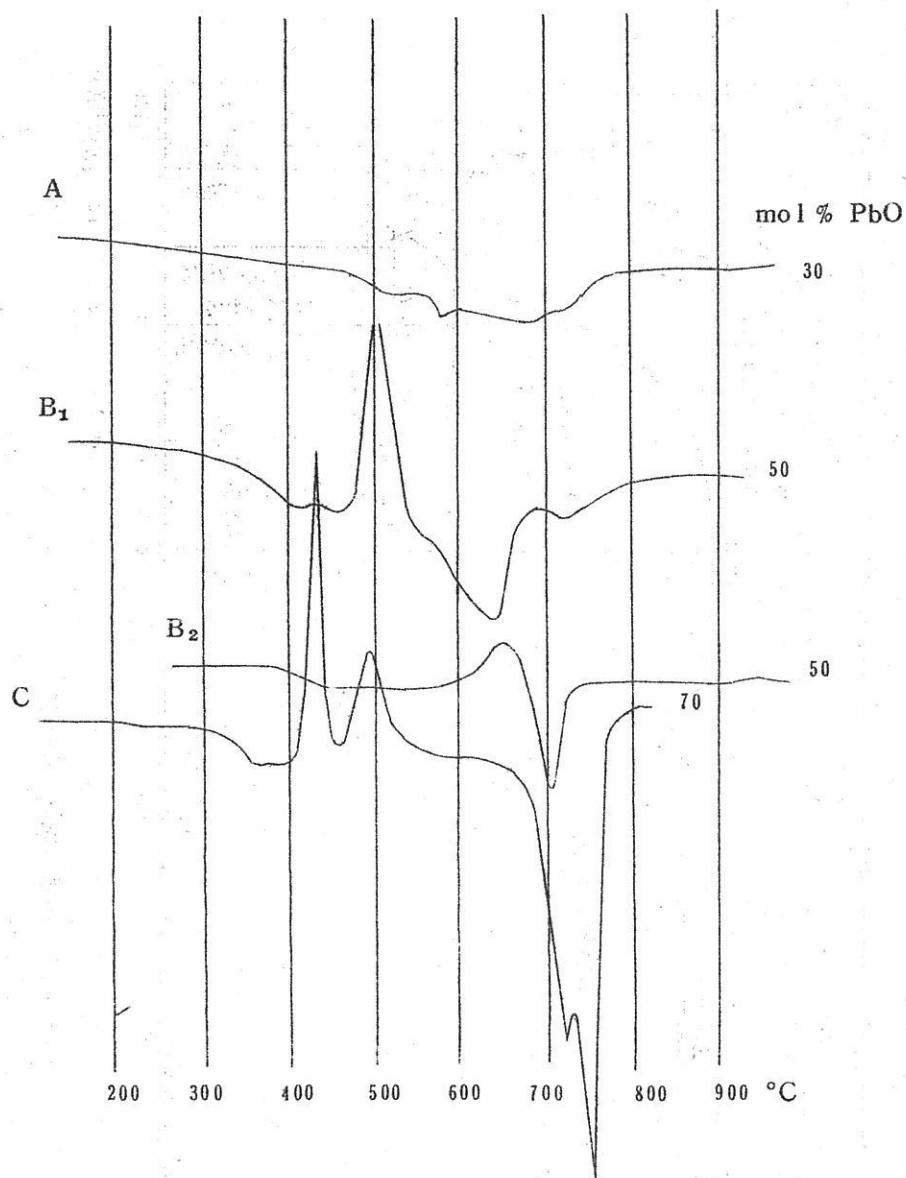


図 4. PbO-SiO₂系ガラスのD.T.A.曲線

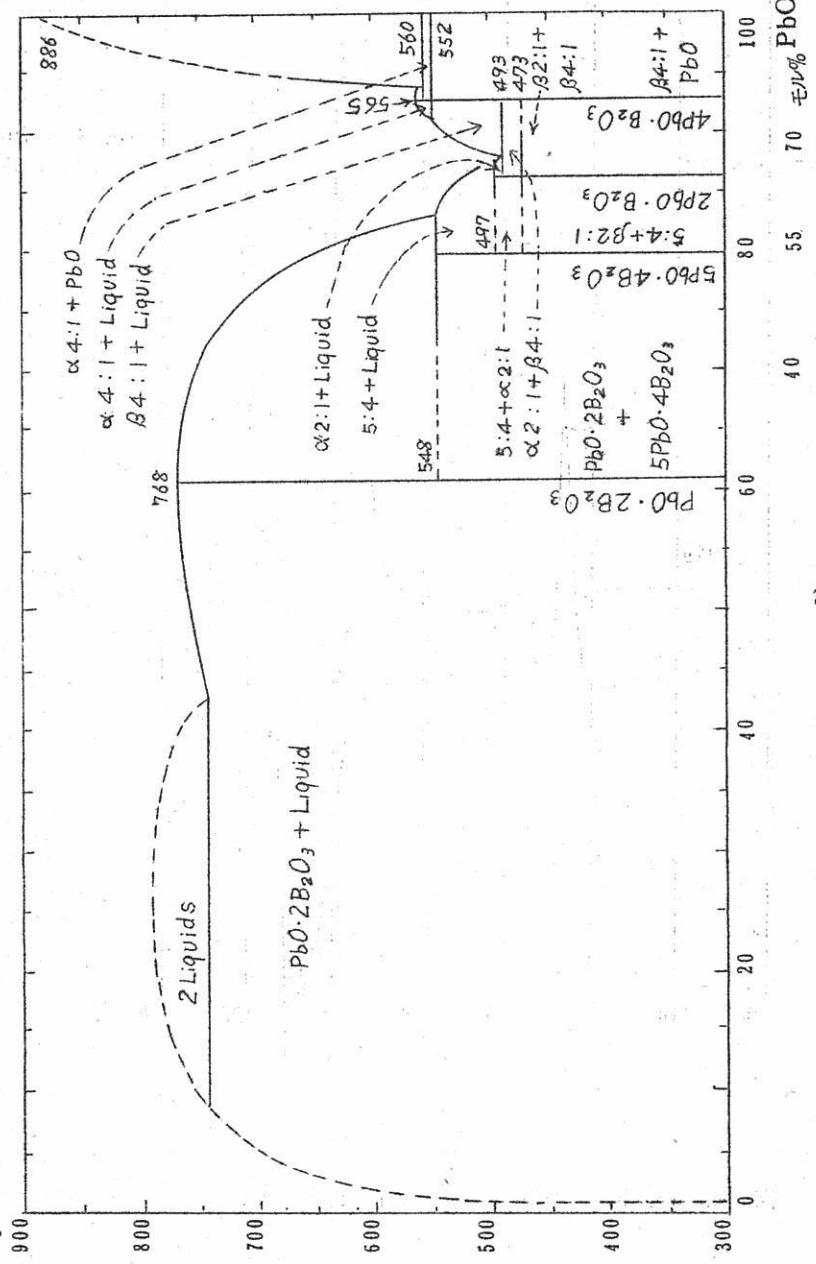


図 5. $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ の状態図⁵⁾

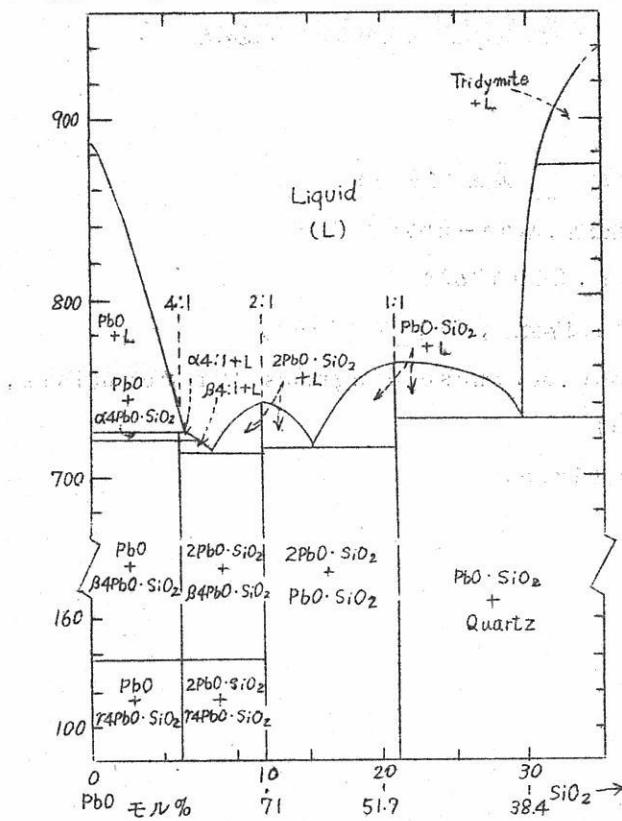


図 6. $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ 状態図

点を、X線回析などと併用して示差熱的に解析し補正することも可能である。 $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ 系については一部この方法が行なわれた報告⁴⁾があり、中間の不安定相の存在が推定されている。

5.まとめ

示差熱分析によりガラス化反応の現象を追跡するために、試料の状態、測定条件などを検討し、 $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ 系ガラスについて示差熱分析の結果をそれらの平衡状態図と対比して解析究明した。またガラスからのその成分相の結晶化は試料の粒度に關係し、粒度が細かいほど結晶化しやすく、その結晶化の発熱がより低い温度で表わされることなどを確かめた。

これらの結果から平衡状態図を固相からたどる場合の現象について種々の知見が得られ、示差熱分析法は状態図解析に比較的簡便な手段であることを確めた。

文 献

- 1) 山本, 丸田; 島津評論, 20, 63 (1963)
- 2) 大坪義雄; 実用新案公告, 昭35-25900
- 3) 山本; 分析化学, 12, 26 (1963)
- 4) 伊藤, 柳ヶ瀬; 九州鉱山学会誌, 29, 29 (1961)
- 5) Am. Ceram. Soc.編; Phase diagrams for ceramists, Fig. 96 (1956)
- 6) 同上, Fig. 99 (1956)

溶融塩電解による UO_2 の製造 (第3報)

三菱金属鉱業研究所 浜辺直彦

1. 緒言

第1報¹⁾、及び第2報²⁾に於て UO_2 電解に関する基礎研究として、電解原料、微量水分と電解条件、アクセプターを使用する電解、電極及び電槽構造材の電解析出物に及ぼす影響及び溶融塩ポーラログラフィに關し主として報告して來たが、本報に於ては溶融塩ポーラログラフィによる電極反応の解析、電解電圧の解析及びこれらの基礎研究を基とした Kg 規模の電解製造等に關し報告する。

2. 溶融塩ポーラログラフィによる電極反応の解析

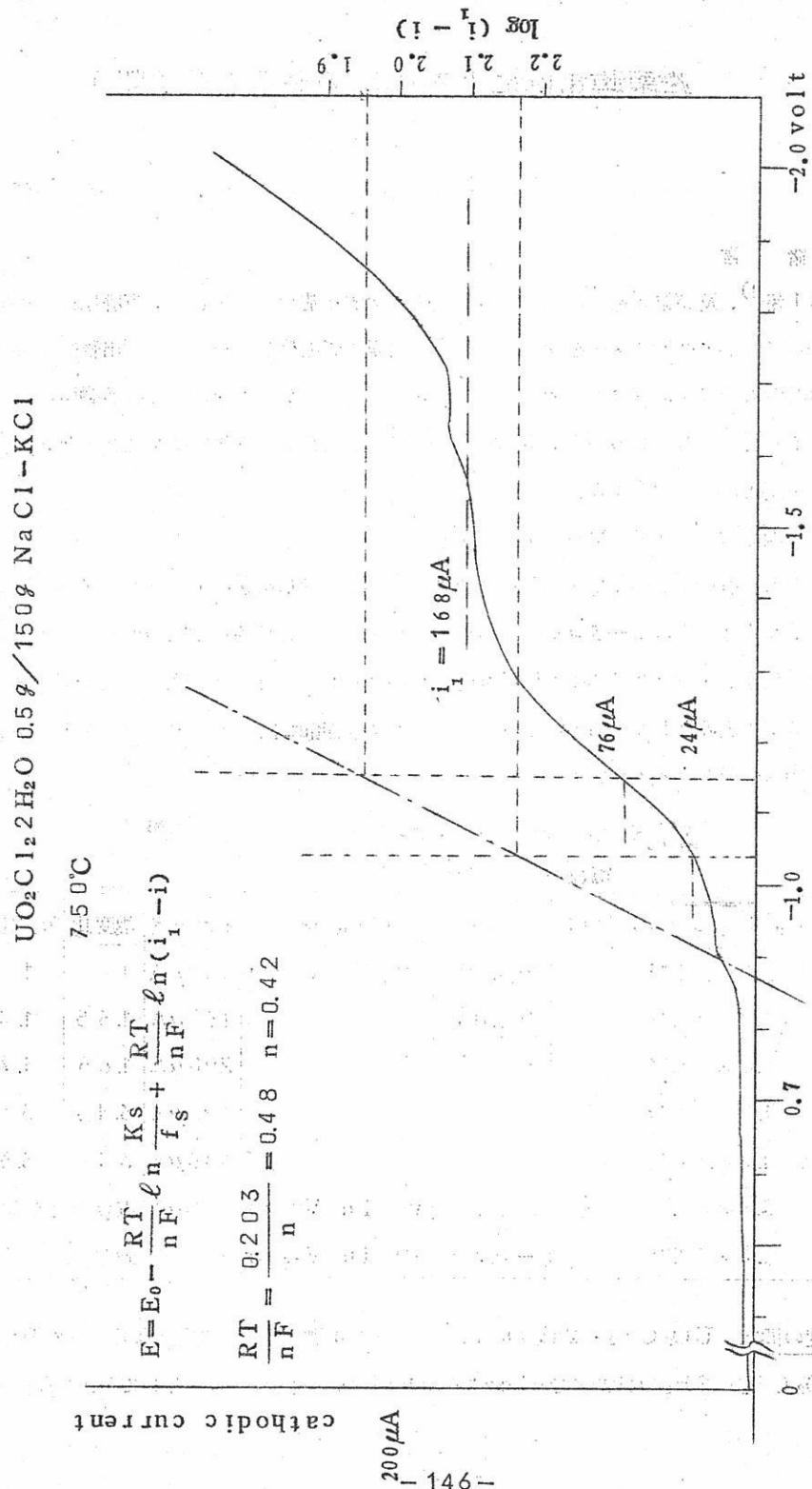
第2報に引続いて $\text{NaCl}-\text{KCl}$ 等モル浴系 750°C に於けるポーラログラフィを行つたが、第1図にそのポーラログラムの代表例を示す。同様の各種濃度のポーラログラムから析出電位 (ポーラログラムの rising portion の立上りの点)、限界電流値を表示すると第1表のとおりである。濃度と限界電流値との間に比例性を見る事が出来るが、誤差の原因は次の如く考えられる。

第1表 溶融塩ポーラログラムに於ける析出電位、限界電流と濃度との関係

UO_2^{++} モルフラクション	析出電位	使用電極	限界電流	濃度比	限界電流比
3.5×10^{-4}	-1.0 V	Pt in Vycor	$114 \mu\text{A}$	1	1
5.8×10^{-4}	-0.8 V		$168 \mu\text{A}$	1.65	1.47
5.8×10^{-4}	-0.8 V		$200 \mu\text{A}$	1.65	1.75
1.2×10^{-3}	-0.5 V		$420 \mu\text{A}$	3.43	3.68
1.2×10^{-3}	不明		$380 \mu\text{A}$	3.43	3.33
3.5×10^{-3}	不明	W in Vycor	$680 \mu\text{A}$	電極が異なるので比較せず。	
1.4×10^{-3}	-0.7	Pt in Vycor	$660 \mu\text{A}$	較せず。	

濃度の問題 $\text{UO}_2 \text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ には吸湿性があり濃度誤差の原因となる。加えられた $\text{UO}_2 \text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ がすべて electroactive species として存在するかは疑問

第1図 Analysis of Polarogram



である。 UO_2Cl_2 がこれら実験の濃度範囲、温度範囲でイオン性が 100% としても、電解槽に黒鉛槽を使用して居るので、黒鉛による UO_2^{++} の UO_2 への還元が起る。この為浴中に於ける electroactive UO_2^{++} は若干減少すると考えられる。

微小極の問題 75.0°C $\text{NaCl}-\text{KCl}$ 溶中で Pt in Vycor を使用したが、この温度でバイコールは若干軟化の傾向をもち、完全に再現性ある微小極とは成り得ないと思われる。

しかしながら第1表の結果からある程度の解析に足るポーラログラムが得られたと考えられたので、この解析により電極反応の n Value を決定した。ポーラログラフィの手法に依る電極反応の n Value の決定について、D. L. Maricle, D. N. Hume³⁾ 等は Ag (I), Fe (II), Cu (I) 等のポーラログラムの波形を解析する事によりこれから n Value の決定が可能な事を報告して居るが、 UO_2 (VI) に関しては D. L. Hill, J. Perano, R. A. Osteryoung の $\text{LiCl}-\text{KCl}$ 溶の報告⁴⁾ があり、これに依ると 55.0°C に於ける還元波の高さは濃度と直線関係を有するようであるが、この還元波は非常に不安定であり、プラトーはスムースな線とならず、これは固体静止微少電極を使用する所以平滑でない粗い生長又は密着性の悪い酸化物が析出する事が原因となるのであろうと述べ、電位対 $\log(i_1 - i)$ の直線が 2 electron process に対し予期される勾配を持つて居ないと報告して居る。又 R. W. Stromatt⁵⁾ はポーラログラフィでこの特殊な電極反応を研究する事が困難な事を次の如く説明して居る。即ち UO_2 は実験の温度範囲では電気伝導性があり、希薄 UO_2 (VI) 溶液からの析出物は branching を持つた樹枝状のものである。このような理由から微少極の表面積は可成変化し well-defined diffusion plateau は一般には従来の polarization rate (0.22 V/min 又はそれ以下) では観察されない。より速い polarization rate (3~6 V/min) で得られるポーラログラムは若干良い結果が得られて居るが、定量的に解析する事は不可能であるとし、クロノポテンシオメトリーに依る解析を行なつて居る。

本報におけるポーラログラムの波形の解析は D. L. Maricle, D. N. Hume の報告³⁾ に従つた。即ちポーラログラフ波の限界電流を i_1 とし、rising portion の電位及び電流値をそれぞれ E, i とすると、次の関係式が与えられて居る。

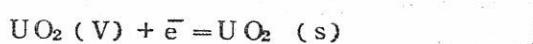
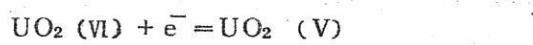
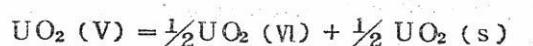
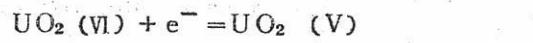
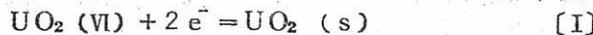
$$E = E_m^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{K_s}{f_s} + \frac{RT}{nF} \ln (i_1 - i)$$

第1図に解析法を示すが、縦軸に $\log(i_1 - i)$ 、横軸に E をとりその結果の勾配から n を算出する。ウラニールに関するポーラログラムの解析に先立ち、 AgCl , PbCl_2 の還元波の n value を決定したが、 Ag (I) の場合 $n = 0.8$, Pb (II) の場合 $n = 1.2$ と測定された。実際の n value より小さく出る事が注目される。ウラニール還元の n value の測定結果は第2表のとおりである。

第2表 ウラニール還元の n value

添 加 種	UO_2^{++} モルフラクション	温度	n value
$\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3.5×10^{-4}	750°C	0.41
$\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5.8×10^{-4}	"	0.42
$\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5.8×10^{-4}	"	0.33
$\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.2×10^{-3}	"	0.78
$\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3.5×10^{-3}	"	1.70
UO_2F_2	1.4×10^{-3}	"	0.68

以上の結果から低濃度に於ては $n = 1$ であり、 $10^{-3} \sim 10^{-2}$ UO_2^{++} モルフラクションあたりから上の濃度に於ては $n = 2$ と推論する事が出来る。即ち UO_2 の電解還元の電極反応として下記が考えられているが、

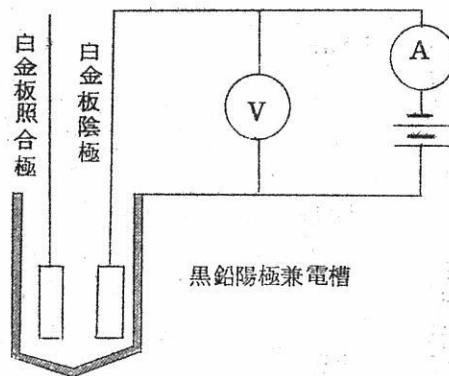


実験の結果から低濃度に於ては還元の中間種として $\text{UO}_2(\text{V})$ が存在するものと考えられる。

3. 槽圧の解析

第1表に示す通り析出電位は塩素電極基準で $-0.5 \sim -1.0$ V である。陽極には黒鉛を使用するのが通例であるから、 $\text{NaCl}-\text{KCl}$ 溶中の UO_2Cl_2 又は UO_2F_2 電解で陽極は分極した塩素電極と先づ考える事が出来る。かように考えると槽圧は $0.5 \sim 1.0$ V 必要となるが、第1報の電解例では、 $0.01 \sim 0.1$ V の槽圧で電解が行なわれている。これは陽極を単なる分極した塩素極と考え得ない事を示している。第2報で報告

したように UO_2 は $\text{NaCl}-\text{KCl}$ 溶中 75°C に於て C により還元され、 CO 及び CO_2 が陽極発生する。この CO 及び CO_2 の陽極電位に及す影響を考えて見ると、 $4 \text{ mA}/\text{cm}^2$ の低電流密度に於て、発生する CO , CO_2 による Cl_2 分圧低下に由来する電位の変化は計算及び既、一瀬の報告⁶⁾によると、 5 mV 程度である。従つて CO , CO_2 の電極電位に及す影響はほとんど無視される。黒鉛陽極電位に影響を与えるものは電解前に黒鉛陽極上に C の還元作用によって析出した UO_2 で、次の実験結果が得られている。

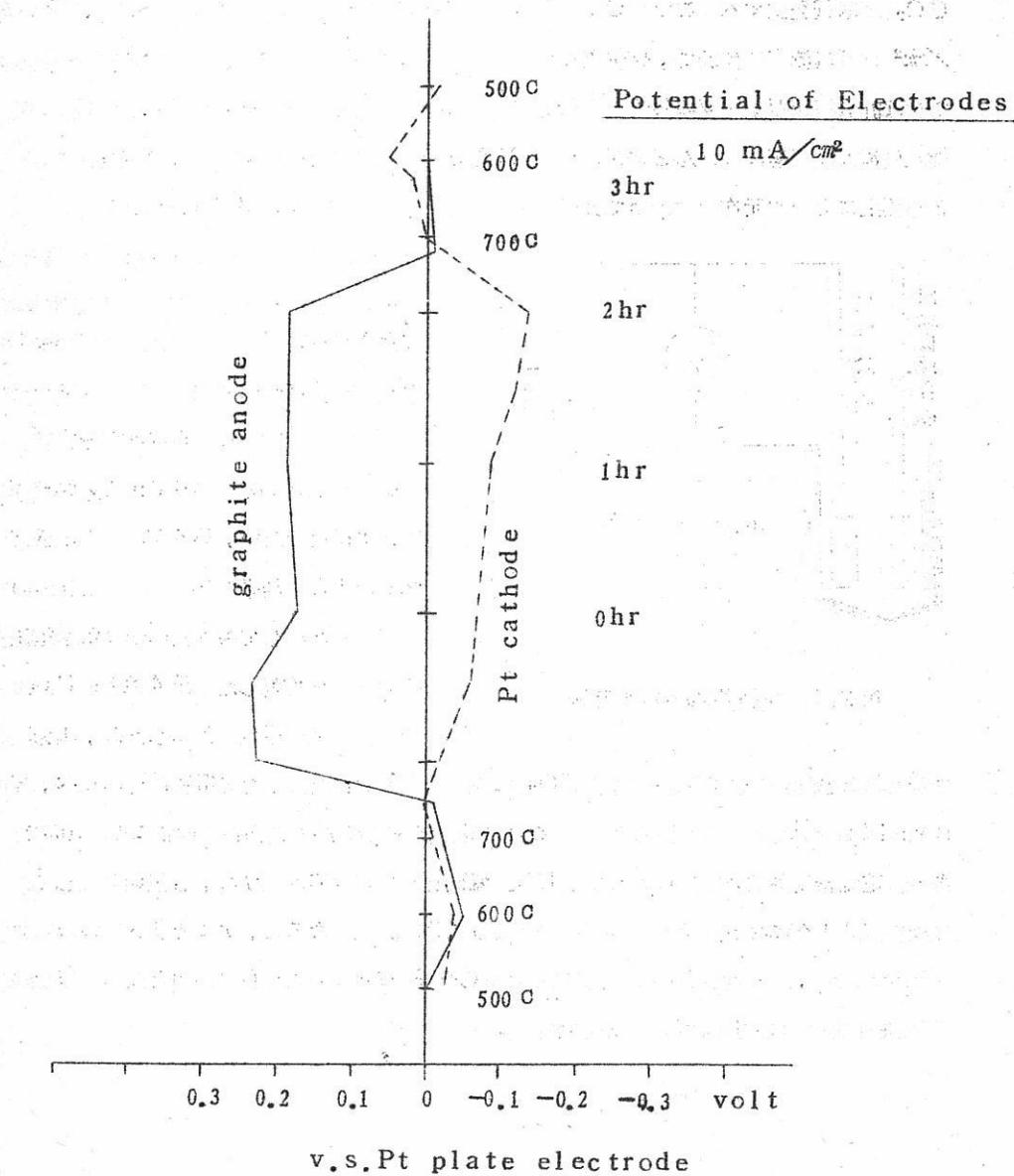


第2図 電極電位の測定図

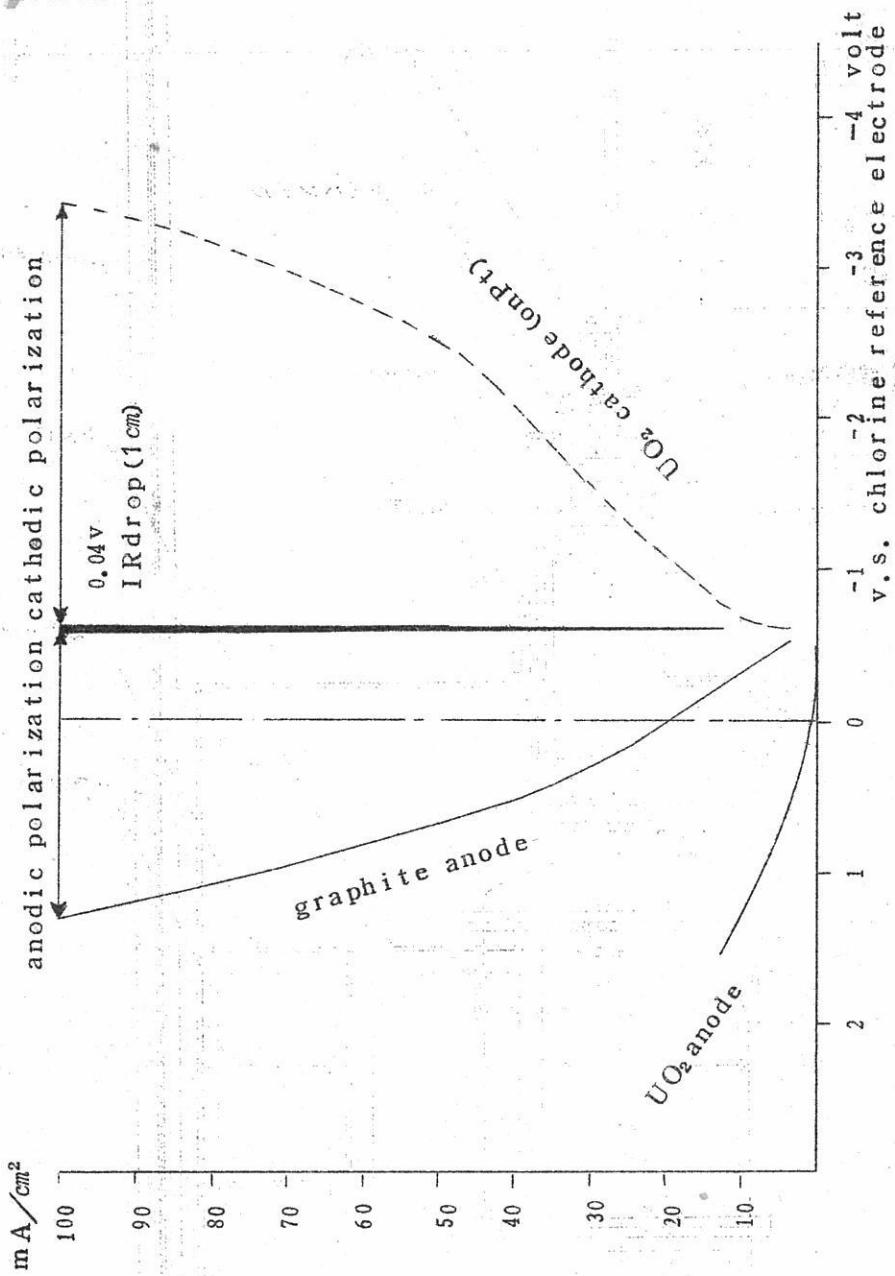
第2図に示すように白金板を照合極とし、

(第2報に報告したように塩素電極に照合される) 電解中、昇温中及び降温中の陽極及び陰極電位をポテンシオメーターによって測定する。測定は電流密度 $3, 10, 50$ 及び $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$ について行なつたが、第3図に $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ の場合の結果を例示する。これらの結果をもとに第4図に示す電解電圧の解析図を作製した。第4図上に UO_2 焼結棒の電極電位を併示したが、黒鉛陽

極が低電流密度に於て C 還元に依る UO_2 に表面をおおわれた為、塩素電極電位に比べ、卑に shift して居る事が注目される。これが低電流密度に於ける槽圧の非常に低い原因である。電流密度が増加するにつれて、 UO_2 電極としての性格はうすれ、且黒鉛極として分極を示すようになる。第4図から明かなる如く槽圧が高くなると、アルカリメタル等の共析が起るから、この点から電流密度は $60 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 程度におさえられる事となる。以上の研究結果を基として Kg 規模の電解製造試験を行なつた。

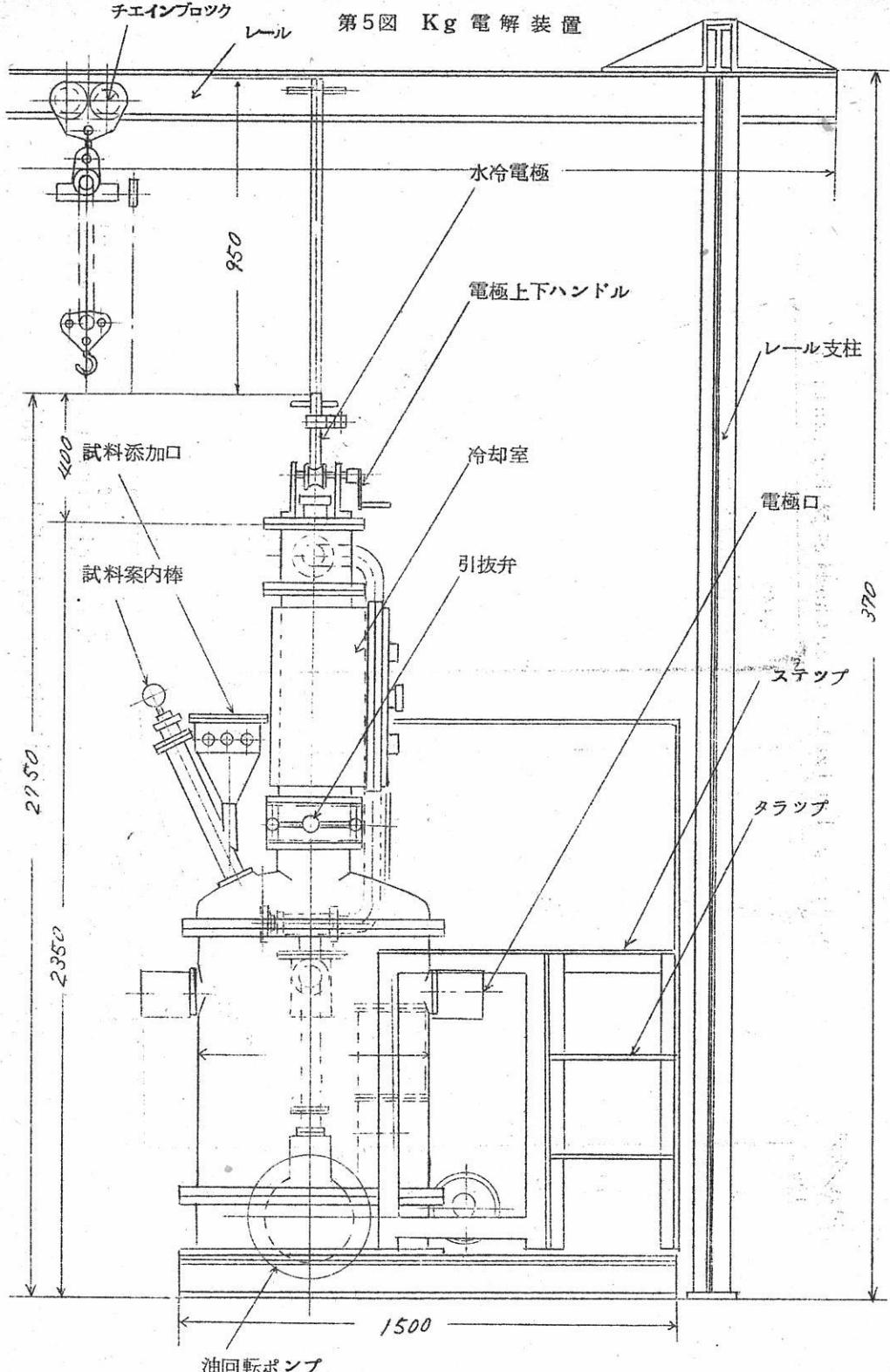


第3図 10 mA/cm^2 の場合の電極電位



第4図 Analysis of Cell Potential

第5図 Kg 電解装置



4. Kg 規模の電解試験

装置の概要を第5図に示す。

電解槽 気密容器の中心部耐火物上に黒鉛ルツボ (250φ上部, 200φ下部, 高さ300%, 約10ℓ) が置かれこの内にグラスカーボン又はNi槽が入れられ, 電解槽となる。

中心電極 50%φ×400%ℓ 黒鉛電極でこれが水冷式銅管と接続する。

加熱炉 最高温度 1,000°C 側面カーボン発熱体, 下部カンタル発熱体, 25 KVA
(運転中 1.5 KVA)

電解電源 セレン整流器 (D.C. 0~50 V, 200 A) の昇降ハンドルに減速モーターを運動し, 定電流リレー (設定電流 25, 50, 75, 100, 125及び 150 A) のあらかじめ設定された電流値になるよう減速モーターで電流調整する。槽圧変動は自動的に記録される。

第3表にKg電解実験の電解条件を示す。K-1~K-12ではNi電槽を使用し, K-6~K-10ではグラスカーボン電槽を使用した。直接実収は90%前後のものであるので, 浴中に残存する UO_2^{2+} , U^{4+} , 又は U^{3+} の回収が問題となる。支持塩の繰返し使用がこの為必要であり, 第2報に報告した溶融塩炉過装置を使用した。

アルカリ金属の塩化物は両極間の広いポテンシャルレンジを持つてゐる所以, アルカリ金属の析出する可能性は少いが分光分析の結果では, 100 ppm前後含有されており, 結晶格子中に浸入して居るものと思はれる。このアルカリ含有量は UO_2 の酸素含有量と共に非常に変化する。

K-1: Na, Kが非常に多量 U_4O_9 に近かつた。

電解4-7: Naが非常に多量 格子常数測定不能

電解4-8: Naが非常に多量 格子常数 5.467 \AA ($\text{UO}_{2.5}$ 近辺)

上記実験例の如くアルカリ多量で, 分光分析の不可能な場合には酸素量が高い。cubic UO_2 の範囲であつても, 高酸素のものには0.2%近くアルカリメタルが含有される事もある。⁷⁾ U^{4+} と Na^+ のイオン半径は類似して居り, (0.89及び0.95 Å) で cubic structure中の酸素の供給が増加すると, 格子中に入り込むNa原子の数が増加すると考えられている。かように格子間に浸入したアルカリメタルは浸出洗浄によつて容易に減少せしめる事が出来ない。第4表に析出物の5%HCl浸出及び水洗浄による不純物の除去効果を示す。第4表で()は処理前の値であるが()を併記したものは洗浄により

第3表 Electrolysis of

run No.	feed	% of UO ₂ ⁺ in KCl-NaCl	temp.
K-1	UO ₂ Cl ₂ 0.5 Kg	7 %	780°C
K-2	" 1 Kg	10 %	750°C
K-4	" 1 Kg	8 %	750°C
K-5-1	" 1 Kg	8 %	750°C
K-5-2	" 1 Kg	6 %	750°C
K-5-3	" 1 Kg	5 %	750°C
K-11	" 1 Kg	24 %	850°C
K-12	" 1 Kg	24 %	850°C
K-6	UO ₂ F ₂ 0.2 Kg	9 %	750°C
K-7	UO ₂ Cl ₂ 0.5 Kg	25 %	850°C
K-8	" 0.6 Kg	30 %	850°C
K-9	" 1.2 Kg	28 %	850°C
K-10	" 1 Kg	24 %	850°C

第4表 Analysis

run No.	Na	K	Cd	Si	B	P	Fe	Mn	Ni	Cr	Ag
16	50	50	0.3	125	0.3	20	10	0.5	6	8	0.5
41	200	125	0.3	12	0.3	15	520	13	110	95	0.2
43	300	300	0.6	150	0.2	15	520	54	110	95	0.2
44	200	110	0.3	150	0.2	15	130	12	12	80	0.2
46	320	310	0.3	96	0.2	15	520	54	110	95	1
51	170	160	0.3	200	0.3	15	520	22	110	95	0.2
52	150	120	0.3	180	0.3	15	280	12	24	95	0.2
55	110	250	0.3	34	0.2	55	520	12	6	3	2
57	45	125	0.3	260	0.3	15	66	4	2	14	0.2
58	100	63	0.3	260	0.3	15	520	2	110	3	0.2
K-6	125	250	0.1	34	1	15	36	4	44	5	1
K-7	50	60	0.3	60	0.2	15	14	1	110		0.5
K-10	160	60	0.6	110	2.	15	14	1	24	3	1
67	80	60	0.3	260	0.2	15	14	2	110	3	0.2
P-33	80		0.3	260	0.3	15	260	2	12	8	0.2

Kg Scale Pilot Plant

cathodic cur. den.	UO ₂ recovered at cathode	hr of elec.
13 mA/cm ²	93.5 %	4 hr
5.6 mA/cm ²	86.3 %	13 hr
2.3 mA/cm ²	93.3 %	20 hr
2.3 mA/cm ²		24 hr
2 mA/cm ²		25 hr
1.5 mA/cm ²		20 hr
20 mA/cm ²		13 hr
20 mA/cm ²		9 hr
3 mA/cm ²	65.8 %	8 hr
30 mA/cm ²		3 hr
60 mA/cm ²	55.7 %	3 hr
29 mA/cm ²	88.5 %	11 hr
28 mA/cm ²	90.0 %	12 hr

of Crystalline UO₂ (ppm)

Cu	V	Mo	Al	Bi	Pb	Sn	Mg	C	Cl	F	cathode
3	10	4	54	1	55	1	22	70			P.t
51	20	51	4	1	1	10	2	120			s.s
51	25	3	14		13	5	6	9400			C.C
1	5	2	4		1	1	2	50	50		G.C
51	5	6	14		10	5	2	50	(280)	1100	G.C
51	25	3	1.4		10	5	2		35	360	G.C
1	5	3	4		2	5	2		40	(1100)	G.C
51	5	3	14	1	50		2				G.C
21	5	2	14	1	1	1	2				G.C
51	5	3	14	1	1	2	2				G.C
1	5	3	4				2				G.C
11	5	3	4		1	1	2	350	142	950	G.C
1	5	3	4		10	1	2	910			G.C
5	5	51	14	1	5	1	2	830	40	5	G.C
5	5	11	14	1	22	1	2	(815)	40		C red.
								(3520)			

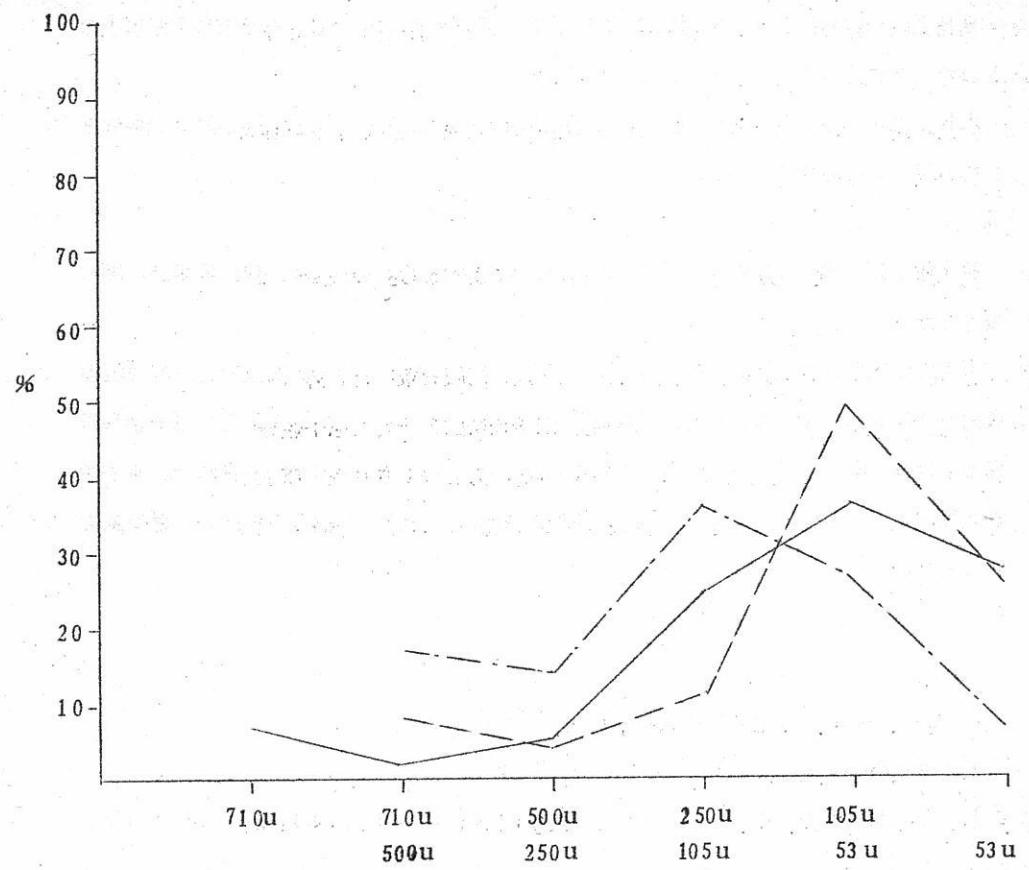
特に減少の認められたものである。

C, Cl, Fについては効果が認められるが、アルカリメタルについては効果が認められず、アルカリメタル汚染除去は電解条件に求めるべきである。第5表にアルカリメタル析出の少い電解例を示すが化学量論的 UO_2 に於てアルカリメタル含有量が少い事が示されている。

第5表 アルカリメタル析出の少い電解例

電解番号	N a	K	槽圧	格子常数	o/u比
16	5.0 ppm	ppm	0.2 V	5.4705 Å	2.002
41	2.00	125	2.5		2.02
43	3.00	300			2.008
44	2.00	110		5.4708	2.003
46	3.20	310	2.2	5.4706	
51	1.70	160	4.1		
52	1.50	120	1.8		
55	1.10	250	2.5		
57	4.5	125	2.3		
58	1.00	63			
K-6	1.25	250	2.0	5.4715	
K-7	4.0	60	2.5	5.4705	
K-10-2	1.60	60	9.0		

化学量論的 UO_2 の電解析出の為には第1報で報告したように電位- $p\text{O}_2$ -図上の UO_2 の析出域に正確に保持する事が必要であり、高温浴の場合、熱分解に依る $\text{U}_3\text{O}_8^{++}$ の形成が問題となる場合には浴中における C の還元作用が必要となる。この点はこれ迄の研究結果から製造化学の立場上ガラスカーボンが電槽又は電極材質として適当である故、C による熱分解防止は常に行なわれる事となるから心配はないが、材質として黒鉛を使用しないか、又は少量のみしか使用しない電解では $\text{U}_3\text{O}_8^{++}$ イオンの析出による高酸素析出物、これに由来する高アルカリ析出物につき留意する必要がある。第6図に Kg 電解析出物の粒度分布の数例を示すが、本 Kg 規模電解に於ては $100\sim200 \mu$ 大の結晶粒製造が容易である。物性上の研究等で特別に大きな単結晶粒を必要とする場合には、2.5 KCl - PbCl₂ 浴 550°C で特殊な白金電極を使用して電解する事により 6% 大の結晶粒を



第6図 Crystaline UO_2 particle Distribution

得る事が出来た。第6表に Beckman Pycnometer (Air Comparison Pycnometer Model 930) による析出物の真比重測定結果を示す。

第6表 UO_2 析出物の比重測定結果

電解番号	真比重	対理論値%	タップ比重	対理論値%
K- 2	10.66 g/cm ³	97.17	5.91 g/cm ³	53.9
K- 7	10.75	97.99	8.27	75.4
K- 9	10.66	97.17	8.01	73.0
K- 10	10.65	97.17	8.44	76.9
K- 11	10.05	91.70	7.50	68.4

真比重の測定結果とタップ比重の測定結果は一致した傾向を示し、真比重9.7%以上のものでタップ比重7.5%以上を得る事が出来た。

本Kg電解で製造された UO_2 単結晶粉末については現在加工試験が為され、燃料体としての適性が検討されている。

5. 結 言

第1報、第2報、及び第3報（本報）と引続いて溶融塩電解による UO_2 の製造に関し報告した。

東京大学工学部久松敬弘教授には本研究に関し多大の助言及び討議を戴いた。溶融塩委員会の各位からは発表に際し有意義な討議をいたしました。三菱金属鉱業研究所原子燃料研究室、伊藤忠孝室長は本研究の機会を与えられ、本研究の推進に力をつくされた。原子燃料研究室・田中達美、柿沼常雄の両氏は本研究実験を分担された。ここに深い感謝の意を表します。

- 1) 浜辺直彦、溶融塩、Vol. 6, No. 1, 1963, 155
- 2) 浜辺直彦、溶融塩、Vol. 6, No. 3, 1963, 545
- 3) D. L. Maricle, D. N. Hume, Analytical Chemistry, Vol. 1.
- 4) D. L. Hill, J. Perano, R. A. Oster young, J. of Electro-chem. Soc., Aug. 1960, 698
- 5) R. W. Stromatt, HW-SA-2697
- 6) 西朋太、一瀬光之尉、溶融塩 Vol. 5, No. 2, 1962, 472
- 7) J. R. Chalkley, J. of Less-Common Metals, 3, 98, 1961

高温型水素・塩素燃料電池に関する研究

京都大学工学部 吉沢四郎・竹原善一郎・勝矢寛雄

1. 緒 言

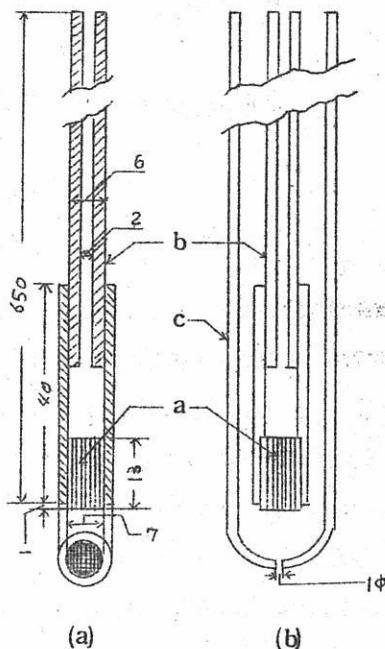
塩酸合成の際に発生するエネルギーを回収する目的で水素・塩素燃料電池について研究を行なつた。塩酸を電解液として使用する低温型電池では、両極での放電時における分極が大きく、しかも、電極の寿命が短かいという欠点を示す^{1) 2)}。そこで、本研究では、これら欠点をなくす目的で、電池を高温型にもつていくことを考えた。すなわち、溶融塩を使用した高温型水素・塩素燃料電池をとりあげた。電池を高温で作動させることにより、両極での放電時のイオン化過電圧は減少し、また水分を含まない溶融塩を使用することにより、水素極に使用する触媒の寿命は著しく向上することが予想できる。本研究では、その基礎研究として、水素極および塩素極の放電時の分極特性をそれぞれ別個に測定し、水素・塩素燃料電池を高温型にもつていつた場合のエネルギー効率、とりだしうる電流、電圧の範囲などについて検討を加えた。

2. 実験方法

水素極には、種々の方法で白金あるいはパラジウムを触媒として添加した沪過板用多孔質炭素（電極面積 0.68 cm^2 ，電極の厚さ 13 mm ，気孔率 50% ，孔の平均径 60μ ）を、塩素極には水素極に使用したものと同一の沪過板用多孔質炭素に何ら触媒を添加しない状態のものを使用した。これら電極は、図 1(a)のように炭素質導管の尖端にとりつけて使用した。また、照合電極には、西ら³⁾の示した方法により作製したショ糖処理炭素極（沪過板用多孔質炭素にショ糖を蒸溜水 15 ml 中に溶解させた溶液を 5 min 真空含浸後、 500°C で 3.5 hr 真空中で熱分解し、その後、 500°C で 30 min 間隔にて塩素処理、真空処理を交互に3回くり返し、塩素極とする。）を図 1(b)のように炭素質導管の尖端にとりつけ、これに塩素を通じ、塩素極としたものを使用した。電解質には、塩化カリウム（42モル%）・塩化リチウム（58モル%）共融混合物を使用した。

水素極、塩素極および照合電極は、電極が電解質によって濡れるのを防ぐ目的で、それぞれ、水素あるいは塩素を炭素質導管に導入し、水素あるいは塩素は多孔質極中を拡散して、電解質の方へ吹き出させる方式を採用した。水素あるいは塩素の電極への供給速度は

100~200 ml/min/cm² (実際には、これら気体は一部炭素質導管側面より外部へ逃げるため、電極より電解質中へ吹きだしていく水素および塩素の量は 100~200 ml/min/cm² より小さい) に保つた。この場合の水素および塩素の圧力は 770~790 mmHg であつた。照合電極は、図 1(b)に示したように石英管中に挿入し、水素と塩素の混合を防いだ。図 2 のような電解槽を組み、電解質の温度が所定の温度に上昇後、外部電源より電流を強制的に流すことにより、定電流放電時の分極値の測定を行なつた。相手極には、炭素極を使用した。照合電極は数個電解質中に挿入し、それぞれの照合電極に対する電位を求ることにより、電解質中の放電時の電位勾配を求め、



(a) (b)

a : 多孔質炭素極 b : 炭素質導管
c : 石英管 (単位 mm)

図 1 (a) 水素極 (b) 照合電極

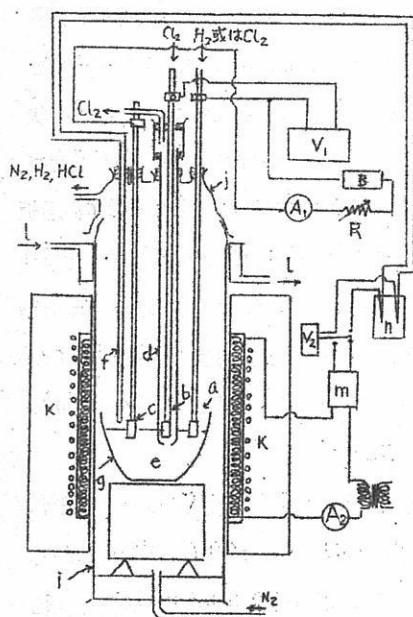


図 2 実験用電解槽の模型図

a : 水素極あるいは塩素極 b : 照合電極
c : 相手極 (炭素棒) d : 石英管
e : 電解浴 [KC1 (4.2 mol%) · LiCl (5.8 mol%)] f : 熱電対 g : アルミニナ製るつば h : 耐熱れんが i : 耐熱性アルミニナ管 j : パイレックス・ガラス製キヤップ k : 電気炉 l : 冷却水 m : 自動温度調節器 n : 熱電対冷接点 A₁ : 直流電流計 A₂ : 交流電流計 V₁ : 真空管電圧計または自記電位差計 V₂ : 直流電圧計 R : 抵抗 B : 鉛蓄電池

この結果をもとにして、電極と照合電極との間の放電時の IR 一降下の補正を行なつた。また、炭素質導管を電解槽と同一の温度分布をした炉中に挿入し、その両端の抵抗を測定し、これをもとにして、導管中での放電時の IR 一降下の補正を行なつた。

電解質中に含まれる水分は、電解槽を組み立て、電解質温度が約 50.0°C になつた後、約 1 hr 塩素を通氣することにより除去した。電解槽中では常に均一な温度分布が得られるよう注意を払つた。電極に通じる水素および塩素は十分に精製した後、200°C 程度に予熱したものを使用した。水素および塩素精製のフローシートを図 3 および図 4 に示す。

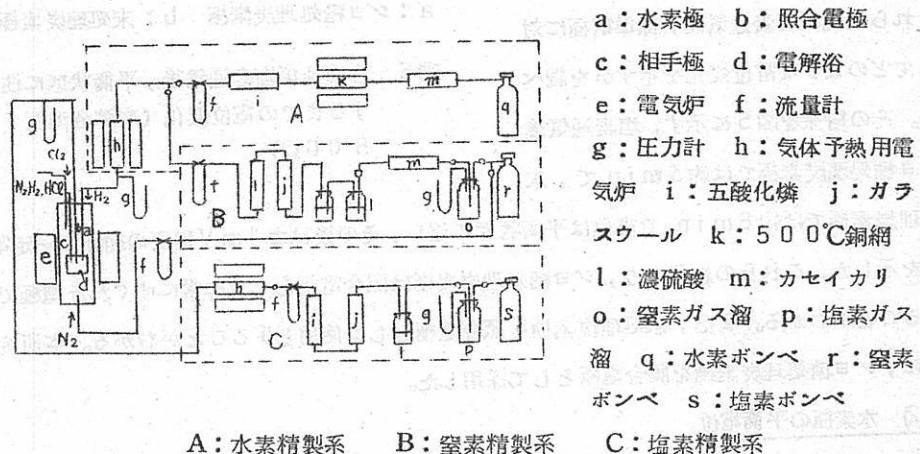


図3 水素精製のフローシート

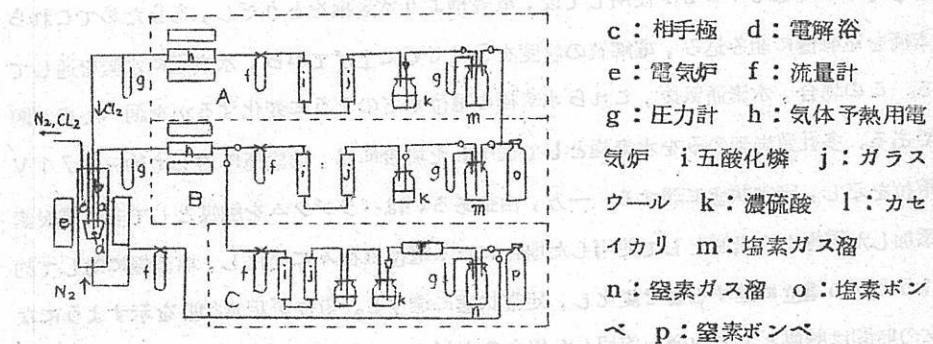


図4 塩素精製のフローシート

3. 結果および考察

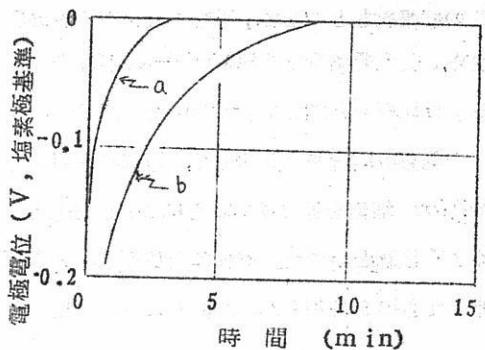
(1) 照合電極

照合電極の再現性および応答速度について調べた。電解質中に2本の照合電極を挿入し、1本はショ糖処理炭素極を用い、標準電極とした。標準電極は、1hr以上塩素を通気し、定常状態に達した状態にある。もう1本の電極にはショ糖処理炭素極あるいは未処理炭素極を用い、これら電極が塩素通気後、標準電極に対してどのような電位変化を示すかを調べた。その結果を図5に示す。塩素通気後、ショ糖処理炭素極では約3minで、未

処理炭素極では約8minで電位は平衡状態に達し、その後は±1mV程度の範囲で一定電位を示した。これらの結果より、ショ糖処理炭素極は照合電極として非常にすぐれた電極であることがわかる。また、未処理炭素極も照合電極として使用しうることがわかる。本研究では、ショ糖処理炭素極を照合電極として採用した。

(2) 水素極の平衡電位

各種水素極の平衡時の電位を塩素極に対して求めた。水素極には、多孔質炭素極、白金添加多孔質炭素極およびパラジウム添加多孔質炭素極を使用した。いずれの電極も水素極として、15hr程度使用して後、はじめて安定な電位を示すようになる。種々の水素極を水素極として50.0°Cで16hr使用して後、電解槽より水素極を取りだし、あらためてこれら水素極を電解槽に組み込み、電解質の温度を50.0°Cに上げてから、水素極に水素を通じてやる。この場合、水素通気後、これら水素極の電位がどのように変化するかを調べたのが図6である。多孔質炭素のみを水素極として使用した場合には、塩素極に対して約-0.71Vの電位を示し、定常状態に達する。一方、白金あるいはパラジウムを触媒として多孔質炭素に添加した電極を水素極として使用した場合には、電位は徐々に変化し、塩素極に対して約-1.55Vの電位に達するまで変化し、定常状態に達する。電位が定常状態を示すようになる迄の時間は触媒として白金を使用した場合の方が、パラジウムを使用した場合よりも短かい。とくに熱分解法により白金を添加した多孔質炭素極 (塩化白金酸溶液 (H_2PtCl_6)

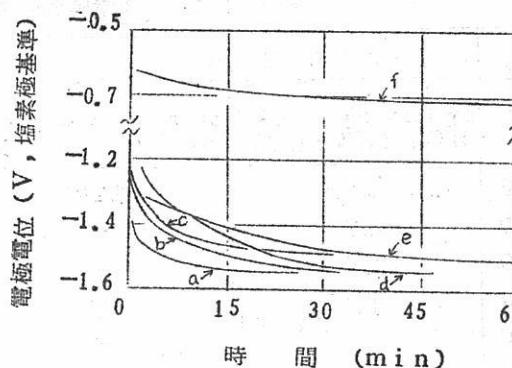


a : ショ糖処理炭素極 b : 未処理炭素極

図5 塩素極が塩素通気後、平衡状態に達するまでの電位変化(電解浴温度: 50.0°C)

$6 \text{ H}_2\text{O}$ 0.1 g を 1 ml の蒸溜水に溶解) を 10 min 真空含浸後, 600°C で 2 hr 空素気流中で熱分解し, 急冷することにより, 電極中に白金を添加³⁾ を使用した場合には, 電位は僅か 15 min 程度で定常状態を示すようになることがわかる。これらの結果より, 水素のイオン化反応に対する触媒能はパラジウムよりも白金の方がすぐれていることがわかる。また, 多孔質炭素のみの電極では, 水素のイオン化反応に対して十分な触媒能を示さないこともわかる。

塩化カリウム・塩化リチウム混合浴を電解質に使用した, 高温型水素・塩素燃料電池の起電力は塩化カリウム・塩化リチウム混合浴中の塩素極基準で求めた水素極の平衡電位の絶対値として求められる。また, 水素イオン化反応の触媒能の大きい水素極では, 電極に水素を通氣することにより, 容易に平衡電位を示す状態に達すると考えられるから, 高温型水素・塩素燃料電池の起電力は熱分解法により白金を添加した多孔質炭素極を水素極に使用し, 水素を通氣して後, 電位が定常状態を示すようになつたときの塩素極基準で測

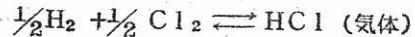


- a : 热分解法により白金を添加した多孔質炭素極 使用
- b : 白金黒をメツキした多孔質炭素極 使用 (条件: $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O} 0.1 \text{ g}$ を蒸溜水 1 ml に溶解して作製した 15°C の溶液中で $1 \text{ A}/\text{dm}^2$ の電流密度で 15 min 白金属メツキを施す)以下, 白金黒をメツキした多孔質炭素極(a)とよぶ。
- c : 白金黒をメツキした多孔質炭素極 使用 (条件: $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O} 0.1 \text{ g}$ を蒸溜水 1 ml に溶解して作製した 15°C の溶液中で $5 \text{ A}/\text{dm}^2$ の電流密度で 10 min 白金黒メツキを施す)以下, 白金黒をメツキした多孔質炭素極(b)とよぶ。
- d : 热分解法によりパラジウムを添加した多孔質炭素極 使用 (条件: $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 0.05 \text{ g}$ を蒸溜水 1 ml に溶解して作製した溶液を a 電極作製の場合と同一の方法により真空含浸後熱分解することによりパラジウムを添加する)以下, 热分解法によりパラジウムを添加した多孔質炭素極(a)とよぶ。
- e : 热分解法によりパラジウムを添加した多孔質炭素極 使用 (条件: $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 0.015 \text{ g}$ を蒸溜水 1 ml に溶解して作製した溶液を a 電極作製の場合と同一の方法により真空含浸後熱分解することによりパラジウムを添加する)以下, 热分解法によりパラジウムを添加した多孔質炭素極(b)とよぶ。
- f : 未処理多孔質炭素極 使用(触媒を添加しない電極使用)

図6 種々の水素極に水素を通じて後の電位変化
(電解浴温度: 500°C)

表1 水素・塩素燃料電池の起電力 (V)

温度 (°C)	理 論 起 電 力		測 定 起 電 力	
	$\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}Cl_2 \rightleftharpoons HCl$ (気体として)	$\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}Cl_2 \rightleftharpoons HCl$ (5 N 塩酸として)	5 N 塩酸 中にて	$LiCl$ (58 mol %) KCl (42 mol %) 混合浴中にて
25	0.98	1.29	1.29	-
100	0.99	-	-	-
250	1.00	-	-	-
450	1.02	-	-	1.54
500	1.03	-	-	1.55
600	1.04	-	-	1.56
800	1.06	-	-	-
1000	1.08	-	-	-



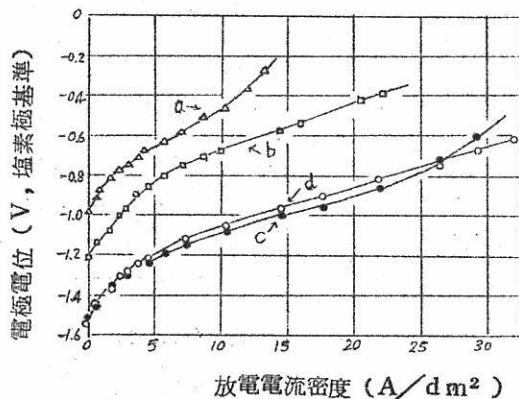
$$\Delta F = -21,870 + 0.45 T \ln T - 0.000025 T^2 - 5.31 T \text{ (cal)}$$

定した電位の絶対値で示される。このようにして求めた種々の温度に対する高温型水素・塩素燃料電池の起電力を表1に示す。表1には5規定塩酸を電解液として使用した低温型水素・塩素燃料電池の起電力の実測値および、熱力学的数値^{4,9}を用いて計算した種々の環境のもとでの理論起電力を併せ示した。

表1によると、塩化リチウム・塩化カリウム混合浴中で電池を作動させた場合に示される起電力は、水素と塩素とを反応させて塩化水素を気体として生成させる反応に対するGibbsの自由エネルギー変化より計算した起電力よりも約0.5 V程度高い起電力を示すことがわかる。この原因は現在の研究段階では、はつきりとわからないが高い起電力を得るという点よりは好ましい。

(3) 水素極放電時の分極特性

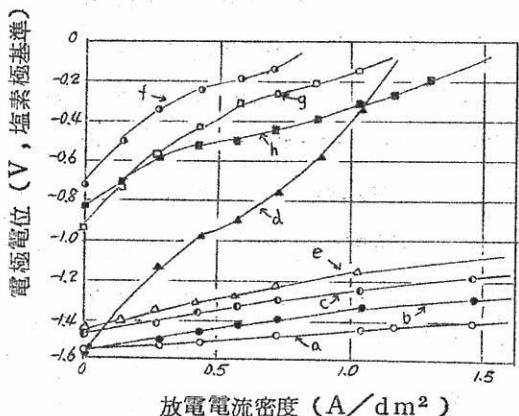
熱分解法により白金を添加した多孔質炭素極を使用した場合が、水素通気後もつとも速く水素平衡電位を示すようになることがわかつたので、この電極を水素極として使用した場合の放電電流密度と電極電位との関係を測定した。その結果を図7に示す。図7に示されているように、水素極として電極を使用すればする程、開路時に示す電位(電流密度がゼロのところで示す電位)は負な電位を示し、また、放電時の分極も小さくなることがわかる。電極を16 hr以上使用すると、その後は、開路時に示す電位および、放電時の分極はほとんど変化しなくなる。従つて、電極を水素極として、16 hr以上使用した後、種々の条件に対



a : 2 hr 後 b : 10 hr 後 c : 16 hr 後
d : 22 hr 後

図7 電極作動時間の変化と分極特性との関係

(電極：熱分解法により白金を添加した多孔質炭素極使用，電解浴温度：50.0°C)



- a : 热分解法により白金を添加した多孔質炭素極使用
- b : 白金黒をメツキした多孔質炭素極(a)を使用
- c : 白金黒をメツキした多孔質炭素極(b)を使用
- d : 热分解法によりパラジウムを添加した多孔質炭素極(a)を使用
- e : 热分解法によりパラジウムを添加した多孔質炭素極(b)を使用
- f : 未処理多孔質炭素極使用
- g : 热分解法により白金を添加した多孔質黒鉛極(気孔率50%，孔の平均径6.0 μ) 使用
- h : 未処理多孔質黒鉛極(気孔率50%，孔の平均径6.0 μ) 使用

図8 各種水素極に対する水素のイオン化過電圧(その1)
(電解浴温度：50.0°C)

して、放電時の分極がいかに変化するかを測定すればよいことがわかる。そこで水素極として16 hr以上使用した後の電極についてその放電性能を比較してみた。

図8は、種々の水素極を使用した場合の放電電流密度と電極電位との関係を示したものである。

図9は、さらに高い電流密度まで放電を行なつた場合の結果である。

図8および9より、多孔質炭素のみよりなる電極では、水素のイオン化過電圧は非常に大きいが、多孔質炭素に白金あるいはパラジウムを添加することにより、水素のイオン化過電圧は非常に小さくなることがわかる。また、水素のイオン化反応の触媒能は白金の方がパラジウムよりも非常にすぐれており、多孔質炭素極に白金を添加した場合は、熱分解法による添加の方がメツキ法により白金黒を付着させるよりもすぐれていることがわかつた。また、メツキ法により多孔質炭素極に白金を付着させた場合は、メツキの電流密度が1 A/dm²の方が5 A/dm²の場合よりもすぐれていることがわかつた。また、熱分解法により白金を添加する場合は、含浸溶液

中の白金濃度は塩化白金酸 0.1 g/ml 程度のものの使用がもつとも良い結果を示した。とくに、メッキの電流密度が高い場合や、熱分解法で白金を含浸させる場合、含浸溶液中の白金濃度の高い場合には、多孔質炭素に均一に白金を付着させることは不可能で、顕微鏡観察の結果、白金は不均一に局部的に付着し、また、多孔質炭素表面の孔の部分の面積を縮少し、水素を通気した場合、多孔質中の水素の分布を非常に悪くする

ことがわかつた。白金を触媒として添加した場合には、放電時の電位の変動はほとんどなく、 10 A/dm^2 程度の電流密度の放電でも、定常状態に達した後は数 mV 程度の電位の変動しか観察されなかつた。ところが、パラジウムを触媒として添加した場合には、放電後、定常状態に達した後も、かなりの電位の変動があり、この傾向は熱分解法でパラジウムを多孔質炭素極に添加した場合、含浸溶液中に含まれるパラジウムの濃度が大となるほど顕著に現われた。たとえば、硝酸パラジウムを 0.5 g/ml 含む溶液を含浸溶液として使用した場合、 1 A/dm^2 程度の放電においても 100 mV 程度の電位の変動を示した。また、パラジウムを触媒として添加した多孔質炭素極では、放電時の電極電位の測定値は、同じ条件で作製した電極でも、電極が変わればかなり変つてき、再現性は余り良くなかつた。図 8 および 9 では、パラジウムを添加した多孔質炭素極の場合の 1 例を示したわけである。一般的の傾向として、パラジウムを熱分解法で多孔質炭素極に添加した場合、含浸溶液中に含まれるパラジウムの量は硝酸パラジウム 0.015 g/ml 程度のものを使用した場合が最もよい放電性能を示した。含浸溶液中に含まれるパラジウムの量が多くなると、白金の場合と同様、顕微鏡観察より、多孔質炭素に非常に不均一な状態でパラジウムが付着することがわかつた。これらの事実より、放電時の水素のイオン化過電圧が小さく、放電時の電位が安定で、再現性がよいという点より白金の方がパラジウムよりも水素極に対する触媒としてはすぐれていることがわかつた。多孔質炭素極よりも耐食性がすぐれているという点より、多孔質黒鉛を水素極として使用することが考えられる。しかし、多孔質黒鉛を使

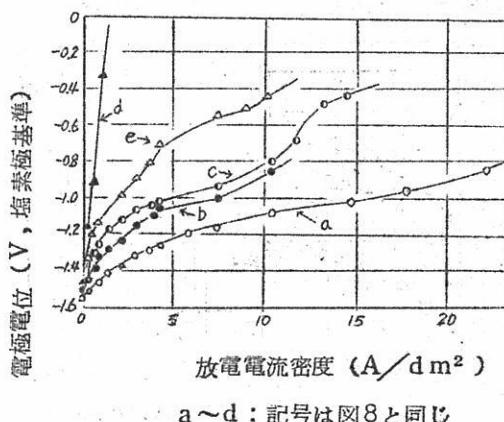


図 9 各種水素極に対する水素のイオン化過電圧 (その 2)
(電解浴温度: 500°C)

用した場合には、図8に示したように、これに触媒として白金を添加してやつても、水素のイオン化過電圧は非常に大きく、水素極として使用することは不可能であつた。

つぎに、電池の作動温度によつて、水素極の放電性能が、いかに変化するかを調べた。その結果を図10、11および12に示す。これらの図より、電池の作動温度が高い方が放電時の水素のイオン化過電圧が小さくなり、良い性能を示すことがわかる。

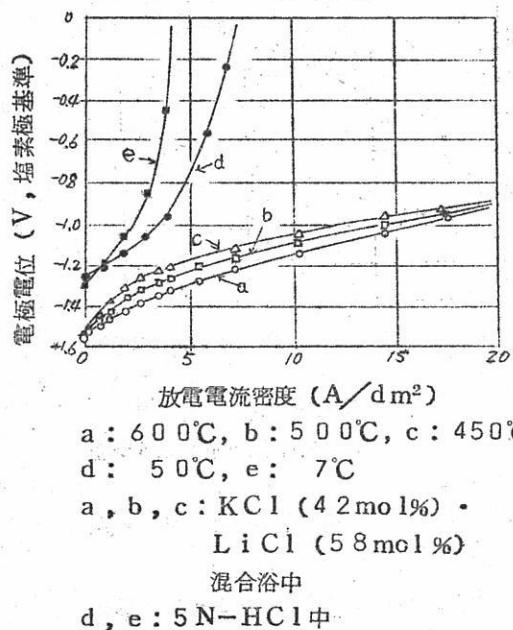


図10 热分解法により白金を添加した多孔質炭素極を水素極として使用した場合に対する、水素のイオン化過電圧におよぼす作動温度の影響

図10に、塩酸を电解液として使用する低温型電池の水素極の放電時の分極曲線も併せて示した。低温型電池では¹⁾、5規定附近の塩酸ができるだけ高い温度で使用した場合にもつとも放電時のイオン化過電圧が小さくなる。しかし、塩酸を电解液として使用した場合には、水溶液であるため、液温にはおのずから制限があり、100°C程

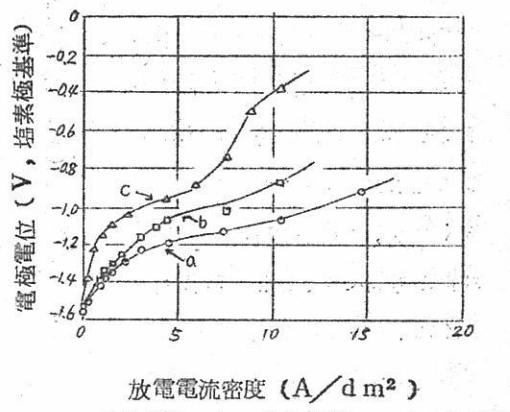


図11 白金黒をメツキした多孔質炭素極
(a)を水素極として使用した場合に
対する、水素のイオン化過電圧に
およぼす作動温度の影響

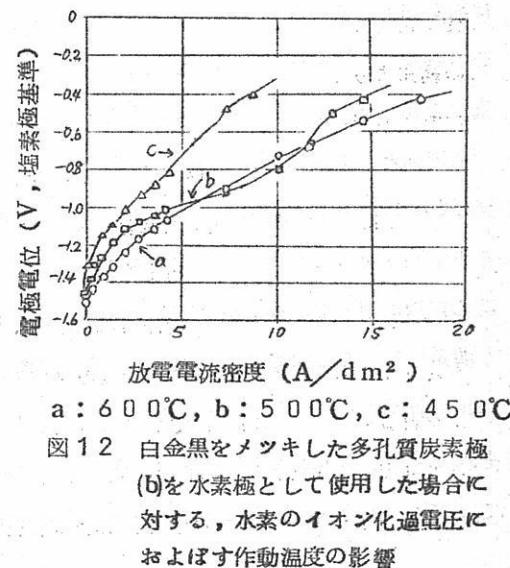


図12 白金黒をメツキした多孔質炭素極
(b)を水素極として使用した場合に
対する、水素のイオン化過電圧に
およぼす作動温度の影響

度が限度である。図10よりわかるように、 50°C 、5規定塩酸を使用した場合には、放電電流密度が約 8 A/dm^2 になると電極電位は塩素極に対してゼロとなる。ところが、高温型電池では、 20 A/dm^2 程度の電流密度での放電においても、浴温が 500°C の場合電極電位は塩素極に対して -0.9 V を示し、高放電を目的とした電池の作製が可能であることがわかる。

図13には、水素極に供給する水素中に塩素を混じ、水素極中の水素の分圧を変化させた場合の影響を示した。水素の分圧が小さくなる程水素のイオン化過電圧は大きくなり、また平衡時の電極電位は正の方向へ移ることがわかる。とくに、放電時の水素のイオン化過電圧は、水素の分圧が小さくなると非常に大きくなり、たとえば、 500°C 、 20 A/dm^2 の放電では、水素の分圧が0.3気圧となると、水素のみを使用したものにくらべて、水素のイオン化過電圧は約2倍となることがわかる。この結果より、電池に供給する水素はできるだけ、その分圧の高いものを使用した方がよいことがわかる。

水素極として一番よい性能を示した、熱分解法により白金を添加した多孔質炭素極を水素極として使用した場合の放電曲線を放電電流密度の対数と電極電位との関係の形で整理すると、図14のようになる。図14では 1 A/dm^2 より 10 A/dm^2 の範囲で電流密度の対数に対して電極電位は直線関係を示し、その勾配はTafel式に示される関係をよく満足する。この勾配より、水素の放電反応に関与する電子数nを1と仮定して、透過係数 α を計算すると、電解浴温度が 450°C 、 500°C および 600°C に対して、 α はそれぞれ 0.49 、 0.43 および 0.40 の値を示した。つぎに図14に示された結果をもとにして、水素のイオン化反応に対する見掛けの活性化エネルギーを計算した。その結果は、熱

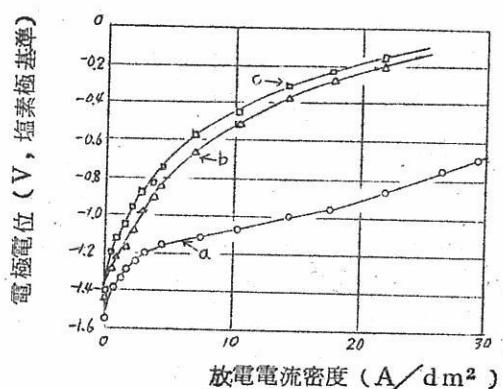


図13 热分解法により白金を添加した多孔質炭素極を水素極として使用した場合に対する、水素のイオン化過電圧におよぼす水素圧の影響(電解浴温度: 500°C)

a: 純水素 ($1.01 \sim 1.04$ 気圧) を使用
b: 純水素中に塩素を混じ、水素圧を0.3気圧にした場合
c: 純水素中に塩素を混じ、水素圧を0.2気圧にした場合

分解法により白金を添加した多孔質炭素極に対して、 8 ± 0.8 kcal/mol の値が得られた。

(4) 塩素極放電時の分極特性

未処理炭素極を塩素極に使用しても、塩素通気後、約 8 min で塩素極は塩素平衡電位を示すようになり、塩素極の応答性および再現性が非常に良いことを示した。つぎに、塩素極放電時の分極をしらべてみた。定電流で放電させた後、電位が定常状

態に達するまでの様子を図 15 に示す。図 15 より 29.4 A/dm^2 というかなり高い電流密度での放電においても、放電後、10 min 程度で電位は定常状態に達することがわかる。電位が定常状態に達した後は、電位の変動はほとんどなく、 30 A/dm^2 程度のかなり高い電流密度での放電においても士 2 mV 程度の変動しか観察できなかつた。すな

わち、放電時の電位の安定性是非常に良好であつた。

つぎに、どのような炭素極を使用するのが、もつとも好ましいかについて検討を加えた。その結果を図 16 に示す。塩素通気後、塩素の平衡電位に到達する速さは、図 5 に示したように、未処理炭素極よりもショ糖処理炭素極の方が、塩素極としての応答速度は速い結果を示した。ところが図 16 に示すように、放電時の塩素のイオン化過電圧はショ糖処理炭素極の方が未処理炭素極よりも大

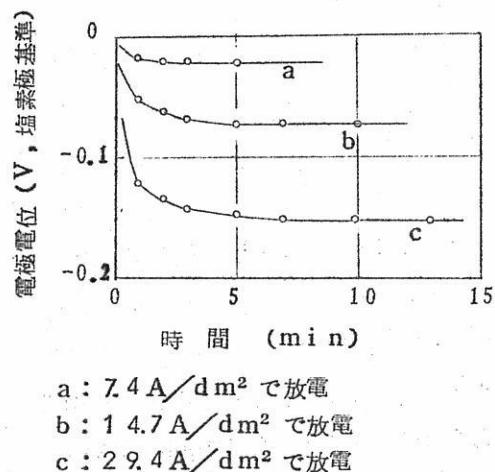


図 15 塩素極を定電流で放電させた場合の電位変化（未処理炭素極（径の平均径 60μ ，気孔率 50% 使用，電解浴温度 500°C ）

きい結果を示した。また、多孔質炭素極の平均の孔の径は、 40μ のものよりも 60μ と大きい孔径をもつものの方が、放電時の塩素のイオン化過電圧が小さくなり、よい結果を示すことがわかつた。ショ糖処理炭素極表面と未処理炭素極表面の孔の構造を金属顕微鏡で観察すると、前者は電極表面の孔の分布が非常に不均一で、ショ糖溶液の熱分解によつて生じた塩素粒が電極表面の孔の中に析出し、孔の部分の面積を非常に小さくしていることが確認された。

一方、後者では電極表面の孔の分布は非常に均一であつた。電極に塩素

を通気した場合、ショ糖処理電極では電極中の塩素の分布が不均一となり、そのために、塩素のイオン化過電圧が大きくなつたものと思われる。また、電極中に塩素を均一に分散させ、電解質による電極の濡れを防止し、しかも、電極全面で反応を行なわせるという意味で、多孔質炭素の孔の径が 60μ の場合の方が 40μ の場合よりもよい結果がでたものと思われる。そこで、もつともよい結果を示した、孔の径 60μ の未処理炭素極について各種条件に対する塩素のイオン化過電圧についてさらに詳細な検討を加えた。

未処理炭素極を塩素極として使用し、放電を行なわせた場合、普通の電極では、その放電性能は 20 hr 以上使用しても、ほとんど変化せず、 $10\text{ A}/\text{dm}^2$ の放電電流密度で使用後、 2 hr おきに 20 hr まで、放電電流密度と電極電位の関係を測定した場合、すべて、ほとんど同一の線上にのる。ところが、同一多孔質炭素極よりくりだした炭素極でも、なかに性能の悪いものもあり、このような極では、放電電流密度と電極電位との関係は図17に示したような結果を示した。 $10\text{ A}/\text{dm}^2$ の放電電流密度で使用後、 2 hr 後の測定においては、放電性能は非常に悪い。ところが、 6 hr 、 10 hr と使用していくにつれて段々と放電性能が向上し、 15 hr 使用後は、一定の放電性能を示すようになることがわかつた。すなわち、悪い放電性能を示す極でも；これを長期にわたつて使用す

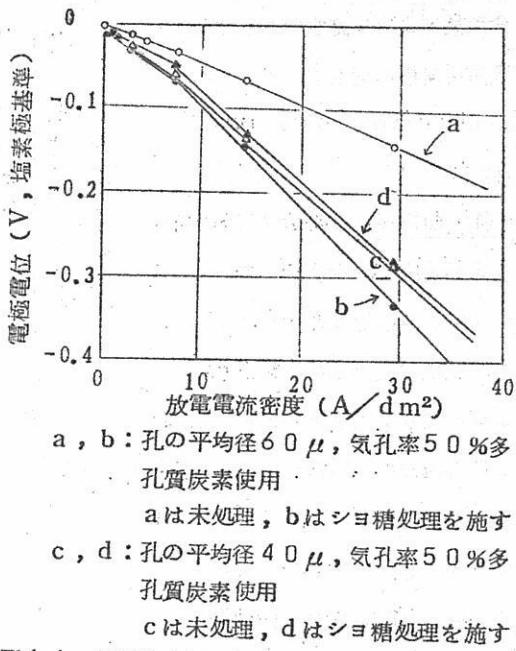


図16 各種塩素極に対する塩素のイオン化過電圧
(電解浴温度： 50.0°C)

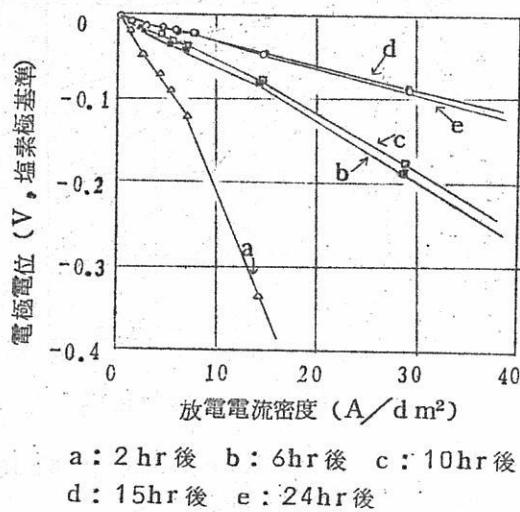


図17 電極作動時間の変化と分極特性との関係
(放電性能の悪い場合, 電解浴温度: 500°C)

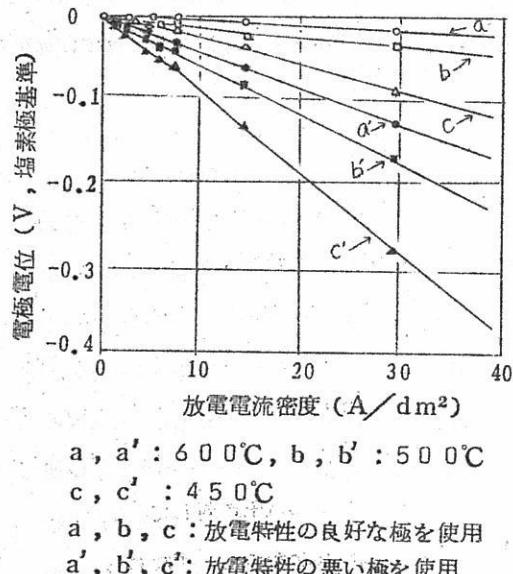


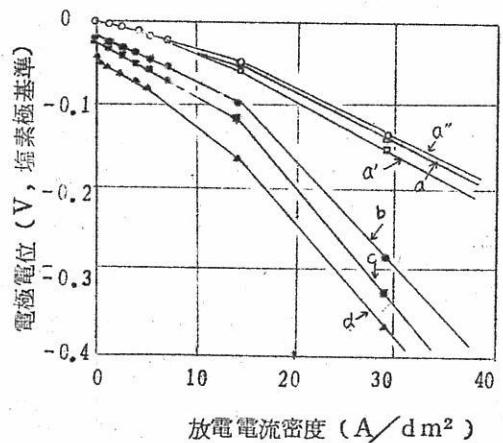
図18 塩素のイオシ化過電圧の電極による差と
電解浴温度の影響

図19に, 同一の多孔質炭素極を塩素極として使用した場合, 低温型と高温型とでは, 放電性能にどの程度の差があるかを示した。高温型, 低温型とともに, 10個の電極について測定したものの中, 中間的な性能を示したものに対する結果を図に示した。低温型では, 電解質に

ると, 放電性能はよくなり, 安定した放電性能を示すようになることがわかる。このような悪い極の表面を金属顕微鏡で観察すると, 表面が塩素で侵蝕され, だんだんと表面の孔の分布が均一になってきていることがわかる。すなわち, 塩素極の性能向上のためには, 電極中へ塩素を均一に分散させることが重要であることがわかる。

同一多孔度および孔の平均径をもつ多孔質炭素極でも, その放電性能は電極が変われば, かなり変化する。10個の電極について, それらの電極の放電性能に変化が認められなくなるまで放電して後の放電电流密度と電極電位との関係を, 電解質温度が450°Cより600°Cまでの範囲にわたって測定した。その中で, もつとも悪い放電性能を示したものと, もつとも良好な放電性能を示したものについての結果を図18に示す。いずれも, 電解質温度が上昇するほど放電時の塩素のイオン化過電圧は減少することがわかる。とくに, 良好的放電性能を示す塩素極では, 30 A/dm²程度の高电流密度での放電においても, 塩素のイオン化過電圧は450°Cで約90mV, 600°Cで約15mVと非常に小さい値を示すことがわかる。すなわち, 非常に小さい過電圧で放電が可能であることがわかる。

5規定塩酸を使用した場合、放電時の塩素のイオン化過電圧がもつとも小さくなる。そこで、図には電解質として、5規定塩酸を使用した場合を示した。この図より、電解質温度の上昇とともに、放電時の塩素のイオン化過電圧が著しく減少することがわかる。すなわち、この結果より、水素・塩素燃料電池の塩素極に関しては、溶融塩を使つた高温型で、電池を作動させるのが非



- a, a', a'': 純塩素 (1.02~1.07 気圧) を使用
- b: 純塩素中に窒素を混じ、塩素圧を 0.54 気圧にした場合
- c: 純塩素中に窒素を混じ、塩素圧を 0.43 気圧にした場合
- d: 純塩素中に窒素を混じ、塩素圧を 0.25 気圧にした場合
- a': 気体通気時の流量 100 ml/min/cm^2
- a, b, c, d: 気体通気時の流量 250 ml/min/cm^2
- a'': 気体通気時の流量 350 ml/min/cm^2

図20 塩素のイオン化過電圧におよぼす塩素圧および塩素流量の影響(電解浴温度 50°C)

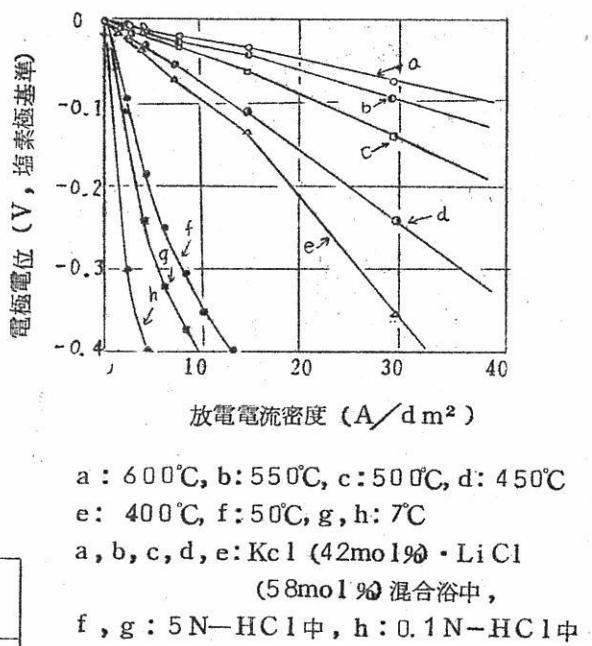


図19 塩素のイオン化過電圧におよぼす作動温度の影響

常に好ましいことがわかる。

つぎに、塩素極へ通じる塩素の流量および塩素の分圧が、放電性能に対していかなる影響を及ぼすかを検討した。この結果を図20に示す。塩素の流量を 250 ml/min/cm^2 , 350 ml/min/cm^2 とだんだんと大きくしてやつても、塩素のイオン化過電圧に対してはほとんど影響が現われなかつた。すなわち、塩素の流量は $100 \sim 200 \text{ ml/min/cm}^2$ 程度で十分であることがわかる(塩素流量 100 ml/min/cm^2 , 30 A/dm^2 で放電を行なつた場合、塩素の利用率は約 5 %)。塩素と窒素を混合して塩素分圧を変化させると、塩素分圧の減少とと

もに、平衡電位が負の方向に変化する。また、塩素のイオン化過電圧も塩素分圧の減少とともに増大することがわかる。塩素のイオン化反応が、



なる反応で進行するとすれば、(1)式の反応の平衡電位は、次式で示される。

$$E = E'_0 + \frac{RT}{2F} \ln P_{Cl_2} \dots\dots\dots(2)$$

$$E = E'_0 + 0.0768 \log_{10} P_{Cl_2} (V, 500^\circ C) \dots\dots\dots(3)$$

ただし、 E'_0 は電解質中の塩素イオンの活量が同一ならば一定値を示し、 P_{Cl_2} は塩素分圧を示す。

図20に示された塩素のイオン化反応の平衡電位を、塩素ガスの分圧の対数に対してプロットすれば図21のようになり、(3)式で示される理論値を非常によく満足することがわ

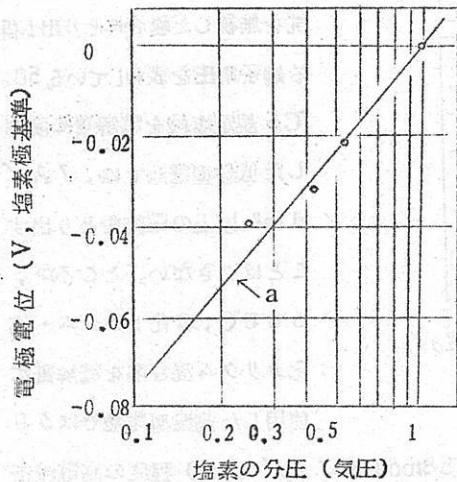


図21 電極電位と塩素の分圧の対数との関係
○：実測値， a：理論的に示される関係線図

かる。

(5) 電極の寿命

電池を作動させる場合、放電時の電池電圧が高いことは重要な問題であるが、電極の寿命が長いということも電池の経済性を考える場合重要である。まず、水素極についてみてみよう。塩酸中に白金が溶解するため、塩酸を電解質に使用する低温型水素・塩素燃料電池の水素極の寿命は30～50hr程度であつた。ところが塩化カリウム・塩化リチウム混合浴を電解質に使用し、熱分解法により白金を添加した多孔質極を500°Cで電流密度10A/dm²で連続放電した場合、100hr程度放電を行なつても、放電性能の劣化を観察することはできなかつた。100hr放電後、一部崩壊して浴上に浮いている炭素粉を除去した電解浴を分光分析により調べたが、電解浴中に白金を検出することができなかつた。パラジウムを触媒に使用した場合には、パラジウムは電解浴に僅かでは

あるが溶解することが、分光分析の結果よりわかつた。すなわち、これらの事実は、電池を高温型にもつていき、水分のないふん囲気で電池を作動させることにより、水素極の寿命が著しく向上することを示すものである。

つぎに、塩素極についてみてみよう。塩素極では何ら触媒を添加しない多孔質炭素極が使用できるため、電極の寿命が非常に長いことが期待できる。事実、 $30\text{ A}/\text{dm}^2$ の高電流密度で 100hr 程度の放電後、電極表面を観察すると、表面がわずかに侵蝕されていることが観察できる程度であり、放電性能の劣化は観察されなかつた。

(6) 両極の組み合わせ

水素極および塩素極の分極曲線を組み合わせることにより、高温型水素・塩素燃料電池の放電性能を検討してみよう。図 2 2 に、水素極および塩素極の放電電流密度と電極電位

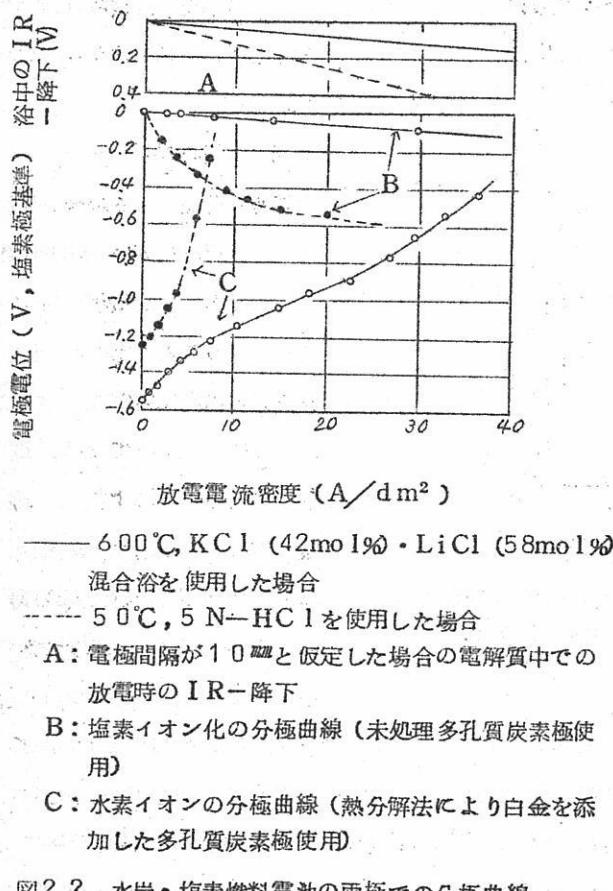


図 2-2 水素・塩素燃料電池の両極での分極曲線

との関係を示す。図で、両曲線間の距離は、電解質のオーム抵抗を無視した場合にとり出しえる端子電圧を表わしている。 50°C , 5 規定塩酸を電解質に使用した低温型電池では、 $7\text{ A}/\text{dm}^2$ 以上の電流をとり出すことはできない。ところが、 600°C , 塩化リチウム・塩化カリウム混合浴を電解質に使用した高温型電池では $30\text{ A}/\text{dm}^2$ 程度の高電流密度での放電においても、約 0.5 V の電圧をとりだすことが可能である。実際の電池においては、電解質の抵抗は無視できないわけであり、電解質中の IR 降下による電圧降下が入つてくる。図 2-2 に、極間距離が 1 cm の場合の電解質

中の IR 降下も併せ示した⁶⁾。この図より、電解質中の放電時の IR 降下も高温型にもつていくことにより、非常に小さくなることがわかる。しかし、 $30\text{ A}/\text{dm}^2$ 程度の放電になると、極間距離が 1 cm 程度でも IR 降下は 0.11 V 程度になり、かなり大きい値を示す。すなわち、塩素極および水素極の放電時の分極を小さくすることも重要であるが、できるだけ極間距離をせまくして、放電時の電解質中の IR 降下が小さくなるように工夫することが重要であることがわかる。

図 2-2 に基づき、極間距離を 1 cm とした場合の、水素・塩素燃料電池の放電電流密度と ΔF 基準で示したエネルギー効率との関係を計算した結果を表 2 に示す。表 2 の結果より、低温型に較べて、高温型の方が非常にエネルギー効率がすぐれていることがわかる。

表 3 水素・塩素燃料電池のエネルギー効率（極間距離 1.0 mm）

放電電流密度 (A/dm ²)	ΔF 基準のエネルギー効率		
	低 温 型 (5 N-HCl 中)		高 温 型 (LiCl (58 mol%) + (42 mol%) 中)
	浴温 50°C	浴温 450°C	浴温 600°C
2	81	85	92
6	17	70	80
10	—	60	70
15	—	49	62
20	—	39	52
30	—	8	27

高温型では、低温型にくらべてエネルギー効率が高いばかりでなく、水を含まない浴中で電池が組まれるため、水素極・塩素極の寿命が低温型に較べて著しく長くなり、経済的に非常に有利である。また、高温型においても、浴温はできるだけ高い方がよいことがわかる。電池を高温型にする場合、電池の温度は常に高温に保たなければならない。そのために、外気と電池との温度差による放熱があり、その熱の補給が問題となる。水素・塩素燃料電池作製の目的は塩酸合成時に発生するエネルギーを回収することであり、したがつて、一部は、水素・塩素燃料電池により塩酸を合成し、一部は燃焼反応によって塩酸を合成し、その熱を水素・塩素燃料電池を高温に維持するために利用することにより、上記問題は解決できるものと思われる。また、高温型では、放電生成物である塩化水素は、溶融塩中に溶解し、飽和状態に達した後、塩化水素ガスとして出ていく。したがつて、気体状塩化水素として生成物が得られる点、低温型よりも好ましい。このように、高温型水素

- ・塩素燃料電池は低温型に較べて、非常に多くの長所をもつており、その将来性は非常に有望であることがわかる。

4. 結論

- (1) 塩酸合成の際に発生するエネルギーを回収する目的で、水素・塩素燃料電池を製作する場合、電解質に塩酸を使用する低温型では、水素極での反応を促進するために白金などの触媒が必要であり、これが塩酸中に僅かではあるが溶解するため、水素極の寿命は短かく、また、水溶液であるため、作動温度を高くすることができないため放電時の分極が非常に大きく、大電流をとりだす目的の電池の製作は不可能である。これらの欠点を除去する目的で、電解質に塩化カリウム・塩化リチウム混合浴を使用し、電池を高温型にもつていくことを考えた。
- (2) 電池を高温型にもつていくことは可能であり、その場合の水素・塩素燃料電池の起電力は電池を 500 °C に作動させた場合、約 1.55 V を示し、かなり高い起電力が得られることがわかつた。
- (3) 電池を高温型にもつていつた場合においても、水素極には触媒が必要であり、水素極として熱分解法により、白金を添加した多孔質炭素極を使用した場合がもつともよい放電性能を示した。この場合、放電時の水素のイオン化反応の見掛けの活性化エネルギーは $8 \pm 0.8 \text{ Kcal/mol}$ であつた。
- (4) 水素イオン化反応の過電圧は、高温型においても、浴温が高いほど、また、水素の分圧が高いほど小さくなる。
- (5) 水素極の寿命は、低温型では、塩酸中に触媒として使用する白金が溶解するため、非常に短かいが、高温型では白金が電解質に溶解し難いため、100 hr 以上を示した。
- (6) 高温型水素・塩素燃料電池の塩素極には何ら触媒を有しない多孔質炭素極を使用することが可能である。この塩素極は放電時の電位が非常に安定であり、放電時の塩素のイオン化過電圧も非常に小さい。良好な電極では、 30 A/dm^2 程度の高電流密度での放電においても、塩素のイオン化過電圧は 450°C で約 90 mV 、 600°C で約 15 mV と非常に小さい。
- (7) 塩素のイオン化反応の過電圧は、高温型においても、電解浴の温度が高いほど、また、塩素の分圧が高いほど小さくなる。塩素の分圧を変えた場合の塩素のイオン化反応に対する平衡電位は Nernst の平衡電位に対する理論式をよく満足する。
- (8) 塩素極は、炭素質極のみで何ら触媒が必要でなく、 30 A/dm^2 程度の高電流

密度での放電においても、100hr以上の寿命をもち、耐久力が非常によい。

(9) 水素・塩素燃料電池において極間距離が1cmの場合とりだし得る電圧は塩酸を電解質に用いる低温型の場合（たとえば50°C, 5N-HCl中）には、電流密度が $7\text{ A}/\text{dm}^2$ 以上ではゼロとなるが、塩化リチウム・塩化カリウム混合浴を電解質に用いる高温型の場合（たとえば600°C, 塩化リチウム（58モル%）・塩化カリウム（42モル%）中）には、 $30\text{ A}/\text{dm}^2$ という高電流密度での放電においても約0.4Vであり、電池を低温型より高温型にもつていくことにより放電性能は非常に向上する。

(10) 高温型水素・塩素燃料電池のΔF基準で示したエネルギー効率は極間距離が1cmの場合 $10\text{ A}/\text{dm}^2$ の電流密度での放電で70%, $30\text{ A}/\text{dm}^2$ の電流密度での放電で27%と非常に良好である。

(11) 水素と塩素の燃焼反応による従来の塩酸合成反応を一部行なうことにより、その発熱分で水素・塩素燃料電池を高温に保持することが可能であり、水素・塩素燃料電池は他の電池と較べると高温型電池への移行が経済的にかなり有利であると思われる。

なお、本研究は昭和37年度文部省科学試験研究費および昭和37年および昭和38年度旭硝子工業技術奨励金により行なつた。また、照合電極の設定の部分は昭和36年、37年および38年文部省総合研究費によつて行なつた。ここに附記して感謝を捧げる次第である。（昭和38年12月24日受理）

文献

- 1) 吉沢四郎, 日根文男, 竹原善一郎, 金谷泰宏, 電化 30 239 (1962)
- 2) 吉沢四郎, 竹原善一郎, ソーダと塩素 13 87 (1962)
- 3) 西朋太, 一瀬光之尉, 溶融塩 5 472 (1962)
- 4) Lewis, Randall, "Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances" (1923) (Mc Graw-Hill Book Co., New York)
Randall, Young, J. Amer. Chem. Soc., 50 989 (1928)
- 5) R. E. Conway, "Electrochemical Data" P. 293 (1952)
(Elsevier Publishing Co., London)
- 6) G. J. Janz, C. T. Brown, H. J. Garduer, C. Solomon, J. Phys. Chem., 62 1479 (1958)

Li_2O を含むガラスの P_2O_5 添加による微結晶化について

大阪工業技術試験所 長岡 欣之介

1. はじめに

近年、ガラスの新らしい分野の一つとして、特殊な組成をもつガラスに熱処理をほどこして、微結晶集合体にかかる（陶磁器と似た構造となる）方法が発展してきた。この方法の特徴は、原理的にはガラス工学においてまず避けねばならない失透（結晶の析出）を逆に利用した点であり、工業的には一般に機械的強度が大きく、かつ低膨張のもの、電気的特性の良いものなど種々の有用な性質を備えたセラミックスが得られることである。この種の新らしいセラミックスはガラスからつくれるので Glass-Ceramics、または Devitroceramics などと呼ばれている。

ところで、Glass-Ceramicsを製造する際に、最も重要なことは、析出する結晶粒子をできるだけ小さくして、機械的強度を大きくすることで、この目的を達成するため、ガラス組成に予め後の熱処理の際に核として作用する物質（核形成剤）を加えておく。今一つはガラス組成として工業的に有用な性質を備えた結晶（たとえば低膨脹を望むなら、 β -スピノジューメン $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ 、 β -ユークリプタイト $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 、電気的特性を望むならコーディライト $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ など）が析出するような基礎組成を選んでおくことである。

最初の Glass-Ceramicsとして、Photo-ceram が米国コーニング社で発表されたが、それ以来多数の核形成剤およびそれらが有効に作用するガラス組成が報告されてきた。これらの核形成剤は、Pt、Au、Agなどの貴金属類、 TiO_2 、 ZrO_2 、 As_2O_3 、 NiO 、 V_2O_5 、などの酸化物、雲母、 CaF_2 などの弗化物、 ZnS などの硫化物などに分類できるようである。これらがどのような作用でガラスを微結晶するかについては、貴金属類はガラス中に析出した金属コロイドが核になり、弗化物についてはたとえば雲母、 CaF_2 などの微結晶が核になるとされていた。（弗化物については、後に述べるような二相分離によって微結晶化が導かれるとの説もある。）

著者は、少量の P_2O_5 を添加した $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 3成分系ガラスに熱処理を

ほどこそと、極めて微細な結晶の集合体にかわり、特に機械的強度の大きい Glass-Ceramics が得られることを見出した。

そこで当時定説のなかつた酸化物核形成剤がいかなる作用を示してガラスを微結晶化するものかを知り、併せて工業上の基礎データーを得るために以下の実験を行なつたもので、単純な組成である $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 2成分系ガラスについて、微結晶化の基本的な性格を探り、これから得た知見を工業上有用な $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 3成分系ガラスに応用して行こうとした。

ガラスの結晶化現象は複雑であるため、幾つかの実験方法、すなわち、示差熱分析、熱処理による比重、溶出量変化の測定、析出結晶を調べるための X線分析、曲げ強さの測定などを併用し、これらの結果を総合して、微結晶化について、一つの解釈を試みた。

2. 実験方法

詳細は省略する。

3. 結果および考察

3-1 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ガラス

P_2O_5 の添加量を増加したとき、ガラスの外観の変化、熱処理中の変化、および得られる結晶体の諸性質を第1表に纏めて示す。なおこれらの傾向は実験したどのガラスに対してもほぼ共通していた。

表中、熱処理による変化の項で乳濁が濃くなるのは結晶の析出によるものである。また * を付けたものは、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ガラスについてだけに特に現われたものである。
(+)の多いほどその傾向が大きいことを意味する。

第1表から理解できることは、

- 1) もとのガラスについて、 P_2O_5 の添加量が多くなると、ガラスの乳濁傾向は大きくなり、膨脹の軟化点（以下単に軟化点とよぶ）は多少高くなる傾向がある。
- 2) 热処理をほどこしたとき、 P_2O_5 添加量が少ないとガラス表面からだけ結晶化が進行し、熱処理後の試料は結晶が表面から内部へ向つて成長したため、放射状に成長した粗大結晶からなり、ヒビ割れを含むことがある。 P_2O_5 の添加量がこれより多く、かつガラスか乳濁を示さない範囲内にあるときは、ガラス内部からも一様に乳濁（結晶析出）

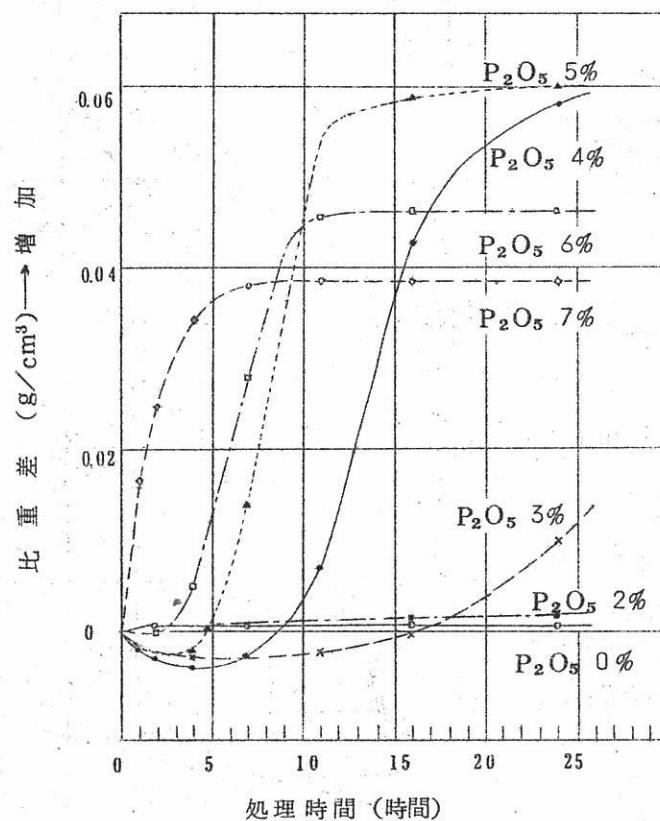
第1表 P₂O₅ 添加量の増加による変化

P ₂ O ₅ 添加量 (wt. %)		0	2	3	4	5	6	7
ガラス	乳濁状態	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(+)	(+)
膨脹の軟化点(°C)	500	500	500	500	505	505	505	510
(50～325°C)×10 ⁻⁷	116	118	113	115	114	113	113	113
熱処理による変化	500°C 30分	変化なし	"	"	"	"	"	"
600°C "	薄い表面透	"	乳(+) (+)	濁(+) (+)	(+) (+) (+)	(+) (+)	(+) (+)	"
700°C 30分	乳(+) (+)	(+) (+) (+)	(+) (+) (+)	(+) (+) (+)	(+) (+) (+)	(+) (+)	(+) (+)	(+) (+)
900°C 1hr	乳(+) (+)	(+) (+) (+)	(+) (+) (+)	(+) (+) (+)	(+) (+)	"	"	"
結晶体	破面の状態 (結晶粒子)	ヒビを含んだ大きい結晶粒子	"	細かい結晶粒子	微細な結晶粒子	"	"	"
曲げ強さ	kg/cm ²	300	700	3000	* 600°C附近 にて自然破壊	3400	3200	3000
*膨脹係数 (50～325°C)×10 ⁻⁷	-	82	107	-	137	154	155	
結晶板	Li ₂ O・2SiO ₂	Li ₂ O・2SiO ₂	Li ₂ O・2SiO ₂ クリストベライト Li ₃ PO ₄	"	"	"	"	"

が現われ、熱処理後は微細で均質な結晶の集合体となる。ガラスが乳濁するような添加量では、結晶析出状態は乳濁しない添加量のものに似ているが、熱処理後の試料の結晶粒子は微細であるが不均質である。

3) 热処理後の試料において、曲げ強さは P_2O_5 の添加量によって著しい相違があり、最大の値はもとのガラスが乳濁を示さない程度に多量添加した場合に得られる。膨脹係数は一般には P_2O_5 の添加量によって著しい相違は見られない。(第1表では、クリストバライドの析出量が P_2O_5 の添加量と共に次第に大きくなり、これの転移による異常膨脹を含むため、膨脹係数は次第に大きくなっている)

次に、核形成も含めた結晶析出の初期段階を調べるために、結晶が析出しへじめると予想される軟化点附近に恒温保持したとき、処理時間の増加につれ、比重がどのように変化するかを測定した。結果を第1図に示す。



第1図 480°Cに恒温保持したときの比重変化
(基礎ガラス: $Li_2O + 2SiO_2$)

第1図によれば、微結晶化する試料(p-3以上)では、一度比重減少する過程があつて、次いで著しい比重増加が現われている。(p-6, p-7ではこの比重減少は現われていないが、ガラスが溶融状態から冷却される間にこの過程を終えたと判断できた。)比重増加が平衡に達したのちの比重増加量は P_2O_5 の添加量が多いほど小さいことがわかる。

軟化点(500°C)附近に恒温保持して、比重増加が平衡に達した試料をX線分析したとき、確認できた結晶相は $Li_2O \cdot 2SiO_2$ だけで、リン酸塩に相当する回折像は全く現われなかつた。

これらの結果から、第1図に現われた著しい比重増加はガラスから $Li_2O \cdot 2SiO_2$ の晶出によるものと判断できる。この $Li_2O \cdot 2SiO_2$ の晶出に先立つて現われる体積膨脹は核形成過程を示すものと考えられる。

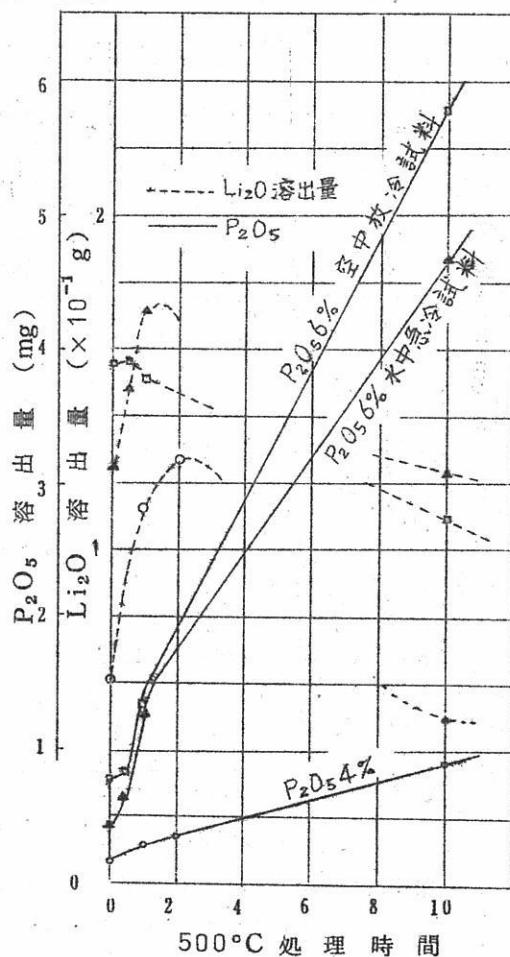
第2図 500°Cに恒温
保持したときの溶出量
の変化(基礎ガラス:
 $Li_2O \cdot 2SiO_2$)

条件 处理液
3N. HNO_3 60cc

試 料
0.25~0.4mmφ, 2.3g

処理時間
ふつとう水溶中2時間

- : p-4
- ▲: p-6 (水中急冷
試料)
- : p-6 (空中放冷
試料)



一般のガラスは転移領域において熱処理をうけると比重を増大するのが普通である。しかし特殊な組成の $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ 系ガラスは、熱処理をうけると、体積膨脹を示し、アルカリ溶出量が増加することはよく知られている。これは、ガラスがケイ酸に富んだ相と、ホウ酸塩ガラスの2相に分相することによつて現われると説明されている。そこで、本実験に現われた体積膨脹もこれと類似してリン酸塩ガラスが分相することによるものと考え、 Li_2O , P_2O_5 の溶出量を測定した。その結果を第2図に示した。（処理液に HNO_3 を用いたのはリチュウムのリン酸塩には水に不溶のものがあることによる）

第2図によれば、p-4および試料を水中急冷して乳濁を消したp-6においては、体積膨脹を示す熱処理をうけた試料は、 Li_2O , P_2O_5 の溶出量が処理前のものとのガラスのそれより大きいことがわかる。さらに、この溶出增加分についての Li_2O と P_2O_5 の比はガラス組成、もしくは普通考えられるリチュームのリン酸塩たとえば Li_3PO_4 より著しく Li_2O の方の大きい。

以上の結果から、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ の晶出に先立つて現われる体積膨脹は、リン酸塩ガラスの分相によるもので、この温度（500°C）附近においては $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ の晶出が終つても、リン酸塩はガラス状態のまゝであると推定できる。とくに、微結晶化する試料において、この過程が現われることは分相析出したリン酸塩ガラスは微結晶化に重要な役割を果すことが理解される。

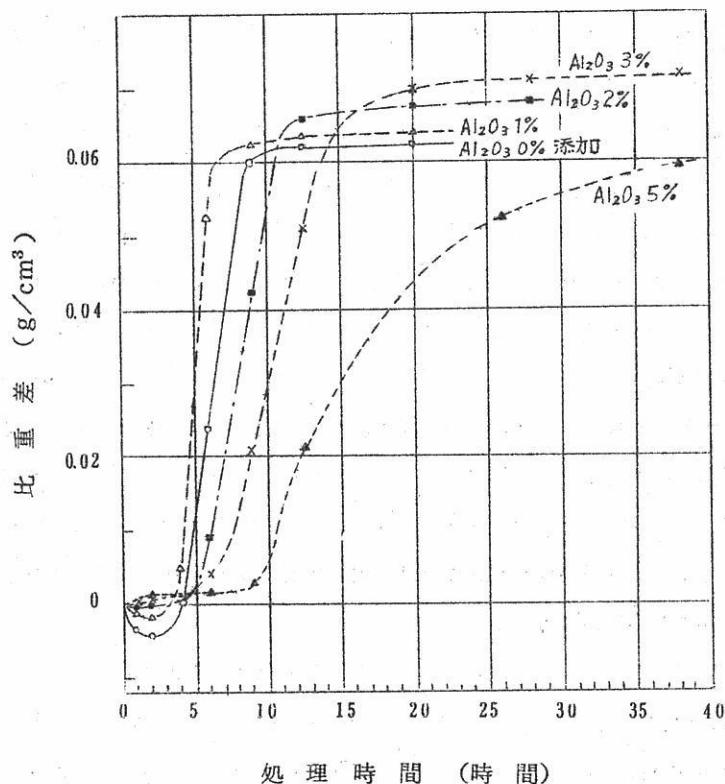
3-2 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ に Al_2O_3 を添加したガラスの微結晶化

$\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{O}$ 3成分系のガラスを微結晶化すると、 Al_2O_3 の多い組成から膨脹係数の小さい β -スピシューメン $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ 、負の β -ユーグリプタイト $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 、などを析出して膨脹係数が小さい結晶体が得られ、結晶体の耐熱衝撃性が大きくなるので、実用上重要な基礎組成である。

ここでは、3-1において体積膨脹のもつとも大きかつた $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ (100) P_2O_5 4 wt.% を基礎組成に選び、これに Al_2O_3 をさらに 5% まで添加した。そしてこの Al_2O_3 によって、3-1でわかつたリン酸塩ガラスの分相がどのように変化し、これが核の数に与える影響を調べる。さらに Al_2O_3 を含む結晶がどのようにして析出し、結晶体にいかなる影響をおよぼすかを検討する。 Al_2O_3 の添加量 (%) に応じて、たとえば A-1, A-3, ……などと呼ぶことにする。

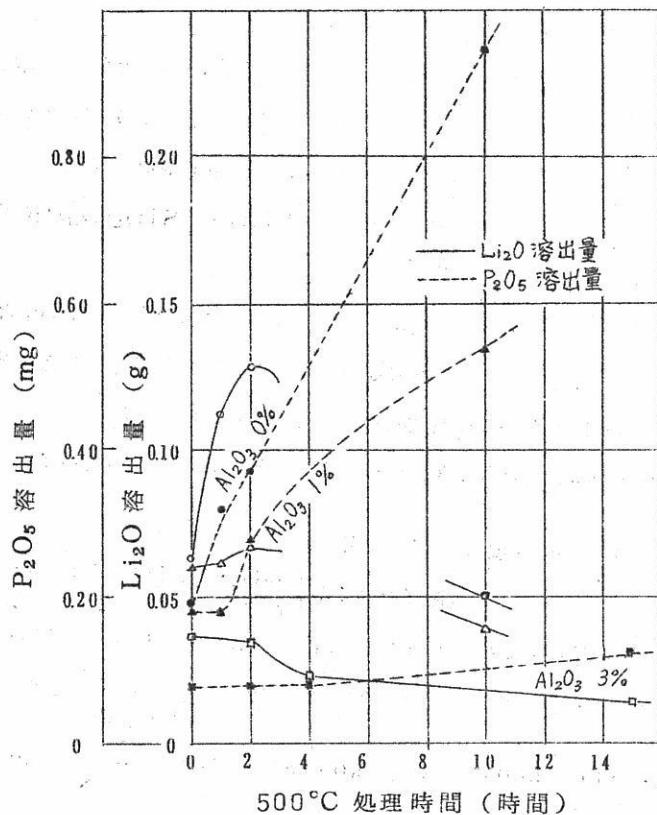
まず、もとのガラスの膨脹測定によると、軟化点は Al_2O_3 の増加によつて次第に高くなり、粘性が増加することがわかつた。

3-1と同様、軟化点(500°C)附近に恒温保持したときの比重変化、溶出量の変化を測定したが、これらの結果を第3図、第4図にそれぞれ示す。



第3図 500°Cに恒温保持したときの比重変化、(基礎組成
 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 100, P_2O_5 4wt.%)

第3図によれば、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ の晶出に先立つて現われる比重減少すなわち体積膨脹は Al_2O_3 が増加するにつれ、連続的に次第に小さくなり、A-3ではほとんど消失している。比重増加が平衡に達したものの比重増加量は、体積膨脹が大きいものほど小さい。また、比重増加が現われる時間は A-1, A-0, A-2, A-3, A-5 の順に短くなり、 Al_2O_3 の増加量の順すなわち粘性の低い順になつてない。



第4図 500°C に恒温保持したときの溶出量の変化
(基礎組成: $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 100 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 - 4\text{wt. \%}$)

第4図によれば、第3図と対比すると、熱処理の初期においては Al_2O_3 の増加、すなわち、体積膨脹が小さくなるにつれ、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ の溶出增加量は次第に小さくなっている。また、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ の晶出が平衡に達したと思われる試料における P_2O_5 の溶出量も Al_2O_3 の添加量が多くなると、次第に小さくなっている。

Al_2O_3 の増加による体積膨脹の変化が核の数にどのように影響するかを調べるために、 700°C 附近まで熱処理をほどこした試料（析出結晶相は $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ だけなので比較が容易である）の曲げ強さを測定した。この結果によれば、曲げ強さは Al_2O_3 の添加量が多いほど次第に大きくなっていた。またそれらの試料の透明度も Al_2O_3 が多いほど大きくなつており、析出した結晶粒子は次第に小さくなり、核の数は Al_2O_3 が多いほど次第に多くなると判断できた。

以上の結果から、少量の Al_2O_3 を添加すると、分相するリン酸塩ガラスの成長が抑制され（先に述べた $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ 系ガラスにおいても、 Al_2O_3 を添加すると、分相現象が抑制されることよく知られている）、核類似の作用を示す有効な大きさを持つリン酸塩ガラスの数が増加し、このため、析出する $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ の結晶粒子は Al_2O_3 の增加につれて、次第に小さくなつたと推定できた。

処理温度を 500°C 附近よりさらに上昇すると、結晶化は進行するが、いかなる結晶が析出し、それに伴なつて比重がどのように変化するかを調べ、熱処理を終えた試料においては、析出結晶相の曲げ強さ、膨脹係数に与える影響を調べた。

第2表に処理温度が上昇したとき、X線分析によつて確認した結晶相を示す。

第2表 処理温度と結晶相

基礎ガラス： $\begin{cases} \text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 & 100 \text{ wt \%} \\ \text{P}_2\text{O}_5 & 4 \end{cases}$

(石英-ユーリップタイト)：石英-ユーリップタイト固溶体

	A-0	A-1	A-2	A-3	A-5
600°C	$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$
700°C	"	"	"	"	"
800°C	"	"	"	"	"
920°C クリストバライト	$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ クリストバライト	$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ クリストバライト	$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ (石英-ユーリップタイト)	$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ (石英-ユーリップタイト)	$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ β -スピシューメン
920°C 1.5時間	"	$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 石英	$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ (石英-ユーリップタイト)	$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ β -スピシューメン	"
" 5時間	"				

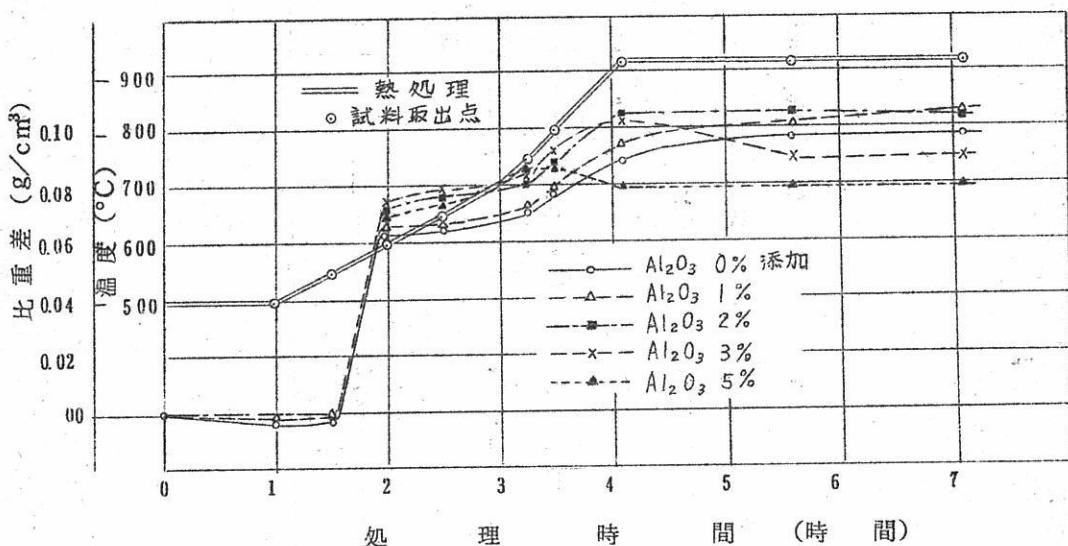
第2表によれば、 800°C 附近までに析出する結晶相は $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ だけである。表には示さなかつたが、いずれの試料でも 800°C 附近において Li_3PO_4 が少量析出したようである。

920°C 附近において、 SiO_2 、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 系結晶が確認できるが、A-0 のクリストバライトは 1.5 時間保持しても変化しないが、A-1 では石英にかわつている。A-3 ではまず石英-ユーリップタイト固溶体が析出し、1.5 時間の保

持によつて β -スピジーメンにかわつてゐる。A-5では β -スピジーメンが析出する。X線回折像では、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 系化合物が析出すると、それまでに析出していた $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ のピークは少くなつてゐる。

後に曲げ強さ、膨脹測定に用いた試料で析出した結晶相(920°C 1.5時間保持)は、第2表からいづれの試料でも $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ が見られ、ほかにA-0ではクリストバライト、A-1では石英、A-2では石英-ユーリップタイト固溶体、A-3、A-5では β -スピジーメンであることがわかる。

第2表のような結晶析出に伴なつて現われた比重変化を第5図に示す。

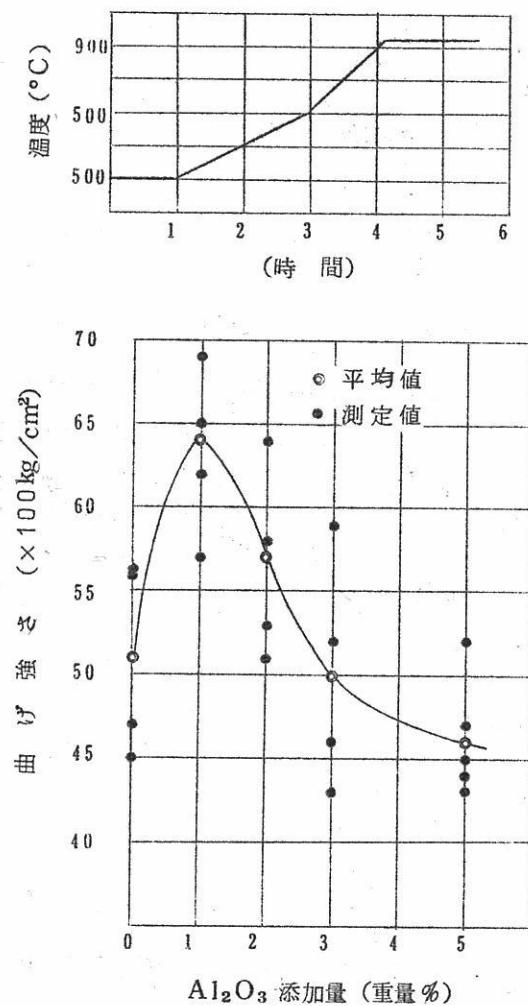


第5図 热処理に伴なう比重変化、およびその热処理スケジュール

第5図によれば、低温側(700°C附近まで)に現われる比重変化は、第3図の500°C附近に恒温保持したときのそれと似ており、第3図において比重増加が平衡に達しなかつたA-5でも600°C附近までに他の試料と同様著しい比重増加を示すことがわかる。

高温側(800°C以上)においてA-5以外は低温側よりさらに比重は大きくなつてゐる。A-2、A-3では、800°C附近に比重増加があつてその後比重は減少を示してゐる。このような比重減少は Al_2O_3 添加量が多いほど、次第に低温において現われておき、その減少量はA-3がもつとも大きく、熱処理終了後の比重はA-5がもつとも小さい。

熱処理を終えた試料の曲げ強さを用いた熱処理スケジュールと共に第6図に示す。



第6図 热処理を終えた試料の曲げ強さおよび試料にはどこした熱処理スケジュール

第6図によれば、曲げ強さはA-1すなわち石英が析出した試料が最も大きく、それ以上 Al_2O_3 が多くなり、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 系結晶が析出すれば、次第に小さくなることを示している。

曲げ強さを測定した同様な熱処理をほどこした試料の膨脹係数を第3表に示す。

第3表 热処理を終えた試料の膨脹係数

	膨脹係数 (50~325°C) × 10 ⁻⁷	軟化点 °C
A - 0	127*	975
A - 1	123	965
A - 2	120	955
A - 3	94	955
A - 5	91	970

* クリストバライトの転移による異常膨脹を含んでいる

第3表によれば、膨脹係数は Al_2O_3 の増加とともに次第に小さくなっているが、A-3以上で急激に小さくなることがわかる。

これら高温における変化については、次のように考えることができる。すなわち、低温側の熱処理においては、 Al_2O_3 が多いほど、析出した $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ の結晶粒子は小さかつたが、高温の熱処理を終えた試料では、曲げ強さは石英を析出した A-1 が最高で、 Al_2O_3 が多くなつて、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 系結晶が析出すると次第に小さくなつてることから $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 系化合物は大きい結晶粒子に成長するものと推定できる。また比重変化において、比重が小さくなるのは、低温において析出していた $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ より比重の小さい $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 系結晶が析出したことによると考えられるので、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 系化合物は、まず石英-ユークリップタイト固溶体が晶出し、次いでこれが β -スピジューメンにかわるものと考えられる。そして、石英-ユーカリップタイト固溶体の晶出は、ガラスの Al_2O_3 が多くなるにつれ、次第に低温で現われることが予想される。膨脹係数は β -スピジューメンが析出してから小さくなるのであろう。

3-3. Pt 添加と P_2O_5 添加による初期結晶析出の相違

3-1, 3-2 からわかつたように、 P_2O_5 を添加すれば、リン酸塩ガラスが分相して、ガラスを微結晶化する。一方、Pt を添加すると、ガラス中に析出した Pt コロイドが核になる。そこで、同じ基礎組成をもつガラスにおける両者の初期結晶析出に及ぼす相違を調べてみた。用いたガラスの基礎組成は $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 、および Photoceram の

の組成でも K_2O 2.5 wt % を加えた。 Li_2O の含有量を 10, 12.5, 15 % とし, それの Li_2O の系列において SiO_2 を Al_2O_3 で置換した。

試料にほどこした熱処理スケジュールは第 8 図の通りである。

第 8 図の熱処理を終えた試料の膨脹係数を第 4 表に示す。

第 4 表 热処理後の試料の膨脹係数

(基礎組成 + P_2O_5 2 %)

	$Li_2O - 10\%$	$Li_2O - 12.5\%$	$Li_2O - 15\%$			
	膨脹係数 $\times 10^{-7}$ (50~325 °C)	軟化点 (°C)	膨脹係数 $\times 10^{-7}$ (50~325 °C)	軟化点 (°C)	膨脹係数 $\times 10^{-7}$ (50~325 °C)	軟化点 (°C)
$Al_2O_3 - 4\%$	* 15.7	900	* 14.5	900	10.6	920
7	6.5	900	A-6 72 A-8 73	890 890	7.8	930
10	5.7	870	7.1	880	7.5	890
14	4.0	890	6.5	880	7.0	920
18	3.7	880	5.0	880		
21			3.25	880		
24			1.90	920		

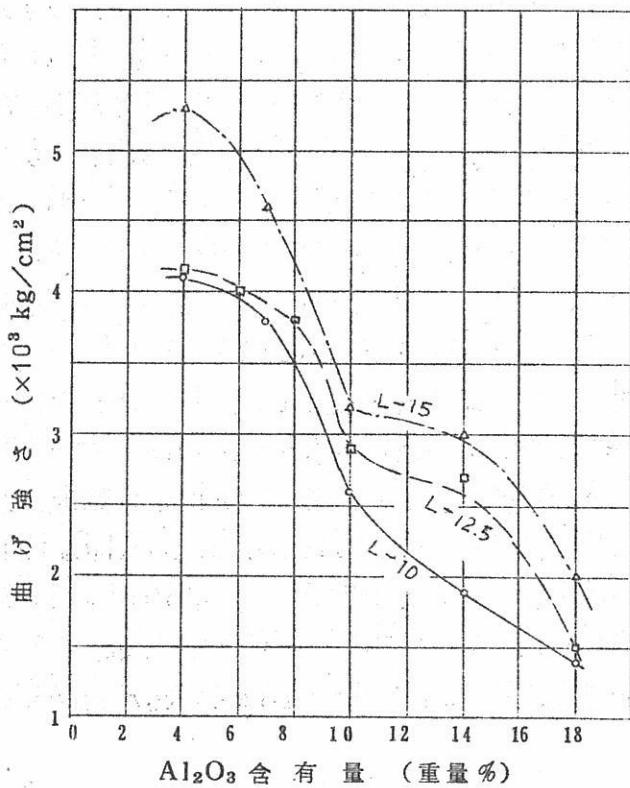
* クリストバライトの転移による異常膨脹を含む

この表によれば, クリストバライトの転移による異常膨脹を除くと, 膨脹係数はガラスの Al_2O_3 含有量が多いほど次第に小さくなつておる, 同じ Al_2O_3 含有量では Li_2O の含有量が大きいほど大きくなつてゐる。

熱処理を終えた試料について, それぞれの Li_2O の含有量の系列において, 種々の P_2O_5 添加量のうち最高の曲げ強さを示した値と, ガラスの Al_2O_3 含有量との関係を示したのが第 9 図である。

第 9 図によれば, いずれの Li_2O 含有量でも, 曲げ強さはガラス中の Al_2O_3 が増加すれば次第に小さくなつてゐる。また同じ Al_2O_3 含有量では Li_2O の多いほど大きいことがわかる。

同様な試料に析出した主要な結晶相を第 5 表に示す。



第5表 ガラス組成と析出結晶相

L・S : Li₂O・SiO₂, L・2S : Li₂O・2SiO₂, (石英-ユ-クリブ); 石英-ユ-クリブタイト固溶体, β : スポジュ : β -スピジューメン, β -ユ-クリブ : β -ユ-クリブタイト

Al ₂ O ₃ 含有量 Li ₂ O含有量	Li ₂ O-10%	Li ₂ O-12.5%	Li ₂ O-15%
Al ₂ O ₃ -4% Li ₂ O-4%	クリストバライト, 石英, L・2S	クリストバライト, 石英, L・2S	石英, L・2S
7 (石英-ユ-クリブ, L・2S)	A-6, A-8 (石英-ユ-クリブ), L・2S	L・2S, β -スピジュ	L・2S, L・S, β -スピジュ
10 L・2S, β -スピジュ	L・2S, β -スピジュ	L・2S, L・S, β -スピジュ	
14 β -スピジュ, L・2S, L・S	β -スピジュ, L・2S, L・S(?)	β -スピジュ, L・S, L・2S	
18 β -スピジュ, L・S	β -スピジュ, L・S	β -スピジュ, L・S	
21	β -スピジュ, β -ユ-クリブ, L・S		
24		β -ユ-クリブ, L・S	

第5表によれば、析出結晶はガラスの Al_2O_3 が多くなるにつれ、(クリストバライト) 石英、L·2S; 石英-ユーリップタイト固溶体 L·2S; β -スピシューメン L·2S; β -スピシューメン L·S; β -ユーリップタイト L·S; の順に変化している。回折像のピークの高から推定すると、同じ Al_2O_3 量では Li_2O が多いほど、 β -スピシューメンの析出量は少ないようである。また同じ Li_2O の含有量では、 Al_2O_3 が増加すると、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ は次第に減少し、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ が析出してきている。

以上の結果から膨脹係数はクリストバライトを析出する組成を除くとガラスの Al_2O_3 が多いほど小さく、同じ Al_2O の多いほど大きいこと、曲げ強さは Al_2O_3 の含有量が多くなるほど次第に小さくなり、同一 Al_2O_3 量では Li_2O の多いほど大きいことがわかつた。膨脹係数が小さくなるのは β -スピシューメン、もしくは β -ユーリップタイトが多量に析出したことによると考えられる。また、ガラスの Al_2O_3 の含有量が多くなるにつれて曲げ強さが次第に小さくなるのは、3-2にのべた $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 3成分系結晶が大きな粒子に成長しやすすことのほかに、ガラス中の Al_2O_3 によって、 $[\text{PO}_4]^{+5}$ が $[\text{Al}^{+3}\text{P}^{+5}\text{O}_4]$ になり、 $[\text{Si}^{+4}\text{Si}^{+4}\text{O}_4]$ と同形となつて安定し、リン酸塩ガラスの分相、したがつて核形成が次第に行なわれなくなることも大きな理由であろうと別の実験で確めている。

4. 総 括

Li_2O を含むガラスに P_2O_5 を添加して、熱処理すると、微結晶化することから、添加した P_2O_5 がどのような作用を示して微結晶化を導くものであるかを調べた。このため諸種の実験を行ない、これらの結果を総合して、

1) P_2O_5 を添加すると、熱処理の際、まずリン酸塩ガラスの分相が行なわれ、この分相ガラスが核類似の作用をして、これらの界面附近から微結晶が発達し、微結晶集合体にかわるものであるとの結論を得た。

2) P_2O_5 , Pt 添加による核形成作用の相違から、 P_2O_5 添加の方が結晶析出が低温で行なわれる場合があることを指摘した。

さらに、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 3成分系については処理温度を上昇したときの高温における結晶析出、およびこれの結晶体に及ぼす諸性質について検討を加えた。

(昭和39年1月16日 受理)

文 献 紹 介

- NaCl - CaCl₂ - BaCl₂ 系融液の密度 197
- CdBr₂ - KBr および CdBr₂ - NaBr 系溶融塩の電気伝導度
に関する研究 207
- 酸化鉄を含む融体の二三の性質 213
- 1962 年度の溶融塩電気化学の領域における研究の概観 241

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; 热天秤用スプリング、光学用角槽、プリズム、レンズ、窓用板
熱電対保護管、水銀灯、赤外線ランプ、投込ヒーター

透明石英タンクステン電球、電気絶縁体、合成塩酸装置

石英ウール、理化学実験器具各種

テレックス(超硬質ガラス)普通ガラス及石英ガラス加工一式
チタン磁器特性及用途

特性; 1 衝撃強度 8.89 cm^{kg/cm²}

2 膨張係数 6.60×10^{-5} (室温800°C)

3 耐酸性、耐アルカリ性大

用途; 小型電気用炉体、熱板、発熱用ボビン、ルツボ針金用糸道
ガイドローラー、ノッズル、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

NaCl—CaCl₂—BaCl₂ 系融液の密度

S. A. Jaretsku, L. S. Yurkoba, and
V. B. Busse-Machyka.

Zur. Priklad. Khim. 35 506~512 (1963)

NaCl—CaCl₂—BaCl₂ 三元系は Alabuishi および Lantratov^{1,2}により、実用的にはアルカリ土類金属を不純物として含まない金属ナトリウム工業的製造用低融点電解浴として推奨されている。

密度の精密なデータは製造技術の確立のためにも溶融塩混合物の構造についての知見を得るためにも必要不可欠であるにもかかわらず、NaCl—CaCl₂—BaCl₂ 系の密度は良く知られていなかつた。

本研究では NaCl—CaCl₂—BaCl₂ 三元系の密度を広い範囲にわたる組成と温度について調べた。

すなわち、
組成三角図上
に CaCl₂
／ BaCl₂
(モル%) の
比を一定に保
つような 9 本
の線をひき、
これらの線に
そつて、測定
点をとつた。

さらに、組

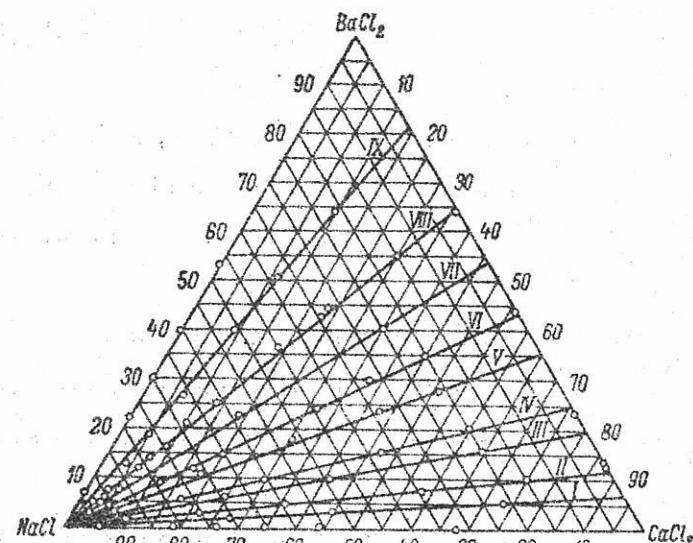


図 1 NaCl—CaCl₂—BaCl₂ 系組成三角図
丸印は密度測定の行なわれた組成を示す。

訳 山手有

成三角図の辺に相当する $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$, $\text{NaCl}-\text{BaCl}_2$ の各系の密度を明らかにした。

図 1 に描いた丸印は測定の行なわれた組成を示す。

実験の部

この研究では、実験室的操作として広く普及しているところのもつとも正確で簡単な融液密度測定法である液体比重計的測定法を用いた。沈みは白金球であつて、これを直径 0.2 mm の白金線を経て化学分析用天秤から吊り下げる。沈みの体積は約 4 cm^3 で、各実験ごとに蒸溜を 2 度行なつた蒸溜水によつて、その体積を決定した。

実験を行なつている間、白金球の腐食は認められなかつた。沈みをつくつた白金の密度は高純度白金に相当する 21.45 g/cm^3 であつた。

測定温度での白金の体積は次式にしたがつて計算した。³⁾

$$v_t = v_0 [1 + 3 (8868 \cdot 10^{-9} \cdot t + 1.324 \cdot 10^{-9} \cdot t^2)]$$

密度測定は石英製円筒の中におさめた白金るつば中で行なつた。均熱性を増すために、白金るつばを入れた石英製円筒を、同じく TG-1 型るつば炉内に収めた肉厚の鋼鉄製容器にはめこんだ。温度の測定は融液中で沈みの近くに挿入した白金—白金ロジウム熱電対を用い、PIPB-1 型装置により補償法で行なつた。

測定は多点温度方式によつて行なつた。^{4), 5)} すなわち、供試融液を一定温度まで加熱し、その後炉の電気をきる。冷却速度はこの場合 $2 \sim 3^\circ/\text{min}$ であつた。

実験を行なうにあたり、化学的に純な塩 NaCl , CaCl_2 および BaCl_2 を念入りに乾燥脱水して用いた。

供試溶融塩混合物は次に記すような方式にしたがつて調製した。

すなわち、一定組成の混合物を必要量だけ磁製容器に收め、これを溶融した。融液から水分とアルカリとを完全に除去するために、1~1.5 時間乾燥塩素処理または塩化水素処理を施した。

混合塩の溶融にあたつては塩化アンモンを添加した。処理後のアルカリ度は CaO に換算して 1 万分の 1 の程度を越えなかつた。

処理を行なつた溶融塩を測定の行なわれる白金るつばに移した。

測定方法を検定するために、 KCl , LiCl , NaCl , CaCl_2 の各溶融塩の密度測定を行なつた。

本研究で得られたデータ(図2)は文献の値と一致している^{3,6)}純CaCl₂の密度の測定結果はVereshitsetinaおよびLuginayaの結果⁷⁾と一致している。

著者らが先に言及したすべての研究では、Yaeger³⁾の提案した表面張力に対する経験的計算法を採用しているので、本研究におけるこれらの実験では表面張力に対して経済的な補正を行なつた。

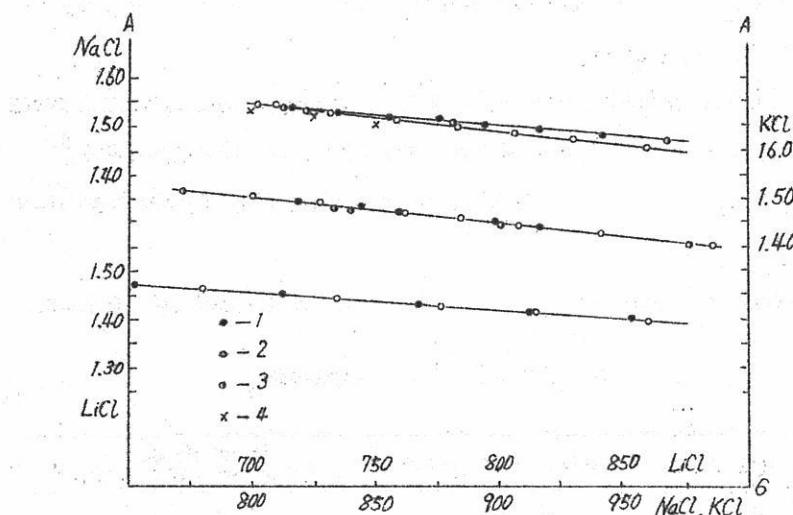


図2 LiCl, NaCl, KCl溶融塩の密度—温度関係

A—密度(g/cm^3)、B—温度(°C)

密度のデータ：1—本研究

2—Yaeger³⁾

3—Mashovietz & Lundina⁶⁾

4—Vereshitsetina & Luginaya⁷⁾

表1 純粋塩の密度

表1に本研究で得

NaCl		CaCl ₂	
温度 t (°C)	密度 d (g/cm^3)	温度 t (°C)	密度 d (g/cm^3)
816	1.540	798	2.050
835	1.531	805	2.049
856	1.520	813	2.043
876	1.510	825	2.040
895	1.501	832	2.035
917	1.489	843	2.032
941	1.477	850	2.029

られたNaCl融液
およびCaCl₂融
液の密度測定結果を
そのまま示した。

測定結果とその考察

$\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$, $\text{NaCl}-\text{BaCl}_2$, $\text{CaCl}_2-\text{BaCl}_2$ および $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{BaCl}_2$ 系各溶融塩混合物の密度の計算値に基いて、測定を行なつた各組成に対する密度—温度関係が得られるがこれらは直線であらわれる。

密度値を内挿および外挿することにより、組成三角図上の各組成線に対する密度の等温線を描いた。その結果、等しい密度値をもつ組成が明らかにされ、 $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{BaCl}_2$ 系に対して等密度線を描いた。

二元系および三元系の密度の算定は表面張力の補正なしに行なつたが、これは二元系や三元系の場合には秤量に際して表面張力の影響を計算する正確な方法がないためである。⁸⁾

$\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{BaCl}_2$ 系の表面張力はせまい濃度範囲で調べられているにすぎない。⁹⁾

表2～5には本研究で取上げた系の 82.5°Cにおける密度値と温度係数 (α) を示した。

表2 $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$ 系融液の密度

CaCl_2 (モル%)	密度 d 82.5 (g/cm^3)	温度係数 $\alpha (\text{g}/\text{cm}^3 \cdot ^\circ\text{C}) \cdot 10^4$
5.03	1.582	5.1
18.4	1.657	5.0
26.0	1.703	4.9
34.5	1.750	4.9
44.0	1.798	4.6
67.8	1.900	4.6
100	2.040	4.0

表3 $\text{NaCl}-\text{BaCl}_2$ 系融液の密度

NaCl (モル%)	密度 d 82.5 (g/cm^3)	温度係数 $\alpha (\text{g}/\text{cm}^3 \cdot ^\circ\text{C}) \cdot 10^4$
100	1.535	5.1
93.5	1.710	6.8
78.1	2.085	6.0
70.0	2.255	10.5
60.6	2.451	7.0
47.0	2.673	5.8

表4 $\text{CaCl}_2 - \text{BaCl}_2$ 系融液の密度

BaCl_2 (モル%)	密度 d825 (g/cm^3)	温度係数 α ($\text{g}/\text{cm}^3 \cdot {}^\circ\text{C}$) $\cdot 10^4$
12.5	2.243	4.8
13.1	2.247	4.5
24.2	2.395	5.3
44.0	2.646	5.2
64.1	2.880	5.3

表5 $\text{NaCl} - \text{CaCl}_2$ 系融液の密度

NaCl (モル%)	密度 d825 (g/cm^3)	温度係数 α ($\text{g}/\text{cm}^3 \cdot {}^\circ\text{C}$) $\cdot 10^4$	NaCl (モル%)	密度 d825 (g/cm^3)	温度係数 α ($\text{g}/\text{cm}^3 \cdot {}^\circ\text{C}$) $\cdot 10^4$
組成線 I, $\text{CaCl}_2 : \text{BaCl}_2 = 14$					
70.7	1.766	4.6	71.5	1.927	5.1
52.0	1.886	4.6	51.8	2.136	5.1
21.3	2.037	4.8	33.5	2.285	5.4
			21.6	2.389	5.4
組成線 II, $\text{CaCl}_2 : \text{BaCl}_2 = 8$					
89.1	1.636	6.4	組成線 VI, $\text{CaCl}_2 : \text{BaCl}_2 = 1.32$		
75.7	1.739	5.2	90.7	1.698	5.9
59.7	1.854	5.1	79.4	1.826	5.5
34.2	2.023	5.0	72.5	1.937	5.4
15.0	2.156	4.7	65.1	2.032	5.5
			44.6	2.259	5.7
組成線 III, $\text{CaCl}_2 : \text{BaCl}_2 = 4$					
90.3	1.643	5.2	32.5	2.381	5.2
69.1	1.848	5.2	20.0	2.500	5.5
49.4	1.999	5.1			
19.8	2.213	4.9	組成線 IV, $\text{CaCl}_2 : \text{BaCl}_2 = 0.85$		
			58.9	2.187	5.8
			24.5	2.553	5.7
組成線 V, $\text{CaCl}_2 : \text{BaCl}_2 = 3$					
90.4	1.646	6.2			
77.1	1.803	6.0			
60.6	1.956	5.3			
37.8	2.132	5.2			
20.0	2.285	5.0			

(次頁に続く)

N a C l (モル%)	密 度 d 825 (g/cm ³)	溫 度 係 數 α (g/cm ³ ·°C) · 10 ⁴
------------------	-----------------------------------	---

組成線Ⅷ, CaCl₂: BaCl₂ = 0.55

9.49	1.641	5.4
9.21	1.690	5.6
9.07	1.719	5.5
8.71	1.783	5.8
8.17	1.900	6.0
7.85	1.973	6.3
7.46	2.003	6.0
6.85	2.128	6.0
6.15	2.212	6.0
4.50	2.437	6.2
3.44	2.568	6.2
3.26	2.580	6.4
1.50	2.740	—

組成線IX, CaCl₂: BaCl₂ = 0.23

9.35	1.661	5.4
8.91	1.767	5.2
8.30	1.890	5.8
7.62	2.038	6.1
6.62	2.211	6.3
5.10	2.486	6.3
3.84	2.666	4.4
2.15	2.840	—

はない。²⁾したがつてこれらの系の溶解曲線は理想曲線に近く、すなわちShred erの式¹¹⁾にしたがつて計算される曲線に近似している。そこで組成をモル百分率で表わした場合には、分子容と相成の等温線は加成性の成立する直線でなければならないと考えるべきである。

しかしCaCl₂を含む系では等温線はわずかに凸形になり、BaCl₂を含む系では組成軸に対してわずかに凹形になる。⁷⁾そしてこのことは理想状態からのなにがしかのずれを示すものであつて、このずれは恐らくは成分に特有の相互作用に帰因すると考えられる。

図3にはNaCl-CaCl₂, NaCl-BaCl₂およびCaCl₂-BaCl₂

825°C以下の温度は次式にしたがつて計算することができる。

$$d_t = d_{825} + \alpha (828 - t)$$

NaCl-CaCl₂,

NaCl-BaCl₂およ

びCaCl₂-BaCl₂系

について得られた結果は図

3に示した。

本研究における測定結果

はVereshitsetina

& Luginaya⁷⁾や

Barzakofskii¹⁰⁾の

データに近い値を示してい

る。

等温線も同じく組成軸に

対してやや凸に隆起してい

る。

NaCl-CaCl₂お

よびNaCl-BaCl₂

系では化合物を生ずること

系について、本研究で得られた結果に基いて計算した分子容の値を示した。

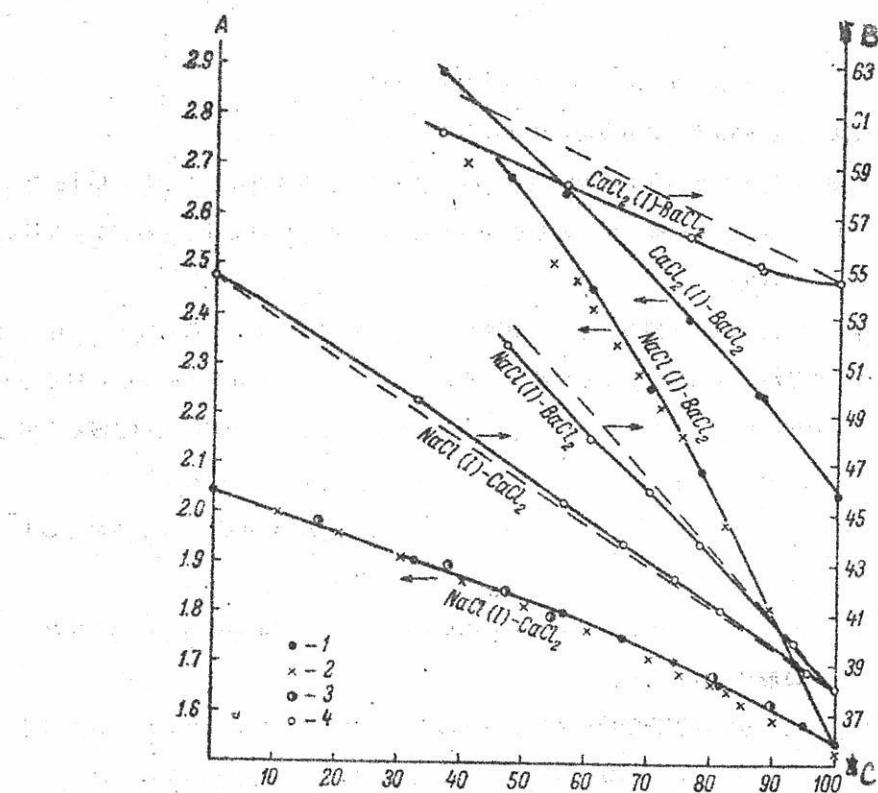


図3 82.5°CにおけるNaCl-CaCl₂, NaCl-CaCl₂ およびCaCl₂-BaCl₂ 系融液の組成に対する密度および分子容の変化

A—密度 d (g/cm^3) ; B—分子容 v ; C—成分(I)の濃度 (モル%) , 密度のデータ : 1—本研究 ; 2—Vereshitsetina & Luginaya⁷⁾ , 3—Barzakofskii¹⁰⁾ ; 4—本研究のデータに基く分子容

Vereshitsetina & Luginaya の測定結果と同じように, 第1番目の系では加成性の成立する直線から上向き方向へのずれが, そして第2番目の系では下向き方向へのずれが観察される。CaCl₂-BaCl₂ 系において混合法則からの著しい上向きのずれが生ずる。

後の2つの系, すなわちNaCl-BaCl₂ およびCaCl₂-BaCl₂ および

$\text{CaCl}_2 - \text{BaCl}_2$ 系についての加成性の成立する直線は 825°C に外挿した BaCl_2 の密度値を用いることによって得られる。この場合 BaCl_2 の密度の温度変化を示す式として次式を用いた。

$$d_t = 3.032 + 0.00068 (1000 - t)$$

この式は文献記載のデータから得られたものである。

同じ状態で比較するという条件が満足されない場合には、当然 $\text{NaCl} - \text{BaCl}_2$ および $\text{CaCl}_2 - \text{BaCl}_2$ についての分子容の加成性からのずれの度合をある程度慎重に評価しなくてはならない。

分子容一組成曲線が加成性の成立する直線から上向きの方向にずれることは混合物中で会合によつて生じた化合物が解離するためである。¹²⁾ $\text{NaCl} - \text{CaCl}_2$ 系における分子容の異常な変化は Ca イオンの状態が CaCl_2 融液からアルカリ金属塩化物融液との混合物に移行するにあたつて、変化するという理論に結びつけることができる。¹³⁾

Smirnof およびその共同研究者たちは CaCl_2 融液は CaCl_2^+ イオンと Cl^- イオンに解離すると考えている。

アルカリ金属塩化物で希釈された融液中では Ca は主として負電荷を帯びた錯イオン CaCl_4^{--} の形で入つてくる。

しかし高濃度領域では不安定なために、 Ca の錯イオン群から Cl イオンが連続的に分離するとともに CaCl_4^{--} は崩壊はじめる。そしておそらくそのために容積は多少増大するという結果になる。

$\text{NaCl} - \text{BaCl}_2$ および $\text{CaCl}_2 - \text{BaCl}_2$ について、分子容一組成曲線が加成性の成立する直線から凹の方向にずれることは、おそらく会合状態が存在するということによつて説明される。

図4および図5に 825°C と 675°C における $\text{NaCl} - \text{CaCl}_2 - \text{BaCl}_2$ 系の密度測定の結果をグラフによつて示した。

本研究で得られた密度の図表を簡単に眺めるだけで $\text{NaCl} - \text{CaCl}_2 - \text{BaCl}_2$ 系は化合物が存在することなく、1ヶの共融混合物を有するきわめて簡単な系であることが明らかにされる。

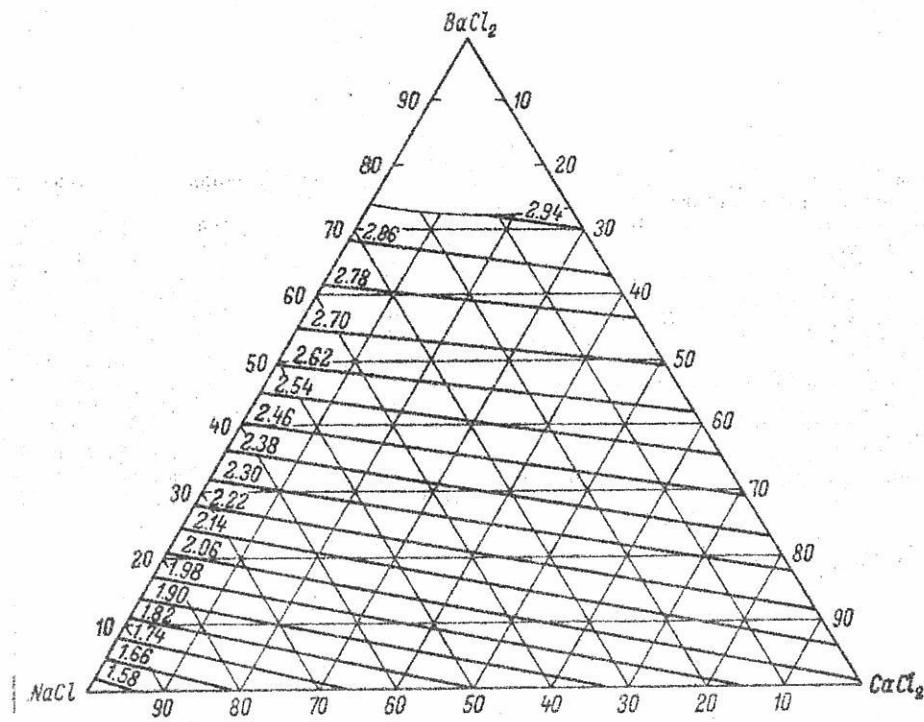


図4 825°Cにおける等密度等温線(モル%)

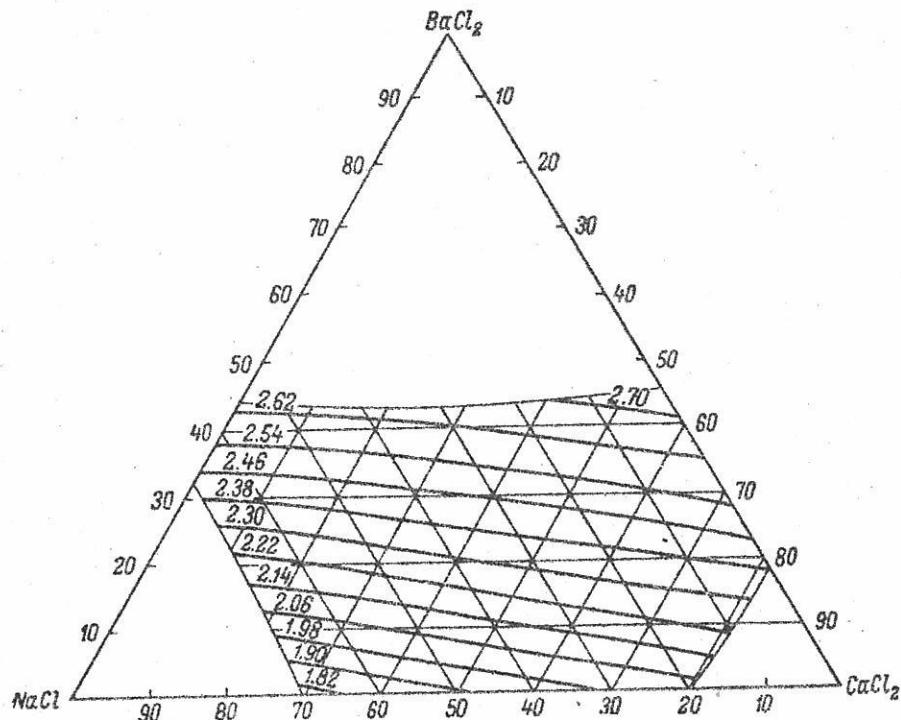


図5 675°Cにおける等密度等温線(モル%)

引 用 文 献

- [1] М. Ф. Лантратов, А. Ф. Алабышев. Тезисы докладов конференции по металлургии легких металлов. Л. (1957). — [2] М. Ф. Лантратов, А. Ф. Алабышев. VIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, т. 13, 118 (1958). — [3] Т. М. Узегег, Z. anorg. u. allg. Ch., 101, 1 (1917). — [4] М. М. Ветюков. Диссерт. ЛПИ им. М. И. Калинина (1950). — [5] В. П. Машовец, В. И. Петров. ЖПХ, XXXII, 7, 1528 (1959). — [6] В. П. Машовец, З. Ф. Лундциа. Труды научно-исслед. инст. легких мет. НИИСАЛЮМИНИЙ, 10 (1935). — [7] И. П. Берещетина, Н. П. Лужная. Изв. СФХА АН СССР, 25, 188 (1954). — [8] С. С. Кивилис. Техника измерения плотности жидкостей и твердых тел. Стандартиз., М. (1959). — [9] М. Ф. Лантратов, ЖПХ, XXXIV, 6, 1249 (1961). — [10] В. П. Барзаковский, ЖПХ, XIII, 8 (1940). — [11] Н. К. Воскресенская. Изв. СФХА, АН СССР, 23, 155 (1953). — [12] В. Я. Аносов, С. А. Погодин. Основные начала физико-химического анализа (1947). — [13] М. В. Смирнов, С. Ф. Пальгуев, Л. А. Лапина и Ю. Н. Краснов. ЖПХ, XXX, 11, 1687 (1957).

Поступило в Редакцию
3 октября 1961 г.

CdBr₂—KBr および CdBr₂—NaBr 系
溶融塩の電気伝導度に関する研究

O. F. Moiseyba

レニングラード電気工学研究所

Zhurnal prikladnoi Khimii

36 917~920 (1963)

ハロゲン化カドミウム融液の電気伝導度に関する研究から、この系の電気伝導度は塩素イオンから沃素イオンに向うにしたがつて順次増大することが示された。このような現象はカリウムやナトリウムのハロゲン化物についても観察されている。¹⁾

CdBr₂—CdCl₂ 系において、Cl⁻イオンを Br⁻イオンで一部置換した場合、比電気伝導度および当量電気伝導度の等温線にはわずかながら加成性を示す直線からのはれを生じた。²⁾

このような加成性の成立する直線からのはれはカドミウムのハロゲン化物とアルカリ金属のハロゲン化物とからなる系においても同様に観察される。そしてこのはれは温度の上昇とともに減少する。この現象は多くの研究によって、溶融塩中に錯化合物が形成されることによるものとして説明されている。

そこで Brand³⁾ は溶融現象の研究に際して、CdCl₂—KCl 系では二つの化合物、すなわち相合的に (congruently) 溶融する K₂[CdCl₃] と非相合的に (incongruently) 溶融する K₄[CdCl₆] を生ずることを確めた。

Dergunov³⁾ は K₂[CdCl₃] の形成を確認したが、K₄[CdCl₆] なる化合物とともに錯化合物 K₂[CdCl₄] を見出した。Bockris と Engel⁴⁾、おなじく Bredie⁵⁾ は CdCl₂—KCl 融液中における [CdCl₃]⁻¹ イオンおよび [CdCl₄]⁻² イオンの存在を示し、また Sandaniny⁶⁾ および Bloom と Heymann²⁾ は [CdCl₃]⁻⁴ の存在を示した。

Protsenko と Popofskaya⁷⁾ は Bloom と Heymann²⁾ と同じようなデータを得たにもかかわらず、CdCl₂—KCl 系における比電気伝導度の等温線上に存在

訳 山手 有

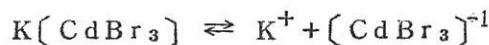
する極小点を明らかにしなかつた。

著者らは融液中における錯イオンの存在を否定し、比電気伝導度の等温線上にある極小値を不定の、かつその組成を明らかにすることのできない会合イオンの形成によるものとして説明する。

$\text{CdBr}_2 - \text{KBr}$ および $\text{CdBr}_2 - \text{NaBr}$ 系³⁾ における溶融状態の研究により、最初の系においては、 $\text{K}[\text{CdBr}_3]$ および $\text{K}_4[\text{CdBr}_6]$ なる組成をもつ錯化合物の形成が、そして第二の系では錯化合物の形成されないことが明らかにされた。

$\text{K}[\text{CdBr}_3]$ は 354° で相合的に (congruently) 溶融するが $\text{K}_4[\text{CdBr}_6]$ は 324° で非相合的に (incongruently) 溶融する。

$\text{CdBr}_2 - \text{KBr}$ 系溶融塩の熱力学的性質の研究⁸⁾ から CdBr_2 と KBr の活量が負の方向に大きく偏ることが示された。このことを著者らはつきの平衡関係にしたがつて形成される錯イオンが融液に存在するということによつて説明した。



および



本研究では純 CdBr_2 および CdBr_2 に K および Na の臭化物からなる二元系の電気伝導度を KBr および NaBr の $0 \sim 100\%$ の組成範囲にわたつて調べた。

実験の部

電気伝導度の測定は改良型の電橋により、交流用につくつた装置を用いて行なつた。

測定部の構造および実験方法は大体において既報の研究^{9~11)} におけると同様である。

臭化カドミウムおよびアルカリ金属の臭化物をあらかじめ溶融し、ついで塩化カリを含む脱水装置（乾燥器）中で密封容器におさめて保存した。

電気伝導度の測定は温度を変化させながら行なつた。加熱および冷却速度は毎分 $3 \sim 5^\circ$ の範囲で変化させた。加熱条件と冷却条件のもとで行なつて得られたデータは實際上一致した。

容器容量（セルコンスタント）は KNO_3 融液および PbCl_2 融液の電気伝導度の値を用いて決定したが、その数値の変動幅は $70 \sim 100 \Omega$ であつた。また溶融塩の抵抗測定値は $30 \sim 100 \Omega$ の範囲であつた。

測定結果とその考察

表1に臭化カドミウム融液の電気伝導度について得られた測定結果を示した。

表1 Ca Br_2 の電気伝導度

電気伝導度	各温度における電気伝導度の値								
	575°	600°	625°	650°	675°	700°	725°	750°	
比電導度 ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	1.070	1.120	1.169	1.229	1.280	1.318	1.377	1.426	
当量電導度 ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot g$ 当量)	—	36.11	39.80	41.26	43.61	44.28	46.93	48.66	

図1に Cd Br_2 純粋塩について本研究で得られた比電気伝導度のデータを他の研究者のデータと比較して示した。^{1), 2), 12)}

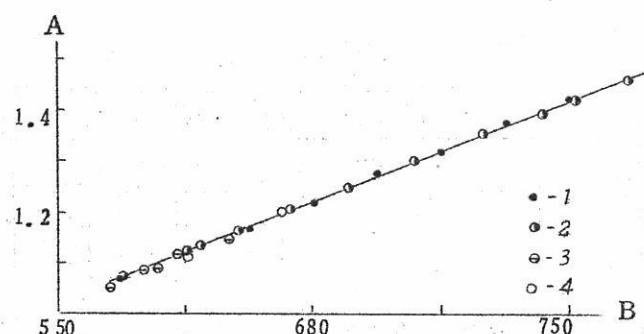


図1 種々の研究者のデータに基く Cd Br_2 の比電気伝導度

A—比電気伝導度 ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

B—温度 (°C)

1: 本研究

2: Bloom, whitman²⁾

3: Tubantsy & Lorenz¹⁾

4: Bloom, Bockris¹²⁾

測定値は両者の間ですべて良く一致している。 Cd Br_2 の電気伝導度は 575~750° の温度範囲で温度の一次関数である。

当量電気伝導度を算出するため、 Cd Br_2 の比重 ($d_{\text{Cd Br}_2}$) を Bloom と Bockris によって提出された次式に基いて計算した。

$$d_{\text{CdBr}_2} = 4.040 - 0.00108(t^\circ - 580)$$

当量電気伝導度の活性化エネルギーは次の式にしたがつて計算した。

$$E_A = \alpha_A R T^2$$

ただし α_A — 当量電気伝導度の相対的温度係数

R — 気体常数

T — 絶対温度

活性化エネルギーの最大値は600~650°の温度域にあり、その値は4.49 Kcal/g当量である。

表2および図2のデータから CdBr_2 の電気伝導度は KBr を0.26モル添加した場合に減少はじめることが判明する。 KBr の含有量をこれ以上増加すれば融液の電気伝導度の著しい低下が観察される。

表2 CdBr_2-KBr 系の比電気伝導度

KBr モル分率	各温度における比電気伝導度 ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)							
	400°	450°	500°	550°	600°	650°	700°	750°
0.00	—	—	—		1.120	1.129	1.318	1.426
0.12	—	—	—	1.060	1.162	1.250	1.340	1.430
0.26	—	—	0.985	1.096	1.181	1.260	1.353	1.420
0.43	0.725	0.850	0.957	1.055	1.136	1.211	1.285	1.351
0.53	0.628	0.764	0.863	0.959	1.046	1.126	1.206	1.274
0.63	0.577	0.694	0.797	0.898	0.996	1.084	1.171	1.253
0.70	0.565	0.676	0.773	0.883	0.980	1.073	1.153	1.239
0.80	—	—	—	—	1.102	1.219	1.309	1.398
1.00	—	—	—	—	—	—	—	1.650

電気伝導度の等温線上における極小値は KBr の含有量が0.4~0.7モルである場合にあらわれる。すなわち相図の上で $K[\text{CdBr}_3]$ および $K_4[\text{CdBr}_6]$ という結合状態を形成する範囲であらわれる。融液中にさらに KBr 濃度が増加すれば、その電気伝導度は急激に上昇する。そして0.9モルの KBr を含む融液の電気伝導度は KBr 純粋塩の電気伝導度に近くなる。

$\text{CdBr}_2-\text{NaBr}$ 系の電気伝導度の研究(表3, 図3)から CdBr_2 融液に、より

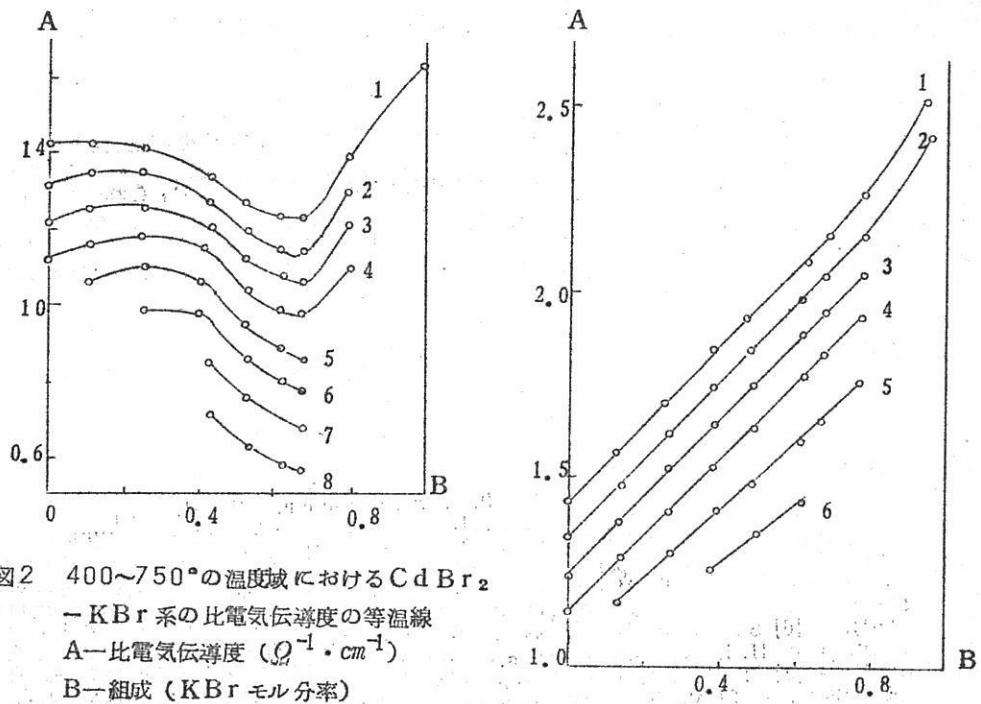


図2 400~750°の温度域における CdBr_2

- KBr 系の比電気伝導度の等温線

A—比電気伝導度 ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

B—組成 (KBr モル分率)

温度 (°C) — 1 : 750 5 : 550

2 : 700 6 : 500

3 : 650 7 : 450

4 : 600 8 : 400

図3 500~700°の温度域における
 $\text{CdBr}_2 - \text{NaBr}$ 系の比電気伝導度の等温線

A—比電気伝導度 ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

B—組成 (NaBr モル分率)

温度 (°C) — 1 : 750 4 : 600

2 : 700 5 : 550

3 : 650 6 : 500

表3 $\text{CdBr}_2 - \text{NaBr}$ 系の比電気伝導度

NaBr モル分率	各温度における比電気伝導度 ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)					
	500°	550°	600°	650°	700°	750°
0.00	—	—	1.120	1.229	1.318	1.426
0.13	—	1.185	1.295	1.410	1.515	1.585
0.26	—	1.320	1.430	1.550	1.649	1.725
0.385	1.276	1.436	1.562	1.675	1.775	1.850
0.48	1.374	1.500	1.650	1.770	1.860	1.935
0.63	1.451	1.594	1.775	1.890	1.978	2.075
0.68	—	1.652	1.830	1.945	2.045	2.165
0.78	—	1.748	1.936	2.035	2.160	2.280
0.94	—	—	—	—	2.425	2.520
1.00	—	—	—	—	—	—

電気伝導度の大きい電解質

NaBr を添加した場合に

電気伝導度は急激に増大す

ることが示される。

電気伝導度の等温線は屈

曲点を有せず、融液中にお

ける NaBr の含有量が増

加するにつれてなだらかに

上昇する。このことは融液

中に錯イオンが形成されるという現象が起らないことを示している。

結論

$\text{CdBr}_2 - \text{KBr}$ および $\text{CdBr}_2 - \text{NaBr}$ 系における溶融塩の電気伝導度の測定によつて、 $\text{CdBr}_2 - \text{KBr}$ 系融液中では錯イオンの形成を生ずるが、これに対して $\text{CdBr}_2 - \text{NaBr}$ 系ではこのような錯イオンの形成はおこなわれないことを確認した。

引用文献

- [1] П. Ф. Антипов, А. Ф. Алабышев, Б. П. Артамонов, В. П. Борзаковский, Н. А. Белозерский. Электрохимия расплавленных солей. ОНТИ (1937). — [2] Н. Влоош, Е. Ньюстапп, Proc. Roy. Soc. A., 188, 392 (1947). — [3] Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. Изд. АН СССР, М.—Л., 224 (1961). — [4] J. O'M. Bockris, A. Angell, Electroch. Acta, 1, 308 (1959). — [5] A. Bredig, Electroch. Acta, 5, 299 (1961). — [6] Sandonini, Gaz. Chim. Ital., 50, 289 (1920). — [7] П. И. Проценко и Н. Н. Поповская, Изв. вузов, Хим. и хим. технолог., 4, 3, 345 (1961). — [8] М. Ф. Лантратов и Т. Н. Шевлякова, ЖПХ, XXXIV, 1065 (1961). — [9] М. Ф. Лантратов и О. Ф. Монсеева, ЖФХ, XXXIV, 367 (1960). — [10] М. Ф. Лантратов и О. Ф. Монсеева, ЖПХ, XXXIII, 2225 (1960). — [11] М. Ф. Лантратов и О. Ф. Монсеева, ЖПХ, XXXIV, 1169 (1961). — [12] Н. Влоош, J. O'M. Bockris. Modern Aspects of Electrochemistry. London, 2, 160 (1959).

Поступило в Редакцию
20 ноября 1961 г.

酸化鉄を含む融体の二三の性質

阪大工学部冶金学教室 足立 彰・荻野和巳

1. はしがき

鉄鋼製錬における溶融スラグの役割は、すでによく知られているように、きわめて重要である。しかしスラグは数種の酸化物より構成されていて、かつその溶融状態の在存温度が高いためにその性状を十分に知ることはなかなか困難である。しかし最近ではこれら現場スラグの基礎となるスラグ系について、いろんな角度から研究がなされている。製錬過程において形成されるスラグ系は $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ で代表されるが、この系はまだ比較的実験条件にめぐまれているためかなり良く研究されている。しかし製錬過程において形成されるスラグ系には必ず FeO を含むために実験が困難で特にルツボ、温度で制限をうける。そのため FeO を含んだスラグ系についてはその性質がきわめて大切であるにかかわらずいまだに十分ではないが、現在までに報告されている諸性質についてここに簡単にまとめて報告する。

2. 電気化学的性質

2.1 電気伝導度

2.1.1 Wüstite 融体

Wüstite 融体の電気伝導度は W. A. Fischer, H. Vom Ende¹⁾, H. Inouye, J. W. Tomlinson, J. Chipman²⁾ らによって測定されている。その値を第1表に示す。

J. Chipman らの測定によると Wüstite 融体の電気伝導度は一般の溶融スラグ系に比較してきわめて高く（例えば 1700°C における $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系の比電導度の値は $0.2 \sim 0.9 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ である）。かつ温度の上昇と共に増大している。しかし W. A. Fischer, H. Vom Ende. の測定によると、その測定値は低くかつ温度の上昇と共に減少を示している。これはその測定方法に起因するものであつて、Wüstite のように常温においても半導体と考えられるような物質の電気抵抗の測定には、一般に使

第1表 Wüstite 融体の電気伝導度

温 度 °C	比電導度 ($\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$)		
	W.A. Fischer H.vom Ende ¹⁾	H. Inouye. J.W. Tomlinson J. Chipman ²⁾	
1200	10.1	—	
1300	9.25	7.8	
1360	—	9.3	
1400	7.85	2.69	
1450	—	3.11	
1500	—	3.24	

用されるような two-terminal 法では電極間の抵抗（被測定体の抵抗）が電極などの抵抗に近いために正確な測定は困難であるが 4-terminal 法によれば電極その他の抵抗を考慮せずに被測定体の抵抗測定が可能であるため抵抗の小さい融体の測定には有効である。W.A. Fischer らの測定は 2-terminal 法であり、chipman らの測定は 4-terminal 法によつてるので測定値としては J. Chipman らの結果が信頼される。

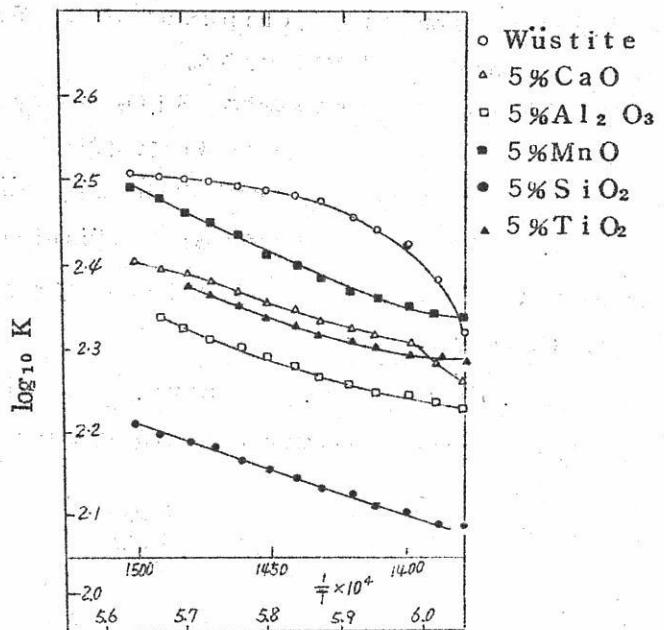
このように Wüstite 融体の比電導度が大きい原因については、（後述のように電流効率、輸率の測定で実証されるが）、Wüstite が固体において p-型の半導体であり、これが融体になつても、その性質を有しているためと考えられる。

2.1.2 Wüstite に少量の酸化物を含んだ融体

J. Chipman ら²⁾は Wüstite 融体に MnO, SiO₂, TiO₂, CaO, Al₂O₃などをそれぞれ 5 mol % 加えたときの電導度の測定を行なつてゐる。比電導度と温度の関係を第1図に示す。一般に酸化物の添加によつて比電導度は低下する。その効果は SiO₂ のような酸性の酸化物で最大である。第1図より明らかのように測定結果から 1430°C 以上では、ほど直線と考えられるので $K = A_K \exp(-E_K/RT)$ の関係より電導のための活性化エネルギー E_K を求めることができる。その値を第2表に示す。

第2表 Wüstite および少量の酸化物を含んだ Wüstite 融体の電導内のための活性化エネルギー

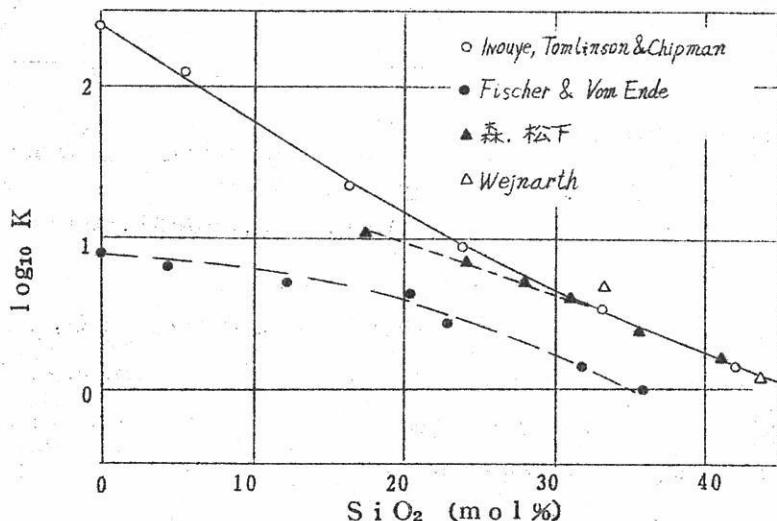
成 分	E _K (Kcal/mole)
Wüstite	5
" + 5.0 mol % MnO	2.0
" + 5.0 " CaO	1.4
" + 5.0 " TiO ₂	1.8
" + 5.0 " Al ₂ O ₃	1.7
" + 5.0 " SiO ₂	1.7



第1図 種々な酸化物を5 mol %含んだWüstite
融体の比電導度と温度の関係

2.1.3 FeO-SiO₂系

FeO-SiO₂系については、本系が冶金スラグの基本系の一つであるため、A. Wejnarth³⁾ W. A. Fischer and H. vom Ende¹⁾、森、松下、⁴⁾ H.



第2図 FeO-SiO₂系融体の比電導度の比較 (1400°C)

Inouye, J.W.Tomlinson and J.Chipman²⁾ らの測定がある。1400°Cにおける各測定者の値を比較すると第2図のようである。

FeOの比電導度はSiO₂の添加量と共に減少する。SiO₂の含有量の多いところでは各測定者の値はFischer らの値を除いて大体一致しているがSiO₂の含有量の少い組成ではChipman らの測定値より低い値を示している。これはWüstite の項でのべたように測定方法の相違によって生じたと考えられる。Wüstite 融体と同様にSiO₂の少い組成では、電子伝導の存在のため高い比電導度を示すと考えられる。

2.1.4 FeO—CaO—SiO₂ 系

本系については、W.A.Fischer, H.vom Ende,¹⁾ A.Weinhardt³⁾,足立, 萩野⁵⁾ らの測定がある。一般に本系においてはFeO含有量の増加と共に比電導度は増加する。これはFeO含有量の増加によるFe⁺⁺イオンの増大によるためである。本系の1350°Cにおける等比伝導曲線を三元図に記入すると第3図のようになる。

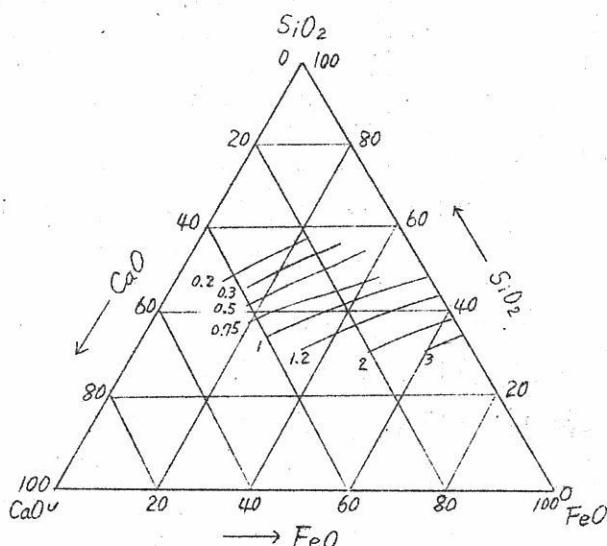
2.1.5 FeO—

MnO—SiO₂ 系

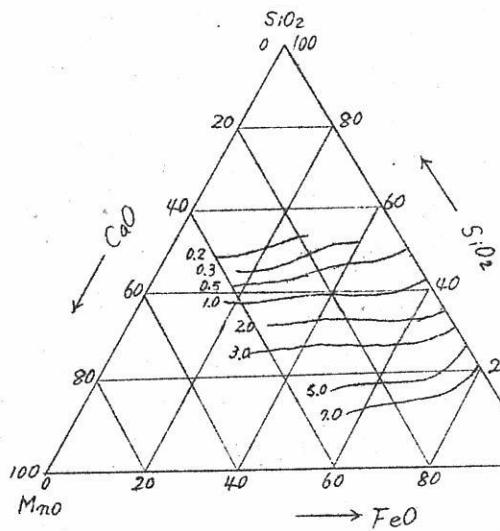
本系については森, 松下⁴⁾の測定がある。その結果より等伝導度線を第4図に示す。

FeO—CaO—SiO₂ 系と比較すると等伝導度線に若干相違がみられる。この両系

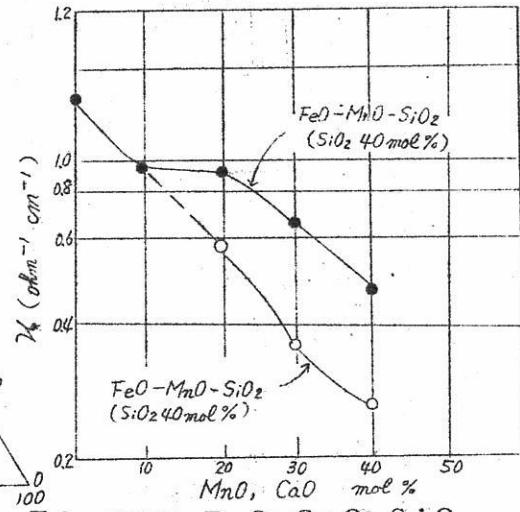
におけるCaO, MnOの役割を比較してみると第5図のようになる。MnO, CaOによってFeOを置換すれば、伝導度は減少する。これはFe⁺⁺におきかわるべき, Ca⁺⁺, Mn⁺⁺がFe⁺⁺よりイオン半径が大で易動度が小さいためである。CaO, MnOによる相違はMn⁺⁺とCa⁺⁺とのイオン半径の相違(イオン半径はCa⁺⁺の方がMn⁺⁺より大)によるものでCaOの方がMnOより伝導度を低下せしめる。



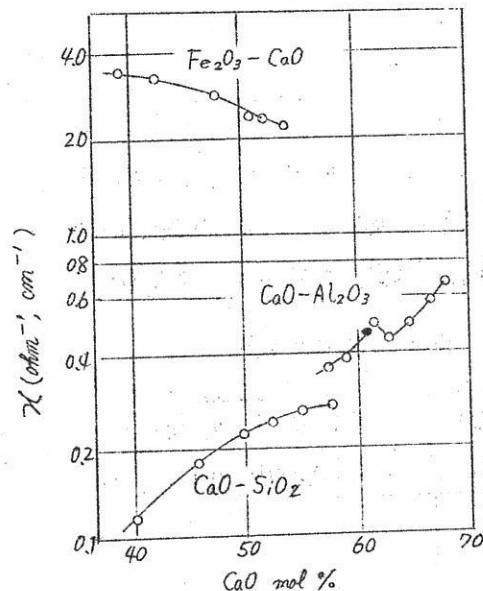
第3図 FeO—CaO—SiO₂ 系融体の等伝導度曲線 (1350°C)
(Weinhardt, Adochi, Ogins)



第4図 $\text{FeO}-\text{MnO}-\text{SiO}_2$ 系融体の等伝導度曲線 (1350°C)



第5図 $\text{FeO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$,
 $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{MnO}-\text{SiO}_2$ 系において
SiO₂一定で FeOをCaO又は
MnOで置換したときの比伝導度の変化

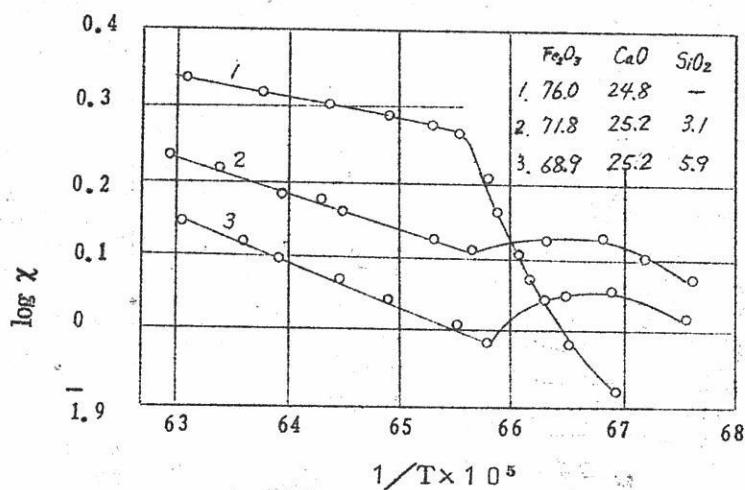


第6図 $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ 系の χ と $\text{CaO}-\text{SiO}_2$, $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系との比較 (1550°C) $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ 系の値は外挿値

2.1.6 $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaO}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系

本系については足立, 萩野⁶⁾の測定があり, Fe_2O_3 の増加と共に伝導度は一般に増加する。 $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ 系については CaO を含む他の系, $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系と比較してかなり高い値を示している。これを第6図に示す。 Fe_2O_3 は固体でN型の半導体であるので本測定より Fe_2O_3 含有量の多い融体では電子電導機構も考えられる。

一般に電気伝導度は温度の低下と共に減少し凝固点において結晶状に凝固する組成では析点



第7図 $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ 系に少量の SiO_2 を添加したときの
伝導度の異常変化

を生じ（例外として結晶状に凝固しても析点の不明瞭なものもある），ガラス状に凝固する組成では析点はみとめられない。しかし $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ に少量の SiO_2 を添加すると凝固後において複雑な変化を示すその例を第7図に示す。これについては電導機構の変化と考えられるが詳細は不明である。

2.2 電 気 分 解

イオン性の融体を電気分解すると陽，陰両極附近において組成変化がおこる。 FeO を含む融体においては電気分解の結果，第3表⁷⁾に示すように陰極には FeO が又陽極では SiO_2 が富化する。又，陰極附近の融体中には金属鉄の析出が認められている。このような組

第3表 $\text{FeO}-\text{SiO}_2$ 系融体の電気分解による組成の変化

試 料 の 採 取 場 所	スラグ組成		温 度 °C	電 壓 V	電 流 A/cm^2	時 間 min
	FeO	SiO ₂				
1	陰 極 6 7.6 5	3 2.3 5	1300	0.8 0	6.1	4 0
	陽 極 5 6.8 7	4 3.1 3				
	中 間 極 5 8.3 9	4 1.6 1				
2	陰 極 7 6.3 5	2 3.6 5	1300	0.4 8	6.1	4 0
	陽 極 6 2.9 7	3 3.0 3				
	中 間 極 6 9.0 5	3 0.9 5				

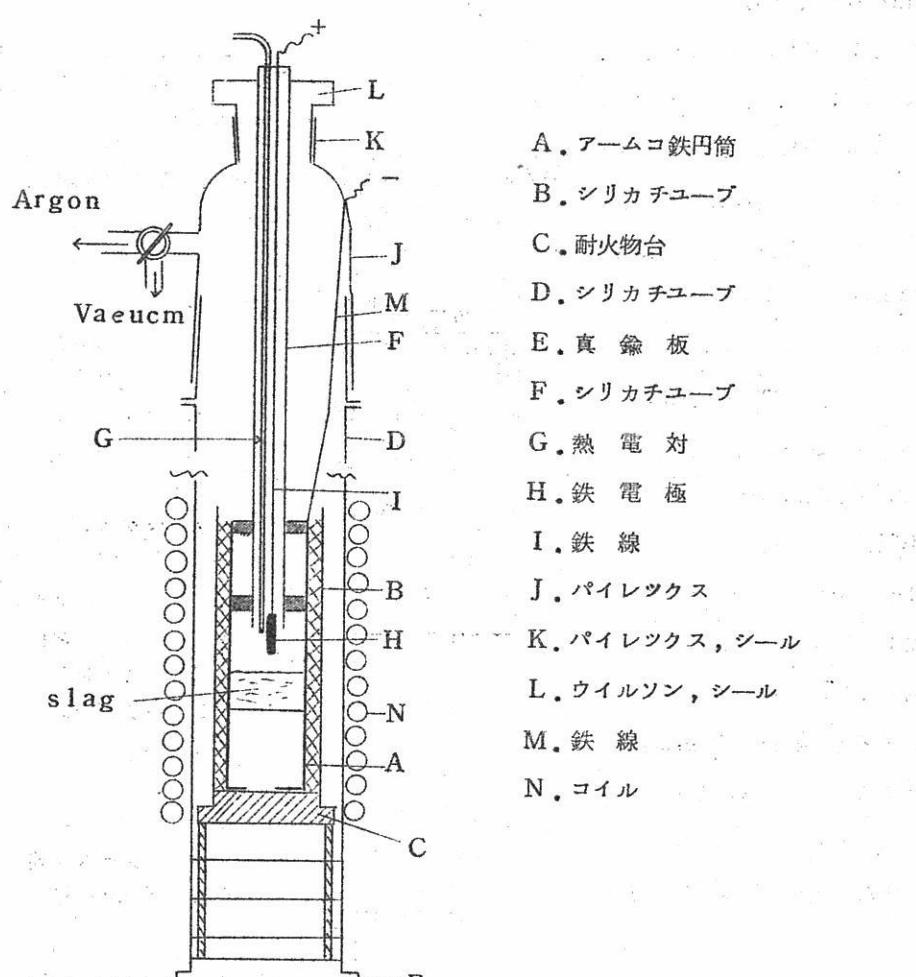
成変化では電気分解における電流効率などを得ることはできない。

2.2.1 電流効率

FeOを含む融体の電流効率の測定は、鉄陽極、金陰極を用いて陽極における鉄の溶解、陰極における金への鉄の溶解の量の測定より実施されている。

2.2.1.1 FeO-SiO₂ 融体

FeO-SiO₂ 融体に対して G. Derge, M. T. Simnad, I. George⁸⁾ らは第8図に示す装置で鉄陽極の減量より電流効率を求めている。その結果は第9図のよう純FeOにおいては約10%の効率であるが、SiO₂が添加されるとSiO₂ 10%くらいまでは、効率はそう大きく変化しないが、それ以上約34%までSiO₂含有量の増

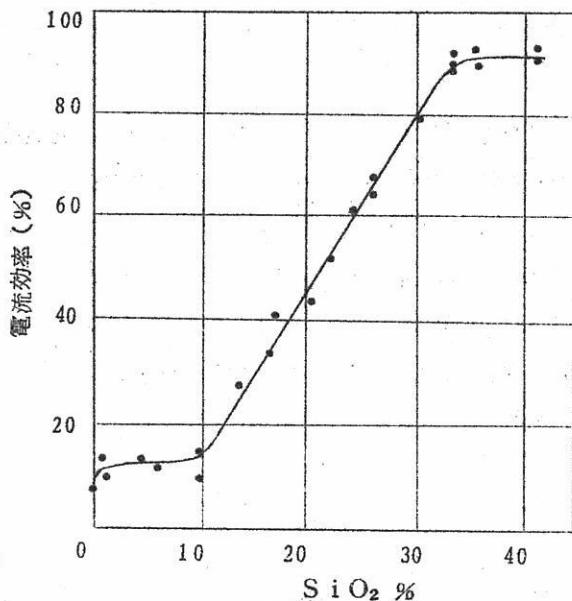


第8図 FeO-SiO₂ 融体の
電解装置

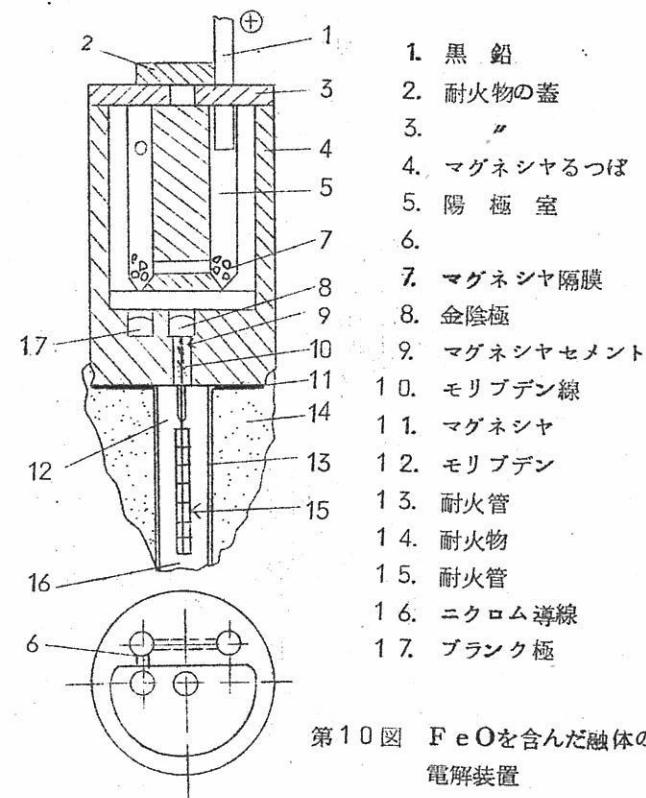
加と共に増加し、約90%に達しそれ以上では大きく変化しない。これに対して Derge らは SiO_2 の含有量の少いところでは半導体伝導の存在をしめし、イオン伝導の割合は SiO_2 の増加と共に増加すると考えている。又 SiO_2 34%以上では錯イオンの存在を考えている。

しかしこれに対して O.A. Esin, P.M. Shurygin⁹⁾

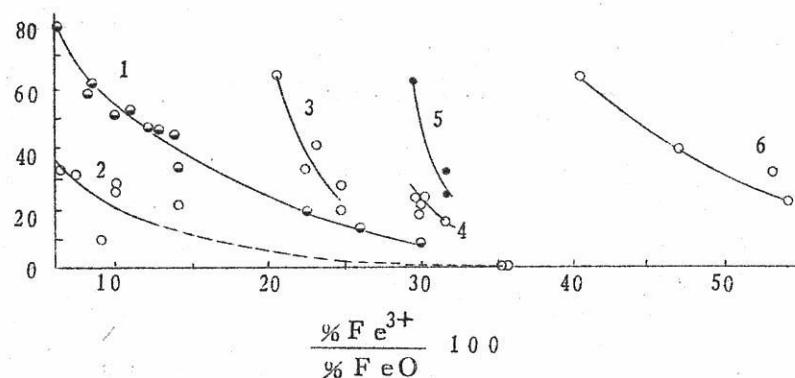
は溶融金陰極を用い、第10図のような装置によって金陰極に析出する鉄の量より陰極における電流効率を求めてい。それによると電流効率は融体中の Fe^{3+} の存在に大きく影響をうけその含有量の増加と共に減少する。特に Wüstite 融体においては Derge らが 6~8% を与えているのに反して Esin らは Fe^{3+} の存在割合を減少させると効率を約 30% に増加させることができるとのべている。Esin らによつて得られた結果を第11図に示す。



第9図 $\text{FeO}-\text{SiO}_2$ 融体の陽極損失より求めた電流効率 (1400°C)



第10図 FeO を含んだ融体の電解装置

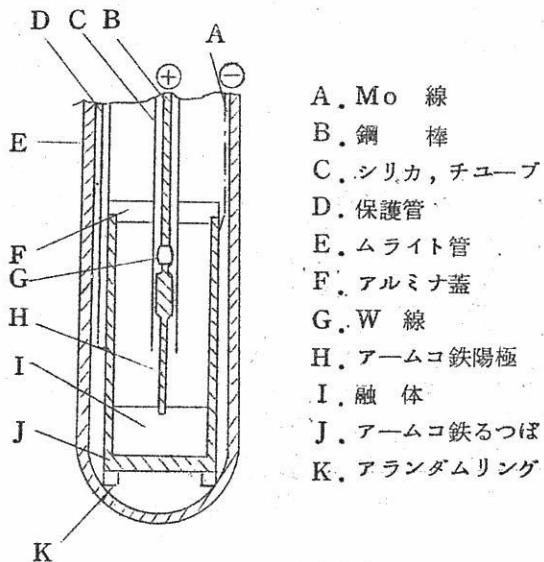


第11図 酸化鉄を含む融体の電流効率

- 1. $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$
- 2. $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$
- 3. 45% ($\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$) 20% $\text{CaO} \cdot 35\% \text{SiO}_2$
- 4. 65% ($\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$) 15% $\text{CaO} \cdot 20\% \text{SiO}_2$
- 5. 40% ($\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$) 30% $\text{CaO} \cdot 30\% \text{SiO}_2$
- 6. 40% ($\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$) 20% $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 40\% \text{SiO}_2$

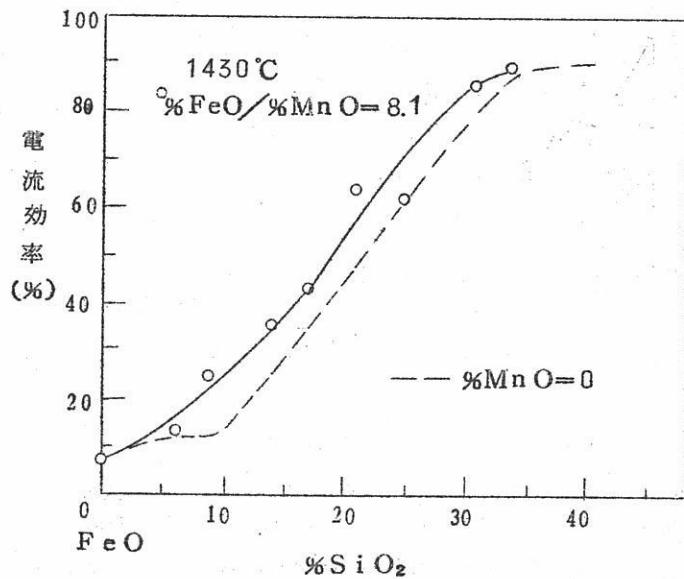
2.2.1.2 $\text{FeO}-\text{MnO}-\text{SiO}_2$ 系

本系について D. A. Dukelow, G. Dergé¹⁰ らによつて第12図に示す装置で鉄陽極の溶解量より電流効率を求めてゐる。本系の電流効率は FeO の含有量の多い組

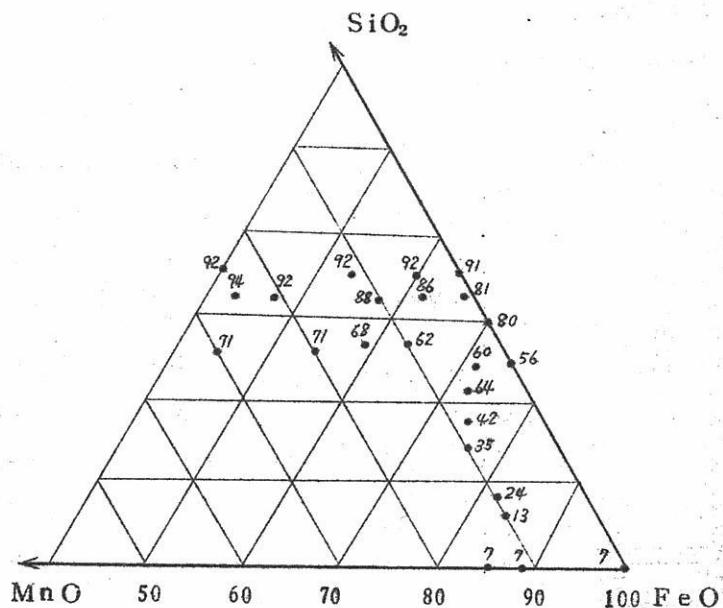


第12図 $\text{FeO}-\text{MnO}-\text{SiO}_2$ 融体の電流効率測定の電解装置

成では $\text{FeO}-\text{SiO}_2$ 系においてべたと同様に電流効率は低いが SiO_2 の含有量の増加と共に増大する。(第13図参照) 電流効率は温度、電解時間による影響は小さい。本系の電流効率の値を三元図に示すと第14図のようになる。 SiO_2 を一定にして、 FeO を MnO で置換すると $\text{O} < \text{SiO}_2 < 34\%$ の含有量においては MnO の含有量の増加と共に電流効率は増加するが、 SiO_2 が $\text{O}, 34\%$ のものについては変



第13図 FeO—MnO—SiO₂系において%FeO/%MnO一定のときの電流効率へのSiO₂の影響



第14図 FeO—MnO—SiO₂系融体の電流効率

化がみられなかつた。特に SiO_2 を含まない $\text{FeO}-\text{MnO}$ 融体では電流効率は低く、
Wustite 融体と同様の値であり、その電導機構も同様に考えられる。 SiO_2 を 2.54
および 3.12 % 含む場合には先に述べたように電流効率は増加する。このように $\text{FeO}-$
 $\text{MnO}-\text{SiO}_2$ 系では Faraday の法則よりかなり偏奇するが、これはこの融体では、
 $\text{FeO}-\text{SiO}_2$ 系と同様に混合伝導体であり、 $\text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ および負の空孔によつて電導がなされていると考えられる。

2.2.1.3. $\text{FeO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系

本系について W.R. Dickson, E.B. Dismukes¹¹⁾ によって第 15 図に示

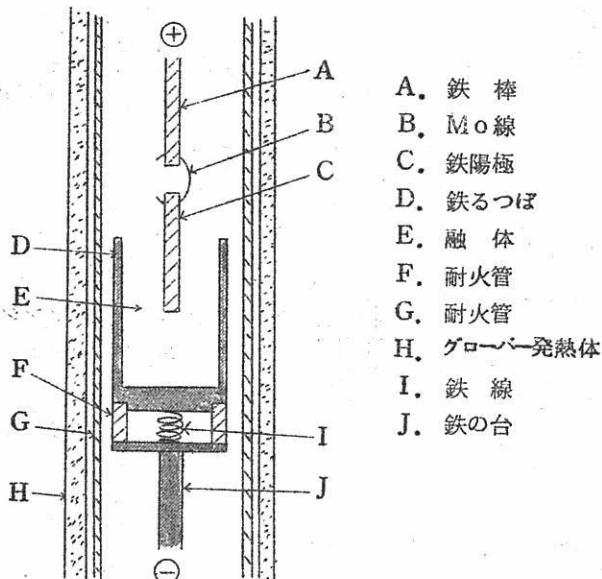
す装置によって電解がなされて

いる。この系においても先の

$\text{FeO}-\text{SiO}_2, \text{FeO}-$
 $\text{MnO}-\text{SiO}_2$ 系と同様

FeO の含有量の高い組成では電流効率はきわめて小さい。組成と電流効率の関係を第 16 図に示す。大体において SiO_2 の含有量の増加と共に増大している。 SiO_2 含有量を一定として FeO を CaO で置換すると SiO_2 20% では電流効率は減じ、30% では増加する。

これは MnO で FeO を置換したときと様子が異なるが、この詳細については不明である。温度



第 15 図 $\text{FeO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系融体の電流効率測定装置

の影響も少ない。この系にあつては $\text{FeO}-\text{SiO}_2, \text{FeO}-\text{MnO}-\text{SiO}_2$ 系と同様にこの融体も電子的特長を有し、 SiO_2 の低い組成では半導体伝導で SiO_2 の多い組成では $\text{Fe}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$ イオンのイオン伝導を主としている。又 $\text{FeO}-\text{MnO}-\text{SiO}_2$ と本系における等電流効率線は CaO, MnO の基線に平行であり、活量粘性などにみられる変化とは異なる。

2.2.2 輸率

電流効率の測定による

Faraday's law の適合性より電導性を論じるには問題があると思われる。そのため電導の本質を知るにはイオンの移動の割合すなわち輸率の測定を行なう必要がある。しかし FeO を含む融体のイオンの輸率の測定は困難が多くその測定は少

ない。

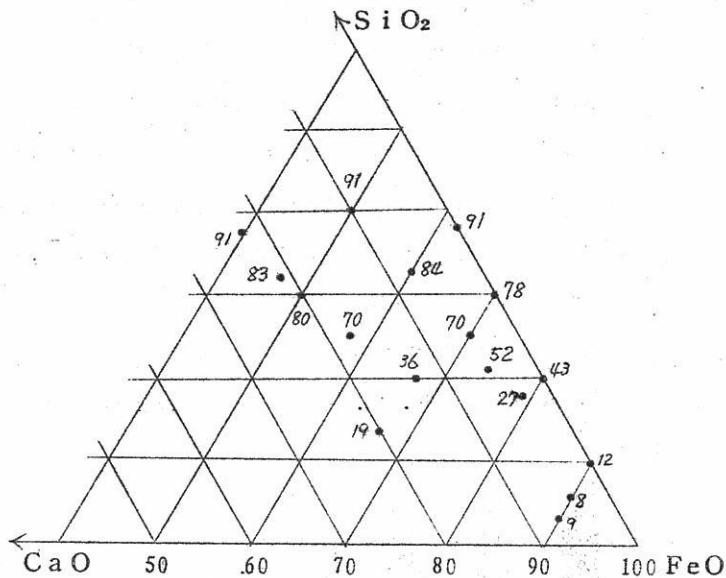
2.2.2.1 FeO-SiO₂ 系

本系についてはすでに述べたように普通のイオン溶液とはことなりイオン伝導の他に電子伝導の存在が推定される。

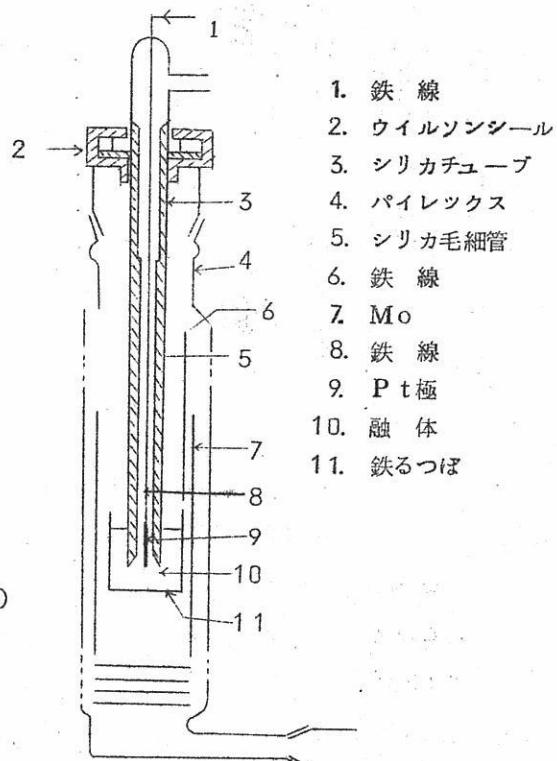
G. Derge, M. T. Simnard, I. George¹⁾ らは SiO₂ の飽和した FeO-SiO₂ 融体を第 17 図に示す装置を用い Hittorf 法によって Fe²⁺ イオンの輸率を測定した。その結果を第 4 表に示す。これより明らかなように SiO₂ 飽和の FeO-SiO₂ 融体中の Fe⁺⁺ イオンの輸率は 1 であることがわかる。

O. A. Esin, A. K. Kirianov¹²⁾ に第 18 図の装置によつて SiO₂ 飽和の FeO-SiO₂ 融体の Fe²⁺ イオンの輸率を Fe⁵⁹ を用いて行なつてゐる。そ

の結果を第 5 表に示す。この結果はやはり、



第 16 図 FeO-CaO-SiO₂ 融体の電流効率



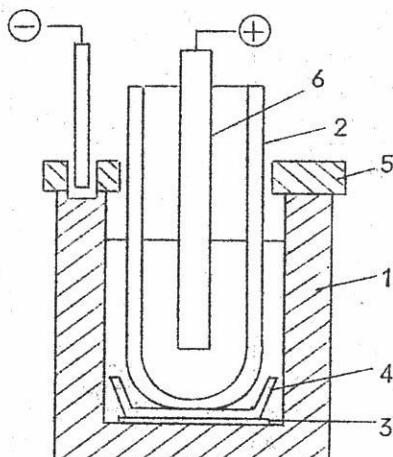
第 17 図 FeO-SiO₂ (SiO₂ 飽和) 融体中の Fe²⁺ イオンの輸率測定装置

第4表 SiO_2 鮫和 $\text{FeO}-\text{SiO}_2$ 融体中の Fe^{2+} イオンの輸率

陽極	電流 A	時間 分	温度 °C	スラグ組成		シリカチューブ中のスラグの組成				陽極の重量減 g	輸率
						上半分		下半分			
				FeO	SiO ₂	FeO	SiO ₂	FeO	SiO ₂		
Fe	0	7.5	1300	57.0	42.4	57.1	42.0	57.3	42.1	0.0003	-
"	2.0	7.5	"	57.9	42.3	58.1	41.4	58.4	40.9	0.261	1.0
"	0	7.5	1200	57.0	42.3	57.6	41.8	57.5	42.2	0.0002	-
"	2.0	7.5	"	57.5	42.0	57.8	40.9	57.2	42.6	0.259	1.0
"	0	10	1300	56.8	42.7	58.8	41.6	57.2	41.9	0.0001	-
"	1.5	10	"	57.6	41.9	58.0	40.9	58.1	41.4	0.2422	1.0
"	0	10	1200	55.7	43.5	55.9	43.4	56.0	43.0	0.0004	-
"	1.5	10	"	55.9	43.2	55.5	43.8	56.2	42.9	0.2431	1.0
"	0	15	1300	56.8	43.0	57.2	41.9	56.9	43.2	0.0005	-
"	1.0	15	"	57.1	42.0	57.6	42.3	57.0	42.6	0.2538	1.0
"	0	15	1200	58.1	41.6	58.3	40.9	57.9	42.0	0.0003	-
"	1.0	15	"	57.2	42.8	58.5	41.3	58.4	41.0	0.2581	1.0
"	2.0	7.5	1250	57.4	42.1	57.9	41.8	58.0	41.7	0.2597	1
"	0	7.5	"	57.1	42.1	57.4	41.9	57.3	42.0	0.0005	-
"	0	7.5	1300	57.2	42.1	57.4	41.8	57.0	42.4	0.0002	-
"	2.0	7.5	"	58.0	42.1	58.3	40.9	58.2	41.0	0.2578	1
"	0	9	1250	55.4	43.7	55.7	43.3	55.0	44.0	0.0005	-
"	1.5	9	"	55.9	43.6	54.8	44.0	55.5	43.5	0.2877	1
"	0	10	1280	57.9	41.8	57.6	42.0	57.3	42.2	0.0003	-
"	1.5	10	1275	58.0	41.8	58.1	41.6	58.4	40.9	0.2418	1
"	0	10	1285	57.0	42.6	57.3	41.8	56.7	43.0	0.0006	-
"	1.5	10	"	56.7	42.8	58.0	41.5	57.2	41.9	0.2427	1
Pt	1.5	10	1250	56.6	42.1	58.1	39.2	56.4	41.0	0.0001	-
"	1.5	10	"	56.6	42.2	60.3	38.9	56.8	41.5	+0.0002	-

第5表 SiO_2 で飽和した $\text{FeO}-\text{SiO}_2$ 融体中の Fe^{2+} イオンの輸率 (1300°C)

No.	放射能の強さ count/min 100 mg				通電量 a-h	輸率 n		
	陽極液	陰極液	陽極液					
			最初	最後				
1	7.5	3.0	1500	1350	36.7	0.185		
2	7.3	3.0	1350	1280	33.4	0.175		
3	3.0	7.5	870	740	52.5	0.163		
4	2.05	5.3	2710	2465	281	0.22		



1. 鉄ルツボ
2. SiO_2 ルツボ
3. アランダムの台
4. ルツボ
5. マグネシヤの蓋
6. 陽極

第18図 SiO_2 飽和 $\text{FeO}-\text{SiO}_2$ 融体中の Fe^{2+} イオンの輸率の測定装置

Fe^{2+} イオンの輸率は 1 に近い値を示している。

さらに T. Baak¹³⁾ は動界面法を用いて $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ 組成の融体の Fe^{2+} イオンの輸率を測定している。その結果を第6表に示す。これにおいても Fe^{2+} イオンの輸率は大体 1 と考えられる。そのため $\text{FeO}-\text{SiO}_2$ 系融体の電導は SiO_2 が $2 \cdot \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ 組成以上含有される場合は主として Fe^{2+} イオンによることが明らかである。

第6表 動界面法による $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ 融体の輸率

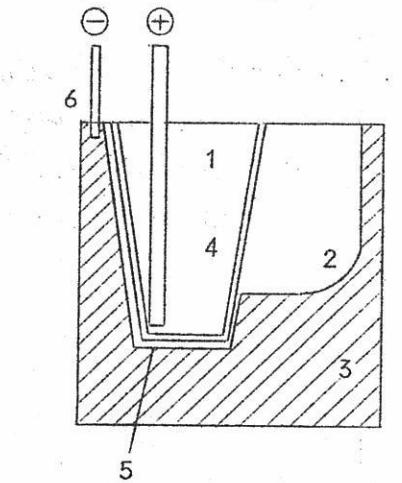
温 度 °C	管の直径 mm	境界の 変 化	通電量 クーロン	イオン 電導率
1210	4.0	7.8	840	0.95
1230	5.4	2.5	490	0.96
1250	5.4	4.9	950	0.96
1300	3.2	10.8	715	0.99
1380	3.2	5.5	350	1.03
1400	5.4	5.9	1120	0.98

$\text{FeO}-\text{SiO}_2$ 系において

SiO_2 の少ない場合については

SiO_2 飽和の場合にくらべて粘性が小さいため困難であるが O. A. Esin ら¹²⁾ によって Fe^{59} を用いて第19図の装置によつて測定されている。その結果を第7表に示す。この結果より SiO_2 が減少すると Fe^{2+} イオンの輸率は低下する。これは Fe^{2+} イ

オンの他に O^{2-} イオンや電子伝導の存在を示すものと考えられる。



1. アランダムルツボ

2. くばみ

3. 鉄ルツボ

4. 連絡孔

5. 空隙

6. 陰極

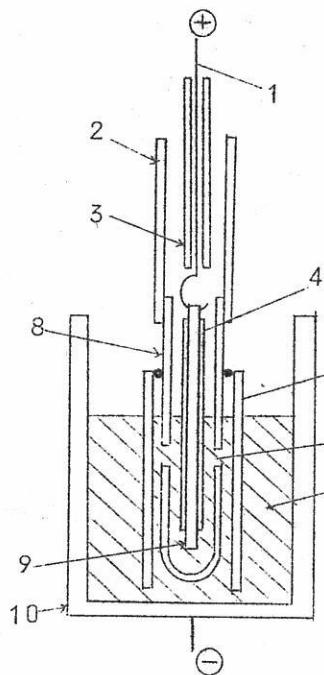
第19図 $\text{FeO}-\text{SiO}_2$ 融体の Fe^{2+}
イオンの輸率の測定装置

第7表 $\text{FeO}-\text{SiO}_2$ 系融体中の Fe^{2+} イオンの輸率

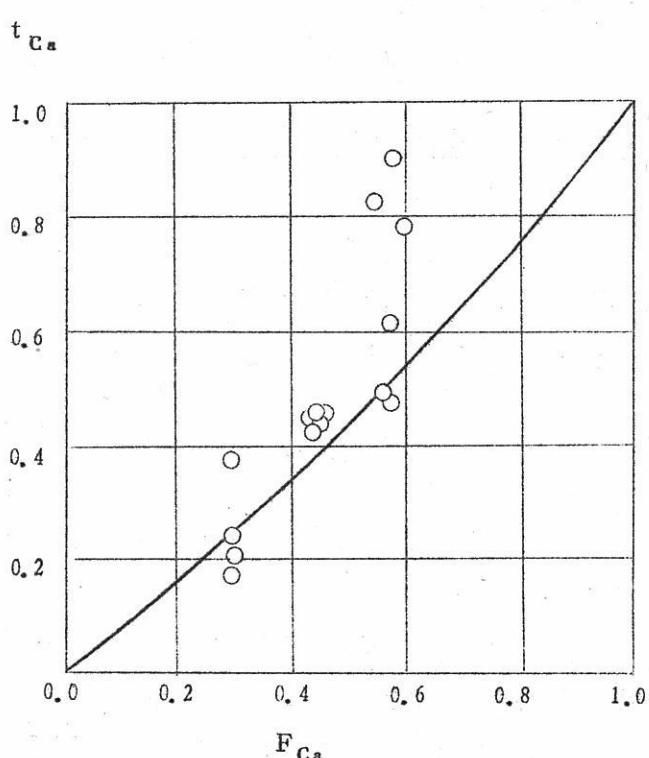
スラグ組成 (wt %)	重量 $\frac{\rho}{\rho_{\text{ion}}}$				R1 の強さ		Q a-h	t°C	a_K	n ±0.15
	FeO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	陽極液	陰極液				
62	34.5	1.4	2	1.5	3.1	0.27	1150	55	0.65	0.9
				1.5	3.0	0.28	900	42	0.50	0.9
				3.2	1.6	0.14	350	74	0.57	0.95
				3.2	1.6	0.14	865	78	0.62	
71	23	4	2	1.5	3.0	0.32	1120	30	0.73	0.75
				1.0	3.2	0.32	865	45	0.84	0.8
75	15	5.3	4	3.0	1.5	0.15	975	49	0.43	0.5
				3.0	1.5	0.15	1010	55	0.54	0.5
79	7	8.1	6	1.5	3.0	0.33	800	18	0.01	1360
				1.5	3.0	0.33	850	21	0.68	0.5
84	1.4	8.6	0.5	1.6	3.2	0.38	980	13	0.74	1400

2.2.2.2 FeO-CaO-SiO₂ 系

本系の輸率についてはW. R. Dickson, E. B. Dismukes¹¹⁾ によって第20図に示す装置によってHittorff 法によつて測定がなされている。その結果を第21図に示す。それによると Ca²⁺ イオンの輸率は CaO の含有量と共に増加しているが、測定値はかなり分散している。これは分析および装置上の影響によると考えられる。



- 1. Mo線
- 2. アルミナ管
- 3. アルミナ管
- 4. アルミナ管
- 5. アルミナ管
- 6. 孔
- 7. 融体
- 8. アルミナ管
- 9. 鉄陽極
- 10. 鉄るつば



第21図 SiO₂ を 40 ~ 45 % 含んだ FeO-CaO-SiO₂ 融体中の Ca の輸率、曲線は理論的関係

第20図 FeO-CaO-SiO₂
融体の輸率測定装置

3. 物理的性質

3.1 表面張力

FeO を含んだ融体の表面張力の測定はPt合金を用いたdipping Cylindeo法や鉄の細いpipeを用いたmax bubble pressure法によつて測定されている。

3.1.1 Wüstite融体

Wüstite融体の表面張力の測定は、O. A. Esin, S. I. Popel¹⁴⁾, U. Din-Fen, A. F. Vishkarev, V. I. Iavoiskii¹⁵⁾, P. Kozakevitch¹⁶⁾, T. B. King¹⁷⁾, V. G. Kornachev¹⁸⁾らによつて測定されている。それによると $1400\sim1450^{\circ}\text{C}$ で $490\sim590\text{ dyne/cm}$ となつてゐる。このような値の開きはWüstite中に含まれる Fe_2O_3 の含有量によると考えられる。この Fe_2O_3 の量による表面張力の変化はO. A. Esin, S. I. Popel, やU. Din-Fen, A. F. Vishkarev, V. I. Iavoiskiによつて測定されている。その結果を第22図に示す。

融体中に Fe_2O_3 の量が増加すると

表面張力は急激に減少を示す。 Fe^{2+}

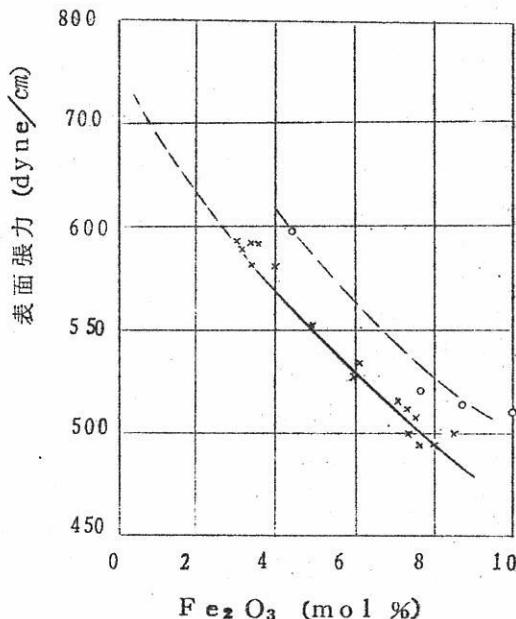
と Fe^{3+} とが同時に存在するような融体では、それら鉄イオンと O^{2-} イオンとの間の関係は Fe^{3+} の方が強く、 FeO_2^- のような陰イオンを形成していると考えられそれが表面活性のため融体の表面張力を低下すると考えられる。

3.2 $\text{FeO}-(\text{Fe}_2\text{O}_3)-$

SiO_2 系

この系についてはP. Kozakevitch¹⁶⁾, O. A. Esin, S. I. Popel¹⁴⁾, T. B. King¹⁷⁾らによる測定がある。その結果を第

23図に示す。どの測定者によつても表面張力は SiO_2 の含有量の増加と共に減少を示している。これは、この系で形成される硅酸アニオンの表面活性の作用によるものである。



第22図 $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 融体の表面張力と Fe_2O_3 との関係

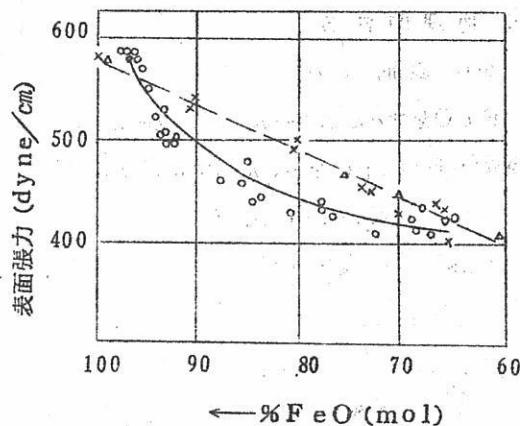
Esin と Kozakevitch, King らの測定には若干相違がみられる。これに対して Esin らは融体中に含まれる Fe_2O_3 (12~15%) のため、 SiO_2 含有量の少ない組成では急激に減少するのは、融体中の Fe^{3+} と O^{2-} との相互作用が強くきいているため、これは SiO_2 の含有量の増加と共に減じこれに代つて珪酸アニオンの表面活性作用が増加してそれがきいてくるとしている。

3.3 $\text{FeO}-(\text{Fe}_2\text{O}_3)$

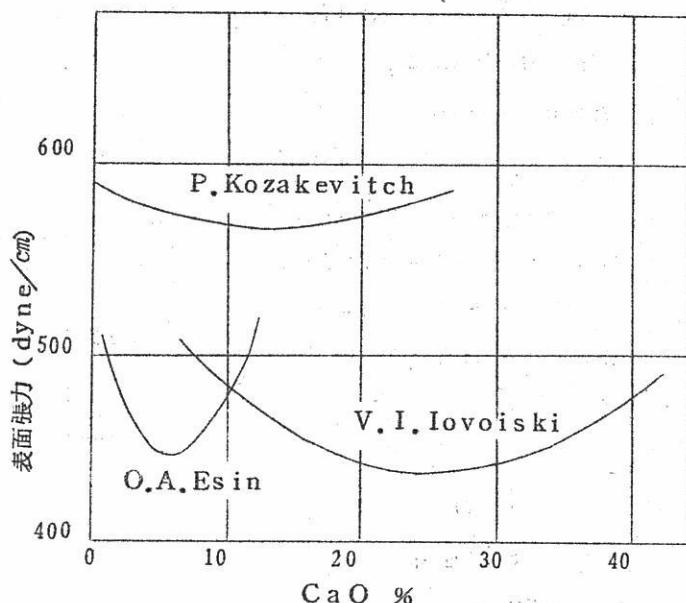
-CaO系

Wüstite 融体に CaO を添加した場合の表面張力の変化は O.A. Esin, S.I. Popel¹⁴⁾, U. Din-Fen, A.F. Viskarev, V.I. Vavoviski¹⁵⁾, P. Kozakevitch¹⁶⁾ らによつて測定がなされている。その結果は

第24図に示すように、CaOの添加によって表面張力は減少するが最小値を有して再び増加するという傾向は各測定者によつて同様であるが、その値の組成がばらばらでかつ P. Kozakevitch の値がかなり大きい。そのため、各測定者の測定条件を比較すると第8表のようになつているが、これらの相違は測定法のちがい、融体中の Fe_2O_3 量



第23図 $\text{FeO}-\text{SiO}_2$ 系融体の表面張力と組成との関係



第24図 $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ 融体の表面張力と組成との関係

の相異によるのではないかと考えられる。

第8表 Wüstite 融体の密度

測定者	測定方法	温度	密度g/cm ³	文献
S. I. Popel. O. A. Esin.	max. bubble press.	1400	4.9	()
J. Henderson. R. G. Hudson. R. G. Ward. G. Derge.	max. bubble press.	1410	4.55	()
H. Schenck. H. G. Frohberg. Hof fer mann.	max. bubble press.	1400 1420	4.55	()
H. G. Frohberg H. H. Brandi	Archimedean.	1400	4.74 4.79	()

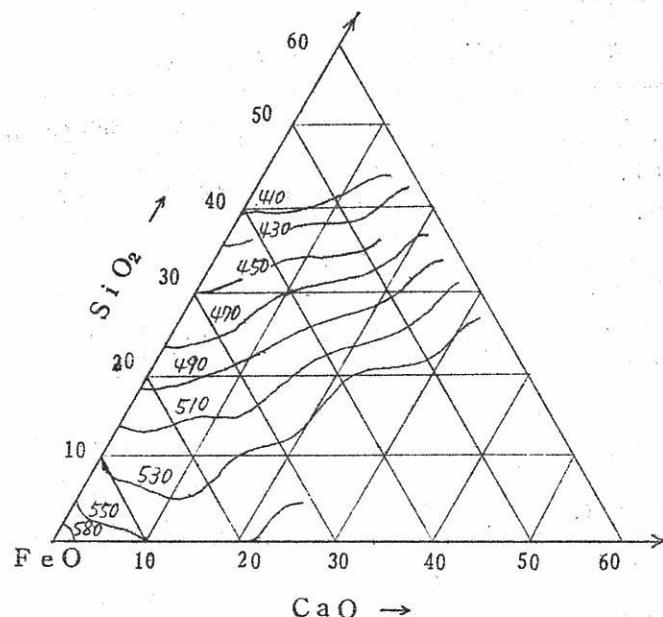
CaOの添加による表面張力の変化については、Iavoiski¹⁵⁾によるとこの表面張力の減少は FeO_2^- によるものであるが、このアニオンの形が CaO の増加と共に $Fe_2O_5^{4-}$ イオンにくらべて表面活性作用が少さいため再び表面張力は増加するとのべている。

3.4 FeO—CaO—SiO₂ 系

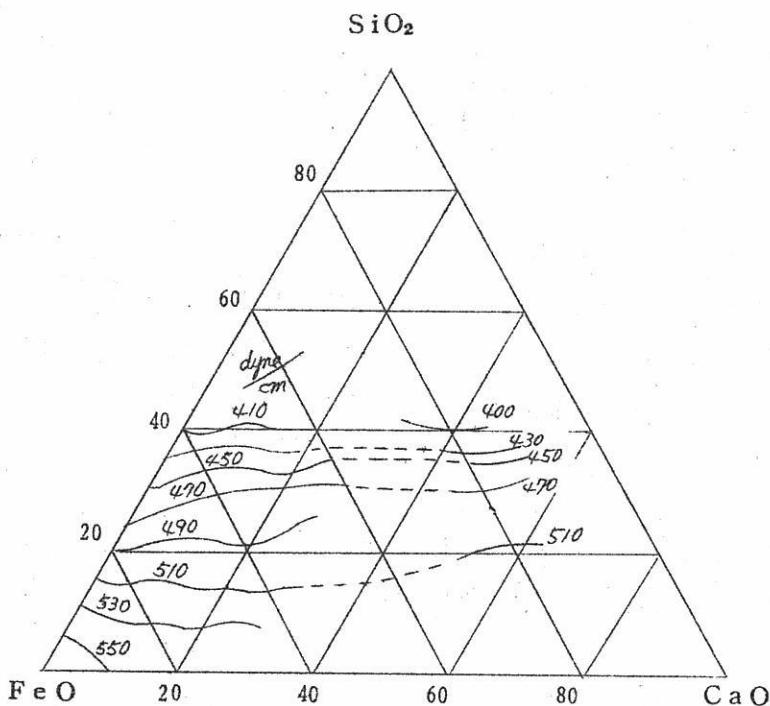
本系については P. Kozakevitch¹⁶⁾, O. A. Esin, S. I. Popel¹⁴⁾, A. V. Vaniukov¹⁹⁾ によって測定されている。Kozakevitch, Vaniukov によれば系中の FeO を CaO で置換すると表面張力は増加する。これは Ca^{2+} イオンが硅酸アニオンと結合しやすく、CaO の添加で硅酸アニオンが融体内部に引きとめられる傾向が大きいため硅酸アニオンの表面活性作用が小さくなるためと説明されている。一例として第25図に Kozakevitch の結果を示す。しかし Esin らによると CaO で FeO を置換した場合、表面張力は何ら変化はないとのべている。

3.5 FeO—MnO—SiO₂ 系

この系については P. Kozakevitch¹⁶⁾, O. A. Esin, S. I. Popel¹⁴⁾ の



第25図 FeO—CaO—SiO₂ 系融体の等表面張力曲線

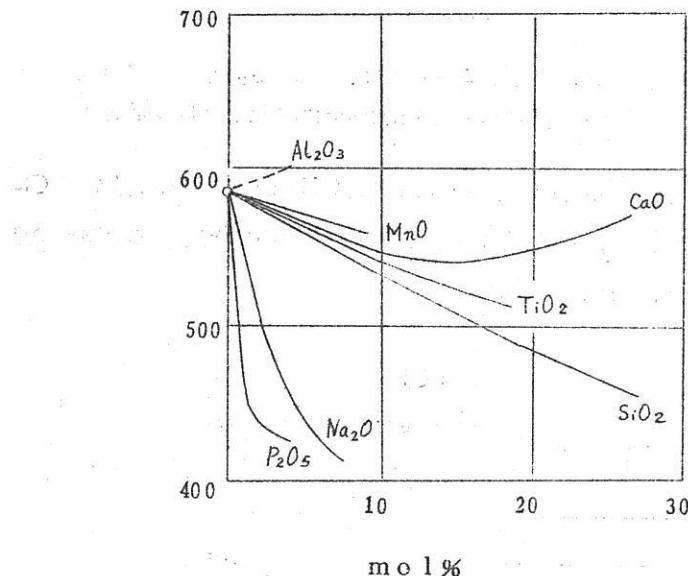


第26図 FeO—MnO—SiO₂ 系融体の等表面張力線図

測定がある。1400°Cにおける結果を3元図に示すと第26図のようになり、FeOもMnOで置換しても表面張力は大きく変化しない。これは硅酸アニオンに対する Fe^{2+} , Mn^{2+} イオンの相互作用に大きな相異のないためと考えられる。

3.6 種々な酸化物の影響

酸化鉄融体の表面張力への種々な酸化物の影響についてはP.Kozakevitch¹⁶⁾がWüstite融体への影響を、又S.I.Pope²⁰⁾によってFeO-CaO-SiO₂融体への影響が測定されている。それを第27, 28図に示す。共に、TiO₂, SiO₂, Na₂O, CaF, P₂O₅等の添加によって表面張力は急激に減少を示し、なかでもP₂O₅Na₂O, CaFなどの影響はきわめて著しい。

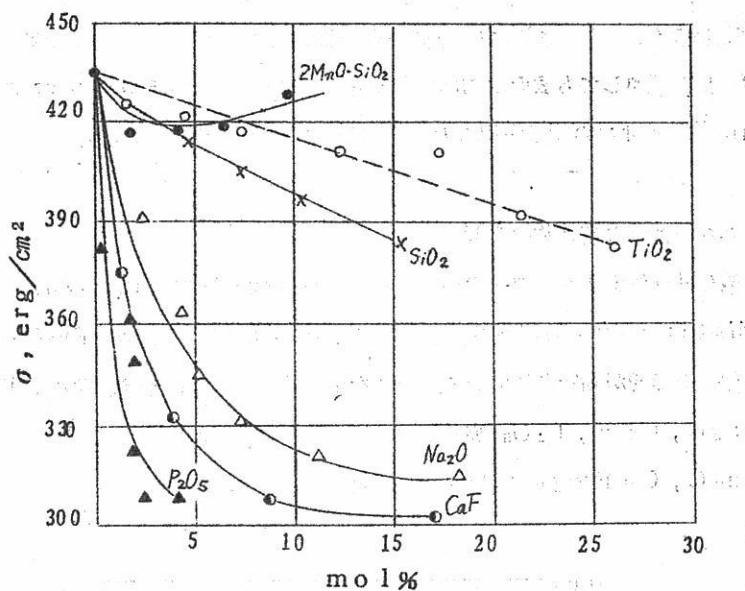


第27図 FeO融体に種々な酸化物を添加したときの表面張力の変化

3.2 粘性

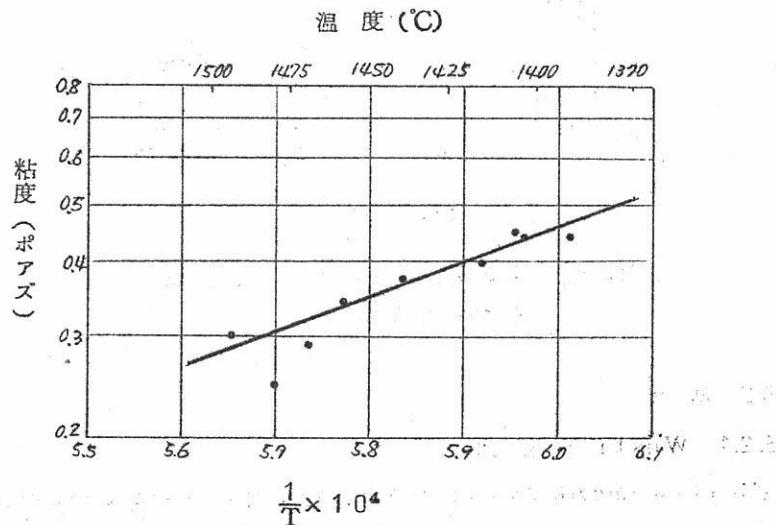
3.2.1 Wüstite融体

Wüstite融体の粘性については従来、ほとんどその測定をみなかつたが、最近H.Schenck, H.G.Frohberg, W.Rohde²¹⁾によって電気回転粘性計を用い



第28図 27%CaO, 36%FeO, 6%Fe₂O₃, 31%
SiO₂ 融体に種々な酸化物を添加したときの表面張力
の変化

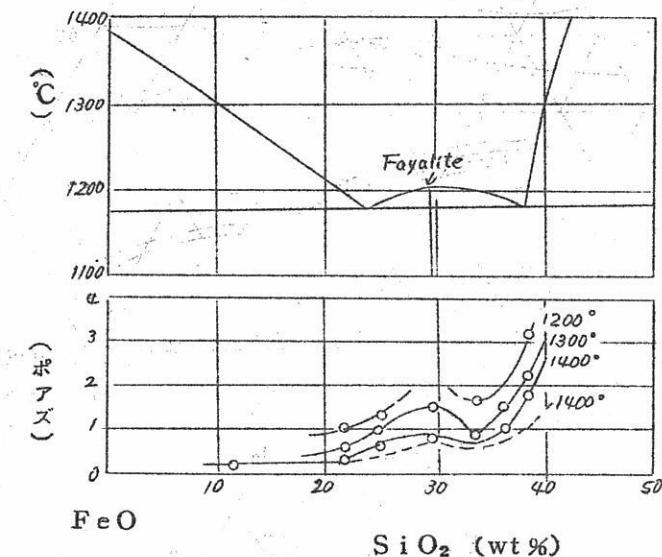
て1380°～1490°にわたつて測定された。それによるとWüstite融体の1400°Cにおける粘度は0.45ボアズである。その温度による変化を第29図に示す。又粘性流動の活性化エネルギーは27Kcal/molであつた。



第29図 Wüstite融体の粘性と温度の関係

4.2 FeO-SiO₂ 系融体

FeOにSiO₂を添加した系についてはP. Kozakевич, G. Urbain²²⁾らの測定がある。これによると第30図に示すような粘性はSiO₂の増加と共に増加す



第30図 FeO-SiO₂ 融体の粘性とSiO₂含有量の関係

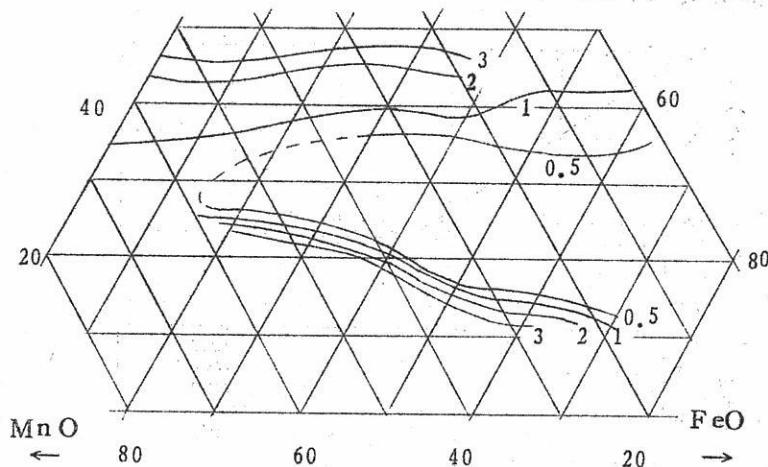
る。しかしSiO₂の含有量が約30%附近において(これはFayalite組成に相当する)注目すべき変化を示す。すなわち、この組成で粘性にピークがあり、このピークは温度の低いほど大きく温度の上昇と共に不明瞭になる。このことは溶融状態においてかなり規則性を有していると考えられる。これに類似の例がCaO-Al₂O₃系において観察されている。

4.3 FeO-CaO-SiO₂, FeO-MnO-SiO₂ 系

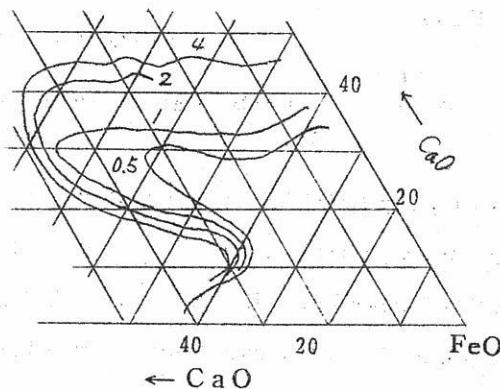
FeO-CaO-SiO₂, FeO-MnO-SiO₂両系の粘性についてはP. Kozakевич²²⁾が測定を行なっている。その結果を第31図に示す。これよりあきらかに両系ともFeO側に開いた曲線を示し、特にFeO-MnO-SiO₂系においてはどんなFeO/MnOの割合でも極少値を有している。このことはアニオンの構造中に偏奇(shift)があることを示すと考えられる。

FeO—MnO—SiO₂

SiO₂



FeO—CaO—SiO₂



第31図 FeO—CaO—SiO₂, FeO—MnO—SiO₂ 融体の等粘度曲線

3.3 密 度

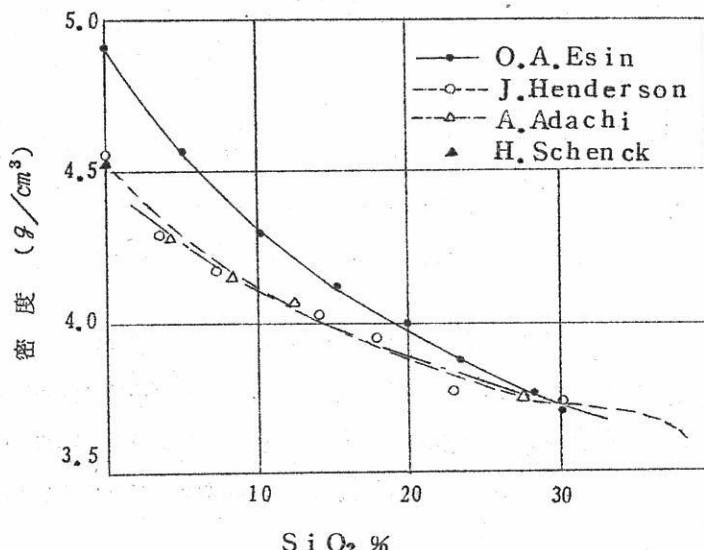
3.3.1 Wüstite 融体

Wüstite 融体の密度については O. A. Esin, S. I. Popel¹⁴⁾, J. Hendersen, R. G. Hudson, R. G. Ward, and G. Derge²³⁾, H. Schenck, M. G. Frohberg and Hoffmann²⁴⁾, M. G. Frohberg, H. H. Brandi²⁵⁾ によって maximum bubble pressure 法, Archimedean 法によって鉄るつば中で

測定されている。それらの値を第8表に示す。測定値にはかなり相違がみられるが、Esin, Popel, Frohberg, Brandi らの測定値の高いのは融体中に金属鉄が存在しているためと考えられる。

3.3.2 FeO-SiO₂ 融体

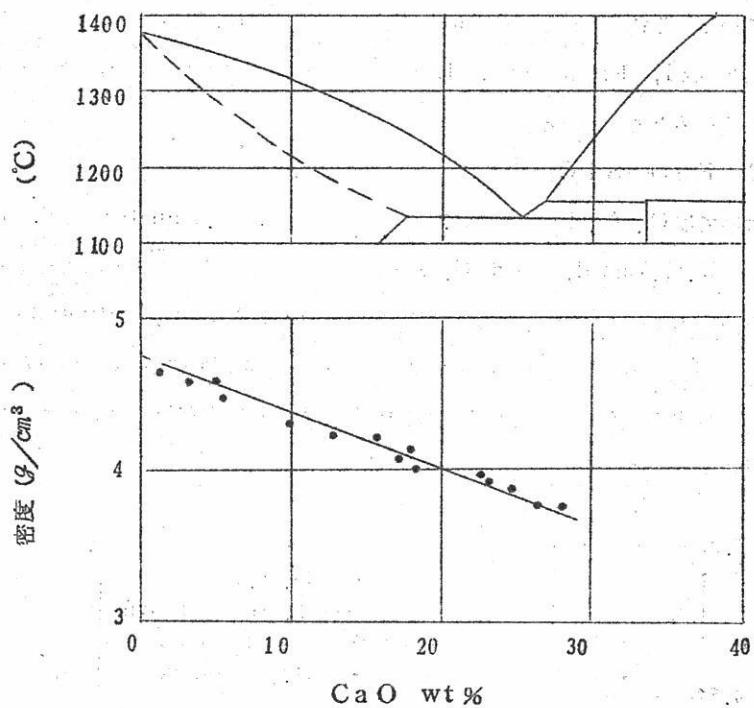
本系についてはO.A.Esin, S.I.Popel¹⁴⁾, J.Henderson, R.G.Hudson, R.G.Ward, and G.Dergé²³⁾, 足立, 萩野²⁶⁾らによつて測定されている。その結果を第32図に示す。一般にFeOの密度はSiO₂の添加によつて減少するが、Henderson らの測定によればSiO₂ 30%より密度の減少割合が少くなり融体中の構造変化によると考えられる。Esin らによる高い測定値はやはり融体中に存在する金属鉄によると考えられる。



第32図 FeO-SiO₂ 融体の密度と組成の関係 (1400°C)

3.3.2.1 FeO-CaO系

本系についてはM.G.Frohberg, H.H.Brandi²⁵⁾らによつてArchimedean法によつて測定されている。その結果を第33図に示す。CaOの添加によつてもSiO₂と同様に直線的に減少する。



第33図 FeO—CaO融体の密度と組成の関係 (1400°C)

結 言

以上、製鋼スラグの基本系として酸化鉄を含んだ融体の二、三の性質について簡単に述べたが、この融体は実験上の制限もあつて製鋼温度のような高温においてはその性質はほとんど測定されていないし、又現在測定された諸結果の間にも相違がかなり見うけられる。

文 献

- 1) W.A.Fischer and H.vom Ende, Arch.Eisenhüttenw. 22, 417 (1951)
- 2) H.Inouye, J.W.Tomlinson and J.Chipman, Trans.Faraday Soc. 49, 796(1953)
- 3) A.Wejnarth ; Trans. Electrochem. Soc., 66, 329(1934)
- 4) 森, 松下 鉄と鋼 38, 166 5 (1952)
- 5) 足立, 萩野 鉄と鋼 41, 948 (1956)
- 6) 足立, 萩野 金属学会誌 22, 660 (1958)
- 7) 森, 松下 東大, 生研報告 164 (1958)
- 8) M.T.Simnad, G.Derge, and I.George, J.Metals 6 1386(1954)
- 9) O.A.Esin., and P.M.Shurygin ; Doklad, Akad.Nauk. SSSR No.6 1145(1954)
- 10) D.A.Dukelow and G.Derge, Trans. AIME. 218, 136(1960)
- 11) W.R.Dickson and E.B.Dismukes. Trans AIME. 224 505(1962)
- 12) O.A.Esin and A.K.Kirianov, Izvest.Akad.Nauk. S.S.S.R. Otdel.Tekh.Nauk No.8. 20(1956)
- 13) T.Bååk, Acta.Chem.Scand., 8, 166(1954)
- 14) O.A.Esin. S.I.Popel, Zhur, Prikl, Khim, 29, 651(1956)
- 15) U.Din-Fen, A.F.VishKarev, and V.I.Lavoiski, Izvest. B.U.Z. Chernaia Metallurgiia, No.1 27(1963)
- 16) P.Kozakevitch, Rev. Metallurgie 46. 505,(1949)
- 17) T.B.King, J.Soc.of glass. Tech. 35, 241(1951)
- 18) V.G.Kornachev, Izvest.B.U.Z. Chernaia, Metallurgiia, No.6. 11(1962)
- 19) A.V.Vaniukov ; N.D.V.S.I. Metallurgia No.3. 22(1958)
- 20) S.I.Popel ; Uz.B.U.Z. Chernaia metallurgia No.4 61(1958)
- 21) H.Schenck. M.G.Frohberg, and W.Rohde Archiv Eisenhüttenw 32, 521(1961)

- 22) P.Kozakevitch and. G.Urbain ; Physigue et Chime des laitiers (1954)
- 23) J.Henderson. R.G.Hudson, R.G.Ward and. G.Derge Trans. A.I.M.E. 221. 807(1961)
- 24) H.Schenck. M.G.Frohberg and K.Hoffarmann Arch.Eisenhuttenw. 33, 369(1962)
- 25) H.G.Fronberg, H.H.Brandi ; Arch,Eisenhüttenw. 34. 591(1963)
- 26) A.Adachi, K.Ogino, S.Kawasaki, Tech.Report. Osaka University. 13. 411(1963)

1962年度の溶融塩電気化学の領域における研究の概観* (Bibliography)

A.G.Morachevskii, B.V.Patrov,

Zhur. Priklad. Khim. 36 (1966) 1374~1387 (1963)

京大工 渡辺信淳，金谷泰宏訳

この雑誌の6月号の恒例の文献目録が出た。引用文献数は275である。

その内容の内訳は、

- 溶融塩中の電導度及び輸率の研究
- 溶融塩中の galvanic 電池の起電力
- 溶融塩中の照合電極と電極電位
- 溶融塩ボーラログラフィー及び拡散の研究
- 溶融塩中の電気二重層の研究
- 溶融塩化物及び弗化物の物理化学的性質
- 溶融状態における金属 — 塩素の研究
- 溶融塩電解における金属の電流効率の研究
- Al, Mg 及び Na の電解製造の研究
- 液体金属陰極を使用した溶融塩電解による合金の製造及び溶解性液体陽極を使用した電解
- 固体金属陰極を使用した溶融塩電解
- 溶融塩電解による硼素及び硼化物の製造
- 固体陰極を使用した溶融塩電解による合金の製造
- 溶融塩電解質からの galvanic 被覆
- 溶融塩中の腐食反応の研究

* 1959, 1960, 1961 年度における研究の概観は以前に発表した [1]。この概観では溶融塩及びスラグの物理化学に関する全ソ連邦会議 (Sverdlovsk, 1960) での論文集「溶融塩及びスラグの物理化学」(Metallurgizdat, M., 1962)について触れない。この会議での報告に関する簡単な紹介は以前に発表されている [2, 3]。

である。以下にその全容を訳出する。

○溶融塩の電導度及び輸率の研究

電導度 1962年には溶融塩混合物及び単味塩の電導度の研究が著しく多く発表された。硝酸塩及び亜硝酸塩溶融系の電導度に関する一連の研究は Protsenko et al [4~9] によつて行われた。特に Li, Na, K, Rb, Cs, Ag, Tl の単味硝酸塩及び種々の硝酸塩混合物及び硝酸塩-亜硝酸塩混合物の電導度、密度及び分子容が広い温度範囲において決定された [4~6]。Protsenko et al [7] は成分が化合物を作る互変系 Rb, Ba || NO₂, NO₃ の電導度を研究した。Protsenko et al [8] は電導度法により互変系 Na, Ba || NO₂, NO₃ を研究した。Popovskaya と Protseko [9] は単味硝酸塩及び種々の状態図によつて特性づけられる多くの混合物の電導度の温度依存性を研究した。電導度の温度依存性に及ぼす種々の因子の影響が考察された。

Lesnykh et al [10] は相分離領域の存在によつて特性づけられる TlCl-LiNO₃, TlBr-LiNO₃, TlNO₃-AgCl, TlCl-AgNO₃ 系の対角線断面の電導度を研究した。

Markov et al [11] は多くの溶融互変二対塩系 K, Na || Cl, Br; Na, Cs || Cl, Br; K, Rb || Cl, Br; Ag, K || Cl, Br の電導度を研究した。

Janz と Lorenz [12] は、溶融 Li₂CO₃, K₂CO₃, Na₂CO₃ 及びそれらの混合物 (737~1005°C) の表面張力、密度、比電導度を決定した。液体の空孔モデルに基いて溶融炭酸塩の電導機構を考察した。PbMoO₄-Bi₂(MoO₄)₃ 溶融系の比電導度、表面張力及び密度が決定された [13]。Sokosov [14] は、一価のカチオンを有する溶融塩の電導度の温度依存性の式を提案した。

Grothe [15] の研究において、共通のアниオンを有する溶融塩系の電導度の等温線の加成性からの偏倚が考察された。LiCl-KCl, KCl-NaCl, MgCl-KCl, AlCl₃-KCl, AlCl₃-KCl 系が研究された。加成性からの偏倚は溶融塩中の錯形成に關係し、温度の上昇と共に減少する。

非接触法により、液状の As₂Se₃-As₂Te₃ 系の電導度の温度依存性が研究された [16]。

Berg et al [17, 18] 及び Gulidin et al [19] の研究では Kurnakov のバイロメーターを使用して thermogram と電導度の polytherm を同時に記録す

る方法が検討されている。

溶融弗化物の電導度の正確な研究方法が検討された[20]。この方法は1000~1080°Cの溶融水晶石の電導度の決定によって試みられた。

Velikanov[21]は、銅(1130~1250°C)、錫(885~1140°C)及びアンチモン(560~800°C)の溶融硫化物の比電導度を決定した。溶融硫化物の半導体的性質が指摘された。他の人[22]の研究においても、溶融硫化錫(894~940°C)が半導体的性質を有することが示された。Janz et al.[23]の研究において溶融HgCl₂, HgBr₂及びHgI₂の密度、粘度及び電導度が報告されている。Campbell et al.[24]は、純粋の溶融LiClの電導度を決定し、電導度の活性化エネルギーの値を計算した。

輸率 Lunden[25]は、放射性同位元素Zn⁶⁵及びCl³⁶を使用して純粋の溶融ZnCl₂(327~673°C)のカチオン及びアニオンの輸率を測定した。Murgulescu et al.[26]の研究において、Cs¹³⁴及びTl²⁰⁴を使用して溶融CsNO₃(460°C)及びTlNO₃(220°C)中のカチオンの輸率が決定された。

NeuiminとPal'guev[27]はCeO₂-La₂O₃, CeO₂-Nd₂O₃, CeO₂-Y₂O₃(1000~1100°C)固体酸化物系中のイオンの輸率を研究した。この系においては、カチオンは殆んど動かない。放射性同位元素K⁴²及びNa²⁴を使用して溶融Na₂O·K₂O·4B₂O₃中のカリウム及びナトリウムイオンの輸率が決定された。[28]

○溶融塩中のgalvanic回路の起電力(e.m.f.)

化学電池の起電力 高橋[29]は以前発表された研究[1]に続いて、LiCl-KCl共融混合物(400~600°C)中のCdCl₂, CoCl₂, NiCl₂, MnCl₂, MgCl₂溶液の熱力学的性質をe.m.f.法によつて研究した。その研究の1つにおいて高橋[30]は、LiCl-KCl混合物中の種々の金属塩化物の熱力学的性質の研究の結果を簡単に記している。

KisazaとTrzebiatowski[31]は、



化学電池のe.m.f.測定により、LiCl-KCl共融混合物(400~500°C)中の希薄UCl₃溶液($N_{UCl_3} = 5 \cdot 10^{-4} \sim 5 \cdot 10^{-3}$)の熱力学的性質を研究した。この系ではラウールの法則からの正の偏倚が観察される。

MurgulescuとSternberg[32]の研究において、溶融塩の成分の活量測定の

ための種々の実験方法が考察された。

濃淡電池の起電力 濃淡電池の起電力測定法によつて AgNO_3 - NaNO_3 系 (292~358 °C) が研究された [33]。320 °C における熱力学的積分函数の値が計算された。以前の研究 [1] に統いて, e. m. f. 測定により AgNO_3 - NaBr , NaNO_3 系 (400~500 °C) 中の臭化物錯塩の生成が研究された [34]。

アルマルガム型の濃淡電池の起電力

Gerasimov と Nikolskaya [35] は, 電解質としての溶融塩を使用した e. m. f. 測定法により, Bi_2Te_3 (370~410 °C) 及び Sb_2Te_3 (380~420 °C) の熱力学的性質を研究した。Gerasimov et al. [36] は In-Te 系 (300~420 °C) も研究した。Terpilowski et al. の仕事において, In-Pb (400~600 °C) [37], Sb-Tl [38], Pb-Tl (400~600 °C) [39], Mg-Zn (600 °Cまで) [40] 系が研究された。Eremenko と Lukashenko [41] は夫々の電池の起電力測定から, Mg-Al (650 °Cまで) 及び Mg-Zn (600 °Cまで) 系液体合金の熱力学的特性を決定した。Mg-Zn 系においては, 理想的挙動からの著しい偏倚が観察される。幸塚, 森山 et al. [42] は e. m. f. 測定法により Zn-Sb (500~700 °C) 系を研究した。同じ研究者によって Zn-Cd-Sn (450~600 °C) 三元系が研究された [43]。

e. m. f. 法によつて Zn-In-Ga (420~520 °C) 系液体合金の熱力学的性質が研究された [44]。実験データの処理には Darken の方法が利用された。

Cu-Ni (700~1000 °C) 系固体合金の熱力学的性質の研究に際して固体電解質 (ZrO_2 -CaO) を有する電池の起電力が測定された。

○溶融或いは固体電解質の種々の galvanic 電池

1962 年度の高温における非常に多くの研究において, イオン伝導性を有する固体電解質が使用或いは研究された [46~53]。特に Gerasimov et al. [46] は, 純粋のイオン伝導性を有する固体電解質 (85 mol % ZrO_2 +15 mol % CaO) の起電力測定法による酸化物の熱力学的性質研究のための槽の構造を記している。この方法は Gerasimov et al. [47] によつて, 種々の組成のタンゲステン酸化物の熱力学的性質の研究のために使用された。Rezukhina と Proshina [48] によつて ThO_2 - La_2O_3 固体電解質が使用された。Kiukkola [53] は, ZrO_2 -CaO 固体電解質を使用して, UO_2 - U_3O_8

(800~1200 °C) 領域における酸化ウランの熱力学的性質を研究した。

Senderoff と Bretz [54] は, Ag | AgCl₂ | Ag 及び Cl₂ | AgCl | Cl₂ (500~900 °C) non-isothermal 電池の e.m.f. を研究した。

○溶融塩中の照合電極及び電極電位

1962年度に溶融塩中の白金の電気化学的挙動に関する研究が多く発表された。Kolotii と Delimarskii [55] は, 溶融塩中の白金に及ぼす酸素の作用を研究した。彼らは任意の溶融塩中に浸けられた白金は空気雰囲気において酸素電極として挙動することを述べている。Kolotii [56] は, もし溶融塩中にこれらの金属の塩がない場合は Cu, Ni, W 及び Ag もまた空気の存在下で酸素電極として挙動することを示した。塩の相中でこれらの金属のイオンが存在する場合, それは固有の金属の働きを現わす。Stepanov と Trunov [57] は, 種々の温度における K₂CO₃-Na₂CO₃-Li₂CO₃ 溶融系中の O₂ 及び CO₂ の分圧への白金電極電位の依存性を研究した。

Flood と Boye [58] は, 溶融硫酸塩の熱力学特性の研究において SO₂ 雰囲気中で可逆電極として白金電極を使用した。

Minenko et al. [59] 及び Musikhin と Lepinskii [60] の研究において, 溶融酸化物中の白金電極の挙動が調べられた。

1000 °C 以上の温度で使用可能の酸素照合電極の構造が研究された [61]。ZrO₂ 製のカバーの中に白金リード線と接触した白金板を入れる: カバー中に酸素を供給する。種々の温度において Na₂SO₄, NaPO₃, NaHCO₃, Na₂Si₂O₅, Na₂SiO₃, NaBO₂ 溶融物中でこの電極の可逆性が研究された。

保護電解質としてのガラスを含む溶融硝酸塩に対する低温用照合電極の新しい構造が示された [62]。

Grigorenko [63] の研究においては, 1000°C での多くの金属化合物の分解電圧の測定から, 溶媒としての溶融 NaF 中の金属の電極電位が計算された (Naの電極電位をゼロとする)。Ag | Ag₂SO₄ 照合電極を使用して 625 °C における Li₂SO₄-K₂SO₄ 共融混合物中の Pd | Pd²⁺, Rh | Rh³⁺, Cu⁺ | Cu²⁺, Ag | Ag⁺, Cu | Cu⁺ 系の電極電位が測定された [64]。475 °C における MgCl₂-NaCl-KCl 共融混合物中で白金照合電極基準で, Au | Au⁺, Cr²⁺ | Cr³⁺, Ag | Ag⁺, Ni | Ni²⁺, Co | Co²⁺, Sn | Sn²⁺ 及び Pb | Pb²⁺ 系の電極電位が測定された [65]。Nichkov

et al.[66]は、 $ZnCl_2$ を含む $KCl-NaCl$ (700~800 °C)溶融系中の亜鉛の平衡電位を測定し、亜鉛イオンと他の溶融物イオンとの相互作用を考察した。Delimarskii と Vlasyuk [67, 68]は、 $ZnCl_2$, $ZnCl_2-SnCl_2$, $PbCl_2-PbJ_2$, $NiCl_2-NaCl$, Sb_2S_3 溶融物の電解において同じ金属電極上の陰分極を研究した。作用電極と照合電極とが同じ集合状態にある場合には分極は存在しない。Delimarskii と Chetverikov [69]は、Drossbach の方法により溶融塩中の分極電圧を決定した。

Janz と Saegusa(三枝)[70]は、溶融炭酸塩混合物 $Li_2CO_3-K_2CO_3-Na_2CO_3$ (500~900 °C)中のPt, Au, Agの陰分極曲線を研究した。溶融 $KHSO_4$ 中のPt及びAu陰極上の水素発生の過電圧の電流密度への依存性が広い温度範囲(370~630 °C)において測定された[71]。Tafel式の適用出来ることが示された。これより先、溶融 $LiCl-KCl$ 中の炭素電極上の塩素の過電圧が研究された[72]。 $Na_2CO_3-Li_2CO_3-K_2CO_3$ 溶融系(420~1000 °C)中のPt電極上への酸素発生の過電圧が Janz et al.[73]によって研究された。

○溶融塩ボーラログラフィー及び拡散の研究

溶融塩ボーラログラフィーの研究及びその際使用される indicator 電極及び照合電極に関する概観は Gaur と Bhatia[74]の仕事にある。Hills et al[75]の仕事は、高温のボーラログラフ研究に微小固体電極を使用することに関するものである。

Delimarskii et al. [76, 77]は、溶融 tetraborate 中での多くの金属酸化物のボーラログラフ的挙動を研究した。全ての酸化物に対して拡散電流の濃度への依存性は linear であることが観察された。Shilina と Ul'ko [78]は溶融硼砂中の ZnO , GeO_2 , MoO_3 , Cr_2O_3 , WO_3 のボーラログラムを研究した。 ZnO , GeO_2 及び MoO_3 を含む系を電解すると、酸化物が直接に金属に還元される。Delimarskii と Kaptsova [79~82]は、溶融メタリン酸ソーダ(640~760 °C)を支持電解質として酸化物のボーラログラフ的挙動を研究した。Delimarskii と Ognyanik [83]は 1000 °C の溶融 borosilicate 中の鉄及びマンガンの酸化物の挙動を研究した。

Grishchenko [84]の仕事は、ボーラログラフ法による溶融物中の錯形成の理論的及び実験的研究に関するものである。鉛及びカドミウムの塩化物錯塩の安定常数が決定された。

$Na_3AlF_6-CaF_2$ 共融混合物(960~1020 °C)を支持電解質として微小白金電極

を使用して CuCl_2 のポーラログラフ的挙動が研究された [85]。 Cu^+ の拡散係数は $4.8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ と計算された。

Hills と Johnson [86] は、種々の微小電極を使用して溶融 $\text{NaNO}_3-\text{KNO}_3$ 系中のポーラログラフ的挙動を研究した。Delimarskii と Kuz'movich [87] は 710°C の溶融 $\text{NaCl}-\text{KCl}$ 系中の CuCl_2 , AgCl_2 , ZnCl_2 , CaCl_2 , PbCl_2 , TlCl_2 , NiCl_2 及び CoCl_2 のポーラログラフ的挙動を研究した。拡散電流の活性化エネルギーが計算された。Panchenko [88] は白金陰極の回転速度を増すと ($100 \sim 1500 \text{ r.p.m.}$)、拡散電流が増すことを指摘した。

Gorodyskii と Delimarskii [89] は溶融塩の低周波 polaroscopy を研究した。Delimarskii と Shapoval [90] は、溶融塩研究のための与えられた正弦電圧による分極系を作ったが、これによつて超微小白金電極上の陽極及び陰極反応を観察することが出来る。

Ryabukhin と Ukshe [91] は、クロノボテンシオメトリーによつて 0.2 mol\% PbCl_2 を含む $\text{NaCl}-\text{KCl}$ 又は $\text{NaCl}-\text{KCl}$ 溶融系 ($700 \sim 1000^\circ\text{C}$) 中の鉛の拡散係数を決定した。得られたデータに基いて PbCl_2-KCl 溶融系中の錯塩の解離常数を計算した。

Bockris と Hooper [92] は、放射性同位元素を使用して、溶融 NaCl ($830 \sim 990^\circ\text{C}$), RbCl ($740 \sim 880^\circ\text{C}$), CsCl ($668 \sim 794^\circ\text{C}$), NaJ ($670 \sim 806^\circ\text{C}$) 中のイオンの自己拡散係数を決定した。

Angell と Tomlinson [93] は、溶融 CdCl_2 中のカドミウム溶液の自己拡散係数及び電導度を測定した。改良された方法を使用して、溶融 ZnBr_2 中の亜鉛の自己拡散係数が決定された [94]。

○ 溶融塩中の電気二重層の研究

Ukshe et al. [95] は、 $\text{KCl}-\text{NaCl}$ 及び $\text{KCl}-\text{LiCl}$ 溶融系中の液体の Cd, Pb, Sn, Sb, Bi, Tl, In, Al 及び固体の Ag, Mg, Al に対して電気二重層容量の電位への依存性を研究した。容量曲線は zero charge potential の近くで極小を有する。Delimarskii と Grishchenko [90~97] は、二元系溶融塩の新しい物理化学的分析方法を提案した。これは種々の組成での電気二重層容量の測定を行うものである。 PbCl_2-KCl 及び $\text{PbCl}_2-\text{NaCl}$ IC 対する容量等温線が考察さ

れた。

Gorodyskii et al.[98~99]は溶融塩中の電気二重層のインピーダンスを測定した。

Hills と Johnson [100]はLiCl-KCl(400°C), NaNO₃-KNO₃(270°C), NaBr-AlBr₃(225°C), PbCl₂(530°C)系溶融塩中の微小白金電極のインピーダンスを測定した。

定電流 ダブルバルス法及びstepwise電圧測定法により, 450°CのLiCl-KCl溶融系中のCd/Cd²⁺, Zn/Zn²⁺, Pb/Pb²⁺, Ni/Ni²⁺, Pt/Pt²⁺, Bi/Bi³⁺, V²⁺/V³⁺系の交換電流密度が測定された[101]。

○溶融塩化物及び弗化物の物理化学的性質

1961, 1962年度には, 溶融塩の構造の領域における理論的及び実験的研究の現状の考察に関する多くの仕事が発表された[102~109]。この中で, 溶融塩単味及びその溶液の可能な構造のモデルが考察された; 溶融系の記述に, 種々の理論, 特に正則溶液の理論を適用する可能性が考察された; 溶融塩の物理的性質と構造モデルとを結びつける試みがなされた。

多くの人々によつて, 二元系及び三元系の塩化物及び弗化物系の状態図が研究された。
NH₄F-HF [110], NiCl₂-CsCl [111], PbCl₂PbJ₂ 及び PbCl₂-PbBr₂ [112], NaCl-KCl-BaCl₂ [113], CaCl₂-KCl-BaCl₂ [114], LiF-MgF₂-SrF₂ 及び LiF-BaF₂-SrF₂ [115], LiCl-KCl-NaCl [116], LiCl-NaCl-CaCl₂ [117], LiCl-KCl-BaCl₂ [118]系が研究された。

Yagubyan と Bukhalova [119]は肉眼によるpolythermic法によつて, 互変系Na, K, Ba||F, Clの融解ダイヤグラムを研究した。

Semerikov と Alabyshev [120]は, 回転振子式粘度計を使用して, KF・2HF化合物の生成領域におけるKF-HF溶融系(70~150°C)の粘度を測定した。

Ryabukhin [121]は単味溶融塩化物NaCl, KCl 及びMgCl₂及びそれらの等モル混合物中への塩素の溶解度を広い温度範囲にわたつて研究した。塩素の溶解度は温度の上昇と共に増加する。Grjotheim et al.[122]は, 温度の上昇と共に(810~950°C), 溶融NaCl 及びKCl 中のCO₂の溶解度は増加することを指摘した。

Watson et al.[123]は, 温度500~800°C, 圧力1~2 atmにおけるLiF-Be

F_2 溶融混合物中の不活性ガス: He, Ne, Ar, 及び Xe の溶解度を研究した。

○溶融状態における金属-塩系の研究

発表された多くの研究において、金属-金属ハロゲン化物系の状態図が研究された。

Corbett et al.[124]は La-LaI₃, Ce-CeI₃ 及び Pr-PrI₃ 系の状態図を研究した。Bi-BiBr₃ 及び Bi-BiI₃ 系の状態図が研究された[125]。液相の分離領域の境界は、相解析、肉眼及び熱解析法により決定された。Emons et al. [126] は熱解析及びX線解析法によって Ca-CaCl₂, Ca-CaBr₂ 及び Ca-CaI₂ 系の状態図を研究した。

アルカリ金属ハロゲン化物-アルカリ金属溶融系中の溶解能及び結合の性質は Pitzer [127] によつて研究された。Dworkin et al. [128] は, Pr-PrCl₃ 系溶液 (800 ~ 860°C) の電導度を研究した。同じ人々 [129] によつて、その溶融塩化物中の Ca, Sr, La 及び Na 溶液の比電導度が測定された。

Bi-BiCl₃ 系の Bi の少い部分が、吸収スペクトル解析法によつて研究された[130]。

Bronstein et al. [131] は 700°C での液体 KJ 溶液 (20 モル%まで) の電導度を測定した。

Feschotte-Ostertag の仕事 [132] においては、1000°C における次の系中の平衡が研究された:



○溶融塩電解における金属の電流効率の研究

Rotinyan と Gal'nbek [133, 134] によつて、溶融 PbCl₂ 及び ZnCl₂ の電解における金属の損失反応及び電流効率の研究が行われた。彼らは電流が流れていない場合の金属の損失の値に特別の注意をむけた。この損失を考慮しないと、低及び中電流密度での電解における電流効率の電流密度への依存性の特性を歪めることになりかねない。電流が流れない場合の損失は、溶融塩中へ液体金属が溶解して溶融塩の表面に移動し、その表面で酸化又は蒸発するとして説明される。電流強度に比例する電気化学的損失は、金属の溶解生成物の

一部が、溶融塩中を泡となつて浮上する陽極ガスによつて運び去られることに關係する。

○ Al, Mg 及び Na の電解製造の研究

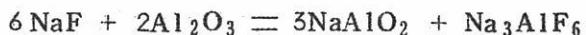
アルミニウム Filsanova と Belyaev[135]によつて、NaF-AlF₃溶融系中のAl₂O₃の溶解度に及ぼすNaCl, BaCl₂, MgCl₂, CaF₂及びMgF₂の添加物の影響が研究された。氷晶石-アルミナ溶融系の融解温度、密度及び粘度を低下させ、Alの電流効率を上昇させる目的で電解質中に4~6%までの量のMgCl₂を導入することが提案された[136]。

多くの研究[137~139]において、氷晶石・アルミナ溶融系の電解及びアルミニウムの電解精製における、氷晶石溶融物中のAlの損失及び電流効率の値に及ぼす種々の因子の影響が調べられた。

多くの仕事[140~142]において、氷晶石-アルミナ溶融系の電解における陽極反応の研究が行われた。Zhemchuzhna と Belyaev[140]は、黒鉛上での氷晶石及び氷晶石・アルミナ溶融系(1050°C)のヌレのedge角の値に及ぼす電流密度の影響を研究した。陽極効果は陽極電流密度 0.75 A/cm² 及び電圧 2.2 Vで起る。

Hashino(端野)、Drassbach et al.[142]は、900°CでLi₃AlF₆, Na₂AlF₆及びAl₂O₃を含む溶融塩電解において炭素電極のインピーダンスを測定した。種々の溶融塩化物及び弗化物に対する限界電流密度の値が比較対照されている。

Holm[143]の仕事においては、thermographicな研究に基いて、Na₃AlF₆-NaAlO₂溶融系の構造の解釈が与えられている。Brynestad et al.[144]はNa₃AlF₆-Al₂O₃系の氷晶石側を研究した。Na₃AlF₆中にAl₂O₃の固溶体が存在しないことが確かめられた。研究された溶融系の可能な構造に関する種々の考えが考察された。Ginsberg と Resch[145]はNaF-Al₂O₃系中の成分間の相互作用を研究した。NaF中のAl₂O₃の溶解は次の式に従つて起ると結論した。



DTA法によつて、500~1200°Cの温度範囲におけるNaF-AlF₃-NaCl系が研究された[146]。NaClの添加は弗化物温合物の融解温度を下げる。

AlF₃生成の標準エンタルピーは、Kolesov et al.[147]のデータによれば、-357.0 ± 2 k cal/molに等しい。アルミニウムカーバイト生成の標準エンタルピーは36 ± 3 k cal/molに等しい[148]。

Mashovets と Yudin [149] は、dynamic 蒸気圧測定法によつて、 AlF_3 、 Na_3AlF_6 及び NaAlF_4 と水蒸気との相互作用を研究した。同じ著者 [150] によつて、 AlF_3-NaF 溶融系の熱力学的諸特性が決定された。

Zhemchuzhna と Barabash [151] は、陽極炭素の組成及び電解質が陽極電位の値、従つて陽極過電圧の値に及ぼす影響を研究した。溶融系中に界面活性な成分（一価金属の塩化物）を入れると、陽極電位の値は下る。 CaF_2 、 MgCl_2 を添加すると、陽極電位の増大を起す。

マグネシウム Lebedev と Muzhzhavalev [152~154] によつて、実験室の条件において、マグネシウム合金の三層法による電解精製が研究された。電解質としては、 MgCl_2 (10%) - BaCl_2 (10%) - NaCl (40~50%) - KCl (30~40%) の混合物を使つた。浴比重を増すものとしては銅又は亜鉛が使用され得る。

Bondarenko の仕事 [155] において、 $\text{MgCl}_2-\text{BaCl}_2$ 、 $\text{MgCl}_2-\text{NaCl}$ 、 $\text{MgCl}_2-\text{NaCl}-\text{BaCl}_2$ 系の融解ダイヤグラムが研究された。Bondarenko と Strelets [156] は、 $\text{MgCl}_2-\text{NaCl}-\text{BaCl}_2$ (700~800 °C) 溶融系の比重、電導度及び表面張力と研究した。得られたデータは成分間の相互作用の存在を示している。彼等によつて溶融 MgCl_2 中には auto-complex ion が存在する考えが確認された。

無水のカーナライトの工業的製法は Eidenzon [157] によつて詳細に述べられている。Strelets と Bondarenko [158] は、マグネシウム電解槽中のスライム生成反応に及ぼす種々の因子の影響を研究した。

Martin と West [159] は、改良された方法によつて種々の溶融塩中の MgO の溶解能を研究した。水晶石及び $\text{Na}_3\text{metaphosphate}$ (NaPO_3) のみが、 MgO の溶媒として実用的な値を有し、その中の MgO の溶解度は 4~5% になる。(800~900 °C)。大多数の塩化物及び弗化物中の最大の溶解度は 0.2% を越えない。

静力学的懸濁法によつて 923~1390 °K の温度範囲における液体マグネシウムの密度が決定された [160]。

リチウム Dworkin et al. [161] によつて、 Li-LiF 、 Li-LiCl 、 Li-LiJ 系の状態図が研究された。Li の物理及び化学的性質に関する詳細な報告が Grishin et al. [162] の本にある。

ナトリウム Grachev と Evglevskaya [163] によって、 $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{BaCl}_2$ 溶融系を電解して Na を得るための最適の電解質組成が決定された。560~600 °C で電流効率 80~90% という値が、22~32% NaCl +35~48% CaCl_2 +26~38% BaCl_2 の組成の電解質中で到達可能である。

Lantratov と Shevlyakova [164] によって NaCl 及び $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$ 溶融系の分解電圧が測定された。得られたデータは、 $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$ 系の熱力学的特性の計算に利用された。

Monastyrski i と Murashkin [165] によって、溶融塩化物を電解して Na を得るための新しい構造の電解槽が提案された。これは電解質を強力に循環させ、電極上のガス発生が不均等になることを特長とするものである。

吉沢と渡辺 [166] によって、Na の電解製造に使用される $\text{NaOH}-\text{NaBr}-\text{NaJ}$ 溶融系中の金属 Na の溶解度が研究された；この電解質の表面張力（300~450 °C）も測定された。

固体の UO_2 、 MgO 、 BaO 、 CaO 表面（100~500 °C）における液体 Na 及び Na-K の表面張力及びスレの edge 角の値の温度依存性が研究された [167]。液体 Na 中に溶けた酸素は表面活性物質である。

700 °C までの温度における、溶融 Na 及び Na-K 共融混合物中の超音波の速度が研究された [168]。

○溶体陰極を使用した溶融塩電解による合金の製造及び溶解性液体陽極を使用した電解

液体陰極を使用した電解 Doronin [169] の単行本において、Cu-Ca 合金を電解製造し、次いで真空蒸留して、金属 Ca を製造する工業的方法について詳細に述べられている。電解質としては CaCl_2-KCl 溶融系を使用し、電解温度は 650~715 °C である。

文献 [170] には、溶融 NaCl を電解するための鉛陰極を循環させる浴の構造が記されている。得られた Pb-Na 合金から真空蒸留により金属ナトリウムが得られる。150~180 KA 容量の工業的電解槽を作る可能性が示されている。

Lantratov と Shirstymonskaya [171] によって、固体 (Mo, Fe, Ni) 及び液体 (Zn, Pb, Sn, Bi, Sb) 陰極上の純粋の KCl (810 °C) 及び NaCl (850°

C) の分解電圧が測定された。液体陰極上にアルカリ金属が析出する場合の減極の効果は、生成する合金の熱力学的特性に依存する。

Be アマルガムは、Hg の沸点よりも低い融点を有するアルカリ金属ハロゲン化物の溶融混合物中で Hg 陰極を使用してその塩を電解すれば得られる [172]。hot press 法により殆んど Hg を含まない Be が得られる。U, Ti, Zr, Th, Cr, Mn, Si, V, Mg, Al, 及び稀土類金属に対してこの方法の有用性が指摘されている。

稀土類金属は Cd 又は Mg-Cd 液体陰極を使用して溶融塩化物を電解することによって得られる [173]。Mg と Cd はアルゴン雰囲気中 900~1200 °C で合金からとんでもう。真空溶融法により更に精製を行う。Johnson [174] の仕事において、電解質として $\text{ThCl}_4\text{-LiCl-KCl}$ 溶融系を使用して、液体 Zn 陰極上に Th-Zn 合金を得る方法が研究された。

溶解性液体陽極を使用した電解 Delimarskii et al. は溶融塩化物 (550 °C) 中での Bi の電解精製 [175] 及び電解質としての溶融 NaOH (340 °C) 中で Bi から Pb を除去して精製する方法を研究した [176]。

○ 陰極上に固体金属を得る溶融塩電解

ペリリウム 溶融塩電解によって Be を得ることに関する一般的な報告は Darwin と Bodderi [177] の単行本にある。Sheiko と Feshchenko [178] は dynamic method によって $\text{BeCl}_2\text{-NaCl}$ 及び $\text{BeCl}_2\text{-KCl}$ 溶融系 (300~600 °C) 上の BeCl_2 の蒸気圧を決定し、400 °Cにおける溶融系中の BeCl_2 の活量を計算した。

BeCl_2 の生成熱は、Thompson et al. [179] のデータによれば、 $\Delta H_{298} = -11825 \text{ kcal/mol}$ に等しい。

酸化ペリリウムの種々の性質に関する詳細な報告は Belyaev [180] の単行本にある。

チタン Ivanov と Kukhareva [181] によって、溶融塩化物中の TiCl_4 の電解の際の陽極反応が研究された。塩素の損失は、塩素と陰極生成物との間の二次的反応が起ることに関連している。反応は陽極表面ではなくて、電解質中で起る。Ivanov と Pichukov [182] は、チタンスピネル層の電解精製反応を研究した。電解質は最低級の塩化チタンを添加した NaCl である。Sukhodkii と Tsypakov [183] は、電解質の中間層がある場合の条件が、電解反応に及ぼす影響を研究した。隔膜又は攪拌によつ

て電解精製の結果を或る程度変えることが出来る。Balikhin と Reznichenko, [184] は、種々の溶融塩化物電解質を利用して Ti-Al 合金の電気化学的分離を研究した。

多くの仕事 [185~187] において溶融塩化物中の Ti^{2+} 及び Ti^{3+} イオンの間の平衡が研究された。特に Ti/Ti^{2+} , Ti/Ti^{3+} , 及び Ti^{2+}/Ti^{3+} 系に対する標準電極電位の濃度依存性を決定した。

Blankenstein [188] によって、 $TiCl_2$ と鉄との間の平衡及び $TiCl_2$ 及び金属チタンを含む溶融塩化物中の他の多くの反応が理論的及び実験的に研究された。その仕事の一つ [189] において、 $TiCl_2-NaCl$ 及び $NaCl-Na$ 溶融系中のチタン電極の挙動が研究された。

Kamenetskii と Shevlyakova [190] によって、800~950 °C における $TiCl_3$ の少い領域での $KCl-TiCl_3$ 及び $NaCl-TiCl_3$ 溶融系の電導度が研究された。

Kazain の仕事 [191] において、溶融塩化物中の TiO_2 の電解反応が研究された。 $TiO_2-K_2TiF_6-NaCl$ 溶融系中の陰極及び陽極の電位が測定され、溶融系中での種々の含量の TiO_2 における陰極及び陽極の反応機構に関する仮定を述べた。仕事の一つ [192] において、溶融塩電解によって得られる陰極析出物からそれが析出する際のチタンの損失が考察された。

$LiCl-KCl$ 共融混合物中の K_2TiCl_6 の熱力学的性質が研究された；系はラウールの法則から正に偏荷することが観察される [193]。

Putilin et al. [194] は、DTA 法によって、二つの共融混合物 K_2TiF_6-NaCl 及び $K_2TiF_6-TiO_2$ に近い組成領域における $K_2TiF_6-NaCl-TiO_2$ 系の状態図を研究した。この三元溶融系は、結晶光学的方法によつても研究された [195]。

Galperin et al. [196] は、熱解析及び X 線構造解析法によって $MgCl_2-TiCl_2$ 系を研究した。

ジルコニウム Winand [197, 198] の仕事は $NaCl-ZrF_4$ 溶融系の電解反応の実験的研究に捧げられている。特に、塩・弗化物溶融系の電解における陽極効果の研究が行われている。Shoven et al. [199] は溶融塩電解によって Zr と Hf を分離する可能性を指摘している。

Nichkov et al. [200] は、8 wt.%までの $ZrCl_4$ を含む $KCl-LiCl$ 混合物 (600~700 °C) の電解の際の陰極反応を研究した。溶融塩中にウラン化合物が存在す

ると、陰極には先ず Zr が析出する。

Nettle et al.[201] は、 HfCl_4 , K_3HfCl_7 或いは K_2HfF_6 を含む種々の溶融電解質を利用した Hf の電解精製反応を研究した。

Kolditz と Lange [202] の仕事は、 K_2ZrF_6 -NaCl 溶融系の電解によって得られる Zr から、不純物塩を除く処理法に捧げられている。

Ruzinov と Belov [203] によつて、Zr と Hf の低級塩化物の分解電圧の値が計算された。Zr 及び Hf の塩化物： ZrCl_4 , ZrCl_2 , HfCl_4 , HfCl_3 , HfCl_2 の生成熱が決定された [204]。

Delimarskii と Budernskaya [205] は、1000, 1100, 及び 1.200°C での溶融 LiF , NaF 或は KF 中の ZrO_2 , HfO_2 及び TiO_2 の溶解度を研究した。溶解度は TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 の順に減少する。

I-V 曲線及び分極の逆起電力の測定法によつて、900 °C で ZrO_2 を含む溶融系： $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - NaF - ZrO_2 , Na_3BO_3 - NaF - ZrO_2 及び NaBO_2 - NaF - ZrO_2 が研究された [206]。研究された全ての系において電極反応が同一であることが指摘された。初めの二つの系を電解する場合には、硼素を含まない Zr が得られる。

バナジウム 金属バナジウムは、 NaCl 及びバナジウムの塩化物を含む溶融電解質を利用して精製される [207]。Laitinen と Rhodes の研究 [208, 209] は、 LiCl-KCl 共融混合物中の V_2O_5 を種々の電気化学的方法で調べている。

X線解析法によつて KVO_3 - V_2O_5 系中に生成される化合物が研究された [210]。DTA 法及び X線解析法によつて V_2O_5 - Li_2O 系が研究された [211]。

ニオブ及びタンタル Tsui Bin Sin の研究 [212] は溶融塩電解によつて Ta を得る条件を物理化学的に調べている。特に、溶融物中の KF , KCl , K_2TaF_7 及び Ta_2O_5 の相互作用が研究され、 $\text{KF-KCl-K}_2\text{TaF}_7$ 及び $\text{NaF-KCl-K}_2\text{TaF}_7$ 三元系の状態図が作られ、単味及び混合物中の種々の塩の分解電圧が決定され、工業電解の最適組成が紹介されている。

Monnier et al.[213] は、アルゴン雰囲気中で溶融水晶石中に溶解した五酸化物を電解して Ta, Nb or V を得る方法を記している。彼らの説によれば、主反応は Ta^{5+} , Nb^{5+} 或いは V^{5+} イオンの放電である。これより先、Monnier と Grandjean [214] は、 Ta_2O_5 , Nb_2O_5 或いは V_2O_5 を含む水晶石溶融物の分解電圧を研究している。

Konstantinov と Amosov[215]は、Ta, Nb 及びそれらの合金を得るには、Na 塩からの熱的方法よりも電気化学的方法の方がすぐれていることを指摘した。特に Ta を得る場合には、17.5% K_2TaF_7 , 55% KCl 及び 27.5% KF を含む電解質 (680 ~ 720°C) をすゝめている。

Palkin と Chikanov[216]は、 $TaCl_5-KCl-NaCl$, $NbCl_5-TaCl_5-KCl$, $NbCl_5-TaCl_5-NaCl$ 系の融解ダイヤグラムを研究した。蒸気圧測定法により $NbCl_5-Nb_2O_5$ 及び $NbCl_5-NbOCl_3$ 系の平衡が研究された[217]。Korshunov et al. は、thermograph 法により $NbCl_4-KCl-NaCl$ [218] 及び $NbCl_4-RbCl-CsCl$ [219] 系を研究した。Shnharev と Kurbanov[220~222] は Ta 塩化物 ($TaCl_5$, $TaCl_4$, $TaCl_3$, $TaCl_2$) の熱力学的特性値を決定した。

クロム及びマンガン Mikhina et al.[223] は、4~9% $CrCl_3$ を含む $NaCl-KCl$ or $NaCl-KCl-NaF$ 溶融物 (750~850°C) の電解によりクロムを得る実験室的な研究結果を発表した。陰極電流密度 50~200A/dm² で電流効率は 86% に達した。黒田と鈴木[224] はクロム塩化物の化学電池について研究し、溶融塩化物を電解して陰極上に樹枝状或いは粉末状析出物を得る反応も研究した。

熱解析法により、 $KCl-CrCl_3$ (40mol% $CrCl_3$ まで) の融解ダイヤグラムが研究された[225]。研究された系の部分には、安定した化合物 $3KCl \cdot CrCl_3$ 及び二つの共融混合物 11.2 及び 33.6 mol% $CrCl_3$ が存在することが示された。

Brundeaux et al.[226] は、塩素電極を使用した e.m.f. 法により、 $MnCl_2-KCl$, $MnCl_2-NaCl$ 及び $MnCl_2-KCl-NaCl$ (650~875°C) 系を研究した。Belyaev と Revina[227] は、 MnF_2 を含む種々の系： $LiF-MnF_2$, $NaF-MnF_2$, $KF-MnF_2$, $LiF-NaF-MnF_2$, $NaF-KF-MnF_2$ の融解ダイヤグラムを研究した。

モリブデンとタンクステン Delimarskii et al.[228] は溶融硼砂中に溶解した Mo と W の酸化物の分解電圧を決定した。主として陰極に析出するのは W と Mo であるという仮定が述べられた。

Grigoryan[229] は熱解析法によつて $MoO_3-Na_4P_2O_7$ 及び $MoO_3-Na_4B_4O_7$ 系の融解ダイヤグラムを研究した。これら 2 つの系は共融系である。

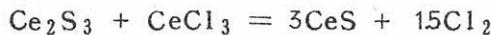
舟木と内村[230] は $WOCl_4$ 及び WO_2Cl_2 の熱力学的特性値を決定した。

稀土類金属 溶融弗化物から黒鉛或いはMo陰極上に <Mis chmet al l> 合金を電析させる方法 (800~850°C) が研究された [231]。分解電圧は電解質組成及び陰極材料には依存しない。

I-V曲線法によつて、溶媒としての溶融NaF中のCeF₃の分解電圧の値が決定された。(1000~1100°C) [232]。また溶融CeF₃-NaF系の電解における分極起電力の値も決定された。

MatthesとHolz [233] はLaF₃-NaF系の状態図を研究し、非相合融点をもつ化合物 (incongruent melting compd) NaLaF₄を見出した。

DidchenkoとLits [234] は溶融塩電解によつて Lanthanide 及びActinide の一硫化物を得る反応を研究した。一硫化物は、KCl, NaCl 及び対応する金属の塩化物の混合物から成る溶融系中の多硫化物を電気化学的に還元して得られる。硫化セリウム CeS を得る方法については特に詳細に記されている。CeS を得る反応は次の式で表わされる：



DTA法によつてNdCl₃-KCl-NaCl三元系の液相面が研究された [235]。ScCl₃-CsCl 系の融解ダイヤグラムが研究された [236]。

静力学的秤量法によつて、融点から 2,500°CまでのYt, La, Ce 及びPrの溶融弗化物の密度が決定された [237]。

トリウム Mints と Rafałski [238] は、ThF₄及びThF₄-CaF₂溶融系からの Th 析出の陰極反応機構を研究した。この研究で、溶融塩に一部電子伝導性があることが示された。

Holand [239] は不活性雰囲気中での ThCl₄-LiCl-KCl 或いは ThF₄-LiCl-KCl 溶融系中での Th の電解精製を研究した。平均の電流効率は約 25%，陰極は Mo である。

文献 [240]において、Th 及びUの弗化物の熱力学特性及び NaF-ThF₄, KF-ThF₄, NaF-UF₄ 及び KF-UF₄ 系の状態図が詳細に調べられた。

ウラン 溶融塩電解によつてウランを得ることに関する一般的報告は Sterlin の本 [241] にある。

ウランの電解精製のためには、450~550°Cの LiCl-KCl 共融混合物中に溶解した

30 wt. % UCl_3 を含む電解質を利用する[242]。反応はアルゴン雰囲気中でMo陰極を使用して電流密度 $10 \sim 20 A/dm^2$ で行われる。この研究では、核技術で使われる他の金属—Be, Pu, Th 及び Ti—の溶融塩中での電解精製に関する報告がある。

Grigorenko et al.[243] の研究において、I-V曲線法によつて、 $1000^\circ C$ で NaF 中に溶解した四弗化ウランの分解電圧の値が決定された。

Partridge et al.[244] の研究は、 $LiCl-KCl$ 共融混合物中の UCl_3 溶液の製造及び精製について半工場的方法で調べている。

プルトニウム Blumenthal と Brodsky[245] は電解によつて高純度の Pu を得る条件について報告している。Barton et al.[246] は $NaF-PuF_3$ 及び $NaF-CeF_3$ 系の状態図を研究した。系中には非相合融点をもつ化合物 $NaF \cdot PuF_3$ 及び $NaF \cdot CeF_3$ が生成する。Johnson et al.[247] は、 $PuCl_3$ とアルカリ土金属塩化物とから成る系を研究した。

銀 Sauerwald et al.[248] は溶融塩からの銀の電析反応について研究した。非対称交流及び回転電極を使用して $AlBr_3-AgBr$ 溶融系から低温で緻密な銀の析出物が得られる。粒子の細かい銀析出物は、直流で溶融硝酸塩浴 ($NaNO_3, KNO_3, AgNO_3$) を電解して得られる。

Sternberg と Marchidan[249] は、 $AgCl$ の分解電圧及び銀と塩素の析出電位の電流密度依存性を研究した。銀及び塩素イオンの放電に際しては、化学分極が殆んど存在しないことが示された。溶融塩電解における化学分極の存在に関する問題はまた Piontelli [250] によっても研究された。Stern [251] は、種々の酸素の流入条件における $NaCl$ 中の Ag の酸化を研究した。

○ 溶融塩電解による硼素及び硼砂の製造

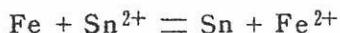
硼化物溶融塩中の電極反応機構を解明する目的で、溶融 KBF_4 の電導度 ($600 \sim 900^\circ C$) 及び分解電圧 ($600 \sim 850^\circ C$) が研究された[252]。陰極反応は硼素の析出である。 $950^\circ C$ で $Na_2B_4O_7$, NaF 及び La_2O_3 を含む溶融塩の電解によつて La と Na の複硼化物を得る可能性が示された[253]。溶融塩電解による硼素の製造は Weill [254] 及び Hobbs et al.[255] によって研究された。溶融塩電解法が Mn の硼化物の製造に用いられた[256]。

○ 固体陰極を使用した溶融塩電解による合金の製造

Monastyrskii [257] は、KCl-NaF 電解質から K-Na 合金を工業的に得る条件を研究した。合金中の K 含量は、電流効率 32% より大で、82 wt. % まで到達可能である。Ioffe et al. [258] は溶融塩から固体陰極上に各成分を共析させることにより Ce-Mg, La-Mg 及び Pr-Mg 合金を電解製造する方法を研究した。

○ 溶融塩電解質からの galvanic 被覆

溶融塩からの錫メッキの反応が多く研究されている [259~264]。この場合には溶解性 Sn 陽極が利用される：電解質は SnCl_2-KCl 混合物、電流密度は $150\sim250 \text{ A/dm}^2$ 、反応温度は $300\sim380^\circ\text{C}$ である [259, 260]。電流効率は同時に起る反応



のために 100% を越える [261]。

Delimarskii et al. [261] は、 FeCl_2-KCl 及び SnCl_2-KCl 溶融系の電気化学的研究を行った。Delimarskii et al. [262] はまた錫メッキ反応に及ぼす FeCl_2 の影響をも研究した。肉眼による Polythermic 法によって $\text{SnCl}_2-\text{NH}_4\text{Cl}$ 系の状態図が研究された [263]。この系は錫の電析に使用することが出来る。溶融塩中の電気化学的錫メッキは Laubmeyer と Smits [264] によつても研究されている。560~600°C で夫々対応した白金族元素を含むシアン溶融系 (NaCN or $\text{NaCN}+\text{KCN}$ 共融混合物) から Ir, Pt, Ru の平滑光沢性電析物を得る方法が研究された [265]。Rh 及び Pd 電析用の安定な電解質を作る試みは失敗した。

○ 溶融塩中の腐食反応の研究

理論的及び実験的な広い研究は Littlewood と Argent [266~270] によって 1961, 1962 年に行われた。腐食の熱力学的な様相が示され、溶融塩化物中の種々の金属、特に Pt, Ni, Fe の腐食的挙動に及ぼす酸化剤の影響が実験的に研究された。Littlewood [269] の報告において、水溶液中の電位 - pH 図と同様に、溶融塩中での $E^\circ-\text{pO}_2$ 図を描くことによる金属 - 溶融塩化物系の熱力学データの新しい解釈方法が示された。

最近高橋 [29, 30] は、 $\text{LiCl}-\text{KCl}$ 共融混合物中の種々の金属塩化物： AgCl , PbCl_2 , ZnCl_2 , CdCl_2 , CoCl_2 , NiCl_2 , MnCl_2 , MgCl_2 の熱力学的

性質の研究を行つた。熱力学的研究に基いて溶融塩化物と対応金属との相互作用が、金属の電位とそのイオン濃度との関係を示す曲線を描くことにより考察されている〔271〕。

Stepanov と Kachino-Pullo [272] は、MgCl₂-KCl-NaCl 溶融系 (700 ~ 800 °C) 中のクロムニッケル鋼及びニッケル合金の多くについて、その腐食的挙動を研究した。溶融塩化物中の耐食性は、Ni 含量の増加と共に増加する。

Devyatkin と Ukshe [273] は、定電流法及び e.m.f. 測定法により MgCl₂-NaCl-KCl 溶融系 (720°C) 中の鉄電極の挙動を研究した。この二つの文献 [272, 273] において、溶融塩化物中での腐食からの cathodic 或いは protective 被覆の可能性が示された。

Kochergin et al. は 800°Cにおける塩化物溶融系 [274] 及び炭酸塩溶融系 [275] 中の鉄の腐食速度を研究した。

文 献

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] А. Г. Морачевский, ЖНХ, XXXIII, 1434 (1960); XXXIV, 1398 (1961); XXXV, 1390 (1962). — [2] А. Н. Барашкин, Б. М. Геппинских, Вестн. АН ССР, 4, 122 (1961). — [3] А. И. Белиев, Е. А. Жемчужина, Л. А. Фирсанова, Изв. вузов, Цвет. металлург., 2, 162 (1961). — [4] П. И. Проценко, А. В. Проценко, Р. П. Шишолина. В сб. «Физико-химический анализ солевых систем». Изд. Ростовского универс., 88 (1962). — [5] Н. П. Поповская, П. И. Проценко, А. Ю. Кирженерман. В сб. «Физико-химический анализ солевых систем». Изд. Ростовского универс., 118 (1962). — [6] П. И. Проценко, Н. П. Поповская, К. П. Шацкая. В сб. «Физико-химический анализ солевых систем». Изд. Ростовского универс., 123 (1962). — [7] П. И. Проценко, Т. А. Андреева. В сб. «Физико-химический анализ солевых систем». Изд. Ростовского универс., 127 (1962). — [8] П. И. Проценко, А. Я. Малахова. В сб. «Физико-химические методы анализа и контроля производства». Изд. Ростовского универс., 222 (1961). — [9] Н. П. Поповская, П. И. Проценко, ЖНХ, 7, 2237 (1962). — [10] Д. С. Лесных, И. Кокаровцева. В сб. «Физико-химический анализ солевых систем». Изд. Ростовского универс., 175 (1962). — [11] Б. Ф. Марков, В. Д. Присяжный, Укр. хим. ж., 28, 130, 268, 418, 653 (1962). — [12] G. J. Janz, M. H. Logenz, J. Electroch. Soc., 108, 1052 (1961). — [13] К. В. Morris, N. Mc Nair, G. Morris, J. Chem. Eng. Data, 7, 224 (1962). — [14] О. К. Соколов, Изв. АН ССР, ОТН, Металлургия и топливо, 4, 56 (1962). — [15] Н. Готье. Aluminum, 33, 320 (1962). — [16] В. П. Позднев, ФТТ, 4, 946 (1962). — [17] Л. Г. Берг, Н. П. Бурмистрова. Тезисы докладов III Всесоюзного совещания по термографии. Рига, 25 (1962). — [18] Л. Г. Берг, Н. П. Бурмистрова, Изв. Казанского фил. АН ССР, Сер. хим., 6, 218 (1961). — [19] И. Т. Гульдин, А. В. Букинская, А. М. Даудов. Тезисы докладов III Всесоюзного совещания по термографии. Рига, 25 (1962). — [20] Й. Вајесу, М. Малиновский, К. Ма-

- tiakovskiy, *Electrochim. Acta*, **7**, 543 (1962). — [21] А. Я. Великанов, Вестн. Киевского ун-тв., Сер. астр. физ. и хим., **5**, 1, 105 (1962). — [22] Д. Вонгин, М. Вонгигон, Canad. J. Chem., **39**, 915 (1961). — [23] G. J. Janz, J.D. McIntyre, J. Electroch. Soc., **109**, 842 (1962). — [24] A. N. Samprabell, E. M. Kartznark, D. F. Williams, Canad. J. Chem., **40**, 890 (1962). — [25] A. Lunden, J. Electroch. Soc., **109**, 260 (1962). — [26] I. G. Murgulescu, D. Todor, Z. phys. Ch., **29**, 134 (1962); **22**, 39 (1962). — [27] A. D. Neumann, Ф. Пальгупе, ДАН СССР, **143**, 1388 (1962). — [28] М. И. Малкин, Б. М. Могутнов, ЖНХ, **7**, 2277 (1962). — [29] M. Takahashi, J. Electroch. Soc. Japan, **28**, E-228, E-267, E-271 (1960); **29**, E-50, E-54 (1961). — [30] M. Takahashi, J. Electroch. Soc. Japan, **29**, E-58 (1961). — [31] A. Kiszla, W. Trzebiatowski, Bl. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim., **10**, 387 (1962). — [32] I. G. Murgulescu, S. Sternberg, Disc. Faraday Soc., **32**, 107 (1961). — [33] C. Sinistri, Ricerca Sci., Part. 2, 1, A, 56 (1961). — [34] D. L. Mannig, R. C. Bansal, J. Braunstein, M. Blander, J. Am. Chem. Soc., **84**, 2028 (1962). — [35] Я. И. Герасимов, А. В. Никольская, В сб. «Вопросы металлургии и физики полупроводников», Изд. АН СССР, М., 30 (1961). — [36] Я. И. Герасимов, А. С. Абасов, А. В. Никольская, ДАН СССР, **147**, 835 (1962). — [37] J. Terpilowski, Z. Gregorek, Arch. Hüttn., **6**, 197 (1961). — [38] E. Kundys, J. Terpilowski, J. Josiak, Arch. Hüttn., **7**, 39 (1962). — [39] E. Kundys, J. Terpilowski, E. Zaleska, Arch. Hüttn., **7**, 233 (1962). — [40] J. Terpilowski, Bl. Acad. polon. sci., ser. sci. Chim., **10**, 221 (1962). — [41] В. Н. Еременко, Г. М. Лукашнико, Укр. хим. ж., **28**, 462, 570 (1962). — [42] Z. Koziuka, J. Moriyama, I. Kishima, J. Electroch. Soc. Japan, **29**, E-104 (1961). — [43] Z. Koziuka, J. Moriyama, I. Kishima, J. Electroch. Soc. Japan, **29**, E-106 (1961). — [44] W. J. Svirkely, S. M. Read, J. Phys. Ch., **66**, 658 (1962). — [45] R. A. Rapp, F. Maak, Acta metallurg., **10**, 63 (1962). — [46] Я. И. Герасимов, И. А. Васильева, Т. П. Чусова, В. А. Гейдерих, М. А. Тимофеева, ЖФХ, **36**, 358 (1962). — [47] Р. Ф. Кеплофонова, И. А. Васильева, Я. И. Герасимов, ДАН СССР, **143**, 1105 (1962). — [48] Т. Н. Резухина, З. В. Ирошнина, ЖФХ, **36**, 637 (1962). — [49] J. Wiessbarg, Й. Рука, J. Electroch. Soc., **109**, 723 (1962). — [50] H. Schmalzried, Z. Electroch., **66**, 572 (1962). — [51] R. Benz, H. Schmalzried, Z. phys. Ch. (N. F.), **29**, 77 (1961). — [52] И. И. Мёбиус, Z. Ch., **2**, 100 (1962). — [53] K. Kiukkola, Acta Chem. Scand., **16**, 327 (1962). — [54] S. Sønderhoff, R. L. Bretz, J. Electroch. Soc., **109**, 56 (1962). — [55] А. А. Колотий, Ю. К. Делимарский, Укр. хим. ж., **28**, 53 (1962). — [56] А. А. Колотий, Укр. хим. ж., **28**, 188 (1962). — [57] Г. К. Степанов, А. М. Трунов, ДАН СССР, **142**, 866 (1962). — [58] Н. Flood, N. Boote, Z. Electroch., **66**, 184 (1962). — [59] В. И. Минченко, С. М. Петров, Н. С. Иванова, ЖФХ, **36**, 2300 (1962). — [60] В. И. Мусинин, Б. М. Ленинских, ЖФХ, **36**, 2302 (1962). — [61] С. Дерортес, M. Dargy, Silicates Ind., **26**, 499 (1961). — [62] G. W. Harrington, H. T. Tien, J. Phys. Ch., **66**, 173 (1962). — [63] Ф. Ф. Григоренко, РБХим, **29**, Б, 382 (1962). — [64] С. Н. Ильин, J. Phys. Ch., **66**, 164 (1962). — [65] W. K. Вене, H. C. Gaunt, J. Sci. Ind. Res., **20B**, 183 (1961). — [66] И. Ф. Ницков, С. Н. Расипина, А. Ф. Царенко, Изв. вузов. Цвет. мет., **5**, 89 (1962). — [67] Ю. К. Делимарский, Н. В. Владислав, Укр. хим. ж., **28**, 688 (1962). — [68] Ю. К. Делимарский, Н. В. Владислав, Дон. АН УССР, **3**, 340 (1961). — [69] Ю. К. Делимарский, А. В. Четвериков, Укр. хим. ж., **28**, 167 (1962). — [70] G. J. Janz, F. Saegusa, J. Electroch. Soc., **108**, 663 (1961). — [71] А. M. Shams el Din, Electrochim. Acta, **7**, 613 (1962). — [72] А. M. Shams el Din, Electrochim. Acta, **4**, 242 (1961). — [73] G. J. Janz, F. Saegusa, J. Electroch. Soc., **107**, 581 (1960). — [74] Н. С. Гаунт, В. В. Внатиа, J. Sci. Ind. Res., **21A**, 16 (1962). — [75] G. J. Hill, D. Impan, J. E. Oxley, Adv. Polarography, **3**, 982 (1960). — [76] J. K. Delimarsky, K. M. Войко, G. W. Schillipa, Electrochim. Acta, **6**, 215 (1962). — [77] К. М. Войко, Автограф. канд. диссерт., Киев (1962). — [78] Г. В. Шилина, Н. В. Улько, Укр. хим. ж., **28**, 172 (1962). — [79] Ю. К. Делимарский, Т. Н. Кацкова, К. М. Войко, Укр. хим. ж., **28**, 595 (1962). — [80] Ю. К. Делимарский, Т. Н. Кацкова, Укр. хим. ж., **28**, 802 (1962). — [81] Ю. К. Делимарский, Т. Н. Кацкова, Материалы второго совещания по полярографии, Казань, 39 (1962). — [82] Т. Н. Кацкова, Автограф. канд. диссерт., Киев (1962). — [83] Ю. К. Делимарский, С. С. Огниев, ЖНХ, **7**, 1757 (1962). — [84] В. Ф. Григоренко, Материалы второго совещания по полярографии, Казань, 33 (1962). — [85] У. Науакава, У. Имакита, J. Electroch. Soc. Japan, **28**, E-238 (1961). — [86] J. J. Hills, K. E. Johnson, Adv. Polarography, **3**, 974 (1960). — [87] Ю. К. Делимарский, В. В. Кузьминич, В сб. «Теория и практика полярографического анализа», Кипинец, 77 (1962). — [88] Н. Д. Иапченко, В сб. «Теория и практика полярографического анализа», Кипинец, 136 (1962). — [89] А. В. Городынский, Ю. К. Делимарский, В сб. «Теория и практика полярографического анализа», Кипинец, 230 (1962). —

- [90] Ю. К. Делимарский, В. И. Шаповал, ДАН СССР, **146**, 391 (1962). — [91] Ю. М. Рибухин, Е. А. Уките, ДАН СССР, **145**, 366 (1962). — [92] J. O'M. Bockris, G. W. Hooper, Disc. Faraday Soc., **32**, 218 (1961). — [93] C. A. Angell, J. W. Tomkinson, Disc. Faraday Soc., **32**, 237 (1961). — [94] L. E. Wallin, Z. Naturforsch., **17a**, 191, 195 (1962). — [95] E. A. Уките, Н. Г. Букин, Д. И. Лейкин, ЖФХ, **36**, 2322 (1962). — [96] Ю. К. Делимарский, В. Ф. Грищенко, ЖНХ, **7**, 2275 (1962). — [97] Ю. К. Делимарский, В. Ф. Грищенко, А. В. Городинский, ДАН СССР, **144**, 384 (1962). — [98] А. В. Городинский, Ю. К. Делимарский, Э. В. Шаповал, ДАН СССР, **146**, 129 (1962). — [99] А. В. Городинский, Э. В. Шаповал, Дон. АН УРСР, **2**, 205 (1961). — [100] G. J. H. H. J. Lait, K. E. Johnson, J. Electroch. Soc., **108**, 1013 (1961). — [101] H. A. Laitinen, R. Tischer, D. K. Roed, РНХим, **16B**, 438 (1962). — [102] H. Bloom, Disc. Faraday Soc., **32**, 7 (1961). — [103] G. J. Lantz, J. Chem. Educ., **39**, 59 (1962). — [104] G. J. Lantz, D. W. J. mes, Electrochim. Acta, **7**, 427 (1962). — [105] J. Bremel, Bl. Soc. Franc. Electroch., **2**, 344 (1961). — [106] G. E. Blomgren, J. Phys. Ch., **66**, 1500 (1962). — [107] D. A. McQuarrie, J. Phys. Ch., **66**, 1508 (1962). — [108] R. W. Lait, J. Chem. Educ., **39**, 67 (1962). — [109] K. Furukawa, Disc. Faraday Soc., **32**, 53 (1961). — [110] R. D. Eller, E. F. Westrum, J. Phys. Ch., **65**, 1291 (1961). — [111] E. Iversen, R. Gut, D. M. Grue, J. Phys. Ch., **66**, 65 (1962). — [112] Т. Н. Сумарокова, Т. П. Модестова, Труды II Совещания по термографии, Изд. АН СССР, Казань, 277 (1961). — [113] Г. И. Нагорный, Т. Д. Зимина, Изв. Физико-хим. научно-исслед. инст. при Иркутском универс., **5**, 2, 30 (1961). — [114] Г. И. Нагорный, Н. А. Финкельштейн, Н. А. Самойлова, Изв. Физико-хим. научно-исслед. инст. при Иркутском универс., **5**, 2, 227 (1961). — [115] З. А. Матейко, Г. А. Бухалова, ЖНХ, **7**, 165 (1962). — [116] А. С. Арабаджян, А. Г. Бергман, ЖНХ, **7**, 2226 (1962). — [117] Г. А. Бухалова, А. С. Арабаджян, ЖНХ, **7**, 2230 (1962). — [118] М. А. Захарченко, К. В. Гонтарев, ЖНХ, **7**, 1964 (1962). — [119] Е. С. Ягубьян, Г. А. Бухалова, ЖНХ, **7**, 172 (1962). — [120] И. А. Семерикова, А. Ф. Алабышев, ЖФХ, **36**, 1070 (1962). — [121] Ю. М. Рибухин, ЖНХ, **7**, 1101 (1962). — [122] K. Grjotheim, P. Heggelund, C. Kjohn, K. Motzfeldt, Acta Chem. Scand., **16**, 689 (1962). — [123] G. M. Watson, R. B. Evans, W. R. Grimes, N. V. Smith, J. Chem. Eng. Data, **7**, 285 (1962). — [124] J. D. Corbett, L. F. Gruding, W. J. Burkhardt, C. B. Lindahl, Disc. Faraday Soc., **32**, 79 (1961). — [125] S. J. Yosim, L. D. Ransom, R. A. Sallach, L. E. Тороп, J. Phys. Ch., **66**, 28 (1962). — [126] H. N. Emons, D. Richter, W. Grothe, U. Reckziegel, Z. Ch., **2**, 313 (1962). — [127] K. S. Pitzer, J. Am. Chem. Soc., **84**, 2025 (1962). — [128] A. S. Dworkin, H. R. Bronstein, M. A. Bredig, J. Phys. Ch., **66**, 1201 (1962). — [129] A. S. Dworkin, H. R. Bronstein, M. A. Bredig, Disc. Faraday Soc., **32**, 188 (1961). — [130] C. R. Boston, G. P. Smith, J. Phys. Ch., **66**, 1178 (1962). — [131] H. R. Bronstein, A. S. Dworkin, M. A. Bredig, J. Chem. Phys., **34**, 1843 (1961). — [132] H. Feschotte-Ostertag, Ann. Chim., **6**, 791 (1961). — [133] А. А. Гальибек, А. Л. Ротиняи, ЖНХ, **XXXV**, 787, 1314 (1962). — [134] А. А. Гальибек. Автореф. канд. диссерт. Л. (1962). — [135] Л. А. Фирсанова, А. И. Беляев, Изв. вузов, Цвет. металлург., **1**, 77 (1962). — [136] Л. Н. Антипов, С. Ф. Важенин, Т. Ф. Михайлик, Л. И. Трубачев, РЖМет, 10Г90 (1962). — [137] Л. А. Фирсанова, А. И. Беляев, Изв. вузов, Цвет. металлург., **2**, 88 (1962). — [138] Л. А. Фирсанова, А. И. Беляев, Изв. вузов, Цвет. металлург., **3**, 53 (1962). — [139] С. М. Баланина, Тр. Северокавказского горномет. инст., **17**, 73, 93 (1961). — [140] Е. А. Жемчужина, А. И. Беляев, Изв. вузов, Цвет. металлург., **1**, 82 (1962). — [141] J. Thonstad, Tidskr. Kjem., **22**, 217 (1962). — [142] P. Drossbach, T. Hashino, P. Grahl, W. Pfeiffer, Chem. Ing. Techn., **33**, 84 (1961). — [143] J. L. Holm, Trans. Faraday Soc., **58**, 1104 (1962). — [144] J. Brunestad, K. Grjotheim, F. Grönvold, J. L. Holm, S. Urnes, Disc. Faraday Soc., **32**, 90 (1961). — [145] Н. Гансберг, K. Resch, Z. Erzbergbau u. Metallhüttenwes., **15**, 199 (1962). — [146] М. А. Кувакин, Л. С. Кусакин. Труды II Совещания по термографии, Изд. АН СССР, Казань, 331 (1961). — [147] В. П. Колесов, А. М. Мартынов, С. М. Скуратов, ЖНХ, **6**, 2623 (1961). — [148] С. С. Самарев. Metallurg. Soc. Conf., **7**, 412 (1961). — [149] В. П. Машовец, Б. Ф. Юдин, В. И. Машовец, Изв. вузов, Цвет. металлург., **4**, 95 (1962). — [150] Б. Ф. Юдин, В. И. Машовец, Изв. вузов, Цвет. металлург., **5**, 54 (1962). — [151] Е. А. Жемчужина, В. Л. Базаров, А. А. Лебедев, Изв. вузов, Цвет. металлург., **6**, 86 (1962). — [152] О. А. Лебедев, К. Д. Мужжалиев, Изв. вузов, Цвет. мет., **2**, 72 (1962). — [153] О. А. Лебедев, Тр. ВАМИ, **48**, 102 (1962). — [154] О. А. Лебедев, К. Д. Мужжалиев, И. М. Елин, Г. И. Христюк. Авт. св. СССР № 148525 от 13 VII 1962. — [155] Н. В. Бондаренко, Тр. ВАМИ, **49**, 77 (1962). — [156] Н. В. Бондаренко, Х. Л. Стрелец, ЖНХ, **XXIV**, 1271 (1962). — [157] М. А. Эйденасон. Производство безводного карнилита. Металлургиздат (1962). — [158] Х. Л. Стрелец, И. В. Бондаренко, Цвет. металлы, **35**, 9, 56.

- (1962). — [159] R. L. Martin, J. B. West, J. Inorg. Nucl. Ch., 24, 105 (1962). — [160] P. J. McGregor, A. D. Kirshenbaum, A. V. Grosser, J. Phys. Ch., 66, 737 (1962). — [161] A. S. Dworkin, H. B. Gronstal, M. A. Vgledig, J. Phys. Ch., 66, 572 (1962). — [162] B. K. Гришин, М. Г. Глазунов, А. Г. Аракелов, А. В. Вольдерт, Г. С. Македонская. Свойства литья. Металлургиздат (1963). — [163] Н. Я. Гранев, В. И. Евглевская, ЖНХ, XXXV, 1141 (1962). — [164] М. Ф. Лантратов, Т. Н. Шевлякова, ЖНХ, XXXV, 1964 (1962). — [165] Г. М. Монастырский, Д. И. Мурашкин, РЖХм, 23К32 (1962). — [166] S. Yosizawa, N. Watanabe, РЖХм, 6Б510 (1962). — [167] D. H. Bradburn, A. S. Buschman, Austral. J. Ch., 4, 397 (1961). — [168] Ю. С. Трелин, И. И. Васильев. В сб. «Применение ультразвука в исследованию веществ». М., вып. 13, 3 (1961). — [169] Н. А. Доропин. Калычий. Госатомиздат, М. (1962). — [170] Chem. Eng., 69, 6, 90, 92, 94 (1961). — [171] М. Ф. Лантратов, Б. И. Скиртимонская, ЖФХ, 36, 2442 (1962). — [172] В. Корейман, R. Holden, РЖХм, 14К268 (1962). — [173] Г. Э. Кремер. В сб. «Редкоземельные металлы». ИЛ, М., 7 (1962). — [174] R. E. Johnson, Ch. A., 56, 139471 (1962). — [175] Ю. К. Делимарский, И. Г. Павленко, Ю. Г. Роме, В. И. М. ЖНХ, XXXV, 317 (1962). — [176] Ю. К. Делимарский, И. Г. Павленко, О. Г. Зарубинский, ЖНХ, XXXV, 322 (1962). — [177] Дж. Дарвин, Дж. Баддери. Бериллий. ИЛ (1962). — [178] И. И. Шенк, В. Г. Фещенко. Укр. хим. ж., 28, 478 (1962). — [179] C. J. Thompson, G. C. Sinke, D. R. Stull, J. Chem. Eng. Data, 7, 380 (1962). — [180] Р. А. Белов. Окись бериллия. Госатомиздат, М. (1962). — [181] А. И. Иванов, И. Г. Кухарева. Титан и его сплавы. Изд. АН СССР, М., вып. VIII, 220 (1962). — [182] А. И. Иванов, А. И. Пичуков. Титан и его сплавы. Изд. АН СССР, М., вып. VIII, 227 (1962). — [183] В. А. Судакский, М. М. Цыплакова. Титан и его сплавы. Изд. АН СССР, М., вып. VIII, 237 (1962). — [184] В. С. Балхин, В. А. Резиниченко, Изв. АН СССР, ОТН, Металлургия и топливо, 2, 49 (1962). — [185] С. И. Склренко, С. Ф. Белов, ЖНХ, 7, 1636 (1962). — [186] С. Ф. Белов, С. И. Склренко. Изв. вузов. Хим. и хим. технолог., 5, 383 (1962). — [187] М. В. Смирнов, Н. А. Логинов. Изв. Сиб. отд. АН СССР, 4, 64 (1962). — [188] K. Blaikenstein, Techn. Mitt. Krupp, 20, 1, 10 (1962). — [189] А. Водзену. Trans. Met. Soc. AIME, 224, 950 (1962). — [190] М. В. Каменецкий, Л. И. Шевлякова. Изв. вузов. Цвет. металлург., 3, 89 (1962). — [191] А. А. Кацай. Титан и его сплавы. Изд. АН СССР, М., вып. VIII, 207 (1962). — [192] В. С. Мицючиков, В. А. Резиниченко. Титан и его сплавы. Изд. АН СССР, М., вып. VIII, 214 (1962). — [193] И. И. Мин, S. N. Flengas, Canad. J. Ch., 40, 997 (1962). — [194] Ю. М. Путилин, В. Д. Пономарев, А. И. Милов, Л. И. Даутова, Тр. Инст. металлургии и обогащ. АН КазССР, 5, 82 (1962). — [195] Ю. М. Путилин, В. И. Галузо, В. Д. Пономарев, Тр. Инст. металлургии и обогащ. АН КазССР, 5, 95 (1962). — [196] Е. Л. Гальперин, Е. Ф. Ключникова, Л. А. Пашкевич, Р. А. Сандлер, Tr. RAMI, 48, 164 (1962). — [197] R. Winand, Electrochim. Acta, 7, 475 (1962). — [198] C. Desgouy, R. Winand, J. Electroch. Soc., 109, 443 (1962). — [199] Г. Шопен, Х. Корни, И. Юр. В сб. «Гафий». ИЛ, М., 319 (1962). — [200] И. Ф. Ничков, С. И. Распопилин, В. И. Девяткин. Тр. Уральского политехн. инст., 121, 18 (1962). — [201] J. R. Nettle, J. M. Niegel, D. H. Walker, U. S. Van Minnes. Rep. Invest., № 5851 (1961). — [202] L. Kolditz, H. Lang, Z. Ch., 2, 312 (1962). — [203] J. H. Ruaijov, С. Ф. Белов, Цвет. мет., 35, 9, 85 (1962). — [204] S. N. Lupton, Stud. cerc. fis., Acad. RPR, 13, 29 (1962). — [205] Ю. К. Делимарский, Г. Г. Булдерская. Укр. хим. ж., 28, 562 (1962). — [206] Ф. Григоренко, Л. И. Сапранеский, Вестн. Кисловодского ун-та, Сер. астр., физ. и хим., 5, 1, 136 (1962). — [207] Mining J., 255, 6525, 296 (1960). — [208] Н. А. Лайтинен, D. R. Rhodes, J. Electroch. Soc., 109, 413 (1962). — [209] D. R. Rhodes, Diss. Abstr., 23, 49 (1962). — [210] А. Д. Кеймерс, J. Inorg. Nucl. Ch., 23, 279 (1961). — [211] А. Вейман, J. Мілео, J. Phys. Ch., 66, 1181 (1962). — [212] Чуй Бин-чи. Автореф. канд. диссерт., М. (1962). — [213] R. Monnier, P. Grandjean, J. Zahler, P. Grandjean, Helv. Chim. Acta, 47, 1862 (1961). — [214] R. Monnier, Г. Марин, В. В. Сафонов, В. В. Боршунов, Вестн. АН ССР, 10, 1979 (1962). — [215] В. И. Константинов, В. М. Аносов. Цвет. мет., 35, 8, 72 (1962). — [216] А. И. Павленко, И. Д. Чиканов. ЖНХ, 7, 2388, 2394 (1962). — [217] Г. Марин, J. F. Остегом, W. I. Чайк Остегом. Вестн. хим., 50, 502 (1961). — [218] Е. Г. Боршунов, В. В. Сафонов, В. В. Боршунов, ЖНХ, 7, 1973 (1962). — [219] В. В. Сафонов, Е. Г. Боршунов, З. И. Шевлякова. ЖНХ, 7, 2, 155 (1962). — [220] С. А. Ишукарев, А. Р. Курбанов, Вестн. АН ССР, 10, 1979 (1962). — [221] С. А. Ишукарев, А. Р. Курбанов, Изв. отд. геол. наук в техн. науки АН ТаджССР, 1, 7, 56 (1962). — [222] С. А. Ишукарев, Г. И. Смирнова, А. Р. Курбанов, ДАН ТаджССР, 5, 4, 14 (1962). — ЖНХ, XXXV, 2093 (1962). — [223] T. Kuroda, T. Suzuki, J. Electroch.

Soc., Japan, 29, E-174 (1961). — [225] С. Н. Шкодников, А. М. Волкова, Изв. вузов, Цвет. металлургия, 2, 65 (1962). — [226] М. Винчесаих, Г. Дагтойс, S. Zoltkiewicz, S. r., 254, 2067 (1962). — [227] И. И. Беляев, О. Я. Ревина, В. С. Веб, «Физико-химический анализ солевых систем», Изд. Ростовского ун-та, 77 (1962). — [228] Шень Инь-чай, В. А. Олейник, Ю. К. Делимарский, Укр. хим. ж., 28, 599 (1962). — [229] А. Л. Григорян. Труды научно-исследовательского горнометаллургического института, Ереван, 113 (1961). — [230] K. Funaki, K. Uchimura, J. Electroch. Soc., Japan, 39, E-47, E-48 (1962). — [231] F. Mattes, A. Krause, Chem. Techn., 14, 143 (1962). — [232] Ф. Ф. Григоренко, Н. Х. Туманова, Вестн. Краснодарского ун-та, Сер. астр., физ. и хим., 5, 1, 99 (1962). — [233] F. Mattes, S. Holtz, Z. Ch., 2, 22 (1962). — [234] R. Didenchenko, L. M. Lits, J. Electroch. Soc., 109, 247 (1962). — [235] Э. Н. Шевцова, Л. А. Котнер, Б. Г. Коршунов, Изв. вузов, Цвет. мет., 1, 121 (1962). — [236] R. Guti, G. M. Grune, J. Engng. Nucl. Ch., 21, 259 (1961). — [237] А. Д. Kirshenbaum, J. A. Sandler, J. Chem. Eng. Data, 7, 1, 98 (1962). — [238] В. Рафальски, С. Миниц, Nukleonika, 7, 13, 95, 161 (1962). — [239] Р. А. Попанд, В. С. Торий. Госатомиздат, М., 97 (1962). — [240] Н. Поддег, Adv. Fluor. Ch., 2, 139 (1961). — [241] Я. М. Стерхицкий. Металлургия урана. Госатомиздат, М. (1962). — [242] Г. Сванчиш, Н. Соргюн, Џ. Нилье, Металл, 37, 439, 442 (1962). — [243] Ф. Ф. Григоренко, І. Н. Савранский, В. Н. Кипирев, РЖХим, 205396, (1962). — [244] В. А. Partridge, R. J. Moulton, J. R. Morgan, РЖХим, 42К11 (1962). — [245] В. Blumenthal, M. B. Brodsky, Ch. A., 56, 12664d (1962). — [246] C. J. Barton, J. D. Redman, R. A. Strehlow, J. Inorg. Nucl. Ch., 20, 45 (1961). — [247] K. W. R. Johnson, M. Kahn, J. A. Leahy, J. Phys. Ch., 65, 2226 (1961). — [248] S. Bolik, J. Lindau, F. Saengerwald, Z. phys. Ch., 218, 141 (1961). — [249] S. Sternberg, D. I. Marchildan, Z. phys. Ch., 218, 250 (1961). — [250] R. Piontelli, Z. phys. Ch., 220, 144 (1962). — [251] K. H. Stern, J. Phys. Ch., 66, 1311 (1962). — [252] В. А. Оболончик, А. А. Семёнов. Конференция по бору, его соединениям и сплавам (тезисы). Киев, 42 (1962). — [253] В. А. Оболончик, Р. В. Сербина, Конференция по бору, его соединениям и сплавам (тезисы). Киев, 32 (1962). — [254] W. M. Weil, Ch. A., 56, 13963 (1962). — [255] D. Z. Hobbs, T. T. Campbell, F. E. Block, U. S. Bur. Mines, Rep. Invest., № 5893 (1961). — [256] S. Aleopold, C. r., 253, 1213 (1961). — [257] Л. М. Монастырский, Тр. хим. и хим. технолог. (Горький), 1, 165 (1962). — [258] В. М. Иоффе, Э. М. Шкодников, В. М. Буро, Научн. тр. Гидромет, 6, 25 (1962). — [259] А. И. Виткин. В сб. «Новые процессы производства жести». Металлургиздат, 74 (1962). — [260] А. И. Виткин, Т. П. Плотникова. В сб. «Новые процессы производства жести». Металлургиздат, 146, 159 (1962). — [261] Ю. К. Делимарский, А. А. Колотий, З. В. Ткачева. В сб. «Новые процессы производства жести». Металлургиздат, 162 (1962). — [262] Ю. К. Делимарский, А. В. Четвериков, Н. А. Павленко, О. А. Тютюник. В сб. «Новые процессы производства жести». Металлургиздат, 153 (1962). — [263] С. И. Беруля, М. В. Певницкая. В сб. «Новые процессы производства жести». Металлургиздат, 178 (1962). — [264] G. Laubmeier, M. Smits, РЖХим, 14К285 (1962). — [265] R. N. Rhoda, Plating, 49, 69 (1962). — [266] R. Littlewood, E. J. Argent, Electrochim. Acta, 4, 114 (1961). — [267] R. Littlewood, E. J. Argent, Electrochim. Acta, 4, 155 (1961). — [268] R. Littlewood, Electrochim. Acta, 7, 399 (1962). — [269] R. Littlewood, J. Electrochim. Soc., 109, 525 (1962). — [270] R. Littlewood, E. J. Argent. In «First Congress on Metallic Corrosion», London, 91 (1962). — [271] M. Takahashi, J. Electroch. Soc., Japan, 28, E-253 (1960). — [272] С. И. Степанов, Е. Б. Качинская, П. Ульянова, ЖНХ, XXXV, 1852 (1962). — [273] В. Н. Девяткин, Е. А. Укие, ЖНХ, XXXV, 1328 (1962). — [274] В. И. Коchergin, В. Г. Давидова, ЖНХ, XXXV, 1765 (1962). — [275] В. Н. Коchergin, Э. Г. Кокурова, ЖНХ, 7, 2563 (1962).

А. Г. Морачевский и
 Б. В. Петров.

溶 融 塩 委 員 會 記

通称・京都製本

歐文雜誌・和文雜誌
學術雜誌・合本製本
書籍補修・美術製本

京都特殊製本工業所

京都市左京区田中樋ノ口町57 電話 78 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)

78 3582番へお電話いただければ直ぐ参ります。

北斗特殊印刷専門店



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 77 0231 番

溶融塩委員会記

第24回溶融塩委員会は、昭和38年11月29日(金)、30日(土)の両日、徳山地区にて開催された。委員会の内容の詳細はつぎのごとくであつた。

第1日 11月29日(金)

於:徳山曹達(株)健康保険会館

開会の辞 9:15 石野委員長

研究発表討論会

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) 香沢春雄 加藤祥三

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

新入会員紹介

・日本鉱業(株)本社

・三菱化成工業(株)研究所

・北海道立工業試験所長 緑川林造

・岡山大学工学部教授 高橋克明

事務局報告

- 1) 昭和39年度役員選出の件
- 2) 昭和39年度事業予定
- 3) 溶融塩物性表収支決算中間報告
- 4) 溶融塩特集号刊行の現状報告
- 5) 電気化学協会会員増加促進、製品紹介欄、投稿増への協力依頼

講義

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

昼食 11:40 ~ 12:30

講 義

溶融塩錯体のボルタンメトリー

阪大工 品川 隆明

工場見学

出光興産（株）徳山精油所 13:40～15:00

秋吉台 若竹荘（国民宿舎） 17:00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

第2日 11月30日（土）

於：秋吉台 若竹荘

秋芳洞

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

今回の委員会は徳山地区にて開催された。

研究報告、講議とも何れも内容豊かなもので、終始熱心な討論が続けられた。工場見学先は出光興産（株）徳山精油所で林立する巨大なタンク群と精留塔をはじめとする美装且て整理された化学プラントの間を見学して廻つた。

工場見学後、一同は観光バスにて秋吉台へ向つた。整備された道路と名ガイドの案内に快適なドライブをたのしみつつ夕方5時過秋吉台若竹荘へ到着。

懇親会は寒さのため、初の間は酒の酔のめぐりも悪かつたが飲むほどに日頃の委員会の懇談会特有の和氣たる空気がかもし出され、楽しいひとときを過し得た。翌30日は早朝霧に見舞われ寒さに驚いた。山口大学浜田教授の特別講演は沢山のスライドと図表によつて秋吉台の研究史、溶食地形など懇親に説明をして頂き、またその後秋芳洞内でも実地の案内をして頂き識見を広めることができた。

終りに本委員会開催にあたり多額の御寄附を頂いた東洋曹達工業（株）、徳山曹達（株）

に対し、委員一同とともに厚く御礼申し上げます。また会場の選定、工場見学、懇親会等、全般にわたり一切の御世話を頂いた井本利一郎（東洋曹達）、三好千八（徳山曹達）をはじめ両社の方々に心から感謝致します。

第24回委員会出席者

氏名	所属	氏名	所属
石野俊夫	阪大工	香道雄	住友化学
吉沢四郎	京大工	難波正三	"
浜田清吉	山口大	只野和哉	日本輕金属
渡辺信淳	京大工	大橋涉	帝人
品川睦明	阪大工	赤松水	大阪曹達
与名本純 (舟木委員代理)	東工大	谷泰宏	"
有森毅	京工織大	金谷春雄	住友化学
田村英雄	阪大工	加藤祥三	"
林忠夫	府大工	並木幸宏	三徳金属
坂井渡	九大工	稻米山	松下電器中研
塩川二朗	阪大工	井本利一郎	東洋曹達
渡辺治	東北大金研	渡辺忠雄	"
坂倉富良 (桐原委員代理)	名大工	小芳稔	帝人開発研
		田村武藏	"
宇梶六夫	大阪金属	小田志	住金溶接棒
加藤薰	"	徳千八	徳山曹達
武繩主一	日本カーボン	萩野友治	"
柳田彦次	新日本金属化学		
中野勝	鉄興社		
浅野静夫	軽金属(技術部)		

事務局ニュース

- 昭和38年11月29日 } 第24回溶融塩委員会開催（於：徳山地区）
30日 }
- 12月12日 電気化学協会編集委員会に出席。溶融塩特集号出版の順調に進行していることを確認。細部について竹盛編集理事、編集部と打合せ。
- 12月24日 （株）本嘉納商店（菊正宗）の工場見学について石野委員長から交渉。
- 12月25日 懇親会場について交渉。
- 12月27日 （株）本嘉納商店技術課長 渡辺和夫氏と工場見学について打合せ。
- 昭和39年 1月13日 第25回溶融塩委員会プログラム発送。
- 1月14日 京大工 吉沢副委員長、渡辺委員と第25回委員会について打合せ。また第26回委員会開催予定について協議。
京大工 吉沢副委員長、竹原氏（一次電池委員会事務局担当）と専門委員会運営（主として経理面）について協議。
- 1月20日 柳田副委員長と第26回委員会開催について打合せ。工場見学、懇親会場交渉を依頼。

新 会 員 紹 介

業 界 会 員

会社名 ()内は委員 代表名	住 所	電 話	委 員 名	職 名	自 宅
日本鉄業(株)本社 (三間安市)	東京都港区 赤坂町葵町3	(48) 5321 (代)	橋 本 雅 夫	製鍊部長	
三菱化成工業(株) 研究所 (長沢不二男)	神奈川県川崎市 久本鶴居町 290	(0448) 8111 (代) 内線 237	杉 村 献	研究 所 副 部 長	
* 吳羽製鉄(株)	富山市寺町 1354		平 敏 雄	常務取締役 工 場 長	

個 人 会 員

氏 名	所 属	職 名	住 所	電 話	自 宅
高 橋 克 明	岡山大学工学部 工業化学教室	教 授	岡山市津島	(3) 0111 学内 529	岡山市浜 391番地
綠 川 林 造	北海道立 工業試験場	場 長	札幌市琴似町八 軒97	(6) 3281 ~ 4	札幌市琴似町八軒 工業試験場公宅

* 日曹製鋼(株)退会、代りに吳羽製鉄入会

第7卷 溶融塩 第1号

昭和39年2月10日 印刷

昭和39年2月14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

京都市左京区川端通今出川下ル

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



特徴・用途

エ レ マ

発 热 体
抵 抗 体
ノ ズ ル

最高使用温度 1600°C
発熱容量大 (ニクロム線の10倍)
無誘導抵抗 (5~100.000Ω)
コットレル收?
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
耐スポーツリング性大
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
ガス霧囲気炉
保護ガス発生炉

発熱体エレマ、熱効率高
温度調節簡単 ($500\sim1500^{\circ}\text{C}$)
発熱体ニクロム
低温用各種炉 ($\sim1000^{\circ}\text{C}$)
単体並びに変性ガスによる各種炉
光輝焼入、焼鉈、滲炭、窒化及び
螺付用
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)



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